

「低品位炭からのクリーンメタン製造技術研究」

終了時評価説明資料

平成27年12月21日（月）

大阪ガス株式会社

資源エネルギー庁 石炭課

1. 事業の概要
 2. 事業のアウトカム
 3. 事業のアウトプット
 4. 目標・指標及び成果・達成度
 5. 当省（国）が実施することの必要性
 6. 成果の詳細説明
 - 6.1 本研究の背景と事業計画
 - 6.2 「高濃度CO条件メタネーション技術開発」成果
 - 6.3 「SNG高カロリー化技術開発」成果
 - 6.4 商業化までの課題
 7. 費用対効果
-

1. 事業の概要

目 的

石炭は他の化石燃料と比べて可採年数が長く、世界各国に幅広く分布する等、供給安定性が高く、経済性に優れているという特徴を有しているが、有限な可採埋蔵量のうち約半分はほとんど利用されていない褐炭等の低品位炭である。

このような背景を踏まえ、こうした未利用の低品位炭を有効活用することで、我が国のエネルギーセキュリティの向上を図ることを目的とする。

概 要

褐炭等の低品位炭をガス化した石炭ガス化ガスを、既存の技術よりも効率的に利便性の高い代替天然ガス（メタン、エタン、プロパン等）へ変換する技術開発を行い、低品位炭の利用を図る。

個別要素技術

- 1) 高濃度CO条件でのメタネーション技術開発
- 2) SNG高カロリー化技術開発
(SNG; Substitute Natural Gas, 代替天然ガス)

1. 事業の概要

実施期間	平成22年度～平成25年度（4年間）																		
実施形態	補助事業（補助率2/3）																		
事業費	<table border="1"><thead><tr><th>年度</th><th>平成22年度</th><th>平成23年度</th><th>平成24年度</th><th>平成25年度</th><th>合計</th></tr></thead><tbody><tr><td>総事業費</td><td>59百万円</td><td>37百万円</td><td>38百万円</td><td>16百万円</td><td>149百万円</td></tr><tr><td>うち補助金 充当額</td><td>37百万円</td><td>24百万円</td><td>25百万円</td><td>10百万円</td><td>97百万円</td></tr></tbody></table>	年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計	総事業費	59百万円	37百万円	38百万円	16百万円	149百万円	うち補助金 充当額	37百万円	24百万円	25百万円	10百万円	97百万円
年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計														
総事業費	59百万円	37百万円	38百万円	16百万円	149百万円														
うち補助金 充当額	37百万円	24百万円	25百万円	10百万円	97百万円														
実施者	大阪ガス株式会社																		
プロジェクト リーダー	朝倉 隆晃 大阪ガス株式会社 エンジニアリング部 プロセス技術チーム（マネジャー）																		

2. 事業のアウトカム

- 高濃度CO条件におけるメタネーション触媒の性能把握と効率的なプロセス設計条件を確立させる。
- 日本の都市ガス相当（13A）のカロリー45MJ/Nm³を目指す。
- パイロットスケールまたは商用スケールの概念設計を完了する。

事業アウトカム指標（目標値）	達成状況
（事業開始時：平成22年度） -	<ul style="list-style-type: none"> ● ベンチ装置設計完了 ● ラボ装置にて45MJ/Nm³以上を達成する触媒開発（Ru/Fe系）
（事業終了時：平成25年度） 45MJ/Nm ³ 以上（ベンチスケール）	<ul style="list-style-type: none"> ● 高効率プロセスの概念設計完了 ● ベンチ装置にて45MJ/Nm³以上を達成。概念設計完了。

- メタネーションプロセスの高効率化及びカロリーアッププロセスに関する知的財産の出願を行い、権利化をめざす。
- 事業終了後には実ガスによる評価及びスケールアップ評価（応用実証にあたるフェーズ）が必要で、その期間は設備の建設期間、実証期間も含め3～5年程度と想定される。そのパイロット実証にて技術確立が達成できれば実用化可能と判断される。

3. 事業のアウトプット

事業アウトプット指標（目標値）	達成状況
（事業開始時：平成22年度） ベンチ装置の製作、試運転完了	<ul style="list-style-type: none">● メタネーション触媒については、性能評価やプロセスの効率化検討の為に試験装置の概念設計、仕様設計、製作、試運転までを計画通り完了。● SNG高カロリー化触媒については、実使用条件（高圧）を想定した触媒組成・調製法の探索を目的とする各種条件での触媒調製とラボ活性評価を計画通り実施。
（事業終了時：平成25年度） ベンチ装置試験累計回数： メタネーション13回、 SNG高カロリー化10回	<ul style="list-style-type: none">● 高濃度CO条件におけるメタネーション触媒に関するエンジニアリングデータをベンチ装置にて計画通り取得。（ベンチ装置試験累計回数：13回）● SNG高カロリー化触媒に関するエンジニアリングデータをベンチ装置にて計画通り取得。（ベンチ装置試験累計回数：10回）

4. 目標・指標及び成果・達成度

個別要素技術	目標・指標	成果	達成度
高濃度CO条件メタネーション技術	<ul style="list-style-type: none"> 高濃度CO条件でのメタネーション触媒性能把握と効率的なプロセス設計条件の確立 	<ul style="list-style-type: none"> ベンチ装置を用いて、高濃度CO条件でのメタネーション触媒性能を把握した。 ベンチ試験結果を用いて効率的なプロセス設計条件の確立を実施した。 ベンチ試験結果を踏まえた商用スケールの概念設計を完了した。 	達成
SNG高カロリー化技術	<ul style="list-style-type: none"> 高カロリー化触媒の高圧（3 MPaG以上）条件での活性試験データを取得し、初期性能（脱湿・脱炭酸後想定で45 MJ/Nm³、CO濃度0.1%以下）を確認 商用スケールの概念設計を完了 	<ul style="list-style-type: none"> ラボ試験にて触媒のスクリーニングを行い、高圧下（3MPaG）で目標を達成する触媒（硝酸鉄原料2%Ru/4%Fe/TiO₂）を選定した。 熱交換型反応器を備えたベンチ装置を設計・製作し、ベンチ試験でも45 MJ/Nm³、CO濃度0.1%以下を達成することを確認した。 ベンチ試験結果を踏まえた商用スケールの概念設計を完了した。 	達成

出願特許

2012年3月29日出願、特願2012-077494、「高カロリーガス製造方法」
 2012年6月27日出願、特願2012-144507、「高カロリーガスの製造方法及び高カロリーガスの製造装置」
 2013年3月29日出願、特願2013-074813、「メタンリッチガス製造システム」

社外発表

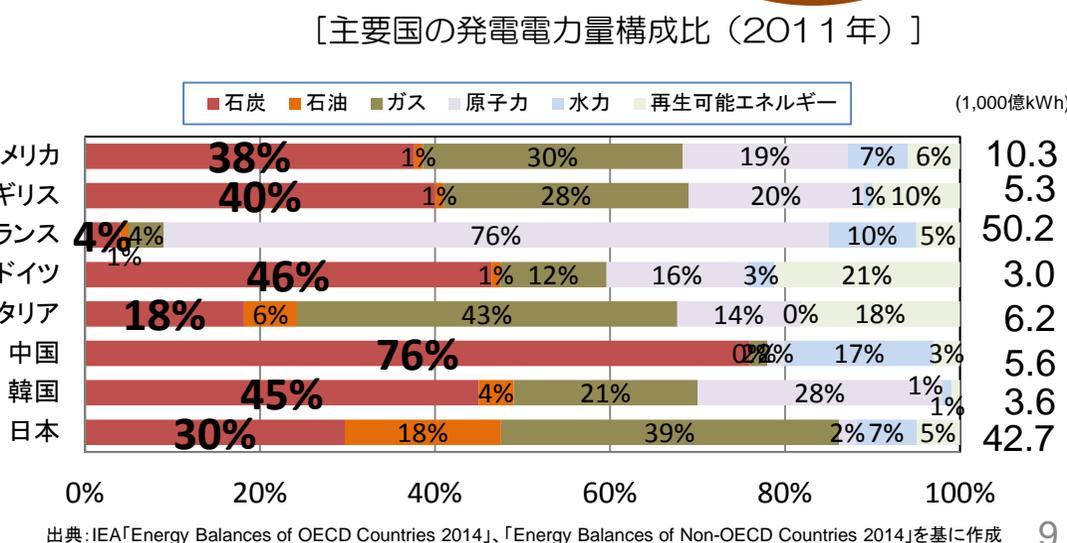
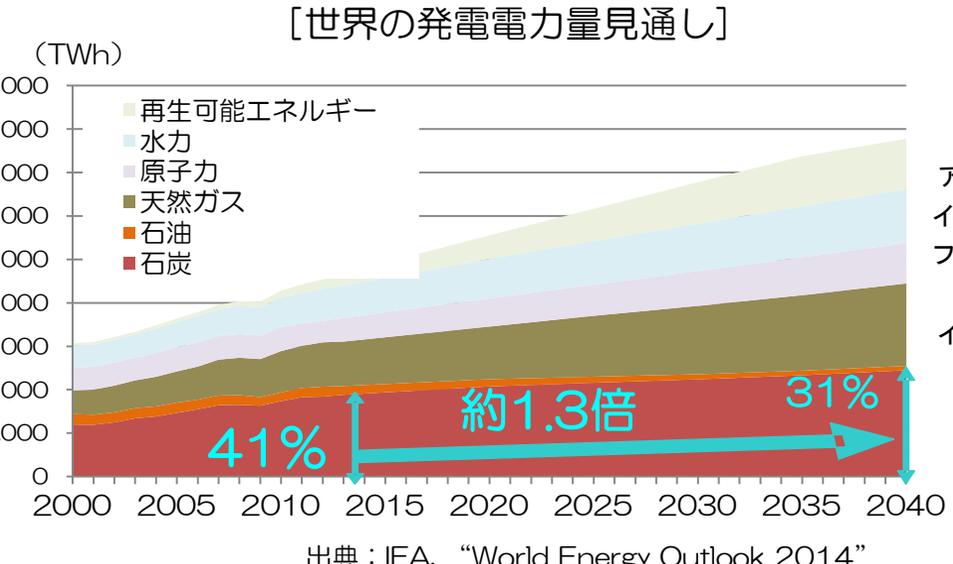
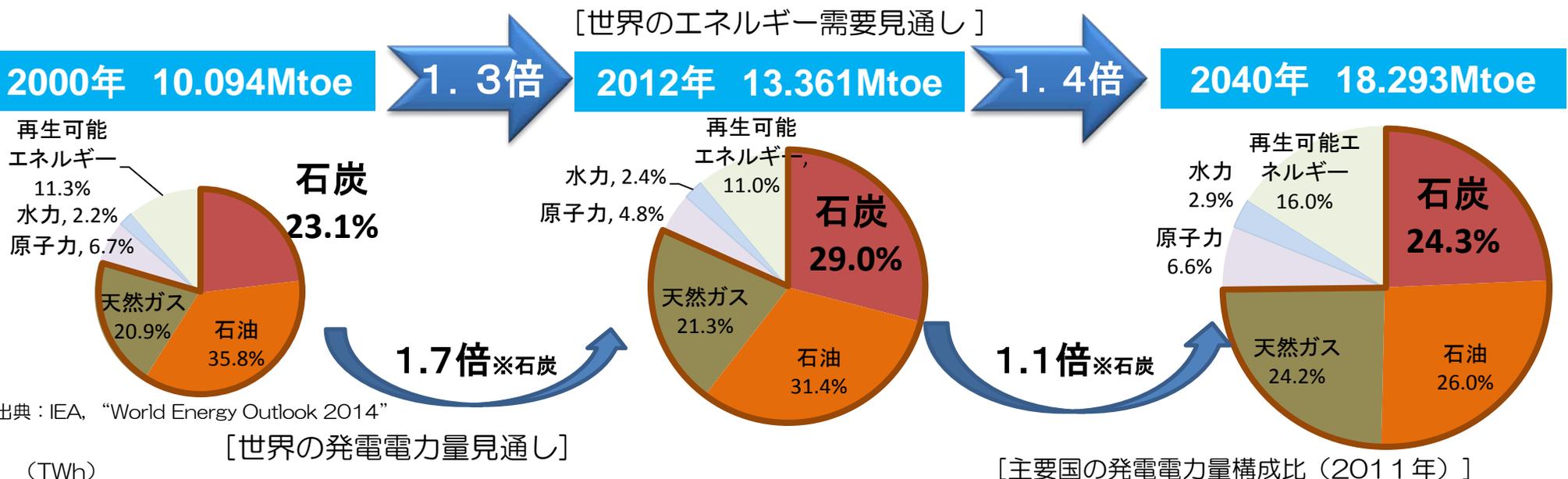
2011年6月8日、都市ガスシンポジウム2011、「SNG高カロリー化技術の開発」
 2013年9月20日、第112回触媒討論会、「C2からC4成分を併産する合成ガスのメタン化触媒の開発」
 2014年3月19日、第113回触媒討論会、「C2からC4成分を併産する合成ガスのメタン化触媒の開発（その2）
 -反応条件の影響評価-」

5. 当省（国）が実施することの必要性

- 石炭は、世界のエネルギー需要の1/4を占めており、2040年に向けて約1.1倍に、また発電電力量の40%以上を占めており、2040年に向けて電力量は約1.3倍になる見通しである。特に、中国、インド等の新興国による石炭需要の急激な拡大により、中長期的には石炭需給は増加するものと思われる。
- 今後の世界的需要増に対応するため、我が国のエネルギーセキュリティの向上を図ることが重要であり、国が主体的役割を果たすべき課題である。
- 本事業は、褐炭等の未利用の低品位炭をガス化する技術を開発し、産炭国等において技術を普及展開することにより、産炭国のエネルギー需給緩和に貢献し、ガス化技術によって得られた生成物を我が国へ輸入する事により、我が国のエネルギーセキュリティに貢献することが期待される。

5. 1 世界のエネルギー資源と石炭

○石炭は、世界のエネルギー需要の1/4程度を占めており、2040年に向けて約1.1倍に、また発電電力量の40%以上を占めており、2040年に向けて電力量は約1.3倍になる見通し。
 ○中国、インド等の新興国による石炭需要の急激な拡大により、中長期的には石炭需給はタイト化。



6. 成果の詳細説明

6.1 本研究の背景と事業計画

6.1-1. 本研究の背景： 事業化に向けたSNG製造の課題

- 現在主流の噴流床ガス化炉によるSNG製造ではメタネーションの負荷が大きく、実績のある固定床ガス化炉によるSNG製造に比べて約2倍の大きさのメタネーション設備が必要。

ただし、これまで噴流床ガス化炉によるSNG製造の事例はない。

→メタネーション負荷の高い条件でも、低コストで効率の高いメタネーション技術が開発できればSNG製造の経済性を高めることができる

	噴流床	固定床
メリット	<ul style="list-style-type: none"> ・高温（約1500℃）でタール発生がない ・規模大きい（2000t/d以上） ・灰をスラグ化処理できる 	<ul style="list-style-type: none"> ・メタン濃度高い（10%以上） ・低品位炭の乾燥はほとんど不要 ・SNG製造実績がある
デメリット	<ul style="list-style-type: none"> ・ほとんどメタン生成しない ・低品位炭は乾燥処理必要 ・SNG製造実績ない 	<ul style="list-style-type: none"> ・低温（約900℃）でタール発生多い ・規模小さい（1200t/d以下） ・灰の処理、排水処理コスト大

- 従来のメタネーション技術ではメタン成分しか製造できないため、SNGをLNGとして日本に導入する場合に多量の増熱用LPGが必要となる。

SNGはLPGの価格変動リスクを負ってしまう。

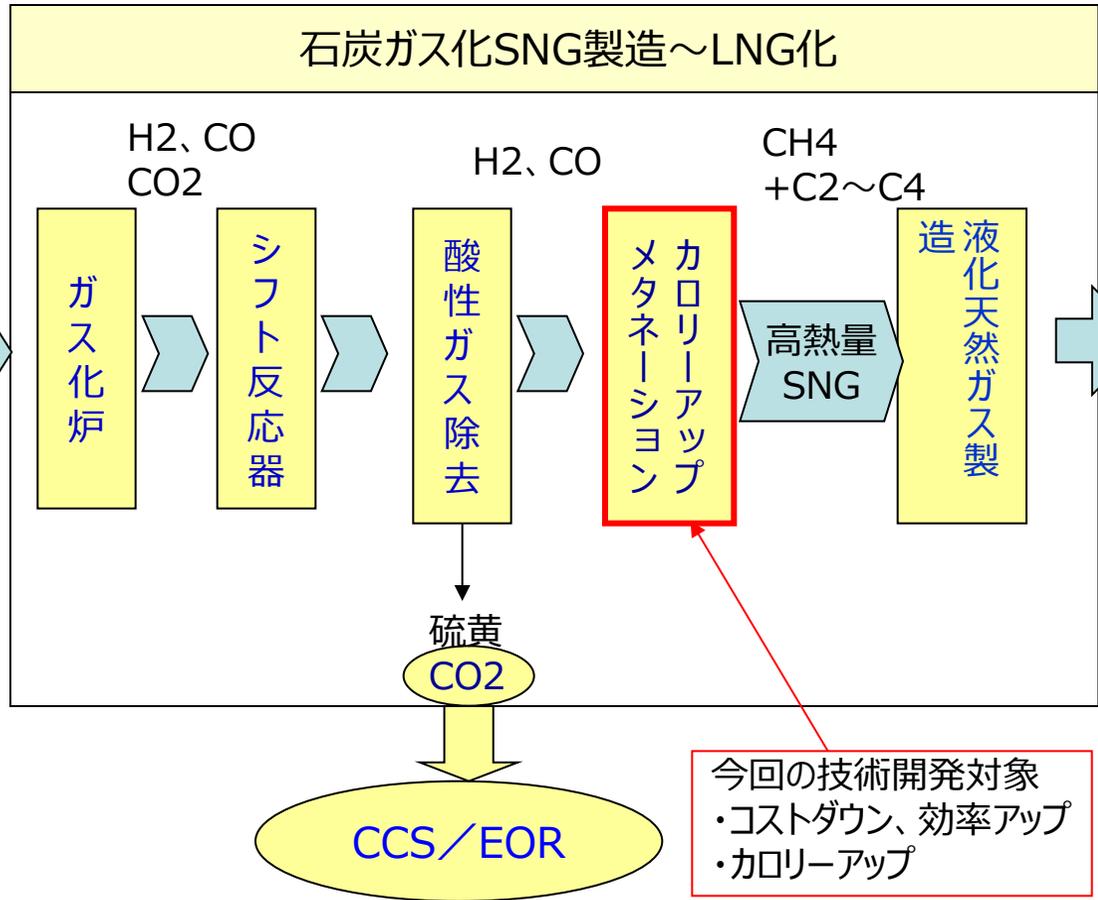
→ 合成ガスからメタンだけでなくC2～C4も生成できれば増熱用LPG量を低減できる

産炭地で未利用の低品位炭をメタン、エタン、プロパンなどに変換し高カロリー-LNGとして輸送。CO₂は産炭地で回収貯留する。



低品位炭

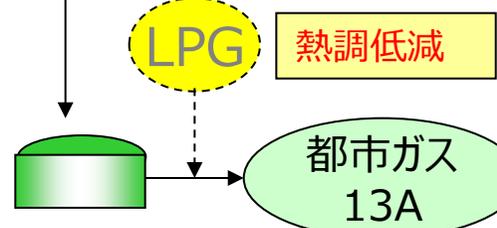
- ・埋蔵量の約半分が低品位炭
- ・安定した価格



今回の技術開発対象

- ・コストダウン、効率アップ
- ・カロリーアップ

高カロリー-LNG (>45MJ/Nm³)



LPG増熱量少ないとコストアップ、価格変動リスクも低減される。

☑ 低 S/C (スチームカーボン比)

少ない水蒸気量 (S/C=1~2) でも炭素析出がなく、安定して熱効率の高い運転が可能。

☑ 低温活性

比較的低温 (250℃) でも反応性が高い。



☑ 超高次脱硫技術

超高次脱硫触媒により硫黄成分をppbレベルまで除去することが可能で、後流のメタネーション触媒の活性を長期間維持することが可能。

⇒ 石炭ガス化SNGプロセスへの展開により、低コスト化、効率向上が期待できる

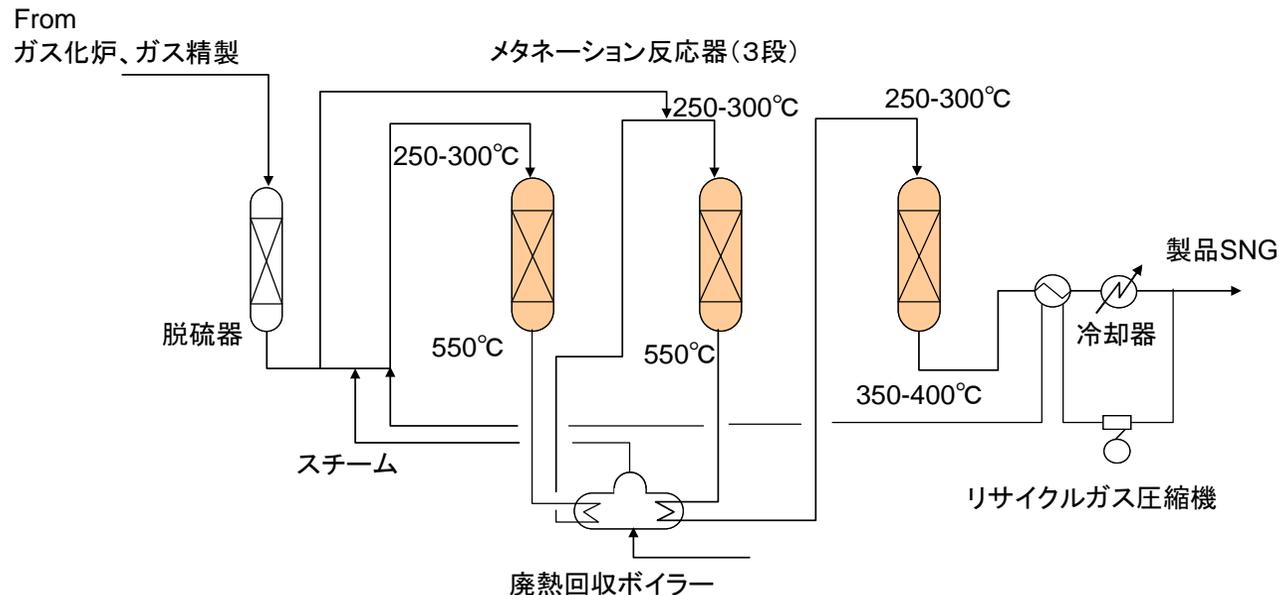
6. 1 - 4 . 高濃度CO条件のメタネーション技術の課題

◆ 低品位炭からのSNG製造条件である高濃度CO条件での触媒性能確認

→ 高濃度CO条件ではカーボン析出反応が進みやすくなることが推測され、カーボン析出を適切に抑制できる操作条件での触媒性能確認が必要である。

◆ 高濃度CO条件での多段反応器プロセス設計条件の確認、高効率化の検討

→ 高濃度CO条件ではメタネーション反応の発熱量が大きくなり、触媒が高温になり活性低下をおこす可能性があるため多段反応器プロセスで反応温度を適切に維持する必要がある。低温活性、低S/Cの特徴を活かした設計データを取得する。



6. 1 - 5 . 高カロリー化触媒の課題

◆ 実使用条件である高圧条件下での性能確認

→ 高圧条件では低圧条件より炭素鎖重合やカーボン析出反応が進みやすくなる
ことが推測され、これら反応による副生物（重質炭化水素、固体炭素）を適切
に抑制できる触媒が必要。

高圧条件のメリットとデメリット

メリット	デメリット
<ul style="list-style-type: none">・触媒充填層をコンパクト化できる。・反応速度が大きくなる。	<ul style="list-style-type: none">・重質炭化水素が生成しやすい。・カーボン析出が起こりやすい。

◆ 多様なガス条件での反応特性の明確化

→ 原料性状やガス化炉の種類によって触媒に供給できるガス組成は大きく異なり、
触媒を適切に機能させることができる原料やガス化炉を選定するための反応
基礎データが必要。

6. 1 - 6 . 技術的課題のまとめと研究のアプローチ

技術的課題まとめ

1. 国産技術では高濃度CO条件となる石炭からのメタネーション技術の商用実績はない
2. 高濃度CO条件ではカーボン析出などの懸念がある
3. 発熱量が大きく触媒が高温になり活性低下の懸念があり、低温活性を活かした効率化が必要
4. SNG高カロリー触媒技術は世界的にも未開発で、高圧条件下での性能確認および多様なガス条件での反応特性の明確化については未検討である。

研究のアプローチ

- ① 従来のメタネーション触媒による高濃度CO条件での触媒性能データおよび高効率プロセスデータ取得 (課題1～3)
- ② SNG高カロリー触媒の活性評価データ取得 (課題4)
- ③ メタネーション触媒と高カロリー化触媒を組み合わせた低品位炭からのSNG製造プロセスデータの取得、評価 (課題1～4)
- ④ 商用プロセスを想定した概念設計

6. 1 - 7. 実施内容： 高濃度CO条件でのメタネーション

<目 標>

◆ 高濃度CO条件でのメタネーション触媒性能把握と効率的なプロセス設計条件の確立

① ベンチスケール装置の設計、製作、調整

ナフサ改質SNGなどで実績のあるメタネーション触媒をベースとして高濃度CO条件の評価を行うためのベンチスケール装置を設計、製作し、試運転調整を行う。

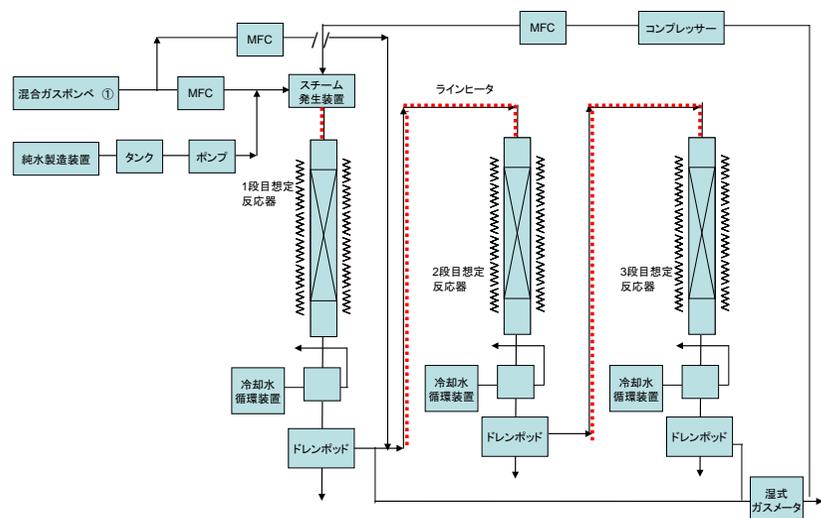
② ベンチスケール運転データの取得

低品位炭をガス化した合成ガスを模擬したガスを用いてメタネーション触媒の性能評価およびスケールアップデータ取得を行う。模擬ガスの組成については低品位炭の性状やガス化炉の種類などいくつかの代表的な例を想定した条件を設定する。

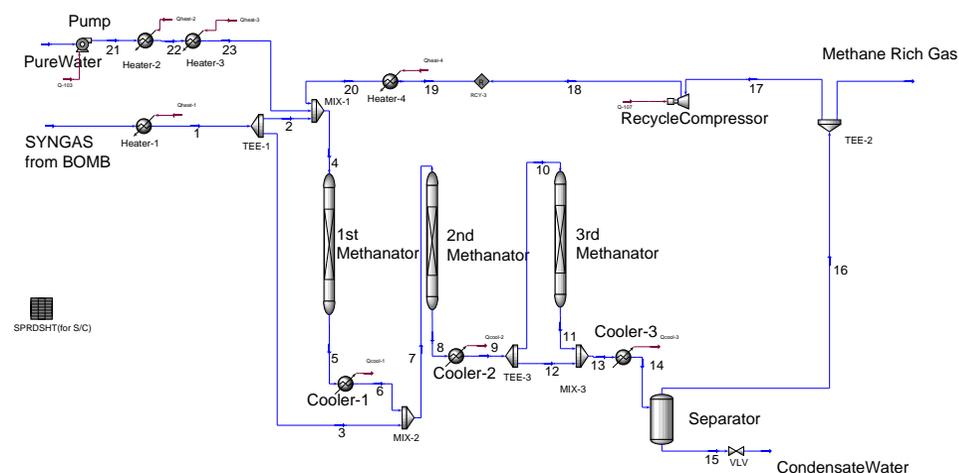
③ メタネーションプロセス概念設計検討

②の実験結果をもとにパイロットあるいは商用規模へのスケールアップを想定した概念設計を行う。

<試験装置イメージ図>



<シミュレートイメージ図>



6. 1 - 8. 実施内容： SNG高カロリー化技術開発

<目 標>

- ◆ 高カロリー化触媒の高圧（3 MPaG以上）条件での活性試験データを取得し、初期性能（脱湿・脱炭酸後想定で45 MJ/Nm³、CO濃度0.1%以下）を確認する。

① 反応活性試験データ取得

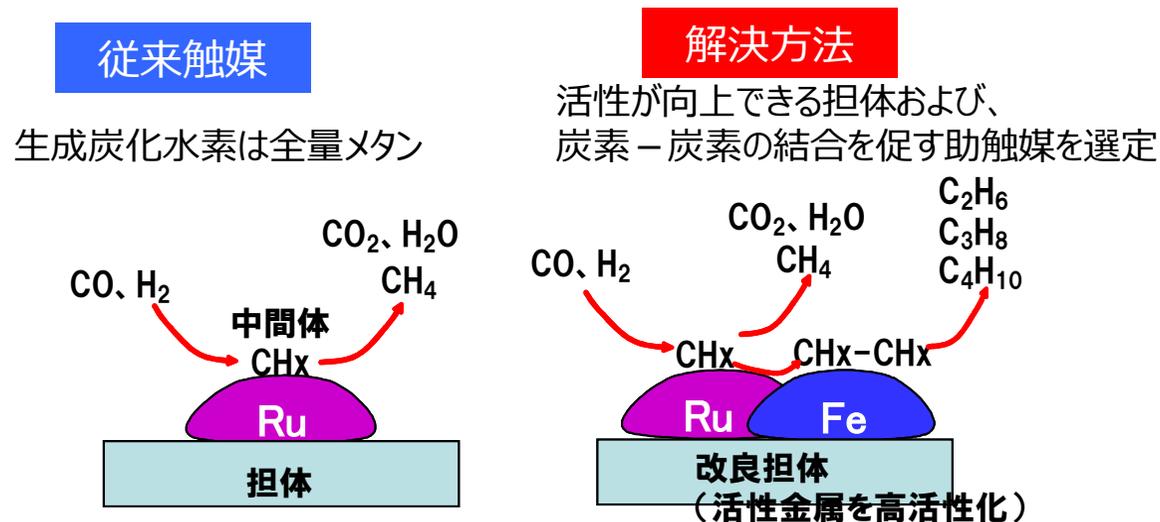
低品位炭をガス化した合成ガスを模擬したガスを用いてカロリーアップ触媒の反応活性評価
 模擬ガスの組成については低品位炭の性状やガス化炉の種類などいくつかの代表的な例を想定した条件を設定する。

② ベンチスケール装置の改造、運転データ取得

メタネーション触媒のベンチスケール装置を改良し、カロリーアップ触媒の性能評価およびスケールアップデータ取得を行う。

③ カロリーアッププロセス概念設計検討

②の実験結果をもとにパイロットあるいは商用規模へのスケールアップを想定した概念設計を行う。



	H22	H23	H24	H25
1) 高濃度CO条件メタネーション技術開発				
① ベンチスケール装置の設計、製作、調整				
② ベンチスケール運転データ取得				
③ 商用プロセス概念設計検討				
2) SNG高カロリー化技術開発				
① 反応活性試験データ取得				
② ベンチスケール装置の改造、データ取得				
③ 商用プロセス概念設計検討				

平成22年度～平成25年度にわたり、各年度2回（中間、最終）、合計8回開催。

推進委員会メンバー（平成25年度）

委員長 三浦 孝一 京都大学 名誉教授

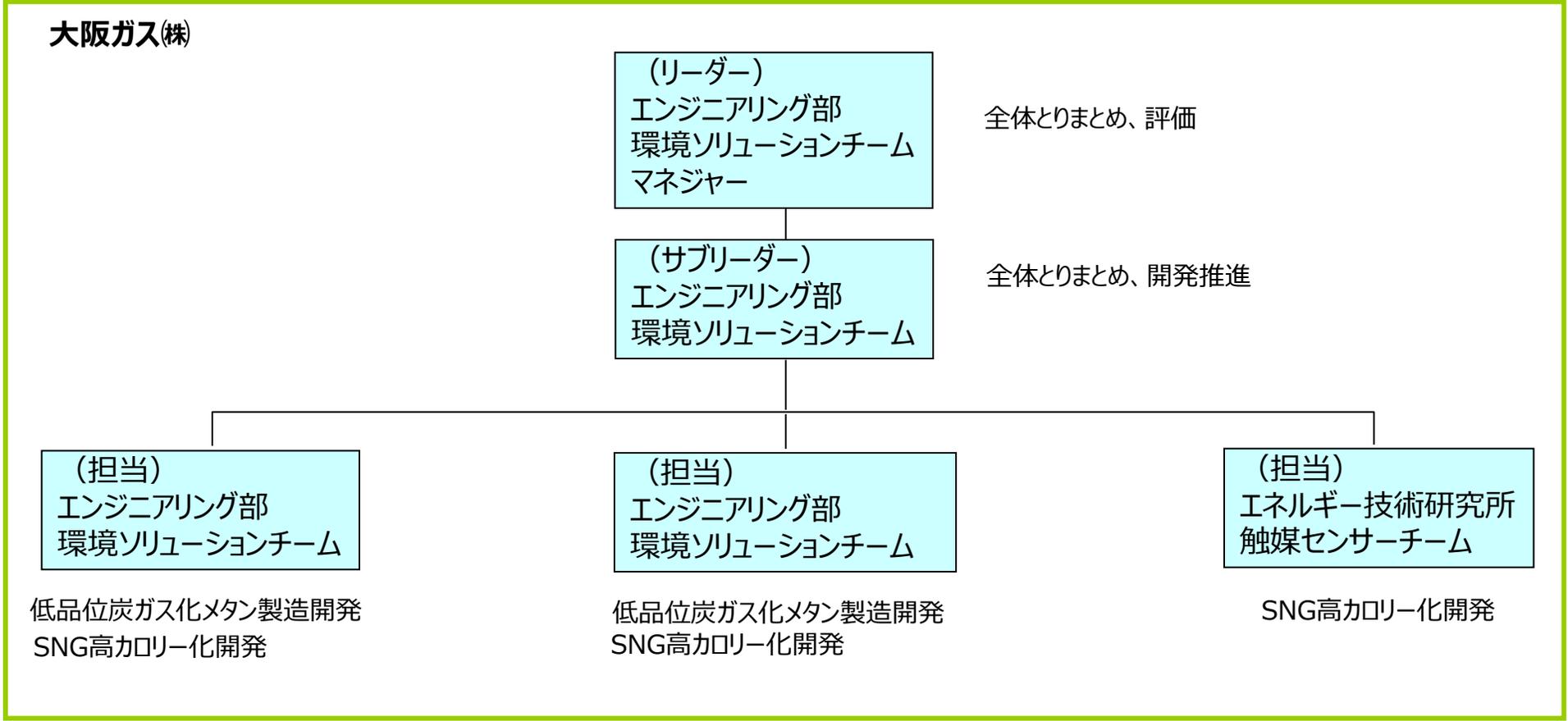
委員 池永 直樹 関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授

川村 靖 (一財)石炭エネルギーセンター 技術開発部 担当部長

武田 卓 新日鉄住金エンジニアリング(株) 戦略企画センター クリーンコール事業推進部 シニアマネージャー

オブザーバー 経済産業省 資源エネルギー庁 資源・燃料部 石炭課

6. 1 - 1 1 . 研究実施体制 (平成25年度)



触媒試験の受託研究会社
(カタリストリサーチ株式会社)

カロリーアップ触媒活性試験データ取得

開発過程で発生した発明等は大阪ガスが特許出願やノウハウの維持管理等を行う。出願した特許についてはその権利化を目指し、権利化後は維持管理を行う。

6. 成果の詳細説明

6.2 「高濃度メタネーション技術開発」成果

6. 2-1. 目標および検討概要

<目 標>

高濃度CO条件でのメタネーション触媒性能把握と効率的なプロセス設計条件の確立

<検討概要>

① ベンチスケール装置の設計、製作

ナフサ改質SNGなどで実績のあるメタネーション触媒をベースとして高濃度CO条件の評価を行うためのベンチスケール装置を設計、製作した。

② ベンチスケール運転データの取得

低品位炭をガス化した合成ガスを模擬したガスを用いてメタネーション触媒の性能評価およびスケールアップデータ取得した。模擬ガスの組成については低品位炭の性状やガス化炉の種類などいくつかの代表的な例を想定した条件を設定した。

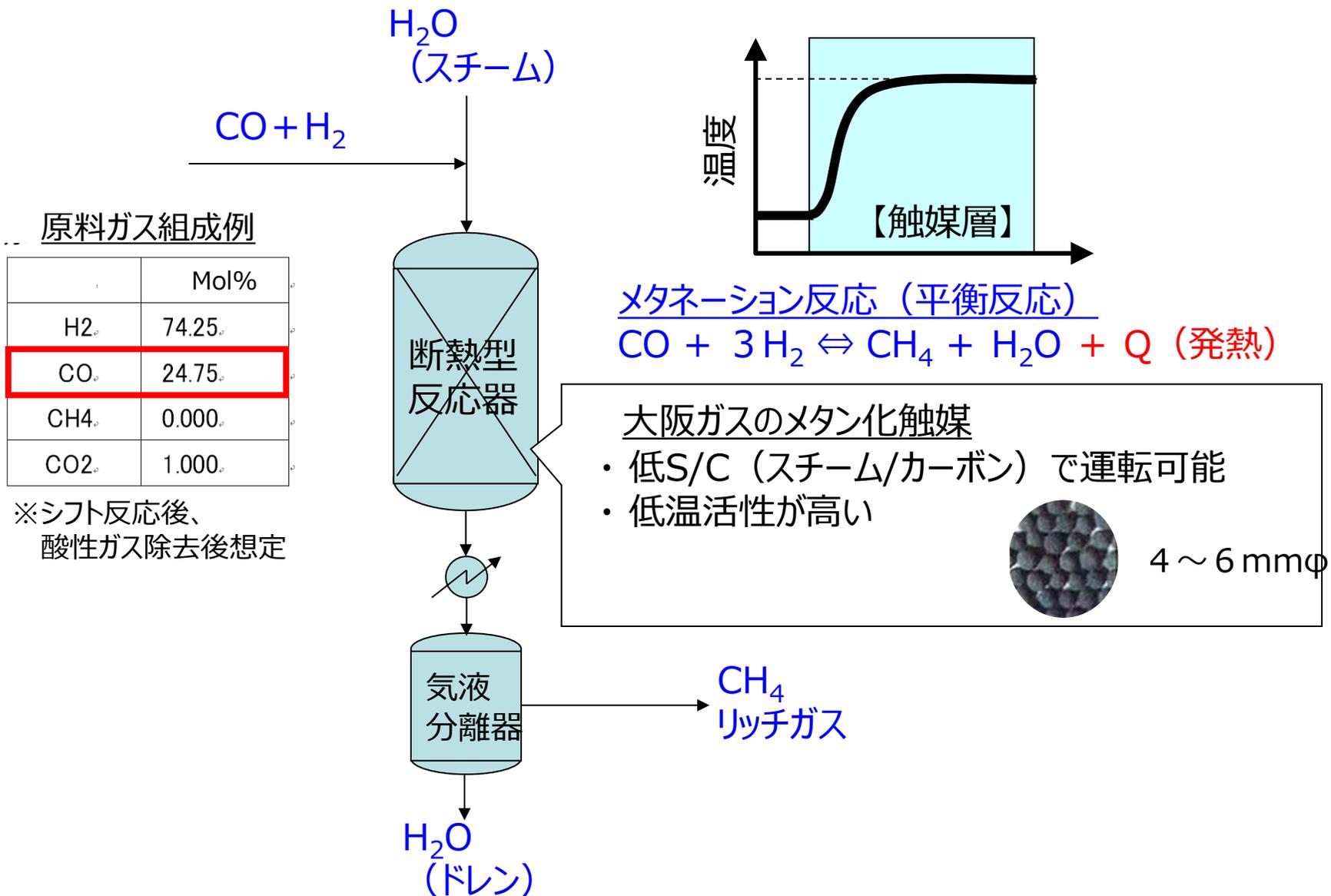
③ メタネーションプロセス概念設計検討

②の実験結果をもとに商用規模へのスケールアップを想定した概念設計を行った。

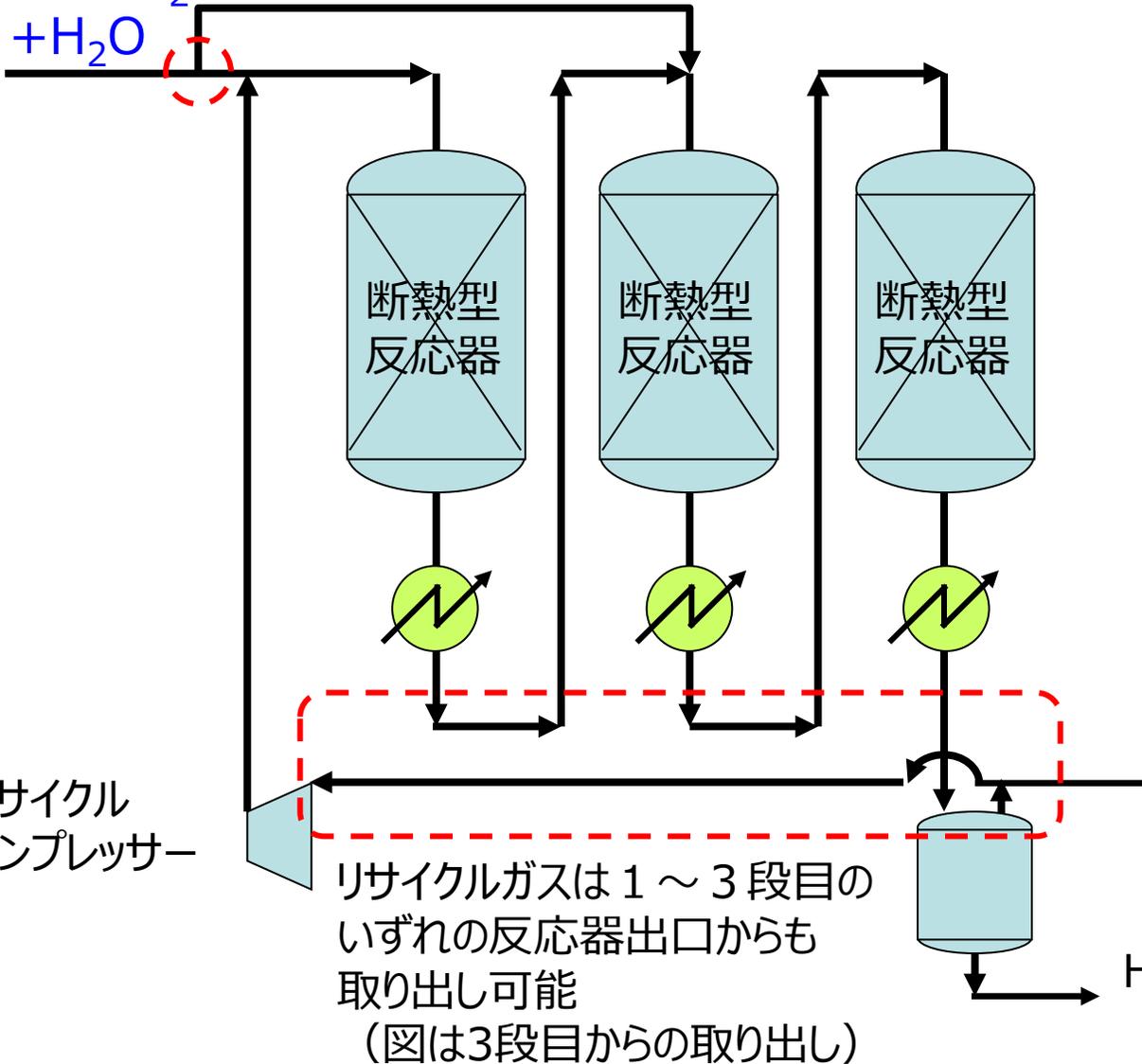
<成果のまとめ>

ベンチ装置を用いて、高濃度CO条件でのメタネーション触媒性能を把握し、その結果を用いて効率的なプロセス設計条件の確立を実施し、概念設計を完了した。

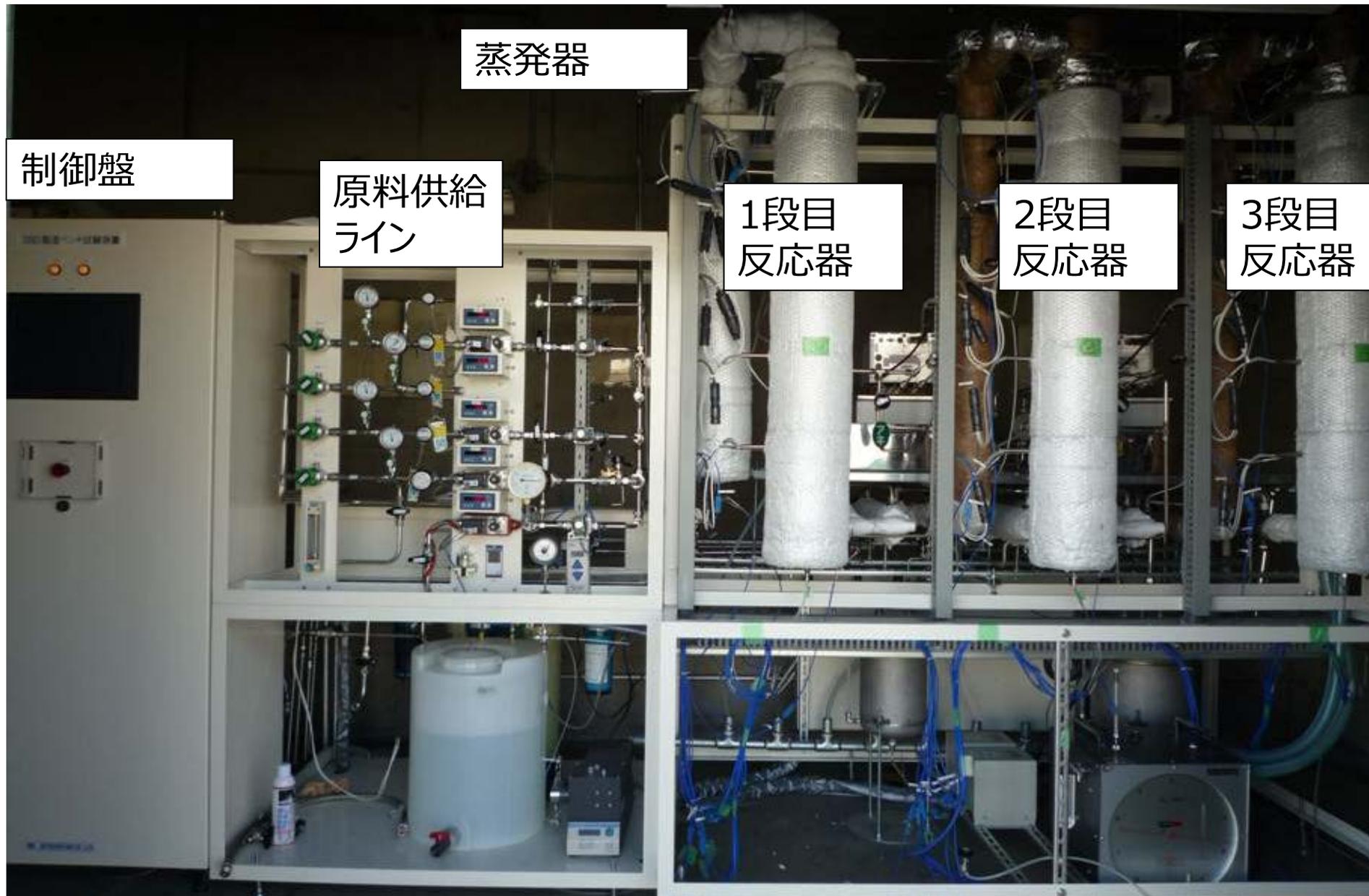
6. 2-2. メタネーション反応器の概要



CO + H₂
+ H₂O



取得するエンジニアリングデータ
① 反応器入口温度の影響
② 触媒の性能比較
③ 線速度 (LV) の影響
④ プロセスの違いによる影響
⑤ 原料ガス組成の違いによる影響



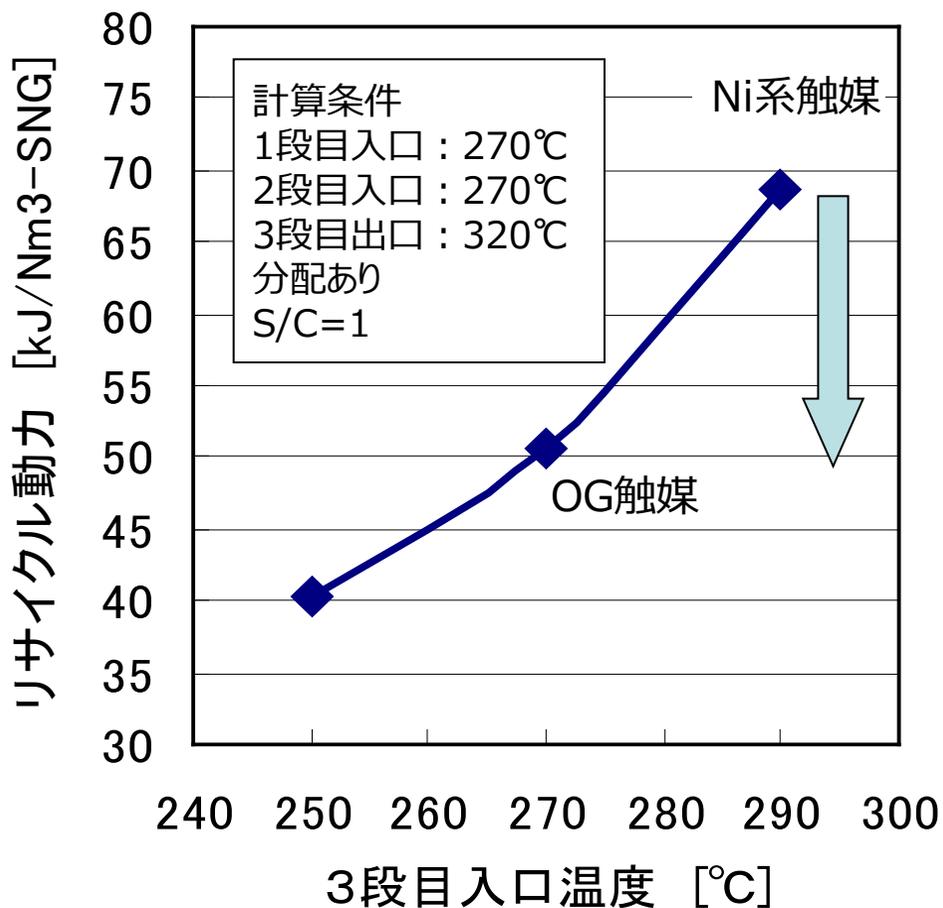
6. 2-5. エンジニアリングデータの取得結果

高濃度CO条件でのエンジニアリングデータを取得するとともに、メタネーション触媒性能を把握できた。

項目	結果
① 反応器入口温度の影響	本メタネーション触媒（OG触媒）は既存Ni触媒より低温の 250℃以上で十分な触媒性能を有する ことを確認した。
② 触媒の性能比較	既存Ni系触媒と比較し、 OG触媒はリサイクル動力、原料スチーム量、必要触媒量をそれぞれ25%程度削減でき、OG触媒が優位性を有する ことを明らかにした。
③ プロセスの違いによる影響 （詳細は後述）	原料の分配有無、リサイクル位置の組み合わせより 複数のプロセスについてベンチ試験を実施し、それぞれの特徴を把握した。
④ 原料ガス組成の違いによる影響 （詳細は後述）	固定床/噴流床ガス化炉を想定したベンチ試験を実施した結果、 固定床ガス化炉想定のほうが、リサイクル量は減らせるが、原料のメタンを除いたメタン化効率（COのメタンへの転化率）は低くなる ことが分かった。 脱炭酸プロセスをメタン化後流に設置 することを想定したベンチ試験を実施した結果、メタン化効率に影響を与えず リサイクルガスを削減できる ことがわかった。

6. 2-6. 触媒性能の比較

OG触媒を用いたプロセスではNi系触媒の場合と比較して、3段目反応器の入口温度を低くできるため、リサイクル量やスチーム量の低減が可能となり高効率なプロセスとなることがわかった。

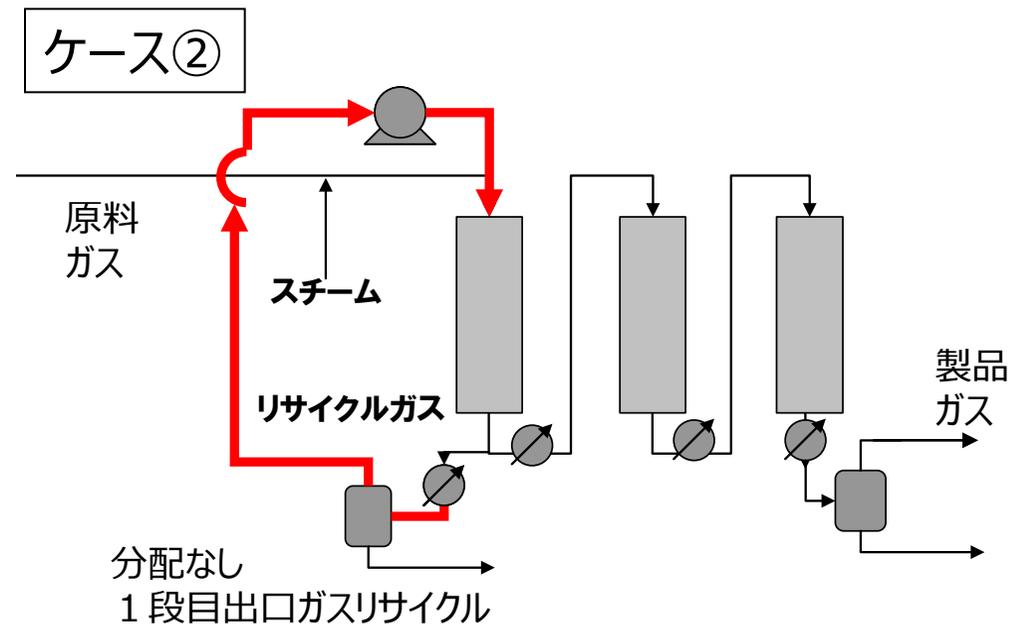
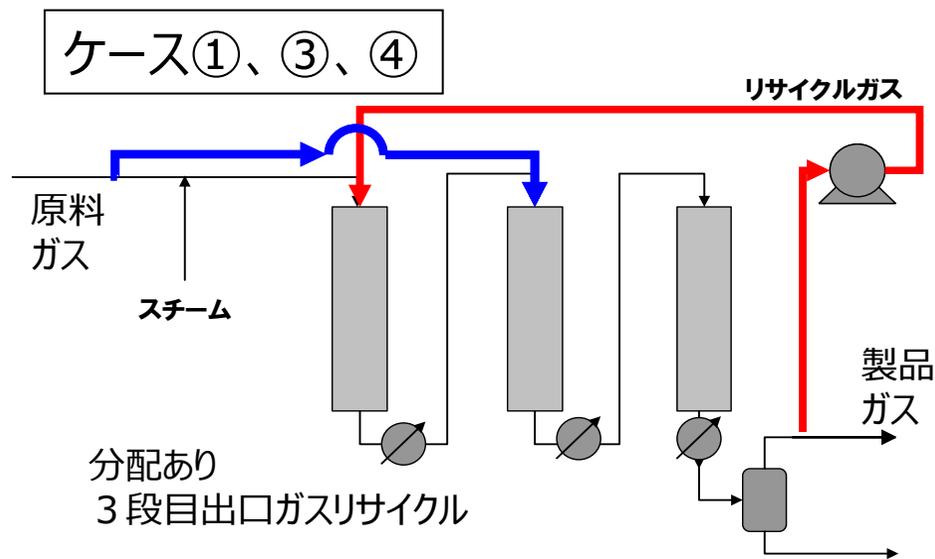


	OG触媒	Ni系触媒
3段目入口温度 ※ 1, 2段目は どちらも270°C	270°C	290°C
メタン化効率[%]	76.9	76.9
リサイクル動力 [kJ/Nm³-SNG]	50.6	68.7
原料スチーム量 [Nm³/Nm³-SNG]	6.5	8.6

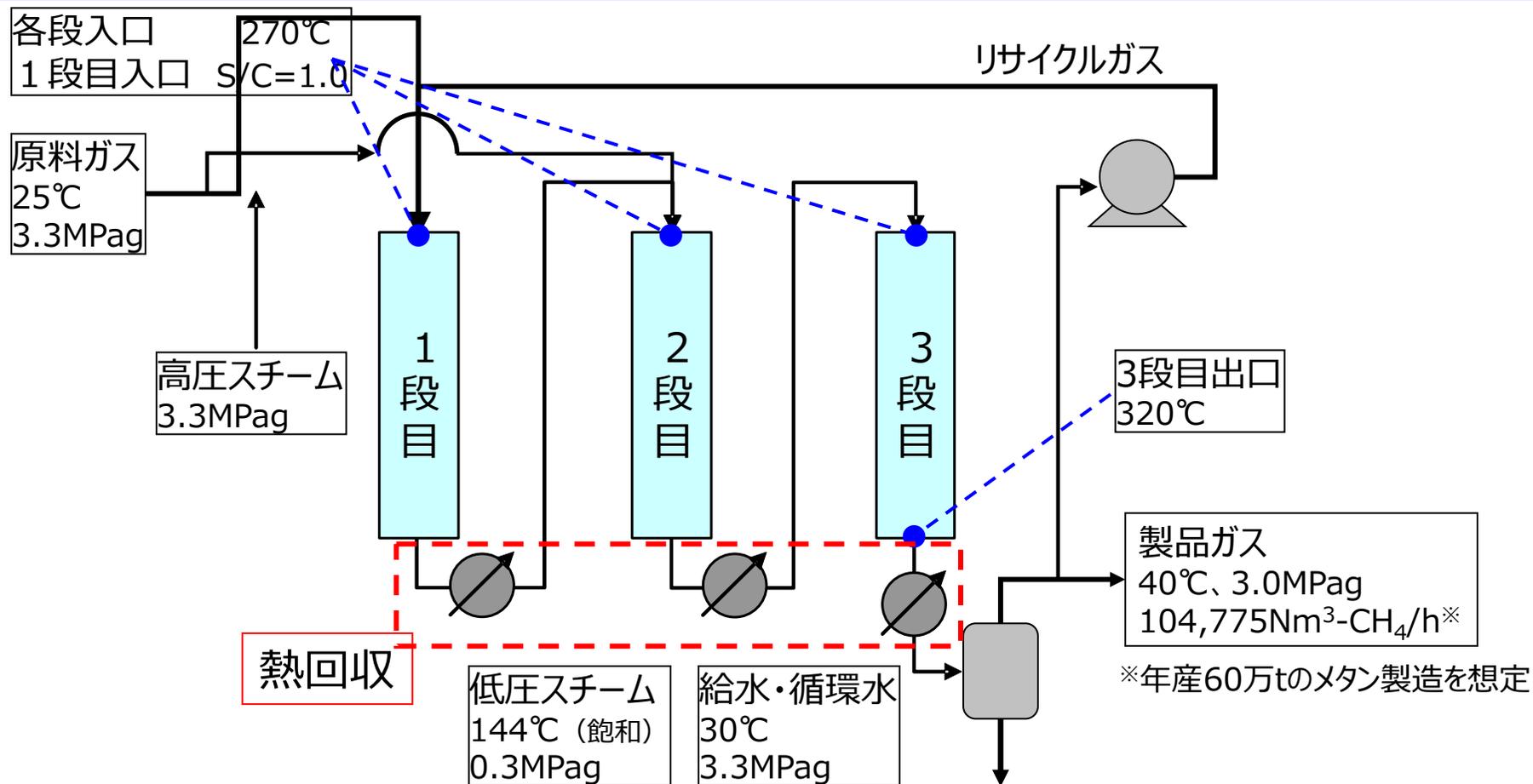
6. 2-7. 検討対象プロセス

ラボ試験結果を踏まえ、特長のある4つのメタネーションプロセスに関し、商用規模にスケールアップした場合の概念設計を実施。

	原料分配	リサイクル位置	脱炭酸位置	ガス化炉想定	予想される特徴
ケース①	あり (50 : 50)	3 段目	メタン化前流	噴流床	メタン化効率が高い
ケース②	なし	1 段目	メタン化前流	噴流床	高温の熱回収が可能
ケース③	あり (50 : 50)	3 段目	メタン化後流	噴流床	リサイクルガス量が少ない
ケース④	あり (50 : 50)	3 段目	メタン化前流	固定床	リサイクルガス量が少ない



6. 2-8. 検討条件および熱回収の考え方



<熱回収の考え方>

- ・ 各ガスの加温と高压スチーム (3.3MPag) と低压スチーム (0.3MPag) の生成にて回収する。
- ・ 低压スチームよりも高压スチームをできるだけ多く発生させる。
- ・ 低压スチームにて回収した後はサイクルウォーターにて冷却して熱を廃棄する。
- ・ サイクルウォーターはクーリングタワーにて冷却する。

6. 2-9. 概念設計結果

		ケース①	ケース②	ケース③	ケース④	
ガス化炉想定		噴流床	噴流床	噴流床	固定床	
脱炭酸位置		メタン化前流	メタン化前流	メタン化後流	メタン化前流	
1 段目・2 段目分配		あり (50 : 50)	なし	あり (50 : 50)	あり (50 : 50)	
リサイクル取出し		3段目	1段目	3段目	3段目	
原料ガス量	Nm ³ /h	427,327	428,104	650,896	327,965	
リサイクルガス量	Nm ³ /h	550,303	615,736	248,191	355,514	
原料スチーム量	t/h	470	412	331	319	
一段目入口ガス量	Nm ³ /h	1,349,252	1,556,592	984,960	916,334	
消費電力量	kW	4,180	2,570	3,143	2808	
リサイクルコンプレッサー	kW	2,094	775	887	1,354	
高圧ポンプ(3.3MPag吐出)	kW	603	599	596	408	
低圧ポンプ(0.3MPag吐出)	kW	711	576	787	501	
クーリングタワー (循環水用)	kW	772	620	872	545	
触媒層 出口温度	1段目	℃	429	605	502	430
	2段目	℃	441	438	492	440
	3段目 (固定)	℃	320	320	320	320
製造ガス量	Nm ³ /h	114,038	114,884	337,058	113,163	
(内) メタン流量	Nm ³ /h	104,775	104,775	104,775	104,775	
メタン化効率	%	77.4%	77.3%	77.4%	83.1%	
高圧スチーム発生量 (3.3MPag、242℃)	t/h	24	78	159	16	
低圧スチーム発生量 (0.3Mpag、144℃)	t/h	206	211	82	142	

6. 成果の詳細説明

6.3 「SNG高カロリー化技術開発」成果

6. 3 - 1 . 目標および検討概要

<目 標>

高カロリー化触媒の高圧（3 MPaG以上）条件での活性試験データを取得し、初期性能（脱湿・脱炭酸後想定で45 MJ/Nm³、CO濃度0.1%以下）を確認する。

<検討概要>

① 反応活性試験データ取得

- 低品位炭のガス化合成ガスを模擬したガスを用いてカロリーアップ触媒の反応活性評価

② ベンチスケール試験でのエンジニアリングデータの取得

- 触媒種、圧力、S/C、GHSVなどの反応条件の影響評価
- 反応条件の影響評価結果を踏まえた最適な運転条件範囲の検討

③ 商用プロセス概念設計検討

- 最適なプロセスフローの検討（カロリーアップ単独/メタネーションとの組み合わせ）
- 商用規模へのスケールアップを想定した概念設計

<成果のまとめ>

- ラボ試験にて触媒のスクリーニングを行い、高圧下（3MPaG）で目標を達成する触媒（硝酸鉄原料2%Ru/4%Fe/TiO₂）を選定。
- 熱交換型反応器を備えたベンチ装置を設計・製作し、ベンチ試験でも45 MJ/Nm³、CO濃度0.1%以下を達成することを確認。
- ベンチ試験結果を踏まえた概念設計を完了。

6. 3-2. ① 反応活性試験データ取得

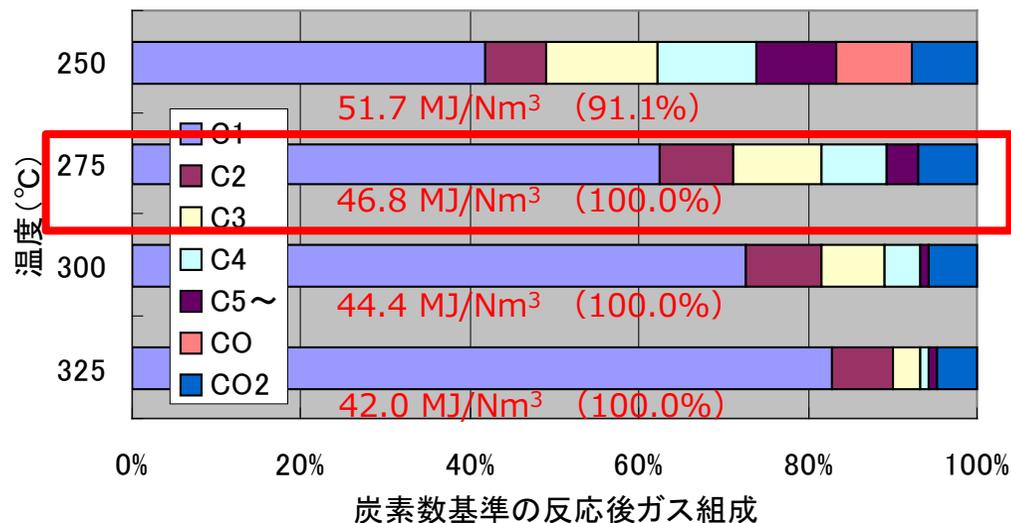
<実施内容のまとめ>

担持金属種や金属担持量、担持法、担体種、還元条件の異なる複数の触媒を試作し様々な運転条件（S/C，H₂/CO，空間速度(GHSV)，反応器圧力，運転温度）にてラボ試験を実施した。

⇒ 硝酸鉄原料2%Ru/4%Fe/TiO₂触媒が最も性能が高く、高圧（3 MPaG以上）条件で原料ガスに水蒸気を含む条件でも45 MJ/Nm³以上、CO濃度0.1%以下を確認でき、ベンチスケール装置で用いる触媒とした。

<ラボ試験結果（抜粋）>

触媒	硝酸鉄原料 2%Ru/4%Fe/TiO ₂
触媒量	4 ml
還元温度	400 °C
反応ガス温度	250～325 °C
反応器圧力	3 MPaG
GHSV	4,000 h ⁻¹
原料ガス組成	CO : 12.4%, H ₂ : 37.2%, H ₂ O : 12.5%, N ₂ : バランス (S/C=1)

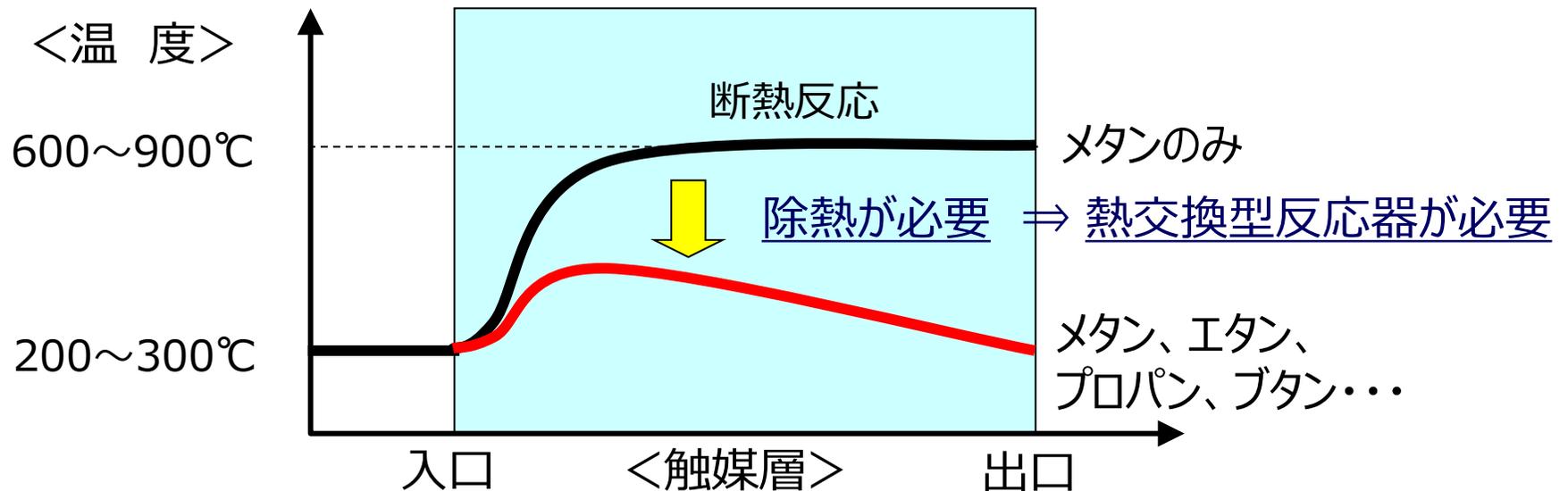
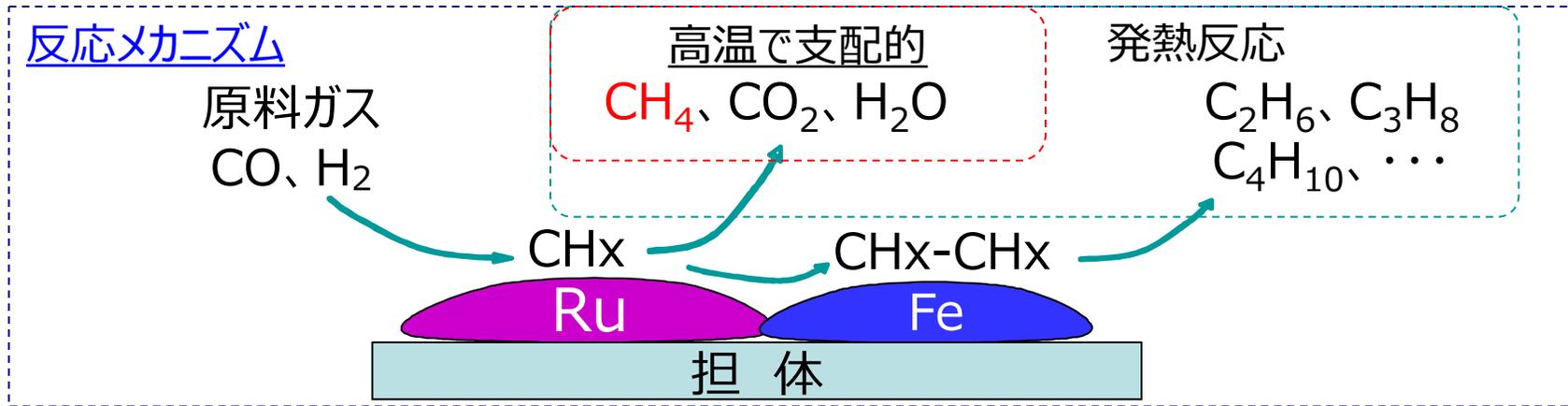


※生成ガス熱量 [MJ/Nm³] = $\sum (Nn \times Hn) / \sum Nn$

Nn [mol] : C_n 炭化水素のモル数 ($N=1\sim 4$) , Hn [MJ / Nm³] : C_n 炭化水素の発熱

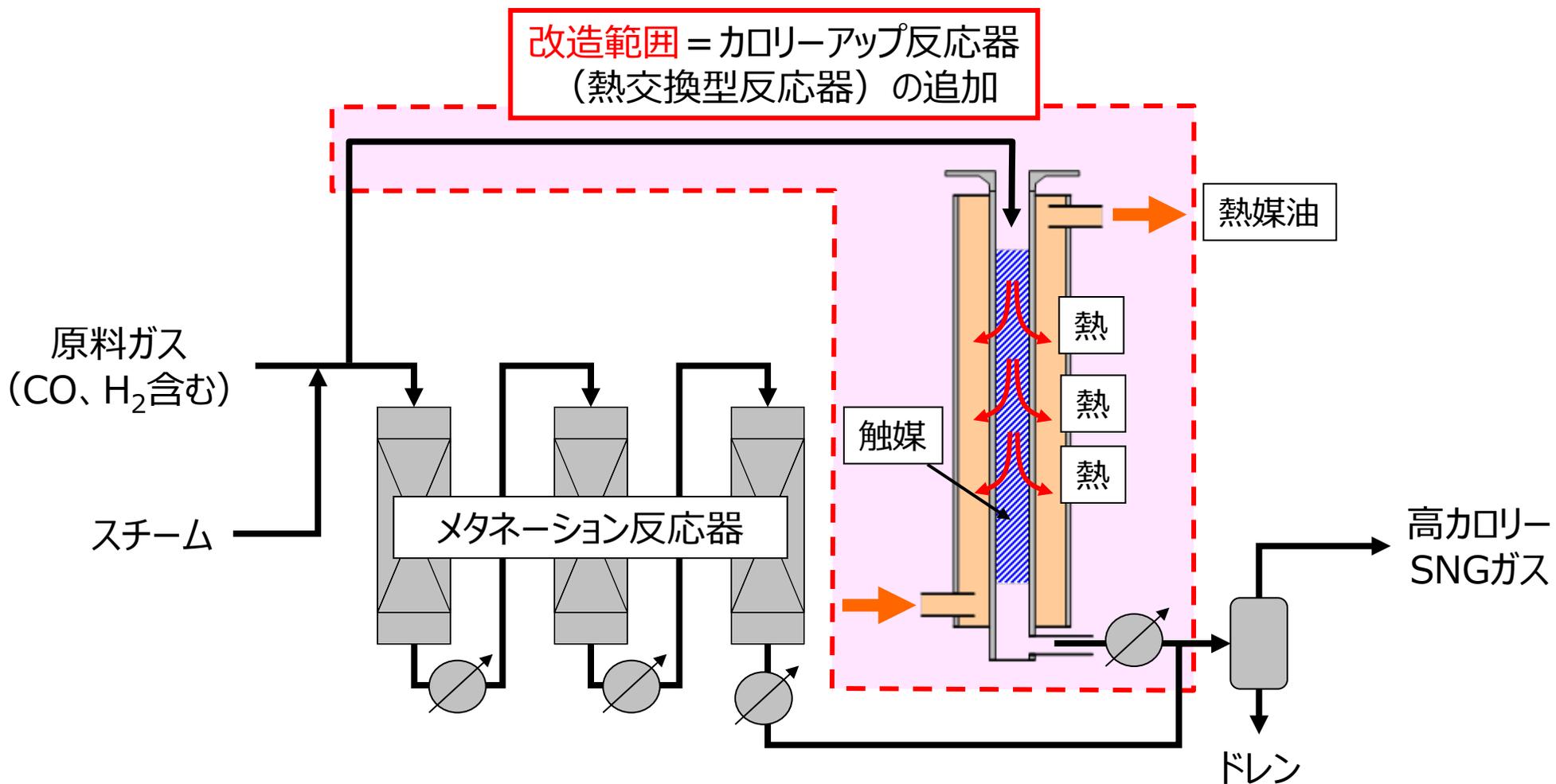
※CO転化率 [%] = $[(供給CO流量) - (生成ガス流量) \times (生成ガスCO濃度)] \div (供給CO流量) \times 100$

高温域ではメタン化反応が支配的であるため、**熱交換型反応器**により反応熱を取り除く必要がある。



6. 3-4. メタネーション試験用ベンチスケール装置の改造内容

既存ベンチスケール装置に熱交換型反応器を追加し、カロリーアップ触媒の性能評価を行う。



カロリーアップ反応器



気液分離器



ガス分析計

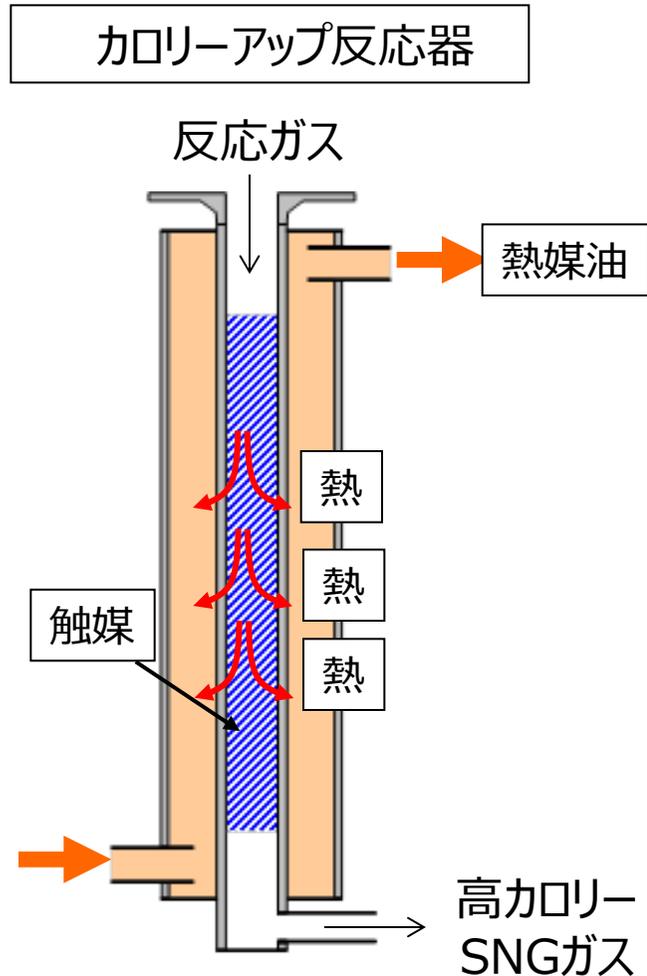


熱媒油循環ポンプ



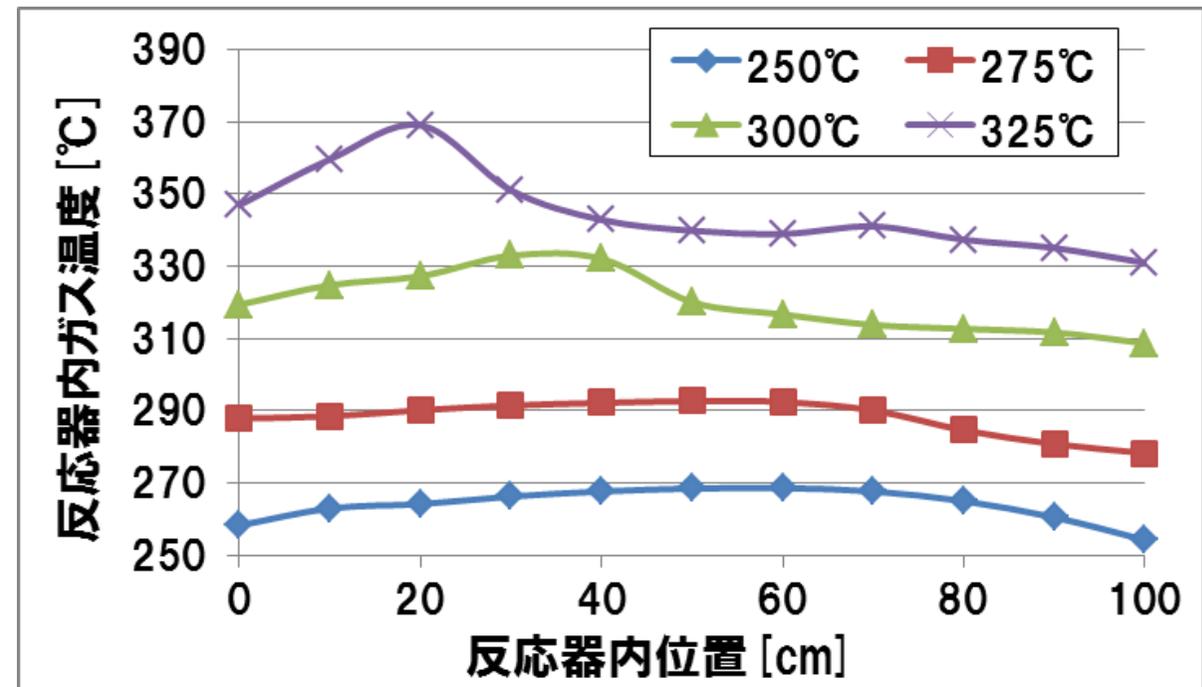
6. 3-6. カロリーアップ反応器の設計

反応熱を除熱し、カロリーアップ反応が可能な熱交換型反応器の設計・製作を実施し、試運転にて熱交換型反応器により反応熱を十分に除熱できることを確認した。



<ベンチ試験結果 (抜粋) >

触媒種	量産担体2担持法B		
GHSV	1,000h ⁻¹	S/C	1.0
H ₂ /CO	3.0	希釈ガス	無し



6. 3-7. 触媒のスケールアップ

これまでの検討で硝酸鉄を原料とする2%Ru/4%Fe/TiO₂触媒が高い性能を示すことが分かったため、量産製造を視野に入れ、**2種類のTiO₂担体と2種類の金属担持方法**により合計4種類の触媒を10kgオーダーで工業的に試作した。

【10kgオーダー試作触媒の分析結果】

	BET[m ² /g] (担体の表面積)	CO吸着[cc/g] (金属の表面積)	金属量[wt%]
逐次担持法 A - 量産仕様担体 1	13.7	1.2	Ru : 2.37、Fe : 3.91
逐次担持法 B - 量産仕様担体 1	14.8	1.1	Ru : 2.09、Fe : 3.93
逐次担持法 A - 量産仕様担体 2	27.1	1.8	Ru : 1.99、Fe : 3.81
逐次担持法 B - 量産仕様担体 2	29.0	1.6	Ru : 2.03、Fe : 3.84

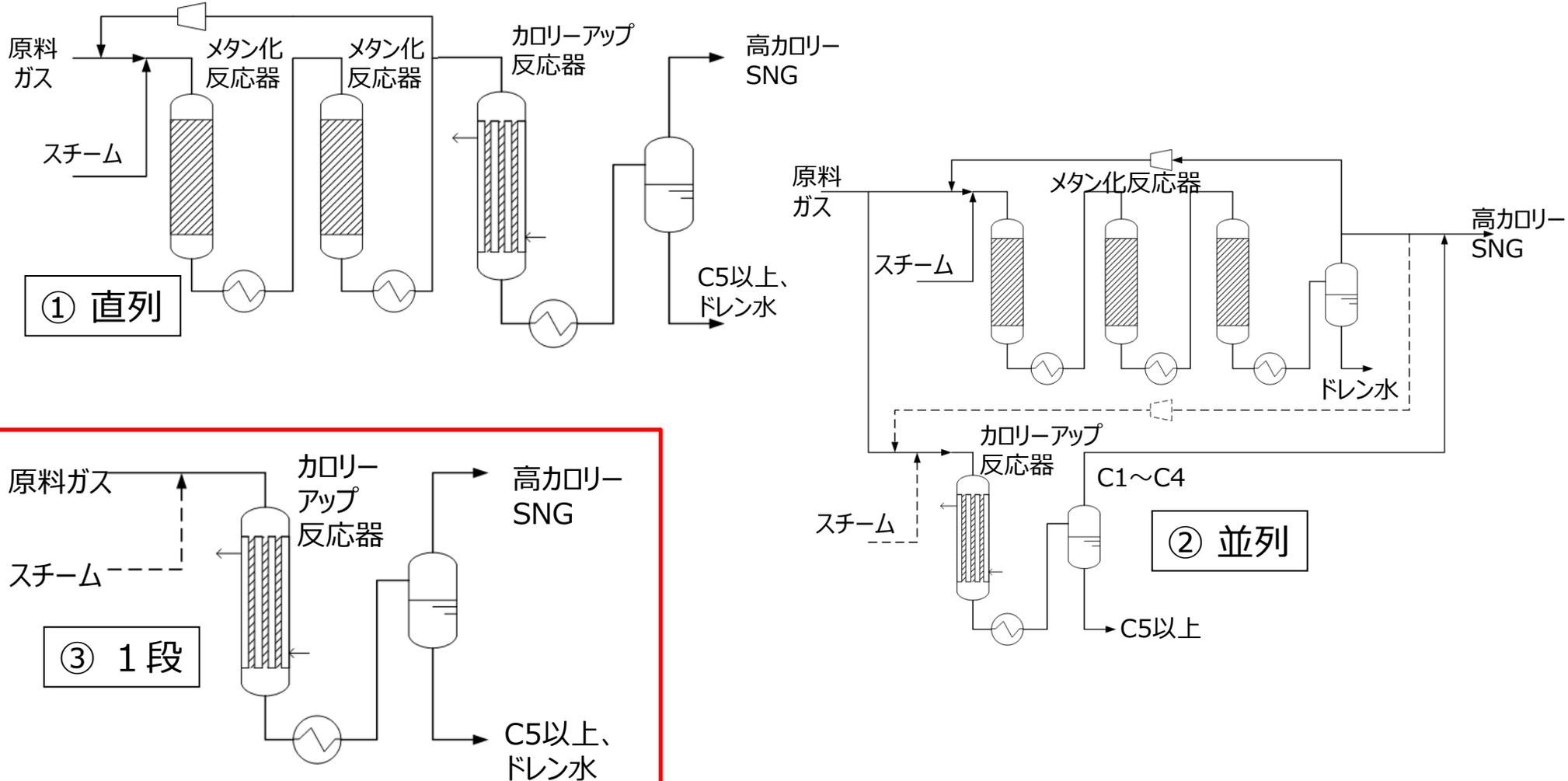
項目	試験条件
入口温度	250 , 275 , 300 , 325 °C
希釈ガス	希釈ガス種 (N ₂ , CH ₄ , CO ₂) 濃度 (0 , 18% , 37%)
H ₂ /CO比	2.5 , 3.0
触媒種	ベンチ用に製造方法をスケールアップした 4 種類 (担体 2 種類×担持法 2 種類)
GHSV	1000 , 2000 , 4000 h ⁻¹
反応圧力	0.4 , 0.6 , 0.8 MPaG
S/C比	0.5 , 1.0 , 1.5

6. 3-9. 実施内容のまとめ（ベンチスケール試験装置）

項目	結果
入口温度	<ul style="list-style-type: none"> ・ 入口温度が250～300℃の時に、脱湿・脱炭酸後想定で45MJ/Nm³以上、CO濃度0.1%以下となるガスを生成できた。 ・ 入口温度の上昇に伴い、C1-C4発熱量は低くなるが、CO₂濃度も低下する。
希釈ガス	<ul style="list-style-type: none"> ・ 希釈ガス（CH₄ , CO₂）濃度の上昇に伴い、C1-C4発熱量が低下し、反応管内ピーク温度も低下した。
H ₂ /CO比	<ul style="list-style-type: none"> ・ H₂/COの低下に伴い、C1-C4発熱量が上昇したが、CO₂濃度も上昇した。 ・ H₂/COによる反応器内ピーク温度への影響はほとんど見られなかった。
触媒種	<ul style="list-style-type: none"> ・ 担体間の比較 : 量産担体 2 のほうが低温でもCO転化率が100%で高活性であった。 ・ 担持法間の比較 : 担持法Bのほうが熱量が高い傾向にあった。
GHSV	<ul style="list-style-type: none"> ・ GHSVが1,000h⁻¹以下であれば45MJ/Nm³以上、CO濃度0.1%以下を達成することが確認できた。
反応圧力	<ul style="list-style-type: none"> ・ 0.4～0.8MPaGでは45MJ/Nm³以上、CO濃度0.1%以下を達成することを確認できた。 ・ 反応器出口圧力が高いほどCO₂濃度が低く、メタン濃度が高くなる傾向であった。
S/C	<ul style="list-style-type: none"> ・ S/C=0.5～1.5の範囲では45MJ/Nm³以上、CO濃度0.1%以下を達成することを確認できた。 ・ 原料ガス入口S/Cが低いほどCO₂濃度が低く、熱量が高くなる傾向であった。

6. 3-10. 概念設計用カロリーアップのプロセスフロー

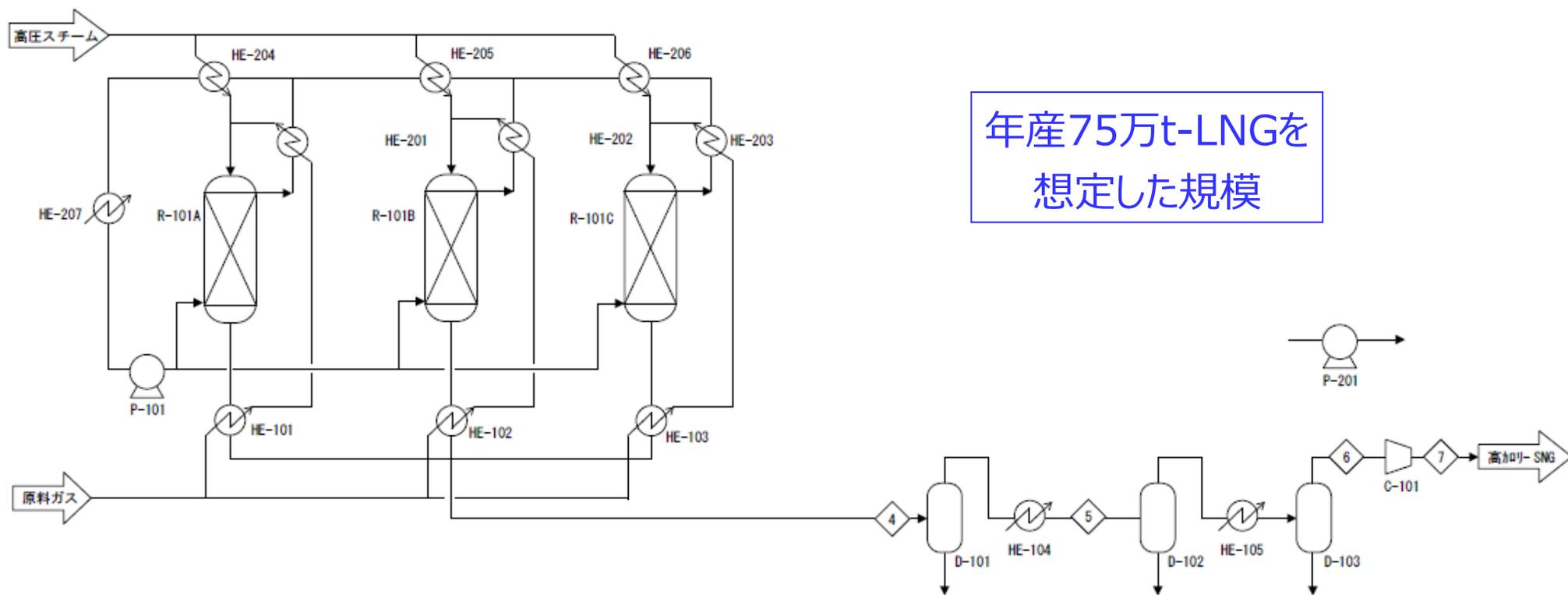
ラボ実験結果にて、カロリーアップ反応器1段で約45MJ/Nm³、CO濃度0.1%のガスを生成できているため③のプロセスについて、概念設計を実施。



6. 3-1 1. カロリーアッププロセスの概念設計 (プロセスフローダイアグラム) 43

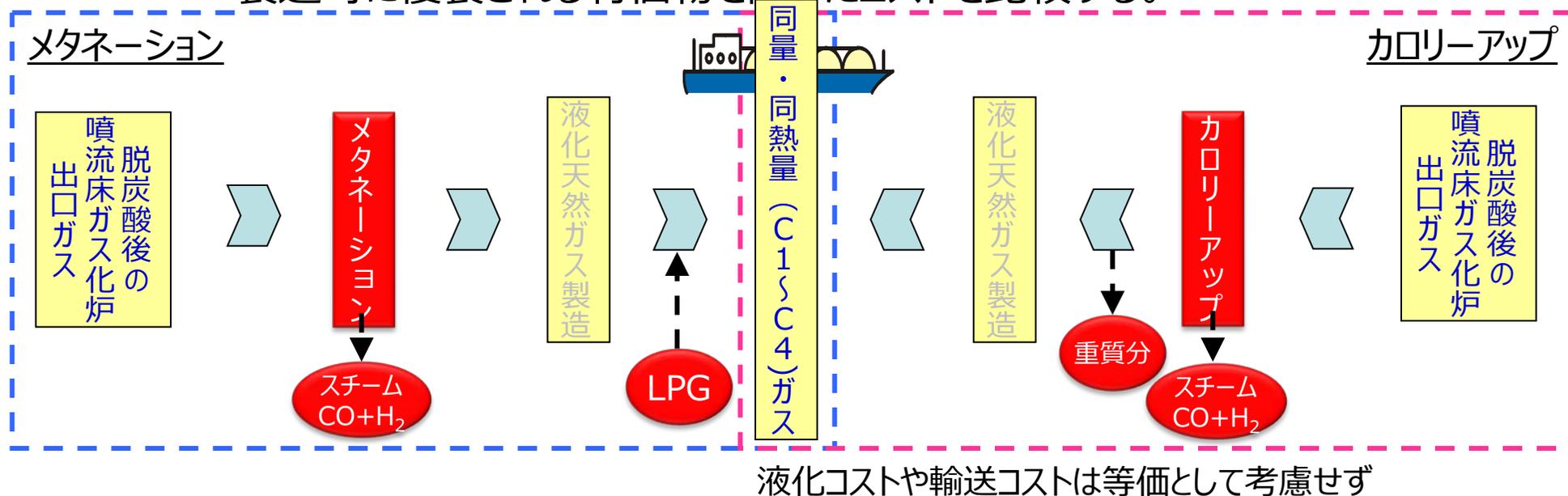
プロセスフローダイアグラム (カロリーアップ)

- | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|
| カロリーアップ反応器①
R-101A | カロリーアップ反応器②
R-101B | カロリーアップ反応器③
R-101C | 原料ガス加熱器①
HE-101 | 原料ガス加熱器②
HE-102 | 原料ガス加熱器③
HE-103 | 温水加熱器
HE-104 | ガス冷却器
HE-105 | 原料ガス加熱器④
HE-201 | 原料ガス加熱器⑤
HE-202 | |
| 原料ガス加熱器⑥
HE-203 | スチーム加熱器①
HE-204 | スチーム加熱器②
HE-205 | スチーム加熱器③
HE-206 | 熱媒油ボイラー
HE-207 | KO ドラム①
D-101 | KO ドラム②
D-102 | KO ドラム③
D-103 | 熱媒循環ポンプ
P-101 | 高圧水ポンプ
P-201 | 高カロリー-SNG コンプレッサー
C-101 |



6. 3-1 2. カロリーアッププロセスとメタネーションプロセスとの比較

- 比較の考え方：同量・同熱量のガスを製造するのに必要なコストから製造時に複製される有価物を除いたコストを比較する。



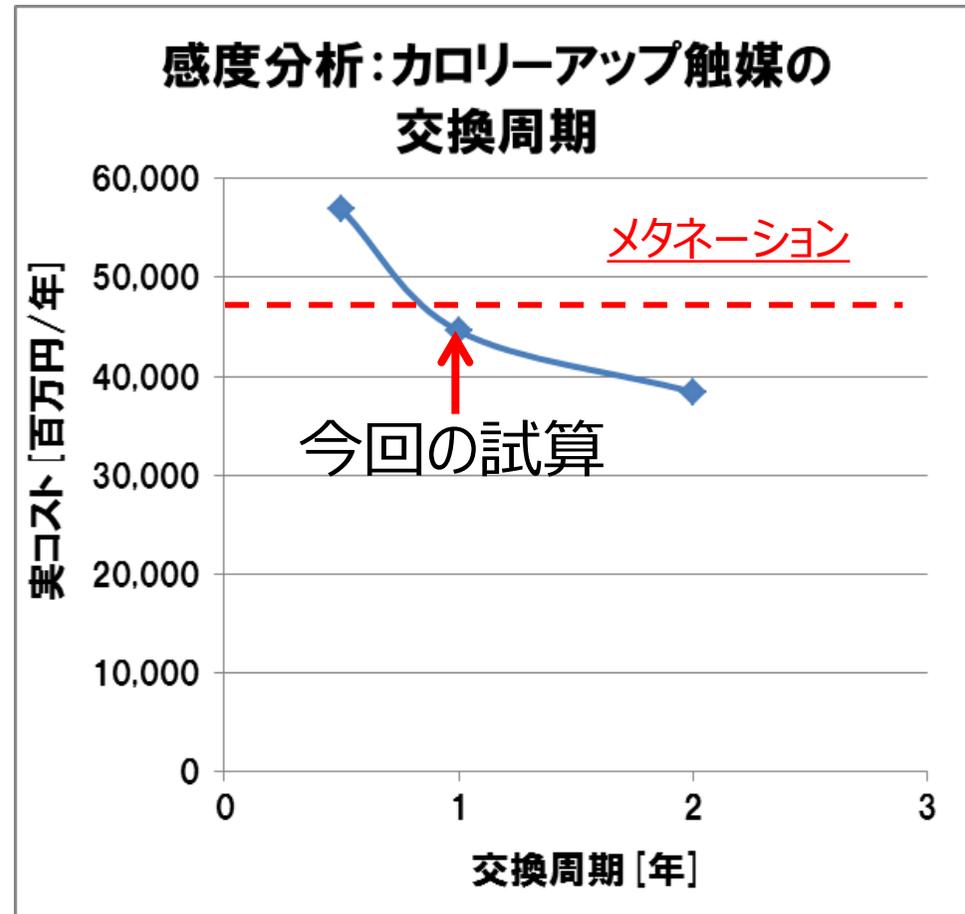
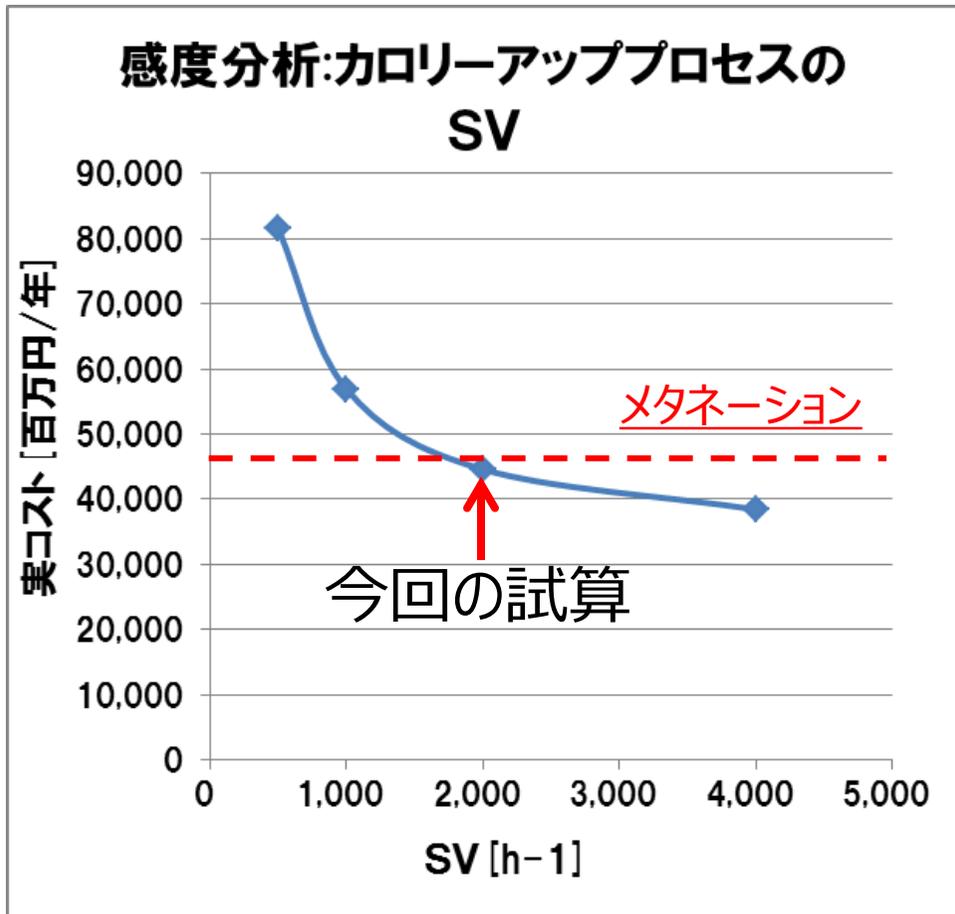
- 原料ガス：脱炭酸後の噴流床ガス化炉出口ガス
- 規模：メタネーションで年産75万t-LNG
- 対象プロセス条件：
 - カロリーアップは0.8MPaG，原料ガス希釈なしでのベンチ試験結果
 - メタネーションは「原料ガス分配なし、1段目リサイクル」の概念設計結果

6. 3-1 3. カロリーアップのコストメリット

[百万円/年]

<Cost>	メタネーション	カロリーアップ
Raw gas	33,909	51,755
Electricity	206	128
ボイラー給水	1,236	926
触媒	656	12,326
LPG	14,908	
Total (A)	50,914	65,135
<Benefit>		
HP steam	1,884	9,379
LP steam	1,688	0
製品ガス中のCO+H2	372	7,438
C 5以上	0	3,713
Total (B)	3,944	20,530
OPEX (A - B)	46,971	44,604
コストメリット	Base	▲2,366

6. 3-1 4. 触媒コストによる感度分析



6. 成果の詳細説明

6.4 商業化までの課題

メタネーション	<ul style="list-style-type: none">• ガス化炉実ガスを用いたパイロット実証 (脱硫器設計、さらなる高効率化・低コスト化)• ガス化炉や酸性ガス除去プロセスを含めたトータルプロセスでの最適化
SNG高カロリー化技術	<ul style="list-style-type: none">• 触媒の製造のスケールアップ (大量製造技術の確立)• ガス化炉実ガスを用いたパイロット実証 (耐久性、反応器スケールアップ)• ガス化炉や酸性ガス除去プロセスを含めたトータルプロセスでの最適化

7. 費用対効果

メタネーションプロセスの高効率化及びSNGの高カロリー化を達成したことで、既存のSNG製造技術と比べ、より効率的なSNG製造技術を確認できた。なお、本事業は基礎研究段階であり、事業終了後には実ガスによる評価及びスケールアップ評価（パイロット実証試験）が必要である。パイロット実証試験に必要な期間は設備の建設期間、実証期間も含め3～5年程度と想定され、実証試験にて技術確立が達成できれば実用化可能と判断できる。

また、以下のとおりコスト低減の可能性を確認できた。

① メタネーションプロセスの高効率化

既存Ni系触媒と比較し、本メタネーション触媒（OG触媒）はリサイクル動力、原料スチーム量、必要触媒量をそれぞれ25%程度削減でき、効率的なプロセスを構築できる可能性を確認した。

② 高カロリー化触媒によるSNG製造コスト低減

年産75万t-LNG製造のケースで、高カロリー化触媒を用いれば、メタネーションプロセスと比較して、運転費を約5%（約20億円/年）低減できる可能性を確認した。

以上