

CO₂ エミッションフリー石油代替燃料 製造プラントとLNG プラント

CO₂ Emission Free Synthetic Fuel Production
Plant and LNG Plant

小 林 一 登^{*1}
Kazuto Kobayashi

高 品 徹^{*2}
Toru Takashina

飯 嶋 正 樹^{*3}
Masaki Iijima



天然ガスを原料とする液体燃料製造プラント及びLNGプラントから排出されるCO₂を回収し、エミッションフリーとするプロセスの概念とその適用例を紹介する。特に、CO₂回収組込メタノールプロセスでは燃焼排ガスからCO₂を回収しメタノール合成の原料とすることでCO₂排出量が約20%削減可能である。また、GTL製造プロセスでもCO₂処分を組み込むことで供給天然ガス中のカーボンの約4%まで排出量を抑制できる。

1. はじめに

天然ガスは他の化石燃料に比較し硫黄等の大気汚染物質の除去がやさしく、また、燃焼時に発生するCO₂が最も少ないため、クリーン燃料として注目され、LNG（液化天然ガス）として広く利用されている。

また、今後、地球温暖化対策としてCO₂排出量の削減や中小ガス田の有効利用に伴って、天然ガスをDME（ジメチルエーテル）、メタノールあるいはGTL（Gas to Liquid）等の液体燃料へ変換し、その有効利用を図る試みが実用化されつつある。

当社はメタノールプラント及び燃焼排ガスからのCO₂回収装置の建設・運転実績に基づき、天然ガスからの液体燃料製造プラント及びLNGプラントを対象として、プラント内で発生するCO₂をほぼ全量回収し有効利用することで、CO₂エミッションフリープラントの実現可能性を検討している。本報ではその概念と適用例を紹介する。

2. 天然ガスからのCO₂エミッションフリー液体燃料製造プラント

天然ガスを原料とする液体燃料の製造プロセスを対象として、プラント内で発生するCO₂を回収し、利用及び処分する方法を紹介する。

2.1 液体燃料製造プロセスの概要と特徴

図1に天然ガスを原料とする液体燃料製造の主なプロセススキームを示し、図2に液体燃料製造プロセスの概略プロセスフローを示す。

これらプロセスは主に、天然ガスからCOとH₂か

らなる合成ガスを製造する改質工程、合成ガスを合成反応圧力まで昇圧する圧縮工程、合成ガスから液体燃料を製造する合成工程及び得られた液体燃料の蒸留精製工程から構成される。

改質工程では、天然ガスを水蒸気改質反応あるいは酸素を用いた部分酸化反応により1173～1273K、圧力2～4MPaの条件で主にニッケル系の触媒下で合成ガスが製造される。液体燃料合成工程では使用される触媒の違いで、得られる液体燃料が異なる。図2に示すように、メタノール合成では銅・亜鉛系触媒、DME合成ではメタノール脱水反応でアルミナ系触媒が用いられる。また、GTLではコバルト系触媒を用いたフィッシャー・トロプシュ（FT）反応により主に灯油が製造される。

プラントから排出されるCO₂は、水蒸気改質器及び

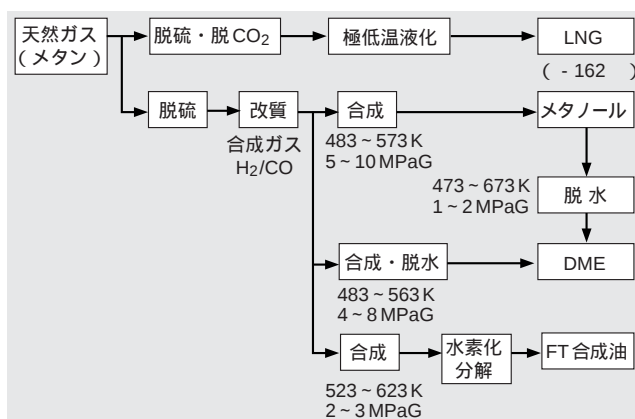


図1 天然ガスからの液体燃料製造 天然ガスから液体燃料を製造するプロセスの概略スキームと主要条件を示す。

^{*1} 技術本部広島研究所化学プラント研究推進室長

^{*2} 技術本部広島研究所化学プラント研究推進室主席

^{*3} プラント・交通システム事業センターCO₂事業推進グループ長

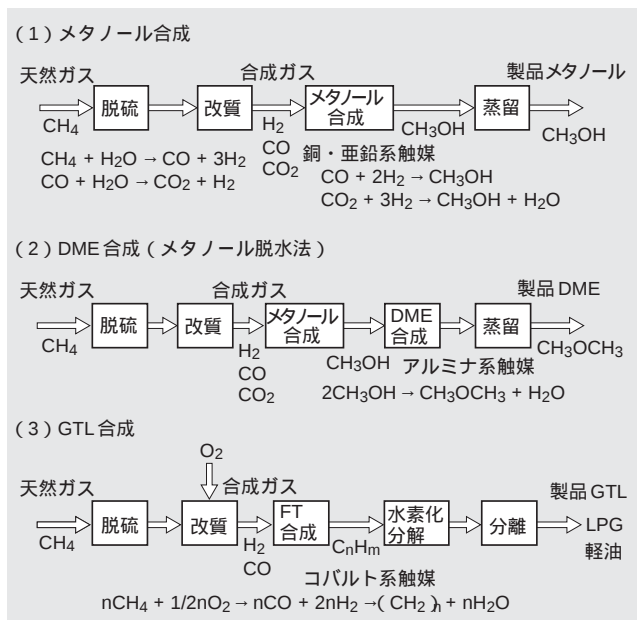


図2 天然ガスからの液体燃料製造プロセス 天然ガスからメタノール、DME及びGTLの製造プロセスの概略を示す。

ボイラが主な発生源となる。水蒸気改質器では大きな吸熱を伴う天然ガスの水蒸気改質反応が進行するため、触媒反応管をバーナで加熱する。この時CO₂が発生し最も大きな発生源となる。また、ボイラでは天然ガスを燃料とし、プラント内で使用されるスチームの発生に用いられる。

CO₂エミッションを抑制するには、まず、プラントの熱効率を上げ、燃料として使用する天然ガス量を削減し、次に水蒸気改質器やボイラで発生する燃焼排ガスからのCO₂を回収することが必要となる。

回収したCO₂はその一部を前述した合成ガスの原料として利用するかあるいは、尿素プラントやCOプラントのようなCO₂を原料とするプラントへ供給し有効利用する。また、CO₂によるEOR（原油増進回収法：Enhanced Oil Recovery）等への有効利用も可能であるほか、将来は地中貯留あるいは処分へも対応可能である。

2.2 燃焼排ガスからのCO₂回収プロセス⁽¹⁾

燃焼排ガスからのCO₂回収には、アミン化合物の水溶液を吸収液とする化学吸収法が広く利用されている。当社では独自の吸収液KS-1を用いた化学吸収法によるCO₂回収プロセスを開発し、実用化済みである。プロセスフローを図3に示す。このプロセスと従来のモノエタノールアミン（MEA）吸収液を用いたプロセスを比較した主な特長を以下に列記する。

- (1) 吸収液の再生エネルギーが約20%小さく省エネルギー可能。
- (2) 腐食性が1/50以下。

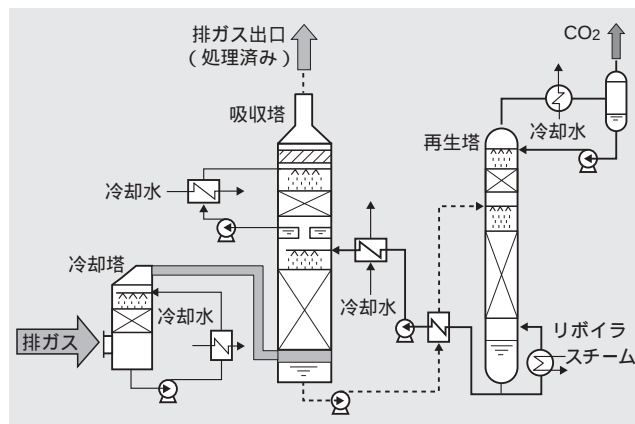


図3 燃焼排ガスからのCO₂回収プロセス 吸収塔と再生塔からなり、排ガス中CO₂を吸収した吸収液は再生塔でCO₂を放散後、吸収塔へ戻される。

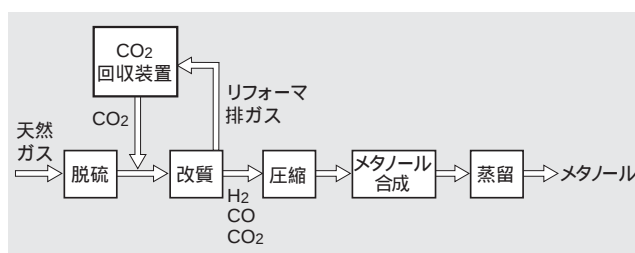


図4 CO₂回収組込メタノール合成プロセス 水蒸気改質器の燃焼排ガスからCO₂を回収し、水蒸気改質器の原料とする。

(3) 吸収液の劣化耐久性が高い。

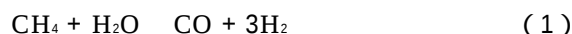
(4) アミンロスが小さく約1/20。

当社プロセスを利用し燃焼排ガスからCO₂を回収することで、従来のMEAプロセスより高効率で耐久性の高いシステムが構築できる。

2.3 メタノールプラントにおけるCO₂回収とそ の利用

(1) CO₂回収組込メタノール合成プロセス⁽²⁾

図4にプロセススキームの例を示す。前述のように天然ガスからのメタノール合成では、まず改質工程で天然ガスから式(1)の水蒸気改質反応で主にCOとH₂からなる合成ガスを製造するが、このとき1モルのCOに対し3モルのH₂が生成される。一方メタノール合成反応は主に式(2)で示されるが、1モルのCOに対し2モルのH₂が必要となっている。このため、改質工程で生成した1モル分のH₂はメタノール合成工程で余剰となるため、反応後のガスからパージする必要があった。



CO₂回収組込プロセスでは、燃焼排ガスから回収したCO₂を利用し、余剰分の1モルのH₂からメタノールを製造できる量である約0.3モルのCO₂を原

料天然ガスへ混合し水蒸気改質することによって、 $\text{CO} + \text{CO}_2$ と H_2 のモル比がほぼ化学量論組成となる合成ガスへ調製できる。この結果、従来系外へパージされていた H_2 は大幅に削減され、有効にメタノールへ転換される。表1に従来の水蒸気改質器を用いるプロセスとの比較を示し、主なプロセスメリットを以下に示す。

- 水蒸気改質器をコンパクト化できる。
- 天然ガス使用量の削減により、 CO_2 排出量を20 %削減できる。
- 水蒸気改質器、圧縮機等の大型機器を変更すること無く、既設プラントの余剰 H_2 を活用しメタノールを20 %程度増産できる。

このプラントからの CO_2 排出をほぼゼロに抑えるためには、プロセスの省エネ化を図るとともに、水蒸気改質器及びボイラからの燃焼排ガス中の CO_2 を全量回収し、一部をメタノールの製造あるいは尿素等の他の化成品原料として利用し、その他は CO_2 貯留あるいは処分による固定化が必要となる。

(2) 回収 CO_2 の利用と CO_2 排出量の削減方法

メタノールプラントにおいて、水蒸気改質器燃焼排ガスから CO_2 を回収しメタノールを製造する場合には、燃焼排ガスとして発生する CO_2 の約15 %程

度がメタノールとして固定されるにすぎない。 CO_2 のほぼ全量を回収し、エミッションフリーとする場合には、残りの85 %を近隣の尿素プラントや CO プラントあるいはEOR用の CO_2 源として供給する必要がある。

この他の方法として、特にメタノールプラントでは CO_2 とメタノールからポリカーボネートの原料やオクタン価向上剤の炭酸ジメチル(DMC)を製造することによって、水蒸気改質器燃焼排ガスから CO_2 をほぼ全量回収し、メタノールとDMCへ変換することができる⁽³⁾。図5に CO_2 回収によるメタノールとDMCの併産プロセスを示す。図中にはカーボンバランスも示す。このプロセスでは水蒸気改質器燃焼排ガス中の CO_2 がほぼ全量回収される。天然ガスから供給されたカーボンの10 %がメタノールとなり、90 %がメタノールを経由して回収 CO_2 と反応しDMCへ変換される。この結果、 CO_2 排出はほとんど抑制できることが期待できる。

2.4 GTL 製造プラントにおける CO_2 回収とその利用法

図6に CO_2 エミッションフリーGTLプロセスの例と20 000 b/d (1 b/d : 日産159リットル) 規模のGTL製造におけるカーボンバランスを示す。このプロセスでは水蒸気改質器燃焼排ガスから CO_2 が90 %回収され、その一部は天然ガスと混合され原料ガスとなり、他は CO_2 処分場へ輸送される。

20 000 b/d 規模のGTLプラントへの適用例では、図6のように改質工程は2系列の水蒸気改質器と廃熱ボイラ(WHB)から構成される。この例では燃焼排ガスから3 500 t/dの CO_2 が回収され、回収 CO_2 の内、1 680 t/dが原料となり水蒸気改質器へ供給され、1 820 t/dが処分される。また、FT合成工程からパー

表1 従来プロセスと CO_2 回収組込メタノールプロセスの比較

項 目	単 位	従来プロセス	CO_2 回収組込プロセス
水蒸気改質器 燃焼量比	—	100	82
天然ガス原単位	Gcal / t-メタノール	ベース	- 0.3
CO_2 排出量比	—	100	80

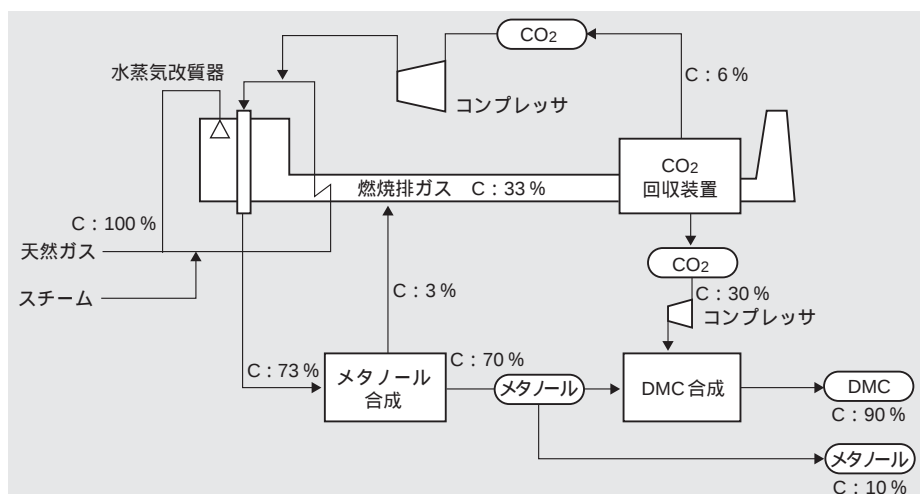


図5 CO_2 回収によるメタノールとDMCの併産プロセス 燃焼排ガス中の CO_2 をほぼ全量回収しメタノールとDMCを製造する。

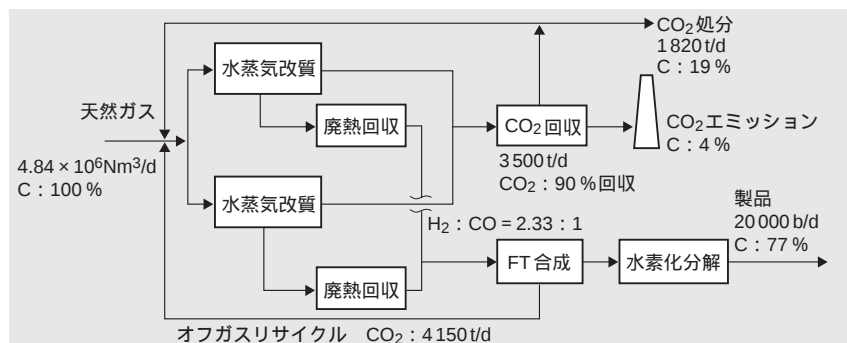


図6 CO₂エミッションフリーGTLプロセス 水蒸気改質器燃焼排ガスからの回収CO₂と合成工程からのオフガスを原料とする。

ジされる4150 t/dのCO₂は水蒸気改質器へリサイクルされる。このとき得られる合成ガスのCOとH₂のモル比は1:2.33であり、FT合成に適したガス組成となる。

また、天然ガスとして投入した全カーボンうち77%が液体燃料へ変換され、19%がCO₂として処分される。大気放出分は4%と非常に少ない。この結果、例えば、CO₂の排出権取引価格が\$20/tに設定され、GTLが\$25/bblで販売できる場合には、CO₂を回収処分することによって、製品売上額の約15%相当が回収可能となり、プラントの経済性が高まるものと期待できる。

3. CO₂エミッションフリーLNGプラント

LNGプラントでは、天然ガスを111 Kまで冷却し主にメタンからなるLNGを製造している。この冷却工程では天然ガスの圧縮・膨張により低温を発生させながら、徐々に液化するため、大きな圧縮動力が必要となる。天然ガスを燃料とするガスタービンやスチームタービンにより圧縮機の動力を得ている。この過程で発生する燃焼排ガスにCO₂が含有される。また、天然ガス中にも多くのCO₂が含まれるため、高圧条件下で分離除去される。

CO₂エミッションフリープラントでは、これらCO₂をほぼ全量回収し、CO₂源として利用するか、あるいは、CO₂の処分を行う。図7にスチームタービンを利用したLNGプラントでのCO₂回収スキームを示す⁽⁴⁾。燃焼排ガス及び天然ガス中のCO₂が回収され、圧縮後他プラントへ供給される。CO₂回収装置の吸収液からCO₂を放出する再生塔で必要となる低压スチームはプラントの低温熱源から供給される。

4. ま と め

天然ガスからの液体燃料製造プラント及びLNGプラントを対象として、プラント内で発生するCO₂を回

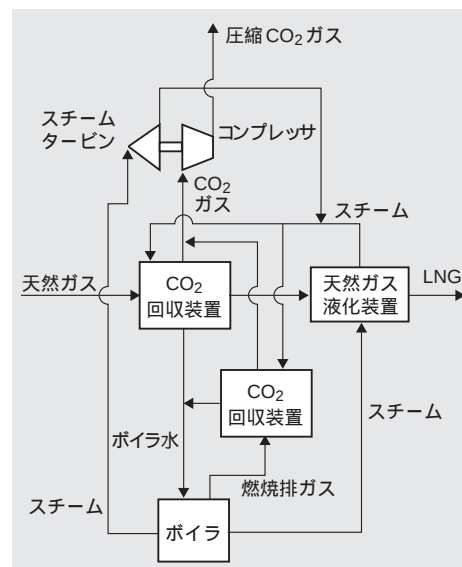


図7 CO₂エミッションフリーLNGプラントの概略プロセス ボイラ排ガスからの回収CO₂とプロセスからの分離CO₂を他プラントへ供給するかあるいは地中処分する。

収し有効利用するプロセスを紹介し、CO₂エミッションフリープラントの概念を示した。

特にメタノールプラントでは主に水蒸気改質器の燃焼排ガスから回収し、その一部を原料天然ガスに混合することで、従来、プロセスから系外へパージし燃料としていたH₂をメタノール合成へ有効利用することで、CO₂排出量を約20%削減できる。この方法はGTLプラント及びLNGプラントでも有効である。また、今後回収CO₂を、近隣の尿素プラント、COプラント及びEOR用CO₂として、あるいはDMC等の化成品の原料とすることで、排出量を大幅に削減できる。更に、最終的には地下貯留・処分へも対応可能である。

参 考 文 献

- (1) 飯嶋正樹ほか、排煙脱炭技術とその適用、三菱重工技報 Vol.34 No.3 (1997) p.194
- (2) Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. et al., The Evaluation of Process Layout for Large Scale Methanol Plants, 2001 Asian Methanol Conference (2001)
- (3) 小林ほか、炭酸ジメチルの製造方法及び製造装置、特許出願中
- (4) 飯嶋ほか、液化天然ガスの製造方法、特開2004-077075



小林一登



高品徹



飯嶋正樹