

固体吸収材を用いたセメント工場排ガスのCO₂分離回収と メタネーション技術の実証

松島正明・高橋智彦・山下牧生

当社は、カーボンニュートラル実現に向けて、セメント工場排ガスに含まれるCO₂を分離・回収し、回収したCO₂を熱エネルギーとして再利用するカーボンリサイクルに取り組んでいる。当社九州工場に小規模設備を設置し、排ガスからのCO₂分離回収技術として固体吸収材による化学吸収法を検討した。さらに回収したCO₂を用いてメタンを合成する実証試験を実施した。その結果、セメント製造プロセスにおいても、固体吸収材によるCO₂分離回収の適応性や、回収したCO₂のメタネーションへの利用の適応性が確認された。

キーワード：セメント工場排ガス、CO₂分離回収、固体吸収材、メタネーション、回収CO₂

1 緒言

世界の平均気温は年々上昇が確認されている。世界の平均気温の基準値（1991年～2020年の30年平均値）からの偏差は変動しながらも年々上昇しており、1900年付近から現在までに約1℃以上上昇している⁽¹⁾。現状のまま、対策を講じない場合、2050年で平均気温は4℃上昇する可能性がある。気候変動がもたらす影響が顕在化する中で、2015年にパリ協定では、世界の平均気温上昇を産業革命以前と比べて2℃より十分低く保ち、1.5℃以内に抑える努力をすると宣言された。世界各国では、将来的なカーボンニュートラルを目標に掲げており、世界規模でCO₂の排出削減が求められている。

日本国内のセメント産業は年間約4千万tのCO₂を排出しており⁽²⁾、その量は国内総排出量の約4%を占めている。セメント業界として、CO₂の削減は喫緊の課題であり、当社も様々な施策に鋭意取り組んでいる。

諸対策の中でも、セメント工場で大量のCO₂を有効利用（CCU）することを狙いとして、当社は、図2に示すカーボンリサイクルの研究開発に着手している。この開発スキームは、セメント工場の排ガス（以下、排ガス）からCO₂を分離回収する技術、回収したCO₂（以下、回収CO₂）を水素と反応させて合成メタンを生成する技術、および合成メタンを脱炭素熱エネルギーとして活用する技術、で構成される。現在は、当社九州工場黒崎地区にテスト機を導入して、工場排ガスのCO₂分離回収とメタネーションの適用性を確認するための実証試験を実施しており^{(3),(4)}、本報ではこれらの内容について説明する。

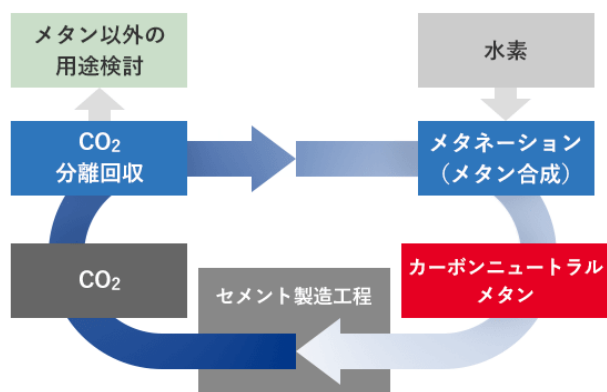


図1 カーボンリサイクル概念図

2 CO₂分離回収とメタネーション

2.1 CO₂分離回収

工場排ガスからのCO₂削減対策として、CO₂分離回収、回収、貯留または再利用を行うCCUS技術が注目されている。

CO₂分離回収にはいくつかの種類があり、化学吸

収法、物理吸収法、膜分離法、深冷分離法などが挙げられる。セメント産業の排ガスは大容量であり、また、排ガス中の CO₂ は低分圧であるため、化学吸収法が適していると考えられる。化学吸収法において、CO₂ の吸収剤にはアミン吸収液が数多く使用されている^{(5),(6)}。アミン吸収液による CO₂ 分離回収は、アミンの種類により、主反応がカルバメート生成反応 (式 1) または重炭酸イオン生成反応 (式 2) となるか異なる。一般のアミン吸収液のうち、最もシンプルな構造のモノエタノールアミン水溶液では、カルバメート生成反応が優勢となる。しかし、CO₂ を放散するために 100°C 以上の高温の蒸気が必要となるため、蒸気放散によるエネルギー損失が大きい。



そこで当社では、CO₂ 分離回収に要するエネルギーを低減できると考えられる固体吸収材 (川崎重工業株式会社製、図 2) を検討した⁽³⁾。この固体吸収材は多孔質であり、その表面は吸収剤 (アミン) が担持されている。アミン吸収液と比較して、固体吸収材はより低温で CO₂ を脱着することが可能であるため、高温の蒸気が必要としない。また、アミンの揮発による性能低下も低いと考えられる。

2.2 メタネーション

メタネーションとは、CO₂ と水素 (以下、H₂) を反応させてメタン (以下、CH₄) を合成する技術である。メタネーション技術の一つとして、1897 年にフランスのポール・サバティエにより、CO₂ と H₂ を高压高温でニッケル触媒に接触させて CH₄ と水 (H₂O) を得る技術 (サバティエ法) が発明



図 2 固体吸収材のイメージ⁽⁷⁾
川崎重工業株式会社 HP より引用

された (式 3)。この反応は発熱反応であり (1 モルの CH₄ 生成で 165kJ 発熱)、化学平衡上、低温かつ高压ほど CH₄ が多く生成する。また、同時に生成する水を除去することで、CH₄ 生成量が増加する。



セメント産業において、排ガスの CO₂ 濃度は他産業と比較して高い傾向にあるが⁽⁶⁾、メタン合成等の原料として使用するためには排ガスから CO₂ を分離し、CO₂ を単体として供給する必要がある。したがって、メタネーションの実用には、前述した CO₂ 分離回収が不可欠である。

3 実証試験と結果

3.1 CO₂ 分離回収

3.1.1 試験概要・装置

本試験で用いた CO₂ 分離回収装置の概要を図 3 に示す。CO₂ 分離回収の実証試験は、川崎重工業株式会社との共同研究で実施し、川崎重工業株式会社が開発した固体吸収材およびプロセスを用いて実施した。

本装置の運転は次の 3 つの工程で行った。①排ガスを固体吸収材に通して CO₂ を吸収する工程 (吸収工程)、②水蒸気を通して吸収材から CO₂ を放出する工程 (再生工程)、③乾燥空気を通し

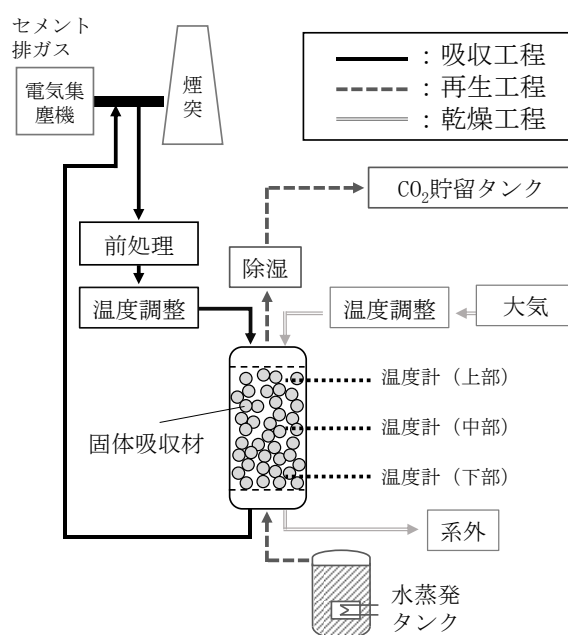


図 3 CO₂ 分離回収装置の概要

表 1 CO₂分離回収の運転条件

項目	処理量 (kg/d)	導入温度 (°C)	再生温度 (°C)	乾燥温度 (°C)
数値	20	40	60	40

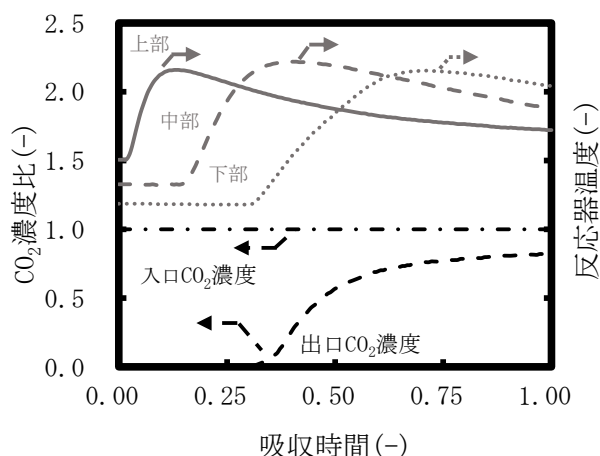


図 4 吸収工程の CO₂ 濃度と反応器温度の推移

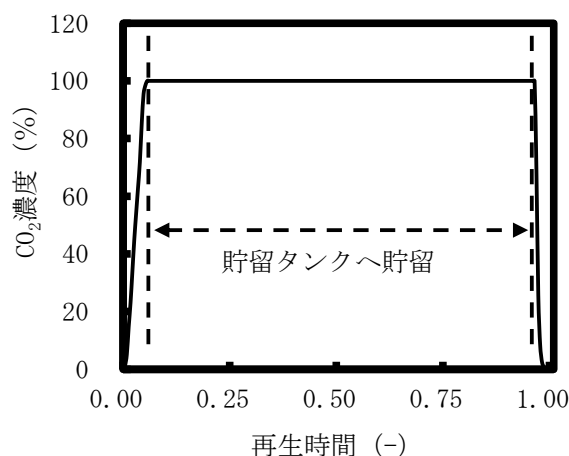


図 5 再生工程の再生 CO₂ 濃度の推移

て吸収材の水分を除去する工程（乾燥工程）から構成され、これらの工程が順に進行する。

CO₂分離回収の運転条件を表 1 に示す。吸収工程では、吸収時間、ガス流量、ガス温度は一定となるように制御した。再生工程では、反応器内を 20kPa に減圧し、蒸気を導入した。その後、CO₂の放散が確認された後、再生工程を終了した。乾燥工程では、乾燥時間、乾燥ガス温度が一定となるように制御した。

本試験には、排ガスまたは、液化炭酸ガスを大気で希釈調整したもの（以下、模擬ガス）を用いた。模擬ガスを用いた場合、一定の CO₂ 濃度での試験が可能であり、本試験では CO₂ 濃度を 5%、10%、14% と変更し、CO₂ 濃度が固体吸収材の吸収特性に及ぼす影響についても調査した。

3.1.2 結果

図4に吸収工程のCO₂濃度と反応器温度の推移を示す。排ガスを導入すると、CO₂とアミンの反応が発熱反応のため、反応器上部より温度が上昇した。反応器下部の温度が上昇するまでは、出口CO₂濃度が0%で推移しており、この間は固体吸収材によるCO₂吸収率が100%であった。反応器下部の温度上昇直後に出口CO₂濃度が破過（一般的にCO₂濃度比が0.05以上となる時を差す）したが、破過後も一定量のCO₂を吸収する傾向が確認された。なお、これらの様子は、液化炭酸ガスを使用した場合も同様であった。

図5に再生工程の推移を示す。除湿後のガスのCO₂濃度は99%以上で安定して回収でき、この安定時のCO₂を貯留タンクに導入した。

図6にCO₂濃度による吸収性能の差を示す。模擬ガスを使用することにより、CO₂濃度を変化させ、CO₂濃度による影響を確認した。すべての濃度において、開始直後は出口CO₂濃度が0%で推移しており、固体吸収材によるCO₂吸収率は100%で推移した。CO₂濃度が小さくなると破過時間は伸びた。一方で、各濃度における破過時のCO₂吸収量は、CO₂濃度が高いと増加した。CO₂濃度、すなわちCO₂分圧が増加し、CO₂吸収量が増加したと考えられるが、この傾向は既往の文献⁽⁸⁾と同様であった。そのため、他産業と比較して排ガスのCO₂濃度の高いセメント産業では、固体吸収材によるCO₂分離回収が有利に働くことが示唆された。

図7に排ガスと模擬ガスのガス種による性能の差を示す。両ガスのCO₂濃度が同等となった時の試験結果を示す。これら2種類のガスによる固体吸収材の吸収特性を確認したところ、出口CO₂濃度の推移が同等であり、明確な差は確認されなかった。

今回の結果より、固体吸収材を用いて排ガスからCO₂分離回収を実施したところ、濃度が99%以上のCO₂を回収可能であった。CO₂濃度の高いセメント排ガスでは、固体吸収材によるCO₂分離回収が有利に働くことが示唆された。また、排ガスを

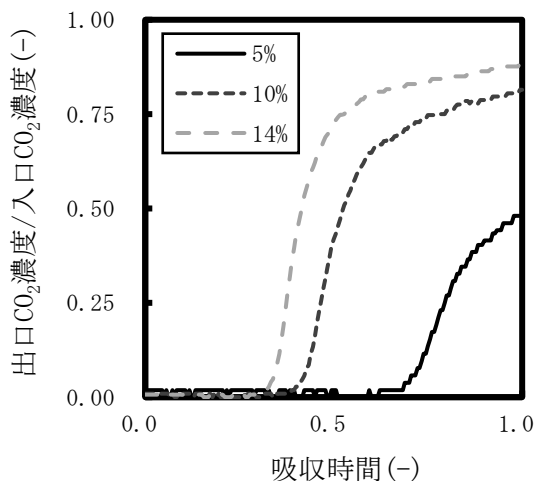


図6 CO₂濃度による吸収性能の差

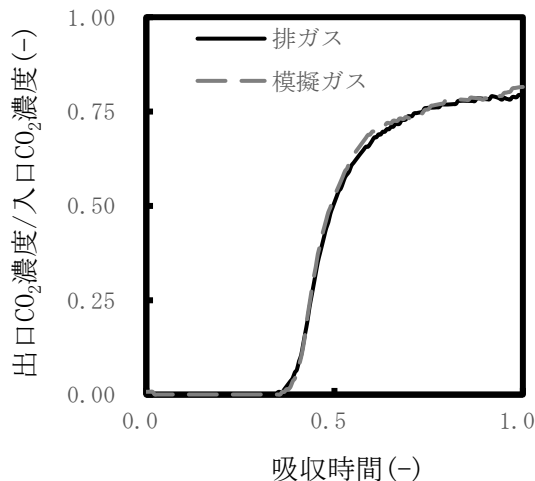


図7 排ガスと液化炭酸ガスの差

用いた場合でも、液化炭酸ガスを用いたときと大差はなかった。

3.2 メタネーション

3.2.1 試験概要・装置

本試験で用いたメタネーション装置の写真および概要を図8および図9に示す。メタネーションは日立造船株式会社製の試験装置を使用した。本装置には、触媒が充填された反応器が2つ直列に取り付けられており、各反応器の周りにはヒーターが取り付けられている。

本試験に用いたCO₂ガスは、CO₂分離回収により得られた排ガス由来の回収CO₂または液化炭酸ガスを使用した。H₂はガスボンベより供給した。CO₂をH₂とともに反応器に導入し、生成されたCH₄を装置後段のガスクロマトグラフにて分析した。なお、本試験では排ガス由来の回収CO₂による影響をより正確に調査するため、反応器1のみを使用して試験した。

3.2.2 結果

実証にあたり予見を得るため、熱力学平衡計算ソフトウェアFactSage8.1(計算力学研究センター)を用いて平衡計算を実施し、温度と圧力が与えるメタネーション反応への影響を確認した。図10に熱力学平衡計算結果を示す。化学反応式通り、ガス組成比(H₂/CO₂)を4として計算した結果、圧力の影響に比較して、温度の影響が大きいことを確認した⁽⁴⁾。

次に、実証結果として、図11にメタネーション初期反応の各ガス濃度の推移を示す。原料のCO₂

には、回収CO₂または液化炭酸ガスをそれぞれ使用した。試験開始後1時間程度で反応器内部温度が設定温度(230°C)付近まで上昇するとメタネーション反応が進行した。反応の進行に伴い、H₂およびCO₂が減少してCH₄生成が確認された。約3時

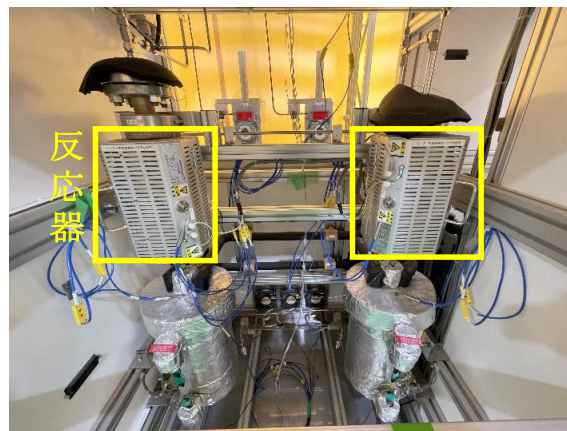


図8 メタネーション装置の写真

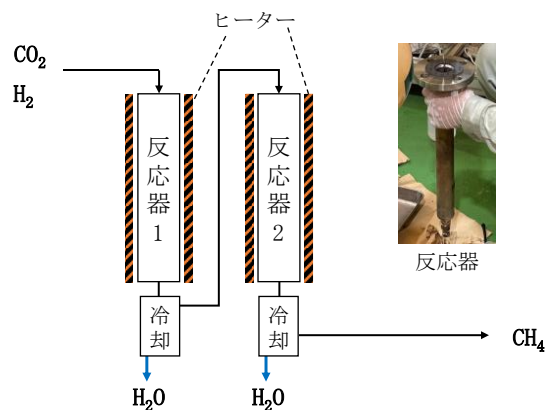


図9 メタネーション装置の概要

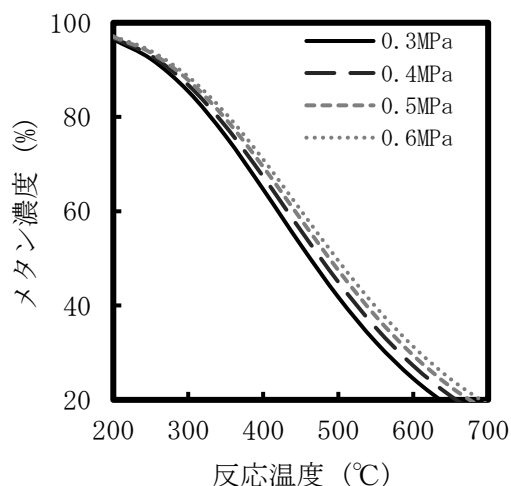


図10 熱力学平衡計算結果

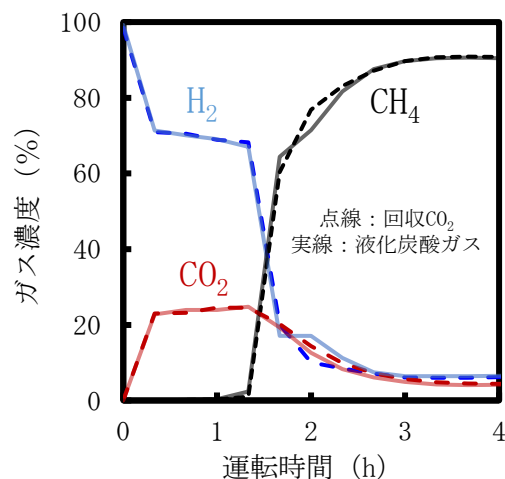


図11 メタネーション初期反応の各ガス濃度の推移

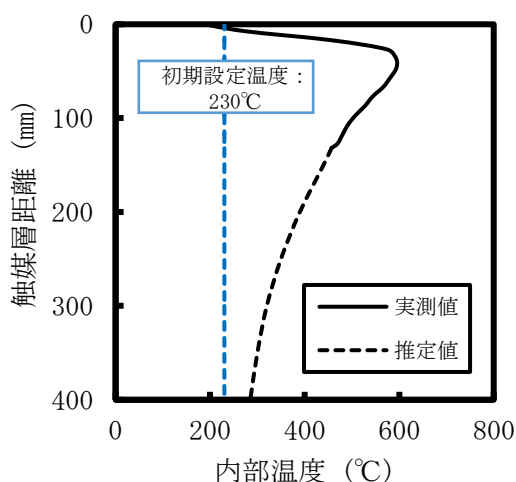


図12 反応器内部の温度分布

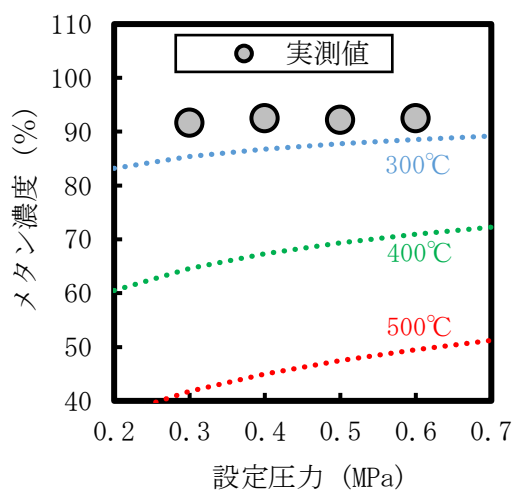


図13 温度と圧力とメタン濃度の関係

間程度で、メタン生成量が最大となり、以降、 CH_4 濃度が安定した。これらの傾向は、回収 CO_2 と液化炭酸ガスをそれぞれ用いた場合でほとんど差がないことが確認された。本試験では、反応器1基のみの運転で90%以上のメタン濃度が得られている。

図12に反応器内部の温度分布を示す。反応器の高さが400mmあり、入り口からの距離（触媒層距離）と各温度の関係を示す。反応器内部のヒーター設定温度は230°Cとしたが、反応に伴う発熱により、設定温度以上に内部温度が上昇した。反応器上部から30mmの位置で最大値となり、それ以降では温度が低下し、出口の温度は270°C程度と推定された。

図13に温度および圧力とメタン濃度との関係を示す。図中の点線は、各温度の反応温度における平衡計算値を示し、一方、丸点は圧力を変化させた時のメタン濃度の実測値を示す。各温度での平

衡計算値と比較したところ、各反応温度における設定圧力とメタン濃度の傾きはおおむね一致した。このことから、本試験で得られた CH_4 濃度は反応器出口付近（触媒層400mm）の温度を反映していると推察され、反応器出口付近の温度が、メタン生成濃度に大きく影響を与えることが示唆された。

以上の結果から、メタネーションについて、回収 CO_2 を導入しても、液化炭酸ガスを用いた場合と同等の CH_4 生成量を得られ、回収 CO_2 がメタネーションに使用できる可能性が示唆された。反応器内部出口付近の温度が CH_4 濃度に影響を与えることが確認できた。

4 結言

セメント工場排ガスをを用いて、固体吸収材を用いた CO_2 分離回収を実施し、回収 CO_2 と H_2 を用いてメタネーションを行った。その結果、以下のこと

が判明した。

- (1) 固体吸収材を用いて、セメント工場排ガスからCO₂分離回収を実施し、濃度が99%以上のCO₂を回収可能であった。
- (2) 排ガスと模擬ガスをそれぞれ用いてCO₂分離回収を行ったところ、両ガスによる差はなかった。
- (3) 固体吸収材は、CO₂濃度が高いガス中でCO₂をより多く吸収するため、排ガスのCO₂濃度が比較的高いセメント産業において、固体吸収材の排ガスへの適用は有利に働くことが示唆された。
- (4) 回収CO₂を用いたサバティエ反応のメタネーションによりCH₄生成が確認された。
- (5) メタネーションについて、回収CO₂と液化炭酸ガスを用いて比較したところ、初期の基本性能に差はなかった。

5 謝 辞

今回の実証試験において、CO₂分離回収技術については、川崎重工業株式会社と当社の共同研究の成果であり、本検討を進めるに当たり、同社山口貴大氏からご助言を頂きました。また、メタネーションについては、日立造船株式会社の四宮博之氏からご助言を頂きました。ここに、心より感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 国土交通省気象庁HP:世界の年平均気温偏、https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/list/an_wld.html、2023年4月12日
- (2) セメント協会:カーボンニュートラルを目指すセメント産業の長期ビジョン、2022年3月24日改訂
- (3) 松島正明ほか:セメント製造プロセスにおけるカーボンリサイクル技術開発～固体吸収剤を用いたCO₂分離回収～、第77回セメント技術大会講演要旨[2105]、pp.154-155 (2023)
- (4) 田中祐太郎ほか:セメント製造プロセスにおけるカーボンリサイクル技術開発～セメント排ガスCO₂を用いたメタン合成～、第77回セメント技術大会講演要旨[3102]、pp.176-177 (2023)
- (5) D. Adams:“Flue gas treatment for CO₂ capture”, London: IEA Clean Coal Centre (2010)
- (6) D. J. Barker et al./CO₂ Capture in the Cement Industry, Energy Procedia 1, pp.87-94 (2009)
- (7) 川崎重工業株式会社 HP プレスリリース:石炭火力発電所における省エネルギー型二酸化炭素分離・回収システムのパイロットスケール実証試験を開始、https://www.khi.co.jp/pressrelease/detail/20200924_1.html、2020年9月24日
- (8) J. Fujiki et al. / Highly Efficient Post-Combustion CO₂ Capture by Low-Temperature Steam-Aided Vacuum Swing Adsorption Using A Novel Polyamine-Based Solid Sorbent, Chem. Eng. J., Vol. 307, pp.273-282 (2017)

松島正明・まつしま まさあき
研究所 セメント研究室
セメントグループ 研究員

高橋智彦・たかはし ともひこ
研究所 セメント研究室
セメントグループ 主査

山下牧生・やました まきお
研究所 セメント研究室 副室長