

セメント工場排ガス由来のCO₂が Ni系メタネーション触媒に及ぼす影響

松島正明・高橋智彦・山下牧生

セメント工場排ガス中のCO₂をカーボンリサイクルする手段として、Ni系触媒を用いたサバティエ反応によるメタネーションを検討した。固体アミン系吸収材で排ガスから分離回収したCO₂を触媒に通気する100時間程度の連続運転を行い、触媒の温度分布およびメタン化率の経時変化を観察した。その結果、短期的には回収CO₂を用いた場合でも市販の高純度ガスと同等の性能が得られた。一方で、連続運転すると回収CO₂使用時に限り、触媒層内の温度が流入側では経時的に低下、出口側では経時的に上昇し、メタン化率の低下が確認された。回収CO₂ガス中の極微量成分が影響している可能性があるため、回収CO₂をフィルター処理した結果、触媒性能の経時的な低下を抑制できることを見出した。

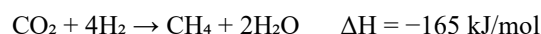
キーワード：セメント工場排ガス、メタネーション、Ni触媒、触媒層温度分布、前処理技術

1 緒言

セメント産業は、建築およびインフラの基盤を支える重要な産業であるとともに、製造工程において他産業から大量の廃棄物を受入れて処理をする静脈産業としても重要な役割を担っている。しかし、セメントの生産過程では大量の二酸化炭素（CO₂）が排出されるため、環境への負荷が大きな課題となっている。

このような背景を踏まえ、セメント産業ではカーボンニュートラル実現に向け様々な取組みが進められている。排出されたCO₂を資源として再利用するカーボンリサイクル技術が注目されている。中でもセメント工場の排ガス中のCO₂を分離回収し、

CO₂と水素（H₂）を反応させメタンを合成するメタネーション技術への関心が高い。最も一般的なメタネーション（サバティエ）反応は以下のように表される。



この反応は発熱反応であり、適切な触媒と温度条件下で高効率にメタンを生成可能である。生成されたメタンは既存のガスインフラとの親和性が高く、原料として副生ガス由来のH₂を用いることでグリーン熱エネルギーとしての利活用も期待される。このため、この技術は将来的な循環型エネルギーシステムの構築に貢献することが期待されている。

メタネーションの触媒としては、ニッケル（Ni）を活性成分とするものが多く研究されている。Niは他の貴金属触媒より安価で、高いメタネーション活性を示し、工業規模での実績も豊富であることから現実的な選択肢との報告がある⁽¹⁾。これまでの著者らの研究により、セメント工場排ガスから回収したCO₂を用いたNi系触媒によるメタネーションの初期の基本性能は市販の高純度ガスを用いた場合と遜色ないことが示されている⁽²⁾。一方で、Ni系触媒は、熱によるシンタリング、酸素（O₂）による酸

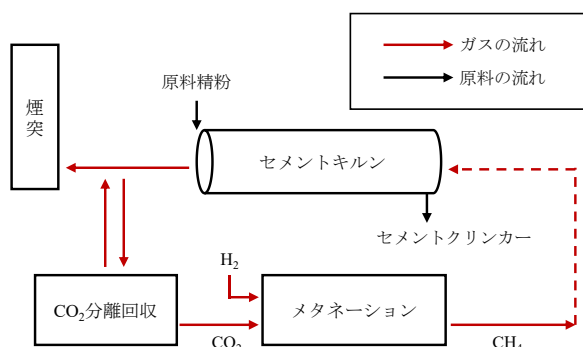


図1 カarbonリサイクルの構想



図 2 試験装置の設置場所

化劣化などにより長期運転時に触媒性能が低下する可能性がある⁽³⁾。さらに、硫黄化合物などの妨害成分による触媒劣化も課題として知られている⁽⁴⁾。本研究では、セメント工場排ガス由来の CO₂ を用いて、100 時間以上の連続運転を実施し、触媒層内の温度分布、生成ガス中のメタン転化率の経時変化を調査した。また、回収した CO₂ ガスに前処理を施した場合の触媒性能への影響についても検討した。

2 実験概要

2.1 原料ガスと触媒

当社九州工場黒崎地区（図 2）にて、セメント工場排ガスの CO₂ をアミン系固体吸収材（川崎重工業社製）で分離回収し（以下、回収 CO₂）、メタネーション実験に使用した。回収 CO₂ ガスの純度は 99% 以上である⁽⁵⁾。また、比較用の CO₂ ガスとして市販の高純度の液化炭酸ガス（純度 99.9% 以上）を使用した。メタネーションの触媒には、ペレット状 Ni 系触媒（カナデビア社製）を使用した。

2.2 メタネーション反応試験

図 3 に試験に用いた装置の概略図を示す。SUS 菅の反応器内にペレット状の Ni 系触媒を充填した。表 1 に実験条件を示す。前述の通り、CO₂ ガスには、回収 CO₂ および液化炭酸ガスを用いた。H₂ には市販の高純度ガス（純度 99.99% 以上）を用いた。CO₂ : H₂ = 1 : 4 とし、初期温度は 230℃、背圧は 0.5MPa とした。SV は、634～1251h⁻¹ の範囲で調整した。

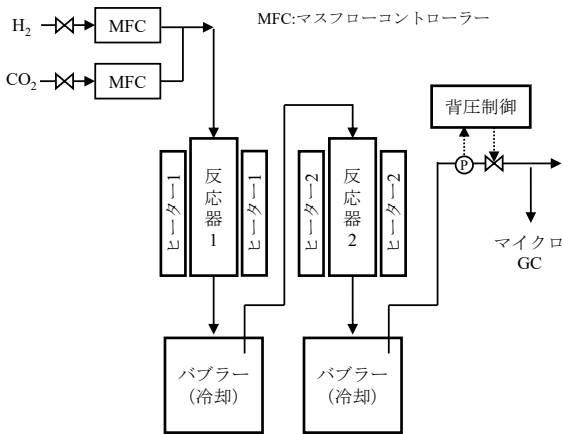


図 3 試験装置概要図

表 1 実験条件

項目	備考
CO ₂ ガス	液化炭酸ガス、回収 CO ₂
H ₂ ガス	高純度ガス
ガス比	4.0 (H ₂ /CO ₂)
ヒーター温度	230℃
背圧	0.5MPa
SV	634～1521h ⁻¹

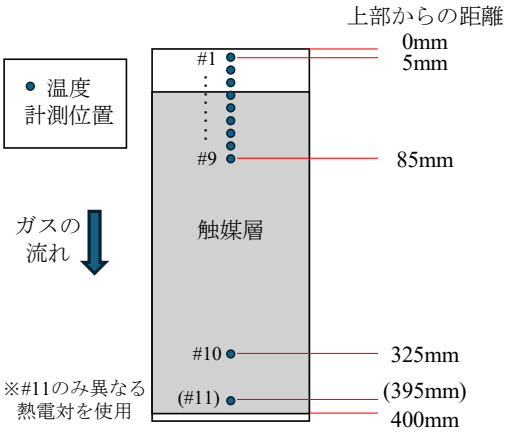


図 4 触媒温度計測位置

排ガス由来の CO₂ がメタネーションに及ぼす影響については、触媒層の温度分布、反応後ガスの分析によるメタン転化率により評価した。反応後の生成ガスは、水分を除いた後、GC/TCD（アジレント・テクノロジー社製）により分析し、CH₄、H₂、CO₂ 等のガス組成を定量した後、メタン転化率を算出した。

メタン化反応に大きく寄与する触媒層の温度は、多点式熱電対を使用して測定した。測定点は、温度

変化の大きいガス流入側に多く配置した。これにより、触媒層内の温度分布の経時変化をリアルタイムで確認した（図 5）。

2.3 回収 CO₂ ガスの前処理

回収 CO₂ に含まれる CO₂ 以外の極微量成分を除去するため、粒状活性炭を含むフィルターを使用した。このフィルターをメタネーション反応の前段に設置して、触媒層の温度分布やメタン化率の経時変化への影響を検討した。

3 実験結果および考察

3.1 ガス導入初期の性能評価

図 5 に回収 CO₂ を使用したメタネーション開始直後の触媒層の温度とメタン濃度の推移を示す。本実験では、H₂ と CO₂ の供給開始とほぼ同時に反応器外部を加熱した。本試験は、常温のガスが供給されているため、反応前は温度上昇が出口側から確認される。そのため、先にガス出口側（#10）から加熱による温度上昇があり、約 200℃に達してから急激に温度上昇が認められた。これは、メタネーション反応による発熱によるものである。その後、触媒層の最高温度点（ホットスポット）は徐々に上部へと移動し、触媒層の上部付近が最も高温で安定化した。

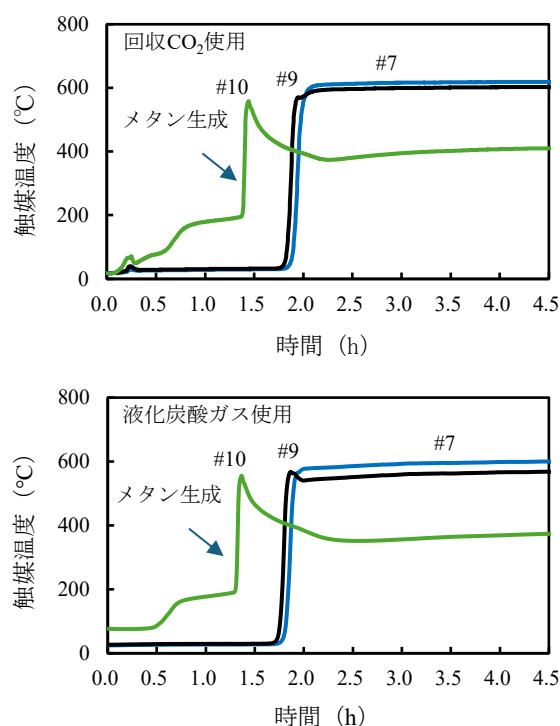


図 5 メタネーション反応の触媒温度の推移
(上図: 回収 CO₂ 使用時、下図: 液化炭酸ガス使用時)

た。これらの傾向は、液化炭酸ガスを使用した場合も同様であった。また、メタン転化率の推移も回収 CO₂ 使用時と液化炭酸ガス使用時で大差はなく、短期的な性能は回収 CO₂ ガスでも液化炭酸ガスと同様であることが前報と同様に確認された。

3.2 SVによる影響

表 1 の試験条件で、液化炭酸ガスを使用して、空間速度 (SV: Space Velocity) による影響を調査した。図 6 にメタネーション反応が概ね安定した 4 時間以降の触媒層の温度分布を示す。SV を高めるほど触媒層の温度は高温側にシフトした。これは、ガス供給量が増加して反応熱が増加したためである。また、SV を高めるほど触媒層のホットスポットの位置はやや下流側にシフトし、その結果、下流側の温度も増加している。

図 7 に SV と触媒層最下部の温度および生成メタン転化率の関係を示す。SV を高めると、触媒層の温度は全体的に増加し、これにより発熱反応であるメタン化が抑制されたものと考えられる。メタン転化率は、触媒層の最下部温度と相関が大きかった。

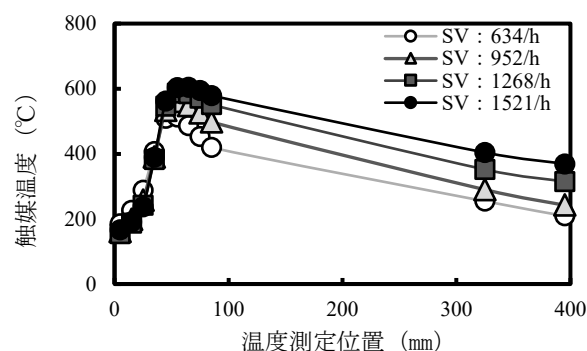


図 6 触媒の温度分布

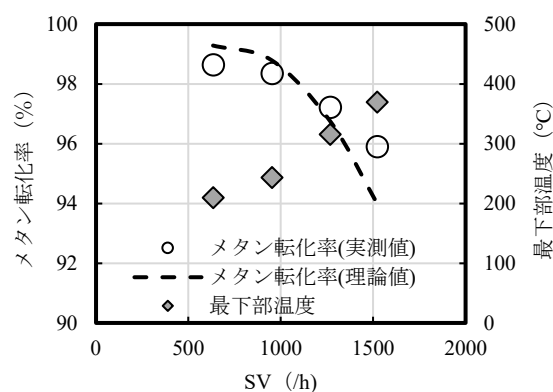


図 7 SV の違いによる影響

最下部温度での平衡状態におけるメタン転化率を(株)計算力学研究センター社の FactSage8.2 により算出した結果、計算値と実測値が概ね一致した。このことから、本実験の場合、得られるメタン転化率は、最下部温度の平衡状態におけるメタン転化率に近づくため、最下部温度はメタネーション反応において重要な因子であると考えられる。

3.3 連続運転での評価

図8に、連続運転した場合の各触媒層の温度推移を示す。サバティエ反応は発熱反応であることから触媒層内で温度分布が形成される(例えば、図6)。回収CO₂を前処理なしで使用した場合、継続的なガス通気に伴い、ガス流入側の触媒層上部(#5~#7; 45~65mm 付近)の温度が直線的に低下、触媒層下部(#11; 325mm)の温度は上昇した(図8)。また、この触媒温度の変化に伴いメタン転化率も低下し、連続運転60時間で約1%低下した(図9)。温度分布やメタン転化率の経時変化は運転時間に対してほとんど直線的であった。

ガス流入側の触媒温度が直線的に低下したのは、上層部の触媒が劣化したためと考えられる。この結果、ホットスポットを含めて温度分布が全体的に下流側に移動し、触媒下部の温度が上昇およびメタン転化率の低下につながったものと考えられる。反応管内の触媒温度分布の経時シフトは、高温下でNi粒子の成長や凝集による孔の閉塞(シンタリング)といった物理的な触媒劣化の傾向⁽⁶⁾と類似する。しかし、高純度液化炭酸ガスを用いた実験では、初期の温度分布は同じであるにもかかわらず、運転を継続しても温度分布の変化等は生じていない。そこで、触媒劣化の原因として、回収CO₂ガス中の微量成分等による被毒が考えられる⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。回収CO₂ガスは、セメント工場排ガスから固体アミン法でCO₂を高濃度に分離回収したものであるが、排ガス由来の微量成分を取り込んでいる可能性がある。Ni触媒に影響する成分として硫黄化合物が知られている。これは、Ni触媒に不可逆的に吸着することで活性サイトを被覆し、反応初期から触媒の失活を引き起こすとされている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。Ni触媒に炭素が堆積、活性点を物理的にブロックして活性を低下させるとする報告⁽¹³⁾もあり、炭化水素類が影響している可能性も考えられる。

3.4 連続運転における前処理の効果

そこで、流入ガスの前段に活性炭を含むフィルターを設置して、その効果を調べた。その結果、ガス通気に伴う温度分布の経時変化は解消した(図8)。また、メタン転化率の経時減少も認められず、安定した転化率が継続して得られた(図9)。連続運転約100時間経過してもメタン転化率の低下を0.1%以下に抑えることができた。

これらの結果からも、セメント工場排ガスから分離回収したCO₂によるNi系メタネーション触媒の性能低下はシンタリングの影響である可能性は低いと考えられる。実験後のフィルターの付着成分等

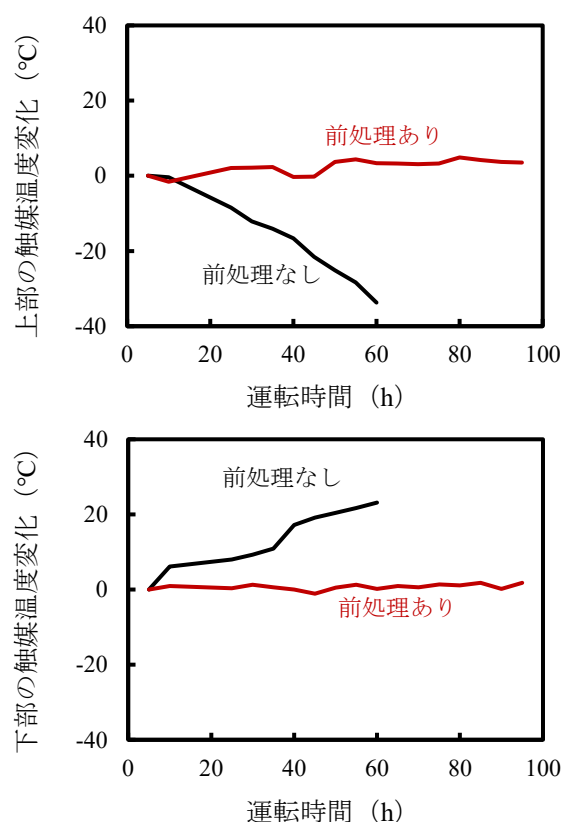


図8 各触媒層の温度推移

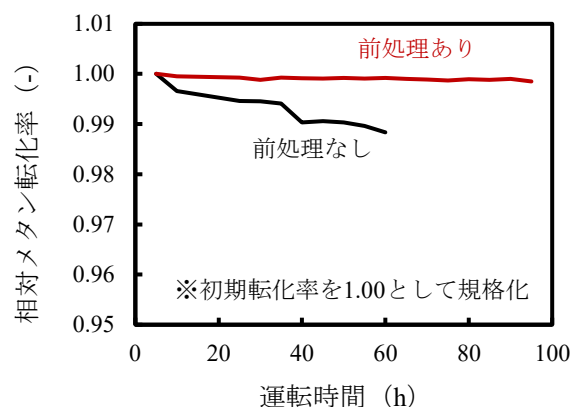


図9 メタン転化率の推移

の分析が必要であるが、これに含まれる極微量の成分等はメタネーション触媒に悪影響を与えた可能性が考えられる。一方で、これらの極微量の成分は、取り除くことが可能であり、適切に前処理を行うことで Ni 系メタネーション触媒の耐性向上や長寿命化が可能であることが分かった。影響する微量成分の特定やこれの効率的な除去などフィルターの最適化を進めることにより、汎用的な触媒を使用したメタネーションにおいても、高耐久化が期待できると考えられる。

4 結 言

本研究では、セメント工場排ガス由来のCO₂を用いたメタネーションを実施した結果、得られた知見を以下に示す。

- 1) 回収CO₂ガスを用いたメタネーションは触媒層下部から開始し、時間経過とともにホットスポットは上部に移動した。これらの傾向は回収CO₂と液化炭酸ガスにおいて同様であった。
- 2) SVの違いにより生成ガス中のメタン濃度は異なるが、最下部温度における平衡計算結果（理論値）が実測値に概ね一致した。
- 3) セメント工場排ガスに含まれる極微量の成分等はメタネーション触媒に悪影響を与える可能性がある。
- 4) セメント工場排ガス由来の回収CO₂をメタネーションに用いる場合においても、前処理を行うことで、メタン転化率と触媒の温度分布の推移の両方が安定した。

参考文献

- (1) Kristiani A., Takeishi K.: CO₂ methanation over nickel-based catalyst supported on yttria-stabilized zirconia, *Catalysis Communications*, Vol.165, (2022) 106435
- (2) 田中祐太郎、松島正明、高橋智彦、：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、pp176-177、2023
- (3) Ridzuan N. D. M, Shaharun M. S, Anawar M. A., Din I. U.: Ni-Based Catalyst for Carbon Dioxide Methanation_ A Review on Performance and

Progress, *Catalyst*, (2022)

- (4) Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Michael Schlüter, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Praseeth Prabhakaran, Siegfried Bajohr: Review on methanation - From fundamentals to current projects, *Fuel*, Vol.166, No.15, (2016), pp.276 - 296
- (5) 松島正明、田中祐太郎、高橋智彦、山口貴大：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～固体吸収材を用いた CO₂ 分離回収～、第 77 回セメント技術大会講演要旨、pp154-155、2023
- (6) Morosanu E. A., Salomone F., Pirone R., Bensaid S.: Insights on a Methanation Catalyst Aging Process: Aging Characterization and Kinetic Study, *Catalysts* 2020, 10, 283; doi:10.3390/catal10030283
- (7) 鎌田博之：二酸化炭素の燃料および化学原料化技術の開発、*化学と教育*、Vol.70、No.10、pp.468-471、2022
- (8) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（委託先：日立造船株式会社）：水素利用等先導研究開発事業 エネルギーキャリアシステム調査・研究 高効率メタン化触媒を用いた水素・メタン変換、平成 26 年度～平成 29 年度成果報告書、pp.1-82、2018
- (9) Shengli Ma, Yisheng Tan, Yizhuo Han: Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol.20, pp.435-440, 2011
- (10) Li.D, Zhu Q., Bao Z., Jin L., Hu H.: New insight and countermeasure for sulfur poisoning on nickel-based catalysts during dry reforming of methane, *Fuel*, Vol. 363, No.1, (2024) 131045
- (11) Gao Y., Jiang J., Meng Y., Ju T., Han S.: Influence of H₂S and NH₃ on biogas dry reforming using Ni catalyst: a study on single and synergetic effect, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, Vol.17, No.32, (2023)
- (12) Pawar V., Appari S., Monder D. S., Janardhanan V. M.: Study of the Combined Deactivation Due to Sulfur Poisoning and Carbon Deposition during Biogas Dry Reforming on Supported Ni Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 56 (2017), 8448.
- (13) Usman M., Podila S., Alamoudi M. A., Zahrani A.

A.: Current Research Status and Future Perspective
of Ni- and Ru-Based Catalysts for CO₂
Methanation, Catalysts (2025), 15(3),203;
<https://doi.org/10.3390/catal15030203>

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 主幹

山下牧生・やました まきお
研究所 セメント研究室 室長