

低炭素社会の実現に向けた 技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく イノベーション政策立案のための提案書

# 二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法の コストと評価 (Vol.2)

令和3年3月

Cost Evaluation of Direct Air Capture (DAC) Process (Vol. 2): Adsorption Method

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action toward Low Carbon Societies

# 国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

LCS-FY2020-PP-06

#### 概要

2019年度はKOH-CaCO<sub>3</sub>アルカリ吸収法によるDACプロセスについて評価した。本提案書では、 アミン / ナノファイバー系および MOFs-74 (Metal-Organic Frameworks)系を用いた吸着法による DAC プロセスについて検討し、コストや課題など検討した。

アミン/ナノファイバー系は、吸着性能が低くかつ吸着材での通気抵抗が大きく、エネルギー コストが高くなる。吸着容量を 0.7 mol/kg、吸着速度を 0.5 mol/kg/h と想定したケースでは、 DAC コストは 117 円 /kg-CO<sub>2</sub> であった。

MOFs 系はハニカム構造を想定したため通気抵抗はアミン/ナノファイバー系より低く、エネルギーコストは低い。しかし吸着材の MOFs の価格が高く、吸着剤の寿命を想定の倍(4年)以上にする必要がある。またハニカム構造 MOFs 吸着剤につき性能など実証する必要がある。吸着容量を 2.1 mol/kg、吸着速度を 1.5 mol/kg/h と想定したとき、DAC コストは 71 円 /kg-CO<sub>2</sub> であったが、今後実証が必要である。

KOH-CaCO<sub>3</sub> アルカリ吸収法では、DAC コストは 35 円 /kg-CO<sub>2</sub> であり [1]、この数値以下か否 かを実証するなど課題はあるが、現状では有望なプロセスである。

アミン / ナノファイバー系 AEAPDMS  $- CO_2 - H_2O$  の吸着特性を、Gaussian を用いて量子化 学計算を行った。水分の有無で電子状態が変化し吸着特性が変わることや、吸着の容易さや吸着 熱も推測できた。量子化学は開発の効率化の有力なツールとなる。

DAC コストを、できれば 20 円 /kg-CO2 以下とする技術開発が必要である。

#### Summary

In FY2019, we evaluated the direct air capture (DAC) process that uses the KOH-CaCO<sub>3</sub> alkali absorption method. For this proposal paper, we focused on the DAC process involving the adsorption method that uses the amine/nanofiber system or the metal-organic framework (MOFs-74) system to evaluate the costs involved and identify the associated challenges.

We found that the amine/nanofiber system entails a high energy cost because of its low adsorptivity and the high air-flow resistance of the adsorbent. In the case where the adsorption capacity was 0.7 mol/kg and the adsorption rate was 0.5 mol/kg/h, the DAC cost was calculated at 117 JPY/kg-CO<sub>2</sub>.

In comparison, MOFs system was found to entail a lower energy cost due to a lower air-flow resistance based on the assumption that a honeycomb structure is adopted. However, the high price of MOFs as an adsorbent means that the life of the adsorbent needs to be at least four years or twice as long as the assumed life span. Honeycomb-structured MOFs adsorbents need further testing to assess their adsorptivity and other properties. We estimated the DAC cost at 67 JPY/kg-CO<sub>2</sub> on the assumption that the adsorption capacity is 2.1 mol/kg, while the adsorption rate is 1.5 mol/kg/h. Empirical study is needed for such estimations.

In the case of the KOH-CaCO<sub>3</sub> alkali absorption method, the DAC cost is estimated at 35 JPY/kg-CO<sub>2</sub> [1]. This makes the process seem promising at the moment despite some uncertainties. For example, empirical study is needed to determine whether the cost can be lower.

We also made a quantum chemical calculation regarding the adsorption properties of the amine/nanofiber system "AEAPDMS- $CO_2$ - $H_2O$ " using Gaussian. We also found that the level of moisture influences the electronic state, which in turn changes the adsorption properties. The ease and heat of adsorption were inferred as well. Quantum chemistry provides a powerful tool for improving the efficiency of technology development in this field.

Technology needs to be developed that can reduce the cost of DAC to 20 JPY/kg-CO<sub>2</sub> or lower.

# 目次

# 概要

1.	はじめに	1
2.	アミン / ナノファイバー(amine-functionalized nanofibrillated cellulose sorbent)系の評価と	
	DAC コスト	1
	2-1 AEAPDMS の CO <sub>2</sub> 吸着性能の評価	1
	2.2 想定プロセス	8
	2.3 吸脱着層	8
	2.4 主要機器コストと建設費および DAC コスト	0
3.	MOFs-74 (Metal-Organic Frameworks) 系の評価と DAC コスト	2
	3.1 吸着性能と物性値など ······1	2
	3.2 想定プロセス	3
	3.3 吸脱着装置	4
	3.4 主要機器コストと建設費および DAC コスト	7
4.	考察と課題	7
5.	政策立案のための提案	8
参	考文献	9

#### 1. はじめに

2019 年度の提案書"二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法のコストと評価"[1]で KOH-CaCO<sub>3</sub>を用いたアルカリ吸収法による DAC プロセスについて検討した。本年度は2種類の吸着 法によるプロセスについて検討した。一つは、スイスの Climeworks 社が開発したアミン/ナノファ イバー (amine-functionalized nanofibrillated cellulose sorbent)系であり、もう一つは MOFs (Metal-Organic Frameworks)を用いた系である。脱着システムは Temperature-Vacuum-Swing Cycling システム(TVS) とした。

前者は温室用などの小規模設備として実用化されているが後者は研究開発中である。

検討した規模は、2019 年度提案書 [1] の場合と同じで二酸化炭素捕集量は 112 t/h (年間 8,000 h 稼働で 896 kt/y) である。

# 2. アミン / ナノファイバー (amine-functionalized nanofibrillated cellulose sorbent) 系の評価と DAC コスト

アミン (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilane、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$ : AEAPDMS) を、ナノファイバー (Fibrillated cellulose suspension) に含侵させ成形した繊維フィルター を吸着材 [2] とした。

#### 2-1 AEAPDMS の CO2 吸着性能の評価

アミン溶液 -CO<sub>2</sub>系の反応機構については多くの研究があり、カルバミン酸機構、双性イオン (Zwitterion)機構、一段階でカルバメートを生成する三分子反応機構が提案されている [3]。固体 表面にテザリングされたアミンによる CO<sub>2</sub> 吸着の機構についても近年研究が進んでいる。Miller ら [4] は表面に固定されたテトラエチレンペンタアミン(TEPA)による CO<sub>2</sub> 吸収過程を赤外分光 により調べカルバメートを検出し、量子化学計算(B3LYP/6-31G(d)レベル)で振動バンドの同 定を行っている。

Climeworks 社のシステムでは、アミン (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-methyldimethoxysilane: AEAPDMS) を、ナノファイバー (Fibrillated cellulose suspension) に含侵させ成形した繊維フィル ターを吸着材として用いている。AEAPDMS が CO<sub>2</sub> を吸着する機構を理解し吸着熱を評価する ために量子化学計算を実施した。今回は、計算負荷の軽い B3LYP/6-31G(d) レベルの計算を行い、 AEAPDMS 中の 1 級アミンを対象とした。計算には Gaussian16 (Rev. B) [5] を用いた。図 1 に AEAPDMS の分子構造の例を示す。AEAPDMS には、この例以外にも複数の配座異性体 (回転異 性体) があるが、それらの間のエネルギー差は小さいので、ここでは図 1 の構造について検討す る。



図 1 AEAPDMS の分子構造の例(B3LYP/6-31G(d))

#### 2.1.1 一つの AEAPDMS 分子と CO<sub>2</sub> の反応

図2にAEAPDMSとCO<sub>2</sub>の複合体(Complex-I)の最適化構造を示す。Complex-Iの結合エネルギー (ゼロ点エネルギー (ZPE) は含まない)は-19.07 kJ/mol、生成エンタルピーは $\Delta$ H (298 K) = -12.4 kJ/mol で、分散力で結合している通常の複合体より安定である。Miller らはこの構造の複合体を Zwitterion としており [4]、Said [6] らはこの構造を Supermolecule であるとしている。C-N 間の結合距離が長いこと、電荷の偏りが少ないことから、Zwitterion より Complex のほうが妥当であるので、ここでは Complex と呼ぶことにする。



図 2 AEAPDMS + CO<sub>2</sub> 複合体の構造(Complex-I)

この複合体からのカルバミン酸 RNHCO<sub>2</sub>H (R=SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-) 生成への反応障壁 は $\Delta$ E<sub>0</sub>=155.2 kJ/mol (ZPE は含まない) と非常に高く、またカルバミン酸の生成熱も $\Delta$ H(298 K) = 19.6 kJ/mol で吸熱となるので、カルバミン酸の生成は DAC 条件下では進行しないと考えられ る。

一方、CO<sub>2</sub>とAEAPDMSの複合体は $H_2O$ の存在下では大幅に安定化される。図3に AEAPDMS+CO<sub>2</sub>+ $H_2O$ 複合体(Complex-II)の最適化構造の例を示す。



図 3 AEAPDMS-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 複合体 (complex-II)

Complex-II の結合エネルギーは $\Delta E_0$ =-47.9 kJ/mol, 生成エンタルピーは $\Delta H(298K)$ =-36.4 kJ/mol である。この Complex-II は比較的低い反応障壁(図4、 $\Delta E_0$ =37.4 kJ/mol) を経てカルバミン酸 RNHCO<sub>2</sub>H、CA-I(図5)を生成する。



図 4 Complex-II => CA-Iへの活性錯合体(TS-I)の構造



図 5 RN HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, CA-I の構造

TS-I は 6 員環構造の遷移状態であり、アミンの H 原子が H<sub>2</sub>O 側に引っ張られ (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)、水の H 原 子が CO<sub>2</sub> 側に (-NCO<sub>2</sub>H<sup>-</sup>) 寄っている (Carbamate/Zwitterion、R NCO<sub>2</sub><sup>-</sup> H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)。CA-I の結合エネルギー は  $\Delta$  E<sub>0</sub>=-31.0 kJ/mol、生成エンタルピーは  $\Delta$  H (298 K) = -16.8 kJ/mol であった。

以上から、アミンと CO<sub>2</sub> は分子錯体(Complex-I、Zwitterion)を形成するが、H<sub>2</sub>O 存在下では この分子錯体は大幅に安定化される(Complex-II)。また活性錯合体を経て CA-I が生成する経路 もあるが、反応障壁は熱エネルギーに比して大きい。今回の B3LYP/6-31G(d)レベルの計算では、 Complex-II の方が CA-I より安定であるが、B3LYP/6-31G(d)は分散力、分極関数を含んでおらず、 エネルギーの値については今後より高レベルの計算による検討が必要である。

### 2.1.2 AEAPDMS 二量体と CO2 の反応

Miller [4] らは固体表面に固定されたアミンに吸着した CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の赤外振動スペクトルの実測 値が、アミンの二量体に吸着した CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の B3LYP/6-31G(d)による計算結果によって解釈でき ることを示し、アミン二量体が固体表面に固定されたアミン吸着剤のモデルとして妥当であるこ とを結論している。ここでもナノファイバー表面に固定された AEAPDMS 吸着剤のモデルとして AEAPDMS 二量体を用いる。AEAPDMS 二量体についても様々な構造が考えられるが、図1に示 す構造の AEAPDMS の二量体を最適化して得られた構造の一例を図6に示す。



図 6 AEAPDMS 二量体の構造

この構造に CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O が吸着したときの吸着構造とエネルギーを検討する。Climeworks の吸着 剤はアミンがマイクロファイバーにテザリングされた構造となっている。これを考慮して二量 体に CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O が吸着するときの構造最適化は、図 6 の構造の二量体内の二つのシリル基 (-SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を固定して行った。

なお、 $\Delta E_0$ は次の反応、

(図 6 の二量体 (AEAPDMS<sub>2</sub>)) +  $CO_2/H_2O = >$  吸着分子系の ZPE を含まないポテンシャルエネルギー差、吸着熱はエンタルピー差 $\Delta H(298 \text{ K})$  とした。

・乾燥条件でのCO2吸着

二量体(AEAPDMS<sub>2</sub>)に CO<sub>2</sub> が吸着した時の構造の一例を示す。図 7(a)の Complex-III (Zwitterion) における CO<sub>2</sub> と二量体の結合エネルギー (=  $\Delta$  E<sub>0</sub>) は -21 kJ/mole である。この Complex -III が (b) の TS-II を経て (c) のカルバミン酸 CA-II に異性化する経路が見出された。Complex -III およ び CA-II の基準振動はすべて実数で安定構造であること、また TS-II 経由の反応経路がこれらの 構造と結びつくことは IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 計算により確かめられた。(c) のカルバ メートの結合エネルギーは $\Delta$ E<sub>0</sub> = -15 kJ/mol であるが、室温におけるエンタルピー変化(吸着熱) は吸熱となっている。また (b) の反応障壁は $\Delta$ E<sub>0</sub> = +63 kJ/mol とかなり高いので、DAC 条件下 ではこの反応は起こらないと予想される。ただし、前述したように反応障壁や吸着エネルギーに ついてはより精度の高いレベルの基底関数による検討が必要で、さらに Complex やカルバメート (TS)、カルバミン酸の構造についても (a) や (b) 以外の安定構造も考えられるのでさらなる検 討が必要である。超分子については他の構造でも結合エネルギーは -20 kJ/mol 程度であるが、カ ルバミン酸については CO<sub>2</sub> が吸着しているアミンのアルキル鎖の方向により結合エネルギーは大 きく異なり、 $\Delta$ E<sub>0</sub> = -21 kJ/mol、 $\Delta$ H(298K) = -12.8 kJ/mol の構造(図 8、CA-III) も見出されている。 このことから、固体表面に固定されているアミン吸着剤(Class-2 の吸着剤[7])の吸着熱評価に は様々な吸着構造を考慮する必要があり、新たな方法論の開発が必要である。



(a) Complex-III  $\Delta E_0$ =-21.1 kJ/mol  $\Delta H(298K)$ =-16.0 kJ/mol



(b) TS-II ∆E₀=+62.8 kJ/mol



(c) CA-II ∆E₀=-15.3kJ/mol ∆H(298K)=+2.14 kJ/mol

### 図 7 (AEAPDMS<sub>2</sub>) + CO<sub>2</sub> 系の吸着分子構造の例



図 8 CA-III の構造 ΔE₀=-21.0 kJ/mol、ΔH(298K) = -12.8 kJ/mol

・H<sub>2</sub>O存在下でのCO<sub>2</sub>吸着

図 9 (a) に AEAPDMS 二量体に CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O が結合した複合体の安定構造の例 (Complex-IV) を示す。この複合体の結合エネルギーと吸着熱は $\Delta E_0 = -69.7 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta H(298K) = -57.0 \text{ kJ/mol}$ で あり、H<sub>2</sub>O がない場合(図 7 (a))に比して大幅に安定化されている。この Complex から活性錯合 体 TS-III (図 9 (b))を経由してカルバミン酸 CA-IV が生成する経路が見出されている(図 9 (c))。 この活性錯合体 TS-III は図に示すように N-H-O-H-O-C-の6員環構造をとり、そのエネルギー は $\Delta E_0 = -3.8 \text{ kJ/mol}$ で始原系((AEAPDMS)<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O)よりも低い。ゼロ点エネルギーを加えた 場合、 $\Delta (E_0+ZPE) = 5.58 \text{ kJ/mol}$ であるが DAC 条件下でもこの反応は進行すると考えられる。生 成物の CA-IV の結合エネルギーは $\Delta E_0 = -61.2 \text{ kJ/mol}$ と乾燥条件下に比べて大幅に安定化されて

いて、吸着熱は $\Delta H(298K) = -46.3 \text{ kJ/mol}$ である。この CA-VI と類似の構造の安定複合体として 図 10 に示す CA-V があるが、この結合エネルギーと吸着エネルギーは $\Delta E_0 = -96.7$ 、 $\Delta H$  (298K) = -78.6 kJ/mol である。図 10 から分かるように、この構造は水素原子と CO<sub>2</sub> の酸素原子の距離が 短くカルバミン酸の構造に近い。また水分子の一つの水素原子は CO<sub>2</sub> が結合しているアミンの中 の 2 級アミンの窒素原子と相互作用していて、二量体中のもう一方の AEAPDMS との相互作用は 弱く、結果的に AEAPDMS 一分子に対して CO<sub>2</sub> 一分子が吸着したことになる(吸着効率 =1)。た だし、この CA-V の生成経路は現在のところ不明であり、今後の検討が必要である。



図 9(a) Complex-IV  $\Delta E_0$ =-69.7kJ/mol、  $\Delta$  H(298K)=-57.0 kJ/mol



図 9(b) TS-III  $\Delta E_0$ =-3.8kJ/mol、 $\Delta H$ (298K)=5.6 kJ/mol



図 9(c) CA-IV △ E₀=-61.2kJ/mol、 △ H(298K)=-46.3 kJ/mol



図 10 CA-V △E₀=-96.6kJ/mol、 △H(298K)=-78.6kJ/mol

AEAPDMS による CO2 吸着についての今回の検討の結果は以下のようにまとめられる。

1. 乾燥条件

AEAPDMS に CO<sub>2</sub> が結合した Complex は生成するが、カルバミン酸は生成しない。表面上に 固定された AEAPDMS のモデルとして、AEAPDMS のシリル基が固定されたダイマーを考え た場合、より安定化された Complex が生成する。この Complex からカルバミン酸への反応障 壁は熱エネルギーに比べて高い。

2. 湿潤条件

AEAPDMS と CO<sub>2</sub> の Complex は  $H_2O$  の存在下では大幅に安定化する。カルバミン酸の生成経路には高い反応障壁があるため、DAC 条件下では起こりにくい。

固定された AEAPDMS ダイマーへの吸着では、Complex はモノマーより大幅に安定化される。 Complex からカルバミン酸への反応障壁も大幅に低下し、DAC 条件でも容易に進行すると予 測される。さらにより安定なカルバミン酸(CA-V)が生成されると吸着熱は大きくなるが、 隣接 AEAPDMS との相互作用は弱くなり、CO<sub>2</sub> 吸収効率は1に近づくことが予想される。

今後、さらに高レベル計算によりエネルギー精度を高める必要がある。さらに、拘束されたア ミンと CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの安定構造は個体壁へのアミンの拘束構造に依存することから極めて多数存在 すると予想され、その結果、吸着熱も構造に依存して様々な値をとり得る。このような場合の吸 着熱評価の新しい方法論の開発が必要である。

#### 2.1.3 本提案書で採用した吸着性能など

吸着材である繊維フィルターは、水中にナノファイバー(Nano Fibrillated cellulose:NFC)を 5%、 AEAPDMS を 5%分散し、その後凍結成型する。48 h 凍結乾燥し、N<sub>2</sub> 中で 120°C /2 h 加熱成形し 製品とする [8,9]。

繊維フィルターの価格は、NFCの単価を 900 円 /kg(軟酸加水分解と機械的前処理した NFC: 7.3 €/kg-NF)、AEAPDMSの単価を 900 円 /kg と想定すると、フィルターの理論原料費は 900 円 /kg-繊維フィルターとなる。

加工費を含めて価格を理論原料費の3倍とみなし2,700円/kg-繊維フィルターとした。 また、吸着剤寿命は2年と想定した。

吸着材である繊維フィルターの物性 [10]、BET 表面積 7.1 m<sup>2</sup>/g 嵩密度 61 kg/m<sup>3</sup> 平均繊維径 20 µm である。NFC 構造体の嵩密度を 26 kg/m<sup>3</sup> 真比重を 1.54 g/cm<sup>3</sup> とすると、繊維フィルターの空間率は約 98.4%であり、AEAPDMS の付着量は 35 kg/m<sup>3</sup> (170 g-mol/m<sup>3</sup> = 2.79 g-mol/kg) である。AEAPDMS の 2 モルに 1 モルの炭酸ガスが吸着可能 \* と すると、最大平衡吸着量は 1.4 mol-CO<sub>2</sub>/kg- 吸着材となる。

(\*吸着反応 CO<sub>2</sub>+RNH<sub>2</sub>+RNH<sub>2</sub> <=> RNHCOO<sup>-</sup>+RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 400ppm 程度の希薄雰囲気下での CO<sub>2</sub> の吸脱着容量は 0.7 mmol/g(=31 g-CO<sub>2</sub>/kg) であり、吸着速度を実験データより、0.5 mmol/g/h と推定した [8]。

(実験データ:吸着量 0.9 mmol/g のとき、吸着速度 2 µmol/g/min、吸着量 0 mmol/g のとき、吸着 速度 15 µmol/g/min であった。これより平均吸着速度を 8.5 µmol/g/min = 0.51 mmol/g/h を基本ケー スとした。)

湿潤空気 ( $30^{\circ}$ C、relative humidity  $60^{\circ}$ ) 中の CO<sub>2</sub> の吸着熱は、-59 kJ/mol-CO<sub>2</sub> と想定した。

CO<sub>2</sub>の吸着速度 0.5 mmol/g/h を基本ケースとするが、0.25 mmol/g/h のケースおよび、0.75 mmol/g/h のケースについても検討した。

#### 2.2 想定プロセス

空気中の CO<sub>2</sub> 濃度を 400 ppm とし、CO<sub>2</sub> 捕集量を 112 t/h (896 千 t/y) とした。2019 年度提案 書 [1] (KOH-CaCO<sub>3</sub> 法) と同一規模である。CO<sub>2</sub> は吸着層で全量吸着され、吸着層出口 CO<sub>2</sub> 濃度 は 0 ppm とした。想定プロセスを図 11 に示す。



基本ケースにおいて、吸着層で CO<sub>2</sub> の破過があり、出口平均 CO<sub>2</sub> 濃度が 110 ppm (KOH-CaCO<sub>3</sub> 法と同等レベル)のときの DAC コストについても検討した。

吸脱着サイクルは次のとおりである。

吸着サイクル: 25℃、1 atm 湿度 40% RH の条件下で 60 分吸着する。

<u>脱着サイクル</u>: 60 分の吸着操作後、真空ポンプで吸引するが、当初吸引する気体は、空気である。脱着で得られる CO<sub>2</sub> 濃度を濃厚にするために、吸引開始後 6.85 kPa (51 torr) になるまで加熱することなく吸引し、主成分の空気を大気に排気する。次に 90℃まで加熱し 3 kPa (22.5 torr) で CO<sub>2</sub> を 60 分間脱着する。得られる CO<sub>2</sub> ガス濃度は 95 vol%である。脱着した CO<sub>2</sub> は 1 気圧で中間タンクに送気する。

#### 2.3 吸脱着層

吸着層2本で1unit(吸着操作 1本、脱着操作 1本)とする。

吸着層に設置するファンの大きさを勘案し、吸着層の大きさを、2.5 mW×2.5 mH×2 ml とした。 この中に吸着材(繊維フィルター)を 2.5 m×2.5 m×1.2 m 充填する。吸着層 12.5 m<sup>3</sup> に吸着材が 7.5 m<sup>3</sup> 充填されている。吸着層 1 基あたり、吸着材は、7.5 m<sup>3</sup> (458 kg) / 基であり、2.5 mW×2.5 mH×0.2 ml の吸着材(繊維フィルター)を 6set 充填する。

1) 吸着速度:基本ケース (0.5 mmol/g/h) では、10.1 kg-CO<sub>2</sub>/h/ 基 (=0.5<sup>mol/kg</sup>×458<sup>kg/基</sup>×44<sup>g/mol</sup>) 一方、吸着容量は、0.7 mol/kg×458 kg/基=320.6 mol-CO<sub>2</sub>(14.1kg-CO<sub>2</sub>)/基である。 1時間の吸着では、吸着容量の71.6%(吸着層使用率)を使用する。 2) 吸着管1基あたりの供給空気量O(m<sup>3</sup>/h/基):  $(10.1) \times (1) = (400-0) \times 10^{-6} \times Q \times 1 \times (44/22.4), Q=12.9 \times 10^{3} \text{ m}^{3}/\text{h} \cdot \text{\Xi}$ (3.58m<sup>3</sup>/s・基)であり、吸着管のファンの必要な能力は 0.573 m/s (=3.58<sup>m3/s</sup>/6.25<sup>m2</sup>)である。 3) 吸着層の空間速度 SV: SV =  $12.9 \times 10^{3m3/h}/7.5^{m3} = 1.720/h$ 4) 必要吸着管の基数 N:  $(112^{t/h}) \times 10^{3}/(10.1^{kg/基}) = 11,090$ 基 吸着操作:11.090 基 脱着操作:11.090 基 計 22,180 基 5) 処理空気量: (12.9<sup>m3/h·基</sup>×10<sup>3</sup>)×11.090<sup>基</sup>=143×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/h 6) CO<sub>2</sub> 捕集量: 112 t/h (= 57.0×10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/h) 7) 吸着材コスト: 458 kg/ 基×22,180 基×2,700 円 /kg = 27.400 M 円 life2年とすると、年当たりの吸着材コスト13,700 M円/年 吸着剤コスト原単位 13,700 M 円 / (112) (8,000) t-CO<sub>2</sub> = 15.3 円 /kg-CO<sub>2</sub> 8) 吸着管の圧損失 [11] 吸着材(繊維フィルター)の圧力損失 Δρ:  $\Delta \mathbf{p} = (4/\pi) \times (\alpha/(1-\alpha)) \times (L/D_f) \times (\rho u^2/2) \times Cd (Pa)$  $Cd = 0.6 + 4.7/Re^{0.5} + 11/Re$ Re =  $\rho u D_f / \eta = 0.75$  故に Cd = 20.7  $\Delta p = 5.43 \text{ kPa}$  (ただし 繊維径 D<sub>e</sub>: 20×10<sup>-6</sup>m、充填層長さL: 1.2 m、 空間速度 u: 0.573 m/s 繊維フィルター充填率 α: 0.016) (4.53 kPa/m- 繊維フィルター) コメント:繊維フィルターの圧損失には繊維径が大きく影響する。繊維径 5µ/47 kPa/m. 10 μ/16.4 kPa/m、20 μ/4.53 kPa/m(今回の FS)、50 μ/0.54 kPa/m また、HEPA フィルターの場合、 処理流速1~3m/s程度で、圧損は0.9~1.7kPa/m程度である。) 吸着管本体(吸着材なし)の圧力損失を0.1 kPaとし、吸着管全体の圧損を5.53 kPaとする。 9) 送風機仕様: 12.9×10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/h (3.58m<sup>3</sup>/sec)、吐出圧 5.53 kPa 電力: 24.7kW/基 稼働 11.090 基→ 274 MW 送風機必要基数: 22,180基 価格を1.3 M円/基 重量を0.38 t/基とすると、 費用計 28.8 B 円 重量計 8.430 t 10) 脱着操作 吸引する気体は、空気 7.5 m<sup>3</sup>, CO, 5.1 m<sup>3</sup> である。吸引開始後 6.85 kPa になるまで加熱すること なく吸引し、空気を大気に排気する。その後加熱し3 kPa で CO,を脱着する。得られる CO,ガス 濃度は、95 vol%である。 脱着管1本あたりの真空ポンプ排気速度S:

 $S = V(l) / t(min) \times ln(P_1/P_2)$ より、738 l/min である (V = 12.65 m<sup>3</sup>, t = 60 min, P<sub>1</sub> = 100 kPa, P<sub>2</sub> = 3 kPa)

11) 真空ポンプ動力(ブロワーに準じて計算、効率 80%)
 Ps = 1.64 kW/ 基(6段 γ1.3)

必要ポンプ動力 ; 1.64 kW/ 基								
真空ポンプ排気速度 738 l/min								
稼働ポンプ数 11,090 基 18.2 MW								
価格	1.8 M円/基	39,900 M 円						
重量	0.1 t/ 基	2,218 t						
ポンプ基数	22,180 基							

12) 脱着エネルギー: <u>59kJ/mol-CO</u>2 とする。
脱着エネルギー 脱着量 10.1 kg-CO2/基・hより、13.5 MJ/h・基 吸着材の加熱(25℃→90℃)に要するエネルギー: (458<sup>kg/基</sup>)×(1.3<sup>kJ/kg/℃</sup>)×(90-25)<sup>℃</sup>=38.7 MJ/h・基 計:52.2 MJ/h・基 (14.5 kW/基) → 計579 GJ/h (11,090 基)

ビータ価格 15 kW/基 価格 150 \$/基(15 k 円 /基) 計 179 MW

13) CO2の圧縮操作:

圧縮機: 112 t-CO<sub>2</sub>/h 1bar → 151 bar (40°C) 9,980 kW 計 10 MW

14) 吸着管 コスト

 2.5 m×2.5 m×2 m
 + ガス導入部(2 m)
 25.5 m<sup>3</sup>

 鋼材面積
 60.5 m<sup>2</sup>
 厚さ4 mm
 重量1.9 t/基
 重量単価
 0.8 円 /g(多孔板塔)

 1.52 M 円 / 基
 基数
 22,180 基
 計 33,700 M 円
 42,142 t

 15) CO<sub>2</sub>中間タンク
 1,000 m<sup>3</sup>
 2 基
 (滞留時間 2 分)

 28 M 円 / 基
 52 t / 基

必要なエネルギーをまとめる

吸着工程	274 MW	(59%)
脱着工程	179 MW	(39%)
圧縮工程	10 MW	(2%)
計	463 MW	= 1,670 GJ/h

#### 2.4 主要機器コストと建設費および DAC コスト

表1に吸着速度0.5 mol/kg/h(基本ケース)と想定したときの主要機器仕様と価格およびDAC コストを示す。

脱吸着サイクルは各々 60 分であり、DAC コストは 117 円 /kg-CO<sub>2</sub>(固定費 51.9 円 /kg-CO<sub>2</sub> 変 動費 65.0 円 /kg-CO<sub>2</sub>)である。

吸着層で CO<sub>2</sub> の破過があり、平均出口 CO<sub>2</sub> 濃度が 110 ppm (KOH-CaCO<sub>3</sub> 法と同等レベル)のと きの DAC コストについて検討した。 DAC の能力を基本ケースと同一(112 t/h)にするには、処理空気量を基本ケースに比べて 1.38 倍(= 400<sup>ppm</sup>/(400-110)<sup>ppm</sup>) にする必要がある。吸着管 1 基あたりの供給空気量を 12.9×10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/h・基(基本ケースと同じ) とすると、吸着管は吸着操作 15,240 基、脱着操作 15,240 基、計 30,480 基必要である。また、吸着層使用率を基本ケースと同じ 71.6%とすると吸着層に充填する吸着材基本ケースの 73%、334 kg でよい。吸着材の充填長さは 0.88 m でよく、吸着材通気圧力損失も基本ケースの 73%となる。DAC に要する設備費用は吸着管基数が多くなる分高くなるが、変動費の原単位は基本ケースと同じである。

DAC コストは、136 円 /kg-CO<sub>2</sub> (固定費 71.2 円 /kg-CO<sub>2</sub>、変動費 65.0 円 /kg-CO<sub>2</sub>) (表1に併記) である。

基z		藍本ケース		備考	CO2出口濃度 110 p	pm	
吸着剤	NFC-アミン (AEAPDMS)						
1、吸着性能							
吸着容量	0.7mol/kg(平衡呀	着容量:1.39	mol/kg)				
吸着熱	-5	9 k J/mol					
吸着速度	0.5mol/	kg/h(基本)					
2、設計			価格(百万円)	電力 (MW)			価格(百万円)
吸脱着サイクル	吸着/脱着 60分						
吸脱着条件	吸着 常温一脱着 3 k P/90°C						
吸着管寸法・数量	2.5m×2.5m×1.2m、1.52百万円/基	11,090基×2	33,700			15,240基×2	46,300
吸着層 流速・空間速度	0.573m/s, SV=1720/h						
送風機仕様・数量	5.53kPa 、24.7kW/基、1.3百万円/基	11,090基×2	28,800	274		15,240基×2	39,600
脱着真空ポンプ仕様・数量	738   /分、1.64kW/基、1.8百万円/基	11,090基×2	39,900	18		15,240基×2	54,800
加温ヒータ	15kW/基、15千円/基	11,090基×2	333	161		15,240基×2	457
中間タンク	1000m3	2基	56				56
CO2圧縮機	1bar →151bar	1基	397	11			397
	458kg/基、2700円/kg						
吸着材	(NF 900円/kg-NF,	27,400百万円				27,400百万円	
	AEAPDS 900円/kg)						
計			103,186	464			141,610
3、DACコスト	(DAC量 112t/h (896kt/y))						
主要機器費(百万円)			103,186				141,610
建設費(百万円)			309,558		主要機器費 × 3		424,830
運転員(百万円/y)			85		17名×5百万円/名・y		85
固定費 (円/kg-CO2)						固定費 (円/kg-CO2)	
	46519百万円/y		51.9		設備年経費率:15%	63,810百万円/y	71.2
変動費(円/kg-CO2)		(原単位)				変動費(円/kg-CO2)	
吸着剤	13700百万円/y		15.3			吸着剤	15.3
エネルギー	464MW	4.14kWh/kg	49.7		12円/ k Wh	エネルギー	49.7
変動費計			65.0			変動費計	65.0
DAC コスト(円/kg-CO2)			116.9			DAC コスト(円/kg-CO2)	136.2

表 1 NFC-アミンの場合の主要設備仕様と DAC コスト(DAC 量 112 t/h)

吸着速度を 0.75 mol/kg/h (ケース 2) および 0.25 mol/kg/h (ケース 3) と変化させたときの主要 機器仕様と DAC コストを表 2 に示す。またケース4 に、 $CO_2$  と水分を同時吸脱着と想定した場合(吸 着速度は基本ケース)の DAC コストを示す。

ケース2,3において、吸着層の使用率を基本ケースと同じく71.6%とした。吸脱着のサイクルは、 ケース2では40分、ケース3では120分である。必要な吸着管の基数は、ケース2では7,420基 ×2(=14,840基;脱着管を含む)、ケース3では22,220基×2(=44,440基)である。

エネルギー消費量では、ケース2で一基当たりの処理空気流速が0.853 m/s (SV 2560 h<sup>-1</sup>) と大 きくなり、吸着層での圧損失が増加し、送風機動力が大きくなりエネルギー原単位が5.22 kwh/ kg-CO<sub>2</sub> となった。それが大きく影響して、DAC コストは吸着速度が0.75 mol/kg/h の時(ケース 2) 114 円 /kg-CO<sub>2</sub> となり、基本ケースと比較しDAC コストの減少幅は小さい。吸着速度が0.25 mol/kg/h の時(ケース3)は、吸着管の必要基数が多くなり固定費が81.4 円 /kg-CO<sub>2</sub> と大きくな り、DAC コストは159 円 /kg-CO<sub>2</sub> となり高い。 ケース4は水分もCO<sub>2</sub>と同時吸脱着の場合である。水分の脱着がCO<sub>2</sub>の脱着と同時に生じ、水 分の吸着容量を1.5 mmol/g、水分の脱着を含めた脱着熱を590 kJ/mol-CO<sub>2</sub>とした[12]。CO<sub>2</sub>の吸 着特性は基本ケースと同じである。脱着操作で吸引する気体は、空気7.5m<sup>3</sup>, CO<sub>2</sub>7.5 m<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>O 15 m<sup>3</sup> である。真空ポンプの容量が大きくなり、使用エネルギーも 39 MW に増大する。脱着に必要な エネルギーも増大して571 MW となり、必要なエネルギー原単位は7.99 kWh/kg-CO<sub>2</sub> である。 DAC コストは、171 円 /kg-CO<sub>2</sub>(固定費 60 円 /kg 変動費 111 円 /kg)である。

	ケース2:吸着3	速度は基本ケ	ースの1.5倍の	場合	ケース3:吸注	着速度は基本ケ	ースの0.5倍の:	場合	ケースム	:水分も同時	吸脱着の場合	
1、吸着性能												
吸着容量	0.7mol/kg	〔平衡吸着容量	量:1.39mol/ŀ	(g)	0.7mol/kg	(平衡吸着容量	: 1.39mol/kg	;)	0.7mol/kg	(平衡吸着容量	: 1.39mol/k	g)
吸着熱		-59 k J/i	mol			-59 k J/m	ol		— 5 9 0 k J	/mol-CO2 (H2	Oの吸着を含	t;)
吸着速度		0.75mol/k	g/h			0.25mol/kg	;/h		0.5r	nol/kg/h(基本	(ケース)	
2、主要機器			価格(百万円)	電力(MW)			価格(百万円)	電力 (MW)			価格(百万円)	電力(MW)
吸脱着サイクル		吸着/脱着	40分			吸着/脱着 12	20分			吸着/脱着 (	50分	
吸脱着条件												
吸着管寸法・数量	2.5m×2.5m×1.2m、 1.52百万円/基	7,420基×2	22,560		2.5m×2.5m×1.2m、 1.52百万円/基	22,220基×2	67,550		2.5m×2.5m×1.2m、 1.52百万円/基	11,090基×2	33,700	
吸着層 流速・空間速度	0.85	i3m∕s、SV∘	=2560/h		0.1	285m / s 、 SV=	855/h		0.5	73m/s、SV=	1720/h	
送風機仕様・数量	8.8 k Pa、58.6 k W/ 基、1.8百万円/基	7,420基×2	26,700	435	2.6 k Pa、5.78 k W/ 基、0.8百万円/基	22,220基×2	35,600	128	5.53kPa 、24.7kW/ 基、1.3百万円/基	11,090基×2	28,800	274
脱着真空ポンプ仕様・数量	1110I/分、2.46kW/ 基、2.2百万円/基	7,420基×2	32,600	18	370I/分、0.81kW/ 基、1.3百万円/基	22,220基×2	57,800	18	1478   /分、3.55kW/ 基、2.5百万円/基	11,090基×2	55,450	39.4
加温ヒータ	17kW/基、17千円/基	7,420基×2	252	121	13kW/基、13千円/基	22,220基×2	578	280	48kW/基、48千円/基	11,090基×2	1065	571
中間タンク	1000m3	2基	56		1000m3	2基	56		1000m3	2基	56	
CO2圧縮機	1bar →151bar	1基	397	11	1bar →151bar	1基	397	11	1bar →151bar	1基	397	11
吸着材	458kg/基、2700円 /kg	18,350百万 円			458kg/基、2700円 /kg	54,900百万円			458kg/基、2700円 /kg	27,400百万円		
<b>1</b>			82,565	585			161,981	437			119,468	895
3、DACコスト(DAC量 1	12 t / h (896 k t / y	))										
主要機器費(百万円)			82,565				161,981				119,468	
建設費(百万円)			247,695				485,943				358,404	
運転員(百万円/y)			85				85				85	
固定費 (円/kg-CO2)												
	37239百万円/y		41.6		72976百万円/y		81.4		53846百万円/y		60.1	
変動費(円/kg-CO2)		(原単位)				(原単位)				(原単位)		
吸着剤	91/5百万円/y		10.2		2/450百万円/y		30.6		13/00百万円/y		15.3	
エネルギー	585IMW	5.22kWh/kg	62.6		437MW	3.90kWh/kg	46.8		899MW	7.99kWh/kg	95.9	
変動費計			72.8				17.4				111.2	
DAC コスト(円/kg-CO2)			114				159				171	

表 2 吸着速度を変化させた場合および水分同時吸脱着の場合の DAC コスト比較

また、吸着設備は DAC の規模とほぼ1次の関係にあり、規模の大きさが DAC コストに与える影響は小さい。

# 3. MOFs-74 (Metal-Organic Frameworks) 系の評価と DAC コスト

### 3.1 吸着性能と物性値など

MOFs (MOFs-Metal Organic Frameworks- 金属有機構造体)は、金属と有機配位子による自己組 織化で合成されるハイブリッド材料で、活性炭やゼオライトなどの材料群には無い特徴を有する 自己組織化型多孔性結晶性の三次元ミクロポーラス材料である。ガス吸着や分離、キャパシター、 センサーや触媒などへの応用が期待され、新規ゼオライトとも呼ばれている。多孔性材料群であ るゼオライトやメゾポーラスシリカなどに比べ軽量であり、かつ穏和な条件下にて合成可能であ る。 近年 CO<sub>2</sub> の吸着にも検討され、Mg-MOF-74 は、大きな吸着能を有することが確認されている。 しかし、水分、N<sub>2</sub> などとの共吸着による吸着サイトの減少による CO<sub>2</sub> 吸着能の低下、吸脱着サ イクルの影響など課題がある。DAC に応用するには CO<sub>2</sub> の吸着選択性や安定性などが今後の開 発課題である。現在開発はラボ段階であり、実用化の途中である。

Mg-MOFs-74のCO<sub>2</sub>吸着容量(400 ppm 25℃)など[13, 14]:

Mg-MOFs-74のCO2吸着容量(25℃)は 雰囲気中のCO2分圧により大きく変わる。

文献では 1 bar では 8.61 mmol/g、0.1bar では、5 mmol/g、1 mbar で 4.22 mmol/g、0.4 mbar では 1.51 mmol/g など報告されている。また MOFs にアミンなどドープするとさらに CO<sub>2</sub> 吸着能は増大し、 ヒドラジンをドープした Mg<sub>2</sub>(dobdc) (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>18</sub> は大気雰囲気で 3.89 mmol/g の報告がある。

CO2の吸着熱量は、脱着に要するコストに影響を与える。

Mg<sub>2</sub>(dobdc) (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>1.8</sub> のとき、吸着熱として 90 kJ/mol、Mg-MOFs-74 では 47-52 kJ/mol or 30.8 kJ/mol、Ni-(4PyC)<sub>2</sub>DMF では、28.8 kJ/mol [15] が報告されている。

(dobdc: 2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate)

(参考: Zeolite13X の性能 CO<sub>2</sub> 吸着容量 0.035 mmol/g 吸着熱 45 kJ/mol-CO<sub>2</sub>)

また、Mg-MOFs-74のその他の物性など次の通りである。

表面積:1,007 m<sup>2</sup>/g、平均結晶径:9.4 nm、Pore 体積:0.65 cm<sup>3</sup>/g、Pore 径:~15 A、 配位子分解温度:526 ℃

#### 3.2 想定プロセス

MOFs は現在開発中の材料であり、想定した吸着性能 [16] など次の通りである。 CO<sub>2</sub> 吸着容量は、Mg-MOFs-74 (Mg<sub>2</sub>(dobdc) (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>1.8</sub>) 相当とし、吸着能は、3.9 mmol/g、吸着熱 は 32 kJ/mol-CO<sub>2</sub> とした。

DACの捕集コストを低減させるには、通気抵抗の低い吸着層を採用することは必須である。 自動車の排ガス浄化装置を想定して、吸着層はムライト材質のハニカム構造体とし、Mg-MOFs-74をハニカムの中に分散させる。

ハニカムは、自動車排ガス浄化用コーディエライトハニカム同等とし、セル仕様は 6 mil/400 cpsi とする。ハニカムの仕様は、次の通りである。

・形状 / 正方形、・開口率 /75.0%、・幾何学的表面積 /27.3cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>、・嵩密度 /0.43 g/cm<sup>3</sup>、

・壁厚 /6/1,000 インチ (0.15 mm)、・セル数 /400 個 /inch<sup>2</sup> (62 個 /cm<sup>2</sup>)、

・セルの長さ 1.27 mm/ セル

MOFs 吸着層は、ハニカムの表面に MOFs 膜 [17] をコーティングするか、メソポーラスシリカま たはアルミナ表面に MOFs 付着させた MOF body[18] をハニカム材料のムライトなどに混合して ハニカム構造体を成型する。

文献 [18] に Mg-MOFs-74@SBA-15 のハイブリッド材料の製作例がある。

実験データでは材料中の Mg-MOFs-74 の含量は 74%, 50%の例が報告されているが、ここではハ ニカム中の MOFs の重量%は 30%とした。

・Mg-MOFs-74 (Mg<sub>2</sub>(dobdc) (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>1.8</sub>)の価格推定

Mg-MOFs-74 の製法:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0.61 ml と 2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylicacid 0.19 ml を 15 ml の DMF (N,N,-dimethylformamide) に溶かす。

この溶液に Ethanol/water/triethylamine を 1 ml/1 ml/0.33 ml 加えて攪拌、のち 2 h 放置する。 遠心分離後 DMF に分散し 100℃・2 h 処理する。

MOFs1kg中、Mg158g, dobdc 652g, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 190gで構成される。

MgはMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 974 g, dobdc 658 g, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>は水和ヒドラジン 297 gとし、各々の単価を 110 円 / kg, 1,500 円/kg, 1,650 円/kg とすると、理論量で1,580 円/kg-MOFs となる。理論量の3 倍を製造コストと推定し 4,740 円 /kg-MOFs とした。

・ハニカム吸着剤の価格推定

ムライトハニカム価格(中国)は、100 φ×100 Lの柱状で約5\$ である。

これより700k円/m<sup>3</sup>(1.6k円/kg)と想定した。

MOFs 付きのハニカムの価格:1m<sup>3</sup>のハニカム構造体 430 kg に MOFs を 30%付着させるので付着させる MOFs の重量は 129 kg である。MOFs 価格を 4,740 円 /kg とすると 611 k 円 /m<sup>3</sup>- ハニカムである。

MOFs 付きハニカムの価格は、700+611 = 1,311 k 円 /m<sup>3</sup>  $\rightarrow$  1,500 k 円 /m<sup>3</sup> と推定する。

#### 3.3 吸脱着装置

吸脱着サイクル条件、サイクル時間は次のとおりである。 吸着: 25 ℃ 1 atm 60 min 脱着: 25 ℃ → 90 ℃ 0.03 atm (3,000 Pa) 60 min また、水分条件は、40% RH とする。

MOFs 吸着剤の平衡 CO<sub>2</sub> 吸着能: 3.9 mmol/g (156 g-CO<sub>2</sub>/kg) 吸着熱 32 kJ/mol (727 kJ/kg) とする。

平衡吸着能は、AEAPDM-NFCの約3倍である。吸着装置の設計に必要な吸脱着容量や吸着速度 も AEAPDM-NFC の場合の3倍と仮定した。

吸脱着容量を 2.1 mmol/g 吸着速度: 1.5 mmol/g/h とする。

(参考:AEAPDM-NFCの場合: 平衡吸着能 1.39 mmol/g、脱吸着容量 0.7 mmol/g, 脱着に必要な熱量 1.34 MJ/kg 吸着速度 0.5 mmol/g/h, SV=1,720/h)

・設計条件

吸着プロセスは AEAPDM-NFC の場合と同じであり、フローは図 11 に示す。 能力は、112t-CO<sub>2</sub>/h である。 入口 CO<sub>2</sub> 濃度は、400 ppm 吸着装置出口 CO<sub>2</sub> 濃度は、0 ppm である。

吸着管の仕様は、吸着管2mW×2mH×1.5mL(6m<sup>3</sup>)であり、吸着材2mW×2mH×0.8mL(3.2m<sup>3</sup>) が充填されている。吸着材は、長さ20cmの吸着材4setから構成される。(充填するハニカム 吸着材は1,380kg/基で、うち MOFs は414 kg/基含まれている)

- 1) 吸着容量: 2.1 mol/kg MOFs → 吸着管1基で869 mol-CO<sub>2</sub>(38.3 kg-CO<sub>2</sub>)の容量がある。
- 2) 吸着速度:1.5 mmol/g/h → 27.3 kg-CO<sub>2</sub>/h/ 基(=1.5<sup>mol/kg/h</sup>×44<sup>g/mol</sup>×414<sup>kg/基</sup>)の吸着能がある。 ハニカム構造体では、SV は大きく設計するので、吸着層使用率は吸着能の 87% (23.8 kg-CO<sub>2</sub>/h/基) で設計する。

3) 吸着管 1 基あたりの供給空気量 Q (m<sup>3</sup>/h/基): (27.3<sup>kg-CO2/h/基</sup>)×(0.87)=(400-0)<sup>ppm</sup>×10<sup>-6</sup>×Q×(44 <sup>kg/kmol</sup>/22.4<sup>m3/kmol</sup>) Q=30.2×10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/h 基 (8.39 m<sup>3</sup>/sec 基) 断面積は 4 m<sup>2</sup> であるので、処理空気流速は 2.10 m/s (吸着層の SV: 30.2×10<sup>3 m3/h</sup>/3.2<sup>m3</sup> = 9,440 /h)

- 4) 必要吸着管の基数 N: (112)<sup>t/h</sup>×10<sup>3</sup>/(23.8<sup>kg/h/基</sup>) = 4,710 基 吸着操作: 4,710 基 脱着操作: 4,710 基 計 9,420 基
- 5) 処理空気量: (30.2×10<sup>3m3/h/基</sup>)×4,710<sup>基</sup> = 142×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/h
- 6) ハニカム構造体(吸着剤)の価格 吸着管1基に吸着材3.2 m<sup>3</sup>を設置するので、吸着材価格は4.8 M円/基 (= 3.2<sup>m3</sup>×1500<sup>k円/m3</sup>)である。 吸着材コスト計4.8 M円/基×9,420基=45,200 M円 life 2年とすると、年当たりの吸着材コスト 22,600 M円/年 吸着剤原単位 22,600<sup>M円/y</sup>/((112<sup>LCO2/h</sup>)(8,000<sup>h/y</sup>))=25.2円/kg-CO<sub>2</sub>
- 7) 吸着管の圧損
  - ハニカム構造の圧力損失 Δp  $\Delta p = (4f) \times (L/Deq) \times (\rho u^2/2g_c)$ Deq = 4A/U=1.12 mm (Deq: 水力相当直径、A: 流れの断面積、U: 浸辺長) u = 2.1/0.75 = 2.8 m/s (開口率 75%)  $\rho = 1.2 \text{ kg/m}^3$   $\mu = 18*10^{-5} \text{ poise}$ Re =  $\rho u Deq/\mu = 210$  f = 14.3/Re = 0.068

 $\Delta p/L = 1.17*10_{-2} \text{ kg/cm}_2/\text{m} = 1.15 \text{ kPa/m}$ 

ハニカムの厚さは 0.8 m であるので、 $\Delta p = 0.92 \text{ kPa}$ 吸着管本体(吸着剤なし)の圧力損失を 0.1 kPa として、吸着管の圧損は 1.0 kPa である。

- 8) 送風機仕様: 8.39 m<sup>3</sup>/sec、吐出圧 1.0 kPa 効率 80% 動力: 10.5 kW/基 4,710 基→ 49.5 MW 価格: 2.6 M 円 / 基 重量: 0.8 t/ 基 送風機総基数: 9,420 基 費用計 24,500 M 円 重量計 7,540 t
- 9) 脱着操作

1 基当たりの CO<sub>2</sub>の脱着量: 23.8 kg (= 12.1 m<sup>3</sup>) 真空ポンプで吸引する全気体は、空気 2.4 m<sup>3</sup>、CO<sub>2</sub> 12.1 m<sup>3</sup>である。 吸引開始後 6.85 kPa (51 torr) になるまで加熱することなく吸引し、空気を大気に排気する。 その後加熱し 3 kPa (22.5 torr) で CO<sub>2</sub> を脱着する。得られる CO<sub>2</sub> ガス濃度は、95 vol%である。

> 脱着管 1 本あたりの真空ポンプ排気速度 S: S = V(l)/t(min)×ln(P<sub>1</sub>/P<sub>2</sub>) V = 14.5 m<sup>3</sup>, t = 60 min, P1 = 100 kPa, P2 = 3 kPa S = 848 l/min

10) 真空ポンプ動力(ブロワーに準じて計算) 効率を80%とすると、Ps = 1.88 kW(段数6 段 γ 1.3)

真空ポンプ動力	1.88 kW/ 基		
真空ポンプ排気速度	848 1/min		
稼働ポンプ数	4,710 基		8.85 MW
価格	1.9 M円/基	費用計	17,900 M 円
重量	0.1 t/ 基	重量計	942 t
ポンプ基数	9,420 基		

11) 脱着に必要なエネルギー:

吸着エネルギー:  $32 \text{ kJ/mol-CO}_2$  (727 kJ/kg) CO<sub>2</sub> 脱着量  $23.8 \text{ kg-CO}_2$ /基・hより、吸着に由来する脱着エネルギー: 17.3 MJ/h・基 ハニカム構造体(吸着剤)加熱( $25 \rightarrow 90^{\circ}$ C)に必要なエネルギー: 比熱  $0.75 \text{ kJ/kg}^{\circ}$ C、ハニカム構造体の重量を1,376 kg基とすると

 $(1,376) \times (0.75) \times (90-25) = 67.1 \text{ MJ/h} \cdot 基 (18.6 \text{ kW/ 基})$ 計:84.4 MJ/h/ 基 (23.4 kW/ 基)  $\rightarrow$  4,710 基では、398 GJ/h (110 MW) ヒータ価格 25 kW 250\$ (25 k 円 / 基) とすると 9,420 基では 236 M 円 脱着に必要なエネルギー計:119 MW (= 加熱 110 MW+ 真空ポンプ 8.85 MW)

12)CO <sub>2</sub> の圧縮操作:			
圧縮機:112 t-CO <sub>2</sub> /h	$1 \text{ bar } \rightarrow$	151 bar	(40°C)
9,980 kW		Ē	+ 10 MW

- 13) 吸着管 コスト
   2 m×2 m×1.5 m + ガス導入部 (1.5 m)
   25.5 m<sup>3</sup>

   鋼材面積 40 m<sup>2</sup> 厚さ4 mm 重量 1.3 t/基 重量単価 0.8 円 /g (多孔板塔)
   1.04 M 円 / 基

   基数 9,420 基
   費用計 9,800 M 円
   重量計 12,246 t
- 14) CO2 中間タンク1,000 m³2 基(滞留時間 2 分)28 M 円 / 基52 t / 基

・エネルギー原単位 まとめ:

50 MW	(28%)
119 MW	(66%)
10 MW	(6%)
179 MW	(= 644  GJ/h)
	50 MW 119 MW 10 MW 179 MW

#### 3.4 主要機器コストと建設費および DAC コスト

表3に主要設備の仕様とDACコストを示す。

表 3	MOFs の場合の	D主要設備仕様と DAC コスト	
	DAC 量	112 t/h(896 kt/y)	

吸着剤:Mg-MOFs-74(Mg <sub>2</sub> (dobdc)(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>18</sub> ( ハニカム構造のなかにMOFsを分散する)								
1、吸着性能					備考			
吸着容量	2.1mol/k	‹g( 平衡吸着容量	: 4.22~8mol/kg)					
吸着熱		- 32.0kJ/r	mol					
吸着速度		1.5mol/kg	/h					
2、設計			価格(百万円)	所用エネルギー (MW)				
吸脳差サイクル	吸着/脱着 60分 、ハニ	カム:6 mil/400 cp	osi,開口率75%、セル数400	)個/inch <sup>2</sup> ,				
う文加し名 ジョイ ノ フレ	嵩密度0.43.	、ムライト、ハニカ	ッム中MOFs 30 wt%					
吸脱着条件	吸着常温一	脱着 3 k P/90°C						
吸着管寸法・数量	2m×2m×0.8m、1.04百万円/基	4,710基×2	9,800					
吸着層 流速・空間速度		2.10m/s , SV=	=9,440/h					
送風機仕様・数量	1.0kP, 10.5kW/基、2.6百万円/基	4,710基×2	24,500	49.5				
脱着真空ポンプ仕様・数量	848I/分、1.88kW/基、1.9百万円/基	4,710基×2	17,900	8.9				
加温ヒータ	25kW/基 、25千円/基	4,710基×2	236	110				
中間タンク	1000m <sup>3</sup>	2基	56					
CO2圧縮機	1bar →151bar	1基	397	11				
	ムライトハニカム 700千円/m <sup>3</sup> 、MOFs							
	611 円/m <sup>3</sup> 、計1500千円/m <sup>-3</sup> 3.2 m <sup>3</sup> /基	45000						
败着材	→4.8 百万円/基	45200百万円						
	MOFs 4740 円/kg							
計			52,889	179				
3、DACコスト								
主要機器費(百万円)			52,889					
建設費(百万円)			158,667		主要機器費 × 3			
運転員(百万円/y)			85		17人×5百万円/人・年			
固定費 (円/kg-CO <sub>2</sub> )								
	23885百万円/y		26.7		設備年経費率 15%			
変動費(円/kg-CO <sub>2</sub> )		(原単位)						
吸着剤	22600百万円/y	1	25.2					
エネルギー	179MW	1.60kWh/kg	19.2		12円/ k Wh			
計			44.4					
DAC コスト計(円/kg-CO <sub>2</sub> )		Ì	71.1					

DAC コストは 71.1 円 /kg-CO<sub>2</sub> であり、固定費 26.7 円 /kg 変動費 44.4 円 /kg である。 KOH-CaCO<sub>3</sub> を用いたアルカリ法は、表4に示すように、DAC コスト 35.4 円 /kg-CO<sub>2</sub> であり、固 定費 20.7 円 /kg 変動費 14.7 円 /kg であった。変動費の差が 29.7 円 /kg と大きく、うち着材コス ト差 23.8 円 /kg である。MOFs 単価の低減と寿命の延長が課題である。

#### 4. 考察と課題

NFC-アミン法、MOFs法、KOH-CaCO<sub>3</sub>アルカリ法、石炭ボイラー排ガスのアミン吸収法のコスト比較を表4に示す。前者3法はDACであり、入口CO<sub>2</sub>濃度は400ppmである。

最後のアミン吸収法は、入口 CO<sub>2</sub> 濃度は 14.3%である。CO<sub>2</sub> を分離するのに必要な理論エネルギーは、Gibbs-Duhemの式から求めると、入口 CO<sub>2</sub> 濃度が 400 ppm の時は 0.46 MJ/kg-CO<sub>2</sub>、14.3%の時は 0.15 MJ/kg-CO<sub>2</sub> であり、DAC ケースはボイラー排ガスケースの 3 倍である。今回の検討では、吸着法による DAC コストは高い。

ボイラー排ガスからの CO<sub>2</sub> 捕集の場合、捕集効率は 90% であり、捕集コストは 10 円 /kg 以下 であるが吸収法のため出口を zero carbon にすることはできない。

DACの場合入口濃度が400 ppmと非常に薄く、捕集コストはアルカリ法(出口 CO2 濃度

110 ppm では 35 円 /kg 程度である [1]。しかしアメリカなど LNG 価格の安価な(0.35 円 /MJ) と ころでは DAC コストは 25 円 /kg-CO<sub>2</sub> 程度となる。また、CO<sub>2</sub> 反応吸収工程での気液接触効率、 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を CaCO<sub>3</sub> への変換工程での反応効率や操作性など課題があるが、現状では有力なプロセス である。

NFC-アミン法は、吸着プロセスであるが、吸着性能が十分でなく固定費が高く、かつ吸着材での通気抵抗が大きく設備コスト、電力コストが高い。現状では、DAC コストは 100 円 /kg 以上であり、高い。

MOFs 法はハニカム構造を想定したため通気抵抗は NFC-アミン法より低く、電力コストは小 さい。しかし吸着材の MOFs の価格が高く、吸着剤の寿命を想定の倍(4 年程度)以上にする必 要がある。またハニカム構造 MOFs 吸着剤につき実証する必要がある。現状では、DAC コスト は 100 円 /kg 以下となる可能性をもっているが、実験による実証が必要である。

吸着法で水分の脱吸着も同時に起こるとき、脱着エネルギーが高く変動費が高くなる。選択性の ある吸着材の開発が必要である。

DAC のコストを 35 円 /kg 以下、できれば半額以下にするには越えねばならない技術開発課題 が多い。

	DAC	DAC	DAC	石炭ボイラー排ガス	備考
プロセス	NFC-アミン法	MOF s 法	アルカリ法(昨年のLCS報告)	アミン吸収	
	CO <sub>2</sub> 400	opm→0ppm	CO <sub>2</sub> 400ppm→110ppm	CO <sub>2</sub> 14.3%→1.56%	
固定費(円/kg-CO <sub>2</sub> )	51.9	26.7	20.7	3.6*	*能力を112t/hに補正
変動費(円/kg-CO <sub>2</sub> )	65.0	44.4	14.7	5.9	
電力	4.14 k Wh/kg 49.7	1.6kWh/kg 19.2		0.14kWh/kg 1.7	12円/kWh
熱量			8.84MJ/kg 13.3	2.5MJ/kg 3.8	1.5円/MJ
吸収材	15.3	25.2	1.4	0.2	
その他				0.2	
計(円/kg-CO <sub>2</sub> )	116.9	71.1	35.4	9.5	

表4 CO<sub>2</sub> 捕集コストの比較 (CO<sub>2</sub> 捕集量 112 t/h)

#### 5. 政策立案のための提案

- 1) DAC のコストを 35 円 /kg 以下、できれば 20 円 /kg-CO<sub>2</sub> 程度以下とする技術開発が必要である。
- 2) アルカリ吸収法、NFC-アミン吸着法、MOFs 吸着法ともに実証すべき課題、開発すべき 課題が多く目標を明確にした開発が必要である。
- 3) 最適吸着材の開発に、計算化学なども駆使し得られた結果を具体的な開発に適用し、効率 的な検討を行う必要がある。

## 参考文献

- [1] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, "二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法のコストと評価",科学技術振興機構低炭素社会戦略センター,2019年2月.
- [2] Jan Wurzbacher, "Capturing CO<sub>2</sub> from Air", Herbstworkshop Energiespeichersysteme, TU Dresden, 9 November 2017.
- [3] 寺西慶 et al. "CO<sub>2</sub> 化学吸収法に対する計算化学研究:エネルギー・環境問題への挑戦", J. Compu. Chem. Jpn., 15, A15-A29 (2016).
- [4] D. D. Miller et al. "Unraveling the structure and binding energy of adsorbed  $CO_2/H_2O$  on amine sorbents", J. Phys. Chem., C 124, 24677-24689, (2020).
- [5] M. J. Frisch et al., Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [6] R. B. Said et al., "A unified approach to CO<sub>2</sub>-amine reaction mechanisms", ACS Omega 5, 26125-26133, (2020).
- [7] E.S. Sanz-Perez et al. "Direct Capture of CO<sub>2</sub> from ambient air", Chem. Rev., 116, 11840-11876, (2016).
- [8] C. Gebald etc. "Amine-Based Nanofibrillated Cellulose As Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture From Air", Environ. Sci. Technol.2011,45,9101-9108.
- C. Gebald etc. "Stability of Amine-Functionalized Cellulose during Temperature-Vacuum-Swing Cycling for CO<sub>2</sub> Capture from air", Environ. Sci. Technol., 2013,47,10063-10070.
- [10] C. GEBALD, "Development of Amine-Functionalized Adsorbent for Carbon Dioxide Capture from Atmospheric Air" Doctor of Science of ETH Zurich, Diss. ETH No.21853, 2014.
- [11] N.Kimura etc. "繊維充填層フィルターの集塵性能に及ぼす繊維断面形状の影響", 化学工学 33, (10), 1008-1013, (1969).
- [12] J. A. Wurzbacher et al. "Concurrent Separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O from Air by a Temperature-Vacuum Swing Adsorption/Desorption Cycle", Environ. Sci. Technol., 2012,46,9191-9198.
- [13] T.Xiao et al., "The most advanced synthesis and a wide range of applications of MOF-74 and derivatives", Microporous and Mesoporous Materials, 283 (2019) 88-103.
- [14] E.Sanz-Perez, et al., "Direct Capture of CO<sub>2</sub> from Ambient Air", Chem. Rev. 2016,116,11840-11867.
- [15] S.Nandi et al., "Ultralow Parasitic Energy for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture Realized in a Nickel Isonicotinate Metal-Organic Framework with Excellent Moisture Stability", J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 5, 1734-1737.
- [16] P.Q. Liao et al., "Putting an ultrahigh concentration of amine groups into a metal-organic framework for CO<sub>2</sub> capture at low pressures", Chem. Sci., (2016), 7, 6528-6533.
- [17] J. Campbell et al., "Controlling the size and shape of Mg-MOF-74 crystals to optimize film synthesis on alumina substrate", Microporous and Mesoporous Materials 251 (2017) 190-199.
- [18] A.Chakraborty et al., "Mg-MOF-74 @ SBA-15 hybrids: Synthesis, characterization and adsorption properties", APL. Materials 2,1124107 (2014).

低炭素社会の実現に向けた 技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく イノベーション政策立案のための提案書

# 二酸化炭素の Direct Air Capture (DAC) 法の コストと評価 (Vol.2)

# -吸着分離プロセス-

令和3年3月

Cost Evaluation of Direct Air Capture (DAC) Process (Vol. 2): Adsorption Method

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action toward Low Carbon Societies, Center for Low Carbon Society Strategy, Japan Science and Technology Agency, 2021.3

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

●提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 上席研究員 岩崎 博(IWASAKI Hiroshi)
 上席研究員 三森 輝夫(MITSUMORI Teruo)
 ●低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4 階 TEL:03-6272-9270 FAX:03-6272-9273 https://www.jst.go.jp/lcs/ © 2021 JST/LCS 許可無く複写・複製することを禁じます。 引用を行う際は、必ず出典を記述願います。