

# CO<sub>2</sub>物理吸着材のDAC能の指標化

—持続可能な資源循環に向けて—

布施 幸則 (技術研究所) 隅倉 光博 (技術研究所) 小島 啓輔 (技術研究所) 黒岩 洋一 (技術研究所) 倉部 美彩子 (技術研究所) 田崎 雅晴 (技術研究所) 荒井 義人 (設計本部)

## Index of DAC Ability of CO<sub>2</sub> Physical Adsorbent

—Aiming for sustainable resource circulation —

Yukinori Fuse, Mitsuhiro Sumikura, Keisuke Kojima, Yoichi Kuroiwa, Misako Kurabe,  
Masaharu Tasaki and Yoshito Arai

カーボンニュートラル実現のため、筆者らはネガティブ・エミッション技術の一つであるDAC (Direct Air Capture) に取り組んでいる。建築並びに都市の付帯設備としてDAC+U (DAC and utilization) を目指している点が、新規性のある特徴である。

本報では、DAC技術の検討の一部として、吸着材の選定を行うために必要なものとしてDAC能の指標化を提案する。吸着材の吸着温度、脱着温度での目標圧力(例えば大気中のCO<sub>2</sub>分圧である約0.04 kPa)下のCO<sub>2</sub>吸着量の差分を、 $\Delta Va$ 値として指標化している。その後、複数の吸着材を対象に、動的なCO<sub>2</sub>吸脱着実験を行い、CO<sub>2</sub>吸脱着量の比較から、提案指標の妥当性を確認している。

In order to achieve carbon neutral, the authors are working on DAC (Direct Air Capture) as a negative emission technology. Our work's feature is that it aims for DAC+U as ancillary facilities for buildings and cities.

In this paper, as part of the study of DAC technology, we propose the indexing of DAC capacity for selecting adsorbents. The difference in the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed under a target pressure at the adsorption and desorption temperatures of the adsorbent is indexed as the  $\Delta Va$  value. Afterwards, dynamic CO<sub>2</sub> adsorption and desorption experiments were conducted using multiple adsorbents, and the validity of the proposed index was confirmed by comparing the amounts of CO<sub>2</sub> adsorption and desorption.

### 1. はじめに

2020年10月に菅首相(当時)が2050年までに温室効果ガスの排出を日本全体としてゼロにする、すなわち2050年にカーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指す主旨の宣言をしたなど、我が国においてもカーボンニュートラルへの関心の更なる高まりは周知である。

筆者らは、既報の成果<sup>1)</sup>などの技術的成果を背景に、上記の社会要請の中、2020年8月に、内閣府ムーンショット型研究開発目標4(2050年までに、地球環境再生に向けた持続可能な資源循環を実現/NEDO執行)に採択され、プロジェクト『電気化学プロセスを主体とする革新的CO<sub>2</sub>大量資源化システムの開発』(プロジェクトマネージャー: 東京大学先端科学技術研究センター所長・教授

杉山正和、以下、MS杉山PJ)として取り組みを開始した。

MS杉山PJは、DAC(Direct Air Captureの略、大気から直接CO<sub>2</sub>を回収することを示す)技術により回収したCO<sub>2</sub>を電気化学的に濃縮後、電解還元を行い、化学工業の基幹物質であるエチレンを主として生成する一連の技術研究開発であり、いわゆる炭素の資源循環並びにカーボンニュートラルに資する技術である。同PJは、図-1に示す通りの体制と役割分担の下、進められている。この中で、筆者らは大気からのCO<sub>2</sub>直接分離回収、いわゆるDAC (Direct Air Capture)技術の開発を担当する。

MS杉山PJでは、実装コンセプトとして図-2に例示する『都市型DAC-U』を掲げている。ここで、末尾のUは利用(Utilization)の意として一般

的に利用されている。例えば、分離回収した CO<sub>2</sub> を還元し、メタンやエチレンなどを生成し、燃料、化学製品原材料とするものである。

実装形態の一例として、図-2 に示す通り、地域冷暖房熱供給エリアにおいて、コージェネレーションシステムの廃熱・余剰熱を利用し DAC および電解還元等に必要な熱、エネルギーを部分的に賄うシステムを想定している。

筆者らが目指す DAC 技術は、CO<sub>2</sub> 濃度が約 400 ppm（大気相当）から 1,000 ppm（建築室内上限値）の空気を対象とする。室内空気からの CO<sub>2</sub> 分離回収は、DAC 入口の CO<sub>2</sub> 濃度が外気を対象とした場合に比べ、最大で 2.5 倍高く、DAC の効率上昇が期待できる。さらに、室内から CO<sub>2</sub> を分離

回収することで、外気導入量削減の可能性もあり、この場合、空調負荷の約 3 割を占める<sup>2)</sup>とされる外気負荷を応分に削減することも期待できる。

本研究では、DAC のメカニズムに、建築余剰熱を利用することを視野に入れ、物理吸着材を用いた TSA(Thermal Swing Adsorption)<sup>3)</sup>方式を採用することを前提とする。吸着材を選定するにあたり、DAC を目的とした比較評価指標の構築が必要であると考えた。本報では、物理吸着材の CO<sub>2</sub> の分離回収効率を DAC 能と定義し、指標化した結果と、動的 DAC 実験を行い、提案した指標の妥当性を確認した結果について報告する。

## 2. 吸着材

CO<sub>2</sub> の吸着剤としてアミン吸収液は実績があるが、系統機器劣化などの課題が提唱されている<sup>4)</sup>。本研究では固体吸着材を対象とするため、これらの課題は、必ずしも該当するとは言い難い。しかしながら、固体アミンからのアミン脱離の可能性排除、取扱いの容易性などの理由から、ゼオライトについて検討を進めることとした。ゼオライトには多くの種類があるが、メーカー等へのヒアリングから、一般に流通するゼオライトのタイプを概ね検討対象に加えることを念頭に、表-1 に示す範囲にある 45 種類の合成ゼオライトを対象とした。

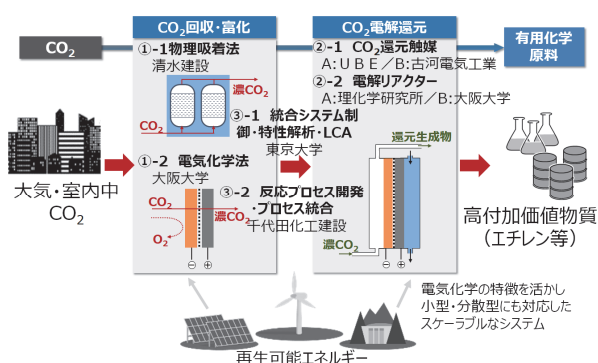


図-1 MS 杉山 PJ の体制と役割分担

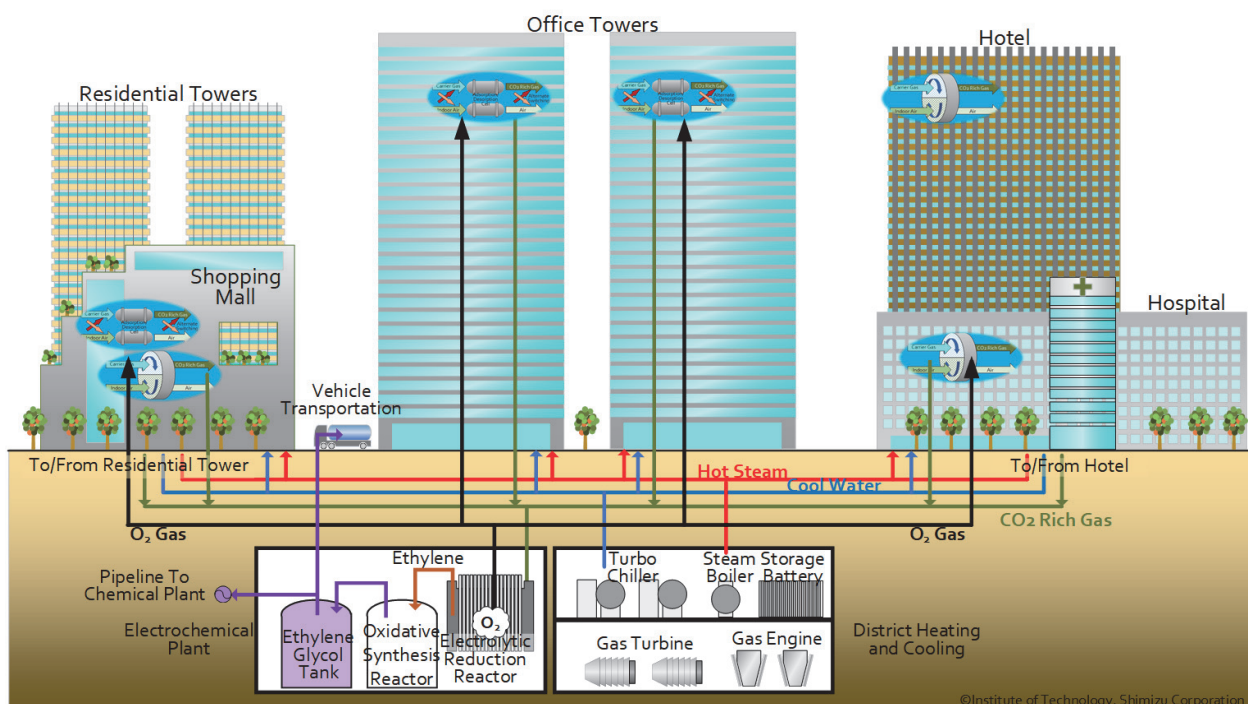


図-2 『都市型 DAC-U』 のイメージ例

### 3. 方法

#### 3.1. 吸着等温線測定

吸着材の養生過程での吸着物を除去し、初期化するために、前処理装置(マイクロトラック・ベル社製 BELPREP VAC II)を用い 350℃, 10 Pa 以下の条件で 2.5 時間以上、前処理を行う。

次に、精密電子天秤で、吸着材の重量を正確に秤量する。その後、直ちに高精度ガス吸着量測定装置(マイクロトラック・ベル社製 BELSORP MAX II)にて吸着等温線 (0~100kPa) を測定する。

吸着等温線測定の設定温度条件は、TSA 方式による DAC の吸着時温度として 15、25、35℃を、同じく脱着時温度として 60、90、120℃を選定した。

なお、DAC 技術は、大気全体を対象とするものの、本研究では、まずは吸着質を CO<sub>2</sub>に限定するものとした。

表-1 対象ゼオライトの各種諸元範囲

結晶型等	A型, L型, Y型, X型, LSX型, ベータ, フェリエライト, モルデナイト
陽イオン	水素, カリウム, ナトリウム, カルシウム, リチウム, アンモニウム
細孔径 (Å)	3 / 4 / 5 / 5.8 / 6 / 6.5 / 7 / 8 / 9
形状	粉体, 粒体
バインダ	アルミナ, 粘土
寸法 (mm)	粉末: 0.002 ~ 0.02, 0.15(100mesh), 粒体: 1.18 ~ 2(9 ~ 14mesh), 1.2, 1.5
Si/Al比※	5.5 ~ 1,500

※SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比 (mol / mol)

#### 3.2. 吸着材の一次スクリーニング

目的が DAC であるため、大気中の CO<sub>2</sub>分圧に相当する 0.04 kPa 付近で相対的に高い吸着量を示すゼオライトを選別する。判断基準概念を図-3 に示す通り、大気中 CO<sub>2</sub>分圧に相当する 0.04 kPa 付近の低圧部でも大きな吸着量を示す吸着材を選定することにより、スクリーニングを行う。

#### 3.3. DAC 能評価指標

本報では、DAC を目的とした吸着量を、まず CO<sub>2</sub> のみに着目して評価する。すなわち、CO<sub>2</sub> を吸着質とした吸着等温線の 0.04kPa (1atm 下の 400ppm

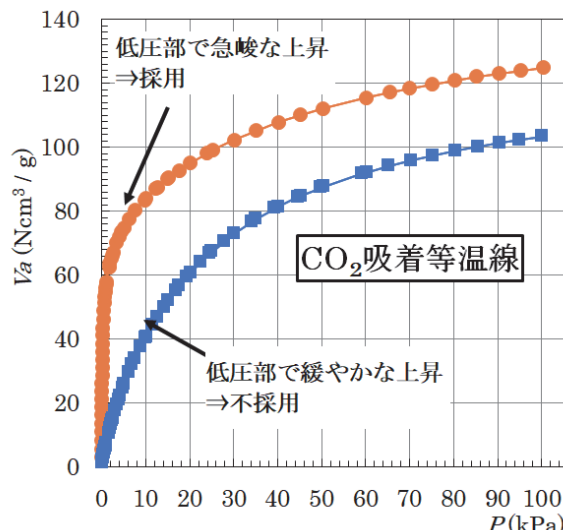


図-3 DAC 用吸着材判断概念

の分圧相当)での単位吸着材重量当たりの CO<sub>2</sub> 吸着量を  $V_{a,CO_2,0.04}$  と定義し、各吸着材の吸着能の比較評価指標とする。ここで、例えば 25℃条件下では、 $V_{a,CO_2,0.04,25}$  と表記するものとする。測定装置の機構上、設定圧力近傍で吸着量が平衡に達した時点の圧力と吸着量を示すため、設定圧力に完全に合致した吸着量データは取得できないため、図-4 に例示するように、設定圧力を挟む 2 点のデータを結ぶ線分と設定圧力との交点に対応する吸着量の値を吸着量データとして採用した。

本研究では、吸着材への CO<sub>2</sub> 吸着量が、定性的に低温で大きく、高温で小さくなる現象を利用し、低温と高温を繰り返す TSA を DAC の方式として採用している。この吸着温度 (低温) と脱着温度 (高温) の  $V_{a,CO_2,0.04}$  値の差分が、他の妨害物質の影響を排除した DAC 能であると考えられる。例えば、吸着温度 25℃ と脱着温度 90℃ の 0.04 kPa での吸着量の差分を  $\Delta V_{a,CO_2,0.04,25-90}$  値とあらわし、本報で提案する吸着材の DAC 能と定義した。概念図を図-5 に示す。

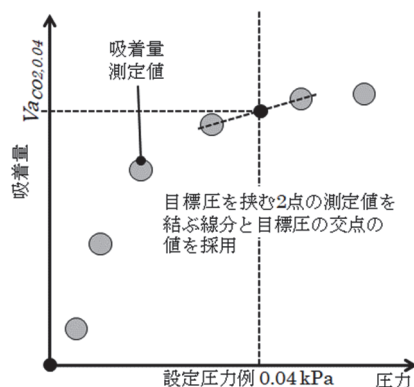


図-4 目標圧下の吸着量算出方法

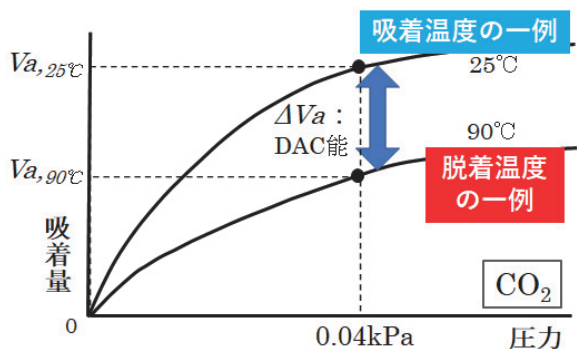


図-5 DAC 能指標化の概念図

### 3.4. CO<sub>2</sub>吸脱着実験

吸着材の DAC に向けた CO<sub>2</sub> 吸脱着の動的性能を確認する吸脱着実験装置を独自に製作した。装置の外観を写真-1 に、系統図を図-6 に示す。主要部の概要を以下に記す。

**【空気供給部】** 実験用空気の供給手段は大別して 2 つある。一方は、窒素ボンベからの窒素に CO<sub>2</sub> ボンベからの CO<sub>2</sub> ガスを実験条件に合わせ、所定量混合させ混合ガスを供給する手段である（以下、窒素バランス CO<sub>2</sub> ガス）。他方は、コンプレッサから空気を取り込み、吸着式 PSA 除湿装置を経て湿り分を除去（露点温度 -20～-40℃）し、実験系に供給する手段である（以下、模擬乾き空気）。

**【反応器】** 空間速度 *SV* を数千から数十万/h に設定するため、直径を変えた 3/4”（インチ）吸着塔と 3/2”

反応器を製作し、実験 *SV* 条件に合わせて使い分けた。反応器内に吸着材を装填する際に、下部から挿入する台座上に石英ウールを敷き、吸着材を装填した。さらに、整流化等の目的で吸着材の上下にアルミナボール（層厚 10 mm 程度）を装填している。なお、経験則から、吸着材の層厚は、呼び粒径 1.5 mm の 10 倍程度である、15 mm を最低層厚とした。

**【空気流量調整】** 乾燥空気系統と加湿蒸気回収系統のそれぞれにマスフローコントローラ（KOFLOC 社製 8500MC-0-2-1、以下 MFC）を敷設し、流量を調整した。

**【CO<sub>2</sub> 濃度調整】** 空気供給部の流量合計から、400 ppm（外気想定濃度）から 1,000 ppm（室内最大濃度）となるように MFC を敷設し、流量を調整した。



写真-1 吸脱着実験系外観

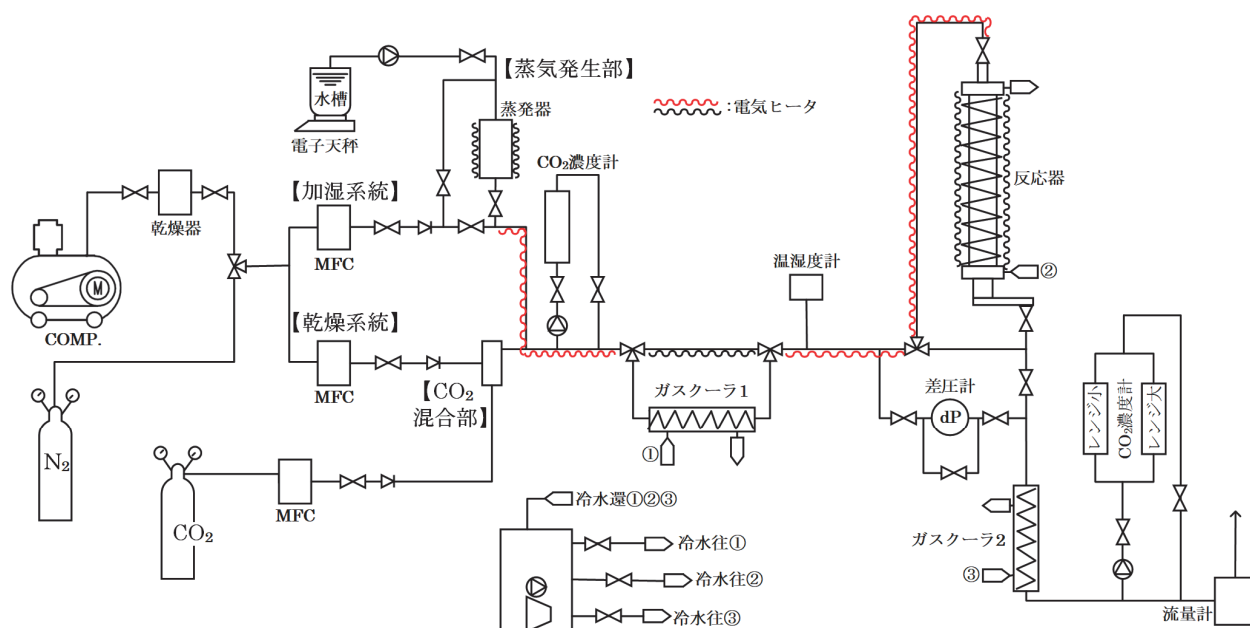


図-6 吸脱着実験系系統図

【加湿】多孔質無機材料を加熱した加湿ヒータ(蒸発器)内に、所定の相対湿度となるように純水を一定供給し、瞬時に蒸発した蒸気を、加湿蒸気回収空気回収した。純水の一定供給には、ペリスタルティックチューブポンプ(東京理化工機社製 EYELA MP-4000)を用いた。供給水量は純水ビンを電子天秤上(新光電子社製 AJII)に配置し、その重量を外部信号として取り出し、データ化して確認した。

【加温】加温には電気ヒータを利用した。熱電対を加熱部3箇所に分けて敷設し(図-6参照)、実験条件に合わせてそれぞれPID制御を行った。

【冷却】冷却には、冷却水循環装置(東京理化工機社製 EYELA CCA-11125)を用い、冷却部に熱電対を敷設し、冷水温度を一定として流量調整(電磁弁の開閉)をPID制御した。

【温湿度測定】吸着塔入口部分に温湿度測定器(テクネ計装製 EE310-T10)を配置し、設定温湿度の安定を確認するとともに、外部信号を記録した。

【CO<sub>2</sub>濃度測定】CO<sub>2</sub>の濃度測定にはNDIR(非分散形赤外線)方式のセンサー(smartGAS社製 FLOW<sub>EVO</sub>シリーズ)を用いた。NDIR方式のため、測定によるCO<sub>2</sub>の消費はない。測定レンジは、0~2,000 ppm, 0~5,000 ppm, 0~10,000 ppm(1%), 0~20%, 0~50%, 0~100%を用意した。入口濃度は概ね0~1,000 ppmのため、測定レンジを0~2,000 ppmで固定した。出口濃度は、脱着時の急激な濃度上昇に対応して2段階とし、0~2,000 ppmと、例えば高濃度対応用の0~20%とを並列に敷設した。各センサーからの濃度に対応した外部信号(4~20 mAに測定レンジを線形対応)を記録した。

このCO<sub>2</sub>吸脱着実験装置を用い、3.3.で示す評価指標の妥当性について確認実験を行った。ここでの実験条件を表-2に記す。

## 4. 結果と考察

### 4.1. 吸着材の一次スクリーニング

先述の3.2.の方法で、対象としたゼオライト45種類をスクリーニングし、11種類に絞り込んだ。

### 4.2. DAC 能評価指標

個々の吸着材の同一吸着温度条件下での吸着等温線に基づく、目標圧力下での吸着量の比較では、CO<sub>2</sub>吸着量に差はあるものの、個々の吸着材の脱着温度条件下での吸着量、すなわちどの程度の量を脱着できるのかが分からない。したがって、吸着温度条件下での吸着量を比較するだけでは、DAC用吸着材としての適合性を判断するには十分とは言えなかった。

絞り込んだゼオライトのDAC能評価指標 $\Delta Va$ 値を算出する。図-7に、吸着温度を15°C、脱着温度を90°Cとした $\Delta Va_{CO_2,0.04,15-90}$ 値を比較した結果例として示す。

図-7の結果から、 $\Delta Va$ 値という本研究で提案するDAC能評価指標に基づいて、最も値の大きな#10のゼオライトをDAC適合吸着材の有力候補として選別可能であると判断した。

### 4.3. 吸脱着実験による提案指標の有効性検証

3.6.に示す方法で、吸着材#10および#19の吸脱着実験を実施した結果を図-8に示す。今回の条件において、両者とも、3回の吸脱着繰返して、再現性の高い濃度経時変化が確認された。

表-2 実験条件

項目	内容
供給空気	窒素バランスCO <sub>2</sub> ガス
CO <sub>2</sub> 濃度	400 ppm 設定
SV値	約50,000 h <sup>-1</sup>
吸着温度	15°C設定
脱着温度	90°C設定
相対湿度	0%R.H.
吸脱着繰返し回数	3回

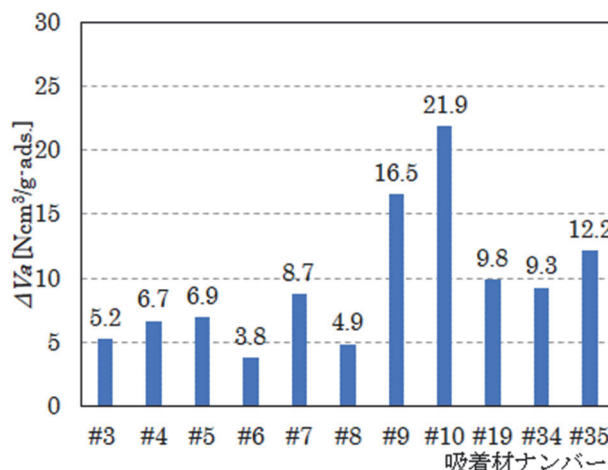


図-7 DAC用吸着材判断概念

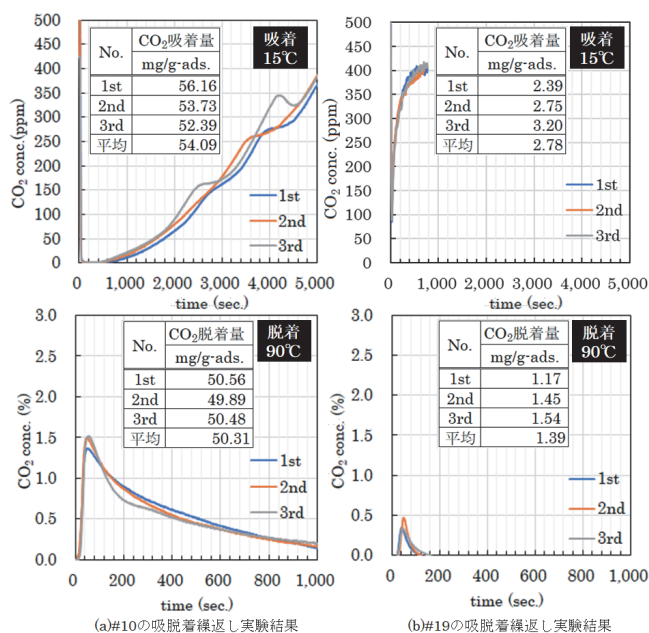


図-8 #10と#19 吸脱着実験結果の比較

ここで、図-8のCO<sub>2</sub>吸着量は、出口濃度が入口濃度の85%に到達するまでの時間における入口濃度と出口濃度との差分の積分値に空気供給量を乗じた値である。CO<sub>2</sub>脱着量は、外気CO<sub>2</sub>濃度400ppmを前提とした上で、出口濃度が400ppmに達するまでの時間における出口濃度から400ppmを引いた値の積分値に空気供給量を乗じた値である。

図-7に示した通り、吸着材#10と#19の $\Delta Va$ 値は、それぞれ21.9と9.8である。この値の比較と、両吸着材のCO<sub>2</sub>吸脱着量の大小について、整合性が確認できた。

このことから、本報で提案するDAC能の指標の妥当性が確認できた。

ただし、今回比較した吸着材両者の $\Delta Va$ 値の比2.2(=21.9/9.8)と、それぞれの吸脱着量の比に乖離がみられる。例えば、吸着材#10と#19の平均吸着量の比は19.5(=54.09/2.78)であり、 $\Delta Va$ 値の比2.2と乖離する。この主な要因として、以下の2点が考えられた。

- 1) 大気中にも79%含まれる窒素(大気を用いる場合は窒素と酸素)の影響が指標に含まれていない。
- 2) 指標 $\Delta Va$ 値は、測定圧力下で平衡値を取る吸着等温線の静的な測定結果に基づいており、吸脱着実験の気体の流れの中での動的実験時の吸着材ごとのCO<sub>2</sub>ガスの吸脱着挙動との違いがある。

今後、これらの要因も加味した検討を進めていきたい。

## 5. まとめ

本報では、DAC技術の検討の一部として、吸着材の選定を行う中で、DAC能の指標化を提案した。吸着材の吸着温度、脱着温度での目標圧力(例えば大気中CO<sub>2</sub>分圧0.04kPa)下の吸着量の差分 $\Delta Va$ 値をDAC能の指標とし、この指標の妥当性を、動的な吸脱着実験を行い確認した。

今後の課題として、DACは空気を対象とするため、気中の窒素(約78%)、酸素(約21%)などのガスの影響を確認する必要性などがある。

## 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP18016)の結果得られたものである。

また、本研究を進めるにあたり、東京大学先端科学技術研究センター 杉山正和 所長・教授、同氏がプロマネを務めるムーンショット目標4「電気化学プロセスを主体とする革新的CO<sub>2</sub>大量資源化システムの開発」PJのメンバー各位より、多大なるご指導、ご協力をいただいた。ここに記し、感謝の意を表す。

## <参考文献>

- 1) 布施ら：室内空气中CO<sub>2</sub>分離回収に向けた物理吸着材の検討，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.1203-1204，2020.09
- 2) 例えば、一般財団法人省エネルギーセンターHP：ビルの上手な運営・管理，[https://www.ecci.or.jp/b\\_tuning/2-1-6/index.html](https://www.ecci.or.jp/b_tuning/2-1-6/index.html)
- 3) 例えば、友村ら：圧カスイング吸着法による空气中の炭酸ガス除去，化学工学論文集，13巻2号，pp.139-144，1987年
- 4) Cheng et al. : A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption, Aerosol and Air Quality Research 12, pp.745-769, 2012
- 5) 例えば、姫野ら：高性能活性炭カラムを用いた揮発性有機化合物の一括測定方法，大気環境学会誌，第36巻第2号，pp.99-113，2001年