修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/19/2018

専攻名(専門分野) Department	環境・エネルギー	氏 名 Name	パク ヒョンソク	, 指 ¹	尊	山垣	隆雄	印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	54160027-	CD Advis -1	員 sor		ΓΞΆΓ	
研究題目 Title	CO ₂ 分離回収用化学吸収液の劣化に関する研究 ~ 石炭火力排ガスによる長時間使用後の基礎特性変化					~		

1. 緒言

2015年 COP21 のパリ協定では 2025~2030 年度までに CO2排 出量の大幅削減する目標を各国が誓約した.温室効果ガスイン ベントリオフィスの資料によると 2015 年度日本の部門別 CO2 排出量でエネルギー変換部門が 39%を占めており,その対策と して排出係数の高い石炭火力発電所からの排出 CO2を劇的に削 減できる Carbon Capture and Storage(CCS)技術,その中でも化学 吸収法が注目されている.化学吸収法では,吸収塔で排ガスの CO2をアミン類などの液に吸収させ,再生塔で加熱して CO2を 分離回収する.実用化に近いとされる技術であるが,分離回収 に追加のエクセルギーが必要であり,火力発電所の効率を低減 させる要因となっている.その影響は長時間運転とともに増加 することが知られており,吸収液の劣化が大きな原因の一つで ある.本研究では石炭火力発電所を対象にしたアミン吸収液の 劣化に注目し,劣化を模擬した吸収液の基礎特性を評価した. 2.劣化のメカニズムと模擬劣化液の調整方針

数多く報告されている劣化に関する既往研究を整理すると, 劣化は大別して熱分解および酸化劣化とそれに伴う有機酸によ る熱安定製塩の生成の三つの要因で進行しており,使用時間が 長いほど劣化生成物が多く生成されることが共通認識となって いる.劣化生成物はアミン吸収液の CO2吸収速度および吸収容 量の低下,再生熱量の増加など,さらなる運転コストの増加に つながるため,劣化メカニズムの解析,劣化生成物の種類とそ の影響把握による効率的なリクレーム方法および実施時期の選 定から劣化による悪影響の緩和技術が必要である.

Leonard^[1]は約 11 種類の Monoethanolamine(以下 MEA)の 劣化生成物とその生成メカニズムの特定を通して、図 1 に示 すように O₂が吸収液の劣化に大きく影響していると報告して いる.一方,本研究室では劣化の研究として,田中・山部^[2] らが第 1 級アミン MEA にギ酸・酢酸を添加することで長時 間使用想定の模擬劣化吸収液を調製し,酸化劣化による吸収 液の基礎特性への影響を調査した.本研究は第 1 級アミンよ りアルキル基が一つ多く,塩基性の高い第 2 級アミン Diethanolamine(以下 DEA)を対象に長時間使用による劣化生成 物および硫酸成分を添加した模擬劣化液を調製し,基礎特性 への影響を評価した.





O₂による DEA の劣化メカニズムは MEA と同様なメカニズム で進むが、O₂ 劣化によって主にカルボン酸が生成される MEA と異なり、カルボン酸の生成と共にアルキル基の分離結合によ って MEA や第 3 級アミン MDEA も生成される特徴がある^[3]. そのため、同条件で MEA や MDEA より劣化生成物の生成量が 多い^[4]と報告されており、文献^[3]および実ガス試験での結果な どを参考に、ギ酸、酢酸、蓚酸などのカルボン酸および硫酸成 分など、8 種類の模擬劣化生成物を添加した. DEA 模擬劣化液 への影響を評価するため,基礎特性試験として,図2に示す示 差式反応熱量計(DRC)にて CO2吸収反応熱・比熱を,図3に示 す機器で気液平衡特性(VLE)をそれぞれ測定した.





図 2. 示差式反応熱量計(DRC) 4. 模擬劣化生成物の影響 図 3. 気液平衡試験(VLE)

DRC 試験温度 40℃における DEA の反応熱および比熱の測定 結果を図 4 および 5 に示す. 模擬劣化生成物によって CO₂ Lo.0.1~0.4 で反応熱は平均 9.4%の増加,比熱は平均 7%の低下が 見られた. 模擬劣化生成物の比熱(例としてギ酸は 2.13 kJ/(kg・ K))が低いことやアミン成分と反応による影響^[1]であると考えら れる.



VLE は吸収および再生条件としてそれぞれ 40℃および 120℃で実施した。測定結果を図 6 に示す。模擬劣化 MEA の CO₂ Lo.は吸収条件および再生条件でそれぞれ 20%および 6% 減少したのに対し, DEA は吸収条件で 15%減少したものの, 再生条件では CO₂ Lo.がほぼ同程度であった。模擬劣化生成 物は再生条件の高温・高圧で変質することが知られており^[1], DEA においてその影響が顕著になったものと推察される。



[1] Grégoire Léonard, Optimal design of a CO_2 capture unit with assessment of solvent degradation, Mai 2013

[2]田中一平, O2 劣化による基礎特性への影響評価と劣化生成物の特定, 2013 年 度修士論文

[3] C.Gouedarda, D.Picq, F.Launay, P.-L.Carrette, Amine degradation in CO₂ capture. L A review, International Journal of Greenhouse Gas Control 10 (2012) 244–270

[4] Helene Lepaumier, Dominique Picq, and Pierre-Louis Carrette, New Amines for CO₂ Capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO₂, Ind.Eng. Chem. Res. 2009,48,9061-9067