

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	総合機械工学	氏名 Name	尾関 啓	指導 教員 Advisor	中垣 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	5216B024-6- CD		
研究題目 Title	化学吸収液の CO ₂ 分離回収エネルギーに関する研究 ~運転条件の探索範囲拡大のためのデータフィッティング方法の確立~				

1. 緒言

地球規模で深刻な問題である地球温暖化の緩和策として、二酸化炭素分離回収・貯留技術(CCS)の導入が検討されている。石炭火力等における燃焼後の CO₂ 分離回収法としてはアミン系吸収液を用いる化学吸収法がすでに実用化段階にあるが、再生塔でのエネルギーペナルティ(再生熱量)が大きいことが課題であり、再生熱量低減のため新規吸収液が開発されている。再生熱量は液昇温熱、蒸発潜熱および CO₂ 解離熱の和として近似的に求められるが、これらに關する比熱、気液平衡特性(VLE)、反応熱など化学平衡および熱力学物性は、温度、濃度、CO₂ ローディングによって複雑に変化する。したがって様々な吸収液を用いた分離回収システムの性能予測のためには、濃度や混合比など吸収液の調整に加え、温度、圧力、液ガス比などの運転条件をプロセスシミュレーター上でモデル化して効率よく探索することが求められる。本研究では市販のプロセスシミュレーターである Aspen Plus[®] の電解質 NRTL モデルを採用したテンプレートファイル(Example モデル)を用い、実験データおよび文献報告の多い Monoethanolamine (MEA) を対象に、高温、高濃度下で新たに取得した実験データを追加し、モデル内の変更可能なパラメータを調節することで模擬し、運転条件の探索範囲の拡大を図った。

2. 物性パラメータの調整

文献値や実験値に対するフィッティングは比熱、VLE に関しては Aspen Plus に具備されている重回帰分析機能を用いた。調整パラメータは電解質 NRTL モデルの中から、感度の大きい変数として、比熱に対しては気体比熱、蒸発潜熱およびイオン比熱を、VLE に対しては活量係数パラメータをそれぞれ選定し、文献値に対し±10%程度を許容した。主に調整した成分は MEA

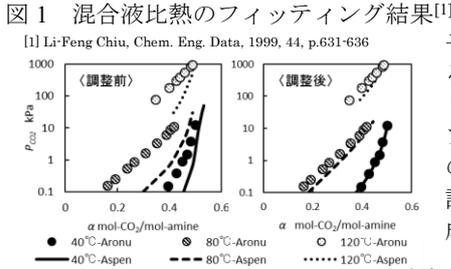


図1 混合液比熱のフィッティング結果^[1]

[1] Li-Feng Chiu, Chem. Eng. Data, 1999, 44, p.631-636

とそのイオンとし、分子とイオンとで物性に与える影響が組成比の違いにより大きく異なることから、フィッティングに際し CO₂ の吸収反応があるか否かで調整を分け、前者では分子成分のパラメータを、後者ではイオン成分のパラメータを調整した。反応熱に関しては Aspen Plus への数式モデルとして実験データの入力が原理的にできないため、式(1)に示す van't Hoff 式から手動フィッティング方法を検討した。

$$\frac{d \ln K_i}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{r,i}}{R} \quad (1)$$

反応熱は各平衡反応式における反応エンタルピーの総和で計算され、これは平衡定数の温度依存性から求まる。Aspen Plus において平衡定数はエンタルピー等熱力学物性から決まることから、比熱および VLE のフィッティングでは対象外としていたイオン成分の標準生成エンタルピーおよび標準生成ギブスエネルギーを調整することで反応エンタルピーをフィッティングした。ま

た、組成や化学平衡に關する物性は熱力学物性の変化に伴って連動して変化するため、回帰的に前述の比熱・VLE の重回帰分析を実行した。最後にイオン比熱の温度依存パラメータを調整することで、温度依存性を微調整した。以上のフィッティング結果を図1~図4に示す。いずれの温度域でも高精度に模擬して

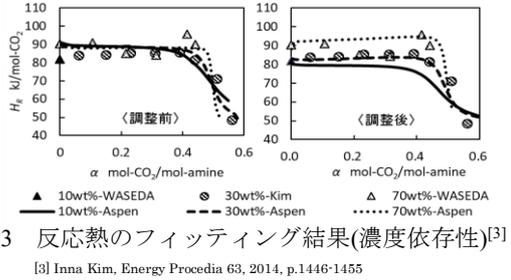


図3 反応熱のフィッティング結果(濃度依存性)^[3]

[3] Inna Kim, Energy Procedia 63, 2014, p.1446-1455

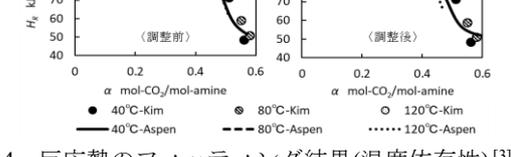


図4 反応熱のフィッティング結果(温度依存性)^[3]

域までモデルの適用範囲が拡大された。

3. CO₂ 解離熱および再生熱量計測の妥当性の検討

図5に示した実プラントと同様に吸収塔と再生塔で構成された小規模 CO₂ 回収装置を模擬した Process Flow Diagram に本修正モデルを適用し、30および60wt%の実験結果で得られた CO₂ 解離熱および再生熱量との比較によって妥当性を検証した。CO₂ 解離熱は再生塔におけるリボイラ入熱量から各熱量を差し引くことで算出した。実験と Aspen Plus による算出結果を図6に示す。計算値は実験値と概ね一致し、修正モデルの妥当性が確認された。

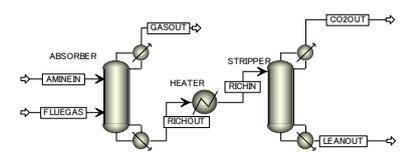


図5 CO₂ 回収試験モデルの PFD

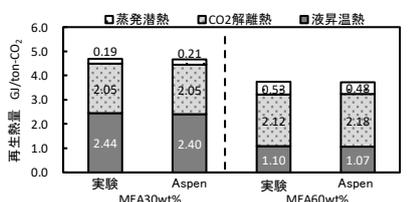


図6 再生熱量の算出によるモデルの妥当性の検証

4. 溶液条件を考慮した運転条件の最適化

妥当性の検証された修正モデルで、吸収液濃度および液ガス比、再生塔入口温度・内圧を運転条件のパラメータとした場合の再生熱量への影響を図5のモデルで評価した。CO₂ 回収率は90%一定とし、吸収液の高濃度化により吸収液循環量および比熱の低下が見込まれることから、この影響を比較すべく60wt%の再生塔内圧は30wt%の温度域と同程度になるよう設定した。再生塔入口温度80°Cにおける液ガス比に対する再生熱量を図7に示す。同図より、液ガス比に対して再生熱量は極小値を取り、それらは高圧かつ高濃度ほど低い液ガス比にシフトすることが分かった。

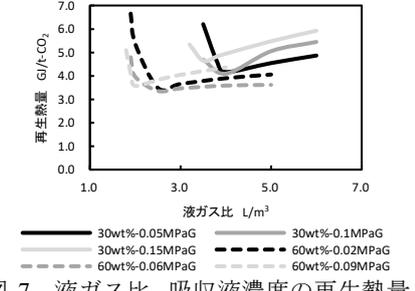


図7 液ガス比、吸収液濃度の再生熱量への影響(再生塔入口温度80°C)