

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2019

専攻名（専門分野） Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	荻山 直也	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	5217B030-3 CD		
研究題目 Title	化学吸収法への固液分離プロセスの適用に関する研究 ～MAPA/AMP 系への変更と塔中段へのセミリーン投入の効果～				

1. 緒言

大規模集中排出源を対象に化学吸収法による CO_2 分離回収技術において、アミン液再生時の必要熱量のプロセス改善による削減方法に取り組んでいる。高濃度の 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)は CO_2 吸収反応に伴って CO_2 リッチな炭酸塩を析出することから、炭酸塩のみを再生塔で加熱することで化学吸収法における液昇温熱が低減可能である。これまで AMP/PZ 系溶液を利用した小規模 CO_2 回収試験では、AMP30wt% に対して 15～27% 程度の液昇温熱が減少した。しかしながら、 CO_2 回収率は 60～70% に留まった。

本研究では、AMP+N-メチル-1,3-ジアミノプロパン(MAPA)吸収液への変更と中間投入プロセスの導入によって析出特性を把握する方針で、 CO_2 分離回収試験における CO_2 回収率の改善と固液相変化に起因するプロセス不安定性の解消を目指した。図 1 に 10 kg/day 規模の固液分離プロセス適用の小規模 CO_2 回収試験装置を示す。吸収液冷却と炭酸塩析出操作を分離することで安定的な炭酸塩生成を可能とした。また、遠心分離後の CO_2 セミリーン液を塔中間部へ供給することで塔上部における CO_2 吸収量の増加が見込めることから、Aspen Plus を用いてプロセスを模擬し、結果を予測した。実際に小規模 CO_2 回収試験装置に中間投入ポートを実装し、吸収液の物性値および運転条件から再生熱量と CO_2 回収率を求め、本プロセスを評価した。

図 1 プロセス変更後の小規模 CO_2 回収試験装置

2. MAPA/AMP 吸収液の基礎特性評価

CO_2 回収試験における CO_2 回収率が低い要因として、添加剤である PZ が有効に機能していないことが挙げられる。そこで高濃度 AMP ベースに添加剤を変えた吸収速度試験を実施し、小規模 CO_2 回収試験にて利用可能な混合液を選定した。図 2 に示すように MAPA/AMP 溶液は最も高い CO_2 吸収速度を示した。図 3 に示す気液平衡特性結果でも、吸収条件 (60℃, CO_2 分圧 5～50kPa) および再生条件(120℃, CO_2 分圧 5～50kPa)の双方において、MAPA 添加の有無によるローディングの顕著な差はなく、有望な液と判断した。

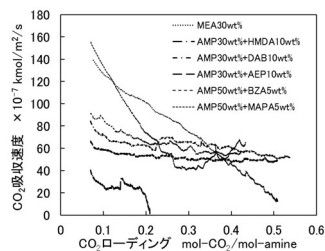


図 2 CO_2 吸収速度

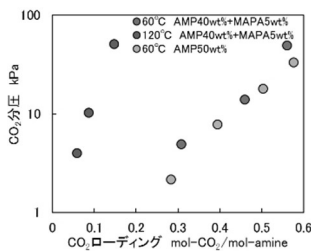


図 3 気液平衡特性

3. Aspen Plus による中間投入プロセスの構築

図 4 に示す通り、吸収塔半ループモデルの PFD を Aspen Plus

上に構築した。モデルでは吸収塔下部の CO_2 リッチな吸収液を HEATER で冷却、固体を析出させ、固体を含むスラリーを遠心分離器 (CFuge) で CO_2 リッチな固体と CO_2 セミリーン液へ分離するプロセスとした。析出した炭酸塩として $(\text{AMP})_2\text{CO}_3$ を新たに組み込んだ高濃度 AMP モデルにおいて、気液平衡特性、比熱、 CO_2 吸収反応熱に関する実測値との整合性を確認した。

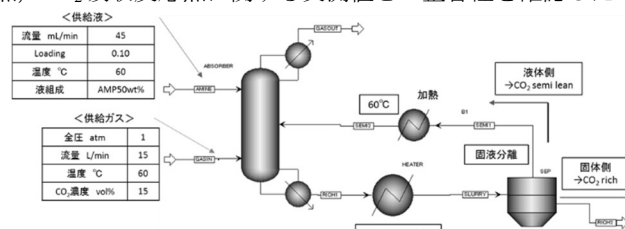


図 4 吸収塔半ループモデルの PFD

CO_2 セミリーン液の投入位置を吸収塔上部(stage 1)から下部(stage 9)に順次変更した場合の CO_2 回収率と固体生成量を図 5 に示す。Stage 5 において CO_2 回収率は極大値を示し、中間部より上部および下部へ移動させると駆動力および滞留時間の減少によって CO_2 回収率はいずれも低下する。

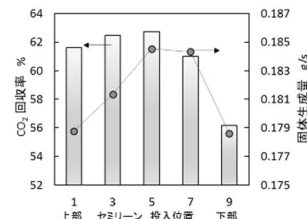


図 5 セミリーン投入位置変更時 (冷却温度 40℃)

図 6 に示すように、冷却後の温度を上昇させると固体生成量が減少し、 CO_2 セミリーン液に含まれる CO_2 量が増加することから CO_2 回収率は低減する。冷却温度が低いほど CO_2 回収率は増大するが、再生塔への予熱負荷の増加に伴って再生熱量も増加するため、これらはトレードオフの関係にある。

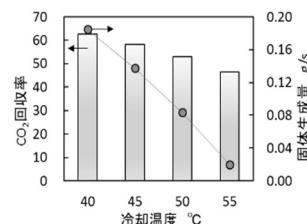


図 6 冷却温度変更時

さらに小規模 CO_2 回収試験では、炭酸塩の析出速度も考慮して冷却温度を設定した。

4. 小規模 CO_2 回収試験

事前に実施したバッチ式析出試験から、吸収塔から CO_2 ローディング 0.45, 60.0℃で下降してくる液を冷却容器で滞留時間 2000 s 確保すれば、温度が 53℃以下に低下して攪拌容器にて析出させることが可能であると判断した。

中間投入改造後の試験装置を用い、液ガス比を 6, 入熱量を 250 W, 再生塔全圧を 0.2 MPa とした試験結果から図 7 に示す再生熱量を求めた。MAPA/AMP 溶液を用いた試験では、 CO_2 回収率が 85～90% に達し、AMP30wt%および AMP50wt%+PZ5wt%に対して液昇温熱はそれぞれ 33～48%および 21～39%削減された。

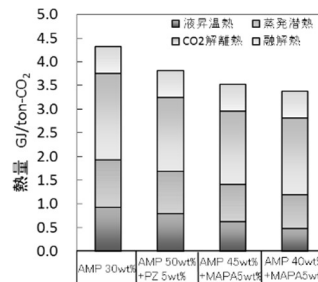


図 7 再生熱量 (液ガス比 6)

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2019

専攻名（専門分野） Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	荻山 直也	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	5217B030-3 CD		
研究題目 Title	化学吸収法への固液分離プロセスの適用に関する研究 ～MAPA/AMP 系への変更と塔中段へのセミリーン投入の効果～				

1. 緒言

大規模集中排出源を対象に化学吸収法による CO₂ 分離回収技術において、アミン液再生時の必要熱量のプロセス改善による削減方法に取り組んでいる。高濃度の 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)は CO₂ 吸収反応に伴って CO₂ リッチな炭酸塩を析出することから、炭酸塩のみを再生塔で加熱することで化学吸収法における液昇温熱が低減可能である。これまで AMP/PZ 系溶液を利用した小規模 CO₂ 回収試験では、AMP30wt%に対して 15～27%程度の液昇温熱が減少した。しかしながら、CO₂ 回収率は 60～70%に留まった。

本研究では、AMP+N-メチル-1,3-ジアミノプロパン(MAPA)吸収液への変更と中間投入プロセスの導入によって析出特性を把握する方針で、CO₂ 分離回収試験における CO₂ 回収率の改善と固液相変化に起因するプロセス不安定性の解消を目指した。図 1 に 10 kg/day 規模の固液分離プロセス適用の小規模 CO₂ 回収試験装置を示す。吸収液冷却と炭酸塩析出操作を分離することで安定的な炭酸塩生成を可能とした。また、遠心分離後の CO₂ セミリーン液を塔中間部へ供給することで塔上部における CO₂ 吸収量の増加が見込めることから、Aspen Plus を用いてプロセスを模擬し、結果を予測した。実際に小規模 CO₂ 回収試験装置に中間投入ポートを実装し、吸収液の物性値および運転条件から再生熱量と CO₂ 回収率を求め、本プロセスを評価した。

図 1 プロセス変更後の小規模 CO₂ 回収試験装置

2. MAPA/AMP 吸収液の基礎特性評価

CO₂ 回収試験における CO₂ 回収率が低い要因として、添加剤である PZ が有効に機能していないことが挙げられる。そこで高濃度 AMP ベースに添加剤を変えた吸収速度試験を実施し、小規模 CO₂ 回収試験にて利用可能な混合液を選定した。図 2 に示すように MAPA/AMP 溶液は最も高い CO₂ 吸収速度を示した。図 3 に示す気液平衡特性結果でも、吸収条件 (60℃, CO₂ 分圧 5～50kPa) および再生条件(120℃, CO₂ 分圧 5～50kPa)の双方において、MAPA 添加の有無によるローディングの顕著な差はなく、有望な液と判断した。

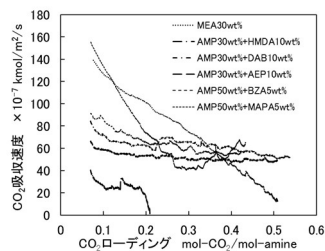


図 2 CO₂ 吸収速度

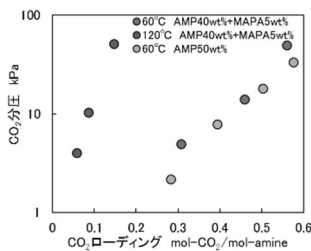


図 3 気液平衡特性

3. Aspen Plus による中間投入プロセスの構築

図 4 に示す通り、吸収塔半ループモデルの PFD を Aspen Plus

上に構築した。モデルでは吸収塔下部の CO₂ リッチな吸収液を HEATER で冷却、固体を析出させ、固体を含むスラリーを遠心分離器 (CFuge) で CO₂ リッチな固体と CO₂ セミリーン液へ分離するプロセスとした。析出した炭酸塩として (AMPH)₂CO₃ を新たに組み込んだ高濃度 AMP モデルにおいて、気液平衡特性、比熱、CO₂ 吸収反応熱に関する実測値との整合性を確認した。

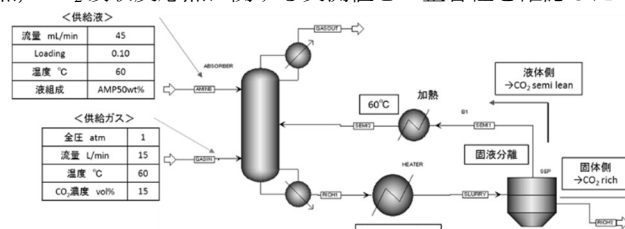


図 4 吸収塔半ループモデルの PFD

CO₂ セミリーン液の投入位置を吸収塔上部(stage 1)から下部 (stage 9)に順次変更した場合の CO₂ 回収率と固体生成量を図 5 に示す。Stage 5 において CO₂ 回収率は極大値を示し、中間部より上部および下部へ移動させると駆動力および滞留時間の減少によって CO₂ 回収率はいずれも低下する。

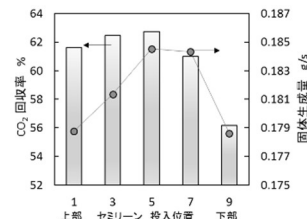


図 5 セミリーン投入位置変更時 (冷却温度 40℃)

図 6 に示すように、冷却後の温度を上昇させると固体生成量が減少し、CO₂ セミリーン液に含まれる CO₂ 量が増加することから CO₂ 回収率は低減する。冷却温度が低いほど CO₂ 回収率は増大するが、再生塔への予熱負荷の増加に伴って再生熱量も増加するため、これらはトレードオフの関係にある。

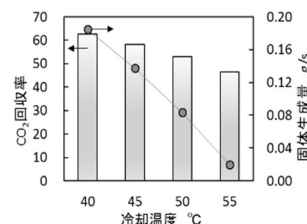


図 6 冷却温度変更時

さらに小規模 CO₂ 回収試験では、炭酸塩の析出速度も考慮して冷却温度を設定した。

4. 小規模 CO₂ 回収試験

事前に実施したバッチ式析出試験から、吸収塔から CO₂ ローディング 0.45, 60.0 °C で下降してくる液を冷却容器で滞留時間 2000 s 確保すれば、温度が 53 °C 以下に低下して攪拌容器にて析出させることが可能であると判断した。

中間投入改造後の試験装置を用い、液ガス比を 6, 入熱量を 250 W, 再生塔全圧を 0.2 MPa とした試験結果から図 7 に示す再生熱量を求めた。MAPA/AMP 溶液を用いた試験では、CO₂ 回収率が 85～90% に達し、AMP30wt%および AMP50wt%+PZ5wt%に対して液昇温熱はそれぞれ 33～48%および 21～39%削減された。

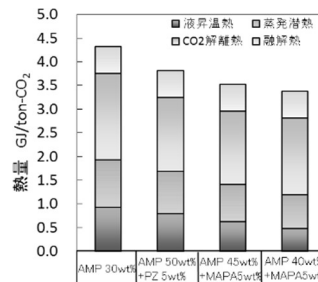


図 7 再生熱量 (液ガス比 6)