

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2020

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学	氏名 Name	磯谷 浩孝	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	CD 5218B005-5		
研究題目 Title	化学吸収法における吸収液劣化に伴う酸性物質の生成と運転特性変化への影響評価				

1. 緒言

アミン系水溶液を用いた化学吸収法は、石炭火力などの大規模集中排出源を対象に CO₂を分離回収する技術として実用化段階にある有望な技術である。化学吸収法の急速な普及への課題の一つが、長時間の連続運転に伴うアミンの酸化および熱劣化である。アミンの劣化は、発泡、設備の汚損および腐食など作業上のトラブルに加え、吸収液の CO₂ローディング容量を低下させるため、一般的にはアミン吸収液の再生に要する熱量(再生熱量)の増大など CO₂回収効率の低下を招く。実際の操作において、劣化生成物の除去などの対応策は、追加コストを要するうえに操作の中断など不利益を伴う。そこで、回収効率の悪化を緩和するための手段として、吸収液の劣化状態に応じた適切な運転条件への変更が望まれる。効率的な運転条件の探索のためには、サンプリングした劣化液の分析により液の劣化状態を把握し、それらの情報を反映したシミュレーションモデルによりプロセスの運転特性を予測することが有効であり、モデル構築の方法論の確立が必要である。モデル構築においては、系内の各化学種を組成レベルで組み込み、データベース上の物性値を用い、追加的な液特性分析を一部省略することが一般的であり簡便である。しかしながら、吸収液の劣化に伴い、同定かつ定量分析が容易な化学種のみならず、同定不可能な未知物質が多種多様に生成される。このような劣化液組成を踏まえ、モデル構築の際には、同定かつ定量可能で運転

特性に及ぼす影響が支配的な主要劣化生成物を組成レベルで組み込んだ上で、追加的に取得した劣化液の物性や基礎特性を、種々の未知物質を代表した仮想物質により表現し、未知物質の影響を液特性レベルでモデルに反映するという劣化による影響への総合的なアプローチが適切であると判断した。本研究では、劣化による吸収液の組成変化とプロセスの運転特性を実験的に評価し、両者の関係性から上記アプローチについて検討し、モデル構築への指針とすることを目指した。そこで、図1に示す 10kg-CO₂/day の小規模 CO₂回収試験装置を用いたプロセスの連続運転により劣化液を作製し、同装置を用いて劣化液の運転特性を取得した。また、Ion Chromatography(IC)や Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS)を用いて劣化に伴う液中の組成変化を分析した。

2. 劣化液の作製

小規模 CO₂回収試験装置を用いた累積 372 時間のプロセスの継続的な運転により劣化液を作製した。化学吸収法の研究においてもっとも一般的であり、吸収液に関する文献データも豊富な monoethanolamine(MEA)水溶液を対象のアミン吸収液とした。MEA は、アミンの劣化と運転特性の相関関係を可能な限り簡素化して検討し、劣化液のモデル構築の方法論を一般化する上で適切である。なお、酸化および熱劣化を加速させるため、入口ガスの酸素濃度および再生塔下部温度をそれぞれ一般的な条件

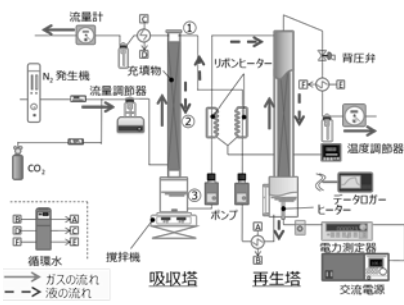


図1 小規模 CO₂回収試験装置

(3~13%, 120°C) に対して高く (60%, 130°C) 設定した。

3. 劣化液の組成分析

劣化に伴う液中組成の変化の中でも、ギ酸、酢酸などの酸性物質は、運転特性および作業上のトラブルに関与^[1]し、化学吸収法のあらゆるアミン種の劣化に共通する主要な劣化生成物である。IC を用いて、劣化液中の各酸性物質を定量分析した。2.における連続運転の時間経過に伴い、劣化液中のギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸および硝酸の濃度が増加した。上記の各酸性物質の他に検出された未知物質 A についても、時間経過に伴い濃度が増加した。また、GC-MS を用いて、上述の酸性物質以外の劣化生成物も同定した。実プラントでの MEA の劣化生成物として報告例^[2]がある化学種のピークが複数確認され、作成した劣化液が実際の操作に近い劣化過程をたどっていると判断した。

4. 小規模 CO₂回収試験

前述のように、3.の IC 分析により同定かつ定量可能な各酸性物質が運転特性に及ぼす影響が支配的である場合、モデル構築において、各酸性物質を未知物質と区別して組成レベルで扱うことが適切である。これら酸性物質の運転特性へ及ぼす影響を未知物質による影響と切り分けて評価するため、未劣化の MEA 水溶液に IC で同定された劣化液中の各酸性物質を添加した模擬劣化液を作製した。未劣化液、模擬劣化液、劣化液を用い、それぞれ CO₂回収試験を実施した。図2に示すように、吸収塔上部、中間部、下部(図1中の①~③)における模擬劣化液の CO₂ローディングは、未劣化液に対して変化は微小であったが、劣化液は、顕著に低下した。また、図3に示すように、模擬劣化液は未劣化液に対し、CO₂回収率に顕著な差異はなかったが、劣化液は、2ポイント%近く低下した。

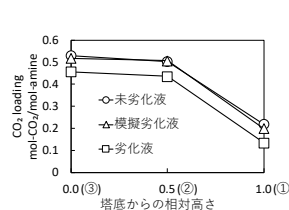


図2 吸収塔内部の CO₂ローディング分布

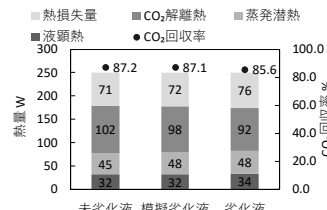


図3 入熱量内訳と CO₂回収率

5. 運転特性と液組成の関係性およびモデル構築の指針

図2, 3の結果より、劣化液では液の塩基性が低下し、再生塔温度域での CO₂放散能力の向上は吸収塔温度域での CO₂吸収能力の低下により相殺され、全体的に CO₂回収率が低下したことがわかる。模擬劣化液は、CO₂回収率および CO₂ローディングなどにおいて、劣化液の運転特性を十分に模擬できなかったことから、IC で検出された劣化液特有の未知物質が運転特性に対し支配的な影響を与えると推測される。すなわち、劣化初期段階におけるモデル構築においては、同定かつ定量可能な酸性物質に比べて、未知物質 A が運転特性に及ぼす影響が支配的であり、運転特性をモデルで予測するためには、気液平衡特性などの液特性データを仮想物質で表現し、未知物質の影響を反映させる必要があると判断される。

[1] Nielsen, P. T. (2018). Oxidation of Piperazine in Post-Combustion Carbon Capture. Retrieved from <http://hdl.handle.net/2152/68015>
 [2] Da Silva, E. F., Lepaunier, H., Grimstedt, A., Vevelstad, S. J., Einbu, A., Vernstad, K., ... Zahlén, K. (2012). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(41), 13329–13338. <https://doi.org/10.1021/ie300718a>