

修士論文概要書

Master's Thesis Summary

Date of submission: 01 / 21 /2022

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	有川 大悟	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5220B003-0		
研究題目 Title	DAC 用固体吸収材からのアミン等の揮散挙動に関する研究				

1. 緒言

地球温暖化による深刻な被害拡大を受けて、大気中からのCO₂分離回収技術の早期普及が期待されている。分離回収法の一つとして、アミン系吸収液を多孔質支持体に担持した固体吸収材を用いた方法の研究が進められており、一般的な液溶媒を用いた吸収法に対して再生時の熱エネルギーが低減される。一方で、担持アミンの長時間運転に伴う揮散による吸収性能の大幅な低下に課題がある。本研究では、固体吸収材からのアミンの揮散挙動の定量・定性評価を目的に、既存アミンの中でも揮散性が低く、固体吸収材に適する Diethanolamine(DEA)と本研究において新規に開発されたアミン(WK-2)について、実機条件に基づいた実験を通してデータを取得した。試験結果から DEA 材と WK-2 材を比較し、WK-2 材の優位性を検証するとともに、固体吸収材からのアミンの揮散について、数値計算を用いた予測模倣を目指した。

2. 実験

本研究では、吸着材を用いたガス分離プロセスの中でも、蒸気&圧力スイング法(SA-VSA)を採用した。実験装置は吸着材を充填した反応器の他、キャリアガスとしての標準空気、N₂+CO₂

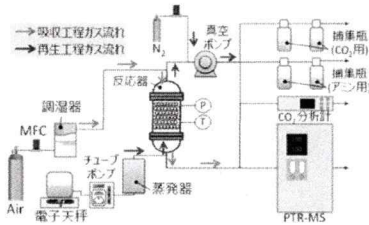


図1 試験装置図

混合ガスおよびN₂ガスとそれらの流量計、再生工程にて用いる蒸気発生のための蒸発器、負圧調整のための真空ポンプ、さらには配管吸着防止のためのリボンヒーターと温調器、オンラインでのガス濃度測定用のCO₂分析計とガス中のppbオーダーのアミン測定が可能なプロトン移動反応質量分析計(PTR-MS)、全有機炭素計(TOC)によるバッチ分析のためのインピンジヤ・洗浄瓶で構成される。また、試験時間外における大気中CO₂の吸収を防止すべく、反応器の上下にバルブを設けた。試験手順として、標準空気中のCO₂濃度の定常性確認後、反応器の上部から下部への流通で90分間の吸収工程を実施した。その後、再生工程として反応器内を20kPaA程度に真空引きし、反応器の下部から上部へ蒸気を30分間供給した。その後、蒸気の供給を停止し、10分間真空ポンプで限界まで負圧にして、反応器内に残存したCO₂と蒸気を吸い出す。これらを1サイクルとして10サイクルの連続試験を実施した。なお、再生工程で供給した蒸気を真空ポンプ出口にて凝縮させるが、凝縮水へのアミンの溶解が想定されることから分析対象に加えた。

3. 数値計算

固体吸収材からのアミンの揮散挙動を模倣するにあたって、図2のような細孔内拡散を考慮したモデルにおいて、化学種保存式(1)、(2)にて予測した。なお、DACではCO₂の吸収量が少なく発熱を無視で

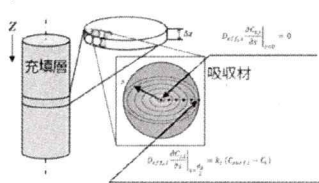


図2 数値計算モデル図

$$\varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + u_g \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} = k_i \sigma (C_{surf,i} - C_{g,i}) \quad (1)$$

$$\varepsilon_s \frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial C_{s,i}}{\partial s} \right) + \Omega r_j \quad (2)$$

きることから、エネルギー保存は考慮していない。

4. 結果・考察

4.1. DAC サイクル試験

アミンの揮散に関して、PTR-MSにて測定した濃度の積分値と再生工程においてTOC分析より算出した凝縮水へ溶解したアミン量とを比較することによって、実機条件におけるアミンの揮散挙動について検証した。

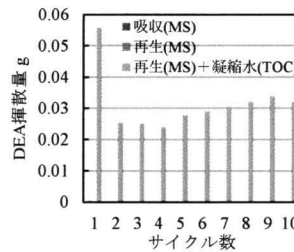


図3 DEA揮散量

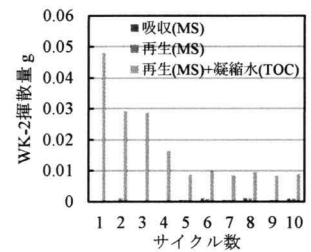


図4 WK-2揮散量

図3、4より、主に吸収工程よりも再生工程でアミンの揮散が発生しており、再生工程において揮散したアミンの大部分がコールドトラップした凝縮水中に溶解することを確認した。また、DEA、WK-2共に1サイクル目の揮散量が多く、サイクルを重ねるにつれて揮散量が低下し、一定量に収束していく挙動が得られたことから、初期に細孔表面付近のアミン、次に中層域のアミンがそれぞれ揮散し、最終的には細孔奥部のアミンが細孔内の拡散律速で揮散している可能性が示唆された。DEAとWK-2について、①CO₂平均ローディング[mol-CO₂/kg-sorbent]、②再生率[%]、③初期担持量に対する試験後の残存率[%]の3項目で優位性を評価した。表1より、3項目全てにおいて、WK-2の優位性を確認した。

表1 DEAとWK-2結果比較

	DEA	WK-2
CO ₂ 平均ローディング mol-CO ₂ /kg-sorbent	8.59 × 10 ⁻²	1.08 × 10 ⁻¹
CO ₂ 再生率 %	78.40	89.23
アミン残存率 %	99.86	99.98

4.2. 実験結果の数値計算による模倣

アミンの揮散挙動の模倣について、物性の文献情報が豊富なDEAの吸収工程に着目し、数値計算による模倣を目指した。揮散速度定数に関して、100kJ/molより低い吸着エネルギーを持つ分子は室温排気短時間で排気される^[1]ことから、活性化エネルギーは100kJ/mol、頻度因子は10¹²⁻¹³を参考に推算した。図5より、活性化エネルギー107kJ/mol、頻度因子10¹²で、比較的精度よく模倣できたことから、細孔内拡散を考慮したモデルの妥当性を確認した。

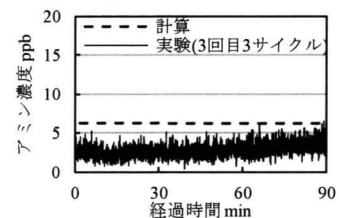


図5 DEA材吸収工程の揮散挙動模倣結果

謝辞 本研究は環境省委託事業の一環として実施した。

[1] 齊藤一也, 「真空材料からのガス放出」, 真空, 第40巻第11号, 1997, pp.835-840