

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

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	石原 学美	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 5220B008-8		
研究題目 Title	化学吸収法における吸収液劣化を考慮した CO ₂ 吸収速度のモデリング				

1. 緒言

地球温暖化の緩和策として有望な CO₂ 分離回収・貯留技術の中でもアミン系水溶液を用いた化学吸収法は、石炭火力発電所などの CO₂ 集中排出源に適応可能であり実証化済みである。化学吸収法のプロセスにおいて、長時間の連続運転によりアミンの酸化劣化および熱劣化が進行することで、多種多様な化学種が生成される。これら吸収液の組成変化は、熱力学特性 (Vapor Liquid Equilibrium ; VLE, 比熱など) を変化させるとともに、物質・熱の移動速度および反応速度を低下させ、吸収液の再生に要する熱量の増大や CO₂ 回収率の低下を招く懸念がある。実際の操業におけるアミン劣化への対策として、リクレメーション (劣化生成物の除去) の他に、劣化の進行状況に応じて運転条件を適切に設定することで、CO₂ 分離回収性能を可能な限り維持することが望ましい。適切な運転条件を探索する手段として、吸収液の劣化状況を模擬したシミュレーションモデルによるプロセスの運転特性の予測が有効であるが、劣化液におけるモデル構築の方法論を確立する必要がある。特に、CO₂ 吸収過程を速度論的にモデリングすることは、CO₂ 回収率を精度よく予測する上で重要である。本研究では、劣化を考慮した速度論型モデル構築のための方法論確立を目的とし、CO₂ 吸収速度に関与する物性を速度論型モデルに適切に反映させることで、劣化液における吸収過程の輸送現象の模擬を試みる。

2. 濡れ壁塔試験

図 1 に示した濡れ壁塔試験装置では、塔入口・出口で計測するガス中 CO₂ 濃度の差分から単位面積当たりの CO₂ 吸収速度すなわち CO₂ 吸収フラックスを算出でき、気・液それぞれの CO₂ 濃度変化が無視できる条件では VLE も取得可能である。また、CO₂ 吸収フラックスの実験結果から未知の液側物質移動係数を算出でき、本移動係数は式(1)に示すように、CO₂ 拡散係数、反応速度定数およびヘンリー定数を推算することでも算出可能である。

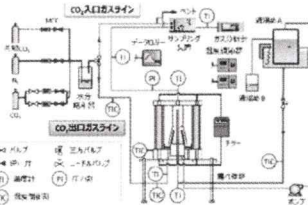


図 1 濡れ壁塔試験装置

まず、未劣化の Monoethanolamine (MEA) 水溶液を対象に、拡散係数やヘンリー定数などの物性を文献で報告された式により推算し、フリーアミン濃度は AspenPlus により予測した。拡散係数は式(2)に示すように粘度の相関から推算可能であり、未劣化の MEA 水溶液において式(2)中の α は 0.72 とした^[2]。本試験で取得した液側物質移動係数の実験データをもとに、反応速度定数のみ便宜的にフィッティングした式(3),(4)を取得した^{[1][2]}。

$$D_{CO_2} = D_{CO_2-H_2O} \cdot (\mu_{H_2O}/\mu)^\alpha \quad (2)$$

$$k_2 = 4.0 \cdot 10^8 \cdot \exp(-4955/T) \quad (3)$$

$$k_{MEA}^Y = 1.4 \cdot 10^6 \cdot \exp(-5400/T) \quad (4)$$

吸収液の劣化とともに粘度が増加し、拡散係数の低下による CO₂ 吸収への影響が支配的であると判断し、劣化液においては本試験のデータをもとに拡散係数における式(2)中の α を取得することを目的とした。なお、劣化生成物の影響が酸性物質に依存すると仮定し、中和滴定により決定した酸性物質の濃度をもとに劣化によるフリーアミン濃度の低下を予測した。

累計 750 時間で加速劣化させた吸収液を対象とした濡れ壁塔試験により、未知の $\sqrt{D_{CO_2}}/H_{CO_2}$ を取得した結果を図 2 に示す。同図より、劣化時の α は 0.95 とし拡散係数を取得した。

MEA30wt% における 40 °C の VLE および液側物質移動係数の結果を図 3 および図 4 にそれぞれ示す。なお、反応速度定数は式(3)を用いて算出し、液側物質移動係数は式(1)により算出した。

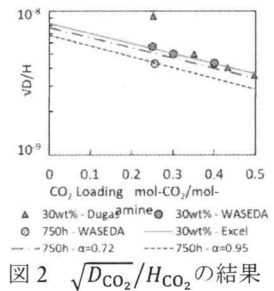


図 2 $\sqrt{D_{CO_2}}/H_{CO_2}$ の結果

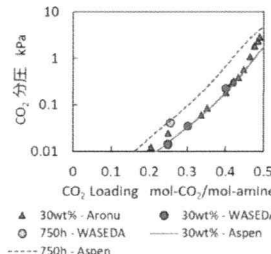


図 3 VLE の結果

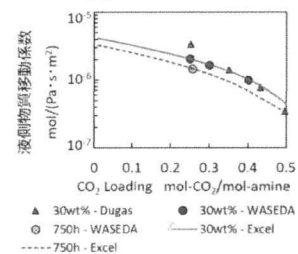


図 4 液側物質移動係数の結果

3. 濡れ壁塔試験モデルによる予測計算

本研究では、濡れ壁塔試験により取得した物性を AspenPlus に反映し、濡れ壁塔を模擬した CO₂ 吸収モデルにより予測した液側物質移動係数の結果を実験値と比較することで、CO₂ 吸収速度の模擬を目指す。塔の形状に固有の物質移動係数および気液接触面積については、無次元数で定義されている式中の各パラメータを変更し、濡れ壁塔をモデル化した式に書き換えた。

まず未劣化液において、AspenPlus で定義されている反応速度定数は低濃度の条件にて取得された式であるため^[1]、本試験で取得した MEA30wt% における反応速度定数の式(2)を、図 5 に示す濡れ壁塔試験の PFD モデルに反映した。同モデルで得られる液側物質移動係数の妥当性を検証した結果を図 6 に示す。同図より、構築した速度論型モデルが吸収塔の温度域および CO₂ ローディング域において液側物質移動係数を精度良く予測可能であることを確認した。また、劣化液においては輸送物性 (粘度, 拡散係数) におけるパラメータを変更した上で、未劣化時と同様に濡れ壁塔試験モデルによる検証を実施した。

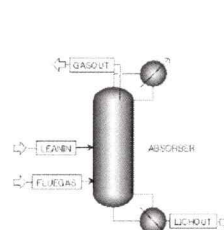


図 5 濡れ壁塔試験モデル PFD

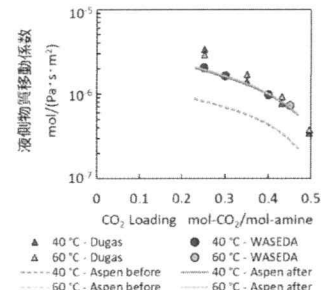


図 6 濡れ壁塔試験モデルによる予測結果 (未劣化時)

[1] H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, and M. Honda. The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method Diethanolamine, vol. 13, pp. 7-12, 1977.
[2] R. E. Dugas. Carbon Dioxide Absorption, Desorption, and Diffusion in Aqueous Piperazine and Monoethanolamine, 2009.