

シミュレーション技術を利用した CO₂ 分離・回収装置の設計

Development of a Design for a Carbon Capture and Storage Facility by Utilizing a Process Simulation Technology

奥野真也	技術開発本部総合開発センター化学システム開発部
中村至高	技術開発本部総合開発センター化学システム開発部
濱田行貴	技術開発本部総合開発センター化学システム開発部 部長
高野健司	資源・エネルギー・環境事業領域事業開発部 主査
松山俊哉	資源・エネルギー・環境事業領域事業開発部 主幹

反応速度ベースのプロセスシミュレーションを活用して、CO₂ 分離・回収装置のパイロットプラント設計を行った。パイロットプラント試験では目標性能を達成することができたが、シミュレーション結果が試験結果と大きく乖離していることが分かった。そこで、パイロットプラント試験データを基にシミュレーションモデルの改良を行い、再現性の高いシミュレーションモデルを構築した。今後このモデルをさらに高度化し、実証・商用プラントの設計に活用する。

A pilot plant for a carbon capture and storage (CCS) facility was designed by utilizing a reaction rate-based process simulation technology. The targeted energy consumption was achieved in the pilot plant tests, but the carbon capture performance was much higher than the simulation results. Based on the data obtained in the tests conducted at the pilot plant, the simulation model was improved to the point where the results matched the test data. In the future, this simulation model will be further improved and utilized in developing designs for demonstration and commercial plants.

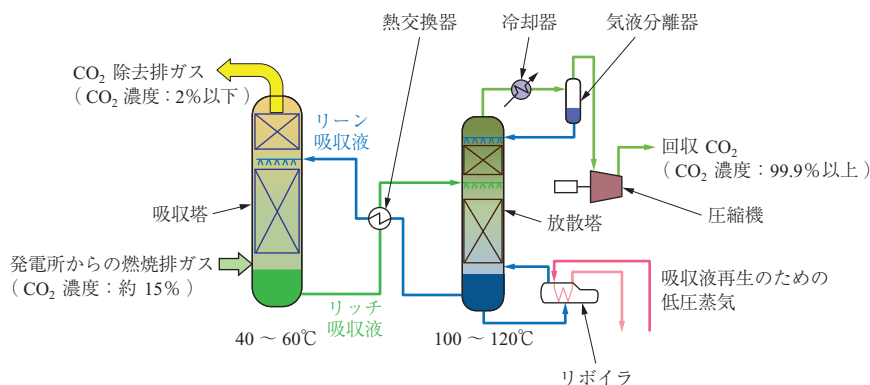
1. 緒言

2015年にCOP21が開催され、パリ協定が採択された。気候変動抑制に向けた国際的な枠組みとして、産業革命前と比較し気温上昇を2℃未満に抑える2℃シナリオ(2DS)に、各国が温室効果ガス排出削減の目標を自主的に定め、達成に向けた対策を採ることで合意された。この2DSを達成するには、省エネルギー、再生可能エネルギーに次いで、CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)の寄与が重要と位置づけられており⁽¹⁾、2050年までに94 GtものCO₂の回収・貯留が必要となり、CCSの普及

は不可欠である⁽²⁾。

CCSとは、発電所、製鉄所、セメントプラントといった大規模CO₂排出源からCO₂を回収し、地中などに貯留することによって大気へのCO₂排出を抑制する技術である。そのなかでも、当社はCO₂回収技術として酸素燃焼法⁽³⁾と、化学吸収法⁽⁴⁾に取り組んでいる。

化学吸収法とは、アミンなどのアルカリ性水溶液を用いて、ガス中のCO₂を化学的な吸収・放散反応を利用して分離・回収する技術である。第1図に化学吸収法によるCO₂回収原理を示す。吸収塔では、吸収液を塔上部、ガスを塔底部から供給し、塔内で気液接触させることで



第1図 化学吸収法によるCO₂回収原理

Fig. 1 Conceptual diagram for carbon capture using the chemical adsorption method

CO₂ を液中に取り込む。そして、CO₂ を吸収した液が熱交換器を通じて放散塔に送られ、放散塔下部に設置したリボイラによって加熱することで、液から CO₂ を放散する。液は放散塔より吸収塔に再度送られ循環利用される。吸収塔・放散塔は、気液の接触を促進するために充填材を詰め込んだ充填塔が一般的に用いられる。

本方式では、CO₂ を放散させる際に多量の熱エネルギーが必要であり、そのエネルギーがコストの約半分を占める。このため、当社では必要な熱エネルギーを低減する技術として、主に三つの要素技術（吸収液、充填材、プロセス）に注力して開発を進めている。これらの要素技術の評価・検証および将来の実証、商用プラントの設計データを取得するため、当社相生事業所内に 20 t-CO₂/d（1 日 20 t の CO₂ を分離・回収できる規模）の化学吸収法パイロットプラント（以下、パイロットプラント）を設計・建設した。本稿ではこのパイロットプラント設計において、プロセスシミュレーションを活用して、装置仕様の検討および性能予測を行った事例を報告する。

2. パイロットプラント仕様

パイロットプラントの排ガス条件、排ガス組成および性能目標値を第 1 表～第 3 表に示す。排ガス組成は、石炭焼き火力発電所の排ガスを模擬した。吸収液には、化学吸

第 1 表 パイロットプラントの排ガス条件
Table 1 Flue gas conditions of the pilot plant

項目	単位	排ガス条件
吸収塔		
入口ガス流量 (dry)	m ³ N-dry/h	3 218
ガス温度	℃	40
吸収塔入口ガス圧力	kPaG	-7.87

第 2 表 パイロットプラントの排ガス組成
Table 2 Flue gas composition

項目	単位	組成条件
CO ₂	dry%	14.6
O ₂	dry%	4.8
N ₂	dry%	80.5
SO ₂	ppm (dry)	5.0
煤じん	mg/m ³ N	10.0

第 3 表 パイロットプラントの性能目標値
Table 3 Targets for carbon capture performance

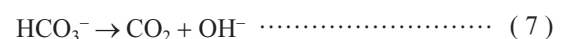
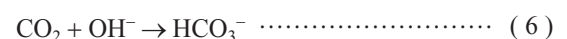
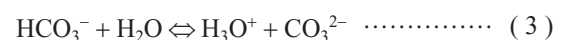
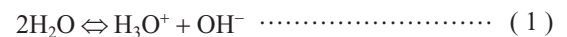
項目	単位	性能目標値
CO ₂ 分離・回収エネルギー	GJ/t-CO ₂	4.0
CO ₂ 回収量	t-CO ₂ /d	20
CO ₂ 回収率	%	90

収法で一般的に使用される MEA (Monoethanolamine : モノエタノールアミン) 30 wt%水溶液を用いた。

3. 反応モデル

プロセスシミュレーションには、Aspen Rate-Based Distillation™を用いた。本シミュレーションでは、充填塔における反応速度を考慮した計算が可能であり、通常の平衡ベースでの計算により、正確な解析が可能となる。

Aspen Plus® の CO₂ 吸収 MEA Rate-Based モデルで定義されている反応モデルを (1)～(9) 式に示す^{(5),(6)}。



(1)～(5) 式は平衡反応であり、モデルに内蔵されたギブスエネルギーより平衡定数が計算される。また (6)～(9) 式は反応速度ベースの反応であり、反応速度は (10) 式に従って計算される。

$$r = k \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \prod_{i=1}^N C_i^{a_i} \quad \dots\dots\dots (10)$$

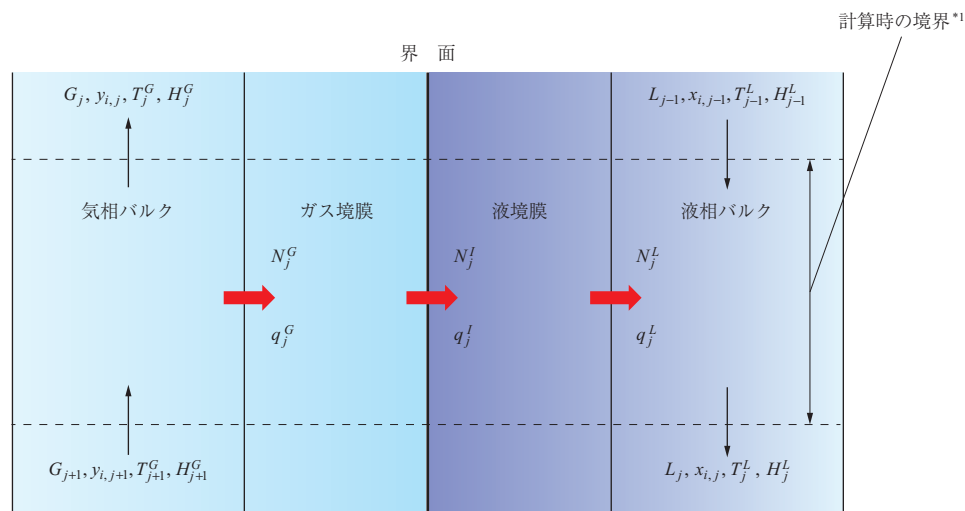
ここで、 k ：頻度因子、 T ：温度、 E ：活性化エネルギー、 R ：気体定数、 C ：濃度、 a ：化学両論係数である。また、反応速度式 (6)～(9) 式それぞれの k および E の反応速度パラメータ^{(5),(6)} を第 4 表に示す。

4. 計算モデル

ガスの液中への吸収反応における理論として、一般的に二重境膜モデル⁽⁷⁾が用いられている。第 2 図に二重境膜モデルの概念図を示す。

第 4 表 MEA モデルでの反応速度パラメータ
Table 4 Reaction rate parameters for the MEA model

反応速度式	反応速度パラメータ	
	k (頻度因子) (-)	E (活性化エネルギー) (cal/mol)
(6)	1.33 e+17	13 249
(7)	6.63 e+16	26 656
(8)	3.02 e+14	9 855.8
(9)	1.28 e+25	18 361



(注) G : ガス流量
 L : 液流量
 y : ガスモル分率 (バルク)
 T : 温度
 H : エンタルピー
 N : 物質移動速度
 q : 伝熱速度
 x : 液モル濃度
*1: 破線の上 (液・ガス) の条件によって、領域の物質・熱の計算を行う。

第 2 図 二重境界膜モデルの概念図

Fig. 2 Conceptual diagram for the double boundary film theory

ガス相・液相のそれぞれが界面に沿って境界膜を形成しており、各境界膜内のガス・液の物質移動と界面における吸収反応によって説明される。パイロットプラントでは充填塔を用いることから、物質移動係数の計算モデルは Bravo らの相関式⁽⁸⁾、ホールドアップ量の計算モデルは Bravo らの相関式⁽⁹⁾、伝熱係数の計算モデルは Chilton and Colburn⁽¹⁰⁾ 理論をそれぞれ用いた。これらの相関式を用いて、各区間での物質収支、熱収支などを計算することによって、吸収塔・放散塔での CO₂ 吸収、放散性能を評価し、第 3 表の性能目標値を達成する最適な装置サイズを検討した。

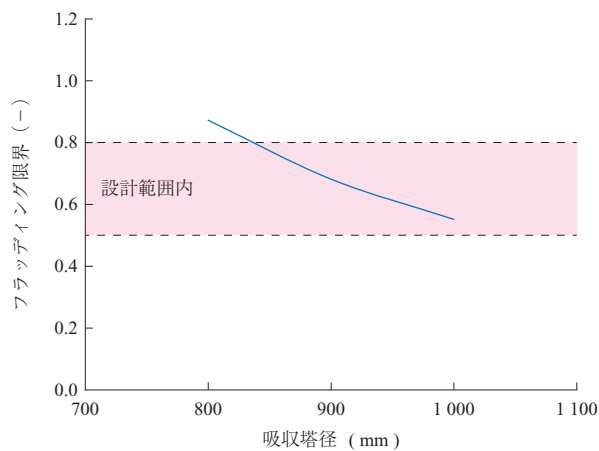
5. シミュレーションによる塔設計

はじめに吸収塔・放散塔の塔径サイズについて検討を行った。充填塔でガス・液を向流接触操作する場合、一定の液流量にてガス流速を増加させた場合に、充填塔におけるガス圧力損失は増大していく。そして、ガス流速がある値を超えると、ガス圧力損失が急激に増加し、さらに液が流下できなくなり塔頂へ逆流する現象（フラッディング）が生じることで運転操作が不可能となる。したがって、充填塔の塔径は、運転時のガス流速がフラッディングを起こさないサイズにする必要がある。

パイロットプラントの吸収塔・放散塔の充填材は、一般

的な市販充填材である MellapakPlus™ 252Y（Sulzer Chemtech：スイス）を用いた。本充填材のフラッディング点は、1 200 Pa/m の圧力損失となる条件とされており、設計範囲としてはフラッディングの余裕度を示すフラッディング限界が 0.5 ~ 0.8 となる塔径サイズで設計される。

MEA 液を用いたときに一般的に運用される液ガス比 6.0 l/m³ の場合の、吸収塔径とフラッディング限界の関係のシミュレーション評価結果を第 3 図に示す。吸収塔で



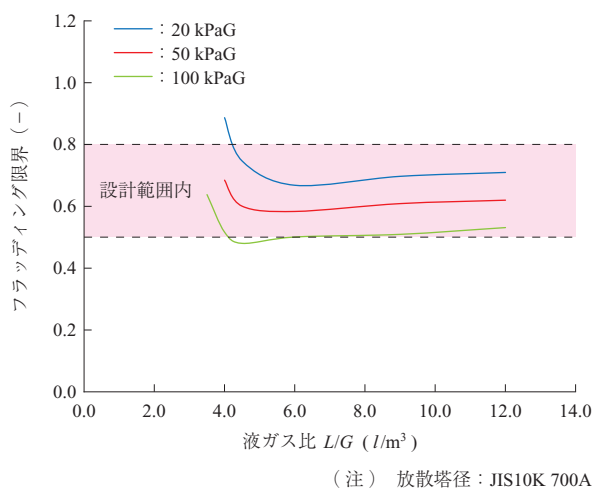
(注) 液ガス比：6.0 l/m³
 吸収塔径：JIS10K 850A

第 3 図 吸収塔径と設計範囲のシミュレーション結果（吸収塔）
 Fig. 3 Fractional capacity of the absorber according to the results of the initial simulation model

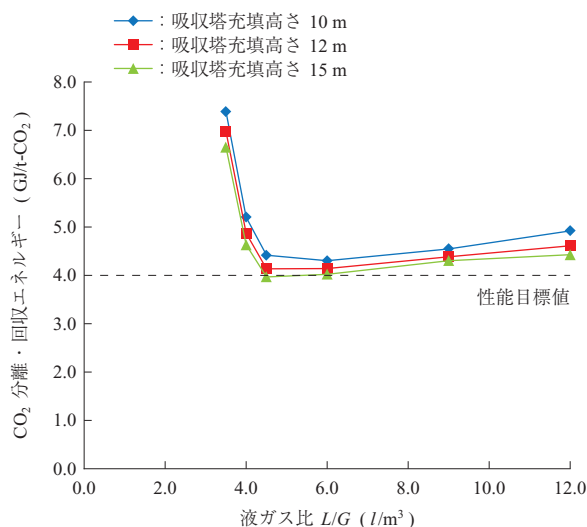
は約 820 ~ 1 000 mm が設計範囲であり、塔径をよりコンパクトにするため、JIS 配管規格 (JIS G 3468) から塔径は JIS10K 850A を選択した。放散塔では、リボイラを用いて液を加熱し CO₂ を放散させるが、吸収液種類によってその最適な運転圧力が変化する。運転圧力が変化することで、放散塔内でのガス流速が変わるため、圧力に応じたフラッディング点を考慮して放散塔径を決定する必要がある。第 4 図に、放散塔径を JIS10K 700A とした場合の、各運転圧力における液ガス比とフラッディング限界のシミュレーション結果を示す。想定する運転圧力 0 ~ 100 kPaG の範囲内において、液ガス比を変えた場合、おおむねフラッディング限界の設計範囲 (0.5 ~ 0.8) に収まっていることから、放散塔径は JIS10K 700A とした。

次に吸収塔充填高さの検討を行った。CO₂ 分離・回収エネルギーを低減するには、液ガス比を小さくし、プロセス内の循環量を減らす必要がある。吸収塔充填高さが高いほど単位液量当たりの CO₂ 吸収量が増加し、液ガス比が低減できる。しかし、コスト面から吸収塔充填高さを低くしなければならないため、吸収液の CO₂ 吸収速度を考慮して、最適な液ガス比、吸収塔充填高さを決定する必要がある。第 5 図に吸収塔充填高さを変えた場合の液ガス比と CO₂ 分離・回収エネルギーのシミュレーション結果を示す。

シミュレーションでは、目標とする CO₂ 分離・回収エネルギー 4.0 GJ/t-CO₂ を達成するには、吸収塔充填高さが 15 m、液ガス比 4.5 l/m³ が最適な運転条件となり、4.0 l/m³ 以下の条件では、CO₂ 分離・回収エネルギーが著しく増加する結果となった。



第 4 図 液ガス比と設計範囲のシミュレーション結果 (放散塔)
Fig. 4 Fractional capacity of the regenerator according to the results of the initial simulation model



第 5 図 液ガス比と CO₂ 分離・回収エネルギーのシミュレーション結果
Fig. 5 Regeneration energy according to the results of the initial simulation model

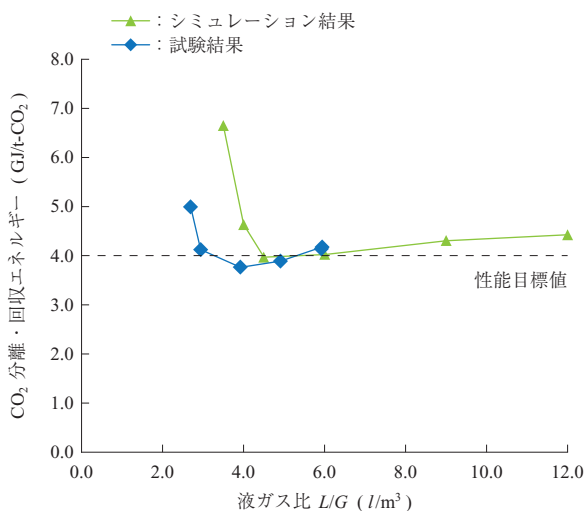
6. 性能評価試験との結果比較

シミュレーション結果を基に、パイロットプラントの設計を実施し、建設を行った。第 6 図に 20 t-CO₂/d パイロットプラントを示す。このパイロットプラントにおける MEA 液での試験結果と、シミュレーションでの性能予測結果を第 7 図に示す。

試験結果では、液ガス比 4.0 l/m³ 時に、最小の CO₂ 分離・回収エネルギー 3.8 GJ/t-CO₂ が得られ、目標値である 4.0 GJ/t-CO₂ 以下の性能が得られた。しかし、第 7 図の結果および試験時の各種温度プロファイル、吸収液中



第 6 図 20 t-CO₂/d パイロットプラント
Fig. 6 Photograph of the pilot plant



第7図 MEA 液での試験とシミュレーション結果の比較
 Fig. 7 Comparison between the test data and the results of the initial simulation model

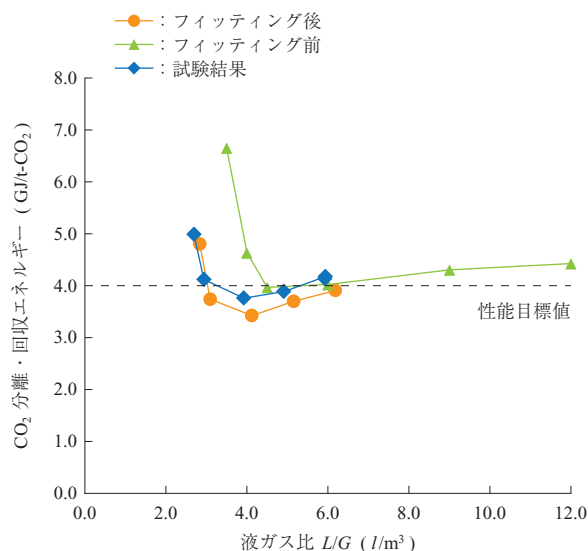
CO₂ 濃度の分析結果などを比較すると、シミュレーションモデルが試験結果と大きく乖離していることが分かった。

シミュレーションモデルを試験結果と整合させるため、モデルのフィッティングを検討した。シミュレーションでは、充填層内の充填材が理想的な全面濡れであると仮定して計算を行ったが、実際は液の偏流や壁面への流れなどにより、充填材表面の一部が活用されていない可能性が高い。これを補正するため、IAF (Interfacial Area Factor) というパラメータを調整した。また、シミュレーション結果では、試験結果と比べ放散塔での放散反応が遅いことが分かったため、MEA の CO₂ 放散反応である (9) 式の反応速度パラメータを調整し、フィッティングを行った。

主に上記 2 点のパラメータ調整を行ったモデルフィッティングによる性能比較を第 8 図に示す。フィッティングによって、試験データとおおむね近いシミュレーション結果が得られた。また、各種温度プロファイルや液中 CO₂ 量などについても良く再現できており、実際のパイロットプラント性能を模擬できるシミュレーションモデルの構築ができた。

7. 結 言

反応速度ベースのプロセスシミュレーションを用いて、CO₂ 分離・回収装置の性能予測、充填塔のサイズ検討を行い、パイロットプラントの設計に活用した。当初のシミュレーションモデルでは、パイロットプラント試験データとの性能差が見られたが、モデルフィッティングするこ



第8図 モデルフィッティングによる性能比較
 Fig. 8 Comparison between the test data and the results of the modified simulation model

とで試験データとの整合性がとれたモデルの構築ができた。

現在、CO₂ 分離・回収性能を向上するため、要素技術 (吸収液、充填材、プロセス) の開発に注力しており、パイロットプラントを用いて各種データの取得に取り組んでいる。今後、これらの試験データを反映して、① 当社で開発した吸収液の物性モデル構築 ② 開発充填材に適した物質移動モデルの改良 ③ プロセスの最適化、を行うことで、シミュレーションモデルの高度化を図り、CO₂ 分離・回収装置の実証、商用プラントの性能予測、設計への活用を行っていく。

参 考 文 献

- (1) International Energy Agency (IEA) : Energy Technology Perspectives 2017 (2017)
- (2) International Energy Agency (IEA) : 20 Years of Carbon Capture and Storage (オンライン) 入手先 < https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/20YearsofCarbonCaptureandStorage_WEB.pdf > (参照 2018-03-05)
- (3) 山田敏彦, 小牧晃洋, 後藤隆弘, 内田輝俊, 藤原直樹, 氣駕尚志 : 酸素燃焼発電プラントの商用化への取組み IHI 技報 Vol. 55 No. 1 2015 年 3 月 pp. 50 - 57
- (4) 株式会社 IHI : 低炭素社会に適合した石炭火力発電の実現へ IHI 技報 Vol. 55 No. 4 2015 年

- 12月 pp. 32 - 35
- (5) B. R. W. Pinsent, L. Pearson and F. J. W. Roughton : The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions Transactions of the Faraday Society Vol. 52 (1956) pp. 1 512 - 1 520
- (6) H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa and M. Honda : The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method The Chemical Engineering Journal Vol. 13 No. 1 (1977) pp. 7 - 12
- (7) 中村正秋 : 三相反応装置の実施状況 化学工学 Vol. 46 No. 4 1982年4月 pp. 199 - 202
- (8) J. L. Bravo, J. A. Rocha and J. R. Fair : Mass Transfer in Gauze Packings Hydrocarbon Processing Vol. 64 No. 1 (1985.1) pp. 91 - 95
- (9) J. L. Bravo, J. A. Rocha and J. R. Fair : A Comprehensive Model for the Performance of Columns Containing Structured Packings Chemical engineering progress symposium series Vol. 128 (1992) pp. A439 - A457
- (10) T. H. Chilton and A. P. Colburn : Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction Industrial & Engineering Chemistry Vol. 26 No. 11 (1934) pp. 1 183 - 1 187