



キーワード

CO₂ 排出削減のためのアミンスクラビング溶液中の CO₂ 吸収モニタリングに求められている堅牢かつ正確な方法

概要

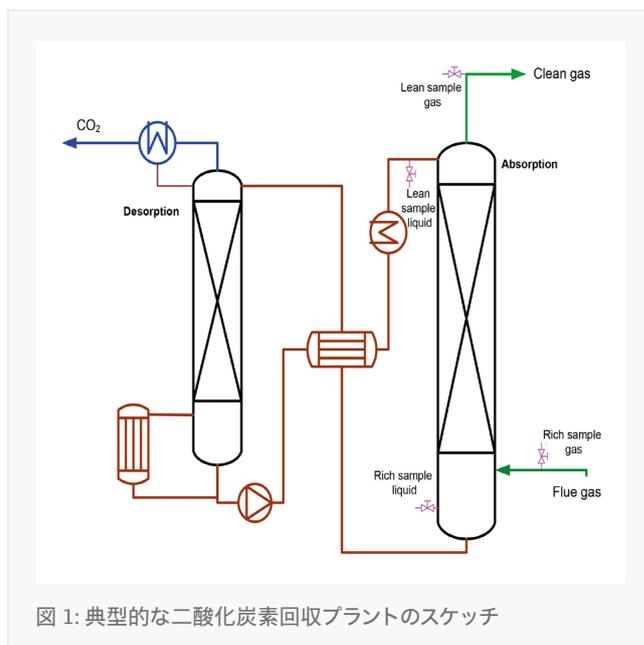
multi N/C シリーズの TIC 測定は、アミン吸収溶液中の CO₂ ルーチンモニタリングに、正確で、自動化された、信頼性の高い方法の提案

化石燃料の燃焼による CO₂ 排出削減の効率制御のためのアミンスクラビング溶液中の TIC 測定

はじめに

二酸化炭素の排出量を削減し、地球温暖化を抑制することは、現在および将来の世代にとって大きな課題となっています。産業界における CO₂ の主な排出源には、化石燃料を燃やす火力発電所、廃棄物焼却施設、セメント/コンクリート製造などがあります。これらの産業では、排煙から CO₂ を吸収し、その後の精製、液化、貯蔵を可能にするために、追加の炭素回収・貯留プラント (CCS) を設置することが可能です。カーボンニュートラルを目指して CO₂ を分離、回収し、貴重な製品へ転換して再利用することは、産業界の研究や新技術の開発において大きなテーマとなっています。

二酸化炭素の回収プラントでは、一般的に、液体溶媒を使用し、吸収部 (図 1 右部) で二酸化炭素を捕捉し、脱着部 (図 1 左部) で放出した後に吸収部へ再循環させます。



これらの液体溶媒は一般的に 30% アミンのようなアミン水溶 (例えばモノエタノールアミン - MEA、2 アミノ - 2 メチル - 1 プロパノール - AMP など) からなり、吸収部の CO₂ と反応して化学結合します。



脱着工程で加熱すると化学結合が反転し、ほぼ純粋な CO₂ が放出されます。しかし、加熱はエネルギーが必要なプロセスであり、必要な熱量を減らすことでランニングコストを大幅に削減することができます。しかし、脱着時の投入熱量を減らす (脱着温度を下げる) ということは、アミン溶媒中の残存 CO₂ 量が多くなり、吸収能力を低下させることにもなります。

吸収性能と必要な火力の最適値を求めるためには、アミン溶液中の CO₂ 負荷のモニタリングが非常に重要であり、そのために定期的な測定が必要です。この測定は、ラマン分光法、一般的な滴定、TOC/TIC 分析装置による全無機体炭素 (TIC) 分析など、さまざまな方法で行うことができます。アミン溶液は熱応力による経時変化を受けるため、その結果生じる分解や変色のプロセスが分光測定法の妨げになり

ます。しかし、機器による TIC 分析はこれらの変化による影響を受けないことが示されており、スクラバー溶液への CO₂ 負荷のモニタリングに最適な方法です。

このアプリケーションノートでは、アナリティクイエナの multi N/C 2100S を使用して、リーンソルベント (吸収部に流れる CO₂ 量が少ない溶媒) とリッチソルベント (脱着部に流れる CO₂ 濃度が高い溶媒) における CO₂ 濃度を TIC 法で測定しました。また、一部のサンプルでは、従来から使用している容量滴定法との比較分析も行いました。この目的のために、スイスの Sulzer Chemtech Ltd. が運営する試験設備で、定常状態に達したあとにリーンおよびリッチな濃度の異なるサンプルを採取しました。ここでは、合成ガス、すなわち既知量の CO₂ が混合された周囲の空気が、吸収部に供給されました。入口と出口のガスサンプルは NDIR 検出器によって連続的に CO₂ 濃度をモニターしました。

サンプルと測定条件

TIC の分析は DIN EN 1484 に記載の TIC 測定に準拠して、multi N/C 2100S にオートサンプラー AS60 を接続して行いました。

サンプルと試薬

- Sulzer Chemtech のテスト溶液から、それぞれ 12 個のリーンおよびリッチサンプル
- 自動 TIC 測定のための 10% リン酸
- TIC 検量線溶液 (炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウム)

サンプル前処理と測定

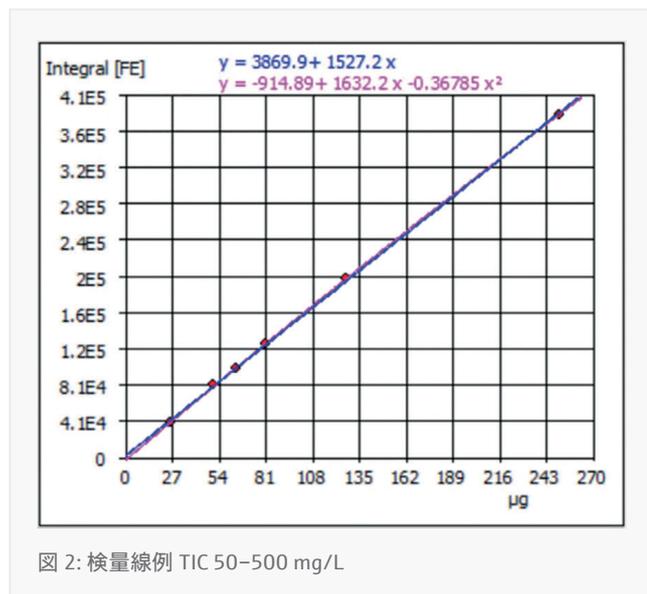
リーン溶液サンプルは脱イオン水で 1:30 で、リッチ溶液サンプルは 1:100 で希釈しました。希釈倍率は最終 CO₂ 濃度に依存し、300-400 mg/L を目標としました。全てのサンプルは 8 mL サンプルバイアルに充填し、アルミホイルでふたをして、サンプルトレイに設置しました。

直接 TIC 測定では、500 μL の代表的なサンプルをマイクロシリンジで分析装置の TIC リアクターに注入しました。一定量の 10% リン酸が自動的に TIC リアクターに注入されま

した。リン酸によって HCO₃⁻ は CO₃²⁻ (CO₂ の溶存型) に変換されます。溶存型の CO₂ は純粋なキャリアガス (純酸素あるいは炭化水素及び CO₂ の含まれていない合成空気) によるパージによって溶液から放出されます。測定ガスは適切な乾燥、精製の後、検出器に運ばれます。定量はビームフォーカス NDIR 検出器による非分散型赤外分光法により行われました。

検量線

multi N/C を使用して、TIC 濃度 5-50 mg/L と 50-500 mg/L の 2 つの範囲で、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム (50:50 混合) 混合標準により検量線を作成しました。全ての検量線溶液は DIN EN 1484 に準拠して調整しました。どちらの範囲でも検量線は直線で近似しました。



メソッド設定

表 1: multi N/C 2100S のメソッド設定

パラメーター	仕様
測定メソッド	TIC
酸化分解	10% H ₃ PO ₄
測定回数	最小2回、最大3回
オートサンプラー、ラック、バイアルサイズ	AS 60、60ポジション、8 mLバイアル
注入前の共洗い	3回
注入量	500 µL
積分時間	240 秒

結果と考察

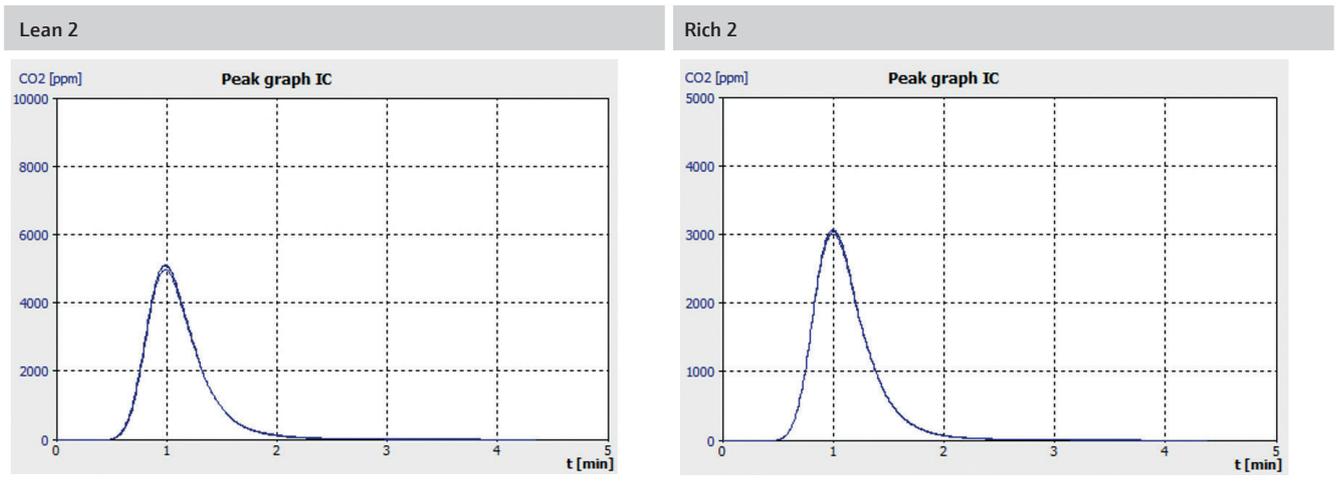
分析結果の一例を表 2 および表 3 に示します。TIC 測定は 1 つのサンプルからそれぞれ複数回注入して行いました。リーンおよびリッチサンプルのペアは異なる操作条件で採取しました。

比較として、サンプルは標準的な滴定法でも分析しました。滴定は手作業が多いため、サンプル "Lean 2" のみ繰り返し分析しました。この標準偏差は TIC 分析の約 10 倍でした。

表 2: リーンおよびリッチサンプルのTICと滴定法による結果比較

サンプル名	結果TIC (希釈) ± SD [mg/L]	希釈倍率	TIC法によるCO ₂ 濃度 ± SD [%-wt]	滴定法によるCO ₂ 濃度 ± SD [%-wt]
Lean 1	338.2 ± 0.94	1:30	3.489 ± 0.010	2.922
Rich 1	293.7 ± 0.28	1:100	9.683 ± 0.009	13.841
Lean 2	450.3 ± 3.75	1:30	4.875 ± 0.032	4.212 ± 0.34
Rich 2	271.8 ± 2.42	1:100	8.989 ± 0.080	9.233
Lean 3	465.7 ± 1.30	1:30	4.714 ± 0.013	4.034
Rich 3	280.2 ± 1.10	1:100	9.313 ± 0.037	8.883

表 3: リーンおよびリッチサンプルの測定ピークの例



測定ピークの例から、1つのサンプル容器からの複数回の注入における測定値の再現性が優れていることがわかります。その結果、TIC法は添加したCO₂の既知量に対する偏差が最も小さく、標準偏差も分析方法の中で最も小さくなっています。気相のNDIR分析はやや精度が落ちますが、オンラインで濃度が確認できるため有用です。しかし、液体サンプルの滴定は最も精度が悪く、標準偏差も最大です。

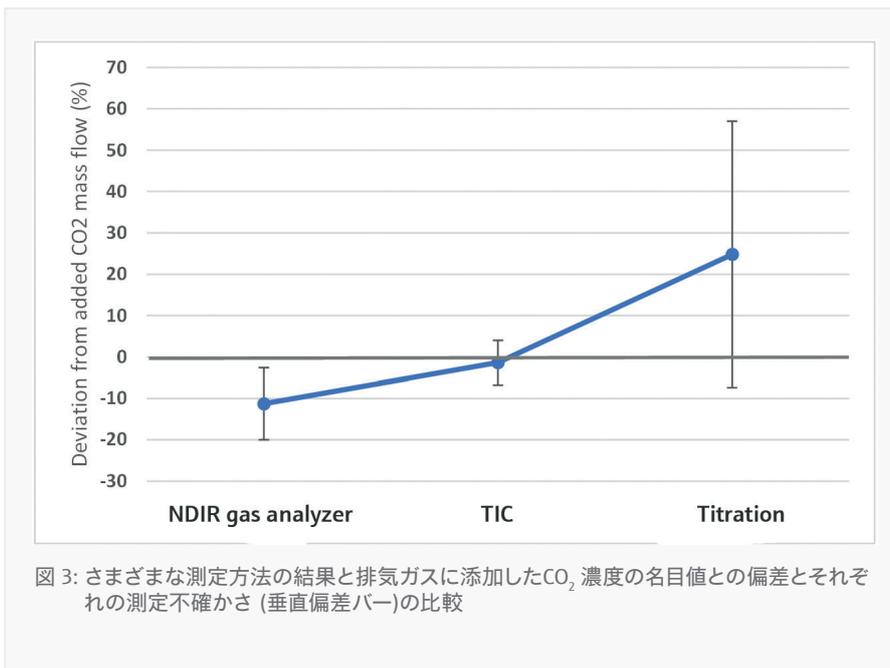


図 3: さまざまな測定方法の結果と排気ガスに添加したCO₂ 濃度の名目値との偏差とそれぞれの測定不確かさ(垂直偏差バー)の比較

結論

multi N/C シリーズを利用した TIC 測定は、化石燃料焼却プロセスからの CO₂ 排出を削減するための吸収液中の CO₂ 濃度測定において、非常に堅牢な測定方法を提供します。測定データに示されるように、この方法は非常に小さな標準偏差で非常に良い精度の結果になりました。他の方法と比較して、必要な工数やサンプル調製の手間が少なく、さらなる経済的なメリットもあります。

オートサンプラー AS 60 を接続した直接注入方式の TOC 計 multi N/C 2100S は、1 回の分析あたりのサンプル消費量が非常に少なくなるという利点があります。通常、5 mL 以下のサンプルで TIC を 3 回測定するのに十分です。一方、フローインジェクション方式の TOC 計 multi N/C 3100 を AS vario + 希釈ラックを組み合わせることで、元のサンプルの希釈倍率をを 1 : 5 から 1 : 100 まで設定できるため、より快適な操作が可能になります。

multi N/C 2100S も multi N/C 3100 もアミン吸収溶液の TIC/CO₂ 濃度モニタリングのために最適な装置です。また、電気化学検出器 (ChD) や化学発光検出器 (CLD) のような窒素検出器と組み合わせると、直接 TOC/TN₀ を測定することでこれらの水系吸収液中のアミン濃度の測定に使用することができます。



図 4: multi N/C 2100S

References

- [1] DIN EN 1484: 2019-04 Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)

謝辞

本測定法はスイスのSulzer Chemtech AGがAnalytik Jenaの協力を得て開発、実現したものです。貢献してくださったLuca GALL, Bernhard HORSCHITZ, Ilja AUSNERに感謝します。multi N/C 2100Sに搭載された新手法の使用により、Sulzer社の吸収測定設備の測定精度が大幅に向上し、今後の吸収測定に確信を持つことができました。

SULZER

この文書は、発行時の情報とデータに基づき作成しており、情報は変更される可能性があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書より優先される場合があります。