

モノエタノールアミン水溶液を用いたCO₂分離装置を持つ熱機関の性能

井亀 優*・菅 進*・平岡 克英*・熊倉 孝尚*

Performance Analysis of Combustion Engines with CO₂ Separator

Using Aqueous Monoethanolamine Solution

By

Masaru IKAME, Susumu KAN, Katsuhide HIRAOKA, and Takanao KUMAKURA

Abstract

With regard to CO₂ recovery from exhaust gas of combustion engines, a systems analysis is performed for a diesel engine and a gas turbine of 10,000kW class with a packed column CO₂ separator using aqueous monoethanolamine(MEA) solution.

A CO₂ mass transfer calculation model verified on the basis of the authors' experiments for a packed column CO₂ absorber and stripper is used in the analysis. Effects of operating parameters, such as gas and liquid feed rates of the CO₂ separator, stripping temperatures, the highest loading factors, and MEA concentrations of the solution, on the performance are presented with the calculation model. Performances of the diesel engine system and the gas turbine system are evaluated in terms of net output power, CO₂ recovery ratios, and volume of the packed columns for the absorber and the stripper.

Primary results are: (1)using the rejected heat of combustion engines for CO₂ recovery is an effective mean; (2)CO₂ recovery from the engines at a thermal efficiency of 50% reduces the efficiency and results in 42% of thermal efficiency at 80% of CO₂ recovery ratio; (3)attainable maximum CO₂ recovery ratio is constrained by the mole ratio of steam fed in the stripper to CO₂ in the exhaust gas and the mole ratio of the CO₂ to MEA in the solution; (4)heights of the packed columns result in around 1 meter, while the diameters around 3 to 6 meters.

*機関動力部

原稿受付 平成10年3月4日

審査済 平成10年5月13日

目次

1. 緒言	2
2. CO ₂ 回収型熱機関の概要と性能計算方法	3
2.1 CO ₂ 回収型熱機関の概要	3
2.1.1 CO ₂ 回収型ディーゼルエンジン	3
(1) エンジン本体及び排熱回収ボイラ	3
(2) CO ₂ 分離装置	3
(3) CO ₂ 液化装置	5
2.1.2 CO ₂ 回収型ガスタービン	5
2.2 性能計算方法	5
2.2.1 システム性能の計算方法	5
2.2.2 充てん塔式CO ₂ 分離装置の計算モデルとパラメータ	7
2.2.3 計算条件	7
(1) エンジンの諸元と補機条件	7
(2) CO ₂ 分離装置の条件	8
3. 計算結果	8
3.1 ディーゼルエンジンシステム	8
3.1.1 吸収塔と再生塔のCO ₂ 分圧変化	8
3.1.2 CO ₂ 分離装置のパラメータがシステム総出力と充てん層総体積に及ぼす影響	10
(1) 吸収塔と再生塔の気液供給速度の影響	10
(2) 再生温度、MEA濃度、ローディング係数の最高値、充てん物称呼寸法の影響	10
3.2 ガスタービンシステム	12
3.2.1 吸収塔と再生塔のCO ₂ 分圧変化	12
3.2.2 CO ₂ 分離装置のパラメータがシステム総出力と充てん層総体積に及ぼす影響	12
(1) 吸収塔と再生塔の気液供給速度の影響	12
(2) 再生温度、MEA濃度、ローディング係数の最高値、充てん物称呼寸法の影響	13
3.2.3 排気再循環の効果	14
3.3 CO ₂ 回収型熱機関の運転状態の比較	15
4. 計算結果の考察	18
4.1 CO ₂ 回収率の最高値	18
4.2 熱効率とCO ₂ 回収率の最高値	20
5. 結論	21
参考文献	22

1. 緒言

大気中のCO₂濃度が年々上昇し、これによる地球温暖化が危惧されている。著者らは、地球温暖化への対応策として、海外の太陽エネルギーを利用して得る水素と火力発電所、船舶等から回収するCO₂からメタノールを合成し、運輸交通機関の燃料として利用する太陽水素メタノールエネルギーシステムを提案し、その評価を行ってきた^{1), 2)}。熱機関の排気ガスからのCO₂回収は、このエネルギーシステムを実現する上で重要な技術課題の一つであり、現在の化石燃料に

頼るエネルギーシステムにおいても地球温暖化防止のための重要な技術課題となっている。

化学工業の分野では、種々の吸収液を用いた化学吸収式のCO₂分離装置が工業的に用いられている。化学吸収式のCO₂分離装置を用いて熱機関の排気ガスからCO₂を回収する場合には、CO₂回収に必要なエネルギーや装置の大きさが小さいことが重要である。各種吸収液の中で、モノエタノールアミン（以下MEA）水溶液は、熱機関の排気ガス程度のCO₂濃度のガスからCO₂を良く吸収するため、CO₂回収装置を小型化する上で適している。CO₂を吸収したMEA水溶液からCO₂を放散させて水溶液を再生するには熱エネルギーが必要であり、一般に再生は吸収液を水蒸気に直接接触させること（スチームストリッピング）により行われる。この水蒸気の温度は130℃程度であり、これは熱機関の排熱を利用して容易に得ることができる。従って、MEA水溶液を吸収液とする化学吸収式のCO₂分離装置を用いて、熱機関の熱効率を大幅に低下させることなく、排気からCO₂を回収できる可能性がある。

MEA水溶液を用いた化学吸収式CO₂分離装置による熱機関からのCO₂回収については、清原³⁾が蒸気タービン発電所のCO₂回収に必要なエネルギーの試算結果をパイロットプラントの実験結果に基づいて報告している。また、Bjerve等⁴⁾が海上石油掘削基地の動力源として想定したガスタービン、蒸気タービン、ガスエンジンの排気からのCO₂回収の事前評価結果を報告している。Bjerve等は、この中で海上石油掘削基地用の動力源としては排気再循環率40%のコンバインドサイクルガスタービンが最も適しているとしている。しかし、いずれの報告も熱機関のCO₂回収装置の設計の詳細についてはふれていない。

著者等は、熱機関用CO₂分離装置の性能推定の基礎資料を得るため、充てん塔を用いてMEA水溶液のCO₂吸収・再生特性に関する実験を行った^{5), 6)}。さらに、充てん塔内の物質移動計算モデルを作成し、実験結果と比較した上で、この計算モデルの有効性を確認した⁶⁾。すなわち、吸収モデルに関しては、Onda等^{7), 8)}のガス側及び液側物質移動係数と濡れ面積の実験式が、著者等のより広いパラメータ範囲で実施した実験結果に適用できることを示した。再生モデルに関しては、Weiland等⁹⁾の可逆瞬間反応を仮定した再生モデルに恩田等の実験式を組み込んだ再生モデルが、十分な精度で著者らの実験結果に適用できることを示した。

本論文では、船用主機関の代表的エンジンであるディーゼルエンジンについて、排気ガスの排熱を利用してCO₂を回収する場合、主機関の性能とCO₂回収率はどの程度になるか、CO₂回収装置の主要部である充てん層はどのような体積になるか、そしてこれらにCO₂

回収装置の設計パラメータがどのような影響を及ぼすのかを、著者等の充てん層物質移動計算モデルを用いて検討した。また、大型船用ディーゼルエンジンと同程度の熱効率を有するコンバインドサイクルガスタービンからのCO₂回収も比較のために検討した。

これらの結果をふまえて、熱機関の排熱を利用してCO₂を回収する場合のCO₂回収率の最高値と熱効率に関して考察した。燃料には、太陽水素メタノールエネルギーシステムで得られるメタノールを想定した。以下に検討結果を報告する。

使用記号

- C_L : 吸収液の比熱、[kJkg⁻¹K⁻¹]
- C_{MEA} : MEA濃度、[molm⁻³]
- D_P : 充てん物称呼寸法、[mm]
- G : 気相空塔モル速度、[molm⁻²s⁻¹]
- L : 液相空塔質量速度、[kgm⁻²s⁻¹]
- m : モル流量、[mols⁻¹]
- m_C : 熱機関が発生するCO₂のモル流量、[mols⁻¹]
- m_{CR} : 回収したCO₂のモル流量、[mols⁻¹]
- m_w : 再生塔供給水蒸気モル流量、[mols⁻¹]
- m_{wT} : 再生塔塔頂水蒸気モル流量、[mols⁻¹]
- P_n : システム総出力、[kW]
- p : CO₂分圧、[kPa]
- p_{tot} : 再生塔全圧、[kPa]
- Q_{tot} : CO₂分離装置の全必要熱量、[kJ s⁻¹]
- r_w : 水の蒸発熱、[kJmol⁻¹]
- S : 充てん層断面積、[m²]
- T : 温度、[K]
- t_s : 再生温度、[°C]
- V_{col} : 充てん層総体積、[m³]
- W : 質量流量、[kgs⁻¹]
- y : 気相CO₂モル分率、[-]

ギリシャ文字

- α_R : CO₂回収率、[-]
- ΔT : 温度差、[K]
- η_n : システム正味熱効率、[-]
- ρ : 密度、[kgm⁻³]
- φ : ローディング係数、[-]

添字

- A : 吸収塔
- B : 塔底
- e_q : 平衡値
- EX : 排気ガス
- h : 最高値
- L : 吸収液
- l : 最低値
- S : 再生塔

T : 塔頂

2. CO₂回収型熱機関の概要と性能計算方法

2.1 CO₂回収型熱機関の概要

2.1.1 CO₂回収型ディーゼルエンジン

CO₂回収装置を取り付けたディーゼルエンジンの概要を図-1に示す。このディーゼルエンジンシステムは、エンジン本体、排熱回収ボイラ、CO₂分離装置及びCO₂液化装置から構成される。以下にこれらの装置の概要を示す。

(1) エンジン本体及び排熱回収ボイラ

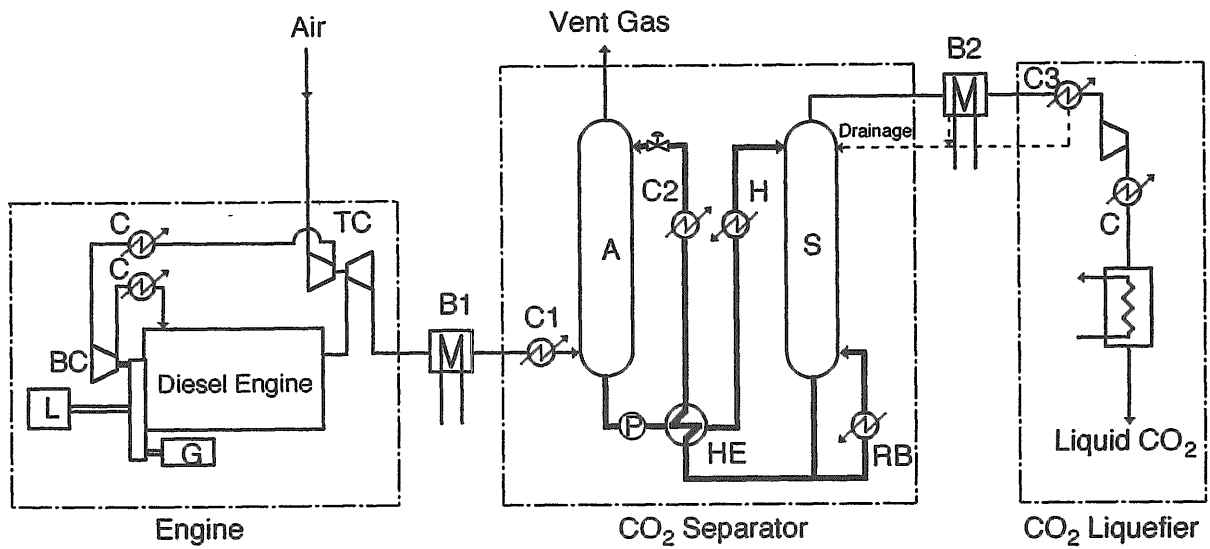
このシステムでは、ターボチャージャTCの排気側下流に排熱回収ボイラB1を取り付け、CO₂分離装置が必要とする飽和水蒸気を得る。水蒸気量が不足する場合は、ターボチャージャのタービン膨張比を小さくして、タービン出口温度を排熱回収ボイラで必要とされる水蒸気量が確保できる温度になるように決める。この場合、タービン膨張比が小さくなり、過給圧力が必要な値より低くなるので、エンジンに直結した機械駆動過給機BCによって過給仕事を補う。また、タービン出口圧力は大気圧より高くなるが、この排気圧力を利用した動力回収は行わないこととし、排熱回収ボイラ出口の圧力は大気圧とする。さらにCO₂分離装置に必要な熱量が増すと、排気ガスだけでは所定の水蒸気が得られない場合が生じる。この場合は、排熱回収ボイラB1で発生させる水蒸気の飽和温度・圧力を下げるとともに、補助熱回収ボイラB2も使って必要量の水蒸気を得た後、これを所定の温度になるように出力軸で直接駆動される蒸気圧縮機で圧縮することにより昇温して所定の水蒸気を得る。なお、図-1では蒸気圧縮機は省略している。

補助発電機Gは、出力軸で直接駆動され、補機に必要な電力を供給する。

(2) CO₂分離装置

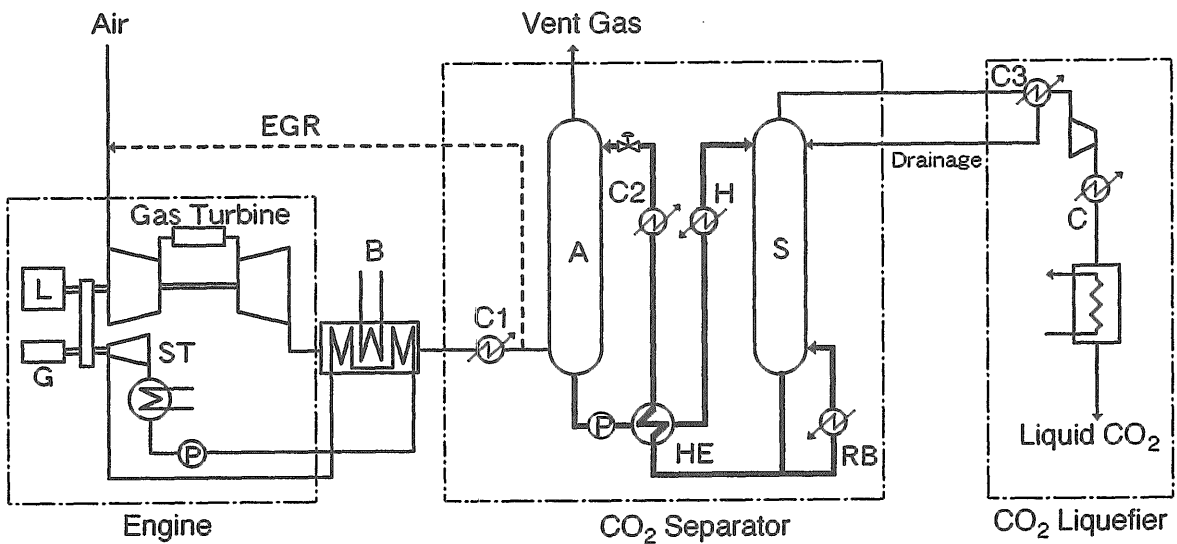
CO₂分離装置の吸収塔Aと再生塔Sは、それぞれ気体と液体が向流で接触する充てん塔式の装置とする。排熱回収ボイラを出た排気ガスは、排気ガス冷却器C1によって、吸収塔入口温度まで冷却された後、吸収塔に入る。

CO₂分離装置では、MEA水溶液が吸収塔と再生塔の間を循環し、吸収塔では、排気ガスからCO₂を吸収し、再生塔では、水蒸気中にCO₂を放散する。再生塔中で水蒸気中に放散されたCO₂は、水蒸気との混合ガスとなって塔頂から流出し、補助熱回収ボイラB2を介して、CO₂液化装置に送られる。再生塔で必要なスチームストリッピング用の水蒸気は、リボイラRBで発生し、その一部は再生塔内で凝縮してCO₂放散の吸熱反応熱に相当する凝縮潜熱を放出する。吸収塔と再生塔の吸収液出口温度は、それぞれおよそ40



- | | |
|------------------------------|---------------------|
| A : Absorber | HE : Heat Exchanger |
| B1,B2 : Heat Recovery Boiler | L : Load |
| BC : Booster | P:Pump |
| C,C1,C2,C3 : Cooler | RB : Reboiler |
| G : Generator | S : Stripper |
| H : Heater | TC : Turbocharger |

図-1 CO₂回収装置持つディーゼルエンジンの概要



- | | |
|--------------------------|--------------------|
| A : Absorber | L : Load |
| B : Heat Recovery Boiler | P:Pump |
| C,C1,C2,C3 : Cooler | RB : Reboiler |
| G : Generator | S : Stripper |
| H : Heater | ST : Steam Turbine |
| HE : Heat Exchanger | |

図-2 CO₂回収装置持つガスタービンの概要

～60℃、130～140℃であり、それらの間には100℃近い温度差がある。そこで熱交換器H Eで吸収塔からの低温の吸収液と再生塔からの高温の吸収液との間で熱交換を行い、さらに吸収塔入口側には吸収液冷却器C 2を、再生塔入口側には吸収液加熱器Hを設置する。

リボイラと吸収液加熱器に必要な熱エネルギーは、排熱回収ボイラが発生する飽和水蒸気により供給する。

(3) CO₂液化装置

回収されたCO₂と水蒸気の混合ガスは、CO₂冷却器C 3で水蒸気を除去し、CO₂圧縮機、CO₂液化機によって液化された後貯蔵される。冷媒圧縮機及び吸収液循環ポンプPは電動機で駆動され、その電力は補助発電機Gから供給する。

2.1.2 CO₂回収型ガスタービン

CO₂回収装置を取り付けたガスタービンの概要を図-2に示す。図-2のガスタービンシステムは、ガスタービン本体の排気ガスの熱量がCO₂回収に必要な熱量を十分上回るため、その排熱を有効に利用するため、蒸気タービンとのコンバインドサイクルを構成するものとする。蒸気タービンとCO₂分離装置に必要な水蒸気は、排熱回収ボイラBで発生させる。排熱回収ボイラの下流には排気ガス冷却器C 1を設置し、排気ガス温度を吸収塔の入口温度まで下げる。

ガスタービンは、ディーゼルエンジンに比べて空気過剰率が大きいので、単位出力当たりの排気ガス流量が多く、排気ガス中のCO₂濃度もディーゼルエンジンが5～6%程度に対して3～4%程度と低いので、大きな吸収塔を必要とする。このため、排気ガス流量を減らし、吸収塔入口のCO₂濃度を高めることをねらって、排気ガスを再循環するガスタービンシステムも検討した。排気ガス再循環(EGR)の経路を図中に点線で示す。ガスタービンでは、高温の排気ガスを圧縮機入口に戻すと圧縮動力が大幅に増大するため、EGRは一般的には実現性は無い。しかし、本ガスタービンシステムでは排気ガスを常温近くまで下げるので、EGRが適用可能になる。

CO₂分離装置及びCO₂液化装置は、ディーゼルエンジンシステムと主要な構成は同じである。

2.2 性能計算方法

2.2.1 システム性能の計算方法

本報告では、CO₂回収型エンジンシステムの性能を、システム総出力P_n、CO₂回収率 α_R 及び充てん層総体積V_{CO₂}によって検討する。充てん層総体積V_{CO₂}は吸収塔と再生塔の充てん層の体積の和とする。

図-3にディーゼルエンジンシステム性能計算の概略の流れを示す。ディーゼルエンジンシステムシステムの総出力P_nは、CO₂を回収しない場合のエンジン軸出力から、CO₂回収時の補助発電機と機械駆

動過給機及び蒸気圧縮機(必要な場合)の動力を差し引いた出力とする。なお、ディーゼルエンジンのシリンダー入口空気温度と圧力及びシリンダー出口排気ガス温度と圧力は一定とする。すなわちディーゼルエンジン本体の性能は不変とする。

性能計算では、まずディーゼルエンジンの出力と熱効率及び空気過剰率から排気ガス流量とCO₂濃度を求める。すなわち、出力と熱効率及びメタノールの発熱量からメタノール消費量を求め、これに空気過剰率を考慮することにより排気ガスの流量と組成が求められる。さらに、冷却器C 1で冷却しているため、吸収塔入口では排気ガスが水蒸気で飽和していると仮定し、吸収塔入口の排気ガスの流量と組成を求める。

CO₂濃度と別に与えられたCO₂回収率 α_R からCO₂回収量を求め、CO₂液化動力を計算する。CO₂回収率は、エンジンが発生するCO₂に対する回収されたCO₂のモル流量比である。CO₂液化装置の消費動力は、CO₂の圧縮動力と液化動力の和であり、CO₂回収量、CO₂圧縮機効率、冷媒圧縮機効率及びCO₂液化機の成績係数を使って求める。

吸収塔入口の排気ガス流量と、与えられた吸収塔の気相空塔モル速度すなわちガス供給速度及び吸収塔と再生塔の液相空塔質量速度すなわち吸収液供給速度から、吸収塔と再生塔の充てん層断面積が決まり、吸収液循環流量と再生塔蒸気流量も計算できる。

次に、2.2.2で述べる充てん塔式CO₂分離装置の計算モデルを用いて、所定のCO₂回収率を与える充てん層高さを求める。すなわち、充てん層高さを未知数として、吸収塔と再生塔の入口、出口における吸収液の状態が、所定のCO₂回収率に相当する値に一致するまで繰り返し計算を行う。充てん層断面積と高さから充てん層体積を計算する。充てん層内のCO₂分圧が平衡分圧に等しくなるとき、すなわちピンチ状態になるときをもってCO₂回収率の限界値として計算を中止する。

次に、排熱回収ボイラの入口ガス温度を決めるために、CO₂回収に必要な熱量を求める。CO₂回収に必要な熱量は、リボイラと吸収液加熱器の必要熱量の和であり、リボイラの必要熱量は、水の蒸発熱と再生塔水蒸気流量の積であり、吸収液加熱器の必要熱量は、吸収液比熱と吸収液循環流量及び高温吸収液と低温吸収液の温度差の積である。これらの熱は再生温度の飽和蒸気の潜熱で供給され、排熱回収ボイラでは、再生温度の飽和水を蒸発させる。

CO₂回収に必要な熱量と排気ガスの熱バランスから、排熱回収ボイラの入口温度条件が決まる。機械駆動過給機の圧縮仕事量は、まずターボチャージャのタービン膨張比を、タービン出口排気ガス温度が排熱回収ボイラ入口温度になるように決め、ターボチャージャのタービンと圧縮機の効率を使ってターボチャージャ

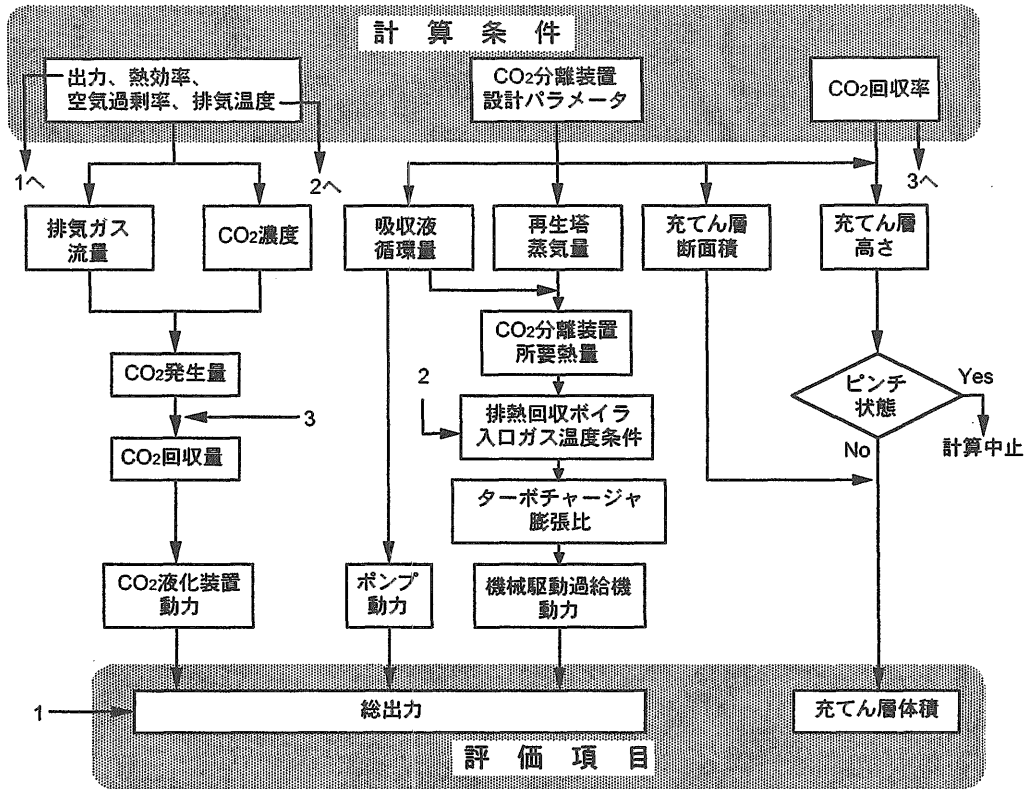


図-3 ディーゼルエンジンシステムの計算の流れ

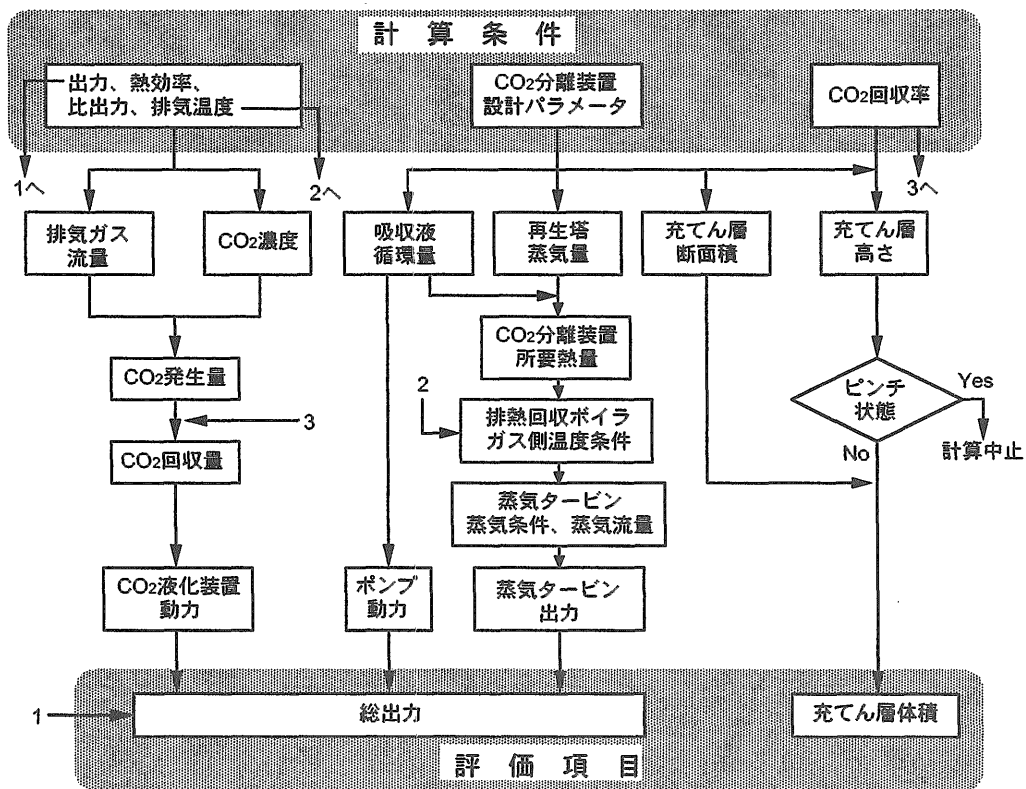


図-4 ガスタービンシステムの計算の流れ

の圧縮機出口空気圧力と温度を計算する。これを入口条件として、機械駆動過給機の所要動力を求める。

吸収液循環ポンプの動力は、再生塔と吸収塔の圧力差と吸収液循環流量から計算する。

以上述べた各動力から総出力を計算する。

図-4にガスタービンシステム性能計算の概略の流れを示す。ガスタービンシステムの総出力は、ガスタービン出力と蒸気タービン出力の和から補助発電機動力を差し引いた出力とする。この場合、ガスタービンの出力は一定とし、すなわち排気ガスの流量と温度は一定で、排熱回収ボイラの入口条件を一定としている。従ってCO₂を回収する場合は、蒸気タービンに供給する蒸気条件が変化して総出力が変わる。本報告のガスタービンの比出力は、単位排気ガス流量当たりの出力と定義している。出力と熱効率及びメタノールの発熱量からメタノール消費量を求め、これに比出力を考慮することにより排気ガスの流量と組成が求められる。

排熱回収ボイラでは、まずCO₂回収装置の所要熱量をガス温度の中間の範囲でまかない、残りのガス温度の範囲で蒸気タービン用の蒸気を得るものとした。蒸気タービンはランキンサイクルとし、初圧力、初温度及び蒸気流量は、排熱回収ボイラの温度条件の範囲内で、蒸気タービン出力が最大になるように選んだ。計算には水と蒸気の実用国際状態式¹⁰⁾を用いた。

補機動力と充てん層体積の計算方法はディーゼルエンジンシステムと同様である。

2.2.2 充てん塔式CO₂分離装置の計算モデルとパラメータ

充てん塔式CO₂分離装置の計算モデルは、既報⁶⁾の吸収モデルと再生モデルを一体化したもので、単位断面積の吸収塔と再生塔の充てん層内の気相と液相の間のCO₂移動速度及び塔内のCO₂分圧分布を計算する。この計算モデルにより、所定のCO₂回収量に対して必要な塔高さを計算する。吸収モデルは、化学反応による物質移動の増大効果を考慮するため不可逆非瞬間二次反応を仮定し、Onda等^{7), 8)}が与えた充てん層のガス側物質移動係数、液側物質移動係数及び濡れ面積の実験式を組み込んだモデルで、再生モデルは、Weiland等⁹⁾に従って可逆瞬間反応を仮定して化学反応による影響を表し、Onda等の実験式を組み込んだモデルで、著者らの行った実験結果^{5), 6)}に対して十分な精度で適用できた。参考のため検証結果の一例を図-5に示す。この図は、MEA水溶液から単位量のCO₂を放散させるのに必要なエネルギーについて、種々の条件下で得た実験値とそれに対応する再生モデルによる計算値を比較したものである。図に示すように、計算値と実験値は30%以内の差で良く一致した。

CO₂分離装置の計算では、パラメータとして、充てん物の称呼寸法(直径で代表する)D_P、吸収液の

MEA濃度C_{MEA}とローディング係数の最高値φ_h、吸収塔における気相空塔モル速度G_Aと液相空塔質量速度L_A及び吸収液入口温度、再生塔における気相空塔モル速度G_Sと液相空塔質量速度L_S及び再生温度t_Sを考える。

ローディング係数φは、吸収液中に吸収されたCO₂のMEAに対するモル比を表す。化学量論的に1モルのCO₂と2モルのMEAが反応するので、この値が0.5になったとき吸収液中のMEAが全てCO₂と反応したことを表す。ローディング係数は吸収塔出口と再生塔入口で最高値φ_hとなる。気相空塔モル速度Gと液相空塔質量速度Lは、それぞれ充てん物が無い状態の充てん塔単位断面積当たりのモル流量と質量流量とする。G_A、L_A、G_S及びL_Sは、気相と液相の間で行われるCO₂と水蒸気の移動により、各塔の入口と出口で変わるので、本報告では各塔の入口の値で代表する。

G_A、L_A、G_S及びL_Sの間には、吸収塔と再生塔の断面積をそれぞれS_A、S_Sとすると次のような関係にある。吸収塔については、熱機関の排気ガスのある流量に対して、ガス流速の増加によって液が流下できなくなるいつ汪限界と圧力損失を考慮し、気相空塔モル速度G_Aを与えると、吸収塔の充てん層断面積S_Aが決まり、さらに液相空塔質量速度L_Aを与えると吸収液循環流量(=L_AS_A)が決まる。再生塔については、液相空塔質量速度L_Sを与えると吸収液循環流量から再生塔断面積S_S(=吸収液循環流量/L_S)が決まり、続いて気相空塔モル速度G_Sを与えると再生塔水蒸気流量(=G_SS_S)が決まる。

選択されたG_S、L_S、G_A及びL_Aの組み合わせに対して、吸収塔と再生塔の充てん層高さを高くするほど、高いCO₂回収率が得られるが、充てん層内の吸収液のCO₂平衡分圧と気相のCO₂分圧の差が局所的に零になって、そこでのCO₂の物質移動が無くなった場合、充てん層高さをさらに高くしてもCO₂回収率は高くなり、CO₂回収率は最高値となる。

2.2.3 計算条件

(1) エンジンの諸元と補機条件

本報告で仮定したディーゼルエンジンとガスタービンの諸元を、それぞれ表-1、表-2に示す。

ディーゼルエンジン本体は、出力10,000kW、熱効率50%、空気過剰率2.0、過給圧力300kPa、排気圧力250kPa、排気温度450℃のエンジンを想定する。燃料はメタノールで、完全燃焼を仮定する。ディーゼルエンジンのターボチャージャー、機械駆動過給器の動力は、圧縮機の効率を80%、タービンの効率を85%として計算する。

ガスタービン本体は、ディーゼルエンジンと同じ出力10,000kWで、熱効率35%、排気温度530℃のエン

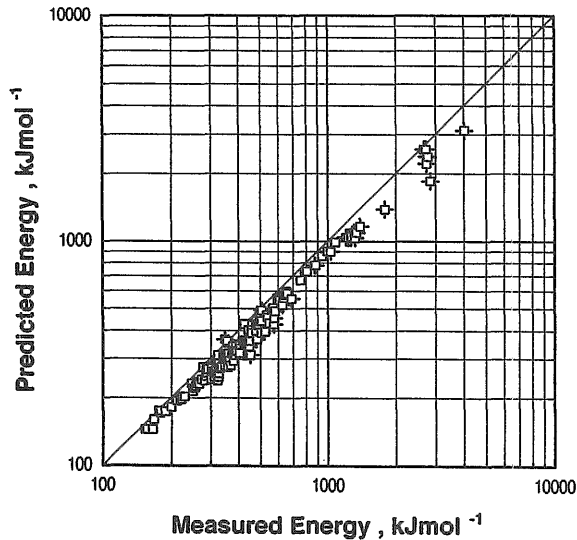


図-5 CO₂放散に要するエネルギーの実験値と計算値の比較

表1 ディーゼルエンジンの諸元

Specifications of Diesel Engine

Shaft Power	[kW]	10,000
Thermal Efficiency	[-]	0.50
Excess Air Ratio	[-]	2.0
Fuel	[-]	Methanol

Intake Air Temp.	[°C]	(40)
Boost Press.	[kPa]	300
Exhaust Gas Temp.	[°C]	450
Press.	[kPa]	250

Exhaust Gas Flow Rate	[mols ⁻¹]	496
CO ₂ Conc.	[%v]	6.3

表2 ガスタービンの諸元

Specifications of Gas Turbine

Shaft Power	[kW]	10,000
Thermal Efficiency	[-]	0.35
Specific Power	[kW/(mols ⁻¹)]	9.0
Fuel	[-]	Methanol

Exhaust Gas Temp.	[°C]	530

Exhaust Gas Flow Rate	[mols ⁻¹]	1,110
CO ₂ Conc.	[%v]	4.0

ジンを想定する。ガスタービンの比出力は、排気ガス流量に対して9.0kW/(mol/s)とし、この値は排気ガス再循環を行う場合も変わらないとする。なお排気ガス再循環を行わない場合、この値は空気過剰率3.25に相当する。このガスタービンシステムの蒸気タービンは小出力であり、その効率には出力の大きさと初圧力の影響が大きいため、これらの影響を考慮した式¹¹⁾によりタービン効率を求める。タービン出口蒸気の乾き度は0.9と仮定する。

排熱回収ボイラと再生塔ボイラ及び吸収液加熱器での伝熱量の計算においては、ピンチポイントまたは高温流体と低温流体の最小温度差を8℃とする。

ポンプ効率と補機駆動用電動機及び発電機の効率は90%とする。

分離されたCO₂は、-18℃での飽和状態(飽和圧力2.08MPa)まで加圧・冷却して液化する。これに必要な動力は、CO₂圧縮機の効率を80%、CO₂液化機の成績係数を3.5と仮定して計算する。

(2) CO₂分離装置の条件

CO₂分離装置の充てん物は磁器製ラシヒリング(円筒状の充てん物)とする。排気ガスと吸収液の吸収塔入口温度は40℃、また吸収液の再生塔入口温度は、設定する再生温度に等しいとし、塔壁を通しての放熱損失は無視する。その他、性能計算に使用したCO₂分離装置のパラメータの値は、ディーゼルエンジンシステムのものを表-3に、ガスタービンシステムのもの表-4にまとめて示す。これらのパラメータの値は著者らの実験結果を考慮して選んだ。表中の*付きの数値は本計算の基準条件を表すもので、一つのパラメータ値を変える場合、他のパラメータ値は*付の数値に固定して計算した。

3. 計算結果

3.1 ディーゼルエンジンシステム

3.1.1 吸収塔と再生塔のCO₂分圧変化

吸収塔と再生塔について、気相のCO₂分圧とそれに接する液相のローディング係数φの関係(操作線と呼ばれる)を実線で、液相のローディング係数とCO₂平衡分圧の関係(平衡線と呼ばれる)を一点鎖線で、それぞれ図-6(a)、図-6(b)に示す。この例は、表-3に*で示す基準条件の場合で、3つのCO₂回収率について示している。吸収塔入口での排気ガス流量は467mols⁻¹、CO₂濃度は6.7%vとなる。操作線と平衡線の間に分圧差がCO₂移動推進力を表す。

吸収塔では、図-6(a)の操作線に示すように、気相のCO₂分圧は吸収により塔底から塔頂に向かって低下し、液相のローディング係数は塔頂から塔底に向かって増加する。CO₂平衡分圧はローディング係数が大きいほど高くなり、ローディング係数が0.4を越

表3 CO₂分離装置の計算パラメータ (ディーゼルエンジンシステム)

Calculation Conditions for CO₂ Separator (Diesel Engine)

Packing ²	Nominal size, D_p	[mm]	6*	12	25	
	Solution	MEA concentration, C_{MEA}	[molm ⁻³]	1000	3000*	5000
		Highest loading factor, ϕ_h	[-]	0.35	0.40	0.45*
Absorber	Superficial gas feed rate, G_A	[molm ⁻² s ⁻¹]	20	30*	40	
	Superficial liquid feed rate, L_A	[kgm ⁻² s ⁻¹]	1	2*	3	
Stripper	Superficial steam feed rate, G_S	[molm ⁻² s ⁻¹]	5	10*	15	
	Superficial liquid feed rate, L_S	[kgm ⁻² s ⁻¹]	3	4*	6	
	Stripping temperature, t_s	[°C]	120	130*	140	

1. The figures with an asterisk stands for the reference condition.
2. Both an absorber and a stripper are packed with ceramic Raschig rings.

 表4 CO₂分離装置の計算パラメータ (ガスタービンシステム)

Calculation Conditions for CO₂ Separator (Gas Turbine)

Packing ²	Nominal size, D_p	[mm]	6*	12	25	
	Solution	MEA concentration, C_{MEA}	[molm ⁻³]	1000	3000*	5000
		Highest loading factor, ϕ_h	[-]	0.35	0.40	0.45*
Absorber	Superficial gas feed rate, G_A	[molm ⁻² s ⁻¹]	30*	40	50	
	Superficial liquid feed rate, L_A	[kgm ⁻² s ⁻¹]	1	1.5	2.0*	
Stripper	Superficial steam feed rate, G_S	[molm ⁻² s ⁻¹]	4	6	10*	
	Superficial liquid feed rate, L_S	[kgm ⁻² s ⁻¹]	4*	8	10	
	Stripping temperature, t_s	[°C]	120	130*	140	

1. The figures with an asterisk stands for the reference condition.
2. Both an absorber and a stripper are packed with ceramic Raschig rings.

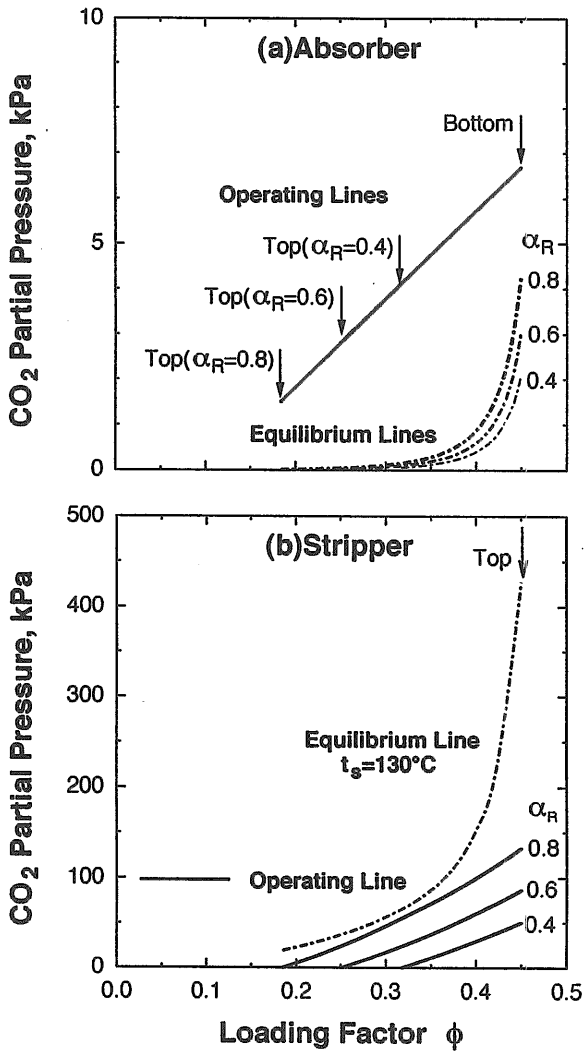


図-6 吸収塔と再生塔のCO₂分圧変化 (ディーゼルエンジン) (a)吸収塔(b)再生塔

えた領域では、その変化は急激である。

一方、再生塔では、図-6 (b)の操作線に示すように、気相のCO₂分圧は塔底の零から塔頂に向かって増加し、液相のローディング係数は塔頂から塔底に向かって低下する。再生塔のCO₂平衡分圧は吸収塔のそれよりオーダーが一桁大きくなっているが、CO₂回収率を高くするに従って、操作線と平衡線は互いに接近してピンチ状態になり、ついには接触してCO₂回収率は上限となる。本報告のCO₂回収率の最大値のほとんどが、この再生塔のピンチ条件で与えられている。

3.1.2 CO₂分離装置のパラメータがシステム総出力と充てん層総体積に及ぼす影響

(1) 吸収塔と再生塔の気液供給速度の影響

図-7に吸収塔の気相空塔モル速度G_Aをパラメータにして、システム総出力P_n及び充てん層総体積V_{Col}

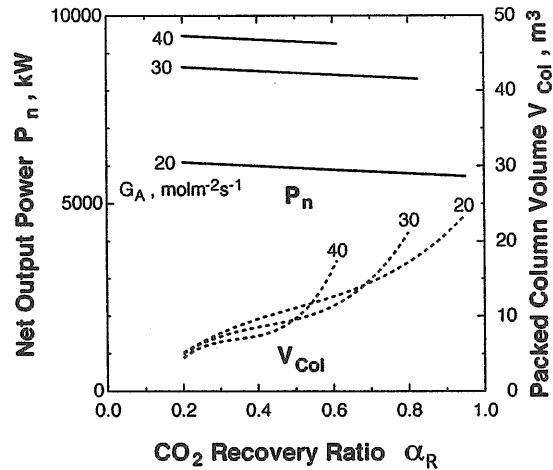


図-7 吸収塔の気相空塔モル速度G_Aの影響 (ディーゼルエンジンシステム)

とCO₂回収率α_Rとの関係を示す。それ以外のパラメータの値は表-3に*で示す基準条件の値である。

CO₂を回収することにより、総出力P_nはディーゼルエンジン本体の出力10,000kWより小さくなる。G_Aが大きいがP_nが大きくなるが、CO₂回収率の最高値は小さくなる。本報告では、CO₂回収率の増分を0.05として計算を進めており、吸収塔又は再生塔内で、気相のCO₂分圧が平衡分圧に等しくなる部分が生じない最大のCO₂回収率を、便宜的にCO₂回収率の最高値と見なした。また、CO₂回収率が0.2未満の領域は実用的でないため検討対象から除いた。基準条件のG_A=30molm⁻²s⁻¹でCO₂回収率80%の場合、出力8,320kW、熱効率41.6%になり、エンジン本体の熱効率に比べて17%減少する。

パラメータG_Aを固定した場合、CO₂回収率を高くすると、システム総出力が緩やかに減少する。これは、CO₂の液化に要する動力がCO₂回収率に比例して増加するためであるが、CO₂液化動力はシステム総出力に比較して小さい。

充てん層総体積V_{Col}は、CO₂回収率と共に大きくなるが、CO₂回収率の最高値近傍では急増し、吸収塔の気相空塔モル速度が大きいかほど、低いCO₂回収率で急増し始める。

図-8に吸収塔の液相空塔質量速度L_Aの影響を、図-9に再生塔の気相空塔モル速度G_Sの影響を、図-10に再生塔の液相空塔質量速度L_Sの影響を示す。これらの液及びガス供給速度のシステム総出力P_n、充てん層総体積V_{Col}に与える影響は、吸収塔の気相空塔モル速度G_Aと同様の傾向を示している。これら四つのパラメータの影響の関係は4章の考察で述べる。

(2) 再生温度、MEA濃度、ローディング係数の最高値、充てん物称呼寸法の影響

図-11に再生温度t_sをパラメータにして、システム総出力P_n及び充てん層総体積V_{Col}とCO₂回収率α_R

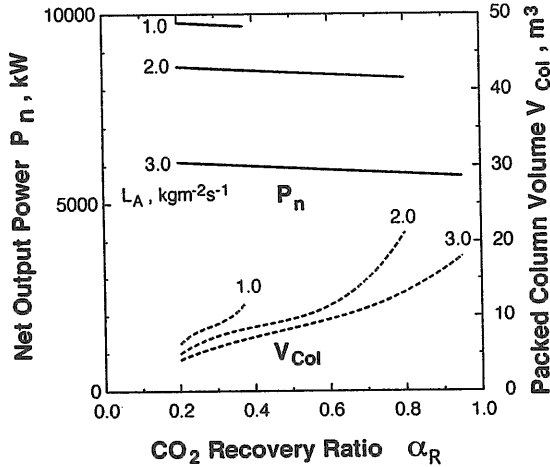


図-8 吸収塔の液相空塔質量速度 L_A の影響 (ディーゼルエンジンシステム)

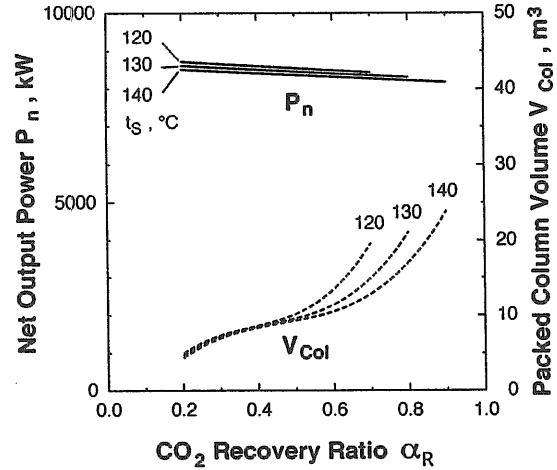


図-11 再生温度 t_s の影響 (ディーゼルエンジンシステム)

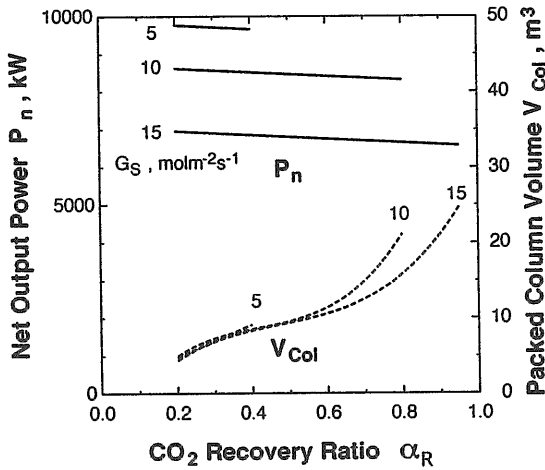


図-9 再生塔の気相空モル速度 G_s の影響 (ディーゼルエンジンシステム)

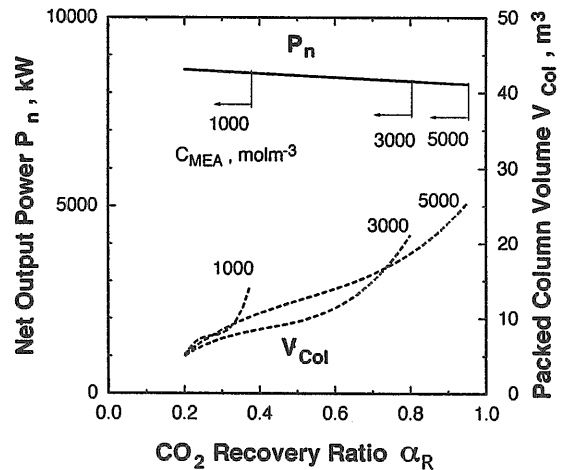


図-12 MEA濃度 C_{MEA} の影響 (ディーゼルエンジンシステム)

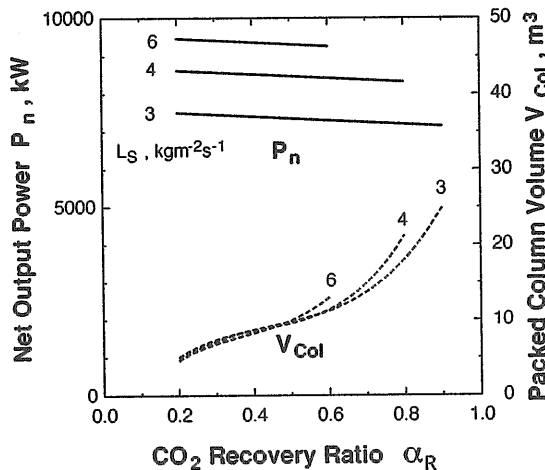


図-10 再生塔の液相空塔質量速度 L_s の影響 (ディーゼルエンジンシステム)

との関係を示す。

再生温度 t_s が高い方が、システム総出力 P_n は小さくなるが、その影響は小さい。CO₂回収率の最高値は再生温度が高いほど高い。これは再生温度が高いほどCO₂平衡分圧が増して、気相のCO₂モル分率がより高い値までCO₂の放散が進むためである。

充てん層総体積 V_{Col} は、再生温度が低いほど、低いCO₂回収率で急増し始める。図-12にMEA濃度 C_{MEA} の影響を示す。MEA濃度はシステム総出力 P_n には影響しないが、MEA濃度が高いほどCO₂回収率の最高値が高くなる。これは、MEA濃度が高いほどCO₂吸収によるローディング係数の変化が小さいため、再生塔内の吸収液のローディング係数が高く保たれ、CO₂平衡分圧が増して気相のCO₂モル分率がより高い値までCO₂の放散が進むためである。充てん層総体積 V_{Col} は、MEA濃度が低いほど、低いCO₂回収率で増

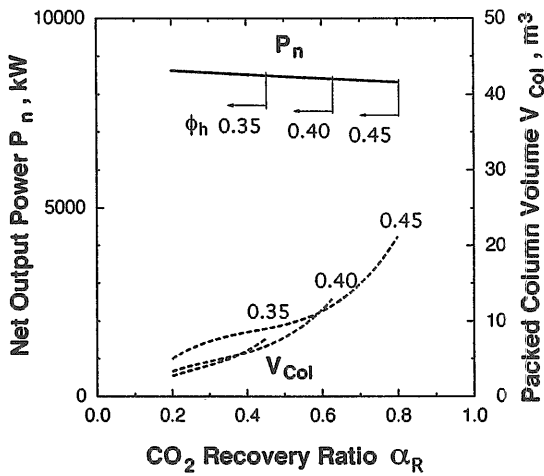


図-13 ローディング係数の最高値 ϕ_h の影響 (ディーゼルエンジンシステム)

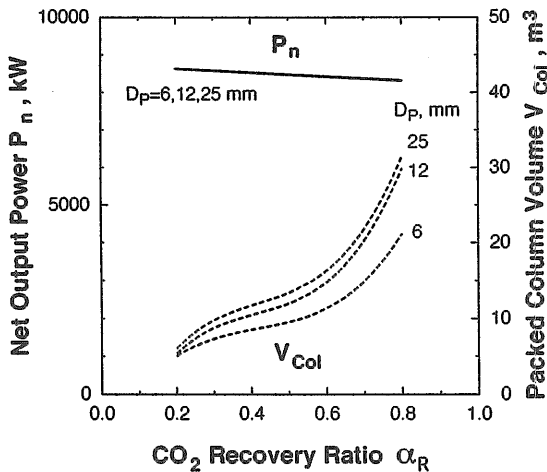


図-14 充てん物の称号寸法 D_p の影響 (ディーゼルエンジンシステム)

加し始める。

図-13にローディング係数の最高値 ϕ_h の影響を示す。ローディング係数の最高値 ϕ_h もシステム総出力 P_n には影響しない。ローディング係数の最高値が高くなると CO_2 回収率の最高値が高くなる。これは、ローディング係数の最高値が高いほど、再生塔内の吸収液の CO_2 平衡分圧が高くなるためである。充てん層総体積 V_{col} は、ローディング係数の最高値が低いほど、低い CO_2 回収率で増加し始める。

図-14に充てん物の称号寸法 D_p の影響を示す。 D_p はシステム総出力 P_n には影響せず、 D_p が大きい方が充てん層体積が大きくなる。これは、Onda等⁷⁾によれば、充てん層の単位体積当たりの濡れ面積が、充てん物の称号寸法にほぼ反比例して小さくなるためである。

3.2 ガスタービンシステム

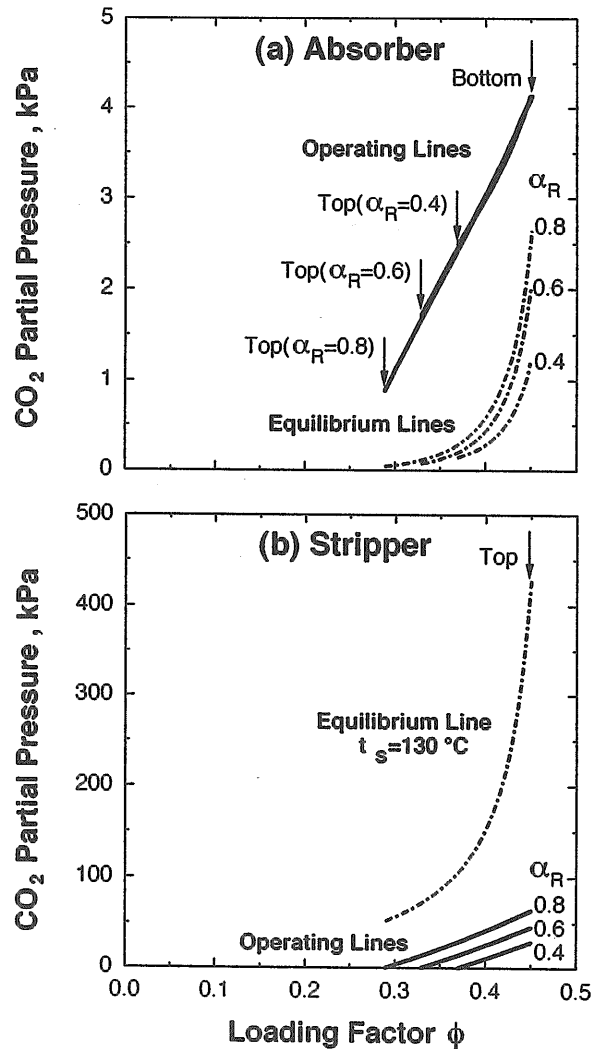


図-15 吸収塔と再生塔の CO_2 分圧変化 (ガスタービンシステム) (a)吸収塔 (b)再生塔

3.2.1 吸収塔と再生塔の CO_2 分圧変化

排気再循環を行わないガスタービンシステムの、表-4に*で示す基準条件における吸収塔と再生塔の操作線と平衡線の関係を、それぞれ図-15(a)、図-15(b)に示す。吸収塔入口での排気ガス流量は $1,100 \text{ mol s}^{-1}$ 、 CO_2 濃度は $4.1\% \text{ v}$ となる。

ガスタービンシステムの吸収塔と再生塔の CO_2 分圧変化は、吸収塔入口の CO_2 分圧がディーゼルエンジンシステムの場合より低くなるが、定性的にはディーゼルエンジンシステムと同様の变化を示す。

3.2.2 CO_2 分離装置のパラメータがシステム総出力と充てん層総体積に及ぼす影響

(1) 吸収塔と再生塔の気液供給速度の影響

図-16に吸収塔の気相空塔モル速度 G_A をパラメータにして、システム総出力 P_n 及び充てん層総体積 V_{col} と CO_2 回収率 α_R との関係を示す。それ以外のパ

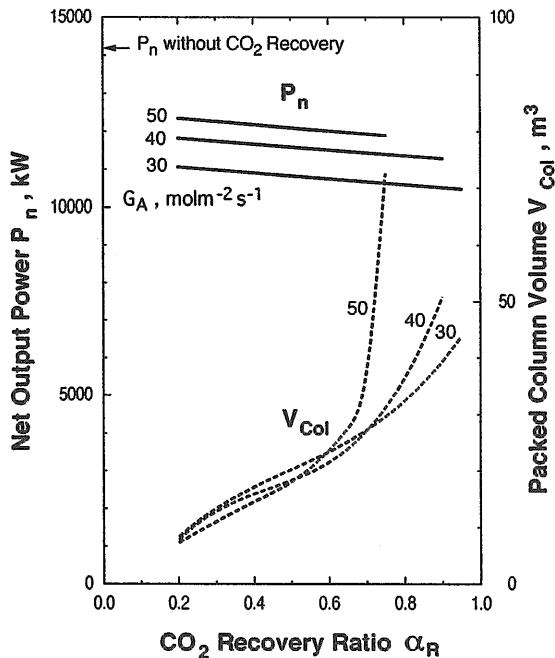


図-16 吸収塔の気相空塔モル速度 G_A の影響 (ガスタービンシステム)

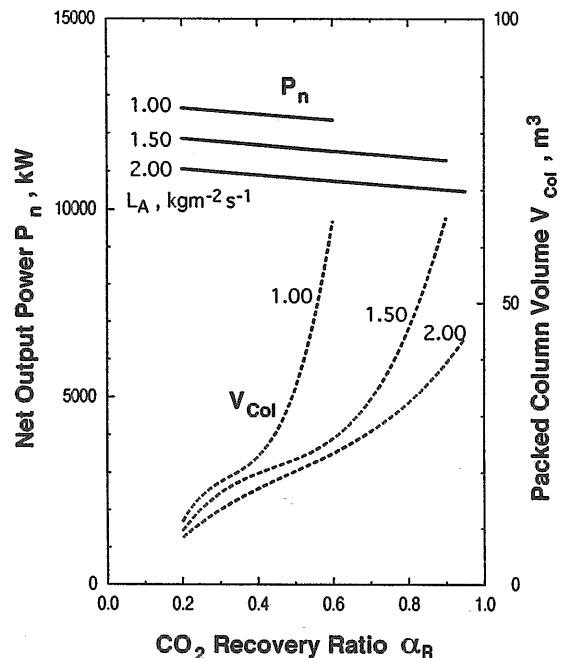


図-17 吸収塔の液相空塔質量速度 L_A の影響 (ガスタービンシステム)

ラメータの値は、表-4 に*で示す基準条件の値である。

システム総出力 P_n は、ガスタービン本体の出力 10,000kW よりも大きい。すなわち、 CO_2 回収に排熱を利用して蒸気タービン用の蒸気が得られる。吸収塔の気相空塔モル速度 G_A が大きいほど、システム総出力 P_n は増すが、 CO_2 回収率 α_R の最高値は低くなる。 CO_2 回収を行わない場合、発生蒸気はすべて蒸気タービンで使用され、本システムは通常のコンバインドサイクルとなる。この場合、システム総出力は 14,200kW、低位発熱量基準の熱効率は約 50% になる。比較のためこの値を図中に示す。これと基準条件の $G_A = 30 \text{ molm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で CO_2 回収率 80% の場合と比較すると、システム総出力は約 10,610kW、正味の熱効率は 37% で、 CO_2 回収により正味の熱効率は約 2% 低下している。

基準の計算パラメータの場合の CO_2 回収率の最大値は 95% で、ディーゼルエンジンの CO_2 回収率の最大値 80% よりも大きい。この意味については 4 章の考察で述べる。ガスタービンシステムの充てん層総体積 V_{Col} の増加の傾向はディーゼルエンジンシステムと同様であるが、パラメータが基準条件で CO_2 回収率が 80% の場合と比較すると約 1.5 倍大きくなる。

図-17 に吸収塔の液相空塔質量速度 L_A の影響を、図-18 に再生塔の気相空塔モル速度 G_S の影響を、図-19 に再生塔の液相空塔質量速度 L_S の影響を示すが、吸収塔の気相空塔モル速度 G_A と同様の傾向を示す。

(2) 再生温度、MEA 濃度、ローディング係数の最高

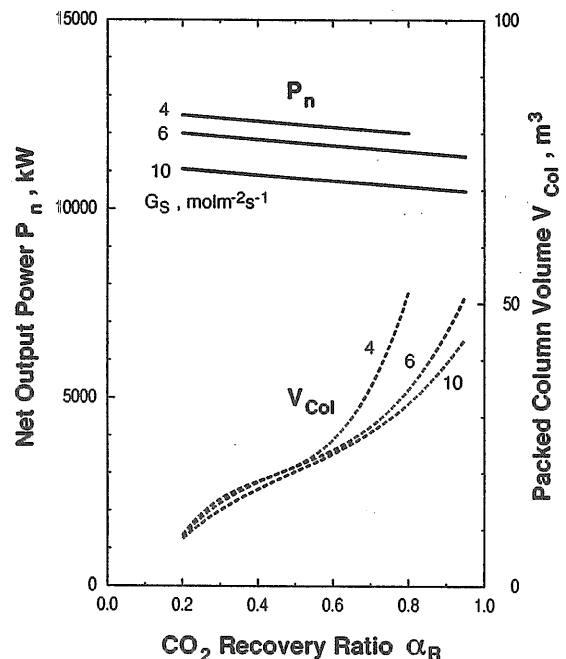


図-18 再生塔の気相空塔モル速度 G_S の影響 (ガスタービンシステム)

値、充てん物称呼寸法の影響

システム総出力 P_n 及び充てん層総体積 V_{Col} と CO_2 回収率 α_R との関係、再生温度 t_s 、MEA 濃度 C_{MEA} 、ローディング係数の最高値 ϕ_h 及び充てん物称呼寸法 D_p をパラメータにして、それぞれ図-20、図-21、図-22、図-23 に示す。

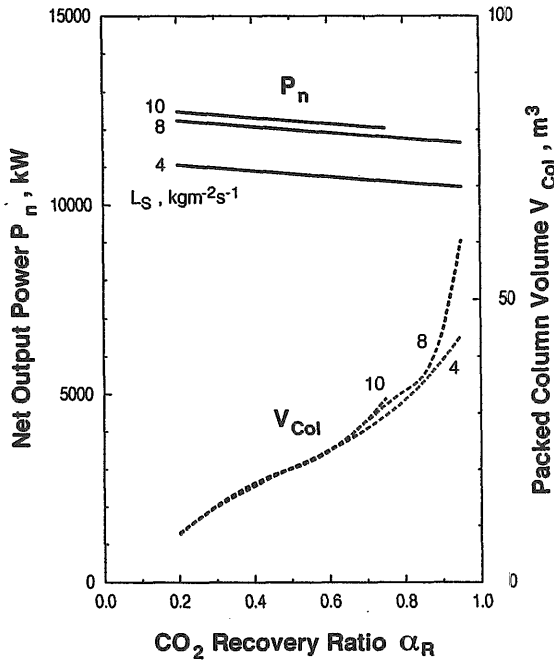


図-19 再生塔の液相空塔質量速度 L_s の影響 (ガスタービンシステム)

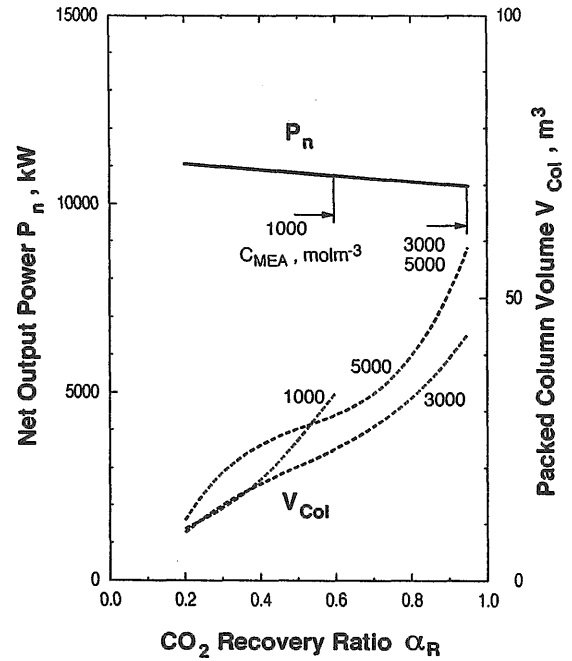


図-21 MEA 濃度の影響 C_{MEA} (ガスタービンシステム)

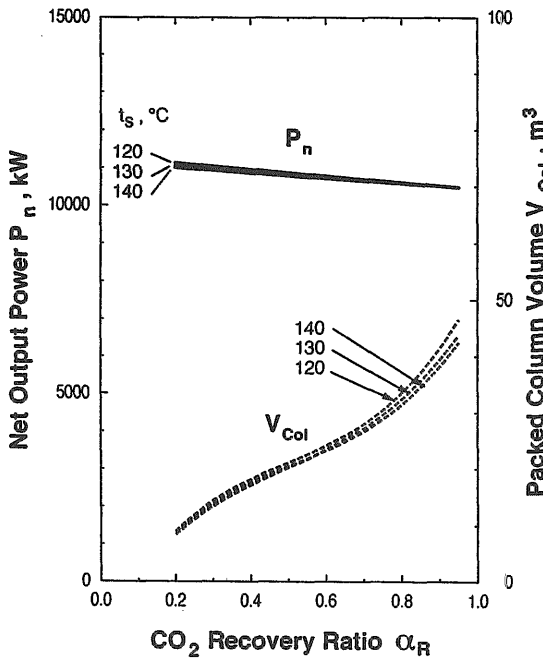


図-20 再生温度の影響 t_s (ガスタービンシステム)

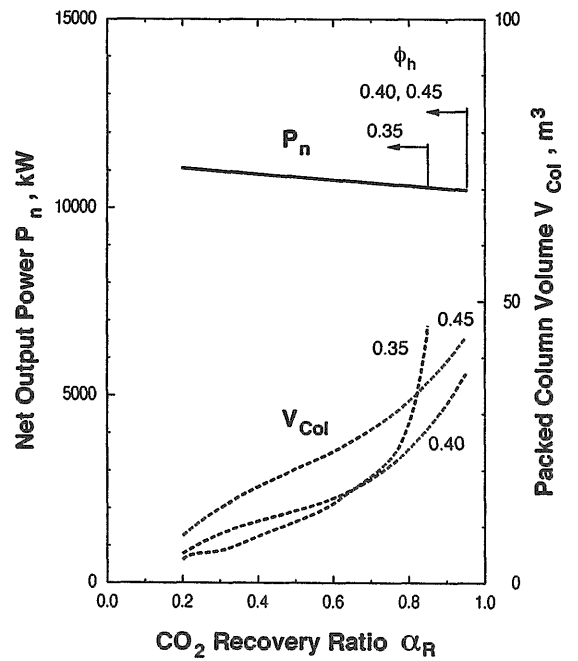


図-22 ローディング係数の最高値 ϕ_h の影響 (ガスタービンシステム)

再生温度、MEA濃度、ローディング係数の最高値、充てん物称呼寸法はシステム総出力にはほとんど影響しない。再生温度、MEA濃度、ローディング係数の最高値を高くすることは、CO₂回収率を高くする上で有効である。しかしCO₂回収率の最高値が既に高いため、その効果はディーゼルエンジンシステムの場合に比べてやや小さい。

合に比べてやや小さい。

3.2.3 排気再循環の効果

ガスタービンは、単位出力当たりの排気ガス流量が多く、排気中のCO₂濃度も低いため、吸収塔の体積が大きくなる。排気ガス再循環を行うと、排気ガス流

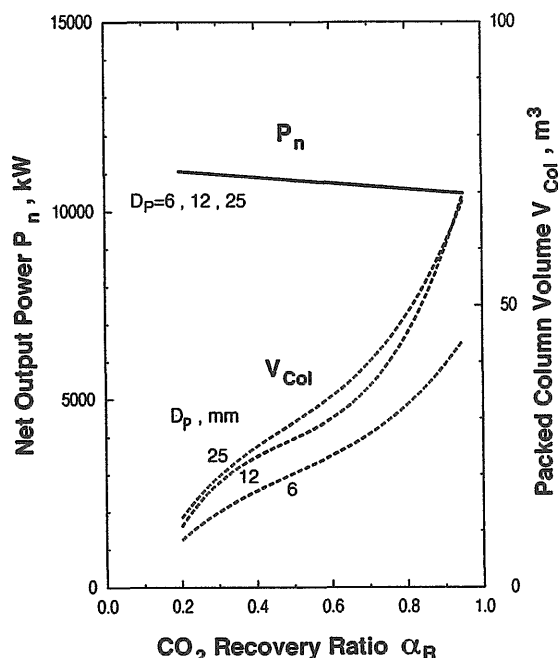


図-23 充てん物の称呼寸法D_pの影響 (ガスタービンシステム)

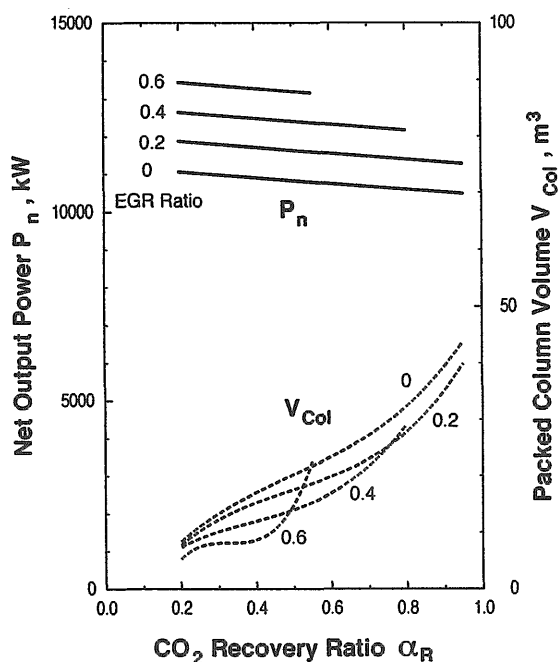


図-24 排気ガス再循環率の影響 (ガスタービンシステム)

量が減少し、CO₂濃度が高くなるので吸収塔の体積を小さくできる。そこで排気ガス再循環が、システム総出力P_n及び充てん層総体積V_{Col}とCO₂回収率α_Rとの関係にどのような影響を及ぼすか検討した。CO₂分離装置は表-4に*で示す基準条件で作動するものとし、排気ガス再循環率をパラメータにして図-24に

表5 排気ガス再循環率と排気ガス流量及びCO₂濃度

EGR Ratio	Exhaust Gas Flow Rate	CO ₂ Conc.
	mols ⁻¹	%v
0.0	1100	4.1
0.2	925	4.8
0.4	683	6.6
0.6	449	10.

示す。ここで、排気ガス再循環率は、排気ガス冷却器C1出口の排気ガスに対する再循環ガスのモル流量比で、排気ガス再循環率と吸収塔入口の排気ガス流量、CO₂濃度の関係を表-5にまとめて示す。

図-24において、システム総出力P_nは排気ガス再循環率を増すと大きくなるが、CO₂回収率α_Rの最高値は低くなる。40%より高い排気ガス再循環率は、CO₂回収率の最高値の低下が大きく、実用的でないと考えられる。充てん層総体積V_{Col}は、排気ガス再循環率が高いほど小さくなる傾向がある。ただし、CO₂回収率の最高値付近では再生塔のピンチ状態に起因する充てん層体積の増加の影響が優勢になり、排気ガス再循環による充てん層体積の低減効果は小さくなる。

例えば、CO₂回収率を80%、排気ガス再循環率を40%とすると、排気ガス再循環を行わない場合に比較してシステム総出力は15%増し、充てん層総体積は11%減少する。

3.3 CO₂回収型熱機関の運転状態の比較

3.1.2及び3.2.2では、CO₂回収型熱機関のシステム総出力、CO₂回収率及び充てん層総体積に対するCO₂分離装置の設定パラメータの影響について述べた。本節では、CO₂分離装置の設定パラメータが一定の条件で、CO₂回収型熱機関3システムの運転状態の詳細について比較を行う。

CO₂回収率は80%とし、CO₂分離装置の設定パラメータは本計算の基準条件とする。すなわち、吸収液についてはMEA水溶液濃度を3,000molm⁻³、ローディング係数の最高値を0.45、再生温度130℃とし、吸収塔については気相空塔モル速度G_Aを30molm⁻²s⁻¹、液相空塔質量速度L_Aを2kgm⁻²s⁻¹、再生塔については気相空塔モル速度G_Sを10molm⁻²s⁻¹、液相空塔質量速度L_Sを4kgm⁻²s⁻¹とする。

図-25にディーゼルエンジンシステム、図-26にガスタービンシステム、図-27に排気ガス再循環率40%のガスタービンシステムの運転状態を示す。

図-25のディーゼルエンジンシステムは、システム総出力が8,320W、低位発熱量に基づく正味の熱効率

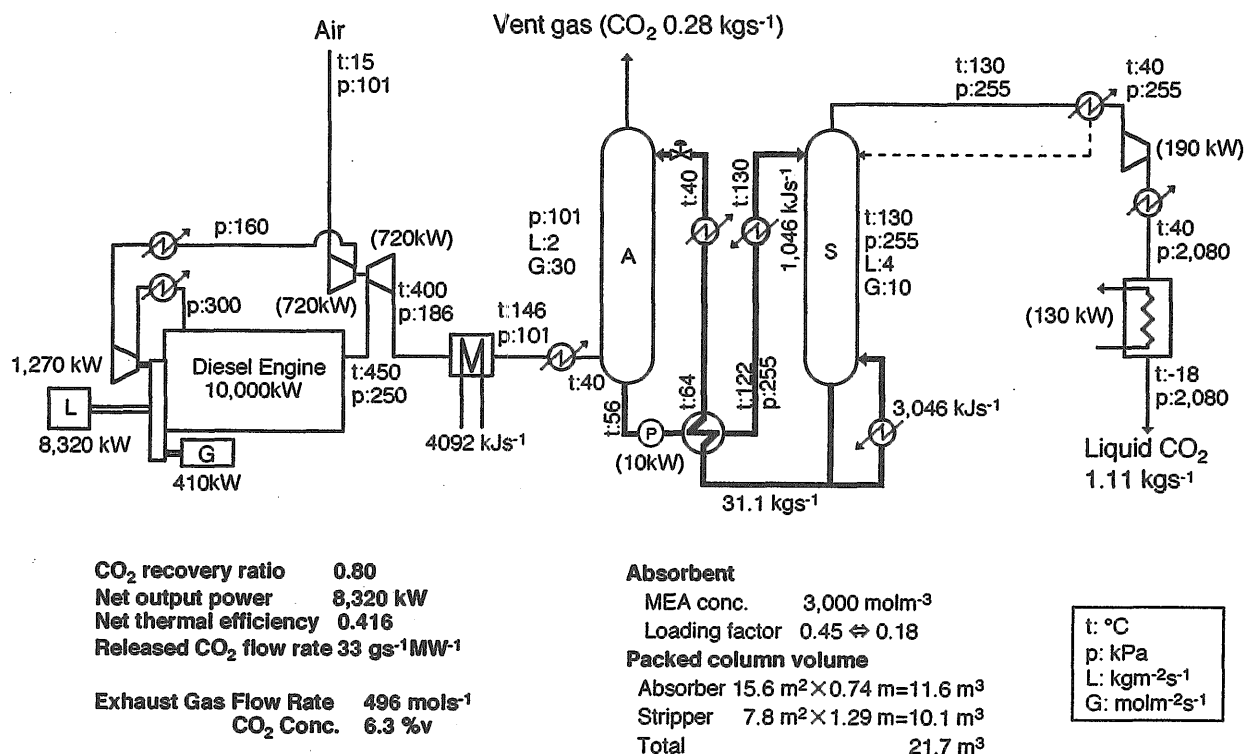


図-25 運転状態の例1 (ディーゼルエンジン)

が41.6%で、エンジン本体の熱効率に比べて17%減少する。システム総出力低下への寄与は、機械駆動過給機の動力が1,270kWと大きく、CO₂液化等の補機動力は410kWでディーゼルエンジン本体出力の4%である。図中に括弧で示している補機動力の値は各補機の所要動力で、これに発電機とモーターの効率を計算に入れたものが補助発電機の所要動力になる。

排熱回収ボイラで得ているCO₂分離用蒸気の熱量は、消費燃料の低位発熱量の約20%に相当する4,092 kJs⁻¹である。ここで、この蒸気を別のボイラで新たに燃料を消費して得ると仮定すれば、エンジン出力の低下は4%に止まる。一方、燃料の消費量は、燃料消費量の増大によるCO₂回収量の増大も考慮すると、約25%増大する。この結果、正味の熱効率は39%になり、CO₂を回収しない場合の50%に比べ22%低下する。従って排熱を利用した方が熱効率の低下が5%少ない。

充てん層の大きさは、吸収塔が15.6m² × 0.7m、再生塔が7.8m² × 1.3mであり、断面積が大きく、高さは低い。充てん層総体積22m³はこのクラスのエンジンの体積のおよそ1/20を占める。

図-26の排気ガス再循環を行わないガスタービンシステムは、CO₂を回収しても蒸気タービン用蒸気が得られるため、システム総出力が10,610kWとガスタービン本体の出力より大きい。しかし、正味の熱効率は

37%であり、図-25のディーゼルエンジンより熱効率が低い。これは、エンジン本体の出力が同じでも、ガスタービンは排気ガス量がディーゼルエンジンの2.2倍と多く、同じ気相空塔モル速度と液相空塔質量速度を設定するとCO₂回収用蒸気の熱量がディーゼルエンジンの2.4倍必要となり、蒸気タービン用蒸気が少なくなるためである。これについては、4.2節で詳細を述べるが、再生塔の供給蒸気を減らすと、同じCO₂回収量でディーゼルエンジン程度の熱効率になる。

CO₂液化等の補機動力は、CO₂流量がディーゼルエンジンの1.4倍に増えているので620kWとなり、ガスタービン本体出力の6%となる。

ディーゼルエンジンに比べ、充てん塔の断面積と吸収液流量は2.2倍になるが、処理すべきCO₂の流量の増加は1.4倍であるため、ローディング係数の運転範囲は0.45~0.29とディーゼルエンジンの0.45~0.18に比べて狭い。吸収塔の高さはディーゼルエンジンとあまり差はないが、再生塔の高さは再生塔の供給蒸気流量が多いのでディーゼルエンジンの約1/7と低い。充てん層総体積はディーゼルエンジンの1.5倍である。

図-27の排気ガス再循環率を0.4にした場合のガスタービンシステムは、排気ガス流量が38%減少し、CO₂濃度は6.6%vとディーゼルエンジンの6.3%vより高くなる。これに伴ってCO₂分離に必要な熱量が9,630 kJs⁻¹から5,980kJs⁻¹へと38%低減し、システム総

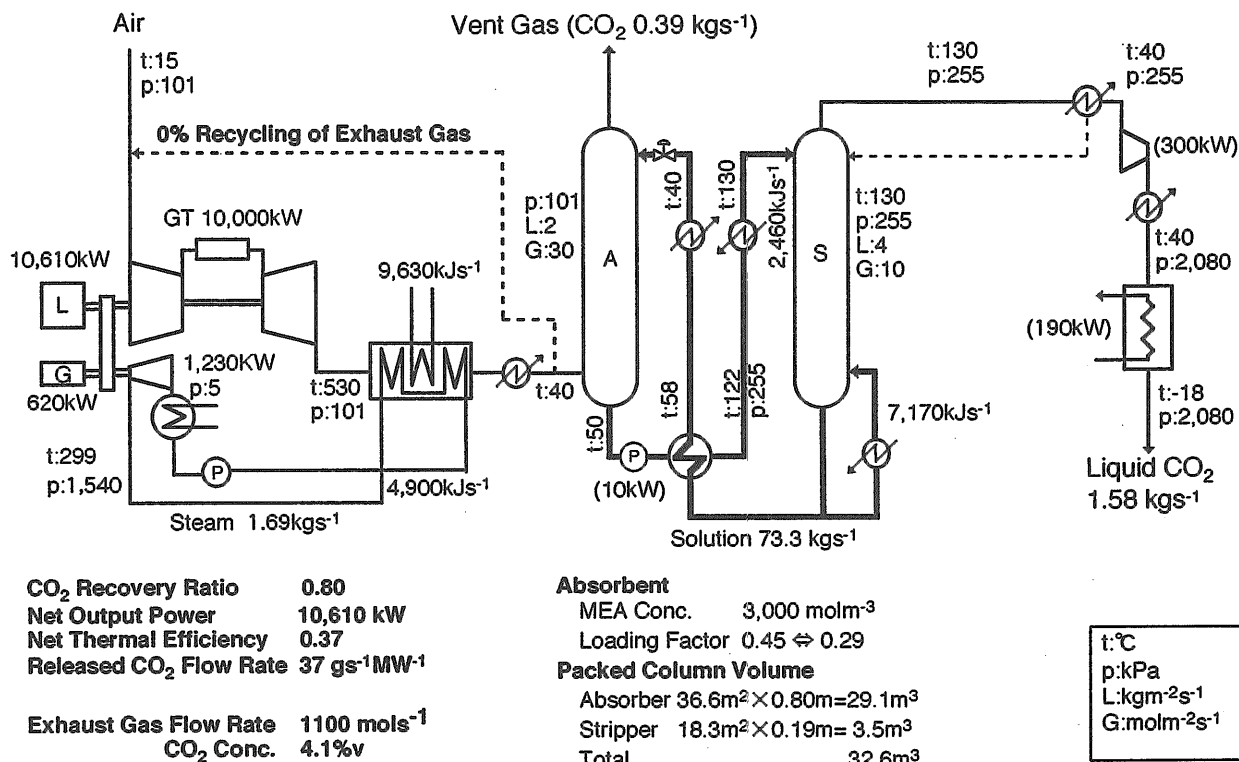


図-26 運転状態の例2 (ガスタービン、排気ガス再循環無し)

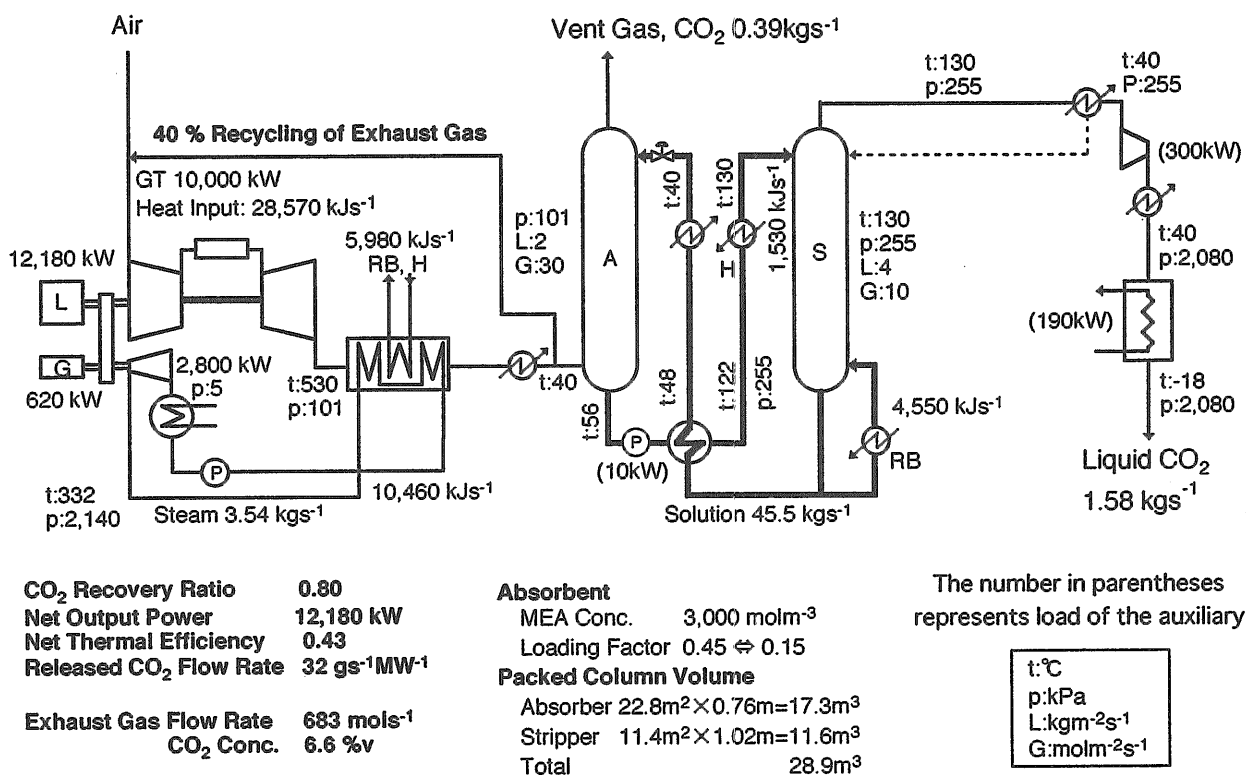


図-27 運転状態の例3 (ガスタービン、排気ガス再循環率40%)

出力は12,180kWに増大し、正味の熱効率は43%でディーゼルエンジンと同程度である。CO₂液化動力は変わらない。充てん層の大きさは、断面積が38%減少してディーゼルエンジンの1.46倍となるが、高さは吸収塔がディーゼルエンジンの1.03倍、再生塔が0.8倍とあまり変わらない。充てん層総体積はディーゼルエンジンの1.3倍である。

熱効率50%のディーゼルエンジンまたはコンバインドサイクルガスタービンは、排熱を利用してCO₂を回収する場合、CO₂回収率80%で熱効率は42%程度になる。CO₂分離装置の充てん層は、高さは1m前後と低いが、直径は3~6m程度になり、断面積が大きくなる。排気ガス流量が大きいガスタービンでは、排気ガス再循環が断面積低減に有効である。

4 計算結果の考察

4.1 CO₂回収率の最高値

3.1.1と3.2.1で述べたように、メタノールを燃料とするCO₂回収型熱機関の性能を本報告のCO₂移動モデルを用いて計算した範囲では、CO₂回収率 α_R の最高値は主に再生塔の操作線と平衡線が接触する条件に支配されている。この接触条件は、操作線が下にわずかに凸の曲線である(図6(b)、図15(b)参照)が、これを直線と見なすことにすれば、この直線と平衡線の接線が一致する条件を求めることで、近似的に予測が可能となる。以下にCO₂回収率 α_R の最高値の近似計算方法を述べるとともに、CO₂回収率 α_R の最高値に影響するパラメータについて考察する。

平衡線は、Weiland等⁹⁾によってCO₂平衡分圧 p_{eq} がローディング係数 ϕ と吸収液温度 T_L の関数として(1)式で与えられており、微係数を計算できる。

$$1 \text{ np}_{eq} = -3.70 - 4.83\phi + 21 \text{ n} \left[\frac{\phi}{(1-2\phi)} \right] + (-9.71 - 8.18\phi + 25.2\phi^2) (1000/T_L - 3.0) \quad (1)$$

ただし、記号は本報告に合わせ、(1)式での p_{eq} の単位はatmとする。

操作線は、横軸をローディング係数 ϕ 、縦軸をCO₂分圧 p とする座標において、塔底(ϕ_B, p_B)、塔頂(ϕ_T, p_T)の2点を結ぶ直線となり、(2)式で表される。

$$p - p_B = \frac{p_T - p_B}{\phi_T - \phi_B} (\phi - \phi_B) \quad (2)$$

ϕ_B, p_B, ϕ_T, p_T の計算方法は以下に示す。

塔底のローディング係数 ϕ_B は、再生塔におけるCO₂放散の結果、最も低いローディング係数 ϕ_l となり、

塔頂のローディング係数 ϕ_T は、吸収塔でCO₂を吸収した最も高いローディング係数 ϕ_h の吸収液が供給されるので ϕ_h に等しい。 ϕ_l と ϕ_h は、吸収塔における気相と液層間のCO₂物質収支によって次のように関係づけられる。まず、吸収塔に流入する排気ガスのモル流量を m_{EX} 、CO₂モル分率を y_{EX} 、CO₂のモル流量を m_C とし、吸収塔で吸収されるCO₂、すなわち回収されるCO₂のモル流量を m_{CR} 、回収率を α_R とすると、これらの関係は(3)、(4)式で表される。

$$m_C = y_{EX} m_{EX} \quad (3)$$

$$m_{CR} = \alpha_R m_C \quad (4)$$

また、吸収液の循環質量流量を W_L 、吸収液のMEA濃度(モル数/体積)を C_{MEA} 、吸収液の密度を ρ_L とすると、回収されるCO₂のモル流量 m_{CR} は、 ϕ_l と ϕ_h を用いて(5)式で表される。

$$m_{CR} = (\phi_h - \phi_l) W_L C_{MEA} / \rho_L \quad (5)$$

ϕ_h はCO₂分離装置の運転条件として与えるので、 ϕ_l を ϕ_h で表すと、(3)、(4)、(5)式から(6)式を得る。

$$\phi_l = \phi_h - \frac{\alpha_R y_{EX}}{C_{MEA} / \rho_L} \frac{m_{EX}}{W_L} \quad (6)$$

再生塔塔底のCO₂分圧 p_B は、塔底の気相がすべて水蒸気で満たされていると見なされるので零と近似する。再生塔塔頂のCO₂分圧 p_T は、再生塔の全圧 p_{tot} と塔頂の気相のCO₂モル分率 y_T から(7)式で求める。

$$p_T = p_{tot} y_T \quad (7)$$

ここで、再生塔の全圧 p_{tot} は、吸収液の再生実験から水の飽和蒸気圧と吸収液中の水のモル分率の積で近似する⁶⁾。

再生塔塔頂の気相のCO₂モル分率 y_T は、回収するCO₂のモル流量 m_{CR} と塔頂でCO₂に同伴する水蒸気のモル流量 m_{wT} から(8)式で表される。

$$y_T = \frac{m_{CR}}{m_{CR} + m_{wT}} \quad (8)$$

ここで、塔頂の同伴水蒸気モル流量 m_{wT} は、塔底で供給した水蒸気モル流量 m_w から塔内で凝縮した水蒸気を除いたものである。塔内で凝縮する水蒸気は、CO₂-MEA反応熱が約80kJmol⁻¹であり、水の蒸発熱が約40kJmol⁻¹であるから、1モルのCO₂が放散す

るとき水蒸気が約2モル凝縮することになり、放熱損失を無視すると2 m_{CR} と近似できる。従って、塔頂の同伴水蒸気モル流量 m_{wT} は(9)式で表す。

$$m_{wT} = m_w - 2 m_{CR} \quad (9)$$

再生塔の塔頂のCO₂分圧 p_T は、(7)、(8)、(9)式及び(3)、(4)式を考慮し、(10)式で表される。

$$p_T = \frac{p_{tot}}{\frac{m_w}{m_{CR}} - 1} = \frac{p_{tot}}{\frac{1}{\alpha_R y_{EX}} \frac{m_w}{m_{EX}} - 1} \quad (10)$$

以上により(2)式の操作線が得られる。

操作線は、(6)式において、回収率 α_R が大きくなるか、吸収液中のMEAの循環流量を表す $W_L C_{MEA} / \rho_L$ が小さくなると、 ϕ_l が小さくなってピンチ状態に近づく。また(10)式において、回収率 α_R が大きくなるか、再生塔に供給された水蒸気と吸収塔に入る排気ガスのモル流量比 m_w / m_{EX} が小さくなると p_T が大きくなりピンチ状態に近づく。

ここで、(6)式と(10)式を吸収塔と再生塔の気相空塔モル速度と液相空塔質量速度と関係づける。

まず、(10)式における再生塔の供給水蒸気の排気ガスに対するモル流量比 m_w / m_{EX} は、1)再生塔の供給水蒸気のモル流量 m_w は、再生塔断面積を S_s とすれば $m_w = G_s S_s$ であり、2)吸収塔に入る排気ガスのモル流量 m_{EX} は、吸収塔断面積を S_A とすれば $m_{EX} = G_A S_A$ であり、3)両塔を循環する吸収液の質量流量 W_L は、 $W_L = L_A S_A = L_s S_s$ であることから、(11)式のように再生塔と吸収塔の気相空塔モル速度と液相空塔質量速度の比、すなわちガス液比の比として表せる。

$$\frac{m_w}{m_{EX}} = \frac{G_s / L_s}{G_A / L_A} \quad (11)$$

(11)式を(10)式に代入して書き直すと、 p_T は(12)式で表される。

$$p_T = \frac{p_{tot}}{\frac{G_s / L_s}{\alpha_R y_{EX} (G_A / L_A)}} \quad (12)$$

続いて、前述の2)と3)の関係から、 $m_{EX} / W_L = G_A / L_A$ であるから、これを(6)式に代入して書き直すと、 ϕ_l は(13)式で表される。

$$\phi_l = \phi_h \frac{y_{EX}}{C_{MEA} / \rho_L} \alpha_R (G_A / L_A) \quad (13)$$

一方、(10)式において、 $m_w / (y_{EX} m_{EX})$ は、再生塔に供給する水蒸気と排気ガス中のCO₂のモル流量比であり、 m_w / m_c に等しい。そこで(10)式を変形して α_R との関係として示すと(14)式になる。

$$\frac{m_w}{m_c} = \frac{m_w}{y_{EX} m_{EX}} = \left[\frac{p_{tot}}{p_T} - 1 \right] \alpha_R \quad (14)$$

ここで、 m_w / m_c は、再生塔に供給する水蒸気と排気ガス中のCO₂のモル流量比であり、水蒸気炭素比と呼ぶことにする。

さて、今、ある G_A / L_A に対してCO₂回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R$ が得られるとすると、その時の塔底の ϕ_l は(13)式より与えられる。塔底の ($\phi_l, p_B = 0$)を通過する操作線の内、平衡線に接するものは唯一であり、塔頂の (ϕ_h, p_T)も唯一となる。この p_T と(12)式から、 $\text{Max. } \alpha_R y_{EX} (G_A / L_A)$ に対して G_s / L_s が得られる。逆に、ある G_s / L_s に対して回収率が最高となる時の $\text{Max. } \alpha_R y_{EX} (G_A / L_A)$ を一定とすれば、 p_T が一定となる。従って、(14)式から、再生塔のあるガス液比 (G_s / L_s)に対して、水蒸気炭素比 m_w / m_c はCO₂回収率の $\text{Max. } \alpha_R$ と直線関係にあることがわかる。

再生塔に供給する吸収液のMEA濃度を $C_{MEA} = 3,000 \text{ mol m}^{-3}$ 、ローディング係数の最高値を $\phi_h = 0.45$ 、再生温度を $t_s = 130^\circ\text{C}$ とした場合について、再生塔のガス液比 G_s / L_s をパラメータにした水蒸気炭素比 m_w / m_c と回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R$ との関係の計算結果をディーゼルエンジンシステムについて図28 aに、ガスタービンシステムについて図29 aにそれぞれ示す。なお、図28 aの y_{EX} は吸収塔入口における排気ガス中のCO₂濃度であり、冷却による水蒸気凝縮によりエンジン排気ガスのCO₂濃度より高くなっている。

図28 bと図29 bには、それぞれCO₂移動モデルを用いて計算したディーゼルエンジンシステムとガスタービンシステムの総出力 P_n とCO₂回収率 α_R の関係を、 $G_A = 30 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $L_A = 2 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の場合について、水蒸気炭素比 m_w / m_c と括弧内の G_s / L_s をパラメータとして示す。これらの図のCO₂回収率の最高値を図28 aと図29 aで与えられるCO₂回収率の最高値と比較するとほぼ等しいことがわかる。例えば図28 aの $m_w / m_c = 2.49$ 、 $G_s / L_s = 2.5$ の場合、CO₂回収率の最高値は $\text{Max. } \alpha_R = 0.8$ であり、図28 bのCO₂

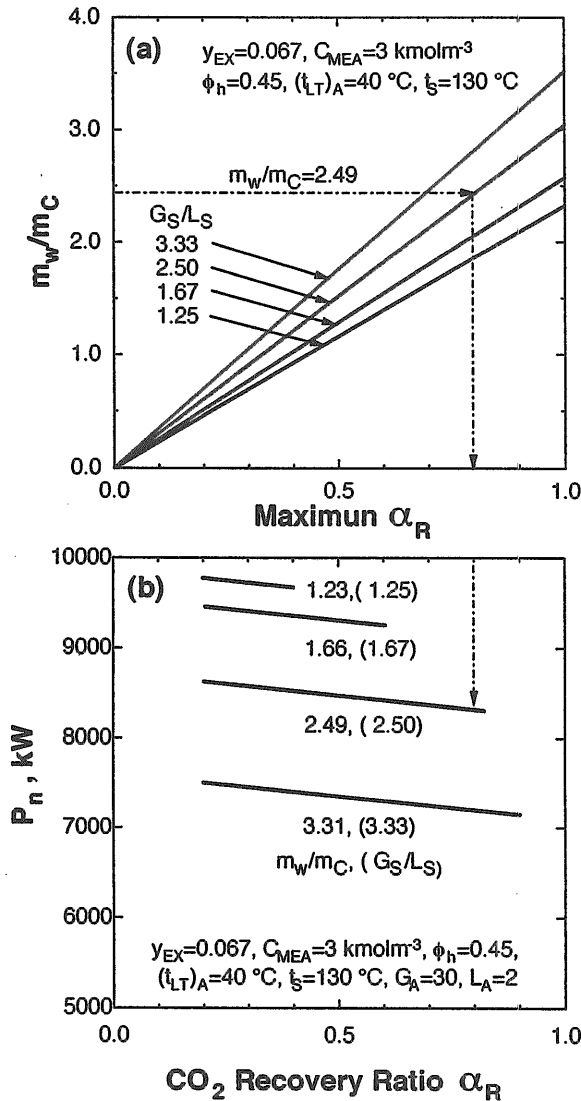


図-28 CO₂回収率の最高値（ディーゼルエンジン）
 (a) 水蒸気炭素比 m_w/m_c と CO₂回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R$ の関係 (b) 正味出力 p_n と CO₂回収率 α_R の関係

回収率の最高値とほぼ等しい。

図28 a と図29 a において、ガス液比 G_S/L_S のある値に対して、CO₂回収率の最高値がちょうど100% ($\text{Max. } \alpha_R = 1$) になる水蒸気炭素比 m_w/m_c が得られる。この m_w/m_c から $y_{EX} (G_A/L_A)$ が計算できる。 $y_{EX} (G_A/L_A)$ は、吸収液の循環質量流量 W_L に対する排気ガス中のCO₂モル流量 m_c の比 m_c/W_L であり、今吸収液のMEA濃度は一定であるから、この比は吸収液中のMEAのモル流量 m_{MEA} に対する排気ガス中のCO₂モル流量 m_c の比 m_c/m_{MEA} に帰着される。これを炭素MEA比と呼ぶ。図30にCO₂回収率の最高値がちょうど100% ($\text{Max. } \alpha_R = 1$) になる炭素MEA比 m_c/m_{MEA} と水蒸気炭素比 m_w/m_c の関係を示す。図30のディーゼルエンジンとガスタービ

ンの示す m_w/m_c の値については4.2の考察で述べる。

以上の考察は次のようにまとめられる。メタノールを燃料とするCO₂回収型熱機関のCO₂回収率 α_R の最高値は、再生塔のピンチ状態によって与えられる。 α_R の最高値が100%に達するのに最小限必要な水蒸気供給量は、水蒸気炭素比 m_w/m_c と炭素MEA比 m_c/m_{MEA} の関係によって与えられる。 α_R の最高値が100%より低い場合は、 α_R の最高値はガス液比 G_S/L_S と水蒸気炭素比 m_w/m_c によって与えられる。また、前章3.1.2と3.2.2で示した G_A, L_A, G_S, L_S のCO₂回収率の最高値に及ぼす影響は、水蒸気炭素比 m_w/m_c との関係として整理できる。

4.2 熱効率とCO₂回収率の最高値

CO₂分離装置が必要とする熱量 Q_{tot} は、再生器に供給する水蒸気モル流量 m_w の蒸発熱と循環する吸収液質量流量 W_L を熱交換器の端末温度差 ΔT だけ加熱する熱量であるから(15)式で表される。

$$Q_{tot} = m_w r_w + C_L W_L \Delta T$$

$$= m_w r_w [1 + (C_L \Delta T / r_w) / (m_w / W_L)] \quad (15)$$

ここで r_w は水の蒸発熱、 C_L は吸収液の比熱である。

(15)式を4.1で述べた、 $m_w/W_L = G_S/L_S$ の関係と(11)式を用い、 $r_w = 40 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $C_L = 4.2 \text{ kJkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\Delta T = 8 \text{ K}$ の数値を与えて整理すると、(16)式に近似できる。

$$Q_{tot} = m_{EX} (m_w/m_{EX}) r_w [1 + 0.8 / (G_S/L_S)]$$

$$= m_{EX} r_w (G_S/L_S + 0.8) / (G_A/L_A) \quad (16)$$

エンジンシステムの総出力の変化は、排熱回収ボイラの所要熱量、すなわちCO₂分離装置の所要熱量 Q_{tot} の増減に依存しており、3章で示した G_A, L_A, G_S 及び L_S の設定による総出力の変化は(16)式の関係で説明される。すなわち、吸収塔の気相空塔モル速度 G_A と再生塔の液相空塔質量速度 L_S が小さいとき、そして、吸収塔の液相空塔質量速度 L_A と再生塔の気相空塔モル速度 G_S が大きいとき、 Q_{tot} が大きくなり総出力が低くなる。

また(16)式は、 $m_c = y_{EX} m_{EX}$ の関係と(11)式を用いると(17)式となる。

$$Q_{tot} = m_c (m_w/m_c) r_w [1 + 0.8 / (G_S/L_S)]$$

$$= m_c r_w [m_w/m_c + 0.8 / (G_A/L_A) / y_{EX}] \quad (17)$$

(17)式において G_A/L_A と y_{EX} が一定の場合、水蒸

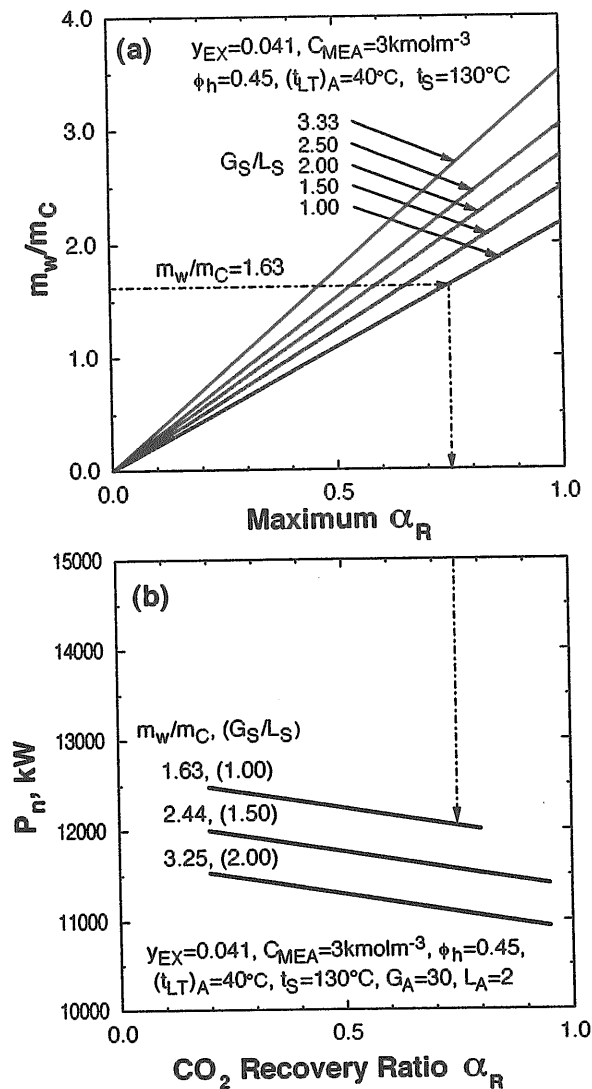


図-29 CO₂回収率の最高値 (ガスタービン) (a) 水蒸気炭素比 m_w/m_c と CO₂ 回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R$ の関係 (b) 正味出力 P_n と CO₂ 回収率 α_R の関係

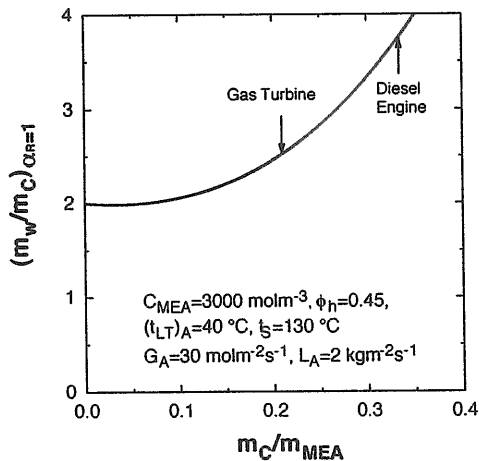


図-30 水蒸気炭素比 m_w/m_c と炭素 MEA 比 m_c/m_{MEA} の関係

気炭素比 m_w/m_c に比例して Q_{tot} が增大する。また、水蒸気炭素比 m_w/m_c は、4.1 で述べたように CO₂ 回収率の最高値に関係する。そこで、 $G_A=30\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、 $L_A=2\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ の場合のエンジンシステムの正味熱効率 η_n と CO₂ 回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R$ の m_w/m_c に対する関係について、図31にディーゼルエンジンシステムの計算結果を、図32にガスタービンシステムの計算結果を示す。

図31のディーゼルエンジンシステムにおいて、水蒸気炭素比 m_w/m_c が大きくなるにつれて回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R$ は大きくなるが、正味熱効率 η_n は低下する。図30より得られる回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R$ が 1 となる水蒸気炭素比は $m_w/m_c=3.8$ で、図31の結果とほぼ一致している。

図32のガスタービンシステムにおいては、 $m_w/m_c=2$ 付近まではディーゼルエンジンシステムと同様に $\text{Max. } \alpha_R$ は大きくなり、一方、正味熱効率 η_n は低下する。 $m_w/m_c=2$ 以上では、 $\text{Max. } \alpha_R$ は最高値になり、これ以上水蒸気の供給を増やしても $\text{Max. } \alpha_R$ は一定で正味熱効率 η_n が低下するだけである。図30より得られる回収率の最高値 $\text{Max. } \alpha_R=1$ に対する水蒸気炭素比は $m_w/m_c=2.1$ である。

図31と図32において、正味熱効率の低下する割合はガスタービンの方がディーゼルエンジンよりも小さいが、これには蒸気タービンとターボチャージャ・機械駆動過給機の効率の差、及びディーゼルエンジンシステムでは排気ガスから回収できる熱量が少ないため、高 m_w/m_c 域で蒸気圧縮仕事が必要になることが影響している。 $\text{Max. } \alpha_R=0.8$ となる正味熱効率は、ディーゼルエンジンシステムもガスタービンシステムも約42%とほぼ等しい。

5. 結論

充てん層の CO₂ 移動計算モデルを用い、排熱を利用した CO₂ 回収装置を取り付けたディーゼルエンジンシステムとコンバインドサイクルガスタービンシステムの性能、CO₂ 回収率、充てん層の容積及び CO₂ 回収装置の設計パラメータがこれらに及ぼす影響について検討した。この結果、次のような結論が得られた。

- 1) 熱機関の排熱を CO₂ 吸収液の再生の熱源に利用することは、CO₂ 回収に伴う熱効率の低下を抑制する上で有効である。
- 2) 熱効率50%の熱機関は CO₂ 回収により熱効率が低減し、CO₂ 回収率80%で42%程度の正味熱効率となる。
- 3) メタノールを燃料とする CO₂ 回収型熱機関の CO₂ 回収率 α_R の最高値は、再生塔のピンチ状態によって与えられる。
- 4) CO₂ 回収率 α_R の最高値が100%になるために最小

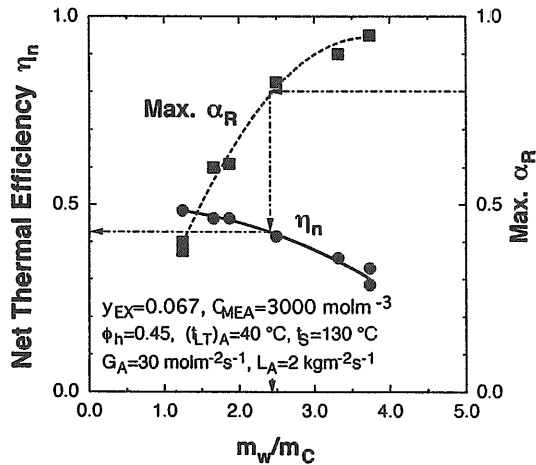


図-31 CO₂回収率の最高値とシステム正味熱効率の関係 (ディーゼルエンジン)

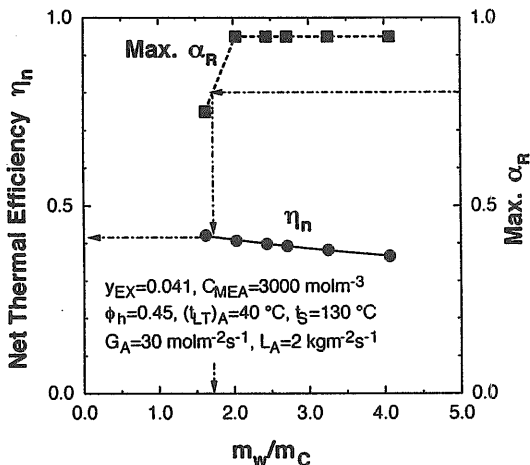


図-32 CO₂回収率の最高値とシステム正味熱効率の関係 (ガスタービン)

限必要な水蒸気供給量は、再生塔に供給する水蒸気の排気ガス中のCO₂に対するモル流量比 m_w/m_c と排気ガス中のCO₂の吸収液中のMEAモル流量比 m_c/m_{MEA} との関係によって与えられる。CO₂回収率 α_R の最高値が100%以下の場合、CO₂回収率 α_R の最高値は再生塔の水蒸気空塔モル速度の吸収液空塔質量速度に対する比 (ガス液比) G_s/L_s と再生塔に供給する水蒸気の排気ガス中のCO₂に対するモル流量比 (水蒸気炭素比) m_w/m_c によって与えられる。

- 5) 充てん層は高さは1 m程度と低いと断面直径は3～6 mと大きい。ガスタービンシステムでは、排気ガス再循環は、充てん層断面積を小さくする上で有効である。

参考文献

- 1) Hiraoka, K., Kan, S., Ikame, M., Shiota, H., Morisita, T., Solar Hydrogen-Methanol Energy System for Transportation Sector in Japan, Proc. 10th World Hydrogen Energy Conference, (1994), pp339～348
- 2) 城田英之, 平岡克英, 菅進, 井亀優, 運輸交通機関用太陽水素メタノールエネルギーシステム, 日本機化学会熱工学講演会講演論文集, (1997), pp28～29
- 3) 清原正高, 発電用ボイラー排ガスからのCO₂回収試験, エネルギー・資源, Vol.14 No.1 (1993), pp91～97
- 4) Bjerve, Y., Bolland, O., Assessment of Power Generation Concepts on Oil Platforms in Conjunction with CO₂ Removal, ASME paper No. 94-GT-378, (1994)
- 5) 井亀優, 菅進, 平岡克英, 熊倉孝尚, モノエタノールアミン水溶液を使った充てん塔のCO₂吸収特性, 船舶技術研究所報告, 第31巻4号, (1994), pp1～15
- 6) 井亀優, 菅進, 平岡克英, 熊倉孝尚, 充てん塔におけるモノエタノールアミン水溶液のCO₂吸収・放散特性, 船舶技術研究所報告, 第33巻第6号, (1996), pp289～317
- 7) Onda, K., Takeuchi, H., and Okumoto, Y., Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phase in Packed Column, J. Chem. Eng. Jpn., 1-1, (1968), pp56～62
- 8) Onda, K., Takeuchi, H., and Okumoto, Y., Gas Absorption with Chemical Reaction in Packed Columns, J. of Chem. Eng. Jpn., 1-1, (1968), pp62～66
- 9) Weiland, R.H., Rawal, M., and Rice, R.G., Stripping of Carbon Dioxide from Monoethanolamine Solutions in a Packed Column, AIChE J., 28-6, (1982), pp963～973
- 10) 日本機化学会編, 1980 S I 蒸気表, 日本機化学会, (1980)
- 11) 井亀優, 森下輝夫, 菅進, 熊倉孝尚, 平岡克英, 酸水素内燃式蒸気タービン機関のサイクル論的研究, 日本機化学会論文集B編, 56巻531号, (1990), pp350～355