LNG コンバインド火力発電所排ガス条件下の炭酸ガス分離・回収への化学吸収法の適応性[†]

三村富雄¹・松本公治¹・飯島正樹²・光岡薫明³

¹関西電力(株)総合技術研究所, 661-0974 尼崎市若王寺 3-11-20

²三菱重工業(株)エンジニアリングセンター, 220-8401 横浜市みなとみらい 3-3-1

³三菱重工業(株)広島研究所, 733-8553 広島市西区観音新町 4-6-22

排ガス量 770 m³/h の条件下で高さ約 23 m のパイロットスケールの吸収塔を用いて, 炭酸ガス濃度最小約 3% までの LNG コンバインド火力発電所排ガスに対する炭酸ガスの分離・回収を行った。その結果アルカノールアミン系ヒンダードアミンである吸収剤 KS-1 を用いた化学吸収法が良好な適合性を示すことが確認された。すなわち, 適切な蒸気供給量を選ぶと炭酸ガス濃度 3.4% から 10.3% の範囲で, 炭酸ガス吸収率は 90% を超えた。

また, 炭酸ガス濃度が低下するにつれて炭酸ガス回収熱原単位が大きくなっていることが確認できた。但し, KS-1 吸収液では炭酸ガス濃度 3.4% でも炭酸ガス回収熱原単位は約 3.5×10^3 kJ/kgCO₂ と少ない。

緒 言

炭酸ガスによって引き起こされる地球温暖化の対策としては, 当面, 省エネルギーの強化, 原子力利用の拡大, エネルギー転換効率の向上が柱となっている。しかし長期的には大気へ放出される炭酸ガスを分離回収する技術が必要になると考えられ, 化学吸収法, 物理吸着法, 膜分離法等の研究が行われている。その中で化学吸収法は実用化に最も近い有効な方法と認識されている。著者らも化学吸収法による火力発電所排ガスからの炭酸ガス分離回収に関して, 吸収剤の選定 (Mimura *et al.*, 1995 a), 最適運転条件 (Mimura *et al.*, 1998 a), タービン出力低下 (Mimura and Satsumi, 1998 b), 石炭焚き火力発電への適合性 (Mimura *et al.*, 2000) の観点から検討してきた。

これらの一連の研究において, 著者らが開発した化学吸収剤 KS-1, KS-2, KS-3 について LNG 焚きおよび石炭焚きのケースで発電所への適合性について評価してきた (Mimura *et al.*, 1995 a, 1995 b, 1997, 1999)。この時の CO₂ 濃度は LNG 焚きで約 10%, 石炭焚きで約 13% であり, 本論文では LNG コンバインド火力発電への適合性を試験した。この時, CO₂ 濃度は 3~6% と低い。一般的に CO₂ 濃度が低くなると, 吸収量が低くなるため炭酸ガスの回収はむづかしくなる。すなわち, 平衡特性の実験から CO₂ 分圧が小さくなると CO₂ ローディングが小さくなることが知られている (Astarita and Savage, 1983)。このため, LNG コンバインド火力発電に適合する回収方法は少ないと推測される。

1. CO₂ 濃度と炭酸ガス分離回収方法の関係

CO₂ 濃度のレベルによりそれに適合する炭酸ガス分離回収方法がおおよそ決まる。物理吸収法, 膜分離法は CO₂ 濃度 20~90% の比較的高濃度の分離回収に適しており, 化学吸収法は CO₂ 濃度 0~70% の比較的低濃度の分離回収に適している (Kawai, 1991)。また, 物理吸着法も物理吸収法と同じ傾向があり, 比較的高濃度の分離回収に適していると推測される。なお, 化学吸収法のなかでも 3 級アミンは高濃度向き。1, 2 級アミンは低濃度向きである

(0~15%)。

2. 試験した化学吸収剤

これまでの一連の研究において, 著者らは開発した化学吸収剤 KS-1, KS-2, KS-3 で試験してきた (Mimura *et al.*, 1995 a, 1995 b, 1997, 1999)。吸収剤 KS-1, KS-2, KS-3 は, いずれもヒンダードアミンで, 特に 2 級アルカノールアミングループに属するものである。著者らのヒンダードアミンの定義はアミノ化合物のアミノ基の近くに体積の大きな原子団 (例えば -CH₃) を配置させたものであり, これによって, 立体的な障害作用によりアミノ基と CO₂ との結合が阻害されるため, 反応熱は小さい傾向がある (Mimura *et al.*, 1995 a)。従って 2 級アルカノールアミンの 2-メチルアミノエタノール (MAE) もヒンダードアミンに分類される。

著者らはヒンダードアミンの中には反応速度の高いものがあることに着目し, 2-メチルアミノエタノール (MAE), 2-エチルアミノエタノール (EAE), 2-n-ブチルアミノエタノール (BAE) の反応速度定数を平面接触攪拌槽を用いた CO₂ の反応吸収で測定し, 従来のモノエタノールアミン (MEA) と同レベルであることを明らかにした (Mimura *et al.*, 1998 c)。従ってこれらのグループは反応熱が小さい特性 (Mimura *et al.*, 1995 a) とあわせると, 吸収液再生熱量が小さくなるという長所がある。また, これらのグループは, LNG 焚き発電の場合に, 窒素酸化物や, 酸素ガスによる吸収能低下劣化が少ないという特長もある。

本研究では尿素プラントの炭酸ガス回収に実用化済みである KS-1 吸収剤を代表例として炭酸ガス吸収率や消費エネルギーなど化学吸収法の適合性を試験した。なお, 3 種の新吸収剤のなかで KS-1 吸収剤が実用化が最も進んでいるのは, 吸収剤のコストが現在一番安価なためである。

3. 実験装置及び方法

3.1 パイロットプラント試験装置

試験に用いたパイロットプラントは化学吸収法により排ガスから 2 ton/day の容量の炭酸ガスを回収する装置である。装置の詳細については著者の文献のとおりである (Mimura *et al.*, 1995 a,

[†] 1999 年 12 月 15 日受理

Table 1 Test condition of KS-1 solution in the case of pilot plant

Gas flow rate	450~768 m ³ /h
Liquid gas ratio	0.8~2.2×10 ⁻³ m ³ /m ³
Steam flow rate	60~150 kg/h
Degree of CO ₂ removal	ca. 90%
Pressure of gas	Close to atmospheric pressure
Purity of recovered CO ₂	ca. 99.9%
CO ₂ concentration	3.4~14%
O ₂ concentration	Approx. 3~16%
Absorber height	ca. 23 m
Absorber I. D.	320 mm
Stripper height	ca. 18 m
Absorber temperature	313~323 K
Stripper temperature	383~393 K
Amine concentration	>30 wt%

Fig. 1 Flow diagram of pilot plant test facility for CO₂ removal

1998 b). 吸収塔 1 基と再生塔 1 基が主要な機器であり、Table 1 に塔高等を示す。吸収塔の構造は内部にグリッド型の規則充てん物を含み、塔の下から上昇する排ガスと塔上部から流下する吸収液の気液接触面積を広くするようにしている。

パイロットプラントは発電所の LNG 焚きの実排ガスから炭酸ガスを分離回収する装置であるが、試験のため排ガスを空気希釈して CO₂ 濃度をコンバインド火力発電所排ガス条件の約 3~6 % に調整した。吸収塔入口の CO₂ 計出力をコンピュータに受信して、プログラムした信号を発信して希釈用空気の流量制御弁の開度を調整した。これは発電所排ガスの濃度が微細に変動するのにたいして、その影響を避け CO₂ 濃度を一定に保つためである。Fig. 1 に装置の概要と希釈用の計測・制御機器を示す。

3.2 パイロットプラント試験方法

コンバインド火力発電所排ガス条件の一定 CO₂ 濃度は、冷却塔入口の煙道に取り付けた流量コントロールバルブを吸収塔入口 CO₂ 濃度計出力から制御することにより実現した。

試験ガスはいったんクーラーで冷却されたのちに吸収塔に送り、向流気液接触でアミン吸収液により約 90% の吸収率で CO₂ を分離し、塔上部のデミスタ部でアミン、アンモニア成分を除去したのち煙道にもどした。

CO₂ を吸収したアミン吸収液は再生塔に送り、下部の加熱器で水蒸気加熱して CO₂ を脱離させ、塔上部には CO₂ 分離器を通して高純度の CO₂ を回収した。塔上部では CO₂ 分離器入口に再生塔還流クーラーが設けられており、CO₂ ガスに伴った水蒸気は冷却して水にして再生塔に戻している。また、CO₂ を脱離した後のアミン吸収液は再生塔下部から吸収塔に送られ再使用される。

Fig. 2 Relation between degree of CO₂ removal and steam quantity

試験ガス流量はコンバインド火力発電所排ガス条件では 724~768 m³/h である。但し、比較のために炭酸ガス濃度 10.2% と 14% のデータを示してあり、この時のガス流量は容量の制限が厳しくなり各々 555, 450 m³/h である。

Table 1 にプロセス条件と試験ガス成分および濃度を示す。

炭酸ガス回収熱原単位は試験データをもとに次の式で算出した。

炭酸ガス回収熱原単位 [kJ/kgCO₂] = 22.4 (A - B) C / (44 · D) (1)

4. 測定方法

4.1 炭酸ガス吸収率

ガス中の炭酸ガス濃度は吸収塔の入口と出口において赤外線式炭酸ガス計（堀場製作所製）で連続測定し、この結果から炭酸ガス吸収率を求めた。

4.2 アミン濃度

液中アミン濃度は、メチルレッド、ブロムクレゾールグリーン混合指示薬で 0.1 N 塩酸による中和滴定で求めた。

5. 実験結果と考察

5.1 吸収率

Fig. 2 にパイロット試験において各種の炭酸ガス濃度条件で実施したケースにおける蒸気供給量と炭酸ガス吸収率の関係を示す。各ケースともに炭酸ガス吸収率は蒸気供給量を増すとほぼ直線的に上昇する。適切な蒸気供給量を選ぶと炭酸ガス吸収率は 90% を超えている。これは炭酸ガス濃度 3.4% から 10.3% の範囲で化学吸収法が高い吸収性能で適用できることを意味している。

なお、蒸気供給量を増加し続けると炭酸ガス吸収率は飽和傾向になることが経験的に知られているが、炭酸ガス濃度 10.3% のケースでその兆候が生じている。炭酸ガス濃度 3.4% と 6% のケースでも蒸気供給量を増せば同様に飽和傾向になると推測される。

次に、Fig. 3 に炭酸ガス濃度 6% の条件で実施した試験の液ガス比と炭酸ガス吸収率の関係を示す。液ガス比が 1.0 から 1.1 の間で炭酸ガス吸収率は極大を示している。この結果からこの液ガス比条件のとき消費エネルギーを最小にできると推測される。

5.2 炭酸ガス回収熱原単位

Fig. 4 に炭酸ガス濃度と炭酸ガス回収熱原単位の関係を示す。炭酸ガス濃度が低下するにつれて炭酸ガス回収熱原単位が大きくなっている。但し、炭酸ガス濃度 3.4% でも炭酸ガス回収熱原単位約 3.5×10³ kJ/kgCO₂ と少ないエネルギーで回収されている。なお、従来の吸収液（モノエタノールアミン（MEA）水溶液）では炭酸ガス濃度 10% でも約 3.8×10³ kJ/kgCO₂ と消費エネルギーが大きいことが確認されている（Suda, 1992）。

Fig. 3 Relation between degree of CO₂ removal and liquid gas ratio
(CO₂ concentration: 6%, Gas flow rate: 768 m³/h, Liquid flow rate 691~922×10⁻³m³/h, Steam flow rate: 105 kg/h)

Fig. 4 Relation between thermal energy required for CO₂ removal and CO₂ concentration
(Gas flow rate: 768 m³/h, 555 m³/h, 450 m³/h in the case of CO₂ 3.5~6%, 10.2%, 14% respectively)

Fig. 5 Relation between steam consumption and CO₂ loading

5.3 蒸気消費量とCO₂ローディング

Fig. 5に蒸気消費量とCO₂ローディングの関係を示す。また、Fig. 5には比較のためCO₂濃度10%のケースのデータも示す(Mimura *et al.*, 1995 a)。コンバインド発電のケースはリッチ液のCO₂ローディングが小さくなる傾向が見られる。

すべてのCO₂濃度条件において、蒸気消費量が小さくなるに従って液の再生はしにくくなり、リーン液のCO₂ローディングは高くなる。リッチ液のCO₂ローディングもこの再生不足の影響を受けてCO₂ローディングは見かけ上高くなる。しかし、吸収塔でのCO₂吸収に実効があるのはリッチ液とリーン液のCO₂ローディング差である。蒸気消費量を過度に小さくすると、再生不足の影響からCO₂ローディング差が小さくなる傾向が生じてくることが経験上しられておりFig. 5にもその兆候が見える。

次にCO₂濃度3%とCO₂濃度6%のケースのリッチ液のCO₂

ローディングを比較すると前者は吸収しにくい気液平衡特性が現れ約0.4と小さくなっている。

なお、リーン液における各々のCO₂濃度条件の特性の差については、CO₂濃度が高くなるとCO₂ローディングが低くなる傾向が若干見える。これは、CO₂濃度が高くなると吸収すべきCO₂量が増えるためより十分な再生を行う必要が生じていると解釈される。

5.4 酸素成分の影響

コンバインド発電排ガス中の酸素成分は一般に吸収剤と反応して劣化させることが知られている。しかし、今回約250時間の運転で熱安定性塩の生成速度は0.0007 g/l・hと少なく、同じ吸収液のLNGガス焼き発電排ガスでの0.0009 g/l・hと同レベルの劣化を示した。これはKS-1吸収剤の酸素に対する劣化耐性が良いことを意味している。

5.5 回収炭酸ガスの純度

回収した炭酸ガスの純度は22日間の運転の結果、平均99.9%、最高99.96%、最低99.7%と高い純度であり、実用上問題ないことが確認された。なお、約0.1%の不純物は酸素と窒素である。

結 言

KS-1吸収液を用いた炭酸ガス分離回収のパイロット試験の結果、適切な蒸気供給量を選ぶと炭酸ガス吸収率は90%を超える。また、炭酸ガス吸収率を最大にする液ガス比が存在する。LNGコンバインド火力発電排ガスに対応する炭酸ガス濃度3.4%から10.3%の範囲で、化学吸収法が高い吸収性能で適用できることが確認された。また、炭酸ガス濃度が低下するにつれて炭酸ガス回収熱原単位が大きくなっていることが確認できた。但し、KS-1吸収液では炭酸ガス濃度3.4%でも炭酸ガス回収熱原単位約3.5×10³ kJ/kgCO₂と少ないエネルギーで回収できた。

[謝 辞] 本研究結果をまとめるに当たり、富山大学工学部 熊沢英博教授より有益な助言を受けた。ここに、付記して感謝の意を表します。

Nomenclature

- A =enthalpy of reboiler inlet steam [kJ/kg]
- B =enthalpy of reboiler outlet condensate water [kJ/kg]
- C =steam consumption of reboiler [kg/h]
- D =quantity of recovered CO₂ [m³/h]

Literature cited

- Astarita G. and W. Savage; "Sterically Hindered Amines for CO₂ Removal from Gases," *Ind. Eng. Fundam.*, **22**, 239-249 (1983)
- Kawai, T.; Tansangasu Kaishu Gijyutu, p.252, NTS, Tokyo, Japan (1991)
- Mimura, T., S. Shimojo, T. Suda, M. Iijima and S. Mitsuoka; "Development on Energy Saving Absorbents for the Recovery of Carbon Dioxide from Boiler Flue Gas," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 478-485 (1995 a)
- Mimura, T., S. Shimojo, T. Suda, M. Iijima and S. Mitsuoka; "Research and Development on Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery and Steam System in Power Plant," *Energy Convers. Mgmt*, **36**, 397-400 (1995 b)
- Mimura, T., H. Simayoshi, T. Suda, M. Iijima and S. Mitsuoka; "Development of Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery by Chemical Absorption Method and Steam System in Power Plant," *Energy Convers. Mgmt*, **38**, Suppl., s 57-S 62 (1997)
- Mimura, T., S. Satsumi, T. Suda, M. Iijima and S. Mitsuoka; "Optimum

- Operations of CO₂ Recovery Process by Chemical Absorption," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 1-4 (1998 a)
- Mimura, T. and S. Satsumi; "Evaluations of Power Loss for the CO₂ Recovery from the Flue Gas of Fossil Fuel-Fired Power Plant by Chemical Absorption Method," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 546-551 (1998 b)
- Mimura, T., T. Suda, T. Iwaki, A. Honda and H. Kumazawa; "Kinetics of Reaction between Carbon dioxide and Sterically Hindered Amine for Carbon Dioxide Recovery from Power Plant Flue Gases," *Chem. Eng. Commun.*, **170**, 245-260 (1998 c)
- Mimura, T., S. Satsumi, M. Iijima and S. Mitsuoka; "Development of Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery by the Chemical Absorption Method and Steam System in Power Plant," *Proc. Int. Cong. Greenhouse Gas Control Technologies*, Interlaken, P. Riemer, B. Eliasson and A. Wolkaun, eds., p. 71-76, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1999)
- Mimura, T., K. Matsumoto, M. Iijima and S. Mitsuoka; "Applicability of Chemical Absorption Process to Carbon Dioxide Removal and Recovery under Effluent Gas Conditions of Coal-Fired Power Plant," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, to be published (2000)
- Suda, T.; "Kagakukyushu Purosesu omotiita Hatudenyou Boira Haigasu karano CO₂ Bunrikaishu," *Proc. 3 th CO₂ Fixation Meeting of Japan Chem. Soc.* p. 17-25, Kyoto, Japan (1992)

Applicability of Chemical Absorption Process to Carbon Dioxide Removal and Recovery under Effluent Gas Conditions of LNG Combined Cycle Power Plant

TOMIO MIMURA¹, KOUJI MATSUMOTO¹, MASAKI IIJIMA² and
SHIGEAKI MITSUOKA³

¹*Kansai Electric Power Co., Amagasaki 661-0974*

²*Mitubishi Heavy Industries, Ltd., Yokohama 220-8401*

³*Mitubishi Heavy Industries, Ltd., Hiroshima 733-8553*

Key words: carbon dioxide, chemical absorption method, sterically hindered amine, LNG combined power generation.

Carbon dioxide removal was carried out on LNG combined cycle Power station flue gas up to about 3% CO₂ concentration, using a pilot-scale absorber of about 23 m height at an exhaust gas flow rate of 770 m³/h. Test results show a chemical absorption process using KS-1 solution, which is a hindered type alkanolamine, exhibits good applicability to the present condition. The degree of CO₂ removal is higher than 90% in the range of CO₂ concentration of 3.4% to 10.3% by the selection of the proper steam consumption. The thermal energy increases as the CO₂ concentration decreases. In the case of KS-1 solution, the thermal energy is as low as 3.5×10^3 kJ/kg CO₂, even at a CO₂ concentration of 3.4%.