研究論文

O_2/CO_2循環燃焼によるCO_2無放出発電システムの可能性の検討

Feasibility Study of CO_2 Recovery Power Plant with O_2/CO_2 Combustion

円山重直*・垣尾忠秀***・酒井清吾**
Shigenao Maruyama Tadahide Kakio Seigo Sakai

（原稿受付日2002年10月16日，受理日2003年４月22日）

Abstract

Improvement of CO_2 Recovery Power Plant with O_2/CO_2 Combustion is studied, and the effect of transportation method of CO_2 is considered. The oxygen production process and carbon dioxide liquefaction process in this system are optimized, and energy consumption in each process is calculated when coal gas or natural gas is used for combustion. In O_2 production process, the following optimizations are proposed, (i) single rectification column is adopted instead of double rectification column to reduce the energy consumption for compression of air, (ii) optimum O_2 purity is determined to minimize total energy consumption. In result, energy consumption in optimized process is reduced by 13% compared with conventional ones. In natural gas fired power generation system, cold exergy of LNG is available for O_2 production process, and the reduction of energy consumption goes up to 28%. Then, the efficiency of cold exergy is about 60%. The net power generation efficiency in these systems can be improved by 1.4～3.5% compared with reference values.

1．緒言

2002年６月４日，日本政府によって京都議定書が批准された．本議定書において，日本政府は，2008～2012までの５年間で温室効果ガスの排出量を1990年比で６％削減するよう義務付けられている．この削減目標を受け，政府はエネルギー起源のCO_2排出量を90年と同水準にすることを目標としている．エネルギー部門におけるCO_2排出削減の対策としては，(1) エネルギー利用効率の向上，(2) 非化石燃料，または低CO_2排出燃料への転換，(3) CO_2の回収・固定が挙げられる．その中で，エネルギー利用効率の向上を目的として，現在も省エネ対策や発電効率の向上に取り組んでいるが，短期間における劇的なCO_2排出量削減を達成することは困難であると予想される[1]．また，非化石燃料への転換は，長期的なエネルギー政策として考えた場合，必要な手段となるが，エネルギーの安定供給を考慮すると，急速な導入を行い既存のエネルギーに置き換えることは大変困難である．将来，エネルギーの安定供給，およびCO_2排出量削減を両立させる方法として，CO_2の回収・固定技術は長期的に取り組むべき課題であり，現在も様々な研究がなされている[2),3)]．

その中でも，CO_2の集中排出源である火力発電プラントからのCO_2を回収するシステムが，いくつか検討されている．大型プラントに対する実現性の高いCO_2回収技術としては，アミン系吸収液を用いた化学吸収法による排煙からのCO_2回収技術[2)]，酸素燃焼法によるCO_2の直接回収法等が挙げられる[3)]．特に，酸素燃焼法によるCO_2直接回収法は，化学吸収法に比べて高い送電端効率が得られるという結果が示されており[3),4)]，酸素燃焼法を用いた様々なCO_2回収型発電システムの検討がなされている[5)]．これらのシステムにおいて，送電端効率の低下をもたらす要因の大部分を占めるのが，(1) 空気からの酸素分離動力，(2) 燃焼用酸素の圧縮動力，(3) 回収したCO_2の液化動力である．しかしながら，いずれの報告においても，酸素製造プロセス，およびCO_2液化プロセスに対する詳細な検討はなされていない．Bollandらは酸素燃焼法を用いたCO_2回収型天然ガス火力複合発電システムの解析を行い，酸素製造動力が発電効率に及ぼす影響を考察している[6)]．その結果，酸素製造動力が0.1kWh/(kg-O_2) 減少すれば，正味発電効率は３％向上するとしている．また，CO_2液化プロセスは輸送手段に応じて，液化状態が異なり，液化に必要な消費動力も大きく異なる[7)]．

そこで本研究では，酸素製造プロセス，およびCO_2液化プロセスについて詳細な検討を行い，O_2/CO_2燃焼法を用いたCO_2回収型火力発電システムにおける効率向上の可能

*東北大学流体科学研究所教授
E-mail：maruyama@ifs.tohoku.ac.jp
** 〃 〃 助手
*** 〃 大学院工学研究科機械知能工学専攻修士課程
〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

性について検討する．システム解析には，プロセスシミュレータHYSYS Process Steady-State Ver. 2.4.1を用いた[8]．

2．O_2分離プロセスの最適化

現在，大量の高純度酸素を製造する方法として，深冷分離法や，ゼオライトを用いた物理吸着法が適していると考えられている．本研究では，経済性，大規模プラントへの実績およびLNG冷熱利用の観点から，深冷分離法を採用し，（1）酸素純度の最適化，（2）単式蒸留塔の採用，（3）LNG冷熱の利用によるプロセスの最適化を行うことで，動力削減の可能性を検討する．

システム解析において，圧縮機の断熱効率は85%，ポンプ効率は65%とした．また，蒸留塔，熱交換器などにおける熱損失，圧力損失は無いものと仮定した．酸素製造の所要動力Lは，単位質量当たりの酸素を製造するのに必要なエネルギーである電力原単位として表し，本システムにおいては次式で定義する．

$$L=\frac{Q_c+Q_p}{W_{O_2}} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで，Q_cは圧縮器における合計消費動力，Q_pはポンプにおける合計消費動力を表し，W_{O_2}は製造した酸素の質量である．また，原料空気の組成は体積分率でN_2：78.1%，O_2：20.96%，Ar：0.94%とした．

2.1 酸素純度の最適化

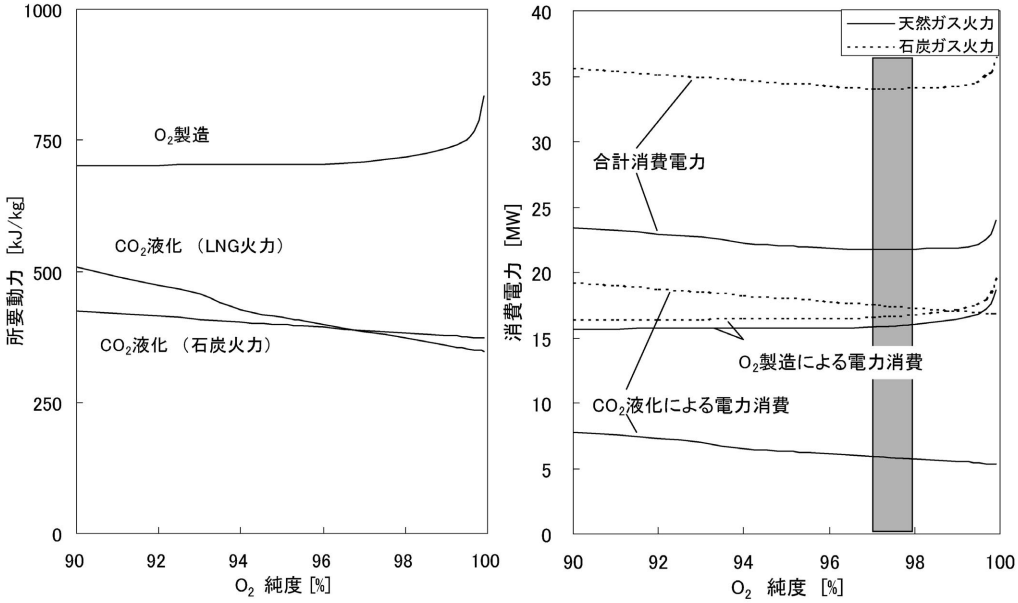
製造する酸素純度は発電システムの経済性に大きな影響を与えるため，最適な酸素純度を設定する必要がある．酸素純度が高くなるほど酸素製造動力は高くなるが，燃焼後の排ガス中の二酸化炭素濃度は高くなる．その結果，CO_2は低圧で液化し，また圧縮すべき気体の体積も減少するため，CO_2液化に必要な動力は減少する．そこで微粉炭火力に対して最適純度を求めた先例にならい[9]，合計消費動力が最小になる酸素純度を，石炭ガス火力，および天然ガス火力に対して導出する．CO_2液化プロセスはパイプライン輸送を想定し，140atmまで圧縮して液化するプロセスを用いた．

図1（a）に単位質量当たりの酸素製造動力，およびCO_2圧縮動力の計算結果を，また，**図1**（b）にCO_2回収型火力発電システムにおける各プロセスの電力消費量を示す．**図1**（a）より，燃料を天然ガスにした場合，原料に含まれる炭素成分が少ないため，燃焼によるCO_2発生量も少なくなり，燃焼用酸素純度の低下に対するCO_2液化動力の増加は，石炭ガス火力の場合に比べて顕著になる．しかしながら，CO_2発生量も少ないため，結果として**図1**（b）に示されるように，最適酸素純度は石炭ガス火力および天然ガスともに，97.5%程度となることがわかる．これは，従来の微粉炭燃焼に対する検討結果[9]とほぼ一致する．

2.2 単式蒸留塔

従来の深冷分離法では，高純度の窒素と酸素の両方が得られる複式蒸留塔を用いたプロセスが一般的であり，このプロセスでは原料空気を約5 kgf/cm^{2}以上に加圧する必要があるため，酸素製造電力原単位は大型空気分離プラントで，およそ0.236kWh/kgとされている[10]．しかしながら，O_2/CO_2燃焼法では，純窒素を必要とせず，高純度（95～99%）の酸素が製造できればよい．そのため，複式蒸留塔に替え，低圧での運転が可能な単式蒸留塔を採用することで，空気の圧縮動力を低減できると考えられる．

図2に石炭ガス化複合発電システムに組み込んだ場合の，単式蒸留塔を用いた空気分離プロセスを示す．酸素製



（a）単位質量当たりの消費動力　　（b）合計電力消費量（LNG火力）

図1　酸素純度と各プロセス消費動力の関係

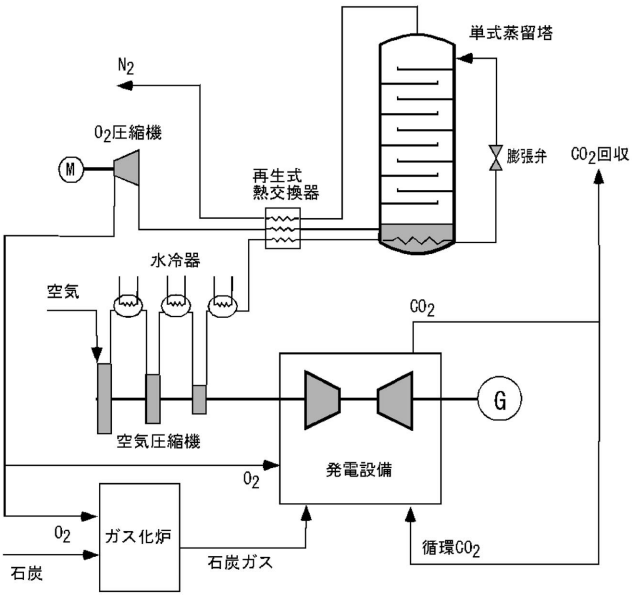


図 2　CO_2回収型石炭ガス化火力発電システム

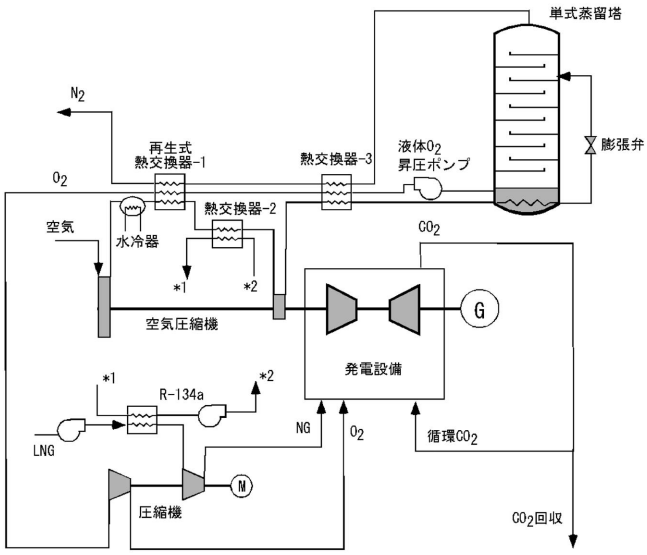


図 3　CO_2回収型LNG火力発電システム

造プロセスにおける消費動力は，原料空気の圧縮動力に大きく依存する．単式蒸留塔を用いたプロセスでは，運転圧力（原料空気の圧縮圧力）を3.15kgf/cm^{2}に設定した場合，酸素製造電力原単位は0.198kWh/kgと推定される．複式蒸留塔を用いたプロセスにおける電力原単位は，およそ0.228kWh/kgと推定され，およそ13%の動力削減が可能であると考えられる．また単式蒸留塔を用いることで，プロセスが単純になり，設備投資も削減できると予想される．

2.3 LNG冷熱利用

天然ガスは，ほぼ常圧，－162℃の液体状態で日本に輸入される．このときLNGは冷熱エクセルギーを有しており，質量W[kg]の物質が保有する物理エクセルギーE[J]は，次式で定義される．

$$E = W[(h - h_0) - T_0(s - s_0)] \quad \cdots\cdots (2)$$

ここで，hおよびsは比エンタルピーおよび比エントロピーであり，添え字$_0$は周囲環境条件（ここでは大気圧，293.15K）を表す．したがって，常圧，－162℃，1 kgのLNGが保有する冷熱エクセルギーは約840kJ/kgとなる．LNG冷熱の利用方法にはいくつか考えられるが，ここでは冷熱利用効率の高さから，空気分離プロセスにおけるLNG冷熱の利用可能性について検討し，本システムの消費動力の低減を図る．

O_2/CO_2燃焼法を用いたCO_2回収型火力発電システムの出力低下を招く主な原因は，空気分離プロセスにおける原料空気の圧縮動力，および燃焼用高圧酸素の圧縮動力である[6]．気体の圧縮に必要な動力は，気体温度が低くなるほど減少する．したがって，圧縮器における気体の吸引温度を下げることで，大幅な動力削減が見込まれる．しかしながら，常温気体をLNGで直接冷却した場合，冷熱利用温度域が高いため，冷熱利用効率は低くなり，多量のLNGを必要とする．簡略化のためLNG成分を単一のメタンとすると，燃焼器における化学反応は次式で表される．

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \cdots\cdots (3)$$

発電で消費する以外に余分なLNGを使用しない場合，製造する酸素 1 molに対して，冷熱を利用できるLNGは0.5molとなる．既存のLNG冷熱利用空気液化プラントにおけるLNG消費量が 4 ～20molであることを考慮すれば[11]，本システムにおけるLNG使用可能量は著しく少ない．したがって，既存のLNG冷熱利用空気液化プロセスに替わる，新しい冷熱利用の空気分離システムを構築する必要がある．**図 3** にプロセスフローを示し，以下に空気の圧縮，冷却工程を示す．

1）原料空気を約1.7kgf/cm^{2}まで圧縮する．
2）再生式熱交換器により，圧縮空気を－120℃程度まで冷却する．
3）LNG冷熱を用い，圧縮空気を－140℃まで冷却する．
4）低温空気を約 3 kgf/cm^{2}まで圧縮する．
5）圧縮空気を約－180℃まで冷却する．

また，得られた高純度酸素は，液体の状態で昇圧することにより，気体圧縮に比べて大幅に圧縮動力を低減できる．LNG冷熱を利用した場合，酸素製造の電力原単位は単式蒸留塔の採用と合わせて0.164kWh/kgとなり，およそ28%の動力削減となる．また，火力発電所で消費する以外に，住居地域や他の工場などで消費するLNGの冷熱も利用可能な場合，最大でおよそ38%の動力削減が可能と推定された．しかしながら，火力発電所で消費される天然ガスの量は，輸入量全体の約 7 割を占め（都市ガスによる消費の 2 倍以上），また気化した天然ガスを必要返送圧力まで圧縮

する動力も必要になるため，余り現実的ではないと考えられる．

本プロセスにおいて，LNGは使用可能量が少ないため，低温度領域での冷熱を有効に利用する必要がある．そのため本プロセスでは，LNGを気化する際に低圧気化方式を採用しており，LNG気化圧力は3.8atmとしている．このとき冷熱有効率ε_eは，**図3**の熱交換器－2における空気のエクセルギー変化ΔE_{air}，およびLNGが初期状態（－162℃，1atm）において保有する冷熱エクセルギーE_{LNG}を用いて次式で定義される．

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta E_{air}}{E_{LNG}} \quad \cdots\cdots (4)$$

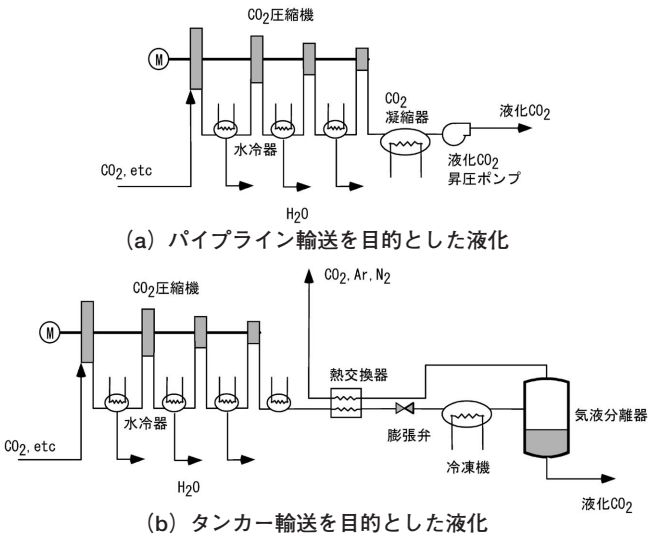
本プロセスにおいて，LNG冷熱有効率ε_eは60%程度に達する．LNGを直接使用して周囲環境とで発電する，冷熱発電の冷熱有効率は約20%とされており，本システムにおける冷熱有効率は高いことがわかる．

3．CO_2液化プロセス

排ガスから回収した二酸化炭素を液化する場合，目的とする輸送方法により，液体状態は異なり，液化に必要な動力も変化する．本論文では，パイプラインとタンカーによるCO_2輸送を想定し，CO_2液化に必要な動力を算出する．**図4**にプロセスフローを示す．システム解析においては，O_2分離プロセスと同様の仮定を用いた．回収ガスの成分は，燃焼用酸素純度を97.5%とし，文献値[4), 5)]の運転条件を用いた場合の排ガス組成（**表1**）を用いた．所要動力は，単位質量当たりのCO_2を液化するために必要なエネルギーである，CO_2液化電力原単位として表し，次式で定義する．

$$L = \frac{Q_c + Q_r}{W_{CO_2}} \quad \cdots\cdots (5)$$

ここで，Q_cは圧縮に，Q_rは冷凍機において消費する動力を表し，W_{CO_2}は回収した液化CO_2の質量である．



（a）パイプライン輸送を目的とした液化

（b）タンカー輸送を目的とした液化

図4 輸送手段別CO_2液化プロセス

表1 回収ガス組成

	石炭ガス火力	LNG火力
温度 [K]	303.15	305.75
温度 [kgf/cm^2]	0.60	0.686
N_2	0.9%	-
CO_2	88.3%	89.7%
O_2	2.0%	2.2%
H_2O	7.2%	3.4%
Ar	1.6%	4.7%

3.1 パイプライン輸送

パイプラインによるCO_2輸送を目的とした場合，CO_2を中間冷却器付きの4段圧縮機により約140気圧まで圧縮した後，常温まで冷却し，液化する方法が妥当とされている[7)]．理想気体を状態1から2に等温圧縮するときに必要な仕事は，圧縮機効率η_c，気体定数R'を用いて，次式で表される．

$$L = \frac{R' T_1}{\eta_c} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \cdots\cdots (6)$$

今，回収した二酸化炭素が0.6kgf/cm^2，303Kとすると，140kgf/cm^{2}まで等温圧縮するのに必要な仕事は，二酸化炭素の気体定数を0.194J/(g・K)として，0.1047kWh/kgとなる．しかしながら，実際は完全な等温圧縮にならず，酸素や水蒸気など数%の不純物を含むため，液化電力原単位は0.128kWh/kg程度と推定されている[4)]．ここで，二酸化炭素は，濃度にもよるが，常温において，およそ50～70atm程度で飽和蒸気圧に達するため，この状態で液化した後，液体ポンプで昇圧する方が動力が少なくて済む．この方法を採った場合，CO_2液化の電力原単位は，燃料が石炭の場合で1.069kWh/(kg-CO_2)，天然ガスで0.105kWh/(kg-CO_2)と推定され，従来の推定値よりも小さくなる．

3.2 タンカー輸送

LNGタンカーによるCO_2輸送を目的とした場合，およそ6気圧，－50℃の状態が最適とされている[7)]．しかしながら，排ガスにはCO_2の他に数%の不純物が含まれているため，液化するにはCO_2回収率（＝排出されるCO_2/液化回収されるCO_2）に応じてそれよりも高圧，低温にする必要があり，液化動力も増加する．液化プロセスにはHampsonサイクル[7)]を用いる．液化動力はCO_2回収率に依存するが，回収率を90%にした場合，CO_2液化電力原単位は石炭ガス火力，天然ガス火力ともに約0.16kWh/(kg-CO_2)と推定され，パイプライン輸送を想定した液化プロセスと比較して，およそ1.5倍程度大きくなる．

4．発電効率の評価

最適化されたO_2分離，CO_2液化プロセスを用いて，現在提案されているO_2/CO_2燃焼によるCO_2回収型石炭ガス火力

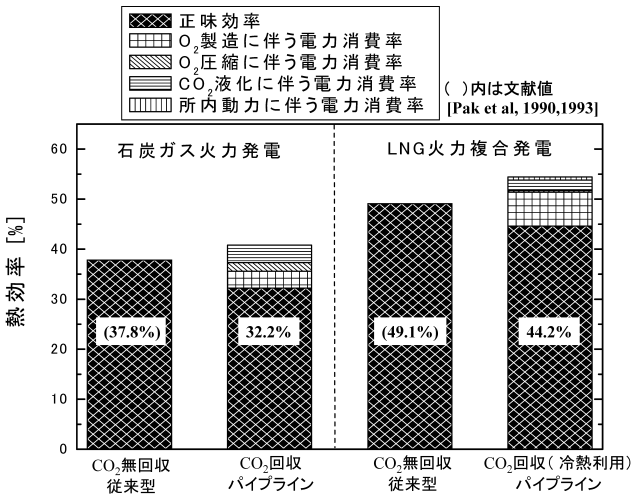


図5 CO_2回収型火力発電システムにおける熱効率

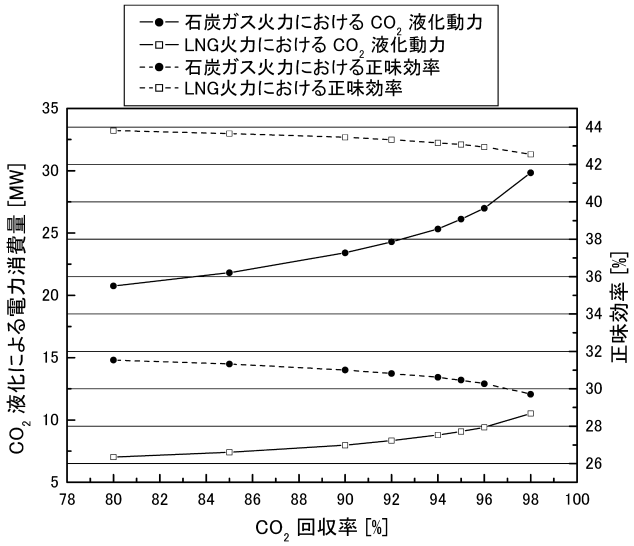


図6 CO_2回収率に対する正味効率の変化

発電システム[4]，および天然ガス火力複合発電システム[5]の発電効率を再評価する．正味効率η_{net}は次式で評価する．

$$\eta_{net}=\frac{Q_{net}}{Q_{fuel}},\quad Q_{net}=Q_g-Q_s(O_2)-Q_c(O_2)-Q_l(CO_2)-Q_i \quad \cdots(7)$$

運転条件，発電端出力Q_g，および所内動力Q_iは文献値を用いるものとし，本研究で得られた酸素分離動力$Q_s(O_2)$，圧縮動力$Q_c(O_2)$ およびCO_2液化動力$Q_l(CO_2)$ の計算結果を用いて正味出力Q_{net}を推定する．熱効率の推定結果を**図5**に示す．CO_2液化プロセスはパイプライン輸送を想定した．図より，石炭ガス火力発電システムの場合，正味効率は燃料の低発熱量基準で32.2%になると推定される．従来の空気分離装置およびCO_2液化プロセスと組み合わせた場合の文献値[4] では，正味効率30.8%と推定されているため，各プロセスの最適化により1.4%の効率の向上が見込める．天然ガス火力複合発電システムに対する熱効率の推定結果より，燃焼で消費するLNGの冷熱を利用した場合，正味効率は44.2%となり，従来のプロセスを用いた文献値[5] 40.7%に比べて3.5%の効率向上が推定される．

次に，タンカーによるCO_2の輸送を考えた場合の，CO_2回収率と正味発電効率の結果を**図6**に示す．CO_2回収率を90%とした場合，パイプライン輸送を想定した液化プロセスと比較し，およそ1%の効率低下が見込まれる．しかし，さらに余剰LNGが利用できる場合，CO_2液化の冷凍機部分をLNG冷熱で代替できるため，効率低下は抑えられると考えられる．

5．結言

O_2/CO_2燃焼法を用いたCO_2回収型火力発電システムに対して，O_2製造プロセスおよびCO_2液化プロセスの最適化を行い，発電効率に及ぼす影響を検討した．

酸素製造プロセスにおいては，O_2純度の最適化，および単式蒸留塔の採用により，電力原単位を従来のプロセスに比べて13%削減できることを示した．また，天然ガス火力の場合，LNG冷熱利用により電力原単位を28%削減することが可能であることを示した．しかしながら，空気の低温圧縮には水蒸気などの不純物除去の問題もあり，機器要素の検討も必要である．

O_2製造，CO_2液化動力を低減することにより，現在提案されているCO_2回収型石炭ガス火力発電システム，および天然ガス火力複合発電システムの発電効率は1.4～3.5%効率が向上する可能性がある．しかしながら，液化CO_2の輸送をタンカーで行う場合，液化動力はCO_2回収率に応じて増大し，正味効率はパイプライン輸送時に比べ，数%減少すると推定される．

なお，本研究は文部科学省科学研究費〔基盤研究（A)(2) 12305014〕の補助を受けた．ここに記して謝意を表する．

参考文献

1）平田賢；21世紀：「水素時代」を担う分散型エネルギーシステム，機械の研究，54-4（2002），423-431.
2）T. Yagi et al ; Application of Chemical Absorption Process to CO_2 Recovery from Flue Gas Generated in Power Plants, Energy Convers. Mgmt, 33 (1992), 349-355.
3）中山寿美枝，ほか3名；O_2/CO_2燃焼によるCO_2回収型火力発電システム，エネルギー・資源，14-1（1993），78-84.
4）朴炳植・中村健一・鈴木胖；二酸化炭素回収石炭ガス利用高効率発電システム，電学論B，110-2（1990），155-162.
5）Y. Suzuki and P. S. Pak ; A Power Generation System with Complete CO_2-Recovery Based on Oxygen Combustion Method, Proceedings of International Symposium on CO_2 Fixation and Efficient Utilization of Energy, (1993), 57-64.
6）O. Bolland and P. Mathieu ; Comparison of Tow CO_2 Removal Options in Combined Cycle Power Plants, Energy Convers. Mgmt, 39 (1998), 1653-1663.
7）U. Desideri and A. Paolucci ; Performance Modeling of a Carbon Dioxide Removal System for Power Plants, Energy Convers. Mgmt, 40 (1999), 1899-1915.
8）Hyprotech Ltd., CANADA, HYSYS. Process Ver. 2.4.1
9）S. Takano et al ; CO_2 Recovery from PCF Power Plant with O_2/CO_2 Combustion Process, IHI Engineering Review, 28-4 (1995), 160-164.
10）日本冷凍協会；新版実用空調便覧基礎編（1981），436.
11）井上篤；空気分離，冷凍，57（1982），106-112.