

情報技術教育分科会

令和 2 年度 第 19 回プロセスデザイン学生コンテスト課題

CO₂を原料とする DME プロセスの設計

主催:化学工学会・SIS 部会・情報技術教育分科会

共催:化学工学会・人材育成センター

0. 課題書概要:

本令和 2 年度「ソフトウェア・ツール学生コンテスト」プロセス設計課題書は、以下の7章からなる。「1. 背景」で本設計問題を取り巻く諸問題を概観し、「2. 課題概要」で題意を述べている。「3. システム概要」で本設計課題を含めた、システムを構成する 3 つのサブシステムについて概要を述べ、「4. プロセス設計課題」、「5. プロセス設計課題」、「6. 最大許容 CO₂ 排出量を満たせなかった場合」及び「7. プロセス設計評価基準」で、本年度のプロセス設計課題詳細とその評価基準を述べている。

1. 背景:

二酸化炭素(CO₂)をはじめとする温室効果ガスによる地球温暖化問題は、ますます深刻化しつつある。2019 年 12 月、スペイン・マドリードで開催された COP25 では、2050 年までにネットゼロエミッション目標を達成することに全力で取り組むことを議長国チリが主導して“Climate Ambition Alliance (気候野心同盟)”が標榜された。世界の CO₂ 排出量の約 13%を占める 72 カ国と EU, 米国カリフォルニア州を含む14の地域が参加し、年金基金など 400 兆円を超える金融・機関投資家を呼び込むまでの潮流と化している。二酸化炭素削減の取り組みは、大きく二つに分けることができる。一つは再生可能エネルギーの開発、導入であり、もう一つは、火力発電所などのパワープラントから放出される CO₂ の分離回収、貯蔵もしくは活用 (CCS, CCUS) であり、日本でも、再生可能エネルギーの開発と、継続的なコスト削減が行われる中で、当面電力供給の多くの部分を、火力発電などパワープラントからの供給に頼らざるを得ない現状から、CCS, CCUS に期待が寄せられており、CO₂ を効率的に回収する方法の研究とともに、CO₂ を処理し、資源として活用するためのプロセス開発が行われてきている。パワープラントから排出される CO₂ を資源として活用するための有望な合成ルートとして、スタック(煙突)から放出される CO₂ を回収し、水素(H₂)との反応を利用しメタノールを経由してジメチルエーテル(DME)を合成するルートがある。これは、合成した DME から、エチレン、プロピレンをはじめとする基礎化成品の原料として重要なオレフィンを製造するためのプロセスであり、一部商用プラントとして稼働している実績もある。そこで本課題では、炭素比率の低い天然ガス(メタン)を燃料とするパワープラントの排ガスからの CO₂ と石油コンビナートからの H₂を原料として、メタノールを経由し、DME を製造するプロセスの設計を考える。

2. 課題概要:

メタンの燃焼反応は、 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ であり、メタンを酸素で燃焼することができれば、理想的には冷却して凝縮水を除去するだけで、燃焼ガス中の CO_2 を精製することができる。しかし、空気から酸素を単離することは、それ自体多大なエネルギーを要するため、パワープラントでは酸素燃焼は用いられず、燃焼には、空気 (O_2 : 21mol%, N_2 : 79mol%) が用いられる。上記メタンの燃焼反応式に、空気中の不活性な窒素の酸素に対するモル分率を加えて表すと、 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7.534\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7.534\text{N}_2$ となる。量論比の酸素による完全燃焼を仮定した上で、ドライベースで考えたとしても、排ガス中の CO_2 , N_2 のモル濃度は、11.72%と 88.28%と窒素リッチとなり、原料として CO_2 を使うためには、パワープラントの煙道排ガス(Flue Gas)から、 CO_2 を分離回収する必要がある。混合ガスから CO_2 を分離する方法は、処理量と混合ガスの特性を考えると、アミン水溶液や Benfield 液(炭酸カリウム水溶液)による吸収操作が最も一般的である。本課題では、Benfield 液による CO_2 の吸収分離を想定するが、吸収操作を行うためには、大気圧に等しいパワープラントの煙道排ガスを、Benfield プロセスの吸収塔操作圧力(ここでは 18.0[bar]と仮定する)まで、昇圧する必要がある、そのための動力エネルギー(電力)は、パワープラントから供給される。また、Benfield 液に吸収された CO_2 を、放散操作によって回収するためには、減圧後熱エネルギーを加える必要がある、そのための熱エネルギー(Utility Steam)も、パワープラントから供給される。更には、精製された CO_2 と H_2 から、DME を合成するプロセスでも、コンプレッサーやポンプなどの動力エネルギー(電力)と熱エネルギー(Utility Steam)を必要とし、それらは、プロセス内で回収されるエネルギーを除いて、すべてパワープラントから供給される。すなわち、パワープラントは、発電に要する CO_2 排出量に加えて、「 CO_2 精製プロセス」、「DME 製造プロセス」で必要となる電力と Utility Steam を両プロセスに供給するために、更なる CO_2 の排出をすることとなる。

本設計課題である「 CO_2 , H_2 を原料とする DME プロセスの設計」の目的は、外販する 100,000kW の発電のためにパワープラントが放出する CO_2 を有効利用することにある。有効利用のためのプロセスを稼働するためにパワープラントの負荷も増大するが、それによる CO_2 発生量の増大量は、100,000kW の発電のために発生し、有効利用される CO_2 の量よりも、少ないことが望まれる。言い換えれば、100,000kW 電力を出力するために排出される CO_2 、および余剰 H_2 を原料として、 CO_2 精製プロセスを含めた CO_2 排出量が、原料 CO_2 量以下となるような、DME 製造プロセスの省エネルギー設計が、本設計課題の設計目標である。設計目標が達成されなかったとしても、目標を達成するために必要な技術的なブレイクスルー、そのための技術要件を定量的に検討することが、本課題が意図するところである。

3. システムの概要:

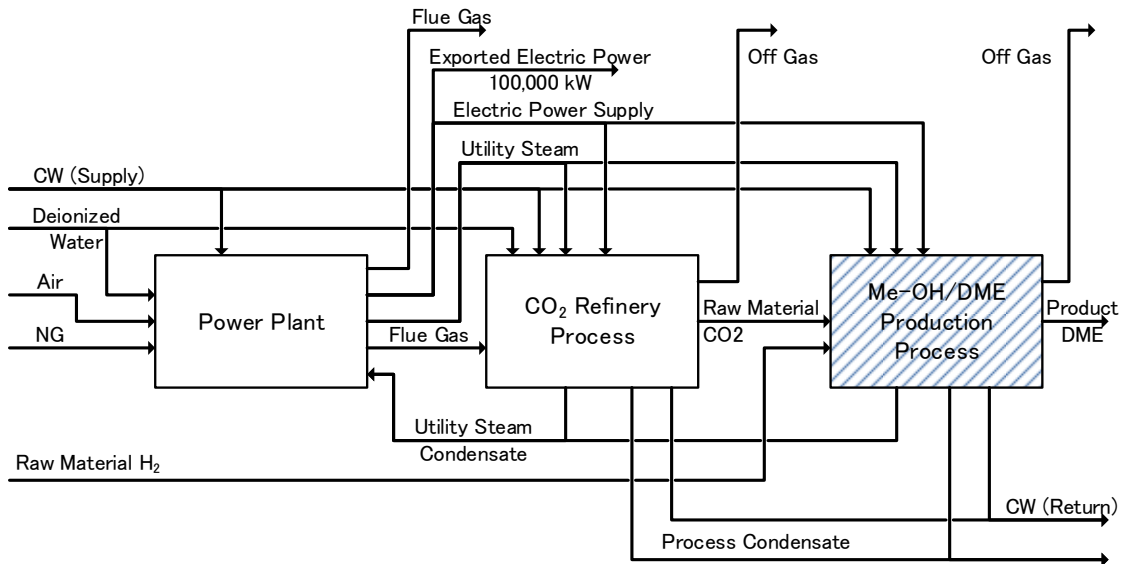


図-1 DME 製造プロセス及び関連プロセスのシステム構成

本設計課題対象及び関係プロセスは、前章で述べたように、パワープラント、CO₂ 精製プロセス、そして DME 製造プロセスの 3 つから構成され、システム全体、プロセス間の物質及びエネルギーの入出力は、図-1 に示す通りである。

パワープラントは、燃料に天然ガス(NG:CH₄, 100%)用い、100bar, 500°Cの過熱蒸気(SS: Super-heated Steam)をトップヘッダーとし、背圧抽気タービン(Extraction Back Pressure Turbine)と復水タービン(Condensing Turbine)により、電力とユーティリティスチームを供給するスチームシステムを想定する。排出される煙道ガス(Flue Gas)の内、外販する 100,000kW の電力を発電するために排出された分は、CO₂ 精製プロセスに送られ、それ以外、すなわち CO₂ 精製プロセス及び DME 製造プロセスが必要とする電力とユーティリティスチームの供給のために排出される分、はスタックに送られ大気中に排気される。CO₂ 精製プロセス及び DME 製造プロセスに供給されるユーティリティスチームは、飽和の液まで加熱に用いられ、パワープラントに戻される。

CO₂ 精製プロセスは、パワープラントより 100,000kW の発電のために排出される大気圧の煙道ガスを受け取り、Benfield 液を想定した吸収-放散サイクルで CO₂ を精製するため、煙道ガスを水スクラバーで冷却し、コンプレッサーで昇圧した後に、Benfield プロセスに供給する。煙道ガス中の CO₂ は Benfield 液に吸収され、その他窒素を主成分とするオフガスは、高い圧力を持っているので、排ガスタービンでエネルギー回収した後大気放散される。吸収された CO₂ は、ほぼ大気圧下で放散され、DME 製造プロセスに送られる。

DME 製造プロセスでは、CO₂ 精製プロセスから供給される CO₂ と、余剰 H₂ を原料として、メタノールを経由して、DME が合成される。余剰水素(※1)には、石油精製における改質装置からの水

素を想定して、ここでは不活性となるメタンが 5mol%含まれると仮定している。このため、メタノール反応過程を含むメタノール合成システムでは、不活性ガスとなるメタンを系外に排出する必要があり、パージが必須となる。

※1 石油精製において、水素は水添脱硫や水素化精製など、製品の品質制御に不可欠であり、水素需給バランスは、厳密に管理されている。従って、実際には水素は余っているわけでも、供給に際してエネルギー負荷が 0 なわけでもないが、本課題では元圧のある水素源の例として、供給条件(後述する)を参考にし、簡単のため CO₂ 排出負荷は 0 を仮定する。

3-1 パワープランの概要と CO₂ 排出原単位:

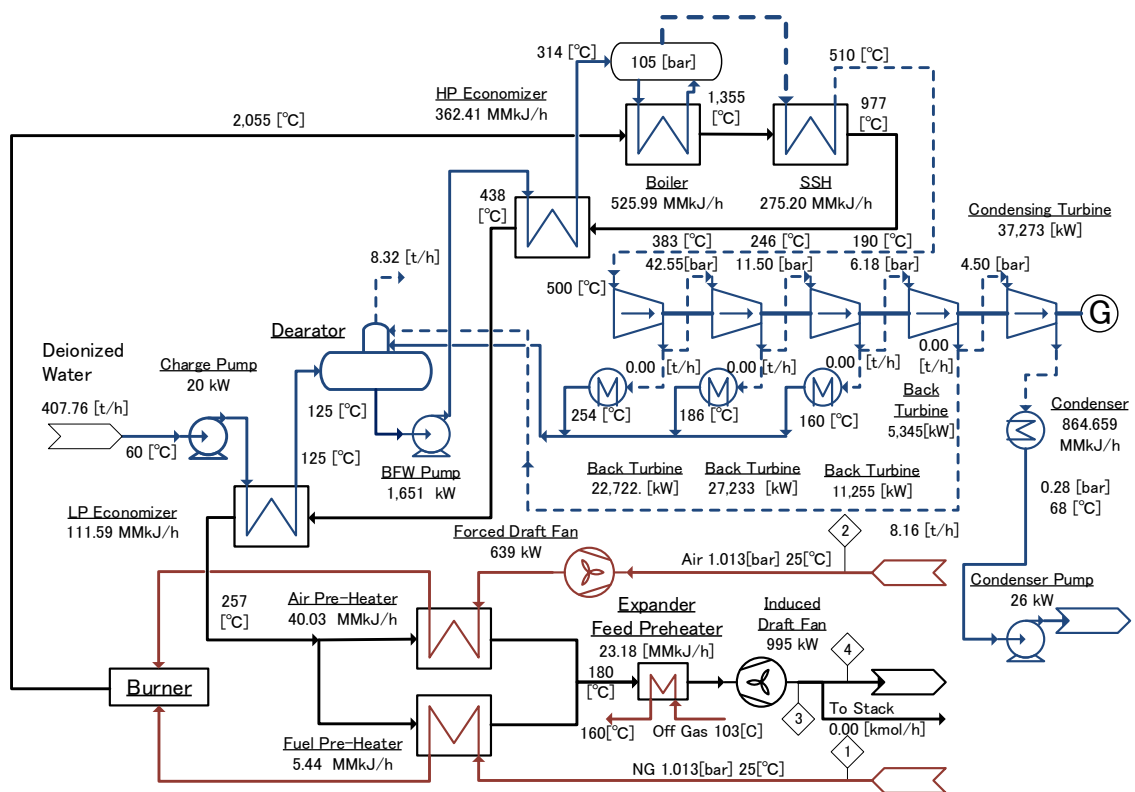


図-2 パワープラントの PFD

図-2 に本課題で想定するパワープラントの PFD (Process Flow Diagram)を示す。流体番号 1 番の燃料 NG は、110°Cまで燃料予熱器で予熱された後、燃焼室のバーナーに導かれる。一方、流体番号 2 番の燃焼空気は、強制送風機(FDF: Forced Draft Fan)で昇圧後、空気予熱器で同じく 110°Cまで予熱した後に、過剰空気比率 5%でバーナーに送られて、燃料 NG を燃焼させる。黒色の線で示す燃焼ガスは 2,055°Cに達し、燃焼室内のボイラーチューブで、105bar の蒸気を発生させたのち、過熱蒸気ヒーター(SSH: Super-heated Steam Heater)チューブにて、発生させた 314°C の飽和蒸気を 510 まで過熱(Super Heat)させる。2,055°Cの燃焼ガスは、Boiler, SSH により 977°C で燃焼室を出て、煙道に設置された高圧エコノマイザー(HP-Economizer)、低圧エコノマイザー

(LP-Economizer)で、ボイラー給水及びデアレータ(脱気器)給水をそれぞれ飽和液まで加熱するのに用いられ、さらに燃料予熱器、空気予熱器で熱回収される。予熱器出口で煙道ガスが 180℃となるように、燃焼ガス量が制御され、通常であれば誘引送風機(IDF: Induced Draft Fan)を通してスタックへ送られるが、本課題では、CO₂ 精製プロセスの吸収塔オフガスからの動力エネルギーの回収を目的として、空気、燃料予熱器煙道出口に、エキスパンダー供給ガス予熱チューブを設置し、熱回収した後に、誘引送風機にて大気圧まで昇圧する。外販する 100,000kW の発電に要した煙道ガスは CO₂ 精製プロセスに送られ、その他はスタックに送られる。図-2 では、プロセス流体の系統を赤色の線で示してある。

対して、図-2 において、水-蒸気系統は、青色の線で示されている。高圧(100bar Steam Header)のスティームシステムでは、主に腐食の問題から供給水にイオン交換水が用いられ、高圧ボイラーに供給される前に、デアレータで溶存酸素をストリッピングする。このために、イオン交換水を、供給ポンプ(Charge Pump)でデアレータ操作圧(2.33bar)まで昇圧した後に、低圧エコノマイザーにより飽和液温度 125℃まで昇温し、デアレータに供給する。デアレータでは、4.5bar の低圧蒸気を用いてストリッピングを行う。脱気された供給水は、BFW(Boiler Feed Water)ポンプにて 105bar スティームドラム供給圧まで昇圧され、高圧エコノマイザーにより飽和液温度(314℃)まで昇温された後、105bar スティームドラムに供給される。スティームドラムからは、燃焼ガスボイラにより発生した 314℃の飽和蒸気が出力され、SSH によって 510℃の過熱蒸気が作られる。SSH から、高圧スティームヘッダーまでで、10℃分ヒートロスを見越して、トップヘッダー500℃、105bar を設計値として、スティームタービンに供給される。スティームタービンは 2 種類に大別できる。一つは、タービン出口を乾燥蒸気状態とするものであり、これを背圧タービン(Back Pressure Turbine)と呼ぶ。、もう一つは、タービン出口を大気圧以下まで減圧、湿り蒸気状態とするものであり、これを復水タービン(Condensing Turbine)と呼ぶ。背圧タービンには、等エントロピー過程の途中段で、蒸気を抜き出す(抽気)ことのできるものがあり、これを抽気背圧タービン(Extraction Back Pressure Turbine)と呼ぶ。パワープラントのユーティリティスティームの多くは、この抽気蒸気を利用するものであり、本課題では、245℃、186℃、160℃の 3 つのレベルのユーティリティスティームを設定している。これらは 42.55bar、11.50bar、6.18bar のスティームの露点であり、図-2 では、105bar、500℃供給、4.5bar の背圧タービンと、4.5bar 供給の 0.28bar の復水タービンで考え、背圧タービンには 42.55bar、11.50bar、6.18bar で抽気を可能とし、これらの抽気蒸気を「CO₂ 精製プロセス」、「DME 製造プロセス」にユーティリティスティームとして送ることを想定する。ユーティリティスティームの戻りは、それぞれの圧力レベルの飽和液(Utility Steam Condensate)であり、直接デアレータに戻ると仮定した。元来脱気に必要な蒸気量は、デアレータへの供給量に比例する。ユーティリティスティームの使用量が増加しても、戻りがデアレータに戻るため、BFW の流量は増加しても、デアレータへの供給水量はさして変化はない。しかし、ユーティリティスティームの戻りが、デアレータ操作圧力よりも高い圧力の飽和水であるため、ユーティリティスティームの使用量が増加すれば、フラッシュする飽和蒸気量が増加するため、4.5bar のデアレーションスティームの供給量は減るはずである。しかし、ここでは簡単のため、4.5bar のデアレーションスティーム量は、ユーティリティスティーム戻り流量に関係なく、デアレータ供給量の 2%に固定した。

① 動力エネルギーの CO₂ 排出原単位

図-2 は、表-1 に示すように、イオン交換水受け入れ 407.76t/h、グロス発電量 103,827kW、パ
ワープラント内消費電力 3,332kW、ネット発電量 100,495kW \approx 100,000kW、ユーティリティステー
ムの供給 0.00t/h 時の物質収支、熱収支を表したものであり、表-2は、この時の空気、燃料、煙道
ガスの物質収支である。流体番号 3 より、パワープラントからの CO₂ 排出量は、1,698.50kmol/h で
あことがわかる。これらは、COCO Simulator による Process Simulation 結果である。

表-1 パワープラントのスチームタービンシステムの基準操作条件

Fresh Feed			
Deminerized Water [ton/h]			407.76
Electric Power			
Gross Generated		Consumed	
Back Turbine-01(75%)[kW]	22,722	Charge Pump(75%)[kW]	20
Back Turbine-02(75%)[kW]	27,233	BFW Pump(75%)[kW]	1,651
Back Turbine-03(75%)[kW]	11,255	Condenser Pump(75%)[kW]	26
Back Turbine-04(75%)[kW]	5,345	Forced Draft Fan (FDF)(40%)[kW]	639
Condensing Turbine (75%)[kW]	37,273	Induced Draft Fan (IDF)(40%)[kW]	995
Total [kW]	103,827	Total [kW]	3,332
Net Generated (Gross Generated-Consumed) [kW]			100,495
Utility Steam			
Extracted at 42.55bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 42.55 bar Steam[MMkJ/h]	0.00
Extracted at 11.50bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 11.50 bar Steam[MMkJ/h]	0.00
Extracted at 6.18bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 6.18 bar Steam[MMkJ/h]	0.00

但し、MMkJ/h とは、 $\times 10^6$ kJ/h のことである。

表-2 パワープラント基準操作条件における燃料、空気、煙道ガス物質収支

Stream	1	2	3	Unit
Pressure	1.013	1.013	1.013	bar
Temperature	25	25	147	° C
Flow rate	1,698.50	16,985.00	18,683.50	kmol / h
Mole frac Methane	1.0000	0.0000	0.0000	
Mole frac Carbon dioxide	0.0000	0.0000	0.0909	
Mole frac Nitrogen	0.0000	0.7900	0.7182	
Mole frac Oxygen	0.0000	0.2100	0.0091	
Mole frac Water	0.0000	0.0000	0.1818	
Flow Methane	1,698.50	0.00	0.00	kmol / h
Flow Carbon dioxide	0.00	0.00	1,698.50	kmol / h
Flow Nitrogen	0.00	13,418.20	13,418.10	kmol / h
Flow Oxygen	0.00	3,566.85	169.85	kmol / h
Flow Water	0.00	0.00	3,397.00	kmol / h

これより、単位エネルギー(単位ネット発電量)当たりの、CO₂ 排出原単位は、表-3 に従って計算す
ることにより、16.9014 kmol-CO₂/h/MWと算出される。

表-3 動力エネルギーの CO₂ 排出原単位: (kmol-CO₂/h/MW)

Item	No	Equation	Value
Total Released CO ₂ [kmol/h]	①	Table-2	1,698.50
Net Generated Electric Powe (EP) [kW]	②	Table-1	100,495
Released CO ₂ for Generating Net EP [kmol/h]	③	①	1,698.50
CO ₂ Emission Intensity for Unit EP Generation [kmol-CO ₂ /h/MW]	④	③/(②/10 ³)	16.9014

② ユーティリティスチームの CO₂ 排出原単位

図-2 の PFD に対して、同様の計算(※2)を行い、ユーティリティスチームによる単位加熱量当たりの、CO₂ 排出原単位: (kmol-CO₂/MMkJ)を求めた。その結果(Appendix 参照)、6.18bar, 11.50bar, 42.55bar それぞれのユーティリティスチームによる、単位加熱量当たりの、CO₂ 排出原単位は、①に示す単位エネルギー(単位ネット発電量)当たりの、CO₂ 排出原単位と合わせて、表-4となる。

※2 同様の計算とは、ネット発電量≒100,000kW、背圧タービンの、6.18bar, 11.50bar, 42.55bar それぞれ抽気量を、独立に 50 ton/hとし、これらを満たすイオン交換水供給量を求め、空気、燃料予熱器出口煙道ガス温度が 180℃となるように、燃料の量をコントロールして、Process Simulation を実施することである。

表-4 単位動力エネルギー当り/単位ユーティリティ加熱量当たりの CO₂ 排出原単位

Item	CO ₂ Emission Intesity
CO ₂ Emission Intensity for Unit Electric Power Generation [kmol-CO ₂ /MWh]	16.9014
CO ₂ Emission Intensity for Unit 6.18 bar Utility Steam Heating Amount [kmol-CO ₂ /MMkJ]	0.6634
CO ₂ Emission Intensity for Unit 11.50 bar Utility Steam Heating Amount [kmol-CO ₂ /MMkJ]	0.8992
CO ₂ Emission Intensity for Unit 42.55 bar Utility Steam Heating Amount [kmol-CO ₂ /MMkJ]	1.5010

3-2 CO₂ 精製プロセスの概要とその CO₂ 排出量:

図-3 は、CO₂ 精製プロセスの PFD であり、表-5 は、その物質収支である。これらは、パワープラント同様に、COCO Simulator を用いた Simulation の結果である。但し、Benfield Process は、Benfield 溶液の物性が COCO Simulator に含まれていないため、Simulation のスコープから外した。図-2 の空気、燃料予熱器出口の 180℃の煙道ガスを、Expander Feed Preheater で 141℃まで熱回収し、IDF 出口(流体番号 3)で大気圧まで昇圧した後、100,000kW の発電に要した煙道ガス(流体番号 4)を、水スクラバーにより 67℃まで冷却し、4 段コンプレッサーで約 19bar まで昇圧する。コンプレッサー中間段、最終段クーラーの熱の一部は、CO₂ 放散塔の再生エネルギーに用いることで省エネルギーを図っている。コンプレッサー最終段出口ガスは、水冷却器で 85℃まで冷却された後に、Benfield プロセスに供給される。本課題では、Benfield プロセスの吸収塔は 18bar で操作され、供給された 99.5mol%の CO₂ が吸収されるとした。残りは塔頂の気液分離器より、40℃の飽和水蒸気を含む窒素を主成分とするオフガスとして出力される。このオフガスは、18bar の圧力があ

り、エネルギー回収したいが、飽和水蒸気を含むガスであることと、温度が 40℃と低いと、このままエキスパンダーで等エントロピー変化をさせると、出口温度は氷点下となり、含まれる水蒸気は氷結しエキスパンダーを損傷してしまう。これを避けるために、塔頂の気液分離器の飽和蒸気を含むオフガスは、コンプレッサー中間段クーラーの熱の一部と、IDF 手前の煙道ガスの熱を用いて 160℃まで加熱した後に、エキスパンダーにてエネルギー回収する。但し、エキスパンダー出口ガス圧力は、ガス温度が氷点下とならないように、2bar とした。しかし、このまま減圧して大気放空をすると、断熱膨張により氷点下となり、オフガス中の水分が氷結して配管などの閉塞を招く恐れがある。そこで、エキスパンダー出口ガスを、40℃の冷却水戻り流体を使って温めてから、サイレンサーを経て大気に放空する。

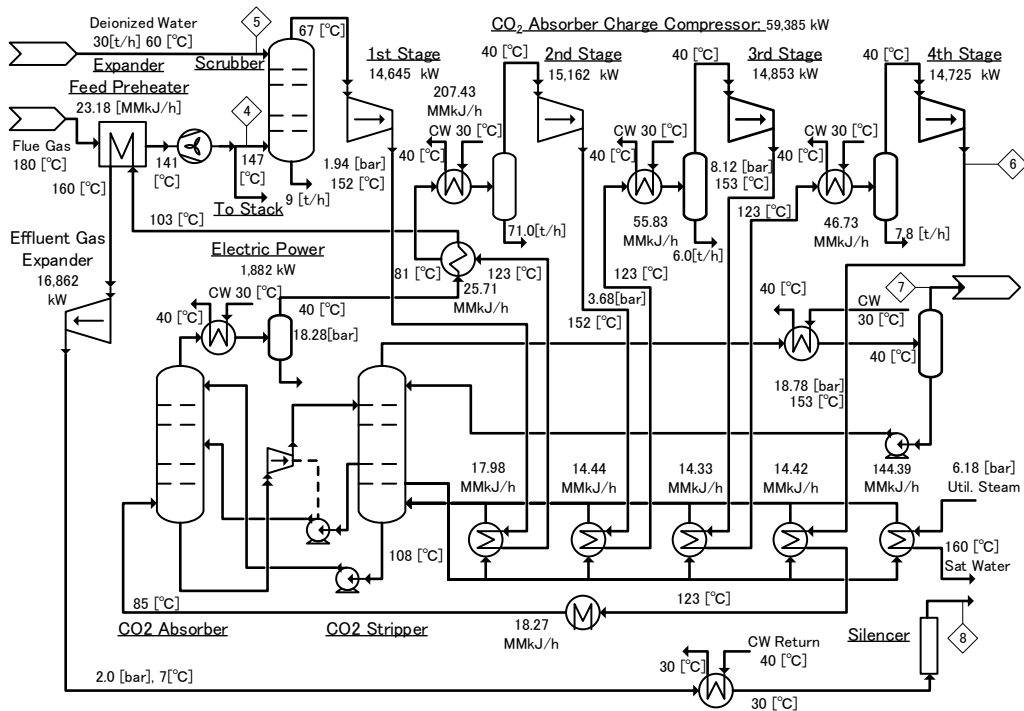


図-3 CO₂ 精製プロセスの PFD

表-5 CO₂ 精製プロセスの物質収支

Stream	4	5	6	7	8	Unit
Pressure	1.013	1.013	18.776	1.013	1.013	bar
Temperature	147	60	153	40	30	° C
Flow rate	18,683.50	1,665.25	15,407.60	1,794.01	13,645.40	kmol / h
Mole frac Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Mole frac Carbon dioxide	0.0909	0.0000	0.1102	0.9420	0.0006	
Mole frac Nitrogen	0.7182	0.0000	0.8709	0.0000	0.9833	
Mole frac Oxygen	0.0091	0.0000	0.0110	0.0000	0.0124	
Mole frac Water	0.1818	1.0000	0.0079	0.0580	0.0036	
Flow Methane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	kmol / h
Flow Carbon dioxide	1,698.50	0.00	1,698.46	1,689.93	8.49	kmol / h
Flow Nitrogen	13,418.10	0.00	13,418.10	0.00	13,418.10	kmol / h
Flow Oxygen	169.85	0.00	169.85	0.00	169.85	kmol / h
Flow Water	3,397.00	1,665.25	121.14	104.08	48.88	kmol / h

CO₂を吸収した Benfield 液(Rich Solution)は吸収塔塔底部より抜き出され、ハイドロリックタービンでエネルギー回収され、常圧に近い操作圧力の放散塔に送られる。放散塔では、コンプレッサー吐出ガスの熱と、6.18bar のユーティリティスチームを用いて溶液の再生が行われ、放散塔の底部と中間段から、Lean Solution と Semi-Lean Solution と呼ばれる再生レベルの異なる溶液を抜き出して、吸収塔の塔頂と中間段に戻すことで、再生エネルギーの削減をしている。また、ハイドロリックタービンで回収したエネルギーは、Lean Solution もしくは Semi-Lean Solution のポンプ動力として使われる。放散塔塔頂より出力される飽和水蒸気を含む CO₂ は、水冷却器で 40℃まで冷却され、気液分離器により凝縮水を除いて出力(流体番号 7)され、DME 製造プロセスに送られる。

図-3 より、CO₂ Absorber Charge Compressor の総所要動力は、表-6 に示すように、1 段から 4 段までの所要動力を足し合わせて 59,385kW である。対して、Effluent Gas Expander により回収される動力は、16,862kW であり、ネット CO₂ Absorber Charge Compressor 所要動力は、42,423kW となる。一方、Benfield プロセスについては、図-3 に示すフロースキームが最も基本的なもので、この他省エネルギーのためのオプションスキームがあり、それぞれ熱エネルギー、動力エネルギー原単位が公開されている。図-3 に示すフロースキームでは、

- ・ 熱エネルギー原単位: 660 kcal/kg-CO₂= 2,764 kJ/kg-CO₂
- ・ 動力エネルギー(電力)原単位: 0.025176 kWh/kg-CO₂

である。表-5 の流体番号 7 より、溶液再生により回収した CO₂ は、1,689.93 kmol/h であり、これは CO₂ の MW が 44.01 kg/kmol であることから、74,374 kg/h である。従って、Benfield Process で必要となる動力エネルギーは、0.025176 kWh/kg-CO₂ × 74,374 kg/h=1,872 kW となり、総動力エネルギー需要量は、44,396 kW となる。また、表-7 に示すように、Benfield Process の熱エネルギー需要量は、2,764 kJ/kg-CO₂ × 74,374 kg/h × 10⁻⁶=205.57 MMkJ/hとなる。本 CO₂精製プロセスでは、CO₂ Absorber Charge Compressor の各段吐出ガスクーラーの熱の一部(123℃まで)を熱回収し、放散塔の再生エネルギーに充てている。熱回収量は、表-7 に示すように、1 段から 4 段まで、それぞれ 17.98 MMkJ/h, 14.44 MMkJ/h, 14.33 MMkJ/h, 14.42 MMkJ/h であり、合計 61.18 MMkJ/h となる。従って、熱エネルギー需要量;205.57 MMkJ/h より、熱回収量 61.18 MMkJ/h を引いて、144.39 MMkJ/h が 6.18 bar のユーティリティスチームで加熱する量となる。

表-6 CO₂ 精製プロセスの動力エネルギー需要量

1st Stage [kW]	14,645
2nd Stage [kW]	15,162
3rd Stage [kW]	14,853
4th Stage [kW]	14,725
CO ₂ Absorber Charge Compressor Consumed Shaft Power [kW]	59,385
Effluent Gas Expander [kW]	16,862
Net CO ₂ Absorber Charge Compressor Consumed Shaft Power [kW]	42,523
Benfield Process Electric Power Demand [kW]	1,872
Total	44,396

表-7 CO₂ 精製プロセスの熱エネルギー需要量

Thermal Energy Required to Regenerate Benfield Solution [MMkJ/h]	205.57
Recoverd Heat from 1st stage Compressor Effluent Cooler [MMkJ/h]	17.98
Recoverd Heat from 2nd stage Compressor Effluent Cooler [MMkJ/h]	14.44
Recoverd Heat from 3rd stage Compressor Effluent Cooler [MMkJ/h]	14.33
Recoverd Heat from 4th stage Compressor Effluent Cooler [MMkJ/h]	14.42
Total Recoverd Heat [MMkJ/h]	61.18
6.18 bar Utility Steam Necessary for Regeneration [MMkJ/h]	144.39

CO₂ 精製プロセスの CO₂ 排出量を算出するためには、表-4 の「単位動力エネルギー当りの CO₂ 排出原単位」=16.8997 kmol-CO₂/h/MW 及び、同じく表-4 の「6.18 bar 単位ユーティリティ加熱量当りの CO₂ 排出原単位」=0.6634 kmol-CO₂/MMkJ と、表-6, 7 の「動力エネルギー需要量トータル」=44,396 kW と「6.18 bar ユーティリティスチーム需要量」=144.39 MMkJ/h に掛け合わせる。さらに、サイレンサーから放空されるオフガスに含まれる CO₂ を加えて、表-8 に示すように、854.55 kmol/h と算出される。つまり、次に説明する DME 製造プロセスは、表-5 の、流体番号 7 に示す、1,689.93 kmol/h の CO₂ を原料として、1,689.93 kmol/h - 854.55 kmol/h = 835.38 kmol/h 未満の CO₂ 排出量となるように省エネルギー設計することが望ましいといえる。

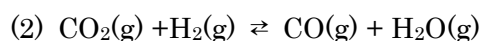
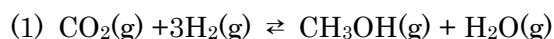
表-8 CO₂ 精製プロセスの CO₂ 排出量

CO ₂ Recovered by CO ₂ Refining Process [kmol/h]	1689.93
CO ₂ Emission for CO ₂ Refining	750.27
CO ₂ Emission for Utility Steam Supply [kmol/h]	95.79
CO ₂ Emission from Silencer [kmol/h]	8.49
CO ₂ Emission for CO ₂ Refining [kmol/h]	854.55
Maximum Allowable CO ₂ Emission for Producing DME [kmol/h]	835.38

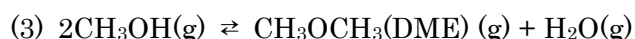
3-3 DME 製造プロセス

本課題における DME 製造プロセスは、表-5 の流体番号 7 を原料 CO₂, 5mol%メタンを含む元圧 21.033bar, 40°C の余剰水素を原料 H₂ として、次に示す 2 段階の反応工程を経て DME (95mol%) を製造プロセスである。

- メタノール反応工程



- DME 反応工程



両反応工程は、気相反応であり異なる固体触媒が用いられ、反応工程の性能は反応平衡によって制約される。

メタノール反応工程の反応(1)は発熱反応であり、(2)は吸熱反応である。(2)の反応を抑え、(1)の反応を進めるためにも、反応温度は 200°C ~ 260°C と比較的低温活性のある触媒が用いられ、300°C を超える反応温度では、エタノール生成反応などの副反応が起こる恐れがあるため、操作温度を 260°C 以上とすることは推奨されない。また、反応(1), (2)の量論係数を見ると、反応(1)は、4 か

ら2となる反応であり、反応(2)は2から2となる反応である。従って、ルシャトリエの原理から、反応(1)の平衡を右辺側に移動させるためには、高圧力条件が望まれる。しかし、本課題では、原料となるCO₂の供給圧力は大気圧であり、高圧条件下(商用のメタノール製造プロセスにおけるメタノール合成圧は、80~90bars)でメタノール反応工程を操作するためには、少なくともCO₂をコンプレッサーで圧縮比率80~90に昇圧する必要がある。これでは、設計目標であるDME製造プロセスにおける最大CO₂排出量を、CO₂コンプレッサーだけで優に超えてしまう。従って、本課題のメタノール反応工程の操作圧力は、商用プロセスのそれと比較して、相当に低い操作圧力とする必要がある。その場合、反応(1)の反応平衡は左辺側に移動し、CO₂のメタノールへの転化率が下がる。一方、供給されるH₂には、5mol%のメタンが含まれており、メタノール反応工程出口成分は、H₂、メタン、CO、CO₂、メタノール、水となることから、未反応成分であるH₂、CO、CO₂を、メタン濃縮させずにリサイクルするためには、メタノールと水を気液分離した後に、リサイクルガスの一部をパージする必要がある。しかし、CO₂の転化率が低い場合、リサイクルによりパージガス中のCO₂濃度が上がり、DME製造プロセスのCO₂排出量が増加する。この問題を解決するための一つの方法は、メタノール反応工程入り口ガス組成を、H₂過剰とすることである。反応(1)の反応平衡定数は、次式で表され、反応平衡における反応工程出口のメタノール分圧は、CO₂分圧の1乗、H₂分圧の3乗に比例することから、反応工程入り口でのH₂過剰率に対するCO₂のメタノールへの転化率の向上と、パージガス中のCO₂排出量の削減の効果は大きいことが予想される。

$$K_p^{(1)} = \frac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

メタノール反応工程で、平衡反応を仮定し、水素過剰率を上げてゆくと、リサイクルガス中のCO₂濃度は0に近づいてゆき、H₂濃度は増大する。言い換えると、反応(1)、(2)のCO₂転化率は1.0に近づいてゆくが、H₂のメタノールへの転化率は低下してゆく。このときパージの目的は、不活性のメタンを系外に放出することから、過剰なH₂のバランスをとることとなり、リサイクル流量とパージ流量は増大する。すると、リサイクルガスコンプレッサーの所要動力が増大し、CO₂排出量が増加するとともに、パージガス中のCO量が増大し、COとして排出さ入れるCO₂の相当量も増大することとなる。従って、供給ガスコンプレッサー、メタノール反応工程、気液分離、パージ、リサイクルコンプレッサーから構成されるメタノール合成プロセスを考えると、合成圧力、水素過剰率、パージ流量(パージ比率)の間で、動力エネルギーの供給として排出されるCO₂、およびパージとして排出されるCO₂+CO量の和を最小にする組み合わせを探索することとなる。但し、パージされるガスは、供給された過剰分の水素と、供給された総量のメタンと生成したCOが含まれている。本課題では、原料H₂として元圧のある余剰H₂を利用していると仮定したため、H₂供給量に対するCO₂の排出負荷は0とした。しかし、本章冒頭で記載した通り、石油精製では、H₂は品質管理上重要な成分であり、需給バランスは厳密に管理されている。本課題のメタノール反応工程を含むメタノール合成プロセスからのパージガスを、ガスコンプレッサーの燃料として使い、動力エネルギー回収したとすると、見かけ動力エネルギー需要に伴うCO₂排出量を削減することが可能となる。しかし、すでにH₂供給に対するCO₂排出負荷を0と仮定しており、これは課題のための仮定といってもよい。この上供給された過剰分の水素と、供給された総量のメタンを含むパージガスを使って動力エネルギー回

収したのでは、都合のよい仮定の上書をしていることに等しく、最適化をする意味がなくなる。そこで、パージガスは、既存の水素製造システムに戻すこととする。

メタノール合成プロセスからは、気液分離器より、ほぼ等モル比のメタノールと水が取り出される。本課題の DME プロセスの製品は、最終的にはオレフィン製造の原料を想定しており、中間製品としてのメタノールを出荷することは考慮しない。気液分離器からのメタノールと水は、メタノール蒸留システムに送られて分離され、塔頂製品として得られるメタノールは、DME 反応工程(DME 合成プロセス)の原料としての濃度を仕様とし、塔底から得られる水は、この水が送られる処理プロセスからの仕様を想定する。塔頂から得られるメタノールは、リフラックスドラムより DME 反応工程を含む DME 合成プロセスに送られる。

DME 反応工程の反応(3)も、メタノール反応工程の反応(1)、(2)同様に気相反応であるが、DME 反応工程の原料であるメタノールは、メタノール反応工程の原料である CO₂、H₂とは異なり、常温常圧で液体であり、蒸留塔リフラックスドラムからは、コンプレッサーではなくポンプで送られ、メタノールヒーター、ボイラー、スーパーヒーターを介して DME 反応工程に供給される。メタノール合成プロセスでは、CO₂ 排出量を考慮する上で、コンプレッサーの所要動力や、パージによる CO₂ の直接的な排出を如何に少なくするかに注力する必要があったが、DME 合成プロセスでは、コンプレッサーによる昇圧は必要なく、CO₂ の直接的な排出があったとしても、それはメタノールや DME 自体に若干溶解した CO₂ が、蒸留塔のリフラックスドラムのガスラインから、圧力制御弁を介して放出される程度で、物質収支上は無視できる量である。むしろ、DME 反応工程入り口のメタノールボイラーや、DME 蒸留システムやメタノール蒸留システムのリボイラーのためユーティリティsteam需要に伴う CO₂ 排出量を如何に削減するかに注力する必要があり、メタノール合成プロセスの熱も含めて、DME 合成プロセスと分離システムとのエネルギー統合が鍵を握る。

DME 反応工程の反応(3)も発熱反応であるが、メタノール合成反応(反応(1))と比較すると、マイルドな発熱反応であり、メタノール反応工程よりも高い操作温度(250℃～380℃)で活性のある触媒が用いられ、400℃以上ではオレフィン生成反応が副反応として起こる恐れがあり、操作温度を380℃以上とすることは、推奨されない。また、反応(3)の量論係数を見ると、反応(3)は、2 から 2 となる反応であり、反応平衡の観点からは、高い操作圧力は必要ないことがわかるが、反応器サイズの観点からは、ある程度の操作圧力とすることが望まれる。一方、DME 反応工程入り口の加熱器の内、メタノールボイラーが最も熱負荷の大きく、スタートアップ操作を考えると、熱負荷の多くの部分もしくは全てをユーティリティsteamによって加熱することが求められる。このため CO₂ 排出量を少なくするためには、より低圧のユーティリティsteamでメタノールボイラーを操作する必要があり、その場合 DME 反応工程の操作圧力は、メタノールボイラーの操作温度により決まる。この他、分離工程の操作圧力は、より低い圧力のユーティリティsteamと冷却水で操作できるように決められ、同一カットポイントの蒸留システムは、一つの蒸留システムに統合することで、再加熱などの無駄を少なくし、エネルギー効率の向上を図る。

4. プロセス設計課題:

以下の条件を満たすように、「3-3 DME 製造プロセス」で説明したプロセスを設計すること。最大許容 CO₂ 排出量に十分な余裕が持てなかった場合や、それを満足できなかった場合は、排出される CO₂ を有効利用するという目標を達成するために必要な技術的なブレイクスルー、そのための技術要件を検討し、それによる効果を定量的に評価し、将来的な代替案を提示すること。

(1) 原料(BL)条件 (BL: Battery Limit)

回収 CO₂: 表-5, 流体番号 7 を CO₂ 供給原料とする。

余剰 H₂: 40°C, 21.033bar, 95mol% H₂, 5mol% メタン

供給量: プロセスが必要とする量の供給が可能とし、CO₂ 排出負荷は無視できるものと仮定する。

(2) DME の生産量と品質

生産量(t/y) 設計結果によるものとする。

製品純度: 95mol%以上 (但し、製品に含まれるメタノールは、有効利用されなかった CO₂ としてカウントする)

(3) ユーティリティ

【加熱源】

○ ユーティリティスチーム (図-2参照)

- ・ HP Steam 254[°C] 抽気背圧タービンの 42.55 bar 抽気蒸気を供給, 254[°C]飽和液 でパワープラントのデアレータに戻す(※3)ことを想定する。
- ・ MP Steam 186[°C] 抽気背圧タービンの 11.50 bar 抽気蒸気を供給, 186[°C]飽和液 でパワープラントのデアレータに戻す(※3)ことを想定する。
- ・ LP Steam 160[°C] 抽気背圧タービンの 6.18 bar 抽気蒸気を供給, 160[°C]飽和液 でパワープラントのデアレータに戻す(※3)ことを想定する。

※3:本来, ユーティリティスチームコンデンセイトは, 低圧段の圧力でフラッシュさせた後に, 蒸気を低圧段の抽気ヘッダーに戻し, 飽和水をデアレータに戻したり, 多段フラッシュさせて蒸気回収した後, 飽和水をデアレータもしくは水処理プラントに戻したりと, きめ細かな省エネルギーと水質管理が実施される。本課題では, 簡単のために飽和水のままデアレータに戻すこととしている。

- スチーム以外の加熱源(加熱炉)を用いる場合は, メタン(2 bar, 25°C, 100%メタン)を燃料とし, 過剰空気(O₂:21mol%, N₂:79mol%, 1.013bar, 25°C)率 5%として, 完全燃焼を仮定し, 燃焼計算(Simulation)に基づき単位加熱量当たりの CO₂ 排出原単位を求めた上で使用し, 総 CO₂ 排出量に加算すること。

【動力源】

- 電力： DME 製造プロセスで内製する場合を除いて、パワープラントから供給される。ポンプ、コンプレッサーなどの回転機のドライバーは全てモーターを仮定し、メカニカルロスは無視する。
- プロセスからの熱回収を含めて、新たにスチームシステムを DME 製造プロセス内に構築し、動力エネルギーの供給を計画してもかまわない。その場合、図-2 パワープラントの PFD を参考にしてもよい。但し、小規模なスチームシステムとなるので、トップヘッダーは、図-2 に示す 42.55 bar の背圧タービンタービン抽気条件(42.55bar, 383°C)とする。ボイラーからトップヘッダーまでのヒートロスは考えなくてもよい。デアレーションスチームは、図-2 同様に、イオン交換水供給量の 2%とするが、Simulation が煩雑になるようであれば、デアレーションスチームは省略して、LP エコマイザーの出口(デアレータ入り口)の Vapor Mole Fraction を 2%としておいてもかまわない。スチームタービンは、図-2 同様に 11.50bar, 6.18 bar で抽気できるように考える。プロセス内でスチームを発生させるのであれば、そのスチームの圧力は、抽気圧力として、抽気温度(11.5bar であれば、246°C, 6.18bar であれば 190°C)以上まで、過熱(Super Heat)してから、抽気ヘッダーより低圧段に供給することができるものとする。プロセス側のスチームボイラー(プロセスボイラー:メタノール合成反応器, DME 合成反応器など)への BFW の供給は、新たなスチームシステムのデアレータボトムの BFW ポンプ吐出を分岐するとし、沸点の液までの予熱(HP-ECO)及びプロセスボイラー出口の抽気温度までの加熱(SSH)は、同新システムの煙道からの熱回収によって賄う。スチームタービン最終段は、図-2同様に、0.28bar の復水タービンで、水冷却器で全縮させたのちに、水処理設備に払い出す。燃料には、メタン(2 bar, 25°C, 100%メタン)を想定し、過剰空気(O₂:21mol%, N₂:79mol%, 1.013bar, 25°C)率 5%として、完全燃焼を仮定する。燃料、空気予熱は行わないとして、FDF は必要ない。IDF は、燃焼室圧力-100mmH₂O(ゲージ圧)、煙道圧力損失 100mmH₂O を仮定して、スタック圧力(1.013bar)まで煙道ガスを昇圧する。燃焼室にスチームシステム用のボイラー、SSH を想定し、煙道には、スチームシステムの LP-ECO, HP-ECO の他、プロセスボイラー用の HP-ECO, SSH を温度の高い順に並べるものとし、 $\Delta T_{min}=50^{\circ}C$ 、もしくは IDF 入り口 120°Cの何れかクリティカルな方で、燃料を制御することとする。新たなスチームシステムにより得られるネット動力エネルギー(電力)は、DME 製造プロセスで必要となる動力エネルギーと相殺することができる。但し、新たにスタックから放出される CO₂ は、総 CO₂ 排出量に加算すること。

【冷却源】

- 冷却水： 30[°C]供給, 40[°C]戻りとする。
- 冷却水以外の冷媒を用いる場合、吸収式冷凍機にしる、ターボ式冷凍機にしる、作動流体を設定し、冷凍機構を Simulation し、単位冷却量当たりの CO₂ 排出原単位を算出した上で使用し、総 CO₂ 排出量に加算すること。

(4) CO₂ 排出原単位は、表-4 を参照のこと。

(5) 目標最大 CO₂ 排出量は、表-8 を参照のこと。

5. 設計上の注意点:

本プロセス設計課題は、プロセス開発初期段階での Feasibility Study を想定し、既存技術を用いて、メタンを燃料とした、小規模電熱併給パワープラントからの CO₂ 回収、有効利用が、エネルギー消費量(CO₂ Emission)の観点から、実行可能か否かの判断をするためのプロセス設計であり、投下利益に関わる経済性評価は次のステップと考え、熱力学的に最適なプロセス設計を行うフェーズと考える。そこで、本課題では、プラントコスト推算のための機器のサイジングは行わない。また、本課題の DME 製造プロセスを構成する反応工程(メタノール反応工程, DME 反応工程)が、その性能を反応平衡によって支配されていることもあり、プロセス設計におけるフローシートシミュレーションには、Gibbs による平衡反応モデルを用いる。但し、CO₂ 排出量削減のための技術的なブレイクスルーを見出すためにも、最終的なプロセス設計結果に対して、フローシートシミュレーション(リサイクル計算)とはオフラインで、Kinetic モデルにより、反応器サイズを求め、必要に応じて検討を行う。また、熱力学的に最適なプロセス設計を行うに際して、プロセスシステムのパフォーマンスが、プロセス構造に依存することを考慮して、ブロックフローダイアグラム、及びプロセスフローダイアグラムの構築過程と構築論理を明らかにしたうえで、最大許容 CO₂ 排出量を満たす DME プロセスの設計を行うために、何を検討してゆかなければならないかを明らかにしながら設計を進めることを推奨する。

5-1 BFD(Block Flow Diagram)設計

- DME 合成及び CO₂ 排出量に対してクリティカル(※4)な操作をプロセスモジュールとして、BFD レベルのプロセススキーム設計を行う。
- リサイクル構造、パージポイントを含め BFD レベルのプロセススキーム導出過程を明らかにし、最大許容 CO₂ 排出量を満たすプロセス設計を行うために、次のステップで BFD レベル設計を進めてゆくことを推奨する。
 - ① どの設計変数(複数の場合もある)を決めなければならないのか、評価関数は何か、を特定する
 - ② そのために、どのようなフローシートシミュレーションをしなければならないのかを計画する。
 - ③ フローシートシミュレーションを実施し設計変数の最適化を行う。
 - ④ ①, ③を繰り返し、BFD モジュールの設計を進めてゆく。
 - ⑤ BFD レベルの物質収支、クリティカル(※4)なプロセス変数を BFD に付け加える。

※4:ここでいうクリティカルとは、固定コストに対するクリティカルを意味するものではなく、飽くまで CO₂ 排出量(Energy Consumption)に対するクリティカルを意味する。

5-2 PFD (Process Flow Diagram)設計

- BFD レベル設計同様に、最大許容 CO₂ 排出量を満たすプロセス設計を行うために、次のステップで PFD レベル設計を進めてゆくことを推奨する。
 - ① BFD のモジュールを PFD に展開する。

- ② 展開した部分に対して、PFD 設計としてどの設計変数を決めるのか、何を評価関数とするのかを特定する。
- ③ そのために、どのようなフローシートシミュレーションをしなければならないのか計画する。
- ④ フローシートシミュレーションを実施し設計変数の最適化を行う。
- ⑤ ①～④を繰り返して PFD (without HEN; Heat Exchanger Network) 設計を行う。
- ⑥ エネルギーターゲットを明らかにし、PFD(with HEN)設計を行う。

この時プロセス内でスチームを発生させることを計画しているのであれば、そのスチームをどのように活用するのかを決め、場合によっては新規スチームシステムと合わせてエネルギーターゲットを算出し、PFD+HEN をしなくてはならない。

5-3 物性

VLE 推算式には、Predictive SRK (PSRK) 式を推奨する。PSRK がシミュレータに搭載されていない場合には、シミュレーションの目的、要求される精度を鑑みて、適宜物性モデルを選択し、その理由を簡潔に記述すること。

5-4 反応モデル

フローシートシミュレーションには、Gibbs による平衡反応モデルを用いる。最終的な DME 製造プロセス設計が得られた段階で、以下に示す Kinetic モデルを用いて、反応器サイズを算出する。

メタノール反応工程

反応(1)

$$r_1 = 6.5734 \times 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{36,696}{RT}\right) \cdot \frac{\left[p_{CO_2} p_{H_2} - \frac{1}{K_{E1}} \left(\frac{p_{Me-OH} p_{H_2O}}{p_{H_2}^2}\right)\right]}{\left[1 + 3,453.38 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)\right]^3}$$

$$K_{E1} = \exp(-47.777962 + 7057.7258/T) \quad (1)$$

r_1 : [mol/s/kg-cat], p_i : [Pa], $R=8.314$ [J/mol/K]

反応(2)

$$r_2 = 7.49487 \times 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{94,765}{RT}\right) \cdot \frac{\left[p_{CO_2} - \frac{1}{K_{E2}} \left(\frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)\right]}{\left[1 + 3,453.38 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)\right]}$$

$$K_{E2} = \exp(4.67192 - 4773.2589/T) \quad (2)$$

r_2 : [mol/s/kg-cat], p_i [Pa], $R=8.314$ [J/mol/K]

触媒 Bulk Density=1,000[kg/m³], ε : Vacancy factor=0.5, 触媒 Particle Size=0.006m。

DME 反応工程

反応(3)

$$r_3 = k_3 \left[p_{Me-OH} - \frac{p_{DME} \cdot p_{H_2O}}{p_{Me-OH} \cdot K_{E3}} \right]$$

$$\ln(k_3) = -1.7954 - 9680/T \quad (3)$$

$$\ln(K_{E3}) = -2.8086 + 3061/T$$

r_3 : Me-OH dehydration rate [mol/s/kg-cat]
 k_3 : dehydration rate constant, [mol/s/kg-cat/Pa]
 K_{E3} : dehydration equilibrium constant
 T : Temperature [K]

触媒の Bulk Density=1,000[kg/m³], ϵ : Vacancy factor =0.4, 触媒 Particle Size=0.004m.

5-5 反応器タイプと操作条件

管型反応器を検討してもかまわない。スチーム発生を計画するのであれば、スチームの圧力は、「図-2 パワープラントの PFD」に示す、バックタービンの抽気圧力とする。発生したスチームを加熱用スチームとして利用するのであれば、発生したスチーム圧力の飽和水までの顕熱を利用して、パワープラントのデアレータに戻すことを想定する。発生したスチームで動力回収するのであれば、スチームの圧力に応じ図-2 に示す抽気温度まで過熱 (Supper Heat) したのちにスチームタービンに供給する。スチームタービンは、出口圧力 0.28 bar の復水タービンとし、水冷却器で全縮したのちに、水処理施設に送る。BFW は、パワープラントのデアレータボトムの BFW ポンプ吐出を分岐して供給するとして、発生したスチームを加熱用スチームとして利用するか、動力エネルギー回収するかに関わらず、BFW は、発生するスチーム圧力の飽和温度まで加熱 (プロセス HP-ECO) した後に、反応器へ供給される。新たにスチームシステムを構築し、そこへ反応器で発生したスチームを供給するのであれば、「4. プロセス設計課題: (3) ユーティリティ」を参照する。また、管型反応器でスチーム発生を考える場合、プロセス流体入り口温度は、発生するスチームの温度より低くてもかまわない (Sub-Cool を仮定してもかまわない)。本課題では、機器のサイジングは行わないので、管型反応器を想定しても、チューブ伝熱面積、チューブ本数など、Rating Design は、行う必要はない。

5-6 分離プロセス

本課題では、分離は、蒸留分離が適用する。各蒸留塔の操作圧力は、ユーティリティスチームによるリボイリングと、冷却水でのコンデンシングが可能な範囲で、設定する必要がある。ユーティリティスチームの単位加熱量当たりの CO₂ 排出原単位は、圧力が低いユーティリティスチームほど低くなるので、同一の条件であれば、低い圧力のユーティリティスチームを選択する方が、CO₂ 排出量の観点からは有利となる。また、蒸留塔は、スタートアップ時に単独でフルリフラックス運転できるように設計しておいた方が、運転が容易となる。また定常運転時の炊き上げ量制御に対する容易さ等を考慮すると、リボイラーの熱負荷のすべてをプロセス流体からの熱回収とせず、一部はユーティリティスチームを用いるように設計することが望ましい。

5-7 回転機

5-7-1 コンプレッサー

気体の昇圧には、コンプレッサーを用いる。各段の断熱効率は75%とし、出口温度は140℃以下とする。ドライバーはモーターを想定し、メカニカルロスはないものと仮定する。

5-7-2 ファン・ブロー

大気圧まわりで、数100mmH₂O程度の空気や煙道ガス、その他ガスの昇圧が必要であれば、ファンやブローを用いる。断熱効率は40%で、ドライバーはモーター想定する。

5-7-3 ポンプ

液体の昇圧には、ポンプを用いる。断熱効率は75%とし、ドライバーはモーターとする。

5-7-4 スティームタービン

過熱蒸気より、動力エネルギーを回収するためには、スティームタービンを用いる。断熱効率は75%とし、復水タービンの場合には、出口0.28barとし、冷却水で全縮した後1.013barまで昇圧後払い出しを想定する。復水タービン、背圧タービン共に、飽和水蒸気より動力回収はできない。何度過熱蒸気でなければならないかは、パワープラントの抽気条件を参考にする。

5-7-5 エクспанダー

水蒸気以外の過熱状態のガスより、動力エネルギーを回収する場合には、エクспанダーを用いる。スティームタービンと同様に、飽和のガスからは、動力エネルギーを回収することはできない。出口は、乾燥状態でなければならない。断熱効率は、75%とする。

5-8 圧力損失

配管および機器の圧力損失は、基本的に簡単のため無視するが、反応器の圧力損失は、3barとし、メタノール合成ループの圧力損失(リサイクルコンプレッサーの供給側と吐出側の差圧)は、5barを仮定する。蒸留塔は、コンデンサーとリボイラーの間で0.5barとする。リフラックスポンプは、液ヘッド10メートル、制御弁の圧力損失1barをベースに考える。

5-9 フローシートシミュレーション(物質収支、熱収支、圧力バランス)

- ・ 物質収支、熱収支、圧力バランスを求めること。
- ・ 加圧すべき箇所には、必ずコンプレッサー(ガス)か、ポンプ(液)、ファンを入れること。また、減圧すべき箇所には、バルブ(液、ガス)、エクспанダー、タービン、を入れること。
- ・ 制御系を考慮する必要はない。
- ・ 各装置の熱損失は無視してよい。
- ・ コンプレッサー、ポンプの動力エネルギー需要総和から、エクспанダー、スティームタービンなど、回収動力エネルギーを引き、ネット動力エネルギー需要を算出する。ユーティリティステ

ームレベルごとに、ユーティリティスチーム加熱量を算出し、プロセス内で発生させたスチームによる加熱量、新たに設計したスチームシステムからのスチームによる加熱量を引き、ネットユーティリティスチーム加熱量を算出する。これらに、表-4のCO₂原単位を掛け合わせ、DME製造にともなうパワープラントからのCO₂排出量を算出する。この排出量に、新たなスチームシステム、加熱炉、冷凍機導入に伴うCO₂排出量と、パージ、製品等に含まれる有効利用されなかったCO₂(換算)量を加算して、CO₂排出量を算定する。これと、表-8の最大許容CO₂排出量とを比較する。

6. 最大許容 CO₂ 排出量を満たせなかった場合

4章5章を通じてDMEプロセス設計し、DME製造にともない新たに排出されるCO₂が、最大許容CO₂排出量に対して十分に余裕のある設計ができなかった場合や、それを満たせなかった場合には、CO₂排出量に対して、どの操作がクリティカルであるかを検討し、その操作のCO₂排出量を削減するための、技術的なブレイクスルーを検討すること。現在研究開発途上にある技術を含めて、ブレイクスルーとなる技術をどのように導入すると、プロセスはどのように変化し、どれほどの効果が見込まれるのか、フローシートシミュレータを用いて、可能な限り定量的に示すこと。3-3節で示した、平衡定数の式から、反応(1)の平衡を右に移動させるための手段方法、メタノール反応工程の操作圧力を下げるための方策を考えてもよい。CO₂精製プロセスに対して、代替プロセスを提案してもかまわない。設備投資的に困難と思われる代替案でも構わないが、熱力学的に矛盾する代替案は、受け付けない。

7. プロセス設計評価基準

最大限、CO₂排出量を抑えるようなDME製造プロセス設計を行った上で、プロセス設計評価基準として、以下を考える。

① 設計戦略の立案および設計方法を導出

- プロセス性能に対して支配的な要因(クリティカルパラメータ=重要設計変数:複数の場合もある)を論理的に導出していること。
- 導出された重要設計変数に対し、プロセス性能を表す指標もしくは関数を設定していること。
- もっともらしい重要設計変数を探索するための合理的な戦略(どのようなフローシートシミュレーションで、何を固定(仮定)して、何を探索する)を立て、それを実施していること。
- このボトルネック-デボトルネックを段階的(サイクル)に行っていること。
- 次のサイクルのボトルネックを合理的に導き出していること。

② リサイクル:①のある段階において、支配因子もしくはプロセス性能評価指標に、リサイクル量またはパージレイトが関与している場合:

- リサイクル量と支配因子、パージレイトと支配因子との因果関係、またはリサイクル量と性能評価指標、パージレイトと性能評価指標との因果関係を明確にしていること。

- 重要設計変数の探索において、リサイクル量、パージレイト自体、もしくはそれらの結果が如何に考慮されているか明示されていること。
- ③ 反応操作:①のある段階において、支配因子もしくはプロセス性能評価指標に、反応操作の(加熱)除熱方法が関与している場合:
- 反応操作の除熱方法と支配因子との因果関係もしくは除熱方法と性能評価指標との因果関係を明確にしていること。
 - 重要設計変数の探索において、反応操作の除熱方法自体、もしくはそれらの結果が如何に考慮されているか明示されていること。
- ④ ユーティリティの操作条件:①のある段階(蒸留分離プロセスの設計段階)において、支配因子もしくはプロセス性能評価指標に、ユーティリティの操作条件が関与している場合:
- ユーティリティの操作条件と支配因子(操作圧力、分離シーケンス)との因果関係、またはユーティリティの操作条件と性能評価指標との因果関係を明確にしていること。
 - 重要設計変数(操作圧力、分離シーケンス)の探索において、ユーティリティの操作条件自体、もしくはその結果が如何に考慮されているか明示されていること。

以上

Appendix: ユーティリティsteamのCO2排出原単位の計算

6.18 bar Steam

表-A1 は、ユーティリティsteamとして、背圧タービンの 6.18bar より 50.00t/h 抽気する場合のsteamタービンシステム操作条件を表している。表-A2 は、この時の空気、燃料、煙道ガスの物質収支であり、流体番号 3 よりパワープラントからの CO₂ 排出量は、1,765.59kmol/h であることがわかる。これより、6.18 bar ユーティリティsteamによる単位加熱量当たりの CO₂ 排出原単位は、表-A3 に従って計算することにより、**0.6634 kmol-CO₂/MMkJ** と算出される。

表-A1 パワープラント(steamタービンシステム)の 6.18 bar 抽気 Case の操作条件

Fresh Feed			
Deminerized Water [ton/h]			381.30
Electric Power			
Gross Generated		Consumed	
Back Turbine-01(75%)[kW]	23,844	Charge Pump(75%)[kW]	19
Back Turbine-02(75%)[kW]	28,577	BFW Pump(75%)[kW]	1,732
Back Turbine-03(75%)[kW]	11,810	Condenser Pump(75%)[kW]	24
Back Turbine-04(75%)[kW]	4,953	Forced Draft Fan (FDF)(40%)[kW]	665
Condensing Turbine (75%)[kW]	34,534	Induced Draft Fan (IDF)(40%)[kW]	1,039
Total [kW]		Total [kW]	
		103,718	3,479
Net Generated (Gross Generated-Consumed) [kW]			100,239
Utility Steam			
Extracted at 42.55bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 42.55 bar Steam[MMkJ/h]	0.00
Extracted at 11.50bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 11.50 bar Steam[MMkJ/h]	0.00
Extracted at 6.18bar [t/h]	50.00	Heat Duty of 6.18 bar Steam[MMkJ/h]	107.66

表-A2 パワープラント 6.18 bar 抽気 Case の操作条件における燃料、空気、煙道ガス物質収支

Stream	1	2	3	Unit
Pressure	1.013	1.013	1.013	bar
Temperature	25	25	149	° C
Flow rate	1,765.59	17,655.90	19,421.50	kmol / h
Mole frac Methane	1.0000	0.0000	0.0000	
Mole frac Carbon dioxide	0.0000	0.0000	0.0909	
Mole frac Nitrogen	0.0000	0.7900	0.7182	
Mole frac Oxygen	0.0000	0.2100	0.0091	
Mole frac Water	0.0000	0.0000	0.1818	
Flow Methane	1,765.59	0.00	0.00	kmol / h
Flow Carbon dioxide	0.00	0.00	1,765.59	kmol / h
Flow Nitrogen	0.00	13,948.20	13,948.20	kmol / h
Flow Oxygen	0.00	3,707.74	176.56	kmol / h
Flow Water	0.00	0.00	3,531.18	kmol / h

表-A3 6.18 bar ユーティリティスチームの CO₂ 排出原単位: (kmol-CO₂/MMkJ)

Item	No	Equation	Value
Total Released CO ₂ [kmol/h]	①	Table-A2	1,765.59
Net Generated Electric Powe (EP) [kW]	②	Table-A1	100,239
Released CO ₂ for Generating Net EP [kmol/h]	③	(②/10 ³) × ④	1,694.18
CO ₂ Emission Intensity for EP Generation [kmol-CO ₂ /h/MW]	④	Table-3	16.9014
Utility Steam Extracted at 6.18 bar			
Extracted Steam Flow Rate [ton/h]	⑤	Table-A1	50.00
Heat Duty [MMkJ/h]	⑥	Table-A1	107.66
Released CO ₂ for Generating Utility Steam Heating [kmol/h]	⑦	①-③	71.41
CO ₂ Emission Intensity for Unit Utility Steam Heating Amount [kmol-CO ₂ /MMkJ]	⑧	⑦/⑥	0.6634

11.50 bar Steam

表-A4 は、ユーティリティスチームとして、背圧タービンの 11.50 bar より 50.00t/h 抽気する場合のスチームタービンシステム操作条件を表している。表-A5 は、この時の空気、燃料、煙道ガスの物質収支であり、流体番号 3 よりパワープラントからの CO₂ 排出量は、1,786.82 kmol/h であることがわかる。これより、11.50 bar ユーティリティスチームによる単位加熱量当たりの、CO₂ 排出原単位は、表-A6 に従って計算することにより、**0.8992 kmol-CO₂/MMkJ**と算出される。

表-A4 パワープラント(スチームタービンシステム)の 11.50 bar 抽気 Case の操作条件

Fresh Feed			
Deminerized Water [ton/h]			388.72
Electric Power			
Gross Generated		Consumed	
Back Turbine-01(75%)[kW]	24,111	Charge Pump(75%)[kW]	19
Back Turbine-02(75%)[kW]	28,898	BFW Pump(75%)[kW]	1,752
Back Turbine-03(75%)[kW]	10,562	Condenser Pump(75%)[kW]	25
Back Turbine-04(75%)[kW]	5,016	Forced Draft Fan (FDF)(40%)[kW]	673
Condensing Turbine (75%)[kW]	34,968	Induced Draft Fan (IDF)(40%)[kW]	1,054
Total [kW]	103,555	Total [kW]	3,522
Net Generated (Gross Generated-Consumed) [kW]			100,033
Utility Steam			
Extracted at 42.55bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 42.55 bar Steam[MMkJ/h]	0.00
Extracted at 11.50bar [t/h]	50.00	Heat Duty of 11.50 bar Steam[MMkJ/h]	106.89
Extracted at 6.18bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 6.18 bar Steam[MMkJ/h]	0.00

表-A5 パワープラント 11.50 bar 抽気 Case の操作条件における燃料, 空気, 煙道ガス物質収支

Stream	1	2	3	Unit
Pressure	1.013	1.013	1.013	bar
Temperature	25	25	150	° C
Flow rate	1,786.82	17,868.20	19,655.00	kmol / h
Mole frac Methane	1.0000	0.0000	0.0000	
Mole frac Carbon dioxide	0.0000	0.0000	0.0909	
Mole frac Nitrogen	0.0000	0.7900	0.7182	
Mole frac Oxygen	0.0000	0.2100	0.0091	
Mole frac Water	0.0000	0.0000	0.1818	
Flow Methane	1,786.82	0.00	0.00	kmol / h
Flow Carbon dioxide	0.00	0.00	1,786.82	kmol / h
Flow Nitrogen	0.00	14,115.90	14,115.90	kmol / h
Flow Oxygen	0.00	3,752.33	178.68	kmol / h
Flow Water	0.00	0.00	3,573.64	kmol / h

表-A6 11.50 bar ユーティリティスチームの CO2 排出原単位: (kmol-CO₂/MMkJ)

Item	No	Equation	Value
Total Released CO ₂ [kmol/h]	①	Table-5	1,786.82
Net Generated Electric Powe (EP) [kW]	②	Table-4	100,033
Released CO ₂ for Generating Net EP [kmol/h]	③	(②/10 ³) × ④	1,690.70
CO ₂ Emission Intensity for EP Generation [kmol-CO ₂ /h/MW]	④	Table-3	16.9014
Utility Steam Extracted at 11.50 bar			
Extracted Steam Flow Rate [ton/h]	⑤	Table-4	50.00
Heat Duty [MMkJ/h]	⑥	Table-4	106.89
Released CO ₂ for Generating Utility Steam Heating [kmol/h]	⑦	①-③	96.12
CO ₂ Emission Intensity for Unit Utility Steam Heating Amount [kmol-CO ₂ /MMkJ]	⑧	⑦/⑥	0.8992

42.55 bar Steam

表-A7 は, ユーティリティスチームとして, 背圧タービンの 42.55 bar より 50.00t/h 抽気する場合の スチームタービンシステム操作条件を表している。表-A8 は, この時の空気, 燃料, 煙道ガスの物質収支であり, 流体番号 3 よりパワープラントからの CO₂ 排出量は, 1,845.00 kmol/h であることがわかる。これより, 42.55 bar ユーティリティスチームによる単位加熱量当たりの, CO₂ 排出原単位は, 表-A9 に従って計算することにより, **1.5010 kmol-CO₂/MMkJ**と算出される。

表-A7 パワープラント(スチームタービンシステム)の 42.55 bar 抽気 Case の操作条件

Fresh Feed			
Deminerized Water [ton/h]			409.43
Electric Power			
Gross Generated		Consumed	
Back Turbine-01(75%)[kW]	24,863	Charge Pump(75%)[kW]	20
Back Turbine-02(75%)[kW]	26,458	BFW Pump(75%)[kW]	1,806
Back Turbine-03(75%)[kW]	10,935	Condenser Pump(75%)[kW]	26
Back Turbine-04(75%)[kW]	5,193	Forced Draft Fan (FDF)(40%)[kW]	695
Condensing Turbine (75%)[kW]	36,188	Induced Draft Fan (IDF)(40%)[kW]	1,089
Total [kW]	103,638	Total [kW]	3,636
Net Generated (Gross Generated-Consumed) [kW]			100,002
Utility Steam			
Extracted at 42.55bar [t/h]	50.00	Heat Duty of 42.55 bar Steam[MMkJ/h]	103.15
Extracted at 11.50bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 11.50 bar Steam[MMkJ/h]	0.00
Extracted at 6.18bar [t/h]	0.00	Heat Duty of 6.18 bar Steam[MMkJ/h]	0.00

表-A8 パワープラント 42.55 bar 抽気 Case の操作条件における燃料, 空気, 煙道ガス物質収支

Stream	1	2	3	Unit
Pressure	1.013	1.013	1.013	bar
Temperature	25	25	150	° C
Flow rate	1,845.00	18,450.00	20,295.00	kmol / h
Mole frac Methane	1.0000	0.0000	0.0000	
Mole frac Carbon dioxide	0.0000	0.0000	0.0909	
Mole frac Nitrogen	0.0000	0.7900	0.7182	
Mole frac Oxygen	0.0000	0.2100	0.0091	
Mole frac Water	0.0000	0.0000	0.1818	
Flow Methane	1,845.00	0.00	0.00	kmol / h
Flow Carbon dioxide	0.00	0.00	1,845.00	kmol / h
Flow Nitrogen	0.00	14,575.50	14,575.50	kmol / h
Flow Oxygen	0.00	3,874.50	184.50	kmol / h
Flow Water	0.00	0.00	3,690.00	kmol / h

表-A9 42.55 bar ユーティリティスチームの CO2 排出原単位: (kmol-CO₂/MMkJ)

Item	No	Equation	Value
Total Released CO ₂ [kmol/h]	①	Table - A8	1,845.00
Net Generated Electric Powe (EP) [kW]	②	Table - A7	100,002
Released CO ₂ for Generating Net EP [kmol/h]	③	(②/10 ³) × ④	1,690.18
CO ₂ Emission Intensity for EP Generation [kmol-CO ₂ /h/MW]	④	Table - 3	16.9014
Utility Steam Extracted at 42.55 bar			
Extracted Steam Flow Rate [ton/h]	⑤	Table - A7	50.00
Heat Duty [MMkJ/h]	⑥	Table - A7	103.15
Released CO ₂ for Generating Utility Steam Heating [kmol/h]	⑦	① - ③	154.82
CO ₂ Emission Intensity for Unit Utility Steam Heating Amount [kmol-CO ₂ /MMkJ]	⑧	⑦/⑥	1.5010