

ガスタービン複合発電における硫酸露点

IAPWS, IRS作業グループ”ICRN for acid gas dew points”の検討

沖田 信雄 木村 賢一

東芝エネルギーシステムズ（株）パワーシステム事業部

TOSHIBA

東芝エネルギーシステムズ 2023

ガスタービン複合発電における硫酸露点

IAPWS, IRS作業グループ”ICRN for acid gas dew points”の検討

沖田 信雄 木村 賢一

東芝エネルギーシステムズ（株）パワーシステム事業部

TOSHIBA

東芝エネルギーシステムズ 2023

目次

- 1 硫酸露点の課題
- 2 排ガス露点予測法の検討方法
- 3 検討結果と次のステップ
- 4 GTCC用の硫酸露点新予測法の提案
- 5 今後の作業グループの予定（ご参考）

目次

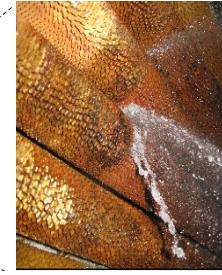
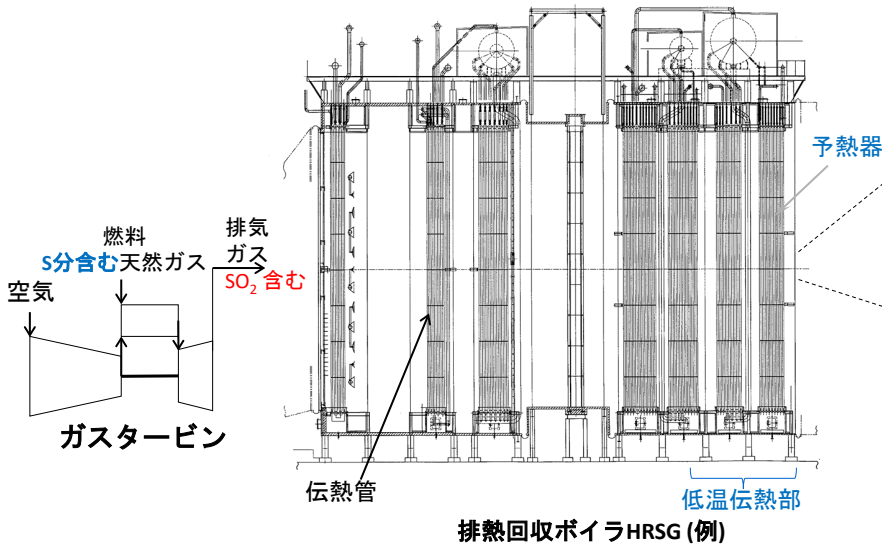
- 1 硫酸露点の課題
- 2 排ガス露点予測法の検討方法
- 3 検討結果と次のステップ
- 4 GTCC用の硫酸露点新予測法の提案
- 5 今後の作業グループの予定（ご参考）

1. 硫酸露点の課題

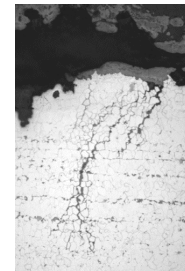
酸の凝縮による腐食と応力腐食割れSCC*

DSC-KTP-COM-0012

* SCC : Stress Corrosion Cracking



伝熱管からの給水の漏れ



伝熱管壁のSCC

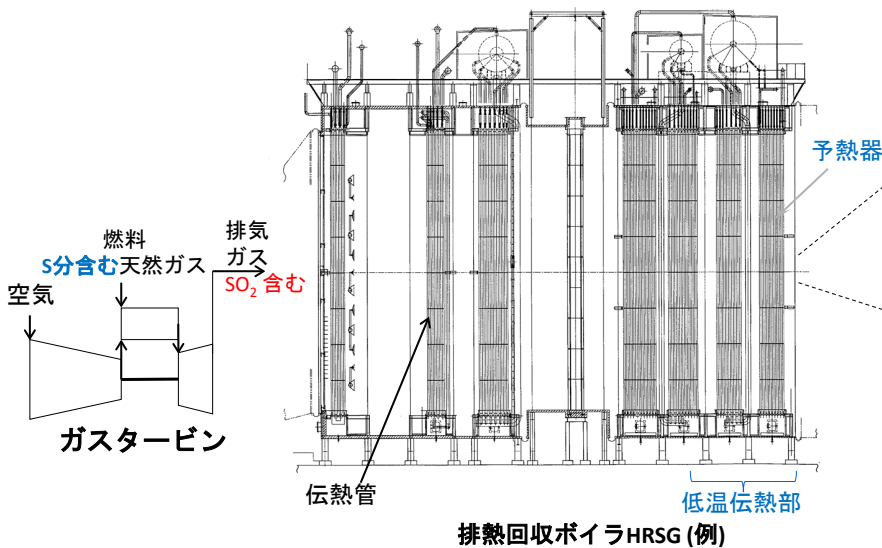
- ・ 硫黄分を含む天然ガスの燃焼 ⇒ SO₂
- ・ SO₂ + ½ O₂ ⇌ SO₃ (排ガスが通るHRSG煙道において)
- ・ SO₃ が排ガスの露点温度を上げる ⇒ 凝縮
- ・ SO₃ + H₂O = H₂SO₄ ⇒ 腐食
- ・ 4NO₂ + 2H₂O + O₂ = 4HNO₃ ⇒ 応力腐食和割れ (SCC)
- ・ SCC 発生 ⇒ 伝熱管からの給水の漏れ ⇒ 腐食の拡大

1. 硫酸露点の課題

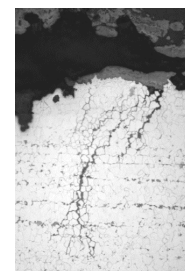
酸の凝縮による腐食と応力腐食割れSCC*

DSC-KTP-COM-0012

* SCC : Stress Corrosion Cracking



伝熱管からの給水の漏れ



伝熱管壁のSCC

- ・ 硫黄分を含む天然ガスの燃焼 ⇒ SO₂
- ・ SO₂ + ½ O₂ ⇌ SO₃ (排ガスが通るHRSG煙道において)
- ・ SO₃ が排ガスの露点温度を上げる ⇒ 凝縮
- ・ SO₃ + H₂O = H₂SO₄ ⇒ 腐食
- ・ 4NO₂ + 2H₂O + O₂ = 4HNO₃ ⇒ 応力腐食和割れ (SCC)
- ・ SCC 発生 ⇒ 伝熱管からの給水の漏れ ⇒ 腐食の拡大

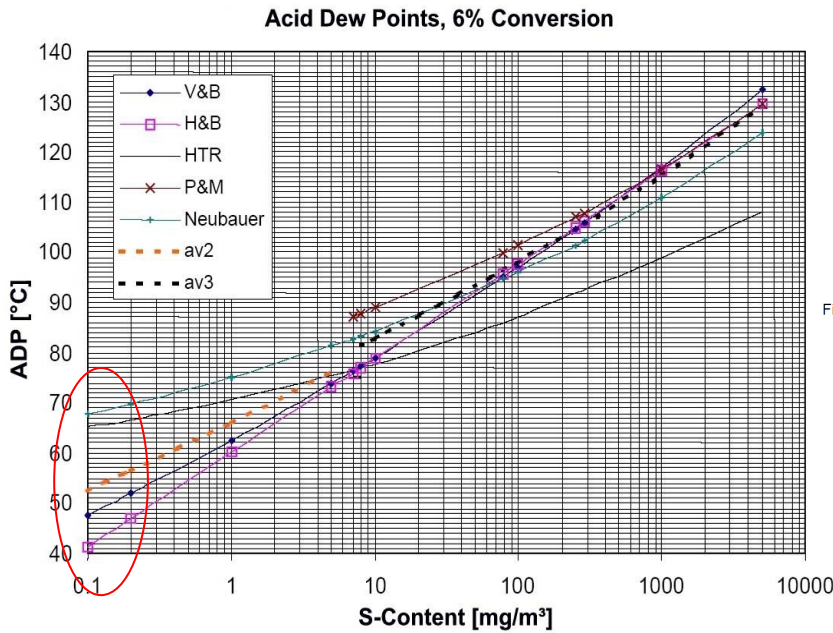
1. 硫酸露点の課題

DSC-KTP-COM-0012

既存の硫酸露点予測式は、極低硫黄分を含む排ガスにおいて、結果が大きく異なる。

出典: ICRN 23, IAPWS

大塚の式 (日本) - V&B の式



出典: ICRN 23, IAPWS

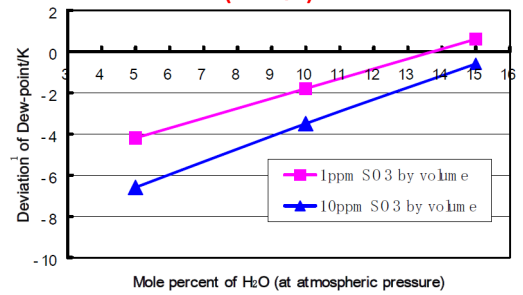
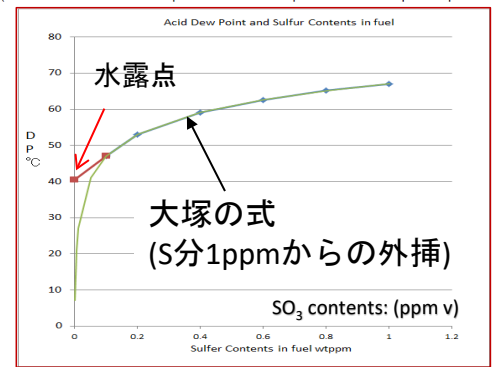


Figure 2: Comparison between Ohtsuka equation and Verhoff & Banchemo equation
([†] Deviation = Ohtsuka equation - V & B equation at atmospheric pressure)



© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

4

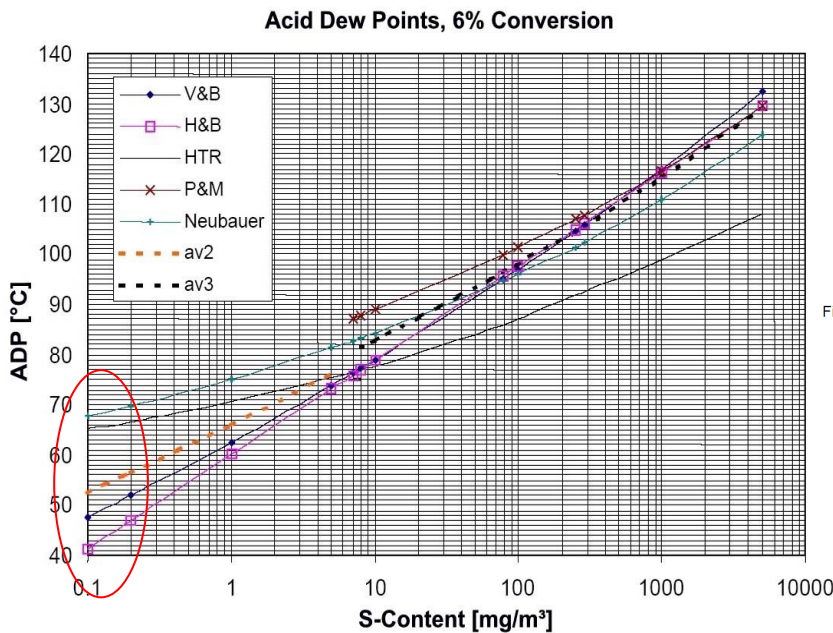
1. 硫酸露点の課題

DSC-KTP-COM-0012

既存の硫酸露点予測式は、極低硫黄分を含む排ガスにおいて、結果が大きく異なる。

出典: ICRN 23, IAPWS

大塚の式 (日本) - V&B の式



出典: ICRN 23, IAPWS

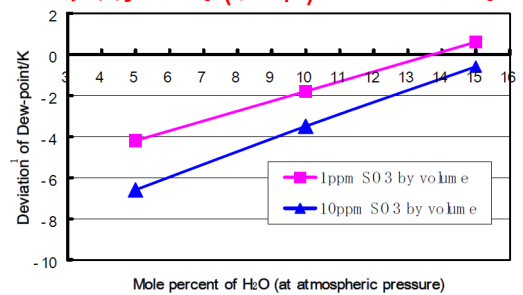
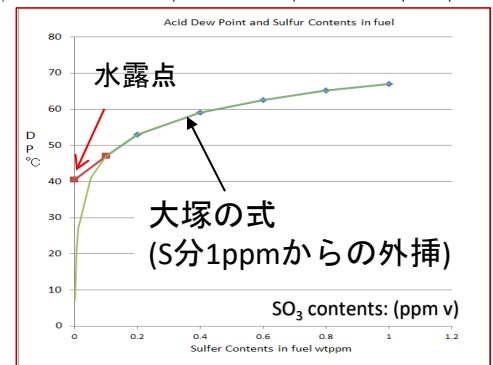


Figure 2: Comparison between Ohtsuka equation and Verhoff & Banchemo equation
([†] Deviation = Ohtsuka equation - V & B equation at atmospheric pressure)



© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

4

2

排ガス露点予測法の検討方法(3段階)

1. 現状の予測式と予測モデルの調査
2. “Aspen”モデルによる利点と現実的な適用範囲
3. 新予測法の提案

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

2

排ガス露点予測法の検討方法(3段階)

1. 現状の予測式と予測モデルの調査
2. “Aspen”モデルによる利点と現実的な適用範囲
3. 新予測法の提案

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

三段階の低硫黄排ガスの硫酸露点予測法検討

DSC-KTP-COM-0012

◆ 第一段階：既存の文献調査

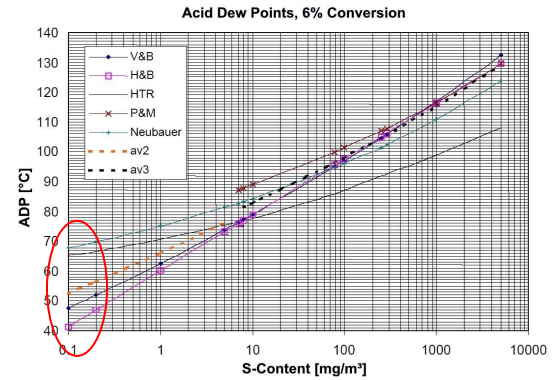
- 排ガスの硫酸露点予測法の調査
- 予測結果の比較
 - ✓ 極低硫黄において
 - ✓ 理論的な方法を含む

◆ 第二段階：理論モデルによる評価

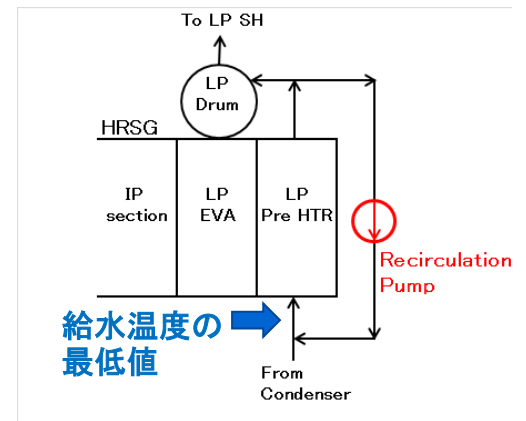
- ✓ 既存の方法との比較
- ✓ シミュレーションモデルの利点と適用範囲

◆ 第三段階：新硫酸露点予測式の提案

- 最終ゴールは”給水温度の推奨値”
 - ✓ 給水温度の最低値を決める方法。
 - ✓ 再循環流量とポンプ動力を最小化
 - ✓ 酸腐食を防ぐ確実な方法
- 最終ゴールの推奨値に向けた技術ガイド（TGD）
 - ✓ 低硫黄排ガスの硫酸露点予測法の改良
 - ✓ 安全で経済的な運転を考慮



出典: ICRN 23, IAPWS



© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 6

三段階の低硫黄排ガスの硫酸露点予測法検討

DSC-KTP-COM-0012

◆ 第一段階：既存の文献調査

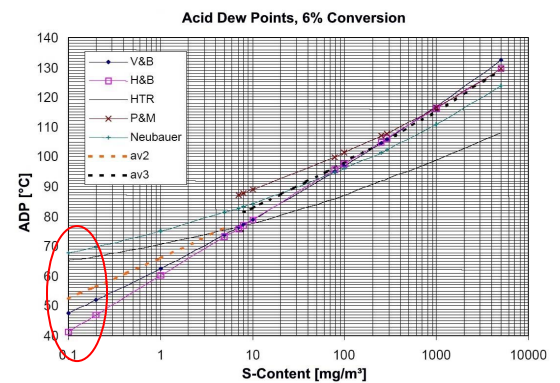
- 排ガスの硫酸露点予測法の調査
- 予測結果の比較
 - ✓ 極低硫黄において
 - ✓ 理論的な方法を含む

◆ 第二段階：理論モデルによる評価

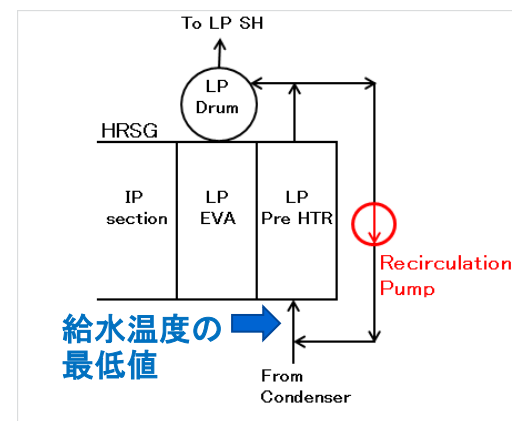
- ✓ 既存の方法との比較
- ✓ シミュレーションモデルの利点と適用範囲

◆ 第三段階：新硫酸露点予測式の提案

- 最終ゴールは”給水温度の推奨値”
 - ✓ 給水温度の最低値を決める方法。
 - ✓ 再循環流量とポンプ動力を最小化
 - ✓ 酸腐食を防ぐ確実な方法
- 最終ゴールの推奨値に向けた技術ガイド（TGD）
 - ✓ 低硫黄排ガスの硫酸露点予測法の改良
 - ✓ 安全で経済的な運転を考慮



出典: ICRN 23, IAPWS



© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 6

調査・検討結果と次の段階

DSC-KTP-COM-0012

● 第一段階の調査結果

- 既存の方法の調査
 - 既存の予測式の調査
 - 1960年代~1970年代の石炭や重油焚きプラント向けの古いデータ(1-100ppm)でフィッティング
 - その他の方法の調査
 - ASHRAE (アメリカ暖房冷凍空調学会)の線図は1965年の古いハンドブックをずっと使い続けている。

➢ 低硫黄排ガスに適用可能な二つの文献

- T. Landの表 (実験データから)
 - ✓ 0.08ppm - 630ppm
- Muellerのカーブ (理論的解析)
 - ✓ Abelの理論・実験式とPerryの化学ハンドブックから平衡計算

“ASPEN”: “Aspen Plus” V8, V12, V14

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

● 第二段階の検討結果

➢ 理論モデルによる検討

- シミュレーションモデルを使う方法
 - “ASPEN”
- 分子シミュレーションを使う方法?
 - フィッティングデータが必要

● 第三段階に向けた検討

➢ 成果と課題を白書の形にまとめる

- 新しい作業グループによる
 - 実験データの検証
 - 理論的な背景、正当性
 - その他の課題
- 来年の IAPWS年会でレビュー
 - 2024 in USA

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 7

調査・検討結果と次の段階

DSC-KTP-COM-0012

● 第一段階の調査結果

- 既存の方法の調査
 - 既存の予測式の調査
 - 1960年代~1970年代の石炭や重油焚きプラント向けの古いデータ(1-100ppm)でフィッティング
 - その他の方法の調査
 - ASHRAE (アメリカ暖房冷凍空調学会)の線図は1965年の古いハンドブックをずっと使い続けている。

➢ 低硫黄排ガスに適用可能な二つの文献

- T. Landの表 (実験データから)
 - ✓ 0.08ppm - 630ppm
- Muellerのカーブ (理論的解析)
 - ✓ Abelの理論・実験式とPerryの化学ハンドブックから平衡計算

“ASPEN”: “Aspen Plus” V8, V12, V14

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

● 第二段階の検討結果

➢ 理論モデルによる検討

- シミュレーションモデルを使う方法
 - “ASPEN”
- 分子シミュレーションを使う方法?
 - フィッティングデータが必要

● 第三段階に向けた検討

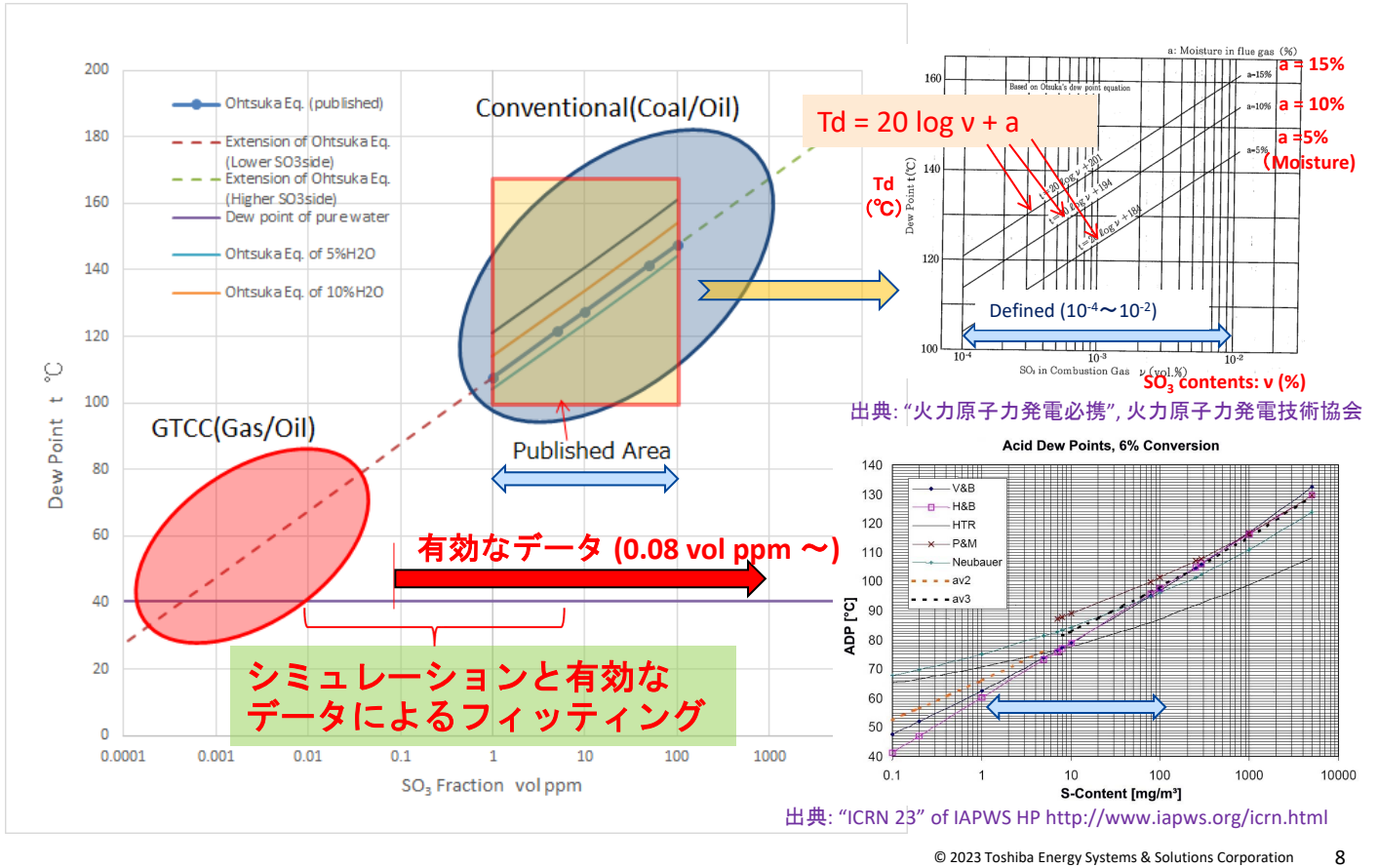
➢ 成果と課題を白書の形にまとめる

- 新しい作業グループによる
 - 実験データの検証
 - 理論的な背景、正当性
 - その他の課題
- 来年の IAPWS年会でレビュー
 - 2024 in USA

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 7

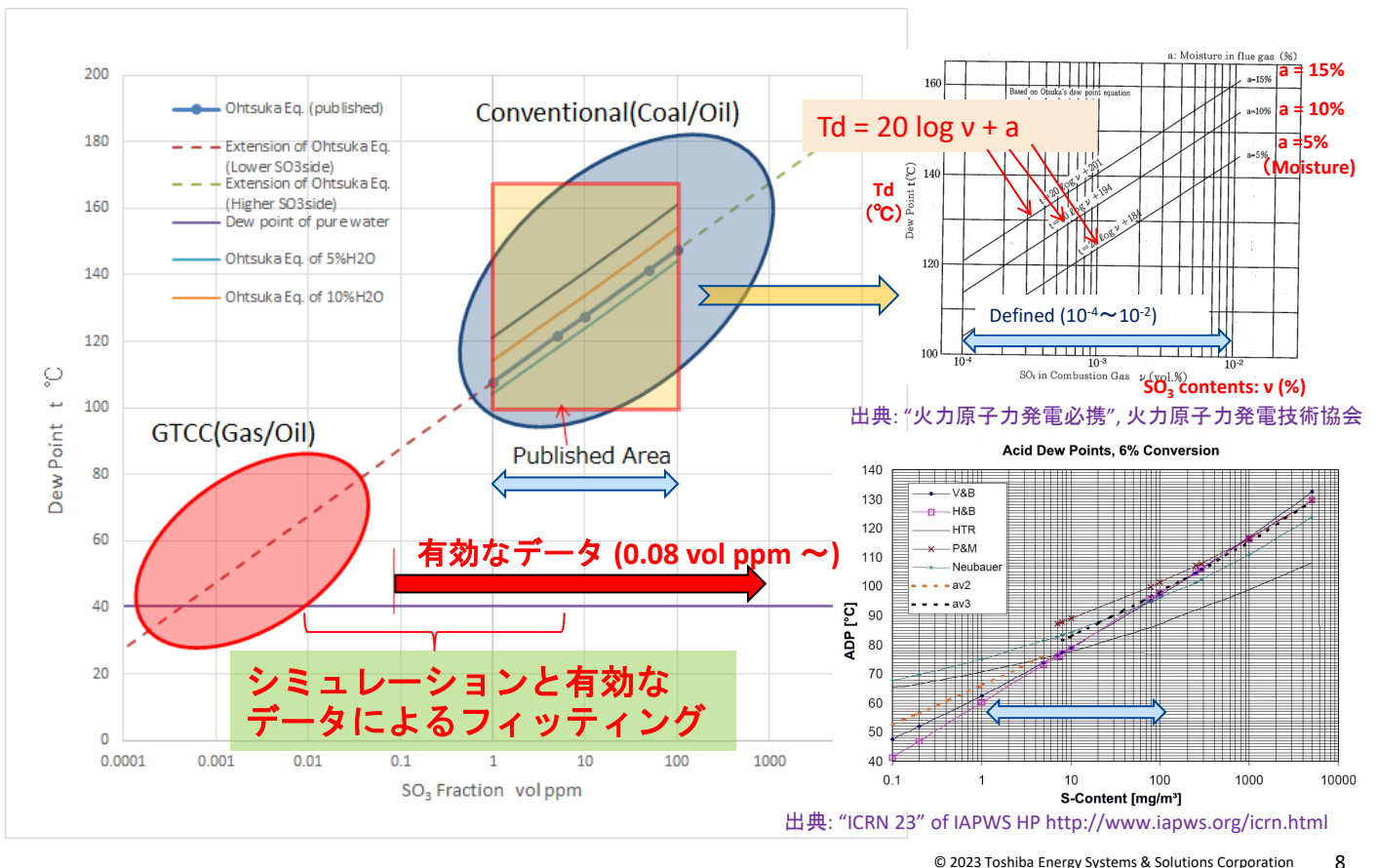
目標としたシミュレーション範囲

DSC-KTP-COM-0012



目標としたシミュレーション範囲

DSC-KTP-COM-0012



実験的な文献からまとめた有効なデータ

DSC-KTP-COM-0012

◆ The theory of acid deposition and its application to the dew-point meter.

➤ by **T. LAND** (Land Pyrometers Ltd.) , Journal of the Institute of Fuel, 1977

● 表 1 硫酸露点 (10%v 水分における)

Table 1

The figures shown are ppm H₂SO₄ volume

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	0.08	0.09	0.11	0.13	0.15	0.17	0.20	0.23	0.27	0.31
110	0.36	0.42	0.49	0.57	0.66	0.76	0.88	1.02	1.17	1.35
120	1.6	1.8	2.1	2.4	2.7	3.1	3.6	4.1	4.7	5.4
130	6.1	7.0	8.0	9.1	10.3	11.7	13.4	15.2	17.2	19.5
140	22	25	28	32	36	41	46	53	59	67
150	75	84	95	107	120	135	150	170	190	210
160	235	265	295	330	370	410	460	510	570	630

● 表 2 表 1 の硫酸露点を補正する係数 (水分による補正)

Table 2

v% H ₂ O	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Δt (°C)	-8	-6	-4.5	-3	-1.5	0	1	2.5	3.5	4	5

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

9

実験的な文献からまとめた有効なデータ

DSC-KTP-COM-0012

◆ The theory of acid deposition and its application to the dew-point meter.

➤ by **T. LAND** (Land Pyrometers Ltd.) , Journal of the Institute of Fuel, 1977

● 表 1 硫酸露点 (10%v 水分における)

Table 1

The figures shown are ppm H₂SO₄ volume

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	0.08	0.09	0.11	0.13	0.15	0.17	0.20	0.23	0.27	0.31
110	0.36	0.42	0.49	0.57	0.66	0.76	0.88	1.02	1.17	1.35
120	1.6	1.8	2.1	2.4	2.7	3.1	3.6	4.1	4.7	5.4
130	6.1	7.0	8.0	9.1	10.3	11.7	13.4	15.2	17.2	19.5
140	22	25	28	32	36	41	46	53	59	67
150	75	84	95	107	120	135	150	170	190	210
160	235	265	295	330	370	410	460	510	570	630

● 表 2 表 1 の硫酸露点を補正する係数 (水分による補正)

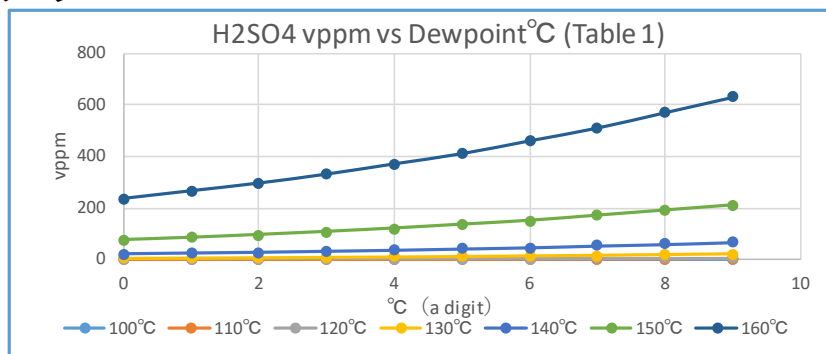
Table 2

v% H ₂ O	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Δt (°C)	-8	-6	-4.5	-3	-1.5	0	1	2.5	3.5	4	5

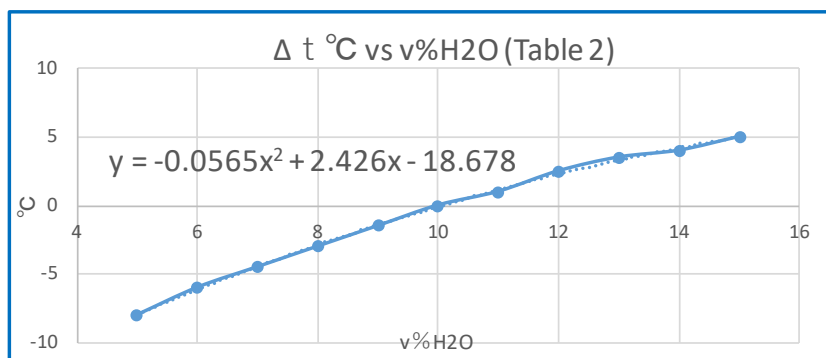
© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

9

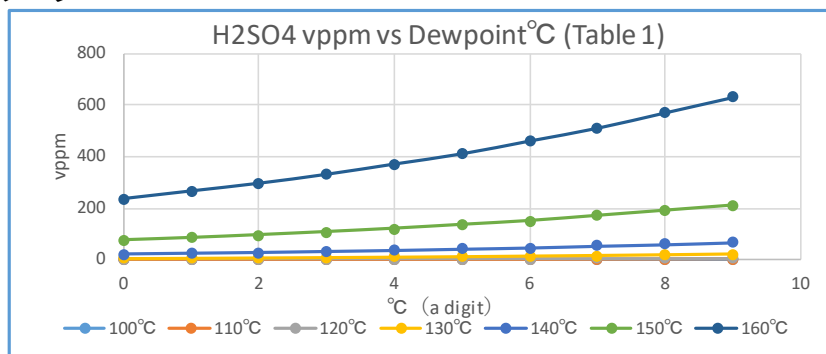
◆ 表 1 のグラフ



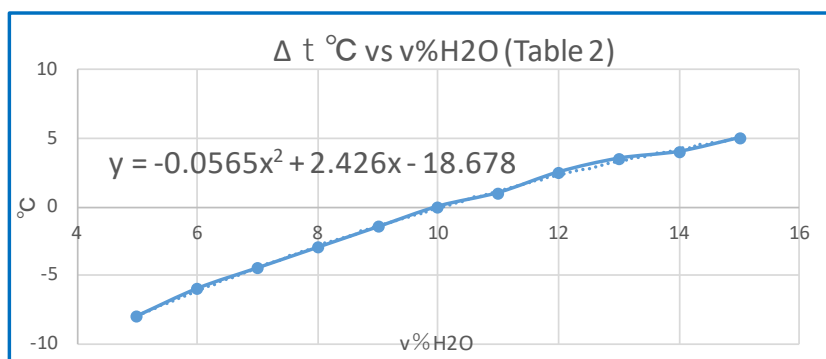
◆ 表 2 のグラフ



◆ 表 1 のグラフ



◆ 表 2 のグラフ



◆ P. Muellerによる理論的な解析 (1957)

- 硫酸ガス分圧の温度依存の式（硫酸濃度Ci が5%～85 wt%）；

$$\text{Log } P_i = A_i + B_i/T + D_i \log T + E_i T$$

ここで、各定数は、Abel's 関数の Table 1 (理論・実験データ, 1946)による

- 硫酸水溶液上の水蒸気分圧のデータは、以下のハンドブックによる；

1. Perry's Chemical Engineer's Handbook (3rd, 1950)
2. Physikalisch-chemische Tabellen, Ergänzungsband IIIc, z. B. S. 2523

TABLE 1
COEFFICIENTS OF VAPOR PRESSURE FORMULA
ACCORDING TO ABEL

Ci Wgt %	A _i	(-B _i ±50)·10 ⁻³	D _i	E _i ·10 ³
5	+21.2	7.55	- 5.58	+ 6.7
10	+45.4	8.30	-14.60	+10.5
15	+59.5	8.64	-19.90	+13.3
20	+66.4	8.66	-22.70	+15.9
25	+40.1	7.85	-12.00	+ 7.7
30	+23.5	7.05	- 5.88	+ 5.6
35	+11.3	6.50	- 1.10	+ 2.5
40	- 3.8	5.84	+ 4.73	- 0.6
45	- 4.1	5.66	+ 5.03	- 1.8
50	- 4.7	5.56	+ 5.62	- 4.2
55	+ 3.1	5.59	+ 2.71	- 3.0
60	+ 7.0	5.60	+ 1.76	- 4.5
65	- 5.0	5.00	+ 6.38	- 7.7
70	- 4.8	4.86	+ 6.73	- 9.9
75	+29.2	5.62	- 6.73	- 1.2
80	+47.1	5.98	-13.60	+ 2.4
85	+45.7	5.54	-13.65	+ 5.0
90	+ 4.8	4.19	+ 2.46	- 4.8
95	+14.6	4.44	- 1.25	- 2.8
98.3	+16.3	4.48	- 1.75	- 2.6

出典：“Contribution to the question of the effect of sulfuric acid on the dew point temperature of flue gases”, P. Mueller, Feb. 1957

Muellerの方法は、硫酸水溶液上で硫酸蒸気分圧と水蒸気分圧を組み合わせている。

◆ P. Muellerによる理論的な解析 (1957)

- 硫酸ガス分圧の温度依存の式（硫酸濃度Ci が5%～85 wt%）；

$$\text{Log } P_i = A_i + B_i/T + D_i \log T + E_i T$$

ここで、各定数は、Abel's 関数の Table 1 (理論・実験データ, 1946)による

- 硫酸水溶液上の水蒸気分圧のデータは、以下のハンドブックによる；

1. Perry's Chemical Engineer's Handbook (3rd, 1950)
2. Physikalisch-chemische Tabellen, Ergänzungsband IIIc, z. B. S. 2523

TABLE 1
COEFFICIENTS OF VAPOR PRESSURE FORMULA
ACCORDING TO ABEL

Ci Wgt %	A _i	(-B _i ±50)·10 ⁻³	D _i	E _i ·10 ³
5	+21.2	7.55	- 5.58	+ 6.7
10	+45.4	8.30	-14.60	+10.5
15	+59.5	8.64	-19.90	+13.3
20	+66.4	8.66	-22.70	+15.9
25	+40.1	7.85	-12.00	+ 7.7
30	+23.5	7.05	- 5.88	+ 5.6
35	+11.3	6.50	- 1.10	+ 2.5
40	- 3.8	5.84	+ 4.73	- 0.6
45	- 4.1	5.66	+ 5.03	- 1.8
50	- 4.7	5.56	+ 5.62	- 4.2
55	+ 3.1	5.59	+ 2.71	- 3.0
60	+ 7.0	5.60	+ 1.76	- 4.5
65	- 5.0	5.00	+ 6.38	- 7.7
70	- 4.8	4.86	+ 6.73	- 9.9
75	+29.2	5.62	- 6.73	- 1.2
80	+47.1	5.98	-13.60	+ 2.4
85	+45.7	5.54	-13.65	+ 5.0
90	+ 4.8	4.19	+ 2.46	- 4.8
95	+14.6	4.44	- 1.25	- 2.8
98.3	+16.3	4.48	- 1.75	- 2.6

出典：“Contribution to the question of the effect of sulfuric acid on the dew point temperature of flue gases”, P. Mueller, Feb. 1957

Muellerの方法は、硫酸水溶液上で硫酸蒸気分圧と水蒸気分圧を組み合わせている。

理論的な文献による有効なカーブ

DSC-KTP-COM-0012

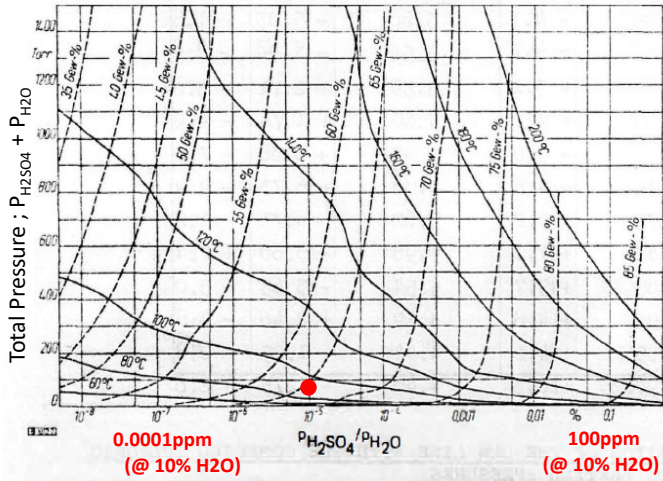


Figure 2 - Total Pressures of the Gas Phase as a Function of the Partial Pressure Ratio $P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}$ and the Temperature or Liquid Concentration

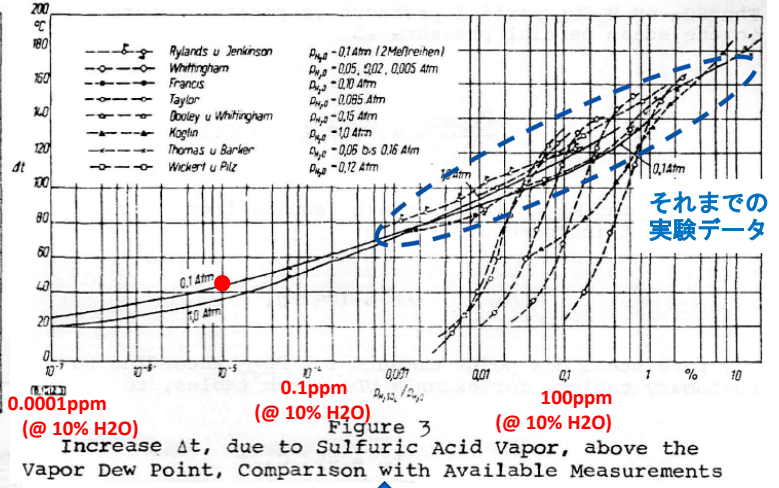


Figure 3 Increase Δt , due to Sulfuric Acid Vapor, above the Vapor Dew Point, Comparison with Available Measurements

Example; 0.01ppmv H2SO4 & 10%v H2O

⇒ $X (P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}) = 10^{-5} \%$, $Y (P_{H_2SO_4} + P_{H_2O}) = 76 \text{ Torr}$
 ⇒ Then, **LSDP = 90°C (From Figure.2)**

⇒ $X (P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}) = 10^{-5} \%$ ⇒ $Y = \Delta t (\text{LSDP} - T_{\text{sat}}) = 44 \text{ K}$
 $T_{\text{sat}} (10\% \text{H}_2\text{O}) = 46.1^\circ \text{C}$
 ⇒ Then, **LSDP = 46.1 + 44 = 90°C**

出典.: "Contribution to the question of the effect of sulfuric acid on the dew point temperature of flue gases", P. Mueller, Feb. 1957

Muellerのカーブは分圧比 ($P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}$)の関数で表現されている。

理論的な文献による有効なカーブ

DSC-KTP-COM-0012

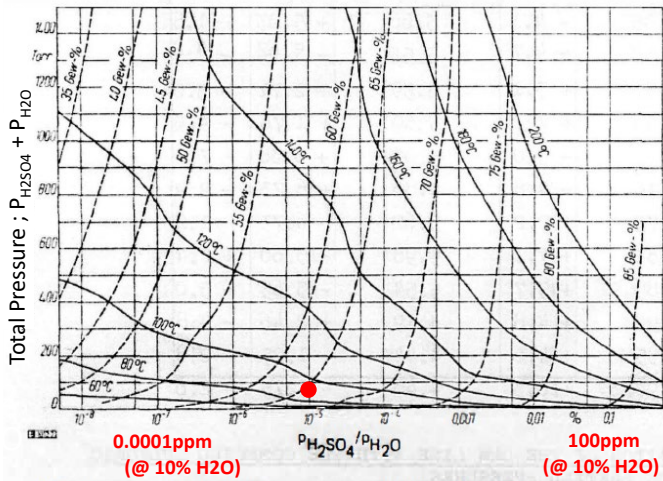


Figure 2 - Total Pressures of the Gas Phase as a Function of the Partial Pressure Ratio $P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}$ and the Temperature or Liquid Concentration

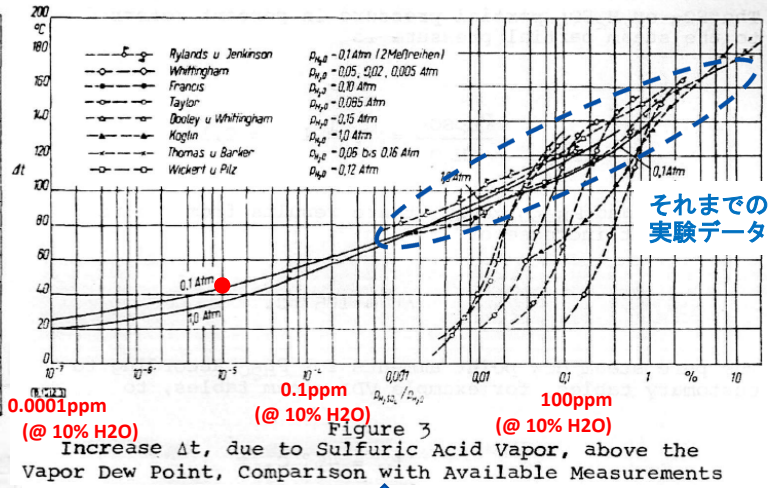


Figure 3 Increase Δt , due to Sulfuric Acid Vapor, above the Vapor Dew Point, Comparison with Available Measurements

Example; 0.01ppmv H2SO4 & 10%v H2O

⇒ $X (P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}) = 10^{-5} \%$, $Y (P_{H_2SO_4} + P_{H_2O}) = 76 \text{ Torr}$
 ⇒ Then, **LSDP = 90°C (From Figure.2)**

⇒ $X (P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}) = 10^{-5} \%$ ⇒ $Y = \Delta t (\text{LSDP} - T_{\text{sat}}) = 44 \text{ K}$
 $T_{\text{sat}} (10\% \text{H}_2\text{O}) = 46.1^\circ \text{C}$
 ⇒ Then, **LSDP = 46.1 + 44 = 90°C**

出典.: "Contribution to the question of the effect of sulfuric acid on the dew point temperature of flue gases", P. Mueller, Feb. 1957

Muellerのカーブは分圧比 ($P_{H_2SO_4}/P_{H_2O}$)の関数で表現されている。

0.1 ppm以下におけるMuellerのカーブとT. Landの比較

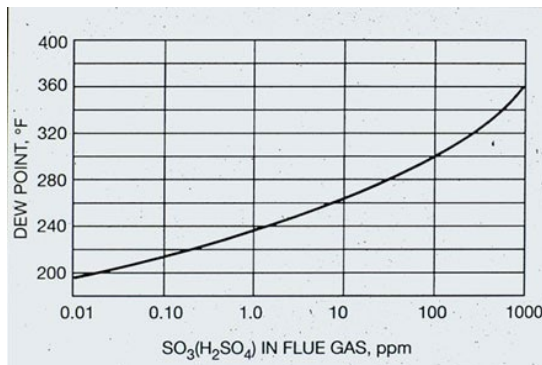
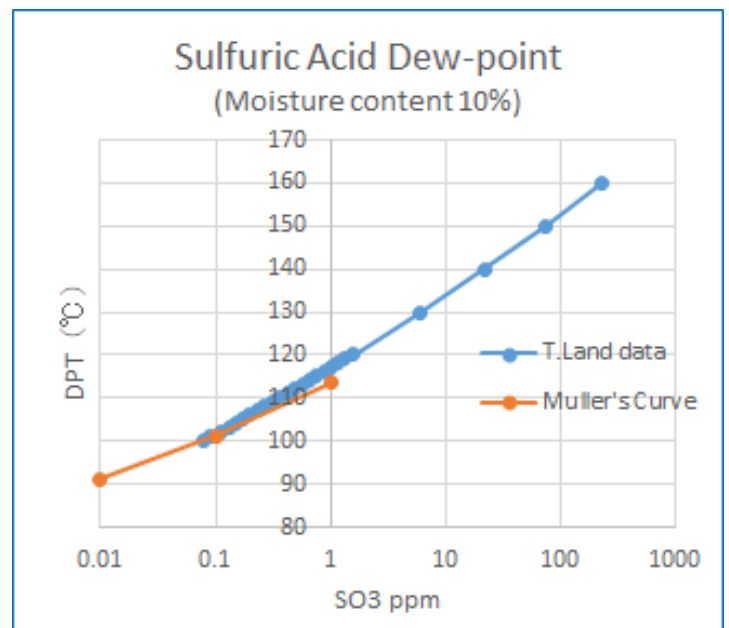


Figure 22-1. Mueller's curve indicates acid dew point. (10% Moisture content)

出典.: "Chap. 22 Coil-end Deposition and Corrosion Control", Suez Water Technologies
<https://www.suezwatertechnologies.com/handbook/capter-22-coil-end-deposition-and-corrosion-control>



Muellerのカーブは、実用的には 0.01ppm まで使える。

0.1 ppm以下におけるMuellerのカーブとT. Landの比較

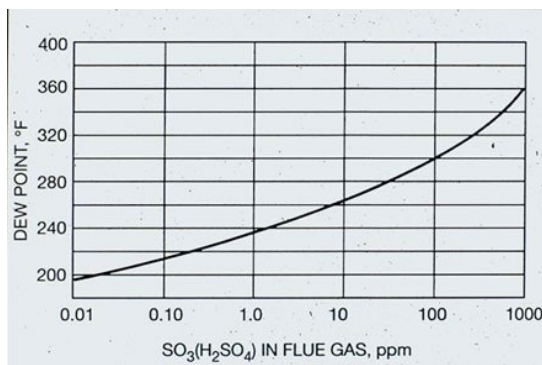
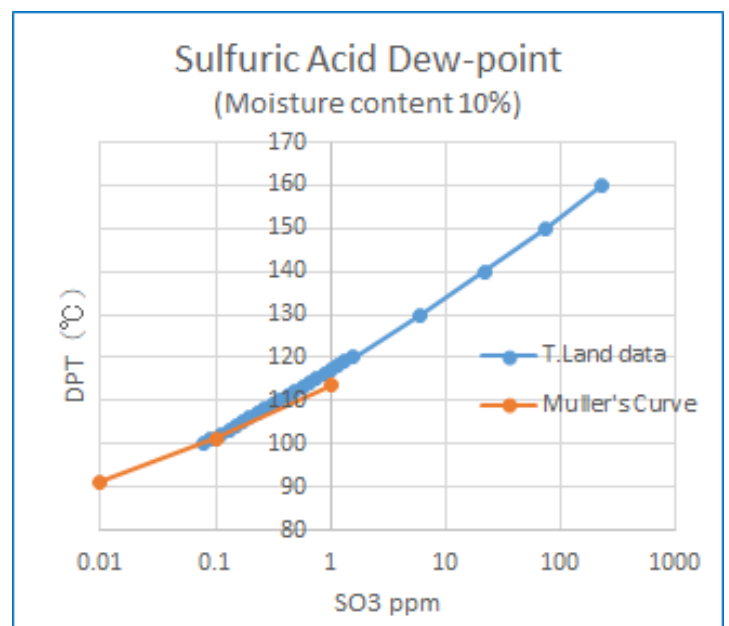


Figure 22-1. Mueller's curve indicates acid dew point. (10% Moisture content)

出典.: "Chap. 22 Coil-end Deposition and Corrosion Control", Suez Water Technologies
<https://www.suezwatertechnologies.com/handbook/capter-22-coil-end-deposition-and-corrosion-control>



Muellerのカーブは、実用的には 0.01ppm まで使える。

“ASPEN”によるシミュレーション

DSC-KTP-COM-0012

- ◆ “Aspen Plus” v8.8による3つのモデル (example files)
 - ✓ **Model-1**; Flue gas モデル (ファイル名; flue. g)
 - ✓ **Model-2**; Sulfuric Acid モデル (ファイル名; sulfuricacid)
 - ✓ **Model-3**; H2SO4 モデル (Aspen_Plus_H2SO4_Model)
- ◆ 各モデルの条件
 - ✓ **電解質 NRTL 活量係数モデル**が使われている
 - ELECNRTL; 非理想 電解質水溶液 と ヘンリー則
 - ENRTL-SR; 対称電解質NRTL と RK 状態方程式

	Model-1	Model-2	Model-3	
ベースモデル	ELECNRTL	ELENRTL	ENRTL-SR	
Henry comps.	FLUE-G	GLOBAL	N. A.	各モデルで定義
Chemistry ID	FLUE-G	GLOBAL	H2SO4	各モデルで定義

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 14

“ASPEN”によるシミュレーション

DSC-KTP-COM-0012

- ◆ “Aspen Plus” v8.8による3つのモデル (example files)
 - ✓ **Model-1**; Flue gas モデル (ファイル名; flue. g)
 - ✓ **Model-2**; Sulfuric Acid モデル (ファイル名; sulfuricacid)
 - ✓ **Model-3**; H2SO4 モデル (Aspen_Plus_H2SO4_Model)
- ◆ 各モデルの条件
 - ✓ **電解質 NRTL 活量係数モデル**が使われている
 - ELECNRTL; 非理想 電解質水溶液 と ヘンリー則
 - ENRTL-SR; 対称電解質NRTL と RK 状態方程式

	Model-1	Model-2	Model-3	
ベースモデル	ELECNRTL	ELENRTL	ENRTL-SR	
Henry comps.	FLUE-G	GLOBAL	N. A.	各モデルで定義
Chemistry ID	FLUE-G	GLOBAL	H2SO4	各モデルで定義

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 14

“ASPEN”によるシミュレーション

DSC-KTP-COM-0012

◆ 計算条件

- ✓ H2O; 5% と 10% (体積比)
- ✓ SO3; 0.1 v.ppm ~ 5 v.ppm

unit; v%	Case1	Case2	Case3	Case4	Case5	Case6	Case7	Case8
H2O	5	5	5	5	10	10	10	10
SO3	0.00001	0.00005	0.0001	0.0005	0.00001	0.00005	0.0001	0.0005
N2	74.17599	74.17596	74.17592	74.17561	70.27199	70.27196	70.27192	70.27161
O2	19.9025	19.90249	19.90248	19.9024	18.855	18.85499	18.85498	18.8549
Ar	0.8835	0.8835	0.883499	0.883495	0.837	0.837	0.836999	0.836995
CO2	0.038	0.038	0.038	0.038	0.036	0.036	0.036	0.036
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

◆ 結果の例 (Model-1)

- ✓ T. Land の表, 大塚の式と V&B の式との比較

H2O v%	5	5	5	5	10	10	10	10
SO3 vppm	0.1	0.5	1	5	0.1	0.5	1	5
“ASPEN” Model-1	68.4	72.7	74.7	79.6	76.8	81.1	83.1	87.8
T. Land	93.6	104.2	109.0	120.5	101.5	112.1	116.9	128.4
Otsuka	84.0	98.0	104.0	118.0	94.0	108.0	114.0	128.0
V & B	88.0	101.8	108.0	123.4	96.2	109.6	115.6	130.5

「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 15

“ASPEN”によるシミュレーション

DSC-KTP-COM-0012

◆ 計算条件

- ✓ H2O; 5% と 10% (体積比)
- ✓ SO3; 0.1 v.ppm ~ 5 v.ppm

unit; v%	Case1	Case2	Case3	Case4	Case5	Case6	Case7	Case8
H2O	5	5	5	5	10	10	10	10
SO3	0.00001	0.00005	0.0001	0.0005	0.00001	0.00005	0.0001	0.0005
N2	74.17599	74.17596	74.17592	74.17561	70.27199	70.27196	70.27192	70.27161
O2	19.9025	19.90249	19.90248	19.9024	18.855	18.85499	18.85498	18.8549
Ar	0.8835	0.8835	0.883499	0.883495	0.837	0.837	0.836999	0.836995
CO2	0.038	0.038	0.038	0.038	0.036	0.036	0.036	0.036
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

◆ 結果の例 (Model-1)

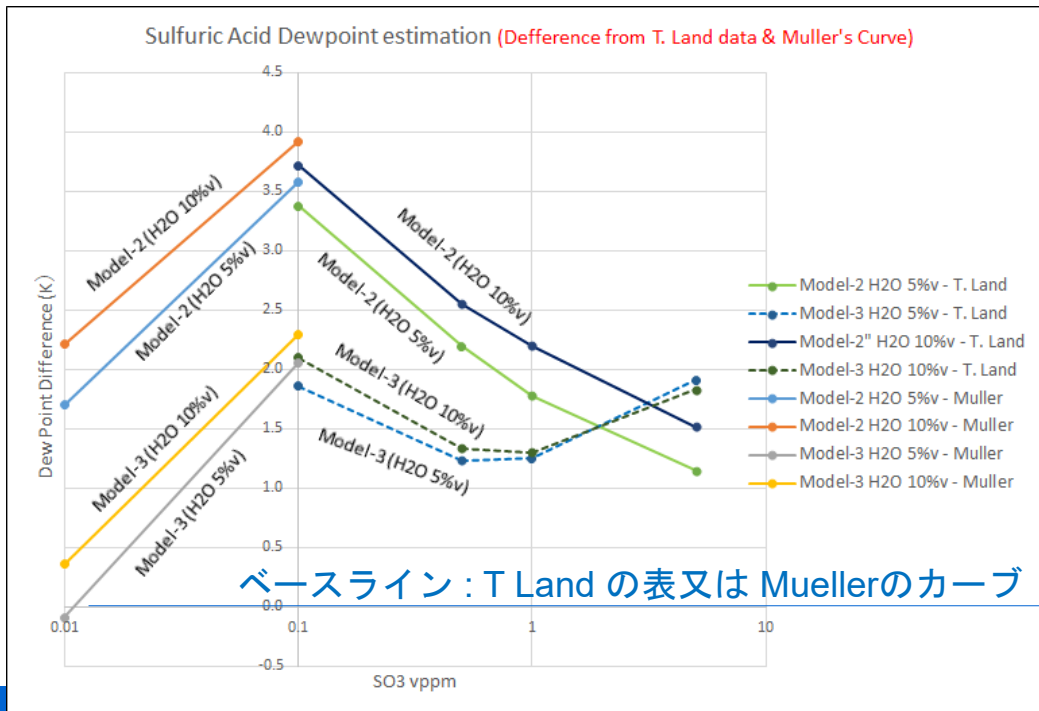
- ✓ T. Land の表, 大塚の式と V&B の式との比較

H2O v%	5	5	5	5	10	10	10	10
SO3 vppm	0.1	0.5	1	5	0.1	0.5	1	5
“ASPEN” Model-1	68.4	72.7	74.7	79.6	76.8	81.1	83.1	87.8
T. Land	93.6	104.2	109.0	120.5	101.5	112.1	116.9	128.4
Otsuka	84.0	98.0	104.0	118.0	94.0	108.0	114.0	128.0
V & B	88.0	101.8	108.0	123.4	96.2	109.6	115.6	130.5

「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 15

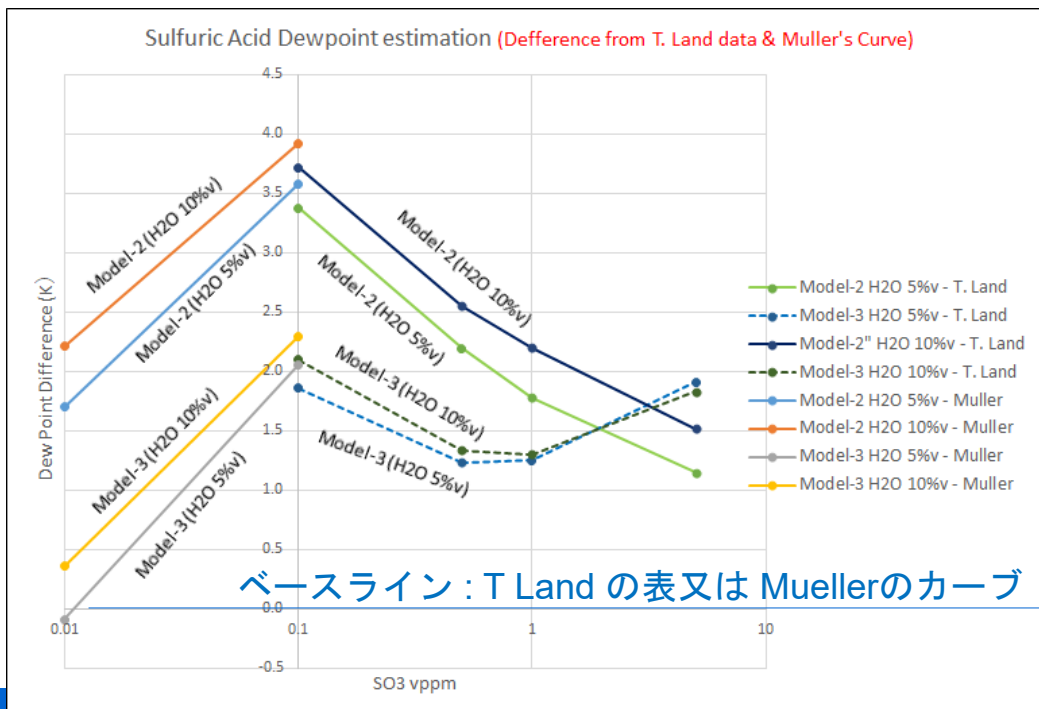
◆ 現状のデータとの比較 (T. Land の表と Muellerのカーブとの比較)



Model-3 が、有効な文献と比較して最も近い

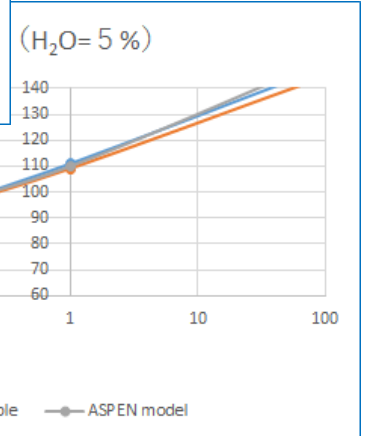
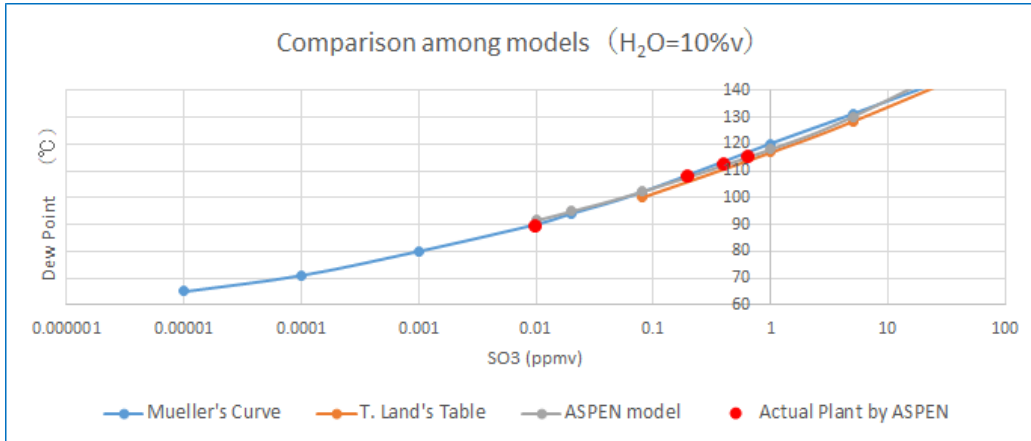
「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

◆ 現状のデータとの比較 (T. Land の表と Muellerのカーブとの比較)



Model-3 が、有効な文献と比較して最も近い

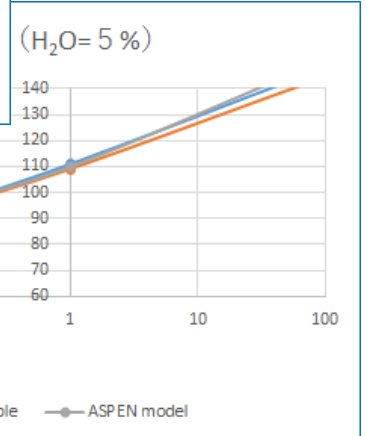
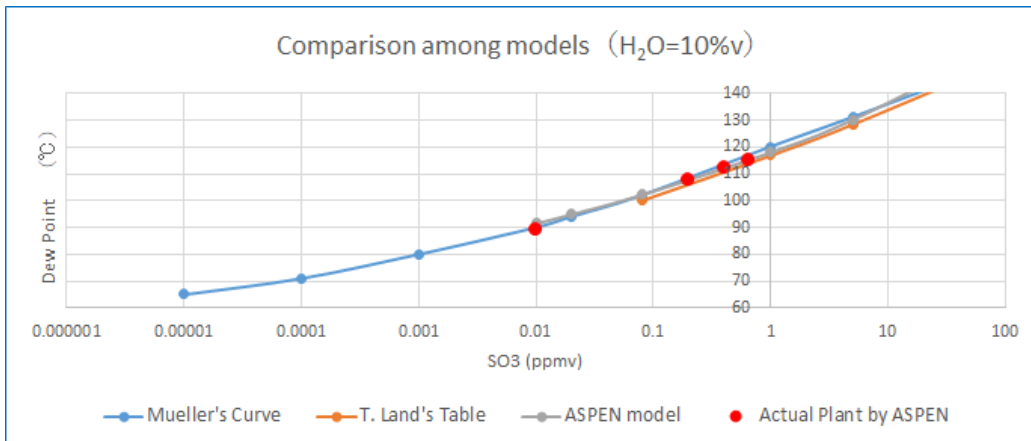
「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」



- Muellerのカーブ
- T. Landの表
- “ASPEN” モデル(model-3)
- Actual plant by “ASPEN”

“ASPEN” model-3 は、Muellerのカーブに近い

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」



- Muellerのカーブ
- T. Landの表
- “ASPEN” モデル(model-3)
- Actual plant by “ASPEN”

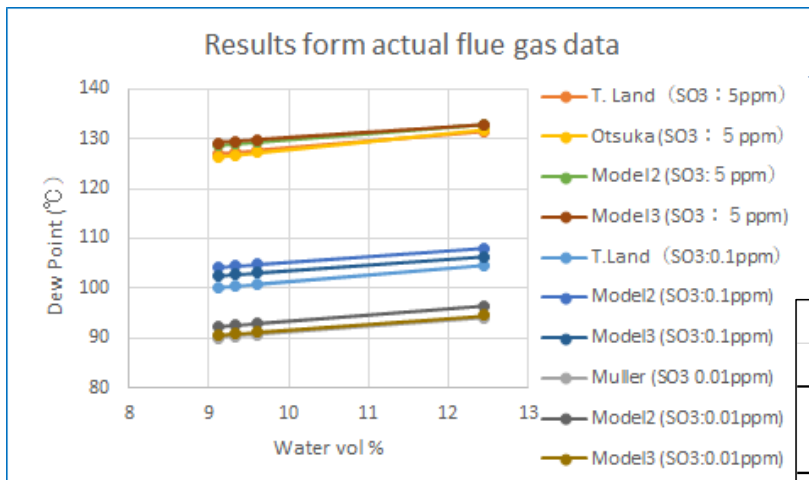
“ASPEN” model-3 は、Muellerのカーブに近い

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

極低SO3の硫酸露点の予測にモデルを使う利点

DSC-KTP-COM-0012

“ASPEN”モデルによる露点のシミュレーション 実機プラントのデータを使って比較



国内のLNG 実機 4 プラントで、SO3 は 5 ~ 0.01ppmの低濃度としてシミュレート
注: LNGの硫黄分は殆どゼロ

天然ガスの2種の実機データを使って、産業界で広く使われているV&B式と国内で使用されている大塚式と比較

	SO3 ppm	H2O %	Dew Point °C	Difference K
ASPEN	0.415	9.8%	111.0	Base
	0.655	9.8%	115.0	
V&B	0.415	9.8%	107.9	-3.1
	0.655	9.8%	111.8	-3.2
Otsuka	0.415	9.8%	106.0	-5.0
	0.655	9.8%	110.0	-5.0

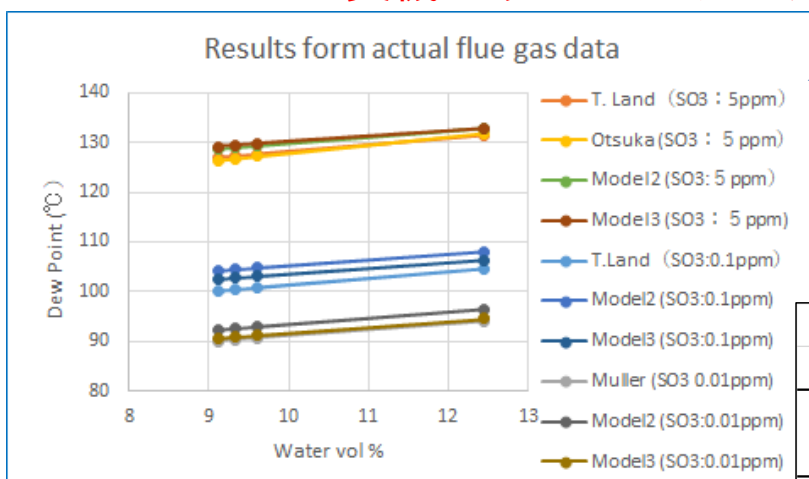
二つの予測式は露点を過小評価し、“ASPEN”は正しく評価

「」で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。 © 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 18

極低SO3の硫酸露点の予測にモデルを使う利点

DSC-KTP-COM-0012

“ASPEN”モデルによる露点のシミュレーション 実機プラントのデータを使って比較



国内のLNG 実機 4 プラントで、SO3 は 5 ~ 0.01ppmの低濃度としてシミュレート
注: LNGの硫黄分は殆どゼロ

天然ガスの2種の実機データを使って、産業界で広く使われているV&B式と国内で使用されている大塚式と比較

	SO3 ppm	H2O %	Dew Point °C	Difference K
ASPEN	0.415	9.8%	111.0	Base
	0.655	9.8%	115.0	
V&B	0.415	9.8%	107.9	-3.1
	0.655	9.8%	111.8	-3.2
Otsuka	0.415	9.8%	106.0	-5.0
	0.655	9.8%	110.0	-5.0

二つの予測式は露点を過小評価し、“ASPEN”は正しく評価

「」で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。 © 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 18

極低SO3の硫酸露点の予測にモデルを使う利点

DSC-KTP-COM-0012

「排ガス中の最低SO3濃度の推定」から求めた実用的なモデル化範囲

燃焼時反応 : $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (10% O_2)
燃焼後の転換 : $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ (5% 転換率)

	H2S	SO2	SO3	Remarks
H2Sの測定限界から求めた場合	0.2ppmv	0.02ppmv	0.001ppmv =1ppbv	DP = 70°C @10% H2O
天然ガスの基準値から求めた場合	≤ 4 ppmv	≤ 0.4 ppmv	≤ 0.02ppmv	DP = °C @10% H2O
実用的なモデル化の目標下限 (仮)	2 ppmv	0.2 ppmv	0.01 ppmv =10 ppbv	Min. SO3 assumption

極低SO3の硫酸露点モデルの下限は、仮に10ppvとする。
“ASPEN”モデルは、他の方法と比較するのに有効に機能。

「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 19

極低SO3の硫酸露点の予測にモデルを使う利点

DSC-KTP-COM-0012

「排ガス中の最低SO3濃度の推定」から求めた実用的なモデル化範囲

燃焼時反応 : $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (10% O_2)
燃焼後の転換 : $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ (5% 転換率)

	H2S	SO2	SO3	Remarks
H2Sの測定限界から求めた場合	0.2ppmv	0.02ppmv	0.001ppmv =1ppbv	DP = 70°C @10% H2O
天然ガスの基準値から求めた場合	≤ 4 ppmv	≤ 0.4 ppmv	≤ 0.02ppmv	DP = °C @10% H2O
実用的なモデル化の目標下限 (仮)	2 ppmv	0.2 ppmv	0.01 ppmv =10 ppbv	Min. SO3 assumption

極低SO3の硫酸露点モデルの下限は、仮に10ppvとする。
“ASPEN”モデルは、他の方法と比較するのに有効に機能。

「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 19

3

検討結果と次のステップ

3

検討結果と次のステップ

- ◆ “ASPEN” Model-3 (ELECTL-SR, H2SO4 model) は最適
 - ✓ T. Land の表や Muellerのカーブに最も近い
 - ✓ “ASPEN” モデル と Muellerのカーブは殆ど一致
 - “ASPEN” の理論モデルはMuellerのカーブと同じと思われる。
- ◆ 次の検討
 - ✓ “ASPEN” モデルの背景と Mueller の方法を比較する
 - ✓ Muellerのカーブを最新のデータで改訂する

- “ASPEN” モデルは、0.01ppm 以上のSO3排ガスの露点予測で活用する。
- **フィッティングデータで改訂された Muellerカーブは“ASPEN” モデルと比較する必要がある。**

次の目標

- Muellerの理論的な方法の確認
- **最新のデータでのフィッティング**

0.01ppm SO3以上で改訂された 新しいMuellerカーブは、GTCCの設計者と設計に必要かつ有効である。

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

21

- ◆ “ASPEN” Model-3 (ELECTL-SR, H2SO4 model) は最適
 - ✓ T. Land の表や Muellerのカーブに最も近い
 - ✓ “ASPEN” モデル と Muellerのカーブは殆ど一致
 - “ASPEN” の理論モデルはMuellerのカーブと同じと思われる。
- ◆ 次の検討
 - ✓ “ASPEN” モデルの背景と Mueller の方法を比較する
 - ✓ Muellerのカーブを最新のデータで改訂する

- “ASPEN” モデルは、0.01ppm 以上のSO3排ガスの露点予測で活用する。
- **フィッティングデータで改訂された Muellerカーブは“ASPEN” モデルと比較する必要がある。**

次の目標

- Muellerの理論的な方法の確認
- **最新のデータでのフィッティング**

0.01ppm SO3以上で改訂された 新しいMuellerカーブは、GTCCの設計者と設計に必要かつ有効である。

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

21

Muellerのカーブと“ASPEN”モデルの関係

DSC-KTP-COM-0012

① 酸性ガスの平衡定数 K の実験データ (V. M. Bodenstein & M. Katayama:1906)

② 硫酸ガスの分圧に関するAbelの実験式 (1946)

③ Perryの化学ハンドブック (water vapor pressure on sulfuric acid solution:1950)

④ 硫酸露点に関するMuellerの理論カーブ (1959)

⑤ 硫酸水溶液の平衡定数 K の実験データ (J.I.Gmitro & T.Vermuelen:1964)

⑥ 硫酸露点の実験式 (E.S.Lisle & J.D.Sensenbaugh:1965)

⑦ 硫酸露点に関するT. Landの表と酸の凝縮 (1977)

⑧ Perryの化学ハンドブック (8th edition by R.H.Parry:2008)

⑨ ENRTL-SR model for Sulfuric Acid-Water-Sulfuric Trioxide System (Aspen stuff:2011)

⑩ "Aspen_Plus_H2SO4_Model" example file (2017)

Muellerと“ASPEN”は共に化学ハンドブックを参照

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

22

Muellerのカーブと“ASPEN”モデルの関係

DSC-KTP-COM-0012

① 酸性ガスの平衡定数 K の実験データ (V. M. Bodenstein & M. Katayama:1906)

② 硫酸ガスの分圧に関するAbelの実験式 (1946)

③ Perryの化学ハンドブック (water vapor pressure on sulfuric acid solution:1950)

④ 硫酸露点に関するMuellerの理論カーブ (1959)

⑤ 硫酸水溶液の平衡定数 K の実験データ (J.I.Gmitro & T.Vermuelen:1964)

⑥ 硫酸露点の実験式 (E.S.Lisle & J.D.Sensenbaugh:1965)

⑦ 硫酸露点に関するT. Landの表と酸の凝縮 (1977)

⑧ Perryの化学ハンドブック (8th edition by R.H.Parry:2008)

⑨ ENRTL-SR model for Sulfuric Acid-Water-Sulfuric Trioxide System (Aspen stuff:2011)

⑩ "Aspen_Plus_H2SO4_Model" example file (2017)

Muellerと“ASPEN”は共に化学ハンドブックを参照

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation

22

Muellerカーブは改訂できる

DSC-KTP-COM-0012

2018年のIAPWS年会で、大塚の式をフィッティングデータを使って若干改善した ⇒ **同様の方法をMuellerの式に適用**

DSC-GMZ-COM-0025 rev1

Equilibrium calculation by Abel function and water vapor press. on sulfuric acid water to improve Otsuka equation

Ref: CRIEPI, Technical Report (Chem.-81001, 1981)

Concentr. wt %	0.15	0.10	0.06
95	224	206	
90	198	187	168
85	169	159	141
80	147	137	116
75	128	118	102
70	111	101	86
60	89	80	65
50	74	66	51
40	65	57	43

Water vapor press. and Temp. on Sulfuric acid solution

Regression of Abel function

Otsuka equation (Improved)

Sulfuric acid in flue gas (p _w)			Water vapor press. in flue gas (p _w ; atm)		
Target fract. (atm*100)	Partial Pres. (mmHg)	logP	0.05	0.1	0.15
0.01	0.076	-1.12	86.20	84.25	83.15
0.005	0.038	-1.42	84.90	82.95	81.80
0.003	0.0228	-1.64	83.95	82.00	80.80
0.002	0.0152	-1.82	83.20	81.20	80.00
0.001	0.0076	-2.12	81.80	80.00	78.80
0.0005	0.0038	-2.42	80.50	78.40	77.15
0.0002	0.00152	-2.82	78.60	76.60	75.20
0.0001	0.00076	-3.12	77.25	75.20	73.80

Calculate the equilibrium conditions by goal seek

© 2018 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 11

水蒸気分圧の式と硫酸ガス分圧の式 (Abelの式) を使って、硫酸溶液との相平衡で計算 ⇒ エクセルで収束計算

Muellerカーブは改訂できる

DSC-KTP-COM-0012

2018年のIAPWS年会で、大塚の式をフィッティングデータを使って若干改善した ⇒ **同様の方法をMuellerの式に適用**

DSC-GMZ-COM-0025 rev1

Equilibrium calculation by Abel function and water vapor press. on sulfuric acid water to improve Otsuka equation

Ref: CRIEPI, Technical Report (Chem.-81001, 1981)

Concentr. wt %	0.15	0.10	0.06
95	224	206	
90	198	187	168
85	169	159	141
80	147	137	116
75	128	118	102
70	111	101	86
60	89	80	65
50	74	66	51
40	65	57	43

Water vapor press. and Temp. on Sulfuric acid solution

Regression of Abel function

Otsuka equation (Improved)

Sulfuric acid in flue gas (p _w)			Water vapor press. in flue gas (p _w ; atm)		
Target fract. (atm*100)	Partial Pres. (mmHg)	logP	0.05	0.1	0.15
0.01	0.076	-1.12	86.20	84.25	83.15
0.005	0.038	-1.42	84.90	82.95	81.80
0.003	0.0228	-1.64	83.95	82.00	80.80
0.002	0.0152	-1.82	83.20	81.20	80.00
0.001	0.0076	-2.12	81.80	80.00	78.80
0.0005	0.0038	-2.42	80.50	78.40	77.15
0.0002	0.00152	-2.82	78.60	76.60	75.20
0.0001	0.00076	-3.12	77.25	75.20	73.80

Calculate the equilibrium conditions by goal seek

© 2018 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 11

水蒸気分圧の式と硫酸ガス分圧の式 (Abelの式) を使って、硫酸溶液との相平衡で計算 ⇒ エクセルで収束計算

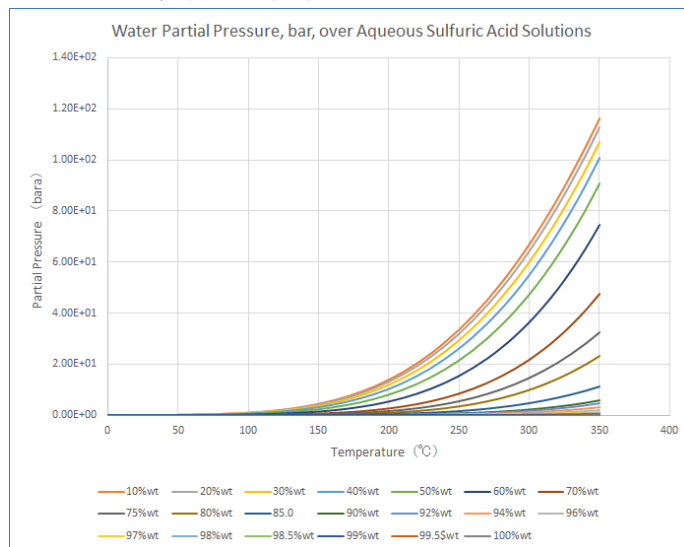
Muellerカーブは改訂できる

DSC-KTP-COM-0012

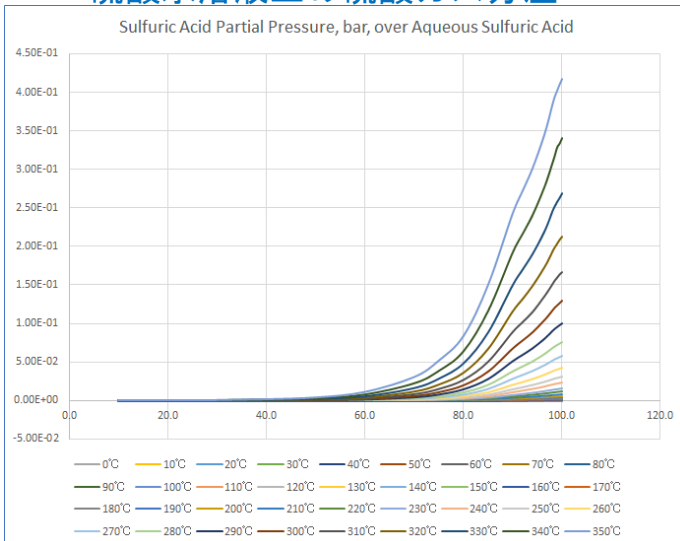
Perryの化学ハンドブックに分圧のデータがある。

✓ 下図は、第8版の化学ハンドブックの表からグラフ化した。

硫酸水溶液上の水蒸気分圧



硫酸水溶液上の硫酸ガス分圧



出典.: "Perry's Chemical Engineer's Handbook, 8th edition", R. H. Perry, 2008

Muellerのカーブは、最新のデータで改訂可能

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 24

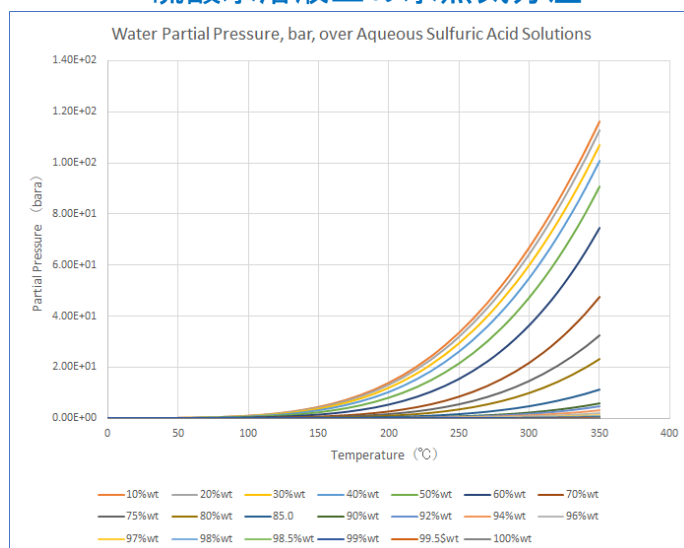
Muellerカーブは改訂できる

DSC-KTP-COM-0012

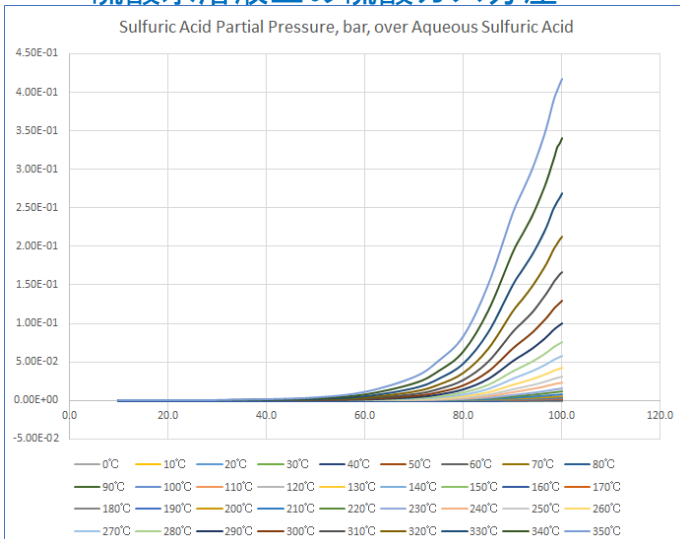
Perryの化学ハンドブックに分圧のデータがある。

✓ 下図は、第8版の化学ハンドブックの表からグラフ化した。

硫酸水溶液上の水蒸気分圧



硫酸水溶液上の硫酸ガス分圧



出典.: "Perry's Chemical Engineer's Handbook, 8th edition", R. H. Perry, 2008

Muellerのカーブは、最新のデータで改訂可能

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 24

4

GTCC用の硫酸露点新予測法の提案

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 25

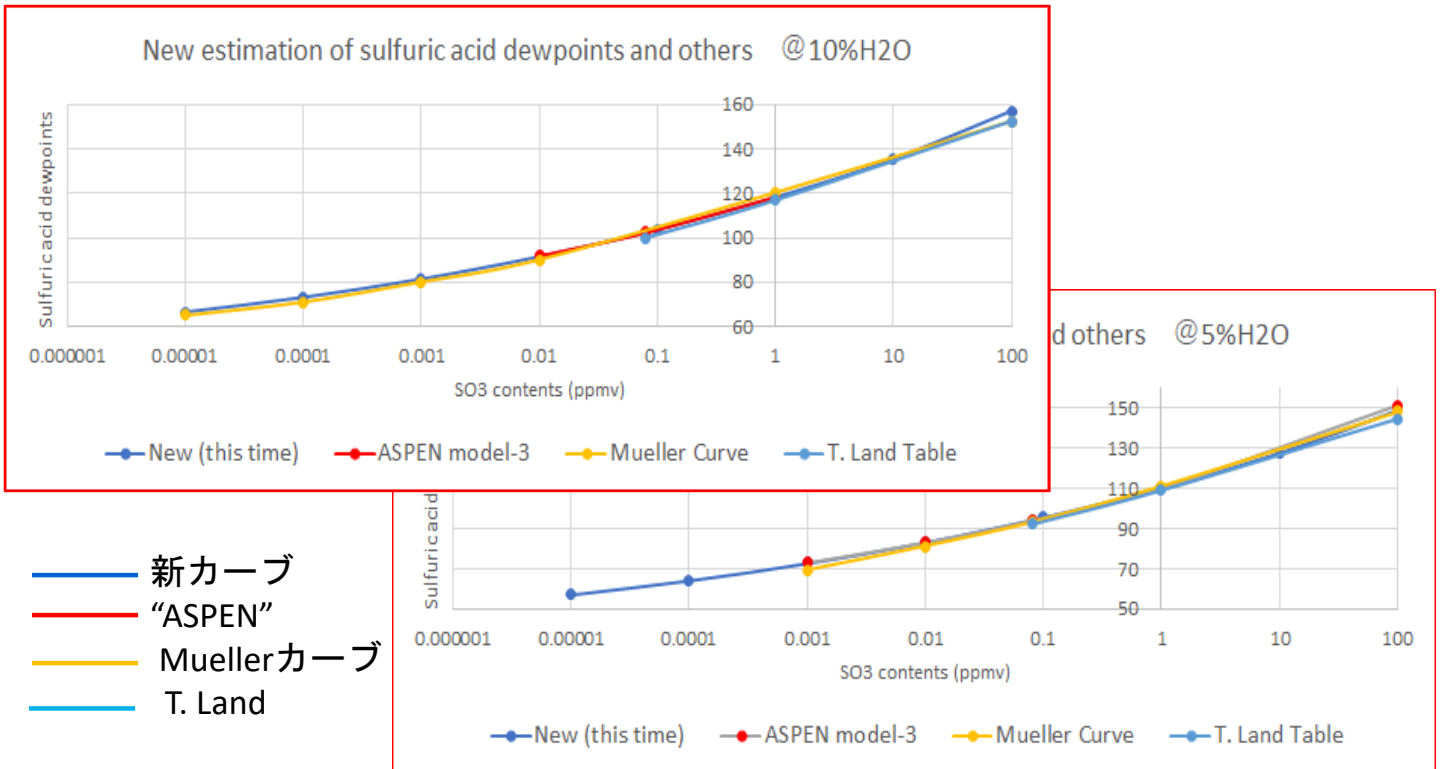
4

GTCC用の硫酸露点新予測法の提案

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 25

Muellerカーブは改訂できそう

DSC-KTP-COM-0012



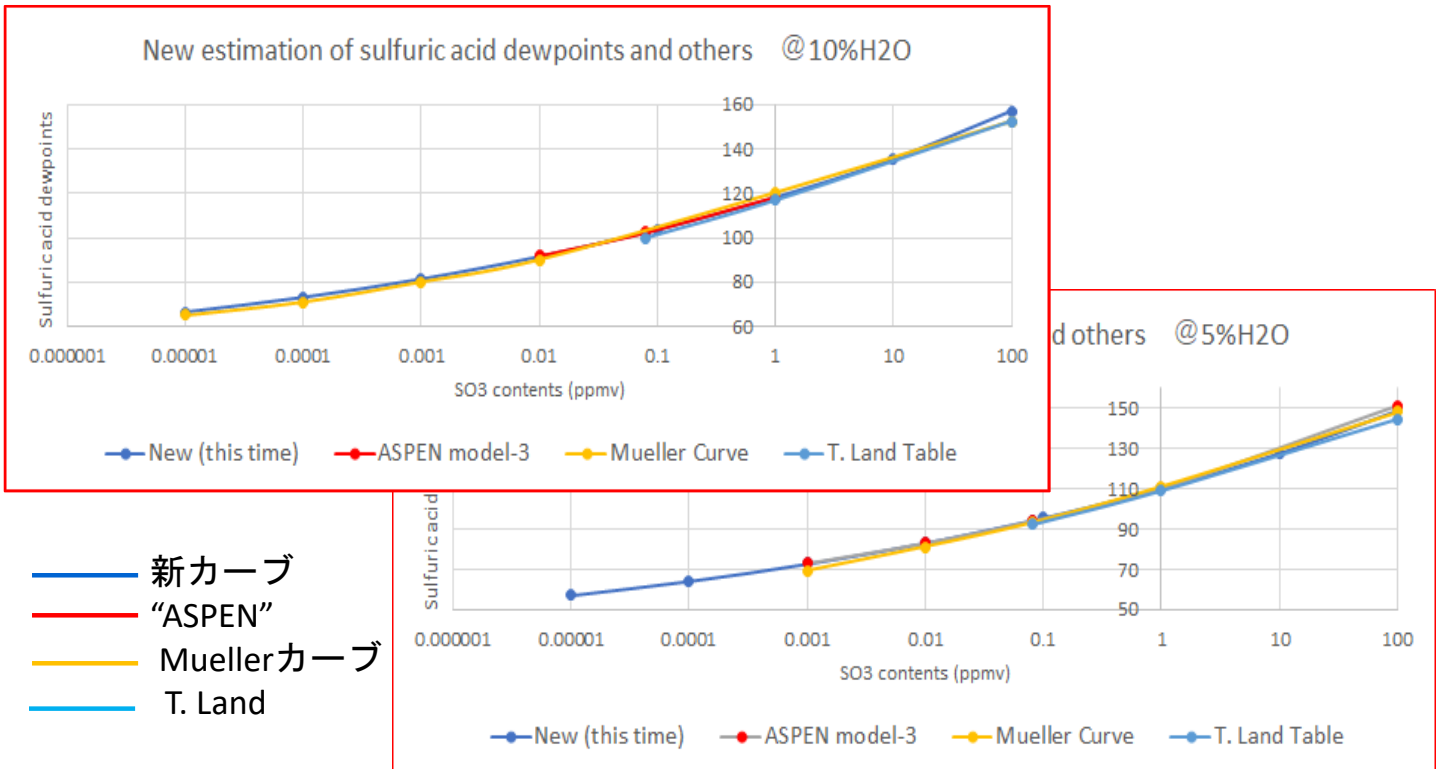
新カーブにより、Muellerのカーブが復元・改訂できる

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 26

Muellerカーブは改訂できそう

DSC-KTP-COM-0012



新カーブにより、Muellerのカーブが復元・改訂できる

「“で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 26

新しい提案（新硫酸露点予測法）

DSC-KTP-COM-0012

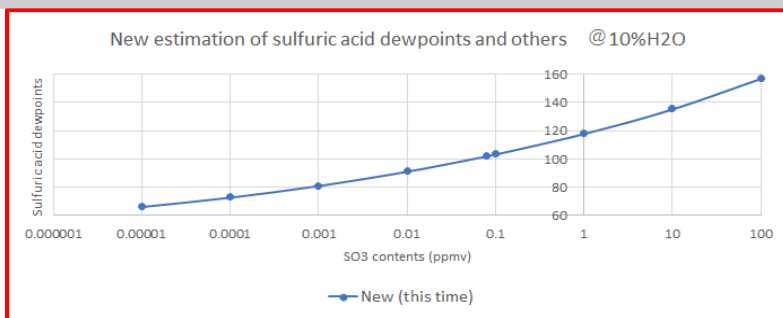


Table 1

The figures shown are ppm H₂SO₄ volume

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	0.08	0.09	0.11	0.13	0.15	0.17	0.20	0.23	0.27	0.31
110	0.36	0.42	0.49	0.57	0.66	0.76	0.88	1.02	1.17	1.35
120	1.6	1.8	2.1	2.4	2.7	3.1	3.6	4.1	4.7	5.4
130	6.1	7.0	8.0	9.1	10.3	11.7	13.4	15.2	17.2	19.5
140	22	25	28	32	36	41	46	53	59	67
150	75	84	95	107	120	135	150	170	190	210
160	235	265	295	330	370	410	460	510	570	630

Table 2

v% H ₂ O	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Δt (°C)	-8	-6	-4.5	-3	-1.5	0	1	2.5	3.5	4	5

出典: Journal of the Institute of Fuel, T. LAND (Land Pyrometers Ltd.), 1977

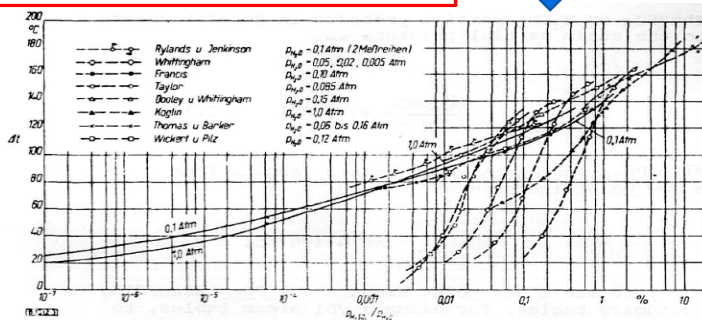


Figure 3
Increase Δt, due to Sulfuric Acid Vapor, above the Vapor Dew Point, Comparison with Available Measurements

出典: "Contribution to the question of the effect of sulfuric acid on the dew point temperature of flue gases", P. Mueller, Feb. 1957

改訂したカーブから、表 (左) か水露点からの偏差式 (右) で表現

新しい提案（新硫酸露点予測法）

DSC-KTP-COM-0012

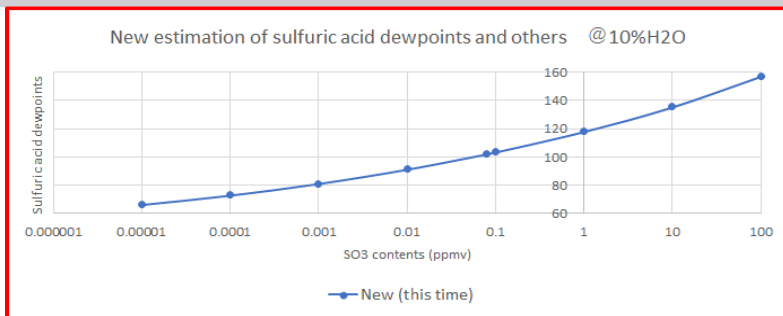


Table 1

The figures shown are ppm H₂SO₄ volume

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	0.08	0.09	0.11	0.13	0.15	0.17	0.20	0.23	0.27	0.31
110	0.36	0.42	0.49	0.57	0.66	0.76	0.88	1.02	1.17	1.35
120	1.6	1.8	2.1	2.4	2.7	3.1	3.6	4.1	4.7	5.4
130	6.1	7.0	8.0	9.1	10.3	11.7	13.4	15.2	17.2	19.5
140	22	25	28	32	36	41	46	53	59	67
150	75	84	95	107	120	135	150	170	190	210
160	235	265	295	330	370	410	460	510	570	630

Table 2

v% H ₂ O	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Δt (°C)	-8	-6	-4.5	-3	-1.5	0	1	2.5	3.5	4	5

出典: Journal of the Institute of Fuel, T. LAND (Land Pyrometers Ltd.), 1977

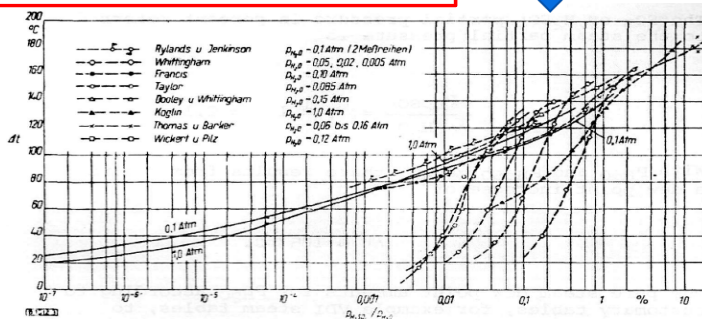


Figure 3
Increase Δt, due to Sulfuric Acid Vapor, above the Vapor Dew Point, Comparison with Available Measurements

出典: "Contribution to the question of the effect of sulfuric acid on the dew point temperature of flue gases", P. Mueller, Feb. 1957

改訂したカーブから、表 (左) か水露点からの偏差式 (右) で表現

5

今後の作業グループの予定

5

今後の作業グループの予定

5. 今後の作業グループの予定

DSC-KTP-COM-0012

次回IAPWS年会(2024年6月, USA)までの概略の予定

- ✓ “ASPEN”モデルのマニュアル, Muellerの文献等の共有
 - 2023年9月末: 済
- ✓ 上記マニュアル、文献の理解と精査
 - 検討中
- ✓ 最新データに基づき、Muellerカーブの改訂
 - 式の形と誤差について検討中
- ✓ GTCCの停止方法への反映 ⇒ **メンバーと協議中**
- ✓ 技術ガイドの項目 (Draft) ⇒ **年内にメンバーと協議**
- ✓ 新硫酸露点予測法とGTCC運転に関する白書 (draft)
 - 2024年5月末まで

白書のドラフトは来年のIAPWS年会で提示する。

「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 29

5. 今後の作業グループの予定

DSC-KTP-COM-0012

次回IAPWS年会(2024年6月, USA)までの概略の予定

- ✓ “ASPEN”モデルのマニュアル, Muellerの文献等の共有
 - 2023年9月末: 済
- ✓ 上記マニュアル、文献の理解と精査
 - 検討中
- ✓ 最新データに基づき、Muellerカーブの改訂
 - 式の形と誤差について検討中
- ✓ GTCCの停止方法への反映 ⇒ **メンバーと協議中**
- ✓ 技術ガイドの項目 (Draft) ⇒ **年内にメンバーと協議**
- ✓ 新硫酸露点予測法とGTCC運転に関する白書 (draft)
 - 2024年5月末まで

白書のドラフトは来年のIAPWS年会で提示する。

「”で記された商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。」

© 2023 Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation 29

TOSHIBA

TOSHIBA