

CCS付き火力発電における化学吸収液の劣化を考慮した
エネルギーペナルティとコスト削減のための
システム評価に関する研究

System evaluation for reducing energy penalty and cost
in thermal power plants with CO₂ capture considering
degradation of amine-based solutions

2023年2月

磯谷 浩孝
Hirotaka ISOGAI

CCS付き火力発電における化学吸収液の劣化を考慮した
エネルギーペナルティとコスト削減のための
システム評価に関する研究

System evaluation for reducing energy penalty and cost
in thermal power plants with CO₂ capture considering
degradation of amine-based solutions

2023年2月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科
総合機械工学専攻 エクセルギー工学研究

磯谷 浩孝
Hirotaka ISOGAI

目次

第1章 序論

1.1	気候変動問題と温室効果ガス排出	1
1.2	電力部門の脱炭素化	2
1.2.1	脱炭素化に向けた電力構成	2
1.2.2	出力調整可能な発電システムにおける CCUS 付き火力発電の位置づけ	6
1.3	CCUS 技術	7
1.3.1	CCUS の概要	7
1.3.2	CCUS 技術の普及の現状	10
1.3.3	CCUS の大規模展開に向けた課題	13
1.4	アミン PCC	16
1.4.1	分離回収技術におけるアミン PCC の位置づけ	16
1.4.2	アミン PCC の概要とその課題	16
1.5	既往研究の問題提起と本研究の目的	17
1.6	本論文の概要と構成	19
	参考文献	22

第2章 既往研究レビュー

2.1	はじめに	27
2.2	吸収液開発	27
2.2.1	アミン水溶液	28
2.2.2	非水系溶液	30
2.3	プロセス改良	31
2.3.1	吸収塔内部冷却	31
2.3.2	リッチ液分岐	32
2.3.3	リーン液の気化圧縮	32
2.3.4	排ガス予冷	32
2.4	アミン PCC システムの評価方法	32
2.5	吸収液劣化	41
2.5.1	劣化における反応, メカニズムおよび生成物	41
2.5.2	長期連続運転での吸収液劣化	43
2.5.3	吸収液劣化の運転への影響	43
2.5.4	吸収液劣化の抑制策	45

2.5.5	劣化対応策	47
2.5.6	劣化生成物蓄積による液特性、運転特性およびエネルギーペナルティの変化	49
2.5.7	吸収液劣化に関するプロセスシミュレーション	52
2.6	コスト試算	54
2.6.1	分離回収コスト試算の既往研究概要	55
2.6.2	輸送、貯留コスト試算の既往研究概要	56
2.6.3	分離回収コストの試算方法	57
2.7	まとめ	58
	参考文献	62

第3章 プロセスシミュレーションモデルの構築とシステム評価

3.1	はじめに	77
3.2	発電所モデルの構築	77
3.2.1	NGCC モデル	77
3.2.2	PCPP モデル	79
3.3	吸収液モデルの構築	83
3.3.1	MEA モデル	83
3.3.2	AMP/PZ モデル	89
3.3.3	CO ₂ 分離回収モデルの妥当性検証	97
3.4	火力発電所への適用を想定した PCC モデル構築と各種計算方法	103
3.5	プロセスシミュレーションの計算結果と考察	112
3.5.1	標準プロセスでの再生熱量	112
3.5.2	プロセス改良時の再生熱量	118
3.5.3	システム全体の運転特性結果	127
3.6	まとめ	131
	参考文献	134

第4章 主要劣化生成物がエネルギーペナルティに及ぼす影響の評価

4.1	はじめに	143
4.2	評価対象の選定	143
4.3	模擬劣化液の液特性評価とモデルによる模擬	144
4.3.1	実験方法	144
4.3.1.1	気液平衡特性試験	145
4.3.1.2	濡れ壁塔試験	145
4.3.1.3	液比熱および CO ₂ 吸収反応熱試験	148

4.3.1.4	各種物性測定	149
4.3.2	模擬劣化液モデルの構築	149
4.3.3	実験および計算結果	150
4.3.4	模擬劣化液と実劣化液の液特性の特徴整理	157
4.4	CO ₂ 分離回収試験	157
4.5	フルスケールのプロセスシミュレーション	162
4.5.1	計算条件	162
4.5.2	再生熱量の計算結果	163
4.5.2.1	蒸発潜熱	165
4.5.2.2	液昇温熱	170
4.5.2.3	CO ₂ 解離熱	173
4.5.3	システム全体の運転特性結果	174
4.6	模擬劣化液の液特性および運転特性への影響まとめ	178
4.6.1	ギ酸添加による液特性および運転特性への影響	178
4.6.2	相反作用の一般化と劣化時の操業指針についての検討	179
4.6.3	その他の劣化生成物による液特性および運転特性への影響	182
4.7	まとめ	182
	参考文献	185

第5章 劣化液モデル構築の方法論の提案

5.1	はじめに	191
5.2	総体的アプローチの概要と研究方法	191
5.3	劣化液作製	192
5.3.1	加速劣化試験	192
5.3.2	劣化生成物の確認	194
5.4	液特性の取得と模擬	195
5.4.1	液特性の実験値取得方法	196
5.4.2	液特性模擬	196
5.5	小規模 CO ₂ 回収試験の運転特性模擬	204
5.6	まとめ	209
	参考文献	211

第6章 コスト評価

6.1	はじめに	215
6.2	CCS のコスト構造と本章での方針	215
6.2.1	CCS のコスト構造	215

6.2.2	本研究での想定ケース	216
6.3	試算方法	217
6.3.1	CO ₂ 分離回収コスト	217
6.3.1.1	資本費コスト	218
6.3.1.2	操業コスト, 燃料コスト	220
6.3.1.3	発電コスト, 分離回収コスト内訳の計算方法	222
6.3.1.4	火力発電システムの運転特性結果	223
6.3.2	CO ₂ 輸送コスト	225
6.3.2.1	ケース A (米国)	225
6.3.2.2	ケース B (日本)	225
6.3.3	CO ₂ 貯留コスト	227
6.3.3.1	ケース A (米国)	227
6.3.3.2	ケース B (日本)	228
6.4	計算結果	228
6.4.1	CO ₂ 分離回収コスト	228
6.4.1.1	資本費試算結果の検証	228
6.4.1.2	COE と CO ₂ 分離回収コスト	229
6.4.2	CO ₂ 輸送, 貯留コスト	235
6.4.2.1	ケース A (米国)	235
6.4.2.2	ケース B (日本)	235
6.4.3	CCS 全体のコスト	236
6.5	まとめ	244
	参考文献	246
 第 7 章 結言と今後の展望		
7.1	結言	251
7.2	今後の展望	253
	参考文献	255
 付録 Aspen Plus® ENRTL-RK モデルの物性計算		
		257
 謝辞		
		269
 研究業績		
		271

第1章 序論

1.1 気候変動問題と温室効果ガス排出

今日、気候変動問題は世界共通の喫緊の課題として認識されている。気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change : IPCC) の第6次報告書(IPCC, 2021)では、「温室効果ガス (Greenhouse gas : GHG) の濃度増加は、人間活動によって引き起こされたことに疑う余地がない」こと、したがって「人間の影響が大気、海洋及び陸域を温暖化させてきたことには疑う余地がない」ことが明言された。気候変動は既に、人間が居住する世界中の全ての地域において、極端な高温、大雨、農業および生物学的干ばつ等で影響を及ぼしている。このような状況をふまえ、地球温暖化の抑制に向け、GHG とりわけ CO₂ 排出量の大幅削減が必要とされている。特に、エネルギー部門は排出量の約 4 分の 3 を占めており、気候変動対策の中心に据えられる必要がある(International Energy Agency, 2021b)。今後 2050 年までに約 20 億人の人口増加が見込まれエネルギー需要は増え、多くの発展途上国で都市化と工業化が進み、エネルギーの大量消費と温室効果ガスの大量排出が予想されることから、エネルギー部門は重要な局面を迎えている。世界エネルギー機関 (International Energy Agency : IEA) は 2021 年 5 月に画期的シナリオ「ネット・ゼロ・エミッション 2050 年実現シナリオ (Net Zero Emissions by 2050 Scenario : NZE)」を発表しており、地球の気温上昇を 1.5 度に抑えるという目標に向けたシナリオが示されている (International Energy Agency, 2021a)。既に多くの国々が気候目標達成に向け、新たな公約を検討あるいは表明しており、50 か国以上および欧州連合 (EU) がネットゼロの目標達成を公約として掲げている。これらが計画通りに実行された場合のシナリオは表明公約シナリオ (Announced Pledges Case : APC) と呼ばれており、世界の排出量は減少していく (International Energy Agency, 2021b)。しかしながら、APC においても 2050 年の年間 CO₂ 排出量は 22 Gt であり、NZE との間には大きなギャップがあり、さらなる削減努力が必要である。

図 1.1 に、NZE における、CO₂ 排出量の各部門における内訳および CO₂ の総排出量と実排出量を示す。同図の各部門の内訳に示すように、2020 年時点で最も CO₂ 排出量の多い電力部門は、2040 年に向けて CO₂ 排出量をゼロにする必要がある。また、輸送や産業部門でも CO₂ 排出量削減は必要であるが、2050 年でゼロにできない部分については、大気からの CO₂ 分離回収貯留 (Direct air capture with carbon capture and storage : DACCS) や CCS 付きのバイオマス発電等のネガティブエミッション技術で相殺する。図 1.2 に、NZE における CO₂ 排出量削減の内訳を示す。同図に示すように、今後 30 年間に於いて、エネルギー起源の CO₂ を削減するためには、幅広い政策アプローチと技術が必要である。重要な脱炭素化の柱としては、エネルギー利用の効率化、行動様式の変化、電化、再生可能エネルギー、水素とその合成燃料、バイオマス発電および Carbon capture, utilization and storage

(CCUS) がある。次節では、今後最も CO₂ 排出削減が求められる電力部門に着目して、議論を進める。

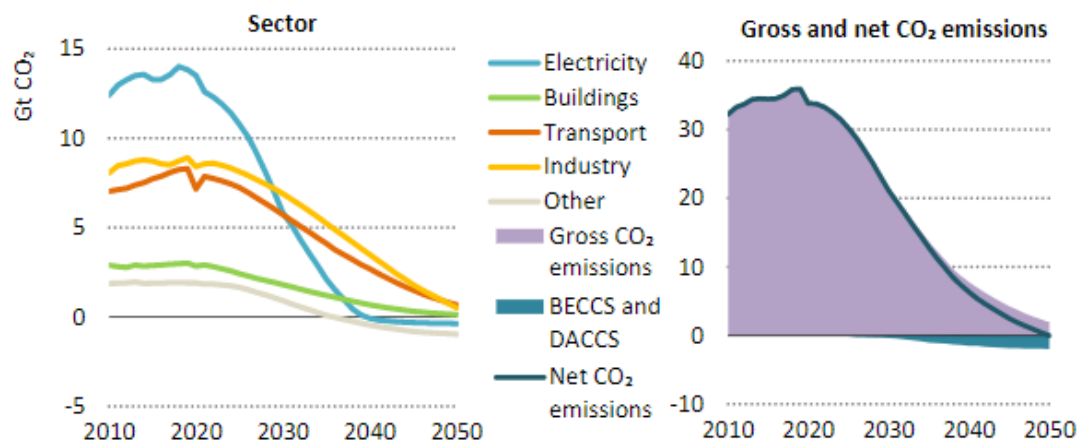


図 1.1 NZE による CO₂ 排出量の各部門における内訳および CO₂ の総排出量と実排出量 (International Energy Agency, 2021a) BECCS : Bioenergy with carbon capture and storage, DACCS : Direct air capture with carbon capture and storage

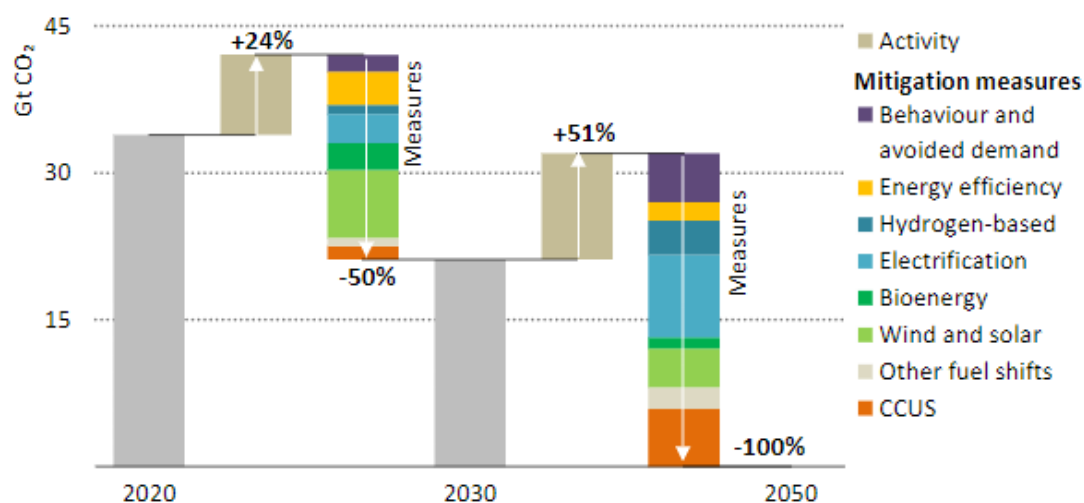


図 1.2 NZE による 2050 年の CO₂ 排出量実質ゼロ達成に向けた削減とその内訳 (International Energy Agency, 2021a)

1.2 電力部門の脱炭素化

1.2.1 脱炭素化に向けた電力構成

2020 年時点の世界全体の年間の電力需要は、23,230 TWh であった。NZE によると、今後の経済活動の拡大、急速な電化および電気分解による水素製造の拡大により年率で 3.2% 増加し、2050 年には 60,000 TWh に達する。1.1 節で述べたように、2050 年の正味 CO₂ 排出量ゼロに向けて、電力供給の脱炭素化は重要である。電力部門は今日のエネルギー起源の

CO₂排出において、最大の排出源であり全体の36%を占める。2020年における電力部門の年間CO₂排出量は12.3 Gtであり、このうち石炭火力、ガス火力および石油火力由来のCO₂排出量は、それぞれ9.1 Gt、2.7 Gt および0.6 Gt である。NZE では、電力部門におけるCO₂排出量を、先進国では2030年代までに、新興国市場や発展途上国では2040年頃までに、それぞれ正味ゼロに減らす必要がある。

今後の電力部門の脱炭素化は、主に再生可能エネルギーの導入拡大を通して進む。特に、太陽光発電と風力発電は、低価格で技術成熟度も高いため、今後の世界全体の電力構成において高い割合を占める。図1.3に、NZEにおける世界全体の年間発電量とその内訳を示す。NZEでは、再生可能エネルギー由来の世界全体の発電量は、2020年と比較して2030年までに3倍近く、2050年には約8倍に増え、世界全体の発電量に対する割合としては、2020年の29%から2030年で60%以上、2050年で90%近くに増える。中でも、太陽光発電と風力発電は、2030年までに世界的な電力供給の主軸となり、2050年にはそれぞれの発電量は年間23,000 TWhを超えると予想される。Jenkins らは、2014年IPCC レポート以降で、現在のCO₂排出量から80~100%削減すると想定した40のシナリオ分析をレビューした(Jenkins et al., 2018)。これらのシナリオにおいても、対象地域や分析方法こそ異なるが、太陽光発電と風力発電が主軸に置かれている。中には、太陽光発電と風力発電のような変動性再生可能エネルギーのみで電力供給を行うシナリオも存在する。

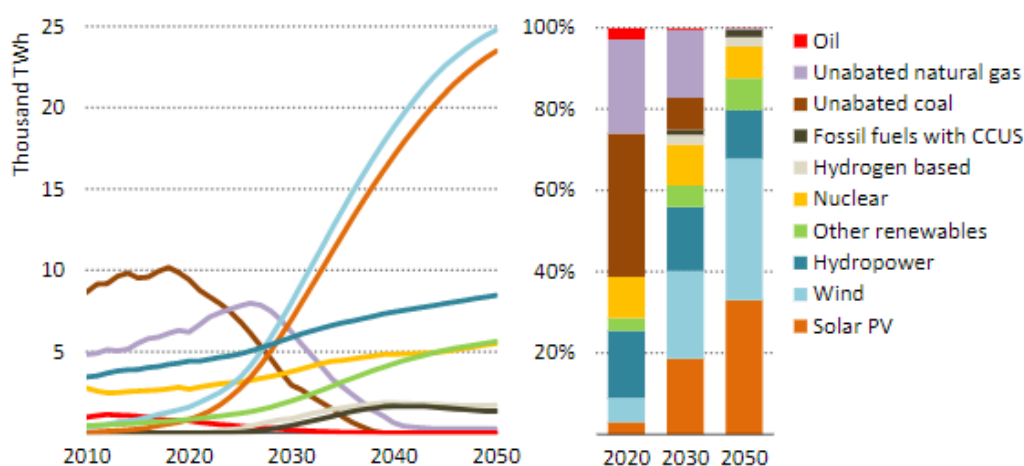


図1.3 NZEにおける世界全体の年間発電量とその内訳(International Energy Agency, 2021a)

このような変動性再生可能エネルギー (Variable renewable energy : VRE) を電力構成の主軸に置くシナリオ (以下、High-VRE シナリオ) では、季節や天候による発電量変化すなわち出力の変動性という特徴への対応が必要になる。電力系統では、様々な周期で変動する電力需要に合わせて電力を供給する必要がある。以下、High-VRE シナリオで電力供給を行う場合の需給調整の方法と、変動性に起因する問題について検討する。

ほとんどの High-VRE シナリオでは、需給調整の方法の一つとして、大陸間スケールの送電網による電力融通を想定している。例えば、米国の国立再生可能エネルギー研究所 (National Renewable Energy Laboratory : NREL) は、米国の再生可能エネルギーのシェアを 80%に引き上げるためには、長距離送電網の容量を 56~105%増加させる必要があると試算した(National Renewable Energy Laboratory, 2012)。EU を対象とした研究では、EU 内の送電網容量を 2050 年までに 4~9 倍に増やす必要があるという報告もある (Pleßmann & Blechinger, 2017; Schlachtberger et al., 2018)。このような大規模な送電網は、場所の確保とコスト配分の問題がネックとなって実装に至らないか、あるいは大幅に導入が遅れることが懸念される (Jenkins et al., 2018)。また、需給調整の別の方法として、電力の需要側に柔軟性をもたせることが考えられる。例えば、建物や貯水タンクの熱慣性は、需要側の便益にほとんど影響を及ぼすことなく加熱や冷却のタイミングをずらせる (Mathieu et al., 2015)。このように需要側に柔軟性をもたせる工夫は、太陽光や風力の日単位の出力変動には対応できるが、Dunkelflaute (曇天・無風期間, 英語では Dark doldrums) のような数週間あるいは季節的な需要の調整は難しい。また、High-VRE シナリオでは、天候や季節の影響で出力が低下した際にも十分な出力を保つため、需要ピークに比べて過剰な設備容量の太陽光発電所と風力発電所を建設する必要がある。結果的に、変動性再生可能エネルギーが十分に発電できる期間には、大量の余剰電力が発生し貯蓄できない部分は棄てられる。VRE の設備容量の総量が少ない場合は、蓄電等で融通は容易であるが、電力構成における VRE の占める割合が増えるにつれて、余剰電力の廃棄という課題はより深刻になる。一例として、図 1.4 に、発電コストおよび年間に余剰廃棄された電力と電力構成における太陽光発電と風力発電のシェアの関係を示す (Jenkins et al., 2018)。同図に示すように、余剰廃棄された電力は、太陽光発電と風力発電のシェアが 60%以下に保たれる場合は比較的無視できるが、シェアがそれ以上増えていくにつれて非線形的に増加する。太陽光発電と風力発電のシェアが 100%においては、大陸間スケールの送電、需要調整および大量の蓄電を想定しても余剰廃棄された電力は同年における電力使用量の 40%に達している。このように、余剰な設備容量と電力の廃棄は設備利用率の低下につながり、結果的に年間の発電コストは太陽光発電と風力発電のシェアが 100%に近づくにつれ、非線形的に増大する。

以上より、VRE を主軸に置く電力構成においては、季節や天候に関わらず、数週間からそれ以上の長期間にわたり安定して電力供給できる容量が必要である。このような安定供給は、一般的に太陽光発電と風力発電に、天然ガス火力、地熱発電、水力発電、原子力発電およびバイオマス発電など出力調整可能 (Dispatchable) な発電システムを加えることで可能である。

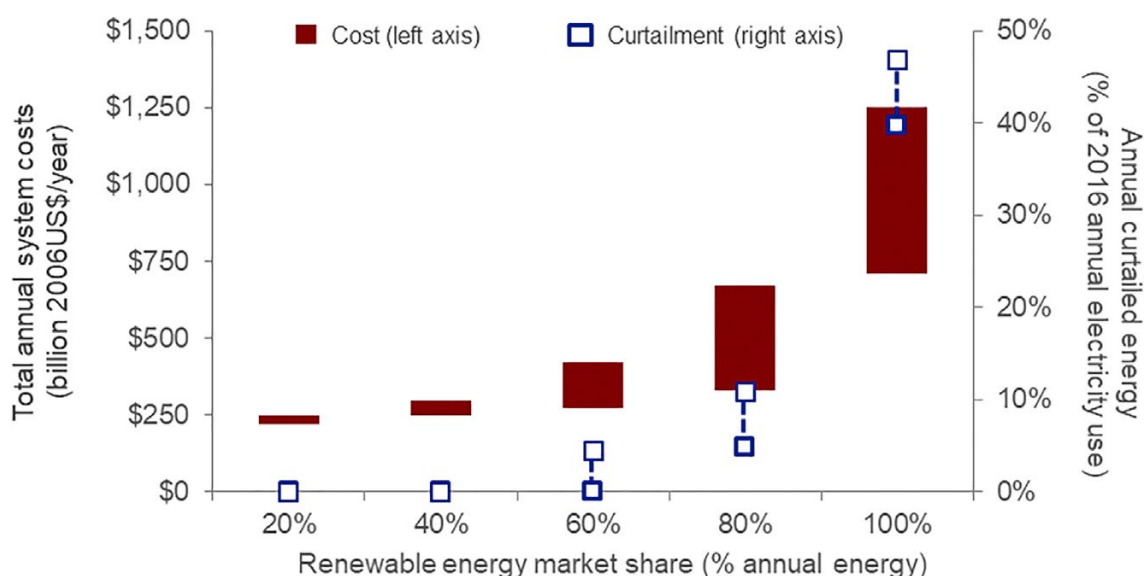


図 1. 4 発電コストおよび年間に余剰廃棄された電力と電力構成における太陽光発電と風力発電のシェアの関係(Jenkins et al., 2018)

Jenkins らがまとめた 40 のシナリオ研究(Jenkins et al., 2018)のうち、20 は技術経済分析の最適化あるいは統合評価モデリング (Integrated assessment modelling : IAM) を用いて、出力調整可能な発電システムを考慮しつつ、最も経済的な方法を探した。なお、ここでの出力調整可能な発電システムは地熱発電や水力発電など地理学的制約がある発電方法にとどまらず、CCUS 付き火力発電なども含まれる。重要なことに、これらのシナリオ研究のすべてにおいて、最も低価格な電力構成のケースは、出力調整可能な発電システムを相当程度組み込んだものであった。

図 1. 5 は、原子力発電および CCUS 付きの石炭火力発電と CCUS 付きガス火力発電の出力が、それぞれ NZE において想定される出力の 40%および 1%にとどまった場合において、必要となる再生可能エネルギー、蓄電システムおよびその他の出力調整可能な発電システムの設備容量を計算した結果である(International Energy Agency, 2021a)。同図に示すように、2050 年において、原子力発電と CCUS 付き火力発電による 1000 GW 弱の安定供給を補うためには、追加で約 2400 GW の太陽光発電と風力発電、480 GW の蓄電容量および 300 GW 以上のその他の出力調整可能な発電システムが必要になる。これらの追加的な発電所および送配電系統に要する設備投資は、2 兆ドルと試算された。また、使用されなかった燃料のコストを考慮すると、消費者に課される追加的な発電コストは、2021 年から 2050 年までの期間において、2600 億ドルに達する。

以上より、出力調整可能な発電システムを電力構成に組み込んでいくことは、電力部門の脱炭素化を目指す上で、最も安価な方法となり得ると言える。

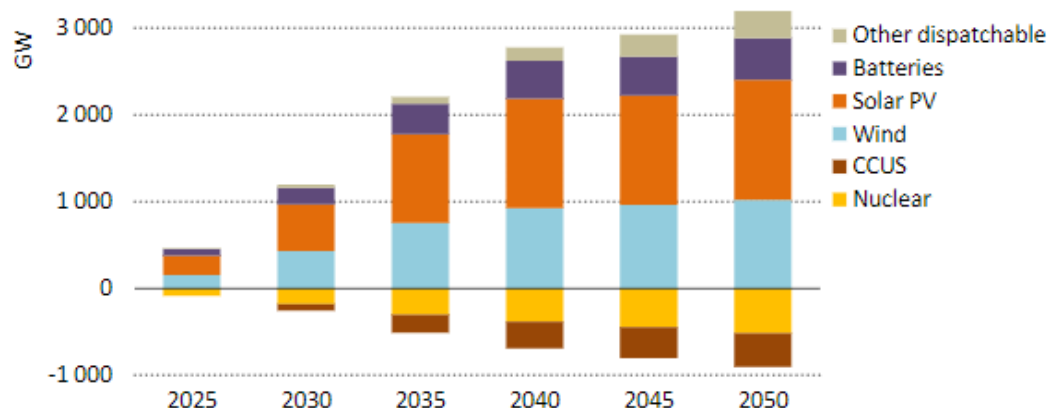


図 1.5 NZE における原子力と CCUS の導入割合が低い場合において追加的に必要となる設備容量(International Energy Agency, 2021a)

1.2.2 出力調整可能な発電システムにおける CCUS 付き火力発電の位置づけ

出力調整可能な低炭素発電システムとしては、水力発電、バイオマス発電、地熱発電、原子力発電、水素や水素ベース燃料での発電、CCUS 付き火力発電等が考えられる。

水力発電は、図 1.3 に示すように今日における最大の低炭素な発電方法であり、今後も堅調に規模の拡大が期待される。水力発電による発電量が電力構成に占める割合が高い国としては、ノルウェー (97%)、コスタリカ (93%)、ブラジル (76%)、カナダ (62%) などがある(Kroposki et al., 2017)。しかしながら、地理学的に新たに建設できる場所は限られており、発電所開発は土地利用の変化に伴う土壌固定炭素の減少、例えばメタンの大気放散など環境への多大な影響を伴う(Jenkins et al., 2018)。

バイオマス発電や地熱発電などの出力調整可能な再生可能エネルギーも有効な低炭素発電システムである。図 1.3 に示すように、NZE においては、2020 年と比較して 2030 年に 2 倍、2050 年に 5 倍に発電規模が拡大すると予測されている。一方で、バイオマス発電では、エネルギー作物や施業林から得るバイオマス利用におけるライフサイクルでの GHG 削減効果を疑問視する意見などもある。また、地熱発電は、従来の方法では地質学的条件に左右される部分が大きく、高温岩体地熱発電は大規模展開のポテンシャルを有しているが、商用化には至っていないのが現状である(Jenkins et al., 2018)。

原子力発電は、操業時の CO₂ 排出がなく、脱炭素電源として重要である。原子力発電技術は、安全面等を含めて近年さらに発達しており、中国、ロシア、アラブ首長国連邦などで計画通りに大型プロジェクトが完成しているが、欧州や米国では顕著なコスト超過、破産および建設遅延などが起こっている(Jenkins et al., 2018)。NZE によると、今後は、途上国や新興国の市場でのシェア拡大が予測される一方で、先進国では現行の発電所が廃炉になり電力構成における原子力発電のシェアは 2020 年の 18%から 2050 年に 10%に下がると予測されている。

CCUS 付き火力発電も、既存発電所を利活用しつつ脱炭素化し、エネルギー安全保障に

も貢献する電力源である。NZEにおいて、CCUS付きの火力発電の発電量は電力部門全体の約2%であるが、2030年から2050年の中での削減量は15 Gt-CO₂に相当する。図1.6に、既存の石炭火力と天然ガス火力の年代ごとの設備容量を示す。同図に示すように、中国を筆頭とする発展途上国および新興国市場では、過去20年以内に石炭火力発電所が数多く建設された。また、米国、日本、欧州など先進国を中心として、過去20年以内に数多くのガス火力発電所が建設されており、電力の安定供給において重要な役割を担うと考えられる。これらの火力発電所に後付け可能なCCUS技術を適用すれば、火力発電の座礁資産化を回避しつつ、低CO₂排出な調整力電源として用いていくことが可能となる。NZEによると、CCUS付きの石炭火力およびガス火力は、2030年にはそれぞれ50 GW および 30 GW、2050年にはそれぞれ220 GW および 170 GW が増える見込まれる。なお、削減対策なしの火力発電は、NZEにおいて急速に減っていくと想定される。

このように、出力調整可能で低炭素な発電システムはいくつか候補がある。各国の政治的背景、地理学的、地質学的特徴などは異なっているため、各国の脱炭素化推進のための電源構成の在り方は当然異なる。例えば、水力発電や地熱発電は技術成熟度も高いが、地理学的あるいは地質学的観点で適用が難しい地域では、その他の手段を選択する必要がある。原子力発電は操業時のCO₂排出がないが、日本など原子力発電の重大事故により再稼働が進まない地域も存在する。したがって、世界全体で脱炭素化を低コストで加速させていくためにも、出力調整可能で低炭素な発電システムの選択肢を用意することが重要である。以上を踏まえ、本論文では、CCUSに着目し、以下議論していく。

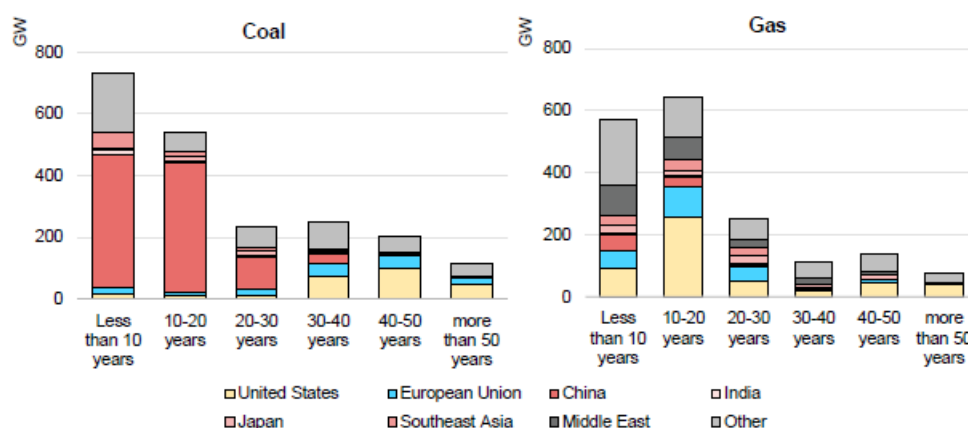


図 1.6 既存の石炭火力と天然ガス火力の年代ごとの設備容量(International Energy Agency, 2020)

1.3 CCUS 技術

1.3.1 CCUS の概要

Carbon capture and storage (CCS) は、化石燃料を大量に使用する発電設備、セメントや鉄鋼などの産業プラントなど、CO₂の大量排出源において大気放散前に回収し、圧入施設

まで輸送して、長期的な貯留に適した地層へ圧入する技術である。回収した CO_2 を輸送する代わりに資源として利用 (Utilization) する場合もあり、CCS と合わせて CCUS と呼ばれることもある。図 1.7 および図 1.8 に CCS の概略および CCUS の技術オプション (International Energy Agency, 2020) をそれぞれ示す。図 1.8 に示すように、CCUS チェーンを構成する各段階すなわち回収、輸送、貯留、利用においては、様々な技術が存在する。回収方法としては、物理吸収法、化学吸収法、膜分離法、深冷分離法などがあり、排出源の特徴 (温度、 CO_2 濃度) などによって、適切な方法を選択することになる。一般的に、天然ガスプロセッシングや石炭ガス化複合発電など、 CO_2 濃度が高いあるいは高压ガスから CO_2 分離回収する場合は、物理吸収法や膜分離法などが有望である。一方で、発電所排ガスなど低濃度 CO_2 の分離回収では、アミン系水溶液などを用いた化学吸収法が最も一般的である。また、輸送および貯留方法は、主に地理学的あるいは地質学的特徴によって決定することになる。北米などでは既に CO_2 輸送のためのパイプラインネットワークがあり、陸上の貯留サイトも豊富であるため、これらが CCUS チェーンを構成している。一方、欧州や日本など陸上の貯留サイトをもたない地域では、船舶輸送および海底下への CO_2 貯留等が必要である。

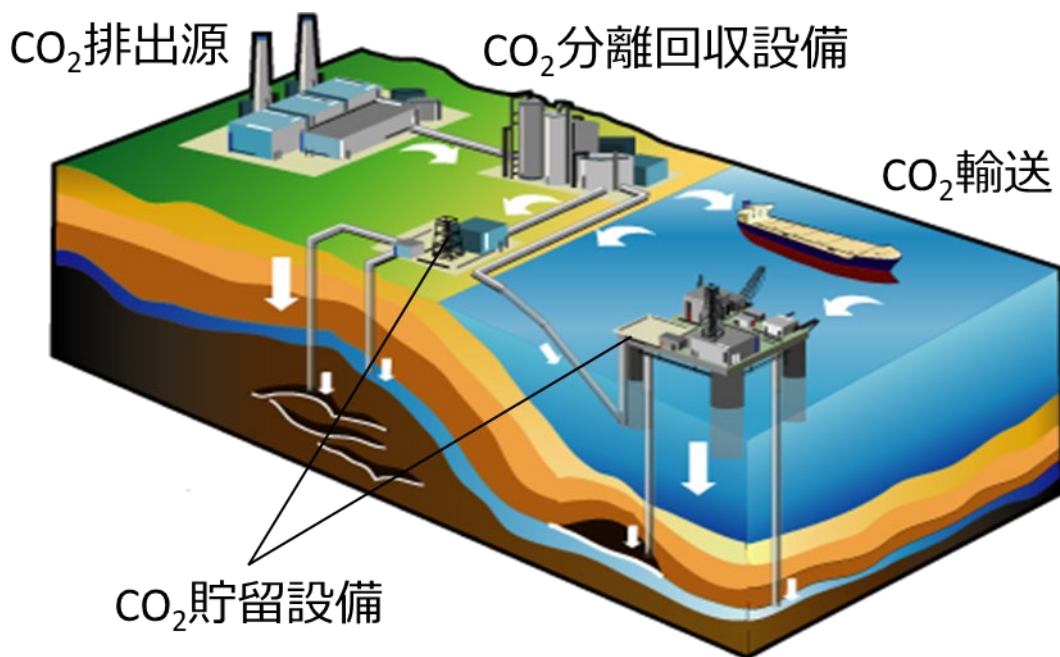


図 1.7 CCS の概略 (田中, 2012)に一部追記

図 1.9 に、NZE における世界全体での年間の CO_2 回収量を示す。同図に示すように、2050 年カーボンニュートラルを達成するためには CCUS による CO_2 回収量を増やしていく必要があり、2050 年における年間の回収量は 7.6 Gt に達する。また、回収した CO_2 の 95%を貯留し、残りの 5%を資源として利用する。なお、世界全体としての地質学的な貯留可能容量は、NZE における回収量を十分に上回ると考えられている (International Energy

Agency, 2021a). 回収対象は、発電、産業、燃料製造、大気の4つに大別できる。電力部門からのCO₂回収は、前節で述べたように、出力調整可能な発電システムとして火力発電所を用いる場合の脱炭素化手段となる。また、産業部門は削減困難（Hard to abate）な部門であり、年間CO₂回収量は2050年で2.6 Gtと多い。同部門では、高温の熱源などが必要で電化できないプロセスがあったり、セメント産業など生産過程で原材料から必然的にCO₂が排出されたりするため、脱炭素化にはCCUSが必須である(International Energy Agency, 2020)。また、燃料製造について、水素が今後のクリーンなエネルギーキャリアとして期待されるが、CCUSは天然ガスや石炭からの水素製造を加速させる。さらに、大気からの直接回収・貯留(DACCS)やバイオマス燃料焚き火力と組み合わせたBECCSは、ネガティブエミッション技術(Negative emission technologies : NETs)として、産業・輸送部門での排出量を相殺し、カーボンニュートラル達成に貢献する。



図 1.8 CCUS の技術オプション(International Energy Agency, 2020)

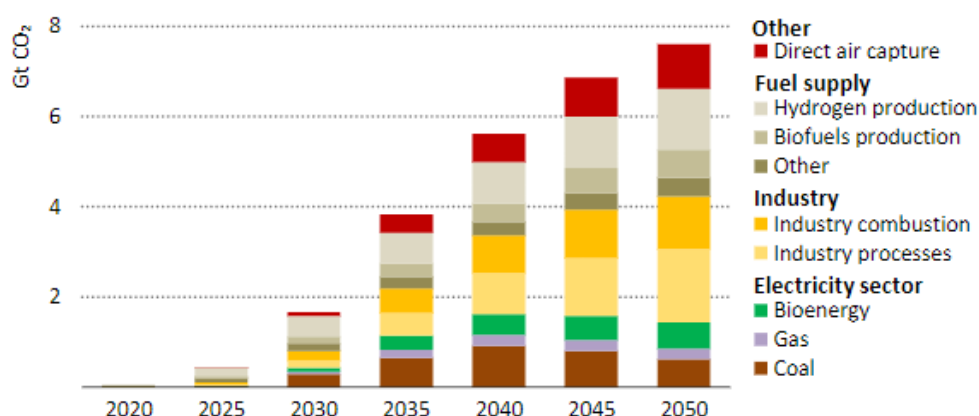


図 1.9 NZE における世界全体での年間の CO₂回収量(International Energy Agency, 2021a)

1.3.2 CCUS 技術の普及の現状

図 1. 10 に、世界全体での操業中あるいは計画中の CCS 事業(GCCSI, 2021a)を示す。2021 年 9 月時点で、世界で 31 の商用規模の CCUS 事業が、操業中あるいは建設中であり、年間の CO₂回収量は 39.7 Mt である。中には、米国の Terrell natural gas plants など 1970 年代、1980 年代から操業が続いているプロジェクトも存在する。図 1. 11 に、各年代における年間の CO₂回収量の内訳を示す。同図に示すように、回収対象としては、天然ガスプロセスがこれまで特に多かったが、2010 年から 2020 年にかけての 10 年間で回収対象は多様化しつつある。操業中の商用プロジェクトのうち、回収した CO₂の貯留方法としては、石油増進回収(Enhanced oil recovery : EOR)が大半を占めるが、1996 年よりノルウェーで開始された Sleipner CO₂ storage project など CO₂の地下貯留も Mt スケールで既に実例がある(International Energy Agency, 2020)。図 1. 12 に、各年の商用規模 CCS 事業の CO₂回収容量を示す。同図に示すように、一時は CCS のプロジェクトは減少していたが、近年では、気候変動問題への意識の高まりや世界的な金融危機からの脱却を経て CCUS プロジェクトの規模は 2017 年以降年率 30%のペースで拡大している。開発中のプロジェクトまで含めると設備数は 135、回収規模は 149.3 Mt/year に達する。図 1. 10 に示すように、2020 年以降では特に石炭火力や天然ガス火力などを回収対象としたプロジェクトの計画などが増えている。

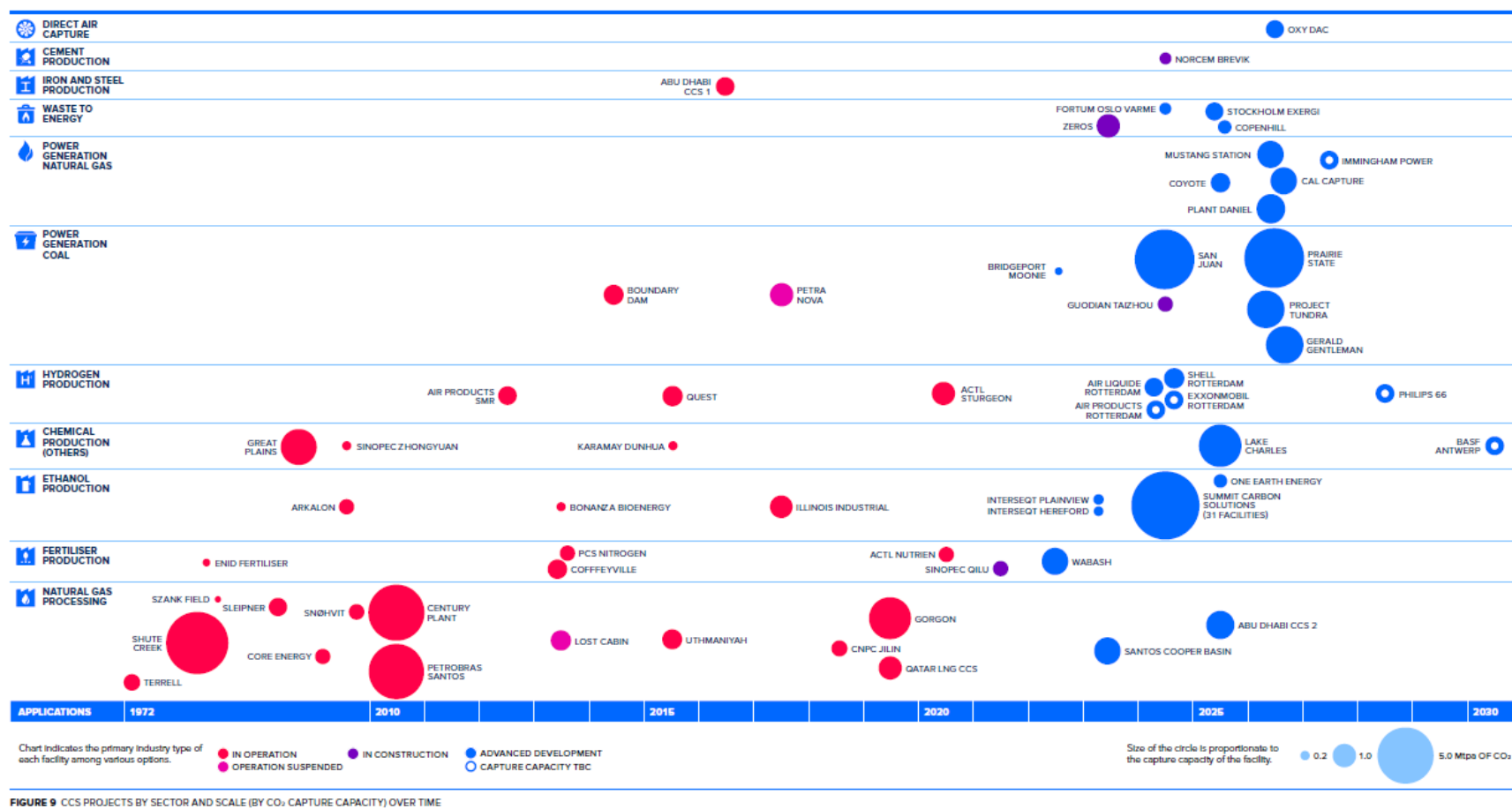


図 1. 10 世界全体での操業中あるいは計画中の CCS 事業(GCCSI, 2021a)

これらの事例はあるものの、CCUS 技術の導入ペースは気候モデルやカーボンニュートラル達成シナリオで示されている導入ペースを大幅に下回っている。例えば、2009 年に出された IEA のロードマップでは、2010 年から 2020 年にかけての 10 年間で 100 の大規模な CCUS プロジェクトを立ち上げ、300 Mt-CO₂/year の貯留を達成するという目標を掲げた(IEA, 2009)が、実際には 40 Mt-CO₂/year 程度で目標の約 13%にとどまっている(International Energy Agency, 2020)。Peters らによると、再生可能エネルギー等の脱炭素化技術がパリ協定のシナリオに向けて順調なペースで普及している一方で、CCUS の普及ペースのみが明らかに遅れている(Peters et al., 2017)。Abdulla らは、世界全体で提案されている数多くの CCS プロジェクトの中で、ガスプロセッシングにおける CO₂分離回収と EOR での貯留が順調に操業できている一方で、それ以外の多くのプロジェクトが実現には至っていない事実を指摘した(Abdulla et al., 2021)。図 1. 13 に、世界での各年における提案のみで未実装のプロジェクトおよび実装されたプロジェクトの年間 CO₂ 貯留量を示す。同図に示すように、提案された CO₂ 分離回収プロジェクトのうち実装されたプロジェクトの割合は、ガスプロセッシングにおいて 75%以上であるのに対し、産業および発電においてはそれぞれ 60%および 10%と低い。したがって、現状では特に発電、産業部門において普及が不十分であると言える。

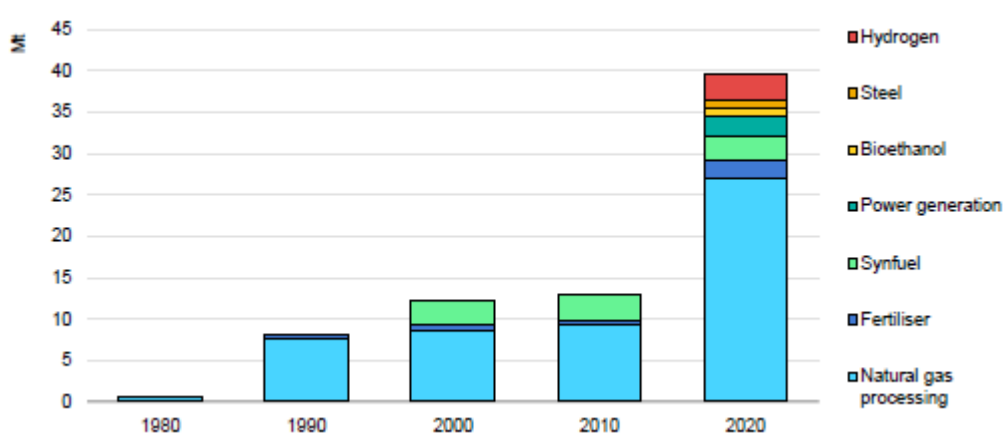
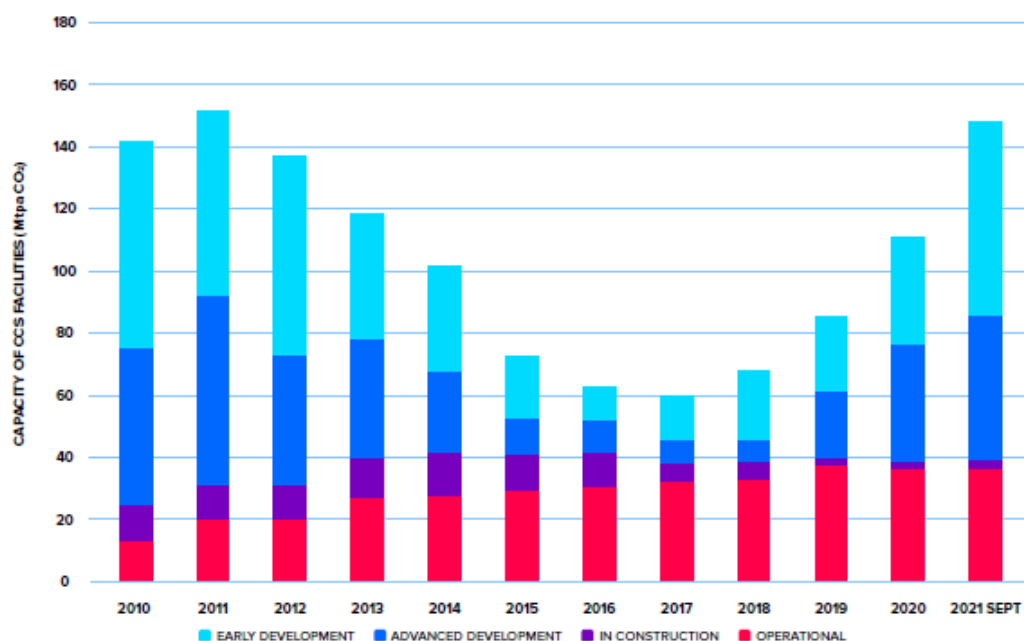
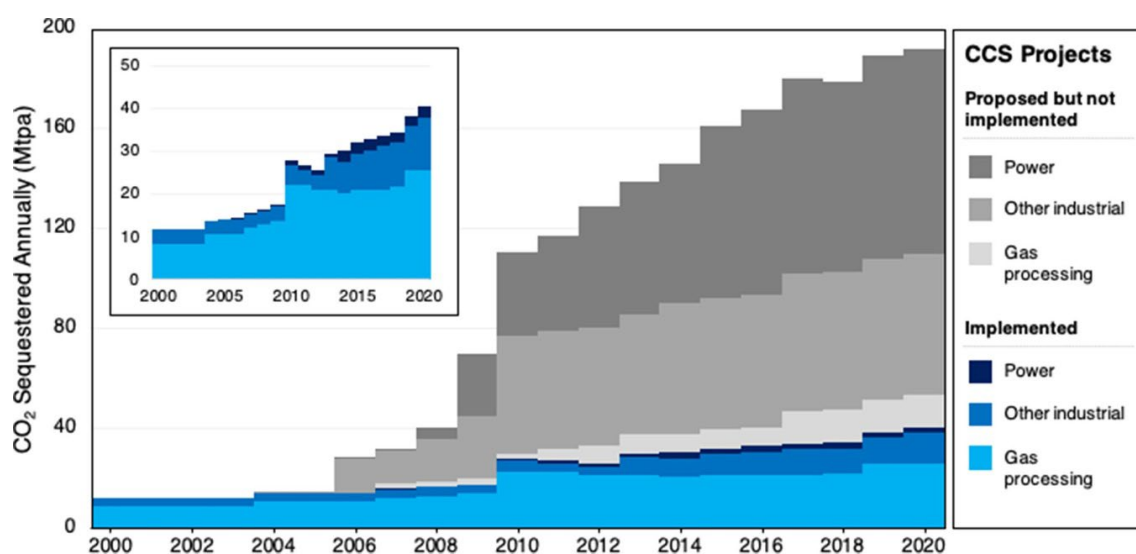


図 1. 11 各年代における年間の CO₂ 回収量の内訳(International Energy Agency, 2020)

図 1.12 各年の商用規模 CCS 事業の CO₂回収容量(GCCSI, 2021a)図 1.13 世界での各年における提案のみで未実装のプロジェクトおよび実装されたプロジェクトの年間 CO₂貯留量(Abdulla et al., 2021)

1.3.3 CCUS の大規模展開に向けた課題

CCUS プロジェクトの普及が遅れている主な要因としては、不十分な排出規制、フルチェーンの構築の難しさ、高いコストおよび収益につながるインセンティブの不足等が挙げられる。以下、代表的なものを取り上げる。

(1) 排出規制

CCUS の技術展開を論じる際に、発電所排ガスの脱硫装置 (Flue gas desulfurization : FGD) がしばしば引き合いに出される(International Energy Agency, 2020; van Ewijk &

McDowall, 2020). FGD および CCUS は、排ガスからそれぞれ SO_2 および CO_2 を除去する役割がある。FGD は、1970 年以前は全く商用化されていなかったものの、1970 年代から酸性雨の環境問題を解決するため、米国、ドイツなどをはじめとして法的規制が施行された国から順に速やかに FGD のレトロフィットおよび FGD 付き新設プラントが普及した。1970 年から 2000 年にかけての増加ペースは世界全体で年間 6.6 GW で、2000 年代は中国で FGD の普及が加速し世界的な大規模展開に至った。CCUS は FGD と比べて、輸送および貯留技術が必要で、脱炭素化の選択肢として競合する技術が多い上に、より多額の資本費と操業費がかかるという点では異なる。しかしながら、発電所を所有する電力会社が、コストを伴う FGD の導入に、規制の施行後速やかに踏み切ったという事実は、 CO_2 排出に関する法的規制が今後の CCUS の大規模展開において重要な役割を担う可能性を示唆している。

(2) フルチェーンの構築

CCUS において、排出源から回収した CO_2 の大半は輸送して地下に貯留する必要がある。したがって、立ち上げた CCS プロジェクトを継続していくためには、 CO_2 の輸送手段、貯留場所の確保が必要となる。例えば、米国は陸上の CO_2 貯留サイトが豊富であり、産業および発電所の約 80% および 75% が、それぞれ 100 km および 50 km 以内に接続可能な貯留場所をもつ。さらに、米国は全長 8000 km という世界最大の CO_2 パイプラインネットワークを有している。これらの豊富な既存 CCS チェーンが後押しとなり、米国は 2020 年時点で世界全体の回収量の約 2/3 に相当する 25 Mt/year の CO_2 を回収できている (International Energy Agency, 2020)。また、欧州では、北海の海底下に豊富な貯留場所がある。近年では、複数の小規模 CO_2 排出源から回収した CO_2 をパイプライン等で 1 か所にまとめ、より高容量の CO_2 輸送・貯留インフラを共有することで、CCS のフルチェーンを確保するハブアンドクラスターなどの動きもある。例えば、ノルウェーでは、廃棄物発電プラントとセメントプラントから回収した CO_2 を共用の船舶で輸送し、北海へ貯留する Longship プロジェクトが立ち上げられ、ノルウェー政府の資金援助などもあり現在建設が進んでいる (GCCSI, 2021a)。一方、例えば日本では、CCS 貯留の適地調査などが進められているが、商用規模の CO_2 量を受け入れ可能な貯留場所を決定できておらず、商用化には至っていない。このように、安定かつ大容量の貯留場所や輸送インフラなどの確保は、各 CO_2 排出源の保有者がプロジェクト立ち上げを決断する際の前提となるため、国レベルで事業を本格的に進めていく必要があると言える。

(3) インセンティブの不足と高いコスト

CCS はそれ自体で、利益を生み出すことはできない。 CO_2 排出源を所有する民間企業は、 CO_2 分離回収がたとえ安いコストであったとしても、経済的動機がない限り、着手しない。カーボンプライシングは、GHG に価格を付け、脱炭素手段の経済的動機を生み出す政策手法である。フィンランドで 1990 年に世界初の炭素税が導入されて以来、各国で炭素税の導

入がなされている。また、排出量取引も欧州連合の欧州域内排出量取引制度（European union emission trading scheme : EU ETS）を筆頭に世界中で様々な形で導入されてきた（有村 et al., 2022）。World Bank によると、近年、炭素価格は上昇しており、価格付けの対象となる GHG 排出量の割合も増えている。しかしながら、価格付けの対象となる GHG 排出量の割合は、世界全体の GHG 排出量の 23%にとどまっている。図 1. 14 に、2022 年 4 月時点での世界のカーボンプライシングを示す。カーボンプライシングに関するハイレベル委員会の報告書によると、パリ協定での 2 °C 目標の達成に向けて 2030 年までに必要な炭素価格は 50~100 USD/t-CO₂ とされているが、この価格帯を上回って価格付けされた GHG 排出量は 2022 年の世界全体の GHG 排出量の 4%にとどまる(The World Bank, 2022)。

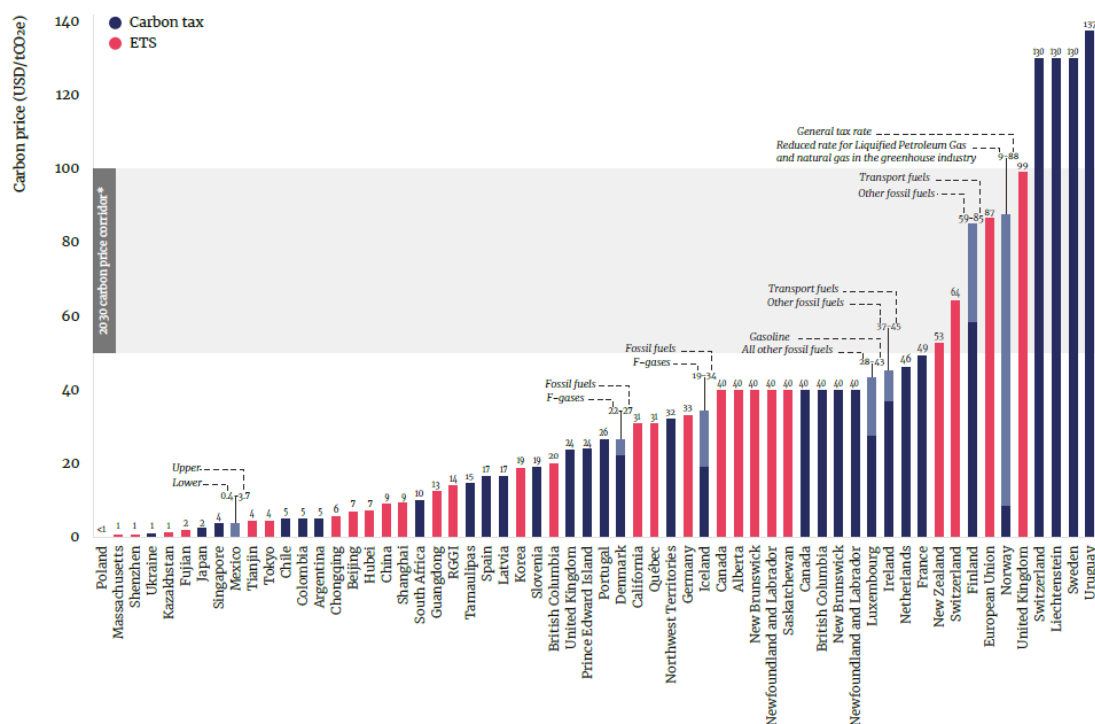


図 1. 14 世界のカーボンプライシング（2022 年 4 月）（The World Bank, 2022）

CCS が経済的動機により実行されるためには、CO₂ avoided コストが、炭素価格を下回る必要がある。ここで、CO₂ avoided コストの定義は、CCS 導入時のコスト総額が、CCS を導入せずに炭素価格を支払う場合のコスト総額に釣り合うときの最低炭素価格であり、その価格帯まで CO₂ avoided コストを引き下げることが、CCS 導入の動機付けになる。しかしながら、現時点において、CO₂ avoided コストが 50 USD/t-CO₂を下回することは少なく（GCCSI, 2021b）、ほとんどの地域における炭素価格を上回っている。また、Abdulla らは、米国内で 39 の提案あるいは建設された CCS プロジェクトについて、2 つの統計学的分析および専門家らの判断に基づき、プロジェクトの成功と失敗を左右する支配的要因を整理

した(Abdulla et al., 2021). ここでの専門家は CCS プロジェクトあるいは CCS 投資のための仕組みを加速させる政策に携わったことのある 13 名を指す. Abdulla らは, 分析の結果から, 資本費, 技術成熟度およびプロジェクトの採算性の信頼度の 3 つがプロジェクトを成功させる上で特に重要であると結論づけている. 以上より, CCS のコスト削減は重要な課題である.

1.4 アミン PCC

1.4.1 分離回収技術におけるアミン PCC の位置づけ

1.2 節で述べたように, 水力発電など再生可能かつ出力調整可能な発電システムを用いることができない国や地域などでは, 電力部門の低コスト化と電力安定供給を進めていく上で, CCUS 付き火力発電が重要な選択肢になる. 前述の通り, 回収済み CO₂ の大半は貯留されることから, 本論文では Utilization を除いた CCS に論点を絞る. また, CCS コストの中で比較的占める割合が大きい分離回収に特に着目して論じる. 前述の通り, 分離回収方法として様々な技術が存在する. その中で, アミン系水溶液を用いる化学吸収法は低濃度 CO₂ の分離回収に適しており, 発電所からの排ガスの燃焼後分離 (Post combustion CO₂ capture : PCC) において最も技術成熟度が高く, 商用化の初期段階にあたる. 図 1.8 に示したように, 化学吸収法は, 既に天然ガスプロセッシングにおいて, 酸性ガス (H₂S, CO₂) を分離する技術として商用化済みであり, これらの蓄積された技術的知見を PCC にも応用可能である(P. H. M. Feron, 2016). また, 燃焼前分離や酸素燃焼と異なり, PCC は既存の火力発電の大幅な改修なしに後付け (レトロフィット) 可能である. 図 1.6 で示したような既設で年数の浅い火力発電所での脱炭素化の必要性を考えると, 高い技術成熟度をもちレトロフィット可能な化学吸収法による PCC は, 今後数十年間における大規模展開の可能性が最も高い重要技術であると言える. 以上より, 本論文ではアミン系水溶液を用いた化学吸収法による PCC (以下, アミン PCC) に着目する.

1.4.2 アミン PCC の概要とその課題

図 1.15 にアミン PCC のプロセスを示す. 同図に示すように, 設備としては主に吸収塔と再生塔で構成される. 発電所からの排ガスはガスクーラで冷却された後, 吸収塔下部に送られる. 吸収塔では, 被分離ガスである排ガスとアミン吸収液を向流接触させ, 反応吸収により排ガス中から CO₂ を選択的に吸収する. CO₂ を吸収したアミン吸収液 (リッチ液) は再生塔へ送られる. 再生塔では, リボイラによりアミン吸収液を加熱し, CO₂ を放散させアミン吸収液を再生する. 再生塔上部から出たガスのうち, 水蒸気はコンデンサで凝縮し再生塔に戻され, 残りが純 CO₂ (>99.9 vol%) として回収・圧縮されたのち, 輸送・貯留あるいは資源として利用される. 再生されたアミン吸収液 (リーン液) は再び吸収塔へ送られ, プロセス内を循環する.

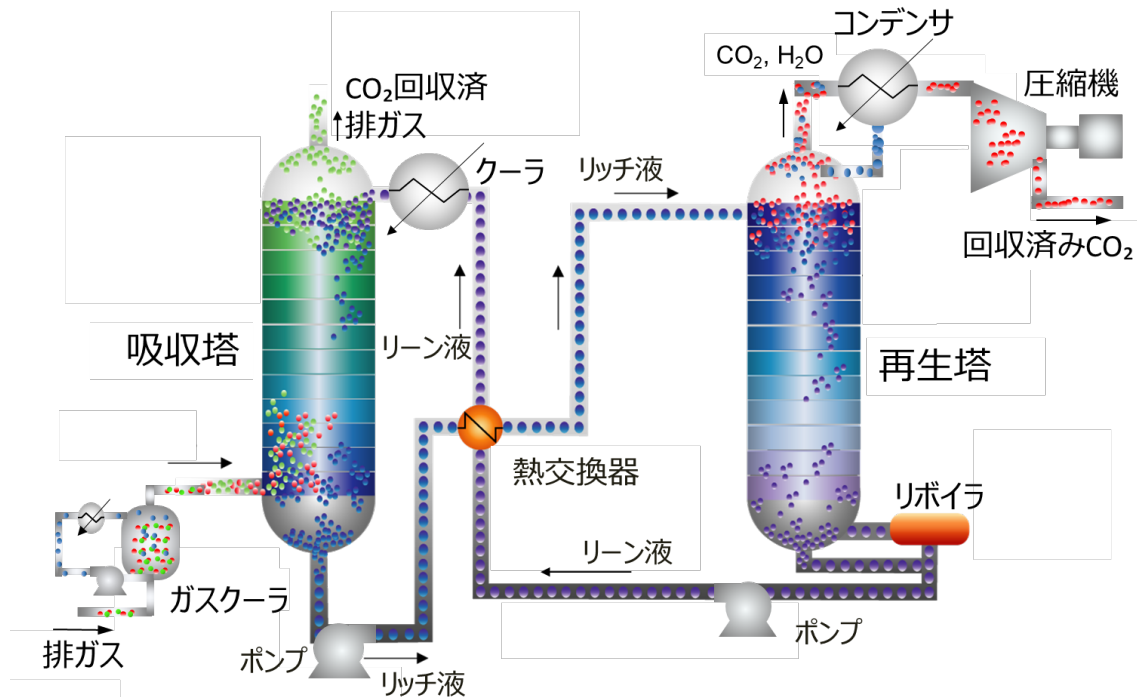


図 1.15 アミン PCC プロセス (石川, 2012)に一部追記

前節で述べたように、アミン PCC は脱炭素化の有望な技術であるが、以下に述べるように大規模展開に向けては課題も多い。まず、操業コストが高い。アミン PCC の運転には、液再生に要する熱エネルギー（再生熱量）およびポンプなどの補機類（Balance of plant : BOP）の動力が必要となる。火力発電への適用を想定する場合、再生熱量は一般的に発電用蒸気を抽気して供給することになり、補機類の動力は発電した電力の一部で賄うことになる。すなわち、アミン PCC の運転そのものが火力発電所にとってのエネルギーペナルティとなる。火力発電所適用想定のアミン PCC では、前述のガスプロセッシングにおける酸性ガス分離などに比べて被分離ガスの CO_2 濃度が低いため、単位 CO_2 回収量当たりには要するエネルギーペナルティが大きくなり、高い操業コストにつながる。また、発電所排ガスの流量は大きいため、大型の吸収塔や再生塔が必要となり、資本費コストも高くなる (P. H. M. Feron, 2016; GCCSI, 2021b)。さらに、吸収液の劣化も重要な課題と考えられている (Gouedard et al., 2012; Islam et al., 2011)。特に、ガスプロセッシングにおける酸性ガス分離などと比べて、発電所排ガスには酸素、窒素酸化物、硫黄酸化物などの酸化剤が多く含まれ、酸化劣化が生じやすい (P. H. M. Feron, 2016)。加えて、PCC 処理後の排ガスは大気に直接放出されるので、アミンエミッションによる環境負荷の懸念がある (Morken et al., 2017; Moser et al., 2021)。

1.5 既往研究の問題提起と本研究の目的

コスト低減は、1.3 節で述べたように CCUS 技術全般における最重要課題の一つである

が、アミン PCC についても同様である。アミン PCC のコスト削減に向け、分離回収におけるエネルギーペナルティ削減は重要課題の一つである。特に、前節で述べた再生熱量の低減に注力した既往研究が数多く存在する。吸収液開発は当該分野で最も進んでおり、従来標準液である Monoethanolamine (MEA) に比べて優れた液特性を有する吸収液は数多く存在する(Bernhardsen & Knuutila, 2017; Rochelle, 2016)。プロセス改良においては、再生塔への液分岐投入 (Rich split : RS) など追加的な資本費が比較的軽微で済む簡易的な方法からリーン液の気化圧縮 (Lean vapor compression : LVC) などより資本集約型でエネルギーペナルティ削減のインパクトが大きな方法まで様々な選択肢がある(Khalifa et al., 2022; le Moullec et al., 2014; le Moullec & Neveux, 2016)。再生熱量は、液昇温熱、水の蒸発潜熱および CO₂ 解離熱に分けられ、このうち、液昇温熱と水の蒸発潜熱は削減可能であるが、CO₂ 解離熱は分離回収に不可欠であり削減が難しい。これまでの技術開発により、再生熱量は削減されてきたものの、液昇温熱と水の蒸発潜熱には、依然として削減の余地がある(Li, Cousins, et al., 2016; Rochelle et al., 2019; Zhao et al., 2017)。アミン PCC のシステム評価の既往研究において、プロセスや吸収液の改良による再生熱量の削減効果あるいは再生熱量内訳の変化を評価した事例は数多くあるが、それでも削減できずに残った液昇温熱と水の蒸発潜熱に着目し、両者のそれぞれに關与する吸収液の液特性や運転条件についてのさらなる課題や両者の削減を阻む制約要因を明確化する試みはほとんど見当たらない。既に数多くの削減策がある今、このような試みもアミン PCC のさらなるコスト低減に向け価値があると言える。また、コストについても、既往研究において数多くの試算事例があり(P. H. M. Feron et al., 2020; James et al., 2019; Manzolini et al., 2015)、上述の技術開発や Learning-by-doing などによりコストは着実に削減できている(GCCSI, 2021b)。しかしながら、CO₂ 解離熱のような削減困難なエネルギーペナルティがあるのと同様に、分離回収コストの削減にも限界はある(Bui et al., 2018)。さらなるコスト削減を目指す上では、現状と目標とのギャップを把握し、コスト内訳の整理から、今後の研究開発の指針を見出すことが重要である。このような目的でコストの内訳に着目した既往研究は限られており(Li, Leigh, et al., 2016; Matuszewski et al., 2011)、いずれも現状での技術開発を十分に反映した試算ではない。したがって、吸収液開発やプロセス改良等を取り入れた分離回収システムのコスト試算を実施し、その内訳等を整理していくことが必要である。

前述の通り、アミン PCC において、吸収液は長時間連続でプロセス内を循環し、液中のアミンは酸化あるいは熱により化学反応を起こし新たな化学種 (劣化生成物) を生成すなわち劣化していく(Reynolds et al., 2016)。劣化生成物の過度な蓄積は、発泡や腐食など操業上の問題を引き起こすこともある(Fytianos et al., 2016; Islam et al., 2011; Kittel et al., 2009)。酸化防止剤等の予防策はあるものの劣化の完全な抑制は難しいとされており(Nielsen, 2018; Voice, 2013)、リクレメーションにより劣化生成物を完全に除去することは、操業コストの観点で難しい(Nielsen, 2018)。したがって、実際の操業では、リクレメーション等のコストを抑えつつ操業上の問題を回避するため、吸収液中の劣化生成物濃度を許容

される範囲内に保った状態での継続的運転が想定される。このような運転が想定される以上、劣化生成物が運転特性およびエネルギーペナルティへ及ぼす影響も、操業コストの観点で重要である。しかしながら、既往研究において、特定のアミンにおける劣化生成物の分析・同定の報告(da Silva et al., 2012; Gouedard et al., 2012; Reynolds et al., 2016)はあるものの、劣化生成物に起因する液特性変化、およびその運転特性とエネルギーペナルティへの影響については、理解と評価が不十分である(Aronu et al., 2014; Cousins et al., 2015)。また、吸収液が劣化し液特性などが変化した場合においても、未劣化液と同様にプロセスシミュレータ等の **Computer aided engineering (CAE)** ツールを用いてシステム評価や設計ができることが望ましいが、劣化液の複雑な組成がネックとなり吸収液モデルが構築できておらず、実現には至っていない。

以上当該分野の現状を踏まえ、本論文は、アミン PCC の CCS 付き火力発電システムにおいて、(1)さらなるエネルギーペナルティとコストの削減に向けた指針を得ること、(2)同システムの吸収液劣化時においてエネルギーペナルティとコストを維持させることの二つを目的とし、以下の項目に取り組むこととした。(1)については、まず、システムの運転特性、吸収液の液特性および運転条件等の関係性について整理し、それらを適切に考慮した新たな評価方法により、既存の技術開発を取り入れたアミン PCC のシステム評価を実施する。また、上記のシステムに加え、理想的な再生熱量を達成可能な仮想 PCC システムを用いた場合でのコスト試算も実施し、コストの内訳から今後の削減策を考える。(2)については、まず、実運転での主要劣化生成物を含んだ模擬劣化液を対象としたシステム評価により、劣化が運転特性およびエネルギーペナルティへ及ぼす影響を調査し、劣化時の操業についての指針を得る。なお、上述した通り、実運転では過度な劣化生成物の蓄積を回避した操業が想定されることから、本論文では、経験的な知見に基づく劣化生成物濃度の許容範囲(Cummings et al., 2007; IEAGHG, 2014; Kohl & Nielsen, 1997)内での操業を中心に評価する。さらに、プロセスシミュレータによる CAE を劣化時にも広げるため、劣化液の吸収液モデル構築の方法論を提案する。

1.6 本論文の概要と構成

第1章では、序論として CCUS 付き火力発電の今後の役割やアミン系水溶液を用いた化学吸収法による燃焼後分離（アミン PCC）の位置づけ、課題等の研究背景を取り上げた。今後の電力部門の脱炭素化に向け VRE を主軸とした電源構成が想定される中、出力調整可能な電源が不可欠である。CCUS 付き火力発電は、その選択肢の一つとして重要であるが、高いコストなどが課題となり大規模展開には至っていない。コストの中で特に大きな割合を占める分離回収の中で、アミン PCC は既に実用化済みであり、今後数十年間における大規模展開の可能性が最も高い重要技術である。その最重要課題であるコスト削減に向け数々の技術開発があるものの、現状と目標値のギャップに着目したシステム評価は少なく、今後の開発の指針が明確に定まっていないことを指摘した。また、アミン PCC で吸収液が

劣化した際の運転特性およびエネルギーペナルティへの影響について理解と対策検討が不十分であることも課題として述べた。以上を踏まえ、本論文では、エネルギーペナルティ削減の現状と目標値のギャップに着目したシステムの運転特性評価とコスト試算、実運転での主要劣化生成物を含んだ模擬劣化液を対象としたシステム評価および劣化液の吸収液モデル構築の方法論の提案に取り組む。図 1. 16 に本論文で述べる各項目を示す。本論文では、同図の流れに沿い、第 2 章以降を下記の通り構成している。

第 2 章では、当該分野の現状と本研究の位置づけを明確化するため、既往研究をレビューする。まず、エネルギーペナルティ低減に向けた吸収液開発とプロセス改良についてまとめる。次に、既往研究におけるアミン PCC システムの評価方法とその課題について述べる。吸収液劣化については、劣化現象の概要、実証試験での劣化挙動、予防策や対応策、液特性や運転特性への影響評価および劣化を考慮したシミュレーションに関する既往研究をそれぞれ総括する。最後に、CCS のコスト試算の既往研究についてまとめる。

第 3 章では、汎用シミュレータ Aspen Plus®を用いてシミュレーションモデルを構築し、未劣化時におけるシステムの運転特性を評価する。まず、PCC の吸収液モデルとして、従来の標準液である MEA30 wt%水溶液および次世代標準液候補とされる 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP) 27 wt%と Piperazine (PZ) 13 wt%水溶液の二つを構築する。また、化学吸収法プロセスおよびその導入対象である超々臨界圧微粉炭焚き火力発電 (Pulverized coal-fired power plant : PCPP) と天然ガス焚きガスタービン複合発電 (Natural gas combined cycle : NGCC) のプロセスシミュレーションモデルをそれぞれ構築する。その上で、上記吸収液を用いた標準プロセス、プロセス改良を組み合わせた AMP/PZ 水溶液のプロセスのそれぞれでシミュレーションを実施する。シミュレーションで得られた結果を見直した評価方法に基づき整理し、エネルギーペナルティとその内訳、その他の運転特性を考察することで、さらなるエネルギーペナルティとコストの削減に向けた指針を得る。

第 4 章では、吸収液の劣化に起因する各液特性の変化とその運転特性への影響を明らかにすることを目的とし、代表的な劣化生成物であるギ酸がエネルギーペナルティに及ぼす影響について評価する。まず、AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液にギ酸を添加した模擬劣化液を作製し、主要な液特性試験および小規模 CO₂ 回収試験を実施する。また、第 3 章で構築したモデルを用いて、火力発電所適用を想定したアミン PCC で模擬劣化液を用いた場合のプロセスシミュレーションを実施する。その結果から液特性と運転特性の関係について整理するとともに、他の吸収液や劣化生成物を用いた場合に、ここで得られた知見を応用できるかについても検討する。以上を踏まえ、劣化時の操業についての指針を得る。

第 5 章では、プロセスシミュレータによる CAE の適用可能性を劣化時に拡張するため、劣化液のモデル構築の方法論を提案する。劣化液は使用するアミン種や運転履歴により複雑かつユニークな液組成をもつため、その組成を定量分析で把握しモデルに反映させることは容易ではなく、したがって液組成から液特性を模擬し運転特性を予測するという従来

のボトムアップのモデル構築アプローチの適用が難しい。そこで、種々の劣化生成物を代表した仮想物質により表現し、運転特性に対して支配的な液特性（気液平衡特性、比熱等）を模擬するという総体的なアプローチを試みる。本研究では、小規模 CO₂ 回収試験装置により作製した MEA 劣化液を模擬の対象とし、総体的アプローチで運転特性に対する影響が支配的な液特性を模擬する。その上で、プロセスシミュレーションにより、同回収試験における劣化液の運転特性の再現を試みる。

第6章では、第3章および第4章のプロセスシミュレーションで得られた結果を反映し分離回収のコストを試算する。CCS のコストの全体像を把握するため、試算には分離回収・圧縮、輸送および貯留の全段階（フルチェーン）を含める。コスト試算において工学的および地理学的側面等の前提条件が支配的な影響を及ぼす点を考慮し、米国および日本での CCS を想定した試算をそれぞれ実施する。試算結果より、エネルギーペナルティ削減策および劣化生成物の蓄積が分離回収コストに及ぼす影響等を考察するとともに、CCS コストの全体像より今後のコスト削減に向けた方向性を明確化する。

第7章では、結言として第6章までの内容を総括する。アミン系化学吸収法による CCS 付き火力発電における、さらなるエネルギーペナルティとコストの低減に向けた指針および劣化への対応について得られた知見から、本論文の有用性について述べ、今後の展望について整理する。

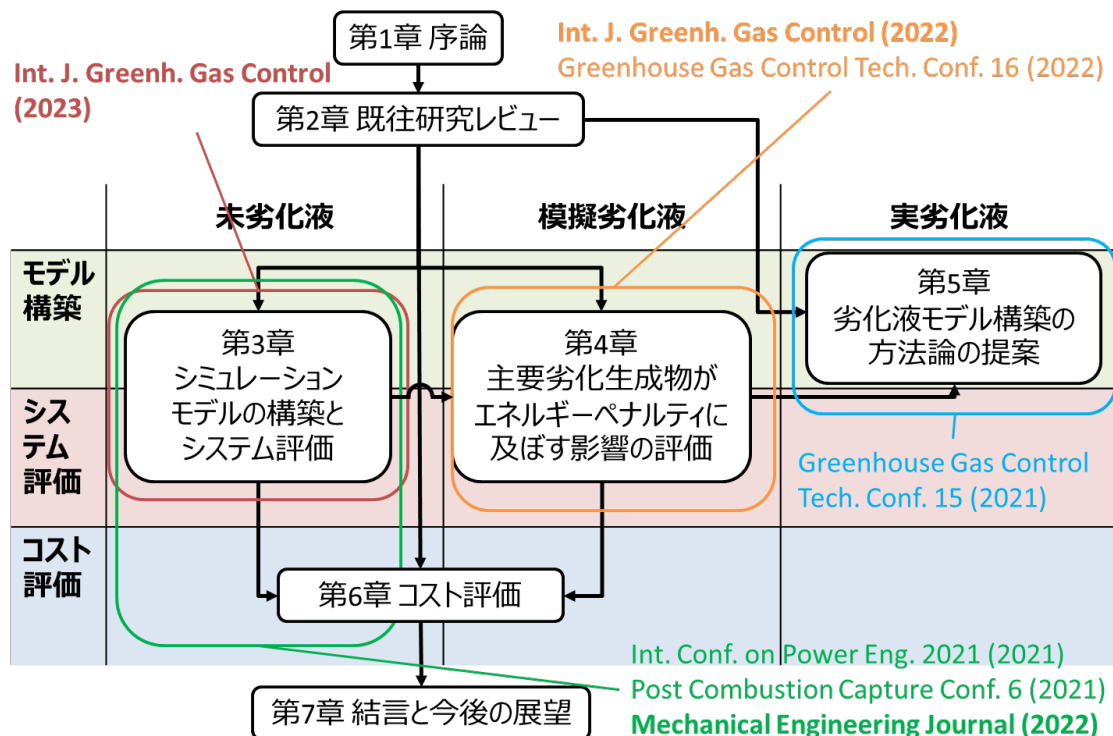


図 1.16 本論文の構成と関連論文（太文字）および国際会議

参考文献

- Abdulla, A., Hanna, R., Schell, K. R., Babacan, O., & Victor, D. G. (2021). Explaining successful and failed investments in U.S. carbon capture and storage using empirical and expert assessments. *Environmental Research Letters*, 16(1).
<https://doi.org/10.1088/1748-9326/abd19e>
- Aronu, U. E., Lauritsen, K. G., Grimstvedt, A., & Mejdell, T. (2014). Impact of heat stable salts on equilibrium CO₂ absorption. *Energy Procedia*, 63, 1781–1794.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.185>
- Bernhardsen, I. M., & Knuutila, H. K. (2017). A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pK_a. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 61, 27–48.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.021>
- Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., ... Mac Dowell, N. (2018). Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy and Environmental Science*, 11(5), 1062–1176.
<https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>
- Cousins, A., Nielsen, P., Huang, S., Cottrell, A., Chen, E., Rochelle, G. T., & Feron, P. H. (2015). Pilot-scale evaluation of concentrated piperazine for CO₂ capture at an Australian coal-fired power station: duration experiments. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 5(4), 363–373. <https://doi.org/10.1002/ghg.1507>
- Cummings, A. L., Smith, G. D., & Nelsen, D. K. (2007). Advances in amine reclaiming – why there’s no excuse to operate a dirty amine system. *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, 227–244.
- da Silva, E. F., Lepaumier, H., Grimstvedt, A., Vevelstad, S. J., Einbu, A., Vernstad, K., Svendsen, H. F., & Zahlsen, K. (2012). Understanding 2-ethanolamine degradation in postcombustion CO₂ capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(41), 13329–13338. <https://doi.org/10.1021/ie300718a>
- Feron, P. H. M. (2016). Introduction. In P. H. M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*. Woodhead Publishing.
- Feron, P. H. M., Cousins, A., Jiang, K., Zhai, R., & Garcia, M. (2020). An update of the benchmark post-combustion CO₂-capture technology. *Fuel*, 273, 117776.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117776>
- Fytianos, G., Ucar, S., Grimstvedt, A., Hyldbakk, A., Svendsen, H. F., & Knuutila, H. K. (2016). Corrosion and degradation in MEA based post-combustion CO₂ capture.

- International Journal of Greenhouse Gas Control*, 46, 48–56.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.028>
- GCCSI. (2021a). *Global status of CCS 2021*.
<https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/global-status-of-ccs-2021/>
- GCCSI. (2021b). *TECHNOLOGY READINESS AND COSTS OF CCS*.
<https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/technology-readiness-and-costs-of-ccs/>
- Gouedard, C., Picq, D., Launay, F., & Carrette, P.-L. (2012). Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 244–270.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015>
- IEA. (2009). *Technology Roadmap - Carbon Capture and Storage 2009*.
<https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-carbon-capture-and-storage-2009>
- IEAGHG. (2014). *Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-combustion CO₂ Capture*. [https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/989-2014-02-evaluation-of-reclaimer-sludge-disposal-from-CO₂-pcc-process](https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/989-2014-02-evaluation-of-reclaimer-sludge-disposal-from-CO2-pcc-process)
- International Energy Agency. (2020). *Energy technology perspectives special report on carbon capture utilisation and storage CCUS in clean energy transitions*.
<https://doi.org/10.1787/208b66f4-en>.
- International Energy Agency. (2021a). *Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector*. <https://doi.org/10.1787/c8328405-en>
- International Energy Agency. (2021b). *World Energy Outlook 2021*. www.iea.org/weo
- IPCC. (2021). Summary for Policymakers. In V. , Masson-Delmotte, P. Zhai, S. , L. Pirani, C. Connors, S. , Péan, N. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, O. Yelekçi, O. Yelekçi, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. , Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekci, ... B. Zhou (Eds.), *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.001>
- Islam, M. S., Yusoff, R., Ali, B. S., Islam, M. N., & Chakrabarti, M. H. (2011). Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process. *International Journal of Physical Sciences*, 6(25), 5883–5896.
<https://doi.org/10.5897/IJPS11.237>
- James, R., Zoelle, A., Keairns, D., Turner, M., Woods, M., & Kuehn, N. (2019). *COST AND PERFORMANCE BASELINE FOR FOSSIL ENERGY PLANTS VOLUME 1: BITUMINOUS COAL AND NATURAL GAS TO ELECTRICITY*.

- <https://doi.org/10.2172/1569246>
- Jenkins, J. D., Luke, M., & Thernstrom, S. (2018). Getting to Zero Carbon Emissions in the Electric Power Sector. *Joule*, 2, 2498–2510. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.11.013>
- Khalifa, O., Alkhatib, I. I. I., Bahamon, D., Alhajaj, A., Abu-Zahra, M. R. M., & Vega, L. F. (2022). Modifying absorption process configurations to improve their performance for post-combustion CO₂ capture – What have we learned and what is still missing? *Chemical Engineering Journal*, 430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133096>
- Kittel, J., Idem, R., Gelowitz, D., Tontiwachwuthikul, P., Parrain, G., & Bonneau, A. (2009). Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies. *Energy Procedia*, 1(1), 791–797. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.105>
- Kohl, A. L., & Nielsen, R. B. (1997). Mechanical design and operation of alkanolamine plants. In A. L. Kohl & R. B. Nielsen (Eds.), *Gas Purification* (5th ed., pp. 187–277). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-088415220-0/50003-3>
- Kroposki, B., Johnson, B., Zhang, Y., Gevorgian, V., Denholm, P., Hodge, B. M., & Hannegan, B. (2017). Achieving a 100% Renewable Grid: Operating Electric Power Systems with Extremely High Levels of Variable Renewable Energy. *IEEE Power and Energy Magazine*, 15(2), 61–73. <https://doi.org/10.1109/MPE.2016.2637122>
- le Moullec, Y., & Neveux, T. (2016). Process modifications for CO₂ capture. In P. H. , M. , Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 305–340). Woodhead Publishing.
- le Moullec, Y., Neveux, T., al Azki, A., Chikukwa, A., & Hoff, K. A. (2014). Process modifications for solvent-based post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31, 96–112. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.09.024>
- Li, K., Cousins, A., Yu, H., Feron, P., Tade, M., Luo, W., & Chen, J. (2016). Systematic study of aqueous monoethanolamine-based CO₂ capture process: Model development and process improvement. *Energy Science and Engineering*, 4(1), 23–39. <https://doi.org/10.1002/ese3.101>
- Li, K., Leigh, W., Feron, P., Yu, H., & Tade, M. (2016). Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements. *Applied Energy*, 165, 648–659. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.109>
- Manzolini, G., Sanchez Fernandez, E., Rezvani, S., Macchi, E., Goetheer, E. L. V., & Vlucht, T. J. H. (2015). Economic assessment of novel amine based CO₂ capture technologies integrated in power plants based on European Benchmarking Task Force

- methodology. *Applied Energy*, 138, 546–558.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.066>
- Mathieu, J. L., Kamgarpour, M., Lygeros, J., Andersson, G., & Callaway, D. S. (2015). Arbitraging intraday wholesale energy market prices with aggregations of thermostatic loads. *IEEE Transactions on Power Systems*, 30(2), 763–772.
<https://doi.org/10.1109/TPWRS.2014.2335158>
- Matuszewski, M., Ciferno, J., Marano, J. J., & Chen, S. (2011). *Research and Development Goals for CO₂ Capture Technology*. <https://doi.org/10.2172/1597091>
- Morken, A. K., Pedersen, S., Kleppe, E. R., Wisthaler, A., Vernstad, K., Ullestad, Ø., Flø, N. E., Faramarzi, L., & Hamborg, E. S. (2017). Degradation and emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1245–1262. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Goetheer, E., Charalambous, C., Saleh, A., van der Spek, M., & Garcia, S. (2021). ALIGN-CCUS: Results of the 18-month test with aqueous AMP/PZ solvent at the pilot plant at Niederaussem – solvent management, emissions and dynamic behavior. *15th Greenhouse Gas Control Technologies Conference 2020 (GHGT-15)*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3812132>
- National Renewable Energy Laboratory. (2012). *Renewable Electricity Futures Study. Volume 1: Exploration of High-Penetration Renewable Electricity Futures*. <https://www.nrel.gov/analysis/re-futures.html>
- Nielsen, P. T. (2018). *Oxidation of piperazine in post-combustion carbon capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/68015>
- Peters, G. P., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Fuss, S., Jackson, R. B., Korsbakken, J. I., le Quéré, C., & Nakicenovic, N. (2017). Key indicators to track current progress and future ambition of the Paris Agreement. *Nature Climate Change*, 7(2), 118–122. <https://doi.org/10.1038/nclimate3202>
- Pleißmann, G., & Blechinger, P. (2017). How to meet EU GHG emission reduction targets? A model based decarbonization pathway for Europe's electricity supply system until 2050. *Energy Strategy Reviews*, 15, 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2016.11.003>
- Reynolds, A. , J., Verheyen, T. , v., & Meuleman, E. (2016). Degradation of amine-based solvents. In P. , H. , M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 399–424).
- Rochelle, G. T. (2016). Conventional amine scrubbing for CO₂ capture. In P. , H. , M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 35–68). Woodhead Publishing.

- Rochelle, G. T., Wu, Y., Chen, E., Akinpelumi, K., Fischer, K. B., Gao, T., Liu, C. T., & Selinger, J. L. (2019). Pilot plant demonstration of piperazine with the advanced flash stripper. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 84, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.03.014>
- Schlachtberger, D. P., Brown, T., Schäfer, M., Schramm, S., & Greiner, M. (2018). Cost optimal scenarios of a future highly renewable European electricity system: Exploring the influence of weather data, cost parameters and policy constraints. *Energy*, 163, 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.070>
- The World Bank. (2022). *State and Trends of Carbon Pricing*. <https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1895-0>
- van Ewijk, S., & McDowall, W. (2020). Diffusion of flue gas desulfurization reveals barriers and opportunities for carbon capture and storage. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18107-2>
- Voice, A. K. (2013). *Amine oxidation in carbon dioxide capture by aqueous scrubbing* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/30393>
- Zhao, B., Liu, F., Cui, Z., Liu, C., Yue, H., Tang, S., Liu, Y., Lu, H., & Liang, B. (2017). Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650 MW power plant: Process improvement. *Applied Energy*, 185, 362–375. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.009>
- 有村俊秀, 杉野誠, & 鷺津明由. (2022). カーボンプライシングのフロンティア—カーボンニュートラル社会のための制度と技術.
- 田中一平. (2012). CO₂分離回収技術用化学吸収液の反応熱に関する研究—反応熱評価法の高精度化—. 早稲田大学卒業論文.
- 石川秀. (2012). 実効CO₂ローディングの拡張を目的とした2成分系混合吸収液の特性評価. 早稲田大学卒業論文.

第2章 既往研究レビュー

2.1 はじめに

第1章で述べたように、火力発電へのアミン PCC 適用はエネルギーペナルティ起因の操業コスト増大および PCC 設備による資本費コスト増大を招き、これらのコスト削減が重要である。アミン PCC の既往研究では、エネルギーペナルティ特に再生熱量の低減に向け、吸収液やプロセス改良等の開発が、重点的に取り組まれてきた。まず、これらの開発の概要についてまとめる。次に、既往研究におけるアミン PCC システムの評価方法とその課題について述べる。吸収液劣化については、劣化現象の概要、実証試験での劣化挙動、予防策や対応策、液特性や運転特性への影響評価および劣化を考慮したシミュレーションに関する既往研究をそれぞれ総括する。最後に、CCS のコスト試算の既往研究についてまとめる。これらの総括を踏まえ、次章以降の研究方法を定める。

2.2 吸収液開発

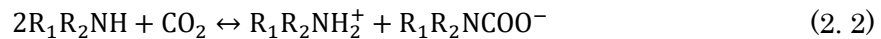
アミン PCC による CO₂ 分離回収において、吸収液選定はエネルギーペナルティ起因の操業コスト、資本費コストに直結する重要な要素である。特に、再生熱量の低減を主な目的として、これまで数多くの吸収液が提案あるいは開発されてきた。再生熱量は単位回収 CO₂ 量当たりのリボイラ入熱量で定義され、GJ/t-CO₂ などの単位が用いられる。式(2.1)に示すように、再生熱量 (q_{reb}) は、液昇温熱 (q_{sens})、蒸発潜熱 (q_{vap})、CO₂ 解離熱 (q_{des}) に分けられる。CO₂ 解離熱は、吸収塔内で吸収液中に溶解した CO₂ が再生塔内で脱離する際に必要な熱である。再生塔温度域での CO₂ 吸収反応熱が低いほど、CO₂ 解離熱は低くなるが、後述するように蒸発潜熱は増える傾向にある。蒸発潜熱は、再生塔で溶媒、水溶液であれば水の蒸発に要する熱である。液昇温熱は、再生塔内での液の昇温に要する熱である。再生塔内での水の分圧に対する CO₂ 分圧が大きくなるにつれて蒸発潜熱は小さくなり、再生塔温度域での平衡 CO₂ 分圧が高い吸収液が蒸発潜熱削減の観点で望ましい。また、吸収塔温度域および再生塔温度域での吸収液の単位質量あたりの吸収可能な CO₂ 量の差分、すなわち CO₂ 吸収容量が大きくなるほど、より低い液流量で済むため液昇温熱削減の観点で望ましい。これまで提案、開発されてきた吸収液としては、アミン水溶液、非水系溶液、相分離液、アミノ酸系水溶液、イオン液体、無機塩 (K₂CO₃) 水溶液などがある。これらのうち、相分離液、アミノ酸系水溶液、イオン液体などについては、2014 年から 2020 年にかけて技術成熟度レベル (Technology readiness level: TRL) はあまり上がっておらず、実証段階にとどまっている (GCCSI, 2021b)。無機塩 (K₂CO₃) 水溶液は商用済みであるが、主な適用先はアンモニア製造、肥料プラントなど産業部門である (GCCSI, 2021b; Smith et al., 2016)。非水系溶液は、近年 ION Clean Energy (Ion engineering, 2019) や CHN Energy (CHN ENERGY, 2021) などの企業が主体となって、パイロットプラントでの実証試

験が実施されており、商用規模事業に向けた Front end engineering design (FEED) スタディも進んでいる(GCCSI, 2021b). したがって、今後の化学吸収法による PCC においては、アミン水溶液および非水系溶液が主流になると想定される。それゆえ、本節では、アミン水溶液および非水系溶液について述べる。

$$q_{reb} = q_{sens} + q_{vap} + q_{des} \quad (2.1)$$

2.2.1 アミン水溶液

まず、単体アミンの水溶液について述べる。アルカノールアミンは CO_2 分離回収に用いられる最も一般的なアミンであり、最低一つのヒドロキシ基とアミノ基を有する。ヒドロキシ基はアミンの蒸気圧低減および水への溶解度増大に寄与し、アミノ基は塩基として働き CO_2 の化学吸収を促進する。アミノ基の N 原子まわりの置換基の数が 1 つであれば 1 級アミン、2 つであれば 2 級アミン、3 つであれば 3 級アミンと呼ばれる。アミンと CO_2 の反応は主にカルバメート生成および重炭酸イオン生成の 2 種類が存在し、それぞれ式(2.2)および(2.3)で表される。一般的に 1 級アミンおよび 2 級アミンではカルバメート生成が速やかに進行する。カルバメート生成反応は、1 モルの CO_2 につきアミン 2 モルが必要になる。一方で、3 級アミンはカルバメート生成に必要な N 原子周りの水素が存在しないため、カルバメートが生成されず、代わりに重炭酸イオンが生成される。また、アミノ基の周囲に立体障害を持つ AMP や 2-Isopropylaminoethanol (IPAE) などはヒンダードアミンと呼ばれ、カルバメート生成が生じにくく、重炭酸イオン生成が主な CO_2 吸収反応である。重炭酸イオン生成は、1 モルの CO_2 吸収に必要なアミンは 1 モルである。式(2.2)および(2.3)で示した反応に必要なアミン数の違いにより、重炭酸イオン生成が主反応であるアミンは、カルバメート生成が主反応であるアミンに比べて、アミン 1 モル当たりの吸収 CO_2 モル量で定義される CO_2 ローディングは大きくなる傾向にある。



最も一般的なアミンは MEA である。既に MEA の 30 wt% 水溶液は Fluor 社らによって燃焼後排ガスを対象とした多くの CO_2 分離回収において商用利用されており、MEA 水溶液を対象としたパイロットプラントやベンチプラントでの試験結果なども数多く報告されている。MEA は主要な吸収液の中では最も安価であり、アンモニアおよび不凍ポリエステルの原材料であるエチレンオキシドの反応から大量生産される(G. T. Rochelle, 2016). MEA は、1 級アミンでカルバメート生成が CO_2 吸収における主な反応であり、酸解離定数が比

較的大きいため、標準的な CO₂ 吸収速度をもっている。また、アミン吸収液の中では比較的低粘度である。しかしながら、CO₂ 吸収容量が比較的小さいこと、酸化劣化しやすいことなどが欠点である。

既往研究では、MEA30 wt%水溶液をベンチマークとして、その性能を上回る吸収液の開発が進められてきた。研究開発の一例として、再生熱量のうち CO₂ 解離熱を削減すべく、MEA 水溶液より CO₂ 吸収反応熱が低いアミン吸収液の開発がある(Chowdhury et al., 2013; Zhao et al., 2017)。しかしながら、Oexmann らが式(2.4)に示す Gibbs Helmholtz 式を用いて指摘しているように、CO₂ 吸収反応熱が高いアミンほど、所与の CO₂ ローディングにおける平衡 CO₂ 分圧の温度依存性が大きくなるため、再生塔内部の CO₂ 分圧が高くなり、蒸発潜熱を削減できる。したがって、温度スイングを用いる化学吸収法においては、CO₂ 吸収反応熱が適度に高いアミンを用いることが再生熱量削減の観点において望ましいというのが一般的な見解となっている(Lin, 2016; Oexmann & Kather, 2010; G. Rochelle et al., 2011; G. T. Rochelle, 2016)。

$$\frac{d(\ln P_{\text{CO}_2}^*)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{\text{abs}}}{R} \quad (2.4)$$

前述の通り、CO₂ 吸収容量は液昇温熱削減の観点で重要である。Li は、50 以上の吸収液を対象に、CO₂ 吸収容量の実験結果をまとめた(L. Li, 2015)。その結果、4.8 m AMP や 8 m 2-Piperidineethanol (2-PE) などのヒンダードアミン、5 m PZ や 8 m 2-Methylpiperazine (2-MPZ) などのピペラジンとその派生種、PZ と AMP のブレンド液などが高い CO₂ 吸収容量をもつことを示した。同文献では、アミノ酸の水溶液は、アミン水溶液に比べて全般的に CO₂ 吸収容量が小さいことも示された。また、Bernhardsen と Knuutila は、132 のアミン吸収液の CO₂ 吸収容量の実験結果をレビューし、前述の 2-PE、IPAE などのヒンダードアミンや N,N-Diethylethanolamine (DEEA) などの 3 級アミンの CO₂ 吸収容量が大きいことを示した(Bernhardsen & Knuutila, 2017)。同文献では、評価対象のほとんどのアミンは MEA に比べて大きな CO₂ 吸収容量をもっているが、突出して大きな CO₂ 吸収容量をもったアミンは見られなかったと結論付けている。

PZ は、MEA 水溶液に代わる吸収剤として、特にテキサス州立大学オースティン校などで注目されてきた(G. Rochelle et al., 2011)。PZ は 2 級の環状ジアミンで、いくつかの優れた特徴をもつ。まず、CO₂ との反応速度が速い。また、ジアミンであるため、理論上アミン 1 分子で CO₂ を 2 分子吸収できる。劣化耐性にも優れている。CO₂ 吸収反応熱は低く、上述の蒸発潜熱削減の観点では不利であるが、耐熱性があるため(Freeman & Rochelle, 2011, 2012)、再生塔温度域を 150 °C 程度まで上げることで、その欠点をカバーできる。また、窒素酸化物と反応して発がん性のあるニトロソアミンを生じる懸念も指摘されている

が、ニトロソアミンは 150 °C まで昇温することにより、容易に分解できることも確認されている(G. T. Rochelle, 2016). 一方で、高濃度・低温・低ローディング域で固体析出の問題があり、析出抑制のために操業における CO₂ ローディングの範囲が制限されるのが課題である. PZ 水溶液を用いたパイロットプラントでの実証試験は既に進められている(Cousins et al., 2015; Nielsen et al., 2013; G. T. Rochelle et al., 2019)が、米国以外ではあまり見られない.

前述の通り、ヒンダードアミンは、重炭酸イオン生成を主な CO₂ 吸収反応経路とし、高い CO₂ 吸収容量をもつことから、既に商用利用もされている(Sherman, 2016)有効なアミンである. 例えば、関西電力株式会社と三菱重工エンジニアリング株式会社の共同で開発された KM CDR Process® (KANSAI MITSUBISHI Carbon Dioxide Recovery Process) における吸収液である KS-1, KS-2, KS-3 には、ヒンダードアミンが使用されている. KM CDR Process®は、石炭火力排ガスからの CO₂ 分離回収設備で世界最大規模の Petra Nova プロジェクトに採用されている(IEAGHG, 2022). また、AMP は代表的なヒンダードアミンであり、プロトン化反応の反応エンタルピーも大きい(Puxty & Maeder, 2016)ことから、再生熱量削減に有効である. その他、IPAE など近年注目されているヒンダードアミンで(Yamada et al., 2013), 次世代の標準液候補の一つになっている(IEAGHG, 2022). 一方で、ヒンダードアミンは、反応速度が遅い重炭酸イオン生成が主反応であり、CO₂ 吸収速度が遅い点が課題である. そこで、CO₂ 吸収速度が速い PZ などを助剤として添加するブレンド液の開発が盛んである. 特に、AMP と PZ のブレンド液は、パイロットプラント等での実証試験も進んでおり(Knudsen et al., 2011; Mangalapally & Hasse, 2011; Rabensteiner et al., 2016; von Harbou et al., 2013), 近年の次世代標準液候補と位置付けられている(Feron et al., 2020; IEAGHG, 2022; Voice, 2013).

アミン水溶液を用いた PCC の実証あるいは商用規模の運転における再生熱量としては、2.1~2.6 GJ/t-CO₂ が達成できている. 例えば、前述の三菱重工による KM CDR Process® では、石炭火力排ガスを対象とした場合の再生熱量は 2.44~2.6 GJ/t-CO₂ である(Feron et al., 2020; Iijima et al., 2011). Shell Cansolv プロセスでは、石炭火力およびガス火力排ガスを対象とした場合の再生熱量はそれぞれ、2.2~2.8 GJ/t-CO₂ および 2.3~2.9 GJ/t-CO₂ である(Feron et al., 2020; Just, 2013; Singh & St  phenne, 2014; St  phenne, 2014). また、Rochelle らは、5 m PZ を吸収液として用い、プロセス改良を加えたパイロットプラントでの実証試験により、2.1 GJ/t-CO₂ を達成している(G. T. Rochelle et al., 2019).

2.2.2 非水系溶液

アミン PCC において再生熱量の低減のためには、特に液昇温熱と水の蒸発潜熱の削減が重要である. アミン水溶液の溶媒である水は、比熱および蒸発潜熱が大きい. そこで、溶媒である水の一部あるいはすべてを他の物理吸収溶媒などに置き換えたウォーターリーン溶液、非水溶液の開発が進められてきた(Heldebrant et al., 2017; IEAGHG, 2022). 溶媒の

代表例としては、揮発性の高いメタノールやエタノール、不揮発性のエチレングリコール、N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) などがある(Semenova & Leites, 1977; Wanderley et al., 2020; Yuan, 2018). 一般的に、揮発性の高いメタノールやエタノールは低粘度であるが、蒸発潜熱が大きくなる。一方で、不揮発性のエチレングリコールやNMPは、蒸発潜熱は小さくできるが、高粘度であることが課題である(Wanderley et al., 2021). ウォーターリーン溶液においても、MEAなどを用いた場合は、カルバメート生成反応が主なCO₂吸収反応である。ただし、MDEAなどでは、アルキルカルボネート生成反応が起きて、CO₂を吸収する場合もある。既往研究では、水を他の溶媒に置き換えた場合における、気液平衡特性、CO₂吸収反応熱およびCO₂吸収速度などの主要な液特性についての実験的評価がある(Wanderley et al., 2020; Yuan, 2018). 全体的な傾向としては、水を他の溶媒に置き換えることにより、所与のCO₂分圧におけるCO₂吸収量、CO₂とアミンの反応速度、CO₂吸収速度は減り、CO₂吸収反応熱はほとんど変わらないあるいは若干増加する(Wanderley et al., 2021). また、既にパイロットプラント等での実証試験も実施されている。SemenovaとLeitesは、CO₂濃度約20 vol%の排ガスからのCO₂分離回収を実施し、NMP, Tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) およびエチレングリコールを溶媒として用い、再生熱量はそれぞれ2.7 GJ/t-CO₂, 2.7 GJ/t-CO₂および3.5 GJ/t-CO₂であった(Semenova & Leites, 1977). また、James Zhouらは、Stiftelsen for industriell og teknisk forskning (SINTEF) のパイロットプラントにて、非水溶液を用い、CO₂濃度12~15 vol%の排ガスからCO₂分離回収の実証試験を実施し、インタークーラ等のプロセス改良策も取り入れることで、2.3 GJ/t-CO₂の再生熱量を達成した(James Zhou et al., 2018).

2.3 プロセス改良

アミンPCCにおいては、吸収液開発などと同様に、数多くのプロセス改良が、エネルギーペナルティ削減のために提案されてきた(le Moullec et al., 2014; le Moullec & Neveux, 2016). 近年のプロセス改良のレビュー論文によると、その種類は28にのぼる(Khalifa et al., 2022). ここでは、特によく用いられているプロセス改良策の概要について述べる。

2.3.1 吸収塔内部冷却

吸収塔内部冷却 (Absorber intercooling : AIC) は、吸収塔を流下する吸収液を塔内部から取り出しクーラで冷却した後、塔内に戻すプロセスであり、既往研究で数多く用いられている(Amrollahi et al., 2012; Gao & Rochelle, 2020; Karimi et al., 2011a; Knudsen et al., 2011; Oh et al., 2018; Rezazadeh et al., 2017; Sachde & Rochelle, 2014; Tobiesen et al., 2007; Xue et al., 2018; Zhao et al., 2017). AICにより、吸収塔の液温度が下がるため、気液平衡特性として所与のCO₂分圧における平衡CO₂ローディングは増大し、リッチ液のCO₂ローディングが増大する。リッチ液のCO₂ローディング増大は、再生塔内のCO₂分圧を増加させ、蒸発潜熱を減少させる。したがって、AICは、再生熱量の低減につながる。

ただし、気液平衡特性の変化により、 CO_2 吸収フラックスの濃度差駆動力は増大する一方で、吸収液の温度が下がると反応速度定数は小さくなり、物質拡散の速度は落ちる(Khalifa et al., 2022).

2.3.2 リッチ液分岐

リッチ液分岐 (Rich split : RS) は、吸収塔下部から出たリッチ液の一部を分岐し、リッチ液とリーン液の熱交換器 (Rich and lean heat exchanger, 以下 RLHX) を介することなく再生塔上部に投入するプロセスであり、追加的な設備等は不要で再生熱量の削減が可能であることから、広く取り入れられている(Cousins et al., 2012; Feron et al., 2020; K. Li, Cousins, et al., 2016; Oh et al., 2018; Xue et al., 2018; Zhang et al., 2017; Zhao et al., 2017). 再生塔上部のガスは、RLHX を介さず塔上部から投入された低温のリッチ液によって冷却され、ガス中の水蒸気凝縮が促進されるため蒸発潜熱およびコンデンサ負荷を削減できる.

2.3.3 リーン液の気化圧縮

リーン液の気化圧縮 (Lean vapor compression : LVC) は、再生塔下部から出たリーン液をタンク内でフラッシュさせることで主に水と CO_2 から成るガスを発生させ、そのガスを圧縮し再生塔に戻すプロセスであり、AIC と RS と同様に研究事例は多い(Amrollahi et al., 2012; Karimi et al., 2011b; Xue et al., 2018; Zhang et al., 2017; Zoelle et al., 2015). タンクで発生したガスは、リーン液から得た熱と圧縮機での圧縮により、高温高压の状態 で再生塔に戻されるため、 CO_2 解離等の熱供給源となり、リボイラ入熱を削減できる.

2.3.4 排ガス予冷

排ガス予冷 (Flue gas precooling : FGP) は、発電所から出た排ガスを、吸収塔下部に投入する前に冷却するプロセスであり、上記 3 つに比べれば事例は少ないが一般的かつ簡易な改良策の一つである(Ayittey et al., 2020; Kvamsdal et al., 2009; Oexmann & Kather, 2009; Tobiesen et al., 2007; Xue et al., 2018). FGP の目的は、AIC と同様に吸収塔内の液温度を低下させることである. 液温度が低下することで、気液平衡特性として所与の CO_2 分圧における平衡 CO_2 ローディングは増大し、リッチ液の CO_2 ローディングが増大するため、再生塔での蒸発潜熱を削減できる. しかしながら、AMP/PZ 水溶液など吸収液の種類によっては、FGP により液温が過度に低下して固体析出が生じることもあるため、留意が必要である(Benquet et al., 2021).

2.4 アミン PCC システムの評価方法

前節までで述べたように、アミン PCC におけるエネルギーペナルティ特に再生熱量の低減に向け、アミン吸収液の開発およびプロセス改良等が進められてきた. 再生熱量 (q_{reb})

は、液昇温熱 (q_{sens})、蒸発潜熱 (q_{vap})、CO₂ 解離熱 (q_{des}) に分けられる。これら 3 つの熱のうち、 q_{des} は、一般的にはプロセス改良や運転条件の変更で削減することは難しい (Zhao et al., 2017)。これまで、CO₂ 解離熱すなわち高温域での CO₂ 吸収反応熱が低いアミン吸収液の開発なども進められてきた (Chowdhury et al., 2013; Zhao et al., 2017) が、2.2.1 節で述べた通り、CO₂ 吸収反応熱が適度に高いアミンを用いることが、吸収液の平衡 CO₂ 分圧の温度依存性を大きくし蒸発潜熱の削減に寄与するため、再生熱量削減の観点において望ましいというのが一般的な見解となっている (Heldebrant et al., 2017; Meldon, 2011; Oexmann & Kather, 2010; G. Rochelle et al., 2011)。既往研究において、プロセスや吸収液の改良によって q_{reb} が削減されても、 q_{sens} と q_{vap} の和は q_{reb} の 30~40% 程度を占めており (K. Li, Cousins, et al., 2016; G. T. Rochelle et al., 2019; Zhao et al., 2017)、依然として削減の余地はある。したがって、今後の研究開発では $q_{\text{reb}} \cong q_{\text{des}}$ とすることを目標に、削減に向けた方針を定めていく必要がある。

アミン PCC のシステム評価の既往研究において、プロセスや吸収液の改良による q_{reb} の削減率あるいは q_{reb} の内訳の変化を示した事例は数多くあるが、それでも削減できずに残った q_{sens} と q_{vap} に着目し、両者のそれぞれに関与する吸収液の液特性や運転条件についての課題を明確化する試みはほとんど見られない。既に数多くの削減策がある今、新規の吸収液やプロセス改良案を開発するだけでなく、現状と目標のギャップに着目し、課題を明確化する研究は価値があると言える。本論文でこのようなシステム評価を実施していくにあたり、以下、既往研究におけるシステム評価方法とその課題について述べる。

まず、既往研究における再生熱量内訳の計算方法について述べる。式(2.5)に示すように、リボイラ入熱量 (Q_{reb}) の内訳は、液昇温熱 (Q_{sens})、水の蒸発潜熱 (Q_{vap})、CO₂ 解離熱 (Q_{des}) であり、同式の両辺を CO₂ 回収量で除することで、式(2.1)で示した再生熱量の内訳が計算される。図 2.1 に、アミン PCC プロセスを示す。また、図 2.2 に、熱交換器内の主流方向の位置に対する各流体 (リーン液とリッチ液) の温度分布のイメージを示す。 Q_{sens} は、式(2.6)に示すように、図 2.1 中の $\Delta T_{\text{RLHX,h}}$ で示された RLHX 高温側の流体温度差すなわち再生塔入口出口の温度差、液の比熱および液流量で計算されてきた (Freguia & Rochelle, 2003; K. Li, Cousins, et al., 2016; Meldon, 2011; Oexmann & Kather, 2010; G. T. Rochelle, 2016; Zhao et al., 2017)。また、これらのシステム評価において、 $\Delta T_{\text{RLHX,h}}$ は与条件として与えられている。

$$Q_{\text{reb}} = Q_{\text{sens}} + Q_{\text{vap}} + Q_{\text{des}} \quad (2.5)$$

$$Q_{\text{sens}} = (c_p \cdot L_{\text{lean}} \cdot \Delta T_{\text{RLHX,h}}) / 1000 \quad (2.6)$$

ここで、上記の Q_{sens} の計算方法に二つの問題点がある。第一の問題点は、 $\Delta T_{\text{RLHX,h}}$ を用いることである。図 2.1 中の赤の鎖線で示した境界で熱バランスを考えると、再生塔上部よ

り投入されたリッチ液が $\Delta T_{RLHX,h}$ だけ昇温されて下部より戻されるため、 $\Delta T_{RLHX,h}$ から Q_{sens} を計算することは適当に見えるが、下記の理由により過大に見積もる可能性がある。図 2.1 に示すように、再生塔下部より出たリーン液がもつ顕熱の大部分は外部に捨てられるわけではなく、RLHX でのリーン液とリッチ液の熱交換により回収される。したがって、厳密には、外部に捨てられる熱とは RLHX を出た後のリーン液の顕熱であり、図 2.1 の赤の実線で示した境界で熱バランスを考え、吸収塔下部よりこの境界に入るリッチ液と RLHX を通り同境界から出ていくリーン液のエンタルピー流量の差を Q_{sens} と考えるのが適当である。この場合、 Q_{sens} は $\Delta T_{RLHX,h}$ の代わりに低温側の流体温度差($\Delta T_{RLHX,c}$)を用い、式(2.7)より計算される。仮に、図 2.2 中の $\Delta T_{RLHX,c}$ が $\Delta T_{RLHX,h}$ と同程度の値であれば、式(2.6)、(2.7)のいずれを用いて計算しても、 Q_{sens} はほとんど変わらない。しかしながら、熱交換器内部において、リーン液は温度が低下するのみであるが、リッチ液ではリーン液から回収した熱で昇温のみならず CO_2 解離も生じる。リッチ液分岐などを用いない標準プロセスの場合、この CO_2 解離により、図 2.2 中の低温側の流体温度差 $\Delta T_{RLHX,c}$ に比べて、 $\Delta T_{RLHX,h}$ が必然的に大きくなる(Lin, 2016)。すなわち、 $\Delta T_{RLHX,h}$ を用いることで、 Q_{sens} を過大に評価していることになる。第二の問題点は、与条件として与えた $\Delta T_{RLHX,h}$ により Q_{sens} を計算することである。実運転において、 $\Delta T_{RLHX,c}$ および $\Delta T_{RLHX,h}$ は、熱交換器の機械的特性として所与の伝熱面積、熱伝達率および RLHX を通る吸収液の液流量によって決まる運転特性である。熱伝達率は、吸収液の液特性や RLHX 内部の液流速などによって決まるため、吸収液の種類や運転条件などが異なれば、 $\Delta T_{RLHX,c}$ および $\Delta T_{RLHX,h}$ は変わる。本来運転特性である指標を与条件として与えてしまうことで、得られた結果の要因を吸収液の液特性や運転条件などに帰することができなくなる。したがって、再生熱量の評価において、 $\Delta T_{RLHX,c}$ および $\Delta T_{RLHX,h}$ は、所与の伝熱面積、吸収液の液流量および液特性等から計算した熱伝達率より計算することが望ましい。

$$Q_{sens} = (c_p \cdot L_{lean} \cdot \Delta T_{RLHX,c})/1000 \quad (2.7)$$

第二の問題点は、RLHX だけに限られたものではない。火力発電所への適用を想定したアミン PCC システムには、吸収液の液特性や運転条件などシステムの運転特性を決定づける諸因子が存在する。これら諸因子間には、因果関係、相関関係などが存在し、これらの関係性をここでは機能連関と定義する。図 2.3 に、火力発電所への適用を想定したアミン PCC システムの機能連関を示す。当該分野ではアミン PCC 適用に伴う発電効率低下分、すなわち発電効率ペナルティ($\Delta \eta_{PCC}$)をエネルギーペナルティの指標とすることが一般的である(Kather et al., 2016; van Wagener et al., 2014)。 $\Delta \eta_{PCC}$ は、再生塔で必要な再生熱量に起因する発電ロス(W_{reb})起因とアミン PCC に要する補機動力等での発電ロス(W_{comp} , W_{pump} など)起因に大別できる。一般的に、再生熱量は発電所の蒸気サイクルを循環する蒸気の一部を抽気して供給されるため、蒸気タービンでの発電量が低下する。アミン PCC の

補機としては、アミン吸収液等の液体を循環させるためのポンプ、吸収塔へ被分離ガスを送り込むためのブロワ、回収後の CO_2 を圧縮するための圧縮機などがある。これらの発電ロス、図 2.3 中の灰色の BOX で示したアミン PCC の運転特性で決定される。同図に示すように、アミン PCC の運転特性には、吸収液の液特性、設備仕様、プロセスの運転条件が複雑に関与している。図 2.4 に図 2.3 のうち簡素化のため抜粋した、アミン PCC の運転条件、運転特性およびエネルギーペナルティの機能連関を示す。表 2.1 に、火力発電への適用を想定したアミン PCC について、プロセスシミュレーションを用いて運転条件の感度解析を実施したシステム評価の事例をまとめる。また、同表には、図 2.4 の a~h で示した機能連関について、各事例で考慮済みの部分と未考慮の部分それぞれ示しており、既往研究においては機能連関が包括的に考慮されていないことがわかる。例えば、吸収液流量 (L) を変えれば、リッチ液とリーン液の熱交換器における液流速が変化し、熱伝達率 (U) と圧損 (ΔP) に影響を及ぼす。しかしながら、ほとんどの既往研究では、液流量変更時においても、 U および ΔP を未考慮あるいは一定値と仮定して計算している。このように、PCC の機能連関が考慮されていなければ、得られた結果の要因を吸収液の液特性や運転条件などに帰することができず、エネルギーペナルティのさらなる低減に向けた課題を明確化できない。

以上の課題をふまえ、本論文の第 3 章では、評価方法を見直した上で、火力発電への適用を想定したアミン PCC のプロセスシミュレーションを実施する。

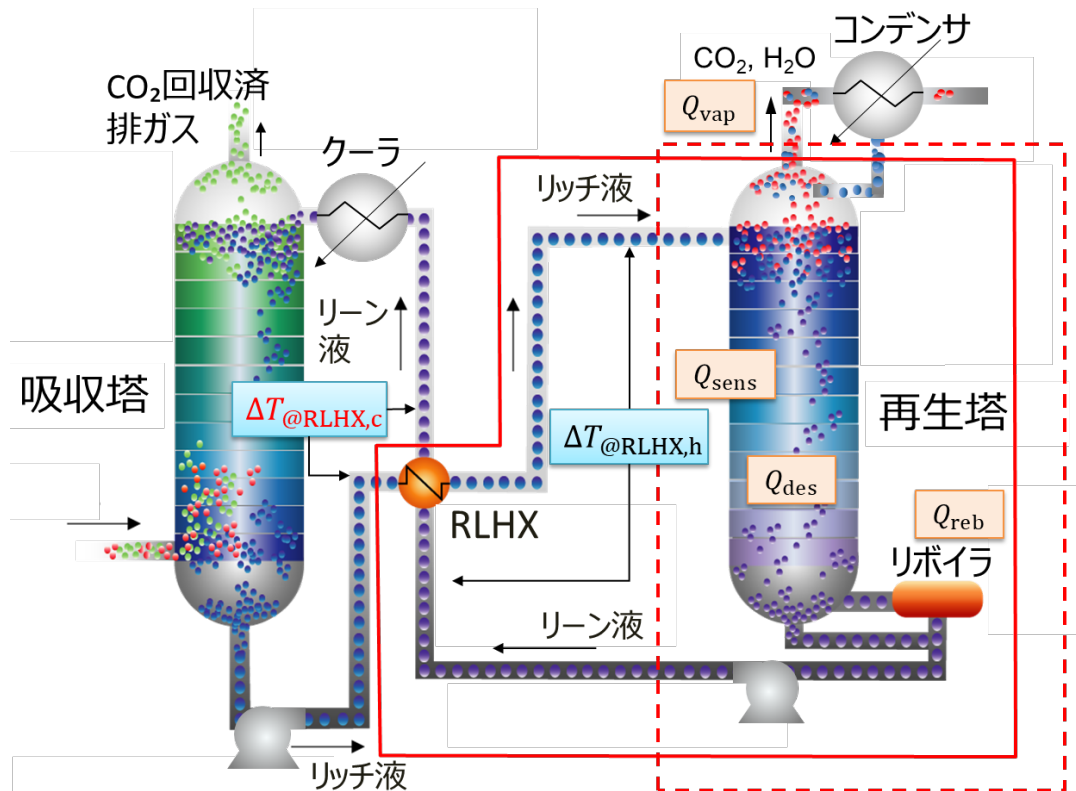


図 2.1 アミン PCC のプロセスフロー図 (石川, 2012)を一部改変

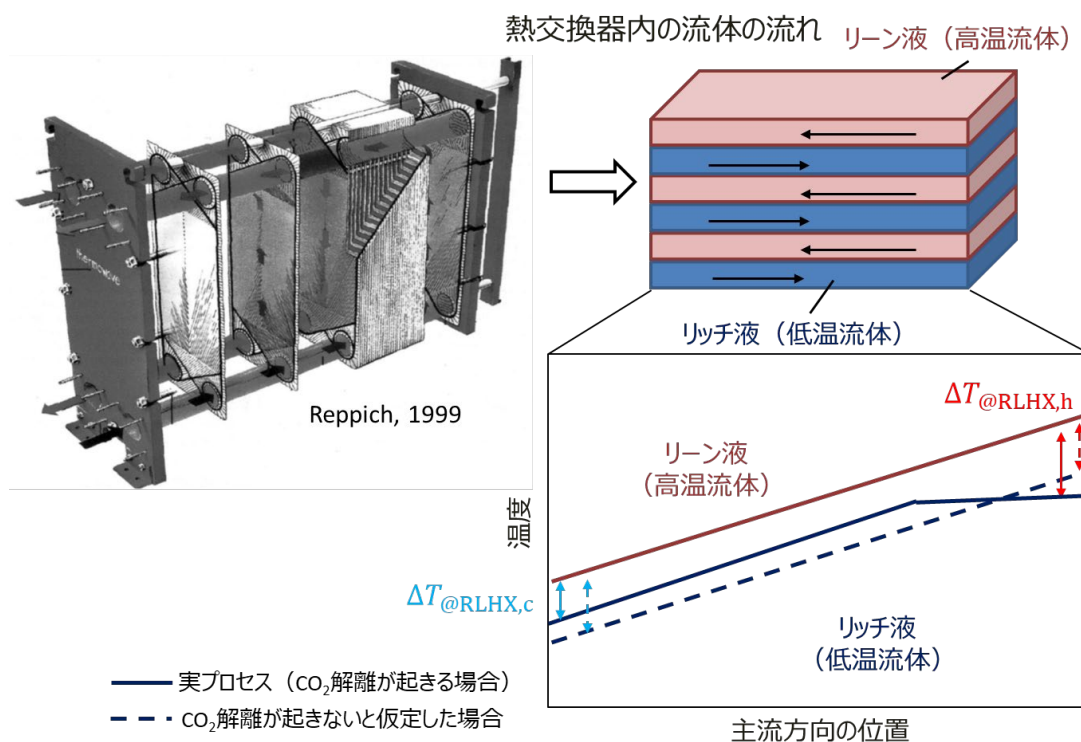


図 2.2 熱交換器内の流体の温度分布 左図：(Reppich, 1999)

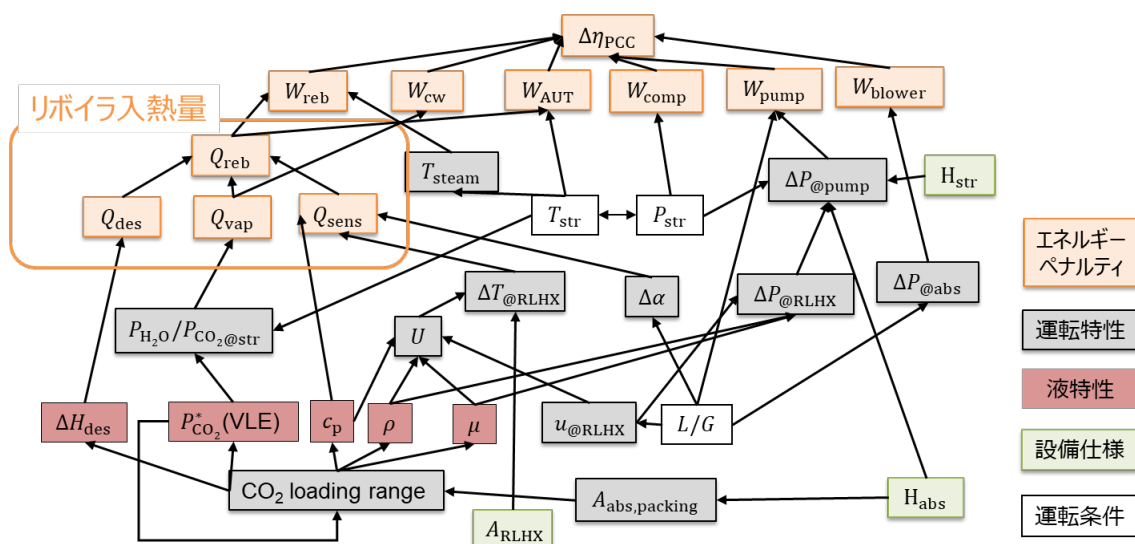


図 2.3 火力発電所システムへの適用を想定したアミン PCC の機能連関

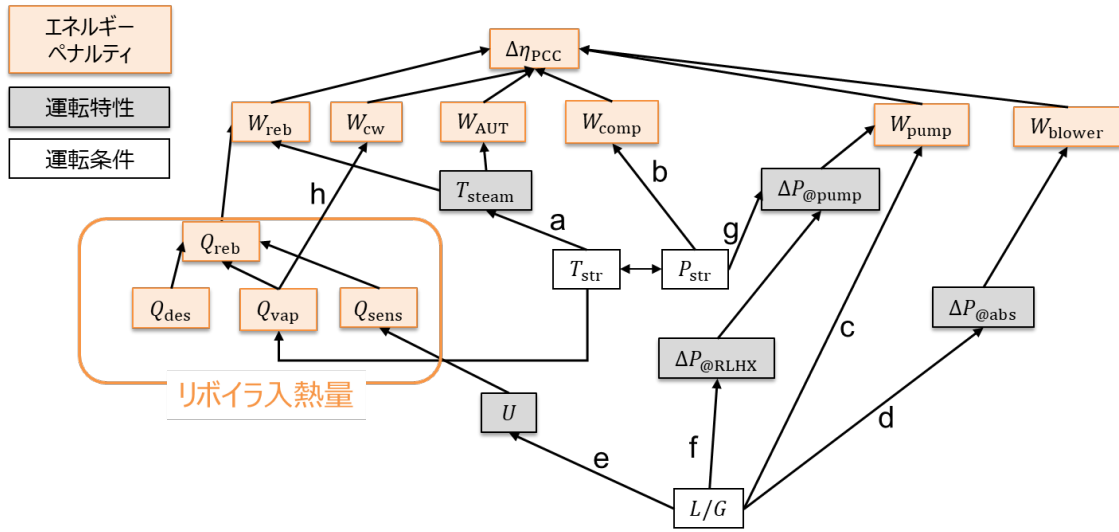


図 2.4 アミン PCC の運転条件，運転特性およびエネルギーペナルティの機能連関 (Isogai & Nakagaki, 2023)を一部改変

表 2.1 アミン PCC の運転条件の感度解析を実施したプロセスシミュレーション (Isogai & Nakagaki, 2023)を和訳

参考文献	発電システム	吸収液	評価指標	操作した運転条件	固定した運転条件	a	b	c	d	e	f	g	h
(Feron et al., 2020)	PCPP, NGCC	MEA, AMP/PZ	Cost, η , SRD	L/G	$P_{\text{str}}, \Delta T_{\text{RLHX}}, \text{CCR}$	✓	✓	✓	Fixed	N/A	N/A	N/A	✓
(Feron et al., 2019)	PCPP, NGCC	MEA	Cost, η , SRD	CCR, L/G	$P_{\text{str}}, \Delta T_{\text{RLHX}}$	✓	✓	N/A	Fixed	N/A	N/A	N/A	N/A
(Manzolini et al., 2015; Sanchez Fernandez et al., 2014)	PCPP, NGCC	MEA, AMP/PZ	Cost, η , SRD	LL	$P_{\text{str}}, \Delta T_{\text{RLHX}}, \text{CCR}$	Fixed	N/A	✓	Fixed	N/A	N/A	Fixed	N/A
(Cifre et al., 2009)	PCPP	MEA	η , SRD	$L/G, P_{\text{str}}$	CCR, *1	✓	✓	✓	*2	N/A	N/A	N/A	*2
(van Wagener et al., 2014)	PCPP	PZ	$\Delta\eta$, SRD	$L/G, T_{\text{str}}$	CCR, ΔT_{RLHX}	✓	✓	✓	N/A	N/A	N/A	Fixed	✓
(Liang et al., 2011)	PCPP	MEA	η , SRD	$P_{\text{str}}, \text{CCR}$	LL, ΔT_{RLHX}	✓	✓	✓	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
(Oh et al., 2018)	PCPP	MEA	η , SRD	LL	CCR, P_{str}	✓	✓	N/A	N/A	*2	N/A	N/A	N/A
(Lindqvist et al., 2014)	NGCC	MEA, NGS	η , SRD	$L/G, P_{\text{str}}$	CCR, *1	✓*3	✓	✓	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
(Kather et al., 2016; Oexmann et al., 2012)	PCPP	MEA	$\Delta\eta$, SRD	$T_{\text{str}}, L/G$	CCR, *1	✓*4	✓	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	✓
(Otitoju et al., 2021)	NGCC	PZ	Cost, η , SRD	LL	CCR, $P_{\text{str}}, \Delta T_{\text{RLHX}}$	✓*3	✓	✓	N/A	N/A	N/A	Fixed	✓

(Zhao et al., 2017)	PCPP	MDEA/ PZ	$\Delta\eta$, SRD	LL, P_{str}	CCR, ΔT_{RLHX}	✓ ^{*3}	✓	✓	Fix- ed	N/A	N/A	Fix- ed	✓
(Lin & Rochelle, 2014)	PCPP	PZ	Cost, EW	LL, ΔT_{RLHX}	CCR, T_{str}	✓ ^{*3}	✓ ^{*5}	✓	N/A	*2	N/A	Fix- ed	N/A
(Rezazadeh et al., 2016)	NGCC	MEA	$\Delta\eta$, SRD	LL, ΔT_{RLHX}	CCR, P_{str}	✓ ^{*3}	✓ ^{*5}	✓	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
(Oexmann et al., 2008)	PCPP	K ₂ CO ₃ /PZ	Cost, η , EW, SRD	LL, CCR, P_{str}	ΔT_{RLHX}	✓ ^{*3}	✓	*2	*2	N/A	*2	N/A	*2
(Abu-Zahra, Niederer, et al., 2007; Abu-Zahra, Schneiders, et al., 2007)	PCPP	MEA	Cost, SRD, CD	LL, CCR, P_{str}	*1	N/A	*2	*2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
(Agbonghae et al., 2014)	PCPP, NGCC	MEA	Cost, SRD, CD	LL, L/G	CCR, P_{str} , ΔT_{RLHX}	N/A	N/A	✓	✓	N/A	Fix- ed	Fix- ed	✓
(Zhang et al., 2017)	PCPP	AMP/PZ	EW, SRD	L/G , CCR, P_{str}	ΔT_{RLHX}	✓ ^{*3}	*2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
(K. Li, Cousins, et al., 2016; K. Li, Leigh, et al., 2016)	PCPP	MEA	Cost, SRD	LL, ΔT_{RLHX} , P_{str}	CCR	✓ ^{*3}	N/A	Fix- ed	Fix- ed	N/A	N/A	N/A	Fix- ed

CCR : CO₂ capture rate (CO₂ 回収率) ; CD : Cooling duty (冷却熱量) ; EW : Equivalent work (熱の等価仕事量) ; LL : Lean CO₂ loading

(リーン CO₂ ローディング) ; NGS : Novel generic solvent; SRD : Specific reboiler duty (再生熱量). 表最上段の a~h は, 図 2. 4 の同表記で示された機能連関に対応する. 表中の✓は, その機能連関が考慮されていることを, N/A はその機能連関が未考慮あるいは考慮の有無が不明であることを示している. **Fixed** は, その機能連関について, 運転条件の操作に関係なく固定値あるいは仮定値を与えたことを示す. *1 : RLHX の条件設定について言及なし. *2 : その機能連関について言及はあるが, 計算方法が不明. *3 : SRD は, カルノー効率と換算係数を用いて等価仕事へ換算. *4 : 換算係数 (Power loss factor) を使用. *5 : 推算式を使用.

2.5 吸収液劣化

アミン PCC において、吸収液は数千時間以上の運転期間をプロセスの内部で循環するため、時間の経過に伴い劣化が進行する。吸収液劣化は、酸化劣化と熱劣化に大別される。酸化劣化は、排ガス中に含まれる酸素、窒素・硫黄酸化物などの酸化剤が、吸収塔内部で吸収液中に溶解し、アミンと反応することで弱酸のカルボン酸などの劣化生成物を生じさせる。また、熱劣化は、カルバメートポリメライゼーション (Carbamate polymerization) と呼ばれ、再生塔において、カルバメートを形成したアミンが、高温下で環状アミンなどを形成する。本節では、劣化における反応、劣化予防策、対応策および吸収液劣化が液特性およびエネルギーペナルティに及ぼす影響とその評価等についての既往研究を中心にまとめ、現状の課題を整理する。

2.5.1 劣化における反応、メカニズムおよび生成物

まず、酸化劣化について述べる。火力発電所の実排ガス中には、酸素、窒素酸化物、硫黄酸化物などの酸化剤が含まれる。これらの酸化剤の一部は、吸収液中に溶解する。溶解した酸化剤はアミンとラジカル反応を起こし、イミンなどの中間生成物を経た後にギ酸、酢酸、グリコール酸などの有機酸とアンモニアを生じさせる (Bedell, 2009; Gouedard et al., 2012; Lepaumier et al., 2009a; Nielsen, 2018; A., J. Reynolds et al., 2016)。また、このラジカル反応は、吸収液中に溶解する鉄や銅などのイオンによって、助長されることもわかっている (Chi & Rochelle, 2002; Léonard et al., 2014; Nielsen, 2018; Sexton, 2008; Thiel, 2003; Voice, 2013)。また、窒素酸化物、硫黄酸化物は、吸収液に溶解し、亜硝酸、硝酸、硫酸など無機酸として吸収液に蓄積する (Fostås et al., 2011; Nielsen, 2018)。生じた有機酸や無機酸は、吸収液中では、 CO_2 および HCO_3^- など炭酸ガス由来の弱酸と比較して強い酸であるため、プロトンを放出してアニオンとして存在する。一方、放出されたプロトンは、吸収液中でもっとも強い塩基であるアミンに受容される。したがって、吸収液中ではプロトン化アミンと各酸性物質のアニオンとがイオン結合した塩が生成される。各酸性物質は、再生塔温度域まで昇温してもプロトンを受容しない。すなわち、形成された塩は、温度スイングに関わらず生成されたままであり、熱安定性塩 (Heat stable salts : HSS) と呼ばれる (Morken et al., 2017)。HSS の生成量は吸収液の劣化の評価指標として一般的である (A. J. Reynolds et al., 2015b)。イオン化したアミンと有機酸の一部は脱水反応によりアミドを生成する。アミドは中性の物質である。これらのアミドは、さらに吸収液中の主アミンと反応したり、脱水反応を起こしたりすることで、分子量が 100 以上の複雑な構造をもったアミン、アミドなど多種多様な劣化生成物が生じることがある (Bedell, 2009)。Lepaumier らは、ヒンダードアミンである AMP や 3 級アミンである MDEA などが、1 級アミンである MEA や 2 級アミンの DEA などと比べて、酸化劣化耐性に優れていることを示した (Lepaumier et al., 2009a)。また、Voice や Freeman らも各アミンの劣化耐性を評価し、AMP, PZ および 1-Methyl-piperazine (1-MPZ) や 2-MPZ など PZ の派生種、

3-Amino-propanol などが酸化劣化耐性に優れていることを示した(S. A. Freeman, 2011; Voice, 2013).

再生塔では、前述の通り Carbamate polymerization と呼ばれる熱劣化が生じる。Lepaumier らは、アルカノールアミンの熱劣化についてのメカニズムを以下の通り述べている(Lepaumier et al., 2009b)。熱劣化は主に3つの過程を経て進行する。第1のメカニズムは、 CO_2 と結合したアミン、すなわちカルバメートが分子内で閉環することによる Oxazolidinone の形成である。第2に、化学的に不安定で反応しやすい Oxazolidinone とアミンの $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応による二量体の形成である。第3に、二量体のさらなる反応で、分子間の求核置換反応あるいは付加反応による重合体形成、分子内の求核置換反応によるピペラジン形成、Imidazolidinone 形成のいずれかが考えられる。特に、2級アミンから形成された Oxazolidinone は1級アミンから形成された Oxazolidinone より反応性が高いため、2級アミンが最も熱劣化を起こしやすい。一方で、ヒンダードアミン由来の Oxazolidinone では、立体障害により $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が生じない。加えて、ヒンダードアミンはカルバメート生成自体が起こりにくいため、熱劣化が起こりにくい。3級アミンについては構造上カルバメートを形成しないため、熱劣化が生じない。一方、PZなどの脂環式アミンも、アルカノールアミンより熱耐性に強いアミンとして PCC で注目されてきた。Freeman らは、酸化劣化以外の劣化において、鎖状アミンやアルカノールアミンに比べて、脂環式アミンがより高温まで耐えうることを実験により明らかにした(Freeman et al., 2010; Freeman & Rochelle, 2011)。例として、図 2.5 に、MEA の劣化生成物を示す。

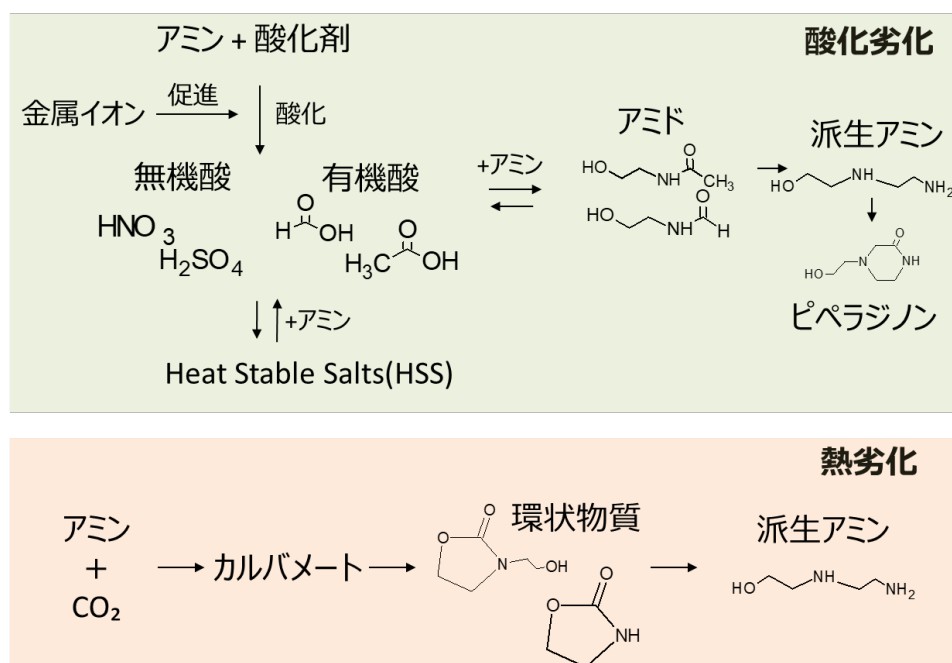


図 2.5 吸収液の組成変化と代表的な劣化生成物 (MEA の場合)

2.5.2 長期連続運転での吸収液劣化

既往研究では、吸収液の劣化耐久性を評価するため、パイロットプラント等での長期連続運転が数多く実施されてきた。本節では、その代表的な事例について述べる。なお、パイロットプラントにおける長期連続運転の詳細なレビューとしては、Buvik らによる論文がある(Buvik, Høisæter, et al., 2021)。

MEA 水溶液を対象とした長期連続運転は最も事例が多く、オーストラリアの Loy yang, Tarong(A. J. Reynolds et al., 2015c, 2015b, 2015a), ドイツのベルクハイムの Niederaussem(Moser et al., 2011, 2020), ノルウェーの Technology Centre Mongstad (TCM) (Flø et al., 2017; Morken et al., 2017, 2019)など数多くのパイロットプラントで実施されている。運転時間としては、Niederaussem の事例を除いて概ね 2000 時間弱、Niederaussem では 13000 時間であり、以下述べる事例についても同様である。劣化生成物としては、ギ酸、酢酸、硝酸等の酸性物質の他、N-(2-Hydroxyethyl)piperazine-3-one (HEPO) や N-(2-Hydroxyethyl)glycine (HEGly) など 2 次的な酸化劣化由来の生成物や 2-Oxazolidone (OZD) などの熱劣化由来の生成物も多くの試験で確認されている。

米国のテキサス州立大学オースティン校では、PZ 水溶液を対象としたパイロットプラントでの長期連続運転が多い(Cousins et al., 2015; Nielsen, 2018; G. T. Rochelle et al., 2019)。ギ酸、酢酸、硝酸等の酸性物質以外に、N-Formyl piperazine (FPZ), Ethylenediamine (EDA), Piperazine-one (PZ-one) などが生成される。

前述の Niederaussem では、近年 AMP/PZ 水溶液を対象とした連続運転が実施された(Moser, Wiechers, Schmidt, Garcia Moretz-Sohn Monteiro, et al., 2021; Moser, Wiechers, Schmidt, Rochelle, et al., 2021)。劣化生成物としては、酸性物質の他に、FPZ, EDA, 2-Oxopiperazine (OPZ) の生成量が報告されているが、これらの劣化生成物の生成量は酸性物質の生成量に比べて 1000 分の 1 以下となっており、十分小さい。

その他、企業等の秘匿性のある吸収液を対象とした事例としては、東芝による日本の三川での 800 時間の連続運転(Saito et al., 2014), Aker による TCM での事例(Gorset et al., 2014)などがある。これら企業の秘匿性のある吸収液においては、酸性物質の定量分析結果の報告事例はあるものの、その他の劣化生成物の種類等については報告されていない。Gorset らは、開発した吸収液の酸性物質の生成量が、MEA 水溶液に比べて少なかったと報告している。

以上より、実運転において、アミン種によらず酸性物質は酸化劣化により蓄積していくことが想定される。また、AMP など劣化耐性に優れたアミン水溶液を用いた場合にも、酸性物質以外のアミンやアミドといった化学種も生成されるが、酸性物質に比べて無視できる量に抑えられる可能性がある。

2.5.3 吸収液劣化の運転への影響

2.5.1 節で述べたように吸収液の酸化劣化および熱劣化は、液中のアミンを反応物として

他の化学種を生成するためアミンロス的主要因素である。その他のアミンロスとしては、吸収塔内を流れる排ガスとの向流接触での揮発、リークによるロス、劣化生成物の除去（リクレメーション）に伴うロスなどが考えられる。例えば、ノルウェーの TCM における MEA 水溶液を用いたパイロットプラントでの連続運転試験では、単位 CO_2 回収量当たりのアミンロスは 1.6 kg/t-CO_2 となっており、このうち 1.072 kg/t-CO_2 はアンモニア由来すなわち酸化劣化起因のアミンロスであることが確認されている(Morken et al., 2017)。実運転においては、アミン濃度を維持するためアミンロスをメイクアップで補うことになり、追加的な操業コストがかかる。また、発泡(Senger & Wozny, 2011)、フラグディング、設備の汚損および腐食(Kittel et al., 2009)などの操業上のトラブルを招くことも問題である。

エネルギーペナルティおよび操業コストの観点では、再生熱量などの運転特性に対する吸収液劣化の影響も重要である。図 2.6 に、PCPP を対象としたアミン PCC のプロセスシミュレーションにおいて、AMP/PZ 水溶液および AMP/PZ 水溶液に代表的な劣化生成物の一つであるギ酸を添加した模擬劣化液を吸収液として用いた場合の再生熱量の計算結果を示す。詳細な計算方法等については第 4 章で述べる。同図に示すように、再生熱量は、ギ酸濃度 $0.1 \text{ mol-HCOOH/mol-amine}$ ($\cong 2 \text{ wt\%}$) において軽微な増加にとどまったものの、 $0.3 \text{ mol-HCOOH/mol-amine}$ ($\cong 6 \text{ wt\%}$) においては CO_2 吸収容量の低下等により顕著な増加が見られた。また、前節で述べたパイロットプラント等でのアミン PCC の連続運転事例において、再生熱量の経時変化を報告した研究はいくつか存在する。前述の Niederaussem での AMP/PZ 水溶液を用いた事例では、褐炭火力発電からの排ガスの一部を分離対象とし、 CO_2 回収率 90%、 CO_2 回収量 $7.2 \text{ tonne per day (TPD)}$ の条件で 13000 時間の連続運転を実施した。結果として、運転開始から 4200 時間後において、酸性の劣化生成物（ギ酸、酢酸、シュウ酸、グリコール酸、プロピオン酸、硝酸）の濃度の合計値は約 0.12 wt\% となり、再生熱量は、運転開始から 420 時間後に比べて約 0.15 GJ/t-CO_2 低減するという結果が得られている(Moser, Wiechers, Schmidt, Garcia Moretz-Sohn Monteiro, et al., 2021)。一方、同プラントで MEA30 wt% 水溶液を用いた連続運転においては、運転開始から約 7800 時間後の液交換直前のピーク時において酸性の劣化生成物（ギ酸、酢酸、シュウ酸、グリコール酸、プロピオン酸、硝酸）の濃度の合計値は約 3.65 wt\% となり CO_2 回収率 (90%) を維持できなくなったため、液流量を増やしたという報告がある(Moser et al., 2020)。また、Tarong の 8 m PZ を吸収液として用いた事例では、黒炭火力発電所 (1400 MW) からの排ガスの一部から、 CO_2 回収率 90%、 CO_2 回収量 7.2 TPD の条件で 1700 時間の連続運転を実施した。結果として、主要な酸性劣化生成物（ギ酸、酢酸、シュウ酸）は約 0.65 wt\% まで蓄積したが、再生熱量については、再生塔温度 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ および $155 \text{ }^\circ\text{C}$ での運転期間において、時間経過とともにそれぞれ維持および低下した(Cousins et al., 2015)。また、東芝による日本の三川での連続運転においても、石炭火力発電所排ガスの一部から、 CO_2 回収率 90%、 CO_2 回収量 10 TPD の条件で 800 時間強の連続運転が実施されたが、酸性の劣化生成物（ギ酸、酢酸、シュウ酸）の濃度の合計値は約 0.03 wt\% で、再生熱量にほとんど経時

変化は見られなかった(Saito et al., 2014). いずれの事例においても, このような結果が得られた理由については, 明記されていない. 以上の結果は, 劣化生成物の過度な蓄積は再生熱量の増加をもたらすものの, エネルギーペナルティを維持あるいは低減可能な劣化生成物の濃度域が存在することを示唆している. しかしながら, これらの挙動のメカニズムや要因については明らかになっていないのが現状である. 劣化が運転特性に及ぼす影響については, 2.5.6 節で再度述べる.

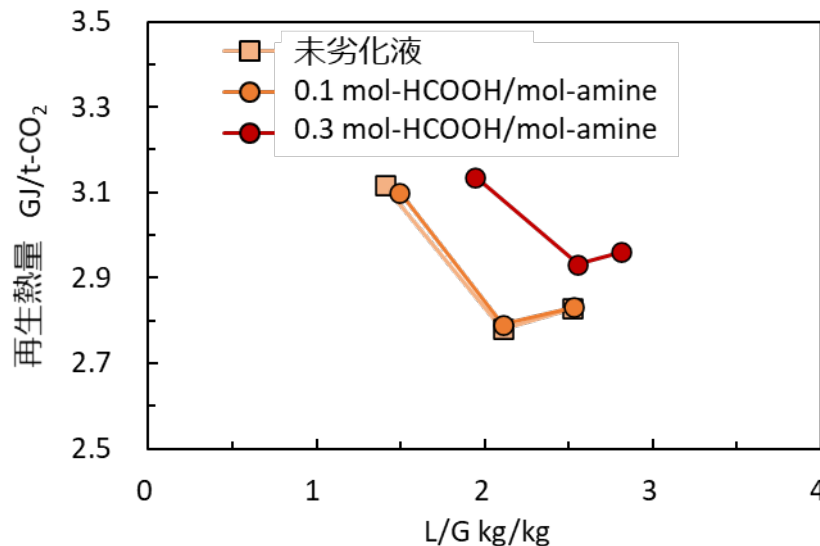


図 2.6 プロセスシミュレーションによる AMP/PZ 水溶液およびギ酸を添加した AMP/PZ 水溶液の再生熱量の計算結果

2.5.4 吸収液劣化の抑制策

前節の発泡や腐食等の操業上の問題およびアミンロスなどを踏まえると, 吸収液劣化抑制のための対策が重要である. 表 2.2 に既往研究における劣化抑制策を示す. 吸収液劣化の抑制の方法としては, まず, 耐久性のあるアミンを用いることが有効である. 前述の通り, 代表的なアミンとしては AMP, PZ および PZ の派生種などが酸化劣化および熱劣化に比較的強いことがわかっている. 熱劣化抑制の観点で, 各アミンについて再生塔下部温度の上限が存在する(G. T. Rochelle, 2012)ため, 実運転においてはその温度以下で運転することが必要である.

劣化防止剤等の開発の試みも存在する. 劣化防止剤は, 酸素および過酸化物除去剤, キレート剤, 安定性塩の 3 つに大別される. 代表的なキレート剤としては, Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) がある. また, 過酸化物除去剤として, ビシンが有効である(Blachly & Ravner, 1964, 1966). これらキレート剤と酸素および過酸化物除去剤は, 時間の経過とともに効果がなくなり, 補填が必要になることが課題であった. 一方, ヨウ素カリウム (KI) などの安定性塩は, 時間経過とともに消費されないため, 補填が最小限で済み, 有望視されてきた. KI などの安定性塩が酸化劣化を防ぐメカニズムとし

では、塩析効果により酸素の溶解度を下がることなどが提唱されている(Goff & Rochelle, 2006). Goff と Rochelle は、KI (当時は秘匿して Inh.A と呼称) が低温での酸化劣化の予防に有効であることを示した(Goff & Rochelle, 2006). Buvik らは、KI が MEA 水溶液の酸化劣化を抑制し、かつ CO₂ 吸収量や粘度への影響は軽微であることを示した(Buvik, Wanderley, et al., 2021). しかしながら、Voice は、再生塔温度域への昇温を伴う場合、Inh.A が酸化を抑制できないことを既に明らかにしていた(Voice, 2013). また、Nielsen も、模擬排ガスを用いたパイロットプラントでの連続運転において、Inh.A が PZ の酸化劣化を抑制できないことを示した(Nielsen, 2018). 以上より、酸化劣化を劣化防止剤で完全に抑制することは困難である.

吸収液に溶解した酸素を除去する装置 (Dissolved oxygen removal apparatus : DORA) の開発なども進んでおり、酸化劣化の進行抑制に効果があることを確認できているが、酸素を含まないガスを常時供給する必要がある、追加的な操業コストを要する(Figueiredo et al., 2021).

カーボンベッドの利用なども近年試みがある. Wu と Rochelle により、米国の National Carbon Capture Center (NCCC) で PZ 水溶液を用いて実施されたパイロットプラントでの連続運転では、カーボンベッドの利用で、吸収液の色は徐々に明るくなり、アンモニアの生成速度、液中のギ酸濃度を低減できることが確認された(Wu & Rochelle, 2021). 鉄、ニッケル、マンガンイオンの溶解度はカーボンベッドを用いても有意な変化はなかった. 一方で、Moser らがドイツの Niederaussem で AMP/PZ 水溶液を用いて実施したパイロットプラントでの連続運転では、カーボンベッドの使用で、吸収液の色は徐々に明るくなり、鉄、ニッケルの濃度が低下したものの、アミンの劣化速度や酸化劣化の生成物の生成速度に有意な変化は見られなかった(Moser, Wiechers, Schmidt, Rochelle, et al., 2021).

このように、比較的劣化耐性のある AMP や PZ などのアミンを用い、劣化の抑制策を施しても、完全な劣化の抑制は難しい. したがって、実運転においては、再生塔下部温度を適切な値に保つことで熱劣化を可能な限り回避しつつ、より進行の速い酸化劣化については対応策を検討していく必要がある.

表 2.2 既往研究における劣化抑制策

抑制策	実施例	効果	課題, デメリット
劣化耐性に優れたアミンの利用	AMP, PZ, 2-MPZ, 1-MPZ ^{*1}	劣化進行の抑制	完全な抑制は不可能 (特に酸化劣化)
劣化防止剤 (酸素, 過酸化物除去剤)	ビシン ^{*2}	過酸化物による酸化反応抑制	時間経過で効果低減, 補填必要 ^{*3}
劣化防止剤 (キレート剤)	EDTA, DTPA, DTPMP, DMcT ^{*1}	金属イオンの酸化促進の抑制	
劣化防止剤 (安定性塩)	KI	酸素溶解度の低減	高温で効果なし ^{*4}
カーボンベッド ^{*5}	褐炭ベースの粒状活性炭 ^{*5}	酸化劣化の抑制, 金属イオンの溶解度低減	効果なしのケースあり ^{*6}
酸素除去	DORA ^{*7} , N ₂ sparging ^{*4}	酸素溶解度の低減	酸素フリーガスの常時供給が必要

EDTA: Ethylenediaminetetraacetic acid, DORA: Dissolved oxygen removal apparatus, DTPA: Diethylenetriamine penta (acetic acid), DTPMP: Diethylenetriamine penta (methylene phosphonic acid), DMcT: 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole

*1: (Voice, 2013), *2: (Blachly & Ravner, 1964, 1966), *3: (Buvik, Wanderley, et al., 2021), *4: (Nielsen, 2018), *5: (Wu & Rochelle, 2021), *6: (Moser, Wiechers, Schmidt, Rochelle, et al., 2021), *7: (Figueiredo et al., 2021)

2.5.5 劣化対応策

実際の操業におけるアミン劣化への対応策としては、劣化生成物の除去 (リクレメーション) が最も一般的である。劣化した吸収液の一部を未使用の吸収液と交換する Bleed and feed などの方法もありうるが、劣化していない利用可能なアミンを廃棄することになるだけでなく、廃棄処理のコスト増大や環境への影響から実運転では考えにくい (Wang et al., 2015)。吸収液のリクレメーションの代表的な方法としては、電気透析法、熱再生、イオン交換法の三つが存在する (IEAGHG, 2014b)。これらの方法により、吸収液中の主要劣化生成物である HSS を 90~100% 除去することが可能である。リクレメーションは、オンラインの連続プロセスあるいはバッチ式の両方が考えられる。連続プロセスの場合、吸収液のアミンロスおよび劣化生成物の蓄積のペースとアミンのメイクアップおよびリクレメーションのペースをバランスさせることにより、長期運転において定常的な運転を維持することができる (Nielsen, 2018)。この場合、リクレメーションは PCC プロセス内を循環する吸収液の一部を抽出し連続的に実施することになり、吸収液中の劣化生成物濃度あるいは PCC プロセス内を循環する液流量に対する抽出する液流量の割合のいずれかのパラメータ

が操作条件となり、もう一方が従属的に決定されることになる。

IEAGHG, Nielsen の研究では、上述の連続的なリクレメーションおよびアミンのメイクアップにより、PCC プロセス内を循環する吸収液中のアミンおよび劣化生成物の濃度を一定に保つ運転を想定した際のコストが試算された(IEAGHG, 2014b; Nielsen, 2018)。これらの試算では、酸化劣化および熱劣化等によるアミンロスと補うメイクアップのコスト、リクレメーションの資本費および操業費、リクレメーションに伴うアミンロスのメイクアップのコストおよび PCC プロセス内を循環する吸収液中の HSS による再生熱量増加に起因する操業コストがそれぞれ試算された。ここで、HSS による再生熱量増加に起因する操業コストとは、HSS により粘度が増加し PCC の熱交換器におけるリッチ液とリーン液の対数平均温度差が大きくなることで再生熱量が増加することのみを仮定した簡易的な計算である。また、酸化劣化および熱劣化によるアミンロスおよび HSS 生成のペースは、Nielsen らが過去に実施したパイロットプラントでの連続運転における結果をもとに吸収液中の溶解酸素濃度、PZ 濃度、HSS 濃度、再生塔下部温度などの関数として定式化した予測式を用いて算出している。図 2.7 に、Nielsen による 5 m PZ を用いた石炭火力排ガスからの CO₂ 分離回収で熱再生法によるリクレメーションを想定した場合の、吸収液中の HSS 濃度に対するコストの結果を一例として示す(Nielsen, 2018)。同図に示すように、リクレメーションの資本費、操業費およびリクレメーションに伴うアミンロスのメイクアップのコストはいずれも、定常状態における吸収液中の HSS 濃度と反比例の関係にある。一方で、酸化劣化に起因するアミンメイクアップのコストおよび HSS による再生熱量増加に起因する操業コストは、定常状態における吸収液中の HSS 濃度増加に伴い増加する。それゆえ、これらのコストの総和は、定常状態における吸収液中の HSS 濃度に対して極小値をもった。

Moser らは、Niederaussem のパイロットプラントでの AMP/PZ 水溶液を対象とした連続運転において、イオン交換法を試みたが、劣化生成物を完全に除去できてはいない(Moser, Wiechers, Schmidt, Rochelle, et al., 2021)。同プラントでの MEA 水溶液を対象とした連続運転においては Bleed and feed が実施されたが、液交換直後から劣化生成物の蓄積は進行してしまうことが確認されている(Moser et al., 2020)。

以上の結果より、実運転において、リクレメーション等の対応策により吸収液中の劣化生成物を完全に除去した状態を維持するのは困難であり、かつ操業コストの増大を招くため得策ではない。

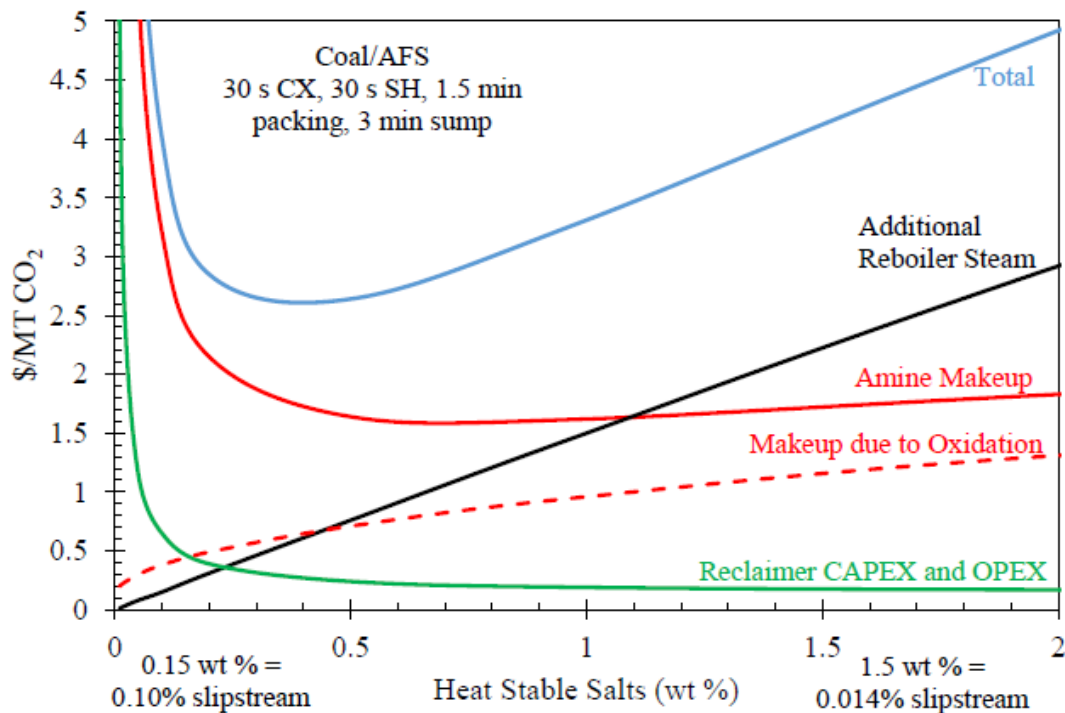


図 2.7 定常状態における吸収液中の HSS 濃度に対するメイクアップ、リクレメーションおよび HSS 蓄積に伴う再生熱量増加によるコストの試算結果(Nielsen, 2018)

2.5.6 劣化生成物蓄積による液特性、運転特性およびエネルギーペナルティの変化

2.5.4 節では、吸収液劣化の完全な抑制は難しいことを述べた。2.5.5 節では、吸収液劣化への対応策としてリクレメーションがあるが、実運転で吸収液中の劣化生成物を完全に除去した状態を維持するのは、困難かつ操業コストの増大を招くことを述べた。以上の 2 点より、実運転においては、プロセス内を循環する吸収液が劣化生成物を含んだ状態での操業が想定される。このような操業において、劣化生成物が蓄積し組成が変化すれば、液特性は変化するため運転特性およびエネルギーペナルティにも影響が及ぶことが想定される。2.5.3 節で述べたように、パイロットプラントで実施された分離回収プロセスの長期連続運転およびプロセスシミュレーションの結果では、劣化生成物の過大な蓄積は再生熱量の増加をもたらすものの、エネルギーペナルティを維持あるいは低減可能な劣化生成物の濃度域が存在することが示唆されているが、その理由については十分に検証されていない。劣化生成物に起因する液特性変化およびその運転特性への影響を明らかにしていくことは、実運転での吸収液の長期利用における劣化生成物の濃度管理や運転条件設定等の操業指針を見出す上で重要である。表 2.3 に、既往研究における劣化生成物が液特性に及ぼす影響についての評価事例を示す。本節では、以下これらの事例について述べる。

表 2.3 既往研究における劣化生成物が液特性に及ぼす影響の評価

文献	吸収液	劣化生成物	評価内容	結果
1	MEA30 wt%	ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸, シュウ酸, マロン酸, グリコール酸, 乳酸, ビシン	初期溶液 pH, 平衡 CO ₂ 吸収量, CO ₂ 吸収速度 CO ₂ 放散速度	低下 増加
2	MEA30 wt%	ギ酸, 酢酸	CO ₂ 吸収反応熱 気液平衡特性 CO ₂ 吸収速度	増加 平衡 CO ₂ 分圧増加 高 CO ₂ ローディングで増加
3	7 m MEA, 8 m PZ	ギ酸, 酢酸, シュウ酸など	粘度	増加
4	MEA30 wt%, 実劣化液	ギ酸, 酢酸, 硫酸ナトリウム, 未知物質 (実劣化)	気液平衡特性	平衡 CO ₂ 分圧増加
5	秘匿液, 実劣化液	ギ酸, 酢酸, シュウ酸など	CO ₂ 吸収反応熱 気液平衡特性 比熱	増加 平衡 CO ₂ 分圧増加 低下
6	MEA20~40 wt%, 実劣化液	ギ酸, 酢酸, N-acethylethanolamine	密度, 粘度, 電気導度, 屈折率	増加

1 : (Ling et al., 2019), 2 : (Nakagaki et al., 2014), 3 : (Nielsen, 2018), 4 : (Aronu et al., 2014), 5 : (パク, 2018), 6 : (Ju et al., 2018)

Ling らは, MEA30 wt%水溶液に様々な酸 (ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸, シュウ酸, マロン酸, グリコール酸, 乳酸, ビシン) を添加した液を用いてバッチ式の CO₂ 吸収・放散試験を実施し, HSS の影響を評価した(Ling et al., 2019). 結果として, HSS は初期溶液 pH, 平衡 CO₂ 吸収量, CO₂ 吸収速度を低下させる一方で, CO₂ 放散速度を増加させることが示された. バッチ式 CO₂ 吸収・放散プロセスにおける CO₂ 吸収容量については, ギ酸, 酢酸等を添加した場合には酸性成分添加なしの吸収液に比べて減少した一方で, 酪酸などを添加した場合には酸性成分添加なしの吸収液に比べて増大した.

中垣らは, MEA 水溶液に代表的な酸性物質であるギ酸および酢酸を添加し, CO₂ 吸収反応熱, 気液平衡特性および CO₂ 吸収速度への影響を実験的に評価した(Nakagaki et al., 2014). 気液平衡特性としては, 吸収塔温度域および再生塔温度域いずれの実験条件においても, 所与の CO₂ 分圧における CO₂ ローディングが酸性物質添加により低下した. また, CO₂ 吸収反応熱については, 酸性物質添加により増加することが示された. CO₂ 吸収速度について, 低 CO₂ ローディング域においては, 酸性物質を添加した吸収液の方が酸性物質

添加なしの液に比べて遅いが、高 CO_2 ローディング域では酸性物質添加なしの液の方が遅かった。

Nielsen は、7 m MEA 水溶液および 8 m PZ 水溶液を対象に、ギ酸、シュウ酸などの有機酸および無機酸（硫酸および硝酸）を添加した場合の粘度を測定した(Nielsen, 2018)。各酸の添加により吸収液の粘度は増加した。また、硫酸やシュウ酸など 2 価の陰イオンが、ギ酸や酢酸など 1 価の陰イオンに比べて、粘度への影響が大きいことを示した。

Aronu らは、未劣化の MEA30 wt%水溶液、未劣化液に酸性物質を添加した模擬劣化液および二つのパイロットプラント (Maasvlakte, Heilbronn) の連続運転で得られた MEA 水溶液の実劣化液を対象に気液平衡特性を実験的に取得した(Aronu et al., 2014)。Maasvlakte, Heilbronn それぞれの劣化液では、異なる濃度の HSS (Maasvlakte : 0.45 mol/kg, Heilbronn : 0.015 mol/kg) が含まれていることが滴定分析により確認されており、他の劣化生成物の定性・定量分析結果などは不明である。両液の配合割合を $\text{Maasvlakte}/(\text{Heilbronn} + \text{Maasvlakte}) = 31, 67, 100\%$ (重量比) と変えることで HSS 濃度が 0.12, 0.24, 0.35 mol/kg という 3 種類の溶液が用意された。なお、いずれの劣化液についても、MEA を添加することでフリーの MEA 濃度すなわち実際の MEA 濃度と HSS 濃度の差が 4.91 mol/kg (30 wt%相当) になるよう調整している。結果として、所与の平衡 CO_2 分圧において、劣化液および模擬劣化液の CO_2 ローディングは、未劣化液と比べて同程度あるいは低くなることが示された。なお、 CO_2 ローディングの定義について、同論文においては、フリーの MEA 濃度に対する CO_2 濃度として計算している。したがって、本博士論文および一般的な CO_2 ローディングの定義に倣い全アミン濃度に対する CO_2 濃度とした場合、Aronu らの結果としては、所与の平衡 CO_2 分圧において劣化液および模擬劣化液の CO_2 ローディングは、未劣化液と比べて低くなったと言える。以上より、酸性物質は所与の平衡 CO_2 分圧における CO_2 ローディングを低下させる作用をもつことが示唆され、前述の中垣ら(Nakagaki et al., 2014)の気液平衡特性の結果の傾向と一致する。

早稲田大学中垣研究室と某国内重工メーカーとの共同研究では、実劣化液の液特性挙動の把握を目的として、酸性物質を添加した模擬劣化液により実劣化液の液特性を模擬する試みがなされた(バク, 2018)。実劣化液（以下実劣化開発液）は、共同研究先のオリジナルの吸収液（二種類のアミンを混ぜたブレンド液、以下未劣化開発液）を吸収材として用い、海外の微粉炭焚き火力発電所の実排ガスの一部を対象とし、約 5000 時間の CO_2 分離回収の連続運転を実施することにより作製された。模擬劣化液（以下模擬劣化開発液）は、未劣化開発液に、劣化液中の劣化生成物のうち定量分析できた 8 種類の酸性物質を実劣化開発液と同濃度分添加することで作製された。次に、作製した未劣化開発液、模擬劣化開発液および実劣化開発液を対象に液特性評価試験が実施された。気液平衡特性について、所与の CO_2 分圧における平衡 CO_2 ローディングは、高い方から順に、未劣化開発液、模擬劣化開発液、実劣化開発液となった。また、液比熱については、高い方から順に、未劣化開発液、模擬劣化開発液、実劣化開発液となった。 CO_2 吸収反応熱は、未劣化液に比べて模

擬劣化開発液および実劣化開発液で高くなった。このように、模擬劣化開発液は、実劣化開発液の液比熱や気液平衡特性を定量的には正確に再現できなかったものの、実劣化開発液の液特性の傾向については定性的な再現ができています。実際に、中和滴定した結果、実劣化開発液には、模擬劣化開発液の約 1.5 倍の酸性物質（未知物質を含む）が含まれていることがわかった。これら実劣化開発液中の酸性物質と同量の酸性物質を模擬劣化開発液に添加することで、模擬劣化開発液の液特性は実劣化開発液により近づくと考えられる。以上の結果より、酸性物質が劣化液の液特性に対して重要な影響を及ぼすことが示唆された。

Ju らは、カナダの CO₂ 回収プラントでの実運転で作製された MEA の実劣化液および MEA 水溶液にギ酸、酢酸、N-acethylethanolamine を等量添加した模擬劣化液を対象に、常温での密度、粘度、電気電導度、屈折率を測定した (Ju et al., 2018)。N-acethylethanolamine は MEA の代表的な劣化生成物でアミドの一種である。実劣化液および模擬劣化液のいずれも、劣化生成物を含まないフレッシュ液と比較して、密度、粘度、電気電導度、屈折率が増大することが示された。

以上より、既往研究においては、酸性物質が液特性に及ぼす影響を実験的に評価した事例が多い。また、酸性物質添加による液特性変化は、実劣化による液特性変化の傾向と一致している部分もあり、酸性物質は液特性に対して重要な影響を及ぼすことが示唆されたとと言える。しかしながら、いずれの事例も運転特性への影響までは論じられておらず、劣化と運転特性の関係性についての理解は不十分である。

2.5.7 吸収液劣化に関するプロセスシミュレーション

本節では、既往研究で実施された吸収液劣化に関するプロセスシミュレーションについてまとめる。

(1) 酸性物質を添加したプロセスシミュレーション

運転特性に対する酸性物質の影響をプロセスシミュレーションで評価した事例はいくつか存在する。表 2.4 に、それらの事例を示す。例えば、Freguia と Rochelle は、MEA33.5 wt% 水溶液にギ酸をアミン濃度の 10%（モル分率ベース）添加した吸収液でプロセスシミュレーションを実施し、約 5% 再生熱量が低減するという結果を得た (Freguia & Rochelle, 2003)。再生熱量低減の理由について、ギ酸が CO₂ 放散性能向上、すなわち所与の CO₂ ローディングにおける平衡分圧増大に寄与する点が挙げられているものの、その他の液特性変化およびその運転特性への影響などについては言及がない。また、Weiland と Sivasubramanian は、リン酸によって部分的に中和（0～10%）された MDEA 水溶液で被分離ガスから H₂S を除去するプロセスのシミュレーションを実施した (Weiland & Sivasubramanian, 2004)。結果として、約 2% の MDEA が中和されたときに再生熱量は極小化されることを示した。ただし、その理由については、リン酸によるフリーアミンのロスと CO₂ 放散性能向上のトレードオフへの言及にとどまっている。Elmoudir は、5 M MEA 水溶液、2.5 M MEA/ 2.5 M MDEA 水溶液のそれぞれに等量のギ酸、酢酸およびシュウ酸

を 0.5～7 wt% 添加し、リボイラ入熱量一定の条件でシミュレーションを実施し、CO₂ 回収率等の運転特性を評価した(Elmoudir, 2012). CO₂ 回収率の結果として、5 M MEA の場合は、いずれの酸性物質濃度においても 89±1% に収まっており、2.5 M MEA/ 2.5 M MDEA の場合は、酸性物質濃度 4 wt% までは 89±1% に収まっているが、それ以降の濃度で減少した. 同論文では、5 M MEA の場合の CO₂ 回収率の維持および微増の要因として、酸性物質による CO₂ 放散性能向上でリーンローディングが低下することを挙げているが、それ以上の詳細な言及は見られない. Feron らは、一般的なアミン PCC プラントの長期運転で生じる HSS の蓄積を表現するため、AMP27 wt%/PZ13 wt% 水溶液にギ酸を 2 wt% 添加した吸収液でプロセスシミュレーションを実施しているが、ギ酸添加の影響についての考察はない(Feron et al., 2020).

表 2.4 既往研究における酸性物質を添加した場合のプロセスシミュレーション

文献	吸収液	劣化生成物	性能 (再生熱量 or 回収率)
(Freguia & Rochelle, 2003)	MEA33.5 wt%	ギ酸	向上
(Weiland & Sivasubramanian, 2004)	MDEA37 wt%	リン酸	2%の MDEA 中和で最も良い
(Elmoudir, 2012)	5 M MEA	ギ酸, 酢酸, シュウ酸	維持
	2.5 M MEA/2.5 M MDEA	ギ酸, 酢酸, シュウ酸	酸濃度 4 wt% までは維持
(Feron et al., 2020)	AMP27 wt%/PZ13 wt%	ギ酸	言及なし

このように、酸性物質を添加した吸収液でのプロセスシミュレーションの事例は存在する. また、酸性物質を添加しても再生熱量は維持あるいは低減するという結果が得られており、前述のパイロットプラントでの傾向と一致する. この結果を裏付ける理由の一つとして、酸性物質による CO₂ 放散性能向上が挙げられている. しかしながら、実際には、酸性物質によってその他の液特性 (密度, 粘度, 比熱など) も変化し運転特性に影響を及ぼすことが想定されるが、その検討は不十分である. 例えば、2.5.6 節で述べたように、一般的に吸収液劣化により密度や粘度は増大し(Ju et al., 2018; Nielsen, 2018), 熱交換器の熱伝達に影響を及ぼすことが考えられるが、上記いずれのプロセスシミュレーションにおいても、これらの影響は考慮できていない.

(2)劣化液モデル構築

既往研究においては、劣化進行に伴う液組成変化を予測するシミュレーションモデルの構築も試みられてきた. Léonard らは、MEA 水溶液の代表的な劣化生成物の生成反応を組

み込み、MEA のロスやアンモニア生成量等の予測をプロセスシミュレーションで初めて試みた(Léonard et al., 2015). また、Dhingra らは、MEA 水溶液を対象としたアミン PCC プロセスにおいて、劣化進行に伴う液組成変化を予測するモデルを構築し、パイロットプラントでの排ガス中のアンモニア濃度と液中の鉄イオン濃度の経時変化を予測できることを示した(Dhingra et al., 2017).

このように、劣化進行に伴う液組成変化を予測するシミュレーションは可能であるが、モデル構築のためにはラボスケール実験での劣化生成物の定量・定性分析、劣化メカニズムの解明などが必要である。上記で対象とされた MEA 水溶液などは劣化の既往研究事例も豊富であるが、新たに開発した吸収液などで同様のシミュレーションを実施することは容易ではない。加えて、上記二つのモデルのいずれも、生成された劣化生成物の物性データを反映したモデルではなく、劣化液の液特性や運転特性の予測は対象としていない。

エネルギーペナルティおよびコスト削減の観点では、吸収液劣化時においても再生熱量等を可能な限り低く抑えた状態を維持することが重要である。したがって、劣化液の運転特性を予測可能なプロセスシミュレーションモデルを構築し CAE ツールとして用い、効率的な運転条件を探索したり、FEED 段階での設備仕様を検討したりすることも価値がある。しかしながら、現状では、実劣化液の運転特性を予測可能なシミュレーションモデルの構築等の試みは見当たらない。

2.6 コスト試算

1.6 節で述べた通り、本論文の第 6 章では、第 3 章と第 4 章で得られた火力発電所適用想定のアミン PCC システムの運転特性結果を用いて、CCS のコスト試算を実施する。本節では、コスト試算の代表的な既往研究をレビューする。また、本論文で特に重要な分離回収のコスト試算について、第 6 章での試算方法を定めることを目的に、既往研究における分離回収コストの試算方法についてもまとめた。

なお、CO₂ 分離回収コストは一般的に、式(2. 8)で定義され、分離回収のコストを含む発電コストから計算される。また、輸送および貯留コストは一般的に、年間にかかったコストの総額を年間の輸送および貯留量で除することで算出される。CO₂ avoided コストは式(2. 9)で定義され、輸送と貯留のコストを含む発電コストから計算され、CCS 全体のコストに相当する。

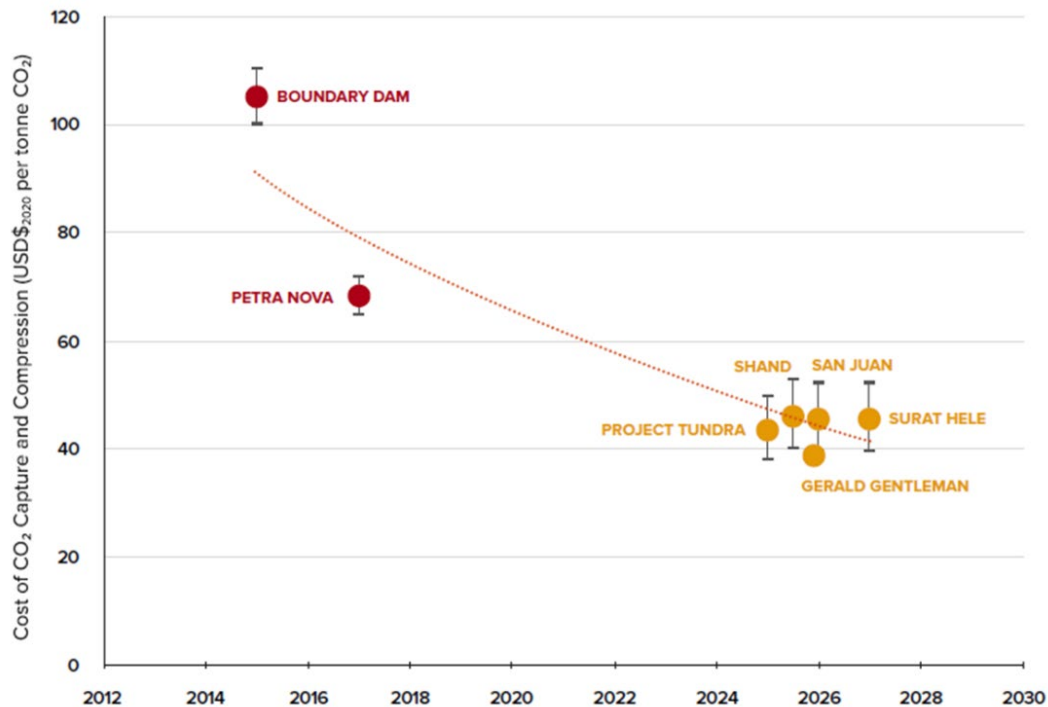
$$\text{Cost of CO}_2 \text{ Captured}[\text{円/t-CO}_2] = \frac{(\text{COE}_{\text{with PCC}} - \text{COE}_{\text{w/o PCC}})[\text{円/MWh}]}{C_{\text{CO}_2}[\text{t-CO}_2/\text{MWh}]} \quad (2. 8)$$

$$\begin{aligned} \text{Cost of CO}_2 \text{ Avoided}[\text{円/t-CO}_2] \\ = \frac{(\text{COE}_{\text{with CCS}} - \text{COE}_{\text{w/o CCS}})[\text{円/MWh}]}{(E_{\text{CO}_2, \text{w/o CCS}} - E_{\text{CO}_2, \text{with CCS}})[\text{t-CO}_2/\text{MWh}]} \end{aligned} \quad (2. 9)$$

2.6.1 分離回収コスト試算の既往研究概要

既往研究において、CO₂ 分離回収コストの試算事例は数多く存在する。米国のエネルギー省 (Department of Energy : DOE) の National Energy Technology Laboratory (NETL) は、亜臨界および超々臨界微粉炭焚石炭火力発電所 (PCPP), 天然ガス複合発電所 (NGCC) へのアミン PCC 適用を想定した各ケースの CO₂ 分離回収コストを試算し、これまでにいくつかの報告書を出している (Black, 2010; James et al., 2019; Ramezan et al., 2007; Zoelle et al., 2015)。これらの報告書はいずれも新設想定 (Greenfield) であるが、CCS 設備を後付け (レトロフィット) する場合の試算なども実施されている (Chou et al., 2013, 2016)。近年出されている報告書においては、CO₂ 分離回収設備として Shell の Cansolv システムを想定しており、PCPP および NGCC それぞれの場合の CO₂ avoided コストを 73.5 USD₂₀₁₈/t-CO₂ および 102.2 USD₂₀₁₈/t-CO₂ と試算した (James et al., 2019)。欧州では、European Benchmarking Task Force (EBTF) (Manzolini et al., 2015) や European Technology Platform for Zero Emission Fossil Power Plants (ZEP) (ZEP, 2011a) なども試算結果を報告している。例えば、EBTF では、PCPP と NGCC それぞれに対して、MEA 水溶液および AMP23 wt%/PZ12 wt% 水溶液を用いた CO₂ 分離回収設備を適用した場合のコストを試算した。結果として、PCPP および NGCC それぞれの場合の CO₂ avoided コストは、39.2~45.9 €/t-CO₂ および 46.8~49.0 €/t-CO₂ であった。なお、同文献では、輸送および貯留のコストが含まれていない。その他、IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) (IEAGHG, 2019) や Global CCS Institute (GCCSI) (GCCSI, 2011, 2021b; Irlam, 2017) などでもコスト試算がある。IEAGHG は、CCUS 付き火力発電のゼロエミッションに向け、CO₂ 回収率 99% 以上の操業におけるコスト試算などにも取り組んでいる (IEAGHG, 2019)。GCCSI は、国ごとの資本費の違いなどロケーションファクターを考慮し、各国でのコスト試算などを実施している (GCCSI, 2011; Irlam, 2017)。その他、大学等の研究機関でもコスト試算の事例はある (Feron et al., 2019; K. Li, Leigh, et al., 2016; Oexmann et al., 2008)。例えば、Feron らは、次世代アミン PCC の標準液候補として AMP 27 wt%/PZ13 wt% 水溶液を推奨し、PCPP および NGCC それぞれの場合の CO₂ avoided コストを 42.8 €/t-CO₂ および 67.1 €/t-CO₂ と試算した (Feron et al., 2020)。同文献においても、輸送および貯留のコストは含まれていない。

これらのコスト試算の結果に加え、既に商用化された 2 つのプロジェクトおよび現在 FEED 段階にあるプロジェクトでのコスト結果なども報告されている。図 2. 8 に、その結果を示す (GCCSI, 2021b)。同図に示すように、2017 年に操業を開始した Petra nova プロジェクトのコスト (70 USD₂₀₂₀/t-CO₂) は、2014 年に操業を開始した Boundary dam プロジェクト (105 USD₂₀₂₀/t-CO₂) に比べて、大幅に削減されている。また、現在 FEED 段階にあり、2020 年代半ばの商用化を目指している各プロジェクトのコスト試算結果では、50 USD₂₀₂₀/t-CO₂ 程度を達成できると見込まれる。

図 2.8 CO₂分離回収（圧縮込み）コスト(GCCSI, 2021b)

このように、分離回収コストおよび CO₂ avoided コストの試算事例は数多くあり、技術開発、Learning-by-doing などによりコストは着実に削減できている。しかしながら、削減困難なエネルギーペナルティがあるのと同様に、分離回収コストの削減にも限界はある(Bui et al., 2018)。さらなるコスト削減を目指す上では、現状と目標とのギャップを把握し、コスト内訳の整理から、今後の研究開発の指針を見出すことが重要ある。このような目的でコストの内訳に着目した既往研究は限られており(K. Li, Leigh, et al., 2016; Matuszewski et al., 2011)、いずれも 2.2 節や 2.3 節で述べたような技術開発を十分に反映した試算ではない。したがって、吸収液開発やプロセス改良等を取り入れた分離回収システムのコスト試算を実施し、その内訳等を整理していくことが必要だと言える。

2.6.2 輸送、貯留コスト試算の既往研究概要

CO₂ の輸送手段としては、陸上の場合はパイプライン、洋上の場合は船舶の利用が一般的である。また、CO₂ の貯留は、陸上および海底下両方の場合が考えられる。いずれの輸送、貯留手段においても、年間の資本費と操業費を算出し、年間の CO₂ 輸送、貯留量で除すことで、コストを算出できる。陸上のパイプラインによる輸送としては、NETL(USDOE, 2018)や ZEP(ZEP, 2011c)によるコスト試算が代表的である。パイプライン輸送コストは、CO₂ 輸送量や輸送距離に依存するが、CO₂ 輸送量 3~10 Mt/year、輸送距離 250 km において、概ね 2~10 USD₂₀₁₃/t-CO₂ 程度である(Rubin et al., 2015; USDOE, 2018; ZEP, 2011c)。

NETL(USDOE, 2018)は、米国内のパイプラインのデータをもとに、陸上パイプラインのコストを推算可能なスプレッドシートモデルを提供しており、概算に利用できる(IEAGHG, 2014a). 船舶の輸送としては、IEAGHG や TNO(Kler et al., 2016)による試算が代表的である. IEAGHG は、CO₂ 輸送量 2 Mt/year, 輸送距離 1000 km の条件で船舶輸送コストを 28 €/2018/t-CO₂ と試算した(IEAGHG, 2020). 貯留については、ZEP(ZEP, 2011b, 2019), NETL(Morgan & Grant, 2014), National Petroleum Council(National Petroleum Council, 2019)などがコスト試算を実施している. ZEP の試算によると、貯留コストは、CO₂ 貯留量および貯留地の特徴に依存し、CO₂ 貯留量 1 Mt/year および 5 Mt/year それぞれの場合において、7~20 €/t-CO₂ および 1~6 €/t-CO₂ である(ZEP, 2011b). 我が国においては、北海道の苫小牧での CCS 実証事業の結果をもとに、CO₂ 貯留コストを CO₂ 貯留量 1 Mt/year の条件で 1,517 円/t-CO₂ との試算がある(経済産業省, 2020).

2.6.3 分離回収コストの試算方法

前述の通り、一般的に CO₂ 分離回収コストは、式(2. 8)で表される(Zoelle et al., 2015). 同式中の発電コスト (Cost of electricity: COE) は、式(2. 10)より計算される(Theis, 2019). 同式において、発電所への分離回収システムの導入に伴い、資本費 (CAPEX), 操業固定費 (OC_{FIX}) および操業変動費 (OC_{VAR}) はそれぞれ増加し、発電量 (MW) は低下する. 分離回収システムの導入前後におけるこれらの値をそれぞれ算出することで、分離回収コストの計算が可能である. また、式(2. 11)に示すように、年間で分離回収にかかる総コスト (Total annualized cost : TAC) を算出し、CO₂ 回収コストを算出する場合もある(Brandl et al., 2021; Danaci et al., 2021; Lin & Rochelle, 2014; Mores et al., 2012).

$$\text{COE}[\text{円/MWh}] = \frac{\text{CAPEX}[\text{円/year}] + \text{OC}_{\text{FIX}}[\text{円/year}] + \text{OC}_{\text{VAR}}[\text{円/year}]}{(\text{CF})(365)(24)(\text{MW})[\text{MWh/year}]} \quad (2. 10)$$

$$\text{Cost of CO}_2 \text{ Captured}[\text{円/t-CO}_2] = \frac{\text{TAC}[\text{円/year}]}{\text{CO}_2 \text{ captured}[\text{t/year}]} \quad (2. 11)$$

(1)資本費

火力発電所と分離回収設備それぞれの資本費の計算が必要である. 資本費は、いくつかの諸項目から成り立っており、その総額を算出する必要がある. まず、装置費、材料費および人件費を計上した Bare erected cost (BEC) を算出する. 次に、エンジニアリング (Engineering), 調達 (Procurement), 建設 (Construction) のコスト (EPCC) およびプロセスとプロジェクトの不慮の事態に備えた予備費 (Contingencies) を BEC に加えて Total plant cost (TPC) を算出する. その次に、試運転のコスト, 予備費, オーナー管理費を TPC に加えて Total overnight cost (TOC) を算出する. さらに、建設中の資本費の

物価上昇などを考慮した追加コストを加える場合もある。上述のうち、ほとんどの試算において、BEC, EPCC, Contingencies およびオーナー管理費は、考慮されている(GCCSI, 2011, 2021a; IEAGHG, 2019; Manzolini et al., 2015; ZEP, 2011a; Zoelle et al., 2015)。火力発電所の BEC については、米国 DOE の NETL や EBTF など主要な公的研究機関や政府機関が報告書にて公開しており、これらを用いることが可能である(Manzolini et al., 2015; Zoelle et al., 2015)。プラントの規模が異なる場合は、スケールファクターを用いて換算することも可能である(Tribe & Alpine, 1986)。分離回収設備の資本費については、上述の報告書での報告値を用いることも可能であるが、Aspen Capital Cost Estimator®, Aspen Process Economic Analyzer®等の推算ツールが用いられる場合も多い(Feron et al., 2019, 2020; IEAGHG, 2019; K. Li, Leigh, et al., 2016)。また、EPCC, Contingencies コスト、オーナー管理費などは計算された BEC をもとに換算係数を用いて計算することが一般的である(Feron et al., 2020; IEAGHG, 2019; Manzolini et al., 2015; ZEP, 2011a)。

(2) 操業費

操業費は、操業固定費と操業変動費に大別される。操業固定費としては、操業および保守のための労務費、固定資産税、保険費などが含まれる。労務費等は、必要な人員と人件費から計算される。固定資産税等は、TPC などの資本費をもとに計算されることが多い(Feron et al., 2020; IEAGHG, 2019; Zoelle et al., 2015)。操業変動費には、燃料、排ガス処理剤、水、アミン補填費などが含まれ、それぞれの単価と年間の使用量より推算する。

(3) 発電量, エネルギーペナルティ

発電量等の火力発電所の運転特性は、発電所のプロセスシミュレーションモデルを用いて計算されることが一般的である。ツールとして、Ebsilon® Professional や Aspen Plus® が用いられるケースが多い(Feron et al., 2019, 2020; Luo et al., 2015; Oexmann et al., 2008)。秘匿性のあるモデルを用いて計算される場合も存在する(Manzolini et al., 2015)。分離回収プロセスのシミュレーションモデルと組み合わせることで、分離回収設備導入時の運転特性を計算することが可能である。TAC を用いて回収コストを算出する際は、発電所の発電量を計算する代わりに、分離回収の運転に要する熱・電気エネルギーをコストに換算する必要がある。再生熱量、所要電力および供給蒸気と電力の単価より操業コストが計算される(Brandl et al., 2021; Danaci et al., 2021; K. Li, Leigh, et al., 2016; Mores et al., 2012)。

2.7 まとめ

本章では、アミン PCC の既往研究についてレビューし、当該分野の研究課題と本論文の研究方針について以下の通り整理した。

- ① 吸収液開発において、アミン水溶液と非水系溶液が有力である。アミン水溶液では、

特に高い吸収容量をもつヒンダードアミンが既に商用プラントでも用いられている。ヒンダードアミンの欠点である低いCO₂吸収速度を補うため、PZ等の加速助剤を加えたブレンド液も有効で、パイロットプラント等での実証が進められている。非水系溶液について、水に代わる溶媒の種類は様々な選択肢があるが、溶媒ごとに高粘度、高い揮発性等の課題がある。CO₂吸収容量や吸収速度などの主要な液特性についても、概ね水溶液の方が優れた性能を示している。本論文では、従来標準液であるMEA水溶液および次世代のアミンPCCの標準液候補であるAMP/PZ水溶液を評価対象とすることとした。

- ② 代表的なプロセス改良策としてAIC, RS, LVCおよびFGPなどが広く用いられている。また、プロセス改良は、パイロットプラント等での実証が進められており、既に商用プロセスでも取り入れられていることから、これらをシステム評価に反映していくことは重要である。今回取り上げた改良策のうち、LVCは再生熱量の削減効果は比較的大きいものの、圧縮機のための追加的な設備投資およびその所要動力が必要になる。そこで、本論文では、第3章以降のシステム評価において、比較的追加的なコストが軽微でかつ広く用いられているAIC, FGPおよびRSについて検討する。
- ③ プロセスや吸収液の改良による再生熱量の削減効果あるいは再生熱量の内訳の変化を示した事例は数多くあるが、それでも削減できずに残った液昇温熱と蒸発潜熱に着目し、両者のそれぞれに関与する吸収液の液特性や運転条件についての課題を明確化する試みはほとんど見当たらない。このような評価を試みるにあたり、従来の再生熱量内訳の評価およびシステム内の機能連関の考慮については改善の余地がある。以上より、本論文の第3章では、これらの評価方法を見直すことで、エネルギーペナルティ低減に向けた課題を明確化する。
- ④ アミンPCCの吸収液の劣化において劣化耐久性に優れたアミンを用いても、数多くのパイロットプラントでの実証試験において酸化劣化は進行が確認されている。劣化抑制策の効果はあくまで限定的であり、リクレメーションで劣化生成物を完全に除去した状態を維持することは操業コストの観点で難しいことから、実運転においては、吸収液が劣化生成物を含んだ状態での操業が想定される。パイロットプラントで実施された分離回収プロセスの長期連続運転およびプロセスシミュレーションの結果では、劣化生成物の過度な蓄積は再生熱量の増加をもたらすものの、エネルギーペナルティを維持あるいは低減可能な劣化生成物の濃度域が存在することが示唆されているが、そのメカニズムについては十分に明らかになっていない。既往研究では、代表的な劣化生成物である酸性物質を含む模擬劣化液および実プラントでの連続運転で得られた実劣化液の液特性の実験的評価、酸性物質を添加した吸収液でのプロセスシミュレーションなどがあるが、劣化に起因する各液特性の変化が運転特性に及ぼす影響について包括的な視点での考察は不十分である。したがって、本論文の第4章では、プロセスシミュレーションおよび実験によるシステム評価を実施し、劣化に起因する各液特

性の変化が運転特性に及ぼす影響について明らかにすることで、吸収液劣化時の操作指針を得る。

- ⑤ 劣化液の運転特性を予測可能なプロセスシミュレーションモデルを構築して CAE ツールとして用い、効率的な運転条件を探索したり、FEED 段階での設備仕様を検討したりすることも価値があるが、現状では、実劣化液の運転特性を予測可能なシミュレーションモデルの構築等の試みは見当たらない。それゆえ、本論文の第 5 章では、このようなモデル構築の方法論について提案する。
- ⑥ フルチェーン CCS のコストのうち、特に分離回収のコストは、数多くの政府機関、公的研究機関などで試算されている。既に商用化済みあるいは現在 FEED 段階にあるプロジェクトでのコスト結果なども報告されており、分離回収コストは技術開発や Learning-by-doing などにより着実に削減されている。さらなるコスト削減を目指す上では、現状と目標とのギャップを把握し、コスト内訳の整理から今後の研究開発の指針を見出すことが重要であるが、このような目的でコストの内訳に着目した既往研究は限られている。したがって、本論文の第 6 章では、吸収液開発やプロセス改良等を取り入れた分離回収システムのコスト試算を実施し、その内訳を評価していく。また、上記のシステムに加え、理想的な再生熱量を達成可能な仮想 PCC システムを用いた場合でのコスト試算も実施し、コストの内訳等から今後の削減策を考える。

2 章での主な記号

A	伝熱面積あるいは気液接触面積 m^2
C_{CO_2}	CO_2 回収量 t/MWh
CAPEX	資本費コスト 円/year
CF	Capacity factor (設備稼働率)
COE	Cost of electricity (発電コスト) 円/MWh
c_p	比熱 $\text{kJ/(kg}\cdot\text{K)}$
E_{CO_2}	CO_2 排出量 t/MWh
FCR	Fixed charge rate
G	ガス流量 kg/s
H	塔高さ m
L	吸収液の質量流量 kg/s
MW	実発電量 MW
OC	Operating cost (操業コスト) 円/year
P	圧力 kPa
$P_{\text{CO}_2}^*$	平衡 CO_2 分圧 kPa
Q	リボイラ入熱量 MW
q	再生熱量 $\text{GJ/t}\cdot\text{CO}_2$

R	気体定数 $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$
T	温度 K
TAC	Total annualized cost $\text{円}/\text{year}$
u	液流速 m/s
U	総括熱伝達率 $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
W	電力消費量あるいはタービンでの発電量 MW
ΔH	反応エンタルピー kJ/kmol
ΔP	圧力上昇あるいは圧損 kPa
ΔT	温度差 K
$\Delta\alpha$	CO_2 ローディングキャパシティ $\text{mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}\cdot\text{amine}$
$\Delta\eta$	発電効率ペナルティ
η	発電効率
μ	粘度 $\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	密度 kg/m^3

Subscripts

abs	Absorption (吸収), 吸収塔
AUT	Auxiliary turbine (動力回収タービン)
c	Cold (熱交換器の低温側)
CCS	Carbon capture and storage
comp	Compressor (圧縮機)
cw	Cooling water pump (冷却水ポンプ)
des	CO_2 desorption (CO_2 解離)
FIX	Fixed (固定費)
h	Hot (熱交換器の高温側)
PCC	Post combustion CO_2 capture
reb	Reboiler (リボイラ)
RLHX	Rich and lean solution heat exchanger (熱交換器)
sens	Sensible heat (液昇温熱)
str	Stripper (再生塔)
vap	Vapourization of water (水の蒸発)
VAR	Variable (変動費)
w/o	Without

参考文献

- Abu-Zahra, M. R. M., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M., & Versteeg, G. F. (2007). CO₂ capture from power plants. Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(2), 135–142. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00032-1)
- Abu-Zahra, M. R. M., Schneiders, L. H. J., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M., & Versteeg, G. F. (2007). CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(06\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(06)00007-7)
- Agbonghae, E. O., Hughes, K. J., Ingham, D. B., Ma, L., & Pourkashanian, M. (2014). Optimal process design of commercial-scale amine-based CO₂ capture plants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(38), 14815–14829. <https://doi.org/10.1021/ie5023767>
- Amrollahi, Z., Ystad, P. A. M., Ertesvåg, I. S., & Bolland, O. (2012). Optimized process configurations of post-combustion CO₂ capture for natural-gas-fired power plant - Power plant efficiency analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 8, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.01.005>
- Aronu, U. E., Lauritsen, K. G., Grimstvedt, A., & Mejdell, T. (2014). Impact of heat stable salts on equilibrium CO₂ absorption. *Energy Procedia*, 63, 1781–1794. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.185>
- Ayittey, F. K., Obek, C. A., Saptoru, A., Perumal, K., & Wong, M. K. (2020). Process modifications for a hot potassium carbonate-based CO₂ capture system: a comparative study. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 10(1), 130–146. <https://doi.org/10.1002/ghg.1953>
- Bedell, S. A. (2009). Oxidative degradation mechanisms for amines in flue gas capture. *Energy Procedia*, 1(1), 771–778. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.102>
- Benquet, C., Knarvik, A., Gjernes, E., Hvidsten, A., Kleppe, R., & Akhter, S. (2021). First Process Results and Operational Experience with CESAR1 Solvent at TCM with High Capture Rates (ALIGN-CCUS Project). *15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. <https://ssrn.com/abstract=3814712>
- Bernhardsen, I. M., & Knuutila, H. K. (2017). A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pKa. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 61, 27–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.021>
- Blachly, C. H., & Ravner, H. (1964). *The Stabilization of Monoethanolamine Solutions*

for Submarine Carbon Dioxide Scrubbers.

- Blachly, C. H., & Ravner, H. (1966). Stabilization of Monoethanolamine Solutions in Carbon Dioxide Scrubbers. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 11(3), 401–403. <https://doi.org/10.1021/je60030a033>
- Black, J. (2010). *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity*. https://www.netl.doe.gov/projects/files/CostandPerformanceBaselineforFossilEnergyPlantsVol1BitCoalandNGtoElecRev2aSept2013_090113.pdf
- Brandl, P., Bui, M., Hallett, J. P., & mac Dowell, N. (2021). Beyond 90% capture: Possible, but at what cost? *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 105. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103239>
- Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., ... mac Dowell, N. (2018). Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy and Environmental Science*, 11(5), 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>
- Buvik, V., Høisæter, K. K., Vevelstad, S. J., & Knuutila, H. K. (2021). A review of degradation and emissions in post-combustion CO₂ capture pilot plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 106. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103246>
- Buvik, V., Wanderley, R. R., & Knuutila, H. K. (2021). Addition of potassium iodide reduces oxidative degradation of monoethanolamine (MEA). *Chemical Engineering Science: X*, 10. <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2021.100096>
- Chi, S., & Rochelle, G. T. (2002). Oxidative degradation of monoethanolamine. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4178–4186. <https://doi.org/10.1021/ie010697c>
- CHN ENERGY. (2021). *China's Largest CCS Pilot Project Completed*. <https://www.chnenergy.com.cn/gjnyjtwwEn/xwzx/202101/f43a59589bc84e248ecadc9872e7871e.shtml#:~:text=China%E2%80%99s%20largest%20carbon%20capture%20and%20storage%20%28CCS%29%20pilot,has%20completed%20installation%20and%20entered%20the%20debugging%20phase.>
- Chou, V., Keairns, D., Kuehn, N., Lewis, E., Pinkerton, L., Varghese, E., & Woods, M. (2013). *COST AND PERFORMANCE OF RETROFITTING NGCC UNITS FOR CARBON CAPTURE*. <https://doi.org/10.2172/1504670>
- Chou, V., Kuehn, N., Lewis, E., Turner, M., & Woods, M. (2016). *Eliminating the derate*

- of carbon capture retrofits*. <https://doi.org/doi:10.2172/1510790>
- Chowdhury, F. A., Yamada, H., Higashii, T., Goto, K., & Onoda, M. (2013). CO₂ capture by tertiary amine absorbents: A performance comparison study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(24), 8323–8331. <https://doi.org/10.1021/ie400825u>
- Cifre, P. G., Brechtel, K., Hoch, S., García, H., Asprion, N., Hasse, H., & Scheffknecht, G. (2009). Integration of a chemical process model in a power plant modelling tool for the simulation of an amine based CO₂ scrubber. *Fuel*, 88(12), 2481–2488. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.031>
- Cousins, A., Cottrell, A., Lawson, A., Huang, S., & Feron, P. H. M. (2012). Model verification and evaluation of the rich-split process modification at an Australian-based post combustion CO₂ capture pilot plant. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2(5), 329–345. <https://doi.org/10.1002/ghg.1295>
- Cousins, A., Nielsen, P., Huang, S., Cottrell, A., Chen, E., Rochelle, G. T., & Feron, P. H. (2015). Pilot-scale evaluation of concentrated piperazine for CO₂ capture at an Australian coal-fired power station: duration experiments. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 5(4), 363–373. <https://doi.org/10.1002/ghg.1507>
- Danaci, D., Bui, M., Petit, C., & MacDowell, N. (2021). En Route to Zero Emissions for Power and Industry with Amine-Based Post-combustion Capture. *Environmental Science and Technology*, 55(15). <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07261>
- Dhingra, S., Khakharia, P., Rieder, A., Cousins, A., Reynolds, A., Knudsen, J., Andersen, J., Irons, R., Mertens, J., Zahra, M. A., van Os, P., & Goetheer, E. (2017). Understanding and modelling the effect of dissolved metals on solvent degradation in post combustion CO₂ capture based on pilot plant experience. *Energies*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/en10050629>
- Elmoudir, W. (2012). *Experimental Studies for Development of a Purification Process for Single and Mixed Amine Solvents* [University of Regina]. <http://hdl.handle.net/10294/3780>
- Feron, P. H. M., Cousins, A., Jiang, K., Zhai, R., & Garcia, M. (2020). An update of the benchmark post-combustion CO₂-capture technology. *Fuel*, 273, 117776. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117776>
- Feron, P. H. M., Cousins, A., Jiang, K., Zhai, R., Shwe Hla, S., Thiruvengkatachari, R., & Burnard, K. (2019). Towards zero emissions from fossil fuel power stations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 87, 188–202. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.018>
- Figueiredo, R. v., Srivastava, T., Skaar, T., Warning, N., Gravesteijn, P., van Os, P.,

- Ansaloni, L., Deng, L., Knuutila, H., Monteiro, J., & Goetheer, E. (2021). Impact of dissolved oxygen removal on solvent degradation for post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 112. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103493>
- Flø, N. E., Faramarzi, L., de Cazenove, T., Hvidsten, O. A., Morken, A. K., Hamborg, E. S., Vernstad, K., Watson, G., Pedersen, S., Cents, T., Fostås, B. F., Shah, M. I., Lombardo, G., & Gjernes, E. (2017). Results from MEA Degradation and Reclaiming Processes at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1307–1324. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1899>
- Fostås, B., Gangstad, A., Nenseter, B., Pedersen, S., Sjøvoll, M., & Sørensen, A. L. (2011). Effects of NO_x in the flue gas degradation of MEA. *Energy Procedia*, 4, 1566–1573. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.026>
- Freeman, S. A. (2011). *Thermal Degradation and Oxidation of Aqueous Piperazine for Carbon Dioxide Capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/ETD-UT-2011-05-3290>
- Freeman, S. A., Davis, J., & Rochelle, G. T. (2010). Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.009>
- Freeman, S. A., & Rochelle, G. T. (2011). Thermal degradation of piperazine and its structural analogs. *Energy Procedia*, 4, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.021>
- Freeman, S. A., & Rochelle, G. T. (2012). Thermal degradation of aqueous piperazine for CO₂ capture: 2. product types and generation rates. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(22), 7726–7735. <https://doi.org/10.1021/ie201917c>
- Freguia, S., & Rochelle, G. T. (2003). Modeling of CO₂ capture by aqueous monoethanolamine. *AIChE Journal*, 49(7), 1676–1686. <https://doi.org/10.1002/aic.690490708>
- Gao, T., & Rochelle, G. T. (2020). CO₂ absorption from gas turbine flue gas by aqueous piperazine with intercooling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(15), 7174–7181. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05733>
- GCCSI. (2011). *Economic Assessment of Carbon Capture and Storage Technologies 2011 update*.
- GCCSI. (2021a). *Global status of CCS 2021*. <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/global-status-of-ccs-2021/>
- GCCSI. (2021b). *TECHNOLOGY READINESS AND COSTS OF CCS*.

- <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/technology-readiness-and-costs-of-ccs/>
- Goff, G. S., & Rochelle, G. T. (2006). Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO₂ capture processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2513–2521. <https://doi.org/10.1021/ie0490031>
- Gorset, O., Knudsen, J. N., Bade, O. M., & Askestad, I. (2014). Results from testing of Aker Solutions advanced amine solvents at CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 63, 6267–6280. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.658>
- Gouedard, C., Picq, D., Launay, F., & Carrette, P.-L. (2012). Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 244–270. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015>
- Heldebrant, D. J., Koech, P. K., Glezakou, V. A., Rousseau, R., Malhotra, D., & Cantu, D. C. (2017). Water-Lean Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture: Fundamentals, Uncertainties, Opportunities, and Outlook. *Chemical Reviews*, 117(14), 9594–9624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00768>
- IEAGHG. (2014a). *CO₂ Pipeline Infrastructure*. https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2013-18.pdf
- IEAGHG. (2014b). *Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-combustion CO₂ Capture*. <https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/989-2014-02-evaluation-of-reclaimer-sludge-disposal-from-CO2-pcc-process>
- IEAGHG. (2019). *Towards Zero Emissions CCS in Power Plants Using Higher Capture Rates or Biomass*. <http://documents.ieaghg.org/index.php/s/CLIZIvBI6OdMFnf>
- IEAGHG. (2020). *The Status and Challenges of CO₂ Shipping Infrastructures*.
- IEAGHG. (2022). *Prime Solvent candidates for next generation of PCC plants*.
- Iijima, M., Nagayasu, T., Kamijyo, T., & Nakatani, S. (2011). MHI's Energy Efficient Flue Gas CO₂ Capture Technology and Large Scale CCS Demonstration Test at Coal-Fired Power Plants in USA. *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review*, 48(1), 24–29.
- Ion engineering. (2019). *THE ION SYSTEMS SOLUTION*. <https://ioncleanenergy.com/our-technology/>
- Irlam, L. (2017). *GLOBAL COSTS OF CARBON CAPTURE AND STORAGE 2017 Update*. <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/global-costs-of-carbon-capture-and-storage/>

- Isogai, H., & Nakagaki, T. (2023). Exploration of optimal operating conditions for a natural gas combined-cycle power plant integrated with post-combustion CO₂ capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol/piperazine considering the propagation effect. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 122. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103816>
- James, R., Zoelle, A., Keairns, D., Turner, M., Woods, M., & Kuehn, N. (2019). *COST AND PERFORMANCE BASELINE FOR FOSSIL ENERGY PLANTS VOLUME 1: BITUMINOUS COAL AND NATURAL GAS TO ELECTRICITY*. <https://doi.org/10.2172/1569246>
- James Zhou, S., Tanthana, J., Mobley, P., Rayer, A. v, Gupta, V., Lesemann, M., Soukri, M., Lail, M., Tobiesen, A., Mejdell, T., Aronu, U. E., Grimstvedt, A., Hjarbo, K., & Hovdahl, L. (2018). Pilot Testing of a Non-Aqueous Solvent (NAS) CO₂ Capture Process. *14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-14*.
- Ju, H., Elmoudir, W., Aboudheir, A., & Mahinpey, N. (2018). Density, viscosity, refractive index, and electrical conductivity of degraded Monoethanolamine solutions at standard temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(6), 1969–1976. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b01101>
- Just, P. E. (2013). Advances in the development of CO₂ capture solvents. *Energy Procedia*, 37, 314–324. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.117>
- Karimi, M., Hillestad, M., & Svendsen, H. F. (2011a). Investigation of intercooling effect in CO₂ capture energy consumption. *Energy Procedia*, 4, 1601–1607. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.030>
- Karimi, M., Hillestad, M., & Svendsen, H. F. (2011b). Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(8), 1229–1236. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.03.005>
- Kather, A., Liebenthal, U., & Ehlers, S. (2016). Power plant integration methods for liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture. In P. H. M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 557–588). Woodhead Publishing.
- Khalifa, O., Alkhatib, I. I. I., Bahamon, D., Alhajaj, A., Abu-Zahra, M. R. M., & Vega, L. F. (2022). Modifying absorption process configurations to improve their performance for post-combustion CO₂ capture – What have we learned and what is still missing? *Chemical Engineering Journal*, 430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133096>
- Kittel, J., Idem, R., Gelowitz, D., Tontiwachwuthikul, P., Parrain, G., & Bonneau, A.

- (2009). Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies. *Energy Procedia*, 1(1), 791–797. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.105>
- Kler, R., Neele, F., Nienoord, M., Brownsort, P., Koornneef, J., Belfroid, S., Peters, L., Wijhe, A. , v., & Loeve, D. (2016). *Transportation and unloading of CO₂ by ship - a comparative assessment*.
- Knudsen, J. N., Andersen, J., Jensen, J. N., & Biede, O. (2011). Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO₂ capture process in pilot-scale. *Energy Procedia*, 4, 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.025>
- Kvamsdal, H. M., Jakobsen, J. P., & Hoff, K. A. (2009). Dynamic modeling and simulation of a CO₂ absorber column for post-combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.03.002>
- le Moulec, Y., & Neveux, T. (2016). Process modifications for CO₂ capture. In P. H. , M. , Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 305–340). Woodhead Publishing.
- le Moulec, Y., Neveux, T., al Azki, A., Chikukwa, A., & Hoff, K. A. (2014). Process modifications for solvent-based post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31, 96–112. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.09.024>
- Léonard, G., Crosset, C., Toye, D., & Heyen, G. (2015). Influence of process operating conditions on solvent thermal and oxidative degradation in post-combustion CO₂ capture. *Computers and Chemical Engineering*, 83, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.05.003>
- Léonard, G., Voice, A., Toye, D., & Heyen, G. (2014). Influence of dissolved metals and oxidative degradation inhibitors on the oxidative and thermal degradation of monoethanolamine in postcombustion CO₂ capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(47), 18121–18129. <https://doi.org/10.1021/ie5036572>
- Lepaumier, H., Picq, D., & Carrette, P. L. (2009a). New amines for CO₂ capture. II. oxidative degradation mechanisms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9068–9075. <https://doi.org/10.1021/ie9004749>
- Lepaumier, H., Picq, D., & Carrette, P.-L. (2009b). New amines for CO₂ capture. I. mechanisms of amine degradation in the presence of CO₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9061–9067. <https://doi.org/10.1021/ie900472x>
- Li, K., Cousins, A., Yu, H., Feron, P., Tade, M., Luo, W., & Chen, J. (2016). Systematic

- study of aqueous monoethanolamine-based CO₂ capture process: Model development and process improvement. *Energy Science and Engineering*, 4(1), 23–39. <https://doi.org/10.1002/ese3.101>
- Li, K., Leigh, W., Feron, P., Yu, H., & Tade, M. (2016). Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements. *Applied Energy*, 165, 648–659. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.109>
- Li, L. (2015). *Carbon Dioxide Solubility and Mass Transfer in Aqueous Amines for Carbon Capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/32321>
- Liang, H., Xu, Z., & Si, F. (2011). Economic analysis of amine based carbon dioxide capture system with bi-pressure stripper in supercritical coal-fired power plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 702–709. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.01.004>
- Lin, Y. J. (2016). *Modeling advanced flash stripper for carbon dioxide capture using aqueous amines* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/41988>
- Lin, Y. J., & Rochelle, G. T. (2014). Optimization of advanced flash stripper for CO₂ capture using piperazine. *Energy Procedia*, 63, 1504–1513. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.160>
- Lindqvist, K., Jordal, K., Haugen, G., Hoff, K. A., & Anantharaman, R. (2014). Integration aspects of reactive absorption for post-combustion CO₂ capture from NGCC (natural gas combined cycle) power plants. *Energy*, 78, 758–767. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.070>
- Ling, H., Liu, S., Gao, H., & Liang, Z. (2019). Effect of heat-stable salts on absorption/desorption performance of aqueous monoethanolamine (MEA) solution during carbon dioxide capture process. *Separation and Purification Technology*, 212, 822–833. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.001>
- Luo, X., Wang, M., & Chen, J. (2015). Heat integration of natural gas combined cycle power plant integrated with post-combustion CO₂ capture and compression. *Fuel*, 151, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.030>
- Mangalapally, H. P., & Hasse, H. (2011). Pilot plant study of two new solvents for post combustion carbon dioxide capture by reactive absorption and comparison to monoethanolamine. *Chemical Engineering Science*, 66(22), 5512–5522. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.06.054>
- Manzolini, G., Sanchez Fernandez, E., Rezvani, S., Macchi, E., Goetheer, E. L. V., &

- Vlugt, T. J. H. (2015). Economic assessment of novel amine based CO₂ capture technologies integrated in power plants based on European Benchmarking Task Force methodology. *Applied Energy*, 138, 546–558. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.066>
- Matuszewski, M., Ciferno, J., Marano, J. J., & Chen, S. (2011). *Research and Development Goals for CO₂ Capture Technology*. <https://doi.org/10.2172/1597091>
- Meldon, J. H. (2011). Amine screening for flue gas CO₂ capture at coal-fired power plants: Should the heat of desorption be high, low or in between? *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2011.08.006>
- Mores, P., Rodríguez, N., Scenna, N., & Mussati, S. (2012). CO₂ capture in power plants: Minimization of the investment and operating cost of the post-combustion process using MEA aqueous solution. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 148–163. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.002>
- Morgan, D., & Grant, T. (2014). *FE/NETL CO₂ saline storage cost model: model description and baseline results*. [https://www.netl.doe.gov/projects/files/FY14_FENETLCO₂SalineStorageCostModelDescriptionandBaselineResults_071814.pdf](https://www.netl.doe.gov/projects/files/FY14_FENETLCO2SalineStorageCostModelDescriptionandBaselineResults_071814.pdf)
- Morken, A. K., Pedersen, S., Kleppe, E. R., Wisthaler, A., Vernstad, K., Ullestad, Ø., Flø, N. E., Faramarzi, L., & Hamborg, E. S. (2017). Degradation and emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1245–1262. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379>
- Morken, A. K., Pedersen, S., Nesse, S. O., Flø, N. E., Johnsen, K., Feste, J. K., de Cazenove, T., Faramarzi, L., & Vernstad, K. (2019). CO₂ capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongstad (TCM). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 82, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.12.018>
- Moser, P., Schmidt, S., Sieder, G., Garcia, H., & Stoffregen, T. (2011). Performance of MEA in a long-term test at the post-combustion capture pilot plant in Niederaussem. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.05.011>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Charalambous, C., Garcia, S., & Sanchez Fernandez, E. (2020). Results of the 18-month test with MEA at the post-combustion capture pilot plant at Niederaussem – new impetus to solvent management, emissions and dynamic behaviour. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 95, 102945. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102945>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Goetheer, E.,

- Charalambous, C., Saleh, A., van der Spek, M., & Garcia, S. (2021). ALIGN-CCUS: Results of the 18-month test with aqueous AMP/PZ solvent at the pilot plant at Niederaussem – solvent management, emissions and dynamic behavior. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 109(1), 103381. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103381>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Rochelle, G. T., Knuutila, H. K., Vevelstad, S. J., Garcia, J., Monteiro, M.-S., Gravesteijn, P., & Figueiredo, R. V. (2021). *Demonstrating solvent management technologies for an aqueous AMP/PZ solvent*. <https://ssrn.com/abstract=3812211>
- Nakagaki, T., Tanaka, I., Furukawa, Y., Sato, H., & Yamanaka, Y. (2014). Experimental evaluation of effect of oxidative degradation of aqueous monoethanolamine on heat of CO₂ absorption, vapor liquid equilibrium and CO₂ absorption rate. *Energy Procedia*, 63, 2384–2393. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.260>
- National Petroleum Council. (2019). *DUAL CHALLENGE DUAL CHALLENGE A Roadmap to At-Scale Deployment of CARBON CAPTURE VOLUME I • REPORT SUMMARY*. www.npc.org
- Nielsen, P. T. (2018). *Oxidation of piperazine in post-combustion carbon capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/68015>
- Nielsen, P. T., Li, L., & Rochelle, G. T. (2013). Piperazine degradation in pilot plants. *Energy Procedia*, 37, 1912–1923. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.072>
- Oexmann, J., Hensel, C., & Kather, A. (2008). Post-combustion CO₂-capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(4), 539–552. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.04.002>
- Oexmann, J., & Kather, A. (2009). Post-combustion CO₂ capture in coal-fired power plants: Comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA. *Energy Procedia*, 1(1), 799–806. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.106>
- Oexmann, J., & Kather, A. (2010). Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.010>
- Oexmann, J., Kather, A., Linnenberg, S., & Liebenthal, U. (2012). Post-combustion CO₂ capture: chemical absorption processes in coal-fired steam power plants. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2(2), 80–98.

- <https://doi.org/10.1002/ghg.1273>
- Oh, S. Y., Yun, S., & Kim, J. K. (2018). Process integration and design for maximizing energy efficiency of a coal-fired power plant integrated with amine-based CO₂ capture process. *Applied Energy*, 216, 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.100>
- Otitoju, O., Oko, E., & Wang, M. (2021). Technical and economic performance assessment of post-combustion carbon capture using piperazine for large scale natural gas combined cycle power plants through process simulation. *Applied Energy*, 292. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116893>
- Puxty, G., & Maeder, M. (2016). The fundamentals of post-combustion capture. In P. H. M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 13–34). Woodhead Publishing.
- Rabensteiner, M., Kingler, G., Koller, M., & Hochenauer, C. (2016). Pilot plant study of aqueous solution of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol for post combustion carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 51, 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.04.035>
- Ramezan, M., Skone, T. J., Nsakala, N. ya., & Liljedahl, G. N. (2007). *Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-Fired Power Plants*. <https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/159713/carbon-dioxide-capture-existing-coal-fired-power-plants.pdf>
- Reppich, M. (1999). Use of high performance plate heat exchangers in chemical and process industries. *Int. J. Therm. Sci*, 38, 999–1008.
- Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., & Meuleman, E. (2016). Degradation of amine-based solvents. In P. H. M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 399–424).
- Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., Adeloju, S. B., Chaffee, A. L., & Meuleman, E. (2015a). Evaluation of methods for monitoring MEA degradation during pilot scale post-combustion capture of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, 407–419. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.001>
- Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., Adeloju, S. B., Chaffee, A. L., & Meuleman, E. (2015b). Monoethanolamine degradation during pilot-scale post-combustion capture of CO₂ from a brown coal-fired power station. *Energy and Fuels*, 29(11), 7441–7455. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00713>
- Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., Adeloju, S. B., Chaffee, A. L., & Meuleman, E. (2015c). Primary sources and accumulation rates of inorganic anions and dissolved metals in a MEA absorbent during PCC at a brown coal-fired power station. *International*

- Journal of Greenhouse Gas Control*, 41, 239–248.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.07.004>
- Rezazadeh, F., Gale, W. F., Akram, M., Hughes, K. J., & Pourkashanian, M. (2016). Performance evaluation and optimisation of post combustion CO₂ capture processes for natural gas applications at pilot scale via a verified rate-based model. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 53, 243–253.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.08.003>
- Rezazadeh, F., Gale, W. F., Rochelle, G. T., & Sachde, D. (2017). Effectiveness of absorber intercooling for CO₂ absorption from natural gas fired flue gases using monoethanolamine solvent. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 58, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.01.016>
- Rochelle, G., Chen, E., Freeman, S., van Wagener, D., Xu, Q., & Voice, A. (2011). Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.011>
- Rochelle, G. T. (2012). Thermal degradation of amines for CO₂ capture. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.004>
- Rochelle, G. T. (2016). Conventional amine scrubbing for CO₂ capture. In P. , H. , M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 35–68). Woodhead Publishing.
- Rochelle, G. T., Wu, Y., Chen, E., Akinpelumi, K., Fischer, K. B., Gao, T., Liu, C. T., & Selinger, J. L. (2019). Pilot plant demonstration of piperazine with the advanced flash stripper. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 84, 72–81.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.03.014>
- Rubin, E. S., Davison, J. E., & Herzog, H. J. (2015). The cost of CO₂ capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 378–400.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.018>
- Sachde, D., & Rochelle, G. T. (2014). Absorber intercooling configurations using aqueous piperazine for capture from sources with 4 to 27% CO₂. *Energy Procedia*, 63, 1637–1656. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.174>
- Saito, S., Udatsu, M., Kitamura, H., Murai, S., Kato, Y., Maezawa, Y., & Watando, H. (2014). Development and evaluation of a new amine solvent at the mikawa CO₂ capture pilot plant. *Energy Procedia*, 51, 176–183.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.020>
- Sanchez Fernandez, E., Goetheer, E. L. V., Manzolini, G., Macchi, E., Rezvani, S., & Vlugt, T. J. H. (2014). Thermodynamic assessment of amine based CO₂ capture technologies in power plants based on European Benchmarking Task Force

- methodology. *Fuel*, 129, 318–329. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.042>
- Semenova, T. A., & Leites, I. L. (1977). *The Purification of Technological Gases* (T. A. Semenova & I. L. Leites, Eds.; 2nd ed.).
- Senger, G., & Wozny, G. (2011). Experimentelle Untersuchung von Schaum in Packungskolonnen. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 83(4), 503–510. <https://doi.org/10.1002/cite.201000210>
- Sexton, A. J. (2008). *Amine oxidation in carbon dioxide capture processes* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/18121>
- Sherman, B. (2016). *Thermodynamic and Mass Transfer Modeling of Aqueous Hindered Amines for Carbon Dioxide Capture*.
- Singh, A., & St  phenne, K. (2014). Shell Cansolv CO₂ capture technology: Achievement from first commercial plant. *Energy Procedia*, 63, 1678–1685. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.177>
- Smith, K. H., Nicholas, N. J., & Stevens, G. W. (2016). Inorganic salt solutions for post-combustion capture. In P. H. M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 145–166). Woodhead Publishing.
- St  phenne, K. (2014). Start-up of world’s first commercial post-combustion coal fired ccs project: Contribution of shell cansolv to saskpower boundary dam iccs project. *Energy Procedia*, 63, 6106–6110. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.642>
- Theis, J. (2019). *Cost Estimation Methodology for NETL Assessments of Power Plant Performance*. <https://doi.org/10.2172/1567185>
- Thiel, W. R. (2003). Transition metal mediated oxygen transfer to organo nitrogen compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 245(1–2), 95–106. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00058-4)
- Tobiesen, F. A., Svendsen, H. F., & Mejdell, T. (2007). Modeling of blast furnace CO₂ capture using amine absorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(23), 7811–7819. <https://doi.org/10.1021/ie061556j>
- Tribe, M. A., & Alpine, R. L. W. (1986). SCALE ECONOMIES AND THE “0.6 RULE.” *Engineering Costs and Production Economics*, 10, 271–278.
- USDOE. (2018). *FE/NETL CO₂ Transport Cost Model (2018): Description and User’s Manual*.
- van Wagener, D. H., Liebenthal, U., Plaza, J. M., Kather, A., & Rochelle, G. T. (2014). Maximizing coal-fired power plant efficiency with integration of amine-based CO₂ capture in greenfield and retrofit scenarios. *Energy*, 72, 824–831. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.117>
- Voice, A. K. (2013). *Amine oxidation in carbon dioxide capture by aqueous scrubbing*

- [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/30393>
- von Harbou, I., Mangalapally, H. P., & Hasse, H. (2013). Pilot plant experiments for two new amine solvents for post-combustion carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18, 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.08.002>
- Wanderley, R. R., Pinto, D. D. D., & Knuutila, H. K. (2020). Investigating opportunities for water-lean solvents in CO₂ capture: VLE and heat of absorption in water-lean solvents containing MEA. *Separation and Purification Technology*, 231, 115883. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115883>
- Wanderley, R. R., Pinto, D. D. D., & Knuutila, H. K. (2021). From hybrid solvents to water-lean solvents – A critical and historical review. *Separation and Purification Technology*, 260. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118193>
- Wang, T., Hovland, J., & Jens, K. J. (2015). Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 27(C), 276–289. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.037>
- Weiland, R. H., & Sivasubramanian, M. S. (2004). Effect of heat-stable salts on amine absorber and regenerator performance. *Fall Meeting AIChE*. https://cdn.csdurant.com/media/ogtrt.com/publications/49/AIChE_Austin.pdf
- Wu, Y., & Rochelle, G. T. (2021). Effects of carbon treating on piperazine oxidation in pilot plant testing of PZASTM. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 112. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103502>
- Xue, B., Yu, Y., & Chen, J. (2018). Process Simulation and Energy Consumption Analysis for CO₂ Capture with Different Solvents. In F. Aloui & I. Dincer (Eds.), *Green Energy and Technology Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 1 Fundamentals* (pp. 1413–1434). Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-62572-0>
- Yamada, H., Chowdhury, F. A., Goto, K., & Higashii, T. (2013). CO₂ solubility and species distribution in aqueous solutions of 2-(isopropylamino)ethanol and its structural isomers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.03.027>
- Yuan, Y. (2018). *Mass Transfer Rate in Semi-Aqueous Amines for CO₂ Capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/70605>
- ZEP. (2011a). *The Costs of CO₂ Capture Post-demonstration CCS in the EU*.
- ZEP. (2011b). *The Costs of CO₂ Storage Post-demonstration CCS in the EU*.
- ZEP. (2011c). *The Costs of CO₂ Transport Post-demonstration CCS in the EU*.
- ZEP. (2019). *The cost of subsurface storage of CO₂*.

- <https://ec.europa.eu/commission/sites/beta-political/files/political-guidelines-next->
- Zhang, W., Chen, J., Luo, X., & Wang, M. (2017). Modelling and process analysis of post-combustion carbon capture with the blend of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 63, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.04.018>
- Zhao, B., Liu, F., Cui, Z., Liu, C., Yue, H., Tang, S., Liu, Y., Lu, H., & Liang, B. (2017). Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650 MW power plant: Process improvement. *Applied Energy*, 185, 362–375. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.009>
- Zoelle, A., Keairns, D., Pinkerton, L. L., Turner, M. J., Woods, M., Kuehn, N., Shah, V., & Chou, V. (2015). *Cost and performance baseline for fossil energy plants volume 1a: bituminous coal (PC) and natural gas to electricity revision 3*. <https://doi.org/10.2172/1480987>
- パクヒョンソク. (2018). CO₂分離回収用化学吸収液の劣化に関する研究 ～石炭火力排ガスによる長時間使用後の基礎特性変化～. 早稲田大学修士論文.
- 石川秀. (2012). 実効CO₂ローディングの拡張を目的とした2成分系混合吸収液の特性評価. 早稲田大学卒業論文.
- 経済産業省. (2020). 苫小牧におけるCCS大規模実証試験 30万トン圧入時点報告書 (「総括報告書」).

第3章 プロセスシミュレーションモデルの構築とシステム評価

3.1 はじめに

第2章で述べたように、火力発電所への適用を想定したアミン PCC のプロセスシミュレーションを用いたシステム評価は数多くの先行研究が存在するが、それらには、再生熱量内訳の不十分な評価やシステム内の機能連関の考慮不足など、改善の余地がある。本章では、これらの点において新たな評価法を提案するとともに、その評価の具体的なツールとしてプロセスシミュレーションモデルを構築する。また、構築したモデルを用いたシステム評価により、さらなるエネルギーペナルティ低減に向けた課題を明確化する。

3.2 発電所モデルの構築

3.2.1 NGCC モデル

汎用プロセスシミュレータ Aspen Plus®を用いて定格 641 MW の総出力 (Gross output) をもつ NGCC のプロセスシミュレーションモデルを構築した。プロセスシミュレータの種類としては、Aspen Plus®(Abu-Zahra, Schneiders, et al., 2007; Li, Leigh, et al., 2016), gPROMS(Lucquiaud & Gibbins, 2011), Protreat®(Feron et al., 2019, 2020; Ramezan et al., 2007), CHEMSIM(Cifre et al., 2009), EBSILON® Professional(Feron et al., 2019, 2020)などがあるが、これらの中でも Aspen Plus®は、アミン PCC の研究における使用実績が十分である(Goto et al., 2013)ことから、本研究で使用するものとした。NGCC システムは、ガスタービン、廃熱回収ボイラ (Heat recovery steam generator : HRSG)、蒸気タービンおよび凝縮器で構成される。図 3.1 および図 3.2 に、NGCC システムの構成図およびプロセスフローダイアグラム (Process flow diagram : PFD) をそれぞれ示す。システムの主な諸元は、US-DOE (米国エネルギー省) の National Energy Technology Laboratory (NETL) による報告書に倣い決定した(Zoelle et al., 2015)。熱力学物性の計算に用いる状態方程式 (Equation of state : EOS) について、Luo らに倣い、Peng–Robinson (Peng & Robinson, 1976) EOS に Boston–Mathias modifications (Neau, Hernández-Garduza, et al., 2009; Neau, Raspo, et al., 2009) を加えた PR–BM および STEAMNBS (Aspen Technology, 2012) EOS をガスタービンサイクルの排ガスおよび蒸気サイクルの水蒸気に対してそれぞれ用いた(Luo, Wang, et al., 2015)。表 3.1 に燃料の諸元を示す。軸出力は、各タービンでの不可逆断熱熱落差より計算した。NGCC システムの補機類 (Balance of plant : BOP) の所内動力については、NETL 報告書の推定値をそのまま用いた。表 3.2 に NETL の報告書における NGCC システム代表諸元と本モデルのシミュレーション結果の比較を示す。同表より、本モデルのシミュレーションの結果は、NETL の報告書の代表諸元

を概ね模擬しており，本モデルが同報告書の結果をトレース可能であると判断した．表 3.3 に HRSG 出口における排ガスの諸元の計算結果を示す．

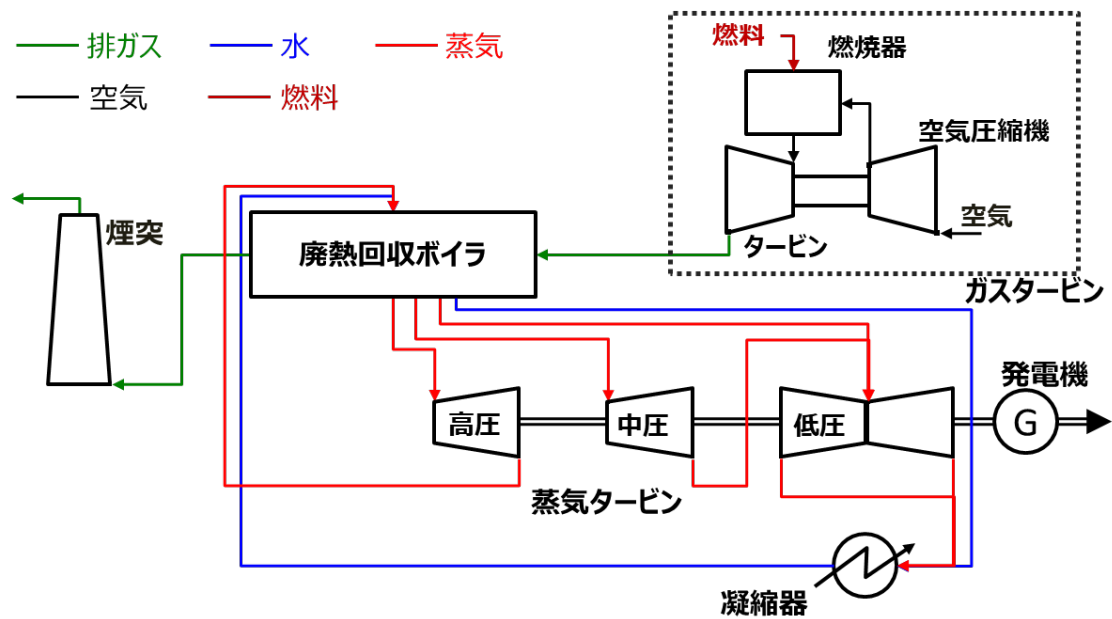


図 3.1 NGCC システムの構成図 (Isogai & Nakagaki, 2023)を和訳

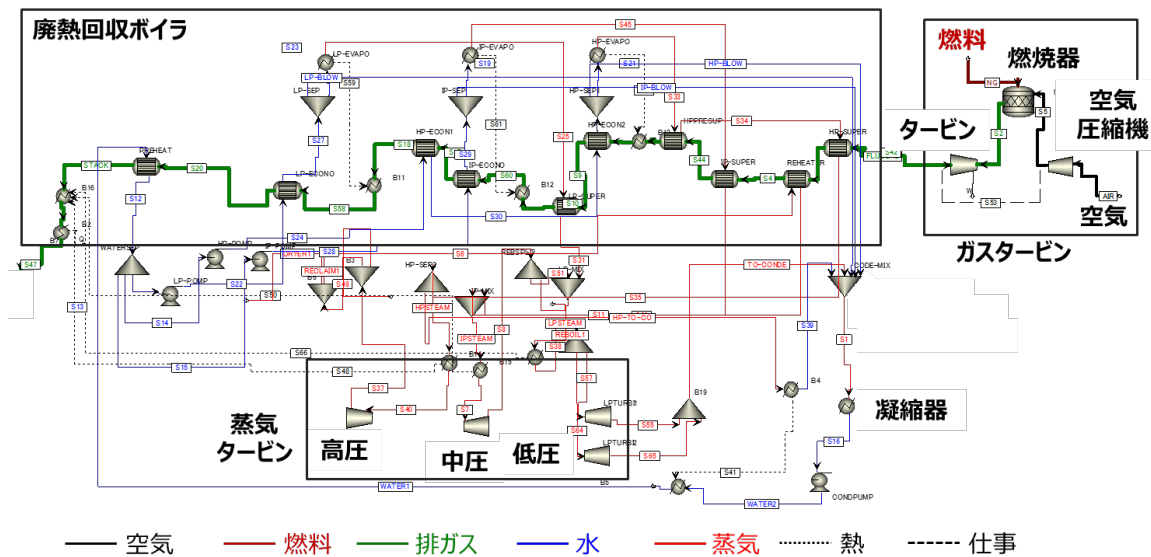


図 3.2 NGCC システムの PFD (Isogai & Nakagaki, 2023)を和訳

表 3.1 NGCC システムの燃料諸元(Isogai & Nakagaki, 2023)

組成 vol%*						消費流量	高位発熱量 (Higher heating value : HHV) kJ/kg
CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂	kg/s	
93.1	3.2	0.7	0.4	1.0	1.6	23.37	52,581

*メタンチオールは微量(5.75×10^{-6} vol%)につき無視した。

表 3.2 NETL 報告書における NGCC システム代表諸元と本モデルのシミュレーション結果の比較(Isogai & Nakagaki, 2023)

	単位	NETL 報告書	本モデル
総出力	MW	641	640.1
正味出力	MW	630	629.0
BOP 動力	MW	11	11.07
正味発電効率	%	51.27	51.19
蒸気温度 (主蒸気, 再熱)	°C	566, 566	565.5, 565.5
蒸気圧力 (主蒸気, 再熱)	MPa	16.65, 4.2	16.65, 4.2
主蒸気流量	kg/s	163.3	163.324

表 3.3 HRSG 出口における排ガスの諸元(Isogai & Nakagaki, 2023)

組成 vol%				質量流量 kg/s	温度 °C	圧力 kPa
N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O			
75.1	3.9	12.6	8.4	1029.69	116.7	102.04

3.2.2 PCPP モデル

汎用プロセスシミュレータ Aspen Plus®を用いて定格 580 MW の総出力をもつ PCPP のプロセスシミュレーションモデルを構築した。PCPP システムは、ボイラ、蒸気タービン、凝縮器、脱硝設備 (Selective catalytic reduction : SCR)、バグハウス、脱硫設備 (Flue gas desulfurization : FGD)、給水加熱器およびボイラ供給水用ポンプ (Boiler feed pump turbine drives : BFPTD) で構成される。図 3.3 および図 3.4 に PCPP システムの構成図および PFD をそれぞれ示す。システムの主な諸元は、NGCC と同じく US-DOE の NETL による報告書に倣い決定した(Zoelle et al., 2015)。熱力学物性の計算に用いる EOS については NGCC モデルと同様に PR-BM および STEAMNBS EOS を、ボイラ排ガスおよび蒸気サイクルの水蒸気に対してそれぞれ用いた。軸出力は、各タービンでの不可逆断熱熱落差より計算した。PCPP システムの BOP 動力については、NETL 報告書の推定値をそのまま用いた。燃料は NETL 報告書に倣い、Bituminous Illinois No.6 とした。表 3.4 に同燃料

の諸元を示す．表 3. 5 に NETL の報告書における PCPP システム代表諸元と本モデルのシミュレーション結果の比較を示す．同表より，本モデルのシミュレーションの結果は，NETL の報告書の代表諸元を概ね模擬しており，本モデルが同報告書の結果をトレース可能であると判断した．また，表 3. 6 に FGD 出口における排ガスの諸元の計算結果を示す．

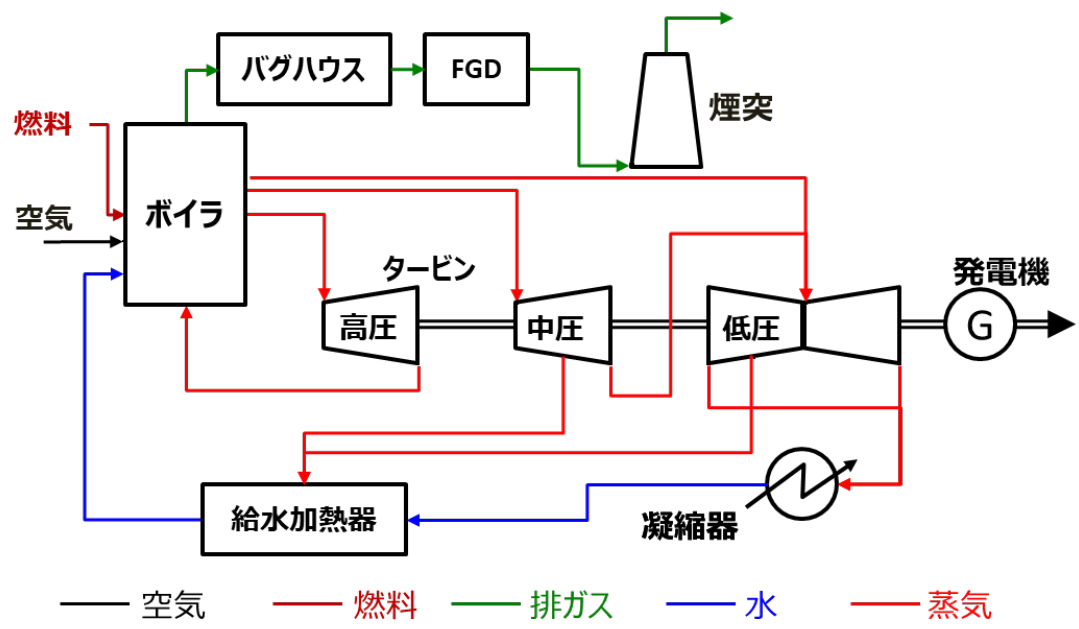


図 3. 3 PCPP システムの構成図

表 3. 4 PCPP システムの燃料諸元

組成 wt%				消費流量	高位発熱量 (Higher
Moisture	Ash	Volatile	Fixed	kg/s	heating value : HHV)
		Matter	Carbon		kJ/kg
11.12	9.7	34.99	44.19	49.57	27,113

表 3.5 NETL 報告書における PCPP システム代表諸元と本モデルのシミュレーション結果の比較

	単位	NETL 報告書	本モデル
総出力	MW	580	578.6
正味出力	MW	550	548.9
BOP 動力	MW	29.7	29.7
正味発電効率	%	40.7	40.8
蒸気温度 (主蒸気, 再熱)	°C	593, 593	593, 593
蒸気圧力 (主蒸気, 再熱)	MPa	24.2, 4.8	24.2, 4.8
主蒸気流量	kg/s	443.52	443.52

表 3.6 FGD 出口における排ガスの諸元

組成 vol%				質量流量 kg/s	温度 °C	圧力 kPa
N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O			
69.2	12.9	3.34	13.7	599.7	52.4	101.325

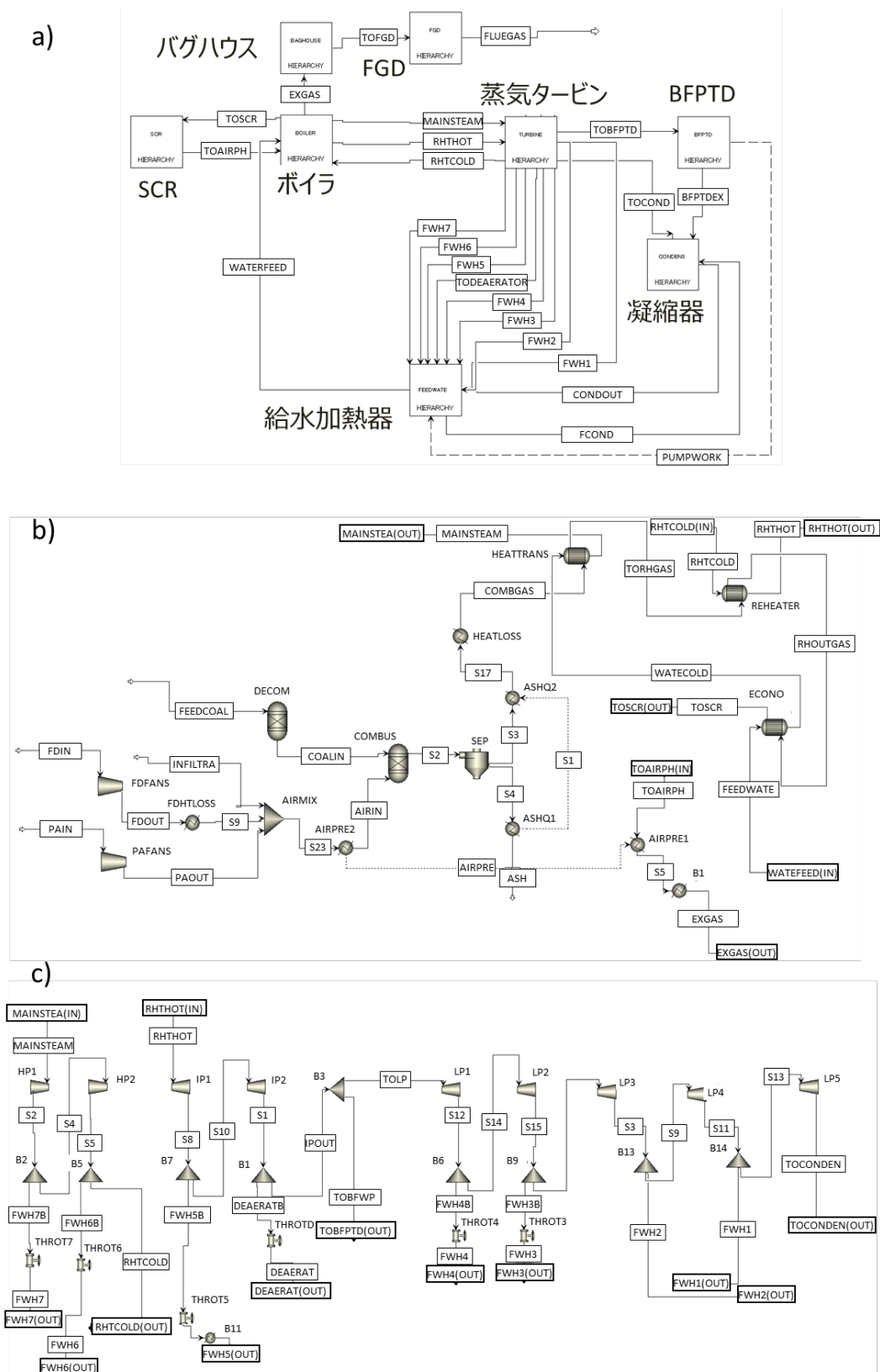


図 3.4 モデルの PFD a) PCPP システム, b)ボイラ, c)蒸気タービン (Isogai et al., 2022)を和訳

3.3 吸収液モデルの構築

3.3.1 MEA モデル

Aspen Plus® より例示モデルとして提供されている「ENRTL-RK_Rate-Based_MEA_model」をベースとして、MEAの吸収液モデルを構築した。なお、この例示モデルは、化学種のデータバンクとして「PURE36」のバージョンを用いており、以下3.3.2節で述べるAMP/PZ水溶液の吸収液モデルについても同じく「PURE36」を用いた。表3.7にMEAモデルにおける平衡化学反応式を示す。

表 3.7 MEA モデルにおける平衡化学反応式

化学反応式	反応式番号
$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	1
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	2
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	3
$\text{MEA}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$	4
$\text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	5

「ENRTL-RK_Rate-Based_MEA_model」(Aspen Technology, 2008b)は、Zhang らが構築した電解質 Non-random two-liquid (NRTL) モデル(Zhang et al., 2011)をベースに作られており、主要な液特性を概ね模擬できているが、密度や粘度などにおいて模擬が不十分であった。そこで、Aspen Plus®モデルの各化学種の物性推算式における、化学種固有の調整可能なパラメータ（以下、可変係数）を修正した。表3.8に調整した可変係数を示す。なお、ENRTL-RK モデルで用いた各種物性の推算式を本論文の付録にまとめた。式(3.1)で表される反応速度について、MEAモデルで用いた反応速度定数パラメータを表3.9に示す。同表の反応式番号5f, 5bで表されるカルバメート生成反応の速度定数パラメータは、液側物質移動係数の模擬により決定した。図3.5～図3.12に可変係数調整後のMEAモデルの各種液特性の模擬結果を示す。MEAモデルは各種液特性を概ね模擬しており、妥当であると判断した。なお、同図の実験値は既往研究の結果に加えて、本研究で実施した各種液特性試験の結果も併せて示した。本研究で実施した各種液特性試験の方法は以下の通りである。

- 気液平衡特性については、低温域および高温域において、それぞれ濡れ壁塔試験およびオートクレーブによる試験で取得した。
- 密度は、U字管振動方式密度計を用いて測定した。
- 粘度は、音叉型振動式粘度計を用いて計測した。
- 比熱と反応熱は、示差式反応熱量計を用いて計測した。
- 熱伝導率は、熱線法によって取得した。

これらの実験の詳細な説明については、4.3.1節で述べる。本研究で実施した各種液特性試

験の結果の妥当性は、最低 2 件の文献の結果と図上で重ね合わせ、それらとの一致性によって判断した。ただし、比熱および熱伝導率については、同じ試験条件で測定した文献値が複数件見当たらなかったため、それぞれ 1 件の文献値との一致性で判断した。

$$r_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \prod c_i^{a_{ij}} \quad (3.1)$$

表 3.8 MEA モデル*で調整した可変係数

Parameter name	Species <i>i</i>	Species <i>j</i>	Tempera- ture units	Property units	Value
CPAQ0/1	MEAH ⁺	-	K	J/(kmol·K)	180222
CPAQ0/2	MEAH ⁺	-	K	J/(kmol·K)	-250
CPIG/1	MEA	-	K	J/(kmol·K)	-15000
IONMUB/1	MEAH ⁺	-	K	m ³ /kmol	0.6
IONMUB/2	MEAH ⁺	-	K	m ³ /kmol	-0.00015
IONMUB/1	MEACOO ⁻	-	K	m ³ /kmol	0.4
IONMUB/2	MEACOO ⁻	-	K	m ³ /kmol	0
KLDIP/1	MEA	-	C	kW/(m·K)	2.4313×10 ⁻⁴
KLDIP/2	MEA	-	C	kW/(m·K)	-1.206×10 ⁻⁷
VLCLK/1	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	-	m ³ /kmol	0.0568
VLCLK/2	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	-	m ³ /kmol	0.1548
VLCLK/1	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	-	m ³ /kmol	0.1311
VLCLK/2	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	-	m ³ /kmol	-0.04

*電解質の表面張力計算モデル (SIG2ONSG) について、オプションコード 1=-5, オプションコード 2=1. 電解質の熱伝導率モデル (KL2RDL) について、オプションコード 1=0, オプションコード 2=0.

表 3.9 MEA モデルの反応速度定数パラメータ

反応式 番号*1	反応式	k^0	E MBtu/ lbmol	T_0 K	C_i の ベース	文献
2f	$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	1.33×10^{17}	23.8482	-	Mole gamma	(Aspen Technology, 2008b)
2b	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	6.63×10^{16}	46.1808	-	Mole gamma	(Aspen Technology, 2008b)
5f	$\text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2.008×10^{15}	17.7404	-	Mole gamma	This work
5b	$\text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.67×10^{24}	29.7324	-	Mole gamma	This work

*1 : 「f」, 「b」 はそれぞれ forward, backward を示す.

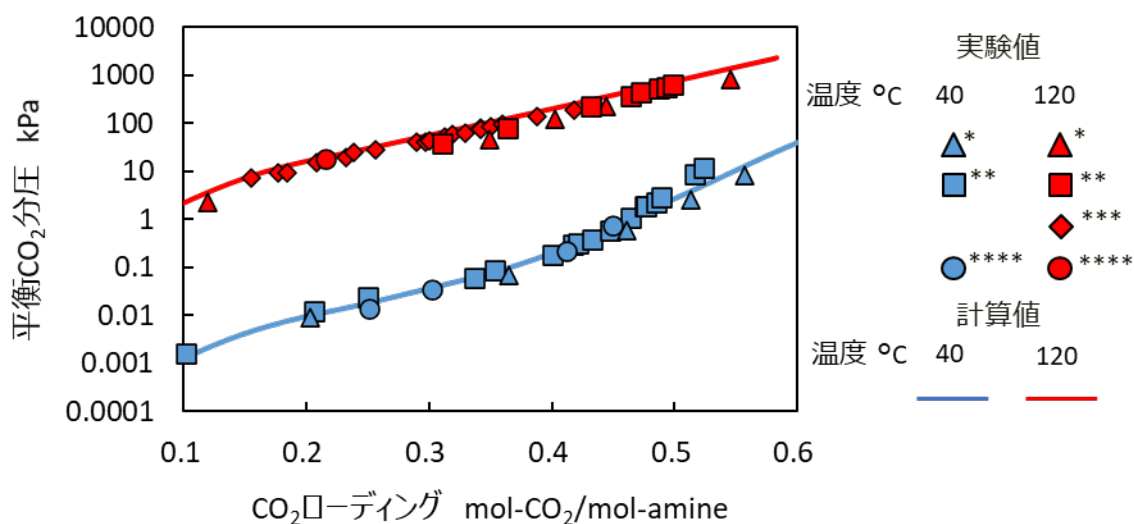


図 3.5 MEA30 wt%水溶液の気液平衡特性の模擬結果 【実験値 * : (Jou et al., 1995), ** : (Aronu et al., 2011), *** : (Ma'mun et al., 2005), **** : This work】

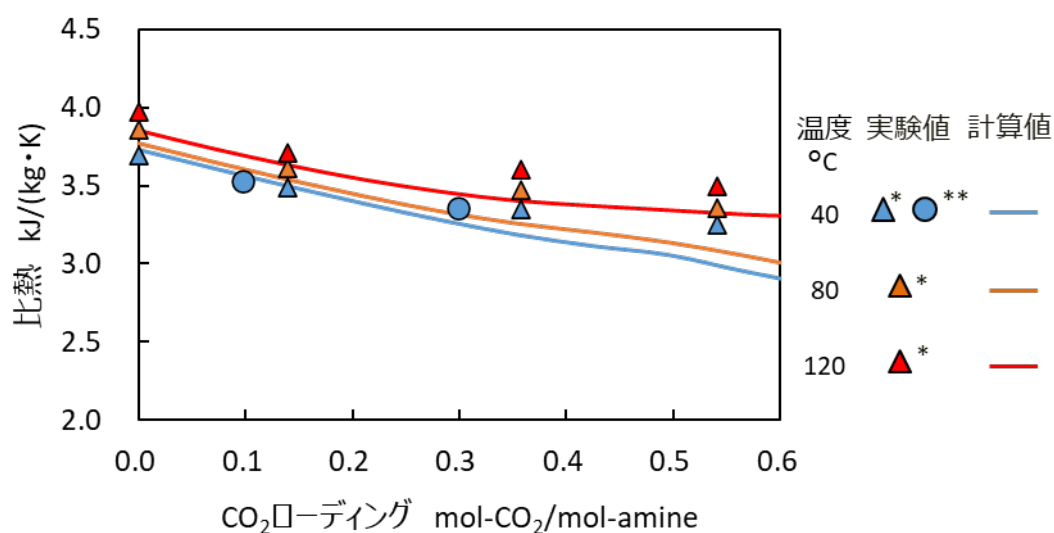


図 3.6 MEA30 wt%水溶液の液比熱の模擬結果 【実験値 * : (Hilliard, 2008), ** : This work】

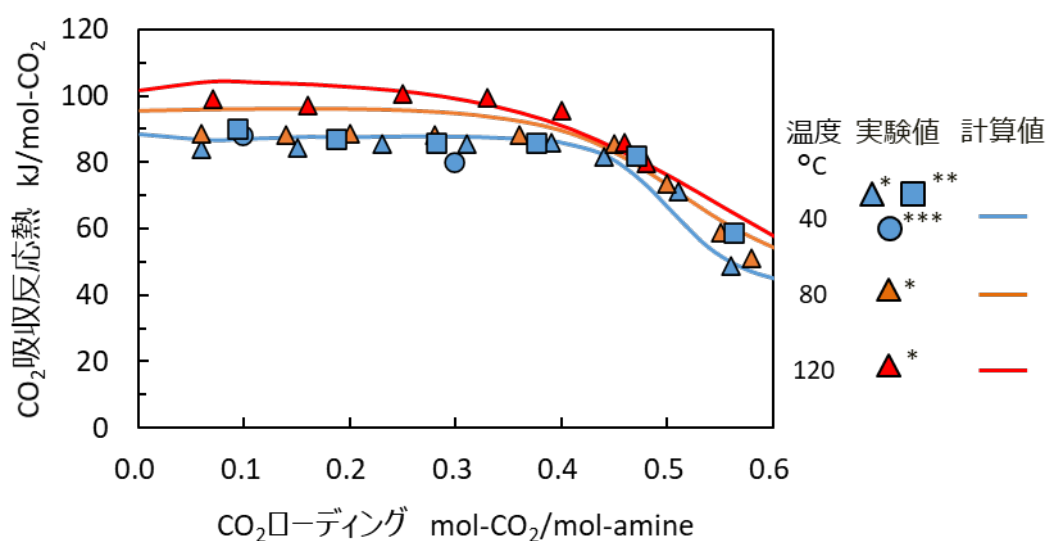


図 3.7 MEA30 wt%水溶液の CO_2 吸収反応熱の模擬結果 【実験値 * : (Kim et al., 2014), ** : (Wanderley et al., 2020), *** : This work】

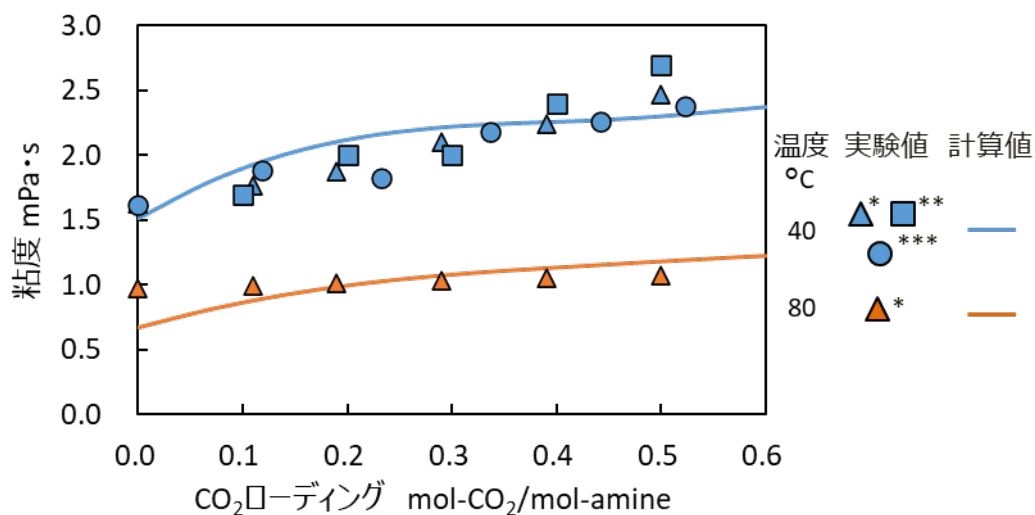


図 3.8 MEA30 wt%水溶液の粘度の模擬結果 【実験値 * : (Hartono et al., 2014), ** : (Amundsen et al., 2009), *** : This work】

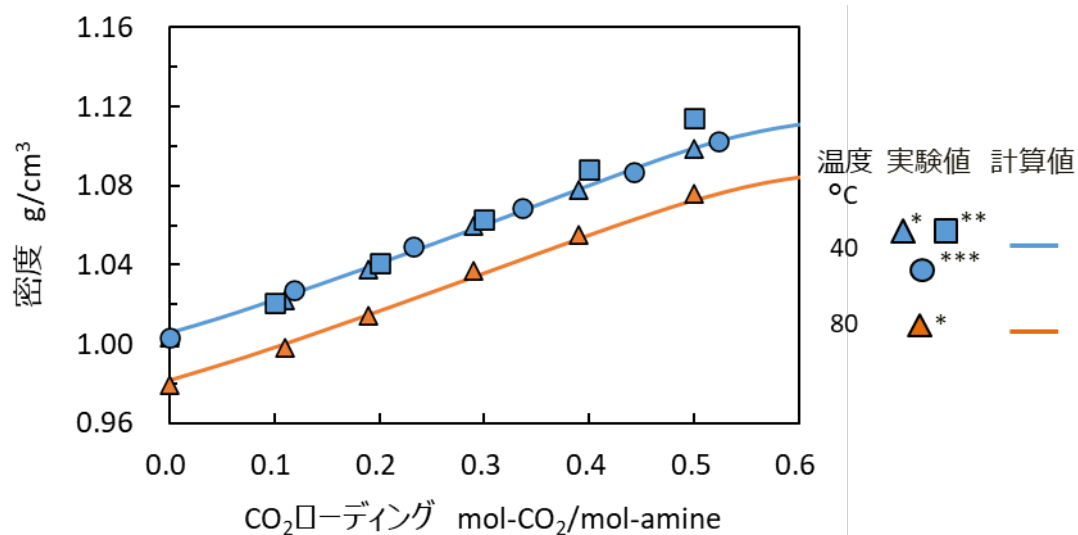


図 3.9 MEA30 wt%水溶液の密度の模擬結果 【実験値 * : (Hartono et al., 2014), ** : (Amundsen et al., 2009), *** : This work】

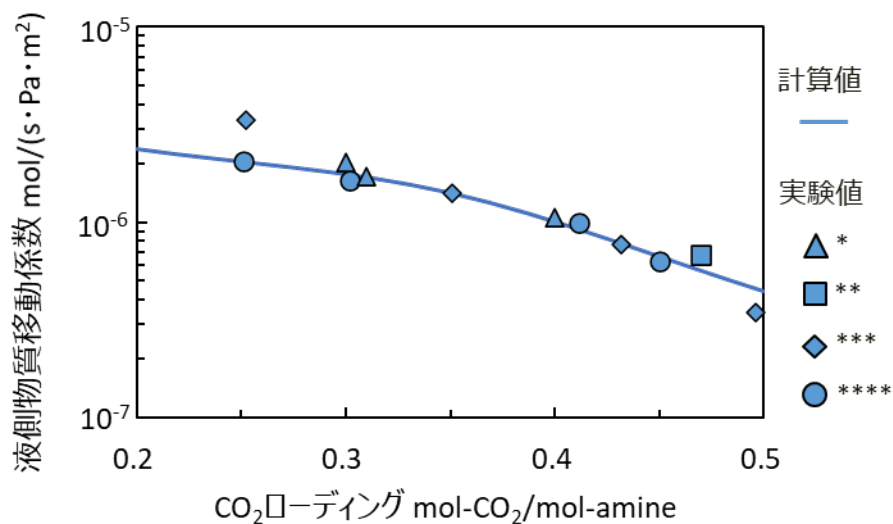


図 3.10 MEA30 wt%水溶液の液側物質移動係数の模擬結果 (40 °C) 【実験値 * : (Luo, Hartono, et al., 2015), ** : (Aboudheir et al., 2003), *** : (Dugas, 2009), **** : This work】

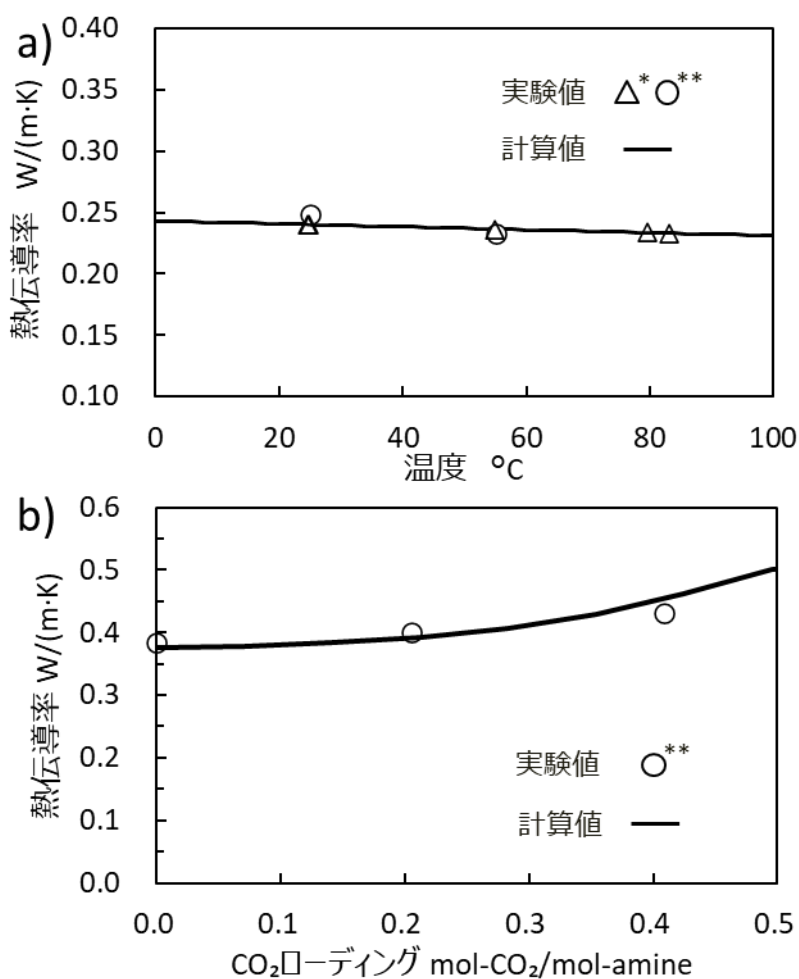


図 3.11 熱伝導率の模擬結果 a)MEA 単体, b)MEA-H₂O-CO₂ 系 (MEA30 wt%, 40 °C) 【実験値 * : (DiGuilio et al., 1992), ** : This work】

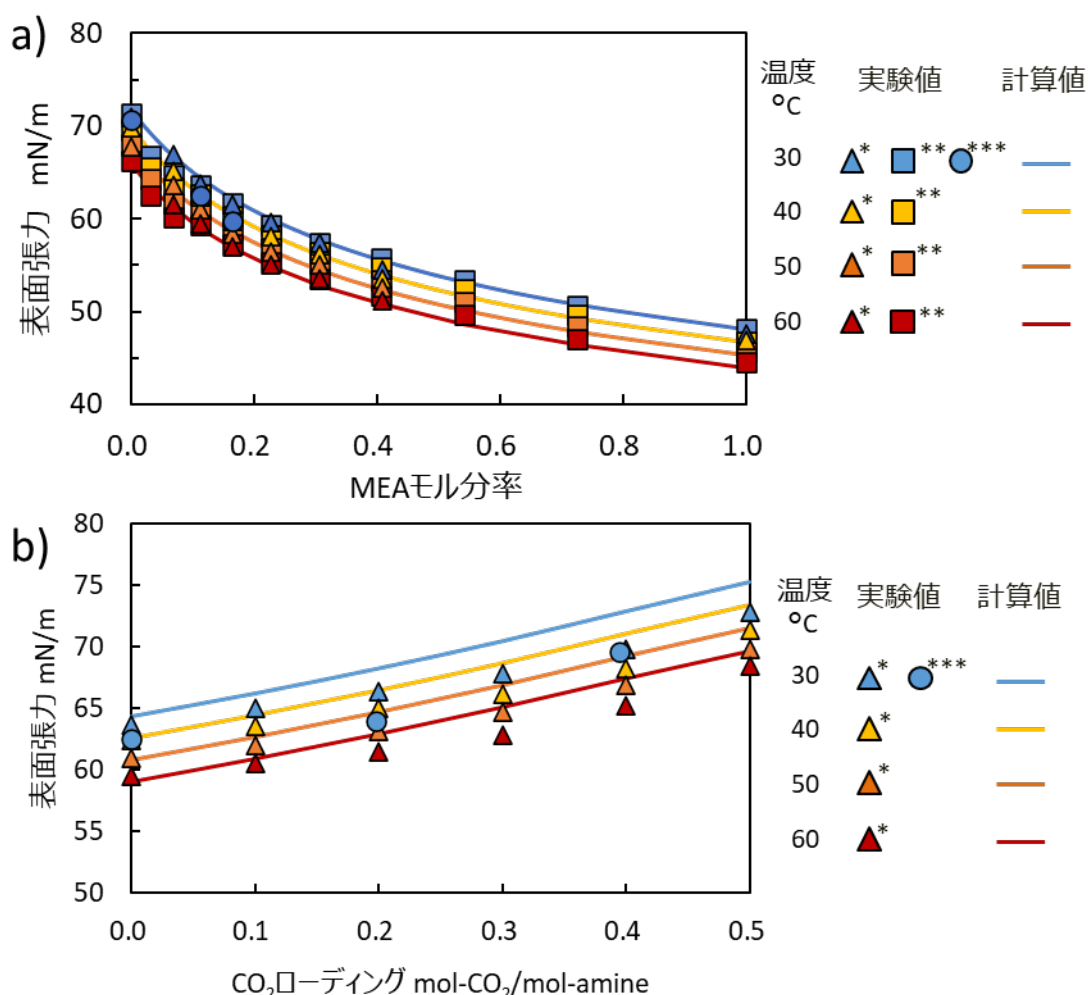


図 3.12 表面張力の模擬結果 a) MEA-H₂O 系, b) MEA-H₂O-CO₂ 系 (MEA30 wt%) 【実験値 * : (Jayarathna et al., 2013), ** : (Han et al., 2012), *** : This work】

3.3.2 AMP/PZ モデル

Aspen Plus®より提供されている MDEA と PZ のブレンド液の例示モデル「ENRTL-RK_Rate_Based_PZ/MDEA_model」(Aspen Technology, 2008c)をベースとして用い、AMP/PZ のモデルを下記の通り構築した。まず、同モデル内の MDEA とそのイオン化した化学種をモデル内の化学種から削除した後、AMP とそのイオン化した化学種をモデル内の化学種として加えた。次に、AMP の各物性（密度、粘度、表面張力、比熱、蒸発潜熱、飽和蒸気圧、比誘電率、ヘンリー定数）の可変係数の初期値については、Aspen Plus®より提供されている AMP の例示モデル「ELECNRTL_Rate_Based_AMP_model」(Aspen Technology, 2008a)より引用した。表 3.10 に、AMP/PZ モデルにおける平衡化学反応式を示す。

表 3. 10 AMP/PZ モデルにおける平衡化学反応式

化学反応式	反応式番号
$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	6
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	7
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	8
$\text{PZH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZ} + \text{H}_3\text{O}^+$	9
$\text{PZ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	10
$\text{PZCOO}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{PZ}(\text{COO}^-)_2 + \text{H}_2\text{O}$	11
$\text{H}^+\text{PZCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	12
$\text{AMPH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AMP} + \text{H}_3\text{O}^+$	13
$\text{AMP} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AMPCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	14

平衡定数 (K_j) に関して、表 3. 10 中の 6～12 の化学反応については、式(3. 2)を用いギブズ自由エネルギー変化 (ΔG_j°)、温度 (T)、気体定数 (R) より計算した。また、 ΔG_j° については、必要な熱力学物性（標準生成エンタルピー、標準ギブズ自由エネルギー、比熱）の可変係数を前述の PZ/MDEA の例示モデルより引用して計算した。表 3. 10 中の 13, 14 の化学反応については、AMP の例示モデルの気液平衡特性の予測精度が不十分であったため、式(3. 3)により K_j を計算した。表 3. 11 にモデル内で使用した式(3. 3)中の各係数を示す。表 3. 11 において、Tong らによる値(Tong et al., 2012)は、重量モル濃度をモル分率に換算した。ENRTL 活量係数モデルにおける相互作用パラメータは、下記の通り定めた。PZ および PZ 由来のイオンが関わる分子-分子パラメータ、分子-イオンパラメータについては、PZ/MDEA の例示モデルの値を用いた。AMP および AMP 由来のイオンが関わる分子-分子パラメータ、分子-イオンパラメータについては、Hartono らによる値(Hartono et al., 2020)を用いた。以上の変更だけでは気液平衡特性や粘度など主要な液特性において模擬が不十分であったため、より正確に AMP/PZ 水溶液の液特性をモデルで模擬すべく、いくつかの可変係数については手動でフィッティングを実施した。表 3. 12 に AMP/PZ モデルの手動フィッティングした可変係数を示す。表 3. 13 に AMP/PZ モデルで用いた反応速度定数を示す。同表における反応式番号 10f の PZ のカルバメート生成反応および 11f の PZCOO⁻ のジカルバメート生成反応の正反応の速度定数は、濡れ壁塔試験で取得した液側物質移動係数の模擬により決定した。反応速度は、 T_0 が与えられている反応式については式(3. 4)を、 T_0 が与えられていない反応式については式(3. 1)をそれぞれ用いて計算した。図 3. 13～図 3. 20 にモデルの妥当性確認として、AMP/PZ モデルにおける各種液特性の模擬結果を示す。AMP/PZ モデルは各種液特性を概ね模擬しており、妥当であると判断した。

$$\ln K_j = -\frac{\Delta G_j^\circ}{RT} \quad (3. 2)$$

$$\ln K_j = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (3.3)$$

$$r_j = k_j^0 \exp\left\{-\frac{E_j}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \prod C_i^{a_{ij}} \quad (3.4)$$

表 3.11 化学反応平衡定数の計算式の係数（モル分率ベース）

表 3.10 の化学反 応式番号	A	B	C	D	Source
13	300.46	-7625.01	-43.6376	0	(Tong et al., 2012)
14	-14.0057	2623.74	-1.8581	0	(Hartono et al., 2020)

表 3.12 AMP/PZ モデル*で調整した可変係数

Parameter name	Species <i>i</i>	Species <i>j</i>	Temperature units	Property units	Value
NRTL/1	CO ₂	AMP	K	-	-13.6763
NRTL/2	CO ₂	AMP	K	-	4189.17
NRTL/1	CO ₂	PZ	K	-	0
NRTL/2	CO ₂	PZ	K	-	0
NRTL/1	PZ	CO ₂	K	-	-23.5625
NRTL/2	PZ	CO ₂	K	-	7688.06
NRTL/3	PZ	CO ₂	K	-	0.3
NRTL/1	CO ₂	H ⁺ PZCOO ⁻	K	-	-1
NRTL/2	CO ₂	H ⁺ PZCOO ⁻	K	-	0
NRTL/1	H ⁺ PZCOO ⁻	CO ₂	K	-	-23.5625
NRTL/2	H ⁺ PZCOO ⁻	CO ₂	K	-	7688.06
NRTL/3	H ⁺ PZCOO ⁻	CO ₂	K	-	0.3
GMENCC	H ₂ O	PZH ⁺ /HCO ₃ ⁻	K	-	1.32461
GMENCC	H ₂ O	PZH ⁺ /PZCOO ⁻	K	-	4
GMENCC	AMPH ⁺ / AMPCOO ⁻	H ₂ O	K	-	-12.073431
GMENCC	H ₂ O	AMPH ⁺ /HCO ₃ ⁻	K	-	2
GMENCD	AMPH ⁺ / AMPCOO ⁻	H ₂ O	K	-	4000
CPAQ0/1	PZH ⁺	-	K	J/(kmol·K)	-246560
CPAQ0/2	PZH ⁺	-	K	J/(kmol·K)	1121
CPAQ0/1	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	J/(kmol·K)	23775.1

CPAQ0/2	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	J/(kmol·K)	167
CPAQ0/1	PZCOO ⁻	-	K	J/(kmol·K)	-213168
CPAQ0/2	PZCOO ⁻	-	K	J/(kmol·K)	1312
CPAQ0/1	PZ(COO ⁻) ₂	-	K	J/(kmol·K)	72038.9
CPAQ0/2	PZ(COO ⁻) ₂	-	K	J/(kmol·K)	312
CPAQ0/1	AMP ⁺	-	K	J/(kmol·K)	-32600
CPAQ0/2	AMP ⁺	-	K	J/(kmol·K)	800
CPIG/1	AMP	-	K	J/(kmol·K)	-2932910
CPIG/2	AMP	-	K	J/(kmol·K)	32904.4
CPIG/3	AMP	-	K	J/(kmol·K)	-132.644
CPIG/4	AMP	-	K	J/(kmol·K)	0.2367
CPIG/5	AMP	-	K	J/(kmol·K)	-1.52447× 10 ⁻⁴
CPIGDP/1	PZ	-	C	J/(kmol·K)	11930
CPIGDP/2	PZ	-	C	J/(kmol·K)	1.79 × 10 ⁶
CPIGDP/3	PZ	-	C	J/(kmol·K)	1269.8
CPIGDP/4	PZ	-	C	J/(kmol·K)	174500
CPIGDP/5	PZ	-	C	J/(kmol·K)	695
IONMOB/1	AMP ⁺	-	K	kmol	5
IONMUB/1	AMP ⁺	-	K	m ³ /kmol	-0.59
IONMUB/1	AMPCOO ⁻	-	K	m ³ /kmol	-2.2
IONMUB/1	PZH ⁺	-	K	m ³ /kmol	-1.5
IONMUB/1	PZCOO ⁻	-	K	m ³ /kmol	2.2
IONMUB/1	PZ(COO ⁻) ₂	-	K	m ³ /kmol	10
IONMUB/1	HCO ₃ ⁻	-	K	m ³ /kmol	4
IONMUB/1	CO ₃ ⁻²	-	K	m ³ /kmol	2.1
KLDIP/1	PZ	-	K	kcal·m/ (hr·m ² ·K)	0.216664
KLDIP/2	PZ	-	K	kcal·m/ (hr·m ² ·K)	-2.16724× 10 ⁻⁴
KLDIP/1	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	kcal·m/ (hr·m ² ·K)	0.248358
KLDIP/2	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	kcal·m/ (hr·m ² ·K)	-2.68091× 10 ⁻⁴
KLTMLP/1	AMP	-	K	W/(m·K)	0.578112
KLTMLP/2	AMP	-	K	W/(m·K)	-1.44201×

					10^{-3}
KLTMPLP/3	AMP	-	K	W/(m·K)	2.39×10^{-7}
KLTMPLP/4	AMP	-	K	W/(m·K)	-4.74×10^{-11}
IONRDL	AMP ⁺	-	-	m ³ /kmol	-0.03
IONRDL	PZH ⁺	-	-	m ³ /kmol	-0.01
IONRDL	PZCOO ⁻	-	-	m ³ /kmol	-0.01
IONRDL	PZ(COO ⁻) ₂	-	-	m ³ /kmol	-0.01
MULDIP/1	AMP	-	K	N/(s·m ²)	-137.587
MULDIP/1	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	cP	-13.0668
MULDIP/2	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	cP	2224.53
MULDIP/3	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	cP	1.14913
MUKIJ/1	PZ	H ₂ O	K	-	-2
MUKIJ/2	PZ	H ₂ O	K	-	15
MUKIJ/1	H ⁺ PZCOO ⁻	H ₂ O	K	-	-21.9
MUKIJ/2	H ⁺ PZCOO ⁻	H ₂ O	K	-	30
MUKIJ/1	AMP	H ⁺ PZCOO ⁻	K	-	10
MUKIJ/2	AMP	H ⁺ PZCOO ⁻	K	-	0
SIGDIP/1	PZ	-	K	dyne/cm	107.135
SIGDIP/2	PZ	-	K	dyne/cm	1.15761
SIGDIP/1	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	dyne/cm	109.135
SIGDIP/2	H ⁺ PZCOO ⁻	-	K	dyne/cm	1.50761
SIGDIP/1	AMP	-	K	N/m	0.0718424
DGAQFM	PZ(COO ⁻) ₂	-	-	J/kmol	-5.69×10^8
DHAQFM	AMP ⁺	-	-	J/kmol	-3.85×10^8
DHFORM	PZ	-	-	J/kmol	1.4389×10^7
PCSFAU**	AMP	-	-	K	3709.86
PCSFAV**	AMP	-	-	-	0.0664545
PCSFTM**	AMP	-	-	-	3.30441
PCSFTU**	AMP	-	-	K	237.44
PCSFTV**	AMP	-	-	-	3.59752
VLBROC/1	AMP ⁺	-	K	m ³ /kmol	0.092
VLBROC/1	PZH ⁺	-	K	m ³ /kmol	0.089
VLBROC/1	PZCOO ⁻	-	K	m ³ /kmol	0.089
VLBROC/1	PZ(COO ⁻) ₂	-	K	m ³ /kmol	0.089

*電解質の表面張力モデル (SIG2ONSG) について、オプションコード 1=-7, オプションコード 2=1. 電解質の熱伝導率モデル (KL2RDL) について、オプションコード 1=0, オ

プシヨンコード 2=1. **MDEA の値(Aspen Technology, 2008c)を使用.

表 3. 13 AMP/PZ モデルの反応速度定数パラメータ

反応 式番 号*1	反応式	k^0	E kJ/kmol	T_0 K	C_i のベース	文献
7f	$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	1.33×10^{17}	5.547×10^4	-	Mole gamma	(Aspen Technology, 2008c)
7b	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	6.63×10^{16}	1.074×10^5	-	Mole gamma	(Aspen Technology, 2008c)
10f	$\text{PZ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PZCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	7.2657×10^4	3.36×10^4	298.15	Molarity	This work*2
10b	$\text{PZCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{PZ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.12×10^9	8.2682×10^4	298.15	Molarity	This work*3
11f	$\text{PZCOO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PZ}(\text{COO}^-)_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	6.36×10^4	3.36×10^4	298.15	Molarity	This work*4
11b	$\text{PZ}(\text{COO}^-)_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{PZCOO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.88×10^{10}	8.4149×10^4	298.15	Molarity	This work*3
14f	$\text{AMP} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AMPCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	1.94×10^{10}	4.3×10^4	-	Molarity	(Saha et al., 1995)
14b	$\text{AMPCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AMP} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.811×10^{22}	7.3341×10^4	-	Molarity	(Isogai & Nakagaki, 2022)*5

*1: 「f」, 「b」はそれぞれ forward, backward を示す. *2: 活性化エネルギーを(Bishnoi & Rochelle, 2000)より引用. *3: 反応平衡時の液中組成からそれぞれの反応の平衡定数を計算し, その平衡定数と 10f, 11f の反応速度定数から決定した. *4: 活性化エネルギーを(Bishnoi & Rochelle, 2002)より引用. *5: 反応速度定数は, 14f の反応速度定数とこの反応の平衡定数から決定した. 平衡定数は, AMP のカルバメート生成反応の平衡定数(Silkenbäumer et al., 1998), 水のプロトンおよび水酸化物イオンへの電離(Edwards et al., 1978)および CO_2 から重炭酸イオンへの電離(Posey & Rochelle, 1997)の平衡定数を組み合わせること得た.

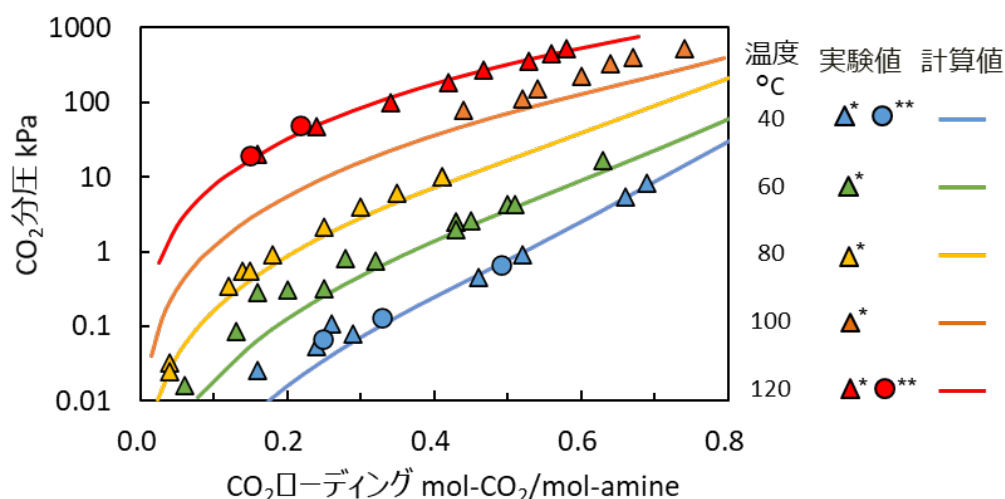


図 3.13 AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液の気液平衡特性の模擬結果 【実験値 * : (Brüder et al., 2011), ** : This work】

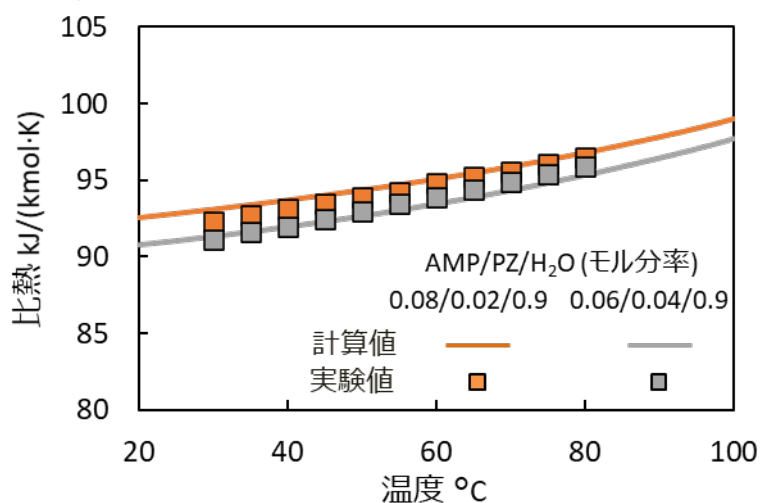


図 3.14 AMP/PZ 水溶液の比熱の模擬結果 実験値 : (Chen et al., 2010)

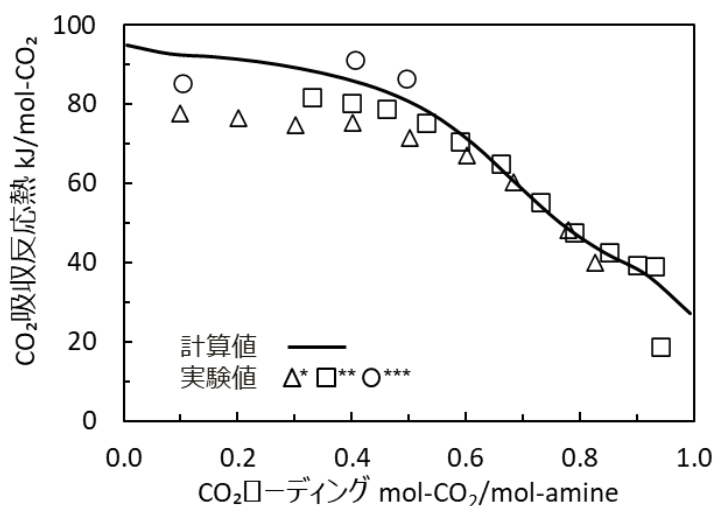


図 3.15 AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液の CO_2 吸収反応熱 (40 °C) の模擬結果 【実験値 * : (Xie et al., 2013), ** : (Hartono et al., 2021), *** : This work】

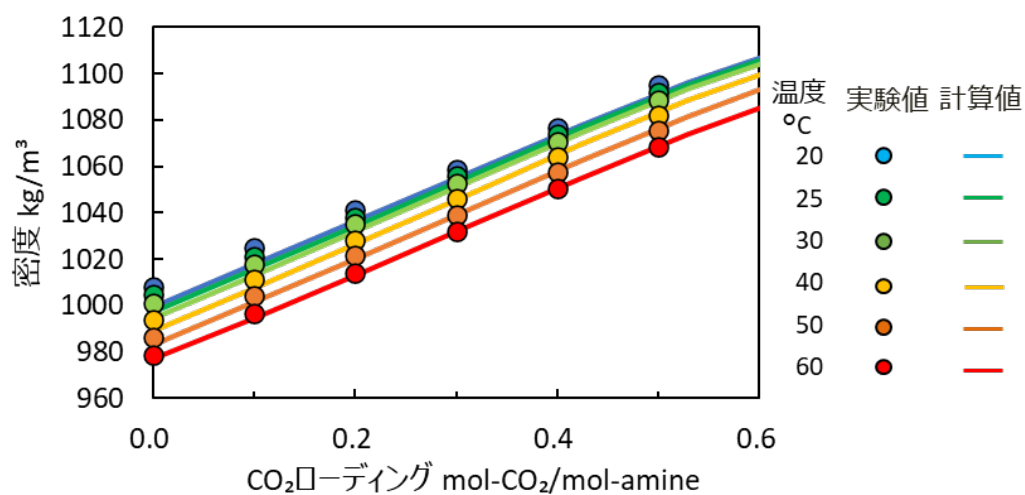


図 3.16 AMP30 wt%/PZ10 wt%水溶液の密度の模擬結果 実験値：(Stec et al., 2016)

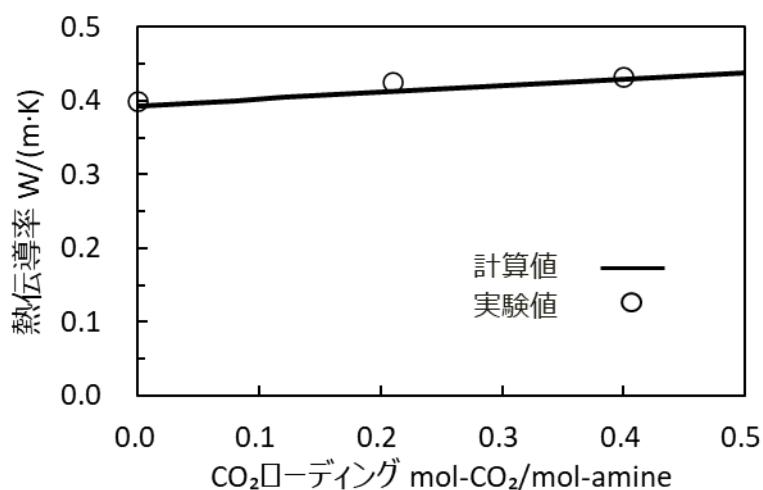


図 3.17 AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液の熱伝導率 (40 °C) の模擬結果 実験値：This work

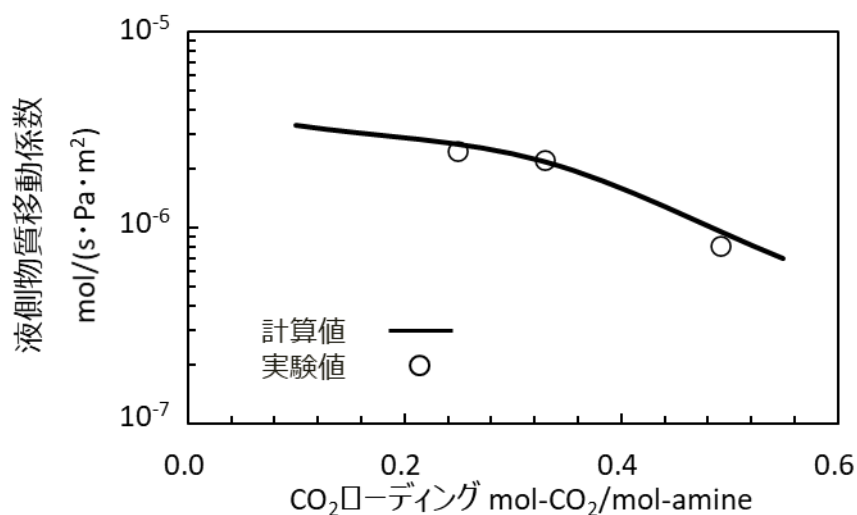


図 3.18 AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液の液側物質移動係数 (40 °C) の模擬結果 実験値：This work

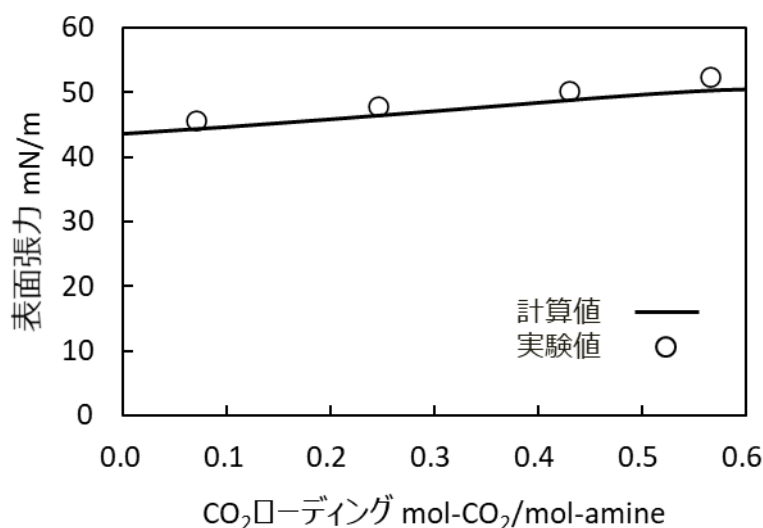


図 3. 19 AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液の表面張力 (30 °C) の模擬結果 実験値 : This work

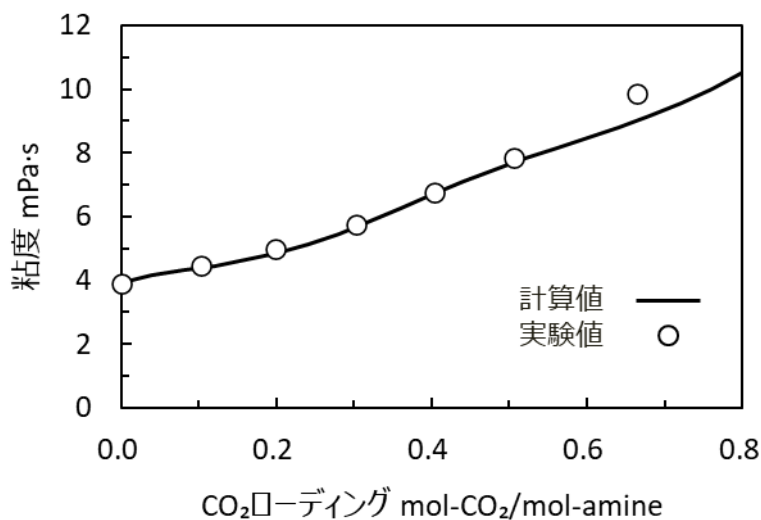


図 3. 20 AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液の粘度 (40 °C) の模擬結果 実験値 : This work

3.3.3 CO₂分離回収モデルの妥当性検証

火力発電所への適用を想定した PCC シミュレーションに先立ち、分離回収過程のシミュレーションモデルの妥当性について以下の通り検証した。

(1) 小規模 CO₂回収試験の模擬

まず、MEA30 wt%水溶液を用い、10 kg/day の小規模 CO₂回収試験装置で CO₂回収試験を実施した。同試験装置は、吸収塔、再生塔、送液ポンプ等で構成され、連続的な CO₂分離回収が可能である。試験の概要として、再生塔下部の入熱量 (250 W) および吸収塔下部より供給する N₂/CO₂混合ガスの流量を 11.0/2.15 L/min で一定、液流量を操作変数とし、CO₂回収率、再生熱量内訳および吸収塔内の CO₂ローディング分布を取得した。試験の詳細な手順等については、4.4 節で述べる。次に、3.3.1 節で構築した MEA モデルを組み込んで

だ分離回収のプロセスシミュレーションモデルを用い、同試験の試験条件や設備仕様等を模倣し、試験で得られた運転特性結果の予測を試みた。シミュレーションでは、吸収塔および再生塔は第二世代の速度論型多段分離の単位操作モデル Aspen Ratesep™ を用いた (Zhang & Chen, 2013)。塔内の各種計算方法を表 3. 14 に示す。また、化学吸収法プロセスにおいて、再生塔内は温度が高いため、すべての化学反応が液相での物質移動に比べて十分速く平衡とみなせるが、吸収塔においては、プロトン化反応を除くその他の反応が CO₂ 吸収の律速段階となり得るため、反応速度を考慮する必要がある (van Wagener et al., 2014)。したがって、本論文では以降のプロセスシミュレーションにおいて、吸収塔の計算では MEA モデルおよび AMP/PZ モデルでそれぞれ表 3. 9 および表 3. 13 の反応速度定数を用いて計算し、再生塔の計算ではすべての化学反応を平衡反応として計算した。図 3. 21 および図 3. 22 にシミュレーションの予測結果を示す。同図より、モデルは、液流量変更に伴う再生熱量内訳、CO₂ 回収率および吸収塔内 CO₂ ローディング分布の変化を概ね模倣できており、予測は妥当であると判断した。

表 3. 14 吸収塔と再生塔内の各種計算方法

	Absorber	Stripper
計算タイプ	Rate-based	Rate-based
物質移動係数計算方法	Onda-68	Onda-68
気液接触面積計算方法	Onda-68	Onda-68
熱伝達計算方法	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn
ホールドアップ計算式	Stichlmair89	N/A*
フローモデル	VPlug	VPlug
移動条件係数	0.5	0.5
反応条件係数	0.9	0.9
境膜離散化比	5	5
気相境膜抵抗	Consider film	Consider film
液相境膜抵抗	Discretize film	Discretize film
液相離散化点数	5	5

*化学反応が平衡計算のみであるため。

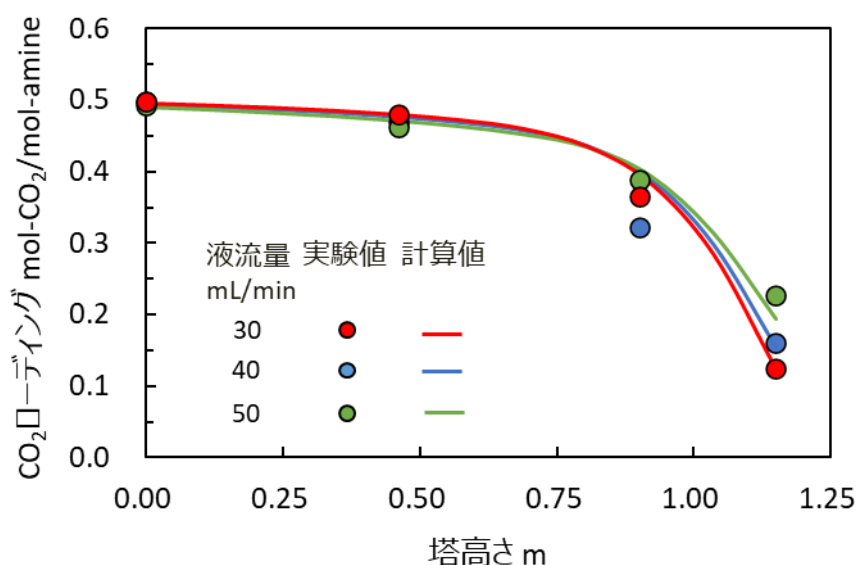


図 3. 21 分離回収モデルによる小規模 CO₂ 回収試験の吸収塔内 CO₂ ローディング分布の予測結果

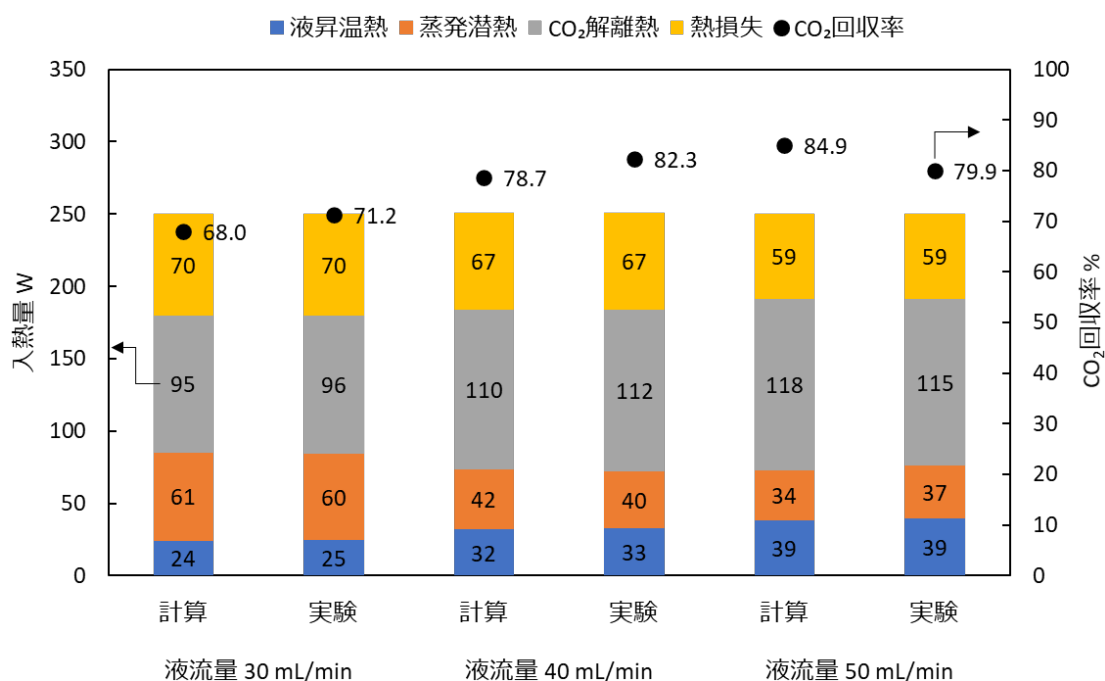


図 3. 22 分離回収モデルによる小規模 CO₂ 回収試験の入熱量内訳および CO₂ 回収率の予測結果

(2)Niederaussem パイロットプラントの模擬

次に、3.3.2 節で構築した AMP/PZ モデルを組み込んだ分離回収のプロセスシミュレーションモデルを用い、ドイツの Niederaussem パイロットプラントでの AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液を用いた CO₂ 分離回収試験における運転特性模擬を試みた。同プラントでは、褐炭火力発電からの排ガスの一部を分離対象としている。表 3. 15 に吸収塔と再生塔内の各

種計算方法を示す。表 3. 16 に、同試験における主要な運転条件および設備仕様を示す。

表 3. 15 吸収塔と再生塔内の各種計算方法

	Absorber	Stripper
計算タイプ	Rate-based	Rate-based
物質移動係数計算方法	Brf-85	Brf-85
気液接触面積計算方法	Brf-85	Brf-85
熱伝達計算方法	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn
ホールドアップ計算式	Billet-93	N/A*
フローモデル	VPlug	VPlug
移動条件係数	0.5	0.5
反応条件係数	0.9	0.9
境膜離散化比	5	5
気相境膜抵抗	Consider film	Consider film
液相境膜抵抗	Discretize film	Discretize film
液相離散化点数	5	5

*化学反応が平衡計算のみであるため。

表 3. 16 Niederaussem パイロットプラントでの運転における主要な運転条件および設備仕様*1

	単位	
排ガス流量	m ³ /h	1150
吸収塔入口排ガス CO ₂ 濃度	vol%	15.2
脱硫装置出口排ガス O ₂ 濃度	vol%	5
吸収塔入口排ガス温度	°C	40～45
再生塔圧力	bar	1.75
再生塔下部温度	°C	120
吸収塔内の充填物高さ	m	12, 16
吸収塔直径	m	0.610*2
再生塔直径	m	0.457*2
CO ₂ 回収率	%	90

*1 : (Moser et al., 2021)をもとに作成。再生塔の充填物高さ、吸収塔入口液温度、熱交換器の伝熱面積、吸収塔および再生塔内の充填材の種類等の情報は秘匿事項のため本論文中には記載しなかった。*2 : (Schmidt, 2014)より引用。

図 3. 23 に、液流量に対する再生熱量の試験結果およびシミュレーションの予測結果を示す。同図に示すように、モデルは、液流量、吸収塔内の充填物高さの変更に伴う再生熱量の変化を概ね模擬できており、予測は妥当であると判断した。

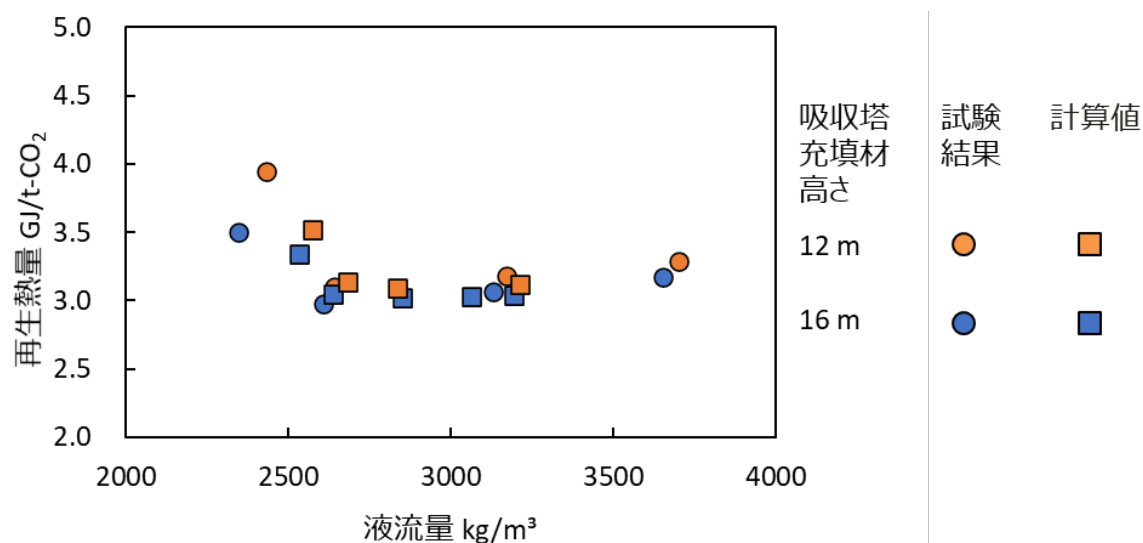


図 3. 23 Niederlaussem パイロットプラントでの運転における再生熱量の試験結果 (Moser et al., 2021)と予測結果

(3) Technology Centre Mongstad (TCM) パイロットプラントの模擬

次に、3.3.2 節で構築した AMP/PZ モデルを組み込んだ分離回収のプロセスシミュレーションモデルを用い、ノルウェーの Technology Centre Mongstad (TCM) パイロットプラントでの AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液を用いた CO_2 分離回収試験における運転特性模擬を試みた。同プラントでは、天然ガス火力からの排ガスの一部を分離対象としている。表 3. 17 に吸収塔と再生塔内の各種計算方法を示す。表 3. 18 に、同試験における主要な運転条件および設備仕様を示す。

図 3. 24a)および b)に、液ガス比に対する再生熱量およびリークローディングの試験結果とシミュレーションの予測結果をそれぞれ示す。同図に示すように、モデルは、排ガスの吸収塔入口温度 40°C の条件において、再生熱量およびリークローディングを概ね模擬できており、予測は妥当であると判断した。一方で、排ガスの吸収塔入口温度 30°C の条件において、特に低い液ガス比で試験結果と予測の乖離が大きい。試験においては、同排ガス条件で固体析出が生じ連続的な運転が困難であったという報告があり (Benquet et al., 2021)、モデル内では固体析出を考慮していないことが不十分な模擬の要因の一つと考えられる。なお、本論文においては、この TCM での試験結果を踏まえ、吸収塔入口排ガス温度は一部のケーススタディを除き 40°C に固定して計算していることから、上述の乖離は許容され得ると判断した。

表 3. 17 吸収塔と再生塔内の各種計算方法

	Absorber	Stripper
計算タイプ	Rate-based	Rate-based
物質移動係数計算方法	Brf-85	Bravo-Fair82
気液接触面積計算方法	Brf-85	Bravo-Fair82
熱伝達計算方法	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn
ホールドアップ計算式	Billet-93	N/A*
フローモデル	VPlug	VPlug
移動条件係数	0.5	0.5
反応条件係数	0.9	0.9
境界膜分散化比	5	5
気相境界膜抵抗	Consider film	Consider film
液相境界膜抵抗	Discretize film	Discretize film
液相分散化点数	5	5

*化学反応が平衡計算のみであるため.

表 3. 18 TCM での運転における主要な運転条件および設備仕様*1

	単位	
排ガス流量	Sm ³ /h	50,000
吸収塔入口排ガス CO ₂ 濃度	vol%	3.5
吸収塔入口排ガス温度	°C	30, 40
再生塔圧力	barg	0.9
吸収塔内の充填物高さ	m	18, 24
再生塔内の充填物高さ	m	8*2
吸収塔内充填材		Koch Glitsch Flexipac 2X*2
吸収塔内充填材		Koch Glitsch Flexipac 2X*2
吸収塔直径	m	3*3
再生塔直径	m	1.3*2
CO ₂ 回収率	%	90

*1 : (Benquet et al., 2021)をもとに作成. 熱交換器の伝熱面積, リッチ液分岐の割合等は秘匿事項のため本論文には記載しなかった. *2 : (Montañés et al., 2017)より引用. *3 : 吸収塔断面 (3.55×2 m²) の等価直径として与え, 計算した.

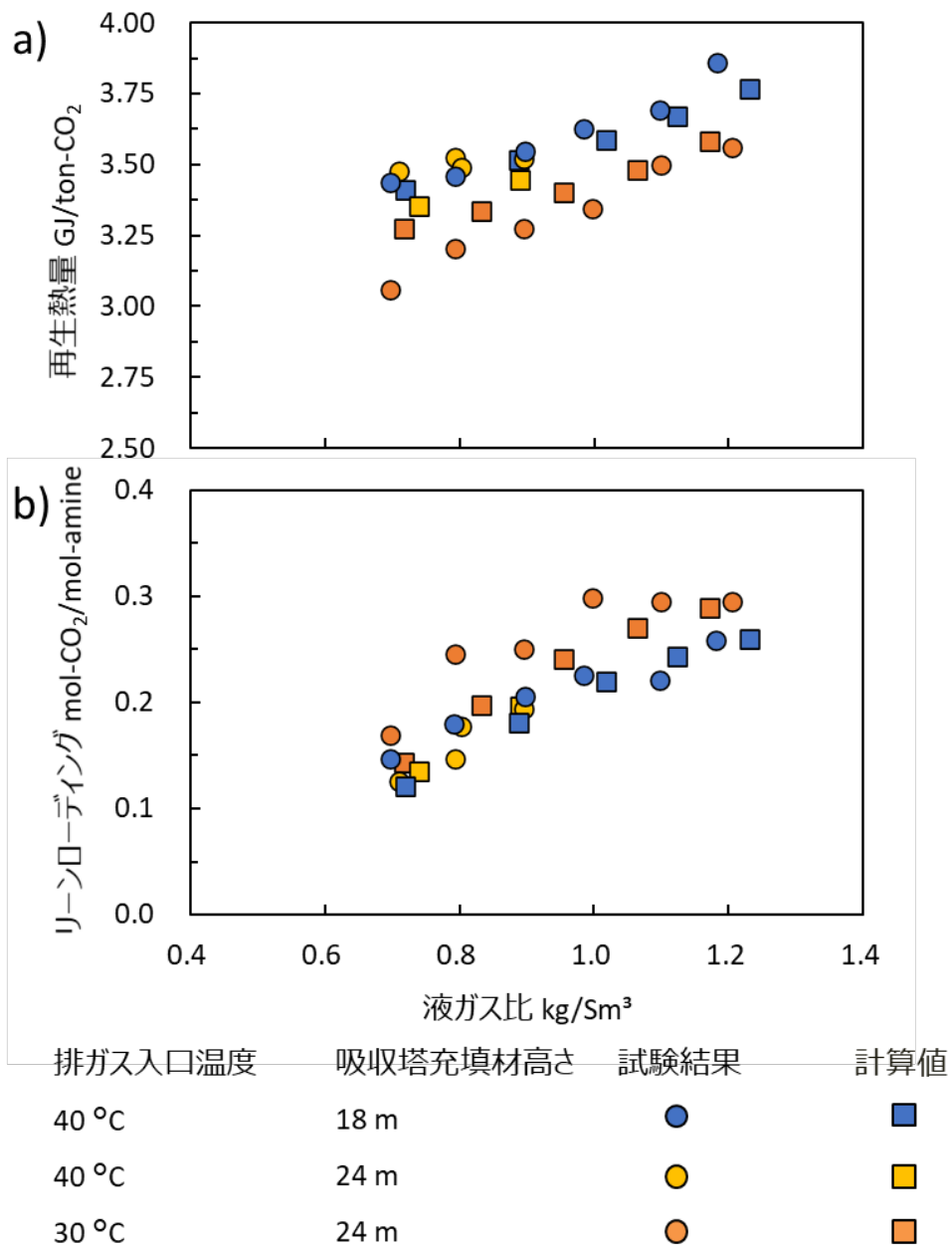


図 3. 24 TCM パイロットプラントでの運転における運転特性の試験結果(Benquet et al., 2021)と予測結果 a)再生熱量, b)リーンローディング

3.4 火力発電所への適用を想定した PCC モデル構築と各種計算方法

火力発電所適用想定のパCCトレインモデルを構築した。構築したPCCトレインモデルは、NGCCおよびPCPP適用時において、HRSGおよびFGD設備の後流にそれぞれ配置した。吸収塔の許容される直径(≤12.8 m)(Li, Leigh, et al., 2016; Oexmann et al., 2008)と発電所からの排ガス流量より、NGCCおよびPCPP適用時において、発電所から排出されるCO₂の90%を回収するためには、それぞれ3つおよび2つのPCCトレインが必要で

あった。各 PCC トレインは、吸収塔、ガスクーラ (Direct contact cooler : DCC), ウォーターウォッシュ, クーラ, リッチ液とリーン液の熱交換器 (Rich and lean solution heat exchanger : RLHX), リッチ液ポンプ, リーン液ポンプ, 再生塔, コンデンサで構成される。また, 本論文では, 代表的なプロセス改良として再生塔への液分岐投入 (Rich split : RS) および吸収塔の内部冷却 (Absorber intercooling : AIC) を採用した。また, 固体析出の懸念はあるものの, 排ガス予冷 (Flue gas precooling : FGP) も後述する一部のケーススタディで評価した。標準プロセスにおける PCC トレインの概観図を図 3. 25 に示す。また, 本論文で評価したプロセス改良策を図 3. 26 に示す。なお, 図 3. 25 には, エネルギーペナルティ, 運転特性および運転条件を示した。また, プロセス改良を組み込んだ場合の PCC トレインモデルの PFD を図 3. 27 に示す。発電所からの排ガスは DCC の上流にあるブロワで昇圧されたのち, 各 PCC トレインに均等に分岐投入される。発電所から出た排ガスの温度は一般的なアミン PCC の吸収塔内部温度よりも高いため, 排ガスは DCC で冷却されたのち, 吸収塔下部より供給される。また, 吸収塔上部より出た排ガスは, 大気へのアミンエミッションを抑制するため, ウォーターウォッシュを通過したのち, 大気へと放出される。また, 再生塔上部より回収された各 PCC トレインからの CO_2 は, 1 つにまとめられ, 多段圧縮機を用いて昇圧される。表 3. 19 に PCC トレインの各塔の仕様と計算条件を示す。塔の直径は, フラッディングファクターが 80%以内に収まるように決定した。塔高さおよび充填物の種類は Feron らに倣い, ガスクーラおよびその他の塔でそれぞれ Pall rings および Mellapak 250X とした (Feron et al., 2020)。各塔は Aspen Plus®の速度論型モデル Aspen Ratesep™を用いて計算した。吸収塔と再生塔の段数は, それぞれ 15 段とし, DCC とウォーターウォッシュの段数は 5 段とした。DCC を通過後のガスおよび再生塔からのリーン液は, それぞれ吸収塔の 15 段目および 1 段目より供給した。また, 再生塔の 1 段目から出たガスはコンデンサで冷却し, 凝縮した水は再生塔の 1 段目に戻した。吸収塔からのリッチ液は再生塔 1 段目に供給した。

RLHX は, Aspen Plus®の熱交換器モジュール「HeatX」を用いて計算した。HeatX では, 総括熱伝達 (U) および熱交換面積 (A_{RLHX}) の積を与えることで, RLHX 出口温度をシミュレーションで計算した。RLHX はプレート型熱交換器を想定し, A_{RLHX} は NGCC および PCPP それぞれの場合において, $4,500 \text{ m}^2$ および $6,000 \text{ m}^2$ 一定と想定した。 U は, 低温側 (h_c) および高温側 (h_h) の熱伝達率より式(3. 5)を用いて計算した。また, h_c および h_h は, 式(3. 6)を用いてヌセルト数 (Nu) より計算した。式(3. 6)中の Nu は, プレート型熱交換器の実験式である式(3. 7)を用い, レイノルズ数 (Re) とプラントル数 (Pr) より計算した (Talík et al., 1995)。 Re について, 液流速 (u) は式(3. 8)を用いて熱交換器長さ (l) や液流量 (L) などより計算した (Lin, 2016)。液流量の範囲を考慮し, l の初期値は, 7.5 m とした。等価水力直径 (D_e) は, 4 mm とした (Lin, 2016)。

表 3. 19 PCC トレインの各塔の仕様と計算条件

	ガスクーラ	吸収塔	ウォーター ウォッシュ	再生塔
充填塔高さ m	5	20	5	10
充填塔直径 (NGCC/PCPP) m	12/12.8	12/12.8	12/12.8	5/7.5
塔段数	5	15	5	15
充填物	Pall rings (90 mm)	Mellapak 250X	Mellapak 250X	Mellapak 250X
ガス入口温度 (NGCC/PCPP) °C	116.7/52.4	40±0.5	*1	*1
液入口温度 (NGCC/PCPP) °C	34/36	40	31	*1
塔頂圧力 (NGCC/PCPP) kPa	104±1 /103±1	101.8±0.1 /101.6±0.1	101.325	Adjusted
計算タイプ	Rate-based	Rate-based	Rate-based	Rate-based
物質移動係数計算方法	Bravo-Fair82	Brf-85	Brf-85	Brf-85
気液接触面積計算方法	Bravo-Fair82	Mod-Tsai	Brf-85	Mod-Tsai
熱伝達計算方法	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn
フローモデル	Mixed	VPlug	Mixed	VPlug*2
移動条件係数	0.5	0.5	0.5	0.5
反応条件係数	0.5	0.9	0.5	0.9
境膜離散化比	2	5	2	5
気相境膜抵抗	Film	Consider	Film	Consider
	reactions	film	reactions	film
液相境膜抵抗	Film	Discretize	Film	Discretize
	reactions	film	reactions	film
液相離散化点数	-	5	-	5

*1 : 目的変数, *2 : フローモデル条件係数 (塔底) =1, フローモデル移行係数=0.3.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_h} \quad (3.5)$$

$$Nu = \frac{hD_e}{k} \quad (3.6)$$

$$Nu = 0.2Re^{0.75}Pr^{0.4} \quad (3.7)$$

$$u = \frac{2Ll}{\rho A_{RLHX} D_e} \quad (3.8)$$

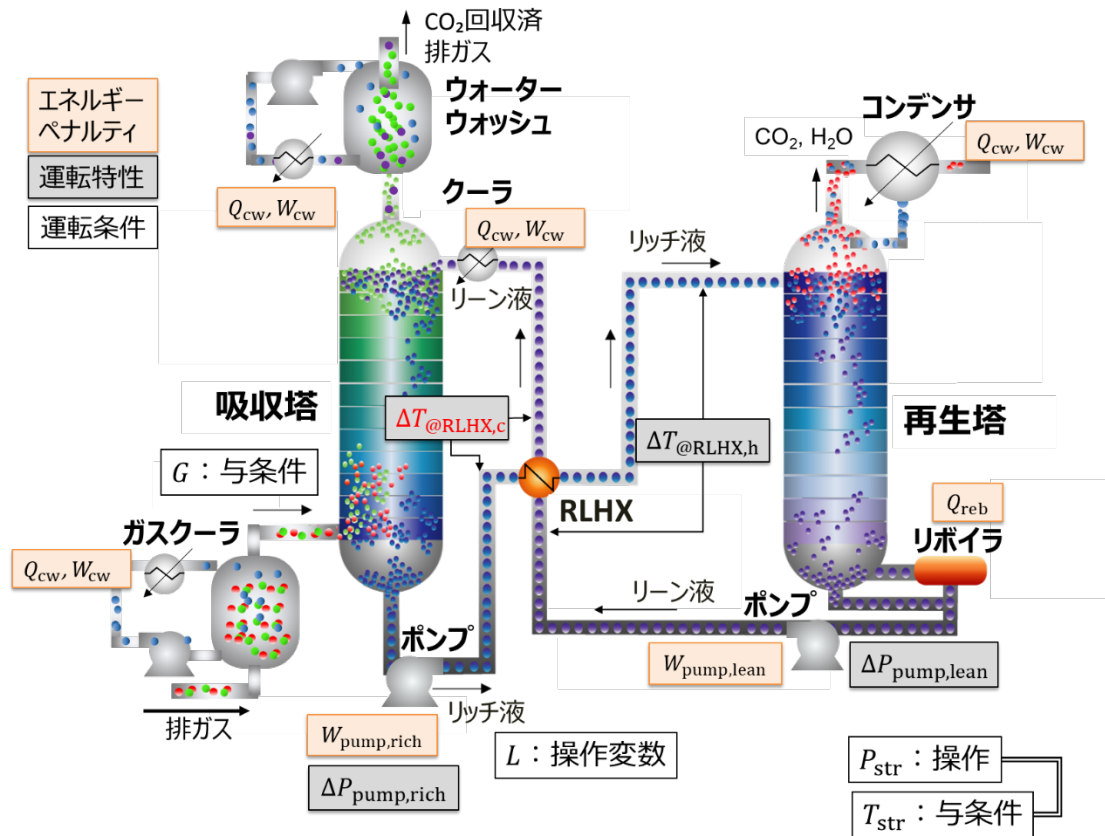


図 3.25 PCC トレインの概観図 (標準プロセス) (石川, 2012)より一部改変

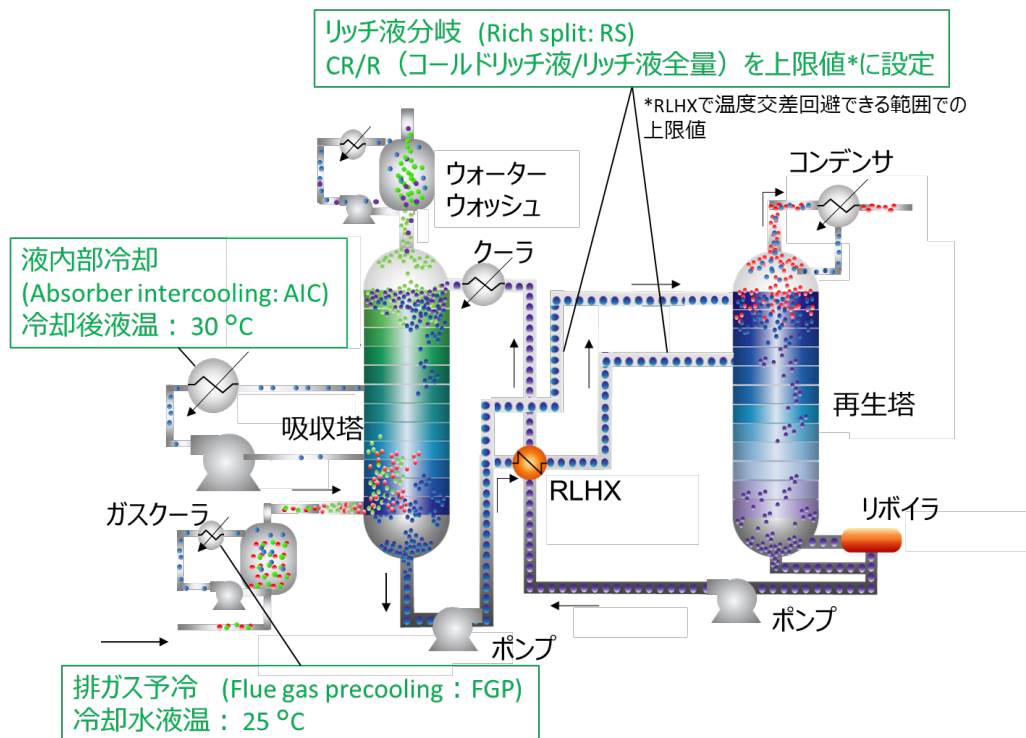


図 3. 26 本論文で評価したプロセス改良策 (石川, 2012)より一部改変

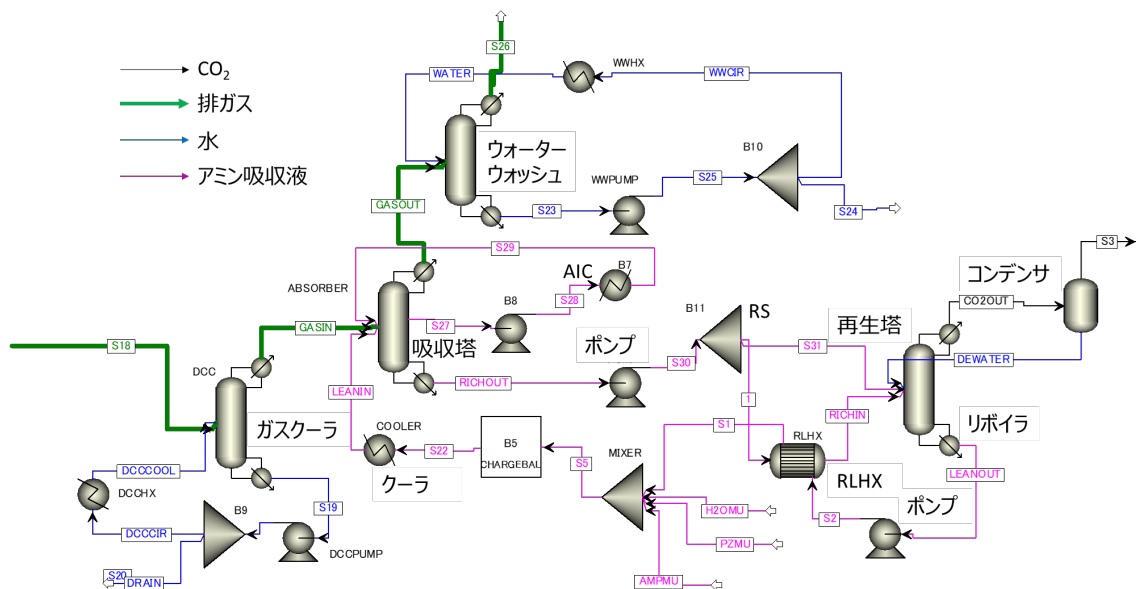


図 3. 27 火力発電所適用想定の PCC の PFD (プロセス改良あり)

表 3. 20 および表 3. 21 に、NGCC および PCPP それぞれの場合における、本章で評価した各ケースの PCC システムの運転条件を示す。全ケースに共通する運転条件として、リボイラでの入熱量 (Q_{reb}) を調整することで、CO₂ 回収率は 90% 固定とした。液ガス比は、各ケースで操作変数とし、ガス流量は一定であるため液流量を操作した。熱劣化緩和の観点

では, MEA 水溶液および AMP/PZ 水溶液のそれぞれについて, 111~125 °C (Davis, 2009) および 135 °C (Voice, 2013)以下で再生塔を運転するのが望ましい. したがって, MEA 水溶液および AMP/PZ 水溶液について, 再生塔下部温度 (T_{str}) をそれぞれ 120 °C および 130 °C とした. 液流量の変更に伴い再生塔圧力を調整することで, 再生塔下部温度を一定に保った. また, DCC 内でガスを冷却する水の入口温度は, 排ガスの吸収塔入口温度が 40 °C になるよう決定した.

以下, ケース番号の「N」および「P」は, NGCC および PCPP の場合を意味する. まず, それぞれの場合について, プロセス改良なしの PCC トレインで構成される標準プロセスを, N1 (MEA 水溶液), N2 (AMP/PZ 水溶液) および P1 (MEA 水溶液), P2 (AMP/PZ 水溶液) として評価した. なお, P1, P2 については, ΔT_{RLHX} を一定値としてシミュレーション計算を実施することによる計算結果への影響を調べるため, $\Delta T_{RLHX,c} = 5$ K に固定した計算 (P1', P2') をそれぞれ実施した. 次に, AMP/PZ 水溶液を対象に, プロセス改良を採用した各ケースを評価した. まず, 予備的検討として, 標準プロセスに AIC のみを加え, AIC の位置を変えた場合のシミュレーションを N3, P3 として実施した. AIC について, リーン液流量と同じ流量を吸収塔からポンプで引き込み, 30 °C に冷却した後取り出した段に戻した. また, 上記 N3 と P3 に FGP も取り入れたケース N3' と P3' を実施し, 排ガス予冷の効果を確認した. FGP では, ガスクーラ入口の冷却水温度を 25 °C とした. 次に, AIC と RS を取り入れたケース N4, P4 を実施した. RS について, RLHX を介さず再生塔へ直接投入するリッチ液 (以下, コールドリッチ液) は, 再生塔の 1 段目に投入した. RLHX を介したリッチ液は, 再生塔の 4 段目に投入した. リッチ液全量に対するコールドリッチ液の割合 (以下, Cold rich/rich : CR/R) は, 各液ガス比において RLHX 内でのリッチ液とリーン液の温度交差を回避できる範囲内での最大値とした.

表 3.20 NGCC で評価した各ケースとその運転条件

ケース 番号	PCC 吸収水溶液	再生塔 下部 温度 °C	AIC 抽液箇所 (段)	FGP	液ガス比 kg/kg (CR/R)			
N1	MEA30 wt%	120	×	×	1.38	1.85	2.16	
N2	AMP27 wt% /PZ13 wt%	130	×	×	0.77	0.89	1.04	
N3	↓	↓	×, 4, 8, 12	×	0.89~0.92			
N3'	↓	↓	4	○	0.92			
N4	↓	↓	4	×	0.88	0.93	1.03	1.19
					(0.07)	(0.07)	(0.08)	(0.09)

○ : 実施, × : 未実施

表 3. 21 PCPP で評価した各ケースとその運転条件

ケース 番号	PCC 吸収水溶液	再生塔 下部 温度 °C	AIC 抽液箇所 (段)	FGP	液ガス比 kg/kg (CR/R)			
P1	MEA30 wt%	120	×	×	4.20	4.54	5.27	
P2	AMP27 wt% /PZ13 wt%	130	×	×	1.40	2.11	2.52	
P1*	MEA30 wt%	120	×	×	4.21	4.56	5.27	
P2*	AMP27 wt% /PZ13 wt%	130	×	×	1.41	2.16	2.52	
P3	↓	↓	×, 4, 8, 12	×	1.76~1.80			
P3'	↓	↓	4	○	1.80			
P4	↓	↓	4	×	2.11	2.46	3.51	3.76
					(0.06)	(0.06)	(0.09)	(0.10)

○：実施，×：未実施，*： $\Delta T_{\text{RLHX,c}}=5\text{ K}$ に固定して計算

抽気蒸気によるリボイラへの熱供給については，中圧（Intermediate pressure：IP）タービンと低圧（Low pressure：LP）タービンの接続部（以下，IP/LP クロスオーバー）から蒸気を抽気し，再生塔のリボイラへ加熱源として供給した．再生塔では多量の熱エネルギーがリッチアミン吸収液の再生のために必要であり，蒸気の凝縮熱伝達による潜熱のエンタルピーでその熱を供給する．一般に，アミン吸収液は高温ほど熱劣化の懸念が高まり，過度に高温な抽気蒸気のリボイラへの直接供給を避ける必要がある．したがって，リボイラ投入前に過熱低減器としてクーラを設置して，リボイラに投入する蒸気の温度を再生塔下部温度より 12°C 高くなるように調整した．また，抽気した蒸気とリボイラに投入する蒸気のエンタルピー差を動力として回収するため，抽気バルブとリボイラ間にタービンを設置した．抽気蒸気の状態量などについては，表 3. 22 にまとめた．

表 3.22 PCC システムへの蒸気供給における操業条件

	Units	再生塔下部温度 °C	
		120	130
IP/LP クロスオーバーでの蒸気温度 (NGCC/PCPP)	°C	267/339	267/339
IP/LP クロスオーバーでの蒸気圧力 (NGCC/PCPP)	kPa	510/910	510/910
リボイラ入口での蒸気温度	°C	132	142
リボイラ入口での蒸気圧力	kPa	278	372
リボイラ出口での蒸気温度	°C	130	140
動力回収タービンの断熱効率	%	90	90
動力回収タービンの機械効率	%	99.6	99.6

なお、既存の火力発電所への CO₂ 回収設備のレトロフィットでは、抽気に伴い中圧タービンの出口圧力が低下し、比体積の増大によって蒸気の出口流速も大きくなって最終段の静翼への負荷が増加するため、機械的な耐性が懸念される。したがって、レトロフィットでは、中圧タービンの改造あるいはバタフライ弁の設置が必要である。本事業では、追加的な設備コストを軽減可能なバタフライ弁設置を想定したモデルとした。バタフライ弁の設置位置はリボイラへ供給する蒸気の抽気箇所と低圧タービン入口の間であり、弁の後流では圧力が降下し、低圧タービンの出力に影響を及ぼす。Lucquiaud に倣い、バタフライ弁設置による圧力降下の計算には Ellipse law を採用し、モデル内の低圧タービン入口圧力に反映させた(Lucquiaud, 2010)。

ブロワ、多段圧縮機、リッチ液とリーン液のポンプ、AIC ポンプ、DCC、ガスクーラおよびウォーターウォッシュで PCC トレインを循環する水のポンプはシミュレーション上でモデル化し、これら BOP の動力を計算した。リッチ液とリーン液のポンプ動力 ($W_{\text{pump,rich}}$, $W_{\text{pump,lean}}$) は、式(3. 9)および(3. 10)で示される各ポンプに必要な圧力上昇 ($\Delta P_{\text{pump,rich}}$, $\Delta P_{\text{pump,lean}}$) をそれぞれ考慮して計算した。また、RLHX 内での圧損は、式(3. 11)および(3. 12)より計算した(Lin, 2016; Talik et al., 1995)。

$$\Delta P_{\text{pump,rich}} = \Delta P_{\text{@RLHX,rich}} + \rho g H_{\text{str}} + (P_{\text{str,top}} - P_{\text{abs,bot}}) \quad (3. 9)$$

$$\Delta P_{\text{pump,lean}} = \Delta P_{\text{@RLHX,lean}} + \rho g H_{\text{abs}} + (P_{\text{abs,top}} - P_{\text{str,bot}}) \quad (3. 10)$$

$$\Delta P_{\text{@RLHX}} = \frac{2f l \rho u^2}{D_e} \quad (3. 11)$$

$$f = 48.26 \text{Re}^{-0.74} \quad (3. 12)$$

ブロワの動力 (W_{blower}) は、必要な圧力上昇をモデルに与えてシミュレーションで計算した。必要な圧力上昇は、プロセスシミュレーションで計算されるガスクーラ、吸収塔、ウォーターウォッシュでの圧損の合計に等しいと仮定して与えた。圧縮機の動力 (W_{comp}) は、他の既往研究に倣い、110 bar までの圧縮に必要な動力をシミュレーションで計算した (Abu-Zahra, Niederer, et al., 2007; Feron et al., 2020; Goto et al., 2013; Sanchez Fernandez et al., 2014)。多段圧縮機の PFD を図 3. 28 に示す。多段圧縮機の各段での圧力比は 3 以下に収まるように設定した (Hanak et al., 2014)。PCC 運転に伴い追加的に必要になる冷熱 (Q_{cw}) のための冷却水ポンプ動力 (W_{cw}) は、 Q_{cw} をシミュレーションで計算し、得られた Q_{cw} から Kather らの計算方法に倣い、算出した (Kather et al., 2016)。各補機の動力計算に用いた諸値を表 3. 23 にまとめる。本計算では、ポンプ等の効率を流量に関わらず一定として与えているものの、上述の圧損や水頭圧の計算により、運転条件操作に伴うポンプ性能への影響を概ねトレースしており、エネルギーペナルティを極小化させる効率的な運転条件を探索する上で問題ないと判断した。

PCC の評価指標として、再生熱量 (q_{reb}) を計算した。 q_{reb} はリボイラの入熱量 Q_{reb} を回収した CO_2 の質量流量で除すことで算出した。また、 Q_{reb} の内訳は、液昇温熱 (Q_{sens})、水の蒸発潜熱 (Q_{vap}) および CO_2 解離熱 (Q_{des}) であり、 Q_{sens} および Q_{vap} をそれぞれ式 (3. 13) および (3. 14) で計算し、 Q_{des} は Q_{reb} から Q_{sens} および Q_{vap} を差し引くことで算出した。 Q_{reb} の内訳より q_{reb} の内訳を算出した。2. 4 節で述べた理由に基づき、 Q_{sens} の計算では、熱交換器低温側の流体温度差 $\Delta T_{\text{RLHX,c}}$ を用いた。

$$Q_{\text{sens}} = (c_p \cdot L_{\text{lean}} \cdot \Delta T_{\text{RLHX,c}}) / 1000 \quad (3. 13)$$

$$Q_{\text{vap}} = (m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta h_{\text{vap}}) / 1000 \quad (3. 14)$$

システム全体のエネルギーペナルティ評価指標である発電効率ペナルティ ($\Delta \eta_{\text{PCC}}$) は、式 (3. 15) および (3. 16) を用いて算出した。再生熱量起因の発電ロス (W_{reb}) は、式 (3. 17) より算出した。その他の BOP 動力 (W_{aux}) については、NGCC 適用時において、0.9 MW 一定であると仮定した。この値は、発電所モデル構築の参考に用いた NETL 報告書 (Zoelle et al., 2015) で推算された PCC 運転に伴う所要動力から、式 (3. 15) で考慮した部分を差し引いて算出した。一方、PCPP 適用時においては、同報告書で PCC 適用時の燃料消費量が PCC なしの場合と異なるなどの理由で同様に算出できなかった。したがって、 W_{aux} は 1.0 MW と仮定して計算した。

$$\Delta \eta_{\text{PCC}} = \Delta \eta_{\text{comp}} + \Delta \eta_{\text{pump}} + \Delta \eta_{\text{blower}} + \Delta \eta_{\text{cw}} + \Delta \eta_{\text{aux}} + \Delta \eta_{\text{reb}} - \Delta \eta_{\text{AUT}} \quad (3. 15)$$

$$\Delta\eta_k = \frac{W_k \cdot 1000}{\text{HHV} \cdot m_{\text{fuel}}} \times 100 \quad (3.16)$$

$$W_{\text{reb}} = W_{\text{GT+ST,w/o PCC}} - W_{\text{GT+ST,with PCC}} \quad (3.17)$$

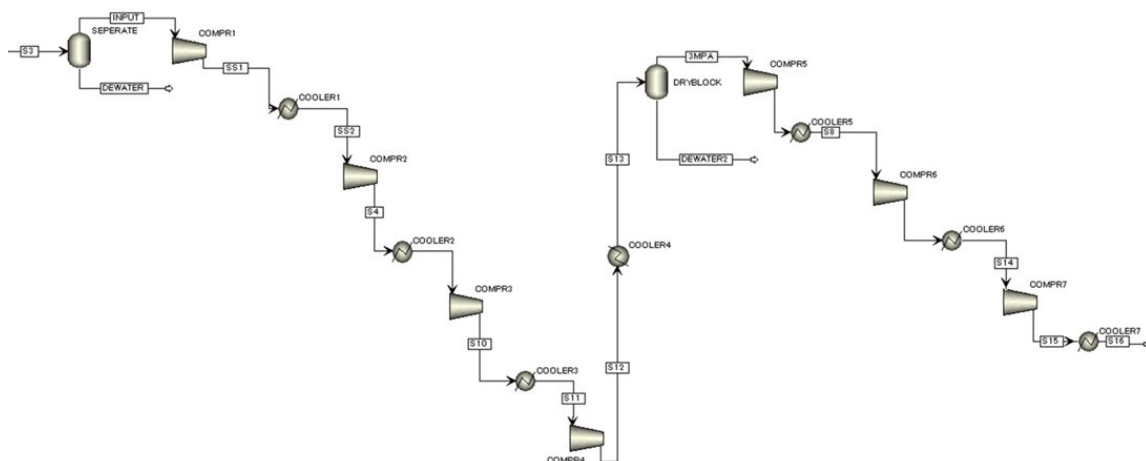


図 3.28 多段圧縮機の PFD(Isogai & Nakagaki, 2023)

表 3.23 ポンプ、ブロウ、圧縮機で仮定した条件

	単位	値
ポンプ水力効率	%	75
ポンプドライバ効率	%	95
ブロウ断熱効率	%	85
ブロウ機械効率	%	95
圧縮機断熱効率	%	85
圧縮機機械効率	%	95

3.5 プロセスシミュレーションの計算結果と考察

3.5.1 標準プロセスでの再生熱量

図 3.29a)および b)に、表 3.20 および表 3.21 で示した各ケースのうち、N1 (MEA), N2 (AMP/PZ) および P1 (MEA), P2 (AMP/PZ) の再生熱量の結果をそれぞれ示す。これら各ケースにおいて、液ガス比 (L/G) に対して再生熱量は極小値をとった。MEA 水溶液から AMP/PZ 水溶液への吸収液変更により、NGCC および PCPP の場合において再生熱量はそれぞれ 0.14 GJ/t- CO_2 および 0.38 GJ/t- CO_2 低減した (図 3.29a), b)参照)。

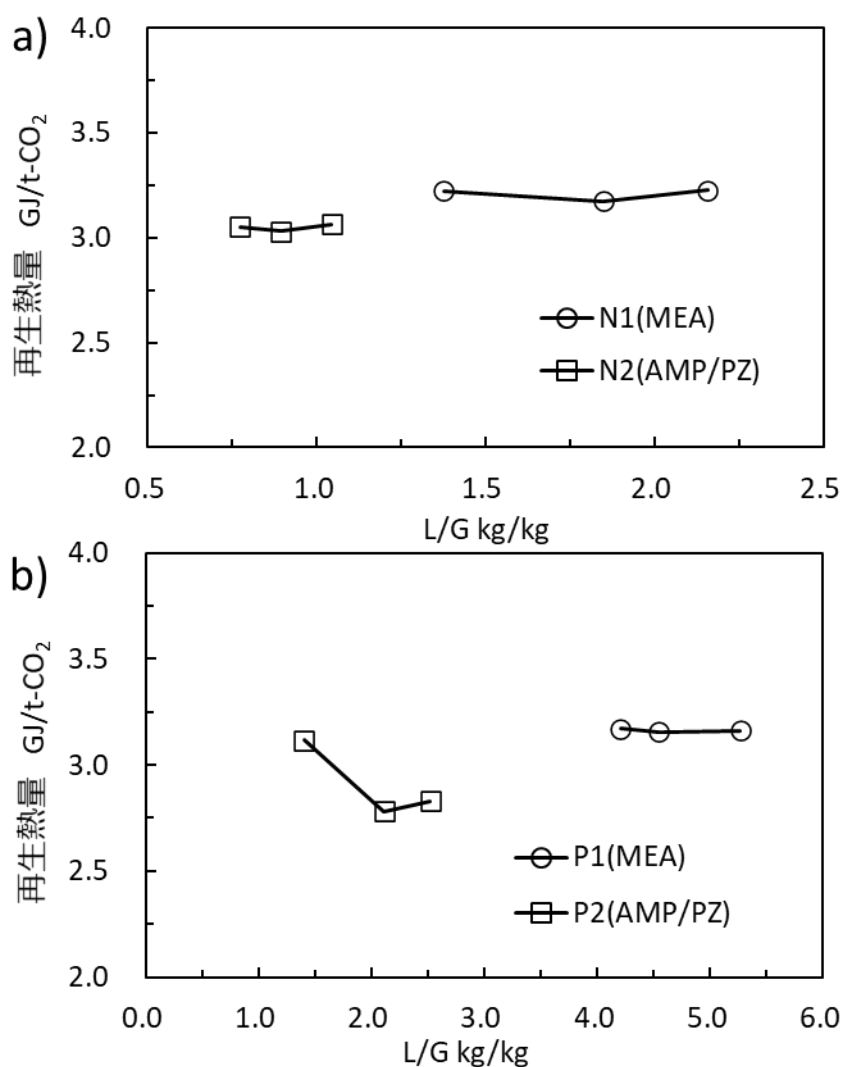


図 3.29 液ガス比に対する再生熱量の結果 a)ケース N1, N2, b)ケース P1, P2

図 3.30a)および b)に, NGCC および PCPP それぞれの場合における, 再生熱量の内訳の計算結果を示す. 同図に示すように, いずれの場合においても, L/G の増大に伴い, 液昇温熱は増大し, 蒸発潜熱は低下した. また, 各ケースで再生熱量が極小値を取った L/G において, AMP/PZ 水溶液は, MEA 水溶液に比べて, 蒸発潜熱がわずかに低下し, 液昇温熱は概ね維持され, CO₂ 解離熱は低下した. シミュレーションから得られた運転特性より, これらの結果の要因について考察する.

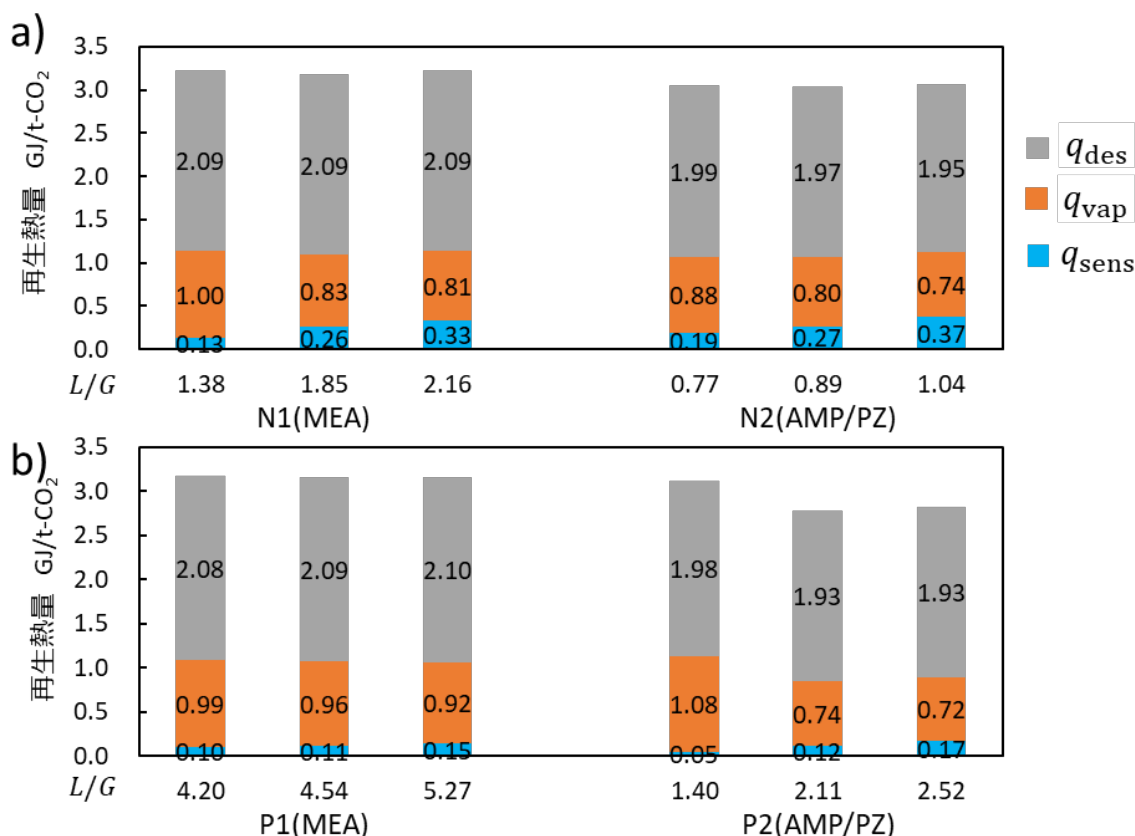


図 3.30 再生熱の内訳 a)ケース N1, N2, b)ケース P1, P2

まず、液昇温熱について述べる。図 3.31a)および b)に、NGCC および PCPP それぞれの場合における RLHX における低温流体(リッチ液)と高温流体(リーン液)の温度差(ΔT_{RLHX})と総括の熱伝達率 (U) の計算結果を示す。AMP/PZ 水溶液は MEA 水溶液に比べて、 U が小さく ΔT_{RLHX} が大きいことがわかる。図 3.32a)および b)に、NGCC および PCPP それぞれの場合における RLHX 内の吸収液の粘度と熱伝導率を示す。それぞれの値はリーン液とリッチ液の平均値とした。AMP/PZ 水溶液は MEA 水溶液に比べて、粘度が高く、熱伝導率が低い。また、AMP/PZ 水溶液は MEA 水溶液に比べて液流量が小さいため、液流速が遅い。以上の理由により、AMP/PZ 水溶液の場合は、MEA 水溶液の場合と比べて、液流量自体は低いものの、総括熱伝達率 U が小さくなることで $\Delta T_{RLHX,c}$ が大きくなり、 q_{sens} の削減は軽微にとどまったと言える。

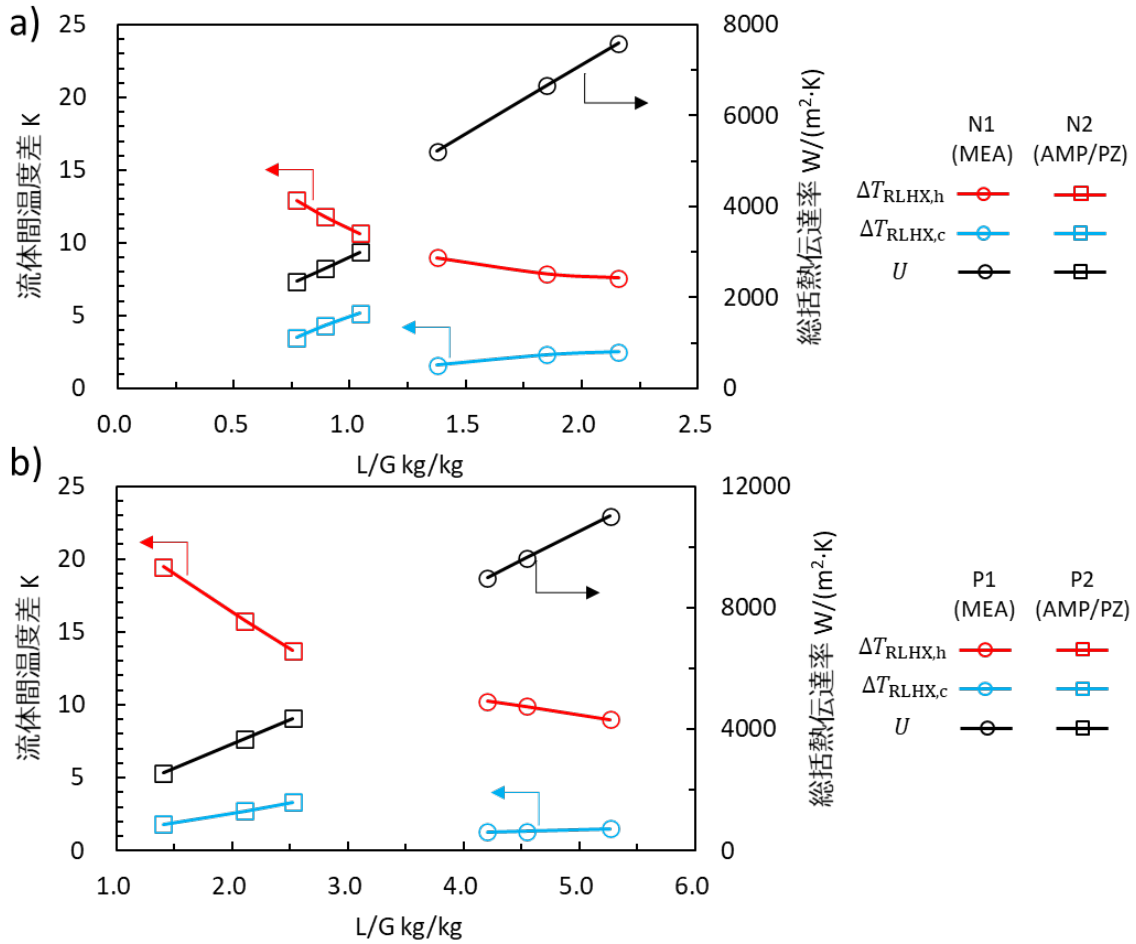


図 3.31 RLHX における流体間温度差と総括熱伝達率 a) ケース N1, N2, b) ケース P1, P2

2.4 節では、既往研究での液昇温熱の計算において $\Delta T_{RLHX,h}$ を用いること、 L/G 等の運転条件に関わらず ΔT_{RLHX} を一定値としてシミュレーション計算を実施することがシステムを評価する上で問題であると指摘した。これらの問題点を明らかにすべく、以下を検討した。まず、ケース P1, P2 について、 q_{sens} の計算において $\Delta T_{RLHX,c}$ および $\Delta T_{RLHX,h}$ を用いた場合の再生熱量の内訳の計算結果を図 3.33a) および b) にそれぞれ示す。同図より、 $\Delta T_{RLHX,h}$ を用いた場合は $\Delta T_{RLHX,c}$ を用いた場合に比べて、 q_{sens} が高く、 q_{des} が低い。ケース P1 の $L/G=4.54$ について、 $\Delta T_{RLHX,c}$ および $\Delta T_{RLHX,h}$ を用いた場合の q_{des} をそれぞれ単位 CO_2 モル量あたりに換算すると、それぞれ $91.8 \text{ kJ/mol-}CO_2$ および $60.6 \text{ kJ/mol-}CO_2$ となる。Kim らによると、MEA30 wt% 水溶液の $120^\circ C$ における CO_2 吸収反応熱は CO_2 ローディング $0 \sim 0.5 \text{ mol-}CO_2/\text{mol-amine}$ の範囲で $80 \sim 100 \text{ kJ/mol-}CO_2$ である (Kim et al., 2014)。したがって、 q_{reb} から $\Delta T_{RLHX,h}$ より算出した q_{sens} および q_{vap} を差し引くことで q_{des} を計算した場合は、 q_{des} を明らかに過小評価することになる。2.4 節で述べた通り、この結果は、再生塔内での吸収液昇温に使われた熱が熱交換器内で回収され、リッチ液の昇温のみならず CO_2 解離にも使わ

れたことによるものである。また、 q_{reb} から $\Delta T_{RLHX,h}$ より算出した q_{sens} および CO_2 吸収反応熱より算出した q_{des} を差し引くことで、 q_{vap} を算出している既往研究もあるが (Freguia & Rochelle, 2003; Li, Cousins, et al., 2016), q_{vap} を過小評価していることになる。

図 3. 33a) および c) に、ケース P1, P2 および $\Delta T_{RLHX,c}=5\text{ K}$ に固定して計算したケース P1', P2' における再生熱量内訳をそれぞれ示す。同図に示すように、MEA および AMP/PZ いずれの場合においても、 $\Delta T_{RLHX,c}=5\text{ K}$ に固定したことで q_{sens} は顕著に増加した。一般的には、 CO_2 吸収容量の大きいアミン吸収液を用い、液流量を低くすることで q_{sens} を低減できると考えられている。しかしながら、本結果より、伝熱面積を一定とした運転においては、 q_{sens} において液流量のみならず $\Delta T_{RLHX,c}$ が重要であり、熱伝達に関わる物性、すなわち熱伝導率や粘度が運転特性に支配的な影響を与えることが示唆された。

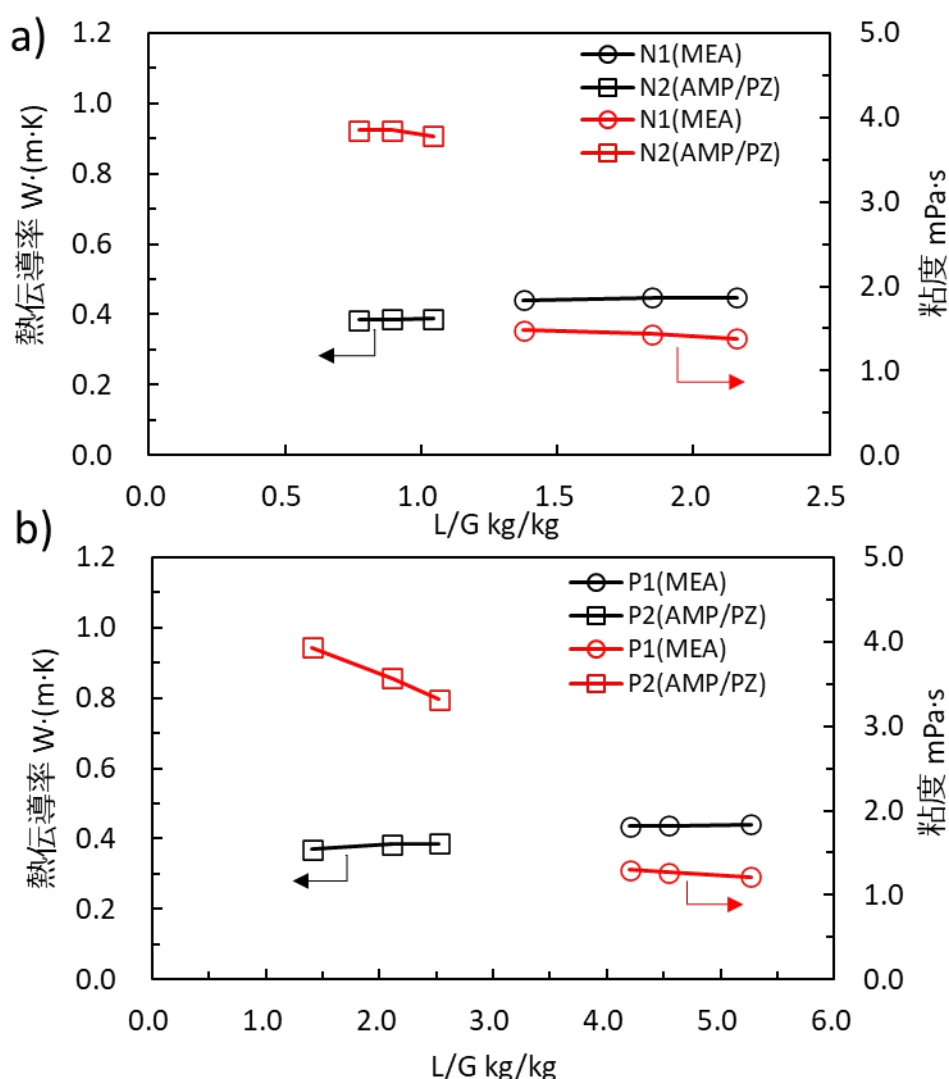


図 3. 32 RLHX 内の吸収液の熱伝導率と粘度 a) ケース N1, N2, b) ケース P1, P2

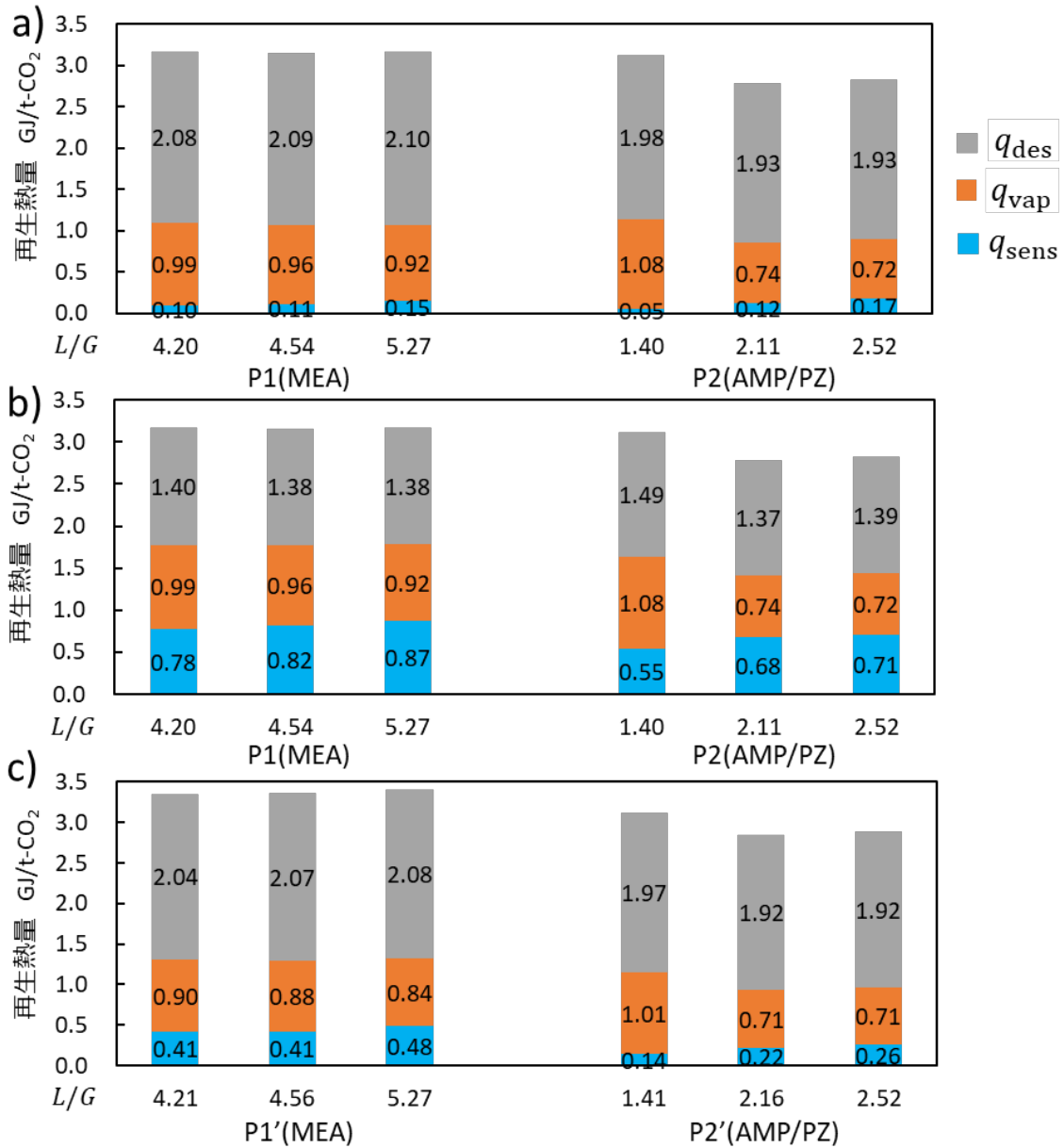


図 3.33 再生熱量の内訳結果 a) ケース P1, P2 で $\Delta T_{RLHX,c}$ より q_{sens} を計算した場合, b) ケース P1, P2 で $\Delta T_{RLHX,h}$ より q_{sens} を計算した場合, c) $\Delta T_{RLHX,c}=5$ K に固定してシミュレーション計算した場合 P1', P2'

次に、蒸発潜熱 (q_{vap}) について述べる。 q_{vap} は、再生塔上部の水と CO_2 の分圧比 P_{H_2O}/P_{CO_2} によって決定され、 P_{H_2O}/P_{CO_2} の増加とともに q_{vap} も増える。図 3.34a) および b) に、NGCC および PCPP それぞれの場合における P_{H_2O}/P_{CO_2} を示す。同図より、 L/G の増大に伴い、 P_{H_2O}/P_{CO_2} は減少した。図 3.35 a) および b) に、NGCC および PCPP それぞれの場合における吸収液のリッチローディングとリーンローディングをそれぞれ示す。同図に示すように、 L/G の増大は、リーン液の CO_2 ロードイングを増大させる。リーン液の CO_2 ロードイング

増大は、再生塔内の気相側の CO_2 分圧増大に寄与し、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ と q_{vap} を減少させる (Abu-Zahra, Schneiders, et al., 2007; Oexmann & Kather, 2010; Zhao et al., 2017). 本研究においても、同様の傾向であることが確認された。

以下、ここまでの結果をまとめる。吸収液および排ガスの種類によらず、再生熱量においては、 q_{des} が 1/2 以上の大きな割合を占め、また、 q_{sens} は q_{vap} に比べて小さい。したがって、さらなる再生熱量削減のためには、 q_{vap} の低減が必要である。

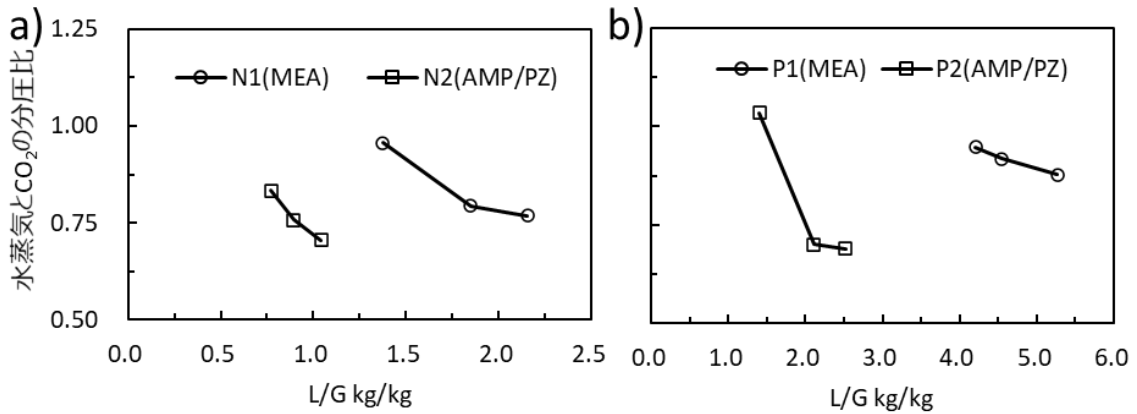


図 3.34 再生塔上部の水と CO_2 の分圧比 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ a) ケース N1, N2, b) ケース P1, P2

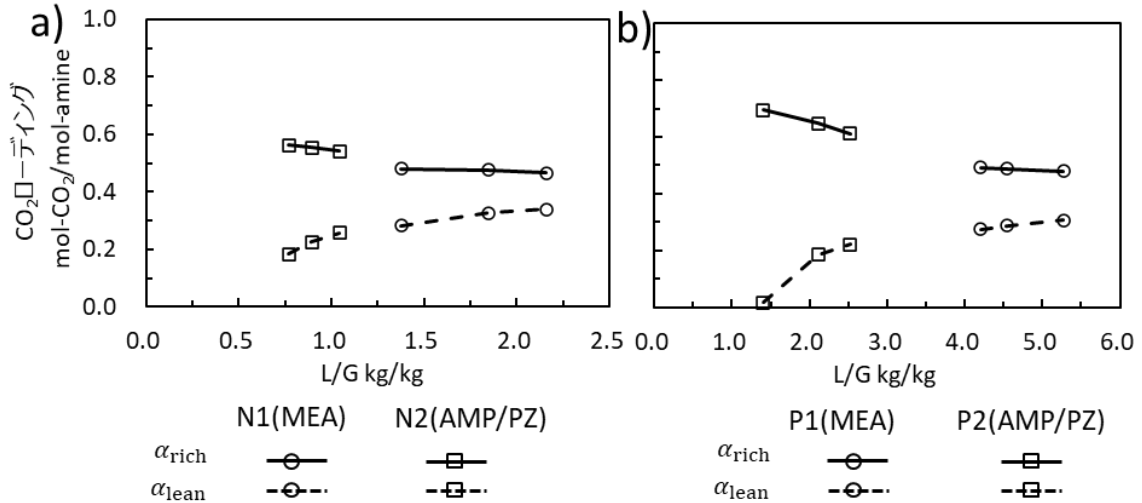


図 3.35 吸収液のリッチローディングとリーンローディング a) ケース N1, N2, b) ケース P1, P2

3.5.2 プロセス改良時の再生熱量

次に、AMP/PZ 水溶液を対象に、再生熱量に対するプロセス改良の影響について評価した。表 3.24 に、NGCC および PCPP それぞれの場合で、AIC のみを取り入れたケース N3, P3 と AIC と FGP を採用したケース N3', P3' における再生熱量の計算結果を示す。同表

の結果より、AIC のみによる再生熱量の削減効果は不十分であり、冷却箇所による変化も軽微であった。本結果を踏まえ、以降のシミュレーションにおいて、AIC の抽液段数は4とした。一方で、AIC に加え FGP を採用することで再生熱量は、プロセス改良なしの場合に比べて 0.07 GJ/t- CO_2 程度削減された。したがって、本論文の以降の計算で FGP は採用しないものの、Benquet らが述べているように、水溶液のアミン濃度調整なども取り入れ、固体析出を回避できる範囲内で吸収塔入口排ガス温度の低減を試みることは有効であると言える(Benquet et al., 2021)。

表 3.24 AIC のみ採用したケース (N3, P3) と AIC と FGP を採用したケース (N3', P3') における再生熱量の計算結果

N3, N3'			P3, P3'		
AIC での冷却箇所 (抽液段数*)	FGP	再生熱量 GJ/t- CO_2	AIC での冷却箇所 (抽液段数*)	FGP	再生熱量 GJ/t- CO_2
4	なし	3.012	4	なし	2.778
8	なし	3.039	8	なし	2.820
12	なし	3.028	12	なし	2.809
4	あり	2.961	4	あり	2.711
AIC なし (比較値)	なし	3.031	AIC なし (比較値)	なし	2.792

*段数は1が塔頂、15が塔底。

図 3.36a)およびb)に、AICに加えて、RSを取り入れたケース N4 および P4 の再生熱量の計算結果をそれぞれ示す。また、両図には、比較のため、ケース N2, P2 の結果も合わせて示す。AIC および RS を取り入れることで、NGCC および PCPP それぞれの場合において、再生熱量は 0.348 GJ/t- CO_2 および 0.347 GJ/t- CO_2 削減された。また、図 3.37a)およびb)に、図 3.36 の各ケースの再生熱量の内訳を示す。同図に示すように、 L/G の増加とともに q_{vap} および q_{des} は減少したが、 q_{sens} は増大した。

図 3.38a)およびb)に、NGCC および PCPP それぞれの場合における、RLHX の低温流体 (リッチ液) と高温流体 (リーン液) の低温側温度差 $\Delta T_{\text{RLHX,c}}$ と高温側温度差 $\Delta T_{\text{RLHX,h}}$ を示す。同図に示すように、RS および液ガス比の増加によって $\Delta T_{\text{RLHX,c}}$ が増大し、 $\Delta T_{\text{RLHX,h}}$ が減少した。RS によって、RLHX を通るリッチ液の流量が減少し、RLHX 内でのリッチ液の昇温が進む。また、 L/G の増加により、リッチローディングおよび RLHX を通過するリッチ液とリーン液の流量比は減少し、RLHX 内での予熱による単位吸収液体積当たりの CO_2 解離量は減少し、リッチ液の昇温が進む。リッチ液の昇温に伴って、RLHX 高温側での流体間温度差が縮小するため、高温側での熱交換量が減少し、低温側での熱交換量は増加する。その結果、図 3.38 のように $\Delta T_{\text{RLHX,c}}$ は増大、 $\Delta T_{\text{RLHX,h}}$ は減少を示すと考えられる。 $\Delta T_{\text{RLHX,c}}$ が増大すれば、リーン液がリッチ液に熱を与えることなく、RLHX 通過後に外部に捨てる

熱が増加することになり、 q_{sens} の増大を招く。

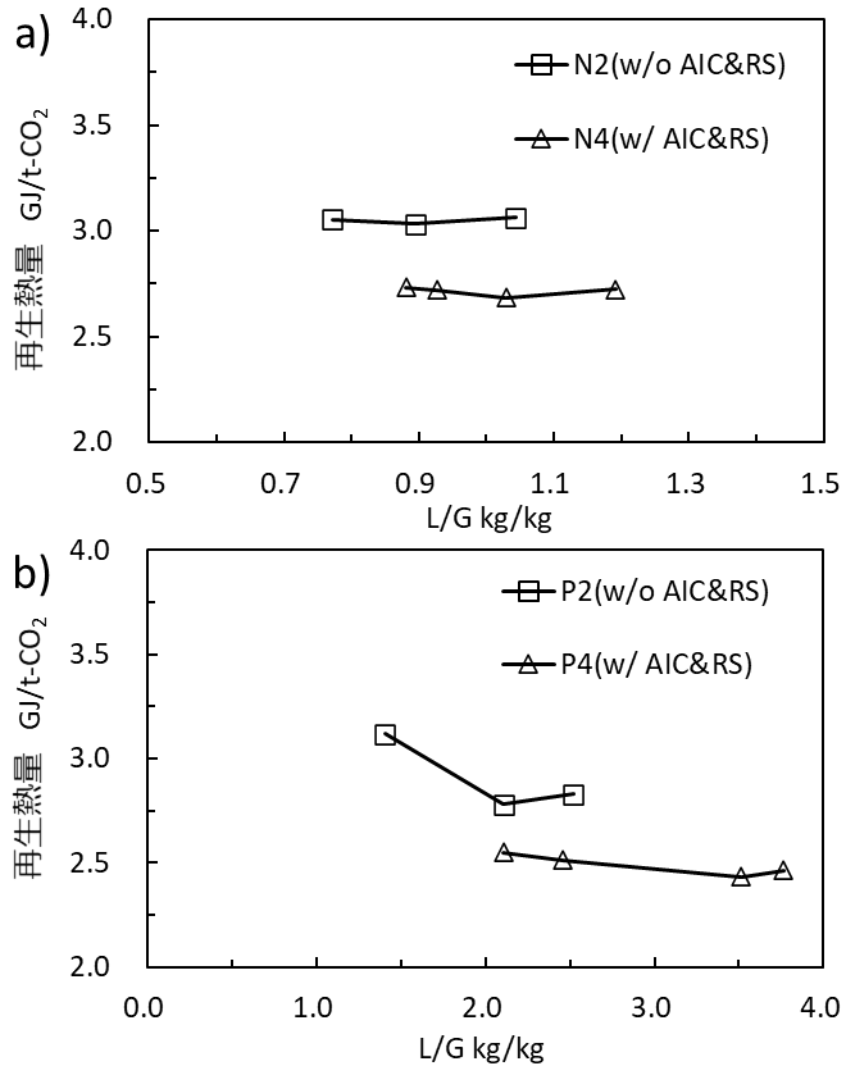


図 3.36 液ガス比に対する再生熱量の結果 a)ケース N2, N4, b)ケース P2, P4

図 3.39a)および b)に、NGCC の場合における、再生塔内部のガスと液の温度および水と CO_2 の分圧比 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ の分布をそれぞれ示す。また、図 3.40a)および b)に、PCPP の場合における、再生塔内部のガスと液の温度分布および水と CO_2 の分圧比 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ をそれぞれ示す。RS により、再生塔上部の温度は低下し (図 3.39a), 図 3.40a)参照), 塔上部での $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ は減少した (図 3.39b), 図 3.40b)参照)。これらの結果は、塔上部に投入されたコールドリッチ液によりガスが冷却され、再生塔上部での水の凝縮量が増加したことに起因する。

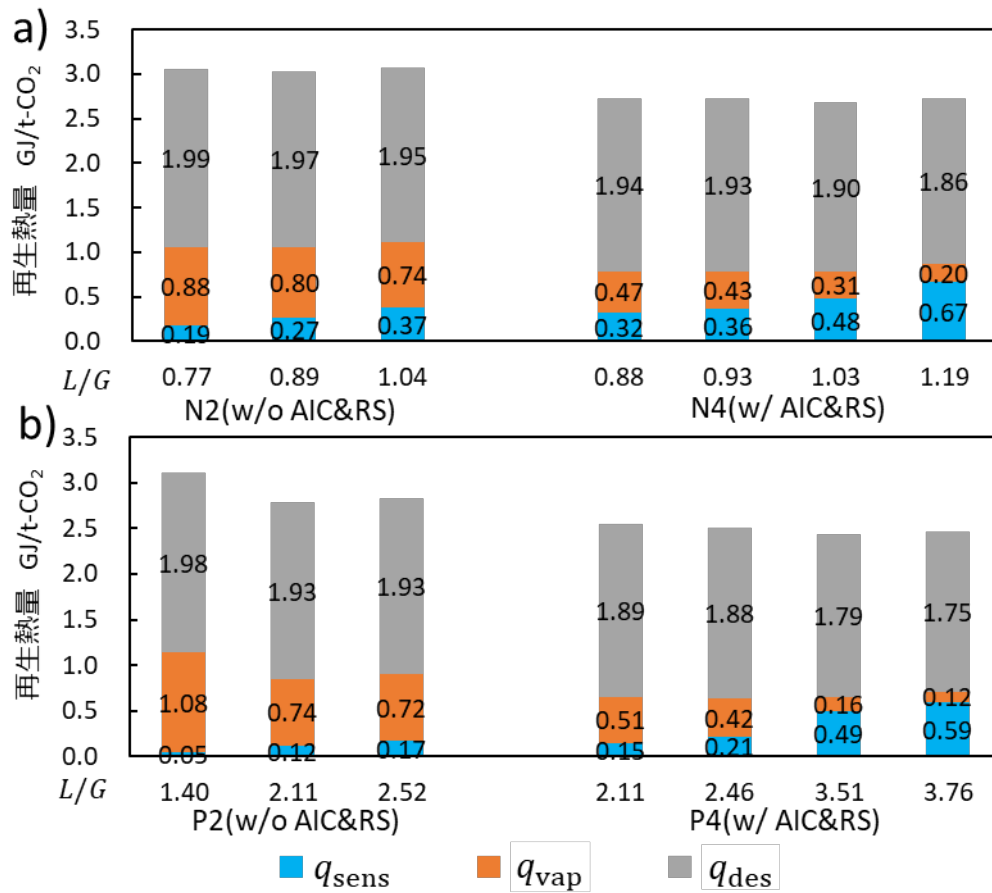


図 3.37 再生熱の内訳結果 a) ケース N2, N4, b) ケース P2, P4

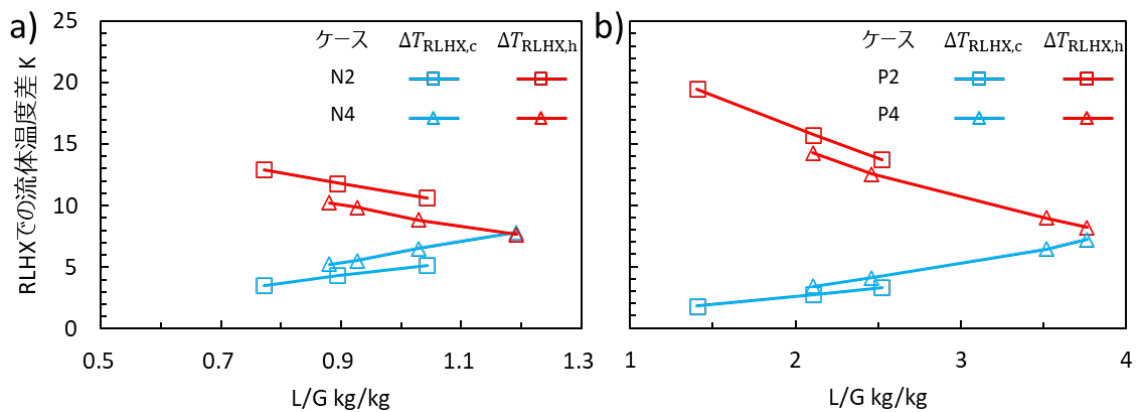


図 3.38 RLHX における流体間温度差 a) ケース N2, N4, b) ケース P2, P4

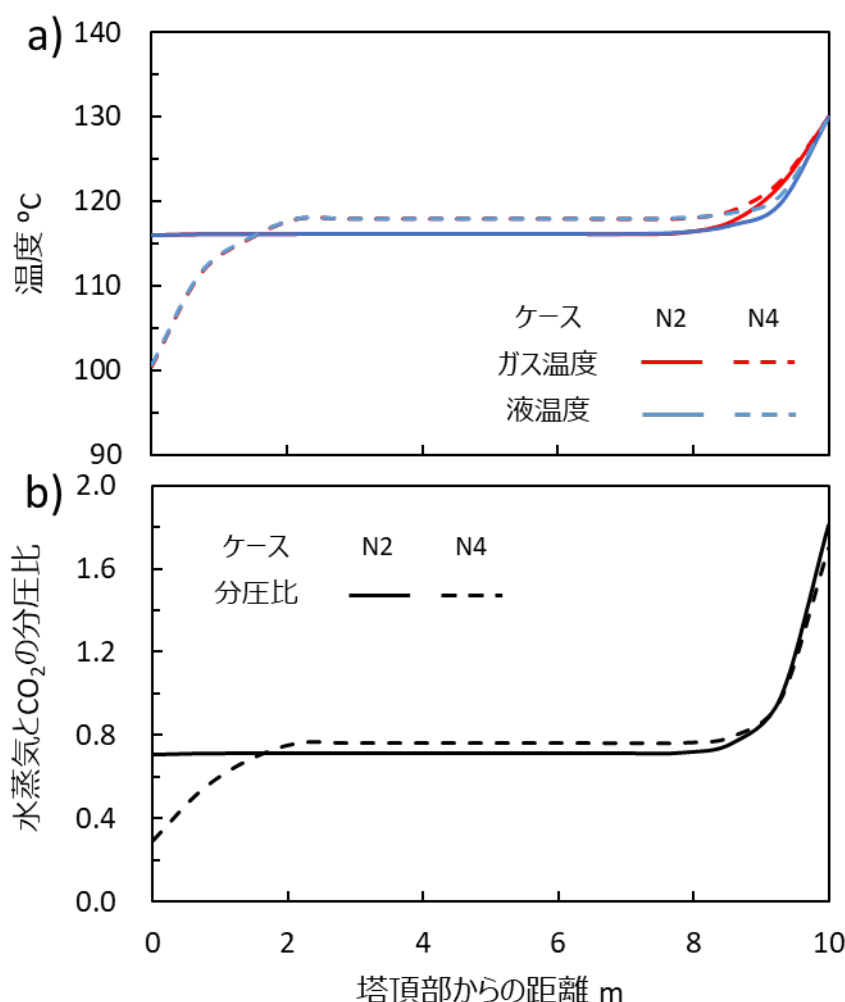


図 3. 39 再生塔内部の a)ガスと液の温度の分布, b)水と CO₂ の分圧比 P_{H_2O}/P_{CO_2} の分布 (NGCC, $L/G \cong 1.03$)

図 3. 41a)および b)に, NGCC の場合における, 吸収塔内部の液とガスの温度分布および CO₂ ローディングと CO₂ フラックスの分布をそれぞれ示す. また, 図 3. 42a)および b)に, PCPP の場合における, 吸収塔内部の液とガスの温度分布および CO₂ ローディングと CO₂ フラックスの分布をそれぞれ示す. アミン吸収液の気液平衡特性には温度依存性があり, 液温度の低下に伴い, 所与の CO₂ 分圧における CO₂ ローディングが増加する. 図 3. 41a), 図 3. 42a)に示すように, AIC により, 吸収塔内のガスおよび液の温度は低下した. これらの温度低下により, CO₂ ローディングが吸収塔全域にわたって高くなったと考えられる (図 3. 41b), 図 3. 42b)参照). 3.5.1 節で述べた通り, 液中の CO₂ ローディング増大は, 再生塔内の CO₂ 分圧の増大につながり, q_{vap} の削減に寄与する. 図 3. 39b)において, N4 の再生塔下部すなわちグラフ右端の P_{H_2O}/P_{CO_2} は N2 に比べて低く, 同様の傾向が図 3. 40b)においても見られる. これらの結果は AIC によるリーンローディングの増大によるものと考えられる.

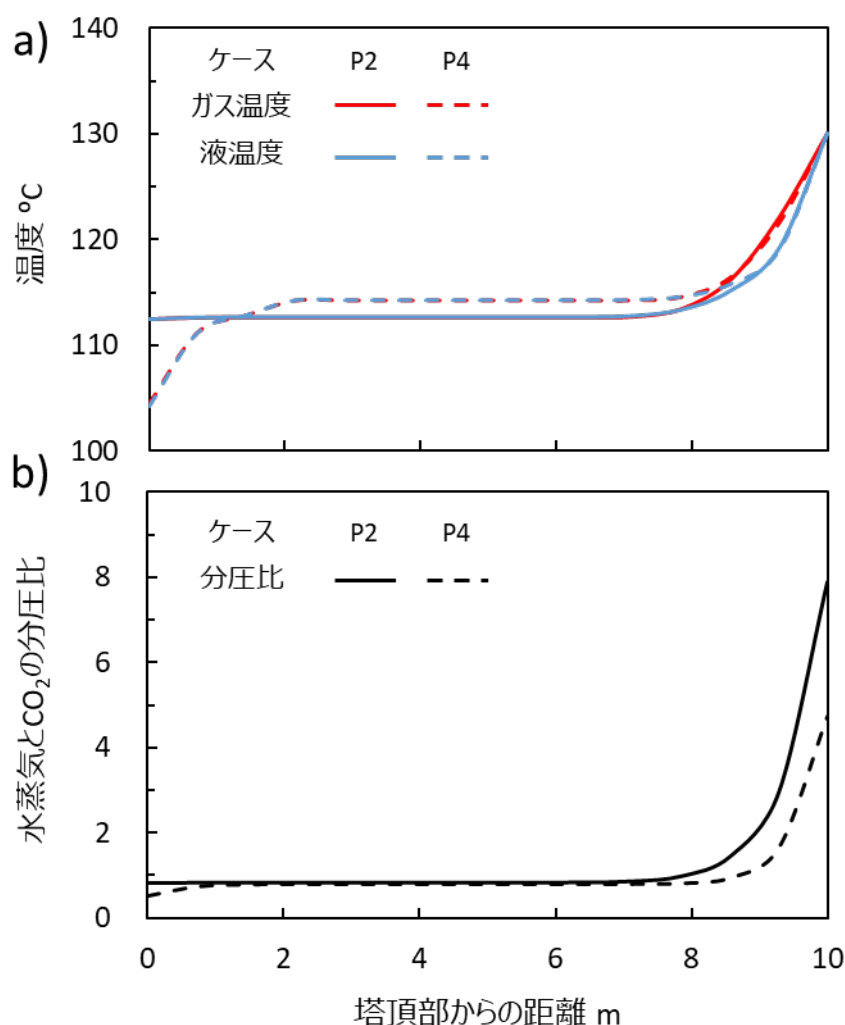


図 3. 40 再生塔内部の a)ガスと液の温度の分布, b)水と CO₂ の分圧比 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ の分布 (PCPP, $L/G \cong 2.52$)

図 3. 36a)および b)に示したように, プロセス改良により, 再生熱量を極小化する L/G は大きくなった. この結果の要因について, 以下の通り考察した. 図 3. 43a)および b)に, NGCC および PCPP それぞれの場合における, 再生塔上部 (1 段目) へ供給される吸収液の CO₂ ローディングと再生塔上部の CO₂ 分圧を示す. 同図に示すように, プロセス改良ありの場合における再生塔上部 (1 段目) へ供給される吸収液の CO₂ ローディングは, プロセス改良なしの場合に比べて高い. これは, プロセス改良ありの場合において RS によりコールドリッチ液は予熱されないまま再生塔上部へ供給されるのに対し, プロセス改良なしの場合は, RLHX を通過した吸収液は CO₂ が一部解離した状態で再生塔上部へ供給されるためである. その結果, プロセス改良なしの場合は L/G の増加による再生塔上部の CO₂ 分圧増加が比較的緩慢であるのに対し, プロセス改良ありの場合においては L/G の増加に伴い CO₂ 分圧は比較的急勾配で増加しており, 蒸発潜熱の大幅な削減に至ったと考えられる (図 3.

43a)およびb)参照).

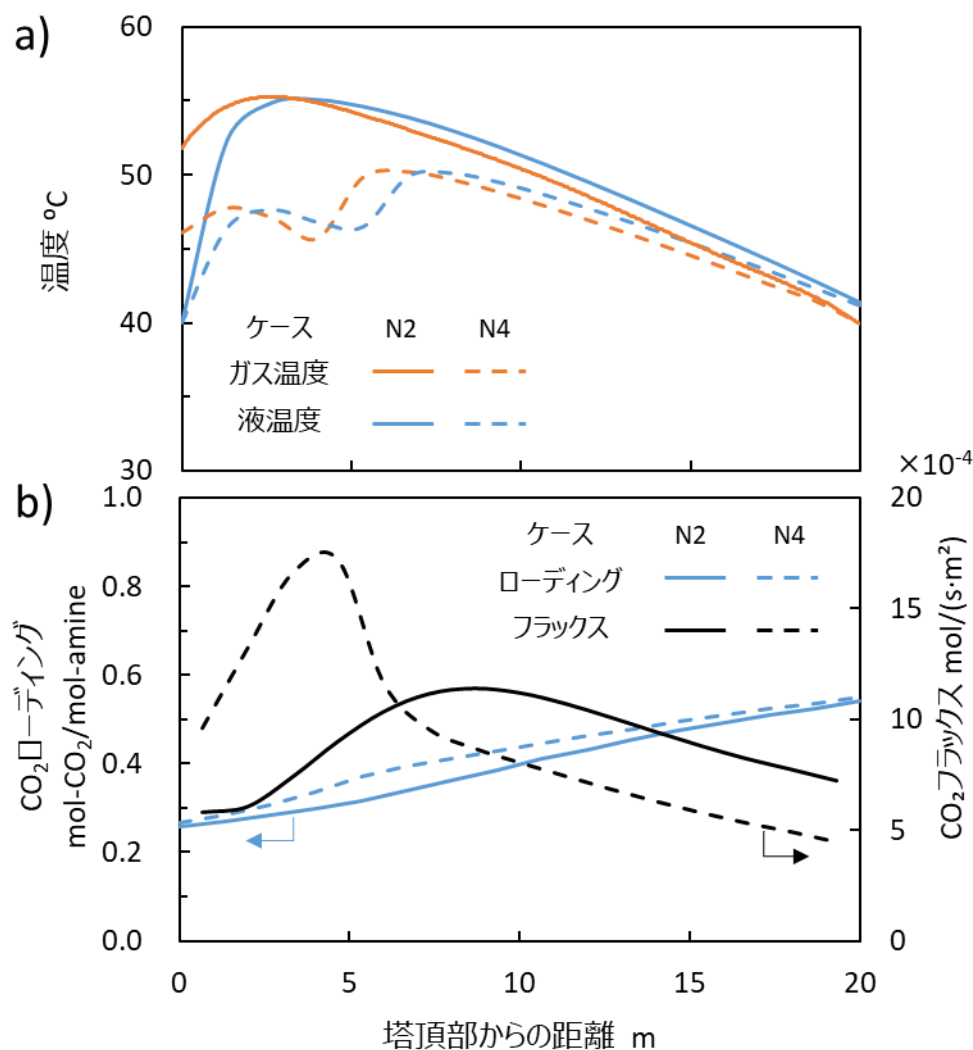


図 3.41 吸収塔内部の a)液とガスの温度分布, b)CO₂ ローディングと CO₂ フラックスの分布 (NGCC, $L/G \cong 1.03$)

以上の結果をふまえ、図 3.44 に示すように、再生熱量に関与する諸因子の関係性について整理する。AIC の利用、あるいは吸収塔を大きくしたり有効比表面積の大きな充填材を利用したりすることで気液接触面積を拡大すれば、CO₂ ローディング域を高ローディング側にシフトさせることができ、 q_{vap} を間接的に削減できるが、リッチローディングには、吸収塔入口ガスの CO₂ 濃度で決定される平衡制約があり、さらなる大幅な削減は期待できない。また、再生塔下部温度 (T_{str}) を高くしても q_{vap} の削減は可能 (G. T. Rochelle, 2016) だが、熱劣化防止の観点で上限があり、リボイラへのより高温の蒸気供給が必要になるため、必ずしも正味のエネルギーペナルティを削減できるとは限らない (Goto et al., 2016; Li, Cousins, et al., 2016; Oexmann & Kather, 2010)。したがって、現状可能な方法で q_{vap} を大

幅に削減するならば、RS は有効な手段と言える。ただし、 q_{sens} は、RS により $\Delta T_{\text{RLHX},c}$ が大きくなるため増大する。伝熱面積の増大や熱伝達率の増加は $\Delta T_{\text{RLHX},c}$ の縮小に寄与するが、実運転において流体間の温度交差が生じない範囲での熱交換となることから、RS で RLHX 内部で流体間温度が接近しやすい状況では、伝熱面積や熱伝達率が増えても伝熱量はそれほど増えず $\Delta T_{\text{RLHX},c}$ が縮小しないことが想定される。すなわち、RS による蒸発潜熱回収と RLHX でのリーン液の顕熱回収はトレードオフの関係にあり、この点がさらなる大幅な再生熱量低減を阻む本質的な要因と言える。また、2.2.1 節で述べたように、 CO_2 吸収反応熱が低いアミン吸収液を用いれば、 q_{des} を削減できるが q_{vap} の増大を伴う (Heldebrant et al., 2017; Oexmann & Kather, 2010; G. Rochelle et al., 2011; G. T. Rochelle, 2016)。 L/G の増加は q_{vap} を削減するが、一方で q_{sens} の増加を伴う。再生熱量を極小化する最適な L/G は、プロセス改良の有無、吸収液の種類および設備仕様に依存するため、感度解析による探索が必要である。

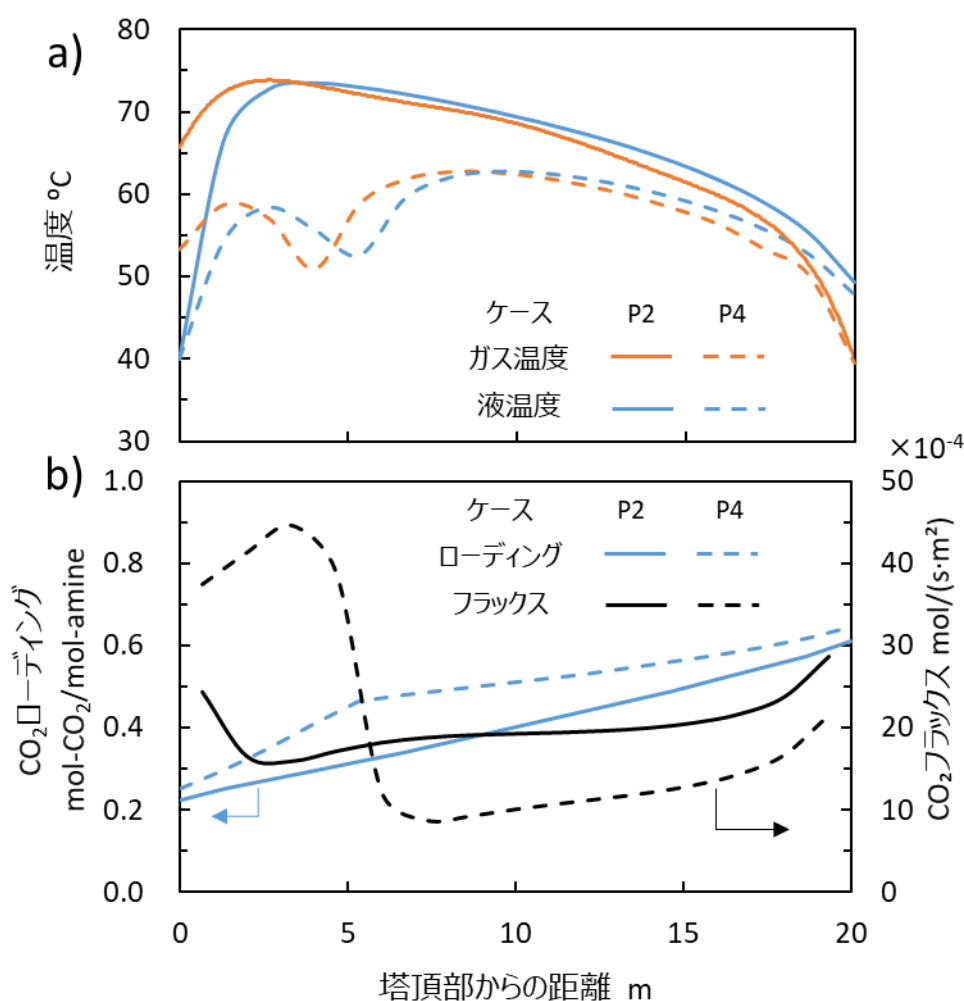


図 3.42 吸収塔内部の a) 液とガスの温度分布, b) CO_2 ローディングと CO_2 フラックスの分布 (PCPP, $L/G \cong 2.52$)

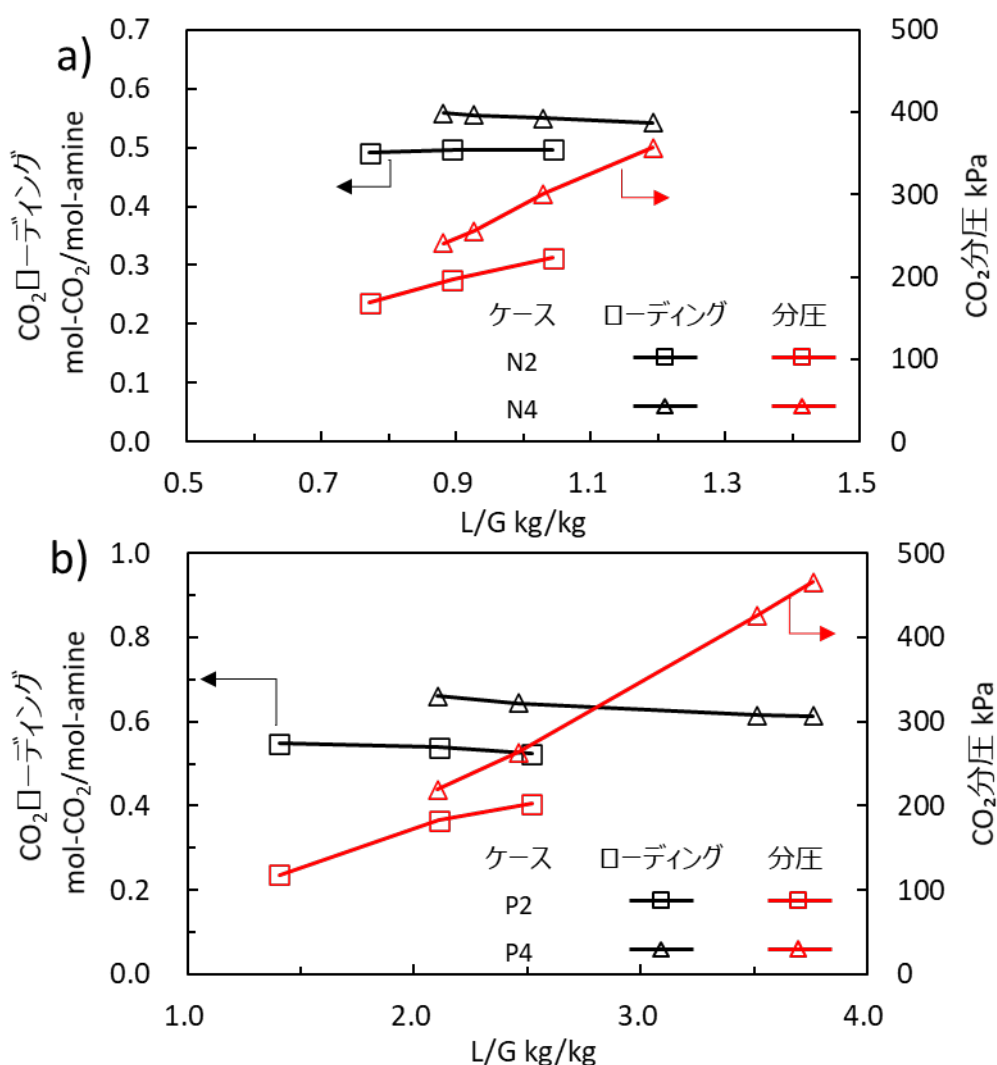


図 3.43 再生塔上部（1 段目）へ供給される吸収液の CO₂ ローディングと再生塔上部のガスの CO₂ 分圧 a)N2, N4, b)P2, P4

このように、再生熱量低減のための手段は数多く考えられるが、いずれの手段も操業上の制約条件を受けるか、あるいはトレードオフの関係にある複数の運転特性に影響を及ぼすため、削減には限度がある。したがって、今後のアミン PCC においては、最終的な目的であるコスト削減まで考慮し、これらの手段を効果的に組み合わせていくことが必要である。その一例として、以下 4 つの組み合わせが考えられる。

- A) AIC および RS による q_{vap} の削減
- B) 感度解析による L/G の最適化
- C) 速い CO₂ 吸収反応速度をもつアミン、有効な比表面積が大きい充填材利用による塔高さ縮小
- D) 液物性として温度境界層の熱抵抗を下げるべく、低粘度、高熱伝導率をもつアミンを用い伝熱面積削減

アミン PCC による CCS では、CO₂ 分離回収コストにおいて資本費も大きな割合を占めるため、上記の C), D)により設備を小規模化することはコスト削減に寄与する。上記の D)について、粘度の低下および熱伝導率の増加はアミンの低濃度化により容易に可能であるが、一方で吸収液の CO₂ 吸収容量は減少する。そのため、CO₂ 回収率を維持する運転制約においては、アミンの低濃度化によって低い L/G での操作が困難になり、 q_{sens} の増加を招く。したがって、液物性として低粘度、高熱伝導率をもつアミンを探索し、可能な限り高濃度で用いることが望ましい。第2章で述べたように、既往研究においても A), B)の達成に向けた研究開発は比較的豊富に存在する。今後は、前述の操作制約やトレードオフに留意し、C), D)にも重点を置いた研究開発が、コストのさらなる削減に向け重要になると言える。

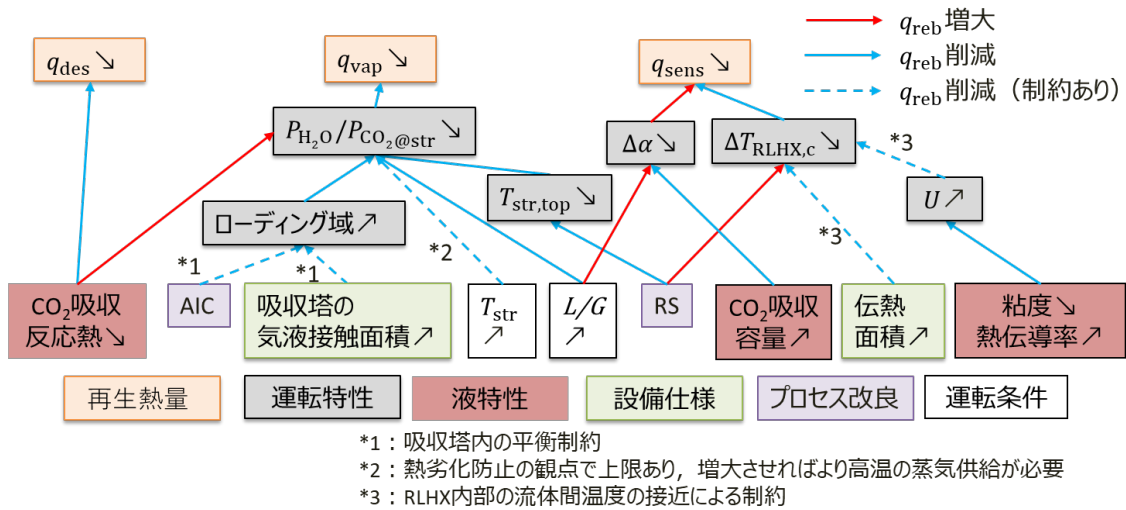


図 3.44 再生熱量に関する諸因子の関係性

3.5.3 システム全体の運転特性結果

図 3.45a)および b)に、NGCC および PCPP それぞれの場合における発電効率ペナルティ ($\Delta\eta_{PCC}$) の計算結果をそれぞれ示す。また、図 3.46a)および b)に、図 3.45 の各ケースにおける $\Delta\eta_{PCC}$ の内訳を示す。NGCC および PCPP それぞれにおいて、AMP/PZ 水溶液を用いた運転では、AIC と RS のプロセス改良を用いることで、 $\Delta\eta_{PCC}$ がそれぞれ 0.520%-pts. および 0.856%-pts.削減された。また、図 3.46a)および b)に示すように、NGCC および PCPP いずれの場合においても、 $\Delta\eta_{PCC}$ の内訳としては再生熱量起因の発電ロス ($\Delta\eta_{reb,net}$) が支配的であり、プロセス改良による再生熱量低減が $\Delta\eta_{PCC}$ の削減に大きく寄与している。また、動力回収タービンの発電 ($-\Delta\eta_{AUT}$) は、一般的に、IP/LP クロスオーバーでのリボイラへの抽気割合の増大、あるいはタービン内での熱落差の拡大に伴って大きくなる。MEA 水溶液を用いた N1, P1 のケースでは、AMP/PZ 水溶液を用いた他のケースに比べて、再生熱量が高くかつ再生塔下部温度が低い。それゆえ、図 3.46a)および b)に示すように、ケース N1, P1 では他のケースに比べ、リボイラへの抽気割合が高くなり、なおかつタービン

内での熱落差を大きくとることができ、 $-\Delta\eta_{AUT}$ も大きくなったと考えられる。同図に示すように、この $-\Delta\eta_{AUT}$ の違いにより、正味の再生熱量起因の発電効率ペナルティ $\Delta\eta_{reb,net}$ は、ケース N2 に比べて N1 の方が小さくなった。

$\Delta\eta_{PCC}$ の内訳において、圧縮機動力($\Delta\eta_{comp}$)は、 $\Delta\eta_{reb}$ に次いで占める割合が大きい。図 3. 46a)および b)に示すように、 $\Delta\eta_{comp}$ は、MEA から AMP/PZ への溶液変更で減少している。この結果は、AMP/PZ の再生塔下部温度(130 °C)を MEA の場合(120 °C)に比べて高く設定したため、AMP/PZ の再生塔内圧力が MEA の場合に比べて高くなったことに起因する。また、 L/G の増加およびプロセス改良も、再生塔内の CO_2 分圧と再生塔圧力を増大させるため、 $\Delta\eta_{comp}$ の削減に寄与する。また、ブロワ動力($\Delta\eta_{blower}$)は、排ガス流量が大きい NGCC において特に大きい。ポンプ動力($\Delta\eta_{pump}$)は、 L/G の増加に伴い微増であった。MEA を用いたケース N1, P1 は、AMP/PZ 水溶液を用いたその他のケースに比べて L/G が高いため、 $\Delta\eta_{pump}$ が大きくなった。冷却水ポンプ動力($\Delta\eta_{cooler}$)は、AIC により微増となった。

以上の結果についてまとめる。全体の発電効率ペナルティ中で、再生熱量起因分は特に占める割合が大きく、プロセス改良による再生熱量低減は発電効率ペナルティ削減において特に重要である。また、再生塔下部温度や液ガス比等の PCC の運転条件操作は、アミン PCC の運転特性のみならず、動力回収タービンでの発電、圧縮機およびポンプ動力などに対して支配的な影響を与える。したがって、効率的な運転条件の探索には、再生熱量のみの評価では不十分であり、PCC 付き火力発電所システム全体を評価対象とし、同システム内の機能連関を包括的に考慮した評価が重要である。

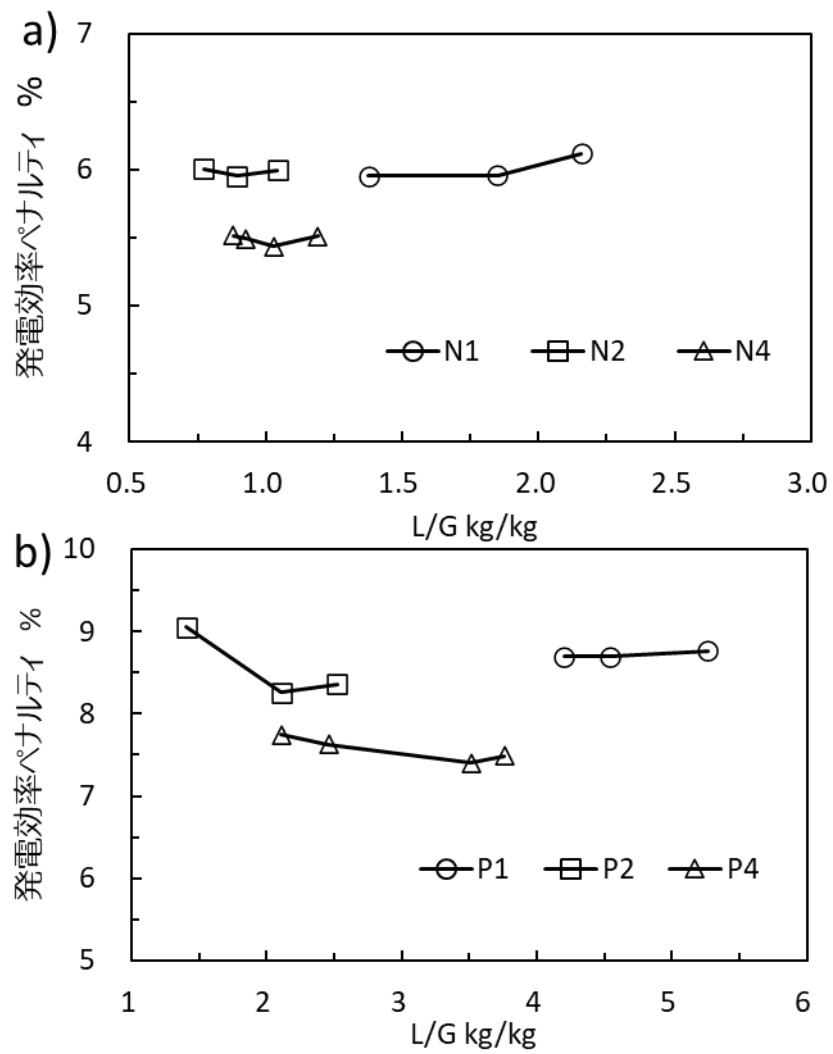


図 3. 45 液ガス比に対する発電効率ペナルティ a)ケース N1, N2, N4, b)ケース P1, P2, P4

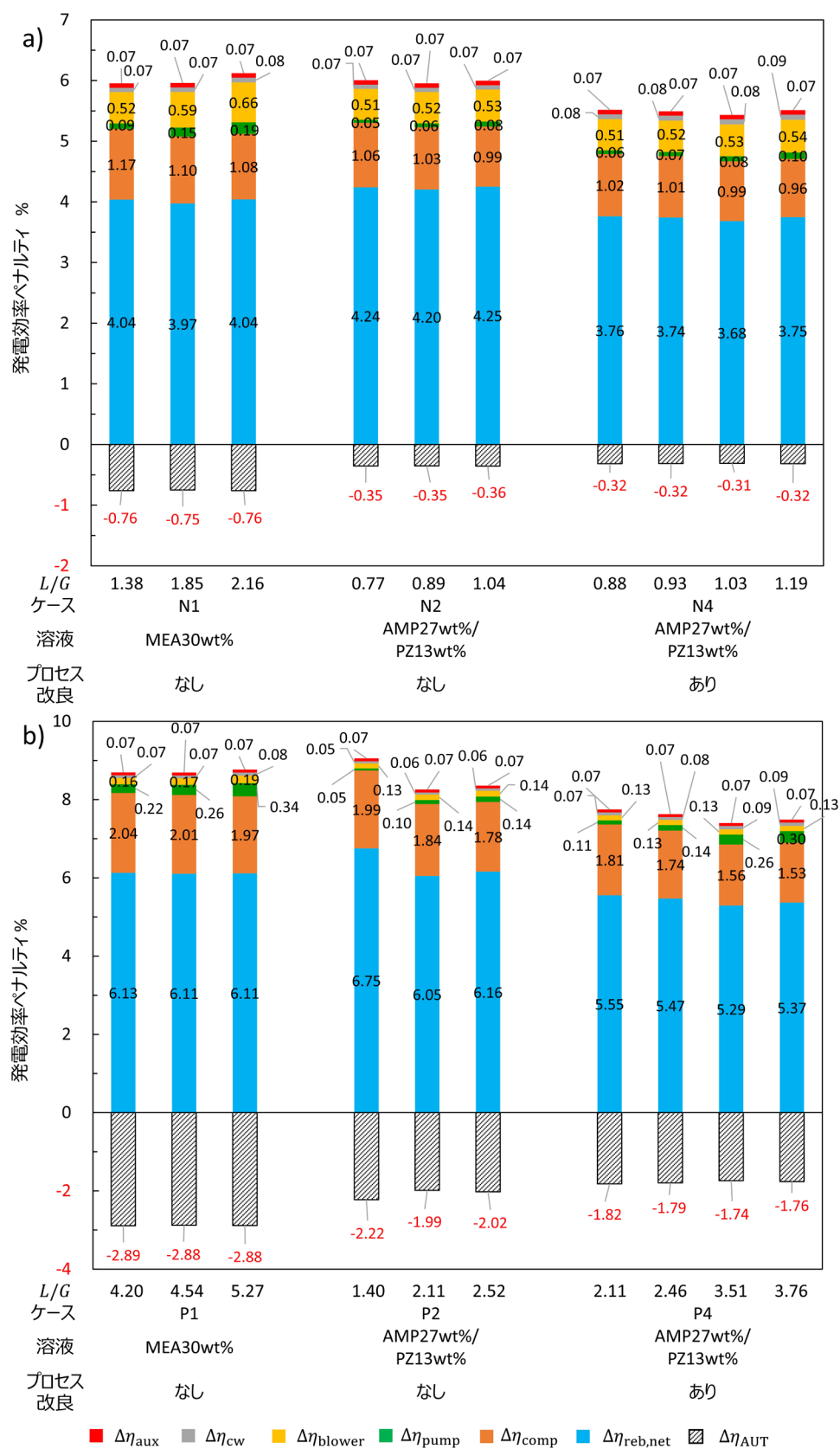


図 3.46 発電効率ペナルティの内訳 a) ケース N1, N2, N4, b) ケース P1, P2, P4

3.6 まとめ

本章では、汎用プロセスシミュレータ Aspen Plus®を用いて、石炭火力発電と天然ガス複合発電の発電所モデルおよびアミン PCC モデルを構築した。また、MEA 水溶液および AMP/PZ 水溶液の 2 つの PCC の吸収液について、熱力学物性、輸送物性等を高精度に模擬した吸収液モデルを構築した。これらのモデルを用いて、上記 2 つの火力発電所適用時を想定したアミン PCC システムの運転特性を評価した。評価においては、2.4 節で指摘した既往研究における評価方法の課題を踏まえて実施した。その結果、以下のことがわかった。

- ① 再生熱量における液昇温熱について、再生塔上部と下部の吸収液温度差より算出する従来の方法では、液昇温熱を過大に評価し、蒸発潜熱あるいは CO₂ 解離熱を過小に評価してしまう可能性がある。また、既往研究において熱交換器の流体間温度差を与条件として評価することが一般的であったが、実際のプラントの運転のように熱交換器のリプレースを伴わない伝熱面積一定の条件では、液物性、運転条件およびプロセス改良によって温度差は顕著に影響され、液昇温熱に対して支配的な影響を与える従属的な運転特性となる。したがって、液物性や運転条件が熱交換器内の熱伝達に及ぼす影響を考慮したシステム評価が重要である。
- ② 吸収塔入口ガスの CO₂ 濃度で決定される平衡制約をはじめとするシステム上の制約条件を包括的に考えると、リッチ液の分岐投入は蒸発潜熱を大幅に削減可能な数少ない有効な手段であるが、熱交換器の設計を最適化しても熱交換量は大幅には向上せず、液昇温熱の増大を招く。このトレードオフがさらなる大幅な再生熱量低減を阻む本質的要因である。それゆえ、今後は再生熱量の低減のみならず最終的な目標であるコスト削減まで考慮し、A)～D)の 4 つを組み合わせた運転が有効だと考えられる。
 - A) リッチ液の分岐投入などによる蒸発潜熱の削減
 - B) 感度解析による液ガス比の最適化
 - C) 速い CO₂ 吸収反応速度をもつアミン、有効な比表面積が大きい充填材利用による塔高さ縮小
 - D) 液物性として温度境界層の熱抵抗を下げるべく、低粘度、高熱伝導率をもつアミンを用い伝熱面積削減
- ③ 火力発電所へのアミン PCC 適用に伴うエネルギーペナルティについて、再生熱量に起因するペナルティは全体の中で特に占める割合が大きく、再生熱量の低減はエネルギーペナルティ削減において特に重要である。また、再生塔下部温度や液ガス比等の PCC の運転条件操作は、アミン PCC の運転特性のみならず、動力回収タービンでの発電、圧縮機およびポンプ動力などに対して顕著な影響を与える。したがって、効率的な運転条件の探索には、再生熱量のみの評価では不十分であり、PCC 付き火力発電所システム全体を評価対象とし、同システム内の機能連関を包括的に考慮した評価が重要である。

3章での主な記号

A	伝熱面積 m^2
a	反応次数
C	モル濃度 mol/L あるいは活量
c_p	比熱 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
D_e	等価水力直径 m
E	活性化エネルギー kJ/kmol
f	摩擦係数
g	重力加速度 m/s^2
G	ガスの質量流量 kg/s
h	熱伝達率 $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
H	塔高さ m
HHV	高位発熱量 kJ/kg
K	化学反応平衡定数
k	熱伝導率 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
k^0	頻度因子 $\text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$ or $\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$
L	吸収液の質量流量 kg/s
l	熱交換器長さ m
m	質量流量 kg/s
Nu	ヌセルト数
P	圧力 Pa
Pr	プラントル数
q	再生熱量 $\text{GJ}/\text{t}\cdot\text{CO}_2$
Q	熱量あるいは冷却熱量 MW
R	気体定数 $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$
Re	レイノルズ数
r	反応速度 $\text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$
T	温度 K
u	液流速 m/s
U	総括熱伝達率 $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
W	電力消費量あるいはタービンでの発電量 MW
α	CO_2 ローディング $\text{mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}\cdot\text{amine}$
ΔG°	標準ギブズ自由エネルギー変化 J/mol
Δh_{vap}	蒸発潜熱 kJ/kg
ΔP	圧力上昇あるいは圧損 Pa
ΔT	温度差 K

$\Delta\alpha$	CO ₂ ローディングキャパシティ mol-CO ₂ /mol-amine
$\Delta\eta$	発電効率ペナルティ
η	発電効率
μ	粘度 Pa·s
ρ	密度 kg/m ³

Subscripts

abs	Absorber (吸収塔)
AUT	Auxiliary turbine (動力回収タービン)
aux	Other auxiliary equipment (その他の補器動力)
bot	Bottom (塔底)
c	Cold (熱交換器の低温側)
comp	Compressor (圧縮機)
cw	Cooling water pump (冷却水ポンプ)
DCC	Direct contact cooler (ガスクーラ)
des	CO ₂ desorption (CO ₂ 解離)
GT	Gas turbine (ガスタービン)
h	Hot (熱交換器の高温側)
<i>i</i>	化学種
<i>j</i>	反応
<i>k</i>	電力消費に関わる各コンポーネント
lean	リーン液
net	正味の
PCC	Post-combustion CO ₂ capture
reb	Reboiler (リボイラ)
rich	リッチ液
RLHX	Rich and lean solution heat exchanger (熱交換器)
sens	Sensible heat (液昇温熱)
ST	Steam turbine (蒸気タービン)
str	Stripper (再生塔)
vap	Vapourization of water (水の蒸発)
w/o	Without
0	Reference

参考文献

- Aboudheir, A., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A., & Idem, R. (2003). Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science*, *58*(23–24), 5195–5210. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.08.014>
- Abu-Zahra, M. R. M., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M., & Versteeg, G. F. (2007). CO₂ capture from power plants. Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *1*(2), 135–142. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00032-1)
- Abu-Zahra, M. R. M., Schneiders, L. H. J., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M., & Versteeg, G. F. (2007). CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *1*(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(06\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(06)00007-7)
- Amundsen, T. G., Øi, L. E., & Eimer, D. A. (2009). Density and viscosity of monoethanolamine + water + carbon dioxide from (25 to 80) °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *54*(11), 3096–3100. <https://doi.org/10.1021/jc900188m>
- Aronu, U. E., Gondal, S., Hessen, E. T., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K. A., & Svendsen, H. F. (2011). Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120°C and model representation using the extended UNIQUAC framework. *Chemical Engineering Science*, *66*(24), 6393–6406. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.042>
- Aspen Technology. (2008a). *Rate-based model of the CO₂ capture process by AMP using Aspen Plus*.
- Aspen Technology. (2008b). *Rate-based model of the CO₂ capture process by MEA using Aspen Plus*.
- Aspen Technology. (2008c). *Rate-based model of the CO₂ capture process by mixed PZ and MDEA using Aspen Plus*.
- Aspen Technology. (2012). *Aspen physical property system: physical property methods*.
- Benquet, C., Knarvik, A., Gjernes, E., Hvidsten, A., Kleppe, R., & Akhter, S. (2021). First Process Results and Operational Experience with CESAR1 Solvent at TCM with High Capture Rates (ALIGN-CCUS Project). *15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. <https://ssrn.com/abstract=3814712>
- Bishnoi, S., & Rochelle, G. T. (2000). Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: Reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science*, *55*(22), 5531–5543. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00182-2)

- Bishnoi, S., & Rochelle, G. T. (2002). Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine. *AIChE Journal*, 48(12), 2788–2799. <https://doi.org/10.1021/ie50367a023>
- Brüder, P., Grimstvedt, A., Mejdell, T., & Svendsen, H. F. (2011). CO₂ capture into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chemical Engineering Science*, 66(23), 6193–6198. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.051>
- Chen, Y. R., Caparanga, A. R., Soriano, A. N., & Li, M. H. (2010). Liquid heat capacity of the solvent system (piperazine + 2-amino-2-methyl-1-propanol + water). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(4), 518–523. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.11.006>
- Cifre, P. G., Brechtel, K., Hoch, S., García, H., Asprion, N., Hasse, H., & Scheffknecht, G. (2009). Integration of a chemical process model in a power plant modelling tool for the simulation of an amine based CO₂ scrubber. *Fuel*, 88(12), 2481–2488. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.031>
- Davis, J. D. (2009). *Thermal Degradation of Aqueous Amines Used for Carbon Dioxide Capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/6581>
- DiGuilio, R. M., McGregor, W. L., & Teja, A. S. (1992). Thermal Conductivities of the Ethanolamines. *Journal of Chemical Engineering Data*, 37(2), 242–245. <https://doi.org/10.1021/je00006a029>
- Dugas, R. (2009). *Carbon dioxide absorption, desorption, and diffusion in aqueous piperazine and monoethanolamine* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/7586>
- Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., & Prausnitz, J. M. (1978). Vapor - liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, 24(6), 966–976. <https://doi.org/10.1002/aic.690240605>
- Feron, P. H. M., Cousins, A., Jiang, K., Zhai, R., & Garcia, M. (2020). An update of the benchmark post-combustion CO₂-capture technology. *Fuel*, 273, 117776. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117776>
- Feron, P. H. M., Cousins, A., Jiang, K., Zhai, R., Shwe Hla, S., Thiruvengkatachari, R., & Burnard, K. (2019). Towards zero emissions from fossil fuel power stations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 87, 188–202. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.018>
- Freguia, S., & Rochelle, G. T. (2003). Modeling of CO₂ capture by aqueous monoethanolamine. *AIChE Journal*, 49(7), 1676–1686. <https://doi.org/10.1002/aic.690490708>
- Goto, K., Chowdhury, F. A., Yamada, H., & Higashii, T. (2016). Potential of Amine-based

- Solvents for Energy-saving CO₂ Capture from a Coal-fired Power Plant. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 95(12), 1133–1141. <https://doi.org/10.3775/jie.95.1133>
- Goto, K., Yogo, K., & Higashii, T. (2013). A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture. *Applied Energy*, 111, 710–720. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.020>
- Han, J., Jin, J., Eimer, D. A., & Melaaen, M. C. (2012). Density of water (1) + monoethanolamine (2) + CO₂ (3) from (298.15 to 413.15) K and surface tension of water (1) + monoethanolamine (2) from (303.15 to 333.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57(4), 1095–1103. <https://doi.org/10.1021/je2010038>
- Hanak, D. P., Biliyok, C., Yeung, H., & Bialecki, R. (2014). Heat integration and exergy analysis for a supercritical high-ash coal-fired power plant integrated with a post-combustion carbon capture process. *Fuel*, 134, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.036>
- Hartono, A., Ahmad, R., Svendsen, H. F., & Knuutila, H. K. (2021). New solubility and heat of absorption data for CO₂ in blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and Piperazine (PZ) and a new eNRTL model representation. *Fluid Phase Equilibria*, 550. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113235>
- Hartono, A., Ahmad, R., Usman, M., Asif, N., & Svendsen, H. F. (2020). Solubility of CO₂ in 0.1M, 1M and 3M of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) from 313 to 393K and model representation using the eNRTL framework. *Fluid Phase Equilibria*, 511, 112485. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112485>
- Hartono, A., Mba, E. O., & Svendsen, H. F. (2014). Physical properties of partially CO₂ loaded aqueous monoethanolamine (MEA). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(6), 1808–1816. <https://doi.org/10.1021/je401081e>
- Heldebrant, D. J., Koech, P. K., Glezakou, V. A., Rousseau, R., Malhotra, D., & Cantu, D. C. (2017). Water-Lean Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture: Fundamentals, Uncertainties, Opportunities, and Outlook. *Chemical Reviews*, 117(14), 9594–9624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00768>
- Hilliard, M. D. (2008). *A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/3900>
- Isogai, H., Myers, C. A., & Nakagaki, T. (2022). Cost estimation of CCS integration into thermal power plants in Japan. *Mechanical Engineering Journal*, 9(4), 1–18. <https://doi.org/10.1299/mej.22-00028>

- Isogai, H., & Nakagaki, T. (2022). Mechanistic analysis of post-combustion CO₂ capture performance during amine degradation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 114. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103597>
- Isogai, H., & Nakagaki, T. (2023). Exploration of optimal operating conditions for a natural gas combined-cycle power plant integrated with post-combustion CO₂ capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol/piperazine considering the propagation effect. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 122. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103816>
- Jayarathna, S. A., Weerasooriya, A., Dayarathna, S., Eimer, D. A., & Melaaen, M. C. (2013). Densities and surface tensions of CO₂ loaded aqueous monoethanolamine solutions with $r = (0.2 \text{ to } 0.7)$ at $T = (303.15 \text{ to } 333.15) \text{ K}$. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58(4), 986–992. <https://doi.org/10.1021/je301279x>
- Jou, F. - Y, Mather, A. E., & Otto, F. D. (1995). The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(1), 140–147. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450730116>
- Kather, A., Liebenthal, U., & Ehlers, S. (2016). Power plant integration methods for liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture. In P. H. M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 557–588). Woodhead Publishing.
- Kim, I., Hoff, K. A., & Mejdell, T. (2014). Heat of absorption of CO₂ with aqueous solutions of mea: New experimental data. *Energy Procedia*, 63, 1446–1455. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.154>
- Li, K., Cousins, A., Yu, H., Feron, P., Tade, M., Luo, W., & Chen, J. (2016). Systematic study of aqueous monoethanolamine-based CO₂ capture process: Model development and process improvement. *Energy Science and Engineering*, 4(1), 23–39. <https://doi.org/10.1002/ese3.101>
- Li, K., Leigh, W., Feron, P., Yu, H., & Tade, M. (2016). Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements. *Applied Energy*, 165, 648–659. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.109>
- Lin, Y. J. (2016). *Modeling advanced flash stripper for carbon dioxide capture using aqueous amines* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/41988>
- Lucquiaud, M. (2010). *Steam cycle options for capture - ready power plants, retrofits and flexible operation with post-combustion CO₂ capture* [Imperial College London]. <https://doi.org/10.25560/5942>

- Lucquiaud, M., & Gibbins, J. (2011). Effective retrofitting of post-combustion CO₂ capture to coal-fired power plants and insensitivity of CO₂ abatement costs to base plant efficiency. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 427–438. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.09.003>
- Luo, X., Hartono, A., Hussain, S., & Svendsen, H. F. (2015). Mass transfer and kinetics of carbon dioxide absorption into loaded aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science*, 123, 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.10.013>
- Luo, X., Wang, M., & Chen, J. (2015). Heat integration of natural gas combined cycle power plant integrated with post-combustion CO₂ capture and compression. *Fuel*, 151, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.030>
- Ma'mun, S., Nilsen, R., Svendsen, H. F., & Juliussen, O. (2005). Solubility of carbon dioxide in 30 mass % monoethanolamine and 50 mass % methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(2), 630–634. <https://doi.org/10.1021/je0496490>
- Montañés, R. M., Flø, N. E., Dutta, R., Nord, L. O., & Bolland, O. (2017). Dynamic Process Model Development and Validation with Transient Plant Data Collected from an MEA Test Campaign at the CO₂ Technology Center Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1538–1550. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1284>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Goetheer, E., Charalambous, C., Saleh, A., van der Spek, M., & Garcia, S. (2021). ALIGN-CCUS: Results of the 18-month test with aqueous AMP/PZ solvent at the pilot plant at Niederaussem – solvent management, emissions and dynamic behavior. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 109(1), 103381. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103381>
- Neau, E., Hernández-Garduza, O., Escandell, J., Nicolas, C., & Raspo, I. (2009). The Soave, Twu and Boston-Mathias alpha functions in cubic equations of state. Part I. Theoretical analysis of their variations according to temperature. *Fluid Phase Equilibria*, 276(2), 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.09.023>
- Neau, E., Raspo, I., Escandell, J., Nicolas, C., & Hernández-Garduza, O. (2009). The Soave, Twu and Boston-Mathias alpha functions in cubic equations of state. Part II. Modeling of thermodynamic properties of pure compounds. *Fluid Phase Equilibria*, 276(2), 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.10.010>
- Oexmann, J., Hensel, C., & Kather, A. (2008). Post-combustion CO₂-capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate. *International Journal of*

- Greenhouse Gas Control*, 2(4), 539–552. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.04.002>
- Oexmann, J., & Kather, A. (2010). Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.010>
- Peng, D.-Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Posey, M. L., & Rochelle, G. T. (1997). A thermodynamic model of methyldiethanolamine-CO₂-H₂S-water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(9), 3944–3953. <https://doi.org/10.1021/ie970140q>
- Ramezan, M., Skone, T. J., Nsakala, N. ya., & Liljedahl, G. N. (2007). *Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-Fired Power Plants*. <https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/159713/carbon-dioxide-capture-existing-coal-fired-power-plants.pdf>
- Rochelle, G., Chen, E., Freeman, S., van Wagener, D., Xu, Q., & Voice, A. (2011). Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.011>
- Rochelle, G. T. (2016). Conventional amine scrubbing for CO₂ capture. In P. , H. , M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 35–68). Woodhead Publishing.
- Saha, A. K., Bandyopadhyay, S. S., & Biswas, A. K. (1995). Kinetics of absorption of CO₂ into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chemical Engineering Science*, 50(22), 3587–3598. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00187-A](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00187-A)
- Sanchez Fernandez, E., Goetheer, E. L. V., Manzolini, G., Macchi, E., Rezvani, S., & Vlucht, T. J. H. (2014). Thermodynamic assessment of amine based CO₂ capture technologies in power plants based on European Benchmarking Task Force methodology. *Fuel*, 129, 318–329. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.042>
- Schmidt, S. (2014). *Optimierung und experimentelle Untersuchung der CO₂-Abtrennung mit Monoethanolamin für braunkohlegefeuerte Kraftwerke* [Technischen Universität München]. <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1173377/1173377.pdf>
- Silkenbäumer, D., Rumpf, B., & Lichtenthaler, R. N. (1998). Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and N-methyldiethanolamine and their mixtures in the temperature range from 313 to 353 K and pressures up to 2.7 MPa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(8), 3133–3141. <https://doi.org/10.1021/ie970925w>

- Stec, M., Spietz, T., Więclaw-Solny, L., Tatarczuk, A., Wilk, A., & Sobolewski, A. (2016). Density of unloaded and CO₂-loaded aqueous solutions of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol and their mixtures from 293.15 to 333.15 K. *Physics and Chemistry of Liquids*, 54(4), 475–486. <https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1115328>
- Talik, A. C., Fletcher, L. S., Anand, N. K., & Swanson, L. W. (1995). Heat transfer and pressure drop characteristics of a plate heat exchanger using a propylene glycol–water mixture as the working fluid. *Proceedings of HTD-ASME National Heat Transfer Conference*, 83–85. <https://www.osti.gov/biblio/445437-heat-transfer-pressure-drop-characteristics-plate-heat-exchanger-using-propylene-glycol-water-mixture-working-fluid>
- Tong, D., Trusler, J. P. M., Maitland, G. C., Gibbins, J., & Fennell, P. S. (2012). Solubility of carbon dioxide in aqueous solution of monoethanolamine or 2-amino-2-methyl-1-propanol: Experimental measurements and modelling. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 6, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.11.005>
- van Wagener, D. H., Liebenthal, U., Plaza, J. M., Kather, A., & Rochelle, G. T. (2014). Maximizing coal-fired power plant efficiency with integration of amine-based CO₂ capture in greenfield and retrofit scenarios. *Energy*, 72, 824–831. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.117>
- Voice, A. K. (2013). *Amine oxidation in carbon dioxide capture by aqueous scrubbing* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/30393>
- Wanderley, R. R., Pinto, D. D. D., & Knuutila, H. K. (2020). Investigating opportunities for water-lean solvents in CO₂ capture: VLE and heat of absorption in water-lean solvents containing MEA. *Separation and Purification Technology*, 231, 115883. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115883>
- Xie, Q., Aroonwilas, A., & Veawab, A. (2013). Measurement of heat of CO₂ absorption into 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)/piperazine (PZ) blends using Differential Reaction Calorimeter. *Energy Procedia*, 37, 826–833. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.175>
- Zhang, Y., & Chen, C. C. (2013). Modeling CO₂ absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen rate-based model. *Energy Procedia*, 37, 1584–1596. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.034>
- Zhang, Y., Que, H., & Chen, C. C. (2011). Thermodynamic modeling for CO₂ absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model. *Fluid Phase Equilibria*, 311(1), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.025>
- Zhao, B., Liu, F., Cui, Z., Liu, C., Yue, H., Tang, S., Liu, Y., Lu, H., & Liang, B. (2017).

Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650 MW power plant: Process improvement. *Applied Energy*, 185, 362–375.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.009>

Zoelle, A., Keairns, D., Pinkerton, L. L., Turner, M. J., Woods, M., Kuehn, N., Shah, V., & Chou, V. (2015). *Cost and performance baseline for fossil energy plants volume 1a: bituminous coal (PC) and natural gas to electricity revision 3*.
<https://doi.org/10.2172/1480987>

石川秀. (2012). 実効CO₂ローディングの拡張を目的とした2成分系混合吸収液の特性評価. 早稲田大学卒業論文.

本ページは意図的に空白にしています.

第 4 章 主要劣化生成物がエネルギーペナルティに及ぼす影響の評価

4.1 はじめに

第 2 章で述べた通り、アミン PCC においては吸収液の劣化が進行するが、劣化抑制策の効果はあくまで限定的であり、リクレメーションで劣化生成物を完全に除去した状態を維持することは操業コストの観点で難しい。したがって、実運転においては、吸収液が劣化生成物を含まない状態であるのは運転初期に限られ、その後は吸収液が劣化生成物を含んだ状態での操業が想定される。このような操業においては、劣化生成物が運転特性およびエネルギーペナルティへ及ぼす影響が、操業コストの観点で重要である。パイロットプラントで実施された分離回収プロセスの長期連続運転では、劣化生成物の過度な蓄積は再生熱量の増加をもたらすものの、エネルギーペナルティを維持あるいは低減可能な劣化生成物の濃度域が存在することが示唆されているが、そのメカニズム等については十分に明らかになっていない。既往研究では、代表的な劣化生成物である酸性物質を含む模擬劣化液および実プラントでの連続運転で得られた実劣化液の液特性が実験的に評価され、劣化による液特性変化の傾向が部分的に明らかになっているが、運転特性への影響までは評価できていない。また、既往研究において、酸性物質を添加した模擬劣化液でのプロセスシミュレーションでは、酸性物質を添加しても再生熱量は維持あるいは低減するという結果が得られているが、その要因についての詳細な検討は不十分である。これらの点を明らかにしていくことは、吸収液劣化時における操業指針を考える足掛かりとして重要である。

以上を踏まえ、第 4 章では、吸収液の劣化による各液特性の変化に着目し、それらの変化が運転特性にどのような影響を及ぼしているかという点を、実験およびプロセスシミュレーションにより評価し明らかにしていく。

4.2 評価対象の選定

吸収液劣化は酸化劣化と熱劣化に大別される。2.5.1 節で述べた通り、一般的なアミンの酸化劣化では、イミンなどの中間生成物を経て、ギ酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸などのカルボン酸とアンモニアが生成される。また、処理する排ガス中に含まれる窒素酸化物、硫黄酸化物は、吸収液に溶解し、亜硝酸、硝酸、硫酸など無機酸として液中に蓄積する。アミンの酸化劣化により、硝酸が生成されることもある(Wang & Jens, 2015)。PZ などの環状アミンでは、運転初期は EDA、Piperazinol など中間生成物の濃度が増加していくが、時間の経過とともにこれら中間生成物も分解し、他の鎖状アミンと同様にカルボン酸とアンモニアを生成していく(Nielsen, 2018)。これら酸性物質は、アミン水溶液中ではイオン化し揮発しないことから、時間経過とともに蓄積していく。一方で、アンモニアは

揮発性が高いことから、吸収塔にて吸収液から排ガスへ放散し、吸収液中にはほとんど蓄積されない。カルボン酸の一部はイオン化したアミンと反応しアミドを形成する。一方で、熱劣化は、Carbamate polymerization と呼ばれ、吸収過程で生成されたカルバメートイオンが環状化し、PZ等の環状アミン、Imidazolidinoneなどの尿素類などを生じる。

熱劣化は、用いるアミンに依存する許容値(Rochelle, 2012)以下に再生塔下部温度を保つことである程度防げる。一方で、排ガスから酸素を除去することは難しく、NO_x や SO_x についても CO₂ 分離回収に先立って行われる前処理での完全な除去が難しいことから、酸化劣化の抑制は難しく進行速度も熱劣化に比べて早い(Reynolds et al., 2016)。実際に、AMP/PZ 水溶液などのように劣化耐性のあるアミンでの長期連続運転では、熱劣化による劣化生成物の生成量は酸性物質の生成量に比べて十分小さいという結果も報告されている(Moser et al., 2021)。また、今後は吸収液の劣化耐性のスクリーニングがさらに進み、劣化耐性に優れたアミンが使用され、生成される劣化生成物の種類は限られてくることが想定される。

以上より、実運転で想定される劣化による組成変化は以下の通りである。

- 酸性物質が主要な劣化生成物として蓄積していく。
- 主アミン以外の塩基性物質が生成されることもある。ただし、酸化劣化の最終的な生成物はカルボン酸とアンモニアであり、塩基性を示すアンモニアはそのほとんどが揮発することから、酸性物質に比べて生成量が少なくなる。
- カルボン酸の蓄積に伴い、アミドの生成量が増えていく。
- 尿素類などの熱劣化生成物が微量ながら蓄積していく。

以上を踏まえ、本研究では、最も一般的な酸性の劣化生成物の一つであるギ酸を添加した模擬劣化液を評価することとした。

実運転においては吸収液が劣化生成物を含んだ状態での操業が想定されるものの、過度な劣化生成物の蓄積は発泡など操業上のトラブルを招く可能性があり、回避せねばならない。Kohl と Nielsen は、発泡を回避するために、吸収液中のアミンのうち HSS を形成するアミンを 10%以下に保持、すなわち酸性物質の濃度はモル分率ベースでアミン濃度の 10%以下に保つべきだと述べている(Kohl & Nielsen, 1997)。また、Cummings らは、操業上のトラブルを回避するために、HSS の濃度を 5000 ppm 以下に保つべきだと報告している(Cummings et al., 2007)。IEAGHG は、アミンのリクレメーションシステムの商社の意見をもとに、HSS 濃度は 1.5 wt%未満にすべきだと述べている(IEAGHG, 2014)。以上を踏まえ、本研究で評価する模擬劣化液のギ酸濃度は、モル分率ベースでアミン濃度の 10%とした。

4.3 模擬劣化液の液特性評価とモデルによる模擬

4.3.1 実験方法

AMP27 wt%/PZ13 wt%の水溶液（以下、未劣化液）および同液にギ酸をモル分率ベー

スでアミン濃度の 10% 添加した吸収液（以下，模擬劣化液）を作製した．以下，各液特性試験の方法について述べる．

4.3.1.1 気液平衡特性試験

高温領域（120 °C）における気液平衡特性を，ガス流通式のオートクレーブによる試験で取得した．なお，低温領域（40～60 °C）における気液平衡特性は，他文献の結果との整合性の観点でより測定精度が高いと判断した濡れ壁塔試験で取得したため，その方法については次節で述べる．以下，オートクレーブによる試験について述べる．図 4. 1 に，試験概略図を示す．まず，マスフローコントローラーを用いて任意の割合で調整した N₂ と CO₂ の混合ガスを赤外線分光法による CO₂ 分析計に供給し，供給ガスの CO₂ 濃度を入口ガス濃度として事前計測した．次に，吸収液を仕込んだリアクターをオイルバス内に静置し試験温度まで昇温した後，供給ガスの流路を切り替え，リアクター内にガスを供給した．リアクター通過後の出口ガス濃度を計測し，事前計測した入口ガス濃度に達し濃度が安定した時点で平衡とみなし液をサンプリングポートから採取した．採取した液を全有機炭素計で分析し，有機炭素濃度および無機炭素濃度より CO₂ ローディングを算出した．

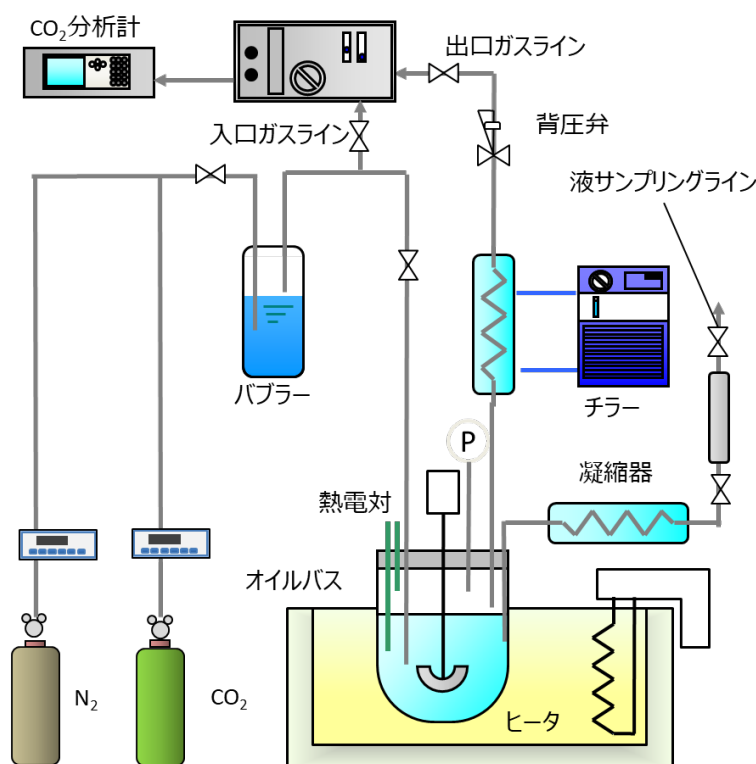


図 4. 1 オートクレーブによる気液平衡特性試験の装置概略図（井上, 2011）を一部改変

4.3.1.2 濡れ壁塔試験

濡れ壁塔試験で CO₂ 吸収速度および低温領域（40～60 °C）における気液平衡特性を取得した．図 4. 2a)および b)に，濡れ壁塔試験の装置概略図および濡れ壁塔内の液とガスの

流れをそれぞれ示す．まず，液溜めから供給された液は，濡れ壁塔内のガラス管の内部を
通って管上部より流出後にガラス管の外壁に軸対象の液膜を形成しながら流下する．マス
フローコントローラーを用いて任意の割合で調整した N_2 と CO_2 の混合ガスは濡れ壁塔下
部より供給され，塔内を流下する液と向流接触する．

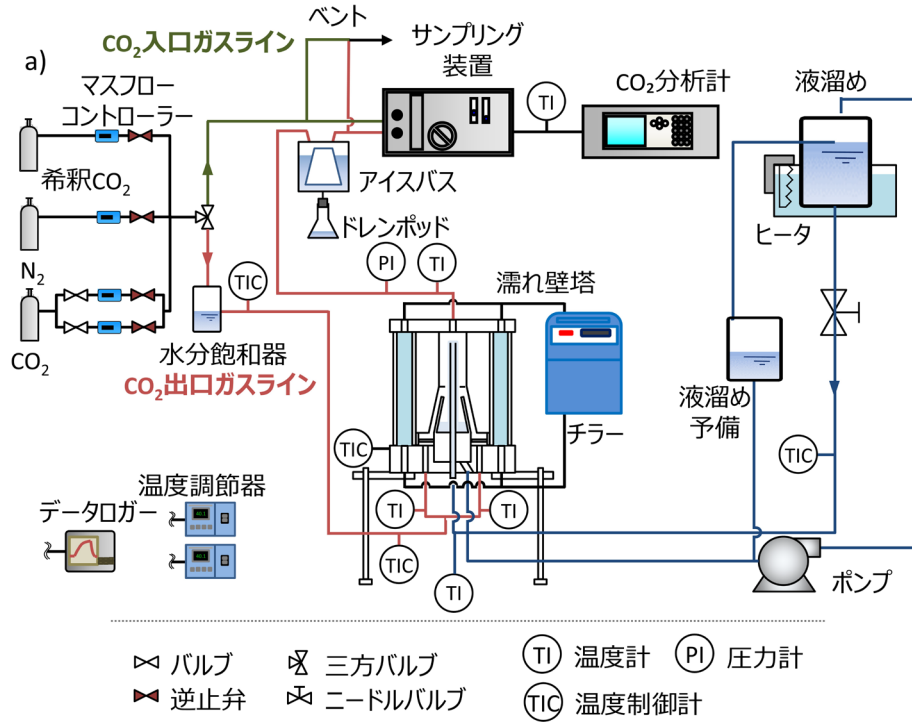


図 4.2 濡れ壁塔試験の a)装置概略図, b)塔内の流体の流れ (石原, 2022)を一部改変

塔内での CO_2 吸収流量は，ガス流量および赤外線分光法による CO_2 濃度分析計で測定
した塔の入口・出口の CO_2 濃度より算出した．また，式(4. 1)に示すように， CO_2 吸収流
量および濡れ壁形状より幾何学的に決定される気液接触面積より，単位面積当たりの CO_2
吸収速度すなわち CO_2 吸収フラックスを算出した．気液接触面積は，式 (4. 2)～(4. 4)を用

いて算出した．式(4. 2)および(4. 4)の δ は液膜厚さであり，式(4. 5)より計算した．式(4. 6)に示すように， CO_2 吸収フラックスは，総括物質移動係数と CO_2 吸収の濃度差駆動力である CO_2 分圧差の積として定義される．式(4. 7)に示すように， CO_2 分圧差は塔入口および出口におけるガスの CO_2 分圧($P_{\text{CO}_2,\text{in}}$ および $P_{\text{CO}_2,\text{out}}$)と吸収液の平衡 CO_2 分圧($P_{\text{CO}_2}^*$)の差分の対数平均として計算した．総括物質移動係数(K_G)および $P_{\text{CO}_2}^*$ は，(R. E. Dugas & Rochelle, 2011)の方法に倣い，以下の通りに同時に決定した．まず，適当な $P_{\text{CO}_2}^*$ の初期値を定め， CO_2 分圧差に対する CO_2 吸収フラックスのプロットの近似直線を引いた．次にこの直線が原点を通るような $P_{\text{CO}_2}^*$ を汎用計算ソフトを用いて決定した． $P_{\text{CO}_2}^*$ の決定に伴い得られる近似直線の傾きを K_G として得た．液側物質移動係数(k_g')は，得られた K_G およびガス側物質移動係数(k_g)を用い，式(4. 8)より算出した． k_g は，式(4. 9)より算出した．式(4. 9)中のシャーウッド数(Sh_{ave})は，式(4. 10)～(4. 12)より算出した．なお，式(4. 11)および(4. 12)は，二重管の熱交換器における熱伝達率の実験式 Hausen correlation(Mehrabian & Hemmat, 2001)において，プラントル数をシュミット数に置き換えて用いた．

$$N_{\text{CO}_2} = (y_{\text{CO}_2,\text{in}} - y_{\text{CO}_2,\text{out}}) \cdot Q_{\text{dry}} \cdot \frac{1}{V \cdot A_{\text{total}} \cdot 60} \quad (4. 1)$$

$$A_{\text{total}} = A_{\text{side}} + A_{\text{top}} \quad (4. 2)$$

$$A_{\text{side}} = \pi(d_{\text{cylinder}} + 2\delta)h \quad (4. 3)$$

$$A_{\text{top}} = 4\pi \cdot \left(\frac{d_{\text{cylinder}} + 2\delta}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} \quad (4. 4)$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3F\mu_1}{\rho_l g W}} \quad (4. 5)$$

$$N_{\text{CO}_2} = K_G \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*)_{\text{LM}} \quad (4. 6)$$

$$(P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*)_{\text{LM}} = \frac{(P_{\text{CO}_2,\text{in}} - P_{\text{CO}_2}^*) - (P_{\text{CO}_2,\text{out}} - P_{\text{CO}_2}^*)}{\ln\left(\frac{P_{\text{CO}_2,\text{in}} - P_{\text{CO}_2}^*}{P_{\text{CO}_2,\text{out}} - P_{\text{CO}_2}^*}\right)} \quad (4. 7)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_g'} \quad (4. 8)$$

$$k_g = \frac{D_{\text{CO}_2-\text{gas}} \cdot \text{Sh}_{\text{ave}}}{RTd_h} \quad (4. 9)$$

$$\text{Sh}_g = 1.20 \left(3.66 + \frac{0.0668\text{Gz}}{1 + 0.04\text{Gz}^{\frac{2}{3}}} \right) \quad (4. 10)$$

$$\text{Gz} = \text{Re} \cdot \text{Sc} \cdot \frac{d_h}{z} \quad (4. 11)$$

$$Sh_{ave} = \frac{1}{h} \int_0^h Sh_g dz \quad (4.12)$$

4.3.1.3 液比熱および CO₂ 吸収反応熱試験

液比熱および CO₂ 吸収反応熱を示差式熱量計で取得した。図 4.3 に、示差式熱量計の装置概略図を示す。試験方法としては、まず、一对の恒温ジャケット付きリアクター R1、R2 に同量 (250 g) の吸収液をそれぞれ仕込み、ジャケット内に循環水を流すことでリアクター内を試験温度に保った。R1 は化学反应用のリアクター、R2 はリファレンス用のリアクターである。リアクター内の温度が安定するのを待ち、キャリブレーションとして、DC 電源とヒータにより R1 にのみ 10 分間入熱を実施した。与えた既知の入熱量および R1 と R2 の吸収液温度差の時間積分値より、熱通過率と伝熱面積の積である UA 値を得た。その後、再び温度の安定を待ち、純 CO₂ ガスをシリンジで定量してから R1 に吹き込み、その際の R1 と R2 の吸収液温度差の経時変化を熱電対で計測した。また、未反応の CO₂ は出口側で水上置換により捕集し、供給量との差分から吸収液に吸収された反応 CO₂ 量を算出した。再び温度の安定を待ち、前述のキャリブレーション操作を再度実施し、UA 値を得た。CO₂ ガス供給時の R1 と R2 の吸収液温度差の時間積分値と得られた 2 つの UA 値の平均値より、CO₂ とアミンの反応に伴い発生した熱量を算出し、反応 CO₂ 量で除することで CO₂ 吸収反応熱を得た。また、キャリブレーションでの入熱時における R1 と R2 の吸収液温度差の経時変化から時定数を決定し、液比熱を取得した。

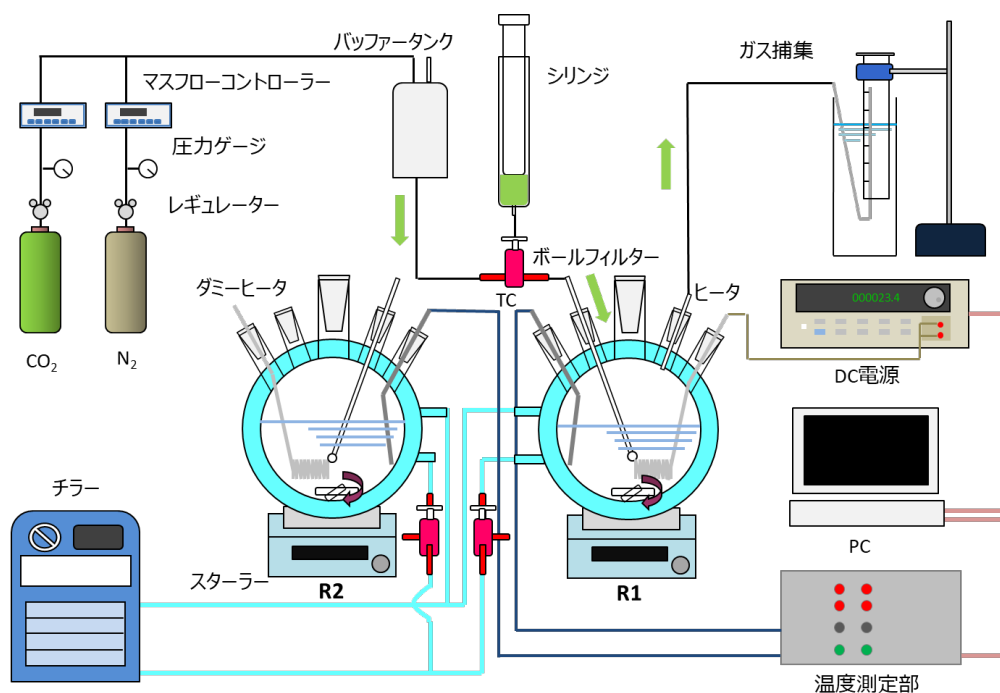


図 4.3 示差式熱量計の装置概略図 (板倉, 2011)を一部改変

4.3.1.4 各種物性測定

密度について、U 字管振動方式密度計を用いて測定した。粘度について、音叉型振動式粘度計を用いて計測した。表面張力は、毛管上昇方式の表面張力計を用いて計測した。熱伝導率の計測は、株式会社アグネ技術センターに委託し、熱線法によって取得された結果を用いた。

4.3.2 模擬劣化液モデルの構築

3.3.2 節で構築した Aspen Plus®の AMP/PZ モデルをベースとし、模擬劣化液モデルの構築を試みた。表 4. 1 に模擬劣化液モデルで考慮した平衡反応式を示す。同表中の反応式番号 1～9 の反応については、3.3.2 節で述べた方法で平衡定数を計算した。同表中で新たに追加した反応式番号 10 の反応については、式(4. 13)を用いギブズ自由エネルギー変化 (ΔG_j°)、温度 (T) および気体定数 (R) より計算した。また、ギ酸 (HCOOH) の物性計算について、標準生成エンタルピー、標準ギブズ自由エネルギー、表面張力、粘度、密度の可変係数は、Aspen Plus®のデータバンクから入手可能であったためそのまま用いた。ギ酸イオン (HCOO^-) については、標準生成エンタルピー、標準ギブズ自由エネルギーのみデータバンクの値を用いた。一方で、比熱、密度、粘度、熱伝導率についての可変係数については、Aspen Plus®のデータバンクから入手不可あるいは取得した液特性の実験値を精度よく模擬できなかったため、手動調整し決定した。なお、表 4. 1 の反応式番号 10 の反応について、アミン水溶液のような塩基性溶液中では、反応は右に偏っており、ギ酸はギ酸イオンとして存在する。したがって、ギ酸イオンの各物性の可変係数を手動調整することとした。表 4. 2 に調整した可変係数およびその値を示す。

表 4. 1 模擬劣化液モデルにおける平衡化学反応式

化学反応式	反応式番号
$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	1
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	2
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	3
$\text{PZH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZ} + \text{H}_3\text{O}^+$	4
$\text{PZ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	5
$\text{PZCOO}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{PZ}(\text{COO}^-)_2 + \text{H}_2\text{O}$	6
$\text{H}^+\text{PZCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	7
$\text{AMPH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AMP} + \text{H}_3\text{O}^+$	8
$\text{AMP} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AMPCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	9
$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	10

$$\ln K_j = -\frac{\Delta G_j^\circ}{RT} \quad (4.13)$$

表 4.2 模擬劣化液モデル*で調整した可変係数

Parameter name	Species <i>i</i>	Species <i>j</i>	Temperature units	Property units	Value
IONMUB/1	HCOO ⁻	-	K	m ³ /kmol	1.45
IONRDL	HCOO ⁻	-	-	m ³ /kmol	0.02
BLBROC/1	HCOO ⁻	-	K	m ³ /kmol	0.018
CPAQ0/1	HCOO ⁻	-	K	J/(kmol·K)	-293000

*電解質の表面張力計算モデル (SIG2ONSG) について、オプションコード 1=-8, オプションコード 2=1. ただし、後述する 4.5 節のケース N6, P6 においてギ酸の濃度依存性を模擬するため、オプションコード 1=-9 で計算. 電解質の熱伝導率モデル (KL2RDL) について、オプションコード 1=0, オプションコード 2=1.

4.3.3 実験および計算結果

4.3.1 節の方法により取得した未劣化液と模擬劣化液の各液特性試験の結果および前節の方法で構築した模擬劣化液モデルによる各液特性の予測結果を以下に示す. 以下の図 4. 4 ~図 4. 11 より, Aspen Plus®モデル内では, 模擬劣化液においても可変係数調整によりギ酸添加による物性の変化を概ねトレース可能であることが示された. なお, 本研究で実施した試験結果の妥当性は, 3.3.1 節で示したように, 従来標準液である MEA 水溶液中での各試験における他文献の結果との整合性によって判断した.

図 4. 4 に, 40 °C と 120 °C における未劣化液および模擬劣化液の気液平衡特性とその模擬結果を示す. 同図に示すように, 所与の CO₂ ローディングにおける模擬劣化液の平衡 CO₂ 分圧は, 未劣化液に比べて高い. この傾向は, 2.5.6 節で述べた既往研究における酸性物質を添加した液やパイロットプラントでの実運転で作製された劣化液(Aronu et al., 2014; パク, 2018)の特徴と一致する. これらの傾向は, 吸収液中で起こる化学反応の平衡定数と酸性物質によるプロトン濃度増加より, 以下の通り説明できる. まず, PZ などカルバメートを形成して CO₂ を吸収するアミンについて, アミンのカルバメート生成反応の平衡定数 (K_{ca}) は式(4. 14)で与えられ, この値は温度によって決まる. さらに, 所与の CO₂ 分圧と温度において, CO₂ の濃度 ($[CO_2]$) は, ヘンリー則に従い, ほとんど変化しない. ここで, 表 4. 1 の反応式番号 10 に示す酸性物質の脱プロトン反応は塩基水溶液中で右に偏っているため, オキソニウムイオンと水の濃度比 ($[H_3O^+]/[H_2O]$) は増える. したがって, 式(4. 14)よりカルバメートとフリーアミンの濃度比 ($[RNHCOO^-]/[RNH_2]$) は減少することになり, CO₂ ローディングも減少する. 一方, AMP など重炭酸イオンを生成して CO₂ を吸収するアミンについても同様に, 式(4. 15)の重炭酸イオン生成反応の平衡定数 (K_b) は温度によって決まり, $[CO_2]$ は所与の温度と CO₂ 分圧においてほとんど変化し

ない。それゆえ，酸性物質により $[H_3O^+]/[H_2O]$ が増加することで，重炭酸イオンの濃度 ($[HCO_3^-]$) は低下し， CO_2 ローディング低下につながる。以上より，酸性物質により，所与の CO_2 ローディングにおいて平衡 CO_2 分圧は増大したと言える。

$$K_{ca} = \frac{[H_3O^+][RNHCOO^-]}{[H_2O][CO_2][RNH_2]} \quad (4.14)$$

$$K_b = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2][H_2O]^2} \quad (4.15)$$

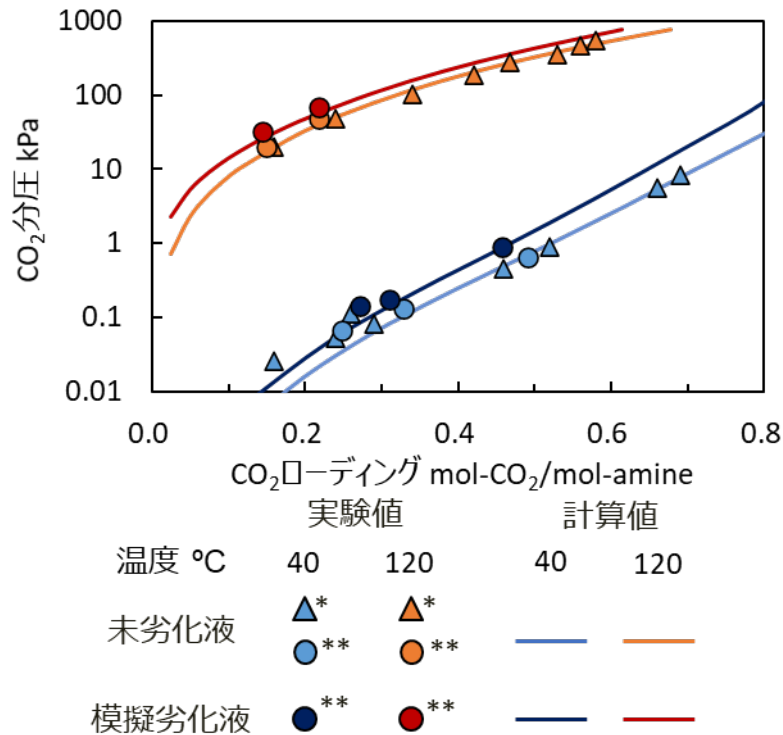


図 4.4 40 °C, 120 °C における未劣化液および模擬劣化液の気液平衡特性とその模擬結果【実験値 * : (Brúder et al., 2011), ** : This work】

図 4.5 に，40 °C における粘度の結果を示す。ギ酸の添加により，所与の CO_2 ローディングにおける吸収液の粘度は増加した。Nielsen は，MEA 水溶液，PZ 水溶液に各種酸を添加し，吸収液の粘度が増大することを実験的に確認した(Nielsen, 2018)。また，Ju らは，MEA 水溶液にギ酸，酢酸，N-acethylethanolamine を等量添加した模擬劣化液を対象に常温での粘度を測定し，劣化生成物により粘度が増加することを示した(Ju et al., 2018)。International critical tables では，いずれも代表的な劣化生成物である各種酸（硝酸，硫酸，ギ酸，酢酸，シュウ酸，プロピオン酸，ブチル酸）の水溶液の粘度がまとめられており，酸の濃度が増加するにつれ粘度が増加することが実験的に示されている(National Research Council, 1926)。以上より，酸性物質の添加は粘度の増大をもたらすと考えられ，

本試験でも整合性のとれた結果が得られたと言える。

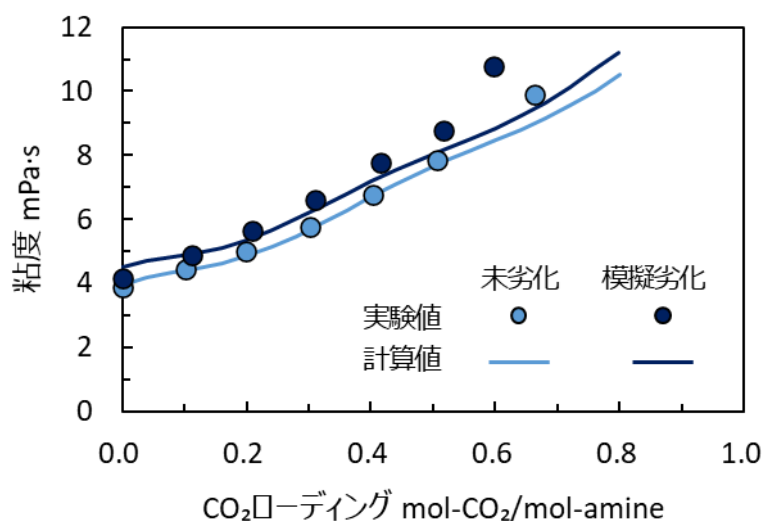


図 4. 5 40 °C における未劣化液および模擬劣化液の粘度とその模擬結果 実験値：This work

図 4. 6 に、40 °C における密度の結果を示す．模擬劣化液の密度は、未劣化液に比べて増加した．Ju らは、MEA 水溶液にギ酸、酢酸、N-acethylethanolamine を等量添加した模擬劣化液を対象に、粘度に加え密度を測定し、添加物により密度が増大することを示した(Ju et al., 2018)．また、International critical tables では、代表的な劣化生成物である各種酸（硝酸、硫酸、ギ酸、酢酸）の水溶液の密度がまとめられており、各種酸の濃度が増加するにつれ、密度が増加することが実験的に報告されている(National Research Council, 1926)．また、プロピオン酸(Granados et al., 2006)およびシュウ酸(Gupta & Singh, 2007)の水溶液の密度についても、同様の傾向が実験的に確認されている．以上より、酸性物質の添加は密度の増大をもたらすと考えられ、本試験でも整合性のとれた結果が得られたと言える．

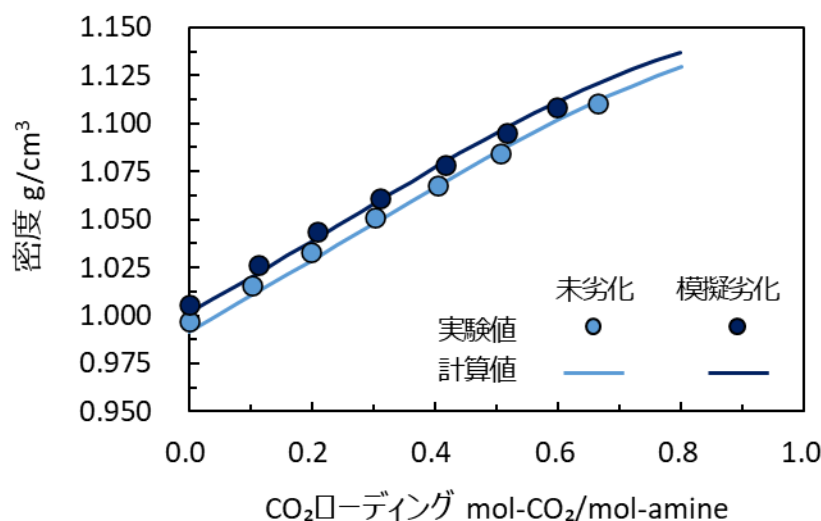


図 4. 6 40 °C における未劣化液および模擬劣化液の密度とその模擬結果 実験値：This work

図 4. 7 に、40 °C における液側物質移動係数を示す．所与の CO₂ ロードにおける模擬劣化液の液側物質移動係数は、未劣化液と比べて低下した．この結果は、フリーアミン濃度の減少に起因する反応速度低下および粘度増大に起因する CO₂ の拡散係数の減少によるものと考えられる．前者について、前述の通りギ酸はアミンと HSS を形成するため、模擬劣化液の所与の CO₂ ロードにおけるフリーアミン濃度は、未劣化液に比べて小さくなる．また、後者について、一般的に液粘度の増加に伴い、CO₂ の拡散係数は低下する (Versteeg & van Swaal, 1988) ため、図 4. 5 に示したようにギ酸添加により粘度が増加した模擬劣化液の CO₂ 拡散係数は、未劣化液に比べ小さいと考えられる．

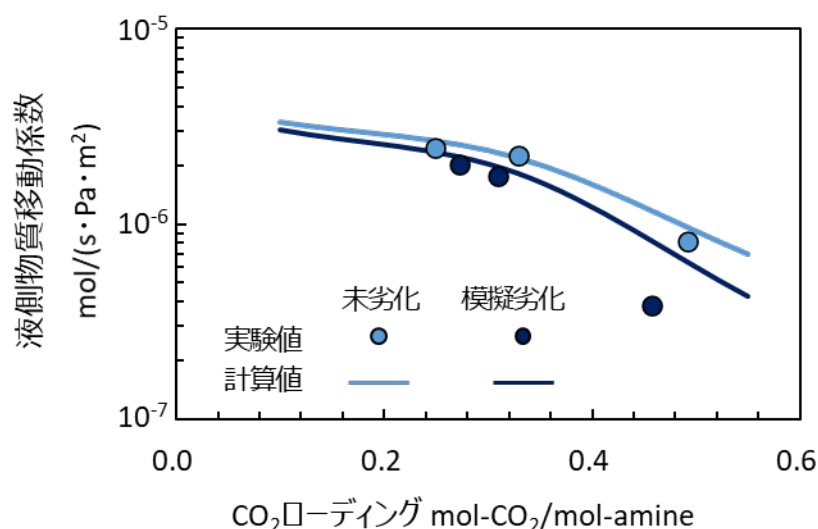


図 4. 7 40 °C における未劣化液および模擬劣化液の液側物質移動係数とその模擬結果 実験値：This work

図 4. 8 に、熱伝導率の結果を示す。ギ酸の添加により、熱伝導率は増加した。アミン水溶液に酸性物質を添加して、熱伝導率を実験的に評価した例は確認できなかった。また、水に各種酸性物質を溶解させた場合の熱伝導率は化学種に依存する。例えば、酢酸、シュウ酸、硝酸、炭酸イオンはいずれも溶解により熱伝導率を低下させるが、硫酸が溶解した場合は増加する(Riedel, 1951)。以上より、現時点では、酸性物質がアミン吸収液の熱伝導率に及ぼす影響について明確な言及はできない。

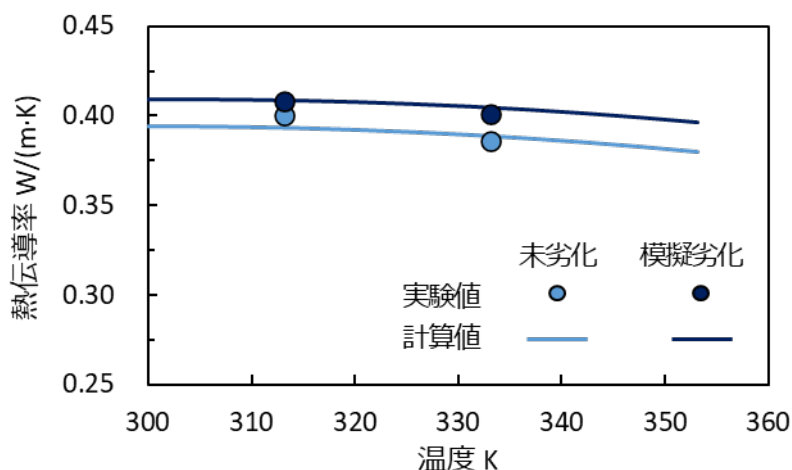


図 4. 8 未劣化液および模擬劣化液の熱伝導率とその模擬結果 (CO₂ ローディングなし)
実験値 : This work

図 4. 9 に、40 °C における液比熱の結果を示す。ギ酸の添加により、液比熱は低下した。International critical tables を通覧するに、ギ酸を含め、有機化合物の比熱は 1～2.5 J/(g·K)であり、水の比熱 4.2 J/(g·K)に比べて十分小さい(National Research Council, 1926)。そのため、ギ酸の添加により、液比熱が低下した本結果は妥当と判断した。

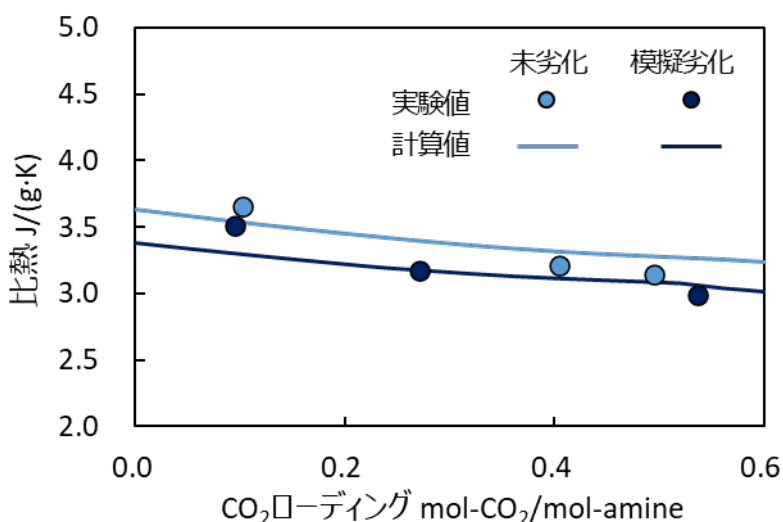


図 4. 9 40 °C における未劣化液および模擬劣化液の比熱とその模擬結果 実験値：This work

図 4. 10 に、40 °C における CO₂ 吸収反応熱の結果を示す．Xie らの結果と本試験における結果には、低 CO₂ ローディング域において乖離が見られる(Xie et al., 2013)．同文献では、MEA30 wt% 水溶液の CO₂ 吸収反応熱も取得しているが、他文献と比較して 5 kJ/mol·CO₂ 程度低い傾向にあることから、装置由来の誤差と判断した．また、モデルの予測値において、高ローディング域での模擬劣化液の CO₂ 吸収反応熱は、未劣化液に比べて低い．前述の通り、模擬劣化液は、ギ酸の添加によりプロトン化アミンの濃度が増えるため、所与の CO₂ ローディングにおける CO₂、HCO₃⁻ の濃度は未劣化液に比べて増え、カルバメートの濃度は減る．すなわち、所与の CO₂ ローディングにおける重炭酸イオン生成反応の転化率は増え、カルバメート生成反応の転化率が減る．また、重炭酸イオン生成反応の反応エンタルピーは、カルバメート生成反応に比べて小さい．以上より、高ローディング域において、模擬劣化液は未劣化液と比べて、反応エンタルピーが小さい重炭酸イオン生成反応がより進むため、CO₂ 吸収反応熱が低下したと考えられる．同様の傾向は、MEA 水溶液にギ酸と酢酸を添加した模擬劣化液の CO₂ 吸収反応熱の測定試験においても、確認されている(Nakagaki et al., 2014)．

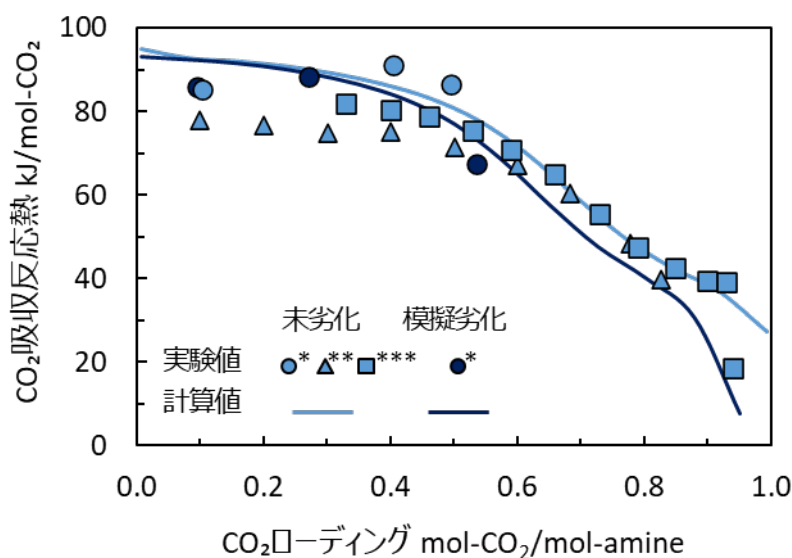


図 4. 10 40 °C における未劣化液および模擬劣化液の CO_2 吸収反応熱とその模擬結果
【実験値 * : This work , ** : (Xie et al., 2013) , *** : (Hartono et al., 2021)】

図 4. 11 に、30 °C における表面張力の結果を示す。ギ酸の添加により、液の表面張力はわずかに低下した。Alhseinat らは、酢酸を添加した MDEA 水溶液の表面張力を計測し、酢酸の添加に伴い、液の表面張力が低下することを実験的に示した(Alhseinat et al., 2015)。また、Granados らは、カルボン酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸）の水溶液の表面張力を計測し、カルボン酸の濃度増加に伴い、液の表面張力が低下することを実験的に示した(Granados et al., 2006)。以上より、酸性物質の添加は表面張力の低下をもたらすと考えられ、本試験でも整合性のとれた結果が得られたと言える。

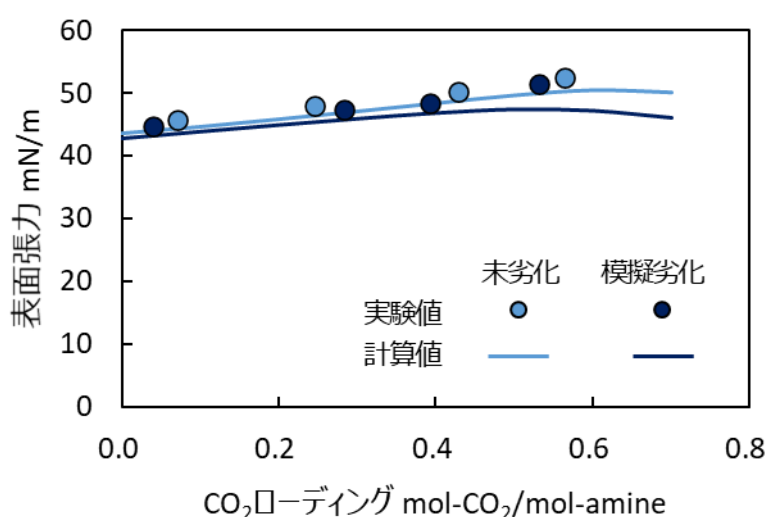


図 4. 11 30 °C における未劣化液および模擬劣化液の表面張力とその模擬結果 実験値 : This work

4.3.4 模擬劣化液と実劣化液の液特性の特徴整理

表 4. 3 に、今回得られた模擬劣化液の液特性結果と既往研究のレビューに基づく実劣化液の液特性の特徴について整理した。当然ながら、実劣化液の組成は、アミン種および運転履歴などで決まり、液特性の値も組成に依存する。それでもなお、作製した模擬劣化液は、比熱、粘度、密度、気液平衡特性など主要な液特性において、定性的な傾向が一致している部分が多い。したがって、劣化が液特性および運転特性に及ぼす影響を評価する目的において、作製した模擬劣化液は評価対象として妥当であると判断した。なお、同表において、実劣化液の表面張力および熱伝導率を報告した事例は現状見当たらなかった。

表 4. 3 所与の条件（CO₂ ローディング、温度）での液特性変化

液特性	ギ酸添加の影響	実劣化液	実劣化エビデンス
粘度	増大	一般的に増大	(Ju et al., 2018)
密度	増大	一般的に増大	(Elmoudir, 2012; Ju et al., 2018)
比熱	低下	低下	(パク, 2018)* ¹
熱伝導率	増加	不明	
気液平衡特性	平衡 CO ₂ 分圧増大	平衡 CO ₂ 分圧増大	(Aronu et al., 2014; パク, 2018)* ¹
CO ₂ 吸収 反応熱	高ローディング域 で低下	増加する場合あり	(パク, 2018)* ¹
表面張力	低下	不明	

*1：メーカ開発液

4.4 CO₂ 分離回収試験

模擬劣化液の運転特性を評価するため、10 kg/day の小規模 CO₂ 回収試験装置を用いて、CO₂ 回収試験を実施した。図 4. 12a), b) および c) に、小規模 CO₂ 回収試験の装置概略図、概観図およびサンプリング箇所 (A~D) とセクション (I ~ III) をそれぞれ示す。また、試験の運転条件と主な設備仕様を表 4. 4 に示す。立ち上げから約 6 時間程度の運転により定常状態になったことを確認したのち、1 時間の運転特性データを取得した。回収 CO₂ 流量、吸収塔出口ガス流量については積算流量計、蒸発した水分量については重量計によりそれぞれ 10 分毎に測定した。入熱は電気ヒータにより与えた。再生塔における装置固有の熱損失量については、CO₂ の回収を伴わない予備試験を実施し、入熱量から蒸発潜熱と液昇温熱を差し引くことにより計算した。入熱量と熱損失量の差分を実効入熱量とし、実効入熱量を回収 CO₂ 流量で除することにより、再生熱量を計算した。また、吸収塔内部の CO₂ 吸収挙動把握のため、1 時間の運転特性データを取得後に、図 4. 12c) の A~D で示した吸収塔内部の各サンプリング箇所より吸収液を 20 mL 程度採取し、以下の分析を実施した。まず、サンプリングした各液の密度、粘度、表面張力を、4.3.1.4 節で述べた各測定方法により測定した。これら物性計測の設定可能温度は、吸収塔内部温度に比べて低かった

ため、低温度域（30～60 °C）で取得した値から、吸収塔内部温度での各物性値を外挿して求めた。なお、図 4. 12c)の A および D の位置の温度は直接計測できなかったため、それぞれ測定した吸収塔出口および入口のガス温度として近似した。また、サンプリングした各液の有機炭素濃度および無機炭素濃度を全有機炭素計により計測し、CO₂ ローディングを算出した。各セクション I ～ IIIにおける局所的な CO₂ 吸収流量は、液流量、アミン濃度および CO₂ ローディングより計算した。濡れ壁塔試験と異なり、吸収塔内の気液接触面積を正確に求めることは難しい。したがって、本試験では、各セクション I ～ IIIにおける気液接触面積を、式(4. 16)に示すように、恩田らによる不規則充填層における濡れ面積の予測式を用いて推算した(Onda et al., 1968)。また、各セクションにおける CO₂ 吸収の濃度差駆動力である吸収液の平衡 CO₂ 分圧とガスの CO₂ 分圧の差は、A～D の各部における CO₂ 分圧差の対数平均とし、濡れ壁塔試験と同様に式(4. 7)より計算した。A～D におけるガスの CO₂ 分圧は、吸収塔へ供給された CO₂ 流量、各セクションにおける局所的な CO₂ 吸収流量、ガスの飽和蒸気圧より算出した。また、A～D における吸収液の平衡 CO₂ 分圧は、3.3.2 節および 4.3.2 節でそれぞれ構築した Aspen Plus®の AMP/PZ モデルおよび模擬劣化液モデルを用いて推算した。

$$\frac{a_w}{a_{pa}} = 1 - \exp \left\{ -1.45 \left(\frac{\sigma_{cr}}{\sigma} \right)^{0.75} Re_l^{0.1} Fr_l^{-0.05} We_l^{0.2} \right\} \quad (4. 16)$$

表 4. 4 小規模 CO₂回収試験の運転条件と主な設備仕様

パラメータ	Units	Values
液流量	mL/min	47
ガス流量 N ₂ / CO ₂	L/min	11.0 / 2.65
再生塔圧力	MPaG	再生塔下部温度が設定値になるよう調整
再生塔下部温度	°C	120
吸収塔入口液温度	°C	27
吸収塔入口ガス温度	°C	59
再生塔入口液温度	°C	107
入熱量	W	300
充填物高さ（吸収塔 / 再生塔）	m	1.15 / 1.18
充填塔内径（吸収塔 / 再生塔）	m	0.0478 / 0.0294
充填物の種類		Dixon packing 3mm

表 4. 5 に CO₂回収率および再生熱量の結果を示す。同表より、模擬劣化液は未劣化液の CO₂回収率を概ね維持した。図 4. 13a), b), c), d)および e)に、吸収塔内部の CO₂ ローディング、温度、液密度、液粘度および液表面張力の結果をそれぞれ示す。図 4. 13a)および c)に示すように、液密度は液の CO₂ ローディング増加に伴い単調増加した。一方で、図 4.

13a), d)および e)に示すように, 液粘度および液表面張力は液の CO_2 ローディング変化に対して極小値を取った. 一般的に液の粘度および表面張力は CO_2 ローディングに対して単調に増加するが, 図 4. 13b)に示すように, 吸収塔内部では CO_2 吸収反応熱により図 4. 12c)の B の部分で最も温度が高くなっており, この温度上昇が液粘度および液表面張力の低減に寄与したと言える. 図 4. 14 にセクション I ~ IIIにおける CO_2 吸収流量および気液接触面積を, 図 4. 15 にセクション I ~ IIIにおける総括物質移動係数および CO_2 吸収の濃度差駆動力である CO_2 分圧差をそれぞれ示す. 図 4. 14 に示すように, 模擬劣化液の気液接触面積は, 未劣化液に比べて吸収塔全域にわたって増加した. この結果は, 図 4. 13e)に示すように, ギ酸添加による液の表面張力低下に起因すると考えられる. 加えて, 図 4. 13a)に示すように, 模擬劣化液の CO_2 ローディングは, 未劣化液に比べて低下し, CO_2 ローディング域は低ローディング側にシフトした. 本論文では, 以降, リーンローディングおよびリッチローディングをそれぞれ下限および上限とする CO_2 ローディングの範囲を CO_2 ローディング域と定義する. 図 4. 4 に示したように, 模擬劣化液の所与の CO_2 ローディングにおける平衡 CO_2 分圧は, 未劣化液に比べて高くなる. したがって, 模擬劣化液の場合は, 吸収塔下部より流入してくるガスの CO_2 分圧との濃度差を維持できるよう, CO_2 ローディングが吸収塔全域にわたって低下したと考えられる. このメカニズムについては, 4.5.2.1 節で詳述する. CO_2 ローディング域の低ローディング側へのシフトは, 図 4. 4 および図 4. 7 に示したように平衡 CO_2 分圧の低下および液側物質移動係数の増大に寄与する. これらの現象により, 図 4. 15 に示すように, ギ酸を添加しても総括物質移動係数は概ね維持され, 図 4. 14 に示すように, 模擬劣化液のセクション I における CO_2 吸収流量は, 未劣化液に比べて増大したと考えられる.

以上の結果より, ギ酸が劣化生成物として蓄積しても, CO_2 回収率や再生熱量は概ね維持されることが示唆された. 4.3.3 節で確認された通り, ギ酸の添加は, 吸収液の粘度増大, 液側物質移動係数の低下, 所与の CO_2 分圧における CO_2 ローディングの低下すなわち CO_2 吸収量の低下など, CO_2 吸収に対して不利な液特性変化をもたらす. 一方で, これらの液特性変化は, 吸収液の気液平衡特性変化に起因する CO_2 ローディング域のシフトにより相殺され, CO_2 回収率の維持につながったと考えられる. また, CO_2 ローディングと正の相関をもつ液の表面張力は, ギ酸の物性および CO_2 ローディング域のシフトという 2 つの影響により減少し, 気液接触面積の増大に寄与すると考えられる.

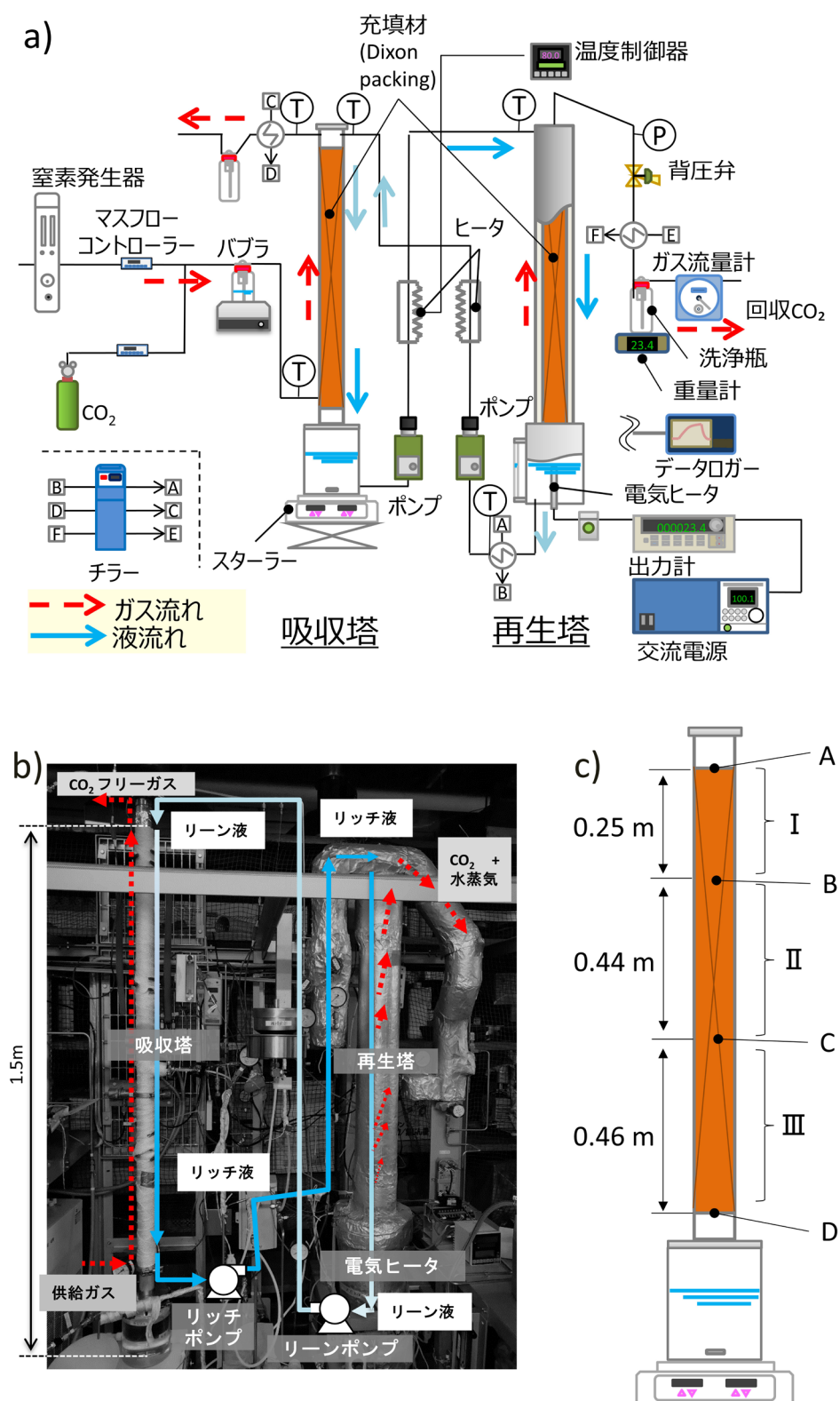


図 4. 12 小規模 CO₂回収試験の a)装置概略図, b)装置外観および c)吸収塔内サンプリング箇所 (A~D) とセクション (I~III) a), c)は(板倉, 2013)より一部改変

表 4.5 CO₂回収試験における CO₂回収率と再生熱量

	Units	未劣化液	模擬劣化液
CO ₂ 回収率	%	85.9	85.0
再生熱量	GJ/t-CO ₂	2.94	2.97

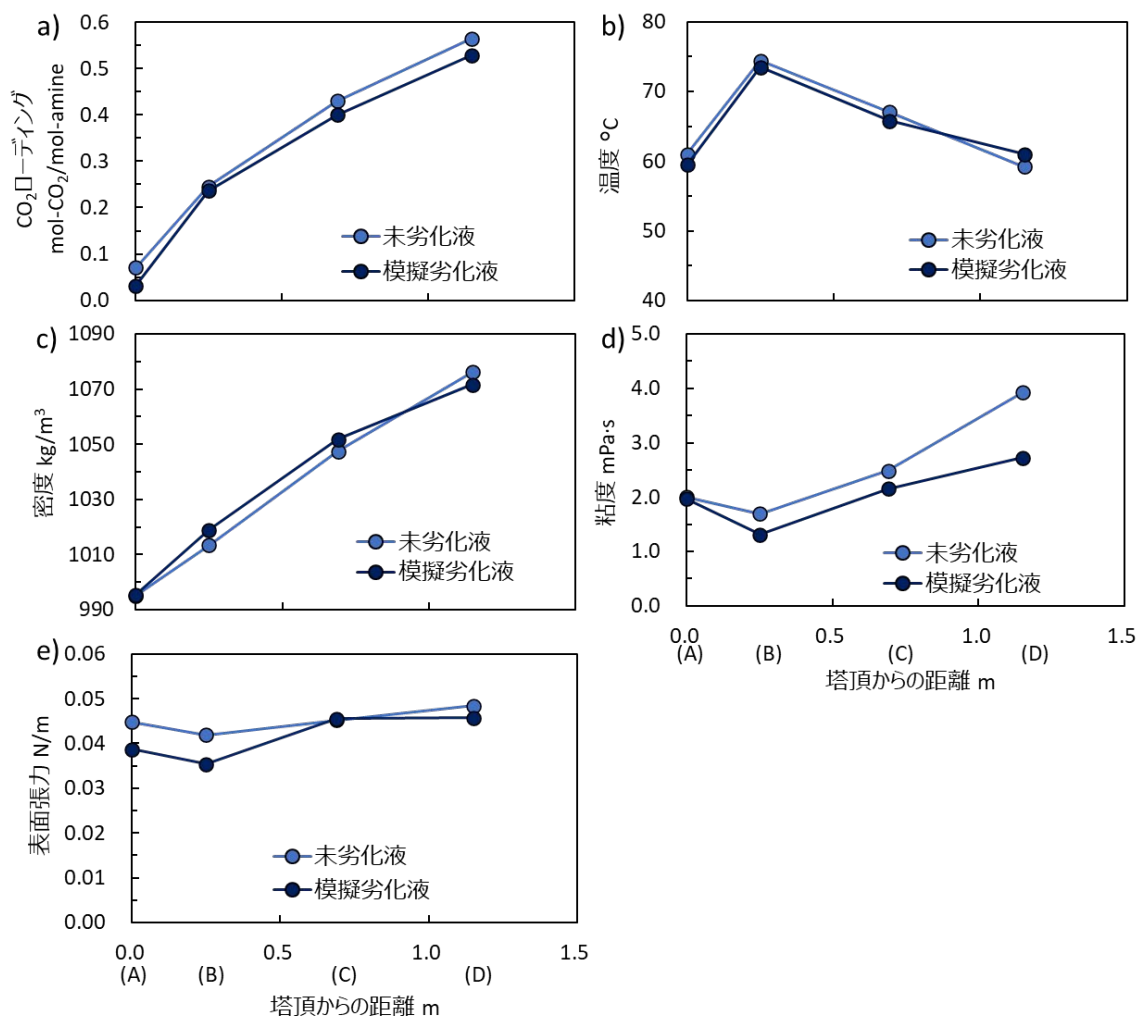


図 4.13 吸収塔内の吸収液の a)CO₂ ロード、b)温度、c)密度、d)粘度および e)表面張力 (Isogai et al., 2022)より一部改変

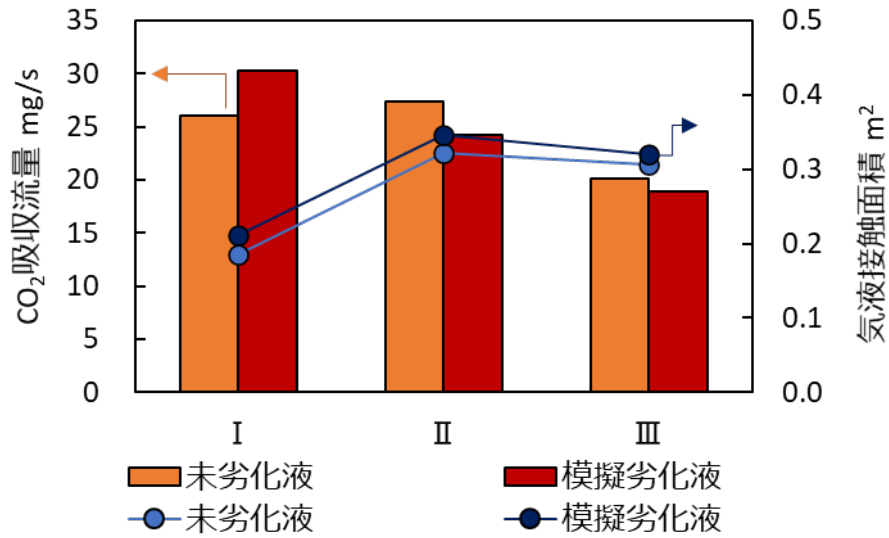


図 4.14 吸収塔内における各セクションでの CO₂ 吸収流量と気液接触面積 (Isogai et al., 2022)より一部改変

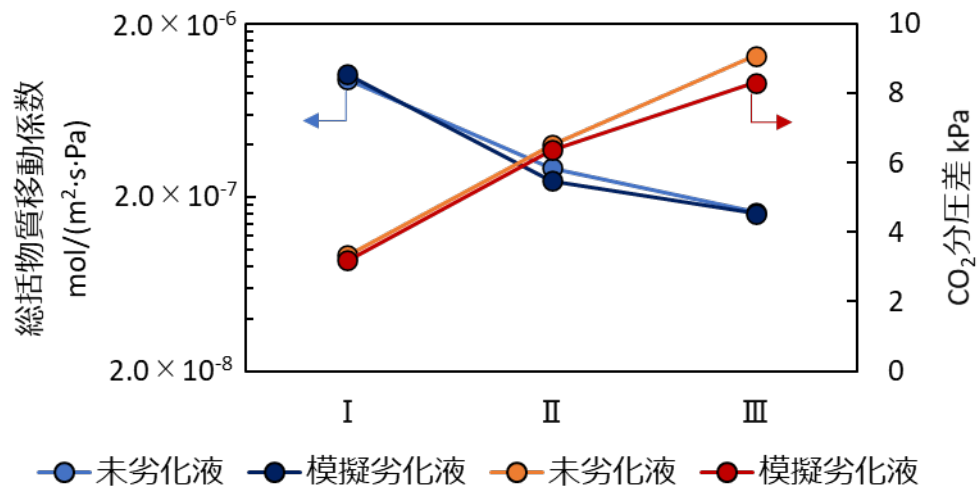


図 4.15 吸収塔内における各セクションでの総括物質移動係数と CO₂ 吸収の濃度差駆動力としての CO₂ 分圧差 (Isogai et al., 2022)より一部改変

4.5 フルスケールのプロセスシミュレーション

4.5.1 計算条件

第3章で構築した火力発電所およびアミン PCC プロセスのシミュレーションモデルを用いて、フルスケールでの模擬劣化液のシミュレーション計算を実施した。式(4.17)に示すように、以下、ギ酸濃度はアミンモル濃度に対するギ酸モル濃度の割合 FA (Formic acid) loading で表記する。本シミュレーションでは、前節までで用いた FA loading=0.1 の模擬劣化液に加え、FA loading=0.3 の模擬劣化液での評価を実施した。表 4.6 および表 4.7 に、NGCC および PCPP それぞれの場合で評価した各ケースの運転条件を示す。同表

において、ケース N2 および P2 は第 3 章で計算した結果を用いた。リボイラでの入熱量 (Q_{reb}) を調整することで、 CO_2 回収率は 90% 固定とした。液ガス比 (L/G) は、各ケースで操作変数とし、ガス流量は一定であるため液流量を操作した。また、液流量の変更に伴い再生塔圧力を調整することで、再生塔下部温度を 130 °C に保った。ただし、P5、P6 において、低 L/G 域において安定して計算が収束しなかったため、 Q_{reb} を所与条件とし、 CO_2 回収率が 90% になるよう L を調整した。

$$FA \text{ loading} = \frac{C_{FA}}{C_{amine}} \quad (4.17)$$

表 4.6 NGCC で評価した各ケースの運転条件

ケース 番号	PCC 吸収水溶液	再生塔下部 温度 °C	液ガス比 kg/kg		
N2	AMP27 wt%/PZ13 wt% (未劣化液)	130	0.77	0.89	1.04
N5	AMP27 wt%/PZ13 wt%+ギ酸 (模擬劣化液 FA loading=0.1)	↓	0.78	0.89	1.07
N6	AMP27 wt%/PZ13 wt%+ギ酸 (模擬劣化液 FA loading=0.3)	↓	0.89	1.04	1.19

表 4.7 PCPP で評価した各ケースの運転条件

ケース 番号	PCC 吸収水溶液	再生塔下部 温度 °C	液ガス比 kg/kg		
P2	AMP27 wt%/PZ13 wt% (未劣化液)	130	1.40	2.11	2.52
P5	AMP27 wt%/PZ13 wt%+ギ酸 (模擬劣化液 FA loading=0.1)	↓	1.49	2.11	2.53
P6	AMP27 wt%/PZ13 wt%+ギ酸 (模擬劣化液 FA loading=0.3)	↓	1.94	2.55	2.81

4.5.2 再生熱量の計算結果

図 4.16 a) および b) に、NGCC および PCPP の各ケース 2, 5, 6 における再生熱量の結果を L/G の関数として示す。NGCC における再生熱量は、N2, N5 においては $L/G \cong 0.89$, N6 においては $L/G \cong 1.04$ で極小値となった。PCPP での再生熱量は、P2, P5 においては $L/G \cong 2.11$, P6 においては $L/G \cong 2.55$ で極小値となった。これらの極小値を未劣化液と模擬劣化液で比較すると、NGCC の場合では、FA loading=0.1 および 0.3 の模擬劣化液は、未劣化液に比べてそれぞれ 0.26% および 2.95% 増加した。PCPP の場合では、FA loading=0.1 および 0.3 の模擬劣化液は、未劣化液に比べて、それぞれ 0.38% および 5.46% 増加した。したがって、NGCC および PCPP いずれの場合においても、FA loading=0.1 では再生熱量は概ね維持されたものの、FA loading=0.3 では増加したと言え

る．図 4. 17a)および b)にケース N2, 5, 6 および P2, 5, 6 の再生熱量の内訳を示す．再生熱量内訳の計算方法は，3.4 節で述べた方法と同様である．同図に示すように，各運転条件において，模擬劣化液は未劣化液に比べて q_{sens} は減少したが， q_{vap} および q_{des} は増加した．これらの結果の要因について検討するため，以下運転特性結果を考察する．

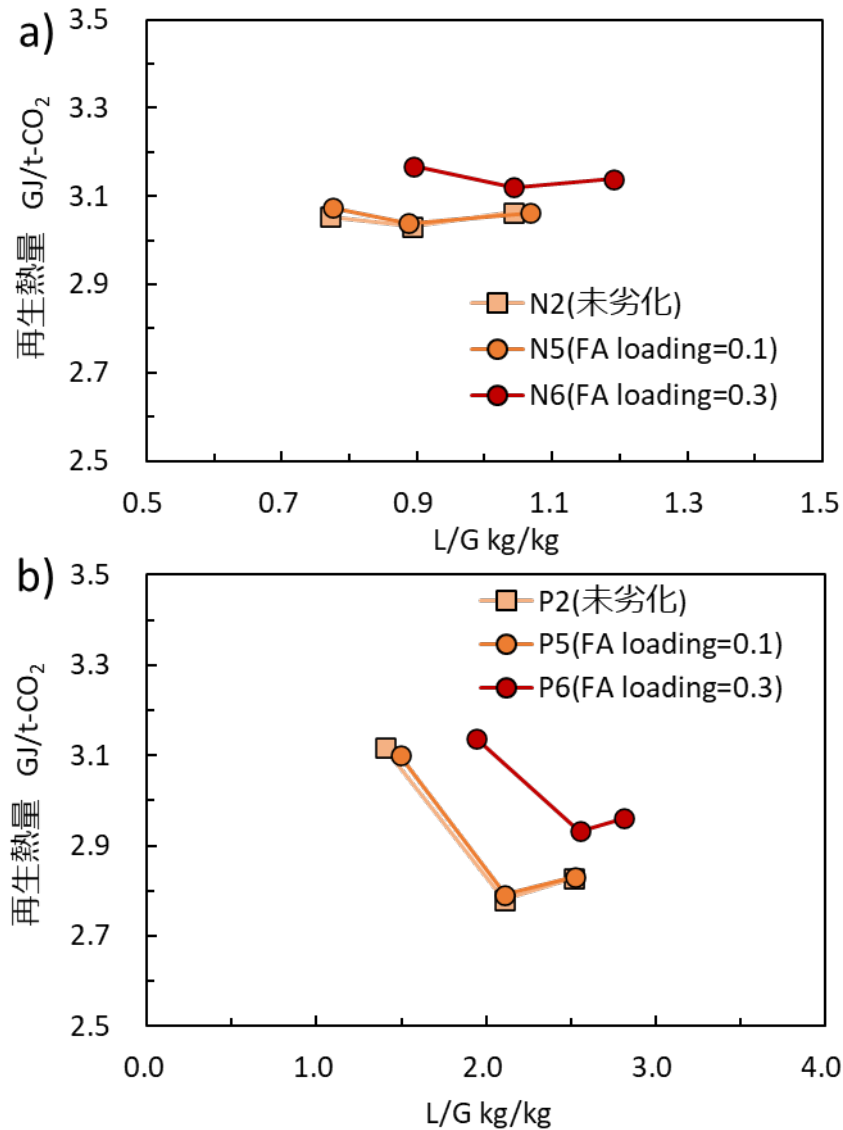


図 4. 16 液ガス比に対する再生熱量の結果 a)ケース N2, N5, N6, b)ケース P2, P5, P6

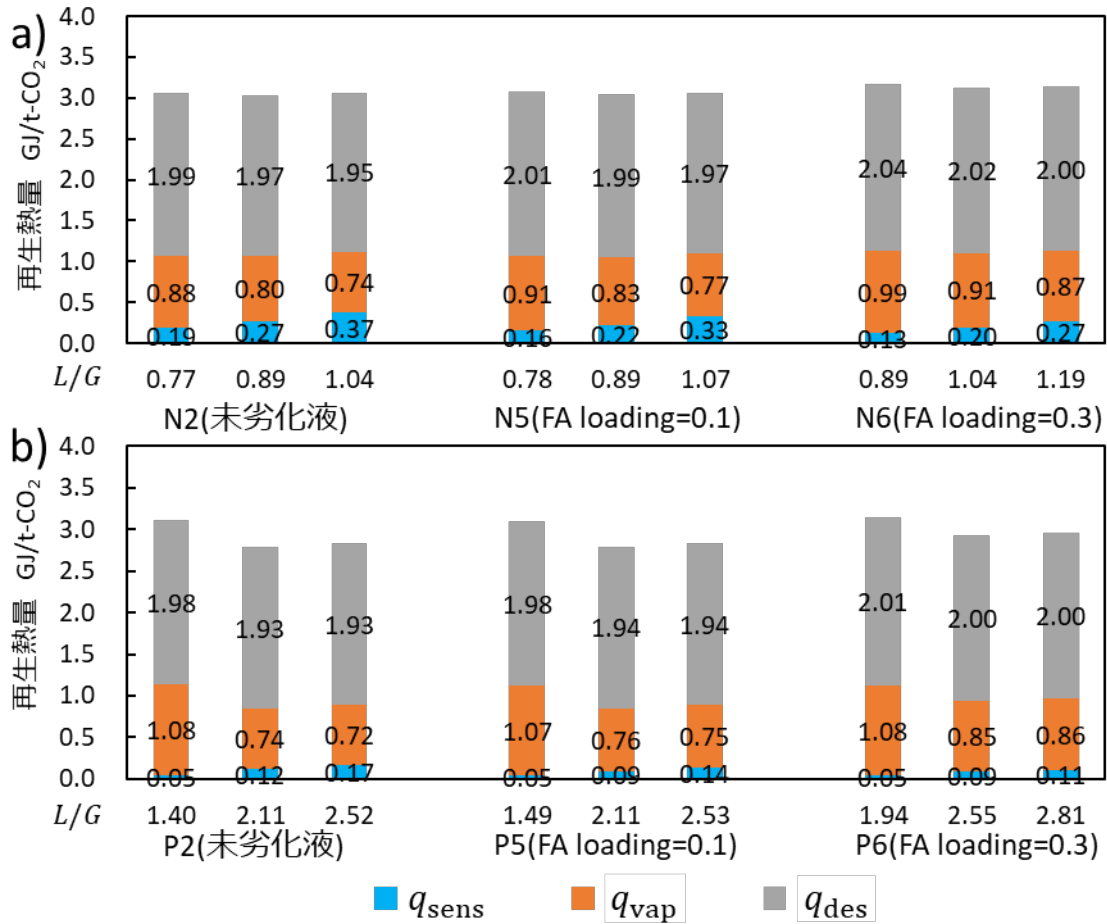


図 4.17 再生熱量の内訳計算結果 a) ケース N2, N5, N6, b) ケース P2, P5, P6

4.5.2.1 蒸発潜熱

まず、蒸発潜熱 (q_{vap}) について述べる。 q_{vap} は式(4.18)により表され、3.5.1 節で述べたように、再生塔上部の水と CO_2 の分圧比 (P_{H_2O}/P_{CO_2}) によって決まる。 P_{H_2O}/P_{CO_2} が大きいほど q_{vap} は増える。図 4.18a) および b) に、NGCC および PCPP の各ケース 2, 5, 6 における P_{H_2O}/P_{CO_2} の計算結果を L/G の関数として示す。いずれにおいても FA loading=0.1 の模擬劣化液の P_{H_2O}/P_{CO_2} は、未劣化液と比べて変化は軽微であるが、FA loading=0.3 の模擬劣化液では増大した。

$$q_{vap} = (m_{H_2O} \cdot \Delta h_{vap}) / (1000 \cdot m_{CO_2}) = \Delta h_{vap} \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{CO_2}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \cdot \frac{1}{1000} \quad (4.18)$$

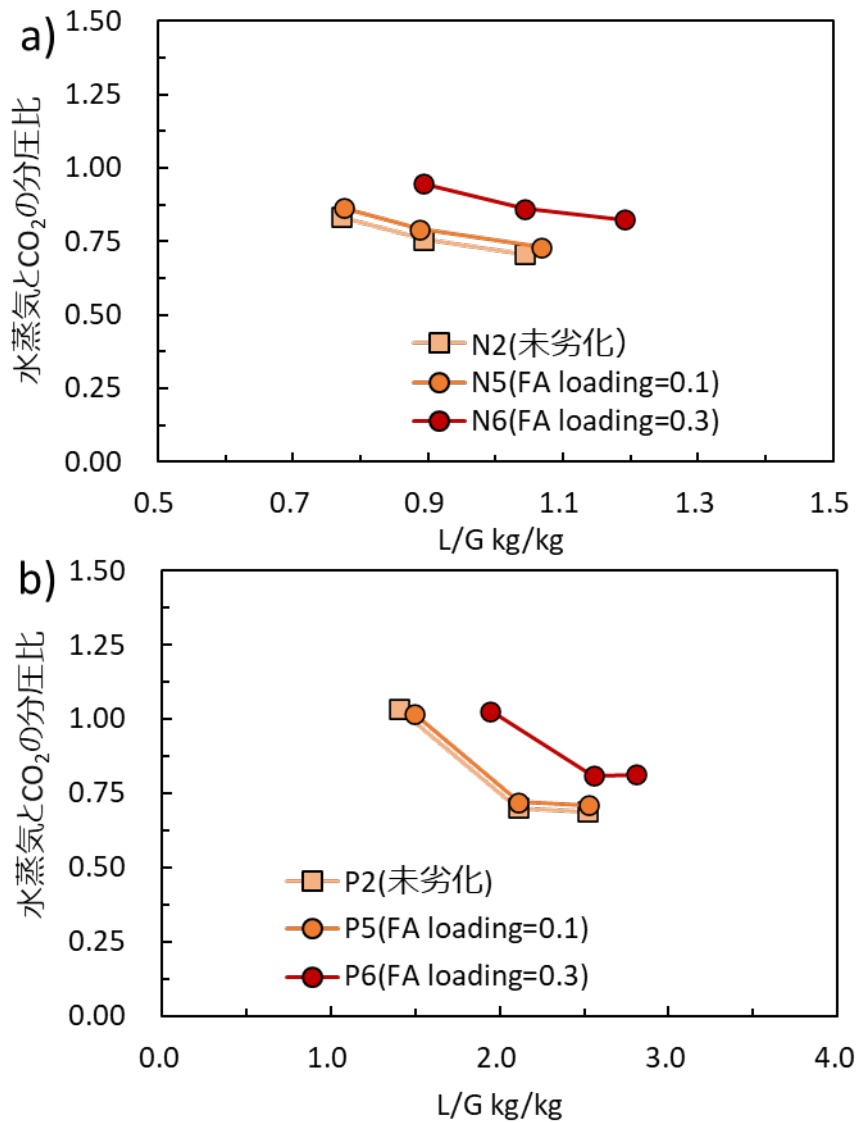


図 4. 18 再生塔上部の水と CO₂ の分圧比 a)ケース N2, N5, N6, b)ケース P2, P5, P6

図 4. 19a)および b)に、NGCC および PCPP の各ケース 2, 5, 6 における吸収液のリッチローディングとリーンローディングを L/G の関数としてそれぞれ示す。一般的に、所与の CO₂ ローディングにおける吸収液の平衡 CO₂ 分圧 ($P_{\text{CO}_2}^*$) が大きくなるにつれて、再生塔内の CO₂ 分圧が増加し $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ は小さくなる。図 4. 4 に示した通り、所与の CO₂ ローディングにおいて、ギ酸の添加により模擬劣化液の $P_{\text{CO}_2}^*$ は未劣化液に比べて増加する。一方で、図 4. 19a)および b)に示すように、模擬劣化液の CO₂ ローディング域は、未劣化液に比べて低ローディング側にシフトしていることがわかる。CO₂ ローディング域の低ローディング側へのシフトは、 $P_{\text{CO}_2}^*$ を低下させ $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ を増大させる。したがって、ギ酸の添加により所与の CO₂ ローディングにおける $P_{\text{CO}_2}^*$ は増大するものの、CO₂ ローディング域のシフトによってその増大が相殺されるため、FA loading=0.1 および 0.3 の模擬劣化液の

P_{H_2O}/P_{CO_2} は、未劣化液と比べて、それぞれ概ね維持および増大する結果になったと考えられる。

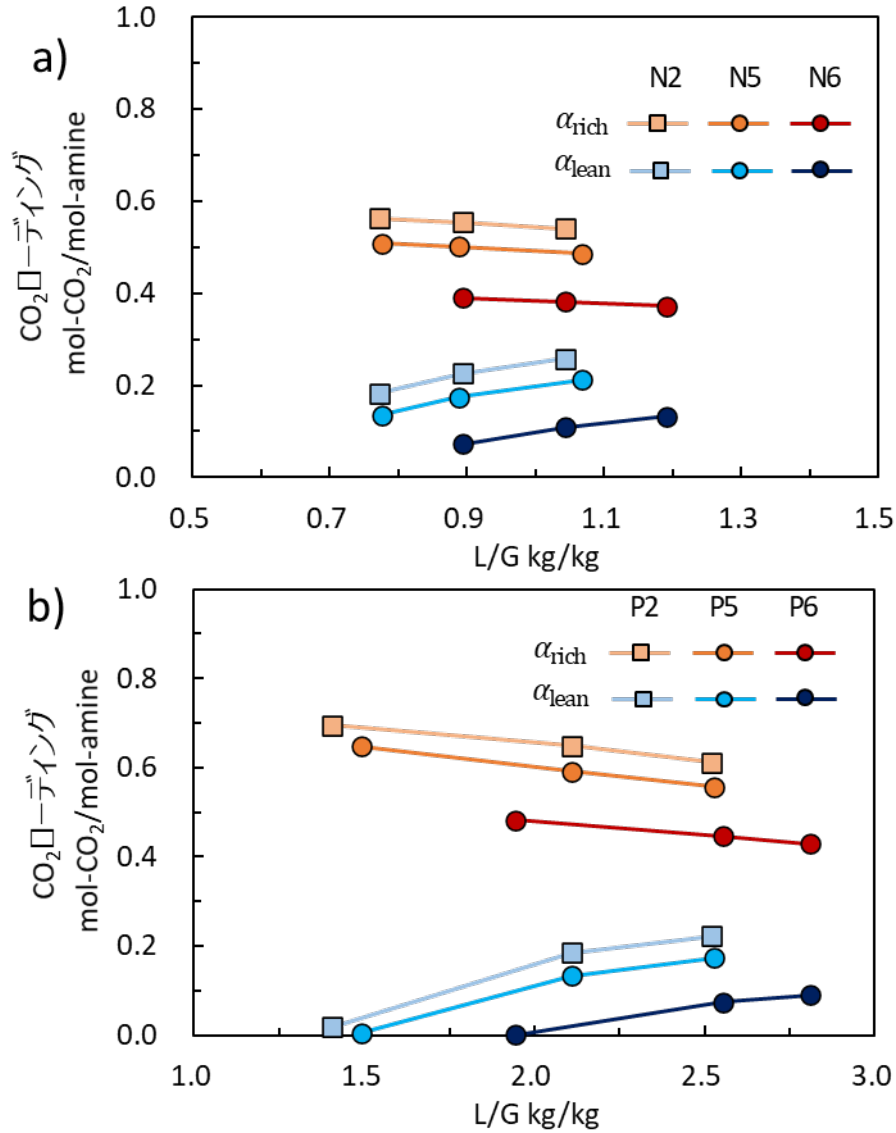


図 4.19 吸収液のリッチローディングとリーンローディング a)ケース N2, N5, N6, b)ケース P2, P5, P6

CO₂ ローディング域のシフトは、ギ酸の添加による気液平衡特性の変化に起因すると考えられる。本章のシミュレーションのように、吸収塔へ入ってくる排ガスの CO₂ 分圧および CO₂ 回収率を与条件として固定する場合、吸収塔の上部および下部におけるガスの CO₂ 分圧 (P_{CO_2}) は、用いる吸収液の種類や液ガス比など操作する運転条件に関わらず一定である。例えば、今回の NGCC の場合では、CO₂ 濃度 4 vol% 程度の排ガスから CO₂ 回収率 90% で回収するため、吸収塔の上部および下部での CO₂ 分圧は、それぞれ約 4 kPa および

0.4 kPa である。また、吸収塔の各部で排ガスは流下する吸収液と向流接触するが、ガスから液への CO_2 吸収が起こるためには、 CO_2 吸収の濃度差駆動力が確保される必要がある。4.3.1.2 節の濡れ壁塔試験において述べたように、一般的に、 CO_2 吸収の濃度差駆動力は、向流接触しているガスの CO_2 分圧 (P_{CO_2}) と液の平衡 CO_2 分圧 ($P_{\text{CO}_2}^*$) の差として定義され、 CO_2 の吸収が起きるためには $P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^* > 0$ である必要がある。仮に吸収液の気液平衡特性すなわち所与の CO_2 ローディングにおける $P_{\text{CO}_2}^*$ が変化した場合、 CO_2 吸収の濃度差駆動力を確保し与条件の CO_2 回収率を達成するためには、プロセス内を循環する吸収液の CO_2 ローディング域を変化させる必要がある。リーン液の CO_2 ローディングは再生塔下部のリボイル入熱量で調整可能である。図 4. 4 に示した通り、ギ酸の添加により、所与の CO_2 ローディングにおける $P_{\text{CO}_2}^*$ は増加する。したがって、ギ酸を添加した模擬劣化液において CO_2 回収率を維持する場合は、 CO_2 吸収の濃度差駆動力を確保するため、プロセス内を循環する吸収液の CO_2 ローディング域が必然的に下がることになる。

吸収塔における CO_2 吸収過程において、仮に吸収液の劣化により液側物質移動係数や気液接触面積が低下した場合、 CO_2 回収率を維持するためには、 CO_2 ローディング域を低ローディング側にシフトさせることで、 CO_2 吸収の濃度差駆動力である $P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*$ をより大きく確保する必要がある。 CO_2 ローディング域が低ローディング側にシフトすると、再生塔において $P_{\text{CO}_2}^*$ は低下するため、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$ は増加し q_{vap} が増大する。したがって、液側物質移動係数や気液接触面積は間接的に q_{vap} に影響する。図 4. 20a) および b) に、N2, N5, N6 の $L/G \cong 0.89$ および P2, P5, P6 の $L/G \cong 2.53$ における、吸収塔内の液側物質移動係数の分布および各段の気液接触面積の計算結果をそれぞれ示す。同図に示すように、模擬劣化液の液側物質移動係数は、未劣化液とほぼ同等に維持された。液側物質移動係数は、主に CO_2 吸収反応の反応速度と液中の物質拡散係数によって決まる。また、イオン化していないアミンすなわちフリーアミン濃度および液粘度が、反応速度および拡散係数にそれぞれ影響を及ぼす(R. Dugas, 2009)。AMP/PZ 水溶液においては、アミンのプロトン化など平衡反応を除き、PZ および PZ カルバメート (PZCOO^-) と CO_2 の反応速度が、AMP と CO_2 の反応や重炭酸イオン生成反応の速度に比べて十分大きい(Ashraf et al., 2020)ため、PZ と PZCOO^- のモル分率の和をフリーアミン濃度の指標として考えることができる。図 4. 21a) および b) に、ケース N2, N5, N6 の $L/G \cong 0.89$ およびケース P2, P5, P6 の $L/G \cong 2.53$ における、吸収塔内の液粘度と PZ と PZCOO^- のモル分率の和の結果をそれぞれ示す。同図に示すように、模擬劣化液の粘度および PZ と PZCOO^- のモル分率の和は、FA loading=0.1 の場合では未劣化液とほぼ同等に維持されているが、FA loading=0.3 の場合では減少した。吸収液の粘度は、図 4. 5 に示したようにギ酸添加により所与の CO_2 ローディングにおいては増加するものの、 CO_2 ローディング域が低ローディング側にシフトしたことで結果的に維持あるいは低下したと考えられる。フリーアミン濃度は、所与の CO_2 ローディングにおいてはギ酸添加により HSS が形成され減少するが、 CO_2 ローディング域が低ローディング側にシフトしたことによって FA loading=0.1 の場合で概ね維持された

と考えられる。また、図 4. 20a)および b)に示すように、模擬劣化液の気液接触面積は、ギ酸の物性に起因する表面張力の低下により、未劣化液に比べてわずかに増大した。

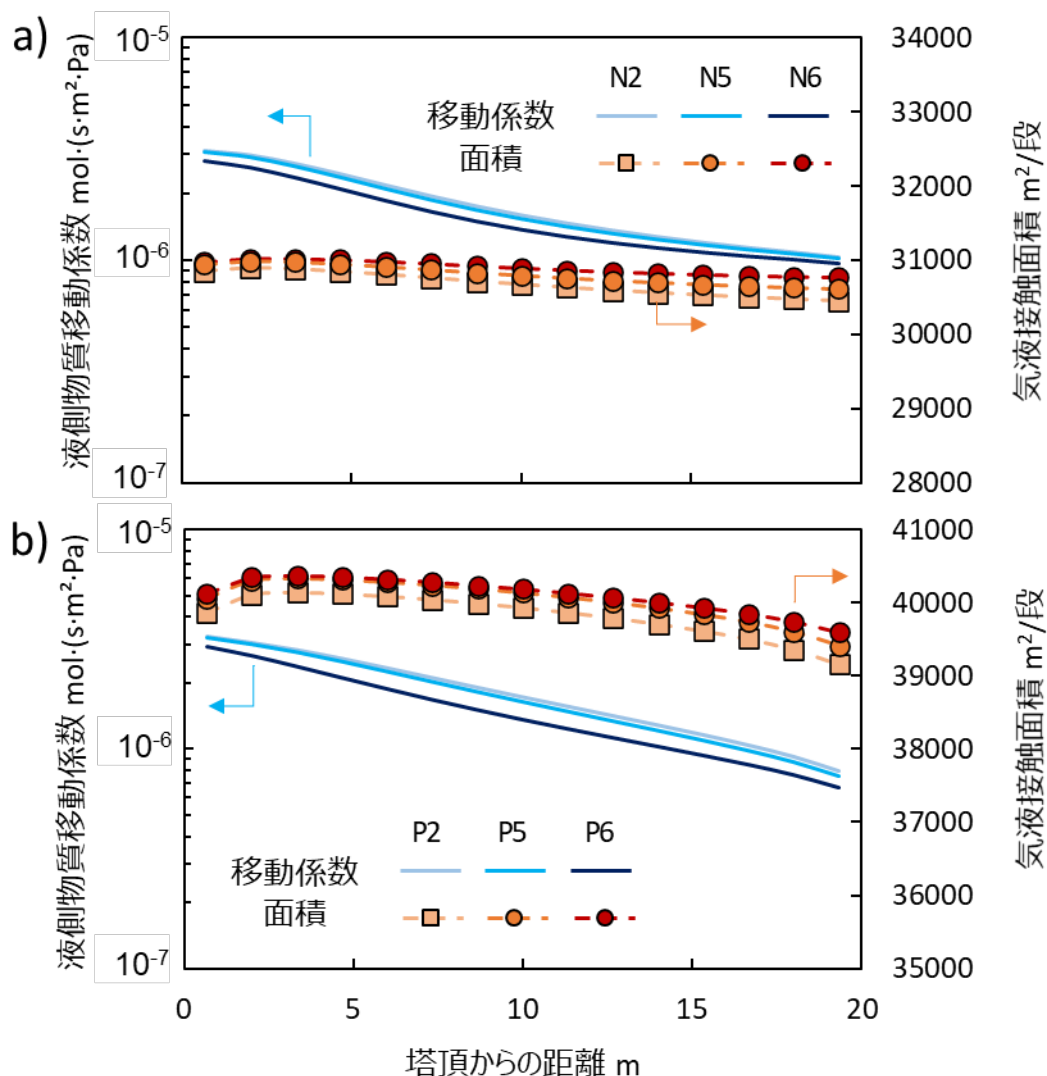


図 4. 20 吸収塔内の液側物質移動係数の分布および各段の気液接触面積 a)N2, N5, N6 の $L/G \approx 0.89$, b) P2, P5, P6 の $L/G \approx 2.53$

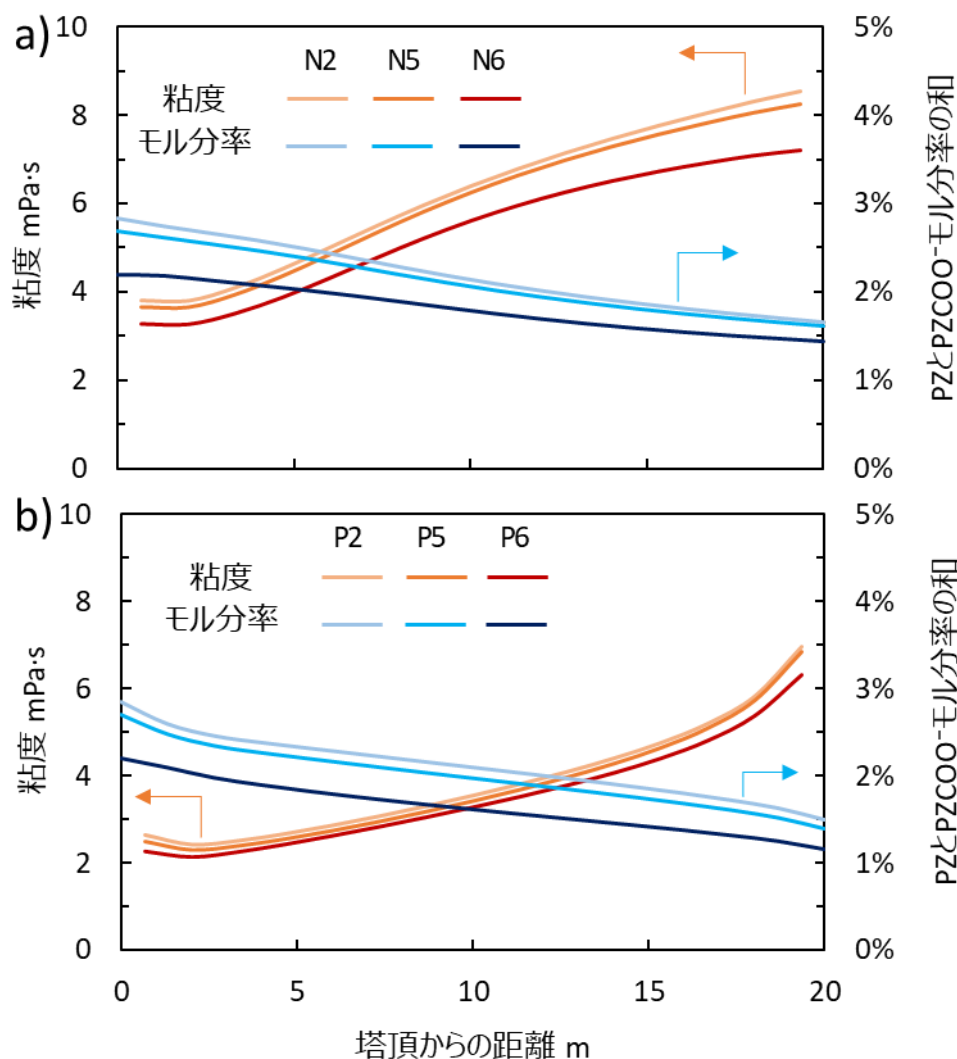


図 4. 21 吸収塔内の液粘度と PZ と PZCOO⁻のモル分率の和 a)N₂, N₅, N₆ の $L/G \approx 0.89$, b) P₂, P₅, P₆ の $L/G \approx 2.53$

4.5.2.2 液昇温熱

次に、液昇温熱 (q_{sens}) について述べる．リボイラ入熱量の調整により CO₂ 回収率を一定とする運転において、CO₂ 回収流量 (m_{CO_2}) は一定であるため、式(4. 19)に示すように、 q_{sens} は液比熱 (c_p)、RLHX の温度差 ($\Delta T_{\text{RLHX},c}$) および液流量 (L_{lean}) で決まる．

$$q_{\text{sens}} = (c_p \cdot L_{\text{lean}} \cdot \Delta T_{\text{RLHX},c}) / (1000 \cdot m_{\text{CO}_2}) \quad (4. 19)$$

本計算において伝熱面積は一定であるため、 $\Delta T_{\text{RLHX},c}$ は総括の熱伝達率 (U) で決まり、 U は、粘度、密度などの熱物性値等で決定される．特に粘度は熱伝達率に対して支配的な影響を及ぼし、既往研究においても、酸性物質の増加に起因する液粘度増加が熱伝達率の

低下を招くことが懸念されてきた(Nielsen, 2018). 図 4. 22a)および b)に, NGCC および PCPP それぞれの場合における ΔT_{RLHX} と U の計算結果を示す. 模擬劣化液の $\Delta T_{RLHX,c}$ は, 未劣化液に比べてわずかに減少した.

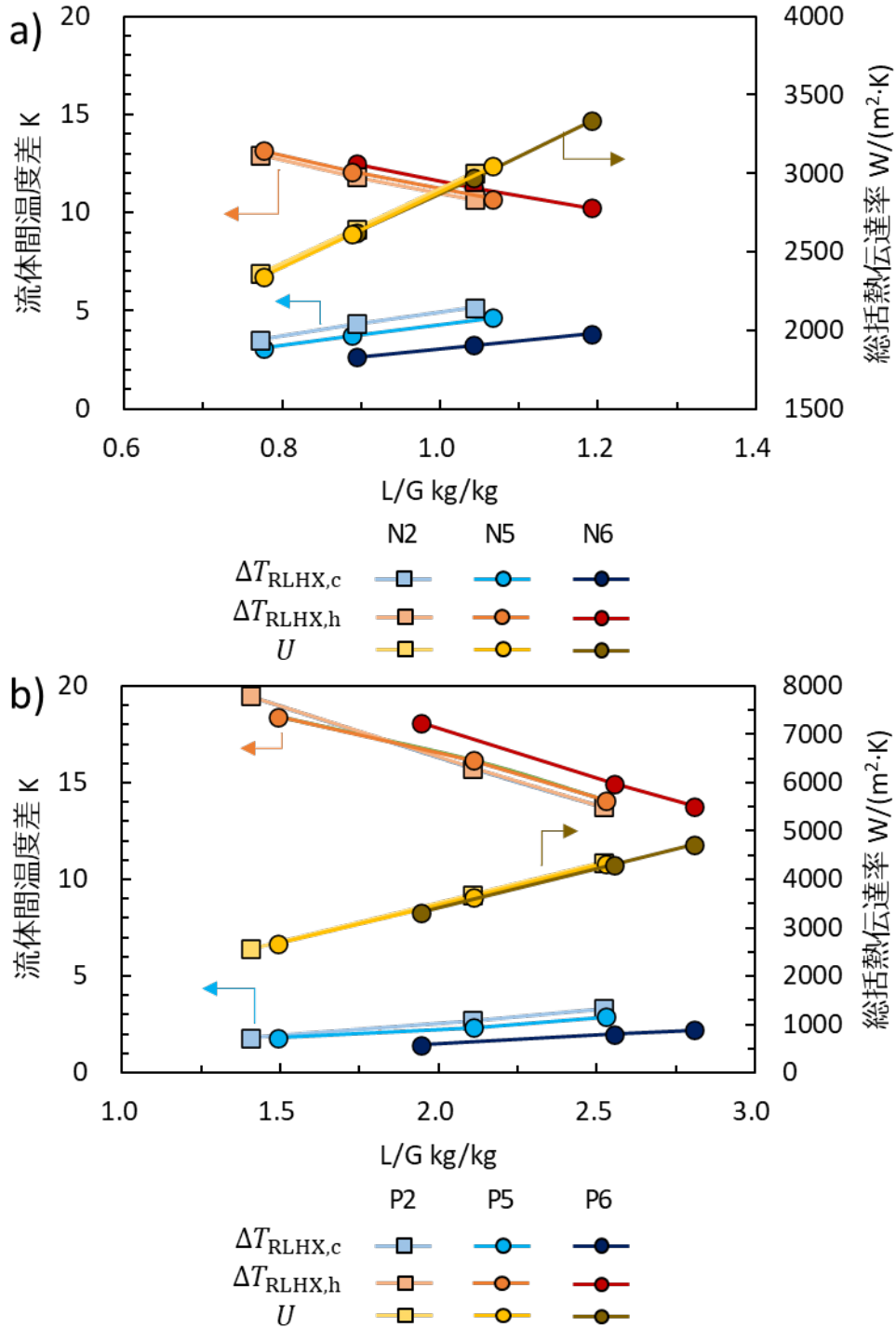


図 4. 22 RLHX の ΔT_{RLHX} と U a)ケース N2, N5, N6, b)ケース P2, P5, P6

表 4. 8 および表 4. 9 に, N2 と N5 の $L/G \cong 0.89$ および P2 と P5 の $L/G \cong 2.11$ における

計算結果について、式(4. 20)で計算されたギ酸添加による RLHX 内の吸収液の各物性値の増加率をそれぞれ示す。式(4. 20)において、 X_{deg} および X_{fresh} は、模擬劣化液および未劣化液の物性値の値をそれぞれ表す。また、同表において、 ΔX はプロセスシミュレーションにおける各物性の増加率を、 $\Delta X'$ は、3.3.2 節および 4.3.2 節でそれぞれ構築した AMP/PZ（未劣化液）モデルおよび模擬劣化液モデルにより、所与の CO_2 ローディングにおける物性値から計算された増加率をそれぞれ示す。これらの表に示すように、 ΔX は $\Delta X'$ に比べて、いずれも絶対値が小さい。4.3.3 節で確認された通り、所与の CO_2 ローディングにおいて、ギ酸の添加により密度、粘度および熱伝導率は増加し、比熱は低下する。一方で、 CO_2 ローディングに対して、密度、粘度および熱伝導率は単調増加し、比熱は単調減少する。それゆえ、ギ酸の添加により CO_2 ローディング域が低ローディング側にシフトしたことで、ギ酸添加による密度、粘度および熱伝導率の増大と比熱の低下が一部相殺される。その結果、ギ酸添加による U の変化は軽微であり、 $\Delta T_{\text{RLHX,c}}$ の増大には至らなかったと考えられる。また、上述の相殺はあるものの、模擬劣化液の c_p は、結果的に未劣化液に比べて約 5%低下した。以上より、FA loading=0.1 の模擬劣化液の q_{sens} は、同程度の L/G 条件において未劣化液に比べてわずかに減少したと言える。FA loading=0.3 の模擬劣化液についても同様の相殺作用が働き、液粘度の低下などが生じたため、結果的に $\Delta T_{\text{RLHX,c}}$ と q_{sens} の減少に至った（図 4. 17、図 4. 22 参照）。

$$\Delta X = \frac{X_{\text{deg}} - X_{\text{fresh}}}{X_{\text{fresh}}} \times 100 \quad (4. 20)$$

表 4. 8 ギ酸添加による RLHX 内の吸収液の各物性の増加率（NGCC）

		リーン液			増加率 $\Delta X'$ (比較値*)
	単位	未劣化液	模擬劣化液 FA loading=0.1	増加率 ΔX	
密度	kg/m ³	997	998	0.143%	0.90%
粘度	mPa·s	2.683	2.708	0.919%	8.08%
熱伝導率	W/(m·K)	0.374	0.379	1.253%	4.15%
比熱	J/(kg·K)	3702	3497	-5.533%	-6.74%
		リッチ液			増加率 $\Delta X'$ (比較値*)
	単位	未劣化液	模擬劣化液 FA loading=0.1	増加率 ΔX	
密度	kg/m ³	1057	1059	0.179%	0.90%
粘度	mPa·s	5.006	4.830	-3.506%	8.08%
熱伝導率	W/(m·K)	0.400	0.407	1.598%	4.15%
比熱	J/(kg·K)	3478	3310	-4.828%	-6.74%

*3.3.2 節および 4.3.2 節でそれぞれ構築した AMP/PZ（未劣化液）モデルおよび模擬劣化液モデルによる、 CO_2 ローディングに対する各物性値の予測値から出した増加率の平均値

表 4.9 ギ酸添加による RLHX 内の吸収液の各物性の増加率 (PCPP)

リーン液					増加率 $\Delta X'$ (比較値*)
	単位	未劣化液	模擬劣化液 FA loading=0.1	増加率 ΔX	
密度	kg/m ³	988	989	0.138%	0.90%
粘度	mPa·s	2.241	2.302	2.723%	8.08%
熱伝導率	W/(m·K)	0.368	0.373	1.260%	4.15%
比熱	J/(kg·K)	3730	3523	-5.558%	-6.74%
リッチ液					増加率 $\Delta X'$ (比較値*)
	単位	未劣化液	模擬劣化液 FA loading=0.1	増加率 ΔX	
密度	kg/m ³	1069	1071	0.203%	0.90%
粘度	mPa·s	4.889	4.747	-2.899%	8.08%
熱伝導率	W/(m·K)	0.399	0.406	1.649%	4.15%
比熱	J/(kg·K)	3418	3246	-5.029%	-6.74%

*3.3.2 節および 4.3.2 節でそれぞれ構築した AMP/PZ (未劣化液) モデルおよび模擬劣化液モデルによる, CO₂ ローディングに対する各物性値の予測値から出した増加率の平均値

4.5.2.3 CO₂ 解離熱

図 4. 17a)および b)に示すように, 模擬劣化液の CO₂ 解離熱は, 未劣化液に比べてわずかに増加した. この結果は, CO₂ 吸収反応熱と CO₂ ローディング域により定性的に説明可能である. 図 4. 23a)および b)に, N2 と N5 の $L/G \cong 0.89$ および P2 と P5 の $L/G \cong 2.53$ の運転条件における CO₂ ローディング域とモデルを用いて計算した 120 °C における CO₂ 吸収反応熱を示す. 同図より, 模擬劣化液の CO₂ 吸収反応熱は, 未劣化液に比べて高ローディングにおいて低い. CO₂ ローディング域が低ローディング側にシフトすることで, CO₂ ローディングに対して単調減少する CO₂ 吸収反応熱は増大する. 前述の通り, 模擬劣化液の CO₂ ローディング域はギ酸添加により低ローディング側にシフトするため, CO₂ 解離熱は未劣化液に比べてわずかに増大したと考えられる.

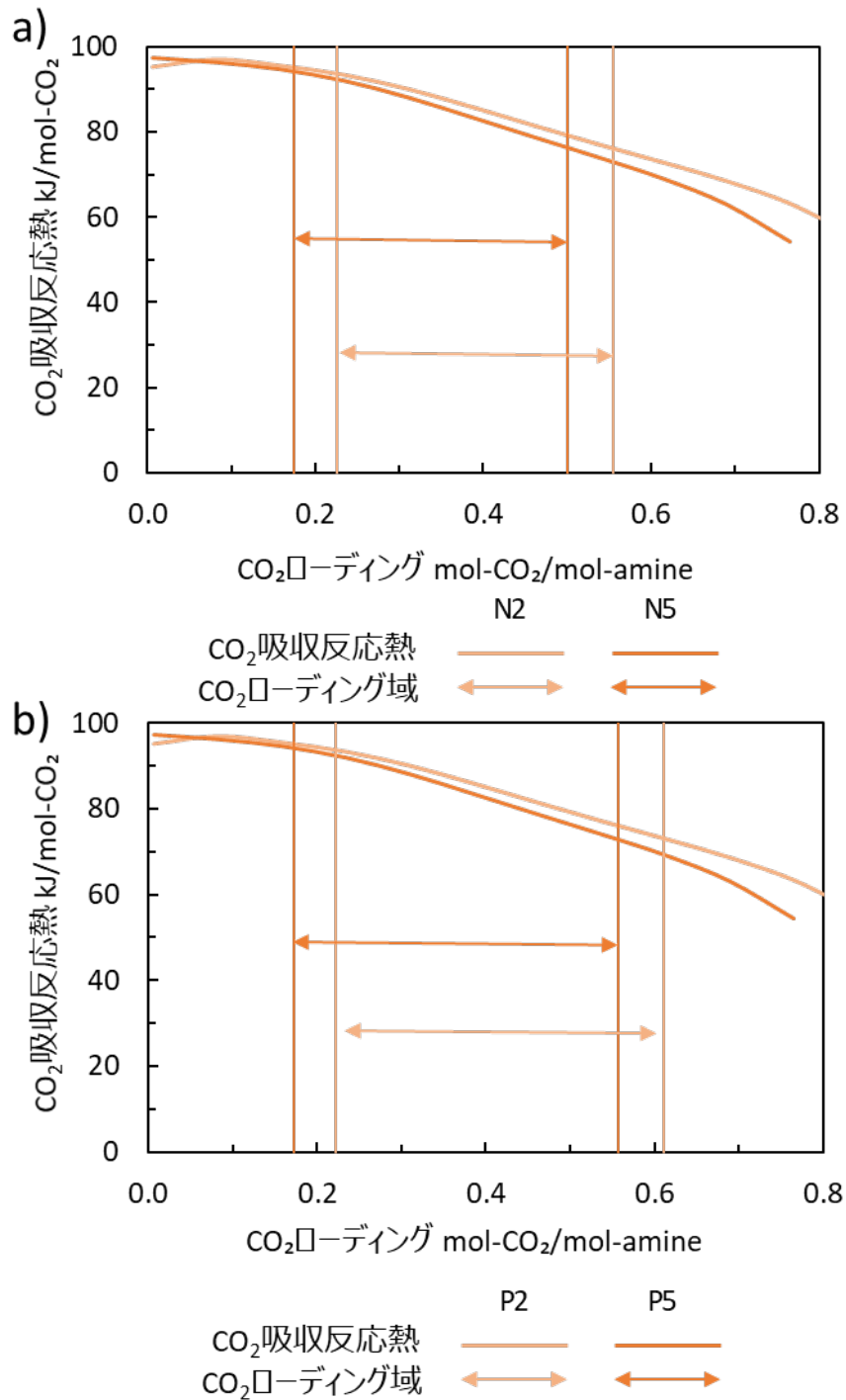


図 4. 23 120 °C での CO₂ 吸収反応熱と a)N2, N5 の $L/G \cong 0.89$ における CO₂ ローディング域, b) P2, P5 の $L/G \cong 2.53$ における CO₂ ローディング域

4.5.3 システム全体の運転特性結果

図 4. 24a)および b)に, NGCC および PCPP それぞれの場合における L/G に対する発電効率ペナルティ ($\Delta\eta_{PCC}$) の計算結果を示す. NGCC の場合は, N2, N5 において L/G

$G \cong 0.89$, N6 において $L/G \cong 1.04$ で極小値となった. 一方で, PCPP の場合は, P2, P5 において $L/G \cong 2.11$, P6 において $L/G \cong 2.55$ で極小値となった. これらの極小値を未劣化液と模擬劣化液で比較すると, NGCC の場合では, FA loading=0.1 および 0.3 の模擬劣化液は, 未劣化液に比べてそれぞれ 0.025%-pts. および 0.190%-pts. 増加した. 一方で, PCPP の場合では, FA loading=0.1 および 0.3 の模擬劣化液は, 未劣化液に比べて 0.070%-pts. および 0.435%-pts. 増加した. したがって, NGCC および PCPP いずれの場合においても, FA loading=0.1 では概ね維持されたものの, FA loading=0.3 では増加したと言える.

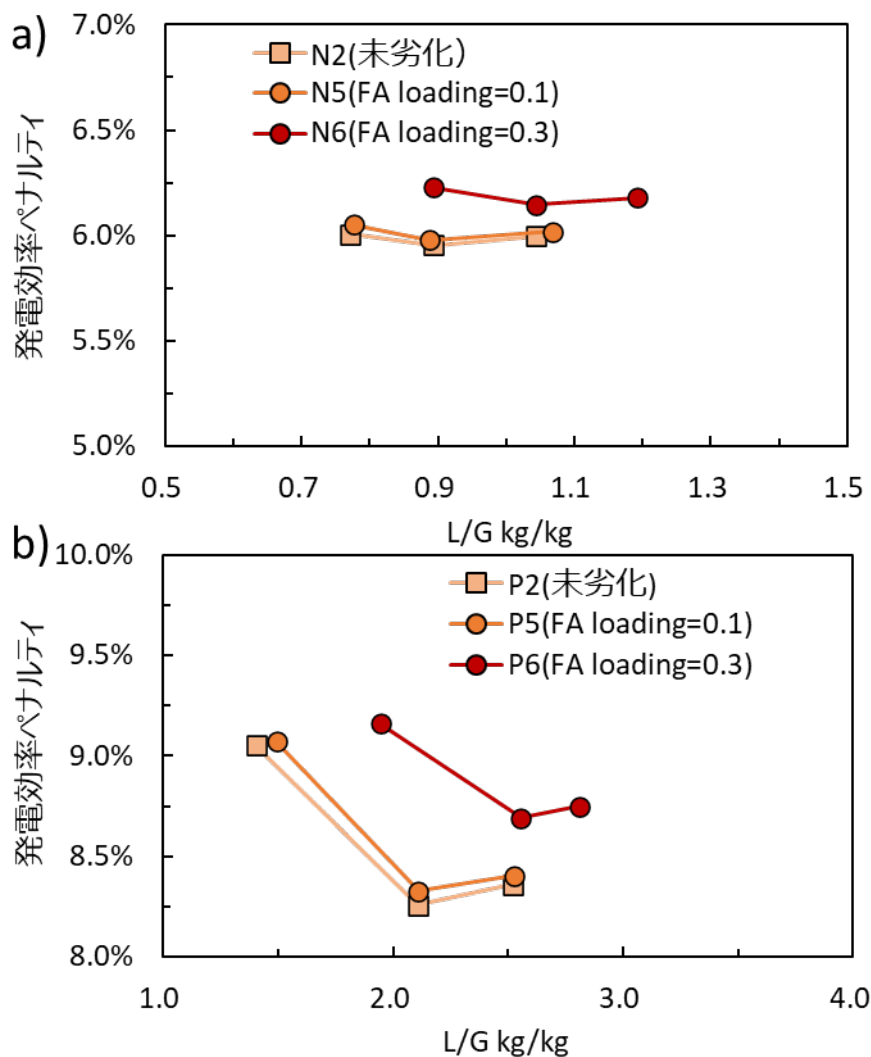


図 4.24 液ガス比に対する発電効率ペナルティ a) ケース N2, N5, N6, b) ケース P2, P5, P6

図 4.25a) および b) に, NGCC および PCPP それぞれの場合における $\Delta\eta_{PCC}$ の内訳を示す. 模擬劣化液は, 未劣化液と同様に, 再生熱量起因の発電ロス ($\Delta\eta_{reb,net}$) が支配的であり,

FA loading=0.1 の場合はギ酸を添加しても再生熱量が概ね維持されたことにより、 $\Delta\eta_{PCC}$ の大幅な増大には至らなかった。また、模擬劣化液の圧縮機動力 ($\Delta\eta_{comp}$) は、同程度の L/G 条件において、未劣化液に比べてわずかに増加した。この結果は、模擬劣化液において再生塔内の CO_2 分圧が低下し、再生塔圧力が下がったことに起因する。また、模擬劣化液のポンプ動力 ($\Delta\eta_{pump}$) は、未劣化液に比べて増大は見られない。4.5.2 節で述べた通り、ギ酸添加による所与の CO_2 ローディングにおける粘度増大は、 CO_2 ローディング域の低ローディング側へのシフトにより相殺され、結果的な粘度変化は軽微であったため、 $\Delta\eta_{pump}$ が維持されたと言える。

第4章 主要劣化生成物がエネルギーペナルティに及ぼす影響の評価

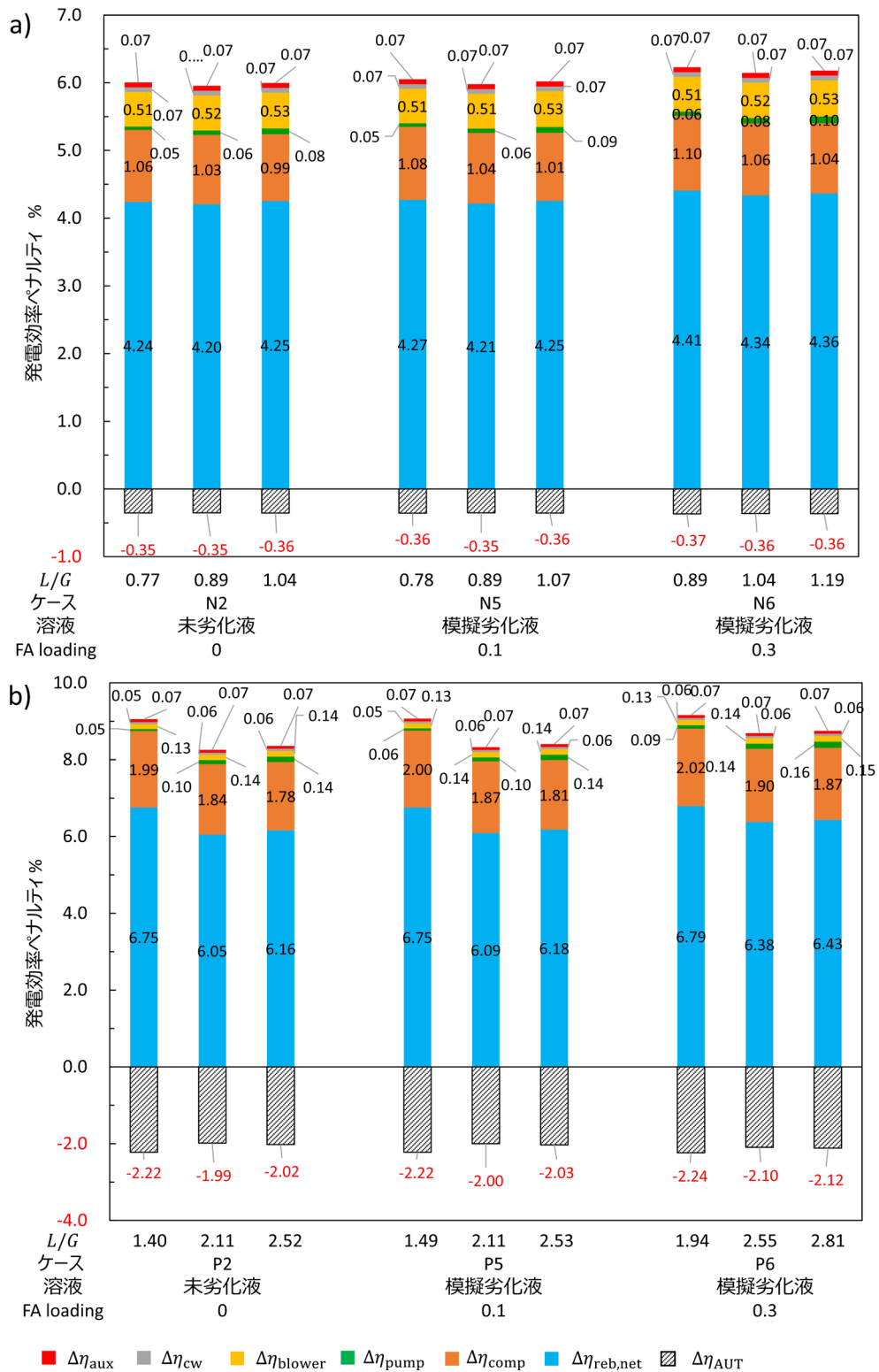


図 4.25 発電効率ペナルティの内訳 a) ケース N2, N5, N6, b) ケース P2, P5, P6

4.6 模擬劣化液の液特性および運転特性への影響まとめ

4.6.1 ギ酸添加による液特性および運転特性への影響

4.3 節および 4.4 節で実施した実験および 4.5 節で実施したシミュレーションにより得られた、ギ酸の液特性および運転特性への影響についてまとめる。ギ酸の存在は吸収液の各液特性に対して二つの異なる作用をもつと言える。一つ目は、4.3 節の各液特性試験から得られた通り、ギ酸の物性が吸収液の液特性に及ぼす直接的な作用である。二つ目は、4.4 節の小規模 CO₂ 回収試験および 4.5 節のアミン PCC のプロセスシミュレーションから得られた通り、ギ酸の存在が塔内を循環する吸収液の CO₂ ローディング域を低ローディング側にシフトさせ、各液特性に影響を及ぼすという間接的な作用である。図 4.26 に、ギ酸添加による液特性、運転特性および再生熱量への影響を示す。同図に示すように、これら二つの作用は、表面張力を除く各液特性に対して相反しており両者は相殺される。それゆえ、各液特性の変化は小さくなり、結果的に再生熱量や発電効率ペナルティへの影響は軽微であったと言える。ただし、4.5 節のシミュレーションにおけるケース N6, P6 で見られたように、酸性物質が過度に蓄積した場合には、CO₂ ローディング域のシフトが再生塔内の CO₂ 分圧の顕著な低下や CO₂ 解離熱の増加を招き、再生熱量の増大に至ることもあり得る。

図 4.26 で挙げた液特性の中でも、気液平衡特性（Vapor liquid equilibrium : VLE）は、CO₂ ローディング域を決定し各種液特性に間接的に影響を及ぼし、かつ蒸発潜熱に直接的に関与するため、運転特性に対して支配的な因子であると言える。また、粘度は、4.5 節で確認された通り吸収塔内の物質移動、RLHX 内での熱移動など輸送現象に直接的に関与し、かつ CO₂ ローディング依存性や劣化生成物添加による変化が大きく、吸収液劣化時において特に重要な液物性である。

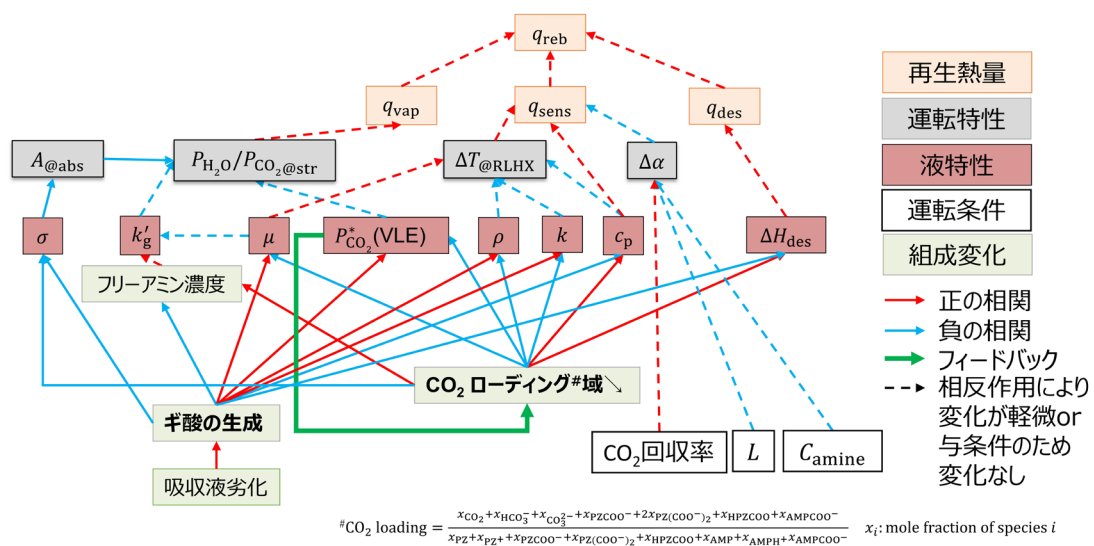


図 4.26 ギ酸添加による液特性、運転特性および再生熱量への影響 (Isogai & Nakagaki, 2022)より一部改変

4.6.2 相反作用の一般化と劣化時の操業指針についての検討

本章では、AMP/PZ 水溶液にギ酸を添加した模擬劣化液で評価を実施した。しかしながら、用いる吸収液は、それぞれの運転で異なる。また、既往研究の長期連続運転でみられたように、実運転においてはギ酸以外の酸性物質も蓄積する。4.6.1 節で見出された知見の応用について、以下検討した。

吸収液の液特性を実験的に評価した既往研究によると、アミン吸収液の各液特性の CO_2 ローディング依存性は、アミン種に依存しない。 CO_2 ローディングの増加に伴い、所与の CO_2 ローディングにおける平衡 CO_2 分圧(Brüder et al., 2011; Ma'mun et al., 2005), 粘度(Amundsen et al., 2009; Chen, 2011; Freeman & Rochelle, 2011; Fu et al., 2014), 表面張力(Jayarathna et al., 2013)および密度(Amundsen et al., 2009; Freeman & Rochelle, 2011; Han et al., 2012; Stec et al., 2016)は増加し、 CO_2 吸収反応熱(Arcis et al., 2007; Hilliard, 2008; Kim & Svendsen, 2007, 2011; Xie et al., 2013), 液比熱(Hilliard, 2008; Weiland et al., 1997)は低下する。

表 4. 10 に、アミン PCC の吸収液劣化における代表的な酸性物質が、各液特性に及ぼす影響についてまとめる。同表に示すように、粘度、密度および表面張力について、水あるいはアミンに各酸性物質を添加した際の傾向は、今回評価したギ酸の場合における傾向と一致している。また、比熱については、参考になる実測値を確認できなかったものの、各酸性物質の比熱はギ酸と同程度あるいは小さいことから、各酸性物質の蓄積は、今回得られたギ酸添加時と同様に液比熱を低下させると考えられる。熱伝導率については、酸性物質添加の影響は化学種に依存すると考えられ(Riedel, 1951), 一般的な傾向については言及できないと判断した。

4.3 節で述べた通り、同節での実験や既往研究(Aronu et al., 2014; Nakagaki et al., 2014)で確認された、ギ酸添加に伴う CO_2 吸収反応熱および気液平衡特性の変化は、ギ酸とアミンの中和反応によるものである。塩基性水溶液中において、この中和反応は全ての酸で生じ、液中の酸と等モル量のアミンが中和される。したがって、4.4 節の実験および4.5 節のシミュレーションで得られたように、ギ酸添加に伴う CO_2 ローディング域の低ローディング側へのシフトと、4.3 節の実験で得られた気液平衡特性の変化は、酸性物質の種類によらず、その添加量に応じて起こると言える。

以上の議論より、表 4. 10 に示した代表的な酸性の劣化生成物が HSS として蓄積していく典型的な酸化劣化においては、アミン種や生成する酸性物質の種類によらず、4.6.1 節で示した相反作用が、運転特性に対する影響が支配的な液特性（気液平衡特性、 CO_2 吸収反応熱、比熱、密度、粘度）に生じると考えられる。

これまで実施されてきたパイロットプラントでの長期連続運転において、劣化生成物の蓄積にも関わらず再生熱量が維持あるいは低減するという逆説的な挙動が報告されてきた(Cousins et al., 2015; Moser et al., 2021; Saito et al., 2014)ものの、その理由について明確な説明はなされてこなかった。これらの長期運転における主要劣化生成物は、ギ酸など

の酸性物質であることが報告されている。したがって、本研究により見出された酸性物質による液特性に対する相反作用は、上記の逆説的挙動に対する一つの有力な理由になり得る。

本章の研究で上記の逆説的挙動のメカニズムについて明らかにできたことで、エネルギーペナルティの観点においては、酸化劣化による酸性物質の蓄積がある程度許容できる可能性が示された。前述の通り、劣化抑制策の効果はあくまで限定的であり、リクレメーションで劣化生成物を完全に除去した状態を維持することは操業コストの観点で難しい。実運転において、発泡など操業上の問題を回避できる範囲内で酸性物質の蓄積を許容し操業することで、リクレメーションを現実的なコストに抑えつつ、エネルギーペナルティ起因の操業コストを維持できる可能性がある。なお、過度に酸性物質が蓄積した場合は、CO₂ローディング域が低ローディング側に十分にシフトせず上記の相反作用も制限される。それゆえ、長期運転においてはCO₂ローディングを定期的 to 取得し、リクレメーションによる劣化生成物の除去でCO₂ローディング域を適正に制御することが、再生熱量を維持する上で重要である。

表 4.10 アミン PCC の代表的な劣化生成物である各酸性物質が各物性に及ぼす影響

		ギ酸	酢酸	プロピオン酸	グリコール酸	シュウ酸	硝酸	硫酸
分子量		46.03	60.05	74.1	76.05	90.03	62.99	98.08
粘度	傾向	増加	増加	増加	増加	増加	増加	増加
	エビデンス	This work, *1, *2, *3	*1, *2, *3	*1, *2	*1	*1, *2	*1, *2	*1, *2
密度	傾向	増加	増加	増加		増加	増加	増加
	エビデンス	This work, *2, *3, *4	*2, *3, *4	*4		*5	*2	*2
比熱	傾向	減少	減少	減少	不明	減少	減少	減少
	エビデンス	This work, 2.16 J/(g·K)*6	2.20 J/(g·K)*6	1.87 J/(g·K)*6		1.18 J/(g·K)*6	1.99 J/(g·K)*7	1.46 J/(g·K)*6
表面張力	傾向	減少	減少	減少	不明	減少	減少	低濃度で概ね維持
	エビデンス	This work, *4	*4	*4		*8	*9	*9
熱伝導率	傾向	増加	減少	不明	不明	減少	減少	増加
	エビデンス	This work	*10			*10	*10	*10
pKa (25 °C)		3.74*11	4.76*11	-6.8*11	3.62*11	1.08 ¹ , 3.55 ² *11	-1.8*12	— ¹ , 1.96 ² *12

*1 : アミン水溶液に添加して実測(Nielsen, 2018), *2 : 水に溶かしたときの傾向(National Research Council, 1926), *3 : (Ju et al., 2018), *4 : 水に溶かしたときの傾向(Granados et al., 2006), *5 : 水に溶かしたときの傾向(Gupta & Singh, 2007), *6 : 実験式(National Research Council, 1926)による 30 °C での計算値, *7 硝酸 98 wt%水溶液の 20 °C における実験値(National Research Council, 1926), *8 : 水に溶かしたときの傾向(Mahiuddin et al., 2008), *9 : 水に溶かしたときの傾向(Martin et al., 2000), *10 : 水に溶かしたときの傾向(Riedel, 1951), *11 : (Armarego & Chai, 2009), *12 : (日本化学会, 2004)

4.6.3 その他の劣化生成物による液特性および運転特性への影響

劣化耐性に強いアミン（AMP, PZ など）を用いる場合は、酸性の劣化生成物が HSS として蓄積していく酸化劣化が主要な劣化経路になると想定される。しかしながら、実運転においては、2-Imidazolidinone など環状ウレア(Freeman, 2011; Lepaumier et al., 2009), FPZ など環状アミンと酸から生じるアミド(Freeman, 2011; Moser et al., 2021; Nielsen, 2018), 2-Acetamidoethanol など鎖状アミンと酸から生じるアミド(Morken et al., 2017), 1-MPZ などの環状アミン(Freeman, 2011; Nielsen, 2018)が、酸化劣化の副生成物あるいは熱劣化の生成物として蓄積することも想定される。

例えば、アミド類（ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド）は、水に溶けることで粘度を増大させる(National Research Council, 1926)。これら中性のアミド類は、吸収液中の酸塩基反応に関与しないため、CO₂ ローディング域を変化させない。したがって、上述の相反作用は働かず、プロセス内を循環する吸収液粘度はアミドの蓄積に伴い、増加する可能性がある。また、仮に環状アミンなど塩基性物質が支配的な劣化生成物として増えていく場合には、CO₂ ローディング域は高ローディング側にシフトし、CO₂ 吸収容量は増えるものの、粘度や密度が増加することが想定される。それゆえ、アミドや塩基性物質の蓄積量が無視できない場合においては、粘度や密度の経時変化にも留意し、適切なリクレメーション処理を実施していくことが必要である。また、第 5 章で述べるように、劣化による液特性変化を反映した吸収液モデルを構築し、プロセスシミュレーションにより、エネルギーペナルティをより低減する効率的な運転条件を探索することも有効である。

4.7 まとめ

本章では、既往研究において理解および包括的な整理が不十分であった、吸収液の劣化に起因する各液特性の変化とその運転特性への影響を明らかにすることを目的とし、実験およびプロセスシミュレーションを実施した。まず、AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液にギ酸を添加した模擬劣化液を作製、それを用いて主要な液特性試験および小規模 CO₂ 回収試験を実施し、ギ酸が液特性および運転特性に及ぼす影響を実験的に評価した。また、第 3 章で構築したモデルを用いて、火力発電所適用を想定したアミン PCC で模擬劣化液を用いた場合のプロセスシミュレーションを実施した。以上の実験およびプロセスシミュレーションの評価から、以下の事項を明らかにした。

- ① ギ酸の添加は、所与の CO₂ ローディングにおいて、吸収液の粘度、密度、熱伝導率および平衡 CO₂ 分圧を増大させ、表面張力、比熱および高ローディングにおける CO₂ 吸収反応熱を低下させる。
- ② ギ酸の添加により気液平衡特性が変化するため、CO₂ 分離回収プロセスにおいては、CO₂ ローディング域が低ローディング側にシフトする。各液特性は CO₂ ローディング依存性をもっており、このシフトにより、①で見られた各液特性の変化は相殺され、

結果的に再生熱量等のエネルギーペナルティへの影響は軽微となる。

- ③ 吸収液の各液特性の CO_2 ローディング依存性はアミン種に依存しない。また、①で述べたギ酸添加による各液特性の変化は、熱伝導率を除いて、ギ酸以外の酸性の劣化生成物を添加した場合においても、同様の傾向になると考えられる。したがって、排ガス中に含まれる酸化剤により酸性物質が蓄積していく典型的なアミンの酸化劣化においては、アミンおよび酸性物質の種類によらず②の相反作用が働くため、再生熱量等のエネルギーペナルティの過度な増大は回避できる可能性がある。
- ④ 実運転においては、発泡など操業上の問題や CO_2 ローディング域の大幅なシフトを回避できる範囲内で酸性物質の蓄積を許容し操業することで、リクレメーションを現実的なコストに抑えつつ、エネルギーペナルティ起因の操業コストを維持できる可能性がある。

4章での主な記号

A	濡れ壁塔あるいは充填塔の気液接触面積 m^2
a	反応次数
a_{pa}	充填塔の比表面積 $1/\text{m}$
a_w	充填塔の有効（濡れ）比表面積 $1/\text{m}$
C	モル濃度 mol/L あるいは活量
c_p	比熱 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
d_{cylinder}	濡れ壁塔の外径（ $=0.013\text{ m}$ ）
D	拡散係数 m^2/s
d_h	濡れ壁塔ガス流路の等価水力直径 m
F	濡れ壁塔試験の液流量 m^3/s
Fr	フルード数
g	重力加速度 m/s^2
G	ガスの質量流量 kg/s
G_z	グレッツ数
h	濡れ壁塔の高さ（ $=0.2\text{ m}$ ）
k	熱伝導率 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
K	化学反応平衡定数
k_g	ガス側物質移動係数 $\text{mol}/(\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s})$
k_g'	液側物質移動係数 $\text{mol}/(\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s})$
K_G	総括物質移動係数 $\text{mol}/(\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s})$
L	吸収液の質量流量 kg/s
l	熱交換器長さ m
M	分子量 g/mol

m	質量流量 kg/s
N	吸収フラックス mol/(m ² ·s)
P	圧力 Pa
q	再生熱量 GJ/t·CO ₂
Q	濡れ壁塔試験のガス流量 L/min
R	気体定数 kJ/(kmol·K)
Re	レイノルズ数
Sc	シュミット数
Sh	シャーウッド数
T	温度 K
U	総括熱伝達率 W/(m ² ·K)
V	モル体積 L/mol
W	濡れ縁長さ m
We	ウェーバー数
X	式(4. 20)の物性値の値
y	気相モル分率
z	濡れ壁塔の軸方向距離 m
α	CO ₂ ローディング mol·CO ₂ /mol·amine
δ	液膜厚さ m
ΔG°	標準ギブズ自由エネルギー変化 J/mol
Δh_{vap}	蒸発潜熱 kJ/kg
ΔH	反応熱 kJ/kmol
ΔP	圧力上昇あるいは圧損 kPa
ΔT	温度差 K
ΔX	式(4. 20)の物性値の増加率
$\Delta \alpha$	CO ₂ ローディングキャパシティ mol·CO ₂ /mol·amine
$\Delta \eta$	発電効率ペナルティ
η	発電効率
ρ	密度 kg/m ³
μ	粘度 Pa·s
σ	表面張力 N/m
$[]$	溶液中の濃度

Subscripts

abs	Absorber (吸収塔)
ave	Average

AUT	Auxiliary turbine (動力回収タービン)
aux	Other auxiliary equipment (その他の補器動力)
b	重炭酸イオン生成反応
c	Cold (熱交換器の低温側)
ca	カルバメート生成反応
cr	Critical (臨界)
comp	Compressor (圧縮機)
cw	Cooling water pump (冷却水ポンプ)
des	CO ₂ desorption (CO ₂ 解離)
dry	乾き
fresh	未劣化
deg	degradation (劣化)
g	ガス
h	Hot (熱交換器の低温側)
i	化学種
j	反応
l	液
lean	リーン液
LM	対数平均
PCC	Post-combustion CO ₂ capture
reb	Reboiler (リボイラ)
rich	リッチ液
RLHX	Rich and lean solution heat exchanger (熱交換器)
sens	Sensible heat (液昇温熱)
str	Stripper (再生塔)
vap	Vapourization of water (水の蒸発)

参考文献

- Alhseinat, E., Pal, P., Ganesan, A., & Banat, F. (2015). Effect of MDEA degradation products on foaming behavior and physical properties of aqueous MDEA solutions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 280–286.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.036>
- Amundsen, T. G., Øi, L. E., & Eimer, D. A. (2009). Density and viscosity of monoethanolamine + water + carbon dioxide from (25 to 80) °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54(11), 3096–3100.
<https://doi.org/10.1021/jc900188m>

- Arcis, H., Rodier, L., & Coxam, J.-Y. (2007). Enthalpy of solution of CO₂ in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(6), 878–887. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.11.011>
- Armarego, W. , L. , F., & Chai, C. (2009). *Purification of Laboratory Chemicals* (six edition). Butterworth-Heinemann.
- Aronu, U. E., Lauritsen, K. G., Grimstvedt, A., & Mejdell, T. (2014). Impact of heat stable salts on equilibrium CO₂ absorption. *Energy Procedia*, 63, 1781–1794. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.185>
- Ashraf, M. A., Liu, Z., Li, C., Peng, W. X., Hemmati, A., & Hemmati, A. (2020). Assessment of mass transfer correlations used in post-combustion CO₂ capture by piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol (a-AMP). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 73, 103051. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103051>
- Brüder, P., Grimstvedt, A., Mejdell, T., & Svendsen, H. F. (2011). CO₂ capture into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chemical Engineering Science*, 66(23), 6193–6198. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.051>
- Chen, X. (2011). *Carbon Dioxide Thermodynamics, Kinetics, and Mass Transfer in Aqueous Piperazine Derivatives and Other Amines* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/ETD-UT-2011-08-4312>
- Cousins, A., Nielsen, P., Huang, S., Cottrell, A., Chen, E., Rochelle, G. T., & Feron, P. H. (2015). Pilot-scale evaluation of concentrated piperazine for CO₂ capture at an Australian coal-fired power station: duration experiments. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 5(4), 363–373. <https://doi.org/10.1002/ghg.1507>
- Cummings, A. L., Smith, G. D., & Nelsen, D. K. (2007). Advances in amine reclaiming – why there’s no excuse to operate a dirty amine system. *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, 227–244.
- Dugas, R. (2009). *Carbon dioxide absorption, desorption, and diffusion in aqueous piperazine and monoethanolamine* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/7586>
- Dugas, R. E., & Rochelle, G. T. (2011). CO₂ absorption rate into concentrated aqueous monoethanolamine and piperazine. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(5), 2187–2195. <https://doi.org/10.1021/je101234t>
- Elmoudir, W. (2012). *Experimental Studies for Development of a Purification Process for Single and Mixed Amine Solvents* [University of Regina]. <http://hdl.handle.net/10294/3780>
- Freeman, S. A. (2011). *Thermal Degradation and Oxidation of Aqueous Piperazine for*

- Carbon Dioxide Capture* [The University of Texas at Austin].
<http://hdl.handle.net/2152/ETD-UT-2011-05-3290>
- Freeman, S. A., & Rochelle, G. T. (2011). Density and viscosity of aqueous (piperazine + carbon dioxide) solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(3), 574–581. <https://doi.org/10.1021/je1012263>
- Fu, D., Li, Z., & Liu, F. (2014). Experiments and model for the viscosity of carbonated 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine aqueous solution. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.08.025>
- Granados, K., Gracia-Fadrique, J., Amigo, A., & Bravo, R. (2006). Refractive index, surface tension, and density of aqueous mixtures of carboxylic acids at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(4), 1356–1360. <https://doi.org/10.1021/je060084c>
- Gupta, R. R., & Singh, M. (2007). Densities and apparent molar volumes of oxalic acid in water and in aqueous solutions of sucrose at 293.15, 303.15, 313.15 and 323.15 K. *J. Indian Chem. Soc.*, 84, 184–187. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5814678>
- Han, J., Jin, J., Eimer, D. A., & Melaaen, M. C. (2012). Density of water (1) + monoethanolamine (2) + CO₂ (3) from (298.15 to 413.15) K and surface tension of water (1) + monoethanolamine (2) from (303.15 to 333.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57(4), 1095–1103. <https://doi.org/10.1021/je2010038>
- Hartono, A., Ahmad, R., Svendsen, H. F., & Knuutila, H. K. (2021). New solubility and heat of absorption data for CO₂ in blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and Piperazine (PZ) and a new eNRTL model representation. *Fluid Phase Equilibria*, 550. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113235>
- Hilliard, M. D. (2008). *A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas* [The University of Texas at Austin].
<http://hdl.handle.net/2152/3900>
- IEAGHG. (2014). *Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-combustion CO₂ Capture*. <https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/989-2014-02-evaluation-of-reclaimer-sludge-disposal-from-CO2-pcc-process>
- Isogai, H., & Nakagaki, T. (2022). Mechanistic analysis of post-combustion CO₂ capture performance during amine degradation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 114. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103597>
- Isogai, H., Saito, T., & Nakagaki, T. (2022). CO₂ Absorption Rate of a 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol/Piperazine Solution Containing Degradation Compounds during Post-combustion CO₂ Capture. *Proceedings of the 16th Greenhouse Gas*

- Control Technologies Conference (GHGT-16)* 23-24 Oct 2022, 1–14.
<https://ssrn.com/abstract=4276172>
- Jayarathna, S. A., Weerasooriya, A., Dayarathna, S., Eimer, D. A., & Melaaen, M. C. (2013). Densities and surface tensions of CO₂ loaded aqueous monoethanolamine solutions with $r = (0.2 \text{ to } 0.7)$ at $T = (303.15 \text{ to } 333.15) \text{ K}$. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *58*(4), 986–992. <https://doi.org/10.1021/je301279x>
- Ju, H., Elmoudir, W., Aboudheir, A., & Mahinpey, N. (2018). Density, viscosity, refractive index, and electrical conductivity of degraded Monoethanolamine solutions at standard temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *63*(6), 1969–1976. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b01101>
- Kim, I., & Svendsen, H. F. (2007). Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *46*(17), 5803–5809. <https://doi.org/10.1021/ie0616489>
- Kim, I., & Svendsen, H. F. (2011). Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *5*(3), 390–395. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.05.003>
- Kohl, A. L., & Nielsen, R. B. (1997). Mechanical design and operation of alkanolamine plants. In A. L. Kohl & R. B. Nielsen (Eds.), *Gas Purification* (5th ed., pp. 187–277). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-088415220-0/50003-3>
- Lepaumier, H., Picq, D., & Carrette, P.-L. (2009). New amines for CO₂ capture. I. mechanisms of amine degradation in the presence of CO₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *48*(20), 9061–9067. <https://doi.org/10.1021/ie900472x>
- Mahiuddin, S., Minofar, B., Borah, J. M., Das, M. R., & Jungwirth, P. (2008). Propensities of oxalic, citric, succinic, and maleic acids for the aqueous solution/vapour interface: Surface tension measurements and molecular dynamics simulations. *Chemical Physics Letters*, *462*(4–6), 217–221. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.07.085>
- Ma'mun, S., Nilsen, R., Svendsen, H. F., & Juliussen, O. (2005). Solubility of carbon dioxide in 30 mass % monoethanolamine and 50 mass % methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *50*(2), 630–634. <https://doi.org/10.1021/je0496490>
- Martin, E., George, C., & Mirabel, P. (2000). Densities and surface tensions of H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions. *Geophysical Research Letters*, *27*(2), 197–200.

- <https://doi.org/10.1029/1999gl010892>
- Mehrabian, M. A., & Hemmat, M. (2001). The overall heat transfer characteristics of a double pipe heat exchanger: comparison of experimental data with predictions of standard correlations. *Transactions on Modelling and Simulation*, 30.
- Morken, A. K., Pedersen, S., Kleppe, E. R., Wisthaler, A., Vernstad, K., Ullestad, Ø., Flø, N. E., Faramarzi, L., & Hamborg, E. S. (2017). Degradation and emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1245–1262. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Goetheer, E., Charalambous, C., Saleh, A., van der Spek, M., & Garcia, S. (2021). ALIGN-CCUS: Results of the 18-month test with aqueous AMP/PZ solvent at the pilot plant at Niederaussem – solvent management, emissions and dynamic behavior. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 109(1), 103381. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103381>
- Nakagaki, T., Tanaka, I., Furukawa, Y., Sato, H., & Yamanaka, Y. (2014). Experimental evaluation of effect of oxidative degradation of aqueous monoethanolamine on heat of CO₂ absorption, vapor liquid equilibrium and CO₂ absorption rate. *Energy Procedia*, 63, 2384–2393. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.260>
- National Research Council. (1926). *International critical tables* (E. W. Washburn, Ed.). McGraw-Hill (For The National Research Council of USA, New York).
- Nielsen, P. T. (2018). *Oxidation of piperazine in post-combustion carbon capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/68015>
- Onda, K., Sada, E., & Takeuchi, H. (1968). Gas absorption with chemical reaction in packed columns. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 1(1), 62–66. <https://doi.org/10.1252/jcej.1.62>
- Reynolds, A. , J., Verheyen, T. , v., & Meuleman, E. (2016). Degradation of amine-based solvents. In P. , H. , M. Feron (Ed.), *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* (pp. 399–424).
- Riedel, V. L. (1951). Die Wärmeleitfähigkeit von wahren Lösungen starker Elektrolyte. *Chemie Ingenieur Technik*, 23(3), 59–64. <https://doi.org/10.1002/cite.330230303>
- Rochelle, G. T. (2012). Thermal degradation of amines for CO₂ capture. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.004>
- Saito, S., Udatsu, M., Kitamura, H., Murai, S., Kato, Y., Maezawa, Y., & Watando, H. (2014). Development and evaluation of a new amine solvent at the mikawa CO₂

- capture pilot plant. *Energy Procedia*, 51, 176–183.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.020>
- Stec, M., Spietz, T., Więclaw-Solny, L., Tatarczuk, A., Wilk, A., & Sobolewski, A. (2016). Density of unloaded and CO₂-loaded aqueous solutions of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol and their mixtures from 293.15 to 333.15 K. *Physics and Chemistry of Liquids*, 54(4), 475–486.
<https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1115328>
- Versteeg, G. F., & van Swaal, W. P. M. (1988). Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, N₂O) in Aqueous Alkanolamine Solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 33(1), 29–34. <https://doi.org/10.1021/je00051a011>
- Wang, T., & Jens, K. J. (2015). Towards an understanding of the oxidative degradation pathways of AMP for post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.017>
- Weiland, R. H., Dingman, J. C., & Cronin, D. B. (1997). Heat Capacity of Aqueous Monoethanolamine, Diethanolamine, N-Methyldiethanolamine, and N-Methyldiethanolamine-Based Blends with Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42(5), 1004–1006. <https://doi.org/10.1021/je960314v>
- Xie, Q., Aroonwilas, A., & Veawab, A. (2013). Measurement of heat of CO₂ absorption into 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)/piperazine (PZ) blends using Differential Reaction Calorimeter. *Energy Procedia*, 37, 826–833.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.175>
- パクヒョンソク. (2018). CO₂分離回収用化学吸収液の劣化に関する研究 ～石炭火力排ガスによる長時間使用後の基礎特性変化～. 早稲田大学修士論文.
- 井上翔太. (2011). 二酸化炭素分離回収技術用化学吸収液の気液平衡に関する研究—気液平衡特性評価法の高精度化—. 早稲田大学卒業論文.
- 日本化学会. (2004). 化学便覧(日本化学会, Ed.; 改訂5版). 丸善株式会社.
- 板倉拓哉. (2011). 二酸化炭素分離回収用化学吸収液の反応熱に関する研究. 早稲田大学卒業論文.
- 板倉拓哉. (2013). CO₂分離回収用化学吸収液の劣化に関する研究—実験に基づいたAspen plusの修正モデルによる劣化影響の評価・予測方法の確立—. 早稲田大学修士論文.
- 石原学美. (2022). 化学吸収法における吸収液劣化を考慮したCO₂吸収速度のモデリング. 早稲田大学修士論文.

第5章 劣化液モデル構築の方法論の提案

5.1 はじめに

第2章で述べた通り、アミンPCCにおいては吸収液の劣化が進行する。劣化生成物の過度な蓄積は、発泡や設備腐食などの操業トラブルや再生熱量の増加を招き運転コスト増につながるため回避せねばならない。しかしながら、既往研究での劣化抑制策の効果はあくまで限定的であり、リクレメーションで劣化生成物を完全に除去した状態を維持することは操業コストの観点で難しい。したがって、実運転においては、連続的あるいは間欠的なリクレメーションにより、劣化生成物濃度を経験的な知見に基づく許容範囲(Cummings et al., 2007; IEAGHG, 2014; Kohl & Nielsen, 1997)内に保つという操業が想定される。第4章では、代表的な劣化生成物の一つであるギ酸をAMP/PZ水溶液に添加した模擬劣化液の液特性および運転特性を評価した。その結果、排ガス中に含まれる酸化剤により酸性物質が蓄積していく典型的なアミンの酸化劣化においては、再生熱量等のエネルギーペナルティの過度な増大は回避できる可能性があることが示された。しかしながら、実運転においては、他の劣化生成物も蓄積していき、酸性物質と同程度あるいはそれ以上の生成量になる可能性も否定できない。また、酸性物質以外の劣化生成物の生成量が無視できない場合特に、各液特性の変化が必ずしも軽微であるとは限らない。また、吸収液劣化により液特性が顕著に変化した場合は、エネルギーペナルティを最小化する運転条件も変化し得る。それゆえ、上記の実運転で想定される操業において、劣化液の運転特性を予測可能なプロセスシミュレーションモデルを構築してCAEツールとして用い、効率的な運転条件を探索することは有効である。また、FEED段階でのパイロットプラント等での予備試験において、実運転において想定される劣化液およびその液特性と運転特性データを取得可能ならば、その劣化液のモデルを構築することで、商用規模プラントの設備仕様検討などに活用できる。しかしながら、第2章で述べたように、現状では、実劣化液の運転特性を予測可能なシミュレーションモデルの構築等の試みは見られない。そこで、本章では、このようなモデル構築の方法論について提案する。

5.2 総体的アプローチの概要と研究方法

第3章および第4章で示したように、運転特性を予測可能なシミュレーションモデルを構築するためには、液特性を模擬した吸収液モデルの構築が必要である。また、吸収液の各液特性は、系内各化学種の各物性の可変係数調整によって模擬する。このように、従来の吸収液モデルは、組成および各化学種の物性より液特性を予測するのが一般的である。しかしながら、長期の連続運転の過程で生じる劣化生成物の種類および生成量は、プロセスの運転

条件や経時的な運転履歴，さらには用いる吸収材の種類，排ガス中に含まれる SO_x/NO_x および配管やバルブの接液部からの Ni/Fe 等の溶出によっても影響を受けるため，それら全ての劣化生成物を同定，定量し劣化液組成を把握，あるいは **FEED** での予備試験なしに事前に予測することはほぼ不可能である．また，仮に劣化液組成を把握できたとしても，劣化液に含まれる各化学種の各物性の可変係数を物性データ等から全て決定していくことは，極めて困難である．すなわち，運転開始時のフレッシュな未劣化液でシミュレーションモデルを構築して性能を予測したとしても，実用上必要な運転時間経過後，あるいは未来の劣化を含むあらゆる **PCC** の動的变化に対しては，正攻法による拡張・一般化ではほぼ不可能と言える．

そこで，本章では，すべての化学種を同定することなく，運転時間とともに変化する液特性をマクロに捉え，その時点での液特性から運転特性をシミュレーションで予測する新たな方法について述べる．具体的には，運転特性に対して支配的な影響を及ぼす液特性を抽出し，実験により取得したそれらの液特性を，劣化生成物の挙動を集合的に表現する方法によりモデルで模擬し，運転特性の予測を試みるという総体的アプローチを提案する．本アプローチでは，液中の多種多様な劣化生成物を一つの仮想物質として表現し，仮想物質の各物性に対してモデル内で調整可能な可変係数を定め，液特性を模擬する．

本研究では，4.4 節で述べた小規模 CO_2 回収試験の継続的運転により作製した **MEA** 劣化液を模擬の対象とし，総体的アプローチで運転特性に対する影響が支配的な液特性を模擬する．その上で，同回収試験における劣化液の運転特性の予測をプロセスシミュレーションで試み，本アプローチの有効性について検証する．

5.3 劣化液作製

5.3.1 加速劣化試験

5.2 節で述べた方針に基づき，まず劣化液を作製した．本研究では，パイロットプラント等での長期連続運転の実績が最も多く (Buvik et al., 2021; Morken et al., 2017; Moser et al., 2020; Reynolds et al., 2015b)，劣化生成物等に関するデータ (da Silva et al., 2012; Fostås et al., 2011; Voice, 2013) も豊富な **MEA30 wt%** 水溶液を対象とした．

劣化液の作製方法について，既往研究では，低温 ($< 70^\circ\text{C}$) 下での高酸素濃度 ($> 20 \text{ vol}\%$ 程度) ガスの吹込みによるバッチ式の酸化劣化の加速試験などが数多く実施されている (Blachly & Ravner, 1964; Goff, 2005; Léonard, 2013; Sexton, 2008; Voice, 2013)．しかしながら，酸化劣化には再生塔温度なども関与しており，低温域に保つだけでは酸化劣化が進行しない場合もあり得る (Nielsen, 2018; Voice, 2013)．実プラントで生じる劣化過程に近づけるためには，温度スイングを伴う CO_2 分離回収の連続運転で劣化液を作製することが望ましい．したがって，本研究では，4.4 節で述べた $10 \text{ kg}\cdot\text{CO}_2/\text{day}$ の小規模 CO_2 回収試験装置を用い，計 750 時間の継続的運転（以下，加速劣化試験）により劣化液（以下，**MEA** 劣化液）を作製した．表 5.1 に，同試験の運転条件を示す．吸収液の劣化は，数百時間から

数千時間というスケールの期間で漸次進行していく現象であり、作製には時間がかかる。吸収液の酸化および熱劣化を加速させるため、本試験では入口ガスの酸素濃度および再生塔下部温度をそれぞれ一般的な条件（3～13 vol%，120 °C）に対して高く設定することで加速劣化を試みた。最初の 197 時間は、N₂ 濃度 66 vol%，CO₂ 濃度 16 vol%，O₂ 濃度 18 vol% の乾燥ガスを 40 °C 飽和で加湿した後吸収塔下部より供給し、再生塔下部温度 120 °C で CO₂ 分離回収の運転を実施した。運転開始から 197 時間後は、乾燥ガスの O₂ 濃度を約 25 vol% に増やし、再生塔下部温度を 130 °C に上げた。図 5.1 に、吸収液の外観の経時変化を示す。なお、実運転においては、他のパイロットプラントで実施されているように (Benquet et al., 2021; Morken et al., 2017; Moser et al., 2021)，劣化や揮発等によるアミンロス进行メイクアップで補いアミン濃度を維持する操業が想定されることから、本加速劣化試験においてもメイクアップにより MEA 濃度を 30 wt% に維持することとした。

表 5.1 加速劣化試験の運転条件

	Units	0～197 時間	197～750 時間
液流量	mL/min	70	70
ガス流量	L/min	18.5 ^{*1}	19～21 ^{*2}
乾燥ガス割合 N ₂ / CO ₂ / O ₂	vol%	66 / 16 / 18	60～63 / 11～13 / 25～26
再生塔圧力	MPaG	0.1	0.18～0.2
入口液温度（吸収塔 / 再生塔）	°C	40 / 110	40 / 112
再生塔下部温度	°C	120	130
入熱量	W	400	350

*1：マスフローコントローラーで制御。*2：ブロワを利用。

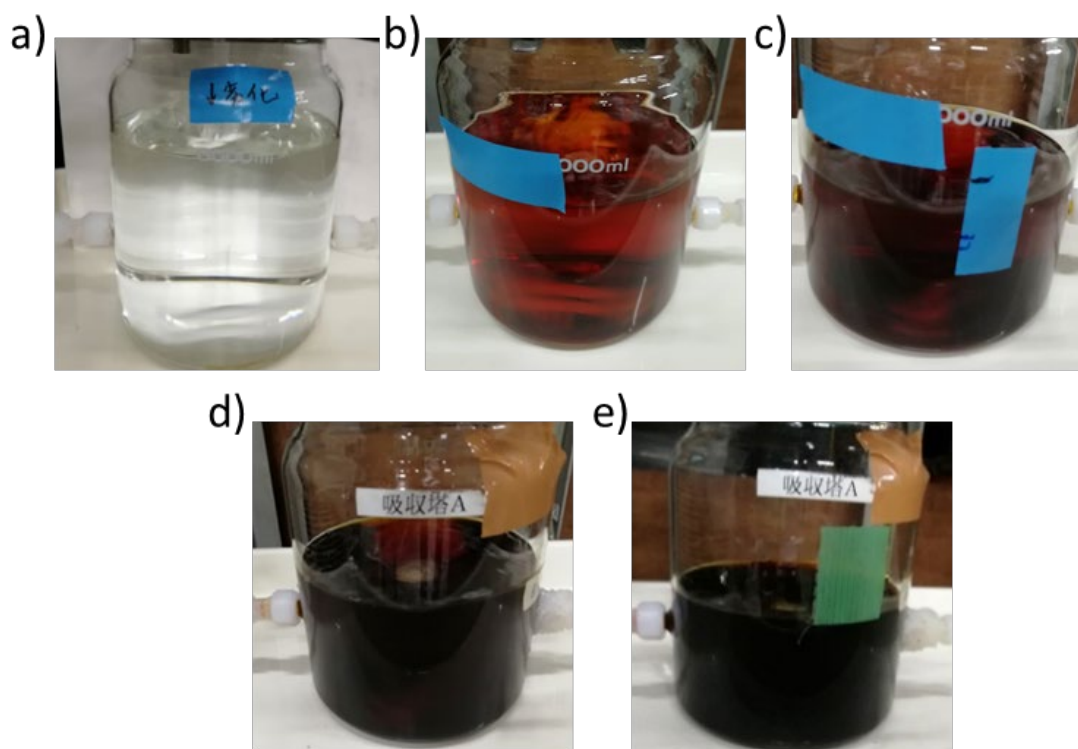


図 5.1 MEA 劣化液の外観の経時変化 a)0 時間, b)108 時間, c)175 時間, d)372 時間および e)750 時間

5.3.2 劣化生成物の確認

イオンクロマトグラフィー (Ion chromatography : IC), ガスクロマトグラフィー (Gas chromatography-mass spectrometry : GC-MS) および中和滴定を用いて, 劣化生成物の定性, 定量分析を実施した. 図 5.2 に IC により定量分析した, ギ酸, グリコール酸, シュウ酸, 酢酸, 亜硝酸, 硝酸の濃度の経時変化を示す. 同図に示すように, 亜硝酸および運転開始から 600 時間後に顕著に濃度が低下したグリコール酸を除いて, 各酸性物質の濃度は時間経過とともに増加した. ギ酸の濃度が最も高いが, この傾向は, MEA 水溶液を用いた他のパイロットプラントでの長期連続運転においても確認されている(Morken et al., 2017; Reynolds et al., 2015c). なお, 劣化液の作製後に濡れ壁塔試験装置の作製と試験方法確立, 小規模 CO₂ 回収試験装置の改良等を実施したため, 劣化液は 46 か月程度常温で保管されており, その期間内においても劣化生成物の生成量に変化が見られた. アミン PCC において, 酸性物質の濃度は劣化進行度の指標とされる. 表 5.2 に, 中和滴定により計測した吸収液中の酸性物質の濃度の総和を示す. これらの値は, Morken らに倣い, 液中に存在する酸性物質と等モルのアミン(MEA)の重量割合に換算したものである(Morken et al., 2017). 同表に示すように, 本加速劣化試験で作製した劣化液では, 他のパイロットプラントでの連続運転における生成量と同オーダーの酸性物質が生成されている. また, GC-MS を用いて, 図 5.2 に示した酸性物質以外の化学種の定性分析を実施した結果, MEA 水溶液の代表的な

劣化生成物(da Silva et al., 2012; Gouedard et al., 2012; Supap et al., 2006; Vevelstad et al., 2013) である N-(2-Hydroxyethyl)acetamide (HEA), Methylamine , 1-(2-Hydroxyethyl)imidazolidine-2-one (HEIA), Formamide , N-(2-Hydroxyethyl)-succinimide, N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine (HEEDA) および Oxazolidin-2-one (OZD) の生成が確認された. 以上の劣化進行度および生成化学種より, 本加速劣化試験で作製した劣化液は, 劣化液モデル構築における模擬対象として妥当であると判断した.

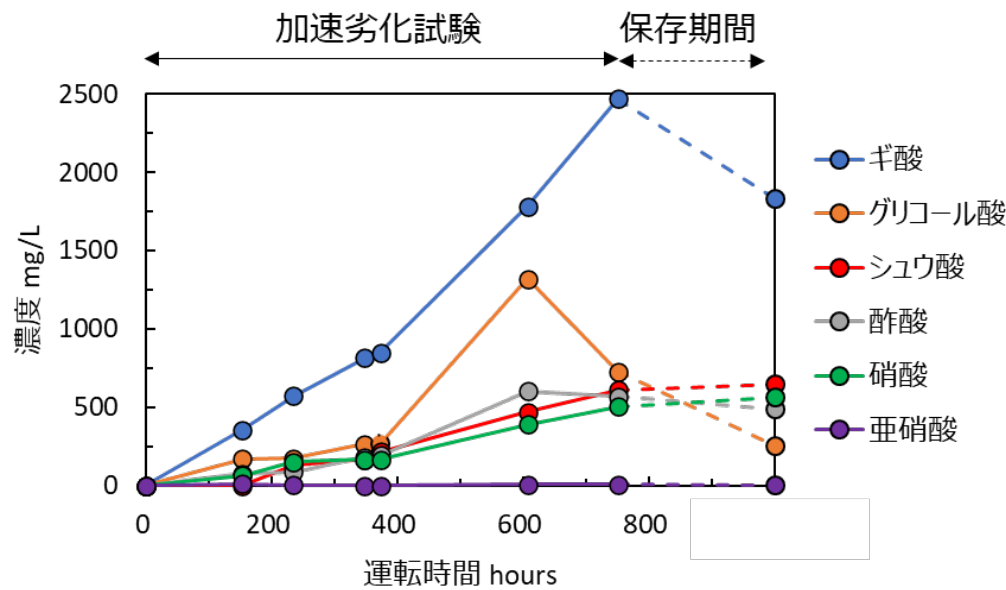


図 5.2 IC による MEA 劣化液の各酸性物質濃度の経時変化

表 5.2 MEA 劣化液の酸性物質濃度

データ	運転時間 hours	酸性物質濃度 wt% as MEA
This work	750	0.89
(Reynolds et al., 2015a)	1567	2.29 ± 0.01
(Flø et al., 2017)	1852	1.24

5.4 液特性の取得と模擬

総体的アプローチにおいては, 運転特性に対して支配的な影響を及ぼす液特性を抽出し, 模擬を試みる. 4.6.1 節で整理したアミン PCC における液特性, 運転条件および運転特性の機能連関を踏まえると, 気液平衡特性, CO₂ 吸収反応熱, CO₂ 吸収速度, 液比熱, 粘度, 密度が特に重要だと考えられる. そこで, 本章では, これらの液特性の模擬により, 運転特性を予測できるか検証した.

5.4.1 液特性の実験値取得方法

4.3.1 節で述べた試験方法により各液特性の実験値を取得した。気液平衡特性については、低温域および高温域において、それぞれ濡れ壁塔試験およびオートクレーブによる試験で取得した。密度は、U字管振動方式密度計を用いて測定した。粘度は、音叉型振動式粘度計を用いて計測した。比熱と反応熱は、示差式反応熱量計を用いて計測した。CO₂吸収速度の指標である液側物質移動係数は、濡れ壁塔試験により取得した。

5.4.2 液特性模擬

本研究で提案する総体的アプローチは、劣化生成物を含まない未劣化液の吸収液モデルが構築済みであることを前提とする。今回の MEA 劣化液の模擬にあたっては、3.3.1 節で構築した MEA モデルをベースとして用いた。図 5.3 に、本章で実施した総体的アプローチの手順をフローチャートとして示す。なお、各液特性模擬の許容誤差について、本章では、気液平衡特性と液側物質移動係数について $\pm 20\%$ 、それ以外の液特性については $\pm 10\%$ とした。まず、気液平衡特性の模擬を試みた。気液平衡特性は、所与の CO₂ 分圧における吸収液の CO₂ ローディングである。CO₂ ローディングは、吸収液中のイオン化した化学種を含むアミンと CO₂ のモル分率から決まる値であり、一種の組成情報と言える。一般的な吸収液モデル構築において、組成の模擬が液特性の模擬に先立つのと同様に、総体的アプローチにおいても、組成に関わる液特性の模擬がその他の液特性の模擬に先立つ。それゆえ、気液平衡特性の模擬から実施した。吸収液の組成は、液中で生じる化学反応によって決まる。したがって、劣化液の気液平衡特性を模擬するためには、CO₂ の吸収・放散に関わる劣化生成物の化学反応をモデル内に組み込み、その平衡定数を定める必要がある。また、どのような化学反応を組み込むかは、取得した劣化液の気液平衡特性の傾向より判断する必要がある。

図 5.4 に、MEA30 wt%水溶液（以下、未劣化液）および劣化液の気液平衡特性の実験結果とその模擬結果を示す。同図の実験値に示すように、他の文献値との乖離が比較的大きい Jou らによる結果(Jou et al., 1995)を除けば、所与の CO₂ 分圧における MEA 劣化液の CO₂ ローディングは、120 °C および 40 °C の高ローディング域において、未劣化液に比べてわずかに増加した。同図においてこれらの差は僅少に見える部分もあるが、40 °C の CO₂ ローディング $=0.407 \pm 0.005 \text{ mol} \cdot \text{CO}_2 / \text{mol} \cdot \text{MEA}$ の条件において、未劣化液の平衡 CO₂ 分圧の実験値は劣化液に比べて 55%高く、また、未劣化の MEA モデルによる計算値と劣化液の実験値の誤差は最大で、120 °C において 54%、40 °C の高ローディング域において 33%であった。以上より、未劣化液と劣化液の間には気液平衡特性において有意な差があり、未劣化液のモデルのままでは模擬は不十分であると判断し、仮想物質の追加で上記の差を模擬することとした。劣化液の場合は、MEA のみならず未知アミンによる CO₂ 吸収も生じたことで所与の CO₂ 分圧における CO₂ ローディングが増加したと考えられる。未知アミンによる CO₂ 吸収反応としては、アミンのプロトン化反応による重炭酸イオン生成反応とカルバメート生成反応の 2 つが主に考えられるが、劣化生成物を同定しない以上、反応の特定まで

はできない。したがって、本研究では、劣化液モデルの平衡化学反応式に、最も簡易的な未知アミンのプロトン化反応を加え、気液平衡特性の模擬を試みた。表 5. 3 に、劣化液モデルにおいて考慮した平衡化学反応式を示す。同表における反応式番号 6 が新たに加えた未知アミンのプロトン化反応である。未知アミンのプロトン化により液中の pH は増加し、同表中の反応式番号 2 の重炭酸イオン生成が進行するため、所与の CO₂ 分圧における CO₂ ロードイングは増加する。反応式番号 6 の平衡定数は式(5. 1)より計算し、同式中の各係数は、表 5. 4 に示した。模擬に際して、活量係数の可変係数 NRTL と GMENCC も調整した。なお、未知アミンの濃度については、便宜上モルベースで MEA の 10%と仮定した。図 5. 4 に示すように、化学反応の追加により、劣化液の気液平衡特性を概ね模擬することができた。

$$\ln K_j = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (5. 1)$$

表 5. 3 劣化液モデルにおける平衡化学反応式

化学反応式	反応式番号
$2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	1
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	2
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	3
$\text{MEA}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$	4
$\text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	5
$\text{AMINEH}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AMINE} + \text{H}_3\text{O}^+$	6

表 5. 4 未知アミンの化学反応平衡定数の計算式の係数（モル分率ベース）

A	B	C	D
301.7675	-5386.277	-43.637	0

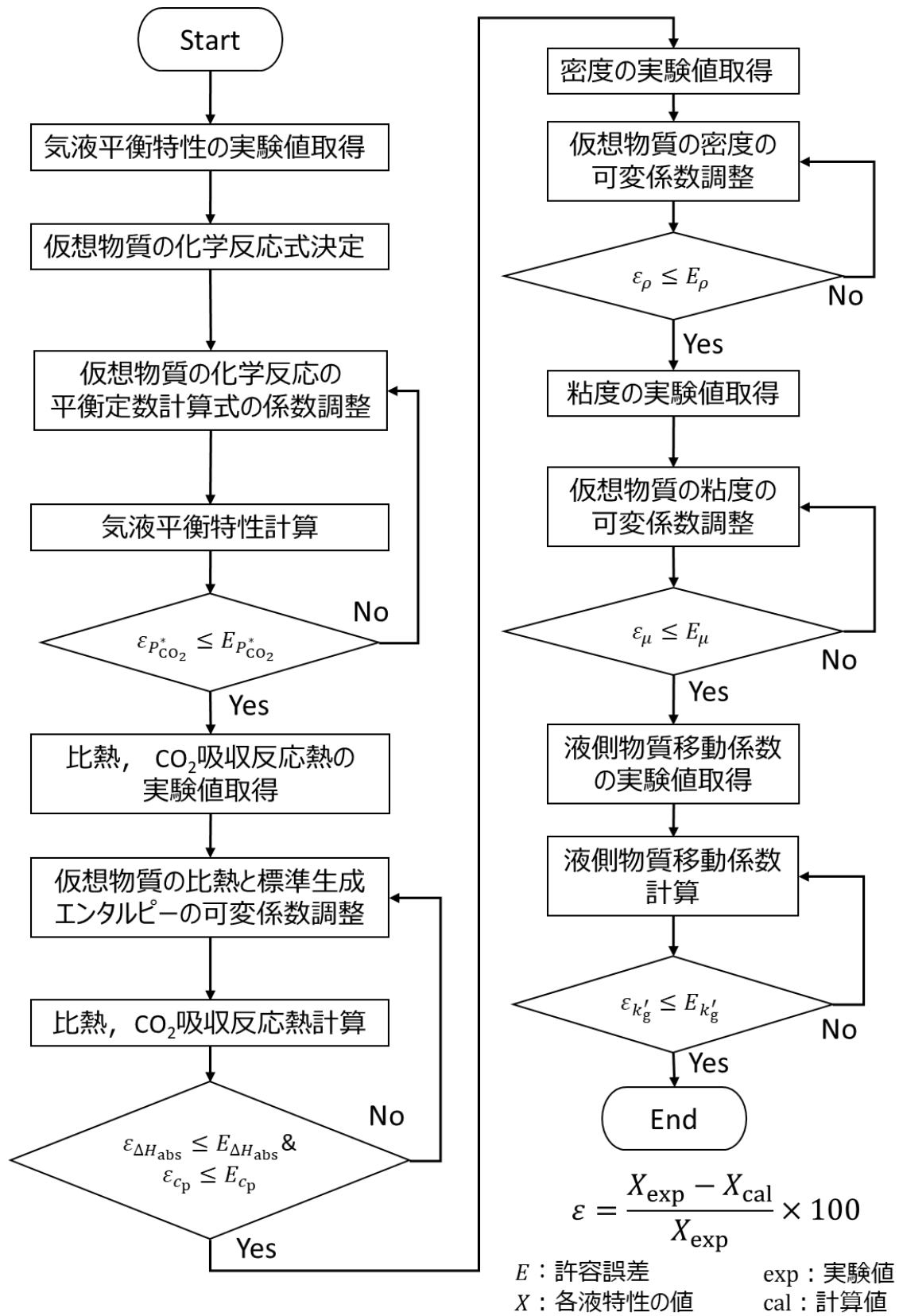


図 5.3 総体的アプローチによる劣化液モデル構築の流れ

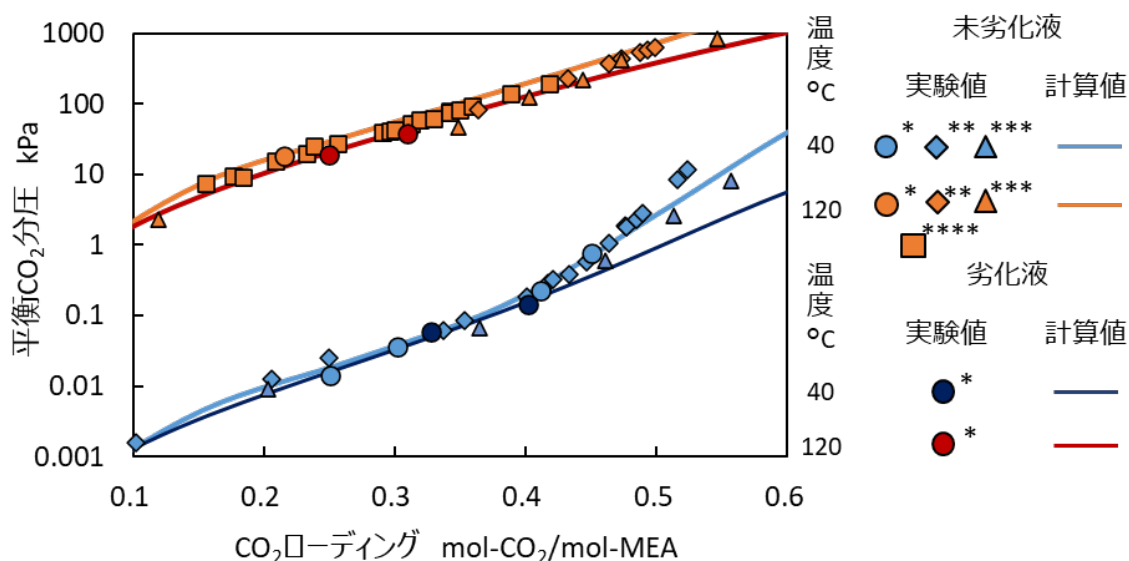


図 5. 4 未劣化液および劣化液の気液平衡特性の実験結果とその模擬結果 【実験値 * : This work, **: (Aronu et al., 2011), ***: (Jou et al., 1995), ****: (Ma'mun et al., 2005)】

次に、吸収液の比熱と CO_2 吸収反応熱の模擬を試みた。Aspen Plus®において、各化学種の標準生成エンタルピーは、各化学種の比熱および標準生成エンタルピーの変換係数より計算される。また、計算された各化学種の標準生成エンタルピーより、混合物のエンタルピーや反応エンタルピーが計算される。液比熱は、異なる二つの温度での混合物のエンタルピー差より求められる。 CO_2 吸収反応熱は、液中で生じる化学反応の反応エンタルピーにより決まる。すなわち、各化学種の比熱および標準生成エンタルピーの変換係数は、液比熱および CO_2 吸収反応熱の両方に関与する。したがって、液比熱および CO_2 吸収反応熱は同時あるいは回帰的に模擬する必要がある。そこで、組成に加えた未知アミン (AMINE) とプロトン化した未知アミン (AMINEH^+) の比熱の変換係数である CPIGDP および CPAQ0, AMINE および AMINEH^+ の標準生成エンタルピーである DHFORM および DHAQFM の調整により、比熱と CO_2 吸収反応熱の同時模擬を試みた。図 5. 5 に、 40°C における MEA の未劣化液と劣化液の比熱の実験結果およびモデルでの模擬結果を示す。同図の実験値に示すように、劣化液の比熱は、未劣化液に比べて低下した。この結果は、劣化生成物の比熱が低いことに起因すると考えられる。図 5. 6 に、 40°C における未劣化液および劣化液の CO_2 吸収反応熱の実験結果とその模擬結果を示す。同図の実験値に示すように、劣化液の CO_2 吸収反応熱は未劣化液に比べて増加した。この結果は、吸収液中の劣化生成物を反応物とする化学反応が生じたことによるものと考えられる。劣化液モデルでは、上記変換係数の調整により、劣化による比熱の低下および CO_2 吸収反応熱の増加を模擬することができた。

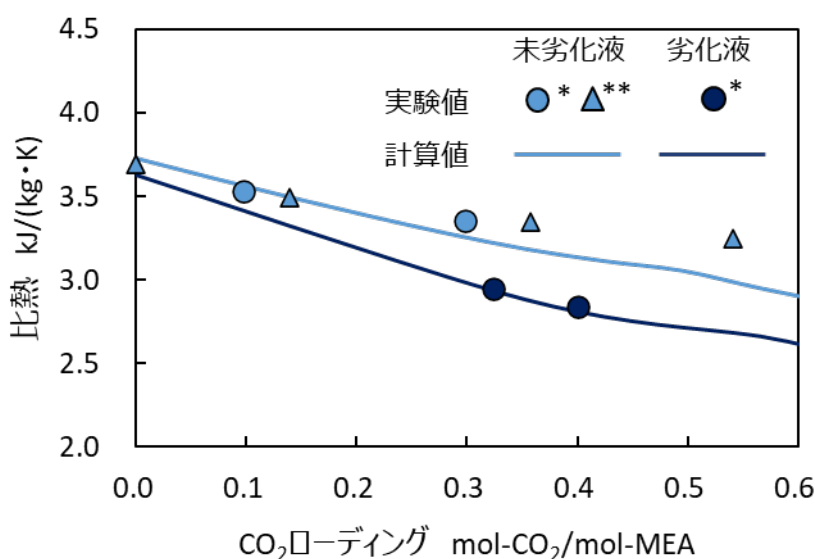


図 5.5 未劣化液および劣化液の比熱 (40 °C) の実験結果とその模擬結果 【実験値 * : This work, ** : (Hilliard, 2008)】

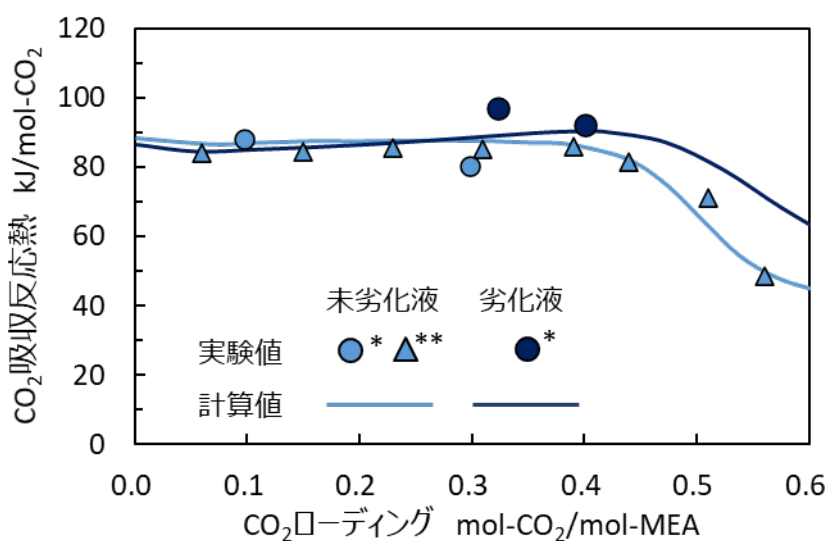


図 5.6 未劣化液および劣化液の CO₂ 吸収反応熱 (40 °C) の実験結果とその模擬結果 【実験値 * : This work, ** : (Hilliard, 2008)】

次に、粘度、密度の模擬を試みた。図 5.7 および図 5.8 に、40 °C における未劣化液と劣化液の密度および粘度の実験結果とその模擬結果をそれぞれ示す。同図に示すように、劣化液の密度と粘度は、未劣化液に比べてそれぞれ増加した。そこで、密度について、AMINE および AMINEH⁺ の可変係数である DNLDIP および BLBROC をそれぞれ調整し、劣化による密度の増加を模擬した。また、粘度について、AMINE および AMINEH⁺ の可変係数である MULDIP および IONMUB をそれぞれ調整し、劣化による粘度の増加を模擬した。

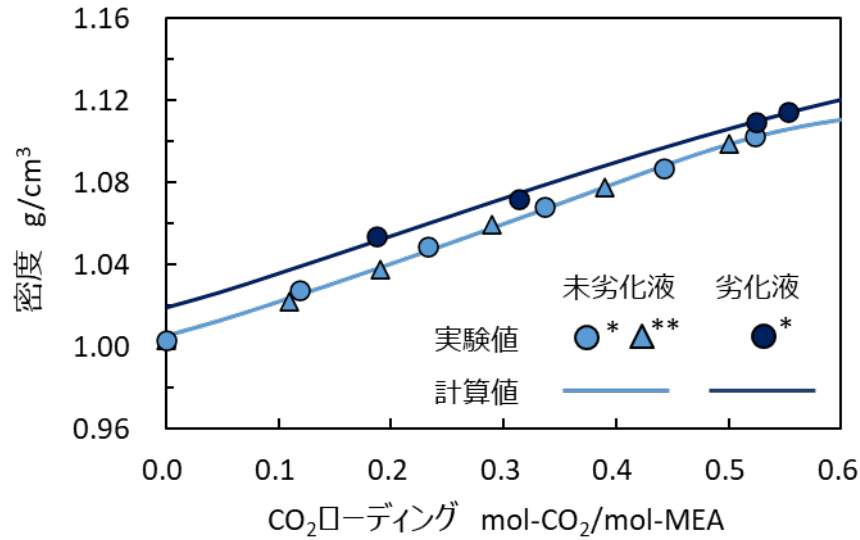


図 5.7 未劣化液および劣化液の密度 (40 °C) の実験結果とその模擬結果 【実験値 * : This work, ** : (Hartono et al., 2014)】

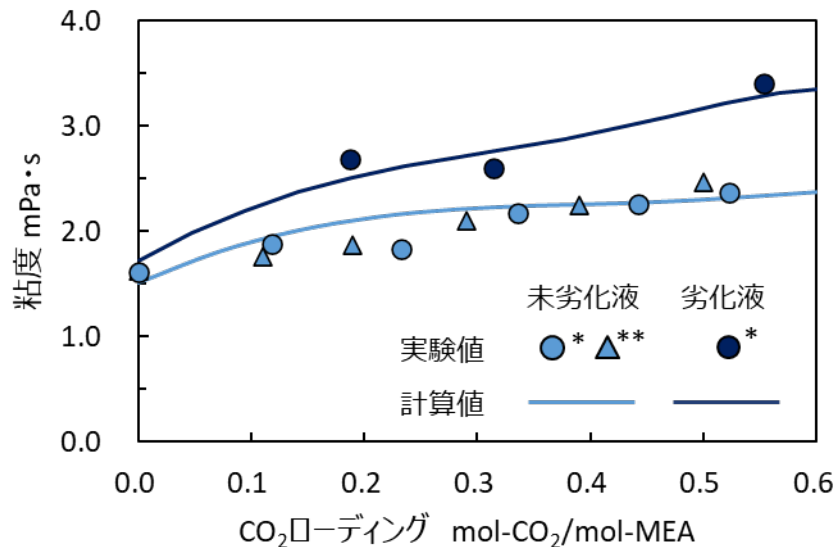


図 5.8 未劣化液および劣化液の粘度 (40 °C) の実験結果とその模擬結果 【実験値 * : This work, ** : (Hartono et al., 2014)】

最後に、CO₂ 吸収速度の指標である液側物質移動係数の模擬を試みた。図 5.9 に、40 °C における未劣化液と劣化液の液側物質移動係数の実験結果とその模擬結果をそれぞれ示す。液側物質移動係数の計算値は、濡れ壁塔試験の気液接触面積を反映した吸収塔モデル（以下、濡れ壁塔モデル）で CO₂ 吸収フラックス、気相のバルクと界面における CO₂ 分圧および液相の平衡 CO₂ 分圧を計算し、そこから得られる総括物質移動係数とガス側物質移動係数より算出した。同モデルでは計算を収束させるため、塔直径を実際の試験装置のガス流路外径 (0.021 m) より大きく (0.14 m) 設定しているが、以下の通りモデル内でシャード数 (Sh) を定式化することで液相と気相の物質拡散境界膜抵抗が実験と等価になるよう設定し

た．濡れ壁塔における液相の物質拡散境膜抵抗については，Dugas によって式(5.2)のように定式化されており(Dugas, 2009)，同式は式(5.3)のように無次元数で整理される．濡れ壁塔モデル内でも式(5.3)の形で $Sh_{l,m}$ を定義し，液相の物質拡散抵抗を考慮した．なお，フルード数(Fr)は一般的に式(5.4)で定義されるが，式(5.3)ではAspen Plus®内の定義に従い式(5.5)とした．ガス側のシャーウッド数($Sh_{g,m}$)について，式(5.6)に示すように，第4章の式(4.12)で計算された値(Sh_{ave})からモデルと実験での代表長さを用いて計算し，濡れ壁塔モデル内で定義した．代表長さはガス流路の直径(0.14 m)とした．同図の実験値に示すように，液側物質移動係数においては，劣化による有意な差異は見られなかった．劣化液モデルでは，気液平衡特性模擬のため表5.3の反応式番号6の反応を加えたことにより，高 CO_2 ローディング域におけるフリーアミン濃度が増え，未劣化液に比べて液側物質移動係数はわずかに増加した．

$$k_{l,CO_2} = \left(\frac{3^{1/3} 2^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \left(\frac{F^{1/3} h^{1/2} W^{2/3}}{A} \right) \left(\frac{g\rho}{\mu} \right)^{1/6} D_{CO_2}^{1/2} \quad (5.2)$$

$$Sh_{l,m} = \left(\frac{3^{1/3} 2^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \left(\frac{\pi L^2}{4A} \right)^{1/3} h^{1/2} W^{2/3} L^{1/6} Re^{2/3} Sc^{1/2} Fr^{-1/6} \quad (5.3)$$

$$Fr = \frac{u}{\sqrt{Lg}} \quad (5.4)$$

$$Fr = \frac{u^2}{Lg} \quad (5.5)$$

$$Sh_{g,m} = Sh_{ave} \frac{L}{d_h} \quad (5.6)$$

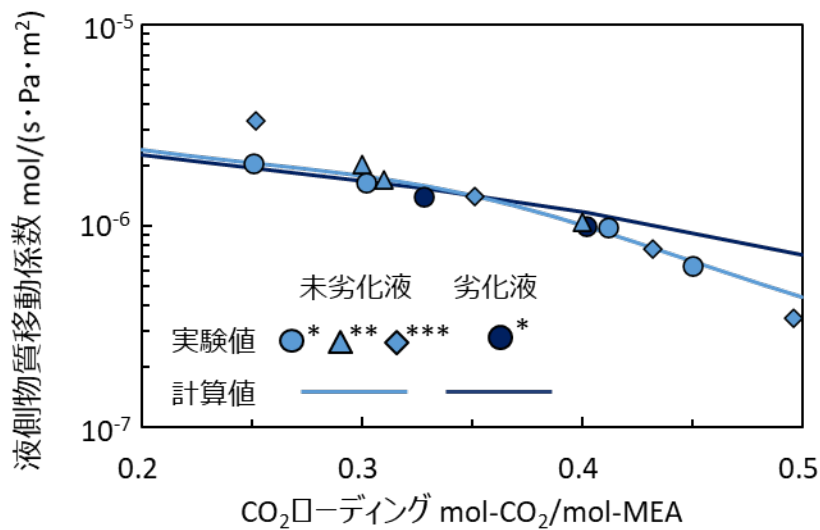


図 5.9 未劣化液および劣化液の液側物質移動係数 (40 °C) の実験結果とその模擬結果
 【実験値 * : This work, ** : (Luo et al., 2015), *** : (Dugas, 2009)】

表 5.5 に、劣化液モデルで調整した各可変係数を示す。なお、今回模擬の対象外とした未知アミンの飽和蒸気圧、蒸発潜熱、比誘電率、表面張力、熱伝導率および気体の状態方程式である Perturbed chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) 式の可変係数は MEA と同じ値を用いた。

今回の劣化液モデル構築において、吸収塔温度域 (40 °C) における各種液特性の CO₂ ローディング依存性は許容誤差の範囲内で模擬できたものの、気液平衡特性を除く各種液特性について再生塔温度域 (120 °C) の実験値は取得できていないため、温度依存性の模擬は保証されていない。しかしながら、劣化液モデル内においても未知アミンのモル分率は MEA の 10%にとどまり MEA が主成分であること、また、第3章で構築した MEA 未劣化液のモデルでは各種液特性の温度依存性を概ね模擬できていることから、上記の問題は許容され得ると判断した。また、今回取得できた実験値のデータ数はモデル内で操作可能な可変係数の数に比べて不十分であるため、表 5.5 に示した値以外にも今回取得した実験値を同等の精度で模擬可能な可変係数の組み合わせは存在し得る。すなわち、表 5.5 で決定された各可変係数は、豊富な実験データに基づき一義的に定められた可変係数とは異なり、再利用可能で絶対的な意味をもつ値ではない。しかしながら、本章の目的は、総体的アプローチで構築したモデルによる運転特性予測の妥当性を検証することにあるため、この点については問わないこととした。

表 5.5 劣化液モデルで調整した可変係数

Parameter name	Species <i>i</i>	Species <i>j</i>	Temperature units	Property units	Value
CPIG/1	AMINE	-	K	J/(kmol·K)	-2282910
CPIG/2	AMINE	-	K	J/(kmol·K)	32904.4
CPIG/3	AMINE	-	K	J/(kmol·K)	-144.544
CPIG/4	AMINE	-	K	J/(kmol·K)	0.2367
CPIG/5	AMINE	-	K	J/(kmol·K)	-1.52447×10 ⁻⁴
DNLDIP/1	AMINE		K	m ³ /kmol	1.75123
DNLDIP/2	AMINE		K	m ³ /kmol	0.224899
DNLDIP/3	AMINE		K	m ³ /kmol	672.667
DNLDIP/4	AMINE		K	m ³ /kmol	0.258456
CPAQ0	AMINEH ⁺		K	J/(kmol·K)	-735000
DHFORM	AMINE	-		J/kmol	-2.624×10 ⁸
DHAQFM	AMINEH ⁺	-		J/kmol	-4.290×10 ⁸
IONMUB/1	AMINEH ⁺	-	K	m ³ /kmol	1.95
NRTL/1	MEA	AMINE	K	-	13.700313
NRTL/2	MEA	AMINE	K	-	-5386.277
NRTL/3	MEA	AMINE	K	-	0.3
MULDIP/1	AMINE	-	C	cP	69.8188
MULDIP/2	AMINE	-	C	cP	-4545.1
MULDIP/3	AMINE	-	C	cP	-9.8487
MULDIP/4	AMINE	-	C	cP	1.7176×10 ⁸
MULDIP/5	AMINE	-	C	cP	-3
VLBROC/1	AMINEH ⁺	-	K	m ³ /kmol	0.03
MUKIJ/1	AMINE	H ₂ O	K	-	-3
MUKIJ/2	AMINE	H ₂ O	K	-	2
VLCLK/1	MEACOO ⁻	AMINEH ⁺	-	m ³ /kmol	0.5
VLCLK/2	MEACOO ⁻	AMINEH ⁺	-	m ³ /kmol	0.0
GMENCC	H ₂ O	AMINEH ⁺ / HCO ₃ ⁻	-	-	8

5.5 小規模 CO₂ 回収試験の運転特性模擬

未劣化液および劣化液を対象に、小規模 CO₂ 回収試験を実施した。試験方法については、4.4 節で述べた通りである。表 5.6 に、同試験の運転条件と主な設備仕様を示す。液ガス比を操作変数とし、吸収塔下部より供給するガスの流量と組成は固定し、液流量を操作した。

また、再生塔下部温度が設定値となるように液流量の操作とともに再生塔圧力を調整した。シミュレーション計算について、前節で構築した劣化液モデルを組み込んだ分離回収のプロセスシミュレーションモデルを用いて同試験の試験条件や設備仕様等を模擬し、試験で得られた運転特性結果の予測を試みた。表 5. 7 に、吸収塔と再生塔内の各種計算方法を示す。図 5. 10 に、試験における入熱量の内訳と CO₂ 回収率とその模擬結果を示す。入熱量内訳の計算方法について、液昇温熱は、式(5. 7)を用いて計算した。本試験では、熱交換器の代わりにヒータを用いて、吸収塔下部から再生塔上部へ送られるリッチ液を昇温している。それゆえ、液昇温熱は、再生塔上部と下部の温度差を用いて計算した。蒸発潜熱は、式(5. 8)に示すように、再生塔上部より出た水の質量流量および水の蒸発潜熱から算出した。CO₂ 解離熱は、入熱量から液昇温熱、蒸発潜熱および予備試験で推算した放熱を差し引くことで算出した。実際には、ヒータによるリッチ液の昇温時に一部 CO₂ 解離も生じるため、これらの算出方法により、CO₂ 解離熱を過小に見積もることになるが、液流量操作および吸収液劣化による入熱量内訳の変化の傾向を確認することは可能である。図 5. 10 の実験値に示すように、各液流量における劣化液の CO₂ 回収率は、未劣化液と比べて、概ね維持された。また、入熱量の内訳について、劣化液の液昇温熱は未劣化液に比べて減少した。この結果は、劣化液の比熱が未劣化液に比べて低下したこと起因する。当然ながら、液流量の増大に伴い液昇温熱は増加した。また、劣化液の蒸発潜熱は、未劣化液と比べても、顕著な変化は見られなかった。劣化液の CO₂ 解離熱は、未劣化液に比べて増加した。この結果は、劣化液の CO₂ 吸収反応熱が未劣化液に比べて高かったことと整合性が取れている。これらの結果より、劣化による液比熱の低下および CO₂ 吸収反応熱の増大が、液昇温熱を低下および解離熱を増加させ、両者が相殺されて CO₂ 回収率は概ね維持されたと考えられる。図 5. 10 の計算値に示すように、モデルにおいても、実験において見られた上記の傾向を概ね模擬できている。また、図 5. 11a), b) および c) に、液流量 30 mL/min, 40 mL/min および 50 mL/min の条件における吸収塔内の CO₂ ローディング分布とその模擬結果を示す。同図の実験値に示すように、劣化液のリッチローディングは、未劣化液に比べて増加した。この結果は、図 5. 4 に見られたように、劣化生成物として生じた未知アミンの CO₂ 吸収により気液平衡特性が変化し、所与の CO₂ 分圧における CO₂ ローディングが増大したためであると考えられる。また、未劣化液および劣化液のいずれも、液流量の増大に伴い、リーンローディングが増大した。入熱量一定の条件では、CO₂ 解離に使える熱量は限られているため、液流量の増大に伴いリーンローディングが増大し、リッチローディングとリーンローディングの差分は減少する(Elmoudir, 2012)。なお、液流量の増大によりリーンローディングが増大すると吸収液の平衡 CO₂ 分圧が増大するため、再生塔内の CO₂ 分圧は増大し蒸発潜熱が減少する(Abu-Zahra et al., 2007; Oexmann & Kather, 2010; Zhao et al., 2017)。図 5. 10 の実験値に示すように、本試験においても同様の傾向が確認できた。モデルにおいても、液流量増大に伴うリーンローディングの増大および蒸発潜熱の減少、劣化に伴うリッチローディングの増加という傾向を概ね模擬することができた。

なお、図 5.10 に示すように、未劣化液および劣化液のいずれの場合においても、CO₂回収率について、液流量 50 mL/min のモデルの計算値は、実験値に比べて高くなった。未劣化液および劣化液のいずれの場合においても、再生塔上部のガス温度は、モデルでは液流量の増大に伴い単調に低下したが、実験では液流量 40 mL/min の条件で極小となった。モデルでは、液流量の増大に伴い再生塔上部ガス温度が低下し再生塔内の水の凝縮が進んだことで、蒸発潜熱が減って CO₂ 解離熱は増え、CO₂ 回収率が増大した。一方、実験の場合は、液流量を 40 mL/min から 50 mL/min に増加させても、再生塔上部ガス温度が保たれたことで蒸発潜熱の減少は軽微にとどまり CO₂ 回収率の減少に至った。したがって、液流量変更に伴う再生塔上部ガス温度の変化をモデルで模擬できなかったことが、液流量 50 mL/min での CO₂ 回収率を正確に予測できなかった主な要因であると言える。再生塔上部ガス温度に対しては、塔上部での放熱が支配的に関与していると考えられる。本モデル計算では、再生塔側面の表面温度と外気温の温度差から推算した放熱量を用いているが、放熱量の推算方法の改善などで再生塔上部ガス温度をより正確に予測できれば、CO₂ 回収率の予測精度は向上する可能性がある。

表 5.6 小規模 CO₂ 回収試験の運転条件と主な設備仕様

パラメータ	Units	Values
液流量	mL/min	30, 40, 50
ガス流量 N ₂ / CO ₂	L/min	11.0 / 2.15
再生塔圧力	MPaG	再生塔下部温度が設定値になるよう調整
再生塔下部温度	°C	120
吸収塔入口液温度	°C	40
吸収塔入口ガス温度	°C	吸収塔上部出口ガス温度に応じて加湿ガスの温度を調整*
再生塔入口液温度	°C	107
入熱量	W	250
充填物高さ (吸収塔 / 再生塔)	m	1.15 / 1.18
充填塔内径 (吸収塔 / 再生塔)	m	0.0478 / 0.0294
充填物 (吸収塔と再生塔)		Dixon packing 3mm

*吸収液のアミン濃度維持のため。

$$Q_{\text{sens}} = c_p \cdot m_{\text{leanout}} \cdot (T_{\text{leanout}} - T_{\text{richin}}) \quad (5.7)$$

$$Q_{\text{vap}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta h_{\text{vap}} \quad (5.8)$$

表 5.7 吸収塔と再生塔内の各種計算方法

	Absorber	Stripper
計算タイプ	Rate-based	Rate-based
物質移動係数計算方法	Onda-68	Onda-68
気液接触面積計算方法	Onda-68	Onda-68
熱伝達計算方法	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn
ホールドアップ計算式	Stichlmair89	N/A ^{*1}
フローモデル	VPlug	VPlug
移動条件係数	0.5	0.5
反応条件係数	0.9 ^{*2}	0.9
境界膜分散化比	5	5
気相境界膜抵抗	Consider film	Consider film
液相境界膜抵抗	Discretize film	Discretize film
液相分散化点数	5	5

*1：化学反応が平衡計算のみであるため。*2：劣化液の場合は計算が収束しなかったため0.8とした。

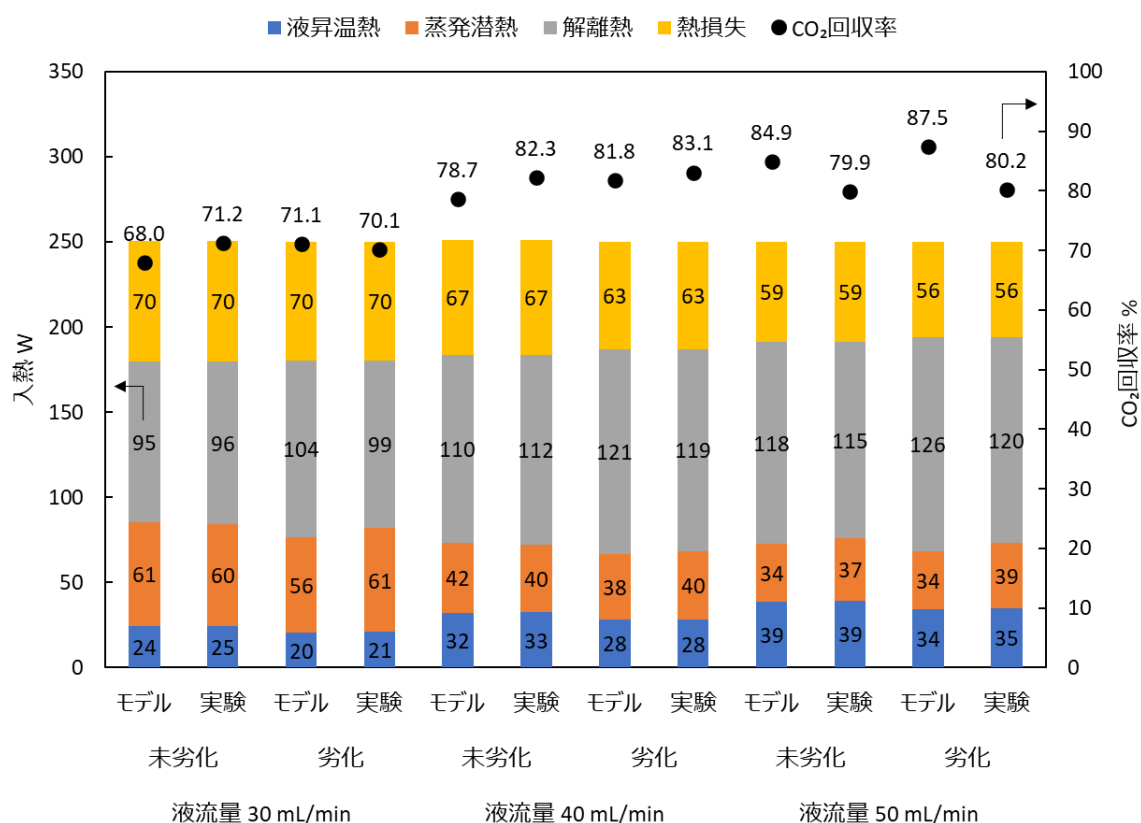


図 5.10 小規模 CO₂回収試験における入熱量の内訳と CO₂回収率とその模擬結果

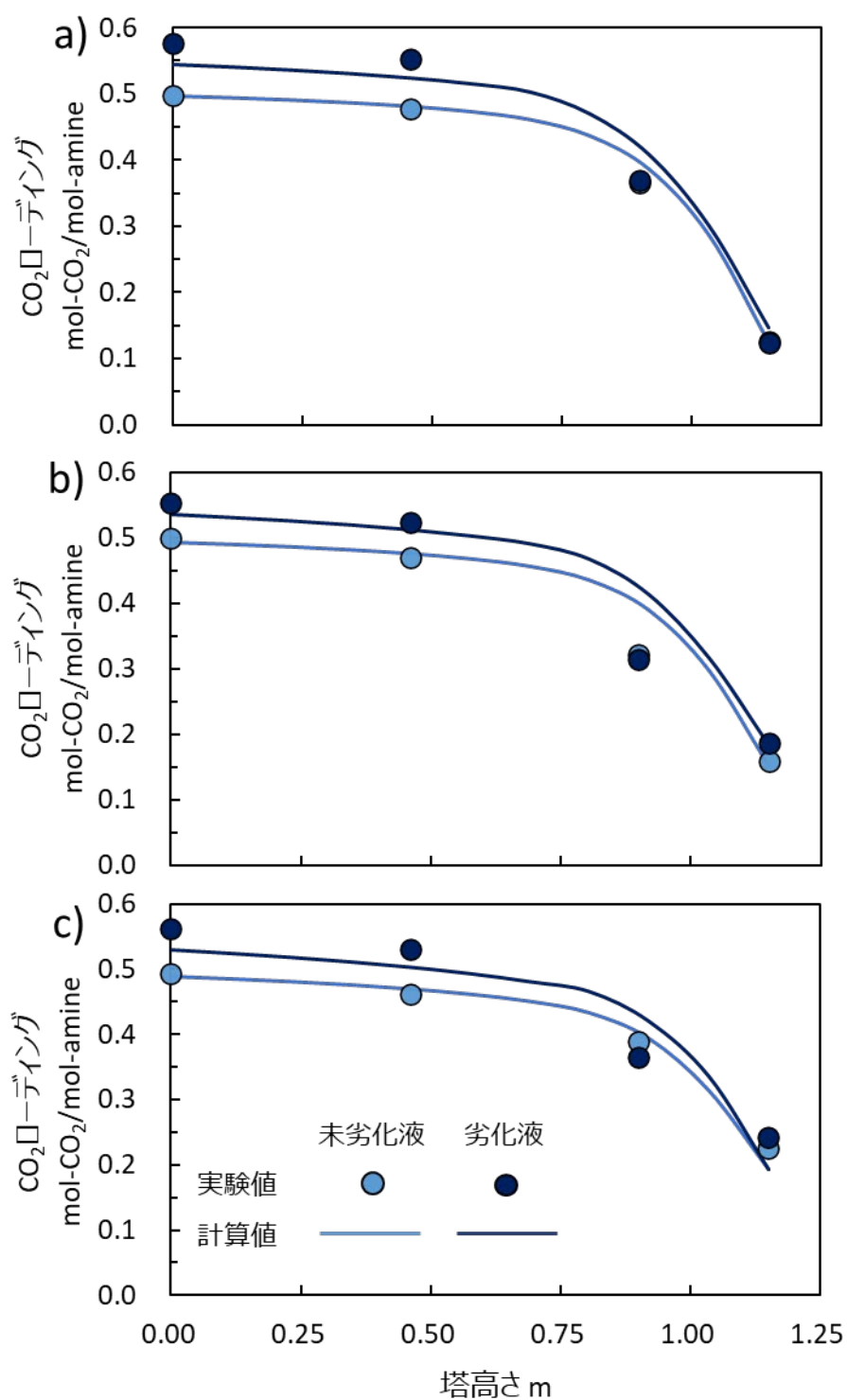


図 5.11 吸収塔内の CO₂ ローディング分布 液流量 : a)30 mL/min, b)40 mL/min, c)50 mL/min

以上より、本研究で作製した劣化液については、総体的アプローチにより主要な液特性をモデルで模擬することで、一部不十分な点はあるものの、分離回収プロセスの運転特性を概

ね予測できることが示された。特に、気液平衡特性、比熱および CO_2 吸収反応熱は、再生熱量の内訳や CO_2 回収率などの運転特性に直接的な影響を与えるため、正確な模擬が求められる。なお、今回実施した小規模 CO_2 回収試験は小型ゆえに放熱が大きく、前述の通りモデルの予測が不十分な部分もあったが、プラントの規模が大きくなるにつれて入熱量に対する放熱の割合は小さくなり、予測への影響も小さくなると想定される。また、密度や粘度などの輸送物性について、本研究においては運転特性に対する支配的な影響は見られなかったが、実運転においては RLHX を用いることになるため、これら物性の模擬も重要である。

5.6 まとめ

アミン PCC において、劣化液の運転特性を予測可能なプロセスシミュレーションモデルを構築できれば、効率的な運転条件の探索や商用規模プラントの設備仕様検討などに応用できるが、既往研究においては劣化液の複雑な組成がネックとなりモデル構築の事例がなかった。本章では、運転特性に対して支配的な影響を及ぼす液特性を抽出し、実験により取得したそれらの液特性を、仮想物質を用いて劣化生成物の挙動を集合的に表現する方法によりモデルで模擬し、運転特性の予測を試みるという総体的アプローチを提案した。ベンチスケールの小規模 CO_2 回収試験の継続的運転で作製した劣化液を対象に、本アプローチを用いて主要な液特性を模擬し、運転特性の予測を試みた。その結果、以下のことがわかった。

- ① 多種多様な劣化生成物を含む劣化液であっても、仮想物質をモデルに組み込み、同物質を反応物とする化学反応を考慮し、各液特性の可変係数を付与することにより、主要な液特性の模擬は可能である。模擬の順序としては、未劣化液の場合と同様に、仮想物質を反応物とする化学反応を組み込み、組成に関わる気液平衡特性を模擬した後、その他の各液特性を模擬すべきである。比熱と CO_2 吸収反応熱については、関与する可変係数が共通しているため、同時あるいは回帰的な模擬が必要である。
- ② ①の方法で構築した劣化液モデルを組み込んだ分離回収のプロセスシミュレーションは、小規模 CO_2 回収試験における入熱量内訳、 CO_2 回収率および CO_2 ローディングなど主要な運転特性について、劣化による変化を概ね予測することができた。特に、気液平衡特性、比熱および CO_2 吸収反応熱は、運転特性に直接的な影響を与えるため、正確に模擬することが重要であった。
- ③ 本章で実施した総体的アプローチによる液特性模擬において、劣化生成物の組成についての情報は用いていない。したがって、本アプローチは、運転履歴、プラントおよび用いるアミン種などが異なる別の劣化液に対しても適用できる可能性がある。今後、他の劣化液に対しても本アプローチを適用し、液特性を模擬し運転特性の予測を試みることで、本アプローチの方法論としての妥当性をさらに検証していくことが必要である。

5章での主な記号

A	濡れ壁塔の気液接触面積 m^2
c_p	比熱 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
d_h	濡れ壁塔ガス流路の等価水力直径 m
D	拡散係数 m^2/s
E	許容誤差の閾値
F	濡れ壁塔試験の液流量 m^3/s
Fr	フルード数
g	重力加速度 m/s^2
h	濡れ壁塔の高さ ($=0.2 \text{ m}$)
k'_g	液側物質移動係数 $\text{mol}/(\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s})$
k_{l,CO_2}°	濡れ壁塔試験における物質拡散の液側物質移動係数
K	平衡定数
L	濡れ壁塔モデルの塔直径および代表長さ ($=0.14 \text{ m}$)
m	質量流量 g/s
P	圧力 kPa
Q	入熱量 W
Re	レイノルズ数
Sc	シュミット数
Sh	シャーウッド数
T	温度 K
u	液流速 m/s
W	濡れ縁長さ m
X	各液特性の値
Δh_{vap}	蒸発潜熱 kJ/kg
ΔH_{abs}	CO_2 吸収反応熱 kJ/mol
ε	実験値と計算値の誤差率
μ	粘度 $\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	密度 kg/m^3

Subscripts

abs	CO_2 absorption (CO_2 吸収)
ave	Average
cal	計算値
des	CO_2 desorption (CO_2 解離)
exp	実験値

g	ガス
j	化学反応
l	液
leanout	再生塔出口リーン液
m	モデル
richin	再生塔入口リッチ液
RLHX	Rich and lean solution heat exchanger (熱交換器)
sens	Sensible heat (液昇温熱)
vap	Vapourization of water (水の蒸発)

参考文献

- Abu-Zahra, M. R. M., Schneiders, L. H. J., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M., & Versteeg, G. F. (2007). CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(06\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(06)00007-7)
- Aronu, U. E., Gondal, S., Hessen, E. T., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K. A., & Svendsen, H. F. (2011). Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120°C and model representation using the extended UNIQUAC framework. *Chemical Engineering Science*, 66(24), 6393–6406. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.042>
- Benquet, C., Knarvik, A., Gjernes, E., Hvidsten, A., Kleppe, R., & Akhter, S. (2021). First Process Results and Operational Experience with CESAR1 Solvent at TCM with High Capture Rates (ALIGN-CCUS Project). *15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. <https://ssrn.com/abstract=3814712>
- Blachly, C. H., & Ravner, H. (1964). *The Stabilization of Monoethanolamine Solutions for Submarine Carbon Dioxide Scrubbers*.
- Buvik, V., Høisæter, K. K., Vevelstad, S. J., & Knuutila, H. K. (2021). A review of degradation and emissions in post-combustion CO₂ capture pilot plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 106. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103246>
- Cummings, A. L., Smith, G. D., & Nelsen, D. K. (2007). Advances in amine reclaiming – why there’s no excuse to operate a dirty amine system. *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, 227–244.
- da Silva, E. F., Lepaumier, H., Grimstvedt, A., Vevelstad, S. J., Einbu, A., Vernstad, K., Svendsen, H. F., & Zahlsen, K. (2012). Understanding 2-ethanolamine degradation

- in postcombustion CO₂ capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(41), 13329–13338. <https://doi.org/10.1021/ie300718a>
- Dugas, R. (2009). *Carbon dioxide absorption, desorption, and diffusion in aqueous piperazine and monoethanolamine* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/7586>
- Elmoudir, W. (2012). *Experimental Studies for Development of a Purification Process for Single and Mixed Amine Solvents* [University of Regina]. <http://hdl.handle.net/10294/3780>
- Flø, N. E., Faramarzi, L., de Cazenove, T., Hvidsten, O. A., Morken, A. K., Hamborg, E. S., Vernstad, K., Watson, G., Pedersen, S., Cents, T., Fostås, B. F., Shah, M. I., Lombardo, G., & Gjernes, E. (2017). Results from MEA Degradation and Reclaiming Processes at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1307–1324. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1899>
- Fostås, B., Gangstad, A., Nenseter, B., Pedersen, S., Sjøvoll, M., & Sørensen, A. L. (2011). Effects of NO_x in the flue gas degradation of MEA. *Energy Procedia*, 4, 1566–1573. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.026>
- Goff, G. S. (2005). *Oxidative Degradation of Aqueous Monoethanolamine in CO₂ Capture Processes: Iron and Copper Catalysis, Inhibition, and O₂ Mass Transfer* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/1552>
- Gouedard, C., Picq, D., Launay, F., & Carrette, P.-L. (2012). Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 244–270. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015>
- Hartono, A., Mba, E. O., & Svendsen, H. F. (2014). Physical properties of partially CO₂ loaded aqueous monoethanolamine (MEA). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(6), 1808–1816. <https://doi.org/10.1021/je401081e>
- Hilliard, M. D. (2008). *A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/3900>
- IEAGHG. (2014). *Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-combustion CO₂ Capture*. <https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/989-2014-02-evaluation-of-reclaimer-sludge-disposal-from-CO2-pcc-process>
- Jou, F. - Y, Mather, A. E., & Otto, F. D. (1995). The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(1), 140–147. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450730116>
- Kohl, A. L., & Nielsen, R. B. (1997). Mechanical design and operation of alkanolamine

- plants. In A. L. Kohl & R. B. Nielsen (Eds.), *Gas Purification* (5th ed., pp. 187–277). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-088415220-0/50003-3>
- Léonard, G. (2013). *Optimal design of a CO₂ absorption unit and assessment of solvent degradation* [Université de Liège]. https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/177357/1/Mid-term%20report_final_11.pdf
- Luo, X., Hartono, A., Hussain, S., & Svendsen, H. F. (2015). Mass transfer and kinetics of carbon dioxide absorption into loaded aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science*, 123, 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.10.013>
- Ma'mun, S., Nilsen, R., Svendsen, H. F., & Juliussen, O. (2005). Solubility of carbon dioxide in 30 mass % monoethanolamine and 50 mass % methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(2), 630–634. <https://doi.org/10.1021/je0496490>
- Morken, A. K., Pedersen, S., Kleppe, E. R., Wisthaler, A., Vernstad, K., Ullestad, Ø., Flø, N. E., Faramarzi, L., & Hamborg, E. S. (2017). Degradation and emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1245–1262. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Charalambous, C., Garcia, S., & Sanchez Fernandez, E. (2020). Results of the 18-month test with MEA at the post-combustion capture pilot plant at Niederaussem – new impetus to solvent management, emissions and dynamic behaviour. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 95, 102945. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102945>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Goetheer, E., Charalambous, C., Saleh, A., van der Spek, M., & Garcia, S. (2021). ALIGN-CCUS: Results of the 18-month test with aqueous AMP/PZ solvent at the pilot plant at Niederaussem – solvent management, emissions and dynamic behavior. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 109(1), 103381. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103381>
- Nielsen, P. T. (2018). *Oxidation of piperazine in post-combustion carbon capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/68015>
- Oexmann, J., & Kather, A. (2010). Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.010>
- Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., Adeloju, S. B., Chaffee, A. L., & Meuleman, E. (2015a). Evaluation of methods for monitoring MEA degradation during pilot scale post-

- combustion capture of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, 407–419. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.001>
- Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., Adeloju, S. B., Chaffee, A. L., & Meuleman, E. (2015b). Monoethanolamine degradation during pilot-scale post-combustion capture of CO₂ from a brown coal-fired power station. *Energy and Fuels*, 29(11), 7441–7455. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00713>
- Reynolds, A. J., Verheyen, T. V., Adeloju, S. B., Chaffee, A. L., & Meuleman, E. (2015c). Primary sources and accumulation rates of inorganic anions and dissolved metals in a MEA absorbent during PCC at a brown coal-fired power station. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 41, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.07.004>
- Sexton, A. J. (2008). *Amine oxidation in carbon dioxide capture processes* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/18121>
- Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., & Saiwan, C. (2006). Analysis of monoethanolamine and its oxidative degradation products during CO₂ absorption from flue gases: A comparative study of GC-MS, HPLC-RID, and CE-DAD analytical techniques and possible optimum combinations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2437–2451. <https://doi.org/10.1021/ie050559d>
- Vevelstad, S. J., Grimstvedt, A., Elnan, J., da Silva, E. F., & Svendsen, H. F. (2013). Oxidative degradation of 2-ethanolamine: The effect of oxygen concentration and temperature on product formation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18, 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.06.008>
- Voice, A. K. (2013). *Amine oxidation in carbon dioxide capture by aqueous scrubbing* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/30393>
- Zhao, B., Liu, F., Cui, Z., Liu, C., Yue, H., Tang, S., Liu, Y., Lu, H., & Liang, B. (2017). Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650 MW power plant: Process improvement. *Applied Energy*, 185, 362–375. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.009>

第6章 コスト評価

6.1 はじめに

第3章および第4章では、アミンPCCを火力発電所に適用した場合のエネルギーペナルティを、未劣化液および未劣化液に酸性物質を添加した模擬劣化液を吸収液としてそれぞれ用いた場合で、プロセスシミュレーションにより評価した。本章では、これらの結果をもとにCO₂分離回収のコストを試算する。CCSコストの全体像を把握するため、試算には分離回収・圧縮、輸送および貯留の全段階（フルチェーン）を含める。試算結果より、エネルギーペナルティ削減策および劣化生成物の蓄積がCCSコストに及ぼす影響等を考察する。また、理想的な再生熱量を達成可能な仮想PCCシステムを用いた場合でのコスト試算を実施し、コストの内訳等から今後の削減策について考える。

6.2 CCSのコスト構造と本章での方針

6.2.1 CCSのコスト構造

図6.1に、火力発電所への適用を想定したアミンPCCシステムの場合におけるCCSのコスト構造を示す。CCSは、分離回収・圧縮、輸送および貯留の三つの段階で成り立ち、各段階で資本費（Capital expenditure : CAPEX）と操業費（Operating cost : OPEX）が計上される。また、これらのCAPEX, OPEXには、工学的なパラメータ（CO₂回収率、CO₂輸送量など）のみならず、社会経済的な変動要因（燃料価格など）も関与する。分離回収段階において、CAPEXとしてはPCCシステムに必要な塔槽類の建設費などがあり、OPEXとしては、PCCシステムへの熱・電気の供給によるエネルギーコスト、メンテナンス費などがある。社会経済的な変動要因として、建設費における材料費や工事の人件費などにおける地域間の差や、エネルギーコストにおける燃料コストなどが挙げられる。輸送段階について、まず、その手段の選択が、貯留場所などの地理的要因に依存する。北米など発電所や工場などのCO₂排出源の近くに陸上の貯留サイトが豊富に存在する地域においては、パイプラインでの輸送が一般的であり、場合によってはトラックによる輸送もあり得る（International Energy Agency, 2020; Psarras et al., 2020）。一方で、日本や欧州など陸上の貯留場所に乏しい地域においては、船舶等で海底下の貯留地まで輸送する必要がある。パイプライン輸送では、その建設に要するCAPEXが支配的な割合を占める。船舶輸送について、CAPEXとしては、CO₂の液化プラント、船舶の建設費などが必要で、OPEXとしては、液化動力や船舶の燃料費などが必要である。変動要因としては、輸送距離、CO₂輸送量などの工学的パラメータおよび燃料コストなどが存在する。貯留段階について、前述の通り、陸上あるいは海底下の貯留地へCO₂を圧入する。また、石油増進回収（Enhanced oil recovery: EOR）を実施することも考えられる。海底下への圧入の場合は、船舶の停泊港からの圧入、船舶からの直接圧入などの手段が考えられる。CAPEXとしては、圧入井、観測井の建設費

などが必要で、OPEXとしてモニタリング費用などが必要である。このように、CCSのコストは用いる技術の選択、工学的なパラメータ（CO₂回収率、CO₂輸送量など）、社会経済的な変動要因（燃料価格など）等に依存する。したがって、コスト試算においては、工学的および地理学的側面等の前提条件を最低限定める必要がある。また、これらの前提条件次第で総額コストは大きく変化し、それに伴いエネルギーペナルティ低減によるコスト削減額も変わってくると考えられる。

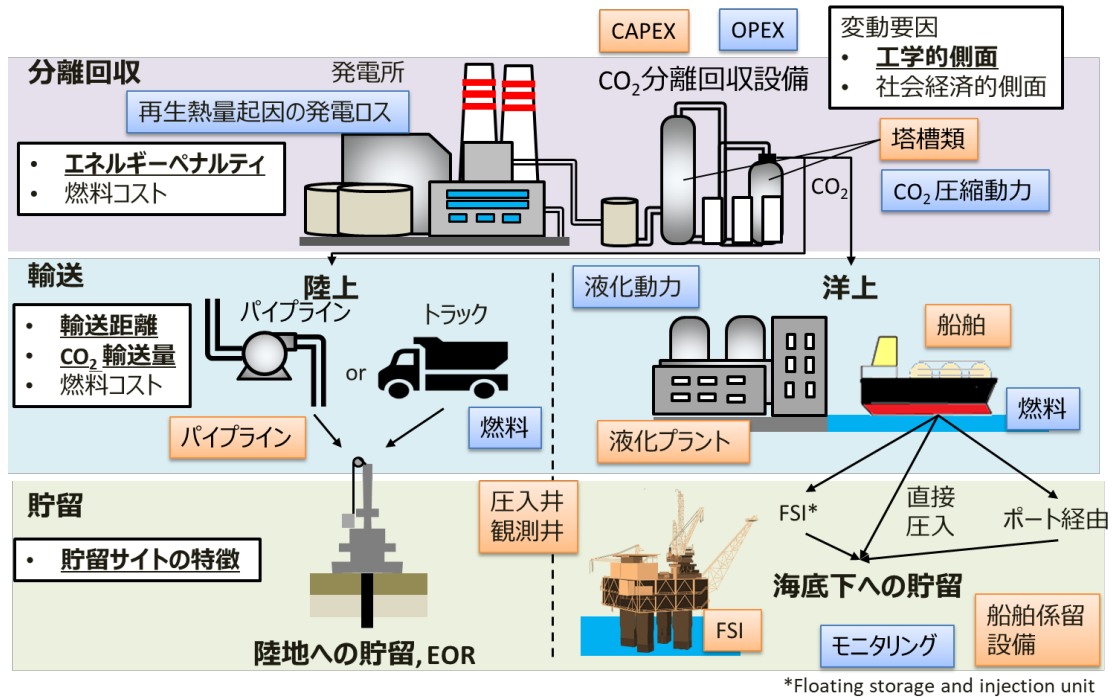


図 6.1 CCS のコスト構造

6.2.2 本研究での想定ケース

一般的に NGCC および PCPP 適用時における CCS のコストは、43～115 USD/t-CO₂ および 24～110 USD/t-CO₂ (Budinis et al., 2018; Irlam, 2017; Rubin et al., 2015) 程度と報告されている。その中でも前節を踏まえ、本章では、想定される CCS コストが比較的低いケース A および比較的高いケース B の 2 ケースで試算し、両者の結果を基に考察することとした。具体的には、ケース A および B として、米国および日本で CCS を行うケースをそれぞれ想定した。表 6.1 に、それぞれのケースを示す。米国は、前述の通り、陸地の CO₂ 貯留場所が豊富に存在しており、産業および発電所の約 80% および 75% が、それぞれ 100 km および 50 km 以内に接続可能な貯留場所をもつ。また、総延長 8000 km という世界最大の CO₂ パイプラインネットワークを有している (International Energy Agency, 2020)。パイプラインによる CO₂ 輸送コストは、特に短距離において船舶輸送に比べて安い (IEAGHG, 2020)。さらに、同国は、資源にも恵まれており、化石燃料を安価で利用できる。一方で、日本は、CO₂ 貯留可能場所は主に海底下に限定されている (環境省, 2020)。海底下への圧入

は、陸上の貯留地への圧入に比べて、コストがかかる(GCCSI, 2021b)。また、地震活動などのリスクも高いため、北米やオーストラリアなどと比べると、パイプラインの建設なども困難であり、より高価な船舶による輸送が必要である(al Baroudi et al., 2021)。さらに、同国は化石燃料のほとんどを他国からの輸入で調達しており、燃料コストは比較的高い。各ケース A (米国)、B (日本) の CCS チェーンについて、CO₂ 分離回収対象および CO₂ 分離回収方法は、前章までで検討した PCPP と NGCC およびアミン PCC で共通とした。ケース A について、輸送と貯留の方法は US-DOE によるコスト試算についての報告書の想定ケース(James et al., 2019)とし、陸上のパイプラインで陸上の貯留場所まで運び、深部塩水性帯水層をもつ貯留地への圧入とした。ケース B について、輸送手段は船舶とし、貯留は苫小牧の実証事例に倣い海底下の深部塩水性帯水層への圧入を想定した。

表 6.1 本研究での想定ケース

ケース	A	B
国	米国	日本
輸送手段	陸上パイプライン	船舶
貯留場所	陸地の深部塩水性帯水層	海底下の深部塩水性帯水層
CO ₂ 分離回収対象	NGCC (641 MW), PCPP (580 MW) 共通	
CO ₂ 分離回収方法	アミン PCC (MEA, AMP/PZ) 共通	

6.3 試算方法

6.3.1 CO₂ 分離回収コスト

式(6.1)で示される発電システムの発電単価 (Cost of electricity, 以下 COE) より、CO₂ 分離回収コストおよび CO₂ avoided コストを計算した。式(6.1)における分子の4つの項は発電量当たりの資本費、操業固定コスト、操業変動コストおよび燃料コストを示し、COE はそれらの和である。CO₂ 分離回収コストは、式(6.2)より算出した。CO₂ avoided コストは、式(6.3)より算出した。図 6.2 にコストの計算方法を示す。なお、CO₂ 回収量および CO₂ 排出量はシミュレーションの計算結果を反映させた。DOE/NETL の報告書(Zoelle et al., 2015)に倣い、式(6.3)の CO₂ 排出量 $E_{\text{CO}_2, \text{with CCS}}$ は、CO₂ 輸送および貯留に伴う CO₂ 排出量を含めていない。

$$\begin{aligned} \text{COE}[\text{円/MWh}] \\ = \frac{\text{CAPEX}[\text{円/year}] + \text{OC}_{\text{FIX}}[\text{円/year}] + \text{OC}_{\text{VAR}}[\text{円/year}] + \text{Fuel}[\text{円/year}]}{(\text{CF})(365)(24)(\text{MW})[\text{MWh/year}]} \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\text{Cost of CO}_2 \text{ Captured}[\text{円/t-CO}_2] = \frac{(\text{COE}_{\text{with PCC}} - \text{COE}_{\text{w/o PCC}})[\text{円/MWh}]}{C_{\text{CO}_2}[\text{t-CO}_2/\text{MWh}]} \quad (6.2)$$

$$\text{Cost of CO}_2 \text{ Avoided}[\text{円/t} - \text{CO}_2] = \frac{(\text{COE}_{\text{with CCS}} - \text{COE}_{\text{w/o CCS}})[\text{円/MWh}]}{(E_{\text{CO}_2, \text{w/o CCS}} - E_{\text{CO}_2, \text{with CCS}})[\text{t} - \text{CO}_2/\text{MWh}]} \quad (6.3)$$

6.3.1.1 資本費コスト

2.6.3 節でレビューした一般的なコスト試算方法に倣い、資本費を計算した。まず、装置費、材料費および人件費を計上した Bare erected cost (BEC) を算出した。PCPP および NGCC プラントの BEC については、3.2 節でモデルの対象とした PCC 未適用時で発電端出力 580 MW の微粉炭焚き石炭火力発電所 (通称: B12A ケース) および PCC 未適用時で発電端出力 641 MW の天然ガス焚き複合サイクル火力発電所 (通称: B31A ケース) の BEC 試算値(Zoelle et al., 2015)をそれぞれ引用した。各発電所に適用した CO₂ 回収設備の BEC については、第 3 章で構築した PCC システムモデルのプロセスフローダイアグラムをもとに、Aspen Process Economic Analyzer[®]を用いて計算した。また、レトロフィットに伴う既存設備改修の BEC については、前述の B12A および B31A と同規模の発電所への PCC レトロフィットを想定した場合の、Chou らによるコスト試算での結果(Chou et al., 2013, 2016)を引用した。引用した NETL の報告書はいずれも 2011 年のドルベースの試算であったためプラントコストインデックス (Plant cost index, 以下 PCI) を用い 2011 年版のコストから 2020 年のコストに換算した(日本機械輸出組合, 2013, 2021)。ケース B について、日本機械輸出組合のロケーションファクター (Location factor, 以下 LF) を用い日本版に換算した(日本機械輸出組合, 2013, 2021)。ケース A について、引用値は米国の試算であるため、LF は 1.0 とした。次に、計算された BEC を用いて、エンジニアリング (Engineering), 調達 (Procurement), 建設 (Construction) のコストおよびプロセスとプロジェクトの不慮の事態に備えた予備費 (Contingencies) を BEC に加えて Total plant cost (TPC) を算出した。さらに、Start-up cost (試運転のコスト, 改修費), Owner's cost, Spare cost を TPC に加えて Total overnight cost (TOC) を算出した。既存発電設備への適用における割増金として、CO₂ 回収設備と既存設備改修の TOC 値に対しては、加重平均された Retrofit difficulty factor (RDF) を乗じた(Chou et al., 2016; Matuszewski et al., 2013)。なお、本計算では、発電設備の資本費償還前後の 2 パターンについてそれぞれ TOC を計算した。発電設備の資本費償還前は、上述の 3 つの設備の TOC を含め、発電設備の資本費償還後は発電所の TOC を除いた値を使用した。最終的に計算された TOC に固定配当率である Fixed charge rate (FCR) をかけて年間当たりの資本費を算出した。本計算で使用した各パラメータを表 6.2 に示す。

CAPEX*1		
TPC	=	BEC + EPC + Project contingency + Process contingency
BEC	=	<ul style="list-style-type: none"> • 材料費 • 機器費 • 建設時の労務費
EPC (= Engineering contractor fee)	=	BECの10% <ul style="list-style-type: none"> • エンジニアリング費 • 調達費 • 建設費
Project contingency	=	(BEC + EPC) の10% <ul style="list-style-type: none"> • プロジェクトの不慮の事態に備えた予備費
Process contingency	=	(BEC + EPC) の16%, CCSのみ <ul style="list-style-type: none"> • プロセスの不慮の事態に備えた予備費
TOC	=	TPC + Start-up cost + Owner's cost + Spare cost
Start-up cost	=	<ul style="list-style-type: none"> • 3か月分の全人件費*2 • 1か月分のメンテナンス材料費*2 • 1か月分の消耗品費 (燃料を除く) *2 • 1か月分の燃料費の25% • TPCの2% (改修費)
Owner's cost	=	TPCの7% <ul style="list-style-type: none"> • 管理費
Spare cost	=	TPCの0.5% <ul style="list-style-type: none"> • 予備費
OPEX		
操業固定費	=	人件費 + 固定資産税 + 保険費
人件費	=	<ul style="list-style-type: none"> • 年間の人件費 • メンテナンスの人件費 • 管理および補助の人件費
固定資産税 + 保険費	=	TPCの2%*3
操業変動費	=	消耗品費 + アミンメイクアップ + リクレメーション + 燃料費 (+ CO ₂ 輸送コスト + CO ₂ 貯留コスト)
消耗品費	=	<ul style="list-style-type: none"> • 水 • 排ガス処理剤 • 廃棄物処理
アミンメイクアップ	=	ロスしたアミンの補填
リクレメーション	=	吸収液のリクレメーション費用
燃料費	=	発電所の燃料

図 6.2 コストの計算方法 *1 : (Feron et al., 2020), *2 : 引用した操業変動費(Chou et al., 2016; Zoelle et al., 2015)から計算, *3 : (Zoelle et al., 2015)

表 6.2 資本費計算のための主要パラメータ

			Value
FCR			0.0886 ^{*1}
ロケーションファクター 2011 (Japan/USA)	機器資材		1.224 (= 58.4/47.7) ^{*2}
	工事		1.373 (= 22.8/16.6) ^{*2}
	全体		1.267 (=100/79) ^{*2}
ロケーションファクター 2020 (Japan/USA)	全体		1.008 (=100/99.2) ^{*3}
加重平均 Retrofit difficulty factor (NGCC/PCPP)			1.09/1.10 ^{*4}
為替 JPY/USD (2011, 2020)			79.8, 107.3 ^{*3}
プラントコストインデックス割合 (2020/2011)	機器, 機械類		1.049 (=160.2/152.7) ^{*2,3}
	工事		1.281 (=168.8/131.8) ^{*2,3}
	全体		1.164 (=160.2/137.6) ^{*2,3}

*1 : (Theis, 2019), *2 : (日本機械輸出組合, 2013), *3 : (日本機械輸出組合, 2021), *4 : (Matuszewski et al., 2013)

6.3.1.2 操業コスト, 燃料コスト

操業固定コスト OC_{FIX} のうち人件費については, PCC なしの場合は, Zoelle らの NETL 報告書の試算値を引用した(Zoelle et al., 2015). PCC ありの場合は, PCPP および NGCC それぞれの場合について, Chou ら(Chou et al., 2016)および Zoelle ら(Zoelle et al., 2015)の試算値を引用した. 引用した人件費は, 製造業の賃金指数(日本機械輸出組合, 2021)をコストインデックスとして乗じることで, 近似的に 2020 年のコストとして算出した. 固定資産税と保険費については, 図 6.2 に示したように計算された TPC の 2%として計上した.

操業変動コスト OC_{VAR} としては, 燃料, 排ガス処理剤, 水, アミン補填, リクレメーションのコストを計上した. 燃料コストは, ケース A (米国) については, 米国エネルギー情報局 (U.S. Energy Information Administration) より引用した(U.S. Energy Information Administration, 2022b, 2022a). ケース B (日本) については, 財務省貿易統計が公開している国内 CIF (Cost, insurance, and freight) 価格 (2020 年平均値) を用いて計算した(財務省, 2021a, 2021b). 排ガス処理剤および水のコストについて, PCC なしの場合は, Zoelle らの試算値を引用した. PCC ありの場合は, PCPP および NGCC それぞれの場合について, Chou ら(Chou et al., 2016)および Zoelle ら (Zoelle et al., 2015) の試算値を引用し, 薬品その他の国内企業物価指数(日本機械輸出組合, 2021)をコストインデックスとして乗じることで, 近似的に 2020 年のコストとして算出した. アミンの補填コストについては以下の通り計算した. まず, MEA 水溶液および AMP/PZ 水溶液のアミンロス, 実排ガスからの CO_2 分離回収をパイロットプラントで実施した既往研究の結果などを参考に計上した. MEA 水溶液を用い石炭火力実排ガスからの CO_2 分離回収を実施したケースについてはい

くつかの報告例があるが、 $0.21 \sim 3.65 \text{ kg-MEA/t-CO}_2 \text{ captured}$ とプラントごとにばらつきがある。その中でも、Esbjerg で実施された CASTOR のプロジェクトは、 $1.4 \text{ kg-MEA/t-CO}_2 \text{ captured}$ (Knudsen et al., 2009)という平均的な結果であり、発電所の燃料には、本研究で用いた瀝青炭に比較的組成が近い無煙炭が用いられていることから、この値を引用し PCPP 適用時に用いた。NGCC 実排ガスからの CO_2 分離回収を実施したケースとしてはノルウェーの Technology Center Mongstad (TCM) があり、その結果である $1.5 \text{ kg-MEA/t-CO}_2 \text{ captured}$ (Morken et al., 2017)を引用し用いた。一方、AMP/PZ 水溶液を用いた場合について、Niederaussem では石炭火力実排ガスからの CO_2 分離回収で $0.45 \text{ kg-(AMP/PZ)/t-CO}_2 \text{ captured}$ (Moser et al., 2021)、TCM では NGCC 実排ガスからの CO_2 分離回収で $0.16 \text{ kg-(AMP/PZ)/t-CO}_2 \text{ captured}$ と報告されている。MEA に比べて AMP/PZ が劣化耐性に優れている点を踏まえると、これらの値は AMP/PZ のアミノロスとして妥当な値であると考えられるため、それぞれの値を引用し PCPP、NGCC 適用時に用いることとした。既往研究の試算に倣い、MEA、AMP/PZ の単価をそれぞれについて、 1.7 €/kg (Feron et al., 2019)、 6.1 €/kg (Feron et al., 2020)とした。

リクレメーションコストについては、IEAGHG の試算結果を参考に計算した(IEAGHG, 2014)。IEAGHG は、商用スケールの PCPP (総発電量：900 MWe) および NGCC (総発電量：810 MWe) 適用想定のアミン PCC システムにリクレメーション設備を取り入れ、吸収液中の HSS 濃度を 1.5 wt\% に保つ想定でコストを試算した。吸収液は、7 m MEA 水溶液、8 m PZ 水溶液、7 m MDEA/2 m PZ 水溶液を対象とし、リクレメーションの方法は電気透析法、熱再生、イオン交換法の3つとした。MEA を吸収液として用いた場合の試算では、PCPP 適用時には熱再生が、NGCC 適用時には電気透析法が最も安く、それぞれ $1.11 \text{ USD/MT-CO}_2 \text{ captured}$ 、 $0.82 \text{ USD/MT-CO}_2 \text{ captured}$ であった。したがって、これらの値を、MEA 水溶液を吸収液として用いた場合のリクレメーションコストとして用いた。MDEA/PZ を吸収液として用いた試算では、イオン交換法が最も安く、PCPP 適用時に $1.41 \text{ USD/MT-CO}_2 \text{ captured}$ 、NGCC 適用時に $1.01 \text{ USD/MT-CO}_2 \text{ captured}$ であった。したがって、これらの値を AMP/PZ 水溶液を吸収液として用いた場合のリクレメーションコストとして代用した。実際には、MDEA/PZ 水溶液に比べて AMP/PZ 水溶液の方が劣化耐性に優れているため、実運転における AMP/PZ 水溶液のリクレメーションコストは、今回の想定よりも安くなると考えられる。表 6.3 に操業費計算のために用いた主要パラメータを示す。

表 6.3 操業費計算のための主要パラメータ

	Value
設備稼働率	0.85
為替 JPY/USD (2011, 2020)	79.8, 107.3 ^{*1}
石炭価格 (米国, 2020) USD/short ton	37.69 ^{*2}
LNG 価格 (米国, 2020) USD/mscf	2.49 ^{*3}
石炭価格 (日本, 2020) JPY/MT	8,724 ^{*4}
LNG 価格 (日本, 2020) JPY/MT	43,094 ^{*5}
OC _{FIX} コストインデックス (2020/2011)	1.018 (=101.7/99.9) ^{*1}
OC _{VAR} コストインデックス (2020/2011)	0.863 (=88.9/103.0) ^{*1}

*1 : (日本機械輸出組合, 2021), *2 : (U.S. Energy Information Administration, 2022a),
 *3 : (U.S. Energy Information Administration, 2022b), *4 : (財務省, 2021a), *5 : (財務省, 2021b)

6.3.1.3 発電コスト, 分離回収コスト内訳の計算方法

分離回収コストにおけるエネルギーペナルティ削減のインパクトを評価するため, コスト内訳を下記の通り計算した. 分離回収コストは, COE の増分より計算される. COE の増大は, 分離回収に伴う資本費, 操業費の増大と実発電量の低下に起因し, 後者がエネルギーペナルティに相当する. そこで, COE の増分を, 式(6. 4)～式(6. 7)に示す各費用の増大に起因する部分と式(6. 8)に示す実発電量の低下に起因する部分に切り分けてその内訳を算出した(Matuszewski et al., 2011). これらの内訳を用いて, 計算された分離回収コストを按分することで内訳を算出した.

CAPEX 起因の増分[円/MWh]

$$= \frac{\text{CAPEX}_{\text{with PCC}}[\text{円/year}] - \text{CAPEX}_{\text{w/o PCC}}[\text{円/year}]}{(\text{CF})(8760)(\text{MW}_{\text{w/o PCC}})[\text{MWh/year}]} \quad (6. 4)$$

操業 (固定) 起因の増分[円/MWh]

$$= \frac{\text{OC}_{\text{FIX,with PCC}}[\text{円/year}] - \text{OC}_{\text{FIX,w/o PCC}}[\text{円/year}]}{(\text{CF})(8760)(\text{MW}_{\text{w/o PCC}})[\text{MWh/year}]} \quad (6. 5)$$

操業 (変動) 起因の増分[円/MWh]

$$= \frac{\text{OC}_{\text{VAR,with PCC}}[\text{円/year}] - \text{OC}_{\text{VAR,w/o PCC}}[\text{円/year}]}{(\text{CF})(8760)(\text{MW}_{\text{w/o PCC}})[\text{MWh/year}]} \quad (6. 6)$$

$$\text{燃料起因の増分}[\text{円/MWh}] = \frac{\text{Fuel}_{\text{with PCC}}[\text{円/year}] - \text{Fuel}_{\text{w/o PCC}}[\text{円/year}]}{(\text{CF})(8760)(\text{MW}_{\text{w/o PCC}})[\text{MWh/year}]} \quad (6. 7)$$

実発電量の低下起因の増分[円/MWh]

$$\begin{aligned}
 &= (\text{CAPEX}_{\text{with PCC}}[\text{円/year}] + \text{OC}_{\text{FIX,with PCC}}[\text{円/year}] \\
 &+ \text{OC}_{\text{VAR,with PCC}}[\text{円/year}] + \text{Fuel}_{\text{with PCC}}[\text{円/year}]) \\
 &\times \frac{\text{MW}_{\text{w/o PCC}} - \text{MW}_{\text{with PCC}}}{(\text{CF})(8760)(\text{MW}_{\text{w/o PCC}})[\text{MWh/year}]} \times \frac{1}{\text{MW}_{\text{with PCC}}}
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

6.3.1.4 火力発電システムの運転特性結果

表 6. 4 および表 6. 5 に、コスト試算で用いた NGCC および PCPP それぞれの運転特性結果を示す。本コスト試算では、3.5 節、4.5 節で得られた火力発電システムの運転特性結果を用いた。加えて、本章では、再生熱量低減がコストに及ぼす影響をより詳細に調査するため、2.0 GJ/t- CO_2 の再生熱量で CO_2 を 90%回収できる仮想 (Hypothetical, 以下 Hypo.) PCC を各火力発電所に適用した場合の運転特性結果を用いたコスト試算も実施した。前述の通り、再生熱量は、液昇温熱、水の蒸発潜熱、 CO_2 解離熱に分けられる。液昇温熱および蒸発潜熱は、吸収液変更、プロセス改良などにより大幅な削減が可能であるが、 CO_2 解離熱なしで CO_2 を分離回収することはできない。したがって、究極的に再生熱量が削減された場合は、液昇温熱と蒸発潜熱がゼロに近づき、再生熱量が CO_2 解離熱にほぼ等しいと仮定できる。この仮定に基づくと、2.0 GJ/t- CO_2 の再生熱量は、90 kJ/mol- CO_2 に相当する。ほとんどのアミン吸収液の再生塔温度域 (120 °C) における CO_2 吸収反応熱は、90 kJ/mol- CO_2 程度あるいはそれ以上の値である (Kim & Svendsen, 2011) ことから、90 kJ/mol- CO_2 の CO_2 解離熱は、現実的に可能な値と言える。K₂CO₃ と PZ の混合水溶液のように、より CO_2 解離熱の低いアミン吸収液も存在するが、これらの吸収液は、再生塔温度域での平衡 CO_2 分圧が低く、蒸発潜熱の増大を招く。したがって、アミン PCC においては、 CO_2 解離熱の小さいアミンが必ずしも再生熱量の低減につながるとは限らないというのが一般的な見解となっている (Heldebrant et al., 2017; Oexmann & Kather, 2010; Rochelle et al., 2011)。以上を踏まえ、本研究で定めた 2.0 GJ/t- CO_2 の再生熱量は、次世代のアミン PCC における目標値として適切であると言える。仮想 PCC においては、定めた再生熱量 (2.0 GJ/t- CO_2) および他のケースと同じ CO_2 回収量から、リボイラに供給する熱量を計算し、火力発電所の蒸気タービンからの抽気蒸気流量を決定し、実発電量等の運転特性を計算した。仮想 PCC におけるポンプやブロワ等の所要動力は、表 6. 4 および表 6. 5 中の AMP/PZ 水溶液を用いプロセス改良を取り入れたケース (AMP/PZ+PM) と同じであると仮定した。

表 6.4 NGCC の運転特性結果

		without PCC	with PCC MEA	AMP/PZ	AMP/PZ +PM	Hypo.	AMP/PZ deg. FA loading=0.1	AMP/PZ deg. FA loading=0.3
ケース番号		-	N1	N2	N4	-	N5	N6
CO ₂ 回収率	%	-	90.1	90.0	89.9	89.9	89.9	90.0
総発電量	MW	640.1	591.2	588.4	594.8	607.4	588.3	586.8
所要動力	MW	11.07	35.47	32.58	32.60	32.60	32.76	33.29
実発電量	MW	629.0	555.8	555.8	562.2	574.8	555.5	553.5
発電効率 (HHV)	%	51.19	45.23	45.23	45.75	46.78	45.21	45.04
CO ₂ 回収量	t/MWh	0.000	0.364	0.363	0.359	0.351	0.363	0.365
CO ₂ 排出量	t/MWh	0.357	0.040	0.040	0.040	0.039	0.041	0.041
再生熱量	GJ/t-CO ₂	-	3.18	3.03	2.68	2.00	3.04	3.12

PM : Process modification (プロセス改良) あり, deg. : degradation (模擬劣化液)

表 6.5 PCPP の運転特性結果

		without PCC	with PCC MEA	AMP/PZ	AMP/PZ +PM	Hypo.	AMP/PZ deg. FA loading=0.1	AMP/PZ deg. FA loading=0.3
ケース番号		-	P1	P2	P4	-	P5	P6
CO ₂ 回収率	%	-	89.9	90.0	89.9	89.9	90.3	90.1
総発電量	MW	578.6	496.6	497.3	507.5	520.3	496.8	492.9
所要動力	MW	29.69	64.45	59.35	57.99	57.99	59.76	60.81
実発電量	MW	548.9	432.1	438.0	449.5	462.3	437.0	432.1
発電効率 (HHV)	%	40.84	32.15	32.59	33.44	34.40	32.52	32.15
CO ₂ 回収量	t/MWh	0	0.882	0.871	0.848	0.824	0.875	0.883
CO ₂ 排出量	t/MWh	0.772	0.099	0.097	0.095	0.092	0.094	0.097
再生熱量	GJ/t-CO ₂	-	3.16	2.78	2.43	2.00	2.79	2.93

PM : Process modification (プロセス改良) あり, deg. : degradation (模擬劣化液)

6.3.2 CO₂ 輸送コスト

6.3.2.1 ケース A (米国)

米国でのパイプラインの輸送コストとしては、NETL による報告書で試算がある(Grant, 2019). 同報告書では、スプレッドシートモデル (USDOE, 2018)の改良版を用いて、パイプラインの輸送コストを試算した。試算結果としては、輸送距離：100 km, CO₂ 輸送量：4.3 Mt/year のベースケースにおいて、2.07 USD/t-CO₂ であった。本計算で対象とした PCPP および NGCC 一基あたりでの CO₂ 回収量は、それぞれ 2.87 Mt/year および 1.50 Mt/year であり上記の報告書の想定より小さいものの、実際のプラントでは複数基が一か所に存在すると考えられるため、同報告書の想定と同等の CO₂ 輸送量を確保することは可能である。したがって、本研究での試算では、上記の 2.07 USD/t-CO₂ を用いることとした。この値は 2018USD ベースであるため、米国の PCI を用いて 2020 年のコストに換算した(日本機械輸出組合, 2021)。

6.3.2.2 ケース B (日本)

IEAGHG による報告書(IEAGHG, 2020)を参考に、日本における船舶輸送コストを算出した。輸送の各サブプロセスは以下の通りである。分離回収および圧縮された CO₂ はまず、搬出ターミナルへ送られる。CO₂ 搬出ターミナルは、CO₂ 液化設備、一時貯留タンクおよび荷積み設備で構成される。一般的に、CO₂ の船舶輸送時の密度が高くなるほど、一回の輸送で運べる重量が増えるため望ましく、本計算では三重点付近の 0.7 MPa, -50 °C での輸送とした。この状態まで CO₂ を冷却するため、内部冷却とアンモニアを用いる外部冷却のコンバインドサイクルによる液化プロセスを想定した。本計算では、圧縮済み CO₂ の液化における所要動力である 39 kWh/t-CO₂(IEAGHG, 2020)を用いて電力消費を計算した。また、船舶輸送の前後には、搬出および搬入ターミナルにて、CO₂ の一時貯留、荷積みおよび荷卸しが必要である。表 6. 6 に、船舶輸送に関わる操業パラメータを示す。同表中のパラメータを用い、船舶一艘の一往復の所要時間を計算した。また、その所要時間、輸送される CO₂ の質量流量および運航スケジュールにおけるマージンを考慮し、必要な船舶数を計算した。搬入ターミナルでは、CO₂ の荷卸し、一時貯留を経て、CO₂ 調整すなわち圧入状態 (9.5 MPa, 31 °C) への昇温と昇圧が実施される。CO₂ 調整の所要動力は、Aspen Plus®シミュレーションを用い計算し、2.71 kWh/t-CO₂ とした。分離回収場所から搬出ターミナルまでは、50 km の陸上パイプラインでの輸送を想定し、前述の NETL のスプレッドシートモデル (USDOE, 2018)を用いて計算した 75 円/t-CO₂ の輸送コストを CO₂ avoided コストに計上した。CO₂ 輸送量について、日本においても実際の発電所プラントでは複数基が一か所に存在しており、まとまった輸送量を確保できると考えられるため、前節で述べた NETL 報告書の想定とほぼ同規模の 5 Mt/year とした。また、輸送距離に関して、図 6. 3 に、日本における 2 つの貯留候補地 (北九州、北海道南部) から国内の各火力発電所までの航海距離に対する累積 CO₂ 排出量を示す。同図に示すように、国内のほとんどの発電所は、上記 2 つ

の貯留候補地いずれかまでの距離が 1,000 km 以内に収まっていることから、本試算では片道 1,000 km として計算した。

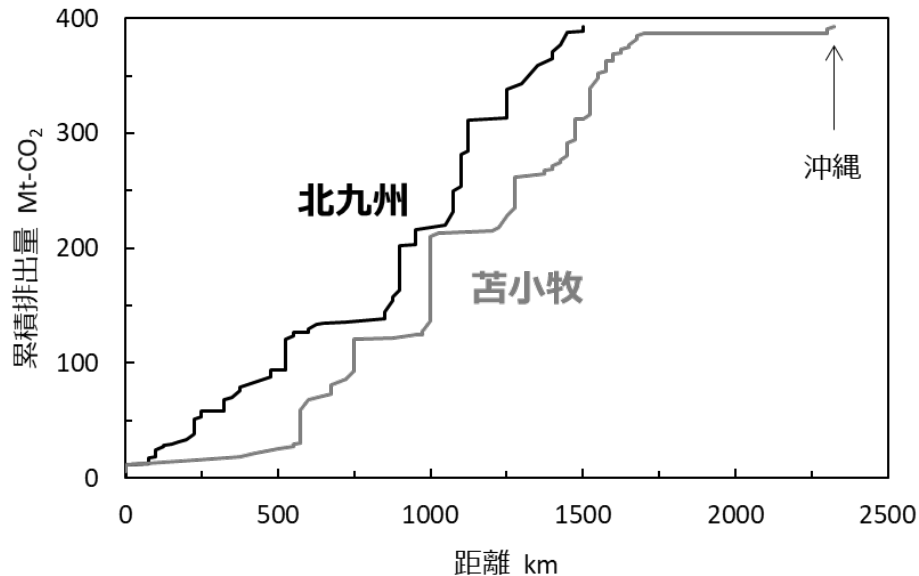


図 6.3 2つの貯留候補地（北九州，北海道南部）から国内の各火力発電所までの航海距離に対する累積の CO₂ 排出量（Isogai et al., 2022）を和訳

表 6.6 船舶輸送の操作パラメータ

	Units	
輸送距離（片道）	km	1,000
船舶速度*1	knots	15
荷積み（荷卸し）流量（一時貯留タンク \leftrightarrow 船）*2	t-CO ₂ /h	3,000
船の接続と切断の所要時間*2	h	2
天候マージン*2		0.95
操業マージン*2		0.98

*1 : (Mitsubishi heavy industries, 2004), *2 : (IEAGHG, 2020)

CO₂ の輸送コストは、式(6. 9)に示すように、各サブプロセスのコストよりボトムアップ方式で算出した。同式において、正味の CO₂ 輸送量 (Net CO₂ transported) は、CO₂ 輸送量から 2% のボイルオフおよび各サブプロセスの電力及び燃料使用に伴って発生する CO₂ 量を差し引くことで算出した。表 6. 7 に各サブプロセスの CAPEX と OPEX の計算に用いたパラメータを示す。年間の CAPEX は、寿命 20 年として計算した (IEAGHG, 2020)。表 6. 7 において、引用した値は 2018 年ユーロベースであるため、まず 2018 年の円ベースに換算し、国内企業物価指数の総平均値を用いて 2020 年のコストに換算した (日本機械輸出組合, 2021)。表 6. 8 に変動 OPEX に関わる諸値を示す。同表の値を用いて、各サブプロセス

における変動 OPEX を計算した。液化プロセスについては、IEAGHG の報告書に倣い、 $0.49 \text{ €/t-CO}_2/\text{y}$ の人件費も OPEX に含めた。

$$\text{Shipping cost}[\text{円/t-CO}_2] = \sum_i \frac{(\text{CAPEX} + \text{OC}) [\text{円/year}]}{\text{Net CO}_2 \text{ transported } [\text{t-CO}_2/\text{year}]} \quad (6.9)$$

表 6.7 CAPEX と OPEX の計算パラメータ(IEAGHG, 2020)

	CAPEX	Units	OPEX % of CAPEX
液化プロセス	38.9	€/t-CO ₂ /y	4 ^{*1}
一時貯留タンク	1,300	€/t-CO ₂ stored in tanker	5
荷積み荷卸し	600	€/t-CO ₂ /h	6
船舶	75.91 ^{*2}	Million €	5
CO ₂ 調整	4.21	€/t-CO ₂ /y	11

*1 Fixed OPEX のみ, *2 船舶の容量に対するコストの近似曲線より計算(IEAGHG, 2020)

表 6.8 OPEX 計算における諸値

		Units	参考文献
電気コスト (液化)	13.96	JPY/kWh	(東京電力エナジーパートナー, 2022) ^{*1}
電気コスト (調整)	14.4	JPY/kWh	(東京電力エナジーパートナー, 2022) ^{*1}
冷却水使用量	7.44	m ³ /t-CO ₂	(IEAGHG, 2020)
冷却水コスト	0.02	€/m ³	(IEAGHG, 2020)
排出係数 (電気)	0.496	kg-CO ₂ /kWh	(環境省, 2016)
排出係数 (C 重油)	3.00	t-CO ₂ /t-fuel	(日本 LP ガス協会, 2021)
船舶燃料コスト (C 重油)	37,063	JPY/m ³	(エネルギー情報センター, 2021) ^{*2}
燃料使用率 ^{*3}	38.02	Tonne/day	(Mitsubishi heavy industries, 2004)

*1 使用電力が 10000 kW 以下 : 14.4 JPY/kWh ; 10000~50000 kW : 14.18 JPY/kWh ; 50000 kW 以上 : 13.96 JPY/kWh, *2 一次データ : 日本内航海運組合総連合会, *3 容量 : 50 kt 速度 : 15 knots の場合

6.3.3 CO₂ 貯留コスト

6.3.3.1 ケース A (米国)

米国における CO₂ 貯留コストとしては、NETL による試算がある(Grant, 2019)。同報告書では、スプレッドシートモデル(Morgan & Grant, 2014)を用いて、陸上の塩水性帯水層への貯留コストを算出した。貯留場所として、Illinois, East Texas, Williston および Powder River の海盆 4 か所を想定し、コストの試算結果はそれぞれ、8.32, 8.66, 12.98 および

19.84 USD/t- CO_2 であった。 CO_2 貯留量は、いずれも 4.3 Mt/year である。これらの試算は、圧入井と観測井の資本費コスト、海洋環境調査費および 3 次元弾性波探査のコストなどが含まれる。本計算では、最も安価な 8.32 USD/t- CO_2 を用いた。この値は 2018USD ベースであるため、米国の PCI を用いて 2020 年のコストに換算した(日本機械輸出組合, 2021)。

6.3.3.2 ケース B (日本)

ケース B では、苫小牧の実証事業に倣い、船舶輸送された CO_2 は地上から大編距掘削による圧入井で海底下に圧入されると想定した。したがって、 CO_2 貯留コストは、苫小牧実証事業の報告書内でのコスト試算の結果である 1,517 円/t- CO_2 をそのまま引用した(経済産業省, 2020)。この試算は、圧入井と観測井の資本費コスト、海洋環境調査費および 3 次元弾性波探査のコストを含む。

6.4 計算結果

6.4.1 CO_2 分離回収コスト

6.4.1.1 資本費試算結果の検証

COE および分離回収コストにおいて資本費の占める割合は大きく、試算結果に支配的な影響を及ぼす。そこで、資本費の試算結果の妥当性について検証した。図 6. 4a) および b) に、NGCC および PCPP それぞれの場合における、単位実発電量当たりの火力発電所と CO_2 分離回収設備の資本費の合計値の度数分布を示す。同図は、Manzolini らによる 17 の既往研究における資本費の整理(Manzolini et al., 2015)をもとに作成したものであり、同文献で計算された平均値、中央値、標準偏差および正規分布も示してある。同図 b) については正規分布での近似は適切ではないが、既往研究の資本費計算結果における概ねの傾向を示すために掲載した。縦軸の度数は、文献の数を表す。同図に示すように、本論文で計算された資本費(赤線)は概ね平均値に近く、妥当な結果と言える。

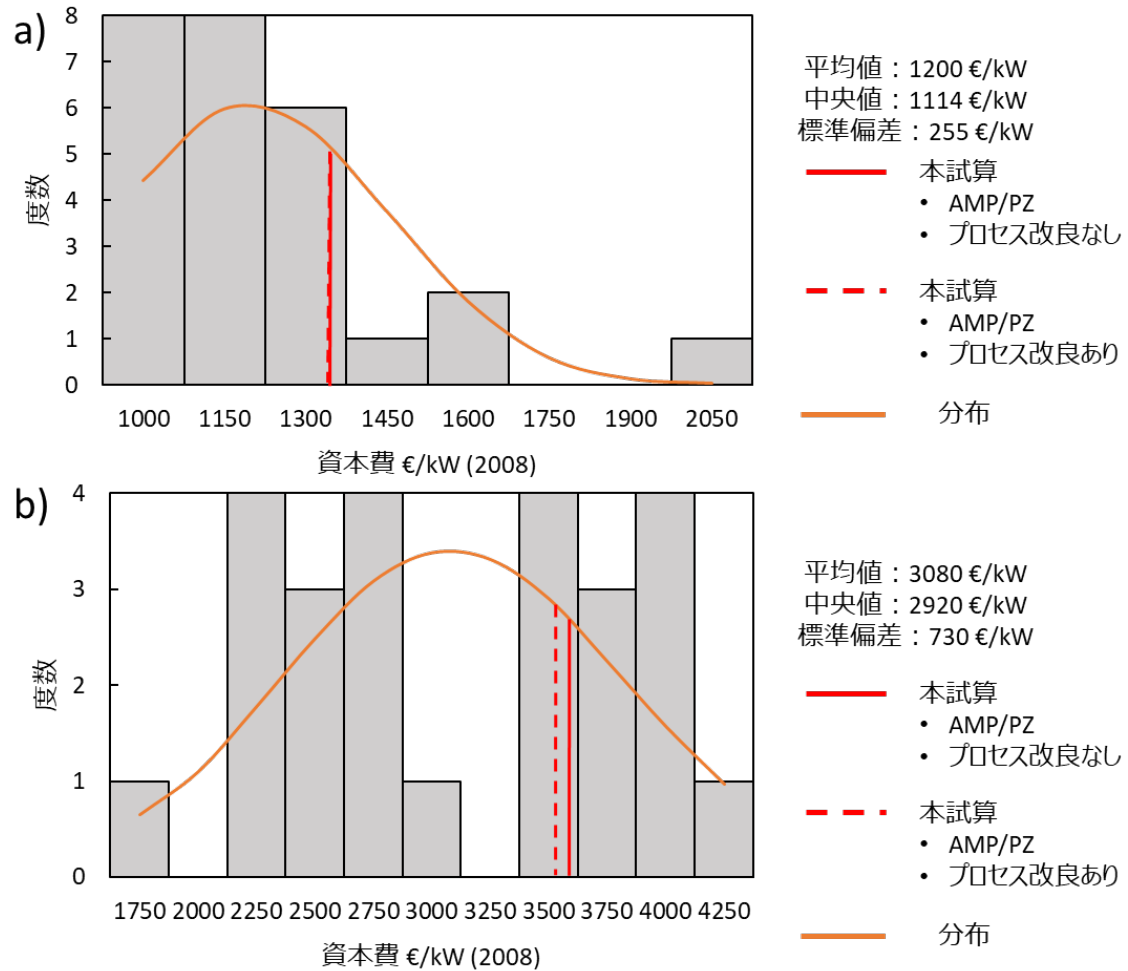


図 6. 4 単位実発電量当たりの火力発電所と CO₂ 分離回収設備の資本費の合計値の度数分布 a)NGCC, b)PCPP (Manzolini et al., 2015)を元に作成

6.4.1.2 COE と CO₂ 分離回収コスト

図 6. 5a)～d)および図 6. 6a)～d)に、NGCC および PCPP それぞれの場合における COE 内訳の結果を示す。両図に示すように、分離回収に伴う COE 増分としては、資本費および実発電量の低下すなわちエネルギーペナルティ起因のコストが大きい。なお、今回の計算では、燃料消費量は、PCC の有無にかかわらず一定としたため、発電所燃料増分は 0 となる。MEA から AMP/PZ への吸収液変更、プロセス改良および仮想 PCC への変更により、エネルギーペナルティ起因の COE 増分が小さくなった。また、両図それぞれについて、a)と b)、c)と d)の比較でみるように、発電所の資本費償還後の COE は、償還前に比べて、発電所の資本費の分だけ安くなる。さらに、a)と c)、b)と d)の比較でみるように、ケース A (米国) の COE はケース B (日本) に比べて顕著に安い。この結果は、主に米国の燃料価格が日本に比べて安いことに起因する。

図 6. 7a)～d)および図 6. 8a)～d)に、NGCC および PCPP それぞれの場合における CO₂

分離回収コストの内訳を示す。両図に示すように、CO₂分離回収コストにおいて、資本費およびエネルギーペナルティ起因のコストの占める割合が大きい。両図の a)と c), b)と d)の比較でみるように、ケース B（日本）のエネルギーペナルティ起因のコストは、ケース A（米国）に比べて大きい。この結果は、主に日本の燃料価格が米国に比べて高いことに起因する。また、CO₂分離回収コストのうち、エネルギーペナルティ起因のコストは、MEA から AMP/PZ への吸収液変更、プロセス改良および仮想 PCC への変更により減少した。当然ながら、燃料価格の高いケース B（日本）は、燃料価格がより安いケース A（米国）に比べて、仮想 PCC（Hypo.）と MEA の分離回収コストの差が大きい。

図 6. 9a)～d)に、各ケースにおける AMP/PZ の未劣化液および模擬劣化液の分離回収コストの結果を示す。同図に示すように、いずれのケースにおいても、FA loading すなわちギ酸濃度の増加に伴い、CO₂分離回収コストは非線形的に増加した。劣化生成物の蓄積がコストに及ぼす影響については、6.4.3 節で後述する。

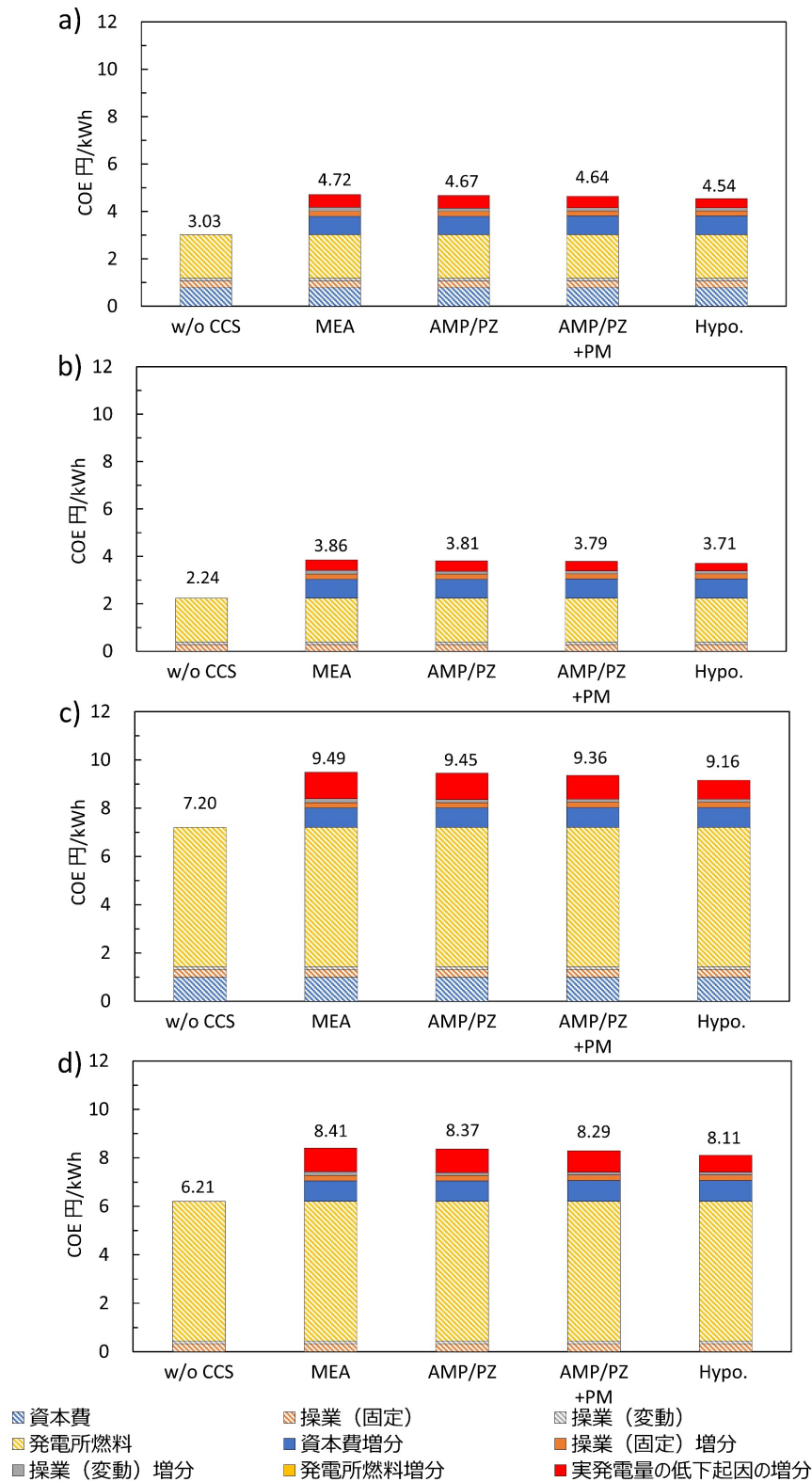


図 6.5 NGCC における発電コスト ケース A (米国) の a)発電所 CAPEX 償還前, b)発電所 CAPEX 償還後, ケース B (日本) の c)発電所 CAPEX 償還前, d)発電所 CAPEX 償還後

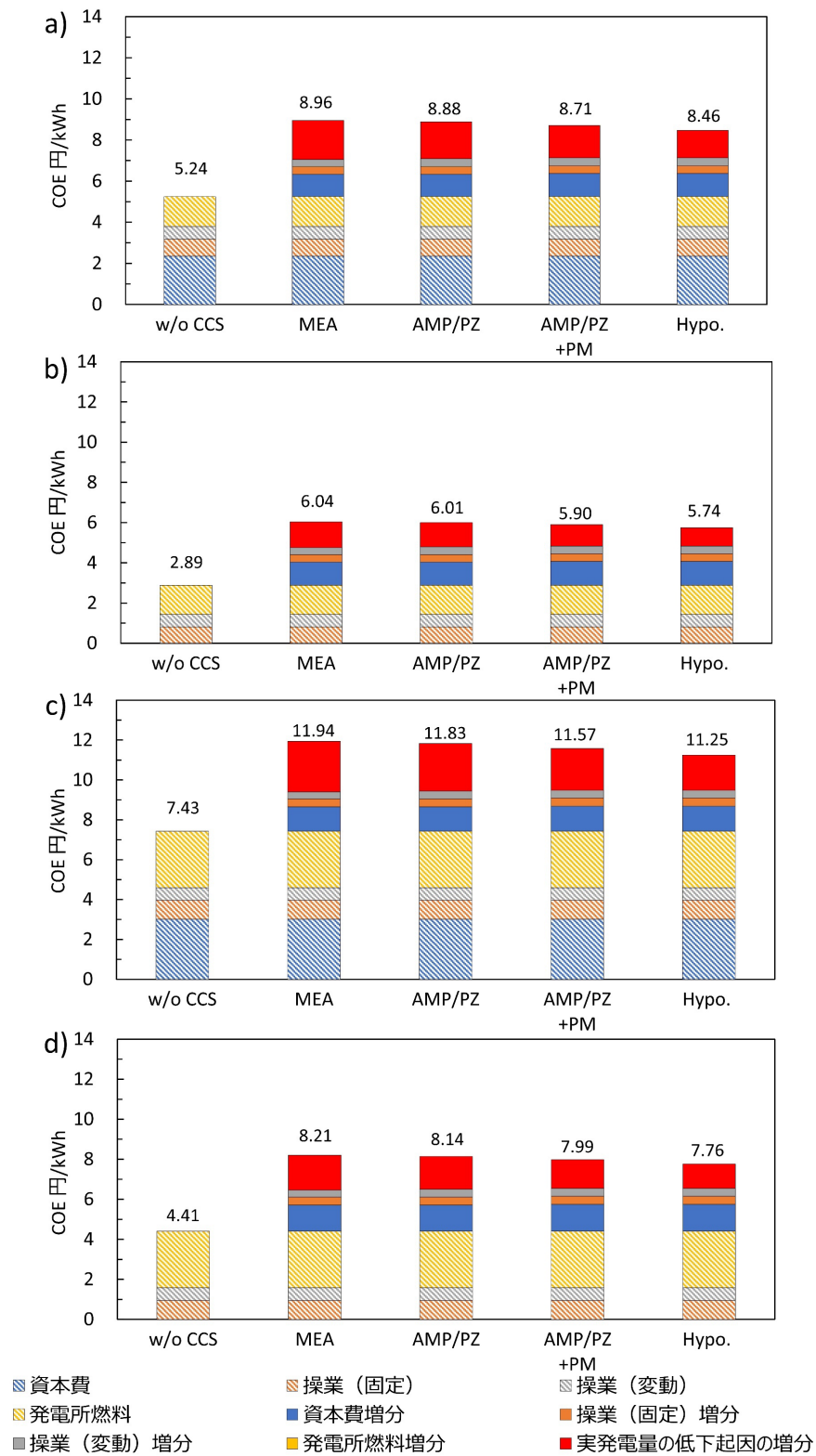


図 6.6 PCPP における発電コスト ケース A (米国) の a)発電所 CAPEX 償還前, b)発電所 CAPEX 償還後, ケース B (日本) の c)発電所 CAPEX 償還前, d)発電所 CAPEX 償還後

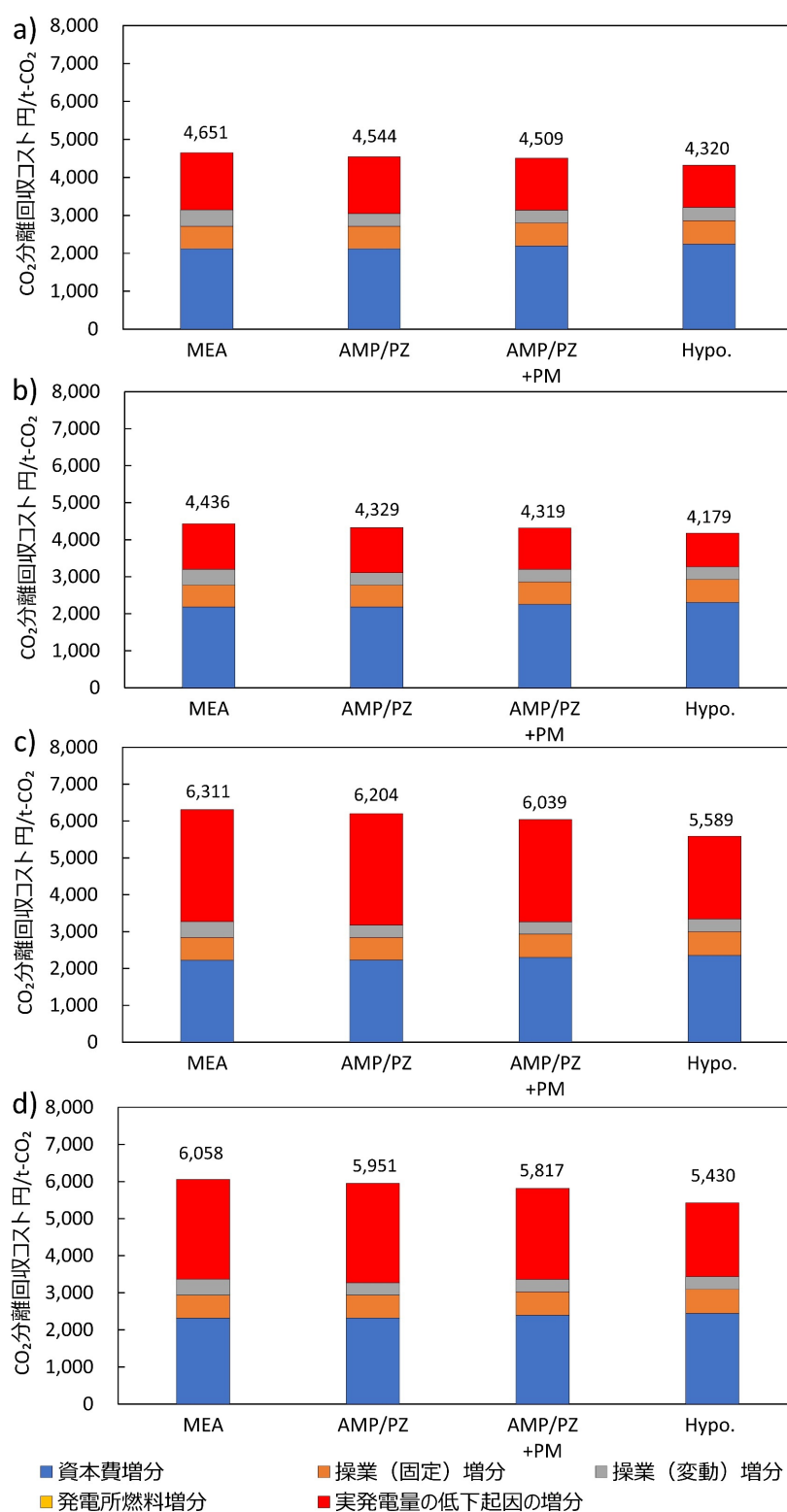


図 6.7 NGCC における CO₂ 分離回収コスト ケース A (米国) の a) 発電所 CAPEX 償還前, b) 発電所 CAPEX 償還後, ケース B (日本) の c) 発電所 CAPEX 償還前, d) 発電所 CAPEX 償還後

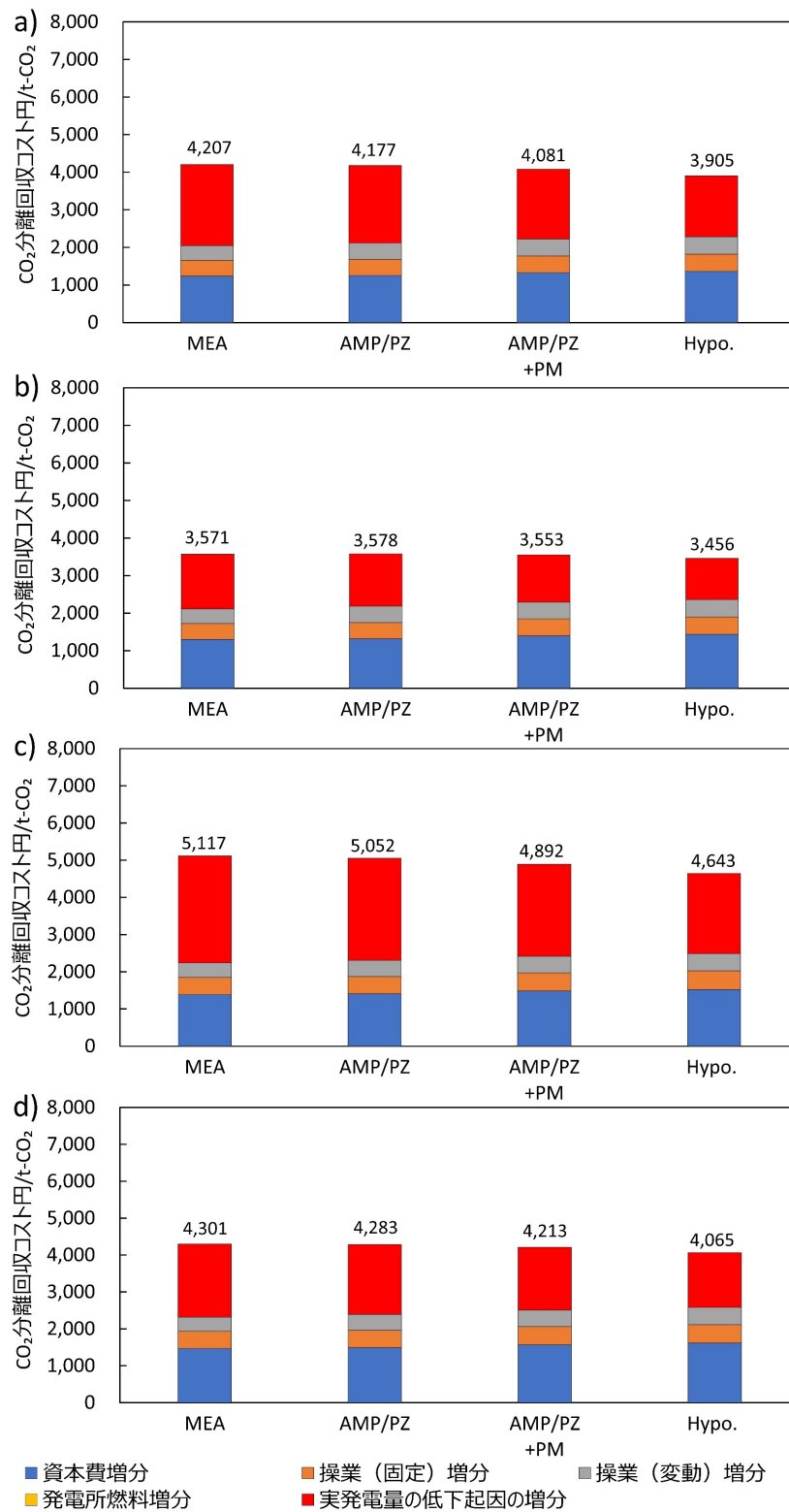


図 6. 8 PCPP における CO₂ 分離回収コスト ケース A (米国) の a) 発電所 CAPEX 償還前, b) 発電所 CAPEX 償還後, ケース B (日本) の c) 発電所 CAPEX 償還前, d) 発電所 CAPEX 償還後

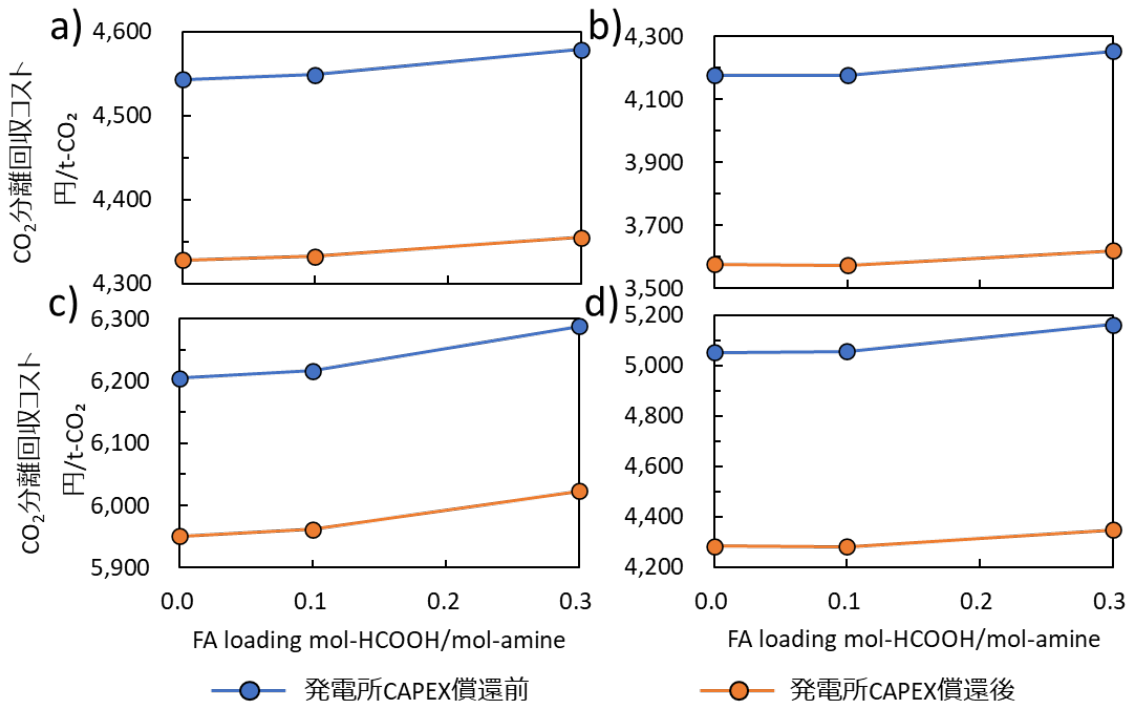


図 6.9 AMP/PZ の未劣化液および模擬劣化液の CO₂ 分離回収コスト ケース A (米国) の a)NGCC, b)PCPP, ケース B (日本) の c)NGCC, d)PCPP

6.4.2 CO₂ 輸送, 貯留コスト

6.4.2.1 ケース A (米国)

ケース A (米国) の輸送および貯留コストは, NETL の試算結果を引用し 2020 年の日本円に換算することで, それぞれ 217 円/t-CO₂, 875 円/t-CO₂ となった。

6.4.2.2 ケース B (日本)

図 6.10a)に船舶一往復の所要時間 100 h の内訳を示す。本計算で想定した 5 Mt/year の CO₂ 輸送量では, 容量 30 kt-CO₂ の輸送船が 2 艘必要であった。また, 船舶輸送コストは, 1,607 円/t-CO₂ であった。図 6.10b)に, 船舶輸送コストについて, 各サブプロセスの内訳および CAPEX と OPEX での内訳をそれぞれ示す。各サブプロセスの内訳において, 積荷, 荷卸しのコストは, 他のプロセスに比べて十分小さかったため, 凡例を省略した。同図より, 液化プロセスと船舶輸送のコストが支配的であることがわかる。貯留コストは, 前述の通り, 苫小牧実証事業の報告書内でのコスト試算の結果である 1,517 円/t-CO₂ をそのまま引用した(経済産業省, 2020)。

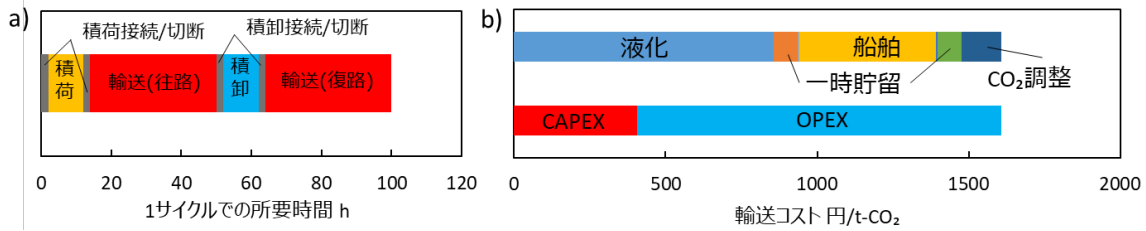


図 6.10 a)船舶一往復の所要時間, b) 船舶輸送コスト

6.4.3 CCS 全体のコスト

図 6.11a)～d)および図 6.12a)～d)に, NGCC および PCPP それぞれの場合における CO₂ 輸送および貯留を含む COE とその内訳を示す. NGCC の場合の輸送および貯留を含めた COE は, ケース A (米国) の発電所 CAPEX 償還前後およびケース B (日本) の発電所 CAPEX 償還前後において, 分離回収のみ含めた場合に比べて, それぞれ 8%, 10%および 12%, 13%増加した. また, PCPP の場合の輸送および貯留を含めた COE は, ケース A (米国) の発電所 CAPEX 償還前後およびケース B (日本) 発電所 CAPEX 償還前後において, 分離回収のみ含めた場合に比べて, それぞれ 11%, 16%および 22%, 32～33%増加した. 図 6.11 と図 6.12 の比較からわかるように, 今回想定したように CO₂ 回収率が同じ場合, NGCC は, PCPP に比べ被分離ガスの CO₂ 濃度は低くエネルギー効率の観点で不利であるものの, 単位発電量当たりの CO₂ 排出量が少ないため, CCS 導入に伴う COE 増分が小さくなる. 図 6.11a), b)に示すように, 特にケース A (米国) においては CCS を導入しても COE は 5 円/kWh 程度であり, 安価な燃料を利用できる場合において, CCS 付き NGCC は安価で低炭素かつ出力調整可能な電源として有効であることが示唆された. 一方, 図 6.12c), d)に示すように, CCS 付き PCPP は, 特に日本など輸送・貯留コストが高い場合には大幅な COE 増大を伴う.

図 6.13a)～d)および図 6.14a)～d)に, NGCC および PCPP それぞれの場合における CO₂ avoided コストとその内訳の結果を示す. 仮想 PCC を除く既存の PCC システムを導入した NGCC の CO₂ avoided コストは, ケース A (米国) およびケース B (日本) のそれぞれにおいて, 6,100～6,600 円/t-CO₂ および 10,100～10,900 円/t-CO₂ であった. また, 仮想 PCC を除く既存の PCC システムを導入した PCPP の CO₂ avoided コストは, ケース A (米国) およびケース B (日本) のそれぞれにおいて, 5,800～7,000 円/t-CO₂ および 9,000～10,700 円/t-CO₂ であった. 図 6.13a)～d)および図 6.14a)～d)に示すように, ケース B のコストがケース A に比べて高い理由としては, 日本の輸送・貯留コストが米国に比べて高いこと, 燃料価格の違いに起因して日本のエネルギーペナルティ起因のコストが米国に比べて高いことが挙げられる. 輸送と貯留の合計が NGCC および PCPP の CO₂ avoided コスト全体に占める割合としては, ケース A (米国) で 18～21%および 20～24%であるのに対し, ケース B (日本) では 32～35%および 37～42%に増加する. また, エネルギーペナルティ起因のコストもケース B (日本) は高く, ケース A (米国) の約 2.1 倍 (NGCC) お

よび約 1.3 倍 (PCPP) になっている。

図 6. 13a)～d)および図 6. 14a)～d)に示すように、CO₂ avoided コストのうち分離回収段階の内訳としては、CO₂分離回収コストと同様に、資本費およびエネルギーペナルティ起因のコストの占める割合が大きい。MEA から AMP/PZ への吸収液変更、プロセス改良および仮想 PCC への変更により、CO₂ avoided コストは 500～1,200 円/t-CO₂ (NGCC) および 500～1,400 円/t-CO₂ (PCPP) 削減できており、エネルギーペナルティの低減はコストに対して一定のインパクトがあると言える。

図 6. 15a)および b)に、NGCC および PCPP の CO₂ avoided コストの現状値 (AMP/PZ +PM) と仮想的な目標値の二つの場合における分離回収部分の詳細内訳 (ケース B 日本、発電所 CAPEX 償還前)を示す。仮想的な目標値では、分離回収システムに前述の仮想 PCC (Hypo.)を用い、かつ吸収塔、再生塔および RLHX のサイズがそれぞれ 30%削減されたと仮定して資本費を計算した。また、アミンロスも 30%削減されたと仮定して操業変動費を計算した。同図に示すように、現状値と目標値の差は、主に吸収塔の資本費と蒸発潜熱と液昇温熱由来の再生熱量によるエネルギーペナルティ起因のコストにある。特に、NGCC の場合は、排ガス CO₂ 濃度の違いにより PCPP に比べて多くの PCC トレインが必要になるため、吸収塔サイズ削減のコストへのインパクトは大きくなる。したがって、今後の CO₂ 分離回収における研究開発の指針として、再生熱量のさらなる削減と吸収塔サイズ削減が重要であることが示された。第 3 章で述べたように、再生熱量において蒸発潜熱と液昇温熱はトレードオフの関係にあり、単一の手段による大幅な削減は難しい。それゆえ、吸収液の選定、プロセス改良および運転条件の最適化を組み合わせることが重要である。また、速い CO₂ 吸収速度、低い粘度をもつ吸収液および比表面積の大きい充填材の利用は、吸収塔サイズ削減を可能にする。近年は、今回用いた AMP/PZ のように、高い CO₂ 吸収容量と速い CO₂ 吸収速度の両立を目的としてブレンド液を用いることが多いが、そのアミンの配合比の最適化を試みることも上記二つの指針を目指す上で価値がある。

図 6. 16a)～d)に、各ケースにおける AMP/PZ の未劣化液および模擬劣化液の CO₂ avoided コストを示す。いずれのケースにおいても、FA loading すなわちギ酸の濃度増加に伴い、CO₂ avoided コストは非線形的に増加した。同図の FA loading=0.1 の場合にみるように、劣化により酸性物質が蓄積しても、4.6.1 節で述べた通り、酸性物質が各液特性に対して与える異なる二つの影響が相殺され、運転特性の変化が軽微である限り、顕著なコスト増大には至らないと考えられる。一方、同図の FA loading=0.3 の場合にみるように、劣化生成物が過度に蓄積し再生熱量が増加すれば、数百円/t-CO₂ 程度コストが増大し得る。また、第 2 章で述べた通り、劣化生成物濃度を低く (<~0.2 wt%) 保つためにはより多くの吸収液をリクレメーション処理する必要があり、大型の装置が必要になるだけでなく、リクレメーションによるアミンロスも増大するため、コストが顕著に増大 (>5 €/MT-CO₂ captured) する (Nielsen, 2018)。したがって、実運転においては、リクレメーションにより劣化生成物濃度を許容範囲に保ちつつ、運転条件の適切な変更により再生熱量を維持していくことで、コス

トを維持した長期運転が期待できる。

図 6. 15a)および b)の目標値にみるように、再生熱量のさらなる低減や塔サイズの縮小でコストが削減されたとしても、操業に必要不可欠なエネルギー起因のコスト、諸設備の資本費および操業固定費など技術的に削減困難なコスト（同図中の単色塗りつぶし以外の項目）は、CO₂分離回収の中で大きな割合として残る。2.6.1 節で述べたように、発電所を対象とした商用規模の分離回収プロジェクトは、現時点で 2 件あり、今後数年でも数件計画されている。成長曲線においては、First of a kind (FOAK) と Nth of a kind (NOAK) の間に位置する技術と言え、技術的なアプローチだけでなく、商用規模のプロジェクト実装を増やしていくことも必要である。普及が進んでいくにつれ、設備の量産化、モジュール化による資本費削減(GCCSI, 2021b)およびリスク軽減による間接費削減が見込める。また、船舶輸送などは、ノルウェーの Longship プロジェクト(GCCSI, 2021a)など商用事業がまさに実装されつつあって FOAK に近い技術と言え、商用規模のプロジェクト実装が一層重要である。

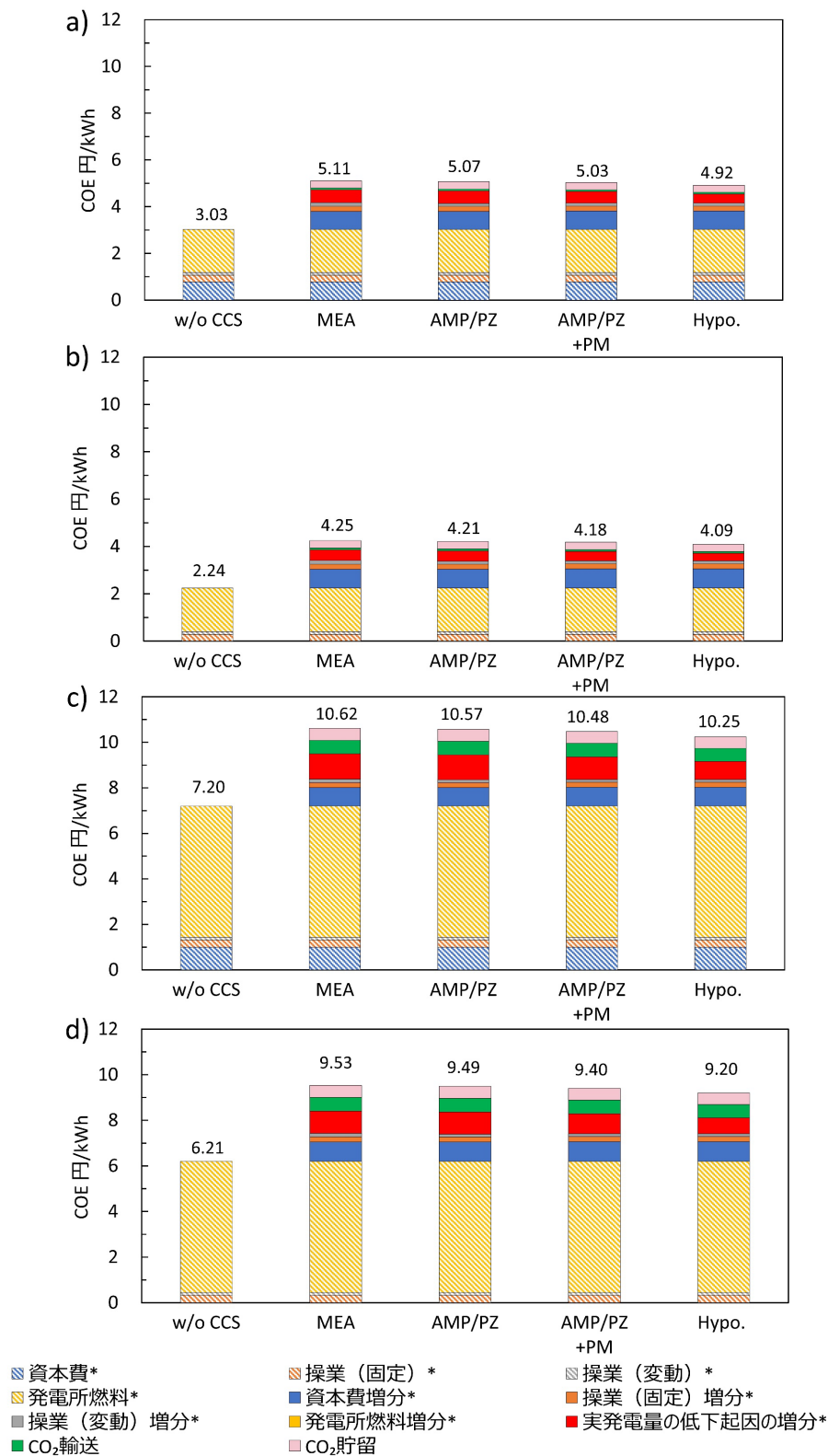


図 6.11 NGCC における発電コスト ケース A (米国) の a)発電所 CAPEX 償還前, b)発電所 CAPEX 償還後, ケース B (日本) の c)発電所 CAPEX 償還前, d)発電所 CAPEX 償還後 *は発電所と CO₂ 分離回収設備における内訳を表す。

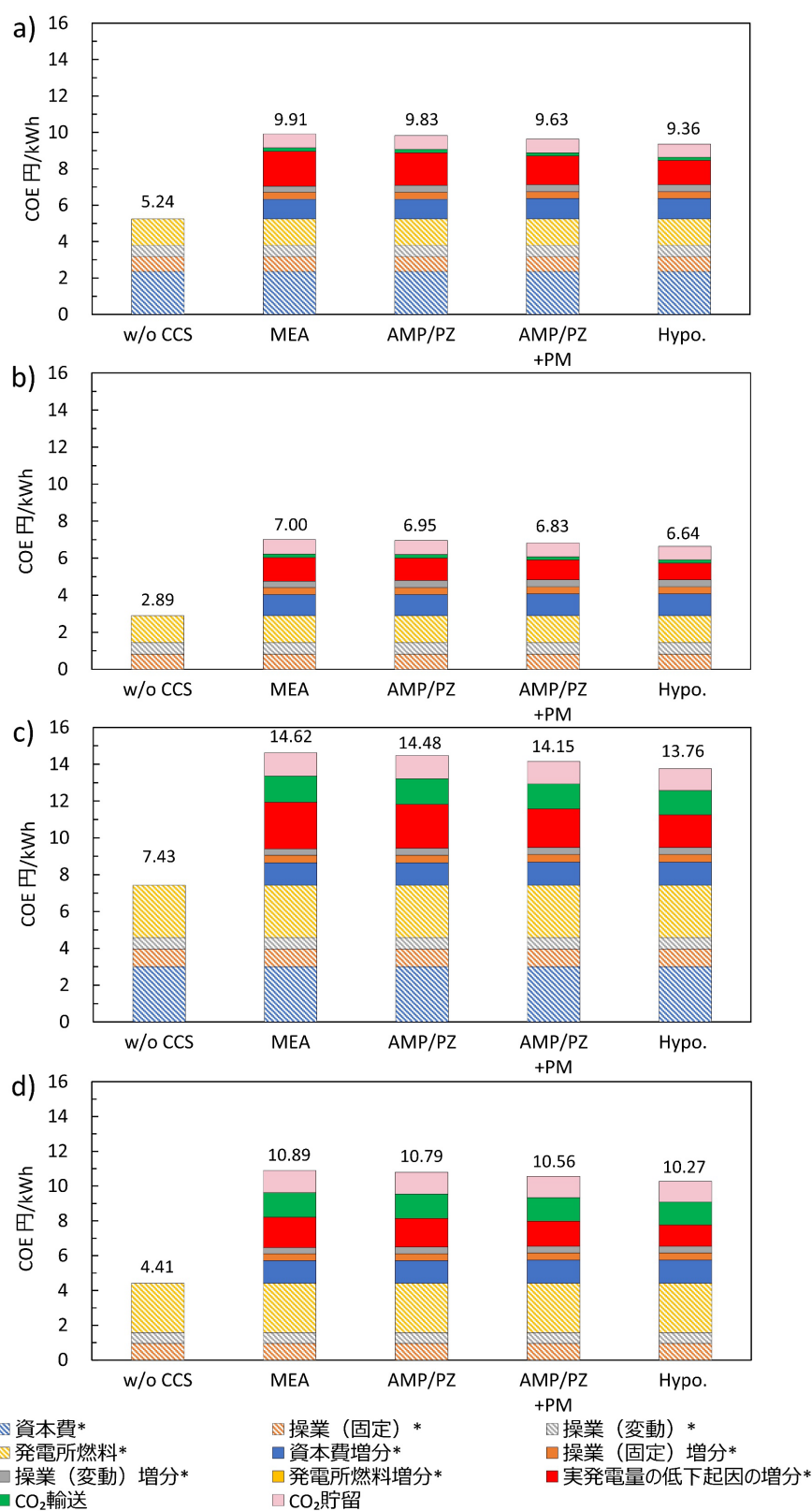


図 6.12 PCPP における発電コスト ケース A（米国）の a)発電所 CAPEX 償還前, b)発電所 CAPEX 償還後, ケース B（日本）の c)発電所 CAPEX 償還前, d)発電所 CAPEX 償還後 *は発電所と CO₂ 分離回収設備における内訳を表す。

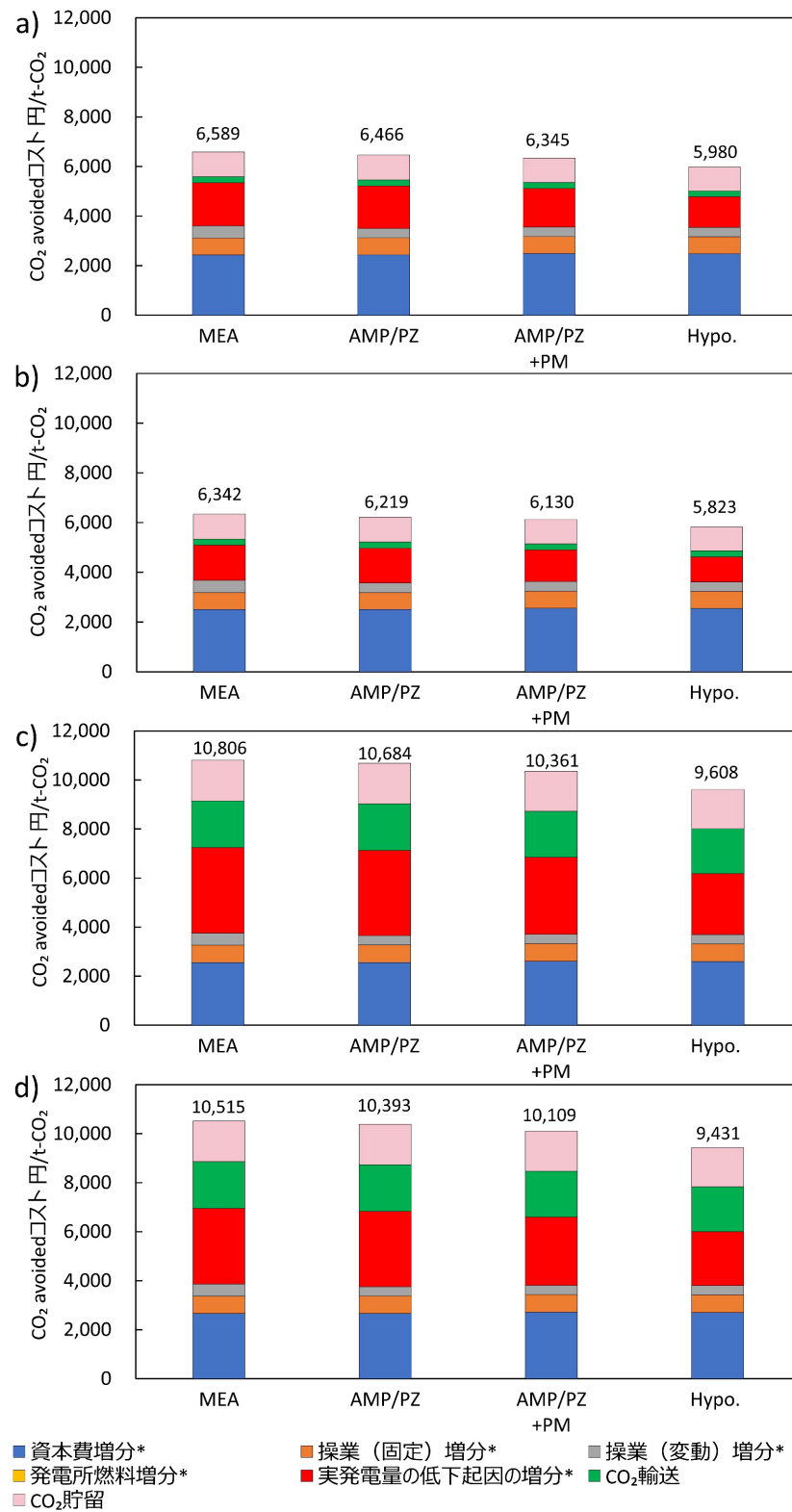


図 6.13 NGCC における CO₂ avoided コスト ケース A（米国）の a)発電所 CAPEX 償還前, b)発電所 CAPEX 償還後, ケース B（日本）の c)発電所 CAPEX 償還前, d)発電所 CAPEX 償還後 *は CO₂分離回収設備における内訳を表す.

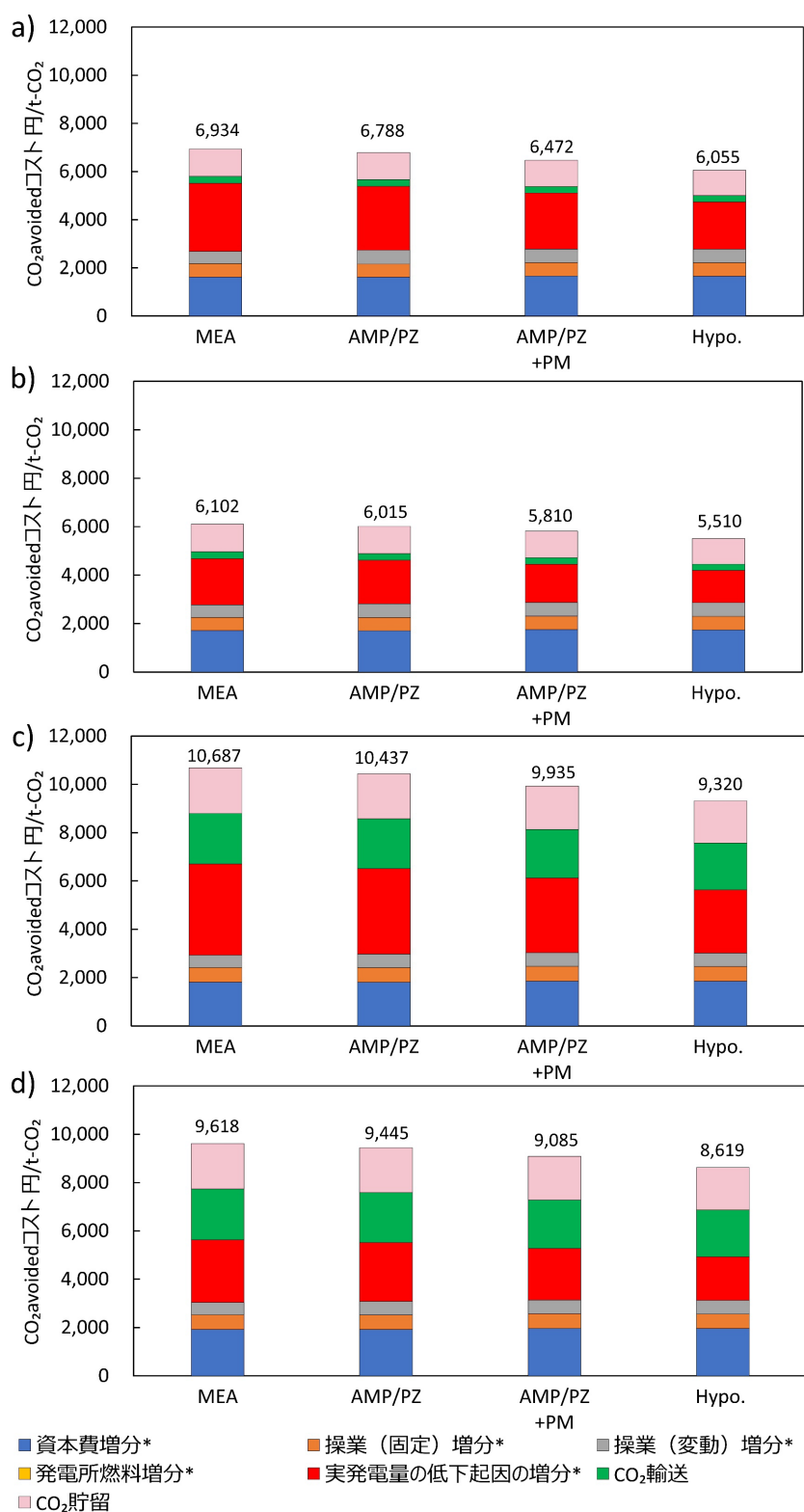


図 6.14 PCPP における CO₂ avoided コスト ケース A (米国) の a)発電所 CAPEX 償還前, b)発電所 CAPEX 償還後, ケース B (日本) の c)発電所 CAPEX 償還前, d)発電所 CAPEX 償還後 *は CO₂ 分離回収設備における内訳を表す。

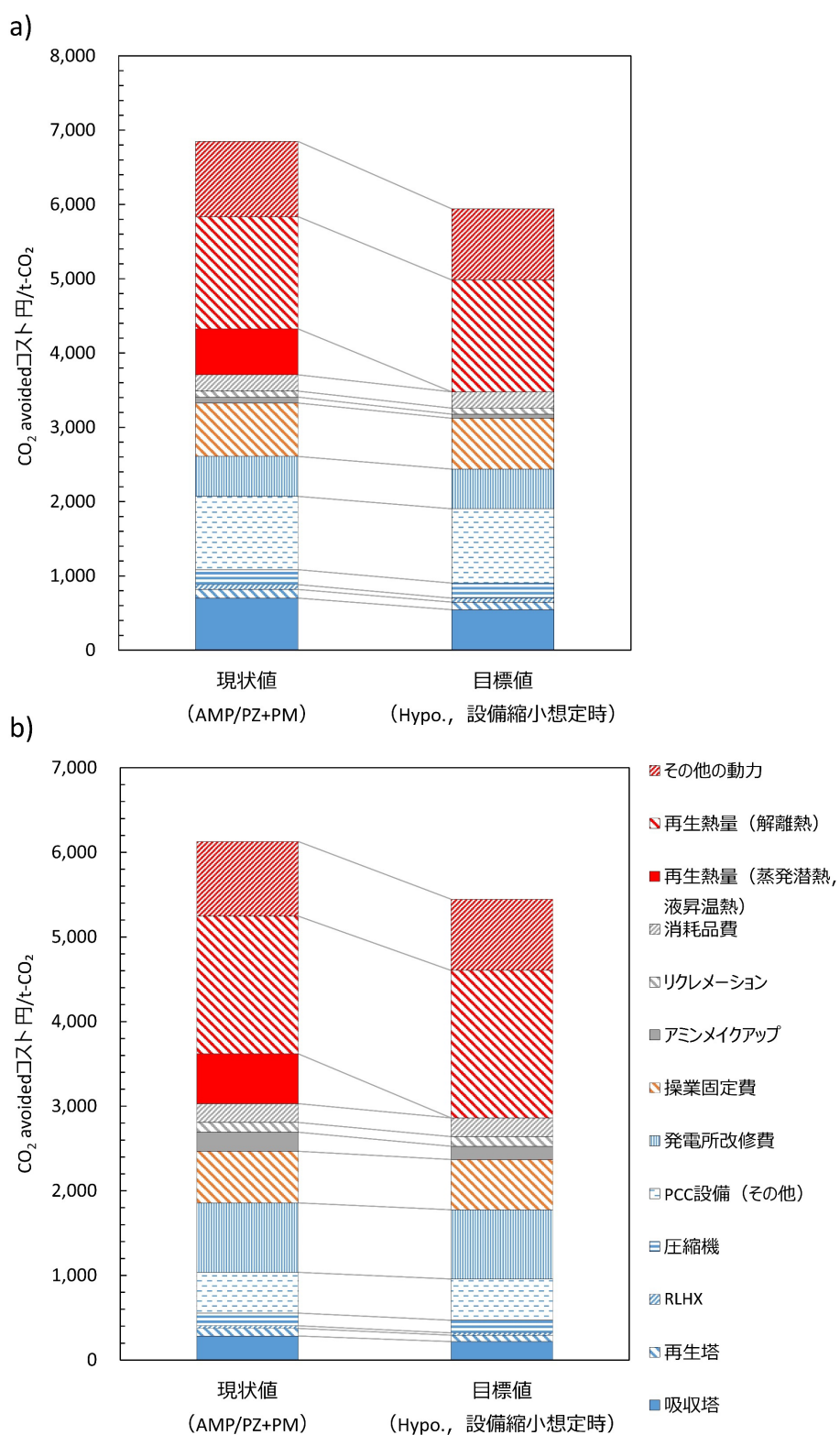


図 6.15 CO₂ avoided コストの現状値と仮想的な目標値における分離回収部分の詳細内訳
(ケース B 日本, 発電所 CAPEX 償還前) a)NGCC, b)PCPP

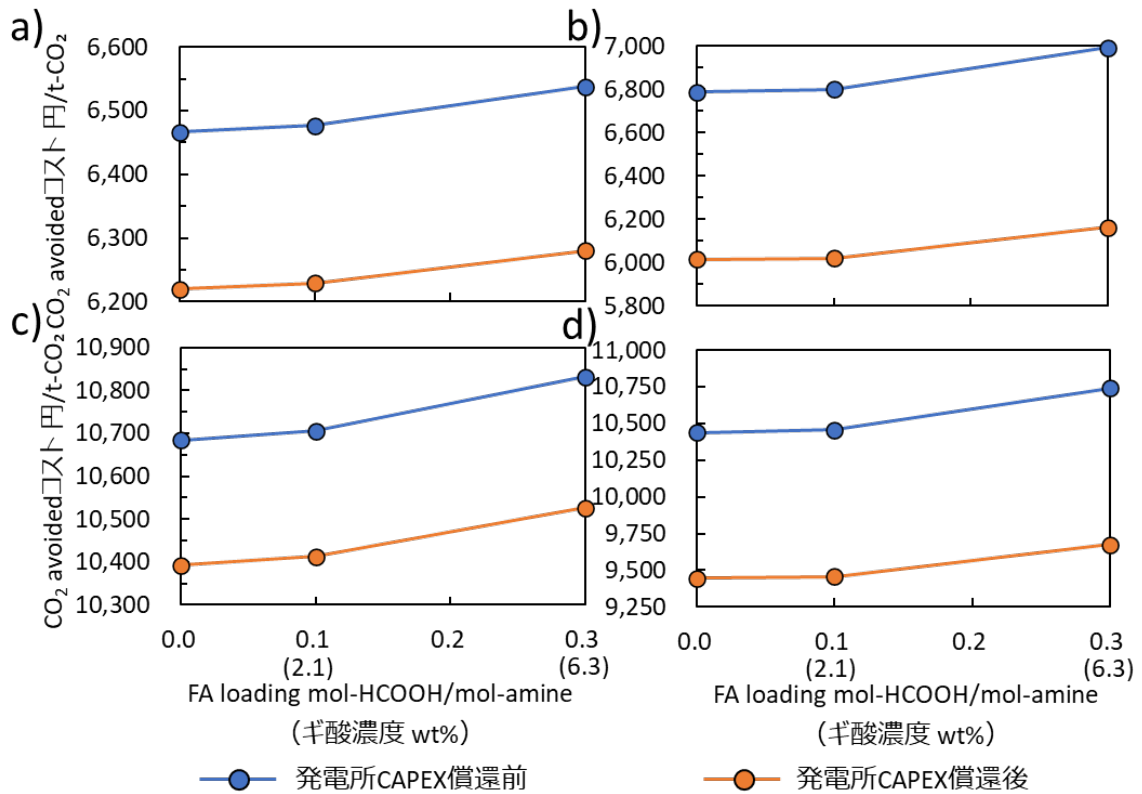


図 6.16 AMP/PZ の未劣化液および模擬劣化液の CO₂ avoided コスト ケース A (米国) の a)NGCC, b)PCPP, ケース B (日本) の c)NGCC, d)PCPP

6.5 まとめ

本章では、第3章と第4章で実施した火力発電所へのアミン PCC 適用のプロセスシミュレーションの結果をもとに、CO₂ 分離回収コストを試算した。また、CCS のコストの全体像を把握するため、分離回収・圧縮、輸送および貯留の全段階（フルチェーン）を含めた CO₂ avoided コストを試算した。なお、コストが比較的低いと想定されるケース A (米国) および比較的高いと低いと想定されるケース B (日本) の両方で試算し、エネルギーペナルティ削減、主要劣化生成物の蓄積などがコストに及ぼす影響について評価した。また、理想的な再生熱量を達成可能な仮想 PCC システムを用いた場合での試算も実施した。以上の結果から、以下のことがわかった。

- ① 仮想 PCC を除く既存の PCC システムを導入した NGCC の CO₂ avoided コストは、ケース A (米国) およびケース B (日本) のそれぞれにおいて、6,100～6,600 円/t-CO₂ および 10,100～10,900 円/t-CO₂ であった。また、既存の PCC システムを導入した PCPP の CO₂ avoided コストは、ケース A (米国) およびケース B (日本) のそれぞれにおいて、5,800～7,000 円/t-CO₂ および 9,000～10,700 円/t-CO₂ であった。
- ② CO₂ avoided コストのうち分離回収段階の内訳としては、CO₂ 分離回収コストと同様に、資本費、および実発電量の低下すなわちエネルギーペナルティ起因のコストの占める割合が大きい。MEA から AMP/PZ への吸収液変更、プロセス改良および仮想 PCC

への変更により、CO₂ avoided コストは、500～1,200 円/t-CO₂ (NGCC) および 500～1,400 円/t-CO₂ (PCPP) 削減できており、エネルギーペナルティの低減はコストに対して一定のインパクトがあると言える。CO₂ avoided コストの分離回収部分においては、主に吸収塔の資本費と蒸発潜熱と液昇温熱由来の再生熱量によるエネルギーペナルティ起因のコストに削減の余地がある。これらを削減していくためには、プロセス改良および運転条件の最適化に加え、アミン選定や配合比の調整、比表面積の大きい充填材の利用が重要である。

- ③ 発電コストおよび CO₂ avoided コストは、燃料価格や輸送、貯留コストに大きく依存する。また、今回想定したように CO₂ 回収率が同じ場合、NGCC は、PCPP に比べ被分離ガスの CO₂ 濃度は低くエネルギー効率の観点で不利であるが、単位発電量当たりの CO₂ 排出量が少ないため、CCS 導入に伴う COE 増分が小さくなる。特にケース A (米国) における CCS 付き NGCC の COE は 5 円/kWh 程度であり、安価な燃料を利用できる場合において、同発電システムは、安価で低炭素かつ出力調整可能な電源として有効である。一方、CCS 付き PCPP は、特に日本など輸送・貯留コストが高い場合に、大幅な COE 増大を伴う。炭素価格市場が十分に成熟していない地域などで、CO₂ avoided コストよりもむしろ COE の増加が CCS 導入のネックになる場合は、NGCC への CCS 導入を優先させることが考えられる。
- ④ 主要劣化生成物の一つであるギ酸を AMP/PZ 水溶液に添加した模擬劣化液を用いた場合の CO₂ avoided コストは、ギ酸濃度の増加に伴い非線形的に増加した。CO₂ avoided コストは、ギ酸濃度 2 wt% 程度では軽微な変化にとどまったが、6 wt% 程度では最大で数百円/t-CO₂ 程度増大した。劣化により酸性物質が蓄積しても、酸性物質が各液特性に対して与える異なる二つの影響が相殺され、運転特性の変化が軽微である限り、顕著なコスト増大には至らないと考えられるが、過度な蓄積は回避すべきである。実運転において、リクレメーションにより劣化生成物濃度を許容範囲に保ちつつ、運転条件の適切な変更も適宜取り入れ、再生熱量を概ね維持することができれば、コストを維持した長期運転が期待できる。
- ⑤ 再生熱量の削減等で分離回収コストが削減されたとしても、操業に必要な不可欠なエネルギー起因のコスト、諸設備の資本費および操業固定費など技術的に削減困難なコストは、CO₂ 分離回収の中で大きな割合として残る。それゆえ、技術的なアプローチだけでなく、商用規模のプロジェクト実装を増やし、Learning-by-doing によるコスト削減を進めていくことが期待される。特に、船舶輸送など FOAK に近い技術の実装プロジェクトを増やしていくことが必要である。

6 章での主な記号

C_{CO_2} CO₂ 回収量 t/MWh

CAPEX Capital expenditure (資本費) 円/year

CF	Capacity factor (設備稼働率)
COE	Cost of electricity (発電コスト) 円/MWh
E_{CO_2}	CO ₂ 排出量 t/MWh
Fuel	燃料コスト 円/year
FCR	Fixed charge rate
MW	実発電量 MW
OC	Operating cost (操業コスト) 円/year

Subscripts

CCS	Carbon capture and storage
FIX	Fixed (固定費)
PCC	Post-combustion CO ₂ capture
VAR	Variable (変動費)
w/o	Without

参考文献

- al Baroudi, H., Awoyomi, A., Patchigolla, K., Jonnalagadda, K., & Anthony, E. J. (2021). A review of large-scale CO₂ shipping and marine emissions management for carbon capture, utilisation and storage. *Applied Energy*, 287, 116510. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116510>
- Budinis, S., Krevor, S., Dowell, N. mac, Brandon, N., & Hawkes, A. (2018). An assessment of CCS costs, barriers and potential. *Energy Strategy Reviews*, 22, 61–81. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2018.08.003>
- Chou, V., Keairns, D., Kuehn, N., Lewis, E., Pinkerton, L., Varghese, E., & Woods, M. (2013). *COST AND PERFORMANCE OF RETROFITTING NGCC UNITS FOR CARBON CAPTURE*. <https://doi.org/10.2172/1504670>
- Chou, V., Kuehn, N., Lewis, E., Turner, M., & Woods, M. (2016). *Eliminating the derate of carbon capture retrofits*. <https://doi.org/doi:10.2172/1510790>
- Feron, P. H. M., Cousins, A., Jiang, K., Zhai, R., & Garcia, M. (2020). An update of the benchmark post-combustion CO₂-capture technology. *Fuel*, 273, 117776. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117776>
- Feron, P. H. M., Cousins, A., Jiang, K., Zhai, R., Shwe Hla, S., Thiruvengkatachari, R., & Burnard, K. (2019). Towards zero emissions from fossil fuel power stations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 87, 188–202. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.018>
- GCCSI. (2021a). *Global status of CCS 2021*.

- <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/global-status-of-ccs-2021/>
- GCCSI. (2021b). *TECHNOLOGY READINESS AND COSTS OF CCS*. <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/technology-readiness-and-costs-of-ccs/>
- Grant, T. (2019). *QUALITY GUIDELINES FOR ENERGY SYSTEM STUDIES Carbon Dioxide Transport and Storage Costs in NETL Studies*. <https://doi.org/10.2172/1567183>
- Heldebrant, D. J., Koech, P. K., Glezakou, V. A., Rousseau, R., Malhotra, D., & Cantu, D. C. (2017). Water-Lean Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture: Fundamentals, Uncertainties, Opportunities, and Outlook. *Chemical Reviews*, 117(14), 9594–9624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00768>
- IEAGHG. (2014). *Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-combustion CO₂ Capture*. <https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/989-2014-02-evaluation-of-reclaimer-sludge-disposal-from-CO2-pcc-process>
- IEAGHG. (2020). *The Status and Challenges of CO₂ Shipping Infrastructures*.
- International Energy Agency. (2020). *Energy technology perspectives special report on carbon capture utilisation and storage CCUS in clean energy transitions*. <https://doi.org/10.1787/208b66f4-en>.
- Irlam, L. (2017). *GLOBAL COSTS OF CARBON CAPTURE AND STORAGE 2017 Update*. <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/global-costs-of-carbon-capture-and-storage/>
- Isogai, H., Myers, C. A., & Nakagaki, T. (2022). Cost estimation of CCS integration into thermal power plants in Japan. *Mechanical Engineering Journal*, 9(4), 1–18. <https://doi.org/10.1299/mej.22-00028>
- James, R., Zoelle, A., Keairns, D., Turner, M., Woods, M., & Kuehn, N. (2019). *COST AND PERFORMANCE BASELINE FOR FOSSIL ENERGY PLANTS VOLUME 1: BITUMINOUS COAL AND NATURAL GAS TO ELECTRICITY*. <https://doi.org/10.2172/1569246>
- Kim, I., & Svendsen, H. F. (2011). Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 390–395. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.05.003>
- Knudsen, J. N., Jensen, J. N., Vilhelmsen, P. J., & Biede, O. (2009). Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia*, 1(1), 783–790. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.104>
- Manzolini, G., Sanchez Fernandez, E., Rezvani, S., Macchi, E., Goetheer, E. L. V., & Vlucht,

- T. J. H. (2015). Economic assessment of novel amine based CO₂ capture technologies integrated in power plants based on European Benchmarking Task Force methodology. *Applied Energy*, 138, 546–558. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.066>
- Matuszewski, M., Chou, V., & Woods, M. (2013). *Quality Guideline for Energy System Studies: Estimating Plant Costs Using Retrofit Difficulty Factors*. <https://doi.org/10.2172/1513826>
- Matuszewski, M., Ciferno, J., Marano, J. J., & Chen, S. (2011). *Research and Development Goals for CO₂ Capture Technology*. <https://doi.org/10.2172/1597091>
- Mitsubishi heavy industries. (2004). *SHIP TRANSPORT OF CO₂*.
- Morgan, D., & Grant, T. (2014). *FE/NETL CO₂ saline storage cost model: model description and baseline results*. https://www.netl.doe.gov/projects/files/FY14_FENETLCO2SalineStorageCostModelDescriptionandBaselineResults_071814.pdf
- Morken, A. K., Pedersen, S., Kleppe, E. R., Wisthaler, A., Vernstad, K., Ullestad, Ø., Flø, N. E., Faramarzi, L., & Hamborg, E. S. (2017). Degradation and emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, 114, 1245–1262. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379>
- Moser, P., Wiechers, G., Schmidt, S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro, J., Goetheer, E., Charalambous, C., Saleh, A., van der Spek, M., & Garcia, S. (2021). ALIGN-CCUS: Results of the 18-month test with aqueous AMP/PZ solvent at the pilot plant at Niederaussem – solvent management, emissions and dynamic behavior. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 109(1), 103381. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103381>
- Nielsen, P. T. (2018). *Oxidation of piperazine in post-combustion carbon capture* [The University of Texas at Austin]. <http://hdl.handle.net/2152/68015>
- Oexmann, J., & Kather, A. (2010). Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.010>
- Psarras, P., He, J., Pilorgé, H., McQueen, N., Jensen-Fellows, A., Kian, K., & Wilcox, J. (2020). Cost Analysis of Carbon Capture and Sequestration from U.S. Natural Gas-Fired Power Plants. *Environmental Science and Technology*, 54(10), 6272–6280. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06147>
- Rochelle, G., Chen, E., Freeman, S., van Wagener, D., Xu, Q., & Voice, A. (2011). Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. *Chemical Engineering*

- Journal*, 171(3), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.011>
- Rubin, E. S., Davison, J. E., & Herzog, H. J. (2015). The cost of CO₂ capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 378–400. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.018>
- Theis, J. (2019). *Cost Estimation Methodology for NETL Assessments of Power Plant Performance*. <https://doi.org/10.2172/1567185>
- U.S. Energy Information Administration. (2022a). *Coal shipments to the electric power sector: price, by plant state, Annual*. <https://www.eia.gov/coal/data/browser/#/topic/45?agg=1,0&geo=vvvvvvvvvvvvo&freq=A&start=2008&ctype=linechart<ype=pin&rtype=s&pin=&rse=0&maptype=0>
- U.S. Energy Information Administration. (2022b). *Natural Gas Prices*. https://www.eia.gov/dnav/ng/ng_pri_sum_dcu_nus_a.htm
- USDOE. (2018). *FE/NETL CO₂ Transport Cost Model (2018): Description and User's Manual*.
- Zoelle, A., Keairns, D., Pinkerton, L. L., Turner, M. J., Woods, M., Kuehn, N., Shah, V., & Chou, V. (2015). *Cost and performance baseline for fossil energy plants volume 1a: bituminous coal (PC) and natural gas to electricity revision 3*. <https://doi.org/10.2172/1480987>
- エネルギー情報センター. (2021). 産業用油価格の推移. https://pps-net.org/heavy_oil_ac
- 日本LPガス協会. (2021). 燃料の発熱量・CO₂排出係数の一覧表. https://www.j-lpgas.gr.jp/nenten/data/CO2_ichiran.pdf
- 日本機械輸出組合. (2013). 2012年 *PCI/LF* (プラントコストインデックス/ロケーションファクター) 報告書.
- 日本機械輸出組合. (2021). 2020年 *PCI/LF* (プラントコストインデックス/ロケーションファクター) 報告書.
- 東京電力エナジーパートナー. (2022). 特別高圧電力 B. https://www.tepco.co.jp/ep/corporate/plan_h/plan08.html
- 環境省. (2016). 電気事業者別排出係数 (政府及び地方公共団体実行計画における温室効果ガス総排出量算定用) - 平成27年度実績 -. <http://www.env.go.jp/press/files/jp/104452.pdf>
- 環境省. (2020). *CCUSの早期社会実装会議 (第2回) 環境配慮型CCS 実証事業— 貯留技術について —*. <https://www.env.go.jp/content/900440720.pdf>
- 経済産業省. (2020). 苫小牧におけるCCS大規模実証試験 30万トン圧入時点報告書 (「総括報告書」).
- 財務省. (2021a). 財務省貿易統計 統計品別表: 検索結果. <https://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm?M=29&P=1,2,,,,,,4,1,2020,0,0,0>

2,270112099,,,,,,,,,,,,,,,,,20
財務省 . (2021b). 財務省貿易統計 統計品別表：検索結果 .
[https://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm?M=29&P=1,2,,,,,,,,,4,1,2020,0,0,0,](https://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm?M=29&P=1,2,,,,,,,,,4,1,2020,0,0,0,2,271111,,,,,,,,,,,,,,,,,20)
2,271111,,,,,,,,,,,,,,,,,20

第7章 結言と今後の展望

7.1 結言

今後の電力部門の脱炭素化に向け VRE を主軸とした電源構成が想定される中、出力調整可能な電源が不可欠であり、その選択肢の一つとして CCUS 付き火力発電を第1章で取り上げた。CO₂分離回収技術の中でも、アミン PCC は既に実用化済みであり、今後数十年間における大規模展開の可能性が最も高い重要技術であるが、現状では高いコストなどがネックとなり十分に普及していない。コスト削減に向け数々の技術開発があるものの、現状と目標値のギャップに着目したシステム評価は少なく、今後の開発の指針が明確に定まっていない。また、アミン PCC で吸収液が劣化した際の運転特性およびエネルギーペナルティへの影響についての理解と対策検討が不十分である。本論文では、アミン PCC の CCS 付き火力発電システムにおいて、(1)さらなるエネルギーペナルティとコストの削減に向けた指針を得ること、(2)同システムの吸収液劣化時においてエネルギーペナルティとコストを維持させることの二つを目的とし、以下の項目に取り組んだ。(1)については、システムの運転特性、吸収液の液特性および運転条件等の関係性について整理し、それらを適切に考慮した新たな評価方法により、既存の技術開発を取り入れたアミン PCC のシステム評価を実施した。また、上記システムを用いた場合の CCS コスト試算も実施した。(2)については、実運転での主要劣化生成物を含んだ模擬劣化液を対象としたシステム評価により、劣化が運転特性およびエネルギーペナルティへ及ぼす影響を調査した。また、プロセスシミュレータによる CAE を劣化時にも広げるため、劣化液の吸収液モデル構築の方法論について提案した。

第2章では、既往研究をレビューし、当該分野の現状と本研究の位置づけを明確化した。プロセスや吸収液の改良による再生熱量の削減効果あるいは再生熱量の内訳の変化を示した事例は数多くあるが、それでも削減できずに残った液昇温熱と蒸発潜熱に着目し、両者のそれぞれに関与する吸収液の液特性や運転条件についての課題や両者の削減を阻む制約要因を明確化する試みはほとんど見当たらなかった。このような評価を試みるにあたり、従来の再生熱量内訳の評価方法およびシステム内の機能連関の考慮については改善の余地があることを示した。また、吸収液劣化についての既往研究の総括より、劣化耐久性に優れたアミンを用いても酸化劣化進行はほとんど不可避であって劣化抑制策の効果はあくまで限定的であること、リクレメーションによる劣化生成物の完全な除去状態の維持は困難であることを述べた。したがって、実運転においては吸収液が劣化生成物を含んだ状態での操業が想定されるが、劣化生成物蓄積が液特性や運転特性へ及ぼす影響について、既往研究における理解と評価は断片的であることを述べた。また、実劣化液の運転特性を予測可能なシミュレーションモデルの構築等の試みは見当たらなかった。

第3章では、汎用シミュレータ Aspen Plus®を用いて、アミン PCC の CCS 付き火力発

電システムのシミュレーションモデルを構築し、吸収液未劣化時におけるシステムの運転特性を評価した。まず、PCCの吸収液モデルとして、MEA30 wt%水溶液およびAMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液の二つを構築した。また、化学吸収法プロセスおよびその導入対象であるPCPPとNGCCのプロセスシミュレーションモデルをそれぞれ構築した。その上で、上記吸収液を用いた標準プロセスと、AMP/PZ水溶液を用いた改良プロセスのそれぞれでシミュレーションを実施した。評価にあたっては、第2章で指摘した評価方法の課題を踏まえ、再生熱量内訳の評価方法およびシステム内の機能連関の考慮範囲を見直した。その結果、リッチ液の分岐投入(RS)は、蒸発潜熱を大幅に削減可能な数少ない有効な手段であるが、熱交換器の設計を最適化しても熱交換量は大幅には向上せず、液昇温熱の増大を招くことから、このトレードオフがさらなる大幅な再生熱量低減を阻む本質的要因であることが示された。それゆえ、今後は再生熱量の低減のみならず最終的な目標であるコスト削減まで考慮し、有効な比表面積が大きい充填材開発等の設備縮小化にも重点を置くことが重要であると結論付けた。

第4章では、主要な劣化生成物の一つであるギ酸をAMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液に添加した模擬劣化液を作製し、液特性試験および小規模CO₂回収試験を実施することで、ギ酸が液特性および運転特性に及ぼす影響を実験的に評価した。また、第3章で構築したモデルを用いて、アミンPCC付き火力発電システムで模擬劣化液を用いた場合のプロセスシミュレーションを実施した。なお、実運転では過度な劣化生成物の蓄積を回避した操業が想定されることから、本論文では、経験的な知見に基づく劣化生成物濃度の許容範囲(Cummings et al., 2007; IEAGHG, 2014; Kohl & Nielsen, 1997)内での操業を中心に評価した。その結果、ギ酸の添加により所与のCO₂ローディングにおける各液特性は変化するものの、実プロセスにおいて、過度にギ酸を添加した場合を除けば、気液平衡特性の変化に起因するCO₂ローディング域のシフトで主要な液特性の変化が相殺され、結果的に再生熱量等のエネルギーペナルティへの影響は軽微な範囲に収まることを見出した。また、ギ酸以外の主要な酸性の劣化生成物の物性やアミン吸収液の液特性のCO₂ローディング依存性についての追加的検討により、ギ酸で見られた上記の相反作用は、アミン種や生成する酸性物質の種類にほぼ例外なく当てはまると考えられる。したがって、排ガス中の酸化剤により酸性物質が蓄積する典型的なアミンの酸化劣化においては、再生熱量等のエネルギーペナルティの過度な増大は回避できる可能性がある。

第5章では、実運転において酸性物質以外にも多種多様な劣化生成物が生成される状況を想定し、このような複雑な組成をもつ実劣化液の運転特性を予測可能なシミュレーションモデル構築の方法論について検討した。具体的には、運転特性に対して支配的な影響を与える液特性を抽出し、実験により取得したそれらの液特性を、仮想物質を用いて劣化生成物の挙動を集散的に表現する方法によりモデルで模擬し、運転特性の予測を試みるという総体的アプローチを提案した。小規模CO₂回収試験の継続的運転で作製したMEA水溶液の劣化液を対象に、本アプローチを用いて主要な液特性を模擬し、運転特性の予測を試みた。

結果として、多種多様な劣化生成物を含む劣化液であっても、仮想物質をモデルに組み込み、同物質を反応物とする化学反応を考慮し、各液特性の可変係数を調整することにより、主要な液特性の模擬は可能であった。また、構築した劣化液モデルを組み込んだ分離回収のプロセスシミュレーションは、小規模 CO₂ 回収試験の模擬において、入熱量内訳、CO₂ 回収率および CO₂ ローディングなど主要な運転特性の劣化による変化を概ね予測することができた。すなわち、劣化液の化学的成分を同定することなく、最適な運転条件の探索をプロセスシミュレータ上で可能とする方法論を示した。

第6章では、第3章と第4章で実施したプロセスシミュレーションの結果をもとに、CO₂ 分離回収コストを試算した。また、理想的な再生熱量を達成可能な仮想 PCC システムを用いた場合の試算も実施した。CCS コストの全体像を把握するため、米国および日本の両ケースにおけるフルチェーン CCS を想定し、CO₂ avoided コストを試算した。仮想 PCC を除く既存の PCC システムを導入した NGCC の CO₂ avoided コストは、米国および日本のそれぞれにおいて、6,100～6,600 円/t-CO₂ および 10,100～10,900 円/t-CO₂ であった。また、既存の PCC システムを導入した PCPP の CO₂ avoided コストは、米国および日本のそれぞれにおいて、5,800～7,000 円/t-CO₂ および 9,000～10,700 円/t-CO₂ であった。これらの結果より、CO₂ avoided コストは、燃料価格や輸送、貯留コストに大きく依存することが示された。分離回収においては、主に吸収塔の資本費と蒸発潜熱と液昇温熱由来の再生熱量によるエネルギーペナルティ起因のコストに削減の余地がある。また、ギ酸を添加した模擬劣化液を用いた場合の CO₂ avoided コストは、ギ酸濃度 2 wt%程度では軽微な変化にとどまったが、6 wt%程度では最大で数百円/t-CO₂ 程度増大した。実運転においてコストを維持するには、リクレメーションにより劣化生成物濃度を許容範囲に保ち、再生熱量を維持することが必要である。

7.2 今後の展望

第6章のコスト試算では、分離回収において主に吸収塔の資本費および蒸発潜熱と液昇温熱由来の再生熱量によるエネルギーペナルティ起因のコストに削減の余地があることが示されたことから、再生熱量のさらなる削減と吸収塔サイズ削減が今後の研究開発指針となり得る。一方で、第3章では、再生熱量において蒸発潜熱と液昇温熱はトレードオフの関係にあり、単一の手段による大幅な削減は難しいことを指摘した。それゆえ、吸収液の選定、プロセス改良および運転条件の最適化を組み合わせることで再生熱量を可能な限り低減させることが必要である。また、速い CO₂ 吸収速度、低い粘度をもつ吸収液および比表面積の大きい充填材の利用は、吸収塔サイズ削減を可能にする。近年は、高い CO₂ 吸収容量と速い CO₂ 吸収速度の両立を目的としてブレンド液を用いることが多い。今回用いたヒンダードアミン AMP と加速助剤 PZ のブレンド液は、劣化耐性に優れていることもあり、次世代アミン PCC の有力な標準液候補である。第2章で述べたように、既に様々な研究機関、企業で吸収液の開発とスクリーニングは長年実施されており (Bernhardsen & Knuutila,

2017; IEAGHG, 2022; Li, 2015; Rochelle et al., 2011), 上記アミンあるいは既に提案されている代表的なアミンの性能を凌駕するヒンダードアミンあるいは加速助剤を見つけていくことは重要ではあるが容易ではない。それゆえ、既存ブレンド液の配合比の最適化を試みることも上記二つの指針を目指す上で価値がある。例えば、ヒンダードアミンの割合増加で CO_2 吸収容量を増やし、 CO_2 吸収速度の低下を安価でかつ比表面積の大きい充填材の利用で補うことができれば、再生熱量削減と吸収塔サイズ維持あるいは削減が可能となり、コスト低減が期待できる。

第4章では、AMP27 wt%/PZ13 wt%水溶液にギ酸を添加した模擬劣化液を評価した。ギ酸の添加による各液特性の変化は、気液平衡特性の変化に起因する CO_2 ローディング域のシフトで相殺され、結果的に再生熱量等のエネルギーペナルティへの影響は軽微であること、また、この相反作用はアミン種や生成する酸性物質の種類にほぼ例外なく当てはまることを述べた。今後、パイロットプラント等での連続運転で作製された、酸性物質を主要劣化生成物として含む実劣化液を対象に、液特性および運転特性を評価し、今回見出された上記のメカニズムについて検証することも必要となる。実運転においては、間欠的あるいは連続的なリクレメーションにより劣化生成物の濃度を管理した操業が想定される。酸性物質の一定量の蓄積が吸収液の分離回収性能の観点において許容される場合、発泡など操業上の問題の回避、リクレメーションのコストおよび劣化に伴うアミンロスの補填コストなどを総合的に考慮し、劣化生成物濃度の適切な許容範囲を考えていくことが重要となる。既往研究において、パイロットプラント等での実運転で、劣化生成物濃度の適切な許容範囲を検討した事例は見当たらないため、今後の課題と言える。

第5章では、劣化液の運転特性を予測可能なプロセスシミュレーションモデル構築の方法論について提案した。提案した総体的アプローチによる液特性模擬において、劣化生成物の組成についての情報は用いていない。したがって、本アプローチは、運転履歴、プラントおよび用いるアミン種などが異なる別の劣化液に対しても適用可能である。今後、他の劣化液に対しても本アプローチを適用し、液特性の模擬によって運転特性の予測を試みることで、方法論としての妥当性をさらに検証していくことが必要である。

第6章で示されたように、再生熱量低減などでコストが削減されたとしても、操業に必要不可欠なエネルギー起因のコスト、諸設備の資本費および操業固定費など技術的に削減困難なコストは、分離回収の中で依然として大きな割合を占める。今後は、技術的なアプローチだけでなく、商用規模のプロジェクト実装を増やし、Learning-by-doing によって経験曲線に基づいたコスト削減が期待される。CCS 技術の普及を推し進めることができれば、設備の量産化、モジュール化による資本費低減(GCCSI, 2021)やリスク軽減による間接費削減が見込める。船舶輸送など、FOAK に近い技術の実装プロジェクトを増やしていくことが特に重要である。

第6章では、安価な燃料を利用でき、かつ陸地での CO_2 輸送・貯留が可能な場合において、CCS 付き NGCC のコストは 5 円/kWh 程度に収まることが示された。 CO_2 回収率が同

じ場合、NGCC は、PCPP に比べて被分離ガスの CO₂ 濃度は低くエネルギー効率の観点で不利であるものの、単位発電量当たりの CO₂ 排出量が少ないため、CCS 導入に伴う COE 増分が小さくなる。炭素価格市場が十分に成熟していない地域などで、CO₂ avoided コストよりもむしろ COE の増加が CCS 導入のネックになる場合は、NGCC への CCS 導入を優先させることも一策である。

本論文の成果として、アミン PCC の CCS 付き火力発電における吸収液劣化を考慮したシステム評価に関する研究を行い、さらなるエネルギーペナルティとコスト低減に向けた指針が得られた。アミン PCC の CCS 付き火力発電システムの普及による電力部門のカーボンニュートラル化と供給安定化の両立を期待して結びとする。

参考文献

- Bernhardsen, I. M., & Knuutila, H. K. (2017). A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pKa. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 61, 27–48.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.021>
- Cummings, A. L., Smith, G. D., & Nelsen, D. K. (2007). Advances in amine reclaiming – why there’s no excuse to operate a dirty amine system. *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, 227–244.
- GCCSI. (2021). *TECHNOLOGY READINESS AND COSTS OF CCS*.
<https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/technology-readiness-and-costs-of-ccs/>
- IEAGHG. (2014). *Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-combustion CO₂ Capture*. <https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/989-2014-02-evaluation-of-reclaimer-sludge-disposal-from-co2-pcc-process>
- IEAGHG. (2022). *Prime Solvent candidates for next generation of PCC plants*.
- Kohl, A. L., & Nielsen, R. B. (1997). Mechanical design and operation of alkanolamine plants. In A. L. Kohl & R. B. Nielsen (Eds.), *Gas Purification* (5th ed., pp. 187–277). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-088415220-0/50003-3>
- Li, L. (2015). *Carbon Dioxide Solubility and Mass Transfer in Aqueous Amines for Carbon Capture* [The University of Texas at Austin].
<http://hdl.handle.net/2152/32321>
- Rochelle, G., Chen, E., Freeman, S., van Wagener, D., Xu, Q., & Voice, A. (2011). Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.011>

本ページは意図的に空白にしています.

付録 Aspen Plus® ENRTL-RK モデル の物性計算

(1) ENRTL-RK モデルの概要

本論文の第 3 章と第 4 章で構築した Aspen Plus®の吸収液モデルでは、物性推算モデルとして、ENRTL-RK を用いている。ENRTL-RK は、電解質の活量係数計算に Electrolyte non-random two-liquid (ENRTL) を、また、気体の状態方程式に Redlich-Kwong 式を用いるモデルである。しかしながら、Aspen Plus®が提供している CO₂ 分離回収用アミン吸収液の ENRTL-RK 例示モデル(Aspen Technology, 2008a, 2008b)では、Redlich-Kwong 式の代わりに、高圧でのフガシティ係数予測の観点で優れた Perturbed chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) 式が用いられている(Aspen Technology, 2008b)。本論文でも、上記の例示モデルに倣い、PC-SAFT 式を採用した ENRTL-RK モデルを用いている。以降、本論文で用いた ENRTL-RK モデルの各種物性推算式を示す。なお、より詳細な説明は、Aspen physical property system(Aspen Technology, 2012)やソフトウェア内の Help から参照可能である。

(2) 各種推算式

● モルエンタルピー

ENRTL-RK モデルにおいて、混合物のモルエンタルピーは式(A. 1)に示すように各化学種のモルエンタルピーとモル分率で表される。また、添え字の w , s および k はそれぞれ水、水以外の分子およびイオンを表す。式(A. 2), (A. 4) および (A. 5) に、水、水以外の分子およびイオンのモルエンタルピーの計算式をそれぞれ示す。また、Aspen Plus®内で、比熱は異なる二つの温度での混合物のエンタルピー差より算出される。本論文内でのモデルでは、理想気体比熱について、MEA, AMP および第 5 章の未知アミンの場合は式(A. 6)の Aspen ideal gas heat capacity polynomial 式 (CPIG) を、PZ とギ酸の場合は、式(A. 7)の DIPPR Equation 107 式 (CPIGDP) をそれぞれ用いた。式(A. 3)中の $\rho_i^{*,1}$ は純物質の密度である。蒸発潜熱について、MEA, PZ, ギ酸および未知アミンの場合は式(A. 9)の DIPPR 式を、AMP では式(A. 11)の Watson 式をそれぞれ用いた。表 A. 1 に、モルエンタルピー計算に關与する可変係数を示す。

$$H_m^* = x_w H_w^* + \sum_s x_s H_s^{*,1} + \sum_k x_k H_k^\infty + H_m^{*E} \quad (A. 1)$$

$$H_w^* = \Delta_f H_w^{*,ig} + \int_{298.15}^T C_{p,w}^{ig} dT - \Delta_{vap} H_w(T) + \int_{P_i^{*,1}}^P \left[V^{*,1} - T \left(\frac{\partial V^{*,1}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (A. 2)$$

$$V^{*,1} = 1/\rho_i^{*,1} \quad (\text{A. 3})$$

$$H_S^{*,1}(T) = \Delta_f H_S^{*,\text{ig}} + \int_{298.15}^T C_{p,s}^{\text{ig}} dT - \Delta_{\text{vap}} H_s(T) \quad (\text{A. 4})$$

$$H_k^{\infty} = \Delta_f H_k^{\infty,\text{aq}} + \int_{298.15}^T C_{p,k}^{\infty,\text{aq}} dT \quad (\text{A. 5})$$

$$C_{p,i}^{\text{ig}} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 + C_{6i}T^5 \quad \text{for } C_{7i} \leq T \leq C_{8i} \quad (\text{A. 6})$$

$$C_{p,i}^{\text{ig}} = C'_{1i} + C'_{2i} \left(\frac{C'_{3i}/T}{\sinh(C'_{3i}/T)} \right)^2 + C'_{4i} \left(\frac{C'_{5i}/T}{\cosh(C'_{5i}/T)} \right)^2 \quad \text{for } C'_{6i} \leq T \leq C'_{7i} \quad (\text{A. 7})$$

$$C_{p,i}^{\infty,\text{aq}} = C''_{1i} + C''_{2i}T + C''_{3i}T^2 + \frac{C''_{4i}}{T} + \frac{C''_{5i}}{T^2} + \frac{C''_{6i}}{\sqrt{T}} \quad \text{for } C''_{7i} \leq T \leq C''_{8i} \quad (\text{A. 8})$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_i = D_{1i}(1 - T_{ri})^{(D_{2i} + D_{3i}T_{ri} + D_{4i}T_{ri}^2 + D_{5i}T_{ri}^3)} \quad \text{for } D_{6i} \leq T \leq D_{7i} \quad (\text{A. 9})$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (\text{A. 10})$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_i(T) = \Delta_{\text{vap}} H_i(T_1) \left(\frac{1 - \frac{T}{T_{ci}}}{1 - \frac{T_1}{T_{ci}}} \right)^{a_i + b_i \left(1 - \frac{T}{T_{ci}} \right)} \quad \text{for } T > T_{\min} \quad (\text{A. 11})$$

表 A. 1 モルエンタルピー計算に関与する可変係数

式中の記号	モデル内の可変係数表記名
$\Delta_f H_i^{*,\text{ig}}$	DHFORM
$C_{1i} \sim C_{8i}$	CPIG/1~CPIG/8
$C'_{1i} \sim C'_{7i}$	CPIGDP/1~CPIGDP/7
$C''_{1i} \sim C''_{8i}$	CPAQ0/1~CPAQ0/8
$D_{1i} \sim D_{7i}$	DHVLDP/1~DHVLDP/7
T_{ci}	TC
$\Delta_{\text{vap}} H_i(T_1)$	DHVLWT/1
T_1	DHVLWT/2
a_i	DHVLWT/3
b_i	DHVLWT/4
T_{\min}	DHVLWT/5
$\Delta_f H_k^{\infty,\text{aq}}$	DHAQFM

● 活量係数

ENRTL-RK モデルにおいて、活量係数は、式(A. 12)により表される。同式において、

$\ln \gamma_i^{*PDH}$ および $\ln \gamma_i^{*Born}$ は、それぞれ Pitzer-Debye-Hückel 式および Born 式による長距離の相互作用 (Long-range interaction) の項である。これらの式については、Aspen physical property system (Aspen Technology, 2012) に詳細な説明がある。アミン PCC の吸収液モデル構築においては、一般的に、局所的な相互作用 (Local interaction) の項 ($\ln \gamma_i^{*lc}$) に関与する可変係数調整でフィッティングする。式(A. 13), (A. 14)および(A. 15)に、分子、カチオンおよびアニオンの局所的な相互作用 (Local interaction) の項をそれぞれ示す。添え字の ca , B はイオン, 分子を表す。

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*lc} \quad (A. 12)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_B^{*lc} = & \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_{B'} \frac{X_{B'} G_{BB'}}{\sum_k X_k G_{kB'}} \left(\tau_{BB'} - \frac{\sum_k X_k G_{kB'} \tau_{kB'}}{\sum_k X_k G_{kB'}} \right) \\ & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{Bc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{Bc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \\ & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{Ba,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{Ba,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \quad (A. 13)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{*lc} = & \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\ & + \sum_B \frac{X_B G_{cB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{cB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) \\ & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \quad (A. 14)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{*lc} = & \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \\ & + \sum_B \frac{X_B G_{aB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{aB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) \\ & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \end{aligned} \quad (A. 15)$$

なお、これらの式の計算では以下式(A. 16)～(A. 23)の定義式が用いられる。

$$G_{cB} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,B}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (A. 16)$$

$$G_{aB} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,B}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (A. 17)$$

$$\alpha_{Bc} = \alpha_{cB} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{B,ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (\text{A. 18})$$

$$\alpha_{Ba} = \alpha_{aB} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{B,ca}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (\text{A. 19})$$

$$\tau_{cB} = -\frac{\ln G_{cB}}{\alpha_{cB}} \quad (\text{A. 20})$$

$$\tau_{aB} = -\frac{\ln G_{aB}}{\alpha_{aB}} \quad (\text{A. 21})$$

$$\tau_{Ba,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{A. 22})$$

$$\tau_{BC,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{A. 23})$$

上記の式において, $G_{B,B'}$, $G_{B,ca}$, $G_{ca,B}$, $\tau_{B,B'}$, $\tau_{B,ca}$ および $\tau_{ca,B}$ は式(A. 24), (A. 25)を用いて計算される. 同式において, 添え字の i, j は分子あるいはイオンペアを表す. 表 A. 2 に, それぞれの添え字の組み合わせにおけるモデル内での可変係数の表記名を示す. なお, イオンペアとイオンペアの組み合わせは調整の対象外とした.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\text{A. 24})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (\text{A. 25})$$

表 A. 2 活量係数計算に關与する可變係数

式中の記号	化学種 i, j の組み合わせ*		モデル内の可変係数表記名
	i	j	
a_{ij}	B	B	NRTL/1
b_{ij}	B	B	NRTL/2
α_{ij}	B	B	NRTL/3
a_{ij}	B	ca	GMENCC
b_{ij}	B	ca	GMENCD
α_{ij}	B	ca	GMENCN
a_{ij}	ca	B	GMENCC
b_{ij}	ca	B	GMENCD
α_{ij}	ca	B	GMENCN

* B , ca はそれぞれ分子, イオンペアを表す.

● 飽和蒸気圧

ENRTL-RK モデルにおいて、飽和蒸気圧は PLOXANT により計算され、式(A. 26)の Antoine 式が用いられる。本論文のモデルでは、いずれの化学種についても同式を用いた。表 A. 3 に飽和蒸気圧計算に関与する可変係数を示す。

$$\ln P_i^{*,l} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T+C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \text{ for } C_{8i} \leq T \leq C_{9i} \quad (\text{A. 26})$$

表 A. 3 飽和蒸気圧計算に関与する可変係数

式中の記号	モデル内の可変係数表記名
$C_{1i} \sim C_{9i}$	PLXANT/1～PLXANT/9

● 密度

ENRTL-RK モデルでは、電解質水溶液のモル体積 V_m^l を VAQCLK で計算しており、式(A. 27)に示す Clarke 式が用いられる。式(A. 29)は、DIPPR 式による分子のモル体積の計算式である。本論文のモデルでは、いずれの分子についても同式を用いた。表 A. 4 に、密度計算に関与する可変係数の表記名を示す。同表において、VLCLK/1 が未入力である場合、 V_{ca} は VLBROC と CHARGE を用いて式(A. 32)より算出される。 x_{ca} はイオンの見かけのモル分率である。

$$V_m^l = V_s^l + V_e^l \quad (\text{A. 27})$$

$$V_s^l = \sum_{i=1}^n x_i V_i^{*,l} + \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=i}^n K_{ij} (V_i^{*,l} V_j^{*,l})^{0.5} \quad (\text{A. 28})$$

$$\frac{1}{V_i^{*,l}} = C_{1i}/C_{2i}^{1+(1-\frac{T}{C_{3i}})^{C_{4i}}} \text{ for } C_{6i} \leq T \leq C_{7i} \quad (\text{A. 29})$$

$$V_e^l = \sum_{ca} x_{ca} V_{ca} \quad (\text{A. 30})$$

$$V_{ca} = V_{ca}^\infty + A_{ca} \frac{\sqrt{\sum_{ca} x_{ca}}}{1 + \sqrt{\sum_{ca} x_{ca}}} \quad (\text{A. 31})$$

$$V_{ca}^\infty = (VB_{c1} + 298.15VB_{c2})z_a + (VB_{a1} + 298.15VB_{a2})z_c \quad (\text{A. 32})$$

表 A. 4 密度計算に関与する可変係数

式中の記号	モデル内の可変係数表記名
$C_{1i} \sim C_{7i}$	DNLDIP/1~DNLDIP/7
V_{ca}^{∞}	VLCLK/1
A_{ca}	VLCLK/2
VB_1	VLBROC/1
VB_2	VLBROC/2
z	CHARGE
K_{ij}	VLQKIJ

● 粘度

ENRTL-RK モデルでは、電解質水溶液の粘度 η^l を MUL2JONS で計算しており、式(A. 33)の Jones-Dole 式が用いられる。 η_{solv} は溶媒の粘度である。なお、式(A. 36)は、DIPPR 式による分子の粘度計算式である。本論文のモデルでは、いずれの分子についても同式を用いた。本論文のモデルでは、Aspen Plus®の例示モデルに倣い、オプションコード 1, 2, 3 はそれぞれ 1, 1, 2 とした。これらのオプションコードの設定により、混合物の粘度計算において、 x_i にはモル分率の代わりに重量分率が用いられ、計算式には式(A. 34)の Aspen liquid mixture viscosity model が用いられる。表 A. 5 に、粘度計算に関与する可変係数を示す。

$$\eta^l = \eta_{\text{solv}} \left(1 + \sum_{ca} \Delta \eta_{ca}^l \right) \quad (\text{A. 33})$$

$$\begin{aligned} \ln \eta_{\text{solv}} = & \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i^{*,l} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n k_{ij} x_i x_j \ln \eta_{ij} \\ & + \sum_{i=1}^n x_i \left[\sum_{j \neq i}^n x_j (l_{ij} \ln \eta_{ij})^{1/3} \right]^3 \end{aligned} \quad (\text{A. 34})$$

$$\eta_{ij} = \frac{|\ln \eta_i^{*,l} - \ln \eta_j^{*,l}|}{2} \quad (\text{A. 35})$$

$$\ln \mu_i^{*,l} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T} + C_{3i} \ln T + C_{4i} T^{C_{5i}} \text{ for } C_{6i} \leq T \leq C_{7i} \quad (\text{A. 36})$$

$$k_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T_r} + c_{ij} \ln T_r + d_{ij} T_r + e_{ij} T_r^2 \quad (\text{A. 37})$$

$$l_{ij} = a'_{ij} + \frac{b'_{ij}}{T_r} + c'_{ij} \ln T_r + d'_{ij} T_r + e'_{ij} T_r^2 \quad (\text{A. 38})$$

$$T_r = \frac{T}{T_{\text{ref}}} \quad (\text{A. 39})$$

$$\Delta\eta_{ca}^l = A_{ca}\sqrt{c_{ca}^a} + B_{ca}c_{ca}^a \quad (\text{A. 40})$$

$$c_{ca}^a = \frac{x_{ca}^a}{V_m^l} \quad (\text{A. 41})$$

$$A_{ca} = \frac{1.45}{\mu_{\text{solv}}^l (2\varepsilon T)^{1/2}} \left\{ \frac{L_c + L_a}{4L_c L_a} - \frac{L_c - L_a}{(3 + \sqrt{2})L_c L_a (L_c + L_a)} \right\} \quad (\text{A. 42})$$

$$L_a = l_{a,1} + l_{a,2}T \quad (\text{A. 43})$$

$$L_c = l_{c,1} + l_{c,2}T \quad (\text{A. 44})$$

$$B_{ca} = (b_{c,1} + b_{c,2}T) + (b_{a,1} + b_{a,2}T) \quad (\text{A. 45})$$

表 A. 5 粘度計算に関与する可変係数

式中の記号	モデル内の可変係数表記名
$C_{1i} \sim C_{7i}$	MULDIP/1 ~ MULDIP/7
$a_{ij} \sim e_{ij}$	MUKIJ/1 ~ MUKIJ/5
$a'_{ij} \sim e'_{ij}$	MULIJ/1 ~ MULIJ/5
l_1	IONMOB/1
l_2	IONMOB/2
b_1	IONMUB/1
b_2	IONMUB/2

● 拡散係数

ENRTL-RK モデルでは、拡散係数を DLONST で計算しており、分子およびイオンの拡散係数の計算に式(A. 46)の Wilke-Chang 式および式(A. 48)の Nernst-Hartley 式がそれぞれ用いられる。式(A. 46)と式(A. 47)の φ は Association factor で、水溶液の場合 2.26 に設定される。式(A. 48)のFはファラデー定数 (9.65×10^{-7} C/kmol) である。式(A. 46)の n^l は、溶媒など非拡散性の化学種の混合粘度である。表 A. 6 に、拡散係数計算に関与する可変係数を示す。なお、本論文の各吸収液モデルにおけるオプションコード 1 には 1 を入力し、混合物の粘度計算においてモル分率の代わりに重量分率を用いる設定とした。

$$D_i^l = 1.17282 \times 10^{-16} \frac{(\varphi M)^{1/2} T}{n^l (V_{bi}^{*,l})^{0.6}} \quad (\text{A. 46})$$

$$\varphi M = \frac{\sum_{j \neq i} x_j \varphi_j M_j}{\sum_{j \neq i} x_j} \quad (\text{A. 47})$$

$$D_i = \left(\frac{RT}{z_i F^2} \right) (l_{1,i} + l_{2,i} T) \sum_k x_k \quad (\text{A. 48})$$

表 A. 6 拡散係数計算に關与する可變係数

式中の記号	モデル内の可變係数表記名
M	MW
$V_{bi}^{*,l}$	VB
z	CHARGE
l_1	IONMOB/1
l_2	IONMOB/2

● 表面張力

ENRTL-RK モデルでは、電解質水溶液の表面張力 σ^l を SIG2ONSG で計算しており、式 (A. 49) の Onsager-Samaras の式が用いられる。式(A. 50)において、 r は-9 から 1 の間の整数で、オプションコード 1 で設定可能な値である。本論文の各吸収液モデルにおけるオプションコード 1 の設定は、本文第 3 章から第 5 章の各モデルの説明に記載した。同式において、対象とする化学種の範囲 m をオプションコード 2 で設定可能であり、本論文では、例示モデルに倣い 1 を入力した。 ϵ_{solv} は液体混合物の比誘電率である。式(A. 51)は、DIPPR 式による分子の表面張力の計算式である。本論文のモデルでは、いずれの分子についても同式を用いた。表 A. 7 に、表面張力計算に關与する可變係数を示す。

$$\sigma^l = \sigma_{\text{solv}} \left(1 + \sum_{ca} x_{ca}^a \Delta \sigma_{ca} \right) \quad (\text{A. 49})$$

$$\sigma_{\text{solv}}^r = \sum_i^m x_i (\sigma_i^{*,l})^r \quad (\text{A. 50})$$

$$\sigma_i^{*,l} = C_{1i} (1 - T_{ri})^{(C_{2i} + C_{3i} T_{ri} + C_{4i} T_{ri}^2 + C_{5i} T_{ri}^3)} \text{ for } C_{6i} \leq T \leq C_{7i} \quad (\text{A. 51})$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (\text{A. 52})$$

$$\Delta \sigma_{ca} = \frac{80}{\epsilon_{\text{solv}}} c_{ca}^a \log \left\{ \frac{1.13 \times 10^{-13} (\epsilon_{\text{solv}} T)^3}{c_{ca}^a} \right\} \quad (\text{A. 53})$$

表 A. 7 表面張力計算に關与する可變係数

式中の記号	モデル内の可變係数表記名
$C_{1i} \sim C_{7i}$	SIGDIP/1～SIGDIP/7
T_{ci}	TC

● 熱伝導率

ENRTL-RK モデルでは、電解質水溶液の熱伝導率 k^l を KL2RDL で計算しており、式(A. 54)の Riedel 式が用いられる。 k_{solv}^l は溶媒の熱伝導率である。 w_i は重量分率である。式(A. 55)において、指数 n は 2 つのオプションコードによって決定される。オプションコード 1 を 0 に設定した場合、 n はオプションコード 2 の値によって決まる。オプションコード 1 を 1 に設定した際は、 $k_{i,\text{max}}^{*,l}/k_{i,\text{min}}^{*,l} > 2$ の場合は $n=1$ として計算され、それ以外の場合はオプションコード 2 の値によって決まる。表 A. 8 にそれぞれのオプションコード 2 の値における n の値を示す。本論文の各吸収液モデルにおけるこれらのオプションコードの設定は、本文第 3 章から第 5 章の各モデルの説明に記載した。式(A. 56)は、DIPPR 式による分子の熱伝導率の計算式である。本論文のモデルでは、いずれの分子についても同式を用いた。表 A. 9 に熱伝導率計算に関与する可変係数を示す。

$$k^l = \left[k_{\text{solv}@293\text{ K}}^l + \sum_{ca} (a_c + a_a) \frac{x_{ca}^a}{V_m^l} \right] \frac{k_{\text{solv}@T}^l}{k_{\text{solv}@293\text{ K}}^l} \quad (\text{A. 54})$$

$$(k_{\text{solv}}^l)^n = \sum_i w_i (k_i^{*,l})^n \quad (\text{A. 55})$$

$$k_i^{*,l} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 \text{ for } C_{6i} \leq T \leq C_{7i} \quad (\text{A. 56})$$

表 A. 8 オプションコード 2 に対応する n の値

オプションコード 2 の値	n の値
0	-2
1	0.4
2	1

表 A. 9 熱伝導率計算に関与する可変係数

式中の記号	モデル内の可変係数表記名
$C_{1i} \sim C_{7i}$	KLDIP/1~KLDIP/7
a_i	IONRDL

主な記号

C_p	比熱
D	拡散係数
F	ファラデー定数
H	エンタルピー
k	熱伝導率

M	分子量
n^l	溶媒など非拡散性の化学種の混合粘度
P	圧力
R	気体定数
T	温度
V	モル体積
w	質量分率
x	モル分率
z	電荷
ε	比誘電率
γ	活量係数
η	粘度
ρ	密度
σ	表面張力

Subscripts

a	みかけの
aq	水溶液
b	沸点
B	分子
c	臨界
ca	カチオン, アニオン
E	過剰
f	生成
g	ガス
i	化学種
ig	理想気体
j	化学種
k	化学種
l	液体
lc	local
m	モル
max	最大
min	最小
PDH	Pitzer-Debye-Hückel
ref	標準

s	溶媒
solv	混合溶媒
vap	蒸発潜熱
w	水

参考文献

Aspen Technology. (2008a). *Rate-based model of the CO₂ capture process by MEA using Aspen Plus.*

Aspen Technology. (2008b). *Rate-based model of the CO₂ capture process by mixed PZ and MDEA using Aspen Plus.*

Aspen Technology. (2012). *Aspen physical property system: physical property methods.*

このページは意図的に空白にしています.

謝辞

本論文の執筆にあたっては、多くの方々に多大なるご助言、ご協力をいただきました。これまでお世話になった方々に敬意を表し、改めて御礼申し上げます。

本論文は早稲田大学大学院 創造理工学研究科 総合機械工学専攻在学中の研究成果をまとめたものです。同専攻教授の中垣隆雄先生には、指導教員として本研究に取り組む機会を与えていただき、終始ご指導を賜りました。ここに深謝の意を表します。同専攻教授の草鹿仁先生並びに松田佑先生、金沢大学の山田秀尚先生には副査として、本論文の細部にわたってご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

本研究に取り組むにあたり、これまでお世話になった方々に敬意を表し、ここに示すとともに深く感謝申し上げます。

- ・株式会社 IHI

遠藤巧氏，荒川純氏，高野健司氏，崔原栄氏

- ・株式会社 IHI OB

佐藤裕氏

- ・公益財団法人地球環境産業技術研究機構（RITE）

後藤和也氏，名井健氏，清水淳一氏

- ・国立研究開発法人産業技術総合研究所

遠藤明氏，牧野貴至氏，片岡祥氏，河野雄樹氏，原伸生氏

- ・東ソー株式会社

柳瀬学氏，迫田孝太郎氏，山本敦氏

- ・川崎重工業株式会社

田中一雄氏，沼口遼平氏，奥村雄志氏

- ・東芝エネルギーシステムズ株式会社

北村英夫氏，藤田己思人氏，村岡大悟氏

- ・三菱重工エンジニアリング株式会社

上條孝氏，米川隆仁氏

- ・ 日本大学

松田弘幸先生

- ・ 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科

古川行夫先生

- ・ 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科

中井浩巳先生

- ・ 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科

鹿又宣弘先生

(以上順不同)

本論文執筆にあたり，多大なるご助言とサポートをいただきました，Corey Adam Myers, Ph. D., 藤井祥万博士，中村浩太郎博士をはじめ，中垣隆雄研究室の方々にも感謝の意を表します．

最後に，ここまで支えてくれた家族に感謝いたします．

研究業績

論文

- Exploration of optimal operating conditions for a natural gas combined-cycle power plant integrated with post-combustion CO₂ capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol/piperazine considering the propagation effect, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol.122, pp.103816, January 2023, Hirotaka Isogai, Takao Nakagaki
- Cost estimation of CCS integration into thermal power plants in Japan, Mechanical Engineering Journal, Vol.9, No.4, Paper No.22-00028, August 2022, Hirotaka Isogai, Corey Adam Myers, Takao Nakagaki
- Mechanistic analysis of post-combustion CO₂ capture performance during amine degradation, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol.114, pp. 103597, February 2022, Hirotaka Isogai, Takao Nakagaki
- Updated e-NRTL model for high-concentration MEA aqueous solution by regressing thermodynamic experimental data at high temperatures, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol.82, pp.117-126, March 2019, Takao Nakagaki, Hirotaka Isogai, Hiroshi Sato, Jun Arakawa

国際会議

- CO₂ Absorption Rate of a 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol/Piperazine Solution Containing Degradation Compounds during Post-combustion CO₂ Capture, 16th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies GHGT-16, Lyon France, October 2022, ○Hirotaka Isogai, Takumi Saito, Takao Nakagaki
- Cost estimation of CCS integration into NGCC in Japan, IEAGHG 6th Post Combustion Capture Conference, Online, October 2021, ○Hirotaka Isogai, Corey Adam Myers, Takao Nakagaki
- Cost estimation of CCS integration into thermal power plants in Japan, International Conference on Power Engineering-2021, Online, October 2021, ○Hirotaka Isogai, Corey Adam Myers, Takao Nakagaki
- Holistic Approach to Understanding and Managing Amine Degradation during Post-combustion CO₂ Capture Operation, 15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies GHGT-15, Online, March 2021, ○Hirotaka Isogai, Takumi Endo, Kenji Takano, Takao Nakagaki

国内学会

- アミン吸収液の劣化による液特性変化を考慮した CO₂分離回収の運転特性予測, 化学工学会第 53 回秋季大会, 長野, 2022 年 9 月, ○齊藤拓海, 磯谷浩孝, 石原学美, 中垣隆雄
- アミン吸収液の劣化による熱力学的特性変化を考慮した CO₂分離回収の運転特性予測, 化学工学会第 52 回秋季大会, オンライン, 2021 年 9 月, ○河原塚康太, 中垣隆雄, 磯谷浩孝, 丁ヨウ
- 固液分離プロセスを適用した CO₂分離回収法における炭酸塩析出条件の実験的探索, 化学工学会第 52 回秋季大会, オンライン, 2021 年 9 月, ○毛孟傑, 中垣隆雄, 磯谷浩孝, 松井瑛尚
- 化学吸収法における液特性と操作条件の CO₂分離回収性能に与える影響評価, 第 25 回動力・エネルギー技術シンポジウム, オンライン, 2021 年 7 月, ○磯谷浩孝, 中垣隆雄
- Cost analysis of CO₂ transportation in CCS deployed in Japan, Japan Geoscience Union Meeting 2021, Online, May 2021, ○磯谷浩孝, マイヤーズコーリ, 中垣隆雄, 名井健, 清水淳一
- CO₂吸収塔脱炭酸ガスの微量アミン蒸気回収に向けた基礎データの実験的取得, 化学工学会第 51 回秋季大会, オンライン, 2020 年 9 月, ○有川大悟, 長谷川大介, 中村浩太郎, 磯谷浩孝, 中垣隆雄, 村岡大悟, 藤田己思人, 北村英夫
- 化学吸収液の CO₂吸収速度計測のための濡れ壁塔の設計, 関東学生会第 59 回学生員卒業研究発表講演会, 東京, 2020 年 3 月, ○石原学美, 磯谷浩孝, 中垣隆雄
- 電解質 NRTL モデルパラメータの修正による CO₂分離回収の運転条件の探索範囲拡大, 化学工学会第 50 回秋季大会, 鹿児島, 2018 年 9 月, ○磯谷浩孝, 尾関啓, 中垣隆雄, 荒川純, 崔原栄

受賞

- 日本機械学会 畠山賞 (2018 年 3 月)
- 日本機械学会 日本機械学会関東支部学生奨励賞 (2020 年 3 月)