

早稲田大学大学院 創造理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

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 CO<sub>2</sub> capture considering degradation of amine-  
based solutions

## 申 請 者

磯谷 浩孝  
Hirotaka ISOGAI

総合機械工学専攻 エクセルギー工学研究

2022年12月

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おり、温室効果ガスとりわけ CO<sub>2</sub> 排出量の大幅削減が必要とされている。今後の発電部門の脱炭素化に向け変動性再生可能エネルギーを主軸とした電源構成が想定される中、電力の安定供給と低コスト化のためには出力調整可能な電源も不可欠であり、その選択肢の一つとして Carbon Capture and Storage (CCS) 付き火力発電がある。CCS は、発電所や産業プラントなど、CO<sub>2</sub> 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。CO<sub>2</sub> 分離回収技術の中でも、アミン系水溶液を用いた化学吸収法による燃焼後分離 (Amine-based Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture: 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。コスト削減のためには、アミン PCC の操業に要する熱 (再生熱量) および電気エネルギー、すなわち発電所に対するエネルギーペナルティの低減が重要であり、既往研究では吸収液開発やプロセス改良などがなされてきた。しかしながら、現状の技術開発をもってしてもエネルギーペナルティは依然として削減の余地があり、既往研究において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 において、アミンは酸化あるいは再生時の高温により新たな化学種を生成することで吸収能を失って劣化していく。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・同定の報告はあるものの、吸収液の劣化による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は理解が不十分であり、経験的な対策に留まっている。

以上を踏まえ、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、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とともに、吸収液劣化時においてもエネルギーペナルティとコストを維持させることを目的とする。そのために前者については、これまで不十分であった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相互の複雑な関係性について整理し、それらを包括的に考慮した新たな評価方法でアミン PCC のシステムを評価し、具体的な運転方法の検討事例を示すとともに、そのコストを試算し、さらなる削減に向けた具体的な研究開発の指針を得た。後者については、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、実運転での劣化液の分離回収挙動のメカニズムを提唱するとともに、劣化を許容した運転の可能性を示した。また、組成に依存しないモデル構築の方法論として総体的アプローチを提案し、複雑な組成をもつ劣化液に対してもシミュレーションに基づく最適な運転条件の合理的な探索の可能性を拓いた。

本論文は、全 7 章で構成される。第 1 章では、まず、発電部門の脱炭素化に向けた CCS 付き火力発電の意義、CCS 技術の概要および現状について述べた。そ

の上で、CO<sub>2</sub>分離回収技術の中でのアミン PCC の位置づけ、アミン PCC の既往研究概要とその課題について整理し、本論文の目的について述べた。

第 2 章では、アミン PCC の既往研究をレビューし、当該分野の現状と課題を明確化した。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を明確化する試みはほとんど見当たらない。加えて、従来のシステム評価方法では、再生熱量内訳における液昇温熱の過大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。また、吸収液劣化についての既往研究を総括すると、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り、劣化抑制策や劣化生成物の除去の効果はあくまで限定的であるため、実運転では吸収液が劣化生成物を一定量含んだ状態での操業が想定される。しかしながら、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。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い。

第 3 章では、第 2 章で指摘した課題を踏まえ、未劣化吸収液を対象に提案した新たなシステム評価を実施した。評価の具体的なツールとして、汎用シミュレータ Aspen Plus®を用い、新旧二種の PCC 吸収液モデルを作成した。また、アミン PCC を導入した超々臨界圧微粉炭焚き火力発電と天然ガス焚きガスタービン複合発電のプロセスシミュレーションモデルをそれぞれ構築し、新旧標準液を用いた基本プロセスと改良プロセスのシミュレーションを実施した。結果として、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、主要な劣化生成物単独のアミン PCC 付き火力発電システムへの影響を実験とシミュレーションで詳細に評価した。まず、代表的な劣化生成物としてギ酸を新標準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 CO<sub>2</sub> 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。その結果、ギ酸の添加により所与の CO<sub>2</sub> 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は、気液平衡特性の変化に起因する CO<sub>2</sub> 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であることを見出した。また、この影響軽減

作用は、アミン種や生成するギ酸以外の主要な酸性物質の種類によらず同様に見られることが示唆された。これらの考察により、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再生熱量等のエネルギーペナルティの過度な増大は自律的に回避されるという実プラントにおける挙動を裏付ける有力なメカニズムを提唱できた。

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もつ液特性を抽出し、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。小規模CO<sub>2</sub>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。作製した劣化液は多種多様な劣化生成物を含んでいたが、仮想物質およびその化学反応をモデルに組み込み、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。さらに、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によって、小規模CO<sub>2</sub>回収試験の再生熱量内訳、CO<sub>2</sub>回収率およびCO<sub>2</sub>ローディングなど主要な運転特性の劣化による変化も概ね模擬したことから、総体的アプローチの可能性を立証するとともに、劣化液に対してもシミュレーションに基づく最適な運転条件の合理的な探索の可能性を拓いた。

第6章では、第3章と第4章のプロセスシミュレーション結果を用い、CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub> avoidedコストをそれぞれ試算した。試算結果より、吸収液変更やプロセス改良などによる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り、第3章で得られた指針に基づきさらなる削減が重要であることが示された。一方で、ギ酸を添加した模擬劣化液を用いた場合のCO<sub>2</sub> avoidedコストは、ギ酸濃度2wt%においては第4章で述べた影響軽減作用で軽微な増加にとどまったものの、それ以上の濃度域においてはCO<sub>2</sub>吸収容量の低下等により再生熱量が増え、顕著な増加が見られた。実運転においては、劣化生成物濃度をリクレメーションで適切に管理し再生熱量を維持することが必要である。また、分離回収コストにおいては、エネルギーペナルティ起因のコストに加え資本費も大きな割合を占めた。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、設備の量産化やLearning-by-doingによるコスト削減が期待される。

第7章では、本論文をまとめ、今後の展望を述べた。

# 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： 磯谷 浩孝

印

(2023年 2月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○a. 論文	Exploration of optimal operating conditions for a natural gas combined-cycle power plant integrated with post-combustion CO <sub>2</sub> 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
○a. 論文	Cost estimation of CCS integration into thermal power plants in Japan, Mechanical Engineering Journal, Vol.9, No.4, Paper No.22-00028, pp.1-18, August 2022, Hirotaka Isogai, Corey Adam Myers, Takao Nakagaki
○a. 論文	Mechanistic analysis of post-combustion CO <sub>2</sub> capture performance during amine degradation, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol.114, pp.103597, February 2022, Hirotaka Isogai, Takao Nakagaki
a. 論文	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
c. 講演	CO <sub>2</sub> Absorption Rate of a 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol/Piperazine Solution Containing Degradation Compounds during Post-combustion CO <sub>2</sub> Capture, 16th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies GHGT-16, Lyon France, October 2022, Hirotaka Isogai, Takumi Saito, Takao Nakagaki
c. 講演	アミン吸収液の劣化による液特性変化を考慮したCO <sub>2</sub> 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
c. 講演	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
c. 講演	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
c. 講演	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CO <sub>2</sub> 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
c. 講演	化学吸収法における液特性と操作条件のCO <sub>2</sub> 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
c. 講演	Cost analysis of CO <sub>2</sub> 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
c. 講演	Holistic Approach to Understanding and Managing Amine Degradation during Post-combustion CO <sub>2</sub> Capture Operation, 15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies GHGT-15, Online, March 2021, Hirotaka Isogai, Takumi Endo, Kenji Takano, Takao Nakagaki

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： 磯谷 浩孝

印

(2023年 2月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
c. 講演	化学吸収液のCO <sub>2</sub> 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
c. 講演	電解質NRTLモデルパラメータの修正によるCO <sub>2</sub> 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
e. その他 (c. 講演)	固液分離プロセスを適用したCO <sub>2</sub> 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
e. その他 (c. 講演)	CO <sub>2</sub> 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