

モノエタノールアミン水溶液を使った充てん塔のCO₂吸収特性

井亀 優*、菅 進*、平岡 克英*、熊倉 孝尚*

CO₂ Absorption Characteristics of Packed Column Using Aqueous Solution of Monoethanolamine

by

Masaru IKAME, Susumu KAN,
Katsuhide HIRAOKA, Takanao KUMAKURA

Abstract

A solar hydrogen-methanol energy system for the transportation sector in Japan has been proposed by the authors, in which methanol is supposed to be produced with hydrogen and carbon dioxide and to be delivered as a fuel: the hydrogen is supposed to be produced by overseas sites of photovoltaic array and CO₂ is to be recovered in the consumer's side and to be transported back to the production site. In this context, CO₂ recovery equipment is to be developed for heat engines used in transportation. But there is few data applicable to design of the CO₂ recovery equipment for the heat engines.

In this paper, the absorption part of the CO₂ recovery equipment is discussed. Experiments were conducted on the CO₂ absorption characteristics of packed columns using aqueous solutions of monoethanolamine(MEA). The effects such as flow rate, temperature and concentration of the absorbent and flow rate and CO₂ concentration of the gas on the overall mass transfer coefficient, $K_y a$, based on gas phase are discussed. All the experimental results are reduced to an empirical formula for the number of transfer unit.

On the basis of the formula, dimensions of packed column CO₂ absorbers for two kinds of marine diesel engines fueled with methanol are estimated.

*機関動力部

原稿受付 平成6年9月20日

審査済 平成6年10月13日

1. 緒言

海外の豊富な自然エネルギーを開発して石油代替・環境問題を解決しようとする種々の水素エネルギーシステム構想がある。著者等も日本の運輸交通部門で消費される石油エネルギーを海外の自然エネルギーで代替する構想の評価研究を進めている。^{1),2)} 自然エネルギーを利用するためにはこれを輸送・貯蔵に適したエネルギー媒体に変換する必要がある。メタノールは H_2 と CO_2 から合成でき、常温常圧下で液体であり取扱が容易であるため、エネルギー媒体の候補と考えられている。

メタノールをエネルギー媒体とするシステムでは、自然エネルギーから得た電力により水を電気分解し、これから得られる H_2 とリサイクルした CO_2 からメタノールを合成する。この CO_2 はメタノール利用過程で発生する混合ガスから分離回収したものである。エネルギー消費地に輸送されたメタノールを熱機関で利用する場合は、直接燃料とする他に、水蒸気改質で H_2 と CO_2 に変えた後、 H_2 を分離して燃料として用いる方法が考えられる。その際 CO_2 は排気ガスでは主に N_2 、改質ガスでは H_2 との混合ガスとして発生する。従ってメタノールをエネルギー媒体として利用するためには、この様な混合ガスから CO_2 を回収する熱機関用の装置の開発が不可欠である。

種々の混合ガスからの CO_2 の吸収除去は既に工業的に行われており、 CO_2 吸収特性に関する資料も報告されている。しかし従来の CO_2 吸収除去プラントを対象にした資料は、微量まで吸収除去することを目的にしたものが多く、 CO_2 吸収率の範囲や CO_2 濃度、同伴ガス種等が異なる熱機関用 CO_2 回収装置の設計に適した資料は少ない。

本研究は、メタノールを熱機関で使用する際に必要な CO_2 回収装置を概念設計するための基礎資料を得るため、 CO_2 吸収特性を実験的に求めたものである。 CO_2 吸収除去法としては、装置を小型化する必要があると考えられるので、吸収能の大きい化学吸収法を考えた。これには種々の吸収剤が用いられるが、吸収剤を再生利用できること、吸収効率が比較的高いこと等の理由からモノエタノールアミン（以下MEA）水溶液を吸収剤として用い、吸収装置としては向流式充てん塔を用いた。吸収装置の CO_2 吸収特性は、吸収液中のMEA濃度や CO_2 残存量と吸収液流量・温度、混合ガス中の CO_2 濃度や同伴ガスと混合ガス流量、充てん層高さ等の影響を受けると考えられる。そこで常圧下においてこれらの因子の影響を実験的に調べ、熱機関用の CO_2 吸収装置の大きさを簡便に推定するため、その結果を実験的に整理した。さらにこの実験結果を基にメタノールを燃料とする船用ディーゼル機関の排気中の CO_2 吸収を想定し、吸収塔の吸収条件が CO_2 吸収装置の大きさに与える影響についても検討したので結果を報告する。

使用記号

A	: 吸収塔断面積, m^2
a	: 充てん層単位体積当りの気液有効界面積, m^{-1}
G_M	: ガス空塔モル速度, $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
K_y	: 気相基準の物質移動係数, $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
L	: 吸収液空塔質量速度, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
N	: 気液単位接触面積当りの吸収速度, $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
N_{oy}	: 気相基準の総括移動単位数
Q_e	: 排気ガス流量, $kmol \cdot s^{-1}$
t	: 温度, $^{\circ}C$
V	: 充てん層体積, m^3
x	: 液相の全MEA濃度, $kmol \cdot m^{-3}$
x_u	: 液相の未反応MEA濃度, $kmol \cdot m^{-3}$
Y	: 気相の CO_2 の同伴ガスに対するモル比
y	: 気相の CO_2 モル分率
Z	: 充てん層高さ, m
z	: 充てん層内の任意の位置までの距離, m
α	: 吸収液過剰率
Δp	: 圧力損失, Pa
η	: CO_2 吸収率
ρ	: 密度, $kg \cdot m^{-3}$
ϕ	: 液相の CO_2 残存係数
添字	
B	: 塔底
eq	: 平衡値
L	: 吸収液
T	: 塔頂
'	: 同伴ガス

2. 実験装置及び方法

MEA水溶液を用いた CO_2 吸収除去装置の概略を図-1に示す。 CO_2 を含むガスは吸収塔内で吸収液と接触し、液相に物理的に溶解した CO_2 が液相を拡散しながらMEAと反応して化学的に吸収される。 CO_2 を吸収した液は再生塔に送られ、加熱またはスチームストリッピングによって CO_2 を放出し、再び吸収塔に送られる。 CO_2 は再生塔から水蒸気とともに排出されるが、これを冷却することによって水蒸気と CO_2 を分離する。本研究ではこの装置の内の吸収塔部分について CO_2 吸収特性を実験的に調べた。吸収塔には吸収液とガスの接触を促進するため様々な形式があるが、熱機関への適用を考慮して気液の流量変化に対して融通性があり、圧力損失が比較的少なく、構造が簡単等の特長を有する向流式の充てん塔を選択した。

実験装置の概要を図-2に示す。供試吸収塔には内径54mmのガラス管に充てん材として称呼寸法6mmの磁製ラシヒリングを詰めたものを用いた。写真-1に供試充てん塔を示す。実験に用いた充てん材の形状を図-2中に示す。

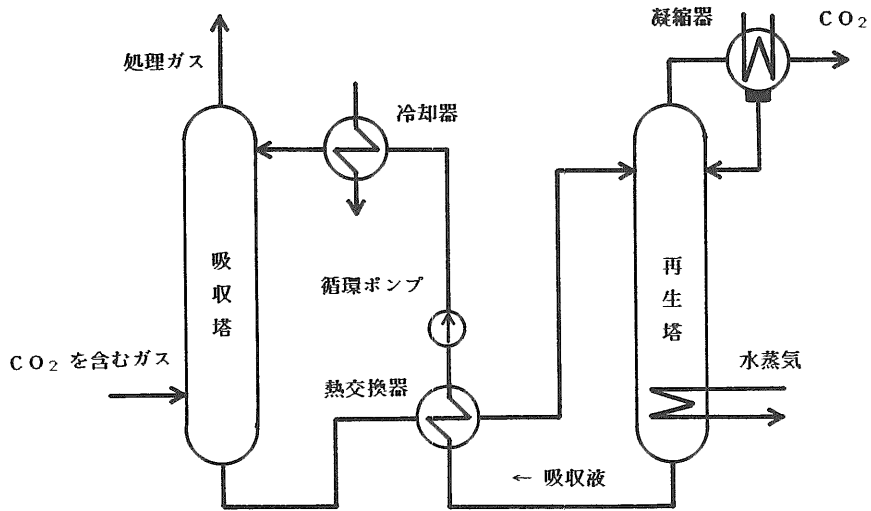


図-1 CO₂吸収除去装置の概略

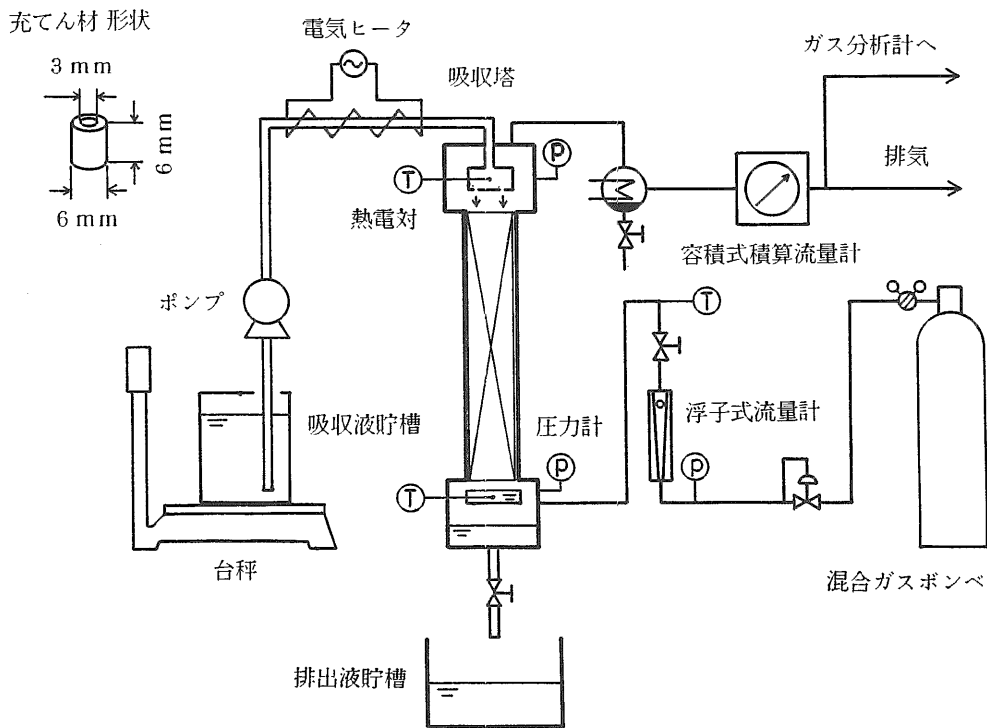


図-2 実験装置の概要

またラシヒリングの充てん状態を写真-2に示す。充てん層高さはガラス管長さを変えることにより変える。

吸収液には試薬特級のMEAを蒸留水で希釈した液を使った。実験には毎回新しいMEA水溶液を使用した。再生液を模擬する実験では実験に先立って容積式積算流量計を用いて一定量のCO₂を吸収させた液を準備して使用した。

吸収液はダイヤフラム式定量ポンプで圧送し、吸収塔入口温度が目標値の±1℃以内になるよう電気ヒータで調節しながら塔頂に設けた多孔板型の液分配器(穴径1mm×8孔)で充てん層に注いだ。吸収液流量は台秤を用いて計測した。吸収液の温度は塔頂、塔底に取り付けた熱電対で計測した。

実験に使用した混合ガスは、ガスの混合と濃度分析の簡

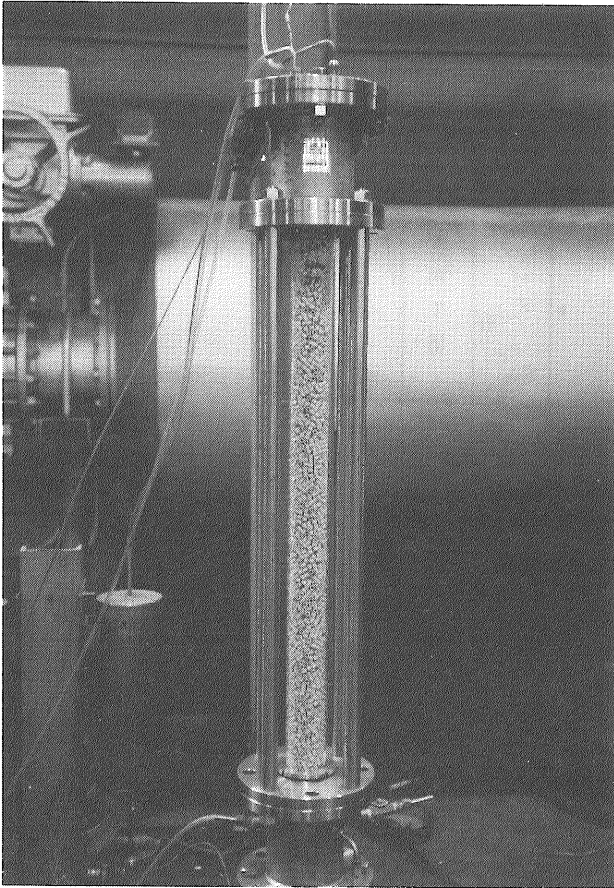


写真-1 供試充てん塔

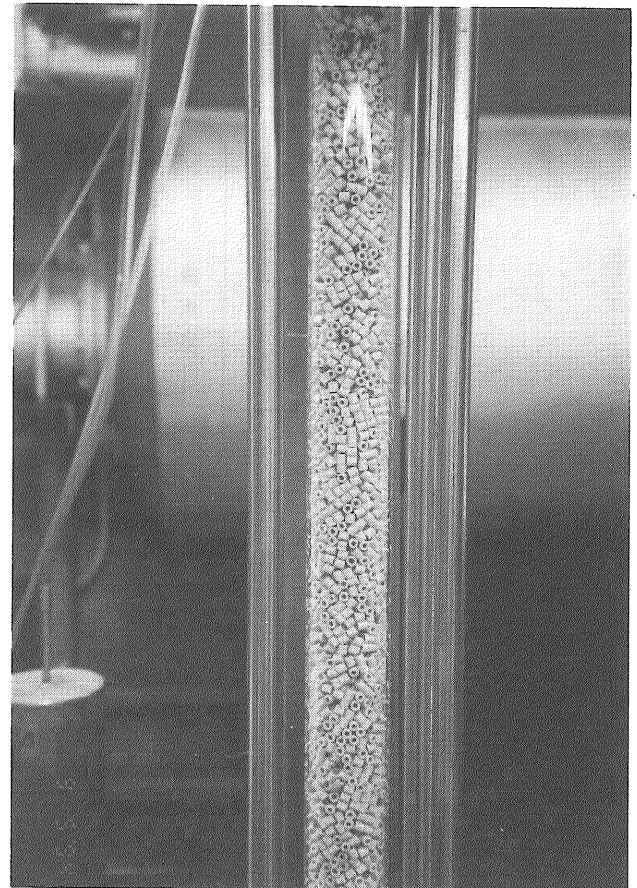


写真-2 ラシヒリングの充てん状態

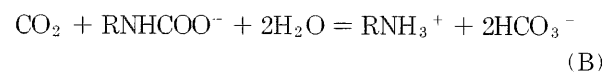
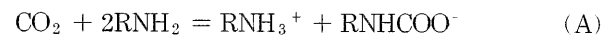
略化のため所定の濃度に調整したポンベ入り標準ガスを使用した。混合ガスはポンベから調圧弁と浮子式流量計を通して塔底へ供給した。充てん層でCO₂を吸収除去されたガスは塔頂から排出され、冷水で除湿したあと容積式積算流量計とガス分析計に送った。吸収塔出口ガス流量は容積式積算流量計を用いて計測した。CO₂濃度は赤外線吸収式濃度計で連続監視するとともにガスクロマトグラフで計測した。吸収液温度及び吸収塔出口ガス中のCO₂濃度が定常状態になったことを確認したのちに計測を行った。吸収塔の入口ガス流量は同伴ガスの吸収が無いものとして、出口乾燥ガス流量と入口・出口乾燥ガス中CO₂濃度から計算した。

吸収液温度は大気温度より高く、反応に伴う発熱もあるが、供試吸収塔では保温冷却等は特に行わず、ガラス管壁から自然放熱させた。

3. 実験結果の整理法

実験結果の整理にあたって、吸収液流量及びガス流量を示す値として、吸収塔単位断面積当りの流量、吸収液空塔質量速度Lとガス空塔モル速度G_Mを使用する。

吸収塔に送られる吸収液中の未反応MEAとガス中のCO₂の量的な関係を表す指標として吸収液過剰率 α を用いる。これまで多くの研究者によりMEA水溶液によるCO₂吸収反応の研究がなされているが、それによれば、MEA（化学式はH₂NCH₂CH₂OH）水溶液のCO₂吸収反応は次のように考えられている。³⁾



ここでRはHOCH₂CH₂を表す。工業的に使用される吸収塔では、(B)反応の影響は小さいとされている。そこで反応式(A)に従ってMEA 2モルとCO₂ 1モルの割合で反応すると仮定して α を次式で計算する。

$$\alpha = 500 x_{uT} L / (\rho_L y_B G_{MB}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで x_{uT} は吸収塔入口の未反応のMEA濃度、 ρ_L は吸収液の密度、 y_B は吸収塔入口の気相のCO₂モル分率である。

CO₂吸収除去装置を循環する吸収液中にはCO₂がMEAとの化合物の形や、吸収液中に物理的に溶解するなどして吸収されている。このため吸収液に既に吸収されているCO₂量を表す値としてCO₂残存係数φを次式で定義する。

$$\phi = \frac{\text{液相に吸収されているCO}_2\text{モル数}}{\text{全MEAモル数}} \dots\dots\dots(2)$$

ここで全MEAモル数は、CO₂と反応したMEAも含めた液相のMEAのモル数である。

次にCO₂吸収特性を整理するため、CO₂吸収率ηと総括物質移動容量係数K_yaを次のようにして求める。CO₂吸収率ηは流入CO₂に対する吸収塔内で吸収されるCO₂の割合を表すもので、次式で定義する。

$$\eta = 1 - y_T G_{MT} / (y_B G_{MB}) \dots\dots\dots(3)$$

G_M、yにはCO₂の吸収だけでなく水蒸気分圧変化の影響がある。そこで同伴ガスの空塔モル速度G_M'が吸収塔内で変化しないのでそれを基準と考え、G_Mとyに乾燥状態の値を用いるとG_M' = (1 - y_B) G_{MB}あるいはG_M' = (1 - y_T) G_{MT}の関係が得られる。また気相のCO₂の同伴ガスに対するモル比Yを考える。ここでY = y / (1 - y)である。これらの関係を(3)式に代入するとηは次式で計算される。

$$\eta = 1 - Y_T / Y_B \dots\dots\dots(4)$$

吸収除去装置設計の基本は、与えられた吸収条件に対して所要塔高を求めることにある。ここで図-3の様な吸収塔のモデルを考える。⁴⁾

このモデルで主流に直角方向の流れを無視して定常状態の押し出し流れを仮定すると、吸収塔単位断面積について微小高さdzにおける気相中のCO₂の物質収支から次の関係が得られる。

$$d(G_M \cdot y) = N a dz \dots\dots\dots(5)$$

ここでNは気液単位接触面積当りの吸収速度、aは装置単位容積当りの気液有効界面積である。

G_My = G_M'Yを(5)式に代入すると次式が得られる。

$$G_M' dY = N a dz \dots\dots\dots(6)$$

一方、Nは物質移動の推進力とその係数K_yの積で表せるが、ここでは物質移動の推進力として気相のCO₂のモル分率yと液相のCO₂と平衡にある気相のCO₂のモル分率y_{eq}の差をとると、(6)式から次式が得られる。

$$G_M' dY = K_y a (y - y_{eq}) dz \dots\dots\dots(7)$$

ここでK_yaはモル分率推進力に基づく気相基準の総括物質移動容量係数と呼ばれる。図-4に向流式充てん塔の操作線と平衡曲線の関係を模式的に示す。吸収塔内では図-4に示されるように、CO₂の吸収の進行に伴って気相

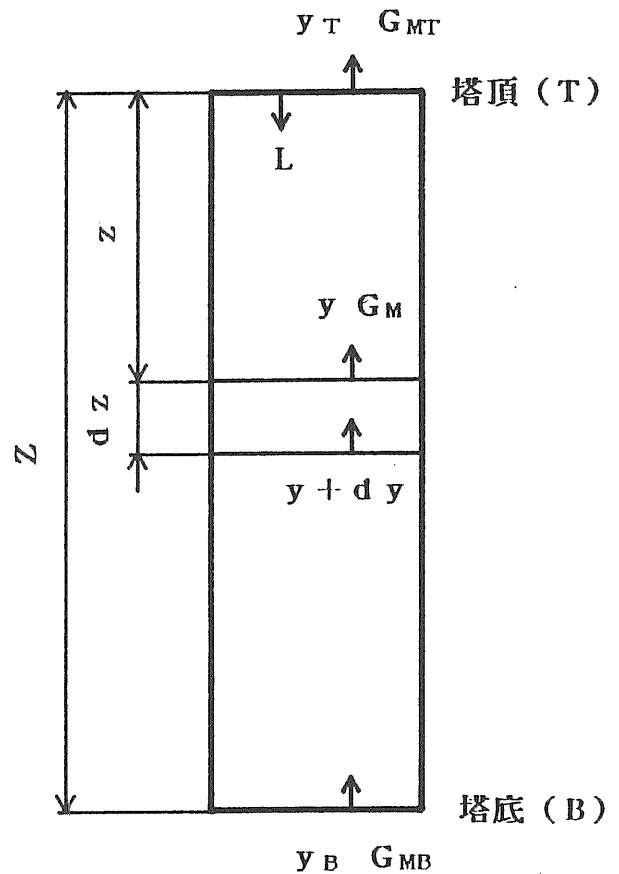


図-3 吸収塔のモデル

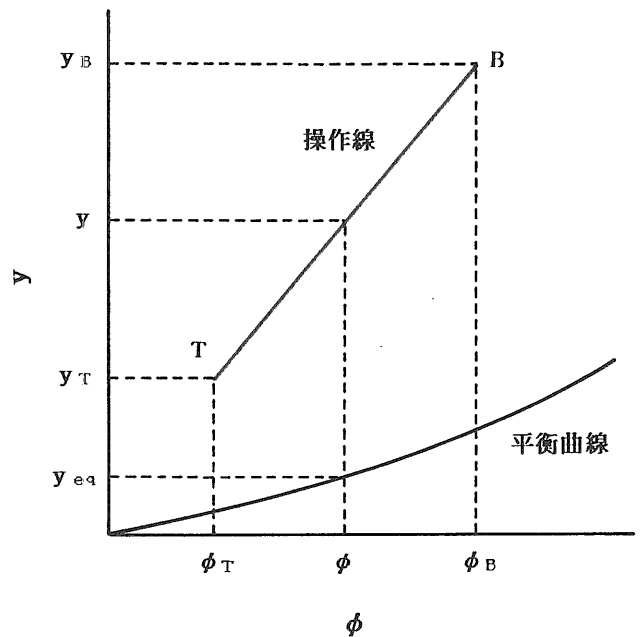


図-4 向流式充てん塔の操作線と平衡曲線

のCO₂のモル分率は y_B から y_T へ低下する。これと同時に液相のCO₂残存係数は ϕ_T から ϕ_B に増加し、CO₂平衡モル分率 y_{eq} は高くなる。本実験範囲では y_{eq}/y は小さいので $y_{eq}/y = 0$ と近似する。⁵⁾

また取扱の簡略化のため塔内での水蒸気モル分率変化による y 、 G_M の変化も無視する。更に $K_y a$ は平均値で代表するものとして(7)式を塔頂から塔底まで積分すると次の関係が得られる。

$$Z = (N_{oy}/K_y a) G_{MB} \dots\dots\dots(8)$$

ここで次式で表される N_{oy} を総括移動単位数とよぶ。

$$N_{oy} = (G_M'/G_{MB})[Y_B - Y_T + \ln(Y_B/Y_T)] \dots\dots\dots(9)$$

一般に吸収塔の K_y および a は、装置の特性、気液の流動状態、気相液相の物性等に関係する。このためCO₂吸収特性に影響すると考えられる因子を変えて実験を行い、実験結果から $K_y a$ を(8)式、(9)式に基づいて算出し、 $K_y a$ に対する種々の因子の影響を検討した。

4. 実験結果および考察

4.1 実験範囲

本研究ではCO₂の回収対象ガスとしてメタノールディーゼル機関の排気ガスとメタノールの水蒸気改質ガスを想定し、実験は同伴ガスをN₂とH₂の二種類、CO₂濃度をおよそ5~25vol%で行った。実験は塔高さ、ガス側条件として同伴ガス種類とCO₂濃度、吸収液側条件として吸収液中のMEA濃度及び、吸収塔入口のCO₂残存量を予

め設定し、それぞれについて吸収液流量(吸収液空塔質量速度)及びガス流量(ガス空塔モル速度)を変えて計測を行った。また吸収液温度の影響を見るため吸収塔入口温度を30~70℃に変えた実験も行った。以上の実験範囲をまとめて表-1に示す。

4.2 実験結果

MEA水溶液のCO₂吸収特性を考える上で主要な因子は、吸収液空塔質量速度 L 、全MEA濃度 x 、吸収塔入口のCO₂残存係数 ϕ_T 、吸収塔入口吸収液温度 t_{LT} 、吸収塔入口ガス空塔モル速度 G_{MB} 、吸収塔入口の気相のCO₂モル分率 y_B 、同伴ガス種と考えられる。実験結果をこれらの因子が η 、 $K_y a$ に及ぼす影響に整理して以下に示す。

4.2.1 CO₂吸収率(η)

図-5に L と G_{MB} がCO₂吸収率 η に及ぼす影響を示す。これはCO₂とH₂の混合ガスで $y_B = 0.25$ 、吸収液が $x = 3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\phi_T = 0$ 、 $t_{LT} = 30^\circ\text{C}$ 、吸収塔が $Z = 0.8 \text{ m}$ の結果を一例として示す。 G_{MB} がある値より小さい場合にはCO₂は吸収塔内でほぼ吸収されてしまい η はほぼ1となるが、 G_{MB} がその値を越えて大きくなるに従って η は急激に低下する。 L が小さい程小さい G_{MB} で η が低下し始め、 η の低下量も大きい。

本研究は熱機関用のCO₂回収装置を対象にしており、後で述べるように微量までCO₂を除去することは装置の大きさの観点から現実的でないと考えられる。従って実験の重点は $\eta < 0.9$ の範囲のCO₂吸収特性に置いた。

4.2.2 気相基準の総括物質移動容量係数($K_y a$)に及ぼすガス空塔モル速度(G_{MB})、吸収液空塔質量速度(L)の影響

表-1 実験範囲

吸収塔内径 充てん材 圧力	[mm] [MPa]	54 磁製ラシヒリング 約 0.1	
同伴ガス種		H ₂	N ₂
充てん塔高さ	[m]	0.4と0.8	0.8
吸収液 MEA濃度	[kmol·m ⁻³]	1~9	3
入口CO ₂ 残存係数	[-]	0.00~0.21	0.00
入口温度	[°C]	30~70	30
空塔質量速度	[kg·m ⁻² ·s ⁻¹]	0.81~5.31	0.77~5.08
混合ガス入口CO ₂ モル分率	[-]	0.05~0.25	0.25
空塔モル速度	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹]	2.77~22.30	2.75~9.60

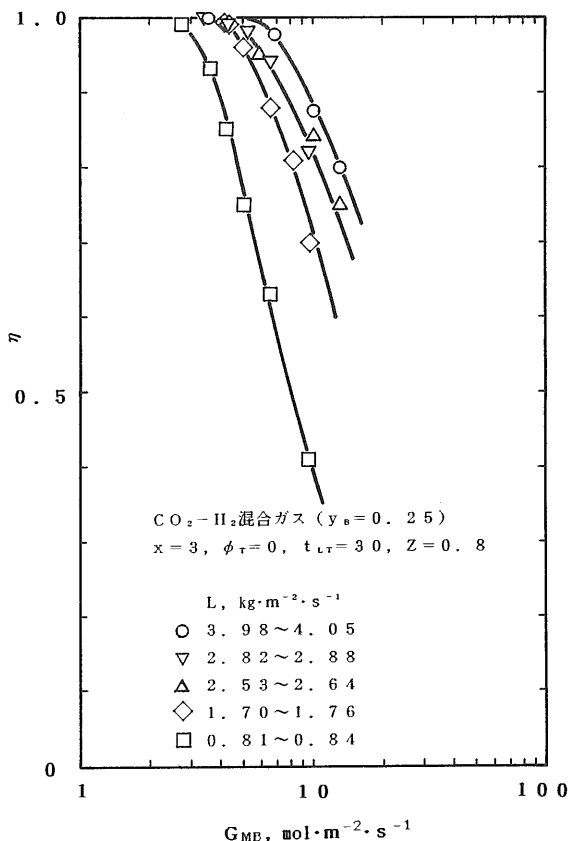


図-5 CO₂吸収率 η に及ぼす G_{MB} 、 L の影響

図-6は図-5の実験結果について、 L が $K_y a$ と G_{MB} の
関係に及ぼす影響を両対数図上に示したものである。
 $K_y a$ と G_{MB} の間には、 $K_y a \propto G_{MB}^n$ で表される関係が見
られ、 $L > 1$ では n の値はおよそ-0.2となる。 L が増すと
 $K_y a$ も増す傾向が見られる。(4)式、(8)式、(9)式
から次の関係が導かれる。

$$K_y a = (1/Z) \{ \eta y_B - (1 - y_B) \cdot \ln(1 - \eta) \} G_{MB} \quad \dots(10)$$

これによれば η 、 y_B 、 Z が一定のとき $K_y a$ は G_{MB} に
比例する。図-6中に η が一定の関係を示す。また吸収液
過剰率 α 一定の線を実験結果から内挿して求めて図中に示
した。 α 一定すなわち吸収液とガスの流量比を一定にして
両方を増すと $K_y a$ は大きくなるが η は低下することが判
る。 η の実験値はほぼ(10)式で表された。 $K_y a$ は(8)式
から判るように η 、 y_B 、 G_{MB} を与えると塔高に逆比例し、
装置の大きさを考える指標として適している。そこで以下
の実験結果は $K_y a$ についてのみ示す。

また図-7に図-6の結果から $K_y a$ に及ぼす L の影響
を整理したものを示す。 L の増加割合に対する $K_y a$ の増
加割合は、 L が増加する程小さくなるが、中間をとってほ
ぼ $K_y a \propto L^n$ の関係で表すと、 n は約0.7となる。

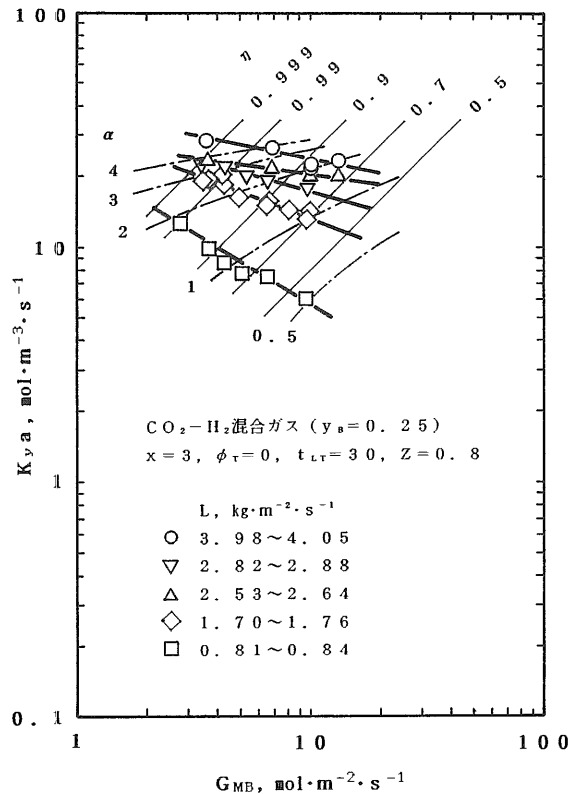


図-6 $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす L の影響

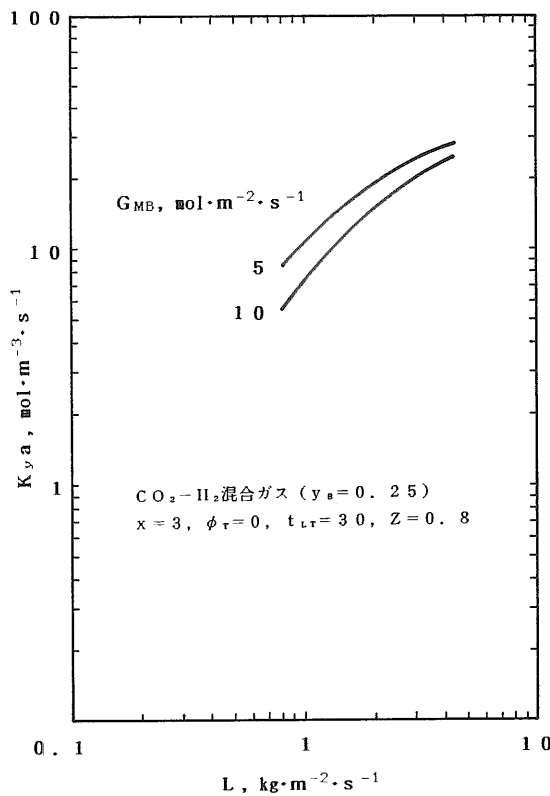


図-7 $K_y a$ と L の関係

4.2.3 気相基準の総括物質移動容量係数 ($K_y a$) に及ぼす液相の全MEA濃度 (x)、液相の CO_2 残存係数 (ϕ_T) の影響

図-8に x が $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす影響を示す。これは CO_2 と H_2 の混合ガスで $y_B=0.25$ 、吸収液が新しい場合で $\phi_T=0$ 、 $t_{LT}=30^\circ\text{C}$ 、吸収塔が $Z=0.8\text{m}$ の結果である。本実験範囲では x が増すに従って $K_y a$ も増す。 x の増加割合に対する $K_y a$ の増加割合は x が増すに従って少なくなる。

図-9に再生液を模擬した吸収液について、 ϕ_T が $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす影響を示す。これは CO_2 と H_2 の混合ガスで $y_B=0.25$ 、吸収液が $x=3\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $t_{LT}=30^\circ\text{C}$ 、吸収塔が $Z=0.8\text{m}$ の結果である。 ϕ_T が大きい程 $K_y a$ が減少する。

図-10に図-8、図-9の結果からMEA濃度 x と CO_2 残存係数 ϕ_T が $K_y a$ と x_{UT} の関係に及ぼす影響に整理したものを示す。 $\phi_T=0$ の場合、 $x (=x_{UT})$ が増すと $K_y a$ も増すが、 x_{UT} の増加割合に対する $K_y a$ の増加割合は x_{UT} が増すに従って小さくなる。 $x > 2$ でほぼ $K_y a \propto x^n$ の関係で表され、 n は約0.6となる。 $\phi_T \neq 0$ の場合は x_{UT} が同じでも ϕ_T が大きい程、 $\phi_T=0$ の場合に比較して $K_y a$ が低い値を示す。この結果から x_{UT} だけではMEA濃度の影響を表せないことが判る。再生過程で吸収液中に残存した CO_2 はMEAと結び付いて未反応MEA濃度を低下させて $K_y a$ を小さくするだけでなく、反応生成物自体が

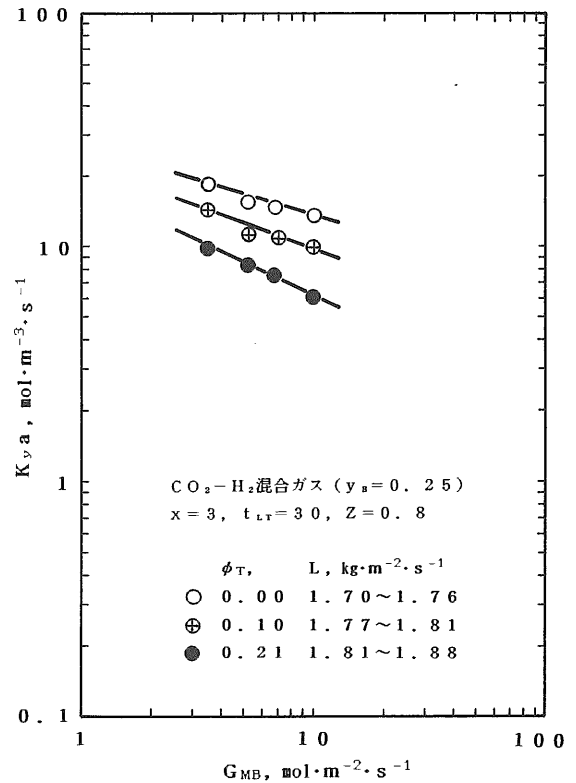


図-9 $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす ϕ_T の影響

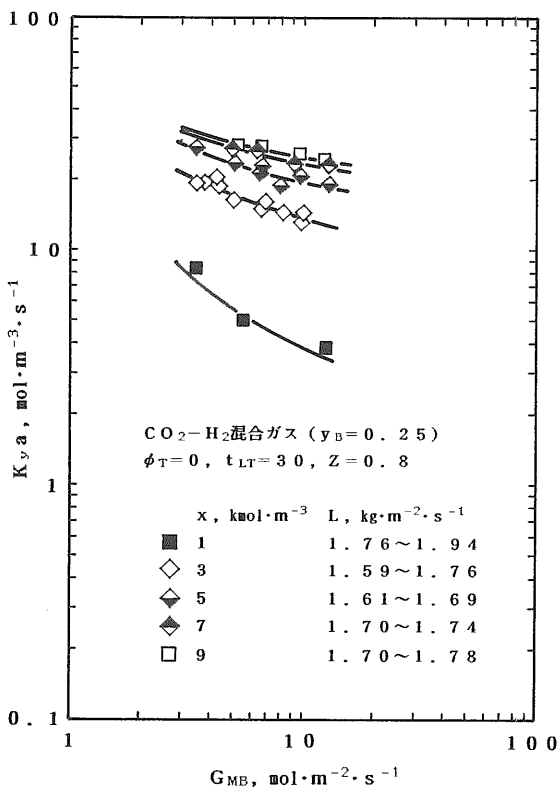


図-8 $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす x の影響

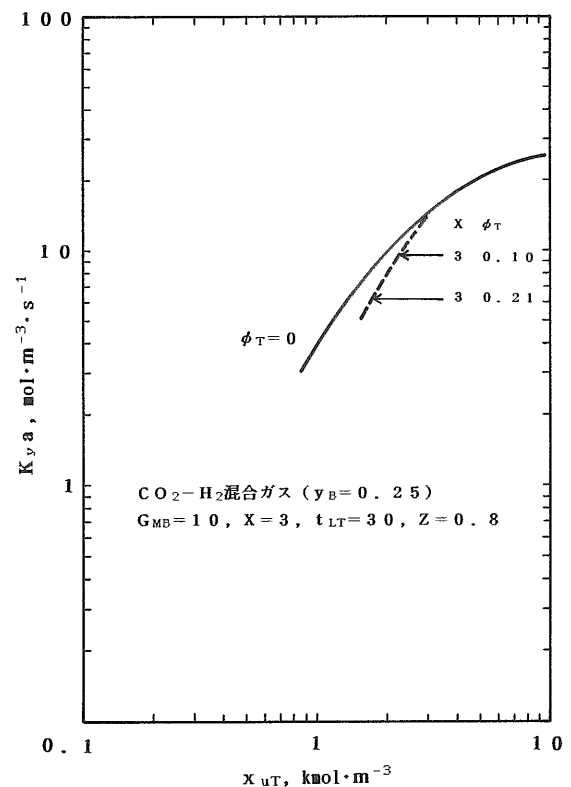


図-10 $K_y a$ と x_{UT} の関係

$K_y a$ の減少を引き起こしていることが推察される。

4.2.4 気相基準の総括物質移動容量係数 ($K_y a$) に及ぼす吸収液温度 (t_{LT}) の影響

図-11に t_{LT} が $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす影響を示す。これは CO_2 と H_2 の混合ガスで $y_B = 0.25$ 、吸収液が $x = 3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\phi_T = 0$ 、吸収塔が $Z = 0.8 \text{ m}$ の結果である。 t_{LT} が 30°C から 50°C に増すと $K_y a$ は約30%増すが、 t_{LT} が 50°C から 70°C に増しても $K_y a$ にはほとんど差が見られない。

一般に化学吸収速度と吸収液温度の関係は、吸収液温度の上昇に伴って反応の速度定数が増す反面、 CO_2 の物理溶解度は減少する。また CO_2 と MEA の反応平衡は CO_2 を放出する方向に移るため、 $K_y a$ を最大にする吸収液温度が存在すると考えられる。供試吸収塔では t_{LT} が $50 \sim 70^\circ\text{C}$ のときほぼ $K_y a$ 最大条件になると推察される。

4.2.5 気相基準の総括物質移動容量係数 ($K_y a$) に及ぼす気相の CO_2 モル分率 (y_B) の影響

図-12に y_B が $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす影響を示す。これは CO_2 と H_2 の混合ガスで、吸収液が $x = 3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\phi_T = 0$ 、 $t_{LT} = 30^\circ\text{C}$ 、吸収塔が $Z = 0.8 \text{ m}$ の結果である。本実験範囲では y_B が小さくなるに従って $K_y a$ は増加する。また $y_B = 0.25$ の場合、 G_{MB} の増加に伴って $K_y a$ が減少するが、 $y_B = 0.10$ 、 0.05 の場合には G_{MB} が小さい所では $K_y a$ が減少する傾向を示すものの、 G_{MB} が更に大きくなると逆に増加して $K_y a$ に最低値が生じる。

y_B が $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす影響は、 $K_y a \propto G_{MB}^n$ で表すと n がおよそ -0.2 から 0 の範囲にわたる。

4.2.6 気相基準の総括物質移動容量係数 ($K_y a$) に及ぼす同伴ガスの影響

図-13に同伴ガス種の L と $K_y a$ の関係に及ぼす影響を示す。これは $y_B = 0.25$ 、吸収液が $x = 3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\phi_T = 0$ 、 $t_{LT} = 30^\circ\text{C}$ 、吸収塔が $Z = 0.8 \text{ m}$ の結果である。この図によれば $L < 2.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ では N_2 の方が $K_y a$ が約30%大きいものの、同伴ガスによる $K_y a$ の差は比較的小さい。 $L > 3.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ では同伴ガスが N_2 の場合には L の増加に伴って $K_y a$ も増加しているのに対して、同伴ガスが H_2 の場合には L が増しても $K_y a$ はほぼ一定となっている。

目視観察によれば、 $L > 3.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ では同伴ガスが H_2 の場合、この範囲で充てん層上端部で局部的に吸収液が充てん材とガラス壁の間に充満する現象が見られた。また後で示す図-16に見られるように Δp も急増している。充てん塔方式の吸収塔では吸収液流量を一定にしてガス流量を増していくとあるガス流量から圧力損失が急増を始め、塔内に存在する液量が増加するローディング状態になる。さらにガス流量を増すと、ついには液が逆流するフラッディング状態になる。フラッディング限界はガスの密度に関係し、密度が小さいほどより小さい G_{MB} 、 L/G_{MB} で発生する。本実験範囲ではフラッディングは観察されていないものの、圧力損失の急増が生じており、この領域でローディ

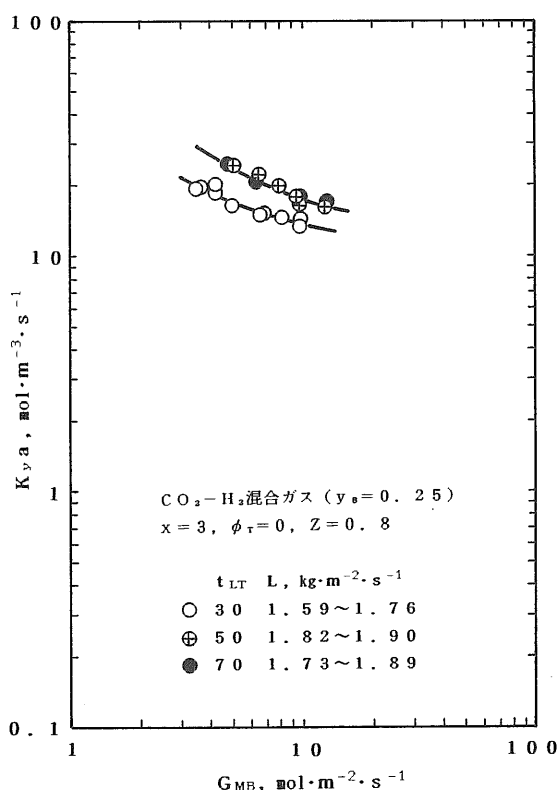


図-11 $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす t_{LT} の影響

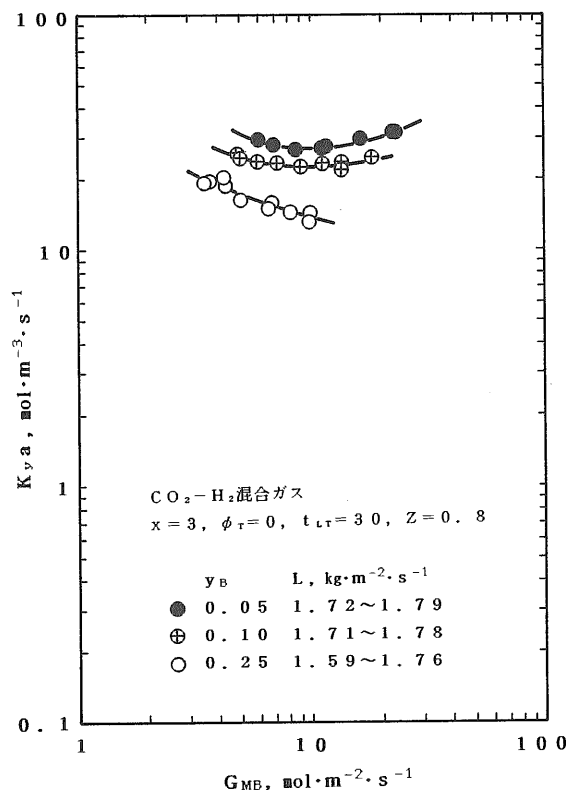


図-12 $K_y a$ と G_{MB} の関係に及ぼす y_B の影響

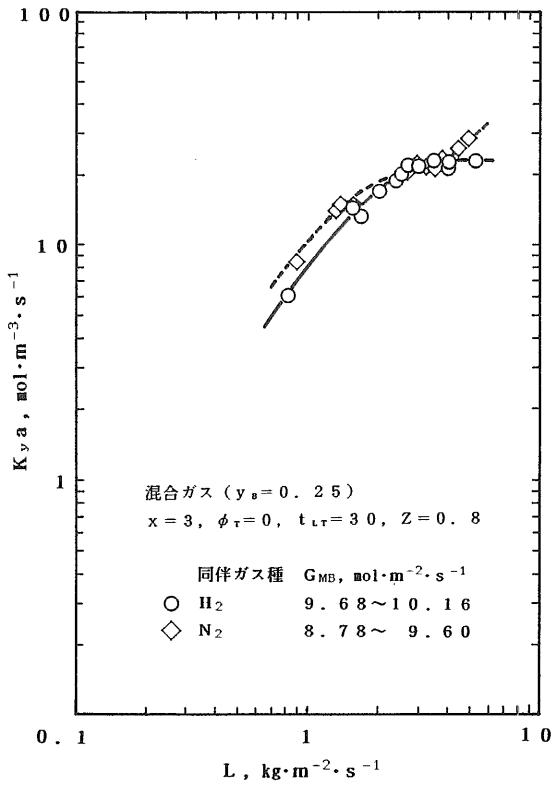


図-13 $K_{y a}$ に及ぼす同伴ガスの影響

ングが生じている可能性がある。

同伴ガスが H_2 か N_2 によりガスの平均分子量や分子拡散係数が大きく異なるが、分子拡散係数の大きい H_2 の方が $K_{y a}$ が低いことから気相の分子拡散現象は実験範囲では支配的でないと考えられる。

4.2.7 気相基準の総括物質移動容量係数 ($K_{y a}$) に及ぼす塔高 (Z) の影響

図-14に Z が $K_{y a}$ と G_{MB} の関係に及ぼす影響を示す。これは CO_2 と H_2 の混合ガスで $y_B = 0.25$ 、吸収液が $x = 3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\phi_T = 0$ 、 $t_{LT} = 30^\circ\text{C}$ の結果である。 Z が短い0.4mの場合、 $K_{y a}$ は G_{MB} に対してほぼ一定になり、 $Z = 0.8$ の場合の $K_{y a} \propto G_{MB}^{-0.2}$ とやや異なる。

4.2.8 充てん層の圧力損失

熱機関用の CO_2 吸収装置を考える上で、動力損失の観点から吸収塔の圧力損失が問題になる。そこで圧力損失に影響する主要な因子と考えられる G_{MB} と L が圧力損失 Δp にどのような影響を及ぼすかを図-15、図-16に示す。

図-15に Δp と G_{MB} の関係を示す。これは $y_B = 0.25$ 、 $x = 3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\phi_T = 0$ 、 $t_{LT} = 30^\circ\text{C}$ の例である。この図によれば $\Delta p \propto G_{MB}^n$ の関係でほぼ表され、 n は約2となる。また L が増すと G_{MB} が大きいところで Δp が増す傾向が見られる。 Z が0.8mと0.4mの場合を比較すると、塔高が二倍になっても Δp はわずかに増加するにすぎない。塔下部での CO_2 の吸収の割合が大きいため、高くなった部分は同伴ガスが主成分の流れとなっていると考えられる。

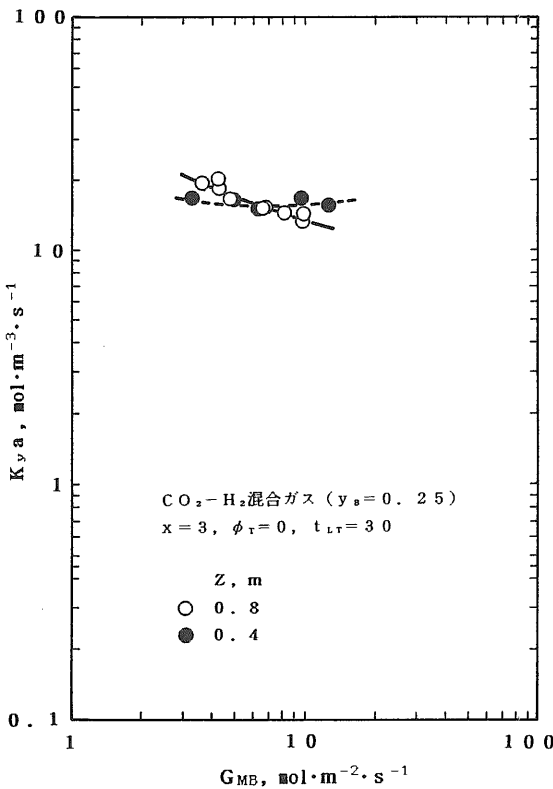


図-14 $K_{y a}$ と G_{MB} の関係に及ぼす Z の影響

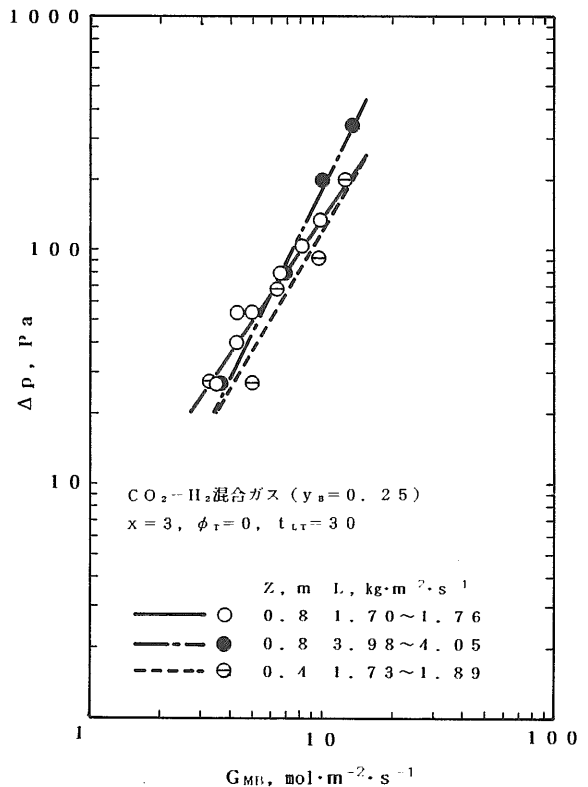


図-15 Δp に及ぼす G_{MB} の影響

同伴ガスがH₂の場合、吸収塔上部の流動抵抗が著しく小さくなり、zが増してもΔpがわずかしかなら増加せず、単位塔高当りの圧力損失はZが短い方が大きくなるものと推察される。

図-16はΔpとLの関係を示した図で、同伴ガスがN₂とH₂の場合のちがいを比較した。Lがおよそ3 kg・m⁻²・s⁻¹を越えるとΔpが急増する。同伴ガスがN₂の方がH₂の方に比べ、2~4程度程度Δpが大きい。Lの増加に伴うΔpの急増はローディングに関係している可能性がある。

4.3 CO₂吸収特性の実験式

種々の因子の組合せについて得られる多数の実験データは、できるだけ簡単な式で表示することが望まれる。MEA水溶液のCO₂吸収特性への各因子の影響が他の因子の影響から独立しているものと仮定して実験結果の整理を試みた。(8)式を変形すると $K_y a / G_{MB} = N_{oy} / Z$ となる。図-17は N_{oy} / Z と α の関係を表した例である。 N_{oy} / Z と α の関係は $N_{oy} / Z \propto \alpha^n$ の関係で表され、nは約1.2である。 N_{oy} / Z と α の関係に影響する主な因子はx、L、y_Bであったのでそれぞれについて整理した結果、次式で示す $(N_{oy} / Z)^*$ により三つの因子の影響を整理できることが判った。

$$(N_{oy} / Z)^* = (N_{oy} / Z) x^{0.6} L^{0.68} / (y_B - y_B^2) \quad \dots(11)$$

図-18はMEA水溶液のCO₂吸収特性を明らかにする

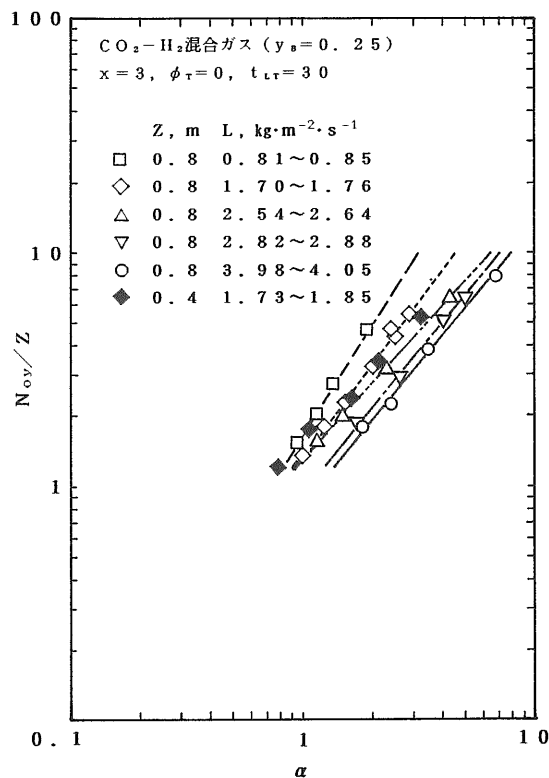


図-17 N_{oy} / Z に及ぼす α の影響

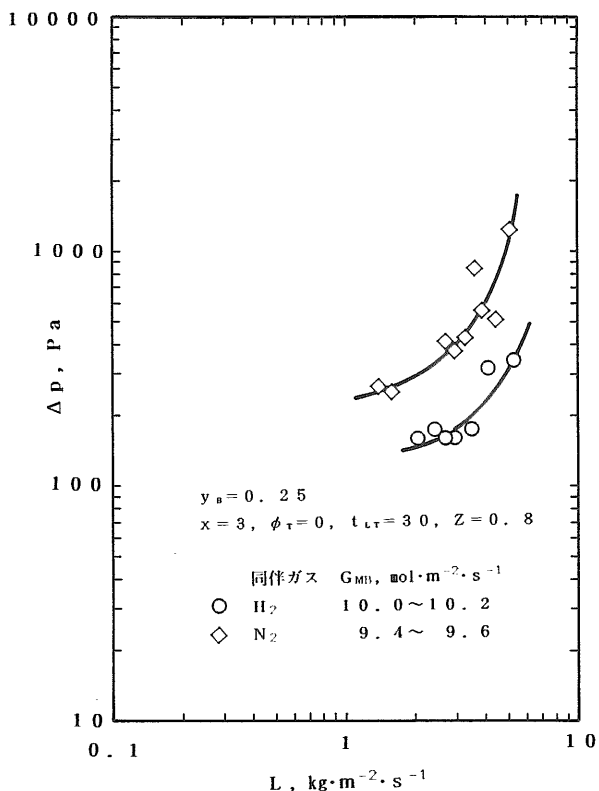


図-16 Δpに及ぼすLの影響

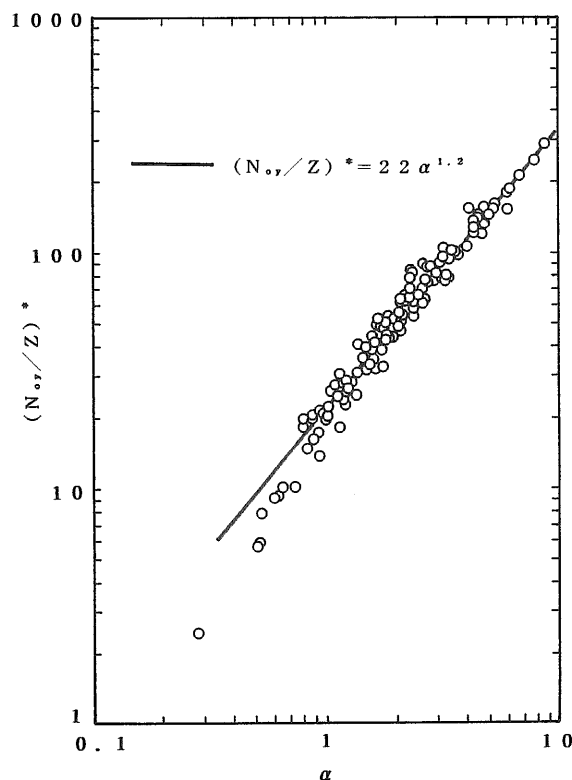


図-18 MEA水溶液を使った充てん塔のCO₂吸収特性

ため今回行ったL、G_{MB}、y_B、x、φ_T、t_{LT}、zを変えた実験点を両対数図上で(N_{oy}/Z)*とαの関係として表したものである。これらの因子の影響によらず(N_{oy}/Z)*とαとの間には直線関係が認められる。実用上重要でないα<1を除く今回実験した全ての点は、次式でほぼ±35%以内の誤差で表すことが出来た。

$$(N_{oy}/Z) * = 22 \alpha^{1.2} \dots\dots\dots(12)$$

5. 熱機関CO₂吸収装置

5.1 充てん層体積の推定法

MEA水溶液を用いた称呼寸法6mmの磁製ラシヒリングを充てん材とする向流式充てん塔のCO₂吸収特性を表す実験式が得られたので、同じ充てん材を使うことを前提にこの結果を使ってメタノールを燃料とする船用ディーゼル機関の排気中のCO₂を回収するのに必要な充てん層の寸法を検討した。

吸収塔の計算に必要な排気ガス流量とCO₂濃度を求めるには機関出力、燃料消費率、空気過剰率を与える必要がある。次いでCO₂吸収率η、吸収液の全MEA濃度x、再生吸収液中のCO₂残存係数φ_T、吸収液空塔質量速度L、ガス空塔モル速度G_{MB}を与えると、次のように充てん層体積Vを求めることができる。

塔頂での液相中の未反応MEA濃度x_{uT}をxとφ_Tから次式で計算する。

$$x_{uT} = x (1 - 2 \phi_T) \dots\dots\dots(13)$$

次に吸収液過剰率αを(1)式で計算し、αを(12)式に代入すると(N_{oy}/Z)*が求められる。塔頂の気相のCO₂モル分率y_Tは排気ガス中のCO₂モル分率y_Bと要求されるCO₂吸収率ηから(4)式を変形した次式で計算する。

$$y_T = Y_B (1 - \eta) / [1 + Y_B (1 - \eta)] \dots\dots\dots(14)$$

y_T、y_Bを(9)式に代入するとN_{oy}が求められる。これらの値を用いて塔高さZを次式で求める。

$$Z = N_{oy} x^{0.6} L^{0.68} / [(N_{oy}/Z) * (y_B - y_B^2)] \dots\dots\dots(15)$$

吸収塔断面積Aは排気ガス流量Q_eとG_{MB}から(16)式で、充てん層体積Vは(17)式で計算する。

$$A = 1000 Q_e / G_{MB} \dots\dots\dots(16)$$

$$V = A Z \dots\dots\dots(17)$$

5.2 充てん層体積の計算結果

メタノールディーゼル機関では着火性能向上のため熱面着火方式やパイロット燃料噴射方式等が検討されている。船用機関については信頼性の観点からパイロット燃料噴射方式が有力と考えられている。全熱発生量に占めるパイロット燃料分(重油)の割合が5%以下でも運転可能であり、性能的にも現用の重油燃焼機関と同等であることが実験で

(170)

確認されている。⁶⁾ 重油燃焼ディーゼル機関を改造した出力1500PSのメタノール燃焼ディーゼル機関が試作され、運転試験が行われた。⁷⁾ この試験結果によれば、メタノールでも重油と同等の性能が得られることが確認され、燃料変更にとまなう改造は燃料系統にとどまり、機関の大きさほとんど変わらない。

まずこの機関用のCO₂吸収塔を想定し、吸収条件が吸収塔の大きさに与える影響を検討した。次に機関出力の影響を見るため、出力が1500PSと18000PSの機関用の充てん層の大きさを比較した。ここで少量のパイロット燃料は発熱量換算でメタノールに置き換えられるものと考えた。またMEA水溶液の入口条件としては本計算ではx=5 kmol・m⁻³、φ_T=0.15とした。

5.2.1 CO₂吸収率(η)、ガス空塔モル速度(G_{MB})、吸収液空塔質量速度(L)の影響

出力1500PSの試作メタノールディーゼル機関の運転結果によれば、定格出力においてメタノール消費量は0.13 kg・s⁻¹、排気ガス流量0.071 kmol・s⁻¹、CO₂濃度5.8%であり、空気過剰率は約2.2と推定される。これらの値に基づいて、前述の手順に従って充てん層の体積Vを計算した。

η、G_{MB}、LがVに及ぼす影響を図-19に示す。ηが1に近づくに従ってVは急激に大きくなる。またαを大きくすることによってVを小さくできる。この図から熱機関用としては装置の大きさの観点から実用上ηの上限が存在

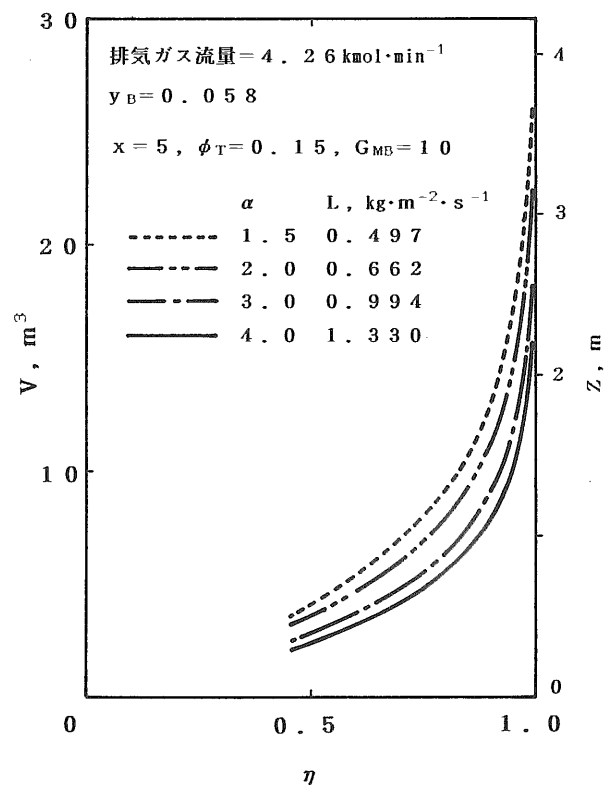


図-19 充てん層体積に及ぼすη、αの影響

すると考えられる。図-20に $\eta=0.90$ とした場合について V と G_{MB} の関係を L をパラメータにして示す。図には充てん層高さ Z を併せて示した。充てん層体積 V を小さくするためには L を大きくして G_{MB} を小さくする方が良いことが判る。図-21に吸収液流量と G_{MB} の関係を L をパラメータにして示す。この図から明かなように吸収塔断面積 A が G_{MB} に反比例するため必要な吸収液の流量は G_{MB} に逆比例して増加する。このことから充てん層体積を小さくしようとする、必要な吸収液流量が増す関係にあることを考慮して G_{MB} を決める必要がある。

5.2.2 機関出力の影響

次に機関出力のちがいが吸収塔の大きさに与える影響を検討するため、出力1500PSと18000PSのメタノールディーゼル機関について $\eta=0.9$ を想定した場合の吸収塔の充てん層の大きさを検討した。18000PSのメタノールディーゼル機関は実在しないが、現用の船用ディーゼル機関の性能⁸⁾と出力1500PS試作機関の運転結果を参考にして性能を推定した。重油燃焼からメタノール燃焼への転換に伴う熱効率の変化は無いものとして燃料消費量は重油とメタノールの発熱量に基づいて換算されるものと仮定した。また空気

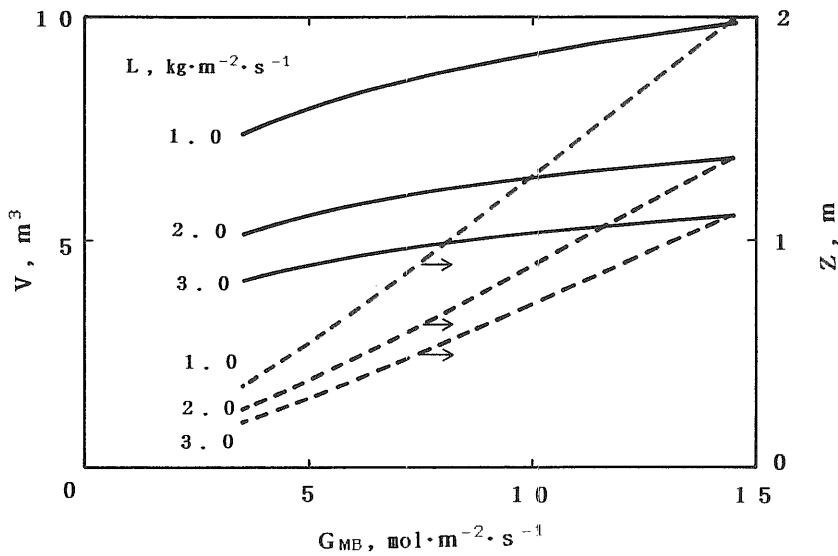


図-20 充てん層体積に及ぼす G_{MB} 、 L の影響 ($\eta=0.9$)

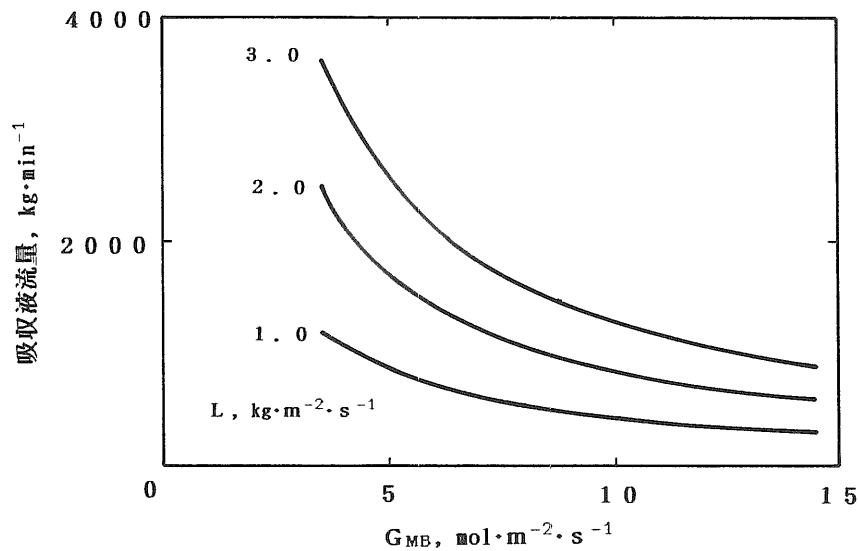


図-21 吸収液流量に及ぼす G_{MB} 、 L の影響 ($\eta=0.9$)

過剰率は出力1500PS試作機関と同じく2.2とした。また燃料のメタノールへの転換に伴い、機関の大きさは変わらないものと考えた。

メタノールを空気過剰率2.2で完全燃焼した場合、排気ガス中のCO₂モル分率は0.058となる。 $\eta = 0.90$ 、 $L = 1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $G_{\text{MB}} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $x = 5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\phi_{\text{T}} = 0.15$ として計算した。1500PS機関のメタノール消費量は $0.13 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、排気ガス流量 $0.071 \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ 、CO₂濃度5.8vol% (空気過剰率2.2)となる。この値に基づいて計算すると、 $V = 9.2 \text{ m}^3$ ($Z = 1.29 \text{ m}$ 、 $A = 7.1 \text{ m}^2$)で、吸収液流量は $426 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ が必要となる。また18000PS機関のメタノール消費量は、C重油燃焼時の燃料消費率 $121 \text{ g} / \text{PSh}$ から $1.28 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、排気ガス流量 $0.69 \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ 、CO₂濃度5.8vol% (空気過剰率2.2)と推定される。この値に基づいて計算すると、 $V = 89 \text{ m}^3$ ($Z = 1.29 \text{ m}$ 、 $A = 69 \text{ m}^2$)で、吸収液流量は $4140 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ が必要となる。図-22と図-23にそれぞれ1500PSと18000PSのディーゼル機関本体と吸収装置の充てん層の大きさの比較した図を示す。ただし、ここでは充てん層断面形状は正方形とした。吸収条件として L 、 x 、 ϕ_{T} 、 G_{MB} 、 y_{B} 、 η が同じ場合、吸収塔高さは出力(排気ガス流量)によらず同じ高さになる。排気ガス流量は空気過剰率が同じなら、出力×燃料消費率に比例する。出力に対する燃料消費率の差は比較的小さいので、吸収塔断面積はほぼ出力に比例し、従って吸収

塔体積はほぼ出力に比例することになる。

1500PS機関は4サイクルでボア/ストローク比が約0.6で回転数は426rpmに対し、18000PS機関は2サイクルでボア/ストローク比が約0.27で回転数は63rpmである。船用大型機関は低燃費を達成するため、ロングストローク化、低回転数化が進み、出力当りの機関体積が大きくなる傾向がある。ここで比較した二つの機関の出力の比は1:12であるのに対して機関の全長、全幅、全高に基づく機関の概略体積の比は1:50となっている。この様な傾向のため、充てん層の体積は船用大型機関の方が機関体積に比べて相対的に小さくなる。

6. 結言

MEA水溶液のCO₂吸収特性を実験的に調べ、結果を一つの実験式にまとめた。この実験式により全ての実験点を±35%の誤差範囲で表すことができた。本実験式によって吸収条件を与えることにより、充てん層の高さ、更に体積を推定することができる。

本実験結果に基づいて船用機関のCO₂吸収装置の充てん層の大きさを求め、吸収条件が充てん層の大きさに与える影響を明らかにした。

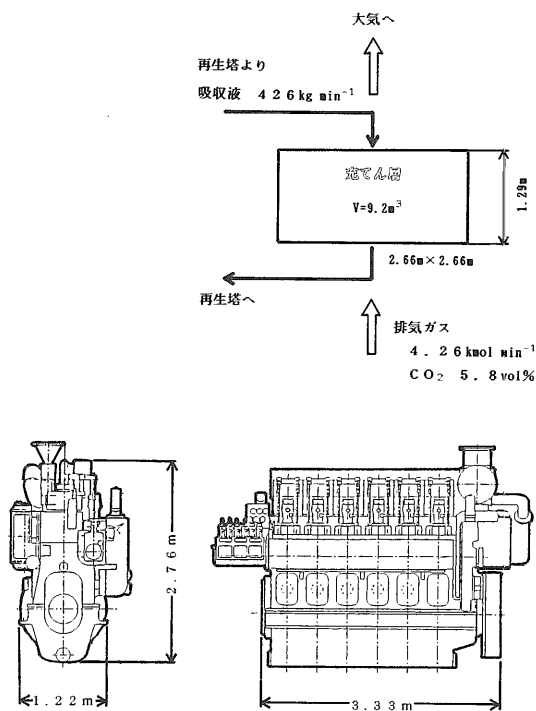


図-22 1500 P S 機関用の充てん層の大きさ

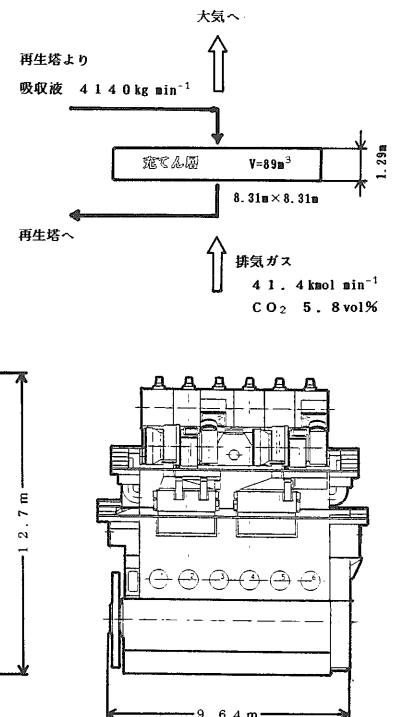


図-23 18000 P S 機関用の充てん層の大きさ

参考文献

- 1) 平岡克英他：運輸交通機関のCO₂循環エネルギーシステムの研究(第1報)，第61回船舶技術研究所研究発表会講演集，(1993)，pp160～163
- 2) K.Hiraoka et al. : Solar Hydrogen-Methanol Energy System for Transportation Sector in Japan, Proc. 10th World Hydrogen Energy Conference, (1994)
- 3) Haruo HIKITA et al. : Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Monoethanolamine Solutions, AIChE J., Vol.25, No.5, (1979), p794
- 4) 化学工学会編：化学工学便覧，丸善，(1988)，pp507～512
- 5) R.H.WEILAND et al. : Stripping of Carbon Dioxide from Monoethanolamine Solutions in a Packed Column, AIChE J., Vol.28 ,No.6, (1982), p972
- 6) 山下尚 他：メタノール燃料のディーゼル燃焼に関する実験研究，日本船用機関学会誌，第26巻，第9号，(1991)，pp523～531
- 7) 運輸省海上技術安全局編：船用メタノールディーゼル機関に関する調査検討報告書，(1993)
- 8) 阿久津幸雄 他：1987年における船用機関技術の進歩，日本船用機関学会誌，第23巻，第7号，(1988)，pp399～400