

## 充てん塔におけるモノエタノールアミン水溶液のCO<sub>2</sub>吸収・放散特性

井亀 優\*、菅 進\*、平岡 克英\*、熊倉 孝尚\*

Carbon Dioxide Absorption and Desorption Characteristics of Aqueous Solution  
of Monoethanolamine in Packed Column

by

Masaru IKAME, Susumu KAN, Katsuhide HIRAOKA and Takanao KUMAKURA

### Abstract

A solar hydrogen-methanol energy system for transportation sector in Japan has been proposed by the authors, in which carbon dioxide is supposed to be recycled.

In this scenario, a carbon dioxide recovery equipment is necessary for heat engines used in transportation. Although an equipment using aqueous solution of monoethanolamine (MEA) is promising, there is not enough data applicable to design of it for heat engines.

Both carbon dioxide absorption and desorption characteristics of aqueous solution of MEA in a packed column are experimentally obtained with a wide range of parameters and are discussed with a theoretical prediction.

The prediction model is based on the two-film theory. With respect to chemical processes, it is assumed that reaction for absorption is irreversible, non-instantaneous and of second-order, and for desorption chemical equilibrium prevails everywhere in the liquid phase.

In the reasonable region of process conditions, this model predicts the absorption efficiencies, the desorption efficiencies and the energies required for stripping with an error between  $\pm 30\%$ , and the overall mass transfer coefficients for absorption with an error between  $\pm 50\%$ . With respect to the overall mass transfer coefficients for desorption the predicted scatter from  $-50\%$  to  $500\%$  of the experimental ones.

Packed column heights can be determined by this model, while the accuracy is as good as the overall mass transfer coefficients.

---

\*機関動力部

原稿受付 平成8年11月6日

審査済 平成9年1月13日

## 目 次

1. 緒言	2
2. CO <sub>2</sub> 吸収・放散実験	3
2.1 実験装置及び実験方法	3
2.1.1 CO <sub>2</sub> 吸収実験装置及び実験方法	3
2.1.2 CO <sub>2</sub> 放散実験装置及び実験方法	3
2.2 実験結果の整理方法	4
2.2.1 気相・液相の入口・出口状態の計算	4
2.2.2 CO <sub>2</sub> 吸収・放散特性の整理方法	5
2.3 実験範囲	6
3. CO <sub>2</sub> 吸収・放散過程の計算モデル	6
3.1 CO <sub>2</sub> 移動過程の計算モデル	6
3.2 有効界面積・物質移動係数及び反応係数	8
3.2.1 有効界面積と物質移動係数	8
3.2.2 反応係数	8
3.3 計算に用いた物性値	9
3.3.1 液相に関する物性値	9
3.3.2 気相に関する物性値	9
4. 実験結果及び実験結果と推算結果の比較	9
4.1 CO <sub>2</sub> 吸収特性	9
4.1.1 CO <sub>2</sub> 吸収特性に 与える各種パラメータの影響	9
4.1.2 充てん層の圧力損失	16
4.2 CO <sub>2</sub> 放散特性	17
4.2.1 CO <sub>2</sub> 放散特性に 与える各種パラメータの影響	17
5. 実験結果と推算結果の比較及び計算モデルの 適用限界	21
5.1 実験結果と推算結果の比較	21
5.2 計算モデルの適用限界についての検討	22
6. 結言	23
使用記号	
参考文献	
付録：MEA水溶液の粘性係数、 密度と表面張力	26

## 1. 緒 言

大気中のCO<sub>2</sub>濃度の増加に伴う地球温暖化が危惧されており、CO<sub>2</sub>の排出が少ないエネルギーシステムへの移行が望まれている。この様な背景から著者ら<sup>1)</sup>は、自然エネルギーを利用してメタノールを製造し、運輸交通機関の燃料として利用するメタノールエネルギーシステムの可能性について検討を行ってきた。このメタノールエネルギーシステムでは熱機関から排出されるCO<sub>2</sub>を回収してメタノールの合成に再利用する必要がある。そこでCO<sub>2</sub>回収装置としてモノエタノールアミン(MEA)水溶液を吸収液とする化学吸収式のCO<sub>2</sub>回収装置に注目し、この装置が熱機関から排出されるCO<sub>2</sub>の回収に適用できるか、その技術的可能性を検討している。

このCO<sub>2</sub>回収装置は吸収塔と再生塔から構成される。吸収液は吸収塔で排気ガス中からCO<sub>2</sub>を吸収し、再生塔でスチームストリッピングによりCO<sub>2</sub>を放散する。この装置を熱機関から排出されるCO<sub>2</sub>の回収に用いることが技術的に可能かどうか検討するためには、熱機関からのCO<sub>2</sub>回収条件に対応したCO<sub>2</sub>吸収・放散に関する基礎的なデータが必要になる。

MEA水溶液のCO<sub>2</sub>吸収・放散については以前から研究がなされているが、その多くは濡れ壁塔や液柱塔など基礎的研究用装置によるものであり、実験範囲も限られているものが多い。そのためこれらの結果を工業用に広く利用される充てん塔の性能の推定に直接適用することには限界がある。充てん塔の吸収特性についての研究例としては、CO<sub>2</sub>吸収特性を計算モデルにより推算して実験結果と比較した恩田ら<sup>2)</sup>の研究がある。またCO<sub>2</sub>を吸収したMEA水溶液からのCO<sub>2</sub>放散特性についての研究例としては、CO<sub>2</sub>放散特性を計算モデルにより推算して実験結果と比較したWeilandら<sup>3)</sup>の研究がある。

しかしこれらの既存の報告は、主として大形の化学工業用装置を想定したものであり、船用機関からのCO<sub>2</sub>回収装置を評価するためには不十分であった。例えば、充てん物の称呼寸法は既存の報告では1/2~1in.のものが使われているのに対し、我々は船用装置として小型化の観点から1/4in.程度を想定している。恩田等の吸収に関する報告では、気液供給速度以外のパラメータについては触れていないが、ガス側の組成、液側の条件、圧力、運転温度等、広範なパラメータ範囲のデータが必要である。この様な理由から称呼寸法6mmの充てん物を用いた充てん塔におけるMEA水溶液のCO<sub>2</sub>吸収特性及びCO<sub>2</sub>放散特性を実験的に求めることにし、既報<sup>4),5)</sup>では大気圧下での吸収特性について報告した。ここではパラメータとして吸収液温度、MEA濃度、CO<sub>2</sub>モル分率、同伴ガスの種類等を変えた。

今回は、吸収特性に関して加圧下の実験を行い、塔内圧力の吸収特性への影響を前報に補足すると共に、放散特性に関する実験を行い、放散温度、MEA濃度、ローディング係数及び気液供給速度等の放散パラメータを広く変えた実験データを得た。更にCO<sub>2</sub>回収装置の熱機関への適用を評価、検討する際に利用することを目的として、物理的・化学的データに基づくCO<sub>2</sub>吸収・放散過程の計算モデルを構築した。そしてこの計算モデルを用いてCO<sub>2</sub>吸収・放散特性の推算を行って実験結果と比較した。その結果、本計算モデルによって実用上必要と考えられるパラメータ範囲でMEA水溶液のCO<sub>2</sub>吸収・放散特性を実用上十分な精度で推算可能であることが確認できたので報告する。

なお吸収特性に関しては、推算結果との比較を行うため、前報<sup>5)</sup>で報告した大気圧下の実験結果も本報告にまとめて示した。

## 2. CO<sub>2</sub> 吸収・放散実験

### 2.1 実験装置及び実験方法

#### 2.1.1 CO<sub>2</sub> 吸収実験装置及び実験方法

本研究に用いたCO<sub>2</sub>吸収実験装置の概要を図-1に示す。吸収塔は充てん層部、塔頂部及び塔底部から構成される。吸収液は塔頂から塔底に、CO<sub>2</sub>を含むガスは塔底から塔頂に向かって流れ、気液は向流に接触する。加圧下の吸収特性を調べるため、充てん層部は既報<sup>4),5)</sup>のガラス管製のものではなく、内径54mm、長さ800mmのステンレス鋼管とする。充てん物は既報と同じ称呼寸法6mmの磁器製ラシヒリングを不規則充

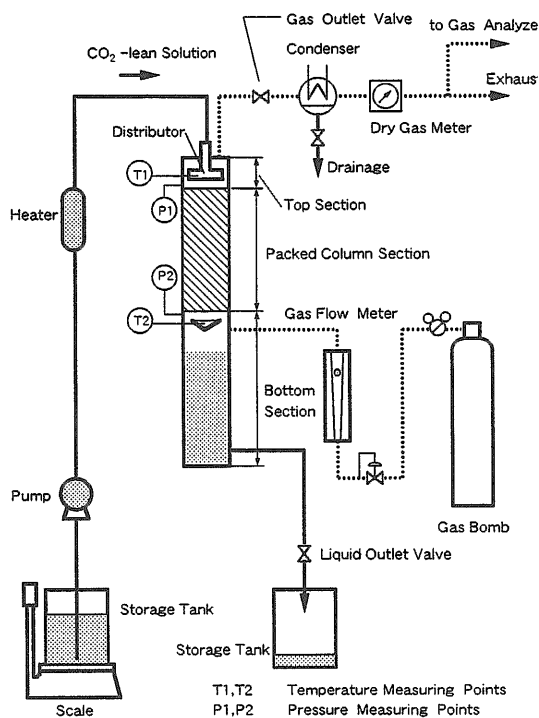


図-1 CO<sub>2</sub> 吸収実験装置の概要

てんしたものである。

CO<sub>2</sub>を含むガスは塔底部に供給され、充てん層部でCO<sub>2</sub>を吸収された後、塔頂から流出する。CO<sub>2</sub>濃度の低下したガスはコンデンサで水分を凝縮除去され、乾式積算流量計を通して大気中に排出される。排出ガスの一部はガス分析装置に送られ、CO<sub>2</sub>濃度が計測される。実験では吸収塔への供給ガスとしてあらかじめ所定のCO<sub>2</sub>濃度に調整したボンベ入り標準ガスを用い、塔入口でのCO<sub>2</sub>濃度計測を省略した。排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度はガスクロマトグラフで計測した。なお実験監視用として非分散型赤外線CO<sub>2</sub>濃度計をあわせて使用した。

吸収液は試薬特級のMEAを蒸留水で希釈したものである。吸収液は台秤上の貯留タンクからダイヤフラム式定量ポンプで吸収塔に送られる。吸収液は電気ヒータで所定の入口温度に昇温にされた後、塔頂部の多孔板型液分配器(穴径1mm、8孔)から充てん層に注がれる。CO<sub>2</sub>を吸収した吸収液は塔底部内の液位を一定に保ちながら塔外に排出される。吸収液流量は台秤を用いて貯留タンク重量の減少量から求める。図-1中のT1、T2で示す位置でKタイプ熱電対を用いて吸収液の温度を、またP1、P2で示す位置で半導体式圧力変換器(定格容量0.5MPa)を用いて塔内圧力を計測する。

実験手順としては、まずあらかじめ調整した吸収液を吸収塔に送り、電気ヒータを調節して吸収液の入口(塔頂)温度を所定の値にする。ついでガスを供給し、塔内圧力をガス供給用調圧弁とガス出口弁を調節することにより所定の値に保つ。その後、吸収液の入口(塔頂)と出口(塔底)の温度、塔内圧力が定常に達するのを待って、ガス流出量、流出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度、吸収液流量、吸収液の入口、出口温度、塔内圧力を計測する。本実験ではガス供給量はガス流出量と流入、流出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度から求める。

#### 2.1.2 CO<sub>2</sub> 放散実験装置及び実験方法

CO<sub>2</sub>放散実験に用いた実験装置の概要を図-2に示す。再生塔は充てん層部、塔頂部及び塔底(ボイラ)部から構成される。CO<sub>2</sub>を吸収した吸収液は塔頂から塔底に、水蒸気は塔底から塔頂に向かって流れ、気液は向流に接触する。充てん層部は内径54mm、長さ800mmのステンレス鋼管に充てん物として吸収実験装置と同じ称呼寸法6mmの磁器製ラシヒリングを不規則充てんしたものである。塔底(ボイラ)部は5kWの電気ヒータを内蔵し、充てん層部にスチームストリップング用の水蒸気を供給する。塔全体は厚さ25mmのグラスウールで保温した。塔頂部及び水蒸気が流れる配管は水蒸気の凝縮を避けるため電気ヒータで凝縮温度以上に加熱する。

塔底(ボイラ)部で発生した水蒸気は、その一部が

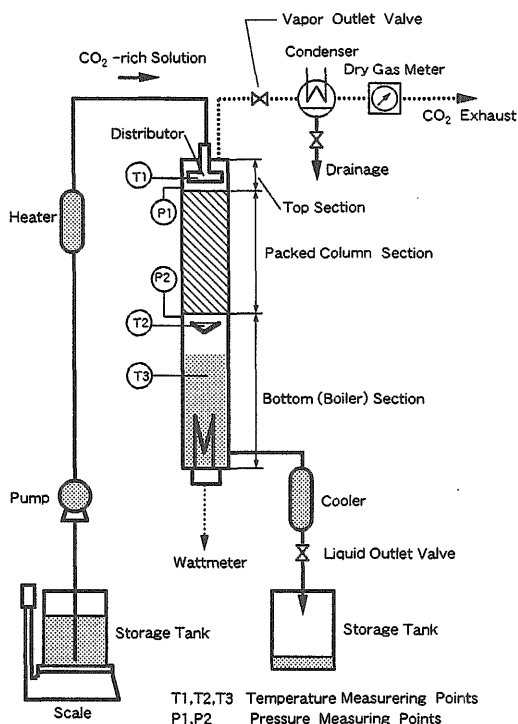


図-2 CO<sub>2</sub> 放散実験装置の概要

充てん層内で凝縮して反応による吸熱と塔壁からの放熱損失を補い、残りは充てん層を上昇してCO<sub>2</sub>と共に再生塔から流出し、コンデンサーで凝縮除去される。コンデンサー出口でガスはCO<sub>2</sub>のみとなり乾式積算流量計を通して大気中に排出される。

放散実験に使用する吸収液は、試薬特級のMEAを蒸留水で希釈した液に、あらかじめ所定のCO<sub>2</sub>を吸収させたものである。吸収液は台秤上の貯留タンクからダイヤフラム式定量ポンプで再生塔に供給され、電気ヒータで昇温（再生温度+0～-2℃）された後、塔頂部の多孔板型液分配器（孔径1mm、8孔）から充てん層に注がれる。塔底部に達したCO<sub>2</sub>を放散した吸収液はボイラ内の液位を一定に保ちながら塔外に排出される。図-2中のT1、T2、T3で示す位置でKタイプ熱電対を用いて吸収液の温度を、またP1、P2で示す位置で半導体式圧力変換器（定格容量0.5MPa）を用いて塔内圧力を計測した。吸収液流量は台秤を用いて貯留タンク重量の減少量から求める。

実験手順としては、まずあらかじめ調整した吸収液を再生塔に送り、塔底（ボイラ）部の吸収液を加熱して水蒸気を発生させ、塔内圧力を一定に保つように蒸気出口弁を調節することにより再生温度を一定に保つ。吸収液の入口（塔頂）、出口（塔底）温度、塔内圧力が定常に達したのを確認した後、CO<sub>2</sub>排出流量、吸収液流量、吸収液の入口、出口とボイラ部の温度、塔内圧力、ボイラ用ヒータの電力を計測する。

放散実験では吸収液温度が110～140℃と高いため、塔壁からの放熱を考慮する必要がある。このため再生

塔からの放熱損失を次のようにして求める。ボイラ部にCO<sub>2</sub>を吸収していないMEA水溶液を溜め、再生塔を全閉状態にしてボイラ用ヒータの電力を調節しながら約40分かけて再生温度で熱的な平衡状態にする。そしてこの状態の下で塔内圧力を一定に保持する電力を求めこれを再生塔からの放熱損失と見なす。

## 2.2 実験結果の整理方法

### 2.2.1 気相・液相の入口・出口状態の計算

気相の状態は空塔モル速度 $G$ とCO<sub>2</sub>モル分率 $y$ で表す。空塔モル速度 $G$ は単位充てん層断面面積当たりのモル流量である。また液相の状態は空塔質量速度 $L$ 、MEA濃度 $C_{MEA}$ とローディング係数 $\phi$ で表す。空塔質量速度 $L$ は単位充てん層断面面積当たりの質量流量であり、ローディング係数 $\phi$ は吸収液中のCO<sub>2</sub>とMEAのモル比である。気相中の水蒸気量を直接計測することは困難なため、吸収実験では気相出口で飽和状態を仮定し、放散実験では熱収支に基づいてそれぞれ気相中の水蒸気量を求める。以下これらの値の算出方法について述べる。

吸収実験では、流入ガス（乾燥）流量から入口（塔底）の空塔モル速度 $G_B$ を求める。CO<sub>2</sub>モル分率 $y_B$ は標準ガスの濃度により既知である。出口（塔頂）の値は次のような水蒸気による修正を行う。出口の気相は水蒸気で飽和していると仮定して、水蒸気流出量を求める。この水蒸気流量ならびにCO<sub>2</sub>と同伴するガスの流出量から出口の空塔モル速度 $G_T$ とCO<sub>2</sub>モル分率 $y_T$ を求める。

放散実験では、CO<sub>2</sub>（乾燥）流出量と次の様にして求める水蒸気流量から空塔モル速度 $G$ とCO<sub>2</sub>モル分率 $y$ を求める。充てん層に供給される水蒸気流量は、ボイラ電気加熱量からボイラ部の放熱損失を差し引いた熱量が水蒸気の蒸発潜熱量に相当することから求める。入口（塔底）の気相のCO<sub>2</sub>モル分率 $y_B$ は0と仮定すると、この値から入口（塔底）の空塔モル速度 $G_B$ が求められる。また出口（塔頂）の水蒸気流量は、充てん層に送られた水蒸気流量から、放散したCO<sub>2</sub>量より求められる吸熱反応熱と充てん層部の放熱損失に相当する水蒸気凝縮量を差し引いて求める。この値とCO<sub>2</sub>（乾燥）流出量から出口の空塔モル速度 $G_T$ とCO<sub>2</sub>モル分率 $y_T$ が求められる。

あらかじめ準備する吸収液の入口（塔頂）ローディング係数 $\phi_T$ は吸収させたCO<sub>2</sub>量から求める。吸収塔、再生塔の出口（塔底）のローディング係数 $\phi_B$ は気相の出口（塔頂）と入口（塔底）のCO<sub>2</sub>量の差が液相の入口（塔頂）と出口（塔底）のCO<sub>2</sub>量の差に等しいとして求める。

本実験の整理において、気相全圧は塔底部の気相全圧（図-1、-2のP2の位置）で代表し、再生温度 $t_j$ はボイラ用ヒータ上部の吸収液温度（図-2の

T3) で代表する。水の蒸気圧、蒸発熱は蒸気表<sup>6)</sup>により求める。MEAの蒸気分圧は実験した範囲では小さいので無視する。

### 2.2.2 CO<sub>2</sub> 吸収・放散特性の整理方法

充てん層でのMEA水溶液のCO<sub>2</sub>の吸収特性と放散特性に及ぼす各種実験条件の影響を検討するため、実験結果から吸収時及び放散時におけるCO<sub>2</sub>分圧推進力に基づく気相基準の総括物質移動容量係数  $K_G a$ 、CO<sub>2</sub>吸収率  $\eta_{ab}$ 、CO<sub>2</sub>放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギーを求める。以下  $K_G a$  を総括物質移動容量係数と略す。これらの値の計算方法について述べる。

#### (1) 総括物質移動容量係数

溶質ガスの気液界面を通じての移動について、LewisとWhitmanら<sup>7)</sup>が二重境膜説を提案している。この説は気液界面の気相側と液相側に各々一定の厚さの境膜が存在し、これらを通して溶質ガスが定常的に分子拡散するというものである。一般に気液界面に直角方向の溶質ガスの移動流束  $N$  は、気相について移動の原因となる推進力とその係数の積で表される。気相では推進力として溶質ガスの分圧差を取れば、溶質ガスの移動流束  $N$  は(1)式前半で表される。同時に液相では、推進力として溶質ガスのモル分率を取れば溶質ガスの移動流束  $N$  は(1)式後半で表される。 $N$  は放散時に正の値、吸収時に負の値を取るものとする。

$$N = k_G (p_i - p_0) = \beta k_L V_m^{-1} (x_0 - x_i) \dots (1)$$

ここで  $p_i - p_0$  は気液界面 ( $i$ ) と気相本体 ( $0$ ) の間の溶質ガスの分圧差を、 $x_0 - x_i$  は液本体 ( $0$ ) と気液界面 ( $i$ ) の間の溶質ガスのモル分率差を表し、係数  $k_G$ 、 $k_L$  はそれぞれ分圧推進力に基づく気相の物質移動係数、溶質ガス濃度推進力に基づく液相の物質移動係数である。また  $\beta$  は反応係数と呼ばれ、化学反応を伴うときの物質移動係数と物理的な物質移動係数の比である。 $V_m$  は液相のモル体積を表す。

以上の関係に基づいて気液界面を通じての溶質ガスの移動に与える各種パラメータの影響を調べるが、実験結果の整理の際、気液界面の値を取り扱うことは困難なため次の様にする。

移動の推進力として新たに液相本体の溶質ガスのモル分率  $x_0$  に対する溶質ガスの平衡分圧  $p^*$  と気相本体の溶質ガスの分圧  $p_0$  との差  $p^* - p_0$  を取り、溶質ガスの移動流束  $N$  を(2)式で表す。

$$N = K_G (p^* - p_0) \dots (2)$$

ここで  $K_G$  は分圧推進力に基づく気相基準の総括物質移動係数と呼ばれる係数である。

気液界面において物質移動に対する界面抵抗がなく、接触する気液間で溶質ガスが平衡状態にあると仮定す

れば、ヘンリーの法則により(3)式の関係がある。

$$p_i = H x_i \quad (3)$$

ここで  $H$  はヘンリー定数を表す。

また  $p^*$  と  $p_0$  の間にも(4)式の関係がある。

$$p^* = H x_0 \quad (4)$$

(1)、(2)、(3)、(4)式の関係から、気相基準の総括物質移動係数  $K_G$  と気相の物質移動係数  $k_G$ 、液相の物質移動係数  $k_L$  の関係が(5)式で表される。

$$1/K_G = 1/k_G + H V_m / \beta k_L \dots (5)$$

気相の物質移動係数  $k_G$ 、液相の物質移動係数  $k_L$  は気液界面の値に対して定義されるため、実験結果から求めることはできない。そこで普通、実験で計測可能な値から求めることができる総括物質移動容量係数  $K_G a$  を求める。ここで  $K_G a$  は気相基準の総括物質移動係数  $K_G$  と充てん層単位容積当たりの気液有効界面面積  $a$  の積である。

総括物質移動容量係数  $K_G a$  は単位充てん層体積、単位CO<sub>2</sub>分圧推進力当たりのCO<sub>2</sub>吸収速度またはCO<sub>2</sub>放散速度を表す。分圧推進力は充てん層の高さ方向に変化するが、実験では塔底と塔頂の値しか求められないためそれらの対数平均値を代表値とし、吸収時と放散時それぞれ(6)、(7)式により求める。

$$K_G a = \text{CO}_2 \text{ 吸収速度} / (\text{充てん層容積} \times \text{対数平均分圧推進力}) \\ = (G_T y_T - G_B y_B) / Z \Delta p_{lm} \dots (6)$$

$$K_G a = \text{CO}_2 \text{ 放散速度} / (\text{充てん層容積} \times \text{対数平均分圧推進力}) \\ = G_T y_T / Z \Delta p_{lm} \dots (7)$$

ここで  $\Delta p_{lm} = (\Delta p_T - \Delta p_B) / \ln(\Delta p_T / \Delta p_B)$ 、 $\Delta p = p^* - p_i y$  とし、 $p_i$  は塔内全圧力を表す。

#### (2) CO<sub>2</sub> 吸収率とCO<sub>2</sub> 放散率

CO<sub>2</sub>吸収率  $\eta_{ab}$  は、吸収塔での気相からのCO<sub>2</sub>吸収の程度を表し、(8)式により求める。

$$\eta_{ab} = (\text{CO}_2 \text{ 流入量} - \text{CO}_2 \text{ 流出量}) / \text{CO}_2 \text{ 流入量} \\ = (G_B y_B - G_T y_T) / G_B y_B \dots (8)$$

CO<sub>2</sub>放散率  $\eta_{de}$  は、再生塔での吸収液からのCO<sub>2</sub>放散の程度を表し、液相の空塔質量速度、MEA濃度、吸収液密度が一定と見なせることから(9)式により求める。

$$\eta_{de} = (\text{入口ローディング係数} - \text{出口ローディング係数}) / \text{入口ローディング係数} \\ = (\phi_T - \phi_B) / \phi_T \quad \dots(9)$$

### (3) 必要エネルギー

必要エネルギー  $E$  は、再生塔において単位量の  $\text{CO}_2$  を放散させるために必要な水蒸気の蒸発潜熱を表し、(10)式により求める。

$$E = (\text{充てん層に流入する水蒸気流量} \\ \times \text{水の蒸発潜熱}) / \text{CO}_2 \text{ 放散流量} \\ = (W_E - Q_{1B}) / [(\pi/4)d^2 G_{TYT}] \quad \dots(10)$$

ここで  $W_E$  はボイラの電気加熱量、 $Q_{1B}$  はボイラ放熱損失、 $d$  は充てん塔内径を表す。ボイラ放熱損失は再生塔の全放熱損失が塔の高さ方向に均一に分布すると仮定し、(11)式により求められる再生塔の全放熱損失にボイラ部高さの再生塔高さに対する比を掛けて求める。

実験に用いた再生塔の全放熱損失  $Q_1$  は放熱損失の測定結果から(11)式で表される。実験値のばらつきは  $\pm 30 \text{ J s}^{-1}$  程度である。

$$Q_1 = 0.0041 (T_{de} - T_a)^{2.2} \quad \dots(11)$$

ここで  $T_{de}$  は再生温度、 $T_a$  は気温を表す。

### (4) $\text{CO}_2$ 平衡分圧と反応熱

以上の値を求めるためには、MEA水溶液の  $\text{CO}_2$  平衡分圧  $p_{eq}$  及び  $\text{CO}_2$  とMEAの反応熱  $\Delta h$  が必要になる。本研究では以下に示すWeilandらが提案した式を用いた。

Weilandら<sup>3)</sup> は  $\text{CO}_2$  を吸収したMEA水溶液に接する  $\text{CO}_2$  の平衡分圧  $p_{eq}$  について数多くの実験データを整理し、 $\text{CO}_2$  平衡分圧  $p_{eq}$  とローディング係数  $\phi$ 、温度  $T$  の関係を(12)式により表せることを示した。

$$\ln p_{eq} = -3.70 - 4.83\phi + 2\ln[\phi / (1 - 2\phi)] \\ + (-9.71 - 8.18\phi + 25.2\phi^2) (10^3/T - 3.0) \quad \dots(12)$$

ただしこの式での  $p_{eq}$  の単位は  $\text{atm}$  とする。 $p_{eq}$  は吸収液のローディング係数と温度によって決まり、MEA濃度の影響は受けないとしている。

更にWeilandら<sup>3)</sup> は熱力学的な関係によって(12)式から  $\text{CO}_2$  とMEAの反応熱  $\Delta h$  を求める(13)式を導いた。

$$\Delta h = 80.8 + 67.8\phi - 209.0\phi^2 \quad \dots(13)$$

(12)、(13)式の適用範囲は、MEA濃度が  $500 \sim 9500 \text{ molm}^{-3}$ 、温度が  $0 \sim 140^\circ\text{C}$ 、ローディング係数が  $0$

表-1 実験範囲

	吸収実験	再生実験
MEA濃度 [ $\text{molm}^{-3}$ ]	3000	1000~6000
入口ローディング係数	0.3	0.1~0.4
入口吸収液温度 [ $^\circ\text{C}$ ]	30	110~140
気相空塔モル速度 [ $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	5~15	5~15
液相空塔質量速度 [ $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	1.6, 2.2	1~4
塔内圧力 [ $\text{kPa}$ ]	100~400	約130~350
再生温度 [ $^\circ\text{C}$ ]	—	110~140

$\sim 0.45$ としている。

## 2.3 実験範囲

$\text{CO}_2$  吸収実験では今回、新たに圧力の影響を調べた。実験範囲は、MEA濃度は  $3000 \text{ molm}^{-3}$ 、入口ローディング係数は  $0.3$ 、吸収液入口温度は  $30^\circ\text{C}$ 、液相空塔質量速度は  $1.6$  及び  $2.2 \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、気相空塔モル速度は  $5 \sim 15 \text{ molm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  で、塔内圧力を  $100, 200, 400 \text{ kPa}$  とした。

$\text{CO}_2$  放散実験は、MEA濃度は  $1000 \sim 6000 \text{ molm}^{-3}$ 、入口ローディング係数は  $0.1 \sim 0.4$ 、液相空塔質量速度は  $1 \sim 4 \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、気相空塔モル速度は  $5 \sim 15 \text{ molm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、再生温度は  $110 \sim 140^\circ\text{C}$  (塔内圧力はおおよそ  $130 \sim 350 \text{ kPa}$ ) の範囲について行った。以上の実験範囲をまとめて表-1に示す。

## 3. $\text{CO}_2$ 吸収・放散過程の計算モデル

### 3.1 $\text{CO}_2$ 移動過程の計算モデル

$\text{CO}_2$  吸収塔あるいは再生塔内における気液界面を通じての  $\text{CO}_2$  移動量の推算は、実験結果の整理方法と同様に二重境膜説に従って行う。図-3に単位断面積の充てん層を高さ方向に微小高さ  $\Delta Z$  に分割したセルにおける  $\text{CO}_2$  移動過程の計算モデルを示す。ここでセル断面の番号を塔頂断面を  $0$  番目として、塔頂から  $n$  番目と  $n-1$  番目の断面に挟まれたセルの番号を  $n$  とするようにつける。セル  $n$  における  $\text{CO}_2$  の移動流束  $N_n$  と水蒸気の移動流束  $S_n$  は(1)式の関係から以下のようにして求める。

まず気相境膜において、単位気液有効界面積当たりの  $\text{CO}_2$  移動流束  $N_n$  は気相の物質移動係数  $k_G$ 、気相本体と界面の  $\text{CO}_2$  分圧  $p_0$ 、 $p_i$  と(14)式前半に示す関係で与えられる。同時に液相に付いても  $N_n$  は、液相の物質移動係数  $k_L$ 、反応係数  $\beta$ 、液相本体と界

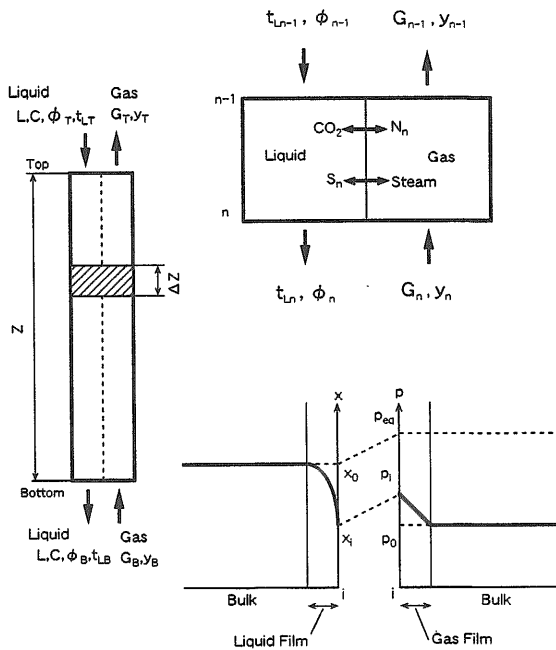


図-3 CO<sub>2</sub> 吸収・放散過程の計算モデル

面のCO<sub>2</sub> モル分率  $x_0$ 、 $x_i$  と(14)式後半に示す関係で与えられる。 $N_n$  は放散時に正の値、吸収時に負の値をとるものとする。

$$N_n = k_{Gn} (p_i - p_0)_n = \beta_n k_{Ln} V_m^{-1} (x_0 - x_i)_n \quad \dots(14)$$

ここで反応係数  $\beta$  は、反応を伴う液相の物質移動係数の物理的な液相の物質移動係数に対する倍率を表す。 $V_m$  は液のモル体積を表す。 $k_G$ 、 $k_L$ 、 $\beta$  については3.2で詳しく述べる。

界面抵抗については工学的なレベルで取り扱う方法が確立していないため本研究では界面抵抗を無視して気液界面でCO<sub>2</sub> の溶解平衡を仮定する。従って気液界面での液相のCO<sub>2</sub> モル分率  $x_i$  と気相のCO<sub>2</sub> 分圧  $p_i$  の関係はヘンリーの法則に基づいた(3)式を変形し、(15)式で表される。

$$x_i = p_i H \quad \dots(15)$$

次に単位気液有効界面積当たりの水蒸気の移動流束  $S_n$  を求めるに当たって、吸収塔では気相は入口(塔底)で乾燥状態であり出口(塔頂)で水蒸気で飽和していると仮定する。そして水蒸気の移動流束  $S_n$  は、水蒸気分圧が塔底から塔頂まで塔高さ方向の距離に比例して増すと仮定して(16)式により求める。吸収温度域では吸収塔からの放熱量は少ないので無視する。また水蒸気の移動流束  $S_n$  は蒸発する時に正の値、凝縮する時に負の値を取るものとする。

$$S_n = (G_{n+1} y_{w,n+1} - G_n y_{w,n}) a \Delta Z \quad \dots(16)$$

ここで  $y_w$  は気相の水蒸気モル分率を表す。 $a$  は充てん層単位容積当たりの気液有効界面積を表し、3.2で詳しく述べる。

また吸収塔内の吸収液の温度  $t_L$  は反応熱と水の蒸発潜熱の収支から(17)式により求める。

$$t_{L,n} = t_{L,n-1} - (\Delta h N_n + S_n \gamma_w) a \Delta Z / L c_L \quad \dots(17)$$

ここで  $\gamma_w$  は水の蒸発熱、 $c_L$  は吸収液の比熱を表す。

一方、再生塔では塔内温度を一定と仮定し、吸収液温度  $t_L$  は再生温度  $t_d$  に等しいとする。また反応熱と放熱損失の和が凝縮する水蒸気の潜熱量に等しいとして、単位気液有効界面積当たりの水蒸気の移動速度  $S_n$  は、(18)式により求める。

$$S_n = - [(\Delta h N_n + q / (\pi/4) d^2 a)] / \gamma_w \quad \dots(18)$$

またセルに流入、流出する吸収液のローディング係数  $\phi_{n-1}$ 、 $\phi_n$  と単位気液有効界面積当たりのCO<sub>2</sub> 移動流束  $N_n$  との関係は、塔内の液相空塔質量速度  $L$ 、MEA 濃度  $C_{MEA}$  の変化が小さいので一定と仮定すれば、(19)式により表される。

$$\phi_n = \phi_{n-1} - N_n a \Delta Z / (L C_{MEA} / \rho_L) \quad \dots(19)$$

セル  $n$  における以上の関係式を用いて塔内の液相のローディング係数  $\phi$ 、吸収液の温度  $t_L$  及び気相の空塔モル速度  $G$  とCO<sub>2</sub> モル分率  $y$  の分布を求める手順を以下に示す。

気液が向流に接触するため、はじめに気相の空塔モル速度  $G$ 、CO<sub>2</sub> モル分率  $y$ 、同伴ガスと水蒸気のモル分率の塔高さ方向の分布を仮定する。そしてその分布に対して液相の入口のローディング係数  $\phi_T$  と吸収液温度  $t_{LT}$  を境界値として、ローディング係数  $\phi$ 、吸収液温度  $t_L$ 、CO<sub>2</sub> 移動速度  $N$ 、水蒸気移動速度  $S$  の塔高さ方向の分布をセルでのCO<sub>2</sub> と水蒸気の物質収支および反応熱、放熱損失、水蒸気の凝縮潜熱の熱収支に基づいて、塔頂から塔底に向かって順次計算する。

次に今求めたCO<sub>2</sub> 移動流束  $N$ 、水蒸気移動流束  $S$  の塔高さ方向の分布に基づいて、気相の空塔モル速度  $G$  とCO<sub>2</sub> モル分率  $y$  の分布を気相の入口の空塔モル速度  $G_B$  とCO<sub>2</sub> モル分率  $y_B$  を境界値として塔底から塔頂に向かって(20)(21)式によって修正する。

$$G_{n-1} = G_n + (N_n + S_n) a \Delta Z \quad \dots(20)$$

$$y_{n-1} = (G_n y_n + N_n a \Delta Z) / G_{n-1} \quad \dots(21)$$

以上の計算を、仮定した気相の空塔モル速度  $G$  とCO<sub>2</sub> モル分率  $y$  の塔高さ方向の分布が、CO<sub>2</sub> 移動速度  $N$ 、水蒸気移動速度  $S$  から修正された気相の空塔モル速度

GとCO<sub>2</sub>モル分率yの塔高さ方向の分布に許容誤差の範囲内で一致するまで繰り返す。この計算手順によりローディング係数φ、吸収液温度t<sub>L</sub>及び気相の空塔モル速度GとCO<sub>2</sub>モル分率yの塔高さ方向の分布を求めることができる。

これらの推算値から実験と同じの整理式によって、吸収時及び放散時の総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>a、CO<sub>2</sub>吸収率η<sub>ab</sub>、CO<sub>2</sub>放散率η<sub>de</sub>、必要エネルギーEをそれぞれ(6)、(7)、(8)、(9)(10)式により求めて実験結果と比較する。

これらの値を計算する際に使用する単位充てん層容積当たりの気液有効界面積a、気相物質移動係数k<sub>G</sub>、液相物質移動係数k<sub>L</sub>、反応係数βについては次の3.2に示す。(18)式の充てん層の単位高さ当たりの放熱損失qは(11)式により求める。MEA水溶液に接するCO<sub>2</sub>の平衡分圧p<sub>e,q</sub>及びCO<sub>2</sub>とMEAの反応熱Δhは(12)、(13)式により求める。再生塔でのCO<sub>2</sub>放散の計算に必要な塔内圧力p<sub>t</sub>は、MEAとCO<sub>2</sub>の分圧を無視して水の蒸気圧と液相の水のモル分率を掛けて求める。水の蒸気圧はAntoine<sup>7)</sup>の式によって求める。

### 3.2 有効界面積、物質移動係数及び反応係数

#### 3.2.1 有効界面積と物質移動係数

充てん層内部の気相・液相の流れは複雑であり、溶質ガスの移動を解析的に取り扱う方法は確立していない。そのため多くの研究者によって各種充てん物、溶質ガス-吸収液系について気液の流動条件を変えた物理的吸収・放散実験が行われており、気液界面積、気液相の物質移動係数を表す実験式にまとめられている。

恩田ら<sup>8)</sup>は各種の充てん物-溶媒系の濡れ面積a<sub>w</sub>の実験値を整理し、(22)式を得た。

$$a_w/a_t = 1 - \exp[-1.45(\sigma_c/\sigma_L)^{0.75} \times (L/a_t\mu_L)^{0.1} (L^2 a_t/\rho_L^2 g)^{-0.05} \times (L^2/\rho_L\sigma_L a_t)^{0.2}] \quad \dots(22)$$

更に恩田ら<sup>9)</sup>は各種の充てん物、溶質ガス-溶媒系の吸収実験結果から、(22)式の濡れ面積a<sub>w</sub>に基づく液相の物質移動係数k<sub>L</sub>、気相の物質移動係数k<sub>G</sub>を計算し、それぞれ(23)、(24)式を得た。

$$k_L(\rho_L/\mu_L g)^{1/3} = 0.0051(L/a_w\mu_L)^{2/3} \times (\mu_L/\rho_L D_L)^{-1.2} (a_t D_p)^{0.4} \quad \dots(23)$$

$$k_G R T/a_t D_G = 5.23(GM_G/1000 a_t \mu_G)^{0.7} \times (\mu_G/\rho_G D_G)^{1.3} (a_t D_p)^{-2.0} \quad \dots(24)$$

(22)、(23)、(24)式に対してそれぞれ大部分の実験値は±20%、±20%、±30%の誤差範囲に在るとしている。ただし(24)式はD<sub>p</sub> ≥ 15mmの場合に適用可能であり、D<sub>p</sub> < 15mmの場合には(24)式の係数5.23を2.00に変えるとしている。

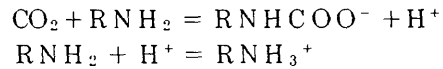
恩田ら<sup>2)</sup>はこれらの式をMEA水溶液のCO<sub>2</sub>吸収実験に適用して気相基準の総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>aを計算し、実験値と20%以内の誤差で一致したと報告している。

本研究の計算モデルでは有効界面積aは濡れ面積a<sub>w</sub>に等しいとして、液相の物質移動係数k<sub>L</sub>、気相の物質移動係数k<sub>G</sub>を(23)、(24)式により求める。また再生温度域でもこれらの式が適用可能であると仮定した。

#### 3.2.2 反応係数

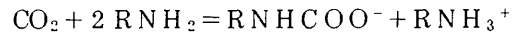
##### (1) CO<sub>2</sub>とMEAの反応

Astaritaら<sup>10)</sup>はローディング係数が0.5より小さい場合のCO<sub>2</sub>とMEAの反応は、次の様に表されるとしている。



ここでRはHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>を表す。

この様にCO<sub>2</sub>とMEAの反応は二段階の反応ステップで進み、最初の反応が律速である。またその総括反応式は次のように表される。



Astaritaらは常温でのMEA水溶液によるCO<sub>2</sub>の吸収反応は、不可逆非瞬間二次反応として取り扱えるとしている。

##### (2) 吸収時の反応係数

本研究ではAstaritaらに従って、吸収時の反応を不可逆非瞬間二次反応と考え、反応係数βはVan Krevelenら<sup>7)</sup>の不可逆非瞬間二次反応の反応係数の近似式(25)式により求める。

$$\beta = \gamma [(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)]^{1/2} / \tanh \{ \gamma [(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)]^{1/2} \} \quad \dots(25)$$

ここでγは反応-拡散数、β<sub>∞</sub>は不可逆瞬間二次反応の反応係数であり、それぞれ(26)、(27)式で計算する。

$$\gamma = (k_2 C_S D_A)^{1/2} / k_L \quad (26)$$

$$\beta_\infty = 1 + (D_S/D_A)(C_{S0}/\nu C_{A1}) \quad \dots(27)$$

C<sub>A</sub>、C<sub>S</sub>はそれぞれ溶質ガスと反応物の濃度、



$D_A$ 、 $D_S$ はそれぞれ溶質ガスと反応物の拡散係数、 $\nu$ は化学量論係数、 $0$ 、 $i$ はそれぞれ気相、液相本体と界面の値であることを示す。(26)式の $k_2$ は二次反応の速度定数で、疋田<sup>11)</sup>が提案した(28)式により求める。

$$\log k_2 = 7.99 - 2152/T \quad (28)$$

この式で単位の変更に伴い右辺の係数を元の式の10.99から7.99に変えている。

### (3) 放散時の反応係数

再生温度域では $CO_2$ とMEA水溶液の反応を、不可逆非瞬間二次反応と見なして(25)式で計算すると放散特性の推算値と実験値に大きな差を生じる。そこで $CO_2$ を吸収したMEA水溶液のスチームストリッピング温度域では反応速度は十分高く、境膜内に局所化学平衡が仮定出来るものとし、 $CO_2$ 放散時の反応係数 $\beta$ については以下に述べるAstaritaら<sup>12)</sup>の関係式を用いて計算した。

Astaritaらは、溶質ガスAと液相反応成分 $S_j$ の反応について、液相境膜内に局所化学平衡を仮定し、溶質ガスと液相反応物の拡散方程式を解いた。それによれば反応係数 $\beta$ と液相バルクの溶質ガス及び液相反応物濃度 $C_{A0}$ 、 $C_{Sj0}$ と界面の溶質ガス濃度 $C_{Ai}$ の関係が(29)式で表される。

$$C_{Ai}/C_{A0} = \Pi_j [1 - (\nu_j \xi / r_j C_{Sj0})]^{(-\nu_j)} \quad \dots(29)$$

ここで $\nu_j$ は液相反応成分 $S_j$ の化学量論係数、 $r_j$ は液相反応成分 $S_j$ と溶質ガスAの拡散係数の比である。記号 $\Pi_j$ はj項の積を表す。また $\xi$ は(30)式で表される。

$$\xi = (\beta - 1)(C_{Ai} - C_{A0}) \quad (30)$$

液相本体の溶質ガス濃度 $C_{A0}$ 、液相反応物濃度 $C_{Sj0}$ について、気液界面の液相溶質ガス濃度 $C_{Ai}$ を与えて(29)式と(30)式により繰り返し計算を行うことによってこの濃度条件に対する反応係数 $\beta$ を求められる。

### 3.3 計算に用いた物性値

#### 3.3.1 液相に関する物性値

MEA水溶液の粘性係数、密度と表面張力については、MEAの濃度、温度等の影響の詳しい資料を入手出来なかったため計測を行い、その結果を整理式にまとめて使う。MEA水溶液の粘性係数、密度と表面張力の計測及び結果の詳細は付録に示す。その他の物性値については各種推算法によって求める。<sup>7), 13)</sup>

MEA水溶液中の $CO_2$ やMEAの拡散係数 $D$ はWilkeとChang<sup>13)</sup>の整理式に基づいてMEA水溶液の粘性

係数 $\mu_L$ を使って求める。

$CO_2$ のMEA水溶液に対するヘンリー一定数 $H$ については、再生温度域の実験データが無く、常温域についても研究者<sup>11), 14)</sup>によってかなり異なる値を報告している。本研究では吸収温度域の $CO_2$ の水に対するヘンリー一定数 $H$ はVan Krevelenらの溶解ガス及びイオンの塩類効果係数に関する整理式と非電解質の塩類効果係数に関する整理式により求める。係数値については $40^\circ C$ の値を用いる。再生温度域については、適当な推算方法が無い場合、第一近似として水に対するヘンリー一定数を用いる。

#### 3.3.2 気相に関する物性値

気相に関する物性値については以下に示す様に、一般に用いられている各種推算法によって求める。<sup>7), 15)</sup>

気相の粘性係数 $\mu_G$ は純成分の粘性係数をChapmanとEnskogの式で求め、混合気体としての粘性係数をWilkeの近似式で計算した。

気相の拡散係数 $D_G$ については、気相中の二成分系をChapmanとEnskogの理論の第一近似式を用いて計算し、三成分以上の系についてはWilkeの多成分系の拡散係数の式を用いて計算した。

気相の密度 $\rho_G$ は、完全ガスと近似して成分のモル分率から計算した。

## 4. 実験結果及び実験結果と推算結果の比較

### 4.1 $CO_2$ 吸収特性

#### 4.1.1 $CO_2$ 吸収特性に与える各種パラメータの影響

吸収特性に与える各種パラメータの影響を前報<sup>5)</sup>で報告した結果も含めた実験結果で示すと共に、計算モデルによる推算値と比較してその適用範囲について検討する。

始めに大気圧下の吸収特性について述べる。

#### (1) 気液供給速度の影響

吸収特性は気液の流動状態に深く関係している。そこで始めに気液供給速度が吸収特性に及ぼす影響を図-4～図-9に示す。図-4、5は同伴ガスが水素の場合であり、図-6、7は同伴ガスが窒素の場合である。図-4～図-7は横軸を気相空塔モル速度 $G_B$ 、パラメータを液相の空塔質量速度 $L$ とし、図-8、9は横軸を液相の空塔質量速度 $L$ とし、パラメータを同伴ガス種のちがい、気相の空塔モル速度 $G_B$ として表している。縦軸は図-4～図-23までを通して $CO_2$ 吸収率 $\eta_{ab}$ 、吸収液温度上昇 $\Delta t_L$ または総括物質移動容量係数 $K_G a$ を表している。以下実験条件は図中に示す。また図中に示す線は計算モデルによる推算値を表している。

図-4に示すように、 $CO_2$ 吸収率 $\eta_{ab}$ は、気相の

空塔モル速度  $G_B$  が増加し、液相の空塔質量速度  $L$  が減少するに従って低くなる。吸収液温度上昇  $\Delta t_L$  は、 $L = 0.8 \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  を除いて、気相の空塔モル速度  $G_B$  が増加し液相の空塔質量速度  $L$  が減少するほど高くなるが、 $L = 0.8 \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  では  $G_B > 5 \text{ molm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  で気相の空塔モル速度  $G_B$  が増すと吸収

液温度上昇  $\Delta t_L$  は小さくなる。この範囲を除けば計算モデルによる推算値は実験値に良く一致している。

図-5 に総括物質移動容量係数  $K_G a$  を示す。  $K_G a$  は気相の空塔モル速度  $G_B$  が増加し、液相の空塔質量速度  $L$  が減少するほど小さくなる。計算モデルによる推算値は大部分の範囲で実験値と良く一致している。

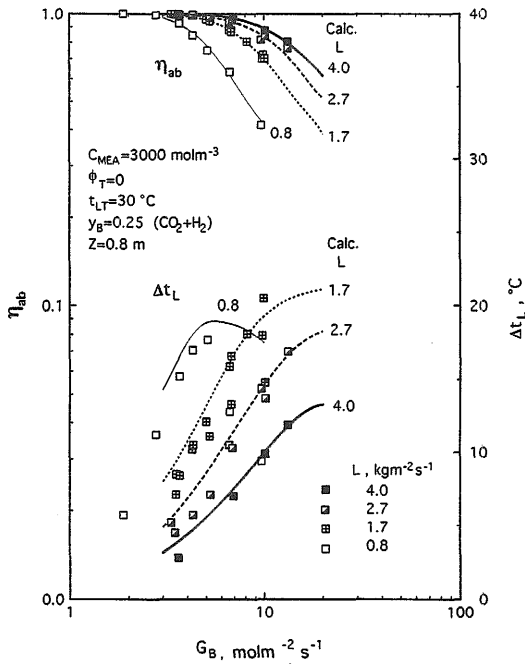


図-4 CO<sub>2</sub> 吸収率、吸収液温度上昇に与える気液供給速度の影響 (CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の混合ガス)

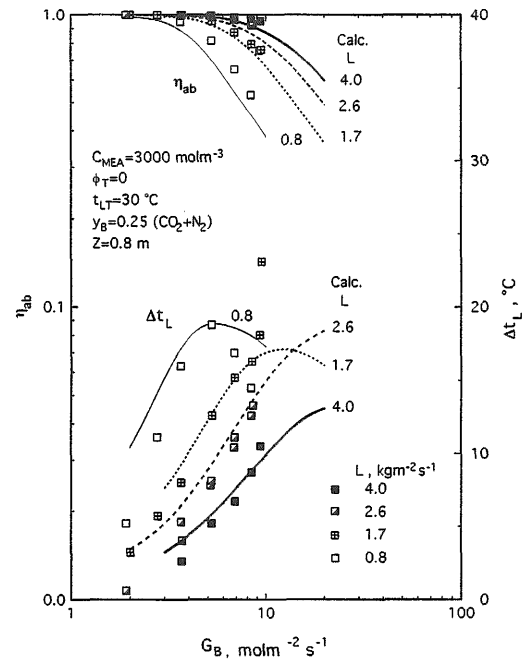


図-6 CO<sub>2</sub> 吸収率、吸収液温度上昇に与える気液供給速度の影響 (CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の混合ガス)

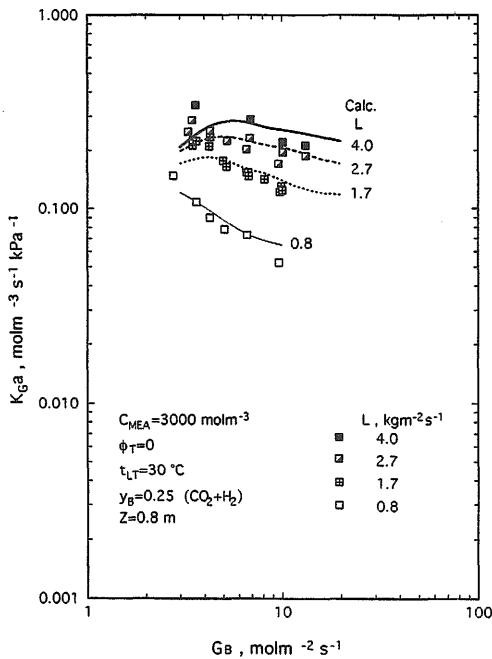


図-5 吸収時の総括物質移動容量係数に与える気液供給速度の影響 (CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の混合ガス)

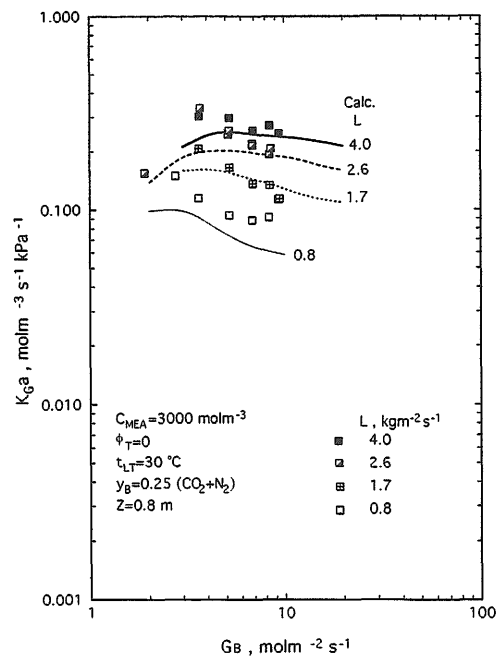


図-7 吸収時の総括物質移動容量係数に与える気液供給速度の影響 (CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の混合ガス)

しかし  $L = 4.0 \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の場合、計算モデルによる推算値は気相の空塔モル速度  $G_B$  が減少するに従って極大値を取った後低下する傾向を示し、実験結果とは傾向が一致しない。

液相の相空塔質量速度  $L$  が増加し、気相の空塔モル速度  $G_B$  が減少すると  $\text{CO}_2$  の吸収が進んで気相中の

$\text{CO}_2$  モル分率  $y$  が低下し、吸収反応は気相支配に移行していく。総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  と気相の物質移動係数  $k_G$ 、液相の物質移動係数  $k_L$  の間には(5)式の両辺を  $1/a$  倍した(31)式の関係がある。

$$1/K_{Ga} = 1/k_{Ga} + HV_m/\beta k_L a \quad (31)$$

気相支配域では右辺第一項が支配的になり、 $K_{Ga}$  は  $k_{Ga}$  に漸近すると考えられる。更に(24)式によれば  $k_G \propto G_B^{0.7}$  の関係がある。このため計算モデルによれば気相支配域では  $K_{Ga} \propto G_B^{0.7}$  となり、左下がりの結果を示す。しかし実験結果は左上がりであり、気相支配が強い場合、推算結果は実験結果と異なる傾向を示す。

同伴ガスを窒素に変えた場合の吸収特性を図-6、-7に示す。図-6には  $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$ 、吸収液温度上昇  $\Delta t_L$  を、図-7には総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  をそれぞれ気相の空塔モル速度  $G_B$  を横軸に液相の空塔質量速度  $L$  をパラメータにして示す。

図-6、7に示すように、 $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$ 、吸収液温度上昇  $\Delta t_L$  及び総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  と気相の空塔モル速度  $G_B$  の関係は同伴ガスが水素の場合と同様であり、計算モデルによる推算結果は実験結果に良く一致している。

図-4～図-7に示した結果を液相の空塔質量速度  $L$  と同伴ガス種のちがいに注目して整理し直したものを図-8、9に示す。

液相の空塔質量速度  $L$  が増加すると  $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$ 、総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  は共に増加し、吸収液温度上昇  $\Delta t_L$  は減少する。 $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$ 、総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  に及ぼす同伴ガス種のちがいの影響は小さく、計算モデルによる推算結果にも同伴ガス種による大きなちがいは見られない。図-9の液相の空塔質量速度  $L$  の増加に対する総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  の増加を見ると、液相の空塔質量速度  $L$  が大きいところで推算値の方が実験値より大きくなる傾向が見られる。

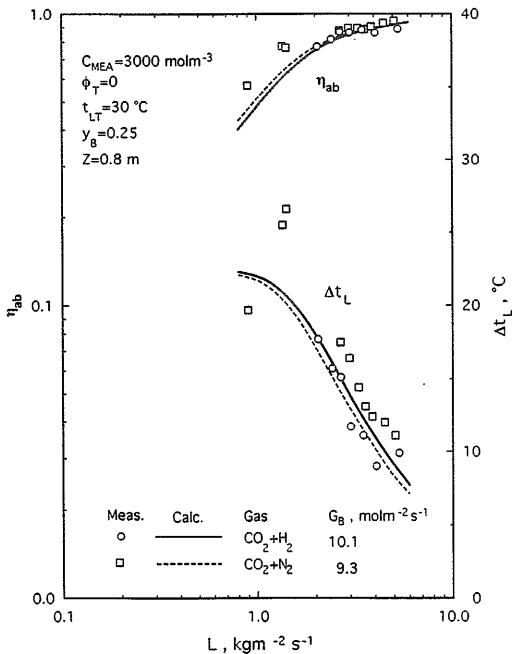


図-8  $\text{CO}_2$  吸収率、吸収液温度上昇に与える液供給速度の影響 (同伴ガスが  $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  の場合のちがいを)

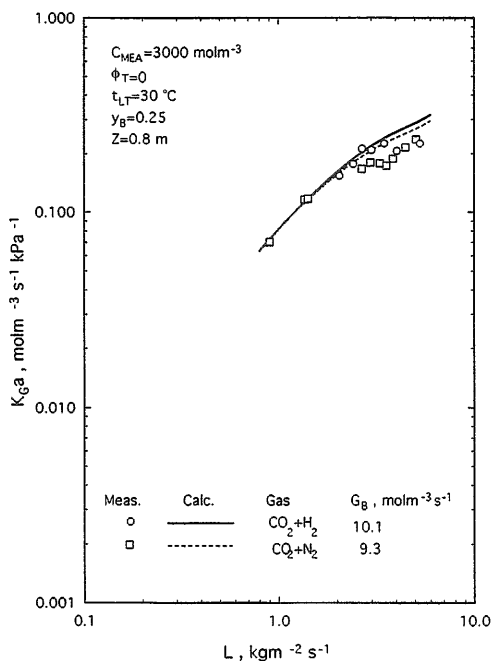


図-9 吸収時の総括物質移動容量係数に与える液供給速度の影響 (同伴ガスが  $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  の場合のちがいを)

## (2) MEA濃度の影響

MEA濃度は吸収液の粘性係数、表面張力等の物性値を通じて液相の物質移動に影響を与える。MEA濃度が吸収特性に及ぼす影響を図-10、11に示す。

図-10に示すように  $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$  は、MEA濃度  $C_{MEA}$  が増すに従って高くなるが、MEA濃度  $C_{MEA}$  が  $5000 \text{ molm}^{-3}$  以上では増加は小さくなる。また吸収液温度上昇  $\Delta t_L$  は、MEA濃度  $C_{MEA}$  が増すに従って高くなるが、MEA濃度  $C_{MEA}$  が  $5000 \text{ molm}^{-3}$  以上ではあまり変わらない。

図-11に示すように総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  はMEA濃度  $C_{MEA}$  が増すに従って高くなるが、MEA濃度  $C_{MEA}$  が  $5000 \text{ molm}^{-3}$  以上での増加は小さい。

計算モデルによる推算値はMEA濃度  $C_{MEA}$  が  $3000 \text{ molm}^{-3}$  以下では実験値と良く一致している。しかしMEA濃度  $C_{MEA}$  が  $5000 \text{ molm}^{-3}$  より高濃度の領域では  $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$ 、吸収液温度上昇  $\Delta t_L$ 、総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  をかなり小さく算出し、特にMEA濃度  $C_{MEA}$  が  $9000 \text{ molm}^{-3}$  では実験結果との差は非常

に大きくなる。以上の結果から本計算モデルの適用範囲はMEA濃度  $C_{MEA}$  が  $5000 \text{ molm}^{-3}$  以下とするのが妥当と考えられる。

(3) ローディング係数の影響

吸収液のローディング係数は  $\text{CO}_2$  平衡分圧を決定

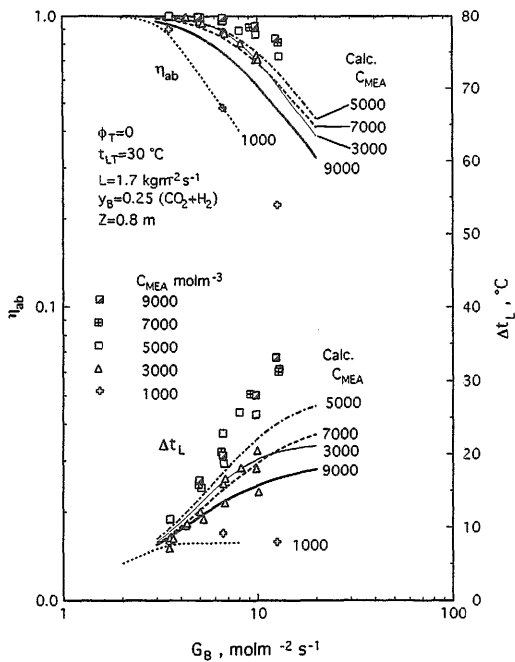


図-10  $\text{CO}_2$  吸収率、吸収液温度上昇に与えるMEA濃度の影響

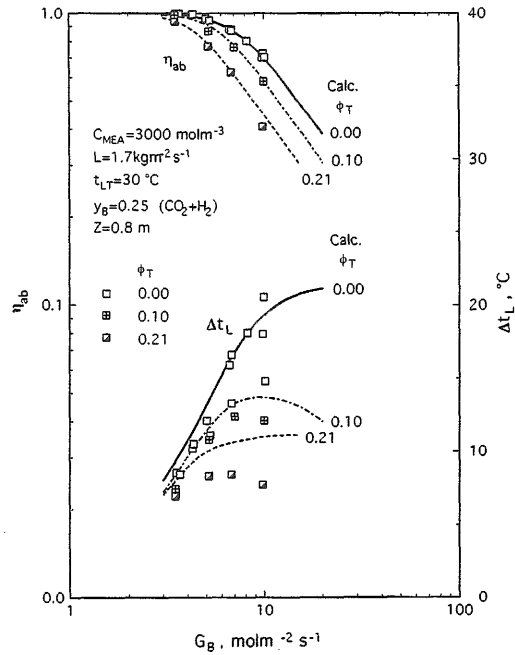


図-12  $\text{CO}_2$  吸収率、吸収液温度上昇に与えるローディング係数の影響

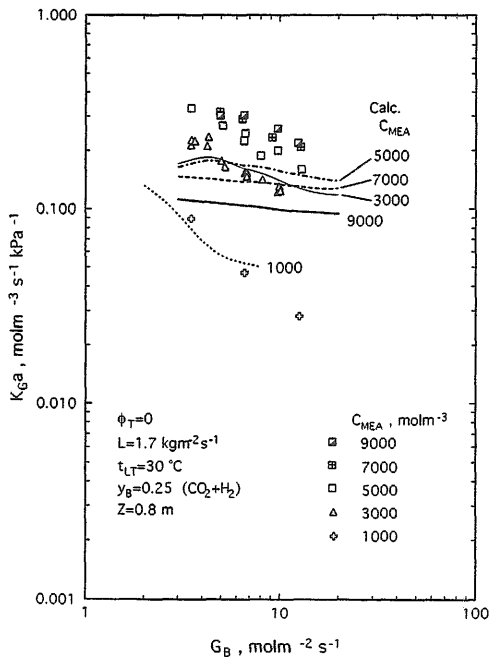


図-11 吸収時の総括物質移動容量係数に与えるMEA濃度の影響

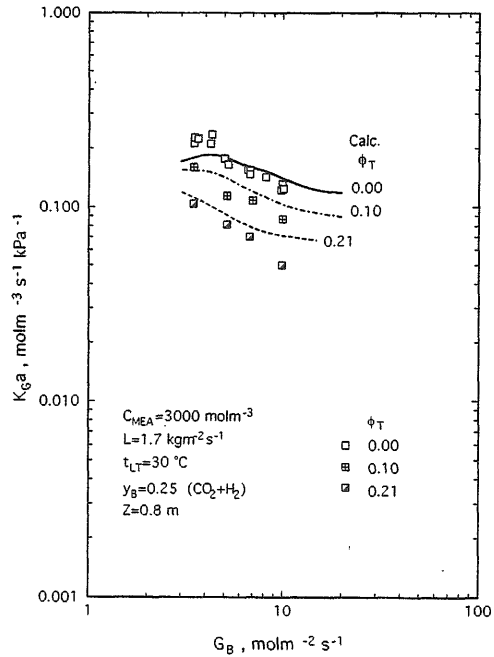


図-13 吸収時の総括物質移動容量係数に与えるローディング係数の影響

する重要な因子であり分圧推進力を通じてCO<sub>2</sub>の吸収に大きく影響する。図-12、13に入口ローディング係数φ<sub>T</sub>の影響を示す。

図-12に示すように入口ローディング係数φ<sub>T</sub>が高いほどCO<sub>2</sub>吸収率η<sub>ab</sub>は低く、吸収液温度上昇Δt<sub>L</sub>は小さくなる。これはローディング係数が高いほどCO<sub>2</sub>平衡分圧が上昇し、分圧推進力が小さくなることに起因している。

図-13に示すように入口ローディング係数φ<sub>T</sub>が高いほど総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>aは小さくなる。

計算モデルによる推算結果は実験の傾向を良く表しており、定量的にも良く一致している。

#### (4) 吸収液温度の影響

吸収液温度はCO<sub>2</sub>平衡分圧や反応速度に大きく影響する他、液相の物性値に大きく影響する。図-14、15にそれぞれ入口吸収液温度t<sub>LT</sub>の影響を示す。

図-14、図-15に示す実験結果によればCO<sub>2</sub>吸収率η<sub>ab</sub>、総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>a共に入口吸収液温度t<sub>LT</sub>を30℃から50℃に上昇させると増加するが、入口吸収液温度t<sub>LT</sub>を50℃から70℃上昇させても変わらない。一方計算モデルによる推算結果は入口吸収液温度t<sub>LT</sub>が30℃と50℃の場合、実験値と非常に良く一致するものの、入口吸収液温度t<sub>LT</sub>が70℃の場合、吸収液温度上昇Δt<sub>L</sub>、総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>aは数値、傾向共に実験値と大きく異なる。

以上の結果から本計算モデルの適用範囲は入口吸収液温度t<sub>LT</sub>が50℃以下に限る必要がある。本計算モ

デルでは不可逆反応を仮定しているが、(12)式からCO<sub>2</sub>平衡分圧を求めると分かるように、吸収液温度が50℃を超えるとCO<sub>2</sub>平衡分圧は急激に上昇することから、逆反応が無視できないと考えられる。入口吸収液温度t<sub>LT</sub>が70℃という高い領域での推算には反応モデル自体の改善が必要と考えられる。

#### (5) 気相CO<sub>2</sub>モル分率の影響

図-16、17に入口(塔頂)気相のCO<sub>2</sub>モル分率y<sub>B</sub>の影響を示す。

実験結果についてみると、入口気相のCO<sub>2</sub>モル分率y<sub>B</sub>が高くなると、CO<sub>2</sub>吸収率η<sub>ab</sub>は低下し、吸収液温度上昇Δt<sub>L</sub>は増加し、総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>aは小さくなる。

全体としては計算モデルによる推算値は実験値と良く一致しているが、入口気相のCO<sub>2</sub>モル分率y<sub>B</sub>が小さい場合、気相の空塔モル速度G<sub>B</sub>が減少するに従って総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>aの推算値は実験値に比べて小さくなる。また入口気相のCO<sub>2</sub>モル分率y<sub>B</sub>が0.05のときの吸収液温度上昇Δt<sub>L</sub>の推算値は実験値に比べてかなり小さい。入口気相のCO<sub>2</sub>モル分率y<sub>B</sub>と気相の空塔モル速度G<sub>B</sub>が小さい場合、気相支配が強くなり総括物質移動容量係数K<sub>G</sub>aの計算モデルによる推算値と実験値の差が大きくなり、入口気相のCO<sub>2</sub>モル分率y<sub>B</sub>が小さくなると計算モデルによる推算値は、CO<sub>2</sub>の移動量を低めに見積もる傾向がある。

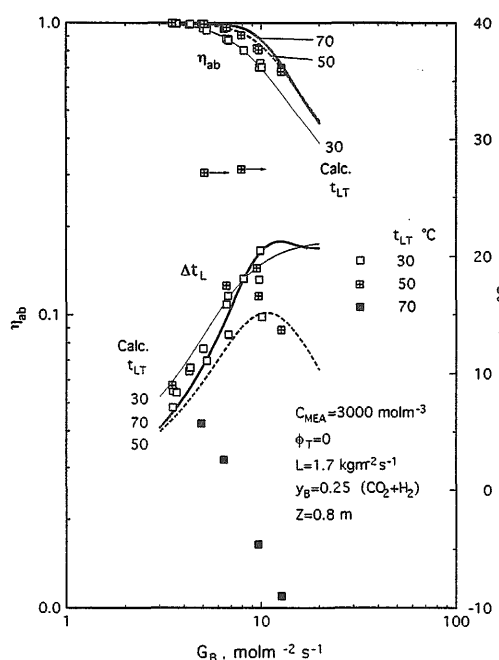


図-14 CO<sub>2</sub>吸収率、吸収液温度上昇に与える吸収液温度の影響

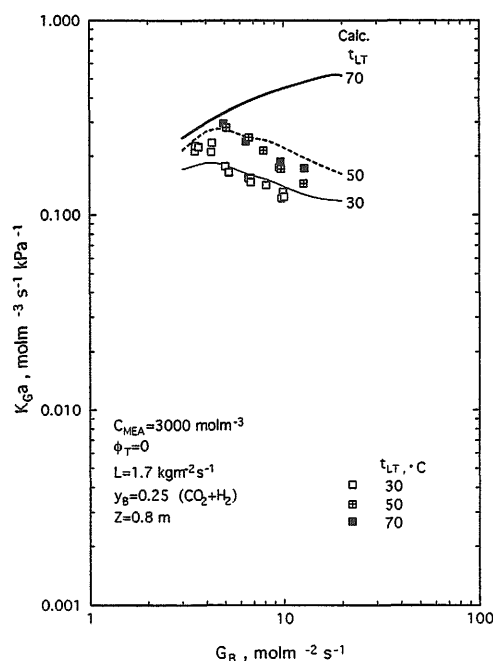


図-15 吸収時の総括物質移動容量係数に与える吸収液温度の影響

(6) 充てん層高さの影響

図-18、19に充てん層高さ  $Z$  の影響を示す。

図-18に示すように気液接触時間が長くなるため  $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$  は、充てん層高さ  $Z$  が高い方が高くなる。しかし吸収液温度上昇  $\Delta t_L$  には充てん層高さ  $Z$  の顕著な影響は見られない。

図-19に示すように総括物質移動容量係数  $K_G a$  は充てん層高さ  $Z$  のちがいによる顕著な差は見られない。

計算モデルによる推算値は  $\text{CO}_2$  吸収率  $\eta_{ab}$ 、総括物質移動容量係数  $K_G a$  の実験値と良く一致しており、本計算モデルが充てん層高さ  $Z$  を変えた場合にも適用可能であることが分かる。吸収液温度上昇  $\Delta t_L$  につ

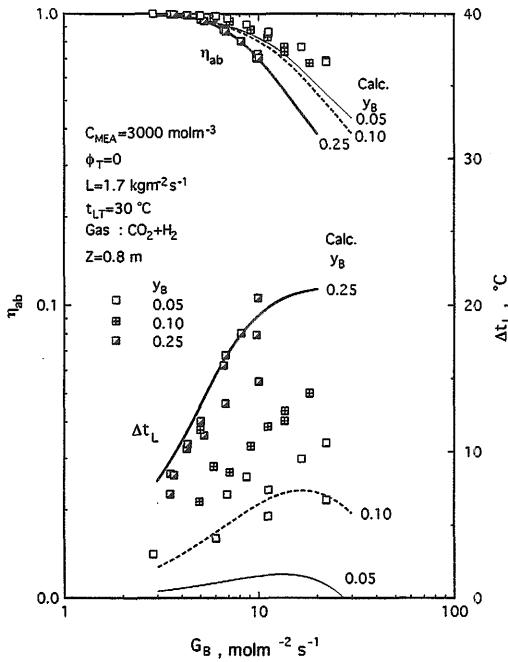


図-16  $\text{CO}_2$  吸収率、吸収液温度上昇に与える気相  $\text{CO}_2$  モル分率の影響

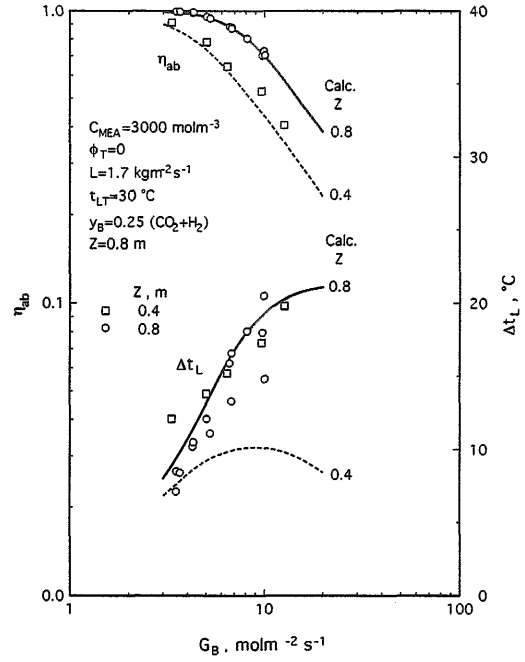


図-18  $\text{CO}_2$  吸収率、吸収液温度上昇に与える充てん層高さの影響

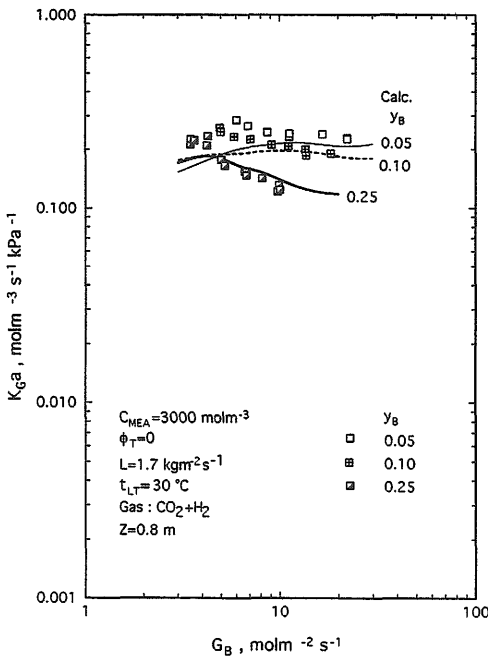


図-17 吸収時の総括物質移動容量係数に与える気相  $\text{CO}_2$  モル分率の影響

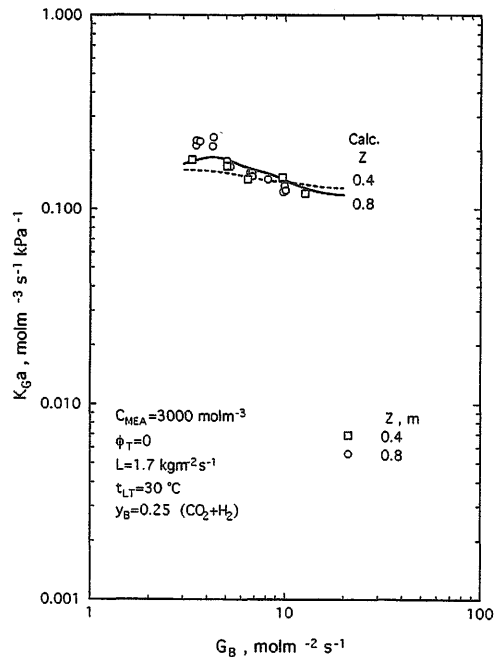


図-19 吸収時の総括物質移動容量係数に与える充てん層高さの影響

いては、 $Z = 0.4\text{m}$ の場合、推算値は実験値に比べて小さい値を示し、実験結果との間に差がみられた。

以上の実験は大気圧下で行った。以下吸収塔内を加圧して吸収特性に対する圧力の影響を調べた結果を示す。

(7) 塔内圧力の影響

塔内圧力  $p_t$  が  $\text{CO}_2$  吸収特性に及ぼす影響を図-20～図-23に示す。図-20、21は液相空塔質量速度  $L = 1.6\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、塔内圧力  $p_t = 100, 200\text{kPa}$ の場合、図-22、23は液相空塔質量速度  $L = 2.2\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、塔内圧力  $p_t = 100, 200, 400\text{kPa}$ の場合の実験結果

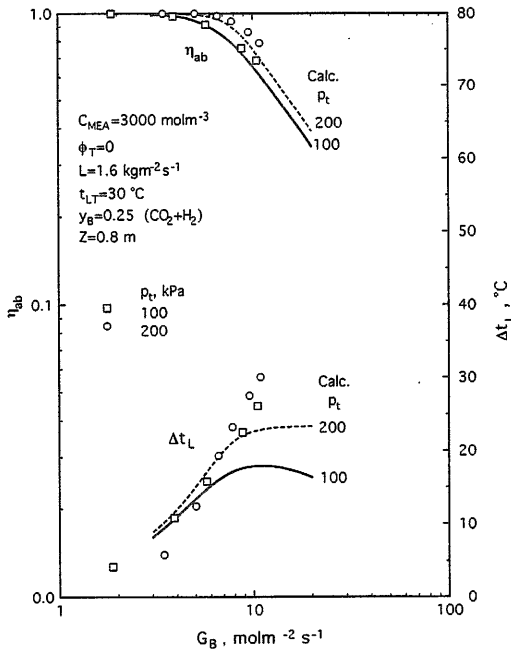


図-20  $\text{CO}_2$  吸収率、吸収液温度上昇に与える圧力の影響 ( $L = 1.6\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )

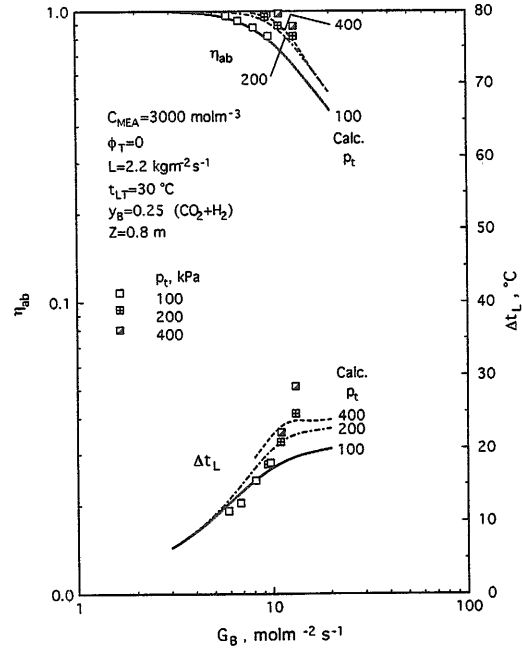


図-22  $\text{CO}_2$  吸収率、吸収液温度上昇に与える圧力の影響 ( $L = 2.2\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )

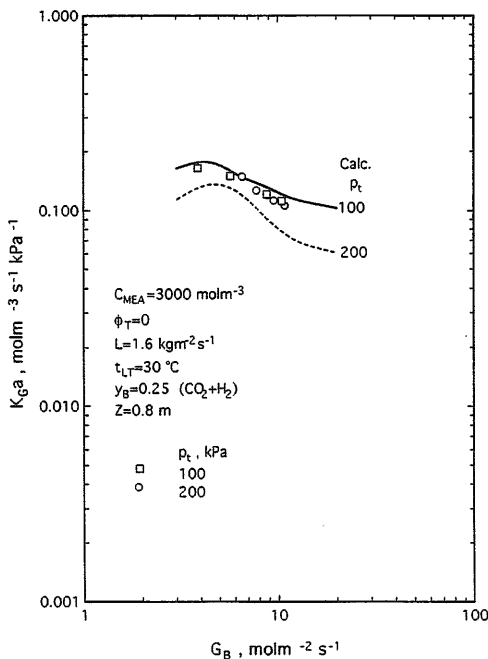


図-21 吸収時の総括物質移動容量係数に与える圧力の影響 ( $L = 1.6\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )

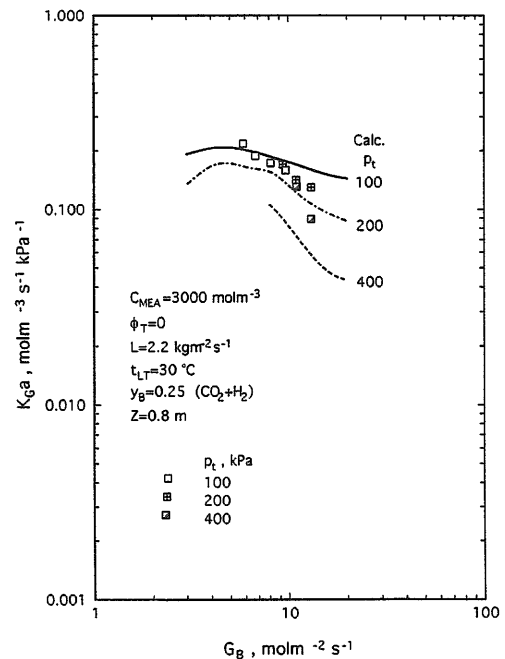


図-23 吸収時の総括物質移動容量係数に与える圧力の影響 ( $L = 2.2\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )

及び計算結果である。

図-21、23に示すように、総括物質移動容量係数  $K_G a$  については塔内圧力  $p_i = 100\text{kPa}$  の場合、計算結果と実験結果は良く一致する。しかし塔内圧力が高くなるに従って計算では総括物質移動容量係数  $K_G a$  が小さくなる傾向を示すのに対して、実験では圧力の影響は明瞭ではない。塔内圧力の影響を評価するためには本計算モデルは改善が必要と考えられる。

#### 4.1.2 充てん層の圧力損失

吸収塔での圧力損失は熱機関の排圧を上昇させ機関の性能を低下させるので、あらかじめ圧力損失を推算する必要がある。Leva<sup>7)</sup>によれば充てん層の単位充てん層高さ当たりの圧力損失  $\Delta p_1/Z$  は(32)式で推算できる。

$$\Delta p_1/Z = \alpha 10^{\beta(L/\rho_L)} (G^2/\rho_G) \quad (32)$$

$\alpha$ 、 $\beta$ は充てん物形状、称呼寸法による定数である。

(32)式による推算値と実験結果を比較を図-24~図-26に示す。(35)式の計算において気相の物性値は  $\text{CO}_2$  吸収率を100%と仮定し、入口、出口の平均値を用いた。

図-24には  $\text{CO}_2$  濃度25%、水素濃度75%の混合ガスについての、液相の空塔質量速度  $L$  が  $1.7\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$  の条件での実験結果  $\Delta p_1/Z$  を示す。図中の点は実験点を示し、実線は(32)式による計算結果を表す。充てん層高さ  $Z$  は0.4、0.8mと変えた。圧力損失の絶対値が小さいため実験値にはばらつきが大きいがLeva

の実験式による計算値は実験値と良く一致している。

図-25に  $\text{CO}_2$  濃度25%、窒素濃度75%の混合ガスの場合を示す。Levaの実験式による推算値は実験値と良く一致している。

図-26に単位充てん層高さ当たりの圧力損失  $\Delta p_1/Z$  と液相の空塔質量速度  $L$  の関係を同伴ガス

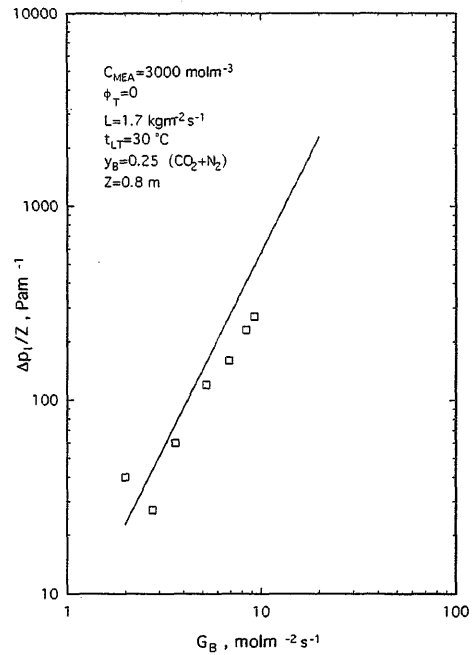


図-25 充てん層の圧力損失に与えるガス供給速度の影響 ( $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の混合ガス)

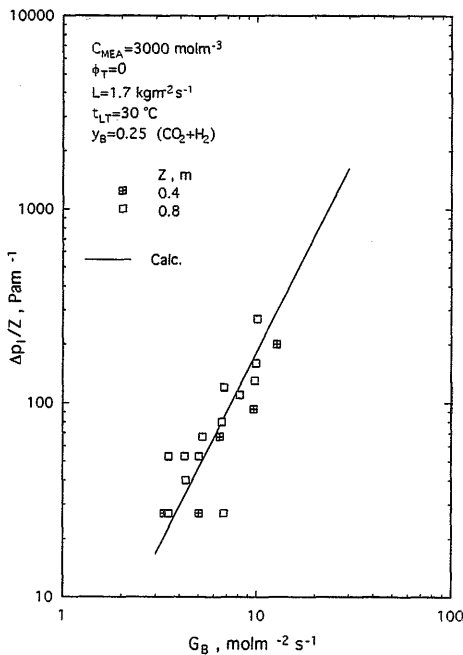


図-24 充てん層の圧力損失に与えるガス供給速度の影響 ( $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  の混合ガス)

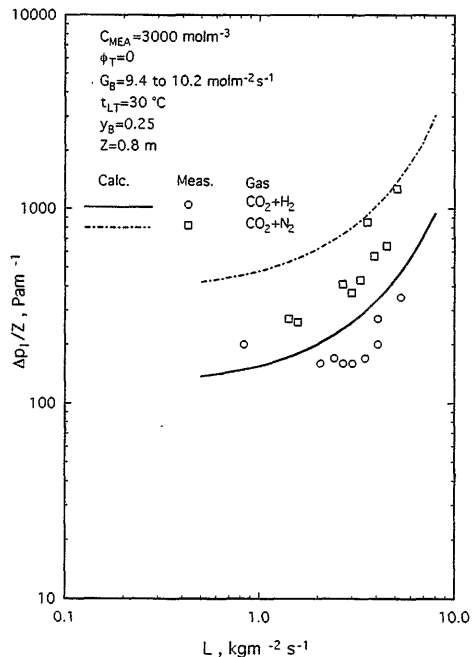


図-26 充てん層の圧力損失に与える液供給速度の影響



が水素と窒素の場合について示す。Levaの実験式による推算値は実験値よりやや大きく、この式を用いて充てん層の圧力損失を安全側に評価できることが確認できた。

#### 4.2 CO<sub>2</sub> 放散特性

##### 4.2.2 CO<sub>2</sub> 放散特性に与える各種パラメータの影響

放散特性に与える各種パラメータの影響を明らかにする計算を行い、計算モデルの適用範囲を明らかにするため実験結果と共に示す。

##### (1) 気液供給速度の影響

放散特性は気液の流動状態に深く関係している。ここではじめに気液供給速度が放散特性に与える影響を図-27、28に示す。図-27、28は横軸を気相の空塔モル速度  $G_B$  とし、縦軸はそれぞれCO<sub>2</sub> 放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギー  $E$  または総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  をとっている。ここでのパラメータは液相の空塔質量速度  $L$  とする。図-45までは同様に横軸を気相の空塔モル速度  $G_B$  とし、縦軸はそれぞれCO<sub>2</sub> 放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギー  $E$  と総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  とする。以下実験条件は図中に示す。また図中の線は計算モデルによる推算値を示す。

図-27に示すようにCO<sub>2</sub> 放散率  $\eta_{de}$  は、気相の空塔モル速度  $G_B$  が増加し、液相の空塔質量速度  $L$  が減少するほど高くなる。必要エネルギー  $E$  は気相の空塔モル速度  $G_B$  が増加し、液相の空塔質量速度  $L$  が減少

するほど大きくなる。計算モデルによる推算値は実験値に良く一致している。

図-28に示すように総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  の実験値には  $L = 2.2 \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の時、気相の空塔モル速度  $G_B$  が小さくなるに従って大きなばらつきが見られる。これは気相の空塔モル速度  $G_B$  が減少するに従って出口気相CO<sub>2</sub> 分圧が平衡値に近づき、分圧推進力が0に近づくので相対的に対数平均分圧推進力の誤差が大きくなり、ばらつきも大きくなり易いためである。総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  は液相の空塔質量速度  $L$  が減少するほど大きくなる傾向を示している。計算モデルによる推算結果は実験値と比較しておよそ2倍の値となったが、定性的な傾向は似ている。

##### (2) MEA濃度の影響

MEA濃度  $C_{MEA}$  が放散特性に与える影響を図-29、図-30に示す。

図-29に示すようにCO<sub>2</sub> 放散率  $\eta_{de}$  はMEA濃度  $C_{MEA}$  が高い程低くなる。必要エネルギー  $E$  はMEA濃度  $C_{MEA}$  が高い程少なくなる。計算モデルによる推算値は実験値と良く一致している。

図-30に示すように総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  はMEA濃度  $C_{MEA}$  が高くなる程大きくなる傾向が見られる。計算モデルによる推算値は実験値に比べておよそ1.5~2倍大きい、定性的な傾向は実験値と一致している。

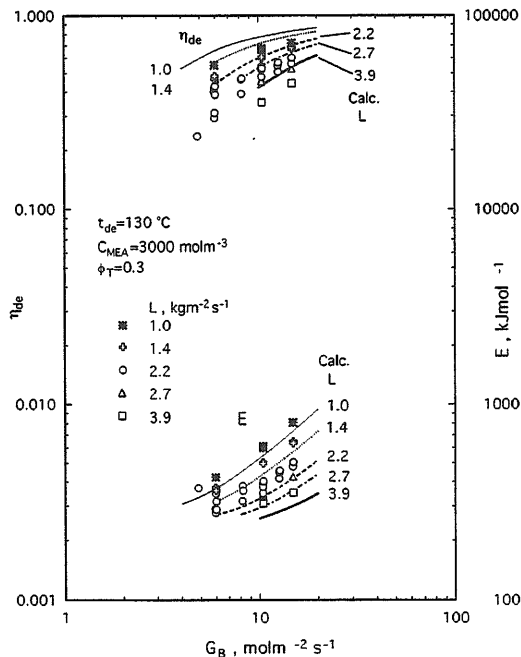


図-27 CO<sub>2</sub> 放散率、必要エネルギーに与える気液供給速度の影響

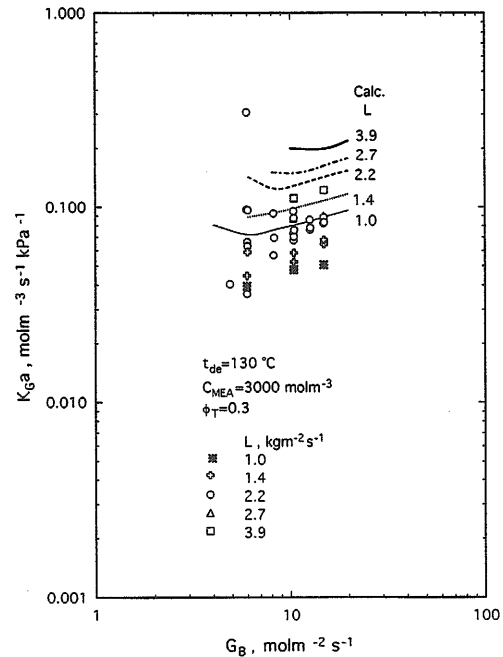


図-28 放散時の総括物質移動容量係数に与える気液供給速度の影響

(3) ローディング係数の影響

吸収液の再生の対象となる温度域においては、ローディング係数の増加に伴いCO<sub>2</sub>平衡分圧は急激に増す。このためローディング係数は気液界面を通してのCO<sub>2</sub>移動流束と気相の到達可能なCO<sub>2</sub>モル分率に大きな影響を及ぼす。

入口ローディング係数  $\phi_T$  が放散特性に及ぼす影響を図-31、図-32に示す。これらの図は再生温度  $t_{de}$  が140°Cの場合の例である。

図-31に示すようにCO<sub>2</sub>放散率  $\eta_{de}$  は入口ローディング係数  $\phi_T$  が大きい程高くなる。必要エネルギー  $E$  は入口ローディング係数  $\phi_T$  が大きい程少なくなる。

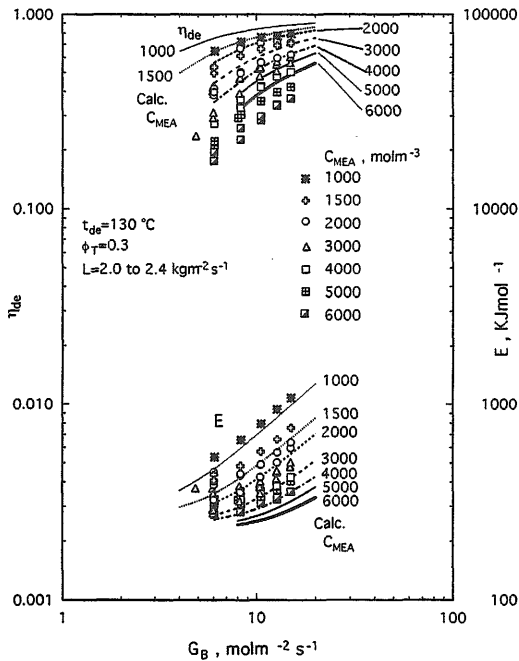


図-29 CO<sub>2</sub>放散率、必要エネルギーに与えるMEA濃度の影響

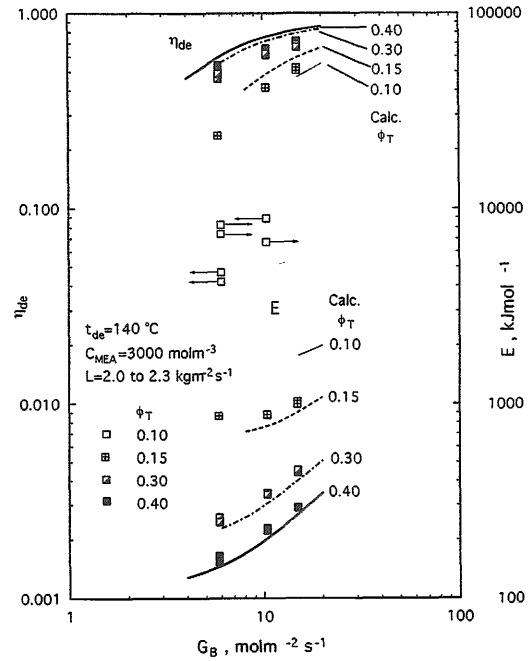


図-31 CO<sub>2</sub>放散率、必要エネルギーに与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=140^\circ\text{C}$ )

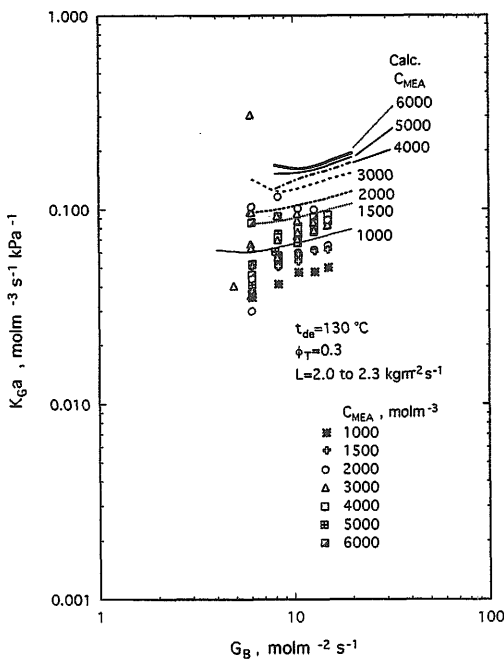


図-30 放散時の総括物質移動容量係数に与えるMEA濃度の影響

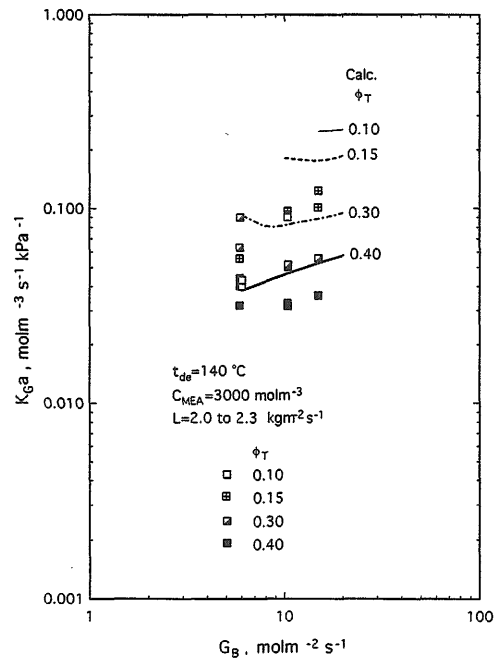


図-32 放散時の総括物質移動容量係数に与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=140^\circ\text{C}$ )

計算モデルによる推算値は実験値と良く一致している。ただし入口ローディング係数  $\phi_T$ 、気相の空塔モル速度  $G_B$  が小さくなるに従って塔頂の気相の  $\text{CO}_2$  分圧が平衡値に近づき分圧推進力がほぼ零になるため、入口ローディング係数  $\phi_T$  が0.1の例に見られるように計算モデルの精度の限界のため推算値と実験値の差が

大きくなると同時に推算値が得られない領域が生じる。

図-32に示すように総括物質移動容量係数  $K_G a$  は入口ローディング係数  $\phi_T$  が大きくなる程小さくなる。計算モデルによる推算値は実験値に比べておよそ1.5~2倍大きい、定性的な傾向は一致している。以上の例は再生温度  $t_{de}$  が140°Cの場合であったが、130°C、

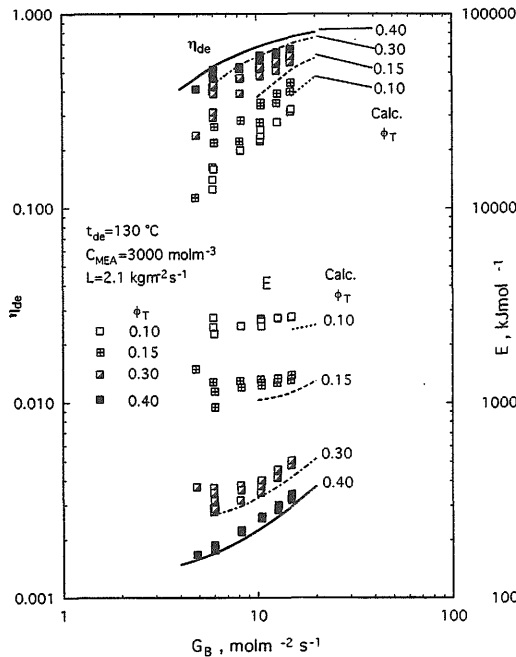


図-33  $\text{CO}_2$  放散率、必要エネルギーに与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=130^\circ\text{C}$ )

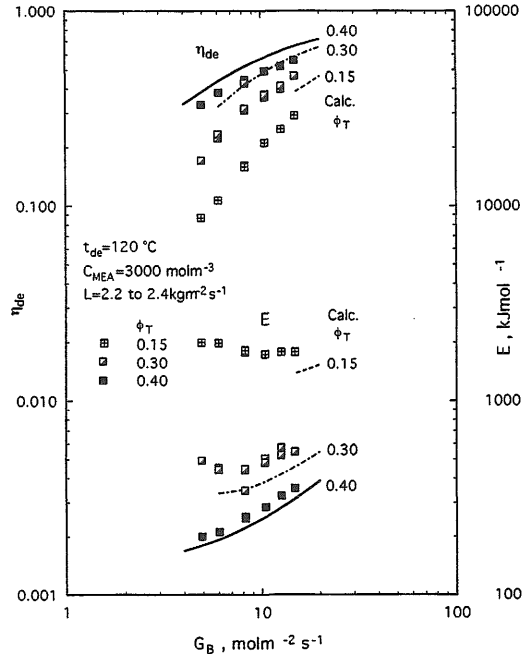


図-35  $\text{CO}_2$  放散率、必要エネルギーに与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=120^\circ\text{C}$ )

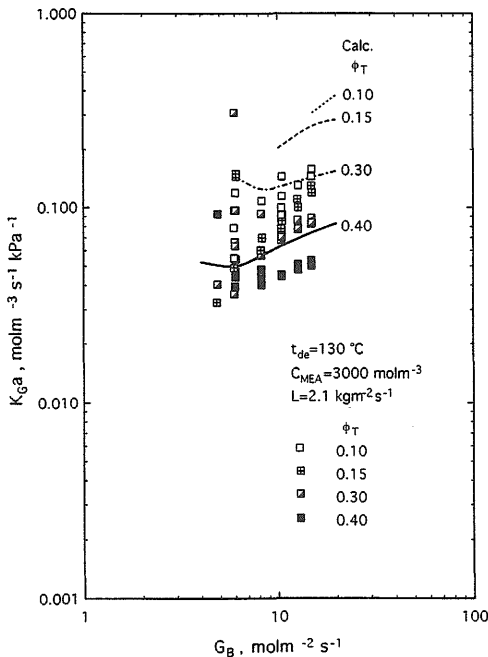


図-34 放散時の総括物質移動容量係数に与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=130^\circ\text{C}$ )

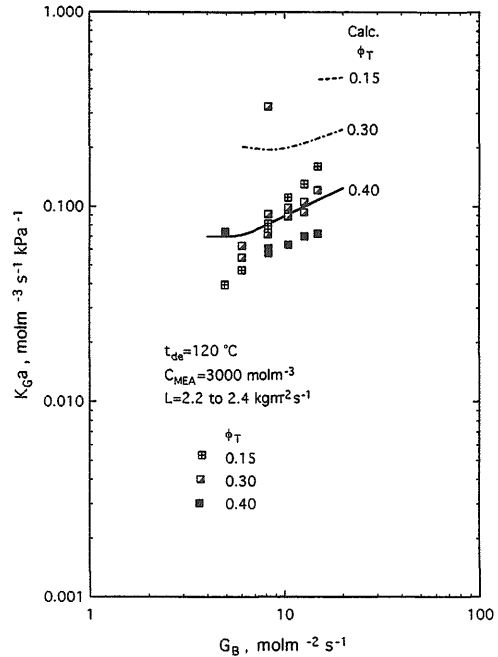


図-36 放散時の総括物質移動容量係数に与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=120^\circ\text{C}$ )

120℃及び110℃についても図-33～図-38に示すように同様の結果が得られている。

(4) 再生温度の影響

CO<sub>2</sub> 平衡分圧は吸収液温度の増加に伴い急激に増す。このため吸収液温度は、気液界面を通してのCO<sub>2</sub>

移動流束、気相の到達可能なCO<sub>2</sub> モル分率に大きな影響を及ぼす。放散特性に及ぼす再生温度  $t_{de}$  の影響を図-39、40に示す。

図-39に示すようにCO<sub>2</sub> 放散率  $\eta_{de}$  は再生温度  $t_{de}$  が高い程高くなる。必要エネルギー  $E$  は再生温度  $t_{de}$  が高い程少なくなる。計算モデルによる推算

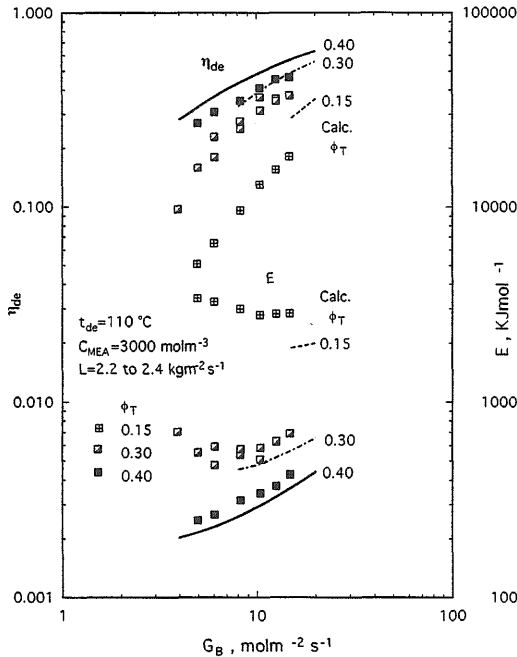


図-37 CO<sub>2</sub> 放散率、必要エネルギーに与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=110^{\circ}\text{C}$ )

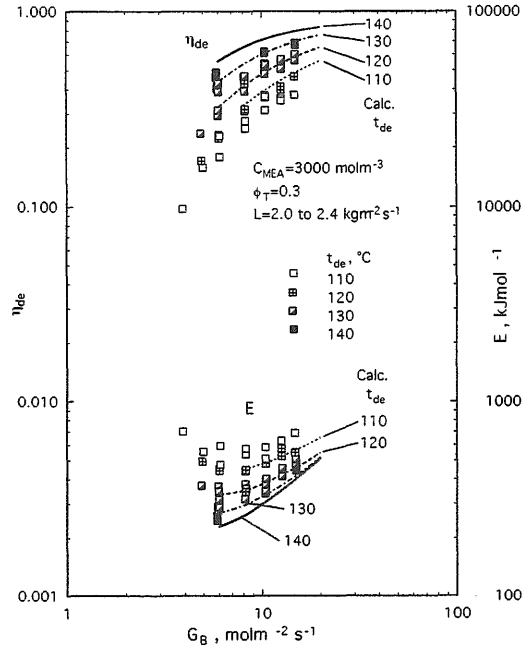


図-39 CO<sub>2</sub> 放散率、必要エネルギーに与える再生温度の影響

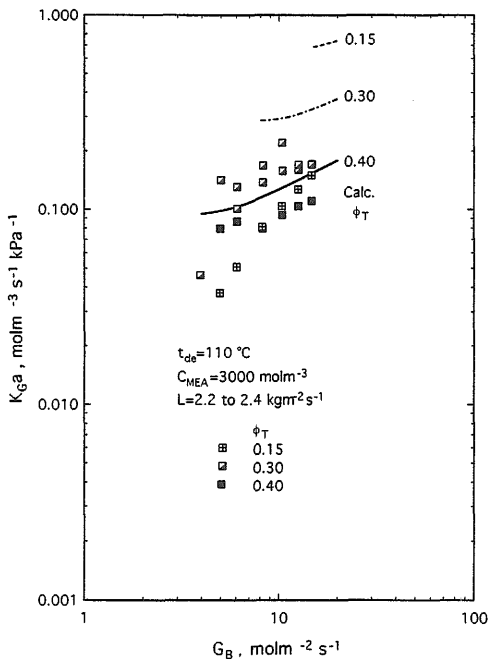


図-38 放散時の総括物質移動容量係数に与えるローディング係数の影響 ( $t_{de}=110^{\circ}\text{C}$ )

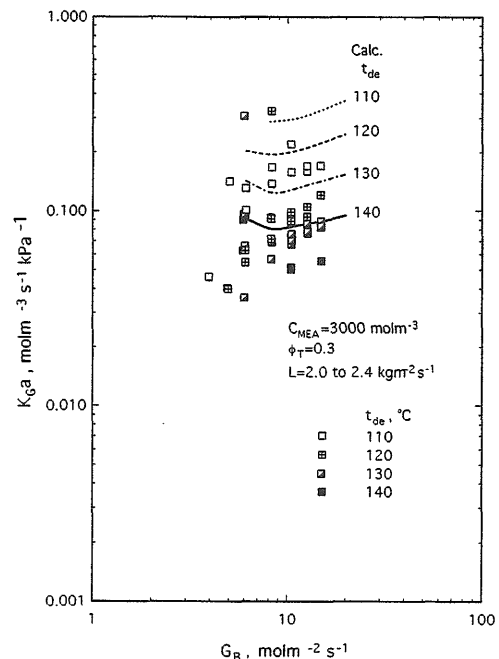


図-40 放散時の総括物質移動容量係数に与える再生温度の影響

値は実験値と良く一致している。

図-40に示すように総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  は再生温度  $t_{de}$  が高くなる程小さくなる傾向を示している。計算モデルによる推算値は実験値に比べて約1.5～2倍大きい、定性的に傾向は一致している。

### 5. 実験結果と推算結果の比較及び計算モデルの適用限界

#### 5.1 実験結果と推算結果の比較

前報の吸収実験結果と併せてCO<sub>2</sub>吸収率  $\eta_{ab}$ 、CO<sub>2</sub>放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギーE、吸収・再生時の総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  の実験結果と計算モデルによる推算結果の比較結果をそれぞれ図-41～図-45に示す。図-4～図-23及び図-27～図-40において既に見てきたように、実験範囲の中でパラメータが次の様な値を取るとき、計算モデルによる推算結果と実験結果の間に明かな差が認められた。

吸収実験では

- a) 吸収液入口温度が70℃の場合
- b) MEA濃度が7000、9000molm<sup>-3</sup>の場合

放散実験では

- c) 再生温度が110、120℃かつ入口ローディング係数が0.1、0.15の場合

そこで以上の領域に属する点を図-41～図-45では□印で示し、以下の考察では本計算モデルの適用範囲外と考える。

吸収実験の結果をCO<sub>2</sub>吸収率  $\eta_{ab}$  及び総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  についてそれぞれ図-41、42に示す。

図-41によれば全実験点159点の大部分の点はCO<sub>2</sub>吸収率  $\eta_{ab}$  の推算値は実験値に対して±20%以内に入っている。図-42では全実験点159点の内、149点について実験値と推算値を比較している。除かれた点は出口(塔頂)の気相のCO<sub>2</sub>モル分率  $y_T$  が0となって  $K_{Ga}$  が計算できない9点と実験点に対応する推算値が求められない1点である。この図によれば大部分の総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  の推算値は実験値に対して±30%以内に入っている。

再生実験の結果をCO<sub>2</sub>放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギーE、総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  についてそれぞれ図-43、44、45に示す。これらの図では全実験点210点中、出口(塔頂)の気相のCO<sub>2</sub>モル分率が  $y_T \leq y_{eq}$  となって  $K_{Ga}$  が計算できない点及びローディング係数が0.45を超え、CO<sub>2</sub>平衡分圧が求められないことから計算モデルにより実験点に対応する推算値が求められない42点を除く168点について実験値と推算値を比較している。図-43によれば大部分のCO<sub>2</sub>吸収率  $\eta_{de}$  の推算値は実験値に対して0～+30%に入っていることが分かる。図-44によれば大部分の必要エネルギーEの推算値は実験値に対して0～-30%に入っていることが分かる。図-45によれば総括物質移動容量係数  $K_{Ga}$  の推算値は実験値に対して200%を中心に-50～500%にある。

これらの図に示す結果は次のようにまとめられる。本計算モデルの適用範囲ではCO<sub>2</sub>吸収率  $\eta_{ab}$ 、CO<sub>2</sub>放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギーEの推算値は実験値に対しておよそ±30%の範囲にある。また吸収時の総括

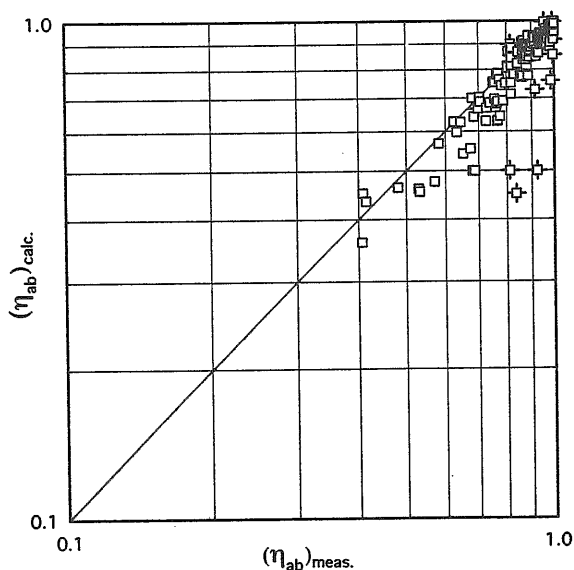


図-41 CO<sub>2</sub>吸収率の実験値と推算値の比較

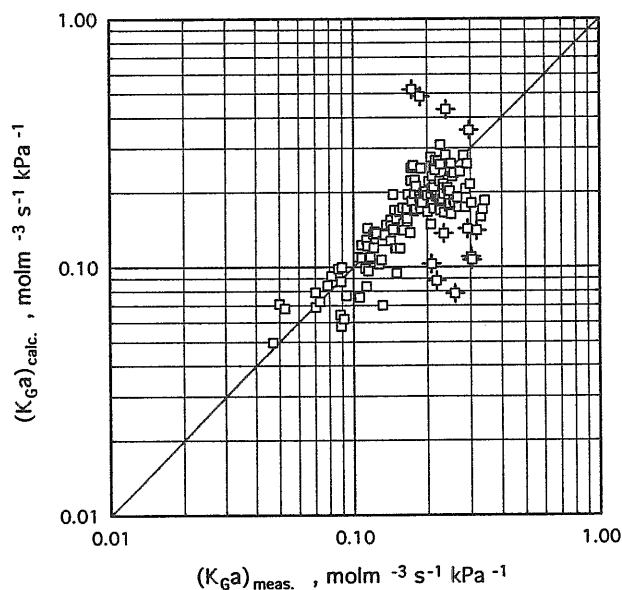


図-42 吸収時の総括物質移動容量係数の実験値と推算値の比較

物質移動容量係数  $K_G a$  の推算値は実験値に対しておよそ±50%の範囲にある。一方放散時の総括物質移動容量係数  $K_G a$  の推算値は実験値との間に大きな差を生じるが、実験値に対して一定の相関を示している。

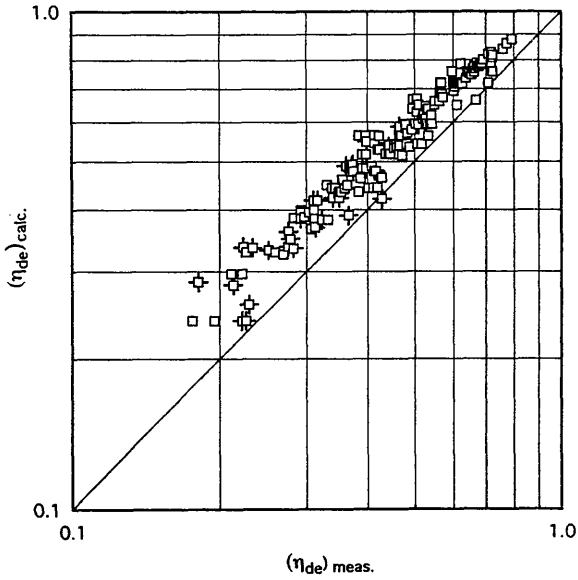


図-43 CO<sub>2</sub> 放散率の実験値と推算値の比較

5.2 計算モデルの適用限界に付いての検討

吸収特性においてMEA濃度が高くなると推算値と実験値の差が拡大する原因については次の様に考えられる。MEA濃度は粘性係数を通じて吸収液のシュミット数( $\mu_L / \rho_L D_L$ )を変え、液相物質移動係数に影響する。吸収実験ではMEA濃度が5000、7000、9000 molm<sup>-3</sup> のときシュミット数はそれぞれおよそ1100、2600、5200になる(ただし25℃、1 atm)。一方放散実験では液相の温度が高いことからシュミット数は900を超えない。液相の物質移動係数に及ぼすシュミット数の影響は、(24)式においてシュミット数の-1/2乗の項で考慮されている。恩田が整理した実験値<sup>9)</sup>を見ると、吸収液にメタノール、水、ベンゼン、四塩化炭素を用いた実験結果とエタノールを用いた実験結果では明かな差が見られる。ここで25℃、1 atmにおけるシュミット数の推算値はそれぞれ320、450、490、450、1370である。シュミット数が300~500の物質とエタノールでは  $k_L$  におよそ50%の差が見られ、これがシュミット数のべき乗に比例すると仮定すればそのべき数はおよそ1/3である。そこで(24)式から得られる液相の物質移動係数を(シュミット数/450)<sup>1/3</sup>倍した値を用いてCO<sub>2</sub>吸収率に対するMEA濃度の影響を計算した結果を図-46に示す。この修正によりもとの(24)式を用いる場合に比較して誤差は約1/2になる。この結果と吸収実験結果と放散実験結果におけるMEA濃度の影響のちがいがからMEA濃度が7000 molm<sup>-3</sup> 以上の推算結果と実験結果に差が生じる一因は(24)式がシュミット数が1000を大きく超えるところまで適用出来な

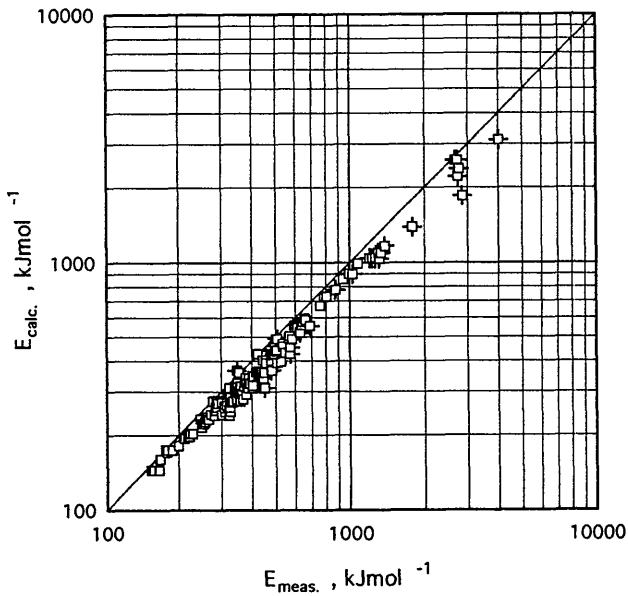


図-44 必要エネルギーの実験値と推算値の比較

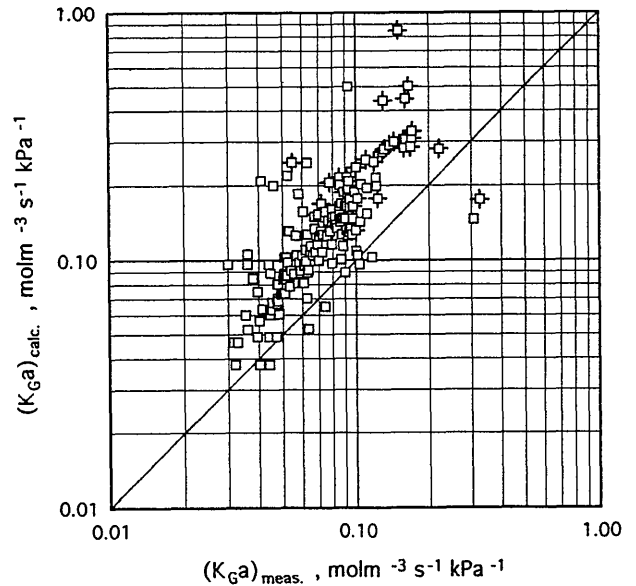


図-45 放散時の総括物質移動容量係数の実験値と推算値の比較

## 6. 結言

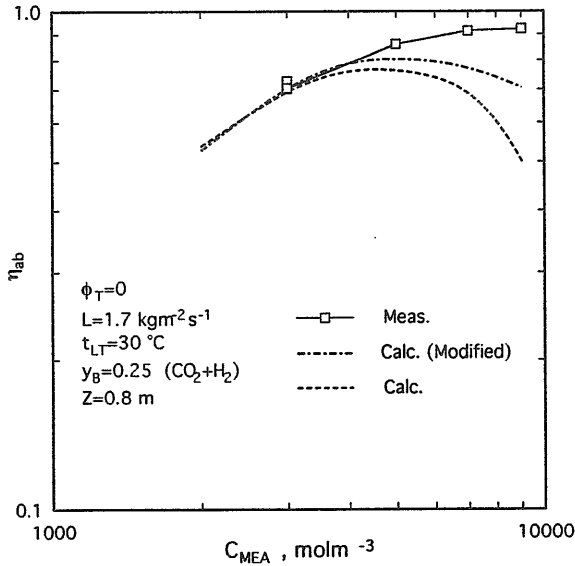


図-46 CO<sub>2</sub> 吸収率と MEA 濃度の関係  
(液相の物質移動係数の修正の影響)

いためと考えられる。

総括物質移動容量係数  $K_G a$  は CO<sub>2</sub> の分圧推進力に逆比例するため、塔出口の気相の CO<sub>2</sub> 分圧が平衡値に近づくに従ってその実験値、推算値共に精度が低下する。このため本計算モデルによって気液相の入口と出口の条件を与えて必要な充てん層の高さを推算する場合、塔出口の気相の CO<sub>2</sub> 分圧が平衡値に近づく条件では推算精度が低くなることに注意が必要である。

充てん層での MEA 水溶液の CO<sub>2</sub> 吸収、放散実験を行うと共に、計算モデルにより吸収、放散特性を推算し実験結果と比較した結果、次のことが明らかになった。

- これまでの報告にない称呼寸法 6 mm という小さいラシヒリングを詰めた充てん層における MEA 水溶液の CO<sub>2</sub> 吸収、放散特性が実験的に明らかになった。
- 本計算モデルの適用範囲は、実験結果と推算結果の比較から、吸収時は大気圧下の入口吸収液温度  $t_{LT} \leq 50^\circ\text{C}$ 、MEA 濃度  $C_{MEA} \leq 5000 \text{ molm}^{-3}$  で、塔内圧の影響を評価するためには本計算モデルは改善が必要である。また再生時は再生温度  $t_{de} > 120^\circ\text{C}$  かつ入口ローディング係数  $\phi_T > 0.15$  と考えられる。
- b) に示す適用範囲内で本計算モデルによる CO<sub>2</sub> 吸収率  $\eta_{ab}$ 、CO<sub>2</sub> 放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギー  $E$  の推算値はおよそ  $\pm 30\%$  の範囲で実験値と一致する。また吸収時の総括物質移動容量係数  $K_G a$  の推算値はおよそ  $\pm 50\%$  の範囲で実験値と一致する。放散時の総括物質移動容量係数  $K_G a$  の推算値は実験値と定性的には良い相関を示す。

以上の結果から CO<sub>2</sub> 吸収率  $\eta_{ab}$ 、CO<sub>2</sub> 放散率  $\eta_{de}$ 、必要エネルギー  $E$  については実用上十分な精度で推算可能であり、MEA 水溶液を吸収液とする充てん塔型の吸収塔、再生塔の操作条件と性能の関係を推定するのに利用できることが確認出来た。

## 【使用記号】

$a$  : 充てん層単位容積当たりの気液有効界面積  
 $[m^{-1}]$   
 $a_t$  : 充てん層単位容積当たりの充てん物の全外表面積  
 $[m^{-1}]$   
 $a_w$  : 充てん層単位容積当たりの充てん物の濡れ面積  
 $[m^{-1}]$   
 $C$  : 液相中の濃度  $[molm^{-3}]$   
 $c$  : 比熱  $[kJkg^{-1}K^{-1}]$   
 $D$  : 拡散係数  $[m^2 s^{-1}]$   
 $D_p$  : 充てん物称呼寸法  $[m]$   
 $d$  : 充てん塔内径  $[m]$   
 $E$  : 必要エネルギー  $[kJmol^{-1}]$   
 $G$  : 気相の空塔モル速度  $[molm^{-2} s^{-1}]$   
 $g$  : 重力加速度  $[m s^{-2}]$   
 $H$  :  $CO_2$  のMEA水溶液に対するヘンリー一定数  $[kPa]$   
 $\Delta h$  :  $CO_2$  の溶解反応熱  
 $[kJmol^{-1}]$   
 $K_G$  : 気相基準の総括物質移動係数  
 $[molm^{-2} s^{-1}kPa^{-1}]$   
 $k_G$  : 気相の物質移動係数  $[molm^{-2} s^{-1}kPa^{-1}]$   
 $k_L$  : 液相の物質移動係数  $[m s^{-1}]$   
 $k_L'$  : 化学反応を伴う時の液相の物質移動係数  
 $[m s^{-1}]$   
 $k_2$  : 二次反応速度定数  $[m^3 mol^{-1} s^{-1}]$   
 $L$  : 液相の空塔質量速度  $[kgm^{-2} s^{-1}]$   
 $M$  : 分子量  $[-]$   
 $N$  : 単位気液有効界面積当たりの $CO_2$ 移動流束  
 $[molm^{-2} s^{-1}]$   
 $p$  : 気相の $CO_2$ 分圧  $[kPa]$   
 $p_t$  : 気相の全圧  $[kPa]$   
 $\Delta p$  :  $CO_2$ 分圧推進力  $[kPa]$   
 $\Delta p_l$  : 充てん層の圧力損失  $[Pa]$   
 $\Delta p_{lm}$  :  $CO_2$ 分圧推進力の対数平均値  $[kPa]$   
 $Q_l$  : 再生塔の全放熱損失  $[Js^{-1}]$   
 $Q_{lB}$  : ボイラ部放熱損失  $[kJ s^{-1}]$   
 $q$  : 充てん層単位高さ当たりの放熱損失  
 $[kJ s^{-1} m^{-1}]$   
 $R$  : ガス定数  $[kJmol^{-1}K^{-1}]$   
 $r$  : 液相中の反応物と溶質ガスの拡散係数の比  $[-]$   
 $S$  : 単位気液有効界面積当たりの水蒸気の移動流束  
 $[molm^{-2} s^{-1}]$   
 $T$  : 温度  $[K]$   
 $t$  : 温度  $[^{\circ}C]$   
 $V_m$  : 液のモル体積  $[m^3 mol^{-1}]$   
 $W_E$  : ボイラ加熱電力  $[kW]$   
 $x$  : 液相の $CO_2$ モル分率  $[-]$   
 $y$  : 気相の $CO_2$ モル分率  $[-]$   
 $Z$  : 充てん層高さ  $[m]$

$\Delta Z$  : セルの高さ  $[m]$   
 $\alpha$  : (32)式の係数  $[-]$   
 $\beta$  : 反応係数  $\beta = k_L' / k_L$   $[-]$   
 または(32)式の係数  $[-]$   
 $\beta_{\infty}$  : 不可逆瞬間二次反応の反応係数  $[-]$   
 $\gamma$  : 反応-拡散数  $[-]$   
 $\gamma_w$  : 水の蒸発潜熱  $[kJmol^{-1}]$   
 $\eta_{ab}$  :  $CO_2$  吸収率  $[-]$   
 $\eta_{de}$  :  $CO_2$  放散率  $[-]$   
 $\mu$  : 粘性係数  $[Pas]$   
 $\nu$  : 化学量論係数  $[-]$   
 $\xi$  :  $\xi = (\beta - 1)(C_{Ai} - C_{A0})$   $[molm^{-3}]$   
 $\rho$  : 密度  $[kgm^{-3}]$   
 $\sigma$  : 表面張力  $[Nm^{-1}]$   
 $\sigma_c$  : 充てん物材質の臨界表面張力  $[Nm^{-1}]$   
 $\phi$  : ローディング係数(=液相中の $CO_2$ のモル数/  
 MEAのモル数)  $[-]$

添え字

$A$  :  $CO_2$  または溶質ガスの値  
 $a$  : 大気での値  
 $ab$  : 吸収または吸収塔に対する値  
 $B$  : 塔底での値  
 $de$  : 放散または再生塔に対する値  
 $eq$  : 平衡値  
 $G$  : 気相の値  
 $i$  : 気液界面での値  
 $L$  : 液相の値  
 $MEA$  : MEAの値  
 $n$  : 塔頂からのセル番号  
 $S$  : 液相中の反応物の値  
 $S_j$  : 液相中の反応成分  $j$  の値  
 $T$  : 塔頂での値  
 $w$  : 水の値  
 $0$  : 本体の値  
 $*$  : 気相または液相本体の値に対する液相または気相  
 の平衡値



## 【参考文献】

- 1) K.Hiraoka, S.Kan, M.Ikame, H.Shirota, T.Morishita: SOLAR HYDROGEN-METHANOL ENERGY SYSTEM FOR TRANSPORTATION SECTOR IN JAPAN, Proc. 10th World Hydrogen Energy Conf., (1994), pp.339~348
- 2) 恩田、長坂、高橋: 2次反応吸収を伴う充填塔の容量係数について、化学工学、第31巻第7号(1967), p.716
- 3) Weiland R.H., Rawal M., Rice R.G.: Stripping of Carbon Dioxide from Mono-ethanolamine Solutions in a Packed Column, A.I.Ch.E. J., Vol.28, No.6, (1982), pp.963-973
- 4) 井亀、菅、平岡、熊倉: モノエタノールアミン水溶液のCO<sub>2</sub>吸収特性、第63回船研研究発表会講演集(1994), pp.93~98
- 5) 井亀、菅、平岡、熊倉: モノエタノールアミン水溶液を使った充てん塔のCO<sub>2</sub>吸収特性、船研報告、第31巻第4号(1994), pp.160~173
- 6) 日本機械学会編: 1980 S I 蒸気表、日本機械学会(1981), p.105
- 7) 化学工学会編: 化学工学便覧、丸善(1988)
- 8) 恩田、竹内、小山: 充填物材質の濡れ面積におよぼす影響について、化学工学、第31巻第2号(1967), pp.126~134
- 9) Onda K., Takeuchi H. and Okumoto Y.: MASS TRANSFER COEFFICIENTS BETWEEN GAS AND LIQUID PHASES IN PACKED COLUMNS, J. Chem. Eng. Jpn., Vol.1, No.1, (1968), pp.56-62
- 10) Astarita G., Savage D.W.: The influence of carbonation ratio and total amine concentration on carbon dioxide absorption in aqueous monoethanoleamine solution, Chem. Eng. Sci., Vol.35(1980), pp.1755-1764
- 11) HARUO HIKITA, SATORU ASAI, YOSHIO KATUS, SEIICHI IKUNO: Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Monoethanolamine Solutions, AIChE Journal, Vol.25, No.5, (1979), p.796
- 12) GIANNI ASTARITA, DAVID W. SAVAGE: GAS ABSORPTION AND DESORPTION WITH REVERSIBLE INSTANTANEOUS CHEMICAL REACTION, Chemical Engineering Science, Vol.35, (1980), pp.1755~1764
- 13) C.R.WILKE, PIN CHANG: CORRELATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS IN DILUTE SOLUTIONS, A.I.Ch.E. Journal, Vol.1, No.2, (1955), pp.246~270
- 14) H.M.CHAN, P.V.DANCKWERTS: The N<sub>2</sub>O analogy: the solubilities of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in Aqueous solutions of organic compounds, Chemical Engineering Science, Vol.36, (1981), pp.228~229
- 15) 佐藤一雄: 物性定数推算法、丸善、(1965)
- 16) 久保田、熊谷、高木、磯部 監約: コールラウシュ実験物理学 I 測定総論・力学、商工出版(1957), pp.312-315
- 17) 日本機械学会編: 流体の熱物性値集、日本機械学会(1991), p.323

## 付録：MEA水溶液の粘性係数、密度と表面張力

CO<sub>2</sub> 吸収・放散の計算モデルに必要な物性値の内、MEA水溶液の粘性係数、密度、表面張力は分子構造等の影響を受け、組成成分のモル分率だけでは簡単に表せない。適当な推算式がないのでこれらについては計測を行い、計算モデルに使える形の実験式に整理した。

### (1) 粘性係数

MEA水溶液の動粘性係数は、JIS Z 8803に準拠してウベローデ粘度計によって計測した。この動粘性係数と後に示す密度から粘性係数を計算する。動粘性係数の測定範囲はMEAモル分率0～1、温度25～90℃とする。

計測した粘性係数と温度の関係を付図-1に示す。Litovitz<sup>15)</sup>によれば、会合性液体では粘性係数の対数と温度の-3乗の間には比例関係がある。本図はこの考えに従って作成したものであり、常用対数で表した粘性係数 $\mu$ と温度 $T$ の-3乗の間には直線関係が見られ、この関係は(A1)式で表すことができる。

$$\text{Log } \mu = A + B T^{-3} \quad (\text{A1})$$

付図-2はMEAモル分率 $x_{\text{MEA}}$ と係数A、Bの関係を示す。係数A、BはMEAモル分率 $x_{\text{MEA}}$ に対して以下のように表すことができる。

$$0 \leq x_{\text{MEA}} \leq 0.15$$

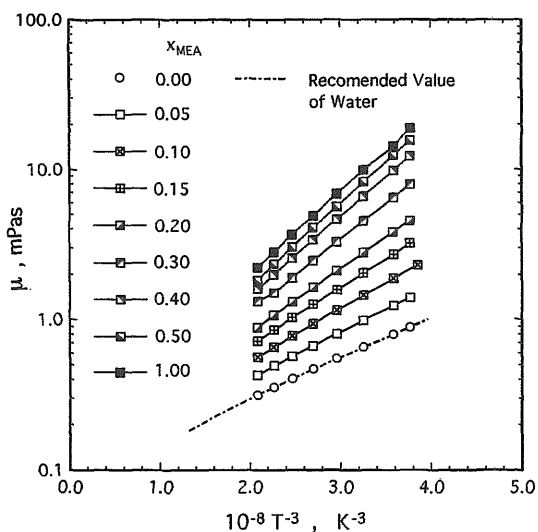
$$A = 1.9 x_{\text{MEA}} - 2.44$$

$$10^{-8} B = 1.78 x_{\text{MEA}} + 0.615$$

$$0.15 < x_{\text{MEA}} \leq 1$$

$$A = 0.333 x_{\text{MEA}} - 2.21$$

$$10^{-8} B = -1.41 | 0.8 - x_{\text{MEA}} |^{2.84} + 1.3$$

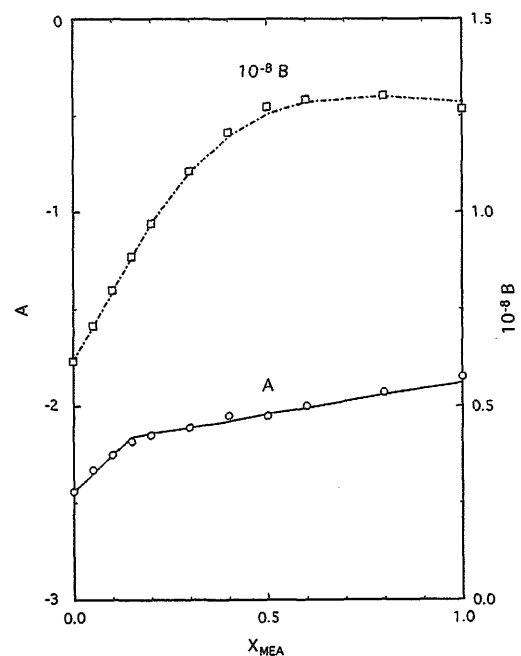


付図-1 MEA水溶液の粘性係数

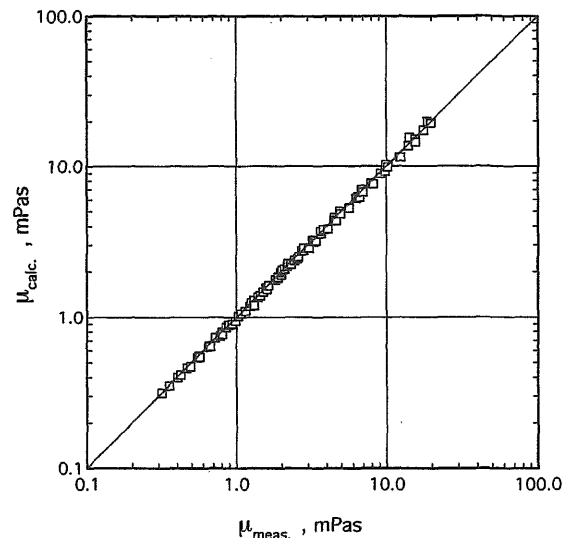
付図-3に粘性係数の実験値と本実験式の比較を示す。図から分かるように本実験式は誤差10%以内ですべての測定結果と一致する。

### (2) 密度

MEA水溶液の密度はうきばかりを用いて計測した。密度 $\rho_L$ の計測結果を、MEAモル分率 $x_{\text{MEA}}$ が0.4以下と0.5以上に分けてそれぞれ付図-4、付図-5に示す。また付図-6はMEA水溶液の密度 $\rho_L$ をMEAモル分率 $x_{\text{MEA}}$ に対して表したものである。



付図-2 係数A、BとMEAモル分率の関係



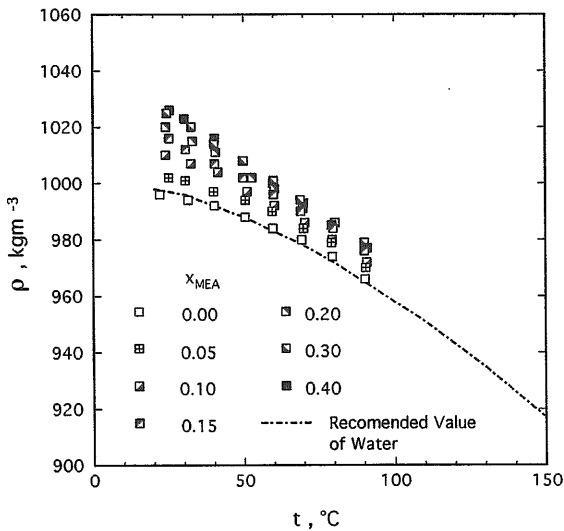
付図-3 MEA水溶液の粘性係数の実験値と計算値

MEA水溶液の密度  $\rho_L$  はMEAモル分率  $x_{MEA}$  が0.3~0.5付近で最大となる。水との差は温度が低くなる程大きくなる傾向があるが、25°Cでも3%以内であった。

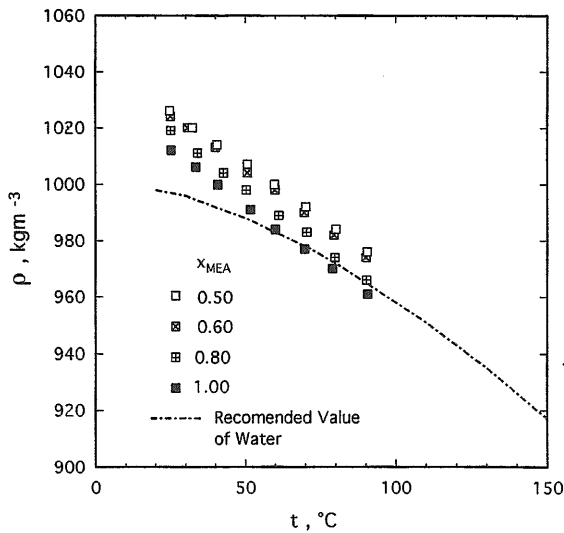
CO<sub>2</sub>の吸収がMEA水溶液の密度  $\rho_L$  に及ぼす影響を付図-7に示す。図中の点線は、MEA水溶液の密度  $\rho_L$  は吸収したCO<sub>2</sub>の質量分だけ大きくなるとして  $\phi = 0$  の密度から計算した値で、 $\phi = 0.19, 0.39$  の測定値と良く一致する。

以上の計測結果から、CO<sub>2</sub>の吸収・放散実験の範囲を含むMEAモル分率  $x_{MEA} < 0.3$  におけるMEA水溶液の密度  $\rho_L$  を次のような(A2)~(A6)式によって表すことができる。

$$\rho_L = \rho_{MEA} x_{MEA} + \rho_W (1 - x_{MEA}) + \Delta \rho_1 + \Delta \rho_2 \quad \dots (A2)$$



付図-4 MEA水溶液の密度 ( $x_{MEA} \leq 0.4$ )



付図-5 MEA水溶液の密度 ( $x_{MEA} \geq 0.5$ )

ここでMEAの密度  $\rho_{MEA}$  と水の密度  $\rho_W$  は計測結果から得られた次の式により求める。

$$\rho_{MEA} = 0.001 (1.397 - 0.00128T)^{0.6} \quad \dots (A3)$$

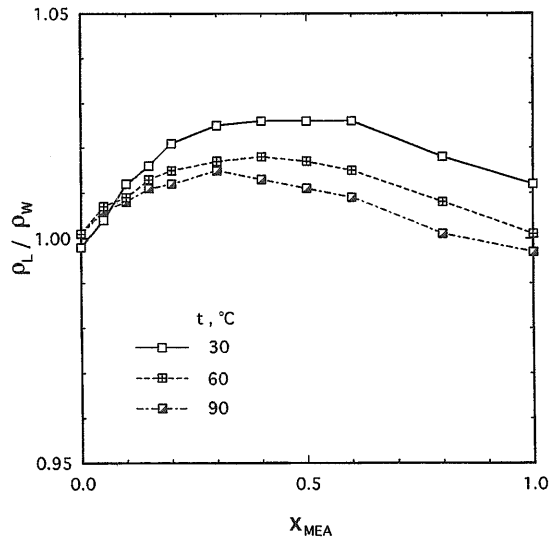
$$\rho_W = 0.001 (1.251 - 0.00127T)^{0.6} \quad \dots (A4)$$

また  $\Delta \rho_1$  はMEAモル分率  $x_{MEA}$  と温度  $T$  の影響の補正量であり、MEAモル分率  $x_{MEA} < 0.3$  範囲で次の式により求める。

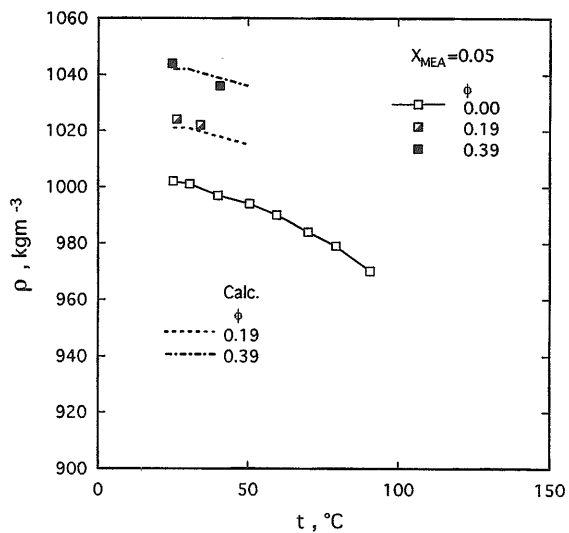
$$\Delta \rho_1 = 3.1 \times 10^6 x_{MEA} T^{-3} \quad \dots (A5)$$

$\Delta \rho_2$  はCO<sub>2</sub>吸収の影響を表す量であり、MEA濃度  $C_{MEA}$  とローディング係数  $\phi$  から次の式により求める。

$$\Delta \rho_2 = 44 C_{MEA} \phi \quad \dots (A6)$$



付図-6 MEA水溶液の比重とMEAモル分率の関係



付図-7 MEA水溶液の密度に与えるローディング係数の影響

(3) 表面張力

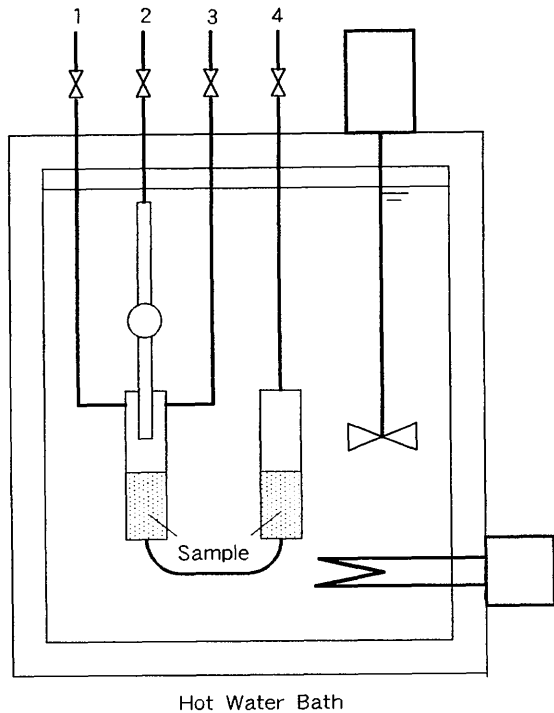
MEA水溶液の表面張力  $\sigma_L$  は、毛細管から滴下する液滴の質量から計算によって求める。実験にはJ I S K3362に準拠した滴数計の毛細管端面を平らに研磨したものをを用いる。表面張力に対する温度の影響を調べるため、付図-8に示す取付具を用いて滴数計を恒温水槽内に取り付けて測定を行う。吸収塔、再生塔内部の状態に対応するMEA水溶液の表面張力を得るため、MEAモル分率0~1、ローディング係数0~0.4、MEA水溶液温度20~90℃とし、雰囲気ガスは空気、CO<sub>2</sub>ガスとした。

滴数計の球の容積は水銀を用いて計測する。MEAモル分率、ローディング係数を調整したMEA水溶液を一定量試料溜に取り、滴数計を取付具にセットして恒温水槽に入れる。測定温度に静定するのを待って、通気管4から加圧し、試料溜の液面を上昇させ毛細管出口を液に浸した後、通気管1、3を閉じてさらに加圧して滴数計内に必要量の試料を採取する。その後通気管を大気に解放し、球内の液が流出する時の滴数を数える。球容積、滴数、液密度から液滴の平均質量を求める。液の表面張力  $\sigma$  は滴の平均質量  $m$  から次のようにして求める。<sup>16)</sup>

半径  $r$  の水平な円形平面が支えうる滴の質量の最大値は  $2\pi r\sigma/g$  であるが、実際に落下する滴は常にこれより小さい。その値  $m$  は(A7)式で表される。

$$m = \Phi r \sigma / g \quad \dots(A7)$$

ここで  $\Phi$  は  $r$ 、 $\sigma$ 、 $g$  と液の密度によって定まる定数



付図-8 表面張力計測装置の概要

である。また  $g$  は重力加速度をあらわす。

Kahlrauschはこの  $\Phi$  を  $(\rho g / 2 \sigma)^{1/2}$  の関数として与えている。この関数値を使って繰り返し計算を進めることによって表面張力  $\sigma$  を求めることができる。

まず  $\Phi$  の近似を与え、 $(\rho g / 2 \sigma)^{1/2}$  の第一近似値を(A8)式によって計算する。

$$r(\rho g / 2 \sigma)^{1/2} = r(\rho r \Phi / 2 m)^{1/2} \quad \dots(A8)$$

この  $r(\rho g / 2 \sigma)^{1/2}$  に対する  $\Phi$  が求められる。この計算を繰り返すことによって  $\sigma = mg / (r \Phi)$  の値が得られる。

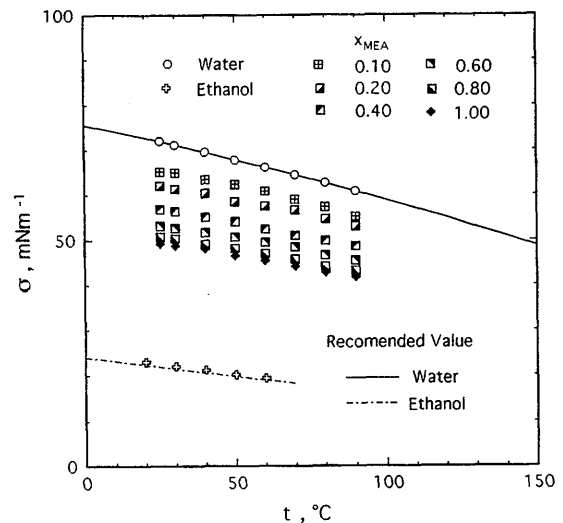
本計測方法の計測精度を確認するため、蒸留水(20~90℃)及び純度99.5%エチルアルコール(25~60℃)の表面張力を求め、それぞれ推奨値<sup>16),17)</sup>と比較したところ、付図-9に示すように誤差1%以内で一致することが確認できた。

本方法によって計測したMEA水溶液の表面張力と温度の関係を付図-9に示す。図から分かるようにMEA水溶液の表面張力  $\sigma_L$  は、MEAモル分率  $x_{MEA}$  が増加すると共に、また温度の上昇と共に低下する。次に計測結果の整理のためMEA水溶液の表面張力  $\sigma_L$  を水の表面張力  $\sigma_w$  で割った比表面張力  $\sigma_L / \sigma_w$  とMEAモル分率  $x_{MEA}$  の関係を付図-10に示す。この図から分かるように  $\sigma_L / \sigma_w$  に対する温度の影響は小さく、 $\sigma_L / \sigma_w$  は(A9)式に示すMEAモル分率  $x_{MEA}$  の関数で表される。

$$\sigma_L / \sigma_w = 1 - 0.365 \log_{10} (1 + x_{MEA} / 0.15) \quad \dots(A9)$$

Van der Waalsは表面張力  $\sigma$  と対臨界温度  $T / T_c$  の間には(A10)式の関係があるとしている。

$$\sigma \propto (1 - T / T_c)^B \quad \dots(A10)$$



付図-9 MEA水溶液の表面張力

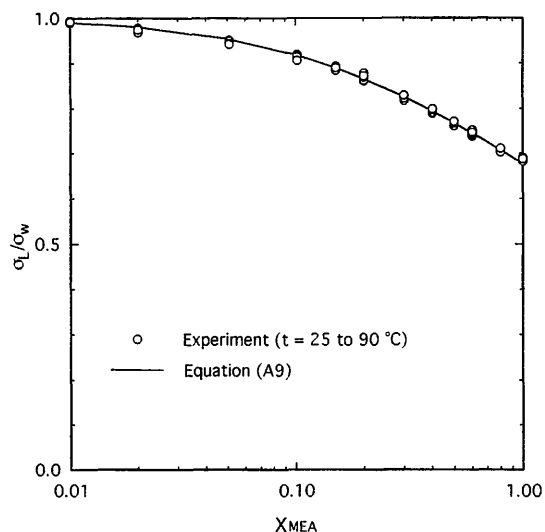
指数Bは水の様な会合性物質では標準沸点近くで0.85となる。

佐藤が提案している臨界温度と標準沸点の関係によれば、MEAの臨界温度はその標準沸点171℃から約640Kとなり、水の臨界温度647Kとあまり変わらない。(A10)式から  $x = 0 \sim 1$ 、 $t = 30$ から140℃の範囲での温度変化の影響は高々2%程度と考えられる。

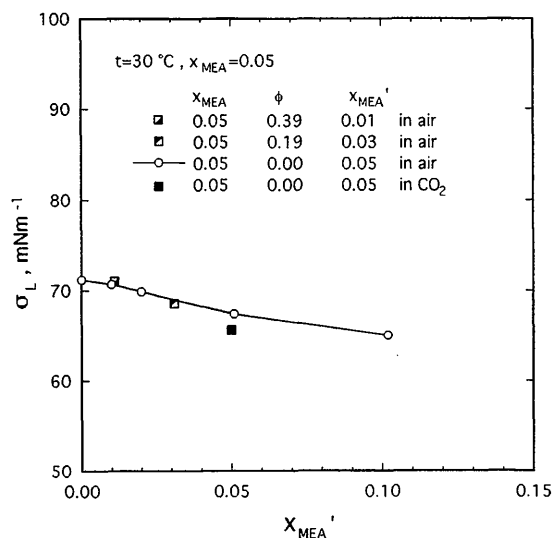
次にローディング係数 $\phi$ の影響を調べるため、 $x_{MEA} = 0.05$ 、 $t = 30$ ℃で計測を行った。この結果を未反応MEAのモル分率  $x_{MEA}'$  に対して表したものを付図-11に示す。ローディング係数 $\phi$ が大きくなると表面張力は大きくなるが、この図からCO<sub>2</sub>を吸収したMEA水溶液の表面張力は未反応のMEAにより整理できることが分かる。

また界面でのMEAとCO<sub>2</sub>の反応がMEA水溶液の表面張力に及ぼす影響を調べるため、CO<sub>2</sub>雰囲気中で実験を行った結果を付図-11中に併せて示した。反応が進行する状況下では表面張力は低下するが、ローディング係数0の液が濃度100%のCO<sub>2</sub>と接する状態での表面張力の低下は3%程度であり、本研究における実用範囲ではその影響を考慮しなくてもよいと考えられる。

従ってMEAのモル分率として未反応MEAのモル分率  $x_{MEA}'$  をとり、(A9)式により  $\sigma_L / \sigma_w$  を求め、その値に適当な推奨式によって得られる同温度の水の表面張力  $\sigma_w$  を掛けることによりMEA水溶液の表面張力  $\sigma_L$  を求めることができる。



付図-10 MEA水溶液の比表面張力に与えるMEAモル分率の影響



付図-11 MEA水溶液の表面張力に与えるローディング係数の影響