

# メチルジエタノールアミン水溶液のCO<sub>2</sub>ガスの吸収および放散

小原祐子\* 藤本勝也\*\* 葛原聡子\* 樋口敏三\*\*\*

## A Study of CO<sub>2</sub> Gas Absorption into and Desorption from Methyldiethanolamine Aqueous Solution

Yuko OHARA Katsuya FUJIMOTO Satoko KUZUHARA Binzo HIGUCHI

The apparent absorption rate,  $(S/V)k_L^*$ , and the apparent desorption rate,  $(S/V)k_L'$ , of CO<sub>2</sub> gas were investigated by blowing CO<sub>2</sub> gas and N<sub>2</sub> gas into methyldiethanolamine(MDEA) aqueous solution through an upward vertical glass nozzle. Then  $(S/V)k_L^*$  and  $(S/V)k_L'$  with MDEA aqueous solution were compared with those with monoethanolamine(MEA) aqueous solution.

It was found that  $(S/V)k_L^*$  with MDEA and MEA solution were 1.4 times and 3.2 times as high, respectively, as that of physical absorption, and that  $(S/V)k_L'$  was as high as that of physical desorption. Temperature dependencies of  $(S/V)k_L^*$  and  $(S/V)k_L'$  with MDEA and MEA aqueous solution were similar to those of mass transfer in liquid film. Furthermore, linear relationships were found between  $(S/V)k_L^*$ ,  $(S/V)k_L'$  and gas flow rate. Both absorption and desorption processes used these solutions, and it seems that the mass transfer process in liquid film was the rate determining step in these reactions.

**Key words :** CO<sub>2</sub>, absorption, desorption, methyldiethanolamine, monoethanolamine

### 1. 緒 言

地球温暖化の原因物質である CO<sub>2</sub> ガスの固定除去は緊急の課題であることから、近年、電力業界や鉄鋼業界において種々の方法が報告されている<sup>1)</sup>。

これらのうち、湿式法を用いた排出ガス中の CO<sub>2</sub> ガスの固定除去は、まずアルカリ水溶液中への CO<sub>2</sub> ガスの吸収、つぎに吸収した CO<sub>2</sub> のアルカリ水溶液からの除去、さらに CO<sub>2</sub> の固定化の過程を経る。

これらの過程のうち、アルカリ水溶液中への CO<sub>2</sub> ガスの吸収反応は、工業用ガス中に不純物として存在する CO<sub>2</sub> ガスの除去等と関連して重要であり、従来から種々研究されている<sup>2),3),4)</sup>。

しかし、この吸収反応は、

(i) 水溶液中への CO<sub>2</sub> ガスの溶解過程および  
(ii) 溶解した CO<sub>2</sub> とアルカリ水溶液の化学反応の逐次過程からなる化学吸収である。この後者のアルカリ水溶液と CO<sub>2</sub> ガスの化学反応が非常に速いため、その反応条件によっては、前者の溶解過程が CO<sub>2</sub> ガスの吸収反応の律速過程となる。この場合、CO<sub>2</sub> ガスの吸収速度は CO<sub>2</sub> ガスとアルカリ水溶液との接触面積、

すなわち気液界面面積の影響を受ける<sup>5)</sup>。また、これらの吸収反応は CO<sub>2</sub> とアルカリ水溶液の中和反応であるため、反応の進行に伴って液の pH が低下し、その低下に伴い反応速度も低下し、さらに CO<sub>2</sub> ガスの吸収速度も低下する<sup>6),7)</sup>。したがって、このような複雑なアルカリ水溶液への CO<sub>2</sub> ガスの吸収速度を総括的に評価することは困難である。また、水溶液中へ吸収した CO<sub>2</sub> ガスの除去を検討する場合には、その放散速度も重要であるが、それに関する報告もほとんど見あたらない。

そこで、本研究では、ガラス製垂直上向きノズルを通じて水溶液中に CO<sub>2</sub> ガスおよび N<sub>2</sub> ガスを吹き込み、ガス吹き込み途上の液の pH と液中の CO<sub>2</sub> 濃度の同時測定を行うことにより、水溶液の CO<sub>2</sub> ガスの吸収速度および放散速度について実験的研究を行うこととした。前の論文では、CO<sub>2</sub> と化学反応を生じない HCl 水溶液の場合、CO<sub>2</sub> ガスの吸収および放散は液境膜内の物質移動が律速段階であり、一方、CO<sub>2</sub> と化学反応を生じる代表的なアルカリ水溶液である NaOH 水溶液およびモノエタノールアミン(MEA)水溶液への吸収の場合は、CO<sub>2</sub> と OH<sup>-</sup> イオンの反応および CO<sub>2</sub> と MEA の反応が液境膜内の擬一次不可逆反応であり、液境膜内の反応界面への物質移動が律速段階であり、CO<sub>2</sub> ガスの放散は液境膜内の物質移動が律速段階であることを報告した<sup>8),9)</sup>。本論文では、一級アミンである MEA 水溶液と比べ、CO<sub>2</sub> ガスの吸収速度は小さいが、放散に関してはエネルギー的に有利であることが報告されている<sup>1), 10)</sup>代表

原稿受付 平成 13 年 8 月 31 日

\* 専攻科 機械・制御システム工学専攻

\*\* 本校専攻科修了生(現 内山工業㈱)

\*\*\* 電子制御工学科

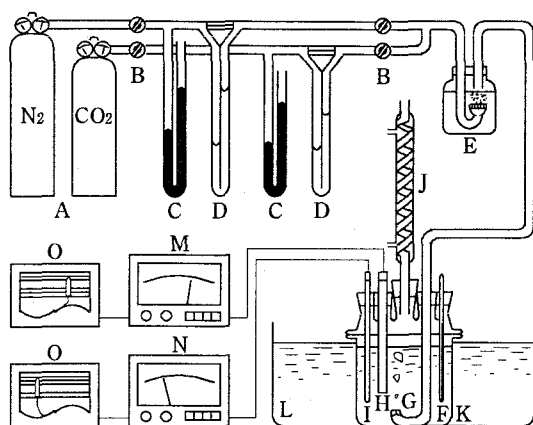


Fig. 1 Experimental arrangement, (A)gas cylinder, (B)valve, (C)manometer, (D)capillary flowmeter, (E)humidifier, (F)thermometer, (G)nozzle, (H)CO<sub>2</sub> electrode, (I)combined glass electrode, (J)reflux condenser, (K)reaction vessel, (L)thermostat, (M)mV meter, (N)pH meter, (O)recorder.

的な三級アミンであるメチルジエタノールアミン(MDEA)水溶液を用い, MDEA の添加濃度, 温度, ガス流量の条件を変化させて速度論的に検討を行うこととした. また MEA 水溶液との CO<sub>2</sub> ガスの吸収および放散における有効性の相違についても比較検討を行うこととした.

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 実験装置

本研究に用いた実験装置の概略を Fig. 1 に示す.

同図に示すように, 高純度の N<sub>2</sub> ガスおよび CO<sub>2</sub> ガスはそれぞれボンベ(A)から供給され, 水銀圧力計(C)および毛細管流量計(D)によって所定圧力および所定流量に調整された後混合され, 加湿器(E)を経て, 先端に内径 0.5mm, 長さ 3mm のオリフィスが融着されたガラス製垂直上向きノズル(G)から, 反応槽(K)内の試料水溶液中に吹き込まれる. 反応槽は容量 1dm<sup>3</sup> の摺り合せ蓋付きの円筒型ガラス容器で, その本体寸法は内径 114mm, 高さ 125mm である. またその蓋にはノズル, 温度計(F), pH 測定用複合ガラス電極(I), CO<sub>2</sub> 電極(H)および還流冷却器(J)を取り付けるための 5 個の孔が設けられている. 試料水溶液の pH および CO<sub>2</sub> 濃度の測定は, 複合ガラス電極を接続した東亜電波工業(株)製 HM-5S 形 pH メータ(N)および CO<sub>2</sub> 電極に接続した東亜電波工業(株)製 IM-5S 形起電力計(M)を用いた. なお, それらの値を連続的に測定するためにそれぞれ日本電子科学(株)製 U-228 形桌上型自動平衡記録計(O)を接続して用いた.

### 2.2 実験方法

反応槽内の所定量の脱イオン水に N<sub>2</sub> ガスを吹き込むことによって液中の CO<sub>2</sub> を除去した後に, 所定量の MDEA 溶液を脱イオン水に添加して 1dm<sup>3</sup> とした. 次に, N<sub>2</sub> ガスを吹き込み, 液中の CO<sub>2</sub> 濃度が十分低値を示しており, 液の pH が一定値を示し, 液の温度も一

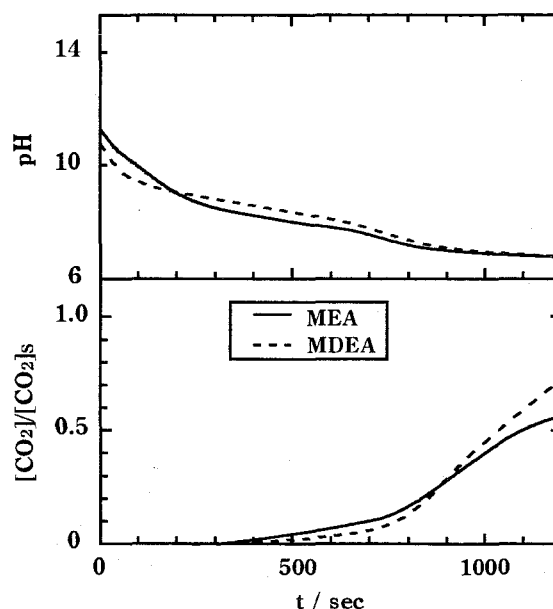


Fig. 2 Time variation of pH and  $[CO_2]/[CO_2]_s$  by CO<sub>2</sub> bubbling (Conc. = 0.1mol·dm<sup>-3</sup>,  $G=1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Temp. = 298K).

定値で安定していることを確認した後, N<sub>2</sub> ガスの吹込みを停止し, 所定圧力, 所定流量の CO<sub>2</sub> ガスをノズルから試料水溶液に吹き込むことにより, 吸収実験を開始した. また, 放散実験は, 吸収実験による試料水溶液中の CO<sub>2</sub> 濃度が十分飽和濃度に達した後に, CO<sub>2</sub> ガスの吹込みを停止し, N<sub>2</sub> ガスを試料水溶液に吹き込むことによって開始した. CO<sub>2</sub> ガスおよび N<sub>2</sub> ガス吹込み途上の試料水溶液の pH および CO<sub>2</sub> 濃度は, pH メータおよび起電力計に接続した桌上型自動平衡記録計で連続的に測定した.

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 CO<sub>2</sub>ガスの吸収実験

#### 3.1.1 吸収実験結果の解析

吸収実験結果の一例として, 0.1mol の MDEA を添加した 1dm<sup>3</sup> の水溶液の液の pH および液中の CO<sub>2</sub> 濃度  $[CO_2]$  と CO<sub>2</sub> の飽和濃度  $[CO_2]_s$  の比である CO<sub>2</sub> の相対濃度  $[CO_2]/[CO_2]_s$  の経時変化を MEA 水溶液のものと併せて Fig. 2 に示した.

同図に見られるように, MDEA 水溶液の場合は CO<sub>2</sub> ガス吹込み開始前の液の pH は MEA 水溶液の場合のものよりやや低く, 約 10.8 の値を示した. 吸収実験は CO<sub>2</sub> ガスを吹き込んで開始したが, MEA 水溶液の場合と同様に, CO<sub>2</sub> ガスの吹込みに伴って液の pH は凹凸のある特徴的な傾向を示して低下し, やがて pH 約 7 の一定値を示した. 一方,  $[CO_2]/[CO_2]_s$  は MEA 水溶液の場合と同様, 液の pH が 9 前後から上昇を開始し, やがて飽和濃度に達した.

MDEA 水溶液中に CO<sub>2</sub> が存在する場合の mass balance の式および電気的中性の式は式(1)~(5)で表される<sup>4),11),12)</sup>.

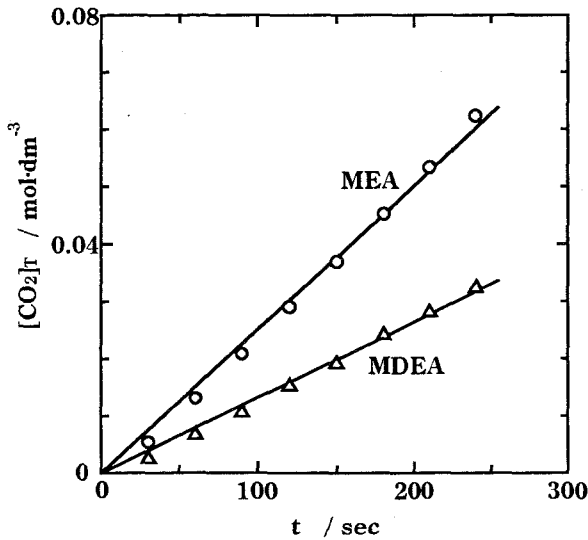
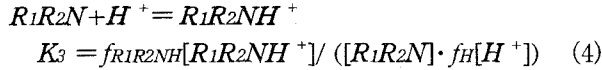
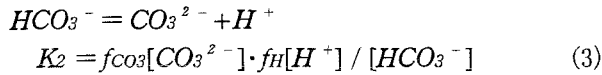
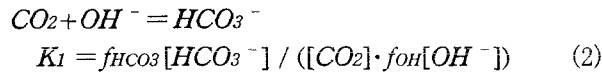
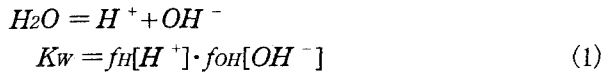


Fig. 3 Relationship between  $[CO_2]_r$  and  $t$  (Conc. =  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $G = 1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Temp. =  $298 \text{ K}$ ).



$$[R_1R_2NH^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (5)$$

ただし,  $298 \text{ K}$  で  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$ ,  $K_1 = 10^{7.65} \text{ dm}^3/\text{mol}$ ,  $K_2 = 10^{-10.33} \text{ mol}/\text{dm}^3$ ,  $K_3 = 10^{8.63} \text{ dm}^3/\text{mol}$  であり,  $R_1$  は  $((CH_2)_2OH)_2$  基,  $R_2$  は  $CH_3$  基を, また  $f_H$ ,  $f_{OH}$ ,  $f_{HCO_3}$ ,  $f_{CO_3}$ ,  $f_{R_1R_2NH}$  は, それぞれ  $H^+$  イオン,  $OH^-$  イオン,  $HCO_3^-$  イオン,  $CO_3^{2-}$  イオン, および  $R_1R_2NH^+$  イオンの活量係数を表す. なお, イオンの活量係数は一般的に式(6)および(7)で得られる<sup>13)</sup>.

$$I = (1/2) \sum C_i z_i^2 \quad (6)$$

$$\log f_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2}) \quad (7)$$

ただし,  $I$  はイオン強度,  $C_i$  は存在するそれぞれのイオンの濃度,  $z_i$  はそれぞれのイオンの価数,  $f_i$  はそれぞれのイオンの活量係数を表し,  $A$  および  $B$  は  $298 \text{ K}$  でそれぞれ  $0.5115 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{3/2}$  および  $0.3291 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$  であり<sup>13)</sup>, またイオンサイズパラメータ  $a$  は  $6 \times 10^{-8} \text{ cm}$  が平均的な値<sup>14)</sup>である.

CO<sub>2</sub> ガスの吹込み開始前の液の pH は, 上式を解くことによって, 実験値とほぼ一致する 10.82 の値が得られた. また, これらの式から, 液の pH と液中の全炭酸

量  $[CO_2]_r$ , すなわち  $[CO_2]$ ,  $[HCO_3^-]$  および  $[CO_3^{2-}]$  の合計量の関係も求まる.

そこで, 実験中の所定時間  $t$  における液の pH から  $[CO_2]_r$  を求め, それを時間  $t$  に対してプロットすることにより, Fig. 3 を得た.

同図に見られるように, CO<sub>2</sub> ガス吹込み開始直後の約 300 秒間の比較的短い期間では, ほぼ良好な直線関係が認められる. また, この間の CO<sub>2</sub> 濃度はほぼ零であることから, 次式(8)の関係が成立する.

$$V \frac{d[CO_2]_r}{dt} = S k_L^* [CO_2]_s \quad (8)$$

すなわち, 式(8)を積分することで次式(9)が得られる.

$$[CO_2]_r = \frac{S}{V} k_L^* [CO_2]_s t \quad (9)$$

したがって, 全炭酸量  $[CO_2]_r$  と時間  $t$  の間の直線の傾きを  $[CO_2]_s = 3.39 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$  で<sup>15)</sup>割り, 見かけの吸収速度  $(S/V)k_L^*$  を求めた. ただし,  $V$  は試料水溶液の体積を,  $S$  は気液界面面積をまた  $k_L^*$  は化学反応を生じる場合の液境膜物質移動係数を表す.

また, 同図に見られるように, CO<sub>2</sub> ガス吹込み開始後の約 300 秒間では, 同一時間における CO<sub>2</sub> の吸収量は, MDEA 水溶液より MEA 水溶液の方が大きくなった.

### 3.1.2 添加濃度の影響

試料水溶液の MDEA 濃度を 0.01, 0.03, 0.1, 0.3 および  $1.0 \text{ mol}/\text{dm}^3$  の 5 水準に変化させて実験を行った. なお, 何れの実験においても液温は  $298 \text{ K}$ , CO<sub>2</sub> ガス流量は  $1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  の一定とした.

求めた化学反応を生じる場合の見かけの吸収速度  $(S/V)k_L^*$  の値を化学反応を生じない場合のそれ<sup>9)</sup>で割ることにより, 次式(10)で定義される反応係数  $\Phi$  を求めた.

$$\Phi = \frac{k_L^*}{k_L} = \frac{(S/V)k_L^*}{(S/V)k_L} \quad (10)$$

なお, この反応係数  $\Phi$  の解析解を整理するために溶解した反応物質の拡散速度とそれと反応成分の化学反応速度の比であるパラメータ  $\sqrt{M}$  が使用される. すなわち, MDEA 水溶液の場合は CO<sub>2</sub> と反応する液相中の反応成分を  $OH^-$  イオンと考えると,  $\sqrt{M}$  は式(11)で表される.

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{k_{OH}[OH^-]D_{CO_2}}}{k_L} \quad (11)$$

なお, 計算にあたっては反応速度定数として  $k_{OH} = 9,000 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$  の値<sup>9)</sup>を, 拡散係数として  $D_{CO_2} = 1.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  の値<sup>17)</sup>を, さらに液境膜物質移動係数として  $k_L = 0.025 \text{ cm}/\text{s}$  の値を用いた. また,  $OH^-$  イオン濃

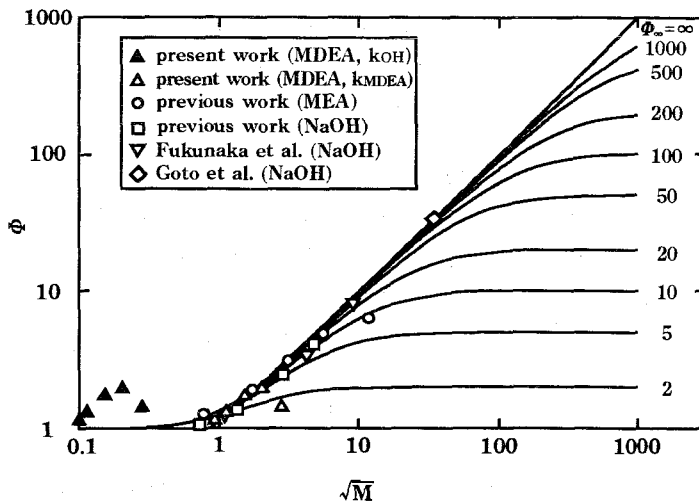


Fig. 4 Enhancement factor.

度 $[\text{OH}^-]$ は、 $[\text{CO}_2]_T$ と $t$ の間に直線関係が認められた範囲の平均の値を用いた。

式(10)で求めた反応係数 $\Phi$ を式(11)で定義される $\sqrt{M}$ に対してプロットしたものをFig. 4に示した。

また、式(12)で示されるVan Krevelenらによって提案された境膜説に準拠した二次瞬間反応の場合の反応係数 $\Phi$ の近似曲線<sup>17)</sup>も併せて同図に示した。

$$\Phi = \frac{\sqrt{M(\Phi_\infty - \Phi)/(\Phi_\infty - 1)}}{\tanh \sqrt{M(\Phi_\infty - \Phi)/(\Phi_\infty - 1)}} \quad (12)$$

$$\Phi_\infty = 1 + \frac{C_{BL}}{\nu[\text{CO}_2]_i} \quad (13)$$

ただし、式(12)の $\Phi_\infty$ は式(13)で与えられ、 $\nu$ は $C_B/[\text{CO}_2]$ の化学量論比を表し、 $C_{BL}$ は液相内の $C_B$ 、すなわち $\text{OH}^-$ イオン濃度を、また $[\text{CO}_2]_i$ は気液界面での $\text{CO}_2$ 濃度を表す。なお、 $\Phi_\infty = \infty$ のとき、式(12)の反応係数 $\Phi$ は次式(14)で示される境膜説を用いた擬一次不可逆反応の反応係数と一致する。

$$\Phi = \sqrt{M} / \tanh \sqrt{M} \quad (14)$$

また、同図には $\text{NaOH}$ 水溶液を用いた実験でのFukunakaら<sup>7)</sup>、後藤ら<sup>18)</sup>および前の論文<sup>8),9)</sup>の反応係数の値も併せて示した。同図に見られるように、 $\text{MDEA}$ 水溶液は $\text{NaOH}$ 水溶液の場合の $k_{\text{OH}} = 9,000 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ を用いてパラメータを求め、反応係数をプロットすると擬一次不可逆反応の場合よりもはるかに高値を示した。すなわち、 $\text{NaOH}$ 水溶液中における液境膜内の $\text{CO}_2$ と $\text{OH}^-$ イオンの反応よりはるかに速い反応が起こっていると考えられた。一方、W.C.Yuらは $\text{MDEA}$ は $\text{CO}_2$ の加水分解において触媒として作用し、 $\text{MDEA}$ 存在下では溶液のアルカリ性を考慮して計算した $\text{CO}_2$ の吸収速度より著しく大きくなることを報告している<sup>19)</sup>。したがって、 $\text{MDEA}$ 水溶液中に溶解した $\text{CO}_2$ と $\text{OH}^-$ イオンの反応

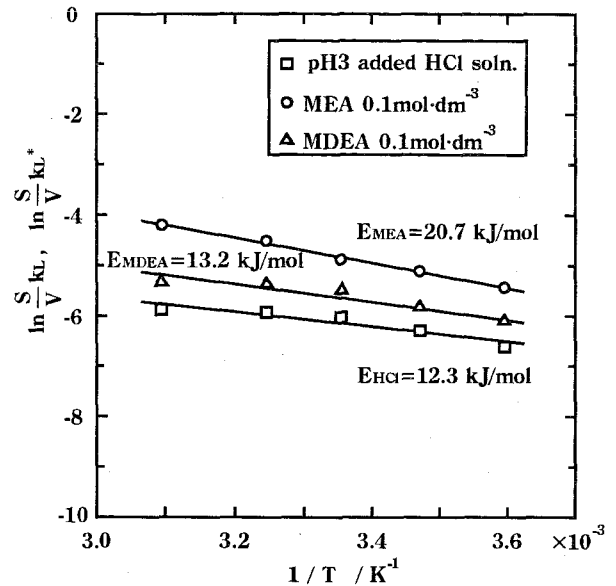


Fig. 5 Arrhenius plot.

は $\text{NaOH}$ 水溶液中におけるよりも促進され、反応速度定数の値も $\text{NaOH}$ 水溶液の場合のものより大きくなると考えられる。そこで $\text{MDEA}$ 水溶液の場合の反応速度定数 $k_{\text{MDEA}}$ の値を $k_{\text{OH}}$ の100倍と仮定して求めたパラメータ $\sqrt{M}$ に対して反応係数をプロットすると、 $\text{NaOH}$ 水溶液および $\text{MEA}$ 水溶液の場合と同様に式(14)で示される境膜説を用いた擬一次不可逆反応の反応係数と一致した。また、Versteegらは $\text{CO}_2$ と $\text{MDEA}$ 水溶液の反応速度が擬一次不可逆反応で提案される反応機構とよく一致すると報告している<sup>20)</sup>。これらのことから、本実験の $\text{MDEA}$ の濃度範囲では、 $\text{CO}_2$ 濃度が零の期間では $\text{MDEA}$ 存在下の $\text{CO}_2$ と $\text{OH}^-$ イオンの反応が液境膜内の擬一次不可逆反応であると考えられた。

### 3.1.3 温度の影響

$\text{MDEA}$ 水溶液の温度を278, 288, 298, 308および323 Kの5水準に変化させて $\text{CO}_2$ ガスの吸収実験を行った。なお、 $\text{MDEA}$ 濃度は $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、 $\text{CO}_2$ ガス流量は $1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の一定とした。

$[\text{CO}_2]_s$ ,  $K_w$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ および $K_3$ はそれぞれの温度の値<sup>4),11),12)</sup>を用いて $(S/V)k_L^*$ を求めた。

それらの温度依存性を調べるために、Fig. 5に示すアレニウス・プロットを行った。また、同図には $\text{HCl}$ 水溶液<sup>9)</sup>および $\text{MEA}$ 水溶液<sup>9)</sup>のものも併せて示した。

同図に見られるように、 $\text{MDEA}$ 水溶液の $(S/V)k_L^*$ の活性化エネルギーの値として13.2 kJ/molの値が得られた。この値は $\text{HCl}$ 水溶液および $\text{MEA}$ 水溶液の12.3 kJ/molおよび20.7 kJ/molの値と比較的近いことから、この値は液境膜内の物質移動速度の温度依存性を示す値として妥当な値と考えられた。

### 3.1.4 流量の影響

$\text{CO}_2$ ガス流量を0.64, 0.96, 1.28, 1.92および $2.57 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の5水準に変化させて $\text{CO}_2$ ガスの吸

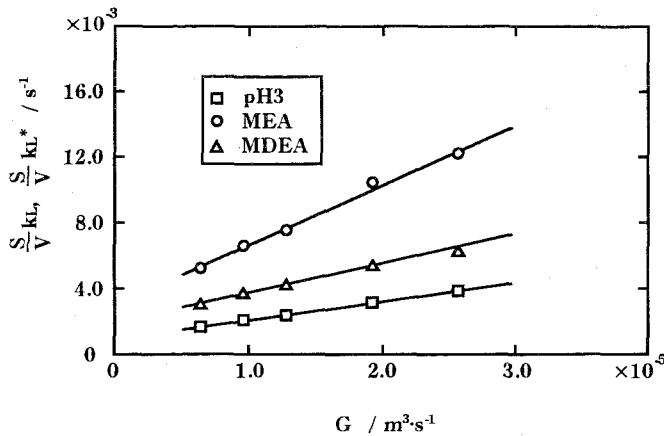


Fig. 6 Plots of  $\frac{S}{V}k_L$  and  $\frac{S}{V}k_L'$  vs.  $G$ .

収実験を行った。なお、MDEA 濃度は  $0.1\text{mol/dm}^3$ ，液温は  $298\text{K}$  の一定とした。

MDEA 水溶液の  $(S/V)k_L'$  の値を CO<sub>2</sub> ガス流量に対してプロットしたものを Fig. 6 に示した。また、HCl 水溶液<sup>9)</sup>および MEA 水溶液<sup>9)</sup>のものも併せて示した。

同図に見られるように、HCl 水溶液、MEA 水溶液および MDEA 水溶液とも  $(S/V)k_L'$  と CO<sub>2</sub> ガス流量の間には直線関係が得られた。このことから、何れの水溶液においても CO<sub>2</sub> ガスの吸収は液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。

なお、MEA 水溶液の  $(S/V)k_L'$  の値は HCl 水溶液のその約 3.2 倍に対し、MDEA 水溶液の場合は約 1.7 倍の比例関係が得られた。そこで、CO<sub>2</sub> ガス吹込み開始直後の比較的短い期間の全炭酸量  $[\text{CO}_2]_T$  と時間  $t$  の間に直線関係が認められる範囲の平均の pH および  $k_{\text{OH}}$  の 100 倍の  $k_{\text{MDEA}}$  の値を用いて、式(11)に示したパラメータ  $\sqrt{M}$  を求め、さらに式(14)に示した擬一次不可逆反応の反応係数  $\phi$  を求めると 1.7 の値が得られた。これらのことから、MDEA 水溶液の  $(S/V)k_L'$  と HCl 水溶液のそれの間の比例関係は妥当と考えられた。

### 3.2 CO<sub>2</sub>ガスの放散実験

#### 3.2.1 放散実験結果の解析

放散実験結果の一例として、 $0.1\text{mol}$  の MDEA を添加した水溶液の pH および  $[\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_s$  の経時変化および MEA 水溶液のもの<sup>9)</sup>と併せて Fig. 7 に示した。

同図に見られるように、MDEA 水溶液および MEA 水溶液の何れも  $[\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_s$  は N<sub>2</sub> ガスの吹込み開始直後から急激に減少し、約 1000 秒で低下は緩やかになった。一方、液の pH は N<sub>2</sub> ガスの吹込み開始直後から徐々に上昇した。

MDEA 水溶液および MEA 水溶液の見かけの放散速度を  $(S/V)k_L'$  とし、液境膜内の物質移動を律速段階と仮定すると、水溶液中からの CO<sub>2</sub> の放散速度式は次式(15)で表される。

$$-V \frac{d[\text{CO}_2]_T}{dt} = S k_L' [\text{CO}_2] \quad (15)$$

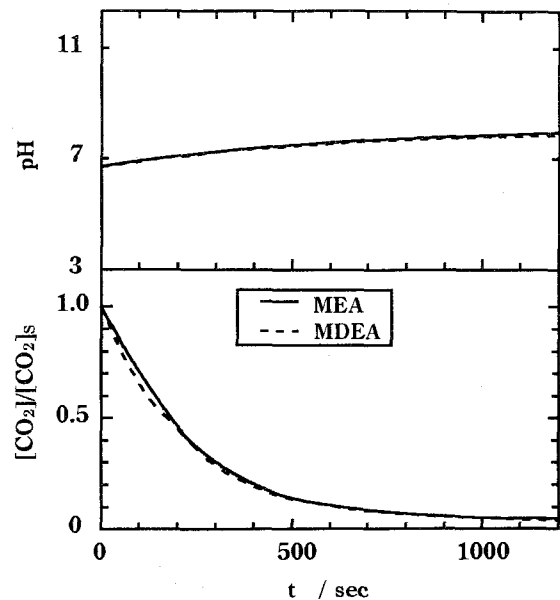


Fig. 7 Time variation of pH and  $[\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_s$  by N<sub>2</sub> bubbling (Conc. =  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $G = 2.41 \times 10^{-5} \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ , Temp. =  $298\text{K}$ ).

吸収実験と同様に、実験中の所定時間  $t$  における液の pH から  $[\text{CO}_2]_T$  を求め、それを時間  $t$  にプロットすることにより Fig. 8 を得た。

同図に見られるように、N<sub>2</sub> ガス吹込み開始より、時間の経過とともに MDEA 水溶液の方が  $[\text{CO}_2]_T$  の減少量が大きいことが確認された。

また、式(1)~(5)に示した mass balance の式および電気的中性の式を用いることによって  $[\text{CO}_2]_T$ ， $[\text{CO}_2]$ ， $[\text{HCO}_3^-]$  および  $[\text{CO}_3^{2-}]$  の諸量と液の pH の関係を求め、Fig. 9 に示した。

同図に見られるように、 $[\text{CO}_2]_T$  の減少に伴って  $[\text{CO}_2]$  も減少し、また  $[\text{HCO}_3^-]$  も減少するという挙動を示した。したがって、式(15)を積分することにより、次式(16)の関係を求めた。

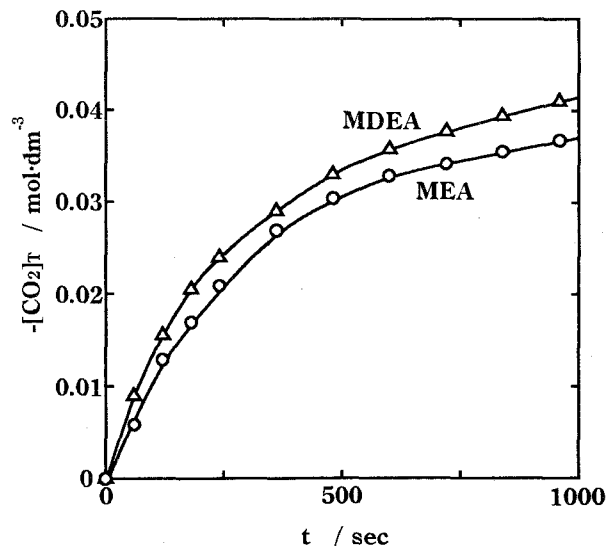


Fig. 8 Relationship between  $[\text{CO}_2]_T$  and  $t$  (Conc. =  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $G = 2.41 \times 10^{-5} \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ , Temp. =  $298\text{K}$ ).

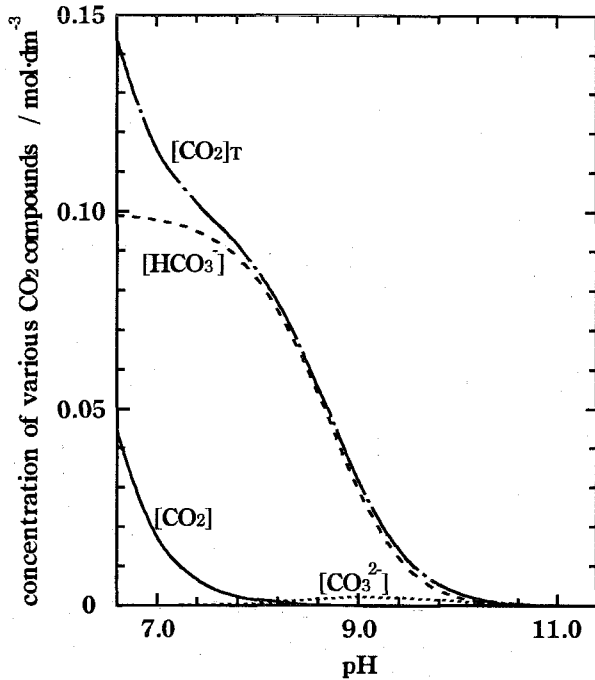


Fig. 9 Effect of pH on concentration of various CO<sub>2</sub> compounds (MDEA 0.1mol·dm<sup>-3</sup>, Temp.=298K).

$$[CO_2]_T = - \frac{S}{V} k_L' \int [CO_2] dt \quad (16)$$

そこで,  $[CO_2]_T$  の値を  $\int [CO_2] dt$  に対してプロットしたものを Fig. 10 に示した.

同図に見られるように, MDEA の添加濃度が 0.01, 0.03, 0.1, 0.3 および 1.0mol/dm<sup>3</sup> の何れの場合も  $[CO_2]_T$  と  $\int [CO_2] dt$  の間には終始良好な直線関係が認められた. このことから MDEA 水溶液からの放散の場合は何れも液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた.

### 3.2.2 添加濃度の影響

MDEA の添加濃度に対して見かけの放散速度  $(S/V)$   $k_L'$  の値をプロットしたものを Fig. 11 に示した.

同図に見られるように, MEA の場合は添加濃度を変えても  $(S/V)k_L'$  の値は HCl 水溶液のものとほぼ同じ大きさの値であったが, MDEA の場合は, 添加濃度が 0.01, 0.03, 0.1 および 0.3mol/dm<sup>3</sup> では HCl 水溶液のものとほぼ一致したが, 1.0mol/dm<sup>3</sup> の場合は HCl 水溶液の場合より著しく低値を示した.

いま, 液境膜物質移動係数  $k_L$  は,  $\delta$  を液境膜厚さとする式(17)で表される.

$$k_L = \frac{D_{CO_2}}{\delta} \quad (17)$$

また  $D^0_{CO_2}$  および  $D^c_{CO_2}$  をそれぞれ純水および所定濃度の MDEA 水溶液の拡散係数,  $(S/V)k_L^0$  および  $(S/V)k_L^c$  をそれぞれ HCl 水溶液および所定濃度の MDEA 水溶液の見かけの放散速度とすると, 次式

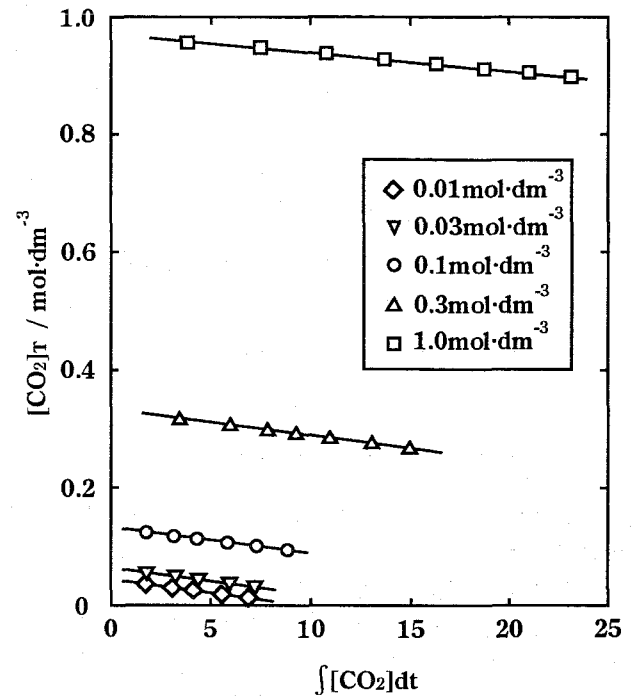


Fig. 10  $[CO_2]_T$  vs.  $\int [CO_2] dt$ .  
(18)の比例関係が成立する<sup>22)</sup>.

$$\frac{D^c_{CO_2}}{D^0_{CO_2}} = \frac{(S/V)k_L^c}{(S/V)k_L^0} \quad (18)$$

そこで, 純水および MDEA 水溶液の所定濃度での拡散係数の値および HCl 水溶液の見かけの放散速度の値を式(18)に代入し, MDEA 水溶液の所定濃度での  $(S/V)k_L'$  を求めた. ただし, HCl 水溶液の見かけの放散速度の値として  $4.5 \times 10^{-3} s^{-1}$  の値を用いた. このようにして求めた  $(S/V)k_L'$  の値と実験で得られた  $(S/V)k_L'$  の値を Table 1 に示した. 同表に見られるよう

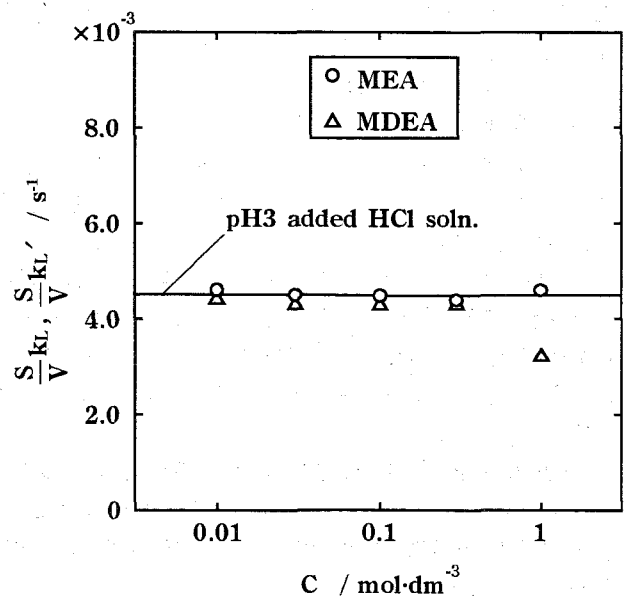


Fig. 11 Plots of  $\frac{S}{V}k_L$  and  $\frac{S}{V}k_L'$  vs. C.

Table 1 Calculated and observed value of  $\frac{S}{V}k_L'$ 

conc. [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0.01	0.03	0.1	0.3	1.0
calc. value [s <sup>-1</sup> ]	$4.5 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$
obs. value [s <sup>-1</sup> ]	$4.4 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$

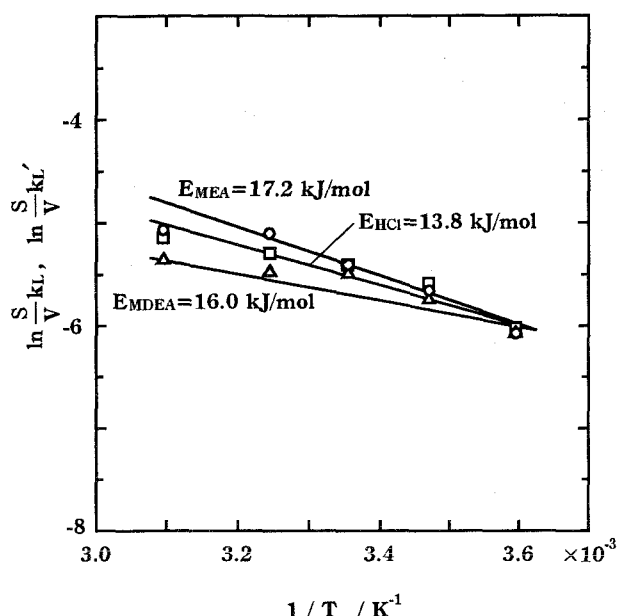


Fig. 12 Arrhenius plot.

に、MDEA 水溶液の $(S/V)k_L'$ の計算値と実験値は何れの添加濃度においてもほぼ一致した。したがって、MDEA 水溶液の放散実験において、MDEA の添加濃度が  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の場合のみ $(S/V)k_L'$ が著しく低値を示したのは、MDEA の添加に伴う CO<sub>2</sub> の拡散係数の低下<sup>21)</sup>によるためと考えられた。

### 3.2.3 温度の影響

MDEA 水溶液の温度を 278, 288, 298, 308 および 323K の 5 水準に変化させて CO<sub>2</sub> ガスの放散実験を行った。なお、MDEA 濃度は  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、N<sub>2</sub> ガス流量は  $2.41 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  の一定とした。

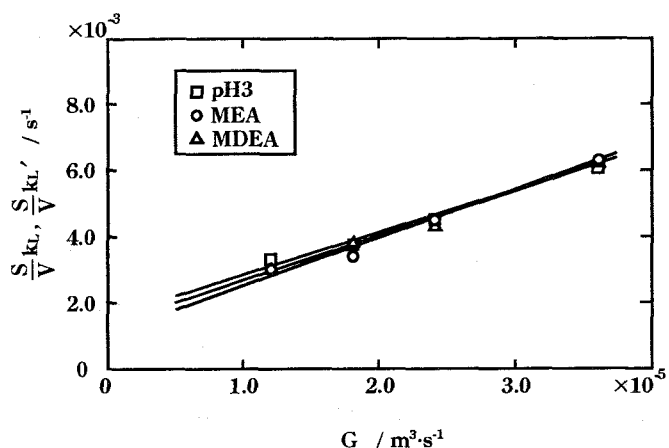
[CO<sub>2</sub>]<sub>s</sub>,  $K_w$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  および  $K_3$  はそれぞれの温度における値を用いて、MDEA 水溶液の $(S/V)k_L'$ を求めた。

それらの温度依存性を調べるために、Fig. 12 に示すアレニウス・プロットを行った。また、同図には HCl 水溶液<sup>9)</sup>および MEA 水溶液<sup>9)</sup>のものも併せて示した。

同図に示したように、MDEA 水溶液の $(S/V)k_L'$ の活性化エネルギーの値としては  $16.0 \text{ kJ/mol}$  の値が得られた。この値は HCl 水溶液および MEA 水溶液の  $13.8 \text{ kJ/mol}$  および  $17.2 \text{ kJ/mol}$  の値と近いことから、この値は液境膜内の物質移動速度の温度依存性を示す値として妥当な値と考えられた。

### 3.2.4 流量の影響

N<sub>2</sub> ガス流量を 1.21, 1.81, 2.41 および  $3.62 \times 10^{-5}$


Fig. 13 Plots of  $\frac{S}{V}k_L$  and  $\frac{S}{V}k_L'$  vs.  $G$ .

$\text{m}^3/\text{s}$  の 4 水準に変化させて CO<sub>2</sub> ガスの放散実験を行った。なお、MDEA 濃度は  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、液温は 298 K の一定とした。

MDEA 水溶液の $(S/V)k_L'$ の値を N<sub>2</sub> ガス流量に対してプロットしたものを Fig. 13 に示した。また、HCl 水溶液<sup>9)</sup>および MEA 水溶液<sup>9)</sup>のものも併せて示した。

同図に見られるように、MDEA 水溶液の $(S/V)k_L'$ と N<sub>2</sub> ガス流量の間には直線関係が得られ、また HCl 水溶液および MEA 水溶液の見かけの放散速度の値ともほぼ一致した。このことから、MDEA 水溶液からの CO<sub>2</sub> ガスの放散も液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。

## 4. 結 言

本研究では、水溶液中に CO<sub>2</sub> ガスおよび N<sub>2</sub> ガスを吹き込み、液の pH と CO<sub>2</sub> 濃度の同時測定を行うことにより、MDEA 水溶液の CO<sub>2</sub> ガスの吸収速度および放散速度について実験的研究を行った。また MEA 水溶液との有効性の相違についても比較検討を行った。

得られた結果を以下に示す。

- (1) 水溶液中に CO<sub>2</sub> ガスが溶解している場合の mass balance の式と電気的中性の式を解くことにより、CO<sub>2</sub> ガス吹き込み開始後の約 300 秒間では、水溶液中への CO<sub>2</sub> の吸収量は MDEA 水溶液より MEA 水溶液の方が大きくなることが分かった。MDEA 水溶液中の CO<sub>2</sub> と OH<sup>-</sup> の反応は、NaOH 水溶液中のそれらの反応より速いため、反応速度定数  $k_{\text{MDEA}}$  の値を  $k_{\text{OH}}$  の 100 倍と仮定すると、境膜説を用いた擬一次不可逆反応の反応係数と一致した。したがって、CO<sub>2</sub> 濃度が零の期間での MDEA 存在下の CO<sub>2</sub> と OH<sup>-</sup> イオンの反応は、MEA 水溶液の場合と同様に液境膜内の擬一次不可逆反応と考えられた。また MDEA 水溶液の見かけの吸収速度 $(S/V)k_L'$ の活性化エネルギーの値は  $13.2 \text{ kJ/mol}$  であり、MEA 水溶液および HCl 水溶液の  $20.7 \text{ kJ/mol}$  および  $12.3 \text{ kJ/mol}$  とほぼ同程度の値が得られ、何れも液境膜内の物質移動の温度依

存性を示す値として妥当な値であった。また MDEA 水溶液見かけの吸収速度と CO<sub>2</sub> ガス流量の間には MEA 水溶液の場合と同様に良好な直線関係が得られた。これらのことから、MDEA 水溶液および MEA 水溶液への CO<sub>2</sub> ガスの吸収反応は液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。さらに、MEA 水溶液の見かけの吸収速度  $(S/V)k_L^*$  は HCl 水溶液の約 3.2 倍であるのに対し、MDEA 水溶液のそれは約 1.7 倍であり、その値は  $k_{MDEA}$  の値を  $k_{OH}$  の 100 倍と仮定して求めた反応係数  $\phi$  の値と一致した。

- (2) MDEA 水溶液からの放散の場合、MDEA 濃度が 0.3mol/dm<sup>3</sup> 以下では、見かけの放散速度  $(S/V)k_L'$  の値は HCl 水溶液のそれとほぼ一致したが、1.0mol/dm<sup>3</sup> では、CO<sub>2</sub> の拡散係数が低下するため、HCl 水溶液の場合よりやや低値を示した。一方、MEA 水溶液の場合、MEA の添加濃度を変えても  $(S/V)k_L'$  の値は HCl 水溶液のそれとほぼ同じ大きさの値となった。また MDEA 水溶液の  $(S/V)k_L'$  の活性化エネルギーの値は 16.0kJ/mol であり、MEA 水溶液および HCl 水溶液の 17.2kJ/mol および 13.8kJ/mol とほぼ同程度の値が得られ、液境膜内の物質移動の温度依存性を示す値として妥当な値であった。さらに MDEA 水溶液の見かけの放散速度と N<sub>2</sub> ガス流量の間には MEA 水溶液の場合と同様に良好な直線関係が得られた。これらのことから、MDEA 水溶液および MEA 水溶液からの CO<sub>2</sub> ガスの放散は液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。

### 参 考 文 献

- 1) 須田泰一朗:化学吸収法による火力発電所からの CO<sub>2</sub> の回収、生産と技術, Vol.30(1995), No.3, 13 - 21.
- 2) B.R.W.Pinsent et al.:The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Water and Hydroxide Ions, Trans.Faraday Soc., Vol.47(1951), 263 - 269.
- 3) B.R.W.Pinsent et al.:The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxide Ions, Trans.Faraday Soc., Vol.52(1956), 1512 - 1520.
- 4) P.V.Danckwerts et al.:The Absorption of Carbon Dioxide into Solutions Alkalis and Amines, Chem.Engrs., (1966), CE244 - CE280.
- 5) D.Roberts et al.:Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption in alkaline solutions - I, Chem.Eng.Sci., Vol.17(1962), 961 - 969.
- 6) 稲田爽一外1名:NaOH水溶液-CO<sub>2</sub>系モデルによる気泡群-液間の反応効率、鉄と鋼, Vol.63(1977), No.1, 37 - 44.
- 7) Y.Fukunaka et al.:Nonuniformity of NaOH Concentration and Effective Bubble Diameter in CO<sub>2</sub> Injection into Aqueous NaOH Solution, Met.TransB, Vol.20B(1989), 5 - 12.
- 8) 中村正憲外3名:水溶液の CO<sub>2</sub> ガスの吸収および放散に関する研究, 津山工業高等専門学校紀要, Vol.41(1999), 81 - 90.
- 9) 藤本勝也外3名:モノエタノールアミン水溶液の CO<sub>2</sub> ガスの吸収および放散に関する研究, 津山工業高等専門学校紀要, Vol.42(2000), 21 - 28.
- 10) D.P.Hagewiesche et al.:Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of Monoethanolamine and N-Methyldiethanolamine, Chem.Eng.Sci., Vol.50(1995), No.7, 1071-1079.
- 11) 大滝仁志外2名:溶液反応の化学, 東京大学出版会, (1977), 54.
- 12) D.Silkenbaeumer et al.: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 353K and Pressures up to 2.7MPa, Ind.Eng.Chem.Res., Vol.37(1998), No.8, 3133-3141.
- 13) 電気化学協会編:電気化学便覧, 丸善(株), (1985), 84.
- 14) J.Kielland:Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions, J.Am.Chem.Soc., Vol.59(1937), 1675-1678.
- 15) 日本化学会編:化学便覧基礎編改訂4版, 丸善(株), (1993), II -158.
- 16) T.L.Donaldson et al.:Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes, Ind.Eng.Chem. Fund., Vol.19(1980), 260-266.
- 17) D.W.Van Krevelen et al.:Kinetics of Gas-Liquid Reactions PartI. General Theory, Rec.Trav.Chim., Vol.67(1948), 563-586.
- 18) 後藤佐吉外3名:吹き込みによる CO<sub>2</sub> ガスの NaOH 水溶液への吸収, 日本鉱業会誌, Vol.101(1985), 733-738.
- 19) W.C.Yu et al.:Kinetics of Carbon Dioxide Absorption in Solutions of Methyldiethanolamine, Chem.Eng.Sci., Vol.40(1985), No.8, 1585-1590.
- 20) G.F.Versteeg et al.:On The Kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions- II Tertiary Amines, Chem.Eng.Sci., Vol.43(1988), 587-591.
- 21) P.M.M.Blauwhoff et al.:A Study on the Reaction between CO<sub>2</sub> and Alkanolamines in Aqueous Solutions, Chem.Eng.Sci., Vol.39(1984), 207-225.
- 22) G.W.Xu, et al.:Kinetics Study of Absorption of Carbon Dioxide into Solutions of Activated Metyldiethanolamine, Ind.Eng.Chem.Res., Vol.31(1992), No.3, 921-927.