

2-Amino-2-Methyl-1-Propanol溶液による 二酸化炭素の吸収分離

Absorption of Carbon Dioxide by Aqueous Solution of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol

佐田榮三*¹・Brahim Messaoudi*²・保尊明彦*³・大田 洋*⁴・渡辺茂男*⁵・

Eizo SADA

Akihiko HOSON

Hiroshi OHTA

Shigeo WATANABE

内田悦行*⁶・林 二一*⁷・比嘉俊太郎*⁸

Yoshiyuki UCHIDA Niichi HAYASHI Shunntarou HIGA

Abstract A huge amount of carbon dioxide has been discharged into the atmospheric environment from our daily life and various industrial facilities. In 1994, about 1.26 billion tons of carbon dioxide were emitted into air in Japan. Consequently, the concentration of carbon dioxide in air has increased to about 380~400 ppm. Various global disasters due to the greenhouse effect of carbon dioxide have been feared. In this research, a removing process of carbon dioxide from exhaust of fuel combustion was investigated kinematically using aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP). The kinetic parameters such as the reaction rate constant and the activation energy for the process were evaluated.

1. はじめに

現在のわれわれの豊かな、快適な生活は物及びエネルギーの大量生産、大量消費により支えられている。ヒトの活動は著しく活発化し、それに伴う不要物の大量排出、大量廃棄により、われわれの環境は悪化の一途を辿っている。特に、現在の日本のように、エネルギーの取得に対して化石燃料への依存度が極めて高い状況(表-1参照)では、エネルギーの大量消費に伴って大量の二酸化炭素が大気中に排出される。1994年のわが国の年間の二酸化炭素の総排出量は12.6億トンに達し、その結果、大気中の二酸化炭素の濃度は380~400ppmにも達している。二酸化炭素は良く知られた温室効果

気体であり、地球の温度(255K)のような比較的低い温度からの放射に対して吸収帯を持っている。このため、地球を取り巻く二酸化炭素を含む大気は地球からのエネルギー放射を吸収し、保温効果を与

表-1 日本の一次エネルギーの供給構造

年度	1993	1994	1995	[年報]
総供給量(原油換算)	5.48	5.77	5.88	[億kl]
石油	56.6%	57.4%	55.8%	
石炭	16.1%	16.4%	16.5%	
天然ガス	10.7%	10.8%	10.8%	
原子力	11.1%	11.3%	12.0%	
水力	4.3%	2.9%	3.5%	
地熱	0.1%	0.1%	0.2%	
新エネルギー等	1.2%	1.1%	1.1%	

*1 基礎教育系 *2 京都大学 *3 中部電力 *4 応用化学科 *5 電気工学科 *6 情報通信工学科 *7 機械工学科 *8 建築学科

える。産業革命以前の大気中の二酸化炭素の濃度は280ppmであったから¹⁾、過去100年間に平均気温は0.3~0.6°C上昇したと見積られて

いる。これにより、海面上昇、異常気象、食糧生産量の低下、健康被害などの悪影響が懸念されている。このような事態に対処するために、1997年に「気候変動枠組み条約第3回締約国会議(COP-3)」が京都で開催され、日本を含めた先進国に対して、2010年までに1990年の排出量レベルの6%を削減する京都議定書が採択され、日本は1998年にこの議定書に署名した。この削減率は2010年までの消費量の伸びを考慮すれば、実質的に現状より15%程度の削減が必要となると予測されている。化石燃料の燃焼によるエネルギー取得に伴う二酸化炭素の発生は莫大な量に達する。例えば、出力100万kwの火力発電所において、燃料として、LNGまたは石炭を用いた場合、それぞれ1時間あたりの二酸化炭素の発生量は430および904トンに達する²⁾。この場合、64.5および135.6トン/時の削減が求められることになる。

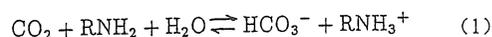
二酸化炭素の削減には、省エネルギー、エネルギー利用の効率化などによる化石燃料消費量の低減、発生した二酸化炭素の吸収溶解、吸着、膜分離などによる分離、除去処分などが考えられるが、ここでは化石燃料の燃焼排ガスを有機アミン溶液と接触させて、二酸化炭素を吸収分離するプロセスを速度論的に検討した。

2. 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol水溶液への二酸化炭素の吸収

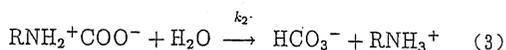
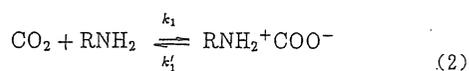
有機アミン水溶液は二酸化炭素の分離、精製のための吸収剤として広く工業的に用いられている。これは気相中の二酸化炭素の有機アミン水溶液への反応吸収速度がかなり速く、また二酸化炭素を吸収した液は加熱またはスチームストリッピングにより容易に放出され、二酸化炭素が精製、濃縮されるとともに、吸収剤が再生されるためである。これまで、有機アミン溶液として、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)およびトリエタノールアミン(TEA)などのアルカノールアミン水溶液が用いられ、二酸化炭素の反応吸収メカニズムおよび反応速度の解析がなされてきた^{3,4)}。1983年にSartori & Savageにより、これらのアミン溶液より吸収効率の高いアミン吸収剤が与えられた⁵⁾。これはアミンのアミノ基に隣接する置換基がメチル基、ブチル基など嵩高い場合にはその立体

障害効果によりカーバメイトの生成が困難となることによる。カーバメイトが生成する場合には、二酸化炭素とアミンとは量論比1:2で反応するのに対して、生成しない場合には1:1で反応するため、二酸化炭素の吸収容量が大きくなる。このようなアミンを立体障害アミン(Sterically hindered amine)といい、ここでは、2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)を用いた。

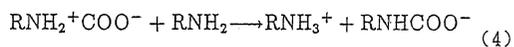
水溶液中で二酸化炭素とAMPとの間で生じる総括反応は



であり、この反応は次の2つの双性イオン機構により与えられる。



式(2)は二酸化炭素とアミン間の双性イオン生成反応であり、式(3)はその加水分解反応である。式(3)はさらに以下の2つの反応の和であると考えられる。



この双性イオンに対して定常状態を仮定することにより、その反応速度 r は次式により与えられる。ここで、 k_1 および k_1' は式(2)の正、逆反応の反応速度定数であり、 k_2 は式(3)の反応速度定数である。

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} [\text{CO}_2(\text{aq})] [\text{RNH}_2] \quad (6)$$

この式は二酸化炭素とアミンの濃度のそれぞれに対して、1次反応として表されることを示している。

一方、気液反応に対して、化学反応の次数と反応速度定数は、迅速反応領域のガス吸収速度 N_A の測定値から決定することができる。化学反応が二酸化炭素に関して m 次、アミンに関して n 次であると見なすせば、

$$r = k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (7)$$

により与えられ、また、反応吸収プロセスが次次の条件

$$3 < \sqrt{M} \ll \phi_\infty \quad (8)$$

を満たす迅速反応領域にあるとすれば、反応吸収速度は式(9)により与えられる⁶⁾。

$$N_A = \left\{ \frac{2}{m+1} k_{m,n} C_{A_i}^{m+1} C_{B_0}^n D_A \right\}^{1/2} \quad (9)$$

ここで、 D_A は液相中の二酸化炭素の分子拡散係数、添字 i および o は気液界面および液本体を表わす。気相溶質成分 A の液相界面濃度 C_{A_i} は二酸化炭素の溶解の場合、気相の成分 A の分圧 p_{A_i} からヘンリーの溶解則

$$p_{A_i} = C_{A_i} H_A \quad (10)$$

により与えられるとした。また、 \sqrt{M} および ϕ_∞ はそれぞれ、反応-拡散モジュラスおよび境界膜説に準拠した瞬間反応に対する反応係数であり、次式で与えられる。

$$\sqrt{M} = \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{m,n} D_A C_{B_0} C_{A_i}^{m-1} / k_L} \quad (11)$$

$$\phi_\infty = 1 + (D_B / D_A) (C_{B_0} / \nu C_{A_i}) \quad (12)$$

3. 反応吸収実験

A M P 水溶液中への二酸化炭素の吸収速度は気相および液相をそれぞれ別個に攪拌できる定界面の攪拌槽型接触装置を用いて測定した。槽内の温度は循環型恒温槽を用いて一定に保持した。攪拌槽は気相に関して連続流通式、液相に関して回分式で操作した。液相および気相の容積はそれぞれ 1 dm^3 であり、攪拌槽への気体の供給速度は気体の供給口および排出口におけるガス流速および気相中の二酸化炭素の濃度を測定することにより求めた。ガス流速はソーピフィルムメータにより、また、二酸化炭素濃度はガスクロマトグラフィにより測定した。

吸収剤 A M P および D E A には和光純薬製の純度 98% 以上の分析級試薬を用いた。二酸化炭素および窒素（ガス希釈用）の純度は 99.9% 以上であった。窒素で希釈された供給ガス中の二酸化炭素の濃度は 5.0 ~ 40.0 mol% であった。液相中の A M P の濃度は 0.5 ~ 2.0 kmol/m³ に調製し、その濃度は塩酸による滴定により測定した。吸収速度はガスの供給口および排出口の二酸化炭素濃度の差およびガス流速から計算した。また、比較のために、D E A 水溶液中への二酸化炭素の吸収速度も同じ攪拌槽を用いて、30°C において測定した。

4. 実験結果および検討

4-1 反応次数

A M P と二酸化炭素との間の化学反応速度が A M P に関して n 次、二酸化炭素に関して m 次反応により表される場合、この化学反応と拡散過程が同時的に生じる反応吸収の総括速度は式(9)により与えられるから、反応次数を決定するためには、反応吸収速度の気相の二酸化炭素の分圧に対する関係を先ず与え、続いて液相の A M P 濃度に対する関係を与えればよい。

図-1 は A M P 濃度をパラメータとして、30°C における二酸化炭素の反応吸収速度（気液界面の単位面積あたりの二酸化炭素の移動流速[流束]） N_A を界面における二酸化炭素の分圧に対して両対数グラフ上にプロットしたものである。

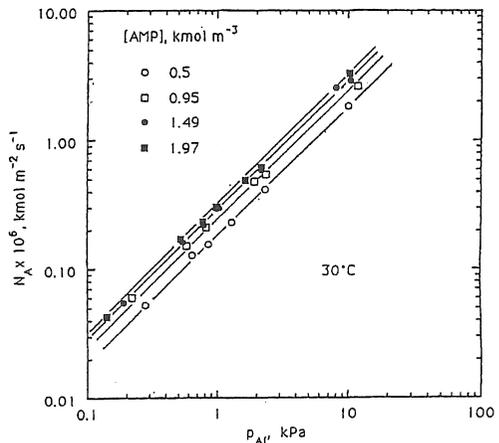


図-1 A M P 水溶液中への二酸化炭素の吸収速度

この場合、ガス吸収プロセスの気相の移動抵抗は別の以前の研究結果⁷⁾から求め、気液相の総括抵抗が差引くことにより、その影響を考慮した。図-1 に見られるように、実験に用いたすべての A M P 濃度において、対数軸上で二酸化炭素の反応吸収速度は界面の二酸化炭素の分圧に対して直線関係を与えている。その勾配は約 1 となり、このことは二酸化炭素の反応次数は、 $m = 1$ を意味する。この場合の誤差は 6% と見積られた。

次に、反応吸収速度に対する A M P の濃度の影響を求めるために、式(9)において $m = 1$ と置けば、

$$N_A = \frac{p_{A_i}}{H_A} (k_{1,n} C_{B_0}^n D_A)^{1/2} \quad (13)$$

が得られ、図-1 と同様に、 $H_A N_A / (p_{A_i} \sqrt{D_A})$ を

C_{B0} に対して両対数グラフ上にプロットすることにより求めることができる。図-2 は二酸化炭素の反応吸収速度が液本体中の AMP の濃度に対してプロットされている。

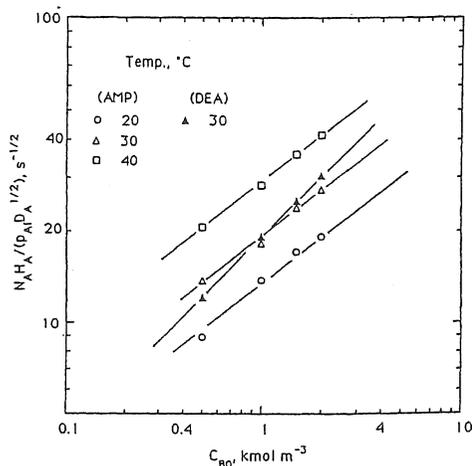


図-2 反応吸収速度への AMP 濃度の影響

図に示されるように、20～40°Cにおいて、 C_{B0} に対する関係は、ほぼ平行な直線により与えられる。直線の勾配は1であり、従って、 $n=1$ となる。同時にプロットされているDEAの関係では、直線の勾配は1.34となり、DEAの濃度に対して1.34次の反応により与えられる。これは以前に測定した結果の1.42次反応と良く一致している⁹⁾。このアミンに対する反応次数は1次と2次の間にある双性イオンの反応機構により解釈される。なお、これらの場合、迅速反応領域にあることは、AMPおよびDEAの濃度が0.5および0.2 kmol/m³以上であれば、満たされることを確認した。水溶液中の二酸化炭素とAMPとの間の反応はこれら2つの反応成分のそれぞれに対して1次、すなわち、2次反応により与えられることが解る。この場合、2次反応の速度定数は、20°Cにおいて、190 m³/kmol・sとなり、30°Cおよび40°Cにおいて、それぞれ、369および740 m³/kmol・sにより与えられた。

4-2 活性化エネルギー

各温度における反応速度定数を用いて、アレニウスプロットにより活性化エネルギーを得ることができる。図-3には、二酸化炭素-AMP系の反応速度

定数のアレニウスプロットを示す。実験結果は良好な直線を与えている。図には、他の研究者の結果をも併せ示した。Alper⁹⁾ および Yih & Shen¹⁰⁾ の結果とはほぼ良い一致が見られるが、

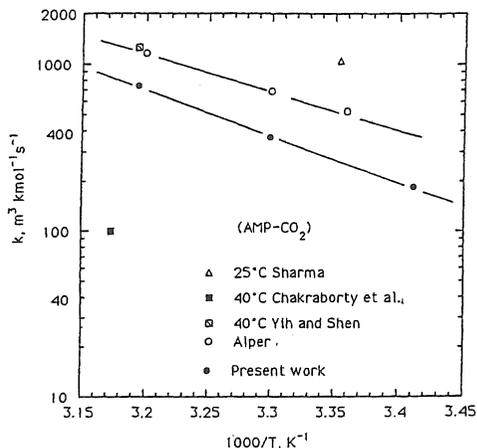


図-3 反応速度定数の温度変化

Sharma¹¹⁾、Chakrabortyら⁶⁾らの結果とは著しい差異を生じた。直線の勾配から反応の活性化エネルギーは51.5 kJ/molとなった。この値はAlperの結果と良い一致を示した。

5. まとめ

主要な地球温暖化ガスである二酸化炭素を化石燃量の燃焼排ガスから分離回収するために、吸収容量が大きく、吸収剤の再生および二酸化炭素の回収が容易な2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) 水溶液を用いた。二酸化炭素-AMP系の反応を伴う物質移動の速度解析を行った。この反応系の反応機構を検討し、二酸化炭素およびAMPの反応成分のそれぞれに関して1次-1次の2次反応により与えられることを示した。また、得られた反応速度定数のアレニウスプロットより、この反応の活性化エネルギーの値を得た。

謝辞

この研究を行うに際して、ご支援を賜った中部電

力株式会社 技術開発本部 電力利用技術研究所に
対して心より感謝致します。

引用文献

- 1) 平成9年版 環境白書 総説 p.31 (環境庁編)
(1997)
- 2) 「次世代光度分離技術の調査・予測・解析お
よび同技術を使用したシステムの構築」エン
지니어リング振興協会 (平4年3月)
- 3) Sada, E., H. Kumazawa & M. A. Butt; AIChE
Journal, 22, 196 (1976)
- 4) Sada, E., H. Kumazawa & M. A. Butt; Can.
J. Chem. Eng., 54, 421 (1976)
- 5) Satori, G. & D. W. Savage; IEC Fundamen-
tals, 22, 239 (1983)
- 6) Chakraborty, A. K., G. Astarita & K. B.
Bischoff; Chem. Eng. Sci.; 41, 997 (1986)
- 7) Sada, E., H. Kumazawa, I. Hashizume & N.
Kamishima; Chem. Eng. J.; 22, 133 (1981)
- 8) Sada, E., H. Kumazawa, Z. Q. Han & H.
Matsuyama; AIChE Journal, 31, 1297 (1985)
- 9) Alper, E.; Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1725
(1990)
- 10) Yih, S. & K. Shen; Ind. Eng. Chem. Res.,
27, 2237 (1988)
- 11) Sharma, M. M.; Trans. Faraday Soc., 61,
681 (1965)

(受理 平成11年3月20日)