CO₂-カルバミン酸系の気液向流型交換塔による炭素同位体の分離特性

竹 下 健 二・北 本 朝 史
高 島 洋 一*

東京工業大学 原子炉工学研究所†

CO₂ とカルバミン酸の間の同位体交換反応による炭素同位体の分離特性について検討し、気液向流型交換塔の分離特性を向上させる要因について考察した。

この系で用いられた作業流体は DNBA (ジ-*n*-ブチルアミン) を *n*-オクタン (不活性溶媒) で濃度調節した溶液である。

同位体交換反応の律速過程は 10°C 以上においては液相内にあり、物理吸収された CO₂ とカルバミン酸の間の交換反応であることが明らかにされた。交換塔における分離の容量係数はカルバミン酸の濃度、物理吸収された CO₂ の濃度、充填塔の液ホールドアップの相乗積に比例することがわかった。

交換塔の液ホールドアップは交換速度、定常化時間に影響を及ぼす重要な因子であった。液ホールドアップが増加するにつれて交換速度、分離係数は増加したが、逆に定常化の過渡時間は長くなる傾向があった。

緒 言

同位体の化学交換分離法は、量子効果によって生ずる交換反応の速度差 (同位体効果) を利用して気相または液相に同位体を偏在させ、分離する方法である。炭素原子による量子効果は水素原子のように大きくないので、交換反応の平衡定数は 1 よりやや大きな値になる。そのため同位体を高濃縮するには同位体の効果を重畳する必要がある。実際には分離プロセスとして複数の向流型交換塔による結合システムが利用される。

向流型交換塔を用いる同位体の分離法では

(1) 交換塔の容量係数を大きくし、HETP を小さくする、

(2) 交換塔の液ホールドアップ (同位体のインベントリー) を小さくし、定常化時間を短縮する、
の 2 点が分離性能を向上させるうえで不可欠な要請である。

著者らは先の報告で、CO₂ とカルバミン酸のあいだの炭素同位体の交換反応に関して、作業流体への CO₂ 吸収過程、カルバミン酸の熱解離過程、炭素同位体の平衡分離係数および同位体交換速度について検討した⁵⁾。本研究では、(1)、(2) の要請に留意したうえで、向流型交換塔による炭素同位体の分離性能を向上させる条件について考察した。

本研究で使用された「作業流体」は先の報告⁵⁾ と同様に、CO₂ との反応性が高いジ-*n*-ブチルアミン (C₄H₉)₂NH

(以下 DNBA と略記する) を不活性溶媒である *n*-オクタン C₈H₁₈ で希釈した溶液である。

気体の CO₂ を交換塔において作業流体と向流接触させ、炭素同位体を分離する過程は「作業流体への CO₂ の吸収過程」、「同位体の交換過程」、「カルバミン酸の熱解離過程」に分けて考えることができる。これをプロセスとして構成すると、Fig. 1 に示すように「CO₂ 吸収部」、「気液向流型交換塔」、「リボイラー部」が必要になる。

1. 基礎的關係

1・1 同位体交換反応

気相の CO₂(*g*) と液相のカルバミン酸 R₂NCO₂H(*l*) の間の炭素同位体 ¹³C の交換反応は Taylor⁴⁾, Agrawal^{1,2)} らにより研究され、反応式は

によって記述された⁵⁾。

しかし著者らの検討によれば、作業流体への CO₂ の吸収量は DNBA による化学吸収量と *n*-オクタンによる物理吸収量の和で表され、「物理吸収された CO₂」がカルバミン酸との同位体交換反応に関与していることが明らかにされた⁵⁾。それによると ¹³C の交換過程は、
(1) 気相の CO₂(*g*) と物理吸収された CO₂(*l*) の間の気液交換過程 (気液界面での平衡過程)

(2) CO₂(*l*) とカルバミン酸 R₂NCO₂H(*l*) の間の液相内交換反応

† 〒152 目黒区大岡山 2-12-1

* 埼玉大学工学部 環境化学工学科

の逐次過程で表される⁵⁾。

1・2 基礎方程式

気相の $\text{CO}_2(g)$ 、物理吸収された $\text{CO}_2(l)$ 、カルバミン酸 $\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}(l)$ の各状態における ^{13}C の物質収支を連立して解析すれば、同位体の分離特性を推定することができる。Fig. 2 は交換塔で ^{13}C が移動する際、関係を模式的に示したものである。

交換塔内の $\text{CO}_2(g)$ 、 $\text{CO}_2(l)$ 、 $\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}(l)$ に対する局所的モル保有量 $[\text{mol}/\text{m}^3]$ を $H_g = (P/RT)h_g$ 、 $H_l' = C_g'/h_0$ 、 $H_l = CA_C h_0$ とし、モル流量 $[\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$ を $G = (P/RT)U_g$ 、 $L' = C_g'U_l$ 、 $L = CA_C U_l$ とすると物質収支は

$$H_g \frac{\partial x}{\partial t} + G \frac{\partial x}{\partial z} = -\tau_1 \quad (4)$$

$$H_l' \frac{\partial x'}{\partial t} - L' \frac{\partial x'}{\partial z} = \tau_1 - \tau_2 \quad (5)$$

$$H_l \frac{\partial y}{\partial t} - L \frac{\partial y}{\partial z} = \tau_2 \quad (6)$$

$$\tau_1 = k_1 a [\alpha' x (1 - x') - (1 - x) x'] \quad (7)$$

$$\tau_2 = k_2 h_0 [\alpha x' (1 - y) - (1 - x') y] \quad (8)$$

で記述される。 z 座標は塔底から塔頂の方向を正とする。ここで C_g' は作業流体に物理吸収された CO_2 の濃度を表す。 A_C は DNBA による CO_2 の反応吸収量と初期 DNBA 量のモル換算比であり、 $A_C = [\text{mol-R}_2\text{NCO}_2\text{H}]/[\text{mol-DNBA}]_{\text{init.}}$ 、で定義される。 CA_C はカルバミン酸の濃度を表す⁵⁾。

α' 、 α は Eqs. (2), (3) に対する平衡分離係数であり*

$$\alpha' = 1.000 (\pm 2 \times 10^{-3}) \quad (9)$$

$$\alpha = 0.9654 \exp(106.4/RT) \quad (230\text{K} \leq T \leq 330\text{K}) \quad (10)$$

で表される⁵⁾。

τ_1 は Eq. (2) の同位体交換速度であり、 $k_1 a$ はその速度定数 (容量係数) である。 τ_2 は Eq. (3) の同位体交換速度であり、 $k_2 h_0$ はその速度定数 (容量係数) である。Eq. (3) は液相反応であるため、交換速度は局所的な液体の体積 ($=h_0$) に比例する。したがって $k_2 h_0$ は

$$k_2 h_0 = K_e h_0 CA_C C_g' \quad (11)$$

で表されるものとする。 K_e は交換塔に関する定数であり、充填物の形状等にも関係する定数である。

ところで CO_2 の物理吸収について考えると、例えば 1 mol-DNBA/l の作業流体では DNBA による物理吸収量は n -オクタンによる物理吸収量の 1/10 以下であった。そのため DNBA による物理吸収量を n -オクタン

* $\alpha' = \frac{[^{13}\text{CO}_2(l)]}{[^{12}\text{CO}_2(l)]} / \frac{[^{13}\text{CO}_2(g)]}{[^{12}\text{CO}_2(g)]}$, $\alpha = \frac{[\text{R}_2\text{N}^{13}\text{CO}_2\text{H}(l)]}{[\text{R}_2\text{N}^{12}\text{CO}_2\text{H}(l)]} / \frac{[^{13}\text{CO}_2(l)]}{[^{12}\text{CO}_2(l)]}$

Fig. 1 Schematic diagram of the carbon isotope separation process between CO_2 and carbamic acid

Fig. 2 Schematic diagram of transfer step of carbon isotope between CO_2 and carbamic acid

による物理吸収量に比べ無視できるものと仮定した。

作業流体、溶媒 (n -オクタン) に対する CO_2 の物理吸収を表すヘンリー定数をそれぞれ H' 、 H とすれば、 C_g' は

$$C_g' = (P/H') \approx (1 - CM/\rho)(P/H) \quad (12)$$

で表される⁵⁾。

1・3 気液界面での同位体平衡と分離特性

本研究では 10°C 以上での ^{13}C の交換過程について考える。 10°C 以上の系では気液界面において同位体の平衡が十分に速く達成されるので、Eqs. (2), (3) の逐次反応のうち Eq. (3) が律速過程になると考えられる⁵⁾。また Eq. (2) の同位体効果は無視できるので、 $x' \approx x$ の近似式を仮定することができる⁵⁾。

τ_1 を消去するために Eq. (4) と Eq. (5) の和を作り Eq. (6) と連立すると、律速過程に対する方程式が得られる。

$$(H_g + H_l') \frac{\partial x}{\partial t} + (G - L') \frac{\partial x}{\partial z} = -\tau_2 \quad (13)$$

$$H_l' \frac{\partial y}{\partial t} - L \frac{\partial y}{\partial z} = \tau_2 \quad (14)$$

$$\tau_2 = k_2 h_0 [\alpha x (1 - y) - (1 - x) y] \quad (15)$$

ここで τ_2 、 $k_2 h_0$ は気-液間 ($\text{CO}_2(g)$ - $\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}(l)$ 間) の

Fig. 3 Schematic diagram for measuring the performance of ^{13}C separation

総括交換速度および総括容量係数を意味する。

Eqs. (13)~(15) に対して $X=x/(1-x)$, $Y=y/(1-y)$ の変数変換をすると, $G \gg L^*$ および $x, y \ll 1$ の条件では

$$(H_0 + H_1') \frac{\partial X}{\partial t} + G \frac{\partial X}{\partial z} = -k_2 h_0 (\alpha X - Y) \quad (16)$$

$$H_1' \frac{\partial Y}{\partial t} - L \frac{\partial Y}{\partial z} = k_2 h_0 (\alpha X - Y) \quad (17)$$

となる。X, Y は気相, 液相における ^{13}C の存在比である。

定常状態での分離特性 境界条件として塔頂に対し $Y(Z) = \alpha X_N$, 塔底に対し $Y(0) = X(0)$ を与え, $\partial X/\partial t = 0$, $\partial Y/\partial t = 0$ とするとき Eqs. (16), (17) の解 X, Y は

$$X = \alpha X_N \frac{(1+p) \exp(-\mu z) + \theta}{\exp(-\mu Z) + \alpha \theta} \quad (18)$$

$$Y = \alpha X_N \frac{\exp(-\mu z) + \alpha \theta}{\exp(-\mu Z) + \alpha \theta} \quad (19)$$

となる³⁾。α は交換塔の温度における Eq. (3) の平衡分離係数である。また $X_N = x_N/(1-x_N)$, $p = (L/G) - 1$, $\theta = p/(\alpha - 1)$, $\mu = (k_2 h_0/L)(\alpha - 1)(1 + \alpha \theta)$ である。

塔頂~塔底間の分離係数 $S (= X(0)/X(Z))$ を Eq. (18) より導くと

$$S = \frac{(1+p) + \theta}{(1+p) \exp(-\mu Z) + \theta} \quad (20)$$

となる。全還流条件 ($G \approx L$: $p \approx 0$, $\theta \approx 0$) では

$$S = \exp(\mu Z) \quad (21)$$

$$\ln S = k_2 h_0 (\alpha - 1) Z/L \quad (22)$$

* $0 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度範囲では $CA_0 \gg C_0'$ が成立するので, $G \gg L'$ が成立する。

となる。全還流における分離係数の測定値と Eq. (22) から容量係数 $k_2 h_0$ を求めることができる。

交換塔の HETP は $\text{HETP} = Z/(\ln S/\ln \alpha)$ で定義される。分母の $(\ln S/\ln \alpha)$ は塔の理論段数である。この関係と Eq. (22) から, HETP は

$$\text{HETP} = L/k_2 h_0 \quad (23)$$

で表される ($\alpha - 1 \ll 1$ のとき $\ln \alpha \approx \alpha - 1$)。

非定常分離特性 Eqs. (16), (17) から Y を消去すると $X, Y \ll 1$ の場合, 次の特性方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \frac{H_1' G - (H_0 + H_1') L}{(H_0 + H_1') H_1'} \frac{\partial^2 X}{\partial t \partial z} - \frac{GL}{(H_0 + H_1') H_1'} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \\ + \frac{k_2 h_0 (\alpha H_1' + (H_0 + H_1'))}{(H_0 + H_1') H_1'} \frac{\partial X}{\partial t} \\ + \frac{k_2 h_0 (G - \alpha L)}{(H_0 + H_1') H_1'} \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (24)$$

[境界条件] 塔底 ($z=0$): カルバミン酸はリボイラーで熱解離し, リボイラー内の気体は完全に混合されるとすれば, 塔の下部とリボイラー間の物質収支より全還流条件では,

$$\begin{aligned} \left[\frac{V_r H_r}{AL} - \frac{(H_0 + H_1')}{k_2 h_0} \right] \frac{\partial X}{\partial t} - \frac{G}{k_2 h_0} \frac{\partial X}{\partial z} \\ = X(\alpha - 1) \end{aligned} \quad (25)$$

が成立する。(Appendix 参照)

塔頂 ($z=Z$): 塔頂ではカルバミン酸は自然組成の CO_2 と同位体平衡になっている。

$$Y(Z) = \alpha X_N \quad (26)$$

[初期条件] 塔内の初期組成は均一である。

$$\left. \begin{aligned} Y(z) &= \alpha X_N \\ X(z) &= X_N \\ \partial X/\partial z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (0 \leq z \leq Z) \quad (27)$$

[数値計算法] 非定常の分離特性は境界条件 Eqs. (25), (26) と初期条件 Eq. (27) を用いて Eq. (24) を数値計算すれば評価することができる。Eq. (24) は双曲型偏微分方程式なので, 特性曲線法を用いて計算した。

2. 実験装置と測定方法

実験装置 実験装置の概要を Fig. 3 に示す。装置の主要部は吸収塔, 交換塔, リボイラーで構成され, パイレックスガラスで製作された。リボイラーの液面は液面計を用いて調節した。作業流体の循環には定量ポンプを用いた。

DNBA は強い反応性物質なので, 装置の接液部はガラス, ポリプロピレン製ポンプ, テフロンチューブ, テフロンコネクターなど耐蝕性に優れた部品で構成した。

交換塔は内径 30 mm ϕ , 有効長 108 cm であり, ヘリパック (Heli-Pak # 4/SUS-316 製, 3.5 $\times$ 3.5 $\times$ 1.7 mm 3) を充填した。交換塔にはガス組成の測定点が 20 cm 間隔で 6 個ついている。各測定点からは約 0.7 ml の分析

Fig. 4 Relations of liquid holdup (h_0 , h_d , h_s) packed with Heli-Pak with respect to space velocity of gas, space velocity of liquid and temperature of column

用の CO_2 ガスが採取された。

吸収塔は内径 30 mm ϕ , 有効長 100 cm の充填塔である。塔には SUS-316 製 ラシヒリング (10 mm ϕ ×10 mm) を充填した。

リボイラーは体積 650 ml (液体部 100 ml, 気体部 550 ml) である。溶液はリボイラーの埋め込み型白金ヒーターで加熱され、沸騰温度 (1 mol/l-DNBA 溶液では 131°C) に保たれた。カルバミン酸は沸騰温度で DNBA と CO_2 に熱解離した。 CO_2 は溶液から気体として発生した。 CO_2 が発生する時、 n -オクタン、DNBA も蒸発するが、これらの蒸気はコンデンサーで凝縮し、リボイラーへ還流した。DNBA, n -オクタンはこの温度で化学的に安定であった⁵⁾。

測定方法 実験では吸収塔の温度 T_a を交換塔の温度 T_c に等しくした*。作業流体は吸収塔で自然組成の CO_2 を飽和吸収し、交換塔上部より流下した。

スタートアップの時、リボイラーから交換塔に自然組成の CO_2 を供給し、交換塔の内部で気液の流動バランスを保った。リボイラーが沸騰状態になると、カルバミン酸は完全に熱解離し CO_2 を発生するので、スタートアップ用 CO_2 の供給を停止した。その時を分離開始の時刻とした。

分離開始後、交換塔の各測定点から 1～2 時間おきに約 0.7 ml の CO_2 ガスを採取した。サンプルガスの同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) は質量分析計 [日電アネルバ製: NAG-536 マスフィルターシステム: 測定誤差 $\pm 10^{-3}\%$] を用いて測定した。

^{13}C の分離特性は全還流条件で測定された。作業流体の蒸気圧は全圧に比べ無視できるので、空塔速度 U_g , U_l の間には、

$$(P/RT)U_g = CA_c U_l + C_g' U_l \quad (28)$$

が成立する。 0°C 以上では $CA_c \gg C_g'$ が成立するので、

* $T_a > T_c$ あるいは $T_a < T_c$ では、作業流体が吸収塔から交換塔に流入する時、温度変化および CO_2 の吸収や解離がおこる。 $T_a = T_c$ は最も運転制御性の良い条件である。

Fig. 5 Relation between pressure drop of column ($\Delta P/Z$) and space velocity of CO_2 gas with a parameter of space velocity of liquid (n -octane)

U_g は U_l によって次式で表される。

$$U_g \approx [(CA_c)/(P/RT)] U_l \quad (29)$$

ヘリパック充填塔の圧力損失、液ホールドアップは n -オクタンと CO_2 ガスを向流させて測定した。充填塔の空間率 ($=0.83$) が大きいため、1 mol/l 以下の DNBA 溶液の流動特性は n -オクタンの特性で近似できることが確かめられた。流動による充填塔の圧力損失はアスカニア型微差圧計 (検出限界 10^{-2} mmH $_2$ O) で測定した。

液ホールドアップは動的ホールドアップ h_d , 静的ホールドアップ h_s に分けて測定した。測定装置は加熱ヒーター付きの模擬カラム (30 mm ϕ ×30 cm) を中心に、気液の流量調節系とトラップ系 (冷水、液体窒素) からなる。

(1) 動的ホールドアップは気、液の流れが定常になったのち、流れを停止させ、塔下部より滴下する液体の全量を捕集して求めた。(2) 静的ホールドアップは蒸発-トラップ法によって求めた。すなわち液体が滴下しなくなった後、カラムを 126°C (n -オクタンの沸点) に加熱し、 n -オクタンを蒸発させた。蒸気はキャリアガス (N_2) で冷水コンデンサーおよび液体窒素トラップに導き捕集した。捕集された液の合計から静的ホールドアップを求めた。

3. 結果と考察

3・1 ヘリパック充填塔の特性

液ホールドアップ 液ホールドアップは同位体の交換速度の容量係数 $k_2 h_0$ や過渡特性に影響を及ぼす重要な因子である。

Fig. 4 はヘリパック充填塔の液ホールドアップとガス空塔速度 U_g , 液空塔速度 U_l および温度の関係である。ホールドアップは全ホールドアップ $h_0 (=h_d + h_s)$, 動的ホールドアップ h_d , 静的ホールドアップ h_s に分けて示した。同位体分離の系では注目同位体の交換速度が比較的小さいので、容量係数および過渡特性に及ぼす

Fig. 6 Relation between column constant K_c and space velocity of liquid with a parameter of DNBA concentration

Fig. 7 Relation between column constant K_c and space velocity of liquid with a parameter of temperature

h_d , h_s の影響を区別することができなかった。本研究においてはそれらの特性と h_0 の関係が求められた。

圧力損失 Fig. 5 は圧力損失 ($\Delta P/Z$) と空塔速度 U_0 , U_l の関係である。($\Delta P/Z$) には U_0 に比例する領域と $U_0^{1.3}$ に比例する領域があった。ヘリパック充填層は空間率が大きいため、($\Delta P/Z$) は U_0 によって変化した、 U_l による変化は大きくなかった。

3・2 向流型交換塔の分離特性

全還流条件 ($G \approx L$) における同位体の分離特性と液空塔速度、温度、DNBA 濃度等の関係について考察する。

塔頂～塔底間の分離係数 S は分離開始後 2～5 時間で定常状態になった。容量係数 $k_2 h_0$ は Eq. (22) から求めた。 $k_2 h_0$ と Eq. (11) から交換塔定数 K_c を求めた。また液ホールドアップ h_0 は Fig. 4 の関係を用いて推定した。

Fig. 6 は交換塔定数 K_c と液空塔速度 U_l の関係である。ここでは DNBA の濃度を変化させた。DNBA 濃度が増加すると K_c はわずかに小さくなった。それは

* 例えば作業流体が CO_2 を飽和吸収した場合、 15°C における粘性係数は 1 mol/l で $750 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (0.75 cp) であるが、 3 mol/l で $3100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (3.1 cp) に変化する。

Fig. 8 Relation between column constant K_c and $1/T$

DNBA 濃度が増加すると作業流体の粘性が増加し^{*}, $\text{CO}_2(l)$, $\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}(l)$ 等の拡散係数が減少するためであると考えられる。

Fig. 7 は交換塔定数 K_c と液空塔速度 U_l の関係である。測定条件として温度を 15 , 25 , 40°C に変化させた。 U_l が大きくなると K_c は各温度においてそれぞれ飽和する傾向を示した。この傾向は液相内の同位体交換反応 (Eq. (3)) が律速過程であること、および $k_2 h_0$ で容量係数を表すことが妥当であることを示唆している。

Fig. 8 は交換塔定数 K_c と温度 T の関係である。 K_c の値に対して U_l の影響を除くため、Fig. 7 での $U_l > 5.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ に対応する値を用いてプロットした。直線の傾斜から活性化エネルギーを求めると、 $E = 17.6 \text{ kJ/mol}$ であった。 E は律速過程 (Eq. (3)) の活性化エネルギーに対応する値である。Fig. 8 の関係から K_c は

$$K_c = K_0 \exp(-E/RT) \quad (30)$$

で表された。ヘリパック充填塔に対して K_0 , E は

$$K_0 = 1.43 \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{s} \quad (31)$$

$$E = 17.6 \text{ kJ/mol} \quad (32)$$

で表された。したがって容量係数 $k_2 h_0$ は Eq. (11) と Eq. (30) から

$$k_2 h_0 = K_0 h_0 (C A_C) C_g' \exp(-E/RT) \quad (33)$$

の形式で表される。

Fig. 9 は容量係数 $k_2 h_0$ と温度の関係であり、圧力変化による特性を調べたものである。 $k_2 h_0$ は Eq. (33) を用いて推定した。また A_C は

$$A_C = K C_g' / (1 + K C_g') \quad (34)$$

$$K = 3.64 \times 10^{-4} \exp(9.59 \times 10^3/RT) \quad (35)$$

$$H = 8.42 \times 10^5 \exp(-1.55 \times 10^4/RT) \quad (36)$$

の関係より求めた⁵⁾。 C_g' は Eq. (12) で定義されている。

低温、高圧の条件においては A_C , C_g' はそれぞれ大きくなるので、 $k_2 h_0$ も大きな値になる。このことより低温、高圧の条件を分離条件として選択することは、交換

Fig. 9 Relation between capacity coefficient k_2h_0 and temperature with a parameter of pressure

塔の性能を改善し、装置を小型化するうえで有効である。

交換塔の分離性能は従来から $HETP$ の値により評価されてきた。 $HETP$ の値が小さくなれば分離性能は向上する。Eq. (23) と Eq. (11) より

$$HETP = \frac{CA_C U_l}{K_c h_0 CA_C C'_0} = \frac{U_l}{K_c h_0 C'_0} \quad (37)$$

が誘導される。Eq. (37) より、 $HETP$ はカルバミン酸の濃度 CA_C に無関係であり、物理吸収による CO_2 の濃度 C'_0 と反比例の関係にあることがわかる。 $HETP$ を小さくするには、カルバミン酸の濃度を変化させることより、作業流体による CO_2 の物理吸収量を大きくすることが重要である。また K_c , h_0 を大きくすることも効果的である。

3・3 分離の過渡特性

Fig. 10 は分離係数 $S(=X(z)/X(Z))$ の高さ方向の変化である。定常状態における塔内組成の測定結果を比較するために、 S は塔頂での存在比 $X(Z)$ を基準にして算出した。 $X(Z)$ の値は自然組成の存在比とほぼ等しい。同図には数値計算による過渡特性も示した。計算に用いられたパラメータを Table 1 にまとめた。時間とともに¹³C の濃縮領域が塔頂方向に拡大することが示されている。定常状態になると高さ方向の分離係数は直線的な分布になる。

Fig. 11 は塔分離係数 $S(=X(0)/X(Z))$ の時間変化である。同図には測定値と数値計算の結果を比較した。計算に用いられたパラメータを Table 1 にまとめた。数値計算ではリボイラーの気体体積 V_r を 300, 450, 600 ml と変化させた。 V_r が小さくなれば、定常化時間は短くなった。測定結果 ($V_r=550$ ml) は $V_r=600$ ml の

Fig. 10 Transient variations of separation factor S with respect to axial distance. Experimental data, indicated by circles were measured after 8 hour operation. Solid lines show the results obtained by computed analysis.

Table 1 Numerical values of parameter used for computer analysis

	Fig. 10	Fig. 11
T [°C]	40	25
P [MPa]	0.101	0.101
C [mol/l]	1.0	1.0
α [—]	1.0065	1.0084
A_C [mol/mol]	0.399	0.519
C'_0 [mol/m³]	46.3	52.0
U_l [m/s]	7.89×10^{-4}	4.47×10^{-4}
h_0 [m³/m³]	0.178	0.157
k_2h_0 [mol/m³s]	5.30	4.58

Fig. 11 Experimental and computed results between separation factor S and separation time after startup. Computed results are shown with two parameters, such as gas volume of reboiler V_r and liquid holdup of column h_0 .

計算結果とよく一致した。

Fig. 11 には液ホールドアップの変化による過渡特性の計算結果も示す。液ホールドアップが大きくなるにつ

れて、定常状態の分離係数は大きくなり、過渡時間は長くなった。

緒言においても述べたが、同位体の分離装置において *HETP* を小さくすることおよび過渡時間を短縮することは共に重要な命題である。Eq. (17) によれば液ホールドアップ h_0 は容量係数 $k_2 h_0$ と、非定常項の係数 $H_i (=CA_c h_0)$ の2箇所に含まれている。

(1) *HETP* を小さくするには、Eq. (37) より h_0 を大きくすることが有効である。(2) 分離の過渡時間を短縮するには h_0 を小さくすることが重要である。両者の要請は相反するので h_0 は適切な値に選定されることが重要になる。

CO_2 -カルバミン酸法により ^{13}C を濃縮するカスケードでは、濃縮段においては *HETP* を小さくするために h_0 を大きくすること、回収段においては過渡時間を短縮するために h_0 を小さくすることは現実的な選択法のひとつであろう。

結 言

1) 10°C 以上における炭素同位体の分離では気液界面での同位体平衡が十分に速く達成されるので、溶液中の同位体交換反応 Eq. (3) が律速過程になっている。

2) 向流型交換塔による炭素同位体の総括交換速度は Eq. (15) に対する容量係数 $k_2 h_0$ のみで記述することができた。 $k_2 h_0$ はカルバミン酸の濃度、物理吸収された CO_2 濃度、液ホールドアップの相乗積に比例していた。ヘリバック充填塔に対しては

$$k_2 h_0 = 1.43 h_0 (CA_c) C_g' \exp(-17.6 \times 10^3 / RT)$$

でまとめられた。

3) *HETP* を小さくするには作業流体による物理吸収性 CO_2 の濃度を大きくすることが重要であった。カルバミン酸の濃度は *HETP* に何ら影響を及ぼさなかった。

4) 液ホールドアップは分離特性、過渡特性を支配する重要な因子であり、最適な値が選定されなければならない。

Appendix

塔底部での物質収支 リボイラーの溶液は 131°C の沸騰温度に保たれるので、カルバミン酸は DNBA と CO_2 に熱解離し、 CO_2 は作業流体から完全に放出される⁵⁾。全還流の条件 ($G \approx L$) および $X, Y \ll 1$ ならば、Eq. (16) と塔底部の物質収支より

$$(H_g + H_i') \frac{\partial X}{\partial t} + G \frac{\partial X}{\partial z} = -k_2 h_0 (\alpha X - Y) \quad (\text{A-1})$$

$$V_r H_r \frac{\partial X}{\partial t} = LAY - GAX \quad (\text{A-2})$$

Eqs. (A-1), (A-2) から Y を消去すると Eq. (25) が得られる。

Nomenclature

A	= cross sectional area of column	[m ²]
A_c	= ratio of moles of CO_2 combined chemically with DNBA to initial moles of DNBA	[mol/mol]
a	= effective interfacial area between gas and liquid per unit volume of column	[m ² /m ³]
C	= molar concentration of DNBA in solution	[mol/m ³]
C_g'	= moles of CO_2 dissolved physically into diluent per unit volume of solution (= $(1 - CM/\rho)(P/H)$)	[mol/m ³]
E	= activation energy of ^{13}C -exchange reaction, Eq. (30)	[J/mol]
G	= molar flow rate of CO_2 in gas phase (= $(P/RT)U_g$)	[mol/m ² s]
H', H	= Henry's constant for (working fluid, solvent)	[Pa m ³ /mol]
H_g	= moles of CO_2 gas per unit volume of column	[mol/m ³]
H_i	= moles of CO_2 combined chemically with DNBA per unit volume of column	[mol/m ³]
H_i'	= moles of CO_2 dissolved physically in liquid phase per unit volume of column	[mol/m ³]
H_r	= moles of CO_2 gas per unit volume of gas in reboiler	[mol/m ³]
h_d, h_s, h_0	= (dynamic, static, total) holdup of liquid in packed column	[m ³ /m ³]
h_g	= gas holdup in packed column ($h_g = \varepsilon - h_0$)	[m ³ /m ³]
K_c	= column constant, Eq. (11)	[m ³ /mol s]
K_0	= coefficient of column, Eq. (30)	[m ³ /mol s]
k_1	= mass transfer coefficient, Eq. (7)	[mol/m ² s]
k_2	= rate constant of isotope exchange, Eq. (8)	[mol/m ³ s]
$k_1 a$	= capacity coefficient, Eq. (7)	[mol/m ³ s]
$k_2 h_0$	= capacity coefficient, Eq. (8)	[mol/m ³ s]
L	= molar flow rate of CO_2 combined chemically with DNBA (= $CA_c U_i$)	[mol/m ² s]
L'	= molar flow rate of CO_2 dissolved physically (= $C_g' U_i$)	[mol/m ² s]
M	= relative molar mass of DNBA (= 129.24)	[g/mol]
P	= pressure	[Pa]
p	= $(L/G) - 1$	[—]
R	= gas law constant (= 8.314)	[J/mol K]
S	= separation factor (= $X(z)/X(Z)$)	[—]
T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
U_g, U_i	= space velocity of (gas, liquid)	[m/s]
V_r	= gas phase volume of reboiler	[m ³]
X, Y	= abundance ratio (= $x/(1-x), y/(1-y)$)	[—]
x	= mole fraction of ^{13}C in gas phase CO_2	[—]

x' = mole fraction of ^{13}C in liquid phase CO_2 (physical absorption) [—]
 y = mole fraction of ^{13}C in CO_2 combined chemically with DNBA ($\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}$) [—]
 Z = effective length of column [m]
 z = axial distance from bottom [m]

α', α = equilibrium separation factor of (Eqs. (2), (3)) [—]
 ε = void fraction of column [—]
 θ = $p/(\alpha-1)$ [—]
 μ = $(k_2 h_0/L)(\alpha-1)(1+\alpha\theta)$ [—]
 ρ = density of DNBA ($=0.767 \times 10^3$ (25°C)) [g/m³]
 τ_1, τ_2 = isotope exchange rate per unit volume of column, (Eqs. (7), (8)) [mol/m³ s]

<Subscripts>

a, c, r = absorber, column, reboiler
 $chem.$ = chemical absorption
 $d, s, 0$ = dynamic, static, total
 $init.$ = initial value
 N = natural

Literature cited

- 1) Agrawal, J. P.: *Sep. Sci.*, **6**, 819 (1971)
- 2) idem: *ibid.*, **6**, 831 (1971)
- 3) Cohen, K.: "Theory of Isotope Separation", p. 126, McGraw-Hill, New York (1951)
- 4) Ghate, M. R. and T. I. Taylor: *Sep. Sci.*, **10**, 547 (1975)
- 5) Takeshita, K. and A. Kitamoto: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 581 (1985)

(1985 年 5 月 10 日受理)

Isotope Separation of Carbon-13 by Counter-Current Column with Exchange Reaction between Carbon Dioxide and Carbamic Acid

Kenji Takeshita, Asashi Kitamoto and Yoichi Takashima*

Res. Lab. for Nucl. Reactors, Tokyo Inst. of Tech., Tokyo 152

Key Words: Mass Transfer, Isotope Separation, Exchange Reaction, Carbon-13, Liquid Holdup, Packed Column, Carbon Dioxide, Carbamic Acid

The isotope separation performance of carbon-13 with exchange reaction between CO_2 and carbamic acid was studied and some factors for the counter-current column were studied for improving the overall performance.

The working fluid for the experiments was a solution of DNBA, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$, and *n*-octane mixture.

The rate-controlling step of ^{13}C transfer at temperatures higher than 10°C was the exchange reaction between carbamic acid and CO_2 dissolved by physical absorption. The capacity coefficient of ^{13}C transfer between gas and liquid in the counter-current column was successfully related to the product of three factors: the concentration of carbamic acid, the concentration of CO_2 dissolved by physical absorption and the liquid holdup of the column.

The liquid holdup was also an important factor. As the holdup increased, the isotope exchange rate and the overall separation factor of the column increased. However, the transient time to equilibrium was much longer.

* Faculty of Eng., Saitama Univ.