充 填 塔 に お け る 化 学 反 応 吸 収*

—液 混 合 の 影 響—

三 浦 喜 温**・広 田 昇 治**
中 島 正 基**

Influence of Longitudinal Dispersion of Liquid on Absorption with Chemical Reaction in Packed Columns*

Yoshiharu Miura**, Syouji Hirota**
and Masamoto Nakajima**

The effective interfacial area and the mixing characteristics or the distribution of residence time of gas and liquid in irrigated packed columns have great influence on the efficiencies of mass transfer and chemical reaction taking place in the apparatus. In our previous paper¹⁾, it was shown that the effective interfacial area for chemical absorption in packed columns varied with the rate of controlling reaction. In this work, the influences of longitudinal dispersion of liquid on chemical absorption in packed columns were researched.

Experimental studies were made on absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of sodium hydroxide with packed columns.

The observed quantities of the product, i. e. Na_2CO_3 , agreed within about ten per cent with those calculated from Eq. (12) and (21) derived on taking into account the mixing characteristics of liquid flowing through the column. But for all same runs, the observed quantities of the product were obviously less than those calculated from Eq. (31) and (32) derived on the assumption of piston-flow, for both gas and liquid flowing.

Therefore, the mixing characteristics of liquid should be taken into account in order to predict the quantity of the product and the degree of chemical absorption in the packed column especially when a high degree of the absorption is desired.

1. 結 言

化学反応を伴うガス吸収は工業的にきわめて多く行なわれていることは周知のとおりであって、これに関する理論的な研究は相当に進んでいるが、実際に化学反応吸収によく用いられる流系装置の設計や操業に対して未だ定量的な指針を与える方法が少ない。

気液向流充填塔において物質移動あるいは化学反応を行なわせる場合には、気-液のホールドアップ、混合特性、有効接触面積が装置効率に大きい影響をもつことが知られているが、吉田、三浦は先に¹⁾ 気液向流灌液充填塔における化学反応吸収に有効な接触面積を求め、物

理吸収に有効な接触面積とは異なる場合のあることを知り、吸収機構によって有効接触面積の異なることを示した。ここでは充填塔において化学反応吸収がおこる場合の流れ方向の液混合の影響を考慮に入れた濃度分布や所要充填高さの求め方を考えてみた。また後述の、ある条件の下において化学反応吸収を行なうことによって、液の平均混合係数を求め得ることも示した。実験としては苛性ソーダ水溶液による炭酸ガスの吸収を行ない理論解と比較検討した。

2. 比較的遅い（非瞬間）擬一次不可逆 反応を伴う吸収の場合

いま被吸収物質 A が気相より液相に移動し、液相中の成分 B と不可逆的に反応するとし、液相中の B の濃度

* Received on June 1, 1963

** 姫路工業大学 Himeji Institute of Technology, Himeji, Japan.

C_{BL} は A の濃度 C_{AL} にくらべて十分大であり、 C_{BL} の変化は少なく、塔内では平均濃度 $(C_{BL})_{av}$ にあるとする。すなわち液相内でおこる反応は C_{AL} に関して擬一次とみなせるとする。また気液界面における A 成分の平衡関係は $C_{AGi} = b + m \cdot C_{ALi}$ とし、 b, m は塔内ではほぼ一定とする。この場合の局部的な塔単位容積当りの吸収速度は次式で与えられる。

$$N_A = K_G' a [C_{AG} - (b + m \cdot C_{AL})] \quad (1)$$

$$1/K_G' a = 1/k_G a + m/\beta k_L a \quad (2)$$

(2) 式における β はいわゆる反応係数とよばれる化学反応吸収と物理吸収との液相吸収係数の比で、境界膜に基づく八田⁶⁾の理論によると(3)式、浸透説に基づく Danckwerts²⁾の理論によると(4)式、表面更新説に基づく Danckwerts³⁾の理論によると(5)式によって表わされる。

$$\beta = \gamma / \tanh \gamma \quad (3)$$

$$\beta = \left(\frac{\pi}{8\gamma} + \gamma \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \gamma \right) + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \right) \quad (4)$$

$$\beta = \sqrt{1 + \gamma^2} \quad (5)$$

ここに $\gamma = \sqrt{k(C_{BL})_{av} \cdot D_{AL} / k_L}$ である。

いま液相中でおこる反応は不可逆反応の場合を取り扱うので、問題を簡単にするため液本体における A の濃度 C_{AL} は零であるとする、(1) 式で表わされる成分 A の局部的な移動速度が液相における反応生成物 Q の濃度 C_{QL} の増加速度ともなるから、塔全体にわたって平均流速および平均混合係数の概念が適用できるとすると、塔内での気相、液相の流体濃度を与える基礎式は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \bar{E}_G \frac{d^2 C_{AG}}{dz^2} - \bar{u}_G \frac{dC_{AG}}{dz} - \frac{K_G' a}{H_G} (C_{AG} - b) &= 0 \\ \bar{E}_L \frac{d^2 C_{QL}}{dz^2} + \bar{u}_L \frac{dC_{QL}}{dz} + \frac{K_G' a}{H_L} (C_{AG} - b) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(6) 式を無次元化すると、

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 X}{dZ^2} - M_G \frac{dX}{dZ} - N_{OG}' \cdot M_G \cdot X &= 0 \\ \frac{d^2 Y}{dZ^2} + M_L \frac{dY}{dZ} + N_{OL}' \cdot M_L \cdot X &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\text{ここに } X = \frac{C_{AG} - b}{C_{AG}^0 - b}, \quad Y = \frac{C_{QL} - C_{QL}^1}{C_{AG}^0 - b}, \quad M_G = \frac{\bar{u}_G \cdot L}{\bar{E}_G},$$

$$M_L = \frac{\bar{u}_L \cdot L}{\bar{E}_L}, \quad N_{OG}' = \frac{K_G' a L}{F_G}, \quad N_{OL}' = \frac{K_G' a L}{F_L}, \quad Z = \frac{z}{L}.$$

境界条件としては装置内の混合が装置外の混合にくらべて大きい場合には次式を採用することができる。

$$\left. \begin{aligned} Z=0 \text{ において} \\ -\left(\frac{dX}{dZ} \right) = M_G (1 - X_0), \quad -\left(\frac{dY}{dZ} \right) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$Z=1$ において

$$\left. \begin{aligned} -\left(\frac{dX}{dZ} \right) = 0, \quad -\left(\frac{dY}{dZ} \right) = M_L Y_1 \end{aligned} \right\}$$

$$\text{ここに } X_0 = \frac{C_{AG}^0 - b}{C_{AG}^0 - b}, \quad Y_1 = \frac{C_{QL1} - C_{QL}^1}{C_{AG}^0 - b}$$

また空塔や充填塔のように装置内外の混合がともに小さい場合には次式を境界条件として採用できる。

$$\left. \begin{aligned} Z=0 \text{ において } X=1, \quad \frac{dY}{dZ} &= 0 \\ Z=1 \text{ において } \frac{dX}{dZ} &= 0, \quad Y=0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

宮内らは二相交流連続装置における流れ方向混合を伴う物質移動を考え、(8) 式の下に(7) 式と類似の式を解き^{9,11)}、これが反応を伴う場合にも適用されることを示しているが¹⁰⁾、充填塔の場合に採用される(9) 式を満足する(7) 式の解は次式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} X &\equiv \frac{C_{AG} - b}{C_{AG}^0 - b} = \sum_{i=1}^2 A_i e^{h_i z/L} \\ Y &\equiv \frac{C_{QL} - C_{QL}^1}{C_{AG}^0 - b} = \sum_{i=1}^4 B_i e^{h_i z/L} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

上式についての詳しいことは付録に記すが、実際によく用いられる充填塔におけるガスの流れのように M_G が大きい場合の解は $M_G \rightarrow \infty$ とした場合の解と一致して来る場合が多い。(7) 式において $M_G \rightarrow \infty$ とすると次式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dZ} + N_{OG}' X &= 0 \\ \frac{d^2 Y}{dZ^2} + M_L \frac{dY}{dZ} + N_{OL}' \cdot M_L \cdot X &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

(9) 式の下に(11) 式を解くと次の(12) 式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} X &\equiv \frac{C_{AG} - b}{C_{AG}^0 - b} = \exp \left(-N_{OG}' \cdot \frac{z}{L} \right) \\ Y &\equiv \frac{C_{QL} - C_{QL}^1}{C_{AG}^0 - b} = A_1 - A_2 \exp \left(-M_L \cdot \frac{z}{L} \right) \\ &\quad + A_3 \exp \left(-N_{OG}' \cdot \frac{z}{L} \right) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

(12) 式における A_i は次式で表わされるものである。

$$A_1 = \left(\frac{A_3 \cdot N_{OG}'}{M_L} \right) \exp(-M_L) - A_3 \exp(-N_{OG}')$$

$$A_2 = \frac{A_3 N_{OG}'}{M_L}$$

$$A_3 = \frac{M_L N_{OL}'}{N_{OG}' (M_L - N_{OG}')}.$$

3. 速い(瞬間)不可逆反応を伴う吸収の場合

被吸収物質 A は気相より液相に移動し、液相中の成分 B と出会った瞬間に $A + \nu B \rightarrow Q$ という不可逆反応を完了するとする。この場合の局部的な吸収速度については

定常拡散に準拠した八田⁵⁾の理論や、不定常拡散に準拠した Sherwood と Pigford¹⁴⁾, Danckwerts²⁾ らの理論があるが、八田の理論に従うと塔単位容積当りの吸収速度 N_A は次式で与えられる。

$$N_A = \left(\frac{C_{AG} - b}{m} + \frac{D_{BL} C_{BL}}{D_{AL} \nu} \right) / \left(\frac{1}{m k_{Ga}} + \frac{1}{k_{La}} \right) \quad (13)$$

液相本体中の反応成分 B の濃度は物質収支より $C_{BL} = C_{BL}^1 - \nu(C_{QL} - C_{QL}^1)$ であるから、これを (13) 式に代入して変形すると次式のようにになる。

$$N_A = K_{Ga} \left[\left(C_{AG} + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - \{b + r(C_{QL} - C_{QL}^1)\} \right] \quad (14)$$

ここに

$$\frac{1}{K_{Ga}} = \frac{1}{k_{Ga}} + \frac{m}{k_{La}} \quad (15)$$

$$r = m \frac{D_{BL}}{D_{AL}} \quad (16)$$

である。(14) 式で表わされる N_A は A 成分の塔内での局所的な移動速度であるが、これはまた液相中での C_{QL} の増加速度でもあるから塔内での気相、液相の濃度変化を与える基礎式は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \bar{E}_G \frac{d^2 C_{AG}}{dz^2} - \bar{u}_G \frac{dC_{AG}}{dz} - \frac{K_{Ga}}{H_G} \left[\left(C_{AG} + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - \{b + r(C_{QL} - C_{QL}^1)\} \right] &= 0 \\ \bar{E}_L \frac{d^2 C_{QL}}{dz^2} + \bar{u}_L \frac{dC_{QL}}{dz} + \frac{K_{Ga}}{H_L} \left[\left(C_{AG} + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - \{b + r(C_{QL} - C_{QL}^1)\} \right] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

(17) 式を無次元化すると、

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 X}{dZ^2} - M_G \frac{dX}{dZ} - N_{OG} \cdot M_G (X - rY) &= 0 \\ \frac{d^2 Y}{dZ^2} + M_L \frac{dY}{dZ} + N_{OL} \cdot M_L (X - rY) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

(18) 式における M_G , M_L は前節において定義したとおりであるが、 N_{OG} , N_{OL} , X , Y は次式で表わされるものである。

$$N_{OG} = \frac{K_{Ga} L}{F_G}, \quad N_{OL} = \frac{K_{La} L}{F_L},$$

$$X = \frac{\left(C_{AG} + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b}{\left(C_{AG}^0 + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b},$$

$$Y = \frac{C_{QL} - C_{QL}^1}{\left(C_{AG}^0 + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b},$$

この場合にも充填塔のように装置内外の混合がともに小さいときには境界条件として (9) 式と同じ式が成り立

つので、(9) 式のもとに (18) 式を解くと、

$$\left. \begin{aligned} X &\equiv \frac{\left(C_{AG} + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b}{\left(C_{AG}^0 + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b} = \sum_{i=1}^4 A_i e^{\lambda_i (z/L)} \\ rY &\equiv \frac{r(C_{QL} - C_{QL}^1)}{\left(C_{AG}^0 + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b} = \sum_{i=1}^4 f_i A_i e^{\lambda_i (z/L)} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

(19) 式についての詳しいことは付録に記すが、 $M_G \rightarrow$ とした場合には (18) 式は次式のようにになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dZ} + N_{OG}(X - rY) &= 0 \\ \frac{d^2 Y}{dZ^2} + M_L \frac{dY}{dZ} + N_{OL} \cdot M_L (X - rY) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

(9) 式のもとに (20) 式を解くと次の (21) 式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} X &\equiv \frac{\left(C_{AG} + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b}{\left(C_{AG}^0 + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b} \\ &= \sum_{i=1}^3 A_i e^{\lambda_i z/L} \\ rY &\equiv \frac{r(C_{QL} - C_{QL}^1)}{\left(C_{AG}^0 + \frac{r C_{BL}^1}{\nu} \right) - b} \\ &= \sum_{i=1}^3 f_i A_i e^{\lambda_i z/L} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

(21) 式における A_i , f_i , λ_i は次の諸式で表わされるのである。

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\lambda_2}{d} \left(1 + \frac{\lambda_2}{N_{OG}} \right) \\ A_2 &= -\frac{\lambda_1}{d} \left(1 + \frac{\lambda_1}{N_{OG}} \right) \\ A_3 &= \frac{1}{d} \left(1 + \frac{\lambda_1}{N_{OG}} \right) \left(1 + \frac{\lambda_2}{N_{OG}} \right) (\lambda_1 e^{\lambda_2} - \lambda_2 e^{\lambda_1}) \\ d &= \left(1 + \frac{\lambda_1}{N_{OG}} \right) \left(1 + \frac{\lambda_2}{N_{OG}} \right) (\lambda_1 e^{\lambda_2} - \lambda_2 e^{\lambda_1}) \\ &\quad + \lambda_2 \left(1 + \frac{\lambda_2}{N_{OG}} \right) - \lambda_1 \left(1 + \frac{\lambda_1}{N_{OG}} \right) \\ f_i &= 1 + \lambda_i / N_{OG} \quad (i=1, 2) \\ f_3 &= 1 \end{aligned}$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} (-\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1^2 - 4\alpha_2})$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} (-\alpha_1 - \sqrt{\alpha_1^2 - 4\alpha_2})$$

$$\lambda_3 = 0$$

ここに α_1 , α_2 は

$$\alpha_1 = N_{OG} + M_L$$

$$\alpha_2 = M_L N_{OG} - r M_L N_{OL}$$

である。

Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Properties of packed beds used in this work

Diameter of raschig ring	Height of packed bed	Specific surface area	Per cent free space
1.2cm	68.2cm	408m ² /m ³	65.4
2.5	76.2	199	72.9

4. 実験装置および操作

充填塔は内径 12.1cm のガラス製円筒で、充填物には 2.5cm および 1.2cm の磁製ラシヒリングを用いた。なお使用した充填物の諸元は Table 1 のとおりである。装置のフローシートは Fig. 1 に示すとおりである。液ホールドアップは液として水を用い重量を直接秤量する方法により求め、苛性ソーダ水溶液による空気流に混入した炭酸ガスの吸収においてはガス流速 (F_G) および液流速 (F_L) は $490 \sim 1300 \text{ m}^3/(\text{m}^2)(\text{hr})$, $0.3 \sim 5 \text{ m}^3/(\text{m}^2)$

Fig. 2 Correlation for H_{OP}

(hr), 液中の苛性ソーダの濃度は $0.006 \sim 0.55$ 規定, 入口ガス中の炭酸ガスは $1.7 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2}$ 気圧, 温度は $15 \sim 33^\circ\text{C}$ の範囲で実験した。吸収液は貯槽において大体所定の温度に加熱しポンプでくみあげて定水位槽から流し予熱器を経て流量を微調節して塔頂へ送入した。ガスについては実験中一定の炭酸ガス濃度のガスを得るために、一つの充填塔 (Fig. 1 の ⑬) において炭酸ガスで飽和された水を作り、それを別の充填塔 (Fig. 1 の ⑮) の塔頂に入れ、塔底から必要な流量の空気を送風機で送って炭酸ガスを放散させ、必要な一定炭酸ガス濃度のガスを得た。この際飽和塔より放散塔への水量を適当に調節することによって化学反応吸収を行なう充填塔 (Fig. 1 の ①) へ入るガス中の炭酸ガスの濃度を適当に変化させた。液、ガスともに塔入口、出口においてその濃度を測定したが、液中の全ナトリウムおよび水酸イオンの濃度は周知の Warder 法を用いて分析し、ガス中の炭酸ガスの分析はガスクロマトグラフを用いた。

5. 実験結果および考察

5.1 液ホールドアップ

直接秤量法によって求めた液ホールドアップの結果は Fig. 2 に示すとおりである。同図中の実線は大竹、樺田ら^{8,13)}が本実験装置と同種の瀧液充填塔において直接秤量法および過渡応答法によって液ホールドアップを求めた結果および Shulman ら¹³⁾の実験結果から求めた実験式 (22), (23) 式の線である。

$$H_{OP} = (1.75 \times 10^3) \left(\frac{\mu^2}{d_p^3 \rho^2 g} \right) \left(\frac{d_p \bar{u}_L \rho}{\mu} \right),$$

$$\left(\frac{d_p \bar{u}_L \rho}{\mu} \right) \leq 500 \quad (22)$$

$$H_{OP} = (7.95 \times 10^3) \left(\frac{\mu^2}{d_p^3 \rho^2 g} \right) \left(\frac{d_p \bar{u}_L \rho}{\mu} \right)^{3/2},$$

$$\left(\frac{d_p \bar{u}_L \rho}{\mu} \right) > 500 \quad (23)$$

Fig. 2 は筆者らの結果が大竹、樺田ら^{8,13)}および Shulman ら¹⁵⁾の実験結果とよく合っていることを示している。

5.2 液平均混合係数

非瞬間擬一次不可逆反応を伴う吸収において $\gamma > 5$ の場合を考えると、(3), (4), (5) 式ともに $\beta = \gamma$ となり、 $\beta k_L (= k_L') = \sqrt{k(C_{BL})_{av} D_{AL}}$ となって、吸収速度は液の流動状態に無関係となる。したがってこの場合の有効接触面積 a_{it} は全気液接触面積に近くなると考えられ、このことは先の実験¹⁵⁾によっても認められている。したがって (2) 式より

$$\frac{1}{K_G' a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{m}{(\sqrt{k(C_{BL})_{av} D_{AL}}) a_{it}} \quad (24)$$

となる。非瞬間擬一次反応を伴う吸収においては一般に気相抵抗は液相抵抗にくらべて無視し得る場合が多く、(24) 式の右辺第 1 項は第 2 項にくらべて無視小となる場合が多いが、無視し得ない場合でもあらかじめガス側抵抗を測定しておけば、 a_{it} は既報¹⁵⁾のようにして求めることができるので、反応速度定数 k , A の液相拡散係数 D_{AL} 、平衡恒数 m の既知の系においては (24) 式より $K_G' a$ を算出することができる。したがってそれらの物性定数の既知の系の非瞬間擬一次不可逆反応を伴う吸収を $\gamma > 5$ の範囲で行なった場合、 N_{OG}' , N_{OL}' を算出することができるので (12) 式においては M_L の中の $\bar{E}_L$ だけが未知の値となる。すなわちこの種の化学吸収をガスの流れが押し出し流れの状態で行ない、液相生成物の濃度 C_{GL} の変化を測定し (12) 式に代入することによって液の平均混合係数 $\bar{E}_L$ を求めることができる。

$\gamma > 5$ の非瞬間擬一次不可逆反応を伴う吸収として、液相容量係数が苛性ソーダの濃度の 1/2 乗に比例する範囲の苛性ソーダ水溶液による炭酸ガスの吸収を行ない、生成物炭酸ソーダの濃度変化を測定し、(12) 式に代入することにより液平均混合係数 $\bar{E}_L$ を求めた。この際の炭酸ガスと苛性ソーダとの反応は現在のところ次の二つが主反応と考えられている。

ここで (26) 式の反応は (25) 式の反応にくらべてきわめて速く、(25) 式の反応が律速段階と考えられている。

Fig. 3 Correlation for apparent longitudinal dispersion coefficients of liquid

無限希薄の場合の (25) 式の反応の反応速度定数 k には Faurholt¹⁾, Nijssing ら¹²⁾のデータを用い、一定温度におけるその反応速度定数のイオン強度による変化については Nijssing ら¹²⁾が実験的に次の (27) 式のような関係を求めているので、これに従ってイオン強度について補正した。

$$k = k_0 \times 10^{0.133I} \quad (27)$$

溶液中における炭酸ガスの拡散係数は Arnold¹⁾ の水中におけるデータを基にして、液の絶対温度に正比例し、液粘度の 0.85 乗に逆比例するという Nijssing ら¹²⁾の求めた実験的な関係を用いて溶液中の拡散係数を求めた。苛性ソーダ水溶液の密度、粘度は Hitchcock ら⁷⁾のデータを用いた。苛性ソーダ水溶液の塩類効果を考慮したヘンリー恒数は Van Krevelen ら¹⁷⁾の方法によって求めた。(24) 式より $K_G' a$ を求める場合のガス側の抵抗は吉田、小柳¹⁸⁾の本実験装置と同種の充填塔におけるメタノール蒸気の水による吸収の結果を用い、またこの範囲の化学吸収に有効な接触面積 a_{it} には前報¹⁵⁾の結果を用いた。実験結果は Fig. 3 に示すとおりである。同図中の実線は大竹、樺田ら^{8,13)}が残余濃度曲線法および過渡応答法によって求めた液平均混合係数の実測値より求めた実験式 (28) の線であって、筆者らの実験値ともよく合っていることを示している。

$$\left(\frac{\bar{E}_L \rho}{\mu} \right) = (2.50) \left(\frac{d_p \bar{u}_L \rho}{\mu} \right) \left(\frac{H_L}{H_{OP}} \right) \quad (28)$$

Fig. 3 に示された結果より、 $\gamma > 5$ の範囲の非瞬間擬一次反応を伴う吸収を行ない、生成物の濃度変化を実測することによって液平均混合係数を求め得ることが知られる。

5.3 液相中の生成物の濃度変化 (生成量)

瞬間反応を伴う吸収としては 30~33°C において、非瞬間擬一次反応を伴う吸収としては 15~20°C において苛性ソーダによる炭酸ガスの吸収を行ない、おのおのの

	lin. Raschig ring	1/2 in. Raschig ring
Relatively slow 1st-order irreversible reaction	○	△
Infinitely rapid irreversible reaction	●	▲

Fig. 4 Comparisons between $(C_{QLO}-C_{QL}')_{obs.}$ and $(C_{QLO}-C_{QL}')_{calc.}$ calculated by means of Eqs. (12) and (21)

	lin. Raschig ring	1/2 in. Raschig ring
Relatively slow 1st-order irreversible reaction	○	△
Infinitely rapid irreversible reaction	●	▲

Fig. 5 Comparisons between $(C_{QLO}-C_{QL}')_{obs.}$ and $(C_{QLO}-C_{QL}')_{calc.}$ calculated by means of Eqs. (31) and (32)

場合において液相における反応生成物炭酸ソーダの濃度変化を実測し、(21)式および(12)式よりの計算値と比較した。おのおのの場合の液ホールドアップおよび液平均混合係数は前記の実験結果より求めた。化学吸収の液相容量係数は前報¹⁹⁾に従って求めたが、ただその反応吸収を行なったときと同一条件の場合の物理吸収の液相容量係数は液混合の影響をも考慮して求めた大竹ら¹⁴⁾の実験結果より求めた。水酸イオンと炭酸ガスの液相拡散係数に及ぼす溶液中における温度、粘度などの影響が等しいとすると、それらの拡散係数の比は一定となり、Nijssingら¹²⁾に従ってその比として1.67の値を用い、瞬間反応を伴う吸収の実験結果の理論解との比較に用いた。液相反応生成物炭酸ソーダの濃度の変化量すなわち生成量の実測値と(12)式および(21)式よりの計算値とを比較するとFig. 4のようになって、両者はだいたい±10%の範囲内でよく合っている。

これにたいして今ガスの流れとともに液の流れも押し出し流れであるとする、すなわち(7)式および(18)式において $M_G \rightarrow \infty$, $M_L \rightarrow \infty$ とすると次式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dZ} + N_{OG}'X &= 0 \\ \frac{dY}{dZ} + N_{OL}'X &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dZ} + N_{OG}(X - rY) &= 0 \\ \frac{dY}{dZ} + N_{OL}(X - rY) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

(9)式の下に(29), (30)式を解くと C_{QL} については次の(31), (32)式のようになる。

非瞬間擬一次不可逆反応を伴う場合、

$$\frac{C_{QL} - C_{QL}'}{C_{AG}^0 - b} = \frac{N_{OL}'}{N_{OG}'} \left\{ \exp\left(-N_{OG}' \frac{Z}{L}\right) - \exp\left(-N_{OG}'\right) \right\} \quad (31)$$

瞬間不可逆反応を伴う場合

$$\frac{C_{QL} - C_{QL}'}{\left(C_{AG}^0 + \frac{\gamma C_{BL}^1}{\nu}\right) - b} = \frac{\exp(-\alpha) - \exp\left(-\alpha \frac{Z}{L}\right)}{r \exp(-\alpha) - \frac{N_{OG}}{N_{OL}}} \quad (32)$$

(32)式においては $\alpha = N_{OG} - rN_{OL}$ である。Fig. 4に示したデータと同一のデータについて、上の(31)式および(32)式より求めた炭酸ソーダの生成量の計算値と実測値とを比較するとFig. 5に示すようになって、明らかに計算値は実測値より大であって、液相生成物の生成量の算出には液混合の影響を考慮しなければならないことを示している。特に反応量が大きくなるにしたがって混合の影響が大きくなって、この傾向は理論解とも良く一致している。

6. 結 論

以上の実験結果より $\gamma > 5$ の範囲の非瞬間擬一次不可逆反応を伴う吸収を行ない、液相の反応生成物の濃度変化を実測することにより液平均混合係数を求め得ることがわかった。

充填塔における化学反応吸収の液相濃度分布に及ぼす液混合の影響は少なくなく、特に反応率の大きい場合には混合の影響を無視することはできない。そこで非瞬間擬一次不可逆反応および瞬間不可逆反応を伴う吸収の液相反応生成物の濃度分布は液混合の影響を考慮した(12)式および(21)式によって推算するのが合理的である。したがってそれらの場合の所要の吸収率あるいは反応生成量を得るための充填高さを求めるためにも(12)式および(21)式を用いるのが妥当である。

付 録

本実験におけるガス流速の範囲ではガスの流れは押し出し流れと仮定して解いた(12)式および(21)式によって反応生成量を推算できることが判ったが、ガス混合の影響を考慮しなければならない場合には(10)式および(19)式によって推算すべきであると考えられる。すなわち、

非瞬間擬一次不可逆反応を伴う場合：

気相液相の流体濃度を与える基礎式としては(7)式が成立し、充填塔の場合に採用される(9)式の条件にたいする(7)式の解は(10)式のとおりである。(10)式における A_i , λ_i , B_i , δ_i は次の諸式で表わされるものである。

$$A_1 = \frac{(1-\alpha) \exp \left[\frac{1}{2} M_G(1-\alpha) \right]}{(1-\alpha) \exp \left[\frac{1}{2} M_G(1-\alpha) \right] - (1+\alpha) \exp \left[\frac{1}{2} M_G(1+\alpha) \right]}$$

$$A_2 = \frac{(1+\alpha) \exp \left[\frac{1}{2} M_G(1+\alpha) \right]}{(1+\alpha) \exp \left[\frac{1}{2} M_G(1+\alpha) \right] - (1-\alpha) \exp \left[\frac{1}{2} M_G(1-\alpha) \right]}$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} M_G(1+\alpha), \quad \lambda_2 = \frac{1}{2} M_G(1-\alpha)$$

$$B_1 = -\frac{1}{2M_L} \left[B_3 \left\{ M_G(1+\alpha) \exp(-M_L) + 2M_L \exp \left(\frac{1}{2} M_G(1+\alpha) \right) \right\} \right]$$

$$+ B_4 \left\{ M_G(1-\alpha) \exp(-M_L) + 2M_L \exp \left(\frac{1}{2} M_G(1-\alpha) \right) \right\} \Bigg]$$

$$B_2 = \frac{M_G}{2M_L} \{ B_3(1+\alpha) + B_4(1-\alpha) \}$$

$$B_3 = -\frac{4A_1N_{OL}'M_L}{M_G(1+\alpha)\{M_G(1+\alpha)+2M_L\}}$$

$$B_4 = -\frac{4A_2N_{OL}'M_L}{M_G(1-\alpha)\{M_G(1-\alpha)+2M_L\}}$$

$$\delta_1=0, \quad \delta_2=-M_L, \quad \delta_3=\lambda_1, \quad \delta_4=\lambda_2$$

ここに

$$\alpha = \sqrt{1 + 4 \frac{N_{OG}'}{M_G}}$$

である。

瞬間不可逆反応を伴う場合：

気液両相の濃度にたいする基礎式としては(18)式が成立するが、(9)式のもとに(18)式を解くと(19)式の解が得られる。(19)式における A_i , f_i および λ_i は次の諸式で表わされるものである。

$$A_1 = \frac{1}{A} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & f_2e^{\lambda_2} & f_3e^{\lambda_3} & f_4e^{\lambda_4} \\ 0 & \lambda_2e^{\lambda_2} & \lambda_3e^{\lambda_3} & \lambda_4e^{\lambda_4} \\ 0 & f_2\lambda_2 & f_3\lambda_3 & f_4\lambda_4 \end{vmatrix}$$

$$A_2 = \frac{1}{A} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ f_1e^{\lambda_1} & 0 & f_3e^{\lambda_3} & f_4e^{\lambda_4} \\ \lambda_1e^{\lambda_1} & 0 & \lambda_3e^{\lambda_3} & \lambda_4e^{\lambda_4} \\ f_1\lambda_1 & 0 & f_3\lambda_3 & f_4\lambda_4 \end{vmatrix}$$

$$A_3 = \frac{1}{A} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ f_1e^{\lambda_1} & f_2e^{\lambda_2} & 0 & f_4e^{\lambda_4} \\ \lambda_1e^{\lambda_1} & \lambda_2e^{\lambda_2} & 0 & \lambda_4e^{\lambda_4} \\ f_1\lambda_1 & f_2\lambda_2 & 0 & f_4\lambda_4 \end{vmatrix}$$

$$A_4 = \frac{1}{A} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ f_1e^{\lambda_1} & f_2e^{\lambda_2} & f_3e^{\lambda_3} & 0 \\ \lambda_1e^{\lambda_1} & \lambda_2e^{\lambda_2} & \lambda_3e^{\lambda_3} & 0 \\ f_1\lambda_1 & f_2\lambda_2 & f_3\lambda_3 & 0 \end{vmatrix}$$

$$A = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ f_1e^{\lambda_1} & f_2e^{\lambda_2} & f_3e^{\lambda_3} & f_4e^{\lambda_4} \\ \lambda_1e^{\lambda_1} & \lambda_2e^{\lambda_2} & \lambda_3e^{\lambda_3} & \lambda_4e^{\lambda_4} \\ f_1\lambda_1 & f_2\lambda_2 & f_3\lambda_3 & f_4\lambda_4 \end{vmatrix}$$

$$f_i = 1 + \frac{\lambda_i}{N_{OG}} - \frac{\lambda_i^2}{N_{OG}M_G} \quad (i=1, 2, 3, 4)$$

$$\lambda_1=0$$

$$\lambda_2 = \frac{\alpha_1}{3} + 2\sqrt{p} \cos\left(\frac{v}{3}\right)$$

$$\lambda_3 = \frac{\alpha_1}{3} + 2\sqrt{p} \cos\left(\frac{v}{3} + \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$\lambda_4 = \frac{\alpha_1}{3} + 2\sqrt{p} \cos\left(\frac{v}{3} + \frac{4\pi}{3}\right)$$

ここにおける v は次の関係で与えられる 0 と π との間の角である。

$$\cos v = \frac{q}{p^{3/2}}$$

p, q は次式で表わされるものである。

$$p = \left(\frac{\alpha_1}{3}\right)^2 + \frac{\alpha_2}{3}$$

$$q = \left(\frac{\alpha_1}{3}\right)^3 + \frac{\alpha_1\alpha_2}{6} + \frac{\alpha_3}{2}$$

また $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ は次式で与えられるものである。

$$\alpha_1 = M_G - M_L$$

$$\alpha_2 = N_{OG}M_G + M_GM_L + rN_{OL}M_L$$

$$\alpha_3 = M_GM_L - rN_{OL}M_GM_L$$

〔付 記〕 本研究にあたり、その研究費の一部は文部省科学研究費によった。ここに厚く感謝する。なお実験に当り御協力下さった松井宏安、松村弘、松本修策、長尾和宏、森岡正夫の諸君に感謝の意を表したい。

Nomenclature

- a : effective interfacial area per unit volume of the packed column [m^2/m^3]
 a_{it} : total interfacial area per unit volume of the packed column [m^2/m^3]
 b : constant in the equilibrium distribution relation
 C : concentration [$\text{kg-mole}/\text{m}^3$]
 D : diffusion coefficient [m^2/hr]
 d_r : size of Raschig ring [m]
 $\bar{E}$: apparent longitudinal dispersion coefficient [m^2/hr]
 F : superficial volumetric flow rate per unit cross-section of the apparatus [$\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}$]
 g : gravitational constant [m/hr^2]
 H_G, H_L : total holdup of gas and liquid, respectively
 H_t, H_{OP} : total and operating holdup of liquid, respectively
 I : ionic strength, i. e. $(1/2) \sum c_i \delta_i^2$ where c_i is concentration of ion i and δ_i is its valency [$\text{kg-ion}/\text{m}^3$]
 K_G, K_G' : overall coefficients for physical and chemical absorption [m/hr]
 k_G, k_L : gas phase and liquid phase mass transfer coefficients, respectively [m/hr]
 k_L' : liquid phase coefficient for chemical absorption [m/hr]
 k : reaction rate constant for second-order reaction [$\text{m}^3/\text{kg-mole}\cdot\text{hr}$]
 k_0 : k at infinite dilution [$\text{m}^3/\text{kg-mole}\cdot\text{hr}$]
 L : total height of the packed bed [m]
 m : constant in the equilibrium distribution relation

- N_A : rate of absorption per unit volume of the packed column [$\text{kg-mol}/\text{m}^3\cdot\text{hr}$]
 $\bar{u}$: mean linear velocity defined as L/θ [m/hr]
 Z : ratio defined as z/L
 z : height from the bottom of the packed bed [m]
 β : reaction factor defined as k_L'/k_L
 γ : ratio defined as $\sqrt{k(C_{BL})_{av} D_{AL}}/k_L$ [hr]
 θ : residence time [hr]
 μ : liquid viscosity [$\text{kg}/\text{m}\cdot\text{hr}$]
 ρ : liquid density [kg/m^3]

Subscript :

- A : refers to reactant A
 B : refers to reactant B
 calc : refers to the values calculated
 G : refers to gas phase
 i : refers to the values at gas-liquid interface
 L : refers to liquid phase
 obs. : refers to the values observed
 Q : refers to product Q
 0 : refers to the values at $Z=0$, i. e. the bottom of the packed bed
 1 : refers to the values at $Z=1$, i. e. the top of the packed bed

Superscript :

- 0 : refers to the values in the feed to the bottom of the packed bed
 1 : refers to the values in the feed to the top of the packed bed

Literature cited

- 1) Arnold, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3937 (1930)
- 2) Danckwerts, P. V.: *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 300 (1950)
- 3) Danckwerts, P. V.: *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 456 (1955)
- 4) Faurholt, C.: *J. Chim. Physique*, **21**, 400 (1924)
- 5) Hatta, S.: *J. Soc. Ind. Chem. (Japan)*, **31**, 869 (1928)
- 6) Hatta, S.: *J. Soc. Ind. Chem. (Japan)*, **35**, 1389 (1932)
- 7) Hitchcock, L. B. and J. S. McIlhenny: *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 461 (1935)
- 8) Kunugita, E., T. Otake and K. Yoshii: *Chem. Eng. (Japan)*, **26**, 672 (1962)
- 9) Miyauchi, T.: US-AEC-UCRL, 3911, Aug. (1957)
- 10) Miyauchi, T., K. Nakano, K. Obata and S. Kimura: *Chem. Eng. (Japan)*, **26**, 999 (1962)
- 11) Miyauchi, T. and T. Vermeulen: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **2**, 113 (1963)
- 12) Nijsing, R. A. T. O., R. H. Hendriks and H. Kramers: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 88 (1959)
- 13) Otake, T. and E. Kunugita: *Chem. Eng. (Japan)*, **22**, 144 (1958)
- 14) Otake, T., E. Kunugita and A. Kawabe: *Chem. Eng. (Japan)*, **23**, 81 (1959)
- 15) Shulman, H. L., C. F. Ullrich and N. Welles: *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 247 (1955)
- 16) Sherwood, T. K. and R. L. Pigford: "Absorption and Extraction" 2nd ed., p. 332, McGraw-Hill (1952)
- 17) Van Krevelen, D. W. and P. J. Hoftijzer: *Chim. Industr. XXI eme. Congr. Int. Chim. Industr.*, p. 168, (1948)
- 18) Yoshida, F. and T. Koyanagi: *A. I. Ch. E. Journal*, **8**, 309 (1962)
- 19) Yoshida, F. and Y. Miura: *A. I. Ch. E. Journal*, **9**, 331 (1963)