Nomenclature

A : cross-sectional area of froth	[sq·m]	leaving and in the middle of plate respectively	[—]
D_E : eddy diffusivity	[sq·m/sec]	x_0 : mole fraction of component in liquid fed to plate	[—]
$(E_{MV})_1, (E_{MV})_0, (E_{MV})_{1/2}$: gas-phase plate efficiency defined by Eq. (7), (8), (9), respectively	[—]	x_g : tracer concentration at the injector grid	[—]
E_{OG} : gas-phase point efficiency	[—]	x_{n+1}^* : mole fraction of component in liquid in equilibrium with vapor entering plate	[—]
G : gas rate	[moles/sec]	y_n, y_{n+1} : mole fraction of component in vapor leaving and entering plate respectively	[—]
L : liquid rate	[moles/sec]	$(y_n)_{av}, (y_{n+1})_{av}$: average mole fraction of component in vapor leaving and entering plate respectively	[—]
m : slope of equilibrium curve	[—]	$y^*, y_n^*, y_{n-1}^*, (y_n^*)_{1/2}$: mole fraction of component in vapor in equilibrium with liquid on, leaving, entering and in the middle of plate respectively	[—]
Pe : Peclet number, $Z_L^2/(D_E t_L)$	[—]	z : distance from inlet weir	[m]
R' : slope of operating line	[—]	Z_L : total plate length	[m]
t_L : average time of contact of liquid with gas	[sec]	λ : m/R'	[m]
V : froth velocity	[m/sec]	ρ_L : froth density	[moles liquid/cu·m froth]
w : fraction of total distance from plate inlet to plate outlet	[—]		
x : mole fraction of component at point on plate	[—]		
$x_n, (x_n)_{1/2}$: mole fraction of component in liquid			

Literature cited

- Anderson, J. E.: Sc. D. thesis, Mass. Inst. Technol., Cambridge (1954)
- Delaware, University of: "Tray Efficiencies in Distillation Columns", Dec. 1. 1958, A. I. Ch. E. Report
- Dieter, K. and F. G. Hundertmark: *Chemie-Ing.-Techn.*, **35**, 620 (1963)
- Gerster, J. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 645 (1961)
- Manning, E. et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 2051 (1957)
- Michigan, University of: "Tray Efficiencies in Distillation Columns" Mar. 1. 1960, A. I. Ch. E. Report
- O'Connell, H. E. et al.: *Chem. Eng. Progr.*, **51**, 232(1951)
- Onda, K.: *Chem. Eng. (Japan)*, 1st. Symposium Dec. 1. 1962
- Warzel, L.: Ph. D. thesis, Univ. of Michigan, Ann Arbor

多管型濡壁反応吸収塔による炭酸アンモニウム 水溶液生成中規模試験*

小久保 良**・富田 憲造**
鈴木 泰夫**

緒 言

アンモニア、炭酸ガスの混合ガスを水に吸収させて濃厚な炭酸アンモニウム溶液を生成する場合には、吸収反応と同時に溶解・反応熱を除去するための冷却が必要である。冷却を伴う吸収の例として塩酸の生成が知られており、外部冷却濡壁塔を用いた2, 3の研究^{2, 3, 5-7, 10)}がある。著者らはこれにない、アンモニア、炭酸ガスの水

による吸収について外部冷却並流濡壁塔の吸収特性を検討して既報⁹⁾に述べ、大型装置に拡大する場合には炭酸ガスの不足量を追加吸収させるための充填塔を組合わせることを提案した。

装置を大型化するにあたって濡壁塔は管内吸収、套側冷却の多管型となるが、各個の吸収管に対するガス、水流量にバラツキを生じ総合的吸収効率が低下する恐れ⁹⁾がある。

* <Production of Aqueous Ammonium Carbonate in a Combined Absorbers of Multiple Pipes Wetted-Wall Column and Packed Column>

Received on August 19, 1963

** Ryō Kokubo, Kenzō Tomita, Yasuo Suzuki (Nissan Chemical Industries Ltd., Toyama Laboratory, Sasakura, Fuchūmachi, Neigun, Toyama-ken, Japan)

したがって、9本の吸収管をもつ中規模多管型濡壁塔を用いて流量のパラッキと総合吸収効率の関係を検討し、引続いて充填塔を組合せた複合試験装置を製作し炭酸アンモニウム溶液の連続生成について調べた。

1. 多管型濡壁塔における分配と吸収率

1.1 試験装置および操作法

試験装置のフローシートを Fig. 1 に示す。アンモニアはポンプで気化し、蓄圧タンク (3~6 [atm]) を通って FRC-1 によって流量制御され多管型濡壁塔の頂部に供給される。炭酸ガスは工業用原料ガスの配管から分岐し、ブロワーで昇圧され FRC-2 で流量制御された後、塔頂部へ供給される。

多管型濡壁塔の詳細を Fig. 2 に示す。吸収管としてステンレス (SUS-32) 引抜管 $d_i/d_o=25/30$ [mm] をえらび、高さは工業装置の場合製作上の長さの制限および機械精度などからみて 10 [m] 程度が適当と思われるが、本試験においては軒高 11 [m] の建屋内に設置するために $Z=7$ [m] とした。吸収管は 9 本で直径 220 [mm] の円周上に配列され、塔頂には吸収水流入による水面の波立ちを防ぐため中心部に直径 120 [mm] の分散円筒を取付け、またガス流入による水面の乱れを防ぎガスの混合も促進するためにアンモニア、炭酸ガスは対称的に接線方向から送入されその下に整流板が設けてある。

装置製作上からみて多数の吸収管上端を精度よく同一平面内におくことは困難と考えられるので、Fig. 3 に示すように各吸収管の上端にネジを切り V ノッチ 4 コを有する堰を取付け、人為的な吸収水量の平均化ができるようになっている。

塔底には、中心から放射状に 8 区分された各管毎の液捕集器を取付け生成液を各個に採取し、また全部一括して捕集する場合には区分のないものを使用する。

冷却水は吸収水と向流に套側へ供給し、なお塔底部の未吸収ガス排出部においてはカルバミン酸アンモニウム固体の析出⁹⁾を防ぐため希薄な水溶液として回収・分析した。操作開始後 20~30 [min] で定常状態に達するから、それ以後で各特性値を測定⁹⁾する。

1.2 操作条件

濡壁塔の下部においては、ガス・液の相対速度が減少し、また溶液中の有効アンモニア濃度が低下するため炭酸ガスの吸収速度はきわめて小さくなる⁹⁾。したがって主吸収塔としての濡壁塔においてはアンモニアの全量と、目標炭酸ガス吸収量の 80~90% を吸収させ、また溶解・反応熱の大部分を除去させることを目的とする。

したがって生成させる炭酸アンモニウム溶液の目標濃

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

① Steam jacket
② Gas baffle
③ Liquid distributor
④ Weir
⑤ Absorption pipe
⑥ Washing pipe for analysis

① Weir
② V notch
③ Screw
④ Absorption pipe
⑤ Fixed pipe sheet

Fig. 3

The weir attached to the top of pipe

Fig. 2 Detail of wetted-wall column with multiple pipes

度 $4.8 \text{ [kg-mole/m}^3\text{]}$ に対応する吸収水とアンモニア・炭酸ガスの流量を定め濡壁塔へ供給する。操作条件を Table 1 に示す。

1.3 試験結果および考察

1) 吸収水の分配 各吸収管の上端に取付けた堰の上面をほぼ水平面にそろえ、水だけを流した場合には平均流量に対して最大 $\pm 40\%$ 程度のバラツキが認められる。

これに対して各吸収管毎に堰を上下して吸収水量を測

Fig. 4 Distribution of gas and water amount for each pipe

Fig. 5 Absorption efficiency of carbon dioxide

Table 1 Operating conditions in wetted-wall column with multiple pipes

Number of absorption pipes	n	6, 9
Rate water per unit periphery	Γ [kg/m $\cdot$ hr]	76.3~229
Reynolds number of water	$(Re)_L$	74.5~224
Mass velocity of ammonia gas	G_{NH_3} [kg/m $\cdot$ hr]	2,680~8,040
Molar ratio	CO_2/NH_3	(0.8~0.9)/2

定しつつ調整すればバラツキを $\pm 5\%$ 程度まで少なくすることができる。しかし大規模な装置ではきわめて多数の吸収管を使用し人為的調整は困難と考えられ、かつその機会も十分にえられないから、分配にバラツキを含む場合の総合的吸収効率に着目して取扱うのが实际的であると思われる。

2) ガスの分配と総合吸収効率 吸収管の上端に取付けられた堰を人為的に調整することなしに吸収操作を行ない各管毎に生成液、未吸収ガスを計量・分析した結果、ガスの分配にきわめて大きいバラツキを生じることがわかった。操作条件によって多少異なるがバラツキの幅は平均流量に対して $-90 \sim +130\%$ に達する。したがって個々の管についてみると吸収水とガスの流入比率に差異を生じ、目標濃度に対応する化学量論的流量比（たとえば $\Gamma=114 \text{ [kg/m}^3\text{hr]}$ に対しては $G_{NH_3}=4000 \text{ [kg/m}^3\text{hr]}$ ）を仮に 1 とすれば、 G_{NH_3}/Γ の値は $0.12 \sim 1.8$ の範囲で変化する。このために各管毎に生成する溶液の組成・濃度が異なったものとなる。これらバラツキの例として平均吸収水量 $\Gamma=114 \text{ [kg/m}^3\text{hr]}$ 、管数 $n=6$ （9 本中 3 本をめぐらにする）の場合の各吸収管毎の吸収水・ガス量の平均値に対する差異を Fig. 4 に示す。

一方このような各管毎のバラツキを含んだまま生成液および未吸収ガスを一括して捕集し、総合的な吸収率を算出するとアンモニアについては $\eta_{NH_3} > 99\%$ ときわめて高い値を示しほぼ完全に吸収されていることがわかる。また炭酸ガスについてみると Fig. 5 に示すように比較的高い値を維持し、 $(Re)_L < 200$ の範囲で $\eta_{CO_2} > 91\%$ である。

多管型濡壁塔におけるアンモニア対炭酸ガスの供給モル比は、単一塔の場合⁸⁾に基準にとった値とやや異なっているため同一基準の比較は行ないにくい、多管型濡壁塔 ($n=9$) の総合的炭酸ガス吸収量と単一塔の吸収量を 9 倍した値を比較して Fig. 6 に示す。すなわち単一塔の場合（分配が均一に行なわれた場合に相当する）に比し多管型濡壁塔における吸収量の低下は約 $14 \sim 18\%$ とみなすことができる。

この吸収量の低下は各吸収管に対する吸収水・ガス流量のバラツキによるものと思われる。Fig. 4 に示したように吸収水量のバラツキよりもガス量のそれが大きいために、吸収管には比較的濃厚な溶液を生成するものと反対に希薄な溶液を生成するものを生じ、濃厚な場合には気液平衡関係および移動量などからみて炭酸ガスの吸収率低下を起すことが考えられる。

この点を実証するために、種々の高さの単一濡壁塔を用いて化学量論的流量比以外の条件について検討した結果、濃厚な溶液を生成する場合に吸収率の低下が認めら

れる。たとえば目標濃度の1.8倍の溶液を生成する場合には、炭酸ガス吸収率は目標濃度の場合に比し約20%減の値となる。このことから、多管型濡壁塔における総合的な吸収量の低下は、いくつかの吸収管における濃厚液の生成とこれに伴う吸収率の低下によることが明らかになった。

2. 複合装置による連続操作

多管型濡壁塔の装置特性がほぼ明らかになったので、これに対して能力の釣合った充填塔を組合せて一連の装置を製作し溶液の製造を目的とする連続操作を行なった。

2.1 試験装置および操作法

試験装置の概要をFig. 7に示す。主吸収塔とみなされる多管型濡壁塔においては約90%炭酸化 ($\text{CO}_2/\text{NH}_3 \approx 0.9/2$) にとどめ、充填塔においては必要炭酸化に対する補足量の炭酸ガスを吸収させることを目的とする。したがってカルバミン酸生成反応を伴う吸収^{1,4,11-14)}として設計を行ない内径 $d_i=156\text{mm}$ 、全高1.9mの硬質塩化ビニル製円筒に10mmのラシヒリングを高さ $Z=1.47\text{m}$ となるように充填した。また循環系には長さ3mの二重管型液冷却器を取付けられている。

アンモニア、炭酸ガスおよび吸収水はそれぞれ流量調節計によって所定量ずつ供給され、流量範囲は $\Gamma=76.3 \sim 153 [\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}]$ でこれに対応して $G_{\text{NH}_3}=2680 \sim 5370 [\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}]$ とした。目標とする溶液の炭酸化度は、次工程における反応上の制約により $0.95/2$ とすることがのぞましい。この炭酸ガスの90%が濡壁塔に供給され、残り10%と濡壁塔の未吸収ガスは充填塔へ供給される。生成液は充填塔底のオーバーフロー管からU字型液封を経て取り出す。

2.2 試験結果および考察

試験1回当りの操作時間は10.5~241[hr]にわたり、かつ設定流量が異なるにもかかわらず、えられた溶液の組成はそれぞれの目標値(たとえば炭酸アンモニウム $4.54 [\text{kg}\cdot\text{mole}/\text{m}^3]$ 、遊離アンモニア $0.48 [\text{kg}\cdot\text{mole}/\text{m}^3]$)に對しきわめて近接して安定した状態でえられる。すなわち目標値に対する差異は1~2%程度であり、経時変化もほとんど認められない。

アンモニアは濡壁塔でほぼ完全に吸収され、充填塔を経た後の未吸収損失は無視できる。また炭酸ガスについても充填塔が有効に働き99%以上の吸収率を示すため未吸収損失は僅少である。生成流量は設定流量によって変化し $81 \sim 162 [\text{kg}/\text{hr}]$ であるが、充填塔においては吸収反応の発熱による塔底部の液温度上昇を少なくするため、生成流量の約3倍を循環させ系内の冷却器によって

Fig. 6 Comparison of absorption rate of carbon dioxide for multiple pipes in total and single pipe (measured N_{CO_2} multiplied by nine)

Fig. 7 Flow diagram of combined set of apparatus in pilot plant scale

塔頂の液温度を約 $20 [^{\circ}\text{C}]$ に維持して塔底部の液温度を $25 [^{\circ}\text{C}]$ 以下にした。

以上の結果からみて多管型濡壁塔と充填塔の装置組合せは炭酸アンモニウム溶液製造に適したプロセスであるといえる。工業的規模の装置に拡大する場合には濡壁塔はまず製作上の観点から塔高を約 $10 [\text{m}]$ にとり、処理すべき量、管径、ピッチ、管の総表面積と冷却効果を勘案して必要本数を決めればよい。 $d_i=25 [\text{mm}]$ の管を使用する場合には吸収水量の範囲は $\Gamma=100 \sim 150 [\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}]$ が適当である。また充填塔については反応を伴う吸

収として既往の設計法を適用すればよい。

結 言

アンモニア・炭酸ガスの混合ガスを水に吸収させ濃厚な炭酸アンモニウム溶液を製造する装置として、並流多管型濡壁塔と向流充填塔の組合せが適することに着目し、まず多管型濡壁塔の特性を検討し引続いてこれらを組合せた中規模装置を用いた連続操作を行なって次の結論をえた。

1) 多管型濡壁塔の各管に対するガス・水の分配には大きなバラツキを伴うが、総合的な吸収量は単一塔の化学量論的流量比の場合に比して僅かな減少にとどまり、吸収率も比較的高い値を維持する。

2) 多管型濡壁塔と充填塔を組合せた中規模装置による連続操作を行なった結果、複合装置全体の吸収効率はきわめて高く目標とする炭酸アンモニウム溶液が安定した組成でえられることを知った。

〔付 記〕 本研究をまとめるにあたり御指導を賜った早稲田大学城塚教授ならびに日産化学工業(株)角田研究所長に厚く謝意を表します。また発表を許可された日産化学工業(株)に厚く感謝いたします。

Nomenclature

(CO₂/NH₃): molar ratio [—]

d_i : inside diameter of column [mm]
 d_o : outside diameter of column [mm]
 G_{NH_3} : mass velocity of ammonia gas [kg/m²·hr]
 N_{CO_2} : absorption rate of carbon dioxide [kg-mole/hr]
 n : number of absorption pipes [—]
 $(Re)_L$: Reynolds number of water [—]
 Z : height of wetted-wall column [m]
 η : absorption efficiency [—]

Literature cited

- 1) Andrew, S. P. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 279 (1954)
- 2) Coul, J. et al.: *Chem. Eng. Prog.*, **45**, 525 (1949)
- 3) Dobratz, C. J., et al.: *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 611 (1953)
- 4) Fujita, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **18**, 73 (1954)
- 5) Gaylord, W. M.: *Chem. Eng.*, **57**, No. 11, 286 (1950)
- 6) Gaylord, W. M. and Miranda, M. A.: *Chem. Eng. Prog.*, **53**, 139 (1957)
- 7) Hatfield, M. R.: *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **42**, 121 (1946)
- 8) Kokubo, R., Tomita, K., Yokomichi, K.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng. Japan)*, **27**, 831 (1963)
- 9) Meyer, R. J., Dietsch, E.: *Gmelins Handbuch, Ammonium*, **23**, 327 (1936)
- 10) Oldershaw, G. F. et al.: *Chem. Eng. Prog.*, **43**, 371 (1947)
- 11) Sarukhanyan, T. A. and Belopoliskii, A. P.: *J. Applied Chem. (U. S. S. R.)*, **27**, 142 (1954)
- 12) Sarukhanyan, T. A. and Belopoliskii, A. P.: *ibid.*, **27**, 712 (1954)
- 13) Sarukhanyan, T. A. and Belopoliskii, A. P.: *ibid.*, **27**, 823 (1954)
- 14) Van Krevelen, D. W.: *Rec. Trav. Chim.*, **68**, 191 (1949)

多孔板を用いた塩化リチウム水溶液による減湿について*

東 畑 平一郎**・山 田 豊 一**
中 田 常 雄**・板 垣 浩 正***

緒 言

液体吸湿剤を用いた空調装置は、現在すでに実用の段階に入っており、特に除湿のさいに冷却の必要のないこと、および濃度が一定の場合塩類の水溶液と平衡な空気絶対湿度が温度によってほとんど変化しないことなどの利点が認められている。しかしリチウム塩類を用いた減湿装置の性能についての系統的な研究は比較的少

ない。筆者らは、さきにベンチュリー⁴⁾および濡壁塔⁵⁾を用いて塩化リチウム水溶液による減湿実験を行なったが、今回は多孔板を用いて空気中の塩化リチウム水溶液による減湿実験を行ない、操作条件の物質移動係数におよぼす影響を調べた。ガスを気泡として液体と接触させる吸収装置(多孔板塔、泡鐘塔、気泡塔など)についての研究は極めて多く、最近では種々の流動状態下での気液接触面積や気体容積率の測定が行なわれている。しかし

* <Dehumidification by Lithium Chloride Solution in a Perforated Plate Column>
Received on July 6, 1963

** Heiichiro Tohata, Toyochi Yamada, Tsuneo Nakada (Faculty of Engineering, Chuo Univ., Tokyo, Japan)

*** Hiromasa Itagaki (Ikebukuro Horo Inds. Co., Ltd., Toshima-ku, Tokyo, Japan)

重曹の熱分解 (杉山幸男・鬼頭正和, 化学工学, 28, 810~814(1964)) 重曹単一球の分解速度, 反応完結時間, 粒内温度分布は若干の仮定に基づいて解析された三つのモデルにより, 解析的ないし電子計算機による数値解析で, 小さい誤差で推定できる。なおこれらの適用には限界がある。

重曹の加圧成型球は $\varphi=250^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$, 温度上昇度 $1.1^{\circ}\sim 4.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では分解速度は伝熱律速として大過ないことが明らかとなった。

流動層内のジェット粉碎と固体熱分解反応との同時操作について ——表面粉碎が支配的な粉碎反応の機構——

(田中達夫, 化学工学, 28, 815~822(1964)) 反応の進行とともに固体表面に反応生成層を生じ, これを通しての熱または物質の拡散抵抗が総括反応速度を律するような場合, たとえば MgCO_3 の熱分解やある種の物質の酸化, 還元反応などにおいて, 粉碎を同時に行なうことによって機械的にこの反応生成層を除き, 反応速度を高め装置容量を増すことが期待される。本報では, この同時操作の機構を解析的に取扱うためにもっとも単純なモデルを提案し, 操作変数と反応転化率の関係を求め, さらに流動層にジェット気流を吹込む MgCO_3 の熱分解実験を行なって, 基礎理論の成り立つことを示した。

精留塔の段効率 (恩田格三郎・小林 治, 化学工学, 28, 823~828 (1964)) Murphree 段効率 $(EMV)_1$ を modify し, 本文 (9) 式のごとく, 段の中心の液に平衡な蒸気組成を基準とする段効率 $(EMV)_{1/2}$ を定義した。液混合過程に乱流拡散モデルを用いて $(EMV)_{1/2}$ を解析し, Pe 数と λEOG の関数として表わした。この新しい段効率は通常の場合, 段上の液混合に無関係に点効率 EOG にはば等しくなることを示した。また $(EMV)_1$ と $(EMV)_{1/2}$ の関係を誘導した。

多管型濡壁反応吸収塔による炭酸アンモニウム水溶液生成中規模試験 (小久保良・富田憲造, 化学工学, 28, 828~832(1964)) アンモニアと炭酸ガスの混合物を水に吸収させて濃厚な炭酸アンモニウム溶液を製造する装置として, 並流多管型濡壁塔と向流充填塔の組合せが適することに着目し, まず多管型濡壁塔の各管に対するガス・水流入のパラッキと総合的な吸収率の関係を検討し, 引続いて中規模複合装置による連続運転を実施することによりこれに関する操作特性を明らかにした。

多孔板を用いた塩化リチウム水溶液による減湿について (東畑平一郎・山田豊一・中田常雄・板垣浩正, 化学工学, 28, 832~836(1964)) 多孔板を用いて塩化リチウム水溶液による減湿実験を行なった。実験の範囲は $u_g=0.236\sim 1.18\text{ m/sec}$, $L_t=0.2\sim 1\text{ l/min}$, $Z_v=5\sim 30\text{ cm}$ で, その結果は容量係数で整理した。容量係数は主としてガス速度に影響され, 液流量および開口比にはほとんど影響されない。また塩化リチウム水溶液による減湿は非常に効率が高く 1 段で 90% に達し, 容量係数の値は $100,000\text{ kg/hr}\cdot\text{m}^3$ におよぶ。

石灰炉分解層容積の一計算法 (頼実正弘・定本省三, 化学工学, 28, 836~840 (1964)) 石灰石の煅焼速度については多くの報告がなされているが, 石灰炉の設計に関する報告は少なく, 現状では経験に頼っている点が多い。

Hyatt らは石灰石薄片の煅焼実験より, 単位反応面積当りの分解速度を石の表面温度と炭酸ガスの分圧であらわしている[式(5)]。この式が粗大な石灰石の煅焼にも擬表面反応的取扱いによって適用できるという仮定のもとに, 反応面積は粒径と反応率に応じて考慮し, 分解熱を反応率に応じていくつかの層に分けて容積を計算する近似法を提示した。