アンモニアおよび苛性ソーダ水溶液による硫化水素の吸収*

疋 田 晴 夫**・浅 井 悟**
日 昔 吉 紀**・石 原 立 憲**

大阪府立大学工学部 化学工学科

緒 言

各種のアルカリ水溶液による H_2S の吸収操作は湿式脱硫法として工業的に重要であるにもかかわらず、その反応吸収機構に関する定量的な研究はきわめて少なく、濡れ壁塔での実験結果に基づいて $NaOH$ 水溶液、 Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 緩衝溶液、モノエタノールアミン水溶液による H_2S の反応吸収機構を考察した Astarita ら^{2,3)} の研究があるにすぎない。

著者らは H_2S - NH_3 水溶液系および H_2S - $NaOH$ 水溶液系の反応吸収機構を解明する目的で、液柱塔を用いてこれら両系の反応吸収実験を行ない、吸収速度の実測値を浸透説に基づく理論吸収速度と比較検討した。以下その結果の概要を報告する。

1. 実験装置および実験方法

本研究で用いた液柱塔および実験装置の主要部は前報⁷⁾の CO_2 - $NaOH$ 水溶液系の反応吸収実験で用いたものとはほぼ同様である。 H_2S ガスとしてはポンペからの純ガスを水蒸気で飽和させたものを使用し、その吸収速度は前報⁷⁾の場合と同じく石けん膜流量計によって測定した。吸収液としては純水 (25°C, 30°C), 0.125~1.0 g-mol/l の NH_3 水溶液 (30°C), 0.125~2.0 g-mol/l の $NaOH$ 水溶液 (25°C) を使用し、これらの吸収液に微量の界面活性剤 (花王石けん株式会社製, スコアロール 100) を添加した場合と添加しない場合について実験を

行なった。また全濃度 0.123~0.963 g-mol/l, 自由 NH_3 濃度 0.060~0.465 g-mol/l の NH_3 - NH_4HS 混合水溶液 (界面活性剤添加, 30°C) による H_2S の吸収実験もあわせ行なった。

本研究で用いた液柱塔の液ノズルは Table 1 に示した 3 種で、その形状は Scriven ら⁸⁾ が用いたものとはほぼ同一である。なおこれらの液ノズルから生成される液柱の内部への吸収速度が浸透説に基づく理論値ときわめて良好な一致を示し、端効果が無視できることは、本研究に先立ち純 CO_2 の水による物理吸収実験を行なって確認した。

2. H_2S の水による吸収

Fig. 1 は 25°C および 30°C における H_2S -水系の物理吸収実験の結果を平均吸収速度 N_A^* 対気液接触時間 t の対数点線として示したもので、図中の実線は浸透説に基づく理論吸収速度

$$N_A^* = 2\sqrt{D_A/\pi t} A_i \quad (1)$$

を表わす。 N_A^* の理論値を計算するさいに必要な H_2S の水に対する物理溶解度 A_i としては Winkler¹³⁾ の実測値 3.37×10^{-3} g/cm³ (25°C), 2.97×10^{-3} g/cm³ (30°C) を使用し、また H_2S の水中拡散係数 D_A としては Hagenbach⁶⁾ の 15.5°C における実測値 1.44×10^{-5} cm²/sec に Stokes-Einstein の式による温度補正を行なった値 1.87×10^{-5} cm²/sec (25°C), 2.12×10^{-5} cm²/sec

Fig. 1 Absorption of H_2S into water with and without surface-active agent (No. 1 nozzle)

Table 1 Nozzles employed in this work

Nozzle No.	Material	Inside diameter [mm]
1	Stainless steel	1.03
2	Glass	1.28
3	Glass	1.36

* <Absorption of Hydrogen Sulphide into Aqueous Ammonia and Sodium Hydroxide Solutions>
Received on May 10, 1967

昭和 41 年 4 月化学工学協会第 31 年会および昭和 41 年 7 月化学工学協会大阪大会にて講演発表

** Haruo Hikita, Satoru Asai, Yoshinori Himukashi and Tatsumori Ishiwara (Dept. of Chemical Engineering, Univ. of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka, Japan)

(30°C)を採用した。図から明らかなように実測値と理論値との一致はきわめて良好であり、また界面活性剤を添加した場合と添加しない場合とで吸収速度には何らの差も認められない。

3. H₂S の NH₃ 水溶液による吸収

3.1 反応吸収機構

水溶液中での H₂S と NH₃ との反応はつぎの2段階逐次反応にしたがって進行するものと考えられる。

(i) 反応の平衡定数¹¹⁾は本研究で用いた濃度範囲の液に対しては350程度の値であってかなり大きい、(ii) 反応の平衡定数は無限希釈水溶液に対して 10⁻⁶ ぐらいの値であってきわめて小さいから、工学的な取り扱いでは(ii)の反応を無視し、(i)の可逆反応だけがおこるとしても差支えないであろう。また(i)の反応はプロトン交換のイオン反応で、その反応速度はきわめて迅速であるから、本実験の気液接触時間の範囲内 ($t=10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ sec}$) ではこの反応を瞬間反応とみなしても差支えなからう。以上の考察により、H₂S の NH₃ 水溶液による吸収は(i)の可逆瞬間反応を伴う吸収として取り扱うことが予想される。

浸透説に基づく場合には、 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{E} + \text{F}$ なる可逆瞬間反応を伴う吸収に対する基礎微分方程式は一般的には解けないが、各成分の液相拡散係数がすべて等しいときには解析的に解くことができ、理論吸収速度として次式が得られる。(付録1参照)

$$N_A = \beta(2\sqrt{D_A/\pi t})(A_i - A_0) \quad (2a)$$

$$\beta = 1 + \frac{\sqrt{\left(\frac{E_0}{A_i} + \frac{F_0}{A_i} + K\right)^2 + 4K\left(\frac{B_0}{A_i}\right)\left(1 - \frac{A_0}{A_i}\right)} - \left(\frac{E_0}{A_i} + \frac{F_0}{A_i} + K\right)}{2\left(1 - \frac{A_0}{A_i}\right)} \quad (2b)$$

$$E_0 F_0 / A_0 B_0 = K \quad (2c)$$

(i)の反応に対しては、各成分の液相拡散係数がすべて等しいという条件は満足されないが、それぞれの拡散係数の値にはそれほど大きな差はない*から、Eq.(2b)を(i)の可逆瞬間反応を伴う吸収に対する反応係数 β の理論式として用いても大した誤りはないものと思われる。Fig. 2はEqs.(2b), (2c)による β 対 B_0/A_i の関係を図示したもので、実線は $K=350$, $E_0=F_0$ の場合の β

Fig. 2 Reaction factor for absorption with reversible reaction $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{E} + \text{F}$ ($D_A = D_B = D_E = D_F$)

Table 2 Physical properties for H₂S-NH₃ solution system at 30°C

B_0 [g-mol/l]	P_c [g-mol/l]	$A_i \times 10^3$ [g/cm ²]	$D_A \times 10^5$ [cm ² /sec]	$D_B \times 10^5$ [cm ² /sec]	D_B/D_A [-]
0.125	0.144	3.03	2.11	2.68	1.27
0.250	0.288	3.10	2.09	2.66	1.28
0.340	0.391	3.14	2.08	2.66	1.28
0.345	0.397	3.15	2.08	2.66	1.28
0.350	0.403	3.15	2.08	2.66	1.28
0.50	0.576	3.23	2.06	2.64	1.28
1.00	1.15	3.51	2.01	2.59	1.29

を、点線は $K=\infty$, すなわち不可逆瞬間反応吸収の場合の β を表わす。本研究の実験条件下では B_0/A_i の値は0.7~10³の範囲内にあり、また A_0/A_i の値**はNH₃-NH₄HS混合溶液に対しても0.04以下であって近似的には0とみなすことができるがFig. 2によればこのような条件下での β は不可逆瞬間反応吸収に対する β とほとんど一致する。そこで著者らは(i)の反応が本研究の実験条件下では不可逆瞬間反応とみなせるものとして、実験結果を浸透説に基づく不可逆瞬間反応吸収($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$)の理論式⁹⁾

$$N_A = \beta(2\sqrt{D_A/\pi t})A_i \quad (3a)$$

$$\beta = 1/\text{erf}(\sigma) \quad (3b)$$

$$\sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \left(\frac{B_0}{A_i}\right) \exp\left\{\sigma^2 \left(1 - \frac{D_A}{D_B}\right)\right\} \text{erf}(\sigma) + \text{erf}\left(\sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \sigma\right) = 1 \quad (3c)$$

と比較検討した。

3.2 各種物性値の推算

浸透説に基づく不可逆瞬間反応吸収の理論によれば、気液界面と反応面との間には反応生成物Pが近似的に次式(付録2参照)

$$P_c = P_0 + \sqrt{D_B/D_P} B_0 \quad (4)$$

で与えられる一定濃度 P_0 を保持して存在しており、溶

* 各成分の拡散係数の推算値(3.2参照)にもとづいて拡散係数比 D_B/D_A , D_E/D_A , D_F/D_A を計算してみると、 $D_B/D_A=1.27 \sim 1.28$, $D_E/D_A=D_F/D_A(=D_P/D_A)=0.958 \sim 0.966$ となる。

** A_0 の値はNH₃-NH₄HS混合溶液上のH₂Sの平衡分圧に対するvan Krevelenら¹¹⁾の実験式を用いて推算した。

Table 3 Physical properties for H_2S - NH_3 - NH_4HS solution system at 30°C

B_0 [g-mol/l]	P_0 [g-mol/l]	T [g-mol/l]	P_c [g-mol/l]	$A_0 \times 10^6$ [g/cm ³]	$A_i \times 10^3$ [g/cm ³]	$D_A \times 10^5$ [cm ² /sec]	$D_B \times 10^5$ [cm ² /sec]	D_B/D_A [—]
0.060	0.063	0.123	0.132	6.73	3.03	2.11	2.68	1.27
0.106	0.377	0.483	0.499	13.5	3.19	2.07	2.63	1.27
0.128	0.125	0.253	0.272	12.9	3.09	2.09	2.66	1.27
0.253	0.240	0.493	0.531	23.5	3.21	2.07	2.64	1.28
0.372	0.123	0.495	0.551	4.31	3.22	2.07	2.64	1.28
0.465	0.498	0.963	1.033	52.3	3.45	2.02	2.58	1.28

Fig. 3 Absorption of H_2S into aqueous NH_3 solutions without surface-active agent at 30°C (No.2 nozzle)

質ガス A はこの液に溶解し、引き続きこの液中を反応面まで拡散する。したがって溶質ガスの物理溶解度 A_i 、液相拡散係数 D_A としてはそれぞれ濃度 P_c の反応生成物溶液に対する値を使用すべきである。そこで著者らは A_i 、 D_A の推算に先立ち、まず Eq.(4) を用いて H_2S と NH_3 との反応生成物 NH_4HS の界面近傍での一定濃度 P_c を算出した。この計算に必要な D_B/D_F の値、すなわち NH_3 と $\text{NH}_4\text{HS}(\text{NH}_4^+ + \text{HS}^-)$ の液相拡散係数の比としては、Arrhenius¹⁾ による NH_3 の水中拡散係数の実測値 $1.64 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ (12°C) に温度補正を行なった値 $2.69 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ (30°C) と Nernst の推算式を用いて算出した無限希釈水溶液中での NH_4HS の拡散係数 $2.03 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ (30°C) との比 1.325 を採用し、この値が NH_3 濃度 B_0 には無関係に一定であると仮定した。

NH_4HS 水溶液に対する H_2S の物理溶解度 A_i は次式

$$\log(A_i/A_{iw}) = -k_i I \quad (5)$$

によって推算した。ただし塩類効果係数 k_i の値として

は、実測値が見当たらないので、 H_2S - NaHS 水溶液系に対する k_i の値*0 に NH_4^+ と Na^+ の相違による k_i の差¹⁰⁾ を補正した値 -0.063 を使用した。

H_2S の NH_4HS 水溶液中での拡散係数 D_A としては水中拡散係数 $2.12 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ に、著者らが実測した NH_4HS 水溶液の粘度の補正を行なった値を用いた。また NH_3 の液相拡散係数 D_B の値は水中拡散係数 $2.69 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ に水溶液の粘度補正を行なって算出した。ただしこの場合の水溶液粘度としては、液相本体の NH_3 水溶液または NH_3 - NH_4HS 混合溶液の粘度と気液界面近傍の NH_4HS 水溶液の粘度との算術平均値を使用した。

Table 2 および 3 はそれぞれ上述の推算法によって求めた NH_3 水溶液および NH_3 - NH_4HS 混合溶液に対する各種物性値を表示したものである。

3.3 実験結果と考察

Fig. 3 は吸収液に界面活性剤を添加せずに行なった H_2S - NH_3 水溶液系の反応吸収実験の結果を平均吸収速度 N_A 対気液接触時間 t の関係として対数点綴したもので、図中の破線は Table 2 の各物性値を用いて Eq.(3) から算出した N_A の理論線である。 N_A の実測値は NH_3 水溶液の濃度 B_0 が低い場合には理論線ときわめてよく一致するが、 B_0 の値が増すにつれてしだいに理論吸収速度よりも高い値をとるようになり、 $B_0 = 0.50 \text{g-mol/l}$ の場合には理論値の約 5 倍、 $B_0 = 1.0 \text{g-mol/l}$ の場合には理論値の約 10 倍の異常に高い吸収速度を示す。著者らは N_A の実測値と理論値との差異を界面攪乱現象によるものであろうと推論した。このような界面攪乱現象については主に液液抽出の分野で研究が行なわれており、微量の界面活性剤の添加によって界面攪乱が阻止できることが明らかにされている。そこで著者らは上述の推論を確かめる目的で、吸収液に界面活性剤を 0.05~0.2 vol % 添加してふたたび吸収実験を行なった。Fig. 4 はその結果を示したもので、 NH_3 濃度 B_0 が 0.125~1.0 g-mol/l の 4 種の吸収液に対する N_A の実測値はいずれも理論式 Eq.(3) を表わす破線と良好な一致

* H_2S - NaHS 水溶液系に対しては濃度 0.06, 0.1, 0.2 g-mol/l の 3 種の液に対する溶解度が $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の種々の温度下で測定されているが、得られた値はいずれも同温度下での水に対する溶解度と大差なく、 $k_i = 0$ とみなすことができる。

Fig. 4 Absorption of H_2S into aqueous NH_3 solutions with surface-active agent at $30^\circ C$ (No. 2 nozzle)

Fig. 5 Absorption of H_2S into aqueous NH_3-NH_4HS solutions with surface-active agent at $30^\circ C$ (No. 3 nozzle)

を示している。この結果から Fig. 3 における N_A の実測値と理論値との不一致は著者らが推論したように界面攪乱に基因するものであると考えてよからう。

Fig. 5 は NH_3-NH_4HS 混合溶液（界面活性剤 0.2 vol % 添加）による H_2S の吸収実験の結果を示したもので、各吸収液に対する吸収速度 N_A はいずれも気液接触時間 t の $-1/2$ 乗に比例して変化しており、また t の同一値のもとでは自由 NH_3 濃度 B_0 の値の大きい吸収液ほど高い吸収速度を示している。

Fig. 6 は Fig. 4 および Fig. 5 に示した N_A の実測値の代表線に基づいて算出した反応係数 $\beta (=N_A/N_A^*)$

Fig. 6 Reaction factor for absorption of H_2S into aqueous NH_3 and NH_3-NH_4HS solutions with surface-active agent

Table 4 Physical properties for $H_2S-NaOH$ solution system at $30^\circ C$

B_0 [g-mol/l]	P_0 [g-mol/l]	$A_i \times 10^3$ [g/cm ²]	$D_A \times 10^5$ [cm ² /sec]	$D_B \times 10^5$ [cm ² /sec]	D_B/D_A [—]
0.125	0.165	3.37	1.85	3.77	2.04
0.25	0.330	3.37	1.82	3.70	2.03
0.50	0.661	3.37	1.76	3.54	2.01
1.00	1.32	3.37	1.63	3.23	1.98
2.00	2.64	3.37	1.34	2.61	1.95

の値を $\sqrt{D_B/D_A} (B_0/A_i)$ に対して点綴し、これらを β の理論式 Eq. (3b) と比較したものであるが、 β の実測値と理論値との一致はかなり良好である。この結果から界面攪乱が起こらない場合の H_2S-NH_3 水溶液系および $H_2S-NH_3-NH_4HS$ 混合溶液系の反応吸収がともに $H_2S + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + HS^-$ の反応を不可逆瞬間反応とみなした反応吸収理論によって定量的に取り扱えることがわかる。ただし B_0/A_i の値が本研究の実験範囲での値よりもかなり大きい場合、すなわち比較的濃度の高い NH_3 水溶液で気相中の微量の H_2S を吸収する場合、および A_0/A_i の値が大きい場合、すなわち NH_4HS を多量に含む NH_3-NH_4HS 混合溶液を吸収液とする場合には、Fig. 2 から明らかなように不可逆瞬間反応吸収としての解析はかなりの誤差を生じるものと思われる。

4. H_2S の $NaOH$ 水溶液による吸収

4.1 反応吸収機構

H_2S と $NaOH$ とは水溶液中でつぎのように反応するものと考えられる。

ただし (iii) 反応の平衡定数は約 10^7 できわめて大きく、また (iv) 反応の平衡定数は 0.1 程度の値で十分小さいから、工学的には (iv) 反応を無視し (iii) 反応を不可逆反応とみなして取り扱いうるものと思われる。ま

Fig. 7 Absorption of H_2S into aqueous NaOH solutions without surface-active agent at 25°C (No.1 nozzle)

Fig. 8 Absorption of H_2S into aqueous NaOH solutions with surface-active agent at 25°C (No.1 nozzle)

た (iii) 反応はプロトン交換反応であるからその反応速度はきわめて迅速で、本研究の実験条件下では瞬間反応とみなしても差支えないであろう。以上の考察により著者らは H_2S - NaOH 水溶液系の反応吸収実験の結果を浸透説に基づく不可逆瞬間反応吸収の理論式 Eq. (3) と比較検討した。

4.2 各種物性値の推算

各種物性値の推算は H_2S - NH_3 水溶液系の場合と同様

な方法で行なった。

まず Eq. (4) を用いて H_2S と NaOH との反応生成物 NaHS の界面濃度 P_e を算出したが、このさい D_B/D_F の値としては Vinyograd¹²⁾ の推算法によって求めた OH^- と HS^- のそれぞれ無限希釈水溶液中での液相拡散係数の値 $3.84 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ と $2.20 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ との比 1.745 を採用した。

H_2S の NaHS 水溶液に対する物理溶解度 A_4 としては水に対する値 $3.37 \times 10^{-3} \text{g}/\text{cm}^3$ (25°C) をそのまま用いた (3.2 脚注参照)。また H_2S の NaHS 水溶液中の拡散係数 D_A としては水中拡散係数 $1.87 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ に、著者らが実測した NaHS 水溶液の粘度の補正を行なった値を使用した。 OH^- の拡散係数 D_B の値も上述の無限希釈水溶液に対する値に、 H_2S - NH_3 水溶液系の場合と同様な水溶液の粘度補正を行なって算出した。以上のような方法で推算した各種物性値を Table 4 に表示する。

4.3 実験結果と考察

Fig. 7 および 8 はそれぞれ吸収液に界面活性剤を添加しなかった場合および 0.01 vol % 添加した場合の実験結果を理論式 Eq. (3) と比較したものである。Fig. 7 から明らかなように、界面活性剤を添加しなかった場合には、 NaOH 濃度 B_0 が 0.25g-mol/l 以上の 4 種の吸収液に対する吸収速度 N_A はすべて理論吸収速度よりも高い値を示したが、界面活性剤を添加した場合の N_A の実測値は、Fig. 8 に示したように、 $B_0 = 2.0 \text{g-mol/l}$ の吸収液に対する結果をのぞけば、理論線とかなりよく一致した。以上の結果から H_2S - NaOH 水溶液系の反応吸収においても、 H_2S - NH_3 水溶液系の反応吸収の場合ほどではないがかなりはげしい界面攪乱のおこることが推論され、また界面活性剤を吸収液に添加して界面攪乱を阻止した場合の反応吸収速度は (iii) 反応すなわち $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ を不可逆瞬間反応とみなした反応吸収理論の理論値とかなり良好な一致を示すことが明らかとなった。

H_2S - NaOH 水溶液系の反応吸収に関しては Astarita²⁾ も塔長 20cm の濡れ壁塔を用いて実験しており、純水および $B_0 = 0.105 \sim 0.960 \text{g-mol/l}$ の 4 種の濃度の NaOH 水溶液による純 H_2S の吸収速度を約 20°C の温度のもとで測定している。彼らの実験は吸収液に界面活性剤を添加せず、流下液膜の表面に波立ちが存在する流動条件下で行なわれたもので、各種濃度の NaOH 水溶液に対する反応吸収速度および純水に対する物理吸収速度の実測値はいずれも浸透説に基づく理論吸収速度よりもかなり大きかったが、物理吸収速度の実測値を基準として

算出した反応係数の値は理論値と大体一致した。Fig. 9 は Astarita らの反応係数 β の値を理論式 Eqs. (3b), (3c) と比較したもので、同図中には Fig. 8 に示した界面活性剤を添加した吸収液による N_A の実測値から算出した β の値もあわせ点綴してある。Astarita らの β の値が理論値と一致するという結果は、反応吸収速度に対する彼らの実測値と理論値との差異が単に液膜表面の波立ちに基づく乱れによるものであって、本研究で認められたような界面攪乱によるものではないことを意味している。著者らは界面攪乱による反応吸収速度の増大効果は一般に気液接触時間が増すにつれて増大するがやがて一定となり、その後はかえって減少するのではないかと考えており、吸収液に界面活性剤を添加していないにもかかわらず Astarita らの実験結果に界面攪乱の影響が認められなかったのは、彼らの実験が本研究におけるよりもはるかに大きい気液接触時間の範囲内 ($t=0.6\sim 3.0$ sec) で行なわれたため、界面攪乱効果が無視小であったからであろうと想像している。界面攪乱効果が気液接触時間の増大につれて減少するという傾向は本研究では確かめられなかったが、 CO_2 -MEA (モノエタノールアミン) 水溶液系の反応吸収に関する Brian ら¹⁾の最近の実験結果にはこの傾向が明確に認められている。Brian らは短い濡れ壁塔を用いて各種濃度の MEA 水溶液による CO_2 の吸収実験を行なった結果、 $t=0.15\sim 0.40$ sec の範囲内での反応吸収速度が浸透説に基づく理論吸収速度よりもはるかに大きい値を示すことを見出し、実測値と理論値との差異を著者らと同じく界面攪乱に基因するものと結論したが、彼らの測定した界面攪乱効果は液流速の減少、すなわち気液接触時間の増大とともに減少している。

結 言

液柱塔を用いて純 H_2S の NH_3 水溶液および NaOH 水溶液による反応吸収実験を、吸収液に界面活性剤を添加した場合と添加しない場合とについて行ない、各場合の吸収速度の実測値を浸透説に基づく理論吸収速度と比較検討した。その結果、界面活性剤の存在下での H_2S - NH_3 水溶液系および H_2S - NaOH 水溶液系の反応吸収速度は、それぞれ $\text{H}_2\text{S}+\text{NH}_3\rightarrow\text{NH}_4^++\text{HS}^-$ および $\text{H}_2\text{S}+\text{OH}^-\rightarrow\text{HS}^-+\text{H}_2\text{O}$ を不可逆瞬間反応とみなした反応吸収理論に基づく理論吸収速度と良好な一致を示すことが確かめられた。また吸収液に界面活性剤が含まれていない場合には、 H_2S - NH_3 水溶液系および H_2S - NaOH 水溶液系に対する反応吸収速度がいずれも理論吸収速度よりも著しく大きい値を示すことを認め、これを界面攪乱現象に基因するものと推論した。

Fig. 9 Reaction factor for absorption of H_2S into aqueous NaOH solutions

【付 記】 本研究の費用の一部は昭和 38 年度および昭和 41 年度文部省各研究費によった。ここに厚く謝意を表する。また実験に協力していただいた高塚富夫、横谷勇の両君にも深く感謝する。

付 録

1. 瞬間可逆反応 ($A+B\rightleftharpoons E+F$) を伴う吸収の場合の吸収速度の理論解

この場合の各成分の液相内拡散に対する基礎微分方程式は、浸透説にもとづけばつぎの諸式

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} &= D_A \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right) - r \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= D_B \left(\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} \right) - r \\ \frac{\partial E}{\partial t} &= D_E \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right) + r \\ \frac{\partial F}{\partial t} &= D_F \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right) + r \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-1})$$

のようになり、初期条件、境界条件としてはつぎの各式

$$\left. \begin{aligned} t=0, x>0; A=A_0, B=B_0, E=E_0, F=F_0 \\ x=0, t>0; A=A_i, D_B \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right) + D_E \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) = 0 \\ D_E \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) - D_F \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) = 0 \\ x \rightarrow \infty, t \geq 0; A=A_0, B=B_0, E=E_0, F=F_0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-2})$$

が適用できる。ただし Eq. (A-1) 中の r は各成分の反応による生成速度 (液の単位容積当り) を表わす。なお瞬間可逆反応では液相内のいたる処で化学平衡が成立するから、各成分の濃度相互間には x の値のいかににかかわらず次式の関係が成り立つ。

$$EF/AB = K \quad (\text{A-3})$$

Eqs. (A-1)~(A-3) は $D_A \neq D_B \neq D_E \neq D_F$ の場合には解析的に解くことが困難なので、以下では $D_B = D_E = D_F \equiv D_A$ として理論解を導出する。

Eq. (A-1) の A, B, E 各成分に対する式をそれぞれ F 成分に対する式と組み合わせて反応速度項 r を消去すると

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial (A+F)}{\partial t} &= D_A \left(\frac{\partial^2 (A+F)}{\partial x^2} \right) \\ \frac{\partial (B+F)}{\partial t} &= D_A \left(\frac{\partial^2 (B+F)}{\partial x^2} \right) \\ \frac{\partial (E-F)}{\partial t} &= D_A \left(\frac{\partial^2 (E-F)}{\partial x^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-4})$$

となるから、これらの式を Eq. (A-2) の諸条件を用いて解けばつぎの各式が得られる。

$$A+F=A_0+F_0+(A_i+F_i-A_0-F_0)\operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_A t}) \quad (\text{A-5 a})$$

$$B+F=B_0+F_0 \quad (\text{A-5 b})$$

$$E-F=E_0-F_0 \quad (\text{A-5 c})$$

ただし F_i は気液界面での F 成分の濃度を表わす。

溶質ガス A の瞬間吸収速度 N_{Ai} は、未反応の A 成分と反応によって生じた F 成分の気液界面での液相内拡散速度の和に等しいから $D_F=D_A$ のときには $N_{Ai}=-D_A[\partial(A+F)/\partial x]_{x=0}$ となり、この式に Eq.(A-5 a) を代入すれば次式が得られる。

$$N_{Ai}=(A_i+F_i-A_0-F_0)\sqrt{D_A/\pi t} \quad (\text{A-6})$$

したがって平均吸収速度 N_A は $N_A=(1/t)\int_0^t N_{Ai}dt$ の関係を用いて次式

$$N_A=2(A_i+F_i-A_0-F_0)\sqrt{D_A/\pi t} \quad (\text{A-7})$$

のようになるから、反応係数 β を次式

$$N_A=\beta(2\sqrt{D_A/\pi t})(A_i-A_0) \quad (2a)$$

のように定義すれば

$$\beta=1+[(F_i-F_0)/(A_i-A_0)] \quad (\text{A-8})$$

となる。

Eq.(A-3) は気液界面でも成り立つから、各成分の界面濃度 A_i, B_i, E_i, F_i 相互間には $E_iF_i/A_iB_i=K$ の関係が成立し、また Eqs.(A-5 b), (A-5 c) を気液界面に適用すればそれぞれ $B_i+F_i=B_0+F_0$, $E_i-F_i=E_0-F_0$ の関係が得られる。これら 3 つの関係式から B_i, E_i を消去すれば、 F_i を与える式として次式

$$F_i=(1/2)[\sqrt{(KA_i+E_0-F_0)^2+4KA_i(B_0+F_0)}-(KA_i+E_0-F_0)] \quad (\text{A-9})$$

が得られるから、これを Eq.(A-8) に代入して整理すれば、 β を与える式は最終的につぎのようになる。

$\beta=1+$

$$\sqrt{\left(\frac{E_0+F_0}{A_i}+K\right)^2+4K\left(\frac{B_0}{A_i}\right)\left(1-\frac{A_0}{A_i}\right)-\left(\frac{E_0}{A_i}+\frac{F_0}{A_i}+K\right)} \quad (2b)$$

2. 瞬間不可逆反応 ($A+B \rightarrow P$) を伴う吸収における反応生

成物 P の界面近傍での濃度分布の理論解

この場合の A, B, P 各成分の液相内拡散に対する基礎微分方程式は、浸透説にもつづけば

$$\left. \begin{aligned} \partial A/\partial t &= D_A(\partial^2 A/\partial x^2) & (0 < x < x') \\ \partial B/\partial t &= D_B(\partial^2 B/\partial x^2) & (x' < x < \infty) \\ \partial P/\partial t &= D_P(\partial^2 P/\partial x^2) & (0 < x < \infty) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-10})$$

与えられ、初期条件、境界条件はつぎのようになる。

$$\left. \begin{aligned} t=0, x>0; B=B_0, P=P_0 \\ x=0, t>0; A=A_i, \partial P/\partial x=0 \\ x \rightarrow \infty, t \geq 0; B=B_0, P=P_0 \\ x=x', t>0; A=0, B=0, \\ -D_A(\partial A/\partial x) &= D_B(\partial B/\partial x) \\ &= D_P(\partial P/\partial x) - D_P(\partial P/\partial x) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-11})$$

ただし x' は反応面の位置を表わし、また Eq.(A-11) の最後の条件式中の $(\partial P/\partial x)_-, (\partial P/\partial x)_+$ はそれぞれ反応面における P 成分の界面側、液本体側の濃度勾配を表わす。

Eq.(A-10) を Eq.(A-11) の条件下で解いて各成分の濃度分布を求めると、 A, B 両成分については Sherwood ら⁹がすでに与えた式と同じ式が得られ、 P 成分についてはつぎのような式が得られる。

$x' < x < \infty$:

$$P=P_0+B_0\sqrt{\frac{D_B}{D_P}}\exp\left[\sigma^2\left(\frac{D_A}{D_P}-\frac{D_A}{D_B}\right)\right]\frac{\operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_P t})}{\operatorname{erfc}(\sqrt{D_A/D_B}\sigma)} \quad (\text{A-12 a})$$

$0 < x < x'$:

$$P=P_0+B_0\sqrt{\frac{D_B}{D_P}}\exp\left[\sigma^2\left(\frac{D_A}{D_P}-\frac{D_A}{D_B}\right)\right]\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{D_A/D_P}\sigma)}{\operatorname{erfc}(\sqrt{D_A/D_B}\sigma)} \quad (\text{A-12 b})$$

ただしこれらの式中の σ は Eq.(3 c) の根である。Eq.(A-12 b) は x, t を含まないから、気液界面から反応面までの間では P 成分は反応吸収の進行中一定濃度を保持していることがわかる。 B_0/A_i の値が十分大きい場合には $\sigma \approx 0$ となるから、 $\exp(\sigma^2) \approx 1$, $\operatorname{erfc}(\sigma'\sigma) \approx 1-(2/\sqrt{\pi})\sigma'\sigma$ の近似が可能となり、Eqs.(A-12 b), (3 c) から P 成分の気液界面近傍での一定濃度 P_c を与える近似式として次式が得られる。

$$P_c=P_0+\sqrt{D_B/D_P}B_0 \quad (4)$$

Nomenclature

A : concentration of A , the gas being absorbed [g-moles/l]
 A_i : equilibrium concentration of A at the interface (physical solubility of A in solution) [g/cm³] or [g-moles/l]
 A_{iw} : physical solubility of A in water [g/cm³]
 B : concentration of B , the reactant reacting with A [g-moles/l]
 D : liquid-phase diffusivity (subscripts refer to species) [cm²/sec]
 E, F : concentration of E, F , the reaction products [g-moles/l]
 I : ionic strength of the solution [g-ion/l]
 K : equilibrium constant for reaction $A+B \rightleftharpoons E+F$ [—]
 k_s : salting effect parameter, defined by Eq.(5) [l/g-ion]
 N_{Ai}, N_A : instantaneous and average absorption

rates of A with chemical reaction, respectively [g/cm²·sec] or [g-moles/cm²·sec]
 N_A^* : average absorption rates of A without chemical reaction [g/cm²·sec]
 P : concentration of P , the reaction product [g-moles/l]
 P_c : constant concentration of P between the interface and the reacting plane [g-moles/l]
 r : reaction rates [g-moles/l·sec]
 T : total concentration of the reactant, both reacted and unreacted [g-moles/l]
 t : contact time between gas and liquid [sec]
 x : distance from gas-liquid interface [cm]
 x' : distance from gas-liquid interface to reaction plane [cm]
 β : reaction factor, N_A/N_A^* [—]
 σ : parameter defined by Eq.(3 c) [—]

Literature cited

- 1) Arrhenius, S.: *Z. Physik. Chem.*, 10, 51 (1892)
- 2) Astarita, G. and F. Gioia: *Chem. Eng. Sci.*, 19, 963 (1964)
- 3) Astarita, G., F. Gioia and C. Balzano: *ibid.*, 20, 1101 (1965)
- 4) Brian, P. L. T., J. E. Vivian and D. C. Matiatos: *A. I. Ch. E. Journal*, 13, 28 (1967)
- 5) Goldechmidt, H. and H. Larsen: *Z. Physik. Chem.*, 71, 437 (1910)
- 6) Hagenbach, A.: *Ann. Physik und Chemie*, 85, 673 (1898)
- 7) Hikita, H. and S. Asai: *Kagaku Kōgaku*, 20, 1017 (1964)
- 8) Scriven, L. E. and R. L. Pigford: *A. I. Ch. E. Journal*, 4, 439 (1958)
- 9) Sherwood, T. K. and R. L. Pigford: *Absorption and Extraction*, 2nd ed., 332 (1952)
- 10) van Krevelen, D. W. and P. J. Hoftijzer: *Chim. Industr. XXI^{ème} Congr., Int. Chim. Ind.*, 168 (1948)
- 11) van Krevelen, D. W., P. J. Hoftijzer and F. J. Huntjens: *Rec. trav. chim.*, 88, 191 (1949)
- 12) Vinograd, J. R. and J. W. McBain: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2008 (1941)
- 13) Winkler, L. W.: *Mathematikai és Természettudományi Értesítő*, Budapest, 25, 86 (1907)

気泡塔におけるベンズアルデヒドの液相空気酸化*

——二重境膜説の適用による総括反応速度の解析——

中尾 勝実**・樫田 栄一***

大竹 伝雄***

大阪大学 基礎工学部**

緒 言

著者らは先に液相内の反応速度が溶解ガスについて1次である気液系反応を二重境膜説に基づいて理論的に解析し、総括反応速度 R_A に対応する修正反応係数 $\beta^* \equiv R_A / ak_L C_{A1}$ が一般に反応速度と拡散速度の比に関する因子 $\gamma \equiv x_L \sqrt{k/D_A}$ 、液量に関する因子 v/x_L および反応溶質濃度に関する因子 $q \equiv D_B C_{B2} / \nu D_A C_{A1}$ の3因子によって影響されることを示した⁹⁾。これら3因子のうち気液系反応を規定する第一義的な因子は γ であるが、 γ を構成する速度定数 k 、拡散係数 D_A および液境膜厚 x_L または液側物質移動係数 k_L などの基礎定数を直接実験的に求めて γ を決定することは困難であることが多い。この困難を避けるために前述の理論的解析の際、 γ を助変数とする β^* vs. v/x_L 線図または β^* vs. q 線図を用いて γ を決定する方法を提案した。

一方ベンズアルデヒドの液相空気酸化反応に関して液相内の濃度変化をポーラログラフ的に追跡することによ

って、ベンズアルデヒドの酸素による酸化反応速度の測定を試み、低酸素濃度の場合に一般に知られているように^{5,7)}、酸素濃度に関して1次、ベンズアルデヒド濃度に関して0次とみなせることがわかった⁹⁾。

本研究では液回分式気泡塔においてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応を実施した。そして中間体である過安息香酸濃度が無視されるか^{8,11)}あるいは一定とみなされる¹⁾安息香酸生成段階における総括反応速度 R_A を、種々の温度、ガス流量および酸素分圧の下で測定した。さらにこれら操作変数が総括反応速度に及ぼす影響を考察した。また R_A と β^* および各種操作変数と無次元因子 γ , v/x_L , q との対応関係を用いて、実験的に β^* vs. v/x_L の関係をもとめ γ の値を決定することを試みた。その結果を用いて拡散抵抗の影響の程度が操作条件によってどのように変化するかを定量的に示した。

* <The Liquid-Phase Oxidation of Benzaldehyde in the Gas Bubble Column —An Application of Two-Film Theory to the Analysis of Overall Reaction Rate—>
Received on June 9, 1967
昭和41年11月、第6回反応工学シンポジウム（於名古屋大学工学

部）にて講演

** Katsumi Nakao (大阪大学工学部 Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka, Japan),

*** Eiichi Kunugita and Teutao Otake (Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Japan)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

活量係数によらない気液平衡関係の検討法（大江修造，化学工学，32，251～256（1968）） $x-y$ 関係の実測値を，さきに報告した関係： $x_c = x_{T_1-T_2}$ （あるいは $x_c \neq x_{T_1} = x_{T_2}$ ）¹⁾ を使って，定性・定量的に検討する方法を述べる。本検討法では， $x-y$ 関係の実測値のみによって，熱力学的検討が可能であり，本報の定量的検討法は $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 対 x_1 の代りに $\ln(a_1/a_2)$ 対 x_1 のプロットを用いることにより，Herrington の検討法を沸点の与えられていない実測値に対しても適用可能としたものである。本報の定量的検討法を105の実測値に対して適用した結果，Herrington の方法による結論と異なる系は2つあった。

低温における気液平衡——窒素-プロピレン-一酸化炭素-メタン系——（頼実正弘・定本省三・吉村尚真・舛岡弘勝・志岐紀明・木村隆志・外山 昭，化学工学，32，257～264（1968）） 低温（ -195.8°C ），高压（150 atm）下で気液平衡関係を測定する装置を製作し，窒素-プロピレン系を22.5～78.5 $^\circ\text{C}$ ，5～63 atm で，また一酸化炭素-メタン系を -130°C ，7～40 atm の範囲で測定した。

BWR 式による方法，Leland らによる対応状態原理と仮臨界値を用いる方法，および先に提案した方法で推算し，実測値と比較した。Leland らの方法は実測値と少しはずれたが，他はともによく一致した。特に提案した方法は臨界定数だけで推算できる点が注目される。

垂直円管内における流下液膜の剝離点（飯島徳治・葛岡常雄，化学工学，32，264～267（1968）） 液膜型熱交換器の安全運転条件の検討として伝熱面の確保の観点から流下液膜の剝離点を検討した。実験には7～27 mm ϕ のガラス管5本を用いて実験し，使用した液はメタノール水溶液およびグリセリン水溶液である。実験結果では表面張力が小さくなるほど液膜は安定で剝離しにくく，表面張力が40 dyne/cm 以下になると垂直円管の管径が液膜剝離点に関係してくる。また本実験結果は垂直円板上の液膜剝離点の推測にも適用できると考えられる。

三次元液流の測定（伊藤四郎・森山祥司，化学工学，32，267～273（1968）） プラスチック球の表面に微小分極電極を有する特殊プローブを用いて，三次元の液体の流れを測定する新しい方法を考案した。拡散電流の電極反応において，その拡散電流の大きさは，流速 U および流れと電極面とのなす円錐角 α に依存する。この理論的關係は，

$$i_d = K U^{1/2} (\alpha - 0.3325 \alpha^3 + 0.0421 \alpha^5 - 0.00259 \alpha^7)^{1/2}$$

$$\text{ここで，} K = 0.776 \frac{c_b n F a D^{1/2}}{\Gamma(4/3)(R\nu)^{1/6} \eta^{1/3}}$$

この関係より，球状プローブを回転させ，拡散電流の分布を測定することによって液体の速度の大きさおよび方向が決定できる。

抽出蒸留について（杉江日出澄・山田幾穂，化学工学，32，273～277（1968）） 段数無限大における抽出蒸留系を先に報告した手法¹⁾を用いて解析し，筆者らは非分配成分をもたない系に対する最小還流比の決定法および原料供給段周辺にピンチポイントが存在すると仮定して求めた式^{2), 3)}が正しくないことを示した。

また，有限段数における系を逐次反復法⁴⁾を用いて解析し，抽出蒸留計算法を明らかにした。

アンモニアおよび苛性ソーダ水溶液による硫化水素の吸収（疋田晴夫・浅井 悟・日背吉紀・石原立憲，化学工学，32，278～285（1968）） 液柱塔を用いてアンモニア水溶液および苛性ソーダ水溶液による純硫化水素の吸収速度を，吸収液に界面活性剤を添加した場合と添加しない場合とについて測定した。界面活性剤を含む吸収液を用いた場合の結果は， H_2S と NH_3 または OH^- との反応を不可逆瞬間反応とみなした反応吸収理論（浸透説）による理論値と良好な一致を示した。界面活性剤を添加しない吸収液による吸収速度は理論値よりもかなり高い値を示した。この吸収速度の増大は界面攪乱に起因するものと考えられる。

気泡塔におけるベンズアルデヒドの液相空気酸化——二重境膜説の適用による総括反応速度の解析——（中尾勝実・樺田栄一・大竹伝雄，化学工学，32，285～291（1968））

ガス流速によらず気泡径および液境膜厚さ δ_L が一定のときには，修正反応係数 β^* の定義および界面積 a と液量 v との関係から， β^* および v/δ_L はそれぞれ総括反応速度とガスホールドアップの比 R_A/H_G および $1/H_G$ に比例することを導いた。この関係に基づいて両対数方眼紙上で，実験から得られる関係 R_A/H_G vs. $1/H_G$ を平行移動してこれとよく一致する， γ を助変数とする理論曲線 β^* vs. v/δ_L を求めることによって，反応速度と拡散速度の比を表わす無次元因子 γ の値を決定する方法を提出した。この方法を気泡塔におけるベンズアルデヒドの液相空気酸化反応に適用して γ の値を決定した。その結果，ガスホールドアップによる拡散抵抗の影響の程度の変化が定量的に示された。

流通式水平回転円筒内の粒子滞留時間分布の一推算（杉本益規，化学工学，32，291～297（1968））

流通式水平回転円筒内を通過する粒子の滞留時間分布の機構を知るために，円筒内の粒子の運動に関して，2，3の仮定をもうけ，粒子の滞留時間分布を推定するための近似式を導いた。また直径255 mm ϕ ，長さ300～1200 mm の範囲の4種類の円筒を用いて，川砂粒子の滞留時間分布を実験的にもとめた。その結果，推算式による結果と実験結果との間にかなりよい一致を得た。