Pr	= Prandtl number	[—]	θ	= time	[sec]
t	= temperature of melt	[°C]	λ	= heat of fusion	[cal/g]
t_m	= melting point	[°C]	ν	= kinematic viscosity	[cm ² /sec]
α	= constant		ρ	= solid density	[g/cm ³]

Literature cited

- 1) Brain, P.L.T., H.B. Hales and T.K. Sherwood: *AIChE J.*, 15, 727 (1969)
- 2) Brain, P.L.T. and H.B. Hales: *ibid.*, 15, 419 (1969)
- 3) Frantisak, F., J.W. Swith and J. Dohnal: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, 7, 188 (1968)
- 4) Harriott, P.: *AIChE J.*, 8, 93 (1963)
- 5) Levins, D.M. and J.R. Glastonbury: *Chem. Eng. Sci.*, 17, 537 (1972)
- 6) Levins, D.M. and J.R. Glastonbury: *Trans. Instn. Chem. Engrs. (London)*, 50, 132 (1972)
- 7) Middleman, S.: *AIChE J.*, 11, 750 (1965)
- 8) Murata, Y.: *Kagaku Kōgaku*, 31, 269 (1967)
- 9) Pollard, J. and T.A. Kantyka: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 47, 121 (1969)

非等温系反応吸収操作の計算*

小島 博光**・羽田 豊***
稲積 彦二**

東京工業大学工学部 化学工学科**

緒 言

反応を伴うガス吸収操作は化学工業における重要な操作の一つであるが、これらの多くは非等温的条件の下で行われている。反応吸収については近年来、比較的多くの研究が行われているが、それらの多くは等温系操作についてのものであり、非等温的条件のもとにおける反応吸収操作を取り扱った研究はほとんど行われていない。

反応を伴うガス吸収を非等温的に扱った研究としては、液側の温度分布を考慮した恩田ら¹⁵⁾の実験的研究、平岡ら⁶⁾、小林ら¹⁰⁾の境界モデルに基づいて液側の温度分布を考慮した理論的研究、また浸透モデルに基づいて、1次反応を伴う吸収による界面の温度上昇を解析したDanckwerts²⁾の研究、複合反応を伴う場合の界面温度上昇、有限な厚みを有する液相で1次反応を伴う吸収が起こった場合、また諸物性値の温度依存性を考慮に入れ

た場合の界面の温度上昇を解析したShah¹⁹⁻²¹⁾などの理論的研究がある。また界面温度の上昇に伴い、界面濃度、反応速度定数が任意の形式の関数で変化する場合は扱ったCookら¹⁾の研究がある。一方塔軸方向に生ずる温度分布を考慮した研究は少なく、恩田ら¹⁶⁾によって、気-液間の顕熱移動量が小さく、かつ塔頂と塔底での温度差が比較的小さい範囲を対象とした平均的な取り扱いがなされているのみである。

本研究においては、接触時間が比較的に長い場合の非等温系反応吸収操作の計算法として、稲積ら⁹⁾が非等温系物理吸収操作の場合に適用した逐次計算法に準拠した近似計算法を提示するとともに、苛性ソーダ水溶液-炭酸ガス系について濡れ壁塔による等温系および非等温系の反応吸収の実験値と、諸物性値の温度依存性を考慮した計算値とを比較検討し、本計算法が大むね妥当なものであることを確かめた。

1. 解析法の基礎

ガス相が被吸収ガス、溶媒蒸気および同伴ガスよりなる混合ガスである場合に、各成分のモル分率をそれぞれ、 y, y', y'' 、またモル比熱を C, C', C'' として混合ガ

* <Method of Calculation for Nonisothermal Chemical Absorption in Adiabatic Absorber>

Received on May 11, 1973

化学工学協会東北大会(仙台, 1972年)にて発表

** Hiromitsu Kojima (学生会員) and Hikoji Inazumi (正会員)
Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Tokyo, Japan

*** Yutaka Haneda (正会員) 三井石油化学工業(株) Mitsui
Petrochem. Ind. Co., Ltd.

スの湿り比熱 C_M 、修正エンタルピー i_g を次の Eqs. (2) および (3) で定義する。

$$y+y'+y''=1 \quad (1)$$

$$C_M=C_y+C'_y+C''_y \quad (2)$$

$$i_g=C_M(t_g-t_0)+q_0y+r_0y' \quad (3)^*$$

Fig. 1 のように断熱吸収塔の微小要素 dZ をとり、諸成分の物質収支、顕熱収支およびエンタルピー収支を考える。 Z を塔底より塔頂に向かう場合を正とし、 σ を向流のとき +1、並流のときに -1 とすると、被吸収ガスのガス側での移動速度は Eq. (4) で表され、

$$-d(G_M y)=\sigma k_y a(y-y_i) dZ \quad (4)$$

溶媒蒸気のガス中の移動速度は Eq. (5) で表される。

$$-d(G_M y')=\sigma k_y' a(y'-y_i') dZ \quad (5)$$

次にガス側の顕熱移動速度は Eq. (6) のように表される。

$$-G_M C_M d t_g=\sigma h_{ga}(t_g-t_i) dZ \quad (6)$$

気-液界面の平衡関係は、一般に次のように与えられ、

$$y_i=f_1(t_i, A_i, B_i) \quad (7)$$

$$y_i'=f_2(t_i, B_i, A_i) \quad (8)^{**}$$

また気-液間の熱収支は、

$$\sigma d(G_M i_g)=L C_L d t_L \quad (9)$$

で与えられ、気相中の被吸収ガスと吸収液中の反応成分 B との物質収支より Eq. (10) が得られる。

$$-d(G_M y)=\sigma n L d B_L=N_A a d Z \quad (10)$$

反応吸収の場合、液側の吸収速度 N_A は、種々の方式で表示されるが、一般にこれは Eq. (11) のような関数であるとえられる。

$$N_A=g(t_L, t_i, A_i, B_L, k_L, \beta) \quad (11)$$

ここで k_L は、 N_A^* を物理吸収速度とすると、Eq. (11)' で定義される液側物質移動係数である。

$$N_A^*=k_L(A_i-A_L) \quad (11)'$$

また液側の顕熱移動速度は次式で与えられる。

$$-L C_L d t_L=h_{La}(t_i-t_L) dZ \quad (12)^{***}$$

以上の Eqs. (1)~(11) によって、塔内のガスおよび液の温度、組成などを逐次計算し、必要な塔高を得ることができる。なお、具体的詳細については 3. で例示する。

2. 実験装置と実験方法

本研究で用いた装置の概略を Fig. 2 に示した。濡れ壁塔の気-液接触部には内径 32mm、長さ 1,000mm の真鍮製円管を用い、給液側の内部には吸収液の流下を均一にするために放射状の邪魔板を設けた。等温系反応吸

* 吸収されたガスはすべて反応する場合を考える。

** 被吸収ガスの溶解度があまり大きくないときには、 $y_i'=f_2(t_i, B_i)$ とおくことができる。

*** この場合の液相での熱移動については、一般に Appendix に示したように考えられるが、通常、液相での拡散係数は小さいので反応面は気-液界面にかなり近いと考えられ、近似的には気-液界面温度と反応面の温度は等しいと考えられる。

Fig. 1 Diagrammatic representation of the material and heat balance for adiabatic absorber

Fig. 2 Diagram of apparatus

収実験の場合には、濡れ壁塔の外側に硬質塩化ビニール管を覆せ、恒温水を循環させることによって、塔頂と塔底における吸収液の温度を等しくするようにした。また非等温系反応吸収実験の場合には、濡れ壁塔の外側を発泡スチロールおよび牛毛フェルトで覆って断熱し、系内の温度分布が定常状態に達した後（約 2 時間後）、塔出口における吸収液中の苛性ソーダ濃度を測定した。

被吸収ガスとして用いた純炭酸ガスは塔底より供給し、塔内において吸収液と向流に接触させた。また塔頂より流出するガスは、定圧ガス溜め中に回収し、ポンプによって系内を循環させ、吸収量に相当する炭酸ガスをポンプより補給した。系内の炭酸ガスの純度はガスクロマトグラフィー（シリカゲル充填剤、カラム温度 75°C、キャリアーガス水素）を用いて測定し、95% 以上の純度に保った。

系内のガス温度分布の測定は、濡れ壁塔の中心軸上に 10cm ごとに設置した 11 本の 0.2mmφ の銅-コンスタンタン熱電対によって行った。

吸収液の流量はメスシリンダーとストップウォッチによって直接測定し、ガスの流量はオリフィス流量計によって測定した。

物理吸収実験は水-純炭酸ガス系について行い、塔出口での水中の炭酸ガス濃度は、過剰の 1/50N Ba(OH)₂

Fig. 3 Heat transfer coefficient in wetted-wall column

Fig. 4 Physical absorption (Water-CO₂)

水溶液を加え、1/50N 塩酸水溶液によって逆滴定することによって求めた。また予備実験として吸収液に水道水とイオン交換水を用いた場合の吸収実験を行った結果、両者の吸収速度の間に差が見られなかったため、大部分の実験は水道水を用いて行った。吸収液の温度を 30, 40, 50°C に保ち、液側のレイノルズ数 Re_L を 100~800 まで変化させて吸収速度を測定した。

また反応吸収実験は苛性ソーダ水溶液-純炭酸ガス系について行い、塔頂、および塔底における吸収液中の苛性ソーダを Winkler 氏法によって求めた。すなわち分析用に採取した吸収液に過剰の $BaCl_2$ 水溶液を加え、 CO_3^{2-} を $BaCO_3$ として沈澱させたのちフェノールフタレインを指示薬として、塩酸規定水溶液により滴定して求めた。なお吸収液の塔入口における苛性ソーダ濃度は 0.95~3.9N、ガス側レイノルズ数は 2,000~4,000、液側レイノルズ数 Re_L は、等温系の場合には 100~1,000、非等温系の場合には 130~300、で実験を行った。液温は非等温系反応吸収実験の場合には 12~54°C、塔頂と塔底における液温の差は 6~20°C の範囲で行った。

3. 実験値の整理と考察

3.1 ガス側伝熱係数および物理吸収における液側 H. T. U

Fig. 3 は等温系物理吸収実験によって求めたガス側

伝熱係数 h_g を用いたヌッセルト数 Nu_g を、Eqs. (13) と (14) によって算出した流下液膜の表面に対するガスの相対速度を用いたレイノルズ数 Re_g' に対して点綴したものである。Fig. 3 より、実験式として Eq. (15) を得た。

$$v_s = 0.5 \{9 V_L^2 \rho_L g / \mu_L (\pi D^2)\}^{0.5} \quad (13)$$

$$Re_g' = \rho_g (v_g + v_s) D / \mu_g \quad (14)$$

$$Nu_g = 0.020 Re_g'^{0.80} \quad (\pm 10\%) \quad (15)$$

ここで $Re_g' = 2,500 \sim 6,000$ である。

本実験においては、物理吸収速度が Re_g に影響されないこと、また被吸収ガスとして純炭酸ガスを用いたことより、ガス側抵抗は無視できるものとして実験結果から H_L/Z を算出し、藤田ら⁴⁾ と同じく、 $(1/p) = \{0.341 \times (4\Gamma/\mu_L)^{1/3} (\mu_L/\rho_L D_L) (\nu_L^2/gZ^3)^{1/3}\}$ に対して点綴したものを Fig. 4 に示した。本図より実験式として Eq. (16) を得た。

$$H_L/Z = 0.39 (1/p)^{0.40} \quad (16)$$

ここで $1/p = 3.5 \sim 50$, $Re_L = 100 \sim 900$ である。

3.2 等温系反応吸収における反応係数

この場合については van Krevelen ら¹²⁾ の方法に準じて解析した。すなわち Eqs. (17)~(20) で表される反応係数 β を Eq. (21) の条件の下で Eq. (22) のように陽関数の形式にして算出した。

$$\beta = \gamma \eta / \tanh \gamma \eta \quad (17)$$

$$\gamma = \sqrt{k D_A B_L} / k_L \quad (18)$$

$$\eta = \{(\beta_\infty - \beta) / (\beta_\infty - 1)\}^{1/2} \quad (19)$$

$$\beta_\infty = 1 + (D_B B_L / A_i D_A n) \quad (20)$$

$$\gamma \eta \geq 3 \text{ のとき } \tanh \gamma \eta \approx 1 \quad (21)$$

$$\beta = \{-r^2 + \sqrt{r^4 + 4r^2 \beta(\beta_\infty - 1)}\} / 2(\beta_\infty - 1) \quad (22)$$

最近 Nijsing ら¹⁴⁾、正田ら⁵⁾ は浸透モデルを適用できる場合の同じ系の反応吸収に対して Vinograd らの推算式により $D_B/D_A = 1.65$ を得、これを用いて実測値と理論値がよく一致することを示している。本研究においても同様な推算法に従って $D_B/D_A = 1.66^{11)}$ を得たので、この値を採用した。また Eq. (20) の B_L に対しては簡単な代数平均値を用いることにし、物理吸収の液側物質移動係数には本実験で求めた Eq. (16) による計算値を用いた。反応係数の測定値 β_{obs} は Eqs. (23), (24) および (16) によって算出した。

$$N_{Aobs} = (V_L / 2\pi DZ) (B_{L2} - B_{L1}) / 2 \quad (23)$$

$$\beta_{obs} = N_{Aobs} / k_L A_i \quad (24)$$

β_{obs} に対応する β_{cal} の値は同じ k_L を Eq. (22) に入れて算出した。Fig. 5 は上述のようにして求めた β_{obs} と β_{cal} との比を、苛性ソーダ水溶液の濃度をパラメータとして、 Re_L に対して点綴したものである。本図に見られるように β_{cal} と β_{obs} は最大 20% の偏差内にあり、本実験範囲内においては境界モデルに基づく解析がほぼ妥当なものであることが確かめられた。

ちなみに、 $D_B/D_A=1.00$ として算出した場合の $\beta_{\text{cal}}/\beta_{\text{obs}}$ の値と、 $D_B/D_A=1.66$ を用いた場合のそれとの差異を Fig. 5 に示した。

3・3 非等温系反応吸収の計算

前述の解析法において吸収過程がガス側律速となれば Sherwood ら²²⁾、水科ら¹³⁾、稲積ら⁸⁾ の物理吸収を扱った既往の計算方法によって扱うことができるが、いうまでもなく反応吸収の特異性は主に液側にありと考えられるので、本研究においては、液側物質移動速度を考慮すべき場合に対する前述の計算法を検討する目的で、ガス側の影響をできるだけ含めないために、純炭酸ガスを用いた反応吸収実験を行った。なお前述の解析法には液側伝熱係数 h_L が含まれているが、ここでは h_L が実質上考慮されなくてもよいとみなされる場合についての実験値を扱うことにした。またこの条件が、本実験範囲内で満たされることは、次のようにして確かめた。

すなわち、小林・斎藤¹⁰⁾ の方法に従って界面の温度上昇を推算した結果、それぞれ最大 0.5°C であると判定され、さらに、塔軸方向のガス温度分布を用いる稲積ら⁸⁾ の方法 [Eq. (25)] によっても同様な結果を得た。

$$t_i = t_0 + (G_M C_M D / 4 h_0) (dt_0 / dZ) \quad (25)$$

Eq. (25) によって塔内の各位置での t_i を求めた結果を Figs. 6~8 上に示した。これらの結果から、本実験範囲内においては $t_i \approx t_L$ とする仮定がほぼ妥当なものであると考えられる。

したがって前述の関係式 Eqs. (12) および (4) は用いる必要がないので、次のような差分式によって塔頂より塔底に向かって逐次計算を行うことにした。

すなわち、Eq. (10) より次の2式が与えられる。

$$-d(G_M y) = N_A a dZ \quad (26)$$

$$dB_L = (N_A/2) a dZ / L \quad (27)$$

Eq. (26) は被吸収ガス A の濃度変化を与え、Eq. (27) は液側の反応成分 B の濃度変化を与える。

Eq. (6) よりガスの温度変化は次式で与えられる。

$$-dt_0 = h_0 a (t_0 - t_i) dZ / G_M C_M \quad (28)$$

また液温の変化は Eq. (9) より

$$dt_L = d(G_M i_0) / LC_L \quad (29)$$

で求められ、水蒸気量の変化は Eq. (5) より次式で与えられる。

$$-d(G_M y') = k_y' a (y' - y_i') dZ \quad (30)^*$$

またガスの吸収速度は Eqs. (16) および (22) より算出した。

Eqs. (26)~(30) によって得られる ΔB_L , Δy , $\Delta y'$, Δt_0 , Δt_L , ΔG_M により $(Z+dZ)$ の位置における B_L , y , y' , t_0 , t_L , G_M を $(B_L + \Delta B_L)$, $(y + \Delta y)$, $(y' + \Delta y')$, $(t_0 + \Delta t_0)$, $(t_L + \Delta t_L)$, $(G_M + \Delta G_M)$ とおくことにより逐次計算を

* 水蒸気の水側物質移動係数 k_y' は、 $k_y' D / \mathcal{D} = 0.0842 Re_G^{0.8} Re_L^{0.15} / RT$ より算出した。

Fig. 5 Chemical absorption on isothermal condition in wetted-wall column (NaOH-sol.-CO₂)

Fig. 6 Profile of the calculated and observed values in adiabatic wetted-wall column (NaOH-sol.-CO₂) (Run 2)

進めていった。また、ここで $|dZ|$ は 0.01 m とした。

逐次計算により得られた塔内の反応成分の濃度 B_L , ガス温度 t_0 , 反応係数 β , 液側物質移動係数 k_L および被吸収ガスの物質流速 N_A の局所値などの塔長方向の分布の代表例を Figs. 6, 7 および 8 に示した。これらの図に見られるように塔内において諸量は複雑に、かつかなり大きく変化していることが認められた。また参考のために逐次計算の結果と実験結果の比較を Table 1 に示した。Fig. 9 は逐次計算の結果より求めた平均吸収速度 $\bar{N}_{\text{cal}}^S$, 塔頂と塔底の液側の平均的条件より求めた平均吸収速度 $\bar{N}_{\text{cal}}^M$, および塔頂の液側の条件に

Table 1 Results of experiment and the successive calculation.

Run	$V_L \times 10^3$ [$\frac{m^3}{hr}$]	G_1 [$\frac{Kg}{m^2 \cdot hr}$]	N_A [$\frac{mol}{m^2 \cdot hr}$]	B_{L1} [$\frac{mol}{l}$]	B_{L2} [$\frac{mol}{l}$]	t_{L1} [$^{\circ}C$]	t_{L2} [$^{\circ}C$]	t_{G^1} [$^{\circ}C$]	t_{G^2} [$^{\circ}C$]	t_{G^3} [$^{\circ}C$]	t_{G^4} [$^{\circ}C$]	t_{G^5} [$^{\circ}C$]	t_{G^6} [$^{\circ}C$]	t_{G^7} [$^{\circ}C$]	t_{G^8} [$^{\circ}C$]	t_{G^9} [$^{\circ}C$]	$t_{G^{10}}$ [$^{\circ}C$]	$t_{G^{11}}$ [$^{\circ}C$]
1 Exp. value	16.9	4,730	75.2	0.074	0.969	34.7	23.3	47.7	47.6	46.2	45.7	44.1	43.0	42.2	41.6	39.9	39.8	38.4
Cal. value			71.8	0.146		34.8		49.8	48.7	47.6	46.5	45.4	44.3	43.2	42.0	40.9	39.7	38.4
2 Exp. value	17.0	4,730	70.1	0.118	0.947	32.8	23.1	25.1	25.3	25.6	25.8	26.3	26.4	26.5	26.7	26.5	26.5	26.4
Cal. value			68.3	0.144		33.6		23.8	24.1	24.7	25.3	25.8	26.2	26.5	26.6	26.7	26.6	26.4
3 Exp. value	17.0	2,820	67.7	0.144	0.945	33.3	23.4	23.3	23.4	23.9	23.9	25.0	25.1	25.5	25.8	25.8	25.1	25.0
Cal. value			68.2	0.143		33.8		17.9	19.3	20.6	21.8	22.8	23.6	24.2	24.7	25.0	25.1	25.0
4 Exp. value	16.6	4,920	139.0	0.138	1.835	67.9	54.1	51.2	51.4	53.0	53.5	54.1	55.0	55.7	56.0	56.4	55.7	55.2
Cal. value			139.0	0.151		80.5		45.8	46.9	48.1	49.3	50.6	51.9	53.0	54.0	54.7	55.1	55.2
5 Exp. value	25.2	4,590	66.8	0.072	0.605	24.6	18.0	17.6	17.7	18.2	18.3	18.7	18.9	19.1	19.4	19.4	19.4	19.4
Cal. value			58.8	0.138		24.0		16.9	17.5	18.0	18.4	18.8	19.0	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4
6 Exp. value	36.0	4,490	83.4	0.143	0.609	24.0	18.1	16.8	17.0	17.5	17.7	18.2	18.5	18.8	19.0	19.0	19.1	19.0
Cal. value			75.2	0.191		23.5		16.0	16.7	17.3	17.8	18.2	18.5	18.8	18.9	19.0	19.1	19.0
7 Exp. value	13.6	4,350	87.5	0.094	1.388	36.7	21.0	20.7	21.1	22.4	22.6	23.6	24.0	24.5	24.7	24.7	24.7	24.0
Cal. value			81.3	0.192		36.3		17.1	18.5	19.8	20.9	21.9	22.7	23.4	23.8	24.1	24.2	24.0
8 Exp. value	14.3	5,970	77.3	0.200	1.287	29.8	14.3	33.7	33.6	33.1	32.8	32.2	31.7	31.2	30.7	29.8	29.7	29.7
Cal. value			76.3	0.220		28.8		38.1	37.3	36.7	36.0	35.2	34.4	33.7	32.8	31.8	30.8	29.7
9 Exp. value	25.4	6,010	119.0	0.332	1.277	28.0	15.3	33.8	33.6	32.9	32.6	31.8	31.2	30.7	29.9	29.2	29.0	28.0
Cal. value			114.0	0.383		27.2		36.4	35.7	34.9	34.2	33.8	32.6	31.8	30.9	30.0	29.0	28.0
10 Exp. value	25.2	3,040	121.0	0.314	1.280	28.1	15.2	33.6	33.3	32.3	32.2	31.2	30.7	29.9	29.2	28.1	28.0	25.4
Cal. value			113.0	0.382		27.0		36.0	35.0	34.0	33.0	32.0	31.0	30.6	28.9	27.8	26.6	25.4
11 Exp. value	15.4	2,940	163.0	1.014	3.144	44.5	18.6	38.1	38.2	38.4	38.5	38.5	38.3	37.7	37.1	36.0	35.9	34.4
Cal. value			178.0	0.828		48.5		38.9	39.8	40.4	40.7	40.6	40.3	39.7	38.8	37.6	36.1	34.4
12 Exp. value	15.4	6,000	189.0	0.678	3.140	46.4	18.4	34.9	35.2	35.7	35.8	36.0	36.1	35.9	35.9	35.0	35.0	34.2
Cal. value			178.0	0.828		48.5		38.9	39.8	40.4	40.7	40.6	40.3	39.7	38.8	37.6	36.1	34.4
13 Exp. value	22.3	5,200	282.0	0.603	3.150	73.2	47.8	71.6	71.6	71.2	71.2	70.8	70.7	70.3	69.8	68.5	68.5	66.8
Cal. value			284.0	0.604		83.7		67.0	68.5	69.5	70.2	70.6	70.8	70.6	70.2	69.4	68.3	66.8
14 Exp. value	20.6	3,930	84.7	0.121	0.947	22.0	11.4	22.9	22.8	22.6	22.5	22.2	21.9	21.6	21.1	20.6	20.6	19.9
Cal. value			73.5	0.233		20.8		25.9	25.3	24.9	24.4	23.9	23.3	22.7	22.1	21.4	20.7	19.9
15 Exp. value	10.1	4,070	91.0	0.054	1.865	34.1	11.9	39.6	39.3	38.6	38.3	37.3	36.7	36.0	35.3	34.1	34.1	32.4
Cal. value			81.5	0.251		33.6		44.0	43.2	42.3	41.4	40.4	39.4	38.2	37.0	35.6	34.1	32.4
16 Exp. value	20.3	4,090	137.0	0.514	1.867	31.4	13.5	39.4	39.0	38.1	37.6	36.5	35.5	34.7	33.6	32.4	31.9	30.4
Cal. value			134.0	0.543		31.0		43.9	42.7	41.4	40.2	39.0	37.7	36.4	35.0	33.5	32.0	30.4

Fig. 7 Profile of the calculated and observed values in adiabatic wetted-wall column (NaOH-sol.-CO₂) (Run 6) Fig. 8 Profile of the calculated and observed values in adiabatic wetted-wall column (NaOH-sol.-CO₂) (Run 12)

基づいて算出した 平均吸収速度 $\bar{N}_{Acal}^s$ と実測値 $\bar{N}_{Aobs}$ との比較を行ったものである。この図に見られるように逐次計算法に基づいた $\bar{N}_{Acal}^s$ が実測値と最もよく一致している。

なお本計算において、苛性ソーダ水溶液の密度¹⁷⁾、比熱¹⁷⁾、粘度³⁾は肩付きの文献より引用し、反応速度定数は Pinsent ら¹⁸⁾の実験値に従い、イオン強度の補正を行って用いた。炭酸ガスの苛性ソーダ水溶液中への拡散係数は Stokes-Einstein の式により補正して求めた。また炭酸ガスの界面濃度 A_i は、界面での炭酸ガスの分圧を $(1-y_i') \times 1 \text{ atm}$ として van Krevelen の方法* によって Henry 定数を補正して求めた。

結 言

非等温系反応吸収操作の合理的かつ実用的な計算法を明らかにする目的で、ガス側および液側の伝熱抵抗、ガス側の溶媒蒸気の物質移動抵抗などを考慮した近似計算法を提示するとともに物理吸収、等温系反応吸収および非等温系反応吸収などの一連の実験を行い、本計算法の実用性を確かめた。

今後さらに広範な系と操作条件に対する本法の適用性を検討することが望ましい。

Appendix

反応を伴うガス吸収において、被吸収ガスと液相中の反応成分との反応によって生じる反応熱は、Fig. A-1 に示したように液相の内部において発生すると考えられ、反応速度が迅速で瞬間反応吸収に近いとみなされるときには、反応熱のうちの大部分が反応面で発生するものと推定される。

また気-液界面においては、被吸収ガスの溶解熱が発生し、また気相との間で顕熱が交換され、さらに溶媒の蒸発に伴う蒸発潜熱の移動が併発されるのが普通である。上述の現象が重畳した結果として Fig. A-1 に示したような液相内の温度分布が形成されることが考えられる。

ここで反応面から気-液界面および液相本体へ向かって移動する熱量を Eqs. (A-1), (A-2) のように dq_{L1} , dq_{L2} で表すと、

Fig. 9 Comparison of the experimental values with the values calculated by successive method for average chemical absorption rate in adiabatic wetted-wall column

Fig. A-1 Idealized distribution of concentration and temperature in chemical absorption

$$dq_{L1} = h_{L1}(t_m - t_L)adZ \quad (A-1)$$

$$dq_{L2} = h_{L2}(t_m - t_L)adZ \quad (A-2)$$

液相本体の温度 t_L の変化に寄与する熱量 dq_{LN} は $(dq_{L2} - dq_{L1})$ に等しくなるが、 h_{L1} , h_{L2} が定量的には不明確であるので、平均的な有効伝熱係数 h_L' を用いて表すことができるとすると、次の関係が成り立つ。

$$dq_{L2} - dq_{L1} = -LC_L dt_L = h_L'(t_i - t_L)adZ \quad (A-3)$$

Eq. (A-3) は、本文中の Eq. (12) に相当し、本文中の解析法においては、気-液界面のエンタルピー収支を考慮に入れているので、前述の仮定を認めれば、本文中で述べた解析法をそのまま適用することができる。

【謝 辞】 本研究を行うにあたり、御協力いただいた鈴木孝典氏に感謝いたします。

Nomenclature

A	= concentration of absorbed gas in liquid phase	
		[mol/l]
a	= contact area of gas-liquid interface	[m ² /m ³]
B	= concentration of reactant in liquid phase	[mol/l]
C_L	= specific heat of absorbent	[kcal/m ³ ·deg]
C	= specific heat of absorbed gas	[kcal/kg·mol·deg]

C'	= specific heat of solvent vapor	[kcal/kg·mol·deg]
C''	= specific heat of inert gas	[kcal/kg·mol·deg]
D	= diameter of column	[m]
$\mathcal{D}$	= diffusion coefficient	[m ² /hr]
G_M	= superficial molar velocity of mixed gas	[kg·mol/m ² ·hr]

* 化学工学便覧 (第3版), p. 464, 丸善(1968)または Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reaction", p. 18, McGraw-Hill(1970)を参照。

H_L = height per transfer unit defined as $\Gamma/\rho k_L$ [m]	t = temperature [°C]
h_G = heat transfer coefficient for gas phase [kcal/m ² ·hr·deg]	t_0 = datum temperature [°C]
h_L = heat transfer coefficient for liquid phase [kcal/m ² ·hr·deg]	V_L = volumetric flow rate of liquid [m ³ /hr]
i_G = modified enthalpy of mixed gas [kcal/kg·mol]	v_s = surface velocity of falling liquid film [m/hr]
k = reaction rate constant [m ³ /kg·mol·hr]	v_G = average velocity of gas [m/hr]
k_L = mass transfer coefficient for liquid phase defined by Eq. (11)' [m/hr]	y = fractional molar concentration of absorbed gas in gas phase [—]
k_y = mass transfer coefficient for gas phase defined by Eq. (4) [kg·mol/hr·m ² ·dy]	y' = fractional molar concentration of solvent vapor in gas phase [—]
L = superficial velocity of absorbent [m ³ /m ² ·hr]	y'' = fractional molar concentration of inert gas in gas phase [—]
N_A = rate of absorption [kg·mol/m ² ·hr]	Z = height of column measured from bottom [m]
N_{uG} = Nusselt number defined as $h_G D/\lambda_G$ [—]	β = reaction factor [—]
n = stoichiometric number [—]	μ = viscosity [kg/m·hr]
q_G = sum of specific heat of solution and reaction of absorbed gas [kcal/kg·mol]	λ = thermal conductivity [kcal/m·hr·°C]
Re_G = Reynolds number defined as $D\rho v_G/\mu_G$ [—]	ρ = specific gravity [kg/m]
Re_G' = Reynolds number defined by Eq. (14) [—]	ν = kinematic viscosity [m ² /hr]
Re_L = Reynolds number defined as $4\Gamma/\mu_L$ [—]	Γ = liquid flow rate [kg/hr·m(wetted periphery)]
r_0 = latent heat of vaporization of solvent [kcal/kg·mol]	<Subscripts>
t_G^n = gas temperature at the point 0.1 (n-1) m from bottom of column (n=1,2,...,11) [°C]	A = absorbed gas B = reactant in liquid phase
	i = gas-liquid interface L = liquid phase
	$1,2$ = bottom and top of column, respectively

Literature cited

- 1) Cook, A.E.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 605 (1972)
- 2) Danckwerts, P.V.: *Appl. Sci. Res.*, **A3**, 385 (1952)
- 3) Fujita, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **18**, 503 (1964)
- 4) Fujita, S., A. Tanimoto, M. Tamura and K. Yamamoto: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **18**, 474 (1964)
- 5) Hikita, H. and S. Asai: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 1017 (1964)
- 6) Hiraoka, M. and K. Tanaka: *J. Chem. Eng. Japan*, **2**, 37 (1969)
- 7) Inazumi, H., T. Suzuki and Y. Mizutani: *Asahi Glass Kogyogijyutu shoreikai Kennkyu hokoku*, **14**, 535 (1968)
- 8) Inazumi, H., T. Suzuki and S. Yamaguchi: *Kagaku Kōgaku*, **38**, 768 (1972)
- 9) Kobayashi, T. and H. Saito: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **29**, 512 (1965)
- 10) Kojima, H., T. Imanara and H. Inazumi: Preprints of the 6th Autumn Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, p.37, Tokyo (1972)
- 11) Van Krevelen, D.W. and P.J. Hoftijzer: *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 563 (1948)
- 12) Mizushima, T., J. Oishi and N. Hashimoto: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 31 (1959)
- 13) Nijssing, R.A.T.O., R.H. Hendriks and H. Kramers: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 88 (1959)
- 14) Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi and M. Odaka: *Kagaku Kōgaku*, **33**, 886 (1969)
- 15) Onda, K., T. Kobayashi, S. Kato and H. Takeuchi: *J. Chem. Eng., Japan*, **4**, 193 (1971)
- 16) Perry, J.H.: "Chemical Engineers' Handbook", 3rd ed., McGraw Hill (1950)
- 17) Pinsent, B.R.W., L. Pearson and F.J.W. Roughton: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512 (1956)
- 18) Shah, Y.T.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1171 (1972)
- 19) Shah, Y.T.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1469 (1972)
- 20) Shah, Y.T.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1893 (1972)
- 21) Sherwood, T.K. and R.L. Pigford: "Absorption and Extraction", 2nd ed., p.162, McGraw Hill (1952)