



Title	吸収塔並びに抽出塔の理論
Author(s)	矢野, 武夫; YANO, Takeo
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 5, 69-81
Issue Date	1949-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22404">https://hdl.handle.net/2115/22404</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P69-81.pdf



# 吸収塔並びに抽出塔の理論\*

Theory of Absorption and Extraction Towers,

矢野 武夫

Takeo Yano

(昭和 22 年 7 月 30 日受理)

## 1. 緒 言

吸収及び抽出は化学工業に於て廣く用ひられてゐる物質分離操作であつて各操作の理論的計算及び之に據る吸収並びに抽出塔の設計は現在主として W. K. Lewis 及び W. C. Whitman の二重境膜説<sup>1)</sup>に據つて居る。此の説は吸収若しくは抽出操作に於て被吸収ガス又は溶質を授受する二相の界面の兩側に夫々各相の境膜と名付ける層があり、之を横切つて被吸収ガス又は溶質の擴散が起り、界面の直ぐ傍らに於ける二相の濃度は平衡關係（之を溶解平衡と云ふ）に在りとするものである。

特にガス吸収操作に就ては W. H. Walker, W. K. Lewis, W. H. Mc. Adams & D. R. Gilliland<sup>2)</sup> 及び T. K. Sherwood<sup>3)</sup> 等が氣相中の擴散速度を近似的に被吸収ガスのモル比<sup>\*</sup>の傾きに比例するとし其上實際の計算に於ては孰れか一方の境膜中の擴散が平衡に在りとして吸収塔に於ける各相中のモル比に關する微分方程式を樹て之を圖式積分して吸収塔に送入せられるガス並びに液體の量及びその塔通過前後の濃度と吸収塔の寸法とを結び付ける關係を導出してゐる。

然るに上述の溶解平衡は兩境膜に於ける擴散速度に比して界面に於ける溶解速度が充分大きい時始めて成立つことであつて始めから保證し得ることではない。又溶解度の大きさに依つて孰れか一方の境膜に於ける擴散が平衡にありとすることも根據薄弱である。

以上に依り堀内<sup>4)</sup>及び矢野は先きに氣體溶解の理論に基づき擴散の平衡及び溶解平衡を假定しないで吸収の速度式を導出し更に特別な場合に就て吸収塔の操作を解析して二三の應用上重要な結論を導出した。

本報に於て著者は此の吸収速度式を用ひて擴散平衡及び溶解平衡等の假定が妥當でない事を數值的に確證し次に前報の吸収塔の理論をより一般化して吸収塔に送入せられるガス並びに液體の量及び塔通過前後の濃度と吸収塔の寸法との間の正確な解析的關係式を導き更に其解析的關係式

\*) 觸媒研究所報告第 37 號

\*\*\*) 被吸収ガスのモル數と之を運ぶ中性ガスのモル數との比

1) W. K. Lewis & W. C. Whitman, *Ind. & Eng. Chem* 16 1215 (1924)

2) Walker, Lewis, Mc Adams, & Gilliland, "Principles of Chemical Engineering" 3rd Eds. Mc. Graw-Hill Book Co Inc. New York & London (1937) p

3) T. K. Sherwood, "Absorption and Extraction," Mc. Graw-Hill Book Co, Inc. New York & London (1937)

4) 堀内, 矢野;「觸媒」第三輯 (1948) 86

が抽出塔並びに熱交換器の理論を興ふべき事を指摘する。

## 2. 溶解平衡並びに境膜内の擴散平衡の検討

前報の吸収の理論に依れば定常状態にある氣體の液體に依る吸収速度式は次の如く示される。

$$v = K \left( C_g - \frac{C_l}{\gamma} \right) \quad (2.1)$$

$$\text{茲に} \quad \frac{1}{K} = \frac{\delta_g}{D_g} + \frac{1}{\bar{k}} + \frac{\delta_l}{\gamma D_l} \quad (2.2)$$

茲に  $v$  は單位面積當りの吸収速度,  $C_g$  及び  $C_l$  は夫々氣相及び液相内部の被吸収ガスの濃度,  $\gamma$  は Ostwald 溶解度  $D_g$  及び  $D_l$  は夫々ガス境膜及び液境膜内の被吸収ガスの擴散恒數,  $\delta_g$  及び  $\delta_l$  は夫々ガス境膜及び液境膜の厚さ,  $\bar{k}$  は一箇の被吸収ガス分子が氣相から液相へ移動する確率を示す<sup>\*)</sup>. 又 (2.2) 式で興へられる  $K$  を總括物質移動係數と云ふことにする. (2.1) 式に従つて吸収が起るものとし従來の溶解平衡の假定並びに孰れか一方の境膜内の擴散を平衡に在りとする假定を (2.2) 式の  $\frac{\delta_g}{D_g}$ ,  $\frac{1}{\bar{k}}$  及び  $\frac{\delta_l}{\gamma D_l}$  を概算することに依つて検討する.

$\frac{1}{\bar{k}}$  は氣體運動論に依り次の如く表はされる.

$$\frac{1}{\bar{k}} = \frac{4}{\alpha c} \quad (2.3)$$

茲に  $\bar{c}$  は被吸収ガス分子の氣相中の平均自乗速度,  $\alpha$  は界面の反撥係數. 即ち界面に衝突する氣相中の被吸収ガス分子の總數に對する界面を通過して液相中に移動する被吸収ガス分子の割合を示す. 然して此の反撥係數の値は菟原等<sup>5)</sup>に依り稀薄溶液に於て種々の溶質及び溶媒に就いて測定せられてゐる.

今最も普通なものとして次の諸値を採り

$$\begin{aligned} D_g &= 1 \text{ [cm}^2\text{/sec]} & D_l &= 10^{-5} \text{ [cm}^2\text{/sec]} \\ \bar{c} &= 5 \times 10^4 \text{ [cm]} & \alpha &= 5 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$\delta_g$ ,  $\delta_l$  及び  $\gamma$  の種々の値に對する  $\frac{1}{\bar{k}}$ ,  $\frac{\delta_g}{D_g}$  及び  $\frac{\delta_l}{\gamma D_l}$  の値を計算して次表に示す.

\*) 單位面積を底面とし, 單位長の高さを有する圓錐  $G$  を氣相中に作れば此の中に在る被吸収ガス分子數は  $C_g G$  である. この單位底面を通つて氣相から液相へ入つて行く分子は其直前必ず  $G$  の中に居なければならぬ. かかる行動をする分子數は單位時間に  $\bar{k} C_g G$  個丈あるからこの通過事件の數を  $G$  中の被吸収ガス分子數  $C_g G$  に割付けたもの  $\bar{k}$  は  $G$  中に在る一個の分子が單位時間に  $G$  を脱出することなしに單位底面から液相に入つて行く確率を表はす.

5) I. Uhara; Bull. Chem. Soc. of Japan, 18 (1943) 412, 18 (1943) 429, 19 (1944) 16

I $\frac{\delta_g}{\delta_l}$ 或は	II $\frac{1}{k}$	III $\frac{\delta_g}{D_g}$	IV $\frac{\delta_l}{rD_l}$					
			$r=10^{-2}$	1	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$
$10^{-3}$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^4$	$10^2$	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^5$	$10^3$	10	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$
$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^6$	$10^4$	$10^2$	10	1	$10^{-1}$

表の第 I 行に示す  $\delta_g$  及び  $\delta_l$  の値の範囲は Brunner<sup>6)</sup> 並びに W. K. Lewis 及び W. C. Whitman<sup>7)</sup> 等に據つた。

上表より次の如く結論し得る。溶解平衡の假定が妥當であるためには上述により  $\frac{1}{k} < < \frac{\delta_g}{D_g}$  でなければならないが、表の第 II, III 行の數字は明らかに之を否定する。次に第 III 及び IV 行を比較すれば  $r$  小なるとき適合するとせられたガス境膜に於ける擴散平衡の假定は  $r < 10^3$  なる場合常に適合するが  $r$  大なる時妥當なりとせられた液境膜に於ける擴散平衡の假定は  $r > 10^5$ <sup>\*)</sup> でなければ適合すると定らない事が判る。

### 3. 吸収塔に於ける解析的關係式の導出

本報に於ては上述の吸収速度式に基き吸収操作の工業的装置として最も多く用ひられてゐる向流式充填塔につき次の諸假定の下に推論する。

- 1) 充填塔に於ける吸収操作は完全に連続的且定期的である。
- 2) 充填物表面に於ける總括物質移動係數  $K$  と塔の單位容積内の有效接觸面積  $s$  との積  $Ks$  は塔全體に亘つて恒定とする。此の  $Ks$  を吸収塔の容量係數 [1/hr) と云ふことにする。
- 3) 充填塔の等高横斷面に於けるガス及び液の濃度は均一である。
- 4) 塔は恒温に保たれる。
- 5) Ostwald 溶解度  $r$  を塔全體に亘つて恒定とする。<sup>\*\*)</sup>

6) Brunner, Z. Phys. chem., 47, 56 (1904)

7) W. K. Lewis & W. C. Whitman. ibid.

\*) 被吸収ガスが液と安定な化合物を作る場合を除き Ostwald 溶解度は大きさの程度に於て被吸収ガスの純液體の濃度と之と共存する蒸氣の濃度との比に等しい。ガスとして沸點の高い  $NH_3$ ,  $SO_2$  に就いてこの比は  $10^3$  程度、假に  $H_2O$  を「被吸収ガス」としても  $10^4$  程度にしかならない。

\*\*)  $r$  の變化を考慮する爲には前報に詳述せし如く界面の直ぐ傍らの液相の濃度  $C_{i2}$  の知識を必要とし、實測せられる蒸氣壓と兩相の組成との關係を示す蒸氣壓曲線は  $r$  と  $C_i$  との關係を與へるものであり、此等の關係からは二重境膜説に於ける如く溶解平衡及び液境膜或ひはガス境膜の擴散平衡を假定しないかぎり  $C_{i2}$  に依る  $r$  の變化は得られないからである。特に  $r$  の變化を考慮する必要のある時には液濃度の變化に依る夫れの上下限値を用ひて所要の値の範圍を求むればよい。此の事は後に實算例に就て詳述する。

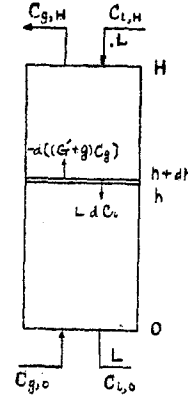
兩相の被吸収ガスの濃度が吸収に伴つて高さと共に甚しく變化する場合には液濃度に依る  $\gamma$  の變化と同時に氣相の容積の變化をも考慮せねばならない。然るに従來の二重境膜説に依る計算では  $\gamma$  の液濃度に依る變化は考慮しているが氣相の容積は常に恒等としてゐる。

先づ氣相の容積の變化を考慮する場合に就いて推論する。

充填塔の塔底より任意の高さ  $h$  と  $h + dh$  の間の微小高さ  $dh$  内の部分に注目すれば (2.1) 式並びに上述の假定に依り次の關係が得られる。

$$-d[(G' + g)C_g] = -LdC_l = K_{sA} \left( C_g - \frac{C_l}{\gamma} \right) dh \quad (3.1)$$

茲に  $A$  は塔の横斷面積  $[m^2]$ ,  $G' + g$ , 及び  $L$  は夫々單位時間に此の注目する部分を通過する全ガス及び液の作業溫度壓力に於ける容積  $[m^3/Hr]$ ,  $g$  及び  $G'$  は夫々單位時間に通過する被吸収ガス及び中性ガスの作業溫度壓力に於ける容積を示し氣相及び液相中の被吸収ガスの濃度  $C_g$  及び  $C_l$  は夫々作業溫度壓力に於て單位容積のガス及び液中に在る被吸収ガスの標準狀態に於ける容積  $[m^3/m^3]$  を示す 又  $L$  は塔中恒定とする。



$C_g$  はその定義により次の如く表はされる。

$$C_g = \frac{C_l \cdot g}{G' + g} \quad (3.2. C_g)$$

茲に  $C_l = P \frac{T_0}{T} \quad (3.2. C_l)$

茲に  $P$  は作業壓力 (氣壓),  $T$  及び  $T_0$  は作業溫度及び  $0^\circ C$  の絶體溫度を示す。

(3.1) 式の第一, 二邊及び (3.2) 式より次式を得る。

$$C_g = \frac{C_l \left( \frac{L}{G'} C_l + C_2 \right)}{\frac{L}{G'} C_l + C_1 + C_2} \quad (3.3. C_g)$$

茲に  $C_2 = \frac{1}{G'} (C_1 \cdot g_0 - LC_{l_0}) \quad (3.3. C_2)$

添字 0, は塔底の量を示す。

(3.1) 式の第二, 三邊, (3.2) 及び (3.3) 式より次式を得る。

$$\frac{\left[ \frac{L}{G'} C_l + (C_1 + C_2) \right] dC_l}{-\frac{1}{G'} C_l + \left[ \frac{\gamma L}{G'} C_l - (C_1 + C_2) \right] C_l + \gamma C_1 C_2} = \frac{K_s A}{\gamma L} dh \quad (3.4)$$

或ひは

\*) 塔底及び塔頂とは充填層の最低及び最高を意味する。

$$\frac{(x+S) dx}{x^2 - R^2} = \frac{K_s A}{\gamma L} dh \quad (3.5)$$

茲に

$$\left| C_l - \frac{\gamma C_1 - \frac{G'}{L}(C_1 + C_2)}{2} \right| = x \quad (3.6. x)$$

$$\left[ \gamma C_1 - \frac{G'}{L}(C_1 + C_2) \right]^2 + \frac{\gamma G'}{L} C_1 C_2 = R^2 \quad (3.6. R)$$

$$\frac{\gamma C_1 + \frac{G'}{L}(C_1 + C_2)}{2} = S \quad (3.6. S)$$

(3.5) 式を部分分數に展開し積分して初期條件を代入すれば次式を得る。

$$\frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left[ |x + R|^{1+\frac{S}{R}} |x - R|^{1-\frac{S}{R}} \right]_H}{\left[ |x + R|^{1+\frac{S}{R}} |x - R|^{1-\frac{S}{R}} \right]_0} \right\} = \eta \quad (3.7)$$

茲に  $\eta = \frac{K_s A H}{\gamma L} \quad (3.8)$

茲に  $H$  は塔の充填層の高さ (m), 添字  $H$  は塔頂の量を示す。

次に全ガス量に比較して被吸収ガス量が僅少で吸収に依るガス量の變化を無視出来る特別な場合には  $G' + g = G$  を恒定とすれば (3.1) 式は次の簡単な形となる。

$$G dC_g = -L dC_l = K_s A \left( C_g - \frac{C_l}{\gamma} \right) dh \quad (3.9)$$

或いは

$$d \left( C_g - \frac{C_l}{\gamma} \right) = \frac{K_s A}{\gamma L} \left( 1 - \frac{\gamma L}{G} \right) \left( C_g - \frac{C_l}{\gamma} \right) dh \quad (3.10)$$

(3.9) 式及び (3.8) 式の第一, 二邊より次式を得る

$$C_{g,H} - \frac{C_{l,H}}{\gamma} = \left( C_{g,0} - \frac{C_{l,0}}{\gamma} \right) \cdot e^{-\frac{K_s A H}{\gamma L} \left( 1 - \frac{\gamma L}{G} \right)} \quad (3.11)$$

$$C_{g,0} - C_{g,H} = \frac{L}{G} (C_{l,0} - C_{l,H}) \quad (3.12)$$

さらに (3.10) 及び (3.11) 式より次式を得る。

$$C_{g,H} = C_{g,0} - \left( C_{g,0} - \frac{C_{l,H}}{\gamma} \right) \frac{\frac{\gamma L}{G} \left[ e^{-\frac{K_s A H}{\gamma L} \left( 1 - \frac{\gamma L}{G} \right)} \right]}{e^{-\frac{K_s A H}{\gamma L} \left( 1 - \frac{\gamma L}{G} \right)} - \frac{\gamma L}{G}} \quad (3.13. C_g)$$

$$\frac{C_{l,0}}{\gamma} = \frac{C_{l,H}}{\gamma} + \left( C_{g,0} - \frac{C_{l,H}}{\gamma} \right) \frac{e^{-\frac{K_s A H}{\gamma L} \left( 1 - \frac{\gamma L}{G} \right)} - 1}{e^{-\frac{K_s A H}{\gamma L} \left( 1 - \frac{\gamma L}{G} \right)} - \frac{\gamma L}{G}} \quad (2.13. C_l)$$

或ひは

$$\phi = \frac{C_{g,0} - C_{g,H}}{C_{g,0} - \frac{C_{L,H}}{\gamma}} = \frac{\xi [e^{\eta(1-\xi)} - 1]}{e^{\eta(1-\xi)} - \xi} \quad (3.14. \phi)$$

$$\psi = \frac{C_{L,0} - C_{L,H}}{\gamma C_{g,0} - C_{L,H}} = \frac{e^{\eta(1-\xi)} - 1}{e^{\eta(1-\xi)} - \xi} \quad (3.14. \psi) \quad *$$

茲に  $\xi = \frac{\gamma L}{G} \quad (3.15)$

を示す。

以上吸収塔に於ける塔の寸法と被吸収ガス及び液の濃度並びに流量との間に解析的關係式 (3.7) 及び (3.14) が得られた。猶此等の關係式中の變數  $\phi$ ,  $\psi$ ,  $\xi$  及び  $\eta$  は皆無名數である。

#### 4. 抽出の速度式及び抽出塔に於ける解析的關係式の導出

二液相間の溶質移動の動力學は氣相液相間の夫れと數式的に同様に取扱ひ得る。従つて抽出操作を吸收操作と同様の模型で取扱ふ限り單位面積當りの抽出速度  $v$  は吸收速度と同様に次の如く表はされる。即ち

$$v = K \left( C_s - \frac{C_e}{f} \right) \quad (4.1)$$

茲に  $K = \frac{1}{D_s} \frac{\partial_s}{\partial_s} + \frac{1}{k} + \frac{\partial_e}{D_e f} \quad (4.2)$

$C_s$  及び  $C_e$  は夫々溶媒及び抽劑中の溶質の濃度  $f$  は溶媒と抽劑中の溶質の濃度の比  $C_s/C_e$  を示す。然して  $f$  は一般に平衡に於ける溶媒及び抽劑に對する溶質の Ostwald 溶解度の比  $\gamma L/\gamma_s$  に等しくなることを容易に推論し得る。

此の  $f$  を分配係數と云ふことにする。次に  $K$  の表式中  $D_s$ ,  $\partial_s$  及び  $D_e$ ,  $\partial_e$  は夫々溶媒及び抽劑の液境膜内の溶質の擴散恒數及び境膜の厚さを示し  $\vec{k}$  は一箇の溶質分子が溶媒から抽劑へ移動する確率を示す。<sup>\*)</sup>

又此の  $K$  を同様にこの場合の總括物質移動係數と云ふことにする。(4.1) 及び (4.2) 式は夫々 (2.1) 及び (2.2) 式と全く同型であつて  $C_g$  と  $C_s$ ,  $C_L$  と  $C_e$ ,  $\gamma$  と  $f$ ,  $\delta_g$  と  $\partial_s$ ,  $D_g$  と  $D_s$ ,  $\delta_L$  と  $\partial_e$ ,  $D_L$  と  $D_e$  は夫々對應する。更に抽出塔につき 3.1), 2), 3), 4). に夫々對應する諸假定を設けて推論すれば (3.1) 式に對應する次式を得る。

$$-d(L_s C_s) = -d(L_e C_e) = K_s A \left( C_s - \frac{C_e}{f} \right) dh \quad (4.3)$$

茲に  $L_s$  及び  $L_e$  は夫々單位時間に塔を通過する溶媒及び抽劑の作業溫度壓力に於ける容積 [m<sup>3</sup>/Hr] を示す。

\*) 堀内, 矢野「觸媒」第三輯 (1948) 86       $\psi$  と  $1/f'$ ,  $\xi$  と  $1/K$ ,  $\eta$  と  $RH$  と對應する。  
 \*\*) P. 70 脚註參照

$C_s, C_e$  が高さと共に變ればそれに應じて  $L_s$  及び  $L_e$  は夫々一般に變化する筈であるが其關係は (3.2) 式に於ける  $C_g$  と  $G' + g$  との關係と同じではない。然し (3.9) 式に於けると同様  $L_s, L_e$  及び  $f$  を恒定として得る場合には (4.3) 式は同式に全く對應する。従つて (3.14.φ) (3.14.ψ) (3.15) 及び (3.8) 式に全く對應する次の解が得られる。

$$\phi = \frac{C_{s,0} - C_{s,H}}{C_{s,0} - \frac{C_{e,H}}{f}} = \frac{\xi [e^{\eta(1-\xi)} - 1]}{e^{\eta(1-\xi)} - \xi} \quad (4.4. \phi)$$

$$\psi = \frac{C_{e,H} - C_{e,0}}{fC_{s,0} - C_{e,H}} = \frac{e^{\eta(1-\xi)} - 1}{e^{\eta(1-\xi)} - \xi} \quad (4.4. \psi)$$

茲に

$$\xi = \frac{fL_e}{L_s} \quad (4.5. \xi)$$

$$\eta = \frac{K_s AH}{fL_e} \quad (4.5. \eta)$$

$A, H$  及び  $K_s$  は夫々吸収塔に於けると同様に塔の斷面積 [m<sup>2</sup>] 充填層の高さ [m] 及び容量係数を示す。

### 5. 熱交換器に於ける解析的關係式

熱交換器の各部分に於ける傳熱速度 (單位傳熱面積當り傳熱量)  $v$  が次式に従つて與熱流體 1 と受熱流體 2 の溫度  $\theta_1$  及び  $\theta_2$  [°C] の差に比例するとし

$$v = K(\theta_1 - \theta_2) \quad (5.1)$$

二流體の比熱及び流量を恒定とし、又器壁よりの熱損失を無視すれば二流體が向流をなす場合に (3.9) 式に對應する次式を得る。

$$-G_1 d\theta_1 = -G_2 d\theta_2 = KF(\theta_1 - \theta_2) \frac{dh}{H} \quad (5.2)$$

茲に  $G_1$  及び  $G_2$  は單位時間に熱交換器を通過する夫々 1 及び 2 の流體量 [m<sup>3</sup>/Hr],  $F$  及び  $H$  は夫々熱交換器の全傳熱面積 [m<sup>2</sup>] 及び高さ [m] 之を解いて次の式が得られることは既に知られてゐる。<sup>8)</sup>

$$\phi = \frac{\theta_{1,0} - \theta_{1,H}}{\theta_{1,i} - \theta_{2,i}} = \frac{\xi [e^{\eta(1-\xi)} - 1]}{e^{\eta(1-\xi)} - \xi} \quad (5.3. \phi)$$

$$\psi = \frac{\theta_{2,0} - \theta_{2,H}}{\theta_{1,i} - \theta_{2,i}} = \frac{e^{\eta(1-\xi)} - 1}{e^{\eta(1-\xi)} - \xi} \quad (5.3. \psi)$$

茲に  $\xi = \frac{C_2 G_2}{C_1 G_1} \quad (5.4. \xi)$

$$\eta = \frac{KF}{C_2 G_2} \quad (5.4. \eta)$$

8) A. Schack "Der. industriell Wärmeübergang" (1940), 高橋安人譯 "應用傳熱" コロナ社, (2603). P. 164; 小西徹, 熱交換器の計算圖表, (未發表)

$C_1$  及び  $C_2$  は夫々 1 及び 2 の流體の比熱 [kcal/m<sup>3</sup>] 添字  $i$ , 及び 0 は夫々入口及び出口の量を示す。

小西は (5.3) 式に就て  $\xi$  をパラメータとして  $\phi(\eta)$ ,  $\psi(\eta)$  の計算圖表を作製してゐる。  
 $\phi(\xi, \eta)$ , 及び  $\psi(\xi, \eta)$  は吸収及び抽出の場合と全く同等であるからこの圖表は直ちに吸収或ひは抽出塔の計算に使用し得る。

### 6. 吸収及び抽出塔の効率

吸収及び抽出塔に就て次の如く二種の効率を定義する。先づ吸収塔に於てガスが塔底から塔頂まで行く間に受ける濃度減少は  $C_{g,0} - C_{g,H}$  である。若しガスが塔頂から出るとき其處から入り来る液と溶解平衡に達したとすれば其の濃度は  $C_{l,H}/\gamma$  であつて其の場合のガスの濃度減少  $C_{g,0} - C_{l,H}/\gamma$  は得らるべき最大値である。之等減少の比として効率  $e_g$  を次の如く定義する。

$$e_g = \frac{C_{g,0} - C_{g,H}}{C_{g,0} - C_{l,H}/\gamma} \quad (6.1. e_g)$$

次に液が塔頂から塔底に達するまで受ける濃度の増加は  $C_{l,0} - C_{l,H}$  であるが塔底に於て入り来るガスと溶解平衡に達するとき得らるべき最大値は  $\gamma C_{g,0} - C_{l,H}$  である。之等増加の比として効率  $e_L$  を次の如く定義する。

$$e_L = \frac{C_{l,0} - C_{l,H}}{\gamma C_{g,0} - C_{l,H}} \quad (6.1. e_L)$$

抽出塔につきても同様に  $e_s$  及び  $e_e$  を次の如く定義する。

$$e_s = \frac{C_{s,0} - C_{s,H}}{C_{s,0} - C_{e,H}/f} \quad (6.2. e_s)$$

$$e_e = \frac{C_{e,0} - C_{e,H}}{f C_{s,0} - C_{e,H}} \quad (6.2. e_e)$$

(6.1), (6.2) (3.13) 及び (4.4) 式により  $e_g$ ,  $e_s$  は孰れも  $\phi$  に等しく  $e_L$  及び  $e_e$  は孰れも  $\psi$  に等しい事が判る。即ち

$$e_g e_s = \phi, \quad e_L e_e = \psi \quad (7.3. \phi, \psi)$$

然るに  $\phi$  及び  $\psi$  は (3.13) 又は (4.4) 式により  $\eta$  が無限大になる時次の極限値を持つ。

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow \infty} \phi &= 1 & \lim_{\eta \rightarrow \infty} \psi &= \frac{1}{\xi} \quad (\xi > 1) \\ \lim_{\eta \rightarrow \infty} \phi &= \xi & \lim_{\eta \rightarrow \infty} \psi &= 1 \quad (\xi < 1) \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

(3.14.  $\eta$ ) 及び (4.5.  $\eta$ ) 式より  $H$  を無限大にすれば  $\eta$  も無限大になるから (6.3) 及び (6.4) 式により塔を長くすれば  $\xi > 1$  なるときは  $e_g$  又は  $e_s$  は 1 に近づくが  $e_L$  又は  $e_e$  は 1 でなくそれより小さい一定値に近付き,  $\xi < 1$  なるときには其反對になる。

$\xi$  が 1 に限りなく近付き同時に  $\eta$  が無限大になつた時之等の効率は何れも 1 に近づく。

### 7. 解析的關係式の應用並びに例題の數値計算

(3.6) (3.7) 及び (3.8) 式は氣相の容積が變化する場合の  $C_{g,0}$ ,  $C_{L,0}$ ,  $C_{L,H}$ ,  $\gamma$ ,  $G$ ,  $g$ ,  $L$ ,

$K_s, A$  及び  $H$  なる 10 個の量間の関係を與へる。従つて之等の中の九個を知れば他の一つが求められる。

又 (3.13) と (3.14) 式は  $C_{G,0}, C_{L,0}, C_{G,H}, C_{L,H}, K_s, A, H, \gamma, G$  及び  $E$  なる 10 個の量間の二つの関係を與へる。従つてこの中の八個を知れば他の二つが容易に求められる。この點は圖式積分或いは對數平均濃度差を用ふる從來の方法が  $\gamma$  の代りに液相の各組成に於ける各成分の分壓並びに  $C_{L,0}, C_{G,0}, C_{L,H}, C_{G,H}$  の知識を必須とし、其他に  $G, L, K_s, A, H$  の中の 4 個を知つて他の一つを求め得るに比べれば可成に便利である。次に一例題に就いて新方法による計算を示す。

〔例題〕\*\*\*)

水性ガスの水蒸氣轉化法によりて得たるガス（炭酸ガス以外は水素と見做す）を高壓充填塔に於て水で處理して  $\text{CO}_2$  を吸収除去せんとす。作業條件は  $25^\circ\text{C}$   $11$   $[\text{kg}/\text{cm}^2]$ （絕對壓）とし原料ガスは  $6000$   $[\text{m}^3/\text{hr}]$  ( $25^\circ\text{C}$   $1$  atm)。其の  $\text{CO}_2$  含量  $25\%$  放出ガスの  $\text{CO}_2$  含量  $0.5\%$ 、給水量は  $1000$   $[\text{m}^3/\text{hr}]$  其の  $\text{CO}_2$  含量  $7$   $[\text{cc}/\text{l}]$  とす。塔の内徑  $2.5$   $[\text{m}]$  で  $35$   $\text{mm} \times 35$   $\text{mm}$  のラシヒ環を充填する。類似の條件に於て得られる  $K_s$  の値  $59$   $[\text{1/hr}]$  を用ひて所要の充填層厚を求めよ。

〔解〕 單位時間に塔底より入る全ガス及び被吸収ガス量は

$$(G' + g)_0 = \frac{6000}{\frac{11}{1.033}} = 564 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (25^\circ\text{C}, 11 \text{ kg}/\text{cm}^2 \text{ に於て})$$

$$g_0 = 6000(0.25) \left( \frac{1.033}{11} \right) = 141 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (\text{同上})$$

單位時間に塔頂より出る全ガス及び被吸収ガスの量は

$$(G' + g)_H = (6000)(0.75) \left( \frac{1}{1-0.005} \right) \left( \frac{1.033}{11} \right) = 425 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (25^\circ\text{C}, 11 \text{ kg}/\text{cm}^2 \text{ に於て})$$

$$g_H = (141) \left( \frac{1}{1-0.005} \right) = 1.42 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (\text{同 上})$$

又單位時間に塔を通過する中性ガス及び液の量は

$$G' = (6000)(0.75) \left( \frac{1.033}{11} \right) = 423 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (\text{同 上})$$

$$L = 1000 \text{ m}^3/\text{hr} \quad (\text{同 上})$$

である。従つて定義並びに (3.2) 及び (3.3) 式に依り塔底及び塔頂のガス及び液の濃度並びに

\*) 從來の方法では此等の濃度の代りにモル比を用ひてゐる。

\*\*\*) 塔頂に於ける液とガス濃度差と塔底に於けるそれとの對數平均を云ふ。

\*\*\*\*) 八田四郎次, 化學機械設計講習録 (昭 15) 化學工業時報社 P. 133 參照。猶八田は同書に此の例題の圖式積分法に依る充填層厚の計算を示してゐる。

\*\*\*\*\*) 容積百分率

$C_1$  及び  $C_2$  は夫々次の如くなる.

$$C_1 = \left( \frac{11}{1.033} \right) \left( \frac{273}{298} \right) = 9.75 \quad (\text{atm.})$$

$$C_{g,0} = \left( \frac{141}{564} \right) (9.75) = 2.437 \quad (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

$$C_{g,H} = \left( \frac{1.42}{42.5} \right) (9.75) = 0.033 \quad (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

$$C_{L,0} = 0.01 + \frac{(141)(9.75)}{1000} = 1.385 \quad (\text{m}^3 - \text{CO}/\text{m}^3 - \text{H}_2\text{O})$$

$$C_{L,H} = 0.007 \quad (\text{m}^3 - \text{CO}/\text{m}^3 - \text{H}_2\text{O})$$

$$C_2 = \frac{(9.75)(141)}{423} - \frac{(1000)(1.382)}{423} = -0.02$$

猶塔の高さは (3.4) 式より

$$H = \frac{L}{K_s A} \int_{C_{L,0}}^{C_{L,H}} \frac{\left[ \frac{L}{G'} C_L + (C_1 + C_2) \right] dC_L}{\frac{1}{\gamma G'} C_L^2 + \left[ \frac{L}{G'} C_1 - \frac{C_1 + C_2}{\gamma} \right] C_L + C_1 C_2}$$

茲に  $\gamma = \gamma(C_L)$  である. 従つて今  $\gamma$  の任意の二つの値  $\gamma_1$  及び  $\gamma_2$  を採り

$$\gamma_1 \geq \gamma \geq \gamma_2$$

とし  $\gamma_1$  及び  $\gamma_2$  に対する塔の高さを夫々  $H_1$  及び  $H_2$  とすれば上式の  $H$  は  $\gamma$  の増大と共に單調に減少するから次の關係式を得る.

$$H_1 \leq H \leq H_2$$

故に  $\text{CO}_2$  の Ostwald 溶解度の上下限值を求めて夫々に對應する塔の高さを計算すればその上下限值が得られる. 溶解度の上下限は夫々塔頂に於ける  $\text{CO}_2$  の分壓 0.05 氣壓及び塔底に於ける 2.66 氣壓に對する値である.

此等の値を次の如く計算した.\*)

\*) 25°C の  $\text{CO}_2$  の溶解度に次の値を採り

$$S = 0.755 P - 0.0042 P^2$$

[Ya. D. Zelvinskii, C.A. 32, 852 (1938)]

茲に  $S$  は 1 cc の水に溶解した  $\text{CO}_2$  の cc 數 (N.T.P.).  $P$  は  $\text{CO}_2$  の分壓 (氣壓) を示す.

此の式より分壓 0.05 氣壓及び 2.66 氣壓に於ける  $\text{CO}_2$  の Ostwald 溶解度の數値を算出しさらに全壓を 11 kg/cm<sup>2</sup> としたときの變化を次の如く算出し補正して求めた.

$$\mu^{\text{CO}_2(g)} = \mu^{\text{CO}_2(l)}, \quad \mu_1^{\text{CO}_2(g)} + RT \ln C_g^{\text{CO}_2} = \mu_1^{\text{CO}_2(l)} + RT \ln C_l^{\text{CO}_2}$$

$$RT \ln \gamma = \mu_1^{\text{CO}_2(g)} - \mu_1^{\text{CO}_2(l)}$$

$$RT \frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} = \frac{\partial \mu_1^{\text{CO}_2(g)}}{\partial P} - \frac{\partial \mu_1^{\text{CO}_2(l)}}{\partial P}$$

$$\frac{\partial \mu_1^{\text{CO}_2(g)}}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial \mu_1^{\text{CO}_2(l)}}{\partial P} = \bar{V}_P^{\text{CO}_2} - RT \beta$$

$$\therefore RT \frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} = \bar{V}_P^{\text{CO}_2} - RT \beta$$

茲に  $\mu^{\text{CO}_2}$  及び  $\mu_1^{\text{CO}_2}$  は夫々作業温度, 分壓及び標準状態に於ける  $\text{CO}_2$  の化學ポテンシャル,  $\bar{V}_P^{\text{CO}_2}$  は  $\text{CO}_2$  の偏分モル容積,  $\beta$  は水の作業温度, 分壓に於ける壓縮率を示す.

猶上式の實算に於て  $\bar{V}_P^{\text{CO}_2}$  は 1 氣壓 0°C の値  $1.27 \times 10^{-3}$  [Angstrom, Wied. ann. 51, 297, (1882)] より 25°C の値を壓縮率に比例するとして算出し又  $\beta$  は  $45.90 \times 10^{-6}$  [Landolt; Hpt. 1. P. 98] とし  $\bar{V}_P^{\text{CO}_2}$  を恒定として  $4 \log \gamma$  を計算した.

吸収塔並びに抽出塔の理論

$$\gamma_1 = 0.840 \text{ (25°C, CO}_2 \text{ 分壓, 0.05 氣壓, 全壓 11 kg/cm}^2 \text{ に於て)}$$

$$\gamma_2 = 0.800 \text{ (25°C, CO}_2 \text{ 分壓, 2.66 氣壓, 全壓 11 kg/cm}^2 \text{ に於て)}$$

i) 以上の諸値を用ひて先づガス量が變化するとしての取扱い法に依る充填層の高さを計算する。

a)  $\gamma_1 = 0.840$

(3.6) 式に依り,  $x$ ,  $R$ , 及び  $S$  を求むれば次の如し,

$$x_0 = \left| 1.382 - \frac{(0.84)(9.75) - \left(\frac{423}{1000}\right)(9.73)}{2} \right| = 0.658$$

$$x_H = \left| 0.007 - \frac{(0.84)(9.75) - \left(\frac{423}{1000}\right)(9.73)}{2} \right| = 2.031$$

$$R = \sqrt{\left[ \frac{(0.84)(9.75) - \left(\frac{423}{1000}\right)(9.73)}{2} \right]^2 + \frac{(0.84)(423)(9.75)(-0.02)}{1000}} = 2.021$$

$$S = \frac{(0.84)(9.75) + \left(\frac{423}{1000}\right)(9.73)}{2} = 6.153$$

此等の値を (3.7) 式に代入して

$$\frac{1}{2} (2.303) \log \frac{(2.031 + 2.021)^{1 + \frac{6.153}{2.021}} (2.031 - 2.021)^{1 - \frac{6.153}{2.021}}}{(0.658 + 2.021)^{1 + \frac{6.153}{2.021}} (2.021 - 0.658)^{1 - \frac{6.153}{2.021}}} = \frac{(50)(4.9)}{(0.84)(1000)} H_1$$

此の式を解いて

$$H_1 = 20.1 \text{ m}$$

を得る。

b)  $\gamma_2 = 0.800$

同様にして

$$x_0 = 0.463$$

$$x_H = 1.836$$

$$R = 1.826$$

$$S = 5.958$$

此等の値を (3.7) 式に代入して此の式を解いて

$$H_2 = 21.4 \text{ m}$$

を得る。

従つて求むる充填層の高さ  $H$  は

$$20.1 \text{ m} < H < 21.4 \text{ m}$$

である。

ii) 次にガス量一定としての計算を示す。

此の場合

$$G = \frac{(G' + g)_0 - (G' + g)_H}{2} = \text{恒定}$$

として取扱ふ。即ち

$$G = \frac{564 + 425}{2} = 495 \text{ m}^3/\text{hr. (25}^\circ\text{C 11 kg/cm}^2 \text{ に於て)}$$

(3.13) 及び (3.14) 式に依つて  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\phi$  を計算すれば次の如し。

i)  $\gamma_1 = 0.840$

$$\xi_1 = \frac{(0.840)(1000)}{495} = 1.696$$

$$\eta_1 = \frac{(50)(4.9)H_1}{(0.840)(1000)} = 0.2917 H_1$$

$$\phi_1 = \frac{2.437 - 0.033}{2.437 - \frac{0.007}{0.840}} = 0.990$$

ii)  $\gamma_2 = 0.800$

$$\xi_2 = \frac{(0.800)(1000)}{495} = 1.615$$

$$\eta_2 = \frac{245 H_2}{800} = 0.306 H_2$$

$$\phi_2 = \frac{2.437 - 0.033}{2.437 - \frac{0.007}{0.8000}} = 0.990$$

此等の値を (3.13) 式に代入して

$$0.990 = \frac{1.696[e^{-(0.696)(0.2917)H_1} - 1]}{e^{-(0.696)(0.2917)H_1} - 1.696}$$

$$0.990 = \frac{1.615[e^{-(0.615)(0.306)H_2} - 1]}{e^{-(0.615)(0.306)H_2} - 1.615}$$

之を解いて

$$H_1 = 18.4 \text{ m}$$

$$H_2 = 19.4 \text{ m}$$

従つて求むる充填層の高さ  $H$  は

$$18.4 \text{ m} < H < 19.4 \text{ m}$$

である。

## 8. 結 論

以上充填層に於けるガスの吸収並びに液體の抽出操作を正確に解析し、得られた微分方程式を解いて液體の濃度、容量係數及び流量と充填塔の寸法との間の解析的關係式を導出した。

特に吸収塔の場合にはガスの流量を恒定とする解析的關係式と共に吸収によつて流量が高さと共に變化して行く事を考慮に入れた同じく解析的な關係式を導いた。ガスの場合には流量の變化が特に著しいからである。但し之等の推論に於ては溫度、溶解度及び容量係數を塔の全長に亘つて恒定と見做した。實算に當つてガス流量の取扱ひを異にする表式の何れかを用ふべきか及び溶解度の變化を考慮すべきかの問題並びに上記假定の當否の問題に就いては先づ從來實驗的に定められた容量係數の不正確に注意しなければならない。實算例に依れば液濃度に依る Ostwald 溶解度の變化を考慮してその上下限値を用ひて計算した充填層高の範圍並びにガス流量の取扱ひを

吸収塔並びに抽出塔の理論

異にする計算結果の差異は共に容量係数の不正確に由つて來る誤差範囲内にある。

但し容量係数の測定値は從來の解析方法に因るものであつて此のより合理的な新解析方法によつてもつと正確になる見込は充分にある

終始御懇篤な御指導を賜つた堀内教授に厚く感謝する。