HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	吸収塔の理論
Author(s)	堀内, 壽郎; 矢野, 武夫
Citation	觸媒, 3, 86-91
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30395
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P86-91.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

吸 收 塔 の 理 論(*)

堀 內 壽 郎・矢 野 武 夫

緒　　言

著者等が或種の硫酸觸媒を用ひて CO と NH_3 とから HCN を得る方法を見出し，之を實用化せんとするに當つて反應氣體中に數 % CO_2 と等量に含まれて出て來る HCN を CO_2 から分離採出する簡單なる方法が望ましくなつた．

苛性曹達を用ひて反應氣體から直接 HCN を採取するとすれば炭酸曹達を副生して苛性曹達を浪費するからである．

其ために著者等は HCN が水に對し CO_2 より遙かに大きい溶解度を持つことを利用し，水吸收に依つて分離する方法を考案したが，さうするとすれば出來た靑酸の水溶液は可成濃い事が更に望ましくなる．其水溶液から靑化曹達として固定するとすれば勿論さうであるし，水溶液を直接精溜塔に導いて純靑酸を作るにしても水溶液が濃い方が精溜塔を小さくし熱消費を少くすることが出來るからである，この要求に應ずる水分離操作を實施するため著者の一人が往年手掛けた氣體溶解の知識を應用して吸收塔の理論を樹てた．この理論につきてこゝに報告する．

先づ（§1）氣體溶解の理論に基き單位面積當りの氣體吸收の速度 v と氣相及び溶相中の溶質濃度 C_g 及び C_L との關係を求め次に（§2）從來行はるゝ吸收塔理論と比較檢討して（§1）のがより信賴し得べき事を確めた後（§3）之に基いて吸收塔の理論を展開し，（§4）其理論より上述の應用に有用な諸結論を引出す．

§1. 吸收速度

先づ C_g なる均一な溶質濃度を持つ氣體と同じく C_L なる均一溶質濃度の液體とが界を接するものとし，單位界面を通じて溶質が氣相から液相へ移り行く速度 v を計算する．この狀況に於ては溶質分子の或物は氣相から液相へ他の或物は其逆に移行しつゝある．單位界面を通つて單位時間に氣相から液相の方へ或は逆に移行する分子數を別々に夫々 $\vec{k}C_g$ 及び $\overleftarrow{k}C_L$ と表はせば v は此等の差として次の如く表はされる．

$$v = \vec{k}C_g - \overleftarrow{k}C_L \qquad (1)$$

$\vec{k}$ 及び $\overleftarrow{k}$ には次に述べる意味がある．單位界面を底面とし單位長の高さを有する圓壔 G 及び L を夫々界面の氣相側及び液相側に作れば夫々の中に在る溶質分子數は C_g 及び C_L 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な

(*) 觸媒研究所報告第 27 號．

い．かゝる行動をする分子數は單位時間に $\vec{k}C_g$ 個丈けあるからこの通過事件の數を G 中の溶質分子數 C_g に割付けたもの $\vec{k}$ は G 中に在る一箇の分子が單位時間に G を脫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す．同樣にして $\overleftarrow{k}$ は其逆操作の確率なることが示される．

緒言に取上げた特例に於ては氣相の壓は一氣壓程度であるから氣相中の分子は充分稀薄であつて確率 $\vec{k}$ 及び $\overleftarrow{k}$ は氣相中の他分子によつて影響されないとしてよい．從つて $\vec{k}$ 及び $\overleftarrow{k}$ は C_g に無關係とし得る．

併し靑酸のオストワルド溶解度（平衡に於ける液相中の溶質濃度と氣相中のものとの比）は 10^3 程度であるから C_L が充分大きくなつて其の變化に伴つて液體並びに界面の性質が變化するかも知れない．從つて一般的には $\vec{k}$ 及び $\overleftarrow{k}$ を C_L の函數とすべきである．今 C_L を一定にしたまゝ C_g を $C_{g,e}$ まで變へて $v=0$ 即ち溶解平衡に至らしめたとすれば (1) 式により次の關係が在る．

$$0=\vec{k}C_{ge}-\overleftarrow{k}C_L$$

或は

$$\gamma=\frac{C_L}{C_{g,e}}=\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \qquad (2)$$

こゝに γ は上述により Ostwald 溶解度を表はし (2) 式により一般に C_L の函數である．

(1) 及び (2) 式により

$$v=\vec{k}\left(C_g-\frac{C_L}{\gamma}\right) \qquad (3)$$

特に $\vec{k}$ 及び $\overleftarrow{k}$ が C_L に無關係に恒定なる場合には (3) 式により v は恒數 $\vec{k}$ 及び γ を含む C_g 及び C_L の函數として表はされる．

§2. 二重境膜說

從來吸收塔に於る溶質氣體の溶解に就いては二重境膜說が行なはれて居る．之に從へば吸收塔の各部分に於て氣相及び液相は夫等の界面に沿ひ其兩側に僅かな厚さの層流即ち所謂二重境膜を作つて居るが，他の部分に於ては何れも亂流をなし溶質は各々の亂流部分に於て夫々均一濃度に保たれる．濃度の傾きは各境膜に界面に垂直な方向に在つて界面に於る氣體の溶解は平衡に在りとして居る．即ちこの說は氣體吸收の抵抗は §1 の場合と異つて界面通過になく兩境膜を橫切る擴散に在りとして居るのである．

二重境膜を認めた上界面の抵抗をも考慮に入れたとすれば v は次の如く表はされる。

各相の亂流部分の均一濃度を C_g, C_L, 界面の直ぐ傍の氣相及び液相中の濃度を夫々 $C_{g,s}$, $C_{L,s}$ とすれば各境膜の擴散速度 v_g, v_L は次の如く表はされる．

$$v_g=\frac{D_g}{\delta_g}(C_g-C_{g,s}), \quad v_L=\frac{D_L}{\delta_L}(C_{Ls}-C_L) \qquad (4\cdot g),\ (4\cdot L)$$

こゝに D_g 及び D_L は各境膜中の擴散恒數，δ_g 及び δ_L は夫々の厚さを表はす．一方，界面

通過の速度 v_s は (3) 式の C_g, C_L を夫々 $C_{g,s}$, $C_{L,s}$ に書換へて次の如く表はされる.

$$v_s = \vec{k}\left(C_{g,s} - \frac{C_{L,s}}{\gamma}\right) \qquad (4\cdot s)$$

定常狀態に於ては v_g, v_L 及び v_s は何れも吸收速度 v を與へなければならぬから次の關係が在る.

$$v = v_g = v_s = v_L$$

或は
$$v = \frac{D_g}{\delta_g}\left(C_g - C_{g,s}\right) = \vec{k}\left(C_{g,s} - \frac{C_{L,s}}{\gamma}\right) = \frac{D_L}{\delta_L}\left(C_{L,s} - C_L\right)$$

或は
$$v = \frac{C_g - C_{g,s}}{\delta_g/D_g} = \frac{C_{g,s} - C_{L,s}/\gamma}{1/\vec{k}} = \frac{C_{L,s}/\gamma - C_L/\gamma}{\delta_L/\gamma D_L}$$

從つて
$$v = \mathrm{K}\left(C_g - \frac{C_L}{\gamma}\right) \qquad (5)$$

こゝに
$$\frac{1}{\mathrm{K}} = \frac{\delta_g}{D_g} + \frac{1}{\vec{k}} + \frac{\delta_L}{\gamma D_L} \qquad (6)$$

二重境膜說の云ふ如く $C_{g,s}$ と $C_{L,s}$ が平衡關係に在れば (2) 式と同樣な關係

$$\gamma = \frac{C_{L,s}}{C_{g,s}} \qquad (7)$$

が成立つ. さうすれば (4·s) 式の第二因子は零となり, 從つて $1/\vec{k}$ は零となる. 二重境膜說に於る v と C_g 及び C_L との關係は (6) 式の $1/\vec{k}$ を省略した K を (5) 式に入れて得られるものに相當する. (5) 式を (3) 式と比較すれば恒數 $\vec{k}$ と K との物理的意味が違ふだけであつて v が氣相中の溶質の活動能 C_g と液相中のもの C_L/γ (*) の差に比例することには變りない. 卽ち v の函數型は二重境膜が在るとしやうがしまいが不變である. 更に (5) 式の誘導法より容易に推知し得る如く, 其他に通過速度が活動能差に比例する膜や層が在つたとしても (3) 又は (5) 式による v の函數型が不變なることは明らかである.

然し一般的には前に述べた樣に γ 從つて比例恒數 K は $C_{L,s}$ の函數である.

實際二重境膜說による吸收塔の理論では蒸氣壓と兩相の組成との關係を示す蒸氣壓曲線を用ひ $C_{L,s}$ による γ の變化を考慮に入れた事に相當する甚だ複雜な計算を行つて居る. それには $C_{L,s}$ の知識を要するが實際この說による計算に於ては (7) 式の溶解平衡の假定の他に氣相側又は液相

(*) こゝでは活動能 a を化學ポテンシヤルによつて $RT\lg a = \mu$ と定義する. 活動能 a_L なる液相中の溶質と平衡にある氣相中のを $a_{g,e}$ とすれば兩相に於る溶質の化學ポテンシヤルは平衡に於て等しいから次の關係がある. $a_L = a_{g,e}$ …… (i)

一方各相中の溶質濃度を C_L, $C_{g,e}$ とすれば本文 (2) 式に依り平衡に於て次の關係がある.

$$C_L = \gamma C_{g,e} \quad \cdots\cdots \text{(ii)}$$

本文に從つて氣相中の溶質は充分稀薄であつて それの各分子の行動は溶質濃度に無關係であるとすればそれの化學ポテンシヤル μ_g は $\mu_g = RT\log C_g +$恒數と表はされ, 從つて其活動能 a_g は C_g に比例する. 其比例恒數が 1 なる樣に, 從つて $C_{g,e} = a_{g,e}$ …… (iii)

なる樣に a_g の單位を撰べば (i), (ii) 及び (iii) 式より $a_L = C_L/\gamma$ を得る.

側の境膜の何れかの擴散が平衡に在ること．即ち，

$$C_g = C_{g,s} \qquad 或は \quad C_L = C_{L,s} \qquad (8\cdot g),\ (8\cdot L)$$

を假定して居る．

$(8\cdot L)$ 式の假定を取れば $C_{L,s}$ は勿論 C_L の知識より直ちに與へられるし，$(8\cdot g)$ のを取れば之と (7) 式の假定とにより，C_g 並びに蒸氣壓曲線の知識を用ひて $C_{L,s}$ を知り得る．C_g の知識と $(8\cdot g)$ の假定とは $C_{g,s}$ を與へ蒸氣壓曲線は平衡に於ける $C_{g,s}$ と $C_{L,s}$ との關係を定めるからである．即ち (7) 及び (8) 式の假定は二重境膜說が實測蒸氣壓曲線を用ひて γ の變化を考慮に入れるために必須なものである．云ひ換へれば二重境膜說は實は何れか一方の境膜を實際的に無くした上根據のない (7) 式の假定を採つて始めて應用し得るものである．

著者等はかゝる不確實な前提に依存する複雜な計算は其勞力に値せざるものであつて，それよりも γ の適當な平均値並びに之によつて定まる K を (5) 式の恒數として v を表はす方が合理的であると考へた．依つて v のこの表式を基として次節に述べる如く吸收塔の理論を展開した．

§ 3. 吸收塔の理論

次の諸前提の下に吸收塔の理論を樹てる．

(i) 溶質を含む氣體は下から上へ溶質を吸收する液體は其逆方向に向流をなす．

(ii) 溫度は充塡部分の全域に亙り均一であつて恒定である．

(iii) 充塡部分に引かれた單位距離の二枚の水平面間に含まるゝ有效な吸收界面積 S は全長に亙り均一である．

(iv) 塔底より測つた任意の高さ h に於ける水平斷面を單位時間に通過する氣體及び液體の容積 V_g 及び V_L は塔底より塔頂に至るまで恒定であつて單位時間に吸收塔に夫々流入する氣體及び液體の容積に等しい．但し塔頂及び塔底とは充塡部分の最高及び最底面を意味する．

(i), (ii) 及び (iii) は吸收塔の理論に於て通常用ひらるゝ前提である．(iv) は緒言に取上げた特例に就ては少なくとも妥當である．吸收塔に送入さるべき反應氣體は數 % しか溶質靑酸を含んで居ないからである．

この前提の下には $C_{g,h}$ 及び $C_{L,h}$ は何れも高さ h の增加と共に減ずる．h から $h+dh$ までの夫々の減少 $-dC_{g,h}$ 及び $-dC_{L,h}$ は (5) 式により次の如く表はされる．

$$-dC_{g,h}=\frac{SK}{V_g}(C_{g,h}-C_L/\gamma)dh, \quad -dC_{L,h}=\frac{SK}{V_L}(C_{g,h}-C_L/\gamma)dh \qquad (9\cdot g),\ (9\cdot L)$$

こゝに　h：——塔底より測つた任意の高さ

$C_{g,h}$, $C_{L,h}$：——h に於ける氣相又は液相內部の溶質濃度

γ：——オストワルド溶解度

K：——單位面積當りの吸收速度 v と氣相液相間の活動能差 $C_{g,h}-C_{L,h}/\gamma$ との比例恒數

V_g, V_L：——吸收塔に流入する氣體及び液體の容積

(9) 式より直ちに次の關係を得る.

$$V_g(C_{g,h}-C_{g,0})=V_L(C_{L,h}-C_{L,0}) \qquad (10\cdot h)$$

$h=H$ とすれば（H：——塔頂の高さ）

$$V_g(C_{g,H}-C_{g,0})=V_L(C_{L,H}-C_{L,0}) \qquad (10\cdot H)$$

$(9\cdot g)$ 式の $C_{L,h}$ を $(10\cdot h)$ 式より代入して積分すれば次式を得る.

$$C_{g,0}-C_{g,h}=\frac{C_{L,0}/\gamma-C_{g,0}}{K-1}\left(1-e^{(K-1)Rh}\right)$$

或は $h=H$ として

$$C_{g,0}-C_{g,H}=\frac{C_{L,0}/\gamma-C_{g,0}}{K-1}\left(1-e^{(K-1)RH}\right) \qquad (11)$$

こゝに　　$R=\dfrac{SK}{V_g}$,　　$K=V_g/\gamma V_L$　　$(12\cdot R)$, $(12\cdot K)$

$(10\cdot H)$ 及び (11) 式より $C_{L,0}$ を消去して次式を得る.

$$\frac{1}{f}=\frac{C_{g,0}}{C_{g,0}-C_{g,H}}=\frac{\gamma C_{g,0}}{\gamma C_{g,0}-C_{L,H}}\cdot\frac{1}{f'} \qquad (12)$$

こゝに　　$\dfrac{1}{f'}=\dfrac{K-e^{(1-K)RH}}{1-e^{(1-K)RH}}$　　(12′)

f は (12) 式より吸收塔に送入せられた溶質の幾部分が吸收塔通過によつて吸收せられるかを示し (12′) 式の f' は (12) 式により $C_{L,H}=0$ なるとき即ち溶質を含まない液體を吸收塔に送入するとき得らるべき特別の値を示す.

溶質の靑酸製造條件により $C_{g,0}$ 及び V_g が與へらるゝものとし，先づ $1/f'$ が K と共に如何に變化するかを調べる.

(12′) 式より容易に示さるゝ如く $1/f'$ は K と共に單調に增大し $K=0$, 1 或は $K>>1$ 從つて (12 K) 式により夫々 $V_L=\infty$, V_g/γ 或は $V_L<<V_g/\gamma$ なるとき夫々次の如く表はされる.

$$K=0,\quad V_L=\infty,\quad \frac{1}{f'}=\frac{K-e^{RH}}{1-e^{RH}} \qquad (13\cdot a)$$

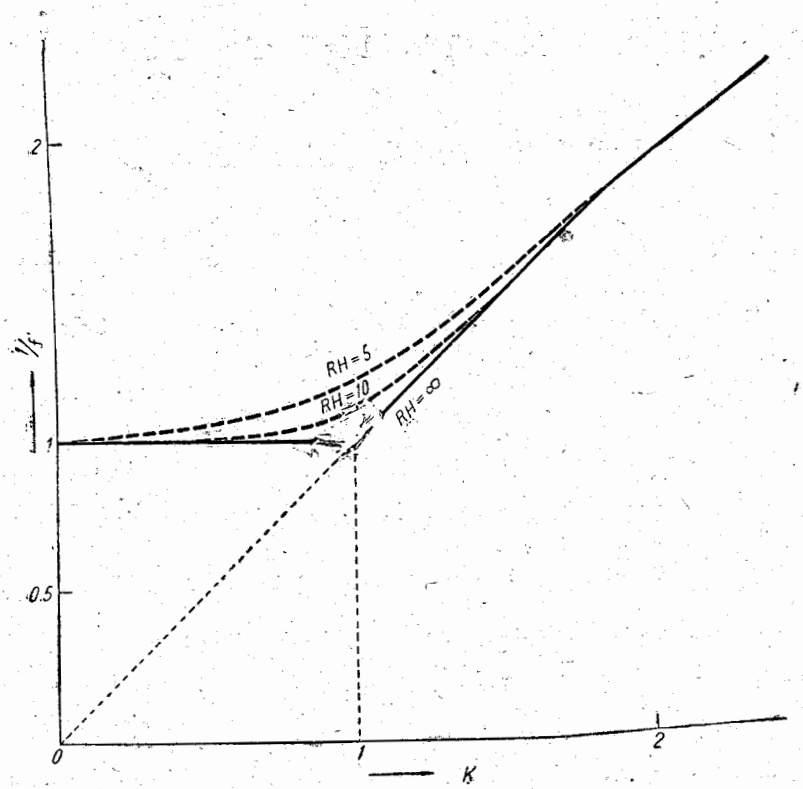
$$K=1,\quad V_L=V_g/\gamma,\quad \frac{1}{f'}=(RH)^{-1}+1 \qquad (13\cdot b)$$

$$K>>1,\ V_L<<V_g/\gamma,\quad \frac{1}{f'}=K \qquad (13\cdot c)$$

特に $RH>>1$ なるときの $1/f'$ の値 $1/f'_\infty$ は (12′) 式により次の經過を取る.

$$0<K<1,\qquad 1/f'_\infty=1 \qquad (14\cdot a,b)$$

$$K>1 \qquad \frac{1}{f'_\infty}=K \qquad (14\cdot c)$$



第 1 圖

この經過を $1/f'$ 對 K 圖の實線によつて示す.

其上に描かれた破線は $RH=5$ 又は $RH=10$ に於ける $1/f'$ を (12′) 式によつて算出せる値を示す.

(13・b) 及び (14・a, b) 式によつて明らかなる如く $1/f'$ と $1/f'_\infty$ との差は RH に反比例する. $C_{L,H}$ が必ずしも零ならざる一般の場合の $1/f$ は (12) 式により圖の示す $1/f'$ の値に $\gamma C_{g,0}/(\gamma C_{g,0}-C_{L,H})$ を乘じて直ちに得られる. この理論の一般化については後に報告する.

§ 4. 結 論

前節の結果によれば V_L を增大して K を減少させれば V_L が V_g/γ ($K=1$) に至るまで f は略 V_L に比例して增大して 1 に近付くが, 其處から先は僅か宛 1 に近付くに過ぎない. 一方, V_L を餘に增せば有效な界面の面積 S の減少或は溢流等が豫想されるし, 特に (10・H) 式により $C_{L,0}$ が小さくなつてしまつて緒言に述べた要求に沿はなくなる.

從つてこの場合には V_L を V_g/γ の附近に止め RH 卽ち吸收塔の充塡容積を必要な程度に大きくする方が有利である. この方針の下に吸收塔の設計及び作業條件の選擇をするに必要な γ 及び K の測定に就いては後に報告する.