



石炭酸ソーダ水溶液による炭酸ガス吸収速度の研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木村, 一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3146

石炭酸ソーダ水溶液による炭酸ガス吸収速度の研究

木 村 一

Studies on the Rate of Gas Absorption by Liquid. —The Absorption of Carbon Dioxide in Sodium Phenolate Solutions—

Hajime Kimura

Abstract

From the absorption experiments of small liquid tube and agitated vessels, obtained the following results:—

- 1) Determined the reaction velocity constant for this systems.
- 2) Dissolved this reaction mechanics as the second order, irreversible reactions.
- 3) Mass transfer coefficients in agitated vessels were represented as

$$K_{oL} = -3.12 \times 10^{-2} [\log N - \log 2.7] \tan [38.4 e^{0.00735 t - 0.154}]$$

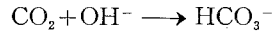
1. 緒 言

液体によるガスの吸収速度に関しては多くの研究があり、Lewis & Whitman 氏¹⁾ の二重境膜説、Higbie 氏²⁾ の滲透説、Danckwerts 氏³⁾ の表面更新説などの諸説や、van Krevelen 氏⁴⁾、藤田氏⁵⁾、松山氏⁶⁾ らの著名な実験もある。又化学反応を伴う不可逆吸収に関しては八田氏⁷⁾ の研究以後、前述の研究者の見るべき成果がある。著者は既に化成工場に於けるタール酸ソーダ水溶液の炭酸ガスによる分解を各装置について化学工学的に追究して来たが、本報に於てその基礎的資料である吸収速度を検討したゆえ、その結果を報告する。研究の方針としては、石炭酸ソーダ水溶液を用い、松山氏⁶⁾ のごとく不定常拡散の非瞬間不可逆反応の検討を微小液柱による吸収実験で行ない、反応機構の解明をし、更に反応速度定数に対する反応温度、溶液濃度などの諸因子の影響を求めた。一方バッチ式攪拌槽の吸収実験を行ない、ある仮定の下に反応係数 β を求め、これより反応速度定数を求めて、前述の実験の結果をチェックするとともに検討を行なった。

2. 吸 収 理 論

吸収理論としては種々あるが、松山氏⁶⁾、藤田氏⁵⁾ の理論に準拠して追究を進めてみる。すなわち、松山氏は滲透説により非瞬間反応を伴う場合を研究し、炭酸ガスの液中濃度を

C [mol/l], アルカリ濃度を A_m [mol/l] で表わすと



なる反応の速度式は

$$-\frac{dC}{dt} = k_{II} A_m C \quad [\text{mol/cc sec}] \quad (1)$$

もしアルカリが液中均一に分布し、その濃度変化がないとすれば A_m は一定であって CO_2 の濃度 C の微分方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_{II} A_m C \quad (2)$$

によって拡散と反応が同時に働くときの基礎式が与えられる。境界条件 $x=0$ で $C=C_L$, $\theta=0$ で $C=0$, $x=\infty$ で $C=0$ としてこれを解き、 $\theta=0 \sim \theta$ 間の平均吸収速度 N を求めると

$$N = \left\{ \sqrt{k_{II} A_m D_L} + \frac{1}{\theta} \sqrt{\frac{D_L}{k_{II} A_m}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{k_{II} A_m \theta}} e^{-u^2} du \right\} (C_i - 0) \quad (3)$$

を得た。しかるに藤田氏は物理吸収の不定常拡散式

$$k_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_L}{\theta}} \quad (4)$$

と定常拡散の反応吸収式

$$\tau = \sqrt{k_{II} A_m D_L / k_L} \quad (5)$$

を用いて (3) 式を整理して

$$N = \left[\tau + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau/\sqrt{\pi}} e^{-u^2} du \right] k_L (C_i - 0) \quad (6)$$

を得た。その他吉田氏⁸⁾ の更に明確な理論的追究もある。

3. 微小液柱による吸収実験

3.1. 実験装置および操作

実験装置は第1図に概略を示す。実験方法は静止液面の吸収防止に流動パラフィンを用いた。すなわち、ガスの吸気管は外径4 cm, 高さ15 cmのガラス管で、これをガス加温コイル、ガスビュレットとともに測定温度に保った恒温槽に保持し、この吸気管と吸収量測定用のガスビュレット中に被吸収ガスを c より封入してをく。ガスは市販のボンベ入りの炭酸ガスを洗気瓶、乾燥瓶を経たものを c に接続して用いた。この吸気管中のノズル a よりは液溜めから定水位槽を経た測定温度に調温された吸収液が連続流下する。吸収液は既報⁹⁾ で述べたような方法で調製した石炭酸ソーダ水溶液である。ノズル a の下に b の液受けがあり、吸収は主とし

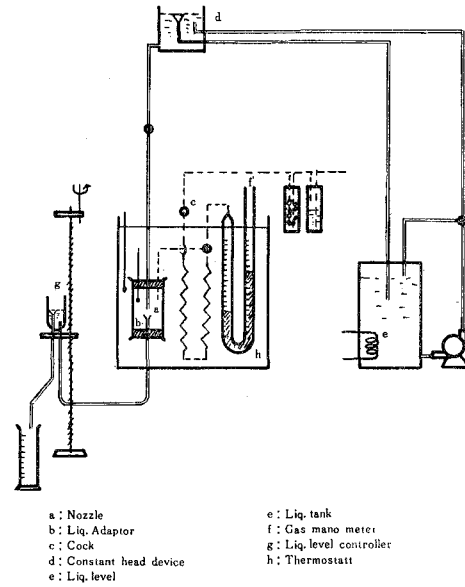
てaよりbに達する円柱状の液表面で行なわれる。bの水平液面でも吸収が行なわれるが、物理吸収の場合は静止液面への吸収に近く非常に遅いと考えられ省略し得るが、本実験のように化学吸収の場合は微小液柱に比べて液面の吸収を無視し得ないゆえ、液表面を流動パラフィンを用いて流下液と炭酸ガスの接触をbの静止液面では行なわぬ様にした。したがってbの静止液面よりの吸収は省略し得る。液柱abの直径は平均0.76mmでこれはカセットメーターで液の流下線速度、物理性による変化を予め測定しておいた。液柱abの高さは1.49cmで被吸収ガスの気泡の同伴は認められなかった。流下線速度は0.8~2.8 m/secで非常に速く、流速はコックの開閉で調節した。吸収ガス量はガスビュレット中の液面の移動を0.5mlごとにストップウォッチで読みこれより吸収速度を得た。この場合吸収の進行とともに吸収管内の圧力も減ずるゆえ、常圧吸収を行なわせるための圧力補正を無視できるようにビュレット中の圧力を大気圧を基準に水柱上数cm(ガス量で5~10ml)の圧力変化内で測定を行ない、圧力により溶解度 H_0 の変化を無視し得るようにした。吸収量は始めの被吸収ガスの圧力 P_1 atm, 体積 v_1 ml, ある時間後の圧力 P_2 atm, 体積 v_2 mlより $(P_1v_1 - P_2v_2)$ mlで1 atmの被吸収ガス量が求まり、吸収時間 sec/ml gas 1 atm を得る。ガスビュレットは圧力計と容積計の二重の役をなす。

bの水平液面は吸収管内の圧力が減ずるとともに上昇せんとする傾向にあり、液面調節用の微動装置を手動してb液面の位置を一定に保持し液柱高さの変化を防いだ。

流下液量は吸収実験中に任意に、同一状態の下に1分間当りの液量を秤量して求めた。

§3. 実験結果および考察

実験結果の一部を第1表に示す。この場合、10, 20, 40, 60°Cの実験データでアルカリ濃度は0.043, 0.865 mol/lのものを記した。又第2図に吸収速度対接触時間の関係を示しているが、この場合は1.762, 0.432 mol/lの値も記載した。接触時間は大略5/1000~15/1000秒である。

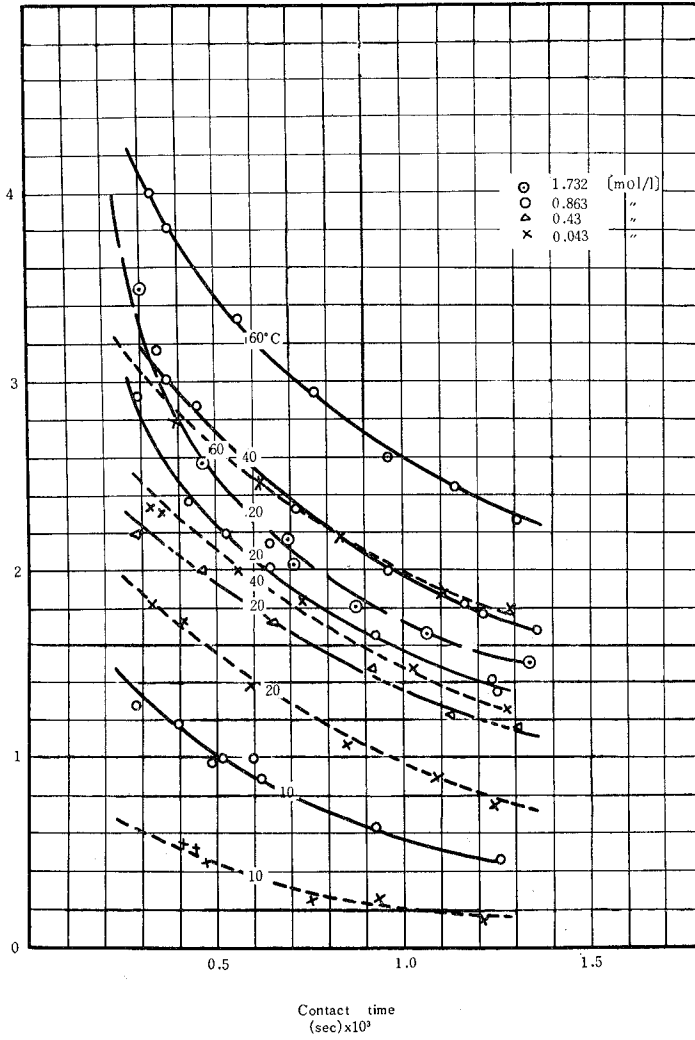


第1図

第 1 表

Liq. Conc. $\frac{\text{mol}}{\ell}$	Liq. Temp. °C	Flow rate $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	吸収に要する時間 $\frac{\text{sec}}{\text{ml} \cdot \text{min}}$	接触時間 $\text{sec} \times 10^3$	線速度 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$H_0' \times 10^3$ $\frac{\text{mol}}{\text{ml}}$	$D_L \times 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	$N_e \times 10^6$ $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$	k_{II} $\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$
0.863	10.5	45	198.7	0.9014	165.3	0.05331	0.4500	0.63	39.0
	11.0	65	142.3	0.6242	238.7	0.05311	0.4528	0.881	69.9
	11.2	68	119.4	0.5965	249.8	0.05153	0.4723	0.853	67.6
	11.0	73	200.8	0.5558	268.1	0.05311	0.4528	0.93	81.0
	11.0	79	120.9	0.5134	290.2	0.05311	0.4528	1.041	101.6
	10.7	85	166.0	0.4773	312.2	0.05197	0.4584	1.22	141.1
	20.5	43	78.48	0.9436	157.1	0.03864	0.6667	1.61	302.5
	20.7	62	49.9	0.6543	227.7	0.03864	0.6667	2.03	481
	20.5	92	33.3	0.4410	338.0	0.03864	0.6667	2.394	663
	39.4	42	63.7	0.9657	154.3	0.02354	1.2779	1.971	635
	40.5	91	77.5	0.4458	334.2	0.02399	1.2501	2.808	1270
	40.8	108	61.9	0.3756	396.7	0.02310	1.2918	3.02	1545
	59.0	35	33.5	1.1586	128	0.01599	2.111	2.45	1295
	62.2	105	32.97	0.3863	385.7	0.01580	2.116	3.82	3140
	60.3	122	17.22	0.3825	448.1	0.01591	2.114	4.00	3490
	58.2	125	28.27	0.3245	459.1	0.01003	2.110	4.45	4130
0.043	10.3	33.0	989.2	1.229	122.5	0.05249	0.5639	0.127	141.5
	10.0	86.0	273.4	0.467	316	0.05289	0.6112	0.458	284
	11.0	88	244	0.456	323	0.05199	0.5834	0.514	391
	11.0	93	237.8	0.4362	342	"	"	0.530	415
	20.5	32.0	94.9	1.269	117.4	0.03864	0.667	0.71	4140
	21.0	94	38.3	0.432	345	"	"	1.779	28050
	40.0	50.0	83.05	0.812	184	0.0138	1.2779	1.51	21780
	41.4	58.3	67.83	0.741	221.2	0.0138	1.2779	1.858	32900
	40.0	70.5	62.0	0.575	259	0.0138	1.2779	2.01	38800
	54.8	67.0	60.55	0.605	247	0.0175	1.6946	2.48	19900

図で示されるごとく、アルカリ濃度の高いときは時間が増すと吸収速度は著しく激少するが、アルカリ濃度の低い時は時間の増すにつれて吸収速度の減少する割合が小さい。又アルカリ濃度の増加すると吸収速度が増加するのは苛性アルカリの炭酸ガス吸収と同様である。この考えは定性的に次の様に説明し得る。すなわち、アルカリ濃度の高い時は反応速度が速く、気液界面付近で急激にアルカリ濃度が減少し、一方アルカリの液内部からの拡散がそれに伴わず、吸収速度が時間とともに急速に減少するが、或る程度時間が増すと H_0' が小さい上に、粘度、拡散係数の影響を多く受けるとともに、液内部からの拡散も或る程度行なわれて吸収速度の時間に対する減少率が少なくなる事と考えられる。これらの結果を前節の理論に合致せしむべく



第 2 図

5/1000 秒程度の微小時間で液表面近くのアルカリ濃度の減少がそれほど著しくない場合に適用して実験値と理論値の比較を第 3 図に示した。このとき理論式 (3) でアルカリ濃度が 1 N 以上では (3) 式右辺第 2 項は第 1 項に比し小であるとして

$$N \approx H_0' \sqrt{D_L k_{II} A} \tag{7}$$

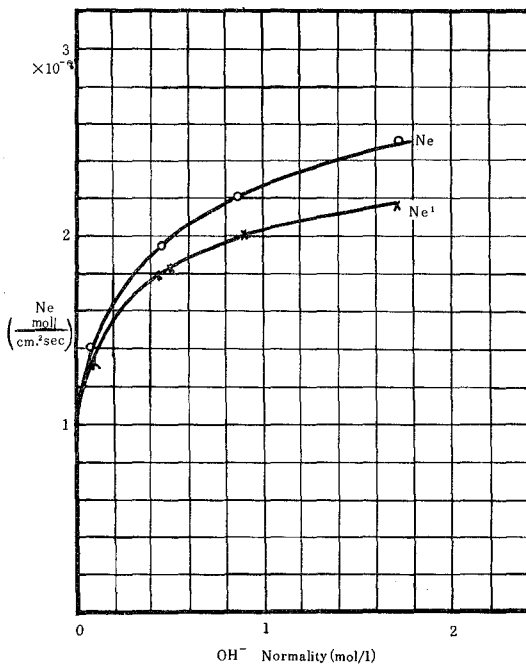
のごとく時間に無関係に近似して N を計算したものである。又拡散係数 D_L , 粘度 μ_L , 密度 ρ_L 等はそれぞれ既述の物性値より求めたが、飽和溶解度 H_0' は塩類効果を考慮に入れた松山氏⁶⁾ にならい、 $H_0' = 0.039 e^{-0.068 A}$ mol/l として計算したものである。又この時を用いた反応速度恒数 k_{II} は種々の仮定は含んでいるが、後述の攪拌槽実験により得た数値を用いたものである。 N_0'

は攪拌槽実験の値である。

猶本実験結果より(7)式により反応速度定数 k_{rx} を計算すると第1表第11項に示されるごとく、後述の攪拌槽実験の数値と略々同じオーダーを有して居り、その温度係数は第3図に示すごとく全く一致している。現在迄便宜的に装置設計のために使用していた



の場合の Faurholt⁽¹⁰⁾ の与えた反応速度定数の値より低い値である事が認められた。

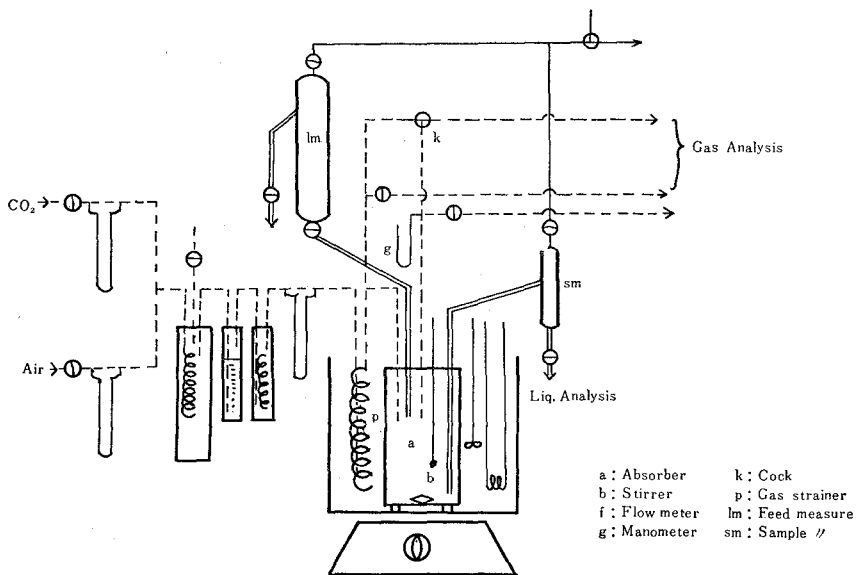


第3図

4. バッチ式攪拌槽による吸収実験

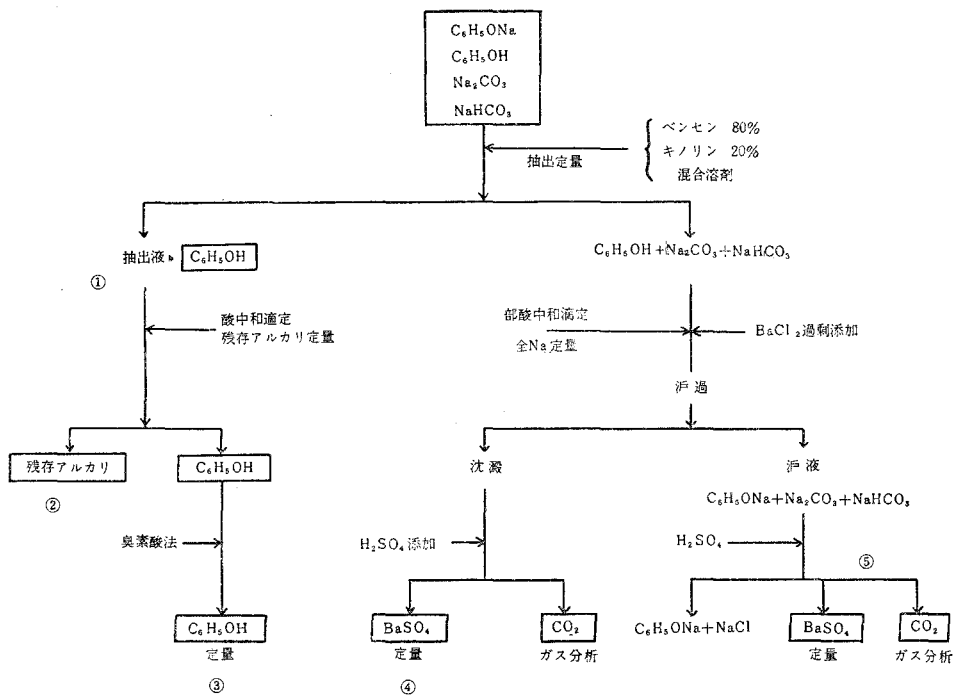
4.1. 実験装置および操作

実験装置は第4図に概略を示す。液吸収剤を測量瓶 lm にて一定量吸引測量した後、300 ml 容量の硝子製5ロフラスコ a に入れ、恒



第4図

温槽 r で定温に保つ。攪拌は液のみ行ないマグネチックスターラー b を用いた。このときガス放出口に邪魔板を用い、気相中のガスの流動を攪拌と同じ効果のあるように工夫した。液体吸収剤は既報⁹⁾ で述べたように、水酸化ナトリウム水溶液に当量の石炭酸を溶解して調製した石炭酸ソーダ水溶液を 24 時間放置したものを用い、被吸収ガスは洗気瓶、乾燥瓶を通じた市販炭酸ガスに空気を混合したのものを用い、この混合ガスを流量計 f, 硝子ファイバーを充填したガストレーナー蛇管 p を通じて吸収瓶 a に吹込む。排出ガス、送入ガスはともに切換コック k を通じてガス分析器に導かれる。液分析試料は測量瓶 sm を通じて実験開始後 15, 30, 60, 120, 240 分毎に約 20 ml 取出され分析に供せられる。液分析法としては第 5 図に示すとき総合法を用いた。すなわち、現在まで報告されていた分析方法は電導度滴定法を始め多くあるが、精度に難点が多く、特に石炭酸ソーダ水溶液の濃度の低いときには著しい誤差があった。そのため混合法はそれらの短所を除き、精度を高めるために用いた方法で、所要時間も長く、装置、操作も多くの方法を併用するため複雑であるが、組成決定が重要である本実験のごとき機構解析などのために採用したものである。図のごとく試料溶液を 5 部に分けて、① 臭素酸法で全石炭酸の定量、② 塩酸中和滴定法で全 Na の定量、③ 電導度滴定法で石炭酸ソーダの分解率の決定、④ 中和滴定法で石炭酸ソーダ、炭酸ソーダ、重炭酸ソーダの決定、⑤ ガス分析法で重炭酸ソーダ、炭酸ソーダの確認と以上の結果の総合により各組成を決定するものである。まず ① 臭



第 5 図

素酸法とは、試料溶液 25 ml をガラス共栓フラスコに入れ、臭化カリ-臭素酸カリ標準溶液 (0.2 N) 25 ml を加える。濃塩酸 5 ml にて酸性とし、すみやかに栓をした後、1 分間振盪し臭素化を完了するまで約 5 分間、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽中に浸して放置する。20% 沃化カリ溶液 25 ml 加え、終点近くにおいて 1% デンプン溶液 1~2 ml 加え、遊離される沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。(この実験は同じ溶媒を使って空試験をあらかじめしておく)。又 ④ の酸滴定法とは試料溶液を蒸発乾涸して後、残渣を蒸留水に溶かし、酸標準液で中和滴定して全 Na を求めるものである。③ の電導度滴定法、④ 中和滴定法は既報の通りである。④ の方法は塩化バリウムで沈澱するものを CO_3^{--} とし、 HCO_3^- は溶液中に残るものとしての考えの下でそれぞれ分離し、更に硫酸を加えて硫酸バリウムを沈澱させ定量し、一方発生炭酸ガス量を一定圧力、温度の下で定量して追試する方法である。すなわち、①+③ で全石炭酸を、②+②=③ 或いは ⑥ で全石炭酸および全 Na を、④=④ で CO_3^{--} 、⑤=⑤ で HCO_3^- を定量して③、② と対照しつつ組成を決定する方法である。本法は組成確認のため、本章以降の液分析はほとんどこの混合法を用いた。

又実験装置の吸収瓶内は常にマンローメーター g で大気圧に保たれ、液の吸引、洗滌はアスピレーターを用いて外気との接触、気密などに注意を払った。

また実験条件は次のとおりである。

反応温度	0.5~80°C	ガス流速	$30 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{hr}$
入口ガス濃度	20%	溶液濃度	0.086~1.73 kg mol/m ³
反応時間	4 hr		

で入口ガス濃度の変化による吸収速度の影響やガス流速変化による吸収速度の影響は特に調べなかった。すなわち、現在工場の操業条件の範囲内で行ない、上記の 2 条件の選定は文献¹⁸⁾ によって得た最適条件をそのまま使用した。又ガスは常法通り Orsat 法を用いた。

4.2. 実験結果および考察

吸収速度および総括物質移動係数

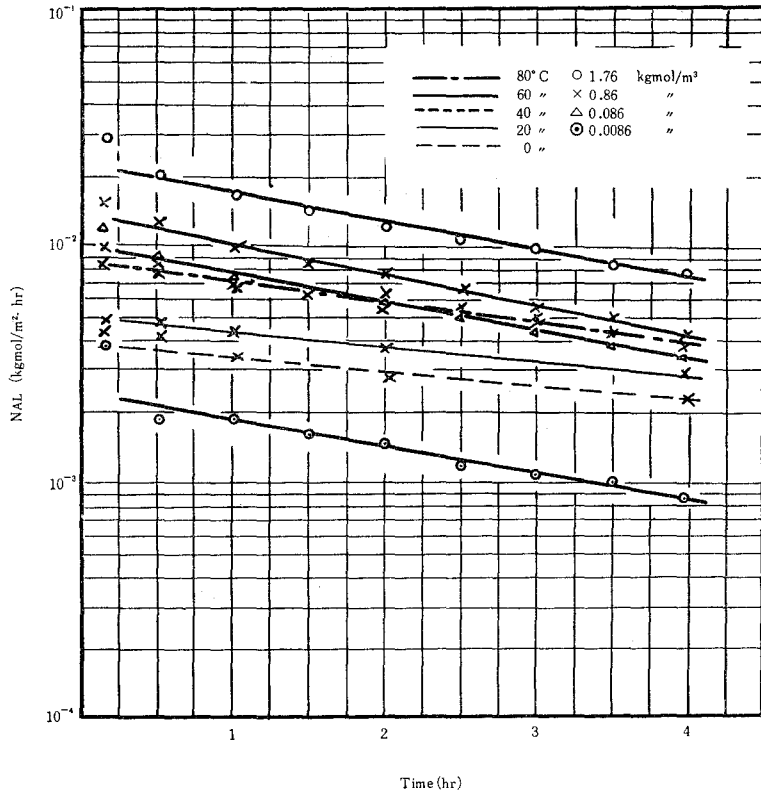
上記の実験条件で行なって得た結果の一部を第 2 表に示す。装置のガス送入口、排出口の両部の炭酸ガス分析値より求めた吸収速度 (N_A)_G と、原料液試料と各時間毎に採取した液体試料より求めた吸収速度 (N_A)_L が誤差 100% 以内のパラッキがあつて、且物質収支よりの値と一致した値を吸収速度とした。今生成アルカリ (炭酸ソーダと重炭酸ソーダ) 量の反応時間による変化を第 6 図に示す。半対数方眼紙で $N_A = B e^{-m\theta}$ で表わされ、 m は温度の関数で 0.5~60°C では $dm/dt = 0.077$, 60°C 以上で $dm/dt = -0.24$ である。これは流通式装置で理論的に $N_A = K_0 L (C^* - C_L)$ より求めた濃度と時間の関係

$$\ln (C^* - C_L) = -\frac{AK_0 L}{V} \theta + \text{const}$$

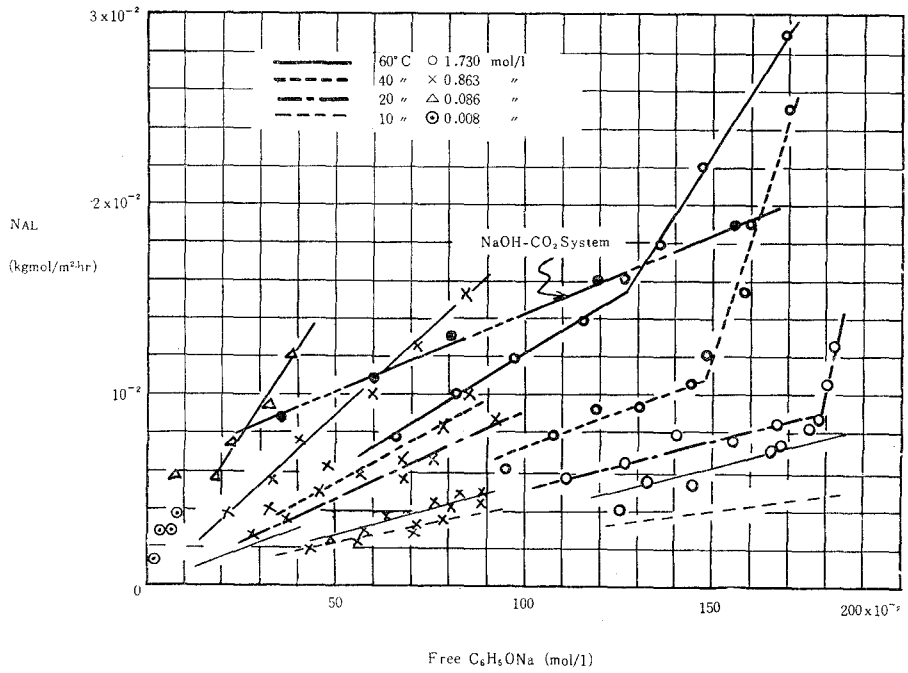
に近似している。これから液組成と吸収速度との関係を求めれば第7図のようになる。今横軸に遊離石炭酸ソーダの濃度 $[\text{kg mol/m}^3]$ をとり、縦軸に吸収速度 $[\text{kg mol/m}^2 \cdot \text{hr}]$ をとると図に示すごとく、初めの溶液濃度の低いときは吸収速度は大体一定で進行するが、溶液濃度の高いときは初めは吸収速度は一定で進行し、或る点以上になると急激に増加して進行する事が見受けられた。八田氏⁷⁾の苛性アルカリ溶液による炭酸ガスの吸収速度は遊離アルカリに沿って一定で、或る点になると吸収速度は遊離アルカリに無関係になり、横軸に平行になると報ぜられているが、本実験のごとく直線の折点は反応機構の変化を意味し、その反応機構で吸収速度が一定に進行していることを意味する。すなわち、ある溶液石炭酸ソーダの濃度以上になると接触面では遊離の石炭酸ソーダは存在しておらず全部炭酸ソーダになっており、溶解した炭酸ガ

第 2 表

Liq. Temp. (°C)	React. Time hr	Liq. Conc. $\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$	P (atm)	Prod. Alkali $\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$	Free Alkali $\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$	N_{AL} $\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{hr}}$	K_{0L} $\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3 \text{ hr} \cdot \text{atm}}$	β (-)	X (-)	K_r $\frac{\text{m}^3}{\text{kgmol} \cdot \text{hr}}$
0	0.5	57.26	20.8	3.85	53.41	26.69	0.664	3.32	3.6	8.45
	1.0	57.35	20.8	7.30	50.05	23.16				
	2.0	57.26	20.8	13.11	44.15	9.6				
	4.0	57.00	20.8	22.65	35.35	15.85				
20	0.5	8.805	23.0	1.07	7.73	7.139	1.556	7.78	7.78	87.95
	1.0	8.771	22.8	1.95	6.82	6.185				
	2.0	8.805	23.0	3.22	5.58	4.81				
	4.0	8.840	23.0	4.21	4.68	2.95				
	0.5	179.22	21.2	10.99	168.23	73.33	0.204	1.02	1.2	0.303
	1.0	179.75	20.7	23.76	155.99	75.37				
	2.0	179.39	20.6	34.58	144.81	51.70				
	4.0	181.99	20.6	55.99	126.0	39.29				
40	0.5	91.17	22.6	12.5	78.68	83.4	1.28	6.4	6.4	4.14
	1.0	89.61	22.6	20.62	68.99	65.4				
	2.0	89.53	22.4	42.4	47.13	63.39				
	4.0	89.18	21.4	57.32	31.86	40.02				
60	0.5	44.94	22.4	13.88	31.06	92.61	4.2	21.0	21.1	51.4
	1.0	44.63	22.4	23.7	20.93	75.75				
	2.0	43.64	21.2	38.42	5.22	57.4				
	4.0	46.82	22.2	46.42	0.40	32.6				
80	0.5	96.37	20.4	10.96	95.41	73.13	1.155	5.78	5.78	2.04
	1.0	96.75	19.6	20.78	75.97	65.90				
	2.0	94.26	19.6	34.84	57.42	55.08				
	4.0	92.92	19.6	55.17	37.75	38.71				



第 6 図



第 7 図

スは接触面では CO_3^{--} とならず別な反応機構（工場実験でも認められたことであるが、或る程度吸収が進んで炭酸ガスが理論量まで吸収されても更に大量の炭酸ガスが吸収消費される。これに対して炭酸ソーダが重炭酸ソーダに移行する機構と考えられるが、吸収後の溶液分析を行なっても重炭酸ソーダの生成量が消費炭酸ソーダに比して極めて小さい。しかしながら、溶液分析法において重炭酸ソーダの検出に難点を有する可能性があるとするれば、重炭酸ソーダの生成機構とも考えられる。ただ、石炭酸ソーダおよび石炭酸の存在において炭酸ソーダから重炭酸ソーダへの反応機構中に多量の炭酸ガスが物理的又は化学的に吸収される機構の存在する事は容認出来る。）に従って進行すると考えられる。ただし此の点について今後の追試が必要である。

また前述の吸収速度より $(N_A)_L = K_{oL}(C^* - C_L)$ を用いて計算した総括吸収 K_{oL} に対する温度、溶液濃度の影響を調べてみる。

K_{oL} 対溶液濃度：反応開始後 30 分後の値を図示すれば第 8 図のように

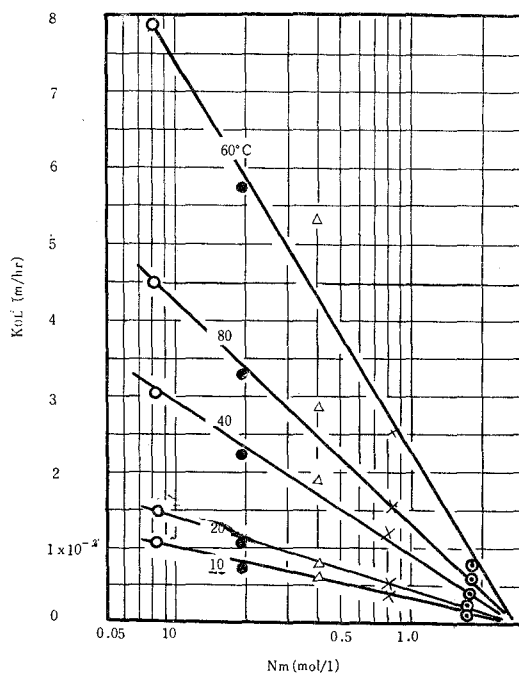
$$K_{oL} = -3.12 - 10^{-2} [\log A_m - \log 2.7] \tan [38.4 e^{0.00735 t} - 0.154] \quad (8)$$

で表わされる。この結果から直ちに断定的なことは言えないが、傾向として溶液濃度 $2.7 [\text{kg mol/m}^3]$ が石炭酸ソーダ水溶液の炭酸ガス吸収操作を行ない得る最高濃度であると考えられる。実際石炭酸ソーダ水溶液で $3 [\text{kg mol/m}^3]$ 以上になると相当高温でも調製困難であるし、又粘度も著しく高くなって来て泥漿状となって来る。

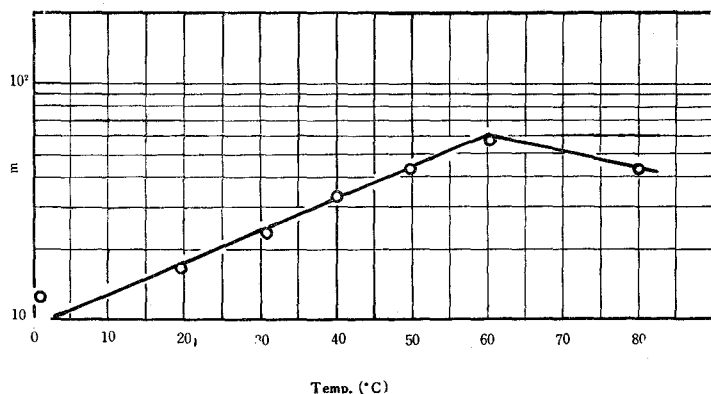
K_{oL} 対温度： K_{oL} に対する温度の影響は 60°C 付近で極大点を有するため $0 \sim 60^\circ\text{C}$ で $e^{0.0301 t}$ に、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ で $e^{-0.0154 t}$ に比例することが示された。第 9 図は第 8 図の溶液濃度に対する K_{oL} の傾斜 m' を温度に対して点綴したもので、この図も反応開始後 30 分後の値である。

今溶液濃度 $1.0 [\text{kg mol/m}^3]$ の値と温度

の関係式を入れると、流通式吸収装置（攪拌型）の石炭酸ソーダ水溶液の炭酸ガス吸収における総括吸収係数は、前(8)式で表わされる。しかして前述のごとくこの式は 30 分間反応した後の数値であるが、各時間に対しても約 $\pm 30\%$ の範囲内で、上記実験条件では結果と一致している。



第 8 図



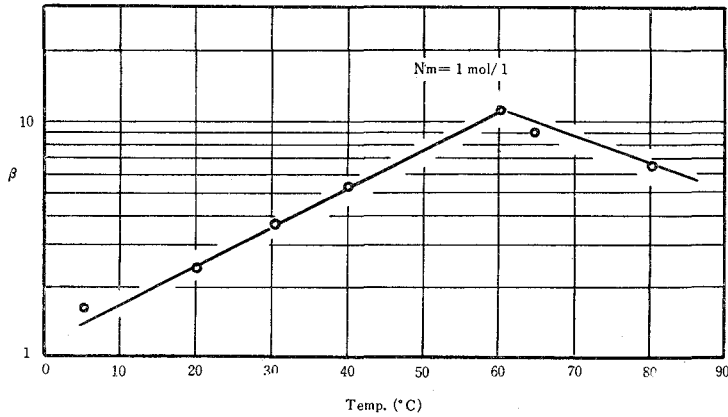
第 9 図

反応係数および反応速度定数

次に $1/K_{0L} = H/k_G + 1/\beta k_L$ 式より反応係数 β を求めてみる。 k_G に関しては測定は困難であることは言うまでもないが、最も完全に近い方法として純粋の液を空気その他の不活性ガス中に蒸発させる方法や、液側で迅速な不可逆反応が起り液の背圧をゼロとみなせるようなガス吸収による方法や、さらに接触面積が既知と考えられる濡壁塔の実験などがある。かつ実験については Shulman¹¹⁾ の純液蒸発、Gilliland¹²⁾、van Krevelen¹³⁾ の濡壁塔、亀井氏、高松氏ら¹⁴⁾ の多孔板塔、Dodge¹⁵⁾、藤田氏⁹⁾ の充填塔実験などがあるが、いずれの場合でも k_G の一定値を得る事は困難とされている。又パッチ式で液表面が流動状態の時 k_G を測定した実験もほとんどないため、本化学吸収は液境膜抵抗が支配的であるとして k_G は無視小とした。

一方液境膜係数 k_L については理論式は分子拡散によるものであり、実験式としては僅かに一般的な van Krevelen⁹⁾、藤田氏ら⁹⁾ の式、および本実験のような攪拌槽については Johnson¹⁶⁾、藤田氏¹⁷⁾ などがある。しかし、今攪拌方法としてインペラーを用いず、回転数も略々一定に保ったマグネチックスターラーを用いたゆえ接触面積も大体既知と考えられる攪拌槽であり、かつ攪拌液の微小表面を瞬間的にとれば、前述の分子拡散の式は適用でき、全体の吸収はそれら微小面積と時間の累積すなわち接触表面積と反応時間と考えても差支えない。ゆえに濡壁塔で求めた平板流の解の理論式 $k_L = (6 D_L \bar{u} / \pi z)^{1/2}$ に \bar{u} に Nusselt の理論式を入れて求めた k_L を適用してみる。この値は充填塔その他の液表面の状態の変化するような実験装置で行なった他の実験式でもチェックしたが、殆んど一致したゆえこれを採用した。

以上のようにして求めた数値より上述の式より β を求めれば第 2 表第 10 項のごとくなり、溶液温度による影響を求めると第 10 図のように、反応温度 60°C 付近で β の最大値を得る事は K_{0L} の場合と同様である。すなわち、60°C 付近になると溶液の水蒸気圧が大になり、吸収速度が減少することの他に反応機構その他にも変化あることを示している。



第 10 図

この反応係数 β より $\beta = r / \tanh r$, さらに (5) 式より, 本吸収反応の見掛けの反応速度定数 k_{II} を求めてみると第 2 表第 8 項に示す数値が計算される。この結果, k_{II} の温度に対する影響を求めて第 11 図に図示すると

$$\log k_{II} = 12.072 - \frac{2100}{T} \quad [\text{m}^3/\text{kg mol} \cdot \text{hr}] \quad (9)$$

を得, 苛性ソーダ-炭酸ガス系で Faurholt¹⁰⁾ の得た。

$$\log k_{II} = 16.746 - \frac{2796}{T} \quad [\text{m}^3/\text{kg mol} \cdot \text{hr}] \quad (10)$$

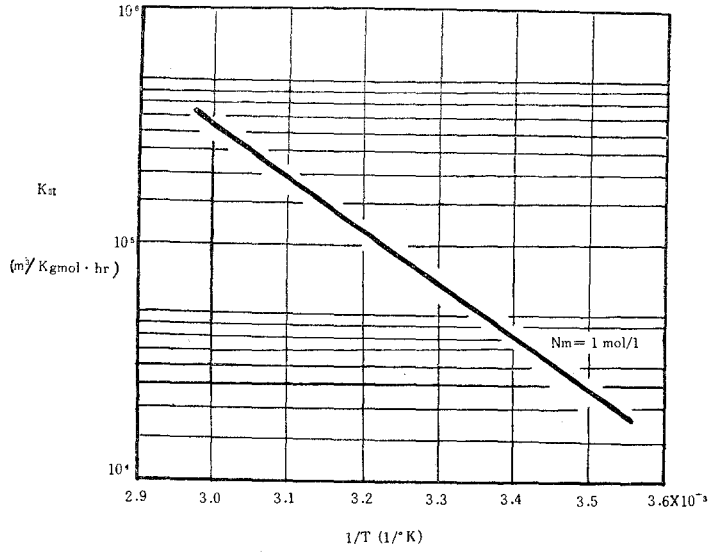
に類似の表現が出来, $k_{II} = Ae^{-E/RT}$ より活性化エネルギーを求めれば 20°C で

$$\text{石炭酸ソーダ-炭酸ガス系} \quad E = +9630 \quad \text{kcal/kg mol}$$

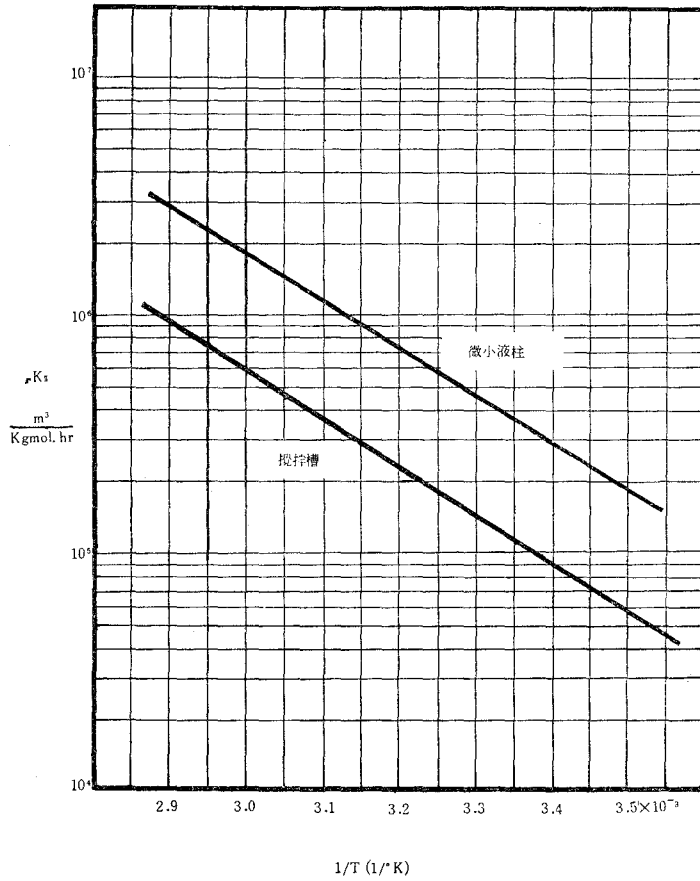
$$\text{苛性ソーダ-炭酸ガス系} \quad E = +12800 \quad \text{kcal/kg mol}$$

となり, 約 25% 低い活性化エネルギーが得られ, 又頻度係数 A [hr^{-1}] を求めて見ても苛性ソーダ-炭酸ガス系より相当反応速度が遅いことが判明する。

しかし, この結果を前節の微小液柱実験に比較してみると, 第 12 図のごとくなる。すなわち, 微小液柱実験と類似の吸収模型を攪拌槽実験に求めた。今, 前者の実験で一定時間後吸収して貯槽にたまった液量と後者の実験で吸収を行なう送入液量と相等しいとし得るゆえ, 単位時間当りのガスに接触する液量が知れる。この場合送入液量 105 ml で吸収時間 30 分ゆえ 0.08 ml/sec である。このため前者の実験に類似すると考えたゆえこの流体の攪拌による移動の線速度は 17.66 cm/sec となり, 接触時間は 8.42/100 秒となる。この時の流量は 4.82 ml/min でありこのときの微小液柱実験における吸収速度 N_c , 反応速度定数 k_{II} を求めれば第 3 表のごとくなる。すなわち, 攪拌槽実験は微小液柱実験より平均 1.5 倍小さい値が得られるが, この原因として接触時間が小さいためであり, 攪拌を更に激しく行ない, 接触時間を 5/100 秒付近で充分



第 11 図



第 12 図

に前述の k_G , k_L , H' などの数値を採用でき、かつ現在まで適用した仮定も満足され、攪拌槽実験で吸収機構も推定できることが判明した。

又八田氏は非定常拡散の理論で、苛性ソーダ-炭酸ガス系で

第 3 表

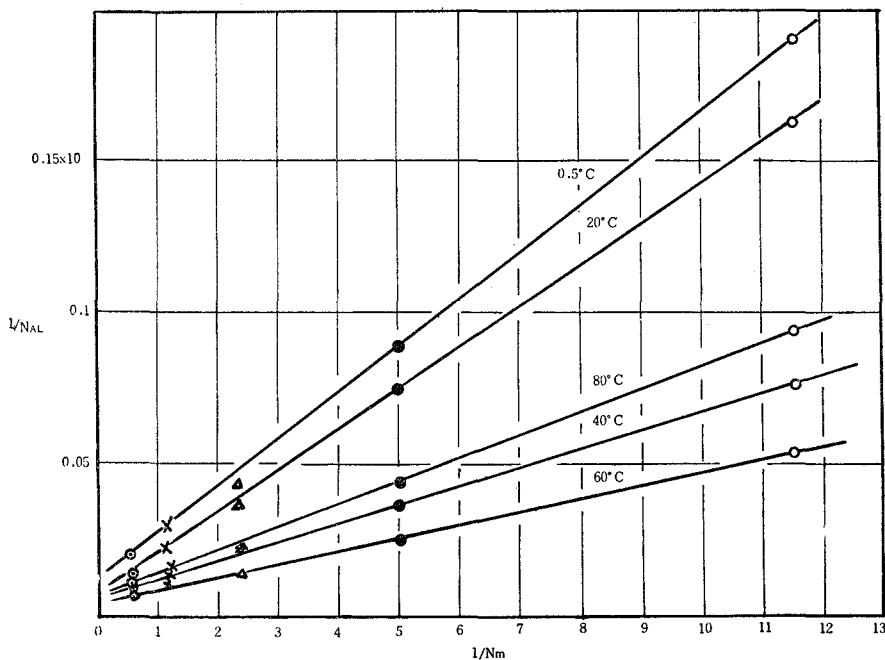
Temp. (°C)	$N'_2 \times 10^6$ (mol/cm ² ·sec)	$(k_{II})'$ (ℓ/mol·sec)	(k_{II}) (ℓ/mol·sec)
60	2.1	946	1290
40	1.5	371	600
20	1.0	123	300
10	0.5	81.3	120

$$N_{AL} = (C^* - C_L) \left\{ \frac{H}{k_G} + \frac{1}{\sqrt{k_{II} N_m D_L}} \right\} \quad (11)$$

を書きかえ、

$$1/N_{BL} = (a)_1 + (a)_2 / \sqrt{N_m} \quad (12)$$

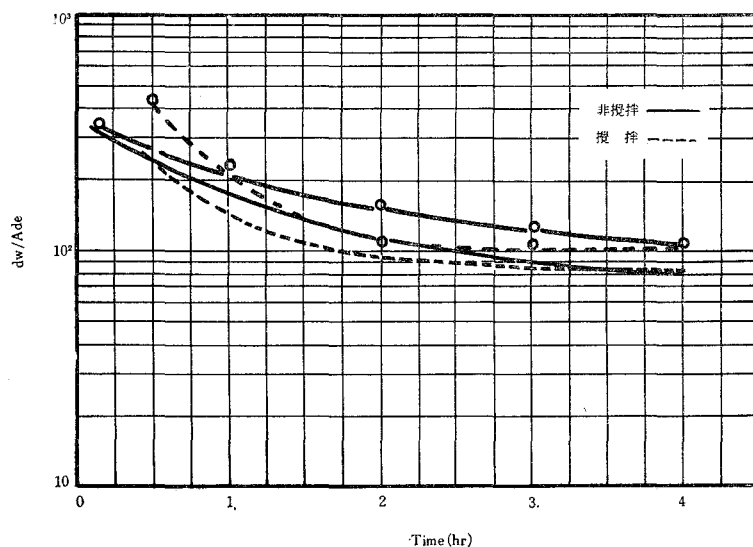
とし、 $1/N_{AL}$ 対 $1/\sqrt{N_m}$ を点綴した。結果 $(a)_1$ が負となり、したがって k_G が負となり理論に合わなかった。しかるにこの吸収を CO_2 1 mol と NaOH 2 mol の反応ゆえ、反応速度を $k_{II} C N_m^2$ と考えると前式は $1/N_{AL} = a_1 + a_2/N_m$ となり、 $1/N_{AL}$ と $1/N_m$ を点綴して二次反応を満足した。本反応系もこの場合と同様に考え $1/N_{AL}$ 対 $1/N_m$ を点綴せるに第 13 図のごとく直線が得られ、二次反応であることが確認された。



第 13 図

攪拌の影響

吸収平衡の実験¹⁹⁾で、攪拌の影響は液量が少なく、接触面積が比較的大きい本反応系に対しては、反応速度には影響を与えるが、反応平衡には余り影響を与えないものと考えてきたが、その関係の一例を第14図に示す。すなわち、反応温度 20°C の場合の吸収速度を時間に対して点綴したもので、液を攪拌した時は、気液は接触の初期に反応が急激に、その後は緩慢に進行するが、液を攪拌しない時は反応速度は時間に対して緩慢に略々一定で進行する。而して反応開始後 3~4 時間吸収をつづけていると、吸収速度に対する攪拌の影響はほとんど認められない。以上のことより溶解平衡の場合には長い時間気液を接触させている状態ゆえ、攪拌の影響を無視しても差支えない。一方反応速度については反応開始後 30 分間で約 50%，1 時間で約 75% 反応速度が減少し、攪拌の影響は無視し得ないことが明らかになった。



第 14 図

結 言

石炭酸ソーダ水溶液による炭酸ガスの吸収反応を (1) 微小液柱実験, (2) バッチ式攪拌槽実験で吸収速度を追究し次の結論を得た。

1. 微小液柱による吸収実験で反応速度定数を求めた。又接触時間 5/1000~5/100 秒の範囲内ではバッチ式攪拌装置による吸収実験とともに理論値と実測値がよく一致した。
2. 不可逆二次反応であることを確認した。
3. バッチ式攪拌槽実験で炭酸ガスの異常吸収を認めた。
4. 総括吸収係数, 反応係数を求め, 温度, 溶液濃度との関係式を求めバッチ式工業装置の指針とした。

5. 攪拌の影響を検討し、反応平衡にはほとんど影響を与えないが、反応速度に対しては反応初期に影響の激しい事を認めた。

終りに本研究に終始御指導を賜った京大教授、水科篤郎先生および高松武一郎先生に厚く感謝致します。

(昭和36年5月1日受理)

引用文字

A_m	アルカリ濃度	[mol/l], [kg mol/m ³]
C, C^*	液中のCO ₂ の濃度 (*は平衡を表す)	[mol/l], [kg mol/m ³]
D_L	溶液の拡散係数	[cm ² /sec], [m ² /hr]
E	活性化エネルギー	[kcal/kg mol]
H_0'	溶液に対するヘンリー定数	[kg mol/m ³ · atm]
k_{II}	反応速度定数	[l/mol · sec], [m ³ /kg mol · hr]
K_{oL}	総括吸収係数 (液基準)	[m/hr]
N, N_e, N_A	吸収速度	[mol/cm ² · sec], [kg mol/m ² · hr]
t	温度	[°C]
u	線速度	[cm/sec]
V	容積	[l]
z	塔高又は移動距離	[m]

文 献

- 1) Lewis & Whitman: I. E. C., **16**, 1215 (1924)
- 2) Higbie: Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **31** 365 (1935)
- 3) Danckwerts: I. E. C., **43**, 1490 (1951)
- 4) van Krevelen: Chem. Eng. Progr., **44**, 529 (1948)
- 5) 藤田: 化工., **18**, 64, 73, 216 (1954)
- 6) 松山: 化工., **14**, 245, 249 (1950)
- 7) 八田: 工化., **35**, 1389, 1397 (1936)
- 8) 吉田: 化工, 東北大会 (於秋田) (1959. 10)
- 9) 木村: 日化, 北海道大会 (於釧路) (1957. 7)
- 10) Faurholt: J. Chem. Phys., **21**, 400 (1924)
- 11) Shulman: A. I. Ch. E. J., **1**, 253 (1955)
- 12) Gilliland & Sherwood: I. E. C., **26**, 516 (1934)
- 13) van Krevelen: Rec. Trav. Chim., **69**, 503 (1950)
- 14) 亀井, 高松: 化工., **20**, 71 (1956)
- 15) Dodge: I. E. C., **33**, 485 (1951)
- 16) Johnson: A. I. Ch. E. J., **2**, 412 (1956)
- 17) 藤田: 化工大会発表 (1955, 5)
- 18) 富士鉄化成資料 (1949. 11)
- 19) 木村: 化学工学協会第22年会 (1958. 4)