



Title	多段気液反応装置の設計
Author(s)	河越, 幹男
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/254
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

多段気液反応装置の設計

河 越 幹 男

目 次

緒 論	4
第 1 章 気泡分散型気液反応装置の流動特性	8
緒 言	8
1 . 実 驗	9
2 . 気泡累積層の挙動	16
3 . 各流動状態の判別	20
4 . 流動状態図	22
5 . 各流動状態におけるガスホールドアップ の整理	27
結 言	33
第 2 章 気泡分散型気液反応装置の物質移動特性	40
緒 言	40
1 . 実験装置および方法	40
2 . 実験結果	41
3 . 各流動状態における有効気泡径	46
4 . 各流動状態における物質移動係数	51
5 . 本相關法による k_{La} の計算値と 実測値の比較	56
結 言	56
第 3 章 多段気液反応装置の設計	62
緒 言	62
1 . 気液反応装置の設計方程式	63
2 . 流通式反応操作における吸収速度 および総括反応速度	67
3 . 設計方程式の解法	72

4 . 作図解法の例	77
5 . 考察	79
結 言	82
総 括	86
あとがき	88

緒 論

1. 多段気液反応装置に関する研究の現状

気液反応操作は工業的に数多く実施されており、使用されている気液反応装置の形式も多岐にわたっている。そのうち、気体を気泡として液中に分散させる気泡塔、段塔などの気泡分散型気液接触装置は構造が簡単で製作が容易であるため、反応装置として広く用いられている。気泡塔に比べて、多段気液反応装置は気液の逆混合を抑制して反応収率を向上させることができるとともに、原料液（ガス）を適当な段へ分散供給、流出液（ガス）を任意の段へリサイクルするなど柔軟性のある反応操作に適している。さらに、生成物の連続分離、制御の容易さなど工業反応装置として有利な特性を備えている^{1,2,5)}。

このような気液反応装置の設計³⁾に際しては、気相中の反応成分が気液界面を通して液相へ移動し、液相反応成分と反応するために、気液間の物質移動速度を明らかにし、これが化学反応速度にどのように影響するかを知る必要がある。さらに、反応収率、生成物分布を求めるためには、気液両相の滞留時間および気液の接触状態なども考慮しなければならない。これら気液接触装置の流動、物質移動特性については、従来から多くの研究がなされている⁴⁾。しかし、そのほとんどが化学反応を伴わない蒸留、吸収操作を対象とした特定の操作、装置条件のもので、反応装置としての観点から、種々の化学反応の特性に適した操作、装置条件を考慮した研究は少ない。気液反応装置の設計法に

関しても、現象が複雑なために、十分満足すべき方法が確立しているとはいえず、まして多段化した場合の設計法を扱った研究はごく僅かである。

2 . 本論文の目的と内容

本論文では、以上のような観点に立ち、気泡分散型気液反応装置の流動、物質移動特性を明確にするとともに、多段気液反応装置の合理的な設計法を確立することを目的とした。

本論文は全3章から成る。第1章では、気泡分散型気液反応装置の流動特性を扱った。このような装置では、装置の形状や気液の流量の変化によって、気泡流動、細胞状泡沫流動、気泡攪乱流動などの現象が生じる。個々の流動状態の特徴的な差異は明らかにされているものの、これらの相互比較、あるいは統一的に扱った研究は少ない。そこで、各流動状態の生成過程に着目して、それぞれの流動状態の判別法を検討した。その結果に基づき、各流動状態の現れる操作範囲を図示した流動状態図を作成した。さらに、気液の滞留時間、気液界面積などに影響するガスホールドアップと操作条件との関係を各流動状態ごとに実験式の形で相關した。

第2章では、物質移動特性について検討した。従来の研究結果の多くは、気液流量、塔径、塔高などの操作、装置変数の関数として相関されているが、その目的、操作範囲がまちまちであるため、かなりの不一致が認められる。そこで、第1章で得られた各流動状態についての知見に基づいて、反応吸収法によって求めた気液界面積および物質移

動係数を各流動状態ごとに検討した。その結果、気液界面積とガスホールドアップから算出される有効気泡径は流動状態と密接な対応関係にあることが明らかになり、物質移動係数は有効気泡径の関数として相関できた。

第3章では、多段気液反応装置の設計法について検討した。各段ごとに逐次計算をする設計法が提出されている¹⁾が、化学反応と物質移動が同時に起こり、物質移動速度が気液両相の反応成分濃度の複雑な関数となるため、試算法が必要である。そこで、この試算の過程をできうるかぎり簡略化した設計法について検討した。その結果、反応成分の物質収支式から導かれる操作線を用いた階段作図法による解法を提案した。逐次計算法にくらべて、本作図解法は試算の過程が数段省かれ、はるかに簡単な設計法である。

本論文の作成に関連した文献は次のとおりである。

1) 気泡分散型気液接触装置の流動特性

河越幹男、井上 徹、中尾勝実、大竹伝雄
化学工学、____、(投稿中)

2) 気泡分散型気液接触装置の物質移動特性

河越幹男、井上 徹、中尾勝実、大竹伝雄
化学工学、____、(投稿中)

3) Design of Multistage Gas-Liquid Reactor

Mikio Kawagoe, Katsumi Nakao, Tsutao Otake
Jour. Chem. Eng. Japan, 5, 149 (1972)

Literature cited

- 1) Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill, New York (1970)
- 2) Sato, S.: Dissertation, Osaka University (1972)
- 3) Schaftlein, F. H. H. and T. W. F. Russell: Ind. Eng. Chem., **60**, 12 (1968)
- 4) Valentin, F. H. H.: "Absorption in gas-liquid dispersions": E. & F. N. Spon LTD., London (1967)
- 5) Watarai, S.: Kagaku Kikai Gijutsu, **19**, p.133 (1967)

第1章 気泡分散型気液反応装置の流動特性

緒 言

気泡塔、段塔などは、これまで個別的に扱われているが、液中にガスを吹き込む気泡分散型装置としての共通点を有している。これら装置内では、装置の形状や操作条件によって、気泡が液中を独立に上昇する気泡流動(Bubble flow)^{7,22)}、大気泡の吹き抜け、分裂小気泡群の循環流動が起こる気泡攪乱流動 (Froth)^{5,15,16)}、および気液混相全体が気泡累積相から成る細胞状泡沫流動 (Cellular foam)^{5,15,16)}の3つの代表的な流動状態が現れる。

このような流動状態によるガスホールドアップ、気泡径などの特徴的な差異は、すでに明らかにされているものの、それぞれの流動状態の判別について定量的な検討は少ない。濡れ多孔板の圧力降下²⁰⁾あるいは平均ガスホールドアップの空塔ガス流速に対する依存性⁶⁾に基づいた判別がなされている程度で、流動状態状態を規定する基本因子について充分な考察がなされていない。

ここでは気液分離面上に生じる気泡累積層の挙動および気泡の合体、分裂現象に着目して、気泡流動、細胞状泡沫流動状態、気泡攪乱流動の各流動状態が生成する過程を考察し、気泡累積層高および各流動領域のガスホールドアップと空塔ガス流速との関係から、各流動状態を判別した。その結果に基づいて種々の条件下における多孔板塔のガスホールドアップのデータを検討し、各領域の条件を示す流動状態図を作成した。さらに、従来のガスホールドアップ

のデータを各流動状態ごとに検討、整理した。

1 . 実 験

1.1 実験装置および方法

実験に用いた多孔板塔は、Fig. 1 に示すように溢流管を有する内径 10.5 cm のパイレックスガラス製で、3 段から成り、中間段を測定段とした。溢流管高さ h_d は、2, 8, 30 cm の 3 種類、多孔板はテフロン製で Table 1 に示す 3 種類を用いた。ガスは空気を用い、硫酸で洗浄した後、使用液の蒸気で飽和した。液は脱イオン水、エタノールおよび塩化ナトリウム水溶液を用いた。実験はすべて 20 °C で行った。

液は多孔板上、0.5 cm にある液供給管口より流入し、ガスと並流に接触して溢流管から流出する。液流量は 0.5 ~ 2 l/min で、ガス流量ガス流量に比べて小さいため、気液の流動状態は液回分式の場合と殆ど変わらない。

気液混相中のガス容積の占める割合を示すガスホールドアップ ϕ_G は、主としてガス流速 u_G に依存する。気液混相全体の高さ h_T は、溢流管高さ h_d と溢流管口（堰）を越える気液混相の高さとの和であり、後者は流出液流量とガスホールドアップで決まる。一方液流量高さ h_l は、気液混相中の液体流量に相当し、 ϕ_G 、 h_T と次の関係にある。

$$h_l = h_T (1 - \phi_G) \quad (1)$$

したがって h_d が大きい場合には h_T はほぼ h_d に等しく、 u_G が小さくて ϕ_G が小さい場合には、 h_l は殆ど h_d に一致する。

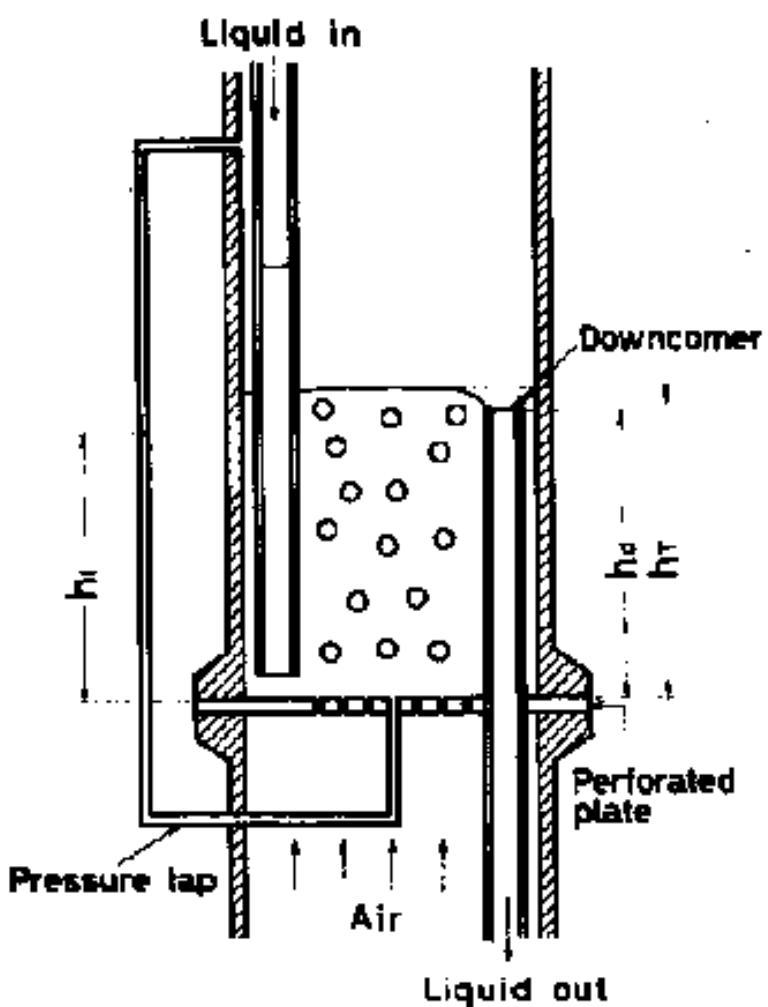


Fig.1 Schematic view of perforated plate column

plate No.	diameter of hole [cm]	hole spacing [cm]	free area [%]
1	0.1	1.0	0.621
2	0.2	1.0	2.48
3	0.3	1.0	5.59

Table 1 Dimension of perforated plate

液回分式の場合には、 h_l は液仕込量に相当する。

気液を所定の流量に設定し、定常状態に達した後、気液混相高さ h_T および液滞留高さ h_l を、それぞれ塔壁に取り付けたスケールおよび多孔板中心に設けたタップに連結したゲージ管によって測定し、ガスホールドアップ ϕ_G を(1)式によって算出した。

系および操作条件によっては、気液分離面に達した気泡は、すぐに破泡しないため、気液混層上部に気泡累積層を形成する場合がある。そこで気泡累積層の挙動を検討するために、別に $2 \times 10\text{cm}$ の長方形断面を持つ高さ 35cm の2次元アクリル樹脂製多孔板塔を用いて、 0.05N 水酸化ナトリウム水溶液 空気系で気泡累積層を形成させ、電極法によってその成長過程および塔高方向のガスホールドアップ分布を実測した。

1.2 実験結果

(1) ガス流速による流動状態の変化

Fig. 2 に溢流管高さ h_d が大きい場合と小さい場合について、空塔ガス流速 u_G による流動状態の変化を模式的に示した。流動状態が u_G とともに、このような経過を辿ることは、これまでにも認められているが^{5, 6, 14, 16)}、各流動状態の生成機構については殆ど検討されていない。

低ガス流速では、多孔板直上および液相上昇中に気泡の合体、分裂は殆ど起こらず^{7, 14)}、生成した気泡が独立に液中を上昇する。これが気泡流動 (Bubble flow) である。 u_G が増して気泡生成頻度が増大してくると、気液混相上部

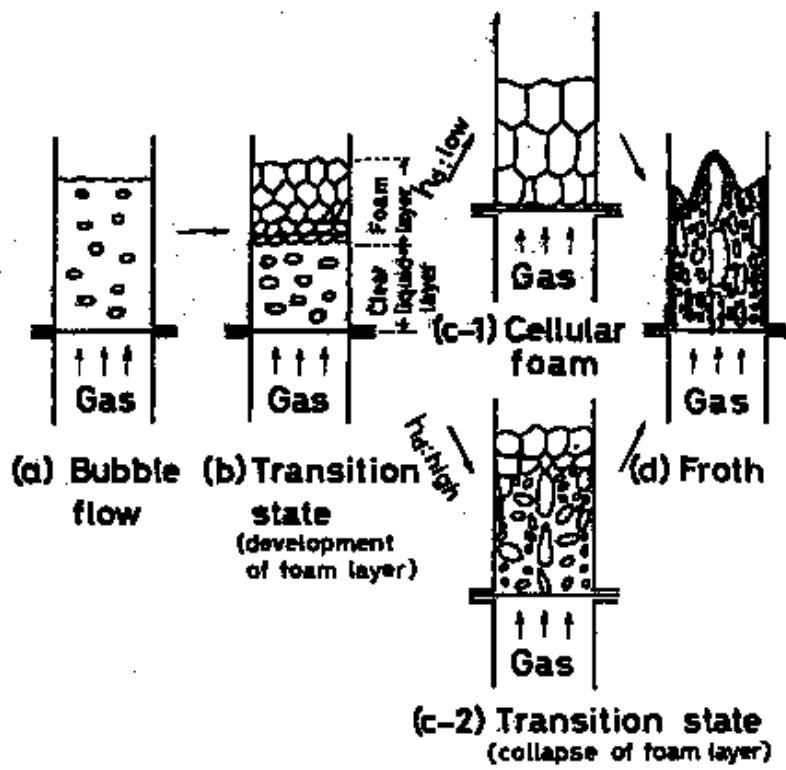


Fig.2 Schematic diagram showing transformation of flow patterns with superficial gas velocity

に気泡累積層が形成され、 u_G の増加とともに留積層高 h_f はしだいに大きくなる（気泡累積層発達）。このとき累積層中の気泡の安定性と溢流管高さ h_d （液滞留高さ h_l に対応）に応じて、累積層が多孔板面上まで発達した細胞状泡沫流動（Cellular foam）の生成（ h_d が低い場合）と、途中で累積層が崩壊する過程（ h_d が大きい場合）との 2 つの経路に分かれる。さらに u_G が増すと、このように生成した細胞状泡沫層あるいは生成過程中の累積層は気泡の合体によって生じた大気泡によって層の下部から漸次崩壊していく。かくして高ガス流速では、塔内での気泡の合体、分裂が激しくなり、不規則な形状の大気泡が塔中央部を上昇し、塔壁近くに分裂によって生成した小気泡群が存在する状態になる。これが気泡攪乱流動（Froth）である。

(2) ガス流速によるガスホールドアップの変化と流動状態との対応

Fig. 3 には、3 種類の h_d について ϕ_G の u_G による変化を示した。 h_d が小さい場合、中間ガス流速（ $u_G = 15 \sim 20 \text{ cm/sec}$ ）において細胞状泡沫層生成のため ϕ_G に極大値が現われ、 h_d が大きくなると細胞状泡沫流動の現れる範囲は狭くなり、ついには全く現れなくなる。すなわち $h_d = 30 \text{ cm}$ の場合、低ガス流速で、累積層の影響は現れず、 ϕ_G が u_G とともに直線的に増加する気泡流動となり、遷移領域を経て直接気泡攪乱流動領域へ移行している。また気泡攪乱流動領域で u_G が大きくなると、 ϕ_G は h_l によって決まるほぼ一定値に収束する傾向を示している。

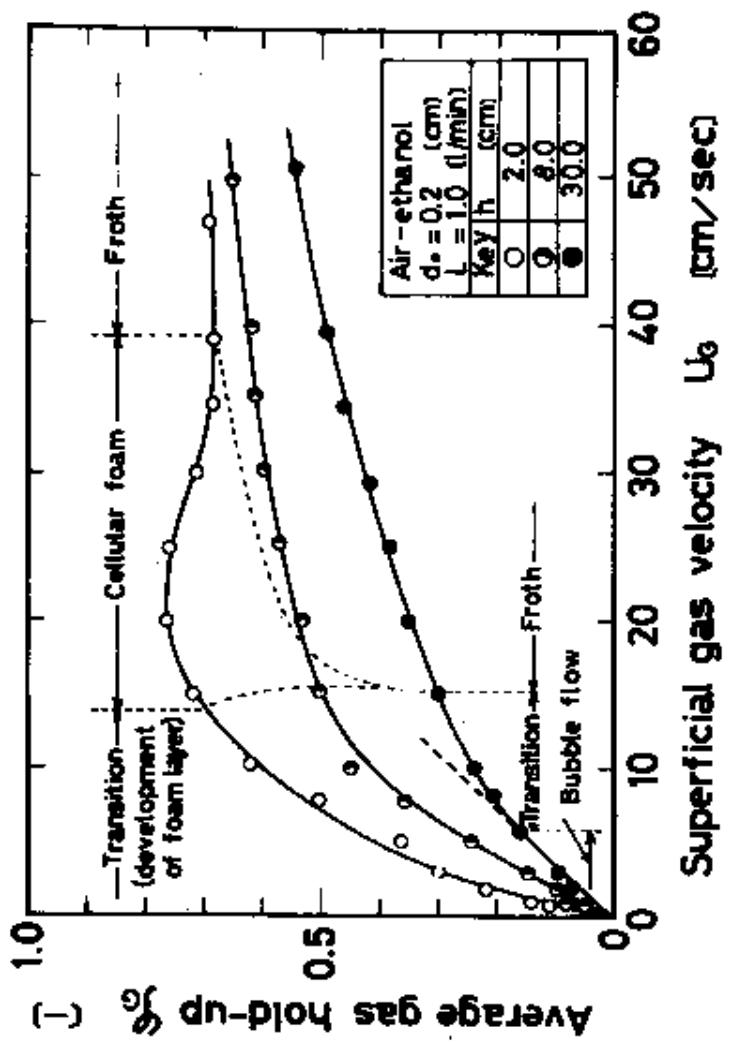


Fig.3 Average gas hold-up against superficial gas velocity

2 . 気泡累積層の挙動

2.1 気液混相内の塔高方向のガスホールドアップ分布

Fig. 4 には、塔高方向のガスホールドアップ分布の測定結果の一例を、 u_G をパラメーターとして示した。塔下部のガスホールドアップが小さくほぼ一定の領域は、清澄液層が存在する気泡層であり、塔上部のガスホールドアップがほぼ一定になっている領域は、累積層が完全に発達した領域であり、 u_G に無関係に約 0.9 の値を示している。両者の中間に気泡がしだいに密に充填され、累積されていく気泡累積層の発達領域が存在する。すなわち塔上部へ行くにつれてガスホールドアップが増し、球の細密充填率 0.74 以上になると球形あるいは回転橍円体で存在し得なくなって変形し始め、ついには多面体状となって液は薄膜として存在するようになる。これが累積層の完全に発達した状態である。

低ガス流速ではガスホールドアップ分布曲線の立ち上がりは急激であるが、 u_G が増すにつれて分布はゆるやかとなり、両者の境界面は肉眼では区別しにくい。

2.2 気泡留積層高 h_f の u_G による変化

u_G が増していくと、気泡生成速度が増大して、気液分離面上の破泡速度よりも大きくなって、気泡累積層が成長する。気泡生成速度は u_G に比例し、破泡速度は^{1,11)}は h_f に比例すると考えられるから、それぞれの比例定数を k_1 、 k_2 とすれば、 h_f の成長速度は次式で表される。

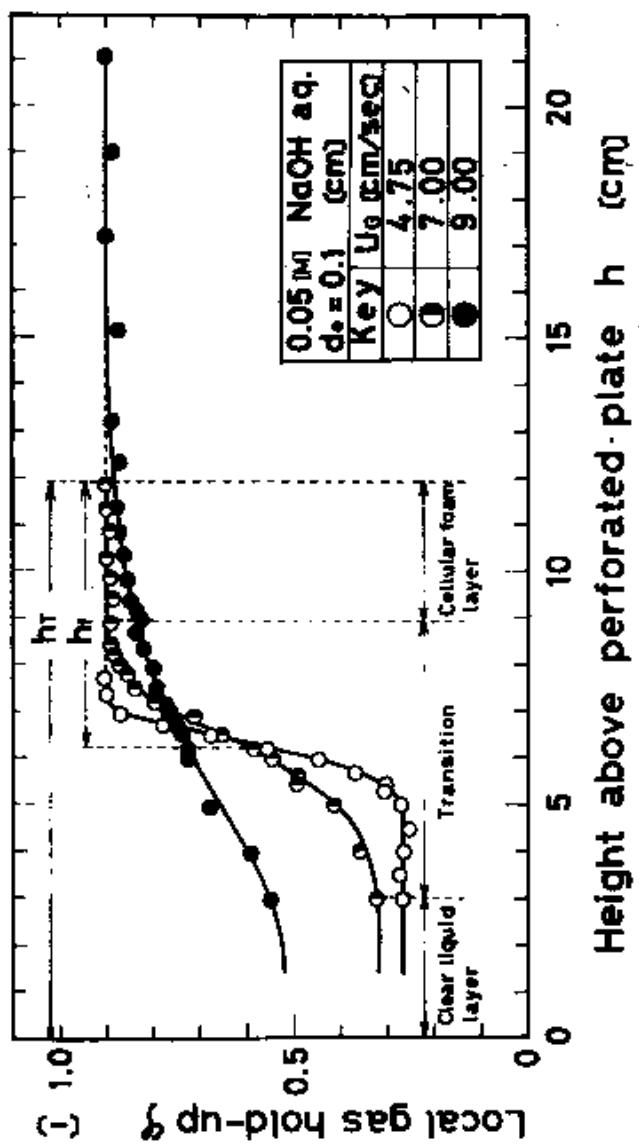


Fig. 4 Vertical gas hold-up profiles above perforated plate in two dimensional column

$$\frac{dh_f}{dt} = k_1 u_G - k_2 h_f \quad (2)$$

ここで、気泡生成速度定数 k_1 は主として多孔板の形状に関係し、破泡速度定数 k_2 は系の物性に依存する定数である。

一定のガス流速 u_G において、 h_f が一定値を示すのは、気泡累積層の生長速度と破泡速度とが動的平衡を保った $dh_f/dt=0$ の場合であり、(2)式から次式の関係が得られる。

$$h_f = \left(\frac{k_1}{k_2} \right) u_G \quad (3)$$

すなわち気泡累積層高 h_f の定常値は、 u_G とともに直線的に増加することがわかる。

Fig. 4 に示すように、気泡累積層にはガスホールドアップ分布が存在するため、気泡累積層と気泡層の境界面は不明確なことが多く、一般にスケールによって気泡累積層高 h_f を実測することは困難である。ここでは塔内のガスホールドアップ分布を、塔上部における完全に発達した気泡累積層のガスホールドアップ ϕ_{Gf} と、塔下部の気泡層部の値 ϕ_{Gb} とから成る階段状分布に近似して次式を用いて h_f を推算した。

$$h_f = \left(\frac{\frac{G}{G_f} - \frac{G_b}{G_b}}{\frac{G_f}{G_b}} \right) h_T \quad (4)$$

ここで ϕ_G は気液混相全体の平均ガスホールドアップ、 h_T はその高さである。

本実験および原田ら⁶⁾の平均ガスホールドアップ ϕ_G のデータから、上のようにして推算した h_f を u_G に対してプロットした結果を Fig.5 に示した。その際 ϕ_{Gf} としては、2次元塔で得られた値 $\phi_{Gf}=0.9$ を用い、 ϕ_{Gb} としては壁効果および気泡累積層の影響が無視できると考えられる吉留ら²¹⁾

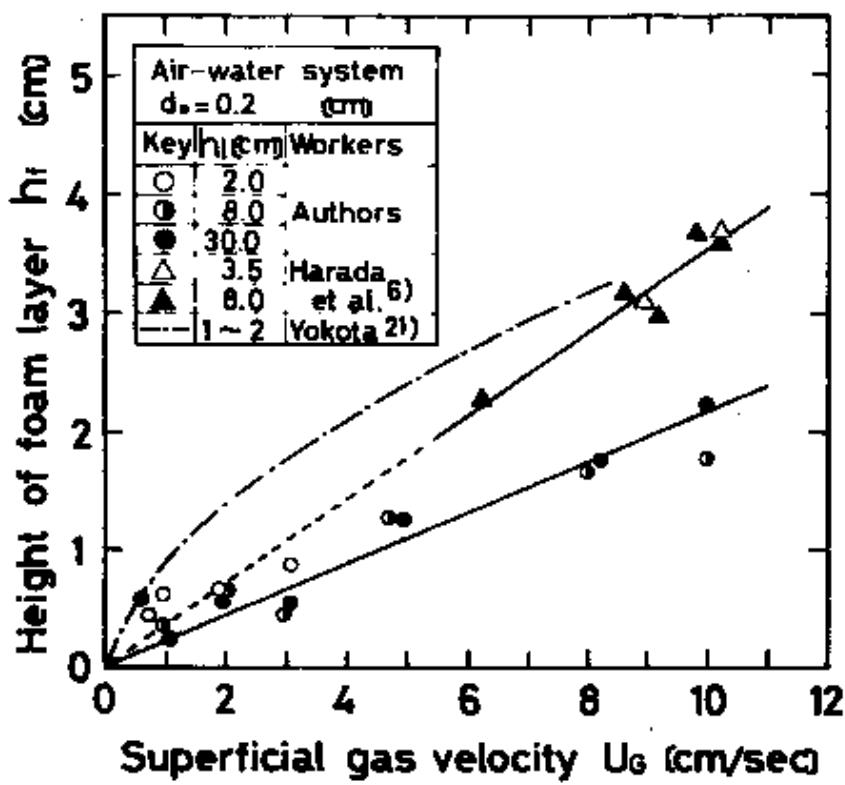


Fig. 5 Effect of superficial gas velocity on height of foam layer

の値を用いた。何れの場合も h_f は、 h_d （または h_l ）に無関係に、(3)式の直線関係を満たしていることがわかる。両者の直線の傾きが異なっているのは、多孔板の構造および気泡の安定性を左右する微量物質の影響などの差異のためと考えられる。同図には、横田²³⁾が、水、食塩水およびグリセリン水溶液 空気系についてスケールを用いて実測した結果、 $h_f = 0.92 u_G^{0.6}$ も示した。

3 . 各流動状態の判別

いま、多孔板近傍で生成される体積 V_{Bi} の気泡の単位塔断面積当たりの生成頻度を f_i 、その上昇速度を u_{Bi} とすると、この気泡の滞留時間 $\tau_i = h_T / u_{Bi}$ であり、塔内に滞留している気泡の個数 N_i は次式で表される。

$$N_i = \left(\frac{h_T}{u_{Bi}} \right) f_i A_T \quad (5)$$

ここで A_T は塔断面積である。

ガスホールドアップ ϕ_G は、全気液体積 $N_i V_{Bi}$ と気液混相体積 $A_T h_T$ の比で定義されるから、(5)式を用いて次式で表わされる。

$$\phi_G = \frac{\sum_i N_i V_{Bi}}{A_T h_T} = \left(\frac{\sum_i f_i V_{Bi}}{u_{Bi}} \right) \quad (6)$$

すなわち ϕ_G は合体、分裂によって生ずる気泡体積分布 (f_i, V_{Bi}) と気泡上昇速度によって決まることがわかる。

3.1 気泡流動状態 (Bubble flow) の判別

気泡流動は、多孔板で生成した気泡が合体することなく、独立に液中を上昇し、塔高が大きくて ($h_l > 30\text{cm}$) 気泡累積層の影響が無視できる状態である。

この領域では気泡体積分布 (f_i, V_{Bi}) は均一とみなされ、したがってその上昇速度 u_{Bi} ¹⁷⁾も均一である。これらを、 f_0 、 V_{B0} 、 u_{B0} とすれば、単位時間当たりの生成気泡体積の和 $f_0 V_{B0}$ は供給ガス流量に等しいから(6)式は次のように簡単化される。

$$G \quad \frac{f_0 V_{B0}}{u_{B0}} = \frac{u_G}{u_{B0}} \quad (7)$$

u_G の増加とともに気泡の合体が起こり始め、気泡径が大きくなると u_B が大きくなるので、均一系の場合よりも ϕ_G は減少する。従って Fig. 3 に示すように ϕ_G vs. u_G のプロット上で ϕ_G が、(7)式の直線関係から偏倚し始める点を気泡流動領域の臨界ガス流速 u_{GC1} とみなした。

3.2 細胞状泡沫流動状態 (Cellular foam) の判別

気液分離面に生成した気泡累積層が u_G とともに生長をつづけ、これが多孔板面上に達した状態が細胞状泡沫流動領域である。したがって累積層高 h_f が実際の気液混相高さ h_T に等しくなる点のガス流速 u_G を、この領域の下限の臨界ガス流速 u_{GC3} とした。細胞状泡沫層生成後、あるガス流速以上では、気泡攪乱流動 (Froth) が起こるので、上限の臨界ガス流速は、気泡攪乱流動の始まる点に等しいとした。

3.3 気泡攪乱流動状態 (Froth) の判別

塔内の気泡体積分布が小気泡側と大気泡側にピークを持ち、気泡攪乱流動が十分発達していると見なされる領域では、ホールドアップを始めとする気泡攪乱流動の挙動は、大気泡によって支配される^{12,14,15)}。Porter ら¹⁵⁾、大木ら¹⁴⁾によると大気泡の上昇速度は $u_B = au_G + b$ (a, b は定数) で表されるから、気泡攪乱流動域の ϕ_G は近似的に次式で表わされる。

$$G \quad \frac{f V_B}{u_B} = \frac{u_G}{u_B} = \frac{u_G}{a u_G + b} \quad (8)$$

ここで、定数 a, b は、 h_d (または h_l) の関数と考えられる。

上式を変形すると、

$$\frac{1}{G} = a + b \left(\frac{1}{u_G} \right)$$

したがって Fig. 6 に示すように高ガス流速領域では $(1/\phi_G)$ vs. $(1/u_G)$ は直線関係にあり、この関係から偏倚し始める u_G を気泡攪乱流動領域の臨界ガス流速 u_{GC2} とした。

原田ら⁶⁾が h_l の小さい場合について、 ϕ_G が一定となる u_G を u_{GC2} としているのは、上の判別で定数 $b=0$ の場合に相当する。一方、吉留ら²⁰⁾は濡れ多孔板の圧降下から流動状態を分類し、遷移領域を無視して気泡流動と気泡攪乱流動の 2 つに大きく区分する臨界ガス流速を求めていた。したがって彼らの方法による臨界ガス流速は、本判別法による臨界ガス流速 u_{GC1} および u_{GC2} の中間の値になっている。

4 . 流動状態図

4.1 流動状態図の作成

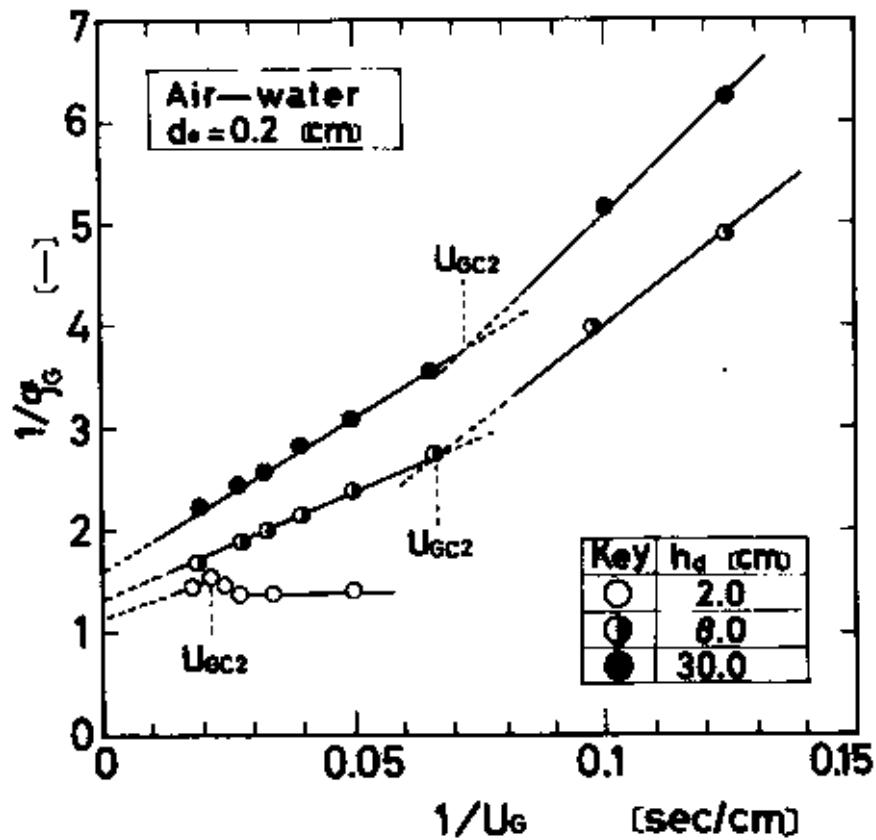


Fig.6 Determination of critical gas velocity for froth region, U_{GC2}

気泡累積層の挙動および各流動状態の判別に関する検討から明らかなように、流動状態を規定する基本的操作因子は、空塔ガス流速 u_G と液滞留量 h_l である。そこで各流動状態の現れる操作条件を明らかにするために縦軸に h_l 、横軸に u_G をとり、前節の方法で求めた各流動領域の臨界ガス流速 $u_{GC1} \sim u_{GC3}$ を h_l に対してプロットし、流動状態図として Fig. 7 を得た。同図には、従来の気泡塔および段塔のガスホールドアップのデータから求めた結果も示してある。

4.2 臨界ガス流速に及ぼす塔径の影響

気泡流動領域の臨界ガス流速 u_{GC1} については、種々の塔径 ($D_T = 5 \sim 30\text{cm}$) に対する u_{GC1} の値が、 $h_l > 30\text{cm}$ において、 h_l 、 D_T によらずほぼ一定 ($u_{GC1} = 3.5\text{cm/sec}$) であった。

気泡攪乱流動の臨界ガス流速 u_{GC2} に関しては、 h_l が小さい場合 ($h_l < 50\text{cm}$) には、塔壁の効果が相対的に小さくなり、 D_T の影響が無視できる。 D_T の影響が現れると予想される h_l の大きい場合 ($h_l > 50\text{cm}$) でも、多孔板の場合、 $D_T = 5 \sim 30\text{cm}$ の範囲で、 h_l 、 D_T に無関係に、 $u_{GC2} = 10\text{cm/sec}$ となって D_T の影響は無視できることがわかった。

4.3 細胞状泡沫流動領域について

この領域は気泡累積層が層全体におよぶ場合であり、したがって下限臨界ガス流速 u_{GC3} を与える境界線は、(3)式に基づけば、 u_G に比例し、系や多孔板の形状などによって異なる切片を持つ、傾き 45° の直線群で表される。Fig. 7

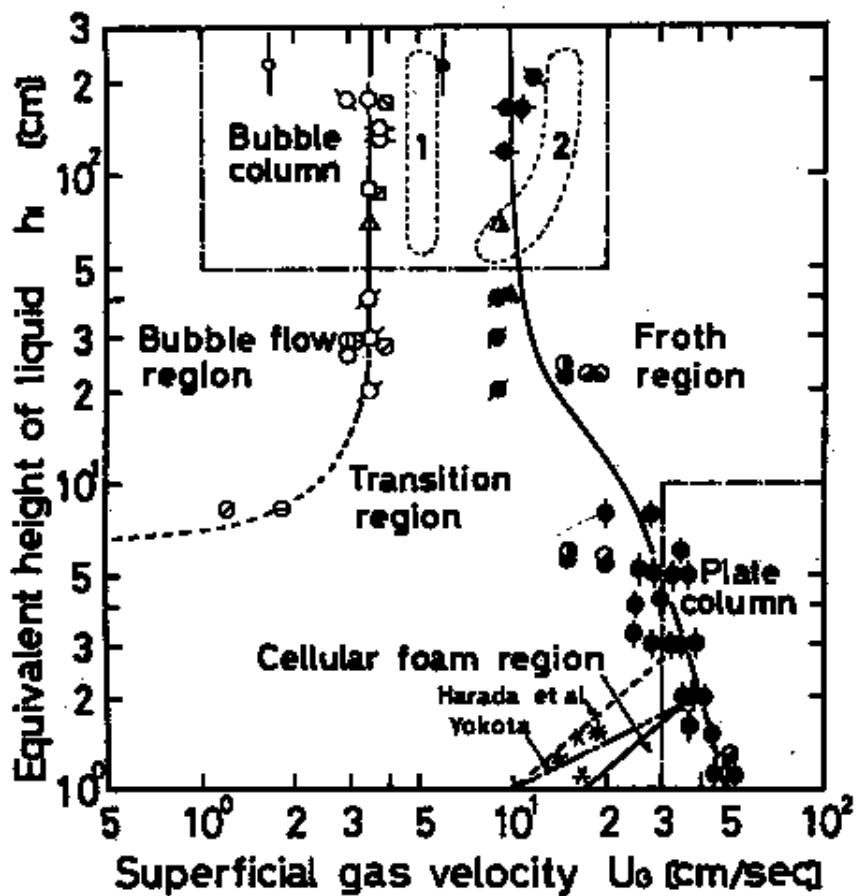


Fig. 7 State diagram representing the conditions for the formation of bubble flow, cellular foam and froth

Ref.	Geo.	Loc.	Geo.	D_T mm	d_s mm	Liquid	Workers
0	A	+		01			
0	B	bx		02		Water	
0	C	mf		10.5	03		Authors
0	C	x			02	NaCl + 9	
0	C	xc			02	Ethanol	
0	A					Na ₂ SO ₄ 30	Broulik et al. ⁽¹⁾
0	A			31.2	10.73	Water	
0						Water	
0				5.0-10.0	01	Chloroform	Aoyama et al. ⁽²⁾
0						Tap water	
0				10.0-100	02-04	Water	Honda et al. ⁽³⁾
0				6.5-10	01	Water	Kato ⁽⁷⁾
0				5.7	02	Water	Yoshimura ⁽⁸⁾
0				15.0	02	Water	Ono et al. ⁽⁹⁾
0				45.0-80	02	Water	Ono et al. ⁽¹⁰⁾
0				35.0	02	Water	Ono et al. ⁽¹¹⁾

Key		Gas distributors	Workers
JGc 1	JGc 2		
1	2	Porous plate	Koide et al. ⁽⁴⁾ Verschoor ⁽⁵⁾ Shulman et al. ⁽⁶⁾ Aoyama et al. ⁽²⁾
		Perforated plate ($d_p < 0.1$ cm)	Aoyama et al. ⁽²⁾ Tadaki et al. ⁽⁷⁾ Kato ⁽⁷⁾ Ohki et al. ⁽¹²⁾
—	—	Single orifice	Akita et al. ⁽⁹⁾

References and keys for Fig. 7

references : (1) A.I.Ch.E.Journal, 11, 73(1965) ; (2) J.Chem.Eng.Japan, 1, 158(1968) ; (3) Kagaku Kogaku, 27, 27(1963) ; (4) Kagaku Kogaku, 30, 801(1966) ; (5) Trans. Instrn. Chem. Engrs. (London), 28, 52(1950) ; (6) Ind. Eng. Chem., 42, 1058(1950) ; (7) Kagaku Kogaku, 28, 270(1964)

には、著者ら、原田ら⁶⁾および横田²³⁾による h_f を用いて得た境界線を示した。

4.4 各種装置形式による操作領域

通常、気泡塔は塔高が 50cm 以上、 $u_G = 1 \sim 20\text{cm/sec}$ 、段塔は、塔高が 10cm 以下、 $u_G > 30\text{cm/sec}$ で操作されているから^{2,6,7,14)}、これらの操作領域を Fig. 7 中に一点鎖線で示した。これから気泡塔は気泡流動から気泡攪乱流動にわたる範囲で操作されており、段塔は主に気泡攪乱流動領域で操作され、細胞状泡沫流動領域で操作されることはまれであることがわかる。

流動状態図の縦軸として液滞留量 h_f を採用しているが、 h_f は液回分式の場合には液仕込量に対応する。液流通式の場合には、 h_f は気液流量の影響を受けるが、主として溢流管高さ h_d によって決まるため、流動状態図の縦軸 h_f として近似的に h_d で代用することができる。

5 . 各流動状態におけるガスホールドアップの整理

ガスホールドアップは気液の流量、塔径、塔高、系などの複雑な関数であり、同一ガス流速においても種々の流動状態が現われるため、各研究者によるガスホールドアップの値はかなり分散している。したがってこれまでの相関は、大部分がガスホールドアップ ϕ_G 対空塔ガス流速 u_G の形で表されており、一般的な相関式として整理されたもの^{3,8,10)}は比較的少ない。ここでは前述の各状態の判別結果に基づいて、従来の ϕ_G のデータを各流動状態ごとに分類して整理

した。

5.1 気泡流動領域における ϕ_G の整理

吉留ら²²⁾によると、この領域に属するとみられる u_G の範囲では、気泡上昇速度 u_B は u_G に無関係に孔径 d_o ($= 0.5 \sim 3.5 \text{ mm}$) の関数として $u_B = 55d_o^{1/3}$ で表されている。したがって $\phi_G = u_G/u_B$ は次のようになる。

$$\phi_G = \left(\frac{1}{55} \right) \left(\frac{u_G}{d_o^{1/3}} \right) \quad (\text{相関精度, } \pm 20\%) \quad (9)$$

(9)式の適用性を検討するために、従来のデータを Fig. 8 に示すようにプロットした。この図から(9)式は塔径(5 ~ 30 cm)、塔高(20 ~ 300 cm)が異なる他の研究者による広範なデータを良く相關している。同図には、小出ら¹⁰⁾による推算式から計算した結果も示した。彼らの推算法は物理的意義は明確であるが、気泡径と单一気泡の終末速度を知る必要があり、これらの推算の点で誤差が生じ易く、煩雑である難点がある。

5.2 細胞状泡沫流動領域における ϕ_G の整理

孔径が小さくて孔数が多く、液流量が小さいほど、 ϕ_G は大きくなり、細胞状泡沫流動が生成され易いことが明らかにされている^{5,16)}。しかし細胞状泡沫層の生成には微妙な界面活性が影響し、また相内にはガスホールドアップ分布が存在するため、この領域の平均ガスホールドアップ ϕ_G の相関関係を求ることは困難である。たとえば水 空気系について、多孔板の形状、気液の流量によって ϕ_G は広範囲

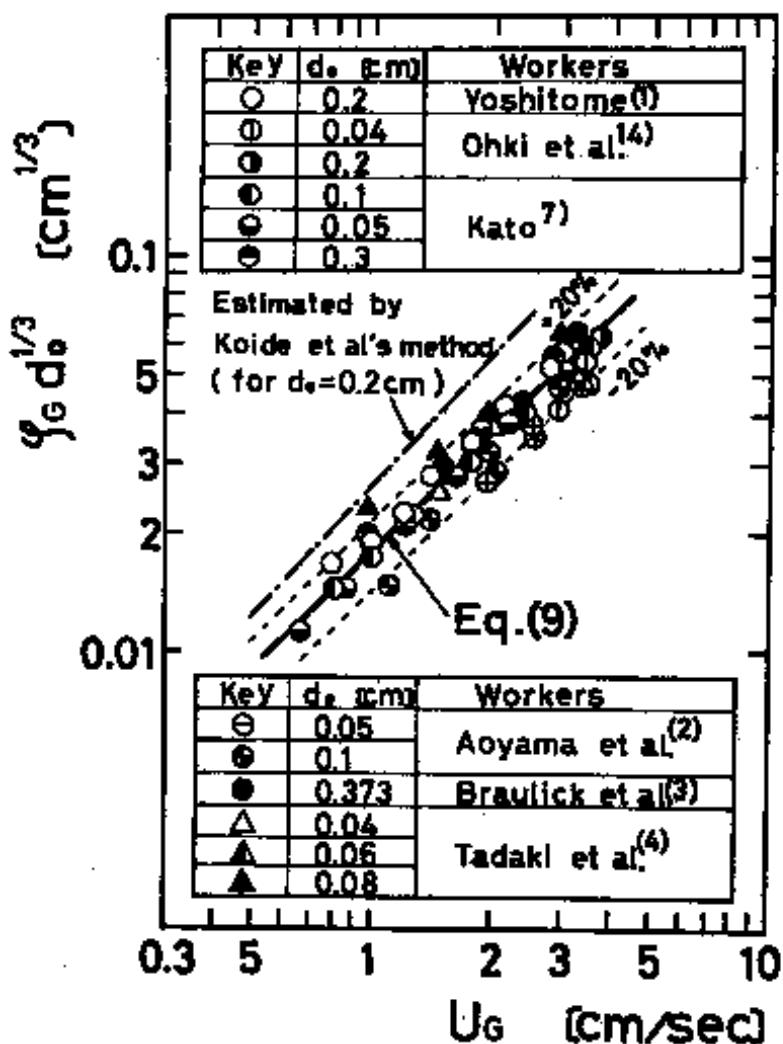


Fig.8 Correlation of $f_G d_e^{1/3}$ with superficial gas velocity U_G in bubble flow region

references : (1) Kagaku Kogaku, 27, 27(1963) ;
 (2) J.Chem.Eng.Japan, 1, 158(1968) ; (3) A.I.
 Ch.E.Journal, 11, 73(1965) ; (4) Kagaku Kogaku,
 28, 270(1964)

($\phi_G=0.5 \sim 0.9$)に変化しており、最高値は 0.97 にも達している^{5,16)}。一方、本実験および横田²³⁾の結果のように層高が小さい場合には ϕ_G は 0.7 程度である。したがってこの領域の ϕ_G の値の目安としては 0.7 ~ 0.9 の範囲にあると考えてよい。

5.3 気泡攪乱流動領域における ϕ_G の整理

5.3.1 ガスホールドアップ ϕ_G の相関

気泡塔 ($h_l > 50$ cm)の場合には、ガスホールドアップ ϕ_G は h_l によって殆んど影響されない⁷⁾。一方、段塔 ($h_l < 10$ cm)の場合には、 u_G^2/gh_l のが h_l の関数として表されている²⁾。このことは Fig. 3 に示す本実験結果からも明らかである。最近、が比較的小さい場合の気液混相の挙動が理論的に扱われ^{4,9,18)}、 ϕ_G が Fr 数 (u_G^2/gh_l)のみの関数となることが導かれている。したがって、ここでは $h_l=50$ cm を境にして h_l の大きい場合と小さい場合に分けて従来の ϕ_G データを整理した。

(1) $h_l < 50$ cm のとき

Fig. 9 に示すように、ガスの運動エネルギーと液のポテンシャルエネルギーの比を表す Fr 数 u_G^2/gh_l を用いて、従来の広範囲のデータを相関した。気液の滞留比 $\phi_G / (1 - \phi_G)$ の実測値は、Fr 数の大きい領域および小さい領域で、それぞれ Fr 数の 1 次および 1/3 次に漸近していることに着目して次の実験式を得た。

$$= 1.6 \text{ Fr}^{1/3} + 0.22 \text{ Fr} \quad (\text{相関精度, } \pm 25\%) \quad (10)$$

Fig. 9 から Rodionov らの実験式は Fr 数の中間領域のデ

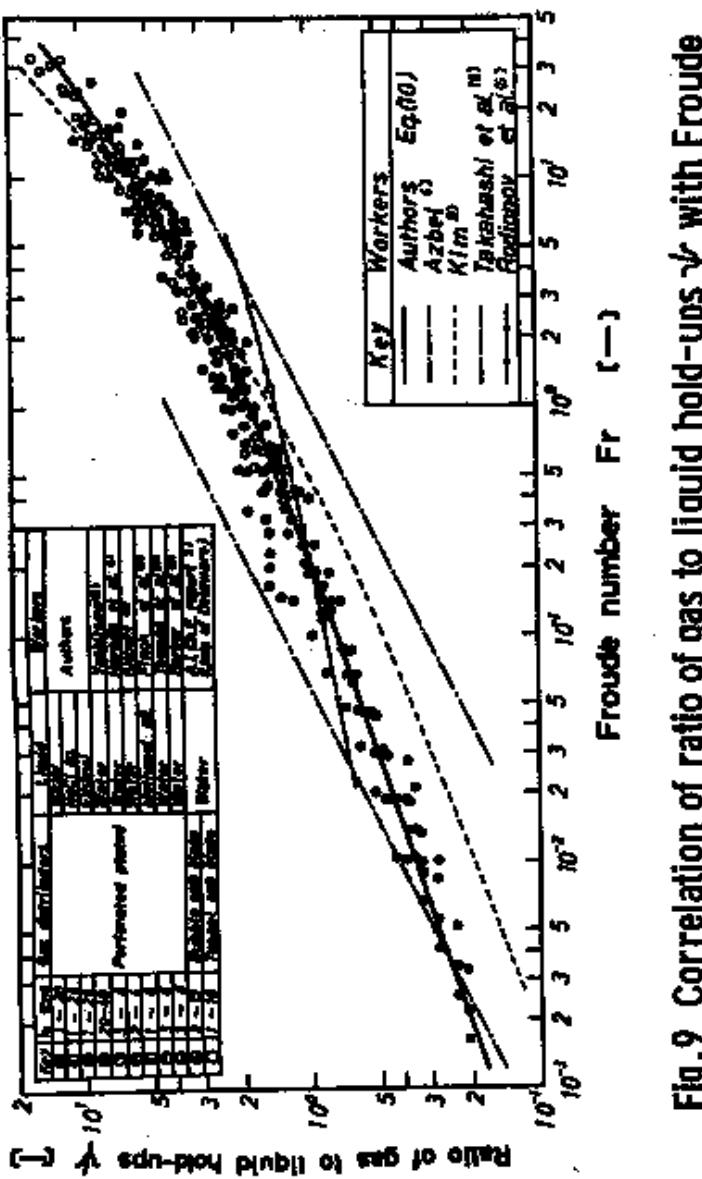


Fig. 9 Correlation of ratio of gas to liquid hold-ups ψ with Froude number $Fr = U_G^2 / gh_1$ in froth region

references : (1) Kagaku Kōgaku, 27, 27(1963) ; (2) Chem. Eng. Sci., 10, 243(1959) ; (3) Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop., 3, 105(1964) ; (4) Trans. Instn. Chem. Engrs. (London), 45, T53(1967) ; (5) Chem. Eng. Sci., 17, 541(1962) ; (6) Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. In-ta im. D.I. Mendeleseva, 51, 134(1966)

ータを相關しているにすぎないことがわかる。Azbel⁴⁾による理論値は全般的に実測値よりも小さく、Kim⁹⁾の理論曲線は Fr 数の大きい領域で実測値とほぼ相關しているが、Fr 数が小さくなるにつれて実測値より小さくなっている。高橋ら¹⁸⁾の理論値は Fr 数の小さい領域で実測値とほぼ一致するが、全般的に実測値よりも大きい。これは何れの理論も実際の流動現象を単純化しすぎているためと考えられる。本実験式(10)式は、広範囲な Fr 数に対して適用できる。

(2) $h_I > 50 \text{ cm}$ のとき

気泡上昇速度に及ぼす塔径および空塔液流速の影響が無視できる条件下（塔径 $> 15 \text{ cm}$ 、液流速 $< 3 \text{ cm/sec}$ ）の ϕ_G データを(8)式に基づき整理し、 $u_G = 10 \sim 80 \text{ cm/sec}$, $d_o = 1 \sim 3.5 \text{ mm}$ の範囲で次式を得た。

$$\phi_G = \frac{u_G}{1.7 u_G + 36} \quad (\text{相関精度 } \pm 10\%) \quad (11)$$

最近、加藤ら⁸⁾によって $u_G = 1 \sim 40 \text{ cm/sec}$ の範囲で適用できる ϕ_G の実験式が提出されているが、かなり複雑であり、気泡攪乱流動領域に限れば、 ϕ_G の推算には(11)式の方が簡便である。また、Towell¹⁹⁾によれば ϕ_G は $\phi_G = u_G/(2 u_G + 30)$ と表されているが、この相関は高ガス流速域で(11)に比べて精度が劣る。

5.3.2 液滞留量 h_I の相關

一般に h_d が大きい場合 ($h_d > 10 \text{ cm}$) には近似的に h_T h_d とみなすことができる。

h_d が小さい場合 ($h_d < 10 \text{ cm}$) には、従来多くの場合²⁾ h_I は、 h_d 、F - factor ($= \sqrt{\phi_G u_G}$) および単位堰長さ当たりの

液流量 L_d を用いた単なる実験式の形で整理されているが、矩形堰を用いた、気液の流量が大きい場合 ($u_G=80 \sim 240 \text{ cm/sec}$, $L_d=20 \sim 80 \text{ cm}^3/\text{cm.sec}$) に限られている。

ここでは、一定の系について次元解析の結果、 h_l を規定する関数関係として次式を得た。

$$\frac{h_l}{h_d} = \left(\frac{L_d}{h_d u_G} \right) \quad (12)$$

ここで、 $L_d/h_d u_G$ は定数であり、 $(L_d/h_d u_G)$ は溢流管（堰）へ向かい、塔断面に沿う液流速 L_d/h_d とガス流速 u_G との比を表す無次元項である。

(12)式に基づき、従来の多孔板を用いた場合の水 - 空気系に対する h_l のデータを整理すると、Fig. 10 が得られ、これから $=1.5$ 、 $=0.22$ と決定された。本実験式は堰の形状に拘わらず、また気液の低流量領域を含め $u_G=15 \sim 240 \text{ cm/sec}$, $L_d=0.5 \sim 80 \text{ cm}^3/\text{cm.sec}$, $h_d=2 \sim 10 \text{ cm}$ の広範囲な操作条件に対して適用できる。相関精度は $\pm 30\%$ である。溢流管（円形堰）の場合には、矩形堰の場合に比べて h_l が多少大きい。これは後者では多孔板上の気液の流れは十字流となるが、前者では複雑な流れになるためと考えられる。

結 言

気泡塔、段塔などを含めた気泡分散型気液接触装置において、3つの代表的な流動状態である気泡流動(Bubble flow)、細胞状泡沫流動(Cellular foam)、および気泡攪乱流動領域(Froth)が、ガス流速の増加とともに生成する過程を

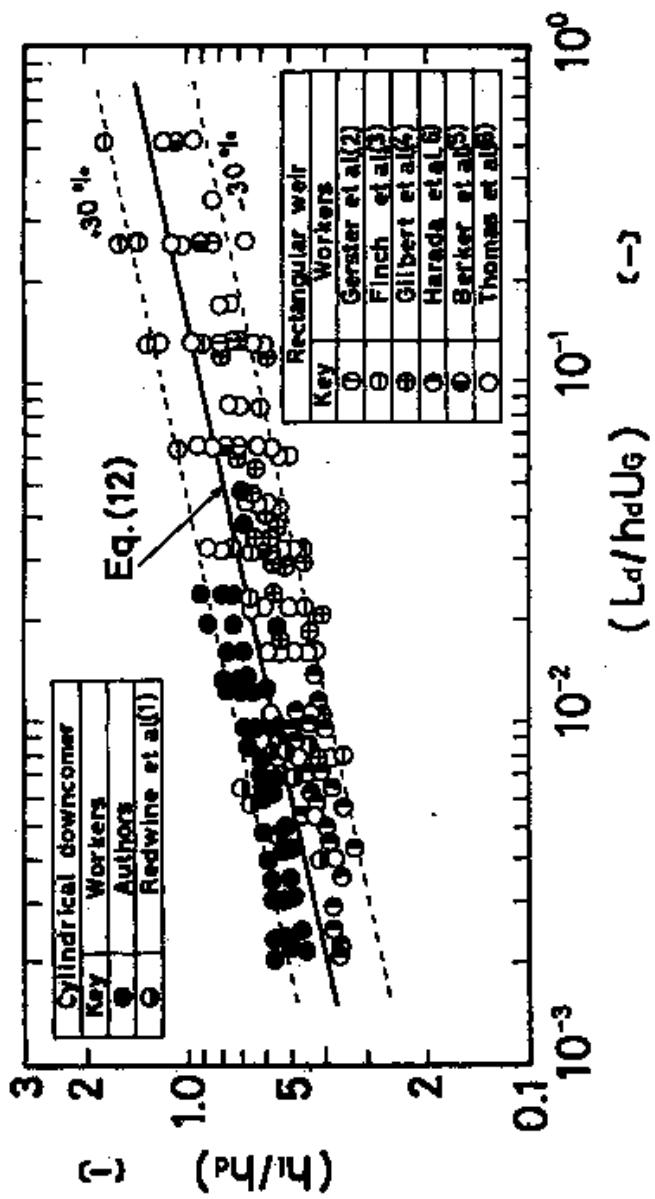


Fig. 10 Relationship between h_d/h_d and $L_d/h_d U_g$ in froth region

references : (1) Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 6, 526(1967); (2) Chem. Eng. Progr., 47, 523(1951); (3) Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 3, 106(1964); (4) Chem. Eng. Sci., 19, 243(1959); (5) Chem. Eng. Sci., 17, 541(1962); (6) Trans. Instn. Chem. Engrs. (London), 45, T53(1967).

明らかにし、各流動状態を明確に区別した。この結果に基づき、それぞれの流動領域の臨界ガス流速を決定した。ついで得られた臨界ガス流速を用いて、各流動状態の現れる操作条件を示す流動状態図を作成した。さらに広範囲の操作、装置条件に対するガスホールドアップを、各流動状態毎に分類し、簡単な実験式の形に整理した。これらの相関式は液粘度、気液界面性状などの物性が水 - 空気系と類似の系に対して適用できる。

Nomenclature

A_T	= cross-sectional area of column	[cm ²]
a, b	= constants in Eq.(8)	[-]
D_T	= diameter of column	[cm]
d_o	= diameter of hole in perforated plate	[cm]
Fr	= u_G^2/gh , , Froude number	[-]
f	= frequency of bubble formation	[1/sec]
g	= acceleration of gravity	[cm/sec ²]
h_d	= height of downcomer	[cm]
h_f	= height of foam layer	[cm]
h_e	= equivalent height of liquid hold-up (liquid hold-up per unit cross-sectional area of floor of plate)	[cm]
h_T	= height of gas-liquid dispersion above perforated plate	[cm]
k_1	= rate coefficient concerning development of foam layer	[-]
k_2	= rate coefficient concerning collapse of foam layer	[1/sec]
L_d	= liquid flow rate per unit length of weir	[cm ³ /cm.sec]
N	= number of bubbles in gas-liquid dispersion	[-]
t	= time	[sec]
u_B	= average rising velocity of bubbles	[cm/sec]
u_G	= superficial gas velocity	[-]
u_{GC1}	= critical gas velocity for bubble flow region	[cm/sec]

u_{GC2} = critical gas velocity for froth region [cm/sec]
 u_{GC3} = critical gas velocity for cellular foam
 region [cm/sec]
 V_B = average volume of bubbles [cm³]
 α, β = constants in Eq. (12) [-]
 ϕ = local fractional gas hold-up [-]
 ϕ_G = average fractional gas hold-up for gas-liquid dispersion above plate [cm]
 ϕ_{G_b} = average fractional gas hold-up for clear liquid layer [cm]
 ϕ_{G_f} = average fractional gas hold-up for foam layer [cm]
 $= \phi_G / (1 - \phi_G)$, ratio of gas to liquid hold-ups [-]
 ρ_G = density of gas [g/cm³]
 $=$ average residence time of bubbles [sec]

Subscript

0 = bubble flow region
 i = bubble-size class V_{Bi}

Literature cited

- 1) Abe,T. : Rec. Oceanogr.W.Japan , 1(N.S) , 18 (1953)
- 2) A.I.Ch.E. Research Committee: Tray Efficiencies in Distillation Columns, Final Report from the university of Delaware (1958)
- 3) Akita, K. and F. Yoshida: Ind. Eng. Chem. , Process Design and Develop. , 12, 76 (1973)
- 4) Azbel , D. S. ; Khim. Prom. , NO.11 , 854 (1962) , idem: Intern. Chem. Eng. , 6 , 634 (1966)
- 5) Calderbank, P. H., and J. Rennie: Trans. Instn. Chem. Engrs.(London) , 40 , 3 (1962)
- 6) Harada, M., M. Adachi , W. Eguchi and S. Nagata: Kagaku Kogaku , 26 , 856 (1962)
- 7) Kato, Y.: Kagaku Kogaku , 26 , 1068 (1962)
- 8)Kato,Y. and A.Nishiwaki: Kagaku Kogaku ,35 ,912(1971)
- 9)Kim, S.K.: Hwahaku Kwa Hwahaku Kongup ,No. 6 ,399(1965)
- 10) Koide, K. , T. Hirahara and H. Kubota: Kagaku Kogaku , 30 ,712 (1966)
- 11) Komasawa, I. and T.Otake: J. Chem. Eng. Japan ,3 ,243 (1970)
- 12) Leibson, I. , E. G. Holcomb , A. G. Cacoso and J. J. Jacmic: A.I.Ch.E. Journal , 2 , 296 (1956)
- 13) Neal , L. G. and S. G. Bankoff: A. I.Ch.E. Journal , 9 , 490 (1963)
- 14) Ohki , I. and H. Inoue: Chem. Eng. Sci. , 25 , 1 (1970)
- 15) Porter, K. E. , B. T. Davies and P. F. Y. Wong: Trans. Instn. Chem. Engrs. (London) , 45 , T265 (1967)
- 16) Rennie, J. and F. Evans: Brit. Chem. Eng. , 7 , 498 (1962)

- 17) Tadaki , T. and S. Maeda: Kagaku Kogaku , **25** , 254 (1961)
- 18)Takahashi , T., R. Matsuno and T. Miyahara: J. Chem. Eng. Japan , **6** , 38 (1973)
- 19) Towe11 , G. D. , C. P. Strand and G. H. Ackerman: A.I.Ch.E. - Instn. Chem. Engrs. Joint Meeting Series , No. 10 , p.97 (1965)
- 20) Yoshitome, H.: Bu11. Tokyo Instn. Tech. , No. 52 , 49(1965)
- 21) Yoshitome, H.: Kagaku Kogaku , **27** , 27 (1963)
- 22) Yoshitome, H. and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan , **3** , 29 (1970)
- 23) Yokota, N.: Kagaku Kogaku , **23** , 438 (1959)

第2章 気泡分散型気液反応装置の物質移動特性

緒 言

これまで気泡塔、段塔などの液側物質移動係数、気液界面積あるいは容量係数は、気液流量、液滞留高さ（塔高）及び塔径などの操作、装置変数の関数として相関されている^{1,2,3,4,10,20,21)}が、各研究者によってかなりの不一致が見られる^{2,3,10,20)}。これは、気泡分散型装置の物質移動特性を支配する基本因子に対して十分な考察がなされていないためと考えられる。

本章では、第1章で検討した流動状態を支配する気泡の挙動に着目して気液界面積とガスホールドアップから求められる有効気泡径 d_e の各流動領域（気泡流動、細胞状泡沫流動、気泡攪乱流動）における挙動を明らかにし、この結果に基づき物質移動係数を有効気泡径の関数として整理した。さらに、ここで得た有効気泡径と物質移動係数の相関および第1章で得たガスホールドアップの相関式を用いて求められる容量係数の計算値と従来のデータを比較し、本相関法の妥当性を検討した。

1. 実験装置及び方法

多孔板塔は第1章の流動実験に用いたものと同じで、塔内に溢流管を有する塔径 10.5cm のパイレックスガラス製である。さらに、実験範囲を拡げるために塔径 9 cm、塔高

120 cm のアクリル樹脂製の多孔板塔をも用いた。ガス分散板はいずれも孔径 0.2 cm、ピッチ 1.0 cm の正三角形配列の多孔板を用いた。

液は液供給管から塔底に供給され、ガスと並流に接触して溢流管口から流出する。液滞留高さ h_l の影響を検討するために、溢流管高さを種々変化させた。液は NaOH 水溶液 (0.5 ~ 1.3N) および $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液 ($[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 3 \sim 5$) を用い、ガスは空気と炭酸ガス (5 ~ 10vol.%) の混合ガスを用いた。実験温度はすべて 20 °C で行なった。

気液流量を所定の流量に設定し、定常状態に達した後に流出液を分析して液濃度を求め、また気液混相高さ h_T および液滞留高さ h_l を測定し、次式からガスホールドアップ ϕ_G を算出した。

$$\phi_G = \frac{h_T - h_l}{h_T} \quad (1)$$

2 . 実験結果

2.1 気液界面積および液相容量係数の決定法

気液の流れ状態を液相完全混合、気相押し出し流れと仮定すると反応を伴う場合の液相容量係数 $k_L^* a$ は物質収支から次式で求められる。

$$k_L^* a = \frac{L \Delta C_B}{A h_T H P_A} \quad (2)$$

ここで、L は液流量、 ΔC_B は液側反応成分の濃度変化、A は塔断面積、H はヘンリ－定数、 ϕ は化学量論係数、 P_A

は被吸收ガスの入口、出口分圧の対数平均値である。

気液界面積 a の測定には NaOH 水溶液 - CO₂ 系を用い、擬一次反応 ($k_L^* = \sqrt{kC_B D_L}$) になる気液組成で行った。この場合には、速度定数 k および拡散係数 D_L は推算でき⁹⁾、また液濃度 C_B は実測できるから、(2)式で求めた k_L^*a から a が求められる。

容量係数 k_{La} の測定には、NaHCO₃ - Na₂CO₃ 水溶液 - CO₂ 系を用い、反応速度が遅い ($k_L^*a = k_{La}$) の濃度条件で行なった。

2.2 気液界面積及び容量係数の空塔ガス流速による変化

気液界面積 a 及び容量係数 k_{La} の測定に用いた 2 つの系の ϕ_G 対 u_G の関係は、Fig. 1 に示すようにほぼ一致し、系による流動状態の差は認められなかった。

Fig. 2 および Fig. 3 に 3 種類の h_d について a 及び k_{La} と u_G の関係を示し、同時に流動状態との対応も示した。 a 及び k_{La} は u_G の小さい領域では u_G とともに増加する。さらに u_G が大きくなると、 h_d が小さい場合、細胞状泡沫流動を経て気泡攪乱流動へと移行し、 a はほぼ一定値になるが、細胞状泡沫流動では k_L が減少する²³⁾ために、 k_{La} には極小値が現れる。 h_d が大きくなると、細胞状泡沫流動が現れる範囲が狭くなり、ついには全く現れなくなる。すなわち $h_d = 30\text{cm}$ も場合、 a 及び k_{La} がほぼ u_G に比例して増加する気泡流動から、ゆるやかに増加する遷移領域を経て気泡攪乱流動に移行し、 a は急激に増加し始めるが、 k_{La} の u_G による変化はゆるやかである。

Fig. 2 及び Fig. 3 には消泡剤 (Tri-Cresyl phosphate:

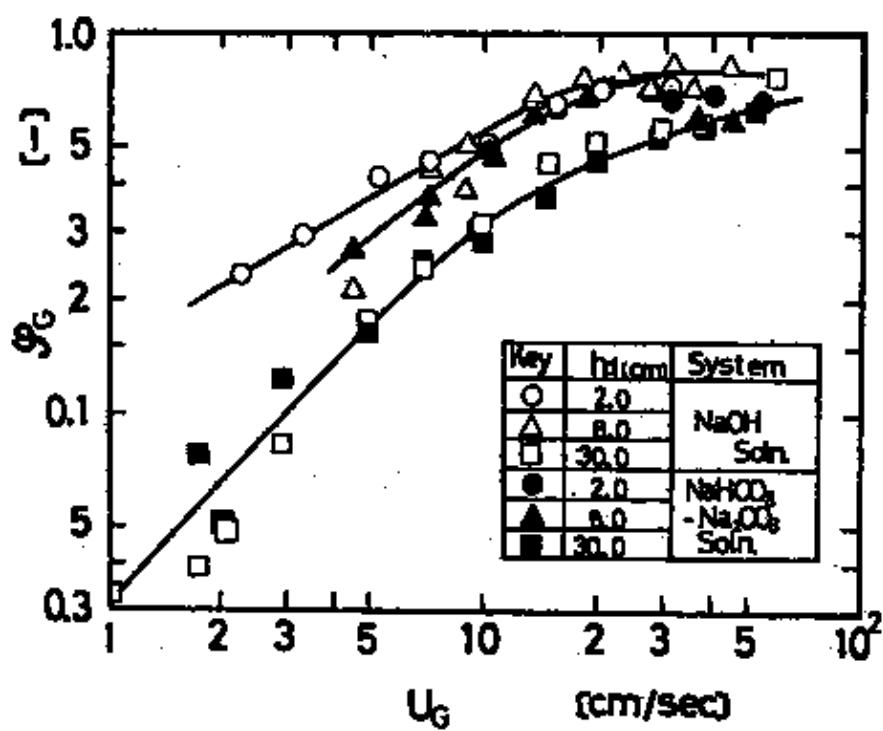


Fig. I Relation between average gas hold-up and superficial gas velocity

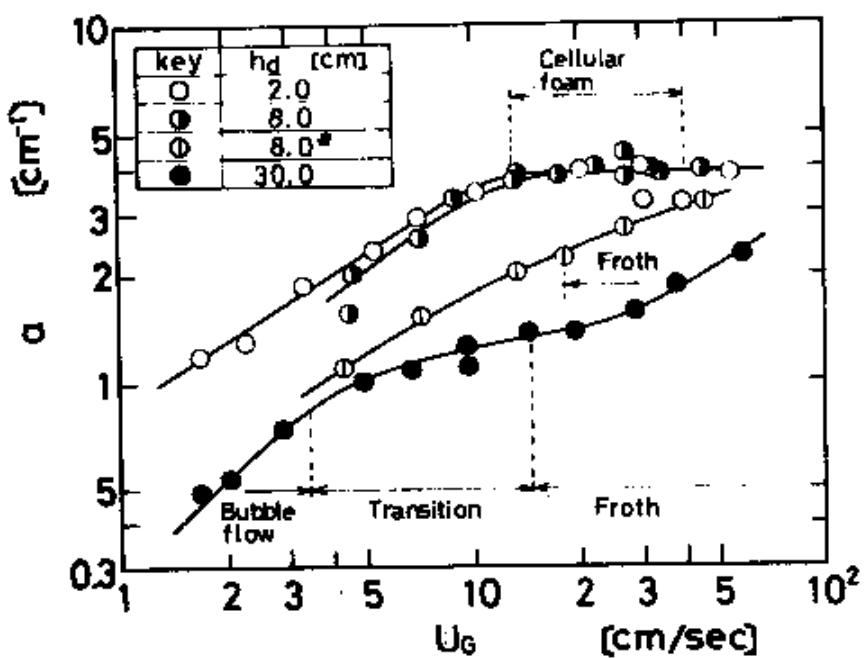
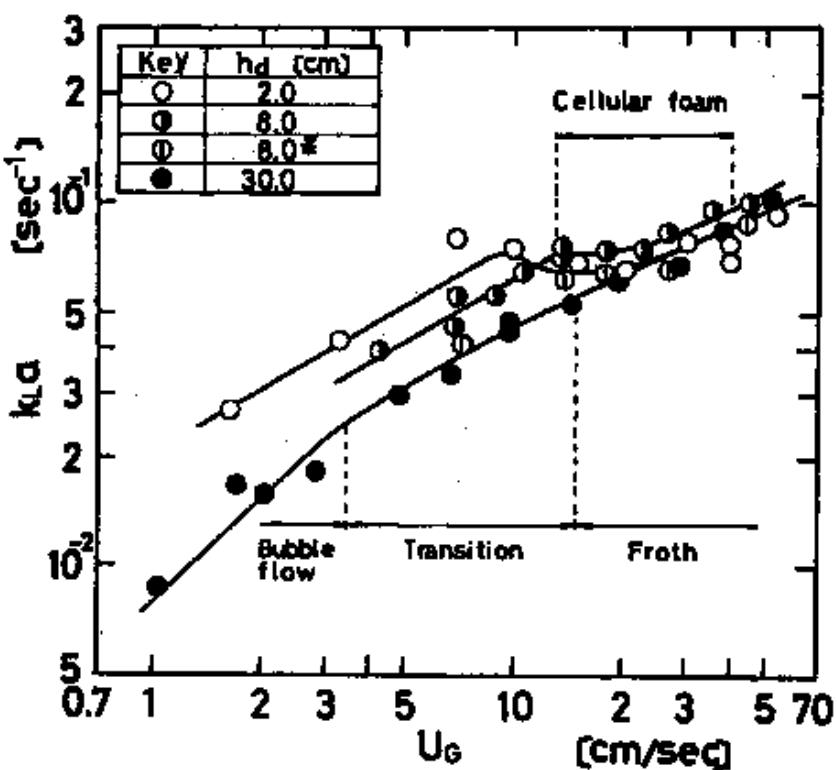


Fig. 2 Effect of superficial gas velocity and height of downcomer on gas-liquid interfacial area (* TCP. was added to liquid)



**Fig.3 Effect of superficial gas velocity and height of downcomer on volumetric mass transfer coefficient
(* TCP. was added to liquid)**

TCP)を添加して泡沫層の生成を抑制した $h_d = 8 \text{ cm}$ の場合の結果も併せて示した。TCP を添加した場合の結果は泡沫流動領域の現れない $h_d = 30 \text{ cm}$ も場合の結果と類似の傾向を示しており、 a および k_{La} の挙動が流動状態に依存することを裏付けている。

3 . 各流動状態における有効気泡径

3.1 界面積と有効気泡径の関係

いま、気泡の球相当径を d_i 、単位気液混相容積に含まれる気泡個数を n_i 、気泡の変形度を表す表面積基準の形状係数を ϕ_s とすると、気液界面積 a 、ガスホールドアップ ϕ_G 、及び気泡径の間には次の関係がある。

$$a = \frac{\sum_i n_i (\phi_s d_i^2)}{\sum_i n_i d_i^3} = \frac{6 \phi_G}{\sum_i n_i \phi_s d_i^2} \quad (3)$$

ここで、 $(\sum_i n_i d_i^3 / \sum_i n_i \phi_s d_i^2)$ で与えられる平均気泡径を有効気泡径 d_e と定義すると(3)式は次のように簡単化される。

$$a = \frac{6 \phi_G}{d_e} \quad (4)$$

Fig. 4 に ϕ_G 及び a の実測値から(4)式によって算出した d_e と u_G の関係を示した。 d_e の u_G による変化は流動状態の変化とよく対応していることがわかる。

3.2 気泡流動領域における有効気泡径

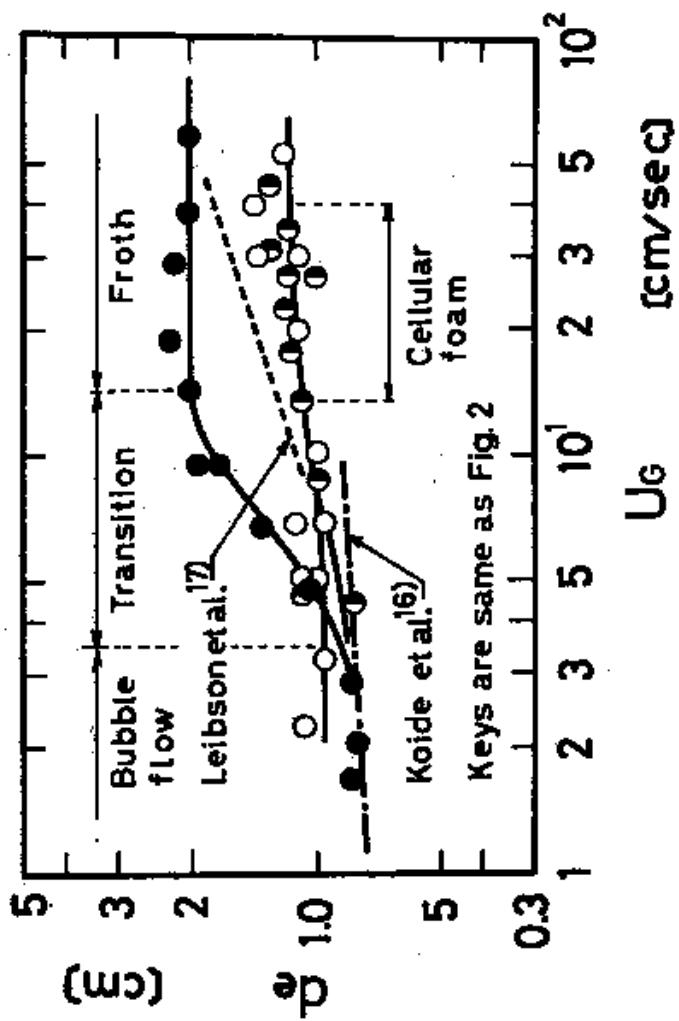


Fig. 4 Effect of superficial gas velocity and height of downcomer on effective bubble diameter defined by Eq. (4)

この領域では、気泡径は均一とみなされ、かつ気泡の変形も小さいから、Fig. 4 に示したように小出ら¹⁶⁾の体積平均径 d_V の相関式(5)式とよく一致している。

$$d_V \left(\frac{g}{d_O} \right)^{\frac{1}{3}} = 2.94 N_W^{0.071} \quad (5)$$

ここで、 g 、 d_O は液の密度および表面張力であり、 $N_W = g^{1/2} d_O^{3/2} u_{O\rho_1}/\sigma$ である。したがって、この領域における有効気泡径は(5)式で推算できるものと考えられる。

u_G が増加すると気泡の合体が起こり始め、有効気泡径が u_G と共に急激に増加する遷移領域へ移行する。

3.3 細胞状泡沫流動領域における有効気泡径

この領域では気泡の大きさは生成時の大きさに等しい¹⁸⁾と考えられるが、生成時の気泡径を与えるものと考えられる Leibson ら¹⁷⁾の相関式(6)式よりも小さくなっている。

$$D_V = 0.29 d_O^{1/2} (Re_O)^{1/3}, Re_O < 2100 \quad (6)$$

ここで、 $Re_O = (d_O u_O \rho_g / \mu_g)$ は、孔基準の Reynolds 数である。一方、Calderbank ら⁶⁾はこの領域における気泡径が 2 cm にもなることを示しており、Ho ら¹⁴⁾も 1 ~ 2 cm の範囲にあることを報告している。したがって、この領域における有効気泡径の目安としては 1 ~ 2 cm の範囲にあると考えてよい。

3.4 気泡攪乱流動領域における有効気泡径

Fig. 4 からわかるように、この領域では有効気泡径は u_G にあまり影響されず、 h_l のみの関数になっている。そこで

従来の結果も併せて d_e 対 h_l の関係を Fig. 5 に示した。点線の結果は浅野ら²⁾による単孔板に対する a の相関式を用いて算出したものである。この結果が実験結果と異なるのは、 h_l が小さい領域での単孔板からのガスの分散状態の差異によるものと考えられる。

$h_l < 5 \text{ cm}$ の領域では気泡の合体、分裂が比較的小さいと考えられ、有効気泡径は h_l に無関係にほぼ一定値 $d_e = 1.15 \text{ cm}$ になっており、Garner ら¹²⁾が段塔で得た結果 ($d_e = 1.0 \text{ cm}$) によく一致している。さらに h_l が大きくなると気泡の合体が激しくなり、それに伴い気泡の分裂も激しくなるために有効気泡径は h_l と共に増加し、最大値を経て減少し始める。 $h_l > 100 \text{ cm}$ の領域では気泡の合体、分裂の動的平衡が成立しているものと考えられ、有効気泡径は h_l に無関係にほぼ一定値になる。気泡塔に対する Hughmark¹⁵⁾の相関式(7)式による平均気泡径は、Reith ら¹⁹⁾の実験結果とよく一致している。

$$d_e = 0.635 \left(\frac{h_l}{72} \right)^{0.6} \left(\frac{1}{h_l} \right)^{0.2} \quad (7)$$

Eben ら¹¹⁾は反応吸収法により a を測定し、Garner ら¹²⁾の値よりも小さくなるという結果を得、界面積の一部は不活性であると推論しているが、気泡攪乱流動領域では気液の流動が非常に激しく、気液界面に不活性な部分があるとは考え難い。Fig. 5 からわかるように、彼らの実験範囲は有効気泡径が h_l と共に増加する $h_l = 6 \sim 8 \text{ cm}$ の範囲であり、有効気泡径が増加したために a が減少したものと考えられる。

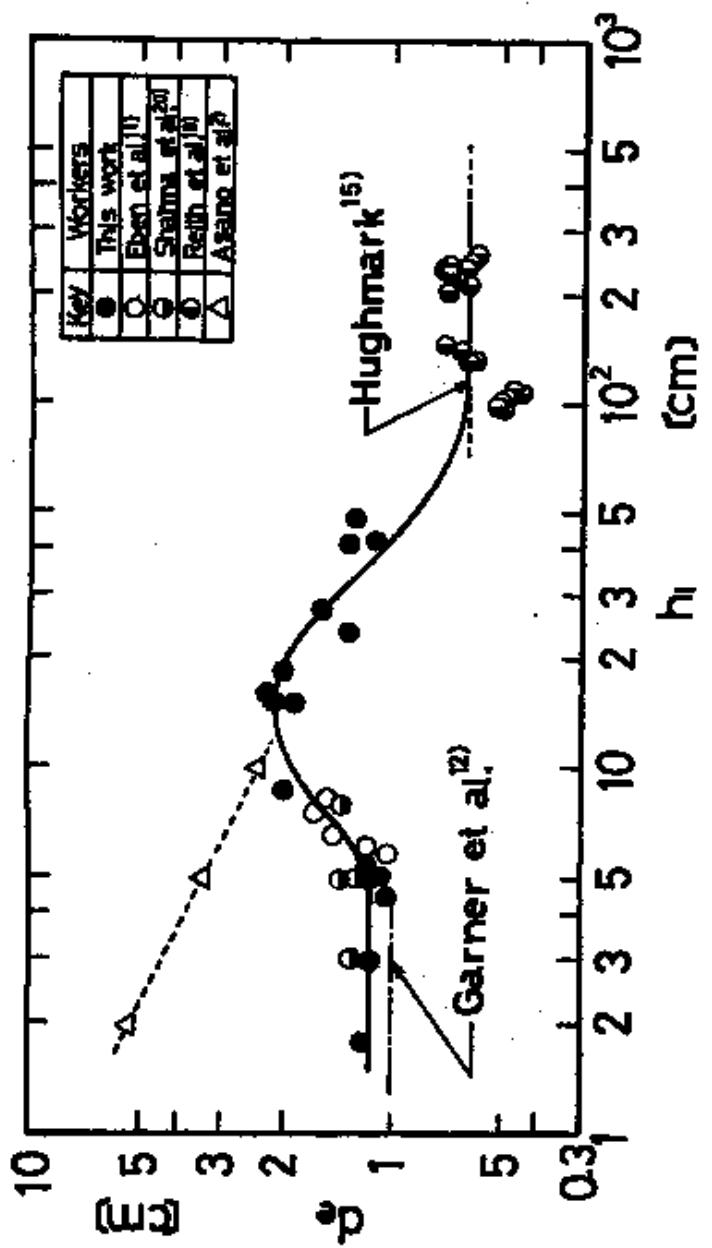


Fig. 5 Correlation of effective bubble diameter with equivalent height of liquid hold-up

4 . 各流動状態における物質移動係数

物質移動係数 k_L は同一操作条件 (u_G , h_d) のもとで得た容積係数 k_{La} 及び気泡界面積 a から $k_L = k_{La}/a$ によって算出した。 k_L 対 u_G の関係を Fig. 6 に示したが、 k_L の u_G に対する変化は流動状態の変化とよく対応していることがわかる。

4.1 気泡流動領域における物質移動係数

この領域では気泡間の相互作用が小さいから単一気泡として扱うことができる²¹⁾ものと考えられる。Fig. 7 に k_L 対 d_e の関係を示した。この図からわかるように、本実験結果は Calderbank ら⁵⁾の単一気泡に対する k_L とほぼ一致している。また、これらの値は Higbie の浸透説に基づく(8)式とも一致している。

$$k_L = 2 \frac{\overline{D_L u_B}}{d_e} \quad (8)$$

ここで、 u_B は平均気泡上昇速度であり、第 1 章で多くの研究結果をよく相關することがわかった $u_B = 55(d_O)^{1/3}$ から求めた。

したがって、この領域における k_L は(8)式で推算できる²²⁾ものと考えられる。

4.2 細胞状泡沫流動領域における物質移動係数

この領域では大部分の液が薄膜を形成し、流動が非常にゆるやかなために物質移動係数 k_L は他の領域に比べて小さくなる²⁴⁾ものと考えられる。Fig. 6 からわかるように、

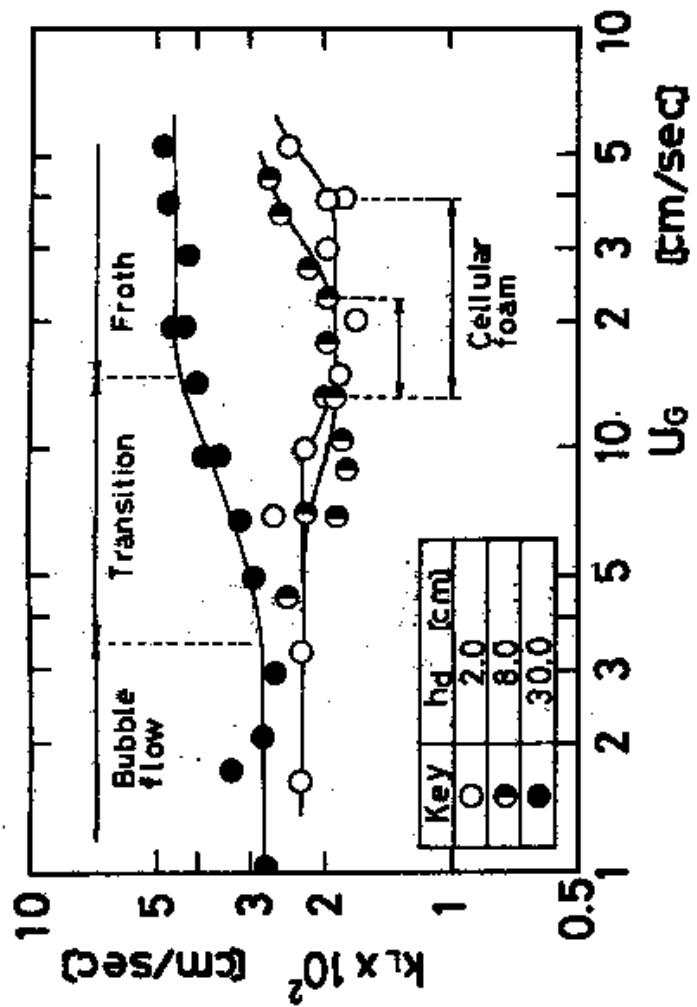


Fig. 6 Effect of superficial gas velocity and height of downcomer on liquid phase mass transfer coefficient

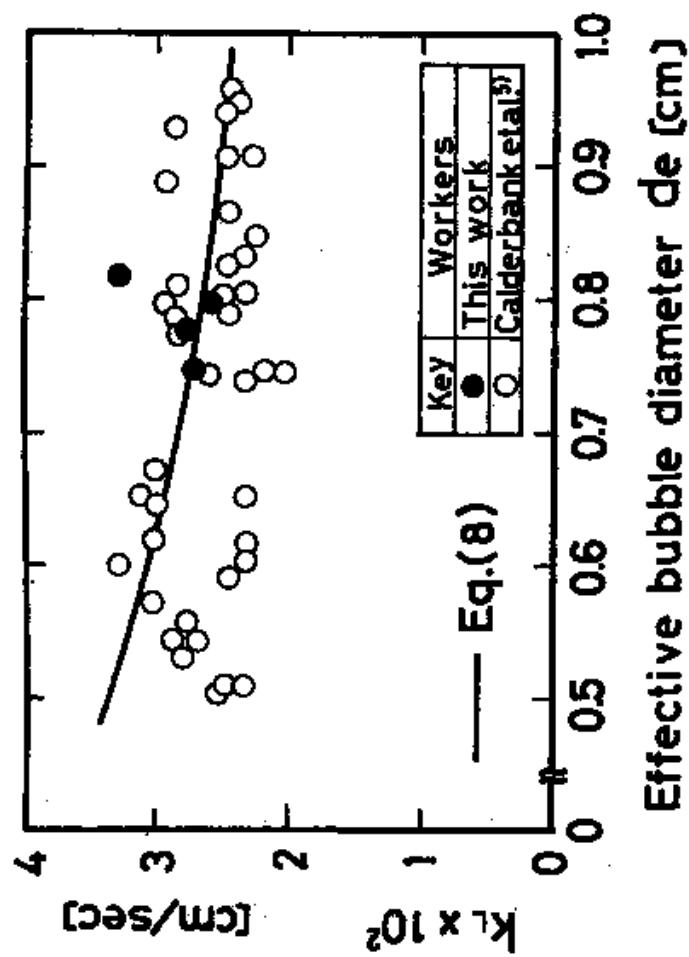


Fig. 7 Relation between liquid-phase mass transfer coefficient and effective bubble diameter in bubble flow region

$k_L = 0.019 \text{ cm/sec}$ で、気泡攪乱流動領域の場合の $1/2 \sim 1/3$ 程度である。

従来、この領域における k_L は界面活性剤から生成される泡沢層では、他の領域の $1/10$ 程度になることが報告されている²³⁾が、本実験のような多孔板塔で生成される泡沢層の場合には、気泡攪乱流動領域の $1/2 \sim 1/3$ 程度と考えられる。

4.3 気泡攪乱流動領域における物質移動係数

従来、この領域における物質移動係数に及ぼす h_L の影響に関して種々の結果が得られている。浅野ら³⁾は k_L が h_L の増加につれて減少する結果を得ており、これは気泡生成時の k_L が気泡上昇時の k_L よりも大きいためと推論している。しかし、Calderbank ら⁸⁾は気泡生成時の k_L は気泡上昇時の k_L よりも決して大きくはならず、両者は同程度であることを示している。一方、本実験及び Dillon ら¹⁰⁾の結果は k_L が h_L と共に増加する傾向を示している。これらの相違は Fig. 5 に示したように d_e の h_L に対する依存性の差異に基づくものと考えられる。そこで、 k_L が液相拡散係数 D_L の $1/2$ 乗に比例することを考慮して、 (k_L / D_L) を d_e に対してプロットしたところ、Fig. 8 に示すように h_L に対する依存性の異なる従来の結果をも含めて、物質移動係数を有効気泡径の関数として表わすことができ、次式を得た。

$$k_L = 7.5 \overline{D_L} d_e^{0.75} \quad (9)$$

k_L が d_e と共に増加するのは気泡径が大きい程、気液界面近傍の乱れが大きくなるためと考えられる。

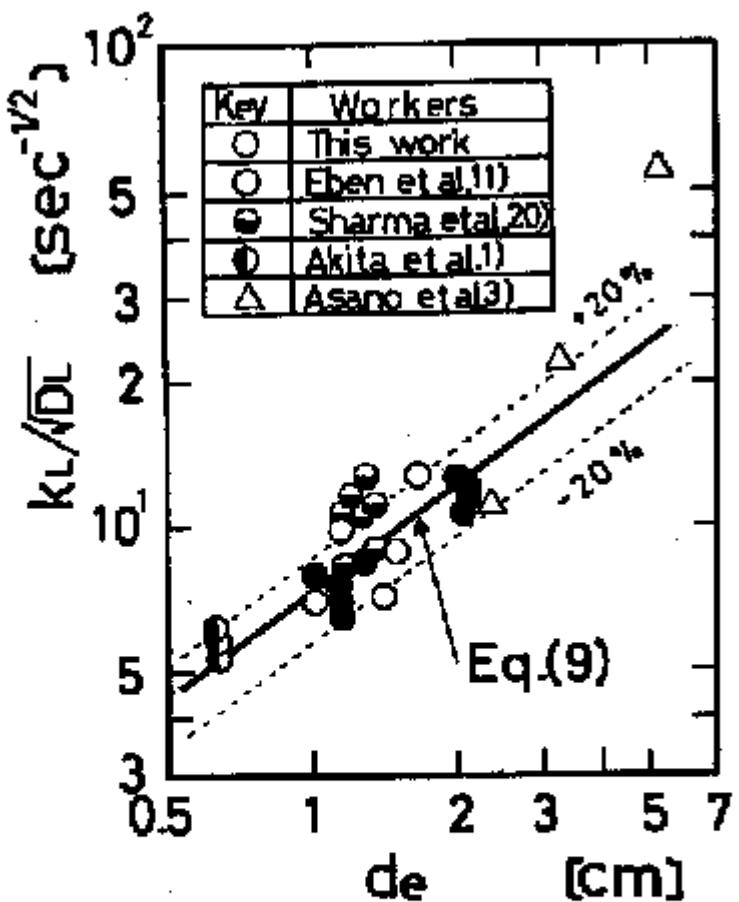


Fig.8 Correlation between $k_L / \sqrt{D_L}$ and effective bubble diameter in froth region

5 . 本相関法による k_{La} の計算値と実測値の比較

Fig. 9 には、各流動領域における k_L 、 d_e に対する上述の相関式及び第 1 章で得た ϕ_G の相関式から求めた液側容量係数 k_{La} の計算値と本実験及び従来の研究者による実測値との比較を示した。両者はよく一致していることがわかる。

結 言

気泡分散型気液接触装置における有効気泡径及び物質移動係数は気液の流動状態と密接な対応関係にあることを実験的に明らかにした。この結果に基づき、有効気泡径及び物質移動係数を各流動状態ごとに整理して、物質移動係数は有効気泡径の関数になることを明らかにし、その相関式を得た。これらの相関式に基づく液側容量係数の計算値は他の研究者による結果をも含めて実測値とよく一致した。

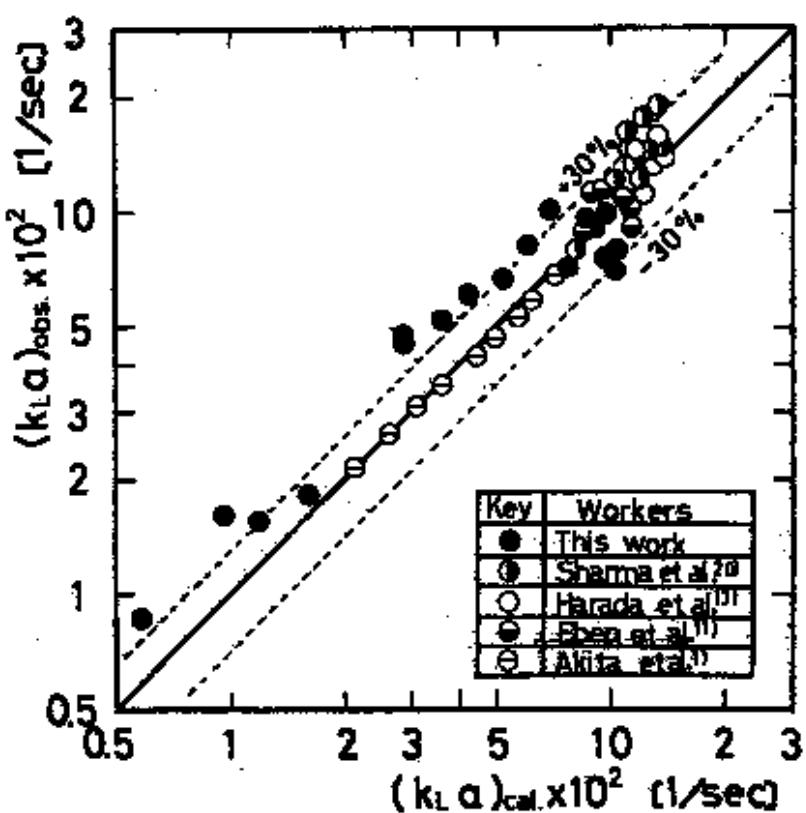


Fig.9 Comparison between observed values and calculated values of volumetric mass transfer coefficient

Nomenclature

A	= cross-sectional area of column	[cm ²]
α	= gas-liquid interfacial area per unit volume of gas-liquid dispersion	[cm ² /cm ³]
C_B	= concentration of reactant B in liquid phase	[g-mol/l]
D_L	= diffusivity of gaseous solute in liquid phase	[cm ² /sec]
d	= equivalent spherical bubble diameter	[cm]
d_e	= effective bubble diameter defined by Eq.(4)	[cm]
d_o	= orifice diameter of perforated plate	[cm]
d_v	= volume average diameter	[cm]
g	= acceleration of gravity	[cm/sec ²]
H	= Henry's law constant	[g-mol/l.atm]
h_d	= height of downcomer	[cm]
h_l	= equivalent height of liquid hold-up (liquid hold-up per unit cross-sectional area of floor of plate)	[cm]
h_T	= height of gas-liquid dispersion above perforated plate	[cm]
k	= second order rate-constant	[Wg-mol-sec]
k_L	= liquid-phase mass transfer coefficient	[cm/sec]
k_L^*	= liquid-phase mass transfer coefficient with chemical reaction	[cm/sec]
L	= volumetric flow rate of liquid	[cm ³ /sec]

$N_w = g^{1/2} d_0^{1/3} u_0 \rho_l / \sigma$	[-]
n = number of bubbles per unit volume of gas-liquid dispersion	[1/cm ³]
\bar{p}_A = logarithmic mean partial pressure of component A	[atm]
$Re_0 = d_0 u_0 \rho_g / \mu_g$	[-]
U_B = average rising velocity of bubbles	[cm/sec]
U_G = superficial gas velocity	[cm/sec]
U_0 = gas velocity through orifice	[cm/sec]

Greek

μ = viscosity	[g/cm-sec]
ν = stoichiometric coefficient	[-]
ρ = density	[g/cm ³]
σ = surface tension of liquid	[dyne/cm]
ϕ_s = surface shape factor	[-]
ϵ = average fractional gas hold-up	[-]

Subscripts

g	= gas
l	= liquid

Literature cited

- 1) Akita,K. and F.Yoshida: Ind.Eng.Chem., Process Design and Develop., 12, 76(1973)
- 2) Asano,K. and S.Fujita: Kagaku Kōgaku, 28, 926(1964)
- 3) Asano,K. and S.Fujita: ibid., 30, 403(1966)
- 4) Braulick,W.J., J.R.Fair and B.J.Lerner: A.I.Ch.E.Journal, 11, 73(1966)
- 5) Calderbank,P.H. and A.C.Lochiel: Chem.Eng.Sci., 19, 485(1964)
- 6) Calderbank,P.H. and J.Rennie: Trans.Instn.Chem.Engrs. (London), 40, 3(1962)
- 7) Calderbank,P.H. and M.B.Moo-Young: Chem.Eng.Sci., 16, 39(1961)
- 8) Calderbank,P.H. and R.P.Patra: ibid., 21, 719(1966)
- 9) Danckwerts,P.V. and H.N.Sharma: Chem.Engr.(London), No.202, CE244(1966)
- 10) Dillon,G.B. and I.J.Harris: Can.J.Chem.Eng., 44, 307(1966)
- 11) Eben,C.D. and R.L.Pigford: Chem.Eng.Sci., 20, 803(1965)
- 12) Garner,F.H. and K.E.Porter: Int.Symp.Distillation, Instn.Chem.Engrs.(London), p.43(1960)
- 13) Harada,M., M.Adachi, E.Eguchi and S.Nagata: Kagaku Kōgaku, 26, 856(1962)
- 14) Ho.G.E. and R.G.H.Prince: VDI-Berichte,Nr. 182, 79 (1972)
- 15) Hughmark,G.A.: Ind.Eng.Chem., Process Design and Develop., 6, 218(1967)

- 16) Koide,K. and H.Kubota: Kagaku Kōgaku, 30, 712(1966)
- 17) Leibson,I., E.G.Holcomb, A.G.Cacoso and J.J.Jacmic: A.I.Ch.E.Journal, 2, 296(1956)
- 18) Porter,K.E., B.T.Davies and P.F.Y.Wong: Trans.Instn. Chem. Engrs.(London), 45, T265(1967)
- 19) Reith,T. and W.J.Beek: Chemical Reaction Engineering, Proceedings of the Fourth European Symposium held in Brussels, p.191(1968)
- 20) Sharma,M.M., R.A.Nashelkar and V.D.Mehta: Brit.Chem. Eng., 14, 70(1969)
- 21) Tadaki,T. and S.Maeda: Kagaku Kōgaku, 27, 808(1963)
- 22) Towell,G.D., C.P.Strand and G.H.Ackerman: A.I.Ch.E.Chem. Eng.Sump.series, No.10, 97(1965)
- 23) Valentin,F.H.H.: "Absorption in gas-liquid dispersions" E.&F.N.Spon LTD., London (1967)

第3章 多段気液反応装置の設計

緒 言

本章では、第1章、第2章で明らかにされた流動特性、物質移動特性を反応特性と関連づける反応吸収理論^{1,4)}に立脚して多段気液反応装置の一般的な設計式を導き、実用的な見地から設計式の解法について検討を加えた。

従来、反応吸収理論に立脚した気液反応装置の設計法については、ガス側成分に関して1次の場合^{1,7,8,12,14)}あるいは気液両成分について1次の場合には、拡散律速^{1,5,6,8,10,14)}および化学反応律速^{1,8,10,14)}の場合についてしかなされていない。そのうち多段気液反応装置に関しては、解析解が得られるガス側成分について1次の化学反応律速の場合¹²⁾および液本体中に未反応溶存ガスが存在しない場合についての逐次計算による解法⁴⁾が見られるにすぎない。逐次計算法の場合には、各段における各反応成分についての物質収支式を逐次計算によって解いているが、反応吸収速度および総括反応速度は、気液両成分組成の陰関数で表されるので、設計式を解く際には試算法はまぬがれず、実用的な見地から簡単な設計法が望まれている。

本研究では、溶存ガスが存在しない場合について、任意の段における流出ガス組成と前段からの流入液組成との関係を表わす塔頂あるいは塔底から任意の段までの総括物質収支式で与えられる、いわゆる操作線を用いる階段作図による作図解法を提出した。一方、液本体中に溶存ガスがある場合には、逐次計算法によらなければならないことを示

した。

さらに、試算の際の便宜のために、境膜説に基づいて求めた反応吸収速度と総括反応速度の各濃度に対する依存性を線図の形で表わした。

1. 多段気液反応装置の設計方程式

Fig. 1 に示すように、N 段から成る定常操作されている気液向流型多段気液反応装置を考え、次の仮定をおく。

(1) 反応は液相のみで起こり、気相側反応成分 A および液相側反応成分 B についてそれぞれ 1 次の 2 次不可逆等温反応とする。



$$r_A = k C_A C_B$$

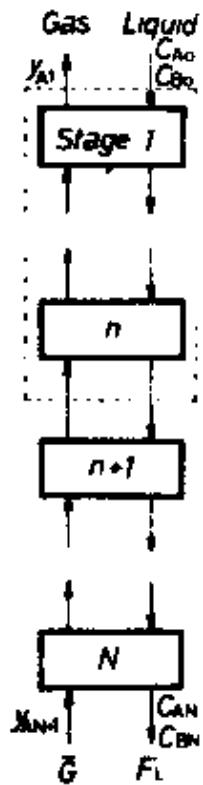
(2) 各段において液相は完全混合、気相は押し出し流れとする。

(3) 反応による気液物性の変化は無視でき、また各段における平均モルガス流量は一定とする。したがって各段の流動状態は同一であると見なせる。

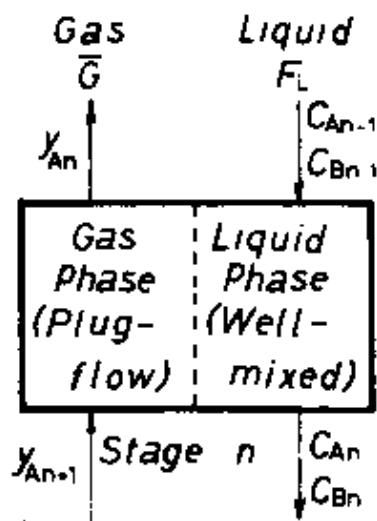
(4) 気液界面近傍の物質移動は、境膜説に準拠する。一般に、気液界面における溶解ガスの物質移動速度、すなわち反応吸収速度 N_A は液界面における溶解ガス A の濃度勾配によって次式で定義される。

$$N_A = -D_A \left[\frac{dC_A}{dx} \right]_{x=0} \quad (1)$$

ここで、 x は気液界面からの距離であり、 D_A は液相における溶解ガス A の拡散係数である。



a. General scheme



b. Detail on a typical stage

Fig.1 Continuous countercurrent multi-stage
gas-liquid reactor

一方、液境膜内での濃度分布を考慮した単位液容積当たりの A の反応消失速度すなわち総括反応速度は、局所化学反応速度 $r_A = kC_A C_B$ を液全体にわたって積分して、次式から得られる。

$$R_A = a \int_0^v k C_A C_B dx \quad (2)$$

ここで、 a は単位液体積当たりの気液界面積、 v は単位気液界面積当たりの液容積である。

いま、第 n 段における平均反応吸収速度を N_{An} 、総括反応速度を R_{An} とすると、Fig. 1 に示した第 n 段における物質収支から次の設計方程式が得られる。

気相における A 成分の物質収支から次式が得られる。

$$y_{An+1} - y_{An} = (F_L/G)\theta_L a N_{An} \quad (3)$$

ここで、 y_A は A 成分の気相本体におけるモル分率、 F_L は液の体積流量、 G は平均モルガス流量および θ_L は液の平均滞留時間である。

液相における溶存ガス A の増加量は A の吸収量と反応量の差に等しく、次式が成立する。

$$C_{An} - C_{An-1} = (a N_{An} - R_{An}) \theta_L \quad (4)$$

また、反応成分 B の減少量は、B 成分の反応消失量に等しく、次式が成立する。

$$C_{Bn} - C_{Bn-1} = R_{An} \theta_L \quad (5)$$

(3) ~ (5)式を無次元化すると次のようになる。

$$\begin{aligned} y_{An+1} - y_{An} &= (k_L^0 a) \left(\frac{N_{An}}{k_L^0 C_{An}} \right)^* \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \left(\frac{C_{An}}{C_{B0}} \right)^* \\ &= K \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \left(\frac{C_{An}}{C_{B0}} \right)^* \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{C_{A_n}}{C_{B_0}} - \frac{C_{A_{n-1}}}{C_{B_0}} = (k_L^o a_{L}) \left(1 - \frac{R_{A_n}}{a N_{A_n}} \right) \left(\frac{N_{A_n}}{k_L^o C_A} \right)^* \left(\frac{C_{A_n}}{C_{B_0}} \right)^* \\ = K (1 - \eta_n) \left(\frac{C_{A_n}}{C_{B_0}} \right)^* \quad (7)$$

$$\frac{C_{B_{n-1}}}{C_{B_0}} - \frac{C_{B_n}}{C_{B_0}} = (k_L^o a_{L}) \left(\frac{R_{A_n}}{a N_{A_n}} \right) \left(\frac{N_{A_n}}{k_L^o C_{A_n}} \right)^* \left(\frac{C_{A_n}}{C_{B_0}} \right)^* \\ = K \eta_n \left(\frac{C_{A_n}}{C_{B_0}} \right)^* \quad (8)$$

ここで、 k_L^* は物理吸収の場合の液相物質移動係数、 $C_{A_n}^*$ は A 成分の平均気相組成 $\overline{y_{An}} = (y_{An} + y_{A_{n+1}})/2$ に対応した平均界面濃度である。 $C_{A_n}^*$ はヘンリーの法則および気液両相の物質移動抵抗の加成性から平均気相組成と次の関係にある。

$$C_{A_n}^* = \frac{H P_T \overline{y_{An}}}{\left\{ \left(\frac{H}{k_G} \right) \left(\frac{1}{k_L^o} \right) \right\}^{* k_L^o}} \quad (9)$$

ここで、 H はヘンリー定数、 P_T は気相の全圧、 k_G は気相物質移動係数である。

K は $K = k_L^o a_{L}$ で定義される無次元時間である。 * は反応吸収速度 N_{A_n} と $C_{A_n}=0$ の場合の物理吸収速度 $k_L^o C_{A_n}^*$ の比 ($N_{A_n}/k_L^o C_{A_n}^*$) で定義され、一般に修正反応係数と呼ばれており、反応による吸収速度の増大効果を表す因子である。

η_n は溶解ガスの液相における反応消失速度と気液界面からの吸収速度との比 ($R_{A_n}/a N_{A_n}$) で定義される。 $\eta_n=1$ は溶解ガス A の液本体濃度が一定値に保たれることを示し、このときには、設計方程式(7)式は不要になる。一方、 $\eta_n>1$ あるいは $\eta_n<1$ は溶存ガスの液本体濃度が減少あるいは増加する傾向にあることを示している。

2. 流通式反応操作における吸収速度および総括反応速度

2.1 境膜説に準拠した吸収速度および総括反応速度

反応吸収速度および総括反応速度は、境膜説に準拠して(1)式および(2)式から得られる。溶解ガス成分Aと液相反応成分Bの不可逆2次反応の場合、Van Krevelenら⁹⁾は溶解ガスAの液本体濃度 C_{AL} が $C_{AL}=0$ の場合について、近似解を与えている。液本体中に溶解ガスが存在する一般的な場合には、吸収速度 N_A は次式で表される。

$$\frac{N_A}{k_L^0 C_A^*} = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})} \left\{ \cosh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})} - \frac{C_{AL}}{C_A^*} \right\}}{\sinh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})}} \quad (10)$$

ここで、 C_{BL} はB成分の液本体濃度であり、および q はそれぞれ $\gamma = \sqrt{kC_{BL}D_A}/k_L^0$ 、および $q = D_B C_{BL}/D_A C_A^*$ である。

一方、総括反応速度 R_A は次式で表される。

$$R_A = a \int_0^{x_L} k C_A C_B dx + k C_{AL} C_{BL} (1 - ax_L) \\ = k_L^0 a C_A^* \left(1 + \frac{C_{AL}}{C_A^*} \right) \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})} \\ \times \frac{\cosh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})} - \frac{C_{AL}}{C_A^*}}{\sinh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})}} \\ + k_L^0 a C_A^* \left(\frac{C_{AL}}{C_A^*} \right)^2 \left(\frac{1}{ax_L} - 1 \right) \quad (11)$$

ここで、 $ax_L = aD_A/k_L^{\circ}$ および $(1-ax_L)$ は、単位液滞留量当たりの液境膜容積および液本体容積である。

(11)式の右辺第一項は、A 成分の液境膜における単位時間当たりの反応量を表わし、第 2 項は液本体における反応量を表わす。したがって、定義から は次式で表される。

$$\frac{R_A}{aN_A} = \frac{(1 + \frac{C_{AL}}{C_A^*}) \left(\cosh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})} - 1 \right)}{\cosh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})}}$$

$$+ \frac{\left\{ \cosh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})} \right\} \frac{C_{AL}}{C_A^*} (\frac{1}{ax_L} - 1) \sinh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})}}{\cosh \sqrt{1 + \left(\frac{1}{q}\right)(1 - \frac{C_{AL}}{C_A^*})} - \frac{C_{AL}}{C_A^*}} \quad (12)$$

2.2 吸収速度の各反応成分濃度に対する依存性

従来の * 対 線図は、液本体への溶存ガス A の拡散速度と液本体での反応消失速度が等しい $= 1$ の場合に対するものである。しかし、非定常状態あるいは溶存ガスの液本体濃度が、液の流れによって変化する流通操作の場合には必ずしも $= 1$ とは限らない。したがって、従来の * 対 線図は液本体中に溶存ガスが存在する場合には、その適用性に限界がある。

ここでは、の値いかんに拘わらず線図が一般的に適用できるようにするために、(10)式から計算される * 対 の関係を q および (C_{AL}/C_A^*) を助変数として Fig. 2 に示した。Fig. 2 からわかるように、* は A 成分の拡散速度と反応速度の比に相当する が小さい領域では主に (C_{AL}/C_A^*) によ

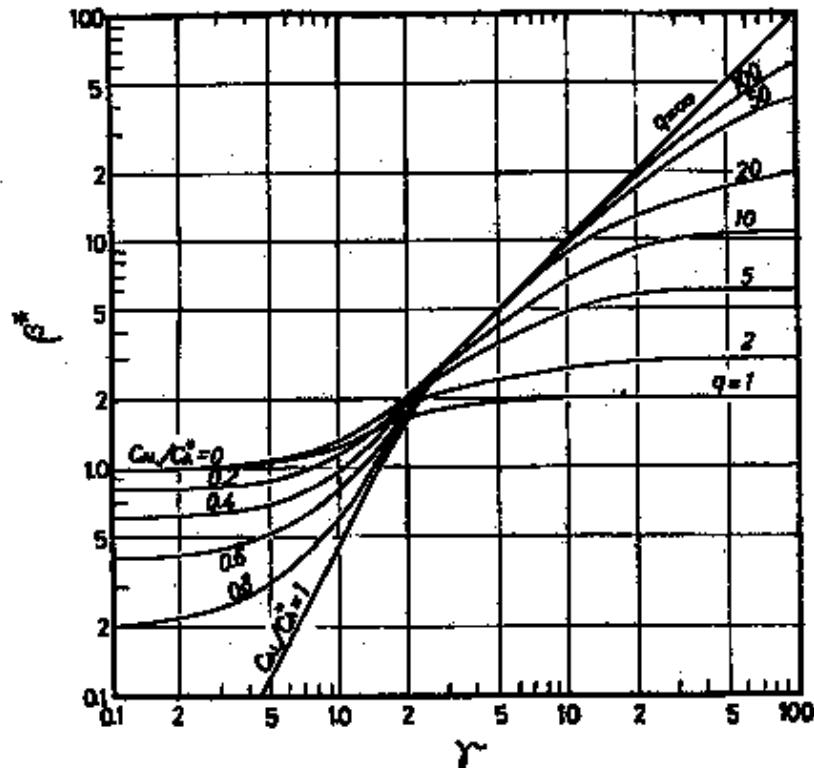


Fig.2 Modified reaction factor for second-order reaction as a function of γ with C_{AL}/C_A and q as parameters, calculated according to Eq.(10)

って支配され、 β^* が小さくなるにつれて物理吸収の場合の値 $\{1 - (C_{AL}/C_A^*)\}$ に漸近する。一方、 β^* が大きい領域では溶解ガスが液境膜内で反応消失して $C_{AL}=0$ になるために、 β^* は q (A , B 両成分の拡散速度の比) によって影響される。さらに、この領域は次の 2 つの領域に分けられる。すなわち、液相反応物質 B の拡散過程が律速となる q の場合には、瞬間反応領域となり $\beta^* = 1 + q$ で与えられ、反対に液境膜内での A 成分の拡散過程が律速となる q の場合には、擬一次反応領域となり、 $\beta^* = \gamma / \tanh \gamma$ で与えられる。

2.3 吸収速度と総括反応速度の関係

Fig. 3 には、(12)式から計算される $\eta/(1/ax_L)$ 対 q の関係を、 $1/ax_L$ および (C_{AL}/C_A^*) を助変数として示した。 (C_{AL}/C_A^*) が大きい場合には、 $(1/ax_L)$ の $\eta/(1/ax_L)$ に及ぼす影響は小さいが、 (C_{AL}/C_A^*) が小さい場合には、 $(1/ax_L)$ の影響は顕著である。これは、物理的には、 (C_{AL}/C_A^*) が大きい場合には A 成分のかなりの量が液本体内で反応し、 (C_{AL}/C_A^*) が小さい場合、たとえば、 $(C_{AL}/C_A^*)=0$ の極限の場合には液本体内で反応が起こらないことに対応している。

Fig. 3 からわかるように、 η は $q=10 \sim 50$ の間では q の値に無関係であり、したがって、少なくとも $q>10$ であれば η に及ぼす q の影響は無視できる。

および (C_{AL}/C_A^*) が大きい程、反応速度は大きくなるから、 η は q および (C_{AL}/C_A^*) の増加とともに増加する。

> 5 では、溶解ガスが液境膜内で反応消失して $C_{AL} = 0$ になるため、 $\eta = 1$ になる。 < 5 の領域では、たとえば

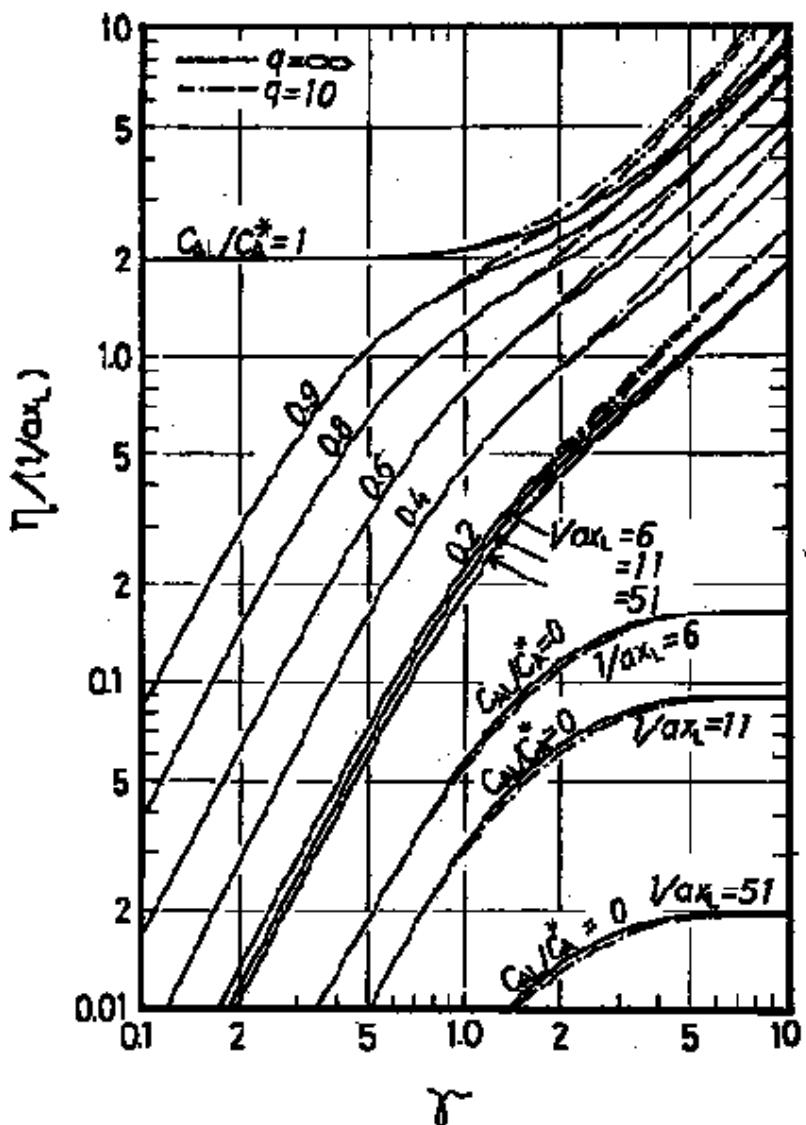


Fig.3 Ratio of absorption rate to overall reaction rate as a function of γ with C_{AL}/C_A^* , q and $\nu/\alpha x_L$ as parameters, calculated according to Eq. (12)

$(C_{AL}/C_A^*)=0$ の場合には $\eta < 1$ になり、吸収された A 成分の一部が液本体へ拡散する。

ある任意の η の値に対する総括反応速度は (C_{AL}/C_A^*) が増加するにつれて増加し、吸収速度は物質移動の推進力が減少するために減少する。したがって、 η は (C_{AL}/C_A^*) の増加とともに増加し、ついには $\eta > 1$ になる。

3 . 設計方程式の解法

ここでは、気液流量、気液組成、濃度および多孔板などの操作条件が決まっている場合に、ある決められた装置性能を達成するのに必要な所要段数を求める場合について考える。

3.1 逐次計算による解法

Danckwerts⁴⁾は全段で未反応溶存ガスが存在しない場合、すなわち溶解ガスに対する設計式(7)式が不要で、かつ $\eta_n = 1$ となる場合について逐次計算法による解法を示しているが、本研究では、液本体内の溶解ガスを考慮した一般的な場合の解法を提出した。

いま、Fig. 1-b に示すような第 n 段を考える。第 n 段の流出液濃度 (C_{An} , C_{Bn}) およびガスの流入組成 ($y_{A(n+1)}$) が既知の場合、第 n 段の流入液濃度 (C_{An-1}, C_{Bn-1}) および流出ガス組成 (y_{An}) は、(6)~(8)式から計算される。その際、 C_{An}^* 、 β_n^* および η_n が気液組成の複雑な関数であるために試算法による計算を行なう必要がある。したがって、塔底段

の流出液濃度 (C_{AN} 、 C_{BN}) および供給ガス濃度 ($y_{A\ N+1}$) が与えられている場合には、所要段数 N は次のようにして決定することができる。

- (1) 塔底段における C_{AN}^* を仮定して、塔出口液濃度 C_{AN} および C_{BN} に対する β_N^* を Fig. 2 に示した β^* -線図から求める。
- (2) β_N^* および $y_{A\ N+1}$ を(6)式に代入して y_{AN} を求め、平均ガス組成 $\bar{y}_{AN} = (y_{A\ N+1} + y_{AN})/2$ を算出する。
- (3) β_N^* および y_{AN} を(9)式に代入して C_{AN}^* を求める。
- (4) (3)で得た C_{AN}^* の値と仮定値を比較し、両者が一致するまで C_{AN}^* を仮定しなおして上述の試算を行なう。
- (5) Fig. 3 に示した $\eta/(1/ax_L)$ -線図を用いて、 C_{AN}^* 、 C_{AN} および C_{BN} に対応する η_N を決定する。
- (6) β_N^* 、 η_N 、 C_{AN}^* 、 C_{AN} を(7)式に代入して C_{AN-1} を算出し、また β_N^* 、 η_N 、 C_{BN} を(8)式に代入して C_{BN-1} を求める。 C_{AN-1}^* を仮定して以上の過程を繰り返して行なう。
- (7) 以上の逐次計算を、塔頂段における流入液濃度および流出ガス組成の計算値が、あらかじめ与えられている値に等しくなるまで繰り返して行なう。

以上に述べた方法は混合ガスの場合であるが、純粋ガスの場合には $y_{An+1} = y_{An} = 1$ で、かつガス境膜における物質移動抵抗は存在しないから、ガス側の設計方程式(6)式は不要になる。また、(9)式から $C_{An}^* = HP_T$ (=一定) になるから試算の過程は省略される。

3.2 作図解法

上述の逐次計算法では、第 n 段への流入ガス組成 (y_{An+1})

および流出液組成(C_{An}, C_{Bn})を知る必要があるために、計算は塔底段から始めなければならない。

ところで、Fig. 1-a に波線で示した塔頂段から第 n 段の間で総括物質収支を考えると、第 n 段における流入ガス組成と流出液組成の関係は、次に示す総括物質収支式によって表わされ、これが操作線を与える。

$$y_{A_{n+1}} - y_{A1} = \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \left\{ \left(\frac{C_{An}}{C_{B0}} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{C_{Bn}}{C_{B0}}} \right) \right\} \quad (13)$$

各段で、溶解ガスの液本体濃度 $C_{An}=0$ の場合には(13)式は次のように簡単化される。

$$y_{A_{n+1}} - y_{A1} = \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{C_{Bn}}{C_{B0}}} \right) \quad (14)$$

この場合、任意の C_{Bn} に対応する $y_{A_{n+1}}$ は(14)式によって決まり、かつ $\eta_n=1$ であるから任意の C_{Bn} に対応する $C_{B_{n-1}}$ 、すなわち、 $C_{B_{n-1}}$ 対 C_{Bn} の関係は(6)式、(8)式および $\beta^*-\gamma$ 線図を用いて前節で示した方法と同様にして求められる。

所要段数 (N) は、 $C_{B_{n-1}}$ 対 C_{Bn} の関係に基づいて、次に示すような作図解法により求められる。Fig. 4 に示すように、 $(C_{B_{n-1}} / C_{B0})$ 対 (C_{Bn} / C_{B0}) および $y_{A_{n+1}}$ 対 (C_{Bn} / C_{B0}) をプロットする。次に、 $(C_{B_{n-1}} / C_{B0}) = (C_{Bn} / C_{B0})$ の直線を引く。この直線は第 ($n - 1$) 段の流出液濃度が第 n 段の流入液濃度に等しいことを示している。塔底段(C_{BN})に対応する $P(0, C_{BN}/C_{B0})$ から曲線(C_{Bn} / C_{B0})対 $(C_{B_{n-1}} / C_{B0})$ に向かって水平線を引く。交点 Q の横軸の値が塔底段への流入液濃度 $(C_{B_{N-1}}/C_{B0})$ を与える。 Q 点から直線に向かって垂線を引く。交点 R の縦軸の値は($N-1$)段からの流出液濃度になる。したがって上述の過程を繰り返せば、 $(C_{B_{N-2}}/C_{B0})$ 、 $(C_{B_{N-3}}/C_{B0})$ などが続いて得られる。上述の過程を塔頂段に対応する S

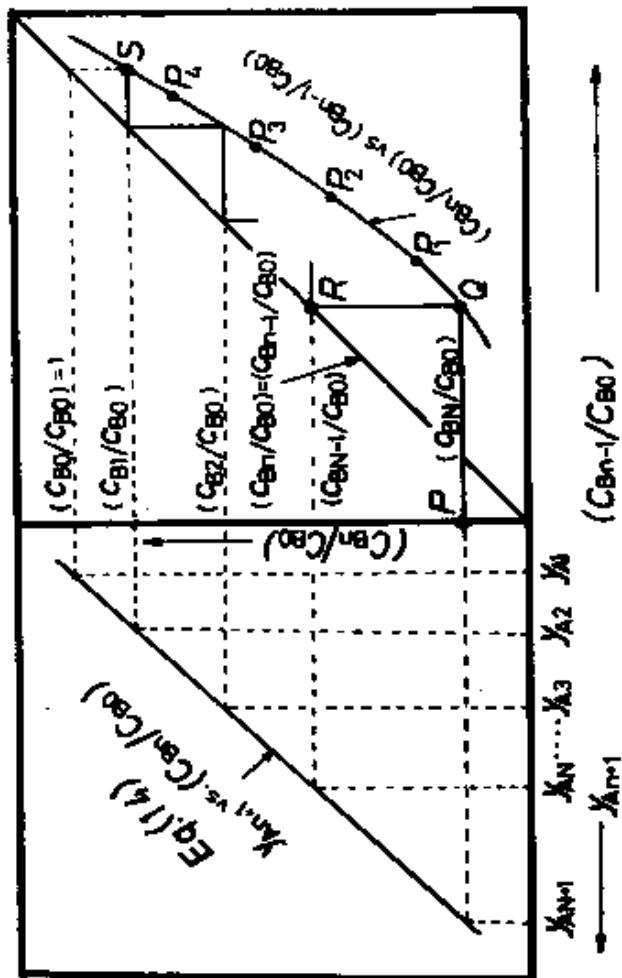


Fig. 4 Graphical method for finding compositions and required number of stages in a continuous countercurrent multistage gas-liquid reactor

点(1, C_{B1}/C_{B0})に到るまで繰り返す。以上のようにして、所要段数および各段における液濃度が決定できる。また同時に、ガス組成も Fig. 4 に示すようにして操作線を用いて求められる。したがって、作図解法は逐次計算法にくらべて簡単であり有用な方法であることがわかる。

さらに次のような場合には、試算の過程が消去されて解法は一層簡単化される。

(i) 擬一次反応の場合

液本体に溶解ガスが存在しない場合で、かつ $q_n = \gamma_n$ の場合には擬一次反応領域になり(10)式は簡単化されて $\beta^* = \gamma/\tanh \gamma$ になり、 β^* は C_{Bn} のみの関数になる。一方、 y_{An} が(6)式および(9)式を用いて消去されるので、 C_{An}^* は β^* と $y_{A_{n+1}}$ の関数として表わされる。任意の C_{Bn} に対応する $y_{A_{n+1}}$ は(14)式から求められるので、試算を行なわずに C_{An}^* を求めることができる。 β^* 、 C_{An}^* 、 $\eta_n (=1)$ を(8)式に代入すると $C_{B_{n-1}}$ が得られる。すなわち、 $C_{B_{n-1}}$ 対 C_{Bn} の関係が求まる。

() 純粹ガスの場合

この場合には $C_{An}^* = HP_T (=一定)$ であるから、 $C_{An}=0$ のときには β^* は $\beta^* - \gamma$ 線図から直接に求められ、 $(C_{B_{n-1}}/C_{B0})$ 対 (C_{Bn}/C_{B0}) の関係は(8)式のみから容易に得られる。

3.3 解析的解法

擬一次反応の場合とは逆に γ_n が大きく、かつ $\gamma_n = q_n$ の場合には瞬間反応領域になる。この場合は C_{Bn} 対 $C_{B_{n-1}}$ の関係は(6),(8),(9)および(14)式から解析的に次式で与えられる。

$$\frac{C_{Bn-1}}{C_{B0}} = \frac{\left(\frac{HP_T}{C_{B0}} \right) \left\{ Ky_{Ai} \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \right\} - 2 \left(\frac{D_B}{D_A} \right) \left(\frac{HP_T}{C_{B0}} \right) \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \left(\frac{C_{Bn}}{C_{B0}} \right)}{2 + \left(\frac{Hk_L^o}{k_G} \right) \left(\frac{HP_T}{C_{B0}} \right) \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right)} \quad (15)$$

(15)式は1次の差分方程式であるから解が次式のように得られる。

$$\frac{C_{Bn}}{C_{B0}} = + (1 -)^n \quad (16)$$

ここで、 α および β は次に示すような定数である。

$$\frac{\left(\frac{HP_T}{C_{B0}} \right) \left\{ Ky_{Ai} \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \right\}}{1 + \left(\frac{Hk_L^o}{k_G} \right) \left(\frac{HP_T}{C_{B0}} \right) \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right) \left(\frac{D_B}{D_A} \right)}$$

$$\frac{1 + \left(\frac{Hk_L^o}{k_G} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{HP_T}{C_{B0}} \right) \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right)}{1 - \frac{1}{2} \left(\frac{HP_T}{C_{B0}} \right) \left(\frac{F_L C_{B0}}{G} \right)}$$

したがって、所要段数(N)は次式で与えられる。

$$N = \frac{\log \left[\frac{\left(\frac{C_{Bn}}{C_{B0}} \right) - \beta}{1 - \alpha} \right]}{\log \beta}$$

また、 y_{An} は(16)式から計算される C_{Bn} を(14)式に代入すると得られる。

4 . 作図解法の例

ここでは、Danckwerts⁴⁾ が逐次計算法による解法の例題

として挙げた次の問題を取り上げて階段作図法によって解析した。

例題

2.5% の CO_2 を含む空気を多段泡鐘塔に供給し、塔頂入口濃度が 1M の NaOH 水溶液を用いて、 CO_2 の出口濃度を 0.1%、NaOH の出口濃度を 0.5M にしたい。塔径は 61cm、ガス流量は 112 l/sec、温度および圧力は 20 °C、1 atm で、単位塔断面積当たりの液滞留量は $11 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ である。このときの所要段数を求めよ。

ただし、 $H = 2.8 \times 10^{-2} \text{ g-mol/l.atm}$, $D_A = 1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $k = 9500 \text{ l/g-mol.sec}$, $k_G' = 2.1 \text{ cm/sec}$, $k_L^0 = 0.035 \text{ cm/sec}$, $a = 2.91 \text{ cm}^{-1}$ である。

ここで、 k_G' は濃度推進力を用いた場合のガス側物質移動係数である。

解

化学反応量論式は次式で表され、量論係数()は $v=2$ である。



液流量(F_L)は塔全体の物質収支から $F_L = 4.22 \text{ l/sec}$ と計算され、したがって $K = k_L^0 a \theta_L = 7.4$ になる。

塔頂段および塔底段における γ の値は次のようになる。

$$\gamma_0 = \sqrt{k C_{A0} D_A / k_L^0} = 10 \quad \text{および} \quad \gamma_N = \sqrt{k C_{B0} D_A / k_L^0} = 7.1$$

したがって各段で $\gamma_N > 5$ であるから、 $C_{AN} = 0$, $\gamma_n = 1$ になる。さらに、 $q_n > q_N = D_{BN} C_{BN} / v D_A C_{AN}^*$ 360 で、 $q_n = \gamma_n$ となるから、反応は擬一次反応である。したがって、 C_{An}^* は(6),(9)および(14)式から次式で与えられる。

$$\frac{C_{An}^*}{C_{B0}} = \frac{2.8 \times 10^{-5} + 6.72 \times 10^{-4} \left(1 - \frac{C_{Bn}}{C_{B0}} \right)}{1 + 2.66 \times 10^{-2}}$$

上式から任意の C_{Bn} に対応する (C_{An}^*/C_{B0}) が計算でき、これらの値を(8)式に代入すると $C_{B_{n-1}}$ が得られる。得られた (C_{Bn}/C_{B0}) 対 $(C_{B_{n-1}}/C_{B0})$ の関係を Fig. 5 に示すようにプロットし、階段作図をすれば所要段数は 20 段と求まる。

5 . 考 察

本設計法の適用性を実際的な操作条件の観点から考察する。

5.1 気液両相における混合特性

段塔では、気液混相高さが塔径にくらべて大きい場合には、塔断面に平行な液流れは無視でき液相は完全混合と見なすことができる。

一方、気相は押し出し流れと見なせるので、ガスの流れ方向には濃度勾配が存在するが通常の操作条件では流入、流出ガスの組成変化が小さいので平均ガス組成は算術平均値で近似できる。気相が完全混合と見なせる場合には、平均ガス組成は流出ガスに等しい、すなわち $\bar{y}_{Ai} = y_{An}$ として計算すればよい。

5.2 作図解法が適用できるための条件

作図解法が適用できるためには、溶解ガスの液本体濃度 C_{An} が $C_{An}=0$ でなければならない。Fig. 3 から明らかのように、反応速度が物質移動速度にくらべて十分速い $\gamma_n > 5$ の

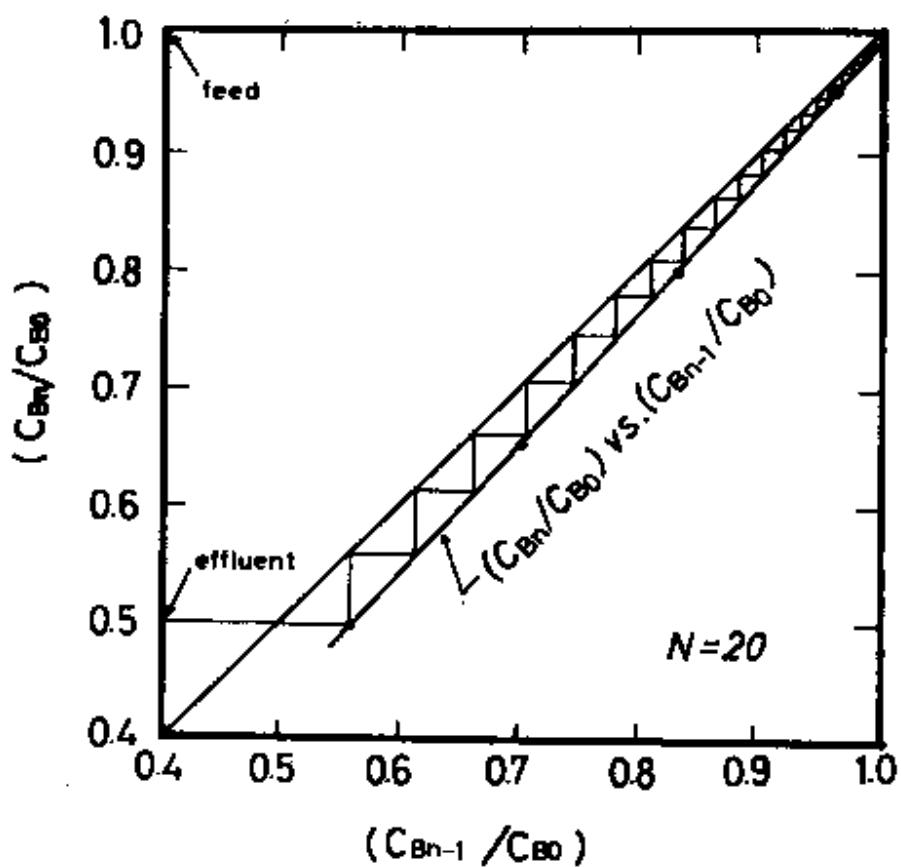


Fig.5 An example of graphical solution

場合には溶解ガス A は事実上液境膜内で反応消失してしまうため、液流量、液本体量のいかんに拘わらず、溶解ガスの液本体濃度 C_{An} は $C_{An}=0$ になる。つまり、B 成分の濃度が最小である塔底段において $\gamma_N > 5$ であれば、全段で溶解ガスは存在せず、作図解法が適用できる。

流通系では、溶解ガスの一あるいは大部分が液本体へ拡散する $\gamma_N < 5$ の場合でも、液本体量あるいは液流量が十分大きいときには $C_{An}=0$ になる場合がある。例として、流入液中の溶解ガスの液本体濃度 $C_{An-1}=0$ の場合について考える。Fig. 2 および Fig. 3 から明らかのように β^* および η に及ぼす q の影響は、 q が小さい場合以外は無視でき、 $q = \infty$ の場合の β^* および η にほぼ一致している。このような条件のもとで、(10)式および(12)式から得られる $q = \infty$ の場合の β^* および η を(7)式に代入して整理すると C_{An} は次式で表わされる。

$$\frac{C_{An}}{C_{An}^*} = \frac{1}{\cosh \left[n + \left\{ n^2 \left(\frac{1}{ax_L} - 1 \right) + \frac{1}{K} \right\} \frac{\sinh n}{n} \right]} \\ < \frac{1}{1 + n^2 \left(\frac{1}{ax_L} - 1 \right) + \frac{1}{K}}$$

したがって、 $n^2 (1/ax_L - 1) + 1/K < 1$ 、すなわち液本体量あるいは液流量が十分大きい場合には $C_{An}/C_{An}^* = 0$ と見なせる。従来の研究によると、 k_L^0 および a は次のように与えられている。

$$k_L^0 = 0.02 \sim 0.04 \text{ cm/sec}, \quad a = 16 \sim 25 \text{ cm}^{-1} \quad (2,13)$$

したがって、 $1/ax_L = k_L^0/aD_A$ は少なくとも 10 以上である。また、平均滞留時間を 15 秒以上とすれば、 $K = k_L^0 a \theta_L$ の値

は少なくとも 5 以上である。したがって通常の操作条件では、少なくとも γ_1 であれば、上述の条件は満たされ本作図解法が適用できる。

結 言

液本体中の溶解ガスを考慮するために、反応吸収速度および総括反応速度を境膜説にもとづいて個別に解析し、これらの 2 つの速度式を用いて多段気液反応装置の一般的な設計方程式を導いた。

吸収速度および総括反応速度は関連成分濃度の陰関数として表わされるので、設計方程式を解く場合には試算法が必要になる。そこで、実際的な観点から、解法の簡単化について検討した。

その結果、設計方程式の解法としては、溶解ガスの液本体濃度が無視できる場合には作図解法が有用であることを示した。さらに、溶存ガスが液本体内に存在する場合には、逐次計算法によらなければならないことを明らかにした。

その際、試算法に伴なう煩雑さをさけ、かつ流入、流出液中の溶存ガスによる反応吸収速度と総括反応速度の間の差異を明らかにするために、反応吸収速度および総括反応速度の濃度依存性を、 $- \ln \gamma$ 線図および $1/(1/a_{xL})$ 対 $\ln \gamma$ 線図の形で表わした。

Nomenclature

Q	= interfacial area per unit volume of liquid	[cm ⁻¹]
C	= concentration in liquid bulk	[g-mol/l]
C_A^*	= concentration of A at interface	[g-mol/l]
D	= diffusivity	[cm ² /sec]
F_L	= volumetric flow rate of liquid	[l/sec]
G	= mean molar flow rate of gas	[g-mol/sec]
H	= Henry's law constant	[g-mol/l-atm]
k	= second order rate-constant	[l/g-mol-sec]
k_G	= gas-phase mass transfer coefficient	[g-mol/cm ² -sec-atm]
k_L^0	= liquid-phase mass transfer coefficient	[cm/sec]
K	= non-dimensional liquid residence time defined as $k_L^0 \theta_L$	[-]
N	= total number of stages	[-]
N_A	= absorption rate of A per unit interfacial area	[g-mol/cm ² -sec]
P_T	= total pressure	[atm]
q	= $D_B C_B / \sqrt{D_A C_A^*}$	[-]
R_A	= overall reaction rate of A per unit volume of liquid	[g-mol/cm ³ -sec]
v	= volume of liquid per unit interfacial area	[cm]
x	= distance beneath interface	[cm]

x_L	= liquid film thickness	[cm]
y_A	= mole fraction of component A in gas bulk	[-]
β^*	= modified reaction factor defined as $N_A/k_L^0 C_A^*$	[-]
γ	= $\sqrt{kC_{BL} D_A / k_L^0}$	[-]
η	= ratio of overall reaction rate to absorption rate defined as $R_A/\alpha N_A$	[-]
θ_L	= mean residence time of liquid	[sec]
ν	= stoichiometric coefficient	[-]

Subscripts

A	= component of A (gas-phase component)
B	= component of B (liquid-phase component)
n	= n-th stage
L	= liquid

Literature cited

- 1) Astarita,G.: "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier, Amsterdam (1967)
- 2) Calderbank,P.H.: Trans.Instn.Chem.Engrs., 37, 173 (1959)
- 3) Calderbank,P.H. and M.B.Moo-Young: Chem.Eng.Sci., 16, 39(1969)
- 4) Danckwerts,P.V.: "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill, New York (1970)
- 5) Hatta,S.: Kōgyo Kagaku Zasshi, 31, 869(1928)
- 6) Hatta,S.: "Shin Kagaku Kōgaku Kōza", VIII-4 (1957)
- 7) Hawkins,P.A.: Trans.Instn.Chem.Engrs., 43, T287(1965)
- 8) Koide,K., H.Kubota and M.Sindo: Kagaku Kōgaku, (Chem. Eng., Japan), 28, 657(1964)
- 9) Krevelen,D.W. and P.J.Hoftyzer: Rec.Trav.Chim., 67, 563(1948)
- 10) Levenspiel,O.: "Chemical Reaction Engineering", Chap.13, Wiley, New York (1964)
- 11) Otake,T., E.Kunugita and K.Nakao: Kagaku Kōgaku, 31, 691(1967)
- 12) Pret.E.L., P.Trambouze and M.T.Trambouze: A.I.Ch.E. Journal, 7, 138(1961)
- 13) Rennie,J. and F.Evans: Brit.Chem.Eng., 7, 498(1962)
- 14) Watarai,S.: Kagaku Kōgaku (Chem.Eng., Japan), 24, 227(1960)

総 括

本研究は、気泡分散型気液反応装置の流動、物質移動特性を気液の流動状態に基づいて統一的に把握し、これらの特性値と反応吸収理論に基づいた多段気液反応装置の合理的かつ実際的な設計法を出したものである。

第1章では、気泡分散型気液反応装置において現われる気泡の流動状態について検討した。ガスホールドアップの空塔ガス流速に対する依存性および気液分離面上に生成される気泡累積層の挙動によって、気泡流動、細胞状泡沫流動、気泡攪乱流動などが判別できることを明らかにした。この結果、各流動状態の現われる操作範囲を線図で示した流動状態図を作成し、気泡塔から段塔にわたる気泡分散型気液接触装置の流動状態を統一的に説明することができた。さらに、各種形式の気液接触装置条件について広い操作条件に対するガスホールドアップのデータを各流動状態ごとに分類して、簡単な実験式で相関することができた。

第2章では、物質移動係数および気液界面積について検討した。気液界面積とガスホールドアップから算出される有効気泡径は、第1章で得られた気液の流動状態と密接な関係にあることがわかった。有効気泡径を各流動状態ごとに実験式あるいは線図の形で整理し、気液界面積の推算を可能にした。さらに、物質移動係数は有効気泡径の関数として相関できることを明らかにし、各流動状態ごとに、その相関式を与えた。

第3章では、反応吸収理論に立脚した多段気液反応装置の設計法を検討した。反応速度が拡散速度にくらべて大きく、液中の溶解ガス量が無視できる場合について、反応成

分の物質収支式から導かれる操作線を用いた階段作図による作図解法を提出した。反応速度が非常に速い瞬間反応の場合には解析解を得た。逆に反応速度が遅く、溶解ガス量が無視できない場合には、逐次計算法によらなければならないことを明らかにし、計算の煩雑さを避けるために、反応吸収速度の濃度依存性を線図の形で表わした。

以上、本論文では気泡分散型気液反応装置の流動、物質移動特性を明らかにし、これら特性値に基づいた多段気液反応装置の反応吸収理論に立脚した設計法を提出した。また、本研究で得られた流動、物質移動に関する研究結果は、反応装置のみでなく、蒸留、吸収操作など一般の気液接触装置の設計にも適用することができるものである。

あとがき

終りにのぞみ、本研究に対し終始懇切なる御指導と御理解を賜わった大阪大学基礎工学部大竹伝雄教授、ならびに、大学院時代身近に御指導を賜わった中尾勝実博士に深く感謝の意を表します。また、大阪大学大学院に在学中、研究上種々の便宜を計って下さった大阪大学基礎工学部化学工学科の諸先生に心から感謝いたします。さらに同じ大竹研究室にあって、常に適切なる御助言と御援助をいただいた東稔節治助教授、ならびに駒沢勲助教授に深謝致しますとともに、大学院在学中、直接研究に御協力をいただいた佐藤志美雄氏、井上徹氏、津沢潤一氏、前田久起氏、杉広志氏、緒方恵造氏ら及び大竹研究室の皆様に併せて感謝の意を表します。また本論文の作成にあたって御協力下さいました根岸則夫氏に深謝致します。