

第2回 ガス吸収の2重境膜説

1. 対象とするプロセス：充填塔によるガス吸収

ガス吸収操作は充填塔中の気液向流接触により分離目的成分を気相から液相に移動させるプロセスである。このプロセスでは成分濃度が塔高さ方向に連続的に変化することおよび気液接触面積が不明である点が特徴である。

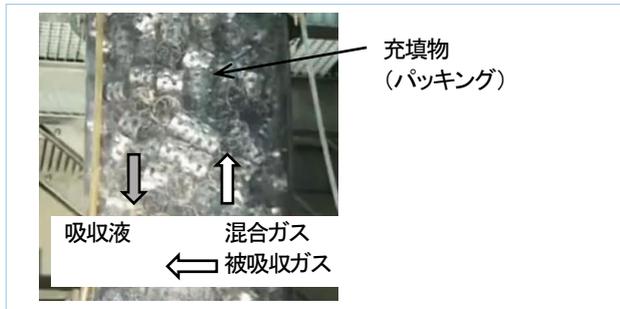


図1 充填塔内のガス吸収

2. モデル式の作成

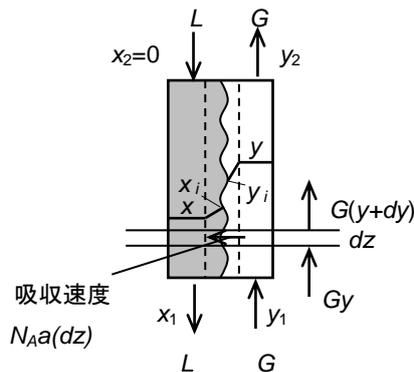


図2 ガス吸収操作の2重境膜モデル

充填層によるガス吸収塔内の流れと被吸収成分の濃度をモデル的に示したのが図2である。添字1が塔底、2が塔頂である。気液の塔単位断面積あたりの流量をL, G [mol/(m²·s)], y, x をガス中および液中の被吸収成分のモル分率とする。被吸収成分は希薄として、L, G は一定とする。気液界面を通してのガス吸収速度（物質移動流束）N_A[mol/(m²·s)]を気液2層の境膜で考えるのが次式の「2重境膜モデル」（2重境膜説）¹⁾である。

$$N_A = k_y(y - y_i) = k_x(x_i - x) \quad (1)$$

ここで、k_yが気相境膜物質移動係数、k_xが液相境膜物質移動係数、y_iが気相界面濃度、x_iが液相界面濃度であり、y_iとx_iは平衡関係にある。

次に微小塔高さdzを考える。ここではG, Lを単位塔断面積あたりで取り扱っているので、dzが充填層容積である。充填層単位容積あたりの気液接触面積a[m²/m³]を用いると、a(dz)がdzあたりの気液接触面積である。dz部分での（ガス本体流れの吸収成分変化量）＝（気液界面を通しての吸収量）なので、

$$Gdy = -N_A a(dz) \quad (2)$$

であり、式(1)のN_Aを用いると次式となる。

$$G \frac{dy}{dz} = -k_y a(y - y_i) \quad (3)$$

液側も同様に考えて次式である。

$$L \frac{dx}{dz} = -k_x a(x_i - x) \quad (4)$$

ここでk_ya, k_xa[mol/(m³·s)]が物質移動容量係数である。kとaをまとめて1つのパラメーターとして扱うのもこのモデル解析の特徴である。

基礎式(3)を塔底のy₁から塔頂のy₂まで形式的に積分すると次式となる。

$$Z = -\frac{G}{k_y a} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(y - y_i)} \quad (5)$$

この式を用いると(G/k_ya)を気相側移動単位高さ(HTU)、積分項を移動単位数N_Gとして個々に求めて、その積として充填塔高さZを求めることができる。この方法が教科書に載っている普通の取り扱いである。

3. モデル式の解法

ここでは2重境膜モデルの基礎式(3), (4)を直接積分する解法を試みる。まず、界面平衡関係をy_i = m x_iとして式(1)を用いて界面濃度y_i, x_iを消去すると、式(3), (4)が次式となる。

$$\frac{dy}{dz} = -\frac{k_y a}{G} \left(y - \frac{m(Dx - y)}{(D - m)} \right) \quad (D = -(k_x a / k_y a)) \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dz} = -\frac{k_x a}{L} \left(\frac{(Dx - y)}{(D - m)} - x \right) \quad (7)$$

このy, xに関する連立常微分方程式を塔底(z=0)から積分し、y₂が設定条件となるzが必要な塔高さZである。

【例題3】アンモニア吸収塔の高さ<cem03.xls>

アンモニアを5mol%含む排ガスを水で洗浄して95%除去したい。塔単位断面積あたりガス流量 G = 100 kmol/(m²·h)、水流量 L = 148.2 kmol/(m²·h)としたとき、必要な塔高さZ[m]を求めよ。k_ya = 200 kmol/(m³·h)、k_xa = 2840 kmol/(m³·h)、m = 0.78 とする。

（解）設定条件はy₁ = 0.05, y₂ = 0.0025である。塔底での水中のNH₃濃度x₁が次式より得られる。(G14)

$$G(y_1 - y_2) = L(x_1 - x_2) \quad (8)$$

図3の「常微分方程式解法シート」で、セルG2:G14に

以上の各定数の値を書く。B5:C5 に式(6),(7)を記述する。このとき y, x は B3, C3 を指定する。積分区間と積分の刻み幅 Δz を B7:B9 に、初期値 y_1, x_1 を B12:C12 に設定する。シート上のボタンをクリックすることで、Runge-Kutta 法プログラムが実行される。

積分結果が塔底からの高さ z [m] における y, x の値として得られる。(各々12行からのA列, B列, C列) y が $y_2=0.0025$ に等しいところの z が求める塔高さ Z となる。ここでは $Z=2.6$ m が得られた。図のシートでは参考のため界面濃度 y_i, x_i も計算した。(D列, E列), 塔内の濃度分布を図4に示す。

A	B	C	D	E	F	G
1	微分方程式数	2			定数	
2	$z=$	$y=$	$x=$	$=-(G3/G6)*(B3-G2*(G5*C3-B3)/(G5-G2))$	$m=$	0.78
3	2.60	0.0025196	0.0001		$k_{ya}=$	200 k
4		$y'=$	$x'=$		$k_{xa}=$	2840 k
5	微分方程式→	$-4.53E-03$	$-3.06E-03$	$=(G4/G13)*((G5*C3-B3)/(G5-G2)-C3)$	$D=$	-14.2
6					$G=$	100 k
7	積分区間 $z=[a,$				$y_1=$	0.05
8	$b],$	0			$x_1=$	0.0641026
9	積分刻み幅 Δz	0.1			$y_2=$	0.0025
10	計算結果				$x_2=$	0
11	z	y	x_i	x_1	$L_{min}=$	74.1 k
12	0	0.0500	0.0321	0.0268	$CL=$	2
13	0.1	0.0455	0.0290	0.0255	$L=$	148.2 k
14	0.2	$=G2*(G5*C12-B12)/(G5-G2)$	$=G5*C12-B12/(G5-G2)$		$x_1=$	0.0320513
15	0.3					
16	0.4	0.0341	0.0214	0.0176		
17	0.5	0.0309	0.0192	0.0158		
18	0.6	0.0280	0.0173	0.0143		
19	0.7	0.0254	0.0155	0.0128		

図3 積分による吸収塔高さの計算法<cem03.xls>

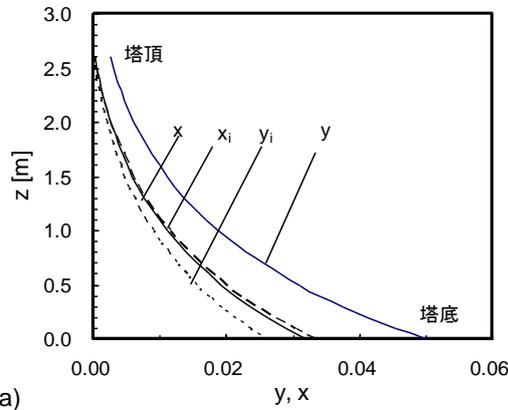


図4 塔内濃度分布の計算結果

4. 微分方程式モデルの抽出、蒸留への応用

以上の連立常微分方程式モデルによる解析は教科書に載っていない本稿独自のものである。この解析法は微分接触式の他の分離プロセスにも応用できる。抽出と蒸留での応用を紹介する。

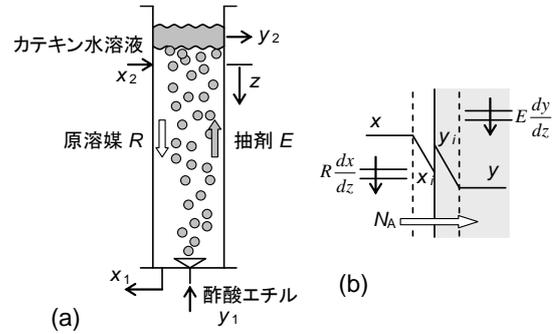


図5 塔型抽出プロセス,(a)抽出操作例,(b)2重境膜モデル

塔型装置で原溶媒を抽剤（軽液）と向流接触させて、原溶媒中の溶質を抽剤中に抽出する操作を考える。(図5) 原溶媒が連続相、抽剤が分散相とする。原溶媒の塔断面面積あたり流量を R [kg/(m²·s)], 抽剤流量を E , 原溶媒、抽剤中の溶媒（被抽出成分）組成を x, y [質量分率] とする。 x, y 間の液液平衡は $y = mx$ で表せるとする。位置 z は塔頂から測り、塔頂が添字 2, 塔底が添字 1 である。

抽出量 $R(x_2 - x_1)$ が指定されていると、最小抽剤量 E_{min} は、

$$R(x_2 - x_1) = E_{min} y_2^*, \quad y_2^* = mx_2 \quad (9)$$

である。抽剤流量はこれの C_L 倍とする。 $(E = C_L E_{min})$ すると y_2 は物質収支より次式である。 $(y_1 = 0)$

$$y_2 = R(x_2 - x_1) / E \quad (10)$$

吸収操作と同様に、抽出塔の微小高さ dz について2重境膜モデルにより物質移動速度を記述すると次式である。

(図5(b))

$$R \frac{dx}{dz} = -k_x a (x - x_i) \quad (11)$$

$$E \frac{dy}{dz} = -k_y a (y_i - y) \quad (12)$$

$$x_i = \frac{Dx - y}{D - m}, \quad y_i = mx_i, \quad D = -\frac{k_x a}{k_y a} \quad (13)$$

ここで $k_x a$ [kg/(m³·s)] は原溶媒側（連続相側）物質移動容量係数、 $k_y a$ [kg/(m³·s)] は抽剤側（分散相）側物質移動容量係数である。この連立常微分方程式を $z=0$ (2:塔頂)から $z=Z$ (1:塔底)まで積分することで塔内濃度分布が求められる。

【例題4】向流抽出塔によるカテキン抽出<cem04.xls>

向流抽出塔で茶葉抽出水溶液中のカテキン（多糖類）を酢酸エチルを抽剤として抽出する。(図5(a)) 原料液中の濃度を $x_2=0.01$ [質量分率] として、カテキンを90%抽出するための塔高さを求めよ。 $R=0.23$ kg/(m²·s), 抽剤は最小抽剤量の $C_L=1.5$ 倍, $m=2.0$, $k_{xa}=2.0$ kg/(m³·s), $k_{ya}=6.6$ kg/(m³·s) とする。

(解) <cem04.xls>のシート(図は省略)で抽剤流量

E(G7), y₂(G8)を求め, x_i, y_iをセルG12, G13に設定して, 微分方程式(11), (12)をB5, C5に書く。積分を実行して, y=0(=y_i)となるzが求められる塔高さである。z=0.62 mと求められた。このときの塔内濃度分布を図7に示す。

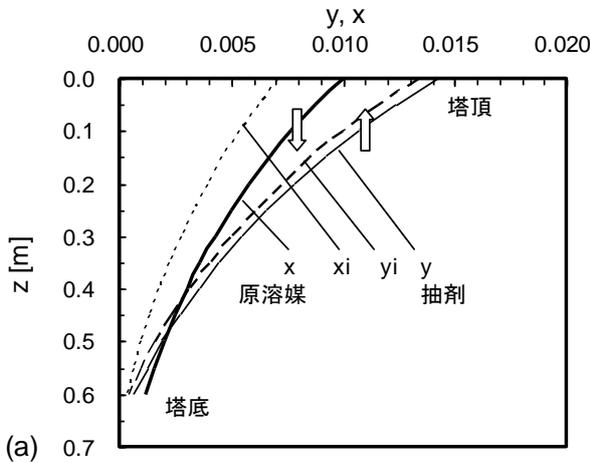


図7 塔型抽出プロセスの濃度分布, 操作線<cem04.xls>

次に充填塔における蒸留操作を考える。(図8) 気液組成は低沸点成分のモル分率で表し, 蒸気組成を y, 液組成を x とする。原料は流量 F, 組成 z_F, 液割合 q, で供給され, 留出液, 缶出液, 還流の流量, 還流比が各々 D, W, L, R(=L/D)である。指定の分離をおこなうに必要な濃縮部の充填塔高さ Z_Rおよび回収部の充填塔高さ Z_Sを求める問題(設計型問題)として考える。

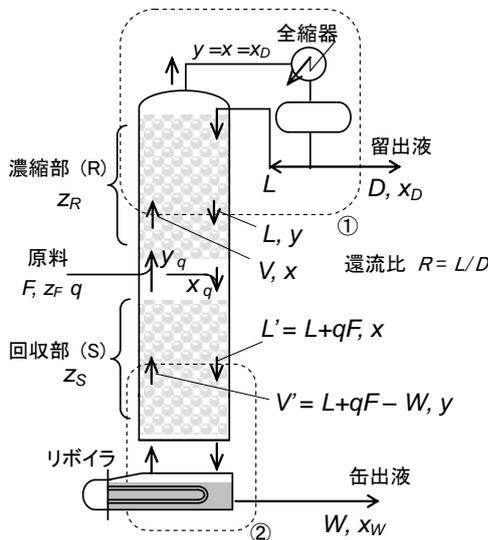


図8 充填塔による2成分系蒸留モデル

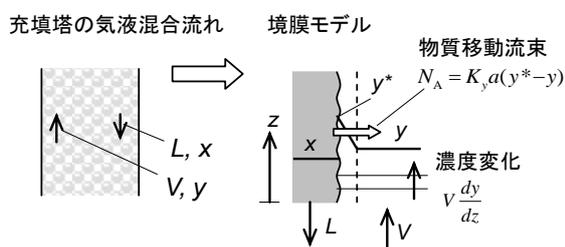


図9 充填塔蒸留の微分モデル

塔内流量一定と仮定すると, 濃縮部の蒸気流量 V, 液流量 L, 回収部の蒸気流量 V' = L + qF - W, 液流量 L' = L + qF である。濃縮部 (図8の①境界) について低沸点成分の物質収支をとると,

$$y = \frac{L}{L+D}x + \frac{D}{L+D}x_D \quad (14)$$

であり, 濃縮部操作線の式である。これを y から x を求める式に変形しておく。

$$x = \frac{L+D}{L}y - \frac{D}{L}x_D \quad (15)$$

低沸点成分の物質移動を蒸気相支配の境界膜モデルで考えると, 充填塔の微小高さ dz についての収支は次式である。

(図9)

$$V \frac{dy}{dz} = K_y a (y^* - y) \quad (16)$$

ここで K_ya は気相基準総括物質移動容量係数である。y* は同じ z 位置の液本体濃度 x に平衡な組成であり, 理想溶液を考えると, 相対揮発度 α を用いて次式で表せる。

$$y^* = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad x = \frac{y^* / \alpha}{1 + (1/\alpha - 1)y^*} \quad (17)$$

以上により, y* は式(17)により x で表せ, x は操作線の式(15)より y から得られるので, 式(16)は y に関する常微分方程式となる。これを y_q から x_D まで積分して, 濃縮部の高さ Z_R が求められる。

蒸留塔の回収部 (図8の②境界) についても同様に取り扱い, 回収部の操作線の式が次式である。

$$y = \frac{L+qF}{L+qF-W}x - \frac{W}{L+qF-W}x_w = \frac{L'}{V'}x - \frac{W}{V'}x_w \quad (18)$$

$$x = \frac{V'}{L'}y + \frac{W}{L'}x_w \quad (19)$$

微小高さ dz についての収支が次式である。

$$V' \frac{dy}{dz} = -K_y a (y^* - y) \quad (20)$$

回収部についても, この y に関する常微分方程式を y_q から x_w まで積分することで回収部の高さ Z_S が求められる。なお, 原料供給部蒸気, 液組成 y_q, x_q は2つの操作線 (式(14), (18)) の交点から次式である。

$$(x_q, y_q) = \left(\frac{x_D / (R+1) + z_F / (q-1)}{q / (q-1) - R / (R+1)}, \frac{z_F / q + x_D / R}{(R+1) / R - (q-1) / q} \right) \quad (21)$$

本解析の積分の初期値としてこの値が必要である。

【例題5】 充填塔による2成分系蒸留<cem05.xls>

充填塔で α=2.5 の2成分系蒸留をおこなう。原料は F=1 kmol/(m²·h), z_F=0.5, q=0.5 で, 塔頂で D=0.5 kmol/(m²·h),

$x_D=0.93$, 塔底で $W=0.5 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $x_W=0.07$, 還流比 $R=3$ とする。濃縮部および回収部の高さ Z_R, Z_S を求めよ。物質移動容量係数は $K_y a = 4.9 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ である。

(解) <cem05.xls>のシート(図は省略)で濃縮部および回収部の蒸気組成 y_R, y_S に関する常微分方程式(16), (20)を同時に積分する。濃縮部を添字 R, 回収部を添字 S で表し, B 列が濃縮部の y_R , C 列が回収部の y_S である。E-J 列で諸定数および, B3 の y_R および C3 の y_S から x, y^* を計算する(H6,H7,J6,J7)。B5 に式(15)を, C5 に式(20)を書き, 式(21)で求めた y_q を初期値として積分をおこなう。塔頂, 塔底で指定の濃度 x_D, x_W になった Z が充填塔高さである。

計算結果の塔内濃度分布を図 10(a)に, 操作線を(b)に示す。この結果より $Z_R=1.8 \text{ m}$, $Z_S=1.2 \text{ m}$ と得られた。

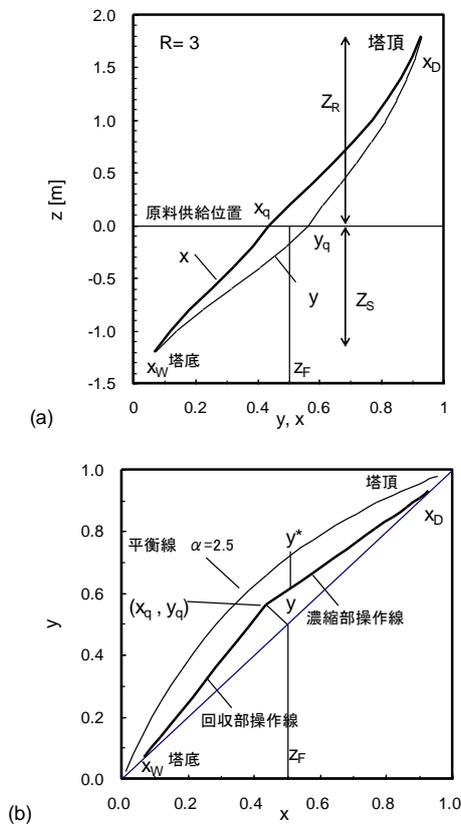


図 10 充填塔による 2 成分系蒸留, (a) 塔内濃度分布と充填層高さ, (b) 操作線

(例題のファイルは化学工学会のホームページに掲載されています。ダウンロードしてお試しください。)

原典 1) W.G. Whitman: *Chemical and Metallurgical Engineering*, **29**, 146 (1923).

化学工学トリビア HETP

充填物の物質移動性能の指標が HETP (height equivalent to a theoretical plate) (理論段相当高さ) であり, 充填物のカタログに示されている。この HETP をうまく説明している教科書があまりないようである。

今回の常微分方程式モデルで吸収塔内の高さ方向濃度分布を示したが, この図を使うとわかりやすい。図 11 に別の吸収塔内濃度分布を例示するが, この図で例えば位置 $z=1.5 \text{ m}$ の界面濃度 x_i-y_i に関して, y_i に等しい y の位置 $z=1.8 \text{ m}$, および x_i に等しい x の位置 $z=1.0 \text{ m}$ を決めることができる。するとこの間の $Z_E=0.8 \text{ m}$ の高さの充填塔区間を去るガス濃度 y と液濃度 x は平衡である。よってこの高さ Z_E が「段を去る気液が平衡にある」という理論段に相当するといえる。これが理論段相当高さ (HETP) の考え方である。

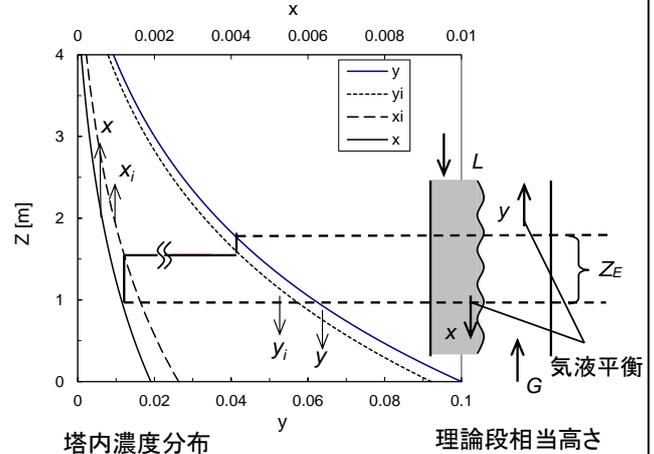


図 11 吸収塔における理論段相当高さ