

# 合成ゴムの工業化に関する研究 (第3報)

MVA 吸収捕集装置に就いて

喜 多 研 究 室

工 學 士 古 川 淳 二  
 工 學 士 中 村 正 三  
 工 學 士 隅 谷 威 雄

## 1. 緒 言

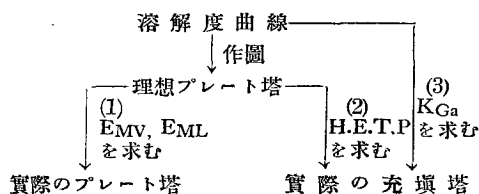
本実験は化学研究所合成ゴム中間試験工場目下建設豫定の吸収塔設計のために行つた実験を整理せるものである。

前報に於ては MVA 製造工程に於ける MVA 捕集の問題中吸収法について主として各溶剤の種々の吸収温度による吸収量を測定し、その結果溶剤としてはトルオール、使用温度としては  $-20^{\circ}\text{C}$  以下の低温が MVA の選擇的吸収に良い事を認めた。今回は平衡的の問題より一歩進めて吸収速度につき検討し實際の吸収塔設計に關して研究した。尤も實驗は化學機械學的理論の検討としては不充分であるが、上記の目的上大體の目安を得に範圍にとどめた。

吸収塔の計算法としては、McCabe-Thiele のプレート塔の段計算 Lewis & McAdams (Ind. Eng. Chem., 1928, 20, 253) の充填塔の作業容量の計算, Peters (Ind. Eng. Chem., 1922, 14, 476) の H. E. T. P. の計算であるがこゝでは概括的にデータを整理するために便宜上次の如く簡単な整理方法を取つた。即ちプレート塔に於てはマーフリーの段効率を實測しこれを最近發表の Walter & Sherwood の泡鐘塔の計算と比較した。(Ind. Eng. Chem., 1941, 33, 493) 又充填塔に於ては作圖により相當するプレート塔の理想段數を求めこれより見掛の H. E. T. P. を求める簡便法を用ゐた。吾々の場合特に注意を要する點は液とガスの比  $L/G$  が一般の吸収に比し著しく小さい事で特に充填塔ではその効率に及ばず影響は充分考慮されねばならない。即ち MVA-アセチレンの混合ガスの吸収に於てはアセチレンの溶解も相當大きいから必要以上に溶剤を使用すると追出後のガス中の MVA 濃度が小となり濃縮効果が小とな

第 1 表

吸収塔設計に採用せる方法



るからである。かゝる灌液量の著しく小さい時はプレート塔の方が良い様に思はれるが、冷却装置を附屬せしめる事及びその他の構造上からもその是非は簡單には決定しがたい。取敢へず本實驗はかゝる灌液量の著しく小さい場合に於ける吸収効果を充填及びプレート塔につき検討する目的のため行はれたものである。（第1表参照）

## 2. 充 填 塔 の 効 率

日産50キロプラントのモデル塔として第2圖の如き装置を作り、これにより空氣—MVAガスの場合を検討し又現在運轉中の日産5キロプラントに接續して行つた。これに使用した充填塔の概要は第2表の通りである。

(A) MVA—空氣に於ける MVA の吸収

實驗結果は第3表の通りである。Y<sub>a</sub>, Y<sub>b</sub> は實測, X<sub>a</sub> は新トルオールを用ひたる故MVAを含まず X<sub>a</sub>=0 であり, X<sub>b</sub> は物質收支より次の如くである。

$$X_b = \frac{V}{L} (Y_b - Y_a) \quad (1)$$

これより液ガス組成は塔頂及塔底にて夫々 (X<sub>a</sub>, Y<sub>a</sub>), (X<sub>b</sub>, Y<sub>b</sub>) であり, かゝる條件を満足さす理想プレート塔の段數 n\* は第3圖の如くして求められる。かしくて各場の n\* を求めると第3表の如くなり, 各實驗の平均

上 n\* 5.7 となる。従つて見掛けの H. E. T. P は 1 m/5.7 = 17.6 cm. となつた。

第 2 表

實驗に使用せる充填塔概要

充填塔：	
空塔ノ内徑	88 mm
空塔斷面積	0.00608 m <sup>2</sup>
充填物 高山耕山製鞍型充填體	12mm×12mm×12mm
充填物ノ比重 平均	2.357
充填厚	1 m
充填物總重量	3850 g
乾燥時空間率	Vd=75.1 %
灌液時空間率	Vw=74.6 %
	Vw/Vd = $\frac{74.6}{75.4} = 0.991$

第 3 表

MVA—空氣より MVA の吸収

實驗番號	吸收溫度 t °C	ガス流量 V m <sup>3</sup> /hr	溶劑流量 L l/hr	ガス流速 u m/sec	灌液量 F m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> hr	入口ガス Y <sub>b</sub> %	出口ガス Y <sub>a</sub> %	塔底液組成 X <sub>b</sub> lg/l sol	塔頂液組成 X <sub>a</sub> lg/l sol	理想段數 作圖より n*	容量吸收係數 K <sub>Ga</sub> 1/hr	藤田式より 計算せる値
A-2	-9.7	1.09	2.77	0.005	0.455	6.4	1.71	18.1	0	4.5	590	306
A-4	-15.1	0.801	2.81	0.037	0.462	9.2	0.4	25.0	0	5.8	593	235
A-5	-15.9	0.762	1.74	0.035	0.286	7.93	1.0	30.2	0	8.25	612	218
A-6	-11.5	1.44	3.68	0.066	0.605	6.4	1.2	20.3	0	5.0	1230	407
										平均 n*=5.7	平均	

$$\text{但し } X_b = \frac{V}{L}(Y_b - Y_a)$$

藤田氏の式:  $-15^{\circ}\text{C}$ にて

$$K_{Ga} = 0.0304 u \sqrt[3]{\frac{g}{(\mu/\rho)^2}} (Vw)^{-1.0}$$

(B) 反応ガス (MVA, DVA-A) に於ける吸収

同様にして5キロプラントにつき行つた。その結果は第4表の通りである。見掛けの H. E. T. P は 27.4 cm となつた。

第 4 表

MVA-アセチレン混合ガスより MVA の吸収

実験 番號	吸収 温度 t	ガス 流量 V	溶劑 流量 L	ガス 流速 u	灌液量 F	入口 ガス Yb	出口 ガス Ya	塔底液 組成 Xb	塔頂液 組成 Xa	理想段數 作圖より n*	容量吸 收係數 K <sub>Ga</sub>	藤田式より 計算せる値
	°C	m <sup>3</sup> /hr	l/hr	m/Sec	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> hr	%	%	g/l sol	g/l sol		l/hr	
B-4	-22	1.388	2.73	0.063	0.45	6.1	0.2	25.2	0	3.7	775	538
B-5	-23.5	1.298	2.84	0.059	0.467	5.7	0.7	24.8	0	4.7	780	508
B-8	-20	1.219	3.69	0.056	0.607	6.0	0.8	17.0	0	3.7	570	475
B-9	-24	1.196	2.46	0.055	0.405	6.6	1.0	22.4	0	3.7	560	474
B-10	-26.5	1.08	3.51	0.049	0.577	6.5	1.3	16.0	0	2.5	380	426
										平均=3.67	713	

(C) 次にかゝる場合の吸収が一般のガスの吸収に比し如何なる地位にあるかを見るために一般の計算をした。藤田重文氏によると(工化, 昭16, 4, 同 611) 吸収がガス境膜のみに支配される場合の一般式として次の如き式をデメンジョン解折より提出した。(d 充填物大きさ, D分子擴散係數, 其他記號表参照)

$$N = (K_{Ga})_{av} V (p_s - p_g)_{av} \quad (2)$$

$$(K_{Ga} d^2/D) = 0.245 (v^2/2gd)^{-0.3} (du\rho/\mu)^{0.62} (\mu/\rho D)^{1.0} (Vw)^{-1.0} \quad (3)$$

この式はガス境膜のないとき又は抵抗の無視出来るとき即ちアンモニアや鹽酸ガスの水による吸収の時に應用されるが其他二鹽化エチレンの輕油による吸収, ベンゾールの輕油による吸収等にも適用されてゐる。MVA のトルオールによる吸収ではその液膜抵抗がガス膜抵抗に比し無視出来るか不明であるか, 假に上の式に適用し参考の爲に計算すると第3表, 第4表の通りである。

たゞこの場合, 藤田氏の式では灌液量 F が著しく小さくないと言ふ事が必要條件であるが, 我々の場合は F は相當小さいからこの式が適用されるか否かは疑問であつた。上の式はガスが空気の場合で被吸収ガスの濃度が小なる時は更に次の如くなる。

$$K_{Ga} Vw = 0.0304 u \sqrt[3]{\frac{g}{(\mu/\rho)^2}} (-15^{\circ}\text{C}) \quad (4)$$

こゝに  $g=9.8 \text{ m/Sec}^2$ ,  $\mu=1.58 \times 10^{-4} \text{ poise (g/cm-sec)}$ ,  $\rho=1.40 \text{ kg/m}^3$ ,  $u=180 \text{ m/hr}$   $V_w=74.6\%$  を代入すると、即ち  $K_{Ga}=314 \text{ 1/hr}$  (A-2 に相当する場合)。

かくして求めた  $K_{Ga}$  は  $314 \text{ 1/hr}$  となり實測と略一致する。

又實驗 B のときはアセチレン-MVA の場合であるから同様に  $-20^\circ\text{C}$  にて

$$\mu=9.46 \times 10^{-5} \text{ g/cm-sec}, \rho=1.32 \text{ gr/l}=1.32 \text{ kg/m}^3.$$

$$(\text{MVA の } \rho=2.63 \text{ kg/m}^3) \quad u=202 \text{ m/hr より}$$

即ち  $K_{Ga}$  は  $475 (1/\text{hr})$  となり實測と略一致する。(B-8 と比較)

(D) 又塔中に於ける吸収状態を實測すると第 4 圖の如くである。

### 3. プレート塔の効率

實驗は第 5 圖及び第 6 圖の如き装置を用ひ灌液量ガス量及び入口のガス濃度より所謂マーフリーの段効率を計算したその結果は第 5 表の如くである。

第 5 表

プレート塔によるマーフリーの段効率

實測

$T_0=-22.3^\circ\text{C}$ ,  $V=1050 \text{ l/hr}$ ,  $L=2140 \text{ cc/hr}$ , 總通過ガス  $2674 \text{ l}$ , 總灌液  $5.466 \text{ l}$ ,  $Y_i=5.5\%$ ,  $Y_o=4.1\%$ , 依つて  $X_o=\frac{V}{L}(Y_i-Y_o)=6.86 \text{ l gas/l sol}$  之に相當する MVA の分壓  $9 \text{ mm}$  (理想の場合) となり  $Y^*=1.85\%$

$$E_{MV} = \frac{Y_i - Y_o}{Y_i - Y^*} = 38\%$$

又出口ガス濃度  $Y_o=4.1\%$  に對する理想の液の濃度は圖より  $26 \text{ l gas/l sol}$  となり

$$E_{ML} = \frac{X_i - X_o}{X_i - X^*} = 26\%$$

計算

$$E_{MV} = 1 - e^{-m} = 54.1\% \text{ となる.}$$

即ち

$$m = \frac{h}{(2.50 + 0.370/HP) \mu^{0.68} w^{0.33}} = 0.78$$

但し  $h=25 \text{ mm}=1 \text{ inch}$

$HP=1.36$  ( $HP = \frac{\text{density}}{K+MW}$ ,  $K$  = 平衡恒數  $\frac{Y}{X}=0.444$ )

$$\mu=1.11 \text{ センチポアス}$$

$$w=2 \text{ mm}=0.08 \text{ inch}$$

$$E_{MV} = \frac{Y_i - Y_o}{Y_i - Y^*} \quad E_{ML} = \frac{X_i - X_o}{X_i - X^*} \quad (5)$$

$$E_M = 1 - e^{-m} \quad (\text{實測}) \quad (6)$$

$$m = h / \{ (2.50 + 0.3750/HP) \mu^{0.68} w^{0.33} \} \quad (7)$$

效率は比較的良い事を示すが装置の關係上ガス流速が大きい所は行へなかつた。

日産 50 キロプラントの實驗運轉に當つて、かゝる所も調査した。比較のため Walter 及 Sherwood 氏の一般式より求めらるゝ値は 54% となり實測と同様の値となる。

以上綜合すると MVA の吸収に於ては灌液量の著しく小さい事が特長であり、その點プレート塔が便利であるが、充填塔でも液の分布をよくすれば良いと思はれる。又その値は充填塔では、藤田氏の式よりプレート塔では Walter-Sherwood 氏の式より大體の値を計算しても良いと思れる。

### 4. 追出について

吸収装置としては低温で行ふ事を考慮の他は困難な箇所はない。次に追出であるが、追出捕集を MVA で行ふと液に残る MVA は殆どなく、この MVA が追出の加熱のよい重合する程度は N である。然も DVA が混入すると重合して残るからこの點が問題となり、DVA を吸収以前に分離する必要がある。この一方法として日産 50 kg プラントでは吸収を低温で行ふ關係上吸収前に冷却を行ひ、DVA をとる方法即ち冷却吸収の組合せを採用した。これらを實際運轉上の結果 50 キロプラントの運轉を待つて報告する。

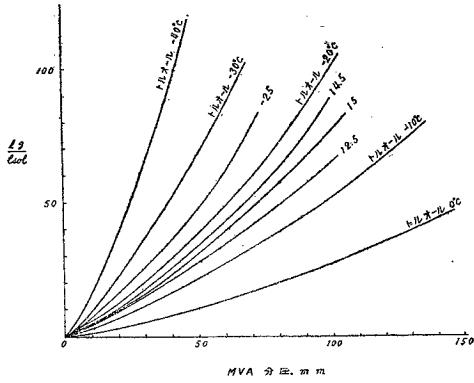
終りに研究者の中村正三氏は日本化成工業株式会社より又隅谷威雄氏は住友化學工業株式会社より合成ゴム研究のために派遣せられ、本研究を擔當せられたものである。

(昭和 16 年 12 月化研講演會講演)

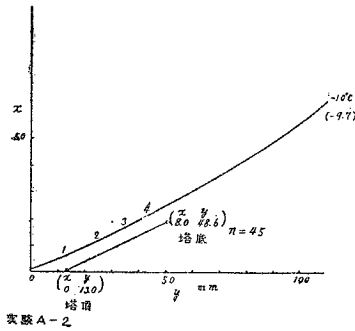
記 號 表

N	單位時間に於ける塔全體の溶質吸収量	
$K_{Ga}$	容量吸收係數	l/hr
V	ガ ス 流 量	$m^3/hr$
L	溶 劑 流 量	l/hr
u	ガ ス 流 速	m/hr
F	灌 液 量	$m^3/m^2hr$
$Y_a, Y_o$	塔 頂 ガ ス 組 成	%又は mm Hg,
$Y_b, Y_i$	塔 底 ガ ス 組 成	同上
$X_a, X_i$	塔 頂 液 組 成	Liter gas per liter solvent
$X_b, X_o$	塔 底 液 組 成	同上
V	吸 收 塔 容 積	
$(P_s P_g)_{av}$	吸收塔の出口, 入口の對數平均分壓差(mm Hg)	} (2) 式のみ適用
$(K_{Ga})_{av}$	塔の各部の $K_{Ga}$ の平均値(kmol/hr. $m^3$ . mm Hg)	
g	重 力 加 速 度	9.8 m/Sec <sup>2</sup>
$\rho$	稀釋ガスの密度	kg/m <sup>3</sup>
$\mu$	稀釋ガスの粘度	kg/m-Sec
V <sub>w</sub>	灌液時空間率	%
V <sub>d</sub>	乾燥時空間率	%
EMV	マーフリーの段效率	(氣相)
EML	同 上	(液相)
h	有效液層の厚さ (inch) スロットの中央から液面迄の高さ	
w	スロットの中 inch	
x*	プレート塔より出るガスと完全に平衡にある液の組成	モル%
y*	プレート塔より出る液と完全に平衡にあるガスの組成	モル%
H	ヘンリーの係數 lb. moles/ (cu.ft.) (atm.)	

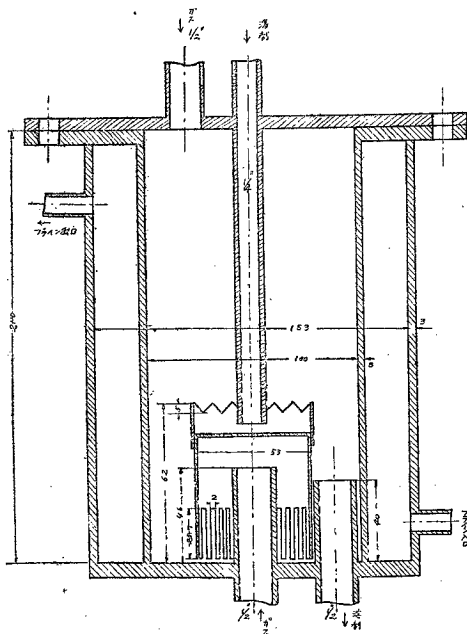
第1圖 MVA のトルオールに対する吸収曲線



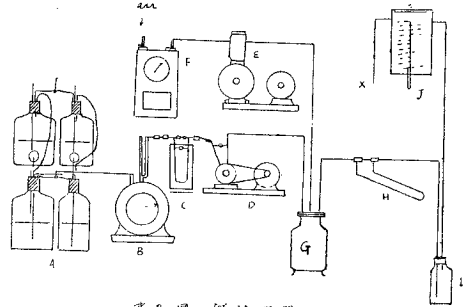
第3圖 充填塔に匹敵するプレート塔の理想段数計算の一例



実験 A-2



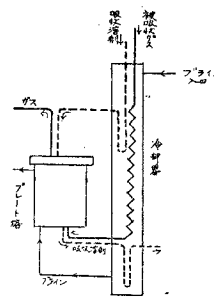
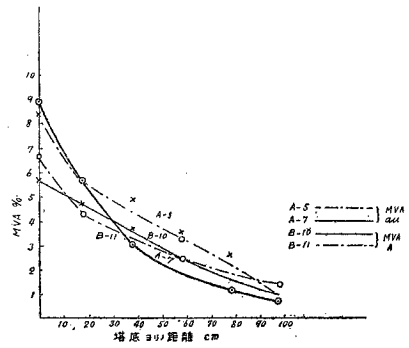
第5圖 プレート塔



第2圖 実験装置

- A: MVA ガス筒
- B: MVA ガスメータ
- C: MVA 流速計
- D: MVA 用ポンプ
- E: 空気に用ポンプ
- F: 空気に用ポンプ
- G: ガス混合槽
- H: 混合ガス流速
- I: 混合ガス逆流時保安弁
- J: 充填塔
- X: 流出口

第4圖 充填塔内に於けるガスの濃度



第6圖 吸収塔実験図 (外部は完全には詳し)