

附有化學反應之液相吸收

陳 世 學

一、序 論

附有化學反應之氣體吸收操作，在工業上之應用甚廣，工業裝置，如填充塔 (Packed Tower)，氣泡塔 (Bubble Tower)，通氣攪拌槽 (Sparged Stirred Tank) 等皆為常見之氣體吸收裝置。此類裝置之使用已有長久之歷史。是故有關之輸送過程之研究報告屢見於工程期刊，書報以及手冊上，其內容却多偏於實驗結果之整理 (Empirical Correlation)，至於吸收模型 (Absorption Model) 及其理論解析，則近年才有少許研究報告。^{(1), (2), (3)} 此篇將對氣液接觸時間較短，或氣泡在液相內之滯留時間 (Residence Time) 較短之系，舉出幾種非穩定狀態之吸收模型解出其濃度分布吸收速率及其極限狀況 (Limiting Conditions) 並舉一數值解以討論理論模型之性質。

二、液相內之化學反應次數 (Order of Chemical Reactions)

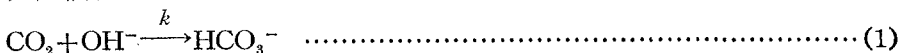
氣體之吸收可分為附有化學反應及無化學反應之吸收，液相內產生之化學反應，其反應次數亦因液相之組成而產生不同之反應次數，以純二氧化碳氣體之吸收操作為例，將已被發表之反應次數與液相之組成之關係之研究結果，列於下表：

被吸收氣體為純二氧化碳

反應次數	液相組成	反應速率常數	研究者
不可逆一次 或擬一次反應	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃ 水溶液 K ₂ CO ₃ +KHCO ₃ 水溶液	$k=0.8\frac{[\text{CO}_3^{=}]}{[\text{HCO}_3^{-}]}$	Nijsing ⁽⁴⁾
	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃ 水溶液 K ₂ CO ₃ +KHCO ₃ 水溶液	$k=0.86\frac{[\text{CO}_3^{=}]}{[\text{HCO}_3^{-}]}$	Roberts ⁽⁵⁾
不可逆二次反應	Mono ethanol amine 水溶液		Emmert ⁽⁶⁾ Asterita ⁽⁷⁾
	NaOH 水溶液		Jaymond ⁽⁸⁾ Vassilatos ⁽⁹⁾
	KOH or NaOH or LiOH 水溶液		Nijsing ⁽¹⁰⁾

表一反應次數與液相之組成

由表一可知如液相為強鹼溶液，則溶解之 CO₂ 及 OH⁻ 之反應為二次反應，其反應式應為



$$-r_{CO_2} = k[CO_2][OH^-] \dots\dots\dots(2)$$

如一吸收系之 $[OH^-]$ 始終保持一相當高值而 $[CO_2]$ 保持低值，則因反應而消失之 $[OH^-]$ ，因 OH^- 為過量之反應物而保持極小，另言之，液相內之 $[OH^-]$ 保持定值，故 (2) 式中 $k[OH^-]$ 可用另一常數 k' 取代，得

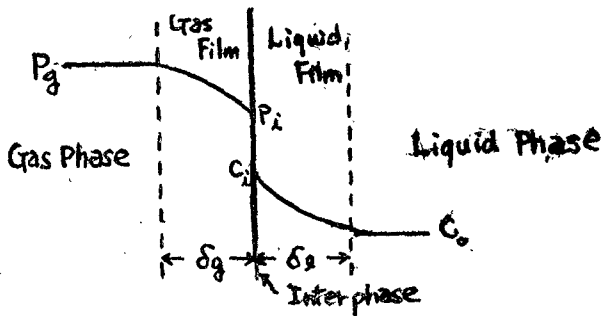
$$-r_{CO_2} = k'[CO_2] \dots\dots\dots(3)$$

而成為擬一次反應。吸收裝置，如通氣攪拌槽等氣泡在液相內之滯留時間甚短，是故可保持被吸收氣體之低濃度。因此反應式可視為擬一次反應。下列之理論解皆假設反應為一次反應以解之。

三、理論解析

三-1 吸收模型 (Absorption Model)

由氣相至液相之物質傳送現象，穩定狀態下最簡單之模型為 Whitman 所提之二膜模型 (Two Film Model) 圖示於下：



圖一 二膜模型 (Two Film Model)

上圖中 $P_g - P_i$ 為氣相之物質傳送推動力， $C_i - C_0$ 為液相之物質傳送推動力。 δ_g 及 δ_l 各為膜厚度為與流體運動有關之參數。此模型簡單而易於應用，故穩定狀態下之吸收操作多用此模型為設計式。如氣泡在液相內之滯留時間很短，則上述模型產生偏差，物質傳送現象須考慮非穩定狀態之過程。在此研究，假設氣相可引用膜假設 (Film Theory)，其中膜厚度 $\delta_g = \delta_g(t)$ ，視液相為非穩定狀態之物質傳送過程，如氣泡可視為正球狀，半徑方向無速度成份時，可得液相內之濃度方程式如下：

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + r_A \quad (r > a) \dots\dots\dots(4)$$

如液相之反應為一次或擬一次反應，則 (4) 式可化簡為

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + kc \dots\dots\dots(5)$$

(5) 式以各種境界條件解之可得各種模型時之被吸收物在液相內之濃度分布

三-2 境界條件

如氣泡在反應槽內之滯留時間很短，則氣體被吸收之量甚少可將氣泡內被吸收成份之分

壓 P_g 視為定值。 P_i 為在氣液境界面之被吸收成份分壓。 C_i 為與 P_i 平衡之液相內被吸收成份濃度。假設境界面之氣液達平衡狀態，且平衡關係可引用 Henry's Law。則 (A) 如氣相之物質傳送阻抗可忽略時， $P_g = P_i$ ； $C_i = C_{Eg} =$ 定值。(B) 如氣相之氣膜阻抗 (Film Resistance) 不可忽略，則可用在境界面，物質傳送流速必須為連續之條件可得境界條件

$$-D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{\text{interphase}} = k_g (P_g - P_i) \dots\dots\dots (6)$$

用 Henry's Law 可改為

$$-D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{\text{interphase}} = Hk_g (C_{Eg} - C_i) \dots\dots\dots (7)$$

當氣膜阻抗可忽略時，亦就是 $k_g \rightarrow \infty$ 時，境界濃度 $C_i \rightarrow C_{Eg} =$ 定值，另言之 (B) 種境界條件中，如 k_g 值趨於無限大，則漸變為 (A) 種境界條件。是故如將 (B) 種條件之解，如取其極限值 $k_g \rightarrow \infty$ 則其解應可化為 (A) 種境界條件之解。

三-3 濃度分布及吸收速律

以各種境界條件解 (5) 式可得不同情形下之濃度分布並可求得總吸收速律。今將吸收過程，依反應速律分為二種不同之模型，對每一模型，在氣液面之境界亦將採用 (A), (B) 兩種不同之境界條件，以解出各模型在有氣膜阻抗及無氣膜阻抗下之濃度分布。並求吸收流速及平均吸收流速之方程式如下：

模型 -1:

當液相之化學反應速律極迅速，則溶入液相內之氣體分子因化學反應而消耗極快。故不能擴散至液相內部。故其濃度迅速降為零。因此解濃度分布時可將有限之液相範圍擴大認為可延至無窮大。分別以 (A), (B) 兩種境界條件解如下：

Model-1-A: 如不考慮氣膜阻抗，令氣液境界濃度 $C_i = C_{Eg}$ 時

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + kC \dots\dots\dots (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} I.C. \quad C=0, \quad t=0, \quad r>a \\ B.C.1 \quad C=C_{Eg}, \quad r=a, \quad t>0 \\ B.C.2 \quad C=0 \quad r=\infty \quad t>0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

利用 Laplace Transformation Method 以條件 (8) 解 (5) 式可得

$$\frac{C}{C_{Eg}} = \frac{a}{2r} \left\{ e^{-(r-a)\sqrt{\frac{k}{D}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-a}{\sqrt{4Dt}} - \sqrt{kt} \right) + e^{(r-a)\sqrt{\frac{k}{D}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-a}{\sqrt{4Dt}} + \sqrt{kt} \right) \right\} \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{及 } N_A|_{r=a} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{C_{Eg} D}{a} + C_{Eg} \sqrt{kD} \left\{ \operatorname{erf}(\sqrt{kt}) + \frac{1}{\sqrt{\pi kt}} e^{-kt} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

假設每一氣泡在槽內之滯留時間相同，令其值為 \bar{t} ，則平均流速 $\bar{N}_A|_{r=a}$ 為：

$$\bar{N}_A|_{r=a} = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^{\bar{t}} N_A|_{r=a} dt = C_{Eg} \left[\frac{D}{a} + \sqrt{kD} + \frac{1}{2\bar{t}} \sqrt{\frac{D}{k}} - \frac{2}{\bar{t}} \sqrt{\frac{D}{k}} \operatorname{erfc} \sqrt{k\bar{t}} \right] \dots\dots\dots (11)$$

如將(9), (10), 及(11)式取極限值, 令 $k \rightarrow 0$, 則可得無化學反應吸收的濃度分布及流速表示式。

Model-1-B: 如考慮氣膜阻抗時

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + kc \dots\dots\dots (5)$$

$$\left. \begin{aligned} I.C. \quad & C=0, & t=0, & r>a \\ B.C.1 \quad & -D \frac{\partial C}{\partial r} = Hk_g(C_{Eg} - C), & r=a, & t>0 \\ B.C.2 \quad & C=0, & r=\infty, & t>0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

同樣以 Laplace Transformation Method 以條件 (12) 解得

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_{Eg}} = & \frac{a}{2r} \left\{ \frac{e^{-(r-a)\sqrt{\frac{k}{D}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-a}{\sqrt{4Dt}} - \sqrt{kt} \right) + \frac{e^{(r-a)\sqrt{\frac{k}{D}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-a}{\sqrt{4Dt}} \right)}{\frac{D}{Hk_g a} + 1 + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g}} \right. \\ & \left. + \frac{1 + \frac{D}{Hk_g a}}{\left(1 + \frac{D}{Hk_g a} \right)^2 - \frac{kD}{H^2 k_g^2}} e^{-kt} e^{(r-a)\left(\frac{1}{a} + \frac{Hk_g}{D}\right)} e^{\left(\frac{1}{a} + \frac{Hk_g}{D}\right)^2 Dt} \operatorname{erfc} \left[\frac{r-a}{\sqrt{4Dt}} \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{1}{a} + \frac{Hk_g}{D} \right) \sqrt{Dt} \right] \right\} \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_A|_{r=a} = & -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=a} = Hk_g(C_{Eg} - C)|_{r=a} \\ = & \frac{Hk_g C_{Eg}}{\left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right)^2 - \frac{ka^2}{D}} \left\{ 1 + \frac{Hk_g a}{D} - \frac{a^2 k}{D} + \frac{Hk_g a^2 \sqrt{k}}{D \sqrt{D}} \operatorname{erf}(\sqrt{kt}) + \right. \\ & \left. \frac{Hk_g a}{D} \left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right) e^{-kt} e^{\left(\frac{1}{a} + \frac{Hk_g}{D}\right)^2 Dt} \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{a} + \frac{Hk_g}{D} \right) \sqrt{Dt} \right\} \dots (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{N}_A|_{r=a} = & \frac{1}{t} \int_0^t N_A|_{r=a} dt \\ = & \frac{C_{Eg} Hk_g}{\left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right)^2 - \frac{ka^2}{D}} \left\{ 1 + \frac{Hk_g a}{D} + \frac{Hk_g a^2}{D} \sqrt{\frac{k}{D}} - \frac{ak^2}{D} + \frac{2Hk_g a^2}{D \sqrt{Dk}} \left[\frac{1}{4} \right. \right. \\ & \left. \left. - \sqrt{kt} \operatorname{ierfc} \sqrt{kt} - i^2 \operatorname{erfc} \sqrt{kt} \right] + \frac{Hk_g a^3 \left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right)}{D^2 t \left[\left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right)^2 - \frac{ka^2}{D} \right]} \left(\left[e^{\frac{1}{a^2} \left[\left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right)^2 - \frac{a^2 k}{D} \right] Dt} \right. \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{a} \sqrt{\frac{D}{k}} \left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right) \right] \operatorname{erfc} \frac{1}{a} \left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right) \sqrt{Dt} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{D}{k}} \left(1 + \frac{Hk_g a}{D} \right) - 1 \right) \right\} \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

瞬間物質流束之極限值如下:

$$\lim_{t \rightarrow 0} N_A|_{r=a} = Hk_g C_{Eg} \dots\dots\dots (16)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} N_A|_{r=a} = \frac{Hk_g C_{Eg}}{1 + \frac{Hk_g a}{D}} \left\{ 1 + \frac{Hk_g a}{D} e^{\left(\frac{1}{a} + \frac{Hk_g}{D}\right)^2 Dt} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{1}{a} + \frac{Hk_g}{D} \right) \sqrt{Dt} \right] \right\} \quad (17)$$

$$\lim_{kg \rightarrow \infty} N_A|_{r=a} = \frac{C_{Eg} D}{a} + C_{Eg} \sqrt{kD} \left\{ \operatorname{erf} \sqrt{kt} + \frac{1}{\sqrt{\pi kt}} e^{-kt} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

(14)式中當 kg 值趨於無窮大，可得極限值為(18)式。此式與 Model-1-A 的(10)式完全相同，可證 (A) 種境界條件為 (B) 種條件之特例。

模型 -2:

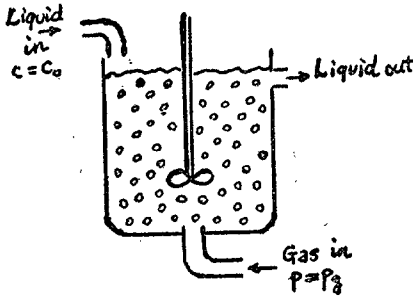


圖 -2 通氣攪拌槽吸收裝置

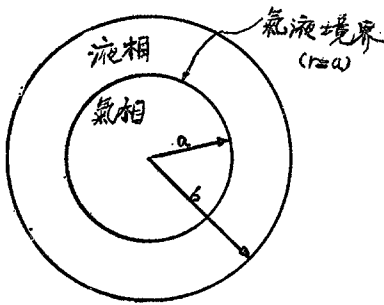


圖 -3 液相平均分配於氣泡之模型

$$\left. \begin{array}{l} I.C. \quad C = C_0, \quad t = 0, \quad a \leq r \leq b \\ B.C.1 \quad C = C_{Eg}, \quad r = a, \quad t > 0 \\ B.C.2 \quad C = C_0, \quad r = b, \quad t > 0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

以條件 (19) 解 (5) 式可得

$$C = C_{Eg} \left\{ \frac{a}{r} \frac{\sinh \sqrt{\frac{k}{D}} (b-r)}{\sinh \sqrt{\frac{k}{D}} (b-a)} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \frac{a}{r} \frac{\sin \left(\frac{b-r}{b-a} \right) n \pi}{1 + \frac{k(b-a)^2}{Dn^2 \pi^2}} e^{-\left[\frac{Dn^2 \pi^2}{(b-a)^2} + kt \right]} \right\} +$$

保持氣體及液體之流入量及濃度恒定，如槽內攪拌均勻，則可假設：

- (i) 氣泡均勻分散於液相內，氣泡在槽內之運動接近栓流 (plug-flow)，故每一氣泡之滯留時間相同。
- (ii) 如化學反應速律較緩慢，則液相可保持相當的被吸收物濃度。

由上述 = 假設可設立下述之模型：

如液相之總量為 Ve ，氣泡在槽內之總個數為 n ，可將液相均勻分配予各氣泡。則假想每一氣泡各附有體積為 (Ve/n) 之液體。考慮此液體及氣泡為球體 (圖-3) 並假設此一球體為整運動單位。其體積為 $\frac{4}{3} \pi b^3$ 其中 $Ve/n = \frac{4}{3} \pi (b^3 - a^3)$ 。由氣泡生成時，則生成此種整體。其在槽內之運動，假設為栓流。其滯留時間跟氣泡滯留時間相同。

Model-2-A: 如不考慮氣膜物質傳送阻抗時：

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + kC \dots \dots \dots (5)$$

$$\begin{aligned}
& +C_o \left\{ \frac{b \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(r-a)}{r \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \left[\frac{a}{r} \sin \frac{(b-r)n\pi}{b-a} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{b \sin \frac{(r-a)n\pi}{b-a}}{1 + \frac{Dn^2\pi^2}{k(b-a)^2}} \right] e^{-\left[\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2} + kt \right]} \right\} \dots\dots\dots (20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_A|_{r=a} &= -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=a} \\
&= \frac{DC_{Eg}}{a} + DC_{Eg} \left\{ \sqrt{\frac{k}{D}} \coth \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{Dn^2\pi^2}{k(b-a)^2}} e^{-\left[\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2} + kt \right]} \right\} \\
&\quad - DC_o \left\{ \frac{b}{a} \sqrt{\frac{k}{D}} \operatorname{csch} \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) - \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\frac{b}{a}}{1 + \frac{Dn^2\pi^2}{k(b-a)^2}} - 1 \right] e^{-\left[\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2} + kt \right]} \right\} \\
&\dots\dots\dots (21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{N}_A|_{r=a} &= \frac{1}{t} \int_0^t N_A|_{r=a} dt \\
&= \frac{DC_{Eg}}{a} + DC_{Eg} \sqrt{\frac{k}{D}} \coth \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) - DC_o \frac{b}{a} \sqrt{\frac{k}{D}} \operatorname{csch} \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) \\
&\quad + \frac{2DC_{Eg}}{(b-a)kt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2 + \frac{k(b-a)^2}{Dn^2\pi^2} + \frac{Dn^2\pi^2}{k(b-a)^2}} \left\{ 1 - e^{-\left[\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2} + kt \right]} \right\} \\
&\quad - \frac{2DC_o}{(b-a)kt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \frac{b}{a} + \frac{Dn^2\pi^2}{k(b-a)^2}}{\left[1 + \frac{Dn^2\pi^2}{k(b-a)^2} \right]^2} \left\{ 1 - e^{-\left[\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2} + kt \right]} \right\} \dots\dots\dots (22)
\end{aligned}$$

極限值:

$$\lim_{k \rightarrow 0} N_A|_{r=a} = \frac{Db}{a(b-a)} (C_{Eg} - C_o) + \frac{2D}{(b-a)} (C_{Eg} - C_o) \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2}} \dots\dots\dots (23)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} \bar{N}_A|_{r=a} = \frac{Db}{a(b-a)} (C_{Eg} - C_o) + \frac{2(b-a)}{\pi^2 t} (C_{Eg} - C_o) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2}} \right] \dots\dots\dots (24)$$

Model-2-B 如考慮氣膜物質傳送阻抗時:

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + kC \dots\dots\dots (5)$$

$$\left. \begin{aligned} I.C. \quad C=C_0, \quad t=0, \quad a \leq r \leq b \\ B.C.1 \quad -D \frac{\partial C}{\partial r} = Hk_g(C_{Eg} - C_0), \quad r=a, \quad t > 0 \\ B.C.2 \quad C=C_0, \quad r=b, \quad t > 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (25)$$

以條件 (25) 解 (5) 式可得:

$$\begin{aligned} C = C_{Eg} \frac{a}{r} \frac{\sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-r)}{\left(1 + \frac{D}{Hk_g a}\right) \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)} \\ + C_0 \frac{b}{r} \frac{\left(1 + \frac{D}{Hk_g a}\right) \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(r-a) + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(r-a)}{\left(1 + \frac{D}{Hk_g a}\right) \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)} \\ + 2C_{Eg} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \beta_n(b-r) e^{-D\beta_n^2 t - kt}}{r\beta_n \left(1 + \frac{k}{D\beta_n^2}\right) \left[\left(\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1\right) \cos \beta_n(b-a) - \left(\frac{b}{a} - 1\right) \frac{D\beta_n}{Hk_g} \sin \beta_n(b-a)\right]} \\ - 2C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[\left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right) \sin \beta_n(b-r) + \frac{b}{a} \left(1 + \frac{D}{Hk_g a}\right) \sin \beta_n(r-a) + \frac{b\beta_n D}{Hk_g a} \cos \beta_n(r-a)\right] e^{-D\beta_n^2 t - kt}}{r\beta_n \left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right) \left[\left(\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1\right) \cos \beta_n(b-a) - \left(\frac{b}{a} - 1\right) \frac{D\beta_n}{Hk_g} \sin \beta_n(b-a)\right]} \\ \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

其中 β_n 爲

$$\tan \beta(b-a) = \frac{D\beta}{\frac{D}{a} + Hk_g} \dots\dots\dots (27)$$

之 n 個根

$$\begin{aligned} N_A|_{r=a} = C_{Eg} \frac{\frac{D}{a} \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \sqrt{kD} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)}{\left(1 + \frac{D}{Hk_g a}\right) \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)} \\ - C_0 \frac{\frac{b}{a} \sqrt{kD}}{\left(1 + \frac{D}{Hk_g a}\right) \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)} \\ - 2C_{Eg} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Hk_g \frac{D\beta_n^2}{k} \sin \beta_n(b-a) e^{-D\beta_n^2 t - kt}}{a\beta_n \left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right) \left[\left(\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1\right) \cos \beta_n(b-a) - \left(\frac{b}{a} - 1\right) \sin \beta_n(b-a)\right]} \\ + 2C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[Hk_g \left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right) \sin \beta_n(b-a) + \frac{b}{a} D\beta_n\right] e^{-D\beta_n^2 t - kt}}{a\beta_n \left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right) \left[\left(\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1\right) \cos \beta_n(b-a) - \left(\frac{b}{a} - 1\right) \sin \beta_n(b-a)\right]} \quad (28) \\ \bar{N}_A = C_{Eg} \frac{\frac{D}{a} \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \sqrt{kD} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)}{\left(1 + \frac{D}{Hk_g a}\right) \sinh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g} \cosh \sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -C_0 \frac{\frac{b}{a}\sqrt{kD}}{\left(1+\frac{D}{Hk_g a}\right) \sinh\sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) + \frac{\sqrt{kD}}{Hk_g} \cosh\sqrt{\frac{k}{D}}(b-a)} \\
& - \frac{2Hk_g C_{Eg}}{kt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{D\beta_n^2}{k} \sin\beta_n(b-a) \left[1 - e^{-D\beta_n^2 t - kt}\right]}{a\beta_n \left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right)^2 \left[\left(\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1\right) \cos\beta_n(b-a) - \left(\frac{b}{a} - 1\right) \frac{D\beta_n}{Hk_g} \sin\beta_n(b-a)\right]} \\
& + \frac{2Hk_g C_0}{kt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[\left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right) \sin\beta_n(b-a) + \frac{b}{a} \frac{D\beta_n}{Hk_g}\right] \left[1 - e^{-D\beta_n^2 t - kt}\right]}{a\beta_n \left(1 + \frac{D\beta_n^2}{k}\right)^2 \left[\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1\right) \cos\beta_n(b-a) - \left(\frac{b}{a} - 1\right) \frac{D\beta_n}{Hk_g} \sin\beta_n(b-a)\right]} \\
& \dots\dots\dots (29)
\end{aligned}$$

極限值:

$$\lim_{k \rightarrow 0} N_A|_{r=a} = \frac{\frac{b}{a^2} D(C_{Eg} - C_0)}{\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1} + 2Hk_g(C_{Eg} - C_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\beta_n^2 t}}{\left(\frac{Db}{Hk_g a^2} + \frac{b}{a} - 1\right) \left(1 + \frac{Hk_g a}{D}\right) + \left(\frac{b}{a} - 1\right) \frac{Da\beta_n^2}{Hk_g}} \dots\dots\dots (30)$$

$$\lim_{k_g \rightarrow \infty} \tan\beta(b-a) = 0; \therefore \beta_n = \frac{n\pi}{(b-a)} \text{ when } k_g \rightarrow \infty \dots\dots\dots (31)$$

$$\lim_{k_g \rightarrow \infty} k_g \sin\beta_n(b-a) = -D\beta_n \cos\beta_n(b-a) = -\frac{Dn\pi}{(b-a)} (-1)^n \dots\dots\dots (32)$$

將 (31) 及 (32) 代入 (28) 式可得:

$$\begin{aligned}
\lim_{k_g \rightarrow \infty} N_A|_{r=a} &= \frac{DC_{Eg}}{a} + DC_{Eg} \left\{ \sqrt{\frac{k}{D}} \coth\sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) \right. \\
& \quad \left. + \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{k(b-a)^2}{Dn^2\pi^2}} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2} - kt} \right\} - DC_0 \left\{ \frac{b}{a} \sqrt{\frac{k}{D}} \operatorname{csch}\sqrt{\frac{k}{D}}(b-a) \right. \\
& \quad \left. - \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\frac{b}{a}}{1 + \frac{Dn^2\pi^2}{k(b-a)^2}} - 1 \right] e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2} - kt} \right\} \dots\dots\dots (33)
\end{aligned}$$

所得之 (33) 式與不考慮氣膜物質傳送阻抗時所得之 (21) 式完全相同。

四 理論解析結果之討論

於第三項理論解析中，曾提出二種吸收模型。模型 -1 適用於快速反應系。模型 -2 適用於較緩慢之反應系。因實際吸收反應，反應多屬快速反應，是故在此討論模型-1之各種性質於後:

四-1 氣泡之形狀及大小

有關從單一氣孔 (Single Orifice) 所逸出之氣泡之形狀及大小之研究甚多^{(11) (12)}，與氣泡之大小形狀有關之因子為氣體流量，氣孔直徑，液體粘度，氣液表面張力，貯氣箱大小等可知

為一極繁雜之函數。是故不易預測其大小。Tadaki⁽¹²⁾ 等用 0.04, 0.06 及 0.08 cm 中之氣孔，使空氣噴入水中，以照像法測得所產生之氣泡之大小與氣體流量及氣孔近經無關大約在 0.4~0.8 cm 中之間。其形狀則為略為變形之球狀。在此研究。則用 0.07 cm 中之單一氣孔，使之產生氣泡，所得結果與 Tadaki 所報告者相同。氣泡直徑約在 0.4~0.8 cm 中之間。故以後之數值計算皆採用 0.6 cm 中為氣泡之直徑。

四-2 氣泡之滯留時間

氣泡在液內之滯留時間，因氣泡之形狀並非球狀，並且為非穩定狀態之運動，是故很難預測。是故亦用觀測法，測出從氣孔所逸出之氣泡上升30公分水深，所費時間約地一秒鐘附近。

四-3 濃度分布

於模型 -1 曾假設液相之範圍為 $r \geq a$ ，此假設必須濃度要隨半徑之增加而迅速降為零時才能成立，故將 Model-1-A 所得之濃度分布式(9) 就不同之滯留時間，不同反應常數，圖示於下：

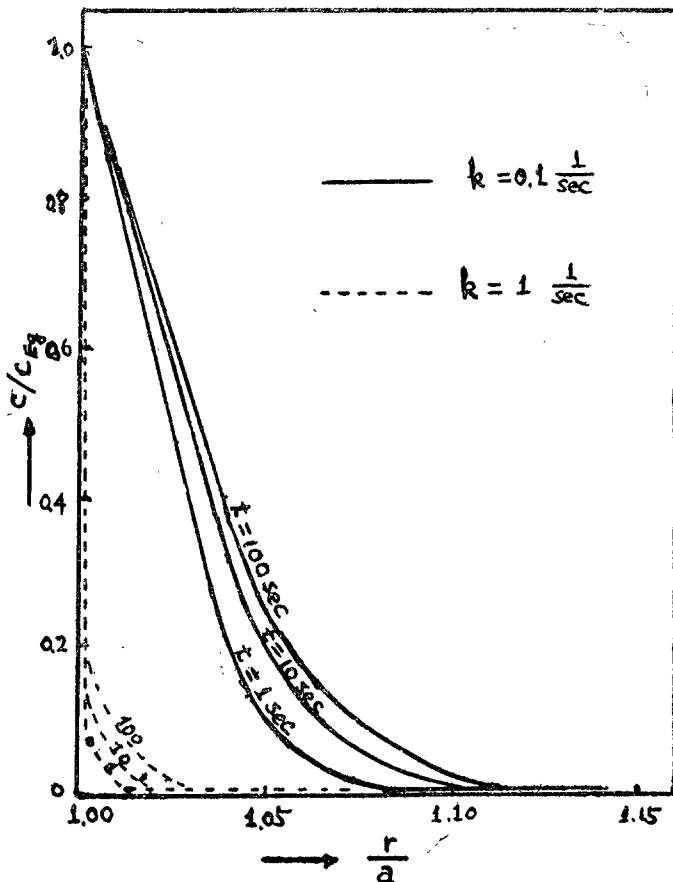


圖-四 濃度分布 (無氣膜阻抗時)

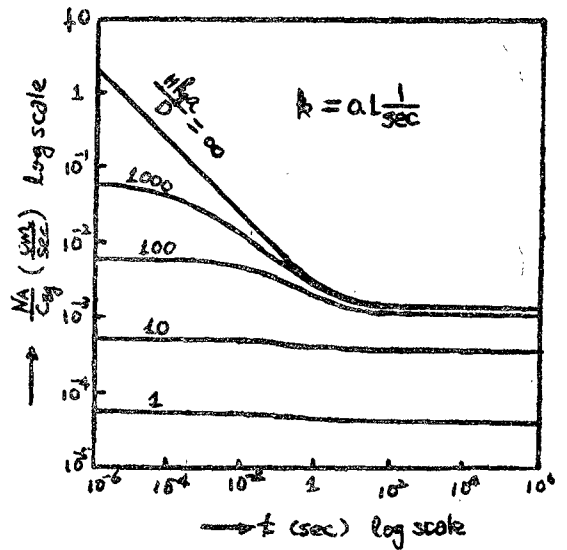
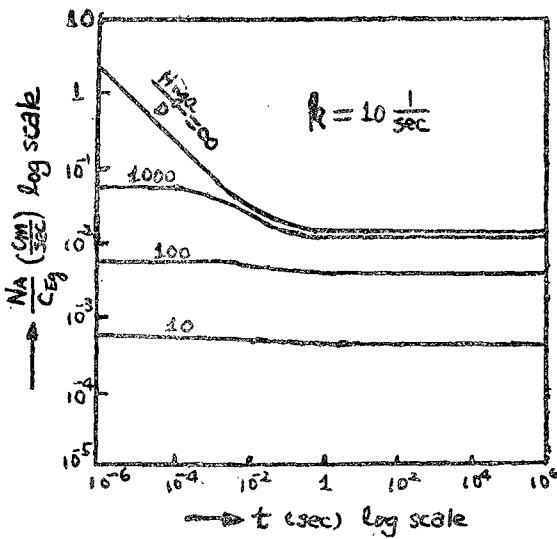
從圖 - 四可得結論如下:

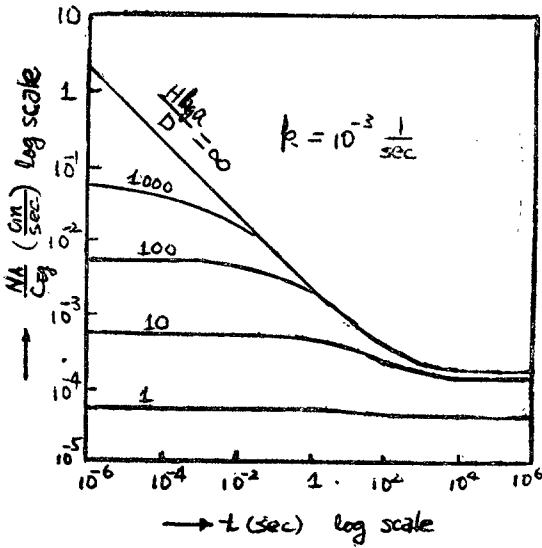
- (1) 濃度分布之收斂性, 如 k 值保持恒定, 則氣液接觸時間愈短愈好。
- (2) 如氣液接觸時間保持定值, 則 k 值愈大, 收斂性愈好。

四-4 瞬間單位接觸面之吸收量 (Instantaneous Absorption Flux at the Interphase)

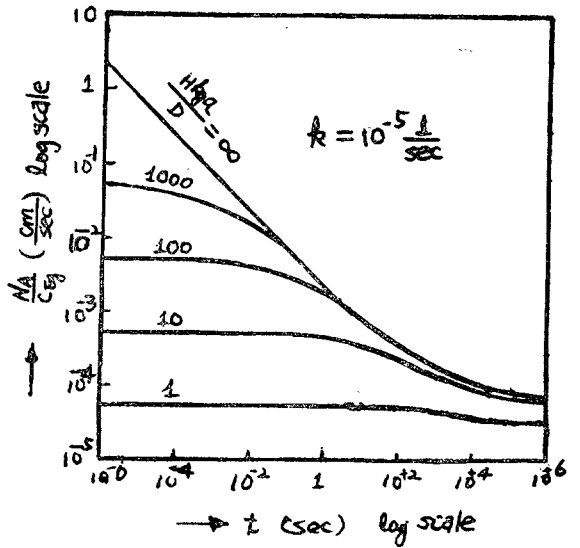
表示瞬間吸收流束之方程式, 如不考慮氣膜物質傳送阻抗時為(10)式, 如考慮氣膜物質傳送阻抗時為(14)式。如果極限值 $kg \rightarrow \infty$, 則(14)式可變為(10)式, 是故將於後以實際數值計算(14)式, 圖示氣膜物質傳送阻抗, 以及反應速律常數, 對瞬間吸收流束之影響。

(14)式中包含物性常數D及H在下列之計算中採用二氧化碳在水中之擴散係數 $D = 1.71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (其他氣體在水中之擴散係數大致跟二氧化碳值相近) Henry 常數 H, 則令包含在與氣膜物質傳送阻抗有關之無因次項 (Dimensionless Group) $\frac{HK_0 a}{D}$ 內, 於圖 - 五表示在固定之反應常數下, $HK_0 a/D$ 對吸收流束及接觸時間之關係, 或氣膜物質傳送阻抗對吸收流束之影響, 於圖 - 六表示在固定氣膜物質傳送阻抗 ($HK_0 a/D = \text{const.}$) 下, 反應速律常數對吸收流束之影響結果如下:



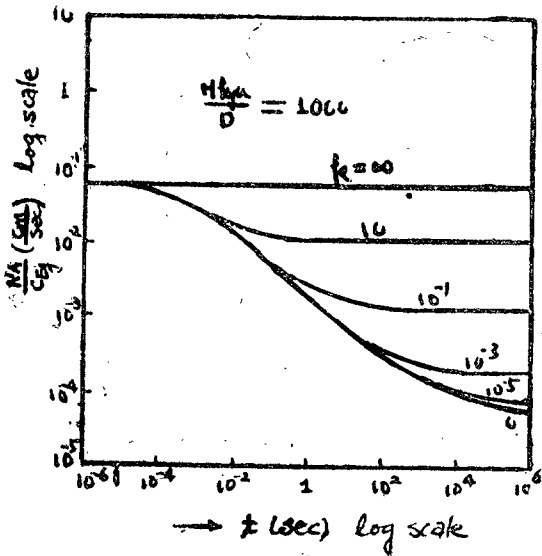


c

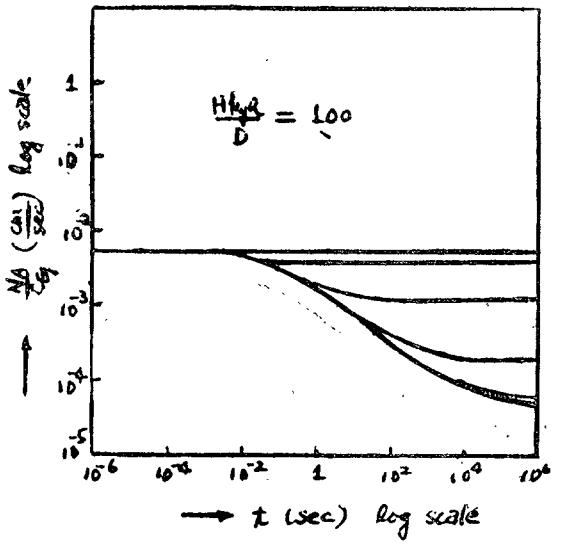


d

圖-五 吸收流束與接觸時間之關係 (固定 k 值下 Hk_0a/D 值之影響)



a



b

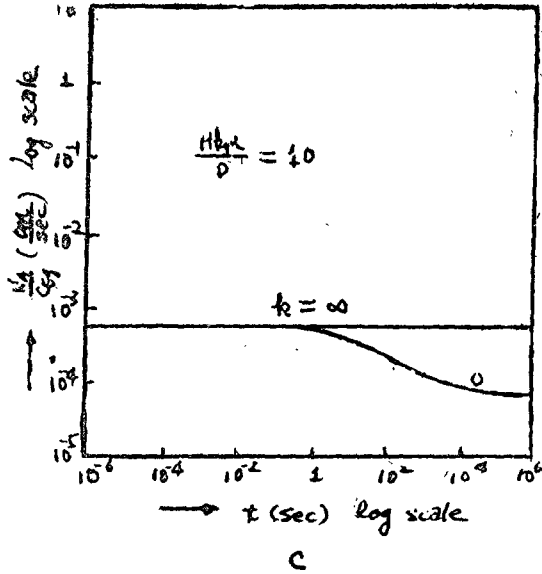


圖-六 吸收流束與接觸時間之關係 (固定 Hk_0a/D 值下 M 值之影響)

由圖-五及圖-六，可得下列結果：

(1) 反應速律數與達到穩定狀態與所須時間， t_s 之關係：

k 與 t_s 之關係與 Hk_0a/D 無關，大略為 $kt_s = \text{const} \approx 1$ 。是故附有一次反應之吸收系，如操作條件使 $kt_{\text{contact time}} \gg 1$ ，則可視為穩定狀態系 (Steady state System)。如 $kt_{\text{contact time}} \ll 1$ ，則必須視為非穩定狀態系。

(2) 反應速律常數與穩定狀態流束之關係：

在固定 Hk_0a/D 下 k 值愈大， $N_{A0}|_{r=0}$ 愈大，令無化學反應時之物質流束為 $N_{A0}|_{r=a}$ ；瞬間反應 ($k = \infty$) 時之物質流束為 $N_{A\infty}|_{r=a}$ ，則 $(N_{A\infty}|_{r=a}/N_{A0}|_{r=a})_{t \rightarrow \infty}$ 值，如氣膜物質傳送阻抗愈小，(Hk_0a/D 愈大) 則愈大。另言之，氣膜物質傳送阻抗變大，則化學反應之影響相對地減少。

(3) 氣膜物質傳送阻抗與達到穩定狀態所須時間， t_s 之關係。

在固定 k 值下，氣膜物質傳送阻抗愈大，(則 Hk_0a/D 愈小) 愈接近穩定狀態，另言之，如氣膜物質傳送阻抗够大時，與其串聯之界面及液相物質傳送阻抗，皆可忽略，吸收過程受氣膜物質傳送阻抗所支配。

(4) 氣膜物質傳送阻抗與開始吸收流束 (Initial Absorption Flux)。

如無氣膜物質傳送阻抗，則 $N_A|_{r=0} = \infty$ 。如有氣膜物質傳送阻抗則 $N_A|_{r=0} = Hk_0C_{E0}$ 。是故，測定開始吸收流束，可決定有無氣膜物質傳送阻抗之存在。

※ 此地所謂之穩定狀態值為當 $N_A|_{r=a} = N_{A\infty}|_{r=a} \times 0.99$ 時，所須之接觸時間。

五 使用記號 (Nomenclature)

a, b : radius

C : concentration of the absorbed gas in the liquid phase

D : diffusivity of the absorbed gas in the liquid

H : Henry's coefficient

k, k' : reaction rate constants

k_g : gas film mass transfer coefficient

p : partial pressure of the absorbed gas

r : coordinate

t : time

N_A : mass flux

\bar{N}_A : time average mass flux

subscripts

i : interphase

g : gas phase

o : initial value

E_g : equilibrium value with gas phase

六: 參考文獻

- (1). E. N. Lightfoot., A. I. Ch. E. Jr., 4, 499~500 (1958)
- (2). B. Gal-Or & W. Rensnick., C. E. S., Vol. 19, 653~663 (1964)
- (3). Joel hee Smith; Jack Winnick., A. I. Ch. E. Jr., 13, No.6 1207~1209 (1967)
- (4). Nijising, R. A. T. O., and H. Kramers., C. E. S., Vol. 8, 81 (1958)
- (5). Roberts, D., & P. V. Dankwerts., C. E. S., Vol. 17, 961 (1962)
- (6). Emmert, S. E., and R. L. Pigford., A. I. Ch. E. Jr., 8, 171, (1962)
- (7). Astarita, G., C. E. S., Vol. 16, 202 (1962)
- (8). Jaymand. M., C. E. S., Vol. 14, 126 (1961)
- (9). Vassilatos, G. O. Trass, & A. I. Johnson., Can. J. Chem. Eng., 40, 210 (1962)
- (10). Nijising, R. A. T. O., R. N. Hendriksz and H. Kramers., C. E.S., Vol. 10, 88 (1959)
- (11). Van Krevelen; Hoftijzer., Chem. Eng. Prog., 46, 29 (1950)
- (12). Tadaki, T., & S. Maeda., Chem. Eng. Japan., 27, 147 (1963).

七: 後 言

此論文係著者獲國家科學委員會五十八年度研究補助費而得以完成者。謹在此向國家科學委員會致謝。

附有化學反應之液相吸收

陳世學

討論兩種非穩定狀態，附有化學反應之氣體吸收模型。每一模型再分為兩種狀況：於狀況 -1；忽略氣膜物質傳送阻抗。狀況 -2；考慮氣膜物質傳送阻抗。就各種狀況解出其濃度分布及吸收流束分布。並證明狀況 -1 為狀況 -2 之特殊情形。又將模型 -1 以圖示吸收流束及其他因子之關係，得結果 (1) 達到穩定狀態所須氣液接觸時間， t_s 與氣膜物質傳送阻抗無關大略有 $t_s=1$ 之關係。(2) 氣膜物質傳送阻抗之增加可使反應速律對吸收流束之影響，相對地減少。

**Absorption of Gases in Liquids
with Chemical Reactions in the Liquid phase**

Chen Shih-hsueh

Two unsteady state gas absorption with chemical reaction models are discussed. Each model is subdivided into two cases; case-1; neglecting the gas film mass transfer resistance, and case-2; considering the gas film mass transfer resistance. Concentration distributions and absorption fluxes are solved for fore cases, and it is shown that the case-1 is the limiting condition of the case-2. Absorption fluxes of the Model-1 are discussed in detail graphically. It is found that (1). the required gas-liquid contact time to reach steady state, t_s , is independent of the gas film resistance, and dependent on the 1st order rate constant by the equation $kt_s=1$. approximately. (2). Increase in the gas film resistance will decrease in the effects of reation rate on the absorption flux.