

共沸蒸留塔の解析*

杉江日出澄・緑 静夫**・山田幾穂・Benjamin C.-Y. LU***

工業化学教室
(1971年9月13日受理)

Analysis of an Azeotropic Distillation Column*

Andrew H. SUGIE, Shizuo MIDORI**, Ikuho YAMADA
and Benjamin C.-Y. LU***Department of Engineering Chemistry
(Received September 13, 1971)

A new calculation method for the optimum design and the operation analysis of the column is proposed. The Successive Iteration Method proposed previously for a conventional column was modified for the azeotropic distillation column. Advantages of the proposed method are: the exact treatment of non-distributed components, the location of the feed plate is optimized, the applicability to both one-liquid phase system in the column and two-liquid phase system in the column, and quick convergency for the iterative calculations of the feed plate matching. In the development, the degrees of freedom, the boundary conditions at the column top, and the method for the determination of the activity coefficients of the two-liquid phase are discussed. A sample calculation is presented for the separation of iso-propyl alcohol and water with an entrainer of di-isopropyl ether to illustrate the numerical evaluation.

1. ま え が き

2成分共沸混合物を作る系から、高純度の1成分をとり出すため、第3成分(共沸剤)を添加し、最低共沸混合物を形成させ、蒸留操作によって分離する方法、すなわち、共沸蒸留法は工業的にも広く行なわれているプロセスの1つである。

通常、共沸蒸留のプロセスは、Fig. 1に示したように、2つの蒸留塔から成り、第1塔(左側)の塔底より目的とする成分(A成分)をとり出し、第2塔(右側)の塔底よりもう1つの成分(B成分)をとり出す。この時、共沸剤は原料と共に供給する場合と、Fig. 1に示したように、デカンターに供給する場合とがある。第1塔の塔頂から出る最低共沸混合物の蒸気は、コンデンサーで凝縮され、デカンター(decant)で2つの液相、

すなわち、共沸剤に富んだ相(共沸剤相)およびB成分に富んだ相(B相)に分離する。共沸剤相は再び加熱されて第1塔に還流液としてもどされ、もう1つのB相は第2塔に供給されて、塔底からB成分をとり出し、塔頂にA成分および共沸剤を回収し、再びデカンターにもどされる。この時分離すべき成分および分離条件によっては、デカンターからの第1塔への還流液は共沸剤相のみでなく、Fig. 1に破線で示したように、B相の1部をも還流しなければならない場合がある。ここでは、この両者を区別して1液相還流プロセスおよび2液相還流プロセスと呼ぶことにしよう。

すでに、1液相還流プロセスに関する研究¹⁾²⁾³⁾、2液相還流プロセスに関する研究⁴⁾⁵⁾が数多くなされているが、いずれも逐次段法によるもので、非分配成分(non-distributed component)に対する配慮がなさ

* A part of this paper was prepared at the University of Ottawa.

** 協和油化KK 四日市工場

*** Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Canada.

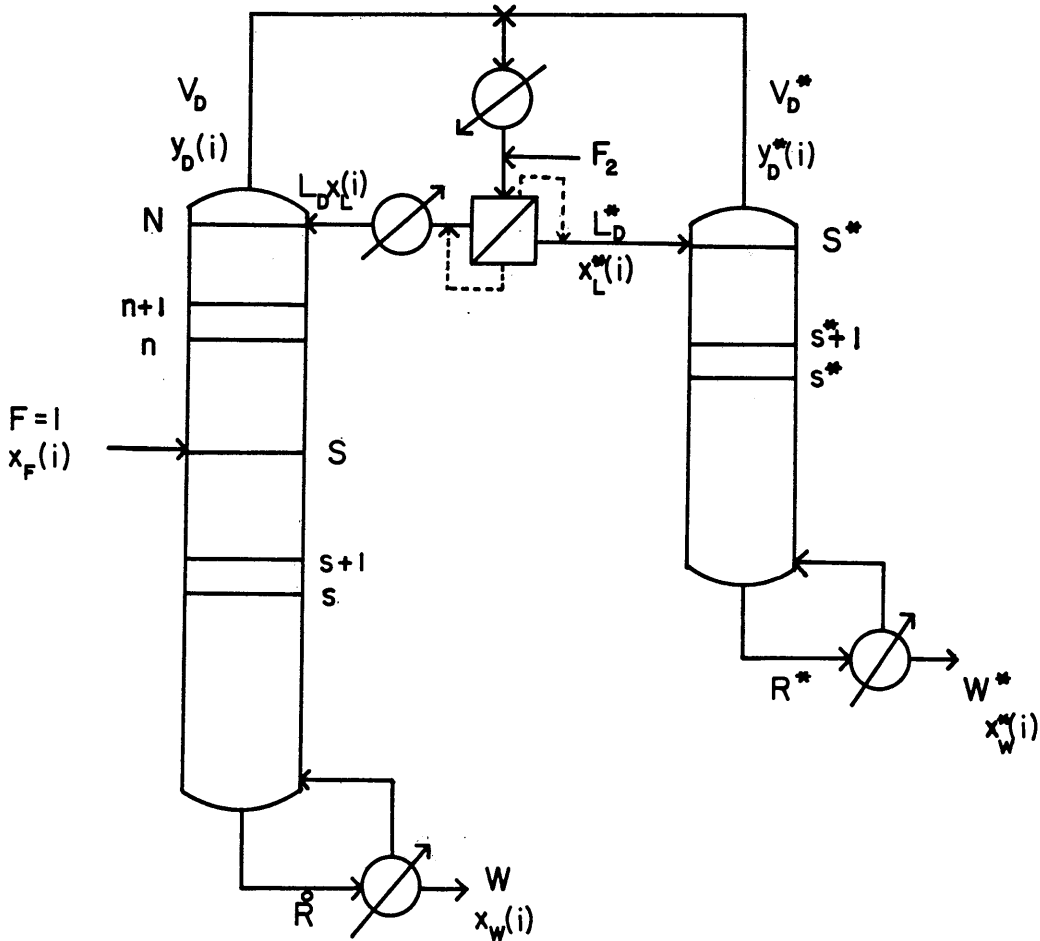


Figure 1. A schematic diagram of an azeotropic distillation column.

れておらず、また、第1塔および第2塔の塔頂における境界条件に不明瞭な点が残されていた。そして、従来の研究がいずれも、設計問題、すなわち、分離条件に対して所要理論段数を求める問題のみを取扱っており、既設の共沸蒸留塔群の運転解析のための操作問題の解法は不明のまま残されている。

ここでは、先に報告した逐次反復法⁶⁾の原理を共沸蒸留塔に適用し、非分配成分に対する問題の解決を計り、塔頂の境界条件を明らかにすると共に、前述の設計問題および操作問題について、1液相還流プロセスおよび2液相還流プロセスのいずれにも適用可能な一般化された共沸蒸留計算法について述べてみよう。

2. 蒸留計算の基礎式の誘導

2.1. 第1塔回収部

塔底から数えて s 段目における操作線および気液平衡関係はそれぞれ次式で与えられる。

$$y_s(i) = \frac{R^o_{s+1}}{R^o_{s+1}-1} x_{s+1}(i) - \frac{x_{1W}(i)}{R^o_{s+1}-1} \quad (1)$$

$$y_s(i) = \frac{\alpha_s(i) x_s(i)}{\sum_k \alpha_s(i) x_s(i)} \quad (2)$$

ただし、 $R^o_s \equiv L_s/W$ (3)

(2)式を(1)式に代入して、得られた式を先の逐次反復法⁶⁾の時と同様にして、線形差分方程式に変換すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned} X_0(i) &= 1 \\ X_{s+1}(i) &= (R^o_{s+1}-1)\alpha_s(i) X_s(i) \\ &\quad + \sum_k \alpha_s(i) x_{1W}(i) X_s(i) \end{aligned} \quad (4)$$

$$x_s(i) = \frac{x_{1W}(i) X_s(i)}{\sum_k x_{1W}(i) X_s(i)} \quad (5)$$

いま、塔底から原料供給段まで各段の液組成 $x_s(i)$ を求めるとき、非分配成分の精度に関して、逐次段法と逐次反復法を比較してみよう。(1)、(2)式を直接用いる逐

次段法は、 $x_w(i)$ から $y_0(i)$ 、 $y_0(i)$ から $x_1(i)$ 、さらに $x_1(i)$ から $y_1(i)$ というように、組成そのものの演算によって、各段の組成を求めて行く Lewis-Matheson 法⁷⁾ 型の操作から成っている。一方、逐次反復法は、(3)、(4)式を使って、 $X_0(i)$ から $X_1(i)$ 、 $X_1(i)$ から $X_2(i)$ というように、関数 $X_s(i)$ の演算から成っている。この $X_s(i)$ は(5)式を変形すればわかるように $x_s(i)/x_w(i)$ の比に関係するものであるから、Thiele-Geddes 法⁸⁾ の考え方と類似していると言える。

非分配成分の $x_w(i)$ は、事実上ゼロとみなされ、有効数字はほとんど要求されず、10のマイナスの巾乗のオーダーのみが要求される。また、非分配成分の $x_s(i)$ の値は s の増加とともに次第に大きくなり、原料段付近では原料中のその成分のモル分率と同じ程度の大きさの数値となる。このとき、逐次段法を用いれば、(1)式の右辺の第2項が他の項に較べて極めて小さいので、電子計算機などで演算の際に桁落ちのため無視されて、(1)式は事実上、次式となる。

$$y_s(i) = \frac{R^{\circ} s+1}{R^{\circ} s+1-1} x_{s+1}(i) \quad (6)$$

(6)式に(2)式を代入し、(3)、(4)、(5)式を得た時と同様にして、線形化すれば、(4)式に対応して、次式が得られる。

$$X_{s+1}(i) = (R^{\circ} s+1-1)\alpha_s(i)X_s(i) \quad (7)$$

(4)式と(7)式を比較すれば明らかなように、(6)式による逐次段法は、(4)式の右辺の第2項を省略していることに相当する。しかし、この第2項は第1項に較べて、非分配成分の $x_w(i)$ がゼロであっても全成分の総和の値が無視できる程小さな値ではないことは明らかであろう。これが前述の逐次段法と逐次反復法の、いわゆる“差”であって、逐次反復法の優れた特色の1つである。

前報で逐次反復法を、通常の蒸留塔 (Conventional column) に適用した時、撰動の考え方をを用いて、各段の比揮発度および還流比を修正する方法、すなわち、第0近似解から出発して第 ν 近似解と第 $\nu+1$ 近似解が一致するまで反復させ収束解を得る方法を用いたが、ここでは、共沸蒸留計算の際の逐次段法の利点を取り入れて、逐次段的な逐次反復法を用いるのが有利である。すなわち、すべての成分の $x_w(i)$ が与えられると、気液平衡関係式によって比揮発度 $\alpha_0(i)$ が求まり、(3)式で $X_0(i)$ 、そして(5)式で $x_1(i)$ が求まり、再び $\alpha_1(i)$ を求めて、(4)式で $X_1(i)$ 、(5)式で $x_2(i)$ 、というように順次 $\alpha_s(i)$ を求めながら $x_s(i)$ を求めてゆく方法である。

2.2. 第1塔濃縮部

原料供給段から数えて n 段目における操作線および気液平衡関係は(1)、(2)式に対応して次式で与えられる。

$$V_n y_n(i) = L_{n+1} x_{n+1}(i) + V_D y_D(i) - L_D x_L(i) \quad (8)$$

$$y_n(i) = \frac{\alpha_n(i) x_n(i)}{\sum_i \alpha_n(i) x_n(i)} \quad (9)$$

回収部と同様に、(9)式を(8)式に代入して、線形化すれば次式が与えられる。

$$X_0(i) = X_s(i) \quad (10)$$

$$X_{n+1}(i) = (R_{n+1}+1)\alpha_n(i)X_n(i) - \gamma(i)\sum_i \alpha_n(i)x_w(i)X_n(i) \quad (11)$$

$$x_n(i) = \frac{x_w(i)X_n(i)}{\sum_i x_w(i)X_n(i)} \quad (12)$$

ここで、 R_n 、 $\gamma(i)$ は次式で定義される。

$$R_n = \frac{L_n}{V_D - L_D} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \gamma(i) &= \frac{V_D y_D(i) - L_D x_L(i)}{(V_D - L_D)x_w(i)} \\ &= \frac{x_F(i) - W x_w(i)}{(1-W)x_w(i)} \end{aligned} \quad (14)$$

回収部の計算から原料供給段上の演算子 $X_s(i)$ が与えられ、回収部と同様にして、各段の比揮発度 $\alpha_n(i)$ および塔内組成 $x_n(i)$ が(10)、(11)、(12)式により、逐次求められる。

2.3. 第2塔回収部

第2塔は回収部のみから構成され、第1塔の回収部の解析がそのまま適用できる。

$$X_0^*(i) = 1 \quad (15)$$

$$X_{s+1}^*(i) = (R_{s+1}^*-1)\alpha_s^*(i)X_s^*(i) + \sum_i \alpha_s^*(i)x_{w,i}^*(i)X_s^*(i) \quad (16)$$

$$x_s^*(i) = \frac{x_w^*(i)X_s^*(i)}{\sum_i x_w^*(i)X_s^*(i)} \quad (17)$$

$$\text{ただし、} R_s^* = L_s^*/W^* \quad (18)$$

3. 自由度について

蒸留計算に先立ち、まず自由度について考察し、あらかじめ分離条件として与えることのできる変数の個数を明らかにしよう。Conventional column においては、原料の組成および熱的供給状態 (q の値) が定められた時、自由度は4個であることが明らかにされている⁹⁾。この事実を用いて、Fig. 1 に示した2塔系共沸蒸留システムの場合の自由度は次のようにして求めることができる。まず第1塔は Conventional column と同じであるから自由度は4個である。一方第2塔は Conventional column の回収部と考えることができる。すなわち、濃縮部の段数がゼロの Conventional column に相当し、自由度は1つ少なく、3個となる。共沸剤は、デカンターに供給する場合と原料と共に供給する場合があることを先に述べたが、いずれにせよ共沸剤供給量は

1個の自由度である。したがって、システム全体として8個の自由度を持つことがわかった。

4. 塔頂における境界条件

第1塔の塔頂から出る蒸気は沸点にあり、コンデンサーで凝縮されてデカンターに入る。この時、デカンターの温度は沸点ではなく、通常はそれよりも低い温度に保たれる。

従来の研究のうちの多くは¹⁾³⁾⁵⁾、沸点とデカンター温度における両者の溶解度曲線の原理的役割の差を考慮しておらず、両者の溶解度曲線が混同して使われており、塔頂の境界条件に不明瞭な点が多い。

そこでいま、AとBの2成分をC成分を共沸剤として分離する場合の1液相還流プロセスおよび2液相還流プロセスについて、第1塔および第2塔の塔頂における境界条件を、Fig. 2に基づいて考えてみよう。Fig. 2に、第1塔の引出組成をa点、原料供給段上の組成をb点、第2塔の引出組成をg点で示し、沸点とデカンターの温度における溶解度曲線をそれぞれ曲線d'd e'e'および

およびc''c'c f f'f''で示した。

4.1. 1液相還流プロセス

デカンターからの還流液が共沸剤相のみで分離できる場合で、第1塔の濃縮部の蒸留曲線は曲線bcで示され、C点の組成は第1塔への還流液である共沸剤相の組成を示す。この時大切なことは、C点はデカンターの温度における溶解度曲線を越えることは許されない。もし、越えれば、以下に示す2液相還流プロセスとなる。一方、第2塔への還流液、すなわちB相の組成はf点で示され、曲線fgが第2塔の蒸留曲線となる。

4.2. 2液相還流プロセス

デカンターからの還流液として、共沸剤相とB相との混合物を還流する場合である。このとき、2つのケースがある。

i) 第1塔の濃縮部の上方の段上の液が2液相となる場合である。この時の第1塔の濃縮部の蒸留曲線は、bcd'd'e e'であり、d'd'e e'間で段上の液は2液相となる。第1塔の塔頂から出た蒸気は凝縮され、デカンターに入って、c''点の共沸剤相とf''点のB相の2

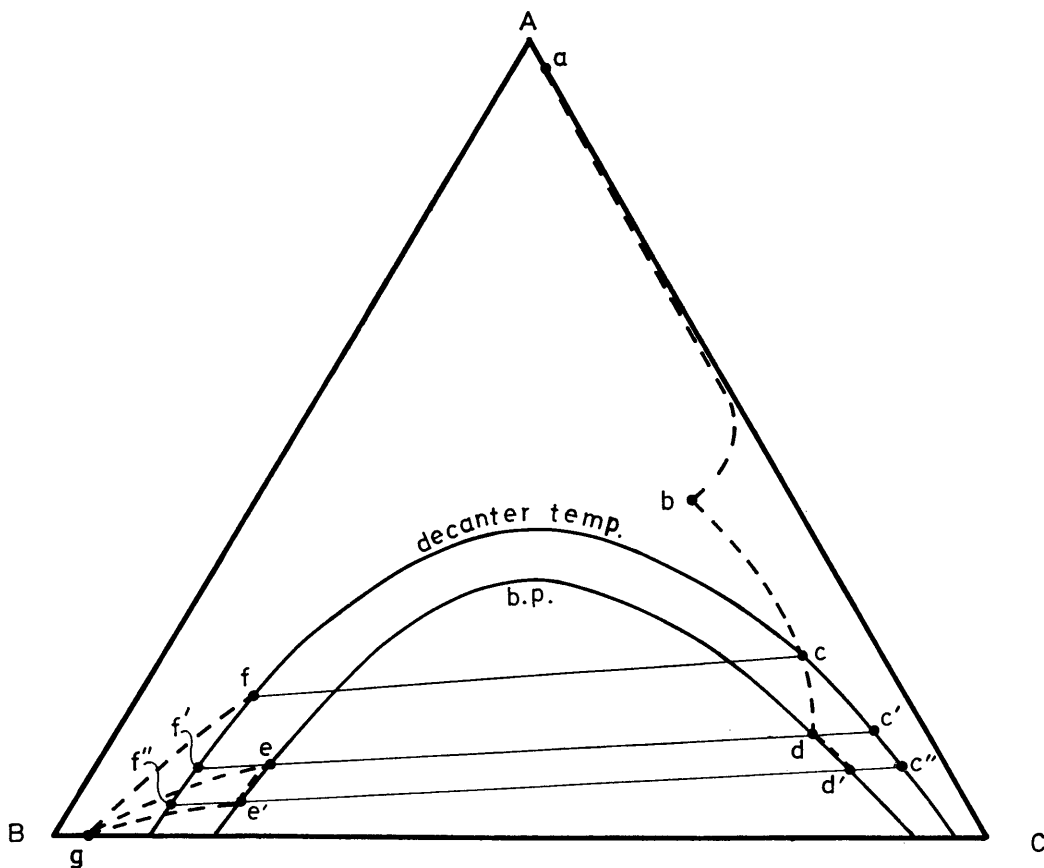


Figure 2. A graphical representation of distillation curves for three cases of boundary conditions at column top.

液相に分かれる。そして、 d' 点が第1塔への還流液組成を示し、共沸剤相とB相との混合割合は、テコの原理に従って、 $\overline{d'f''}$ 対 $\overline{d'c''}$ で与えられる。一方、第2塔への還流液組成は e' 点で示され、 $\overline{e'c''}$ 対 $\overline{e'f''}$ の混合割合となる。

ii) 第1塔の濃縮部の蒸留曲線が bcd の場合で、デカンター温度における溶解度曲線を横切るが、沸点における溶解度曲線を越えないケースである。このとき、 c' 点と f' 点でデカンター内の2液相の組成が与えられ、第1塔への還流液組成は d 点、第2塔へのそれは e 点で与えられる。もちろん、還流液の混合割合はi)のケースと同様にテコの原理によって決められる。

以上、共沸蒸留操作における塔頂およびデカンター周辺における境界条件は3つのケースに分類できることを明らかにした。

5. 2液相領域での活量係数の決定法と蒸留計算法

第1塔の濃縮部の上方が2液相領域に入る場合、(8)式で与えられる操作線は、2つの液相の混合物の組成 $x_n(i)$ (見掛けの組成)に関する物質収支式であり、一方、(9)式の気液平衡関係式は、どちらか1つの液相の組成 $x_n(I, i)$ または $x_n(II, i)$ (真の組成)に関する式となる。したがってこのままでは単純に(10), (11), (12)式のように線形変換ができない。しかし、気液平衡関係式を見掛けの組成 $x_n(i)$ と見掛けの比揮発度 $\alpha_n(i)$ で表現することが可能ならば、たとえ、2液相領域でも、前述の基礎式はそのまま適用できるはずである。

互に平衡にある両相の化学ポテンシャルは等しい。すなわち、 $\gamma_n(I, i)x_n(I, i) = \gamma_n(II, i)x_n(II, i)$ である。また、化学ポテンシャルの等しい2相に対する平衡蒸気組成は等しい。この事実を用いて、見掛けの組成に対する化学ポテンシャルを $\gamma_n(i)x_n(i) = \gamma_n(I, i)x_n(I, i)$ と定義し、 $\gamma_n(i) = \gamma_n(I, i)x_n(I, i)/x_n(i)$ で求めた見掛けの活量係数を導入してみよう。

この見掛けの活量係数とその時の温度における蒸気圧を用いて、見掛けの比揮発度 $\alpha_n(i)$ を求めて、(9)式から $y_n(i)$ を求めた時、得られた値は2相に互に平衡な蒸気組成と一致するはずである。したがって、見掛けの活量係数を上記の如く定義したことにより、見掛けの気液平衡関係を(9)式で与えることができた。このように活量係数の算出のみに注意すれば、2液相領域の蒸留計算も1液相領域のそれと全く同一に取扱うことができるのである。

6. 設計問題の解法

先に自由度はシステム全体で8個あることを示した。

これらの自由度は以下の如く満たすのが設計問題を解くのに最適と考えられる。すなわち、第1塔に全成分の缶出量 $W^*x_w(i)$ と回収部の還流比 R^0 を与え、第2塔にAB成分の缶出量 $W^*x_w^*(A)$ および $W^*x_w^*(B)$ と回収部の還流比 R^* を与えて、7個の自由度を満たし、もう1個をシステム全体の全段数を最小にする最適原料供給段決定条件によって満たすのである。以下、解法を計算の手順に従って示しておく。

i) 第1塔において、単位原料供給量に対して、原料供給状態 q 、各成分の缶出量 $W^*x_w(i)$ 、回収部の還流比 R^0 を与え、 W 、 L_D 、 V_D を物質収支から算出する。

ii) (3), (4), (5)式を用いて塔底から各段の $\alpha_s(i)$ 、 $x_s(i)$ を求め、AB成分の段上の液組成比が原料の液組成比をオーバーするまで繰返し、回収部の段数 S の第0近似値を求める。

iii) 次に濃縮部の計算に移り、(10), (11), (12)式を用いて逐次、 $\alpha_n(i)$ 、 $x_n(i)$ を求め、4.に示した塔頂の境界条件にしたがって、Fig. 2の c 点、 d 点または d' 点にて、 $x_n(i)$ が到達するまで続け、濃縮部の段数 N を決定する。そして、溶解度曲線とタイラインを用いて、第1塔および第2塔への還流液組成 $x_L(i)$ 、 $x_L^*(i)$ を求める。

iv) 次に第2塔の計算を行なう。すなわち、与えられたAB成分の缶出量 $W^*x_w^*(i)$ 、還流比 R^* を用いて、共沸剤の缶出量 $W^*x_w^*(e)$ を仮定し、 V_D^* 、 L_D^* を物質収支から算出する。

v) 塔底から、(15), (16), (17)式を用いて、逐次、 $\alpha_s^*(i)$ 、 $x_s^*(i)$ を計算し、AB成分の $x_s^*(i)$ の比が $x_L^*(i)$ のそれを越えるまで繰返し、第2塔の段数 S^* の第0近似値を求める。

$$\text{vi) 次式から求めた } y_D^*(i) \text{ は,} \\ y_D^*(i) = \frac{\alpha_S^*(i)x_w^*(i)X_S^*(i)}{\sum_i \alpha_S^*(i)x_w^*(i)X_S^*(i)} \quad (19)$$

第2塔全体の物質収支から求めた $y_D^*(i)$ の値と一致しなければならぬという、いわゆる“Matching”の条件を満足しなければならない。(19)式を変形して、

$$\frac{y_D^*(i)}{x_w^*(i)} = \frac{\alpha_S^*(i)X_S^*(i)}{\sum_i \alpha_S^*(i)x_w^*(i)X_S^*(i)} \quad (20)$$

また、第2塔全体の物質収支式を変形すれば次式がえられる。

$$W^*x_w^*(i) = \frac{L_D^*x_L^*(i)}{1 + \frac{V_D^*y_D^*(i)}{W^*x_w^*(i)}} \quad (21)$$

したがって、(20), (21)式を用いて、あらかじめ与えられなかった $W^*x_w^*(e)$ の修正を行ない、再び、v), vi)

の計算を行ない段数 S^* のさらによい近似値を算出し、 $W^*x_W^*(e)$ の値および S^* の値が所定の精度内で収束するまでこの操作を繰返す。

vii) 次にシステム全体の全段数を最小にする最適原料供給位置の決定条件を満たすために、第1塔の回収部の段数 S を第0近似値の周辺で種々変化させ、上に示した方法によって第1塔および第2塔の蒸留計算を行ない $N+S+S^*$ が最小とする解を求める。実際には3つの異なる S に対して、それぞれ、 $N+S+S^*$ を求め、 S , vs. $N+S+S^*$ を2次式で曲線近似し、 $N+S+S^*$ の最小値を与える S を求める操作を繰返す。

viii) 最後に、共沸剤供給量を次式から求める。

$$F_2 = Wx_W(e) + W^*x_W^*(e) \quad (22)$$

7. 操作問題の解法

先に述べたように、操作問題とは各塔の段数 N , S , S^* および操作条件 R^0 , R^* , W , W^* , F_2 が与えられたときの末端組成 $x_W(i)$, $x_W^*(i)$ を求める問題であり、既設の蒸留塔を運転解析し、より良い操作条件を求めようとする時の問題である。

8個の自由度は、第1塔に N , S , R^0 , W_1 を与え、第2塔に S^* , R^* , W^* を与える。更に、もう1つの自由度は F_2 によって満たされる。

i) 3成分系では、デカンター内の組成は溶解度曲線とタイラインによって決められるので、2相のうちどちらかの相の任意の成分の組成を1つ与えれば、全組成は決まってしまう。そこで、いま、デカンター内の k 成分の共沸剤相の組成を仮定して、4.で述べた条件にしたがい、還流液組成 $x_L(i)$, $x_L^*(i)$ を求め、そして物質収支より L_D , L_D^* , V_D , V_D^* を求める。

ii) まず第2塔の計算を行なう。ひとまず $x_W^*(i)$ の初期値として $x_W^*(i) = x_L^*(i)$ とおき、(15), (16), (17)式を用いて、各段の $\alpha_s^*(i)$, $x_s^*(i)$ を計算する。そして第2塔の物質収支式を変形して θ_1 , θ_2 を導入した次式

$$x_W^*(i) = \frac{L_D^*x_L^*(i)}{W^* + \theta_1 V_D^* \frac{y_D^*(i)}{x_W^*(i)}} \quad (23)$$

$$y_D^*(i) = \frac{L_D^*x_L^*(i)}{V_D^* + \theta_2 W^* \frac{x_W^*(i)}{y_D^*(i)}} \quad (24)$$

と塔頂での matching の式、すなわち(20)式を $\sum_i x_W^*(i) = 1$ および $\sum_i y_D^*(i) = 1$ の条件式に代入し、 θ_1 , θ_2 を求め、再び(23), (24)式を用いて $x_W^*(i)$, $y_D^*(i)$ の修正値を求める。そして、 θ_1 , θ_2 が1.0に収束するまでii)の計算を繰返す。この結果、 $y_D^*(i)$, $x_W^*(i)$ が求まったことになる。

iii) 次にデカンターのまわりの物質収支および2塔系全体の物質収支である次式から第1塔の塔頂蒸気組成 $y_D(i)$ および缶出組成 $x_W(i)$ をそれぞれ算出する。

$$y_D(i) = \{L_D x_L(i) + L_D^* x_L^*(i) - V_D^* y_D^*(i)\} / V_D(i \neq e) \quad (25)$$

$$x_W(i) = \{x_F(i) - W^* x_W^*(i)\} / W(i \neq e) \quad (26)$$

$$y_D(e) = \{L_D x_L(e) + L_D^* x_L^*(e) - V_D^* y_D^*(e) - F_2\} / V_D \quad (27)$$

$$x_W(e) = \{x_F(e) - W^* x_W^*(e) + F_2\} / W \quad (28)$$

なお、共沸剤が原料と共に供給される時、(27), (28)式中の F_2 をゼロとする。

iv) iii) から求めた $x_W(i)$ を用いて、第1塔の塔底から、(3), (4), (5)式で回収部、(10), (11), (12)式で濃縮部の計算を行ない、次式を用いて塔頂蒸気組成 $y_D^0(i)$ を求める。

$$y_D^0(i) = \frac{\alpha_N(i)x_W(i)X_N(i)}{\sum \alpha_N(i)x_W(i)X_N(i)} \quad (29)$$

v) ここで求めた $y_D^0(i)$ と(25), (27)式から求めた $y_D(i)$ と一致しなければならない。この両者の誤差を次式で与える。

$$\varepsilon = \sum_i |y_D(i) - y_D^0(i)| \quad (30)$$

ここに導入した ε は i) で仮定したデカンター内の k 成分の共沸剤相の組成の初期値が正しかったどうかを判定するためのパラメーターであり、 ε をゼロとするところが真の解を与えることは明らかであろう。いろいろ仮定値を変えて、それぞれ ε を求め、Fig. 4 に示したようにプロットし、最小の ε を与える時をもって解が得られたとする。

以上、操作問題に対する解法をデカンター内の k 成分の共沸剤相の組成とパラメーター ε の関係から求める方法を示したが、その他に考えられうる方法はいくらでもある。しかし、塔頂からの露点計算は沸点計算に較べてはるかに煩雑であること、塔頂では4.で示した境界条件を満足しなければならないこと、仮定値は1個であることが望ましいこと、蒸留計算の試行計算が楽なほど良いこと(上記の方法ではii)で、計算の楽な第2塔で試行法が用いられているのみ)などの点を考慮すると、上に示した方法が最も簡便な方法であると考えられる。

8. 計算例

iso-propyl alcohol (A成分) と water (B成分) の共沸混合物(共沸組成は isopropyl alcohol 68.54 mole%) を di-iso-propyl ether (C成分) を共沸剤として、1液相還流プロセスにより分離する場合の設計問題および操作問題を解いてみよう。

Table 1. Given values and calculated results of a sample calculation

		Design problem			Operation problem		
Degrees of freedom		$W_{x_W}(A)=0.68539 \quad W_{x_W}(B)=0.000005$			$W=0.6854055 \quad W^*=0.3146 \quad N=5$		
		$W_{x_W}(C)=0.000005 \quad R^\circ=5.4 \quad R^*=1.5$			$S=14 \quad S^*=4 \quad F_2=5.5 \times 10^{-6}$		
		$W^*x_{W^*}(A)=0.00001 \quad W^*x_{W^*}(B)=0.314595$			$R^\circ=5.4 \quad R^*=1.5$		
Results		$N=5 \quad S=14 \quad S^*=4 \quad F_2=5.46 \times 10^{-6}$					
	<i>i</i>	A	B	C	A	B	C
1-st Column	x_W	0.999986	0.000007	0.000007	0.999963	0.000029	0.000008
	y_D	0.1708	0.2173	0.6119	0.1684	0.2157	0.6159
	x_L	0.1907	0.1261	0.6832	0.1881	0.1243	0.6876
2-nd Column	x_{W^*}	0.000032	0.999967	0.000001	0.000063	0.999936	0.000001
	y_{D^*}	0.1391	0.8485	0.0124	0.1376	0.8502	0.0122
	x_{L^*}	0.0464	0.9495	0.0041	0.0459	0.9500	0.0041

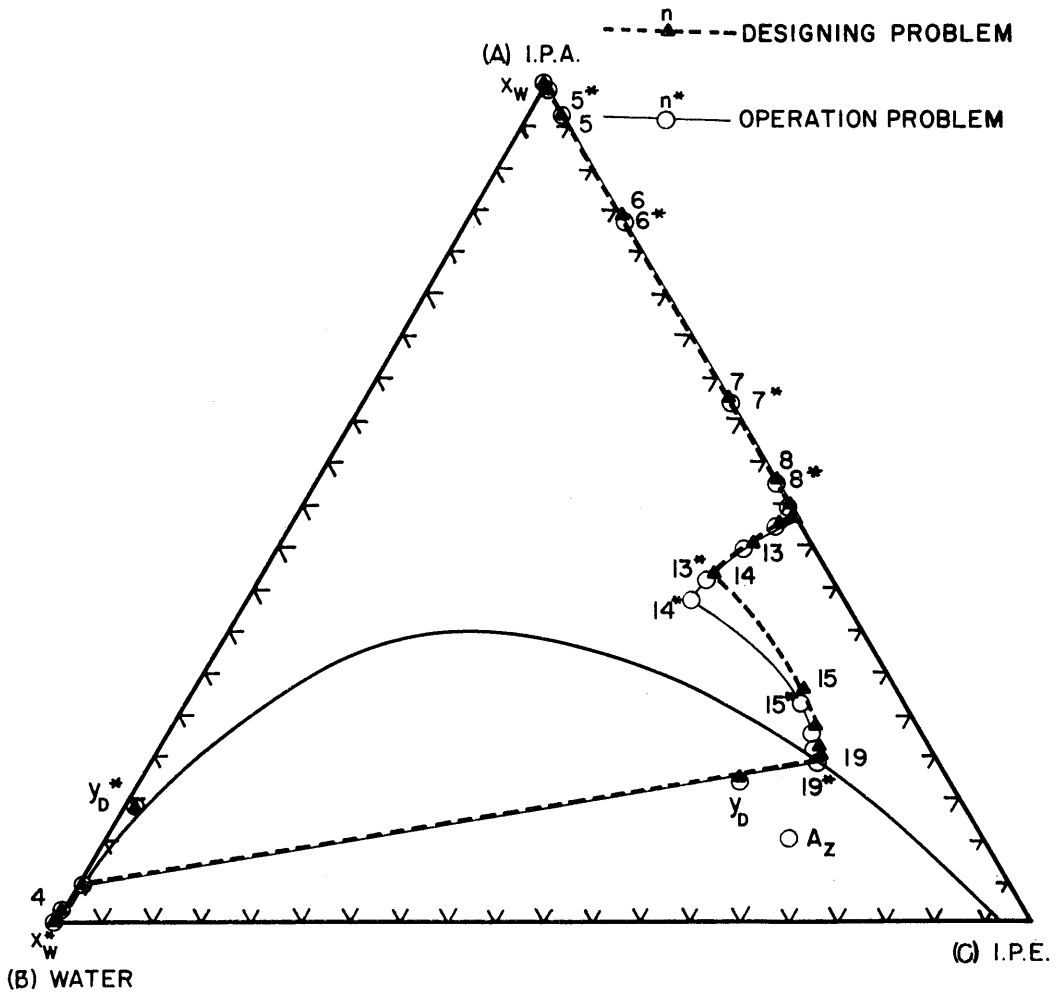


Figure 3. The calculated results of the distillation curves of a sample calculation

原料は $q=1$, $x_F(A)=0.6854$, $x_F(B)=0.3146$, $x_F(C)=0$, で供給されるものとする。設計問題の7つの自由度および、操作問題の8つの自由度を **Table 1** に示した如く満たし、それぞれの解を求めた結果を **Table 1**, **Fig. 3**, **Fig. 4** に示した。なお、計算に用いた気液平衡関係式¹⁰⁾の定数および溶解度曲線とタイラインの多項式を **Table 2** に示した。デカンターの温度を 25°C とし、気液平衡データおよび沸点における溶解度データは文献(11)より、 25°C における溶解度データは文献(12)より求めた。

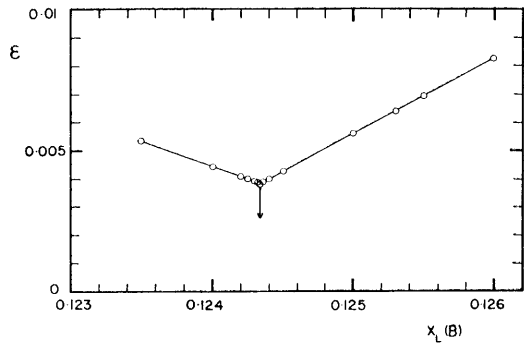


Figure 4. The relationship between ε and $x_L(B)$ of a sample calculation.

Table 2. Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium relationships for a sample calculation.

Vapor-liquid equilibrium constants			
$\omega_{112}=1042$	$\omega_{122}=656$	$\omega_{113}=817$	$\omega_{133}=1293$
$\omega_{223}=1878$	$\omega_{233}=1504$	$\omega_{123}=3161$	
Coefficients of Antoine equation			
	a	b	c
A	8.96567	-2063.43	256.570
B	8.08289	-1738.55	234.229
C	6.83726	-1166.92	227.375
Polynomial approximation of mutual solubility			
$x_L(A)=b_1+b_2x_L(B)+b_3x_L(B)^2+b_4x_L(B)^3+b_5x_L(B)^4+b_6x_L(B)^5$			
$b_1=-0.082934$	$b_2=2.974665$	$b_3=-7.406213$	$b_4=8.849620$
$b_5=-6.043986$	$b_6=1.709072$		
Polynomial approximation of tie line at 25°C			
$x_L^*(B)=t_1+t_2x_L(B)+t_3x_L(B)^2+t_4x_L(B)^3$			
$t_1=1.004293$	$t_2=-0.591091$	$t_3=1.417021$	$t_4=-1.398459$

9. あとがき

共沸蒸留システムは種々の蒸留系によって、それぞれ異ったシステムがとられるが、基礎となるところはいずれも共通であると考えられる。従来、不明瞭のまま残されていた塔頂境界条件を3ケースに分類して明らかにすると共に、非分配成分に対する問題を逐次反復法により解決を計り、設計問題および操作問題の解法を1液相還流プロセスおよび2液相還流プロセスのいずれにも適用可能な一般化法を示した。

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to the National Research Council of Canada for financial support.

NOTATION

F_2 =feed moles of entrainer per unit feed
 L =molal flow rate of liquid per unit feed
 q =thermal factor of column feed
 R =modified reflux ratio in the enriching section of the 1-st column, defined by Eq. (13)
 R° =reflux ratio in the stripping section of the 1-st column
 R^* =reflux ratio in the stripping section of the 2-nd column
 V =molal flow rate of vapor per unit feed
 W =bottom product of the 1-st column per unit feed

W^* =bottom product of the 2-nd column per unit feed

$X_n(i)$ =functions defined by Eqs. (10) and (11)

$X_s(i)$ =functions defined by Eqs. (3) and (4)

$X_s^*(i)$ =functions defined by Eqs. (15) and (16)

$x(i)$ =liquid mole fraction of i -th component

$y(i)$ =vapor mole fraction of i -th component

Greek symbols

$\alpha(i)$ =relative volatility of the i -th component

$\gamma(i)$ =activity coefficient of the i -th component

ϵ =parameter defined by Eq. (30)

$\eta(i)$ =modified product composition of the i -th component, defined by Eq. (14)

θ_1, θ_2 =correction parameter, defined by Eqs. (23) and (24) respectively

Subscripts

I, II=kind of layer in the column

D =product from the column top

e =entrainer component

F =raw material

i, j, k =kind of component

L, L^* =reflux flow from the decanter to 1-st column and to 2-nd column respectively

N =total number of plates in the enriching section of the 1-st column

n = n -th plate from feed plate in the enriching section of the 1-st column

S, S^* =total number of plates in the stripping section of the 1-st column and of the 2-nd column respectively

s = s -th plate from bottom in the stripping section

W =product from the column bottom

Upperscripts

$^\circ$ =stripping section of the 1-st column

$*$ =2-nd column

REFERENCES

- 1) Robinson C. S., Gilliland E. R., Element of Fractional Distillation, 4-th Edn., McGraw-Hill (1950)
- 2) Yorizane M., Sadamoto S., Kagaku Kogaku **27**, 535 (1963)
- 3) Yamada I., Sugie A.H., Abe K., Kagaku Kogaku **31**, 395 (1967)
- 4) Yorizane M., Yoshimura S., Hase S., Kagaku Kogaku **29**, 229 (1965)
- 5) Yamada I., Abe K., Mihara Y., Kogyo Kagaku Zasshi **71**, 81 (1968)
- 6) Sugie A.H., Yamada I., Kagaku Kogaku **31**, 1190 (1967)
- 7) Lewis W. K., Matheson G. L., Ind. Eng. Chem. **24**, 494 (1932)
- 8) Thiele E. W., Geddes R. L., Ind. Eng. Chem. **25**, 289 (1933)
- 9) Acrivos A., Amundson N.R., Chem. Eng. Sci. **4**, 29 (1955)
- 10) Yamada I., Yoshida T., Haruyama S., Kagaku Kogaku **25**, 158 (1961)
- 11) Yorizane M., Yoshinura S., Yamamoto T., Kagaku Kogaku **31**, 451 (1967)
- 12) Frere F. J., Ind. Eng. Chem. **41**, 2365 (1949)