ペトリュークおよび2塔システムによる抽出蒸留計算

頼実 正弘^{*1)}, 吉田 英人^{*1)}, 川崎 修司^{*2)}, Nonot Soewarno^{*1)}

省エネルギーに対し有効なペトリュークシステムおよび通常用いられている2塔システムに関し、アセトン・メタノール・水系に対する抽出蒸留計算を緩和法を用いて行い、両者の分離特性を比較検討した。その結果ペトリュークシステムを抽出蒸留に適用するとメタノールの純度が低くなるという点より不適当であることが確認された。またペトリュークシステムの第1塔における原料供給段付近で温度逆転が存在し、この逆転温度幅は循環水温度を低下させるほど小さくなることおよびメイクアップの水量、循環水量に関しては最適値の存在することが明らかとなった。

1. 緒 言

複数の蒸留塔がリサイクルループで結合されているいわゆる蒸留塔システムの計算に関して、石川ら²⁾、定本ら⁷⁾の2塔を用いたアセトン・メタノール・水系に対する検討がある。一方山田ら⁹⁾は、ペトリュークによって提案されたシステム（以後本報ではペトリュークシステムとよぶ）を用いて、炭化水素系に対する数値計算を行っている。その結果ペトリュークシステムの方が2塔の場合より約20%程度の省エネルギーになると報告しているが、ペトリュークシステムの抽出蒸留に対する適用性に関しては、今まで検討されていなかった。

本報では、ペトリュークおよび2塔システムについて、アセトン・メタノール・水系に対する抽出蒸留計算を緩和法を用いて行い、両方法による分離特性、熱負荷等を比較し、抽出蒸留に対するペトリュークシステムの適用性について検討した。

2. ペトリュークおよび2塔システムの流れ図

ペトリュークおよび2塔システムの流れ図を Fig. 1 に示す。上はペトリュークの場合を、下は2塔の場合であり、ペトリュークの場合は、原料は1より入り、メイクアップの水は7より、また循環水は6の経路を通して第1塔へ経路8により供給される。アセトンは2から、メタノールは5から回収されるようになっており、第3塔は分離を良くするために設けたものである。次に2塔システムの場合は Fig. 1 の下図に示されるように、原料は1から、メイクアップの水は6より、循環水は5の経路を通ることになり、2ではアセトンが、3ではメタノールが回収されることになる。ただし、図中で N_i , R_i , Q_{Ri} , Q_{Ci} は第 i 塔の段数、環流比、リボイラー熱負荷、コンデンサーにおける除去熱を示す。

3. 基礎式および計算手順

一般段の液相における濃度変化は Eq. (1) で表現される。

$$x_{ij}^{(n+1)} = x_{ij}^{(n)} + \mu_{ij}^{(n)} \left[\{V_{j+1}y_{ij+1}^{(n)} + L_{j-1}x_{ij}^{(n+1)} + F_jz_{ij}\} - \{(V_j + W_j)y_{ij}^{(n)} + (L_j + U_j)x_{ij}^{(n)}\} \right] \quad (1)$$

また上式中の j 段 i 成分の緩和係数は次式で示される。

$$\mu_{ij}^{(n)} = \frac{\Delta t_{ij}^{(n)}}{H_{ij}L} \quad (2)$$

昭和54年7月3日受理

^{*1)} 広島大学工学部化学工学科 (730 広島市中区千田町3-8-2)

^{*2)} 三井石油化学株式会社大竹工場 (740 山口県玖珂郡和木町)

Fig. 1 Petlyuk System and Two Column System

ただし Eqs. (1), (2) で上の添字 $n, n+1$ は時刻 $t, t+\Delta t$ の状態を表わす。Eq. (2) を用いての緩和係数の決定には、 Δt 時間内に j 段に流入または流出する成分 i のモル量が j 段上に滞留する成分 i のモル量より少ないようにするという斎藤⁸⁾の手法を用い、また気・液流量の計算に際し熱収支を考慮して計算を行った。気・液平衡関係は Eq. (3) で表わされるウィルソン式を用いた。

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^N \left[\frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \right] \quad (3)$$

Eq. (3) を使用した気・液平衡の推算値は、越智ら³⁾の実験値とほぼ一致した。なおアセトン・メタノール・水系に対する使用物性値を Table 1^{1), 6)} に示す。

また Eq. (4) は成分 i の全段における収束判定値式、Eq. (5) は全段、全成分に対する定常性判定値式、Eq. (6) は熱収支判定値式である。

Table 1 Physical Properties
(Acetone (1)—Methanol (2)—Water (3) system)

Wilson's Constant					
$A_{11}=1.000$ $A_{21}=0.9075,$ $A_{31}=0.4064,$	$A_{12}=0.5352,$ $A_{22}=1.000,$ $A_{32}=1.0118,$	$A_{13}=0.1692$ $A_{23}=0.4812$ $A_{33}=1.000$			
	Antoine's Constant			Boiling Point	Heat of Vaporization
	A_i	B_i	C_i	T_B ($^{\circ}\text{C}$)	λ_i (cal/g·mol) at B. P.
Acetone	7.0245	1,161.0	224.0	56.2	6,940.0
Methanol	7.8786	1,473.1	230.0	64.6	8,430.0
Water	7.9668	1,668.2	228.0	100.0	9,117.0
	Constants for the Equation $C_{pv}=\alpha+\beta T+\gamma T^2$			Liquid Heat Capacity C_{pLi} (cal/g·mol $^{\circ}\text{K}$)	
	α	β	γ		
Acetone	5.3710	49.227×10^{-3}	-15.182×10^{-6}	31.3	
Methanol	4.3980	24.274×10^{-3}	-6.855×10^{-6}	18.1	
Water	7.2190	2.374×10^{-3}	0.267×10^{-6}	18.0

Fig. 2 Petlyuk System (C, D) and Two Column System (A, B)

$$\varepsilon_{1i} > \left| \frac{Fx_{Fi} - Dx_{Di} - Wx_{Wi}}{Fx_{Fi}} \right| \tag{4}$$

$$\varepsilon_2 > \sum_i \sum_j \left| \left(\frac{x_{ij}^{(n+1)} - x_{ij}^{(n)}}{x_{ij}^{(n+1)}} \right)^2 \right| \tag{5}$$

$$\varepsilon_3 > \left| \frac{(\text{heat in} - \text{heat out})}{\text{heat in}} \right| \tag{6}$$

緩和法では、実際のスタートアップの状態をある程度再現するといわれており、本計算において **Fig. 2** に示すように最初から最終状態 (B, D の図) で数値計算を行うと解が収束しなかつた。

そこで種々の計算を試みた結果、次のような計算手順を用いると解が収束することが判明した。

ペトリュークシステムの場合

(1) **Fig. 2** (C) のフローに対して、物質および熱収支が収束するまで計算する。ただし計算に際しては、最初に第2塔から計算し、次に第1塔に対して計算を行った。これは第2塔から計算した場合には、最初に経路 11 の液組成のみを仮定すればよいが、最初に第1塔から計算を行うと経路 10 の液組成と経路 12 の蒸気組成の二つを仮定しなくてはならず、そのため

に、解が収束しなかったからである。

(2) **Fig. 2(C)** の状態での計算で物質および熱収支が収束すれば、**Fig. 2(D)** の最終状態で物質および熱収支が収束するまでくり返し計算を行う。

2 塔システムの場合

(1) 各塔の段数，フィード位置，フィード量，留出量，還流比，溶剤フィードストリーム量，溶剤メイクアップ組成を与える。

(2) 各段の蒸気，液流量の仮定

(3) **Fig. 2(A)** に示される流れに対し第1塔, 第2塔と計算を行い熱および物質収支が収束すれば, **Fig. 2(B)** に示されるフローに対して再び計算をくり返す。

(4) **Fig. 2(B)** の状態で各塔, 段での物質および熱収支が満足されるまでくり返す。

ペトリュークおよび2塔システムにおいて使用したフローチャートを **Fig. 3** に示す。

4. 計算結果および考察

4.1 ペトリュークシステムの特徴

ペトリュークシステムは数組の構成ユニットの和から成り立つと考えることができる。**Fig. 4** は第2塔最下部領域の段数を増加させた場合、アセトン・メタノール・水の抜き出し位置 (**Fig. 4** 中で H, I, G に対応) における各成分の組成がどうなるかを計算したものである。計算条件は図中の上の部分に示しており、また原料供給条件はアセトン 75%, メタノール 25% とした場合である。最下部領域の段数を増加させると、抜き出し位置における各成分のモル分率は若干増加するが、メタノールの組成は約 40% 程度にしかならないことがわかる。なお **Fig. 1** に示したペトリュークシステムの $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ の領域についても同様の検討を試みたが、 B_4 領域の段数ほど顕

Fig. 4 Effect of Stage Number in Section B₄ on Liquid Composition (Petlyuk System)

Fig. 3 Flow Chart for Computer Calculation

Fig. 5 Liquid Composition Profile

Fig. 6 Effect of Temperature TA on Liquid Composition

著な影響は認められなかった。

Fig. 5 はペトリュークシステムの第2塔内部での液組成分布を示したものであり、水は塔底でほぼ 100%，アセトンは塔頂で 93% 程度となっているが、メタノールはサイドカット位置で約 40% 程度となっている。

Fig. 6 はペトリュークシステムにおいて循環水を冷却した場合に、その程度によりどのように抜き出し位置（図中の H, I, G の位置）における各成分の組成が変わるかを調べたものである。冷却水温度を 90°C より 20°C 程度まで変化させて計算したところ、各成分のモル分率はわずかながら上昇することがわかる。ただし計算条件としては図中の上に示したもので行ない、また原料供給条件は **Fig. 4** の場合と同一である。

Fig. 7 は上述の **Fig. 6** の計算において循環水温度を低下させた場合、ペトリュークシステム第1塔内部での温度分布を示したものである。図より原料供給段の直前と原料供給段間において温度逆転が生じており、温度逆転幅は循環水温度 90°C が最大で 70, 40, 20°C と低下するにしたがって小さくなることがわかる。また 3 段より 14 段まで、および 15 段より 20 段までの間の温度上昇率はかなり低く、この領域では着目成分の濃縮という点に関してあまり有効に作用していないことがわかる。

4.2 ペトリュークシステムと2塔システムの比較

Fig. 8 はペトリュークシステムの塔内液組成を3角図上にプロットしたものであり、第1塔は A, B, C, D, E, F, G の端末組

Fig. 7 Temperature Profile of Petlyuk System (First Column)

Fig. 8 Composition Profile (Petlyuk System)

成を、第2塔は C, D, E, F, H, I, G 点の端末組成を示す。この図よりアセトンおよび水の抜き出し位置 (**Fig. 8** の点 H, 点 G) はほぼ満足のいく位置に存在するが、メタノールの抜き出し位

Fig. 9 Composition Profile (Two Column System)

Fig. 10 Effect of the Amount of Make-up Water S on Liquid Composition

置 (点 I) ではかなりアセトンおよび水を含んでいることがわかる。一方 Fig. 9 は 2 塔システムにおいて、塔内液組成を Fig. 8 と同様に 3 角図上で表したものである。第 1 塔は端末組成として A, B, C, D 点に、第 2 塔は D, E, F 点に対応している。なお第 2 塔では、メタノールが塔頂でピークをつくらずに、塔頂より 3 段目程度でピークをつくったので、この位置よりメタノールを回収した。

Fig. 10 はペトリュークおよび 2 塔システムにおいて、メイクラップの水の量 S を変化させた場合、抜き出し位置における各成分の組成がどうなるかを示したものである。原料組成 (アセトン 75%, メタノール 25%) および第 1 塔と第 2 塔の段数を等しくして比較したものであり、計算条件は図上に示してある。破線は 2 塔システムの、実線はペトリュークシステムの場合を表す。メタノールに関しては 2 塔システムの場合 $S=0.05$ 程度でピークをつくるが、ペトリュークシステムの場合は $S=0.3$ 程度にピークが存在する。また水、アセトンのモル分率に関しては 2 塔の場合 $S=0.05$ 以上ではほぼ一定値を示すが、ペトリュークシステムの場合は S の増加と共に単調に組成が上昇することがわかる。

Fig. 11 は循環水量 W を変えた場合の両システムの抜き出し位置における各成分の組成変化を示したものである。アセトン・メタノールに関しては両システムとも原料供給量の 1.5 倍程度

Fig. 11 Effect of the Amount of Recycle Water W on Liquid Composition

Table 2 Values of Temperature for Each Stage

Petlyuk System				Two Column System			
First Column		Second Column		First Column		Second Column	
Stage No.	Temp. (°C)	Stage No.	Temp. (°C)	Stage No.	Temp. (°C)	Stage No.	Temp. (°C)
1	56.99	1	55.95	1	56.43	1	56.22
2	58.04	2	55.99	2	56.59	2	56.89
3	62.98	3	56.04	3	56.88	3	58.21
4	62.99	4	56.06	4	57.54	4	60.36
5	63.00	5	56.09	5	60.35	5	62.90
6	63.02	6	56.11	6	60.36	6	64.50
7	63.05	7	56.14	7	60.36	7	65.94
8	63.09	8	56.16	8	60.37	8	67.96
9	63.16	9	56.19	9	60.39	9	71.26
10	63.26	10	56.22	10	60.40	10	76.23
11	63.43	11	56.26	11	60.42	11	81.65
12	63.67	12	56.31	12	60.44	12	85.09
13	63.96	13	56.39	13	60.48	13	86.46
14	63.86	14	56.49	14	60.52	14	91.19
15	61.11	15	56.68	15	60.57	15	94.95
16	61.11	16	56.72	16	60.65	16	97.50
17	61.11	17	56.92	17	60.75	17	98.89
18	61.12	18	57.54	18	60.86	18	99.53
19	61.13	19	60.17	19	60.86	19	99.81
20	61.10	20	60.29	20	59.79	20	99.93
		21	60.57	21	59.80	21	99.97
		22	61.25	22	59.83	22	99.99
		23	63.08	23	59.87	23	99.99
		24	67.17	24	59.97	24	100.00
		25	72.63	25	60.18	25	100.00
		26	77.81	26	60.87		
		27	85.20	27	64.13		
		28	93.56	28	77.88		
		29	98.10				
		30	99.53				
		31	99.89				
		32	99.97				
		33	100.00				

が最適であることがわかる。また水に関しては両システムとも Wが1 以内が良く、この値をこえると水のモル分率は低下する。よってアセトン・メタノール・水の抜き出し位置における各成分のモル分率を考慮した場合、両システムとも W=1~1.5 程度が最適であるといえる。

Table 2 はペトリュークおよび2 塔システムの各塔内部での温度分布計算結果を示したものである。両システムとも第2 塔の塔頂と塔底の温度差は約 45°C と等しくなっている。一方第1 塔の温度差は、2 塔システムの場合 21.4°C であるのに対し、ペトリュークシステムでは 4.1°C しかついていないことがわかる。このことよりペトリュークシステムの第1 塔はアセトン、メタノールの分離に対して2 塔システムほど有効には作用していないことがわかる。

Table 3 はペトリューク および2 塔システムの計算結果のうち、抜き出し位置における回収成分のモル分率の和が最大となったものを比較した結果である。計算はいずれのシステムについても2 塔の段数および原料供給条件を等しくして行った。製品液組成はペトリュークシステムの場合アセトン 93.5 %、メタノール 38.8%、2 塔システムの場合アセトン 93.9%、メタノール 83.1% である。一方、払出液についての分離特性を粉体工学で扱われているニュートン効率を用いて表すと、ペトリュークシステムの場合アセトン 0.846、メタノール 0.533 に対し、2 塔システムではアセトン 0.788、メタノール 0.935 である。またリボイラーに必要な熱負荷はペトリュークシステ

ムの場合、1 mol 当り 21,420 cal、2 塔システムの場合 27,790 cal となり、熱負荷に関しては 20% 程度ペトリュークシステムの方が2 塔システムより節約できるが、メタノールの分離が悪いので抽出蒸留には不適當であるといえる。

またペトリュークシステムのメタノール回収位置のあとに、もう1 塔設け Fig. 1 の上の図のようにし、原料供給状態およびリボイラーの熱負荷を両システムとも等しくして計算を行ってみても、ペトリュークシステムのメタノール回収位置でのモル分率が 0.774 程度であり、2 塔システムよりもまだメタノールの分離が悪いことがわかった。なお本報ではアセトン・メタノール・水系について調査したものであるが、他の系に対する両システムの比較は今後の検討を要する。

5. 結 論

(1) アセトン・メタノール・水系に対する抽出蒸留計算をペトリュークシステムおよび2 塔システムに関して緩和法を用いて検討した結果、ペトリュークシステムは抽出蒸留に対しメタノールの分離が悪いという点から不適當であることが明らかとなった。

(2) ペトリュークシステムの第1 塔内部での塔頂および塔底間の温度差は2 塔システムの場合よりかなり低く、このことがアセトン・メタノールの分離を悪くしている。

(3) ペトリュークシステムの第1 塔において、原料供給段の直前と原料供給段間において温度逆転が存在し、この逆転温

Table 3 Calculated Results

	Petlyuk System	Two Column System
System Flow	N1=20 N2=33	N1=28 N2=25
Total Stage Number	53	53
Feed Composition	Acetone 75% Methanol 25%	Acetone 75% Methanol 25%
q value, Temp. (Feed)	1, 55.5°C	1, 55.5°C
Solvent Composition	Water 100%	Water 100%
q value, Temp. (Solvent)	1.158, 20°C	1.158, 20°C
Liquid Composition (Product)	Acetone 93.5% Methanol 38.8%	Acetone 93.9% Methanol 83.1%
Newton Efficiency (Product)	Acetone 0.846 Methanol 0.533	Acetone 0.788 Methanol 0.935
Heat Required (Reboiler)	2.142×10 ⁴ cal/mol	2.779×10 ⁴ cal/mol

度幅は循環水温度を低下させるほど小さくできる。

(4) ペトリュークシステムおよび2塔システムにおいて、
メイクアップの水量および循環水量に関しては、最適値が存在
する。

Nomenclature

- H_j^L : liquid holdup (mol)
- L_j : liquid flow rate (mol/hr)
- N1, N2, N3 : number of plates (—)
- Q_R : heat required in a reboiler (cal/mol)
- Q_C : heat rejected in a condenser (cal/mol)
- q : q-value (—)
- R : reflux ratio (—)
- r_i : activity coefficient in liquid phase (—)
- t, Δt : time and time interval (hr)
- TA : temperature of the recycle water (°C)
- T_j : temperature (°C)
- U_j : liquid side-cut stream from stage j (mol/hr)
- V_j : vapor flow rate (mol/hr)
- W_j : vapor side stream from stage j (mol/hr)
- x_{ij} : composition of the i th component of the liquid leaving stage j (—)
- y_{ij} : composition of the i th component of the vapor leaving stage j (—)
- z_{ij} : composition of the i th component of the feed stream entering stage j (—)
- μ_{ij} : relaxation factor (hr/mol)
- A_{ij} : Wilson's constant (—)

- $\epsilon_{1i}, \epsilon_2, \epsilon_3$: tolerance errors (—)
- (Superscripts)
 - n = iteration number
 - o = initial value
- (Subscripts)
 - i = component number
 - j = stage number
 - F = refers to feed

References

1) Hirata, M., Ohe, S., Nagahama, K., "Densi Keisanki ni yoru Ki-eki Heiko Data", Koudansya (1975).
2) Ishikawa, T., Hirata, M., Syono, H., Kitamura, Y., Preprint of 8th autumn meeting of the Society of Chem. Eng. Japan, 170 (1974).
3) Ochi, K., Kojima, K., *Kagaku Kogaku*, **35**, 5, 583 (1971).
4) Petlyuk, F. B., Platonov, V. M., Avet'yan, V. S., Girsanov, I. V., *Khim. Prom.*, **40**, 445 (1964).
5) Petlyuk, F. B., Platonov, V. M., Avet'yan, V. S. *Khim. Prom.*, **42**, 8665 (1966).
6) Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", Third Edition, New York, McGraw-Hill (1977).
7) Sadamoto, S., Kodama, M., Yorizane, M., *Kagaku Kogaku*, **33**, 9, 557 (1969).
8) Saito, H., Ph. D. Thesis (Tohoku Univ.) (1975).
9) Yamada, I., Saito, H., *Kagaku Kogaku*, **34**, 11, 1192 (1970).

Summary

Extractive Distillation Calculation by Petlyuk and Two Column System

Masahiro YORIZANE^{*1)}, Hideto YOSHIDA^{*1)}, Syuji KAWASAKI^{*2)}
and Nonot SOEWARN^{*1)}

Extractive distillation calculations by Petlyuk and by two column system have been carried out in the acetone-methanol-water system. The relaxation method has been used for calculation and the Wilson equation has been used for estimating the vapor-liquid equilibrium.

In **Table 3**, the mole fraction of each component, Newton efficiencies and the heat required in the reboiler are compared for both systems under the same number of stages and feed composition. It has been found that the Petlyuk system is not suitable for extractive distillation, as the mole fraction of methanol at its stripping section is, at most, forty percent as shown in **Fig. 5**. In **Table 2**, the temperature at each stage of the Petlyuk system and that of the two column system are compared. The temperature difference between top and bottom

stages for the first column of the Petlyuk system is about 4°C; on the other hand, the difference is about 21°C for the two column system. The small temperature difference for the first column of the Petlyuk system makes it difficult to separate methanol from acetone. In the Petlyuk system, it is also found from **Figs. 6, 7** that the temperature inversion exists in the first column and this effect becomes smaller, and the mole fraction of each component becomes larger as the recycle water temperature becomes lower.

There are optimum values for make-up water and recycle water for the two systems which are shown in **Figs. 10, 11**. The optimum amounts of make-up water per mole of feed are 0.05 and 0.3 for the two column system and the Petlyuk system, respectively. The optimum amount of recycle water per mole of feed is 1.5 for both systems.

^{*1)} Faculty of Engineering, Hiroshima University (3-8-2, Naka-ku, Sendamachi, Hiroshima 730)

^{*2)} Mitsui Petrochemical Industries Co., Ltd.

Keywords

Extractive distillation, Petlyuk system, Relaxation method