Basic Analysis of Rectification Energy*

Yūzō Uruguchi**

(1) In the schematic arrangement of the reversible rectifying column, it is desirable that it resembles the actual column as nearly as possible and yet be clearly reversible.

(2) The deviation in the relationship between temperature and heat input or output of an irreversible column compared with that of a reversible column was examined. In the irreversible column m (< 1) and K (positive integer) were induced as parameters of the shape of the relationship between temperature and heat input or output.

(3) Fig. 8 illustrates graphically how the required work is increased from a reversible column to a vapor-recompression column. This suggests that the work of compression in a vapor-recompression column can be reduced by the following mean:

1) Reduction of the reflux ratio, 2) Use of a rectifying column equipped with a secondary still or a secondary condenser, or the use of successive rectifying columns, 3) Modification of the tower construction for larger heat transfer area, higher heat transfer coefficient and lower pressure drop through the column, 4) Recovery of mechanical energy from the excess vapor of the plant, 5) Improvement of the compressor efficiency.

(4) Table 2 shows numerically the difference in work balance between the steam heating process and the vapor recompression process. According to Table 2, the reflux condenser loss is recovered by the use of the vapor-recompression method. Next, in the case of the vapor-recompression process of the adiabatic column, the tower loss becomes the largest loss, and the adoption of a column equipped with a secondary still is a method which will further reduce the required work by reducing the tower loss. In the case of the vapor-recompression column equipped with a secondary still, the still loss becomes the largest loss. Consequently, Table 2 poses questions concerning the most effective type of tower construction which reduces the still loss and hence, reduces the required work.

精留は入熱と出熱をともなう分離操作であって、本質的にエネルギーの消費を要する。この研究は精留エネルギーを基礎的に解明することを目的とし、解析の基盤としては所期の分離を可逆的に最少仕事にて行なう仮想の精留塔である可逆精留塔をえらんだ。

まず可逆精留塔の模式図の明確化を計った後、可逆精留塔の温度対出入熱量関係を基準として、現実存在する不可逆精留塔の上記関係のずれを検討し、このずれを表現するために新たなパラメータの導入を行なった。

次いで不可逆塔の温度対出入熱量関係の図的解析によって蒸気圧縮式精留すなわち精留蒸気を圧縮してその凝縮潜熱をその精留装置の熱源として再利用する方式の所要仕事の削減策を導出した。最後に仕事収支分析を特定例につき行なって熱力学第二法則の立場より定量的に精留装置のエネルギー経済の方向づけを行なった。計算例は主として稀薄水溶液からの酢酸回収を取扱った。

§ 1. 可逆塔と不可逆塔

1・1 可逆塔の模式図

可逆精留塔の概念は B. F. Dodge & C. Housum²⁾ および H. Hausen³⁾ によって液体空気分離の解析のため

* 昭和 37 年 4 月 4 日受理 Received on April 4, 1962

** 東京大学工学部化学工学科 Dept. of Chem. Eng., the Faculty of Engineering, the University of Tokyo, Tokyo, Japan

に提案され、可逆塔のエネルギー関係式たる後出の式 (10) および (11) が与えられている。しかしながら可逆塔の模式図についての明確な記述は見当らず、そのため可逆塔の特性および不可逆塔との関連の解析は明確には行なわれていないと考える。全体として精留塔内では蒸気と液は向流状態にあるから、塔の任意の高さの小なる水平部分に流入する蒸気とこの部分に流入する液は平衡関係にはあり得ない。したがってこれら蒸気と液の直接接触は不可逆的な熱移動および物質混合を生ずることは明ら

かである。単に上昇蒸気の組成と下降液体の組成を相互に平衡関係にある組成に近迫させる特殊の場合を考えることによって不可逆塔を可逆塔に転化させることはできない。可逆塔の模式図は明確に可逆的でなければならないと同時に、それが現実の精留塔のエネルギー経済の基準として役立つためには模式図の構造ができる限り現実の塔に似ていることがのぞましい。これらの要求を満足する一つの型式として次に記す可逆塔模式図を定めた。以後 2 成分系の精留を取扱い、液体にて低沸点成分モル分率 x_F の原料が液体の留出物、その組成 x_D 、と液体の缶出物、その組成 x_E 、に分離される精留につき Fig. 1 (A) および (B) の記号に従い記す。

可逆塔は一定圧下にあり、2 個の隣接部より成るとする。その 1 個は液体の垂直な塔であり、他は蒸気のそれとする。液塔中の液体の組成および気塔中の蒸気のそれは垂直方向に非連続的に変化する。液塔または気塔のそれぞれにおいて、相隣る水平破線間にはさまれる水平区画内はその中に存在する物質の状態が均一であり、破線を越えて垂直方向に混合、拡散、熱伝導などは起こらないとする。たとえば液塔回収圏の特定水平区画に存在する液態状態 (x_n, t_n, h_n) を記号 $[n]$ で示すとき、これに隣接する上の水平区画に存在する物質の状態は $[n+1]$ 、これに隣接する下の水平区画におけるそれは $[n-1]$ であって、これらの状態は相互に非連続にことなる。ただし状態変化を縮少して行なった極限として連続的な状態変化の場合も考えうる。気塔についても蒸気状態 (y_n, t_n, H_n) を記号 (n) で示すとき同様のことが成立する。Fig. 1 (B) には回収圏の水平破線 n, n および $n-1, n-1$ にはさまれた水平区画、すなわち第 n 段とその上下を示した。なお記号 $[n]$ と記号 (n) は上述のごとく温度 t_n における飽和液体および飽和蒸気を意味し、したがって相互に平衡にある状態を指すから、 y_n^*, H_n^* にて x_n, h_n との平衡値を示すとすれば $y_n \equiv y_n^*, H_n \equiv H_n^*$ である。

精留は濃縮圏にても回収圏にても次のように行なわれ

Fig. 1 (A) Schematic arrangement of reversible rectifying column

Fig. 1 (B) Schematic arrangement of reversible rectifying column

るとする。ここには回収圏の第 n 段を例とする。すなわち Fig. 1(B) において

1) まず互いに直面している‘液部’と‘蒸気部’は平衡関係にあり、‘液部’は $[n]$ 、‘蒸気部’は (n) 状態にある。

2) 液塔内の‘液部’を一段下方にずらせ、気塔内の‘蒸気部’を一段上方にずらせる。

3) 新しく互いに直面した‘液部’と‘蒸気部’は直接接触を許されない。‘液部’ L_{n+1} 、 $[n+1]$ は一定圧下に温度 t_n の平衡状態に達するまで可逆的に部分気化をうけて (n) 状態の蒸気 $(V_n)_{n+1}$ と $[n]$ 状態の液 $(L_n)_{n+1}$ となる。‘蒸気部’ V_{n-1} 、 $(n-1)$ は一定圧下に温度 t_n の平衡状態に達するまで可逆的に分縮をうけて (n) 状態の蒸気 $(V_n)_{n-1}$ と $[n]$ 状態の液 $(L_n)_{n-1}$ となる。これらの過程は外部熱源との可逆的な熱のやりとりをそれぞれに伴って行なわれる。

4) 次に‘液部’中の蒸気 $(V_n)_{n+1}$ 、 (n) を‘蒸気部’へ移して‘蒸気部’内にある蒸気 $(V_n)_{n-1}$ 、 (n) と合体させる。また‘蒸気部’中の液 $(L_n)_{n+1}$ 、 $[n]$ を‘液部’に移して‘液部’内にある液 $(L_n)_{n+1}$ 、 $[n]$ と合体させる。かくすれば‘液部’は再びもとの状態 L_n 、 $[n]$ にもどり、‘蒸気部’ももとの状態 V_n 、 (n) にもどる。すなわち

$(V_n)_{n+1} + (V_n)_{n-1} = V_n$ 、 $(L_n)_{n+1} + (L_n)_{n-1} = L_n$ である。

5) 再び液塔および気塔をそれぞれずらせる。

原料は塔に供給される前に外部熱源との間の可逆的熱移動によって塔の原料供給段（水平区画 NN' と $N'N'$ に はさまれた段）の状態と同一の状態となるように調節された後、原料中の蒸気および液は Fig. 1(A) の原料供給段の左右に点線および実線にて示される位置にてそれぞれ塔内に供給される。塔頂の凝縮器における凝縮も可逆的に行なわれる。前述したごとく可逆塔操作ではその一サイクルごとに各水平区画内にて容積の週期的変化が起こるから外界との隔壁は可動であって一サイクルごとにその区画につきあらかじめ指定された大きさに復帰するものとする。また可逆塔においては時間の因子は除外されるから、 L 、 V 、 F 、 E 、 D など、普通は単位時間当りの流量 $[\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{hr}]$ の単位を有するものを本節に限りて単位を $[\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{cycle}]$ と考える。何故ならば L および V は添字を付して各水平区画内の存在量を示すが、前記のごとく可逆塔操作の一サイクルごとの隣接の区画への移行量をも意味するからである。 F 、 E 、 D はこの可逆塔の一サイクルごとの装置外との間の出入量を意味する。出入熱量および出入仕事についても可逆塔においては単位を $[\text{kcal}/\text{cycle}]$ と考える。

以上のごとく定めた模式図において Fig. 1(B) に示す

n 、 $n-1$ の「」形区画を考えると、この区画を上記 1) ~ 4) の一サイクル中に上下および左右に横切る物質の状態はすべて相互に平衡にある液態状態 $[n]$ と蒸気状態 (n) のみである。よって今、回収圏に関して Fig. 1(A) に示す塔底 e 、 e からこの n 、 $n-1$ ($1 \leq n \leq N+1$) の「」形区画線までの領域における上記 1) ~ 4) の一サイクルにおける積算入熱量を q_r とおけば、この領域における物質収支ならびにエンタルピー収支は明らかに次のごとくである。

$$L_n^{**} = V_n^{**} + E \quad (1)$$

$$L_n^{**} x_n = V_n^{**} y_n^* + E x_E \quad (2)$$

$$L_n^{**} h_n = V_n^{**} H_n^* + E h_{r,E}' \quad (3)$$

ここに

$$L_n^{**} = L_n - (L_n)_{n-1} = (L_n)_{n+1} \quad (4)$$

$$V_n^{**} = V_n - (V_n)_{n+1} = (V_n)_{n-1} \quad (5)$$

$$h_{r,E}' = h_E - q_r/E \quad (6)$$

したがって

$$\begin{vmatrix} h_{r,E}' & x_E & 1 \\ H_n^* & y_n^* & 1 \\ h_n & x_n & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

式 (7) によればエンタルピー対濃度線図にて、3 個の点 (h_n, x_n) 、 (H_n^*, y_n^*) 、 $(h_{r,E}', x_E)$ は一直線上になければならない。したがって q_r/E は Fig. 2 に示すように線分 $(n)[n]$ すなわち温度 t_n の気液平衡線——エンタルピー対濃度線図上温度 t_n において共存する相互に平衡関係にある液態状態点 (h_n, x_n) と蒸気状態点 (H_n^*, y_n^*) を結ぶ線分——の延長線によって図的に定められる。この入熱の温度範囲は明らかに $t_E \sim t_n$ である。

n が増加するとこれに應ずる気液平衡線は点 (h_E, x_E) を遠ざかり一般に積算入熱量 q_r/E は増加する。同様に凝縮器端 d' 、 d' から「」区画線 $n'-1'$ 、 n' ($1' \leq n' \leq N'+1'$) までの領域における一サイクル当りの積算入熱量を q_r' とおけば、濃縮圏では次の関係が成り立つ。

$$\begin{vmatrix} h_{r,D}' & x_D & 1 \\ h_{n'} & x_{n'} & 1 \\ H_{n'}^* & y_{n'}^* & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

ここに

$$h_{r,D}' = h_D - q_r'/D \quad (9)$$

したがって q_r'/D は q_r/E と同様に Fig. 2 に示すごとく図的に定めることができる。この入熱の温度範囲は明らかに $t_D \sim t_{n'}$ である。

L_n^{**}/E または V_n^{**}/E は式 (1)、(2) により直ちに求められ、明らかに平衡組成関係によって定まる値をとる。一方 L_n^{**}/E および V_n^{**}/E と L_n/E および V_n/E との関係は式 (4)、(5) に示される。すなわちここに定めた可逆塔模式図においては L_n^{**}/E および V_n^{**}/E

と流量たる L_n/E および V_n/E とは明確に区別するべきものである。

以上を約言すればここに定めた可逆塔模式図にあっては最初は‘液部’と‘蒸気部’は直接接触を許されない。‘液部’は部分的な気化、‘蒸気部’は分縮を相互に独立にうける。これらの過程は外部熱源と可逆的な熱のやりとりを伴って行なわれる。かくて‘液部’と‘蒸気部’がそれぞれ同一の温度に到達した後に初めて‘液部’と‘蒸気部’のそれぞれに存在する蒸気部分が合体せしめられる。また‘液部’と‘蒸気部’のそれぞれにある液体部分が合体せしめられる。かくのごとく行なう場合は塔内の各温度単位において入熱と出熱がともに存在することとなり、したがって差引きの熱量が可逆塔の全精留温度範囲の各温度単位において入熱もしくは出熱せねばならな

い。一般には回収圏の各温度単位にては差引きの入熱が存在し、濃縮圏のそれでは差引きの出熱が存在する。そして可逆塔の回収圏端より回収圏内任意温度に至る間の入熱の積算量が缶出液単位量当り q_r/E であり、濃縮圏端より濃縮圏内任意温度に至る間の入熱（一般に負量）の積算量が留出液単位量当り q_r'/D である。式 (7) および (8) を書きかえれば

$$q_r/E = (h_E - h) + \frac{x - x_E}{y^* - x} (H^* - h) \quad (10)$$

$$q_r'/D =$$

$$(h_D - H_D) + (H_D - H^*) + \frac{y^* - x_D}{x - y^*} (h - H^*) \quad (11)$$

を得る。これらの式では簡単のため添字を除いてある。式 (7), (8) または式 (10), (11) によれば精留系のエンタルピ数値および $x-y-t$ 数値、もしくは気液平衡線を含んでのエンタルピ対濃度線図が与えられる場合には、可逆塔の温度対出入熱量関係を図的に表現することができる。この可逆塔出入熱分布曲線は精留成分系、精留圧および原液、缶出液、留出液の各組成を指定すれば定まるが、曲線の形は式 (10) および (11) から明らかなように、気液の平衡組成間の関係の特性と気液の平衡エンタルピ間の関係の特性を複合的に表現し、種々異なりうる。Fig. 3 に温度座標を $(T - T_0)/T$ とする場合の曲線を例示した。 T および T_0 はそれぞれ可逆塔における熱出入温度 t および環境温度を絶対温度で表示したものである。

とくに単純化された条件の下における可逆塔の温度対出入熱量関係の特性につき次に記す。今精留系は2成分系理想溶液であり、 a, b 両成分（全圧 Π における沸点を T_a (°K) および T_b (°K) として、 $T_a < T_b$ とする）の蒸発潜熱は精留温度範囲にて一定値 λ であって各純粋成分の蒸気圧

Fig. 2 Graphic determination of integral heat input in reversible or irreversible rectifying column

Fig. 3 Examples of temperature-heat input or output relation for reversible column in the case of actual rectifying systems

p_a および p_b は

$$\ln p_a = A_a - \lambda/RT$$

および

$$\ln p_b = A_b - \lambda/RT \quad (12)$$

ここに A_a, A_b は定数, とおきうる場合を取扱えば, エンタルピ対濃度線図は 2 本の水平直線であり, ラウール則における比揮発度 $\alpha \equiv p_a/p_b$ は $\ln \alpha = (\lambda/R)(1/T_a - 1/T_b)$ なる定値となり, また $p_a x + p_b(1-x) = \Pi$ の関係を式 (12) を用いて変形すれば温度対組成の関係式として次式を得る。

$$\frac{\lambda}{RT_0} d\left(\frac{T-T_0}{T}\right) = -\ln\left[1 - \frac{\alpha-1}{\alpha}(1-x)\right] \quad (13)$$

ここに

$$d\left(\frac{T-T_0}{T}\right) = \frac{T-T_0}{T} - \frac{T_a-T_0}{T_a} \quad (14)$$

である。上記の条件下に特に完全分離 ($x_D=1, x_E=0$) の場合を取扱えば, 式 (10) および (11) は簡単化されて

$$\frac{q_r}{F} = \left\{ \frac{1}{\frac{\alpha-1}{\alpha}(1-x)} - 1 \right\} (1-x_F)\lambda \quad (15)$$

$$\frac{q_r'}{F} = -\left\{ \frac{1}{(\alpha-1)x} + 1 \right\} x_F\lambda \quad (16)$$

$$\frac{Q}{F} = \frac{|Q_r'|}{F} = \left\{ \frac{1}{\alpha-1} + x_F \right\} \lambda \quad (17)$$

となる。Fig. 4 は式 (13)~(17) による計算であって α および x_F をパラメータにとり $(T-T_0)/T$ 対 q_r/F および $(T-T_0)/T$ 対 q_r'/F 関係を示す。本図では入熱と出熱は同方向にとってある。図より明らかなごとく全出入熱量 Q_r およびその出入温度範囲は α の値に著しく関係する。 α が小なる場合は莫大な熱量が出入し, 熱出入の全温度範囲はせまくなる。さらに稀薄溶液の場合には熱出入の大半は原料供給温度を含む著しくせまい温度範囲で行なわれる。

1・2 不可逆塔の温度対出入熱量関係

次に現実の精留塔のエネルギー関係の特性を吟味する。まず可逆塔と現実の塔の間に介在する主な不可逆性は次のごとくである。

1) 流下液と上昇蒸気との直接接触による不可逆的な熱移動および物質混合

2) 蒸気流の流動における圧損失

3) 外部熱源との熱のやりとりにおける不可逆性

4) 外界への輻射対流による不可逆的熱移動

ここには可逆塔の温度対出入熱量関係を基準としての不

Fig. 4 Temperature-heat input or output relation for reversible column under simplified conditions

可逆塔の同関係のずれのうち, 上記不可逆性の 1) によりおこるものにつき吟味する。

不可逆塔につき論議するに当っては, まず Fig. 1 における記号, L, V, F, E, D の単位を $[\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{hr}]$ にもどす。出入熱量および出入仕事についても単位を $[\text{kcal}/\text{hr}]$ にもどす。不可逆塔においては Fig. 1 (B) の第 (2) 段階にて液と蒸気は直接接触し混合するから, 可逆塔の解析に使用した「 $\sqcap$ 」形区画線ではなく水平の区画線を用いる。すなわち不可逆塔の模式図としては前出の可逆塔模式図から気塔と液塔の隔壁を取り去り, 外界との隔壁を可動でなくすればよい。この模式図において, 塔底 e, e より回収圈の水平区画線 $n-1, n-1$ ($1 \leq n \leq N+1$) へ至る領域における不可逆塔の積算入熱量を q とおき, 物質収支およびエンタルピ収支をとれば周知のごとく q/E は Fig. 2 のエンタルピ対濃度線図において線分 $(n-1)[n]$ の延長線を用い図的に定めうる。同様に凝縮器端 d', d' から濃縮圈における水平区画線 $n'-1, n'-1$ ($1' \leq n' \leq N'+1$) への領域における不可逆塔の積算入熱量を q' とおくならば q'/D は同じく Fig. 2 において線分 $(n')[n'-1']$ を利用して定めうる。

いま q_r/E すなわち可逆塔の $e, e \sim n, n-1$ 領域の単位抽出液量当り入熱量と q/E すなわち不可逆塔の $e, e \sim n-1, n-1$ 領域のそれとを比較すれば明らかに次の関係がある。

1) 向流操作の精留では, Fig. 2 にて点 $(n-1)$ と点 (n) とは一致し得ず, したがって線分 $(n-1)[n]$ の延長線より定まる q/E は線分 $(n)[n]$ の延長線より定まる q_r/E より常に大きい。

2) 不可逆塔の $n-1, n-1 \sim n-2, n-2$ の領域では状態 $[n]$ の液体, 状態 $(n-2)$ の蒸気およびその領域に

滞留している状態 $[n-1]$ の液体，状態 $(n-1)$ の蒸気が接触し $[n-1]$ ， $(n-1)$ の平衡状態に到達する。その際外部熱源と熱のやりとりがある場合とない場合がある。この領域に入熱がある場合には入熱の温度範囲は t_n と t_{n-1} の中間の温度から t_{n-1} に至る間であるから，積算入熱量 q/E の入熱温度範囲は t_n と t_{n-1} の中間温度から t_E に至る間である。 $n-1$ ， $n-1 \sim n-2$ ， $n-2$ の領域が断熱の場合にはこの温度範囲はさらにせまくなる。一方 q_r/E の入熱温度範囲は $t_n \sim t_E$ である。したがって q/E の流入する温度範囲は q_r/E の入熱温度範囲よりせまい。同様な関係が濃縮圏にも成立する。

結論的には，不可逆塔においては可逆塔と比べて，より大なる熱量がよりせまい温度範囲にて流入または流出する。したがって Fig. 3, Fig. 4 のとき温度対出入積算熱量関係図上に不可逆塔の出入熱分布曲線は可逆塔のその外側にあって，前者が後者に接触することは積算の原点たる塔端温度以外ではできないとの帰結となる。不可逆塔のこの特性を表現するために，不可逆塔の出入熱分布曲線の形のパラメータとして $m(>1)$ および K (正整数) を導入した。これらパラメータにつき Fig. 5 (本図にて入熱と出熱は同一方向にとられている) を例として次に記す。いま不可逆塔回収圏にて入熱が第一の入熱点——塔底液組成 $(x_E)_1$ の位置——と第二の入熱点——回収圏の中間の位置，液組成 $(x_E)_2$ の位置——の合計 2 箇所のみで行なわれ，回収圏の他の位置は断熱に保たれるものとし，また濃縮圏の出熱は塔頂，液組成 x_D の位置のみで行なわれて濃縮圏の他の位置は断熱に保たれるものとする。しかるときは $(x_E)_1 \sim (x_E)_2$ 間は断熱ゆえ前記の帰結にしたがえば不可逆塔の $(x_E)_1$ 位置にてあらかじめ $(x_E)_1 \sim (x_E)_2$ 間の可逆塔入熱量 $(Q_r)_1/E$ より大なる入熱を行なう必要があり，この入熱量を $m_1(Q_r)_1/E$ と記すとき $m_1 > 1$ たるを要する。次に $(x_E)_2 \sim x_F$ 間は断熱ゆえ前記の帰結にしたがえば不可逆

塔の $(x_E)_2$ 位置にてあらかじめ $(x_E)_2 \sim x_F$ 間の可逆塔入熱量 $(Q_r)_2/E$ より大なる $m_2(Q_r)_2/E$ ，ここに $m_2 > 1$ の入熱を要する。一般に m_1 と m_2 は必ずしも同一値たるを要しないが簡単のため同一値 m の場合を取扱う。

以上を Fig. 5 上の作図として記せば次のごとくである。すなわち可逆塔出入熱分布曲線を基準として，これに接する矩形の $bgfa$ および同じくこれに接する一段の階段状形の $bcdefa$ を考える。次にこれらの図形を横方向に m 倍 (本図では $m=1.5$) に拡張して $bg'f'a$ および $bc'd'e'f'a$ とすると，これら二つの図形はいずれも可逆塔出入熱分布曲線の外側にあってこれと接触することなく，すなわち前述の不可逆塔出入熱分布曲線の要求を満足している。より一般的には x もしくは t 対 $m(q_r/E)$ 関係曲線 (ここに $m > 1$) につきその回収圏部の曲線に接する K 段の階段状線を描き，これを回収圏の K 個の位置で入熱する場合の不可逆塔の出入熱分布曲線と考える。濃縮圏の出熱が塔頂以外の箇所にも行なわれる場合も類似である。もちろんパラメータ m および K は不可逆塔のすべての型式を表現するものではないが少なくともそれらの一群を表現している。 m および K は精留塔の不可逆性の尺度となるものであり， m は不可逆塔の出入熱量と可逆塔の出入熱量の比に関係し，塔頂還流比 r をもって表現すれば，濃縮圏が断熱なる塔の場合には $m = (r+1)/(r_{\min}+1)$ となる。 K は熱が流入もしくは流出する温度単位の数に関係する。すなわち可逆塔では $m=1$ ， $K=\infty$ であり，不可逆塔では $m > 1$ であり， K は有限である。上記 Fig. 5 の例の $bc'd'e'f'a$ の場合は $m > 1$ ， $K=2$ である。塔端を除いて断熱である通常の不可逆精留塔は $m > 1$ ， $K=1$ であり，上記 Fig. 5 の例の $bg'f'a$ の場合がこれに当る。

§2. 精留所要仕事の図的解析

まず可逆塔所要仕事につき記す。いま利用しうる熱源は環境温度 T_0 ($^{\circ}\text{K}$) の熱源に限られるものとし，一定温度 T ($^{\circ}\text{K}$) における熱の供給もしくは排出は T と T_0 の温度範囲にカルノーの逆もしくは正サイクルを働かせ，機械的エネルギーの消費もしくは回収を伴って行なわれるものとする。可逆塔にて熱を供給するに要する仕事および熱を排出するにつき得られる仕事は Fig. 6 に示されるとき $(T-T_0)/T$ 対 q_r/E もしくは $(T-T_0)/T$ 対 q_r'/E 図上に底線 $(T-T_0)/T = 0$ より上のそれぞれ右側斜線域および左側斜線域の面積によって図的に表わされる。よって差引きの所要仕事量 w_r/E はこれらの面積の差引き，

Fig. 5 Composition of liquid-heat input or output relation for reversible column and for irreversible column

すなわち Fig. 6 の左半を $(T-T_0)/T$ 軸を中心として右へ折り返し、出熱と入熱を同一方向にとったところの Fig. 7 における斜線域の面積で示される。

次に同じく利用しうる熱源が環境温度 T_0 に限定される場合につき可逆塔全入熱量 Q_r と同一の熱量が塔底温度 T_E にて供給され、全出熱が塔頂温度 T_D で抜き出される場合の所要仕事を w_1 とおけば

$$w_1 = Q_r \left(\frac{T_E - T_0}{T_E} - \frac{T_D - T_0}{T_D} \right)$$

であり、 w_1/E は Fig. 7 においては面積 $bgfa$ で示される。同様に可逆塔全出入熱量と同一の熱量の中の一部 $(Q_r)_1$ の入熱が塔底、温度 $(T_E)_1$ で行なわれ、残りの入熱 $(Q_r)_2$ が回収圈の中間部の一位置、温度 $(T_E)_2$ で行なわれる場合に必要の仕事量を w_2 とおけば

$$w_2 = (Q_r)_1 \left(\frac{(T_E)_1 - T_0}{(T_E)_1} - \frac{T_D - T_0}{T_D} \right) + (Q_r)_2 \left(\frac{(T_E)_2 - T_0}{(T_E)_2} - \frac{T_D - T_0}{T_D} \right)$$

であり、この w_2/E は Fig. 7 においては面積 $bcdefa$ で示される。Fig. 7 の場合は w_2 は w_1 に比し明らかに大幅に減少し w_r に近づぐが、一般には w_r , w_2 , w_1 の差異は可逆塔出入熱分布曲線の形に支配される。そしてこの曲線の形は前述のごとく精留成分系の特性および精留条件により左右される。

次に現実の不可逆精留塔においていわゆる自己蒸気圧縮法を適用してエネルギー経済を計る場合（以後蒸気圧縮式精留法とよぶ）を取扱う。まず後出の Fig. 10 [B] に示される単純なるフローシートにつき記せば、精留塔より排出される蒸気を圧縮してその凝縮温度を高めた後これをスチルの加熱側に導き、その保有する凝縮潜熱をその精留装置の熱源として再利用した後、凝縮液は精留塔にもどされ一つのサイクルを形成する。原料の流入、缶出液、留出液の流出が存在してもサイクルの本質には変更はない。すなわち Fig. 10 [B] のフローシートは不可逆塔における組成対出入熱量関係を示すところの Fig. 5 における $bg'f'a$ の場合すなわち $K=1$ の場合につきその必要とする出熱と入熱をともに精留物質自身による蒸気圧縮サイクルの形成によってまかなわんとするものである。すなわち不可逆蒸気圧縮サイクルを用いて不可逆塔所要熱量 mQ_r を塔頂温度、 T_D から塔底入熱温度、 $T_E + \Delta T$ に汲み上げるものであるから、その所要仕事 W_C は

Fig. 6 Graphic expression of work supplied and work recovered in reversible column

Fig. 7 Graphic expression of net work required in reversible column

$$\frac{W_C}{E} = \frac{1}{\eta} \frac{mQ_r}{E} \frac{T_E + \Delta T - T_D}{T_D}$$

と表示しうる。ここに ΔT はスチルの伝熱に要する温度差、 η は不可逆蒸気圧縮サイクルのカルノー逆サイクルに比しての効率を表わす。次に同じく Fig. 5 における $bc'd'e'f'a$ の場合すなわち回収端のみならず回収圈内の一位置にても入熱を行なうところの $K=2$ の場合における蒸気圧縮式精留法所要仕事につき記せば、 $m(Q_r)_1/E$, $m(Q_r)_2/E$ を T_D からそれぞれ $(T_E)_1 + \Delta T$, $(T_E)_2 + \Delta T$ に汲み上げるに要する仕事の和であるから

$$\sum \frac{W_C}{E} = \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{m(Q_r)_1}{E} \frac{(T_E)_1 + \Delta T - T_D}{T_D} + \frac{m(Q_r)_2}{E} \frac{(T_E)_2 + \Delta T - T_D}{T_D} \right\}$$

と表わされる。

蒸気圧縮式精留法の所要仕事の可逆精留塔におけるそれに比しての増加の原因は次のごとくである。ただし周囲への放熱については考慮より除外する。

- 1) 精留塔自身が不可逆なること。すなわち $m > 1$,

$K \neq \infty$, 蒸気の塔内流動における圧損失および伝熱温度差の存在。

2) T_0 熱源の代りに塔の出熱が直ちに低温熱源として用いられていること。もし熱源が T_0 熱源に限られている場合には、熱量 Q を T' から T へ汲み上げるに要する仕事は $w = Q \left(\frac{T - T_0}{T} - \frac{T' - T_0}{T'} \right)$ であるに対し、 T' における出熱 Q を直ちに T に汲み上げるに要する

仕事は $Q \frac{T - T'}{T'} = w \frac{T}{T_0}$ となる。

3) サイクルがカルノーサイクルでなく、不可逆の蒸気圧縮サイクルであるから $\eta < 1$ なること。

Fig. 8 は可逆塔から蒸気圧縮式精留塔へと所要仕事がいかに増加して行くかを図的に例示したものである。すなわち

i) 可逆塔仕事 (A 線下の斜線面積) は $m > 1$ のため横軸方向にひきのばされ (本図では $m = 1.5$)

ii) $K = 2$ の場合 B 線下の面積にずれ、また $K = 1$ の場合 C 線下へずれ

iii) スチルにおける伝熱温度差 (塔内蒸気流動の圧損失に起因する缶出液の沸点上昇を含む) ΔT の存在 (本図では $\Delta T = 8$) により、 B' または C' 線下へ

iv) 塔より流出する熱を直ちに低熱源として利用することのために B'' または C'' 線下へ

v) $\eta < 1$ (本図では $\eta = 0.7$) のために B''' または C''' 線下にずれる。

したがって圧縮仕事の削減策としてまず考えられる方法は Fig. 8 における上記各段階の可逆塔仕事よりのずれをそれぞれへらし、現実の塔に要する仕事を総合的に可逆塔仕事に近づける方法である。すなわち前出の i) ~ v) に対応してそれぞれ

(i) 還流比の削減

(ii) 中間スチルまたは中間コンデンサの付設

(iii) 伝熱面積および伝熱係数の大なるスチル構造、塔内蒸気流の圧損失小なる内部構造の採択

(iv) 圧縮機における機械的エネルギー入量の変換によって発生する熱エネルギーからの仕事の回収

(v) 圧縮機圧縮効率の改善である。いうまでもなく、装置の一つの部分における不可逆性の減少が他の部分の不可逆性の増加をひき起こすならば機械的エネルギーを用いる方式のエネルギー経済は必ずしも達成

Fig. 8 Graphic expression of work required for vapor-recompression rectification in the case of adiabatic column and column equipped with a secondary still

Fig. 9 Graphic expression of work required for vapor-recompression rectification in the case of successive columns

されないから、所要の圧縮仕事を減少させるには上記の (i)~(v) 項が同時に行なわれることがのぞましい。M. Benedict¹⁾ は精留におけるエントロピ増加を削減する方法を論じ、分縮器の付設を提案しており、これは上記の (ii) の後者を指すものである。約言すれば以上においては現実の精留塔の所要仕事を減ずるために、その方向として現実の塔の出入熱分布曲線を可逆塔のそれに接近させることが考えられた。

圧縮仕事を削減するための方向として今一つ別に考えられるのは、可逆塔の出入熱分布曲線自体を変形することであって、順継精留法の採用がそれである。その簡単な例として、第Ⅱ塔においては含有量大なる成分をある程度分離して含有量小なる成分の濃縮を行ない、第Ⅰ塔では第Ⅱ塔における濃縮物質の供給をうけて終局の分離を行なうものを取扱う。第Ⅰ塔、第Ⅱ塔の両塔は別々に通常の蒸気圧縮式精留法を用いて運転し、いずれの塔も中間スチルまたは中間コンデンサは付設しない。Fig. 9 に上記の2塔による順継精留法における蒸気圧縮所要仕事を Fig. 8 と同一の例について図的に示した。図中の2個の斜線域は第Ⅰ塔、第Ⅱ塔各塔の可逆塔仕事を示し、これら2個の斜線域の面積の和は Fig. 8 の斜線域面積に一致するはずである。なんとすれば原系と生成系の状態を指定するとき、熱源を温度 T_0 に限定する場合の可逆過程の所要仕事はその経路の如何に関しないからである⁵⁾。Fig. 9 における2個の矩形の全面積の和は圧縮仕事の和を表わし、これは単一塔における通常の蒸気圧縮式精留の所要圧縮仕事を表わす Fig. 8 の C''' 線下の矩形全面積に比較し本例の場合著るしく削減されている。

§3. 仕事収支による解析

仕事収支式においては、熱エネルギーは機械的エネルギーを得るその能力によって評価され、機械的エネルギーを得る能力についての種々のエネルギー損失は損失仕事として表示される⁴⁾。定常状態の流系について、利用し得る熱源が環境温度 T_0 の熱源に限定されている場合には仕事収支式は次のごとく表わされる⁵⁾。

$$\sum_i W + \sum_i [Q] \frac{T - T_0}{T} = \Delta[B]_i + \Delta[Z]_i + \sum_{irr} \quad (\text{lost work}) \quad (18)$$

この式を還流凝縮器が温度 T_0 の冷却水で冷却される通常の水蒸気加熱式断熱精留塔に適用すれば、Fig. 10 [A] における記号を用いて、

$$\sum_i W = 0, \quad \sum_i [Q] \frac{T - T_0}{T} = 0, \quad \Delta[Z]_i = 0$$

Table 1 Detailed Formulae of Work Balance Equation for the Type of Fig. 10 [A]

Work input	$J(B_1 - b_2)$
Work output	
Δb	$Db_D + Eb_E - Fb_F$
Reflux condenser loss	$-(R+D)(b_D - B_d)$
Tower loss	$mQ_r \frac{T_E - T_0}{T_E} - [(R+D)B_d + Eb_E - Fb_F - Rb_D]$
Still loss	$-mQ_r \frac{T_E - T_0}{T_E} - J(b_2 - B_1)$
total output	$J(B_1 - b_2)$

$$\Delta[B]_i = J(b_2 - B_1) + (Db_D + Eb_E - Fb_F)$$

であるから、仕事収支式は次式となる。

$$J(B_1 - b_2) = (Db_D + Eb_E - Fb_F) + \text{Reflux condenser loss} + \text{Tower loss} + \text{Still loss}$$

各損失仕事の計算は式 (18) を装置の各部分に適用してなされ⁵⁾、その具体的な計算式を Fig. 10 [A] の記号を用い、Table 1 に記した。Table 2 の第1列はその計算例であって Fig. 8 と同一の精留系および精留条件に対するものである。塔内の圧損失および放熱損失は考慮より除外してある。計算に使用した精留系の熱力学的数値の算出は付録に記した。Table 2 の第2列、第3列は蒸気圧縮法を用いた場合の同一例の仕事収支表であってフローシートは Fig. 10 [B] および [C] に示してある。すなわちこの例においては、水蒸気加熱法 (Fig. 10 [A]) において出仕事の大部分を占める還流凝縮器損失は第2列に示されるごとく蒸気圧縮法の採用 (Fig. 10 [B]) により回収されたが、一方において圧縮機損失、デスーパーヒータ損失および冷却器およびヴァルブ損失が新たに生じている。そしてこの断熱塔の蒸気圧縮法の場合は塔損失が最大の損失となっている。中間スチルを付設した塔 (Fig. 10 [C]) の提案はこの塔損失を削減することによって所要仕事をさらに削減せんとする案であり、仕事収支表は第3列に示される。この中間スチルを付設する蒸気圧縮式精留法の場合にはスチル損失が最大の損失となっている。したがってさらに所要仕事を減ずるに最も効果的なことはスチル損失の削減を実現する装置構造の採用であることを仕事収支表は指示している。

§4. 総括

(1) 構造が現実の不可逆精留塔に近似し、かつ明確に可逆的な可逆精留塔の模式図を定めた。

(2) 不可逆精留塔においては可逆精留塔に比しより

大なる熱量がよりせまい温度範囲にて流入または流出する。新たに導入されたパラメータ $m (>1)$ は不可逆塔

出入熱量と可逆塔出入熱量の比に関係し、パラメータ K (正整数) は不可逆塔にて熱が流入もしくは流出する温度準位の数に関係する。

(3) 図的解析によって蒸気圧縮式精留所要仕事の削減策として次の諸項が挙げられた。

i) 還流比の削減, ii) 中間スチルまたは中間コンデンサの付設もしくは順継精留塔の採用, iii) 伝熱面積および伝熱係数の大なるスチル構造, 塔内圧損失小なる内部構造の採択, iv) 圧縮仕事の変換熱よりの仕事の回収, v) 圧縮機圧縮効率の改善

(4) 仕事収支分析により、精留装置におけるエネルギー経済の方向を特定例について定量的に明らかにした。

付記 東京大学矢木栄教授のご指導、資源調査会エネルギー部会第7小委員会における堀義路、芝亀吉、田中楠弥太および阿部滋忠各氏の有益なるご助言に対し深く感謝の意を表する。

付 録

本報文に使用した1気圧下における水-酢酸系の熱力学的諸数値は下記のごとくにして算出し

Fig. 10 Schematic diagrams for calculations of Table 2

Table 2 Work Balance Sheet for Rectification of Dilute Aqueous Solution of Acetic Acid

Type		Steam heating process	Vapor-recompression process	
		Fig. 10 [A]	Fig. 10 [B]	Fig. 10 [C]
	Secondary still			
	Bottom still			Compressor
		Steam heating	Compressor	Compressor
Work input kW	Availability decrease of heating steam	138.7	0	0
	Work of compression	0	50.3	26.0
	Total input	138.7	50.3	26.0
Work output kW	Availability increase of rectifying substances	2.2	2.2	2.2
	Tower loss	15.9	15.9	3.5
	Compressor loss		7.0	3.35
	Desuperheater loss		9.0	4.1
	Still loss	8.5	8.5	8.25
	Cooler & valve loss		7.7	4.6
	Reflux condenser loss	112.1		
	Total output	138.7	50.3	26.0

Applied data: $x_F=0.900$ $x_D=0.995$ $x_B=0.005$ $p=1$ $m=1.5$ $dT=8$ $\eta=0.7$

for $K=1$ $Q_r/E=292(10)^3$ kcal/kg-mol E

for $K=2$ $(Q_r)_2/E=244(10)^3$ kcal/kg-mol E at $x=0.615$

$(Q_r)_1/E=48(10)^3$ kcal/kg-mol E at $x=0.005$

Basis of calculation: recovered acetic acid ($x_B=0.005$) 1 kg-mol/hr

Assumptions:

1. Reflux condensers, desuperheaters and coolers are cooled indirectly by cooling water at the temperature T_0 .
2. Compressed vapor for heating is in a saturated liquid state at the outlet of each still.
3. Heat losses escaping to surroundings are neglected.

Fig. 11 Enthalpy-concentration relation of water-acetic acid system

Fig. 12 Availability-concentration relation of water-acetic acid system

た。

(a) 使用数値所在

x 対 y : Cornell & Montonna, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1331 (1933)

x 対 t : Perry, "Chem. Eng. Handbook" 3rd ed. 537

ただし $t=115.6^\circ\text{C}$: $x=0.05$

$t=113.5^\circ\text{C}$: $x=0.1$ と修正。

比熱:

酢酸 (液): International Critical Table vol. 5, 114: 70~118.1°C にも適用できるとした。

酢酸 (気): Hausbrand & Tripp "Principle and Practice of Industrial Distillation" 131:

精溜温度範囲で一定とした。

水 (液)-酢酸 (液): "Landolt" Tabellen HW II 1269

を参考とし、比熱は精溜温度範囲で組成と直線関係にあるとした。

混合熱:

(液): $t=16\sim18^\circ\text{C}$: Soudonnini, "Landolt" Tabellen Erg. II b. 1559

(気): 理想混合とした。

蒸発潜熱:

酢酸: Perry, "Chem. Eng. Handbook" 3rd ed. 215

水の熱力学的数値: 日本機械学会, 蒸気表および線図(1950)

(b) 計算方法

i) h 対 x および H 対 y 関係の算出は常法によった。

ii) B 対 y 関係は H 対 y および S 対 y 関係から算出した。 S 対 y 関係は精溜温度範囲の気相等温曲線群を理想混合を仮定して求め、 y 対 t 関係と組合せて求めた。

iii) b 対 x 関係は B 対 y 関係と各組成における B 対 b 関係を用いて定めた。 B 対 b 関係は各組成の飽和蒸気が全凝縮に至る間の $T^\circ\text{K}$ における出熱量と $(T-T_0)/T$ の関係より計算した。

(c) 計算基礎

純水 (液), 純酢酸 (液) 70°C のエンタルピ, エントロピ, 有効エネルギーをおのおの 0 とした。

(d) 計算結果

Fig. 11 に H 対 y および h 対 x を, Fig. 12 に B 対 y および b 対 x の各関係算出値を示す。

Nomenclature

B : availability of vapor phase (y, t),

$B = H - T_0 S$ [kcal/kg-mol]

$[B]_t$: total availability of substances flowing out or flowing in [kW]

b : availability of liquid phase (x, t),

$b = h - T_0 S$ [kcal/kg-mol]

D : quantity of the distillate [kg-mol/hr], [kg-mol/cycle]

E : quantity of the bottoms [kg-mol/hr], [kg-mol/cycle]

F : quantity of the feed [kg-mol/hr], [kg-mol/cycle]

H : enthalpy of vapor phase (y, t) [kcal/kg-mol]

h : enthalpy of liquid phase (x, t) [kcal/kg-mol]

J : quantity of heating steam [kg-mol/hr]

K : parameter of shape of heat input or output distribution curve of irreversible column [—]

L : quantity of liquid flowing down [kg-mol/hr], [kg-mol/cycle]

m : parameter of shape of heat input or

output distribution curve of irreversible column [—]

N : total number of stages in stripping section of column [—]

N' : total number of stage in enriching section of column [—]

n : stage number in stripping section of column [—]

n' : stage number in enriching section of column [—]

(n) : state of vapor (y_n, t_n, H_n)

$[n]$: state of liquid (x_n, t_n, h_n)

p : pressure in rectifying column [atm]

Q : total heat input of stripping section of column [kcal/hr], [kcal/cycle]

Q' : total heat input of enriching section of column [kcal/hr], [kcal/cycle]

$[Q]$: the transfer of heat from or to the surroundings. The heat input is expressed as positive [kW]

q : integral heat input from column end of stripping section to given temperature in stripping section [kcal/hr], [kcal/cycle]

q' : integral heat input from column end of enriching section to given temperature in enriching section [kcal/hr], [kcal/cycle]

R : gas constant [kcal/kg-mol $\cdot$ $^{\circ}$ K]

r : reflux ratio at the top of column [—]

S : entropy of vapor phase (y, t) [kcal/kg-mol $\cdot$ $^{\circ}$ K]

s : entropy of liquid phase (x, t) [kcal/kg-mol $\cdot$ $^{\circ}$ K]

T : boiling point temperature of liquid phase of composition x under constant pressure, or the terminal absolute temperature of the Carnot's cycle, which operates between the temperature range T_0 and T and supplies the heat $[Q]$ [$^{\circ}$ K]

T_0 : temperature of surroundings [$^{\circ}$ K]

t : boiling point temperature of liquid phase of composition x under constant pressure [$^{\circ}$ C]

V : quantity of vapor ascending [kg-mol/hr], [kg-mol/cycle]

W : the transfer of work from or to the surroundings (not including the work

accompanying the passing of the flow substances through the inlet and outlet of the apparatus). The work input is expressed as positive [kW]

W_C : compression work to be required of vapor-recompression rectification [kcal/hr]

w : work to be required of the column, when heat source available is limited to T_0 heat reservoir [kcal/cycle]

x : mole fraction of light component in liquid phase [—]

y : mole fraction of light component in vapor phase [—]

$[Z]$: total potential energy of substances flowing out or flowing in [kW]

α : relative volatility of components in rectifying system [—]

Δ : difference in

η : efficiency of irreversible vapor-recompression cycle to Carnot's reverse cycle [—]

λ : latent heat of vaporization [kcal/kg-mol]

$\sum_{irr}$: the sum of the given quantity occurring in irreversible processes

$\sum_i$: the sum of the given quantity occurring in all processes

Subscripts :

D : refers to distillate

E : refers to bottoms

F : refers to feed

min : minimum value of

r : refers to reversible column

I : refers to first column in successive rectification

II : refers to second column in successive rectification

Superscript :

* : refers to quantity in vapor phase in equilibrium with liquid phase

Literature cited

- 1) Benedict, M. : *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 43, 41 (1947)
- 2) Dodge, B. F. & Housum, C. : *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 18, 117 (1927)
- 3) Hausen, H. : *Z. f. tech. Phys.*, 13, 271 (1932)
- 4) Keenan, J. H. : "Thermodynamics" 298 (1941)
- 5) Uraguchi, Y. : *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, 18, 292 (1954)