微量成分を含む気液平衡と蒸留計算*

広 瀬 泰 雄**

東京都立大学工学部 工業化学科

多成分系の蒸留は最終的には2成分系の蒸留に帰着されることが多い。2成分系の蒸留の際、混入している微量成分が連続蒸留塔内でどんな挙動を示すかを調べることは、製品の純度、中間部よりの微量成分のサイドカットという問題から考えても重要なことである。微量成分は塔内で異様な挙動を示すことがある。2成分系1-2に微量成分3が含まれている系の蒸留を考えてみる。成分3は成分1、2より沸点が高いとする。成分3が大量にあれば、その成分の塔内分布は塔底に向かうに従って増大していくのが普通である。ところが微量になると塔の中間部において濃度が最大になるような分布を示すことがある。たとえば塔底、塔頂の試料をガスクロマトグラフで分析してみても検知できないが、中間部の試料を分析してみると、はっきりと検知でき、定量可能な場合もある。

このような分布を示す原因の中で一番大きいものは、着目している微量成分の気液平衡における活量係数のためであると筆者は考えている。その他の原因としては段効率が考えられるが、ここではふれないことにする。本文では平衡の問題である微量成分の活量係数を推算する方法を述べる。これは既往の3成分系気液平衡データを利用して見出した相関関係を利用するものである。また塔内組成分布を計算するには大量成分とは別に微量成分だけをとり出して計算すればよいことを例示したい。従来の蒸留計算のように各成分について同時に平衡計算を行なうことは、大量成分と微量成分の濃度に10ケタ以上の差があると、たとえ電子計算機を使用したとしても不可能である。以上述べたようにここでは微量成分の気液平衡とそれを利用する蒸留計算の問題を取扱う。

1. 微量成分を含む3成分系気液平衡

1.1 相 関 関 係

3成分系1-2-3で任意に選んだ成分3が非常に少ない範囲の気液平衡を考える。組成3角図において、底辺といえは着目している頂点の成分は“ない”わけである

* <Vapor-liquid Equilibrium and Distillation of the System involving Minute Amount Components>
Received on August 17, 1965
1965年10月2日本会東北大会(秋田市)にて発表。

** Yasuo Hirose (Dept. Chem. Eng., Tokyo Metropolitan Univ., Tokyo)

が、ここでは“PPM単位で微量に存在している”場合を考えることにする。はじめから底辺の気液平衡を求めようと計画的に実験された報告は見あたらない。したがってある程度の誤差を見込んで既往文献を利用して外挿により底辺の平衡を求める必要がある。Fig. 1にH₂O

Fig. 1 Liquid compositions of ternary system Water (1)-Methanol (2)-Acetone (3)**

Fig. 2 Extrapolation of activity coefficients of acetone

Fig. 3 Ternary system Water (1)-Methanol (2)-Acetone (3)**

Table 1

No.	Ternary System	S/I	γ	Lit.
1	Acetone*-Methanol-Water	1.10	3.46	3
2	Acetone-Methanol*-Water	1.01	1.13	"
3	Acetone-Methanol-Water*	1.02	2.31	"
4	Benzene*-Ethanol- <i>n</i> -Hexane	1.15	4.92	22
5	Benzene-Ethanol- <i>n</i> -Hexane*	1.13	4.70	"
6	Methylcyclopentane*- <i>n</i> -Hexane-Benzene	1.01	1.40	2
7	Methylcyclopentane- <i>n</i> -Hexane*-Benzene	1.02	1.71	"
8	Methylcyclopentane- <i>n</i> -Hexane-Benzene*	1.00	1.06	"
9	Cyclohexane-Isopropylalcohol*-Carbontetrachloride	1.05	2.02	23
10	Methyl- <i>iso</i> -butyl-ketone*-Acetone-Chloroform	1.10	4.60	4
11	Methyl acetate*-Water-Methanol	1.16	5.53	"
12	Isopropyl alcohol*-Water-Methanol	1.27	11.0	"
13	Ethanol-Methanol-Water*	1.02	1.13	"
14	Methylcyclopentane*-Benzene-Ethanol	1.12	4.43	21
15	Methylcyclopentane-Benzene*-Ethanol	1.15	5.07	"
16	Methylcyclopentane-Benzene-Ethanol*	1.05	2.25	"
17	Methanol*-Chloroform-Acetone	1.03	1.30	10
18	Ethyl acetate*-Water-Ethanol	1.15	5.00	4
19	Acetic acid*-Water-Acetone	1.15	4.50	3
20	Methanol-Ethyl acetate*-Water	1.33	16.1	1
21	Methanol-Ethyl acetate-Water*	1.15	6.4	"
22	Ethanol-Benzene*- <i>n</i> -Heptane	1.09	3.21	17
23	Ethanol-Benzene- <i>n</i> -Heptane*	1.175	6.32	"
24	<i>n</i> -Hexane*-Methylcyclopentane-Ethanol	1.19	8.00	9
25	<i>n</i> -Hexane-Methylcyclopentane*-Ethanol	1.15	6.40	"
26	<i>n</i> -Hexane-Methylcyclopentane-Ethanol*	1.015	1.19	"
27	Chloroform*-Methanol-Ethyl acetate	1.10	4.45	13
28	Chloroform-Methanol*-Ethyl acetate	1.05	2.22	"
29	Chloroform-Methanol-Ethyl acetate*	1.20	7.52	"
30	Methyl acetate*-Benzene-Cyclohexane	1.055	2.47	14
31	Methyl acetate-Benzene*-Cyclohexane	1.005	1.00	"
32	Methyl acetate-Benzene-Cyclohexane*	1.05	2.48	"
33	Benzene*-Methyl acetate-Chloroform	1.015	1.75	15
34	Benzene-Methyl acetate*-Chloroform	1.05	2.98	"
35	Benzene-Methyl acetate-Chloroform*	1.02	1.38	"
36	<i>n</i> -Hexadecane*-Bibenzyl-Phenanthrene	1.00	1.00	12
37	<i>n</i> -Hexadecane-Bibenzyl*-Phenanthrene	1.01	1.15	"
38	<i>n</i> -Hexadecane-Bibenzyl-Phenanthrene*	1.02	1.76	"
39	Ethanol*-Benzene- <i>n</i> -Heptane	1.02	1.23	16
40	Ethanol-Benzene*- <i>n</i> -Heptane	1.07	1.70	"
41	Ethanol-Benzene- <i>n</i> -Heptane*	1.17	6.20	"
42	Acetone*-Benzene-Chlorobenzene	1.05	2.00	7
43	Acetone-Benzene*-Chlorobenzene	1.19	7.00	"
44	Methanol*- <i>n</i> -Propanol-Ethanol	1.00	1.00	11
45	Methanol- <i>n</i> -Propanol*-Ethanol	1.00	1.00	"
46	Acetic acid*-Chloroform-Water	1.02	1.29	5
47	Acetic acid-Chloroform*-Water	1.00	1.00	"
48	Acetic acid-Chloroform-Water*	1.02	1.67	"
49	Cyclohexanol*-Cyclohexanone-Phenol	1.05	2.20	6
50	Acetic acid-Formic acid-Chloroform*	1.22	8.40	5
51	Water*- <i>n</i> -Butyl acetate-Acetic acid	1.11	4.51	8

(1)-Methanol (2)-Acetone (3)* 系³⁾ (以下*印は着目している微量成分) の Acetone が少ない部分の実測点の液組成を示す。2成分系を1, 2, 着目している微量成分を3で示す。

平衡関係を表わすには理想溶液からの偏奇を意味する液相の活量係数 γ を利用する。各実測点における Acetone の活量係数($=\pi y/Px$)を計算し, Acetone 濃度に対してプロットする。このプロットにおいて外挿により Acetone 濃度が零における活量係数を求める (Fig. 2)。なおこのような外挿を行なうには前述のごとく誤差

が入りやすいことを考えて Fig. 1 の外挿線 II と IVのごとく2通りの方法で特定の液組成における無限希釈の活量係数が求められる場合, できるだけそうにして求めた。

その結果を半対数紙にプロットしたのが Fig. 3 である。図中実線は後述の懸垂線で近似した方法で計算したものである。また点線の活量係数 γ_{31} は2成分系1-3³⁾の成分3の活量係数を成分2を成分3と考えて画いたものである。活量係数 γ_{31} ³⁾についても同様である。したがって Fig. 3 の A 点は2成分系1-3の成分3の無限希

積点における活量係数 γ_{31}^0 を表わす。B 点は 2 成分系 2-3 の γ_{32}^0 を表わす。

その他 Table 1 に示す 3 成分系について上述の調査を行なった。Table 中 *印がついている成分はその 3 成分系において無限希釈の活量係数を求めた成分である。3 成分系のすべての成分について調査を行っていないのは実測値不足のため外挿が無理なためである。その結果調査した範囲において底辺の活量係数について次のことがわかった。

- 1) 外挿値は A, B (2 成分系の無限希釈点の活量係数を示す点) を結ぶ直線より下にある。
- 2) A, B の位置は i) 共に 1 (1 を含む) より大 (Fig. 3)
ii) 一方が 1 (1 を含む) より大で他方が 1 (1 を含む) より小 (Fig. 4)
iii) 共に 1 より小 (Fig. 5)

の 3 つのタイプに分類できるが外挿値を結ぶ線はいずれの場合でも A, B を支点とする懸垂線で近似できる。(Fig. 3, 4, 5, 7, 9 の実線)

懸垂線を一義的に決める三要素は支点間の水平距離 (2l), 支点間の垂直距離 (2h), 懸垂線の長さ (2S) である。上述の Table 1 の 3 成分系すべてについて S を実測した。その方法は各 3 成分系について Fig. 3 に示すような外挿値のプロットを半対数紙に行ってから、それを垂直な板に固定する。次に小さな輪 (直径約 1.5 mm) の鎖の一端を A 点に固定する。できるだけ多くの外挿値を通るように鎖を動かしながら、他端を B 点に固定する。このようにして外挿値が懸垂線で近似できることを確認した後、A, B 点より鎖をはずし、定規の上にのばして長さを測る。懸垂線の長さを求めた後、三要素間の関係 S/l と r の関係を調べた結果が Fig. 6 である。ただし

$$2h = m \log r = m \log \frac{\gamma_{11}^0}{\gamma_{12}^0} \quad (1)$$

である。すなわち r は A, B で表わされる活量係数において大きい方を小さい方で割ったものである。 m は $\log$ 10 の半対数紙上の長さである。Fig. 6 の中で二重丸は実測点が 2 点以上重なっていることを表わす。

r が 16.1 以上においては実測値がない。この場合、 r が小さい範囲における i) のタイプ、すなわち A, B のうち一つが 1.0 で他が 1.0 以上の実例 (Table 1 の No. 6, 7, 12, 24, 25) より次のように考えて類推した。支点間の水平距離を一定にして $\gamma_{11}^0 = 1.0$ として、大きい方の活量係数を適当に変化させる。このようにして懸垂線上の点が 1.0 より小さくならない範囲で、懸垂線の長さ 2S ができるだけ長くなるように S を決定した。(Fig. 9 参照)。このようにすると [例題 2] で述べる H_2O (1)-Methanol (2)-*n*-Butanol (3)*系 ($r=50.9$) について塔内組成分布を求めてみると実装置における傾

Fig. 4 Ternary system Methanol (1)-Ethylacetate (2)-Chloroform (3)*13

○ Experimental data in the range of acetone 5 mole% liquid composition

Fig. 5 Ternary system Benzene (1)-Chlorobenzene (2)-Acetone (3)*7

Fig. 6 A correlation between three elements of catenary

Fig. 7 Ternary system Ethyl acetate (1)-Chloroform (2)-Methanol (3)⁽¹¹⁾

Fig. 8 Shift of origin of catenary

向とよく一致する。すなわち 2 成分系 $H_2O(1)$ -Methanol (2) 系に含まれる微量成分として、Fig. 13 に示すごとく 6 ケのアルコールがある場合、*n*-Butanol 以外のアルコールは原料段より上の段に濃度が最高になるところがあるが、*n*-Butanol においては濃度が最高になるところは原料段より下にある。(Fig. 12, 13 比較参照)

ここで Fig. 6 の曲線を次式で近似しておく。

$$S/l = 1.0000 + 0.1055(\log r) + 0.1392(\log r)^2 \quad (2)$$

ちなみに Margules の式¹⁹⁾ を用いて無限希釈点の活量係数を求めてみよう。3 成分系の活量係数を表わす式は成分 3 について

$$\log \gamma_3 = x_1^2 [A_{11} + 2x_3(A_{11} - A_{31})] + x_2^2 [A_{22} + 2x_3(A_{22} - A_{32})] + x_1 x_2 [A_{13} + A_{32} - A_{21} + 2x_3(A_{23} - A_{32}) + 2x_3(A_{21} - A_{12}) - C(1 - 2x_3)] \quad (3)$$

ここで $x_3 = 0$ とすると

$$\log \gamma_3 = A_{31}x_1^2 + A_{32}x_2^2 + x_1 x_2 [A_{13} + A_{32} - A_{21} + 2x_3(A_{23} - A_{32}) - C] \quad (4)$$

(4) 式は成分 3 の底辺 1-2 における活量係数を表わす式である。Table 1 の 3 成分系のいくつかに適用してみると外挿値と合う場合もあるが合わない場合もあることがわかった。たとえば Ethyl acetate (1)-Chloroform (2)-Methanol (3)* 系¹³⁾ では Fig. 7 に示すように外挿値とは逆に上に凸の曲線になる。

すなわち

$$2 \text{ 成分系 } 1-2^{13)} \quad A_{12} = -0.553, \quad A_{21} = -0.284$$

$$" \quad 1-3^{13)} \quad A_{13} = 0.439, \quad A_{31} = 0.439$$

$$" \quad 2-3^{13)} \quad A_{23} = 0.380, \quad A_{32} = 0.778$$

これらの値を (4) 式に代入して計算する。(3) または (4) 式の 3 成分系定数 C は実測値より求めるべきである。Methanol の少ない範囲の C を実測値より求めてみると正負にばらつく。これらの C の中で互いに近い値を示す三つの実測値の平均値 $C = -0.221$ を用いて計算した結果が図の一点鎖線である。実測値がない場合は Wohl の推算法¹⁹⁾ がある。これによると $C = 0.333$ となり、これを用いて計算した結果が図の二点鎖線である。なお図中 ⊙印は Methanol 濃度が底辺に一番近い 7 モル% 付近の Methanol の活量係数である。その他外挿値に一致しない例としては次節の例題を参照されたい。

このように Margules の式は 6 ケの定数と 3 成分系定数 C を必要とする上に実測値と一致しない場合があるが、懸垂線近似の場合は 2 ケの定数と (2) 式の関係を利用すれば実測値との一致はよい。

1.2 懸垂線の求め方

前に Fig. 3 の曲線は懸垂線で近似できると述べたが、ここではその具体的な計算法について述べる。

2 成分系 1-3 の成分 3 の無限希釈点における γ_{31}^0 を実測値よりの外挿または分子構造より計算²⁰⁾ で求める。2 成分系 2-3 についても同様のことを行なう。これより Fig. 8 の点 A, B が求められる。計算を簡単にするために Fig. 8 の原点を O_1 より O_2 に移動する。それには AB の中点 M を求めてから、次式により a, b, d を求める。

まず S, l, h の値が与えられた場合 (例題 1 参照)

$$\frac{\sinh \xi}{\xi} = \frac{\sqrt{S^2 - l^2}}{l} \quad (5)$$

$$\tanh \eta = \frac{h}{S} \quad (6)$$

を満足する ξ と η の値を求めてから

$$a = \frac{l}{\xi}, \quad b = \eta a = \frac{\eta}{\xi} l, \quad d = S \coth \xi \quad (7)$$

より計算する。Fig. 8 に示すように点 M の位置よりこれら d, b, a の値を順次用いて点 C の位置を定める。C が懸垂線の最下点であり、直線 CO_2 が対称軸である。(5) 式の ξ を求めるため Table 2 を付記する。原点 O_2

Fig. 9 Ternary system Water (1)-Methanol (2)-Isopropyl alcohol (3)*

Fig. 10 Tower profile

より水平に z だけはなれたところに $a \cosh\left(\frac{z}{a}\right)$ の長さの垂線を上方に立てれば懸垂線が求められる。

Fig. 8 からわかるとおり

$$x' = z + l + b \quad (8)$$

【例題 1】 $\text{H}_2\text{O}(1)\text{-Methanol}(2)\text{-Isopropyl alcohol}(3)^*$ 系¹⁾ について上述の計算を行なえ。また (4) 式より計算して比較してみよ。

【解】 2成分系 2-3 は理想溶液と考える¹⁰⁾。 $r_{23}^0 = 1.0$ 、2成分系 1-3 では $r_{13}^0 = 11.0$ ¹⁰⁾ である。 $r = 11.0/1.0 = 11.0$ であるから (2) 式より

$$S/l = 1.0000 + 0.1055(\log 11.0) + 0.1392(\log 11.0)^2 = 1.26$$

$$2h = m(\log 11.0)$$

ここで $2l = 100[\text{mm}]$ 、 $m = 62.8[\text{mm}]$ なる半対数紙を利用すると $S = 63.0$ 、 $l = 50$ 、 $h = 32.8$ となる。

(5)、(6) 式に代入して

$$\frac{\sinh \xi}{\xi} = \frac{\sqrt{63.0^2 - 32.8^2}}{50} = 1.0752, \quad \tanh \eta = \frac{32.8}{63.0} = 0.521$$

Table 2 と数表より $\xi = 0.665$ 、 $\eta = 0.58$ 、 $\coth 0.665 = 1.720$

(7) 式に代入して

$$a = \frac{50}{0.665} = 75.2, \quad b = (75.2)(0.58) = 43.6,$$

$$d = (63.0)(1.720) = 108.5$$

これより次のごとく計算する。

x'	z	$75.2 \cosh \frac{z}{75.2}$
0	-93.6	141.0
20	-73.6	114.0
40	-53.6	95.1
50	-43.6	88.2
70	-23.6	79.0
80	-13.6	76.5
50 + 43.6	0	75.2
100	6.4	75.5

これをプロットしたのが Fig. 9 の実線である。実測値によく合っている。

次に (4) 式を利用して求めてみる。(4) 式の定数は

Table 2

ξ	$\frac{\sinh \xi}{\xi}$	ξ	$\frac{\sinh \xi}{\xi}$	ξ	$\frac{\sinh \xi}{\xi}$	ξ	$\frac{\sinh \xi}{\xi}$
.01	1.00001	.31	1.01610	.61	1.06318	.91	1.14384
.02	1.00006	.32	1.01715	.62	1.06531	.92	1.14716
.03	1.00015	.33	1.01825	.63	1.06748	.93	1.15051
.04	1.00026	.34	1.01938	.64	1.06968	.94	1.15391
.05	1.00042	.35	1.02054	.65	1.07192	.95	1.15735
.06	1.00060	.36	1.02174	.66	1.07420	.96	1.16083
.07	1.00082	.37	1.02297	.67	1.07651	.97	1.16436
.08	1.00107	.38	1.02424	.68	1.07887	.98	1.16793
.09	1.00135	.39	1.02554	.69	1.08126	.99	1.17154
.10	1.00167	.40	1.02688	.70	1.08369	1.00	1.17520
.11	1.00202	.41	1.02825	.71	1.08616	1.01	1.17890
.12	1.00240	.42	1.02966	.72	1.08867	1.02	1.18264
.13	1.00282	.43	1.03110	.73	1.09121	1.03	1.18643
.14	1.00327	.44	1.03258	.74	1.09380	1.04	1.19027
.15	1.00375	.45	1.03409	.75	1.09642	1.05	1.19415
.16	1.00427	.46	1.03564	.76	1.09909	1.06	1.19807
.17	1.00482	.47	1.03723	.77	1.10179	1.07	1.20204
.18	1.00541	.48	1.03884	.78	1.10453	1.08	1.20606
.19	1.00603	.49	1.04050	.79	1.10731	1.09	1.21012
.20	1.00668	.50	1.04219	.80	1.11013	1.10	1.21422
.21	1.00737	.51	1.04392	.81	1.11299	1.11	1.21838
.22	1.00809	.52	1.04568	.82	1.11589	1.12	1.22258
.23	1.00884	.53	1.04748	.83	1.11883	1.13	1.22682
.24	1.00963	.54	1.04931	.84	1.12184	1.14	1.23111
.25	1.01045	.55	1.05119	.85	1.12484	1.15	1.23546
.26	1.01131	.56	1.05309	.86	1.12791	1.16	1.23984
.27	1.01219	.57	1.05504	.87	1.13101	1.17	1.24428
.28	1.01312	.58	1.05702	.88	1.13415	1.18	1.24877
.29	1.01408	.59	1.05904	.89	1.13734	1.19	1.25330
.30	1.01507	.60	1.06109	.90	1.14057	1.20	1.25788

$$2 \text{ 成分系 } 1-2^{20)} \quad A_{12} = 0.240, \quad A_{21} = 0.288$$

$$" \quad 2-3^{10)} \quad A_{23} = A_{32} = 0$$

$$" \quad 1-3^{18)} \quad A_{13} = 0.492, \quad A_{31} = 1.042$$

実測値を使用して Isopropyl alcohol が少ない部分の 3 成分系定数 C を求めてみると正負にばらつく。そこで実測値を使

Fig. 11 Trial calculation

Fig. 12 Calculated tower distribution profile of component 3 and 4

用しないで Wohl の推算法¹⁹⁾ によると $C=0.299$ 。これを用いた計算結果が図の一点鎖線である。実測値よりかなりはずれている。

[最終]

2. 微量成分を含む蒸留計算

2成分系に微量の第三の成分が混入されている原料を連続蒸留すると、その成分の塔内組成分布はある段において最高値を示す山形分布になる場合がある。これはその成分の沸点がもとの2成分系の純粋成分の沸点の中間にある場合はもちろんのこと、それらより高い場合でも起こることがある現象である。

たとえば2成分系の純粋成分のいずれよりも高い沸点をもつ微量成分については P/π の値は、常に1.0以下である。その成分の活量係数 γ が塔底付近では大きく、塔頂に行くにしたがって小さくなるものとすれば、積である $K=(P/\pi) \cdot \gamma$ の値は塔底付近では1.0以上で、ある段で1.0になり、それ以上の段では1.0以下になるということもあり得るわけである。すなわち K が1.0以上のところでは微量成分の組成は増加しつつ、 $K=1.0$ 付近で最高になり、 K が1.0以下で減少する。

また数種の微量成分が入っている場合は微量成分同士の相互作用を無視して、数組の3成分系の組合せを考え

Table 3

I n	II x_2	III t	IV γ_2	V P_2	VI K	VII x_{3n}^*	VIII y_{3n}^*	IX x_{3n}^*	X y_{3n}^*
D	0.980	64.8	1.00	347	0.457	66.5	—	18.3	—
9	0.950	65.3	1.00	355	0.467	86.2	40.1	39.1	18.2
8	0.900	66.0	1.00	367	0.483	108	52.0	63.5	30.6
7	0.832	67.0	1.00	385	0.507	128	64.8	89.6	45.4
6	0.732	68.6	1.08	413	0.586	131	77.0	104.6	61.2
5	0.608	70.9	1.28	418	0.790	100	79.0	88.1	69.5
4	0.435	74.6	1.85	550	1.34	45.0	60.4	45.0	60.4
3	0.220	81.2	3.70	720	3.50	17.8	62.5	17.8	62.5
2	0.055	92.4	8.20	1130	12.2	2.03	24.8	2.03	24.8
1	0.015	97.4	10.3	1355	18.4	0.153	2.82	0.153	2.82
W	0.005	99.4	11.0	1445	21.0	0.01	0.21	0.01	0.21

* PPM unit

る。たとえば、3成分系 1-2-3*, 1-2-4*, 1-2-5* の組合せを考える。

次に例について具体的な計算法を示す。

【例題2】50モル%の H_2O (1)-Methanol (2) 系を連続蒸留して、 $x_{2D}=0.98$, $x_{2W}=0.005$ なる分離を行なう。原料は沸点の液、還流比は最小還流比の2.2倍とする。この場合塔出液中に0.01 PPMの Isopropyl alcohol (1, 2の中間の沸点、82.5°C) と0.01 PPMの n -Butanol (1, 2の沸点より高い、117°C) が含まれているとする。

これら微量成分の塔内組成分布を求めよ。

【解】最初は真の2成分系として考える。 $F=1.0$

とすると $x_{1F}=0.5$ であるから、物質収支より $D=0.508$, $W=0.492$, $R=2.2$, $R_m=2.2(0.684)=1.5$, McCabe-Thiele 法で所要段数を求めると9段 (W 段と D 段は含まない) で原料供給段は4段と5段の間である。その結果 Fig. 10と Table 3に示す組成と温度の分布が得られる。

次に3成分系 H_2O (1)-Methanol (2)-Isopropyl alcohol (3)* について考える。【例題1】の結果を利用して Fig. 9より各段の Methanol 濃度に相当する成分3の活量係数を読みとる。(Table 3の N) 次に各段の温度に対する蒸気圧を求め K を計算する (V , VI)。平衡関係

$$y = Kx \quad (9)$$

より、 W より発生する蒸気中の成分3の濃度を求める (VII , $VIII$)。

回収部の操作線

$$x_{m+1} = \frac{R+1-(1-q)(F/D)}{R+q(F/D)} y_m + \frac{F/D-1}{R+q(F/D)} x_W \quad (10)$$

$$\text{すなわち } x_{m+1} = 0.7208 y_m + 0.002792$$

より下から1段目の成分3の濃度 $x_{31}=0.153$ を求める。ただし Table 3の VII 列以降および操作線の微量成分の単位は PPM である。この様にしてもとの2成分系とは独立にその段の2成分系としての計算値を借用して逐次段毎計算で上へ昇って行く。濃縮部に移ったら操作線は

$$x_{n+1} = \frac{1+R}{R} y_n - \frac{x_D}{R} \quad (11)$$

$$\text{すなわち } x_{n+1} = 1.666 y_n - x_{D1}/1.5$$

で計算しさらに上へ昇っていくわけであるが、問題に微量成分3の濃度 x_{3D} が与えられていない。そこで一応、 $x_{3D}=0$ として計算を進めてみる (Ⅶ, Ⅷ)。その結果 $x_{3D}=66.5\text{PPM}$ となって仮定に合わない。二、三の試算の後 (Fig. 11) $x_{3D}=18.3\text{PPM}$ となる (K, X)。それを図示したのが Fig. 12 である。 n -Butanol (4) についても同様の計算を行ない、結果のみを同図に示しておく。これらが Fig. 10 の濃度零付近の塔内組成分布を横軸を対数目盛にして見やすくしたものである。[解終]

上の例題では塔底より計算したが塔頂より計算しても当然のことながら結果は同じになる。その場合 $x_{3W}=0$ とおけるので計算が楽になる。このような計算は従来の3成分系の計算のように3つの成分について同時に行なうことはできない。平衡計算の場合、活量係数を用いて温度を仮定して、 $\sum y_i=1.0$ ($i=1, 2, 3$) になるような試算はできない。 (x_1, x_2) と x_3 が10ケタ以上はなれていることもあるからである。しかし以上のように大量成分とは別に行なえば、4成分系以上になったとしても計算は楽に行なえる。

最後に以上の計算結果と某社の実装置の分析結果を比較してみる。この装置は H_2O -Methanol 系の分離に使用されているもので、含まれている微量成分は他のアルコールである。試料は塔の適当なところより採取した。分析はベックマン GC-2A 型ガスクロマトグラフで行なった。分析条件は充填剤として、セバチン酸 2.00m, セル温度 70°C , キャリヤガス H_2 , である。未知物質の同定は純物質添加によるガスクロマトグラムのピークの増加より決定した。結果は Fig. 13 である。なお、上記分析の外に微量成分の総和をヨードホルム生成反応 (個々の微量成分は求められない) を利用して求めた。その結果とガスクロマトグラムより求めた微量成分の総和を比較してみたところよく一致した。これよりガスクロマトグラフによる分析結果を確認した。Fig. 12 と比較すると大体の傾向は一致していることがわかる。すなわち両図において成分3の濃度最大位置は原料段より少し上であり、成分4のそれは原料段より下になっている点などである。その他のアルコール5, 6, 7, 8 (Fig. 13 参照) について [例題2] と同様な計算をしてみたところ、傾向はやはり実装置とよく一致した。すなわち計算でも実測でも成分3, 6, 7, 8はほぼ同じ段で濃度

Fig. 13 Observed tower distribution profile of alcohols

が最高になる。

3. 結 論

3成分系1-2-3において任意の成分3が非常に少ない場合の成分3の気液平衡における活量係数を推算する方法を提案した。この方法は既往の3成分系気液平衡データを用いて見出したものである。すなわち組成三角図1-2-3の辺1-2における成分3の活量係数の対数は2成分系1-3および2-3における成分3の無限希釈点における活量係数の対数を示す点を二つの支点とする懸垂線で近似できることを利用する方法である。

次に上記3成分系の成分3の蒸留塔内組成分布の計算をするには大量成分とは別に微量成分3だけを別にとり出して計算すればよいことを例示した。この方法によると定められた微量成分の実装置に見出されるところの異常な分布を概略説明できる。異常な分布とは成分3が成分1, 2より沸点が高い場合でも微量に存在する場合には塔の中間部において濃度が最高になることがある現象である。

[付 記] 御指導いただきました都立大学平田光穂教授に、また計算に実験に終始御協力いただいた都立大学学生飯野正氏に感謝いたします。

Nomenclature

A_{ij} : constant of Margules equation
 C : ternary constant in eq. (3) and (4)
 D : distillate
 F : feed
 h : half of perpendicular distance between fulcra of catenary
 K : $\left(\frac{P}{\pi}\right) \cdot r$

l : half of horizontal distance between fulcra of catenary
 m : length of log 10 in semi-log paper
 n : number of plate
 P : vapor pressure
 R : reflux ratio
 r : ratio of activity coefficients
 S : half of length of catenary

t : temperature °C
 W : waste
 x : liquid composition mole fraction
 x' : liquid composition mole percent
 y : vapor composition mole fraction
 z : $x' - (l+b)$
 π : total pressure
 τ : $(\pi y)/(Px)$

Subscripts

m : stripping section counted from bottom
 n : enriching section
 l : large
 s : small
 0 : infinite dilute solution
 $1,2$: binary system
more than 3 : very small amount component

Literature cited

- 1) Akita, K. & F. Yoshida: *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 484 (1963)
- 2) Belknap, R. C. & J. H. Weber: *ibid.*, **6**, 485 (1961)
- 3) Chu, J. C., et al.: "Distillation Equilibrium Data", Reinhold (1950)
- 4) Chu, J. C., et al.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data", J. W. Edwards (1956)
- 5) Conti, J. J., et al.: *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 301 (1960)
- 6) Cova, D. R.: *ibid.*, **5**, 282 (1960)
- 7) Free, K. W. & H. P. Hutchison: *ibid.*, **4**, 193 (1959)
- 8) Hirata, M. & Y. Hirose: *Chem. Eng. (Japan)*, **30**, 121 (1966)
- 9) Kaes, G. L. & J. H. Weber: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 344 (1962)
- 10) Kogan, W. B. & W. M. Fridman: "Handbuch der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1961)
- 11) Matsubayashi, T.: Thesis Tokyo Metropolitan Univ. (1965)
- 12) McMakin, L. E. & M. Winkle: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 9 (1962)
- 13) Nagata, I.: *ibid.*, **7**, 367 (1962)
- 14) Nagata, I.: *ibid.*, **7**, 461 (1962)
- 15) Nagata, I.: *ibid.*, **7**, 360 (1962)
- 16) Nielsen, R. L. & J. H. Weber: *ibid.*, **4**, 145 (1959)
- 17) Oakeson, G. O. & J. H. Weber: *ibid.*, **5**, 279 (1960)
- 18) Perry, J. H.: "Chemical Engineering Handbook", 4th. McGraw-Hill (1963)
- 19) Perry, J. H.: "Chemical Engineering Handbook" 3rd McGraw-Hill (1950)
- 20) Pierotti, G. J., et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 95 (1959)
- 21) Sinor, J. E. & J. H. Weber: *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 243 (1960)
- 22) Waldo, R. A. & J. H. Weber: *ibid.*, **8**, 349 (1963)
- 23) Yuan, K. S. & B. C.-Y. Lu: *ibid.*, **8**, 549 (1963)

静止液々界面における拡散*

星野定司**・佐藤一雄**

東京工業大学 化学工学科

緒言

静止液々界面における物質移動は抽出過程における基本的な問題であるが、現在のところ十分に解明されているとはいえない状態である。これまでの界面付近における拡散現象を観察する方法として比較的すぐれているものに、Lamm 法による Ward らの方法がある。しかしこれにもかなり不十分なところがあるので、われわれは改良 Lamm 法を用いて、水～トルエン間における酢酸とプロピオン酸の移動、界面における攪乱現象、および界面活性剤の影響について研究を行なった。

1. これまでの研究

互いに溶解しない二液の界面における第三物質の移動は界面攪乱、平衡などの問題を含んでいる現象である。Ward ら¹²⁾ は水～トルエン間の有機酸の移動を Lamm のスケール法により測定し、界面において平衡が成立していると報告している。しかし実験開始後の約 10 分間は測定不能であることと、希薄溶液でないにもかかわらず拡散係数 D が一定であるという無理な仮定をおいていることは適当ではない。さらに同報告 Fig. 4 A の計算によると、酢酸の場合のようにあきらかに物質収支が成立していないというような不合理なところもある。Davies ら¹¹⁾ も Ward らとほぼ同様の実験を行ない、移動速度におよぼす界面活性剤の影響について研究しているが、 dc/dx vs. x 曲線をガウス分布に近似して計算したり、物質収支を無視したりしてその実験には疑問の点

* <Diffusion across Stationary Liquid-liquid Interface>
Received on July 26, 1965

化学工学協会九州地方大会 (昭和 39 年 12 月 11 日) にて発表。

** Sadashi Hoshino and Kazuo Sato (Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

溶液における分子の選択的配位と Van Laar の式 (平沼 充安・久郷昌夫, 化学工学, 30, 311~314 (1966)) 相互作用エネルギーの違いによって生ずる分子の選択的配位があるとならなければ, 相互溶解度に限度ある溶液における成分活量の相互関係を表わすことはむずかしい。この問題は Guggenheim らによって取上げられ, 準格子モデルについて検討されたが分子物性である r_i は規定されないままであった。前回の報告では連立方程式 Eq. (3) を満足させるよう 2 成分系実測値から定めた r_i, r_j をもちいると, 活量の計算値と実測値がよく一致することを示した。

今回は

- 1) $q_i/q_j = \ln r_i(\phi_j \rightarrow 0) / \ln r_j(\phi_j \rightarrow 0)$
- 2) よく知られた $\sum Q_i \phi_i g(N_i, Q \phi_i) = (\sum N_i)! / \prod N_i!$

の仮定でつぎの式が得られ,

$$\frac{p_j}{p_j^0} = x_j \left(\frac{\phi_j - \sum_k \phi_{jk}}{\phi_j - \sum_k \phi_{jk}^0} \right)^{1/(Zq_j)}$$

また $Z = \infty$ のとき, van Laar の式となることを示した。これは $Z(r_i - q_i) = 2(r_i - 1)$ という鎖状分子モデルの制限をのぞき q_i と Z を分離する試みである。

微量成分を含む気液平衡と蒸留計算 (広瀬泰雄, 化学工学, 30, 315~322 (1966)) 今までに 3 成分系 1-2-3 において任意の成分 3 の濃度が非常に少ない場合の気液平衡に関する研究は行なわれたことがなかった。表 1 に示す文献値を用いて, 一つの相関係数が得られた。すなわち組成 3 角図 1-2-3 の辺 1-2 における成分 3 の活量係数の対数は懸垂線と近似できることがわかった。懸垂線の支点は 2 成分系 1-3 および 2-3 における成分 3 の無限希釈点における活量係数の対数を示す点である。

次に上記の 3 成分系の成分 3 の蒸留塔内分布の計算をするため簡単な方法が提案された。まず最初に系が真の 2 成分系 1-2 であると仮定して従来の方法たとえば McCabe-Thiele 法によって各段の液組成と温度を計算した。次に成分 3 の塔内分布を 2 成分系 1-2 の各段に関する計算値を用いて, 逐次段毎計算によって別に決定した。

静止液々界面における拡散 (早野定司・佐藤一雄, 化学工学, 30, 322~329 (1966)) 静止した水-トルエン界面を通しての酢酸およびプロピオン酸の拡散を改良 Lamm 法により研究した。モワレ線を利用したこの方法によると, 静止液々界面における物質移動を他の方法よりよく観察することができた。二相の濃度分布曲線を求め, 界面においては平衡が成立していること, さらに界面における物質移動速度が界面の両側において等しいことを知った。また界面攪乱および界面活性剤の影響を調べて, 他の研究結果と比較した。

通気乾燥の乾燥速度の推算法 (桐原良三・林 信也・平岡正勝・山本隆嗣, 化学工学, 30, 329~334 (1966)) 通気乾燥における乾燥特性を半理論的に解析し, その結果を実験結果により検証し, その有用性をたしかめた。この方法により一つの条件の実験データを解析して, 他の条件の乾燥特性を推算することが可能である。また通気乾燥装置の設計法への適用についても述べた。

乾式紡糸におけるアクリル繊維の乾燥 (佐野雄二・西川新三, 化学工学, 30, 335~340 (1966)) アクリル乾式紡糸における繊維中の残存溶媒量と紡糸諸要因の関係を実験的に検討した。繊維残存溶媒量 ($\bar{w}$) は筒長 (L), デニール (den) 紡速 (u) の種々の組合せに無関係に, $L \cdot den \cdot u$ vs. $\log \bar{w}$ で整理でき, この関係は筒内空気流温度分布のみで定るとしてよく, 紡糸液濃度および温度, 風速, 風向, ノズル孔数, ノズル孔径およびドラフトの影響は無視できた。

充填層反応装置内の温度および濃度分布の研究 (大木善博・大島栄次・井上博愛・矢木栄, 化学工学, 30, 341~348 (1966)) 充填層反応装置内の温度および濃度分布を予測するための数値計算モデルを確立した。このモデルはこれらの分布の空間間の不連続な変化に基づき, 流体混合による熱・物質移動を Deans & Lapidus によって提案された完全混合槽列モデルで, その他の伝熱機構を矢木・国井の伝熱模型から導いた槽間伝熱係数で表現した。NH₃ 接触分解実験および Smith らの行った SO₂ 酸化反応の温度・濃度分布の実測値と本モデルによる計算値の比較は従来の方法よりも良い一致を示した。

混合拡散モデルにおける均相二次反応の収率 (小林登史・大島栄次・井上博愛, 化学工学, 30, 348~353 (1966)) 混合拡散モデルに基づき, 均相二次反応の収率を, 流れ系反応器内での流動方向の混合拡散係数を考えて, ディジタル計算機を用いて計算した。反応項を

$$\phi(c_j) = k_2 c_1 c_2$$

と考え, 第 1, 第 2 成分の初濃度比を 0.05, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9 の 6 通り, PeB は 0~ ∞ まで 5 段階, 反応速度定数を含んだ Nr は 0.25~1024.0 まで変数の組合せとしては, 合計百数十通りを, trial and error 法で計算した。

二段羽根攪拌槽の混合速度 (谷山 巖・佐藤忠正, 化学工学, 30, 354~358 (1966)) 羽根内および二つの羽根間中央断面における流量分割をもとにして新しい二段羽根攪拌槽の混合モデルを提案した。このモデルによれば回分操作の混合時間は循環時間と羽根内合流量比および断面合流量比により決定される。回分二段羽根攪拌槽の混合時間を測定し, 理論解を利用して, 断面合流量比を決定した。レイノルズ数の減少と共に断面合流量比は羽根内合流量比より急激に減少する。非ニュートン流体の断面合流量比はニュートン流体のそれよりやや小さい。

連続式円錐形分級層型品析装置の設計法 (城塚 正・豊倉賢, 化学工学, 30, 359~360 (1966)) 連続分級層型品析装置において装置内の固液接触面積を大きくするために装置内の空間率を一定にすることが考えられる。本報ではこの種の装置の設計法を示した。また拡散律速支配または表面品析律速支配の場合連続円筒型品析装置のパイロットデータより得られる α_D または α_R を用いた塔高の算出法を示した。