- 4) Baker, T. & J. S. Stockhart: *Ind. Eng. Chem.*, 22, 377 (1930)
- 5) Erskin, J., Hawkins, Tallen Brent, J. R.: *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2611 (1951)
- 6) Eld, A. C.: *Petrol. Refiner*, 32, 157 (1953)
- 7) Gilbert, I. J.: *Chem. Eng. Sci.*, 10, 243 (1959)
- 8) Ju chin chu: *Distillation Equilibrium Data*
- 9) Kamei, S., Takamatsu, T., Mizuno, S., Tomizawa, Y.:

- Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 18, 108 (1954)
- 10) Kamei, S., T. Takamatsu, K. Yamada: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 18, 467 (1954)
- 11) Kolodzie, P. A. & Matthew Van Winkel: *A. I. Ch. E. Journal*, 3, 305 (1957)
- 12) Lockhart, F. J. & C. W. Leggett: *Advances in Petroleum Chemistry and Refining Vol. 1*, 277 (1958)

多成分系蒸留計算法の研究*

山田 幾穂**・遠坂 登***

杉江 日出澄**・岩田 隆逸**

名古屋工業大学 工業化学科**

§1. はじめに

連続多成分系の蒸留に関しては平田⁶⁾の名著をはじめ数多くの報告があり、Acrivos¹⁻³⁾, Murdoch^{8,9)}, Herbert⁵⁾らのものは解析的なものとして知られてきた。また、逐次段計算による Thiele-Geddes 法¹²⁾をはじめとして、その数値計算法も電子計算機の発展とともに多くの報告があり、Amundson⁴⁾, Lyster ら¹⁰⁾のものは著名であり、これらに関する解説は Holland⁷⁾, 尾崎¹¹⁾らによって集録されている。しかし、前に示した解析的な研究は、いずれも塔頂および塔底組成、つまり末端組成を与えて塔内組成を求めるもので、与えられた原料組成、段数および還流比のもとに末端組成を計算するにはかなり複雑な数値計算が予想される。一方、逐次段計算に対して Lyster らの方法を適用するにしても、末端組成および塔内温度分布の仮定からの計算は決して単純なものではなかった。また、Amundson の方法は非線形の連立方程式を Newton 法と消去法の並用によって一挙に組成分布まで求めようとするものであるが、初期値としての温度および組成分布の仮定は簡単なものではなく、どうかすると電子計算機の記憶容量に制約される場合が予想される。

本報では、さきに示した Acrivos の方法に基づき、まず段塔に対して、与えられた塔内組成、段数および還流比のもとに末端組成を求める解析的方法を誘導し、さらに、高松および遠坂¹²⁾が発表した充填塔に関する式

を段塔に対応させて拡張した結果について述べ、これらの計算例を付しておいた。

§2. 段塔における解析

以下、諸式の誘導にあたっては、通常用いられている次の仮定をおく。i) 塔頂では全縮器を用いる。ii) 各成分の比揮発度を一定とする。iii) 与えられた還流比において塔内各部の液および蒸気速度は一定である。iv) 各段上の液組成はそれぞれの段において均一で、各段を去る蒸気組成はその段の液組成に平衡である。

Acrivos は濃縮部において、 i 成分に関して塔頂より n 段目の液組成 $x_n(i)$ を留出組成 $x_D(i)$ の関数として次のように表わした。

$$x_n(i) = \frac{x_D(i) \sum_k c_k \lambda_k^{n-1} v_k(i)}{R \sum_k c_k \lambda_k^{n-1}} \quad (1)$$

ここで、 λ_k は次の分式方程式の根である。

$$\sum_i \frac{x_D(i) p(i)}{\lambda - p(i)} = R \quad (2)$$

また、 $v_k(i)$, c_k は以下のように表わされる。

$$v_k(i) = \frac{p(i)}{\lambda_k - p(i)} \quad (3)$$

$$c_k = \left\{ \sum_i \frac{p(i) x_D(i)}{[\lambda_k - p(i)]^2} \right\}^{-1} \quad (4)$$

山田¹⁴⁾らは、(1) 式を回分蒸留に適用し $x_n(i)$ を与えて $x_D(i)$ を求める多変数の Taylor 展開による数値解を示したが、その方法によれば成分数の増加に伴って急激に変数が多くなり、プログラムの煩雑さもさることながら計算機の記憶容量に制約され、HIPAC-103 の電子計算機で、自動プログラムによる計算では3成分系が限度であった。また、不揮発性成分の塔頂における組成

* <Studies on the Calculating Method of Multicomponents Distillation>

Received on August 26, 1965

** Ikuho Yamada, Hidezumi Sugie, Takaistu Iwata (Nagoya Institute of Technology)

*** Noboru Tosaaka (Daikyo Petrochemicals Co.)

をともに計算しているため、浮動小数点の桁数のオーバーフローの問題に制限を受け、比揮発度および段数など適用範囲におのずから制約があった。そこで、これらの問題を解決するために以下のように解析をすすめていく。

(1) 式右辺の $x_D(i)$ を消去するため、両辺を $[\lambda_k - p(i)]$ で除し、 i について総和をとれば次式のようにになる。

$$\sum_i \frac{x_n(i)}{\lambda_k - p(i)} = \frac{1}{R \sum_k c_k \lambda_k^{n-1}} \sum_i \frac{x_D(i)}{\lambda_k - p(i)} \sum_j c_j \lambda_j^{n-1} v_j(i) \quad (5)$$

ここで、(5) 式の右辺の定和の順序を交換すれば

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{x_n(i)}{\lambda_k - p(i)} &= \frac{1}{R \sum_k c_k \lambda_k^{n-1}} \sum_j c_j \lambda_j^{n-1} \sum_i \alpha(i) x_D(i) \\ v_k(i) v_j(i) &= \frac{1}{R \sum_k c_k \lambda_k^{n-1}} [c_k \lambda_k^{n-1} \sum_i \alpha(i) x_D(i) v_k^2(i) \\ &\quad + \sum_{j \neq k} c_j \lambda_j^{n-1} \sum_i \alpha(i) x_D(i) v_k(i) v_j(i)] \end{aligned} \quad (6)$$

となる。(6) 式の [] 内の第2項は Acrivos が示したように $v_k(i)$ の直交性から

$$\sum_i \alpha(i) x_D(i) v_k(i) v_j(i) = 0 \quad (7)$$

となり、さらに(4)式を適用すれば(6)式は次式のように簡明な形となる。

$$\sum_i \frac{x_n(i)}{\lambda_k - p(i)} = \frac{\lambda_k^{n-1}}{R \sum_k c_k \lambda_k^{n-1}} \quad (8)$$

(8) 式右辺の分母は、(2)~(4)式でもわかるように分離条件が与えられれば成分に無関係な一定値となるから

$$E = R \sum_k c_k \lambda_k^{n-1} \quad (9)$$

と定義すれば(8)式は次のようになる。

$$\sum_i \frac{x_n(i)}{\lambda_k - p(i)} = \frac{\lambda_k^{n-1}}{E} \quad (10)$$

一方、Acrivos は(2)式より

$$\frac{p(i) x_D(i)}{R} = \frac{\prod_j [\lambda_j - p(i)]}{\prod_{j \neq i} [p(j) - p(i)]} \quad (11)$$

を誘導しているが、(11)式の $x_D(i)$ について総和をとれば $\sum x_D(i) = 1$ であることから

$$R \sum_i \alpha(i) \frac{\prod_j [\lambda_j - p(i)]}{\prod_{j \neq i} [p(j) - p(i)]} = 1 \quad (12)$$

となる。(10)式および(12)式はいずれも濃縮部における λ_k の決定方程式で両式から求めた λ_k はそれぞれが一致しなければならない。したがって、与えられた $x_n(i)$ 、 R のもとに $x_D(i)$ を計算するには、まず、(10)式および(12)式の両式の λ_k を満足するように E を試行計算し、同時に求められたそれぞれの λ_k を(11)式に代入すれば $x_D(i)$ が計算されるのである。この計算

には Newton-Raphson 法が有用であることは周知のところである。以上の計算は、実際には電子計算機によって行なわれるのであるが、事実上 $x_D(k)$ が0とみなされる未現成分が存在する場合、 λ_k は $p(k)$ にきわめて近くなり、(10)式の数値計算の過程で桁数がオーバーフローする。このようなときは、 $\lambda_k = p(k)$ として次の根 λ_{k+1} を求めればよい。ただし、 $x_D(k) \approx 0$ であってもその位数が知りたいときは次に示す漸近表現式を用いればよい。

Acrivos は(2)式より未現成分に対する $x_D(k)$ の漸近表現を以下のように与えた。

$$x_D(k) = \frac{\omega(k)}{p(k)} [\lambda_k - p(k)] \quad (13)$$

ただし、

$$\omega(k) = R - \sum_{i \neq k} \frac{p(i) x_D(i)}{p(k) - p(i)} \quad (14)$$

ここで、 h は数値計算の精度上きまる高沸限界成分を表わす。一方、(10)式より

$$\lambda_k^{1-n} \frac{x_n(k)}{\lambda_k - p(k)} = \frac{1}{E} - \lambda_k^{1-n} \sum_{i \neq k} \frac{x_n(i)}{\lambda_k - p(i)} \quad (15)$$

となり、 k は未現成分であるから $\lambda_k = p(k)$ とおき、

$$\xi(k) \equiv \frac{1}{E} - \sum_{i \neq k} \frac{p(k)^{1-n} x_n(i)}{p(k) - p(i)} \quad (16)$$

と定義すれば

$$\lambda_k - p(k) = \frac{p(k)^{1-n} x_n(k)}{\xi(k)} \quad (17)$$

となる。したがって他のすべての λ_j を満足する E のもとに $\lambda_k - p(k)$ を計算し、(13)式に代入すれば $x_D(k)$ の位数を知ることができる。

回収部については、Acrivos は(1)式に対応して次式を誘導している。

$$x_s(i) = \frac{x_w(i) \sum_k c_k^* \mu_k^{-s-1} v_k^*(i)}{R^* \sum_k c_k^* \mu_k^{-s-1}} \quad (18)$$

ここで、 μ_k は λ_k に対応して

$$\sum_i \frac{p(i) x_w(i)}{p(i) - \mu} = R^* \quad (19)$$

の根であり、 $v_k^*(i)$ 、 c_k^* は(3)式、(4)式に対応して

$$v_k^*(i) = \frac{p(i)}{p(i) - \mu_k} \quad (20)$$

$$c_k^* = \left\{ \sum_i \frac{p(i) x_w(i)}{[p(i) - \mu_k]^2} \right\}^{-1} \quad (21)$$

で与えられる。

(18)式の両辺を $[p(i) - \mu_k]$ で除し、濃縮部で行なった誘導とまったく同様に解析をすすめれば、(9)式に対応して

$$E^* \equiv R^* \sum_k c_k^* \mu_k^{-s-1} \quad (22)$$

と定義すれば、(10)式に相当する式は回収部においては次のようになる。

$$\sum_i \frac{x_s(i)}{p(i) - \mu_k} = \frac{\mu_k^{-s-1}}{E^*} \quad (23)$$

また、(11) 式、(12) 式はそれぞれ次のようになる。

$$\frac{p(i)x_w(i)}{R^*} = \frac{\prod_j [p(i) - \mu_j]}{\prod_{j \neq i} [p(i) - p(j)]} \quad (24)$$

$$R^* \sum_i a(i) \frac{\prod_j [p(i) - \mu_j]}{\prod_{j \neq i} [p(i) - p(j)]} = 1 \quad (25)$$

したがって、濃縮部の場合とまったく同様に、(23) 式および (25) 式の両式を満足するような μ_k をうるために E^* を計算し、同時に求められた μ_k を (24) 式に代入すれば与えられた $x_s(i)$ および R のもとに $x_w(i)$ を計算することができる。

また、 $x_w(k) \approx 0$ とする未現成分についても (13) 式、(14) 式、(16) 式、(17) 式に対応して次式が得られる。

$$x_w(k) = \frac{\omega^*}{p(k)} [p(k) - \mu_k] \quad (26)$$

$$\omega^*(k) = R^* - \sum_{i \leq l} \frac{p(i)x_w(i)}{p(i) - p(k)} \quad (27)$$

$$\xi^*(k) \equiv \frac{1}{E^*} - \sum_{i \neq k} \frac{p(k)^{s+1} x_s(i)}{p(i) - p(k)} \quad (28)$$

$$p(k) - \mu_k = \frac{p(k)^{s+1} x_s(k)}{\xi^*(k)} \quad (29)$$

ここで、 l は h に対応する低沸限界成分である。 $x_w(k)$ の位数の計算法は $x_D(k)$ とまったく同様であるので省略する。

§3. 原料組成、濃流比、段数を与えて末端組成を求める計算法について

この種の計算法については、§1 に示した Lyster および Amundson らの方法がある。しかし、§2 に示した解析結果を適用すれば、ただ原料供給段の組成 $x_f(i)$ を原料組成 $x_F(i)$ に等しいとするきわめて単純に仮定された初期値から出発して計算を行なえば、わずかな労作で $x_D(i)$ および $x_w(i)$ を求めることができるので以下その手順を示しておく。

原料供給速度を単位量にとれば、 i 成分の物質収支はよく知られたように次式で与えられる。

$$x_F(i) = Dx_D(i) + Wx_w(i) \quad (30)$$

これを变形して

$$x_f(i) = \frac{x_F(i)x_f(i)}{Dx_D(i) + Wx_w(i)} \quad (31)$$

さらに

$$\sum_i \frac{x_F(i)x_f(i)}{Wx_w(i) + Dx_D(i)} - 1 = 0 \quad (32)$$

となる。いま、原料供給段の組成が原料組成と等しいとして、つまり $x_n(i) = x_s(i) = x_F(i) = x_f(i)$ として §2 に示された方法で $x_D(i)$ 、 $x_w(i)$ を計算する。一般に x_f

(i) は $x_F(i)$ とかなり相異なるため、この計算結果は (32) 式を満足しない。そこで、通常用いられる θ -法の概念で $x_f(i)$ を修正する。すなわち、 m 回目の $x_f(i)$ の計算値 $x_{f(i)}$ より $x_D(i)$ 、 $x_w(i)$ の計算値 $x_{D(i)}$ 、 $x_{w(i)}$ から

$$\theta \sum_i \frac{x_{F(i)}^{(m)} x_{f(i)}^{(m)}}{Wx_{w(i)}^{(m)} + Dx_{D(i)}^{(m)}} - 1 = 0 \quad (33)$$

を満足するように θ をきめ、 $x_f(i)$ の修正値 $x_f^{(m+1)}(i)$ を以下のように計算する。

$$x_f^{(m+1)}(i) = \frac{\theta x_{F(i)}^{(m)} x_{f(i)}^{(m)}}{Wx_{w(i)}^{(m)} + Dx_{D(i)}^{(m)}} \quad (34)$$

ここで $x_f^{(0)}(i) = x_F(i)$ 、 $x_f^{(m+1)}(i)$ より §2 に示した手法で $x_{D(i)}^{(m+1)}$ 、 $x_{w(i)}^{(m+1)}$ を求め、 θ が所定の精度で 1 になるまで計算を繰返せばよいのである。

なお、(30) 式から (31) 式の変形において、両辺に $x_f(i)$ をかけたのであるが、 $Dx_D(i)$ または $Wx_w(i)$ をかけて最終的に $x_D(i)$ または $x_w(i)$ を修正し、いずれか一方の末端から $x_f(i)$ へ、そして他方の末端へと計算をすすめていけばよい。

§4. 充填塔における解析

さきに、高松・遠坂¹²⁾ らは充填塔による多成分系蒸留計算において、塔内位置関数を示すパラメータ $f(z)$ 、 $f(z^*)$ の関数的性質が段塔の n 、 s に対応していることに着目し、たとえ充填塔といえども $f(z)$ 、 $f(z^*)$ をパラメータとして用いた場合、段塔の手法がそのまま適用できることを示し、(1) 式、(18) 式に対応して次式を誘導した。

$$x_s(i) = \frac{x_D(i) \sum_k (c_k / \lambda_k) v_k(i) \exp[-f(z) / \lambda_k]}{R \sum_k (c_k / \lambda_k) \exp[-f(z) / \lambda_k]} \quad (35)$$

$$x_{s^*}(i) = \frac{x_w(i) \sum_k (c_k^* / \mu_k^2) v_k^*(i) \exp[f(z^*) / \mu_k]}{R^* \sum_k (c_k^* / \mu_k^2) \exp[f(z^*) / \mu_k]} \quad (36)$$

ここで、 $f(z)$ 、 $f(z^*)$ はそれぞれ移動単位数 z/U 、 z^*/U に関して次式で与えられる。

$$\sum_k \frac{c_k}{\lambda_k} \exp[-f(z) / \lambda_k] = \frac{1}{R(R+1)} \exp\left(-\frac{z}{U}\right) \quad (37)$$

$$\sum_k \frac{c_k^*}{\mu_k^2} \exp\left[\frac{f(z^*)}{\mu_k}\right] = \frac{\sum_i a(i)x_w(i)}{(R^*-1)^2} \exp\left(\frac{z^*}{U}\right) \quad (38)$$

ここで、 $U \equiv H \cdot T \cdot U_{OG}$ は塔内を通じて一定とする。(37) 式、(38) 式より §2 に示した方法とまったく同様にして式の誘導を行なえば、充填塔において塔内組成

から末端組成を求める方法が確立される。式の多くが重複するので §2 に示されなかった必要な式のみを以下に述べておく。

濃縮部に対しては、(9) 式、(10) 式に対応して

$$K \equiv R \sum_k (c_k / \lambda_k) \exp[-f(z) / \lambda_k] \quad (39)$$

$$\sum_i \frac{x_s(i)}{\lambda_k - p(i)} = \frac{\lambda_k^{-1} \exp[-f(z) / \lambda_k]}{K} \quad (40)$$

また、(37) 式より K は次のように z/U と関係づけることができる。

$$K = \frac{1}{R+1} \exp\left(-\frac{z}{U}\right) \quad (41)$$

回収部については (22) 式、(23) 式に対応して

$$K^* \equiv R^* \sum_k (c_k^* / \mu_k^*) \exp[f(z^*) / \mu_k^*] \quad (42)$$

$$\sum_i \frac{x_s^*(i)}{p(i) - \mu_k} = \frac{\mu_k^{-2} \exp[f(z^*) / \mu_k]}{K^*} \quad (43)$$

また、(41) 式に対応して

$$K^* = \frac{R^* \sum \alpha(i) x_W(i)}{(R^* - 1)^2} \exp\left(\frac{z^*}{U}\right) \quad (44)$$

さて、段塔において n, s を与えることは充填塔において $z/U, z^*/U$ を与えることに対応するので、これらの値と $x_s(i), x_s^*(i)$ を与えて $x_D(i)$ と $x_W(i)$ を求める方法について述べてみよう。

濃縮部について、 $R, z/U$ を与えて (41) 式より K を計算する。次に、(12) 式、(40) 式の両式を満足するような λ_k をもつように $f(z)$ を試行計算に求め、同時に求められた λ_k を用いて (11) 式より $x_D(i)$ を計算する。

回収部においては、(25) 式、(43) 式より $f(z^*)$ を仮定して両式の μ_k を満足するように K^* を試行計算で求め、満足された μ_k によって (24) 式から $x_W(i)$ を計算し、これらの値から (44) 式によって求めた K^* と一致するまで $f(z^*)$ の試行計算を繰返すのである。

なお、未現成分の漸近表現については、 $\lambda_k - p(k)$ および $p(k) - \mu_k$ はそれぞれ次式のようになる。

$$\lambda_k - p(k) = \frac{p(k) x_s(k) \{\exp[-f(z)/p(k)]\}^{-1}}{\eta(k)} \quad (45)$$

$$\eta(k) \equiv \frac{1}{K} - \frac{p(k)}{\exp[-f(z)/p(k)]} \sum_i \frac{x_s(i)}{p(k) - p(i)} \quad (46)$$

$$p(k) - \mu_k = \frac{p(k)^2 x_s^*(k) \{\exp[f(z^*)/p(k)]\}^{-1}}{\eta^*(k)} \quad (47)$$

$$\eta^*(k) \equiv \frac{1}{K^*} - \frac{p(k)^2}{\exp[f(z^*)/p(k)]} \sum_i \frac{x_s^*(i)}{p(i) - p(k)} \quad (48)$$

§5. 計 算 例

$x_F(1)=0.26, x_F(2)=0.06, x_F(3)=0.08, x_F(4)=0.60, \alpha(1)=1.0, \alpha(2)=1.5, \alpha(3)=2.5, \alpha(4)=3.0$ の原料の単位供給量に対して、 $D=W=0.5, R=3.0$ として次の各項を計算せよ。

- 段塔で、濃縮部および回収部が原料供給段を含めて 10 段、計 19 段、 $q=1$ に対する $x_D(i)$ および $x_W(i)$ と塔内組成。
- 充填塔で、 $U=0.6 \text{ m}, z=z^*=6 \text{ m}, q=0$ に対する $x_D(i), x_W(i)$ と塔内組成。

Table 1 Calculated results of $x_D(i), x_W(i), x_F(i)$ of plate column for given conditions shown by illustration

trial No.	1	2	3	4
x_F	(1) 0.26	0.139295	0.153377	0.150293
	(2) 0.06	0.048343	0.045707	0.044767
	(3) 0.08	0.158131	0.101129	0.100986
	(4) 0.60	0.654229	0.699788	0.703954
	E 1.4855×10^{-4}	1.3106×10^{-4}	1.2011×10^{-4}	1.1928×10^{-4}
x_D	E^* 4.9854×10^3	1.3349×10^4	1.2776×10^4	1.3470×10^4
	(1) 0.000096	0.000045	0.000046	0.000045
	(2) 0.001017	0.000718	0.000628	0.000612
	(3) 0.058803	0.101292	0.062215	0.061910
	(4) 0.940084	0.897944	0.937111	0.937434
x_W	(1) 0.843534	0.479097	0.528062	0.519122
	(2) 0.128437	0.128070	0.121299	0.119355
	(3) 0.011553	0.152537	0.097237	0.098933
	(4) 0.016477	0.240296	0.253401	0.262589
	θ^{-1} 1.15051	0.98562	1.00285	0.99971

Fig. 1 Flow chart for plate column

解 i), ii) のそれぞれについて計算値の詳細を記述することはかなりの紙数を要するので省略するが、計算機のプログラムに必要なフローシートを段塔について Fig. 1, 充填塔について Fig. 2 に示しておいた。

$x_p(i) = x_f(i)$ として $x_f(i)$ を修正する計算の収束状況を段塔に対して Table 1 に示した。θ の値が 1 に対して順調に収束していることがわかる。そして、θ の精度が 10^{-4} で計算が完了したものととして、 $x_D(i)$, $x_{pp}(i)$ および塔内組成の最終結果を Table 2 に示した。

充填塔についても、全く同様に計算することができ、最終結果のみを Table 3 に示した。

なお、§3 において $x_D(i)$ または $x_{pp}(i)$ を修正する計算法について触れておいたが、末端組成を修正して原料供給段の組成を計算する場合、 $x_f(i)$ の初期値からの偏りが大きく、とくに、ある成分が極端に 0 に近づくようなときは §2 に示した E および E^* の初期値が問題となることがあり、 $x_f(i)$ を修正する計算法がより簡明であると筆者らは考えている。

§6. 結 言

筆者らは、Acrivos らが誘導した (1) 式、(18) 式を基礎として、塔内組成から末端組成を求める計算法を段塔について示し、さらに高松らの誘導した (35) 式、(36) 式から同様に充填塔についてもその計算法を明らかにした。そして、与えられた塔、還流比、留出および缶出量に対して、原料供給段の組成が原料組成と等しいとするきわめて単純な初期値から出発して、留出および缶出組成を求める計算法を確立し、

Table 2 Calculated results of $x_n(i)$, $x_s(i)$ of plate column for given conditions shown by illustration

n	$x_n(i)$			
	1	2	3	4
distillate	0.000045	0.000612	0.061612	0.937731
1	0.000133	0.001208	0.072984	0.925675
2	0.000327	0.002086	0.082900	0.914686
3	0.000756	0.003375	0.091471	0.904398
4	0.001699	0.005260	0.098769	0.894272
5	0.003763	0.008000	0.104801	0.883436
6	0.008247	0.011940	0.109453	0.870359
7	0.017858	0.017499	0.112384	0.852259
8	0.037937	0.025051	0.112855	0.824157
9	0.077921	0.034568	0.109550	0.777961
feed plate	0.150844	0.044868	0.100713	0.703576
9	0.150991	0.045096	0.104461	0.699453
8	0.151260	0.045524	0.109142	0.694074
7	0.151814	0.046349	0.114934	0.686903
6	0.153089	0.047956	0.121972	0.676984
5	0.156240	0.051082	0.130210	0.662468
4	0.164339	0.057044	0.139062	0.639556
3	0.185166	0.067843	0.146523	0.600469
2	0.236046	0.085230	0.147540	0.531185
1	0.344181	0.106604	0.133302	0.415914
bottoms	0.519955	0.119388	0.098388	0.262269
s	$x_s(i)$

Fig. 2 Flow chart for packed column

その計算例を §5 に示した。なお、本計算法は、Lyster ら、Amundson などの方法と比較して煩雑な仮定を一切必要としない点で有用であると筆者らは思っている。

Table 3 Calculated results of $x_s(i)$, $x_{s*}(i)$ of packed column for given conditions shown by illustration

z	f(z)	$x_s(i)$			
		1	2	3	4
distillate		0.000794	0.001941	0.072880	0.924392
1.20	0.90	0.003334	0.005506	0.098790	0.892370
2.40	1.82	0.010841	0.012142	0.116668	0.860350
3.60	2.75	0.032606	0.024069	0.126048	0.817277
4.80	3.71	0.092951	0.043703	0.123484	0.739862
6.00	4.76	0.241304	0.068470	0.101304	0.588922
6.00	2.90	0.241304	0.068470	0.101304	0.588922
4.80	2.33	0.242002	0.068998	0.103499	0.585501
3.60	1.77	0.244305	0.070437	0.107009	0.578249
2.40	1.20	0.252218	0.074327	0.112039	0.561416
1.20	0.62	0.279735	0.084401	0.116978	0.518886
bottoms		0.519206	0.118059	0.087121	0.275614

Nomenclature

c_k : function determined by Eq.(4)
D : number of moles of distillate per unit time
E : function determined by Eq.(9)
$f(2)$: parameter determined by heights of packing
L : mole liquid rate in the enriching section
L^* : mole liquid rate in the stripping section
K : function determined by Eq.(39)
n : number of plates from the top of column in enriching section
$p(i)$: reciprocal relative volatility of i -th component
R : reflux ratio in enriching section (L/D)
R^* : reflux ratio in stripping section (L^*/W)
s : number of plates from the bottom of column in stripping section
U : $H. T. U_{OL}$
$v_k(i)$: function determined by Eq.(3)
W : number of moles of bottom product per unit time
$x(i)$: molar fraction of liquid of i -th component
z : heights of packing
$\alpha(i)$: relative volatility of i -th component
$\epsilon_1 \sim \epsilon_8$: accuracies of calculations shown by Fig. 1 | and 2
η : function determined by Eq.(49)
λ : roots of Eq.(2)
μ : roots of Eq.(19)
ξ : function determined by Eq.(16)
$\omega(k)$: function determined by Eq.(14) |
|---|---|
-
Subscripts
C_o : corrected value
D : distillate
F : raw material
f : feed plate
i, j, k : kinds of component
h : heavy key component
l : light key component
n : n -th plate of enriching section
s : s -th plate of stripping section
W : bottom product
z : height of packing of enriching section | Upperscript
$*$: denote stripping section |
|---|---|

Literature cited

1) Acrivos, A., et al.: <i>Chem. Eng. Sci.</i> , 4 , 29 (1955)
2) Acrivos, A.: <i>ibid.</i> , 4 , 68 (1955)
3) Acrivos, A.: <i>ibid.</i> , 4 , 141 (1955)
4) Amundson, N. R., et al.: <i>A. I. Ch. E. J.</i> , 5 , 295 (1945)
5) Harbert, W. D.: <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 37 , 1162 (1945)
6) Hirata, M.: " <i>Taseibunkai no Zyoryu</i> " (1953)
Kagaku-Gijitsu-Sha
7) Holland, C. D.: " <i>Multicomponent distillation</i> " (1963)
Pentice-Hall Inc
8) Murdoch, P. G.: <i>Chem. Eng. Progr.</i> , 44 , 847 (1948) | 9) Murdoch, P. G.: <i>ibid.</i> , 46 , 36 (1950)
10) Lyster, W. N., et al.: <i>Petroleum refiner</i> , 38 June 221 (1959)
11) Ozaki, M.: <i>Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)</i> , 26 , 1042 (1962)
12) Takamatsu, T., et al.: <i>ibid.</i> , 30 , 230 (1966)
13) Thiele, E. W., et al.: <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 25 , 289 (1933)
14) Yamada, I., et al.: <i>Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)</i> , 28 , 1009 (1964) |
|---|--|

TCP (Tricresyl Phosphate) による硝酸ウランの抽出*

坂 井 渡**・楠 浩 一 郎**
 中 塩 文 行**
 九州大学 工学部

緒 言

核燃料の化学処理には溶媒抽出法が広く行なわれており、その抽出剤として有機リン酸類^{2,7)} とくに TBP^{1,3,6)}

の優秀性が一般に認められている。著者らは TBP と同じくリン酸エステルである TCP (Tricresyl Phosphate) について 硝酸ウランおよび硝酸トリウムの分配平衡実験を行ない、その抽出能力を検討した。

* <The Extraction of Uranyl Nitrate by TCP (Tricresyl Phosphate)>
 Received on August 30, 1965

昭和 35 年 2 月 第 1 回原子力研究総合発表会にて講演
 ** W. Sakai, K. Kusunoki, F. Nakashio (Faculty of Engineering, Kyūshū University)

攪拌槽における粉粒体の熱移動（東鈴節治・大竹伝雄，化学工学，30，495～500（1966）） 熱移動について二，三の実験をおこない，半径方向温度分布を測定した。熱移動機構を解析するため，攪拌槽を二つの部分，すなわち羽根挿入部分（Ⅰ）と羽根・槽壁間部分（Ⅱ）とに分けた。部分（Ⅰ），部分（Ⅱ）について基礎微分式を立て，積分して温度分布解式として式（8），（9）をえた。

式（8），（9）を用いて 実測温度分布から有効熱伝導度，壁面伝熱係数を算出した。熱移動機構が混合機構に類似するとして，有効熱伝導度ならびに壁面伝熱係数を各種操作因子について整理し，式（23），（31）をえた。

式（21），（31）と組合せて式（8），（9）から計算した温度分布は Fig. 4 に示されるように実測値と良好な一致にある。

棚段塔の蒸気側物質移動係数について —— 段効率の推算法との関連——（浅野康一・藤田重文，化学工学，30，500～506（1966）） 多孔板塔および泡籠塔における総括物質移動抵抗の実測値から，すでに著者らが求めておいた気液接触面積および液側物質移動係数に関する相関結果を用いて，蒸気側物質移動係数を算出し，その一般的な関係を求めた。また，これら，接触面積および物質移動係数（ k_g ， k_L ）に関する相関結果にもとづいて段効率の推算法を提案し，実例について検討した。

多孔板塔の気液接触特性および段効率（和田俊夫・影山脩・助進，化学工学，30，507～513（1966）） 工業規模の多孔板塔について，棚構造条件および操作条件，蒸留系を種々変え，主として減圧下で，しかも比較的低速度領域での蒸留実験を行ない，それぞれの条件下での気液接触特性，Weeping，圧力損失，段効率等を測定した。この結果，棚段上の静止液高さ，泡沫層高さ，Weeping 率，Aeration factor 等に関する実験式を得るとともに，段効率に与える諸因子の影響を明確にした。また，段効率基準での最高許容蒸気速度に関する考察も行なった。

多成分系蒸留計算法の研究（山田幾徳・遠坂登・杉江日出澄・岩田隆逸，化学工学，30，513～518（1966）） 筆者らは段塔に対して Acrivos の式，充填塔に対して高松の式に基礎をおき，多成分系蒸留において，塔内組成から留出組成および缶出組成を計算する方法を誘導した。そして，これを与えられた段数，還流比，原料組成のもとに留出および缶出組成の計算に応用する方法を述べ，これを例題として示した。本計算法は，原料供給段の組成が原料組成に等しいという単純な初期値のもとに計算が開始される点で Lyster 氏および Amundson の方法より簡明である。

TCP (Tricresyl Phosphate) による硝酸ウランの抽出（坂井渡・楠浩一郎・中塩文行，化学工学，30，518～523（1966）） リン酸エステルである TCP による硝酸ウランの抽出に関する研究を行なった。その結果，塩析剤としては硝酸アルミニウムが最もよいこと，有機溶媒に対する TCP の溶解性，硝酸ウランの分配係数におよぼす塩析剤濃度の影響，稀釈濃度の影響，温度の影響などを明らかにした。また，TCP により硝酸ウランと硝酸トリウムが分離できることを示した。

固体触媒活性の低下を伴う反応操作（竹内幹雄・久保田宏・進藤益男，化学工学，30，523～530（1966）） 固体触媒充填層の反応操作特性に及ぼす触媒活性低下の影響について定量的な考察を試みた。すなわち，固体触媒粒子内部の比活性度因子の分布と触媒有効係数の変化，充填層装置内部の触媒の比活性度因子，温度，濃度の時間的変化を，触媒活性低下の機構および反応装置の熱処理方式の差異に対応して検討考察した。

吸着物質による固体触媒活性低下の表現 —— イソブテン水素添加反応の例——（竹内幹雄・石毛利幸・福室隆雄・久保田宏・進藤益男，化学工学，30，531～538（1966）） 被毒あるいはコーク生成など吸着物質による固体触媒の活性低下の表現に関する一般論を展開すると同時に，シリカ・アルミナ担体ニッケル触媒でのイソブテンの水素添加反応を例にとり，その速度論的検討を行なった。触媒活性の低下をコークの生成に伴う主反応の速度の減少として比活性因子によって表現した。また主反応の初期反応の速度に対しても表面反応率速とする表式を得た。コークの生成速度に関しては定量的な表現を得るに至らなかった。

水素による酸化鉄の流動化還元（井本立也・原納淑郎・森山昭・小橋一介，化学工学，30，538～544（1966）） 常圧水素による酸化鉄の回分式流動化還元を温度 300～550°C，平均粒径 122～320 μ ，層高比 0.6～2.8（15～70 g 試料），水素の流速 2.0～38.0 cm/sec の条件で行なった。

まず，90～440 μ の粒径を用いて流動比特性をしらべ良好な流動化状態をうる条件を検討した。還元速度は系の完全混合を仮定した場合の，水蒸気の逆反応を伴う界面反応律速式（1）を満足する。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3k'}{r_0\rho_0}(1-x)^{2/3}\left(1+\frac{1}{K}\right)(P_{H_2O^c}-P_{H_2O}) \quad (1)$$

k' は微分反応器で単一粒子についてえた粒子の還元速度定数 k_0 にくらべていちじるしく低い。両者の比 $k'/k_0=\delta$ （接触効率）は粒径，流速が大きいはど，また層高比が小さいほど増大する。この結果をもとにして，最大処理量をうるための最適粒径および層高比を検討した。

乱流攪拌用インペラーの内部の流動状態（竹田邦彦・星野照彦，化学工学，30，544～550（1966）） 攪拌羽根車の内部の流動状態をしらべるため，羽根車と同じ速度で回転するカメラにより，羽根車に対する相対流動を撮影し，次のような結果を得た。1) 攪拌羽根の内部の流動状態と渦巻ポンプ羽根車のそれとの重要な相違点が明らかになった。2) 装置各部の形状および回転速度が，羽根車の内部流動状態に与える影響をしらべた。3) Radial flow type と Axial flow type の羽根車の内部流動状態の特徴を比較した。

スクリー・エクストルーダーの詰り現象について（平塚幸哉，化学工学，30，551～557（1966）） 径 30 mm のスクリー・エクストルーダーを用いてナイロンの押出し実験を行ない詰り現象を再現させ，バレル温度が樹脂の熔融温度に近づくとき吐出量が減少し，同時にスクリー・トルクが高くなることを観察した。この現象を説明するために Darnell の固体輸送式を変形し，樹脂の粘着力および摩擦力が温度とともに変化する点を考慮に含めた。この方程式より計算した吐出量，トルクは実測結果と類似した挙動を示す。

圧縮冷凍機の動特性のシミュレーション（堀田和之・今枝正夫・井伊谷綱一，化学工学，30，557～563（1966）） フレオン12を冷媒とする圧縮冷凍機について，凝縮器側の静特性および動特性を実験的に求め，これに基づいて理論式を導き出し，アナログ計算機を用いてシミュレートした。これより凝縮器内の伝熱機構および膨張弁，圧縮機の特長が得られ，さらに別報の熱交換器における諸応答に対する表現法の妥当性が検討された。

鉄-アルミニウム合金に対する沸とう硫黄，硫化水素および亜硫酸ガスの腐食作用（高坂彬夫，化学工学，30，563～568（1966）） 4% アルミニウム鋼鉄，4% アルミニウムノジュラ-鋼鉄，4% アルミニウム-銅鋼鉄，4% アルミニウム-マンガン鋼鉄，純鉄，0.9% 炭素鋼，鋼鉄，白鉄鉄，ミーンナイト，ノジュラ-鋼鉄，13 クロム鋼および 18-8 ステンレス鋼の 444.6°C における液体および気体硫黄に対する耐食性を腐食による挙動と侵食度から研究した。

また各種のアルミニウム鋼鉄，アルミニウム鋼を 450°C，660°C において 5 または 10 時間硫化水素と亜硫酸ガスにさらして重量変化を測定してその耐食性を研究した。

その結果

- (1) 鋼鉄の沸とう硫黄における耐食性はアルミニウムの添加によって増す。
- (2) 4% アルミニウム鋼鉄の沸とう硫黄に対する耐食性は鋼を添加することにより増す。
- (3) 4% アルミニウム鋼鉄の沸とう硫黄に対する耐食性はマンガンを追加することにより減少する。
- (4) 鋼鉄および鋼へのアルミニウムの添加が約 7% を超えると硫化水素および亜硫酸ガスに対する耐食性を急激に増加させる。アルミニウム 4% を添加した粒状黒鉛鋼鉄の耐食性は 13 クロム鋼の耐食性に相当する。