- 12) Krevelen, D. W. van and P. J. Hoftizer: *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 29 (1950)
- 13) "Kagaku-Kōgaku-Benran" edited by Soc. Chem. Eng., Japan (1968)
- 14) "Kagaku-Benran" edited by Chem. Soc., Japan (1966)
- 15) Levy, H. J.: *Intern. J. Heat Mass Transf.*, **10**, 1023 (1967)
- 16) Miyauchi, T. and S. Yagi: *Chem. Eng.*, Japan, **25**, 18 (1961)
- 17) Martinelli, R. C. and L. M. K. Boelter: *Proc. 5th Congr. Appl. Mech.* 578 (1939)
- 18) Nishikawa, K. and K. Yamagata: *Intern. J. Heat Mass Transf.*, **1**, 219 (1960)
- 19) Nishikawa, K.: *Bull. Soc. Mech. Eng.*, Japan, **20**—100, 808 (1954)
- 20) Nishikawa, K. and K. Urakawa: *ibid.*, **23**—136, 935 (1957)
- 21) Raben, J. A.: *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, **57**, No. 61, 249 (1965)
- 22) Ronsenow, W. M.: *Heat Transf. and Fluid Mech. Inst.*, Univ. Southern Calif., 123 (1953)
- 23) Schlichting, H.: "Boundary. Layer Theory", 1st. Eng. ed., p. 406 (1955)
- 24) Tien, C. L.: *Intern. J. Heat Mass Transf.*, **5**, 533 (1962)
- 25) Torigai, K.: p. 164 in reference 2
- 26) Yokura, M., M. S. Thesis: Dept. Chem. Eng., Univ. Tokyo, Mar. (1966)
- 27) Zuber, N.: *Intern. J. Heat Mass Transf.*, **6**, 53 (1963)

エタノール水溶液の単蒸留における微量成分の挙動について*

礎 醇**

鹿児島大学工学部 化学工学科

緒 言

蒸留酒の製造には、いわゆる単式蒸留機が多く使用されている。単式蒸留機では、モロミの中の揮発性雑成分の一部が、主成分である水およびエタノールと同時に留出して製品に含まれる。この微量の雑成分には、本来の風味を保有させるのに必要なものと、酒質を悪くするので除去することが望ましいものがあり、その操作は古来の経験に基づいて行なわれている。

このような蒸留においては、主成分であるエタノールよりも、微量成分の挙動の方が問題であるが、操作条件と微量成分の挙動との関連についての基礎的研究は、まだ行なわれておらず、未知ことが多い。

そこで著者らは、水-エタノール混合物に、微量の 1-ブタノールを加えた液について、条件を変えて単蒸留試験を行ない、留出液をフラクションコレクターにとり、エタノールおよび 1-ブタノールの分布を測定した。

また、単式蒸留機のモデルを考え、水蒸気の缶への吹き込みおよび分縮のある場合を含む、単蒸留の留出曲線の計算式を導いた。そして、コンピューターを用いて計算を行ない、仕込液中のエタノール濃度、缶の加熱方法、分縮および吹き込み蒸気の通過が、留出液中のエタノールおよび 1-ブタノールの分布におよぼす影響を調べ、こ

れを図示した。そして、これらの影響を考慮に入れると、実験で得られた曲線をうまく説明できることを示した。

1. 実 験

1.1 実験方法

単蒸留の加熱方式には、蒸気または直火による間接加熱と、水蒸気吹きこみによる直接加熱がある。そこで 1l の三つ口フラスコに、Fig. 1 のように水蒸気吹きこみ口と缶液採取口をつけ、これをマントルヒーターに入れて、両方式の加熱ができるようにし、一方または同時に両方を使用した。実験に使用したエタノールは市販一級品を、1-ブタノールは特級試薬を、それぞれ精留したもの、水は蒸留水である。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

* <On the Behavior of Minute Amount Component in Simple Distillation of Aqueous Solution of Ethanol>
Received on January 10, 1970

化学工学協会第3回秋季大会（大阪，1969年10月）において講演

** Atsushi Ikari (Dept. of Chem. Eng., Kagoshima University, Kagoshima, Japan)

Table 1 Experimental conditions

Exp. No.	Composition of the charge (mol %)			Weight of the charge (g)	Heating by
	Ethanol (2)	Water (1)	1-Butanol (3)		
1	8.9	91.0	0.083	800	Mantle heater and Steam
2	25.0	74.9	0.10	454	Mantle heater and Steam
3	53.9	46.0	0.13	300	Mantle heater (weak) and Steam (excess)
4	53.9	46.0	0.13	300	Mantle heater

Fig. 2 Experimental result of Exp. No. 1

Fig. 3 Experimental result of Exp. No. 2

水-エタノール混合物に、ごく少量の1-ブタノールを加えた液を、フラスコに入れて加熱する。留出液を約4mlずつ、フラクションコレクターにより分割採取する。また、ときどきスポイドで缶液を吸い上げ、約4mlを採取する。採取した試料は、重量を秤ったのち、分析する。分析法は、既報¹⁾に記載した通りである。

2.2 実験結果

Table 1に示す4つの場合について、実験を行なった。得られた結果をFigs. 2~5に示す。

これらの図は二つの部分よりなり、上半分は1-ブタノール

Fig. 4 Experimental result of Exp. No. 3

ールの、下半分はエタノールの挙動を示している。計算値と比較するのに便利のように、1-ブタノールは、留出液および缶液の濃度（モル分率）の、仕込液の濃度（モル分率）に対する比で示している。エタノールは、モル％で示した。ここで平衡組成 (equilibrium composition) と書いたのは、缶液のエタノール濃度と平衡関係にある気相のエタノール濃度という意味であり、水-エタノール系（1気圧）の $x-y$ 図より求めた。

Fig. 2は、エタノール濃度8.9mol%の液を、マントルヒーターで若干加熱しながら、水蒸気を吹きこむという方式で単蒸留した場合である。エタノール濃度は、蒸留が進むにつれて順次小さくなり、仕込液の約40%が留出したとき、濃度はほとんど零に近くなる。また留出液のエタノール濃度が、平衡組成より上にあることは、この場合は蒸留器の上部が保温されていないため、ここで分縮が起こっていることを示している。1-ブタノールは、仕込液の濃度の約8倍の濃度で留出してくる。

Fig. 3は、仕込液のエタノール濃度が25.0mol%の場合で、加熱方式は前とほぼ同じであるが、蒸留器の上部にグラスウールをかけて少し保温したので、エタノールは平衡組成に近い濃度で留出している。また仕込液の約65%が留出したとき、缶液はほとんど水になってしまう。エタノール濃度25.0mol%では、1-ブタノールの平衡比¹⁾は、約1.3であるが、蒸留が進み缶液のエタノール濃度が小さくなると、平衡比は急速に大きくなり、留出液中の1-ブタノールの濃度も大きくなる。しかし、蒸留が進むにつれて、缶液の濃度が小さくなるので、図

のように極大値を経て、しだいに減少する。

Fig. 4 は、仕込液のエタノール濃度が 53.9mol % の場合で、水蒸気吹きこみ量を多くし、マントルヒーターによる加熱を少なくして実験した。こうすると、缶液への水蒸気の凝縮量が増すため、缶液の量はあまり減少しない。Fig. 5 は、仕込液の濃度は、前と同じであるが、水蒸気吹きこみをせず、マントルヒーターによる加熱だけによって蒸留した結果である。この場合は、留出した缶液は急速に減少する。それに、ときどき缶液を採取しているので、仕込液の約 70% が留出したとき、缶液の量はごく少量になり、これ以上の測定は中止した。

Fig. 4 と Fig. 5 を比較すると、水蒸気吹きこみの影響がよくわかる。水蒸気吹き込みのない Fig. 5 の場合は留出液のエタノール濃度は平衡組成に近いが、水蒸気を相当強く吹き込んだ Fig. 4 では、平衡組成より下になっていて、吹き込んだ水蒸気が完全に凝縮せず、一部分はそのまま通過して缶液から蒸発した蒸気と混合して上昇することを示している。1-ブタノールの方は、初めは缶液のエタノール濃度が大きく、1-ブタノールの平衡比が大きくなるため、留出液中の濃度は高くなる。Fig. 4 では水蒸気吹き込みのため、この曲線は比較的平らになっているが、Fig. 5 では最後になって急激に多量に留出している。最後まで測定できなかったが、点線で示すような山型をなしているものと推察される。

以上の実験結果から、留出液の濃度曲線をきめるのに最も重要な役割をするのは、仕込液のエタノール濃度で、これに水蒸気吹き込みの程度、蒸留器上部での分縮、および吹き込んだ水蒸気が凝縮せずに通過する割合などを考慮しなければならないことがわかる。

2. 計算式の誘導

2.1 単式蒸留機のモデル

計算を簡単にするために、単式蒸留機を Fig. 6 および下記のようにモデル化する。

時間 dt の間に、缶液 $L(x_2, x_3)$ に dW の水蒸気を吹き込んで加熱した。 dW のうち、 dW' は凝縮して缶液にまじり、 dS はそのまま通過して缶蒸気部に入った。缶液から $dV(y_2, y_3)$ の蒸気が発生し、 dS の水蒸気と混合して $dV'(y_2', y_3')$ の蒸気となり、上昇する。この蒸気は分縮部で冷却され、 $dL''(x_2'', x_3'')$ が分縮して液体になり缶液部に戻り、残りの $dV''(y_2'', y_3'')$ が、冷却部を経て留出する。ここで、つぎの仮定をおく。

- 1) ホールドアップを無視する。
- 2) x_2 と y_2 , x_3 と y_3 , x_2'' と y_2'' , x_3'' と y_3'' とは、それぞれ平衡関係にある。
- 3) 微量成分の量はごく僅かであるから、微量成分の存在は、水-エタノール系の平衡関係ならびに蒸留に影響をおよぼさない。

Fig. 5 Experimental result of Exp. No. 4

Fig. 6 Model of batch still

響をおよぼさない。

4) 微量成分の濃度が非常に小さいところでは、微量成分の平衡比はエタノール濃度の関数であるが、微量成分の濃度によっては変化しない。つまり無限希釈のときの値を用いてさしつかえない。

また、後述のパラメーター α , β , δ は、一回の蒸留中は一定とし、蒸留中に変化することは考えない。

2.2 エタノールの蒸留計算

まず水-エタノール系の単蒸留を考える。蒸留機の各部における物質収支をとると、次の諸式が得られる。

$$\text{分縮部において, } dV' = dL'' + dV'' \quad (1)$$

$$y_2' dV' = x_2'' dL'' + y_2'' dV'' \quad (2)$$

$$\text{缶蒸気部において, } dV' = dV + dS \quad (3)$$

$$y_2' dV' = y_2 dV \quad (4)$$

$$\text{缶液部において, } dL = dL'' + dW' - dV \quad (5)$$

$$d(x_2 L) = x_2'' dL'' - y_2 dV \quad (6)$$

$$dW = dW' + dS \quad (7)$$

分縮部における分縮の程度を示すために、 dL'' と dV' との比を β で表わし、分縮率と呼ぶ ($0 \leq \beta < 1$)。

$$dL'' = \beta dV' \quad (8)$$

吹きこんだ水蒸気のうち、凝縮せずにそのまま缶蒸気部にいったものの割合を δ で表わすと ($0 \leq \delta < 1$)

$$dS = \delta dW \quad (9)$$

また、凝縮した水蒸気のモル数と、缶液から蒸発した蒸気のモル数の比を α で表わすと、

$$dW' = \alpha dV \quad (10)$$

この α は、缶の加熱方式を示すパラメーターであって、 $\alpha = 0$ であれば、缶に水蒸気が吹き込まれていないことを示す。 $0 < \alpha < 1$ のときは、缶に過熱された水蒸気が吹きこまれているか、水蒸気吹きこみと間接加熱が併用されていることを示す。また、 $\alpha > 1$ のときは、水蒸気を吹きこんではいるが、缶から外部への放熱があることを示している。これは、水、エタノールおよびその混合物では、モル蒸発熱がほぼ一定で、1モルの水蒸気の凝縮によって、1モルの混合蒸気を蒸発させることができることからいえることである。

Eqs. (1), (2), (8) より、分縮部における濃度関係として、次式が得られる。

$$y_2' = x_2'' \beta + y_2'' (1 - \beta) \quad (11)$$

また缶蒸気部における濃度関係は次式のようになる。

$$y_2' = \frac{1 - \delta}{1 - \delta + \alpha \delta} y_2 \quad (12)$$

以上の諸式から、次式が誘導される。([Appendix 1] 参照)

$$\frac{dL}{L} = \frac{-\{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\}}{x_2 \{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\} + y_2'' (1 - \beta)(1 - \delta + \alpha \delta)} dx_2 \quad (13)$$

缶の仕込液の量を L_0 、その濃度を x_{20} として、この式を積分すれば、

$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{x_{20}}^{x_2} \frac{-\{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\}}{x_2 \{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\} + y_2'' (1 - \beta)(1 - \delta + \alpha \delta)} dx_2 \quad (14)$$

また、上の諸式より、次式が誘導される。

([Appendix 1] 参照)

$$dV'' = \frac{(1 - \beta)(1 - \delta + \alpha \delta)}{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)} dL \quad (15)$$

この式を積分し L_0 でわれば、次式が得られる。

$$\frac{V''}{L_0} = \frac{(1 - \beta)(1 - \delta + \alpha \delta)}{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)} \left(\frac{L}{L_0} - 1 \right) \quad (16)$$

x_2 が与えられれば、水-エタノール系の気液平衡関係 ([Appendix 3] 参照) より y_2 が、そして Eq. (12) により y_2' が求められる。これを Eq. (11) に代入すれば、 x_2'' と y_2'' の間には、[Appendix 3] に示す関係があるから、この式を解くことによって y_2'' を求めることができる。この y_2'' を Eq. (14) に代入すれば、この式の被積分関数の値が求められる。Eq. (14) の積分を行なうことによって、 L/L_0 の値が求められるから、これを Eq. (16) に代入して、モル基準の留出率 V''/L_0 が求められる。これを、重量基準の留出率 (仕込液の重量に対

する留出液の重量の比) に変換する。

以上の計算をいくつかの x_2 について行なえば、缶液組成 x_2 および留出液組成 y_2'' と、重量基準の留出率との関係を示す曲線を画くことができる。

Eq. (14) をみると、 $\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta) = 0$ のときは、分子が零になってしまうので、 $L = L_0$ となり、Eq. (16) によって V''/L_0 を求めることができない。しかし、このときは $L = L_0$ であることを用いて、次式が誘導される。

$$\frac{V''}{L_0} = \int_{x_{20}}^{x_2} \frac{-1}{y_2''} dx_2 \quad (17)$$

そこで Eq. (11) を解いて y_2'' が求まれば、Eq. (17) によって、直ちに V''/L_0 を求めることができる。

2.3 微量成分の蒸留計算

前節で求められた各部のエタノール濃度を用いて、缶液および留出液中の微量成分の濃度を求める。

缶液部および分縮部における微量成分の平衡比を、それぞれ K_3 、 K_3'' とおけば、 K_3 は x_2 の、 K_3'' は x_2'' の関数である。平衡比の定義によって、

$$y_3 = K_3 x_3 \quad (18)$$

$$y_3'' = K_3'' x_3'' \quad (19)$$

微量成分について、物質収支をとると、

$$\text{分縮部において、} \quad y_3' dV' = x_3'' dL + y_3'' dV'' \quad (20)$$

$$\text{缶蒸気部において、} \quad y_3' dV' = y_3 dV$$

$$\text{缶液部において} \quad d(x_3 L) = x_3'' dL - y_3 dV \quad (21)$$

以上の諸式から、次式が誘導される。ここで、 x_{30} は仕込液の微量成分の濃度である。([Appendix 2] 参照)

$$\frac{y_3''}{x_{30}} = \frac{K_3 K_3'' (1 - \delta)}{(1 - \delta + \alpha \delta) \{\beta + K_3'' (1 - \beta)\}} \times \frac{x_3}{x_{30}} \quad (22)$$

$$\frac{dx_3}{x_3} = - \left[1 + \frac{K_3 K_3'' (1 - \delta)(1 - \beta)}{\{\beta + K_3'' (1 - \beta)\} \{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\}} \right] \times \frac{dL}{L} \quad (23)$$

Eq. (23) に Eq. (13) を代入して積分すれば、次式が得られる。

$$\ln \frac{x_3}{x_{30}} = - \int_{x_{30}}^{x_3} \left[1 + \frac{K_3 K_3'' (1 - \delta)(1 - \beta)}{\{\beta + K_3'' (1 - \beta)\} \{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\}} \right] \times \left[\frac{-\{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\}}{x_2 \{\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta)\} + y_2'' (1 - \beta)(1 - \delta + \alpha \delta)} \right] dx_2 \quad (24)$$

x_2 が与えられれば、Eq. (24) の積分をすることによって、 x_3/x_{30} が求まる。これを Eq. (22) に代入すれば、 y_3''/x_{30} が得られる。いくつかの x_2 について、以上の計算を行なえば、その x_2 における留出率は、前節の計算でわかっているから、 x_3/x_{30} および y_3''/x_{30} と、重量基準の留出率との関係を示す曲線を画くことができる。

Eq. (24) は、 $\beta(1 - \delta + \alpha \delta) + (\alpha - 1)(1 - \delta) = 0$ のときは使用できない。しかし、このときは、 $L = L_0$ であるか

ら、次式が誘導される。

$$\ln \frac{x_3}{x_{30}} = - \int_{x_{30}}^{x_3} \left[\frac{K_3 K_3'' (1-\delta)}{(1-\delta + \alpha \delta) \{\beta + K_3'' (1-\beta)\}} \right] \times \left[\frac{-1}{y_2''} \right] dx_2 \quad (25)$$

したがって、Eq. (24) の代わりに Eq. (25) を用いて、 x_3/x_{30} を求めればよい。

3. 計算結果と考察

前節に誘導された諸式を使って、微量成分が1-ブタノールの場合について計算した。微量成分の平衡比として [Appendix 4] を用いたが、異なった微量成分について計算するためには、この関数を変えるだけでよい。

計算には電子計算機 OKITAC 5090C を使い、缶液のエタノール濃度 x_2 が、 x_{20} から 0.025 きざみで、0.005 になるまで計算した。また、Eq. (11) を解くには、Newton 法を、Eqs. (14), (17), (24), (25) の積分には、Simpson の 1/3 則を用いた。

3・1 分縮も水蒸気吹きこみもない場合

最も簡単で基本的な、分縮も水蒸気吹きこみもない場合、すなわち $\alpha=0$, $\beta=0$ のときの、缶液と留出液のエタノール濃度の計算値を Fig. 7 に、1-ブタノールのそれを Fig. 8 に示した。いずれも、仕込液のエタノール濃度を变化させて計算した。

Fig. 8 をみると、微量成分 1-ブタノールの濃度曲線の形状は、仕込液のエタノール濃度によって、大きく変化することがわかる。すなわち、エタノール濃度の小さい場合には、蒸留の初期に高濃度の 1-ブタノールが留出してくる。これに対し、エタノール濃度が高い場合には、初めは 1-ブタノールの平衡比が 1 より小さいので、留出液の方にはあまりでていかず、缶液の 1-ブタノール濃度が増加する傾向にある。蒸留が進み、缶液のエタノール濃度が低下してくると、平衡比はしだいに大きくなり、エタノール濃度が約 30 モル% のところで 1 をこえる。エタノール濃度の低下と共に平衡比は急速に大きくなるので、留出液の 1-ブタノール濃度も増大する。しかし、平衡比が 1 をこえると、缶液の 1-ブタノール濃度は低下に転じ、平衡比が増すと共に缶液の 1-ブタノール濃度は急速に減少する。 $y_3 = K_3 x_3$ であるから、 x_3 の低下より K_3 の増大がまさっているときは、 y_3 は上昇するが、蒸留が進行すると、 x_3 の低下が著しくなり、 K_3 の増大に匹敵するようになり、 y_3 はピークに達し、以後は x_3 の低下が K_3 の増大にまさるので、 y_3 は低下する。

Fig. 2, 3, 5 に示した実験結果を、それぞれの仕

Fig. 7 Variation of the concentration of ethanol of the distillate (real line) and residue in the still (dotted line) with the concentration of ethanol in charge, which is represented in the figure by numerals ($\alpha=0$, $\beta=0$)

Fig. 8 Variation of x_3/x_{30} (dotted line) and y_3''/x_{30} (real line) with the concentration of ethanol in charge ($\alpha=0$, $\beta=0$)

Fig. 9 Effect of β (concentration of ethanol in charge = 8.9 mole %, $\alpha=0$)

Fig. 10 Effect of β (concentration of ethanol in charge = 42.1mole%, $\alpha=0$)

Fig. 11 Effect of α (concentration of ethanol in charge = 8.9mole %, $\beta=0$)

Fig. 12 Effect of α (concentration of ethanol in charge = 42.1mole%, $\beta=0.5$)

Fig. 13 Effect of δ (concentration of ethanol in charge = 8.9mole %, $\alpha=1$, $\beta=0$)

込液のエタノール濃度に該当する Fig. 7, 8 の曲線と比較してみると、両方の曲線の形状は、大体において一致していることがわかる。

3・2 分縮の影響

留出液の濃度曲線におよぼす分縮の影響をみるために、仕込液のエタノール濃度 8.9mol % と 42.1mol % の場合について、分縮率を変化させて計算したのが Fig. 9 と Fig. 10 である。

これらの図から、つぎのことがわかる。平衡比が 1 より小さい範囲では、分縮によって留出液の濃度は低下しているが、平衡比が 1 より大きい範囲になると、分縮によって留出液の濃度は高くなる。留出液の濃度が大きいほど、缶液における濃度の減少は急激なので蒸留末期で

は分縮率が大きいほど、留出液の濃度の低下は急激で早くなる。

Fig. 2 と Fig. 9 を比較してみると、仕込液のエタノール濃度はともに 8.9mol % であり、この濃度では 1-ブタノールの平衡比が約 6 であるのに、約 8 倍の濃度で留出してきたのは、分縮の影響であることがわかる。

3・3 水蒸気吹きこみの影響

水蒸気吹きこみの影響をみるために、仕込液のエタノールが 8.9mol % で $\beta=0$ の場合、および 42.1mol % で $\beta=0.5$ の場合について、 α を変えて計算した結果を、Fig. 11 および Fig. 12 に示した。

これらの図をみると、仕込液のエタノール濃度の小さい場合には、 α による影響は小さいが、仕込液のエタノール

ール濃度の大きい場合には、留出率の大きいところで相当低下していることがわかる。

これは、吹きこんだ水蒸気の凝縮によって、缶液のエタノール濃度は順次小さくなるが、仕込液のエタノール濃度の高いときは、この影響が大きく表われるためと、また留出率が大きくなると、凝縮した水の量も多くなるためと推察される。

3・4 吹きこんだ水蒸気の通過の影響

吹きこんだ水蒸気の一部が、凝縮せずに通過した場合、留出液の濃度曲線にどのような影響をおよぼすかを見るために、仕込液のエタノール濃度 8.9mol %で $\alpha=1$, $\beta=0$ の場合、および 42.1mol %で $\alpha=1$, $\beta=0$ の場合について、 δ を変えて計算した結果を示したのが、Fig. 13 および Fig. 14 である。

これらの図から、水蒸気の一部が通過すれば、留出液の濃度が低下し、また留出率の大きいところまで、だらだらと留出してくるようになることがわかる。極端な場合には、仕込液の量より多く留出させても、エタノール濃度は零にならないで留出している。

以上のことを考慮しながら、Fig. 4 をみると、留出液の濃度曲線がなだらかになっているのは、吹きこんだ水蒸気の通過によるものと説明することができる。

結 言

微量成分を含むエタノール水溶液を単蒸留するとき、微量成分の挙動におよぼす操作条件の影響を明らかにした。ここでは、微量成分として1-ブタノールをとりあげたが、他の微量成分についても、平衡比とエタノール濃度との関係が求められれば、同様の計算をすることができ、単式蒸留機の操作に有益な指針を与えることができる。

なお、実験によって求めた曲線と、計算との若干の違いは、蒸留の初期には分縮率が大きく、後期に低くなること、および蒸留が進み缶液の量が少なくなると、吹きこみ水蒸気の通過量が増すためと思われる。

【付 記】 有益なご助言をいただいた鹿児島県工業試験場長黒川達爾雄氏、実験の一部を担当された松谷伸子、田中重利両氏に厚く感謝いたします。なお研究費の一部は、文部省科学研究費(昭和42年度)によった。記して謝意を表します。

付 録

【Appendix 1】 Eqs. (13), (15) の誘導

Eqs. (3), (7), (9), (10) より、

$$dV' = \frac{1-\delta+\alpha\delta}{1-\delta} dV \quad (1-1)$$

Fig. 14 Effect of δ (concentration of ethanol in charge = 42.1 mole %, $\alpha=1$, $\beta=0$)

Eqs. (5), (8), (10) と、Eqs. (1-1) より、

$$dV = \frac{1-\delta}{\beta(1-\delta+\alpha\delta) + (\alpha-1)(1-\delta)} dL \quad (1-2)$$

Eqs. (4), (6), (8), (11) より、

$$Ldx_2 + x_2dL = -y_2''(1-\beta)dV' \quad (1-3)$$

Eqs. (1-1), (1-2), (1-3) より Eq. (13) が誘導される。また、Eq. (1), (8) および Eqs. (1-1), (1-2) より Eq. (15) が誘導される。

【Appendix 2】 Eqs. (22), (23) の誘導

Eqs. (20) に、 $y_3'dV' = y_3dV$ の関係を代入し、Eqs. (1), (8) を使って次式が誘導される。

$$y_3dV = x_3''\beta dV' + y_3''(1-\beta)dV'$$

この式と、Eq. (1-1) および Eqs. (18), (19) から、

$$y_3'' = \frac{K_3K_3''(1-\delta)}{(1-\delta+\alpha\delta)\{\beta + K_3''(1-\beta)\}} x_3 \quad (2-1)$$

が誘導される。これを x_{30} で割ったのが Eq. (22) である。

また、微量成分の3つの物質収支の式より、

$$d(x_3L) = -y_3''dV''$$

この式と Eqs. (1), (8) より

$$x_3dL + Ldx_3 = -y_3''(1-\beta)dV'$$

この式に、Eq. (2-1) および Eq. (1-1) さらに Eq. (1-2) を代入すれば、Eq. (23) が誘導される。

【Appendix 3】 エタノール-水系の気液平衡関係

この系が $x_2=0.894$ で共沸点をもっていることを考慮して、次式で表わした。第2項の分母の係数は、文献値²⁾より最小二乗法で求めた。

$$y = x + \frac{x(1-x)(0.894-x)}{-1.9957x^4 + 2.6914x^3 - 1.8337x^2 + 1.6185x + 0.07437}$$

【Appendix 4】 水-エタノール混合物中の微量の1-ブタノールの平衡比

表記の平衡比が、 $x_2=0$ のとき 25.4, $x_2=1$ のとき 0.245 であることを考慮して、実験で得られた曲線¹⁾を、次式で表わした。

$$\begin{aligned} \log K_3 = & 1.4048(1-x_2) - 0.6108x_2 + x_2(1-x_2) \\ & \times (-7.3688x_2^4 + 20.820x_2^3 - 24.054x_2^2 \\ & + 15.473x_2 - 6.7722) \end{aligned}$$

Nomenclature

K	= equilibrium ratio at still	[—]	x''	= mol fraction in liquid in partial condensation section	[—]
K''	= equilibrium ratio at partial condensation section	[—]	y	= mol fraction in vapor issuing from the liquid in still	[—]
L	= quantity of liquid in still	[mol]	y'	= mol fraction in vapor in still	[—]
L''	= quantity of liquid in partial condensation section	[mol]	y''	= mol fraction in vapor in partial condensation section	[—]
S	= quantity of steam passed through the liquid in still	[mol]	α	= parameter defined by Eq. (10)	[—]
V	= quantity of vapor issuing from the liquid in still	[mol]	β	= parameter defined by Eq. (8)	[—]
V'	= quantity of vapor in still	[mol]	δ	= parameter defined by Eq. (9)	[—]
V''	= quantity of vapor in partial condensation section	[mol]	Subscript		
W	= quantity of steam blown into still	[mol]	2	= ethanol	
W'	= quantity of steam condensed at still	[mol]	3	= minute amount component	
x	= mol fraction in liquid in still	[—]	0	= initial	
			d	= distillate	

Literature cited

- 1) Ikari, A., N. Ayabe: *Kagaku Kōgaku* 33, 157 (1969)
- 2) Nihon-kagakukai: *Kagakubinran* (Kisohen II), 589 (1966)

Petlyuk らの蒸留システムに対する計算と収束法について*

山 田 幾 穂**・斉 藤 日出雄***

名古屋工業大学 工業化学科**

1. はじめに

成分数 m の多成分系を通常の蒸留操作によって m 個の成分に分離するとき、従来は $(m-1)$ 個のリボイラーおよびコンデンサーのそれぞれをもつ独立の蒸留塔が必要とされてきた。これに対して、最近、Petlyuk ら^{12,13)} は、たとえば 3 成分系および 4 成分系を分離する場合、Fig. 1, Fig. 2 のように熱およびフローの集約された新しい蒸留システムを発表した。そして、彼らは近似計算例からシステムの熱的有用性を示唆し、運転実績から熱負荷の軽減はもとより望ましい分離が期待されることを実証した。これらの概要はすでに本誌を通じ西村ら⁷⁾ に

よって紹介されている。しかし、このようなシステムの蒸留計算に関して詳細な報告がされておらず、収束法を含めて不明のまま残されていた。

筆者らは、まず Petlyuk らによるシステムの操作問題の解法に対して Matrix 法を適用し、独立した塔群の収束法に対して適用された Nartker⁶⁾ の方法を本システムに応用し、その収束法を明らかにした。そして、3 成分系および 4 成分系の計算例とともに、3 成分系について通常の蒸留操作と比較して軽減しうる熱エネルギーの一計算例を示した。

2. 3 成分系分離への適用

本論に入るまえに、システムの各部に関する蒸気、液のモル流量、組成および段など記号の定義は Fig. 1 を参照されたい。また計算にあたっては次の仮定を適用した。

* <On the Calculations and Convergence Method for the Distillation System of Petlyuk et al.>
Received on January 30, 1970

** Ikuho Yamada (Dept. of Chem. Eng., Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

*** Hideo Saito (日立造船 KK. Hitachi Ship Building & Engineering Co., Ltd.)

平板を過ぎる非ニュートン流体の層流流れ（吉岡直哉・足立毅太郎・吉川捷二，化学工学，34，1169～1176（1970））
指数モデル流体の平板を過ぎる層流流れの理論的解析が示されている。考えられている主題は，中程度の一般化 R_e^* 数範囲 $10 \leq R_e^* \leq 1000$ において，流れの抗力をいかにして推算するかということである。ニュートン流体の場合の Kuo の理論をこの問題に拡張すると，抗力係数と R_e^* 数の間に次の関係が得られる。
$$C_D = A(n)R_e^{*-1/(n+1)} + B(n)R_e^{*-2/(n+1)}$$
ここで， $A(n)$ と $B(n)$ は， $0.5 \leq n \leq 1.0$ の場合に Fig. 4 と Fig. 5 で与えられる。

核沸騰伝熱の機構について（宮内照勝・与倉守英，化学工学，34，1176～1185（1970））
大気圧付近で比較的低い熱負荷 ($q \leq 2 \times 10^5$ kcal/m²hr) の核沸騰伝熱機構の研究を行なった。まず，白金伝熱面を用い，沸騰伝熱係数の測定と同時に伝熱境界の物質移動係数を拡散電流法により測定して，その比較から伝熱の律速段階は液境膜にあることを知った。次に伝熱機構について考察し，伝熱面上の発生蒸気泡によって誘起される液膜の強制振動に基づいて，沸騰伝熱係数の解析とデータの相関を行ない，Eq. (25)をえた。

エタノール水溶液の単蒸留における微量成分の挙動について（嵯 醇，化学工学，34，1185～1192（1970））
微量の1-ブタノールを含むエタノール水溶液の単蒸留を行ない，留出液および缶液の濃度曲線を求めた。単式蒸留機のモデルを考え，若干の仮定を入れて，留出率，留出液および缶液の濃度を計算する式を誘導した。微量の1-ブタノールを含む液について計算を行なった。微量成分の濃度曲線の形は，主として仕込液のエタノール濃度によってきまる。分縮および缶への水蒸気吹込みの影響を論じた。実験値は計算結果とよく一致している。

Petlyuk らの蒸留システムに対する計算と収束法について（山田幾穂・斎藤日出雄，化学工学，34，1192～1198（1970））
Petlyuk らは多成分分離に対する新しい蒸留システムを発表し，実験結果およびよく知られた Gilliland の相関，Underwood の式を用いた近似計算によって，熱負荷が通常の蒸留システムより軽減されることを指摘したが，蒸留計算に対する厳密な方法は例示されていなかった。
ここでは，彼らによって提唱された蒸留による分離の複雑なシステムに対して，有効な収束法とマトリックスによる計算手順が示され，8成分分離の数値計算例から，分離の同一条件下で，通常のシステムに対して約20%の熱負荷が軽減されることを示した。

ぜい性材料の Work index と力学的性質の関係（八嶋三郎・神田良照・坂本宏・栗野修・諸橋昭一，化学工学，34，1199～1205（1970））
標準ミルによる W_i と力学的性質の関係を調べ，つぎの結果をえた。
$$(W_i \cdot \rho / S_L) = 0.632(Y_1 / S_L)^{0.35} (B_r)^{0.15} (1 - \nu_1^2)^{0.20} \cdot R_e^{-0.09} \cdot R_L^{-0.48}$$
ただし， ρ [kg/cm³] は密度， B_r はぜい性度， S_L ， Y_1 [Kg/cm²] は引張強度とヤング率， ν_1 はポアソン比， R_e ， R_L は円筒形と球形試験片の破砕産物と試験片の比表面積の比でどれも常速荷重下における値である。上式の W_i の単位は [Kg·cm/kg] であるから， 4.05×10^4 [Kg·cm/kg] = 1 [kWh/ton] で換算すると通常の W_i の値となる。この関係はモース硬度 2～6.5 の材料に適用される。

攪拌反応槽における温度の均一化（水科篤郎・伊藤龍象・平岡節郎・渡辺純吉，化学工学，34，1205～1212（1970））
パドル翼，アンカー翼，ゲート翼，ヘリカルリボン翼を持った攪拌反応槽でスチレンの塊状重合を行なわせて槽内の温度変化を測定した結果，ヘリカルリボン翼が温度の均一化に最良であることがわかった。また次元解析により新しい混合無次元数を導出し，温度および濃度の均一化においてこの無次元数が攪拌翼の種類によらずほぼ一定値をとることを確かめた。最後に内部発熱のある場合の攪拌槽内の温度むらもまたこの混合無次元数に支配されることがわかった。

楕円板型および楕円リボン型攪拌翼の特性（水科篤郎・伊藤龍象・平岡節郎・村田泰一・山中健，化学工学，34，1213～1219（1970））
高粘性流体攪拌に適した楕円板型および楕円リボン型攪拌翼を試作し，混合時間，所要動力，境膜伝熱係数を測定した。これらの攪拌翼は従来用いられているヘリカルリボン翼と同等の諸特性を持っている。特に楕円リボン型攪拌翼は大きな攪拌所要動力を必要とするが混合特性がすぐれている。さらに金網つき楕円リボン型攪拌翼はすぐれた混合過程を示し，また楕円板型攪拌翼にスクレーパーを取付けることにより容易に境膜伝熱係数を大きくすることができることがわかった。

リサイクルを伴う多段気液反応器のフィードフォワード制御（佐藤志美雄・大竹伝雄・大沢俊行，化学工学，34，1220～1226（1970））
リサイクルを伴った多段気液反応器のフィードフォワード制御系について理論的検討を行ない，検出変量と操作変量を適当に選定すれば，反応器の単一ステージの動特性から設計可能なコントローラーによって，予期した外乱のみではなく，予期せぬ外乱に対しても有効な制御系が得られることを明らかにした。またこの種の反応器においては，リサイクル流量は有効な操作量となり得ることがわかった。

＜化学工学データ＞
酢酸＋水＋シクロヘキサン系および酢酸＋水＋ n -ヘキサン系の液液平衡（井口昭洋・布施憲司，化学工学，34，1226～1229（1970））
酢酸＋水＋シクロヘキサン系および酢酸＋水＋ n -ヘキサン系の25°Cの液液平衡を測定し，溶解度曲線とタイ-ラインのデータを得た。ブレイポイントを

$$\log x_w : \frac{(v_w - x_w)}{x_w}$$

の相関関係を利用して求めた。ここで， x_w は炭化水素相内の酢酸重量分率， y_w は水相内の酢酸重量分率である。

また，低濃度範囲に対する平田プロット

$$\log \frac{y_w}{1 - y_w} : \log \frac{x_w}{1 - x_w}$$

による相関関係は， y_w の最大値近くまで良く成り立つ。

＜寄書＞

噴出口に水平方向の境界板を有するノズルから噴出する乱流噴流の研究（堀越長次，化学工学，34，1229～1231（1970））
噴出口に水平方向に一または二枚の境界板を有する水平ノズルから噴出する乱流噴流について，噴流の軸上の速度減衰，水平方向の速度分布，水平方向の噴流の拡がりを実験的に求め，これらの結果を自由乱流噴流のものと比較検討した。

並行2流体ノズルによる微粒化機構の遷移（佐賀井武・佐藤正之・鬼頭正和・杉山幸男，化学工学，34，1231～1234（1970））
液体の微粒化における機構の遷移について，並行2流体ノズルを用いて，瞬間カメラ写真により検討をおこなった。液体の粘度が45 c.p. より大きい場合には，ひも状分裂を示し，表面張力が35 dyne/cm より小さい場合には樹枝状分裂がみられた。以上の範囲をのぞけば，波状流から噴霧流に移行する際には，膜状分裂の開始がみられた。種々の液体および操作条件について，遷移状態における相対速度を求め，次の無次元実験式がえられた。

$$\frac{W_{rt}}{W_t} = A1(R_e^*)^{A2}(W_e^*)^{A3}$$

$$A1 = 1.1 \times 10^5, \quad A2 = -0.32, \quad A3 = -0.78$$

<Chemical Engineering Data>

Liquid-liquid Equilibria of the Systems Acetic Acid + Water + Cyclohexane and Acetic Acid + Water + *n*-Hexane, Akihiro Iguchi (Musashi Inst. of Tech.) and Kensi Fuse (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1226~1229 (1970)
Solubility curve and tie-lines were determined for the systems acetic acid + water + cyclohexane and acetic acid + water + *n*-hexane at 25°C.

The concentration of acetic acid at plait point was obtained from extrapolation of the following correlation line,

$$\log x_w \text{ vs. } (y_w - x_w)/x_w$$

where x_w is acid concentration (wt. fraction) in hydrocarbon layer and y_w is acid concentration (wt. fraction) in water layer.

The data for lower concentration region were well correlated to about maximum value of y_w by Hirata's plots,

$$\log y_w/(1-y_w) \text{ vs. } \log x_w/(1-x_w).$$

<Short Communications>

Experimental Investigation of Turbulent Jet Emanating from the Nozzle with the Horizontally Bounded Plate at the Exit, Choji Horikoshi (Ibaragi Technical College)

Kagaku Kōgaku, 34, 1229~1231 (1970)

Concerning the turbulent jets emanating from the horizontal nozzle with one or two horizontally bounded plates at the exit, we obtained experimentally the velocity decline on the jet axis, the horizontal velocity distributions, and the horizontal breadth of the jet, and these results were examined by those of the free turbulent jet.

Transition of Atomization Mechanisms by a Parallel-flow Twin Fluid Nozzle, Takeshi Sakai, Masayuki Sato, Masao Kito and Sachio Sugiyama (Nagoya Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1231~1234 (1970)

The transition of the mechanisms of liquid atomization was investigated by means of instantaneous shadowgraph on a parallel flow twin fluid nozzle. It was noticed that when the viscosity of liquid is larger than 45 c.p. the mechanism was thready atomization and the surface tension of liquid is smaller than 35 dyne/cm, arborescent atomization was observed.

Excepting for the above mentioned conditions, it was observed that the liquid films began to break when the mechanisms changed from wavy jet to spray. The relative velocities at the transient conditions were studied on the various properties of liquids and operating conditions. A dimensionless empirical formula on the transient conditions was obtained as follows.

$$\frac{W_{rt}}{W_t} = A1(R_e^*)^{A2}(W_e^*)^{A3}$$

$$A1 = 1.1 \times 10^5, \quad A2 = -0.32, \quad A3 = -0.78$$

On the Relation of Work Index and Mechanical Properties of Brittle Materials, Saburo Yashima, Yoshiteru Kanda, Hiroshi Sakamoto, Osamu Awano and Shoichi Morohashi (Yamagata Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1199~1205 (1970)

By dimensional analysis method we obtained the following relation between Bond's work index and mechanical properties of brittle materials

$$(W_i \cdot \rho / S_t) = 0.632 (Y_1 / S_t)^{0.35} (B_r)^{0.15} (1 - \nu_1^2)^{0.20} \cdot R_e^{-0.09} R_t^{-0.48}$$

where W_i [Kg·cm/kg] is the work index, ρ [kg/cm³] the density, B_r the brittleness index, S_t [Kg/cm²] the tensile strength, Y_1 [Kg/cm²] the Young's modulus, ν_1 the Poisson's ratio, R_e the ratio of specific surface area of fractured product to the cylindrical specimen and R_t the same ratio of spherical specimen under slow rate of compression.

Dividing W_i calculated from the above equation by 4.05×10^4 [Kg·cm/kg] we can obtain W_i having the unit of kWh/ton. The above relation can be applied to the region of materials having the Mohs' hardness of 2 to 6.5.

Uniformalization of Temperature Field in Agitated Reactors, Tokuro Mizushima, Ryuzo Ito, Setsuro Hiraoka and Junkichi Watanabe (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1205~1212 (1970)

The temperature variations in an agitated vessel with paddle, anchor, gate and helical ribbon agitator respectively for styrene polymerization were measured, and was found that the helical ribbon was superior to the other types in the temperature uniformity effect. A dimensionless number is derived from the dimensional analysis, and named "the mixing number". This is a constant which is independent of the impeller type in unifying temperature or concentration by mixing and also controls the temperature inequality in agitated vessels for heat liberating reaction.

Performance of Elliptic Board and Elliptic Ribbon Agitators, Tokuro Mizushima, Ryuzo Ito, Setsuro Hiraoka, Taiichi Murata and Takeshi Yamanaka (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1213~1219 (1970)

"Elliptic Board" and "Elliptic Ribbon" agitators which are useful for high viscous liquid are designed and the mixing time, power, heat transfer coefficient in the agitated vessel with those agitators are measured. The performances of them are as same as those of the ordinary helical ribbon agitator. Especially, the elliptic ribbon agitator is superior to the helical ribbon agitator in mixing time, though it consumes larger power. Furthermore it was found that the mixing performances of elliptic ribbon agitator could be improved by equipping lattices and also that the elliptic board agitator equipped with scraper easily made heat transfer coefficient very large.

Feedforward Control of Multistage Gas-liquid Reactor with Recycles, Shimio Sato, Tsutao Otake and Toshiyuki Osawa (Osaka Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1220~1226 (1970)

The present work intended to synthesize theoretically the effective feedforward control systems for a multistage gas-liquid reactor with recycles.

Based on a linear mathematical model it was found that the control system of which detected variables were selected so as to compensate any predicted disturbance, for example any change in gas feed concentration, eliminated unpredicted disturbances such as changes in concentrations on any stage below the detected stage. Furthermore, it was shown that without a full identification of the dynamics, the controller for the effective control system could be designed from the elemental transfer functions describing the dynamic behaviour of a controlled stage. Finally, it was drawn that as a manipulative variable a recyclic flow rate was preferable to feed flow rate conventionally employed.

Also these theoretical findings were ascertained by analogue computer simulations.

Laminar Flows of Non-Newtonian Fluids past a Flat Plate, Naoya Yoshioka, Kitao Adachi and Shoji Yoshikawa (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1169~1176 (1970)

A theoretical analysis for the laminar flow past a flat plate of fluids of Ostwald-de Waele model is presented. The main problem which is considered is how to predict the drag for the flows at the middle range of the generalized Reynolds number ($10 \leq R_e^* \leq 1000$). Extending the Kuo theory for Newtonian fluids to this problem, the following relation between drag coefficient and Reynolds number is obtained.

$$C_D = A(n) R_e^{*-1/(n+1)} + B(n) R_e^{*-2/(n+1)},$$

where $A(n)$ and $B(n)$ are given in Figs. 4 and 5 for $0.5 \leq n \leq 1.0$.

On the Mechanisms of Nucleate Boiling Heat Transfer, Terukatsu Miyauchi and Morihide Yokura (Univ. of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, 34, 1176~1185 (1970)

The mechanisms of nucleate boiling heat transfer have been studied experimentally and analytically for the boiling regime of medium heat flux ($q \leq 2.10^6$ kcal/m²hr) under atmospheric or subatmospheric pressure. Heat-transfer and mass-transfer coefficients are measured simultaneously for the boiling liquid film by using the diffusion current method for a platinum heat transfer surface. The rate determining step for heat transfer is found in the transfer process of heat through the heat-transfer film on the heating surface. Oscillative local motion of liquid induced by cyclic formation and detaching of vapor bubbles on the heating surface is considered responsible to determine the thickness of the heat-transfer film. With this concept, Eq. (25) is obtained to correlate the experimental boiling film coefficients available so far.

On the Behavior of Minute Amount Component in Simple Distillation of Aqueous Solution of Ethanol, Atsushi Ikari (Kagoshima Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1185~1192 (1970)

The simple distillation of the aqueous solutions of ethanol containing a minute amount of 1-butanol has been carried out, and the composition curves of the distillate and residue in the still has been obtained.

On a devised model of the batch still and some assumptions, the equations have been derived for calculating the ratio of the distillate to the charge and the compositions of the distillate and residue in the still.

The calculated results for the solutions containing a minute amount of 1-butanol were presented.

The form of the composition curve of 1-butanol is principally determined by the ethanol concentration in the charge. The effects of partial condensation and steam blowing into the still are discussed.

The observations are in good agreement with the calculated results.

On the Calculations and Convergence Method for the Distillation System of Petlyuk et al., Ikuo Yamada and Hideo Saito (Nagoya Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1192~1198 (1970)

Petlyuk et al. proposed the new types of distillation system for multicomponent separation, and from experimental results and approximated calculation using Gilliland's correlation and Underwood's equation as well-known, they showed that the new system requires lower heat duty than the ordinary distillation system.

However, the rigorous calculational procedure for his system were not illustrated. In the present paper, the authors have shown the useful convergence method and rigorous calculational procedure by matrix method for the complex distillation system proposed by Petlyuk et al., and shown that required heat duty can be reduced about 20% compared to the ordinary system under the same condition, from a result of numerical example of ternary separation.