

N-4

単蒸留実験による混合物の初期組成の推定

Initial compositions of Mixtures Estimated Using Simple Distillation

○中島真理子¹, 横山克己², 松田弘幸³, 栗原清文⁴, 栃木勝己³*Mariko Nakajima¹, Katsumi Yokoyama², Hiroyuki Matsuda³, Kiyofumi Kurihara⁴, Katsumi Tochigi³

Abstract: The composition and the physical properties of mixtures are required to simulate multi-component batch distillation operations. In this study, temperature and accumulated distillate are measured as a function of time by use of a simple distillation apparatus. For an ideal and a non-ideal solution system, the following three types of value estimation are examined: (1) compositions only, (2) parameters of one component, (3) compositions and parameters of one component. This time only the initial compositions are estimated from this measurement data by a dynamic mathematical model, to examine the extent to which batch distillation operation can be predicted. The initial compositions could be estimated with sufficient accuracy.

1. 緒言

溶剤回収における蒸留操作による分離に着目すると、規模の大きな化学プロセスでは連続蒸留が使われるが、処理量が少量の場合はバッチ蒸留で分離するケースが多い。3成分以上の多成分液体混合物を分離するためには、連続蒸留では主要成分の数だけの塔が必要であるが、バッチ蒸留では留出のタンクを切り替えることで1つの塔で分離できるため設備の面では経済的といえる。しかしバッチ蒸留の運転設計を実際に行う際には、溶液に含まれている成分組成と、純物質および混合物の物性情報が必要となるが[1]、1.含まれている成分は既知でありかつ物性情報が存在するが、組成が分からない場合、2.組成は既知であるが含まれている一部の成分の物性情報が不明である場合、3.組成が未知で含まれている一部の成分も不明、あるいは物性情報が不明の場合などのケースに直面することが少なからずあり、その運転設計は容易ではない。

本研究はケース1を想定しその問題解決を行うために、比較的容易に実験ができる単蒸留装置を用いて、時間とともに留出する蒸気の温度と量の測定を行い、動的な数式モデルを使用して溶液の初期組成を決定する方法を提案するものである。今回は本法の検証を行うために、理想溶液が仮定できる系としてベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系、非理想溶液としてメタノール+エタノール+水系の2系を選択し単蒸留実験を行い、本法により求めた推算値と実測値を比較検討し、本法が溶液の初期組成決定に有効な方法であることを確認したので報告する。

2. 実験装置および実験方法

2.1 測定装置

本研究で使用した単蒸留装置の概略を Figure 1 に示す。本装置は、丸底フラスコ、冷却管、留出液の受器、天秤、温度センサ、マントルヒータ、リボンヒータ、スライダック、攪拌機から構成される。温度センサは液面の温度の測定用と丸底フラスコの底の温度を測定用の2本用意した。

2.2 測定方法

重量法を用いて所定の組成に調製した3成分系溶液とスターラーチップを丸底フラスコに仕込む。加熱時間の無駄を省くためにあらかじめマントルヒータを加熱させておく。仕込み液の加熱開始と同時にタイマーと攪拌機をスタートさせ、温度と留出液量の時間変化を測定する。

2.3 試料

本研究は理想溶液系としてベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系と非理想溶液系としてメタノール+エタノール+水系で実験を行った。ベンゼン、トルエン、*p*-キシレン、メタノール、エタノールは和光純薬工業(株)製の市販特級試薬を用いた。水はイオン交換水をさらに蒸留したものを使用した。

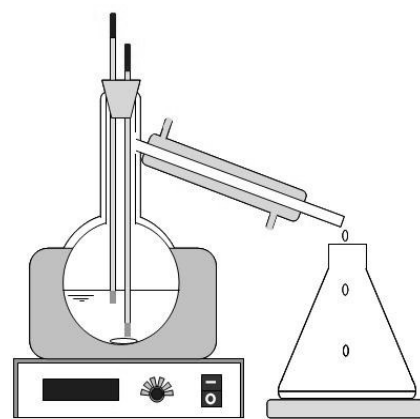


Figure 1 simple distillation apparatus

1:日大理工・院(前)・応化 2:株式会社オメガシミュレーション 3:日大理工・教員・応化 4:日大短大・教員・応化

3. 数式モデルと解法

単蒸留の数式モデルを考えると、物質収支から式(1), (2)が成り立つ。ここで、 U はフラスコ内のホールドアップ量、 D は留出液量、 x_i は液相組成、 y_i は気相組成である。また、熱収支から式(3)が成り立つ。ここで h は液相エンタルピー、 H は気相エンタルピー、 Q は加熱量である。

$$\frac{dU}{dt} = -D \quad (1)$$

$$\frac{d(U \cdot h)}{dt} = -D \cdot H + Q \quad (3)$$

$$\frac{d(U \cdot x_i)}{dt} = -D \cdot y_i \quad (2)$$

$$P y_i = P_i^o x_i \quad (4)$$

($i=1,2,3$)

これに気液平衡式(4)の蒸気圧に Antoine 式を、非理想溶液の活量係数 γ は Wilson 式を用いて表した[2]。液相エンタルピー h 、気相エンタルピー H の計算には純物質は温度の 2 次式を用い、混合物質はその和で表現した[2]。式 (1)~(3) の常微分方程式を連立して数値積分で解くことにより温度および留出液量の挙動を推算できる。推算値と測定値の差の 2 乗和が最小になるよう推算を繰り返すことにより初期組成の推定を行った。解法には汎用の方程式解法ソフト EQUATRAN-G [3]を用いた。

4. 結果

Figure 2 にベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系、Figure 3 にメタノール+エタノール+水系の単蒸留実験による時間に対する温度と留出液量の測定結果および単蒸留数式モデルによる推算結果の一例を示す。図の四角および三角の記号は単蒸留実験による測定値であり、線は推算値を示す。図より推算値が測定値と良好に一致することを確認した。また、Table 1 に仕込み溶液の初期組成の実測値と推算値を示す。ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系は絶対誤差 0.0137 以内で推定でき、メタノール+エタノール+水系は絶対誤差 0.0091 以内で推定が可能であった。

ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系およびメタノール+エタノール+水系の両方の系において単蒸留数式モデルにより良好に初期組成の推算ができた。

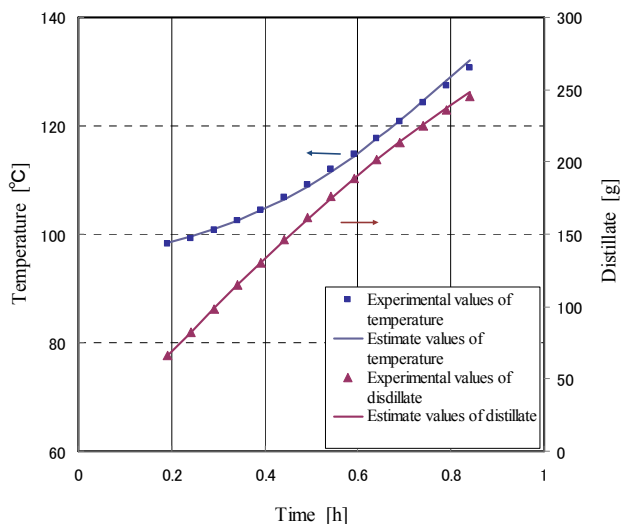


Figure 2 Experimental results (benzene+toluene+*p*-xylene)

Table 1 Estimate values of composition

	Mole fraction [-]		
	Experimental values	Estimate values	Difference
benzene	0.5016	0.4879	0.0137
Toluene	0.2983	0.3115	0.0132
<i>p</i> -Xylene	0.2001	0.2006	0.0005
Methanol	0.2007	0.1916	0.0091
Ethanol	0.3005	0.3087	0.0082
Water	0.4988	0.4998	0.0010

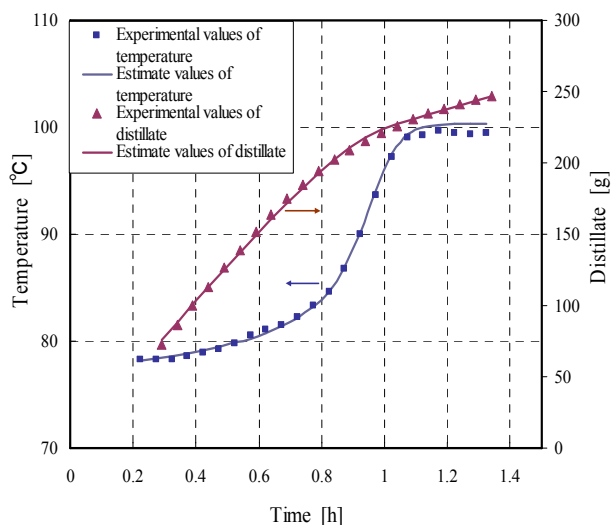


Figure 3 Experimental results (methanol+ethanol+water)

5. 参考文献

- [1] 小島ら：分離精製技術ハンドブック, I 編 3 章,丸善 (1993)
- [2] the DIPPR project 801 Database
- [3] 横山：ケミカルエンジニアリング 臨時増刊 CEN,pp.215 (1993)