

論文の内容の要旨

氏名：横山克己

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：多成分系バッチ蒸留塔の実用的な最適運転方法に関する研究

化学工業の分離操作の代表格である蒸留には連続蒸留とバッチ蒸留がある。その中で、バッチ蒸留は連続蒸留と比較して装置が簡素化でき、分離する成分数や処理量の変動に柔軟性があり、処理量が多くない場合に選択される。潤滑剤や乳化剤のような特殊な化合物を生産する際の精製や、廃液や溶剤の分離にも用いられる。近年、とくに電子材料の洗浄後の溶剤回収に使われており、その重要性が増している。

しかし、バッチ蒸留は、塔内や留出の組成、温度などが連続的に変化し、現象として複雑であるため、工業的にモデルなどでの検討が遅れている。また、溶剤回収などでは組成や物性が不明なケースがあり、運転が手探りになっている。さらに、工業的な運転では還流比一定で運転されており、省エネルギーの余地が残されている。しかしながら、運転時間の短縮などの最適運転は、扱う系、仕込組成、装置条件や操作限界などに左右され、容易に決めることはできないため、現場任せになっている。その意味から、実用的な運転方法がいまだ確立されているとは言えない。

本論文では、多成分系バッチ蒸留について、分離する混合物の組成や物性が不明なケースで単蒸留実験による組成や物性パラメータの推定、留出曲線マップを用いた定性的な分離挙動の検討、運転時間を最短にするためオンラインで還流比を操作する最適な運転方法の構築など、現実のプラントに適用できる実用的な方法論や指針を提示することを目的とした。

本論文は全7章より成り、基礎編として2章（第2, 3章）を、応用編として3章（第4~6章）を設けた。

第1章「緒論」では、本研究の背景と課題、既往の研究を述べ、本論文の目的と構成を示した。

第2章「数式モデルとその解法」では、この論文で共通に使っている基礎式や数式モデルとその解法をまとめた。すなわち、単蒸留モデル、バッチ蒸留モデル、気液平衡モデル、液液平衡モデル、エンタルピーモデル、パラメータの決定などである。

第3章「NRTL式による気液・液液平衡の測定と検討」では、蒸留計算で必須となる物性である相平衡について、気液平衡と液液平衡の実験による測定と得られた結果を評価した。活量係数の推算式には気液平衡と液液平衡を推算でき、工業的によく使われているNRTL式を用いた。

これに続く第4章から第6章が本論文の中心部分であり、バッチ蒸留に関する3つの取り組みについて述べた。

第4章「単蒸留実験を用いた組成や物性パラメータの推定」では、推定方法を提案した。すなわち、廃液からの溶剤回収などでバッチ蒸留を用いる場合、混合物の組成や物性が不明なケースがある。通常、物性値を測定するために専門的な装置を用いるが、熟練した測定者や高価な装置に加えて、時間も必要である。そのため装置が極めて簡単で、容易に実験ができる単蒸留装置を用い、時間とともに留出する際の温度と留出積算量のみを測定し、動的な数式モデルを用いて組成や物性パラメータを推定した。

本論文では、理想溶液系（ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン）と非理想溶液系（メタノール+エタノール+水）の2系について、以下の3ケースを検討し、この方法でバッチ蒸留の運転が検討できるかを確認した。

- Case I は混合物の組成が不明なケースである。この場合には、理想溶液系、非理想溶液系ともに精度よく推定が可能であり、バッチ蒸留計算による検討に推定した組成が問題なく使えることがわかった。
- Case II は組成は既知であるが1成分の物性が不明なケースである。このケースでも理想溶液系の推定結果はバッチ蒸留計算を比較的良好に再現できた。また、非理想溶液系については、パラメータの数を大幅に減らして推定しても、数%程度の範囲内で再現でき、工業的に蒸留運転を計算できることがわかった。

・CaseⅢは混合物の組成が不明でかつ1成分の物性が不明なケースである。決定するパラメータが多数になってくるため、推算の精度は期待できなくなってくるが、理想溶液系については、工業的に目安となる程度の精度で計算できることがわかった。

以上から、バッチ蒸留において混合物の組成や物性が不明なケースでは、単蒸留実験を行って数式モデルに合わせ込むことで、バッチ蒸留の運転時間や分離される組成の目安を立てる有効な方法を示すことができた。

第5章「留出曲線マップによるバッチ蒸留の定性的な検討」では、バッチ蒸留の留出組成変化を推定できる留出曲線マップを検討した。多成分系の連続蒸留による分離では、分離の可能性や分離順序の検討にレジジュアル曲線マップがよく用いられる。しかし、バッチ蒸留では時間に対する留出組成変化を追いかけることになり、留出組成は塔頂から得られる気相組成にあたる。そこで本論文では、レジジュアル曲線マップを描くための単蒸留計算を行う過程で、同時に求まる気相組成をプロットした留出曲線マップを新たに提案した。

この留出曲線マップを理想溶液系のベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系、構成2成分系であるアセトン+メタノール系に共沸点が存在し蒸留境界のない系であるアセトン+メタノール+水系、構成2成分系であるエタノール+水系に共沸点が存在し蒸留境界が存在する系であるメタノール+エタノール+水系について検討したところ、バッチ蒸留の検討にはレジジュアル曲線マップより留出曲線マップのほうが適していることを確認した。

また、2液相領域が存在する系である水+PGME+PGMEA系では、液液分離して第Ⅰ液相（水が少ない相）を全量蒸留塔に戻し、第Ⅱ液相（水が多い相）を全量留出させる操作を取り入れた留出曲線マップから、より初留で水の組成を高められることがわかった。

以上から、比較的容易に描くことができる留出曲線マップを使うことで、バッチ蒸留での分離の可能性や、留出組成がたどる変化を知ることができ、運転の定性的な情報を得ることができるとを示した。

第6章「オンラインでのバッチ蒸留最適運転」では、実際のプラントからデータをリアルタイムで得て、オンラインで最適な運転を行う方法を提案した。工業的には、留出中に還流比を一定にして運転されているが、これを操作することで全体の運転時間を短縮することをめざした。

そのため、まずオフラインで事前に加熱量を一定としたバッチ蒸留計算を行い、還流比の操作方法を検討した。すなわち、①還流比一定、②還流比を直線的に（一定の変化率で）増加させる方法、③塔頂温度で制御して還流比に上限を設ける方法の3タイプを検討し、直線的に増加させる操作方法が簡単であり、十分時間短縮できることを確認した。

つぎに、プラントにオンライン接続して、リアルタイムで調整しながら運転を最適する方法を試みた。バッチ蒸留計算では加熱量を与える必要があるが、実プラントでは熱媒との温度差変化や放熱の影響、さらに還流比を設定し制御器を使って流量制御するため、制御器の遅れや塔内の状態変化の遅れなどから、有効な加熱量を正確に見積もることが難しく、常に変化している。そこで、この加熱量をリアルタイムで推定し、その加熱量に見合う最適な還流比を計算してプラントを運転することを考案した。プラントから通常計測されている温度と流量のデータをリアルタイムで得て、数式モデルを使って以下の2つの手続き（加熱量の推定と還流比の決定）を短時間で繰り返して行う方法である。

(1) 加熱量の推定（動的モデルのパラメータ推定）

加熱量を仮定してバッチ蒸留計算を行うと、ある時点での状態量が計算できる。その計算値と、プラントから得た温度や留出積算流量の測定値との残差平方和が最小となるように、非線形最小2乗法計算を行って加熱量を推定する。

(2) 還流比の決定（予測計算による最適化）

推定した加熱量を使って、その先の運転を計算し、留出組成や収率の条件を満たし、最短時間になるような還流比を決定してプラントに設定する。

以上の方法を実プラントの代わりにプラントシミュレータを使った仮想プラントで検証を行った。3成分系を分離するバッチ蒸留塔を対象に、塔頂温度、スチル温度、留出流量のデータをリアルタイムに得て加熱量を推定し、その先の予測計算で操作時間を最短にする還流比を計算して、プラントに0.2時間おきに繰り返し設定して運転した。その結果、第1成分と第2成分の取得できた組成や収率は条件を満たした上で、還流比一定運転に比べて24%の時間短縮が図れ、この方法の有効性を確認することができた。

さらに、この方法をシステムとして装置に組み込むことにより、最適運転を自動化することができ、バッチ蒸留の運転時間を大幅に短縮することが可能になる。

第7章「結論」では研究を総括して結論とした。要点は以下のとおりである。

- 混合物の組成や物性が不明なケースでは、比較的容易に実験が可能な単蒸留実験を行って温度と留出積算量のみの変化を測定し、組成や物性を推定する方法を示した。
- 留出曲線マップを提案して、バッチ蒸留の分離特性を定性的に示す方法を提示した。非理想溶液系や2液相を形成する3成分系で、留出曲線マップを描いた検討が有効であることを明らかにした。
- 連続的に変化する塔内の状況に応じて還流比を変化させ、より短い時間で分離操作が完了できるシステムを提案した。プラントシミュレータに適用して、その有効性を確認できた。

以上より、本論文で現実のプラントに適用できる実用的な方法論や指針を提示できたものと確信している。