

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

平成 25 年 9 月

横 山 克 己



# 目 次

## 第 1 章 緒論

1.1 はじめに .....	3
1.2 既往の研究 .....	4
1.3 本論文の目的と構成 .....	7

## 第 2 章 数式モデルとその解法

2.1 はじめに .....	11
2.2 EQUATRAN-G .....	11
2.3 単蒸留モデル .....	13
2.4 バッチ蒸留モデル .....	15
2.5 気液平衡モデル .....	17
2.6 液液平衡モデル .....	20
2.7 エンタルピーモデル .....	22
2.8 パラメータ推定 .....	23

## 第 3 章 NRTL 式による気液・液液平衡の測定と検討

3.1 はじめに .....	27
3.2 自動気液平衡測定 .....	27
3.2.1 測定装置 .....	28
3.2.2 蒸気圧の測定と Antoine 定数の決定 .....	28
3.2.3 沸点の測定と NRTL パラメータの決定 .....	29
3.3 エチルベンゼン+ <i>p</i> -キシレン系の気液平衡 .....	36
3.3.1 測定装置および測定方法 .....	37
3.3.2 気液平衡の測定結果と NRTL パラメータの決定 .....	37
3.3.3 蒸留計算 .....	40
3.4 3成分系液液平衡 .....	41
3.4.1 測定装置および測定方法 .....	42
3.4.2 液液平衡の測定結果 .....	44
3.4.3 タイラインデータによる NRTL パラメータの決定 .....	52
3.4.4 3成分系液液平衡計算 .....	54

## 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

4.1 はじめに .....	59
4.2 実験 .....	61

4.3 組成の推定 (Case I)	62
4.3.1 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)	62
4.3.2 非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系)	63
4.4 1成分の物性パラメータの推定 (Case II)	65
4.4.1 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)	65
4.4.2 非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系)	67
4.5 組成と1成分の物性パラメータの推定 (Case III)	68
4.5.1 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)	68
4.5.2 非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系)	69
4.6 バッチ蒸留シミュレーション	70
4.6.1 Case II、理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)	70
4.6.2 Case II、非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系)	72
4.6.3 Case III、理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)	73
4.7 この章のまとめ	74

## 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

5.1 はじめに	77
5.2 留出曲線マップとバッチ蒸留留出軌跡	78
5.2.1 ベンゼン+トルエン+p-キシレン系	78
5.2.2 アセトン+メタノール+水系	79
5.2.3 メタノール+エタノール+水系	80
5.3 水+PGME+PGMEA系のバッチ蒸留留出軌跡	81
5.4 液液平衡を考慮した留出曲線マップ	82
5.5 この章のまとめ	84

## 第6章 オンラインでのバッチ蒸留最適運転

6.1 はじめに	89
6.2 対象プラントと数式モデル	89
6.2.1 対象プラントとその運転	89
6.2.2 数式モデル	90
6.3 オフラインでの事前検討	90
6.3.1 還流比の操作方法	90
6.3.2 最適化計算による検討	91
6.4 オンライン最適運転	96
6.4.1 最適運転の手続き	96
6.4.2 プラントシミュレータを用いた検証	98
6.5 この章のまとめ	101

第7章 結論 .....	105
付録 EQUATRAN-G ソーステキスト	
A.1 単蒸留による組成の推定 .....	109
A.2 留出曲線マップ .....	112
A.3 バッチ蒸留計算 .....	113
使用記号 .....	117
引用文献 .....	119
本論文に関する発表論文 .....	123
謝辞 .....	125



# 第 1 章

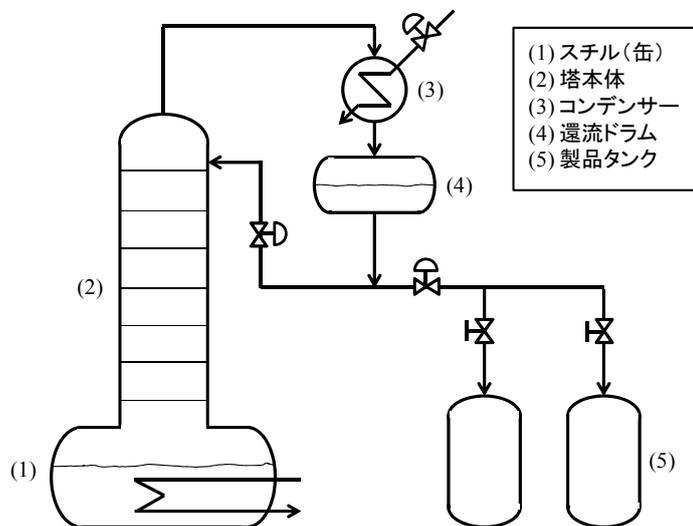
## 緒 論



## 1.1 はじめに

化学工業のなかの分離操作は、製品を精製する操作として必須であるが、蒸留を用いるケースが約 8 割であると言われており、蒸留は化学プラントで極めてポピュラーな操作である。化学工学でも古くから蒸留装置の設計や開発のための経験的な図解法や理論的な取り扱いが研究されて、体系化がなされてきた。蒸留操作は大きく連続蒸留とバッチ蒸留（あるいは回分蒸留）に分けることができるが、いずれも気液平衡を利用した分離操作であるにも関わらず、その操作方法は全く異なっている。連続蒸留は連続的に蒸留塔の途中段に原料をフィードし、塔頂と塔底から分離された成分を連続的に取り出す分離である。大量生産に向いているため、ほとんどの化学プラントで複数の連続蒸留塔により構成されている。これに対してバッチ蒸留は 1 つの蒸留塔を使い、底部にあるスチル（缶）に原料を仕込んで炊き上げを行って、複数の成分に分離する。この方法は連続蒸留に比べて装置が簡素化でき、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。とくに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に利用され、微量の混入物が不明な場合や高沸の成分が液状でなくなるような場合にも採用されている。

最も工業的に広く使われているバッチ蒸留塔は **Figure 1-1** のような構造をもっている。すなわち、スチル、塔本体、コンデンサー、還流ドラムと、留出する成分を受ける製品タンクから構成される。そのため、分離する成分の数だけ製品タンクが必要になるが、最後の高沸成分をスチルに残す場合には、分離する成分数から 1 つ減らすことができる。



**Fig.1-1** Batch distillation colomnn

その操作方法は、原料をスチルに仕込んでから炊き上げを開始し、通常はまず還流液をすべて塔に戻す全還流運転を行う。還流ドラムの低沸組成がほぼ一定になり十分分離できたら、1 番目の製品タンクに留出を開始する。はじめの成分の組成が下がり 2 番目の成分組成が上がってきたら、バルブにより製品タンクを切り替えて 2 番目の製品タンクに受ける。これを成分数分繰り返して、最後の高沸成分をスチルに残して抜き出す。なお、各

成分の切り替え時に、中間の成分を製品にできないオフカット（あるいはスロップカット）として取り出す操作が行われることもある。

バッチ蒸留は、近年、集積回路の製造工程や電子材料の洗浄剤の回収や溶媒の廃液処理として使われるケースも多い。また、さまざまなニーズに対応するため、小数の多量生産から少量多品種生産へのトレンドからバッチ蒸留の重要性は増している。

しかしながら、便覧等にある設計の計算法は連続蒸留が中心であり、バッチ蒸留の解説は少ない。また、バッチ蒸留には以下のような課題がある。

- ・バッチ蒸留は塔内や留出の組成、温度などは連続的に変化することになり、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。
- ・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。
- ・工業的な運転では還流比一定で運転されており、省エネの余地が残されているが、運転時間の短縮などの最適運転は、扱う系、仕込み組成、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。
- ・留出液の組成は連続的に変化し、組成はオンラインでは測定しにくいので、還流比の変更やタンク切り替えのタイミングを決めるのが難しい。

したがってその意味から、実用的な運転方法がまだ確立しているとは言えない。

また、最近の計算機の進歩から、多成分のバッチ蒸留の計算も比較的容易に実施できるようになってきている。つまり、物質収支、熱収支、ホールドアップを考慮した厳密モデルの採用であるが、このバッチ蒸留計算やその評価の課題は、

- ・連立常微分方程式を解法する問題であり、計算開始の状態を決める必要がある、
- ・実プラントでは運転中に段効率や炊き上げの伝熱量や放熱量などが変わるが、通常モデルでは一定として扱われている、
- ・操作方法の多様性により、結果が一意に決まらないため、操作方法の優劣の比較がしにくい、

などが挙げられる。

そこで、本論文ではこれらの課題を踏まえ、多成分系のバッチ蒸留塔に関して、分離挙動の推定、最適な運転操作の構築など、工業的に役立つ操作に関する方法論を検討した。

なお、バッチ蒸留には Figure 1-1 の構成以外に、留出の代わりに缶出を複数の製品タンクに分けて分離する Inverted Batch Distillation、中間段にフィードタンクを設けて留出と缶出の双方に分離する Middle Vessel Batch Distillation、中間段にタンクを設けて全還流運転を行って一度に取り出す Multivessel Batch Distillation（または Multi-Effect Batch Distillation）があり、さらに連続してフィードする Semi-batch Distillation も提案されているが、本論文では対象外とした。

## 1.2 既往の研究

バッチ蒸留では、気液接触による精製を進めるために棚段を設置して留出液の還流を行うが、スチルからの蒸気をそのまま留出させるのが単蒸留である。バッチ蒸留をもっとも

シンプルにした形態と言える。

単蒸留については Rayleigh(1902)のモデルがよく知られている。2成分系についての物質収支を考慮し、仕込液量と初期組成を与えると、いかなる時間でのスチルに残った液量とその組成を計算できる。

単蒸留のリゴラスな動的モデルは Doherty and Perkins (1978)が提示している。彼らは多成分系について、スチルのモルベースの液ホールドアップを考慮し、物質収支と熱収支の連立常微分方程式を導いて解法している。さらに共沸混合物のような複雑な系について、このモデルから解析したレシジュアル曲線マップ (residue curve map) も検討している。レシジュアル曲線マップは通常3成分系について単蒸留を行った際のスチルの液相組成変化を、三角図にプロットして議論する。多成分系の蒸留による分離では、分離の可能性や分離シーケンスの検討にこのレシジュアル曲線マップがよく用いられる (Doherty and Malone,2001 ; Seider *et al.*,2003)。

Silva *et al.* (2003)は Doherty and Perkins の動的モデルを非平衡に拡張し、気相と液相の間に仮想の接触面を考え、その間に物質移動を導入してモデル化を行っている。その結果、レシジュアル曲線が中間揮発度の成分に収束することの発生や、安定共沸点 (stable dynamic azeotropic points) の発生を指摘している。

Pham and Doherty (1990) は3成分不均一系の共沸混合物に対する気液液平衡を加味したレシジュアル曲線マップを検討している。さらに、Lang and Modla (2006) は3成分不均一系蒸留のレシジュアル曲線マップについて、バッチ蒸留領域の決定のための一般的な取り扱い、すなわち、単蒸留の留出物を液液分離し、第1液相と第2液相のそれぞれの相をある割合でスチルに戻す方法をしている。

さて、バッチ蒸留についての文献は多数あり、Sadotomo ら (1990) がレビューにまとめしており、また成書も出版されている。Batch Distillation というタイトルの書籍には、

Mujtaba (2004) ”Batch Distillation – Design and Operation”

Diwekar (2012) “Batch Distillation: Simulation, Optimal Design, and Control, Second Edition”  
がある。

Mujtaba (2004)は、塔の構成、運転方法、モデルとシミュレーション、最適化運転を広くレビューしている。後半は自身のグループの研究を中心にして、多区間 (multiperiod) での最適設計や、バッチ反応蒸留とバッチ抽出蒸留についてまとめている。

これに対して、Diwekar (2012)はモデルの説明や解法について丁寧に解説しており、教科書的である。最適化、塔の構成、共沸、抽出、反応を伴う蒸留、制御、不確実性などにも触れている。

さて、Mujtaba (2004)のレビューは、モデルのタイプについて、以下のようにIからVまで5タイプに分けている。

#### ・ Type I Rayleigh Model

Rayleigh による単蒸留のモデルで、2成分系を対象としている。

- Type II Short-cut Model

バッチ蒸留を連続蒸留の短い期間の連続として考え、Fenske-Underwood-Gilliland のショートカットモデルを用いて計算する方法である。

- Type III Simple Model

各段の液ホールドアップは考慮するが、塔内は塔モル流れとして、熱収支を省略したモデルである。

- Type IV Rigorous Model

各段の液ホールドアップを考え、物質収支、熱収支を連立して解法するモデルである。これにはホールドアップの体積一定 (Constant Volume Holdup:CVH) のモデルと、モル量一定 (Constant Molar Holdup:CMH) のモデルがある。

- Type V Rigorous Model with Chemical Reactions

Type IV のモデルに、反応速度式と反応による物質・熱収支を付加したモデルである。

バッチ蒸留塔では還流比や加熱量 (炊き上げ熱量) などを操作することで運転を最適化することができる。1960 年代から連立常微分方程式で表現される数式モデルを Pontryagin の最大化原理を使って解く研究からはじまり、これまでに多くの研究者により検討されてきた。

Mujtaba (2004) は 2000 年頃までの 21 件の研究をタイプ別に整理している。取り扱う成分数は 2 成分か多成分か、モデルは Type II から IV までの 3 タイプのどれにあたるか、最適化問題のタイプは以下のように最小操作時間問題か、最大留出量問題か、最大生産性問題か、あるいはその他か、などである。

- P1 最小操作時間問題

留出組成と留出量の制約 (下限が存在) の下、操作時間を最短にする問題。

- P2 最大留出量問題

留出組成の制約 (下限が存在) の下、操作時間は一定とした場合に、留出量を最大にする問題。

- P3 最大生産性問題

留出組成の制約 (下限が存在) の下、生産性を最大にする問題。生産性は製品の付加価値と生産コスト、時間から算出する。

さて、これらは制約条件が付いた非線形計画問題 (Non-linear Programming) を解くことになるが、その解法として新たな手法を使った最近の研究では、Low and Sorensen (2004) は遺伝子アルゴリズム (Genetic Algorithm) を、Hanke and Li (2000) は焼きなまし法 (Simulated Annealing) を使って解いている。

オンラインでバッチ蒸留塔の運転を操作しながら最適化を試みた研究では、Noda *et al.* (2001) が多重効用型バッチ蒸留 (Multi-Effect Batch Distillation) プロセスで最小操作時間を検討している。1 時間ごとに段効率を推定し、効用缶のホールドアップ量や組成を設定して還流比を調節している。Weerachaipichasgul *et al.* (2010) はモデル予測制御を使って還流比を

操作して最適運転を試みている。

また、Jain *et al.* (2012) は目標状態に対する現在の状態からの時間に対する傾きを **limiting gradient** とし、その傾きから導出した増加関数を考え、指数曲線と漸近曲線を組み合わせた合計 6 パラメータの曲線に従う増加関数で最適化している。

なお、本論文で用いているモデルは、TypeIVの **Rigorous Mode** で CMH に相当しており、2.3 節で詳しく触れることにする。また、最も一般的な問題である最小操作時間問題(P1)も取り扱う。

### 1.3 本論文の目的と構成

多成分系のバッチ蒸留は、スチルに原料を仕込み、加熱して発生する蒸気を液と接触させて精留し、留出する液を複数のタンクに取り出すことにより分離が行われる。そのために塔内や留出の組成、温度などは連続的に変化することになり、現象として複雑である。そのなかで、運転時間の短縮や留出組成や留出収率を最大化する最適運転は、対象とする系、仕込組成、装置条件や操作限界などに左右され、一意的に決めることはできない。

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、操作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。

そのために、共通して使用する数式モデルの構築や、基礎データとなる活量係数式のパラメータ決定からはじめ、上記の 3 つの方法論を検討した。

本論文は以下のように 7 章で構成される。基礎編として 2 章、応用編として 3 章を設けた。それぞれの章の関係は **Figure 1-2** のようになる。

- 第 1 章 緒論
- 第 2 章 数式モデルとその解法
- 第 3 章 NRTL 式による気液・液液平衡の測定と検討
- 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
- 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
- 第 6 章 オンラインでのバッチ蒸留最適運転
- 第 7 章 結論

第 2 章、第 3 章は基礎編である。

第 2 章では、本論文で共通に使用する基礎式や数式モデルとその解法を提示した。

第 3 章では、第 4 章以降で使用する NRTL パラメータを実験値から決定した。また、理想的系の気液平衡と、3 成分系の液液平衡について実験により検討した。

それに続く第 4 章から第 6 章が応用編であり、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 章では、成分や組成が不明なケースで、バッチ蒸留による分離を検討するために、必要な原料組成や物性パラメータを求めるための手段として、単蒸留実験による方法を検討した。

第 5 章では、従来、多成分系溶液の蒸留分離検討において使われてきたレジジュアル曲線マップに代えて、レジジュアル曲線を計算する際に求められる気相組成に着目して留出曲線マップを提案し、理想溶液系、非理想溶液系、液液分離する系について、このマップを使用するバッチ蒸留における成分組成の挙動の定性的な議論を行った。

第 6 章では、運転時間を最短にする最適運転について検討した。すなわち、工業的なプラントで計測されている温度と流量をオンラインで取り込み、それらの値から有効な加熱量を推定することにより、最適な還流比を計算して制御器に設定するという操作を、短時間ごとに繰り返すシステムを提案した。

最後に第 7 章で本論文について総括した。

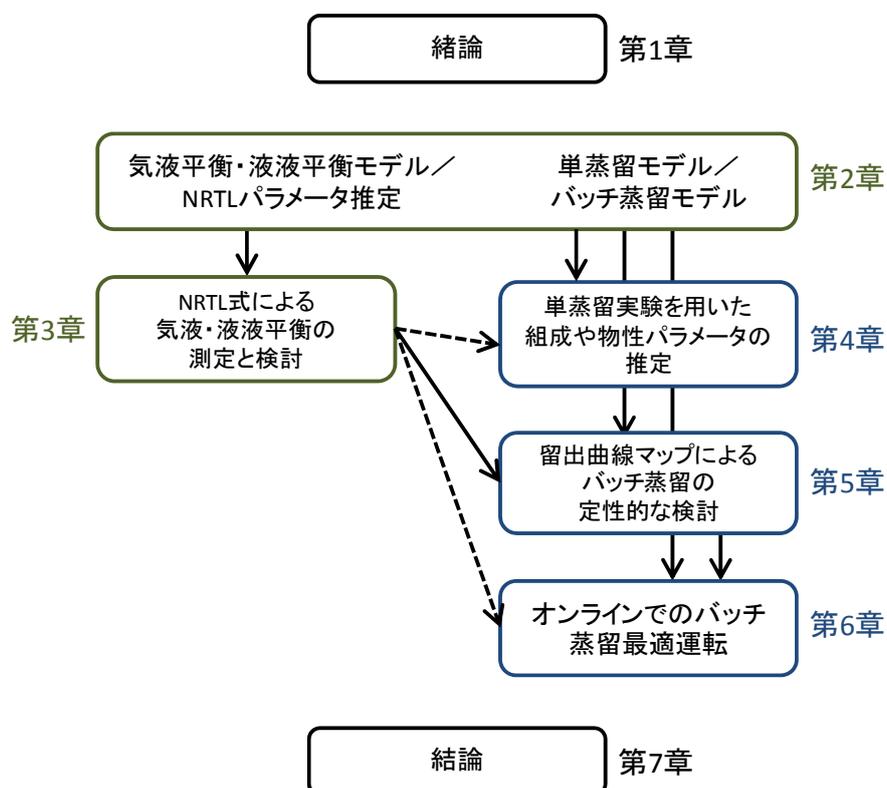


Fig.1-2 Structure of this thesis

## 第2章

### 数式モデルとその解法



## 2.1 はじめに

本章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、その解法を行った方程式解法ソフト EQUATRAN-G (Yokoyama, 1999) のコーディングをまとめた。

まず次節では EQUATRAN-G を使うことの利点を述べた。これらの数式モデルは数値計算手法を使って FORTRAN や C 言語のような手続き型言語で記述すれば、もちろん数値的に解法することは可能であるが、それらのプログラムを開発するのに多大な時間を要する。EQUATRAN-G を使うことで、この時間を大幅に節約することが可能となり、研究を進めるのに極めて有効であった。

それぞれのモデルは以下のように各章で使っている。

- ・単蒸留モデル 第4章、第5章
- ・バッチ蒸留モデル 第4章、第5章、第6章
- ・気液平衡モデル 第3章、第4章、第5章、第6章
- ・液液平衡モデル 第3章、第5章
- ・エンタルピーモデル 第4章、第6章
- ・パラメータ推定 第3章、第4章、第6章

## 2.2 EQUATRAN-G

モデル構築とその解法には、一貫して方程式解法ソフト EQUATRAN-G を使用した。筆者は EQUATRAN-G の開発者のひとりで、長くその開発に関わってきた。

EQUATRAN-G は宣言型の言語にあたり、計算順序に式を組み替えたりして解法の手続きを記述する必要はなく、関係する方程式を記述することで答える得ることができ、極めて問題解決の生産性が高い。

EQUATRAN-G は線形連立方程式、非線形連立方程式、常微分方程式（高階または非線形を含む）、そして最適化計算、最小2乗法計算（非線形を含む）を数値的に解くことができる。この場合、方程式はそのままの形で入力すればよく、変形したり、解く順序に並び替えたりする必要はない。解く順序は、EQUATRAN-G が自動的に生成してくれる。

線形・非線形連立方程式の場合は、そのまま入力するだけである。とくに非線形の場合は、一般に直接解くことができないので、繰り返し収束計算が必要になるが、EQUATRAN-G では線形部分や非線形部分を判断して、それぞれの計算手法を自動的に組み込む。なお、ユーザーが繰り返し収束計算の方法を指定することも可能である。

常微分方程式では、微分項はアポストロフィ (') を微分記号として

$$\frac{dx}{dt} \Rightarrow x', \quad \frac{d^2x}{dt^2} \Rightarrow x''$$

と書き表せばよいので、高階の方程式でもそのまま扱うことができる。

評価式の値が最大あるいは最小となるように、1つあるいは2つ以上の独立変数の値を求める最適化計算問題では、独立変数と評価変数を指定するだけで実行できる。

数値計算手法にはそれぞれの解法で以下の手法が組み込まれている。

- ・非線形方程式の解法： ニュートンラフソン法の改良法
- ・常微分方程式： 4次 Runge-Kutta 法
- ・最適化計算： 2次曲線あてはめ法の改良法、Box のコンプレックス法
- ・非線形最小2乗法計算： マルカート法

EQUATRAN-G では、以上の方程式を解く問題のほかに、これらの方程式が混在した複合問題、たとえば常微分方程式と線形・非線形連立方程式が混在した問題、最適化計算の中に非線形連立方程式が含まれるような問題なども、扱うことができる。さらにユーザー関数を利用すれば、高度な複合問題（多重積分、2点境界値問題、動的システムのパラメータ同定問題、MINIMAX 問題など）も扱える。

ここでその端的な例を示す。反応では基礎式が常微分方程式になるが、通常の教科書では基礎式を解析的に解いて式変形した上で、その解析解を計算するような説明がなされている。

たとえば、 $A \rightarrow B$  で表される回分反応器の解法で、反応速度式は濃度  $C_A$  の1次に比例すると仮定すると

$$-r = \frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (2-1)$$

で表される。このケースは解析的に

$$-\ln(C_A/C_{A0}) = kt \quad (2-2)$$

と解くことができる。時間  $t$  に対する濃度  $C_A$  の変化を求めるためには、この式を変形して

$$C_A = C_{A0} \exp(-kt) \quad (2-3)$$

を計算することになる。

これに対して方程式解法ソフトでは、(2-1)式の常微分方程式をそのまま記述して計算できる。さらに、このケースのように解析解が求まる場合はよいが、現実の問題では濃度のべき乗に比例する、あるいは複数成分が関与するなど反応方程式がより複雑であり、解析解そのものが求まらない場合もある。

今回対象とするバッチ蒸留塔の計算は、連立常微分方程式と非線形代数方程式が混在した複雑な問題である。このような数式モデルの解法を EQUATRAN-G は最も得意としている。また、パラメータを与えた積分計算をユーザー関数で記述し、その外側でそのパラメータの同定のために最小2乗法計算を行うことができる。

このような生産性の高い方程式解法ソフトは、数式モデルを使った問題解決の方法論として大学教育にも応用されている (Yokoyama, 2013)。

なお、同種の方程式解法ソフトとしては POLYMATH (Cutlip *et al.*,1999, Michael *et al.*,2007) が開発されている。しかし、POLYMATH では微分方程式を解法するためには、微係数を左辺にした方程式に変形する必要がある、また、連立常微分方程式と非線形代数方程式が混在したような問題は解法できないなど制約が多い。したがって、今回対象とした問題には適用できない。

## 2.3 単蒸留モデル

この節から具体的な数式モデルを述べていくが、単位はモルベースで考え、流量は単位時間あたりの物質質量であり、組成はモル分率である。

Figure 2-1 のような単蒸留装置を考える。単蒸留の数式モデルは物質収支から、

$$\frac{dU}{dt} = -D \quad (2-4)$$

$$\frac{d(U \cdot x_i)}{dt} = -D \cdot y_i \quad (i=1,2,3,\dots) \quad (2-5)$$

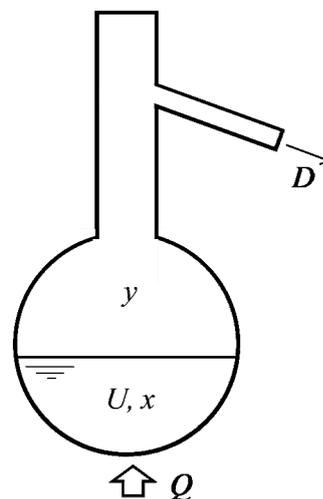


Fig. 2-1 Simple distillation

が成り立つ。ここで、 $U$ は缶残液のホールドアップ量、 $D$ は留出量、 $x_i$ は缶残液の液相組成、 $y_i$ は缶残液が発生する蒸気の気相組成（つまり留出液の組成）である。添字の  $i$  は成分を表す。(2-5)式の括弧を展開して次式が得られる。

$$U \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dU}{dt} = -D \cdot y_i \quad (2-6)$$

また、熱収支から

$$\frac{d(U \cdot h)}{dt} = -D \cdot H + Q \quad (2-7)$$

が成り立つ。ここで  $h$  は液相モルエンタルピー、 $H$  は気相モルエンタルピー、 $Q$  は単位時間あたりの加熱量である。同様に(2-7)式の括弧を展開して次式が得られる。以下、モルエンタルピーは単にエンタルピー、単位時間あたりの加熱量は単に加熱量と表記する。

$$U \frac{dh}{dt} + h \frac{dU}{dt} = -D \cdot H + Q \quad (2-8)$$

(2-4)、(2-6)、(2-8)式の連立常微分方程式は、初期組成、初期ホールドアップ量を与える  
と初期値問題として数値積分して単蒸留の時間変化を計算することができる。

また、レシジュアル曲線の基礎式は、単蒸留の物質収支式(2-4)式および(2-6)式から導出  
される。つまり、(2-6)式に(2-4)式を代入して変形すると次式が得られる。

$$\frac{U \cdot dx_i}{dU} = y_i - x_i \quad (2-9)$$

ここで、ある組成を初期値として(2-9)式を  $U$  について数値積分を行うことで、三角図上  
で1つのパスを求めることができる。同時につぎの式(2-10)をその初期組成から積分して反  
対方向のパスをたどることができる。

$$\frac{U \cdot dx_i}{dU} = x_i - y_i \quad (2-10)$$

さらに  $d\xi = -dU/U$  と置き換えて(2-9)式の代わりに(2-11)式を扱う場合もある。

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (2-11)$$

EQUATRAN-G を用いて数値計算で解法するために、(2-4)、(2-6)、(2-8)式を EQUATRAN  
で記述すると以下のようなになる。

```

VAR x(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
    , y(3) "気相組成 (モル分率) [-]"

U' = - D
U*x' + x*U' = - D*y
U*DERIV(h, 0) + h*U' = - D*H + Q
    
```

液相組成  $x$  と気相組成  $y$  は配列変数で扱うため、VAR 文で配列要素数を宣言する。微分項  
 $dU/dt$ 、 $dx/dt$  はそれぞれ  $U'$ 、 $x'$  と表記する。なお、液相エンタルピーの微分  $dh/dt$  の項は、  
微分値を計算する関数 DERIV( ) を使用する。関数の第1項は微分する変数であり、第2項  
は微分値の初期値であるが、値が不明なため 0 とした。

なお、積分される量である  $x$ 、 $U$  には初期値が必要となる。

また、単蒸留モデルを解法するためには、このほかに液相組成  $x$  と気相組成  $y$  の関係、  
すなわち気液平衡モデルと、エンタルピー  $h$ 、 $H$  を計算するエンタルピーモデルが必要であ  
るが、それぞれは 2.5 節、2.7 節で述べる。なお、加熱量  $Q$  は入力値として与える。

レシジュアル曲線の計算も同様に(2-9)式から以下のように記述する。

VAR  $x(3)$  “液相組成 (モル分率) [-]”  
 $y(3)$  “気相組成 (モル分率) [-]”

$$U * x' = y - x$$

## 2.4 バッチ蒸留モデル

本論文で扱うバッチ蒸留の数式モデルは、**Figure 2-2** のような一般的な構造をした段塔を対象とした。各段の液ホールドアップを考え、物質収支、熱収支を連立して解法する厳密モデルを採用する。各段のホールドアップはモル量一定とした。すでに 1.2 節で述べたように、Mujtaba (2004) は数式モデルを 4 つのタイプに分類しており、対象としたモデルは Type IV Rigorous Model の Constant Molar Holdup (CMH) Model に相当している。

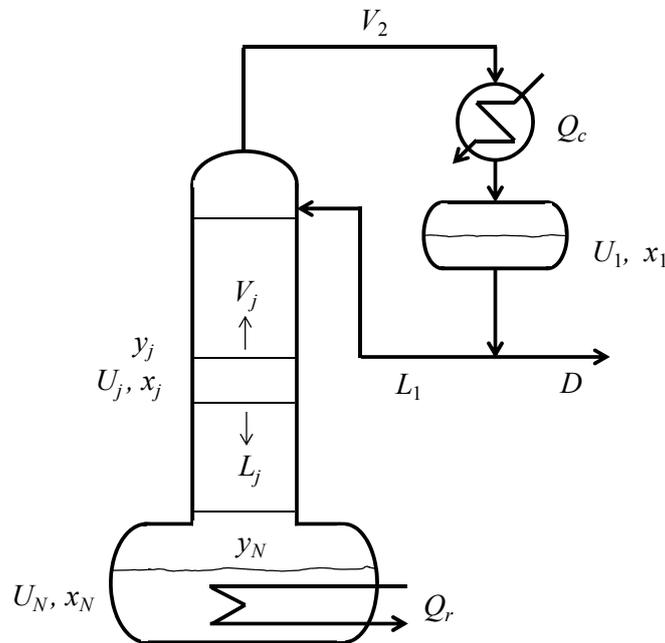


Fig. 2-2 Batch distillation

このモデルでは、コンデンサー、塔内各段、スチルの 3 つの部分に分けて考えることができる。段数を  $j$  で表す。

コンデンサー  $j=1$ :

$$-D - L_1 + V = 0 \quad (2-12)$$

$$U_1 \frac{dx_{1i}}{dt} = -(D + L_1)x_{1i} + V_2 y_{2i} \quad (2-13)$$

$$U_1 \frac{dh_1}{dt} = -(D + L_1)h_1 + V_2 H_2 - Q_c \quad (2-14)$$

塔内各段  $j=2 \sim (N-1)$ :

$$L_{j-1} - V_j - L_j + V_{j+1} = 0 \quad (2-15)$$

$$U_j \frac{dx_{ji}}{dt} = L_{j-1}x_{j-1,i} - V_j y_{ji} x_{ji} + V_{j+1} y_{j+1,i} \quad (2-16)$$

$$U_j \frac{dh_i}{dt} = L_{j-1}h_{j-1} - V_j H_j - L_j h_j - V_{j+1} H_{j+1} \quad (2-17)$$

スチル  $j=N$ :

$$\frac{dU_N}{dt} = L_{N-1} - V_N \quad (2-18)$$

$$U_N \frac{dx_{Ni}}{dt} + x_{Ni} \frac{dU_N}{dt} = L_{N-1}x_{N-1,i} - V_N y_{Ni} \quad (2-19)$$

$$U_N \frac{dh_N}{dt} + h_N \frac{dU_N}{dt} = L_{N-1}h_{N-1} - V_N H_N + Q_r \quad (2-20)$$

ここで、 $U$ は液相ホールドアップ量、 $D$ は留出量、 $V$ は上昇蒸気量、 $L$ は下降液量、 $x$ は液相組成、 $y$ は気相組成、 $h$ は液相エンタルピー、 $H$ は気相エンタルピー、 $Q_c$ はコンデンサー除熱量、 $Q_r$ はスチル加熱量である。

また、添字の  $i$  は成分を表す。 $j$  は段数を表し、上の段から数えて1がコンデンサー、 $N$ がスチルである。

EQUATRAN-G を用いて数値計算で解法するために、(2-12)～(2-20)式を EQUATRAN で記述すると以下ようになる。なお、この例では段数を13とした。

変数の宣言:

```
LOCAL  N = 13  /* 段数 */
```

```
GLOBAL VAR ..
```

```
  L(N)  "下降液量      [kmol/h]"
  , V(N) "上昇蒸気量    [kmol/h]"
  , U(N) "液相ホールドアップ[kmol]"
  , x(N,3) "液相組成 (モル分率) [-]"
  , y(N,3) "気相組成 (モル分率) [-]"
  , h(N)  "液相エンタルピー [kJ/kmol]"
  , H(N)  "気相エンタルピー [kJ/kmol]"
  , QC    "コンデンサ除熱量 [kJ/h]"
  , QR    "スチル加熱量    [kJ/h]"
  , D     "留出量          [kmol/h]"
```

コンデンサー:

$$\begin{aligned}
 -D - L(1) + V(2) &= 0 \\
 U(1) * x'(1) &= -(D+L(1)) * x(1) + V(2) * y(2) \\
 U(1) * \text{DERIV}(h(1), 0) &= -(D+L(1)) * h(1) + V(2) * H(2) - QC
 \end{aligned}$$

塔内各段:

$$\begin{aligned}
 L(j-1) - V(j) - L(j) + V(j+1) &= 0 \\
 U(j) * x'(j) &= L(j-1) * x(j-1) - V(j) * y(j) - L(j) * x(j) + V(j+1) * y(j+1) \\
 U(j) * \text{DERIV}(h(j), 0) &= L(j-1) * h(j-1) - V(j) * H(j) - L(j) * h(j) + V(j+1) * H(j+1)
 \end{aligned}$$

スチル:

$$\begin{aligned}
 U'(n) &= L(n-1) - V(n) \\
 U(n) * x'(n) + U'(n) * x(n) &= L(n-1) * x(n-1) - V(n) * y(n) \\
 U(n) * \text{DERIV}(h(n), 0) + U'(n) * h(n) &= L(n-1) * h(n-1) - V(n) * H(n) + QR
 \end{aligned}$$

段ごとに値を持つ、液相ホールドアップ量  $U$ 、上昇蒸気量  $V$ 、下降液量  $L$ 、液相エンタルピー  $h$ 、気相エンタルピー  $H$  は一次元の配列変数、液相組成  $x$  と気相組成  $y$  は段と成分での二次元配列変数になる。VAR 文でその要素数を宣言する。 $U$ 、 $x$ 、 $h$  の微分項の表記や初期値の考え方は単蒸留モデルと同様である。また、気液平衡モデル、エンタルピーモデルも同様に後述する。なお、スチル加熱量  $QR$  は入力値を与え、コンデンサー除熱量  $QC$  は計算される量である。

## 2.5 気液平衡モデル

気液平衡については、理想溶液が仮定できる系では次式で表されるラウールの法則

$$Py_i = P_i^\circ x_i \quad (2-21)$$

が成り立つ。ここで  $P$  は全圧であり、 $P_i^\circ$  は成分  $i$  の蒸気圧である。

系が非理想溶液の場合には活量係数  $\gamma$  を導入して、以下のようにラウールの法則を拡張する。

$$Py_i = \gamma_i P_i^\circ x_i \quad (2-22)$$

ここで蒸気圧  $P_i^\circ$  には Antoine 式を用いた。

$$\log P_i^\circ = A_i - B_i / (T + C_i) \quad (2-23)$$

$A$ 、 $B$ 、 $C$  は成分ごとに決まる Antoine 定数であり、 $T$  は絶対温度である。

活量係数  $\gamma_i$  は NRTL 式 (Renon and Prausnitz, 1968) を用いると、つぎのように表される。

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (2-24)$$

ここで

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (2-25)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2-26)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2-27)$$

であり、 $R$  は気体定数 ( $8.31447[\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$ ) である。

なお、用いる組成がモル分率であるから、その和が 1 という制約条件が成り立つ。

$$\sum_i x_i = 1 \quad (2-28)$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (2-29)$$

EQUATRAN では、まず (2-24) 式の NRTL 式を計算する **MACRO** (マクロ機能) を記述する。NRTL 式ではパラメータ  $\alpha_{ij}$  および  $\tau_{ij}$  (あるいは  $g_{ij} - g_{ji}$ ) を定数で与えるものとする。(2-24) 式は複雑な形をしているが、EQUATRAN の配列変数同士の演算の性質を使って、3 成分系では以下のように記述できる。

**MACRO NRTL**

```
VAR G(3,3) "パラメータ Gij" ..
    ,sgk(3) "変数 Σ (Gij xi)" ..
    ,sgl(3) "変数 Σ (tauij Gij xi)" "
```

```
G      = EXP( -alpha * tau )
sgk(1) = SUM( G(,1) * x )
sgk(2) = SUM( G(,2) * x )
sgk(3) = SUM( G(,3) * x )
sgl(1) = SUM( tau(,1) * G(,1) * x )
sgl(2) = SUM( tau(,2) * G(,2) * x )
sgl(3) = SUM( tau(,3) * G(,3) * x )
```

```

LOGE(g) = SUM( tau(, i) * G(, i) * x ) / SUM( G(, i) * x ) ..
          + SUM( x * G(i,) / sgk * ( tau(i,) - sgl/sgk ) )
END NRTL

```

さて、蒸留計算では、圧力  $P$ 、液相組成  $x$  を与え、温度  $T$  を独立変数にした収束計算を行って沸点を求める。 $T$  を仮定すると(2-23)式から蒸気圧  $P^\circ$  が求まり、(2-21)式あるいは(2-22)式から気相組成  $y$  が求まる。そして、このときの収束判定に(2-29)式が使われる。

そこで、以下のように **FUNCTION** (関数機能) を使ってこの沸点計算を **EQUATRAN** で記述した。この例は3成分系メタノール+エタノール+水の場合で Antoine 定数 ( $A_i, B_i, C_i$ )、NRTL パラメータ ( $\alpha_{ij}, g_{ij}-g_{ji}$ ) の値が埋め込まれている。

```

FUNCTION BOILPT( P, x; y, T )
GLOBAL VAR tau(3,3) "NRTL パラメータ  $\tau_{ij}$  [-]" ..
          , alpha(3,3) "NRTL パラメータ  $\alpha_{ij}$  [-]"

VAR P "圧力 [kPa]"
  , x(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
  , y(3) "気相組成 (モル分率) [-]"
  , p(3) "蒸気圧 [kPa]"
  , g(3) "活量係数 ( $\gamma$ ) [-]"
  , T "温度 [K]"
  , R=8.31447 "気体定数 [J/K/mol]"
  , gij_gjj(3,3)

P * y = g * p * x

/* Antoine 式 kPa-K */
VAR A(3) = ( 7.40344, 7.25298, 7.19611 )
  , B(3) = ( 1691.68, 1598.95, 1730.63 )
  , C(3) = ( -24.29, -46.71, -39.72 )
LOG10(p) = A - B/(T+C)

/* NRTL 式 */
alpha = ( 1.0, 0.3, 0.3 ) ..
          ( 0.3, 1.0, 0.3 ) ..
          ( 0.3, 0.3, 1.0 )
gij_gjj = ( 0.0, -662.0, -1191.1 ) ..
           ( 568.7, 0.0, -183.9 ) ..
           ( 3703.8, 5055.8, 0.0 )
tau = gij_gjj/(R*T)
CALL NRTL( i=1, x=x, g=g(1) )
CALL NRTL( i=2, x=x, g=g(2) )
CALL NRTL( i=3, x=x, g=g(3) )

eq: SUM( y ) = 1
RESET T # 340[270,420] BY eq
END

```

CALL 文により記述した MACRO がその部分に展開されて処理される。RESET 文は収束計算を指定しており温度（つまり沸点）を決定している。

## 2.6 液液平衡モデル

この節では、塔頂で液液分離するバッチ蒸留を本論文で取り扱うため、液液平衡のモデルと解法を示す。

液液平衡は次式で表される。I は第 1 液相、II は第 2 液相を意味している。

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (2-30)$$

また、分配係数  $K$  を以下のように定義する。

$$K_i = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad (2-31)$$

液液平衡計算は NRTL 式から計算した活量係数  $\gamma_i$  により、(2-31)式が成り立つ 2 相の組成を計算する。また、油相の割合を  $\phi$  とすると、物質収支から

$$z_i = \phi \cdot x_i^I + (1 - \phi)x_i^{II} \quad (2-32)$$

が成り立つ (Null, 1970)。さらに、フィード組成とそれぞれの液相の組成の和が 1 であることから

$$\sum_i z_i = 1 \quad (2-33)$$

$$\sum_i x_i^I = 1 \quad (2-34)$$

$$\sum_i x_i^{II} = 1 \quad (2-35)$$

が制約条件となる。

液液平衡に適用した Rachford-Rice アルゴリズム (Rachford and Rice, 1952, O'Connell and Haile, 2005) は、(2-34)、(2-35)式の代わりにつぎの Rachford-Rice 式を用いる。

$$\sum_i (x_i^I - x_i^{II}) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)\phi} = 0 \quad (2-36)$$

(2-33)式が成り立つフィード組成  $z_i$  を与え、(2-31)、(2-36)式を連立して解くことになる。O'Connell *et al.*が提示している流れ図によれば、フィード組成  $z_i$  を与え、 $\phi$  と  $K_i$  の出発値を仮定して収束計算を行う。収束ループ計算内で  $\phi$  の次回値を Newton-Raphson 法で決定し、(2-36)式で収束のチェックを行う。なお、 $\phi$  は 0.5 近傍になるようにフィード組成  $z_i$  を与えている。

EQUATRAN では前節のマクロ NRTL を使って、液液平衡計算を以下のように記述できる。収束計算で仮定する変数と収束をチェックする式を定義することで、内蔵されている Newton-Raphson 法が組み込まれて計算が行われる。下の例はメタノール+水+n-ペプチン系の場合で、NRTL パラメータ ( $\alpha_{ij}$ 、 $\tau_{ij}$ ) の値が埋め込まれている。

```

FUNCTION NRTLEQ(x1, x2; g1, g2)

GLOBAL ..
VAR   tau(3,3)    "NRTL パラメータ  $\tau_{ij}$  [-]" ..
      , alpha(3,3) "NRTL パラメータ  $\alpha_{ij}$  [-]"

VAR   x1(3)      "第 1 液相組成  [-]" ..
      , x2(3)      "第 2 液相組成  [-]" ..
      , g1(3)      "第 1 液相活量係数[-]" ..
      , g2(3)      "第 2 液相活量係数[-]"

/* NRTL パラメータ */
alpha = ( 1.0,    0.2,    0.3921521 ) ..
        ( 0.2,    1.0,    0.2      ) ..
        ( 0.3921521, 0.2, 1.0      )
tau = ( 0.0,      2.429744, 2.317784 ) ..
      (-4.668764, 0.0,      12.75513 ) ..
      ( 2.182735, 5.995866, 0.0      )

/* NRTL 式による活量係数  $\gamma$  の計算 */
CALL NRTL( i=1, x=x1, g=g1(1) )
CALL NRTL( i=2, x=x1, g=g1(2) )
CALL NRTL( i=3, x=x1, g=g1(3) )
CALL NRTL( i=1, x=x2, g=g2(1) )
CALL NRTL( i=2, x=x2, g=g2(2) )
CALL NRTL( i=3, x=x2, g=g2(3) )

END NRTLEQ

VAR   x1(3)      "第 1 液相組成  [-]" ..
      , x2(3)      "第 2 液相組成  [-]" ..
      , z(3)       "フィード組成  [-]" ..
      , g1(3)      "第 1 液相活量係数[-]" ..
      , g2(3)      "第 2 液相活量係数[-]" ..
      , K(3)       "平衡比 (g2/g1) "
```

```

, x1cal (3) "第 1 液相組成推定値" ..
, x2cal (3) "第 2 液相組成推定値" ..
, er1 (3) "残差" ..
, er2 (3) "残差" ..
, RSS "残差平方和 residual sum of squares"

/* 液液平衡 */
NRTLQ(x1, x2, g1, g2)

eqk: K = g2/g1

SUMx1=SUM(x1)
SUMx2=SUM(x2)

/* 物質収支 */
z = phi*x1 + (1-phi)*x2

x1cal (1.3) = g2 (1.3)/g1 (1.3)*x2 (1.3); x1cal (2)=1-x1cal (1)-x1cal (3)
x2cal (1.2) = g1 (1.2)/g2 (1.2)*x1 (1.2); x2cal (3)=1-x2cal (1)-x2cal (2)
er1 = x1cal-x1
er2 = x2cal-x2
RSS = SUM(er1^2) + SUM(er2^2)

/* フィード組成 */
z (1)=0.3; z (3)=0.5
SUM(z) = 1

/* Rachford-Rice */
eq1: SUM(z*(K-1)/(1+phi*(K-1))) = 0
RESET phi#0.5[0.2, 0.8] BY eq1

FIND (x1 (1)#0.6[0.5, 0.7], x1 (2)#0.4[0, 0.5], x2 (3)#0.98[0.9, 1] ) ..
LEAST (er1, er2) UNTIL 1% MAXLOOP 1000

```

## 2.7 エンタルピーモデル

液相エンタルピー $h$ 、気相エンタルピー $H$ は、つぎのように絶対温度の2次式で表現した。

$$h = \sum_i h_i x_i \quad (2-37)$$

$$h_i = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (2-38)$$

$$H = \sum_i H_i x_i \quad (2-39)$$

$$H_i = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (2-40)$$

ここで  $a, b, c$  は成分ごとに決まるエンタルピーパラメータであり、 $T$  は絶対温度である。

エンタルピーに関しては、(2-37)~(2-40)式を **FUNCTION** にして、温度、気相組成、液相組成を与えて、液相エンタルピー、気相エンタルピーを計算する。下の例はメタノール+エタノール+水系の場合で、エンタルピーパラメータ (Rowley *et al.*, 2010) が埋め込まれている。

```

FUNCTION H_val ( TC, x, y; h, H )
  VAR x(3)      "液相組成 (モル分率) [-]"
  , y(3)      "気相組成 (モル分率) [-]"
  , TC        "温度 [°C]"
  , h        "液相エンタルピー [kJ/kmol]"
  , H        "気相エンタルピー [kJ/kmol]"
  , hi(3)
  , Hi(3)
  VAR a(3)=(-3.8788E+03, -6.1148E+03, -1.3690E+04)
  , b(3)=( 6.1571E+00, 1.0844E+01, 7.2419E+01)
  , c(3)=( 1.5941E-01, 2.1163E-01, 1.7593E-02)
  VAR A(3)=( 4.0432E+04, 4.3170E+04, 4.4828E+04)
  , B(3)=( 2.1549E+01, 3.2042E+01, 2.8899E+01)
  , C(3)=( 3.9518E-02, 7.0301E-02, 6.8061E-03)
  h = SUM( hi*x )
  hi = a + b*T + c*T^2
  H = SUM( Hi*y )
  Hi = A + B*T + C*T^2
  T = TC + 273.15
END

```

## 2.8 パラメータ推定

第3章では NRTL 式で表現される非理想溶液系の気液平衡や液液平衡の推算を行うために、実験による測定値から決定した NRTL パラメータを示した。その決定の際には目的関数が最小となるように、最小2乗法計算を行ってパラメータを決定しているが、気液平衡では実験の方法で2通りの目的関数を使用した。まず、沸点のみを測定した場合は、測定値と気液平衡計算を行って求めた沸点の計算値から求める次式を目的関数として採用した。

$$F = \sum_{i=1}^M (T_{i,\text{exp}} - T_{i,\text{cal}})^2 \quad (2-41)$$

ここで  $M$  はデータ数、添え字の **exp** は測定値、**cal** は計算値 (推算値) を表す。

一方、沸点に加えて、液相および気相組成を測定した場合 (以下、これを気液平衡データと呼ぶ) には、(2-22)式を用いて測定値から計算した各成分の活量係数から求めるつぎの目的関数  $F$  を使用した。

$$F = \sum_{i=1}^M \left[ \left( \frac{\gamma_{1,\text{exp}} - \gamma_{1,\text{cal}}}{\gamma_{1,\text{exp}}} \right)_i^2 + \left( \frac{\gamma_{2,\text{exp}} - \gamma_{2,\text{cal}}}{\gamma_{2,\text{exp}}} \right)_i^2 \right] \quad (2-42)$$

また、液液平衡では以下の目的関数  $F$  を用いた。

$$er_i^{\text{I}} = x_{i,\text{exp}}^{\text{I}} - x_{i,\text{cal}}^{\text{I}} \quad (2-43)$$

$$er_i^{\text{II}} = x_{i,\text{exp}}^{\text{II}} - x_{i,\text{cal}}^{\text{II}} \quad (2-44)$$

$$F = \sum_{i=1}^M \left[ (er_i^{\text{I}})^2 + (er_i^{\text{II}})^2 \right] \quad (2-45)$$

なお、EQUATRAN-G では、常微分方程式に含まれるパラメータを与えて積分計算を行い、時間などの積分変数に対して測定された一連の実測データと、それに相当する積分計算の途中過程の値を比較してその残差平方和を最小とするように、最小 2 乗法計算を行ってパラメータを決定することができる。この機能を使って、第 4 章の単蒸留を用いたパラメータ推定や第 6 章のバッチ蒸留塔の加熱量推定を行った。

また、同様に常微分方程式に含まれるパラメータを与えて積分計算を行い、その計算結果の目的変数を最小化、あるいは最大化するように、最適化計算を行ってパラメータを決定する計算も可能である。これは第 6 章でのバッチ蒸留塔の最適運転を検討する手段として使った。具体的には各章で述べることにする。

## 第3章

### NRTL 式による 気液・液液平衡の測定と検討



### 3.1 はじめに

この章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。推算式はいくつか提案されているが、気液平衡と液液平衡を推算でき、Wilson 式とともに工業的によく使われている NRTL 式を本論文では採用した。

はじめに気液平衡について、後述する自動気液平衡装置を用いて測定した沸点データに基づき、第 4 章から第 6 章で使用する 2 成分間の NRTL パラメータを決定した。パラメータを決定した系は、水+プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、水+プロピレングリコールモノメチルアセテート (PGMEA) 系、PGME+PGMEA 系、メタノール+エタノール系、エタノール+水系、アセトン+メタノール系の 6 系である。第 4 章から第 6 章は工業的に有効な運転の指針を示すことが目的であるが、NRTL パラメータなどの物性データの存在が前提となる。その意味からより簡便に溶液の沸点の測定が可能な自動気液平衡装置との組み合わせは有効である。

つぎに通常は理想溶液系として見なされるエチルベンゼン+*p*-キシレン系に着目して、NRTL パラメータを修正 Rogalski-Malanowski 型気液平衡器で測定した気液平衡データを用いて決定した。第 4~6 章の検討では理想溶液系と見なせる 3 成分系としてベンゼン+トルエン+*p*-キシレンを対象にしており、この種の溶液の気液平衡計算ではラウールの法則が成り立つとして処理している。工業的にもこの扱いは十分な精度と思われるが、この点の確認をエチルベンゼン+*p*-キシレン系を用いて試みた。その結果、測定したエチルベンゼン+*p*-キシレン系の  $x$ - $y$  線図、 $x$ - $T$  線図では、理想溶液とのわずかなずれがあり、さらに連続蒸留での分離計算を行ってみると、塔内の中段では理想溶液と明らかな差が見られた。しかし、分離性能を表す缶出や留出の組成では大きな差とはならなかった。したがって、本論文ではベンゼン+トルエン+*p*-キシレンの 3 成分系についても理想溶液系として取り扱うこととした。

第 5 章で液液分離する系のバッチ蒸留を検討した。気液平衡で決定した NRTL パラメータを液液平衡に流用すると合わないと言われている。そこで、液液分離する領域のある 3 成分系、アルコール+水+溶媒系を対象に、溶解度とタイラインを実験により測定して NRTL パラメータを決定した。3 成分の組み合わせでは、2 成分は同じ成分として測定したケースがあり、これは併せて処理することで、共通パラメータとして決めた。液液平衡の再現計算を行って NRTL パラメータの妥当性を検証した。

### 3.2 自動気液平衡測定

第 5 章の検討で使用する、水+プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) +プロピレングリコールモノメチルアセテート (PGMEA) 系の沸点データを、自動気液平衡測定装置を用いて測定した。PGME と PGMEA の混合溶媒は、集積回路の製造工程や電子材料の洗浄剤に広く使われており、廃液 (水溶液) を分離して PGME や PGMEA を回収する

ことは検討に値すると思われる。そこで本論文では、自動気液平衡測定装置を用いてその構成 2 成分系である、水+PGME 系、水+PGMEA 系、PGME+PGMEA 系の沸点データを測定して NRTL パラメータを決定した。また、あわせて PGME、PGMEA の蒸気圧の測定を行い、Antoine 定数も決定した。

また、同様にメタノール+エタノール+水系、アセトン+メタノール+水系についても自動気液平衡測定装置で沸点を測定し、NRTL パラメータの決定を行った。

### 3.2.1 測定装置

NRTL パラメータを決定するために用いた沸点測定装置は、Figure 3-1 に示した鶴田らの自動気液平衡測定装置 (Tsuruta *et al.*, 2008) の加熱釜を修正した装置であり、試料測定部、純水沸点測定部、圧力制御部、および測定データ解析システムから構成されている。

本装置の主たる特徴は以下のとおりである。

- ①誰にでも扱えるように気液の組成分析を必要としない PTx 法を採用した。
- ②加熱調節，装置内の圧力調節，測定データのコンピュータへの伝送の 3 項目の測定者の熟練度を必要とする項目を自動化した。

なお、測定精度は±0.1 K である。

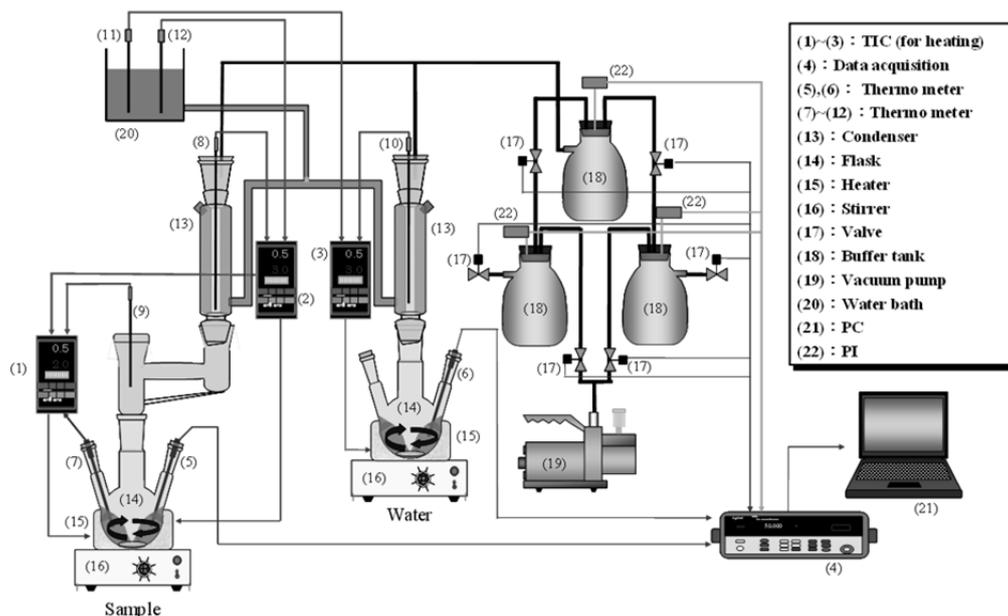


Fig. 3-1 Schematic diagram of the simple and automatic apparatus for measuring vapor-liquid equilibria

### 3.2.2 蒸気圧の測定と Antoine 定数の決定

新たに沸点データを測定したのは、水+PGME+PGMEA 系を構成する 3 種の 2 成分系である。測定に用いた純物質 PGME、PFMEA は、和光純薬工業(株)市販特級品と一級品である。水はイオン交換し蒸留したものを用いた。

まず、PGME と PGMEA の蒸気圧データを Table 3-1 に示す。この蒸気圧データより決定

した Antoine 式中の定数を **Table 3-2** に示す。表には水の Antoine 定数も合わせて示した。なお、表中の  $M$  はデータポイント数を表しており、以下同様に使用する。

Table 3-1 Experimental vapor pressure for PGME and PGMEA

$P$ [kPa]	$T$ [K]	
	PGME	PGMEA
101.3	392.9	419.4
93.3	390.3	416.4
80.0	386.0	411.3
66.6	380.6	405.1
53.3	374.1	398.3
40.0	366.1	390.3
26.7	356.0	378.5

Table 3-2 Antoine equation constants for Water, PGME and PGMEA

Substance	$A$	$B$	$C$	$\Delta P^\circ$ [kPa] *
Water	7.1961	1730.6	-39.7	0.36
PGME	7.1881	1897.2	-26.8	0.24
PGMEA	5.8477	1196.8	-107.9	0.22

$$* \Delta P^\circ = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |P_{i,\text{exp}}^\circ - P_{i,\text{cal}}^\circ|$$

### 3.2.3 沸点の測定と NRTL パラメータの決定

つぎに水+PGME、水+PGMEA、PGME+PGMEA 系の沸点データを **Tables 3-3~3-5** に示す。さらにこの中から 93.3, 53.3, 26.7 kPa を取り出してプロットしたのが **Figures 3-2~3-4** である。図より水+PGME 系は均一共沸系、水+PGMEA 系は不均一共沸系、PGME+PGMEA 系は均一非共沸系であることがわかる。図には既往の文献値も示す (Tochigi *et al.*, 2007)。水+PGME、水+PGMEA、PGME+PGMEA 系沸点の実測値と文献値の絶対算術平均偏差は各々 0.4K、1.0K、0.8K であった。

Table 3-3(1) Experimental boiling point for water(1) + PGME(2) system

$P$ [kPa]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]
101.3	0.105	384.6	0.502	371.9	0.900	370.7
	0.208	379.5	0.610	371.1	0.950	371.1
	0.300	376.2	0.702	370.8		
	0.397	373.9	0.799	370.4		
93.3	0.105	382.5	0.502	369.8	0.900	368.4
	0.208	377.3	0.610	368.9	0.950	368.7
	0.300	373.9	0.702	368.4		
	0.397	371.7	0.799	368.3		

(Continued)

Table 3-3(2) Experimental boiling point for water(1) + PGME(2) system

$P$ [kPa]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]
80.0	0.105	377.7	0.502	365.7	0.900	364.6
	0.208	372.8	0.610	364.8	0.950	364.8
	0.300	369.7	0.702	364.3		
	0.397	367.5	0.799	364.1		
66.6	0.105	372.9	0.502	361.1	0.900	359.8
	0.208	368.1	0.610	360.2	0.950	360.3
	0.300	364.9	0.702	359.8		
	0.397	362.7	0.799	359.6		
53.3	0.105	366.8	0.502	355.6	0.900	354.3
	0.208	362.3	0.610	354.6	0.950	354.6
	0.300	359.2	0.702	354.1		
	0.397	357.2	0.799	354.0		
40.0	0.105	359.1	0.502	348.7	0.900	347.3
	0.208	354.9	0.610	347.8	0.950	347.9
	0.300	351.9	0.702	347.5		
	0.397	350.3	0.799	347.0		
26.7	0.105	349.4	0.502	339.2	0.900	338.1
	0.208	345.2	0.610	338.7	0.950	338.6
	0.300	342.5	0.702	338.0		
	0.397	340.9	0.799	337.7		

Table 3-4(1) Experimental boiling point for water(1) + PGMEA(2) system

$P$ [kPa]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]
101.3	0.200	380.4	0.600	369.3
	0.300	374.1	0.702	369.3
	0.399	370.6	0.800	369.1
	0.501	369.1	0.900	369.3
93.3	0.200	376.9	0.600	366.8
	0.300	370.9	0.702	367.0
	0.399	368.1	0.800	367.2
	0.501	366.9	0.900	367.2
80.0	0.200	373.2	0.600	361.5
	0.300	366.7	0.702	362.7
	0.399	363.9	0.800	363.4
	0.501	363.1	0.900	363.1
66.6	0.200	369.1	0.600	358.4
	0.300	362.0	0.702	358.2
	0.399	358.7	0.800	358.5
	0.501	358.4	0.900	358.5

(Continued)

Table 3-4(2) Experimental boiling point for water(1) + PGMEA(2) system

$P$ [kPa]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]
53.3	0.200	362.4	0.600	352.7
	0.300	354.4	0.702	352.7
	0.399	352.6	0.800	352.9
	0.501	353.1	0.900	352.7
40.0	0.200	354.1	0.702	346.4
	0.399	346.6	0.800	346.5
	0.501	346.7	0.900	343.9
	0.600	346.6		
26.7	0.200	344.4	0.702	337.1
	0.399	335.5	0.800	337.3
	0.501	337.1	0.900	337.4
	0.600	337.3		

Table 3-5 Experimental boiling point for PGME(1) + PGMEA(2) System

$P$ [kPa]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]	$x_1$ [-]	$T$ [K]
101.3	0.100	415.2	0.500	402.4	0.900	394.0
	0.200	411.3	0.600	400.3		
	0.300	408.1	0.700	397.6		
	0.400	405.0	0.800	395.9		
93.3	0.100	412.4	0.500	399.8	0.900	391.3
	0.200	408.4	0.600	397.8		
	0.300	405.3	0.700	395.1		
	0.400	402.4	0.800	393.5		
80.0	0.100	407.4	0.500	394.7	0.900	386.7
	0.200	403.1	0.600	392.7		
	0.300	400.0	0.700	390.4		
	0.400	397.2	0.800	388.9		
66.6	0.100	401.3	0.500	389.0	0.900	381.4
	0.200	397.2	0.600	386.9		
	0.300	393.9	0.700	385.0		
	0.400	391.2	0.800	383.0		
53.3	0.100	394.3	0.500	382.1	0.900	375.3
	0.200	390.4	0.600	380.5		
	0.300	386.7	0.700	378.2		
	0.400	384.1	0.800	376.4		
40.0	0.100	386.4	0.500	374.1	0.900	368.1
	0.200	382.2	0.600	372.0		
	0.300	378.8	0.700	370.6		
	0.400	376.9	0.800	369.4		
26.7	0.100	374.0	0.600	361.8		
	0.300	367.4	0.700	359.7		
	0.400	364.6	0.800	357.8		
	0.500	362.9	0.900	356.4		

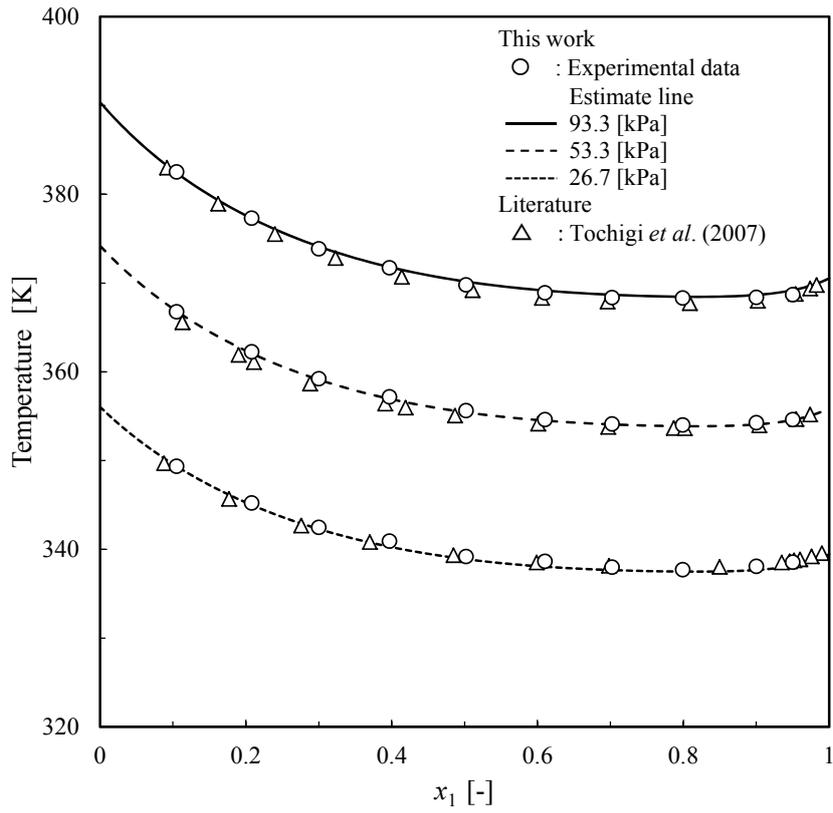


Fig.3-2 Bubble point data for water(1) + PGME(2) system

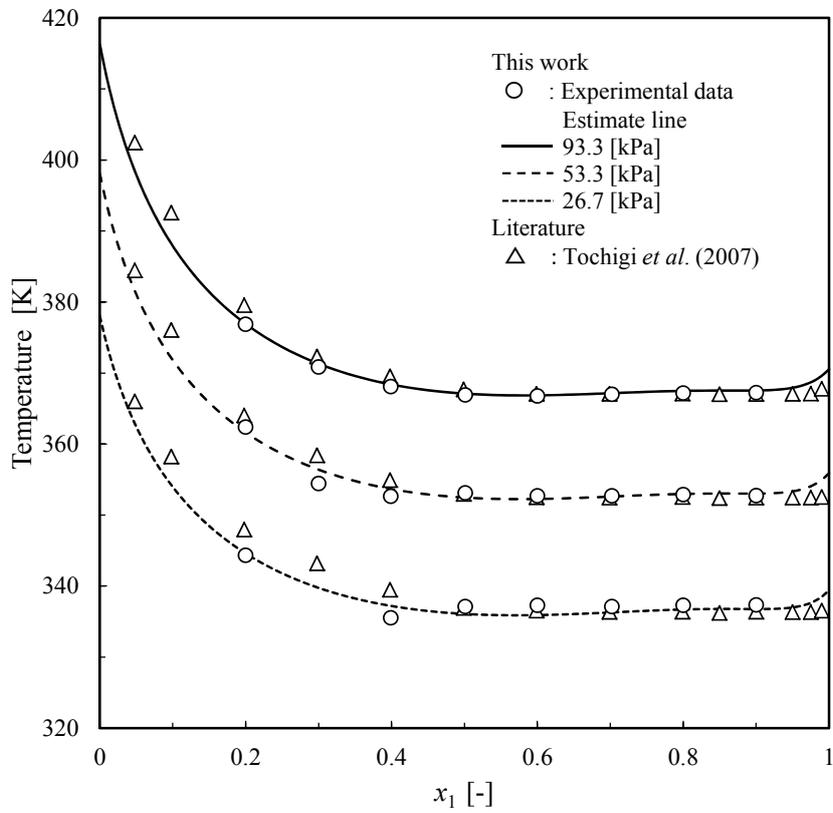


Fig.3-3 Bubble point data for water(1) + PGMEA(2) system

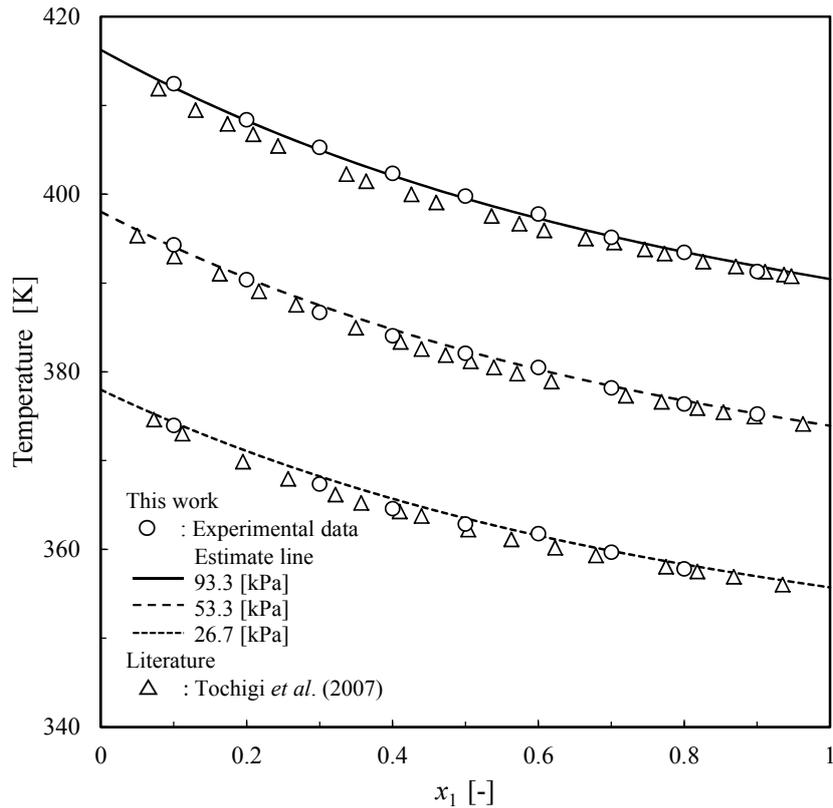


Fig.3-4 Bubble point data for PGME(1) + PGMEA(2) system

つぎに実測値から NRTL パラメータを決定した。決定した NRTL パラメータを **Table 3-6** に示す。Figures 3-2～3-4 には、この NRTL パラメータを用いて推算した結果をプロットした。

Table 3-6 Experimental NRTL parameters for PGME and PGMEA

Component		$g_{ij}-g_{jj}$	$g_{ji}-g_{ii}$	$\alpha_{ij}$	$\Delta T^*$
$i$	$j$	[J/mol]	[J/mol]		
Water	PGME	7737.2	-2410.2	0.20	0.20
Water	PGMEA	11227.4	-1222.1	0.20	0.53
PGME	PGMEA	2629.5	-1530.7	0.47	0.38

$$* \Delta T = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |T_{i,\text{exp}} - T_{i,\text{cal}}|$$

最後に、自動気液平衡測定装置で測定したメタノール+エタノール系、エタノール+水系、アセトン+メタノール系の実験値より、同様に決定した Antoine 定数と NRTL パラメータを **Table3-7**、**Table 3-8** に示した。Table 3-7 には同じ装置を用いてすでに決定されているメタノールとアセトンの Antoine 定数を、Table3-8 にはメタノール+水系、およびアセトン+水系の NRTL パラメータも合わせて示した (Aoi *et al.*, 2006)。

Table 3-7 Antoine equation constants

Substance	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$\Delta P^\circ$ [kPa] *
Methanol	7.40344	1691.68	-24.29	0.05 **
Ethanol	7.25298	1598.95	-46.71	0.12
Acetone	7.00824	1675.36	5.40	0.03 **

$$* \Delta P^\circ = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |P_{i,\text{exp}}^\circ - P_{i,\text{cal}}^\circ|$$

\*\* Aoi *et al.* (2006)

Table 3-8 Experimental NRTL parameters

Component		$g_{ij}-g_{jj}$	$g_{ji}-g_{ii}$	$\alpha_{ij}$	$\Delta T^*$
<i>i</i>	<i>j</i>	[J/mol]	[J/mol]		
Methanol	Ethanol	-662.0	568.7	0.30	0.30
Methanol	Water	-1191.1	3703.8	0.30	0.19 **
Ethanol	Water	-183.9	5055.8	0.30	0.32
Acetone	Methanol	1028.8	551.1	0.30	0.29
Acetone	Water	1275.9	4662.2	0.30	0.53 **

$$* \Delta T = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |T_{i,\text{exp}} - T_{i,\text{cal}}|$$

\*\* Aoi *et al.* (2006)

また、メタノール+エタノール系、エタノール+水系、アセトン+メタノール系について、測定した圧力の中から 101.0, 80.0, 53.3 kPa について実測値と推算値をプロットしたのが **Figures 3-5~3-7** である。

これらの Antoine 定数と NRTL パラメータは第 4~6 章の検討に使用した。

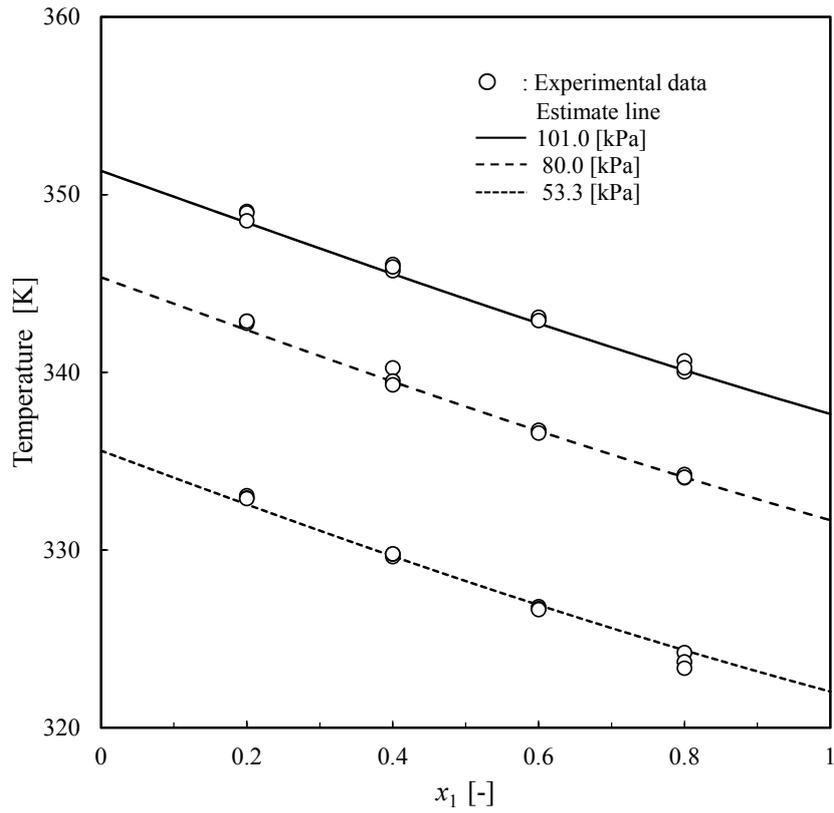


Fig.3-5 Bubble point data for Methanol(1) + Ethanol(2) system

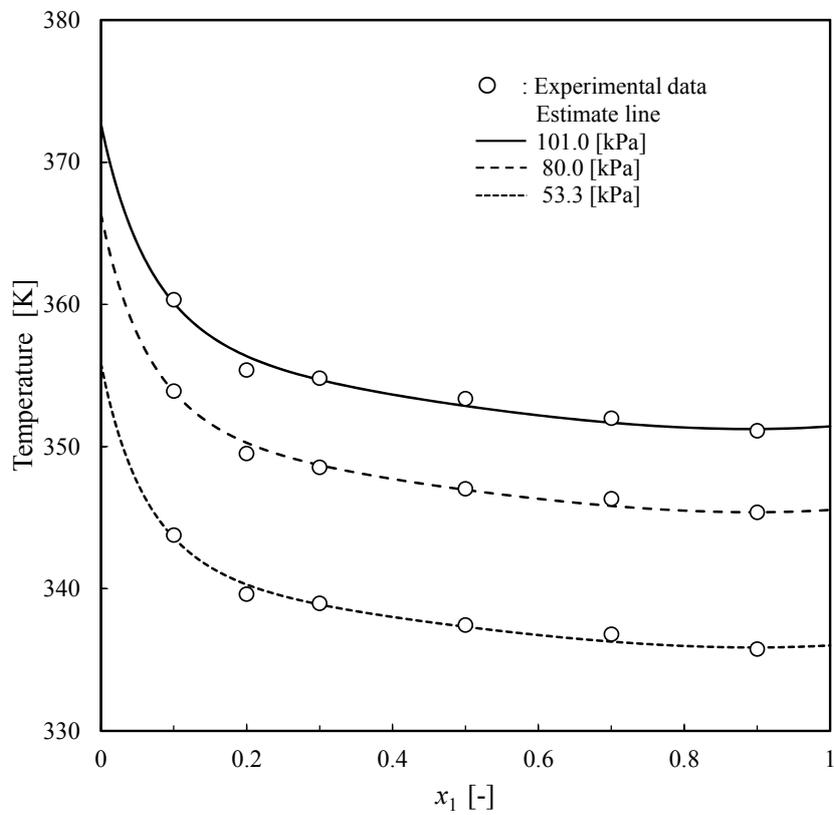


Fig.3-6 Bubble point data for Ethanol(1) + Water(2) system

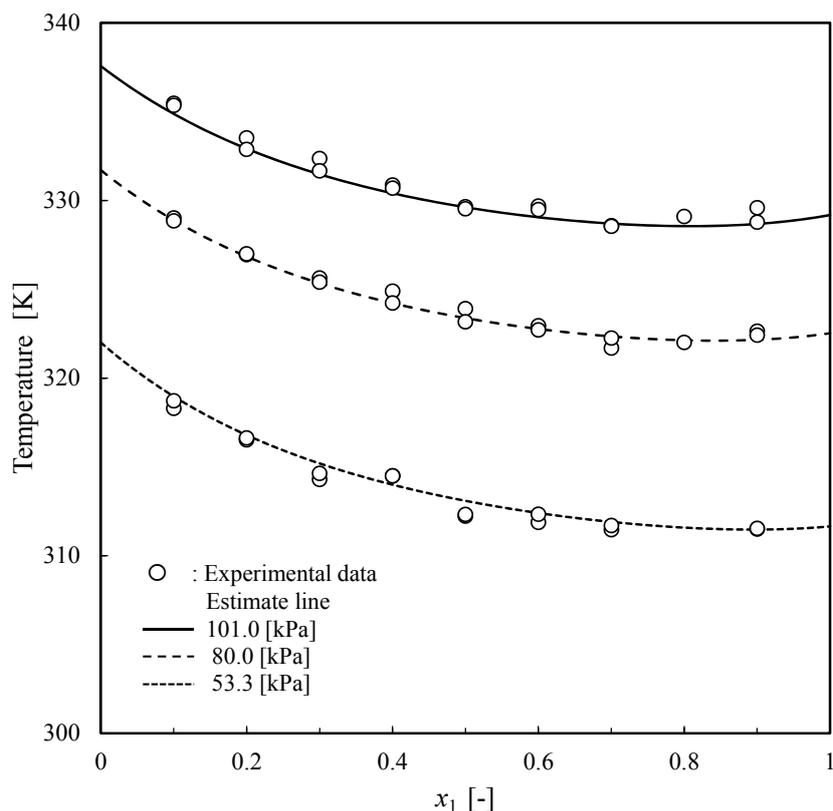


Fig.3-7 Bubble point data for Acetone(1) + Methanol(2) system

### 3.3 エチルベンゼン+*p*-キシレン系の気液平衡

*p*-キシレンはテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルの原料となり、さらにこれらはポリエステル繊維やポリエステル樹脂の原料になる。とくにテレフタル酸とエチレングリコールから作られるポリエチレンテレフタレートは PET と略称され、ペットボトルなどの身近な樹脂材料として知られている。

*p*-キシレンは触媒を用いてエチルベンゼンを異性化反応させて製造することが多く、この反応後ではエチルベンゼンと *p*-キシレンの分離が問題となるが、沸点が近く、蒸留での分離は段数を要することが想定される。

Chianese と Marrelli (Chianese and Marrelli, 1985)は気液の組成差が近いこと、蒸留塔の段数を決定するために正確な測定が必要であることを指摘し、エチルベンゼンと *p*-キシレンの蒸気圧、および 66.66, 101.3, 166.6, and 200.0 kPa での各混合組成に対する沸点を測定している。しかしながら、 $xyT$  としての VLE データ、つまり露点データは報告されていない。

Rodrigues ら(Rodriguese *et al.*, 2005)はエチルベンゼン、*P*-キシレン、*m*-キシレン、*o*-キシレンの蒸気圧と 100.65kPa でのエチルベンゼン+*p*-キシレン、エチルベンゼン+*m*-キシレン、エチルベンゼン+*o*-キシレンの気液平衡を測定し、NRTL 式、Wilson 式、および UNIQUAC 式の 2 成分間パラメータを決定している。

本節では、エチルベンゼン+*p*-キシレンの定圧気液平衡を、 $xyT$  データの測定が可能な装

置を使用して 40kPa、66.66kPa、93.32kPa の減圧下で測定し、実測値を NRTL 式により相関してパラメータを決定し、それを用いて蒸留計算を行って分離に必要な段数と還流比を試算した。

### 3.3.1 測定装置および測定方法

使用した気液平衡測定装置は修正 Rogalski-Malanowski 型平衡蒸留器である(Hiaki *et al.*, 1992, Kurihara *et al.*, 1995, Kurihara *et al.*, 2003, Tochigi *et al.*, 2007)。気液の試料はガスクロマトグラフ(ヒューレットパッカード製 HP-GC6890)で解析し、組成は相対面積比率法(Relative area method)で決定した。

本実験で使用したエチルベンゼンと *p*-キシレンは、それぞれ Aldich 社製、和光純薬工業社製の市販特級試薬である。*p*-キシレンはモレキュラーシーブス 13X にて不純物を除去したものをを用いた。ガスクロマトグラフにより純度を測定した結果、ともに 99.9mol%以上であることを確認した。

**Table 3-9** はエチルベンゼンと *p*-キシレンの蒸気圧の測定結果である。

Table 3-9 Experimental vapor pressures for ethylbenzene and *p*-xylene

P [kPa]	T [K]	
	ethylbenzene	<i>p</i> -xylene
40	377.81	379.82
53.33	386.96	388.96
66.66	394.42	396.42
79.99	400.77	402.78
93.32	406.34	408.35
98.66	408.39	410.41

**Table 3-10** に決定した Antoine 定数、および計算値と実測値との偏差を示す。なお、この推算値と既往の実測値(Boublik *et al.*,1973、Perry *et al.*,1997)との平均偏差は、エチルベンゼンと *p*-キシレンについて各々0.22kPa と 0.28kPa であった。

Table 3-10 Antoine equation constants

component	A	B	C	$\Delta P^\circ$ [kPa]*
ethylbenzene	5.6102	1130.51	-95.8	0.07
<i>p</i> -xylene	5.5737	1109.44	-100.51	0.07

$$* \Delta P^\circ = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M |P_{i,\text{exp}}^\circ - P_{i,\text{cal}}^\circ|$$

### 3.3.2 気液平衡の測定結果と NRTL パラメータの決定

エチルベンゼン(1)+*p*-キシレン(2)系について、40kPa、66.66kPa、93.32kPa における定圧気液平衡の測定を行った。測定結果を **Table 3-11** に示すが、Van Ness ら(Van Ness *et al.*, 1973)

および Fredenslund ら (Fredenslund *et al.*, 1977) の改良ポイントテストにより全測定データの健全性を検討した。このテストは気相組成の実測値と計算値との偏差の平均  $|\Delta y_i|_{av.}$  が 0.01 モル分率以下の場合、実測値を健全とみなすが、本実測値については 40kPa、66.66kPa、93.32kPa のそれぞれについて 0.0007、0.0006、0.0014 モル分率であり、熱力学的健全性が保たれていることを確認した。

Table 3-11 Experimental vapor-liquid equilibria for ethylbenzene(1) + *p*-xylene(2) system

$x_1$ [-]	$y_1$ [-]	$T$ [K]	$\gamma_1$ [-]	$\gamma_2$ [-]	$x_1$ [-]	$y_1$ [-]	$T$ [K]	$\gamma_1$ [-]	$\gamma_2$ [-]
40.00 kPa									
0.072	0.076	379.71	0.9937	1.0003	0.372	0.388	378.97	1.0057	1.0031
0.080	0.085	379.66	1.0019	1.0008	0.445	0.461	378.84	1.0032	1.0040
0.084	0.090	379.62	1.0116	1.0010	0.488	0.504	378.74	1.0034	1.0048
0.101	0.107	379.57	1.0019	1.0025	0.536	0.552	378.63	1.0041	1.0051
0.160	0.170	379.42	1.0097	1.0021	0.601	0.617	378.50	1.0052	1.0035
0.249	0.262	379.26	1.0051	1.0019	0.745	0.757	378.28	1.0020	1.0035
0.275	0.289	379.19	1.0061	1.0022	0.808	0.818	378.14	1.0029	1.0029
0.306	0.321	379.10	1.0073	1.0028	0.861	0.868	378.01	1.0030	1.0090
0.336	0.352	379.05	1.0076	1.0019	0.978	0.980	377.76	1.0051	0.9740
66.66 kPa									
0.062	0.066	396.30	1.0067	0.9979	0.394	0.410	395.53	1.0063	0.9979
0.073	0.077	396.25	0.9990	0.9993	0.427	0.443	395.43	1.0061	0.9993
0.079	0.084	396.23	1.0076	0.9988	0.514	0.530	395.25	1.0052	0.9994
0.144	0.152	396.10	1.0040	0.9986	0.556	0.572	395.15	1.0059	0.9992
0.158	0.166	396.05	1.0008	0.9999	0.603	0.618	395.02	1.0058	1.0012
0.171	0.179	395.99	0.9989	1.0015	0.709	0.722	394.84	1.0047	0.9993
0.193	0.204	395.97	1.0092	0.9981	0.771	0.782	394.69	1.0050	1.0002
0.226	0.237	395.88	1.0038	1.0001	0.847	0.855	394.57	1.0038	0.9993
0.253	0.266	395.81	1.0085	0.9989					
93.32 kPa									
0.031	0.033	408.25	1.0119	1.0011	0.536	0.552	407.06	1.0106	1.0003
0.034	0.036	408.23	1.0070	1.0017	0.575	0.589	406.93	1.0088	1.0055
0.109	0.115	408.04	1.0085	1.0021	0.622	0.636	406.80	1.0105	1.0048
0.136	0.144	407.95	1.0146	1.0020	0.677	0.690	406.74	1.0088	1.0031
0.144	0.152	407.91	1.0125	1.0030	0.700	0.713	406.72	1.0087	1.0004
0.236	0.248	407.73	1.0129	1.0014	0.726	0.738	406.72	1.0067	0.9999
0.254	0.266	407.67	1.0110	1.0027	0.843	0.851	406.47	1.0065	0.9992
0.382	0.398	407.41	1.0129	0.9997	0.900	0.905	406.40	1.0066	1.0034
0.411	0.427	407.33	1.0122	1.0006					

測定した気液平衡データは NRTL 式を用いて相関したが、その際、(2-42)式で表される目的関数（活量係数の残差平方和）を最小化するような  $(g_{12}-g_{22})$ 、 $(g_{21}-g_{22})$ 、 $\alpha_{12}$  を求めた。

決定した NRTL パラメータを 40kPa、66.66kPa、93.32kPa それぞれについて **Table 3-12** に示した。評価関数(3-1)式の値は 0.0013 以下、気相組成の絶対算術平均偏差は 0.0023 以下であった。また、測定値と推算値の比較の一例として 66.66kPa の  $x$ - $y$  線図、 $x$ - $T$  線図を **Figures 3-8、3-9** に示した。

Table 3-12 NRTL parameters and deviations between experimental and calculated values using the NRTL equation

$P$ [kPa]	$\alpha_{12}$ [-]	$g_{12} - g_{22}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$g_{21} - g_{11}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta\gamma$ *	$\Delta y$ **
40	0.2	-1988.1	2286.32	0.0013	0.002
66.66	0.47	1393.35	-1138.93	0.0003	0.001
93.32	0.2	1938.32	-1698.28	0.0009	0.003

$$* \Delta\gamma = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^M |\gamma_{ij,\text{exp}} - \gamma_{ij,\text{cal}}|$$

$$** \Delta y = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{cal}}|$$

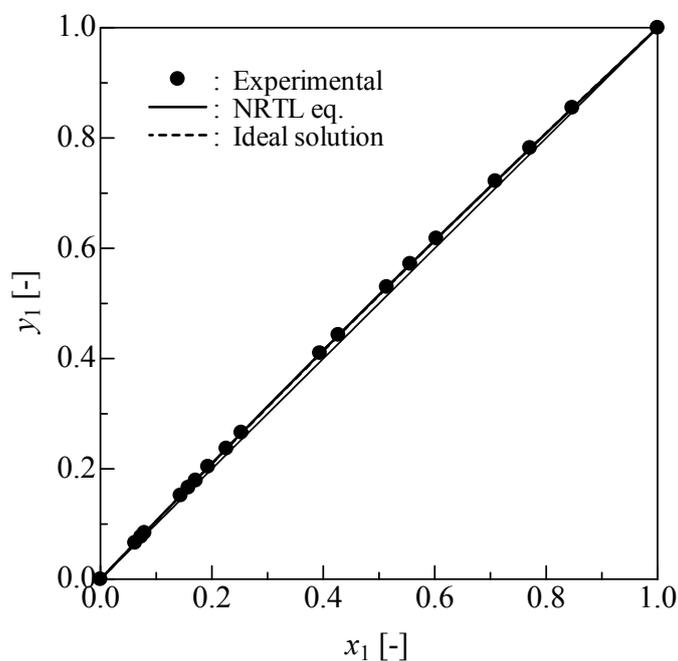


Fig. 3-8  $x_1 - y_1$  diagram of vapor-liquid equilibria for ethylbenzene(1) + *p*-xylene(2) system (66.66 kPa)

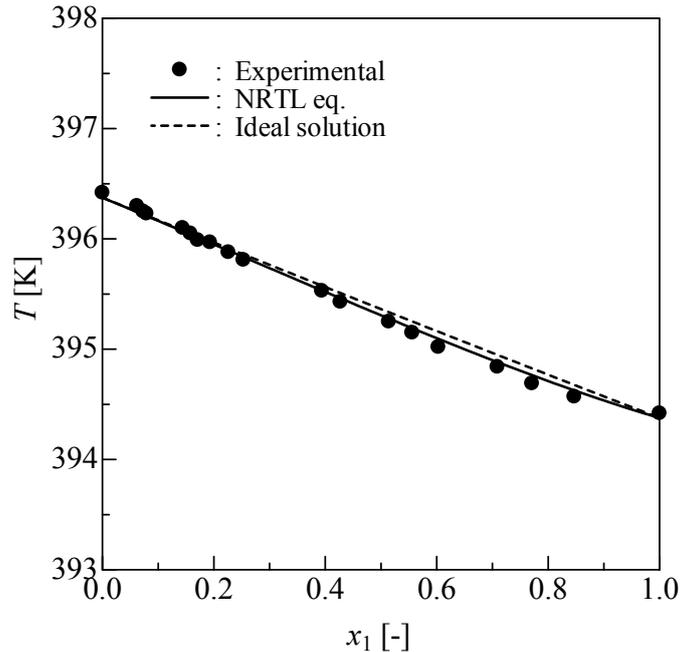


Fig. 3-9  $x_1 - T$  diagram of vapor-liquid equilibria for ethylbenzene(1) + *p*-xylene(2) system (66.66 kPa)

### 3.3.3 蒸留計算

常圧に近い 93.32kPa について、決定した NRTL パラメータを使った活量係数を用いて、Thiele-Geddes 法(Thiele and Geddes, 1933)により蒸留計算を行った。

段数を 100~250 段、還流比を 5~50 の範囲で変化させた場合の塔頂気相組成の代表的な計算結果を **Table 3-13** に示す。原料供給段はケーススタディの結果より塔頂から 6 割の位置が適切であると判断し、100 段の場合には 60 段、250 段の場合には 150 段などとし、全量液で供給されるものとした( $q=1$ )。

なお、**Table 3-13** の下段の括弧内には活量係数を用いずに理想溶液を仮定した場合の結果を示した。

この表から分離率を上げるためには還流比をかなり大きくする必要があることがわかる。還流比が 5 程度ではいくら段数を積んでも分離が進まない。90mol%程度の純度を得るためには、段数 200 段、還流比 30 が必要であることがわかる。この結果では理想溶液を仮定しても大きな差が出ていないが、**Figure 3-10** (200 段、還流比 50) に示した塔内の組成や温度分布では大きな差が出るのがわかった。すなわち、原料供給段では 0.3K ほどの差が付いており、原料供給段をどの段にするかの選定や、温度制御する際の温度設定値などに影響があると考えられ、エチルベンゼン+*p*-キシレン系でより精度のよい推算には活量係数を加味した検討が必要であることがわかった。

留出と缶出の組成については、両者の結果はほぼ一致しており、分離性能を検討するのであれば、理想溶液の仮定が有効であると言える。

Table 3-13 Distillate mole fraction of ethylbenzene under number of stages  $N$  and reflux ratio  $R$  using NRTL equation

	$R$ [-]					
	5	10	20	30	50	
$N$ [-]	250	0.5847 (0.5813)	0.6552 (0.6490)	0.7948 (0.7824)	0.9123 (0.8973)	0.9795 (0.9800)
	200	0.5847 (0.5813)	0.6552 (0.6489)	0.7917 (0.7791)	0.8953 (0.8817)	0.9624 (0.9615)
	150	0.5847 (0.5813)	0.6549 (0.6485)	0.7831 (0.7706)	0.8678 (0.8556)	0.9308 (0.9275)
	100	0.5849 (0.5812)	0.6528 (0.6462)	0.7597 (0.7486)	0.8201 (0.8096)	0.8713 (0.8653)

( ) : calculated using ideal solution

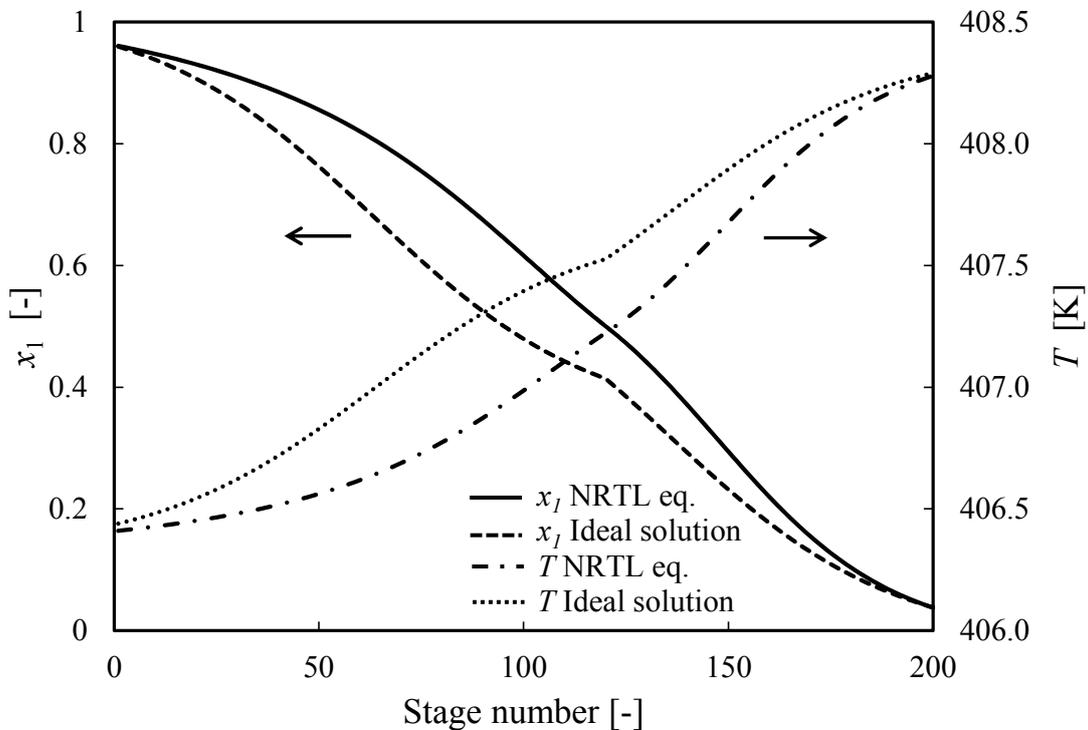


Fig.3-10 Composition and temperature profile in distillation column for ethylbenzene (1) + *p*-xylene(2) ( $N = 200$  stages, reflux ratio  $R = 50$ ,  $P = 93.32$ kPa)

### 3.4 3成分系液液平衡

液液平衡は液液抽出や共沸蒸留を検討する際に必要になる基礎データである。液液平衡の測定は数多く行われており、液液平衡データをまとめた物性データ集(Sorensen and Arlt, 1980)はよく知られているが、測定値の蓄積が益々求められている。本章で対象としたのは、Stoicescu ら(Stoicescu *et al.*, 2008)がチャレンジすべき問題としてまだ残っていると指摘しているアルコール+水+溶媒系である。

まず新たに作製した液液平衡測定装置を用いて 7 種の 3 成分系、すなわちアルコール+水+アルコールタイプの 4 種の 3 成分系メタノール+水+*n*-ブタノール(303.15K)、*n*-プロパノール+水+*n*-ブタノール、*n*-プロパノール+水+*n*-アミルアルコール、2-プロパノール+水+*n*-アミルアルコール(298.15K)とアルコール+水+アルカンタイプの 3 種の 3 成分系メタノール+水+*n*-ヘプタン、*n*-プロパノール+水+*n*-ヘプタン、2-プロパノール+水+*n*-ヘプタン(303.15K)の溶解度とタイラインデータを測定した。このタイラインの測定値を用いて 3 成分系 NRTL パラメータを決定した。つぎに 2 液相を形成している領域内でフィード組成を与え、タイライン計算を行って両液相の組成を求め、NRTL パラメータの妥当性を確認した。

### 3.4.1 測定装置および測定方法

#### (1) 測定装置

##### (a) 溶解度

使用した溶解度の測定装置図を **Figure 3-11** に示す。本装置は、恒温槽、平衡セル、二重管式ビューレットから構成されている。平衡セルにはビューレットおよびコンデンサーが接続されている。外部ジャケットには、一定温度に調整した温媒を循環させることにより、平衡セルが一定温度に保たれるように工夫した。恒温槽の温度測定は、(株)チノー製ベックマン温度計（精度：0.05K）を用いた。各部の大気に開放する部分には、シリカゲルを充填した乾燥管で除湿して、乾燥空気中での液液平衡を測定できるようになっている。また、攪拌には柴田科学（株）製の耐水性マグネチックスターラーを用いた。

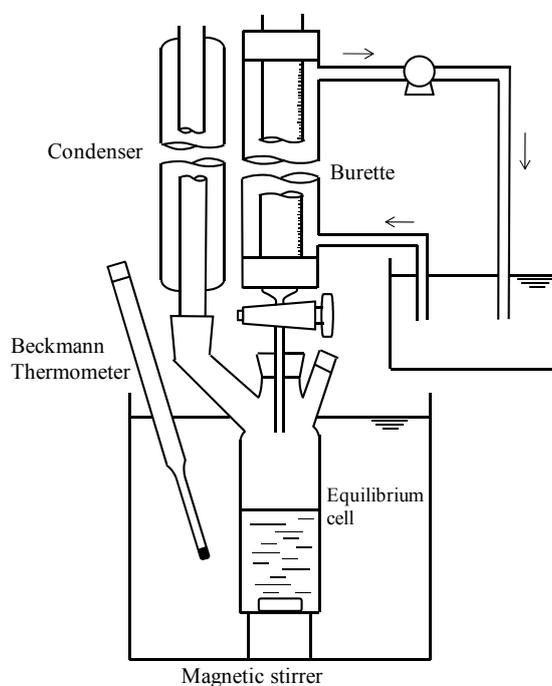


Fig.3-11 Experimental apparatus for measuring solubility data

(b) タイライン

使用したタイラインの測定装置図を **Figure 3-12** に示す。**Figure 3-8** の溶解度測定装置とほぼ同じであるが、ビューレットの代わりに試料採取用シリンジがセットされている。また、採取した試料の組成分析には島津製作所（株）製ガスクロマトグラフ GC-4C を、カラムの充填物には、ジーエルサイエンス（株）製 PEG 1500 を使用した。

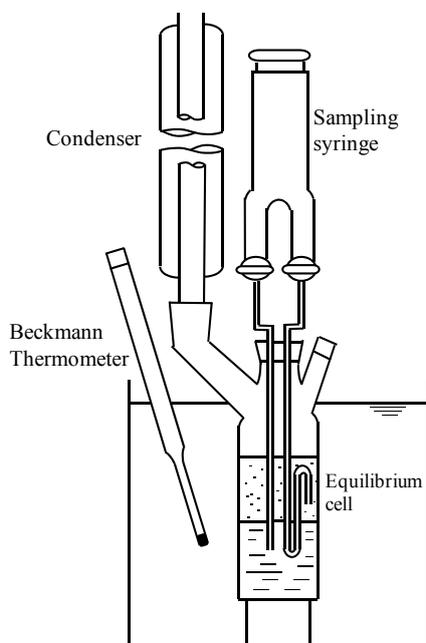


Fig. 3-12 Experimental apparatus for measuring tie line data

(2) 測定方法

(a) 溶解度

平衡セル内に溶質と溶剤の 2 成分混合均一溶液を重量法により調整し、混合水槽内にセットし恒温とする。つぎにマグネチックスターラーで攪拌しながら、平衡セルに二重管式滴下ビューレット内で恒温となっている第 3 成分を滴下し、濁りの生ずる点、または蛍光を生ずる点を終点とした。滴下した第 3 成分の容量から重量へ第 3 成分の密度を用いて換算した。滴下した量はおよそ 5–30mL であり、溶解度の測定誤差は $\pm 0.001$  モル分率以下である。

(b) タイライン

2 液相組成に調整した試料を平衡セルに仕込む。セル内の試料をスターラーで 1h 攪拌し、一晩静置させ、採取シリンジを用いて分離した二液相の各々から試料を同時にサンプリングし、ガスクロマトグラフを用いて組成分析を行った。組成決定には相対面積比較法を用いた。また、測定値の健全性をチェックするため、仕込組成と上相、下相の組成の 3 点が三角線図上で同一直線上にあることを確認した。ガスクロマトグラフによる分析誤差は $\pm 0.001$  モル分率であり、またタイラインの測定誤差も $\pm 0.001$  モル分率であると見積もられた。

### (3) 試料

実測に用いた試料は、いずれも利根化学（株）製市販特級品である。また、水はイオン交換し蒸留したものをを用いた。Table 3-14 に示したように、試料の正常沸点と密度の実測値と文献値との比較は良好であった。

Table 3-14 Densities, normal boiling points and purities

Substances	$d_4^{303.15}$ [kg/m <sup>3</sup> ]		Boiling point [K]		Purity[%]
	exp.	lit. (Riddick <i>et al.</i> , 1986)	exp.	lit. (Riddick <i>et al.</i> , 1986)	
methanol	782.6	782.1*	337.65	337.696	99.97
<i>n</i> -propanol	795.7	795.5*	370.35	370.301	99.93
2-propanol	780.9**	781.3**	355.45	355.392	99.96
<i>n</i> -butanol	802.0	801.9*	390.85	390.875	99.97
<i>n</i> -amyl alcohol	811.0**	810.8**	-	411.133	99.92
<i>n</i> -heptane	676.0	675.19	371.55	371.574	99.99

\* 288.15–298.15K のデータによる 303.15K 外挿値

\*\* 298.15K

### 3.4.2 液液平衡の測定結果

液液平衡の測定を Tables 3-15~3-21 に示す 7 つの 3 成分系について行った。溶解度およびタイラインの測定結果を Tables 3-15~3-21 に示す。

Table 3-15 Experimental liquid-liquid equilibria  
for methanol (1) + water (2) + *n*-butanol (3) system at 303.15 K

liquid-liquid equilibria			
phase I		phase II	
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.016	0.527	0.010	0.973
0.024	0.536	0.016	0.966
0.038	0.554	0.024	0.957
0.050	0.570	0.032	0.948
0.079	0.618	0.053	0.922
0.090	0.653	0.065	0.905
0.097	0.680	0.072	0.889
0.098	0.738	0.088	0.851

Table 3-16 Experimental solubilities and liquid-liquid equilibria for *n*-propanol (1) + water (2) + *n*-butanol (3) system at 298.15 K

(a) solubilities			
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.049	0.927	0.137	0.742
0.057	0.914	0.138	0.735
0.061	0.909	0.140	0.726
0.066	0.899	0.143	0.715
0.079	0.878	0.143	0.711
0.087	0.864	0.138	0.637
0.091	0.858	0.098	0.579
0.108	0.819	0.042	0.538
0.131	0.763		

(b) liquid-liquid equilibria			
phase I		phase II	
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.000	0.508	0.000	0.982
0.043	0.534	0.005	0.978
0.072	0.558	0.009	0.975
0.076	0.561	0.010	0.974
0.099	0.580	0.013	0.970
0.123	0.608	0.017	0.968
0.145	0.667	0.029	0.954
0.139	0.736	0.041	0.938
0.132	0.759	0.046	0.930

Table 3-17 Experimental solubilities and liquid-liquid equilibria for *n*-propanol (1) + water (2) + *n*-amyl alcohol (3) system at 298.15 K

(a) solubilities			
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.134	0.840	0.206	0.489
0.200	0.738	0.183	0.468
0.225	0.695	0.142	0.440
0.253	0.608	0.096	0.414
0.238	0.532		

(b) liquid-liquid equilibria			
phase I		phase II	
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.000	0.355	0.000	0.996
0.106	0.412	0.009	0.987
0.174	0.460	0.017	0.980
0.242	0.513	0.030	0.966
0.257	0.570	0.038	0.958
0.249	0.614	0.044	0.953

Table 3-18 Experimental solubilities and liquid-liquid equilibria for 2-propanol (1) + water (2) + *n*-amyl alcohol (3) system at 298.15 K

(a) solubilities			
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.078	0.908	0.212	0.598
0.109	0.863	0.208	0.638
0.132	0.821	0.204	0.545
0.145	0.798	0.200	0.538
0.156	0.775	0.192	0.526
0.174	0.740	0.175	0.492
0.191	0.698	0.124	0.437
0.199	0.676		

(b) liquid-liquid equilibria			
phase I		phase II	
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.060	0.375	0.008	0.988
0.118	0.417	0.018	0.978
0.171	0.465	0.030	0.966
0.207	0.546	0.043	0.953
0.201	0.672	0.065	0.926

Table 3-19 Experimental solubilities and liquid-liquid equilibria for methanol (1) + water (2) + *n*-heptane (3) system at 303.15 K

(a) solubilities			
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.879	0.001	0.833	0.146
0.888	0.009	0.791	0.195
0.893	0.022	0.754	0.237
0.895	0.031	0.741	0.252
0.893	0.044	0.681	0.318
0.889	0.059	0.617	0.383
0.886	0.065	0.177	0.000
0.868	0.098		

(b) liquid-liquid equilibria			
phase I		phase II	
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.731	0.263	0.016	0.001
0.770	0.221	0.023	0.001
0.801	0.187	0.030	0.001
0.852	0.126	0.044	0.001
0.886	0.068	0.077	0.002
0.897	0.048	0.088	0.002
0.898	0.023	0.111	0.002

Table 3-20 Experimental solubilities and liquid-liquid equilibria for *n*-propanol (1) + water (2) + *n*-heptane (3) system at 303.15 K

(a) solubilities			
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.240	0.745	0.420	0.265
0.282	0.696	0.406	0.234
0.316	0.653	0.386	0.199
0.370	0.579	0.372	0.180
0.392	0.544	0.354	0.156
0.425	0.483	0.335	0.138
0.437	0.454	0.310	0.112
0.450	0.401	0.258	0.077
0.451	0.372	0.241	0.063
0.434	0.298		

(b) liquid-liquid equilibria			
phase I		phase II	
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.050	0.951	0.059	0.004
0.070	0.930	0.097	0.011
0.089	0.911	0.147	0.021
0.169	0.828	0.214	0.049
0.264	0.720	0.229	0.055
0.300	0.675	0.241	0.064
0.337	0.631	0.255	0.064
0.392	0.553	0.267	0.079
0.414	0.512	0.286	0.086
0.435	0.463	0.311	0.110
0.443	0.437	0.327	0.124

Table 3-21(1) Experimental solubilities and liquid-liquid equilibria for 2-propanol (1) + water (2) + *n*-heptane (3) system at 303.15 K

(a) solubilities			
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.182	0.817	0.451	0.434
0.221	0.774	0.456	0.418
0.260	0.731	0.455	0.353
0.328	0.651	0.450	0.323
0.351	0.621	0.441	0.292
0.374	0.589	0.430	0.265
0.405	0.542	0.374	0.169
0.416	0.524	0.321	0.115
0.426	0.504	0.300	0.094
0.442	0.467	0.222	0.044

(continued)

Table 3-21(2) Experimental solubilities and liquid-liquid equilibria for 2-propanol (1) + water (2) + *n*-heptane (3) system at 303.15 K

(b) liquid-liquid equilibria			
phase I		phase II	
$x_1$	$x_2$	$x_1$	$x_2$
0.093	0.907	0.076	0.006
0.126	0.874	0.122	0.015
0.156	0.844	0.142	0.022
0.268	0.725	0.200	0.039
0.283	0.707	0.219	0.046
0.320	0.664	0.236	0.054
0.344	0.634	0.263	0.066
0.369	0.601	0.282	0.077
0.386	0.578	0.292	0.084
0.414	0.532	0.314	0.101
0.444	0.474	0.354	0.137
0.462	0.408	0.395	0.182

以上の測定結果からタイラインをプロットしたのが **Figures 3-13~3-19** である。なお、実線が測定結果である。

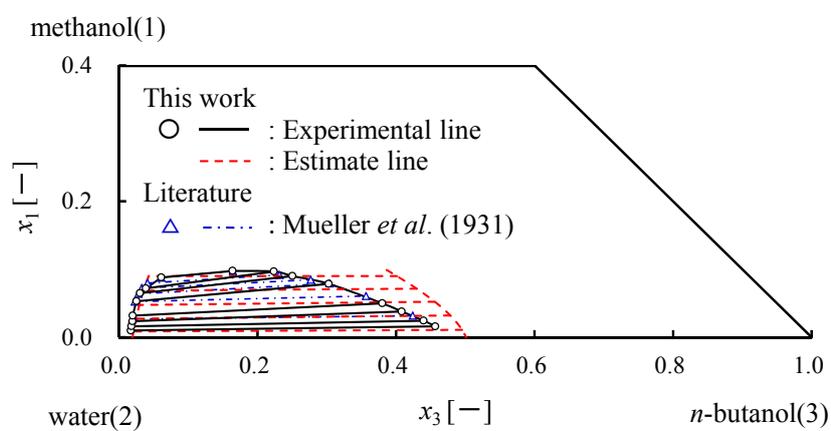


Fig.3-13 Tie lines for methanol (1) + water (2) + *n*-butanol (3) system at 303.15 K

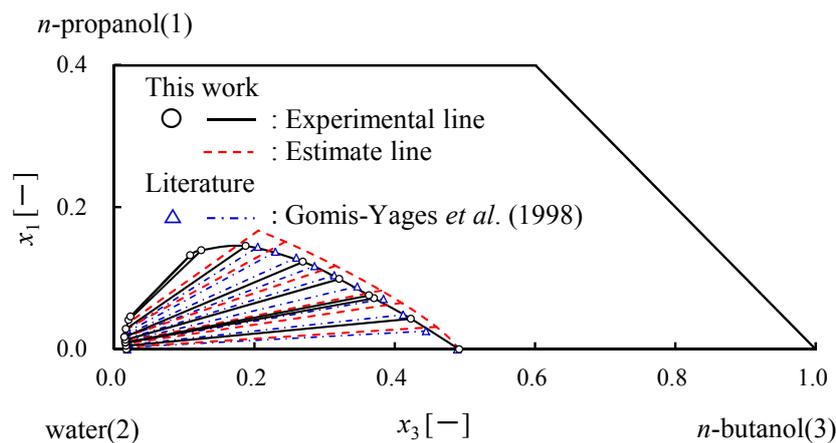


Fig.3-14 Tie lines for *n*-propanol(1) + water(2) + *n*-butanol(3) system at 298.15 K

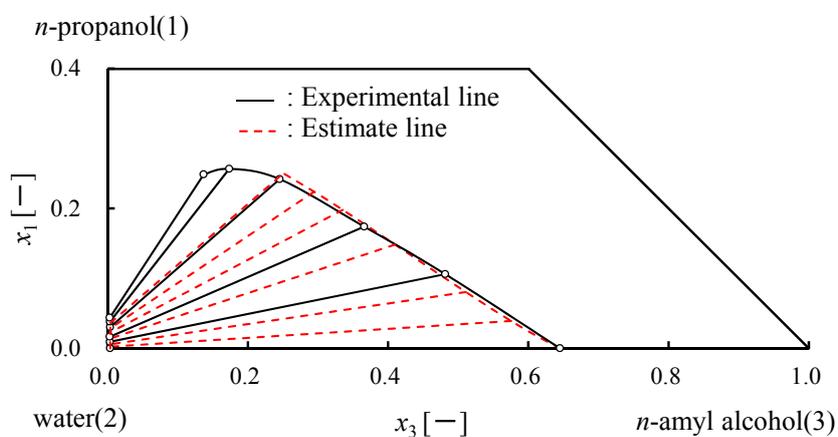


Fig.3-15 Tie lines for *n*-propanol(1) + water(2) + *n*-amyl alcohol (3) system at 298.15 K

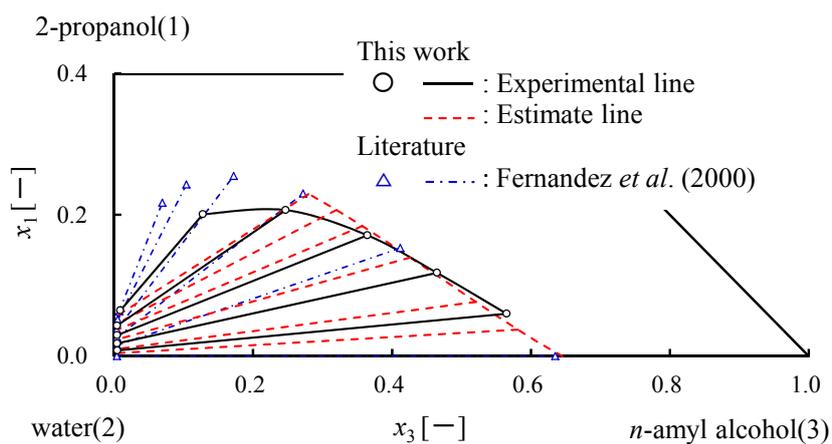


Fig.3-16 Tie lines for 2-propanol(1) + water(2) + *n*-amyl alcohol (3) system at 298.15 K

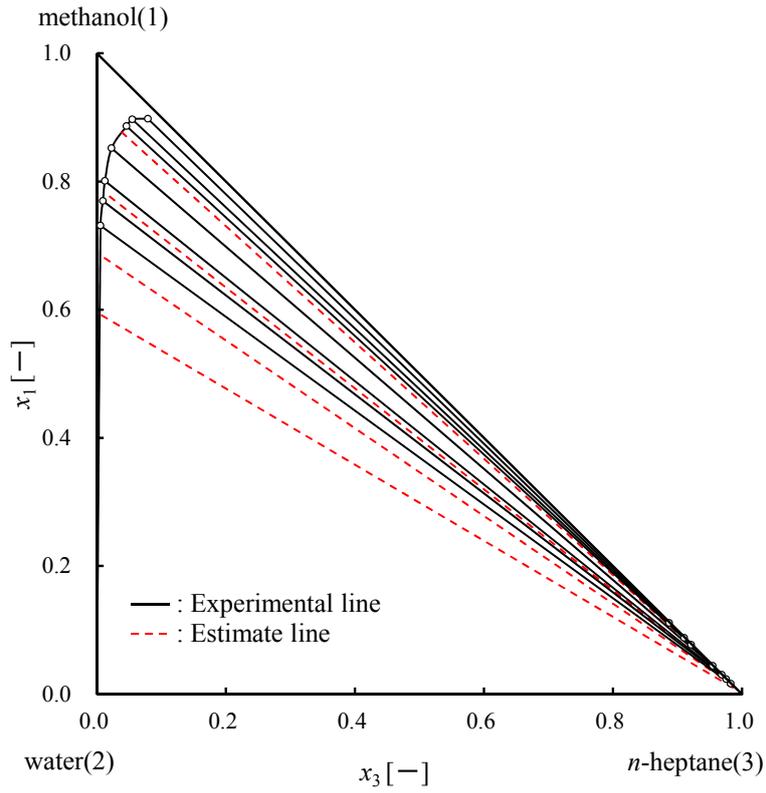


Fig.3-17 Tie lines for methanol(1) + water(2) + *n*-heptane(3) system at 303.15 K

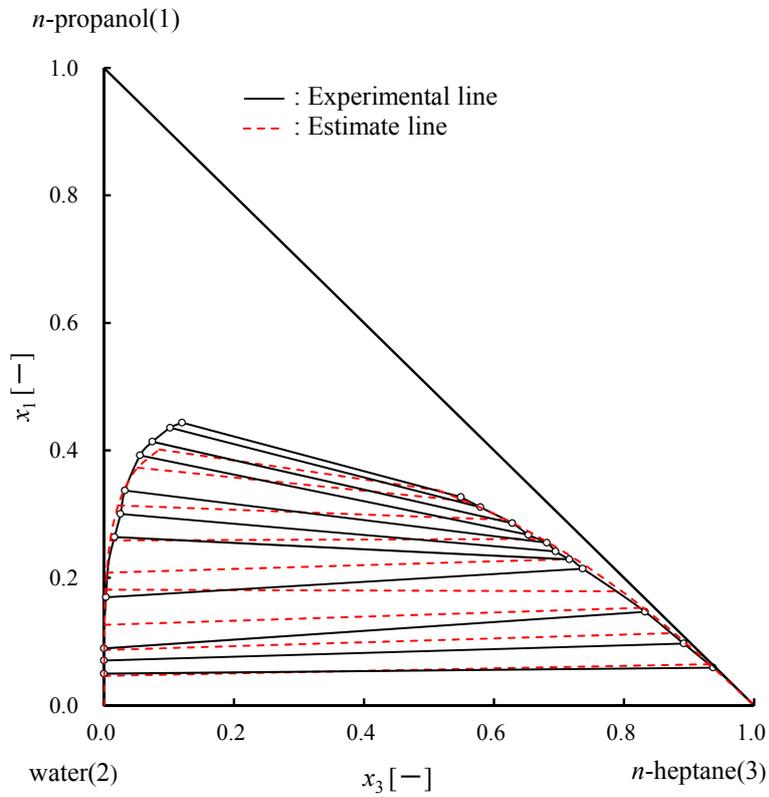


Fig.3-18 Tie lines for *n*-propanol(1) + water(2) + *n*-heptane(3) system at 303.15 K

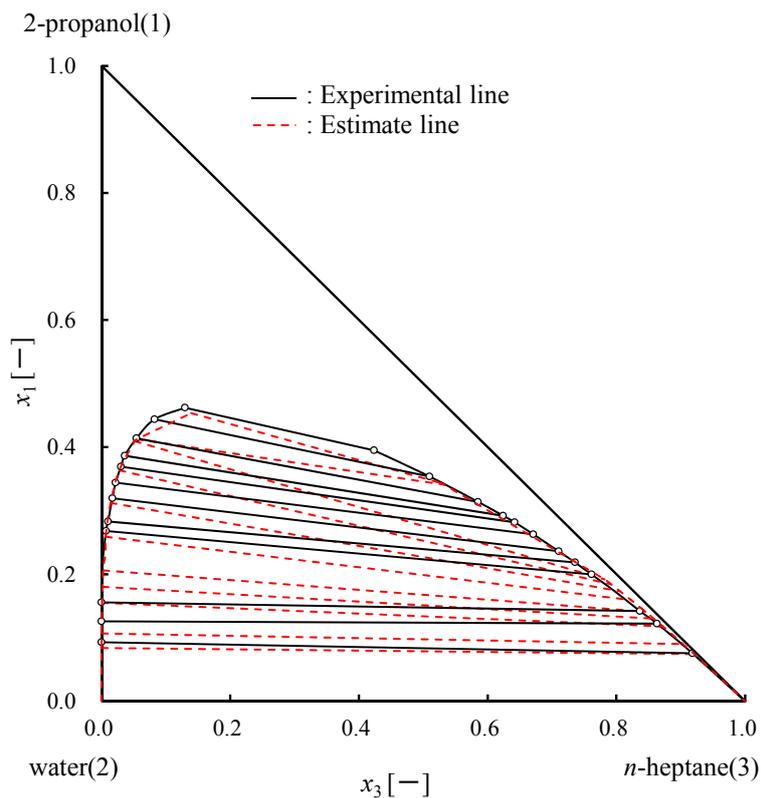


Fig.3-19 Tie lines for 2-propanol(1) + water(2) + *n*-heptane(3) system at 303.15 K

また、実測値の中から一例として、**Figures 3-20, 3-21** に *n*-プロパノール+水+*n*-アミルアルコールと 2-プロパノール+水+*n*-ヘプタン系の溶解度とタイラインの測定値を重ねてプロットした。溶解度とタイラインの実測値はよく一致していることがわかる。

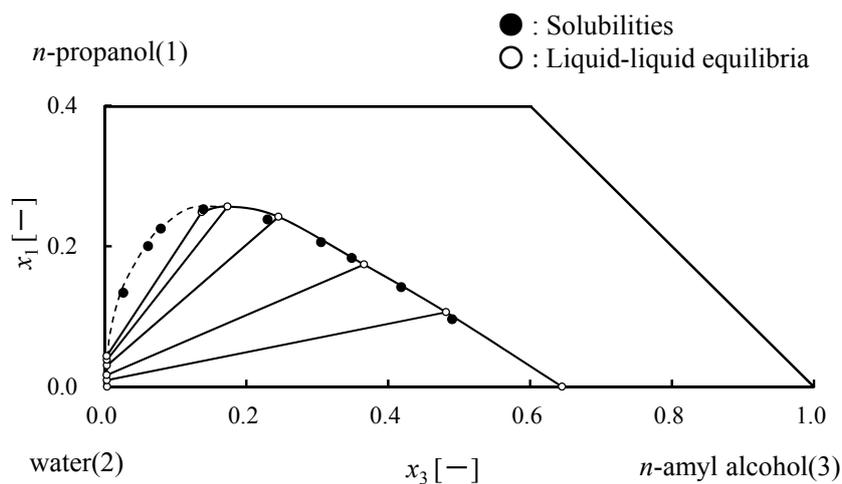


Fig.3-20 Experimental solubilities and tie lines for *n*-propanol (1) + water (2) + *n*-amyl alcohol (3) system at 298.15 K

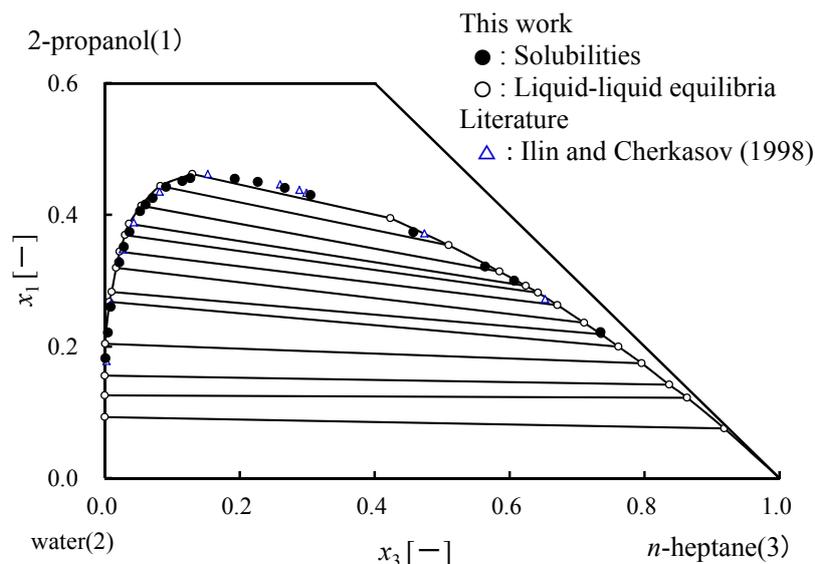


Fig.3-21 Experimental solubilities and tie lines  
for 2-propanol (1) + water (2) + *n*-heptane (3) system at 303.15 K

さて、Figure 3-13 と Figure 3-14 および Figure 3-14 と Figure 3-15 を比較すると、一般的にアルコールの炭素数が増加すると 2 液相領域が広がる傾向がある。

一方、Figures 3-13~3-19 を参照すると、アルコール+水+アルコールタイプの 4 系のタイラインの勾配は、いずれもプラスである。一方、アルコール+水+アルカンタイプのタイラインの勾配は、Figures 3-17, 3-19 の 2 系は、測定範囲内ではマイナスであるが、Figure 3-18 の *n*-プロパノール+水+*n*-ヘプタン系では、プラスからマイナスに変化する、いわゆるソルトロープ (Trybal, 1963) を形成することがわかる。

なお、実測値と同一条件の文献値との比較は、つぎの 4 系メタノール+水+*n*-ブタノール (Muller *et al.*, 1931)、*n*-プロパノール+水+*n*-ブタノール (Gomis-Yages *et al.*, 1998)、2-プロパノール+水+*n*-アミルアルコール (Fernandez *et al.*, 2000)、2-プロパノール+水+*n*-ヘプタン (Ilin and Cherkasov, 1998) について行った。 $x_1^I$  を固定して求めた  $x_1^{II}$  の実測値と文献値との平均偏差は、それぞれ 0.0299, 0.0015, 0.0418, 0.0258 モル分率であった。

### 3.4.3 タイラインデータによる NRTL パラメータの決定

本論文では、タイラインデータの実測値から NRTL パラメータを前述の液液平衡モデル (2.6 節) と目的関数 (2.8 節) を用いて求めた。3 成分系でパラメータ決定する前に、液液分離する 2 成分系、水(2) + *n*-ブタノール(3)、水(2) + *n*-アミルアルコール(3)、水(2) + *n*-ヘプタン(3) で相互溶解度データから NRTL パラメータを決定した後、そのパラメータを固定して、残りのパラメータを 3 成分系のタイラインデータから求めた。この際に、メタノール(1) + 水(2)、*n*-プロパノール(1) + 水(2)、2-プロパノール(1) + 水(2) の系が共通になる組み合わせでは、同時にすべてのデータを使い非線形最小 2 乗法計算を行ってパラメータを決定した。

求めた NRTL パラメータ、および測定値と計算値の偏差を **Table 3-22** に示す。いずれの系でも偏差は  $0.6\sim 6\times 10^{-3}$  程度であった。

Table 3-22(1) NRTL parameters and deviations between experimental

methanol (1) + water (2) + n-butanol (3) systems at 303.15K							
$\alpha_{ij}$ [-]			$g_{ij}-g_{jj}$ [J mol <sup>-1</sup> ]				
	1	2	3		1	2	3
1	1	0.2000	0.4700	1	0	6124	2782
2	0.2000	1	0.4090	2	-11768	0	9192
3	0.4700	0.4090	1	3	63013	8700	0
$\Delta x^* = 1.8 \times 10^{-3}$							
n-propanol(1) + water(2) + n-butanol(3) systems at 298.15K							
$\alpha_{ij}$ [-]			$g_{ij}-g_{jj}$ [J mol <sup>-1</sup> ]				
	1	2	3		1	2	3
1	1	0.2269	0.2000	1	0	-2163	-1093
2	0.2269	1	0.4090	2	8649	0	9192
3	0.2000	0.4090	1	3	3467	8700	0
$\Delta x^* = 7.9 \times 10^{-4}$							
n-propanol(1) + water(2) + n-amyl alcohol(3) systems at 298.15K							
$\alpha_{ij}$ [-]			$g_{ij}-g_{jj}$ [J mol <sup>-1</sup> ]				
	1	2	3		1	2	3
1	1	0.2269	0.4700	1	0	-2163	3038
2	0.2269	1	0.3936	2	8649	0	11794
3	0.4700	0.3936	1	3	-1380	5044	0
$\Delta x^* = 2.4 \times 10^{-3}$							
2-propanol(1) + water(2) + n-amyl alcohol(3) systems at 298.15K							
$\alpha_{ij}$ [-]			$g_{ij}-g_{jj}$ [J mol <sup>-1</sup> ]				
	1	2	3		1	2	3
1	1	0.2000	0.2000	1	0	-2351	5107
2	0.2000	1	0.3936	2	7550	0	11794
3	0.2000	0.3936	1	3	-2847	5044	0
$\Delta x^* = 4.2 \times 10^{-3}$							
methanol(1) + water(2) + n-heptane(3) systems at 303.15K							
$\alpha_{ij}$ [-]			$g_{ij}-g_{jj}$ [J mol <sup>-1</sup> ]				
	1	2	3		1	2	3
1	1	0.2000	0.3922	1	0	6124	5842
2	0.2000	1	0.2000	2	-11768	0	32150
3	0.3922	0.2000	1	3	5502	15113	0
$\Delta x^* = 5.5 \times 10^{-3}$							

(continued)

Table 3-22(2) NRTL parameters and deviations between experimental and calculated liquid-liquid equilibria

n-propanol(1) + water(2) + n-heptane(3) systems at 303.15K							
$\alpha_{ij}$ [-]			$g_{ij}-g_{jj}$ [J mol <sup>-1</sup> ]				
	1	2	3		1	2	3
1	1	0.2269	0.4700	1	0	-2199	1852
2	0.2269	1	0.2000	2	8795	0	32150
3	0.4700	0.2000	1	3	3702	15113	0
$\Delta x^* = 2.3 \times 10^{-3}$							
2-propanol(1) + water(2) + n-heptane(3) systems at 303.15K							
$\alpha_{ij}$ [-]			$g_{ij}-g_{jj}$ [J mol <sup>-1</sup> ]				
	1	2	3		1	2	3
1	1	0.2000	0.4700	1	0	-2390	2301
2	0.2000	1	0.2000	2	7677	0	32150
3	0.4700	0.2000	1	3	3139	15113	0
$\Delta x^* = 6.4 \times 10^{-4}$							

$$* \Delta x = \frac{1}{6M} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^M |x_{ijk,\text{exp}} - x_{ijk,\text{cal}}|$$

### 3.4.4 3成分系液液平衡計算

決定した NRTL パラメータを用いて液液平衡計算を行い、タイラインを求めた（液液平衡計算方法は 2.6 節で述べた）。

推算したタイラインを Figures 3-13~3-19 に赤破線でプロットした。これらの図からわかるように、アルコール+水+アルコール系では、一般に 2 液相領域が実測値より広くなる傾向があり、またアルコール+水+アルカン系ではタイラインの傾きが少し違っている。

ところで、工業的に行われている液液平衡計算は、得られている液液平衡の NRTL パラメータが少ないために、代わりに気液平衡の NRTL パラメータが使われている。一例として、メタノール+水+n-ブタノール系について、DECHEMA 化学データシリーズの気液平衡の NRTL パラメータを使って液液平衡計算したのが **Figure 3-22** である。これからわかるように、気液平衡のパラメータではかなり膨らんだ形になり、液液平衡を表現できていない。一般的に、気液平衡で決定した NRTL パラメータは液液平衡を定性的精度でしか表現できないと言われているが、それを裏付けている。

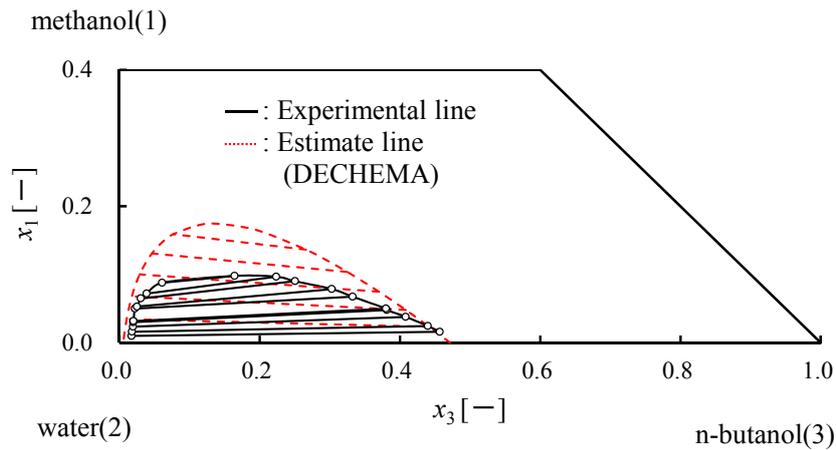


Fig.3-22 Tie lines for methanol (1) + water (2) + *n*-butanol (3) system at 303.15 K

つぎに、この系の測定値 (Table 3-15) のみで NRTL パラメータを決定して液液平衡計算したのが **Figure 3-23** である。タイラインを含めてよく表現できることがわかる。

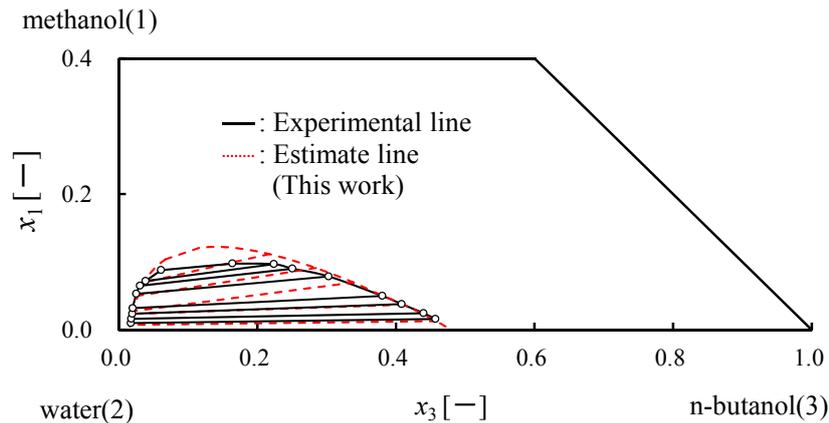


Fig.3-23 Tie lines for methanol (1) + water (2) + *n*-butanol (3) system at 303.15 K

さらに、3.4.3 で述べたように、ほかの測定値で共通する系も含めて NRTL パラメータを決定したのが、先に示した Figure 3-13 である。

以上、得られた結果から、本研究における液液平衡の推算精度は工業的に広く使われている液液平衡の推算精度よりも良好であった。また、同一パラメータで気液平衡と液液平衡を表現できる活量係数式の開発が望まれており、その開発には本研究における液液平衡データが役立つものと思う。



## 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



## 4.1 はじめに

バッチ蒸留の操作条件の設定を行うために、混合物にどのような成分がどのような割合で含まれているか、その揮発度はいくらであるか、を知る必要がある。すなわち、モデルを用いてバッチ蒸留の運転を検討するためには、組成や物性のデータが必須になる。しかしながら、洗浄液や廃液からの溶剤回収では混合物の組成や物性が不明なケースがある。すなわち、物質はわかっているが組成がわからないケースや、一部の物質がわからない、あるいは物質がわかったとしても物性パラメータが手に入らない、といったケースが考えられる。

組成は通常、ガスクロマトグラフィなどの専門的な装置で測定されるため、高価な装置や精度よく測定できる熟練した測定者が必要である。溶剤回収などを行う中小規模の企業ではなかなか厳しい条件となる。

また、物性として対象となるのは気液平衡とエンタルピーであるが、気液平衡は自社内で測ることができず、外部の専門企業や大学に委託しなければならない。費用がかかるうえ、2成分間パラメータのために成分の組み合わせの数の測定が必要となる。さらに、温度に対するエンタルピーの測定は、研究レベルでは行われているが一般的な測定機器もないのが実情である。

そこで、バッチ蒸留の運転の設計に必要なこれらの情報を、容易に測定が可能な単蒸留実験と数式モデルを使ったシミュレーションから得る方法を検討した。

単蒸留装置を用いて時間とともに留出する際の温度と留出積算量の測定を行い、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。この推定結果を使ってバッチ蒸留操作の検討を行った。

組成と物性パラメータの組み合わせから、

・ **Case I** : 含まれている物質はわかっており、かつ物性パラメータがあるが、組成がわからない

・ **Case II** : 組成はわかっているが、1つの成分の物性パラメータが不明

・ **Case III** : 組成がわからず、かつ1つの成分も不明、あるいは物性パラメータが不明

の3ケースで考える。

まず、理想溶液系と非理想溶液系の2つの3成分系について、温度と留出積算量の測定を行い、組成を推定した (Case I)。つぎに1つの成分の物性パラメータが不明なケースを想定して、測定値を用いて組成と物性パラメータを推定した (Case II, III)。最後にこれらの推定結果を使ってバッチ蒸留操作がどの程度検討できるかを確認した。

具体的には、単蒸留の実験結果から、時間に対する温度と留出積算量の変化が得られることから、**Figure 4-1** に示したように、つぎの(a)~(e)の手続きでこの測定データを使って初期組成や物性パラメータを推定した。

(a) 組成の初期値、または物性パラメータ、あるいは両者を仮定する。

- (b) 缶残液がなくなるまで単蒸留モデルの(2-4)~(2-6)式を数値積分する。数値積分の途中では、温度  $T$  や留出積算量  $S$  の変化を計算する。測定値と同時刻の計算値をサンプリングする。
- (c) 測定値と計算値の相対的な残差平方和 (Residual Sum of Squares)  $Rss$  を計算する。

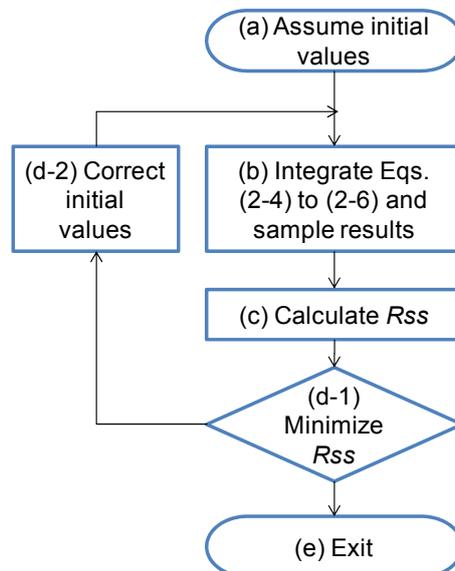
$$Rss = \sum_{k=1}^M \left( \frac{T_{k,\text{exp}} - T_{k,\text{cal}}}{T_{k,\text{exp}}} \right)^2 \quad (4-1)$$

または

$$Rss = \sum_{k=1}^M \left[ \left( \frac{T_{k,\text{exp}} - T_{k,\text{cal}}}{T_{k,\text{exp}}} \right)^2 + \left( \frac{S_{k,\text{exp}} - S_{k,\text{cal}}}{S_{k,\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (4-2)$$

- (d) 残差平方和が最小となるように、組成の初期値、または物性パラメータ、あるいは両者を修正して(b)に戻って繰り返す。
- (e) 残差平方和が十分小さくなったら終了する。

このフローでは、単蒸留計算 (すなわち連立常微分方程式の初期値問題の解法) を行う外側で、非線形最小 2 乗法の計算を行い、組成の初期値、または物性パラメータ、あるいは両者を求めている。



$Rss$ ; the residual sum of squares of the measured and calculated values

**Fig. 4-1** Estimation procedure

## 4.2 実験

### (1) 実験装置

実験装置を **Figure 4-2** に示した。図のように本装置は枝付きの丸フラスコに冷却管を接続して、マントルヒータで加熱する一般的な単蒸留の実験装置である。フラスコの中には、実験中マグネットスターラーを挿入して攪拌を行った。温度は試料の液面近くとフラスコ底部付近の 2 ヶ所で小数点第 1 桁まで測定した。仕込量は約 300ml とし、マントルヒータに電圧 50~70V、電流 0.5~1A をかけて加熱した。なお、留出積算量は留出液だめである三角フラスコを電子天秤上に直置きすることにより、一定時間ごとに重量[g]を小数点 2 桁まで測定した。

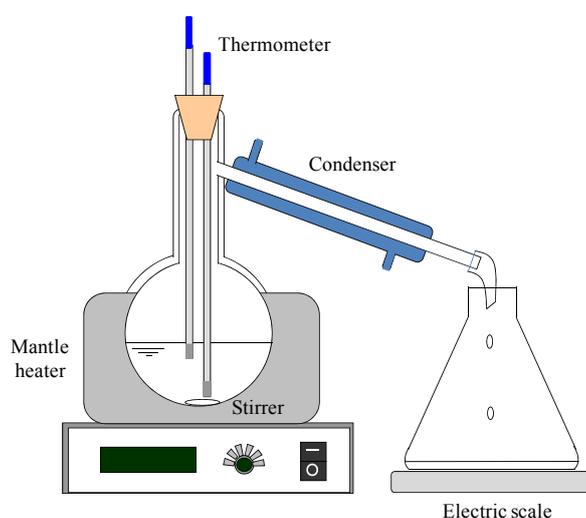


Fig.4-2 Experimental Apparatus

### (2) 加熱量

単蒸留の実験に先立って、ヒータの伝熱の性質を調べるために、電圧を固定して水を加熱する実験を行った。その結果、温度はほぼ直線的に上昇するものの、100℃付近になるとその上昇が緩やかになることがわかった。これはヒータから液への伝熱量が一定でなく、液温が高くなるほど液温とヒータとの温度差が縮小するため、伝熱量が減っていると考えられることができる。そこで、つぎのようなモデルを導入した。

$$Q = \phi \cdot (T_h - T) \cdot Q_h \quad (4-3)$$

ここで  $Q_h$  はヒータからの伝熱量を表し、実際の加熱量  $Q$  はヒータ表面温度  $T_h$  と液温  $T$  との温度差に比例するとし、比例定数を  $\phi$  とした。 $T_h$  と  $\phi$  を実験から決定したところ、 $T_h=447.2$  K、 $\phi=0.00995$  であった。

## 4.3 組成の推定 (Case I)

### 4.3.1 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)

理想溶液が仮定できる、ベンゼン+トルエン+p-キシレンの3成分系で、初期組成を推定する実験を行った。仕込組成を変えて時間とともに変化する温度を測定し、初期組成を推定した。なお、Figure 4-2 に示したように、蒸留を進めると試料が留出するため、フラスコ内の液面高さは下がってくる。そこで、温度は2カ所で測定して前半は上部を、後半は下部の温度を採用した。

また、理想溶液では温度のみで十分推定できるので、留出積算量は測定しなかった。また、物性パラメータには Table 4-1 を用いた。実験結果を Table 4-2、Figure 4-3 に示すが、初期組成を 0.9%以下の精度で推定することができた。

Table 4-1 Physical property parameters (benzene + toluene + *p*-xylene)

Antoine equation constants <sup>a</sup>			
Component	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Benzene	6.03045	1211.03	-52.36
Toluene	6.07944	1344.80	-53.67
<i>p</i> -Xylene	6.13468	1462.27	-58.05

Enthalpy parameters in liquid <sup>a</sup>			
Component	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Benzene	-48920	-20.429	0.25828
Toluene	-57186	-10.261	0.27551
<i>p</i> -Xylene	-64973	-3.3894	0.29794

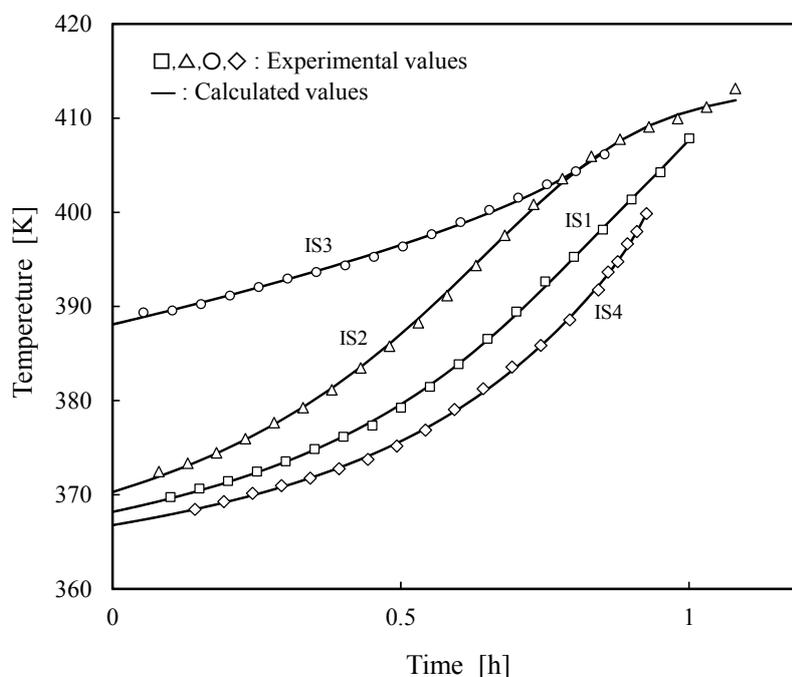
  

Enthalpy parameters in vapor <sup>a</sup>			
Component	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Benzene	-11333	5.3727	0.13222
Toluene	-15511	14.427	0.15508
<i>p</i> -Xylene	-18942	19.792	0.18142

<sup>a</sup> DIPPR 801 Database, Rowley *et al.* (2010)

Table 4-2 Estimate values of composition

Experimental No.	Component	Mole fraction [-]			$R_{SS}$ Eq. (4-1)
		Experimental values	Estimate values	Difference	
IS1	Benzene	0.5003	0.4977	0.0026	$7.9 \times 10^{-5}$
	Toluene	0.2999	0.2946	0.0052	
	<i>p</i> -Xylene	0.1998	0.2076	0.0079	
IS2	Benzene	0.4997	0.5060	0.0063	$2.0 \times 10^{-4}$
	Toluene	0.1009	0.1007	0.0002	
	<i>p</i> -Xylene	0.3994	0.3934	0.0061	
IS3	Benzene	0.0986	0.0900	0.0085	$6.1 \times 10^{-5}$
	Toluene	0.5016	0.5068	0.0051	
	<i>p</i> -Xylene	0.3998	0.4032	0.0034	
IS4	Benzene	0.5001	0.4936	0.0065	$9.2 \times 10^{-5}$
	Toluene	0.4000	0.4006	0.0006	
	<i>p</i> -Xylene	0.1000	0.1058	0.0059	

Fig.4-3 Experimental results (benzene + toluene + *p*-xylene)

#### 4.3.2 非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系)

つぎに非理想溶液系、メタノール+エタノール+水系で同様の実験を行った。Antoine 定数および NRTL パラメータは第 3 章に示した Tables 3-2, 3-7, 3-8 を使用し、エンタルピーパラメータは Table 4-3 を使用した。仕込組成を変えて、温度と留出積算量を測定した。初期組成を推定した結果を Table 4-4 に示すが、本方法を用いると初期組成を 1.6%以下の精度で推定できた。この 3 ケースの中から実験 No.NI1 の温度と留出積算量の測定値と計算値を Figure 4-4 に示す。

以上から、理想溶液系と非理想溶液系ともに、初期組成を精度よく推定できることがわかった。

Table 4-3 Enthalpy parameters (methanol + ethanol + water)

Enthalpy parameters in liquid *			
Component	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Methanol	-3878.8	6.1571	0.15941
Ethanol	-6114.8	10.844	0.21163
Water	-13690	72.419	0.017593

Enthalpy parameters in vapor *			
Component	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Methanol	40432	21.549	0.039518
Ethanol	43170	32.042	0.070301
Water	44828	28.899	0.0068061

\* DIPPR 801 Database, Rowley *et al.* (2010)

Table 4-4 Estimate values of composition

Experimental No.	Component	Mole fraction [-]			<i>R<sub>ss</sub></i> Eq. (4-2)
		Experimental values	Estimate values	Difference	
NI1	Methanol	0.2007	0.2128	0.0121	4.0×10 <sup>-3</sup>
	Ethanol	0.3005	0.2945	0.0061	
	Water	0.4988	0.4927	0.0060	
NI2	Methanol	0.2993	0.3151	0.0158	4.7×10 <sup>-3</sup>
	Ethanol	0.2004	0.1884	0.0120	
	Water	0.5002	0.4965	0.0037	
NI3	Methanol	0.2995	0.2851	0.0144	8.1×10 <sup>-3</sup>
	Ethanol	0.2990	0.3105	0.0115	
	Water	0.4015	0.4044	0.0028	

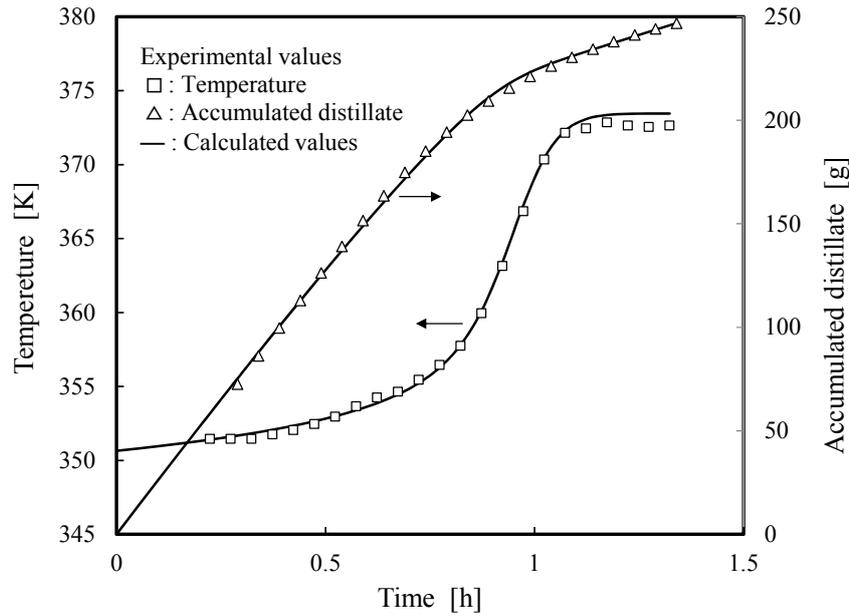


Fig.4-4 Experimental results (methanol + ethanol + water, No. NI1)

#### 4.4 1成分の物性パラメータの推定 (Case II)

##### 4.4.1 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)

3成分のうち1成分の物性パラメータが不明な場合を検討した。

(2-23)、(2-38)、(2-40)式から、推定する物性パラメータの数は1つの成分について蒸気圧3つ、液相エンタルピー3つ、気相エンタルピー3つの合計9つであるが、ここではその中で下記のような仮定を設けることで4つのパラメータを未知数とした。

9つのパラメータを4つにした理由は、非線形最小2乗法によるパラメータ推定では、未知変数の数が多くなるほどその決定が困難になってくる。これはパラメータを決定するだけの情報量が不足するためであり、かつパラメータの数を減少させることで計算の発散を防止するとともにその精度の向上が期待できるためであるが、物性を表現する最小限のパラメータは必要となる。

- 蒸気圧は2パラメータの Clausius-Clapeyron 式 ((4-4)式) で近似する。

$$\log P^{\circ} = A - B/T \quad (4-4)$$

- 気相エンタルピーは他の成分の値をそのまま使い、液相エンタルピーはつぎの1次式で近似する。

$$h = a + bT \quad (4-5)$$

これにより推定するパラメータは、蒸気圧については(4-4)式の  $A$  と  $B$  の 2 つ、エンタルピーについては(4-5)式中の  $a$  と  $b$  の 2 つの合計 4 つとする。

なお、エンタルピーについては、(2-4)、(2-8)式から

$$U \frac{dh}{dt} + D \cdot (H - h) = Q \quad (4-6)$$

と変形できる。式中の左辺第 2 項の  $H - h$  は蒸発潜熱であり、類似物質であれば成分間で大きな差はない。しかし、第 1 項の  $h$  は温度の関数として影響してくるため、この液相エンタルピーのパラメータを推定することにし、温度は狭い範囲であるため 1 次式で表現できると仮定した。

さて、ベンゼン+トルエン+ $p$ -キシレン系について、実験 No.IS1 の測定値を使って、トルエンの物性パラメータが不明という仮定で 4 パラメータを推定した。気相エンタルピーには、トルエンのパラメータにベンゼンのそれを代用した。求まったパラメータを **Table 4-5** に示し、**Figure 4-5** に測定値と計算値をプロットした。

Table 4-5 Estimate parameters (benzene + toluene +  $p$ -xylene, No. IS1)

Parameters		Estimate values
Eq. (4-4)	$A_2$	6.2766
	$B_2$	1651.2
Eq. (4-5)	$a_2$	-174840
	$b_2$	403.42
$R_{ss}$	Eq. (4-1)	$6.8 \times 10^{-5}$

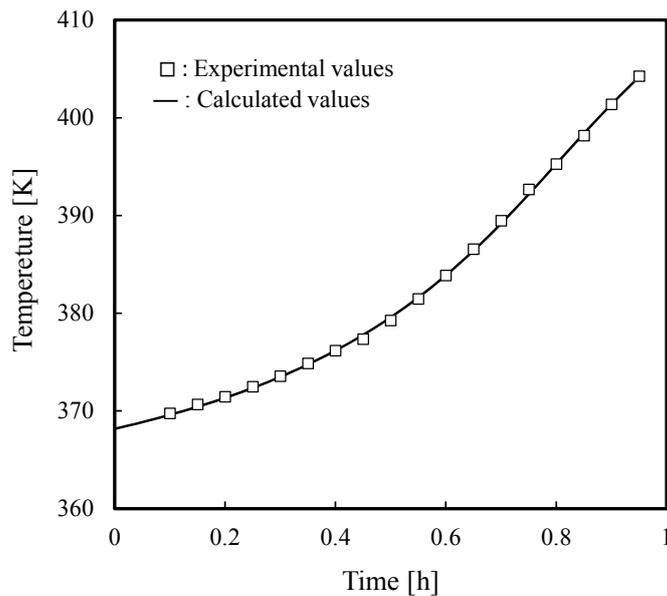


Fig.4-5 Temperature profile using estimate parameters (benzene + toluene +  $p$ -xylene, No. IS1)

同様に実験 No.IS2 の測定値を使い、ベンゼンの物性パラメータが不明として推定した。ベンゼンの気相エンタルピーには、トルエンのパラメータを使った。結果を **Table 4-6** に示し、**Figure 4-6** に測定値と計算値をプロットした。

Table 4-6 Estimate parameters (benzene + toluene + *p*-xylene, No. IS2)

Parameters		Estimate values
Eq. (4-4)	$A_1$	7.1799
	$B_1$	1837.7
Eq. (4-5)	$a_1$	-910910
	$b_1$	195.01
$R_{ss}$	Eq. (4-1)	$3.9 \times 10^{-5}$

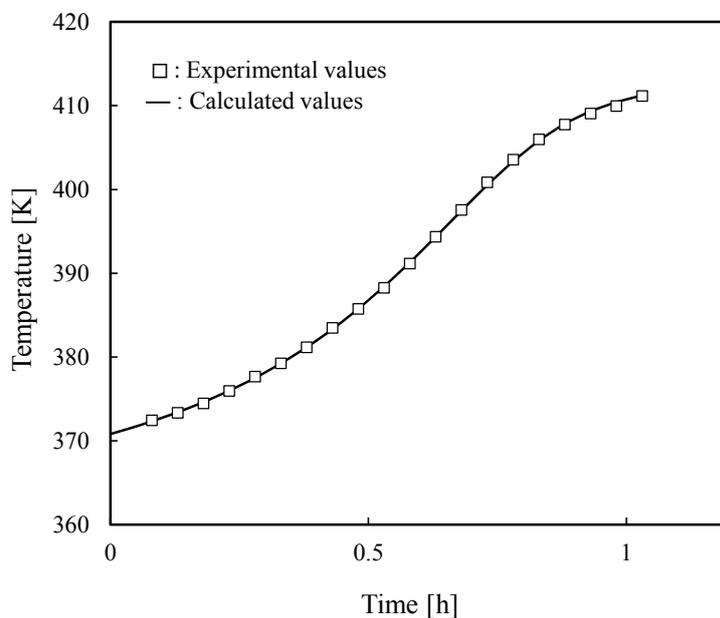


Fig.4-6 Temperature profile using estimate parameters (benzene + toluene + *p*-xylene, No. IS1)

#### 4.4.2 非理想溶液系（メタノール+エタノール+水系）

非理想溶液系では、1つの成分の物性パラメータは理想溶液系と同様に蒸気圧3つ、エンタルピー6つの合計9つであり、これに加えて1つの成分が関係する2成分間パラメータ（NRTLパラメータ）は6つで、あわせて合計15である。パラメータの数が多すぎるため、推定することは困難である。そこでショートカットモデルを採用した。すなわち、活量係数による偏奇の影響が大きいと考え、以下の方法を行った。

- 蒸気圧は2パラメータの Clausius-Clapeyron 式 ((4-4)式) で近似する。
- エンタルピーは同種の成分のパラメータをそのまま使用する。
- NRTL パラメータの  $\alpha$  は 3.0 固定とし、2パラメータのみを推定して残りは 0.0 とする。

これにより、NRTL パラメータ 2つ、蒸気圧パラメータ 2つの合計 4 パラメータを推定し

た。実験 No. NI1 の実験データを使い、メタノールの物性パラメータが不明として、エンタールピーはエタノールのパラメータで代用し、NRTL パラメータはメタノール+水系の 2 成分間パラメータ  $g_{13}$ - $g_{33}$ 、 $g_{31}$ - $g_{11}$  を推定した。Table 4-7 に推定結果を示し、Figure 4-7 に測定値と計算値をプロットした。

Table 4-7 Estimate parameters (methanol + ethanol + water, No. NI1)

Parameters		Estimate values
Eq. (4-4)	$A_1$	10.0898
	$B_1$	2749.0
Eq. (2-25)	$g_{13}$ - $g_{33}$	-420.0
Eq. (2-26)	$g_{31}$ - $g_{11}$	1859.3
$R_{ss}$ Eq. (4-2)		$9.9 \times 10^{-3}$

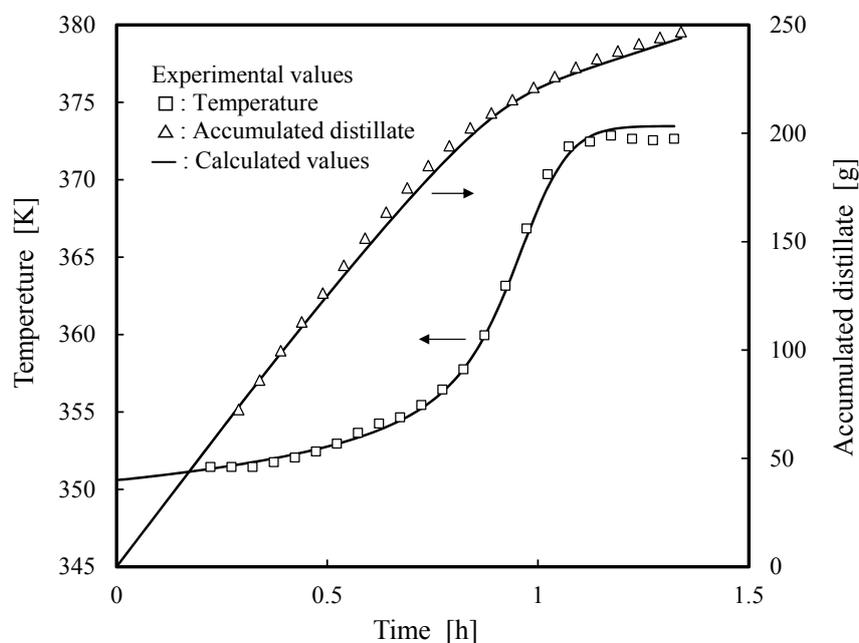


Fig.4-7 Temperature and accumulated distillate profile using estimate parameters (methanol + ethanol + water, No. NI1)

#### 4.5 組成と 1 成分の物性パラメータの推定 (Case III)

##### 4.5.1 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)

つぎに初期組成と 1 成分の物性パラメータが不明な場合を検討した。

物性パラメータは 4.4.1 と同じようにパラメータの数を減らした。すべての成分の初期組成と 1 成分の物性パラメータを同時に推定した。実験 No.IS1 の測定値を使って、トルエン

の物性パラメータが不明という仮定で推定した。Table 4-8 に推定結果を示し、Figure 4-8 に測定値と計算値をプロットした。グラフから計算値は測定値をよく表現できているといえるが、Table 4-8 の組成では 8% 近くの違いが出ており、7 つの変数を決めるには情報量が十分でなく、精度が出ないことがわかる。

Table 4-8 Estimate compositions and parameters (benzene+toluene+p-xylene, No. IS1)

		Experimental values	Estimate values	Difference
Mole fraction [-]	Benzene	0.5003	0.4786	0.0217
	Toluene	0.2999	0.3776	0.0777
	p-Xylene	0.1998	0.1438	0.0560
Parameters	Eq. (4-4)	$A_2$	5.9499	
		$B_2$	1532.6	
	Eq. (4-5)	$a_2$	-122990	
		$b_2$	268.66	
	$R_{ss}$ Eq. (4-1)		$4.9 \times 10^{-5}$	

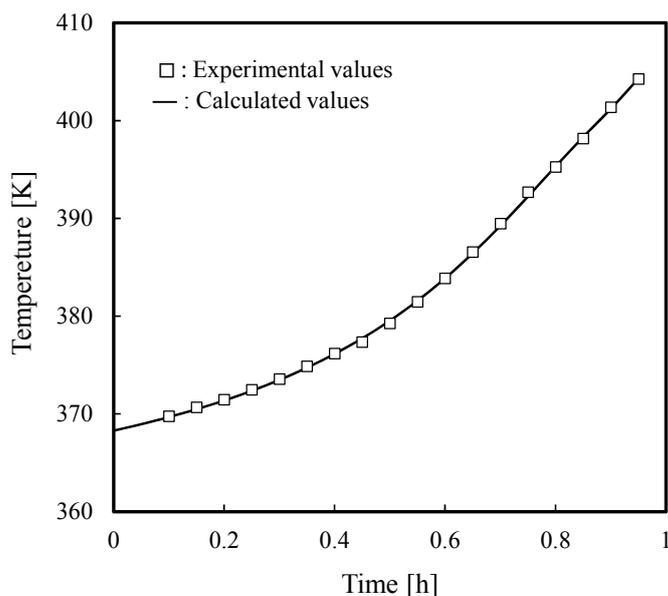


Fig.4-8 Temperature profile using estimate compositions and parameters (benzene+toluene+p-xylene, No. IS1)

#### 4.5.2 非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系)

物性パラメータが不明なケースでは、4.4.2 で述べたように非理想溶液系ではかなりの仮定を設けなければならず、推定の精度は期待できなくなっている。それに加えて初期組成をあわせて推定することは有効でないと判断し、この系で試みることは見送った。

## 4.6 バッチ蒸留シミュレーション

以上で求めたパラメータが、バッチ蒸留運転の検討に使えるかどうかを確認した。

バッチ蒸留の数式モデルは2.4節に示した厳密モデルである。

これらの常微分方程式は、各段での組成の初期値が必要となる。バッチ蒸留は通常、全還流運転を行ってから留出操作が行われるので、全還流定常状態の組成を事前に計算した。(2-12)~(2-20)式で微分項を0と置いて計算した。

バッチ蒸留塔は理論段が10段とし、各段の液ホールドアップは仕込液量の10%を均等に割り当てた。操作圧は常圧とした。

Product periodでの運転は、全還流状態から還流比を5一定として留出計算を行った。タンク3つに留出し、缶残がなくなるまで計算した。

なお、初期組成の推定 (Case I) は、精度よく行えたので、バッチ蒸留計算での確認は省略した。

### 4.6.1 Case II、理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)

測定値からトルエンの物性パラメータが不明として推定した Table 4-5 の結果を用いて、時間に対して留出組成の計算結果をプロットした図が Figure 4-9 である。図のように、高沸成分であるベンゼンから留出がはじまり、続いてトルエン、p-キシレンの順に留出する。つぎに物性パラメータの文献値 Table 4-1 を使い、同様な計算を行って比較した。推定したトルエンに少しの違いが現れている。

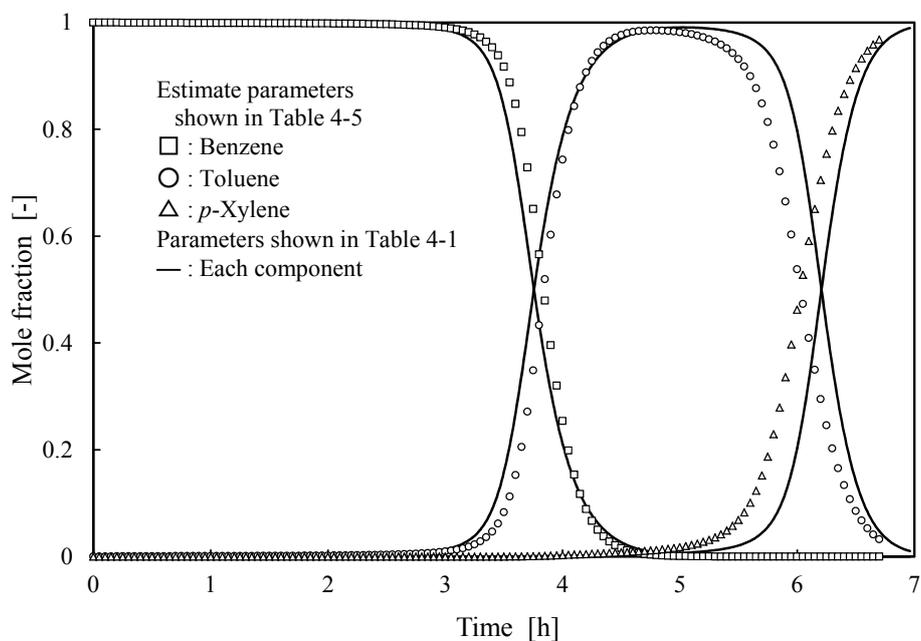


Fig.4-9 Distillate component profile using estimate parameters and literature parameters  
(benzene + toluene + p-xylene, No. IS1)

また、2つの成分の留出組成が 0.5 で交わるタイミングでタンクを繰り替えたとした場合、それぞれのタンクに回収された留出積算量と組成は **Table 4-9** のようであった。これより、切り替え時間、各タンクの液量、各タンクの組成について推定したパラメータを用いて、良好に再現できていることがわかる。

Table 4-9 Accumulated distillates and those compositions

	Tank No.	Exchange time [h]	Accumulated distillate [kmol]	Mole fraction [-]		
				Benzene	Toluene	p-Xylene
Parameters shown in Table 4-1	#1	0.00	4.98	0.970	0.030	0.000
	#2	3.76	3.03	0.055	0.898	0.047
	#3	6.21	0.89	0.000	0.146	0.854
Estimate parameters shown in Table 4-5	#1	0.00	5.00	0.973	0.027	0.000
	#2	3.84	3.04	0.045	0.888	0.067
	#3	6.03	0.87	0.000	0.190	0.810

同様に、4.4.1 のもう 1 つの推定結果である Table 4-6 に示す物性値について検討した結果が、**Figure 4-10** と **Table 4-10** である。この場合には、文献のパラメータを推定したパラメータを用いた場合の計算結果の差はより小さいものとなった。その理由は、第 2 留出成分であるトルエンについて、初期組成で割合が約 0.1 と少なかったことと、組成の推定で精度がよかったためと思われる。

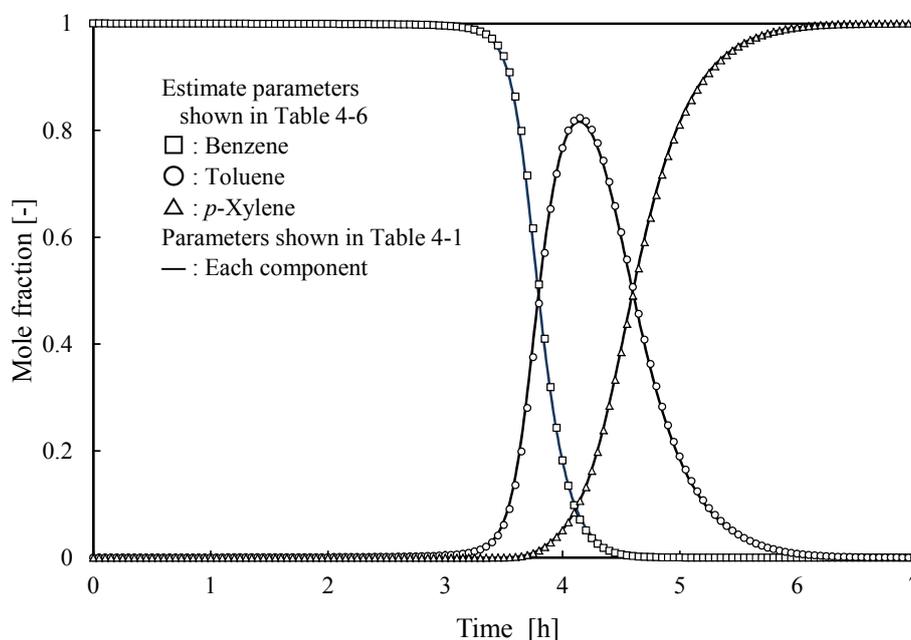


Fig.4-10 Distillate component profile using estimate parameters and literature parameters (benzene + toluene + p-xylene, No. IS2)

Table 4-10 Accumulated distillates and those compositions

	Tank No.	Exchange time [h]	Accumulated distillate [kmol]	Mole fraction [-]		
				Benzene	Toluene	p-Xylene
Parameters shown in Table 4-1	#1	0.00	4.99	0.978	0.022	0.000
	#2	3.80	0.97	0.117	0.705	0.178
	#3	4.60	2.94	0.000	0.075	0.925
Estimate parameters shown in Table 4-6	#1	0.00	5.00	0.978	0.021	0.000
	#2	3.81	0.96	0.111	0.709	0.180
	#3	4.61	2.94	0.000	0.075	0.925

#### 4.6.2 Case II、非理想溶液系（メタノール+エタノール+水系）

4.4.2 の推定結果である Table 4-7 を使ったバッチ蒸留計算の結果を、Figure 4-11 および Table 4-11 に示す。

表より、切り替え時間、各タンクの液量などを、数%の範囲内で再現できることがわかった。これにより検討対象とする系により、どのパラメータを推定するか、どの成分のパラメータを代用するかなどの検討は必要であるが、推定したパラメータを用いて数%程度の精度でバッチ蒸留運転に関する計算が可能であることを確認した。

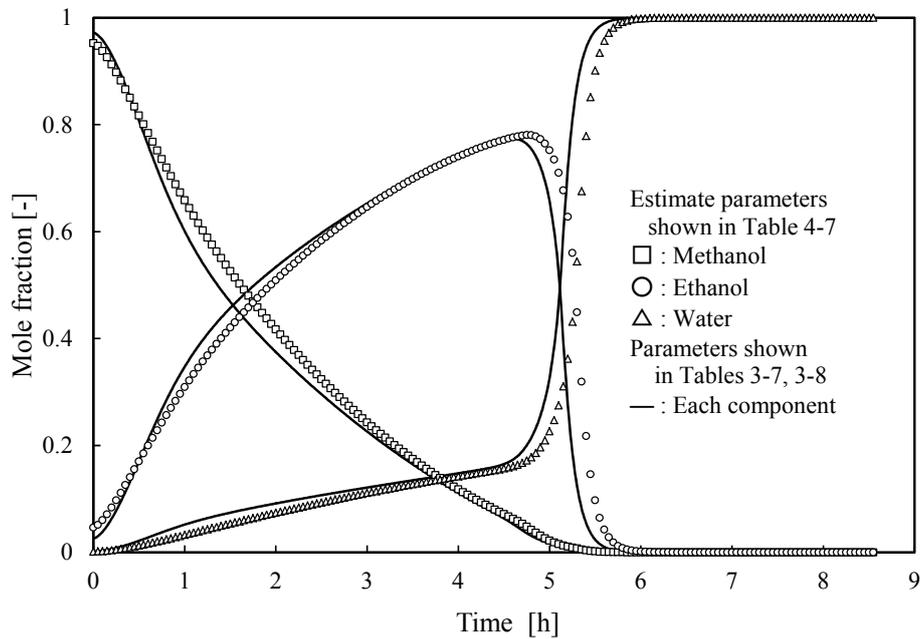


Fig.4-11 Distillate component profile using estimate parameters and parameters determined from experiment (methanol + ethanol + water, No. N11)

Table 4-11 Accumulated distillates and those compositions

	Tank No.	Exchange time [h]	Accumulated distillate [kmol]	Mole fraction [-]		
				Methanol	Ethanol	Water
Parameters shown in Tables 3-7, 3-8	#1	0.00	1.99	0.674	0.283	0.043
	#2	1.76	3.56	0.187	0.666	0.146
	#3	5.11	3.35	0.139	0.050	0.811
Estimate parameters shown in Table 4-7	#1	0.00	2.03	0.679	0.288	0.033
	#2	1.95	3.48	0.180	0.676	0.143
	#3	5.28	3.39	0.141	0.036	0.824

#### 4.6.3 CaseⅢ、理想溶液系（ベンゼン+トルエン+p-キシレン系）

4.5.1 の推定結果である Table 4-8 を用いてバッチ蒸留計算を行った。Figure 4-12、Table 4-12 にその結果を示す。

表のように、トルエンの初期組成の推定で誤差が 8% 近くあるため、各タンクの留出積算量に影響しているが、切り替え時間や留出タンクの組成を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。

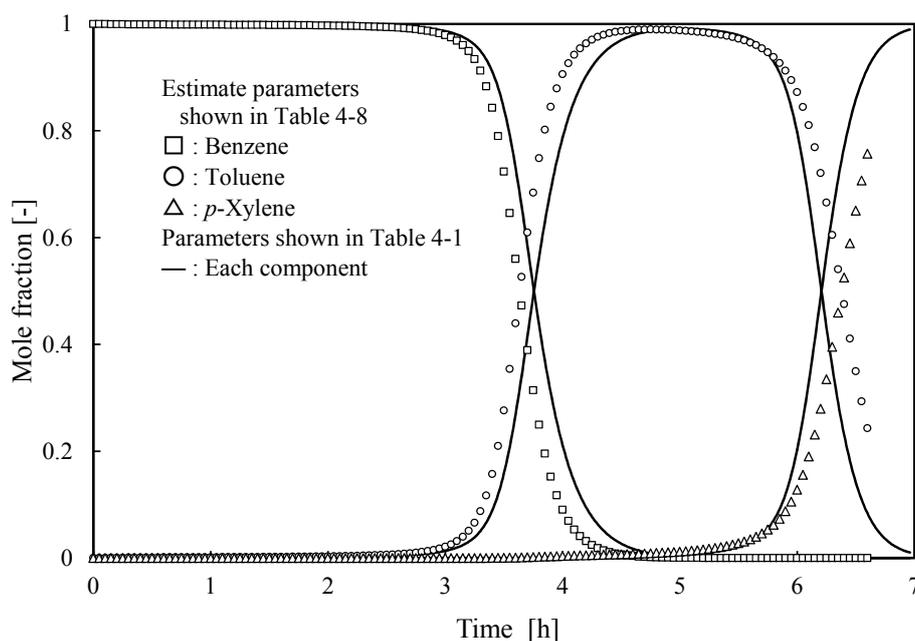


Fig.4-12 Distillate component profile using estimate parameters and literature parameters (benzene + toluene + *p*-xylene, No. IS1)

Table.4-12 Accumulated distillates and those compositions

	Tank No.	Exchange time [h]	Accumulated distillate [kmol]	Mole fraction [-]		
				Benzene	Toluene	p-Xylene
Parameters shown in Table 4-1	#1	0.00	4.98	0.970	0.030	0.000
	#2	3.76	3.03	0.055	0.898	0.047
	#3	6.21	0.89	0.000	0.146	0.854
Estimate parameters shown in Table 4-8	#1	0.00	4.78	0.970	0.030	0.000
	#2	3.63	3.82	0.038	0.907	0.055
	#3	6.38	0.29	0.000	0.357	0.643

#### 4.7 この章のまとめ

3成分系の混合物を、単蒸留装置を使って時間とともに留出する際の温度と留出積算量の測定を行った。動的な数式モデルを用いて初期組成や物性パラメータを推定し、この推定結果を使ってバッチ蒸留操作の検討を行った。

理想溶液系 (benzene + toluene + *p*-xylene) と非理想溶液系 (methanol + ethanol + water) の2系について、Case I : すべての成分の初期組成、Case II : 1成分の物性パラメータ、Case III : すべての成分の初期組成と1成分の物性パラメータの3ケースを検討した。

2つの系とも Case I は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問題なく使えることがわかった。Case II では、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、工業的に運転を計算できることが示された。Case III の理想溶液系では、精度は下がってくるが切り替え時間や留出タンクの組成を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溶剤回収など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、バッチ蒸留の操作時間や得ら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



## 5.1 はじめに

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シーケンスの検討にレジジュアル曲線マップ (residue curve map) がよく用いられる (Doherty and Malone,2001 ; Seider *et al.*,2003)。このレジジュアル曲線マップは Doherty と Perkins (Doherty and Perkins, 1978) が 3 成分系について単蒸留を行った際のスチル (釜) の液相組成変化を三角図にプロットして議論したのがはじまりである。

レジジュアル曲線マップの描画には、蒸気圧式と活量係数式が必要となる。蒸気圧式は Antoine 式がよく使われ、活量係数式には NRTL 式や Wilson 式が広く使われている。これら Antoine 定数や NRTL パラメータなどは数多く決定されているが、入手できないときには実測により決定する必要がある。3.2 節において説明した自動気液平衡蒸留装置は試料調整を行えば、自動的に沸点を測定できる装置であり、この装置を用いて測定された純物質および 2 成分系混合物の沸点データに基づき、現在までに 8 種の化合物の Antoine 定数と 10 系の NRTL パラメータが決められている (Aoi *et al.*,2006 ; Tsuruta *et al.*,2008 ; Matsuda *et al.*,2011)。

そこで本論文では、水+PGME+PGMEA 系、メタノール+エタノール+水系、アセトン+メタノール+水系について、第 3 章で決定した Antoine 定数と NRTL パラメータを使って、バッチ蒸留での分離を検討した。バッチ蒸留では留出組成の時間変化を追いかけることになるが、従来のレジジュアル曲線マップでの検討では、文字どおり単蒸留でのスチルの残渣 (液相) 組成を計算してプロットするが、バッチ蒸留を考えるためには、留出組成に当たる気相組成に着目すべきである。そこで、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図を新たに「留出曲線マップ (distillate curve map)」と呼び、レジジュアル曲線マップの代わりに用いることを試みた。

また、水+PGME+PGMEA 系では液液分離する不均一領域が存在するため、バッチ蒸留を検討するに当たり、この領域の存在を考慮する必要がある。Pham and Doherty (1990) は 3 成分不均一系の共沸混合物に対する気液液平衡を加味したレジジュアル曲線マップを検討している。また、Lang and Modla (2006) は 3 成分不均一系蒸留のレジジュアル曲線マップについて、バッチ蒸留領域の決定のための一般的な取り扱いを提案している。すなわち、彼らの提案は単蒸留の留出物を液液分離し、第 I 液相と第 II 液相のそれぞれの相をある割合でスチルに戻すというものである。

本論文では、液液分離する領域ではバッチ蒸留での回収に最も有効な第 I 液相 (油分などを多く含む相) を全量スチルに戻し、第 II 液相 (水を多く含む相) のみ留出する処理を加えた場合の留出曲線マップを描いて、バッチ蒸留の留出組成変化を検討し、その処理の効果を確認した。

## 5.2 留出曲線マップとバッチ蒸留留出軌跡

バッチ蒸留では留出物をタンクに受け、それを切り替えることで純度の高い成分を得るため、時間に対する留出組成変化を追いかけることになる。留出組成は塔頂から得られる気相組成にあたるため、通常用いられているレシジュアル曲線マップでの液相組成ではなく、同時に計算できる気相組成に着目した。この気相組成変化をプロットした三角図が留出曲線マップである。

ここでは **Figure 5-1** のように、一番沸点の低い成分を三角図の頂点に、つぎに低い成分を底辺の左に、残りの成分を底辺の右に取ることにする。理想溶液系では三角図の頂点（第1成分）から下に向かい、右端の頂点（第3成分）に至る留出曲線が描ける。

つまり、バッチ蒸留では十分な段数と還流比を取る場合には、もし理想溶液であれば留出組成の軌跡は三角図の頂点（第1成分）付近から下に降りて、左下角（第2成分）の近傍を通り、右端の頂点（第3成分）に至ることになる。一方、非理想溶液系では共沸点や蒸留境界が存在するため、必ずしも同様になるとは限らない。なお、三角図上で気液平衡関係を液相から気相へのタイラインとして描くと、お互いの領域に入り込めない壁のような境ができることがあり、これを蒸留境界と呼んでいる。

本論文では、理想溶液であるベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系と、非理想溶液については第3章で NRTL パラメータを決定したアセトン+メタノール+水系、メタノール+エタノール+水系、および不均一領域が存在する水+PGME+PGMEA 系について単蒸留を計算して、レシジュアル曲線マップと留出曲線マップを描き、バッチ蒸留の留出軌跡を重ねて検討した。Antoine 定数および NRTL パラメータは Tables 3-2, 3-6, 3-7, 3-8 を使用した。

バッチ蒸留の留出軌跡とは、時間経過での留出組成の変化をたどった軌跡であり、本論文では理想段 3-10 段、還流比 5、仕込組成 (0.4, 0.3, 0.3) として、全還流定常状態後の留出計算を行った。なお、バッチ蒸留のモデル式は、2.4 節のバッチ蒸留モデルにおいて、熱収支を無視した物質収支のみのモデルを使った。これはレシジュアル曲線や留出曲線では熱収支を考慮しておらず、定性的な議論をする本検討ではショートカットモデルで十分であると考えたためである。また、熱収支計算を行うためにはエンタルピーパラメータが必要になるが、物質によってはその入手が難しい場合があることもその理由である。

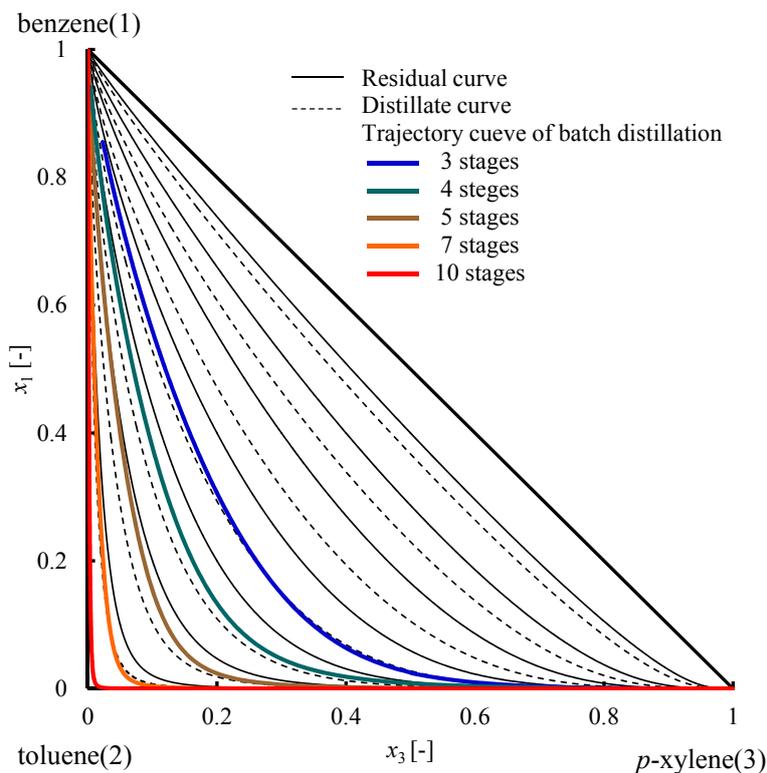
なお、以下の三角図では実線がレシジュアル曲線であり、破線がその留出曲線、色を付けた太実線がバッチ蒸留の留出軌跡である。

### 5.2.1 ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系

まず、理想溶液であるベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系について求めたレシジュアル曲線、留出曲線、およびバッチ蒸留の留出軌跡をプロットした図が **Figure 5-1** である。バッチ蒸留は内側からそれぞれ理想段 3,4,5,7,10 段である。

10 段の場合にはベンゼンから縦軸に沿って進み、トルエンに到達すると横軸に沿って進んで *p*-キシレンに至ることが確認できた。しかし、それより段数が少ないと留出曲線に沿って進むことがわかる。なお、この系ではレシジュアル曲線と留出曲線の傾向の違いは明

確ではないが、留出曲線からバッチ蒸留における分離の傾向をつかむことができる。



**Fig.5-1** Residue curve map, distillate curve map and trajectory curve of batch distillation for benzene(1)+toluene(2)+p-xylene(3) system

### 5.2.2 アセトン+メタノール+水系

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+水系について、レシジュアル曲線、留出曲線、およびバッチ蒸留の留出軌跡をプロットした図が **Figure 5-2** である。

レシジュアル曲線と比較すると留出曲線は下方に大きく膨らんでレシジュアル曲線から離れており、メタノールの分離が十分進むことが予想される。バッチ蒸留の留出軌跡は 3,5,10 段についてプロットしたが、いずれもアセトンとメタノールの共沸点付近から出発している。10 段では縦軸に沿って進み、メタノールに到達すると横軸に沿って進んで水に至る。3,5 段では留出曲線に近い挙動をしていることから、留出曲線から本系のバッチ蒸留における分離の傾向をつかむことができることがわかった。

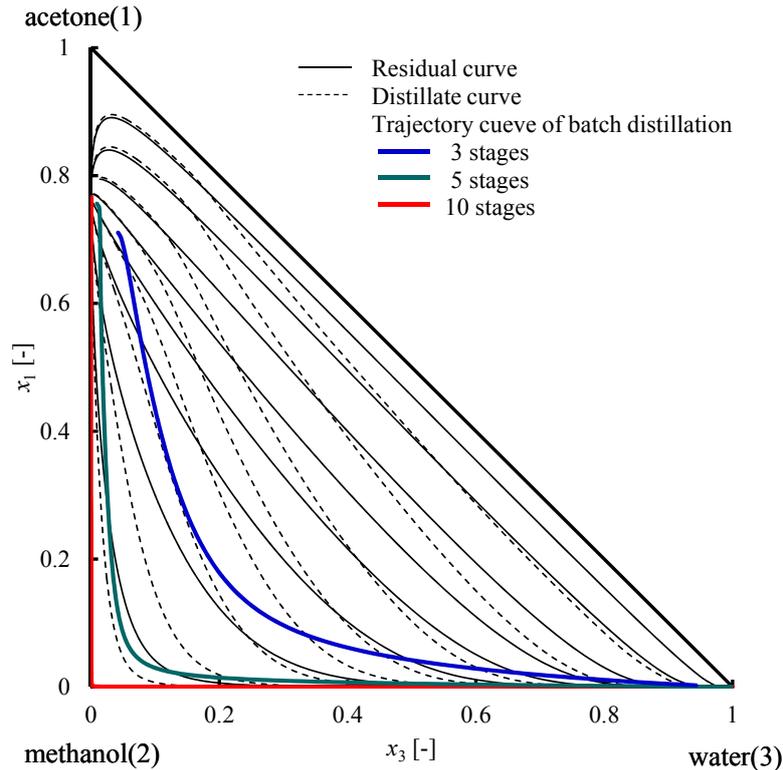
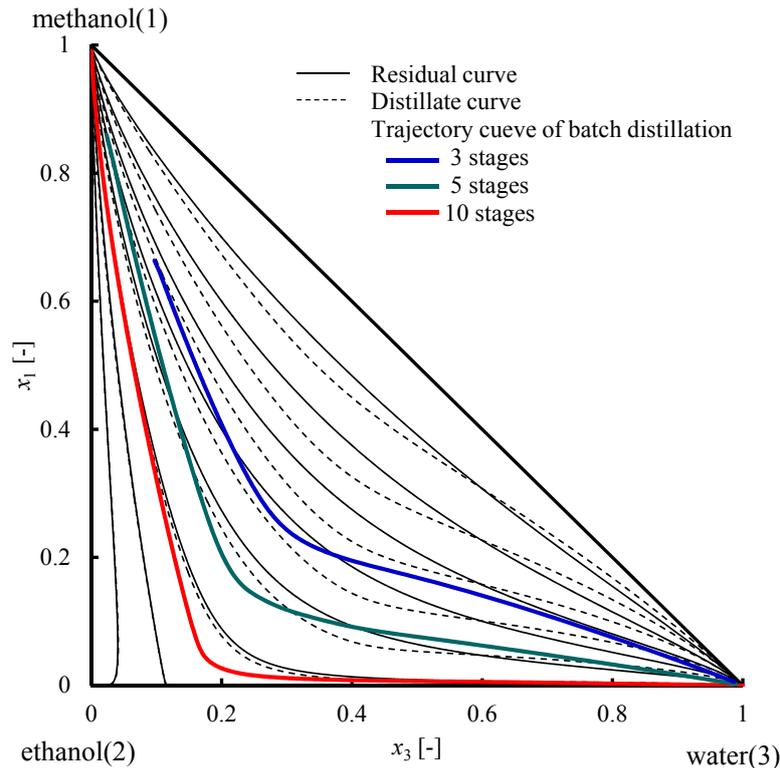


Fig.5-2 Residue curve map, distillate curve map and trajectory curve of batch distillation for acetone(1)+methanol(2)+water(3) system

### 5.2.3 メタノール+エタノール+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+水系をプロットした図が **Figure 5-3** である。蒸留境界はメタノールの頂点からエタノールと水の共沸点（水の組成が約 11mol%）に向かう曲線であり、この曲線上でレシジュアル曲線と留出曲線は重なってしまう。

バッチ蒸留の留出軌跡は 3,5,10 段についてプロットした。10 段の留出軌跡はメタノールの頂点から蒸留境界の内側沿って進み、エタノールと水の共沸点近傍に向かう。先の 2 系と異なり、純度のよいエタノールを得ることは難しく、留出曲線が共沸組成から少し離れた位置を進むため、共沸組成まで濃縮するためには段数が必要であることがわかる。3,5 段の留出軌跡は曲がって水に進むところで上側にやや膨らむ傾向があり、これをレシジュアル曲線は表していないが、留出曲線ではこの傾向を表現し、留出軌跡は留出曲線に沿って進むことがわかる。したがって、この系でも留出曲線からバッチ蒸留の分離の傾向をつかむことができることがわかった。



**Fig.5-3** Residue curve map, distillate curve map and trajectory curve of batch distillation for methanol(1)+ethanol(2)+water(3) system

以上の 3 ケースから、バッチ蒸留の留出の軌跡は、想定どおりレジジュアル曲線よりも留出曲線での検討が望ましいことが示せた。以下ではレジジュアル曲線を省略し、留出曲線で評価することにする。

### 5.3 水+PGME+PGMEA 系のバッチ蒸留留出軌跡

構成 2 成分系の中で水+PGME 系と水+PGMEA 系に共沸点を持ち、蒸留境界が存在する系である水+PGME+PGMEA 系について、留出曲線マップとバッチ蒸留の留出軌跡をプロットした図が **Figure 5-4** である。この系では不均一相 (2 液相) を形成するが、ここではまず均一系として取り扱った。

バッチ蒸留は前節と同様に 3,5,10 段を計算した。10 段の留出軌跡は水と PGMEA との共沸点から蒸留境界の上を進み、水と PGME の共沸点を経て、縦軸にそって PGME に進み、横軸に沿って PGMEA に至る。Figure 5-4 から理論段が 10 段以上あれば PGME と PGMEA は高い濃度で得ることができ、水には 2 割程度 PGME あるいは PGMEA が含まれることが予想される。また、3,5 段では留出軌跡は留出曲線に沿って進むことがわかる。なお、蒸留境界の水リッチ側を考えると、水の組成が約 80mol%以上では PGME と PGMEA の濃縮が行えないと言える。

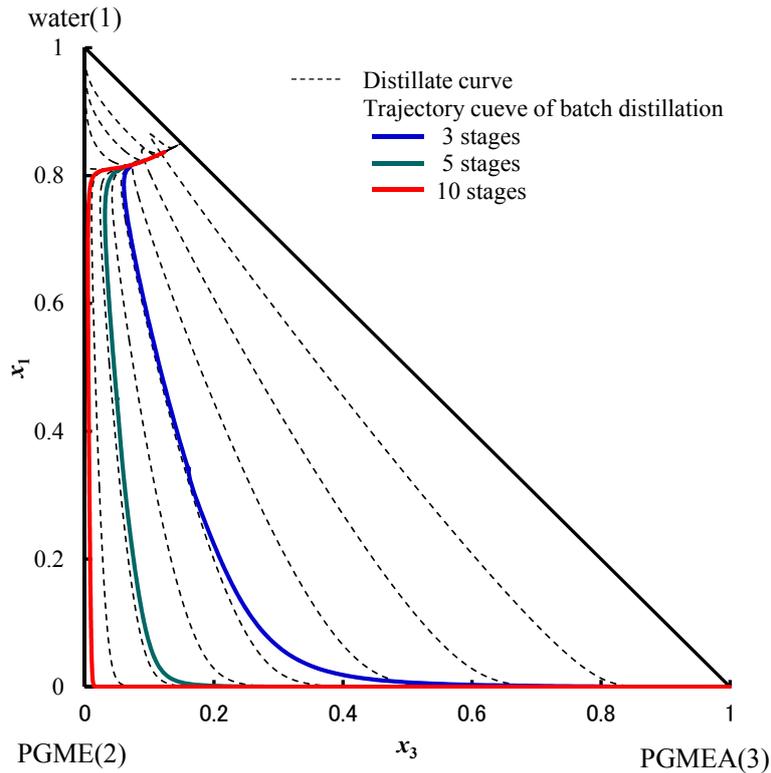


Fig.5-4 Distillate curve map and trajectory curve of batch distillation for water(1)+PGME(2)+PGMEA(3) system

#### 5.4 液液平衡を考慮した留出曲線マップ

前節では水+PGME+PGMEA系について2液相を形成する領域を均一系として取り扱った。ここでは、この領域の液液平衡を考え、2相に分けて取り扱って検討する。すなわち、LangとModlaの一般化モデル (generalised model) では留出物をデカンターで受け、第I液相、第II液相のそれぞれ一部をスチルに還流し残りを留出するとして、第I液相の留出の割合を $\alpha$ 、第II液相の留出の割合を $\beta$ とした。すなわち、第I液相で考えると、留出：還流 $=\alpha:(1-\alpha)$ である。前節の取り扱いである液液分離を考えずに均一系として見なせば同じ割合で留出ことになるので $\alpha=\beta$ である。

ここで扱う水+PGME+PGMEA系では、バッチ蒸留でより組成を高められるように、**Figure 5-5**のように第I液相（水が少ない相）を全量スチルに戻し、第II液相（水を多く含む相）を全量留出させることを考える。

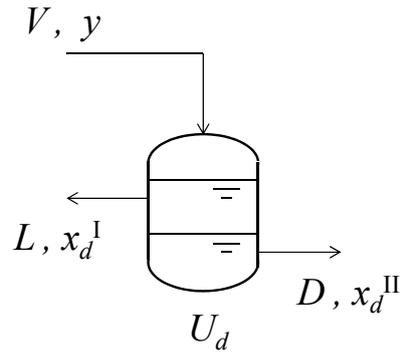


Fig.5-5 Liquid-liquid separation

この際の物質収支式は(2-4)、(2-5)式の代わりに

$$\frac{dU}{dt} = -V + L \quad (5-1)$$

$$\frac{d(U \cdot x_{d,i})}{dt} = -V \cdot y_i + L \cdot x_{d,i} \quad (5-2)$$

であり、デカンターでの物質収支は

$$V - D - L = 0 \quad (5-3)$$

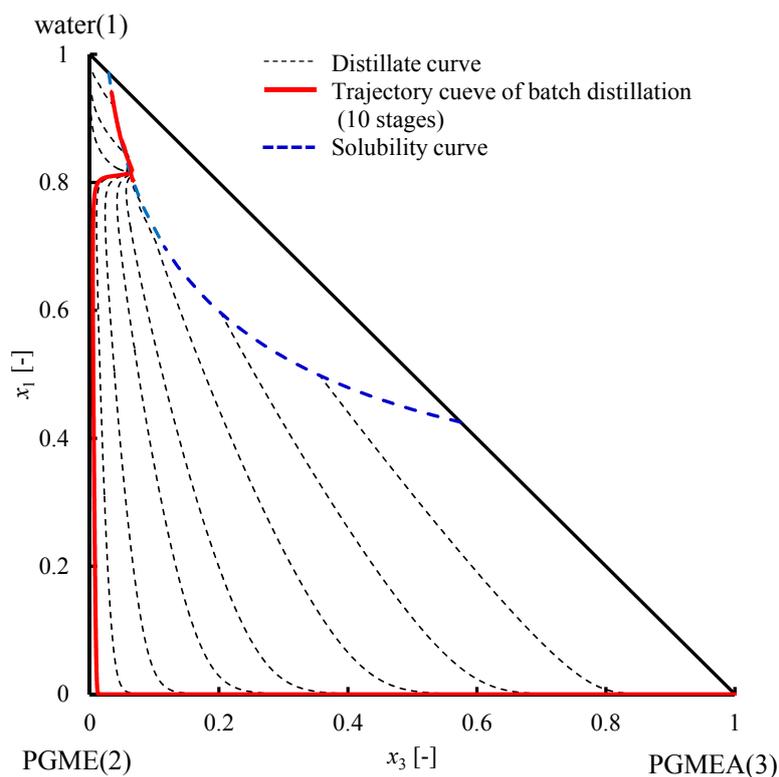
$$U_d \cdot \frac{dx_{d,i}}{dt} = V \cdot y_i - (D + L) \cdot x_{d,i} \quad (5-4)$$

$$\phi = \frac{L}{V} \quad (5-5)$$

$$x_{d,i} = \phi \cdot x_{d,i}^I + (1 - \phi) x_{d,i}^{II} \quad (5-6)$$

である。ここで  $V$  は塔頂からの蒸気量、 $L$  はデカンターから戻る液量、 $U_d$  はデカンターのホールドアップ、 $x_d$  はデカンターの液相組成である（添え字の  $d$  はデカンターでのそれぞれの量を表している）。また、 $\phi$  は蒸気量に対して第 I 液相側の戻る液量の割合を意味する。

前節と同じ条件で 2 液相領域では以上の物質収支式を適用して計算した留出曲線マップとバッチ蒸留 10 段の留出軌跡を **Figure 5-6** に示す。なお、 $U_d$  は仕込量の 0.1% として計算したが、図中、青色の破線は液液平衡の溶解度曲線である。



**Fig.5-6** Distillate curve map and trajectory curve of batch distillation for water(1)+PGME(2)+PGMEA(3) system

図からわかるように、2液相内での留出曲線マップから、Figure 5-4のような蒸留境界が消滅しており、バッチ蒸留の留出軌跡は、液液平衡の溶解度曲線に沿って進むため、溶解度曲線が蒸留境界のような振る舞いをとった。また、Figure 5-4と比べて、バッチ蒸留が溶解度曲線に沿って進むため、初留ではより水の濃度を高めて留出できることがわかる。このような留出軌跡の挙動は、留出曲線マップの解析からも予測可能であることから、2液相領域が存在する系のバッチ蒸留の検討に際しても、留出曲線マップが有用であることを確認した。

## 5.5 この章のまとめ

まず、理想溶液系（ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系）、アセトン+メタノール+水系、メタノール+エタノール+水系について、単蒸留の気相組成を計算して留出曲線マップを描き、バッチ蒸留での留出組成の時間変化の軌跡を重ねて図示した。これより、バッチ蒸留の検討にはレシジュアル曲線マップより、新たに提案した留出曲線マップのほうが適していることを示した。

つぎに水+PGME+PGMEA系の留出曲線マップとバッチ蒸留留出軌跡を描いて比較した。加えて、この系には2液相領域が存在するため、この領域で液液分離して第I液相（水が少ない相）を全量スチルに戻し、第II液相（水を多く含む相）を全量留出させる操作を取

り入れた留出曲線マップを描くことで、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、操作の定性的な情報を得ることができる。



## 第6章

# オンラインでのバッチ蒸留最適運転



## 6.1 はじめに

本章では、一般的な構造のバッチ蒸留塔について、実際のプラントで測定可能である温度と流量のみの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ことを検討した。すなわち、温度と流量の測定値から繰り返し加熱量を推定し、その都度最適な還流比を求めて運転時間を最短にする実用的な方法を示した。加えて、現実のプラントの代わりに仮想プラントを表現できるプラントシミュレータを用いてその有効性を確認した。

## 6.2 対象プラントと数式モデル

### 6.2.1 対象プラントとその運転

対象とするプラントとして、**Figure 6-1**のような工業的に使われる最も一般的な構造の棚段をもつバッチ蒸留塔を考える（コンデンサーを1段、スチルをN段とする）。

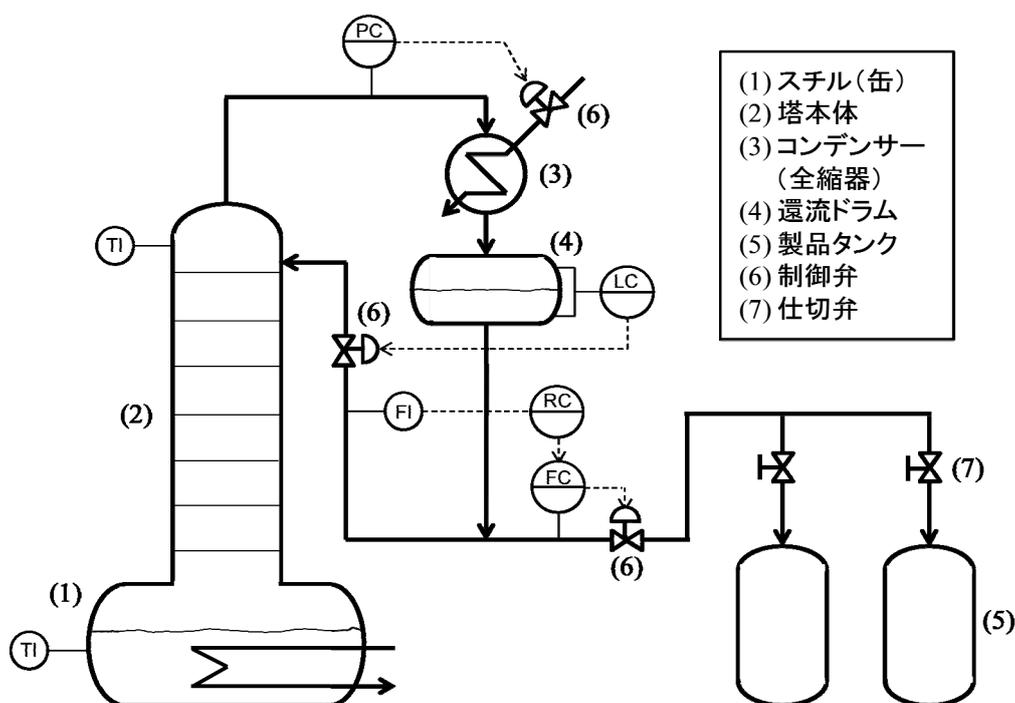


Fig. 6-1 Batch distillation tower

すなわち、スチルに液を仕込み、熱源で加熱して蒸発させる。塔頂からの蒸気はコンデンサー（全縮器）で液化して還流ドラムに受ける。塔頂の圧力は一定になるよう制御され、塔内の温度は塔頂とスチルに設置された温度計で測定される。

還流ドラムからの液はポンプで昇圧して還流と留出に分岐する。還流と留出のラインには流量計が設置されており、留出ラインの制御弁で流量制御がなされる。その流量制御器

の上位に比率設定器があって還流比が設定できる。還流ラインは還流ドラムの液面制御で制御弁が調整される。すなわち、塔頂蒸気の凝縮液は還流比で留出流量が決められ、残りの量が塔頂に戻されて還流することになる。留出液は仕切弁の付いたタンクに受ける。多成分を分離する場合には、2つ以上のタンクを用いて、それぞれの留出液を切り替えながら受ける操作を行う。今回は3成分系混合物の分離を取り扱い、2つの製品タンクとスチルの残液に分けることにした。

運転操作は具体的に以下のように行う。

#### (1) 全還流運転

液を仕込んだら加熱をはじめ、全還流運転をプラントが定常状態になるまで行う。定常状態は測定量が一定になった状態とする。

#### (2) 第1成分の留出

定常状態になったことを確認してから、留出を開始する。最も沸点が低い第1成分を受取るタンクの仕切弁を開き、比率制御器に還流比を設定して留出をはじめ。留出温度や積算の留出量を監視して、第1成分が取得できたタイミングで仕切弁を操作してタンク切り替えを行う。切り替えは第1成分と沸点が2番目に低い第2成分の組成が等しくなるタイミングとする。

#### (3) 第2成分の留出

タンク切り替えと同時に還流比を変更する。そのまま留出を続け、温度や積算の留出量を監視して、第2成分が取得できたら加熱を停止する。こちらも第2成分と最も沸点が高い第3成分の組成が等しくなったタイミングとする。第3成分はスチルの残液として得る。

### 6.2.2 数式モデル

使用するバッチ蒸留の数式モデルは、2.3節の厳密モデルを用いた。なお、コンデンサーと塔内各段の液相ホールドアップ量は一定とし、スチルの液相ホールドアップ量は時間変化するものとした。

なお、シミュレーションに必要な対象系のNRTLパラメータは3.2節に示したものをを用いた。

## 6.3 オフラインでの事前検討

### 6.3.1 還流比の操作方法

オンラインの最適運転の検討に先立って、オフラインで還流比の操作方法について検討した。理想溶液系（ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系）、非理想溶液系（メタノール+エタノール+水系）の2系について、3タイプの還流比操作を行って、操作時間を最短にする操作方法を検討した。

この後で検討するオンラインではスチルでの有効な加熱量が変化するものとして推定したが、事前検討ではこの加熱量は一定であるとした。

還流操作は工業的には一定で運転されているケースが多く、第1成分の留出開始時には

その組成も高く還流比をそれほど必要としない。しかし、蒸留が進むと低沸点成分の組成が下がってくるため、還流比を増やして精製を進める方法が有効である。

還流比を増やしていくもっとも簡単な方法は、還流比を一定の割合で上げることであるが、その変化率は検討する必要がある。また、留出組成を一定に保てるように還流比を操作すれば短時間に濃度の高い成分が得られることが予想される。しかし、工業的な運転では組成をリアルタイムに測定することは容易でない。そこで代わりに、通常測定されている塔頂温度を一定に保つように操作することを考える。3成分系では等沸点になる組成の組み合わせは多数存在する。しかし、バッチ蒸留では分離して取り出そうとしている成分の留出組成が高く、組成変化は連続的に一方向になるため、その成分の低下は温度の上昇として表すことができる。そのため適切な塔頂温度を設定し、温度が一定になるようにPI制御計算で還流比を求める方法を採用することとした。ただ、温度一定の調整は後半には設定温度との乖離が大きくなり、還流比は指数関数的に増加することになるため、上限を設けることにした。以上からつぎの3ケースを比較検討することにした。

- ・ 還流比一定 (Constant)
- ・ 還流比を直線的に増加させる (Ramp-up)
- ・ 塔頂温度で制御し、還流比に上限を設ける (Temp. Control)

留出の要件は、得られた留出液の組成と仕込量に対する収率とし、いずれもスペックした値以上得ることを条件とした。

### 6.3.2 最適化計算による検討

運転条件として、理論段数、スチル加熱量、仕込量、仕込組成を指定し、製品の第1成分と第2成分の組成と収率の条件をそれぞれスペックした。なお、組成や収率はモル分率である。

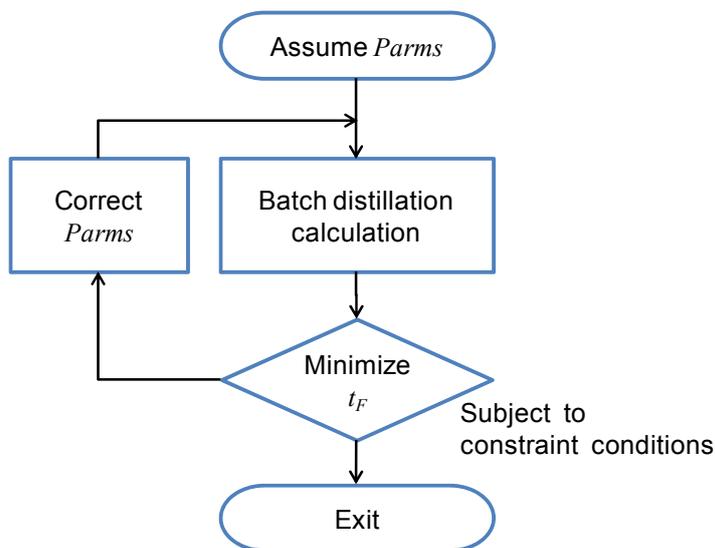
以上の問題設定で、これは制約条件付き非線形計画問題にあたり、以下のように定式化できる。

$$\begin{aligned} & \text{Minimize } t_F && (6-1) \\ & R \\ & \text{subject to Model Equations} \\ & x_D \geq x_D^* \\ & e_D \geq e_D^* \end{aligned}$$

ここで  $t_F$  は操作時間、 $R$  は還流比、 $x_D$  は留出組成、 $e_D$  は留出収率を表しており、\*付きはそれぞれスペックとした値である。

なお、直線的増加 (Ramp-up) でははじめの還流比 (初期還流比) と還流比の変化率を、塔頂温度制御 (Temp. Control) では基準となる還流比、設定温度、P動作のゲイン、還流比上限を与える必要がある。初期還流比や基準還流比、設定温度はケーススタディを行うとある程度決めることができる。そこで操作変数には直線的増加では変化率を、塔頂温度制御ではP動作のゲインと還流比上限値を選び、制約条件を満たしたうえで操作時間を最短にする最適化計算を行った。この手続きのブロック図を **Figure 6-2** に示した。図中で Rrate

は直線的増加の変化率を、Gain は P 動作のゲインを、Rlimit は還流比上限をそれぞれ表し、最適化計算での独立変数 *Parms* を意味している。



*Parms* : Parameters (Rrate, Gain, Rlimit)

Fig. 6-2 Block diagram of optimization

(1) 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系)

まず、ベンゼン+キシレン+p-キシレン系について運転条件を以下のように設定して検討した。なお、Antoine 定数とエンタルピーパラメータは Table 4-1 を使った。

- ・理論段数                    13 段
- ・スチル加熱量              985 MJ/h
- ・仕込量                      100 kmol
- ・仕込組成                    Benzene, Toluene, *p*-Xylene = 0.4, 0.3, 0.3

第 1 成分と第 2 成分の組成と収率の条件をそれぞれ以下のように設定した。

- ・第 1 成分組成              0.95 以上
- ・第 1 成分収率              0.93 以上
- ・第 2 成分組成              0.86 以上
- ・第 2 成分収率              0.87 以上

計算結果を Table 6-1 に示す。また、そのときの還流比の変化を Figure 6-3 に、留出組成変化を Figure 6-4 に、塔頂温度変化を Figure 6-5 に示した。塔頂温度を制御したケースでは還流比が指数関数的に増加しているが、第 1 成分と第 2 成分で様相は異なっている。切り替え後に第 2 成分を留出する場合には、まだ第 1 成分が残っており、温度を一定にする操作があまり効果を上げていないためと思われる。

Table 6-1 Calculation results of batch distillation  
(Benzene + Toluene + *p*-Xylene)

	Time [h]	Distilate [-]				Residual [-]	
		Benzene		Toluene		<i>p</i> -Xylene	
		Comp.	Yield	Comp.	Yield	Comp.	Yield
Constant	13.31	0.961	0.930	0.860	0.875	0.952	0.862
Ramp-up	10.17	0.950	0.939	0.860	0.870	0.962	0.851
Temp. Control	10.10	0.950	0.930	0.860	0.874	0.966	0.861

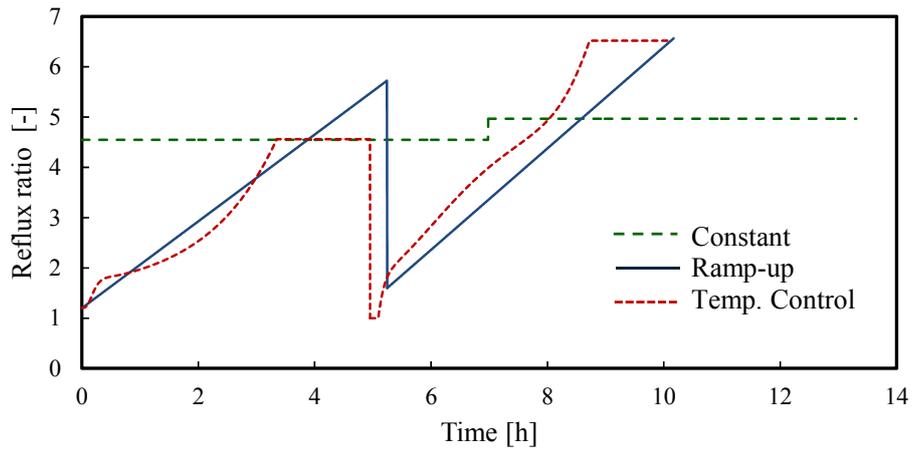


Fig. 6-3 Reflux ratio operation of batch distillation

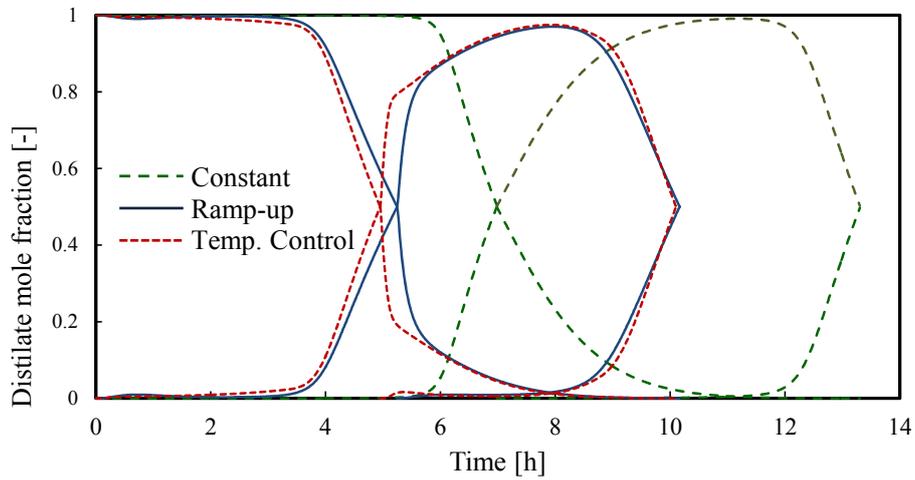


Fig. 6-4 Distillate component profile of batch distillation

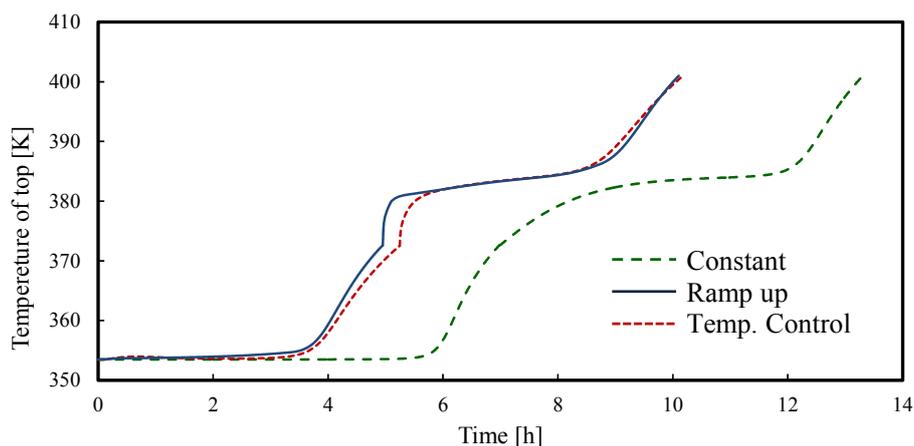


Fig. 6-5 Temperature profile of batch distillation

Table 6-1 より直線的増加、塔頂温度制御はともに還流比一定操作よりも約 24%の時間短縮をはかれることがわかった。また、直線的増加と塔頂温度制御では操作時間に大きな差はなかった。

## (2) 非理想溶液系（メタノール+エタノール+水系）

つぎに非理想溶液系のメタノール+エタノール+水系についても最適化の検討を、運転条件を以下のように設定して行った。なお、Antoine 定数、NRTL パラメータおよびエンタルピーパラメータは Tables 3-2, 3-7, 3-8, 4-3 を使った。

- ・理論段数 17 段
- ・スチル加熱量 985 MJ/h
- ・仕込量 100 kmol
- ・仕込組成 Methanol, Ethanol, Water = 0.5, 0.3, 0.2

第 1 成分と第 2 成分の組成と収率の条件をそれぞれ以下のように設定した。

- ・第 1 成分組成 0.95
- ・第 1 成分収率 0.94
- ・第 2 成分組成 0.786 以上
- ・第 2 成分収率 0.82 以上

Table 6-2 のように理想溶液系と同様の結果を得ることができた。還流比の変化を Figure 6-6 に、留出組成変化を Figure 6-7 に、塔頂温度変化を Figure 6-8 に示した。直線的増加の操作は還流比一定に対して約 31%の時間短縮がはかれた。このケースでは直線的増加と塔頂温度制御では塔頂温度制御のほうがやや操作時間が短かったが、大きな差とはならなかった。

この系では、エタノール+水系の非理想性が高く、水の組成が高まってくると共沸点に近づいて、Figures 6-7, 6-8 に見られるように急激に濃度変化や温度上昇が起こる。そこで、第 2 成分の留出打ち切りのタイミングが難しくなるため、急激に変化しはじめた直後で塔頂温度が 352.15K (79.0°C) になった時点で終了とした。

また、第 1 成分の留出条件（すなわち缶残の組成）で、採取できる第 2 成分の組成が決まってしまうため、第 2 成分で還流比をいくら上げても第 2 成分の組成の向上には限界があることもわかった。

Table 6-2 Calculation results of batch distillation  
(Methanol + Ethanol + Water)

	Time [h]	Distilate [-]				Residual [-]	
		Methanol		Ethanol		Water	
		Comp.	Yield	Comp.	Yield	Comp.	Yield
Constant	37.14	0.929	0.930	0.780	0.889	1.000	0.739
Ramp-up	24.15	0.920	0.944	0.780	0.876	1.000	0.723
Temp. Control	25.79	0.920	0.936	0.800	0.876	1.000	0.734

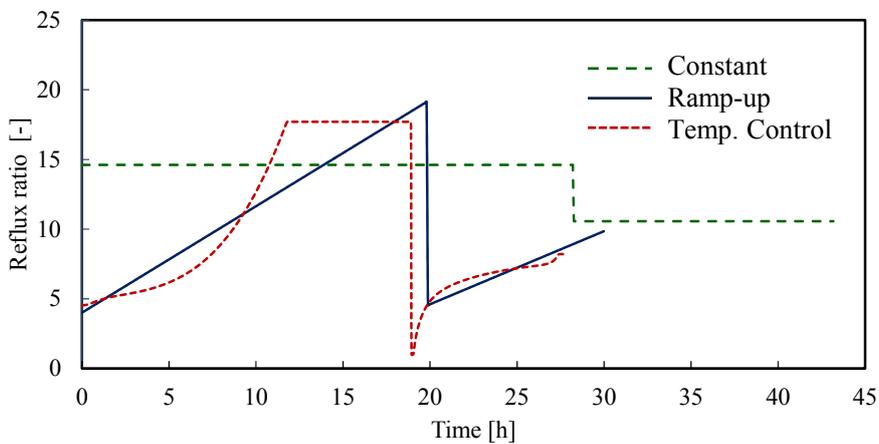


Fig. 6-6 Reflux ratio operation of batch distillation

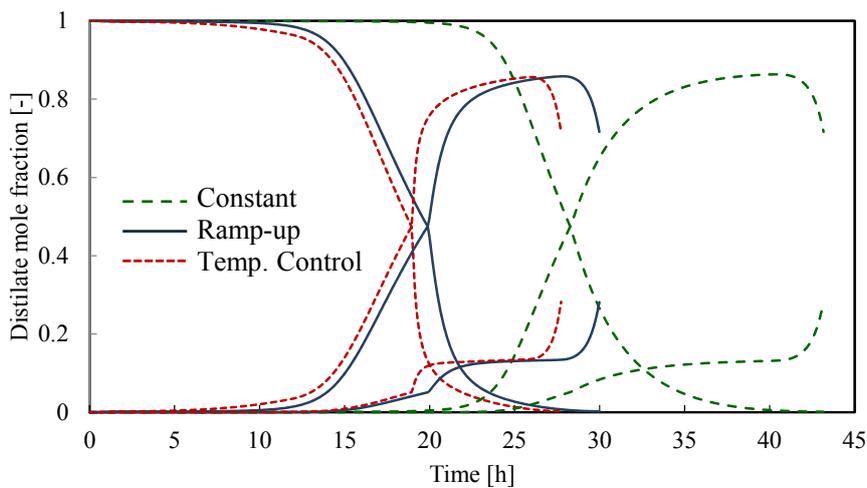


Fig. 6-7 Distillate component profile of batch distillation

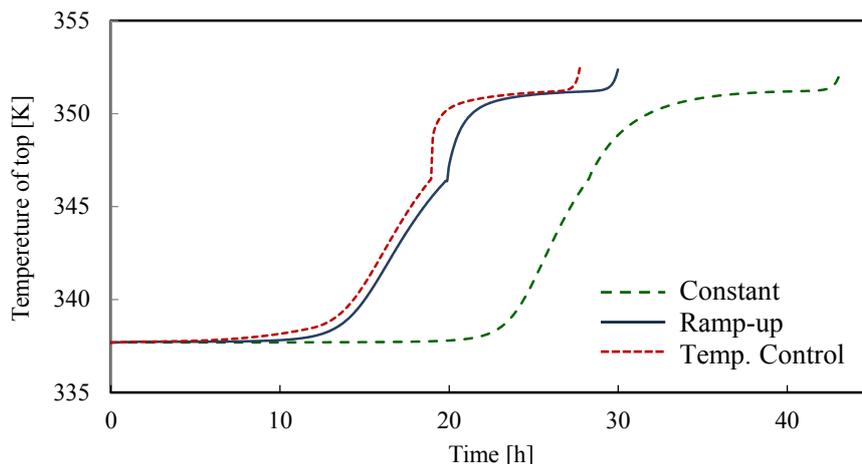


Fig. 6-8 Temperature profile of batch distillation

以上から、還流比一定 (Constant) に比べて直線的増加 (Ramp-up) と塔頂温度制御 (Temp. Control) は時間を大幅に短縮することができた。また、直線的増加と塔頂温度制御では操作時間に大きな差はなかった。指定や操作する変数を考えるとその数が少なく、時間も十分短縮できる直線的に還流比を増加させる方法が、工業的により適していると言える。

なお、今回のスペック条件では多くの時間短縮がはかれたが、組成や収率のスペックの与え方に依存してくるため、条件ごとにこのような計算を行って、どの程度時間短縮できるか検討が必要である。

## 6.4 オンライン最適運転

### 6.4.1 最適運転の手続き

これまでの検討で、還流操作は還流比を直線的に増加させればよいことがわかったことから、つぎにプラントにオンライン接続して、リアルタイムで調節しながら運転を最適化することを試みた。

バッチ蒸留計算では加熱量  $Q_r$  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推定して実プラントを運転することを考える。Figure 6-9 にこの手続きのブロック図を示した。このループを短時間ごとに繰り返して逐次還流比を変更しながら運転する。

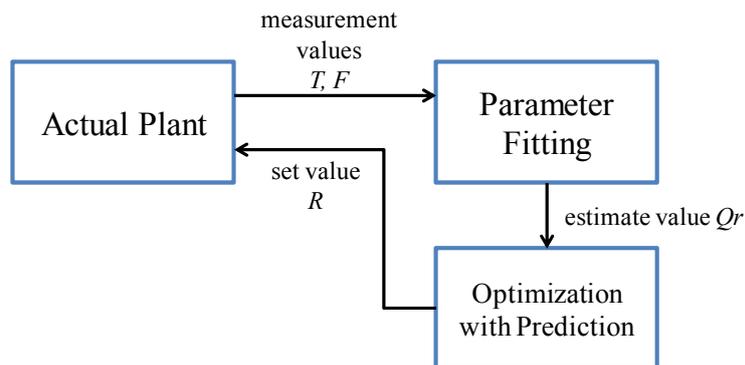
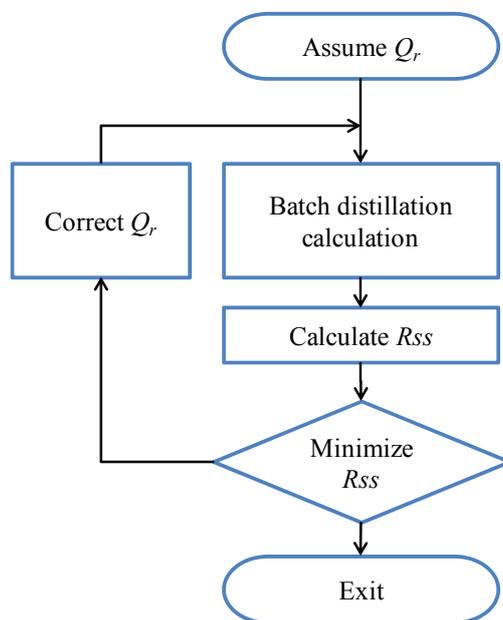


Fig. 6-9 Block diagram of operational policy

(a) 加熱量の推定

Figure 6-10 に示すように、まず実プラントから測定されている塔頂およびスチルの温度と留出積算流量を取得し、これに当てはまるように加熱量  $Q_r$  を推定する。

つぎに加熱量  $Q_r$  を仮定してバッチ蒸留計算を行うとその時点での状態量（温度、組成、スチルのホールドアップ量、留出量など）が計算できる。塔内温度と留出積算流量の計算値と測定値との残差平方和が最小となるように最小 2 乗法計算を行って加熱量  $Q_r$  を推定する。



$R_{ss}$  : Residual sum of squares of measured and calculated values

Fig. 6-10 Block diagram of estimation of reboiler duty  $Q_r$

(b) 予測計算を用いた還流比決定

推定した加熱量  $Q_r$  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  $R$  の変化率を決定する。その変化率にこの 1 ループ分の時間を掛け合わせ、前回還流比に加えてつぎの還流比を求める。つまり、

$$(\text{つぎの還流比}) = (\text{現在の還流比}) + (\text{還流比の変化率}) \times (\text{1 ループ分の時間})$$

で計算する。

なお、このバッチ蒸留計算に使用するモデルは 6.3 節で構築したモデルと同じものである。また、事前に実プラントを全還流運転して温度分布のデータを得ておき、定常状態モデルを使って理論段数とホールドアップ量を調整しておく必要がある。

#### 6.4.2 プラントシミュレータを用いた検証

以上の操作方法の有効性を確認するために、実プラントの代わりに、プラントシミュレータ Visual Modeler（オメガシミュレーション製）上に構築した仮想プラントを使って検証した。Visual Modeler の蒸留塔モデルは空の状態から運転することができ、実プラントと同様に計測器や制御器を設置して、運転を再現することができる。

Figure 6-11 に構築したモデルを示した。取得するデータは塔頂温度 (TI101)、スチル温度 (TI110)、留出流量 (FI102) の 3 ヶ所であり、設定するのは還流比 (RR) である。

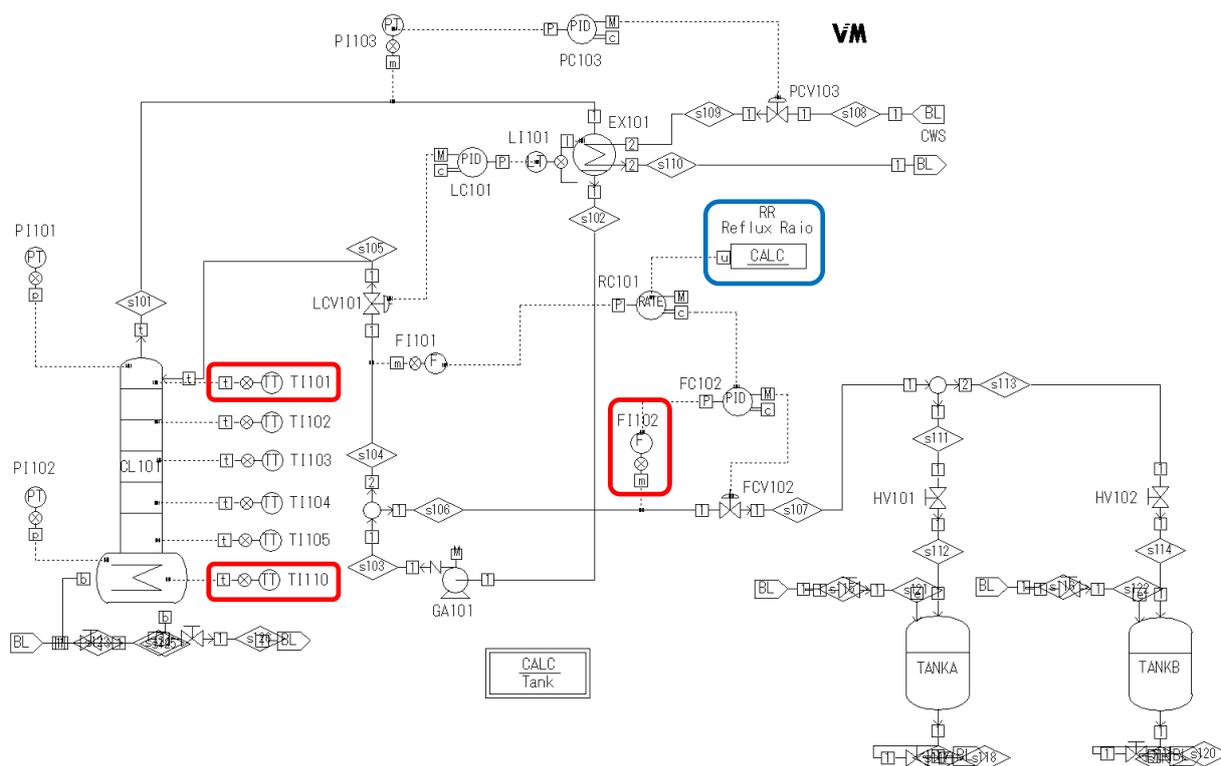


Fig. 6-11 Batch distillation model on Visual Modeler

全還流運転で定常状態に到達したら、その時点から還流比を設定した運転を行う。なお、還流量は液面制御で決まり、還流量に対する比率制御で留出流量をカスケード制御する。塔頂は常圧 (101.3 kPa) になるように制御されている。

(1) 理想溶液系 (ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系)

ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系を対象とし、仕込量、仕込組成は以下のように事前検討と同一とした。

- ・仕込量 100 kmol
- ・仕込組成 Benzene, Toluene, *p*-Xylene = 0.4, 0.3, 0.3

第1成分と第2成分の組成と収率の条件も同様にそれぞれ以下のように設定した。

- ・第1成分 組成 0.95 以上、収率 0.93 以上
- ・第2成分 組成 0.86 以上、収率 0.87 以上

まず、還流比一定の運転を行った。制約条件を満たすように還流比を変更したケーススタディを行って、還流比は事前検討と同様な値である、第1成分の留出では4.6、第2成分の留出では5.0とした。この結果、運転時間は全体で13.4 hを要した。

つぎに0.2 hおきに加熱量を推定し、還流比を設定しなおして運転した。計算の間隔は小さくするのが望ましいと考えているが、加熱量の推定と還流比の予測計算にあわせて数分程度かかるため、計算間隔は0.2 hとした。Table 6-3、Figure 6-12 にシミュレーション結果を示した。運転時間は10.2 hになり、還流比一定の場合に比べておよそ24%短縮できた。第1成分と第2成分のそれぞれのタンクには3.15 kg、2.80 kg 取得でき、組成と収率はTable 6-2 に示したとおりスペックを十分満たした。

Table 6-3 Simulation results of online optimal operation  
(Benzene + Toluene + *p*-Xylene)

	Time [h]	Benzene			Toluene		
		Weight [kg]	Comp. [-]	Yield [-]	Weight [kg]	Comp. [-]	Yield [-]
Spec			>0.95	>0.93		>0.86	>0.87
Constant	13.4	3.08	0.960	0.941	2.79	0.862	0.876
Ramp-up	10.2	3.15	0.950	0.944	2.80	0.861	0.872

オフラインの事前検討では加熱量を一定として各成分で最適な還流比の変化率を求め、その変化率一定で操作したが、オンラインの検討では加熱量を0.2hおきに推定し、それに応じた最適な還流比の変化率を求め、前回の還流比に0.2h分の変化量を加えて設定し直した。そのためにFigure 6-12の還流比は階段状に変化している。これは還流比をリアルタイムでその都度調整した結果であり、より現実に即した操作になっており、推定した加熱量は948~1029 MJ/hの間で変化した。今回のシミュレーションでは外気温の影響などは組み込んでおらず、現実のプラントではさらに多くの外乱が加わるため有効加熱量に変化するものと思われ、この本法が有効であると考えられる。

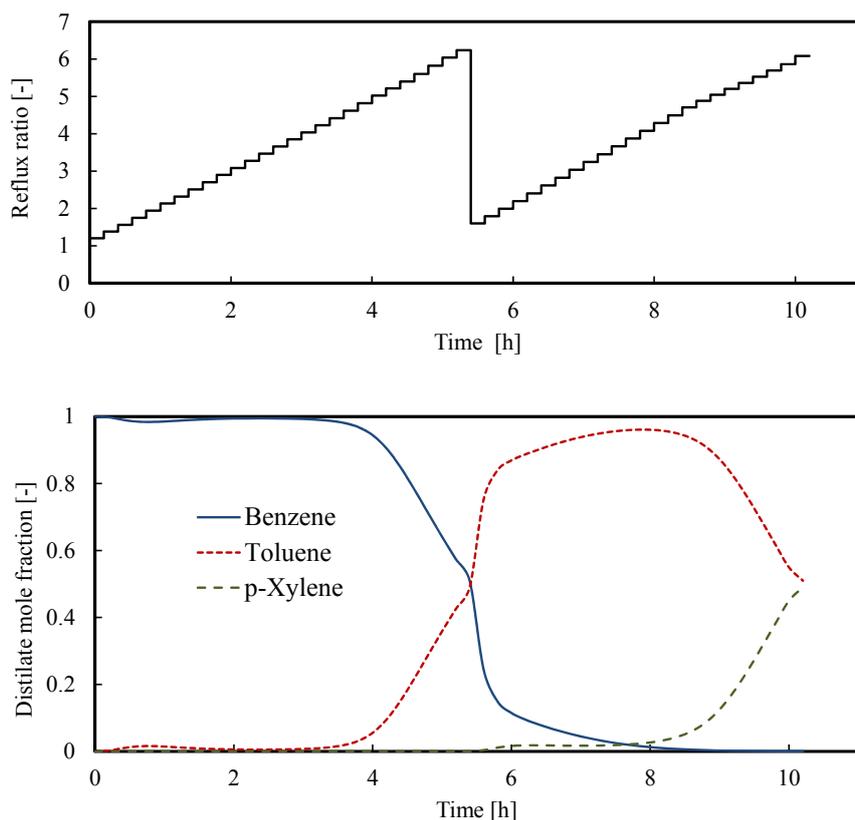


Fig. 6-12 Simulation result of online optimal operation  
(benzene + toluene + *p*-xylene)

(2) 非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系)

メタノール+エタノール+水系についても同様に検証した。仕込量、仕込組成は以下のように事前検討と同一とした。

- ・ 仕込量                   100 kmol
- ・ 仕込組成               Methanol, Ethanol, Water = 0.5, 0.3, 0.2

第1成分と第2成分の組成と収率の条件も同様にそれぞれ以下のように設定した。

- ・ 第1成分 組成 0.95 以上、収率 0.94 以上
- ・ 第2成分 組成 0.786 以上、収率 0.82 以上

なお、第2成分の留出打ち切りのタイミングは、塔頂温度が 351.65K (78.5℃) になった時点とした。

まず還流比一定の運転を行った。事前検討の結果から、第1成分の留出では 14.6、第2成分の留出では 10.6 としたところ、運転時間は全体で 42.3 h を要した。

つぎに 1 h おきに加熱量を推定し、最適な還流比を求めて設定しなおして運転した。シミュレーション結果は **Table 6-4**、**Figure 6-13** に示したようになり、運転時間は 30.0 h で還流比一定の場合に比べておよそ 29%短縮できた。第1成分と第2成分のそれぞれのタンクには 1.63kg、1.29kg 得られ、組成と収率は **Table 6-4** に示したとおりスペックを満たした。

Table 6-4 Simulation result of online optimal operation  
(methanol + ethanol + water)

	Time [h]	Methanol			Ethanol		
		Weight [kg]	Comp. [-]	Yield [-]	Weight [kg]	Comp. [-]	Yield [-]
Spec			>0.95	>0.94		>0.786	>0.82
Constant	42.3	1.62	0.954	0.951	1.30	0.791	0.828
Ramp-up	30.0	1.63	0.954	0.956	1.29	0.791	0.824

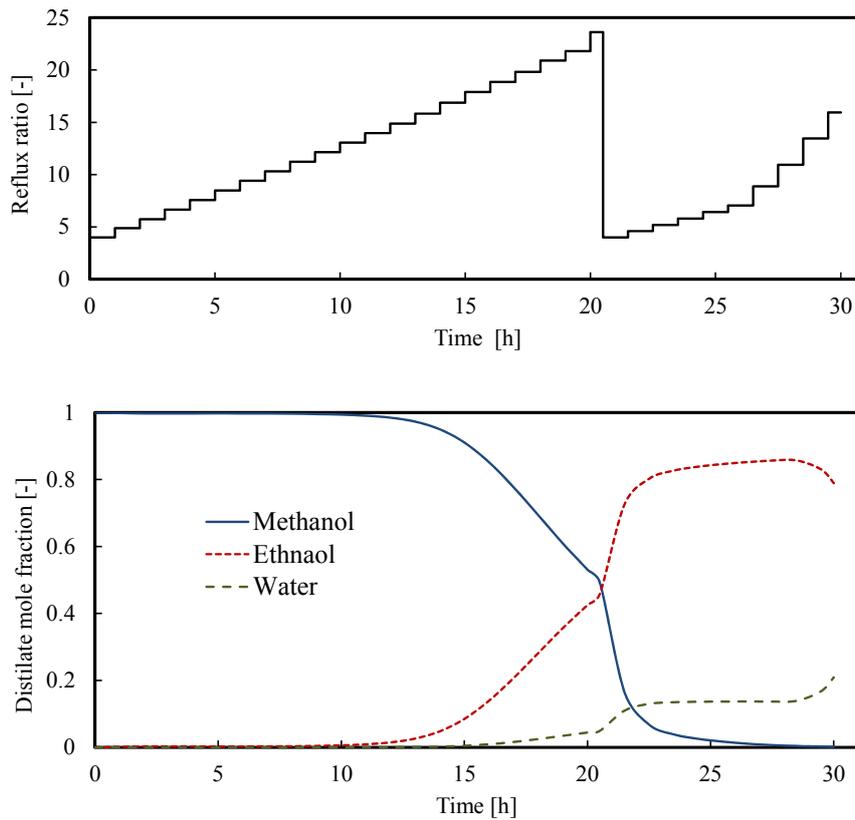


Fig. 6-13 Simulation result of online optimal operation  
(methanol + ethanol + water)

## 6.5 この章のまとめ

3成分系を分離するバッチ蒸留塔を対象に、実プラントから通常計測されている塔頂温度、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短縮する最も適切な還流比を計算して、実プラントに繰り返し設定して運転する方法を提案した。事前に還流比の操作方法を検討し、一定の変化率で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がわかった。こ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て検証を行い、その有効性を確認することができた。

なお、バッチ蒸留では、製品の切り替えのタイミングで一部をオフスペックとして取り出すことも行われるが、今回の検討では操作をより単純化して検討するために省いた。オフスペックを取り出す場合でも、本方法はそのまま適用することができる。

## 第 7 章

## 結 論



## 結論

蒸留は混合物から沸点の違いを利用して分離する操作で工業的にも広く用いられている。大規模な連続プラントでは連続蒸留によるが、溶剤回収など処理量が多くないケースなどにバッチ蒸留が広く用いられている。連続蒸留塔と違い、工業的にはその都度設備が用意されるわけではなく、段数や塔径が決まっている既設のバッチ蒸留塔を使って、制約のある中で処理される。その運転操作は経験に頼るなど手探りであることが多く、あらかじめ運転指針を与えることができれば、より合理的に運転が可能である。

本論文は、この多成分系バッチ蒸留について、工業的に有益な運転指針を与える方法論を提示することを目的に行った。第 2 章と第 3 章を基礎編とし、第 4 章、第 5 章、第 6 章を応用編とした。

第 2 章では、第 3 章以降の検討に共通に使う数式モデルとその解法を示した。基礎式から出発して単蒸留とバッチ蒸留のダイナミックなプロセスモデル、気液平衡、液液平衡、エンタルピーの物性モデル、そしてパラメータ推定に関して、である。これらの解法には方程式解法ソフト EQUATRAN-G を使用して効率化をはかった。

第 3 章では、気液平衡と液液平衡に着目して、測定実験から NRTL パラメータを決定した。第 4 章から第 6 章の蒸留計算の検討に NRTL パラメータが必要となるが、その決定は自動気液平衡測定装置を用いて必要な沸点データを測定することにより、より簡便に短時間で行うことができた。

なお、理想溶液系として扱われるエチルベンゼン+*p*-キシレン系についても測定を行い、NRTL パラメータを決定した。蒸留計算のケーススタディで、条件によっては塔中段で理想溶液からずれがあることがわかったが、分離性能を表す塔頂、塔底組成にほとんど違いはなかった。また、液液平衡計算には気液平衡で決定した NRTL パラメータが使えないと言われており、2 液相領域が存在する 3 成分系、アルコール+水+溶媒系で溶解度とタイラインから NRTL パラメータを決定した。決定したパラメータから液液平衡の再現計算を行ったところ、ある程度再現できるものの、NRTL 式による液液平衡の表現は十分でない場合があった。

さて、バッチ蒸留を行うときに、混合物に含まれる成分や組成が不明なケースがある。第 4 章では、比較的容易に実験が可能な単蒸留実験を行って、温度と留出量のみの変化を測定してバッチ蒸留の推定が行えることを示した。実験は 3 成分系の理想溶液系（ベンゼン+トルエン+*p*-キシレン系）、非理想溶液系（メタノール+エタノール+水系）を対象とした。すべての成分の初期組成、あるいは 1 成分のみの物性パラメータが不明なケースは、工業的に利用可能な数%程度の精度でバッチ蒸留の推定ができた。すべての成分の初期組成および 1 成分のみの物性パラメータが不明なケースでは、理想溶液系については精度が下がるが推定可能なことがわかったが、非理想溶液系では精度が期待できないため検討を見送った。

第 5 章では、レジジュアル曲線マップを応用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。連続蒸留での分離特性はレジジュアル曲線

マップで議論されるが、バッチ蒸留では留出曲線マップで行うことが望ましく、とくに非理想溶液系や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示した。

第6章では、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。通常、工業的にはその連続変化の複雑さから還流比を一定にして運転されるケースが多いが、各成分の留出の初期では還流比は小さくてよく、次第に増やすと時間が短縮できることが容易に予測できる。数式モデルを使って未知な有効加熱量を予測し、それに応じた還流比を設定することで時間短縮をはかることを検討した。すなわち、プラントで測定されている塔内温度と留出流量をオンラインで得て、加熱量の推定計算と最適な還流比の計算を短時間で繰り返すことにより、還流比を逐次設定し直して、時間短縮をはかった。今回は実装置に適用する代わりにプラントシミュレータに適用して、その有効性を示すことができた。この方法をシステムとして装置に組み込めば、最適運転を自動化することができ、運転時間を大幅短縮可能である。

以上、多成分系のバッチ蒸留の運転について、実装置に応用できる、工業的に実用的な方法論を提示した。これらの方法論が実際のプラント操作に活用されることが期待される。

# 付 録

EQAUTRAN-G ソーステキスト



## 付録 EQUATRAN-G ソーステキスト

ここに本論文で使用した以下の代表的な3種のEQUATRAN-G ソーステキストを収録した。

- ・単蒸留による組成の推定
- ・留出曲線マップ
- ・バッチ蒸留計算

### A.1 単蒸留による組成の推定

```
1: /* 単蒸留による組成の推定 非理想溶液系 (メタノール+エタノール+水系) */
2:
3: GLOBAL N, M /* データ点数 N:温度 M:留出量 */
4:
5: FUNCTION H_val( TC, x, y: h, H )
6:   VAR x(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
7:   , y(3) "気相組成 (モル分率) [-]"
8:   , TC "温度 [°C]"
9:   , h "液相エンタルピー [kJ/kmol]"
10:  , H "気相エンタルピー [kJ/kmol]"
11:  , hi(3)
12:  , Hi(3)
13:  VAR a(3)=(-3.8788E+03, -6.1148E+03, -1.3690E+04)
14:  , b(3)=( 6.1571E+00, 1.0844E+01, 7.2419E+01)
15:  , c(3)=( 1.5941E-01, 2.1163E-01, 1.7593E-02)
16:  VAR A(3)=( 4.0432E+04, 4.3170E+04, 4.4828E+04)
17:  , B(3)=( 2.1549E+01, 3.2042E+01, 2.8899E+01)
18:  , C(3)=( 3.9518E-02, 7.0301E-02, 6.8061E-03)
19:  h = SUM( hi*x )
20:  hi = a + b*T + c*T^2
21:  H = SUM( Hi*y )
22:  Hi = A + B*T + C*T^2
23:  T = TC + 273.15
24: END
25:
26: /* NRTL 式 */
27: MACRO NRTL
28:   VAR G(3,3) "パラメータ Gij " ..
29:   , sgk(3) "変数 Σ (Gij xi) " ..
30:   , sgl(3) "変数 Σ (tauij Gij xi) "
31:
32:   G = EXP( -alpha * tau )
33:   sgk(1) = SUM( G(,1) * x )
34:   sgk(2) = SUM( G(,2) * x )
35:   sgk(3) = SUM( G(,3) * x )
36:   sgl(1) = SUM( tau(,1) * G(,1) * x )
37:   sgl(2) = SUM( tau(,2) * G(,2) * x )
38:   sgl(3) = SUM( tau(,3) * G(,3) * x )
39:   LOGE(g) = SUM( tau(,i) * G(,i) * x ) / SUM( G(,i) * x ) ..
40:   + SUM( x * G(i,) / sgk * ( tau(i,) - sgl/sgk ) )
41: END NRTL
42:
43: FUNCTION BOILPT( P, x; y, TC )
```

```

44: GLOBAL VAR tau(3,3) "NRTL パラメータ  $\tau_{ij}$  [-]" ..
45:     , alpha(3,3) "NRTL パラメータ  $\alpha_{ij}$  [-]"
46:
47:     VAR P "圧力 [kPa]"
48:     , x(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
49:     , y(3) "気相組成 (モル分率) [-]"
50:     , p(3) "蒸気圧 [kPa]"
51:     , g(3) "活量係数( $\gamma$ ) [-]"
52:     , T "温度 [K]"
53:     , TC "温度 [°C]"
54:     , R=8.31447 "気体定数 [J/K/mol]"
55:     , gij_gjj(3,3)
56:
57:     P * y = g * p * x
58:     T = TC + 273.15
59:
60: /* Antoine 式 kPa-K */
61:     VAR A(3) = ( 7.40344, 7.25298, 7.19611 )
62:     , B(3) = ( 1691.68, 1598.95, 1730.63 )
63:     , C(3) = ( -24.29, -46.71, -39.72 )
64:     LOG10(p) = A - B/(T+C)
65:
66: /* NRTL 式 */
67:     alpha = ( 1.0, 0.3, 0.3 ) ..
68:             ( 0.3, 1.0, 0.3 ) ..
69:             ( 0.3, 0.3, 1.0 )
70:     gij_gjj = ( 0.0, -662.0, -1191.1 ) ..
71:              ( 568.7, 0.0, -183.9 ) ..
72:              ( 3703.8, 5055.8, 0.0 )
73:     tau = gij_gjj/(R*T)
74:     CALL NRTL( i=1, x=x, g=g(1) )
75:     CALL NRTL( i=2, x=x, g=g(2) )
76:     CALL NRTL( i=3, x=x, g=g(3) )
77:
78:     eq: SUM( y ) = 1
79:     RESET T # 340[270,420] BY eq
80:     END
81:
82:     FUNCTION SDIST( tm, Tm, tmD, Dm, x_in, QR, phi, Theat, U0, P, tend; Tc, Te, Dc, De )
83:     VAR ..
84:     V "蒸気流量 [kmol/h]"
85:     , U "液ホールドアップ [kmol/h]"
86:     , x(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
87:     , y(3) "気相組成 (モル分率) [-]"
88:     , T "温度 [°C]"
89:     , P "圧力 [kPa]"
90:     , h "液相エンタルピー [kJ/kmol]"
91:     , H "気相エンタルピー [kJ/kmol]"
92:     , Q "加熱量 [kJ/h]"
93:     , D "留出量 [kg]"
94:     , Mw(3) = ( 32.042, 46.069, 18.015 ) "分子量 [kg/kmol]"
95:
96:     VAR tm(N) "測定時刻 [h]"
97:     , tmD(M) "測定時刻 [h]"
98:     , Tm(N) "温度 (測定値) [°C]"
99:     , Tc(N) "温度 (推算値) [°C]"

```

```

100:      ,Te(N)    "温度誤差      [°C]"
101:      ,Dm(M)    "留出量 (測定値) [kg]"
102:      ,Dc(M)    "留出量 (推定値) [kg]"
103:      ,De(M)    "留出量誤差    [kg]"
104:      ,x_in(3)  "仕込液モル分率  [-]"
105:      ,t        "時間          [h]"
106:
107:      U' = - V
108:      U*x' + x*U' = - V*y
109:      U*DERIV(h,0) + h*U' = - V*H + Q
110:      BOILPT( P, x, y, T )
111:      H_val( T, x, y, h, H )
112:      D' = SUM(V*y*Mw)*1000
113:      Q = QR * phi * (Theat-T)
114:
115:      /* 操作条件 */
116:      x # x_in
117:      U # U0/1000
118:      D # 0
119:
120:      Tc#0
121:      Dc#0
122:      CHANGE(Tc#T) ON (t>tm)
123:      CHANGE(Dc#D) ON (t>tmD)
124:      Te = (Tc-Tm)/Tc
125:      De = (Dc-Dm)/Dc
126:
127:      /* 積分計算の指定 */
128:      INTEGRAL t[0.0,tend] STEP 0.0001 BREAK Uend
129:      Uend = U < 0.0001
130:
131:      END
132:
133:      VAR tm(N)    "測定時刻 [h]"
134:      , tmd(N)    "測定時刻 [h]"
135:      , tmD(M)    "測定時刻 [h]"
136:      , tmDd(M)   "測定時刻 [h]"
137:      , Tm(N)    "温度 (測定値) [°C]"
138:      , Tc(N)    "温度 (推算値) [°C]"
139:      , Te(N)    "温度誤差      [°C]"
140:      , Dm(M)    "留出量 (測定値) [kg]"
141:      , Dc(M)    "留出量 (推定値) [kg]"
142:      , De(M)    "留出量誤差    [kg]"
143:      , SSR      "残差平方和"
144:      , tdist    "留出開始時刻  [h]"
145:      , QR       "加熱量        [kJ/h]"
146:      , P        "圧力          [kPa]"
147:      , x0(3)    "仕込液モル分率  [-]"
148:      , U0       "仕込液総モル量 [kmol]"
149:      , u0(3)    "仕込液モル量   [kmol]"
150:      , W0       "仕込液総重量   [kg]"
151:      , w0(3)    "仕込液重量     [kg]"
152:      , Mw(3) = ( 32.042, 46.069, 18.015 ) "分子量 [kg/kmol]"
153:      , phi      "加熱効率      [-]"
154:      , Theat    "ヒータ温度    [°C]"
155:

```

```

156: SDIST( tmd, Tm, tmDd, Dm, x0, QR, phi, Theat, U0, P, tend, Tc, Te, Dc, De )
157: FIND( x0(1)#0.25[0, 0.5], x0(2)#0.25[0, 0.5], phi#0.025[0.01, 0.04], ..
158:       Theat#125[100, 150] ) LEAST( Te, De ) UNTIL 0.01%
159:
160: SSR = SUM(Te^2)+SUM(De^2)
161:
162: SUM(x0) = 1
163: u0 = U0*x0
164: w0 = u0*Mw
165: W0 = SUM( w0 )
166:
167: /* 入力の指定 */
168: INPUT QR, P, U0; tend=2.0
169: INPUT tm, Tm, tmD, Dm, tdist
170: tmd = tm -tdist
171: tmDd = tmD-tdist
172:
173: /* 出力の指定 */
174: OUTPUT tmd, Tc, Te, tmDd, Dc, De, phi, Theat, u0, W0, w0, x0, SSR

```

---

## A.2 留出曲線マップ

```

1: /* 留出曲線マップ (ベンゼン+トルエン+p-キシレン系) */
2:
3: FUNCTION BOILPT( P, x; y, T )
4:   VAR P "圧力 [kPa]"
5:       , x(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
6:       , y(3) "気相組成 (モル分率) [-]"
7:       , p(3) "蒸気圧 [kPa]"
8:       , T "温度 [K]"
9:
10:   P * y = p * x
11:
12:   /* Antoine 式 kPa-K */
13:   VAR A(3) = ( 6.03045, 6.07944, 6.13468 )
14:       , B(3) = ( 1211.03, 1344.80, 1462.27 )
15:       , C(3) = ( -52.36, -53.668, -58.045 )
16:   LOG10(p) = A - B/(T+C)
17:
18:   eq: SUM( y ) = 1
19:   RESET T # 370[270, 470] BY eq
20:   END
21:
22:   VAR ..
23:   U "液ホールドアップ [kmol/h]"
24:   , xu(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
25:   , xd(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
26:   , yu(3) "気相組成 (モル分率) [-]"
27:   , yd(3) "気相組成 (モル分率) [-]"
28:   , P "圧力 [kPa]"
29:   , x_in(3) "液相組成 (モル分率) [-]"
30:
31:   U*xu' = xu - yu
32:   U*xd' = yd - xd

```

```

33:    BOILPT( P, xu, yu, Tu )
34:    BOILPT( P, xd, yd, Td )
35:
36:    xu # x_in;  xd # x_in;  SUM(x_in) = 1
37:
38:    /* 積分計算の指定 */
39:    INTEGRAL U[1,0.0000001] STEP st BY RKV
40:    dx1 = 0.005/xu' (1)
41:    dx2 = 0.005/xu' (2)
42:    dx = SQRT(dx1^2+dx2^2)/r
43:    r = 10
44:    st = 0.01 WHEN dx > 0.01
45:        = dx  WHEN dx <= 0.01
46:
47:    /* 入力の指定 */
48:    INPUT  x_in(1), x_in(3)
49:    P = 101.3
50:
51:    /* 出力の指定 */
52:    OUTPUT xu(1), xu(2), xu(3), xd(1), xd(2), xd(3), ...
53:          yu(1), yu(2), yu(3), yd(1), yd(2), yd(3) STEP 0.0000001

```

---

### A.3 バッチ蒸留計算

```

1:    /* バッチ蒸留計算 */
2:
3:    FUNCTION H_val( TC, x, y; h, H )
4:        VAR x(3)      "液相組成 (モル分率) [-]"
5:        , y(3)      "気相組成 (モル分率) [-]"
6:        , TC        "温度 [°C]"
7:        , h         "液相エンタルピー [kJ/kmol]"
8:        , H         "気相エンタルピー [kJ/kmol]"
9:        , hi(3)
10:       , Hi(3)
11:
12:       VAR a(3)=(-4.8920E+01, -5.7186E+01, -6.4973E+01)
13:       , b(3)=(-2.0429E-02, -1.0261E-02, -3.3894E-03)
14:       , c(3)=( 2.5828E-04, 2.7551E-04, 2.9794E-04)
15:       VAR A(3)=(-1.1333E+01, -1.5511E+01, -1.8942E+01)
16:       , B(3)=( 5.3727E-03, 1.4427E-02, 1.9792E-02)
17:       , C(3)=( 1.3222E-04, 1.5508E-04, 1.8142E-04)
18:       h = SUM( hi*x )*1000
19:       hi = a + b*T + c*T^2
20:       H = SUM( Hi*y )*1000
21:       Hi = A + B*T + C*T^2
22:       T = TC + 273.15
23:    END
24:
25:    FUNCTION BOILPT( P, x; y, TC )
26:        VAR P      "圧力 [kPa]"
27:        , x(3)    "液相組成 (モル分率) [-]"
28:        , y(3)    "気相組成 (モル分率) [-]"
29:        , p(3)    "蒸気圧 [kPa]"
30:        , pPa(3) "蒸気圧 [Pa]"

```

```

31:          ,TC    "温度    [°C]"
32:
33:    P * y = p * x
34:
35:  /* Antoine 式 kPa-K */
36:    VAR  A(3) = ( 6.03045, 6.07944, 6.13468 )
37:          ,B(3) = ( 1211.03, 1344.80, 1462.27 )
38:          ,C(3) = ( -52.36, -53.668, -58.045 )
39:    LOG10(p) = A - B/(T+C)
40:    T = TC + 273.15
41:
42:  eq: SUM( y ) = 1
43:    RESET TC # 100[0,200] BY eq
44:  END
45:
46:  LOCAL  N = 13  /* 段数 */
47:
48:  GLOBAL VAR  ..
49:    L(N)    "下降液量    [kmol/h]"
50:    ,V(N)   "上昇蒸気量    [kmol/h]"
51:    ,U(N)   "液相ホールドアップ [kmol]"
52:    ,x(N,3) "液相組成 (モル分率) [-]"
53:    ,y(N,3) "気相組成 (モル分率) [-]"
54:    ,T(N)   "温度    [°C]"
55:    ,P(N)   "圧力    [kPa]"
56:    ,h(N)   "液相エンタルピー [kJ/kmol]"
57:    ,H(N)   "気相エンタルピー [kJ/kmol]"
58:    ,QC     "コンデンサ除熱量 [kJ/h]"
59:    ,QR     "スチル加熱量    [kJ/h]"
60:    ,tini   "開始時間    [h]"
61:    ,xini(N,3) "開始時液相組成 [-]"
62:    ,Dacini(3) "開始時積算留出量 [kmol]"
63:    ,Rini   "開始還流比    [-]"
64:    ,UNini  "開始時ボトムホールドアップ [kmol]"
65:    ,D      "留出量    [kmol/h]"
66:    ,MW(3) = ( 78.114, 92.141, 106.167 ) "分子量"
67:
68:  VAR  R      "還流比    [-]"
69:    ,t      "時間    [h]"
70:    ,Dac(3) "積算成分留出量 [kmol]"
71:    ,sDac   "積算留出量    [kmol]"
72:    ,wDac   "積算留出量    [t]"
73:    ,xDac(3) "積算液モル分率 [-]"
74:
75:  MACRO COND /* コンデンサまわり */
76:    -D - L(1) + V(2) = 0
77:    U(1)*x'(1) = -(D+L(1))*x(1) + V(2)*y(2)
78:    U(1)*DERIV(h(1),0) = -(D+L(1))*h(1) + V(2)*H(2) - QC
79:    BOILPT( P(1), y(2), y(1), T1 ); T(1)=T1-2.0
80:    H_val( T(1), x(1), y(1), h(1), H(1) )
81:  END COND
82:
83:  MACRO TRAY /* 第 j 段まわり */
84:    L(j_1) - V(j) - L(j) + V(j1) = 0
85:    U(j)*x'(j) = L(j_1)*x(j_1) - V(j)*y(j) - L(j)*x(j) + V(j1)*y(j1)
86:    U(j)*DERIV(h(j),0) = L(j_1)*h(j_1) - V(j)*H(j) - L(j)*h(j) + V(j1)*H(j1)

```

```

87:   BOILPT( P(j), x(j), y(j), T(j) )
88:   H_val( T(j), x(j), y(j), h(j), H(j) )
89: END TRAY
90:
91: MACRO BOTM /* スチルまわり */
92:   U' (n) = L(n_1) - V(n)
93:   U(n)*x' (n) + U' (n)*x(n) = L(n_1)*x(n_1) - V(n)*y(n)
94:   U(n)*DERIV(h(n), 0) + U' (n)*h(n) = L(n_1)*h(n_1) - V(n)*H(n) + QR
95:   BOILPT( P(n), x(n), y(n), T(n) )
96:   H_val( T(n), x(n), y(n), h(n), H(n) )
97: END BOTM
98:
99: CALL COND( )
100: CALL TRAY( j= 2, j_1= 1, j1= 3 )
101: CALL TRAY( j= 3, j_1= 2, j1= 4 )
102: CALL TRAY( j= 4, j_1= 3, j1= 5 )
103: CALL TRAY( j= 5, j_1= 4, j1= 6 )
104: CALL TRAY( j= 6, j_1= 5, j1= 7 )
105: CALL TRAY( j= 7, j_1= 6, j1= 8 )
106: CALL TRAY( j= 8, j_1= 7, j1= 9 )
107: CALL TRAY( j= 9, j_1= 8, j1=10 )
108: CALL TRAY( j=10, j_1= 9, j1=11 )
109: CALL TRAY( j=11, j_1=10, j1=12 )
110: CALL TRAY( j=12, j_1=11, j1=13 )
111: CALL BOTM( n=N, n_1=N-1 )
112:
113:   R = L(1)/D
114:   V(1) = 0; L(N) = 0
115:
116: /* 操作条件 */
117:   U(1) = U0*0.0148
118:   U(2:N-1) = U0*0.0212/(N-2)
119:   U(N) # UNini
120:   U0 = 100
121:   P(1) = P(2)
122:   P(2) = 101.3 /* 塔頂は常圧 */
123:   P(3:N) = P(2:N-1)+dP
124:   dP = 0.4 /* 段間差圧 */
125:
126: /* 還流比の条件 */
127: /* ランプ */
128:   Rcal = alpha*tt+Rini
129:   alpha = 0.9155
130:
131:   tstep = 0.2 // ステップ状に R を変更、刻みは 0.2hr
132:   tt = INT((t-tini)*(1/tstep))*tstep
133:
134:   R = Rcal
135:
136: /* 製品 */
137:   Dac' = D*x(1); Dac#Dacini
138:   sDac = SUM( Dac )
139:   xDac = Dac / sDac WHEN sDac > 0 ..
140:         = 0 WHEN sDac <= 0
141:   wDac = SUM( Dac * MW )/1000
142:

```

```
143: /* 積分計算の指定 */
144: INTEGRAL t[tini,100] STEP 0.001 BY RKV BREAK Uend
145:     Uend = U(N) < U0*0.01 | x(1,1)<=x(1,2)
146: x # xini
147:
148: INPUT    QR, Rini, tini, xini, Dacini, UNini
149: TREND    tt, R, T(2), T(N), x(1,1), x(1,2), x(1,3), D, U(N) STEP 1
150: OUTPUT   t, Dac, xDac, sDac, wDac, U(N), x(N,3), R
151: OUTPUT1  t, R, x(1,1), x(1,2), x(1,3) STEP 0.01
152: OUTPUT2  t, x, U(N)
```

---

## 使用記号

$A, B, C$	= Antoine constants or Clausius-Clapeyron constants	
$a, b, c$	= enthalpy parameters	
$D$	= distillate flow rate	[kmol h <sup>-1</sup> ]
$e_D$	= yield of distillate	[-]
$er$	= difference between experimental value and calculated value	[-]
$F$	= objective function	[-]
$F$	= flow rate	[kg h <sup>-1</sup> ]
$G_{ij}$	= parameter of the NRTL equation	[-]
$g_{ij} - g_{ji}$	= parameter of the NRTL equation	[J mol <sup>-1</sup> ]
$H$	= vapor enthalpy	[kJ kmol <sup>-1</sup> ]
$h$	= liquid enthalpy	[kJ kmol <sup>-1</sup> ]
$K$	= distribution coefficient	[-]
$L$	= liquid flow rate	[kmol h <sup>-1</sup> ]
$M$	= number of data points	[-]
$N$	= number of stages	[-]
$P$	= pressure	[kPa]
$P^\circ$	= vapor pressure	[kPa]
$Q$	= heat supply	[kJ h <sup>-1</sup> ]
$Q_c$	= condenser duty	[kJ h <sup>-1</sup> ]
$Q_r$	= reboiler duty	[kJ h <sup>-1</sup> ] or [MJ h <sup>-1</sup> ]
$q$	= mole fraction of liquid in the feed	[-]
$R$	= reflux ratio	[-]
$R$	= gas constant (8.31447)	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$S$	= accumulated distillate	[g] or [kmol]
$T$	= temperature	[K] or [°C]
$t$	= time	[h]
$t_F$	= time of operation	[h]
$U$	= liquid holdup	[kmol]
$V$	= vapor flow rate	[kmol h <sup>-1</sup> ]
$W$	= bottom flow rate	[kmol h <sup>-1</sup> ]
$x$	= mole fraction of a component in the liquid phase	[-]
$y$	= mole fraction of a component in the vapor phase	[-]
$z$	= mole fraction of a component in the feed	[-]

#### Greek letters

$\phi$	= constants of proportionality in Eq. (4-3) or Eq.(5-5)	[-]
$\phi$	= ratio of organic-rich phase	[-]
$\gamma$	= activity coefficient	[-]
$\Lambda$	= Wilson parameters	
$\alpha_{ij}$	= parameter of NRTL equation	[-]
$\tau_{ij}$	= parameter of NRTL equation	[-]
$\xi$	= nonlinear transformation of real time	[-]

#### Subscripts

av.	= average
cal	= calculated value
$D$	= distillate
$d$	= decanter
exp	= experimental value
$F$	= feed stage
$h$	= heater
$i, j, k, l, n$	= component
$j$	= stage
1, 2, 3	= component

#### Superscripts

I	= organic-rich phase
II	= water-rich phase

## 引用文献

- Aoi, T., K. Tochigi and H. Tsuruta; “Determination of NRTL Parameters Using a Simple and Automatic Apparatus for Measuring Vapor-Liquid Equilibria”, *分離技術*, **36**, 53–57 (2006)
- Boublik, T., V. Fried and E. Hala; *The Vapor Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam (1973)
- Chianese, A. and L. Marrelli; “Isobaric vapor-liquid equilibria of the ethylbenzene - p-xylene system”, *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 424–427 (1985)
- Cutlip, Michael B. and Mordechai Shacham; *Problem Solving in Chemical Engineering with Numerical Methods*, Prentice Hall, New Jersey (1999)
- Diwekar, U.; “Batch Distillation: Simulation, Optimal Design, and Control, Second Edition”, CRC Press, Boca Raton (2012)
- Doherty, M. F. and J. D. Perkins; “On the Dynamics of Distillation Processes – I: The Simple Distillation of Multicomponent Non-Reacting, Homogeneous Liquid Mixtures,” *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 281-301 (1978)
- Doherty, M. F. and M. F. Malone; *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw Hill, New York (2001)
- Fredenslund, A., J. Gmehling, P. Rasmussen; *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam (1977)
- Fernandez, M. J., V. Gomis, M. Ramos and F. Ruiz; “Influence of the temperature on the Liquid – Liquid Equilibrium of the Ternary System 1-Pentanol + 1-Propanol + Water”, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 1053–1054 (2000)
- Gomis-Yages, V., F. Ruis-Bevia, M. Ramos-Nofuentes, M. J. Fernandez-Torres; “The Influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol – 1-propanol – water”, *Fluid Phase Equilibria*, **149**, 139–145 (1998)
- Hanke, M. and P. Li; “Simulated annealing for the optimization of batch distillation processes”, *Comput. Chem. Eng.*, **24**, 1–8 (2000)
- Hiaki, T., K. Yamato and K. Kojima; “Vapor-Liquid Equilibria of 2,3-Dimethylbutane + Methanol or Ethanol at 101.3 kPa”, *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 203–206 (1992)
- Ilin, K. K. and D. G. Cherkasov; *Eldata Int. Electron. J. Phys. Chem. Data*, **4**, 99–104 (1998)
- Jain, S., J. Kim and R. Smith; “Operational Optimization of Batch Distillation Systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 5749–5761 (2012)
- Kurihara, K., T. Minoura, K. Takeda and K. Kojima; “Isothermal Vapor-Liquid for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water”, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 679–684 (1995)
- Kurihara K., T. Oshita, K. Ochi and K. Kojima; “Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methanol + 1,3-Dioxolane + Water and Constituent Binary Systems at 101.3 kPa”, *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 102–106 (2003)

- Lang, P. and G. Modla; “Generalised Method for the Determination of Heterogeneous Batch Distillation Regions.” *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4262–4270 (2006)
- Low, K. H. and E. Sorensen; “Simultaneous optimal design and operation of multipurpose batch distillation columns”, *Chem. Eng. & Processing: Process Intensification*, **43**, 273–289 (2004)
- Matsuda, H., N. Kamihama, K. Kurihara, K. Tochigi and K. Yokoyama ; “Measurement of Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Binary Systems Containing Tetrahydrofuran Using an Automatic Apparatus”, *J. Chem. Eng. Japan* , **44**, 131–139 (2011)
- Michael B. Shacham, Mordechai Cutlip; *Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with POLYMATH, Excel, and MATLAB (Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences)*, Prentice Hall, New Jersey (2007)
- Mueller, A. J., L. I. Pugsley and J. B. Ferguson; “The System Normal Butyl Alcohol – Methyl alcohol = Water”, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1314–1327 (1931)
- Mujtaba, I. M.; *Batch Distillation - Design and Operation*, Imperial Collage Press, London (2004)
- Noda, M., A. Kato, T. Chida, S. Hasebe and I. Hashimoto; “Optimal Structure and On-line Optimal Operation of Batch Distillation Column”, *Comput. Chem. Eng.*, **25**, 109–117 (2001)
- Null, H. R.; *Phase Equilibrium in Process Design*, Wiley-Interscience, New York (1970)
- O’Connell, J. P. and M. Haile; *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*, Cambridge University Press (2005)
- Perry, R. H. and D. W. Green; *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, McGraw-Hill, New York (1997)
- Pham, H. N. and M. F. Doherty; “Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations II Residue Curve Maps.”, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1837–1844 (1990)
- Rachford, H. H. Jr. and J. D. Rice; “Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium”, *J. Petro. Techno.*, **4**, Sec. 1, 19 (1952)
- Rayleigh, L.; “On the Distillation of Binary Mixtures”, *Philos. Mag.*, **4**, 521–537 (1902)
- Renon, H. and J. M. Prausnitz; “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures” *AIChE J.* **14**, 135–144 (1968)
- Rodrigues, W. L., S. Mattedi, and J. C. N. Abreu; “Vapor-Liquid Equilibria Data for Binary Systems of Ethylbenzene + Xylene Isomers at 100.65 kPa”, *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1134–1138 (2005)
- Rowley, R. L., W. V. Wilding, J. L. Oscarson, Y. Yang and N. F. Giles; “DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties,” *Design Institute for Physical Properties*, AIChE, New York (2010).
- Sadotomo, H., K. Miyahara; “レビュー 回分蒸留”, *分離技術*, **20**, 375–380 (1990)
- Seider W. D., J. D. Seader and D. R. Lewin; *Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, John Wiley & Sons, New York (2003)
- Silva, J. M. F., A. Knoechelmann, A. J. A. Meirelles, M. R. Wolf-Maciel and C. E. Lopes; “On the Dynamics of Nonequilibrium Simple Batch Distillation Processes,” *Chem, Eng. Process*, **42**, 475–485 (2003)

- Stoicescu, C., O. Iulian and F. Sirbu; “Liquid+Liquid Equilibrium Data for the Ternary Mixtures of 1-Propanol+water with 1-Butanol, 1-Hexanol, 1-Octanol, or 1-Decanol at 294.15K”, *Revue Roumaine de Chimie*, **53**, 1117–1123 (2008)
- Sorensen, J. M. and W. Arlt: *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. V, DECHEMA Chemistry Data Series*, Frankfurt (1980)
- Thiele, E. W. and Geddes, R. L.; “Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures”, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 289–95 (1933)
- Tochigi, K., H. Takahara, Y. Shiga and Y. Kawase; “Isobaric Vapor-liquid Equilibria for Water+Polylene Glycol Monomethyl Ether (PGME), Water+Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (PGMEA), and PGME+PGMEA at Reduced Pressures”, *Fluid Phase Equilibria*, **260**, 65–69 (2007)
- Tsuruta H., K. Tochigi and T. Aoi; “Automatic Apparatus for Measuring Vapor-Liquid Equilibria”, Patent No. 4143954 (2008)
- Trybal, R. E.; *Liquid Extraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1963)
- Van Ness, H. C., S. M. Byer, R. E. Gibbs; “Vapor-Liquid Equilibria. I. Appraisal of Data Reduction methods” *AIChE J.*, **19**, 238–244 (1973)
- Weerachaipichasgul, W., P. Kittisupakorn, A. Saengchan, K. Konakom and I. M. Mujtaba; “Batch distillation control improvement by novel model predictive control”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 305–313 (2010)
- Yokoyama, K. and G. Oguchi; “Application of Equation-solver EQUATRAN-G for Separation Process Engineering”, *Proceedings of the 5th International Symposium on Separation Technology between Korea and Japan*, 217–220, Seoul (1999)
- Yokoyama, K.; “数式モデルを用いた化学工学演習”, *Informatics (明治大学発行)*, **6**, 15–20 (2013)



## 本論文に関する発表論文

1. Matsuda, H., K. Yokoyama, H. Kyuzaki, K. Kurihara and K. Tochigi ; “Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethylbenzene + p-Xylene System and Separation by Distillation”, *J. Chem. Eng. Japan* , **43**, 247–252 (2010)
2. Matsuda, H., N. Kamihama, K. Kurihara, K. Tochigi and K. Yokoyama ; “Measurement of Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Binary Systems Containing Tetrahydrofuran Using an Automatic Apparatus”, *J. Chem. Eng. Japan* , **44**, 131–139 (2011)
3. Yokoyama, K., Y. Motohashi, H. Matsuda, K. Kurihama and K. Tochigi; “Study of Multi-component Batch Distillation Calculation with Parameters Estimated Using Simple Distillation”, *J. Chem. Eng. Japan*, **44**, 256–265 (2011)
4. 横山 克己, 松田 弘幸, 栗原 清文, 栃木 勝己 ; “アルコール+水+アルコール、アルカン型 3 成分系液液平衡の測定と相関”, 化学工学論文集, **38**, 69–75, (2012)
5. 横山 克己, 松田 弘幸, 栗原 清文, 栃木 勝己; “自動気液平衡測定装置による NRTL パラメータ決定と留出曲線マップによるバッチ蒸留の検討”, 化学工学論文集, **39**, 1–8 (2013)
6. 横山 克己, 松田 弘幸, 栗原 清文, 栃木 勝己; “バッチ蒸留塔のオンライン最適運転”, 分離技術, **43**, 376–382 (2013)



## 謝辞

本論文は、日本大学大学院理工学研究科 物質応用化学専攻 化学工学研究室と共同で、2008年から2013年までに行った研究成果をまとめたものです。

本論文をまとめるにあたり、貴重なご助言をたまわり、細部にわたってご指導をいただいた日本大学大学院理工学研究科 物質応用化学専攻 教授 栗原 清文 先生に心より感謝申し上げます。

学位論文審査において、ご助言をいただいた日本大学大学院理工学研究科 物質応用化学専攻 教授 平野 勝巳 先生に深謝申し上げます。

本研究の機会を与えていただき、ご指導、ご鞭撻をたまわりました日本大学大学院理工学研究科 物質応用化学専攻 名誉教授 栃木 勝己 先生に厚くお礼申し上げます。

共同研究をさせていただいた同専任講師 松田 弘幸 先生をはじめ、実験に協力いただいた化学工学研究室の諸氏に謝意を表します。

本研究で使用した方程式解法ソフト EQUATRAN-G とプラントシミュレータ Visual Modeler は、著者が勤務している株式会社オメガシミュレーションの配慮で使用させていただきました。お礼申し上げます。

最後に、勤めながらの研究活動を支えてくれた妻美佳に感謝いたします。