

# 微量成分を含む蒸留計算

吉田 英人<sup>\*1)</sup>, 山根 博<sup>\*2)</sup>, 頼実 正弘<sup>\*1)</sup>

蒸留塔内部での微量成分のピーク位置の予測および抜き出し手法を緩和法を用いて数値計算により検討した。抜き出し手法に関しては、従来は単一段の液相をサイドカットした場合について論じられていたが、複数段からサイドカットした場合、および気相をサイドカットした場合の特性を新しく検討した。

さらに気相側および液相側をサイドカットした場合の分離効率および熱力学的効率を検討し、気相をサイドカットした方が分離効率および熱力学的効率が向上する領域が存在すること、およびサイドカット段を下げると熱力学的効率は良くなるという新しい知見を得た。

## 1. 緒言

2成分系に微量の第3成分が含まれている場合、微量成分が他の2者よりも沸点が高いにもかかわらず、蒸留塔の中間部で微量成分について濃度が最大となる場合がある。この点に関する検討は、礎ら<sup>5)</sup>、広瀬ら<sup>2), 3)</sup>により詳細になされている。しかし微量成分のピーク位置の予測および微量成分の抜き出し手法等に関してはまだ十分には検討されていない、微量成分の製品中への混入を防ぐ目的からいっても、この問題を詳細に検討する必要がある。

本報では微量成分のピーク位置の予測および抜き出し手法等について数値計算により検討を行った。抜き出し手法に関しては、従来は単一段の液相をカットした場合についてのみ扱われていたが、複数段からサイドカットした場合、および気相をサイドカットした場合の特性を検討した。さらに気相側および液相側をサイドカットした場合の分離効率および熱力学的効率を検討し若干の新しい知見を得たので報告する。

## 2. 計算方法

ここでは水、メタノールに微量の  $n$ -ブタノールまたは  $n$ -プロパノールが原料中に存在する場合を検討した。数値計算には緩和法<sup>7)</sup>を用いて行った。一般段の液相における濃度変化は Eq. (1) で表現される。

$$x_{ij}^{(n+1)} = x_{ij}^{(n)} + \mu_{ij}^{(n)} \{ [V_{j+1}y_{ij+1}^{(n)} + L_{j-1}x_{ij-1}^{(n+1)} + F_jz_{ij}] - \{ (V_j + S_{vj})y_{ij}^{(n)} + (L_j + S_{lj})x_{ij}^{(n)} \} \} \quad (1)$$

ただし上式中で上の添字  $n, n+1$  は時刻  $t, t+\Delta t$  の状態を表す。さらに  $j$  段  $i$  成分の緩和係数の決定には、 $\Delta t$  時間内に  $j$  段に流入または流出する成分  $i$  のモル量が  $j$  段上に滞留する成分  $i$  のモル量より少ないようにするという考え方をい次式より計算した。

昭和 55 年 8 月 25 日受理

化学工学45年会(大阪大学, 1980年4月)で一部発表した。

\*1) 広島大学工学部 3類 (730 広島市中区千田町 3-8-2)

\*2) 三井石油化学株式会社大竹工場 (740 山口県玖珂郡和木町)

$$\mu_{ij}^{(n)} = \frac{\Delta t_{ij}^{(n)}}{H_j} = \frac{x_{ij}^{(n)}}{\max[V_{j+1}y_{ij+1}^{(n)}, L_{j-1}x_{ij-1}^{(n+1)}, F_jz_{ij}, (V_j + S_{vj})y_{ij}^{(n)}, (L_j + S_{lj})x_{ij}^{(n)}]} \quad (2)$$

また気液流量の計算に際し熱収支を考慮して計算を行いさらに、気液平衡の計算は Eq. (3) で表される Wilson 式を用いた。

$$\ln r_i = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^N \left[ \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \right] \quad (3)$$

なお使用した物性値<sup>1)</sup> および計算条件を **Table 1** に示す。実際の計算に際し、微量成分が存在すると収束までにくり返し回数を多く必要としたので、本報では新しく次式を用いて微量成分を規格化の対象から除外して計算を行いより少ないくり返し回数で収束解を得た。

$$SM = |x_{1j}|, \quad SX = |x_{2j}| + |x_{3j}| \quad (4)$$

(添字 1 は微量成分を表す。)

$$x_{ij}^{(n+1)} = \tilde{x}_{ij}^{(n+1)} \cdot \frac{(1-SM)}{SX}, \quad i=2, 3 \quad (5)$$

上式で  $\tilde{x}_{ij}^{(n+1)}$  は規格化する前の液相のモル分率である。

ただし収束まで時間のかかる全成分を規格化した場合と Eqs. (4), (5) を用いた場合とで最終解はほぼ同一であった。使用した緩和法の詳細およびフローチャートは文献(7)を参照されたい。また収束判定条件として次の式を用いた。

$$\left| \frac{\sum_j F_j z_{ij} - \sum_j (U_j x_{ij}^{(n)} + W_j y_{ij}^{(n)})}{\sum_j F_j z_{ij}} \right| < \varepsilon_1 = 10^{-2},$$

$$\sum_j \sum_i \left| \frac{x_{ij}^{(n+1)} - x_{ij}^{(n)}}{x_{ij}^{(n+1)}} \right|^2 < \varepsilon_2 = 10^{-4}$$

## 3. 計算結果および考察

### 3.1 サイドカットがない場合

**Fig. 1** は  $n$ -ブタノール、水、メタノール系で原料供給段のちがいに塔内微量成分濃度がどう変わるかを調べた結果である。この図より原料供給段が変わっても微量成分は塔中間部でピークを形成するが、その分布はかなり変化することがわかる。また留出液中の微量成分の濃度は、缶出液のそれよりもは

Table 1 Conditions for Calculations and Physical Properties

(Calculating Condition)

|                    |  |                |                               |          |
|--------------------|--|----------------|-------------------------------|----------|
| Total Stage Number | 15   | $D=0.35$       | $W=0.65$                      | $F=1.00$ |
| $q$ -Value         | 1  | $R.R.=1\sim 5$ | Side Cut Amount $S=0\sim 0.3$ |          |
| Feed Composition   | $n$ -Butanol or $n$ -Propanol $0.25 \times 10^{-3}$ , Water 0.64975, Methanol 0.35 |                |                               |          |

(Physical Properties<sup>1)</sup>)

$n$ -Butanol (1)-Water (2)-Methanol (3) System

Wilson's Constant

|   |   |  |
|---|---|--|
| $A_{11}=1.0000,$<br>$A_{12}=0.82795,$<br>$A_{31}=0.3272,$ | $A_{12}=0.02097,$<br>$A_{22}=1.0000,$<br>$A_{32}=0.3821,$ | $A_{13}=1.58948$<br>$A_{23}=1.0920$<br>$A_{33}=1.0000$ |
|---|---|--|

|              | Antoine's Constant |        |        | Boiling Point<br>$T_B(^{\circ}C)$ | Heat of Vaporization<br>$\lambda_i$ (cal/g·mol) at B. P. |
|--------------|--------------------|--------|--------|-----------------------------------|--|
|              | Ai                 | Bi     | Ci     |                                   |  |
| $n$ -Butanol | 9.1362             | 2443.0 | 273.15 | 117.6                             | 10610.0  |
| Water        | 7.9668             | 1668.2 | 228.0  | 100.0                             | 9117.0   |
| Methanol     | 7.8786             | 1473.1 | 230.0  | 64.6                              | 8430.0   |

Constants for the Equation  $C_{pv}=\alpha+\beta T+\gamma T^2$

|              | Constants for the Equation $C_{pv}=\alpha+\beta T+\gamma T^2$ |                         |                         | Liquid Heat Capacity<br>$C_{pLi}$ (cal/g·mol K) |
|--------------|---|-------------------------|-------------------------|---|
|              | $\alpha$  | $\beta$                 | $\gamma$                |   |
| $n$ -Butanol | 0.7800  | $9.984 \times 10^{-2}$  | $-5.354 \times 10^{-5}$ | 43.10   |
| Water        | 7.2190  | $2.374 \times 10^{-3}$  | $0.267 \times 10^{-6}$  | 18.03   |
| Methanol     | 4.3980  | $24.274 \times 10^{-3}$ | $-6.855 \times 10^{-6}$ | 18.13   |

るかに低いといえる。

**Fig. 2** は原料供給段が 8 段の場合の  $n$ -プロパノール、水、メタノール系における各段の水のモル分率と各成分の平衡定数の値との関係を調べたものである。この図より水のモル分率が增加するほど、各成分の平衡定数が大きくなっていく。また微量成分のピークは 12 段の回収部で生じ、ピーク段での  $n$ -プロパノールの平衡定数は 1.472、水の平衡定数は 0.541 であった。

**Fig. 3** は原料供給段が 12 段で他は **Fig. 2** と同一条件の計算結果である。この場合微量成分のピークは 9 段の濃縮部で生じ、この段での  $n$ -プロパノールの平衡定数は 0.558、水の平衡定数は 0.533 であった。

従来より微量成分のピーク位置は微量成分の平衡定数が 1 に近いこと<sup>5)</sup>、または水のモル分率が特定の値<sup>3)</sup>となること、ある

いは水と微量成分の相対揮発度が 1 に近いこと等より推定できるとの報告があるが、本計算結果は **Tables 2, 3** より必ずしも上述の特性を満足していない。

**Table 2** は  $n$ -ブタノール、水、メタノール系、**Table 3** は  $n$ -プロパノール、水、メタノール系でサイドカットがない場合

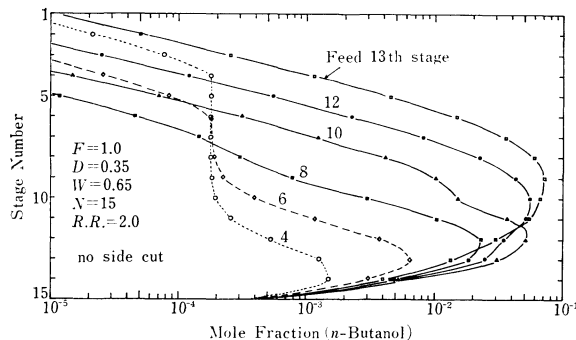


Fig. 1 Effect of Feed Stage on the Profiles of Trace Component

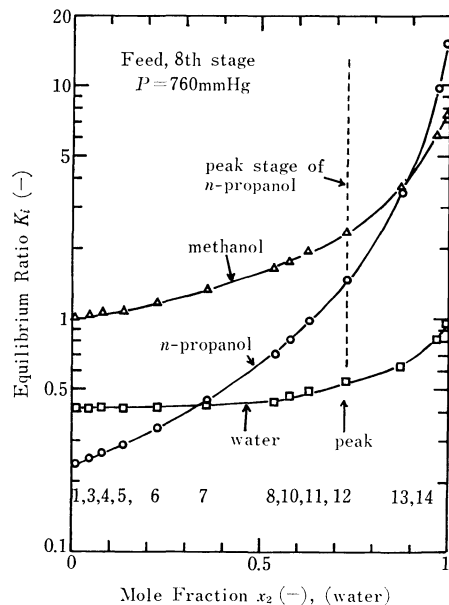


Fig. 2 Relation between Equilibrium Ratio and Mole Fraction of Water ( $n$ -Propanol, Water, Methanol System, Feed 8th Stage)

の計算結果をまとめたものである。原料供給段が異なった場合、微量成分のピーク段での水のモル分率、水と微量成分の相対揮発度、微量成分の平衡比は必ずしも一定ではないが、ピーク段での温度は多少の変動はあるが近似的にはほぼ一定であり、*n*-ブタノール、水、メタノール系では平均温度 83.06°C、*n*-プロパノール、水、メタノール系では 77.91°C となることがわかる。

またピーク位置での微量成分の平衡定数の値は濃縮部でピークを形成した場合より、回収部でピークを形成した場合の方が

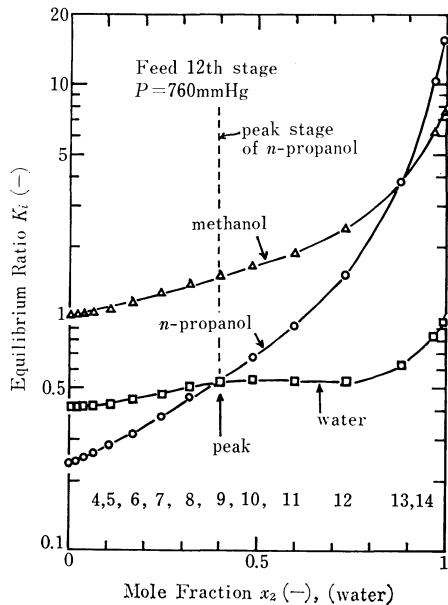


Fig. 3 Relation between Equilibrium Ratio and Mole Fraction of Water (*n*-Propanol, Water, Methanol System, Feed 12th Stage)

大きくなることわかる。この点に関しては以下のごとく近似を用いて説明できる。

**Case A** ; 濃縮部で微量成分がピークを形成した場合

濃縮部での微量成分に関する操作線および平衡関係は等モル流れを仮定すると次式で表わされる。

$$y_{1j+1} = \frac{R}{R+1} x_{1j} + \frac{x_{1D}}{R+1} \tag{6}$$

$$K_{1j} = \frac{y_{1j}}{x_{1j}}, \quad R = \frac{L_1}{D} \tag{7}$$

微量成分のピーク段近傍で  $y_{1j} \approx y_{1j+1}$  となることおよび  $\left(\frac{1}{R} \frac{x_{1D}}{x_{1j}}\right) \ll 1$  と仮定するとピーク段での微量成分の平衡定数として次式が得られる。

$$K_{1j} = \frac{R}{R+1} \tag{8}$$

**Case B** ; 回収部で微量成分がピークを形成した場合

回収部での操作線は等モル流れを仮定すると近似的に次式で表される。

$$y_{1j+1} = \frac{L'}{V'} x_{1j} - \frac{W}{V'} x_{1W} \tag{9}$$

微量成分のピーク段近傍で  $y_{1j} \approx y_{1j+1}$  となることおよび  $\left(\frac{F/D-1}{R+F/D} \frac{x_{1W}}{x_{1j}}\right) \ll 1$  と仮定し Eqs. (7), (9) を考慮することにより次式が得られる。

$$K_{1j} = \frac{R+(F/D)}{R+1} \tag{10}$$

**Table 4** は *n*-プロパノール、水、メタノール系での微量成分の平衡定数を還流比を変化させて計算した結果である。原料供給段が 8 段の場合は回収部で、12 段の場合は濃縮部で微量成分がピークを形成した。また **Table 4** には Eqs. (8), (10) より計算した微量成分の平衡定数も記してあり、両者の計算値は多少の偏差はあるが概略一致していることがわかる。

Table 2 Calculated Results (No Side Cut)

Total stage number 15, *q*-value 1, *D*=0.35, *W*=0.65, *F*=1.00, *R.R.*=2.0  
Feed composition ; *n*-Butanol(1)  $0.25 \times 10^{-3}$ , Water(2) 0.64975, Methanol(3) 0.35

| Feed Stage | Peak Stage | $x_2(-)$ | $\alpha_{12}=K_1/K_2(-)$ | $K_1(-)$ | Temperature of Peak Stage $T_j(^{\circ}C)$ |
|------------|------------|----------|--------------------------|----------|--|
| 4          | 14         | 0.848    | 2.192                    | 1.258    | 84.45                                      |
| 6          | 13         | 0.802    | 1.677                    | 0.911    | 82.53                                      |
| 8          | 12         | 0.762    | 1.379                    | 0.753    | 82.05                                      |
| 10         | 12         | 0.828    | 1.795                    | 1.214    | 87.69                                      |
| 12         | 10         | 0.658    | 0.937                    | 0.505    | 80.15                                      |
| 13         | 9          | 0.669    | 0.954                    | 0.544    | 81.49                                      |

Table 3 Calculated Results (No Side Cut)

Total stage number 15, *q*-value 1, *D*=0.35, *W*=0.65, *F*=1.00, *R.R.*=2.0  
Feed composition ; *n*-Propanol(1)  $0.25 \times 10^{-3}$ , Water(2) 0.64975, Methanol(3) 0.35

| Feed Stage | Peak Stage | $x_2(-)$ | $\alpha_{12}=K_1/K_2(-)$ | $K_1(-)$ | Temperature of Peak Stage $T_j(^{\circ}C)$ |
|------------|------------|----------|--------------------------|----------|--|
| 4          | 13         | 0.680    | 2.434                    | 1.154    | 77.84                                      |
| 6          | 12         | 0.649    | 2.168                    | 1.034    | 77.45                                      |
| 8          | 12         | 0.729    | 2.721                    | 1.472    | 81.14                                      |
| 10         | 11         | 0.660    | 2.107                    | 1.119    | 79.55                                      |
| 12         | 9          | 0.402    | 1.047                    | 0.558    | 75.00                                      |
| 13         | 9          | 0.450    | 1.147                    | 0.633    | 76.45                                      |

Table 4 Calculated Results (No Side Cut)

Total stage number 15,  $q$ -value 1,  $D=0.35$ ,  $W=0.65$ ,  $F=1.00$

Feed composition ;  $n$ -Propanol(1)  $0.25 \times 10^{-3}$ , Water(2) 0.64975, Methanol(3) 0.35

| Reflux Ratio | Feed Stage | Temperature of Peak Stage $T_j$ (°C) | $K_1$ (-) | $K_1$ Calculated by Eqs. (8), (10) |
|--------------|------------|--------------------------------------|-----------|------------------------------------|
| 1.0          | 8          | 78.24                                | 1.213     | 1.928**                            |
| 2.0          | 8          | 81.14                                | 1.472     | 1.619**                            |
| 3.0          | 8          | 79.58                                | 1.007     | 1.464**                            |
| 4.0          | 8          | 80.63                                | 1.005     | 1.371**                            |
| 5.0          | 8          | 81.09                                | 0.985     | 1.309**                            |
| 1.0          | 12         | 71.92                                | 0.499     | 0.500*                             |
| 2.0          | 12         | 75.00                                | 0.558     | 0.666*                             |
| 3.0          | 12         | 78.76                                | 0.710     | 0.750*                             |
| 4.0          | 12         | 79.83                                | 0.727     | 0.80*                              |
| 5.0          | 12         | 80.38                                | 0.733     | 0.833*                             |

\*\* ; calculated by Eq. (10), \* ; calculated by Eq. (8)

3.2 液相のサイドカットを行った場合

次にサイドカットを行った場合の計算結果を示す。従来の検討は液相のサイドカットを1箇所のみから行った場合のものについて行われていたが、液相のサイドカットを複数本にした場合の計算結果を次に示す。

Fig. 4 は9段のみおよび10段のみからサイドカットした場合と9,10段から等量ずつカットした場合との両者について塔内微量成分の濃度分布を示したものである。ただしサイドカットの総量は各場合について等しい。Fig. 4 より9,10段より等量ずつカットした場合は、9段のみおよび10段のみからサイドカットした場合の中間位置に微量成分の分布が形成されるこ

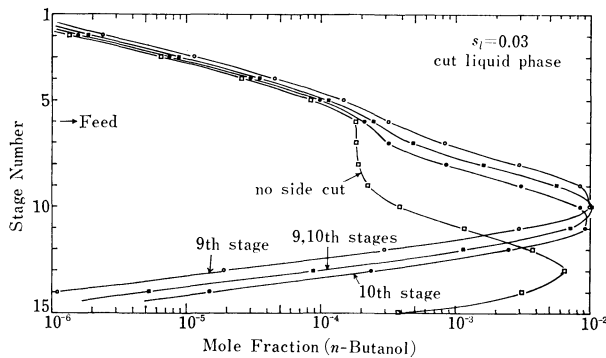


Fig. 4 Profiles of Trace Component (One Stage Cut and Two Stages Cut)

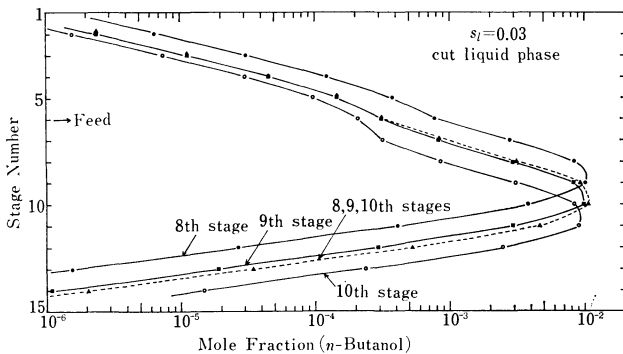


Fig. 5 Profiles of Trace Component (One Stage Cut and Three Stages Cut)

とがわかる。

Fig. 5 は抜きとり段を2箇所から3箇所を増やした場合である。この場合3箇所のサイドカット量は等量ずつ( $S_l=0.01$ )とし総量は  $S_l=0.03$  の条件で計算を行った。

Fig. 5 より8,9,10段の3箇所からサイドカットした場合は9段からサイドカットした場合とほぼ等しい微量成分の濃度分布を示すことがわかり、Fig. 4 と合わせて考慮すると、数箇所よりサイドカットを行っても、その中間段よりカットを行っても、微量成分の挙動には大差がないことがわかる。

3.3 液相のサイドカットを行った場合の分離効率

Fig. 6 はサイドカットを行った場合の塔頂、塔底、サイドカット段での着目成分の分離効率の和 (以下、本報では分離数と呼ぶ) とサイドカット段との関係を示したものである。分離数は次式で計算した。

$$B = \left( \frac{Dx_3D}{Fx_3F} \right) + \left( \frac{Wx_2W}{Fx_2F} \right) + \left( \frac{Sx_1S}{Fx_1F} \right) \quad (11)$$

ただし上式中で添字1は微量成分、2, 3は水, メタノール

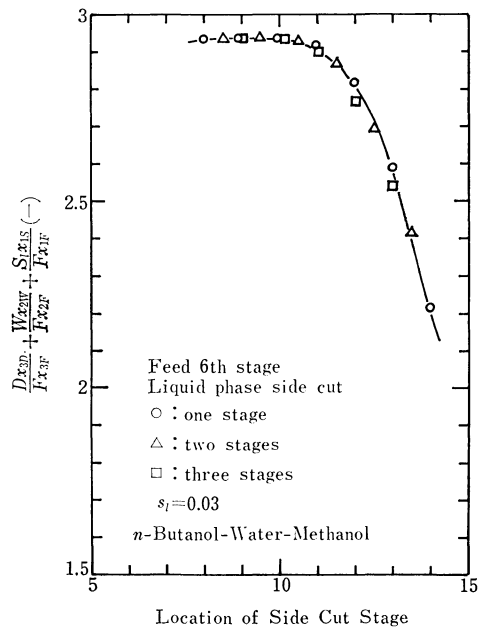


Fig. 6 Relation between Separation Number and Cut Stage

をそれぞれ表し、分離数 $B$ が3になれば三者が完全に分離されたことを意味する。なお Fig. 6 で2段および3段より複数のサイドカットした場合は、平均値すなわち2.5段をサイドカット段とした。

この図よりサイドカット段が複数の場合でも、1段のみの場合でも分離数はほぼ同一の曲線上に存在することがわかり、またサイドカット段に関しては最適値（すなわちこの場合は9段から10段程度）の存在することがわかる。

Fig. 7 はサイドカット段と分離数の関係を液サイドカット量

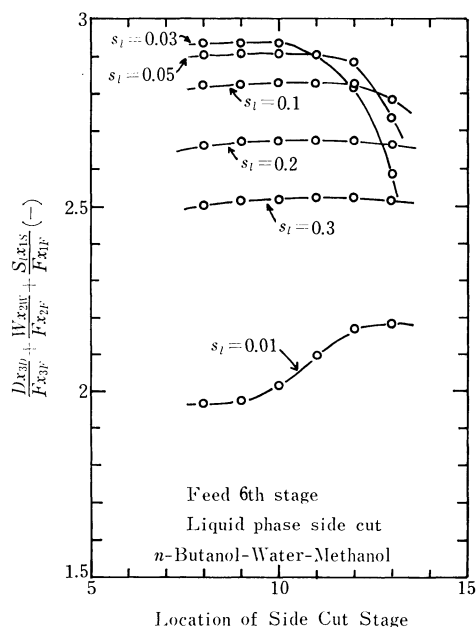


Fig. 7 Relation between Separation Number and Cut Stage for Various Amount of Side Cut

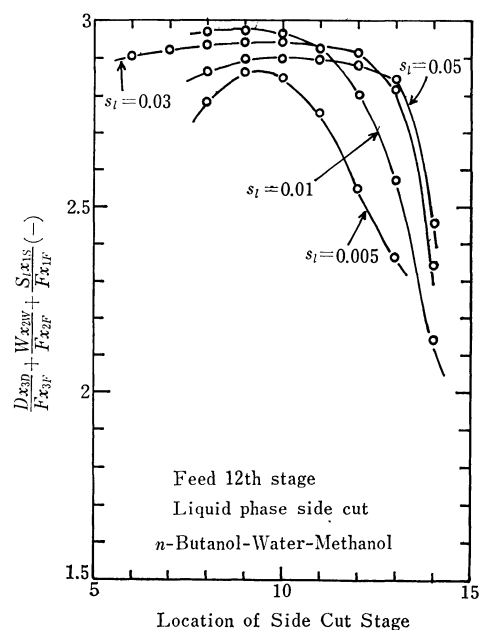


Fig. 8 Relation between Separation Number and Cut Stage for Various Amount of Side Cut (Feed 12th Stage)

$S_i$  をパラメーターとして示してあり、原料供給段は6段である。この図より抜き出し量  $S_i$  の0.03程度が最適であるといえ、この値より多くても少なくとも分離数は低下する。またサイドカットの最適位置は9~10段程度といえる。

Fig. 8 は原料供給段は12段とし、他は Fig. 7 と同一条件の場合の分離数とサイドカット段との関係である。

この図より抜き出し量の最適値は0.01~0.03程度となることがわかり、また抜き出し位置に関しては9~11段前後が良いといえる。

なお抜き出し位置に関しては、サイドカットがない場合の微量成分のピーク段と原料供給段の中間程度の段より抜き出すのが有効であると考えられ、その値は原料供給段が6段の場合は9.5段で原料供給段が12段の場合は11段となり、このことは Figs. 7, 8 から認めることができる。

### 3.4 気相からサイドカットした場合

従来の検討は液相のサイドカットのみに着目して行われていたが、気相よりサイドカットを行った場合の分離数とサイドカット段との関係を計算した結果を次に示す。

Fig. 9 は原料供給段を6段とした場合の分離数とサイドカット段との関係である。黒丸は気相をサイドカットした場合であり、白丸は液相をサイドカットした場合である。この図よりサイドカット量が等しい場合、むしろ気相をサイドカットした方が分離数の向上する領域が存在することがわかる。また抜き出し量が0.03において気相からサイドカットした場合、分離数はサイドカット段によらずほぼ一定値(≒2.94)となっている。よって、多少最適のカット段からはずれた段でカットしても分離性能はそう低下しないことより実用上の立場から考えると気相カットは有望と考えられる。

Fig. 10 は気相および液相をサイドカットした場合の塔内微量成分の分布を示した計算結果である。図中にはサイドカット

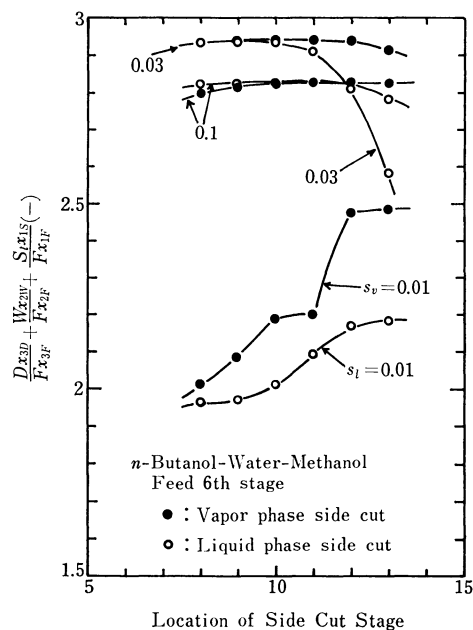


Fig. 9 Relation between Separation Number and Cut Stage (Vapor Phase Cut and Liquid Phase Cut)

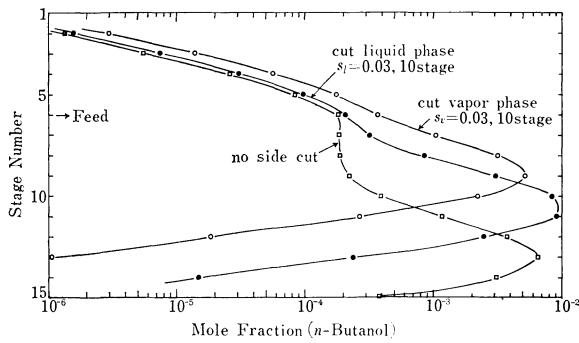


Fig. 10 Profiles of Trace Component (Vapor Phase Cut and Liquid Phase Cut)

がない場合も示してある。この図より気相をサイドカットした方が液相をサイドカットした場合より塔頂の微量成分は若干増加しているが、塔底部ではかなり低くなっていることがわかる。

またピーク位置での微量成分の濃度も気相をサイドカットした方がかなり低くなっている。

3.5 サイドカットした場合の熱力学的効率

以上の検討はサイドカットした場合の分離数について調べたものであったが次に熱力学的効率を検討した。

小島<sup>6)</sup>はサイドカットがなく、かつ塔頂および塔底で純粋に分離するとした場合の可逆仕事を与えているが、サイドカットがあり、かつ非理想溶液に拡張すると Eq. (12) を得る。Eq. (12)は蒸留塔を定圧分離装置とみなし液相をサイドカットした場合に、外界温度  $T_o$  から装置へ供給すべき可逆仕事である。

$$(-W_{rev}) = RT_o \left[ \sum_i D x_{iD} \ln \frac{r_{iD} x_{iD}}{r_{iF} x_{iF}} + \sum_i S_l x_{iS} \ln \frac{r_{iS} x_{iS}}{r_{iF} x_{iF}} + \sum_i W x_{iW} \ln \frac{r_{iW} x_{iW}}{r_{iF} x_{iF}} \right] \quad (12)$$

また Eq. (13) は気相をサイドカットした場合の可逆仕事である。

$$(-W_{rev}) = RT_o \left[ \sum_i D x_{iD} \ln \frac{r_{iD} x_{iD}}{r_{iF} x_{iF}} + \sum_i S_v y_{iS} \ln \frac{\pi y_{iS}}{r_{iF} x_{iF} P_i^o} + \sum_i W x_{iW} \ln \frac{r_{iW} x_{iW}}{r_{iF} x_{iF}} \right] \quad (13)$$

次に実際に蒸留塔に加えた熱の有効仕事は液相をサイドカットした場合は次式となる。

$$(-W) = q_B \left( 1 - \frac{T_o}{T_W} \right) - q_C \left( 1 - \frac{T_o}{T_D} \right) \quad (14)$$

また気相をサイドカットした場合、実際に蒸留塔に加えた熱の有効仕事は次式となる。

$$(-W) = q_B \left( 1 - \frac{T_o}{T_W} \right) - q_C \left( 1 - \frac{T_o}{T_D} \right) - q_C' \left( 1 - \frac{T_o}{T_S} \right) \quad (15)$$

なお上式中の右辺第3項はサイドカットの蒸気を液化するために排除すべき熱量を表す。よって蒸留塔の熱力学的効率は、液相サイドカットについては Eqs. (12), (14) より、気相サイドカットについては Eqs. (13), (15) より次式を用いて計算す

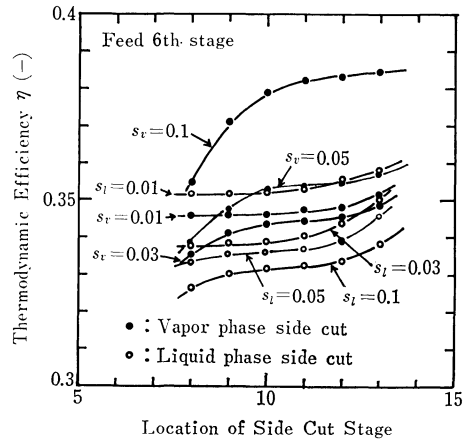


Fig. 11 Relation between Thermodynamic Efficiency and Cut Stage (n-Butanol-Water-Methanol)

Table 5 Calculated Results (Liquid Side Cut)

Total stage number 15,  $q$ -value 1,  $R.R.=2.0$

Feed composition ; n-Butanol(1)  $0.25 \times 10^{-3}$ , Water(2) 0.64975, Methanol(3) 0.35

| Side Cut Stage | Separation Number | $(-W_{rev})$ cal | $q_C$ cal | $q_B$ cal | $D$  | $W$  | $S_l$ | $\eta(-)$ |
|----------------|-------------------|------------------|-----------|-----------|------|------|-------|-----------|
| 8              | 1.9651            | 253.69           | 8874.82   | 8952.41   | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3515    |
| 9              | 1.9761            | 253.45           | 8874.85   | 8950.10   | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3516    |
| 10             | 2.0170            | 252.88           | 8874.86   | 8944.38   | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3519    |
| 11             | 2.0993            | 251.32           | 8874.95   | 8928.22   | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3529    |
| 12             | 2.1711            | 248.29           | 8874.97   | 8897.12   | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3555    |
| 13             | 2.1844            | 245.93           | 8875.02   | 8872.64   | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3582    |
| 8              | 2.9373            | 259.59           | 8877.13   | 9062.34   | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3378    |
| 9              | 2.9389            | 260.18           | 8875.60   | 9059.65   | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3387    |
| 10             | 2.9373            | 259.87           | 8874.77   | 9052.76   | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3392    |
| 11             | 2.9159            | 258.16           | 8874.33   | 9029.38   | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3405    |
| 12             | 2.8179            | 254.53           | 8874.82   | 8981.27   | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3441    |
| 13             | 2.5900            | 249.82           | 8874.96   | 8921.94   | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3503    |
| 8              | 2.8240            | 249.96           | 8880.74   | 9055.72   | 0.35 | 0.55 | 0.10  | 0.3266    |
| 9              | 2.8294            | 253.26           | 8877.22   | 9053.52   | 0.35 | 0.55 | 0.10  | 0.3304    |
| 10             | 2.8312            | 254.50           | 8876.12   | 9052.36   | 0.35 | 0.55 | 0.10  | 0.3319    |
| 11             | 2.8313            | 254.66           | 8874.46   | 9047.97   | 0.35 | 0.55 | 0.10  | 0.3325    |
| 12             | 2.8281            | 253.87           | 8874.22   | 9033.88   | 0.35 | 0.55 | 0.10  | 0.3336    |
| 13             | 2.7838            | 251.26           | 8874.83   | 8985.65   | 0.35 | 0.55 | 0.10  | 0.3383    |

Table 6 Calculated Results (Vpour Side Cut)

Total stage number 15,  $q$ -value 1,  $R.R.=2.0$ Feed composition ;  $n$ -Butanol(1)  $0.25 \times 10^{-3}$ , Water(2) 0.64975, Methanol(3) 0.35

| Side Cut Stage | Separation Number | $(-W_{rev})$ cal | $q_C$ cal | $q_B$ cal | $q_{C'}$ cal | $D$  | $W$  | $S_p$ | $\eta$ (-) |
|----------------|-------------------|------------------|-----------|-----------|--------------|------|------|-------|------------|
| 8              | 2.015             | 260.06           | 8874.97   | 9092.61   | 85.80        | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3460     |
| 9              | 2.091             | 259.61           | 8874.57   | 9089.83   | 85.93        | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3460     |
| 10             | 2.196             | 258.79           | 8874.85   | 9084.49   | 86.09        | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3461     |
| 11             | 2.207             | 256.32           | 8874.66   | 9062.46   | 86.24        | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3474     |
| 12             | 2.481             | 256.28           | 8874.76   | 9059.11   | 87.13        | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3480     |
| 13             | 2.490             | 253.83           | 8874.94   | 9028.17   | 88.20        | 0.35 | 0.64 | 0.01  | 0.3516     |
| 8              | 2.9263            | 259.74           | 8881.73   | 9339.19   | 265.86       | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3354     |
| 9              | 2.9354            | 264.12           | 8877.82   | 9336.79   | 267.00       | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3409     |
| 10             | 2.9384            | 266.04           | 8876.38   | 9335.66   | 267.53       | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3434     |
| 11             | 2.9391            | 266.62           | 8875.99   | 9333.57   | 267.75       | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3444     |
| 12             | 2.9371            | 266.18           | 8874.76   | 9323.25   | 267.92       | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3454     |
| 13             | 2.9111            | 264.44           | 8874.66   | 9288.92   | 268.57       | 0.35 | 0.62 | 0.03  | 0.3489     |
| 8              | 2.799             | 274.26           | 8893.19   | 9985.19   | 900.75       | 0.35 | 0.55 | 0.1   | 0.3548     |
| 9              | 2.820             | 287.28           | 8883.46   | 9979.26   | 903.76       | 0.35 | 0.55 | 0.1   | 0.3712     |
| 10             | 2.828             | 293.51           | 8878.31   | 9975.69   | 905.04       | 0.35 | 0.55 | 0.1   | 0.3791     |
| 11             | 2.831             | 295.97           | 8876.18   | 9973.96   | 905.59       | 0.35 | 0.55 | 0.1   | 0.3822     |
| 12             | 2.831             | 296.50           | 8875.28   | 9971.39   | 905.73       | 0.35 | 0.55 | 0.1   | 0.3831     |
| 13             | 2.830             | 296.22           | 8874.89   | 9961.98   | 905.85       | 0.35 | 0.55 | 0.1   | 0.3843     |

ることができる。

$$\eta = \frac{(-W_{rev})}{(-W)} \quad (16)$$

**Fig. 11** は  $n$ -ブタノール, 水, メタノール系において原料供給段が 6 段の場合の熱力学的効率とサイドカット段との関係を, 気相および液相サイドカットと比較して示したものである。また **Table 5** は液相をサイドカットした場合, **Table 6** は気相をサイドカットした場合の  $(-W_{rev})$ ,  $q_C$ ,  $q_B$ ,  $q_{C'}$  等の値を示したものである。

**Fig. 11** より熱力学的効率は一般に下段よりサイドカットすれば向上するといえる。また原料供給段が 6 段の場合, **Fig. 9** より 9~11 段より  $S_p=0.03$  程度で気相をサイドカットすれば分離数は最大となっていた。そこで **Fig. 11** を用い  $S_p=0.03$ ,  $S_1=0.03$  の条件で 9~11 段よりサイドカットした場合の熱力学的効率を比較すると, 気相をサイドカットした方が液相をサイドカットした場合よりその値が高くなるのがわかる。よって **Figs. 9, 11** よりサイドカット量が等しい場合, 気相サイドカットの方が液相サイドカットより分離数および熱力学的効率の両者の面で優れている領域の存在することがわかる。

#### 4. 結 論

水, メタノール系に微量の  $n$ -ブタノールまたは  $n$ -プロパノールを含んだ場合の蒸留計算を行い次の結論を得た。

(1) サイドカットがない場合の微量成分のピーク段においては, 原料供給段が異なっても段上での液温はほぼ一定値となり, その値は  $n$ -ブタノール, 水, メタノール系では約  $83.1^\circ\text{C}$   $n$ -プロパノール, 水, メタノール系では約  $77.9^\circ\text{C}$  であった。

(2) サイドカットがない場合のピーク段における微量成分の平衡定数は, 濃縮部で微量成分がピークを形成した場合は Eq. (8) で, 回収部で微量成分がピークを形成した場合は Eq. (10) でほぼ推定できる。

(3) 塔内微量成分の挙動は, 液相を数箇所からわけてサイドカットした場合とその中間位置の 1 箇所からサイドカットし

た場合とで, サイドカット量が等しい場合, 大差はない。

(4) サイドカット量およびサイドカット段に関しては最適値が存在し, また液相よりもむしろ気相をサイドカットすれば分離効率および熱力学的効率の両面で優れている領域が存在する。

(5) サイドカット段についてはサイドカットがない場合の微量成分のピーク段と原料供給段の中間程度の段より抜き出すのが有効である。

#### Nomenclature

|   |             |
|---|-------------|
| $B$ ; separation number defined by Eq. (11)   | (-)         |
| $D$ ; flow rate of distillate   | (mol/hr)    |
| $F$ ; flow rate of feed   | (mol/hr)    |
| $H_j^L$ ; liquid holdup at stage $j$  | (mol)       |
| $L, L'$ ; liquid flow rate at the stripping and rectifying section                        | (mol/hr)    |
| $L_j$ ; liquid flow rate at stage $j$   | (mol/hr)    |
| $K_i$ ; equilibrium ratio   | (-)         |
| $N$ ; number of plates  | (-)         |
| $q_B$ ; heat required in a reboiler   | (cal/mol)   |
| $q_C$ ; heat rejected in a condenser  | (cal/mol)   |
| $q_{C'}$ ; heat rejected in a side cut stage  | (cal/mol)   |
| $q$ ; $q$ -value  | (-)         |
| $R.R.$ ; reflux ratio   | (-)         |
| $R$ ; gas constant  | (cal/mol K) |
| $r_i$ ; activity coefficient in liquid phase  | (-)         |
| $S_b, S_p$ ; liquid and vapor side cut stream   | (mol/hr)    |
| $t, \Delta t$ ; time and time interval  | (hr)        |
| $T_D, T_W, T_S, T_o$ ; temperature at distillate, bottom, side cut stage and surroundings | (K)         |
| $V_j$ ; vapor flow rate at stage $j$  | (mol/hr)    |
| $V, V'$ ; vapor flow rate at stripping and rectifying section                             | (mol/hr)    |
| $W$ ; flow rate of bottom   | (mol/hr)    |
| $P_i^o$ ; vapor pressure of $i$ -th component   | (-)         |

|   |           |
|---|-----------|
| $x_{ij}$ ; composition of the $i$ -th component leaving stage $j$                     | (-)       |
| $x_D, x_W$ ; distillate and bottom composition  | (-)       |
| $y_{ij}$ ; vapor composition of the $i$ -th component leaving stage $j$               | (-)       |
| $(-W_{rev}), (-W)$ ; reversible and actual work applied for the separation            | (cal/mol) |
| $z_{ij}$ ; composition of the $i$ -th component of the feed stream entering stage $j$ | (-)       |
| $\mu_{ij}$ ; relaxation factor  | (hr/mol)  |
| $A_{ij}$ ; Wilson's constant  | (-)       |
| $\eta$ ; thermodynamic efficiency   | (-)       |
| (Superscripts)  |           |
| $n$ = iteration number  |           |
| $o$ = initial value   |           |

|                        |  |
|------------------------|--|
| (Subscripts)           |  |
| $i$ = component number |  |
| $j$ = stage number     |  |
| $F$ = refers to feed   |  |

### References

- 1) Hirata, M., Ohe, S., Nagahama, K., "Densi Keisanki ni yoru Ki-eki Heiko Data", (1975), Kodansya.
- 2) Hirose, Y., *Kagaku Kogaku*, **30**, 4 (1966).
- 3) Hirose, Y., "Saikin no Kagaku Kogaku, Koudo Bunri Gijutsu", (1973), Maruzen.
- 4) Ikari, A., Hatate, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **6**, 1 (1980).
- 5) Ikari, A., *Chemical Engineering*, **11**, 41 (1969).
- 6) Kojima, K., "Netsurikigaku", 269 (1968), Baifuukan.
- 7) Yorizane, M., Yoshida, H., Kawasaki, S., Nonot, S., *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**, 3 (1980).

### Summary

## Distillation Calculations with Trace Components

Hideto YOSHIDA\*<sup>1</sup>), Hiroshi YAMANE\*<sup>2</sup>) and Masahiro YORIZANE\*<sup>1</sup>)

The relaxation method was used for the distillation calculations involving trace amounts of a component in the  $n$ -Butanol-Water-Methanol and  $n$ -Propanol-Water-Methanol systems.

**Tables 2, 3** indicate that the temperature of the stage, where the amount of the component becomes maximum, is approximately constant and the mean value is 83.1°C for the  $n$ -Butanol-Water-Methanol system, and it is 77.9°C for the  $n$ -Propanol-Water-Methanol system. It is also found that these values are independent of the location of the feed stage.

In the case there is no side cut, the equilibrium ratio of the trace component at its maximum concentration, can be estimated by Eq. (8) and Eq. (10) at the stripping and rectifying sections, respectively. The calculated re-

sults are shown in **Table 4** for different reflux ratios.

**Figs. 4, 5, 6** show that concentration profiles of the trace component in the column are nearly equal whether the number of liquid side-cut stage is one or two when the total amount of side cut is the same.

Both **Figs. 7, 8** give the relation between separation number defined by Eq. (11) and side cut stage for various side-cut flow rates. These figures show that there exist optimum values for the side-cut stage and side-cut flow rate.

The effective side-cut stage is an intermediate stage located between feed stage and the stage where the amount of the trace component becomes maximum for the no side-cut case.

**Figs. 9, 10, 11** indicate that there exists a region where both the separation and thermodynamic efficiencies for the vapor side cut case are higher than those for the liquid side cut case.

\*<sup>1</sup>) Faculty of Engineering, Hiroshima University (3, Sendamachi, Naka-ku, Hiroshima 730)

\*<sup>2</sup>) Mitsui Petrochemical Industries, Co., Ltd., Otake Factory (Waki-cho, Kuga-gun, Yamaguchi 740)

### Keywords

Distillation, Calculation, Trace component, Side cut, Thermodynamic efficiency