

共沸蒸留塔の特性

吉田英人*, 頼実正弘*

ベンゼン, エタノール, 水系に対する共沸蒸留計算を緩和法を用いて行い, 種々の操作条件に対して分離数および熱力学的効率の両面から最適操作条件を検討した。気液モル流量比に関しては第1塔は1.3以下, 第2塔は1.2以下が望ましい。また塔内圧力が上昇すると, エタノールと水の分離が悪くなり, 分離数および熱力学的効率が低下する。さらにベンゼン相と水相の分離を良くするために, デカンターに水を供給した場合, エタノールと水の分離は良くなるが, リボイラー部での必要熱量が増加すること等の新しい知見を得た。

1. 緒言

デカンターを用いて共沸混合物を分離する共沸蒸留塔の特性に関する検討は, 従来より行われているが省エネルギーの観点から見た特性は完全に解明されていないのが現状である。

頼実ら^{8)~10)}は I.P.A., 水, ベンゼン系における最小還流比およびピンチポイントに関して検討しており, 一方石川ら⁹⁾は緩和法を用いて共沸蒸留計算を行っている。また山田ら^{6), 7)}, 平田ら²⁾は共沸蒸留に関する詳細な解説を行っている。

本報ではベンゼン, エタノール, 水系に対する共沸蒸留計算を緩和法を用いて行い, 第1塔, 第2塔の気液モル流量比, 原料供給温度, 塔内圧力の変化が新しく定義した分離数および熱力学的効率に及ぼす影響について検討した。

さらにベンゼン相と水相との分離を良くするために, デカンターに水を供給した場合の特性に関して調べ若干の興味ある新しい知見を得たので報告する。

2. 計算方法

ここではベンゼン, エタノール, 水系に対する共沸蒸留塔について緩和法^{11), 12)}を用いて計算した。

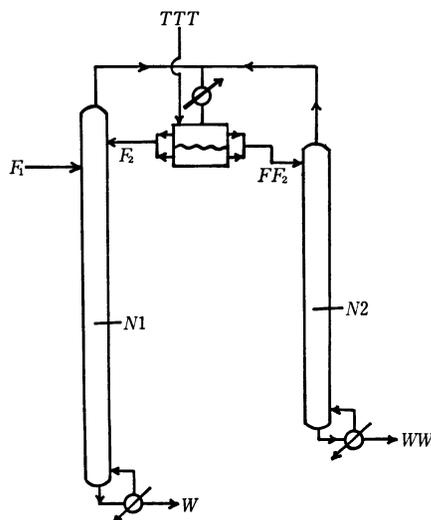


Fig. 1 Schematic Drawing of Azeotropic Distillation Column

Fig. 1 は共沸蒸留システムであり, F_1 よりエタノールと水の共沸組成の原料が入り, 第1塔缶出液 W でエタノールが第2塔缶出液 WW で水が回収される。デカンター部では水相を第2塔へまたベンゼン相を第1塔へ帰すのが望ましいが, 物質収支の関係上, 両相を流量 F_2, FF_2 で第1塔および第2塔の塔頂段へそれぞれ帰した。即ち還流比 $R1$ および第2塔缶出流量 WW が規定されると Eq. (1) より F_2 が定まるがデカンター部でのベンゼン相の量が少ない場合は水相の一部も第1塔へ帰すことになる。また第2塔に関しデカンターでの水相が少ない場合はベンゼン相の一部も第2塔へ帰して計算した。またデカンターへの供給水量を TTT , 第1塔および第2塔の段数を $N1, N2$ として示してある。また還流比 $R1$ は次式を用いて計算した。

$$R1 = F_2 / WW \quad (1)$$

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には2液相を形成するために, NRTL 式⁵⁾を用いて計算した。

Fig. 2 はベンゼン, エタノール, 水系における $T=25^\circ\text{C}$ の条件下での2液相形成領域および液・液平衡のタイラインの計算結果である。

なお使用した物性値¹⁾および計算条件を Table 1 に示す。計算した緩和法の詳細およびフローチャートは文献(11)を参照されたい。また収束判定条件として次式を用いた。

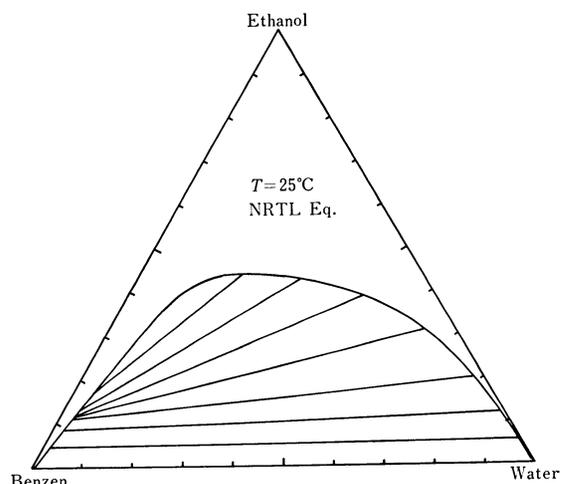


Fig. 2 L-L Equilibrium Calculation for Benzene-Ethanol-Water System

昭和 57 年 5 月 13 日受理

* 広島大学工学部第 3 類 (化学系) (724 東広島市西条町大字下見)

Table 1 Calculation Conditions and Physical Properties

Calculation Conditions					
q-value 1 : molar rate $F_1=1$, $W=0.89$, $WW=0.11$					
Feed composition : Benzene 0.001, Ethanol 0.890, Water 0.109					
Physical Properties Benzene(1)-Ethanol(2)-Water(3)					
Constants of NRTL Eq.					
$A_{11}=0.0$, $A_{12}=1096.899$, $A_{13}=2213.355$ $A_{21}=282.332$, $A_{22}=0.0$, $A_{23}=-86.763$ $A_{31}=3820.954$, $A_{32}=1289.908$, $A_{33}=0.0$			$\alpha_{11}=1.0$, $\alpha_{12}=0.295$, $\alpha_{13}=0.267$ $\alpha_{21}=0.295$, $\alpha_{22}=1.0$, $\alpha_{23}=0.270$ $\alpha_{31}=0.267$, $\alpha_{32}=0.270$, $\alpha_{33}=1.0$		
Antoine's Constants				Boiling Point $T_B(^{\circ}\text{C})$	Heat of Vaporization $\lambda_i(\text{cal/gmol})$
	A_i	B_i	C_i		
Benzene	6.90565	1211.03	220.79	80.15	7352.0
Ethanol	8.04494	1554.30	222.65	78.35	9260.0
Water	7.96681	1668.21	228.00	100.00	9717.0
Constants for the Equation $C_{PV}=\alpha+\beta T+\gamma T^2$				$C_{PL}(\text{cal/gmol K})$	
	α	β	γ		
Benzene	-8.101	1.133×10^{-1}	-7.206×10^{-5}	31.58	
Ethanol	2.153	5.113×10^{-2}	-2.004×10^{-5}		
Water	7.701	4.595×10^{-4}	2.521×10^{-6}		
				18.03	

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

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

計算には1ジョブ当たり日立 HITACM-200H で約2分程度を要した。

3. 計算結果および考察

本報では計算結果を整理し、考察する際の基準として次の式で定義される分離数および熱力学的効率を使用した。分離数 S は Eq. (3) で定義される¹²⁾。

$$S = \frac{W \cdot x_{W,Et} + WW \cdot x_{WW,H_2O}}{F_1 \cdot x_{F_1,Et}} + \frac{WW \cdot x_{WW,H_2O}}{F_1 \cdot x_{F_1,H_2O}} \quad (3)$$

上式より原料中の水およびエタノールが完全に分離されると、分離数は2となり S は2成分の分離程度を表すパラメータとみなすことができる。

次に熱力学的効率 $\eta^4)$ は次式より計算した。

$$\eta = \frac{(-W_{rev})}{(-W_1)} \quad (4)$$

ただし Eq. (4) で $(-W_{rev})$ は蒸留塔を定圧分離装置とみなし、外界温度 T_0 から装置へ供給すべき最小理論仕事である。

$$(-W_{rev}) = RT_0 \sum_i \left[W \cdot x_{W,i} \ln \frac{x_{W,i} \gamma_{W,i}}{x_{F_1,i} \gamma_{F_1,i}} + WW \cdot x_{WW,i} \ln \frac{x_{WW,i} \gamma_{WW,i}}{x_{F_1,i} \gamma_{F_1,i}} \right] \quad (5)$$

上式で外界温度 T_0 として 25°C を使用した。また x, γ はそれぞれ液相モル分率および液相活量係数を示す。

次に Eq. (4) で $(-W_1)$ は実際に蒸留塔に加えた熱の有効仕事を表しており、Eq. (6) で表現される。

$$(-W_1) = q_{B1} \left(1 - \frac{T_0}{T_1(N1)} \right) + q_{B2} \left(1 - \frac{T_0}{T_2(N2)} \right) \quad (6)$$

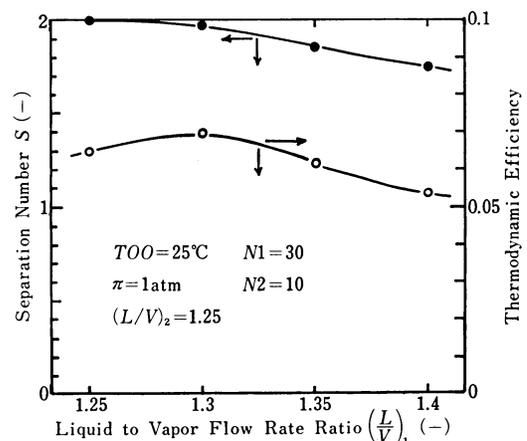


Fig. 3 Effect on Separation Number and Thermodynamic Efficiency of Liquid to Vapor Flow Rate Ratio of First Column

$$-qC \left(1 - \frac{T_0}{T(1)} \right) \quad (6)$$

ただし上式で q_{B1} , q_{B2} , qC は第1塔, 第2塔のリボイラー供給熱量およびコンデンサー部除去熱量を表し, $T_1(N1)$, $T_2(N2)$, $T(1)$ は第1塔, 第2塔リボイラー部およびコンデンサー部での温度 (K) を示す。

3.1 第1塔の気液モル流量比の影響

Fig. 3 は第1塔の気液モル流量比 (L/V) の変化が分離数および熱力学的効率に及ぼす影響を計算したものであり、計算条件としてデカンター部温度 $TOO=25^{\circ}\text{C}$ 、全圧 1 atm 、第2塔の $(L/V)_2=1.25$ のものである。第1塔は全体的にみて回収部 ($L>V$) の働きをしていると考えられる。これより (L/V) が 1.3 以下が望ましくこの値より大きくなると分離数および熱力学的効率が低下するといえる。この熱力学的効率が低下するのは第1塔のリボイラー部熱負荷が増加するためであり、また

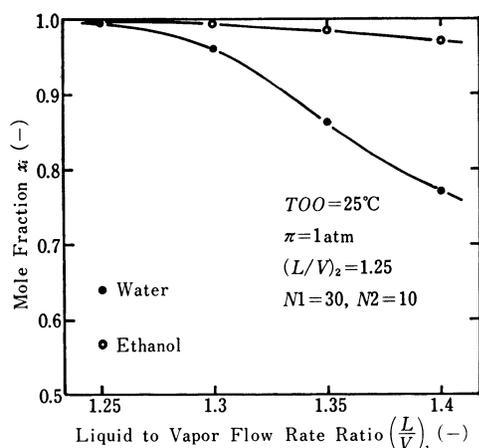


Fig. 4 Relation between Mole Fraction of Bottom Liquid and Liquid to Vapor Flow Rate Ratio of First Column

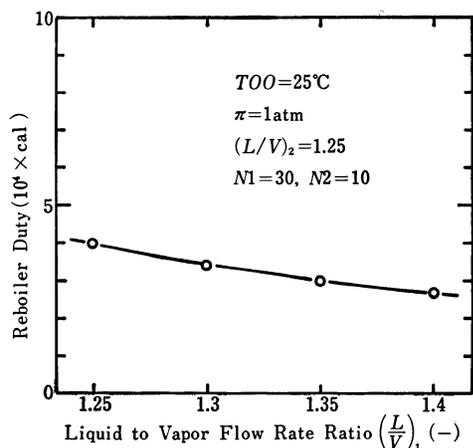


Fig. 5 Relation between Reboiler Duty and Liquid to Vapor Flow Rate Ratio of First Column

$(L/V)_1$ が大の領域で分離数が低下するのは第1塔の還流液量が多くなり、その際にデカンター部の上相および下相を第1塔へ帰しているため、ベンゼン相中にエタノール、水がかなり同伴したことによると考えられる。なお熱力学的効率の最大値は $\eta \approx 0.07$ 程度であることがわかる。

Fig. 4 は第1塔缶出液側 W のエタノール組成および第2塔缶出液側 WW の水組成と、第1塔の気液モル流量比の関係を示したものである。これより (L/V) の増加と共にエタノールと水の分離が悪くなり、特に (L/V) が 1.3 以上では第2塔缶出液 WW 中の水のモル分率が低下するといえる。

Fig. 5 は原料 1 gmol 当たりに対して第1塔と第2塔のリボイラー部必要加熱量と第1塔の気液モル流量比の関係を示したものである。これより $(L/V)_1$ が増加するとリボイラー部の必要加熱量は低下することがわかる。よって $(L/V)_1$ を増加させると、リボイラー部必要熱量は減少するが、**Fig. 3** より分離数および熱力学的効率の両者が低下するといえる。よって第1塔の気液モル流量比としては 1.3 以下が望ましい。

3.2 第2塔の気液モル流量比の影響

Fig. 6 は第2塔での気液モル流量比 $(L/V)_2$ の変化が分離数および熱力学的効率に及ぼす影響を調べたものである。計算

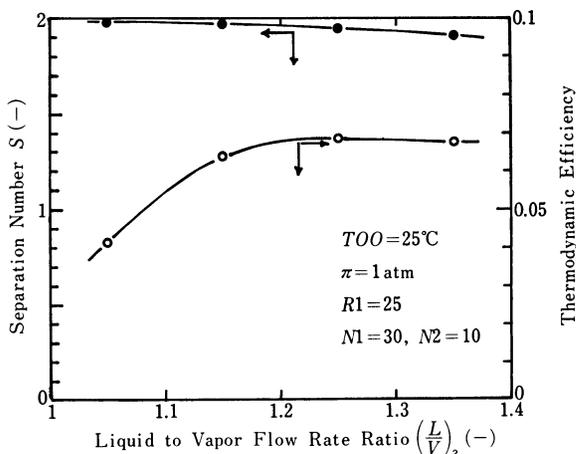


Fig. 6 Effect on Separation Number and Thermodynamic Efficiency of Liquid to Vapor Flow Rate Ratio of Second Column

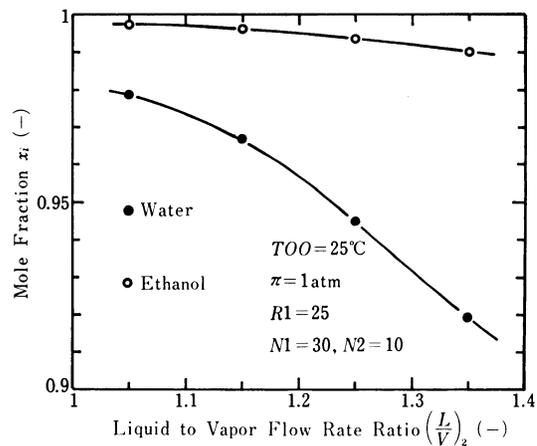


Fig. 7 Relation between Mole Fraction of Bottom Liquid and Liquid to Vapor Flow Rate Ratio of Second Column

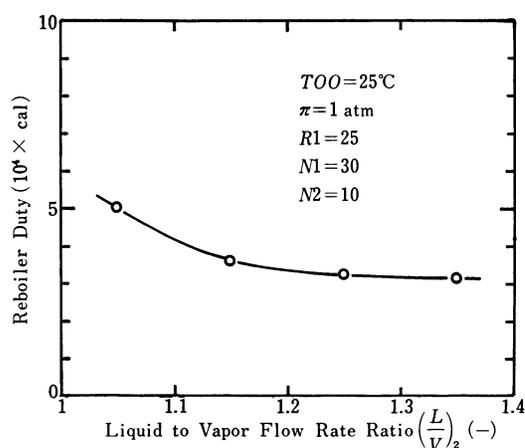


Fig. 8 Relation between Reboiler Duty and Liquid to Vapor Flow Rate Ratio of Second Column

条件としてデカンター部温度 $TOO=25^\circ\text{C}$ 、塔内圧力 1 atm、還流比 $R1=25$ 、第1塔、第2塔の段数として 30 段、10 段とした場合である。これより分離数は $(L/V)_2$ の増大と共に低下し、一方熱力学的効率は漸次増加するといえる。よって第2塔

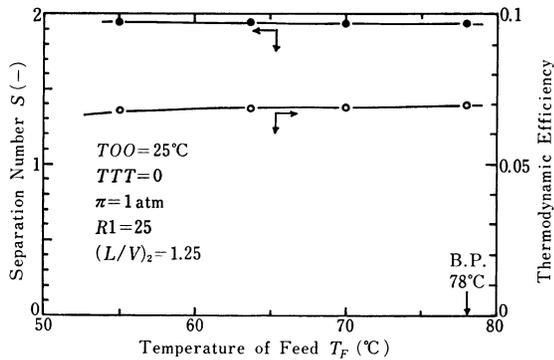


Fig. 9 Effect of Feed Temperature on Separation Efficiency and Thermodynamic Efficiency

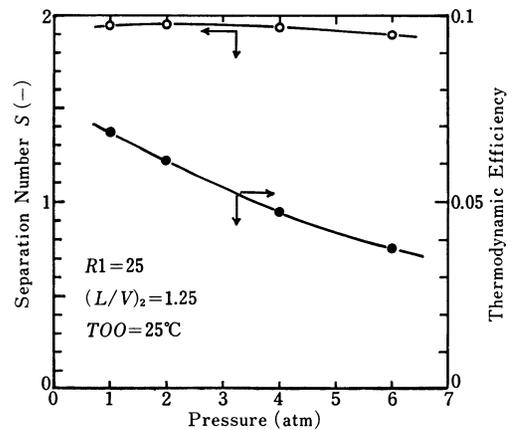


Fig. 11 Effect of Pressure on Separation Efficiency and Thermodynamic Efficiency

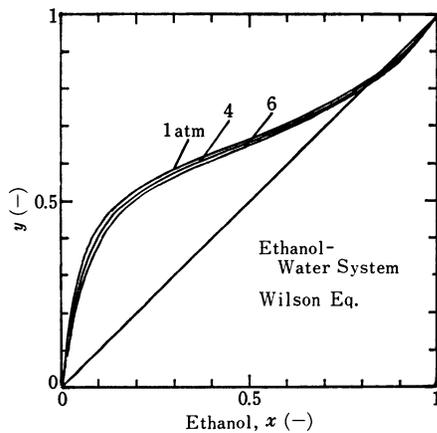


Fig. 10 V-L Calculation for Ethanol-Water System

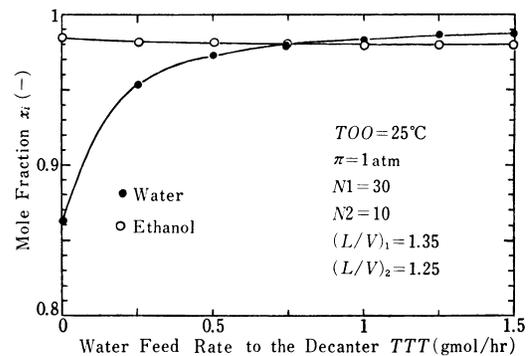


Fig. 12 Relation between Mole Fraction of Bottom Liquid and Water Feed Rate to the Decanter

の $(L/V)_2$ は 1.2 程度が望ましいといえる。

$(L/V)_2$ の増加と共に分離数が低下するのは、第 2 塔の還流液量が多くなると、デカンター部の上下相を第 2 塔へ供給する様になるため、水相中にベンゼン、エタノールがかなり同伴したことによると考えられる。

Fig. 7 は第 1 塔出液側 W のエタノール組成および第 2 塔出液側 WW の水組成と、第 2 塔の気液モル流量比の関係を示したものである。これより第 2 塔も主に回収塔の作用 ($L > V$) をしているといえ、 $(L/V)_2$ の増加と共にエタノールと水の分離が悪くなる。

Fig. 8 は原料 1 gmol 当たりに対して第 1 塔と第 2 塔のリボイラー部必要加熱量と第 2 塔の気液モル流量比の関係を示したものである。これより $(L/V)_2$ が増加するとリボイラー部の必要加熱量は低下することがわかる。よって $(L/V)_2$ を増加させると、リボイラー部必要加熱量は減少するが、Fig. 6 より分離数は低下するといえる。よって Figs. 6, 7, 8 より、第 2 塔の気液モル流量比としては、1.2 以下が望ましい。

3.3 原料供給温度の影響

Fig. 9 は第 1 塔への原料供給温度 T_F が変わった場合に分離数および熱力学的効率がどうなるかを計算したものである。計算条件としてデカンター部温度 25°C 、塔圧 1 atm、還流比 25、第 2 塔の気液モル流量比として 1.25 とした場合である。これより供給液が沸点の場合、熱力学的効率および分離数が高くなるといえる。

なお T_F が低いとき熱力学的効率が低いのは、原料液を気化させるに必要な熱量が、第 1 塔リボイラー部に余分にかかるためと考えられる。

3.4 塔内圧力の影響

次に塔内圧力が上昇した場合の影響について検討した。

Fig. 10 はエタノール、水系の気液平衡の圧力依存性を調べたものである。全圧は 1~6 atm まで変化させ、液相活量係数の計算にはウィルソン式を用いた。これより、全圧が増加すると、若干ではあるが、気相エタノールの濃度 y が低下することがわかる。

Fig. 11 は分離数 S および熱力学的効率 η が塔内圧力によってどう変化するかを調べたものである。

計算条件として還流比 25、第 2 塔の気液モル流量比、 $(L/V)_2=1.25$ 、デカンター部の温度 25°C の場合である。これより高圧になると分離数および熱力学的効率が低下することがわかる。これは、Fig. 10 で示したように、塔内圧力の上昇と共にエタノールと水の分離が悪くなることによるものと考えられる。

3.5 デカンターに水を供給した場合

次にデカンター部での水相とベンゼン相との分離を良くさせる目的で、デカンターに水を供給した場合に、エタノールと水の分離がどうなるかを検討した。

Fig. 12 は第 1 塔出液のエタノール、第 2 塔出液の水の組成とデカンターへの供給水量 TTT との関係を示したものである。

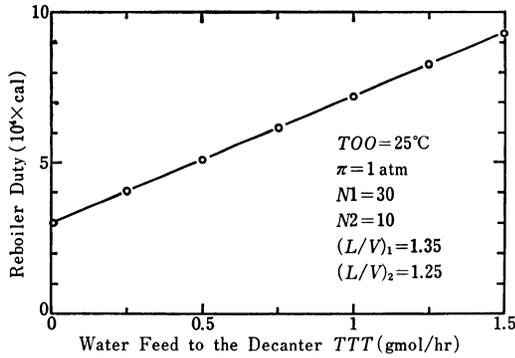


Fig. 13 Relation between Reboiler Duty and Water Feed Rate to the Decanter

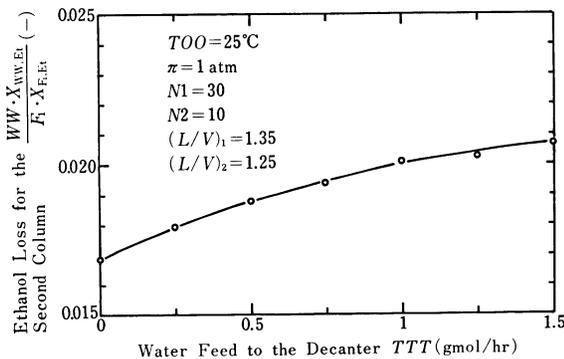


Fig. 14 Relation between Ethanol Loss For the Second Column and Water Feed Rate to the Decanter

である。計算条件としてデカンター部温度 25°C, 第1塔, 第2塔の段数として30段, 10段, 第1塔と第2塔の気液モル流量比 1.35, 1.25とした場合である。これよりデカンター部への供給水量が増すと, 第1塔缶出液中のエタノールの液組成はほぼ一定値を示すが, 第2塔缶出液中の水の液組成が高くなることからわかる。

Fig. 13はFig. 12の計算条件において, 第1塔と第2塔のリボイラー熱負荷がどうなるかを示したものである。これよりデカンターへの供給水量が増加すると, リボイラー負荷が幾分増加することがわかる。Fig. 14は第2塔缶出液中のエタノール損失割合とデカンターへの供給水量の関係を示したものであり, デカンターへの供給水量が増すと第2塔のエタノール損失割合が少しずつ増加するといえる。なおエタノール損失割合は本計算条件下において0.017~0.02程度となることがわかる。よってデカンターに水を供給すると, エタノールと水の分離は良くなるが, 必要熱負荷および第2塔エタノール損失割合は増加することになる。

4. 結 言

ベンゼン, エタノール, 水系に対する共沸蒸留計算を緩和法を用いて行い, 種々の操作条件について検討し次の結論を得た。

- (1) 第1塔の気液モル流量比に関しては (L/V) が 1.3 以下で, 第2塔に関しては (L/V) が 1.2 以下が望ましい。
- (2) 第1塔の原料供給温度が沸点状態の場合, 分離数および熱力学的効率が高くなる。

(3) 塔内圧力が上昇すると, エタノールと水の分離が悪くなり, 分離数および熱力学的効率が低下する。

(4) ベンゼン相と水相の分離を良くするために, デカンターに水を供給した場合, エタノールと水の分離は良くなるが, リボイラー部での必要熱量が増加する。

本研究の一部は昭和57年度文部省科学研究費, 奨励研究(A), 課題番号57750801によった。ここに付記して謝意を表します。

Nomenclature

- A_{ij} ; parameter of NRTL Eq. (—)
 A_i, B_i, C_i ; Antoine's constant (—)
 C_{PL}, C_{PV} ; heat capacity for liquid and vapor phase (cal/gmol K)
 F, FF ; flow rate of first and second column (gmol/hr)
 L ; liquid flow rate (gmol/hr)
 $N1, N2$; number of plate for first and second column (—)
 q ; q -value (—)
 q_{B1}, q_{B2} ; heat required in a reboiler for first and second column (cal/hr)
 q_C ; heat rejected in a condenser (cal/hr)
 R ; gas constant (cal/gmol K)
 $R1$; reflux ratio (—)
 S ; Separation number defined by Eq. (3) (—)
 T_B ; boiling point (°C)
 T, T_0 ; temperature and surrounding temperature (K)
 TTT ; water feed rate to decanter (gmol/hr)
 $T00$; temperature in a decanter (°C)
 $T1^{(i)}, T2^{(i)}$; temperature of i th stage for first and second column (K)
 $T(1)$; temperature in a condenser (K)
 U_j ; liquid side cut stream from stage j (gmol/hr)
 V ; vapor flow rate (gmol/hr)
 W_j ; vapor side cut stream from stage j (gmol/hr)
 W, WW ; bottom flow rate for first and second column (gmol/hr)
 $(-W_{rev}), (-W_1)$; reversible and actual work applied for the separation (cal/gmol)
 x_i ; liquid composition of the i th component (—)
 y_i ; vapor composition of the i th component (—)
 z_{ij} ; composition of the i th component of the feed stream entering stage j (—)
 γ_i ; activity coefficient in liquid phase for the i th component (—)
 η ; thermodynamic efficiency calculated by Eq.(4) (—)
 λ_i ; heat of vaporization for i th component (cal/gmol)
 π ; total pressure (atm)
 α, β, γ ; constants for vapor heat capacity (—)
- Superscripts**
 i =component number
 j =stage number
 F =refers to feed

References

- 1) Gmehling, J., Onken, U., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series", Vol. 1, Part 1, 642 (1977), published by Dechema.
- 2) Hirata, M., "Saishin Jyouryu Kougaku", 35 (1971), Nikkankogyou.

- 3) Ishikawa, T., Syouno, H., "Saikin no Kagaku Kouga-ku, Jyouryu Kougaku", 48 (1980).
- 4) Kojima, K., "Netsurikigaku", 268 (1968), Baifuukan.
- 5) Renon, H., Prausnitz, J. M., *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, **14**, 135 (1968).
- 6) Yamada, I., *Kagaku Kogaku*, **26**, (10), 11 (1960).
- 7) Yamada, I., Sugie, H., Ayabe, K., *Kagaku Kogaku*, **31**, (4), 395 (1967).
- 8) Yorizane, M., Yosimura, S., *Kagaku Kogaku*, **32**, (4), 382 (1968).
- 9) Yorizane, M., Yoshimura, S., Hase, S., *Kagaku Kogaku*, **29**, (4), 229 (1965).
- 10) Yorizane, M., *J. Japan Petrol. Inst.*, **7**, (12), 851 (1964).
- 11) Yorizane, M., Yoshida, H., Kawasaki, S., Nonot, S., *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**, (3), 195 (1980).
- 12) Yoshida, H., Yamane, H., Yorizane, M., *J. Japan Petrol. Inst.*, **24**, (3), 173 (1981).

Summary

Characteristics of Azeotropic Distillation Column

Hideto YOSHIDA* and Masahiro YORIZANE*

The relaxation method was used for azeotropic distillation calculations. For the Benzene-Ethanol-Water system, various operating conditions were examined by use of thermodynamic efficiency and separation number.

For vapor-liquid calculations NRTL Eq. was used, and Eq. (3) was used for separation number calculations. Eqs. (4), (5), (6) were used for thermodynamic efficiency calculations. A schematic drawing of azeotropic distillation column is shown in Fig. 1. It was found from Figs. 3, 4, 5 that the ratio of liquid to vapor flow rate for the first column should be less than 1.3. From Figs. 6, 7, 8, it was also found that the ratio of liquid to vapor flow rate for the second

column should be less than 1.2. Fig. 9 shows that both the thermodynamic efficiency and separation number were maximized when the temperature of the feed was in the boiling condition. The maximum thermodynamic efficiency was about 0.07. Figs. 10, 11, indicated that as the pressure of the column decreased, the separation of ethanol and water improved. Fig. 11, showed that as the pressure increased, the thermodynamic efficiency decreased. Fig. 12 shows the relation between mole fraction of bottom liquid and water feed rate to the decanter. It indicated that as the water feed rate to the decanter increased, the separation of bottom liquid in the second column improved. But from Fig. 13, it was observed that the greater the water feed rate to the decanter was the greater the reboiler duty.

* Faculty of Engineering, Hiroshima University (Saijyo, Shitami, Higashi-hiroshima 724)

Keywords

Azeotrope, Benzene, Distillation, Ethanol, Thermodynamic efficiency