

# 微量成分のサイドカット法

吉田英人\*, 頼実正弘

広島大学工学部第3類化学系, 724 東広島市西条町下見

(昭和59年6月20日受理)

蒸留塔内部圧力上昇が微量成分の塔内分布およびサイドカットに及ぼす影響について *n*-プロパノール, 水, エタノール系, イソアミルアルコール, 水, エタノール系, イソブチルアルコール, 水, エタノール系, *n*-ブタノール, 水, メタノール系について数値計算により検討した。その結果塔内圧力が上昇すると微量成分のピーク段における濃度は減少することがわかった。また塔内圧力が上昇した条件でサイドカットを行うと, 微量成分に関する収率が常圧条件と比較して幾分低下した。さらにサイドカットがない場合の微量成分のピーク段をはさんだ上下2箇所より蒸気相をカットすると, 分離数が高くなり有効であるという知見を得た。

## 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。この問題に関する検討は碓ら<sup>1), 2)</sup>、廣瀬ら<sup>3), 4)</sup>、著者ら<sup>5)</sup>により詳細になされている。しかし微量成分のピーク段の予測および微量成分のサイドカット手法等についてはまだ十分には検討されていない。

本報では蒸留塔内部圧力上昇が微量成分の塔内分布およびサイドカットに及ぼす影響について *n*-プロパノール, 水, エタノール系, イソアミルアルコール, 水, エタノール系を対象とし, 数値計算により検討した。

また *n*-ブタノール, 水, メタノール系について, サイドカットに関する新しい手法について検討し, 若干の興味ある知見を得たので報告する。

## 2. 計算方法

ここでは水, メタノールまたは水, エタノール系に微量の高級アルコール (*n*-プロパノール, イソアミルアルコール) 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>6)</sup>を用いて行った。一般段の液相における濃度変化は次式を用いて表現される。

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

ただし上式中で上添字 *n*, *n*+1 は時刻 *t*, *t*+*Δt* の状態を表す。さらに *j* 段 *i* 成分の緩和係数の決定には, *Δt* 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用い次式より計算した。

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

気液流量の計算に際しては熱収支を考慮して行った。気液平衡の計算には Wilson の式<sup>7)</sup>および ASOG 法<sup>8)</sup>を用いた。計算

手法の詳細は著者らの前報<sup>9)</sup>を参照されたい。

*n*-プロパノール, 水, エタノール系の計算条件および物性値<sup>1)</sup>を Table 1 に, *n*-ブタノール, 水, メタノール系の計算条件の詳細を Table 2 に示す。

## 3. 計算結果および考察

### 3.1 微量成分の分布に及ぼす塔内圧力の影響

蒸留塔内部が高圧となった場合, 塔内の微量成分の分布が常圧の場合と比べてどう変化するかを *n*-プロパノール, 水, エタノール系, イソアミルアルコール, 水, エタノール系について調べた。

Fig. 1 は Table 1 の計算条件で行った場合の塔内 *n*-プロパノールの分布について計算した結果である。

全段数は 30 段, 原料供給段は 23 段の場合につき塔内圧力を 1~4 atm に変化させて調べた結果である。塔内が高圧になると微量成分のピーク段は変化しないが, ピーク段での *n*-プロパノールの液相モル分率が低下することがわかる。また塔内圧力が上昇すると塔頂留出液中の *n*-プロパノールの割合が増加し, 一方塔底液中の *n*-プロパノールの割合が低下することが数値計算結果より認められる。これは塔内圧力が上昇すると

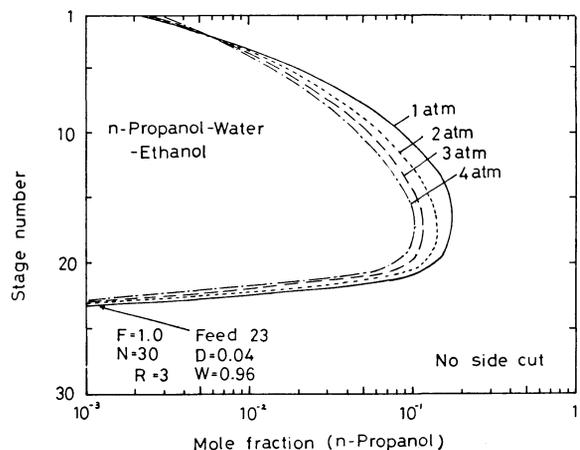


Fig. 1 Effect of Column Pressure on the Profiles of Trace Component

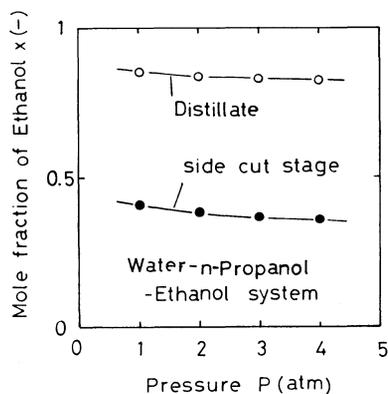
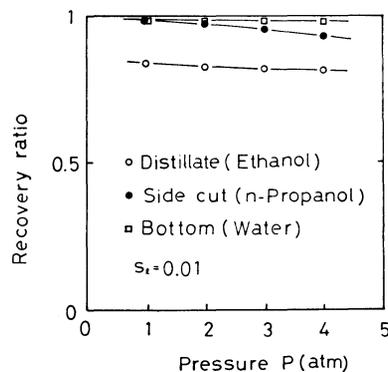
\* 連絡先

Table 1 Calculating Condition and Physical Properties for *n*-Propanol-Water-Ethanol System

Total Stage Number	30		$D=0.04$	$W=0.96$	$F=1.00$
$q$ -Value	1		$R=3.0$	side cut amount $S_i=0.01$	
Feed Composition	<i>n</i> -Propanol	$0.10 \times 10^{-3}$ ,	Water	0.95942,	Ethanol 0.04048
Feed Stage, 23			Side Cut Stage, 20		
<i>n</i> -Propanol (1)-Water (2)-Ethanol (3) System					
Wilson's Constant					
$A_{11}=1.0000$	$A_{12}=0.03267$	$A_{13}=1.000$			
$A_{21}=0.7195$	$A_{22}=1.0000$	$A_{23}=0.79133$			
$A_{31}=1.000$	$A_{32}=0.21618$	$A_{33}=1.0000$			
Antoine's Constant			Boiling Point	Heat of Vaporization	
$A_i$	$B_i$	$C_i$	$T_B$ (°C)	$\lambda_i$ (cal/mol) at B. P.	
<i>n</i> -Propanol	7.99733	1569.7	209.50	97.35	
Water	7.9668	1668.2	228.0	100.0	
Ethanol	8.04494	1554.3	222.65	78.35	
Constants for the Equation $C_{pv}=\alpha+\beta T+\gamma T^2$				Liquid Heat Capacity	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$C_{pLi}$ (cal/mol K)	
<i>n</i> -Propanol	-1.307	$9.235 \times 10^{-2}$	$-5.800 \times 10^{-5}$	35.19	
Water	7.701	$4.595 \times 10^{-4}$	$2.521 \times 10^{-6}$	18.03	
Ethanol	2.153	$5.113 \times 10^{-2}$	$-2.004 \times 10^{-5}$	26.55	

Table 2 Calculating Condition and Physical Properties for *n*-Butanol-Water-Methanol System

Total Stage Number	15		$D=0.35$	$W=0.65$	$F=1.00$
$q$ -Value	1		$R=2.0$	side cut amount $S_i=0.005 \sim 0.1$	
Feed Composition	<i>n</i> -Butanol	$0.25 \times 10^{-3}$ ,	Water	0.64975,	Methanol 0.35
Feed Stage	6				
<i>n</i> -Butanol (1)-Water (2)-Methanol (3) System					
Wilson's Constant					
$A_{11}=1.0000$	$A_{12}=0.02097$	$A_{13}=1.58948$			
$A_{21}=0.82795$	$A_{22}=1.0000$	$A_{23}=1.0920$			
$A_{31}=0.3272$	$A_{32}=0.3821$	$A_{33}=1.0000$			
Antoine's Constant			Boiling Point	Heat of Vaporization	
$A_i$	$B_i$	$C_i$	$T_B$ (°C)	$\lambda_i$ (cal/mol) at B. P.	
<i>n</i> -Butanol	9.1362	2443.0	273.15	117.6	
Water	7.9668	1668.2	228.0	100.0	
Methanol	7.8786	1473.1	230.0	64.6	
Constants for the Equation $C_{pv}=\alpha+\beta T+\gamma T^2$				Liquid Heat Capacity	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$C_{pLi}$ (cal/mol K)	
<i>n</i> -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	

Fig. 2 Relation between Mole Fraction of Ethanol and Pressure for Distillate and Side Cut Stage ( $S_i=0.01$ )Fig. 3 Effect of Column Pressure on the Recovery Ratio of Each Component ( $S_i=0.01$ )

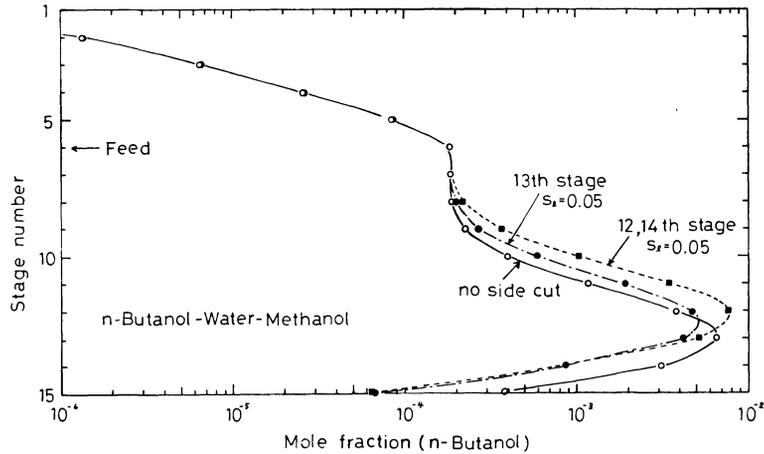


Fig. 4 Profiles of Trace Component (Liquid Phase Cut from Two Stages)

エタノール～水系での気液平衡関係から共沸点近くでは特にエタノールの平衡比がかなり低下し、一方水リッチの部分ではほとんど平衡比が変化しないため、塔頂エタノール純度が低下することになり、また塔底部での水純度はほとんど変化しないことになる。よって塔頂部での物質収支の関係上微量成分量が塔内圧力の上昇と共にかなり高くなる。したがって塔全体の微量成分に関する収支より、塔中間部での微量成分濃度が塔内圧の上昇と共に低下したと考えられる。

### 3.2 サイドカットに及ぼす塔内圧力の影響

次にサイドカットに及ぼす塔内圧力の影響について検討した。

Fig. 2 は Fig. 1 の計算条件のもとで、20 段より液相を原料供給モル流量に対して 0.01 サイドカットした場合の、塔頂留出液およびサイドカット段でのエタノールモル分率を示したものである。なおサイドカット段の決定に際しては原料供給段とサイドカットがない場合の微量成分のピーク段との平均段近くよりサイドカットするという著者が前報<sup>9)</sup>で提案した手法を用いた。Fig. 2 より塔内圧力の上昇と共に塔頂エタノールモル分率およびサイドカット段でのエタノールモル分率の両者が低下することがわかる。

Fig. 3 は各成分の収率が塔内圧力の上昇によりどう変化するかを調べたものであり、収率は次式より計算した。

$$\begin{aligned} \text{塔頂部 } B_3 &= \frac{Dx_3D}{Fx_3F}, & \text{塔底部 } B_2 &= \frac{Wx_2W}{Fx_2F}, \\ \text{サイドカット部 } B_1 &= \frac{Sx_1S}{Fx_1F} \end{aligned} \quad (3)$$

即ち塔頂部ではエタノール、塔底部では水、サイドカット部では *n*-プロパノールが主とした回収成分であり、Eq. (3) より各成分の収率が計算できる。これより塔底における水の収率は圧力が上昇してもほとんど変化しないが、サイドカット部での微量成分の収率が塔内圧力の上昇と共に若干減少することがわかる。これは Fig. 1 で示したように、塔内圧力の上昇と共に微量成分が塔頂部で多くなることにより生ずると考えられる。同様の計算をイソアミルアルコール、水、エタノール系について行ったところ Figs. 2, 3 と同様の傾向が認められた。

### 3.3 はさみこみ法によるサイドカット手法

ここではサイドカットを行わない場合における微量成分ピー

ク段をはさんだ上段および下段より等量ずつ液をサイドカットした場合の特性に関して新しく検討した。

扱った系は水、メタノールに微量の *n*-ブタノールを含んだ場合であり、計算条件を Table 2 に示してある。

Fig. 4 は塔内微量成分の分布を示したものであり、○印がサイドカットがない場合、●印が微量成分のピーク段よりサイドカットを行った場合、■印はサイドカットがない場合の微量成分のピーク段、第 13 段をはさんだ第 12 段、第 14 段の 2 箇所よりサイドカットした場合の結果である。ただしサイドカットの総量は原量 1 mol 当たり 0.05 とした場合である。

Fig. 5 は次式で計算される分離数 *B* とサイドカット段との関係を、気相 1 段よりカットする場合、液相 1 段よりカットする場合および微量成分のピーク段をはさんだ上下の 2 段よりカットを行ったはさみこみ法による場合について検討したものである。なお、分離数 *B* は次式より計算した。

$$B = \frac{Dx_3D}{Fx_3F} + \frac{Wx_2W}{Fx_2F} + \frac{Sx_1S}{Fx_1F} \quad (4)$$

ただし上式中で添字 1 は *n*-ブタノールを、2, 3 は水、メタノ

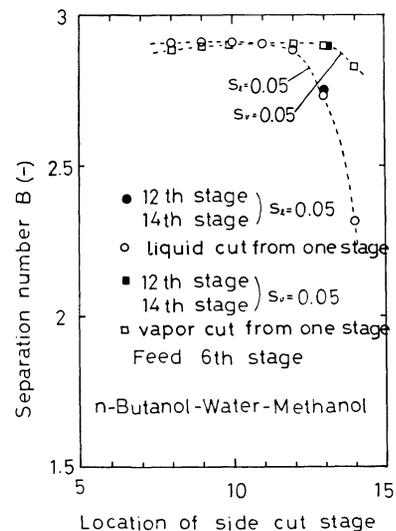


Fig. 5 Relation between Separation Number and Cut Stage for Total Side Cut Flow Rate 0.05

ールをそれぞれ示し、分離数が3になれば3者が完全に分離されたことを意味する。ただしサイドカットの総量は0.05と一定にし、はさみこみ法の場合は各段について0.025と等量ずつとしカットの総量は0.05とした。同様の計算をサイドカットの総量を変えて $S_l=0.03$ の場合について行ったところ Fig. 5と同様の結果を得た。

これらの図よりはさみこみ法によりサイドカットを行っても、ピーク段よりサイドカットを行っても、分離数に関してはほぼ両者は等しいことがわかる。

また以上の図から、はさみこみ法によりピーク段をはさんだ上下2段より蒸気相を等量ずつカットすると、分離数が高くなり、微量成分の除去に対して有望であると考えられる。

#### 4. 結 言

微量成分分布に及ぼす塔内圧力の影響および新しくはさみこみ法によるサイドカット特性について数値計算により検討し以下の知見を得た。

(1) エタノール、水系に微量の  $n$ -プロパノールが含まれた場合、塔内圧力が上昇すると微量成分のピーク段における濃度は減少するが、塔頂部での微量成分濃度は若干増加する。

(2) サイドカットがない場合の微量成分のピーク段をはさんだ上下の2箇所よりサイドカットする手法は、ピーク段よりカットする手法とほぼ同程度の分離数の値を示す。

(3) ピーク段をはさんだ上下2段より蒸気相を等量ずつカットすると分離数が高くなり有効である。

#### Nomenclature

$B$ : separation number defined by Eq. (4)	(—)
$B_1, B_2, B_3$ : separation numbers of side cut, bottom and distillate defined by Eq. (3)	(—)
$D$ : flow rate of distillate	(mol/hr)
$F$ : flow rate of feed	(mol/hr)
$H_j$ : liquid hold up at stage $j$	(mol)
$K$ : equilibrium ratio	(—)
$L$ : liquid flow rate	(mol/hr)

$N$ : number of plates	(—)
$q$ : $q$ -value	(—)
$R$ : reflux ratio	(—)
$S_l, S_v$ : liquid and vapor side cut flow rate	(mol/hr)
$t, \Delta t$ : time and time interval	(hr)
$V$ : vapor flow rate	(mol/hr)
$W$ : flow rate of bottom	(mol/hr)
$x_{ij}$ : liquid 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 $j$	(—)
$\mu_{ij}$ : relaxation factor	(hr/mol)
$A_{ij}$ : Wilson's constant	(—)

#### Superscripts

$n$ = iteration number
$o$ = initial value

#### Subscripts

$i$ = $i$ -th component
$j$ = stage
$F$ = feed
$D, W$ = distillate and bottom

#### References

- Hirata, M., Ohe, S., Nagahama, K., "Densi Keisanki ni yoru Ki-eki Heiko Data", (1975), Kodansya.
- Hirose, Y., *Kagaku Kogaku*, **30**, 4 (1966).
- Hirose, Y., "Saikin no Kagaku Kogaku, Kōdobunri Gijutsu", p 57 (1973), Maruzen.
- Ikari, A., Hatate, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **6**, 23 (1980).
- Ikari, A., *Chemical Engineering* (ケミカルエンジニアリング), **11**, 41 (1969).
- Kojima, K., "Saikin no Kagaku Kogaku, Joryu Kogaku", p 1~15 (1980), Kagaku Kogaku Kyokai.
- Yorizane, M., Yoshida, H., Kawasaki, S., Nonot, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **23**, 3 (1980).
- Yoshida, H., Yorizane, M., *Sekiyu Gakkaishi*, **24**, 3 (1981).

#### Summary

### Side Cut Method of Examining Trace Component

Hideto YOSHIDA and Masahiro YORIZANE

Faculty of Engineering, Hiroshima University, Saijo-cho, Higashi-Hiroshima-shi 724

The relaxation method was used for the calculations of distillation involving trace amounts of components in the water- $n$ -propanol-ethanol and  $n$ -butanol-water-methanol systems. The effect of column pressure on the recovery ratio of trace components is examined. Fig. 1 shows that mole fraction of trace component at the peak stage decreases with the increase of column pressures. The recovery ratio of the trace component decreases with the increase of column pressures is in-

dicated in Fig. 3. From Fig. 2, it is found that mole fraction of the ethanol at distillate and side-cut stage decreases with the increase of column pressure.

Fig. 4 shows the concentration profiles of the trace component when side cut is conducted from two stages.

From Fig. 5, it is found that the separation number defined by Eq. (4) increases when vapor side-cut is conducted from two stages which are upper and lower peak stage.

#### Keywords

Alcohol, Multicomponent, Side cut, Trace component