



充填塔蒸留プロセスに関するモデリングの輸送現象論的研究

西村, 午良

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2022-03-25

(Date of Publication)

2023-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8358号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1008358>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

(論文題目)

充填塔蒸留プロセスに関するモデリング
の輸送現象論的研究

2022年1月

神戸大学大学院工学研究科

(氏名) 西村 午良

目 次

目 次	1
第 1 章 序 論 研究の背景	3
1.1 はじめに	3
1.2 充填塔と棚段塔の解析モデルの違い	12
1.2.1 充填塔の解析モデル	13
1.2.2 棚段塔の解析モデル	14
1.3 本研究の目的と構成	15
1.4 使用記号	17
1.5 参考文献	18
第 2 章 充填塔における蒸留の物質移動の実験的研究	20
2.1 緒 言	20
2.2 蒸留プロセスの考え方	21
2.2.1 蒸留プロセスの界面について	21
2.2.2 Fick の法則と物質移動係数の定義	22
2.3 移動単位高さ HTU と理論段相当高さ HETP の関係	25
2.4 境膜物質移動単位高さと境膜物質移動容量係数	29
2.5 充填塔を用いた 2 成分系の蒸留実験	32
2.5.3 実験装置概要	32
2.5.4 2 成分系での蒸留実験	35
2.5.5 HETP の導出	38
2.5.6 HETP 及び HTU の局所変化	40
2.5.7 連立方程式法による気相及び液相境膜物質移動係数の算出	43
2.5.8 直交法による気相及び液相境膜の物質移動係数の算出	47
2.6 結 言	52
2.7 使用記号	52
2.8 参考文献	54
第 3 章 充填塔における物質移動及びエンタルピー移動の局所解析	55
3.1 緒 言	55
3.2 理論及び実験の対象である蒸留塔の CONTROL VOLUME モデル	56
3.3 物質収支及びエンタルピー収支	57
3.4 局所的物質及びエンタルピー移動係数の評価	60
3.5 結 言	67

3.6 使用記号.....	71
3.7 参考文献.....	73
第4章 CONTROL VOLUME 法による物質移動の研究 — 境膜物質移動係数の 解析と局所性を考慮した次元解析.....	74
4.1 緒言.....	74
4.2 CONTROL VOLUME 法の概念.....	75
4.3 充填塔を用いた3成分系での蒸留実験.....	79
4.3.1 3成分系の蒸留実験.....	79
4.3.2 物質移動分布.....	81
4.3.3 局所物質移動係数.....	83
4.3.4 物質移動関連のための一般化.....	87
4.4 局所的な気相物質移動の無次元関数.....	88
4.4.1 気相基準の分布関数.....	88
4.4.2 気相 Reynolds 数による依存性.....	89
4.5 局所的な液相物質移動の無次元関数.....	91
4.5.1 液相基準の分布関数.....	91
4.5.2 液相 Reynolds 数による依存性.....	92
4.6 2成分系での局所的な物質移動の無次元関数.....	93
4.6.1 メタノール・エタノール系での無次元数.....	94
4.6.2 メタノール・水系での無次元数.....	97
4.7 無次元化された相関式の考察.....	100
4.7.1 文献との比較.....	100
4.7.2 異相間物質移動を支配する抵抗の解析.....	103
4.8 計算手法の考察.....	105
4.9 結言.....	111
4.10 使用記号.....	113
4.11 参考文献.....	115
第5章 総括.....	116
5.1 総括と結言.....	116
5.2 今後の課題.....	118
5.2.1 液ホールアップについて.....	118
5.2.2 棚段塔への展開.....	119
5.3 参考文献.....	120

第1章 序論 研究の背景

1.1 はじめに

揮発性成分からなる溶液から各成分に分離精製する代表的な単位操作が蒸留である。蒸留プロセスはこれらの成分からなる蒸気と液とが接触して成分物質交換をして分離精製が進行する。Fig. 1-1 に示す通り、高沸点の成分は気相から液相へと移動して凝縮し、低沸点の成分はその凝縮潜熱をもらって液相から蒸発して気相へと移動する。

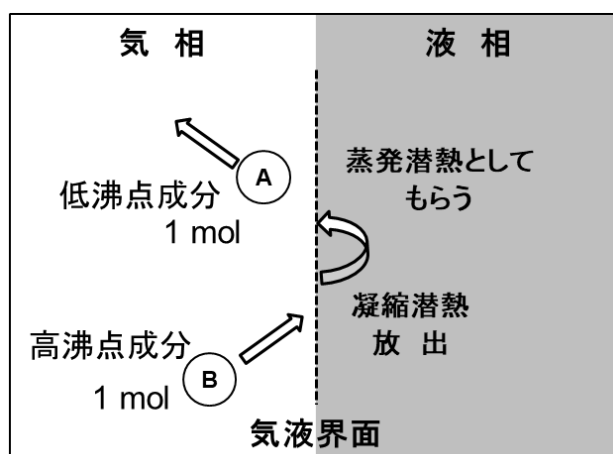


Fig. 1-1 蒸留における等モルの凝縮・蒸発の考え方

本研究は蒸留塔の1つの様式である充填式蒸留塔を対象としたものである。充填塔内では溶液(内部還流液)が重力によって充填層内を流下し、同じ成分の蒸気混合物が強制的に圧力差で充填層内を上昇して、気液は向流接触するのであるが、蒸気の流速の方がはるかに大きく、極端に言えば、充填層内に止まっている液の中を蒸気が上昇するのに近い流動現象と言える。したがって、充填式蒸留塔の第1の操作条件は蒸気流速であり、塔内圧力を蒸気密度で考慮した F-factor ($F = u_{sG} \sqrt{\rho_G}$) が制

御パラメータとして採用される。蒸留プロセスは、そのような熱と物質の同時移動現象である。蒸留プロセスの場合、気液向流の流動により揮発性成分の対流物質移動が支配されている観点に立って解析し、モデルを構築することが研究目的となる。基本となるどの蒸留基礎理論でも 1 モルの高沸点成分が液相に到達して凝縮潜熱を放出し、その潜熱を全部、低沸点成分がもらって蒸発する、すなわち 100 % のエンタルピーの交換がなされるという仮定に立っている。しかし、そこには気液の平衡関係が関与しており、蒸留プロセスのモデリングに関して、平衡段(理論段)に基づく平衡論的アプローチがある一方、物質移動に基づいた移動速度論的アプローチが存在するが、どちらも十分に説明できるものでなく、平衡状態の蒸留場と実際の物質移動場との間のギャップは埋められていない。Table 1-1 に各モデルの優位性と課題を示す。

Table 1-1 蒸留における平衡論モデルと速度論モデルの比較

	平衡論モデル	速度論モデル	
		Rate-based モデル (他の研究者)	物質移動モデル (本研究)
優位性	<ul style="list-style-type: none"> ・計算が簡便である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・原理として妥当である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・物質移動係数を実測値から得られる。 ・Rate-based モデルに適用できる。
課題	<ul style="list-style-type: none"> ・非平衡分は塔効率の実測値や経験値で補う必要がある。 ・数 ppm 領域では計算が困難である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・計算が複雑である。 ・物質移動係数にガス吸収の推算値を適用している。 ・スケールアップに向けた検証例がほとんどない。 	<ul style="list-style-type: none"> ・実験を行い、データベースを構築する必要がある。

現在の蒸留塔の設計論は便利さから充填塔か棚段塔かに依らず簡便な平衡段モデルが主流を占めており、平衡からのずれ、すなわち塔の効率については実測値や経験値から HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) や段効率あるいは塔効率によって考慮されている。例えば、AIChE は棚段塔の効率を物質移動の観点から大きなプロジェクトの調査・研究している¹⁾ が、それに続く研究は進展しない。また当時は充填物がラシヒリングのような不規則充填物しかなく、それに関連した充填層の蒸留に関する研究はほとんど行われておらず、規則充填物の技術開発が盛んになった^{2),3)} 近年になってから、効率に関する HETP などの技術開発的研究が出始めたのである。物質移動の観点からの注目すべき論文としてはわずかに Bravo ら⁴⁾、Kosuge ら^{5),6)} の研究があるのみである。しかし、上述のように、蒸留プロセスが高沸点成分の凝縮と低沸点成分の蒸発の間で起こる熱と物質の同時移動現象であるから、実際の装置内の現象をメカニズムに基づいて把握、解析するためには、今まであまりうまく適用されていない物質移動現象のモデリングを再考し、根本に立ち帰って適切な概念に基づくモデルを構築することを本研究の目的とする。

充填塔の蒸留プロセスを速度論的に解明しようとするモデリングに関する研究手法には 2 種類ある:(1)蒸留プロセスそのものを移動速度論の立場で伝熱係数と物質移動係数の実測データを集積して、設計法の基礎となる熱と物質の移動の相関式のデータベースを構築する移動速度論的モデルと(2)蒸留プロセスの物質移動現象を考察するために、運動量、熱、そして物質の変化の方程式を厳密に数値解析しようとする、いわゆる Mori ら⁷⁻⁹⁾、Kim¹⁰⁾ の Rate-based Model である。この Rate-based Model では直接的なプロセスシミュレーションをするために、充填層内の

気液向流に関して空塔基準での流動モデルを仮定しており、充填層内での気液接触界面における境膜伝熱係数や境膜物質移動係数を算出できる相関式が必要であるが、適切な相関式ができていないため、伝熱に関しては充填層内の单相流の伝熱相関式を、物質移動に関しては、よく **Onda** ら¹¹⁾ のガス吸収で得られた物質移動係数の相関式やデータを応用しようとしている。その他の文献でもガス吸収からのデータを利用しても本質的な差異はないと述べられている¹²⁾ が、一方で、蒸留とガス吸収では気液平衡曲線の傾きが非常に異なり、ガス吸収のデータをそのまま適用するのは危険である¹³⁾、とも述べられており意見が様々である。しかし、異相間物質移動において境膜内での物質移動に関しては、ガス吸収の一方拡散と蒸留の等モル相互拡散の違いを認識すべきで、気相と液相で媒体の組成が違うこと、蒸留では塔高さ方向に温度変化があるが、吸収では単純な場合は等温であるなどの問題があり、物質移動係数の意味が違うことに留意すべきである。例えば、**Mori** ら⁷⁻⁹⁾ の研究では **Rate-based model** を使用したシミュレーションにおいてガス吸収からの物質移動相関を利用し、計算のための蒸留塔の分割数を増やすことで計算精度を高めようとしているが、**Rate-based Model** はまだ十分に解明できる状態に到達できていないと考える。実際に行った実験によって得られたデータを蓄積して実際の相関式のデータベースを構築した方がより実プラントに近いモデルになり、その方がより有益である。

充填式蒸留塔による物質移動の実験的研究は非常に少ないが、**Kosuge** ら^{5),6)} は、不規則充填物(ディクソンパッキン 3 mm)を充填した実験室スケールのカラムを用いて蒸留の物質移動実験をしている。等モル相互拡散からのズレ(バルクフローの効果)を考慮した上で、純粹に拡散のみによる物質移動相関を次元解析で行っている。妥当な解析方法でよい実験手法で行われた研究ではあるが、実験で使用されたカラムの規

模が小スケールであり、かつ、2 種類の高さの実験塔での比較研究もなされてはいるが、塔直径も $\phi 22$ mm (内径) と、小さく壁効果も存在すると考えられ、塔内の局所変化は測定も解析もなされていない。実際の充填塔設計のためには、もう少し大きい実機に近いプラントで、塔内の局所挙動も調べたデータを蓄積すべきである。本研究の主目的は充填塔蒸留プロセスのメカニズムに応じた現象論的アプローチを進め、現在の蒸留塔の設計論との橋渡しとなるような新たな移動速度論による物質移動相関のデータベースと一般性のあるモデルを構築することである。

本研究は近年、非常に効率が高くなった規則充填物の 1 種であるワイヤメッシュ型・コルゲート式規則充填物を研究対象例に取り上げ、実機に近いスケールの塔径と高さを持つ充填塔で、主として理想溶液と仮定できる混合物で全還流蒸留実験を行い、モデル構築・解析のための基礎データを集積した。

ここで基本的な知識をおさらいしておく必要がある。以下に本研究で扱う専門用語について説明する。

平衡論モデル:McCabe-Thiele 法(階段作図法)

蒸留を議論する上で最も基本のグラフが気液平衡曲線であり、Fig. 1-2 の通り、横軸に液組成、縦軸にその液組成に平衡関係にあるガス組成で表される。これらの平衡関係は、アントワンの式(純物質の蒸気圧を求める)、ラウールの法則(混合物の蒸気圧を求める)、ドルトンの分圧の法則(混合された理想気体の全圧を求める)によって求めることができる。

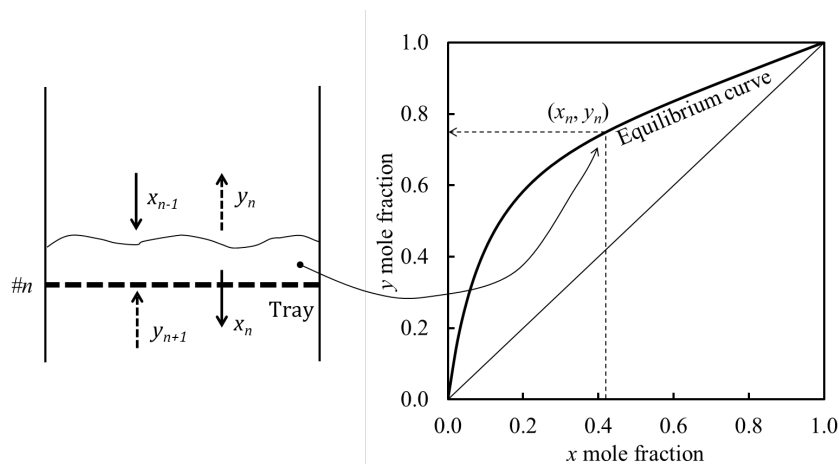


Fig. 1-2 蒸留塔内の1理論段と気液平衡曲線

こうして得られた気液平衡曲線より理論段数は McCabe-Thiele の理論段の階段作図法を用いて計算することができる。計算の詳細は他の参考書や便覧で参考にされたい。この方法では大前提の仮定がある。それは①蒸留塔内の各段のモル物質収支は全て同じである(等モル流れ)②各段の蒸発潜熱は等しい③各成分の顕熱の差や熱損失は無視する、である。Fig. 1-3 の通り、気液平衡曲線と操作線(物質収支線)の間で階段作図を行い、理論段数を求められる。本研究での蒸留運転は全て全還流下での操作であり、操作線は $y=x$ と重なる。実際の蒸留塔の設計では、平衡段モデルで得られた理想段数に、塔効率の実測値や経験値によって非平衡分を考慮して充填高さや実段数を決定している。

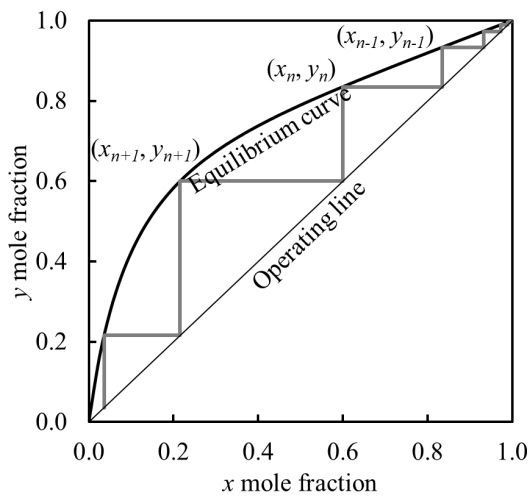
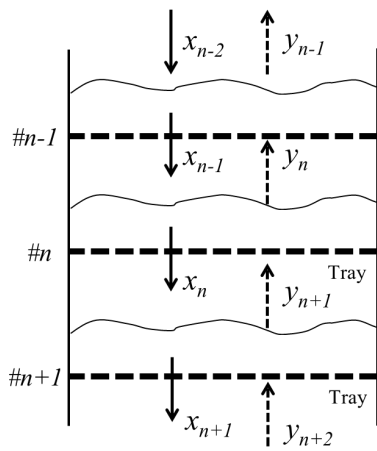


Fig. 1-3 McCabe-Thiele 法

HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate)

実際の充填式蒸留塔の設計計算において、必要な塔効率として、よく HETP (1 理想段に相当する充填層高さ) がパラメータとして用いられる。実機設計のために必要な効率として、テスト機で実際に蒸留実験を行い、平衡段モデルによる必要理論段数を計算しており、実験したテスト機の塔高さを必要理論段数で割って、HETP を算出しているのが現状である。HETP が小さいならば、蒸留効率がよいと言われるが、その物理的意味や効率の良し悪しの原因については十分な究明や説明ができていない。実験で求められた HETP も塔全体の平均的な値であり、どのような現象が進行しているのか、上部と下部でどのような違いがあるのか、流れが複雑で、局所性はまったく見えていない。感覚的には HETP は確かに気液間での成分物質交換のし易さ、すなわち物質移動の良し悪しで決まってくることだけは推測できるが、どのような現象によって進行するのか、それにはどのような因子が関与しているのか、まだ明確になっていない。充填式蒸留塔の上下方向の高さ位置によって物質移動がどのように局所変化しているかなどは、全く未知の問題であり、適切な研究報告がないのが

現状である。

HETP の実測は通常、全還流蒸留実験でなされており、F-factor によって変化することが Lockett¹⁴⁾、Carrillo ら¹⁵⁾ によって指摘されているが、この HETP の測定法もまだ標準化できていない。

速度論モデル

蒸留プロセスは熱と物質の同時移動現象であり、異相間の物質移動の解析では、気液界面を境に気相と液相の二重境膜理論に基づいてなされる。蒸留における物質移動係数の定義式等の詳細は第 2 章で述べる。

前述のように、速度論モデルには 2 通りの考え方がある。その 1 つである、Rate-based Model のようなモデル⁷⁻⁹⁾ は、充填層内の蒸留プロセスを局所変化も含めて厳密に数値解析しようとするものであるが、基本的には従来の空塔基準の気液混相向流を仮定しており、その基礎方程式である運動量、熱、物質の変化の方程式(偏微分方程式)を気液それぞれの相について適用して、その気液界面に局所伝熱係数や局所物質移動係数を評価する相関式を導入する必要があるが、適切なものがないのが現状である。また蒸留塔設計の主目的である蒸留塔高さを数値解析から得るためには、HTU (Height of a Transfer Unit) を求める際に物質移動係数や伝熱係数がどうしても必要となるが、これらはガス吸収の推算値を利用していることが問題である。この Rate-based Model は原理的には妥当であるから、もしも HTU が数値計算から適正に求められたならば、その HTU から、定義式により HETP に変換できる可能性はある。

一方で、本論文で考える速度論は、実際の伝熱係数や物質移動係数の実測値のデータベースを構築するためのモデリングに主眼をおいているので、実験結果に対して平衡段モデルによるプロセスシミュレーションの解析から HETP の局所値を求め、その値を利用して、Control Volume

を定義して、物質移動係数を求めている。ここで前者との大きな違いは、ガス吸収の推算値は適用せず、平衡段モデルから実際の塔の効率を考慮するために速度論モデルにアプローチして、境膜物質移動係数の局所値の実測値を得ている点である。つまり、前者とは考え方の方向が逆になる。第4章で考案した物質移動係数を求める相関式が前者の速度論モデル (Rate-based Model)^{7)・9)} に適用されるとより現実的なモデルが確立されると期待している。

F-factor

蒸留プロセスにおいては、内部還流液は充填物の中を重力により流下し、蒸気は圧力差で下から上へ上昇する。したがって蒸気流の方がはるかに大きい流速を有しており、蒸留が進行する異相間物質移動は気液界面の流動に支配されている。したがって、蒸留の操作条件は操作圧と蒸気流速で設定されるべきである。蒸気流速が大きい方が一般に対流物質移動が大きく活発になるはずだが、あまり蒸気流速を大きくしすぎると蒸留では流下すべき液が流下せず、さらにそれを過ぎると上へ溢れるようにフラッディングを起こし、蒸留操作ができなくなる。そのため、蒸留の操作条件は液が流下する範囲の蒸気速度で指定するが、液滴が落下するかどうかは圧力も蒸気密度の形で考慮しなければならず、**F-factor** が制御パラメータ $F = u_{sG} \sqrt{\rho_G}$ として採用されている。

蒸気流速は蒸留塔 (特に充填塔) の塔底から塔頂まで大きくは変化しないので、本研究では操作条件として塔頂における蒸気流速したがって **F-factor** を指定している。

1.2 充填塔と棚段塔の解析モデルの違い

充填塔は、棚段塔に比べ比較的、塔効率が良く、スラリーや重合物を含まない流体に適している。一方で棚段塔は充填塔ほど効率がよくないが、汚れや水を含む系に強い。Table 1-2 に一般的な充填物と棚段の比較を示す。

Table 1-2 充填物と棚段の比較

	規則充填物 	不規則充填物 	棚段 
減圧操作	◎	○	○
高液負荷	×	○	○
水系	×	○	◎
汚れ、スラリー	×	×	◎
塔効率	◎	○	○
応答性	◎	○	△
メンテナンス性	×	○	◎

本研究で述べる蒸留は充填塔を採用している。充填塔と棚段塔では物質移動の考え方が少し異なる。¹⁶⁾ すなわち、充填塔では充填物がなければ濡れ壁塔に類似したモデルであるため、気液流は上下方向の向流で接触する物質移動になる。これに対して、通常のダウンカマーがある一般的な棚段塔では、液はトレイ上を水平横方向に流れ、蒸気はトレイに空いている孔あるいは間隙を吹き抜ける流れであり、気液は直交する流れ(cross flow)で接触する。このため、物質収支をとるための Control Volume の取り方および物質移動係数の定義が異なっている。

1.2.1 充填塔の解析モデル

近年、充填物にもいろいろな種類のものが出てきており、本論文では Fig. 1-4 に示す規則充填物を採用している。当充填物は表面積を稼ぐために上から下までワイヤーマッシュ構造のものが波状に詰まっている。実際に計算する場合は、Fig.1-5 に示す通り三角柱または四角柱が無数に束になったものと置き換え、相当直径として計算することになる。計算の詳細は第 3 章で述べる。充填塔(特に規則充填物)は、下から上がってくる蒸気と上から下へ落ちてくる還流液の相互拡散として濡れ壁塔に近い速度論モデルとして適している。



Fig. 1-4 規則充填物(ワイヤーマッシュ型)

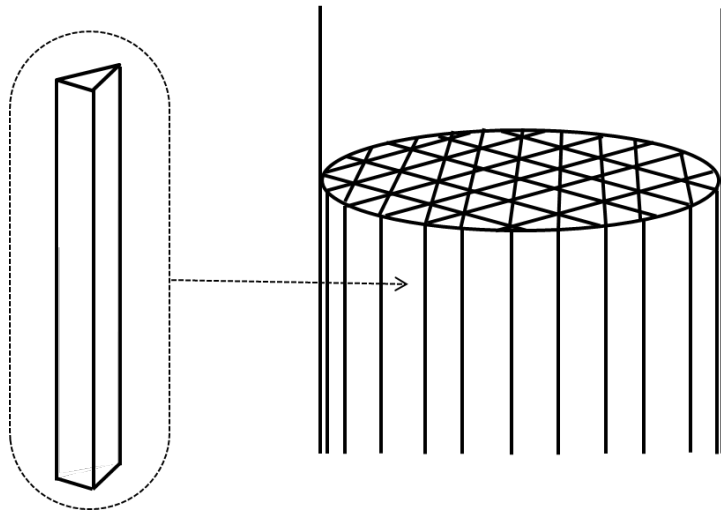


Fig. 1-5 充填塔のイメージ

1.2.2 棚段塔の解析モデル

ここでは、ダウンカマー(降下液の流路)付きのトレイとする。Fig.1-6 の通り一般的なシーブトレイ塔を例に挙げる。蒸気は下から上へ縦方向に上昇するが、還流液はダウンカマーを通過して降下し、トレイ上で次のダウンカマーに向かって横向きの流れとなる。先に述べた充填物の dual flow 型ではなく、cross flow 型となり、流動解析の仕方も異なってくる。

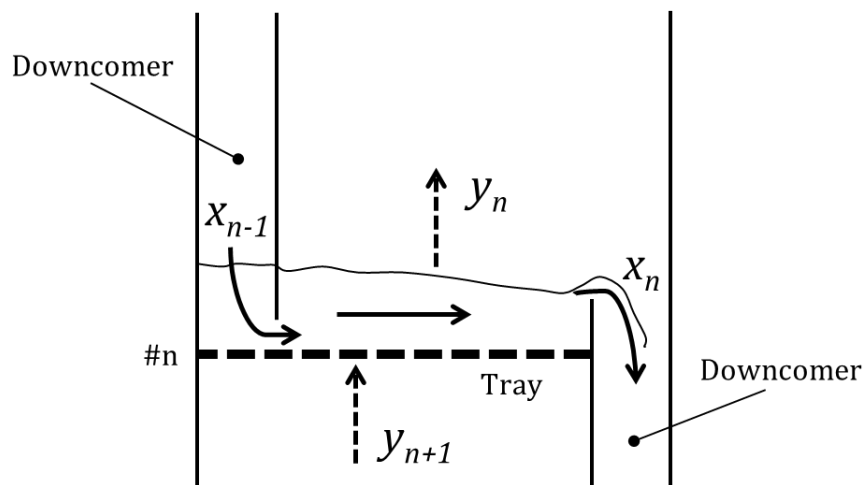


Fig. 1-6 棚段塔

1.3 本研究の目的と構成

一般的に充填式蒸留塔の工業的な設計法は平衡段モデルから McCabe-Thiele の階段作図法計算などを使って理論段数を求め、非平衡分は塔効率の実測値や経験値から蒸留塔の実段数を決定している。ここで蒸留が高沸点成分の凝縮と低沸点成分の蒸発の間で起こる熱と物質の同時移動現象であると考え、速度論的概念を深めることにより物質移動プロセスとして議論することは有益である。現状では蒸留の場合は塔内の現象が複雑で、また実際に蒸留実験により、非等温の充填塔内の物質移動係数を直接測定することは大変技術的に困難であり、適正なデータの集積もできておらず、この観点からの設計や解析があまり行われていない。

本研究では蒸留を相互拡散と考え速度論的な物質移動プロセスとして解析することにより、平衡段モデルから速度論モデルへの移動単位高さ HTU (Height of a Transfer Unit) による橋渡しをすることを目的としている。蒸留プロセスのモデリングのための概念としては、理想段に基づく平衡論的アプローチと物質移動に基づく速度論的アプローチとがあるが、現実には充填塔か棚段塔かに依らず、簡便さのせいで、ほとんど平衡論モデルに立脚して設計がなされている。充填塔に関して平衡論的アプローチによる理論段相当高さ HETP は Bravo ら⁴⁾、Mori ら⁷⁻⁹⁾ や Lockett¹⁴⁾、によって考察されてはいるが、実際の実験値に基づいて局所の物質移動現象にまで踏み込んだ研究はほとんどなされていない。その中で、Bravo ら⁴⁾ は、ワイヤーメッシュ型の充填物を備えた蒸留塔での HETP や無次元数による相関解析の議論がなされている。規則充填物の構造から、蒸気流動が速度勾配が存在する固体壁近くの速度境膜の長さが濡れ縁長さになるとする水力相当直径を導出し、無次元数であ

る Sherwood 数や Reynolds 数に含めている。ただし、前述の通り、ガス吸収での物質移動相関式を利用している当理論では、蒸留においては、液相側物質移動抵抗は非常に小さく、気相側物質移動抵抗支配であると論じているが、果たしてその通りであろうか。もっと現象論的に議論を進める必要がある。後章で述べるが、本研究では蒸留塔内の局所的变化を解析し、二重境膜理論により物質移動の抵抗の解析をしており、蒸留塔の塔底近傍では気相側物質移動抵抗支配とは言い難い。

実際の装置内の蒸留の物質移動現象をメカニズムに基づいて把握、解析するためには、今まであまり旨く適用されていない物質移動の概念に基づくモデリングを先ず再考することに意義があり、そのモデルに沿った蒸留実験により実際に測定した物質移動係数について論じることは重要である。

第2章では、2成分系の物質移動モデルにおいて HETP 及び総括物質移動抵抗の局所的变化を解析することができた。さらに 2 つの計算手法で気相及び液相境膜物質移動抵抗を導き、F-factor との関係性を明らかにした。

第3章では、2成分系の物質移動及びエンタルピー移動の局所变化の挙動を第2章で行った実験結果をもとに、熱及び物質の移動の間の相似性が成り立つことを明らかにした。

第4章では、第2章で述べた境膜物質移動係数の2つの計算手法とは別に新たに Control Volume 法を考案した。これまで塔頂及び塔底領域付近では境膜物質移動係数を求めるために気液界面組成が必要であったが、逆に気液界面組成を求めるためには境膜物質移動係数が必要であった。この問題を解決でき、第2章の計算手法と比較しても妥当な計算結果を得られた。さらには、本研究の最終目的である一般性を有する物質移動相関式にまとめた。この相関式は、物質移動特性を Reynolds

数による依存性と充填層高さ方向の局所位置を切り離して解析することができた。

第 5 章の総括では、平衡段モデルから速度論モデルへのアプローチとして新たに無次元化された相関式を考案できたことによって、より多くのデータを蓄積していくことが重要であると認識した。また、今後の課題として液ホールドアップの問題や棚段塔への展開に関して述べた。

1.4 使用記号

F : 蒸留塔塔頂での F-factor [$\text{m/s} \cdot \sqrt{\text{kg/m}^3}$]

u_{sG} : 空塔基準のガス流速 [m/s]

x : 液相モル分率 [-]

y : 気相モル分率 [-]

ρ_G : ガス密度 [kg/m^3]

ρ_M : モル密度 [kmol/m^3]

<Subscripts>

A : 低沸点成分

B : 高沸点成分

i : 気液界面

V : 気相

1.5 参考文献

- 1) AIChE Res. Commit., Bubble Tray Design Manual, New York (1958)
- 2) 福政 徹, 住友/SFLOW® (エスフロー) 規則充填物・インターナルについて, トレイ・パッキング 分離技術会編, 分離技術会, p. 57-75 (2005)
- 3) 亘理 和夫, スルザーケムテック社の規則充填物, トレイ・パッキング 分離技術会編, 分離技術会, p. 83-108 (2005)
- 4) Bravo, J.L., Rocha, J.A. and Fair, J.R.; "Mass transfer in gauze Packings," *Hydrocarb. Proc.*, 64, 91-95 (1985)
- 5) Kosuge, H., Matsudaira, J., Aoki, H. and Asano, K.; "Experimental approach to mass transfer in binary packed column distillation," *J. Chem. Eng. of Japan*, 23:593-599 (1990)
- 6) Kosuge, H., Matsudaira, J. and Asano, K.; " Ternary mass transfer in packed distillation column," *J. Chem. Eng. of Japan*, 24:455-460 (1991)
- 7) Mori, H., Oda, A. and Aragaki, T.; "Packed column distillation simulation with a rate-based method," *J. Chem. Eng. of Japan*, 29:307-314 (1996)
- 8) 森 秀樹, 蒸留シミュレーション, 3.1 定常シミュレーション, 蒸留工学－基礎と応用－化学工学会編, 槇書店, p. 59 - 74 (2003)
- 9) Mori, H., Ibuki, R., Taguchi, K., Futamura, K. and Olujić, Z.; "Three-component distillation using structured packings: Performance evaluation and modelling," Proc. 10th APCChE Congress, 4F-07, Oct. 17-21, Kitakyushu, Japan (2004)

- 10) Kim, Y.H.; “Sequential simulation of packed distillation columns using rate-based model,” *Korean J. Chem. Eng.*, 31(6):944-948 (2014)
- 11) Onda, K., Takeuchi H and Okumoto, Y.; “Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns,” *J. Chem. Eng. of Japan*, 1:56-62 (1968)
- 12) 佐野 司朗, 充填塔の設計, 蒸留工学ハンドブック, 3.4 物質移動係数および充填高さ, 朝倉書店, p. 391–410 (1966)
- 13) 河東 準, 岡田 功, 充填塔による精留, 充填塔の高さの決定, 新版 蒸留の理論と計算, 工学図書, p. 465–476 (1975)
- 14) Lockett, M.J.; “Easily predict structured-packing HETP,” *Chem. Eng. Prog.*, 60-66 (1998)
- 15) Carrillo, F., Martin, A., Rosello, A.; “A Shortcut Method for the Estimation of Structured Packings HETP in Distillation,” *Chem. Eng. Technol.*, 23 (2000)
- 16) Kataoka, K.; “Transport Process Chemical Engineering,” <https://www.kce.co.jp/en/library> p.133 – 139 (2021)

第2章 充填塔における蒸留の物質移動の実験的研究

2.1 緒 言

蒸留プロセスの物質移動を局所的に実測することは、特に充填塔において、技術的に非常に難しく、信頼できるデータを得ることはかなり困難であり、データは非常に少ない。速度論の立場に立って、充填塔の設計をしたい場合や議論をしたい場合、物質移動係数の逆数に関する移動単位高さ HTU を算出するために、現状ではガス吸収のデータ¹⁾で相関づけられた物質移動係数あるいは HTU の相関式やグラフがよく使用されているが、前章で述べたように、蒸留の物質移動のメカニズムが吸収のそれと本質的に異なるため、その点に留意した検討が必要である。もう一つガス吸収と蒸留の大きな違いは、蒸留は塔高さ方向に組成変化による沸点変化が大きく、非等温であるが、ガス吸収の基本的なモデルは等温を仮定していることである。

そこで、まず第1段階として、充填塔を例に、 $HETP$ と HTU との関係に注目して、平衡論と速度論の間のギャップの橋渡しを論じ、将来、蒸留の物質移動のデータベースの構築が可能なモデルができないかを考察することにした。

2.2 蒸留プロセスの考え方

まずは、速度論モデルの理解を深めるために蒸留プロセスにおける物質移動の定義について述べる。

2.2.1 蒸留プロセスの界面について

蒸留では気液界面での状態が非常に重要である。ここで簡単のために、低沸点成分 A と高沸点成分 B の 2 成分系での蒸留プロセスの界面状態を模式的に表すと Fig. 2-1 の通りとなる。

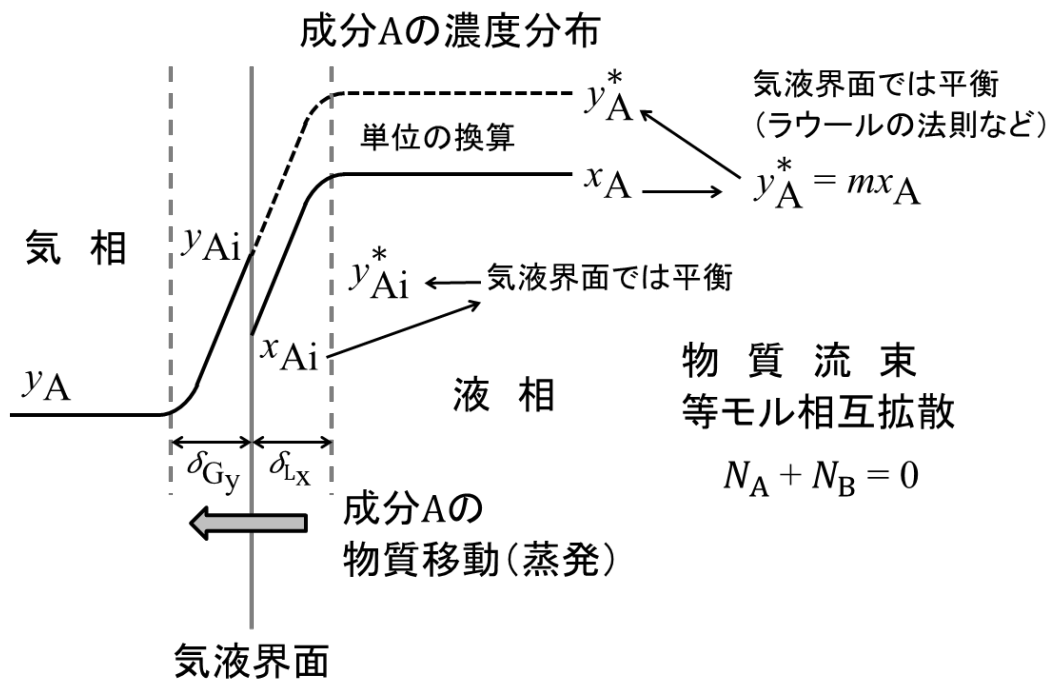


Fig. 2-1 蒸留プロセスの気液界面の模式図

A, B 2 成分のモル蒸発潜熱が等しい理想系を仮定すると、B 成分 1 モルが気相から拡散により界面に到達して凝縮することにより発生する潜熱を A 成分 1 モルがもらって蒸発して気相へ移動すると仮定できるので、

物質移動は等モル相互拡散となる。

低沸点成分 A 成分の物質移動に着目すると、液本体での A 成分のモル分率は x_A であり、A 成分は界面近傍の液側境膜での濃度勾配によって拡散して界面濃度 x_{Ai} に到達する。界面では気液平衡が成立すると考えられているから界面の気相側の濃度は平衡濃度 y_{Ai} となる。続いて、この A 成分は気相境膜の濃度勾配で気相本体へと拡散して気相本体濃度 y_A に達する。気相、液相両境膜を考慮した総括の物質移動係数の推進力は x_A と y_A の差ではあるが、両単位の基が異なるため、単純に引き算はできない。例えば、総括の推進力として気相濃度の単位とするならば、液相濃度を気相濃度に換算する必要があり、ここにラウールの法則などの気液平衡関係式を用いる。

すなわち、 x_A は $y_A^* = mx_A$ になり、界面では平衡だから、 x_{Ai} は気相濃度単位にすると $y_{Ai}^* = mx_{Ai}$ であり、すなわち、 y_{Ai} に合致する。このように平衡関係則を単位換算に利用すれば、Fig 2-1 に示すように y_A^* から y_A までの連続的な濃度分布に従って A 成分が移動することがわかる。

2.2.2 Fick の法則と物質移動係数の定義

A 成分が右へ、B 成分が左へ拡散により移動しても、その量に差がある場合は、拡散現象により、質量中心が移動する。したがって、厳密な意味での Fick の法則は質量中心の移動すなわちモル平均速度に対するモル物質流束がモル濃度勾配に比例することになる。すなわちモル質量中心はバルクフローとともに移動する。例えば、気相中の A 成分の z 方向への拡散に関して固定座標系の Fick の法則は次式となる。

$$N_A - y_A (N_A + N_B) = -\rho_{VM} D_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z} \quad (2.1)$$

ここで N_A 、 N_B は A、B 各成分の(固定座標系での)モル物質流束であり、 ρ_{VM} は気相のモル密度、 D_{AB} は B 成分中での A 成分の拡散係数である。

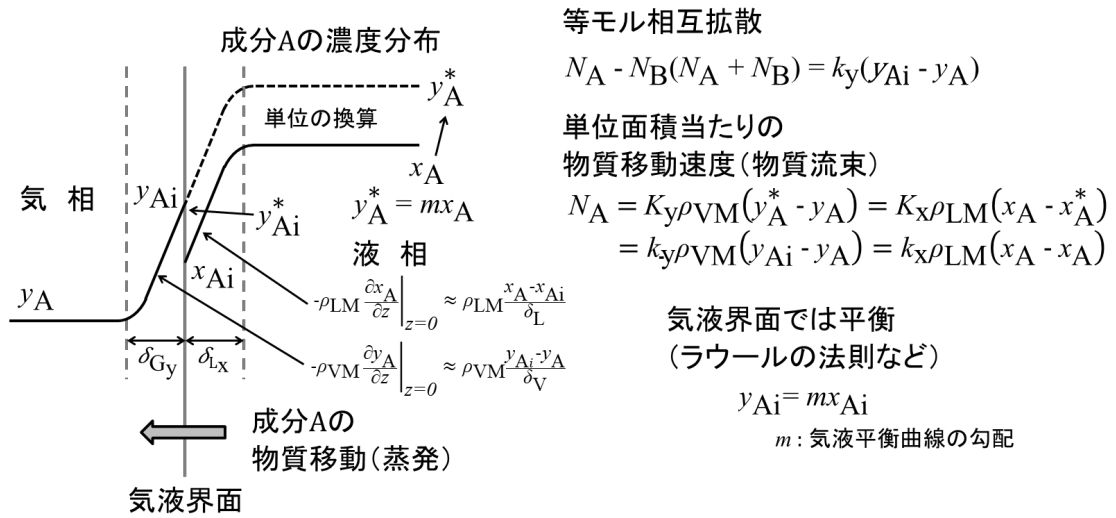


Fig. 2-2 蒸留プロセスの物質移動係数の定義

Fig 2-2 に示すように、輸送現象論の立場に立つと、単位面積当たりの物質移動速度(物質流束)は互いに移動する A 成分と B 成分の物質流束のベクトル的な和になるため、等モル相互拡散の場合、A、B が逆方向に移動し、上述のバルクフロー項は $N_A + N_B = 0$ となり、移動方向座標を z とすると、固定座標となる界面 $z = 0$ における移動流速は次式となる。

$$N_A = -\rho_{VM} D_{AB} \left. \frac{\partial y_A}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (2.2)$$

一方、ガス吸収の場合、界面近傍において吸収されるべき A 成分のみが拡散移動し、B 成分は停滞して移動しない。すなわち $N_B = 0$ となり、このような一方拡散の場合、固定座標である界面 $z = 0$ における A 成分の移動流束は次式となる。

$$N_A = -\frac{\rho_{VM} D_{AB}}{(1-y_A)} \left. \frac{\partial y_A}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (2.3)$$

このように A 成分の拡散に B 成分の濃度 $y_B = 1 - y_A$ が関係してくる。気相を例にして、物質移動抵抗となる境膜厚さ δ を用いて物質移動の推進力である濃度勾配を近似して物質移動係数を定義すると

(1) 蒸留のように等モル相互拡散の場合

$$N_A = -\rho_{VM} D_{AB} \left. \frac{\partial y_A}{\partial z} \right|_{z=0} = \left(\frac{\rho_{VM} D_{AB}}{\delta} \right) (y_{Ai} - y_A) = k_{yA} (y_{Ai} - y_A) \quad (2.4)$$

(2) ガス吸収のように一方拡散の場合

$$N_A = -\frac{\rho_{VM} D_{AB}}{(1-y_A)} \left. \frac{\partial y_A}{\partial z} \right|_{z=0} = \left(\frac{\rho_{VM} D_{AB}}{(1-y_A)\delta} \right) (y_A - y_{Ai}) = k_{yA} (y_A - y_{Ai}) \quad (2.5)$$

総括物質移動係数で表すと

(1) 蒸留

$$N_A = \left(\frac{D_{AB}}{\delta} \right) \rho_{VM} (y_A^* - y_A) = K_{yA} \rho_{VM} (y_A^* - y_A) \quad (2.6)$$

(2) ガス吸収

$$N_A = \left(\frac{D_{AB}}{(1-y_A)\delta} \right) \rho_{VM} (y_A - y_A^*) = K_{yA} \rho_{VM} (y_A - y_A^*) \quad (2.7)$$

(ガス吸収の場合、推進力は逆向きである。)

このように、蒸留プロセスとガス吸収の物質移動係数は本質的に異なることに留意すべきである。AB 両成分合わせてのモル密度を導入している理由は、それを入れることにより、推進力をモル濃度単位 $\rho_{VM}(y_A^* - y_A)$ にして物質移動係数の単位を一般性のある m/h にするためである。このような物質移動係数は段塔、充填塔どちらであっても正当である。

2.3 移動単位高さ HTU と理論段相当高さ HETP の関係

充填式蒸留塔にて理想系の AB 2 成分溶液の分離を連続蒸留実験したとすると、塔の入口・出口の分離条件、例えば原料条件(流量、組成、供給温度、 q 値)、缶出液条件(流量、組成)、留出液条件(流量、組成)や操作条件(操作圧力、還流比)などが実際の蒸留実験の運転データとして得られるので、このようなデータをプロセスシミュレーション解析の仕様として用いれば、平衡段モデルによる McCabe-Thiele 法やプロセスシミュレータにより必要理論段数が求められるはずである。

そして実際に使用した充填塔実験機の濃縮部と回収部の充填層高さが分かっているので、シミュレーション計算で得られた各々の理論段数で割れば、濃縮部および回収部の 1 理論段当たりの充填層高さ、すなわち HETP が求められる。この HETP の結果は(棚段塔の塔効率と対比される)充填塔の塔効率であり、物質移動の難易の程度を表しているはずである。そこで問題なのは、得られた HETP が濃縮部、回収部あるいは塔全体の代表値であり、平均値であり、局所的な分布や挙動を反映していないことである。

そこで本研究では、後述する方法により、局所的な HETP が得られたとして、その 1 理論段に相当する充填層高さ 1HETP を収支計算する着目の Control Volume として物質移動モデルを考えることにする。

充填層であるため気液有効接触面積を界面の面積に用いるので、一例として気相濃度基準の総括物質移動容量係数に関してモデリングする。

気液平衡関係 $y_j = mx_j$

j 段目の1理論段高さ1HETPの物質流束と物質移動容量係数 (空塔断面積基準)

$$N_{Aj} = V_j (y_j - y_{j+1}) = K_y a \rho_{VM} (y_j^* - y_j)_{av} h_j$$

総括物質移動容量係数

$$K_y a = \frac{V_j (y_j - y_{j+1})}{\rho_{VM} (y_j^* - y_j)_{av} h_j}$$

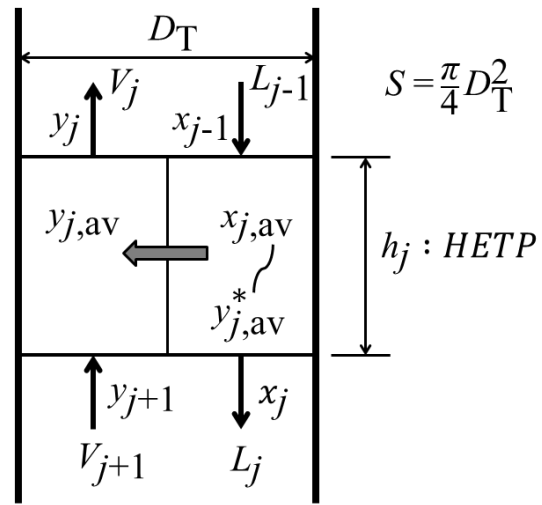


Fig. 2-3 1理論段(1HETP)の物質移動

Fig. 2-3 のように、蒸留塔(内径 D_T)の1理論段相当の充填層高さ HETP(h_j とする)の Control Volume の物質移動を伴う物質収支について考える。1理論段(j 段目とする)なので、その段のボトムには下の $j+1$ 段からの蒸気 y_{j+1} が流入し、同じボトムから液 x_j が排出される。一方、この段のトップからは蒸気 y_j が排出され、一つ上の段から液 x_{j-1} が流入する。この1理論段は有限の高さであり、その中でも気液濃度は高さ方向に変化するため物質移動の推進力も高さ方向に変化する。したがって、何らかの方法でこの着目している j 段目の代表推進力を定義する必要がある。推進力の平均値を用いて、 j 段目の着目の Control Volume について物質収支をとると次式で表される。蒸留プロセスにおいては、蒸留塔全体としてみるとトップとボトムの間での蒸気流量は変化しているものの、1つの Control Volume のトップとボトムの間での蒸気流量の変化は非常に小さいので、等しい($V_j \approx V_{j+1}$)と仮定して

$$N_j = V_j (y_j - y_{j+1}) = K_y a \rho_{VM} (y_j^* - y_j)_{av} h_j \quad (2.8)$$

したがって総括移動単位高さ HTU と HETP との関係は

$$HETP=h_j=\frac{1}{\rho_{VM}}\frac{V_j}{K_y a}\frac{y_j-y_{j+1}}{(y_j^*-y_j)_{av}}=HTU\times NTU \quad (2.9)$$

ここで総括の移動単位高さの定義は

$$HTU=H_{OG}=\frac{(V_j/\rho_{VM})}{K_y a} \quad (2.10)$$

であり、分母に総括物質移動係数が来ていることから、物質移動のしにくさを充填層の高さで表していると解釈できる。

式(2.9)が j 段目での HTU と HETP h_j の関係を表している。理論的には HTU は濃度、圧力に独立(無関係)であるが、温度や物性などにより変化すると考えられる。右辺の右端のモル分率の分数項は移動単位数 NTU (Number of Transfer Units) に相当する。

ここで着目の Control Volume は有限高さなので代表推進力として対数平均濃度差を用いると

$$(y_j^*-y_j)_{av}=\frac{(y_j^*-y_j)_{TOP}-(y_j^*-y_j)_{BTM}}{\ln[(y_j^*-y_j)_{TOP}/(y_j^*-y_j)_{BTM}]} \quad (2.11)$$

平衡段モデルを用いているため、Fig. 2-4 のように、 j 段目の Control Volume のトップとボトムでの推進力は次式の通り近似できる。

$$(y_j^*-y_j)_{TOP}=y_{j-1}-y_j \quad (2.12)$$

$$(y_j^*-y_j)_{BTM}=y_j-y_{j+1} \quad (2.13)$$

したがって、気液平衡線と操作線の勾配の比である Stripping factor λ は

$$\lambda=\frac{[(y_{j-1}-y_j)/(x_{j-1}-x_j)]}{[(y_j-y_{j+1})/(x_{j-1}-x_j)]}=\frac{m}{(L/V)} \quad (2.14)$$

これを用いて

$$\lambda-1=\frac{y_{j-1}-y_j}{y_j-y_{j+1}}-\frac{y_j-y_{j+1}}{y_j-y_{j+1}}=\frac{(y_j^*-y_j)_{TOP}-(y_j^*-y_j)_{BTM}}{y_j-y_{j+1}} \quad (2.15)$$

式(2.11)に代入すると

$$(y_j^* - y_j)_{av} = \frac{(y_j - y_{j+1})^{(\lambda-1)}}{\ln \lambda} \quad (2.16)$$

式(2.9)に代入すると

$$h_j = \frac{(V_j/\rho_{VM})}{K_y a} \frac{(y_j - y_{j+1})}{(y_j - y_{j+1})^{(\lambda-1)}/\ln \lambda} = \frac{(V_j/\rho_{VM})}{K_y a} \frac{\ln \lambda}{(\lambda-1)} = H_{OG} \frac{\ln \lambda}{(\lambda-1)} \quad (2.17)$$

このようにして、HETPとHTUの関係式が得られ、これを使えば、充填塔の濃縮部及び回収部それぞれで総括物質移動容量係数が求められる。

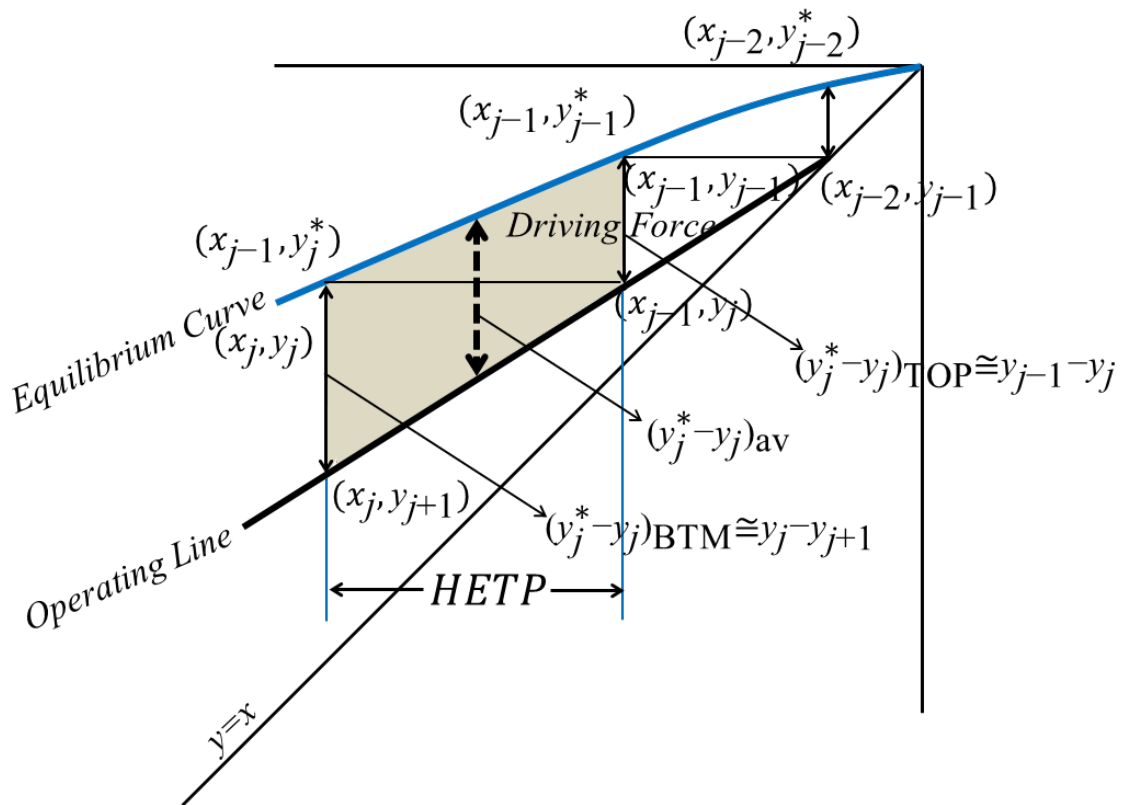


Fig. 2-4 1 理論段(1HETP)の物質移動推進力の考え方

2.4 境膜物質移動単位高さ と 境膜物質移動容量係数

この物質移動論の目的は充填式蒸留塔の HETP の実測値から、二重境膜理論により蒸留プロセスの気相、液相の境膜物質移動容量係数のデータを算出して蒸留プロセスの物質移動モデルを有益なものとして構築する道筋をつけることである。充填式蒸留塔の実験に即したプロセスシミュレーションにより各理想段での気液の組成は計算されてわかっているので、総括物質移動容量係数あるいは、その移動単位高さは j 段目の局所値として上述の式(2.17)で計算できる。

j 段目の気相、液相の境膜物質移動係数は次式のように定義される。

$$N = k_y a \rho_{VM} (y_{ij} - y_j) h_j = k_x a \rho_{LM} (x_j - x_{ij}) h_j \quad (2.18)$$

式(2.18)中にモル密度 ρ_{VM} 、 ρ_{LM} [kmol/m³]を入れているのは前述のように境膜物質移動係数の単位が両相とも同じになるように、単位を統一した k_y 、 k_x [m/h] にするためである。式(2.18)を展開すると以下の通りとなる。

$$\begin{aligned} N &= \frac{y_{ij} - y_j}{(1/\rho_{VM})} h_j = \frac{m(x_j - x_{ij})}{m \times (1/\rho_{LM})} h_j = \frac{y_{ij} - mx_{ij} - y_j + mx_j}{(1/\rho_{VM}) + \frac{m(1/\rho_{LM})}{k_x a}} h_j \\ &= \frac{y_j^* - y_j}{\frac{(1/\rho_{VM})}{k_y a} + \frac{m(1/\rho_{LM})}{k_x a}} h_j = \frac{y_j^* - y_j}{K_y a} h_j \end{aligned} \quad (2.19)$$

したがって

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m \times (\rho_{VM} / \rho_{LM})}{k_x a} \quad (2.20)$$

モル分率で表した平衡関係を $y = mx$ とすると

$$\rho_{VM} y = mx \rho_{VM} (\rho_{LM} / \rho_{LM}) = [m (\rho_{VM} / \rho_{LM})] (\rho_{LM} x) \quad (2.21)$$

したがって得られた式はモル濃度を表した平衡関係式であり、その係数 $m (\rho_{VM} / \rho_{LM}) = H'$ は、モル濃度で表した平衡関係の平衡定数である。

結局、次式のように、二重境膜理論により気相、液相の物質移動抵抗の和が総括抵抗になる。

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m \times (\rho_{VM} / \rho_{LM})}{k_x a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{H'}{k_x a} \quad (2.22)$$

式(2.22)における平衡曲線の勾配 m や気液のモル密度比なども着目の Control Volume にしたがって、局所値を用いるならば、各局所位置に適用した方程式を連立で解くことにより、境膜物質移動容量係数の局所値を求めることができる。

あるいは物質移動係数の単位が $\text{kmol AB}/\text{m}^2\text{h}$ の場合は次式が成立する。

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m}{k_x a} \quad (2.23)$$

また式(2.10)、式(2.23)より総括抵抗は、各境膜抵抗の直列和で表される。

$$H_{OG} = H_G + \lambda H_L \quad (2.24)$$

ここで、気相及び液相境膜抵抗は次式で定義される。

$$H_G = \frac{V_j}{k_{yA} a} \quad H_L = \frac{L_j}{k_{xA} a} \quad (2.25)$$

この総括抵抗式は充填塔の各理論段において成立するから、それらの式を連立すれば連立方程式となり得る。ただし、各境膜物質移動容量係数として解くためには、連立すべき式が互いに独立でなければならない。この解が得られる条件は気液平衡曲線が丸く、その勾配 m が変化している領域に限られる。操作線は直線に近く、その勾配 L/V の変化は AB 成分のモル蒸発潜熱にかなり差がなければ小さい。

例えば、原料供給段が液の場合、回収部では独立な連立方程式が得られ、解くことができる場合が多いが、濃縮部では 2 式が従属的になってしまうと連立できない場合があり、解を得られないことが多い。特に濃縮部の塔頂付近及び回収部の塔底付近では平衡曲線が直線近似できること

が多く、勾配 m の変化が非常に小さいので、連立方程式とすべき方程式群が独立的ではなく解を得ることが非常に困難である。しかし、総括抵抗を構成する気相及び液相両相の物質移動抵抗は式から見て按分する有限値であるべきであるが、それぞれの具体的な値を求めることが困難である。すなわちタイラインの勾配は両相の境膜物質移動係数の比であるが、別の独立的な関係式として得ることも困難である。このような計算が困難な状態が濃縮部の下端でも起こって適切な解を得られない場合は、独立的である回収部上端での気相及び液相の境膜物質移動抵抗比 w_0 が濃縮部下端へ移動しても維持され、変化しないと仮定できるはずである。

$$w_0 = k_y a / k_x a = k_y / k_x \quad (2.26)$$

気相及び液相両相の物質移動抵抗が適正に得られる場合、その比が濃縮部下端にも適用されると仮定することになり、濃縮部下端における抵抗は次式で表される。

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m}{k_x a} = \frac{1}{w_0 k_x a} + \frac{m}{k_x a} \quad (2.27)$$

これにより $k_y a$ 、 $k_x a$ は次式で表される。

$$k_y a = (1 + m w_0) K_y a \quad (2.28)$$

$$k_x a = \left(\frac{1 + m w_0}{w_0} \right) K_y a \quad (2.29)$$

物質移動抵抗比がそれより上段に維持し続けるとは考え難いので、この後は得られた $k_y a$ 、 $k_x a$ のどちらかを一つ上の理論段に適用し、その理論段の相手側の $k_y a$ 、 $k_x a$ を求める。この手順により逐次計算することになる。

2.5 充填塔を用いた 2 成分系の蒸留実験

2.5.3 実験装置概要

本研究では、Figs. 2-5、2-6 に示すような充填式蒸留塔を用いて蒸留実験を実施した。蒸留塔の、塔内径 159.2 mm、充填高さは 3 節に分割しており、各々 1,900 mm、1,900 mm、1,520 mm で、ワイヤーメッシュ型の規則充填物(比表面積: $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、空間率: 97 %)を採用している。各節の間には、還流液の偏流を避けるため、集液器と液分散器を取り付けている。

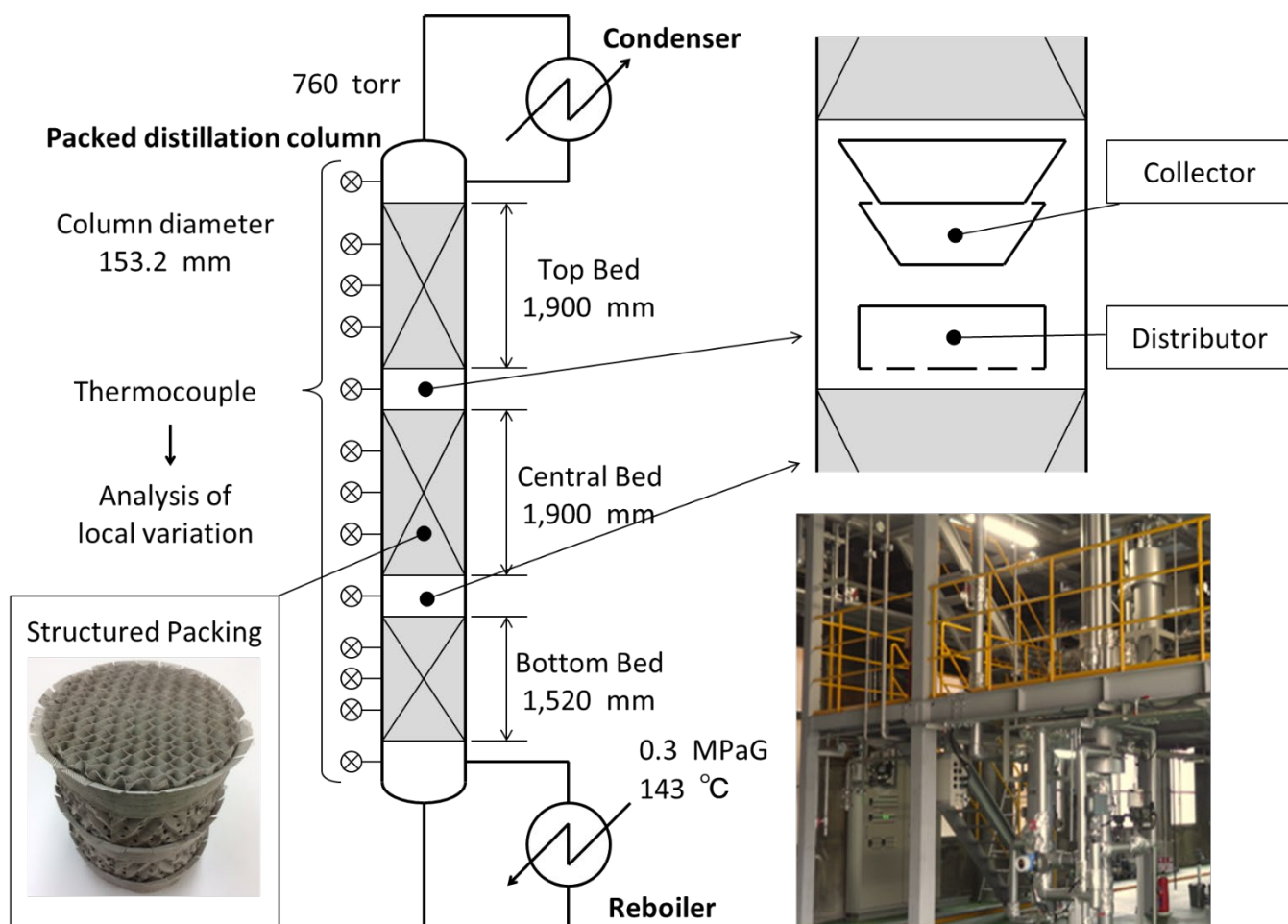


Fig. 2-5 実験装置概要

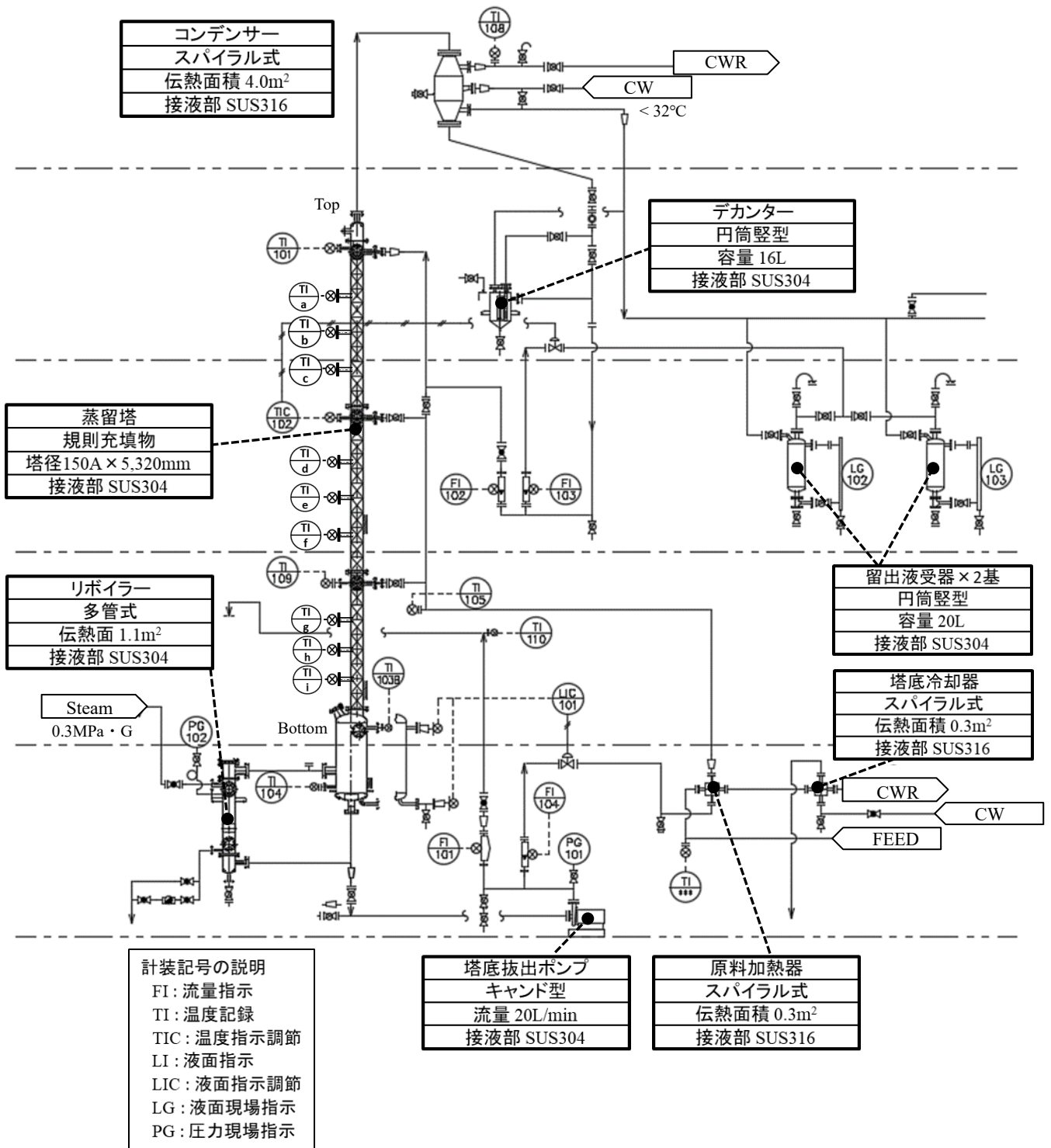


Fig. 2-6 実験装置詳細フローシート

ここで、使用した規則充填物に対する水力相当直径 d_{eq} について述べる。水力相当直径は蒸気流動が(細管内壁と考える)固体壁から受ける摩擦から導出されたものであり、固体壁で速度勾配が存在する固体壁近くの速度境膜の長さが濡れ縁長さになるとする考えに基づく。Bravoら²⁾が採用しているように、三角形流路の管壁に相当する充填物固体壁に触れているのは、実際は蒸気ではなく、液であるが、液膜厚さは非常に薄く、その流速は非常に小さいので、蒸気流は寸法的には固体壁に触れているのと同じような濡れ辺長であると仮定する。流路断面積も三角形の断面積とする。水力相当直径 d_{eq} は次式で求める。

$$d_{eq} = \frac{4\{(1/2)Bh\}}{2S+B} = \frac{2Bh}{2S+B} \quad (2.30)$$

寸法 B 、 h 、 S は、Fig. 2-7 に示す通りである。計算の結果、使用した規則充填物に対する水力相当直径は、 $d_{eq}=0.00625$ m とした。

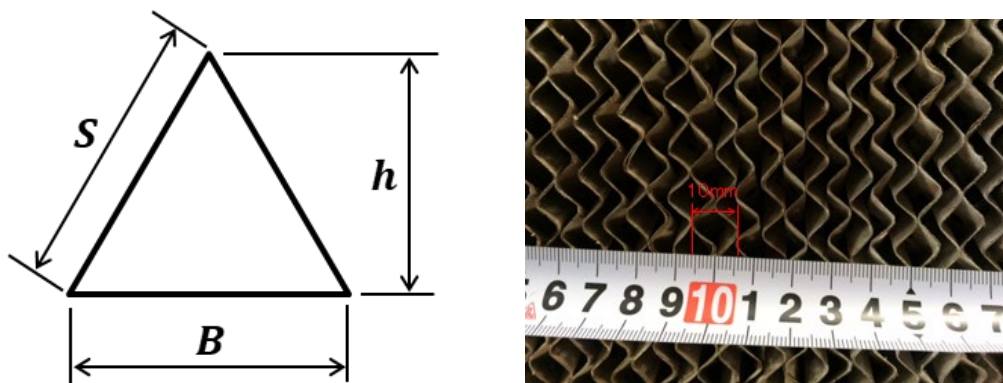


Fig. 2-7 水力相当直径の定義寸法と実際の充填物写真

局所的な変化を温度で調べるという目的から、各節には、熱電対 3 本ずつを均等に塔内の中心付近に向かって取り付けられている。塔内の流体のサンプリングによって濃度変化を取得することは非常に困難であるため、温度の局所変化を測定して解析した。各熱電対は塔内の液温度を測定していると仮定している。その理由は、液の方がガスと比較して熱容量が

大きく、感熱部に触れた時の熱慣性が大きいためである。このようにして蒸留実験で得られる温度分布とプロセスシミュレーション解析によって得られる温度分布を照合することによって、実際の塔の充填層の蒸留効率の逆数である HETP の実験値として得ることができると考えた。

加熱方式は 1.1 m^2 の伝熱面を持つ堅型多管式のサーモサイフォン型リボイラーであり、ゲージ圧 $0.3 \text{ MPa}\cdot\text{G}$ の飽和水蒸気で加熱している。塔内を上昇する蒸気は塔頂まで達すると 4.0 m^2 の伝熱面を持つスパイラル式コンデンサーで凝縮する。その他、各所の流量や温度の測定は、Figs. 2-5、2-6 に示す通りである。

従来より実機の充填式蒸留塔を設計する際は、全還流操作での蒸留実験から算出される HETP 値を用いてスケールアップすることが一般的である。その理由は、次のように考えられている。全還流条件では塔頂から塔底まで気液の流量がほぼ同じ(等モル相互移動の流れ)とみなせるため、塔全体としての HETP の平均値を得ることができると、そして、全還流実験で気液流量を変化させて得られた HETP の実験データを使って、濃縮部(原料供給段より上側)では異なる HETP を与えて設計することができることである。回収部(原料供給段より下側)においては気液流量比が異なるため($L/V > 1$)、実際には連続操作で得られた実験値からの液負荷を考慮した HETP で設計されるべきであるが、そこまで規定されているものが無い。これらのことから運転条件は、大気圧下で全還流運転のみとした。

2.5.4 2 成分系での蒸留実験

理想系に近いメタノール・エタノール系、メタノール・n-ブタノール系、非理想系のメタノール・水系の3種類の溶液を用いて、蒸留実験を実施した。前項で述べた運転条件に加え、物質移動の支配する塔内の蒸気流

速を変えるため、制御パラメータとして蒸発量を変化させることにした。

気相の空塔速度である F-factor は次式で定義される。

$$F = u_{sG} \sqrt{\rho_G} \quad (2.31)$$

実験条件と同じになるように、蒸留塔塔頂部での F-factor を各々 0.5、1.0、1.5、2.0 となるように加熱蒸気量を変化させた。その時、測定された各所の温度、流量、組成をシミュレーション計算の仕様に用いて、試行法によりプロセスシミュレーターで解析した結果と比較・照合して理論段数を求めた。その結果を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 実験条件である F-factor 別の理論段数

成分	塔頂での F-factor			
	0.5	1.0	1.5	2.0
メタノール・エタノール系	13.25	20.92	21.99	24.66
メタノール・n-ブタノール系	8.72	9.27	9.73	Flooding
メタノール・水系	9.88	9.81	10.11	10.33

蒸留塔の理論段数の計算法は、市販のプロセスシミュレータパッケージ PRO/II Process Engineering (アヴィバソフトウェア株式会社製) を使用し、McCabe-Thiele 法と同様の方法で階段作図することにより求めた。同ソフトは、化学工学のほとんどの単位操作モデルを装備しており、単純な装置から大規模なプラントまで、様々なプロセスをモデル化できる。PRO/II によって、プロセスデータ(気液平衡、各成分の物性データ等)を得られる。このプロセスシミュレータの物質収支とエンタルピー収支からなる基礎方程式は、これを必要とする、後述する第 3.3 章に示している。

ただし、このシミュレータのアルゴリズムには、McCabe-Thiele 法の理想系の仮定と異なり、各成分のモル蒸発潜熱の差異を考慮したエンタールピーが採用されている。

Fig. 2-8 にメタノール・エタノール系での階段作図の結果を示す。

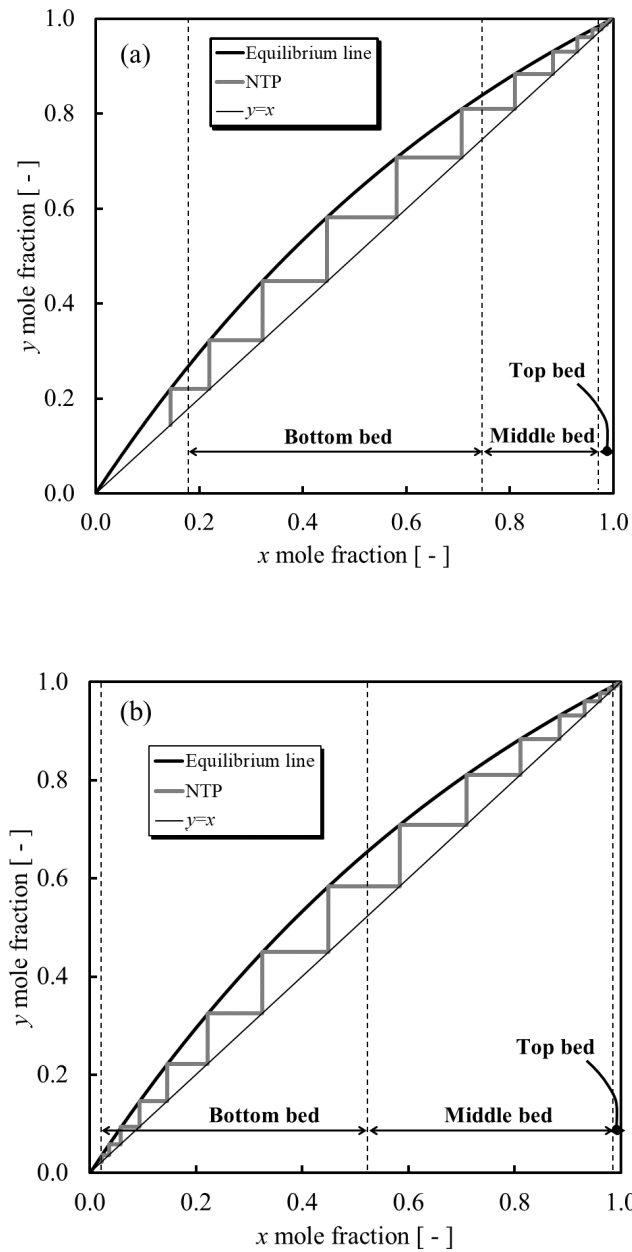


Fig. 2-8 メタノール・エタノール系の階段作図計算

(a) $F=0.5$, (b) $F=1.0$

Fig. 2-8 より平衡曲線と操作線間の濃度差は、充填物の中間領域 (Middle bed) と塔底領域 (Bottom bed) で大きな推進力となっているが、塔頂付近ではメタノール濃度が 1 に近づき、物質移動の推進力が極端に小さくなることがわかる。また F-factor を 0.5 から 2.0 に上げると、Bottom bed の左端が左側にシフトする。これは、理論段数が増加すること、つまり、全還流条件でも HETP が減少することを意味している。すなわち、物質移動を支配する蒸気流速である F-factor が上昇すると、蒸留の効率を意味する HETP の逆数が増加することと理解することができる。

前述のように、平衡曲線と操作線(ここでは全還流のため対角線 $y=x$ となる)の間の垂直距離は特に塔頂付近の領域 (Top bed) で非常に小さくなるため、この領域では、理論段数の計算において、大きな誤差を伴う。したがって、端での誤差が影響しない Middle bed あたりで理論段数をみておく必要がある。

2.5.5 HETP の導出

第 1 章で述べた通り、HETP とは 1 理想段に相当する充填層高さであり、実際の蒸留実験において HETP を求める場合は、実充填高さを実験結果から McCabe-Thiele 法等の平衡段モデルによって得られた全理論段数で割って求めている。単に実充填高さを全理論段数で割ると充填高さの上端から下端まで全て同じ平均された HETP となってしまう。気液平衡曲線は湾曲しているため、各理論段で濃度差も異なる。式 (2.8) の通り、物質移動の推進力は濃度差であり、各理論段での推進力も異なる。本研究では局所位置での HETP を求めて、各領域での局所解析を行った。

Fig. 2-9 に示す通り、上述の実験にて計測した塔内の温度分布とプロ

セスシミュレータの計算によって得られた理論上の温度分布を対比・照合することにより、HETP の局所値は、次式で求めることができる。

$$HETP = h_j = \frac{T_n^{th} - T_{n+1}^{th}}{T_m^{ex} - T_{m+1}^{ex}} \times (Z_m - Z_{m+1}) \quad (2.32)$$

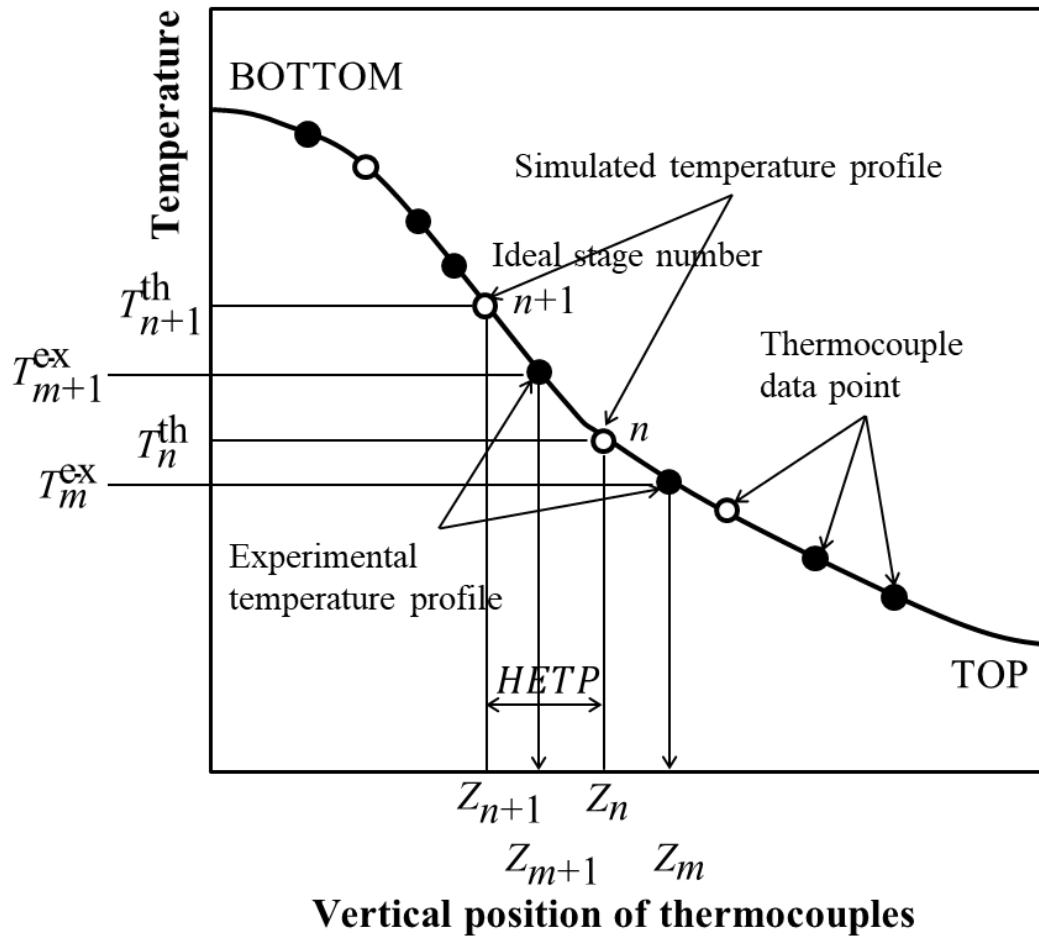


Fig. 2-9 HETP 局所値の求め方

つまり、式(2.32)は、充填塔内の熱電対位置により、局所位置での実充填高さ(縦方向の長さ)が各々わかるため、その長さに熱電対で実測した局所温度とその付近の平衡段モデルで求めた理論段での温度を比例分配して HETP の局所値を求めたことになる。

2.5.6 HETP 及び HTU の局所変化

メタノール・エタノール系の実験データより HETP 及び総括移動単位高さ H_{OG} を計算した結果を Fig. 2-10 に示す。運転条件は F-factor = 2.0 時で、横軸は塔頂より数えた理論段数である。

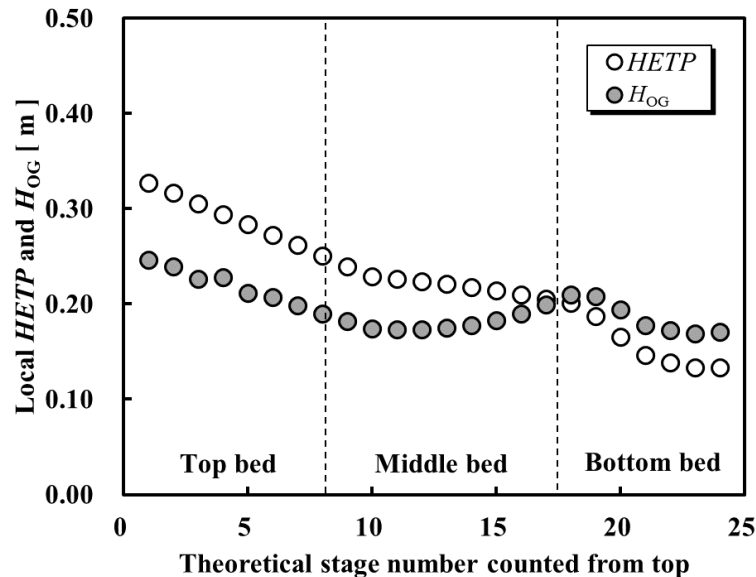


Fig. 2-10 メタノール-エタノール系の HETP 及び HTU の局所変化
($F=2.0$)

さらなる解析でこれらの傾向を明確にするため、HETP の局所値を Top bed、Middle bed、Bottom bed の各々の節(領域)で平均した。塔頂 F-factor に対して、各々の領域で平均された HETP 及び総括移動単位高さ H_{OG} を Fig. 2-11 に示す。Fig. 2-11 の括弧内の数値は、それらの節に対応しており、Top bed から順に(1)、(2)、(3)を意味する。全還流操作でさえ、HETP、 H_{OG} ともにその局所値は各領域によって変化していることがわかる。さらに F-factor が増加するほど、どの局所値も減少していく傾向にある。Lockett³⁾ が指摘しているように、これらの値は、フラッディングする点の F-factor の約 80 % に相当する点に収束しているようである。

Fig. 2-11 からわかるように、3 種類の溶液ともに同様の傾向にある。これらのことは、Lockett³⁾ の研究と同じように、まずは塔内の流量条件がほぼ同じである全還流操作での HETP の測定方法を標準化する必要性があることを意味している。現在、多種多様な充填物が開発されてきてはいるが、現状の全還流実験による HETP の測定方法では、その実験条件を明確に規定できていない。Lockett³⁾ の実験結果のフラッディング F-factor の約 80 % に相当する点を条件に入れるべきかだけでなく、本研究での HETP が塔頂 F-factor により大きく変化すること、さらに充填層高さが本研究のように、実機に近いある程度の大きさがあると、一つの塔頂 F-factor の実験条件であっても、高さ方向に局所の HETP が大きく変化することなどから、充填層高さも考慮して HETP の測定基準を検討する必要性があることが明確になった。

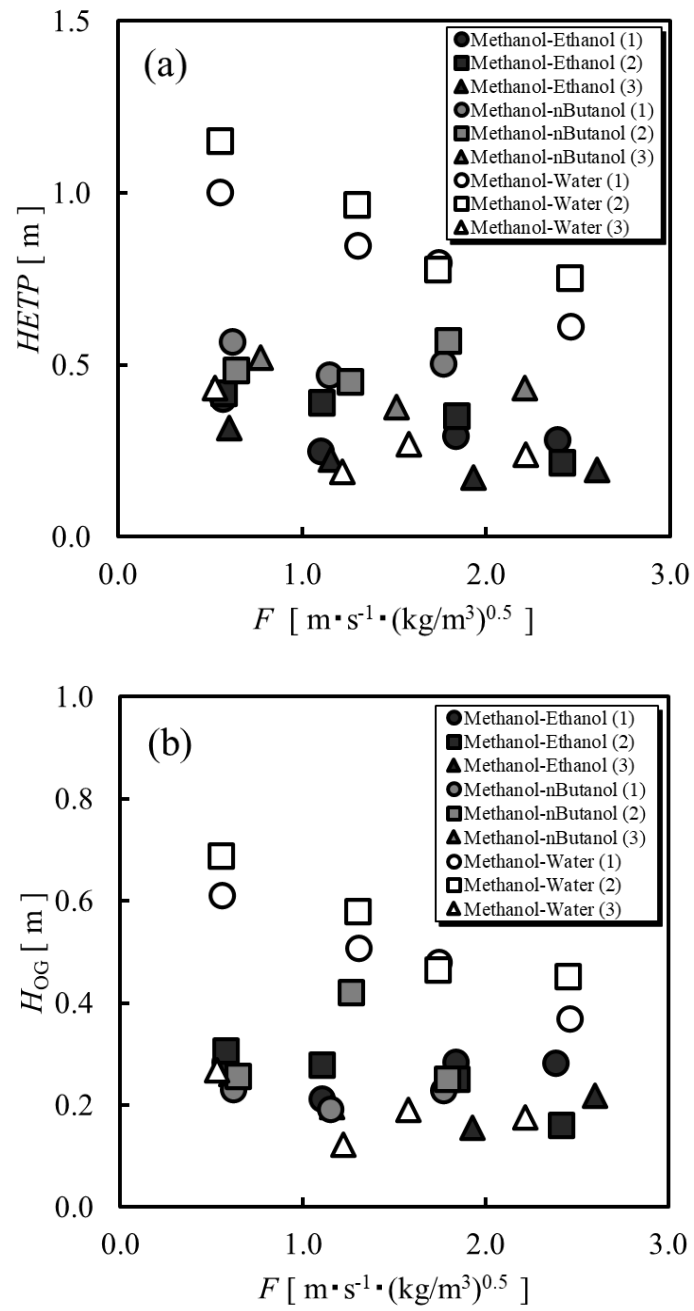


Fig. 2-11 F-factor に対する HETP (a)及び HTU (b)の変化

2.5.7 連立方程式法による気相及び液相境膜物質移動係数の算出

二重境膜理論に基づくと総括物質移動抵抗は式(2.23)のごとく気相及び液相境膜による物質移動抵抗の直列和で表される。物質移動が進行している充填層内の近い距離の 2 点では、蒸留による濃度変化と平衡関係の局所変化はあるが、流れ場と物質移動の場は局所変化が小さいと仮定する。すなわち、この 2 点間では物質移動係数は 2 点の平均値で一定であると仮定していることになる。小さい領域では流動機構も物質移動機構もほぼ同じであるが、濃度変化や平衡関係は変化すると仮定しているから、気相及び液相両境膜の物質移動容量係数 $k_{yA}a$ 、 $k_{xA}a$ は式(2.23)を用いて第 1 点における式と第 2 点における式で構成される次式のような連立方程式を立てることができる。

$$\frac{1}{(K_{yA}a)_1} = \frac{1}{k_{yA}a} + \frac{m_1}{k_{xA}a}, \quad \frac{1}{(K_{yA}a)_2} = \frac{1}{k_{yA}a} + \frac{m_2}{k_{xA}a} \quad (2.33)$$

ここにおいて、両境膜物質移動容量係数 $k_{yA}a$ 、 $k_{xA}a$ が解を求めるべき変数であり、左辺の 2 点の総括物質移動容量係数 $(K_{yA}a)_1$ 、 $(K_{yA}a)_2$ は既知の実験データであり、2 点で異なる定数として与えられている。また、式(2.33)の右辺の係数行列(式(2.34))が正則でなければ、解は存在しないから、平衡曲線の勾配 m_1 、 m_2 は 2 点で差異があり、既知であるべきである。

$$A = \begin{pmatrix} 1 & m_1 \\ 1 & m_2 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

また、もしも $(K_{yA}a)_1$ 、 $(K_{yA}a)_2$ の実験誤差が大きくて、不適切な場合も、2 点で得られる 2 つの方程式から妥当な解を得ることができない。2 式が独立で有る場合は、解の両境膜物質移動容量係数が 2 点間の領域の平均値として得られることになる。平衡曲線の勾配 m_1 、 m_2 がほぼ等しい領域(塔底近傍と塔頂近傍の領域)では、式(2.33)の右辺項の差 $m_1 = m_2$

となるため、すなわち係数行列が正則でなくなり、連立方程式を構成する 2 方程式は独立でなくなり、解を得ることはできない。

残念ながら、塔頂及び塔底付近では平衡曲線がほぼ直線状になるので、独立な連立方程式が成立する前提条件として、適用できない。これは、Fig. 2-12 に示す通り、塔頂及び塔底付近では平衡線と操作線の勾配の比である Stripping factor λ の変化が非常に小さく、ほぼ一定になるので、互いに独立な 2 方程式が得られず、連立方程式の解が得られないことがわかる。本研究において塔底付近の λ の変化量が小さい箇所はメタノール・エタノール系のみであったが、気液平衡曲線は一般的に湾曲しているため、塔底付近で理論段数が必要となる系においては、塔頂同様に λ の変化量が小さい区間が多くなる。

したがって、この問題の 2 領域は後述する別の計算方法を考えねばならなかった。

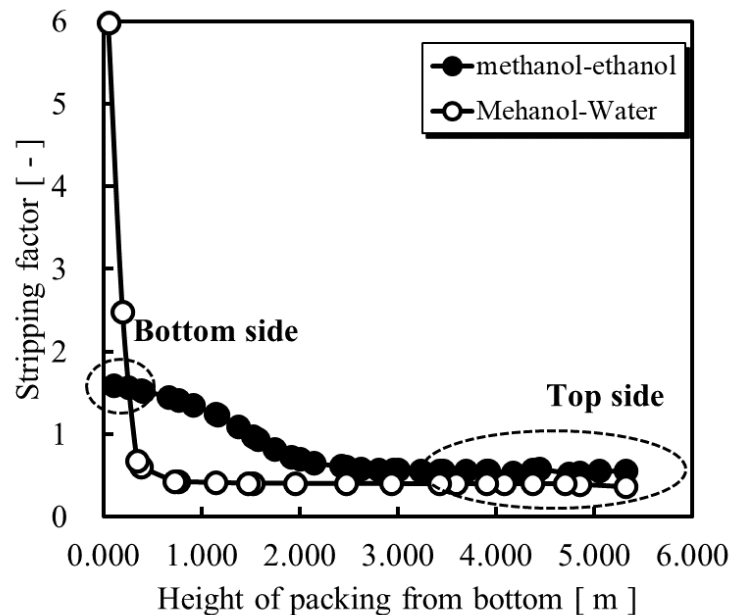


Fig. 2-12 Stripping factor の局所値
($F=2.0$)

実験塔内の各々の領域で平均化された気相及び液相境膜の物質移動抵抗である移動単位高さの H_G 、 H_L は Fig. 2-13 で示される。いずれも空塔速度基準であるが、 H_G は F-factor に対して、 H_L は空塔基準の降下液流速に対してプロットしている。総括抵抗に関する Fig. 2-11 と同様に領域が異なれば、 H_G 、 H_L も変化していることがわかる。また、塔頂での蒸気速度、つまり F-factor が上がるにつれて、物質移動の効率が上昇して H_G は減少している。これは、 H_G はガス流量 (F-factor) によって制御されていることを意味している。

一方で、メタノール・エタノール系の H_L は液負荷の増加とともに増える傾向にある。特に Middle bed では顕著に増加している。これは液負荷が増加しても液相物質移動係数は、それほど増加しないことを示している。

この内部還流液は重力で充填層内を流下するので、非常に流速が小さく、かつ、蒸気流と異なり、固体側にも摩擦抵抗を受ける境膜があり、複雑で問題が多く、研究もほとんどなく、よい相関が得られていない現状である。

現在、この現象を液負荷だけで説明することは非常に困難である。液相の物質移動は、気相と液相の向流における相対速度差から生じる摩擦効果によって制御される可能性があるが、(空塔基準の)蒸気流速は液流速よりはるかに大きく、液相物質移動抵抗を液負荷のみによって相関づけるのには無理がある。

さらに、メタノール・n-ブタノール系の H_L も同じ領域の Middle bed で増加している。これら 2 つの系は同様の理想溶液と仮定すると、この傾向は共通の特徴があるとみなせる。しかし、メタノール・水系の H_L は、同じ領域での液負荷で明らかに減少している。 H_L は、水による表面張力の影響を伴う流れの複雑な影響を受けていると推定される。特に、充填層下部では、水の濃度が高くなり、表面張力が大きくなるので、気液界面の形状変

化だけでなく、充填物の固体壁との濡れも大きく、変化するので、液滴状になっている可能性もあり、塔内充填物の状態を観察できていないので不明である。

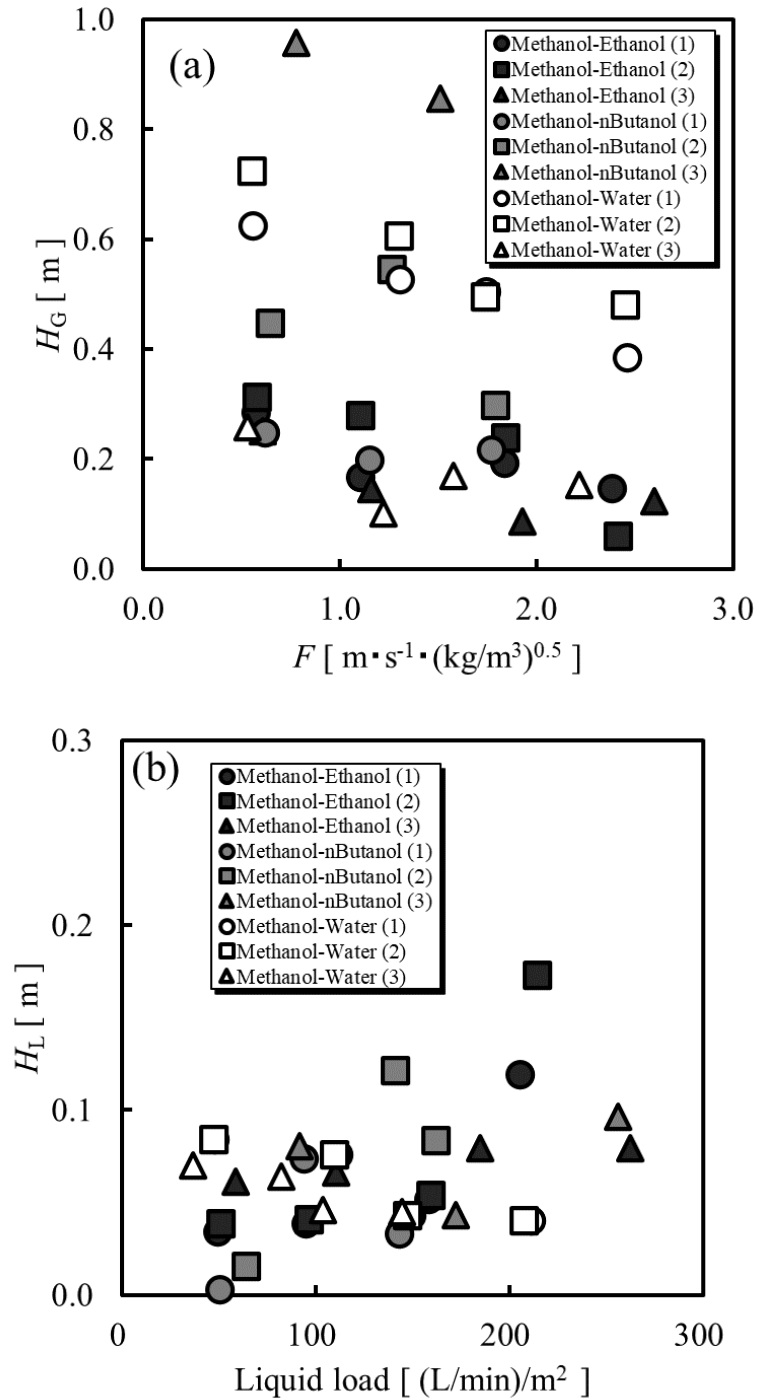


Fig. 2-13 連立方程式法によって得られた H_G (a)、 H_L (b)

2.5.8 直交法による気相及び液相境膜の物質移動係数の算出

前項で述べた通り、連立方程式法では塔頂及び塔底付近で、互いに独立な 2 方程式で構成される連立方程式が得られず、総括抵抗や境膜抵抗を算出することは困難であった。そこで、本項では検討した別の方法について述べる。気液両相の境膜物質移動係数を得るには、どうしても気液界面における平衡組成 (x_{Aij}, y_{Aij}) が必要である。

xy 線図において、操作線の点 (x_{Aj}, y_{Aj+1}) からタイラインを引き、平衡曲線との交点を求めると、点 (x_{Aij}, y_{Aij}) となるが、タイラインの勾配が次式である。

$$b_j = -\frac{k_{xAj}}{k_{yAj}} = -\frac{y_{Aij} - y_{Aj+1}}{x_{Aj} - x_{Aij}} \quad (2.35)$$

この式は次式の物質収支式から導かれるものであり、

$$k_{yAj}(y_{Aij} - y_{Aj+1}) = k_{xAj}(x_{Aj} - x_{Aij}) \quad (2.36)$$

したがって、物質移動係数を出すためには界面組成 (x_{Aij}, y_{Aij}) が必要であり、逆に、界面組成を得るためには境膜物質移動係数の比がないと無理である。

Fig. 2-14 の通り、平衡曲線の接線方向の勾配 m とタイラインの勾配 b で構成する 2 つのベクトルが、任意の理論段の交点において、互いに直交するという大胆な仮定をする。

タイラインの勾配 b は、境膜物質移動係数の比 $-k_{xA}/k_{yA}$ であるため、平衡曲線と直交するタイラインの交点は、界面での気液平衡組成である (x_{Aij}, y_{Aij}) で示される。従って、各理論段において境膜物質移動係数 $k_{yA}a$ 、 $k_{xA}a$ が求められる。平衡組成は、次式により各理論段の界面で得られる。

$$\frac{y_{Aij} - y_{Aj+1}}{x_{Aij} - x_{Aj+1}} = \frac{y_{Aj} - y_{Aj+1}}{x_{Aj} - x_{Aj+1}} = m \quad (2.37)$$

$$\frac{y_{Aij}-y_{Aj+1}}{x_{Aij}-x_{Aj}}=b \quad (2.38)$$

直交法の関係式は次式で与えられる。

$$mb=-1 \quad (2.39)$$

$$x_{Aij}=\frac{bx_{Aj}-mx_{Aj+1}}{b-m}=\frac{m^2x_{Aj+1}+x_{Aj}}{m^2+1} \quad (2.40)$$

$$y_{Aij}=y_{Aj+1}+\frac{bm(x_{Aj}-x_{Aj+1})}{b-m}=y_{Aj+1}+\frac{m(x_{Aj}-x_{Aj+1})}{m^2+1} \quad (2.41)$$

したがって、 j 段目の気相及び液相境膜物質移動係数は次式で表される。

$$k_{yAj}a=\frac{N_A}{(y_{Aij}-y_{Ajav})h_j} \quad (2.42)$$

$$k_{xAj}a=\frac{N_A}{(y_{Ajav}-y_{Aij})h_j} \quad (2.43)$$

ここで、 N_A は、 j 段目の Control Volume 内の低沸点成分 A の物質移動量 $V_jy_{Aj}-V_{j+1}y_{Aj+1}$ から得られる物質流束である。

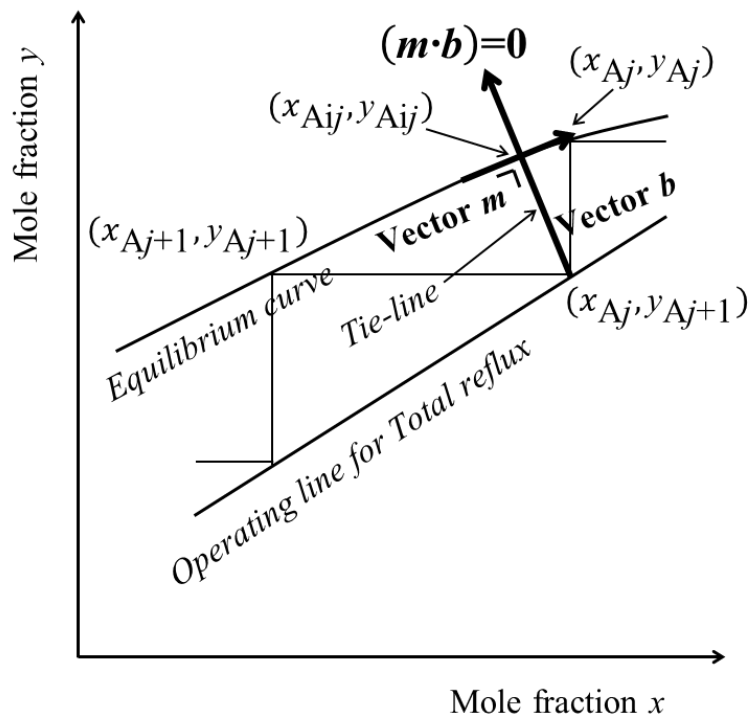


Fig. 2-14 2次元ベクトルでの直交法の考え方

Fig. 2-15 に連立方程式法と直交法で得られた H_G 、 H_L の比較を示す。2 つの方法で同じような桁数の H_G 、 H_L が得られた。しかし、 H_G において、連立方程式法では Bottom bed で非常に大きくなり、直行法との差異が生じた。この領域では Stripping factor がほぼ一定であるため、連立方程式法ではうまく計算できなかつたと推定される。一方で、直交法では、どの領域においても問題なく計算できている。ただし、平衡曲線とタイラインが常に直交するかどうかは検証する余地が残されている。

Fig. 2-16 に直交法を用いて 3 領域を各々で平均化した気相及び液相境膜の抵抗を示す。 H_G は、連立方程式法と同様に、F-factor の影響を受けていることがわかる。 H_L はメタノール・エタノール系、メタノール・n-ブタノール系で連立方程式法と同様の傾向が見られたが、メタノール・水系のみ Bottom bed で増加傾向にあった。この領域では、非常に高い水分濃度になるため表面張力が大きく影響しているはずである。

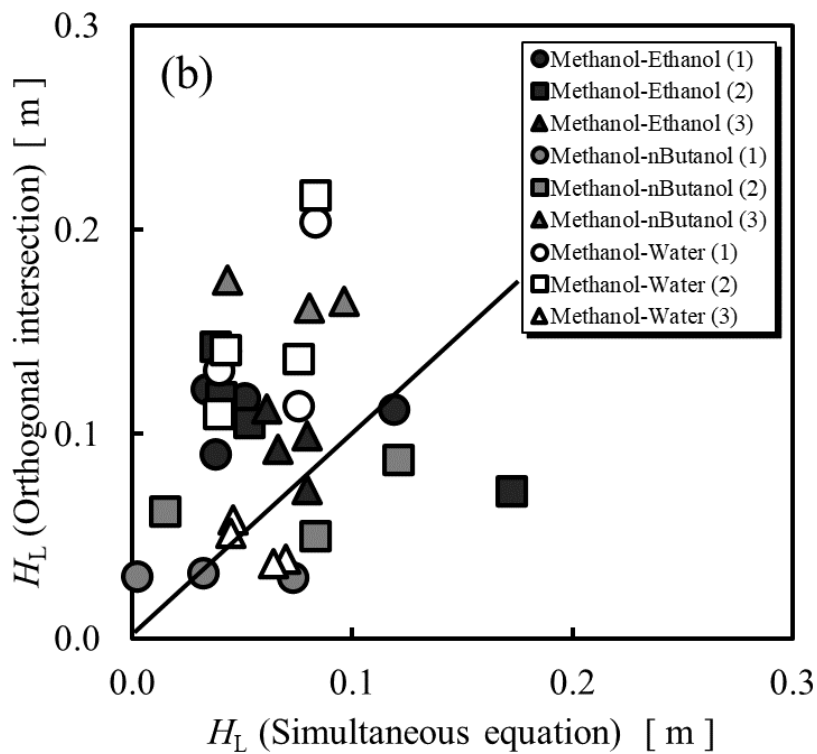
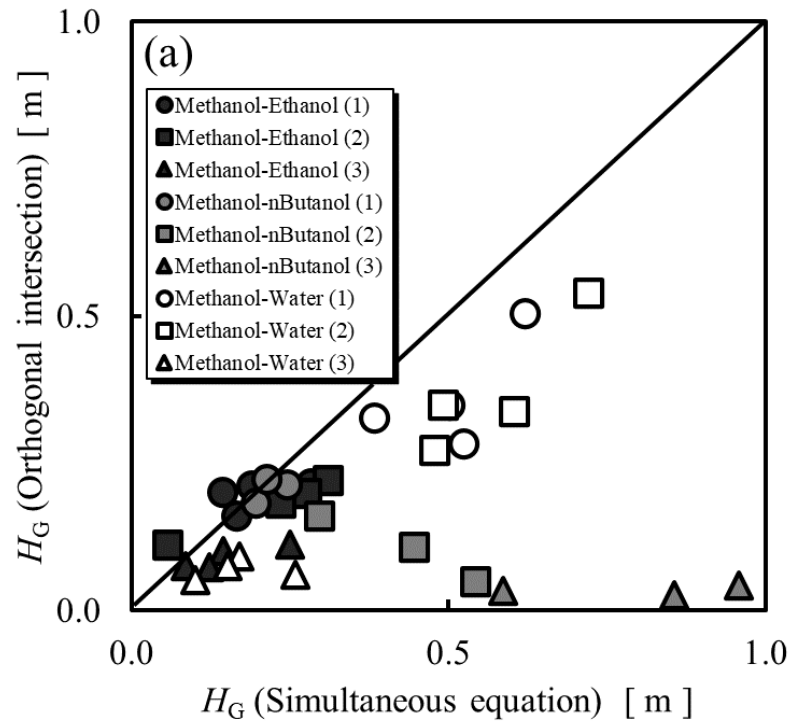


Fig. 2-15 連立方程式法と直交法を用いて計算した H_G (a)、 H_L (b)の比較

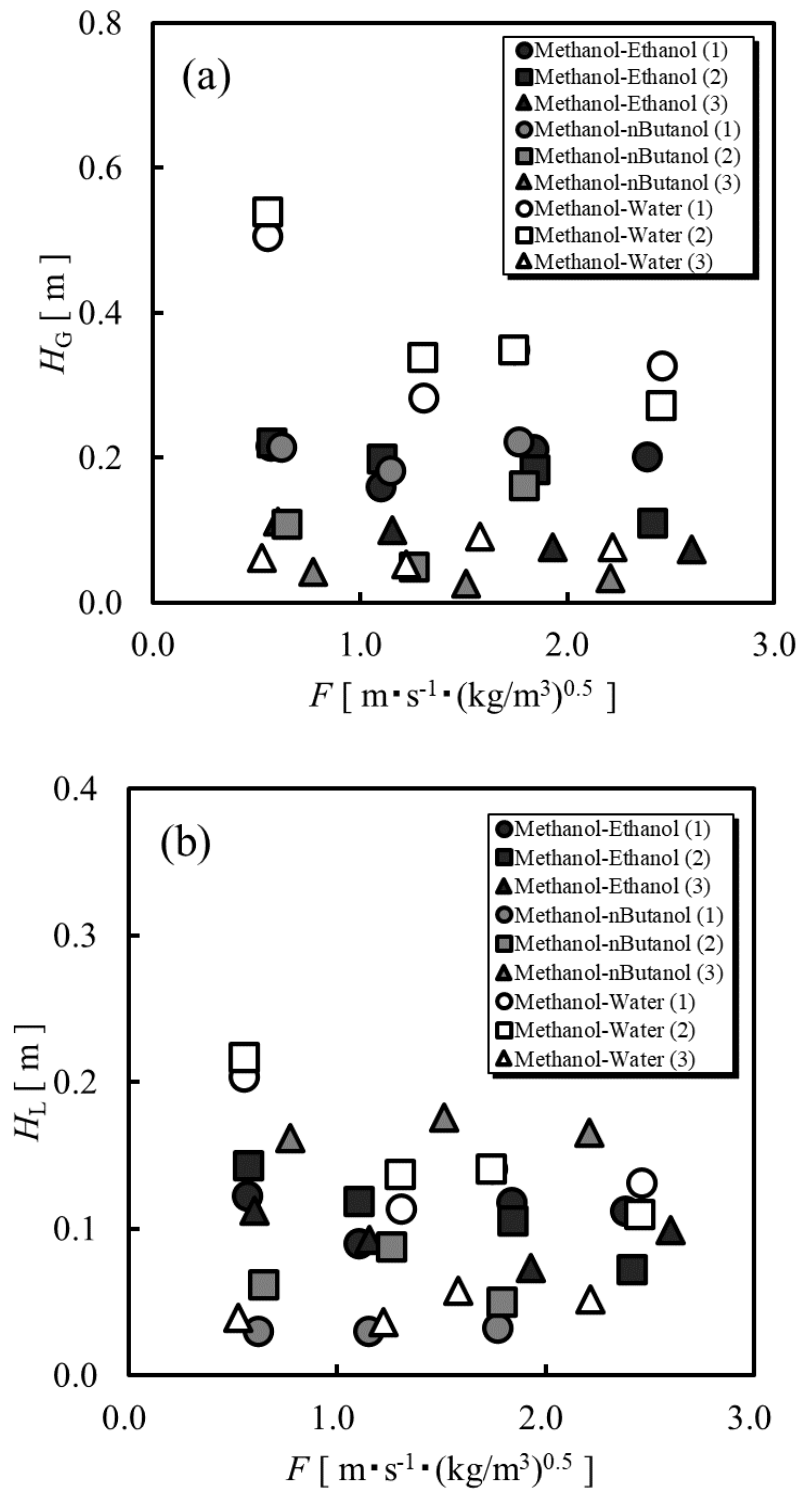


Fig. 2-16 直交法によって得られた H_G (a)、 H_L (b)

2.6 結 言

2成分系の物質移動モデルにおいて、熱電対で実際の蒸留塔内の温度を測定することによって、HETPの局所的変化を解析することができた。HETPとHTUの関係を用いて、蒸留プロセスにおける気液界面の物質移動の実験データを、塔内のフローパラメータ、つまり、F-factorと降下流量と相関関係にある境膜物質移動抵抗 H_G 、 H_L でまとめることができた。全還流操作でHETPはF-factorとともに減少することが実験により確認できたため、「全還流下でのHETP測定を標準化すべきではないか」問題提起できたと考える。気相及び液相境膜の物質移動容量係数 k_{yAA} 、 k_{xAa} は、Middle bedでは連立方程式法によって計算できた。一方で、連立方程式法では計算が困難であった塔頂及び塔底近傍では、直交法で k_{yAA} 、 k_{xAa} を簡単に得ることができた。ただし、平衡曲線とタイラインが常に直交するかどうかは議論の余地が残されている。

2.7 使用記号

A : 係数行列 [-]

a : 単位体積あたりの気液界面での有効接触面積 [m^2/m^3]

b : タイラインの勾配 [-]

D_{AB} : 媒体である成分Bに対する成分Aの拡散係数 [m^2/h]

F : 蒸留塔塔頂でのF-factor [$\text{m}/\text{s} \cdot \sqrt{\text{kg}/\text{m}^3}$]

H_G : 気相の境膜物質移動抵抗 [m]

H_L : 液相の境膜物質移動抵抗 [m]

H_{OG} : 気相基準の総括物質移動抵抗(=HTU) [m]

H' : モル濃度で表した平衡係数 [-]

h_j : j 段目の一理論段あたりの充填高さ(=HETP) [m]

K_y : 気相基準の総括物質移動係数 [kmol/m² h]
 k_x : 液相の境膜物質移動係数 [kmol/m²h]
 k_y : 気相の境膜物質移動係数 [kmol/m² h]
 L : 空塔基準の液のモル流量 [kmol/m² h]
 m : 気液平衡曲線の局所勾配 [-]
 N : 物質流束 [kmol/m²h]
 T^{ex} : 実験によって得られた熱電対の温度 [degC]
 T^{th} : 理論計算によって得られた温度 [degC]
 u_{sG} : 空塔基準のガス流速 [m/s]
 V : 空塔基準のガスのモル流量 [kmol/m² h]
 w_0 : 気相及び液相の境膜物質移動係数の比 [-]
 x : 液相モル分率 [-]
 x^* : 気相本体のモル分率を、それと仮に平衡であるとする液相モル分率
 の単位で表した濃度 [-]
 y : 気相モル分率 [-]
 y^* : 液相本体のモル分率を、それと仮に平衡であるとする気相モル分率
 の単位で表した濃度 [-]
 Z : 気液界面に垂直な座標 [m]
 Z_m : 塔頂から数えて m 番目の熱電対取付位置までの充填高さ [m]
 δ : 境膜厚さ [m]
 ρ_G : ガス密度 [kg/m³]
 ρ_M : モル密度 [kmol/m³]
 λ : Stripping factor (平衡曲線と操作線の勾配の比) [-]
 $(y_{\text{Ai}}^* - y_{\text{Ai}})$: 気液界面での物質移動の推進力 [-]

<Subscripts>

A : 低沸点成分

av : 平均

B : 高沸点成分

i : 気液界面

j : 理論段またはシエル番号

L : 液相

m : 塔頂から数えて m 番目の熱電対

n : 塔頂から数えて n 番目の理論段数

V : 気相

l.m. : 対数平均

2.8 参考文献

- 1) Onda, K, Takeuchi, H and Okumoto, Y.; "Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns," *J. Chem. Eng. of Japan*, Vol.1:56-62 (1968)
- 2) Bravo, J.L., Rocha, J.A. and Fair, J.R.; "Mass transfer in gauze Packings," *Hydrocarb. Proc.*, 64, 91-95 (1985)
- 3) Lockett, M.J.; "Easily predict structured-packing HETP," *Chem. Eng. Prog.*, Vol.94(1), 60-66 (1998)

第3章 充填塔における物質移動及びエンタルピー移動の局所解析

3.1 緒言

本章の目的は、蒸留実験とそのデータ解析により二重境膜理論に基づく物質移動モデルを構築して、熱と物質の同時移動の観点から、充填塔蒸留プロセスにおける輸送現象の理解を深めることである。2成分系で言えば、充填塔蒸留プロセスは、高沸点成分 B が凝縮することによって低沸点成分 A が蒸発する AB 間のエンタルピー交換によって進行し、両成分が互いに逆方向に非等温かつ相互拡散の物質移動によって進行する。物質移動モデルの根本の概念は、塔内の局所位置での蒸留効率である HETP が熱と物質の収支のために着目する Control Volume の有限高さ (1 理論段) として与えられることである。蒸留実験データは、第 2 章と同じものを使用した。すなわち、Lockett¹⁾ が採用している条件と同じく、全還流条件下での塔内の温度分布から求めた局所の HETP を用いて、熱と物質の同時移動モデルを構築した。

3.2 理論及び実験の対象である蒸留塔の Control Volume モデル

第2章で述べた通り、 j 段目の理論段に対応する実際の塔の1理論段相当高さ HETP は有限の高さの局所値であり、これを、 j 段目の理論段に相当する Control Volume の高さとして与えられる。これは、構築しようとしているモデルの実際の充填塔において局所的な蒸留効率が考慮されていることを意味する。Fig. 3-1 に物質及びエンタルピー収支をとるための Control Volume の模式図を示す。物質移動容量係数は、式(2.11)で定義されており、同様にエンタルピー移動容量係数は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 Q_{Ej} &= V_{j+1}H_{EVj+1} - V_jH_{EVj} = (h_{EV}a)_j(T_{Vj} - T_{ij})h_j \\
 &= (h_{EL}a)_j(T_{ij} - T_{Lj})h_j = (U_E a)_j(T_V - T_L)_{l.m.}h_j
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

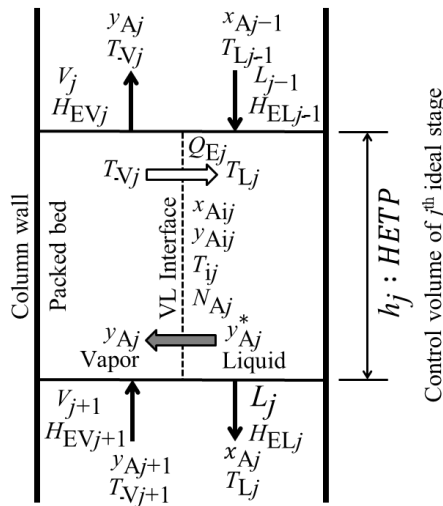


Fig. 3-1 物質及びエンタルピーの収支の Control Volume モデル

平衡段モデルによる理論と実験した実際の充填式蒸留塔のモデルの相互関係を Fig. 3-2 に示す。ここで、理論上の j 段目は実験した蒸留塔の有限の高さである j 番目の Control Volume に対応している。 j 段目を

出入りする各成分のガス側及び液側のモル流量、組成、エンタルピーはプロセスシミュレータによる求められる。第 2 章で示した通り、蒸留実験から得られた塔内の温度データを用いて各理論段の位置に相当する局所の HETP を算出することにより局所位置での解析が可能となる。

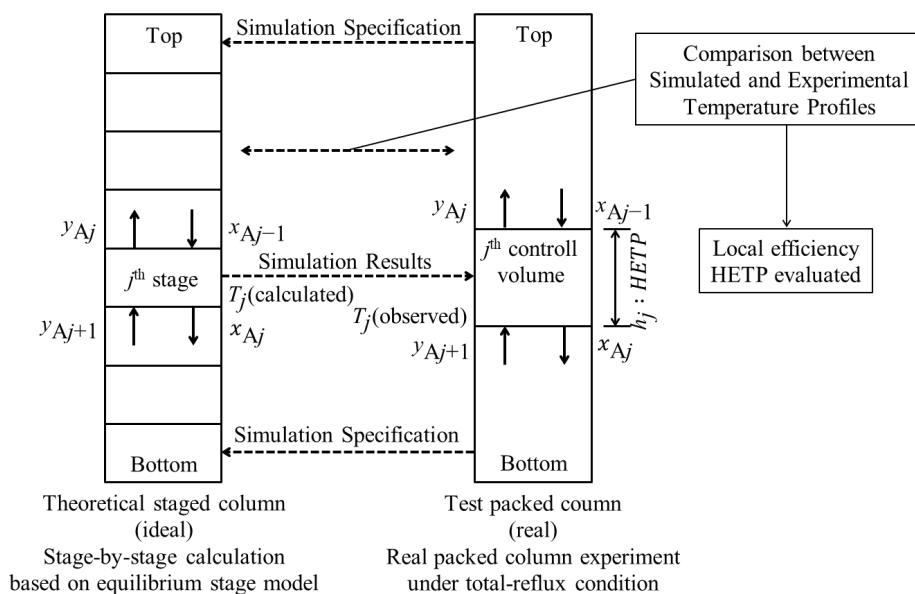


Fig. 3-2 平衡段モデルによる理論と実験の対象とする蒸留塔の相互関係

3.3 物質収支及びエンタルピー収支

第 2 章と同様に市販のプロセスシミュレータパッケージ PRO/II Process Engineering を使用し、McCabe-Thiele 法による階段作図計算をした。それらの計算のアルゴリズムは Fig. 3-3 に示され、その基礎方程式は次式で表される。

(全還流条件での j 段目周りの物質収支及びエンタルピーの収支式)

$$M_{kj} = V_j y_{k,j} + L_j x_{k,j} - V_{j+1} y_{k,j+1} - L_{j-1} x_{k,j-1} = 0 \quad (3.2)$$

$$E_j = V_j H_{EVj} + L_j H_{ELj} - V_{j+1} H_{EVj+1} - L_{j-1} H_{ELj-1} = 0 \quad (3.3)$$

(塔頂コンデンサー周りの物質収支及びエンタルピーの収支式)

$$M_{k1} = L_1 x_{k,1} - V_2 y_{k,2} = 0 \quad (3.4)$$

$$Q_{E1} = L_1 H_{EL1} - V_2 H_{EV2} = 0 \quad (3.5)$$

(塔底リボイラー周りの物質収支及びエンタルピーの収支式)

$$M_{kN} = V_N y_{k,N} - L_{N-1} x_{k,N-1} = 0 \quad (3.6)$$

$$Q_N = V_N H_{EVN} - L_{N-1} H_{ELN-1} = 0 \quad (3.7)$$

(気液平衡係数と平衡式)

$$K_{k,j} = p_{k,\text{sat}}(T_j) / P \quad (3.8)$$

$$S_{k,j} = K_{k,j} x_{k,j} - y_{k,j} = 0 \quad (3.9)$$

(モル分率成立条件式)

$$W_{xj} = \sum_{k=1}^m x_{k,j} - 1 = 0 \quad (3.10)$$

$$W_{yj} = \sum_{k=1}^m y_{k,j} - 1 = 0 \quad (3.11)$$

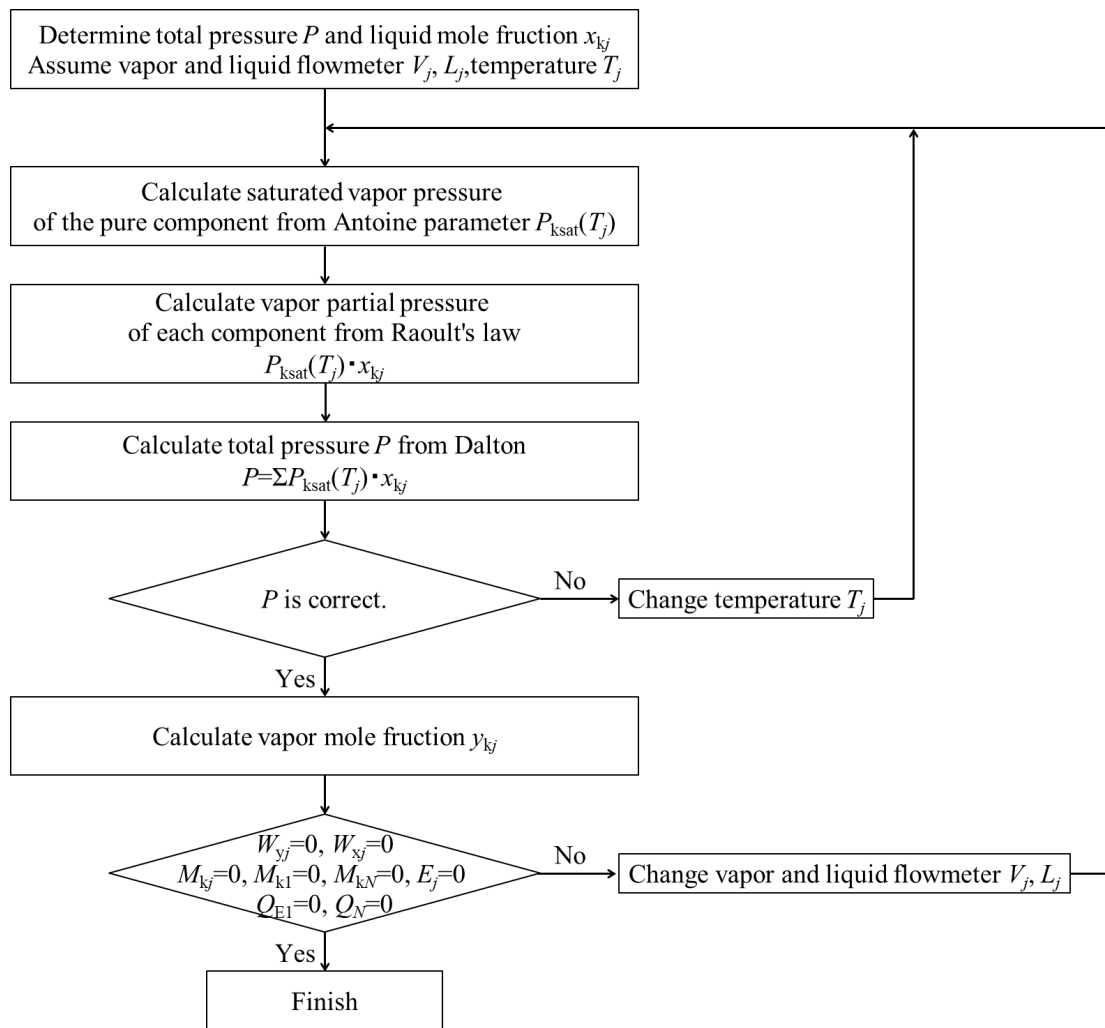


Fig. 3-3 蒸留収支計算のアルゴリズム

3.4 局所的物質及びエンタルピー移動係数の評価

第2章で述べた実験のうち、メタノール・エタノール系、メタノール・n-ブタノール系での測定データや局所 HETP を用いて、エンタルピー移動の解析を行った。Fig. 3-4 にメタノール・エタノール系の $F=1.5$ での物質流束と境膜物質移動容量係数の局所分布を示す。第2章でも述べた通り、塔頂及び塔底近傍は、計算が困難なため直交法で局所値を求めた。それ以外の領域は、連立方程式法を用いた。

充填層の下端において、モル流束が極値を持つ結果となっているが、平板上の境界層流れの平板先端のように、リーディングエッジとなりにくく、原点が不明瞭になっている。

Fig. 3-5 の通り、境膜物質移動容量係数は式(2.28)、式(2.29)で示したように気液平衡曲線の傾きに依存していることも確認でき、物質移動の推進力が濃度差となっていることも理解できる。

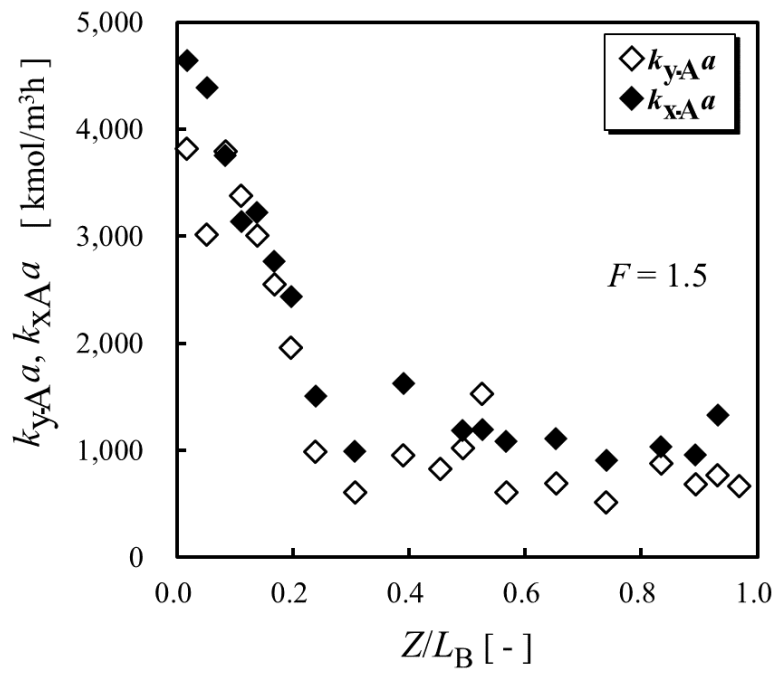
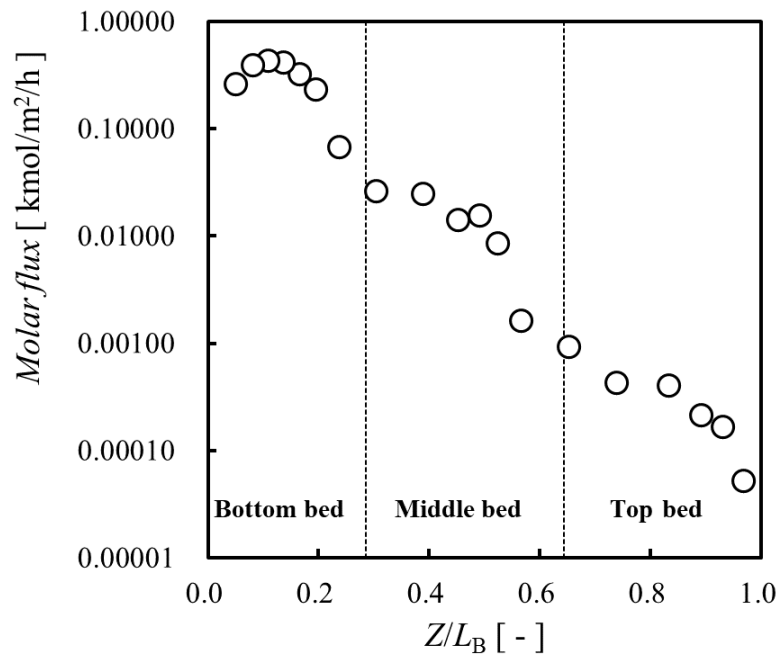


Fig. 3-4 メタノール・エタノール系の物質流束と境膜物質移動容量係数の局所分布 ($F=1.5$)

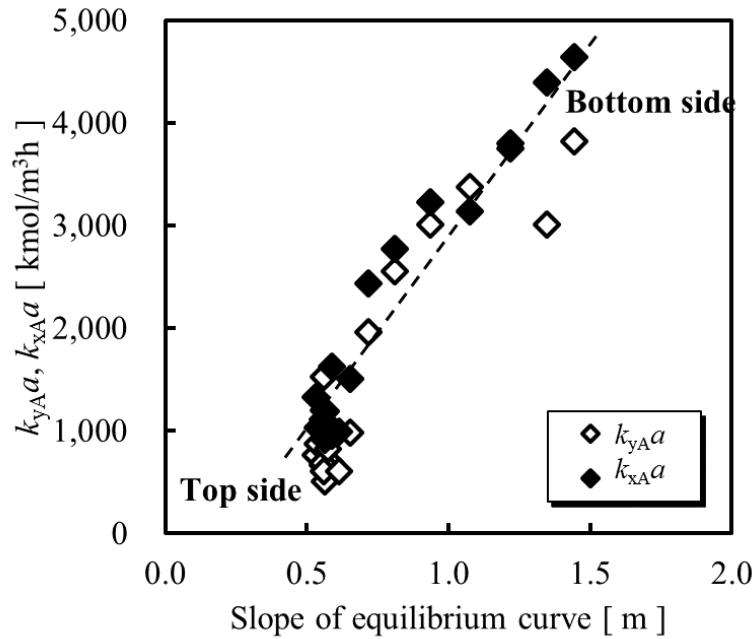


Fig. 3-5 メタノール・エタノール系の境膜物質移動容量係数と気液平衡曲線の傾きの関係 ($F=1.5$)

物質移動とエンタルピー移動の局所的な相似性(アナロジー)を議論するために、 j -factor を次式のように定義する。

(気相)

$$j_{DG} = \frac{k_{yA}a}{a_p V} Sc_G^{2/3} \quad (3.12)$$

$$j_{HG} = \frac{h_{EG}a}{a_p c_{pG} V} Pr_G^{2/3} \quad (3.13)$$

(液相)

$$j_{DL} = \frac{k_{xA}a}{a_p L} Sc_L^{2/3} \quad (3.14)$$

$$j_{HL} = \frac{h_{EL}a}{a_p c_{pL} L} Pr_L^{2/3} \quad (3.15)$$

j-factor について

充填層の大部分で、気相境膜支配であるので、気相を例に説明する。本章での研究の着目点は「充填式蒸留塔を支配する蒸気流が塔底から塔頂に向かって流れ、これに対して重力で非常に小さな速度で流下する内部還流液と向流接触する現象が平板に沿う境界層流れと類似の解析が可能ではないか。」にある。したがって、境界層流れの相似性の解析に使われている式(3.12)～(3.15) の定義の **j-factor** が、本研究の気液接触する充填層蒸留プロセスにも適用できると仮定している。**j-factor** の利点は熱移動、物質移動のし易さ(境膜伝熱係数と境膜物質移動係数)とそれらに対する物性の影響(Prandtl 数と Schmidt 数)を考慮した無次元パラメータであり、あとは Reynolds 数のみの関数になることである。

Prandtl 数について

流体の運動量の拡散係数と熱拡散係数の比で表され、流体の物性にのみ依存する。境界層流れにおいて速度境界層の厚さに対する温度境界層の厚さの相対的な大きさを意味しており、 $Pr=1.0$ の場合、運動量と熱は流体中を同じ移動速度で拡散する。

Schmidt 数について

流体の運動量の拡散係数と物質の拡散係数の比で表され、流体の物性にのみ依存する。境界層流れにおいて速度境界層の厚さに対する濃度境界層の厚さの相対的な大きさを意味しており、 $Sc=1.0$ の場合、運動量と物質は流体中を同じ移動速度で拡散する。

充填層流動の基本的なモデルでは、Fig. 1-5 の通り、充填層は細い管を束ねた構造であると仮定しており、細い流路は屈曲し、断面積も変化するが、細い直管を束ねた構造を基本として、これに修正を加えて行く方針であるので、これらの細管内を蒸気が摩擦損失を伴いながら上昇する流れであると考え。したがって、ここで定義する局所 Reynolds 数は、空塔基準の相対速度であり、細い流路に対する相当直径を用いて、次式で定義する。

(気相)

$$Re_{zG} = \frac{u_{SG}(Z/d_{eq})}{a_p \mu_G} \quad (3.16)$$

(液相)

$$Re_{zL} = \frac{u_{SL}(Z/d_{eq})}{a_p \mu_L} \quad (3.17)$$

水力相当直径 d_{eq} は第 2 章で示したように Bravo ら²⁾ が採用している式(2.30)を用いて $d_{eq}=0.00625$ m とした。

ここで、本章で充填式蒸留プロセスの解析に使っている「長さ Reynolds 数」について気相物質移動を例に説明する。充填式蒸留プロセスの解析に境界層流と類似の j-factor を使用する場合、j-factor は残る Reynolds 数のみの関数となるが、局所性も考慮した流動特性パラメータとして、境界層の発達過程と同じように、塔底から塔頂に向けて充填層内で発達して行く局所変化を考慮する式(3.16)、(3.17) の「長さ Reynolds 数」が適している。長さ Reynolds 数は、流体の慣性力(運動量)と粘性力の比であり、慣性力が支配的となる(Reynolds 数が大きい)場合、流体はより自由に流れようとするため乱流となり、一方で粘性力が支配的となる場合(Reynolds 数が小さい)、流体の流れを妨げようとするため層流となる。局所位置を意味する充填層の下端から上方への無次元距離は水力相当直径で割っている。速度に関しては一応、界面境膜域の

流動を支配する相対速度を用いているが、蒸気流の速度の方がはるかに大きく、相対速度を蒸気流速と近似してもよい程度である。

平板に沿う境界層流れと類似に相似性の解析をしようとしたときに問題となったのは、実験条件である塔頂 **F-factor** を変化させると、一見、相似性のある分布には見えたが、物質移動およびエンタルピー移動の開始点の位置がずれたことである。つまり、平板に沿う境界層流れのようなシャープなリーディングエッジがなく、蒸留開始点が充填層下端より少し蒸留側にずれることがわかったため、相似な **j-factor** の分布になるよう式(3.18)、(3.19)の通り、長さ Reynolds 数の定義の中に補正係数 c_G 、 c_L を入れた。

(気相)

$$Re_{zG} = \frac{u_S \rho_G c_G (Z/d_{eq})}{a_p \mu_G} \quad (3.18)$$

(液相)

$$Re_{zL} = \frac{u_S \rho_L c_L (Z/d_{eq})}{a_p \mu_L} \quad (3.19)$$

Figs. 3-6、3-7 に局所 Reynolds 数に対する **j-factor** の変化を示す。物質移動、エンタルピー移動ともに **j-factor** は、平板に沿う境界層流と似たような発達を示し、局所 Reynolds 数に規則的に依存していることがわかる。気相の境膜で物質移動とエンタルピー移動の間で局所的な類似性があることから伝熱(エンタルピー移動)と物質移動の間に相似性が存在していることを意味する。物質とエンタルピーの移動機構の間にアナロジー(相似性)が存在することを確認するために Figs. 3-8、3-9 のようなプロットを試みた。これらの図に示す通り、物質移動とエンタルピー移動の間での各々の **j-factor** の数値を比較すると概ね直線の周囲に集まっており、同様の傾向を示している。相似性はあるものの **j-factor** の値に差がある。気相の境膜では $j_{DG} < j_{HG}$ となっているが、これは平板上の境界層流れと

異なり、充填層内の熱と物質の同時移動には凝縮潜熱の授受が関与しており、物質とエンタルピーの移動の j -factor の定義式において、いかに見直しをすべきかの問題であり、簡単ではなく、蒸留メカニズムの根本から考え直す今後の課題である。すなわち、低沸点成分の対流物質移動によって運ばれるのは物質であって、一方の高沸点成分の対流伝熱と物質移動の両効果により運ばれるのは顕熱分だけでなく凝縮する潜熱分まで含んでいるので、熱と物質の対流移動の相似性を議論するには顕熱分のエンタルピー移動と対比するように j -factor つまり、対流伝熱係数の定義を見直すべきである。液相の境膜でも同様な依存性を示すが、気相とは逆に $j_{DL} \gg j_{HL}$ となっている。液相におけるエンタルピー移動は界面で凝縮潜熱を放出した後の潜熱を伴わない液相内の対流伝熱であり、エンタルピー移動の j -factor が大きくないのは理解できるが、物質移動の j -factor が大きいことは、固体壁の効果が明確でなく、説明が困難な状況にある。凝縮が起きている界面に近い位置で、凝縮する高沸点成分と蒸発する低沸点成分の間でのエンタルピーの授受が等エンタルピーであると仮定しており、これも現有の蒸留理論の大前提であり、問題である。プロットされた液相のデータ点も少し分散しているが、液相の流れは充填物の固体壁を流下する液膜状の流れであり、一方の端には気液界面があり、他端には充填物の固体壁で遮られており、気相と同じ流動状態ではなく、液膜は非常に複雑な乱れた流れとなっており、気相とは異なる複雑な移動機構のデータである。蒸気流速が液流速よりはるかに大きく、気液界面は蒸気流速に支配されていると考えられるから、液相境膜も気相基準の Reynolds 数に依存していると考えた方が適切かも知れない。現時点では液相の本研究のような物質移動の局所解析をした論文は見当たらない。いずれにしても、充填塔蒸留プロセスにおける輸送現象は、物質移動とエンタルピー移動の間で局所的にも相似性があり、平板に沿う乱流境界

層と類似の発達をしていることがわかった。

前述のように、熱と物質の移動の間の相似性の解析は、蒸留プロセスにおいては平板に沿う境界層流れと同じようにはできない潜熱の移動と交換が関与しているため、難解な問題が残っている。

3.5 結 言

充填塔における物質移動及びエンタルピー移動の局所変化の挙動は、輸送現象の半経験的及び実験的モデルで示すことにより、平板に沿う境界層の発達過程に類似しており、熱および物質の対流移動の間に相似性が存在するが、厳密には蒸留プロセスのエンタルピー移動において顕熱以外に凝縮潜熱分まで輸送している問題が入ってきており、非常に難解な新たな問題があることが明らかになった。しかし、全還流条件下での蒸留実験の結果とプロセスシミュレータでの計算結果を対比・照合して相似性解析することにより、物質とエンタルピーの同時移動は、局所 Reynolds 数によって相関できた。ただし、物質移動およびエンタルピー移動の開始点が F-factor の違いにより充填層最下端より下方へズレる傾向を示したので、補正する必要があったことを付言する。

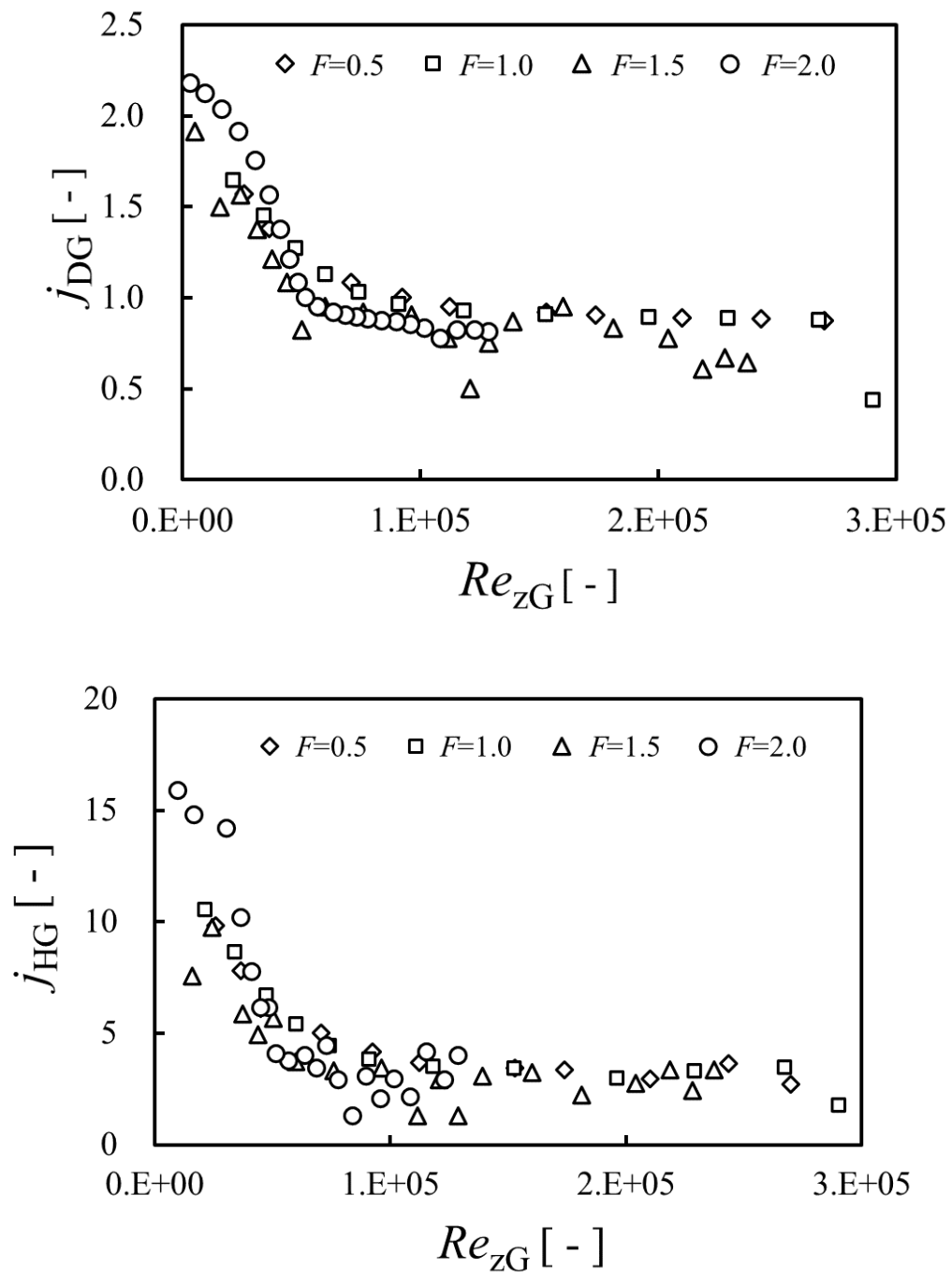


Fig. 3-6 気相基準局所 Reynolds 数に対する気相の j-factor の変化
 ($F=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ の順に $c_G=8.5, 6.0, 2.3, 1.0$)

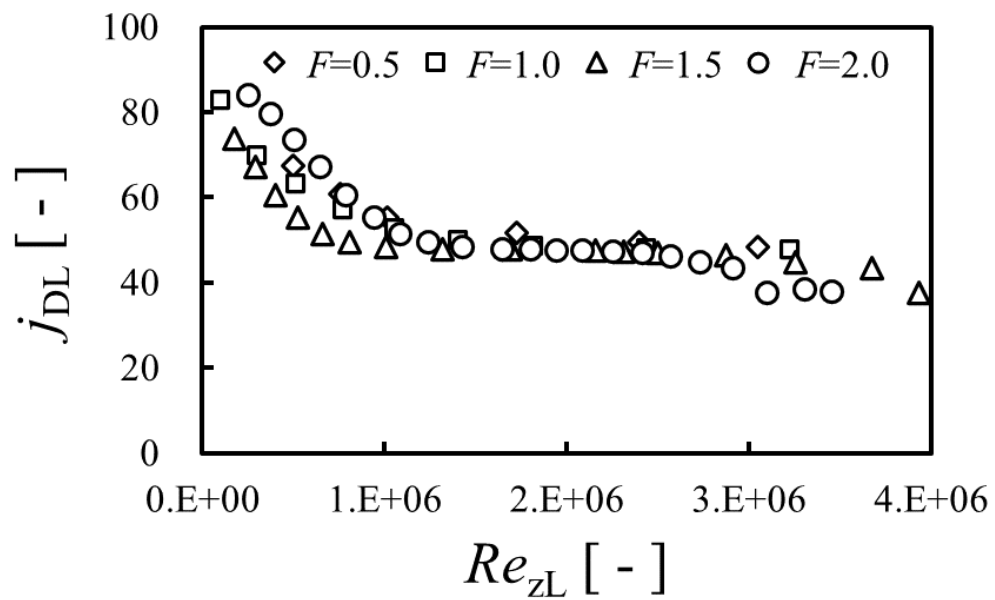
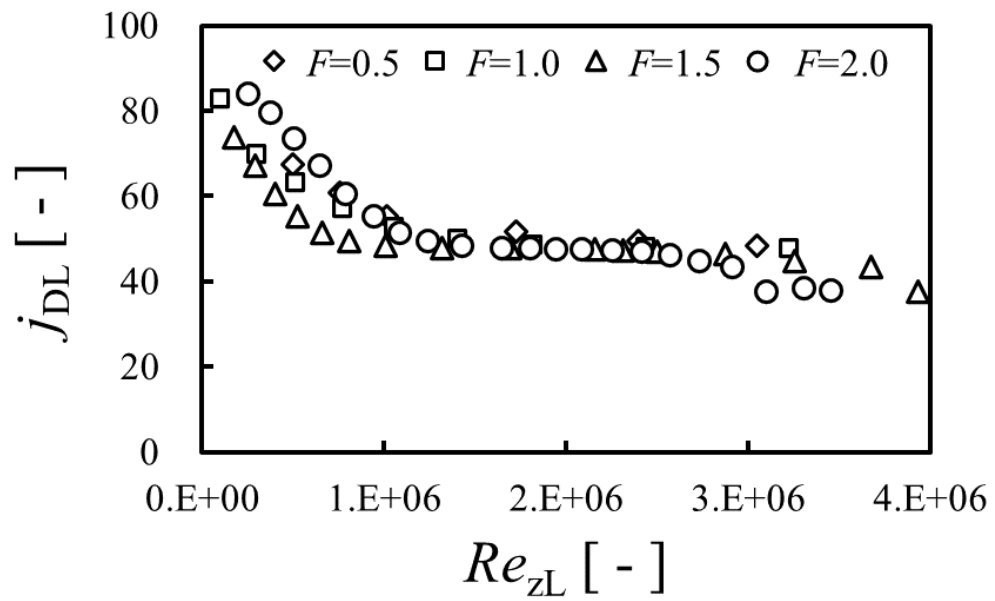


Fig. 3-7 液相基準局所 Reynolds 数に対する液相の j -factor の変化
 ($F=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ の順に $c_L=12.0, 6.3, 2.0, 1.3$)

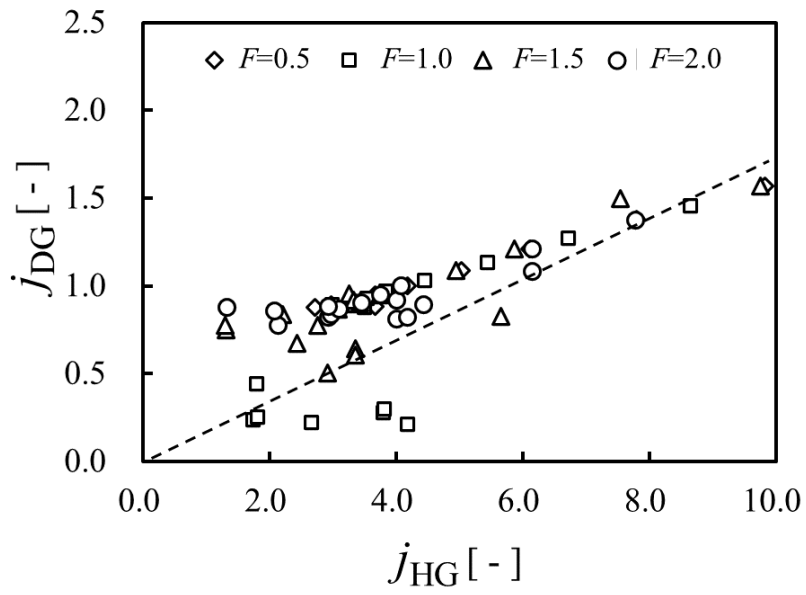


Fig. 3-8 気相の物質移動とエンタルピー移動の j-factor 比較

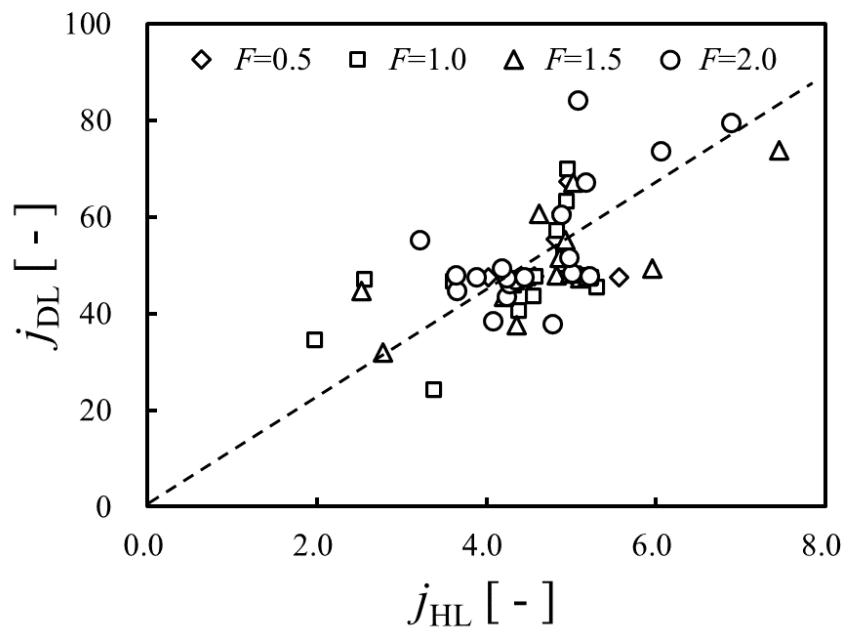


Fig. 3-9 液相の物質移動とエンタルピー移動の j-factor 比較

3.6 使用記号

a : 単位体積あたりの気液界面での有効接触面積 [m^2/m^3]

a_p : 単位体積あたりの充填物の比表面積 [m^2/m^3]

C_p : モル比熱 [$\text{J}/\text{kmol K}$]

c : 制御パラメータ [-]

d_{eq} : 充填物の水力相当直径 [m]

E : エンタルピー収支 [$\text{J}/\text{m}^2\text{h}$]

F : 蒸留塔塔頂での F-factor [$\text{m}/\text{s} \cdot \sqrt{\text{kg}/\text{m}^3}$]

H_E : モルエンタルピー [J/kmol]

h_E : 境膜エンタルピー移動係数 [$\text{J}/\text{m}^2\text{h K}$]

h_j : j 段目の 1 理論段あたりの充填高さ(=HETP) [m]

j_D : 物質移動に関する j-factor [-]

j_H : 熱またはエンタルピー移動に関する j-factor [-]

K_k : k 成分の気液平衡係数 [-]

k_x : 液相の境膜物質移動係数 [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$]

k_y : 気相の境膜物質移動係数 [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$]

L : 空塔基準の液のモル流量 [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$]

L_B : 全充填高さ [m]

M_k : k 成分の物質収支 [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$]

N : 物質モル流束 [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$]

P : 全圧 [torr or Pa]

$p_{k,\text{sat}}(T_j)$: k 成分の温度 T_j での飽和蒸気圧 [torr or Pa]

Pr : プラントル数 [-]

Q_E : エンタルピー流束 [$\text{J}/\text{m}^2\text{h}$]

Re_z : 局所位置 Z での局所 Reynolds 数 [-]

Sc : Schmidt 数 [-]

S_k : k 成分の気液平衡条件 [-]

T : 温度 [K or degC]

U_E : 総括エンタルピー移動係数 [J/m²h K]

u_s : 空塔基準の相対流速 = $u_{sV} - u_{sL}$ [m/s]

x : 液相モル分率 [-]

V : 空塔基準のガスのモル流量 [kmol/m² h]

W_x : 液相モル分率成立条件 [-]

W_y : 気相モル分率成立条件 [-]

y : 気相モル分率 [-]

Z : 最下端から局所位置までの充填高さ [m]

μ : 粘度 [kg/m h]

ρ : 密度 [kg/m³]

<Subscripts>

A : 低沸点成分

G : 気相

i : 気液界面

j : 理論段またはシェルの番号

k : 成分

L : 液相

m : 全成分数

N : 全理論段数

V : 気相

l.m. : 対数平均

3.7 参考文献

- 1) Lockett, M.J.; "Easily predict structured-packing HETP," *Chem. Eng. Prog.*, Vol.94(1), 60-66 (1998)
- 2) Bravo, J.L., Rocha, J.A. and Fair, J.R.; "Mass transfer in gauze Packings," *Hydrocarb. Proc.*, 64, 91-95 (1985)

第4章 Control Volume 法による物質移動の研究 — 境膜物質移動係数の解析と局所性を考慮した次元 解析

4.1 緒 言

充填塔において、蒸留のように、塔内で気液が向流で流れる輸送現象は非常に複雑であり、成分相互の物質移動を扱う実験的研究はあまりなされていないのが現状である。注目すべき実験的研究のひとつに、Kosuge ら^{1),2)}の不規則充填物を備えた充填塔での気相の物質移動に関するものがある。彼らの研究では、充填塔全体の平均の物質移動係数を Sherwood 数にまとめ、充填塔の代表 Reynolds 数に対して相関がとられている。モデルの考え方も妥当で、有意義な研究結果を出してはいるが、実験に使用されたテスト機は高さ、内径ともに、工業的な実機と比較すると非常に小さく、壁効果が大きいのではないかと考えられる。液相の流れは非常に複雑かつ難解で流れも非常に複雑なため測定も解析もしていない。また、本研究で重要視している物質移動の局所変化の解析もなされていない。

本章で扱う研究の目的は、前章までの局所物質移動係数をえるための連立方程式法や直交法の問題点を解消して、いかにより合理性のある適正な物質移動モデルを構築するかである。

本章は前章までの 2 成分系を一步進めて、3 成分系を対象に、より進んだモデル解析をする。3 成分系を選んだ理由は、ここで考案する Control Volume 法が原理的には多成分系でも適用可能と考えられたためである。まず、平衡段モデルに基づき、プロセスシミュレータを用いて、実際の充填塔における 3 成分相互の物質移動の局所的挙動の解析について述べる。ただし、前章と同様に HETP の局所値は、Lockett³⁾が採

用している条件と同じく、実際の蒸留塔の全還流実験で得られた塔内温度とプロセスシミュレータによる計算で得られた平衡温度を対比して算出した。次段階の局所の境膜物質移動係数の解析に必要な気液界面の気液組成は、前章まで用いた連立方程式法や直交法ではなく、新たに本章で提案する Control Volume 法によって算出した。

4.2 Control Volume 法の概念

蒸留プロセスのモデリングの基本概念として重要なことは、実際的な局所での蒸留効率を考慮に入れるために、Fig. 4-1 の通り、各々の Control Volume の有限の高さとして、HETP の局所値として与えることである。例えば、 j 段目の理想段は、実際の充填塔の j 段目の Control Volume に相当しているため、各 Control Volume の中心位置の気液界面では平衡組成 (y_{Aij}, x_{Aij}) を示すべきである。同時に平衡段と考えられる Control Volume の top を去る蒸気 y_{Aj} と bottom を去る液 x_{Aj} との間にも平衡関係にある。つまり、平衡段であるためには、top の蒸気本体濃度 y_{Aj} は Control Volume の中心位置の気液界面濃度 y_{Aij} と等しく、 $y_{Aj}=y_{Aij}$ であり、bottom の液本体濃度 x_{Aj} は Control Volume の中心位置の気液界面濃度 x_{Aij} と等しく、 $x_{Aj}=x_{Aij}$ であることになる。すなわち、 $y_{Aj}=K_{Ax_{Aj}}$ となる。したがって、Fig. 4-1 に示す⊕は Control Volume の中心であり、この位置における界面の組成や温度が平衡段モデルで与えられるが、有限の高さ h_j を持つ Control Volume 内は完全混合ではなく、気液の組成も温度も高さ方向に変化するので、top と bottom の気液流れ本体での組成や温度は上述のように考えることになる。

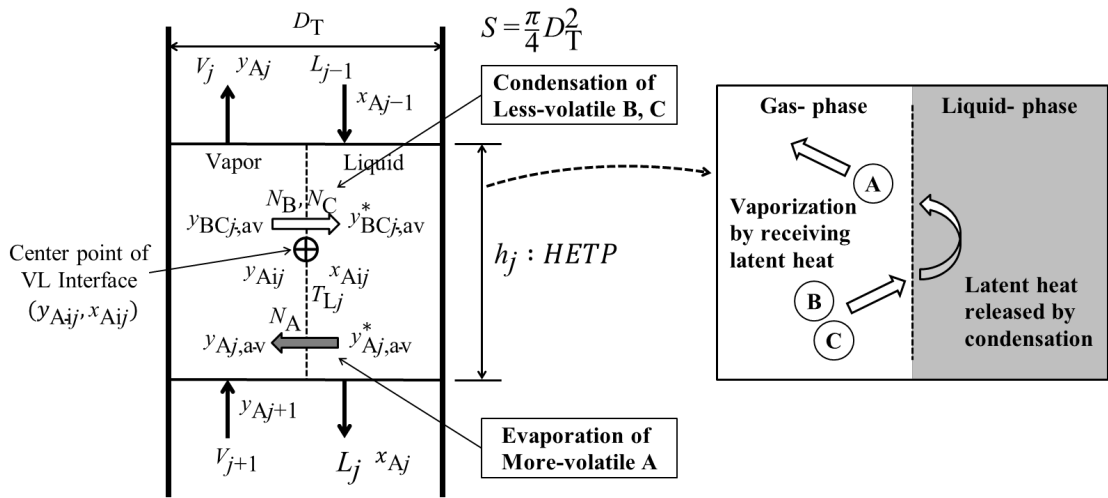


Fig. 4-1 充填塔における j 段目の Control Volume の定義

1つの Control Volume が平衡段のような有限高さをもっているから、その中心位置における平衡状態の界面の組成、温度などは平衡段モデル (McCabe-Thiele モデル) でプロセスシミュレーション解析の結果として与えられるとする。しかし、すべての組成、温度は Control Volume 内で高さ方向に変化すると考えるので、Control Volume の中心高さにおいて、気相流れ本体、液相流れ本体の濃度 $y_{A,jav}$ 、 $x_{A,jav}$ は次のような状態となる。

$$y_{Aij} > y_{A,jav} = \frac{y_{A,top} + y_{A,bottom}}{2} = \frac{y_{Aj} + y_{Aj+1}}{2} \quad (4.1)$$

$$x_{Aij} < x_{A,jav} = \frac{x_{A,top} + x_{A,bottom}}{2} = \frac{x_{Aj-1} + x_{Aj}}{2} \quad (4.2)$$

この Control Volume における物質移動の推進力は

$$\Delta Y_j = y_{Aij} - y_{A,jav} \quad (4.3)$$

$$\Delta X_j = x_{A,jav} - x_{Aij} \quad (4.4)$$

ところが、この Control Volume は平衡段であるため $y_{Aj} = mx_{Aj}$ であり、界面と同じ平衡関係にあると仮定する。したがって、 $y_{Aj} = y_{Aij}$ 、 $x_{Aj} = x_{Aij}$ となる。

温度に関しても同様である。

したがって、McCabe-Thiele 法で算出される各平衡段の気相本体温度 T_{Vj} 、液相本体温度 T_{Lj} 、気液界面温度 T_{ij} が Control Volume 法によって、Fig. 4-2 に示すように、割り振られる。すなわち、温度変化についても stage-by-stage 計算が可能になったことを意味する。

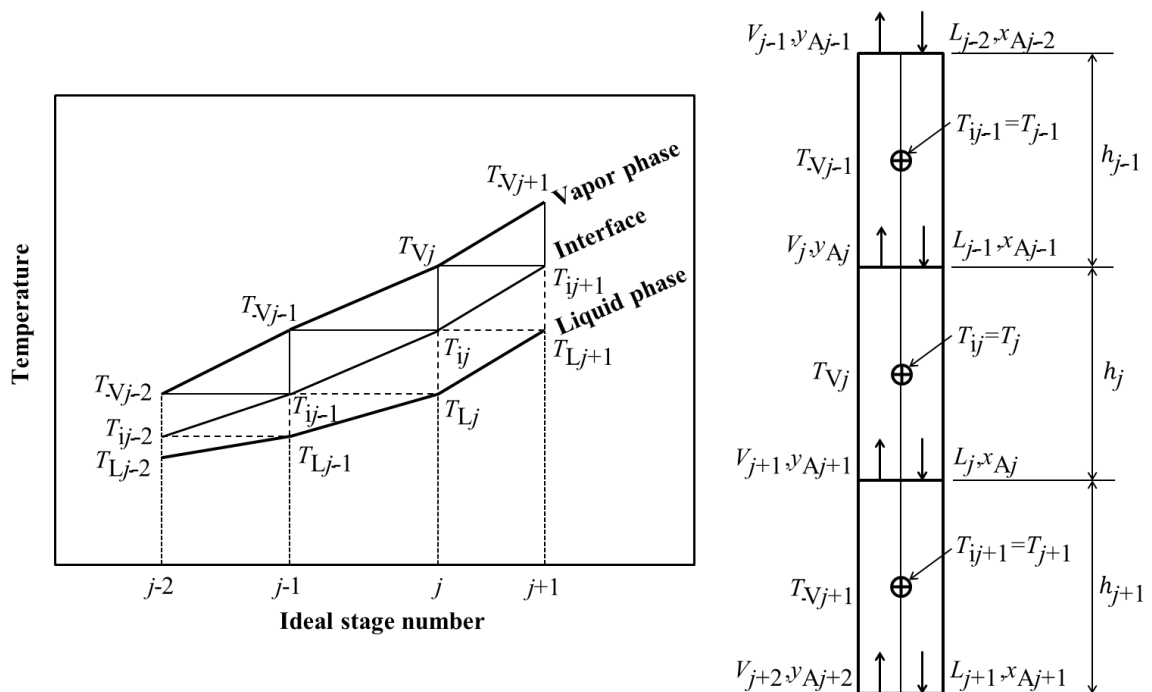


Fig. 4-2 Control Volume 法によって割り振られる各平衡段の気相、液相本体および気液界面の温度

このような設定ルールに従うと、 j 段目の Control Volume での低沸点成分 A の物質移動容量係数 $K_{yA}a$ と $k_{yA}a$ は次式で定義できる。

$$(K_{yA}a)_j = N_{Aj} / \left[\frac{\{(y_{Aj-1}^* - y_{Aj}) + (y_{Aj}^* - y_{Aj+1})\}}{2} \right] h_j \quad (4.5)$$

$$(k_{yA}a)_j = N_{Aj} / \left\{ y_{Aij} - \frac{(y_{Aj} + y_{Aj+1})}{2} \right\} h_j \quad (4.6)$$

ここで式(4.5)の総括推進力 $(y_A^* - y_A)$ は、Control Volumeの上下端のそれぞれで平均をとっている。式(4.6)において、気液界面濃度はプロセスシミュレータによって算出された蒸気濃度 y_{Aij} であるが、気相本体濃度は上下端本体濃度を平均した値である。このように、HETPの局所値が、実際の充填塔高さと同理想段の間の橋渡しの役割を果たしている。

液相から気相までの総括推進力 $(y_{Aj}^* - y_{Abj})$ を気相境膜と液相境膜にどのように配分するかは、第2章でのタイラインによる界面濃度の解析と同様と考えられる。これを配分率として次式で定義する。

$$w = \frac{y_{Aij} - y_{Abj}}{y_{Aj}^* - y_{Abj}} = \frac{K_{yA}}{k_{yA}} = \frac{1/k_{yA}}{1/K_{yA}} \quad (4.7)$$

注意すべきは、本章で提案するControl Volume法では、直交法では条件が1つ足りないため(物質移動係数を求めるために気液界面組成が必要という問題)、求めることが困難であった気液界面組成をこのControl Volume法では、1つのControl Volume内で濃度も温度も直接的に変化するとする仮定の基にモデル解析を容易にできる点で、一步、進化したものと言うことができる。

この配分率は、気相境膜抵抗と総括抵抗の比率を表している。よって、気相と液相の境膜物質移動係数の関係は次式で表すことができる。

$$(k_{xA}a)_j = \frac{w}{1-w} K_A (k_{yA}a)_j \quad (4.8)$$

ここで、 K_A は低沸点成分Aの平衡係数である。平衡段モデルに基づき、プロセスシミュレーション解析した結果と全還流蒸留実験で得られた結果を比較・照合して、得られているHETPの局所値を用いて、理想系と現実系を橋渡しして、このControl Volume法によって、容易に境膜物質移動係数を算出できるモデルが得られた。

4.3 充填塔を用いた 3 成分系での蒸留実験

4.3.1 3 成分系の蒸留実験

第 2 章で述べた実験装置を用いて、3 成分系の蒸留実験を実施した。メタノール・エタノール・イソプロパノール (IPA) 系を用い、大気圧下の全還流条件の実験データを取得した。運転条件として、塔頂 F-factor を 0.5、1.0、1.5、2.0 となるように、リボイラーの加熱負荷を変化させた。これらの実験データを仕様条件として設定したプロセスシミュレーションにより、第 2 章と同じ方法で HETP の局所値を算出した。Fig. 4-3 は、実験によって得られた HETP の (塔高さ方向の) 局所分布を示す。充填物の下端で最小値となり、上節に向かうにつれて、その値は増加していることがわかる。この傾向は、蒸留効率が塔底領域で高く、上へ行くにつれて低下する、蒸留塔内の全領域にわたり、変化していることを意味する。つまり、この HETP の局所変動は前章の局所 Reynolds 数への依存性の観点からも物質移動を解析する必要性を示唆している。

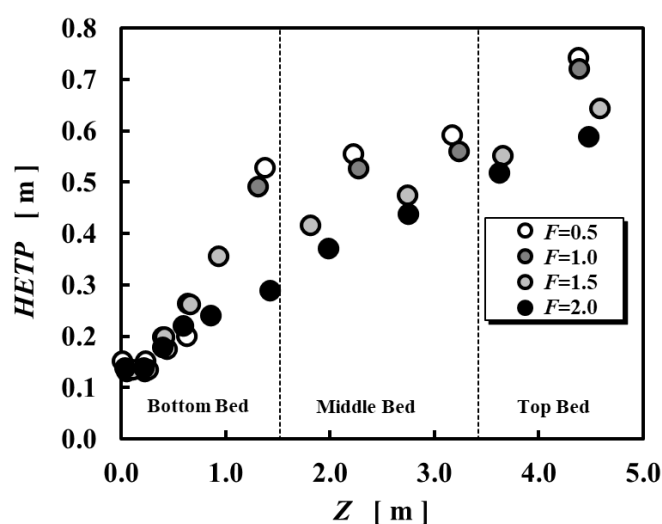


Fig. 4-3 3 成分系蒸留 (メタノール・エタノール・イソプロパノール系) における HETP の局所変化

Fig. 4-4 に F-factor = 2.0 を例に各成分における平衡係数と液温度の関係を示す。この条件でメタノールの平衡係数が、塔底領域を除けば、ほとんどの充填物領域において 1.0 よりわずかに大きく、ほぼ一定になっている。その理由はメタノール濃度がほとんどの領域で液相の濃度でも (モル分率で1に近く) 高いためであり、気相の平衡濃度のモル分率はさらに1に近く高くなるためである。この実験条件がメタノール濃度が高い濃度領域で行われているため、塔底付近でも液のメタノール濃度が低くなっていないことが一因である。

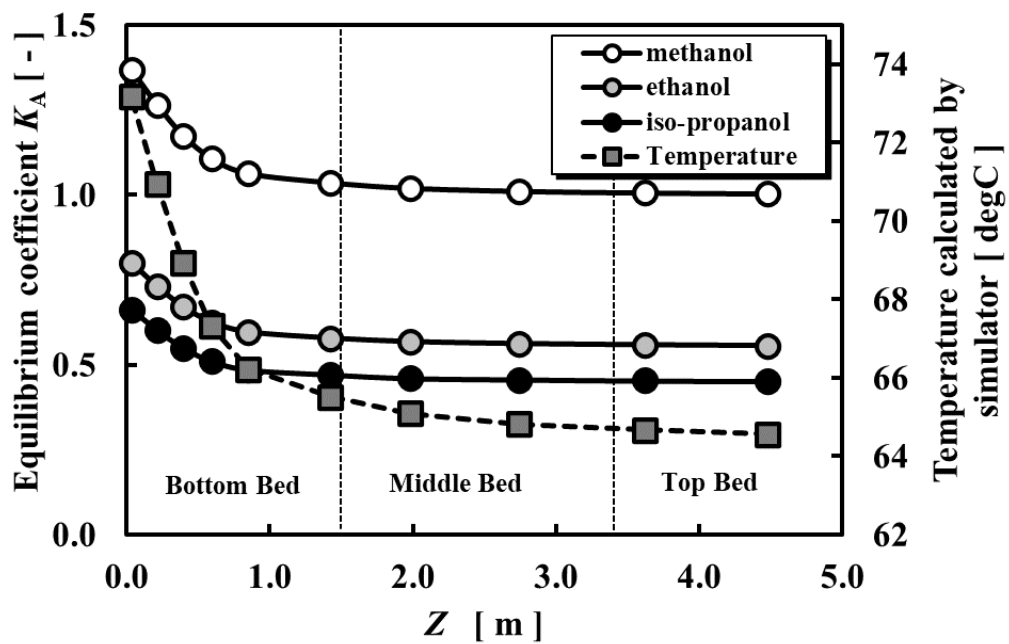


Fig. 4-4 3成分系蒸留(メタノール・エタノール・イソプロパノール系)における平衡係数の局所分布 ($F=2.0$)

4.3.2 物質移動分布

Fig. 4-5 に 3 成分系で実施した蒸留実験からのモル物質流束の局所分布を示す。物質流束収支は次式となる。

$$N_A + N_B + N_C = 0 \quad (4.9)$$

ここで、エタノールとイソプロパノールは逆方向に移動するから、モル物質流束 N_B 、 N_C は負の値を示す。

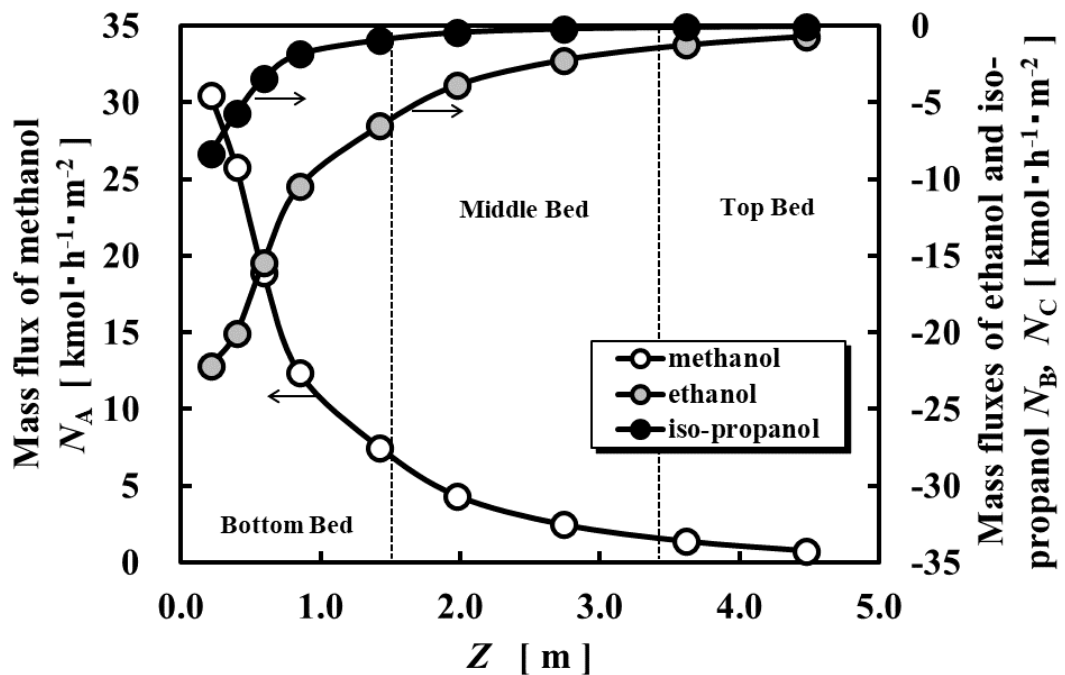


Fig. 4-5 各成分のモル物質流束の局所分布 ($F=2.0$)

実験で用いたメタノール・エタノール・イソプロパノール 3 成分系は理想溶液に近いと考えられる。理想溶液の場合、各成分のモル蒸発潜熱が等しいとして等モル相互拡散と考えられ、気相物質移動に対する部分凝縮の影響は無視できると仮定する。蒸留プロセスでは、エンタルピー交換を通じての複数成分で起こる相互の物質移動の観点から、ガス吸収モデルと区別されるべきである。本実験の条件での 3 成分系の濃度域 ($x_A > x_B > x_C$) では、エタノールとイソプロパノールが気相本体側から気液界

面に到達して凝縮し、メタノールがその潜熱をもらって蒸気となり、界面を出て気相本体へと移動する。

$$N_A = -(N_B + N_C) \quad (4.10)$$

Fig. 4-6 は実験によって得られた HETP の局所値とプロセスシミュレータで計算した各理想段の組成から得られた気相メタノール濃度の局所変化を示す。F-factor が変化しても濃度分布がほとんど変化しないのは、実験条件としてメタノール濃度が高い範囲であったためである。

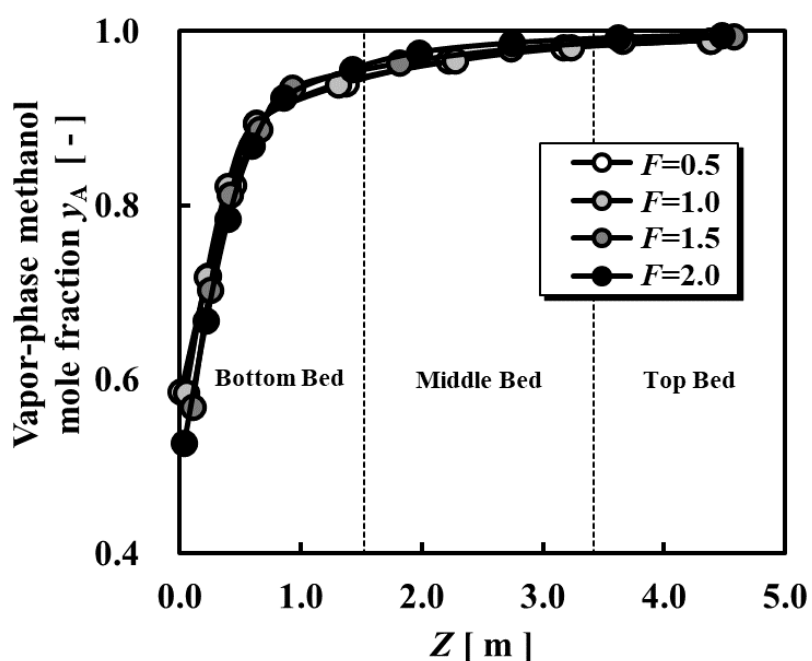


Fig. 4-6 実験結果と理論計算によって得られた気相メタノール濃度の局所変化

4.3.3 局所物質移動係数

j 段目の Control Volume において、メタノールの気相境膜物質移動係数の局所値は次式で表される。

$$\begin{aligned} N_{Aj} &= V_j y_{Aj} - V_{j+1} y_{Aj+1} \\ &= (K_{yA} a)_j (y_A^* - y_A)_{j,av} h_j = (k_{yA} a)_j (y_{Ai} - y_A)_{j,av} h_j \end{aligned} \quad (4.11)$$

ここで、物質移動の推進力 $(y_A^* - y_A)_{j,av}$ 、 $(y_{Ai} - y_A)_{j,av}$ には、 j 段目の理想段の濃度 y_{Ai} を気液界面濃度とし、気相本体濃度は Control Volume の上下端間で平均した濃度 $(y_{Aj+1} + y_{Aj})/2$ を用いている。同様に液相境膜物質移動係数の局所値は次式の通りとなる。

$$\begin{aligned} N_{Aj} &= L_{j-1} x_{Aj-1} - L_j x_{Aj} \\ &= (K_{xA} a)_j (x_A - x_A^*)_{j,av} h_j = (k_{xA} a)_j (x_A - x_{Ai})_{j,av} h_j \end{aligned} \quad (4.12)$$

Fig. 4-7 に計算結果の一例として、 $F=2.0$ での総括及び境膜物質移動係数をプロットしている。総括、境膜物質移動係数ともに充填層の下端付近で最大となり、充填塔の上に向かうに従い、双曲線的に減少していくことがわかる。このことは充填式蒸留プロセスが蒸気流動支配であり、蒸気が流れる方向に境膜抵抗が変化していく(物質移動係数が低下していく)発達過程にあることを示唆している。 $F=2.0$ 以外の条件も同じ傾向であるが、境膜物質移動係数の変化量が最も大きい $F=2.0$ を示した。F-factor 別の比較は、Fig. 4-8 で確認できる。

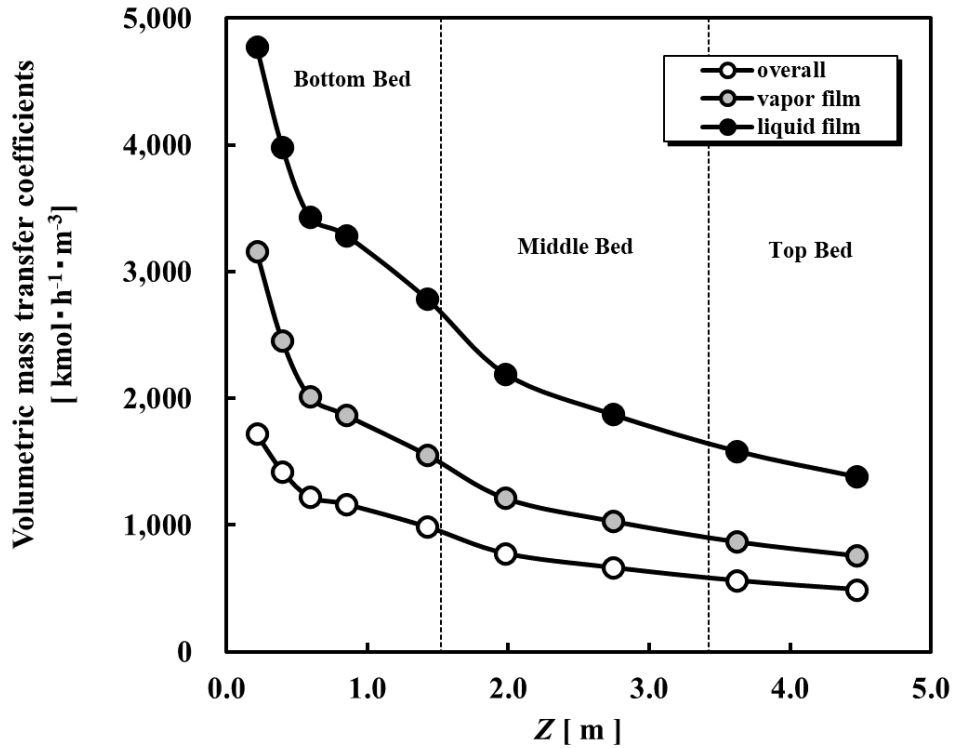


Fig. 4-7 総括及び境膜物質移動係数の局所変化($F=2.0$)

Fig. 4-8 にメタノール、エタノールの気相境膜物質移動容量係数 k_{yAa} 、 k_{yBa} の局所変化を示す。2 成分の物質移動係数の大きさはほぼ同じで、プロットされている 2 成分の点は全部重なっているが、物質移動の方向は逆である。Fig. 4-8 は便宜上、同方向にプロットしている。これは 3 成分系において、ほぼ理想溶液系であるためである。

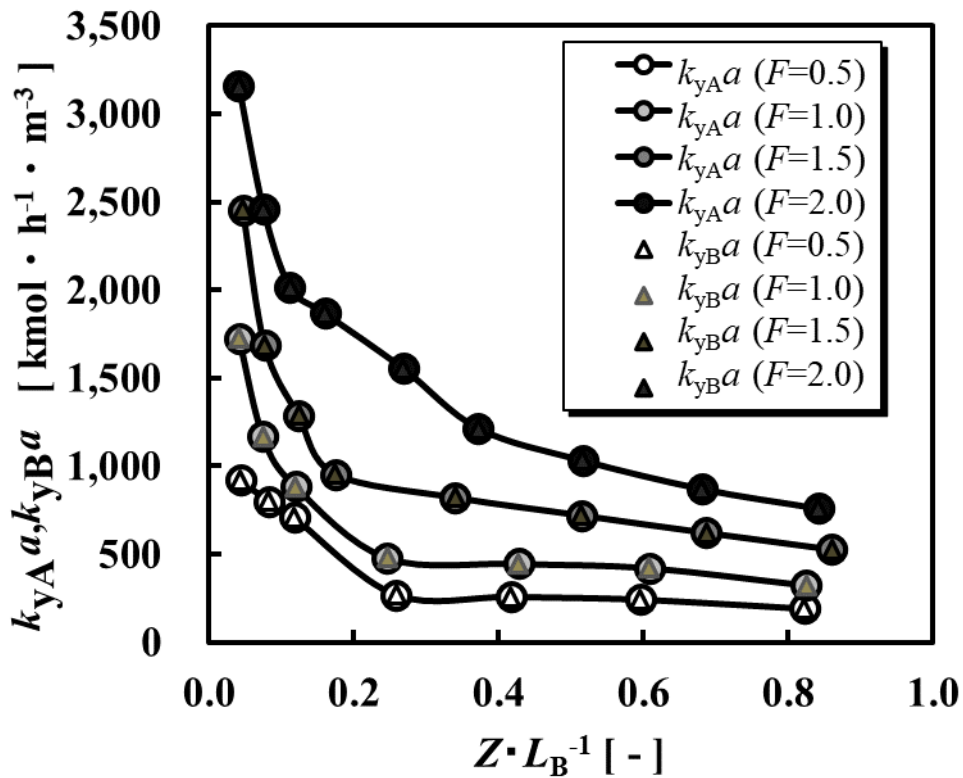


Fig. 4-8 メタノール、エタノールの気相境膜物質移動係数の局所分布

このように、理想溶液系ではエンタルピー交換が等しいモル蒸発潜熱間で行われるので、各成分の物質移動係数は同じ値となることが実験結果において確認できた。

このことが理想系で一般的であることを以下に証明してみる。これらの結果より3成分系の理想溶液において物質流束は次式の通りとなる。

$$N_A = k_{yA}a(y_{Ai} - y_{Ab})h_j \quad (4.13)$$

$$N_B = -k_{yB}a(y_{Bb} - y_{Bi})h_j \quad (4.14)$$

$$N_C = -k_{yC}a(y_{Cb} - y_{Ci})h_j \quad (4.15)$$

ここで、本研究での蒸留条件は次式のように仮定している。

$$N_A + N_B + N_C = 0 \quad N_A > 0, N_B < 0, \text{ and } N_C < 0 \quad (4.16)$$

最も揮発性の高い成分 A(メタノール)が気液界面から蒸気側に向かって移動するのに対し、残りの 2 成分 B(エタノール)と C(イソプロパノール)は反対方向に移動する。3 成分系であるため、式(4.16)は次式で表し直す。

$$N_C = -k_{yC}a\{(y_{Bi}-y_{Bb})+(y_{Ai}-y_{Ab})\}h_j \quad (4.17)$$

それゆえ、成分 B と C の合計物質流束は次式の通りとなる。

$$N_B + N_C = -k_{yB}a(y_{Bb}-y_{Bi})h_j - k_{yC}a\{(y_{Bi}-y_{Bb})+(y_{Ai}-y_{Ab})\}h_j \quad (4.18)$$

最終的に、部分凝縮は無いと仮定すると、3 成分の総物質流束は次式で表される。

$$\begin{aligned} N_A + N_B + N_C &= (k_{yA}a - k_{yC}a)(y_{Ai} - y_{Ab})h_j \\ &\quad + (k_{yB}a - k_{yC}a)(y_{Bi} - y_{Bb})h_j = 0 \end{aligned} \quad (4.19)$$

式(4.19)の条件を満たすには、次式が常に成立しなければならない。

$$k_{yA}a = k_{yB}a = k_{yC}a \quad (4.20)$$

同様に液相境膜物質移動についても、 $k_{xA}a = k_{xB}a = k_{xC}a$ が成立する。

4.3.4 物質移動相関のための一般化

前節の実験結果でわかるように、各成分の物質移動係数は充填塔の高さ方向に局所変化すると同時に蒸気流量したがって Reynolds 数によっても変化する。したがって、一般性がありながら単純化された物質移動モデルを構築するために、局所変化と Reynolds 数への依存性の 2 点に分けることによって、実験データを無次元の相関式で一般化することは非常に重要であり、理解し易い便利な方法である。

無次元パラメータは次式で定義される。

$$Sh_G = \frac{(k_{yA}a)d_{eq}}{a_p \rho_{mG} D_{GAB}} \quad , \quad Sh_L = \frac{(k_{xA}a)d_{eq}}{a_p \rho_{mL} D_{LAB}} \quad (4.21)$$

$$Re_G = \frac{\rho_G (u_{SG} - u_{SL}) d_{eq}}{\mu_G} \quad , \quad Re_L = \frac{\rho_L (u_{SL} - u_{SG}) d_{eq}}{\mu_L} \quad (4.22)$$

$$Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{GAB}} \quad , \quad Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{LAB}} \quad (4.23)$$

式(4.21)～(4.23)より、物質移動相関式は次式の関数形で表せる。

$$Sh_G = a Re_G^b Sc_G^c f(\zeta) \quad , \quad Sh_L = a' Re_L^{b'} Sc_L^{c'} g(\zeta) \quad (4.24)$$

ここで、2つの分布関数 $f(\zeta)$ と $g(\zeta)$ は充填層下端から上方向への無次元化された高さ $\zeta = Z/d_{eq}$ の関数とする。したがって、ここでは、前章のような局所変化を考慮する局所 Reynolds 数は使わず、蒸気流量の効果のみを考慮した Reynolds 数を適用している。

充填式蒸留プロセスは蒸気流により充填層下端から上端に向かって境界層的発達をするが、本研究の最終目的である局所変化を考慮に入れた一般性のある物質移動相関式の解析法を得るために、物質移動特性を Reynolds 数による依存性と発達過程の局所変化とを分離して式(4.24)のような関数形になるように解析することにした。

局所変化を表す分布関数 $f(\zeta)$ は境界層で言えば、リーディングエッジに相当する充填層の下端を開始点として、その位置 $\zeta=0$ で $f(\zeta)=1.0$ とな

るように調節している。

したがって Sherwood group $Sh_G/aRe_G^b Sc_G^c, Sh_L/a'Re_L^b Sc_L^c$ 式は充填層下端における物質移動係数の相関式となる。設計手法で言えば、充填層の構造または相当直径と充填層の高さ、そして蒸留条件(空塔基準気液流速, 温度、濃度)などが与えられたならば、充填層下端での Sherwood group が算出され、これに分布関数を掛ければ、充填層の下端から上端までの充填層内の気相境膜物質移動容量係数の分布まで求めることができる。Kosugeら^{1),2)} や Bravoら⁴⁾ などの他の文献の相関式などは充填層全体の物質移動係数の平均値が求められているだけで、局所変化は解析できていない。

4.4 局所的な気相物質移動の無次元関数

4.4.1 気相基準の分布関数

モデルの構築の立場としては、できるだけ簡単な分布関数にしたいので、試行錯誤計算の結果、Fig. 4-9 に示す通り、分布関数として次式の双曲関数を得られた。

$$f(\zeta) = \frac{5.64}{(\zeta + \zeta_0)^{1/2}} \quad (4.25)$$

充填層の場合、充填物を格子状の充填物受けで支えている下端でシャープな開始点になりにくく、どうしても流動、熱および物質移動の開始点が、平板に沿う境界層流れのリーディングエッジのように明確にはならない問題がある。

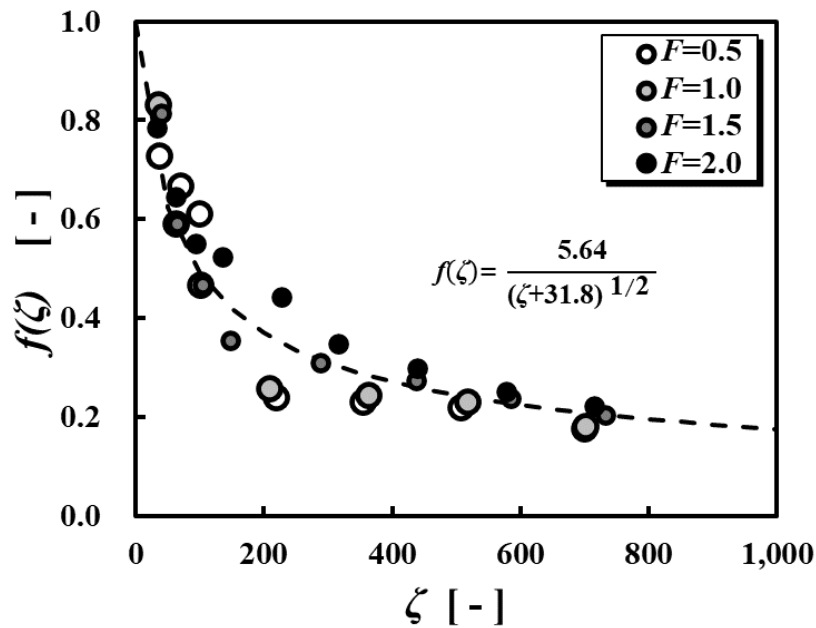


Fig. 4-9 気相境膜物質移動係数のための分布関数

図中に示す $\zeta_0=31.8$ はその仮想原点を意味しており、充填層の下端より下側(マイナス方向)へ約 0.20 m の位置になると考える。その理由は、双曲関数であるため充填層の下端 $Z=0$ で物質移動係数や Sherwood 数は無限大にならないようにするためである。このような事情で充填層の下端を縦軸の原点に合わせることは容易ではない。

4.4.2 気相 Reynolds 数による依存性

Reynolds 数依存性は、各流動パラメータ (F-factor) において Fig. 4-10 のように示すことができた。無次元数を用いた相関式は次式で推算できる。

$$Sh_G = 0.028 Re_G^{1.0} Sc_G^{1/3} f(\zeta) \quad (4.26)$$

ここで、Schmidt 数による依存性は、 $c=1/3$ と仮定され、前章で述べた j -factor と似ている。また、Reynolds 数の指数 $b=1.0$ は、不規則充填物で同じように推定された Hanley ら⁵⁾ の文献値と一致している。

Fig. 4-10 における F-factor の違いによる 4 つのグループ内のバラついている各実験点は充填層内での局所変化であって、分布関数を別に考慮することによって、比較的良好に相関づけられてと考えられる。また分布関数の分母の指数が気液とも $-1/2$ となったことも注目すべきである。

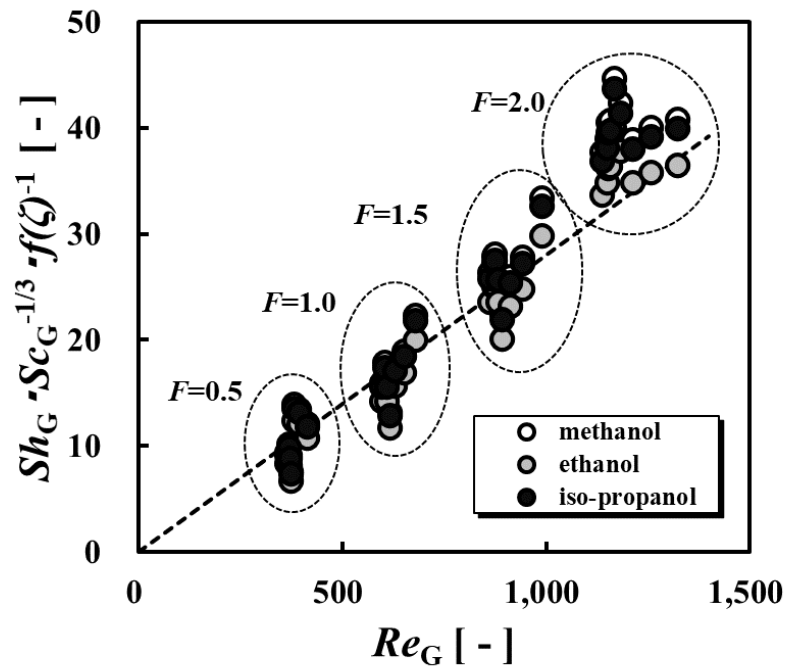


Fig. 4-10 気相 Sherwood 数グループの Reynolds 数による変化

4.5 局所的な液相物質移動の無次元関数

4.5.1 液相基準の分布関数

液相の物質移動は、気相の物質移動と異なり、非常に複雑である。液体の流れは、気液接触界面と充填物の固体壁に囲まれた非常に複雑な流下液膜を形成するためである。したがって、あらゆる実験的データは、かなり散らばっている。

上述の気相の場合と同様に、液相物質移動の分布関数は、類似の簡単な関数形になると仮定して、試行錯誤法により算出した結果 Fig.4-11 に示すように、次式で示される。

$$g(\zeta) = \frac{3.42}{(\zeta + \zeta_0)^{1/2}} \quad (4.27)$$

ここで仮想原点は、充填層の下端から下方へ $\zeta_0 = 11.7$ ($Z_0 = 0.073$ m) だけズレていることを意味する。

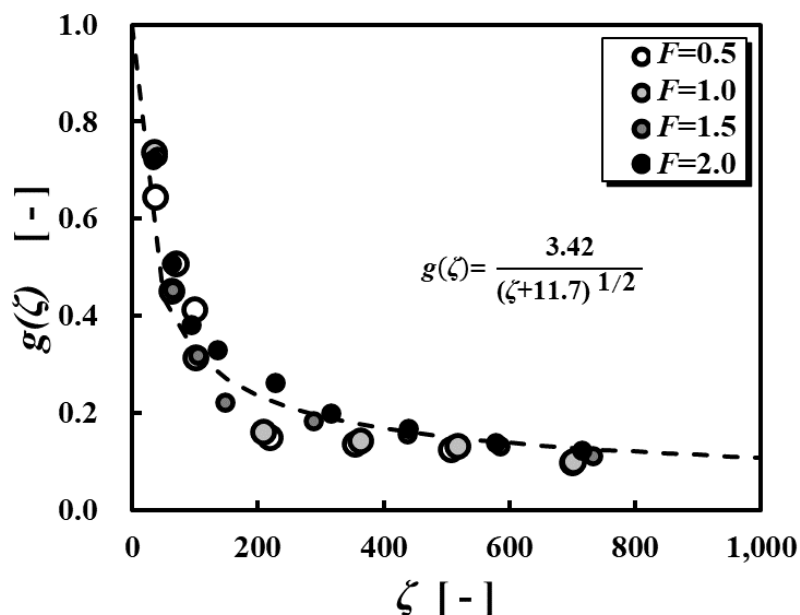


Fig. 4-11 液相境膜物質移動係数のための分布関数

4.5.2 液相 Reynolds 数による依存性

Fig. 4-12 に示す通り、液相 Reynolds 数と相関する液相物質移動の Sherwood 数は、次式で推算できる。

$$Sh_L = 0.0014 Re_L^{1.0} Sc_L^{1/2} g(\zeta) \quad (4.28)$$

液相 Schmidt 数による依存性は、気相の場合の相関とは少し異なるが、推定される相関の一つとして一致している。

この液相物質移動係数における Schmidt 数の指数に関しては、1/3 と 1/2 と両方の報告があり、どちらが正解か確定していない現状であるが、本研究の使用流体では Schmidt 数の変化の範囲が狭く、指数を設定し難かった。ここでは第 3 章の相似性を議論する境界層理論 j-factor の定義による 1/3 ではなく、Hanley ら⁵⁾ の次元解析による推奨値 1/2 を採用した。この 1/2 は気液界面近傍の液相中の非定常拡散に Higbie⁶⁾ の浸透理論を適用して解析すると境膜物質移動係数が拡散係数の 1/2 に比例するという結果が得られることに基づいている。(式(4.41)参照のこと)

Fig. 4-12 のように、液相物質移動の相関も気相の場合の相関とよく類似していると言える。

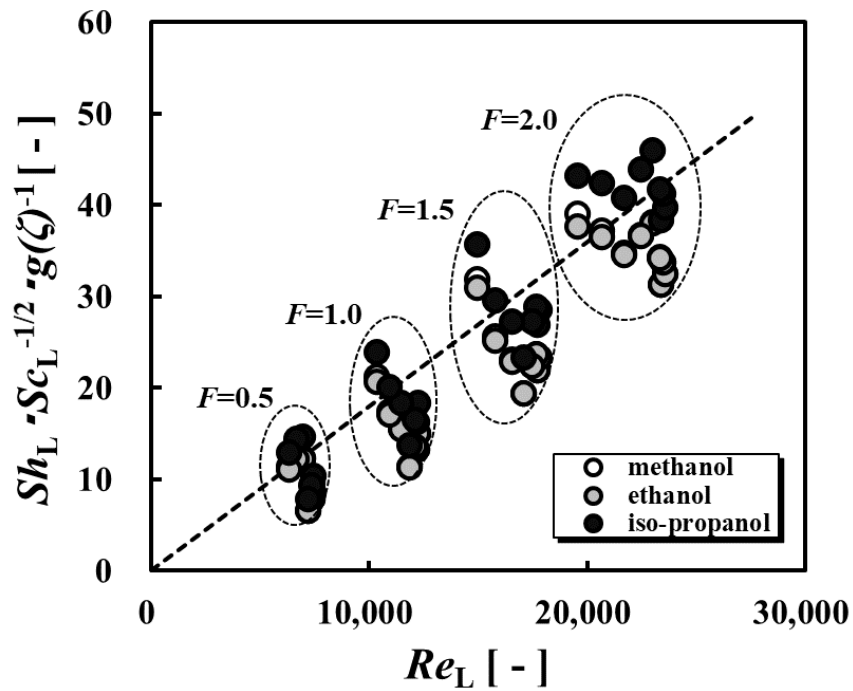


Fig. 4-12 液相 Sherwood 数グループの Reynolds 数による変化

4.6 2 成分系での局所的な物質移動の無次元関数

上記のように Control Volume 法が前の 2 法より全域にわたって解析でき、合理的であるので、第 2 章で示した 2 成分系での実験データを用いて、Control Volume 法の妥当性を検証するために、同様に無次元数での相関解析結果を示す。

4.6.1 メタノール・エタノール系での無次元数

この2成分系は理想溶液と考えられるので、前述の理想溶液の3成分系の場合と同様に、分母 $(\zeta+\zeta_0)^n$ の指数 n が $-1/2$ 乗となる双曲型の分布関数になると仮定して前項と同じく試行錯誤による解析を試みた。その結果が Fig. 4-13 および Fig. 4-14 である。この2成分系の場合も気相及び液相での物質移動の分布関数は、各々 Fig. 4-13、Fig. 4-14 に示す通りで、次式が得られた。

$$f(\zeta) = \frac{6.24}{(\zeta+39)^{1/2}} \quad (4.29)$$

$$g(\zeta) = \frac{4.90}{(\zeta+24)^{1/2}} \quad (4.30)$$

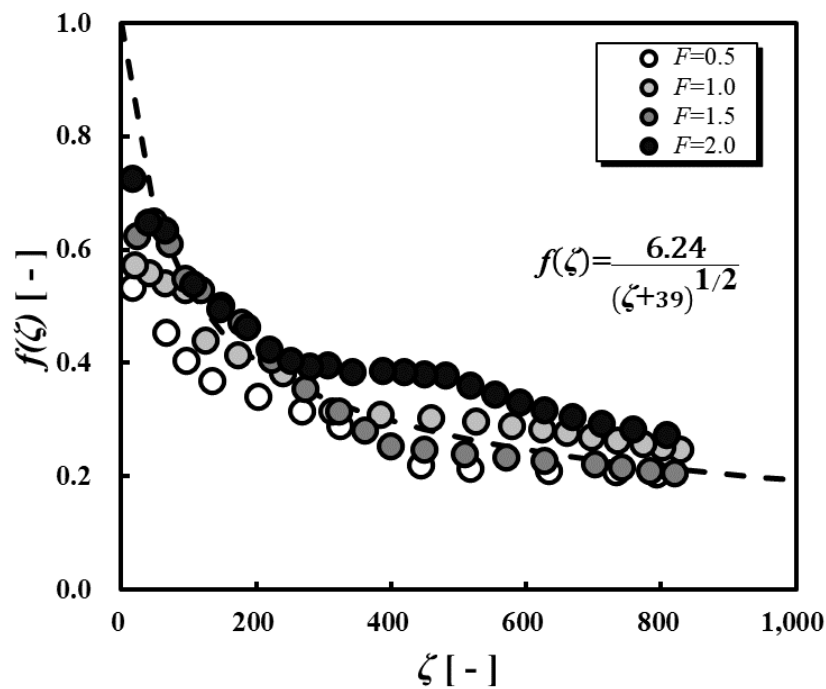


Fig. 4-13 メタノール・エタノール系の気相境膜物質移動係数の分布関数

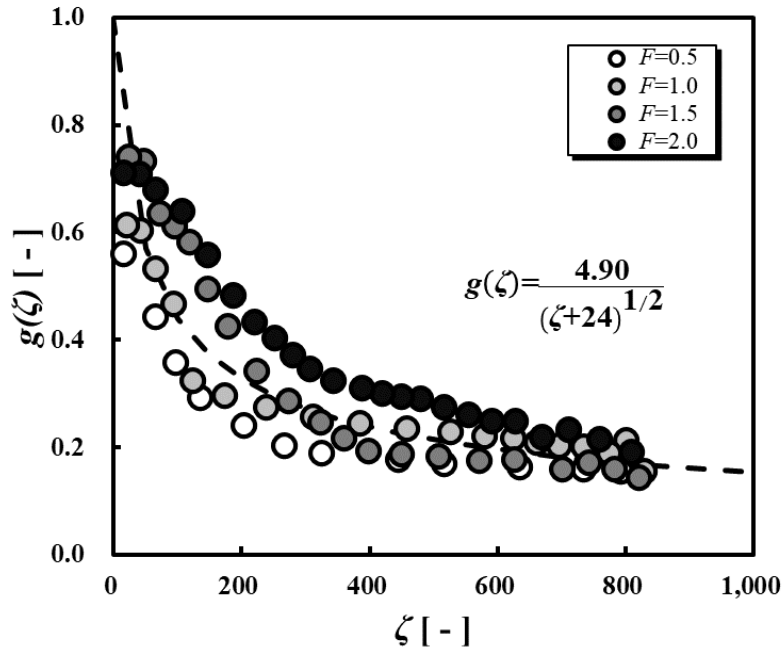


Fig. 4-14 メタノール・エタノール系の液相境膜物質移動係数の分布関数

分布関数は3成分の場合 (Fig. 4-9、Fig. 4-11) と比べるとバラツキが大きい。これは総合的な物質移動相関式である式(4.26) および式(4.28) と類似の形の相関式を2成分系の場合についても得るためである。つまり、原点 $\zeta=0$ における分布関数の値が $f(0)=1$ 、 $g(0)=1$ になるように解析した結果であり、データのバラツキの他、リーディングエッジに対応すべき仮想原点の位置のズレの誤差が大きいせいである。

すなわち、Fig. 4-13、Fig. 4-14 にみられるように、実験データのバラツキが大きく、開始点がズレが大きい。特に高 Reynolds 数の $F = 2.0$ の場合にバラツキが大きい。これらの分布関数に $f(0)=1$ 、 $g(0)=1$ の条件を入れて、Sherwood 数の相関式を求めると、気相及び液相の Reynolds 数依存性は、各々 Fig4-15、Fig4-16 に示す通りで、次式で得られた。

$$Sh_G = 0.0505 Re_G^{1.0} Sc_G^{1/3} f(\zeta) \quad (4.31)$$

$$Sh_L = 0.0015 Re_L^{1.0} Sc_L^{1/2} g(\zeta) \quad (4.32)$$

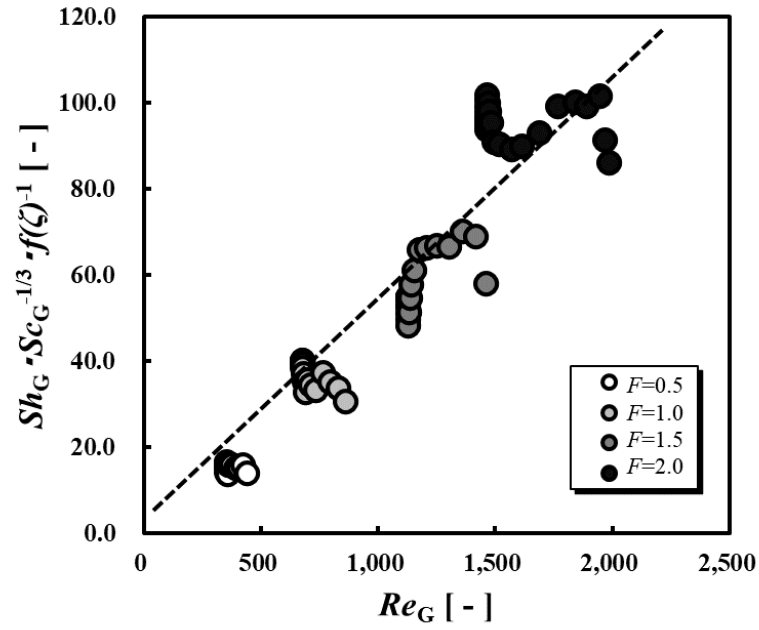


Fig. 4-15 メタノール・エタノール系の気相 Sherwood 数グループの Reynolds 数による変化

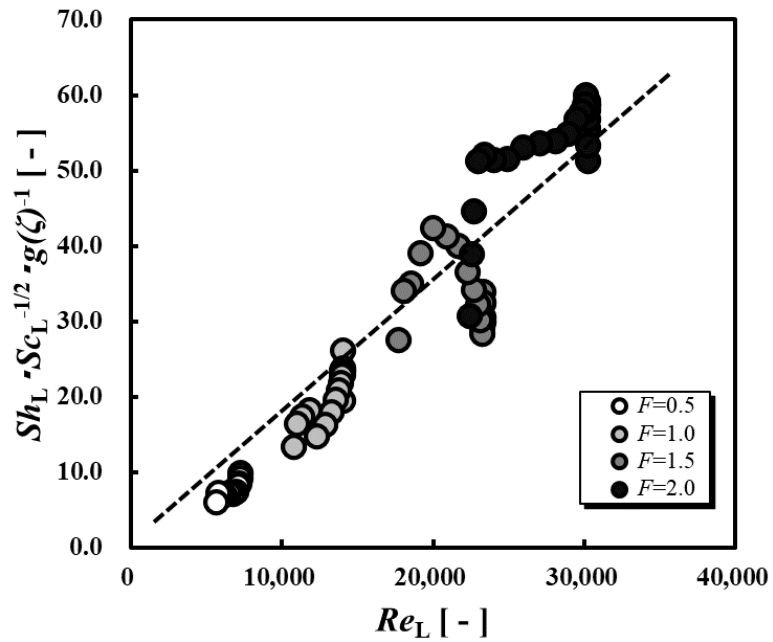


Fig. 4-16 メタノール・エタノール系の液相 Sherwood 数グループの Reynolds 数による変化

前述のように、Reynolds 数が大きい $F=1.5, 2.0$ の場合、気液とも物質移動相関の解析において、分布関数として局所変化を分離して解析しても、なおバラツキが残ってくるのがわかる。それでもなお、Fig. 4-15、Fig. 4-16 にみられるように、Reynolds 数による変化に関しては 3 成分系の相関式と同じような依存性で、よく相関づけられていると考える。

4.6.2 メタノール・水系での無次元数

非理想系と考えられるメタノール・水系においても気相及び液相での分布関数は、各々 Fig. 4-17、Fig. 4-18 に示す通り、次式のように得られた。

$$f(\zeta) = \frac{14.07}{(\zeta+31)^{0.77}} \quad (4.33)$$

$$g(\zeta) = \frac{5.08}{(\zeta+15)^{0.60}} \quad (4.34)$$

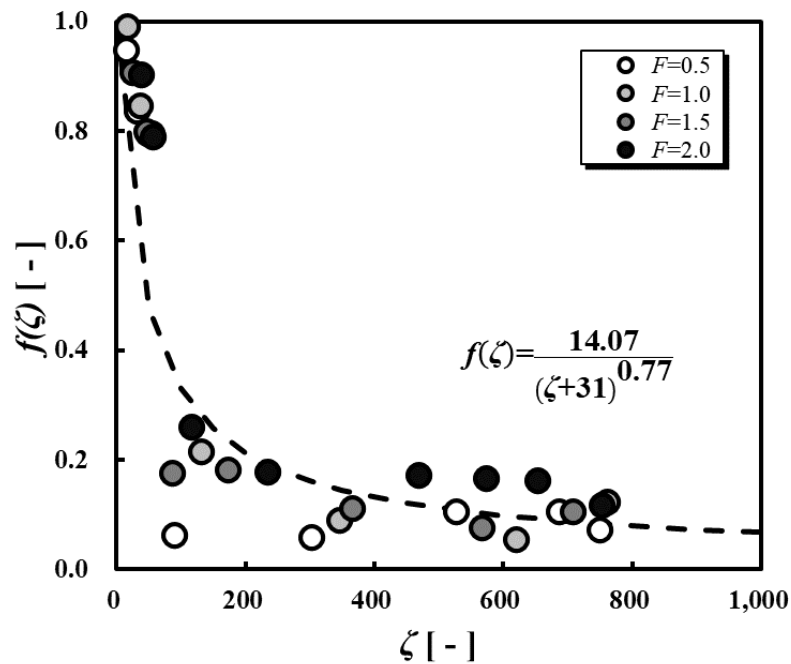


Fig. 4-17 メタノール・水系の気相境膜物質移動係数の分布関数

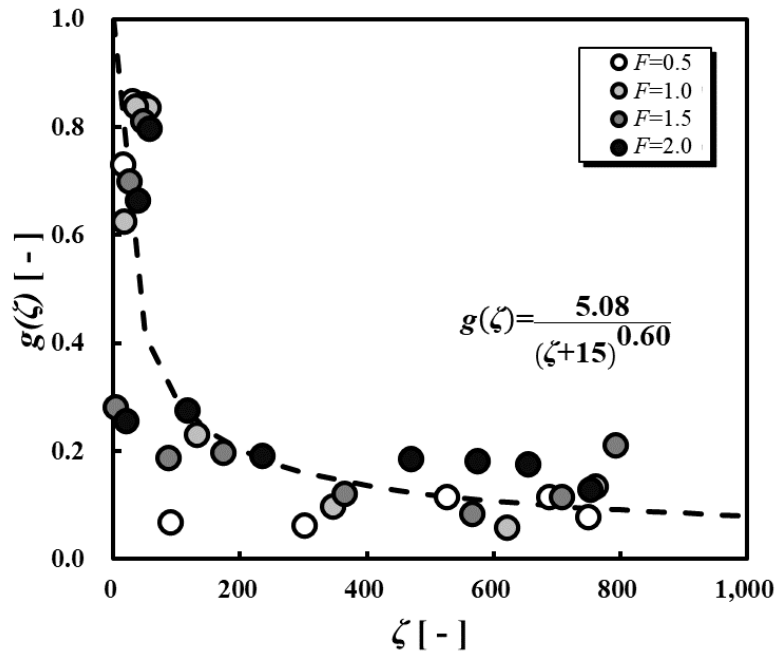


Fig. 4-18 メタノール・水系の液相境膜物質移動係数の分布関数

ここで注意すべきは、分布関数の分母の指数が $-1/2$ ではなく、 -0.77 と -0.60 となっており、非理想系で水を含む系では充填塔の高さ方向の変化が理想系とはかなり異なっていると推論される。

これらの分布関数を用いて気相及び液相の Reynolds 数依存性は、各々 Fig4-19、Fig4-20 に示す通り、次式で得られた。

$$Sh_G = 0.0220 Re_G^{1.0} Sc_G^{1/3} f(\zeta) \quad (4.35)$$

$$Sh_L = 0.0015 Re_L^{1.0} Sc_L^{1/2} g(\zeta) \quad (4.36)$$

非理想系にも関わらず、実験点は分布関数の周辺に集まっており、バラツキは比較的少なかったと言える。やはりここでも、液相の Sherwood 数中の Schmidt 数の指数は Higbie⁶⁾ の浸透理論に基づく物質移動係数が拡散係数の $1/2$ 乗に比例することに基いている。

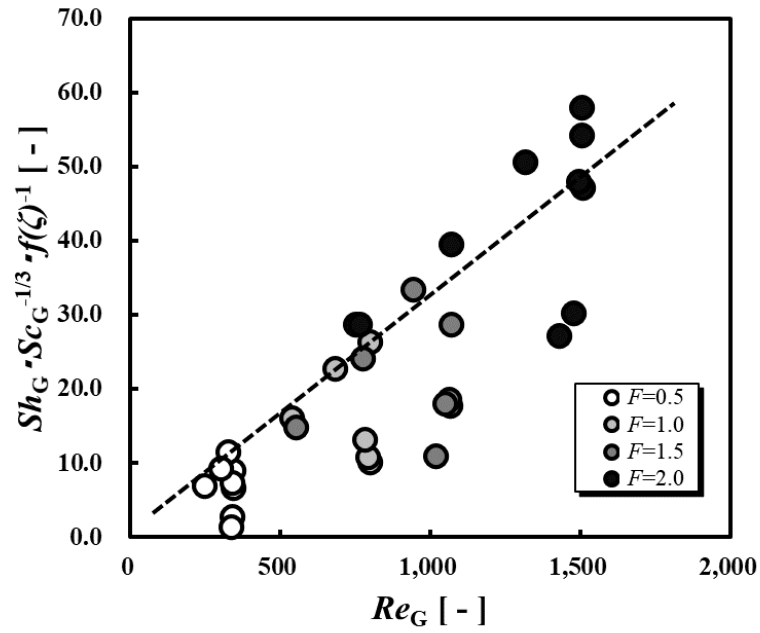


Fig. 4-19 メタノール・水系の気相 Sherwood 数の Reynolds 数
による変化

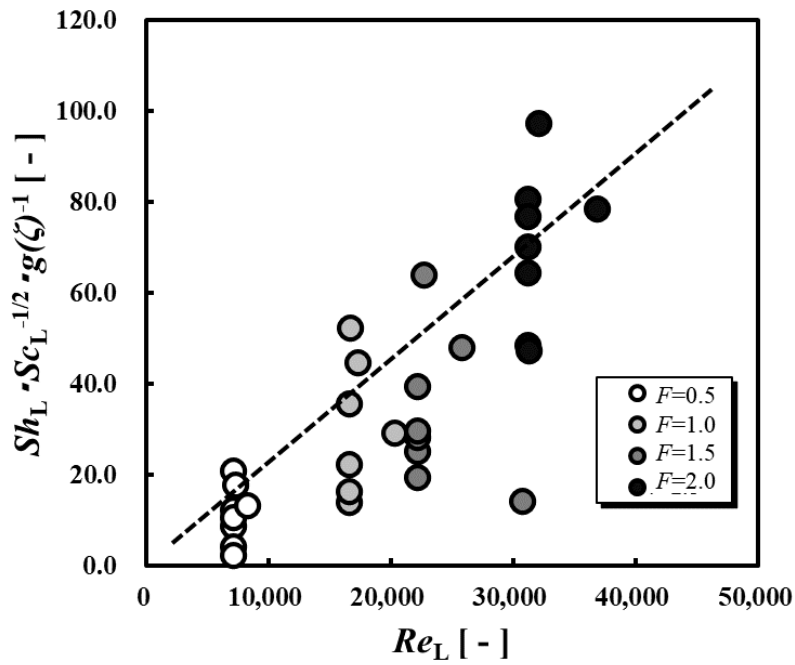


Fig. 4-20 メタノール・水系の液相 Sherwood 数の Reynolds 数
による変化

逆に Reynolds 数に対する依存性を調べる Fig. 4-19、Fig. 4-20 の 相関プロットをみると、理想系と比べてバラツキがかなり大きい。この水を含む 2 成分系では充填塔下部で水の濃度が大きくなることにより、表面張力が大きくなるため、充填物の固体壁と液との濡れが悪くなり、液膜が形成されにくいと推論され、そのせいで気液界面積も小さくなると思われ、物質移動容量係数は低くなると考えられる。

4.7 無次元化された相関式の考察

4.7.1 文献との比較

充填式蒸留塔における物質移動の実験的研究に関して、Reynolds 数への依存性の様々なデータが報告されている。

Kosuge ら^{1),2)} の 2 つの実験的研究で、不規則充填物の充填塔の 2 成分系及び 3 成分系蒸留における気相物質移動が報告されており、純粋に拡散のみによる物質移動を考察しようとして、対流の物質流束への影響を排除するための係数(J_{is}/N_i)を用いて、拡散流束の物質移動についての相関を次式で示している。

$$Sh_G(J_{is}/N_i) = 0.0306 Re_G^{0.805} Sc_{Gis}^{1/3} G_v \quad (4.37)$$

ここで、 G_v は対流の物質流束を生み出す部分凝縮に関する関数である。彼らの不規則充填層の気相 Reynolds 数は、充填物の公称サイズを用いて次式で表される。

$$Re_G = \frac{\rho_G u_{SG} D_p}{\mu_G} \quad (4.38)$$

本研究の場合は、理想溶液であるとして仮定しているため、式(4.37)の各数値は、概ね次式で推算できる。

$$(J_{is}/N_i) = 1 \quad \text{and} \quad G_v = 1 \quad (4.39)$$

したがって、本研究の式(4.26)との議論が可能になる。本研究の場合は理想系溶液であると仮定しているため、モル蒸発潜熱が等しいと仮定していることになり、等モル相互拡散状態となるので、部分的凝縮の影響が無視できることを意味している。不規則充填層の相関も同様の傾向を示しているが、Reynolds 数の指数 0.805 となっており、本章で推算した 1.0 と少し異なっている。しかし、彼らは Bravo ら⁴⁾と同様に、不規則充填物の塔を濡れ壁塔のようなイメージで解析しており、円管の対流伝熱が Reynolds 数の 4/5 乗に比例することに似ていると考えており、また、物質移動の局所変化については議論していない。また彼らの実験に用いた蒸留塔は充填高さが 0.05 m と 0.50 m といずれも小さく、かつ短く、2 種類の塔高さに間で気相物質移動の相関をとって比較しているが、液相の物質移動については、実験も解析もなく、議論していない。

規則的メッシュ型充填層の物質移動モデルに関しては、実用的な設計手法を提唱するために Bravo ら⁴⁾によって実験的研究がなされている。彼らは、メッシュ型規則充填物塔の気相物質移動に対して、濡れ壁塔での向流接触の物質移動相関を適用している。それらの相関式は次式の通りである。

$$Sh_G = 0.0338 Re_G^{0.8} Sc_G^{0.333} \quad (4.40)$$

これらの Sherwood 数の傾向は、Reynolds 数の指数において、Kosuge ら^{1),2)}の値と一致するが、本章で得られた結果とは少し異なる。また液相物質移動に関しては、流下する液膜と仮定して、Higbie⁶⁾の浸透理論に基づく非定常拡散による次式を導出している。

$$k_L = 2 [D_L u_{L,eff} / (\pi S)]^{0.5} \quad (4.41)$$

この式は、 $Sh_L \propto Re_L^{1/2}$ であることを意味する。しかし、Hanley ら⁵⁾の境界膜モデルによる次元解析において、相関式として、 $Sh_L \propto Re_L^{1.0}$ であると仮定

しており、本研究の結果と一致する。

一方で、充填塔の速度論的モデルに基づく計算は、プロセスエンジニアに厳密かつ信頼性の高い蒸留の解析を提供しようとしているが、物質移動係数も計算しなければならず、そのための経験的相関式に依存する欠点がある。

Mori ら⁷⁾ の流動・伝熱・物質移動の厳密な変化の連立方程式⁷⁾を数値解析して、ある程度理解できる結果を出していることは注目されるが、物質移動係数や伝熱係数を現存する平均的な相関式を用いて解析アルゴリズム内で同時に評価しなければならない点にまだ無理があると思われる。厳密なよい方法がないので、速度論モデルに適切な物質移動相関式を選択する方法に関して議論する Hanley ら⁵⁾ の調査論文が速度論モデルに適切な物質移動相関式を選択する方法に関して議論している。彼らはこの問題に対して、不規則充填物と規則充填物の気相 Sherwood 数を次式の通り仮定し、詳細に検討している。

$$Sh_G \propto Re_G^1 Sc_G^{1/3} \quad (\text{不規則充填物の場合}) \quad (4.42)$$

式(4.42)の相関式は、充填物の種類が異なるにも関わらず、本章の実験結果とも一致している。

$$Sh_G \propto Re_G^1 Sc_G^{1/3} \left(\frac{\cos \theta}{\cos(\pi/4)} \right)^s \quad (\text{シート型規則充填物の場合}) \quad (4.43)$$

ここで、この式(4.43)は波形構造の充填物の傾斜の影響を考慮に入れている。

本研究で採用しているメッシュ型規則充填物の場合、次式となる。

$$Sh_G \propto Re_G^{1/2} Sc_G^{1/3} \quad (4.44)$$

Reynolds 数依存性は、規則充填物の蒸留塔が流下液膜の濡れ壁式蒸留塔に類似していると仮定しているため、本章の指数 1.0 とは異なって

いる。これらの相関関係は、各成分の間でのエンタルピー交換による相互間物質移動の局所的挙動の観点⁸⁾からまだ検討の余地がある。本研究の意義はここにもあると言える。

いずれにせよ、充填塔蒸留プロセスにおける相互間物質移動の局所変化に関して有益な実験データはほとんどない。Hanley ら⁵⁾は液相物質移動に関して、不規則及び規則充填物の Sherwood 数の相関に次式を仮定している。

$$Sh_L \propto Re_L^1 Sc_L^{1/3} \quad (4.45)$$

式(4.45)は、Reynolds 数依存性が本章の研究の式(4.28)と一致しているが、Schmidt 数の指数が異なっている。Hanley ら⁵⁾は境界層理論のいわゆる Chilton-Colburn アナロジー理論⁹⁾に基づいた j-factor と同じ考え方をするならば、この相関式になり、Schmidt 数の指数も 1/3 になると言っているが、液相の物質移動の解析には Higbie⁶⁾の浸透理論の適用の方が指数が 1/2 になり、優勢である。

4.7.2 異相間物質移動を支配する抵抗の解析

式(4.7)で定義した配分率は、総括物質移動抵抗に占める気相境膜物質移動抵抗の比率を示している。

$$W = \frac{y_{Aij} - y_{Abj}}{y_{Aj}^* - y_{Abj}} = \frac{K_{yA}}{k_{yA}} = \frac{1/k_{yA}}{1/K_{yA}} \quad (4.7)$$

この比率は、本章で述べた Control Volume 法で余計な仮定なしで簡単に算出できる。本章の実験結果より、Fig. 4-21 は、気相境膜抵抗が充填層の大部分の領域にわたり、総括物質移動抵抗の約 65 %を占めていることを示している。物質流束が非常に大きくなる充填層下端近傍でのみ、気相境膜抵抗は 65%未満ではあるが、いずれにしても 50 %を超えてい

る。これは、相互間物質移動の全充填層領域において、気相境膜が速度論的に異相間物質移動を支配する抵抗であると結論づけることができる。

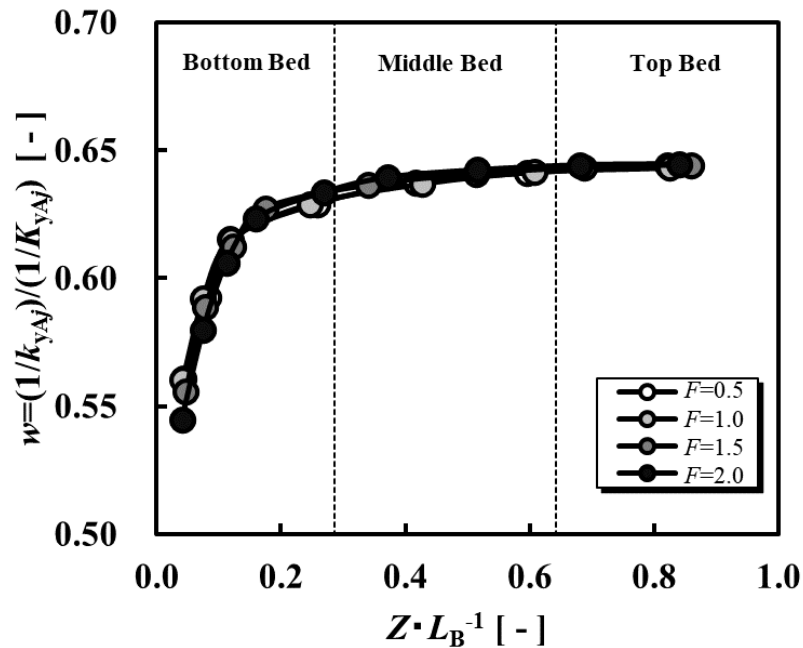


Fig. 4-21 総括物質移動抵抗に対する気相境膜物質移動抵抗の配分率

実機の充填塔の設計方法は、その蒸留効率を推定する指標として、物質移動モデルの適用を考えるならば、Reynolds 数依存性と局所変化の 2 因子を分離して一般化された、本研究で導出できた無次元相関式に基づくべきである。この相関式の解析は、平板に沿う境界層の発達過程のアナロジー分析に類似しており、本章で提案した Control Volume 法に基づいている。しかし、実機の充填塔の設計手法としては今まで注目されなかったであろう局所変化を考慮するべきであり、分布関数からも充填塔による蒸留においては、充填層の下端に近い領域が物質移動流束が大きくなるので、この領域の流動機構、特に蒸気の流動挙動について、もっと説明して行く必要があることが示唆された。

4.8 計算手法の考察

蒸留プロセスの実際は、局所変化する物質移動係数が存在して進行しているはずであるが、それを解明する方法がまったく検討されてなかったが、本研究で連立方程式法がよい解決法として考案され、それを適用して、塔中央領域で異相間物質移動の中の各境膜物質移動の適切な解を得ることができた。しかし塔頂、塔底付近の領域では、平衡曲線、操作線ともにその勾配の変化が非常に小さく、独立した、すなわち正則である連立方程式が得られないため、塔頂領域、塔底領域で解くことができない問題が残った。それを打破するために直交法を考案して、その妥当性も調べた。すなわち、境膜物質移動係数を求めるために、操作線から平衡曲線へ向けてのタイラインを使っての解析をしたいが、ガス吸収の場合と同じく、界面組成を求めるためには、タイラインの勾配である物質移動係数の比が必要であり、逆に、界面組成がわからないと局所の物質移動係数が求められない根本的な問題があった。そこで、タイラインが平衡曲線と直交するという仮定によって、連立方程式法で解析困難であった充填塔の塔頂及び塔底近傍域で、この直交法の妥当性を調べ、一応、妥当な結果を得ることができた。しかし、これらの方法には大きな仮定が入っており、どうしても理論の合理性に弱点があった。それらと比べると、本章で考案した Control Volume 法は充填層内に定義した各 Control Volume の高さに局所の HETP を設定する考え方であり、理論的で難点もなく、非常に合理的なモデルである。すなわち、1 つの Control Volume の中での濃度、温度の局所変化を考慮して、その Control Volume 内での物質移動、エンタルピー移動の真の推進力を解析できるようにした点で優れたモデルである。これにより直交性を仮定するタイライン法では困難だった推進力の解析が可能となった。本章で考案した HETP を用いる Control

Volume 法が第 2 章で述べた 2 方法の問題点を明瞭に解決した新規性のある Control Volume 法と言える。

さらに本章のように 3 成分での解析をする場合、連立方程式法では必要な平衡曲線の傾きが問題となり、この手法では解くことができない。3 成分以上の系においても Control Volume 法は適用可能であり、多成分系にまで拡張できる優位性を見出せる。

ここで扱った 2 成分系に関して、Control Volume 法による解析結果と他の方法(連立方程式法および直交法)の解析結果と比較すると、メタノール・エタノール系については Figs. 4-22、4-23、4-24、4-25 のように、メタノール・水系については Figs. 4-26、4-27、4-28、4-29 のようになった。理想系のメタノール・エタノール系については妥当な比較ができていますが、どうしても液相側の流れは複雑であり、境膜係数もバラつきが大きくなっている。非理想系のメタノール・水系に関しては、データのバラツキだけでなく、分布関数の分母の指数も $-1/2$ から大きくズレており、妥当な比較ができなかった。いずれにしても、充填層内の局所物質移動係数を式(4.24)のような無次元数の関数形にすれば、物質移動係数の Reynolds 数に対する依存性と局所変化に対応した分布関数に対する依存性を適切に分離して解析できる Control Volume 法の優位性があると認められた。

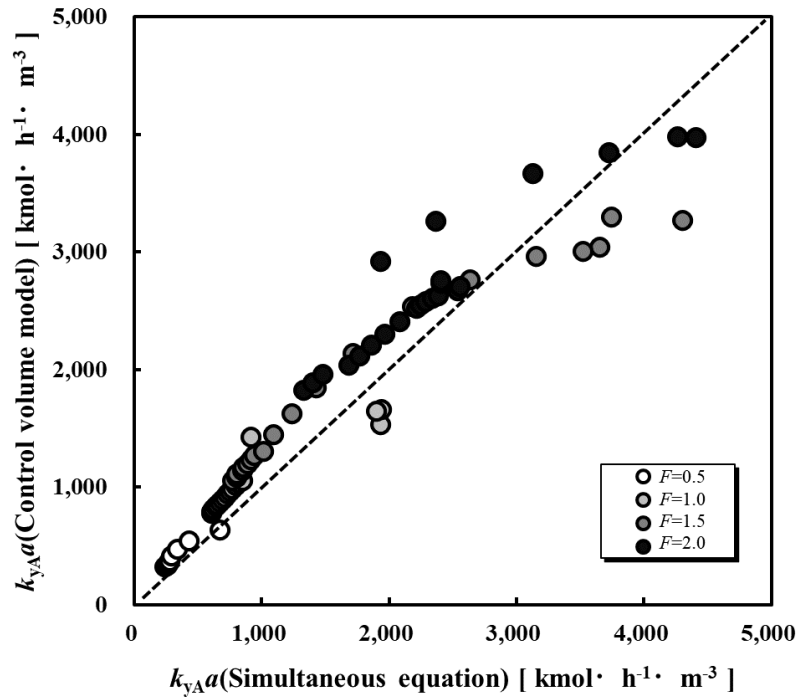


Fig. 4-22 メタノール・エタノール系の Control Volume 法と連立方程式法による気相境膜物質移動係数の比較

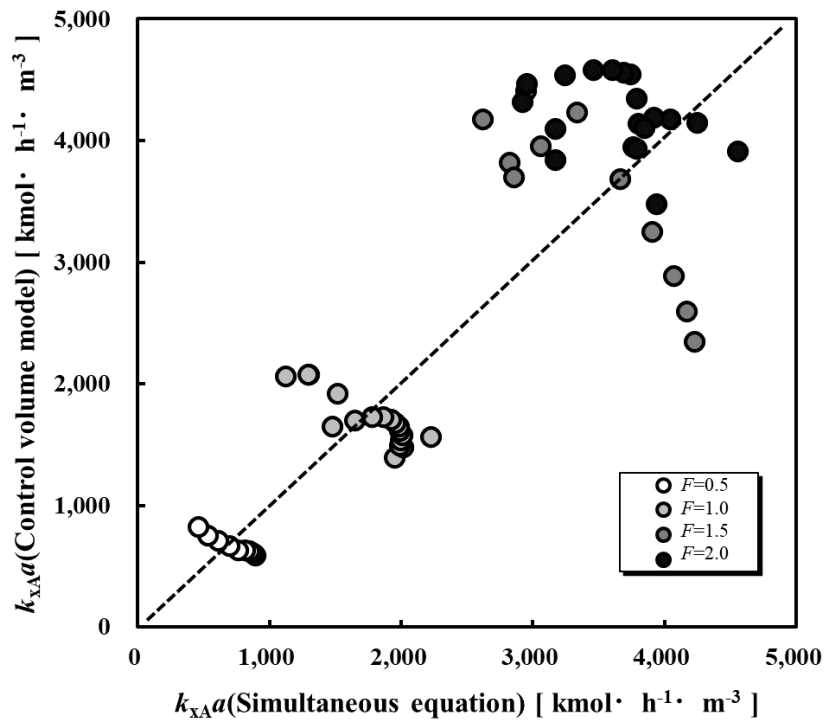


Fig. 4-23 メタノール・エタノール系の Control Volume 法と連立方程式法による液相境膜物質移動係数の比較

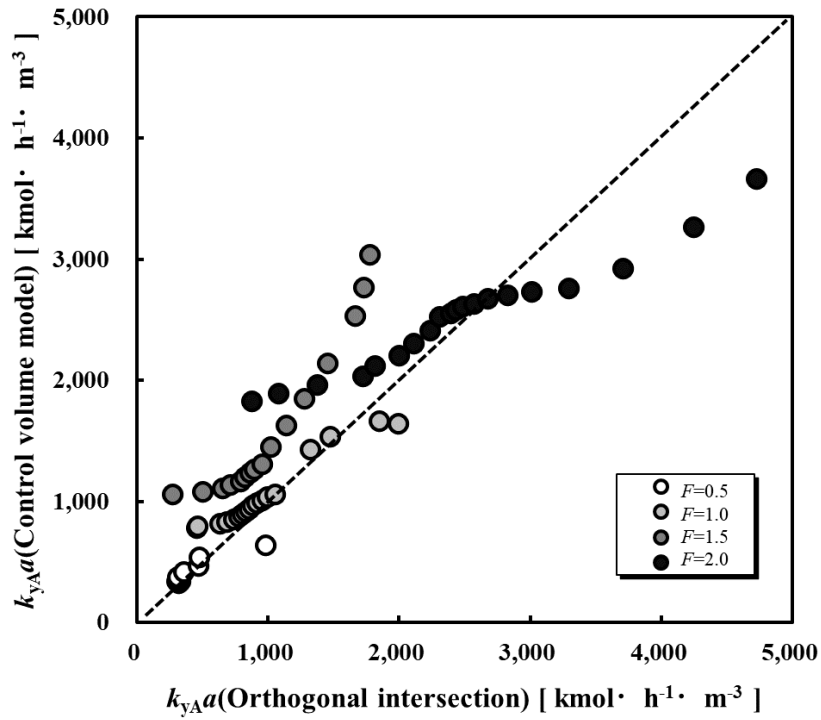


Fig. 4-24 メタノール・エタノール系の Control Volume 法と直交法による
気相境膜物質移動係数の比較

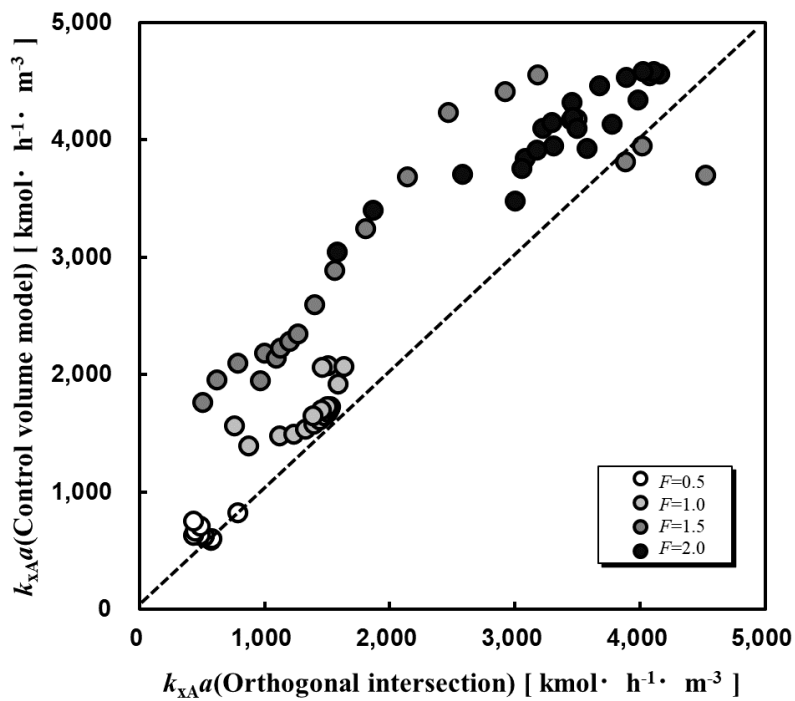


Fig. 4-25 メタノール・エタノール系の Control Volume 法と直交法による
液相境膜物質移動係数の比較

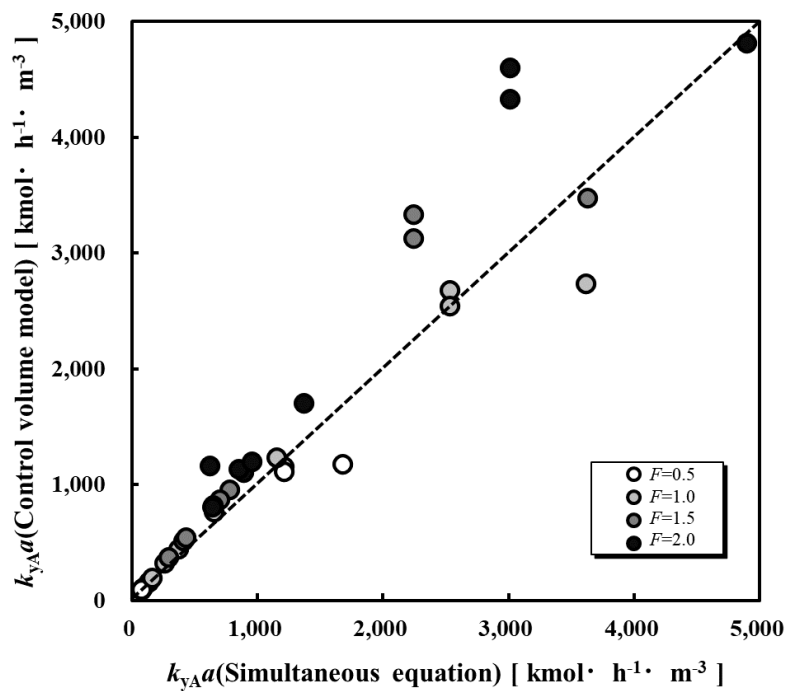


Fig. 4-26 メタノール・水系の Control Volume 法と連立方程式法による
気相境膜物質移動係数の比較

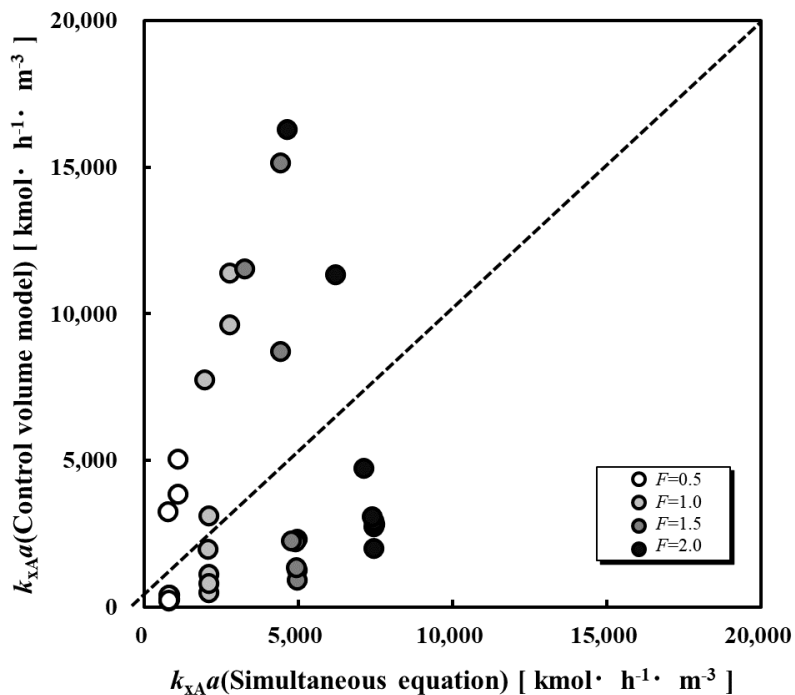


Fig. 4-27 メタノール・水系の Control Volume 法と連立方程式法による
液相境膜物質移動係数の比較

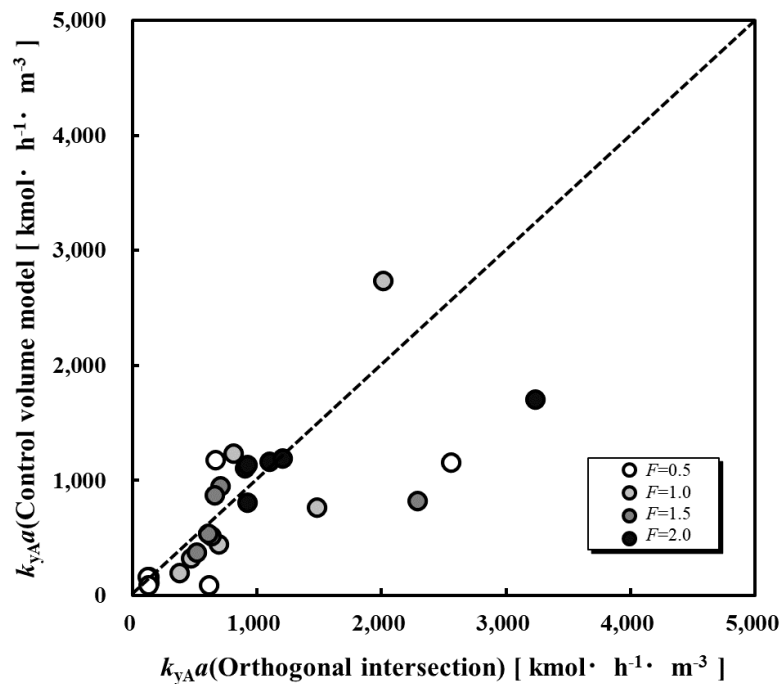


Fig. 4-28 メタノール・水系の Control Volume 法と直交法による気相境膜物質移動係数の比較

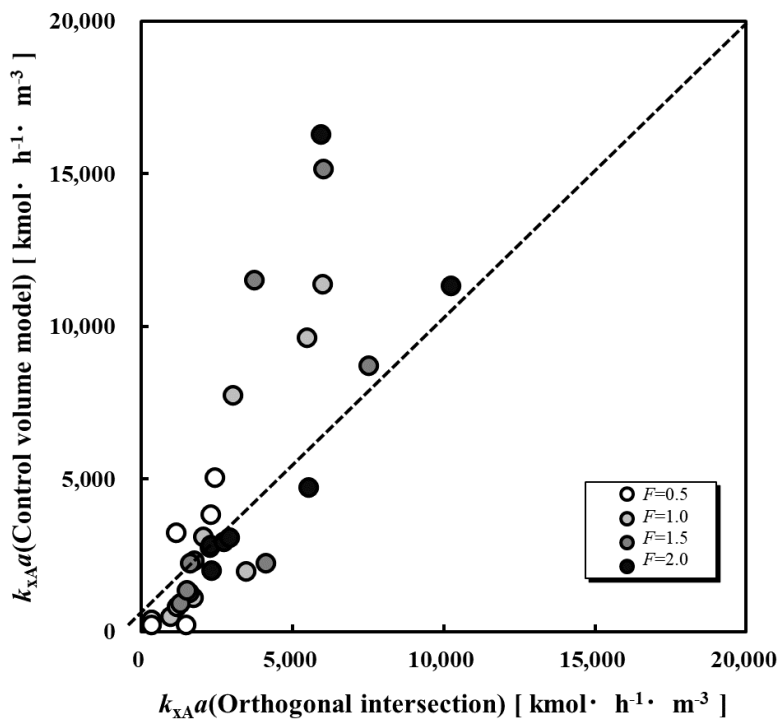


Fig. 4-29 メタノール・水系の Control Volume 法と直交法による液相境膜物質移動係数の比較

4.9 結 言

本研究は、近年、進化しつつある **Rate-based Model** ⁷⁾ の難題を別方向から打破することを目的としている。すなわち、**Rate-based Model**⁷⁾ では、数値解析に使用する連立微分方程式として局所変動を解析できる偏微分方程式が用いられているが、充填層内での蒸留プロセスを扱うには、直接、充填物の間隙や空洞のように屈曲する流路に対する気液混相流を厳密に解くことは不可能であり、どうしても従来と同じ空塔基準の仮想的な気液向流モデルに頼らざるを得ない。そのために、気液それぞれの変化の方程式 (**Navier-Stokes** 運動方程式, 熱移動方程式, 物質移動方程式) に対して、界面の境膜伝熱係数や境膜物質移動係数を境界条件として導入する必要があったが、適用できる適切な相関式やデータベースが未だ未構築な現状であり、残念ながら、本質的に拡散メカニズムが異なるガス吸収における物質移動相関式を利用している。本研究は、上述のような難点を解決するために、本来の熱と物質の同時移動を解明しようとする逆方向の考え方によるモデリングを考案し、そのモデルを構築することであった。

本研究の特徴と意義は平衡段モデルに基づく理想段蒸留塔のプロセスシミュレーション解析と現実の充填塔による全還流条件における蒸留実験データ解析を局所の **HETP** を介して **Control Volume** 法により結びつけた新規のモデリングであり、気液両相の境膜物質移動係数とその局所変化を求めるモデルを構築することができ、一般性のある相関式にまとめる道を拓くことができたことである。

すなわち、規則充填物を備えた充填塔蒸留プロセスにおいて、蒸気流速が大きな支配因子であるだけでなく、塔高さ方向に局所的に変化する複雑な異相間物質移動に関して、局所の **HETP** を考慮した **Control**

Volume 法を考案した。本法は流れの発達に関する長さ Reynolds 数ではなく、蒸気流の代表値である F-factor の空塔速度で定義される Reynolds 数に対する依存性と、双曲型の分布関数で表現される局所変化に分離して解析することができ、首尾よく単純化された一般性のある無次元相関式を構築することができた。この方法によれば、代表的な物質移動係数の値を無次元相関式の Reynolds 数に対する依存性から求めることができ、次に分布関数式から塔高さ方向の局所変化を推算することができるので、実機の充填塔設計のための新たな一般的な手法を、物質移動の観点から本研究が初めて導出したと言える。本研究で考案した Control Volume 法は、HETP の測定基準である全還流条件での実際の蒸留実験と平衡段モデルに基づく理論的プロセスシミュレーション計算結果とを実測の HETP の局所値で橋渡しする重要な役割を果たしている。この橋渡しの根本的な方法として、メタノール・エタノール・イソプロパノールの 3 成分系で全還流蒸留実験を実施し、充填塔の中心軸上に埋め込まれた熱電対で測定した温度分布と、プロセスシミュレータによって計算された理想段での温度分布とを比較・照合して、HETP の局所値を決定できたことである。

Control Volume 法によって構築できた充填式蒸留塔の輸送現象モデルは現象論的に新規性のある考え方であり、これに基づいて、例えば、高効率の規則充填物の開発のために、新しい開発中の充填物に対しても同様の実験手法によってテストができ、従来の HETP の良し悪し評価による開発手法ではなく、物質移動の観点からの開発手法に立って、新充填物の気相の境膜物質移動容量係数のデータベースを構築する道が拓けたと考えている。そのような意味で、今後の蒸留塔および蒸留プロセスの強化に貢献できるものと期待される。

4.10 使用記号

a : 単位体積あたりの気液界面での有効接触面積 [m^2/m^3]

a_p : 充填物の比表面積 [m^2/m^3]

D_{AB} : 媒体の成分 B に対する成分 A の拡散係数 [m^2/h]

d_{eq} : 充填物の水力相当直径 [m]

D_p : 不規則充填物の公称サイズ [m]

D_T : 充填式蒸留塔の塔内径 [m]

F : 蒸留塔塔頂での F-factor [$\text{m}/\text{s} \cdot \sqrt{\text{kg}/\text{m}^3}$]

f : 気相物質移動係数の分布関数 [$-$]

g : 液相物質移動係数の分布関数 [$-$]

H : モルエンタルピー [J/kmol]

h : コントロールボリューム高さ(=HETP) [m]

$HETP$: 一理論段あたりの充填層高さ [m]

K_A : A 成分の気液平衡係数 [$-$]

K_x : 液相基準の総括物質移動係数 [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h}$]

K_y : 気相基準の総括物質移動係数 [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h}$]

k_x : 液相の境膜物質移動係数 [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h}$]

k_y : 気相の境膜物質移動係数 [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h}$]

L : 空塔基準の液のモル流量 [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h}$]

L_B : 全充填層高さ [m]

N : 物質流束 [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h}$]

P : 全圧 [torr or Pa]

p : 分圧 [torr or Pa]

Re : Reynolds 数 [$-$]

Sc : Schmidt 数 [$-$]

Sh : Sherwood 数 [-]

T : 温度 [K or degC]

u : 流速 [m/s]

V : 空塔基準のガスのモル流量 [kmol/m² h]

w : 配分率(総括物質移動抵抗に対する気相境膜物質移動抵抗の比率)
[-]

ΔX : Control Volume における液相の物質移動の推進力 [-]

x : 液相モル分率 [-]

ΔY : Control Volume における気相の物質移動の推進力 [-]

y : 気相モル分率 [-]

Z : 最下端から局所位置までの充填高さ [m]

ζ : 無次元化された垂直方向の高さ(= Z/d_{eq}) [-]

μ : 粘度 [kg/m h]

ρ : 密度 [kg/m³]

<Subscripts>

A,B,C : 3 成分(A:低沸点成分、B:中間成分、C:高沸点成分)

av : 平均

b : バルク流体

bottom : 蒸留塔の塔底

G : 気相

i : 気液界面

j : 理論段またはシェルの番号

k : 成分番号

L : 液相

m : 全成分数

N : 全理論段数

top : 蒸留塔の塔頂

x : 液相

y : 気相

4.11 参考文献

- 1) Kosuge, H., Matsudaira, J., Aoki, H. and Asano, K.; “Experimental approach to mass transfer in binary packed column distillation,” *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 23:593-599 (1990)
- 2) Kosuge, H., Matsudaira, J. and Asano, K.; “Ternary mass transfer in packed distillation column,” *Journal of Chem. Eng. of Japan* 24:455-460 (1991)
- 3) Lockett, M.J.; “Easily predict structured-packing HETP,” *Chem. Eng. Prog. (CEP)*, January:60-66 (1998)
- 4) Bravo, J.L., Rocha, J.A. and Fair, J.R.; “Mass transfer in gauze packings,” *Hydrocarbon Processing*, January:91-95 (1985)
- 5) Hanley, B. and Chen, C-C. “New mass-transfer correlations for packed towers,” *AIChE Journal*, 58:132-152 (2012)
- 6) Higbie, R.; *Trans. A.I.Ch.E.*, vol.31, 365 (1935)
- 7) Mori, H., Oda, A. and Aragaki, T.; “Packed column distillation simulation with a rate-based method,” *Journal of Chem. Eng. of Japan* 29:307-314 (1996)
- 8) Kataoka, K.; “Transport Process Chemical Engineering,” <https://www.kce.co.jp/en/library/> Part II: 145-151 (2021)
- 9) Welty, J. R., Wicks, C. E., and Wilson, R. E. : “Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer,” Wiley, 2nd ed, p.601 (1976)

第5章 総括

5.1 総括と結言

蒸留プロセスは熱と物質の同時移動現象であり、定性的なプロセスのイメージは持てるが、実際の物質移動の挙動については、蒸留プロセスが高沸点成分の凝縮潜熱を低沸点成分が蒸発潜熱としてもらうエンタルピー交換を伴っており、かつ、塔高さ方向に温度が変化する非等温であり、また、充填層内で気液が向流接触をする等モル相互拡散など、非常に複雑かつ測定が難しく、輸送現象論による展開はいまだ不十分であった。

第1章でも述べた通り、現在、蒸留プロセスにおいて平衡状態の蒸留場と実際の物質移動場との間のギャップを埋めるような輸送現象論的アプローチはほとんど為されておらず、実際の設計法には蒸留効率の考え方が適用されている。数値計算法の発達により、蒸留塔の蒸留プロセスを直接シミュレーションによる、いわゆる **Rate-based Model** ^{1),2)} により速度論的に解析しようとする動きがあり、注目すべきではあるが、そのモデルは気相流れと液相流れを別々にして、局所的な空塔速度の考えで、流れ場、伝熱場、物質移動場に関する偏微分となる変化の基礎方程式を立て、厳密に数値解析を試みている。しかし、気相と液相との間の界面の境界条件には物質移動係数や伝熱係数の情報が必要であり、便宜上、等温系であるガス吸収で得られた物質移動係数の相関式やデータ ³⁾ をよく応用しようとしている。ガス吸収は一方拡散、蒸留は等モル相互拡散の違いがあり、ガス吸収では吸収に関係しない不活性ガスが滞在するなど、気相と液相で媒体が違うこと、蒸留塔には塔高さ方向に温度変化があるのに対して等温であるなどの問題があり、物質移動係数の意味が違うことに留意すべきである。

本研究では充填塔の物質移動論的アプローチを進めている。第 2 章では、2 成分系の物質移動モデルにおいて、平衡段モデルである HETP の局所値から速度論モデルである HTU の局所値に変換し、F-factor と降下液量と相関関係にある境膜物質移動抵抗 H_G 、 H_L でまとめることができた。さらに気相及び液相境膜の物質移動容量係数 $k_{yA}a$ 、 $k_{xA}a$ は、充填層の Middle bed では連立方程式法によって計算でき、一方で、連立方程式法では計算が困難であった塔頂及び塔底近傍では、直交法で $k_{yA}a$ 、 $k_{xA}a$ を簡単に得ることができた。

第 3 章では、第 2 章の 2 成分系データより、物質移動とエンタルピー移動のし易さを表す j-factor でまとめることにより、平板に沿う境界層流と似たような発達を示し、局所 Reynolds 数に規則的に依存していることがわかった。つまり、物質とエンタルピーの同時移動を局所 Reynolds 数によって相関できた。

第 4 章では、境膜物質移動係数を求めるために第 3 章までの 2 成分系のみでしか対応できなかった 2 方法とは別に多成分系においても対応できる Control Volume 法を考案した。この方法は、塔頂及び塔底領域での境膜物質移動係数の解を得られなかった問題や気液平衡曲線の傾きと直交する点を気液界面組成とするという大胆な仮定を一気に解決した。Control Volume 法は 1 つの Control Volume の中での濃度、温度の局所変化を考慮して、その Control Volume 内での物質移動、エンタルピー移動の真の推進力を解析できるようにした点で優れたモデルであった。Control Volume 法により、規則充填物を備えた充填塔の蒸留において塔高さ方向の局所変化の挙動と境膜物質移動係数の Reynolds 数依存性を別々に考慮できる一般化された無次元相関式にまとめることができた。

しかし、まだ十分な一般性のある成果を出したとは言い難く、モデリン

グの道を考案し、例示して、提唱できただけである。その道筋を拓くために、実際に使われている従来の蒸留塔の設計論との橋渡しができないか模索中である。できることならば、本研究のような蒸留自身の数多くの輸送現象論的データベースが集積され、今後、構築されていくことを期待する。本研究の現時点までの成果の意義を集約すると、実際の全還流条件ではあるが、蒸留実験と理想的な平衡段モデルによるプロセス解析を Control Volume 法によりドッキングすることに成功したことと、今後の充填塔の設計論に局所の物質移動現象を導入する有効なモデルを作成できたことである。

5.2 今後の課題

5.2.1 液ホールアップについて

本研究で扱った $K_y a$ や $k_y a$ は、気液有効接触面積 a を掛けた総括容量係数や境膜容量係数であるため、厳密には液ホールアップの鉛直方向の変化が分からないと物質移動プロセスのみでは、そのし易さや気液界面付近の物質移動を支配する流れを解析したり、論じたりすることはできない。Kister⁴⁾によれば、過去の文献で充填塔における液ホールアップの推算はあるにはあるが、データは散逸しており、十分でない。液ホールアップの測定は非常に難しく、今後なんとか測定できる方法を見出した¹⁾と考えている。液ホールアップがわかれば、もっと詳細にメカニズムを議論できるはずであり、さらなる物質移動現象の解析や充填物の開発が進展すると期待する。

5.2.2 棚段塔への展開

本研究では充填塔を対象に実験と理論を展開して解析と考察を深めてきたが、今後は棚段塔でも同じような解析はなされるべきである。棚段塔において蒸留実験により留出液と缶出液の気液の流量及び各段の濃度が共に得られるならば、McCabe-Thiele 法の階段作図により理論段数が求められ、移動単位数、あるいはその逆数の物質移動容量係数も求められる。個々のトレイの種類によって整理方法は違うであろうが、充填塔と同様に各段上で物質移動係数の局所変化があることが予想されるため、塔内での気液のホールドアップ量を観察していく必要がある。棚段塔では充填塔と違い、液ホールドアップの測定は比較的容易であり、トレイ上には気液からなる泡沫層しかないと考えられ、清澄液深を測定することになる。ただし、ダウンカマーがある通常の棚段塔では、液は清澄液深の勾配により水平横方向に流れるので、気液は直交する流れ(cross flow)となるため、収支をとる Control Volume の定義には一工夫する必要がある。すなわち、液がトレイ上を川のように流れる推進力には清澄液深の勾配が関与するモデルを検討することになる。⁵⁾トレイ上での泡沫層高さの分布を測定すれば、局所的な液ホールドアップのデータ集積に繋がり気液界面積を何とか解析・評価して、さらに物質移動現象の理解を深められることを期待できる。

5.3 参考文献

- 1) Mori, H., Oda, A. and Aragaki, T.; “Packed column distillation simulation with a rate-based method,” *J. Chem. Eng. of Japan*, 29:307-314 (1996)
- 2) 森 秀樹, 蒸留シミュレーション, 3.1 定常シミュレーション, 蒸留工学－基礎と応用－化学工学会編, 槓書店, p. 59 – 74 (2003)
- 3) Onda, K, Takeuchi, H and Okumoto, Y.; “Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns,” *J. Chem. Eng. of Japan* , Vol.1:56-62 (1968)
- 4) Kister H.Z.; “Distillation Design,” Chapter 8: Packing design and operation. pp.421-468, McGraw-Hill, New York (1992)
- 5) Kataoka, K.;“Transport Process Chemical Engineering,” <https://www.kce.co.jp/en/library> p.133 – 139 (2021)

本論文に関する著者の発表論文

- 1) Nishimura, G., Kataoka, K., Noda, H., Yamaji, H. and Ohmura, N.; “Experimental Study on Mass Transfer in a Packed Distillation Column,” *J. Chem. Eng. of Japan*, Vol. 53, No.8, p.402-408 (2020) Doi: 10.1252/jcej.19we109
- 2) Nishimura, G., Kataoka, K., Noda, H. and Ohmura, N.; “E Computer-aided Semi-empirical Model of Interphase Mass and Enthalpy Transfer in a Packed Column Distillation Process,” *Comput. Aided Process Eng.* Vol. 48, p.1-6 (2020) Doi: 10.1016/B978-0-12-823377-1.50001-X
- 3) Nishimura, G., Kataoka, K., Noda, H. and Ohmura, N.; “Control volume approach for modeling the interphase mass transfer in a packed column distillation,” *J. Adv. Chem. Eng.* (2021) Doi: 10.35248/2090-4568.21.11.195

謝 辞

本研究の遂行にあたり、丁寧にご指導賜りました神戸大学工学研究科
応用化学専攻 大村直人教授に心より感謝申し上げます。

また、本論文作成にあたり、親切かつ丁寧にご指導と貴重な助言を賜
りました神戸大学工学研究科応用化学専攻 山地秀樹教授並びに石田
謙司教授並びに菰田悦之准教授に深く感謝申し上げます。

そして、本論文作成や実験の遂行にあたり、多大なるご助言、ご指導
賜りました関西化学機械製作株式会社 片岡邦夫特別技術顧問に深く
感謝申し上げます。

また、本校入学及び本研究遂行の機会を与えて下さいました関西化
学機械製作株式会社 野田秀夫社長に深く感謝し、厚く御礼申し上げま
す。

また、本研究を遂行する上で、様々なご協力、ご助言を戴きました関
西化学機械製作株式会社 山路寛司常務はじめ、技術部の皆様に大変
お世話になりましたこと、心より御礼を申し上げます。

2022年1月 西村午良

神戸大学博士論文「充填塔蒸留プロセスに関するモデリングの輸送現象論的研究」全 123 頁
提出日 2022 年 1 月 18 日

本博士論文が神戸大学期間リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）
はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 著 者 西 村 午 良

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。