



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。



論文内容の要旨

氏名 西村 午良専攻 工学研究科 博士課程後期課程応用化学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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

指導教員 大村 直人 先生

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。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。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 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。

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、Kosuge ら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単相流の伝熱相関式を、物質移動に関しては、よくOndaら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本質的な差異はないと述べられているが、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、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らは、不規則充填物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、純粋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種であるワイヤーメッシュ型・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。

まず、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(Height of a Transfer Unit)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は、充填層の中間層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、直交法で気相及び液相境膜の物質移動容量係数を簡単に得ることができた。次に、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。

最後に、境膜物質移動係数を求めるために2成分系のみでしか対応できなかった上述の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る。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がたく、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。

氏名	西村 午良		
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		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	大村 直人
	副査	教授	山地 秀樹
	副査	教授	石田 謙司
	副査	准教授	菰田 悦之
	副査		
要 旨			
<p>蒸留プロセスは混合物中の高沸点成分の気相からの凝縮と低沸点成分の液相からの蒸発を伴う気液界面を通しての熱と物質の同時移動現象である。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と物質移動に基づいた速度論的アプローチが存在する。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よ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。しかし、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のモデリングを再考し、根本に立ち帰って適切な概念を構築しておくことは意義のあることである。このような背景から、本論文は、充填塔の物質移動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速度論的データベースを構築することを目的としている。</p> <p>第1章では、蒸留プロセスの設計で使用されているモデルに言及した上で、これまで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ことを述べている。近年の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 による輸送現象論的解析について言及し、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るが、蒸留等が非等温系で等モル相互拡散であるにも関わらず、便宜上、等温系で一方拡散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を使用するという問題点を指摘している。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、今まであまり盲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ことを指摘した上で、本論文の目的と構成を述べている。</p> <p>第2章では、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 の局所的变化を解析することができることを明らかにしている。HETP と移動単位高さ (Height per Transfer Unit: 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、気相の空塔速度である 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ることを明らかにしている。全選流操作で 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、「全選流下での HETP 測定を標準化すべきではないか」という問題を提起している。気相及び液相境膜の物質移動容量係数 k_{yA}、k_{xA} は、Middle bed では連立方程式法によって計算できることを示し、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、今回提案した直交法で k_{yA}、k_{xA} を簡単に得ることができることを示している。ただし、平衡曲線とタイラインが常に直交するかどうかについては、議論の余地が残されていることも指摘している。</p> <p>第3章では、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を見出している。</p>			

氏名	西村 午良
<p>この問題点の解決のため、全選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を、局所 Reynolds 数によって相関することを試み、成功している。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、補正する必要があることを指摘している。</p> <p>第4章では、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 法を考案している。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に成功している。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。考案した Control Volume 法は、HETP の測定基準である全選流条件下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成分系で全選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ることを明らかにしている。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主張している。</p> <p>第5章では、第2章から第4章の結論を述べ、今後の課題について、液ホールドアップと棚段塔への展開の点から議論して、本論文のまとめとしている。</p> <p>以上、本研究は充填塔蒸留プロセスに関するモデリングについて、充填塔の物質移動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速度論的データベースを構築することを目的とし、充填塔における蒸留の物質移動の実験的研究、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および、Control volume 法により 境膜物質移動係数の解析と局所性を考慮した次元解析を詳細に行っている。実際の蒸留実験と理想的な平衡モデルによるプロセス解析を Control Volume 法により結びつけることに成功し、局所の物質移動現象を論じる有効なモデルを作成したことから、蒸留プロセスの設計について重要な知見を得たものとして価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の西村午良は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>	