

2020 年度 化学・バイオ工学実験 A

実験課題

テーマ E

4-1 気液平衡の測定

視聴日 2020 年 5 月 26 日・27 日・28 日

提出日 2020 年 6 月 4 日

B8TB3040 斉藤依緒

1. 緒言

今回扱う二成分系の気液平衡は、相平衡の一つであり、次の実験でも取り扱う分離操作である蒸留の基礎となる現象である。しかし、理想気体・理想希薄溶液の過程から成り立つ理想状態でも気相液相それぞれの組成、温度や圧力など様々な値が関係する複雑な現象である。さらに、理想状態とのずれを加味するとさらに複雑な現象となる。本実験では、Othmer式蒸留器を用いた実験で疑似的に平衡状態を作り出し、文献値と比較分析を行うことで気液平衡に対する理解を深める。

2. 理論

2-1 気液平衡に関する理論

以降、添え字 G は気相、L は液相を表す。

まず、気液平衡とは「気相・液相」の「温度・圧力・各成分の化学ポテンシャルが等しい、という状態である。今回の実験では非理想系かつ二成分系を取り扱うため、化学ポテンシャルの代わりにフガシティーを用い、成分数は 2 である。これを式 1 に表す。

$$[f_i^L = f_i^G]_{T,P} \quad (i=1,2) \quad : \text{(式 1)}$$

大気圧下のような低気圧下では気相は理想気体と近似することができるため、気相のフガシティーは式 2 で表される。 y_i は気相組成、 P は気相の全圧である。

$$f_i^G = y_i P \quad : \text{(式 2)}$$

液相は非理想性の尺度として活量係数 γ を用いて式 3 で表される。また、第三項は純液体のフガシティーが蒸気圧と等しいことを示している。

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{\circ L} = \gamma_i x_i P_i^{\circ} \quad : \text{(式 3)}$$

よって、式 1 は

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\circ} \quad : \text{(式 4)}$$

と書き直すことができる。これが今回用いる気液平衡の基礎式である。

2-2 振動管式密度計による密度測定

振動管式密度計は、片側が持ち手に固定された U 字管を用いて密度を測定する方法である。U 字管の弾性振動の自由振動数 f と密度 d には以下の関係式(式 5)が成り立つ。

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{dv+M}} \quad : \text{(式 5)}$$

ここで、 C は定数、 M は振動管の質量であるため既知、 v も充填した液体の体積であるため既知である。この関係から試料の密度が測定される。

密度と組成の間には関係があり、今回はこの関係を表す検量線を用いて測定した密度から組成を求める。

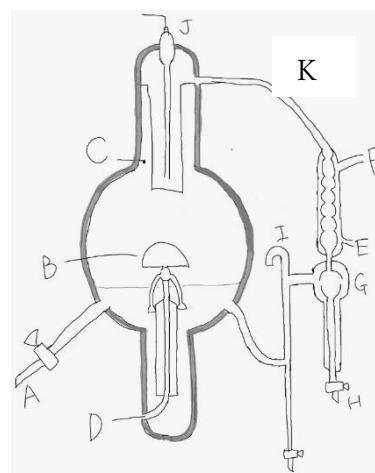
3. 実験装置及び方法

3-1 実験試料

・組成未知のエタノール - 水混合溶液

3-2 実験装置図

今回用いた実験装置は、図Aの Othmer 蒸留器と呼ばれるものである。装置はBの蒸気発生器付近の覗き窓を除き、全体が断熱材で覆われており、温度制御がなされている。図のD, Jは熱電対挿入口であり、それぞれ液相温度 T_1 、気相温度 T_2 を計測している。熱せられた液体は気体となり、Bの蒸気発生器を経てKの蒸気通路を通り、E、F間の凝縮器で冷却されて液体となり、Gの受器に貯められる。A, Hは試料採集コックであり、ここから試料を採集する。この時、Aから採取される試料の組成が液相組成、Hから採取される試料は気相組成となる。Iはベントといい、大気開放されている。そのため、今回の実験では装置全体が大気圧下に置かれているものとして扱う。B



の蒸気発生器は傘状になっており、液体が突沸して飛沫が起こっても傘状の部分にあたって跳ね返る仕組みになっており、飛沫同伴をおさえることで気相組成を正確に保つ装置の工夫が為されている。E, F間の凝縮器は二重管構造となっており、EからFに向かって重力と逆方向に冷却水を流すことで凝縮器内を水で満たす。試料は重力方向に従って落ちるため、凝縮器内を通っている間に凝縮する仕組みになっている。また、ヒーターはスライダックに接続されており、スライダックの出力は50 [W] に設定してある。

3-3 実験方法

1. 蒸留器内を洗浄・乾燥した。
2. 液面が覗き窓の中央付近になるまで上部の熱電対挿入口から組成未知のエタノール・水混合溶液を注入した。
3. 冷却器に冷却水を流した。
4. D, J から挿入した熱電対でそれぞれ液相温度 T_1 、気相温度 T_2 を一定時間おきに計測しながらヒーターで装置を加熱し、液相を沸騰させた。
5. 凝縮器内で凝縮が始まり、Gの受器に液体が溜まり始めた時間を T^* とした。

6. さらに指示温度の時間変化が無くなり、受器体積の三倍量の液体が循環するまで温度を記録しながら加熱を続けた。また、上記の状態になったとき、気液平衡とみなした。
7. 液相、気相それぞれのサンプルをA、Hから採取した。液相のサンプルは攪拌されておらず正確な組成が不明のため、いちど装置に戻してから二度目に採取した液体を分析に用いた。
8. 液相・気相それぞれの低沸点成分組成を密度法で測定した。この結果を x_1, y_1 とした。

4. 結果および考察

今回、測定結果の数値分析には Python による数値計算ライブラリ Numpy, Sympy を用いた。

4-1 温度測定結果

反応実施日の大気圧は 992 [hPa] であった。よって、以降の分析では大気圧として

$P=9.92 \times 10^5$ [Pa] を用いた。

表 1 に一定時間おきの温度測定結果を示す。また実験開始から、約 1180 [s] で受器から液体があふれ出したため、さらにその三倍の時間実験を続けて 4800 [s] 経過したところで反応終了とした。気液平衡においては、気相と液相の温度は理論上等しくなっているはずである。しかし、完全な平衡状態とは無限に長い時間がたった時であり、実験室レベルで完全な平衡状態を作り出すのは不可能である。よって、この時の液相温度

$T_1=354.1$ [K],

と、気相温度

$T_2=353.4$ [K]

の算術平均を取った値

$T=353.8$ [K]

を平衡温度として以下の分析に用いた。

時間t[s]	T_1 [K]	T_2 [K]
0	293.6	292.7
300	298.1	292.9
600	310.9	308.6
900	343.7	325.2
1200	352.6	347.1
1500	353.6	353.2
1800	354	352.9
2100	354	353.3
2400	354.1	353.3
2700	354.3	353.5
3000	354.2	353.5
3300	354.3	353.5
3600	354.3	353.5
3900	354.2	353.5
4200	354.2	353.5
4500	354.1	353.4
4800	354.1	353.4

4-2 密度測定結果・平衡組成算出

4-1 で決定した平衡温度と、振動管式密度計による密度の測定結果を以下に示す。

液相： $\rho_L=0.8998$ [g/cm³]=889.8 [kg/m³]

気相： $\rho_G=0.8407$ [g/cm³]=840.7 [kg/m³]

この値から液相、気相それぞれのエタノール組成 $x_1[-]$, $y_1[-]$ を求めた。密度 ρ [g/cm³] と組成 x 、または y の関係は以下の式 6 で近似することができ、その計算結果を平衡温度・大気圧と併せて表 2 に示す。

$$x(y) = 119.662593 \times \rho - 42.2257684 \times \rho^2 + 38.5195457/\rho - 115.974295 \quad : (\text{式 } 6)$$

平衡温度 T [K]	液相組成 $x_1[-]$	気相組成 $y_1[-]$	大気圧 P [Pa]
353.8	0.3194	0.6003	99200

4-3 活量係数算出

2 節で示した気液平衡の基礎式より、各成分の活量係数を算出する。ここで、活量係数 $\gamma[-]$ は

$$\gamma_1 = \frac{Py_1}{P_1^\circ x_1}, \gamma_2 = \frac{Py_2}{P_2^\circ x_2} \quad : (\text{式 } 7, 8)$$

の式で表される。P は全圧、 P° は各成分の飽和蒸気圧であり、以下に示すアントワン式で算出した。

$$P^\circ = 10^{(A - \frac{B}{T+C})} \quad : (\text{式 } 9)$$

ここで、A,B,C は各成分固有のアントワンパラメーターであり、今回は以下の表の値を用いた。また、この式とパラメーターは圧力の単位を [mmHg]、温度の単位を [°C] として算出するものである。

	A	B	C
エタノール	8.1122	1592.864	226.184
水	8.07131	1730.63	233.426

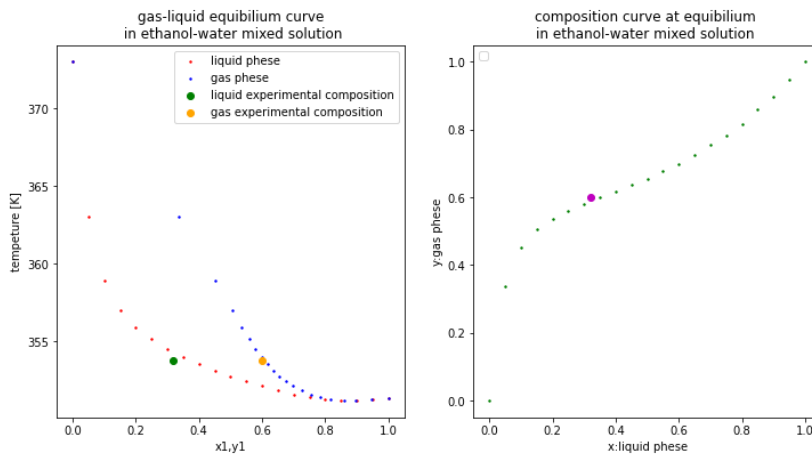
以上より、各成分の飽和蒸気圧 P_1° [Pa], P_2° [Pa]、各成分の活量係数 $\gamma_1[-]$ 、 $\gamma_2[-]$ を表に示す。

P_1° [Pa]	P_2° [Pa]	$\gamma_1[-]$	$\gamma_2[-]$
1117.857	488.2613	1.6679	1.1932

4-3 沸点对組成曲線(T-x,y)、(x-y)曲線の作成

与えられたデータより作成した、沸点对組成曲線(T-x,y)、(x-y)曲線を以下に示す。

ここで、左図の赤色の点、青色の点と右図の緑色の点は与えられたデータのプロットであり、 1.0×10^5 [Pa] での気液平衡下での組成や温度を表す。左図の黄色の点は今回実験により得られた気相組成と温度、緑色の点は同様にして得られた液相組成と温度の関係である。右図の紫色の点も、実験値として得られた気液組成を表す。



ここで、実験値と理論値の差異については圧力の差が原因であると推察される。同じ温度条件では、外圧が低いほうが揮発しやすく、気相組成がより大きくなり、液相組成は小さくなると考えられる。左上図においては理論値よりも左、つまり液相組成が小さくなる向きにシフトしており、右図では気相組成がより大きくなる上向きにシフトしていることから、妥当な推察であると言える。

4-4 Margules 定数の導出

以下の Margules 式は液組成と活量定数の関係を表す。

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A + 2(B - A)x_1] \quad : \text{(式 10)}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [B - 2(A - B)x_2] \quad : \text{(式 11)}$$

式中の A, B [-] は定数であり、この Margules 定数を求めるために、今回は 2 つの方法を用いた。

4-4-1 連立方程式としての導出

実験から得られた組成と活量係数から、A, B を変数とする連立方程式を解析的に解くことで A, B を得た。計算結果は

$$A = 1.6569$$

$$B = 1.2854 \quad \text{であった。}$$

4-4-2 $\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$ 対 x_1 、 $\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2}$ 対 x_2 プロットからの導出

Margules 式は、片方の組成を固定すると x_1 または x_2 の一次式として近似できる。しかしこの方法では分母が 0 に近づくにつれて直線から外れるため、今回はデータを $x_1 = 0.2$ から $x_1 = 0.85$ の範囲に限定してプロットした。

Margules 式を変形すると、

$$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} = A + 2(B - A)x_1 \quad : (\text{式 } 12)$$

$$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = B + 2(A - B)x_2 \quad : (\text{式 } 13)$$

と表され、一つ目の近似曲線の切片が A、勾配が $2(B-A)$ となり、二つ目の式は切片が B、勾配が $2(B-A)$ となる。また、プロットは以下の図の通りであり左が $\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$ 対 x_1 、右が

$\frac{\ln \gamma_1}{x_1^2}$ 対 x_2 のプロットである。

それぞれのプロットより得られた Margules 定数を A_1, B_1, A_2, B_2 とすると、

$$A_1 = 1.4208 \quad B_1 = 0.8883$$

$$A_2 = 1.6895 \quad B_2 = 0.6498$$

となった。

理論上この方法で導出された Margules 定数はどちらのプロットを用いても等しくなるため、今回は得られた二つの値の算術平均を Margules 定数とした。

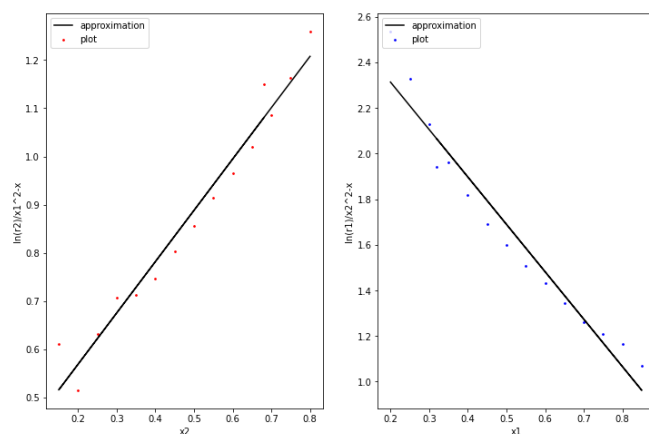
これにより得られた Margules 定数は

$$A = 1.5551$$

$$B = 0.7590 \text{ であった。}$$

得られた定数を表に整理すると以下の通りである。

ラベル	方法	A[-]	B[-]
1	連立方程式	1.6569	1.2854
2	$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$ 対 x_1 プロット	1.4208	0.8883
3	$\frac{\ln \gamma_1}{x_1^2}$ 対 x_2 プロット	1.6895	0.6498
4	平均	1.5551	0.759



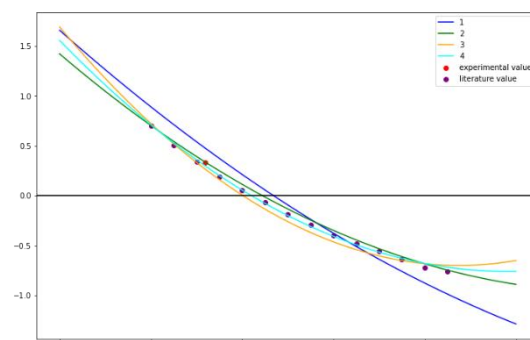
4-5 Margules 定数の評価

得られたそれぞれの Margules 定数から導かれる $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ 対 x_1 のプロットを以下に示す。

ここで、各プロットのラベルは 4-4-2 節の表と対応している。

Gibbs-Duhem の式(式 14)に基づき、得られた四種類の Margules 定数から算出した $x_1 = 0, x_1 = 1, x_1 = 0 \sim x_1 = 1$ の範囲の積分値を表に示す。

プロット	x (0)	x(1)	積分値
1	1.6569	-1.2854	0
2	1.4208	-0.8883	0
3	1.6895	-0.6498	0
4	1.5551	-0.759	-1.11E-16



$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad : \text{(式 14)}$$

今回、 $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ のプロットは、二つの Margules 式(式 10,11)の差から求めた点を使用したため、

4 種類のプロットはすべて x_1 に関する三次式となっている。

積分値と Gibbs-Duhem の式を比較しても差は小さく、得られた Margules 定数は熱力学的に妥当であると言える。次節の沸点对組成曲線、 $x-y$ 曲線については Margules 定数として、実験値と最も一致した二番目の値を用いる。

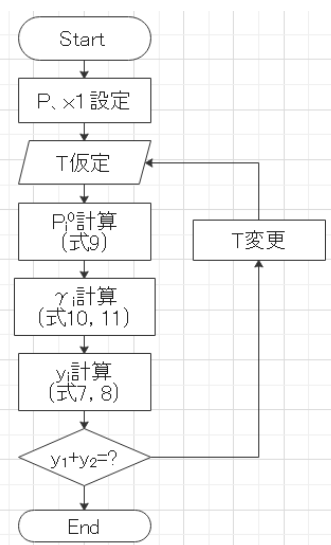
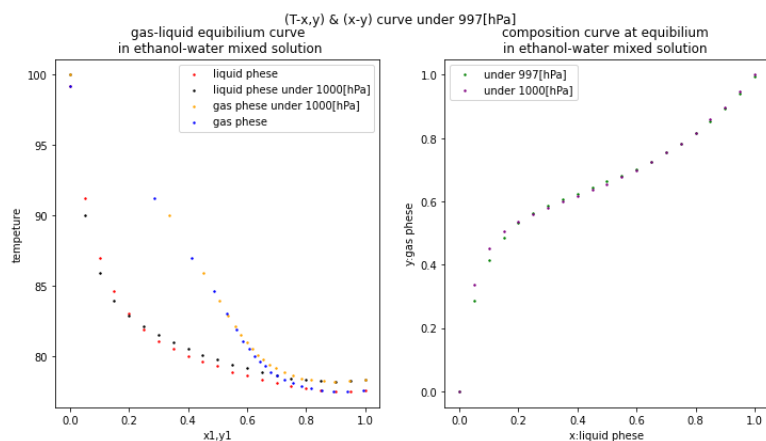
また、実験値(図中赤色の点)と理論値(図中紫色の点)との差異は圧力差が原因であると考えられる。式 7, 8 の気液平衡の基礎式より、活量係数は液相組成の逆数に比例するが、全圧によっても変化することがわかる。今回、実験値は理論値に対し上方にシフトしており、同組成での低沸点成分の活量係数がより大きいことを示している。

また、各 Margules 定数の Margules プロットは図の曲線の端点を表している。

連立方程式による導出の誤差が大きいのは、データをプロットするほかの方法と比較してサンプル数が少ないことが原因であると考えられる。

4-6 沸点对組成曲線、 $x-y$ 線図の作成

今回実験で得られた Margules 定数を用いて、実験条件と同圧である $P=9.92 \times 10^5$ [Pa]での沸点对組成曲線、 $x-y$ 線図を作成した。作成した線図を以下に示す。この作図には以下のフローチャートで示されるアルゴリズムを用いた。また、温度 T の刻み幅を 0.01 [°C]、組成 x の刻み幅を 0.05 に設定した。



同組成で比較すると、低沸点成分組成が大きいときは低圧のプロットが上、つまり平衡温度は低圧のほうが高いが、低沸点成分組成が小さいときは逆に高圧条件のほうが平衡温度が高いことがわかる。また、エタノール・水二成分系において共沸は見られないことが図より読み取れる。

5. 結言

今回の実験では、気液平衡に関するさまざまなデータを分析するより、それぞれの関係性やデータ間を結びつける熱力学の基本式などについて理解を深めることができた。また、沸点計算法による平衡温度決定について、上記の基本式に加え、アルゴリズムについての理解も深めることができた。

6. 記号

A,B :Margules 定数[-]

f_i^L, f_i^G :i 成分のフガシティー(順に液相・気相)

P : 大気圧[Pa]

P_i° :i 成分の飽和蒸気圧[Pa]

T_1 :液相温度[K]

T_2 :気相温度[K]

T :平衡温度[K]

x_1 :低沸点成分液相組成[-]

y_1 :低沸点成分気相組成[-]

γ_i :i 成分活量係数[-]

7. 参考文献

「気液平衡の基礎と液体空気の分留への応用」 栗原清文

『化学と教育』 59 巻 9 号(2011 年)

「二成分系共沸物の共沸圧力・共沸温度・共沸組成について」

吉田幾穂 吉田高年 広江洋二

1959 年 6 月 16 日

2020 年度 化学・バイオ工学実験 A

実験課題

テーマ E

4-1-3 蒸留操作

視聴日 2020 年 5 月 26 日・27 日・28 日

提出日 2020 年 6 月 4 日

B8TB3040 齊藤依緒

1. 緒言

蒸留操作は化学工学における分離操作の中で最も基礎的なものの一つであるが、現在でも広く使われている。蒸留における分離は気液平衡下での組成の差を利用しているため、今回の実験では、前回の実験で得た気液平衡に関する理解をさらに深め、その工業利用における基礎を学ぶ。

2. 理論

2-1 蒸留操作と McCabe-Thiele 法について

今回行う蒸留操作は全還流回分蒸留である。これは、一度供給した原料が完全に反応するまで原料の追加を行わない方式のことを言う。また、得られた結果について、階段作図を用いて評価する。

図は、多段式の精留塔の模式図である。流下液量、上昇蒸気に関しては全体を L, V 、各段については L_n, V_n として表す。また、低沸点成分について液相組成を x 、気相組成を y で表す。

まず、塔全体の物質収支は

$V=L+D$: (式1) となる。

次に、第一段目には第二段目からの上昇蒸気 V_2 と還流液 L_R が流入し、上昇蒸気 V_1 と流下液 L_1 が流出する。これについて成分物質収支を式で表すと、

$L_R x_D + V_2 y_2 = L_1 x_1 + V_1 y_1$: (式2) となる。この時、

留出液と還流液の組成が等しいことを用いた。第 m 段についても同様に考えると、

$L_{m-1} x_{m-1} + V_{m+1} y_{m+1} = L_1 x_1 + V_1 y_1$: (式3)である。

また、還流比 R の定義は留出液 D に対する還流液 L の割合であるため、

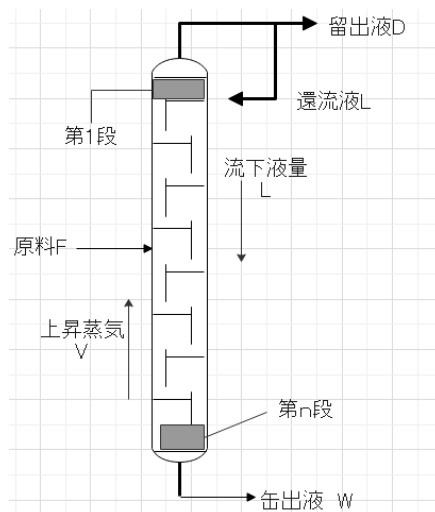
$R = \frac{L}{D}$: (式4) で表される。

以上の四式と、すべての段において流下液量、上昇蒸気量が等しいと仮定すると、第 m 段における物質収支は

$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_m + \frac{1}{1+R} x_D$: (式5) で表される。

各段において気液平衡と上記の物質収支が成り立つ関係を図的に導く方法が階段作図である。階段作図については 4-3 節で詳しく述べる。

また、このアルゴリズムにおいては式 3 で表される濃縮線のみを考慮しているが、実際は Feed 段より下の回収部組成から導かれる回収線・Feed の気液組成を考慮した q 線を考える必要がある。



2-2 ガスクロマトグラフィーについて

今回は、還流組成を決定するのにガスクロマトグラフィーを用いた。この方法は、固定相に極性を持つ液体、移動相に不活性気体を用い、極性の違いによって分離する手法である。極性を持つ成分は固定相により強く引き付けられて流出が遅くなるが、極性を持たない成分はより早くカラムから流出する。この時間的な分布から組成を導く。成分が流出したことは熱伝導率の差を利用した検出器によって検出される。もともと充填されていた気体に別の試料が混ざると熱伝導率が変化し、この変化をピークとして検出する。得られるピークと組成の関係は 4 節で示す検量線によって示されている。

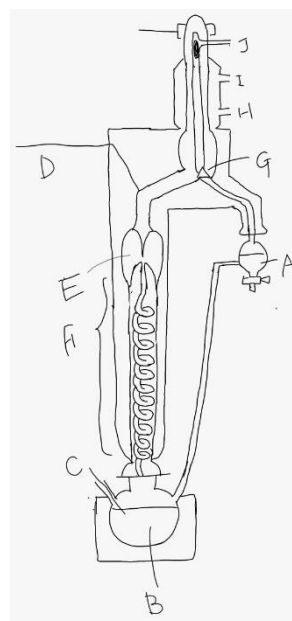
3. 実験装置および方法

3-1 試料

・組成未知のエタノール・水混合溶液

3-2 実験装置

今回は図のようなバッチ式蒸留装置を用いた。装置は二重管構造となっており、真空容器を断熱層として用いることで温度の低下を防いでいる。装置下部の B はスチルといい、ここに液体試料を入れる。スチルはほぼ全体がマントルヒーターで覆われることで均一に加熱されるようになっている。マントルヒーターはスライダックに接続されており、出力が調整される。また、C の熱電対挿入口から熱電対を挿入し、回収部温度 T_2 [K] を測定している。加熱されて発生した蒸気は F, E の蒸留塔を通して上昇しながら冷却され、一部が液化する。非定常状態においてはこの冷却されて生じた液体と冷却部から戻ってきた液体による液面が上昇気流によって押し上げられるのが観測される。また、D の位置から挿入された熱電対によって濃縮部温度 T_1 [K] を測定する。定常状態においては凝縮した液体は G に向けて一定間隔で流れ落ちるが、ヒーターの加熱が過度に強いと液滴が逆流し、気相組成に狂いが生じる。この現象をフラッディングという。J のパージは大気開放されており、装置の内圧を大気圧と等しくしている。冷却部では H から I にむけて冷却水を流し、残った蒸気を冷却して完全に凝縮させる。凝縮した蒸気は G の弁で E, F を通り精留塔に戻るか A の回収漏斗に向かうか制御される。設定した還流比に合わせて弁の開閉する頻度が決められるという仕組みになっている。今回は全還流として実験を行うため、ガスクロマトグラフィー測定用のサンプル採取をのぞき弁は常に閉じている。



3-3 実験方法

1. 装置 H 部から I 部に冷却水を流し、冷却部の準備をした。
2. 装置に試料を入れて加熱し、沸騰させた。この時間を $T=0[s]$ とした。
3. 還流が確認されるまで $600[s]$ ごとに温度 $T_1[^\circ\text{C}]$ 、 $T_2[^\circ\text{C}]$ を測定した。
4. 蒸気が塔頂部に達し、還流が確認されてからは $10[s]$ ごとに温度 $T_1[^\circ\text{C}]$ 、 $T_2[^\circ\text{C}]$ を記録し、温度変化が $\pm 0.1[^\circ\text{C}]$ となるまで加熱を続けた。
5. 温度変化が無くなったのち、装置 A 部から試料を採集した。
6. 採集した試料をガスクロマトグラフィーにより分析し、留出組成 $x_D[-]$ を測定した。

4. 結果および考察

4-1 缶出組成 $W(x_W, y_W)$ $[-]$ 決定

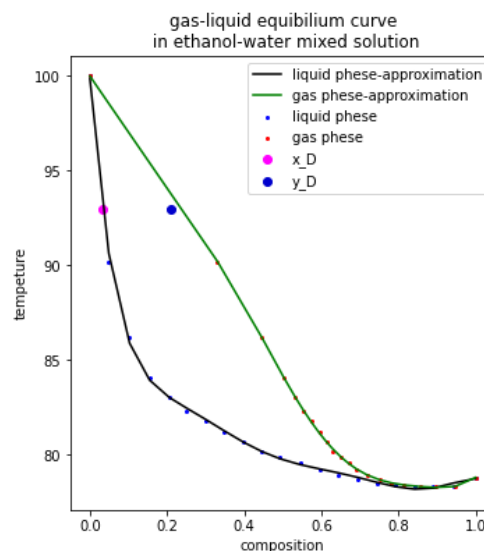
温度測定結果の、定常状態となったスチル内液相温度から缶出液温度 $T_2=336[\text{K}]$ と設定する。

提示された $(T-x,y)$ 線図に基づき、缶出組成を決定する。今回は $T-x$ 曲線、 $T-y$ 曲線を 6 次の多項式で近似し、 T に代入することで x_W, y_W を算出した。しかし、計算ソフトの性能上、 x,y 共に 0 に近い条件では精度が低いことが分かったため、プロットした近似曲線から読み取った。また、読み取った値を再度近似式に代入して検算を行い、最も缶出液温度と近くなる値を缶出液組成として決定した。

結果を以下に示す。

$$W(x_W, y_W) = (0.032, 0.209)$$

また、提示されたデータより作成した $(T-x,y)$ 線図を以下の図に示す。



ここで、決定した組成を示す点と近似曲線が重なって

いないのは、近似式が 6 次と高次であり、グラフの描画に限界があったためと考えられる。

4-2 還流組成 $D(x_D, y_D)$ $[-]$ 決定

ガスクロマトグラフィーの結果より、還流組成 $D(x_D, y_D)$ を決定する。得られたガスクロマトグラフィーのピークを以下の表に示す。ここで、エリア分率とモル分率の関係は以下の式で表される。また、エタノールと水のピーク帰属に関しては気相において分率が大きいのは低沸点成分であるエタノールであると判断したため、このように決定した。

ピーク番号	エリア分率 x[-]	モル分率 y[-]	帰属
1	5289		混入ガス
2	354676	0.7747	エタノール
3	37618		水

$$y = 0.7443 x^2 + 0.2079 x + 0.0226 \quad : (\text{式 6})$$

4-3 階段作図

McCabe-Thiele 法による階段作図を用いて最小理論段数を計算した。作図と計算には Python を用いた。また、今回は全還流の条件のもと実験を行ったため、濃縮線の代わりに対角線を用いた。

手順は以下の通りである。

- 1 与えられたデータから x-y 線図を作成した。
- 2 x-y 線図を七次の多項式で近似し、近似曲線をプロットした。
- 3 対角線、缶出組成(W 点)、還流組成(D 点)を記入した。
- 4 還流組成と同じ気相組成で気液平衡にある点を近似曲線から求めた。
- 5 気液平衡点と同じ液相組成を持ち、気液の組成が等しい点を求めた。
- 6 4,5 を、気相組成が W 点を下回るまで繰り返した。

このような方法で、階段作図を機械的に行うことを実現した。また、作図の結果を以下に示す。

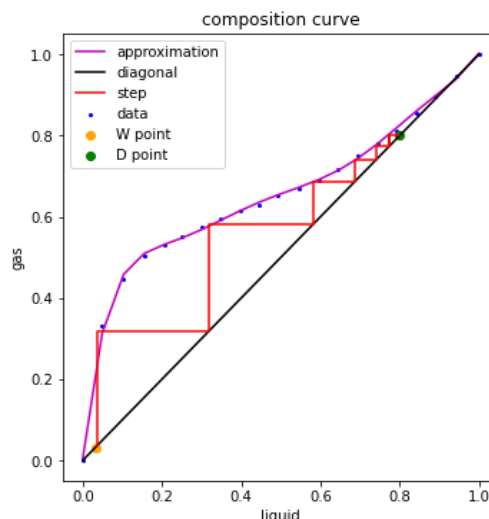
課題 1 図から、最小理論段数は 6.1 段と読み取ることができる。最後の点において階段作図の線と多項式近似が完全に一致しない理由は、近似曲線が 7 次と高次であることから、グラフの描画機能の限界であると思われる。

課題 2 今回の実験では還流比 R が無限大のため、濃縮線の傾きは 1 になり対角線と一致した。しかし、 R が有限だと、式 5 の濃縮線

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_m + \frac{1}{1+R}x_D$$

において傾きが小さくなり、 x_D の寄与が大きくな

る。また、還流比 R が有限ということは濃縮された低沸点成分の一部が外部に流出しているということであり、全体の物質収支を考えると x 組成は低下する。つまり、x-y 線図上で、D 点は左に移動するため、留出液組成 x_D は低下し、T-x,y 線図より塔頂温度 T_1 は上昇する



と考えられる。しかし、実際の工業利用を考えると最も重要となるのは製品である留出液の組成であり、 x_D をあらかじめ決定したうえでその条件を満たす還流比や段数を決定するほうが自然である。

課題 3

- ・還流比 R を大きくする。還流比が無限大の時、理論段数は最小となる。これは、還流比が無限大に近づくほど、同じ高さや段数の精留塔においてはより純度の高い製品が得られるということである。

- ・気液の接触面積を増やすため、液滴の落下速度を遅くする。具体的には粘度の高い液体を使う、連続して細かい水滴を出すことができる霧吹きのような装置を用いることで液滴を細かくし、接触面積を大きくするという工夫ができると考えられる。

以上のほか、作図的解法を計算機上で行うメリットについて考察する。

今回与えられた気液平衡データは離散的な値であったため、図的解法では正確な回帰線の作成が求められる。しかし、最小二乗法を用いた近似曲線を作成することで人の手による作図の不正確さを解消できると考えられる。また、作図における点の読み取りについても、関数への代入という操作でより正確な値を得ることが可能である。また、プログラム内の変数を可変としておくことで様々な条件下のシミュレーションを行うことが可能となると考えられる。

5. 結言

今回の実験では回分式・全還流という最も簡単な条件で蒸留を行ったが、McCabe-Thiele 法による階段作図の各操作線の意味や導出について理解を深めることができた。また、計算機を用いて分析を行うことで、化学的データのプログラム上での取り扱いについて学ぶことができた。

6. 記号

x_D : 還流液の液相組成
 y_D : 還流液の気相組成
 x_W : 缶出液の液相組成
 y_W : 缶出液の気相組成
 R : 還流比
 T_1 : 塔頂温度[°C]
 T_2 : 塔底温度[°C]

7. 参考文献

『ベーシック分離工学』 伊藤章 著 (株)化学同人 (2013 年 3 月 15 日発行)

『化学工学 ー解説と演習ー (改定第 3 版)』 社団法人 化学工学会 監修
(株)朝倉書店 (2008 年 3 月 15 日 初版第一刷 発行)