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

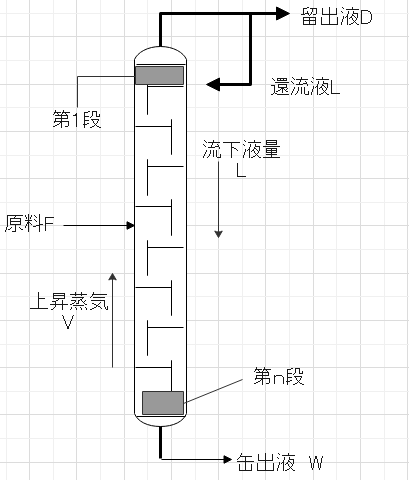
B8TB3040 斉藤依緒

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Lｎ、Vｎ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V２と還流液LRが流入し、上昇蒸気V１と流下液L１が流出する。これについて成分物質収支を式で表すと、

LRｘD＋V２y2＝L１­­­­­ｘ­1＋V­1y1：　(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、

Lm-1xm-1＋Vm+1ym+1=L1x1+V1y1 ：　(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、

：　(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

：(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

地図, 線画 が含まれている画像

自動的に生成された説明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T2[K]を測定している。加熱されて発生した蒸気はF,Eの蒸留塔を通っ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T1[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T1[℃]、T２[℃]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T1[℃],T2[℃]を記録し、温度変化が±0.1[℃]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ｘD[-]を測定した。

4．結果

4-1　缶出組成W（xW、yW ）[-]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T2=336[K]と設定する。

地図 が含まれている画像

自動的に生成された説明提示された（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xW、yW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(xW、yW)=( 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(xD,yD)[-]決定

ガスクロマトグラフィーの結果より、還流組成D(xD,yD)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 x2+ 0.2079 x + 0.0226

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。

テキスト, 地図 が含まれている画像

自動的に生成された説明このような方法で、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。

　このことから、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。