

水 + 1-ブタノール系の不均一共沸蒸留における 微量成分 (2-フルアルデヒド) の挙動

碓 醇* 幡手泰雄** 愛甲涼子**

BEHAVIOR OF THE MINOR COMPONENT(2-FURALDEHYDE) IN HETEROGENEOUS AZEOTROPIC DISTILLATION OF WATER+1-BUTANOL SYSTEM

Atsushi IKARI, Yasuo HATATE and Ryoko AIKOU

To clarify the behavior of trace amounts of impurities in heterogeneous azeotropic distillation, a mathematical model of a distillation system is presented, which is made up by a decanter and two towers. Water+1-butanol system containing a trace amount of 2-furaldehyde are taken up as an example. The vapor-liquid equilibrium data of water+1-butanol system and the equilibrium ratio of the minor component (2-furaldehyde) were used in the model. The latter was already measured and reported by the authors. The simultaneous differential equations were solved numerically by use of EQUATRAN-G. The concentrations of 1-butanol and the minor component (2-furaldehyde) at each parts of the distillation system were obtained.

Keywords: distillation, heterogeneous azeotropic distillation, trace component, 1-butanol, 2-furaldehyde

1. 緒言

水を含む有機溶媒を脱水して純溶媒を得る方法の

2002年8月31日受理

* 名誉教授

** 応用化学工学科

一つとして、多相共沸混合物 (heteroazeotrope) の形成を利用する、不均一共沸蒸留が用いられている。このような蒸留においても、供給液中に含まれる微量不純物の挙動を予測することは重要であるが、そのような研究はまだ行われていない。

著者ら¹⁾は、2液相を形成する系である水 + 1-

ブタノール系に微量成分として2-フルアルデヒド（通称：フルフラール）を加えた系の、常圧における気液平衡を測定し、微量成分2-フルアルドの平衡比曲線を求めて報告した。

本報では、水を含む1-ブタノールを蒸留して1-ブタノールと水に分離する、2塔からなる蒸留システムを想定して、微量成分2-フルアルデヒドを含む水+1-ブタノール系の蒸留計算を行った。ここでは、水+1-ブタノール系の気液平衡関係および上記の微量成分2-フルアルデヒドの気液平衡比曲線が使われている。

計算の結果、蒸留システム中の各部における、水、1-ブタノールおよび供給液に含まれた微量成分2-フルアルデヒドの分布が求められた。ここでとり上げた計算例では、微量成分2-フルアルデヒドは、供給液の約2倍の濃度で、第1塔の塔底から1-ブタノールと共に留出してくることが示されている。

2. 気液平衡関係の数式化

コンピュータで計算を行うために、気液平衡関係を数式で表す。ここでは、水=1、1-ブタノール=2、微量成分2-フルアルデヒド=3で示す。

2.1 水+1-ブタノール系の $x \sim y$ 関係

実験データ²⁾を用いて $x \sim y$ 関係を図示し、曲線の部分には最小二乗法を用いて、次式のような数式で表した。

$x_2 < 0.0193$ のとき、

$$y_2 = 4.3373x_2 + x_2(0.0193 - x_2)(1351.7 - 196556x_2 + 9617611x_2^2)$$

$0.0193 \leq x_2 \leq 0.3522$ のとき、

$$y_2 = 0.08371$$

$x_2 > 0.3522$ のとき、

$$y_2 = 1.41447x_2 - 0.41447 + 10.616(x_2 - 1)(x_2 - 0.3522) \times (x_2^2 - 0.70091x_2 + 0.26462)$$

2.2 微量成分2-フルアルデヒドの平衡比

平衡比 K_3 は、文献¹⁾の Fig.3 に図示されている。この曲線を、次のように数式で表した。

$x_2 < 0.0193$ のとき、

$$\log K_3 = 0.94586 - 28.39x_2$$

$0.0193 \leq x_2 \leq 0.3522$ のとき、

$$K_3 = 0.1892 / (x_2 + 0.05638)$$

$x_2 > 0.3522$ のとき、

$$\log K_3 = 0.20701x_2 - 0.41011 + 2.75754(x_2 - 0.3522) \times (1 - x_2)(x_2^2 - 0.97207x_2 - 0.57109)$$

3. 蒸留計算

3.1 モデルと仮定

水を含む1-ブタノールを蒸留によって分離するために、2塔からなる蒸留システムを使うこととし、図-1に示したモデルを考え、各段の名称および流量等に、図中に示した記号を付ける。

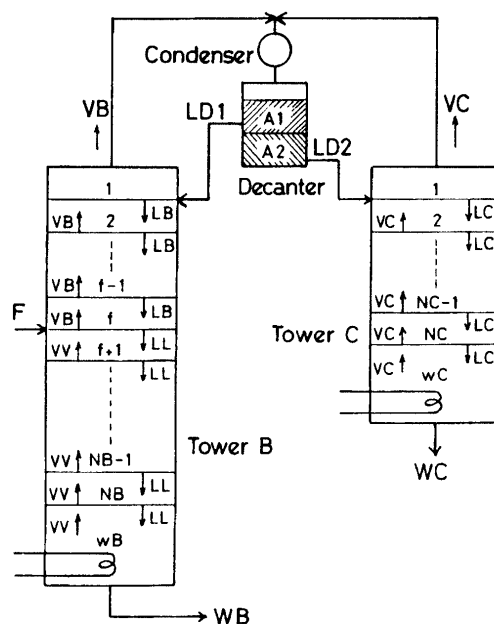


図-1 モデルと記号

計算を簡単にするために、次の仮定をおく。

- 1) コンデンサーは全縮器とし、還流液は沸点液とする。
- 2) 塔内は等モル流れとする。
- 3) 気相におけるホールドアップを無視する。
- 4) 各段における液相のホールドアップ (HB および HC) は、それぞれモル量一定とする。
- 5) デカンターの全液量 (HA)、缶の液量 (HwB および HwC) は、それぞれモル量一定とする。

微量成分については、次の仮定をおく。

- 6) 微量成分の存在は、水+1-ブタノール系の平衡関係ならびに蒸留に影響を及ぼさない。
- 7) 微量成分の平衡比は、1-ブタノール濃度の関数であるが、微量成分自身の濃度には無関係である。

なお、一般に微量成分の濃度がモル分率で 0.005 以下位になると、6)および 7)の仮定が成り立つことが知られている。³⁾

段効率については、次のように仮定する。

- 8) 1-ブタノールおよび微量成分 2-フルアルデヒドのマーフリー気相段効率に、それぞれ一定の値を与える。B塔とC塔において同じ値とする。

現時点では、各成分の段効率の値は、蒸留実験の結果が計算値と合うように決めねばならない。多種類の微量成分が含まれる場合は、その各々に適当な値を割り当てる。⁴⁾

計算を行う際の初期値としては、B塔とC塔の各段と缶の1-ブタノールの濃度に適当な値を割り当

てる。蒸留の初期には、デカンターに、水+1-ブタノール混合液が入っており、2液相に分離して上層と下層に分かれて等モルずつ存在しているものとする。微量成分濃度の初期値は、B塔、C塔およびデカンターとも零であるとする。

各部分における液の全濃度が、2液相を形成する濃度範囲に入ると、当然2液相に分離するが、B塔およびC塔の缶および各段上では激しく攪乱混合されており、2液層を形成せず、懸濁状態のまま移動しており、その濃度は全濃度として取り扱われる。

これに対して、デカンターでは、静置されて完全に2液層に分離し、上層からB塔に、下層からC塔に、それぞれの還流液として流出していくものとする。

3.2 計算式の誘導

3.2.1 マーフリーの気相段効率

第 n 段を去る気相の組成は、次式で表される。

$$y_{i,n} = EMV_i \times y_{i,n}^* + (1 - EMV_i) \times y_{i,n+1} \quad (1)$$

ここで、 $y_{i,n}^*$ は、第 n 段の液相組成 $x_{i,n}$ に平衡な気相組成を表す。

缶における段効率は、常に1であると仮定する。すなわち、

$$y_{i,wB} = y_{i,wE}^* \quad , \quad y_{i,wC} = y_{i,wC}^* \quad (2)$$

3.2.2 物質収支の式

デカンター、B塔、C塔および蒸留システム全体の物質収支をとり、下記の一連の計算式 (3)~(16) が得られた。

$$\frac{dx_{2A,m}}{dJ} = \frac{1}{(HB/HwB)} \left[\left(\frac{VB}{F} \right) y_{2B,1} + \left(\frac{VC}{F} \right) y_{2C,1} - \left(\frac{LD1}{F} \right) x_{2A,1} - \left(\frac{LD2}{F} \right) x_{2A,2} \right] \quad (3)$$

$$\frac{dx_{2B,n}}{dJ} = \frac{1}{(HB/HwB)} \left[\left(\frac{VB}{F} \right) (y_{2B,n+1} - y_{2B,n}) + \left(\frac{LB}{F} \right) (x_{2B,n-1} - x_{2B,n}) \right] \quad (4)$$

$n=1, \dots, (f-1)$; ただし $x_{2B,0} = x_{2A,1}$

$$\frac{dx_{2B,f}}{dJ} = \frac{1}{(HB/HwB)} \left[\left(\frac{VV}{F} \right) y_{2B,f+1} + \left(\frac{LB}{F} \right) x_{2B,f-1} + Z_{2B,f} - \left(\frac{VB}{F} \right) y_{2B,f} - \left(\frac{LL}{F} \right) x_{2B,f} \right] \quad (5)$$

$$\frac{dx_{2B,n}}{dJ} = \frac{1}{(HB/HwB)} \left[\left(\frac{VV}{F} \right) (y_{2B,n+1} - y_{2B,n}) + \left(\frac{LL}{F} \right) (x_{2B,n-1} - x_{2B,n}) \right] \quad (6)$$

$$n = (f+1), \dots, NB \quad ; \quad \text{ただし} \quad y_{2B,NB+1} = y_{2B,wB}$$

$$\frac{dx_{2B,wB}}{dJ} = \left(\frac{LL}{F} \right) (x_{2B,NB} - x_{2B,wB}) - \left(\frac{VV}{F} \right) (y_{2B,wB} - x_{2B,wB}) \quad (7)$$

$$\frac{dx_{2C,n}}{dJ} = \frac{1}{(HC/HwB)} \left[\left(\frac{VC}{F} \right) (y_{2C,n+1} - y_{2C,n}) + \left(\frac{LC}{F} \right) (x_{2C,n+1} - x_{2C,n}) \right] \quad (8)$$

$$n = 1, \dots, NC \quad ; \quad \text{ただし} \quad x_{2C,0} = x_{2A,2} \quad , \quad y_{2C,NC+1} = y_{2C,wC}$$

$$\frac{dx_{2C,wC}}{dJ} = \frac{1}{(HwC/HwB)} \left[\left(\frac{LC}{F} \right) (x_{2C,NC} - x_{2C,wC}) - \left(\frac{VC}{F} \right) (y_{2C,wC} - x_{2C,wC}) \right] \quad (9)$$

$$\frac{dX_{3A,m}}{dJ} = \frac{1}{(HA/HwB)} \left[\left(\frac{VB}{F} \right) Y_{3B,1} + \left(\frac{VC}{F} \right) Y_{3C,1} - \left(\frac{LD1}{F} \right) X_{3A,1} - \left(\frac{LD2}{F} \right) X_{3A,2} \right] \quad (10)$$

$$\frac{dX_{3B,n}}{dJ} = \frac{1}{(HB/HwB)} \left[\left(\frac{VB}{F} \right) (Y_{3B,n+1} - Y_{3B,n}) + \left(\frac{LB}{F} \right) (X_{3B,n-1} - X_{3B,n}) \right] \quad (11)$$

$$n = 1, \dots, (f-1) \quad ; \quad \text{ただし} \quad X_{3B,0} = X_{3A,1}$$

$$\frac{dX_{3B,f}}{dJ} = \frac{1}{(HB/HwB)} \left[\left(\frac{VV}{F} \right) Y_{3B,f+1} + \left(\frac{LB}{F} \right) X_{3B,f-1} + 1 - \left(\frac{VB}{F} \right) Y_{3B,f} - \left(\frac{LL}{F} \right) X_{3B,f} \right] \quad (12)$$

$$\frac{dX_{3B,n}}{dJ} = \frac{1}{(HB/HwB)} \left[\left(\frac{VV}{F} \right) (Y_{3B,n+1} - Y_{3B,n}) + \left(\frac{LL}{F} \right) (X_{3B,n-1} - X_{3B,n}) \right] \quad (13)$$

$$n = (f+1), \dots, NB \quad ; \quad \text{ただし} \quad Y_{3B,NB+1} = Y_{3B,wB}$$

$$\frac{dX_{3B,wB}}{dJ} = \left(\frac{LL}{F} \right) (X_{3B,NB} - X_{3B,wB}) - \left(\frac{VV}{F} \right) (Y_{3B,wB} - X_{3B,wB}) \quad (14)$$

$$\frac{dX_{3C,n}}{dJ} = \frac{1}{(HC/HwB)} \left[\left(\frac{VC}{F} \right) (Y_{3C,n+1} - Y_{3C,n}) + \left(\frac{LC}{F} \right) (X_{3C,n-1} - X_{3C,n}) \right] \quad (15)$$

$$n = 1, \dots, NC \quad ; \quad \text{ただし} \quad X_{3C,0} = X_{3A,2} \quad , \quad Y_{3C,NC+1} = Y_{3C,wC}$$

$$\frac{dX_{3C,wC}}{dJ} = \frac{1}{(HwC/HwB)} \left[\left(\frac{LC}{F} \right) (x_{3C,NC} - X_{3C,wC}) - \left(\frac{VC}{F} \right) (Y_{3C,wC} - x_{3C,wC}) \right] \quad (16)$$

$$\text{ここで、 } J \equiv F \times t / HwB \quad (17)$$

$F \times t$ は、それまでに塔に供給された供給液の全量である。したがって、 J は、B塔の缶液量の何倍の液が、この蒸留システムを通過したかを示す値である。

また、この蒸留システム全体に保持されている液量は、

$$HwB + HB \times NB + HA + HC \times NC + HwC \quad [\text{mol}]$$

である。各部分のホールドアップは、

$$(HA/HwB), (HB/HwB), (HC/HwB), (HwC/HwB)$$

の値で与えることにする。ここでは、 HwB をこの蒸留システムの大きさを表す代表的な値とし、他はこれに対する相対的な値としての数値を与える。

微量成分の濃度については、次のように変換している。

$$X_3 \equiv x_3 / z_{3f}, \quad Y_3 \equiv y_3 / z_{3f} \quad (18)$$

X_3 および Y_3 は、微量成分の濃度が、供給液中の濃度の何倍、あるいは何分の一になったかを示す値である。

3.3 計算方法

前節で求められた連立微分方程式を数値的に解けば、各所における1-ブタノールおよび微量成分2-フルアルデヒドの濃度を求めることができる。ここでは、市販のEQUATRAN-G（(株)オメガシミュレーション）を使用した。

本報で示した計算例では、次のような値を用いている。

3.3.1 供給液の濃度

1-ブタノールを水と混合し、常温（ここでは、303.2K とする）で静置すると、2液層に分離する。その濃度は次の値をとる。

$$\text{上層： } x_1 = 0.5162, \quad x_2 = 0.4838$$

$$\text{下層： } x_1 = 0.9847, \quad x_2 = 0.0153$$

ここでは、上層を分離し、この液を供給液として蒸留し、B塔およびC塔の塔底より、それぞれ1-ブ

タノールおよび水を得ることを考えている。したがって、供給液の濃度は、 $z_{2f} = 0.4838$ としている。

3.3.2 マーフリーの気相段効率

適当な値を与えておく。ここでは、 $EMV_2 = 0.7$ と $EMV_3 = 0.6$ として計算している。もし、実測値と比較する機会があれば、計算値が実測値と合うように、それぞれの段効率を加減する。

3.3.3 蒸留システムの構造および運転に関する値

各塔の段数、供給段、 S ($\equiv WC/F$) 値、 Q 値、 $R1$ ($\equiv LD1/WC$)、 $R2$ ($\equiv LD2/WC$) の値を与える。ここでは、 $NB = 9$ 、 $NC = 4$ 、 $f = 3$ 、 $S = 0.5162$ 、 $Q = 1.0$ 、 $R1 = 1.5$ 、 $R2 = 2.0$ としている。 S には、供給液中の水の割合を与えるのがよい。ここでは、 $x_1 = 0.5162$ だから、この値を与えている。

各所のホールドアップの値を与える。ここでは、次の値を与えている。

$$(HA/HwB) = 0.5, \quad (HB/HwB) = (HC/HwB) = 0.01, \\ (HwC/HwB) = 1$$

3.3.4 流量関係の式

各部の流量と F の比を、 S 、 Q 、 $R1$ 、 $R2$ で表すと次のようになり、これらの式によってそれぞれの値が求められる。

$$VB/F = S(R1+1); \quad LB/F = LD1/F = S \times R1; \\ VV/F = S(R1+1) - 1 + Q; \quad LL/F = S \times R1 + Q; \quad (19) \\ VC/F = S(R2-1); \quad LC/F = LD2/F = S \times R2$$

4. 計算結果と考察

前節に記載した例について計算した結果を、表-1 および表-2 に示した。表-1 を見ると、主成分1-ブタノールは、かなり早い時期にほぼ定常状態になっているが、微量成分2-フルアルデヒドの濃度は、 J の値が 20 近くになってようやく定常状態に近くなっていることが分かる。

また、本報に述べたような、2液相を形成する系

表-1 塔頂・塔底およびデカンターの濃度変化（計算値）

J	1-ブタノール x_2 (モル分率)				微量成分、2-フルアルデヒド x_3 (モル分率比)					
	B塔		C塔		B塔		デカンター		C塔	
	塔底 $\times 10^{-1}$	塔頂 $\times 10^{-1}$	塔頂 $\times 10^{-3}$	塔底 $\times 10^{-7}$	塔底 $\times 10^{-1}$	塔頂 $\times 10^{-1}$	上層 $\times 10^{-1}$	下層 $\times 10^{-2}$	塔頂 $\times 10^{-2}$	塔底 $\times 10^{-4}$
0	10	3.522	19.3	0	0	0	0	0	0	0
2	9.999	5.114	2.809	1.427	1.200	4.561	3.280	6.040	2.316	1.581
4	9.999	5.114	2.809	1.427	1.729	4.889	3.572	6.579	2.524	1.783
6	9.999	5.114	2.809	1.427	1.935	4.979	3.645	6.713	2.576	1.826
8	9.999	5.114	2.809	1.427	2.016	5.012	3.672	6.762	2.595	1.841
10	9.999	5.114	2.809	1.427	2.047	5.025	3.682	6.782	2.602	1.847
12	9.999	5.114	2.809	1.427	2.059	5.030	3.686	6.789	2.605	1.849
14	9.999	5.114	2.809	1.427	2.064	5.032	3.688	6.792	2.606	1.850
16	9.999	5.114	2.809	1.427	2.065	5.033	3.689	6.793	2.606	1.851
18	9.999	5.114	2.809	1.427	2.066	5.033	3.689	6.793	2.607	1.851
20	9.999	5.114	2.809	1.427	2.066	5.033	3.689	6.794	2.607	1.851

を取り扱う場合に問題になるのは、デカンター全体の濃度の変動によって、2液相の一つが消滅し、1液相になってしまうことである。実験室ではもちろん、実際の蒸留塔でも、上層と下層の境は常に変動しているだろうが手動や適当な制御装置で、1液相にならないように、そしてなるべく一定になるように、適宜に条件を変えながら運転しているのが実状であろうと考えている。表-2を見ると、両相の量はまだ変化しているが、少量の層が多くなり多量にある層が減少する方向に変化しており、一応安定していると言えよう。

次に、 $J=20$ の濃度を図示したのが 図-2 および 図-3 である。これらの図の横軸は、左側にB塔の缶があり、順に塔頂に上がっている。中央がデカンター、その右側がC塔の塔頂である。そして、順に塔底に向かっており、最後がC塔の缶である。縦軸は、濃度または濃度比を表している。

図-2を見ると、濃度 0.4838 (モル分率) の

表-2 デカンターにおける上下両層の液量の変化（計算値）

J	上層 HA1 HwB	下層 HA2 HwB
0	0.2501	0.2499
2	0.1937	0.3063
4	0.1941	0.3059
6	0.1945	0.3055
8	0.1949	0.3051
10	0.1953	0.3047
12	0.1957	0.3043
14	0.1962	0.3038
16	0.1966	0.3034
18	0.1970	0.3030
20	0.1974	0.3026

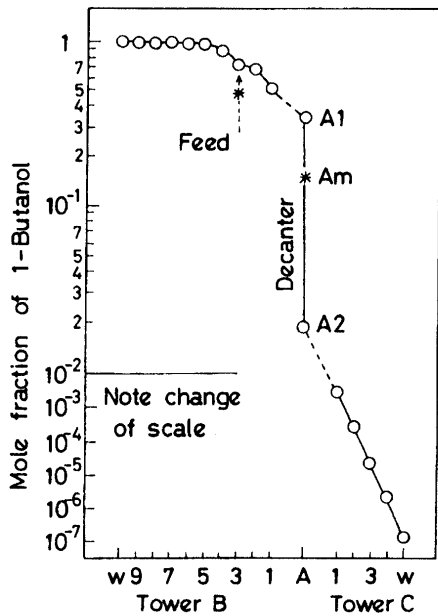


図-2 擬定常状態における、モデルの各部分の1-ブタノールの濃度（計算値）

1-ブタノール水溶液が、不均一共沸蒸留によって1-ブタノールと水に分離されていく状況がよく分かる。この分離に際して、デカンターでの2液相への分離が大きく寄与していることが示されている。

図-3には、供給液に含まれる微量成分2-フルアルデヒドの挙動が示されている。すなわち、供給液中の2-フルアルデヒドは、B塔の塔底から、供給液の約2倍の濃度で排出している。そして、C塔の塔底から排出された液中の濃度は、供給液の濃度の約5400分の1である。微量成分についても、デカンターにおける濃度の違いの大きさが、分離に大きく寄与していることが示されている。

5. 結言

不均一共沸蒸留を利用して、水と有機溶媒を分離する方法は、古くから知られているが、供給液中に含まれる微量不純物の挙動については、まだ報告

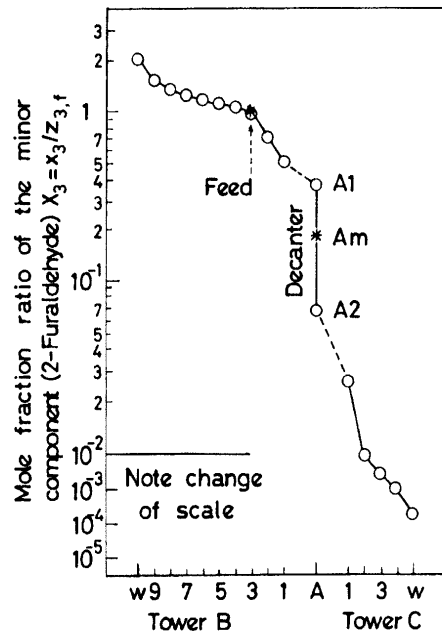


図-3 擬定常状態における、モデルの各部分の微量成分（2-フルアルデヒド）の濃度比（計算値）

されていない。

本研究では、著者らがすでに測定し報告している、水+1-ブタノール系における微量の2-フルアルデヒドの気液平衡比曲線を使って、水+1-ブタノール系の不均一共沸蒸留における、微量成分2-フルアルデヒドの挙動を、計算によって明らかにした。

ここで使用したような、2液相を形成する系の微量成分の気液平衡比曲線が測定または推算できれば、本報で例示したような計算方法によって、不均一共沸蒸留における微量成分の挙動が推算でき、有機溶媒の精製等に、大きく貢献できるものと思われる。

なお、本報で述べた微量成分の挙動の計算法を、計算方法としてより完全なものにするには、さらに一層の改善が必要であると考えている。今後の研究の進展を待ちたい。

使用記号

EMV = マーフリーの気相段効率 [-]

F	= 供給速度	[mol/s]	3	= 2-フルアルデヒド
f	= 供給段	[-]	A	= デカンター
HA	= デカンターのホールドアップ	[mol]	B	= B塔
$HA1$	= デカンターの上層の量	[mol]	C	= C塔
$HA2$	= デカンターの下層の量	[mol]	f	= 供給段
HB	= B塔の各段のホールドアップ	[mol]	i	= 成分 2 または 3
HC	= C塔の各段のホールドアップ	[mol]	m	= デカンターの平均組成
HwB	= B塔の缶でのホールドアップ	[mol]	NB	= B塔における段番号
HwC	= C塔の缶でのホールドアップ	[mol]	NC	= C塔における段番号
J	= (17)式で定義される量	[-]	n	= 第 n 段
K	= 気液平衡比	[-]	wB	= B塔の塔底
LB	= B塔濃縮部の液速度	[mol/s]	wC	= C塔の塔底
LC	= C塔の液速度	[mol/s]		
$LD1$	= B塔への還流液速度	[mol/s]		
$LD2$	= C塔への還流液速度	[mol/s]		
LL	= B塔回収部の液速度	[mol/s]		
NB	= B塔の段数	[-]		
NC	= C塔の段数	[-]		
Q	= q 値	[-]		
$R1$	= $LD1 WC$ で定義される量	[-]		
$R2$	= $LD2 WC$ で定義される量	[-]		
S	= $WC F$ で定義される量	[-]		
t	= 時間	[s]		
VB	= B塔濃縮部の蒸気速度	[mol/s]		
VC	= C塔の蒸気速度	[mol/s]		
VV	= B塔回収部の蒸気速度	[mol/s]		
WB	= B塔塔底液の抜き出し速度	[mol/s]		
WC	= C塔塔底液の抜き出し速度	[mol/s]		
X	= (18)式で定義される量	[-]		
x	= 液相の組成 (モル分率)	[-]		
Y	= (18)式で定義される量	[-]		
y	= 蒸気相の組成 (モル分率)	[-]		
z	= 供給液の組成 (モル分率)	[-]		

< 下付き添字 >

- 1 = 水
2 = 1-ブタノール

引用文献

- 1) 碇 醇、幡手泰雄、愛甲涼子、化学工学論文集、**23**(6) 993-997(1997)
- 2) Ellis, S. R. M. and R. D. Garbett; A New Equilibrium Still for the Study of Partially Miscible Systems, Ind. Eng. Chem., **52**, 385-388 (1960)
- 3) 碇 醇、化学工学、**42**(11), 589-592 (1978)
- 4) 碇 醇、分離技術、**17**(2), 118-132 (1987)