

メタノール-水系の多段連続精留における微量フルフラールの挙動

大角義浩* 愛甲涼子* 後藤孝文 原口俊秀** 幡手泰雄*

Behavior of Minor Amount of Furfural in Continuous Rectification of Methanol-Water System

Yoshihiro OHZUNO, Ryoko AIKO, Takafumi GOTOH, Toshihide HARAGUCHI and Yasuo HATATE

Behavior of minor component in continuous rectification was continuous distillation of methanol-water system containing furfural as minor component. In the continuous rectification a distillation column of size 21cm and height 6 meter was used. A successive calculation method was employed at various levels 0.5, 0.6, 0.8 and 0.9 of Murphree state efficiency for the description behavior of the minor component.

As a result, the calculated values were confirmed to show the comparatively good agreement with observed. It is evident for this fact that.

Keywords : Furfural, Continuous Rectification, Methanol, Minor Component

緒言

最近、本格焼酎（乙類焼酎）がさらに見直され、焼酎の第二次ブームが到来しているといわれている。本格焼酎製造上の重要な特徴は回分法である。すなわち、蒸留工程において、原料（焼酎もろみ）を蒸留釜に仕込み、次に加熱（または蒸気吹き込み）することによって蒸気を発生させて蒸留を開始し、出てきた蒸気を冷却して、焼酎原料とするものである。その後、蒸留残渣を排出し、釜を洗浄し、次の蒸留を行うという工程を採用している。この方法では、香味

成分が留出しやすく、本格焼酎独特の香味を形成することができる。しかしながら、上述のように製造工程において大変手間と時間を要する方法でもあるといえる。化学工学的に言えば、回分式蒸留を連続化して効率を上げる（コストを下げる）ことは必然である。実際には、これは甲類焼酎として市場において実現されている。甲類焼酎は単なるエチルアルコールであり、たとえ甲類という名称を冠してはいるがそれでも（甲類）焼酎と言う呼び名が適当であるかどうか疑問を持つ人が多い。本研究は、将来的には香り成分を擁する本格焼酎の特徴を持つ焼酎を連続的に製造する研究の一環として試みられた研究である。すなわち、共沸組成を持つエタノール-水系の代わりに、Fig.1 に示すように気

2003年8月31日受理

* 応用化学工学科

** 北九州工業高等専門学校

液平衡関係が比較的単純なメタノール-水系を採用し、直径 21cm、塔長 6m の多段型精留塔を用いて連続精留におけるメタノール-水系における微量成分フルフラールの挙動を検討した。参考のために、Fig.2 にメタノール-水系における微量成分フルフラールの気液平衡比を示した。本装置は、Fig.3 に示すように塔内各部における微量成分濃度を測定することができる。したがって、種々の実験条件下での塔内の微量成分濃度分布の実測値を得ることが出来、留出液と缶出液での濃度しか得られなかった従来法に比較して格段に詳細な微量成分が得られることになる。実験的に得られる微量成分の挙動を計算で定量的に明らかにすることが出来れば、本研究の本来の目的である香味成分含有量をコントロールされた焼酎を連続蒸留で製造できる可能性がある。

1. 実験

1.1 実験装置

本実験で使用した連続式精留装置の概略図を Fig.3 に示す。精留塔本体は、Fig.4 に示すよ

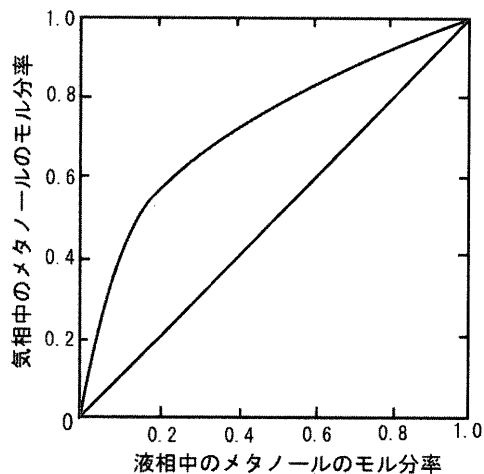


Fig.1 水-メタノール系の気液平衡関係

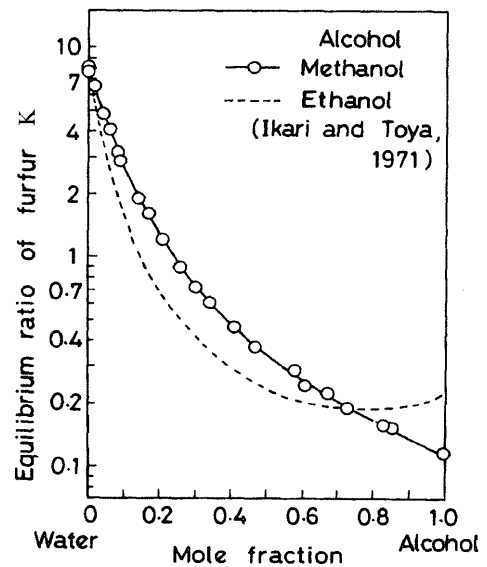


Fig.2 メタノール-水系における微量成分フルフラールの気液平衡比¹⁾
(点線はメタノール-水系を表す)

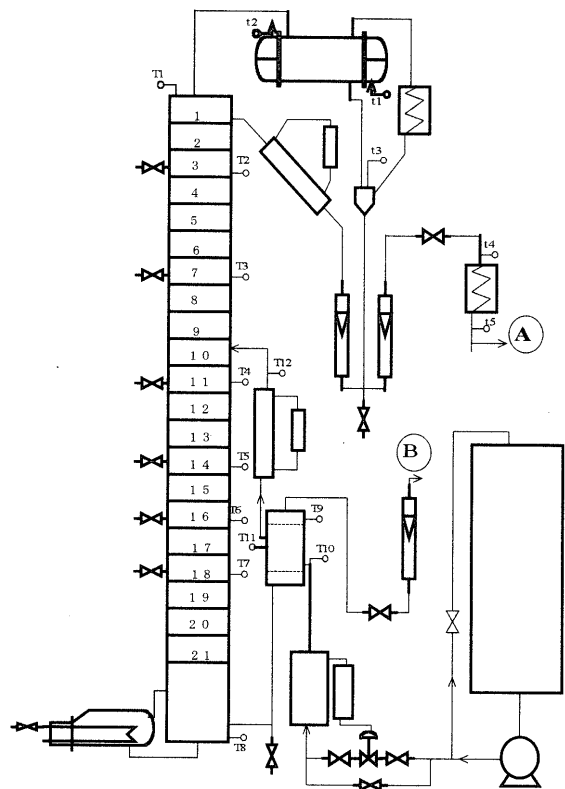


Fig.3 連続式精留装置

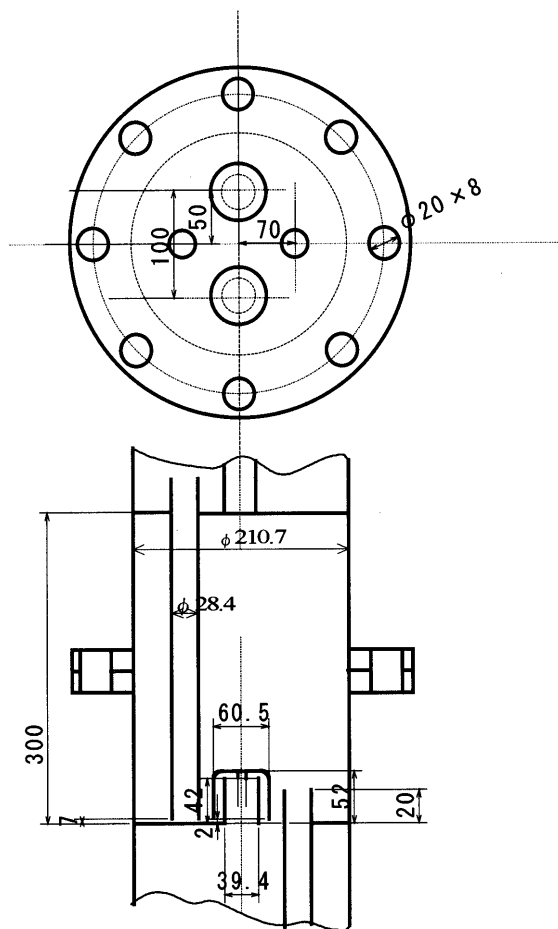


Fig.4 泡鍾塔詳細図

うな内径 216mm のバブルキャップトレイで総段数 21 段である。原料はポンプにより塔頂から 10 段目に供給される。すなわち、精留塔は濃縮部 9 段、回収部 12 段より成っている。リボイラーは、スチームによって加熱される。塔の各部に熱電対が挿入されており、操作盤上に塔内各部の温度が記録される。

1.2 実験方法

まず、あらかじめ、定常状態に達したときに予想されるスチル濃度を計算し、それとほぼ同じ濃度の液をリボイラーに張り込む。次に、リボイラーにスチームを通じ、加熱を開始する。はじめ、全還流で操作するが、その場合、リボ

イラーの液面が幾分下がるのでその分の原料を供給段より供給する。塔内各部の温度がほぼ定常に達した後、所定の速度で原料の供給を開始し、同時に留出速度を設定する。また、缶出速度をリボイラーの液面が一定になるように制御する。この状態で塔内各部の温度が再び定常になった後、一定時間間隔で留出液および缶出液を A、B 部より採取し、それぞれメタノール濃度およびフルフラール濃度を定量する。留出液および缶出液中の各濃度が一定になるまでこの操作を続ける。定常状態が達成された後、精留塔内部 (3, 7, 11, 14, 16, 18 段) 段上液をサンプリングし、メタノール濃度及びフルフラール濃度をそれぞれ密度法及び分光光度法により定量した。

実験条件を Table.1 に示す。Table.1 に示すとおり、供給速度 F を 10~20 mol/min、メタノール供給濃度 (モル分率) x_{FM} を約 40mol%、フルフラール供給液濃度 (モル分率) x_{FF} を 0.007mol%、還流比を 0.5~0.7 の範囲で、また、大体において留出液速度 D と缶出液速度 W との比を約 0.5 とし、実験を行った。

Table.1 実験条件

Run No.	供給速度 F [mol/min]	供給液濃度		還流比 R [-]	缶出速度 W [mol/min]	留出速度 D [mol/min]	蒸気速度 V [mol/min]
		x_{FM} [mol%]	x_{FF} [mol%]				
2	11.2	42.9	7.28	7.13	6.81	4.39	35.7
3	19.6	40.8	7.11	1.18	12.9	6.70	14.6
4	19.5	39.8	7.54	0.567	13.0	6.51	10.2
5	20.9	39.7	7.60	2.09	14.3	6.63	20.5

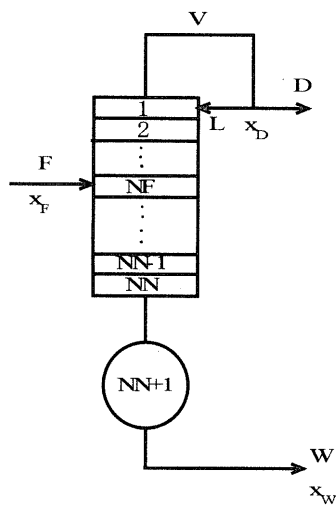


Fig.5 連続蒸留塔のフローモデル

2. 逐次段計算法による連続蒸留の計算法

逐次段計算法による連続蒸留の計算法を以下に示す。Fig.5 に連続蒸留塔のフローモデルの概略図を示す。以下使用する記号については、本図を参照されたい。

2.1 式の誘導

2.1.1 物質収支

i) 濃縮部(等モル流れ)

$$y_{i+1} = \frac{R}{R+1}x_i + \frac{1}{R+1}x_D \quad (1)$$

$$R = L/D \quad (i=1, NF-1)$$

ii) 回収部(供給液は沸点液)

$$y_{i+1} = \frac{L'}{V}x_i - \frac{W}{V}x_w = \frac{F+L}{R+1}x_i - \frac{F-D}{R+1}x_w$$

ここで、 $D/F = S$ とおくと、

$$y_{i+1} = \frac{1+SR}{S(R+1)}x_i - \frac{1-S}{S(R+1)}x_w \quad (2)$$

$$(i = NF \sim NN)$$

2.1.2 マーフリーの段効率及び気液平衡関係

$$E_{MV} = \frac{y_i - y_{i+1}}{y_i^* - y_{i+1}} \quad y_i^* = K_i x_i$$

ゆえに、

$$y_{i+1} = \frac{1}{1-E_{MV}}y_i - \frac{K_i E_{MV}}{1-E_{MV}}x_i \quad (3)$$

また、

$$x_i = \frac{1}{K_i \cdot E_{MV}}y_i - \frac{1-E_{MV}}{K_i \cdot E_{MV}}y_{i+1} \quad (4)$$

2.1.3 計算式

$$\frac{R}{R+1} = a, \quad \frac{1}{R+1} = b, \quad \frac{E_{MV}}{1-E_{MV}} = c,$$

$$\frac{1}{1-E_{MV}} = d, \quad \frac{SR+1}{S(R+1)} = e, \quad \frac{1-s}{S(R+1)} = f$$

と簡略化する。

i) 濃縮部

(1)式より

$$y_{i+1} = a \cdot x_i + b \cdot x_D \quad (5)$$

(3)式より

$$y_{i+1} = -c \cdot K_i \cdot y_i + d \cdot y_i \quad (6)$$

(5)× cK_i + (6)× a より、

$$(c \cdot K_i + a)y_{i+1} = b c K_i \cdot x_D + a d y_i$$

ここで、 $x_D = y_i$ であるから

$$y_{i+1} = \frac{ad}{c \cdot K_i + a}y_i + \frac{bc}{c \cdot K_i + a}K_i \cdot x_D \quad (7)$$

$$(i=1, NF-1)$$

ii) 回収部

(2)式より

$$y_{i+1} = e x_i - f x_w \quad (8)$$

(8)× cK_i + (6)× e より、

$$(cK_i + e)y_{i+1} = d \cdot e y_i - c \cdot f \cdot K_i \cdot x_w$$

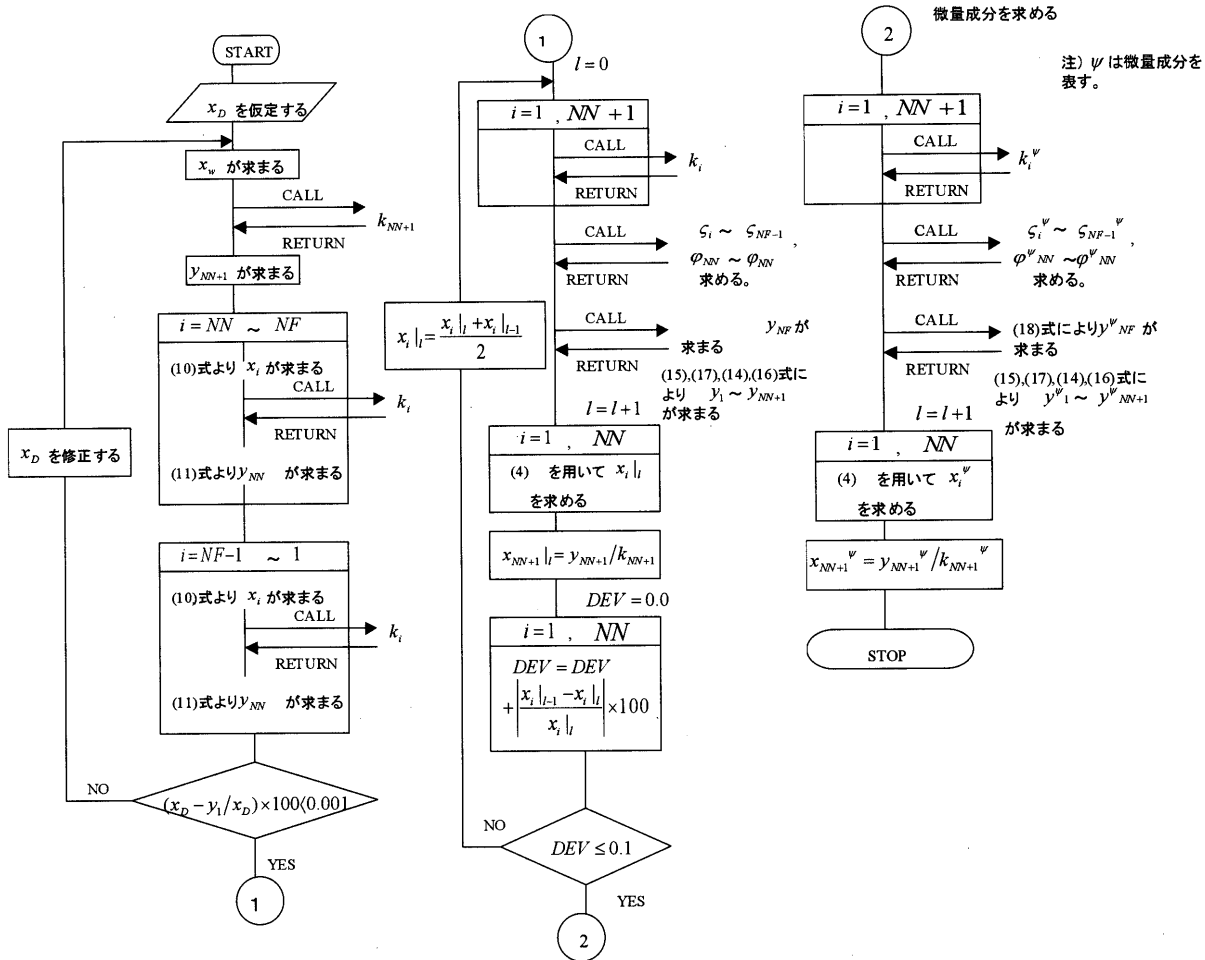


Fig. 6 計算のフローチャート

$$y_i = \frac{c \cdot K_i + e}{de} y_{i+1} + \frac{c \cdot f}{de} K_i \cdot x_w \quad (9)$$

2.2 計算法

Fig.6 に計算のフローチャートを示す。これに基づいて以下説明する。

1) x_D を仮定する (メタノールについて) と、全物質収支より

$$F x_F = D \cdot x_D + W \cdot x_w$$

ゆえに、

$$x_w = (F \cdot x_F - D \cdot x_D) / W$$

2) スチルを理想段と仮定すると、

$$y_{NN+1} = y_{NN+1}^* = x_{NN+1} \cdot K_{NN+1} = x_w \cdot K_{NN+1}$$

3) 回収部の物質収支式 ((2)式) を変形して、

$$x_i = \frac{S(R+1)}{1+SR} y_{i+1} + \frac{1-S}{1+SR} x_w \quad (10)$$

また、(3)式を変形して、

$$\begin{aligned} (1 - E_{MV}) y_{i+1} &= y_i - E_{MV} \cdot K_i \cdot x_i \\ y_i &= (1 - E_{MV}) y_{i+1} + E_{MV} \cdot K_i \cdot x_i \end{aligned} \quad (11)$$

$i = NN$ の時、(10)式より、

$$x_{NN} = \frac{S(R+1)}{1+SR} y_{NN+1} + \frac{1-S}{1+SR} x_w$$

となり、 x_{NN} が求まる。また(11)式より、

$$y_{NN} = (1 - E_{MV}) y_{NN+1} + E_{MV} \cdot K_{NN} \cdot x_{NN}$$

上式より、 y_{NN} が得られる。

以降、 $i = NN - 1 \sim NF$ について(10)式、(11)式を用い、同様の計算を行うことによって x_{NF} 、 y_{NF} まで求める。

4) 濃縮部の物質収支 ((1) 式) を変形して、

$$x_i = \frac{R+1}{R} y_{i+1} - \frac{1}{R} x_D \quad (12)$$

$i = NF - 1$ のとき、(1)'式から

$$x_{NF-1} = \frac{R+1}{R} y_{NF} - \frac{1}{R} x_D$$

3) で y_{NF} が求められているので x_{NF-1} が求まる。次に、(11)式から

$$y_{NF-1} = (1 - E_{MV}) y_{NF} + E_{MV} \cdot K_{NF-1} \cdot x_{NF-1}$$

となり、 y_{NF-1} が計算できる。

以降、 $i = NF - 2 \sim 1$ について(12)式、(11)式を用い同様の計算を行うことにより x_1 、 y_1 まで求まる。ここで得られた y_1 を $x_D |_{calc}$ とおくと、1) で仮定した x_D が妥当であれば $x_D = x_D |_{calc}$ となるはずである。

$x_D - x_D |_{calc} < \varepsilon$ を満足したときを初期値として次に述べる解法により $y_1 \sim y_{NN+1}$ 、 $x_1 \sim x_{NN+1}$ を求める。

2.3 解法

(1)式の簡略化

i)濃縮部

(7)式において $x_D = y_1$ であるから

$$y_{i+1} = \frac{ad}{c \cdot K_i + a} y_i + \frac{bck_i}{c \cdot K_i + a} y_1 \quad (13)$$

$i = 1$ のとき、

$$y_2 = \frac{ad}{c \cdot K_1 + a} y_1 + \frac{bck_1}{c \cdot K_1 + a} y_1$$

$$= \left(\frac{ad + bck_1}{c \cdot K_1 + a} \right) y_1$$

$$= \zeta_1 \cdot y$$

$i = 2$ のとき、

$$y_3 = \frac{ad}{c \cdot K_2 + a} y_2 + \frac{bck_2}{c \cdot K_2 + a} y_1$$

$$= \left(\frac{ad}{c \cdot K_2 + a} \zeta_1 + \frac{bck_2}{c \cdot K_2 + a} \right) y_1$$

$$= \zeta_2 \cdot y$$

$i = 3$ のとき、

$$y_4 = \frac{ad}{c \cdot K_3 + a} y_3 + \frac{bck_3}{c \cdot K_3 + a} y_1$$

$$= \left(\frac{ad}{c \cdot K_3 + a} \zeta_2 + \frac{bck_3}{c \cdot K_3 + a} \right) y_1$$

$$= \zeta_3 \cdot y_1$$

$i = i$ のとき、

$$y_{i+1} = \frac{ad}{c \cdot K_i + a} y_i + \frac{bck_i}{c \cdot K_i + a} y_1$$

$$= \left(\frac{ad}{c \cdot K_i + a} \zeta_i + \frac{b \cdot c \cdot K_i}{c \cdot K_i \cdot a} \right) y_i$$

$$= \zeta_i \cdot y_1$$

(14)

従って、 $i = NF - 1$ のとき

$$y_{NF} = \zeta_{NF-1} \cdot y_1$$

(15)

ii)回収部

(9)式において $x_w = y_w / K_w = y_{NN+1}^* / K_{NN+1}$ であるから

$$y_i = \frac{c \cdot K_i + e}{de} y_{i+1} + \frac{c \cdot f \cdot K_i}{de K_{m+1}} y_{m+1}$$

$i = NN$ のとき

$$y_{NN} = \frac{c \cdot K_{NN} + e}{de} y_{NN+1} + \frac{c \cdot f \cdot K_{NN}}{d \cdot e \cdot K_{NN+1}} y_{NN+1}$$

$$= \left(\frac{c \cdot K_{NN} + e}{de} + \frac{c \cdot f \cdot K_{NN}}{d \cdot e \cdot K_{NN+1}} \right) y_{NN+1}$$

$$= \varphi_{NN} \cdot y_{NN+1}$$

$i = NN - 1$ のとき

$$y_{NN-1} = \frac{c \cdot K_{NN-1} + e}{de} y_{NN} + \frac{c \cdot f \cdot K_{NN-1}}{d \cdot e \cdot K_{NN+1}} y_{NN+1}$$

$$= \left(\frac{c \cdot K_{NN-1} + e}{de} \varphi_{NN} + \frac{c \cdot f \cdot K_{NN-1}}{d \cdot e \cdot K_{NN+1}} \right) y_{NN+1}$$

$$= \varphi_{NN-1} \cdot y_{NN+1}$$

$i = i$ のとき

$$y_i = \frac{c \cdot K_i + e}{de} y_{i+1} + \frac{c \cdot f \cdot K_i}{d \cdot e \cdot K_{NN+1}} y_{NN+1}$$

$$= \left(\frac{c \cdot K_i + e}{de} \varphi_{i+1} + \frac{c \cdot f \cdot K_i}{d \cdot e \cdot K_{NN+1}} \right) y_{NN+1}$$

$$= \varphi_i \cdot y_{NN+1}$$

(16)

したがって $i = NF$ のとき

$$y_{NF} = \varphi_{NF} \cdot y_{NN+1} \quad (17)$$

また、 $y_{NF+1} = \varphi_{NF+1} \cdot y_{NN+1}$ であるから

$$\varphi_{NF+1} = 1.0$$

iii) 全物質収支

全物質収支より

$$F x_F = D \cdot x_D + W x_W$$

$$F x_F = D \cdot x_D + W \cdot y_{NN+1} / K_{NN+1}$$

∴

$$x_F = S y_1 + (1 - S) \cdot y_{NN+1} / K_{NN+1}$$

ここで、 y_1 、 y_{NN+1} に(15)、(17)式に代入して

$$x_F = S \cdot \frac{y_{NF}}{\zeta_{NF-1}} + \frac{1 - S}{K_{NN+1}} \cdot \frac{y_{NF}}{\varphi_{NF}}$$

ゆえに

$$y_{NF} = \frac{x_F}{\frac{S}{\zeta_{NF-1}} + \frac{(1-S)}{K_{NN+1} \cdot \varphi_{NF}}} \quad (18)$$

3. 実験結果

Table.2 定常状態における留出液濃度と缶出液濃度

Run No.	留出液濃度		缶出液濃度	
	x_{DM} [-]	x_{DF} [-]	x_{WM} [-]	x_{WF} [-]
Run2	0.995	検出されず	0.0839	1.04×10^{-4}
Run3	0.986	検出されず	0.0961	1.18×10^{-4}
Run4	0.918	2.89×10^{-6}	0.1420	1.21×10^{-4}
Run5	0.993	検出されず	0.1080	1.22×10^{-4}

Table.2 に各実験で得られた留出液、缶出液におけるメタノールおよびフルフラール濃度を示した。還流比が1より大きい場合には、留出液中にフルフラールが認められないことがわかる。これは、本実験で使用した精留塔は段数が21段あり、しかも Fig.2 に示したメタノール-水系中の微量フルフラールの気液平衡関係から予想されたことである。すなわち、通常の還流比で21段での精留を行えば、大部分の段上のメタノール濃度が極めて高い領域での蒸留操作となるため、フルフラール気液平衡比 (=蒸気中のフルフラール濃度/溶液中のフルフラール濃度) が1よりかなり小さくなるために留出側にフルフラールがほとんど含まれなくなったと考えられる。分光光度計によるフルフラール濃度の検出限界 (0.01ppm) 以下になった事を示している。通常、焼酎もろみに含まれる微量成分の気液平衡関係は、Fig.2 に示すメタノール-水系の微量フルフラールの気液平衡関係と同

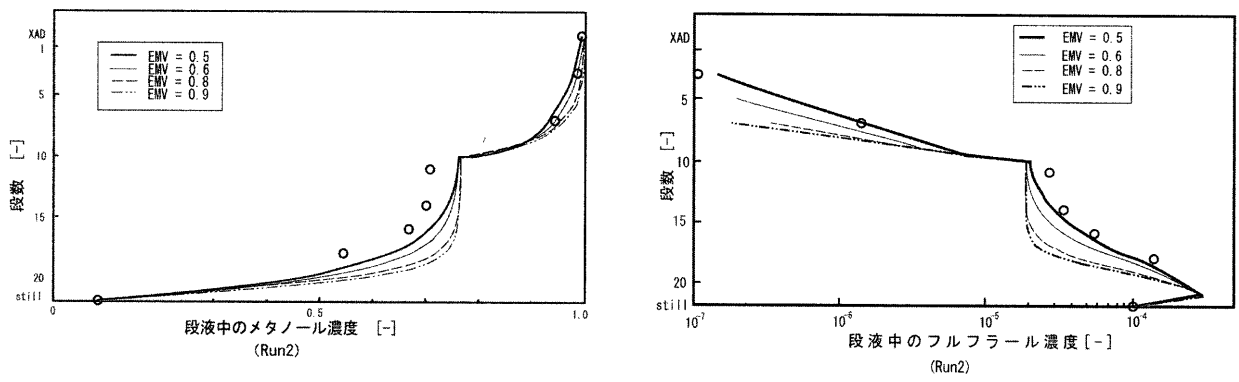


Fig. 7 メタノールおよびフルフラールの塔内濃度 (Run2)

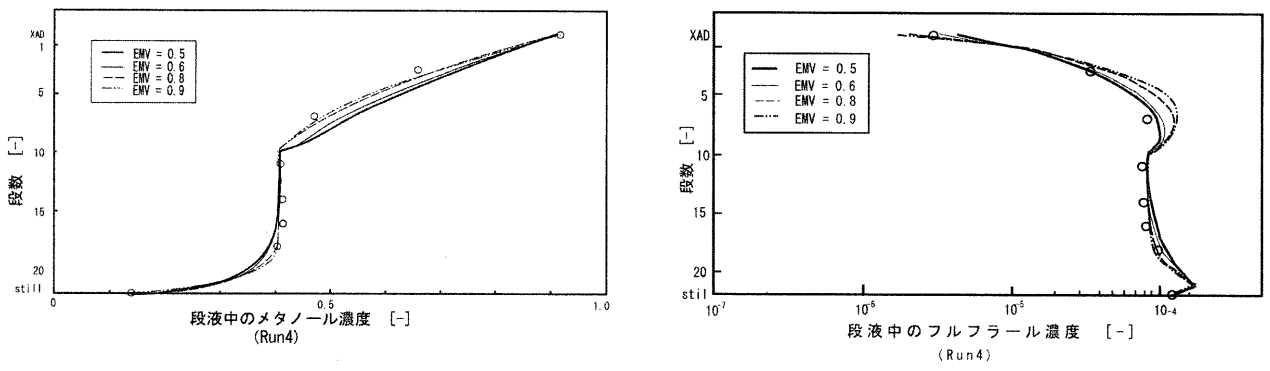


Fig. 8 メタノールおよびフルフラールの塔内濃度 (Run4)

様に、アルコール濃度の増大に伴って平衡比が小さくなっていく傾向があり、甲類焼酎（連続操作による焼酎）では微量成分がほとんど含まれないことが理解される。ところが、還流比を下げた0.5にした場合には、Table.2に示すように留出側にフルフラールが検出された。

代表的な実験についてメタノール及びフルフラールの塔内濃度を Fig.7(Run2)および Fig.8(Run4)として示した。

上述の実験値をいわゆる微量成分挙動を仮定することで予測できるかどうか以下検討した。

図中の実線は、前述の計算法に従って、各マーフリー段効率の場合の計算値を示している。図からわかる通り、実測と計算値とは比較的良好な一致が見られ、計算によって微量成分の挙動が予測できることがわかった。

好な一致が見られ、計算によって微量成分の挙動が予測できることがわかった。

結言

メタノール-水系における微量成分フルフラールの挙動を調べるために、多段型連続精留塔を用いて実験を行い、計算値と実験値と比較して以下の知見を得た。

- 1) 逐次段計算法によりマーフリー段効率を変化させて、各段塔に存在するエタノールおよびフルフラール濃度を計算した結果は、実測した濃度曲線の傾向と一致しており、計算による各段のメタノールおよびフルフラール濃度予測は可能である。

- 2) フルフラールの各段の濃度を実測した結果、フルフラールは、計算値同様、精留塔7段目以下の下部に多く存在していた。これは、Fig.2のメタノール-水系のフルフラールの気液平衡比が示すように、メタノール20mol%以下では、フルフラールの気液平衡比が1より大きいことによるためと考えられる。

参考文献

- 1) Ikari, A. and S.Toya; "Simple Distillation of Aqueous Solution of Ethanol containing a Minute amount of Furfural," *Kagaku Kougaku*, **35**, pp.1131-1135 (1971)
- 2) Nakano, K., M. Shimoda, Y. Uemura, and Y. Hatate; "Removal of Minute of Furfural in Ethanol Aqueous Solution by Use Batch-Rectification" *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **23**, pp.324-326 (1997)
- 3) Ikari, A., Y. Hatate, and Y. Uemura, "Vapor-Liquid Equilibria of a Minute amount of Furfural in Water-Methanol-Ethanol System" *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **23**, pp.114-120 (1997)