

Advanced Separation Operations 分離操作特論

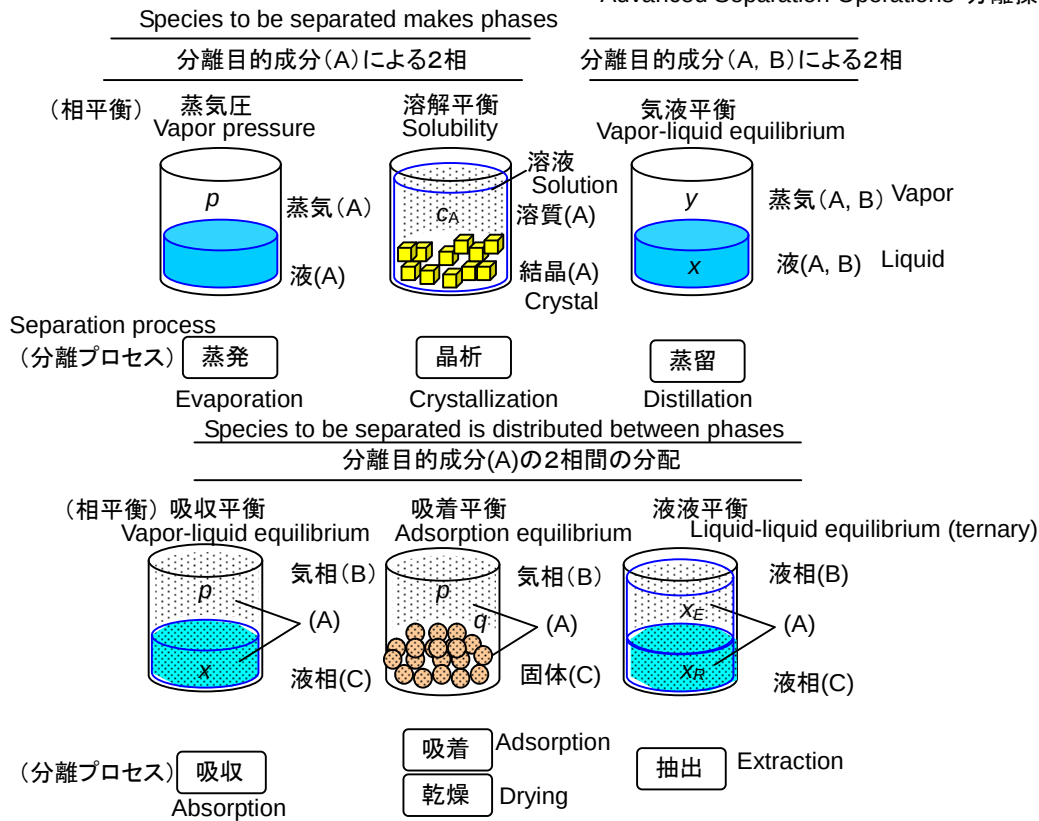
Monday 10:45-12:15	Class room 講義室: S6-S637 or S4-3F D computer room
Lecturer: Prof. ITO Akira S1 421	aito@chemeng.titech.ac.jp Ext. 2151 担当: 伊東 章 (化学工学専攻)
Text: Materials distributed on the lecture	教科書: 随時配布資料による
Reference: Henry, Seader, Roper: Separation Process Principles, 3 rd Ed., Wiley (2011)	
Evaluation: Reports at each lecture only	成績評価: 毎回の演習レポートによる 最終試験はありません
Schedule 講義予定:	
■10/9(Tue)	1. Introduction, Distillation(1), Vapor-liquid equilibrium 蒸留(1) 気液平衡, 単蒸留
10/15	2. Distillation(2), Binary distillation tower 蒸留(2) 2成分系蒸留塔
10/22	3. Absorption(1) 吸収
10/29	4. Absorption(2) 吸収
11/5	5. Extraction 抽出
11/12	6. Adsorption 吸着
11/19	7. Chromatography クロマト
11/26	8. Crystallization& Evaporation 晶析・蒸発
12/3	9. Humidity conditioning 調湿
12/10	10. Drying 乾燥
12/17	11. Membrane separation (1) 膜分離(1)
1/7	12. Membrane separation (2) 膜分離(2)
1/17(Thu)	13. Membrane separation (3) 膜分離(3)
1/21	14. Heat transfer 伝熱
1/28	15. Process control 非定常プロセスと制御

Excel sheet template file folders, "aso_*_*" are:
 1. [Explorer]
 2. "¥¥nest2.g.gsic.titech.ac.jp¥home0"
 3. "usr2/ito-a-ac/"

Separation operation means the unit operation using mass transfer. It includes the typical unit operations, distillation, absorption, extraction, and the special or new separation processes, membrane separation and adsorption. The lectures will show the basic models and related equilibrium relations on over 13 unit operations. Each lecture is constructed with the basic idea and the model calculation for a separation process. In the model calculations, Excel sheet will be used.

Introduction to separation operations

There are many separation operations. The reason why these separation operations are different in process and equipment is in the difference of phase equilibrium on which it is based. For example, distillation is based on the vapor-liquid equilibrium. Extraction is based on the liquid-liquid equilibrium. The figure shows various type of phase equilibrium and the connected unit operation with it.



2. Distillation 蒸留

2.1 Binary vapor-liquid equilibrium 2成分系気液平衡計算

2成分系混合液で低沸点成分のモル分率を x とする。この溶液の組成 x 、大気圧 π における沸点 t を求める問題は、温度 t に関する非線形方程式：

$$\pi = \gamma_1 P_1^* x + \gamma_2 P_2^* (1-x) \quad (2.1)$$

$$\gamma_1 = 10^{A_{12} / (1 + x A_{12} / ((1-x) A_{21}))^2}, \quad \gamma_2 = 10^{A_{21} / (1 + (1-x) A_{21} / (x A_{12}))^2} \quad (2.2), (2.3)$$

$$P_1^* = e^{\left(A_1 - \frac{B_1}{t + C_1} \right)}, \quad P_2^* = e^{\left(A_2 - \frac{B_2}{t + C_2} \right)} \quad (2.4), (2.5)$$

を解く問題となる。ここで、activity coefficient 活量係数 γ は van Laar 式、各成分の vapor pressure 純成分蒸気圧 P^* は Antoine 式であらわした。(添字は 1 が低沸点成分、2 が高沸点成分。) 式(2.1)の右辺の各項が蒸気相の分圧であり、これらより蒸気相の低沸点成分組成が $y = \gamma_1 P_1^* x / \{ \gamma_1 P_1^* x + \gamma_2 P_2^* (1-x) \}$ で求められる。このような未知数がひとつの非線形方程式は Excel の **ゴールシーク** 機能で解かれる。

蒸留プロセスの設計にあたっては任意の組成で気液平衡が計算できなくてはならない。この気液平衡推算のためには活量係数を定式化する必要がある。そのために熱力学的考察をもとに多くの活量係数式が提案されている。いくつかは後節で述べるが、ここでは次式の van Laar 式を挙げる。この式で 2 成分系毎の 2 つのパラメータ A_{12}, A_{21} により活量係数が推算できる。

$$\log \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\{1 + (A_{12} / A_{21})(x_1 / x_2)\}^2}, \quad \log \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\{1 + (A_{21} / A_{12})(x_2 / x_1)\}^2} \quad (1.1)$$

【例題 1.1】活量係数式のパラメータ推定 <dist19.xls>(exercise on <dist9_temp.xls>)

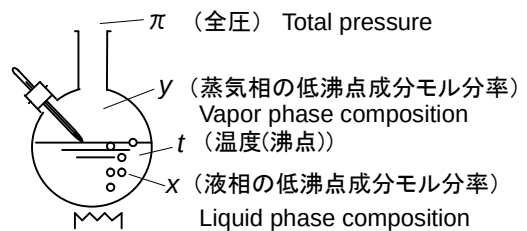


図 2.1 2 成分系気液平衡
Binary vapor-liquid equilibrium

エタノール／水系について、気液平衡データ(x, y, Tb)から求めた活量係数 γ_1, γ_2 から、この系の van Laar 定数 A_{12}, A_{21} を求めよ。

(解) 例題 1.6 の<dist12.xls>シートに、セル I1, I2 を仮のパラメータとして、I, J 列にそれと x から γ を求める。(図 1.21) データから求められた活量係数 γ_1, γ_2 ($\gamma_i = \frac{\pi y_i}{p_i^* x_i}$) と van Laar 式との残差を K, L 列に作り、M16 にその残差 2 乗和を計算する。ソルバーにより M16 を最小化する I1:I2 を求めることで van Laar 定数が得られる。これによる活量係数推算値とデータとの比較を図 1.19 に示す。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1				Antoine定数	A12	0.7183								
2				水	A21	0.4123								
3		A												
4		B												
5														
6														
7	x	y	FF	γ_1	γ_2	γ_1 calc	γ_2 calc	残差	残差					
8														
9	0													
10	0.019			4.69	0.99	4.70	1.00	-0.01	-0.01					
11	0.0966			3.27	1.02	3.24	1.02	0.03	0.00					
12	0.2608			1.83	1.16	1.89	1.15	-0.06	0.02					
13	0.5079			1.22	1.50	1.24	1.48	-0.02	0.02					
14	0.7472			1.04	1.97	1.04	1.95	0.00	0.02					
15	0.8943			1.01	2.30	1.01	2.30	0.00	0.00					
16	1													
17														
18														

図 1.1 van Laar 式のパラメータ推定<dist19.xls>

【例題 2.3】 気液平衡データの相関(Wilson パラメータ) <dist3.xls>

Estimate Wilson parameters from equilibrium data for ethanol/water system. 図 2.4 中 A,B,C 列で示すエタノール－水系の気液平衡データ(101 kPa)⁷⁾から活量係数に関する Wilson パラメータを求めよ。

非線形の最小 2 乗法の問題である。x, y, t のデータより活量係数を F, G 列に求める。Wilson 式：

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x + \Lambda_{12}(1-x)) + (1-x)\left(\frac{\Lambda_{12}}{x + \Lambda_{12}(1-x)} - \frac{\Lambda_{21}}{(1-x) + \Lambda_{21}x}\right) \quad (2.6)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln((1-x) + \Lambda_{21}x) - x\left(\frac{\Lambda_{12}}{x + \Lambda_{12}(1-x)} - \frac{\Lambda_{21}}{(1-x) + \Lambda_{21}x}\right) \quad (2.7)$$

のパラメータ $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$ の仮の値を H1:H2 に書く。H,I 列に式(2.6), (2.7)による γ の計算値を求める。J, K 列に各々のデータ値との残差を作り、L20 でその残差 2 乗和の合計値を設定する。ソルバーで目的セル L21, 目標値は最小値、変化させるセルに H1:H2 として実行する。図中 H1:H2 の Wilson 係数により活量係数が相関された。

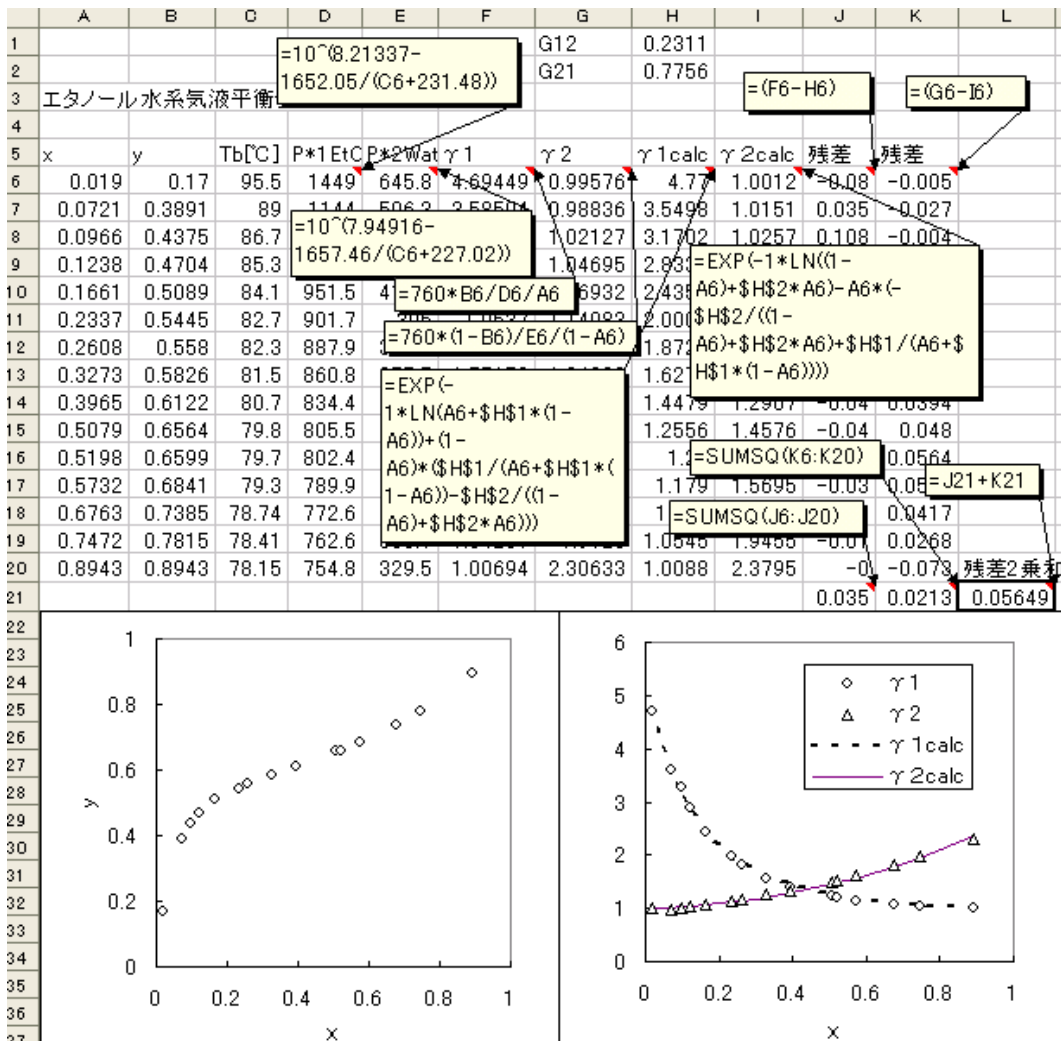


図 2.4 Wilson パラメータの推算 <dist3.xls>

【例題 2.1】 Boiling point estimation 2 成分系溶液の沸点計算<dist1.xls>

$x=0.1$ の ethanol/water mixture エタノール/水混合液の大気圧下での沸点を求めよ。図 2.2 中にこの系の Antoine 定数⁵⁾(C5:D7), van Laar 定数(C9:D9)⁶⁾を示す。

仮の温度(C2)と指定の組成 x (C4)から両成分の蒸気圧をセル C11:D11 に計算し、式(2.1)の残差 ((右辺)-(左辺)) をセル C12 に記述する。ツール→ゴールシークで、数式入力セルに C12, 目標値に 0, 変化させるセルに C2(温度)を指定して実行する。C2 に沸点 t , C13 に蒸気組成 y が得られる。

	A	B	C	D	E	F
1	全圧 π	[kPa]	101.3			
2	温度	[K]	359.6		=C2	
3			エタノール(1)	水(2)	=1-C4	
4	液組成 x		0.1	0.9	=EXP(C5-C6/(C2+C7))*0.001	
5	Antoine 定数 A		23.8047	23.1964		
6	B		3803.98	3816.44	=C8コピ-	
7	C		-41.68	-46.13	=10^(C9/(1+C4*C9/(1-C4)/D9)^2)	
8	蒸気圧 P^*	[kPa]	138.7	61.2		
9	VanLaar 定数 A12, A21		0.7292	0.4104	=10^(D9/(1+(1-C4)*D9/C4/C9)^2)	
10	活量係数 γ_i		3.23	1.03		
11	各蒸気圧 γP^* [kPa]		44.75	56.55	=C11コピ-	
12	全圧 - 分圧合計		0.0000		=C10*C8*C4	
13	蒸気組成 y		0.442			
14			=C11/(C11+D11)	=C11+D11-C1		
15						

図 2.2 Boiling point estimation 2 成分系気液平衡計算 <dist1.xls>

【例題 2.2】 x-y diagram 2 成分系の気液平衡図<dist2.xls>

液組成 x の全範囲について沸点計算をおこない、 x - y 線図および露点・沸点曲線のグラフを描け。

図 2.3 にこれをおこなった Excel シートの一部を示す。上の例題のように Excel で沸点計算をおこなうには（すなわち非線形方程式を解くには）ゴールシークの実行操作が必要である。これに対し<dist2.xls>では沸点を直接計算するための工夫をした。15 行の液組成 x につき 3 つの温度で式(2.1)により蒸気圧を計算する。(22, 26, 30 行) 次いでこれらの蒸気圧から大気圧での温度（沸点）を補間する(31 行)という方法である。沸点の補間には Lagrange の補間式を用いた。さらにこのワークシートではリストから 72 種の 2 成分系⁶⁾を選択して、各系の気液平衡図が描かれるようにした。

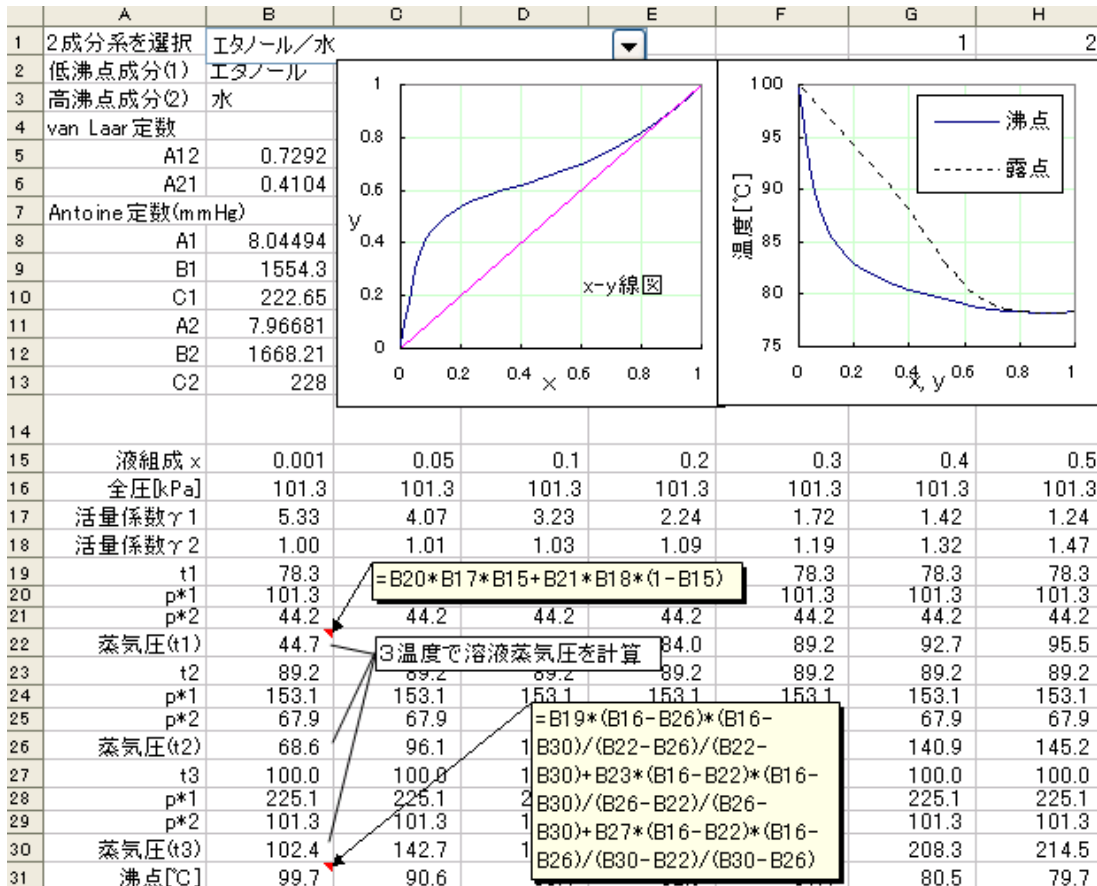


図 2.3 x-y diagram x-y 線図と沸点・露点曲線 <dist2.xls>

2.2 simple distillation 単蒸留

The simple distillation is a problem of differential equation. 単蒸留はスチル内の溶液から回分式に留出液を得る操作である。この操作は原液および留出液濃度が留出量に従い変化する、微分方程式の問題となる。

スチル内に liquid amount 液量 L_0 , concentration 組成 x_0 の 2 成分溶液を仕込み、単蒸留をおこなう。(図 2.5) 操作中のスチルの液量を L , その組成を x , vapor composition 発生蒸気組成を y とする。微少量 dL だけ蒸留が進行し、液組成が dx 変化したとすると、物質収支は、

$$Lx = (L - dL)(x - dx) + ydL \quad (2.8)$$

となり、2 次の微分項を省略して整理すると次式となる。

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x} \quad (2.9)$$

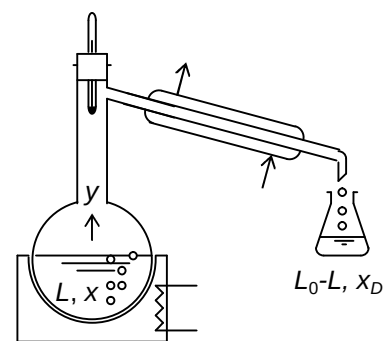


図 2.5 単蒸留

これは distillate ratio 留出率: $\beta = 1 - (L/L_0)$ を用いて書き換えると,

$$\frac{dx}{d\beta} = -\frac{y-x}{1-\beta} \quad (2.10)$$

となり, y と x の関係 ($y = f(x)$) が既知であれば, β に関する x の常微分方程式となる。

【例題 2.4】単蒸留の蒸留曲線<dist4.xls>(exercise on<dist4_temp.xls> and report it)

濃度 $x_0=0.5$ のベンゼン-トルエン溶液を単蒸留した場合の蒸留曲線を描け。この系の x - y 関係は,

$$y = f(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (\alpha = 2.26) \quad (2.11)$$

で表せるとする。

図 2.6 に示したシートが「微分方程式解法シート」である。セル B5 に微分方程式, 式(2.10), を記述し, 初期値を B12 に設定する。積分区間, 刻み幅を B7:B9 で指定して, ボタンクリックで積分を実行する。 x の値から y (D 列), $x_D = (x_0 - (1 - \beta)x) / \beta$ (E 列)も求め, グラフのような単蒸留曲線が描ける。

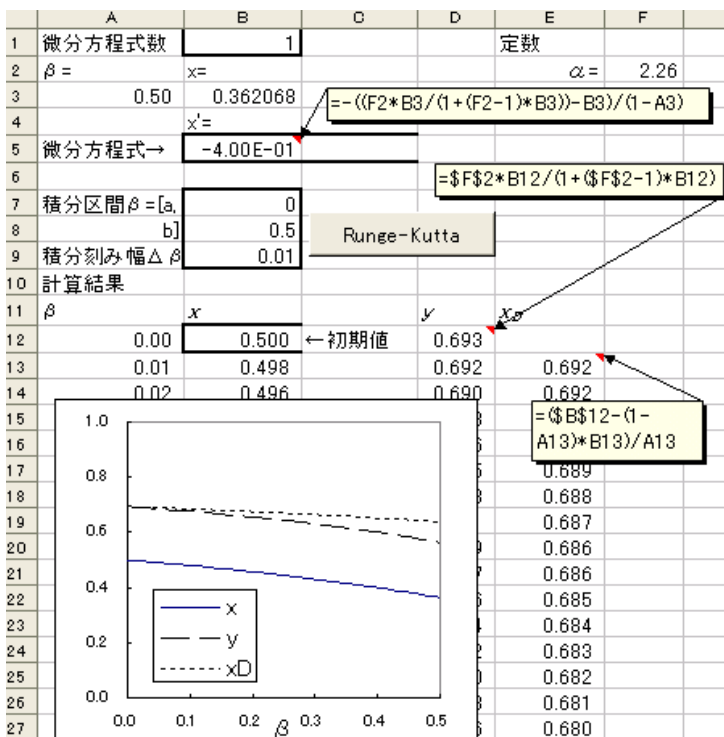
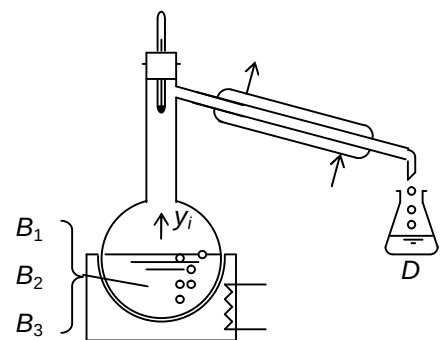


図 2.6 単蒸留 <dist4.xls>

【例題 2.4b】3 成分系の単蒸留<dist25.xls>

Simulate a simple distillation of Hexane (1) 30mol%, Heptane (2) 30mol%, Octane (3) 40 mol%. ヘキサン(1) 30mol%, ヘプタン(2) 30 mol%, オクタン(3) 40 mol% の 3 成分溶液 100 mol を単蒸留する。distillate 留出液量 D に対する distillate fraction 平均留出液組成 x_{Di} と still fraction 釜残液組成 x_{Bi} の変化を求めよ。この系は理想溶液として扱うことができ, オクタン(3)基準のヘキサン(1), ヘプタン(2), オクタン(3)の relative volatility 相対揮発度は $\alpha_{13}=5.4$, $\alpha_{23}=2.3$, $\alpha_{33}=1.0$ である。従って, 釜残液組成 x_{Bi} に平衡な蒸気組成 y_i は以下のように表せる。



$$y_i = \frac{\alpha_{i3}x_{Bi}}{\alpha_{13}x_{B1} + \alpha_{23}x_{B2} + \alpha_{33}x_{B3}}, (i = 1, 2, 3)$$

釜残液と平衡蒸気における各成分の物質収支から留出液量 D と各釜残液中の各成分の量 B_1, B_2, B_3 に関する以下の連立常微分方程式が得られる。() 内が初期条件である。)

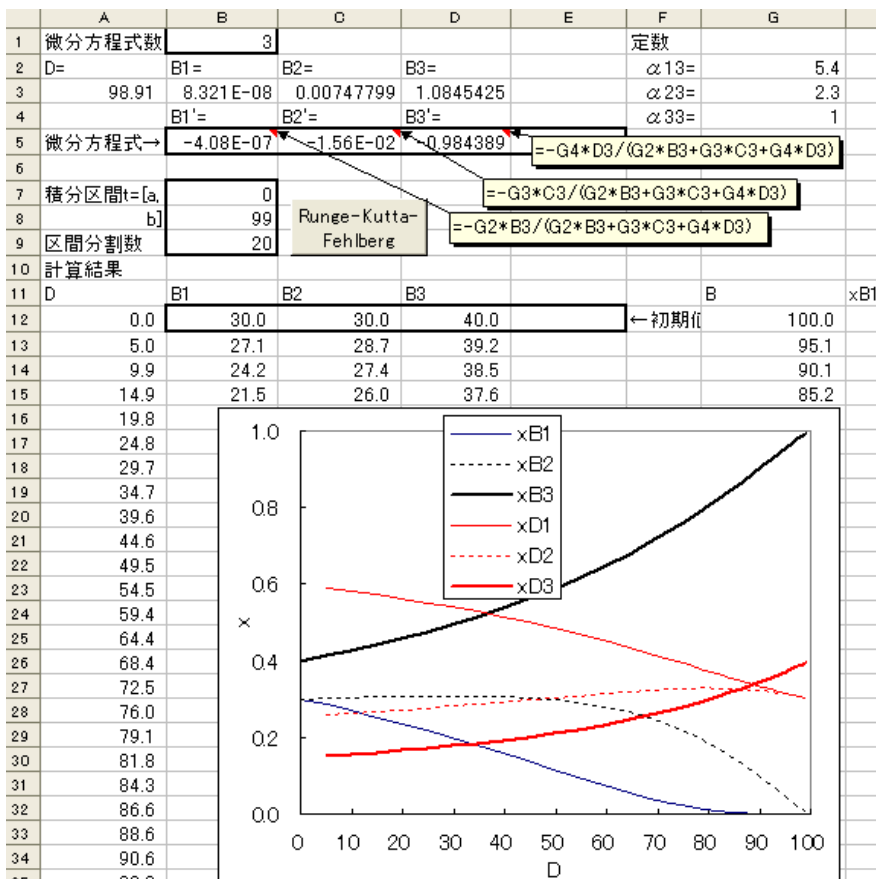
$$\frac{dB_1}{dD} = -y_1 = -\frac{\alpha_{13}x_1}{\alpha_{13}x_1 + \alpha_{23}x_2 + \alpha_{33}x_3} = -\frac{\alpha_{13}B_1}{\alpha_{13}B_1 + \alpha_{23}B_2 + \alpha_{33}B_3}, (B_1(0) = 30)$$

$$\frac{dB_2}{dD} = -y_2 = -\frac{\alpha_{23}x_2}{\alpha_{13}x_1 + \alpha_{23}x_2 + \alpha_{33}x_3} = -\frac{\alpha_{23}B_2}{\alpha_{13}B_1 + \alpha_{23}B_2 + \alpha_{33}B_3}, (B_2(0) = 30)$$

$$\frac{dB_3}{dD} = -y_3 = -\frac{\alpha_{33}x_3}{\alpha_{13}x_1 + \alpha_{23}x_2 + \alpha_{33}x_3} = -\frac{\alpha_{33}B_3}{\alpha_{13}B_1 + \alpha_{23}B_2 + \alpha_{33}B_3}, (B_3(0) = 40)$$

これを「常微分方程式解法シート」により D [0, 100]間で積分する。附属の Excel シート<chap7_1_3_例題8_1.xls>において、セル B5:D5 に上式を記述し、セル B12:D12 初期値および積分区間等を設定して、ボタンをクリックして積分することで B_i の留出量 D に関する変化が得られる。残液組成 x_{Bi} と留出液組成 x_{Di} は次式により得られる。

$$x_{Bi} = \frac{B_i}{B_1 + B_2 + B_3}, \quad x_{Di} = \frac{(B_{0i} - B_i)}{(B_1(0) - B_1) + (B_2(0) - B_2) + (B_3(0) - B_3)}$$



【Report 1】:Complete the "dist4_e_temp.xls" sheet and print out 1st page. .

【レポート1】: "dist3_temp.xls"を完成し、1 ページを印刷して提出。