

二成分系混合液の蒸留 (精留)

目 的

化学工学の中でも蒸留とは、物質の流れや熱による相変化、さらに分離・濃縮操作までもを含めた総合的な分野であり、また化学産業における原料製造プロセスの中核をなしている。

そこで、「化学工学入門」で学んだ蒸留理論ならびに物質収支を検証することを目的に、オールダーシヨウ型 棚段・多孔板式精留塔ならびに充填塔式精留実験装置を用いて蒸留 (精留) 操作を行い、気液平衡 (VLE: Vapor-Liquid Equilibrium) 関係を理解すると共に、McCabe-Thiele 法により理論段数(NTP: Number of Theoretical Plate)を求め、最終的に棚段塔における塔効率 (もしくは充填塔における充填物性能としての HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate))を求めることを目的とする。

キーワード・調査事項

単蒸留と精留・回分精留と連続精留・低沸点成分と高沸点成分・液相ならびに気相のモル分率・沸点 - 組成線図と x - y 線図・気液平衡関係とAntoineの式・精留における物質収支・還流と還流比・理論段数とステップ数・McCabe-Thiele 法・塔効率・最小還流比と最小理論段数。

実験原理

a. 塔と精留

図 1 に示すような塔を用いて回分蒸留を行う場合を考える。塔の最低部に設けられた釜の内部に低沸点成分と高沸点成分の混合液がある。この溶液が加熱により蒸気 V となって塔内を上昇し塔頂部へと到達する。一方、塔頂部では冷却器により冷却された蒸気が凝縮し、液体 L となって塔内を下降する。塔内で上昇する蒸気と下降する液体とが互いに接触、つまり向流接触すると、留出液 D の低沸点成分の濃度 x_D を釜液 $L+V$ (罐出液 W)の組成 x_W に平衡な値以上にできる。このような向流気液接触塔を「精留塔」、精留塔を用いる蒸留を「精留」という。

精留塔には様々な種類があるが、操作方法により回分式と連続式に大別でき、また塔の構造から棚段式と充填塔式、そして濡壁式に大別できる。棚段式にはさらに泡鐘式や多孔板式などがあるが、その性能は多様であり、理論計算による気液平衡状態より求めた理論段数 (NTP または N_t) と、分離に要するために実際に必要とする段数 N_a とは異なる。特に理論段数に比べ実際の必要段数は多くなることが普通である。

一方、充填式の精留塔では、棚段 (plate) を有しないため総合塔効率は利用できない。そこで総合塔効率に相当する、充填塔における充填物性能の評価指標である HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) $= Z_t / N_t$ で表す。ここで Z_t は充填塔の高さ(長さ)[m]であり、また N_t は実験結果をもとに、McCabe-Thiele 法による作図により求めた理論段数 (NTP) である。一般に HETP の値は装置の構造や充填物の形状、操作条件等、多くの因子に影響される。

なお、McCabe-Thiele 法による精留塔の段数の求め方に関しては、「ケミカルエンジニアリング入門」で用いた教科書（化学工学入門：実教出版 刊）の p.185 以降を参考とせよ。

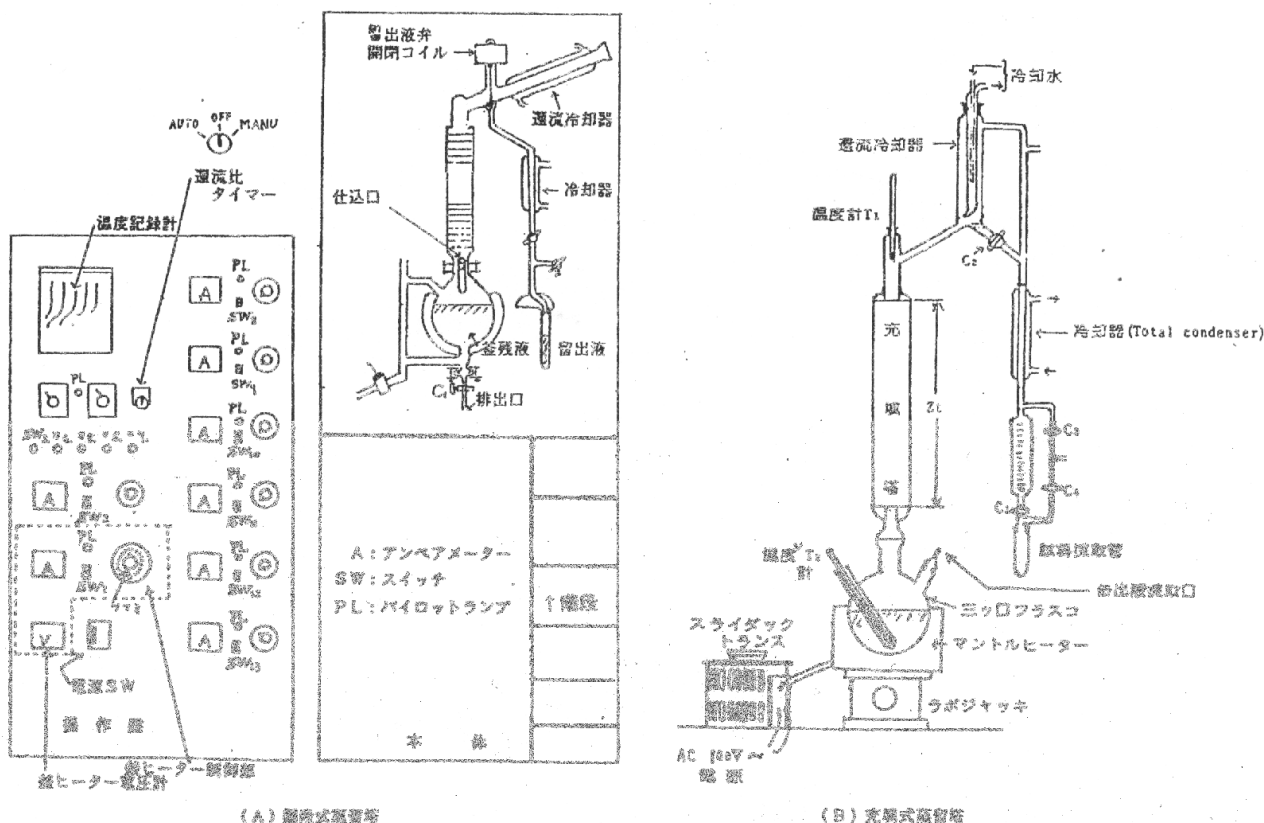


図 1 (a)棚段式精留塔と(b)充填式精留塔

b.二成分系の気液平衡

二成分系の混合液が気液平衡状態にある場合、第 1 (一般に低沸点)成分の液相ならびに気相におけるモル分率をそれぞれ x_1, y_1 、第 2 (一般に高沸点)成分の液相ならびに気相におけるモル分率をそれぞれ x_2, y_2 とする。なお、 $x_1 + x_2 = 1$, $y_1 + y_2 = 1$ である。ここで、低沸点・高沸点各成分の気相・液相のモル分率の比 $K_1 = y_1/x_1$,および $K_2 = y_2/x_2$ を各成分の平衡比 K といい、各成分の平衡比の比 $\alpha_{1,2} = K_1/K_2$ を相対揮発度 (比揮発度)という

また、同一温度において各成分が単独で気液平衡状態にある場合の蒸気圧を飽和蒸気圧 P_1, P_2 とすれば、Raoult の法則より $p_1 = P_1 x_1$, $p_2 = P_2 x_2 = P_2(1-x_1)$ となり 相対揮発度 $\alpha_{1,2} = K_1/K_2 = P_1/P_2$ となる。すなわち、相対揮発度はそれぞれの単独成分が示す飽和蒸気圧の比に等しい。

さらに Dalton の分圧の法則が成立すると考えるならば、気相の全圧 π は各成分の分圧の和に等しく、 $\pi = p_1 + p_2$ で表すことができる。これより各成分の気相におけるモル分率は $y_1 = p_1/\pi = (P_1 x_1)/\pi$, $y_2 = 1 - y_1$ となる。

c. 気液平衡関係の推算法

気液平衡推算法には多種あるが、なかでも蒸気圧の算出には Antoine 式が多用される。

$$\log P = A - \frac{B}{(C+t)} \quad P = 10^{\left(A - \frac{B}{(C+t)}\right)}$$

ここで、 A 、 B および C はそれぞれ Antoine 定数であり P は平衡状態における飽和蒸気圧 [mmHg]、そして t は平衡状態における温度 [°C] である。なお、表 1 には本実験で用いる溶液の Antoine 定数を示すが、空白欄は事前 (純度は実験当日) に調査し、記入すること。

表 1 本実験で用いる溶液の諸定数

物質名	Antoine 定数			沸 点 (@1atm)	分子量	純 度
	A	B	C			
シクロヘキサン	6.84130	1201.53	222.65			
n - ヘプタン	6.89677	1264.90	216.54			

第 1・第 2 成分の ある同一の温度における飽和蒸気圧 P_1, P_2 は、Antoine 定数と Antoine 式を用いて算出できる。また、この温度における各成分の分圧も、第 1 成分の液相におけるモル分率 x_1 より一義的に決定できる。さらに、実験時の操作圧力を全圧 π とみなせば、第 1 成分の気相におけるモル分率 y_1 も求められる。

すなわち、第 1 成分の液相におけるモル分率 x_1 をもとに、実験時の操作圧力 = 全圧 π となるように、Antoine 定数と Antoine 式を用いて 第 1・第 2 成分のある同一の温度 $\equiv$ 混合液の沸点 を求めるための「逆解析」が必要となる。この状態で気相におけるモル分率 y_1 も得られる。その結果、McCabe-Thiele 法における x - y (x_1 - y_1) 線図の作成に必要な気液データが得られる。

なお、逆解析は手計算でも行えるが、高機能の関数電卓や Microsoft Excel (ゴールシークやソルバー関数) を利用することにより、簡単に解が求められる。

実験操作

A. 検量線の作成

Abbe 屈折率計の使用方法に関しては、添付資料を参考のこと。

低沸点成分の濃度が 0mol% (= 高沸点成分の濃度が 100mol%)、25mol%、50mol%、75mol%、100mol% (= 高沸点成分の濃度が 0mol%) までの混合液をそれぞれ約 5ml 調製する。

各混合液の屈折率を、Abbe 屈折率計 (使用法は章末参照) を利用し、それぞれ 3 回ずつ測定し、その平均値を算出する。なお、測定時の温度もあわせて記録する。

Abbe 屈折率計の測定部は精密光学部品で構成されている。取り扱いに十分注意すること!

各混合液の濃度 (モル分率) を横軸に、屈折率の平均値を縦軸に取り、検量線を作成する。この検量線をもとに、留出液ならびに釜残液の濃度 (モル分率) を算出する。

B. オールダーショウ型 棚段・多孔板式精留塔を利用する実験

操作盤の電源スイッチが OFF、釜ヒーターの電圧調節器のダイヤルが 0 になっていることを確認する。また、全還流で操作するため、還流比タイマーの切替スイッチが OFF (中立位置・・・留出液は閉止状態) になっていることを確認すること。

予め重量を秤量した、低沸点成分が 10～30mol% (正確な濃度は実験時に指示する) 含まれた混合液 約 500～600ml を、釜 (フラスコ) 側部の共栓を取り外して、漏斗を用いて釜に注入 (仕込むという) する。この際、沸騰石を忘れずに入れること。

特に段塔下部には多くのガラス器具が装着されている。破損せぬよう十分注意せよ！

冷却水の元栓を開き、水の流れを確認したならば、操作盤の電源スイッチを ON にする。続いてスループットレギュレータのスイッチ SW6 を押し、赤ランプが点灯 (ON) することを確認した後、釜ヒーターのスイッチ SW1 を ON にする。

釜ヒーターの電圧調節器のダイヤルを徐々にまわし、電圧を約 50V に設定する。

電源スイッチを ON にしてから塔頂部の温度が一定となるまで、5分おきに記録計の温度を注意しながら監視すると共に、釜や塔内の状況を観察・記録する (表 3 を参考)。

釜部や塔部は高温になっているため、やけどや事故に十分注意すること！

塔頂部の温度が一定となったならば、電源スイッチを ON にしてから要した (経過した) 時間と、塔頂ならびに塔底部の温度を記録し、1時間全還流する (定常状態とみなす)。

還流比タイマーの切替スイッチを OFF → MANUAL (右側) へまわし、塔頂からの留出液を約 5ml 採取する。採取後、還流比タイマーの切替スイッチは OFF (中立状態) にする。続いて、釜 (フラスコ) 側部の共栓を取り外して、注射器を用いて塔底部からの釜残液を約 5ml 採取する。

採取した留出液ならびに釜残液は、それぞれ屈折率を 3回ずつ測定し、その平均値を算出する。続いて、予め作成した検量線をもとに、採取液の濃度 (モル分率) を求めること。

全ての実験が終了したならば、釜ヒーターの電圧調節器のダイヤルを 0 に戻し、釜ヒーターのスイッチ SW1 ならびにスループットレギュレータのスイッチ (SW6 を押し赤ランプの消灯確認) を OFF にする。継続して温度記録計を監視し、塔底部の釜温度が 40 以下となるまで装置を冷却した後、操作盤の電源スイッチを OFF にし、冷却水の元栓を閉じる。最後に釜下部のコック C1 を開き、釜残液を全て抜き出す。

C. 充填塔式精留実験装置を利用する実験

マントレヒーターに接続された電圧調節トランスの電源が切断され、ダイヤルが 0V になっていることを確認する。また、全還流で操作するため、塔頂部に接続された還流冷却器の底部にある還流コック C2 を閉じる。ここで充填塔の高さ (長さ) をメジャーで計測する。予め重量を秤量した、低沸点成分が 10～30mol% (正確な濃度は実験時に指示する) 含まれた混合液 約 250～300ml を、沸騰石と共に釜 (三つ口フラスコ) に仕込む。

マントレヒーターに釜を入れ、クランプを用いて充填塔下部に接続・固定する。

釜と充填塔の接続部が外れないように、しっかり押さえつける！

冷却水の元栓を開き、水の流れを確認したならば、マントレヒーターに接続された電力調節器の電源を入れ、調節器のダイヤルを徐々にまわし、電圧を約 42V に設定する。マントレヒーターに電圧を印加してから塔頂部の温度が一定となるまで 5 分おきに、塔頂の温度 t_1 と釜部の温度 t_2 、ヒーター電圧ならびに釜や塔内の状況を観察・記録する(表 3 を参考)。

釜部や塔部は高温になっているため、やけどや事故に十分注意すること!

塔頂部の温度が一定となったならば、マントレヒーターに電圧を印加してから経過した時間と、塔頂ならびに塔底部の温度を記録し、1 時間全還流する(定常状態とみなす)。

還流冷却器の還流コック C2 を開き、塔頂からの留出液を約 5ml 採取する。採取後、還流コック C2 を閉じる。なおこの場合、全還流状態とみなす。

続いて、釜(フラスコ)側部の共栓を取り外して、注射器を用いて塔底部からの釜残液を約 5ml 採取する。

採取した留出液ならびに釜残液は、それぞれ屈折率を 3 回ずつ測定し、その平均値を算出する。続いて、予め作成した検量線をもとに、採取液の濃度(モル分率)を求めること。

全ての実験が終了したならば、マントレヒーターに接続された電力調節器のダイヤルを 0 に戻し、電源を切断する。その後、塔底部の釜温度が 40 以下となるまで装置を冷却し、冷却水の元栓を閉じる。最後に釜を塔底部より取り外し、釜残液を廃棄する。

データの整理と各実験値の計算

表 2 を参考に、各混合液の濃度(モル分率)と屈折率の平均値との関係を表にまとめ、検量線を作成する。

Antoine の式を用い、表 4 を参考に x - y 気液平衡データを算出し、 x - y 線図を作成する。

表 5 を参考に、定常状態における実験結果を表にまとめる。

各実験条件における原料供給液 x_F 、留出液 x_D ならびに釜残液 x_W の実験値をもとに、McCabe-Thiele 法により階段作図を行い、オールダーシヨウ型 棚段・多孔板式精留塔では NTP を、また充填塔式精留実験装置では HETP を求める。

考 察

実験結果ならびに各種データ算出結果をもとに、総合的に考察せよ。

課 題

全還流の際には、還流比はどのような値となるか説明せよ。

最小還流比と最小理論段数を説明し、実験結果よりこれらの値を求めよ。

段塔の種類や構造について調査・説明せよ。

充填塔における充填物の種類について調査・説明せよ。

以上

表の例

表 2 シクロヘキサン - n-ヘプタン系の溶液濃度と屈折率との関係

液 組 成			屈折率 n				測定温度 []
シクロヘキサン[g]	n-ヘプタン[g]	mol 分率 x_1	1回目	2回目	3回目	平均値	

表 3 シクロヘキサン - n-ヘプタン系精留実験記録

時間 [min]	ヒーター 電圧[V]	温度[]		備考 (観察事項 等)
		塔頂部 t_1	釜部 t_2	

表 4 Antoine 式による シクロヘキサン - n-ヘプタン系気液平衡推算結果 (??mmHg)

x_1 [mol 分率]	y_1 [mol 分率]	混合液の沸点[]	0.5		
0	1.0		0.6		
0.1			0.7		
0.2			0.8		
0.3			0.9		
0.4			1.0	0	

表 5 シクロヘキサン - n-ヘプタン系の精留実験結果

時間 [min]	ヒーター 電圧[V]	定常状態の温度[]		定常状態の組成[mol 分率]		NTP (段)	総合塔効率[-] または HETP[m]
		塔頂部 t_1	塔頂部 t_1	留出液 x_D	釜残液 x_W		

付録 :Abbe 屈折率計の使用方法和注意点

溶液の屈折率は、一般にその温度と濃度により変化するが、Abbe 屈折率計を用いることにより簡便かつ高精度で溶液の屈折率を測定できる。

しかし、屈折率計は取り扱いが簡便な反面、非常に高精度かつ高価な光学部品より構成されている。特に光を利用した分析機器であるため、使用する際には光学部品、特に心臓部ともいえるプリズム面を汚す・傷を付けることの無きよう また、常に清浄な状態に保持する等、その取り扱いには最大限の注意を払わなければならない。

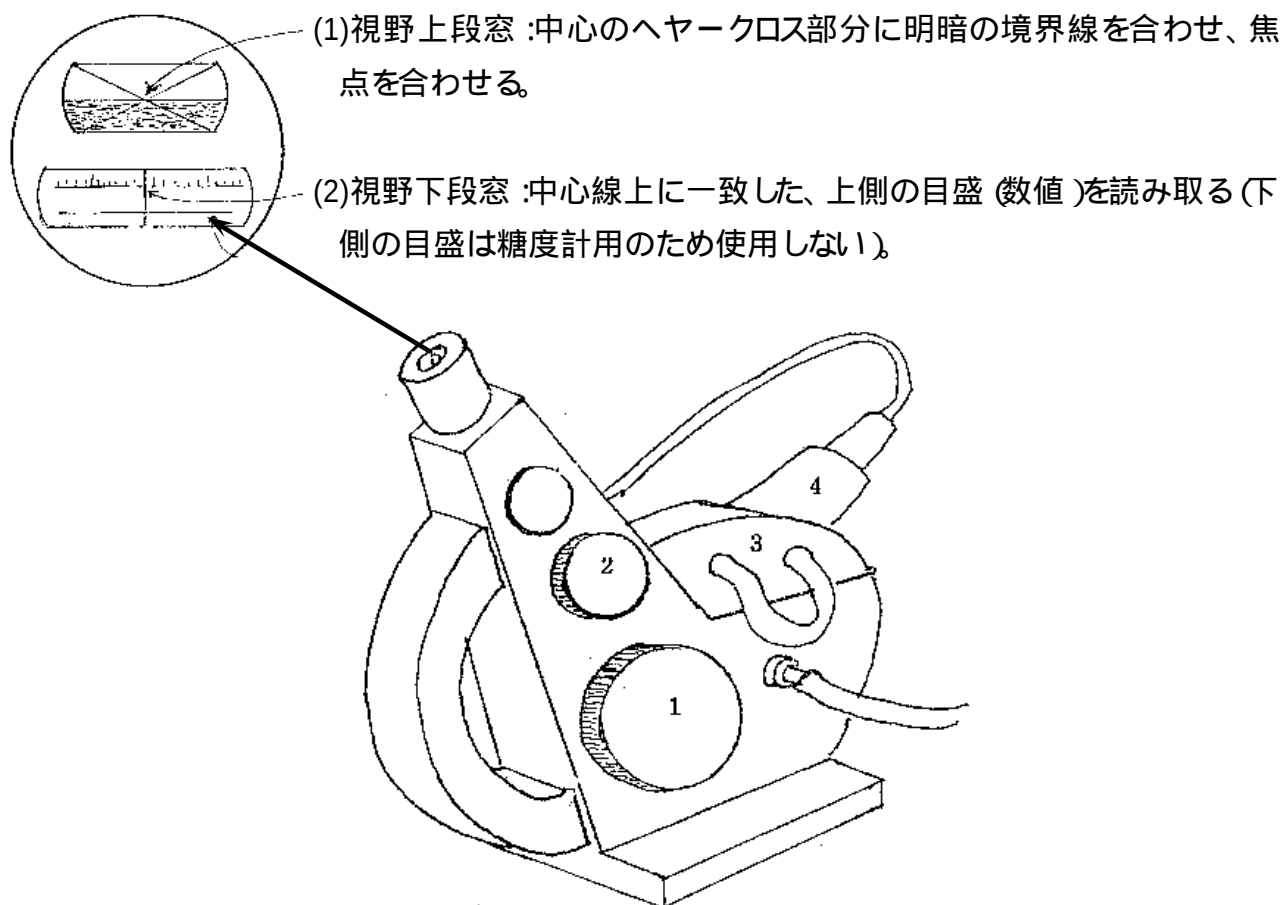


図 2 Abbe 屈折計の概略図

表 6 Abbe 屈折計の名称と機能

図 2中の番号	名 称	機 能
1	測定用ダイヤル	視野中心のクロス部分に明暗の境界線を合わせるために用いる。
2	焦点調節ダイヤル	視野中心のクロス部分に合わせた明暗の境界を明確にする (焦点を合わせるために用いる。
3	副プリズム	ふたの部分を開き、試料を滴下する。ふたを閉じることにより、光源より試料に光が照射される。
4	ランプハウス	光源であるランプが入っている。
5	接眼レンズ	

操作方法

屈折率計に付属する恒温装置の電源を入れ、測定温度 (冬期 20 , 夏期 25 が目安) に設定する。続いて、水循環ポンプの電源を入れ、屈折率計の温度を一定に保つ。

屈折率計に付属する温度計の電源を入れる。

副プリズムのふたを開き、アルコールを含浸したワイプを用いて、プリズム面上を「軽くなでる」程度に一方向に拭い (絶対にこすらないこと)、プリズム面が乾燥するまで待つ。

試料 2 ~ 3 滴をプリズム面上に滴下し、副プリズムのふたを閉じ、左側のノブを締める。

屈折率計の接眼レンズを覗くと、図 2 中の拡大図に示したような視野が見える。

(ピントが合わない場合には、まず、接眼レンズを左右に回し (ジョブター) て合わせる)

視野上段窓 : 中心のクロス部分に明暗の境界線が合致するように、測定用ダイヤルを調節する。なお、境界線が不明瞭 (境界部分が虹色に見える等) である場合には、焦点調節ダイヤルにて微調整し、焦点を合わせ境界線を明確にする。再度、クロス部分に明暗の境界線が明確に合致していることを確認する。

視野下段窓 : 中心線上に一致した、上側の目盛 (数値) を読み取る (下段の目盛は糖度計用のため使用しない)。あわせて測定時の温度も記録する。

測定終了後、副プリズムのふたを開き、アルコールを含浸したワイプを用いて、プリズム面上を「軽くなでる」程度に拭い (絶対にこすらないこと)、プリズム面が乾燥後、ふたをする。

1 試料につき少なくとも 3 回測定を行い、その平均値を算出する。