

分 離 操 作 論

江 口 彌

ま え が き

明けて平成2年、故江口彌教授が京都大学工学部教授の現職中に逝去されてはや一年が過ぎようとしております。

この本は、故江口教授が生前殆ど完成されていた御遺稿を、先生の御意志を受け継がれたせつ子未亡人が故江口教授の一周忌を記念して出版を計画されたものであると承っております。

故江口教授と生前よく話し合ったり、討論したものでした。

「化学工学は単位操作オリエンテッドなのはよく解るが、蒸留、吸収などは別の専門なのかなあ」、

「昔、化学工学は殆ど分離の単位操作から始まったと言えるのだけれど、どのような分離操作を選ぶのか、といった問題はどのように解決すればよいのだろう」、

「抽出操作を用いると決まってから、合理的な抽出操作を計画、設計することの出来るいわば抽出工学という学問も勿論重要だけれど、抽出、蒸留、吸着、吸収などのどれにするのか、またどのような組み合わせにするのか、といった問題解決を計る学問も必要だよね」、

「どうして蒸留だけに還流があるの」、

などと。

上記の問題解決に向けて、故江口教授が京都大学の大学院工学研究科化学工学専攻の授業のためにまとめてこられたのが、この本であります。従いまして、この本の内容は蒸留、吸収、吸着、膜分離などの分離操作を横断的にみて、もう一つ上の観点から分離の原理と操作を解釈してみようとしたものであり、分離プロセスの計画、設計の基本の第一歩となるものではないでしょうか。

この段階ではまだ、ある分離の目的、条件が与えられたとき、各種分離操作の最適な組み合わせがたちどころに解決されるまでには至ってはおりませんが、近い将来、この成書が種になって、分離プロセスの計画、設計の実用に役立つ「分離操作」、あるいは「分離工学」の方法論としての体系が確立されることを念ずるものであります。

化学工学技術者の活躍の場はますます多様化しており、分子レベルから地球規模までの幅広い分野での貢献が期待されております。このような多様化に対応できるようになるためには、既存の学問の集約化が、地味ではありますが大学においては極めて重要な課題であります。このような面からもこの本の意義は大きいと私は考えております。

最後に、故江口彌教授の御遺稿の出版を計画されましたせつ子未亡人に読者諸兄と共に衷心より謝意を表したいと存じます。

平成2年3月

京都大学名誉教授 高松武一郎

目 次

はじめに	1
1 分離操作の形式と分類	2
1.1 分離の基本形態	2
1.2 分離の所要仕事	5
1.3 分離器への供給エネルギーと製品の質	7
1.4 鍵成分の呼称	9
1.5 分離操作に利用される物質移動の推進力	10
1.6 分離操作における物質量と組成の表示法	14
1.7 分離操作の強度的設計因子	15
1.8 理想分離係数	17
1.9 分割比	19
1.10 分離操作の分類	19
1.10.1 個別的識別分離と統計的確率分離	19
1.10.2 平衡分離と非平衡分離	21
1.11 分離プロセスの操作方式とシステム構成	23
1.11.1 分離プロセスの操作方式	23
1.11.2 分離プロセスの構成方式	26
2 種々の分離操作における理想分離係数	38
2.1 蒸留の理想分離係数	38
2.2 ガス吸収の理想分離係数	40
2.3 液液抽出の理想分離係数	44
2.4 吸着の理想分離係数	47
2.5 固液抽出の理想分離係数	49
2.6 化学交換反応の理想分離係数	51
2.7 ガス遠心分離濃縮の理想分離係数	52
2.8 熱拡散の理想分離係数	53
2.9 膜分離の理想分離係数	54
2.10 気団拡散（質量拡散）と掃引拡散	56
3 精留操作	61
3.1 精留操作の基本原則	61
3.2 塔頂蒸気圧縮精留法	67
4 単純回収プロセス	69
4.1 単純多段回収プロセス	69
4.1.1 個別的分離系の単純多段回収操作	69
4.1.2 統計的分離系の単純多段回収操作	74
4.2 単純微分回収プロセス	78
4.3 二相十字流微分回収プロセス	82
4.4 流通二相十字流微分回収操作の効率（棚段の段効率）	84
（補遺）混合拡散モデル（分散モデル）の境界条件	93
5 単純濃縮プロセス	96
5.1 単純多段濃縮プロセス	96
5.1.1 個別的分離系の単純多段濃縮操作	96
5.1.2 統計的分離系の単純多段濃縮操作	99
5.2 単純微分濃縮プロセス	103

6	向流回収プロセス	104
6.1	向流多段回収プロセス	104
6.1.1	個別的分離系の向流多段回収操作	104
6.1.2	統計的分離系の向流多段回収操作	107
6.2	完全混合型分離器における分離速度と段効率	112
6.3	逆混合流を伴う向流多段回収操作	116
6.4	回分式向流多段回収操作	120
6.5	向流微分回収プロセス	125
6.6	向流微分回収分離装置内における流体混合の影響	128
7	向流濃縮プロセス	132
7.1	向流多段濃縮プロセス	132
7.1.1	個別的分離系の向流多段濃縮操作	132
7.1.2	統計的分離系の向流多段濃縮操作	135
7.2	向流微分濃縮プロセス	138
8	向流濃縮回収プロセス	139
8.1	向流多段濃縮回収プロセス	139
8.2	方形カスケード	145
8.3	Ponchon-Savarit型状態図によるカスケードの計算	149
8.4	理想カスケード	156
8.5	分離作業量	164
8.6	方形化カスケード	168
8.7	回分式向流多段濃縮回収操作	169
9	向流多段多成分分別分離操作	170
9.1	向流多段多成分分別分離操作の原理	170
9.2	向流多段多成分分別分離装置の所要理論段数	171
9.3	向流多段多成分分別分離操作における最適流量比	178

はじめに

単位操作は、無数に存在する多様なプロセスシステムを横断的に捉え、その中に含まれる共通要素を抽出して、それぞれを体系化することによって有限個の体系に統合したうえで、それらを有機的に結合することによって無数のプロセスシステムを共通の理念で理解し、そこで用いられるさまざまな装置の合理的で、かつ信頼性の高い設計基準、及び操作基準を確立することを目的としている。従って、単位操作は、操作の目的、あるいはそこで利用する原理によって細分類され、それぞれが個別的に体系化されてきた。このようにして体系化された単位操作手法の進歩発展により、個々の装置の機能設計が可能になり、化学工学の応用範囲は拡大し、あらゆる装置工業において重要な役割を果たしている。

然しながら、より合理的で、かつ信頼性の高い装置設計を目指して、より精密な単位操作の学問体系を構築してきた必然的な結果として、抽出共通要素である操作は次第に細分化され、単位操作は個々の装置の設計には強力な武器となったが、各操作相互の間に個性が生じ、プロセス全体のシステム構成を検討する際に不都合な場合もないとはいえない状態が生まれつつある。また、近年の目ざましい基礎科学、並びに技術の進歩発展が新しい原理を見出し、あるいは新しい機能性素材を産み出した結果、従来、利用できなかった単位操作が次々に実用化され、さらに、新しく勃興した工業が要求する新素材を生産するために、従来工業的に利用されることのなかった単位操作が採用されるなど、単位操作は益々多様化の道を進む宿命を負っている。特に、近年、新しく実用化される単位操作の中には、従来から汎用されてきた操作とは異質なものが多いことが、この傾向に拍車をかけている。化学工学において分離操作の占める役割は極めて大きい、上述の傾向は分離操作において、特に顕著である。

さらに、ある目的を達成するために用い得る単位操作は一種に限られず、種々の操作によって目的を達成できることが多いが、従来の単位操作体系では、種々の異質な単位操作の性能の優劣を正しく判定して、目的に最適な操作法とシステムを選定することが容易ではない。

化学工学の目的の一つが、個別的な多様性の中に潜在している共通性を抽出して一般化し、数理物理学の手法を用いてプロセスシステムの理解と合成に活用することにあるとするならば、プロセス中に用いられる装置の設計に有力な手法である各個的な単位操作体系の一層の精密化と充実を図ると共に、従来の単位操作の方法論とは異なる観点による統合的な体系を構築する試みも必要と考えられる。

本講では、単位操作の中でも大きな地位を占めている分離操作に限定して、従来、個別的に扱われてきた分離操作を統一的に扱うための手法について、単位操作についての初歩的学習を修了していることを前提にして、考えることにする。

但し、本講では、完成された体系について述べるのではない、あくまでも現時点における私見を述べることを、始めに断わっておく。そこには、強引な我田引水的な部分もあろうし、独断的で、誤っていることも多いと思う。気付かれた点があれば、指摘していただきたい。さらに、本講に対する批判や意見も寄せていただきたい。なお、本講の中で、単位操作の限界や、単位操作に対して批判めいた事柄が述べられるかもしれない。然し、それは単位操作体系を否定しているのではなく、分離システムの合成に際して、本講で述べる考えに加えて、さらに単位操作的に深く掘り下げる必要があることを、念のために付言しておく。

1 分離操作の形式と分類

1.1 分離の基本形態

マクロに一樣な均質混合物を構成している多成分原料を処理して、一樣性を破り、それぞれの構成成分毎に分けるのが分離の目的である。ここでいう、マクロに一樣な均質混合物とは、気体混合物や均一相の溶液のように、分子規模で一樣な均相を構成している混合物のみを指すのではない。例えば、乳化液滴や微小な固体粒子群を一樣に懸濁して安定化している溶液は、微小凝集体分散質が連続媒体中に一樣に分散している不均質な安定混合物である。また、鉱石は、数種の固体化合物凝集体が機械的に不規則に混り合った不均質混合物である。そして、これらの不均質混合物に何等の処理を施すことなく放置していても構成成分毎に分かれることはない。分離操作は、このような原料を対象として、その構成成分毎に分けることが目的のこともある。ここでは、このような原料も含めて、マクロな均質体混合物と呼んでいる。なお、一般に、均質体とされる均一流体相混合物も、それをさらにミクロに見れば、数種の分子、原子、イオンなどの超顕微鏡的微粒子が構成要素であり、混合物とは常に異種粒子が一樣に混合分散して構成されているといえる。

分離の基本概念を、最も簡単な二成分混合物原料を例として、模式的に示したものが図1.1である。分離操作では、図の上方に示した状態Aのような一樣な原料Fを分離器に供給して、まず、何等かの処理を施すことによって一樣性を破り、分離器内に図の下方に示した状態B-1～B-4のような組成分布のある状態を作り出したのち、例えば、図中に鎖線で示したように適当に分割して組成の異なる二つの製品PとWを別々に取り出すという、2段階の操作を行う。ここで、製品PとWの区別については後で述べる。

もし、分離器を構成する最小の基本単位分離要素（後述を参照）を使用する唯一回の処理によって、分離器内に状態B-1に示したような状態が出現するときには、両成分を共に純物質製品として取り出す理想的な完全分離を行うことができる。然し、多くの場合は、

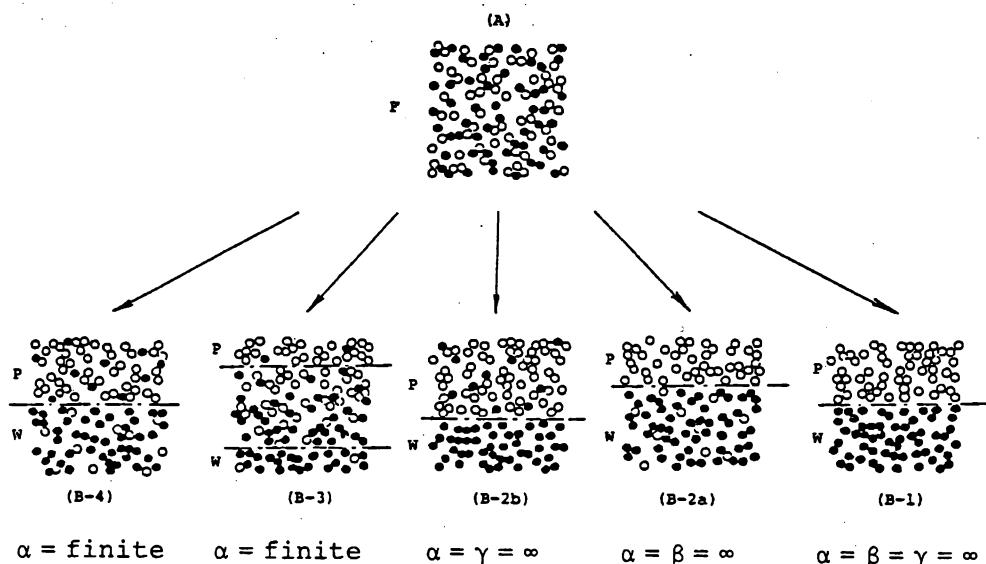


図1.1 分離の基本概念

このような理想的な分離状態を出現させることは困難であり、現実の基本単位分離要素内に出現する状態はB-2～B-4のいずれかの状態のことが多い。分離器内に出現する状態がB-2aまたはB-2bならば、いずれか一方の成分の純物質製品が得られるが、他方の成分は純物質製品として得ることはできない。また、分離器内に出現する状態がB-3やB-4のときには、基本単位分離要素による唯一回の処理では、いずれの成分も純物質製品として得ることはできない。なお、原理的には状態B-1、B-2a、またはB-2bが出現する場合でも、現実の分離が理想的に進行しなかったり、あるいは分離が理想的に進行したとしても分離器から製品を取り出すときの分割が図のように理想的に行われないことにとって、分離器から取り出される製品の状態がB-3やB-4となることも多く、このような場合には純物質製品は得られない。このような場合も含めて、分離操作には種々の前処理または後処理工程が必要なことが多いが、これらの前・後処理工程もまた分離操作である。

化学工学は、全ての生産工程は物質とエネルギーの移動・変換を伴う過程であるという考えに立って、それらに共通する原理・原則を基に一つの体系を構築してきた。分離器内で、状態Aから状態Bの組成分布を形成させるには、種々の原理や手法が利用できる。また、分離器内における物質の取扱いと、分離器からの製品の取出しの手段は、扱う物質の相状態によって大きく異なる。このような理由から、分離器の形式・構造は、分離器内に組成分布を形成させるために適用する原理・手法と、製品を分離器から取り出す手段によってある程度決定する。単位操作の考えでは、分離器内に組成分布を形成させるために適用する原理・手法と、製品を分離器から取り出す手段によって、分離操作を分類して、体系化している。然し、利用される原理・手法は多種多様であり、それぞれは極めて個別性の強いものである。さらに、適用される原理が同一であっても、取り扱う物質系の特性によって、分離器内に全く類似な現象が現われるとは限らないから、単位操作は原理のみで分類されるのではなく、さらに細分されることになる。このような理由のために、単位操作は多様な名論的体系化を必要としている。そして、この個別性の強い名論的単位操作体系は、異種の分離操作の性能を同一基準で比較評価することを妨げているといえる。極言すると、単位操作は名論の集合体系であって、分離現象を普遍的に記述する統合的体系ではないといえよう。

分離器内に組成分布を形成させるために適用する原理・手法にかかわらず、分離器内に形成される組成分布、あるいは分離器から取り出される二つの製品の組成差を一般的に記述することができるならば、分離操作は極めて少数の体系に統合構成でき、また、異質の分離操作の性能評価を同一基準で行うことが可能になると思われる。このような観点に立脚して、基本単位分離要素内に出現する状態がB-1～B-4の5形態で尽くされているとすると、この5形態を重視して、普遍的に理論を展開することにより、分離操作として統一の解釈を与える体系が構築できるであろう。

多成分混合物をその構成成分毎に分ける多成分分離では、多成分の分離が一回の処理で同時に行われることは少ない。このような分離では、適当に定める2つの鍵成分による擬2成分分離を、鍵成分を変えて、同種の操作あるいは異種の操作を組合せて繰り返すことによって、最終目的の分離を達成することが多い。従って、多成分分離の基礎は2成分分離であり、前述の事情に変わりはない。

先述したように、唯一回の処理ではB-2～B-4の状態しか得られないことが多い。すな

わち、一般には図1.2に示すように混合物原料Fを処理しても、両成分を共に純物質製品として得ることは困難であり、組成の異なる二つの混合物PとWを製品として得ることが基本である。そして、このような分離器を種々の形で組合せて構成したシステムを用いて、処理を繰り返して、目的の分離を達成するのが普通である。例えば、数個のミキサ・セツトラ抽出器で構成される抽出装置や、多数の棚段を連結した精留塔などが用いられる。これらの分離プラントにおける一個のミキサ・セツトラ抽出器や一枚の棚段のように、供給される原料混合物を処理して何等かの分離効果をもたらす最小の要素を単位分離器（構成基本単位、基本単位分離要素）という。

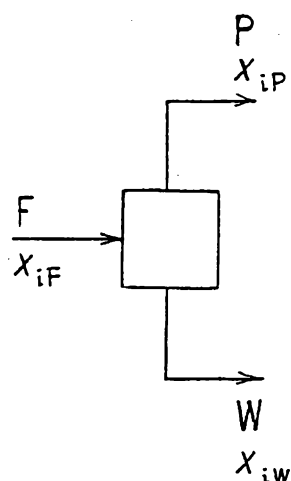


図1.2 分離の基本形

基本単位分離要素の大きさは、通常、そこで処理される原料の量に応じて定められる。しかし、例えば、逆浸透膜分離プラントなどでは、基本単位分離要素の処理能力には限度があるので、図1.3に示すように、処理能力の小さい同一寸法の単位の装置を必要な数だけ並列に連結して、同一組成の原料を分割供給して処理し、同一組成の製品を取り出す場合がある。このような並列に配置される同じ分離機能をもつ一群の基本単位分離要素の集合を分離プロセスの一段と呼ぶ。一個のミキサ・セツトラ抽出器や精留塔内の棚板の一段などの基本単位分離要素は、分離プラントの一段の分離器であることが多い。

一段の分離器によって達成できる分離の程度が最終製品として要求される分離の程度に及ばないときには、例えば、先に例として挙げた多段のミキサ・セツトラ抽出プラントや多数の棚段で構成されている精留塔などに見られるように、小さな分離効果をもつ分離段を多数直列に連結して、要求された分離を達成することが多い。このような多数の分離段で構成される分離プラントに供給された原料が、各分離段で順次処理されるシステムを、カスケードと呼ぶことがある。

図1.3は、単位分離器、分離段、及びカスケードの概念を示したものである。なお、カスケードの組立て方（多段システムの構成法）には、図に示した形式の他に、種々の形式がある。このカスケードのシステム構成法については、後で詳しく述べる。

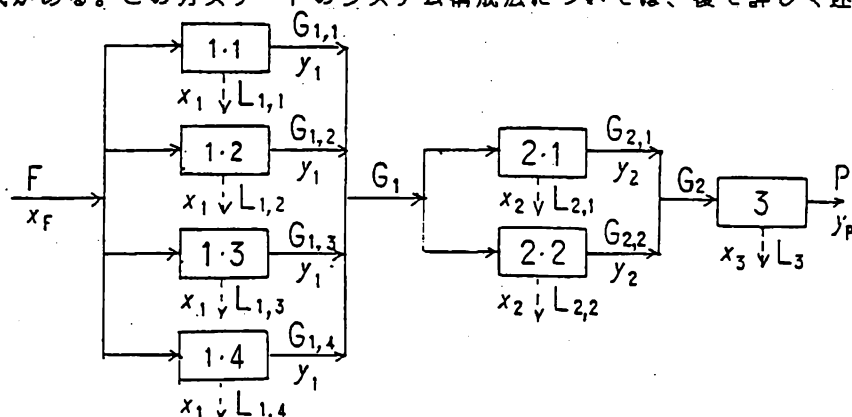


図1.3 単位分離器、分離段、及びカスケード

1.2 分離の所要仕事

図1.2 の分離が進行するとき、系のギブスエネルギー（定圧自由エネルギー）変化 ΔG は流出製品のギブスエネルギーの総和と流入原料のギブスエネルギーの差である。

$$\Delta G = G_P + G_W - G_F \quad (1.2.1)$$

ここで、 G_J は混合物Jのギブスエネルギーを表し、混合物J中の成分iの部分モルギブスエネルギーを $\bar{G}_i$ 、物質量を n_{iJ} とすると、

$$G_J = \sum_i (n_{iJ} \bar{G}_i) = \sum_i [n_{iJ} (\bar{H}_i - T \bar{S}_i)] \quad (1.2.2)$$

で与えられる。ここで、 $\bar{H}_i$ 及び $\bar{S}_i$ は、それぞれ混合物中の成分iの部分モルエンタルピー及び部分モルエントロピーであり、Tは温度である。物質の理想的状态は理想気体状態であるとする、理想気体混合物のギブスエネルギーは次式で表される。

$$G_J = \sum_i [n_{iJ} \{H_i^+ - T(S_i^+ - R \ln \frac{p}{p_0} - R \ln x_{iJ})\}] \quad (1.2.3)$$

ここで、 H_i^+ は標準状態として定めた規準圧力 p_0 の下における純成分理想気体iが温度Tにおいて所有するモルエンタルピー、 S_i^+ は上と同じ温度及び圧力条件において純成分理想気体iが所有するモルエントロピーであり、pは圧力、Rはガス定数である。また、 x_{iJ} は混合物J中の成分iのモル分率で、混合物の全物質質量J、その中の成分iの物質質量 n_{iJ} と次式の関係がある。

$$n_{iJ} = x_{iJ} J \quad (1.2.4)$$

従って、分離が定温、定圧の理想気体条件で進行するときの系のギブスエネルギー変化は、式(1.2.3)及び式(1.2.4)の関係を式(1.2.1)に代入することにより、次式で与えられる。

$$\Delta G = RT [P \sum_i (x_{iP} \ln x_{iP}) + W \sum_i (x_{iW} \ln x_{iW}) - F \sum_i (x_{iF} \ln x_{iF})] \quad (1.2.5)$$

上式によると、分離の進行による系のギブスエネルギー変化 ΔG は、物質の種類に関係なく、原料と製品の組成で定まる。そして、 $x_{iJ} \ln x_{iJ}$ と x_{iJ} とは、図1.4 に示すような関数であり、 x_{iF} は x_{iP} と x_{iW} の間の値であるから、[] 内の第一項と第二項の成分iについての和は点Mで与えられ、第三項を示す点Fより必ず大である。このような関係が全ての成分について成立するので、分離系の状態変化では必ず $\Delta G > 0$ となる。このことは、混合物の成分分離は非自発過程であり、上の式で計算される ΔG の値以上のエネルギーを系に加えなければ、希望する分

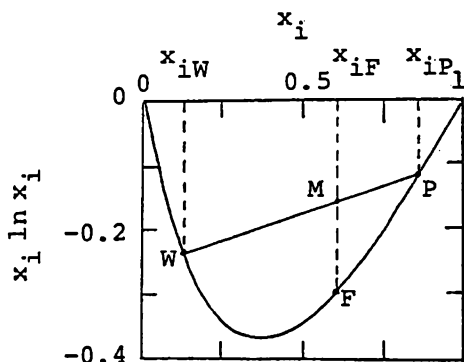


図1.4 分離の状態変化に伴う系のギブスエネルギー変化

離を達成できないことを意味している。換言すると、上式の ΔG は、所望の分離を達成するのに理論的に必要な最小仕事を与える関係である。なお、非理想系では、混合エントロピー効果と共に混合熱効果を考慮しなければならないので、上式中の対数項のモル分率を活量に変えねばならないが、全く類似に次式で与えられる。

$$\Delta G = RT \left[P \sum_i (x_{iP} \ln a_{iP}) + W \sum_i (x_{iW} \ln a_{iW}) - F \sum_i (x_{iF} \ln a_{iF}) \right] \quad (1.2.5')$$

ここで、 a_{iJ} は混合物 J 中の成分 i の活量である。

さまざまな分離操作で、種々の形のエネルギーを消費しているのはこのような理由によっている。通常分離操作で消費されるエネルギーは、一般に最小仕事の数倍ないし数十倍以上である。このことがプロセス工業をエネルギー多消費産業にしている一因である。

エネルギー消費を論ずるとき、熱的、機械的、電磁氣的エネルギーが問題にされるが、分離操作ではこれらのエネルギーの他に種々の化学エネルギーや界面エネルギーなどを使用することが多い。然し、化学エネルギーや界面エネルギーを利用する分離操作では、目的の分離を行うために系に導入される化学物質の殆どは回収再生されて、循環再利用されるのが普通である。この回収再生にもエネルギーが消費されるが、そのエネルギー量は回収される化学エネルギー量に比べて十分に少なく、回収されない損失量を補うために新たに系に補給される化学物質の量は、一般に系内を循環する化学物質量の数%以下である。ところが、熱的、機械的、電氣的エネルギーを利用する分離操作では、系に導入される最小仕事を遙かに超えるエネルギーの大半が回収再生されることなく、散逸損失となっている場合が多い。この点の改善が今後の分離操作の一課題であろう。このことに関連する省エネルギー対策の一例として、精留操作における熱エネルギーの再生循環利用について後述する。

1.3 分離器への供給エネルギーと製品の質

前節で、分離にはエネルギーが必要であることを述べたが、そのことを具体的に理解するために、最も単純な二成分混合物原料の分離を対象として、表1.1 に示した幾つかの代表的な二相形成分離操作を例として、それらの分離の基本原則を比較しつつ説明する。

表1.1 数種の二相形成分離操作の基本原則

単位操作 の名称	原 料		異相形成のために供 給されるエネルギー		物質移動	
	性 状	分離対象成分	形 態	生成相	移動成分	移動方向
蒸 留	液相混合物	高揮発度成分 低揮発度成分	熱エネルギー	蒸気相	高揮発度成分 低揮発度成分	液相 $\rightleftharpoons$ 気相
ガス吸収	気相混合物	溶質ガス 不活性ガス	吸 収 剤	液 相	溶質ガス	気相 $\longrightarrow$ 液相
液液抽出	液相混合物	溶質成分 原溶媒	不溶性溶剤 (抽出剤)	第二の 液 相	溶質成分	液相 $\longrightarrow$ 液相 (1) (2)
固液抽出	固相混合物	可溶性成分 不溶性固体	抽出溶剤	液 相	可溶性成分	固相 $\longrightarrow$ 液相
ガス吸着	気相混合物	吸着性ガス 不活性ガス	吸着剤	固 相 (界面の凝縮相)	吸着性ガス	気相 $\longrightarrow$ 固凝相 相縮相

蒸留操作では、高揮発度成分と低揮発度成分との2成分混合物である均一液相原料に熱エネルギーを供給して、液相の一部を蒸発させて蒸気相を形成して平衡に到達させると、気液両相の組成に差が生じ、高揮発度成分が気相に、低揮発度成分が液相にそれぞれ濃縮される性質を利用する。精留操作の原理については後で詳しく述べるが、系に熱エネルギーを加えて蒸気相の上昇流れを作って液相の下降流れと向流に接触させ、部分蒸発と部分凝縮を繰り返すと、液相から気相への蒸発では高揮発度成分が低揮発度成分よりも多く蒸発し、気相から液相への凝縮では低揮発度成分が高揮発度成分よりも多く凝縮するので、最終的に高揮発度成分の高濃縮された製品と低揮発度成分の高濃縮された製品とに分離できる。すなわち、蒸留では、原料の液相状態のままでは自発的に進行しない分離を、系に熱エネルギーを供給して気液二相の共存状態を出現させることにより、二相間に自発的物質移動を行なわせて目的の分離を達成する。

ガス吸収では、溶質ガスと同伴する不活性ガスとの混合物である均一気相原料に、液相である吸収剤を供給して二相共存の状態を出現させると、気相から液相への溶質ガスの自発的物質移動が進行して、溶質ガスと不活性ガスとが分離される。

液液抽出では、原料の状態がガス吸収と異なっているが、原理的には全く類似である。

固液抽出では、原料は均一相ではなく、固体物質と可溶性溶質の混り合った不均質原料である。そして、最終平衡状態も、液相は均一相であるが固相は均一相とは限らない。さらに、実際の操作で取り出される固相製品は、溶液を同伴する湿潤固相である。従って、分離器から取り出される二製品は、熱力学的に平衡な二相ではない。然し、次章で説明するように、湿潤固相を近似的に均質と看做して取扱うことが許されると、固液抽出は、固相原料に液相を加えて、固液二相共存の状態を出現させて、固相から液相への可溶性成分の自発的物質移動を進行させ、目的の分離を達成しているとみなせる。このように考えると、固液抽出は、ガス吸収に類似な操作として扱うことができる。

ガス吸着における固相も、固液抽出における固相と同様に、厳密には均一相ではない。然し、この固相も近似的に均質相とみなして扱うことができ、吸着性ガスと不活性ガスの混合物に吸着材を加え、吸着性ガスを吸着材へ自発的に移動させる。

表には示していないが、放散はガス吸収の逆操作、脱着は吸着の逆操作であり、物質移動の方向が逆になるが、原理的には同様である。他の二相形成分離操作についても類似に考えることができるものが多い。すなわち、何等の処理を施さない限り、自発的に分離の進行しない原料を分離器に供給して、エネルギーまたは分離材を加えて、自発的物質移動を進行させることによって、分離器内に組成分布を形成させ、分離を達成している。

以上の考えによると、ガス吸収における吸収剤、液液抽出及び固液抽出における抽出溶剤、放散や脱着における不活性ガスなどの化学物質（化学エネルギー）、そして、ガス吸着における界面活性を有する固体物質（界面エネルギー）の系への供給は、蒸留における熱エネルギーの系への供給に対応している。そして、これらは先に述べた分離に必要なエネルギーの系への供給に相当すると同時に、一方の製品を系から取り出す運搬物質としての役割を果たしている。上に例示した二相を形成させる分離操作における種々の物質の系への供給が、蒸留における熱エネルギーの供給と全く等価であることは、2章において詳しく説明する。さらに、2章では、前述の各分離操作の原理についても、より詳しく検討する。

いずれにしても、例示した分離操作では、図1.5(a)に示したように、分離器に供給されたエネルギー準位の低い原料に、エネルギーが加えられると、エネルギー準位の高い製品が、原料と同質のエネルギー準位の低い製品から分かれて生成することによって、分離が進行している。例示した分離操作は、いずれも後で分類する二相形成の平衡分離に属する操作であるが、均一相の平衡分離でも、さらには非平衡分離でも事情は同じであり、系にエネルギーを加えることによりエネルギー準位の高い製品が、原料と同質のエネルギー準位の低い製品から分かれるのである。

例えば、凝縮性蒸気と非凝縮性気体の混合物を冷却して、凝縮液と非凝縮気体に分離する操作のように、稀に、系にエネルギーを加えるのではなく、逆に系からエネルギーを回収することによって、分離が進行することがある。然し、このような分離操作は、供給される原料が、多量の過剰エネルギーを所有して安定あるいは準安定の状態にあるものに限

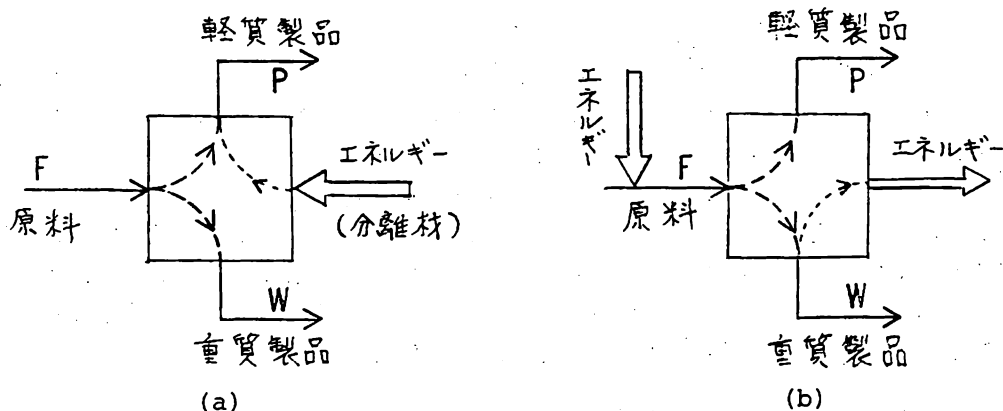


図1.5 分離器に入出するエネルギーと入出する製品の流れ

られている。そして、このような分離操作では、図1.5(b)に示したように、原料からエネルギーを回収することにより、エネルギー準位の低い製品が、原料と同質のエネルギー準位の高い製品から分けられるのである。

結局、あらゆる分離操作では、エネルギー準位の高い製品とエネルギー準位の低い製品が、分離器から取り出される。

なお、種々の分離操作では、分離器に供給されるエネルギーの形態は一種とは限らず、数種の形態のエネルギーが加えられることも少なくない。このような場合には、その中の一形態が分離の進行の主要因であり、他の形態は分離を進行させるために付随的に必要な不可逆現象を起すために必要なエネルギーである。主要因と付随的要因を明瞭に区別することが困難な場合も多いが、本節で述べた分離に必要なエネルギーとは、本質的に分離現象を惹き起こしている主要因となるエネルギーのことである。

1.4 分離成分の呼称

既に述べたように、分離操作では分離器内に組成分布を形成させたのち、組成の異なる二つの製品を分離器から別々に取り出すことが必要である。

多くの分離操作では、重力を利用して密度差によって二製品の取出しを行っている。このように、自然エネルギーを積極的に利用することは賢明である。このような事情から、単位操作では、分離器から取り出される低密度製品を軽質製品、高密度製品を重質製品と呼び、軽質製品に濃縮される成分を軽質成分、重質製品に濃縮される成分を重質成分と呼んでいることが多い。然しながら、分離操作として統一的体系を構築しようとするとき、密度の大小による重質成分と軽質成分の呼称による分離対象成分の区別は、分離器内における分離現象の進行とは無関係であるため、極めて不都合である。

前節において、分離器からエネルギー準位の高い製品と低い製品とが得られることを述べた。そこで、ここでは、分離器から得られるエネルギー準位の高い製品を軽質製品、エネルギー準位の低い製品を重質製品と呼び、それぞれに濃縮される成分を軽質成分と重質成分と呼んで統一的に扱うことにする。但し、ここで定義した軽・重の呼称は、感覚的に理解し易い密度とは無関係なので、混乱しないように注意する必要がある。

1.5 分離操作に利用される物質移動の推進力

先に、分離を達成するには組成の異なる部分を出現させることが必要であることを述べたが、一様組成の状態から不均一組成の状態が出現するには物質移動が起こらねばならない。本節では、物質の移動は何によって起こるのかを考える。

まず、物質移動の方向について熱力学的に考察しよう。今、最も理解を容易にするために、図1.6に示す定温、定圧の条件において相互に飽和された2相（I相とII相とする）で占められた閉じた系を考える。この系内に両相に可溶な成分Aが送入されたとき、成分AはI相とII相の間をどの方向に移動するであろうか。I相とII相の間で成分Aのみが移動するとき、系のギブスエネルギーの変化は次式で与えられる。

$$dG = \bar{G}_{AI} dn_{AI} + \bar{G}_{AII} dn_{AII} \quad (1.5.1)$$

今、成分AはI相からII相へ向って移動するとすると、物質収支から

$$dn_{AII} = -dn_{AI} > 0 \quad (1.5.2)$$

が得られるから、上の両式から系のギブスエネルギーの変化は次式で表される。

$$dG = (\bar{G}_{AII} - \bar{G}_{AI}) dn_{AII} \quad (1.5.3)$$

I相からII相への成分Aの移動が自発的に起こるならば、その状態変化の方向は系のギブスエネルギーが減少する方向である。

$$dG < 0 \quad (1.5.4)$$

従って、I相からII相への成分Aの移動が自発過程であるならば、

$$\bar{G}_{AI} > \bar{G}_{AII} \quad (1.5.5)$$

である。すなわち、物質移動は濃度の高い方から低い方に向かって起こるのではなく、部分モルギブスエネルギーの高い方から低い方に向かって起こるのである。そして、系内の部分モルギブスエネルギーが均一になると、系内は平衡状態となって、物質移動は停止する。物質移動が濃度の高い方から低い方に向かって起こるのではないことは、異相間の物質移動を考えるとよく理解できる。初期にステップ状の濃度分布が生じたときの均一相内の非定常物質移動過程における濃度分布を模式的に示すと、図1.7(B-1)に示されように連続であり、同様な熱伝導過程の温度分布(A-1)と類似である。然し、異相間の物質移動では、異相界面で平衡関係が成立して界面に物質移動の抵抗がない場合でも、図の(B-2a)と

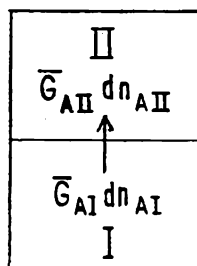


図1.6 二相間の物質移動過程

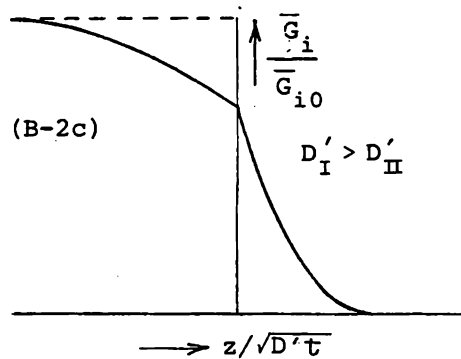
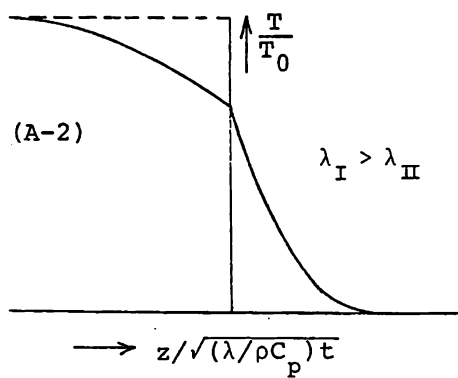
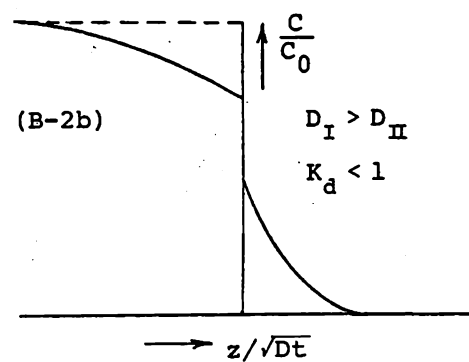
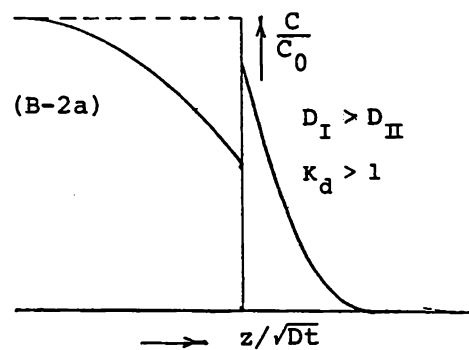
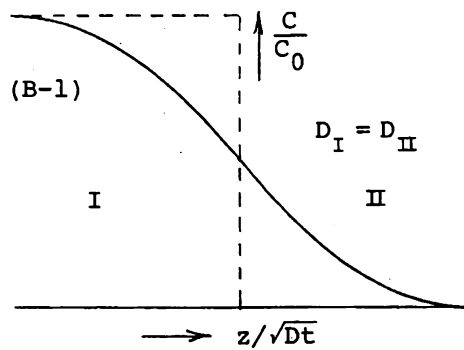
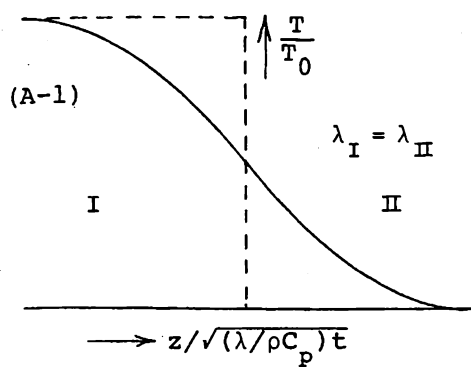


図 1.7 熱伝導と拡散現象の類似性

(B-2b)に示したように、界面において濃度は一般に不連続であり、(B-2a)のような場合には物質は濃度差にさからって界面を横切って濃度の低い方から高い方へ向かって移動することは周知のことである。このような場合においても、部分モルギブスエネルギーで考えると、界面における両相の部分モルギブスエネルギーは等しいから、(B-2c)に示すように部分モルギブスエネルギーは連続した分布を示し、物質は常に部分モルギブスエネルギーの高い方から低い方に向かつて移動する。界面において部分モルギブスエネルギーの低い方から高い方に向かつて物質が移動するような現象は自発的には起こり得ないことが判る。もし、界面を横切って、部分モルギブスエネルギーの低い方から高い方に向かつて、物質が移動するには、外界から界面にエネルギーが供給されねばならない。

熱移動と物質移動現象は類似則によって議論されることが多い。不均質媒体においては(A-2)と(B-2a)、(B-2b)に示されるように、温度分布と濃度分布は類似にはならない。濃度の代りに部分モルギブスエネルギーを用いると、始めて(A-2)と(B-2c)は類似となり、均質系と不均質系を通じて熱移動と物質移動の類似則が成立する。

上の物質移動の方向についての考察からわかるように、定温・定圧の条件における物質の輸送の真の推進力は濃度勾配ではなく、部分モルギブスエネルギー勾配(化学ポテンシャル勾配)である。この推進力の基本単位は、 $J/(mol \cdot m) = N/mol$ である。この単位から、物質の物質輸送の推進力は 6.02×10^{23} 個の粒子に作用するベクトル量である力学的力であることが知られる。このことは、物質移動とは分子、原子、イオンなどの特定成分粒子群が他種粒子群に対して相対運動することであり、粒子の運動は粒子に作用する力によって起こり、この運動はニュートンの運動法則に従っていることを意味している。従って、連続体として扱われる気相や液相中の特定成分の物質移動の原理も、基本的には固体粒子の運動の原理と異なることがなく、物質輸送の推進力は部分モルギブスエネルギー勾配だけではなく、少なくとも N/mol の次元を持つあらゆるベクトル量のポテンシャル勾配、例えば、静圧勾配、電位勾配、遠心力、慣性力、重力なども物質輸送の推進力となることを意味している。

また、物質の輸送現象を上述のように理解すると、物質移動抵抗は、他種粒子群が特定成分粒子群の相対運動を阻止しようとして、特定成分粒子群の相対運動を惹き起こした原因となった力と逆方向に作用する摩擦抗力に起因するであろうことが容易に想像できる。

さらに、不可逆過程の熱力学によると、ベクトル量である物質輸送はエネルギー輸送の一形態であり、他のベクトル量であるエネルギー輸送との間に連結干渉効果をもっていることが示されている。すなわち、成分移動の加速度によって起こる慣性力、及び粘性応力の影響が無視できるときには、混合物のモル中心に相対的な成分 i の物質移動モル流束は次式で与えられる。

$$-J_i = \Omega_{iT} (\nabla \ln T) + \sum_{l=1}^r \Omega_{il} [(\nabla \mu_l)_{T,P} + z_l F \nabla \phi + \bar{V}_l \nabla p - F_l'] \quad (1.5.6)$$

ここで、 F はファラディ定数、 F_l' は成分 l の1 molに作用する電気力以外の外力、 p は静圧、 T は温度、 $\bar{V}_l$ は成分 l の部分モル体積、 z_l は成分 l の荷電数、 μ_l は成分 l の化学ポテンシャル、 ϕ は電気ポテンシャルである。そして、上式の右辺第一項が熱拡散項で、 Ω_{iT} は熱拡散による成分 i の輸送の大きさを決定する係数、右辺第二項がいわゆ

る拡散項で、 Ω_{il} は成分 i のポテンシャル勾配によって生じる成分 i の拡散の大きさを決定する係数である。従って、成分 i の拡散輸送は成分 i のポテンシャル勾配によって生じるだけではなく、温度勾配及び他のあらゆる成分のポテンシャル勾配によって生じる。ここで、熱拡散項の推進力が温度勾配 ∇T ではなく、対数温度勾配 $\nabla(\ln T)$ であることに注意する必要がある。このことは、熱力学的には、温度勾配 ∇T はエントロピー輸送の推進力であり、熱移動の推進力は対数温度勾配 $\nabla(\ln T)$ であることを意味している。^{注)}

以上は平衡分離に属する操作の非平衡状態の物質移動を考えたが、系内に組成の異なる部分を出現させる物質移動現象を利用する速度過程支配の分離操作では、上述したさまざまな力を利用できるはずである。然し、一般に、力学的平衡状態への到達の速度は、エネルギー輸送が平衡状態に向う速度よりも遙かに速いので、巨視的流体相内で輸送現象が起こっている非平衡の系においても、常に力学平衡の状態が保たれると考えてよい場合が多い。このような系では、ナビエ・ストークスの式により外力と静圧勾配が相殺し合うから、もし、外力の作用がない流体相では一般に定圧条件が成立して、電気化学ポテンシャルと対数温度勾配が物質輸送の主たる推進力となる。しかし、異相分散系内の物質輸送では、外力の影響が大きい。

また、例えば、外力が位置の関数となる遠心力場の単相系の平衡状態のように、力学平衡の状態で形成される圧力勾配の下で進行する物質輸送現象が平衡に達すると系内に一定の組成分布が生成する。

結局、化学ポテンシャル勾配に基づく拡散的物質輸送と外部力による機械的物質輸送を別個のものとして扱うよりも、統一的に扱わねばならないことも多い。

注) 物質輸送はエネルギー輸送の一形態である。不可逆過程の熱力学によると、われわれが扱う通常の輸送現象において、輸送されるエネルギー流束と推進力との積の単位は $J/(m^2 \cdot s)$ である。これは、不可逆過程であるエネルギー輸送は非補償エネルギーの散逸を伴い、系のエントロピーを増大させる現象であることを意味している。物質輸送流束の単位を $mol/(m^2 \cdot s)$ とすると、その推進力の単位は $J/(mol \cdot m) = N/mol$ でなければならない。熱流束の単位は $J/(m^2 \cdot s)$ であるから、その推進力の単位は m^{-1} であり、対数温度勾配 $\nabla(\ln T)$ でなければならない。もし、 ∇T 、すなわち K/m の単位を持つ推進力で輸送されるエネルギー流束を考えるならば、その単位は $J/(m^2 \cdot s \cdot K)$ であり、それはエントロピー流束に相当する。

1.6. 分離操作における物質と組成の表示法

分離システムにおける物質収支の数学的取扱いを容易にするためには、分離システム内における各流れの物質と、組成の表示法について考慮することが重要である。

1.6.1 全物質基準

各流れの物質として、全物質 n_t または全物質の物質流量 q_t を選び、各流れ中の特定成分 i の組成は流れの全物質を基準としたモル分率 x_i を用いる。

$$\left. \begin{aligned} n_t &= \sum_i n_i, & q_t &= \sum_i q_i \\ x_i &= n_i/n_t = q_i/q_t \end{aligned} \right\} \quad (1.6.1)$$

ここで、 n_i は各流れ中の成分 i の物質、 q_i は各流れ中の成分 i の物質流量で、 $\sum_i$ は各流れ中に含まれる全ての成分についての総和を意味する。

この表示法は、分離器内に存在する全物質や、出入する各流れの全流量を求めるのに便利であり、特に、各流れが共に分離対象成分のみで構成されている混合物であるときの操作の解析に好都合である。然し、分離器に出入する流れには、分離対象成分以外に分離媒体や不活性物質などの種々の物質を含んでいることも多く、この表示法が、分離操作の統一的取扱いに対して常に最も便利であるとは限らない。

1.6.2 特定基準物質基準

システムを通じて流量が変化しない成分（必ずしも純成分とは限らず、組成比が変化しない数成分の組合せの混合物でもよい）が存在するときには、そのような成分を基準物質に選定し、この基準物質の物質 n_R または物質流量 q_R によって各流れの量を表し、基準物質の単位量に同伴する各成分 i の量比 X'_i によって組成を表示する。

$$\left. \begin{aligned} n_R &= x_R n_t, & q_R &= x_R q_t \\ X'_i &= x_i/x_R = n_i/n_R = q_i/q_R \end{aligned} \right\} \quad (1.6.2)$$

ここで、添字 R は基準物質を意味している。

1.6.3 分離対象成分の物質と基準

分離操作では、分離の目的から必ず二つの鍵物質が選定され、これが分離対象成分である。鍵物質である分離対象の2成分 A と B 以外に他の成分が同伴していても、各流れに含まれている鍵物質の物質とを基準物質に選定すると、各流れの量及び組成は次式で示される。

$$\left. \begin{aligned} n_S &= (x_A + x_B) n_t, & q_S &= (x_A + x_B) q_t \\ X_i &= x_i/(x_A + x_B) = n_i/n_S = q_i/q_S \end{aligned} \right\} \quad (1.6.3)$$

ここで、添字 S は基準物質である両鍵成分の和を意味している。

分離操作の目的を考えると、分離操作の統一的解釈のためには、この基準に基づく表示法を最も重視すべきであろう。そして、操作の特性等に応じて、必要ならば他の表示法を採用するのがよいと考えられる。

1.7 分離操作の強度的設計因子

分離操作の設計にあたって与えられる設計条件は、原料の処理量または製品の生産量などの量的設計因子と、原料と製品の組成差に関する強度的設計因子の二つに分けられる。前者は、回分操作される分離器の有効体積または流通操作される分離器の有効断面積に関する基本的な事項を決定する装置工学的な設計条件である。これに対して、後者の強度的設計因子は、他の基本的次元である、分離器において処理される物質の滞留時間あるいは分離装置の長さまたは分離器段数を決定する設計条件である。分離操作論で論議しようとしているのは、主として強度的設計因子を満たす分離器の機能設計に関する事項である。

分離操作の強度的設計条件として与えられる情報には、分離目的に応じて、原料と製品のモル分率組成の他に、回収率、純度、濃縮比あるいは分離係数など種々の因子が用いられる。分離操作には、多成分の分離や分離媒体を利用する分離など種々の場合があるが、軽・重両鍵成分を設定する擬二成分系としての取扱いが基本である。そこで、軽重両鍵成分を選定すると、原料と両最終製品の量及び組成は次のように表すことができる。

$$\left. \begin{aligned} F &= F(x_{AF} + x_{BF}) \quad , \quad X_F = x_{AF} / (x_{AF} + x_{BF}) \\ P &= P(x_{AP} + x_{BP}) \quad , \quad Y_P = x_{AP} / (x_{AP} + x_{BP}) \\ W &= W(x_{AW} + x_{BW}) \quad , \quad X_W = x_{AW} / (x_{AW} + x_{BW}) \end{aligned} \right\} \quad (1.7.1)$$

このとき、軽質流れ製品P中への軽質成分Aの回収率 η_{AP} 及び重質流れ製品W中への重質成分Bの回収率 η_{BW} は、それぞれ次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \eta_{AP} &= Px_{AP} / (Fx_{AF}) = PY_P / (FX_F) \\ \eta_{BW} &= Wx_{BW} / (Fx_{BF}) = W(1 - X_W) / [F(1 - X_F)] \end{aligned} \right\} \quad (1.7.2)$$

従って、両最終製品の純度及び総括濃縮比、そして総括分離係数は、それぞれ式(1.7.3)、(1.7.4) 及び(1.7.5) の諸式で表される。

$$\left. \begin{aligned} Y_P &= \eta_{AP} / [\eta_{AP} + \{(1 - \eta_{BW})(1 - X_F) / X_F\}] \\ 1 - X_W &= \eta_{BW} / [\eta_{BW} + \{(1 - \eta_{AP})X_F / (1 - X_F)\}] \end{aligned} \right\} \quad (1.7.3)$$

$$\left. \begin{aligned} \beta_t &= \frac{x_{AP} / x_{BP}}{x_{AF} / x_{BF}} = \frac{Y_P / (1 - Y_P)}{X_F / (1 - X_F)} = \frac{\eta_{AP}}{1 - \eta_{BW}} \\ \gamma_t &= \frac{x_{BW} / x_{AW}}{x_{BF} / x_{AF}} = \frac{(1 - X_W) / X_W}{(1 - X_F) / X_F} = \frac{\eta_{BW}}{1 - \eta_{AP}} \end{aligned} \right\} \quad (1.7.4)$$

$$\alpha_t = \frac{x_{AP}/x_{BP}}{x_{AW}/x_{BW}} = \frac{Y_P/(1-Y_P)}{X_W/(1-X_W)} = \frac{\eta_{AP}\eta_{BW}}{(1-\eta_{AP})(1-\eta_{BW})} \quad (1.7.5)$$

また、縫成分に関する両製品の流出量は、それぞれ次式で示される。

$$\left. \begin{aligned} \theta_t &= P/F = X_F \eta_{AP} + (1 - X_F)(1 - \eta_{BW}) \\ 1 - \theta_t &= W/F = X_F(1 - \eta_{AP}) + (1 - X_F)\eta_{BW} \end{aligned} \right\} \quad (1.7.6)$$

ここで、 θ_t は縫成分に関する総括分割比である。

式(1.7.3)～(1.7.6)に示されるように、種々の強度的設計因子の全ては回収率 η_{AP} 及び η_{BW} によって表すことができる。各強度的設計因子の相互関係から、他の強度的設計因子を用いて類似な関係を導くことはできるが、後述するように、与えられた目的の分離プロセスの難易を強度的に判定するに際して、最も重要な因子は回収率 η_{AP} と η_{BW} であると考えられる。

1.8 理想分離係数

実行しようとする分離プロセスの強度的性能評価、すなわち分離の難易を判定するための尺度として最も基本となるのは、基本単位分離要素による分離によって達成できる原料と両製品中の鍵成分の組成差である。

両製品PとWの組成差、原料Fと製品Pの組成差並びに原料Fと製品Wの組成差は、それぞれ次式で定義される分離係数で評価できる。

$$\alpha \equiv (x_{AP}^*/x_{BP}^*) / (x_{AW}^*/x_{BW}^*) = [Y_P^* / (1 - Y_P^*)] / [X_W^* / (1 - X_W^*)] \quad (1.8.1)$$

$$\beta \equiv (x_{AP}^*/x_{BP}^*) / (x_{AF}/x_{BF}) = [Y_P^* / (1 - Y_P^*)] / [X_F / (1 - X_F)] \quad (1.8.2)$$

$$\gamma \equiv (x_{AF}/x_{BF}) / (x_{AW}^*/x_{BW}^*) = [X_F / (1 - X_F)] / [X_W^* / (1 - X_W^*)] \quad (1.8.3)$$

$$\alpha = \beta \cdot \gamma \quad (1.8.4)$$

ここで、添字*は理想段で得られる組成を意味するためのものであり、 α を理想分離係数、 β を理想頭部分離係数、 γ を理想底部（尾部）分離係数という。先に説明したように鍵成分を選定すると、 α 、 β 、 $\gamma > 1$ になる。

β は基本単位分離要素における軽質成分の軽質流れ製品中への濃縮比、 γ は基本単位分離要素における重質成分の重質流れ製品中への濃縮比に相当する。

分離係数の定義式から、次の諸関係が導かれる。

$$Y_P^* = \frac{\alpha X_W^*}{\alpha X_W^* + (1 - X_W^*)} = \frac{\beta X_F}{\beta X_F + (1 - X_F)} \quad (1.8.5)$$

$$X_F = \frac{Y_P^*}{Y_P^* + \beta(1 - Y_P^*)} = \frac{\gamma X_W^*}{\gamma X_W^* + (1 - X_W^*)} \quad (1.8.6)$$

$$X_W^* = \frac{Y_P^*}{Y_P^* + \alpha(1 - Y_P^*)} = \frac{X_F}{X_F + \gamma(1 - X_F)} \quad (1.8.7)$$

式(1.8.5)の第一等号で結ばれている関係は、 α を相対揮発度、 Y_P^* を蒸気相中の高揮発度成分のモル分率、 X_W^* を液相中の高揮発度成分のモル分率と考えると、この式はよく知られているラウール則が成立する2成分系の気液平衡関係式の形に一致する。このことは、鍵成分を選定すると、多くの分離操作は蒸留を手本として考察できることを意味している。

図1.1の状態B-1が現れる理想段では、製品Pは重質成分Bを含まず、また製品Wは軽質成分Aを含まないから

$$\alpha = \beta = \gamma = \infty \quad (1.8.8)$$

である。また、製品Pが重質成分Bを含まない状態B-2a が現れる理想段では、

$$\alpha = \beta = \infty, \quad \gamma = \text{finite} \quad (1.8.9)$$

そして、製品Wが軽質成分Aを含まない状態B-2b が現れる理想段では、

$$\alpha = \gamma = \infty, \quad \beta = \text{finite} \quad (1.8.10)$$

となる。これに対して、理想段では純物質製品が得られず、状態(B-3)あるいは状態(B-4)が出現する分離操作では、 α は有限値である。このように、分離係数の値は、先に分類した分離の基本形態と密接に関係しており、理想分離係数が分離の難易を握っている重要な因子であることが知られる。

後に、分離操作を平衡分離、非平衡速度差分離及び非平衡定常輸送分離に分類するが、いずれの分類に属する分離操作に対しても、理想分離係数 α の値は、熱力学的に導くことができる、系に固有な特性値である。そして、一般に、 α の値の組成依存性は小さい。このことは、理想分離係数が、分離操作の難易を評価する尺度として極めて都合のよい因子であることを意味している。種々の分離操作に対する理想分離係数については、2章において考察して例示する。

また、分離操作における理想分離係数 α の値が無量大であるか、有限値であるかは、後で述べるように、分離プロセスのシステム構成を検討する際に極めて重要な事項である。従って、 α の値が無量大であるか、有限値であるか、によって分離操作を二つに大別することは、分離操作の統一的な体系を構築するために重要と考えられる。

理想分離係数は、基本単位分離要素から流出する軽・重両製品の組成の間の関係を与える系に固有な特性値で、分離の難易を評価する尺度である。然し、実際に使用される分離器が基本単位分離要素として機能しない、非理想段であることも多い。このような分離段から得られる軽・重両製品の組成の間には、理想分離係数で与えられる関係は成り立たない。非理想段から流出する軽・重両製品の組成の間の関係を、式(1.8.1)と同様な関係

$$\alpha \equiv (x_{AP}/x_{BP})/(x_{AW}/x_{BW}) = [Y_P/(1-Y_P)]/[X_W/(1-X_W)] \quad (1.8.11)$$

で定義される α を単に分離係数という。現実の非理想段における分離係数は、分離段から流出する両製品の組成の実測値から求められるが、分離器内における流動・混合状態と物質移動速度などの諸因子が明らかな場合には、実際の分離段の分離係数を計算によって求めることができる。そのような場合の幾つかは、後で例示される。

1.9 分割比

先に述べたように、理想段から流出する両製品PとWの組成差は系に固有な特性値である α によって決定するが、原料と製品の組成差は、操作因子である製品Pと原料Fの物質比 P/F により変化する。この製品Pと原料Fの物質比 $P/F = \theta$ を分割比（抜出し比、カット）という。軽質成分の収支から

$$\theta = P/F = (X_F - X_W)/(Y_P - X_W) \quad (1.9.1)$$

上式に式(1.8.4)ないし式(1.8.7)の関係を代入すると、分割比は次式で表される。

$$\theta = \frac{\alpha - \beta}{\beta(\alpha - 1)} [1 + (\beta - 1)X_F] \quad (1.9.2)$$

上式の関係から、 α が製品PとWの組成差を決定する系に固有な特性値であったのに対して、 β または τ は原料と製品の組成差に関連する操作因子であることが知られる。

$\theta \rightarrow 0$ のとき、 $\tau \rightarrow 1$ 、 $\beta \rightarrow \alpha$ で、製品P中の軽質成分Aの組成 Y_P は最大になるが製品P中への回収率 $\eta_{AP} = (1 - \eta_{BW}) = 0$ に接近して、製品Wの組成 X_W は原料組成 X_F に接近する。逆に、 $\theta \rightarrow 1$ のとき、 $\beta \rightarrow 1$ 、 $\tau \rightarrow \alpha$ で、製品W中の軽質成分Aの組成 X_W は最小になるが、製品P中への回収率は $\eta_{AP} = (1 - \eta_{BW}) = 1$ に近づき、製品Pの成分 Y_P は原料組成 X_F に接近する。

1.10 分離操作の分類

1.10.1 個別的識別分離と統計的確率分離

単位操作では、分離器内で組成分布を形成させる物理的あるいは化学的現象の原理によって分離操作を分類しているが、このような分類法によると、各操作は極めて個別的なものとなり、分離操作としての統一的体系を構築するためには不都合であることは、既に述べた通りである。統一的分離操作体系を構築するためには、分離の原理に関係なく、分離の進行によって分離器内に現われる現象の状態に注目して分離操作を分類するのがよいと考えられる。

分離の目的は、混合物を構成している各成分をそれぞれ純粋に分けることであるとするならば、分離操作はその目的を達成できるか否かにより二つ（または三つ）に大別されるべきであろう。

基本単位分離要素を用いる唯一回の処理によって、両鍵成分とともに完全に分離するには、分離器内に図1.1の状態（B-1）が出現することがまず必要である。このためには分離すべき混合物原料中に含まれる各鍵成分の基本個体を個々に一つずつ識別して別々に区分しなければならない。また、少なくとも鍵成分のうちのいずれか一方の製品中に他方の成分を全く含まない製品を取り出すためには、図1.1の状態（B-2a）または（B-2b）を出現させることが必要である。このためには混合物原料中の各成分の基本個体を個々に識別して異成分を完全に排除しなければならない。このような分離は、個別的識別分離（あるいは、単に個別分離）と呼ばれる。

上述の個別的識別分離に対して、分離すべき混合物原料中の各成分の基本個体を個々に識別して分離するのではなく、分離すべき混合物中の各成分の基本個体群が統計的集団として挙動することによって分離器内で局所平均組成の分布が形成される現象を利用する分離操作は統計的確率分離（あるいは、単に統計的分離）と呼ばれる。この種の分離操作では、基本単位分離要素による一回の処理によって分離器内に出現する状態は状態（B-3）または（B-4）である。

1.8 節で理想分離係数を定義したが、個別的識別分離と統計的確率分離は、図1.1中に示したように、理想分離係数 α の値が無量大か有限値かによって明確に区別できる。

両鍵成分とともに高濃縮分離したいときには、一回の処理で完全分離が達成できる状態（B-1）が出現する場合を除いて、分離処理を多数回繰り返すことが必要となる。このとき、後章で述べるように、個別的識別分離と統計的確率分離とでは、分離プロセスのシステム構成に対する考え方が全く異なるから、個別的識別分離に属する分離操作と統計的確率分離に属する分離操作の両者の性能を同一基準で比較評価することは困難であり、それぞれに異なる評価基準を考えねばならない。なお、原理的に個別分離に属する操作であっても、分離が理想的に進行しなかったり、両製品の分割が理想的に実行されないなどの理由によって、理想操作を実現することが困難な場合も多い。このような場合には、統計的分離に類似な性格の操作となることに留意しなければならない。

不均質混合物原料に対する分離には個別分離法が多く、均質混合物原料に対する分離には統計的分離法が多いが、必ずしもこのようは対応があるとはいえない。一般的にいえば、個別分離の方が容易な分離であるから、分離はできるならば統計的分離法によるよりも経済的に実現可能な個別分離法で行うことが望ましい。

近時、分離プロセスのエネルギー消費を減少させるために機能性分離材あるいは分離媒体の開発が意欲的に行われている。少ない資源とエネルギーの消費で安価に生産できる優れた機能性材料を開発して、エネルギー消費の少ない個別分離法を探索することは正しい新技術開発の方向である。然し、いかに優れた機能性材料であっても、その生産に資源とエネルギーを多量に消費するものは、総合的に十分検討しなければならない。ありふれた安価な媒体を用いて、総合的にできる限りエネルギー消費の少ない統計的分離法による巧妙な分離システムの構成を目指すことも、優れた化学工学的な新技術の開発であることを十分に考慮すべきである。

1.10.2 平衡分離と非平衡分離

分離器内で組成の均一性を破り、混合物の組成分布を出現して分離を進める直接的な物理的・化学的現象を熱力学的観点から眺めると、その本質が、可逆的な平衡過程である場合と不可逆的な非平衡過程である場合に分類できる。前者を平衡分離法あるいは平衡支配分離法、後者を非平衡分離法あるいは輸送過程支配分離法と呼ぶ。

平衡分離とは、現実の分離が平衡状態で起こる場合のみを指すのではない。分離器に供給されたエネルギーによって閉じた系内で惹き起こされる自発的過程の終状態において、系内に組成分布が形成される原理を利用する分離操作を指している。このような原理に基づく分離操作ならば、実際の実分離が平衡状態に向かう非平衡過程で進行しても平衡分離に分類される。従って、現実の平衡分離の分離性能が速度過程によって大きく影響される場合も少なくない。

これに対して、本質的に不可逆的輸送現象によって組成分布が形成される原理を利用して行う分離操作が、非平衡分離である。非平衡分離には、不可逆的物質輸送過程における物質移動流束が各成分毎に異なることによって組成分布が形成される原理を分離に利用する分離操作と、熱や電気などの種々の不可逆的輸送過程が定常的に進行する場の特定位置に、特定成分が蓄積濃縮する現象を利用する分離操作がある。前者を非平衡速度差分離、後者を非平衡定常輸送分離と呼ぶ。

平衡分離法と非平衡分離法との分類は、分離操作のエネルギー効率を考えるときに重要である。一般的に言えば、平衡分離法は供給エネルギーによって起こる自発的過程を分離に利用するのに対して、非平衡分離法はエネルギー散逸を伴う不可逆的過程を分離に利用するものであるから、当然、平衡分離法の方が非平衡分離法によるよりもエネルギー効率が高いであろうと期待される。しかし、多くの平衡分離法を実際の実分離プロセスに適用するときには、ギブスエネルギー変化が常に0である平衡状態のみを通じて分離を実効的に完結させることは困難で、相当の不可逆的過程を伴うので、平衡分離法に属する分離操作といえどもエネルギー効率は決して十分に高いとはいえない。

一般に、個別的分離に属する分離操作には非平衡分離が多く、統計的分離に属する分離操作には平衡分離が多いが、必ずしもこのような対応はない。従って、分離操作は平衡支配個別的分離、輸送過程支配個別的分離、平衡支配統計的分離、及び輸送過程支配統計的分離の四つに大別される。

なお、ある種の平衡分離操作では、系内の状態変化の方向が、最終平衡状態に向って一方的に進むのではなく、まず、熱力学的な最終平衡状態とは全く異なる状態に向って変化したのち、最終平衡状態に向う二段階以上の経路を辿ることがある。このようなとき、前段階の状態変化の速度は速いが、後の段階の状態変化の速度が遅いと、系の状態は最終平衡状態には到達せず、途中の段階のある状態で事実上停止するように観察されることがある。このように、熱力学的平衡状態ではないが、事実上状態変化が停止する状態を擬平衡状態という。このような擬平衡状態が存在する系において、最終平衡状態では分離が起こらない場合でも、擬平衡状態において分離が起こるならば、このような現象を分離操作に利用できる。このような現象を利用する分離操作を擬平衡分離法という。

表1.2に、2成分系混合物の分離を対象として、幾つかの単位操作の分離法について、原料、製品、分離原理、及び本節で分類説明した分離の形式を表示した。

表 1. 2 分離操作例

分離法	原料			製品		分離材	分離原理	分離形式
	相	軽質成分	重質成分	軽質流れ	重質流れ			
蒸留	液体混合物	高揮発性成分	低揮発性成分	蒸気相	液相	熱エネルギー	揮発性の差 (気液平衡)	平衡分離
液液抽出	液体混合物	溶質	原溶媒	抽剂相	原溶媒相	抽剂	溶解度の差 (液液平衡)	平衡分離
熱拡散	気体混合物	高熱拡散成分	低熱拡散成分	ガス	ガス	温度勾配	熱拡散速度の差	非平衡 定常輸送分離
逆浸透	液体混合物	溶媒	溶質	透過液	残液	膜 + 圧力差	透過速度	非平衡 速度差分離
分子蒸留	液体混合物	低分子	高分子	蒸気相	液相	真空 + 熱エネルギー	蒸発速度の差	非平衡 速度差分離

1.11 分離プロセスの操作方式とシステム構成

分離プロセスの設計計算の基本的事項については、後に章を改めて述べるが、本節では分離プロセスの設計手法とシステム構成に関連する分離プラントの操作法並びにシステム構成法の形式について説明する。

1.11.1 分離プラントの操作方式

分離プロセスには、原料と製品の状態・特性に応じて種々の運転操作方式が採用されている。それらは、いかなる特性に注目するかによって、種々の分類法が考えられる。ここでは、分離プラントの設計手法との関連から、分離プラント内における組成分布の数学的表現の差異と、原料供給と製品排出法の差異によって分類する。

各分離器内における両製品流れの組成がそれぞれ一定であり、分離プラントの全体を通じての組成分布が差分方程式で表される離散型分布系として扱い得る分離プロセスを、段プロセスと呼ぶ。これに対して、分離プラント内における両製品流れ組成の時間あるいは位置による変化の様子が、微分方程式で表される連続型分布系として扱い得る分離プロセスを微分プロセスと呼ぶ。

また、分離器への原料供給及び製品排出の操作法は、表1.3 に示す四方式に分けることができる。

上述の二つの観点による分類を組み合わせると、分離プロセスは表1.4 に示すように分類される。

表1.3 分離器における原料供給及び製品排出の操作方式

	原料の供給	エネルギーまたは分離材の供給	軽質製品の排出	重質製品の排出
回分操作	同 欠	同 欠	同 欠	同 欠
半回分操作	同 欠	連 続	連 続	同 欠
半流通操作	連 続	同 欠	同 欠	連 続
流通操作	連 続	連 続	連 続	連 続

表1.4 操作方式による分離プロセスの分類

(多) 段プロセス

回分段プロセス

原料供給段及び最終製品排出段が固定される操作

原料供給段及び最終製品排出段が移行する操作

流通段プロセス

微分プロセス

(回分微分プロセス)

半回分微分プロセス

半流通微分プロセス

流通微分プロセス

回分段プロセス：

段プロセスの回分操作は、理想混合の状態を示す分離器に一定量の原料Fを仕込み、ここに一定量のエネルギーあるいは分離媒体を加えて、所定時間の分離を進行させたのち、系内に生成する製品PとWを取り出す間欠的な操作である。単一または多数の分離器を用いて、同様な分離処理を繰り返す回分多回または回分多段プロセスが採用されることが多い。多回または多段プロセスのシステム構成については後に説明するが、原料の供給と最終製品の排出の操作方法には、表1.4に示すように二通りの操作法がある。

回分段プロセスは、小規模の個別的並びに統計的分離、特に二相形成平衡分離に対して多用される。原理的には単相流の平衡分離も可能であるが、分離器内の混合物を分割して製品を取出すことが困難なため殆ど用いられない。また、原理的に強制流通を必要とする輸送過程支配分離に対しては適用できない。

各分離器内の状態は、操作開始後の時間と共に変化するので、この期間中の系内の状態変化は微分プロセスである。然し、適当な時間の処理後における分離器内の状態のみを問題にするときには、段プロセスとしての扱いで十分である。このときの分離器内の状態は物質移動速度の情報に基づいて求めることが必要である。もし、十分な時間の処理が行われるならば、各分離器内は一定の組成分布の最終状態に到達する。この最終組成は、分離が理想的に行われたときには理想分離係数に基づく両製品組成間の関係と物質収支によって定まる。このような状態が得られる分離段は理想段である。

流通段プロセス：

理想混合状態を示す分離器に原料F及びエネルギーまたは分離媒体を一定速度で連続的に供給し、分離器から軽質流れ製品Pと重質流れ製品Wの両製品を共に連続的に流出させる操作であり、工業的に最も広く採用されている。多数の分離器を用いて分離処理を繰り返し行う流通多段プロセスが用いられることが多い。多段プロセスのシステム構成方式については後で述べる。単相流の分離操作、及び非平衡速度差分離操作の多くは、通常、流通操作のみが有効な操作である。

定常流通操作される理想段分離器から流出する両製品組成の間には理想分離係数で示される関係が成立し、各段からの流出組成は物質収支と理想分離係数によって求められる。非理想段分離器から流出する両製品組成を求めるには物質移動速度の知見が必要である。

非理想混合状態の分離器を多数連結した分離プラントの流通操作では、各分離器内には組成分布が形成されるから、各分離器は微分プロセスとしての扱いが必要であり、分離プラントは微分多段プロセスである。然し、各分離器内の組成分布を問題にせず、各分離器に出入する両製品の組成のみに注目する場合には、このような分離プラントを流通多段プロセスとして扱うことができる。

半回分微分プロセス：

原料Fを分離器に仕込み、これにエネルギーあるいは分離媒体を一定速度で連続的に供給して軽質流れ製品Pのみを連続的に取出す操作を、ある時間継続する。その後、エネルギーあるいは分離媒体の供給を止め、系内に残留した重質流れ製品Wを取り出す。原料Fの仕込みと重質流れ製品Wの排出は間欠的な回分操作であるが、エネルギーの供給と軽質流れ製品Pの流出が連続的な流通操作であり、半回分操作という。この操作は、乾燥、固液抽出、脱着、圧搾などの比較的粗い粒子状固体原料の成分分離を工業的に行うときに

く採用される他、小規模の蒸留、液液抽出など、流体相原料の成分分離にも用いられる。

系内の状態は時間と共に変化して最終状態に至るので、分離が平衡支配であるか、速度支配であるかにかかわらず、系の挙動は常に微分方程式で記述される。分離器内が理想混合状態にあるときには、分離器内の状態は位置によらず、時間と共に変わるから、通常、常微分方程式で記述される。然し、分離器内が理想混合状態でないときには、分離器内の状態は、位置と時間の両者の関数となり、偏微分方程式系として扱わなければならない。粒子状原料を固定層で処理する場合などにこのような状態が現われる。分離が理想的に行われるときには、局所状態の変化は理想分離係数を用いて計算できるが、非理想的な分離では物質移動速度の知見が必要である。

従来、回分操作と呼ばれている操作の中に、ここで分類した半回分操作に属するものが含まれている。然し、物質収支の観点から考えると、開いた系の半回分操作と閉じた系の回分操作とは数理的な取扱いが異なるから、両者は区別されるべきであろう。

半流通微分プロセス：

分離材を分離器に仕込んでおき、ここに原料Fを連続的に供給処理して、分離器内に軽質成分製品Pを残留させ、重質流れ製品Wを連続的に流出させる操作を、ある時間継続する。その後、原料の供給を停止し、最後に系内に蓄積した軽質製品Pを取出す。特殊な操作として、過剰エネルギーを有する原料を連続的に分離器に供給して、分離器内でエネルギーを放出させて生成する軽質または重質流れを分離器内に残留させて、他方の製品を連続的に流出させ、最後に分離器内に蓄積した製品を取り出す場合がある。これらの操作では、原料の供給と重質流れまたは軽質流れのいずれかの製品の流出は連続的であるが、他方の製品の排出は間欠的であるので、半流通操作という。この種の操作は、平衡分離に限らず、非平衡速度差分離にも適用できるので、ろ過や集塵などの分散質を分散媒から分離する場合に多用される他、固体物質を分離媒体に使用する吸着などの成分分離、吸収洗浄液を仕込んだ洗浄塔にガスを通気するガス洗浄など、工業的にかなり広く用いられる。

この操作では、系内の状態は半回分操作と同様に時間と共に変化して最終状態に至るので、系の挙動の定式化は半回分操作に類似な点が多く、常微分方程式系と偏微分方程式系の両者がある。

流通微分プロセス：

原料F及びエネルギーまたは分離媒体を連続的に単一分離器に供給し、分離器から軽質流れ製品Pと重質流れ製品Wを共に連続的に流出させる操作のうち、分離器内に形成される連続的な組成分布に注目する必要がある操作で、工業的にはかなり広く採用されている方式である。エネルギーまたは分離媒体の供給と軽質及び重質両製品の取出し方法には種々の方式があるが、これについては後で述べる。

定常流通操作される微分分離プラント内の状態は、時間的に変化しないが、分離器内の位置により1次元または3次元的に分布する。この位置的状态分布は、回分段プロセスまたは回分微分プロセスにおける状態の時間的变化に対応するから、組成分布を求めるための数学的取扱は全く類似である。これは、回分反応器内の状態の時間的变化が、管形反応器内の状態の位置的变化に対応していることに類似である。

また、流通多段プラントの各段の有効体積を減少させると、一段あたりの分離の進行は減じて、各段に出入する流れの組成差が減少する。従って、後で具体的に示すように、十分に多数の微小分離器を連結した多段プラントの各段における組成を与える差分方程式は微分方程式で近似できる。このことは、微分プロセスは多段プロセスの一種の極限条件と考えられることを意味しており、両プロセスの間に本質的な特性の差はないといえる。

れ

1.11.2 分離プロセスの構成方式

分離操作の統一的体系化に際して重要なことは、分離の基本形態と分離システムの構成問題との関係である。

表1.5 に、分離の基本形態と分離システムの基本形との関係を要約して示している。また、一般に用いられる分離システムの基本的構成方式を図1.8 に示した。図において、破線の矢印はエネルギーまたは分離媒体の供給あるいは回収を意味する。

表1.5 分離の基本形態による分離システムの基本構成

分離プロセスの基本形	分離の基本形態*
一回処理プロセス	B-1、(B-2a、B-2b、B-3、B-4)
単純回収処理プロセス	B-2a、(B-3、B-4)
単純濃縮処理プロセス	B-2b、(B-3、B-4)
向流回収処理プロセス	B-2a、(B-3、B-4)
向流濃縮処理プロセス	B-2b、(B-3、B-4)
向流濃縮回収処理プロセス	B-3、B-4

* 図1.1 を参照。() は適用できるが、分離には限界があり、高度分離はできない。

一回処理プロセス：

図1.8 (1) に示した方式は理想段分離器を用いて一回の処理を行なう操作が、一回処理プロセスであり、個別的分離に属する分離操作に対して有効である。

特に一回の処理によって図1.1 の状態 (B-1) が出現する分離系では、一理想段による唯一回の処理で完全分離が達成されるから、繰り返し処理はありえない。然し、理想的な状態 (B-1) を出現させるためには、エネルギーまたは分離媒体を多量に必要とし、あるいは長時間を要するため、現実的には完全分離を行うことが困難な場合も多い。一回処理プロセスは、図1.1 の状態 (B-2a) または (B-2b) が出現する分離系に対しても適用されるが、このような系を一回処理プロセスで処理しても、完全分離に近い十分な分離を達成するためには、エネルギーまたは分離媒体を極めて多量に必要とし、経済的に成立しないことが多い。このような場合には、次に述べる多回処理プロセスを用いるのがよい。また、状態 (B-3) または (B-4) の分離系を一回処理プロセスで処理しても十分な分離を行うことは一般に困難である。

状態 (B-2a)、(B-2b)、(B-3) または (B-4) の分離系を理想段分離器で一回処理して得られる分離の限界は理想分離係数によって与えられる。

単純回収処理プロセス (単純多段及び単純微分回収プロセス)：

図1.8 (2) に示した方式で、分離処理を繰り返すプロセスが単純多段回収処理プロセスである。特に一回の処理によって図1.1 の状態 (B-2a) が出現する個別的分離系に対して有効である。

図1.8 (2) の第1段の分離器に原料Fを供給し、エネルギー (または分離媒体) を加えて処理すると、軽質成分が軽質流れに移行して、この分離器から重質成分の含量が少ない軽質流れ製品G1が流出する。このとき、G1中への軽質成分の回収率を高めるには多量のエネルギーまたは分離媒体を供給することが必要であるし、また、余りに大過剰のエネルギーを加えると洩れ等の非理想性によってG1中に混入する重質成分の含有量が多くな

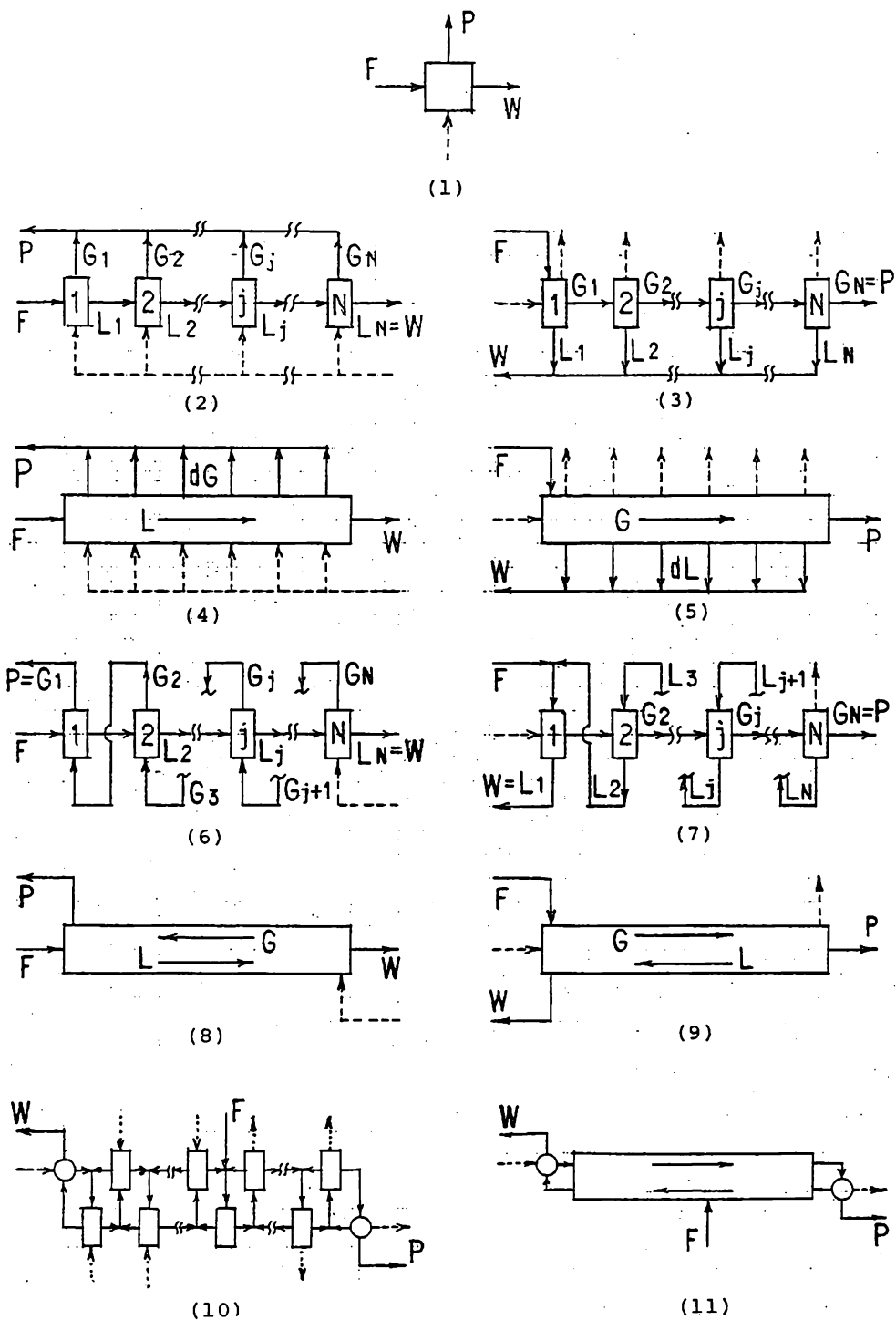


図1.8 代表的な分離プロセスの形式

り、G1中の軽質成分の濃縮比が低下することがある。このような場合に、G1中の軽質成分の濃縮比を確保するために、供給エネルギー量のある限度以下に抑えなければならない。然し、このような操作を行うと、この段から流出する重質流れL1中に、なお相当量の軽質成分が残留するので、G1中へ軽質成分を十分に回収できない。そこで、第1段の分離器から流出する重質流れL1を、第2段の分離器の原料として供給し、再度エネルギーを加えて同様に処理して、L1中に残留した軽質成分を軽質流れに移行させる。このような操作を、最後の第N段分離器から流出する重質流れLN中に残留する軽質成分量が十分に少なくなるまで繰り返し処理を行い、LNを最終重質流れ製品Wとして取出す。各段から流出する軽質流れG1、G2、……、GN中の軽質成分組成の原料組成に対する濃縮比はほぼ等しいので、これらの流出軽質流れを合わせて最終軽質流れ製品Pとする。この繰り返し処理は、軽質流れ製品P中への軽質成分の回収率を高めることを目的としているから、単純回収処理プロセスと呼ばれるが、最終重質流れ製品W中の重質成分の濃縮比を高める操作でもある。

この操作は、完全な流通操作と同欠的な操作に大別される。

流通単純多段回収操作は、数個の分離器を連結して、第1分離器への原料の供給と各分離器から次の分離器への重質流れの移動、及び各分離器へのエネルギーまたは分離媒体の供給と軽質流れの排出の全てを連続行うものである。

同欠的操作のうち最も単純な操作は、一個の分離器を使用する回分操作ののち、分離器から軽質流れのみを取出し、残留させた重質流れに新たにエネルギーを加える回分処理を繰り返す操作であり、回分多回回収操作ともいう。原料中の不純物を軽質流れ中に除去する小規模な操作によく採用される。

同欠的操作のうち最も普通の操作では、数個の分離器を配置して、その第1分離器への原料Fの供給によって各分離器内に残留している重質流れL_jを次の第(j+1)分離器へ移動させ、最終の第N段分離器から最終製品Wを取り出す。そして、各分離器へエネルギーまたは分離媒体を供給して、流れを一旦止めて、各分離器内で分離を進行させる。次に、まず、各分離器から軽質流れ製品G1、G2、……、GNを排出する。その後、第1分離器への原料Fの供給に戻る操作を繰り返す。このような操作を、回分単純多段回収操作という。上の説明では、エネルギーの供給は同欠的で、分離処理の間中は流れを全く止めているが、分離処理の間中はエネルギーを連続的に供給して、軽質流れを連続的に排出する分離処理を一定時間継続したのち、エネルギーの供給を止め、原料の供給と重質流れの移動を行うこともできる。これが半回分単純多段回収操作である。

他の同欠的操作では、各分離器内の重質流れを移行させずに多回処理を行う。図1.9において、2、3、……、N+1は分離進行中の分離器とする。2では新しく仕込んだ原料が一回目の処理を受けており、3では重質流れは二回目の処理を受けており、以下同様にし

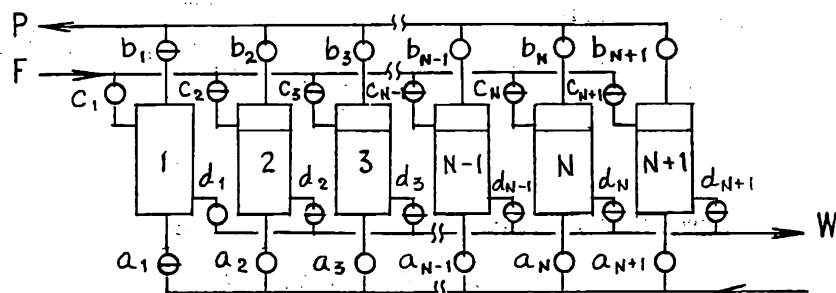


図1.9 サークット法の回分及び半回分操作

で、 $N+1$ では重質流れは N 回目の処理を受けている。この分離処理の間に、1の分離器に新しい原料の装入を行う。分離処理が終ると、各分離器内に重質流れを残留させて、各分離器から軽質流れを抜き出す。次に、1、2、 $\dots$ 、 N の分離器にエネルギーを供給して分離処理を行う。この分離処理操作は、分離処理を受ける分離器が前の処理より一段だけ左に移行しているが、全く同様な状態である。この分離処理の間に $N+1$ の分離器から最終重質流れ製品 W を取出し、新しい原料の装入を行う。このようにして、原料供給段と最終重質流れ製品の排出段を順次一つずつ移行させる回分操作である。このような操作を回分サーキット単純多段回収操作とすることがある。

上の操作では、分離処理の進行中の分離器への流れの出入を止めたが、第2ないし第($N+1$)分離器における分離進行中の各分離器にエネルギーまたは分離媒体の供給を一定期間継続して、各分離器から軽質流れ製品を連続的に取出し、第($N+1$)分離器内に残留する軽質成分量が十分に減少したとき、弁 a_{N+1} と b_{N+1} を閉じて、弁 a_1 と b_1 を開いて操作を継続し、第($N+1$)分離器内から最終重質流れ製品を取出して新しい原料の装入を行うようにすると、原料供給段と最終重質流れ製品の排出段は間欠的に順次移行するが、軽質流れ製品は連続的に流出する半回分サーキット単純多段回収操作となる。この操作では、軽質流れの性状は弁の切替毎に周期的に変動する微分プロセスである。

さらに、図1.10に示す装置の各段に、始めに分離媒体を仕込んでおき、各段を通じて原料及び重質流れを通過させて軽質成分を各段に残留させる操作がある。この場合には、一定量の原料を供給したところで、原料の供給を一旦止めて分離を進行させたのち、再び原料の供給を再開する間欠的操作を行ってもよいが、通常、原料の供給を一定期間継続した後、原料の供給を停止して、各分離器内の分離媒体中に蓄積した軽質成分製品を取出し、分離媒体の再生または詰め替えを行って、再び原料供給を再開する間欠的な半流通単純多段回収操作が行われる。このような間欠的な半流通操作では、原料の供給段と最終重質流れ製品の排出段は固定されるが、各段に蓄積する軽質成分量は時間と共に変化するし、また各段から流出する重質流れの組成も時間と共に変化するがあるので、半流通微分プロセスである。この操作は固体状の分離媒体を利用するとき多用されるが、工業的に実施されることは少なく、半流通回収操作は後述するように向流操作されるのが普通である。

多段の分離器を用いる半回分操作あるいは半流通操作では、分離器内の混合状態によって、各分離器内の組成分布を段プロセスとして扱い得る場合と、微分プロセスとして扱わねばならない場合とがあることは、先に述べた通りである。

また、図1.8(4)の単純微分回収プロセスは、後で詳しく述べるように、図1.8(2)の単純多段回収プロセスの一つの極限状態に相当する。この単純微分回収プロセスにも、回分操作、半回分操作、半流通操作及び流通操作がある。

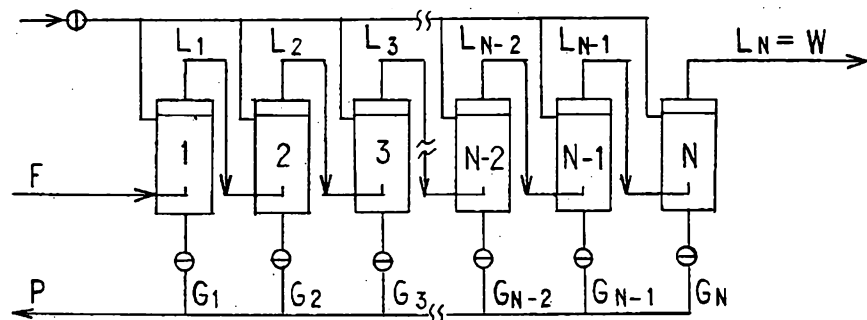


図1.10 半流通単純多段回収操作

理想混合状態を示す分離器を用いる回分操作期間中の分離器内の状態変化は、回分単純微分回収プロセスとして扱う必要がある。

また、理想混合状態を示す単一分離器に原料を仕込み、ここにエネルギーまたは分離媒体をある期間連続的に供給して、分離器内に重質流れを残留させて、軽質流れ製品を連続的に取出し、分離器内に残留する重質流れ製品中の軽質成分が十分に少なくなったとき、エネルギーの供給を止めて、分離器から最終重質流れ製品を取出す操作が半回分単純微分回収操作である。

分離媒体を充填した細長い装置の長手方向の一端から原料を連続的に供給し、他端へ向って流通させ、装置内に軽質製品を残留させて、原料供給端と逆側の端から重質流れ製品を連続的に流出させて操作をある期間継続する。装置内に軽質成分が蓄積したとき、原料の供給を止めて軽質製品を取出すのが半流通単純微分回収操作である。

流通単純微分回収操作は細長い筒状装置の長手方向の一端から原料を連続的に供給し、他端へ向って流通させ、その流れ方向のあらゆる位置から、軽質流れ製品を連続的に流出させ、原料供給端と反対側の端から重質流れ製品を連続的に流出させる操作である。この操作の定常状態における重質流れ方向の性状の位置的分布は、半回分単純微分回収操作における分離器内の性状の時間的変化の模様に対応する。

理想段分離器による単純多段回収プロセスによって、状態 (B-2a) の分離系を処理するとき、軽質流れ製品 P として高純度の軽質成分製品が得られるが、重質流れ製品 W 中に軽質成分が残留することは避けられない。後で詳しく述べるように、N 段のシステムを用いて達成できる回収率及び純度は次式で与えられ、段数の増加と共に軽質成分 A の軽質流れ製品 P 中への回収率 η_{AP} は次第に増大する。

$$\eta_{AP} = 1 - \prod_{j=1}^N \gamma_j^{-1} = 1 - \gamma^{-N} \quad (\gamma_j = \gamma = \text{const.}) \quad (1.11.1)$$

$$\eta_{BW} = 1 \quad (1.11.2)$$

$$Y_P = 1, \quad 1 - X_W = \frac{1}{1 + [\gamma^{-N} X_F / (1 - X_F)]} \quad (1.11.3)$$

段数が無限大に接近すると、回収率 η_{AP} は限りなく 1 に接近して完全分離が達成できるが、原理的には無限段数の装置は製作できないから、完全分離は達成できない。

また、状態 (B-3) または (B-3) が出現する分離系を、N 段の理想段分離器による単純多段回収プロセスによって得られる回収率は、後で詳しく述べるように、次式

$$\eta_{AP} = 1 - [(\beta - 1) / (\alpha - 1)]^N \quad \text{4.1.2項で} \quad (1.11.4)$$

$$\eta_{BW} = [(\alpha - \gamma) / (\alpha - 1)]^N = [(\alpha - \gamma_t^{1/N}) / (\alpha - 1)]^N \quad (1.11.5)$$

で与えられる。従って、状態 (B-3) または (B-4) が出現する分離系に対して、無限段数の単純多段回収プロセスを適用して実現可能な分離条件の限界は次式で示される。

$$\eta_{AP} < 1 - \eta_{BW}^{\alpha} \quad (1.11.6)$$

すなわち、設計条件として、上の不等式の範囲を越える条件が与えられるとき、そのような分離を単純回収プロセスで実現することは不可能である。

単純濃縮処理プロセス（単純多段及び単純微分濃縮プロセス）：

図1.8（3）に示した方式で、分離処理を繰り返すプロセスが単純多段濃縮処理プロセスである。特に一回の処理によって図1.1の状態（B-2b）が出現する個別的分離系に対して有効である。

図1.8（3）の第1段の分離器に原料Fを供給し、エネルギーを加えて処理すると、軽質成分は軽質流れに移行して、この分離器から軽質成分の含有量の少ない重質流れ製品L1が流出する。然し、供給エネルギー量が少ないと軽質成分が十分に軽質流れに移行せず、L1中に残留するので、流出する重質流れ製品L1中の重質成分の濃縮比を十分に高めることができない。L1中の重質成分の濃縮比を高く保持するためには、大過剰のエネルギーを加えて軽質成分を十分に軽質流れに移行させねばならない。然し、このような操作を行うと、この段から流出する軽質流れG1中に相当量の重質成分が洩れ出し、L1中への重質成分の回収率が低くなることが多い。そこで、重質成分の回収率を高めるために、第1段の分離器から流出する大過剰なエネルギーを所有する軽質流れG1を第2段の分離器の原料として供給して、ここでエネルギーの一部を外界に放出すると重質成分の含有率の高い重質流れL2が分離され、軽質成分の濃縮比の高い軽質流れG2が流出する。以下同様な操作を、最後の第N段の分離器から流出する軽質流れGN中に残留する重質成分量が十分に少なくなるまで繰り返して、GNを最終軽質流れ製品Pとして取出す。各段から流出する重質流れL1、L2、……、LN中の重質成分の濃縮比はほぼ等しいので、これらの流出流れを合わせて最終重質流れ製品Wとする。

上の説明では、第1段の分離器に原料を供給し、これに過剰のエネルギーを加えたが、このような操作は過剰エネルギーを持つエネルギー準位の高い原料に対して有効である。すなわち、この操作は、エネルギー準位の高い軽質原料流れ中に含まれる重質成分を除いて、軽質流れ中の軽質成分の濃縮比を高める操作であるから、多回濃縮処理プロセスと呼ばれるが、重質成分を高回収率で回収する操作ともいえる。

多回濃縮処理操作にも、図1.8（2）の回収操作の場合と同様に、完全な連続操作と同欠的な操作がある。また、この操作の変形操作として、各分離器から重質流れ製品を連続的に流出させる代りに、図1.11に示すように図1.10と類似に数個の分離器を並べて行う半回分サーキット操作がある。第1分離器への新しい原料の装入中に、第2ないし第(N+1)分

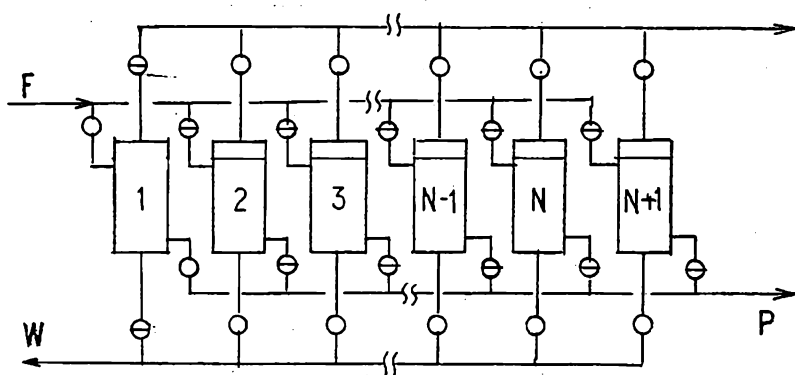


図1.11 半回分サーキット多回濃縮処理プロセス

離器で分離処理を行い、各分離器から重質流れ製品を抜き出す。第2分離器では装入された原料が第一回目の分離処理を受けており、以下順に、第(N+1)分離器内の軽質流れは第N回目の分離処理を受けている。従って、第(N+1)分離器内には軽質成分が極めて高濃縮された軽質流れが滞留している。この分離処理が終ると、第(N+1)分離器内の残留している軽質流れを最終軽質流れ製品として取出し、新しい原料の装入を行う。この間に、第1、第2、……、第Nの各分離器から重質流れ製品を抜き出す。これは先の分離処理状態が左に1段だけ移動して、全く同様な状態である。このようにして、原料の供給と最終軽質流れ製品と排出を、同次的に一つずつ分離器を移行させながら分離処理を行って、N個の分離器から重質流れ製品を連続的に取り出す操作が、半回分サーキット単純多段濃縮操作である。

図1.8(3)の操作における各段の有効体積を減じて段数を増大した極限状態は、図1.8(5)に示すように、細長い筒(塔)状の分離器の一端に供給された原料Fが分離器を通過して流れる間に、この流れ方向の各部から重質流れを流出させ、分離器の原料供給端とは逆の端から軽質流れ製品Pを流出させる微分操作となる。分離器内の軽質流れが栓流状態であるとする、この流通操作は、完全混合状態の分離器に原料を仕込んで、ここに軽質流れを留めたまま、重質流れのみを連続的に流出させる半回分操作と同等な流通微分プロセスである。

N段の理想段分離器による単純多段濃縮プロセスによって、状態(B-2b)が出現する分離系を処理するとき、達成できる回収率及び純度は、後で詳しく述べられるように、次の諸式で与えられる。

5.1.2項で

$$\eta_{AP} = 1 \quad (1.11.7)$$

$$\eta_{BW} = 1 - \prod_{j=1}^N \beta_j^{-1} = 1 - \beta^{-N}, \quad (\beta_j = \beta = \text{const.}) \quad (1.11.8)$$

$$Y_P = \frac{1}{1 + [\beta^{-N}(1 - X_F)/X_F]}, \quad 1 - X_W = 1 \quad (1.11.9)$$

段数が無限大に接近すると、回収率 η_{BW} は限りなく1に接近して完全分離に達する。然し、原理的に無限段数の装置は製作できないから、厳密な完全分離は達成できない。

また、後で示すように、状態(B-3)または(B-4)が出現する分離系を、N段の理想段分離器を用いる単純多段濃縮プロセスによって、達成される回収率は

$$\eta_{AP} = [(\alpha - \beta)/(\alpha - 1)]^N = [(\alpha - \beta_t^{1/N})/(\alpha - 1)]^N \quad (1.11.10)$$

$$\eta_{BW} = 1 - [(\gamma - 1)/(\alpha - 1)]^N \quad (1.11.11)$$

である。無限段数のシステムによって実現可能な分離の限界条件は次式で与えられる。

$$\eta_{BW} < 1 - \eta_{AP}^\alpha \quad (1.11.12)$$

設計条件として与えられる分離条件が、上の不等式の範囲を越える分離は、単純多段濃縮プロセスによって実現することは不可能である。

向流回収処理プロセス（向流多段及び向流微分回収プロセス）：

図1.8 (2) の方式の操作においては、段番号の大きい分離器ほど軽質成分の存在比の少ない重質流れを処理するから、分離に要するエネルギーは少なくてもよい。従って、この操作において、もし各段に等量のエネルギーを供給しているならば、段番号の大きい分離器から流出する軽質流れほど余分のエネルギーを保有して流出することになる。例えば、図1.8 (2) の方式で各段にそれぞれ外界から分離媒体を供給する二相流統計的分離では、段番号の大きい分離器から流出する軽質流れ中の軽質成分のモル分率は低く、この分離媒体はなお軽質成分を取り込み得る余力を持っている。そこで、各段にそれぞれ外界からエネルギーを供給する代りに、図1.8 (6) に示すように、最終の第N段にのみエネルギーを供給して、第(j+1)段から流出する軽質流れ G_{j+1} を、第(j-1)段から流出する重質流れ L_{j-1} と共に第j段に供給して処理するとき、 G_{j+1} が保有しているエネルギーの一部を第j段における分離に有効に活用して、軽・重両流れ G_j と L_j が得られるなら、各段から流出する軽質流れを順次1段前の分離器に供給するように操作すると、全体としてエネルギーの総消費量を節約して、かつ、軽質成分を高いモル分率で含有する最終軽質流れ製品を得る極めて能率的な目的の分離を達成できる。図1.8 (6) に示した操作が、回収部のみで構成される向流多段回収プロセスである。

この操作にも、各分離器における軽・重両流れの出入を共に連続的に行う流通操作と、両者の流れの出入を一旦止めて回分的に分離を進行させたのち、両流れをそれぞれ次段に回欠的に移送する回分操作とがある。

この方式の操作の変形として、図1.12に示した、管路でサーキット状に連結された数個の分離器を用いる操作がある。各分離器に始めに原料を仕込んで、弁 e_1 、 e_2 、 c_1 、 c_2 、 $\dots$ 、 c_N 、 d_1 、 d_3 、 d_4 、 $\dots$ 、 d_{N+1} を閉じ、弁 c_{N+1} 、 d_2 を開いて第(N+1)分離器に新しい分離媒体を供給して分離処理を行い、弁 e_3 、 e_4 、 $\dots$ 、 e_{N+1} を開いて、各分離器内に重質流れを残留させて、生成する軽質流れを順に1段前の分離器に送って分離処理を行い、第2分離器から最終軽質流れ製品を流出させる。この操作を行っている間に、弁 b_1 を開いて第1分離器から最終重質流れ製品を取出し、弁 a_1 を開いて新しい原料を仕込む。次に、弁 c_N 、 d_1 、 e_2 を閉ぎ、弁 c_{N+1} 、 e_{N+1} を開いて、新しい分離媒体を第N分離器に供給し、各分離器内に重質流れを残留させて、軽質流れを順に1段前の分離器に送って分離を進行させ、第1分離器から最終軽質流れ製品を流出させる。この分離処理期間中に、弁 b_{N+1} を開いて第(N+1)分離器から最終重質流れ製品を取出し、弁 a_{N+1} を開いて新しい原料の仕込みを行う。この状態は、分離処理を受ける分離器が1段左に移動しているが、前の処理操作の状態と全く同様な状態である。このよ

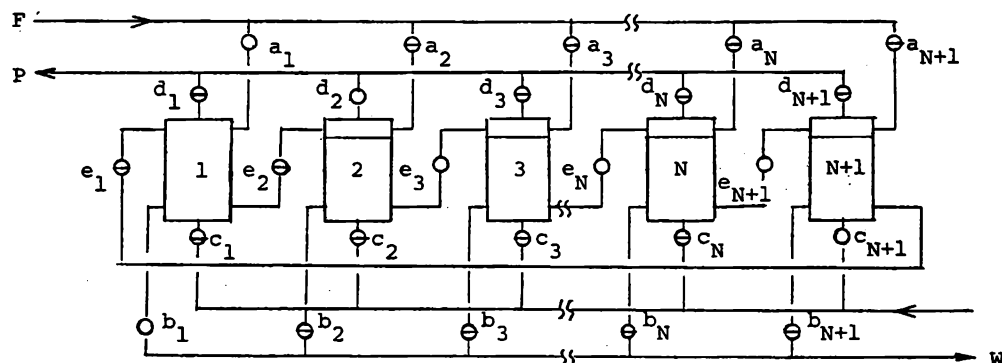


図1.12 サークット法向流多段回収操作

うにして、原料及び分離媒体の供給段と最終軽質流れ製品及び最終重質流れ製品の排出段を移動させながら操作する。この操作は、原料の装入と最終重質流れ製品の排出は常に同欠操作であるが、分離媒体の供給と最終軽質流れ製品の排出を同欠的に行うこともできるし、連続的に行うこともできる。分離の進行が速いときには分離媒体の供給と最終軽質流れ製品の排出を連続的に行う半回分サーキット操作でよく、分離の進行が遅いときには流れを同欠的に止める回分サーキット操作を行うのが普通である。上述のサーキット操作は固体状の原料中の軽質成分を流体相の軽質流れに濃縮するときには屢々採用される他、液相原料中の軽質成分を気相の軽質流れに濃縮するときにも採用される。

上述のサーキット法向流多段回収操作では、重質流れを分離器内に残留させて、分離器を通じて軽質流れを流通させているが、逆に、分離器内に軽質流れを残留させ、分離器を通じて重質流れを流通させる半流通操作もある。このような操作は、流体相原料に含まれる軽質成分を固相の軽質流れ中に濃縮するときには屢々採用される他、気相原料中の軽質成分を液相の軽質流れに濃縮するときにも採用できる。なお、この種の操作では、分離器内に残留する最終軽質流れ製品を取り出す代りに、別種 of 分離操作によって、最終軽質流れ中に蓄積する軽質成分を分離して分離媒体を再生して再使用することが多い。また、この半流通操作は、ある種の膜分離操作にも採用される。このプロセスの操作方法は、分離器内に残留する流れと分離器を通過する流れが軽質流れか重質流れかの違いはあるが、先の操作と殆ど同様である。

図1.8 (6) の多段プロセスの一つの極限状態が図1.8 (8) の微分プロセスとなることは既に述べた他のプロセスの場合と同様である。この操作にも、回分、半回分、半流通、及び流通の操作がある。

N段の理想段分離器を用いる向流多段回収操作によって、状態(B-2a)が出現する分離系を処理するとき達成でき回収率及び純度は、後で詳しく説明するように、単純多段回収操作の場合と全く同じであり、式(1.11.1)～式(1.11.3)で与えられる。従って、段数を無限大に接近させると、限りなく完全分離に近づくが、この操作で厳密な完全分離を達成することはできない。

また、後で示すように、状態(B-3)または(B-4)が出現する分離系を、無限段の理想段分離器を用いる向流多段回収プロセスで処理して、達成できる回収率は

$$(Y_P)_{\max} = \alpha X_F / [\alpha X_F + (1 - X_F)] \quad (1.11.13)$$

$$(\eta_{AP})_{\max} = \alpha (X_F - X_W) / [\alpha X_F (1 - X_W) - X_W (1 - X_F)] \quad (1.11.14)$$

$$(\eta_{BW})_{\min} = 1 - [(X_F - X_W) / \{\alpha X_F (1 - X_W) - X_W (1 - X_F)\}] \quad (1.11.15)$$

であり、実現可能な分離の限界条件は

$$\eta_{AP} < \alpha (1 - \eta_{BW}) \quad (1.11.16)$$

で与えられる。

向流濃縮処理プロセス（向流多段及び向流微分濃縮プロセス）：

図1.8 (3) の方式の操作においては、段番号の大きい分離器ほど重質成分の存在比の少ない軽質流れを処理するから、分離に要するエネルギーは少なくてもよい。従って、この操作において、もし各段において等量のエネルギーが外界に放出されていると、段番号の大きい分離器から流出する重質流れほどエネルギー準位が低くなる。そこで、各段においてそれぞれ外界へエネルギーを放出する代りに、図1.8 (7) に示すように、最終の第N段においてのみエネルギーを外界に放出してエネルギー準位の相当低い重質流れ L_N を吐き出させ、これを第(N-1)段に送り、第(N-2)段分離器から第(N-1)段に流入する軽質流れ G_{N-2} と一緒に処理する。このような操作を行ったとき、第(N-1)段分離器内で分離が進行して、軽・重両流れ G_{N-1} と L_{N-1} が得られる場合がある。このような場合に、各分離器から流出する重質流れを順に段番号の小さい分離器に送る操作を行うと、第(j+1)段から流出するエネルギー準位の低い重質流れ L_{j+1} が第j段に供給され、この段に流入するエネルギー準位の高い軽質流れ G_{j-1} と共に処理され、 G_{j-1} が所有するエネルギーの一部を L_{j+1} に回収して、ややエネルギー準位の低下した軽質流れ G_j とエネルギー準位の高上した重質流れ L_j が生成して流出する。このような方法によって、図1.8 (3) の方式では系外に放出されるべきエネルギーが系内に回収されて第1段に戻されるから、第1段の分離のために系外から供給する過剰エネルギーの総量を節約し、分離のために系外に放出するエネルギー総量を減じて、目的の分離が達成できる。図1.8 (7) に示した操作が濃縮部のみで構成される向流多段濃縮プロセスである。

二相流の統計的分離操作ならば、上のような操作を実現するのは容易である。分離媒体を使用する二相流の統計的分離操作では、第N段は分離媒体の再生回収装置に相当する。すなわち、多量 of 分離媒体と共に第(N-1)段から流出する軽質流れ G_{N-1} は軽質成分と分離媒体の混合物（一般に、この中には少量の重質成分が含まれる）であり、 G_{N-1} から分離媒体を回収分離すると、軽質成分が極めて高濃縮された軽質成分製品が得られるので、その大部分を軽質成分製品 G_N として系外に取り出し、残りを還流重質流れ L_N として、第(N-1)段に送る。第(N-1)段で L_N は G_{N-2} と接触して飽和されるが、 G_{N-2} は飽和混合物であるから、一般に重質流れが消失することはない、二相流が維持される。 L_N は極めて高濃度の軽質成分流れであるから、 G_{N-2} との接触によって G_{N-2} に含まれる重質成分は L_N に移動し、第(N-1)段における分離が進行する。以下、同様にして向流二相流が実現する。

単相流の分離操作や多くの膜分離操作を図1.8(3)の方式で行うと、段番号の大きい分離器から流出する重質流れほど重質成分の濃度が低く、軽質成分の濃度が高いので、各段から流出する重質流れを混合して製品Wとすると、W中の重質成分濃度を十分に高くできないし、軽質成分の回収率も低くなる。然し、第(j+1)段から流出する重質流れ L_{j+1} は相当量の軽質成分を含んでいるが、この中の重質成分の濃度は、この段へ流入する軽質流れ、すなわち、第j段から流出する軽質流れ G_j よりも高い。そこで、各段から流出する重質流れを図1.8(7)に示すように前の段に戻して、軽質成分を回収することが考えられる。然し、単相流操作では軽質流れと重質流れは同質であるから単に戻しても二相流を作ることはできず、分離の目的が達成できない。然し、第(j+1)段から流出する重質流れ L_{j+1} にエネルギーを加えて駆動力を回復して、第(j-1)段から流出する軽質流れ

G J-1 に混合して、第 J 段に供給して処理する図 1.8(7) の方式で操作すると、製品 P 中の軽質成分の濃縮比及び製品 W 中の重質成分の濃縮比を共に高めることができる。

向流多段回収プロセスの場合に類似に、向流多段濃縮プロセスにも回分、半回分、半流通及び流通の種々の操作がある。

図 1.8 (7) の操作において、各段の実効体積を減少して段数を増大した極限状態は、細長い筒 (塔) 状の分離器を用いる図 1.8 (9) に示した操作となる。この操作が濃縮部のみの向流微分濃縮プロセスである。

N 段の理想段分離器を用いる向流多段濃縮操作によって、状態 (B-2b) が出現する分離系を処理して達成できる回収率及び純度は、後で詳しく説明するように、単純多段濃縮操作の場合と全く同様であり、式 (1.11.7) ~ 式 (1.11.9) で与えられる。従って、段数を無限大に接近させると、限りなく完全分離に近づくが、この操作で厳密な完全分離を達成することはできない。

また、後で示すように、状態 (B-3) または (B-4) が出現する分離系を、無限段の理想段分離器を用いる向流多段濃縮プロセスで処理して、達成できる回収率は

$$(X_W)_{\min} = X_F / [X_F + \alpha(1 - X_F)] \quad (1.11.17)$$

$$(\eta_{AP})_{\min} = 1 - [(Y_P - X_F) / \{\alpha Y_P (1 - X_F) - X_F (1 - Y_P)\}] \quad (1.11.18)$$

$$(\eta_{BW})_{\max} = \alpha(Y_P - X_F) / [\alpha Y_P (1 - X_F) - X_F (1 - Y_P)] \quad (1.11.19)$$

であり、実現可能な分離の限界条件は

$$\eta_{BW} < \alpha(1 - \eta_{AP}) \quad (1.11.20)$$

で与えられる。

向流濃縮・回収プロセス（向流多段及び向流微分濃縮・回収プロセス）：

平衡支配、速度支配のいずれでも、単一の理想段による処理で図1.1の状態B-2a及びB-2bが出現する個別的分離に属する分離操作に対しては、図1.8(2)～(9)に示した適当な操作によって、厳密な完全分離は困難であるが、十分に濃縮比の高い軽質流れと重質流れの両製品に分離できる。然し、統計的分離に属する分離操作に対してこれらの操作を適用するとき、無限段数の装置を使用しても、得られる最終両製品流れ中への各成分の回収率には限界があることは既に述べた通りである。この限界条件については4章以降で詳しく述べる。設計条件として与えられる分離条件が上述の限界条件を越えるときには、既に述べた分離システムでは目的の分離を達成することはできない。

このような高度の分離が要求されたときには、図1.8(10)に示したように、原料を分離システム的一端にではなく、分離器を多段に結合して軽質流れと重質流れが全体として向流的に流れるように構成されたシステムの中間に供給して、回収部において軽質成分を十分に軽質流れに移行させ、回収部の端（図1.8(10)の左端）の分離段から重質成分の濃縮比が十分に高い重質流れ製品Wを流出させる。このような操作を行うと、回収部の他端、すなわち原料供給段から流出する軽質流れ中には相当量の重質成分が混入するので、これを濃縮部に送り、濃縮部において軽質流れ中に含まれた重質成分を重質流れに吐き出させて、濃縮部の端の（図1.8(10)の右端）分離段から軽質成分の濃縮比が十分に高い軽質流れ製品Pを流出させる。そして、濃縮部で軽質流れから回収された重質成分を多く含む重質流れは、原料供給段に戻して、原料と一緒に処理する。このような分離プロセスが向流多段濃縮・回収プロセスであり、分離システムの中では最も高度なシステムである。

向流多段濃縮・回収操作では、相当量の軽・重両成分が分離システム内を循環することになるが、統計的分離に属する系に対しても濃縮比の十分に高い軽・重両製品を得ることができる。

図1.8(10)において、回収部の端に置かれた○印で示された装置は、回収部から系外に流出する重質流れにエネルギー（または分離媒体）を供給して、重質流れの一部をエネルギー準位の高い軽質流れに変換して、残る重質流れを最終重質流れ製品として系外に取出し、生成した軽質流れを回収部還流とし分離システムの回収部に戻す機能を持つ装置である。また、濃縮部の端に置かれた○印で示された装置は、濃縮部から系外に流出する軽質流れからエネルギー（または分離媒体）を回収して、軽質流れの一部をエネルギー準位の低い重質流れに変換して、残る軽質流れを最終重質流れ製品として系外に取出し、生成した重質流れを濃縮部の還流とし分離システムの濃縮部に戻す機能を持つ装置である。両端の分離器に、この機能を受けもたせる場合も多い。また、特殊な操作として、上に述べたシステムの端におけるエネルギーの供給とエネルギーの回収の他に、図中に点線矢印で示したように、システムの名段分離器にエネルギーを少量ずつ供給したり回収したりする場合もある。これは、後で詳しく説明するように、システム全体としての全エネルギーの消費を節約するためである。然し、エネルギーを分離媒体の形で供給する場合には、回収部の端に供給して、濃縮部の端で回収するだけで、各段分離器に分離媒体を少量ずつ供給したり回収したりすることはほとんど行わない。

濃縮部と回収部の双方で還流を実施する向流多段操作は、通常、流通操作される。特殊な場合には、原料供給段への原料の供給と、各分離器からの軽質流れ及び重質流れの次の分離器への移動を同欠的に行う回分向流多段操作を用いることがある。

単純多段プロセスの極限状態として単純微分プロセスが、向流多段プロセスの極限状態として向流微分プロセスがあるように、向流多段濃縮・回収プロセスの極限状態として図1.8(11)に示される向流微分濃縮・回収プロセスがある。

以上に示した11方式が、典型的な分離プロセスのシステム構成方法である。特殊な場合にはこれらの変形方式が用いられる。

2 種々の分離操作における理想分離係数

2.1 蒸留の理想分離係数

蒸留は、液体の揮発度の差を利用して高揮発度成分と低揮発度成分を分離する操作で、蒸留では液体混合物原料に熱エネルギーを供給して蒸気相を発生させて二相を形成させるときの気液平衡関係が分離を支配する主要因であり、平衡支配の統計的分離である。

蒸留の気液平衡では、純成分 i の飽和蒸気圧を p_{si} 、溶液中の成分 i のモル分率を x_i 、この条件における純成分液体を標準状態とするモル分率基準の活量係数を γ_i とすると、溶液に平衡な蒸気相中の成分 i の分圧 p_i は、次式で与えられる。

$$p_i = p_{si} \gamma_i x_i \quad (2.1.1)$$

蒸気相は、理想気体として挙動するので、蒸気相中の成分 i のモル分率 y_i は次式となる。

$$y_i = p_i / p_t = (p_{si} / p_t) \gamma_i x_i \quad (2.1.2)$$

ここで、 p_t は全圧である。

熱エネルギーを供給して生成する軽質流れ P は蒸気相であり、軽質流れに濃縮される軽質成分である高揮発度成分を成分 A とすると、

$$\left. \begin{aligned} x_{AP} &= y_A, & x_{BP} &= y_B \\ x_{AW} &= x_A, & x_{BW} &= x_B \end{aligned} \right\} \quad (2.1.3)$$

となるので、これらの関係を分離係数の定義式に代入すると、蒸留の理想分離係数は次式で与えられる。

$$\alpha^* = (y_A / y_B) / (x_A / x_B) = (p_{sA} / p_{sB}) (\gamma_A / \gamma_B) \quad (2.1.4)$$

2成分系では、束縛条件は

$$x_A + x_B = y_A + y_B = 1 \quad (2.1.5)$$

であるから、気液平衡関係は理想分離係数を用いて、次式で表される。

$$y_A = \frac{\alpha^* x_A}{\alpha^* x_A + (1 - x_A)} \quad (2.1.6)$$

理想溶液を形成する系では、

$$\gamma_A = \gamma_B = 1 \quad (2.1.7)$$

が成立するから、理想溶液を形成する系の蒸留の理想分離係数は相対揮発度に等しい。

$$\alpha^* = \alpha_{AB} = p_{sA} / p_{sB} \quad (2.1.8)$$

理想溶液を形成する系では、全組成範囲で相対揮発度はほぼ一定であるから、この場合に

は理想分離係数は組成にかかわらず近似的に一定として取扱うことができる。

ラウール則が成立しない非理想溶液系では理想分離係数は式(2.1.4)に従って組成の関数として扱う必要があるが、気液平衡関係は理想分離係数を用いて表すことができる。

上述のように、蒸留は図1.1の状態B-4が出現する平衡支配の二相形成統計的分離であるが、低揮発度成分の揮発度が極端に低い極限として、重質成分が不揮発性、すなわち

$$p_{sB} = 0 \quad (2.1.9)$$

のときには

$$\alpha^* = \infty \quad (2.1.10)$$

となり、状態B-2^aが出現する二相形成の個別的分離となる。これが蒸発である。さらに、蒸発が進めば蒸発乾固に至るが、これが乾燥に相当する。そして、平衡含水率が無視できる乾燥は、状態B-1が出現する二相形成の個別的分離となる。

このように、蒸発や乾燥は蒸留の極限状態に相当し、原理的には平衡支配の二相形成分離であるが、理想分離係数で評価される統計的分離ではなく、個別的分離に属するので速度支配分離となる。

2.2. ガス吸収の理想分離係数

ガス吸収は、混合物中の気体の液体への溶解度の差を利用する分離である。

ガス吸収では、系に供給されるエネルギーは液相の形態であるから、軽質流れが液相、重質流れが気相であり、軽重の関係は密度の高低とは逆となる。軽質成分Aは溶質ガス、重質成分Bは溶解度の小さい同伴ガスである。

気体の液体への溶解は、ヘンリーの法則によって表わすことができる。

$$P_i = H_i \gamma_i y_i \quad (2.2.1)$$

ここで、 H_i は成分 i のヘンリー定数、 y_i は液相中の成分 i のモル分率、 γ_i は無限稀溶液を標準状態に選定したモル分率基準の活量係数である。

気相中の成分 i のモル分率 x_i は

$$x_i = P_i / P_t = (H_i / P_t) \gamma_i y_i \quad (2.2.2)$$

であるから、蒸留の場合と同様にして、式(2.2.2)を溶質ガスと同伴ガスの両者に適用すると、ガス吸収の理想分離係数は次式で与えられる。

$$\alpha^* = (H_B / H_A) (\gamma_B / \gamma_A) \quad (2.2.3)$$

理想的なヘンリー法則が成立するガス吸収系では、 $\gamma_A = \gamma_B = 1$ であるから、理想分離係数はヘンリー定数の比で与えられる。

$$\alpha^* = H_B / H_A \quad (2.2.4)$$

初歩的なガス吸収の取り扱いでは、吸収剤の蒸気圧は低く、その揮発は起こらず、さらに、同伴ガスは液相に全く溶解しない不活性ガスであるという完全な相互不溶解媒体系の前提の下で扱っている。この前提の下では、溶質ガスと不活性ガスの2成分系の分離では

$$H_B = \infty, \quad \alpha^* = \infty \quad (2.2.5)$$

となり、理想分離係数に基づく分離操作としての取扱いは無意味なものとなる。 $\alpha^* = \infty$ は、完全な選択分離ができることを意味し、このような分離は統計的分離ではなく、個別的分離に属する操作となる。このような前提の下では、ガス吸収の性能を評価する指標は理想分離係数ではなく、溶質ガスのヘンリー定数となる。従って、蒸留による成分分離が濃縮部と回収部をもつ精留操作で行なわれるのが普通であるのに対して、ガス吸収による成分分離は回収部のみの不経済な操作に頼らなければならなくなっている。しかも、溶質ガスの吸収剤への溶解はヘンリー則により溶解度に限度があるので、不利な個別的分離に属し、原理的には平衡支配でありながら、速度支配として扱われることが多い。

現実的には、蒸気圧をもたない液体や、液体に全く溶けない気体は、存在しない。すなわち、現実のガス吸収系では、理想分離係数は有限値であり、初歩的なガス吸収の取扱いは厳密ではないといえる。然し、現実のガス吸収系の中には、完全な不活性ガスとして近似的に扱うものもないではない。このような系は、特殊な例外的な系として扱うべきものであり、一般的な系としては同伴ガスの溶解性を考慮すべきものと思われる。

最も単純なガス吸収系は、溶質ガス(軽質成分A)と同伴ガス(重質成分B)の2成分混合物に、吸収剤(成分C)が加えられる3成分系である。従って、この系の状態は三角

座標状態図2.1(c)で表現できる。

飽和気相は吸収剤の蒸気で飽和されるから、飽和気相線は、2成分系を表わす辺ABではなく、成分Cを飽和蒸気圧だけ含む線 $G_1 G_2$ で示される。同伴ガスBも吸収剤Cに僅かに溶解し、溶質ガスAは吸収剤Cにより多く溶解するので、純溶質ガスで飽和された溶液の状態は辺AC上の点 L_1 で、純同伴ガスで飽和された溶液の状態は辺BC上の点 L_2 で与えられ、飽和液相線は点 L_1 と点 L_2 とを結ぶ線 $L_1 L_2$ で示される。今、ある条件で操作される理想的な構成基本単位のガス吸収器から流出する両製品PとWとが平衡状態に達するとすると、それらの状態はそれぞれ飽和液相線上の点Pと飽和気相線上の点Wとで与えられる。3成分系の独立成分数は2であるから、混合物の組成を吸収剤成分Cを除く溶質ガスAと同伴ガスBの和を基準として

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{x_{AW}}{x_{AW} + x_{BW}} = \frac{\overline{BW}'}{\overline{BA}} \\ Y &= \frac{x_{AP}}{x_{AP} + x_{BP}} = \frac{\overline{BP}'}{\overline{BA}} \\ Z_W &= \frac{x_{CW}}{x_{AW} + x_{BW}} = \frac{\overline{WW}'}{\overline{CW}} \\ Z_P &= \frac{x_{CP}}{x_{AP} + x_{BP}} = \frac{\overline{PP}'}{\overline{CP}} \end{aligned} \right\}$$

(2.2.6)

によって表わすことができる。これらのうち、上の二式は分離対象成分混合物中の軽質成分である溶質ガスの純度であり、下の二式は各流れ中の分離対象成分混合物の単位量に同伴する吸収剤の量を与える。モル分室の代わりに上式で示される組成を使用すると、3成分系の状態を Ponchon-Savarit 型の図2.1(b)に示す状態図で表わすことができる。この図は、蒸留操作の計算に用いられる組成-エンタルピー図と類似な状態図である。図2.1(b)では、縦座標は、分離のために系に供給された吸収剤の量を、分離対象物である成分AとBの混合物の単位量あたりの量で表している。そして、組成-エンタルピー図では、縦座標は、分離のために系に供給された熱エネルギーの量を、分離対象物である成分

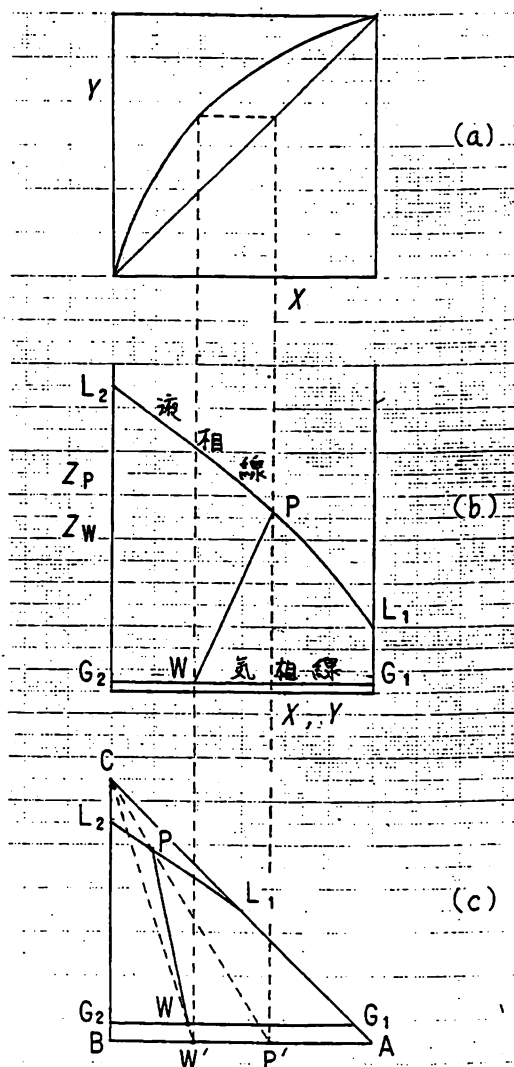


図2.1 ガス吸収系の平衡状態図

AとBの混合物の単位量あたりの量として表している。さらに、図2.1(b)図から、ガス吸収系の気液平衡組成の関係は、図2.1(a)によって表わされることが分かる。図2.1(a)は、2成分系の蒸留操作の計算に用いられる気液平衡組成図(所謂、x-y図)と全く類似な図である。そして、理想的なガス吸収系の気液平衡関係は、

$$Y = \frac{\alpha \cdot X}{\alpha \cdot X + (1 - X)} \quad (2.2.7)$$

によって表わされる。この関係は、相対揮発度を用いた2成分系の蒸留における気液平衡と全く同形の関係式である。

以上の説明から、分離係数に基づく分離操作の解析では、蒸留とガス吸収とを全く類似に扱うことが可能であることが知られる。即ち、ガス吸収操作も回収部だけではなく、濃縮部を設けることにより、より高度な分離を達成することができる。そのガス吸収プロセスのシステム構成の概要を図2.2に示す。本講では、流れの軽重を分離装置内を流れる流体相の密度の大小によって区別せずに、分離の目的を達成するために供給されたエネルギーによって形成される流れを軽質流れとして扱うことにしているので、混乱を避けるために図2.2では流れを上下に向かうものとはせず、重質流れは右から左へ、軽質流れは左から右に向かう流れとして示している。吸収装置では加圧された原料ガスを装置の中央付近に供給し、加圧・冷却された吸収剤を装置の左端から供給する。気相(重質流れ)は装置内を右から左へ流れ、左から右へ流れる液相(軽質流れ)と向流接触する間に、気相の溶質ガス及び同伴ガスは液相の吸収剤に吸収移行し、一方、液相の吸収剤は気相に蒸発移行して気相は吸収剤の蒸気で飽和される。このとき、溶質ガスは同伴ガスよりも吸収剤に多量に溶解するから、装置の左端から流出する気相流れ中に同伴ガスが濃縮される。然し、この流出気相は吸収剤蒸気を含んでいるから、これを回収しなければならない。凝縮性蒸気を非凝縮性ガスと分離するには加圧・冷却によって凝縮液化すればよい。図の左端(重力流れを利用する吸収塔では、塔頂部に相当する)の圧縮機と冷却凝縮器は、吸収剤蒸気を冷却凝縮して回収するためのものである。冷却凝縮器で凝縮液化した吸収剤には流出気相に同伴残留した溶質ガスが溶解するので、冷却凝縮器を去る非凝縮気相製品W中には同伴ガスがより多く濃縮される。冷却凝縮して得られた吸収剤は、吸収装置の操作圧力まで減圧して、放散装置で回収再生された吸収剤と混合して吸収装置に戻される。吸収装置の回収部を右に流れて流出する吸収剤には溶質ガスが多量に溶解しているが、同伴ガスも溶解している。溶質ガスが高濃縮された製品を得るには吸収剤から溶解同伴ガスを放出しなければならない。そのためには、吸収装置に、同伴ガスを含まない高濃度の溶質ガスの気相流れと向流に接触する濃縮部を設ければよい。高濃度の溶質ガスと接触する濃縮部の設置は、吸収装置から流出する吸収剤流れ中の溶質ガス濃度を高めて高能率の吸収を行なう効果をもつ。ガス吸収は、吸収だけで終りではなく、高濃度の溶質ガスを溶解した吸収剤から溶質ガスを放出して、吸収剤を回収再生すると共に溶質ガス製品を得ることが重要な目的である。溶解ガスの液体からの放出には減圧と加温が有効である。そこで、吸収装置の右端から流出するガスを溶解した吸収剤は減圧して放散装置に導き、精留と同様に操作することによって、溶質ガスが高濃縮された製品Pを得る。この高濃度溶質ガスの一部は還流として吸収装置に戻される。放散装置では、熱エネルギーを供給して気相流れを形成させるから、気相流れが軽質流れ、液相流れが重質流れである。また、放散装置の右端(

重力流れを利用する放散塔では、塔頂部に相当する)の圧縮機と冷却凝縮器は、吸収剤蒸気を冷却凝縮によって回収して放散装置に還流するためのもので、放散装置に戻る前に操作圧力まで減圧して還流される。放散装置の再沸器でガスを放出して再生された吸収剤は、吸収装置の操作圧力及び温度まで加圧冷却して吸収装置へ循環される。このガス吸収システムでは、吸収塔頂(図の左端)に設けられる加圧冷却凝縮器が精留システムの底部の再沸器に、吸収システムに設けられる放散システムが精留システム的全縮器に相当し、これらは高純度製品を得る高度な分離を実現するために必要な還流を作り出す機能を果たしている。濃縮部を設けたガス吸収プロセスの系内を循環する液相の流量は、回収部のみのガス吸収プロセスの系内を循環する液相の流量に比べてずっと少なくてもよい。

また、図2.2のシステムは、揮発度の極端に低い吸収剤や、同伴ガスを全く溶解しない吸収剤では実現できない。従来、ガス吸収プロセスの吸収剤の選定に上述のような過酷な特性を要求していることが多いが、それは回収部のみの操作を前提としているからであって、濃縮部を設けることを考えれば、このような過酷な条件は必要ではない。

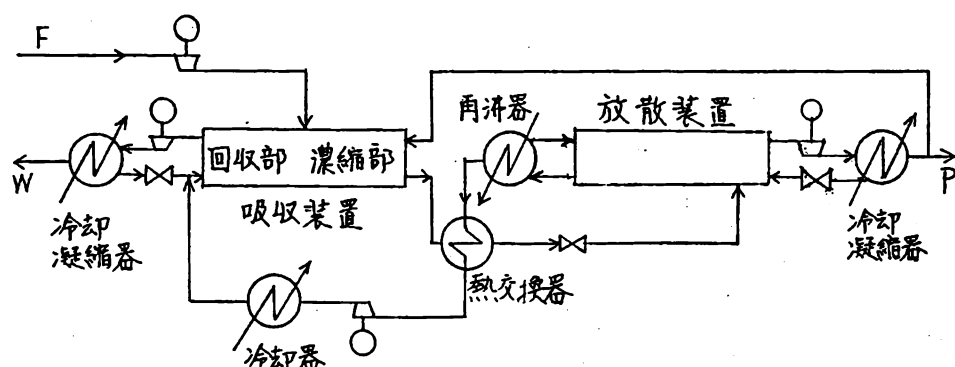


図2.2 濃縮部をもつガス吸収システム

なお、濃縮部を設ける必要があるかどうかは、設計条件として与えられる最終軽質流れ製品中の軽質成分の純度 $\times AP / (\times AP + \times BP)$ 、回収率 $P \times AP / F \times AF$ 及び理想分離係数の値によって定まる。このことについては、後で6章において詳しく述べる。

定温・定圧で操作されるガス吸収塔では、軽質成分である易溶性ガスの吸収剤への溶解に伴って軽質成分の分圧が低下するから、吸収の進行と共に重質成分である難溶性ガスの分圧が上昇して、吸収液中の重質成分の濃度も増大する。然し、軽質成分濃度の希薄な原料ガスを扱う吸収操作では、軽質成分ガスの吸収の進行に伴う重質成分ガスの分圧の上昇割合は小さく、重質成分ガスの分圧は塔内を通じて一定と近似することができる。このような条件では、塔内の気相中の吸収剤蒸気及び吸収液中の重質成分の濃度はそれぞれ一定と近似できるので、気液両相間を移動するのは軽質成分ガスのみとなり、ガス吸収は統計的分離ではなく、個別的分離と近似できる。従来のガス吸収理論が蒸留理論と全く異なるのは、希薄条件を前提としているからであると考えられる。

不活性ガスに同伴する2成分溶質ガスの吸収による相互分離では、液相に対する溶解度の高い成分を軽質成分に、溶解度の低い成分を重質成分に選んで、両成分のヘンリー定数の比を理想分離係数と定義すれば、平衡関係は理想分離係数を用いて全く同様に表現できることは、既に述べた通りである。

2.3 液液抽出の理想分離係数

二液相を形成する3成分系の平衡の一例として、メチルシクロペンタン-n-ヘキサン-アニリン系の液液平衡関係 (B. D. Darwent & C. A. Winkler: J. Physical Chemistry, 47, 442 (1943)) を図2.3 に示す。

この系の 25 °C における液液平衡は、図2.3(a) の三角座標状態図に示されるように、メチルシクロペンタン-アニリン系及びn-ヘキサン-アニリン系の二つの2成分系には共に相互溶解度に限度がある。この状態図は、図2.1 に示したガス吸収系の三角座標状態図に類似であるから、物質比組成X及びYを用いて平衡関係を表すと、三角座標状態図の上方に示したX-Y図が得られる。45 °C では、図2.3(b) の三角座標状態図に示されるように、メチルシクロペンタン-アニリンの2成分系は完全溶解系となり、3組の2成分系の中でn-ヘキサン-アニリン系のみが相互溶解度に限度がある不溶解系となるので、3成分系はプレート・ポイントをもつ液液平衡関係を示すが、この場合にも平衡関係を物質比組成を用いたX-Y図で表すことができる。

液液平衡の条件は、2液相の温度及び圧力が等しく、2相中の各成分の活量がそれぞれ等しいということである。混合物J中の成分iの活量を a_{iJ} 、モル分率を x_{iJ} とし、活量係数を γ_{iJ} とすると、活量は

$$a_{iJ} = \gamma_{iJ} x_{iJ} \quad (2.3.1)$$

で与えられるから、2液相の平衡状態では次式の関係が成立する。

$$a_{iE} = a_{iR}, \quad \therefore \gamma_{iE} x_{iE} = \gamma_{iR} x_{iR} \quad (2.3.2)$$

ここで、添字E及びRはそれぞれ抽出相及び抽残相を意味する。

上式の関係を抽質A及び原溶媒Bに適用して、比をとると、液液抽出の理想分離係数として次の関係が導かれる。

$$\alpha^* = \frac{x_{AE}/x_{BE}}{x_{AR}/x_{BR}} = \frac{\gamma_{AR}\gamma_{BE}}{\gamma_{AE}\gamma_{BR}} \quad (2.3.3)$$

液相の活量係数と組成との関係は一般に複雑であるが、Darwentらによると実測された両相の組成に基づいて計算される液液抽出の理想分離係数の値は、組成並びに温度にかかわらずほぼ一定値と近似することができるという。

また、混合物に含まれる抽剤Cを除いた抽質Aと原溶媒Bの混合物を基準にする物質比組成

$$X = \frac{x_{AR}}{x_{AR} + x_{BR}}, \quad Y = \frac{x_{AE}}{x_{AE} + x_{BE}} \quad (2.3.4)$$

を用いて平衡関係を表現すると次式が得られる。

$$Y = \frac{\alpha^* X}{\alpha^* X + (1 - X)} \quad (2.3.5)$$

図2.3 のX-Y図に描かれた曲線は、 $\alpha^* = 1.6$ として上式によって計算されたものである。図2.3(a) に示されたような、二つの2成分系、A-C系とB-C系の両者が相互

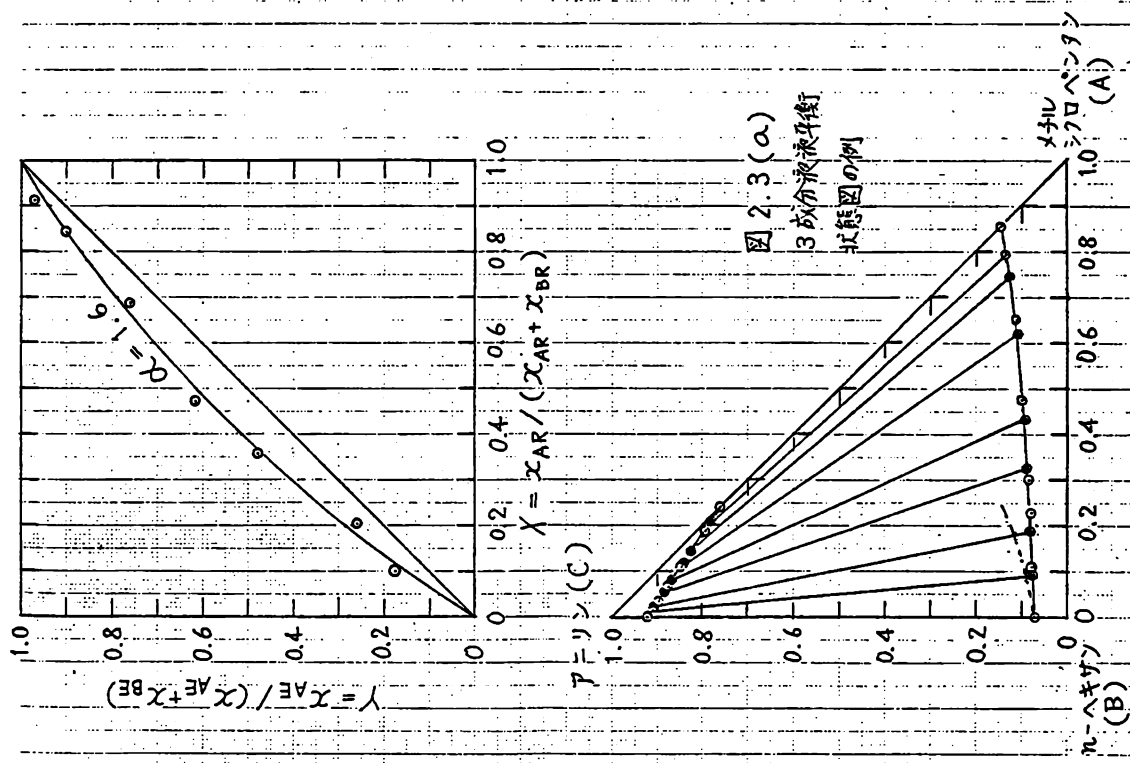


図 2.3 (a)
3 成分液液平衡
状態図の例

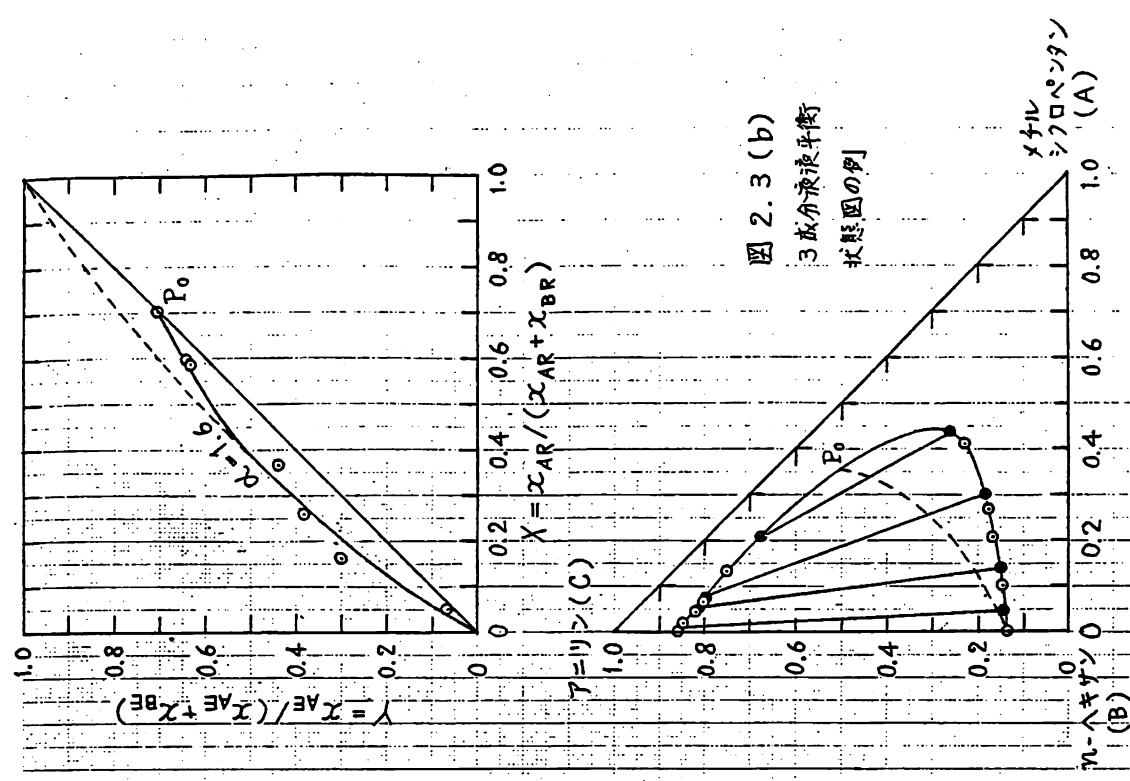


図 2.3 (b)
3 成分液液平衡
状態図の例

溶解度に限度を持つ系では全組成範囲で実測値をよく表現している。図2.3(b)に示されたような、プレート・ポイントを持つ系でも、式(2.3.5)は溶質濃度の低い組成範囲で平衡関係の実測値をよく表現しており、 α^* の値が温度によって大きく変わらないことを示している。然し、プレート・ポイントの近傍まで平衡関係を式(2.3.5)で表現することは無理である。

図2.3(a)に示されたような、二つの二成分系、A-C系とB-C系の両者が相互溶解度に限度を持つときには、溶質Aと原溶媒Bの混合物を抽剤Cを用いて液液抽出処理することによって、溶質Aと原溶媒Bを共に高純度の製品として分離することが可能である。これに対して、図2.3(b)に示されたような、プレート・ポイントを持つ系では、溶質Aと原溶媒Bの混合物を抽剤Cを用いて液液抽出処理しても、溶質Aをプレート・ポイントの組成以上に濃縮することはできないから、溶質Aと原溶媒Bを共に高純度の製品として分離することはできない。これは、共沸点を有する系では、精留操作によって共沸混合物組成以上に高揮発度成分を濃縮できないことに類似である。

抽出装置の濃縮部から流出する抽出液を抽剤回収装置に導き、ここで抽剤を分離すると溶質成分の濃縮された溶質と原溶媒の混合物である製品が得られる。その一部を還流として抽出装置の濃縮部に戻す。抽出装置の回収部から流出する抽残液は溶質の含有量の少ない原溶媒が濃縮された溶液であり、その一部を回収部の還流として抽出装置に戻す必要があるが、還流量は新しく抽出装置に供給される不飽和の抽剤を飽和させるに足る量で十分である。然し、不飽和の抽剤を抽出装置に供給すると、抽剤には抽残液が移動して飽和の抽出相が出現するので、回収部の還流を特別な方法で実施しなくても事実上の還流が行われる。抽出装置の回収部から流出する抽残液は、飽和の抽剤を含んでいるのでこれを回収して、原溶媒製品を得る。

液液平衡関係は、変形されたヘンリー則に類似な経験則である分配法則で示されることが多い。モル分率を用いたときの分配法則は、式(2.3.2)を考慮すると次のようになる。

$$K_i = x_{iE}/x_{iR} = y_{iR}/y_{iE} \quad (2.3.6)$$

そして、上式と式(2.3.3)から、理想分離係数は次式で与えられる。

$$\alpha^* = K_A/K_B \quad (2.3.7)$$

すなわち、液液抽出における最も重要な因子は、分配係数それ自身ではなく、溶質の分配係数と原溶媒の分配係数の比である。 K_A 及び K_B が組成に関係なく、それぞれ一定ならば、理想分離係数は一定となる。

原溶媒の分配係数が溶質の分配係数に比べて十分に小さいときには、近似的に

$$K_B = 0, \quad \alpha^* = \infty \quad (2.3.8)$$

となる。このような液液抽出系は統計的分離ではなく、個別的分離に属する特殊な分離操作となることは、同伴ガスが不活性ガスであるガス吸収系に類似である。

溶質成分濃度の希薄な原料を扱う液液抽出では、抽出液中の原溶媒の飽和組成は溶質濃度によって殆ど変化しないから、抽残相と抽出相との間を移動する成分は溶質成分のみと看做してよく、この場合も統計的分離ではなく、個別的分離に属する特殊な分離操作となる。

2.4 吸着の理想分離係数

最も単純な吸着操作では、2成分AとBの混合物の均一流体相原料に固相の吸着剤成分Cを加えて、成分AとBを分離する3成分系の分離操作である。従ってこの系の状態も図2.4の三角座標状態図で表わすことができる。

点Aは吸着性成分、点Bは非吸着性成分、そして、点Cは吸着剤を表わしている。固体が流体相に全く溶解しないとすると、流体相組成線は辺ABである。吸着剤は純固体であるとしても、多孔質固体であるから、吸着操作を行なって装置から取り出される固相は純固体ではなく、固相内のマクロポア内及び固体粒子間の間隙には流体相が充満している。これらの固体に同伴

する流体相の体積は一定であるとする、この流体相と純固体の和の状態は、例えば、線 $S'S''$ のようになるであろう。もし、系が平衡にあり、流体相の組成が点Wであったとすれば、固体粒子のマクロポア内及び粒子外部の付着流体相の組成は固相外の流体相の組成に等しい。従って、固体に同伴する流体相と純固体の和の状態は、点Wと点Cを結ぶ直線が線 $S'S''$ と交わる点 P' で与えられる。吸着装置内に存在する固相Pの状態は、点 P' の状態に界面の吸着凝縮相が加わった状態である。吸着凝縮相の状態は、成分Aの方が成分Bよりも吸着性に富んでいるから、点Wよりも成分Aを多く含み、例えば点 P'' のような状態である。従って、装置から取り出される固相製品中の全成分の平均組成の状態は、点 P' と点 P'' とを結ぶ直線上の点Pで示され、この状態Pの固相と状態Wの流体相の二製品が装置から取り出されることになる。実際の固相製品Pは均質なものではなく、点Cの固体、点W及び点 P'' の二流体相の3相の混合物であり、これは純固体Cと流体相 P'' の2相混合物と考えてもよく、さらに、これを近似的に均質混合物と看なすことが許されるならば、飽和固相線は線 S_1S_2 となり、吸着系の状態図はガス吸収系の状態図と全く類似となる。従って、平衡組成関係を蒸留の気液平衡関係と同様な形で表わすことも可能であり、理想分離係数を定義することができる。

二成分A及びBの吸着に対して、ラングミュア型の等温分子状吸着を仮定すると、平衡状態では、次の二式の関係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} k_{aA}p_A(1 - \theta_A - \theta_B) &= k_{dA}\theta_A \\ k_{aB}p_B(1 - \theta_A - \theta_B) &= k_{dB}\theta_B \end{aligned} \right\} \quad (2.4.1)$$

ここで、 θ_i は成分iの被覆率、 k_{ai} は成分iの吸着速度定数、 k_{di} は成分iの脱着速度定数、 p_i は成分iの気相中の分圧である。吸着平衡定数を

$$K_A = k_{aA}/k_{dA}, \quad K_B = k_{aB}/k_{dB} \quad (2.4.2)$$

で定義すると、被覆率は式(2.4.1)から次式で与えられる。

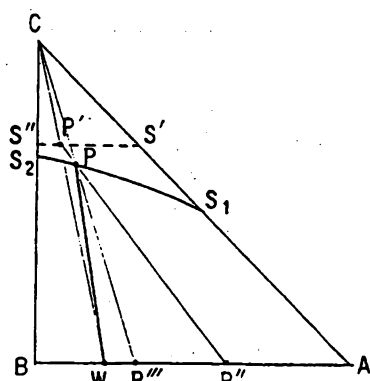


図2.4 吸着系の状態図

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (2.4.3)$$

そこで、界面吸着量に比べてマクロポア及び粒子間隙を占める流体相の量が無視小であるとき、吸着層及び気相中の成分Aの物質比組成と理想分離係数を

$$Y = \frac{\theta_A}{\theta_A + \theta_B}, \quad X = \frac{p_A}{p_A + p_B}, \quad \alpha^* = \frac{K_A}{K_B} \quad (2.4.4)$$

で定義すると、平衡関係は次式で表される。

$$Y = \alpha^* X / [\alpha^* X + (1 - X)] \quad (2.4.5)$$

従って、両成分の吸着平衡定数がそれぞれ一定ならば、理想分離係数は全組成範囲にわたって一定となる。

難吸着性成分Bの吸着平衡定数が極めて小さい極限では

$$\left. \begin{aligned} K_B &= 0 \\ \alpha^* &= \infty \end{aligned} \right\} \quad (2.4.6)$$

となる。このような吸着は、単成分吸着と呼ばれるが、これは統計的分離ではなく、個別的分離となる。従来の単位操作で扱っている吸着操作は殆どこのような系である。

気相中の一成分が非吸着性の不活性ガスであっても、二成分以上の吸着性成分を含む多成分吸着の吸着性成分の分離は、前述の統計的分離としての取扱いが必要である。

液相吸着の場合も同様であるが、気相吸着では界面吸着凝縮相の物質比組成に比べて無視小であるマクロポア及び粒子間隙を占める流体相の物質比組成が、液相吸着では無視できないので、液相吸着系の状態は気相吸着系の状態よりも複雑である。このような理由もあって、液相吸着の平衡関係は、一般に、全く経験的なフレンドリヒ式で与えられることが多い。

2.5 固液抽出の理想分離係数

固液抽出は、可溶性溶質Aと不溶性固体Bとの混合物原料に抽出溶剤Cを加える3成分系の分離操作である。成分Aと成分Cとは完全溶解系で、成分Bが成分Cに全く溶解しないとき、抽料に抽剤を加えて放置すると抽質は固体中に浸透した抽剤に溶解して抽質と抽剤の二成分溶液を形成する。固体中に浸透した溶液の組成と固体外の液相の組成に差があると、抽質は拡散によって移動し最終的に固体内外の溶液相の組成は等しくなり、系は抽質を含まない固体成分Bと二成分AとCの均一組成の溶液の二相となる。これが熱力学的平衡状態である。然し、固体を溶液相から分離するとき、一般には絶乾状態の固体は得られず、固体内の空隙及び固体表面に溶液を同伴する湿潤固相と、清澄溶液相とに分けられる。湿潤固相の乾燥固体の単位量に同伴する溶液の量は、固液分離の方法と操作条件によって変化する。この湿潤固相と清澄溶液相との二相状態が固液抽出操作の解析に重要な平衡状態である。従って、固液抽出操作は、吸着の逆操作である脱着と類似であり、固体抽出の平衡状態図は吸着の平衡状態図を参考にして考えればよい。このとき、吸着において考慮した界面吸着凝縮相または固体内部に吸蔵される溶液相があり、その組成が固体外部の溶液相の組成と異なるときには、固液抽出における固液平衡の状態図は吸着の場合に殆ど類似であり、理想分離係数も定義できる。

然し、界面吸着凝縮相や固体内部に吸蔵される溶液相がないか、あるいはあってもその組成が固体外部の溶液相の組成と等しく、固液を分離したとき固体に付着しないし吸蔵して同伴される溶液量が一定のときには、固液抽出における固液平衡の状態図は図2.5のようになるから、このような系の理想分離係数は固体成分Bを除く抽質成分Aと抽剤成分Cの和を基準として考えると

$$\alpha^* = (x_{AE}/x_{CE}) / (x_{AR}/x_{CR}) = 1$$

であり、抽剤成分Cを除く抽質成分Aと固体成分Bの和を基準にして考えると

$$\alpha^* = (x_{AE}/x_{BE}) / (x_{AR}/x_{BR}) = \infty$$

となる。すなわち、このような通常の固液抽出系は、ガス吸収、液液抽出、吸着などの操作と異なり、不溶性固体原料から液体に可溶性溶質成分のみを選択的に引き出している個

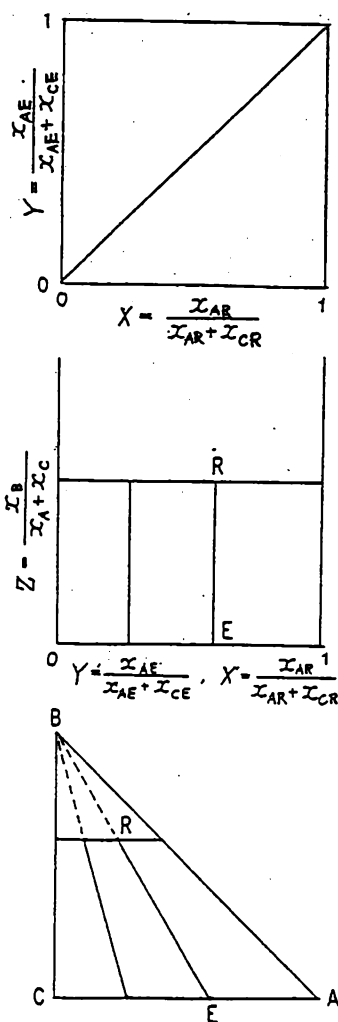


図2.5 固体抽出系の状態図

別的分離で、統計的分離ではない。これは、不揮発性固体から揮発性成分を分離する乾燥に類似である。従って、乾燥及び固液抽出はそれぞれ蒸発または溶解という異相間の平衡状態に向かう物質移動現象を利用する操作であるけれども、装置設計の点では平衡分離操作としての取扱いよりも、蒸発または溶解の速度論的取扱いが重要な鍵となる。

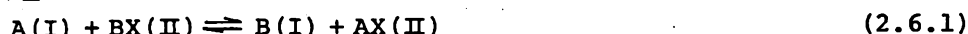
固液抽出は、固体中に含まれる溶質を抽剤に溶解して固体から分離するのが目的であるが、観点を変えると、固体は、溶質を溶解した溶液を固体から分離された抽出液と固体に付着残留する溶液とに分けて、残留溶液を運搬するための媒体である。固液抽出は溶質と溶媒の混合物である残留溶液にその溶液の溶媒でもある抽剤を加えて希釈し、この希釈溶液を不溶性固体の付着力を利用して抽出液と残留液に分けることにより、元の残留液から溶質を分離する操作であり、残留液中に含まれる溶質が次第に除かれる結果として、固体中の溶質が分離されるのである。すなわち、固液抽出では、分離の重要因子は、湿潤固相における乾燥固体の質量 m_s とこれに同伴する残留液の質量 m_r の比 m_r / m_s 、及び分離される抽出液質量 m_e と残留液質量 m_r との比 m_e / m_r であり、見掛け分配係数 K_A が

$$K_A = \frac{x_{AE}}{x_{AR}} = 1 + \frac{m_s}{m_r} \quad (2.5.1)$$

で定義できる個別的分離と考えることができる。 m_r / m_s が溶液の組成にかかわらず一定のときには、抽残相である湿潤固相の質量 $m_w = m_s + m_r$ は一定に保たれるから、このような条件の固液抽出は希薄条件下のガス吸収に類似する点が多い。

2.6 化学交換反応の理想分離係数

相 I (例えば、気相) 中に二種の化合物成分 A と B が存在し、相 II (例えば、液相) 中に成分 A または B と化学的に結合して生成する二種の化合物成分 AX と BX が存在するとき、異相界面において、これらの化合物の間で次式の交換反応



が起こる場合を考える。この系では各相内の成分量の間に次の量論関係が常に成立する。

$$\left. \begin{aligned} [A(I)] + [B(I)] &= [A(I)]_0 + [B(I)]_0 \\ [AX(II)] + [BX(II)] &= [AX(II)]_0 + [BX(II)]_0 \end{aligned} \right\} \quad (2.6.2)$$

ここで、 $[i(J)]$ は J 相中の成分 i の濃度である。

系が平衡に到達すると、平衡関係は次式で表される。

$$K = \frac{[B(I)][AX(II)]}{[A(I)][BX(II)]} \quad (2.6.3)$$

そこで、各相中の成分 A の純度を

$$X = \frac{[A(I)]}{[A(I)] + [B(I)]}, \quad Y = \frac{[AX(II)]}{[AX(II)] + [BX(II)]} \quad (2.6.4)$$

で定義し、さらに、

$$\alpha^* = \frac{Y/(1-Y)}{X/(1-X)} = \frac{[B(I)][AX(II)]}{[A(I)][BX(II)]} = K \quad (2.6.5)$$

とおくと、平衡関係を次式で表すことができる。

$$Y = \frac{\alpha^* X}{\alpha^* X + (1-X)} \quad (2.6.6)$$

すなわち、化学交換反応を利用して成分分離を行なうことが可能であり、この場合の理想分離係数は、交換反応の反応平衡定数 K に等しい。

交換反応が異相界面反応ではなく、相 I 中の成分 A が物理的に相 II に溶解し、相 II 中で交換反応が起こり、相 II 中で生成した成分 B が相 I 中へ物理的に放散される場合には、各過程の平衡定数を

$$\left. \begin{aligned} A(I) &\rightleftharpoons A(II), & K_1 &= [A(II)]/[A(I)] \\ A(II) + BX(II) &\rightleftharpoons B(II) + AX(II), & K_2 &= \frac{[B(II)][AX(II)]}{[A(II)][BX(II)]} \\ B(II) &\rightleftharpoons B(I), & K_3 &= [B(I)]/[B(II)] \end{aligned} \right\} \quad (2.6.7)$$

で定義すると、次の条件

$$[A(II)] \ll [AX(II)], \quad [B(II)] \ll [BX(II)] \quad (2.6.8)$$

が成立しているならば、理想分離係数を次式で定義し、式(2.6.4)を用いて同様に扱うことができる。

$$\alpha^* = K_1 K_2 K_3 = K \quad (2.6.9)$$

2.7 ガス遠心分離濃縮の理想分離係数

円筒形の容器にガス混合物原料を封入して、容器の中心軸の周りに一定速度で高速回転すると、容器内の混合物は遠心力を受け、力学平衡を保つために静圧分布が生じる。回転軸からの半径距離 r の位置における静圧を p 、ガスの密度を ρ 、そして、回転場の角速度を ω とすると、遠心力と静圧とが平衡に達するとき次式が成立する。

$$dp/dr = \rho r \omega^2 \quad (2.7.1)$$

容器内のガスのモル質量を M 、モル体積を V_m とすると、理想気体では密度 ρ は

$$\rho = M/V_m = pM/(RT) \quad (2.7.2)$$

であるから、上の2式から次式が導かれる。

$$\frac{dp}{p} = \frac{M \omega^2}{RT} r dr \quad (2.7.3)$$

従って、定温の条件では、中心圧力を p_0 として、上式を $r=0 \sim r$ で積分すると、静圧分布は次式で与えられる。

$$p/p_0 = \exp[M r^2 \omega^2 / (2RT)] \quad (2.7.4)$$

ρ は p に比例するから、中心密度を ρ_0 とすると、密度分布は次式となる。

$$\rho/\rho_0 = \exp[M r^2 \omega^2 / (2RT)] \quad (2.7.5)$$

混合物が理想溶液を形成するとき、混合物の密度は部分密度の和で与えられるから、上式の関係は、容器内の各成分毎に成立する。従って、混合物が2成分系のときには、両成分 A と B の容器内における質量濃度比は、部分密度比に等しく、半径距離の関数となる。

$$\frac{w_A/w_B}{w_{A0}/w_{B0}} = \frac{\rho_A/\rho_B}{\rho_{A0}/\rho_{B0}} = \exp \frac{(M_A - M_B) r^2 \omega^2}{2RT} \quad (2.7.6)$$

ここで、 w_i は混合物中の成分 i の質量分率である。

上式は、容器内のガス混合物中で遠心力によって惹き起こされる物質の移動が、静圧勾配による物質の体積流によって打ち消されて均衡を保って定常状態に達するとき、半径方向に組成分布が生じ、中心部には密度の低い（モル質量の小さい）成分が、周辺部には密度の高い（モル質量の大きい）成分が濃縮されることを意味している（但し、ここでは生成した組成分布に起因して生じる分子拡散の効果は無視している）。回転円筒の内壁半径を r_0 とすると、ガス遠心分離濃縮の理想分離係数は次式で与えられる。

$$\alpha^* = \exp \frac{(M_A - M_B) r_0^2 \omega^2}{2RT} \quad (2.7.7)$$

ガス遠心分離は、系内は定圧の条件下にはないけれども、力学的平衡状態下で、系内に定常組成分布が形成される現象を利用する平衡分離操作である。そして、単位分離装置から流出する二製品の組成の間の関係は、理想分離係数を定義して、蒸留における気液平衡関係（所謂、 $x-y$ 図）と同様な線図で表現できる。従って、ガス遠心分離プロセスの設計にあたって、このような図を利用して、精留操作における設計手法をそのまま適用できることが理解できる。

2.8 熱拡散の理想分離係数

図2.6に示すように

熱対流が起らないように十分に細く、かつ断熱された毛細管で連結された2球の上部球を高温 T_H に、下部球を低温 T_L に保つと、毛細管内に定常温度分布が形成されて、熱が上から下に向かって流れる。この非平衡の定常状態における熱流束によって、モル質量の小さい成分Bは熱拡散によって上部球に向かって移動し、通常拡散で下部球に向かって移動する。定常状態に達すると、逆方向に向かう両流束が釣り合うから、次式が成り立つ。

$$j_B = j_B^T + j_B^D = \rho D \left[\frac{\beta w_A w_B}{T} \frac{dT}{dz} - \frac{dw_B}{dz} \right] = 0 \quad (2.8.1)$$

ここで、 j_B は質量中心に相対的な成分Bの z 方向の質量移動流束、上付きTとDはそれぞれ熱拡散流束と通常拡散流束を表わす。 ρ は混合物の密度、 D は2成分系の相互拡散係数、 β は熱拡散定数、 w_i は成分 i の質量分率、 T は温度である。

2成分系では、 $w_B = 1 - w_A$ であるから、上式を $z = 0 \sim z$ 、 $T = T_L \sim T_H$ で積分すると、熱拡散の理想分離係数が次式で与えられる。

$$\alpha^* = \frac{(w_A/w_B)_{\text{lower}}}{(w_A/w_B)_{\text{upper}}} = \left(\frac{T_H}{T_L} \right)^\beta \quad (2.8.2)$$

分子の衝突直径が同じで、モル質量差が小さい場合（例えば、同位元素の分離）には、 β は

$$\beta \propto (M_A - M_B) / (M_A + M_B) \quad (2.8.3)$$

であり、この値は系の種類と温度条件によって異なるが、0.1 ~ 0.001 のオーダーの値が実験値として報告されている。

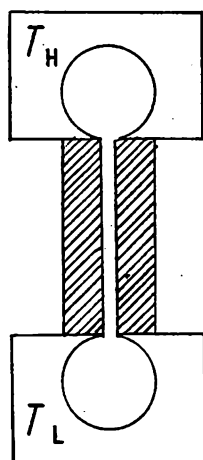


図2.6 定常熱拡散実験装置の概念図

2.9 膜分離の理想分離係数

膜を利用する分離操作には種々のものがあるが、非平衡速度差分離の典型例として、ここでは基本的な膜分離操作についてのみ述べる。膜分離操作には、図2.7の(a)と(b)に示す二種がある。(a)は膜を挟む二室間の圧力差による強制膜透過流動を伴うものであり、(b)は膜を挟む二室は等圧に保たれ、膜内には圧力差による強制流動は起こらない。

隔膜分離：

図2.7(a)に示すように、多孔質の固体薄膜で二室に仕切られた右室を高真空に保って、左室に気体混合物原料を供給して、左右両室からそれぞれ製品を抜き出す場合を考える。

今、系は定温に保たれ、左室の圧力は十分に低く、右室の圧力は左室の圧力よりもさらに十分に低い高真空に保たれ、両室内の気体は理想気体として挙動するものとする。また両室内の気体は理想的な完全混合状態にあるものとする。このような条件の下では、隔膜の細孔を通して左室から右室に向う気体の流れがクヌーセン分子流となるとき、隔膜を透過する成分*i*の流量は次式で与えられる。

$$N_i = (k/\sqrt{M_i})p_i = (kp_t/\sqrt{M_i})x_i \quad (2.9.1)$$

ここで、 M_i は成分*i*のモル質量、 p_t は左室の全圧、 p_i は左室内の成分*i*の分圧、 x_i は左室内の成分*i*のモル分率、 k は物質の種類によらない比例係数である。なお、上式を導くにあたり、右室の圧力は左室の圧力に比べて十分に低いので、二室間の分圧差は左室内の成分*i*の分圧に等しいと近似している。

式(2.9.1)を成分AとBに適用して、定常状態における右室内の物質収支を考慮すると次式が導かれる。

$$y_A/y_B = N_A/N_B = (x_A/\sqrt{M_A})/(x_B/\sqrt{M_B}) \quad (2.9.2)$$

上式から、隔膜を用いるガス拡散分離の理想分離係数として次式が得られる。

$$\alpha^* = \sqrt{M_B/M_A} \quad (2.9.3)$$

上式のガスの隔膜分離に限らず、図2.7(b)の場合も含む一般の膜分離において、成分*i*のモル分率が x_i である混合物原料を供給したときの膜透過流量が

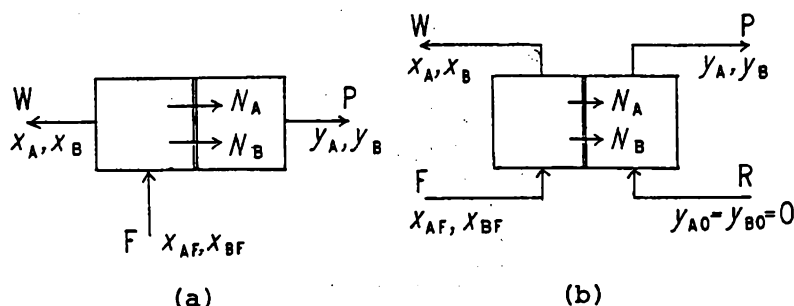


図2.7 膜分離操作の二つの形式

$$N_i = K_i x_i \quad (2.9.4)$$

で表されるならば、膜分離の理想分離係数は次式で与えられる。

$$\alpha^* = (y_A/y_B)/(x_A/x_B) = (N_A/N_B)/(x_A/x_B) = K_A/K_B \quad (2.9.5)$$

ここで、 K_i は成分 i の総括膜透過係数である。 K_A 及び K_B が原料相の組成に無関係に一定であるときには、 K_A 及び K_B は純成分原料の膜透過流束に等しく、このような関係が存在する系を理想的膜透過という。理想的なクヌーセン分子流が実現するガスの隔膜分離は理想的膜透過の例である。

二成分系の理想的膜透過過程における各成分及び全成分の膜透過流束と組成の関係は、図2.8 のようになる。この関係は理想溶液系を形成する二成分系の定温における蒸気圧と組成の関係に類似である。

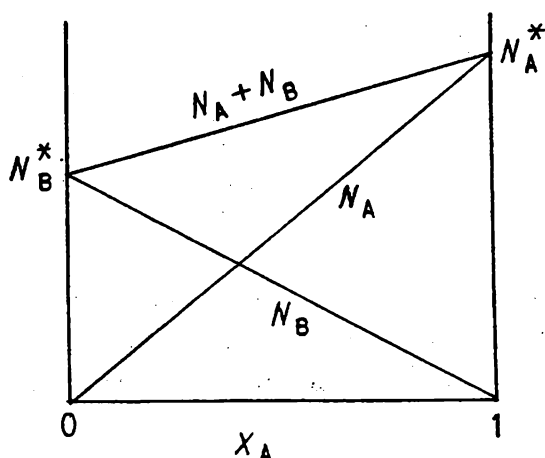


図2.8 理想的な膜分離過程における膜透過流束と組成の関係

フィルターろ過：

フィルターろ過による流体相中に分散懸濁浮遊している固体微粒子の分離における物質の膜透過機構は、上述のガス拡散分離とは全く異なるけれども、分離の基本的原理は類似である。

固体微粒子を分散懸濁浮遊している流体相を加圧して図2.7(a)の左室に供給すると、フィルターを挟む両室間に生じる大きな圧力差によって、フィルターの空隙を通過する粘性体積流が生じる。このとき、流体相のフィルター透過の際の流動抵抗と固体粒子の透過抵抗の差によって、流体相と懸濁固体粒子との分離が達成される。固体粒子の透過抵抗が無限大であるならば、固体粒子はフィルターを全く透過できず、絶対ろ過が行われる。

固体粒子径が小さくなると、固体粒子の透過抵抗は無限大より減少して有限値となり、一部の固体微粒子はフィルターから洩れ出す。精密ろ過や限外ろ過が、この状態に相当する。これらの場合には、フィルター孔径及び固体粒子径の分布を考慮して、統計確率的に固体微粒子の部分捕集効率を算出することができる。

浸透気化：

図2.7(a)の左室に溶液原料を供給して、右室を減圧すると、溶液中の各成分は固体膜の左室側表面において膜中に溶解・吸着し、右室側の膜表面で蒸発気化して抜き出されるので、膜内に溶液各成分の部分密度勾配が形成される。この部分密度勾配を駆動力として、溶液相中の各成分は膜内を左室側から右室側に向って拡散透過する。これが浸透気化である。右室の圧力が十分に低いときには、成分 i の膜透過流束は次式で与えられる。

$$N_i = (D_i K_i \rho_{M,L} / \delta) x_i = k_i x_i \quad (2.9.6)$$

ここで、 D_i は膜内における成分 i の拡散係数、 $K_i = \rho_{M,m} / \rho_{M,i}$ は成分 i の膜への吸着係数、 $k_i = D_i K_i \rho_{M,L} / \delta$ は成分 i の膜透過係数、 x_i は左室の溶液中の成分 i のモル分率、 δ は膜の厚さ、 ρ_{ML} は左室の溶液のモル密度、 $\rho_{M,i}$ は純成分 i の溶液のモル密度、 $\rho_{M,m}$ は純成分 i が膜中に溶解したときの部分モル密度である。

上式を二成分系に適用して、右室における定常状態物質収支を考慮すると、浸透気化の理想分離係数として次式が得られる。

$$\alpha^* = k_A / k_B \quad (2.9.7)$$

k_A 及び k_B が溶液組成に関係なくそれぞれ一定のときには、図2.8 の関係が成立し、理想分離係数は全組成範囲で一定となる。然し、現実的な浸透気化では、 k_A 及び k_B が溶液組成の関数になることが多い。

透析：

固体膜で仕切られた図2.7(b)の左室に溶質溶液原料を供給し、右室に原料液と浸透圧が等しく、かつ組成の異なる同一溶媒の溶液（透析液）を供給すると、膜内に形成される溶質の濃度勾配による拡散によって溶質は膜を透過して、他室に移動する。これが透析である。透析の膜透過流束は次式で与えられる。

$$N_i = k_i (C_{i,I} - C_{i,II}) = k_i C_0 (x_{i,I} - x_{i,II}) \quad (2.9.8)$$

ここで、 k_i は成分 i の膜透過係数である。

透析液中の分離対象溶質の濃度が原料溶液中の溶質濃度に比べて十分に低いときには、理想分離係数は次式で示される。

$$\alpha^* = k_A / k_B \quad (2.9.9)$$

透析は圧力差による非平衡強制流動場における膜透過速度差を利用する分離操作ではなく、非流動場において初状態から平衡状態に向う非平衡過程における膜透過流束差を利用する分離操作の典型的な例である。

逆浸透：

溶媒を透過するが、溶質を透過しない半透膜を挟んで、濃度の異なる同一溶媒の二つの溶質溶液が存在すると、溶質溶液は浸透圧を持つので、溶質濃度の高い溶液は溶質濃度の低い溶液の方へ向って膜を透過しようとする。然し、溶質は膜を透過できないので、溶質濃度の低い溶液の溶媒が膜を透過して溶質濃度の高い溶液の方へ移動して、両溶液の溶質濃度が等しく、浸透圧が等しい平衡状態に向って変化しようとする。もし、溶質濃度の高い溶液に、両溶液間の浸透圧差以上の圧力を加えると、溶質濃度の高い溶液の溶媒は膜を透過して溶質濃度の低い溶液の方に向って移動するので、溶質濃度の高い溶液の溶質と溶媒の分離が起こり、溶質濃度の高い溶液の溶質濃度はより高められ、溶質濃度の低い溶液の溶質濃度はさらに低下する。これが逆浸透である。

現実の逆浸透膜では、若干の溶質の膜透過が起こるので、逆浸透における溶媒成分Aと溶質成分Bの膜透過流束はそれぞれ次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} J_A &= k_A (\Delta p - \sigma \Delta \pi) \\ J_B &= k_B \Delta \pi + J_A (1 - \sigma) \bar{C} \end{aligned} \right\} \quad (2.9.10)$$

ここで、 k_A 及び k_B はそれぞれ溶媒及び溶質の膜透過係数、 Δp は両室間の圧力差、 $\Delta \pi = \pi(C_I) - \pi(C_{II})$ は浸透圧差、 σ は反発係数である。 σ の値は一般に極めて1に近く、従って、透過液側の溶質濃度は十分に低いから、上の二式は次のように近似される。

$$\left. \begin{aligned} N_A &= k_A (\Delta p - C_{B,I} RT) \\ N_B &= k_B C_{B,I} RT \end{aligned} \right\} \quad (2.9.11)$$

上の二式の関係から、逆浸透の理想分離係数として次式が導かれる。

$$\alpha^* = \frac{C_{A,II} C_{B,I}}{C_{B,II} C_{A,I}} \approx \frac{N_A C_{B,I}}{N_B C_A^*} = \frac{k_A (\Delta p - C_{B,I} RT)}{k_B C_A^* RT} \quad (2.9.12)$$

但し、ここでは、左室の溶液の溶媒濃度 $C_{A,I}$ は純溶媒の濃度 C_A^* に等しいと近似している。

浸透圧が無視できない逆浸透では、理想分離係数は原料溶液の溶質濃度の増大と共に減少する。然し、希薄溶液では浸透圧の影響は小さく、理想分離係数は原料溶液の溶質濃度には無関係となり、操作圧力と操作温度で定まる一定値となる。

2.10 気団拡散（質量拡散）と掃引拡散

図2.9 に示すように、比較的大きい孔径を持つ多孔質固体円筒Sで仕切られた二重円筒の内管内に、分離したい2成分AとBの混合気体を供給し、環状部に2成分A及びBと反応しない第三成分気体Cを供給する。内外管内の圧力は等しいとすると、二重管内をそれぞれの気体が通過する間に、内管内の2成分AとBは隔壁の孔を通過して環状部へ、環状部の成分Cは逆に隔壁の孔を通過して内管部へ拡散透過する。従って、隔壁の孔内では、2成分A及びBと成分Cの逆方向に向かう向流拡散が起こる。

外部固定座標に対する成分*i*の拡散モル流束 N_i とモル中心に相対的な成分*i*の拡散モル流束 J_i^* は、それぞれ次式で定義される。

$$N_i = c_i u_i \quad (2.46)$$

$$J_i^* = c_i (u_i - u^*) \quad (2.47)$$

ここで、 c_i は成分*i*の体積モル濃度、 u^* 及び u_i は外部固定座標に対する混合物のモル中心及び混合物中の成分*i*の平均流速である。従って、 N_i と J_i^* との間には次式の関係が成立する。

$$N_i = J_i^* + c_i u^* \quad (2.48)$$

混合物中の成分*i*のモル分率を x_i とすると、 u_i と u^* との関係は次式

$$u^* = \frac{\sum_{i=1}^r (x_i u_i)}{\sum_{i=1}^r x_i} = \frac{\sum_{i=1}^r [(c_i/c) u_i]}{\sum_{i=1}^r c_i} \quad (2.49)$$

で与えられるから、 N_i は次式で示される。

$$N_i = J_i^* + c_i \frac{\sum_{j=1}^r (x_j u_j)}{\sum_{j=1}^r x_j} = J_i^* + x_i \sum_{j=1}^r N_j \quad (2.50)$$

$\sum N_j$ は隔壁を透過する全モル流束である。

今、簡単化のために、系は定温・定圧に保たれ、内管内及び環状部の気体はそれぞれ完全混合の状態にあり、さらに、隔壁の孔内では各成分の組成分布に対して線型近似が仮定でき、環状部気体中の二成分A及びBの含有率は内管内における含有率に比べて十分に低く、また、隔壁に接する気相境膜の物質移動抵抗は隔壁孔内における物質移動抵抗に比べて無視できるものと仮定すると、隔壁を透過する成分*i*の流束 J_i^* は、隔壁の実効厚さ（有効厚さと屈曲係数の積）を ℓ 、混合物の全モル濃度を c 、多成分系における成分*i*の有効拡散係数を D_i とすると次式

$$J_i^* = c(D_i/\ell)x_i \quad (2.51)$$

で表されるから、式(2.50)は次のように書くことができる。

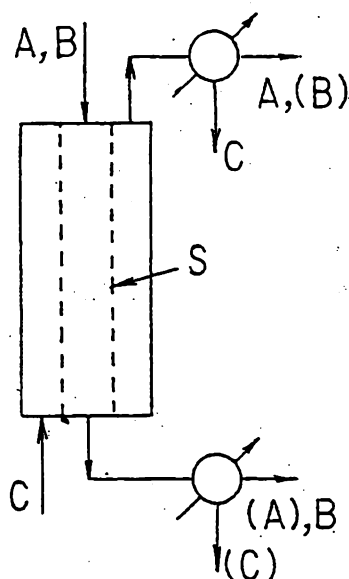


図2.9 気団拡散法分離の概念図

$$N_i = [c(D_i/\ell) + \sum_{j=1}^r N_j] x_i \quad (2.52)$$

そこで、 $\sum N_j$ が局所モル中心に対する成分A及びBの相対モル流束と方向が逆で、絶対値が対比的になるように条件を設定すると、成分A及びBの隔壁透過速度差による分離係数は

$$\alpha^{id} = (c \frac{D_A}{\ell} + \sum_{j=A}^C N_j) / (c \frac{D_B}{\ell} + \sum_{j=A}^C N_j) \quad (2.53)$$

となり、拡散係数の大きい成分（一般的には、モル質量の小さい成分）が隔壁を透過して環状部に濃縮されて、成分Cの気流によって系外に取り出され、内管部から流出する気流中には拡散係数の小さい成分が濃縮される。これが気団拡散分離の原理である。現実的には、前述した多くの仮定や近似は厳密に成立しないことが多いし、隔壁の孔径や屈曲係数には分布がある。さらに、管軸方向にも濃度勾配が生じる。その上、Gillilandらが示しているように理想気体の定常1次元多成分拡散においても有効拡散係数は

$$cD_i = \frac{\sum_{j=1}^r \frac{1}{cD_{ij}} (x_i N_j - x_j N_i)}{N_i - x_i \sum_{j=1}^r N_j} \quad (2.54)$$

のように極めて複雑であるから、実際の現象は非常に複雑である。

なお、第三成分気体Cとしては、凝縮性蒸気を過熱して使用すると、分離器から流出する混合気体を冷却することにより、流出混合物から成分Cを分離するのは容易である。

図2.10に示された装置は四重管構造の分離器である。中心部の第一室は多数の小孔のあけられた円管である。その外側の第二室は、孔径の比較的大きい多孔質固体円筒隔壁で、その外側の第三室と仕切られている。最外部の第四室は冷却ジャケットである。第一室に凝縮性の蒸気Cを供給し、第四室に冷却水を流して冷却すると、第一室の管壁の小孔から流出する蒸気は、第二室、隔壁、第三室を通過して第三室の外壁である冷却面で凝縮するから、成分Cの半径方向の定常流れが形成され、第二室内の成分Cの分圧は第三室内の成分Cの分圧より高く、両室間の隔壁の孔内に第二室から第三室に向かう成分Cの流れが生じる。このような状態におかれた第二室及び第三室それぞれに組成の異なる2成分AとBの気体混合物を通じると、両成分A及びBは分圧差によって第三室から第二室に向かって拡散する。従って、隔壁の孔内では、第二室から第三室に向かう成分Cの拡散と逆方向に向かう2成分AとBの拡散が起こる。成分Cの流速を適当な値に設定すると、拡散係数の大きい成分を第二室に、拡散係数の小さい成分を第三室に濃縮することができる。

このような拡散速度差による分離は、原理的には隔壁がなくても可能であるが、隔壁を設けずに2種の気体混合物を向流に流すことは困難であるため、図2.11に示すような操作を行なうと、しから拡散係数の大きい成分が濃縮された製品が成分Cの蒸気と共に、Hから拡散係数の小さい成分が濃縮された製品が成分Cの蒸気の凝縮液と共に流出する。このような分離操作を掃引拡散法という。掃引拡散は多成分拡散における拡散速度差を利用する分離操作であり、原理的には全く異なるけれども、慣性力を利用する風篩による粒子の分級操作に似ている。

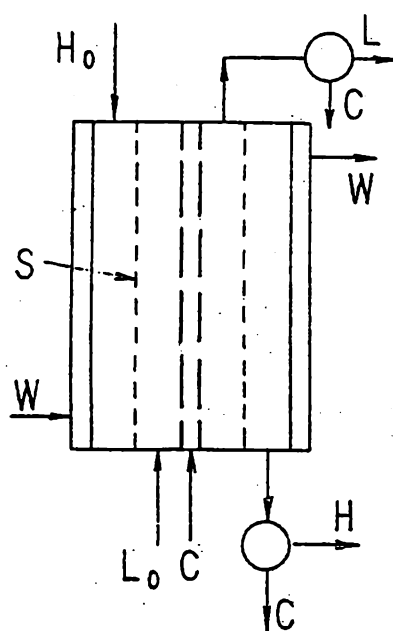


図2.10 四重管構造の分離器

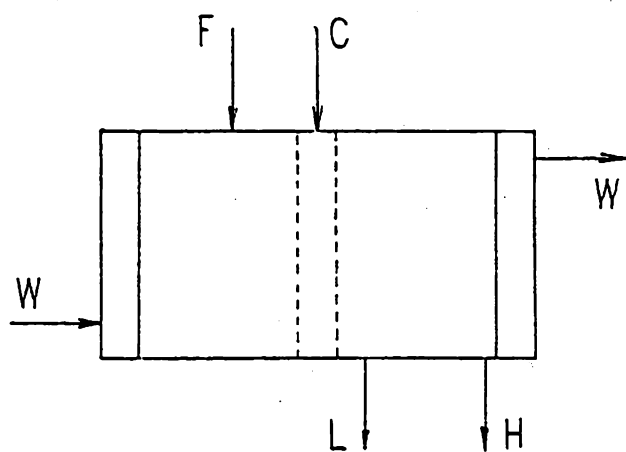


図2.11 掃引拡散法分離の概念図

3 精留操作

3.1 精留操作の基本原理

前章において、多くの分離操作における理想段からの二つの流出製品の組成の間の関係は、分離係数を用いることにより蒸留における気液平衡関係式と類似な関係式で表されること、そして、このような関係を持っている系の分離システムの構成は、精留操作を参考にすべきであることを示した。

精留操作は工業的に最も広く活用されている分離操作の一つであるが、エネルギー多消費型操作の典型のようにいわれている。然し、これは、分離に必要なエネルギーとして熱エネルギーを利用しているからであり、熱力学的に言えば、他の工業的に広く利用されているガス吸収、液液抽出、吸着などの統計的分離操作に比べると、エネルギーの有効利用のためには極めて巧妙なシステム構成がなされている優れた操作である。

最も広く使用されている通常の精留システムは、図3.1に示した形に構成されることが多い。すなわち、分離対象成分の混合物である溶液原料を飽和温度まで予熱して、多数の棚段で構成された塔の中段に供給する。溶液は棚段を順次流下して塔底に達し、塔底からの流出液は再沸器に導かれて外部熱源によって加熱されて部分蒸発し、発生蒸気は塔底における還流として塔底に戻され、残りは低揮発度成分の濃縮された缶出液製品として取出される。再沸器から塔底に送られた蒸気は、塔内を上昇する間に棚段上に滞留している溶液と直接接触することにより物質交換を行ない、次第に高揮発度成分に富む蒸気となって塔内を上昇して塔頂に達する。塔頂から流出する蒸気は全凝器に導かれて、外部熱源によって飽和溶液まで冷却され、凝縮液の一部は高揮発度成分の濃縮された留出液製品として取出され、残りの溶液は塔頂における還流として塔頂に戻される。この溶液は塔内を上昇する蒸気と棚段上で接触しつつ順次流下する間に次第に低揮発度成分に富む溶液となって塔内を流下する。精留塔は、何故このようなシステムに構成されているのかを、精留の基本原則から見直してみることにする。

今、図3.2に示すような泡点線及び露点線を持つ2成分系混合物を考える。

点 L_{j+1} で示される飽和溶液を温度 T_j まで加熱して平衡に達せしめると、部分蒸発

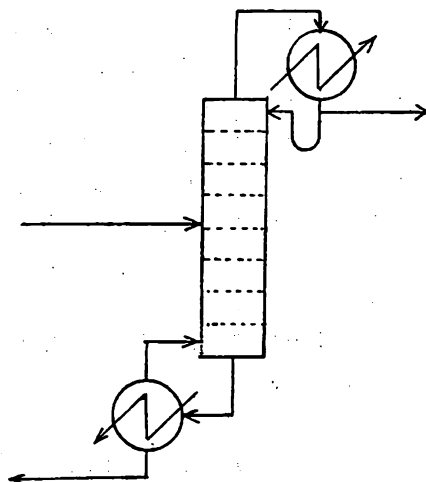


図3.1 通常の精留システム

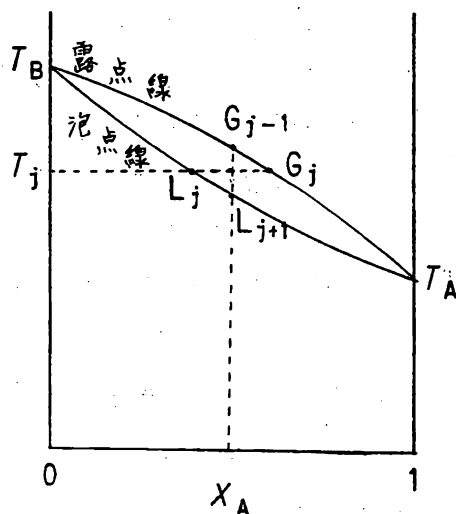


図3.2 2成分系の泡点線と露点線

が起こり、点 G_j で示される高揮発度成分に富む蒸気が発生し、点 L_j で示される低揮発度成分に富む溶液が残留する。一方、点 G_{j-1} で示される飽和蒸気を温度 T_j まで冷却して平衡に達せしめると、部分凝縮が起こり、点 L_j で示される低揮発度成分に富む溶液が生成し、点 G_j で示される高揮発度成分に富む蒸気が残留する。

次に、図3.3(a)に示すように多数の部分蒸発器 B_j と部分凝縮器 C_j を連結したシステムを考える。 B_j には溶液 L_{j+1} が供給され、外界から加えられる熱 Q_j' によって部分蒸発が起こり、蒸気 G_j' が発生し、残留液 L_j' は C_j で部分凝縮する溶液 L_j'' と混合されて、 B_{j-1} に送られる。 C_j には蒸気 G_{j-1} が導入され、外界に熱 Q_j'' を放出して部分凝縮が起こり、溶液 L_j'' が生成し、残留蒸気 G_j'' は B_j で発生した蒸気 G_j' と混合されて、 C_{j+1} に送られる。このとき、混合される二つの溶液 L_j' と L_j'' の組成に差があると、混合に際してエントロピーの増大が起こる。同様に、混合される二つの蒸気 G_j' と G_j'' の組成に差があっても、混合に際してエントロピーの増大が起こる。分離操作はエントロピー減少系の操作であるから、分離システムの内部でエントロピーが増大するような現象が起こることは避けるべきである。このことは、エネルギーの有効利用のためには、 L_j' と L_j'' 、及び G_j' と G_j'' はそれぞれ同一組成とすべきであることを意味している。このような状態を実現するには、 B_j と C_j を同一温度で操作すればよいことは、図3.2 から容易に理解できるであろう。

部分蒸発器 B_j と部分凝縮器 C_j が同一温度で操作され、各装置からの流出流れが平衡に達するものとする。このとき、部分蒸発器 B_j における分離係数を α' 、 β' 及び γ' とし、部分凝縮器 C_j における分離係数を α'' 、 β'' 及び γ'' とすると、分離係数の定義から次の関係がある。

$$\frac{x_{A,j+1}/x_{B,j+1}}{x_{A,j}/x_{B,j}} = \gamma', \quad \frac{y_{A,j}/y_{B,j}}{x_{A,j+1}/x_{B,j+1}} = \beta' \quad (3.1)$$

$$\frac{y_{A,j}/y_{B,j}}{y_{A,j-1}/y_{B,j-1}} = \beta'', \quad \frac{y_{A,j-1}/y_{B,j-1}}{x_{A,j}/x_{B,j}} = \gamma'' \quad (3.2)$$

従って、部分蒸発器 B_j に上段から流下する溶液の組成 $x_{i,j+1}$ と部分凝縮器 C_j に下段から上昇する蒸気の組成 $y_{i,j-1}$ の間の関係は次式で与えられる。

$$\frac{x_{A,j+1}/x_{B,j+1}}{y_{A,j-1}/y_{B,j-1}} = \frac{\beta''}{\beta'} = \frac{\gamma'}{\gamma''} \quad (3.3)$$

また、分離係数の定義から、次式の関係がある。

$$\alpha = \alpha' = \alpha'' = \beta' \gamma' = \beta'' \gamma'' \quad (3.4)$$

式(3.3)及び式(3.4)の関係が全ての段で成立する条件として、次式が得られる。

$$\sqrt{\alpha} = \beta' = \gamma' = \beta'' = \gamma'' \quad (3.5)$$

上式の関係を表(3.3)に代入すると、理想的な分離を行なうには、部分蒸発器 B_j に上段から流下する溶液の組成 $x_{i,j+1}$ と、部分凝縮器 C_j に下段から上昇する蒸気の組成

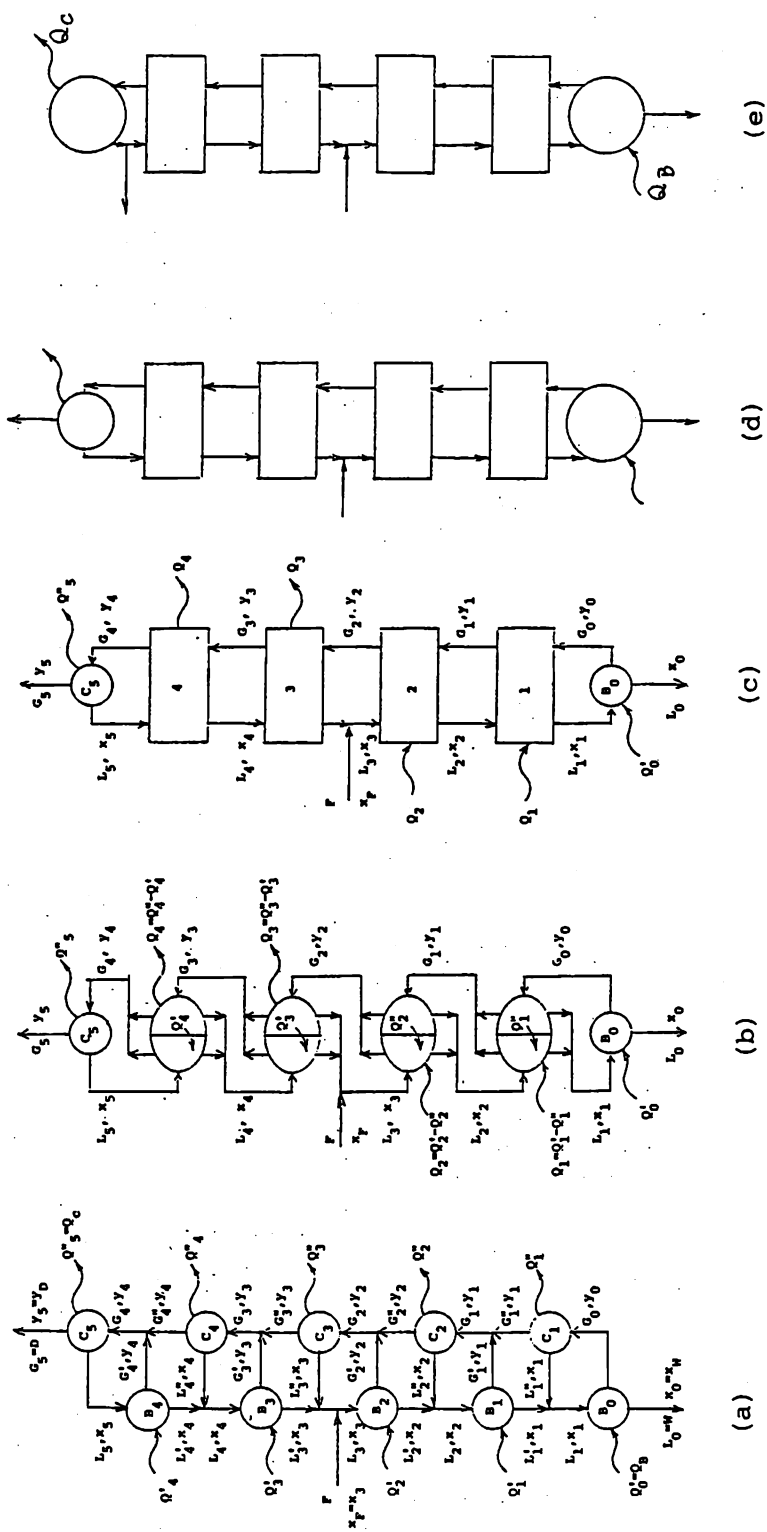


図 3.3
精留の原理と精留塔の構成

$y_{i,j-1}$ とが等しくしなければならないことが導かれる。

$$y_{i,j-1} = x_{i,j+1} \quad (3.6)$$

ところで、 C_j に導入される蒸気 G_{j-1} の飽和温度は C_j の操作温度よりも高く、 B_j に供給される溶液 L_{j+1} の飽和温度は B_j の操作温度よりも低い。従って、 B_j と C_j を同温度で操作するときには、 G_{j-1} の温度は L_{j+1} の温度よりも高く、 G_{j-1} の所有している熱エネルギーを L_{j+1} に与えて、 G_{j-1} の冷却と L_{j+1} の加熱を行ない、外部熱源の負担を軽減することができる。すなわち、図3.3(b)に示すように、 B_j と C_j を合体して無限伝熱面積を持つ並流型の熱交換器を用いることにすると、 G_{j-1} と L_{j+1} を同一温度まで冷却または加熱することができる。このとき、図3.3(a)の B_j で加える熱 Q_j' と C_j で除去する熱 Q_j'' が等しくないときには、その不足分 $Q_j = Q_j' - Q_j''$ だけを外界熱源から加えて補えばよい ($Q_j < 0$ のときには、外界熱源により除熱する)。さらに、この系の蒸気と溶液は同じ成分の混合物であるから、伝熱面を介しての熱交換の代りに、図3.3(c)に示しているように、棚段を用いて蒸気と溶液の直接接触による熱交換方式を用いる方が合理的である。この場合にも、図3.3(a)と同様な操作が行なわれるように、外界から不足分の熱を各棚段に加えて、各段の温度を制御することが必要である。これが、理想的な精留操作のシステム構成であり、塔底には平衡蒸発が行なわれる部分蒸発器（再沸器）が、塔頂には平衡凝縮が行なわれる部分凝縮器（分縮器）がそれぞれ設置されることになる。再沸器及び分縮器はそれぞれ塔底部及び塔頂部における内部還流を実現して高度な分離を実施するための必需品である。

再沸器及び分縮器の操作温度は、缶出液及び留出蒸気の組成が定められると決定する。そして、各段の温度と還流比を、システム全体としての外界からの入熱量と出熱量が最小になるように決定すれば、最適システム構成となる。この条件は、塔全体としての上昇蒸気量が最少になる条件である。この最適条件については、後で6.5節で考察するように、先に混合のエントロピー変化が最小になる条件として導かれた式(3.6)の条件、すなわちすべての段において下段から上昇流入する蒸気の組成と上段から流下流入する溶液の組成とが等しくなる条件に一致する。このとき、第 j 段における成分 A の物質収支式は

$$G_{j-1}y_{A,j-1} + L_{j+1}x_{A,j+1} = G_jy_{A,j} + L_jx_{A,j} \quad (3.7)$$

である。上式の関係を図3.4(a)の $x_A - y_A$ 図上に示すと、第 j 段へ流入する両相の組成を示す点 ($x_{A,j+1}, y_{A,j-1}$) は式(3.6)によって対角線上に位置し、第 j 段から流出する両相の組成が平衡に達する理想段では、そこから流出する両相の組成を示す点 ($x_{A,j}, y_{A,j}$) は平衡線上に位置しなければならない。このような関係が全ての段で成立するので、ある段から流下する液組成 $x_{A,j}$ とその段へ上昇流入する蒸気組成 $y_{A,j-1}$ との関係を与える操作線は図3.4(a)のように、平衡関係によって一義的に定まることになる。操作線の勾配は両相のモル流量比を与えるから、理想的な精留操作では、各段における流量比はその段の組成と平衡関係によって一義的に定まる値をとらねばならないことになる。

従って、上述の理想的な精留操作のシステムを構成するには、棚段の各段で加熱または除熱を行なって各段の温度と還流比を制御しなければならないから、塔の構造も複雑にな

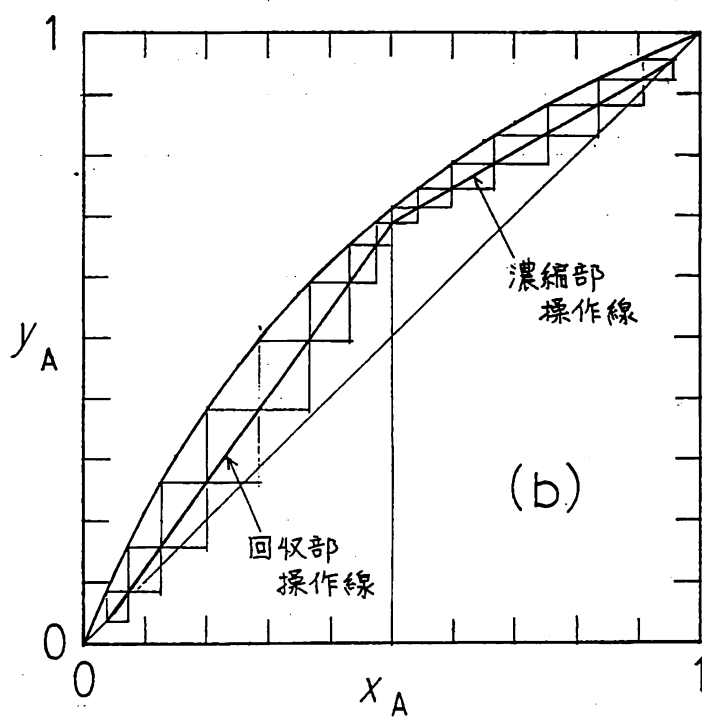
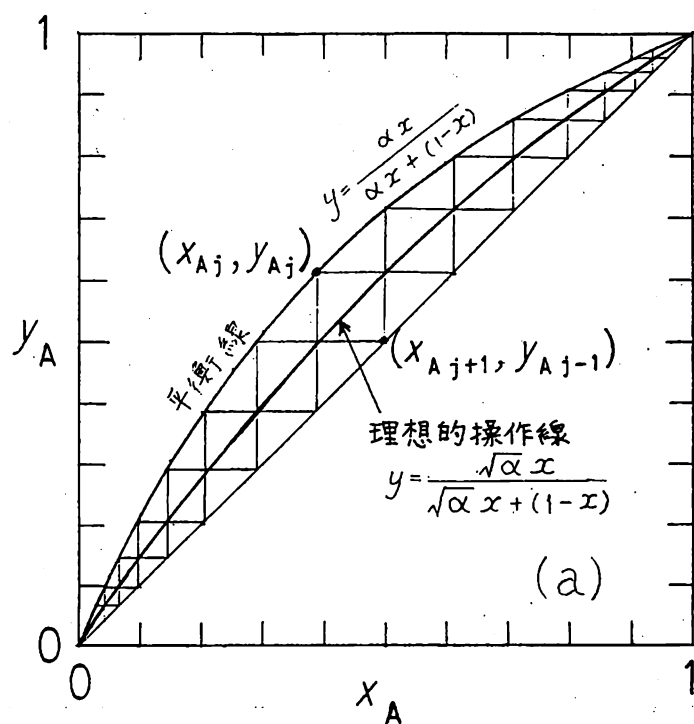


図3.4 理想的精留操作と通常の精留操作の操作線

る。そこで、従来の精留システムでは、図3.3(d)または図3.3(e)に示したように、各段での加熱または除熱を避け、塔底に設置される再沸器での加熱と塔頂に設置される凝縮器での除熱のみを行なっている（全縮器よりも分縮器を用いる方が高度なシステムである）。このような操作では、原料供給段を境として、これより下の回収部と上の濃縮部の流量比は、それぞれ異なる一定値であり、このときの操作線は、図3.4(b)に示すように、原料供給段で折れ曲がる二本の直線となる。このようなシステム構成では、各段に流入する蒸気の組成と溶液の組成とが異なるので、前述の最適システム構成の場合とは異なり、混合によるエントロピー増大が起こるので、分離の所要エネルギーは大となり、外界からの入熱量及び外界への除熱量は多くなる。然し、それでも他の分離操作に比較すれば、極めて巧みな方式を採用してエネルギーの有効利用を図った優れたシステム構成であるといえる。

もし、精留操作の操作線を、理想的操作のそれに接近させたいならば、二本の折れ線の代りに、数本の折れ線とすることが一つの方法である。そのためには、組成の異なる数種の原料を一本の精留塔に供給して処理するのも一方法である。すなわち、図3.5(a)に示すように、原料の一部を前置精留塔で大まかに分離して、その塔底缶出液、塔頂留出蒸気及び残りの原料の三者を共に主精留塔の原料として、主精留塔のそれぞれの組成を示す段に供給すればよい。このとき、前置精留塔の塔底への供給蒸気及び塔頂への還流液は、それらと等しい組成を示す主精留塔の適当な段から適量を抜き出して供給すればよく、前置精留塔に再沸器や凝縮器は必要ではない。このような操作では、図3.5(b)に示されるように塔底部における操作線の勾配は図3.4(b)の通常精留操作における回収部操作線の勾配よりも、さらには最小還流出操作に対する回収部操作線の勾配よりも急となり、また、塔頂部における勾配は通常精留操作における濃縮部操作線の勾配よりも、さらには最小還流出操作に対する濃縮部操作線の勾配よりも緩くなり、再沸器及び凝縮器の熱負荷を最小還流出操作に対するよりも減少させることができる。

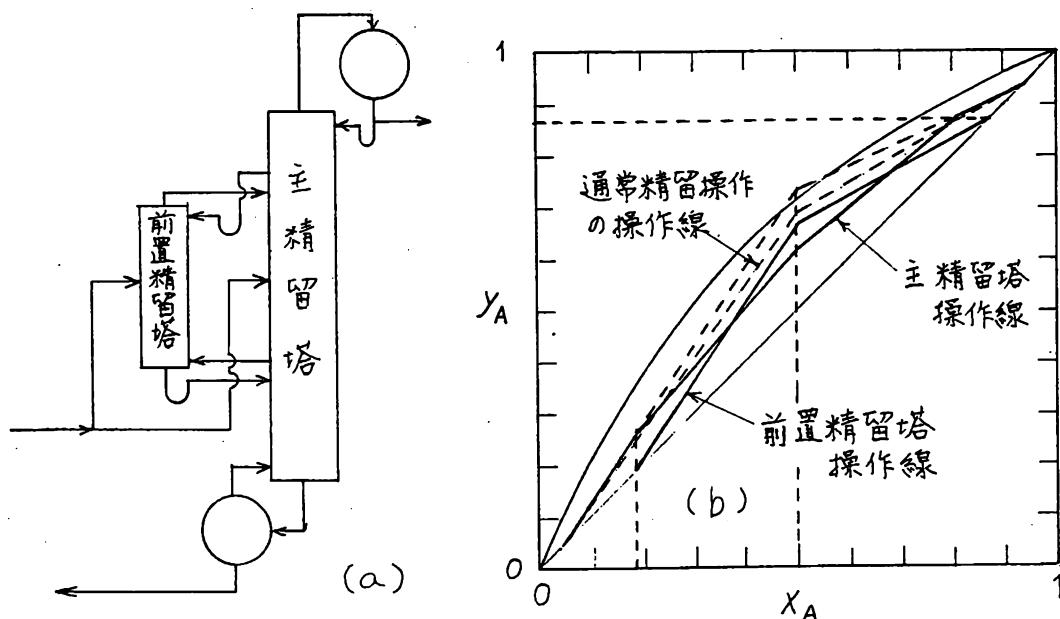


図3.5 前置精留塔をもつ精留操作

3.2 塔頂蒸気圧縮精留法

前節において、精留操作は他の操作と比較して、原理的に巧妙な方式を採用して、よく考えられた優れたシステム構成であることを述べた。では、従来、一般的に用いられている精留操作は、最適なシステム構成になっているのであろうか。

精留では、分離を達成するために必要なエネルギーは再沸器に供給されている熱エネルギーである。一方、ガス吸収では、このエネルギーは吸収剤の形で吸収塔に供給されている。ガス吸収システムでは、放散塔で再生回収された吸収剤を吸収塔に循環再利用することにより、エネルギー経済を図っている。これに対して、精留システムでは、全縮器で回収された熱エネルギーは外界に放出されて損失となっており、回収再利用されていない。このような意味では、精留システムはエネルギー損失が大きく、最適なシステム構成にはなっていないといえる。ガス吸収システムの放散塔では、溶質ガス製品を取出すと同時に吸収剤を再生回収するための加圧と加温にエネルギーが消費されている。

分離成分のモル蒸発熱が等しい精留操作において、原料が飽和温度の溶液として供給される場合には、全縮器で外界に放出される熱エネルギーが再沸器における所要熱エネルギーにほぼ等しいことは、よく知られている。然し、全縮器の温度は再沸器の温度よりも低いために、全縮器で回収される熱エネルギーが再沸器で必要としている熱エネルギーよりも質的に低く、他に何等かの手段なしでは、全縮器で回収される熱エネルギーをそのままでは再沸器で必要としている熱エネルギーとして循環再利用することはできない。このことを裏返していえば、塔頂から流出する蒸気に外界からエネルギーを加えて、塔頂蒸気が所有している熱エネルギーを質的に向上させれば、再沸器に循環利用できることを意味している。不揮発性溶質を含む水溶液の蒸発濃縮操作において、蒸発水蒸気を機械的に圧縮して飽和温度の高い過熱水蒸気として、これを加熱用蒸気に利用することによってエネルギー経済が図られることはよく知られている。精留操作においても同様な方法を利用することができる。図3.6は、その方法の概要を示したものである。

塔頂蒸気から同伴飛沫を分離したのち、泡点温度が再沸器の沸騰温度よりも高い過熱蒸気まで圧縮機で断熱圧縮して、再沸器に送り、過熱蒸気が飽和溶液まで定圧で冷却凝縮される際に放出する熱エネルギーを再沸器の所要エネルギーとして利用する。再沸器の所要エネルギーの不足分は補助再沸器に外部熱源からエネルギーを供給して補う。再沸器で飽和溶液まで冷却された塔頂からの流出物は減圧弁で塔頂圧まで減圧する。減圧によって溶液の部分蒸発が起こるので、冷却器で飽和溶液まで冷却して、一部を還流としてポンプで塔頂に戻し（減圧弁による圧力降下を制御することにより、ポンプを省略することもできる）、残りを留出液として取出す。精留操作の条件にもよるが、一般に、上述の方法で塔頂蒸気の圧縮に要するエネルギーと補助再沸器への供給エネルギーの和は、再沸器の所要全エネルギーの数分の一である。特に、塔底温度と塔頂温度の差が小さいほど圧縮エネルギーは少ないので有利である。あるいは、原理は上の方法と全く同様であるが、塔頂蒸気の直接圧縮による熱エネルギーの再利用の代りに、熱媒体を用いる熱ポンプを使用して、塔頂の全縮器で回収される熱エネルギーを塔底の再沸器の所要エネルギーとして再利用してもよい。図3.7は、塔頂蒸気の圧縮による熱エネルギーの再利用におけるサイクルの概念をS-T図及びH-p図に示したものである。塔頂蒸気の圧縮による熱エネルギーの回収再利用を図る精留操作の短所は、始動操作と制御方式が複雑となることである。

図 3.6
塔頂蒸気圧縮
精留操作

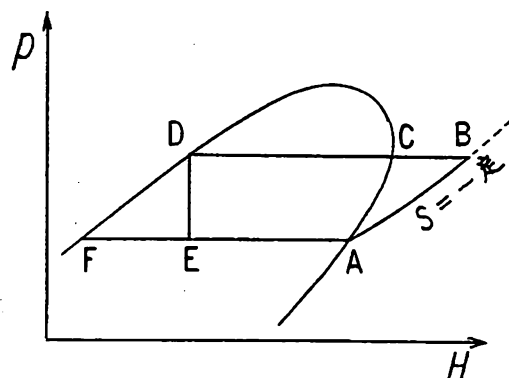
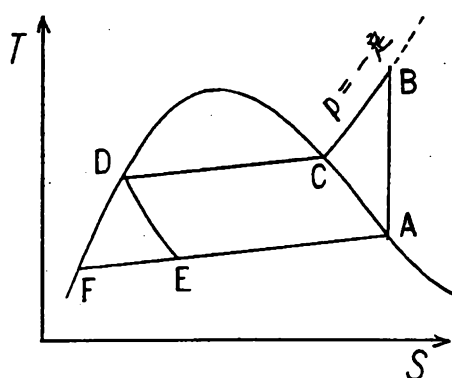
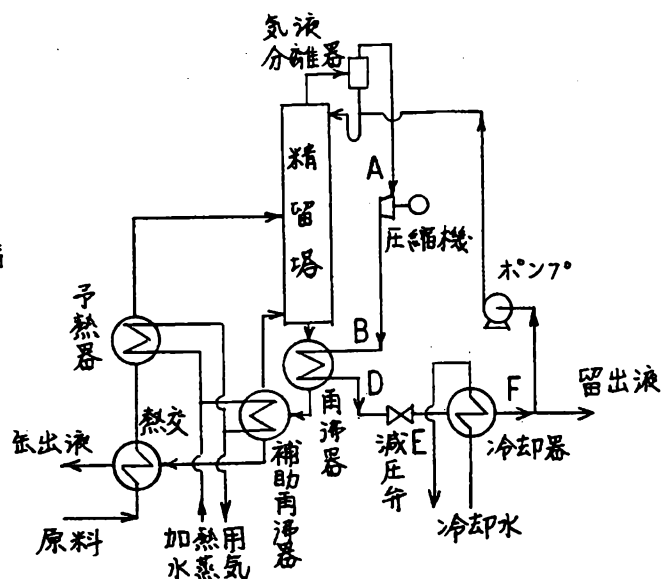


図 3.7 塔頂蒸気圧縮サイクル

蒸気圧縮法による回収熱の再利用は、塔頂留出蒸気の熱エネルギーの再利用だけではなく、図 3.8 に示すように、濃縮部の蒸気の一部を抜き出して断熱圧縮によって昇温して、その熱エネルギーを回収部の溶液に伝えて回収部溶液の一部の蒸発を行ない、凝縮液を減圧したのち塔に戻すこともできる。このような方法で塔内の気液流量出を変えると、このときの操作線は、先に述べた前置精留塔を備えた精留システムの操作線に類似な数本の折れ線となり、理想的精留操作の操作線に接近する。

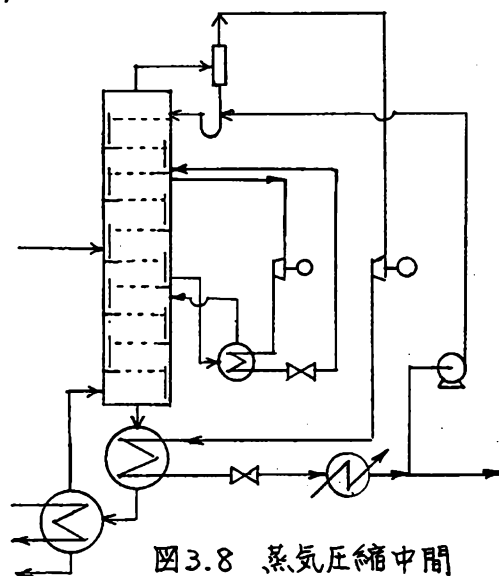


図 3.8 蒸気圧縮中間
熱交換精留操作法

4 単純回収プロセス

4.1 単純多段回収プロセス

図4.1は、単純多段回収プロセスを模式的に示したものである。ここで、 j は流通または半流通段プロセスにおける第 j 段の分離器、あるいは回分または半回分多段プロセスにおける第 j 回目の分離処理が行われる分離器を意味しているが、以下では簡単化のために、これを第 j 段の分離器と呼ぶことにする。

軽・重両鍵成分を設定して、両鍵成分の物質量和を基準として、各分離器に出入する流れの量及び各流れ中の軽質成分組成を図中に示したように表現する。

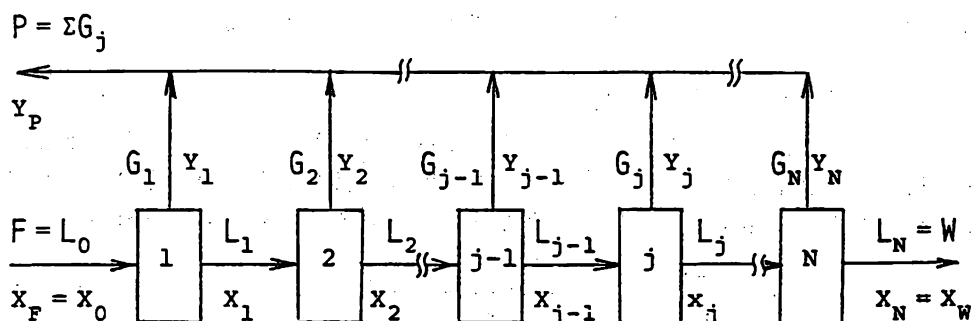


図4.1 単純多段回収プロセスにおける流れ

4.1.1 個別分離系の単純多段回収操作

個別分離系のうち、状態 (B-2b) が出現する分離系に対する回収操作はないので、ここでは状態 (B-2a) が出現する分離系の単純多段回収操作を考える。

状態 (B-2a) が出現する分離系の分離処理では、生成する軽質流れ中には重質鍵成分は含まれないから、

$$y_j = 1 \quad (4.1.1)$$

である。

第 j 段の分離器における両鍵成分量及及び軽質成分の物質収支

$$L_{j-1} = G_j + L_j \quad (4.1.2)$$

$$x_{j-1} L_{j-1} = G_j + x_j L_j \quad (4.1.3)$$

から、第 j 段の分割比 θ_j として次式が導かれる。

$$\theta_j = \frac{G_j}{L_{j-1}} = \frac{x_{j-1} - x_j}{1 - x_j} \quad (4.1.4)$$

$$1 - \theta_j = \frac{L_j}{L_{j-1}} = \frac{1 - x_{j-1}}{1 - x_j} \quad (4.1.5)$$

また、第 j 段における重質鍵成分の濃縮比、すなわち、第 j 段の尾部分離係数 γ_j の定義式

$$\gamma_j = \frac{X_{j-1}(1 - X_j)}{X_j(1 - X_{j-1})} \quad (4.1.6)$$

から、第 j 段に出入する重質流れ中の軽質鍵成分組成の関係は次式で与えられる。

$$X_j = \frac{X_{j-1}}{X_{j-1} + \gamma_j(1 - X_{j-1})} \quad (4.1.7)$$

式(4.1.7)を式(4.1.4)に代入すると、分割比は次式で表される。

$$\theta_j = X_{j-1}(1 - \gamma_j^{-1}) \quad (4.1.8)$$

式(4.1.1)、式(4.1.4)、式(4.1.5)、及び式(4.1.6)から、第 $(j-1)$ 段分離器から第 j 段分離器に入る重質流れ L_{j-1} 中に含まれる各鍵成分量のうち、第 j 段分離器を去る軽重両流れ G_j 及び L_j 中に回収される両鍵成分量の回収率は次式で与えられる。

$$\eta_{ALj}' = \frac{X_j L_j}{X_{j-1} L_{j-1}} = \frac{(1 - X_{j-1}) X_j}{(1 - X_j) X_{j-1}} = \gamma_j^{-1} \quad (4.1.9)$$

$$\eta_{BLj}' = \frac{(1 - X_j) L_j}{(1 - X_{j-1}) L_{j-1}} = 1 \quad (4.1.10)$$

$$\eta_{AGj}' = \frac{Y_j G_j}{X_{j-1} L_{j-1}} = \frac{X_{j-1} - X_j}{(1 - X_j) X_{j-1}} = 1 - \gamma_j^{-1} \quad (4.1.11)$$

$$\eta_{BGj}' = \frac{(1 - \gamma_j) G_j}{(1 - X_{j-1}) L_{j-1}} = 0 \quad (4.1.12)$$

式(4.1.6)を、 $j = 1$ から順に $j = j$ まで適用すると、第 j 段分離器を去る重質流れ L_j 中の軽質成分組成は次式で表される。

$$X_j = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F) \prod_{j=1}^j \gamma_j} \quad (4.1.13)$$

式(4.1.9)及び式(4.1.10)を、 $j = 1$ から順に $j = j$ まで適用すると、システムに供給された原料 F 中に含まれる各鍵成分量に対する、第 j 段分離器を去る重質流れ L_j 中への回収率として次式が導かれる。

$$\eta_{ALj} = \frac{X_j L_j}{X_F F} = \prod_{j=1}^j \gamma_j^{-1} \quad (4.1.14)$$

$$\eta_{BLj} = \frac{(1 - X_j) L_j}{(1 - X_F) F} = 1 \quad (4.1.15)$$

今、各段における重質成分の濃縮比 γ_j を一定にして操作するものとして、

$$\gamma_j = \gamma_t^{1/N} = \gamma \quad (4.1.16)$$

とおく。ここで、 γ_t は最終重質流れ製品W中への重質成分の総括濃縮比である。

$$\gamma_t = \frac{X_F(1-X_W)}{X_W(1-X_F)} \quad (4.1.17)$$

式(4.1.13)ないし式(4.1.15)を、 $j = N$ に適用して、式(4.1.16)の関係を考慮すると、最終重質流れ製品W中の重質成分組成、及び最終重質流れ製品W中への軽重両成分の回収率は次の諸式で与えられる。

$$1 - X_W = \frac{(1 - X_F)\gamma^N}{X_F + (1 - X_F)\gamma^N} = \frac{(1 - X_F)\gamma_t}{X_F + (1 - X_F)\gamma_t} \quad (4.1.18)$$

$$\eta_{AW} = \frac{X_W W}{X_F F} = \gamma^{-N} \quad (4.1.19)$$

$$\eta_{BW} = \frac{(1 - X_W)W}{(1 - X_F)F} = 1 \quad (4.1.20)$$

また、上の諸式の関係から、最終軽質流れ製品P中の軽質成分組成、及び最終軽質流れ製品P中への軽重両成分の回収率として次の諸式が得られる。

$$Y_P = 1 \quad (4.1.21)$$

$$\eta_{AP} = \frac{Y_P P}{X_F F} = 1 - \eta_{AW} = 1 - \gamma^{-N} \quad (4.1.22)$$

$$\eta_{BP} = \frac{(1 - Y_P)P}{(1 - X_F)F} = 1 - \eta_{BW} = 0 \quad (4.1.23)$$

式(4.1.8)及び式(4.1.13)ないし式(4.1.23)の関係をを用いて、状態(B-2a)が出現する分離系に対して、設計条件として与えられる分離条件を満足する単純多段回収分離システムの設計計算が行われる。但し、一般に、 γ は分離速度に関係する操作変数であることに留意しなければならない。

式(4.1.19)及び式(4.1.22)によると、 γ が一定の操作では、段数Nの増大と共に η_{AP} は1に、 η_{AW} は0に漸近し、 $N \rightarrow \infty$ では限りなく完全分離に近うけることができる。然し、現実的に厳密な完全分離は達成できない。

次に特殊な場合として、第三成分を分離媒体として利用する二相十字流多段操作のうち希薄条件下のガス吸収や液液抽出、あるいは固液抽出などのように重質流れの量が一定不変と看なすことができ、さらに個別的分離系として近似できる系の分離操作を考える。このような系では、各流れの全物質量を基準とすると、図4.2に示すように、 $L_j = L = \text{一定}$ と近似でき、第j段における軽質成分の収支式はモル分率組成を用いて

$$(x_{j-1} - x_j) L = (y_j - y_0) G_j \quad (4.1.24)$$

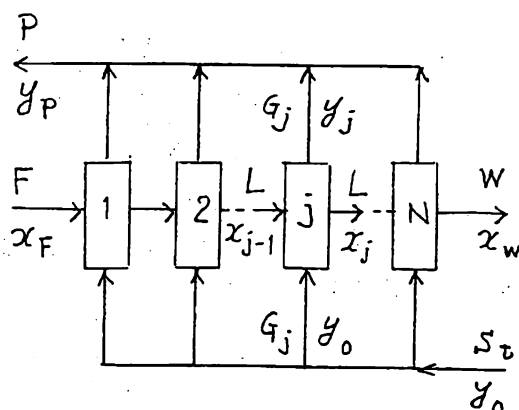


図4.2 二相十字流多段操作の流れ

となり、第j段の操作線方程式として次式が得られる。

$$\frac{y_j - y_0}{x_{j-1} - x_j} = \frac{L}{G_j} \quad (4.1.25)$$

上式より、第j段の操作線は図4.3に示すように、 $x-y$ 図上では、点 (x_{j-1}, y_0) を通り、勾配が $-L/G_j$ の直線となる。

考えているような系の平衡関係は、分配則

$$K_A = y/x \quad (4.1.26)$$

で表されることが多いので、理想段では式(4.1.26)を式(4.1.25)に代入して整理すると次式が得られる。

$$\eta_{ALj}' = \frac{x_j}{x_{j-1}} = (1 + \frac{y_0 G_j}{x_{j-1} L}) / (1 + \frac{K_A G_j}{L}) \quad (4.1.27)$$

もし、 $y_0 = 0$ ならば、上式は次式となる。

$$\eta_{ALj}' = (1 + \frac{K_A G_j}{L})^{-1} \quad (4.1.28)$$

上式と式(4.1.9)より、第j段における濃縮比は次式で与えられる。

$$\gamma_j' = 1 + (K_A G_j / L) \quad (4.1.29)$$

式(4.1.14)を $j = N$ に適用して、式(4.1.29)を代入すると、総括回収率として次式の関係が得られる。

$$\eta_{AW} = 1 - \eta_{AP} = \prod_{j=1}^N \left[1 / \left(1 + \frac{K_A G_j}{L} \right) \right] \quad (4.1.30)$$

系に供給される分離媒体の総量を N 等分して N 段の操作をするときには、

$$L_j = L = F, \quad \Sigma G_j = P = S_t \quad (4.1.31)$$

とおくと、式(4.1.30)は次式となり、これから所望の回収率を達成するのに必要な分離媒体の総量が求められる。

$$\eta_{AW} = 1 - \eta_{AP} = 1 / \left(1 + \frac{K_A S_t}{NF} \right)^N \quad (4.1.32)$$

従って、一定量 S_t の分離媒体を使用するとき、 N を大にして、少量ずつ多数回の処理を行うと軽質流れ製品への軽質成分の回収率が大となる。 $N \rightarrow \infty$ の極限は次式となる。

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \eta_{AW} = \exp(-K_A S_t / F) \quad (4.1.33)$$

上式が一定量 S_t の分離媒体を用いる処理で得られる最終重質流れ製品中に残留する軽質成分残留率の最少値である。

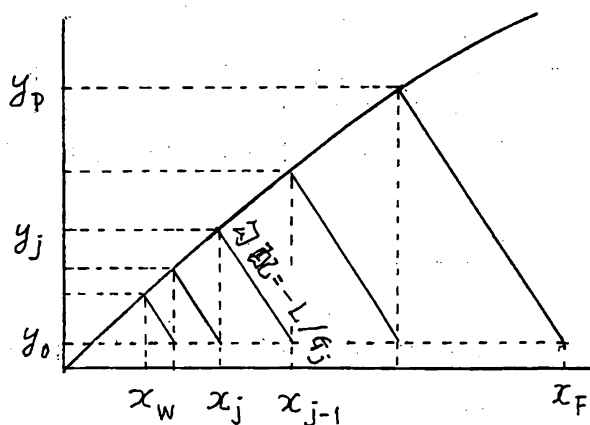


図4.3 二相十字流単純多段回収操作の操作線と平衡線

4.1.2 統計的分離系の単純多段回収操作

状態 (B-3) または (B-4) が出現する分離系を単純多段回収処理するとき、第 j 段の分離器における両鍵成分量 L_j と及び軽質成分の物質収支

$$L_{j-1} = L_j + G_j \quad (4.1.34)$$

$$L_{j-1}x_{j-1} = L_jx_j + G_jy_j \quad (4.1.35)$$

から、第 j 段の分割比 θ_j として次式が導かれる。

$$\theta_j = \frac{G_j}{L_{j-1}} = \frac{x_{j-1} - x_j}{y_j - x_j} \quad (4.1.36)$$

$$1 - \theta_j = \frac{L_j}{L_{j-1}} = \frac{y_j - x_{j-1}}{y_j - x_j} \quad (4.1.37)$$

また、第 j 段における分離係数 α_j 、軽質鍵成分の濃縮比（頭部分離係数） β_j 、及び重質鍵成分の濃縮比（尾部分離係数） γ_j は、それぞれ次のように定義される。

$$\alpha_j = [y_j / (1 - y_j)] / [x_j / (1 - x_j)] \quad (4.1.38)$$

$$\beta_j = [y_j / (1 - y_j)] / [x_{j-1} / (1 - x_{j-1})] \quad (4.1.39)$$

$$\gamma_j = [x_{j-1} / (1 - x_{j-1})] / [x_j / (1 - x_j)] \quad (4.1.40)$$

各分離器が理想段ならば、 α_j は理想分離係数であるが、非理想段に対しては速度論的考察を加えて α_j を求めることが必要である。このことについては別に述べる。

式(4.1.40)から、第 j 段に出入する重質流れ中の軽質鍵成分組成の間に次式の関係が成立する。

$$x_j = \frac{x_{j-1}}{x_{j-1} + \gamma_j (1 - x_{j-1})} \quad (4.1.41)$$

式(4.1.35)に式(4.1.37)ないし式(4.1.40)を代入すると、分割比は次式で表される。

$$\theta_j = \frac{\gamma_j - 1}{\alpha_j - 1} \left[1 + \left(\frac{\alpha_j}{\gamma_j} - 1 \right) x_{j-1} \right] \quad (4.1.42)$$

式(4.1.36)ないし式(4.1.40)の関係から、第 $(j-1)$ 段分離器から第 j 段分離器に入る重質流れ L_{j-1} 中に含まれる各鍵成分量のうち、第 j 段分離器を去る軽重両流れ G_j 及び L_j 中に回収される両鍵成分量の回収率は次式で与えられる。

$$\eta_{AGj} = \frac{G_j y_j}{L_{j-1} x_{j-1}} = \frac{(x_{j-1} - x_j) y_j}{(y_j - x_j) x_{j-1}} = \frac{\alpha_j - \beta_j}{\alpha_j - 1} \quad (4.1.43)$$

$$\eta_{ALj}' = \frac{L_j X_j}{L_{j-1} X_{j-1}} = \frac{(Y_j - X_{j-1}) X_j}{(Y_j - X_j) X_{j-1}} = \frac{\beta_j - 1}{\alpha_j - 1} \quad (4.1.44)$$

$$\eta_{BGj}' = \frac{G_j (1 - Y_j)}{L_{j-1} (1 - X_{j-1})} = \frac{(X_{j-1} - X_j) (1 - Y_j)}{(Y_j - X_j) (1 - X_{j-1})} = \frac{\gamma_j - 1}{\alpha_j - 1} \quad (4.1.45)$$

$$\eta_{BLj}' = \frac{L_j (1 - X_j)}{L_{j-1} (1 - X_{j-1})} = \frac{(Y_j - X_{j-1}) (1 - X_j)}{(Y_j - X_j) (1 - X_{j-1})} = \frac{\alpha_j - \gamma_j}{\alpha_j - 1} \quad (4.1.46)$$

式(4.1.41)を、 $X_0 = X_F$ を考慮して、 $j = 1$ から順に $j = j$ まで適用すると、第 j 段分離器を去る重質流れ L_j 中の軽質成分組成は次式で表される。

$$X_j = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F) \prod_{j=1}^j \gamma_j} \quad (4.1.47)$$

システムに供給された原料 F 中に含まれる各鍵成分量に対する、第 j 段分離器を去る重質流れ L_j 及び軽質流れ G_j 中への回収率は、式(4.1.43)ないし式(4.1.46)より、次式で与えられる。

$$\eta_{ALj} = \frac{L_j X_j}{F X_F} = \prod_{j=1}^j \eta_{ALj}' \quad (4.1.48)$$

$$\eta_{BLj} = \frac{L_j (1 - X_j)}{F (1 - X_F)} = \prod_{j=1}^j \eta_{BLj}' \quad (4.1.49)$$

$$\eta_{AGj} = \frac{G_j Y_j}{F X_F} = \eta_{ALj-1} \eta_{AGj}' \quad (4.1.50)$$

$$\eta_{BGj} = \frac{G_j (1 - Y_j)}{F (1 - X_F)} = \eta_{BLj-1} \eta_{BGj}' \quad (4.1.51)$$

今、分離係数 α_j は組成にかかわらず一定であり、また、各段における重質成分の濃縮比 τ_j を一定にして操作するものとして

$$\alpha = \alpha_j \quad (4.1.52)$$

$$\beta = \beta_j = \alpha / \gamma_t^{1/N} \quad (4.1.53)$$

$$\gamma = \gamma_j = \gamma_t^{1/N} \quad (4.1.54)$$

とおく。ここで、 γ_t は最終重質流れ製品 W 中への重質成分の濃縮比である。

$$\gamma_t = [X_F (1 - X_W)] / [X_W (1 - X_F)] \quad (4.1.55)$$

式(4.1.48)ないし式(4.1.51)に、式(4.1.43)ないし式(4.1.46)の関係を代入して、さらに、式(4.1.52)ないし式(4.1.54)の関係を考慮すると、次の諸関係が導かれる。

$$\eta_{ALj} = \left(\frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \right)^j \quad (4.1.56)$$

$$\eta_{BLj} = \left(\frac{\alpha - \gamma}{\alpha - 1} \right)^j \quad (4.1.57)$$

$$\eta_{AGj} = \left(\frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \right)^{j-1} \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} \quad (4.1.58)$$

$$\eta_{BGj} = \left(\frac{\alpha - \gamma}{\alpha - 1} \right)^{j-1} \frac{\gamma - 1}{\alpha - 1} \quad (4.1.59)$$

上の諸式を、 $j = N$ に適用すると、最終重質流れ製品及び最終軽質流れ製品中への両成分の回収率は次の諸式で与えられる。

$$\eta_{AW} = \frac{WX_W}{FX_F} = \left(\frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \right)^N \quad (4.1.60)$$

$$\eta_{BW} = \frac{W(1 - X_W)}{F(1 - X_F)} = \left(\frac{\alpha - \gamma}{\alpha - 1} \right)^N \quad (4.1.61)$$

$$\eta_{AP} = \frac{PY_P}{FX_F} = \sum_{j=1}^N \eta_{AGj} = 1 - \eta_{AW} = 1 - \left(\frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \right)^N \quad (4.1.62)$$

$$\eta_{BP} = \frac{P(1 - Y_P)}{F(1 - X_F)} = \sum_{j=1}^N \eta_{BGj} = 1 - \eta_{BW} = 1 - \left(\frac{\alpha - \gamma}{\alpha - 1} \right)^N \quad (4.1.63)$$

また、式(4.1.47)を $j = N$ に適用して、式(4.1.54)を考慮すると、最終重質流れ製品 W 中の重質成分の純度は

$$X_W = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F)\gamma^N} = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F)\gamma_t} \quad (4.1.64)$$

となり、状態 (B-2a) が出現する分離系に対する式(4.1.18)に一致する。然し、最終軽質流れ製品 P 中の軽質成分の純度は式(4.1.21)には一致しない。

式(4.1.54)を式(4.1.61)に代入すると、重質成分の最終重質流れ製品中への回収率は次式で表すことができる。

$$\eta_{BW} = \left(\frac{\alpha - \gamma_t}{\alpha - 1} \right)^{1/N} \quad (4.1.65)$$

図4.4 に単純多段回収プロセスにおける総括回収率、総括濃縮比と段数の関係の例を示す。段数が一定のときには、 γ_t を大にするほど η_{BW} は減少する。そして、 γ_t を一定

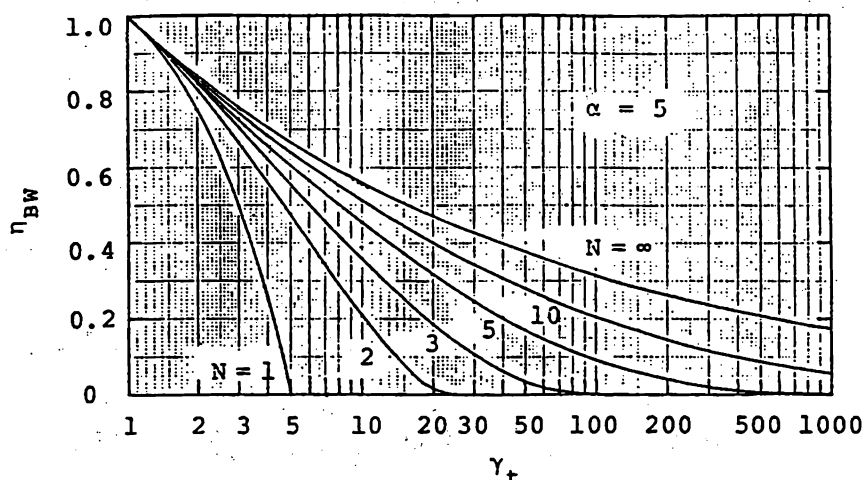


図4.4 単純多段回収プロセスにおける段数と総括回収率、総括濃縮比

にして N を大にすると η_{BW} は次第に増大するが、状態 (B-2a) の出現する分離系の場合とは異なり、 $N \rightarrow \infty$ の極限における η_{BW} は 1 には達せず、最大値は次式で示される。

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \eta_{BW} = \gamma_t^{-1/(\alpha-1)} \quad (4.1.66)$$

系全体における重質成分の最終重質流れ製品中への総括濃縮比 γ_t は、式(1.7.4) に示したように、両鍵成分の総括回収率 η_{AP} と η_{BW} によって次式で表わされる。

$$\gamma_t = \frac{\eta_{BW}}{1 - \eta_{AP}} \quad (4.1.67)$$

従って、式(4.1.66)と式(4.1.67)の両式から、状態 (B-3) または状態 (B-4) が出現する分離系に対して単純多段回収操作を適用したとき達成できる分離の限界条件として次式が得られる。

$$\eta_{AP} \leq 1 - \eta_{BW}^{\alpha} \quad (4.1.68)$$

設計条件として与えられる分離条件が、上式の不等式を満足しているときには、そのようは分離を単純多段回収操作で実現することができる。然し、与えられた条件が上の不等式の範囲を越える分離条件を単純多段回収操作で実現することはできない。

先に、1.7 節において、分離操作の強度的設計因子として回収率を重視すべきであることを述べたが、式(4.1.68)から、分離の限界条件は両鍵成分の総括回収率 η_{AP} と η_{BW} 及び分離係数 α で表わされている。他の操作方式に対する分離の限界条件については後で示されるが、いずれの操作方式の場合でも分離の限界条件は、相関関係は異なるが、一般に両鍵成分の回収率と分離係数によって簡単な式で表現される。

4.2 単純微分回収プロセス

図4.5 のように適当な組成の少量の軽質流れ製品を次々に取り出して、最後に重質成分の濃縮された重質流れ製品を得る操作が単純微分回収プロセスである。

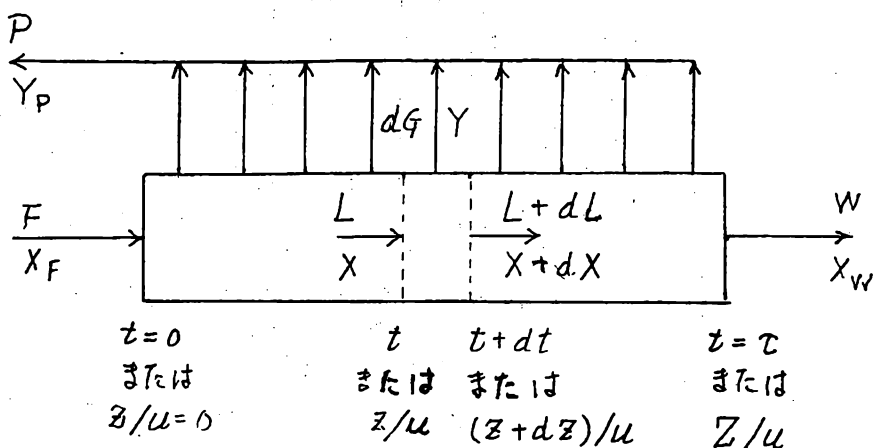


図4.5 単純微分回収プロセス

図の横座標は、半回分操作では操作を開始してから時間、流通操作ならば分離器の一端からの距離を表している。流通操作において、図4.5 の分離器内を水平に移動する材料の速度 u が一定ならば、材料が分離器の一端から距離 z の位置に到達するのに要した時間 t は、 $t = z/u$ であり、この位置における重質流れ及び軽質流れそれぞれの量及び組成は、操作時間 t の半回分操作における重質流れ及び軽質流れそれぞれの量及び組成に等しい。(図4.5 では、重質流れは水平方向に移動し、軽質流れ製品が垂直方向に取り出されているが、重質流れが垂直方向に移動し、軽質流れ製品が水平方向に取り出される場合など、図4.5 とは異なる種々の流れ方式の操作が行われる場合も多い。)

軽重両鍵成分を設定して、時間 t と $t + \Delta t$ の間の微小時間 Δt における両成分和及び軽質成分の収支式

$$L = (L + dL) + dG \quad (4.2.1)$$

$$XL = (X + dX)(L + dL) + YdG \quad (4.2.2)$$

から、次の関係が得られる。

$$dG = -dL \quad (4.2.3)$$

$$YdG = -d(XL) = -XdL - LdX \quad (4.2.4)$$

両式から次式が導かれる。

$$\frac{dL}{L} = \frac{dX}{Y - X} \quad (4.2.5)$$

上式を積分して次の関係が得られる。

$$\ln \frac{W}{F} = \int_{X_F}^{X_W} \frac{dX}{Y-X} \quad (4.2.6)$$

従って、XとYとの間の関係が既知であれば、右辺の積分を解析的に、または図的（あるいは数値的）に実行することにより、最終重質流れ製品の量と組成の関係が求められる。そして、全系についての物質収支から、軽質流れ製品の全量と平均組成が計算される。

局所分離係数（分離速度が十分に速い分離過程が理想的な状態で進行するときには、微分プロセスにおける局所分離係数は理想分離係数に等しい） α' を次式

$$\alpha' = \frac{Y/(1-Y)}{X/(1-X)} \quad (4.2.7)$$

で定義すると、式(4.2.6)は次式で表される。

$$\ln \frac{W}{F} = \int_{X_F}^{X_W} \frac{1}{\alpha' - 1} \left(\frac{\alpha'}{1-X} + \frac{1}{X} \right) dX \quad (4.2.8)$$

もし、局所分離係数が組成に無関係に一定のときには、次式が得られる。

$$\ln \frac{W}{F} = \frac{\alpha'}{\alpha' - 1} \ln \left(\frac{1-X_F}{1-X_W} \right) + \frac{1}{\alpha' - 1} \ln \frac{X_W}{X_F} \quad (4.2.9)$$

総括分割比 θ_t の定義式と全系の物質収支より

$$\frac{W}{F} = 1 - \theta_t = \frac{Y_P - X_F}{Y_P - X_W} \quad (4.2.10)$$

が得られる。

式(4.2.9)に式(4.2.10)の第一等号の関係を代入して整理すると

$$(\alpha' - 1) \ln(1 - \theta_t) = \ln \left[\left(\frac{1-X_F}{1-X_W} \right)^{\alpha'} \frac{X_W}{X_F} \right] \quad (4.2.11)$$

が得られる。さらに、上式より次式の関係が導かれる。

$$\frac{X_W}{X_F} = (1 - \theta_t)^{\alpha' - 1} \left(\frac{1-X_W}{1-X_F} \right)^{\alpha'} \quad (4.2.12)$$

従って、式(4.2.10)と式(4.2.12)から最終重質流れ製品中への軽質成分の総括回収率は次式で与えられる。

$$\eta_{AW} = \frac{W X_W}{F X_F} = \frac{X_W}{X_F} (1 - \theta_t) = \left[\frac{1-X_W}{1-X_F} (1 - \theta_t) \right]^{\alpha'} \quad (4.2.13)$$

全軽質流れ製品中への軽質成分の回収率は、

$$\eta_{AP} = \frac{PY_P}{FX_F} = 1 - \frac{WX_W}{FX_F} \quad (4.2.14)$$

であり、また、系全体の総括分離係数及び総括濃縮比は

$$\alpha_t = [Y_P/(1-Y_P)]/[X_W/(1-X_W)] \quad (4.2.15)$$

$$\beta_t = [Y_P/(1-Y_P)]/[X_F/(1-X_F)] \quad (4.2.16)$$

$$\gamma_t = [X_F/(1-X_F)]/[X_W/(1-X_W)] \quad (4.2.17)$$

で定義される。

式(4.2.9)の両辺に $\ln(X_W/X_F)$ を加え、式(4.2.13)の総括回収率 η_{AW} および式(4.2.17)の総括濃縮比 γ_t の定義式の関係を考慮すると、局所分離係数 α' と系全体の総括濃縮比 γ_t の関係が与えられる。

$$-\frac{\alpha' - 1}{\alpha'} \ln(1 - \eta_{AP}) = \ln \gamma_t \quad (4.2.18)$$

重質成分の最終重質流れ製品への総括回収率は、総括回収率及び系全体の総括濃縮比の定義から

$$\eta_{BW} = \frac{W(1-X_W)}{F(1-X_F)} = (1 - \eta_{AP}) \gamma_t \quad (4.2.19)$$

で表されるから、上式と式(4.2.18)から次式が得られる。

$$\eta_{BW} = \gamma_t^{-1/(\alpha' - 1)} \quad (4.2.20)$$

上式は、単純多段回収プロセスにおいて導かれた $N \rightarrow \infty$ に対する式(4.1.66)と全く同形の関係である。すなわち、 $\alpha' = \alpha$ ならば、微分回収プロセスは多段回収プロセスの段数を無限とした極限值に相当する。 $\alpha' = \alpha$ は、分離速度が十分に速いときに近似的に成立することがあるが、一般には十分に速い分離速度を示すことは少なく、 $\alpha' < \alpha$ である。

また、式(4.2.10)と式(4.2.15)から

$$X_F = \frac{\alpha_t \theta_t X_W + (1 - \theta_t) X_W (\alpha_t X_W + 1 - X_W)}{\alpha_t X_W + (1 - X_W)} \quad (4.2.21)$$

が得られるので、この関係を式(4.2.13)に代入すると

$$1 + \frac{\alpha_t \theta_t}{(1 - \theta_t) (\alpha_t X_W + 1 - X_W)} = \left[1 + \frac{\theta_t}{(1 - \theta_t) (\alpha_t X_W + 1 - X_W)} \right]^{\alpha'} \quad (4.2.22)$$

が導かれるが、 $\alpha' - 1 < 1$ のときには、局所分離係数 α' と系全体の総括分離係数 α

の間の近似的関係として次式が得られる。

$$\alpha_t - 1 = - \frac{(\alpha' - 1) \ln(1 - \theta_t)}{\theta_t} \quad (4.2.23)$$

θ_t の値が小さいときには軽質流れ製品中への回収率は小さく、 γ_t の値は1に近く、 α_t 及び β_t の値は共に局所分離係数 α' の値に近い。 θ_t の値が大きくなると、軽質流れ製品中への回収率が大きくなり、 β_t の値は1に近づくが、 α_t 及び γ_t の値は共に増大し、 α_t の値は局所分離係数 α' の値よりも大きくなる。 θ_t の値を十分に大きくすると、重質流れ製品中への回収率は減少するが、 α_t 及び γ_t の値は非常に大きくなり、重質成分が十分に濃縮された重質流れ製品が得られる。すなわち、この微分プロセスは重質流れ中に含まれる微量の軽質成分を十分に除去する場合に有効な分離操作である。式(4.2.19)が、この操作における重質成分の重質流れ製品中への回収率 η_{BW} と濃縮比 γ_t との関係であり、この関係を α' をパラメータとして、図4.6に示した。図の曲線は、図4.4における $N \rightarrow \infty$ の線に相当している。 α' の値が大きいつきには総括濃縮比 γ_t の高い高純度の最終重質流れ製品をかなりの高回収率で得ることができる。然し、 α' の値が小さいときには高純度の最終重質流れ製品を高回収率で得ることはできない。

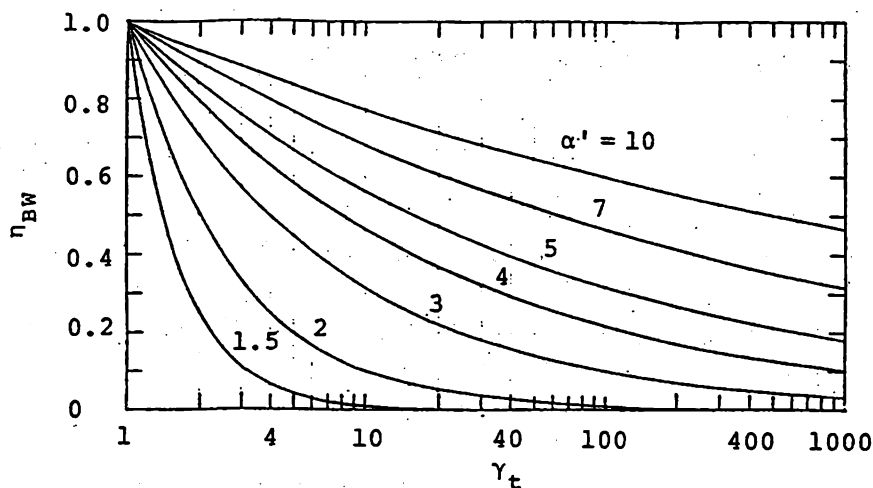


図4.6 単純微分回収プロセスにおける回収率と濃縮比

4.3 二相十字流微分回収プロセス

特殊な操作の例として、図4.7に示す、第三成分を分離媒体として利用して溶質と第一媒体の二成分の分離を行なう二相系分離操作のうち、例えば、希薄条件下のガス吸収や液液抽出、担体の単位量に同伴する溶液量が一定である固液抽出などのように、重質流れの量が組成にかかわらず一定不変と看なせる二相系の分離操作を考える。この場合には、図4.7の微少区間における軽質成分の収支式は、時間 t または入口からの距離 z における重質流れ及び軽質流れそれぞれの中の軽質成分のモル分率組成を x 及び y とし、供給軽質流れ中の軽質成分の組成を y_0 とすると、

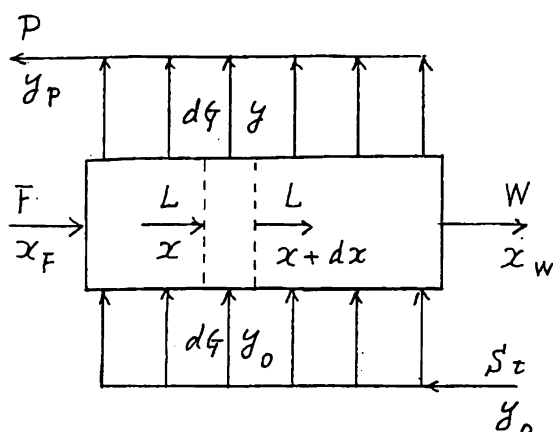


図4.7 二相十字流微分分離操作

$$(y_0 - y) dG = L dx \quad (4.3.1)$$

のように表すことができ、この関係から次式が導かれる。

$$\frac{S_t}{F} = \int_0^{S_t} \frac{dG}{L} = \int_{x_F}^{x_W} \frac{dx}{y_0 - y} = \int_{x_F}^{x_W} \frac{dx}{y - y_0} \quad (4.3.2)$$

ここで、重質流れの量が組成にかかわらず一定不変であるとの仮定から、 $L_j = L = F$ 、 $\int_0^T dG = P = S_t$ とおいている。

また、このような系における平衡関係は、一般に式(4.2.7)の分離係数 α' の代りに分配係数 K_A を用いて次式で表されるものとする。

$$K_A = y/x \quad (4.3.3)$$

式(4.3.2)に式(4.3.3)を代入し、さらに、今考えているような系では一般に分配係数を一定と看なせることを考慮すると、次式が導かれる。

$$\frac{K_A S_t}{F} = \ln \frac{x_F - (y_0/K_A)}{x_W - (y_0/K_A)} \quad (4.3.4)$$

上式から、軽質流れ製品中への軽質成分の総括回収率は次式で与えられる。

$$\eta_{AP} = 1 - \frac{x_W}{x_F} = (1 - \frac{y_0}{K_A x_F}) [1 - \exp(-\frac{K_A S_t}{F})] \quad (4.3.5)$$

上式中の $K_A S_t / F$ は、微分ガス吸収の吸収因子、あるいは微分抽出の抽出因子などと呼ばれ、二相系の微分分離操作における重要な操作因子である。上式から、与えられた回収率を達成するのに必要な分離媒体の供給総量が計算される。

$y_0 = 0$ のときには、式(4.3.5) は次式となる。

$$\eta_{AP} = 1 - \exp\left(-\frac{K_A S_t}{F}\right) \quad (4.3.6)$$

上式は、単純多段回収プロセスにおける $N \rightarrow \infty$ の極限に対する関係式(4.1.33)に等しい。

今考えている系は、統計的分離に属する分離操作ではなく個別的分離系に属するので

$$\eta_{BW} = 1 \quad (4.3.7)$$

であるから、式(4.3.7) を式(4.2.19)に代入することにより、回収率と濃縮比の間に次の関係があることが知られる。

$$1 - \eta_{AP} = 1/\gamma_t \quad (4.3.8)$$

従って、式(4.3.6) と式(4.3.8) から、この種の実分離操作の濃縮比は次式で与えられる。

$$\gamma_t = \exp(K_A S_t / F) \quad (4.3.9)$$

同伴ガスが不活性であるガス吸収系や放散系、あるいは原溶媒と抽剤との相互溶解度が不変であるような不溶解溶媒系の液液抽出系に対しては、式(4.3.3) ないし式(4.3.9) の関係は、諸式中の F 、 S_t 、 K_A 、 x 及び y を次の関係

$$\left. \begin{aligned} P' &= P(1 - y_P) = S_t \\ F' &= F(1 - x_F) \end{aligned} \right\} \quad (4.3.10)$$

$$X' = x/(1 - x), \quad Y' = y/(1 - y) \quad (4.3.11)$$

$$K_A' = Y'/X' \quad (4.3.12)$$

で与えられる F' 、 S_t 、 K_A' 、 X' 及び Y' に置き換えることにより、そのまま適用できる。

4.4 流通二相十字流微分回収操作の効率（棚段の段効率）

[Eguchi, W. et. al.; Memo. Fac. Eng., Kyoto Univ., 22 III, 326 (1960)]

前節では、図4.7に示される流通操作について、二相十字流接触装置内の重質流れは、流れの方向に垂直な断面の速度及び組成が一樣で、流れの方向に混合のない栓流であり、軽質流れも重質流れの方向には全く混合することなく、その位置の重質流れに平衡な組成で装置を去ると仮定している。実装置内の流れには種々の原因による混合が存在するし、また、組成変化は物質移動速度に依存するので両相組成は平衡状態から偏っているだろう。

今、図4.8に示す連続二相十字流微分接触装置を考え、座標軸を重質流れの方向に η 、軽質流れの方向に ζ 、紙面に垂直な方向に ξ ととり、装置は η 方向の寸法が H 、 ζ 方向の寸法が Z 、 ξ 方向の寸法が B の直方体とする。装置を通過する両相の体積流量 q_G 及び q_L 、密度 ρ_G 及び ρ_L の変化は無視できるものとし、両相それぞれの流れ方向に垂直な断面における流速は一樣とする。従って、重質流れは η 方向に一定の空塔見掛け流速 u_L で、軽質流れは ζ 方向に一定の空塔見掛け流速 u_G で通過するものと仮定する。また、両相の体積ホールドアップ ϕ_G 及び ϕ_L 、両相間の比界面積 a 、総括物質移動係数 K_G 及び K_L はそれぞれ一定とする。さらに、両相共に ξ 方向の組成勾配はないものと仮定し、各相の η 方向及び ζ 方向の混合はそれぞれ一定の逆混合拡散係数 $D_{G\eta}$ 、 $D_{G\zeta}$ 、 $D_{L\eta}$ 、 $D_{L\zeta}$ によって代表されるものとする。

以上の仮定の下で、装置内の任意位置においても方向に単位長さを持つ微小体積要素($d\eta \cdot d\zeta \cdot 1$)を考え、定常状態における軽質成分の物質収支をとると次式が成立する。
軽質流れについて

$$D_{G\eta} \phi_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial \eta^2} + D_{G\zeta} \phi_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial \zeta^2} - u_G \frac{\partial C_G}{\partial \zeta} + K_G a (C_G^* - C_G) = 0 \quad (4.4.1)$$

重質流れについて

$$D_{L\eta} \phi_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial \eta^2} + D_{L\zeta} \phi_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial \zeta^2} - u_L \frac{\partial C_L}{\partial \eta} - K_L a (C_L - C_L^*) = 0 \quad (4.4.2)$$

問題にしている装置内の組成範囲において 両相組成間の平衡関係が線型式

$$C_G^* = m' C_L + b, \quad C_G = m' C_L^* + b \quad (4.4.3)$$

で近似できるときには、平衡関係を式(4.4.1)及び式(4.4.2)に代入して連立させ、境界条件の下で解くことにより装置内の両相の組成分布が求められる。然し、上の連立微分方程式の一般解を得ることは容易ではない。そこで、特別な場合として次の仮定を追加する。

軽質流れは重質流れ中を分散相となっても方向に通過するが、 η 方向の混合は極めて弱く、無視できる。

$$D_{G\eta} = 0 \quad (4.4.4)$$

また、 ζ 方向に通過する軽質流れによって、重質流れは ζ 方向に激しく混合されるので、この方向の重質流れの組成勾配は無視できる。

$$D_{L\zeta} = \infty, \quad \partial C_L / \partial \zeta = 0 \quad (4.4.5)$$

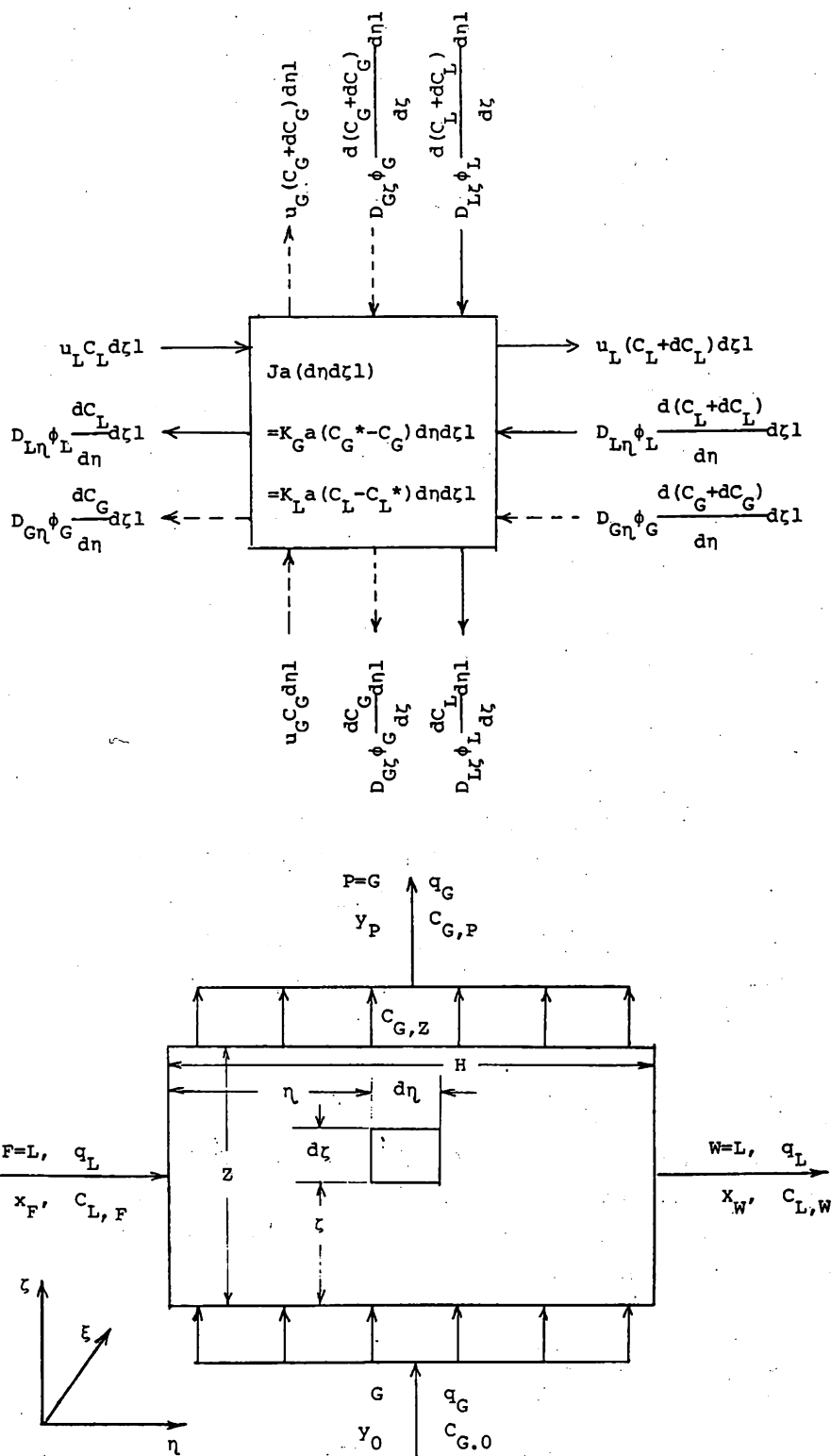


図4.8 二相十字流微分吸収塔における物質収支

式(4.4.4)を式(4.4.1)に代入すると、微小区間 $d\eta$ を通過する軽質流れは ξ 方向の混合拡散を伴う1次元平坦流れと近似できるから、軽質流れにおける物質収支式は次式となる。

$$\frac{d^2 C_G}{d(\xi/Z)^2} - Pe_G \frac{dC_G}{d(\xi/Z)} - N_G Pe_G (C_G - C_G^*) = 0 \quad (4.4.6)$$

ここに、

$$\left. \begin{aligned} N_G &= K_G a(Z/u_G) \\ Pe_G &= u_G Z / (D_{G\xi} \phi_G) \end{aligned} \right\} \quad (4.4.7)$$

で、 Pe_G は代表長さとして Z/ϕ_G を用いた軽質流れの混合ペクレ数、 N_G は軽質流れ基準の総括物質移動単位数である。また、式(4.4.6)中の C_G^* は位置 η における重質流れ組成 C_L に対する軽質流れの平衡組成で、 η のみの関数で ξ には無関係である。

式(4.4.6)を、次の境界条件(補遺参照)

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{dC_G}{d(\xi/Z)} \right]_{\xi/Z=0^+} &= Pe_G [(C_G)_{\xi/Z=0^+} - C_{G,0}] \\ \left[\frac{dC_G}{d(\xi/Z)} \right]_{\xi/Z=1^-} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.4.8)$$

の下で解くと、 C_G の ξ 方向の分布は次式で与えられる。

$$\frac{C_G - C_G^*}{C_{G,0} - C_G^*} = \frac{\left(\frac{2(1+p_1)e^{(Pe_G/2)(1+p_1)} e^{(Pe_G/2)(1-p_1)(\xi/Z)} - 2(1-p_1)e^{(Pe_G/2)(1-p_1)} e^{(Pe_G/2)(1+p_1)(\xi/Z)} \right)}{(1+p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1+p_1)} - (1-p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1-p_1)}} \quad (4.4.9)$$

ここで、

$$p_1 = [1 + (4N_G/Pe_G)]^{1/2} \quad (4.4.10)$$

次に、仮定により、重質流れは ξ 方向及び η 方向には流速及び組成の分布がなく、 η 方向の混合拡散を伴う1次元平坦流れで近似できるから、 ξ 方向に単位幅、 η 方向に装置幅 Z 、 η 方向に微小長さ $d\eta$ を持つ体積要素を考え、この要素内の重質流れ中の軽質成分の物質収支をとると、次式が導かれる。

$$D_{L\eta} \phi_L \frac{d^2 C_L}{d\eta^2} - u_L \frac{dC_L}{d\eta} - \frac{1}{Z} \int_0^Z K_L a (C_L - C_L^*) d\xi = 0 \quad (4.4.11)$$

上式の左辺第3項の積分項は、体積要素における軽質成分の相間の移動量であり、 C_L^* は式(4.4.9)で与えられる C_G に対する平衡組成で、 ξ の関数である。式(4.4.9)の関係

を用いてこの積分を計算すると、次式が得られる。

$$\int_0^Z K_L a (C_L - C_L^*) d\zeta = 2K_L a (C_L - C_{L,0}^*)$$

$$\times \int_0^Z \frac{\left(\begin{aligned} &(1+p_1)e^{(Pe_G/2)(1+p_1)} e^{(Pe_G/2)(1-p_1)(\zeta/Z)} \\ &- (1-p_1)e^{(Pe_G/2)(1-p_1)} e^{(Pe_G/2)(1+p_1)(\zeta/Z)} \end{aligned} \right)}{(1+p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1+p_1)} - (1-p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1-p_1)}} d\zeta$$

$$= (u_G K_L / K_G) E_P (C_L - C_{L,0}^*) \quad (4.4.12)$$

ここで、

$$E_P = 1 - \frac{4p_1 e^{Pe_G}}{(1+p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1+p_1)} - (1-p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1-p_1)}} \quad (4.4.13)$$

は後で説明するように点効率と呼ばれる装置の特性を表す重要因子であり、また $C_{L,0}^*$ は装置に流入する軽質流れ組成 $C_{G,0}$ に対する重質流れの平衡組成である。

式(4.4.12)を式(4.4.11)に代入して整理すると、重質流れにおける物質収支式は次式となる。

$$\frac{d^2 C_L}{d(\eta/H)^2} - Pe_L \frac{dC_L}{d(\eta/H)} - \frac{N_L Pe_L E_P}{N_G} (C_L - C_{L,0}^*) = 0 \quad (4.4.14)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} N_L &= K_L a (H/u_L) = \lambda N_G \\ Pe_L &= u_L H / (D_L \phi_L) \\ \lambda &= m' q_G / q_L \end{aligned} \right\} \quad (4.4.15)$$

であり、 Pe_L は H/ϕ_L を代表長さとする重質流れの混合ペクレ数、 N_L は重質流れ基準の総括物質移動単位数である。

式(4.4.14)を境界条件

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{dC_L}{d(\eta/H)} \right]_{\eta/H=0^+} &= Pe_L [(C_L)_{\eta/H=0^+} - C_{L,F}] \\ \left[\frac{dC_L}{d(\eta/H)} \right]_{\eta/H=1^-} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.4.16)$$

の下で解くと、装置内の任意断面 η における重質流れ中の軽質成分組成は次式で与えられる。

$$\frac{C_{L,W} - C_{L,0}^*}{C_{L,F} - C_{L,0}^*} = \frac{\left(\frac{2(1+p_2)e^{(Pe_L/2)(1+p_2)}e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}(\eta/H)}{-2(1-p_2)e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}e^{(Pe_L/2)(1+p_2)}(\eta/H)} \right)}{(1+p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1+p_2)} - (1-p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}} \quad (4.4.17)$$

ここに、

$$p_2 = [1 + (4\lambda E_p / Pe_L)]^{1/2} \quad (4.4.18)$$

上式を $\eta/H = 1$ に適用すると、装置から流出する重質流れ中の軽質成分濃度が次のように求められる。

$$\frac{C_{L,W} - C_{L,0}^*}{C_{L,F} - C_{L,0}^*} = \frac{4p_2 e^{Pe_L}}{(1+p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1+p_2)} - (1-p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}} \quad (4.4.19)$$

式(4.4.17)の関係を平衡関係を用いて式(4.4.9)に代入して整理すると、装置内の任意位置 (η, ζ) における軽質流れ中の軽質成分濃度 C_G は次式で示される。

$$\frac{C_G - C_{G,0}}{C_{G,F} - C_{G,0}} = \left(\frac{2(1+p_2)e^{(Pe_L/2)(1+p_2)}e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}(\eta/H)}{-2(1-p_2)e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}e^{(Pe_L/2)(1+p_2)}(\eta/H)} \right) \times \left[1 - \frac{\left(\frac{2(1+p_1)e^{(Pe_G/2)(1+p_1)}e^{(Pe_G/2)(1-p_1)}(\zeta/Z)}{-2(1-p_1)e^{(Pe_G/2)(1-p_1)}e^{(Pe_G/2)(1+p_1)}(\zeta/Z)} \right)}{(1+p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1+p_1)} - (1-p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1-p_1)}} \right] \quad (4.4.20)$$

上式を $\zeta/Z = 1$ に適用すると、装置の任意断面 η から流出する軽質流れ中の軽質成分濃度が求められる。

$$\frac{C_{G,Z} - C_{G,0}}{C_{G,F} - C_{G,0}} = \frac{\left(\frac{2(1+p_2)e^{(Pe_L/2)(1+p_2)}e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}(\eta/H)}{-2(1-p_2)e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}e^{(Pe_L/2)(1+p_2)}(\eta/H)} \right)}{(1+p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1+p_2)} - (1-p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}} E_p \quad (4.4.21)$$

装置から流出する全軽質流れ中の軽質成分の平均組成は、上式から求められる $C_{G,Z}$ を $\eta/H=0\sim 1$ で積分平均することにより計算される。然し、装置全体における物質収支から、式(4.4.19)で求められる $C_{L,W}$ を用いて次式によって計算することもできる。

$$C_{G,P} - C_{G,0} = (q_L/q_G) (C_{L,F} - C_{L,W}) \quad (4.4.22)$$

以上に導いた諸関係は、体積流量とモル濃度に基づいて計算されているが、両相のモル流量 G と L 及びモル密度 $\rho_{m,G}$ と $\rho_{m,L}$ がそれぞれ一定と看なせる系では、両相組成をモル分率で表現しても、全く同様な関係が導かれる。この場合には、次の諸関係を用いればよい。

$$\left. \begin{aligned} (x - x_0^*) / (x_F - x_0^*) &= (C_L - C_{L,0}^*) / (C_{L,F} - C_{L,0}^*) \\ (y - y_0) / (y_F^* - y_0) &= (C_G - C_{G,0}) / (C_{G,F}^* - C_{G,0}) \\ y &= mx^* + b, \quad y^* = mx + b \\ N_G &= K_Y a (HZE/G), \quad N_L = K_X a (HZE/L) \\ \lambda &= mG/L \end{aligned} \right\} \quad (4.4.23)$$

式(4.4.17)と式(4.4.21)から、断面 η の位置で装置から流出する軽質流れの組成が、同じ断面における重質流れの組成に対して平衡な軽質流れの組成にどれほど接近しているかが次式で与えられる。

$$E_P = \frac{C_{G,Z} - C_{G,0}}{C_G^* - C_{G,0}} = 1 - \frac{4p_1 e^{Pe_G}}{(1+p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1+p_1)} - (1-p_1)^2 e^{(Pe_G/2)(1-p_1)}} \quad (4.4.24)$$

この E_P を軽質流れのマーフリ点効率という。 E_P と N_G の関係を図4.9に示した。

式(4.4.24)によると、点効率は装置内の断面 η の位置には無関係に一定であり、総括物質移動単位数と軽質流れの η 方向の混合ベクレ数に左右される。

軽質流れが η 方向に完全混合流れであるとすれば、点効率は次式となる。

$$\lim_{Pe_G \rightarrow 0} E_P = N_G / (1 + N_G) \quad (4.4.25)$$

また、軽質流れが η 方向に完全な栓流であるとすれば、点効率は次式で与えられる。

$$\lim_{Pe_G \rightarrow \infty} E_P = 1 - e^{-N_G} \quad (4.4.26)$$

種々の実験結果によると、流動に要するエネルギー以外に機械的エネルギーを消費することなく、軽質流れが重質流れ中を分散相となって十字流で通過する装置では、点効率は式

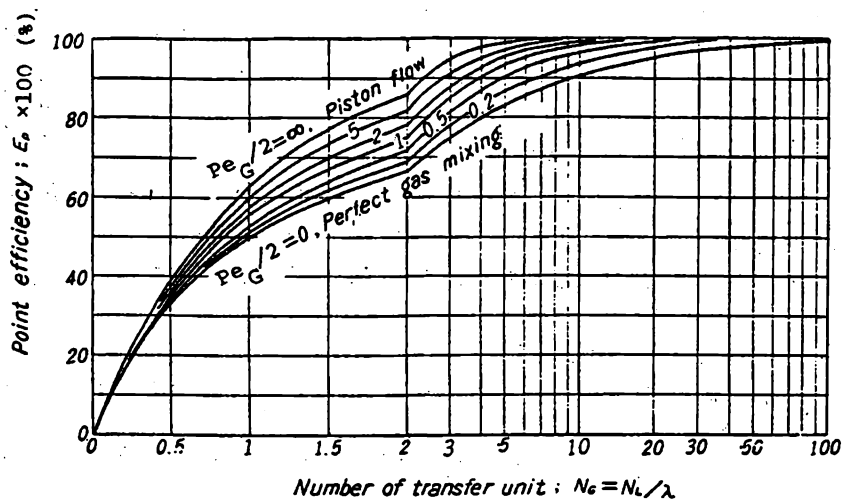


図4.9 点効率に対する物質移動単位数とガス混合ペクレ数の影響

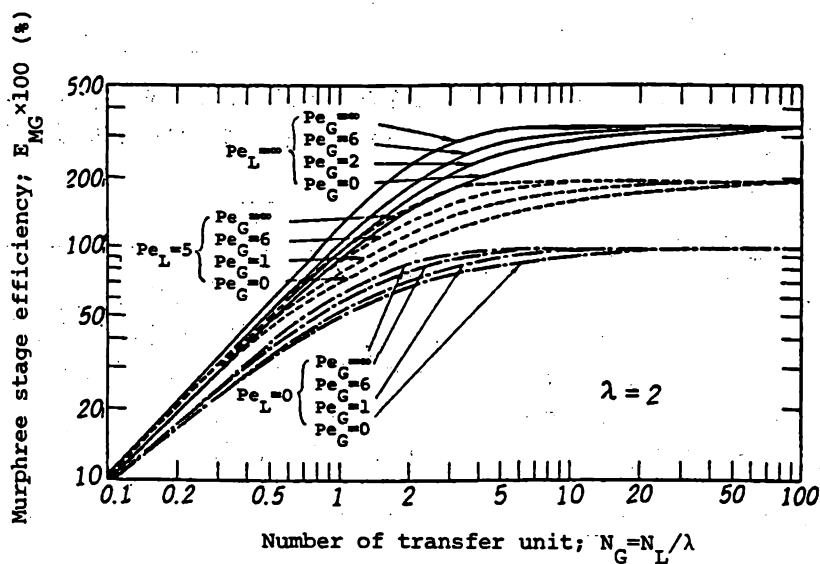


図4.10 マーフレ段効率に対する物質移動単位数及び混合ペクレ数の影響

(4.4.26)に近い値を示すことが多く、分散相の流れは栓流に近いものと思われる。

装置から流出する全軽質流れの平均組成が、装置から流出する重質流れの組成に対する平衡組成にどれほど接近しているかを表すのが、軽質流れ基準のマーフリ段効率 E_{MG} であり、式(4.4.19)と式(4.4.22)の關係を用いると、次式で示される。この關係を図4.10に示す。

$$E_{MG} = \frac{C_{G,P} - C_{G,0}}{C_{G,W^*} - C_{G,0}}$$

$$= \frac{1 - \frac{4p_2 e^{Pe_L}}{(1+p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1+p_2)} - (1-p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}}}{\lambda \frac{4p_2 e^{Pe_L}}{(1+p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1+p_2)} - (1-p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}}} \quad (4.4.27)$$

同様にして、装置から流出する重質流れの組成が、装置から流出する全軽質流れの平均組成に対する平衡組成にどれほど接近しているかを表すのが、重質流れ基準のマーフリ段効率 E_{ML} であり、次式で与えられる。

$$E_{ML} = \frac{C_{L,F} - C_{L,W}}{C_{L,F} - C_{L,P^*}}$$

$$= \frac{1 - \frac{4p_2 e^{Pe_L}}{(1+p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1+p_2)} - (1-p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}}}{1 - \frac{1}{\lambda} \left[1 - \frac{4p_2 e^{Pe_L}}{(1+p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1+p_2)} - (1-p_2)^2 e^{(Pe_L/2)(1-p_2)}} \right]}$$

(図4.11に示すように)

$$(4.4.28)$$

マーフリ段効率は、点効率、重質流れの混合ペクレ数及び両相流量比の関数である。装置内の重質流れが完全混合流れ状態であるとする、マーフリ段効率は次式となる。

$$\lim_{Pe_L \rightarrow 0} E_{MG} = E_P \quad (4.4.29)$$

$$\lim_{Pe_L \rightarrow 0} E_{ML} = \lambda E_P / [1 + (\lambda - 1) E_P] \quad (4.4.30)$$

また、装置内の重質流れが完全な栓流状態であるとする、マーフリ段効率は次式で示される。

$$\lim_{Pe_L \rightarrow \infty} E_{MG} = (1/\lambda) (e^{\lambda E_P} - 1) \quad (4.4.31)$$

$$\lim_{Pe_L \rightarrow \infty} E_{ML} = \frac{1 - e^{-\lambda E_P}}{1 - (1/\lambda) (1 - e^{-\lambda E_P})} \quad (4.4.32)$$

以上に示した諸關係は、直線塔と下降管を持つ多孔板や泡鍾段などの二相が十字流接触する棚段の段効率の推定にも利用できる。

原田、江口ら〔化学工学、26巻、856頁（1962）〕は、多孔板棚段を用いて、空気による水溶液中のアンモニア及び酸素の放散実験を行ない、棚段上の水相濃度を詳細に測定している。そして、棚段上に安定な泡沫層が形成される操作条件では、水相濃度は垂直方向にはほぼ一定であり、水平方向の水相濃度分布は式(4.4.17)によってよく表現できることを示し、水相濃度の水平方向における分布を解析して、点効率と水相の混合ベクレ数を求めて、操作条件と相関している。さらに、実測された面相の流出濃度から計算されるマーフリ段効率と式(4.4.27)によって計算されるマーフリ段効率との比較検討結果、並びに水相の濃度分布から推定された点効率の値から求められる物質移動容量係数の検討結果に基づいて、棚段上の安定な泡沫層を通過する気相の流れは栓流に近いと推定している。

棚段上の二相十字流接触の段効率の推定方法は種々と提議されているが、本節で示した方法が最も適用性が広いと思われる。

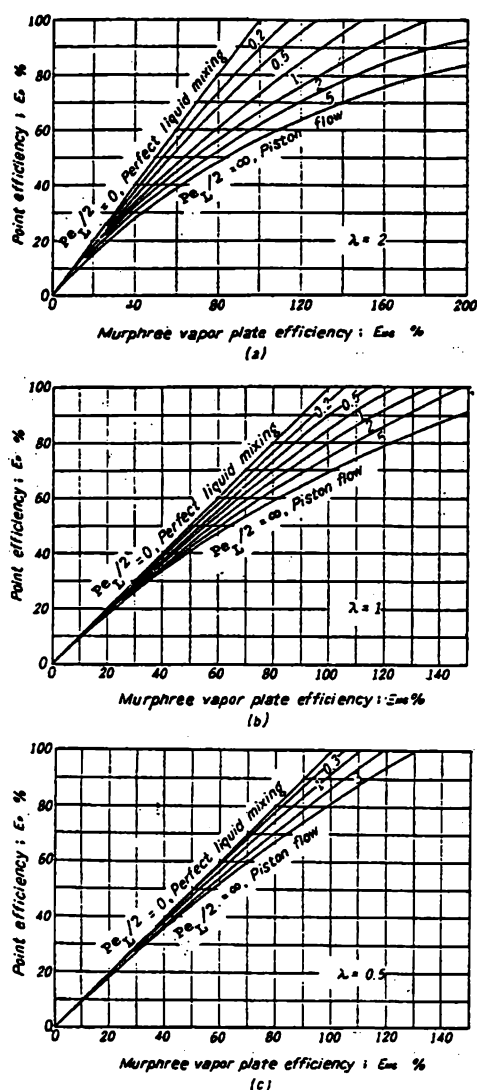


図4.11 点効率とマーフリ段効率の関係

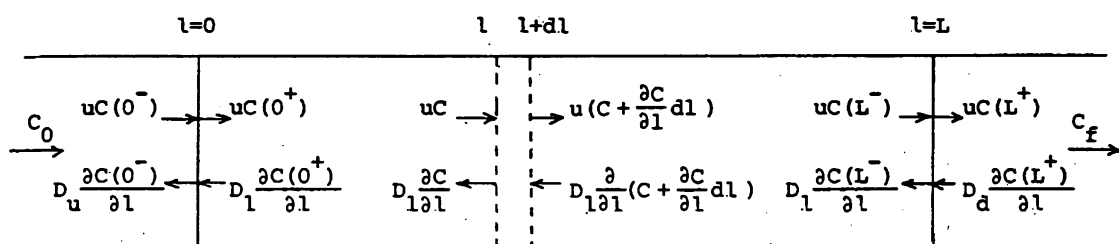
(補遺) 混合拡散流れモデル(分散モデル)の境界条件

図Aに示すように、断面積が一定な装置を通過する均相の1次元平坦混合拡散流れに化学反応あるいは物質移動などの速度過程が重畳する場合を考える。ここで、1次元平坦混合拡散流れとは、流れに垂直な断面内において一様な平均流速及び平均組成分布を持ち、流れ場で生起する混合が組成勾配に比例する拡散の形で表されるような流れである。

装置を通過する流れの体積流量及び流体密度はそれぞれ一定であるとし、また、一定の混合拡散係数が仮定できるならば、装置内の流れ方向に微小長さ dl を持つ体積要素における注目成分の物質収支は次式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - u \frac{\partial C}{\partial l} + r \quad (A1)$$

ここで、 C は位置 l における注目成分のモル濃度、 D_l は混合拡散係数、 u は流体の平均流速、 r は速度過程の速度(速度過程によって装置内の流体相の単位体積あたり、単位時間に増加する注目成分の物質質量)である。



図A 1次元平坦混合拡散流れの物質収支

定常流通操作では、式(A1)は次式となる。

$$D_l \frac{d^2 C}{dl^2} - u \frac{dC}{dl} + r = 0, \quad 0 < l < L \quad (A2)$$

今、速度過程は $0 < l < L$ においてのみ進行するものとする、上式の適用はこの範囲に限定され、この範囲以外の速度過程が起こらない上流及び下流については次式が適用できるものとする。

$$D_u \frac{d^2 C}{dl^2} - u \frac{dC}{dl} = 0, \quad 0 > l \quad (A3)$$

$$D_d \frac{d^2 C}{dl^2} - u \frac{dC}{dl} = 0, \quad l > L \quad (A4)$$

ここで、 D_u 及び D_d はそれぞれ上流及び下流における混合拡散係数で、この値は速度過程が進行する $0 < l < L$ における混合拡散係数 D_l の値に等しいとは限らない。

式(A2)～式(A4)を解くにあたっての境界条件は、定常状態における局所物質収

式から次のように与えられる。

十分に上流では、組成は供給原料槽の組成であるから、

$$C(-\infty) = C_0, \quad dC(-\infty)/dl = 0 \quad (A5)$$

$l=0$ 及び L では、組成及び流速はそれぞれ連続不変であるから、

$$C(0^-) = C(0^+), \quad uC(0^-) - D_u \frac{dC(0^-)}{dl} = uC(0^+) - D_l \frac{dC(0^+)}{dl} \quad (A6)$$

$$C(L^-) = C(L^+), \quad uC(L^-) - D_l \frac{dC(L^-)}{dl} = uC(L^+) - D_d \frac{dC(L^+)}{dl} \quad (A7)$$

そして、十分に下流では、組成は最終製品組成を示す。

$$C(\infty) = C_f, \quad dC(\infty)/dl = 0 \quad (A8)$$

式(A3)及び式(A4)の一般解は、次のように与えられる。

$$C = A + B \exp\left[\left(\frac{u}{D_i}\right)l\right], \quad 0 > l \text{ and } l > L \quad (A9)$$

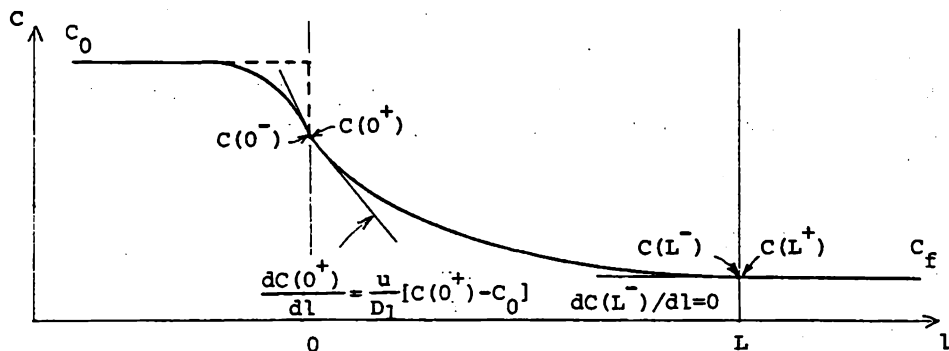
上流 $l < 0$ では、式(A5)により、式(A3)の解は次式となる。

$$C = C_0 + B \exp\left[\left(u/D_u\right)l\right], \quad 0 > l \quad (A10)$$

また、下流 $l > L$ では、式(A8)により、式(A4)の解は次式となる。

$$C = C_f, \quad l > L \quad (A11)$$

以上に示した関係を用いると、1次元平坦混合拡散流れにおける注目成分の流れ方向の組成分布は、模式的に図Bの実線のようになることが知られる。



図B 1次元平坦混合拡散流れにおける注目成分の流れ方向の組成分布

ところで、式(A10)及び式(A11)をそれぞれ式(A6)及び式(A7)に代入すると次の関係が導かれる。

$$D_l \frac{dc(0^+)}{dl} = u[C(0^+) - C_0] \quad (A12)$$

$$D_l \frac{dc(L^-)}{dl} = 0 \quad (A13)$$

従って、 $l < 0$ の上流における組成分布を問題にせず、定常流通操作における装置内の組成分布と最終製品の組成のみを問題にする限りでは、式(A2)～式(A4)を式(A5)～式(A8)の条件の下で解いて $l > 0$ の範囲の組成分布を求める代りに、式(A2)を単独に、式(A12)及び式(A13)の境界条件で解くことにより、必要な組成分布を求めるてもよい。このようにして計算される組成分布は、図Bに破線で示されるように、 $l < 0$ の上流における組成は一定であり、 $l = 0$ の装置入口の端面において組成は階段的に不連続的に変化するが、 $l > 0$ の範囲の組成分布は式(A2)～式(A4)を式(A5)～式(A8)の条件の下で解いて得られる実線の分布と完全に一致する。1次元平坦混合拡散流れ装置の定常流通操作に対する基礎式(A2)の境界条件として、一般に式(A12)及び式(A13)が用いられるのは上述の理由によっている。

なお、式(A12)及び式(A13)の境界条件は、 $D_u, D_d \ll D_l$ の条件が成立する場合に対して、両端面 $l = 0$ 及び l における定常状態物質収支をとることにより、宮内およびDanckwertsがそれぞれ別個に提出した関係として知られているが、上述のことから、 $D_u, D_d \ll D_l$ は絶対的な必要条件ではないことが知られる。

また、速度過程が定常的に進行している装置内における流れ方向の組成分布が測定されると、その分布を $l \rightarrow 0$ へ外挿して $C(0^+)$ と $dC(0^+)/dl$ を求めて、それらの値を式(A12)に代入することにより、装置長さ L を代表長さとする混合ペクレ数 $Pe = uL/D_l$ を算出することができる。流通装置内の流体混合特性の測定には、非定常流通操作であるトレーサ-応答法を利用することが多いが、前述の方法は、装置の実際の運転操作時における混合特性が、あるがままの状態直接求められる点で極めて有用である。

1次元平坦混合拡散流れ装置の非定常流通操作に対する基礎式(A1)の境界条件として、式(A12)及び式(A13)の常微分を偏微分に置き換えた式

$$D_l \frac{\partial c(0^+)}{\partial l} = u[C(0^+) - C_0] \quad (A14)$$

$$D_l \frac{\partial c(L^-)}{\partial l} = 0 \quad (A15)$$

を用いることが多い。然し、非定常流通操作に対しては、上の境界条件は必ずしも厳密とは考えられない。というのは、非定常流通操作においては、式(A6)及び式(A7)の条件のうち、始めの組成連続の関係は定常流通操作と非定常流通操作を問わず常に成立するが、第二の物質収支の関係は定常流通操作では成立するものの、端面の組成が時間的に変化することもある非定常流通操作では、必ずしも成立するとは限らないからである。然しながら、多くの種々の非定常流通操作の実験結果は、非定常流通操作に対する境界条件として、式(A14)及び式(A15)が十分によい近似であることを示している。

5 単純濃縮プロセス

5.1 単純多段濃縮プロセス

図5.1 は、単純多段濃縮プロセスを模式的に示したものである。ここで、第 j 段分離器の意味は、4章の図4.1 と全く同様である。

軽・重両鍵成分を設定して、両鍵成分の物質量和を基準として、各分離器に出入する流れの量及び各流れ中の軽質成分組成を図中に示したように表現する。

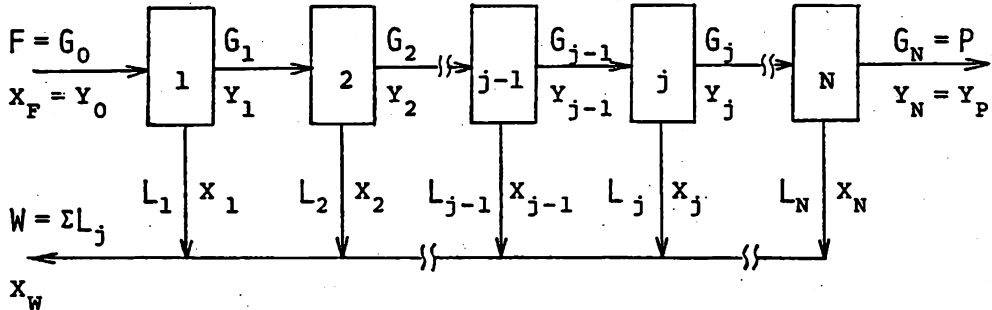


図5.1 単純多段濃縮プロセスにおける流れ

5.1.1 個別的分離系の単純多段濃縮操作

個別的分離系のうち、状態 (B-2a) が出現する分離系に対する濃縮操作はないので、ここでは状態 (B-2b) が出現する分離系の単純多段濃縮操作を考える。

状態 (B-2b) が出現する分離系の分離処理では、生成する重質流れ中には軽質鍵成分は含まれないから、

$$1 - x_j = 1 \quad (5.1.1)$$

である。

第 j 段の分離器における両鍵成分量和及び軽質成分の物質収支

$$G_{j-1} = G_j + L_j \quad (5.1.2)$$

$$y_{j-1} G_{j-1} = y_j G_j \quad (5.1.3)$$

から、第 j 段の分割比 θ_j として次式が導かれる。

$$\theta_j = \frac{G_j}{G_{j-1}} = \frac{y_{j-1}}{y_j} \quad (5.1.4)$$

$$1 - \theta_j = \frac{L_j}{G_{j-1}} = \frac{y_j - y_{j-1}}{y_j} \quad (5.1.5)$$

また、第 j 段における軽質鍵成分の濃縮比、すなわち、第 j 段の頭部分離係数 β_j の定義式

$$\beta_j = \frac{Y_j (1 - Y_{j-1})}{Y_{j-1} (1 - Y_j)} \quad (5.1.6)$$

から、第 j 段に出入する軽質流れ中の軽質成分組成の間には次式で示される関係が成立する。

$$Y_j = \frac{Y_{j-1}}{Y_{j-1} + \beta_j^{-1} (1 - Y_{j-1})} \quad (5.1.7)$$

式(5.1.5) と式(5.1.6) から、分割比は次式で表される。

$$1 - \theta_j = (1 - \beta_j^{-1}) (1 - Y_{j-1}) \quad (5.1.8)$$

式(5.1.1)、式(5.1.4)、式(5.1.5)、及び式(5.1.6) から、第 $(j-1)$ 段分離器から第 j 段分離器に入る軽質流れ G_{j-1} 中に含まれる各成分量のうち、第 j 段分離器を去る軽重両流れ G_j 及び L_j 中に回収される両成分量の回収率は次式で与えられる。

$$\eta_{AGj} = \frac{G_j Y_j}{G_{j-1} Y_{j-1}} = 1 \quad (5.1.9)$$

$$\eta_{BGj} = \frac{G_j (1 - Y_j)}{G_{j-1} (1 - Y_{j-1})} = \frac{Y_{j-1} (1 - Y_j)}{Y_j (1 - Y_{j-1})} = \beta_j^{-1} \quad (5.1.10)$$

$$\eta_{ALj} = \frac{L_j X_j}{G_{j-1} Y_{j-1}} = 0 \quad (5.1.11)$$

$$\eta_{BLj} = \frac{L_j (1 - Y_j)}{G_{j-1} (1 - Y_{j-1})} = \frac{Y_j - Y_{j-1}}{Y_j (1 - Y_{j-1})} = 1 - \beta_j^{-1} \quad (5.1.12)$$

式(5.1.7) を、 $X_F = Y_0$ を考慮して、 $j=1$ から順に $j=j$ まで適用すると、第 j 段分離器を去る軽質流れ G_j 中の軽質成分組成は次式で表される。

$$Y_j = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F) \prod_{j=1}^j \beta_j^{-1}} \quad (5.1.13)$$

式(5.1.9) 及び式(5.1.10)を、 $j=1$ から順に $j=j$ まで適用すると、システムに供給された原料 F 中に含まれる各成分量に対する、第 j 段分離器を去る軽質流れ G_j 中への回収率として次式が導かれる。

$$\eta_{AGj} = \frac{G_j Y_j}{F X_F} = 1 \quad (5.1.14)$$

$$\eta_{BGj} = \frac{G_j (1 - Y_j)}{F (1 - X_F)} = \prod_{j=1}^j \beta_j^{-1} \quad (5.1.15)$$

今、各段における軽質成分の濃縮比 β_j を一定にして操作するものとして、

$$\beta = \beta_j = \beta_t^{1/N} \quad (5.1.16)$$

とおく。ここで、 β_t は最終軽質流れ製品 P 中への軽質成分の総括濃縮比である。

$$\beta_t = \frac{Y_P(1 - X_F)}{X_F(1 - Y_P)} \quad (5.1.17)$$

式(5.1.13)ないし式(5.1.15)を、 $j = N$ に適用して、式(5.1.16)の関係を考慮すると、最終軽質流れ製品 P 中の軽質成分組成、及び最終軽質流れ製品 P 中への軽重両成分の回収率は次の諸式で与えられる。

$$Y_P = \frac{X_F}{X_F + \beta^{-N}(1 - X_F)} \quad (5.1.18)$$

$$\eta_{AP} = \frac{PY_P}{FX_F} = 1 \quad (5.1.19)$$

$$\eta_{BP} = \frac{P(1 - Y_P)}{F(1 - X_F)} = \beta^{-N} \quad (5.1.20)$$

また、上の諸式の関係から、最終重質流れ製品 W 中の重質成分組成、及び最終重質流れ製品 W 中への軽重両成分の回収率として次の諸式が得られる。

$$1 - X_W = 1 \quad (5.1.21)$$

$$\eta_{AW} = \frac{WX_W}{FX_F} = 0 \quad (5.1.22)$$

$$\eta_{BW} = \frac{W(1 - X_W)}{F(1 - X_F)} = 1 - \beta^{-N} \quad (5.1.23)$$

式(5.1.8)及び式(5.1.13)ないし式(5.1.23)の関係をを用いて、状態(B-2b)が出現する分離系に対して、設計条件として与えられる分離条件を満足する単純多段濃縮分離システムの設計計算が行われる。但し、一般に、 β は分離速度に関する操作変数であることに留意しなければならない。

式(5.1.23)によると、 β が一定の操作では、段数 N の増大と共に η_{BW} は 1 に漸近し、 $N \rightarrow \infty$ では限りなく完全分離に近づけることができる。然し、現実的に厳密な完全分離は達成できない。

本項で得られた諸関係を、4.1.1 項で導かれた諸関係と比較すると、 τ_t を β_t に、 Y を X に、そして η_{AP} を η_{BW} にそれぞれ入れ替えると全く類似な関係であることが知られる。

5.1.2 統計的分離系の単純多段濃縮操作

状態 (B-3) または (B-4) が出現する分離系を単純多段濃縮処理するとき、第 j 段の分離器における両鍵成分量 G_j 及び軽質成分の物質収支

$$G_{j-1} = G_j + L_j \quad (5.1.24)$$

$$Y_{j-1}G_{j-1} = Y_jG_j + X_jL_j \quad (5.1.25)$$

から、第 j 段の分割比 θ_j として次式が導かれる。

$$\theta_j = \frac{G_j}{G_{j-1}} = \frac{Y_{j-1} - X_j}{Y_j - X_j} \quad (5.1.26)$$

$$1 - \theta_j = \frac{L_j}{G_{j-1}} = \frac{Y_j - Y_{j-1}}{Y_j - X_j} \quad (5.1.27)$$

また、第 j 段における分離係数 α_j 、軽質鍵成分の濃縮比（頭部分離係数） β_j 、及び重質鍵成分の濃縮比（尾部分離係数） τ_j は、それぞれ次のように定義される。

$$\alpha_j = [Y_j / (1 - Y_j)] / [X_j / (1 - X_j)] \quad (5.1.28)$$

$$\beta_j = [Y_j / (1 - Y_j)] / [Y_{j-1} / (1 - Y_{j-1})] \quad (5.1.29)$$

$$\tau_j = [Y_{j-1} / (1 - Y_{j-1})] / [X_j / (1 - X_j)] \quad (5.1.30)$$

式(5.1.29)から、第 j 段に出入する軽質流れ中の軽質鍵成分組成の間に次式の関係が成立する。

$$Y_j = \frac{Y_{j-1}}{Y_{j-1} + \beta_j^{-1}(1 - Y_{j-1})} \quad (5.1.31)$$

式(5.1.26)ないし式(5.1.30)から、分割比は次式で表される。

$$\theta_j = \frac{\alpha_j - \beta_j}{\beta_j(\alpha_j - 1)} [1 + (\beta_j - 1)Y_{j-1}] \quad (5.1.32)$$

式(5.1.26)ないし式(5.1.30)の関係から、第 $(j+1)$ 段分離器から第 j 段分離器に入る軽質流れ G_{j-1} 中に含まれる各鍵成分量のうち、第 j 段分離器を去る軽重両流れ G_j 及び L_j 中に回収される両鍵成分量の回収率は次式で与えられる。

$$\eta_{AGj} = \frac{G_j Y_j}{G_{j-1} Y_{j-1}} = \frac{(Y_{j-1} - X_j) Y_j}{(Y_j - X_j) Y_{j+1}} = \frac{\alpha_j - \beta_j}{\alpha_j - 1} \quad (5.1.33)$$

$$\eta_{BGj} = \frac{G_j (1 - Y_j)}{G_{j-1} (1 - Y_{j-1})} = \frac{(Y_{j-1} - X_j) (1 - Y_j)}{(Y_j - X_j) (1 - Y_{j-1})} = \frac{Y_j - 1}{\alpha_j - 1} \quad (5.1.34)$$

$$\eta_{ALj}' = \frac{L_j X_j}{G_{j-1} Y_{j-1}} = \frac{(Y_j - Y_{j-1}) X_j}{(Y_j - X_j) Y_{j-1}} = \frac{\beta_j - 1}{\alpha_j - 1} \quad (5.1.35)$$

$$\eta_{BLj}' = \frac{L_j (1 - X_j)}{G_{j-1} (1 - Y_{j-1})} = \frac{(Y_j - Y_{j-1}) (1 - X_j)}{(Y_j - X_j) (1 - Y_{j-1})} = \frac{\alpha_j - \gamma_j}{\alpha_j - 1} \quad (5.1.36)$$

式(5.1.31)を、 $j=1$ から順に $j=j$ まで適用すると、第 j 段分離器を去る軽質流れ G_j 中の軽質成分組成は次式で表される。

$$Y_j = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F) \prod_{j=1}^j \beta_j^{-1}} \quad (5.1.37)$$

システムに供給された原料 F 中に含まれる各鍵成分量に対する、第 j 段分離器を去る軽質流れ G_j 及び重質流れ L_j 中への両鍵成分の回収率は、式(5.1.33)及び式(5.1.36)より次の諸式で与えられる。

$$\eta_{AGj} = \frac{G_j Y_j}{F X_F} = \prod_{j=1}^j \eta_{AGj}' \quad (5.1.38)$$

$$\eta_{BGj} = \frac{G_j (1 - Y_j)}{F (1 - X_F)} = \prod_{j=1}^j \eta_{BGj}' \quad (5.1.39)$$

$$\eta_{ALj} = \frac{L_j X_j}{F X_F} = \eta_{AGj-1} \eta_{ALj}' \quad (5.1.40)$$

$$\eta_{BLj} = \frac{L_j (1 - X_j)}{F (1 - X_F)} = \eta_{BGj-1} \eta_{BLj}' \quad (5.1.41)$$

今、分離係数 α_j は組成にかかわらず一定であり、また、各段における軽質成分の濃縮比 β_j を一定にして操作するとき、

$$\alpha = \alpha_j \quad (5.1.42)$$

$$\beta = \beta_j = \beta_t^{1/N} \quad (5.1.43)$$

$$\gamma = \gamma_j = \alpha / \beta_t^{1/N} \quad (5.1.44)$$

とおく。ここで、 β_t は最終軽質流れ製品 P 中への軽質成分の総括濃縮比である。

$$\beta_t = \frac{Y_P (1 - X_F)}{X_F (1 - Y_P)} \quad (5.1.45)$$

式(5.1.38)ないし式(5.1.41)に、式(5.1.33)ないし式(5.1.36)の関係を代入して、さら

に、式(5.1.42)ないし式(5.1.44)の関係を考慮すると、次の諸関係が導かれる。

$$\eta_{AGj} = \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} \right)^j \quad (5.1.46)$$

$$\eta_{BGj} = \left(\frac{\gamma - 1}{\alpha - 1} \right)^j \quad (5.1.47)$$

$$\eta_{ALj} = \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} \right)^{j-1} \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \quad (5.1.48)$$

$$\eta_{BLj} = \left(\frac{\gamma - 1}{\alpha - 1} \right)^{j-1} \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - 1} \quad (5.1.49)$$

上の諸式を、 $j = N$ に適用すると、最終軽質流れ製品及び最終重質流れ製品中への両成分の回収率は次の諸式で与えられる。

$$\eta_{AP} = \frac{PY_P}{FX_F} = \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} \right)^N \quad (5.1.50)$$

$$\eta_{BP} = \frac{P(1 - Y_P)}{F(1 - X_F)} = \left(\frac{\gamma - 1}{\alpha - 1} \right)^N \quad (5.1.51)$$

$$\eta_{AW} = \frac{WX_W}{FX_F} = \sum_{j=1}^N \eta_{ALj} = 1 - \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} \right)^N \quad (5.1.52)$$

$$\eta_{BW} = \frac{W(1 - X_W)}{F(1 - X_F)} = \sum_{j=1}^N \eta_{BLj} = 1 - \left(\frac{\gamma - 1}{\alpha - 1} \right)^N \quad (5.1.53)$$

また、式(5.1.37)を $j = N$ に適用して、式(5.1.43)を考慮すると、最終軽質流れ製品P中の軽質成分の純度は

$$Y_P = \frac{X_F}{X_F + \beta^{-N}(1 - X_F)} = \frac{X_F}{X_F + \beta_t^{-1}(1 - X_F)} \quad (5.1.54)$$

となり、状態(B-2b)が出現する分離系に対する式(5.1.18)に一致する。然し、最終重質流れ製品 Wの重質成分の純度は式(5.1.21)には一致しない。

式(5.1.43)を式(5.1.50)に代入すると、軽質成分の最終軽質流れ製品中への回収率は次式で表すことができる。

$$\eta_{AP} = \left(\frac{\alpha - \beta_t^{1/N}}{\alpha - 1} \right)^N \quad (5.1.55)$$

上式を、単純多段回収プロセスにおける総括回収率、総括濃縮比と段数の関係として先に示した式(4.1.65)と比較すると、 η_{BW} が η_{AP} に、そして τ_t が β_t に変わっているが全く同形の式である。すなわち、 η_{BW} を η_{AP} に、 τ_t を β_t に変えると、単純多段回収操作に対して求められている図4.4 は、そのまま単純多段濃縮操作に対する関係線図となる。従って、段数が一定のときには β_t を大にするほど、 η_{AP} は減少する。そして、 β_t を一定にして N を大にすると η_{AP} は次第に増大³⁾が、状態(B-2b)の出現する分離系の場合とは異なり、 $N \rightarrow \infty$ の極限における η_{AP} は1には達せず、最大値は次式で示される。

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \eta_{AP} = \beta_t^{-1/(\alpha-1)} \quad (5.1.56)$$

系全体における軽質成分の最終軽質流れ製品中への総括濃縮比 β_t と両成分の総括回収率 η_{AP} 及び η_{BW} との間に、式(1.7.4)に示した次式の関係が存在する。

$$\beta_t = \frac{Y_P(1-X_F)}{X_F(1-Y_P)} = \frac{\eta_{AP}}{1-\eta_{BW}} \quad (5.1.57)$$

式(5.1.56)と式(5.1.57)の両式から、状態(B-3)または状態(B-4)が出現する分離系に対して単純多段濃縮操作を適用したときに達成できる分離の限界条件は、次式で与えられる。

$$\eta_{BW} \leq 1 - \eta_{AP}^\alpha \quad (5.1.58)$$

設計条件として与えられる分離条件が上式の不等式を満足しているときには、単純多段濃縮操作によって目的の分離を達成できる。然し、与えられる分離条件が上式の不等式の範囲を越えているときには、単純多段濃縮操作によって目的の分離を実現することはできない。

5.2 単純微分濃縮プロセス

単純微分濃縮操作が実施されることは少ないが、4.2節で述べたと全く類似に扱うことによって、式(4.2.13)及び式(4.2.20)の関係に対応する関係式として次式が導かれる。

$$\eta_{BP} = \frac{1 - Y_P}{1 - X_F} \theta_t = \left[\frac{Y_P}{X_F} \theta_t \right]^{\alpha'} \quad (5.2.1)$$

$$\eta_{AP} = \beta_t^{-1/(\alpha' - 1)} \quad (5.2.2)$$

式(5.2.2)を式(4.2.20)と比較すると、式(4.2.20)中の η_{BW} が η_{AP} に、そして γ_t が β_t に置き換えられているが、全く同形の関係である。このことは、5.1.1項において単純多段濃縮操作に対して得られる諸式と単純多段回収操作に対して得られる諸式との間関係として述べたことと全く同様である。

さらに、上述のことは、図4.6に示された単純微分回収操作における重質成分の総括回収率 η_{BW} に対する局所分離係数 α' 及び重質成分の総括濃縮比 γ_t の影響は、 η_{BW} を η_{AP} に、そして γ_t を β_t に置き換えると、この図の関係は単純微分濃縮操作にそのまま適用できることを意味している。

また、 $\alpha' - 1 \ll 1$ の系に対して、式(4.2.23)を得たと同様にして、局所分離係数と総括分離係数の関係は次式

$$\alpha_t - 1 = - \frac{(\alpha' - 1) \ln \theta_t}{1 - \theta_t} \quad (5.2.3)$$

で与えられる。

6 向流回収プロセス

6.1 向流多段回収プロセス

図6.1に向流多段回収プロセスを模式的に示した。図における第 j 段分離器の意味は、4章及び5章におけると全く同様である。また、各分離器における各流れの量及び軽質成分組成の表示も、4章及び5章におけると類似に軽重両成分を設定して、図6.1のように表示する。

図において、 $G_{N+1} = S$ は系外から分離媒体等が導入される場合を想定しているが、このような系外からの分離媒体の導入はなく、第 N 段分離器に供給されるエネルギーによって重質流れと向流接触する軽質流れを作り出す場合も多い。

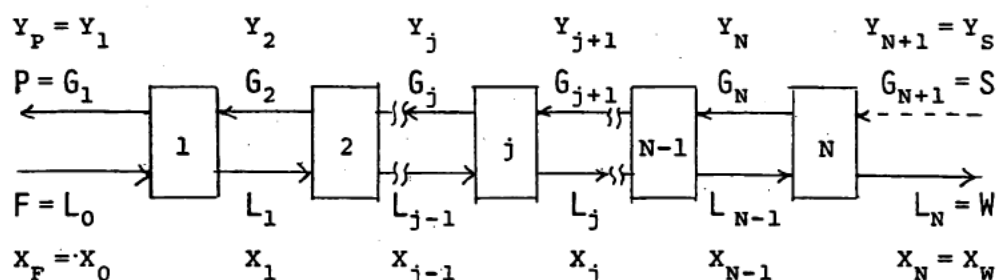


図6.1 向流多段回収プロセスにおける流れ

6.1.1 個別的分離系の向流多段回収操作

状態(B-2a)が出現する個別的分離系の向流多段回収操作を考える。この系では常に次式が成立する。

$$Y_j = 1 \quad (6.1.1)$$

第 j 段分離器における両成分量及び軽質成分量の物質収支

$$L_{j-1} + G_{j+1} = L_j + G_j \quad (6.1.2)$$

$$X_{j-1}L_{j-1} + Y_{j+1}G_{j+1} = X_jL_j + Y_jG_j \quad (6.1.3)$$

から次式導かれる。

$$L_j/L_{j-1} = (1 - X_{j-1})/(1 - X_j) \quad (6.1.4)$$

第 j 段分離器における重質成分濃縮比の定義式

$$\gamma_j = [X_{j-1}(1 - X_j)]/[X_j(1 - X_{j-1})] \quad (6.1.5)$$

より、第 j 段分離器に出入する重質流れ中の軽質成分の純度の間には

$$X_j = \frac{X_{j-1}}{X_{j-1} + \gamma_j (1 - X_{j-1})} = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F) \prod_{j=1}^j \gamma_j} \quad (6.1.6)$$

なる関係が成立する。

第 j 段分離器における重質流れ中への両鍵成分の回収率は、式(6.1.4)及び式(6.1.5)から次式で与えられる。

$$\eta_{ALj} = \frac{X_j L_j}{X_{j-1} L_{j-1}} = \frac{(1 - X_{j-1}) X_j}{(1 - X_j) X_{j-1}} = \gamma_j^{-1} \quad (6.1.7)$$

$$\eta_{BLj} = \frac{(1 - X_j) L_j}{(1 - X_{j-1}) L_{j-1}} = 1 \quad (6.1.8)$$

式(6.1.6)ないし式(6.1.8)は、状態(B-2a)が出現する個別的分離系の単純多段回収操作に対し4.1.1項で導かれた式(4.1.13)、式(4.1.9)及び式(4.1.10)と全く同じ関係である。

全系における両鍵成分量及び軽質鍵成分量についての物質収支

$$F = P + W \quad (6.1.9)$$

$$X_F F = P + X_W W \quad (6.1.10)$$

から、総括分割比は次のように与えられる。

$$1 - \theta_t = W/F = (1 - X_F)/(1 - X_W) \quad (6.1.11)$$

また、重質成分の総括濃縮比は

$$\gamma_t = \frac{X_F (1 - X_W)}{X_W (1 - X_F)} = \frac{X_F}{X_W (1 - \theta_t)} \quad (6.1.12)$$

で示されるので、次式が得られる。

$$X_W = \frac{X_F}{X_F + \gamma_t (1 - X_F)} \quad (6.1.13)$$

今、各分離段における γ_j が等しくなるように操作するものとして、次のように置く。

$$\gamma = \gamma_j = \gamma_t^{1/N} \quad (6.1.14)$$

式(6.1.6)を $j = N$ に適用して、式(6.1.13)及び式(6.1.14)の関係を考慮すると

$$X_W = X_F / [X_F + \gamma^N (1 - X_F)] \quad (6.1.15)$$

が得られる。さらに、式(6.1.12)及び式(6.1.14)から、総括回収率として、次の諸式が導かれる。

$$\eta_{AW} = \frac{x_W W}{x_F F} = \frac{(1-x_F)x_W}{(1-x_W)x_F} = \gamma^{-N} \quad (6.1.16)$$

$$\eta_{BW} = \frac{(1-x_W)W}{(1-x_F)F} = 1 \quad (6.1.17)$$

$$\eta_{AP} = \frac{y_P P}{x_F F} = 1 - \gamma^{-N} \quad (6.1.18)$$

$$\eta_{BP} = \frac{(1-y_P)P}{(1-x_F)F} = 0 \quad (6.1.19)$$

式(6.1.15)ないし式(6.1.19)の諸関係は、4.1.1 項において、個別的分離系の単純多段回収操作に対して導かれている式(4.1.18)ないし式(4.1.23)の諸式と全く同じである。すなわち、状態(B-2a)が出現する個別的分離系の向流多段回収操作の総括回収率は、単純多段回収操作の総括回収率と同じであり、回収率の観点からすると向流操作によって分離機能が向上することはない。向流操作は、単に分離に要するエネルギーの節約に有効である。

6.1.2 統計的分離系の向流多段回収操作

第 j 段分離器から第 N 段分離器までを含む系について、両成分量 Y 及び軽質成分量の収支から

$$L_{j-1} - W = G_j - S \quad (6.1.20)$$

$$X_{j-1}L_{j-1} - X_W W = Y_j G_j - Y_S S \quad (6.1.21)$$

が得られ、また、第 j 段分離器における分離係数は

$$\alpha_j = \frac{Y_j}{1 - Y_j} / \frac{X_j}{1 - X_j} \quad (6.1.22)$$

で与えられる。

ここで、まず始めに簡単化のために、軽質成分が十分に希薄な場合を考えると、近似的に

$$\left. \begin{aligned} L_j &= W = L, & G_j &= P = G \\ 1 - X_j &\approx 1, & 1 - Y_j &\approx 1 \end{aligned} \right\} \quad (6.1.23)$$

が成立するので、式(6.1.21)及び式(6.1.22)は次のように近似できる。

$$Y_S = Y_j - \frac{L}{G}(X_{j-1} - X_W) \quad (6.1.24)$$

$$Y_j = \alpha X_j \quad (6.1.25)$$

式(6.1.24)は操作線方程式であり、図6.2に示すように、 X - Y 図の点 (X_W, Y_S) を通る 勾配 $= L/G$ の直線が操作線となる。そして、式(6.1.25)で与えられる流出組成線(各分離器を理想段と仮定する場合には、平衡線)との間で、図に示すような階段作図を行うことによって所要段数(または、所要理想段数)が求められる。

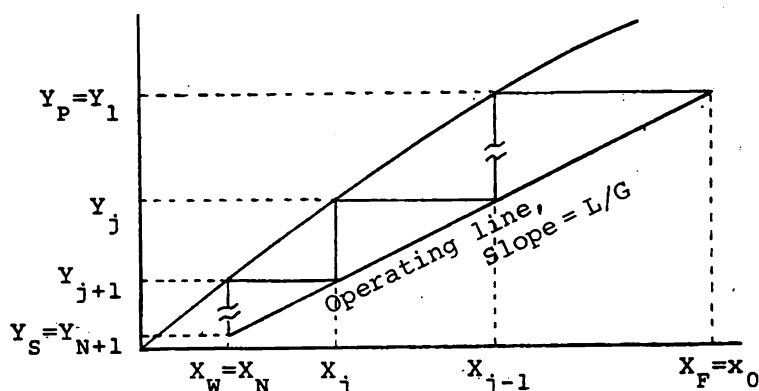


図6.2 希薄条件下の統計的分離系の向流多段回収操作の操作線

式(6.1.24)及び式(6.1.25)を $j = N$ に適用すると、

$$Y_S = (1 + \frac{L}{\alpha G}) Y_N - \frac{L}{\alpha G} (\alpha X_{N-1}) \quad (6.1.26)$$

を得るが、以下、 α が組成にかかわらず一定として、 $j = N-1, N-2, \dots$ に対して同様な計算を順に繰り返すと、第 j 段における組成は次式で与えられる。

$$Y_S = \left[\sum_{k=0}^{N+1-j} \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^k \right] Y_j - \left[\sum_{k=1}^{N+1-j} \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^k \right] (\alpha X_{j-1}) \quad (6.1.27)$$

従って、 $j = 1$ と置くと、次式の関係が得られる。

$$\begin{aligned} Y_S &= \left[\sum_{k=0}^N \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^k \right] Y_P - \left[\sum_{k=1}^N \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^k \right] (\alpha X_F) \\ &= \frac{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^{N+1}}{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)} Y_P - \frac{\left(\frac{L}{\alpha G} \right) - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^{N+1}}{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)} \alpha X_F \end{aligned} \quad (6.1.28)$$

上式と系全体に対する軽質成分の収支から、 $\alpha G/L \neq 1$ の操作に対して

$$\frac{Y_P - Y_S}{\alpha X_F - Y_S} = \left(\frac{L}{\alpha G} \right) \left(\frac{X_F - X_W}{X_F - (Y_S/\alpha)} \right) = \frac{\left(\frac{L}{\alpha G} \right) - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^{N+1}}{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)} \quad (6.1.29)$$

が、そして、 $\alpha G/L = 1$ の操作に対して

$$\frac{Y_P - Y_S}{\alpha X_F - Y_S} = \left(\frac{L}{\alpha G} \right) \left(\frac{X_F - X_W}{X_F - (Y_S/\alpha)} \right) = \frac{N}{1 + N} \quad (6.1.30)$$

が導かれる。

従って、所要段数は

$$N = \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{\alpha G}{L} \right) \left(\frac{\alpha X_F - Y_S}{\alpha X_F - Y_P} \right) + \frac{\alpha G}{L} \right]}{\ln [L/(\alpha G)]}, \quad (\alpha G/L \neq 1) \quad (6.1.31)$$

あるいは、

$$N = \frac{Y_P - Y_S}{\alpha X_F - Y_P}, \quad (\alpha G/L = 1) \quad (6.1.32)$$

で与えられる。

図6.3 に、式(6.1.29)及び式(6.1.30)の関係を示した。

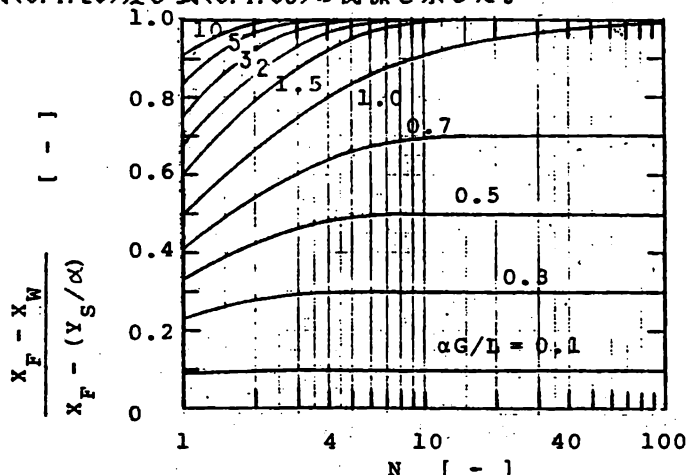


図6.3 向流多段回収操作の回収率

$L/(\alpha G)$ が一定ならば、 Y_P は N の増大と共に $L/(\alpha G)$ の値で定まる値に漸近する。特に、 $L/(\alpha G) > 1$ の操作では、 $N \rightarrow \infty$ の極限では次式が成立する。

$$(Y_P)_{\max} = \lim_{N \rightarrow \infty} Y_P = \alpha X_F \quad (6.1.34)$$

分離媒体を用いる分離操作では、分離媒体と重質成分との間の相互溶解度が軽質成分組成によって変化せず、また両相間の移動成分が軽質成分のみであると近似できる系では、軽質流れにおける純分離媒体流量及び重質流れにおける純重質成分流量はそれぞれ一定と看なすことができる。このような系は一種の個別分分離系であり、式(6.1.29)ないし式(6.1.32)における G 及び L をそれぞれ軽質流れ中の純分離媒体量 G_M 及び重質流れ中の純重質成分量 L_M に、各流れ中の軽質成分組成をそれぞれ G_M 及び L_M を基準とする軽質成分の量比 Y' 及び X' に、そして、分離係数 α を上記の基準に基づく分配係数 K_A にそれぞれ置き換えることにより、式(6.1.29)ないし式(6.1.34)と全く類似な関係がそのまま成立する。

ここまでは、希薄溶液条件を前提として考えてきたが、希薄条件以外の条件でも全く同様である。例えば、式(6.1.34)の代りに次式が得られる。

$$(Y_P)_{\max} = \lim_{N \rightarrow \infty} Y_P = \alpha X_F / [\alpha X_F + (1 - X_F)] \quad (6.1.35)$$

この関係が X_F と X_W が与えられたときに向流多段回収操作で達成できる最終軽質流れ製品中の軽質成分組成の最大値である。図6.4 に式(6.1.35)を満足する操作線と平衡線との関係を示したが、この操作線の勾配から S あるいは P の最少値が定まる。

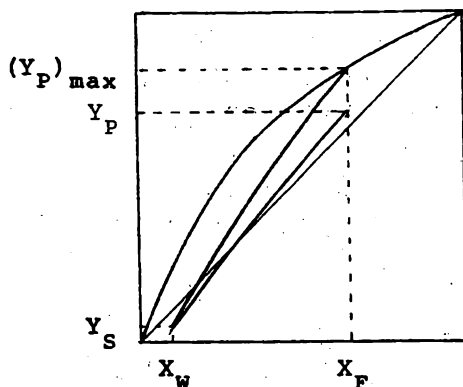


図6.4 向流多段回収操作における操作線と平衡線

全系についての両鍵成分量及及び軽質成分量の物質収支

$$F = P + W \quad (6.1.36)$$

$$X_F F = Y_P P + X_W W \quad (6.1.37)$$

から、総括分割比として

$$\theta_t = \frac{P}{F} = \frac{X_F - X_W}{Y_P - X_W} \quad (6.1.38)$$

$$1 - \theta_t = \frac{W}{F} = \frac{Y_P - X_F}{Y_P - X_W} \quad (6.1.39)$$

が得られるので、両鍵成分の総括回収率は

$$\eta_{AP} = \frac{Y_P P}{X_F F} = \frac{Y_P (X_F - X_W)}{X_F (Y_P - X_W)} \quad (6.1.40)$$

$$\eta_{BW} = \frac{(1 - X_W) W}{(1 - X_F) F} = \frac{(1 - X_W) (Y_P - X_F)}{(1 - X_F) (Y_P - X_W)} \quad (6.1.41)$$

で与えられる。上式に式(6.1.35)の関係を代入すると次式の関係が導かれる。

$$(\eta_{AP})_{N \rightarrow \infty} = \frac{\alpha (X_F - X_W)}{\alpha X_F (1 - X_W) - X_W (1 - X_F)} \quad (6.1.42)$$

$$(\eta_{BW})_{N \rightarrow \infty} = 1 - \frac{X_F - X_W}{\alpha X_F (1 - X_W) - X_W (1 - X_F)} \quad (6.1.43)$$

上の二式から、向流多段回収操作で実現可能な分離限界条件として次式が得られる。

$$\eta_{AP} \leq \alpha(1 - \eta_{BW}) \quad (6.1.44)$$

ここで、等号は $N = \infty$ で実現できる条件であり、現実の操作で実現できるのは不等号の条件である。また、上式によると、ここでも実現可能な分離限界条件は、最終軽質流れ製品中への軽質成分の回収率及び最終重質流れ製品中への重質成分の回収率の両回収率と分離係数を用いて簡単な関係式で与えられることが知られる。

6.1.1 項において、個別的分離系では、単純多段回収操作と向流多段回収操作の分離機能には差はなく、単に分離に要するエネルギー消費に差があることを述べたが、統計的分離系の分離操作では単純多段回収操作に対する式(4.1.68)と向流多段回収操作に対する式(6.1.44)とは一致しない。両式の関係の例を図6.5に示したが、統計的分離系の分離操作では向流多段回収操作は省エネルギー的にも、また分離機能の点からも、単純多段回収操作よりも優れている。

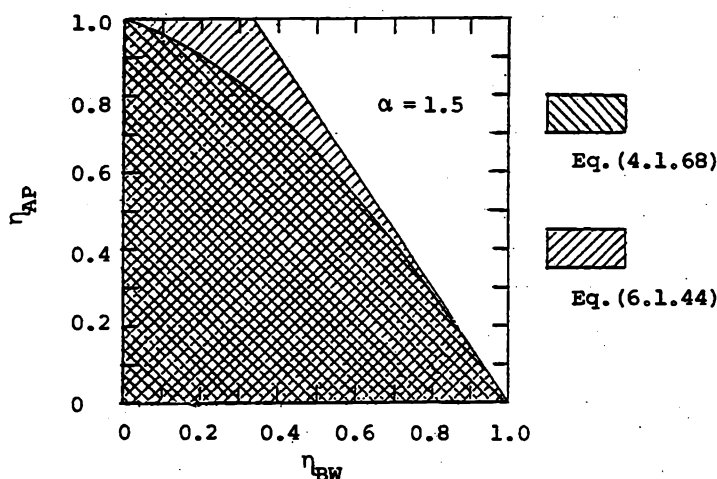


図6.5 単純多段回収操作と向流多段回収操作の回収率の比較

6.2 完全混合型分離器における分離速度と段効率

今、簡単化のために、2成分系の分離を行なう向流多段回収装置の第j段を考える(図6.6)。

軽質成分の物質収支は、両相流れのモル流量をそれぞれG及びL(それらの変化は十分に小さいとする)、軽質成分のモル分率をそれぞれy及びxとすると

$$G(y_j - y_{j-1}) = L(x_{j+1} - x_j) \quad (6.2.1)$$

で与えられ、操作線は図6.6に示すように、点O(x_j, y_{j-1})と点P(x_{j+1}, y_j)を結ぶ。勾配 = L/G の直線となる。

軽質流れに注目すると、軽質成分の移動速度は総括物質移動容量係数を $K_y a$ 、装置断面積をA、高さをzとすると、断面zで組成が y^* と

$$G dy = K_y a (y^* - y) A dz \quad (6.2.2)$$

で示されるが、各段は完全混合状態であると仮定すると、j段内では $x = x_j$ 、 $y = y_j$ であるから、 x_j に対する平衡組成を y_j^* とすると、j段内における総括物質移動推進力は

$$y^* - y = y_j^* - y_j \quad (6.2.3)$$

となる。この関係を式(6.2.2)に代入し、 $z = 0 \sim z_j$ 、 $y = y_{j-1} \sim y_j$ で積分することにより、

$$K_y a \frac{z_j}{G/A} = \int_{y_{j-1}}^{y_j} \frac{dy}{y_j^* - y} = \frac{y_j - y_{j-1}}{y_j^* - y_j} = N_{Oy,j} \quad (6.2.4)$$

によって、第j段の軽質流れ基準の総括物質移動単位数 $N_{Oy,j}$ が定義される。ここで、 z_j は第j段の高さである。

上式から、軽質流れ基準のマーフリ段効率 E_{MG} として次式が導かれる。

$$E_{MG} = \frac{y_j - y_{j-1}}{y_j^* - y_{j-1}} = \frac{N_{Oy,j}}{1 + N_{Oy,j}} \quad (6.2.5)$$

同様にして、重質流れ基準の総括物質移動単位数 $N_{Ox,j}$ 及びマーフリ段効率 E_{ML}

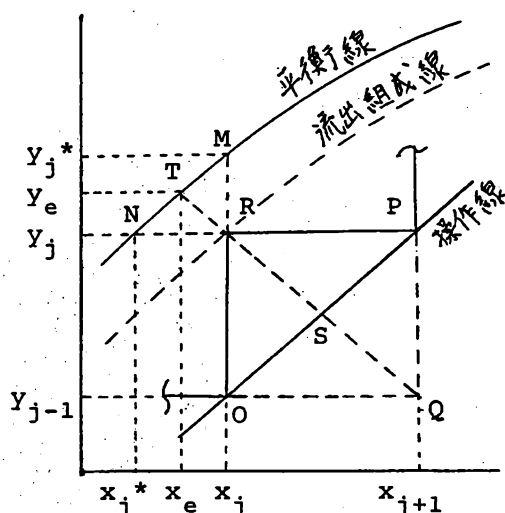
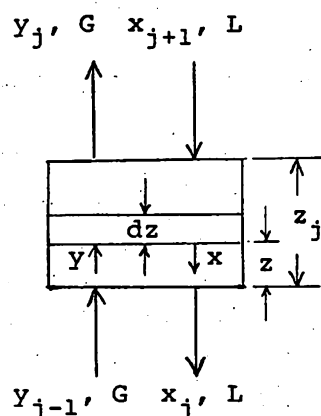


図6.6 分離器に出入り流れの組成と平衡組成

は次式で与えられる。

$$K_x a \frac{z_j}{L/A} = \int_{x_j}^{x_{j+1}} \frac{dx}{x_j - x_j^*} = \frac{x_{j+1} - x_j}{x_j - x_j^*} = N_{Ox,j} \quad (6.2.6)$$

$$E_{ML} = \frac{x_{j+1} - x_j}{x_{j+1} - x_j^*} = \frac{N_{Ox,j}}{1 + N_{Ox,j}} \quad (6.2.7)$$

混合物のモル密度 $\rho_{m,G}$ 及び $\rho_{m,L}$ ($\rho_{m,J} = \sum_i C_{i,J}$) がそれぞれ一定と看なせる条件では、

$$\left. \begin{aligned} C_G &= \rho_{m,G} Y, & C_L &= \rho_{m,L} x \\ u_G &= (G/A) / \rho_{m,G}, & u_L &= (L/A) / \rho_{m,L} \\ K_G &= K_y / \rho_{m,G}, & K_L &= K_x / \rho_{m,L} \end{aligned} \right\} \quad (6.2.8)$$

が成立するので、次の関係が成り立つ。ここで、 u_G, u_L は空塔流速である。

$$N_{Oy,j} = N_{OG,j} = K_y a [z_j / (G/A)] = K_G a (z_j / u_G) \quad (6.2.9)$$

$$N_{Ox,j} = N_{OL,j} = K_x a [z_j / (L/A)] = K_L a (z_j / u_L) \quad (6.2.10)$$

従って、式(6.2.5) 及び式(6.2.7) は、マーフリ段効率が物質移動容量係数と接触時間の積である無次元量により定まることを意味しており、この無次元量の値が大きいほどマーフリ段効率は高くなる。

第 j 段の組成範囲において、平衡曲線（理想段分離曲線）の勾配 m

$$m = dy^*/dx \quad (6.2.11)$$

が一定と近似できるときには、両相の総括物質移動係数の間に次式

$$K_x = m K_y \quad (6.2.12)$$

の関係が存在するので、二つの総括物質移動単位数の間の関係として次式が導かれる。

$$N_{Oy,j} / N_{Ox,j} = L / (mG) \quad (6.2.13)$$

従って、二つのマーフリ段効率の間に次式の関係が成立する。

$$E_{MG} = \frac{L / (mG)}{(1/E_{ML}) + \{L / (mG)\} - 1} \quad (6.2.14)$$

$$E_{ML} = \frac{mG / L}{(1/E_{MG}) + \{mG / L\} - 1} \quad (6.2.15)$$

総括物質移動容量係数及び接触時間が段、従って組成によって大きく変化せず、それぞ

れ一定と看なし得る範囲では、マーフリ段効率は一定となる。各段が同一構造・寸法の分離要素からなり、また系を通じて各流れの流量変化が少ないときには、各段における流動状態はほぼ等しいから、境膜物質移動係数及び接触時間はそれぞれほぼ一定と近似できる場合が多い。そこで、平衡曲線の勾配 m が組成の変化にかかわらず一定と近似できる系では、マーフリ段効率は一定と近似できることが多い。希薄条件下のガス吸収や液液抽出などがこのような例である。このような場合には、式(6.2.7)に物質収支関係と平衡関係を代入して整理すると、第 j 段分離器から流出する軽重両流れ中の軽質成分組成の間の関係として次式が得られる。

$$x_j - (1 - E_{ML})x_W = -\left[\frac{1}{m} \frac{mG}{L} (1 - E_{ML}) + E_{ML}\right] y_j - \frac{mG}{L} (1 - E_{ML}) y_S \quad (6.2.16)$$

$y_S = 0$ の場合について、式(6.2.1)と式(6.2.16)の両式を用いて、逐次計算を行うことにより、次式の関係が導かれる。

$$\frac{x_F - x_W}{x_F - (1 - E_{ML})x_W} = \frac{1 - [1 - E_{ML}(1 - \frac{L}{mG})]^N}{1 - [1 - E_{ML}(1 - \frac{L}{mG})]^{N+1}} \quad (6.2.17)$$

上式から総括回収率 $\eta_{AP} = 1 - (x_W/x_F)$ が求められ、 η_{AP} は図6.7に示すように、 mG/L 、 E_{ML} 及び N の関数として表される。図から知られるように、 mG/L の値の小さい範囲では mG/L の増大と共に総括回収率は急激に増大するが、 mG/L の値の増大に従って総括回収率の増大割合は減じて、 mG/L の値が3以上では総括回収率に対する mG/L の効果は殆どなくなる。

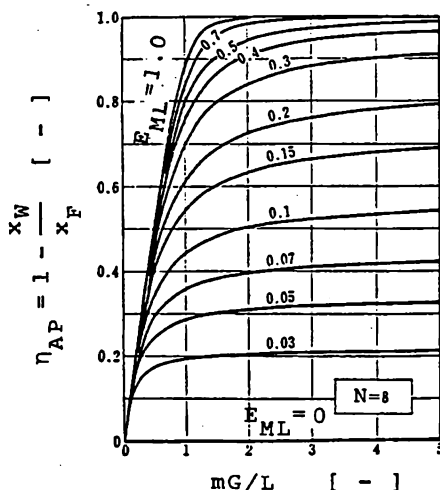


図6.7 総括回収率

一方、精留操作のように平衡曲線の勾配 m が組成の関数であるときには、境膜物質移動係数が一定であっても、総括物質移動容量係数は組成の関数となり、マーフリ段効率は組成と共に変化するのが普通である。

式(6.2.1)によると、第j段には x_{j+1} の重質流れLと y_{j-1} の軽質流れGが流入して、 x_j 及び y_j で流出する。従って、第j段における組成は、図6.6において点Qを通る勾配 $=-(L/G)$ の直線QT(物質収支線)に沿って変化する。接触効率が100%で流出組成が互いに平衡に達するならば、流出組成は直線QTと平衡曲線との交点Tで与えられる。然し、実際に第j段を去る両相の組成は直線QT上の点Rで示されるから、接触効率 E_e を

$$E_e = \overline{QR}/\overline{QT} \quad (6.2.18)$$

で定義することができる。平衡曲線を点Mと点Nを結ぶ直線で近似すると、接触効率はマーフリ段効率、あるいは物質移動単位数と次のように関係づけられる。

$$E_e = \frac{E_{MG} + E_{ML} - 2E_{MG}E_{ML}}{1 - E_{MG}E_{ML}} = \frac{N_{OG,j} + N_{OL,j}}{1 + N_{OG,j} + N_{OL,j}} \quad (6.2.19)$$

$$= \frac{\frac{L}{mG} \left(1 + \frac{L}{mG}\right) N_{OG,j}}{1 + \left(1 + \frac{L}{mG}\right) N_{OG,j}} = \frac{\frac{mG}{L} \left(1 + \frac{mG}{L}\right) N_{OL,j}}{1 + \left(1 + \frac{mG}{L}\right) N_{OL,j}} \quad (6.2.19')$$

また、図6.6において実装置における流出組成を示す点Rは、物質収支線QTと操作線OPとの交点をSとすると、線分ST上に次式

$$\begin{aligned} \frac{\overline{SR}}{\overline{ST}} &= \frac{E_{MG} + E_{ML} - 2E_{MG}E_{ML}}{2 - E_{MG} - E_{ML}} \\ &= \frac{N_{OG,j} + N_{OL,j}}{2(1 + N_{OG,j}N_{OL,j}) + N_{OG,j} + N_{OL,j}} \end{aligned} \quad (6.2.20)$$

の関係を満足する点を求めることにより決定する。マーフリ段効率、あるいは物質移動単位数と組成との関係が求められるならば、上述の関係を満足する点Rを操作線上の種々の組成点Sについて求め、それらを平滑に結ぶことにより、実装置における流出組成を表す実装置分離曲線を描くことができる。そして、この実装置分離曲線に基づいて階段作図を行なうことにより、実段数と各段組成が求められる。

さらに、このような実装置分離曲線が描かれると、分離係数の定義

$$\alpha^{id} = \frac{y_j^*/(1-y_j^*)}{x_j/(1-x_j)}, \quad \alpha = \frac{y_j/(1-y_j)}{x_j/(1-x_j)} \quad (6.2.21)$$

から、実装置における分離係数が次式によって求められる。

$$\alpha/\alpha^{id} = [y_j/(1-y_j)]/[y_j^*/(1-y_j^*)] \quad (6.2.22)$$

なお、一般に完全混合型の分離器の段効率は流れの様式には無関係であるから、本節で導いた関係は向流操作される分離器に限らず一般的に適用できる。

6.3 逆混合流を伴う向流多段回収操作

前節では、各段内は理想的な完全混合状態であり、各段間では混合は起こらないと仮定している。然し、装置の形式・構造によっては、流れに沿っての組成分布が離散型分布を示して不連続に変化するが、組成の異なる隣接する段間で流体混合が起こる場合も多い。ここでは、最も単純な向流多段回収操作として、図6.8に示す不溶解溶媒系の二相流体間を溶質が移動する向流多段操作を考える。

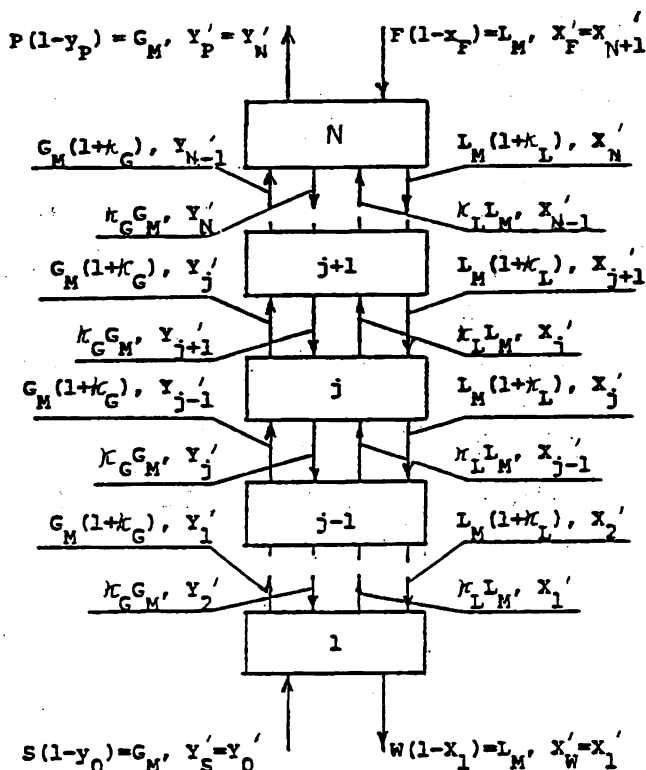


図6.8 逆混合流れを伴う向流多段回収操作

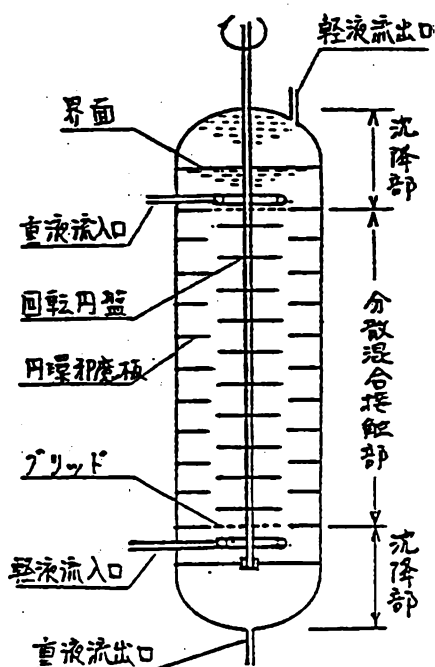


図6.9 回転円盤塔

逆混合流れを伴う二相向流多段接触流れの一例として、図6.9に液液系の向流接触操作に用いられる回転円盤塔の概要を示した。円筒状の塔内壁に多数の円環状の邪魔板を設けた塔の中心軸に沿って、多数の円盤攪はん翼を有する攪はん機が設けられている装置の上下に、沈降部が設置された装置である。重液を連続相として操作するときには、塔頂部の沈降部の界面の位置まで重液を張り込み、攪はん機の高速回転による攪はんを開始し、塔の上部と下部の側壁にそれぞれ設けられた重液と軽液の供給口から両液を連続的に送入する。軽液は攪はん翼の作用によって重液中に微小液滴として分散され、密度差によって塔内の重液中を上昇し、塔頂部の沈降部の重液層の上部に凝集層を作り、さらに液滴の合一破壊によって液層を形成して、塔頂部の軽液流出口から流出する。一方、重液は塔内を流下して、塔底部から流出する。軽液を連続相として操作するときには、二液相の界面を塔底部の沈降部に形成させて同様に操作する。液液抽出に使用するときには、抽出相が連続相に、抽残相が分散相になるように操作するのが普通である。この装置を運転すると、

塔内液は激しい攪はんによって混合されるので、円環邪魔板間の液組成はほぼ一様となるが、邪魔板の断面を挟んでその上下では組成は急激な変化を示す、離散型に近い組成分布を示す。然しながら、回転円盤塔では円環邪魔板の開口比が比較的に大きいので、上下の攪はん室の液は互いに混合し合う。この邪魔板を挟んで起こる混合現象は、上下の攪はん室の流体相の一部が互いに入れ換わる現象と看なすことができる。また、微小分散液滴の一部は連続相の流れに伴って、密度差による分散相流れの平均流れの方向とは逆方向に流れる、所謂、飛沫同伴現象も起こる。上述のような現象をモデル化したものが図6.7に示された逆混合流れモデルである。即ち、各相の流れは、その一部が段間において平均流れ方向とは逆方向に流れる、逆混合流を伴っていると考えたモデルである。

今、ここで考えているのは不溶解溶媒系の二相向流流れであるから、各相の正味の流量 L_M 及び G_M を、溶質を除く溶媒基準のモル流量

$$\left. \begin{aligned} F(1-x_F) &= L_j(1-x_j) = W(1-x_W) = L_M \\ S(1-y_S) &= G_j(1-y_j) = P(1-y_P) = G_M \end{aligned} \right\} \quad (6.3.1)$$

で表すと、これらは溶液中の溶質濃度にかかわらず一定となる。ここで、 x 及び y はそれぞれ重質流れ及び軽質流れ中の溶質のモル分率である。

各段間において平均流れの方向とは逆方向に向う重質流れ相の逆流量は、重質流れ相の平均流れの正味の流量 L_M に対してある一定の比率の $\kappa_L L_M$ であり、同様に、各段間における平均流れの方向とは逆方向に向かう軽質流れ相の逆流量は、軽質流れ相の平均流れの正味の流量 G_M に対してある一定の比率の $\kappa_G G_M$ であると仮定する。各相の各段における物質収支から、重質流れ相の平均流れの方向の見掛けの流量は $(1+\kappa_L)L_M$ 、軽質流れ相の平均流れの方向の見掛けの流量は $(1+\kappa_G)G_M$ となる。また、このような系に対しては、各相中の溶質組成も次式に示すように、溶質を除く溶媒量に対する溶質量のモル比組成を用いるのが便利である。

$$\left. \begin{aligned} X_j' &= x_j / (1-x_j) \\ Y_j' &= y_j / (1-y_j) \end{aligned} \right\} \quad (6.3.2)$$

各段内は完全混合状態にあるとすると、各段における溶質の定常状態の物質収支から、次式が得られる。

$$\begin{aligned} (1+\kappa_L)L_M X_{j+1}' - (1+2\kappa_L)L_M X_j' + \kappa_L L_M X_{j-1}' \\ = -(1+\kappa_G)G_M Y_{j-1}' + (1+2\kappa_G)G_M Y_j' - \kappa_G G_M Y_{j+1}' \end{aligned} \quad (6.3.3)$$

$$= K_X a (X_j' - X_j'^*) z = K_Y a (Y_j'^* - Y_j') Z \quad (6.3.4)$$

ここで、 K_X 及び K_Y はそれぞれ重質流れ相及び軽質流れ相基準の総括物質移動係数、 a は比界面積、 z は各段の有効高さである。また、 $X_j'^*$ 及び $Y_j'^*$ はそれぞれ Y_j' 及び

X_j' に対する平衡組成である。もし、各段が理想段ならば、式(6.3.4)の代りに次式を採用する。

$$Y_j' = Y_j'^* , \quad X_j' = X_j'^* \quad (6.3.5)$$

上の差分方程式の境界条件は、第1段及び第N段における物質収支から、次のように与えられる。

$$j = 1$$

$$\begin{aligned} (1 + \kappa_L) L_M X_2' - (1 + \kappa_L) L_M X_1' &= (1 + \kappa_G) G_M Y_1' - G_M Y_0' - \kappa_G G_M Y_2' \\ &= K_X a (X_1' - X_1'^*) z = K_Y a (Y_1'^* - Y_1') z \end{aligned} \quad (6.3.6)$$

$$X_1' = X_W' , \quad Y_0' = Y_S' \quad (6.3.7)$$

$$j = N$$

$$\begin{aligned} L_M X_{N+1}' + \kappa_L L_M X_{N-1}' - (1 + \kappa_L) L_M X_N' &= (1 + \kappa_G) G_M Y_N' - (1 + \kappa_G) G_M Y_{N-1}' \\ &= K_X a (X_N' - X_N'^*) z = K_Y a (Y_N'^* - Y_N') z \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

$$X_{N+1}' = X_F' , \quad Y_N' = Y_P' \quad (6.3.9)$$

平衡関係が線型

$$Y' = mX' \quad (6.3.10)$$

のときには、差分方程式の解析解は次式で示される [S. Hartland & J. K. Mecklenburgh : Chem. Eng. Sci., 21, 1209 (1966)]。

$$\frac{X_j' - X_j'^*}{X_F' - X_j'^*} = 1 - \frac{b_1 (h_1 - a_1^j) + b_2 (h_2 a_2^{-N} - a_2^{j-N}) + b_3 (h_3 - a_3^j)}{b_1 h_1 (1 - \lambda a_1^N) + b_2 h_2 (a_2^{-N} - \lambda) + b_3 h_3 (1 - \lambda a_3^N)} \quad (6.3.11)$$

ここで、 λ は

$$\lambda = L_M / (m G_M) \quad (6.3.12)$$

であり、 a_i は次の3次方程式の根である。

$$\begin{aligned} (a-1)^3 \kappa_L (1 + \kappa_G) + (a-1)^2 [\kappa_L - (1 + \kappa_G) - N_{OX} (1 + \kappa_G + \lambda \kappa_L)] \\ - (a-1) [1 + N_{OX} (2 - \lambda + \kappa_G + \lambda \kappa_L)] + N_{OX} (\lambda - 1) = 0 \end{aligned} \quad (6.3.13)$$

$$N_{OX} = K_X a (zA / L_M) \quad (6.3.14)$$

そして、 b_i 、 h_i 及び g_i は次の諸式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} b_1 &= (g_3 - g_2 a_3^N a_2^{-N}) / (a_1 - 1) \\ b_2 &= (g_1 a_3^N - g_3 a_1^N) / (a_2 - 1) \\ b_3 &= (g_2 a_1^N a_2^{-N} - g_1) / (a_3 - 1) \\ h_i &= 1 - \kappa_L (a_i - 1) \\ g_i &= [1 - \kappa_L (a_i - 1)] / [1 + (1 + \kappa_G) (a_i - 1)] \end{aligned} \right\} \quad (6.3.15)$$

種々の逆混合流れの極限状態に対して、差分方程式の解析解は簡略化される [T.K. Sleicher: A.I.Ch.E. Jl., 5, 145 (1959); ibid., 6, 529 (1960)]。

平衡関係が非線型のときには、差分方程式の解は数値計算によって求めなければならない。

図6.10に差分方程式の解から得られる操作線の様子を模式的に示した。本節でとりあげている系では、逆混合流れがないとき、即ち $\kappa_G = \kappa_L = 0$ のときには、操作線は (X_F, Y_P) と (X_W, Y_S) を結ぶ直線で与えられるが、逆混合流れが起こると操作線は平衡曲線の方に近づくので、所要段数が多くなる。すなわち、逆混合流れが生起すると有効な物質移動推進力が低下し、所望の分離を達成するのに必要な分離器段数を大にしなければならない。装置の構造や操作条件にもよるが、逆混合流れの影響によって、所要段数が逆混合流れの影響を無視したときの数倍に達することもある。また、基礎試験や実用化試験の結果に基づいて工業化装置を設計する場合に、逆混合流れの影響について十分に配慮することが必要である。

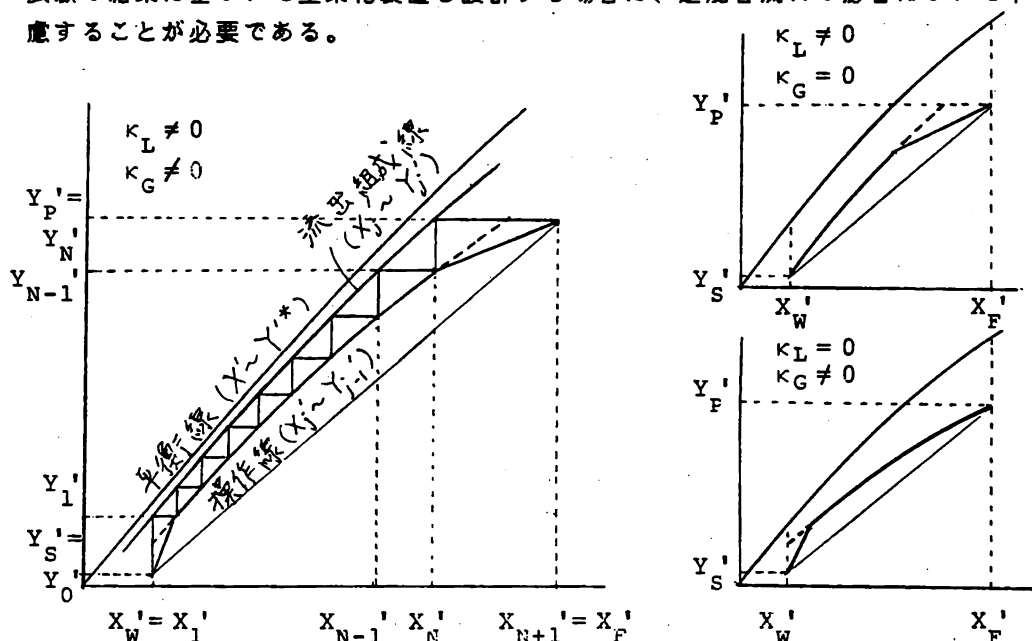


図6.10 逆混合流れを伴う二相向流多段接触操作の操作線

6.4 回分式向流多段回収操作

本章でこれまで述べてきた解析は、連続操作を前提として、定常状態を考えている。然し、処理量の少ない規模の小さい場合や実験室などでは、連続操作よりも回分操作が便利なのも多い。最もよい例は、分液漏斗を用いて行なう液液抽出操作である。

今、最も単純な例として、 N 個の分液漏斗を用いて、原溶媒と溶質の二成分混合溶液中の溶質を第三成分分離媒体によって回収分離する場合を考える。

第一の抽出器（図6.11の 1・1）に原料 F_1 を入れ、これに抽剤 G_{10} を混合した後、放置して平衡に達するのをまち、抽残液 L_{11} を第二の抽出器（図6.11の 2・1）に移す。そして、ここに新たに抽剤 G_{20} を加えて平衡に達せしめ、抽残液 L_{21} を第三の抽出器（図6.11の 3・1）に移す。第一の抽出器に残留している抽出液 P_1 を取り出したのち、ここに新たに原料液 F_2 を入れ、ここに第二の抽出器に残留している抽出液 G_{21} を移し加えて平衡に達せしめ（図6.11の 1・2）、抽残液 L_{12} を第二の抽出器に移し、残留する抽出液 P_2 を取り出す。第三の抽出器に新たに抽剤 G_{30} を加えて平衡に達せしめ、抽残液 L_{31} を第四の抽出器（図6.11の 4・1）に移し、残留する抽出液 G_{31} を第二の抽出器に移し加えて平衡に達せしめる（図6.11の 2・2）。以下、同様な操作を図6.11に示したように繰り返す。第 N 抽出器の1回目の操作を行なうと、最初の最終抽残液 W_1 が取り出される（図6.11の N ・1）。以後は、第一抽出器への新原料液の送入と平衡到達後の最終抽出液の取出しと、第 N 抽出器への新抽剤の送入と平衡到達後の最終抽残液の取出しを行ない、他の抽残液と抽出液とは図6.11に示すように各抽出器間に移動させる。

第 j 抽出器の k 回目の操作（図6.11の j, k ）では、第 $j-1$ 抽出器からの抽残液 $L_{j-1, k}$ と第 $j+1$ 抽出器からの抽出液 $G_{j+1, k}$ とが供給され、抽残液 $L_{j, k}$ は第 $j+1$ 抽出器へ、抽出液 $G_{j, k}$ は第 $j-1$ 抽出器へそれぞれ送られる。今、希薄溶液の条件を仮定し、さらに、各抽出器の1回目の操作及びその後の第 N 抽出器の操作において新たに供給される抽剤の量、及び第一抽出器の毎回の操作において供給される原料液の量はそれぞれ一定であるとする。このような条件の下では、各抽出器からの抽残液及び抽出液の排出液量はそれぞれ送入液量に等しく、それらは抽出器の番号及び操作回数に関係なく、それぞれ一定となる。従って、第 j 抽出器の k 回目の操作における溶質成分の収支式は次式で与えられる。

$$G_{j, k} = G, \quad L_{j, k} = L, \quad x_{j-1, k} L + y_{j+1, k-1} G = x_{j, k} L + y_{j, k} G \quad (6.4.1)$$

回分操作では、各段の操作は十分な接触時間の下で行うので、各抽出器から流出する両相は平衡に達しているから、両流出液の組成の間に次式の関係が成立する。

$$y_{j, k} = m x_{j, k} \quad (6.4.2)$$

ここで、希薄溶液の仮定から、分配係数は濃度にかかわらず一定としている。

式(6.4.1)及び式(6.4.2)から、第 j 抽出器の k 回目の操作で得られる抽残液及び抽出液中への溶質の回収率はそれぞれ次式で表される。

$$\eta_{G, jk} = \frac{y_{j, k} G}{x_{j-1, k} L + y_{j+1, k-1} G} = \frac{mG/L}{1 + (mG/L)} \quad (6.4.3)$$

$$\eta_{L,jk} = \frac{x_{jk}L}{x_{j-1k}L + y_{j+1k-1}G} = \frac{1}{1 + (mG/L)} \quad (6.4.4)$$

すなわち、各抽出器から流出する抽残液及び抽出液中への溶質の回収率は、抽出器の番号及び操作回数に関係なく、それぞれ一定である。

式(6.4.3)及び式(6.4.4)の関係を考慮すると、各抽出器の1回目の操作における流出液中の溶質量は次式で与えられる。

$$y_{P1}P_1 = y_{11}G = \eta_G x_F F \quad (6.4.5)$$

$$x_{jk}L = \eta_L^j x_F F \quad (6.4.6)$$

$$y_{jk}G = \eta_G \eta_L^{j-1} x_F F \quad (6.4.7)$$

$$x_{W1}W_1 = x_{N1}L = \eta_L^N x_F F \quad (6.4.8)$$

上の諸式の関係を用いて、同様にして各抽出器の2回目の操作における流出液中の溶質量を求めると、次式が得られる。

$$y_{P2}P_2 = \eta_G (1 + \eta_G \eta_L) x_F F \quad (6.4.9)$$

$$x_{j2}L = \eta_L^j (1 + j \eta_G \eta_L) x_F F \quad (6.4.10)$$

$$y_{j2}G = (\eta_G \eta_L^{j-1} + j \eta_G^2 \eta_L^j) x_F F \quad (6.4.11)$$

$$x_{W2}W_2 = \eta_L x_{N-12}L = \eta_L^N [1 + (N-1) \eta_G \eta_L] x_F F \quad (6.4.12)$$

このような計算を、各抽出器についての操作が図6.11で水平に並ぶようにして繰り返すと、第N抽出器のk回目の操作が行なわれるとき、第一抽出器の操作は $k' = k + N'$ (N' はNが偶数のときには $N' = N/2$ 、Nが奇数のときには $N' = (N-1)/2$ とする) 回まで進む。(但し、図6.11でNが奇数のときには第一抽出器の k' 回目の操作と第N抽出器のk回目の操作は水平方向に並ぶが、Nが偶数のときには第一抽出器の k' 回目の操作は第N抽出器のk回目の操作の水平方向よりも一段先に進む。)このとき、第N抽出器から流出する抽残液 W_k 及び第一抽出器から流出する抽出液 $P_{k'}$ 中の溶質量は次式で与えられる。

$$x_{Wk}W_k = \eta_L^N [1 + a_2 \eta_G \eta_L + a_3 (\eta_G \eta_L)^2 + \cdots + a_k (\eta_G \eta_L)^{k-1}] x_F F \quad (6.4.13)$$

$$y_{Pk'}P_{k'} = \eta_G [1 + \eta_G \eta_L + b_3 (\eta_G \eta_L)^2 + \cdots + b_{k'} (\eta_G \eta_L)^{k'-1}] x_F F \quad (6.4.14)$$

但し、上式中の係数 a_i 及び b_i は克明な計算によって求められるが、極めて複雑な級数

和である（詳細は文献 Stene, S.: Arkiv. Kemi Mineral. Geol. 18H, No. 18(1944), Auer, P. L. and G. S. Gardner: U. S. Atomic Energy Comm. MTA-7(1953); Ind. Eng. Chem., 46, 39 (1954), Scheibel, E. G.: Ind. Eng. Chem., 46, 43 (1954) を参照されたい）。

図6.11(a)の操作を継続していると、各抽出器内の両相中の溶質濃度は次第に増大して、ある値に漸近する。この漸近値は図6.11(b)の連続式向流多段操作における濃度分布に一致する。

二相が共に流体相であるときには、図6.11に示したように、各分離器内の二相をそれぞれ右及び左の分離器に向けて向流的に移すことは困難ではない。然し、一相が固体の場合に、固体を分離器間で移動させることが技術的に容易でない場合も多い。これを解決する方法の一つとして、先に図1.12に示したサーキット方式半回分向流多段回収操作がある。もちろん、このような操作を固体を含まない二相流体系に適用することも可能である。

図6.12は4個の分離器を用いる固液抽出の作業操作工程の2例を示している。図において斜線を施した長方形は分離進行中の分離器を、斜線の施されていない長方形は分離処理の終了した最終重質流れ製品の排出と新原料の装入を行っている分離器を表している。また、図の奇数行は分離処理が進行中の状態を、偶数行は軽質流れの移動作業操作を示している。(a)は分離速度が早く、分離処理の終了した最終重質流れ製品の分離器からの排出と新しい原料の装入または分離器間の軽質流れの移送に比較的に長時間を要する場合に適用される作業操作方式であり、(b)は分離速度が比較的遅く、分離処理の終わった最終重質流れ製品の分離器からの排出と新しい原料の装入が短時間で終了する場合に適用される作業操作方式である。図の操作では、(a)、(b)いずれの作業操作においても、16段階の1工程を経て一番最初の元の状態に戻っている。一般に、 N' 個の分離器を使用するとき、1工程の作業操作は $4N'$ 段階である。

また、図6.12によると、ある分離器に装入された原料が分離器から排出されるまでに受ける分離処理回数は、分離器の総数 N' よりも大である。Hewaley [Hewaley, L. F.: Ind. Eng. Chem., 12, 493 (1920)]によると、図6.12の奇数行の分離作業操作の所要時間を t_p 、偶数行の軽質流れの移送に要する1作業時間を t_f 、最終重質流れ製品の分離器からの排出と新原料の装入に要する1作業時間を t_e とすると、1工程の間に仕込原料が受ける分離処理回数 N は

$$N = 2N' - [(t_p + t_f) / (t_f + t_e)] \quad (6.4.15)$$

であり、この半回分向流多段回収操作を継続すると、上式で計算される N 段の回分向流多段回収操作の定常状態に相当する。

また、1工程の全作業時間は

$$\Sigma t_s = 2N' (t_e + t_f) \quad (6.4.16)$$

であり、この間に各分離器について1回、従って系全体では N' 回の原料及び分離媒体の装入と最終軽質流れ製品及び最終重質流れ製品の排出が行われる。

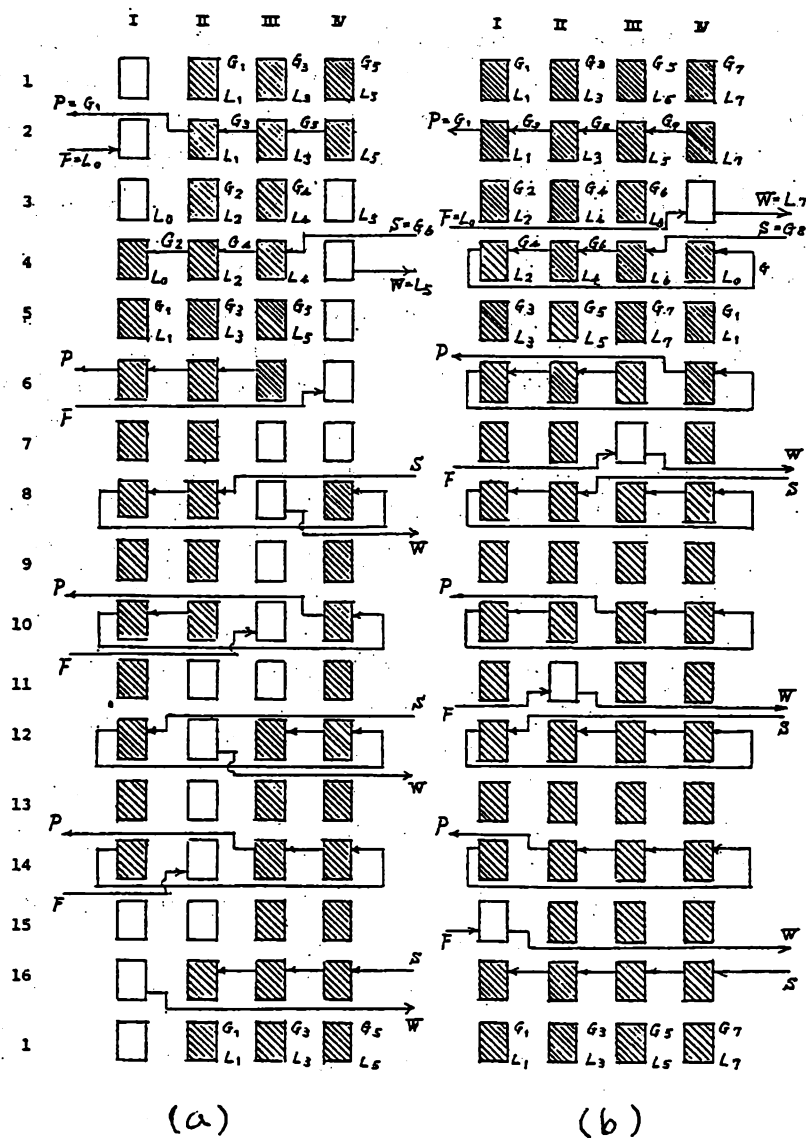


図8.12 半回分向流多段回収操作の作業操作例 ($N' = 4$ のときの2例)

6.5 向流微分回収プロセス

図6.13に向流微分回収操作を模式的に示した。

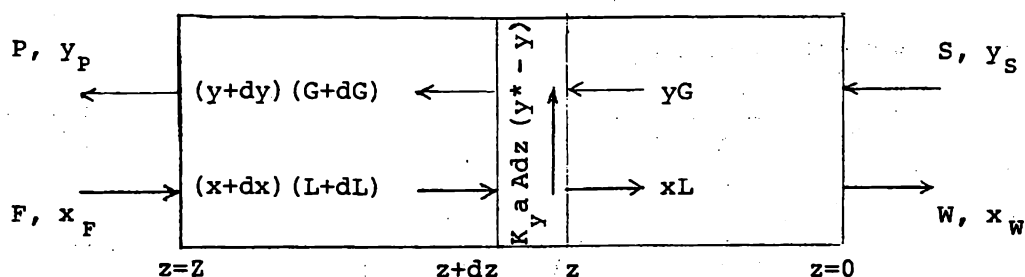


図6.13 向流微分回収操作における流れ

4章及び5章において示したように、多段操作では各流れの組成は各段毎に不連続的に変化する離散型分布を示すのに対して、微分操作では流れに沿って組成は連続的の分布を示す点では大きな相違があるが、微分操作は多段操作のある種の極限状態と看なすことができ、向流微分操作と向流多段操作との間に本質的な差異はないと考えてよい。従って、 $x-y$ 図上に $z=0 \sim z$ における軽質成分の収支式に相当する操作線方程式

$$yG - y_S S = xL - x_W W \quad (6.5.1)$$

に従って (x_F, y_P) と (x_W, y_S) を結ぶ操作線を描き、これと理想分離係数線

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x} \quad (6.5.2)$$

との間で階段作図によって所要理想段数 N が求められると、1理想段相当長さ Z_0 が既知ならば、与えられた分離条件を達成するに要する微分分離器の全長 Z は次式で計算される。

$$Z = NZ_0 \quad (6.5.3)$$

また、図6.13の dz 区間における軽質成分の移動速度と軽質流れ及び重質流れそれぞれにおける軽質成分の物質収支から次の二式が導かれる。

$$d(yG) = K_y a A dz (y^* - y) \quad (6.5.4)$$

$$d(xL) = K_x a A dz (x - x^*) \quad (6.5.5)$$

ここで、 A は分離器内の流れに垂直な断面積である。

今、簡単化のために分離媒体を用いる希薄軽質成分の分離操作を考えると、軽質流れ流

量 G 及び重質流れ流量 L はそれぞれ一定と看なせるので、式(6.5.1) 及び式(6.5.2) はそれぞれ次のように近似できる。

$$G(y - y_s) = L(x - x_w) \quad (6.5.6)$$

$$y = \alpha x \quad (\because 1 - x \approx 1, \quad 1 - y \approx 1) \quad (6.5.7)$$

ここで、総括物質移動単位数を次式

$$N_{OG} = K_y a \frac{Z}{G/A} = K_G a \frac{Z}{u_G} \quad (6.5.8)$$

$$N_{OL} = K_x a \frac{Z}{L/A} = K_L a \frac{Z}{u_L} = \frac{\alpha G}{L} N_{OG} \quad (6.5.9)$$

で定義し、総括物質移動単位数は組成にかかわらず一定であると仮定すると、式(6.5.4) は次のように表すこともできる。

$$\frac{dy}{y^* - y} = N_{OG} \frac{d(-)}{Z} \quad (6.5.10)$$

上式を $z/Z = 0 \sim 1$ 、 $y = y_s \sim y_p$ で積分することにより、次式が導かれる。

$$N_{OG} = \frac{\ln\left(\frac{\alpha x_F - y_P}{\alpha x_W - y_S}\right)}{1 - (\alpha G/L)} \quad (6.5.11)$$

$$= \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{\alpha G}{L}\right) \left(\frac{\alpha x_F - y_S}{\alpha x_F - y_P}\right) + \frac{\alpha G}{L}\right]}{1 - (\alpha G/L)} \quad (6.5.12)$$

式(6.1.31)と式(6.5.12)を比較することにより、所要理想段数 N と総括物質移動単位数 N_{OG} との間に次の関係があることが知られる。

$$N_{OG} = \left[\left(\ln \frac{L}{\alpha G} \right) / \left(1 - \frac{\alpha G}{L} \right) \right] N \quad (6.5.13)$$

上式の関係から、総括移動単位数相当高さ (H.T.U.) H_{OG} は次式で表される。

$$H_{OG} = \frac{Z}{N_{OG}} = \frac{[1 - (\alpha G/L)]}{\ln[L/(\alpha G)]} \frac{Z}{N} = \frac{[1 - (\alpha G/L)]}{\ln[L/(\alpha G)]} Z_0 \quad (6.5.14)$$

また、式(6.5.4) ないし式(6.5.9) から次の二式

$$\frac{dy}{d(z/Z)} = N_{OG} (y^* - y) \quad (6.5.15)$$

$$\frac{dy^*}{d(z/Z)} = \left(\frac{\alpha G}{L} \right) \frac{dy}{d(z/Z)} \quad (6.5.16)$$

が導かれるので、式(6.5.15)から y^* を消去すると次式が得られる。

$$\frac{d^2 y}{d(z/Z)^2} - \left(\frac{\alpha G}{L} - 1 \right) N_{OG} \frac{dy}{d(z/Z)} = 0 \quad (6.5.17)$$

上式を、境界条件

$$z/Z = 0 \quad \text{で}$$

$$y = y_S, \quad x = x_W \quad (6.5.18)$$

$$z/Z = 1 \quad \text{で}$$

$$y = y_P, \quad x = x_F \quad ((6.5.19)$$

の下で解くことにより、分離器内の軽質成分組成の分布は次式で与えられる。

$$\frac{y - y_S}{y_P - y_S} = \frac{x - x_W}{x_F - x_W} = \frac{1 - \exp\left[-N_{OG}\left(1 - \frac{\alpha G}{L}\right)\frac{z}{Z}\right]}{1 - \exp\left[-N_{OG}\left(1 - \frac{\alpha G}{L}\right)\right]} \quad (6.5.20)$$

また、多段分離プラントにおける各分離器が、ここで考えたような向流流れを伴う場合には、式(6.5.12)から各分離器のマーフリ段効率は次式で与えられる。

$$E_{MG} = \frac{y_P - y_S}{\alpha x_F - y_S} = \frac{1 - \exp\left[\left(1 - \frac{\alpha G}{L}\right)N_{OG}\right]}{\frac{\alpha G}{L} - \exp\left[\left(1 - \frac{\alpha G}{L}\right)N_{OG}\right]} \quad (6.5.21)$$

6.6 向流微分回収分離装置内における流体混合の影響

前節 6.5 節で導出された諸関係は、分離器内における軽質流れ及び重質流れはそれぞれ流体混合のない理想的な栓流であることを前提としている。然し、多くの二相向流微分接触装置内の流れには、多かれ少かれ流体混合が起こると考えられる。流体混合は種々の機構で起こるが、連続相の流体混合が比較的低周波数の振幅の大きい流れである場合には、それに混合拡散モデル（分散モデル）の適用が最も適切と考えられる。二相向流微分接触において一相が分散相となる場合の分散相の流体混合は、分散相の挙動によってさまざまな機構に基づく混合に変化する。分散質同士の一合（または合一・再分裂）が頻繁に起こる場合には、分散相を第二の均相と近似して、分散相の流体混合に混合拡散モデルを適用して流体混合の効果を近似的に評価することができる。

今、簡単化のために、分離媒体を使用する向流二相間を希薄な軽質成分が移動する場合を考える。向流二相の流れは、共に混合拡散を伴う栓流であると仮定すると、分離器内の軽質成分の流れは模式的に図 6.14 に示される。

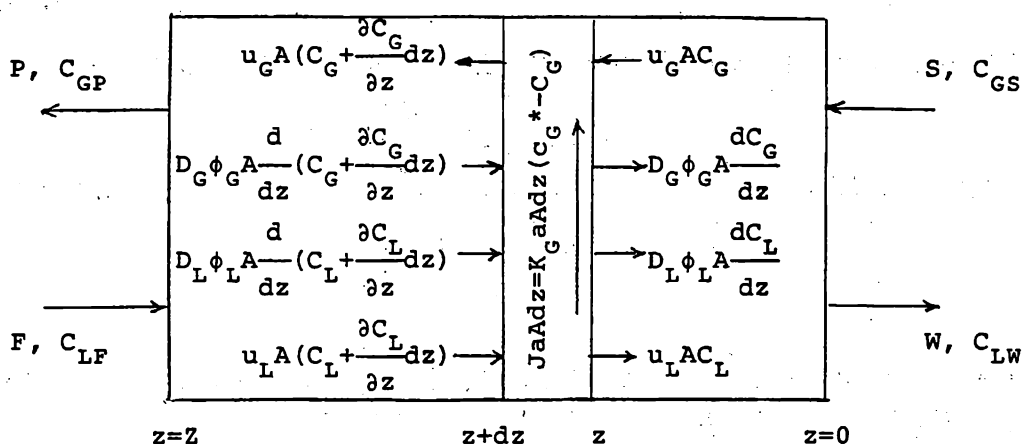


図 6.14 混合拡散を伴う向流微分回収装置内の流れ

図において、 A は分離器の流れに垂直な装置断面積、 a は分離器の単位体積当りの物質移動界面積、 C_j は j 相中の軽質成分の濃度、 D_j は j 相の混合拡散係数、 K_G は総括物質移動係数、 u_j は j 相の分離器内における空塔見掛流速、 z は分離装置の一端からの距離、 ϕ_j は分離器の単位体積当りの j 相のホールドアップ体積分率である。

図の dz 区間における各相中の軽質成分の収支から、次の二式が得られる。

$$D_G \phi_G \frac{d^2 C_G}{dz^2} - u_G \frac{dC_G}{dz} + K_G a (C_G^* - C_G) = 0 \quad (6.6.1)$$

$$D_L \phi_L \frac{d^2 C_L}{dz^2} + u_L \frac{dC_L}{dz} - K_G a (C_G^* - C_G) = 0 \quad (6.6.2)$$

分離装置の有効部外 $z < 0$ 及び $z > Z$ における流体混合は分離器内の流体混合に比べて十分に弱く、また軽質成分の移動は分離装置の有効部内 $0 < z < Z$ でのみ起こるとすると、 $z = 0 \sim z$ における軽質成分の物質収支から操作線方程式として次式が得られる。

$$C_L = C_{LW} + \frac{u_G}{u_L} (C_G - C_{GS}) - \frac{D_G \phi_G}{u_L} \frac{dC_G}{dz} - \frac{D_L \phi_L}{u_L} \frac{dC_L}{dz} \quad (6.6.3)$$

また、全系についての軽質成分の収支式は次式で与えられる。

$$u_G (C_{GP} - C_{GS}) = u_L (C_{LF} - C_{LW}) \quad (6.6.4)$$

いま考えている系は希薄条件であるので、平衡関係は線型方程式

$$C_G^* = mC_L + b \quad (6.6.5)$$

で与えられるものとする、以上の諸式から次式が導かれる。

$$\begin{aligned} & \frac{d^3 (C_G/C_{GP})}{d(z/Z)^3} - (Pe_G - Pe_L) \frac{d^2 (C_G/C_{GP})}{d(z/Z)^2} \\ & - [Pe_G Pe_L + (Pe_G + \frac{\mu u_G}{u_L} Pe_L) N_{OG}] \frac{d(C_G/C_{GP})}{d(z/Z)} \\ & + (\frac{\mu u_G}{u_L} - 1) Pe_G Pe_L N_{OG} [\frac{C_G}{C_{GP}} - \frac{(C_{GF}^*/C_{GP}) - (\mu u_G/u_L)}{1 - (\mu u_G/u_L)}] = 0 \end{aligned} \quad (6.6.6)$$

ここで

$$N_{OG} = K_G a (Z/u_G) \quad (6.6.7)$$

$$Pe_G = u_G Z / (D_G \phi_G) \quad (6.6.8)$$

$$Pe_L = u_L Z / (D_L \phi_L) \quad (6.6.9)$$

$$C_{GF}^* = mC_{LF} + b \quad (6.6.10)$$

式(6.6.6) に対する境界条件は、4.4 節の補遺で説明したように次式で与えられる。

$$\left[\frac{d(C_G/C_{GP})}{d(z/Z)} \right]_{z/Z=0+} = Pe_G \left[\left(\frac{C_G}{C_{GP}} \right)_{z/Z=0+} - \frac{C_G}{C_{GP}} \right] \quad (6.6.11)$$

$$\left\{ \frac{d(C_G/C_{GP})}{d(z/Z)} \right\}_{z/Z=1-} = 0 \quad (6.6.12)$$

$$(C_G/C_{GP})_{z/Z=1-} = 1 \quad (6.6.13)$$

解析解は、C. A. Sleicher [A. I. Ch. E. J., 5, 145 (1959)] によって次のように与えられている。

$$\frac{C_{LF} - C_L}{C_{LF} - C_{LS}^*} = \frac{b_1 [h_1 - \exp(\lambda_1 z/Z)] + b_2 [h_2 \exp(-\lambda_2) - \exp\{\lambda_2 (z/Z - 1)\}] + b_3 [h_3 - \exp(\lambda_3 z/Z)]}{b_1 h_1 [1 - (u_L/\mu_G) \exp(\lambda_1)] + b_2 h_2 [\exp(-\lambda_2) - (u_L/\mu_G)] + b_3 h_3 [1 - (u_L/\mu_G) \exp(\lambda_3)]} \quad (6.6.14)$$

ここで

$$b_1 = [g_3 - g_2 \exp(\lambda_3 - \lambda_2)] / \lambda_1 \quad (6.6.15)$$

$$b_2 = [g_1 \exp(\lambda_3) - g_1 \exp(\lambda_1)] / \lambda_2 \quad (6.6.16)$$

$$b_3 = [g_2 \exp(\lambda_1 - \lambda_2) - g_1] / \lambda_3 \quad (6.6.17)$$

$$h_i = 1 - (\lambda_i / Pe_L) \quad (6.6.18)$$

$$g_i = [1 - (\lambda_i / Pe_L)] / [1 - (\lambda_i / Pe_G)] \quad (6.6.19)$$

そして、 λ_i は次の3次方程式の根である。

$$\lambda^3 - (Pe_G - Pe_L) \lambda^2 - [Pe_G Pe_L + \{Pe_G + (\mu_G/u_L)\} N_{OG}] \lambda + \{(\mu_G/u_L) - 1\} Pe_G Pe_L N_{OG} = 0 \quad (6.6.20)$$

また、流体混合の種々の極限に対する解析解が多くの研究者によって示されている。

図6.15に液液抽出を例として装置内の流れ方向の抽質の濃度分布の計算例[江口：「詳論化学工学 II」, pp.407-412, 朝倉書店、(1967)]を示した。図から流体混合が起こると、分離器全体を通じての平均の物質移動推進力が低下して、総括の物質移動量が減少する様子が示されている。図6.16は、図6.15の濃度分布を操作線として描いたものである。

なお、既に述べたように、微分操作と多段操作とは本質的差異はなく、対応関係が存在する。混合拡散を伴う向流微分操作に対応する多段操作は、6.3節で述べた逆混合流を伴う向流多段操作である。従って、混合ペクレ数と逆混合流分率との間に対応関係が存在する筈であり、種々の研究が行われている。最初に、宮内ら[T. Miyauchi and T. Vermeulen; Ind. Eng. Chem., Funds., 2, 304 (1963)]は

$$\frac{N}{Pe_j} = \frac{1}{2} + \kappa_j \quad (6.6.21)$$

を提出したが、Misik ら[T. Misik and V. Rod; "Recent Advanced in Liquid-liquid Extraction", p.219, Pergamon Press, (1971)]は宮内らの相関式を補正して次式を提

出している。

$$\frac{\frac{1}{2} + B \left[\ln \left(1 + \frac{1}{B} \right) \right] (N-1)}{Pe_j} = \frac{1}{2} + \kappa_j \quad (6.6.22)$$

ここで、

$$B = \left[\frac{u_L}{mu_G} + \left(\kappa_G + \frac{u_L}{mu_G} \kappa_L \right) \right] / \left(1 - \frac{u_L}{mu_G} \right) \quad (6.6.23)$$

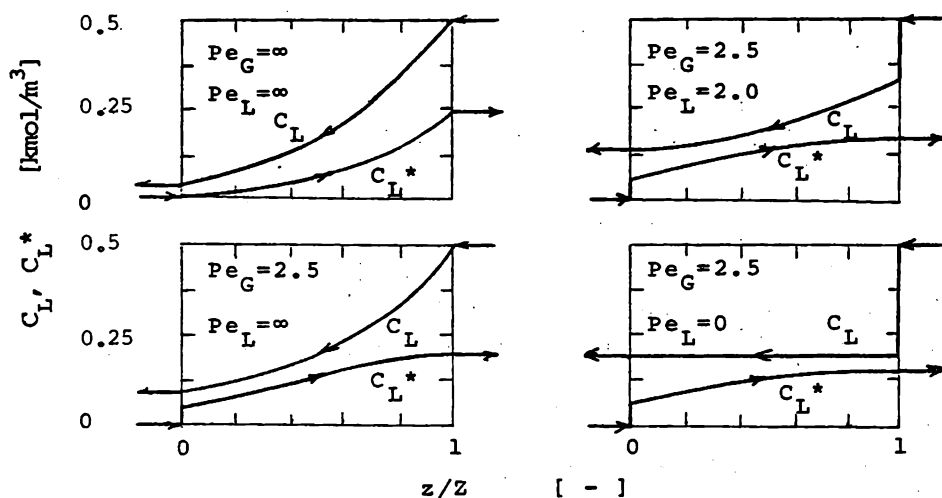


図6.15 向流微分液液抽出装置内の抽質濃度分布に対する流体混合の影響
 $C_{LF} = 0.5 \text{ kmol/m}^3, C_{GS} = 0 \text{ kmol/m}^3, u_G/u_L = 1, m = 2, b = 0, N_{OG} = 2$

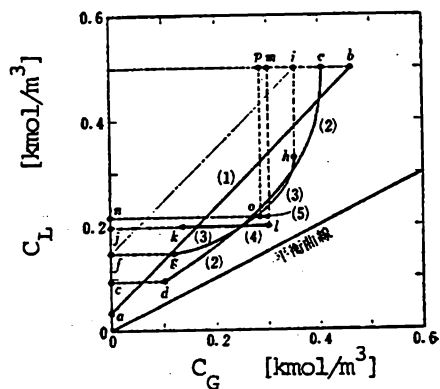


図6.16 向流微分液液抽出操作における操作線の流体混合による影響

7 向流濃縮プロセス

7.1 向流多段濃縮プロセス

図7.1 に向流多段濃縮プロセスの模式図を示す。この図における各分離器の意味及び各流れの流量や組成の表示法は、図4.1、図5.1 または図6.1 と同様である。

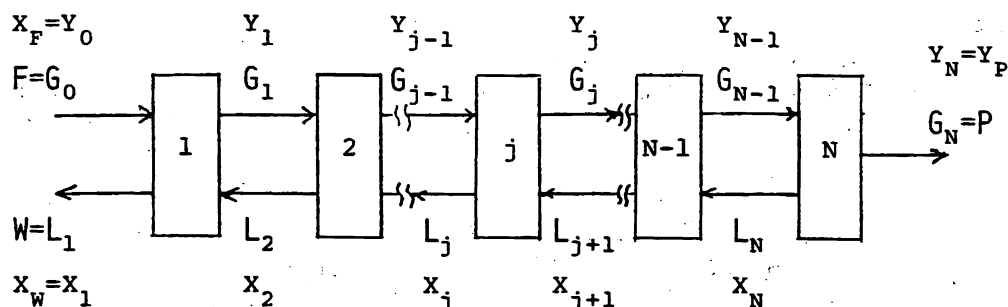


図7.1 向流多段濃縮プロセスにおける流れ

7.1.1 個別分離系の向流多段濃縮操作

向流多段濃縮操作が個別分離系に適用されることはほとんどないが、ここでは、状態 (B-2b) が出現する分離系を向流多段濃縮処理する場合を考える。

この場合には、重質流れ中に軽質成分は含まれないから、次式が成立する。

$$x_j = 0 \quad (7.1.1)$$

第 j 段分離器における軽質成分の物質収支

$$G_{j-1}Y_{j-1} = G_jY_j \quad (7.1.2)$$

から、次式が導かれる。

$$G_j/G_{j-1} = Y_{j-1}/Y_j \quad (7.1.3)$$

また、第 j 段分離器における軽質成分の濃縮比は

$$\beta_j = \frac{Y_j(1 - Y_{j-1})}{Y_{j-1}(1 - Y_j)} \quad (7.1.4)$$

で表されるが、上式を変形して $j = 1 \sim j$ に適用することにより、第 j 段分離器に出入する軽質流れ中の軽質成分の純度の間に

$$Y_j = \frac{Y_{j-1}}{Y_{j-1} + \beta_j^{-1}(1 - Y_{j-1})} = \frac{X_F}{X_F + (1 - X_F) \prod_{j=1}^j \beta_j^{-1}} \quad (7.1.5)$$

が成立することが知られる。

第 j 段分離器における軽質流れ中への両鍵成分の回収率は、式(7.1.3) 及び式(7.1.4) から次のように与えられる。

$$\eta_{AGj} = \frac{G_j Y_j}{G_{j-1} Y_{j-1}} = 1 \quad (7.1.6)$$

$$\eta_{BGj} = \frac{G_j (1 - Y_j)}{G_{j-1} (1 - Y_{j-1})} = \frac{Y_{j-1} (1 - Y_j)}{Y_j (1 - Y_{j-1})} = \beta_j^{-1} \quad (7.1.7)$$

上の2式は、個別的分離系の単純濃縮分離に対する回収率を与える式(5.1.9)、(5.1.10) と全く同じ関係である。

全系における軽質成分収支

$$FX_F = PY_P \quad (7.1.8)$$

から、総括分割比は次のように与えられる。

$$\theta_t = P/F = X_F/Y_P \quad (7.1.9)$$

また、軽質成分の総括濃縮比は

$$\beta_t = \frac{Y_P (1 - X_F)}{X_F (1 - Y_P)} = \frac{1 - X_F}{\theta_t (1 - Y_P)} \quad (7.1.10)$$

で示され、次式が導かれる。

$$Y_P = \frac{X_F}{X_F + \beta_t^{-1} (1 - X_F)} \quad (7.1.11)$$

今、各段分離器における β_j が一定になるように操作するものとして、

$$\beta = \beta_j = \beta_t^{1/N} \quad (7.1.12)$$

と置き、式(7.1.5) を $j = N$ に適用し、式(7.1.11)及び式(7.1.12)の関係を考慮すると、次式が得られる。

$$Y_P = \frac{X_F}{X_F + \beta^{-N} (1 - X_F)} \quad (7.1.13)$$

さらに、式(7.1.9) を考慮すると、総括回収率は次のように与えられる。

$$\eta_{AP} = \frac{PY_P}{FX_F} = 1 \quad (7.1.14)$$

$$\eta_{BP} = \frac{P(1 - Y_P)}{F(1 - X_F)} = \frac{X_F(1 - Y_P)}{Y_P(1 - X_F)} = \beta^{-N} \quad (7.1.15)$$

$$\eta_{AW} = \frac{Wx_W}{Fx_F} = 0 \quad (7.1.16)$$

$$\eta_{BW} = \frac{W(1 - x_W)}{F(1 - x_F)} = 1 - \beta^{-N} \quad (7.1.17)$$

式(7.1.14)ないし式(7.1.17)の関係は、5.1.1項で導いた個別的分離系の単純多段濃縮操作における回収率の関係式(5.1.19)ないし式(5.1.23)と全く同じ関係である。このことは、6.1.1項でも述べたように、個別的分離系の分離では単純多段操作と向流多段操作の分離機能には差はなく、向流操作は省エネルギー操作としてのみ有効であることを意味している。

7.1.2 統計的分離系の向流多段濃縮操作

塔頂に部分凝縮器を有する棚段塔の塔底部に原料蒸気（または原料溶液と熱エネルギー）を供給して、塔頂から高純度に濃縮された軽質成分製品を得る蒸留操作などが、統計的分離系の向流多段濃縮操作に該当する。他に溶媒中に溶存している多成分溶質の相互分離などにも適用されるが、工業的实施例は多くない。この操作の解析法は、6.1.2項で述べた統計的分離系の向流多段回収操作の解析法と全く類似である。

一例として、塔頂（図7.1の第N段）の平衡部分凝縮器と第1～N-1段の理想段で構成されている精留塔の塔底に飽和蒸気を供給する濃縮部のみの精留操作を考える。混合熱効果と熱損失が無視でき、モル蒸発熱は等しいものとする、全系における両鍵成分量及び軽質鍵成分量の収支式

$$F = P + W = P + L = G \quad (7.1.18)$$

$$x_F F = y_P P + x_W W \quad (7.1.19)$$

から、総括分割比は次式で与えられる。

$$\theta_t = P/F = (G - L)/G = (x_F - x_W)/(y_P - x_W) \quad (7.1.20)$$

今、簡単化のために、軽質成分の希薄領域における濃縮操作を考えると、平衡関係は線型で近似することができるので、理想段では次式が成立する。

$$y_j = \alpha x_j \quad (7.1.21)$$

また、第1段における軽質成分の収支式

$$x_F F + x_2 L = y_0 G + x_2 L = y_1 G + x_1 L \quad (7.1.22)$$

を、式(7.1.20)及び式(7.1.21)の関係を考慮して変形すると次式が得られる。

$$y_0 = \left(1 + \frac{L}{\alpha G}\right) y_1 - \frac{L}{\alpha G} (\alpha x_2) \quad (7.1.23)$$

同様な計算を第2段について行うと

$$y_1 G + x_3 L = y_2 G + x_2 L \quad (7.1.24)$$

$$y_1 = \left(1 + \frac{L}{\alpha G}\right) y_2 - \frac{L}{\alpha G} (\alpha x_3) \quad (7.1.25)$$

が得られるので、上式を式(7.1.23)に代入すると次式が導かれる。

$$y_0 = \left\{1 + \frac{L}{\alpha G} + \left(\frac{L}{\alpha G}\right)^2\right\} y_2 - \left\{\frac{L}{\alpha G} + \left(\frac{L}{\alpha G}\right)^2\right\} (\alpha x_3) \quad (7.1.26)$$

以下、同様な計算を第j段まで逐次繰り返すと、次式が得られる。

$$Y_0 = \left\{ \sum_{j=0}^j \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^j \right\} Y_j - \left\{ \sum_{j=1}^j \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^j \right\} (\alpha X_{j+1}) \quad (7.1.27)$$

上式を、 $j = N-1$ に適用すると、

$$Y_0 = \frac{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^N}{1 - \frac{L}{\alpha G}} Y_{N-1} - \frac{\frac{L}{\alpha G} - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^N}{1 - \frac{L}{\alpha G}} (\alpha X_N) \quad (7.1.28)$$

が得られる。

第N段（塔頂分縮器）における軽質成分の収支式

$$Y_{N-1}G = Y_N P + X_N L = Y_N (G - L) + X_N L \quad (7.1.29)$$

から、次式

$$Y_{N-1} = \left(1 - \frac{L}{G} \right) Y_N + \frac{L}{\alpha G} (\alpha X_N) = \left(1 + \frac{L}{\alpha G} \right) Y_N - \frac{L}{G} Y_N \quad (7.1.30)$$

が得られるので、この関係を式(7.1.28)に代入すると、次の関係が導かれる。

$$X_F = \left[\frac{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^{N+1}}{1 - \frac{L}{\alpha G}} - (1 - \theta_t) \frac{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^N}{1 - \frac{L}{\alpha G}} \right] Y_P \quad (7.1.31)$$

$$\begin{aligned} X_W &= (1 - \theta_t)^{-1} (X_F - \theta_t Y_P) \\ &= \frac{1}{1 - \theta_t} \left[\frac{1 - \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^{N+1}}{1 - \frac{L}{\alpha G}} - \frac{1 - \theta_t \frac{L}{\alpha G} - (1 - \theta_t) \left(\frac{L}{\alpha G} \right)^N}{1 - \frac{L}{\alpha G}} \right] Y_P \end{aligned} \quad (7.1.32)$$

但し、ここで $Y_0 = X_F$ 、 $Y_N = Y_P$ と置いている。

また、希薄領域を越える条件下では、 x_F と y_P が固定された分離操作において、 x_W を最小にする操作は、図7.2 に示すように、 $L/(\alpha G) < 1$ で、かつ、 $N \rightarrow \infty$ のときであり、 x_W の最小値は次式で示される。この操作線の勾配から得られる最終軽質流れ製品量がPの極限最大値である。

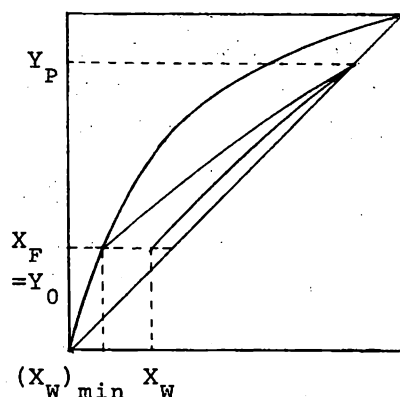


図7.2 向流多段濃縮操作における操作線と平衡線

$$(X_W)_{\min} = \lim_{N \rightarrow \infty} X_W = \frac{X_F}{X_F + \alpha(1 - X_F)} \quad (7.1.33)$$

式(7.1.18)ないし式(7.1.20)より、両成分の総括回収率は次のように与えられる。

$$\eta_{AP} = \frac{Y_P P}{X_F F} = \frac{Y_P (X_F - X_W)}{X_F (Y_P - X_W)} \quad (7.1.34)$$

$$\eta_{BW} = \frac{(1 - X_W) W}{(1 - X_F) F} = \frac{(1 - X_W) (Y_P - X_F)}{(1 - X_F) (Y_P - X_W)} \quad (7.1.35)$$

上の二式の X_W に、式(7.1.33)を代入することにより、次の関係が導かれる。

$$(\eta_{AP})_{N \rightarrow \infty} = 1 - \frac{Y_P - X_F}{\alpha Y_P (1 - X_F) - X_F (1 - Y_P)} \quad (7.1.36)$$

$$(\eta_{BW})_{N \rightarrow \infty} = \frac{\alpha (Y_P - X_F)}{\alpha Y_P (1 - X_F) - X_F (1 - Y_P)} \quad (7.1.37)$$

従って、向流多段濃縮操作で実現可能な分離の限界条件は、次式で与えられる。

$$\eta_{BW} \leq \alpha (1 - \eta_{AP}) \quad (7.1.38)$$

上式を、向流多段回収操作で実現可能な分離限界条件として導いた式(6.1.41)と比較すると、 η_{AP} と η_{BW} が入れ換っているが、全く同形の関係であり、分離限界条件は分離係数と両成分の総括回収率で示される。

7.2 向流微分濃縮プロセス

向流微分濃縮操作が工業的に実施されることは殆どないので、詳細な解析は省略する。

既に、4章、5章及び6章において述べたように、微分操作と多段操作との間に本質的な差はないから、向流微分濃縮操作の挙動は向流多段濃縮操作の挙動を参考にして考察すればよい。

あるいは、6.1節と7.1節に示された諸関係を比較することにより、回収操作と濃縮操作について導出される諸関係は、諸変数を入れ換えることによって同形の式で表される。従って、向流微分濃縮操作の解析には、6.5節及び6.6節の記述を参考にして計算を進めればよい。

8 向流濃縮回収プロセス

4章ないし7章で述べたように、個別分離に属する分離系に対しては、適当な操作条件を選定して、十分な段数または長さを持つ分離プラントを用いると、完全分離に十分に近い高度分離を達成することができる。これに対して、統計的分離に属する分離系では、十分な段数または長さを持つ分離プラントを、どのような条件で単純回収、単純濃縮、向流回収あるいは向流濃縮操作しても、実現可能な分離条件には限界があり、完全分離に近い高度分離を達成することは困難である。

このような分離困難な統計的分離系に対して、前章までに示した分離実現可能な限界条件を越える高度な分離が要求されたときには、既述の諸操作とは異なる高度分離プロセスが必要となる。この高度分離プロセスが、精留操作で代表される濃縮部と回収部の両者で構成される向流濃縮回収プロセスである。

8.1 向流多段濃縮回収プロセス

図8.1は $N_r - 1$ 段（原料供給段は含まない）の濃縮部と N_s 段（原料供給段を含む）の回収部を有する計 $N_r + N_s - 1$ （ $=N$ ）段からなる還流を伴う向流多段濃縮回収プロセス系を示しており、実線矢印で重質流れを、破線矢印で軽質流れを示している。

図の最下部に示された第0段及び最上部に示された第 $N+1$ 段は分離機能を持つ分離器ではなく、分岐流を造り出す分配器であり、ここでは流入流れはエネルギー準位の異なる同組成の二つの流れに分けられ、一方の流れは最終製品流として系から取り出されるが、他方の流れは還流として系に戻される。これらの最下部及び最上部に設置される分配器は必ずしも必要なものではないが、種々の分離操作において設置される場合があるので示している*。また、最下部から供給される軽質流れ及び最上部から供給される重質流れのない場合（ $G_{-1} = L_{N+2} = 0$ ）も多いが、第 $N_r + N_s - 1$ 段及び第1段で還流を実現するために外部から運搬物質を導入することも少なくないので、このような流れのある場合を図示している。

本節では、軽重両鍵成分を設定して擬2成分系として扱い、向流多段濃縮回収プロセスの定常状態基礎式を導出する。

図8.1に示したように、軽重両鍵成分を設定して各段に出入する各流れの量及び組成を表示する。なお、第 $j+1$ 段から得られる重質流れと、第 $j-1$ 段から得られる軽質流れが第 j 段に供給されるが、その流量と組成を次式で表す。

* 今、塔頂凝縮器と塔底再沸器を有する精留塔を考える。再沸器では部分平衡蒸発が行われ、発生蒸気は還流として塔に戻され、残りの液は系から取り出されるものとする。このときには、再沸器で組成の異なる軽質流れと重質流れが得られ、軽質流れが還流として系に戻され、重質流れが系から抜き出されているから、図の第1段が再沸器に相当し、第0段の分配器はない。然し、塔底から流出する液の一部を系から抜き出し、残りの液を再沸器に導いて全量を蒸発させて塔に戻しているならば、第0段の分配器を設けていることになる。同様に、塔頂凝縮器が全凝器ならば、全凝器は第 $N+1$ 段の分配器に相当し、分凝器ならば分凝器が第 N 段の分凝器であり、この場合には第 $N+1$ 段の分配器は存在しない。

$$\left. \begin{aligned} F_j &= G_{j-1} + L_{j+1} \\ x_{F,j} &= (G_{j-1}y_{j-1} + L_{j+1}x_{j+1}) / (G_{j-1} + L_{j+1}) \end{aligned} \right\} \quad (8.1.1)$$

今、簡単化のために、外部から系に供給される運搬物質 G_{-1} 及び L_{N+1} 中には、分離対象成分 A 及び B は含まれない ($y_{-1} = x_{N+1} = 0$) もののとして、全系についての両成分 A と B の総量及び軽質成分 A の量に注目して物質収支をとることによって次の 2 式が得られる。

$$F = P + W \quad (8.1.2)$$

$$FX_F = PY_P + WX_W \quad (8.1.3)$$

濃縮部の第 k 段より上方の系における同様な物質収支より

$$G_{k-1} = P + L_k \quad (8.1.4)$$

$$G_{k-1}y_{k-1} = PY_P + L_kx_k \quad (8.1.5)$$

が得られるから、次式の濃縮部操作線方程式が導かれる。

$$x_k = y_{k-1} - \frac{P}{L_k}(y_P - y_{k-1}) \quad (8.1.6)$$

一方、第 k 段の分離係数 α_k は

$$\alpha_k = \frac{y_k(1-x_k)}{x_k(1-y_k)} \quad (8.1.7)$$

で定義されるから、 x_k と y_k の関係は次式で与えられる。

$$x_k = \frac{y_k}{\alpha_k - (\alpha_k - 1)y_k}, \quad y_k = \frac{\alpha_k x_k}{1 + (\alpha_k - 1)x_k} \quad (8.1.8)$$

式 (8.1.6) と式 (8.1.8) を交互に使用することにより、各段の組成変化が求められる。

濃縮部の第 k 段の還流比 r_{rk} を式 (8.1.4) と式 (8.1.5) から

$$r_{rk} = L_k/P = (y_P - y_{k-1}) / (y_{k-1} - x_k) \quad (8.1.9)$$

で定義すると、濃縮部操作線方程式を次のように書くこともできる。

$$y_{k-1} = \frac{r_{rk}}{1 + r_{rk}} x_k + \frac{1}{1 + r_{rk}} y_P \quad (8.1.10)$$

式(8.1.6)の両辺をそれぞれ Y_k から引き、式(8.1.8)の關係を用いて X_k を消去すると、各段で進行する分離の程度を表す組成変化は次式で与えられる。

$$Y_k - Y_{k-1} = \frac{r_{rk}}{1 + r_{rk}} \left[\frac{(\alpha_k - 1)Y_k(1 - Y_k)}{\alpha_k - (\alpha_k - 1)Y_k} - \frac{1}{r_{rk}}(Y_p - Y_k) \right] \quad (8.1.11)$$

上式によると、 r_{rk} が大きくなるほど Y_k と Y_{k-1} の差が大きくなり、分離がよりよく進行する。分離が最も進行する条件は

$$r_{rk} \rightarrow \infty \quad (8.1.12)$$

である。このとき、各段で到達できる最大の組成差は、式(8.1.11)より

$$(Y_k - Y_{k-1})_{\max} = Y_k - (Y_{k-1})_{\min} = \frac{(\alpha_k - 1)Y_k(1 - Y_k)}{\alpha_k - (\alpha_k - 1)Y_k} \quad (8.1.13)$$

と得られるが、これを変形すると

$$(Y_{k-1})_{\min} = \frac{Y_k}{\alpha_k - (\alpha_k - 1)Y_k} \quad (8.1.14)$$

となる。上式と式(8.1.8)を比較すると、この条件では、

$$X_k = (Y_{k-1})_{\min} \quad (8.1.15)$$

であることが知られる。このときの操作線は、 $X-Y$ 図では原点を通る勾配=1の対角線となる。また、 $r_{rk} \rightarrow \infty$ の条件は、式(8.1.9)の定義式から $P \rightarrow 0$ の条件であり、軽質流れ製品を系から取り出さずに、全てを系に戻す全還流操作に相当する。 $P \rightarrow 0$ の条件を式(8.1.6)に代入すると、式(8.1.15)の關係は直ちに得られる。

r_{rk} を減ざると、 Y_k と Y_{k-1} は次第に接近し、1段あたりの分離の進行程度が減少する。分離が全く進行しなくなる限界の還流比は、式(8.1.11)において $Y_k - Y_{k-1} = 0$ と置くことによって次のように求められる。これが各段における最小還流比である。

$$(r_{rk})_{\min} = \frac{[\alpha_k - (\alpha_k - 1)Y_k](Y_p - Y_k)}{(\alpha_k - 1)Y_k(1 - Y_k)} \quad (8.1.16 \text{ a})$$

$$= \frac{[(\alpha_k - 1)Y_p - \alpha_k]X_k + Y_p}{(\alpha_k - 1)X_k(1 - X_k)} \quad (8.1.16 \text{ b})$$

回収部についても、濃縮部におけると全く同様にして、物質収支

$$L_{j+1} = G_j + W \quad (8.1.17)$$

$$L_{j+1}X_{j+1} = G_jY_j + W X_w \quad (8.1.18)$$

より、回収部操作線方程式

$$X_{j+1} = Y_j - \frac{W}{G_j} (X_{j+1} - X_w) \quad (8.1.19)$$

が導かれる。また、回収部の第 j 段の還流比を

$$r_{sj} = G_j/W = (X_{j+1} - X_w)/(Y_j - X_{j+1}) \quad (8.1.20)$$

で定義すると、回収部操作線方程式は

$$Y_j = \frac{1+r_{sj}}{r_{sj}} X_{j+1} - \frac{1}{r_{sj}} X_w \quad (8.1.21)$$

と書くことができ、また、各段で生じる組成差は

$$X_{j+1} - X_j = \frac{r_{sj}}{1+r_{sj}} \left[\frac{(\alpha_j - 1)X_j(1 - X_j)}{1 + (\alpha_j - 1)X_j} - \frac{1}{r_{sj}} (X_j - X_w) \right] \quad (8.1.22)$$

となる。

これらの関係を使用することにより、 $r_{sj} \rightarrow \infty$ の全還流操作では

$$(X_{j+1})_{\max} = Y_j \quad (8.1.23)$$

が成立し、また、最小還流比は次式で与えられる。

$$(r_{sj})_{\min} = \frac{[1 + (\alpha_j - 1)X_j](X_j - X_w)}{(\alpha_j - 1)X_j(1 - X_j)} \quad (8.1.24 a)$$

$$= \frac{[(\alpha_j - 1)X_w + 1]Y_j - \alpha_j X_w}{(\alpha_j - 1)Y_j(1 - Y_j)} \quad (8.1.24 b)$$

向流多段プロセスでは、段数と組成の関係は離散型分布で、式(8.1.11)及び式(8.1.22)の差分方程式で与えられるが、 $\alpha - 1$ が十分に小さく分離が比較的困難なときには、1 段毎の組成変化が小さいので、段数と組成の関係を連続型分布で近似して差分を微分に置き換えることができる。このような系において全系を通じて分離係数の値が一定と看なすことができるときには、式(8.1.11)及び式(8.1.22)の差分方程式を微分方程式に置き換え、さらに微少分離の条件による近似関係を導入すると濃縮部操作線方程式として次式が導かれる。

$$\frac{dY}{dN} \cong \frac{r_r}{1+r_r} \left[(\alpha - 1) \frac{Y}{\alpha} \left(1 - \frac{Y}{\alpha}\right) - \frac{1}{r_r} (Y_P - Y) \right] \quad (8.1.25 a)$$

さらに、上式を次のように近似して用いることも多い。

$$\frac{dY}{dN} \cong (\alpha - 1)Y(1 - Y) - \frac{1}{r_r} (Y_P - Y) \quad (8.1.25 b)$$

同様にして、回収部操作線方程式として次の近似微分方程式が得られる。

$$\frac{dX}{dN} \cong \frac{r_s}{1+r_s} \left[(\alpha-1)X(1-\alpha X) - \frac{1}{r_s}(X-X_w) \right] \quad (8.1.26 \text{ a})$$

$$\frac{dX}{dN} \cong (\alpha-1)X(1-X) - \frac{1}{r_s}(X-X_w) \quad (8.1.26 \text{ b})$$

向流濃縮回収カスケードの定常状態に対する諸関係は、以上に示した諸式でほぼ尽きている。実際に使用されるカスケードの解析は、それぞれのカスケードの特徴に合わせて、以上に示した諸式を変形して、所望の分離を達成するために必要なカスケードの段数や最適な流量、還流比などを計算することに帰着する。

8.2 方形カスケード

軽質流れの流量がカスケードの全体にわたって一定値

$$G_j = G_k = G (= \text{const.}) \quad (8.2.1)$$

に保たれるカスケードは、方形カスケードと呼ばれる。

方形カスケードの定常状態では、 P は一定であるから、式(8.2.1) と式(8.1.4) とから濃縮部における重質流れの流量は

$$L_k = L_r (= \text{const.}) \quad (8.2.2)$$

となり、濃縮部の全体にわたって一定となる。

原料供給段における全物質収支式

$$F + L_{Ns+1} + G_{Ns-1} = G_{Ns} + L_{Ns} \quad (8.2.3)$$

に、回収部における全物質収支式(8.1.17)と方形カスケードの特性式(8.2.1) を考慮すると

$$F + L_r = G + W \quad (8.2.4)$$

が得られ、回収部における重質流れの流量も一定となる。

$$L_j = F + L_r = L_s (= \text{const.}) \quad (8.2.5)$$

以上に述べた関係は、精留操作においては、原料が飽和溶液状態で供給され、熱損失及び圧力損失が無視でき、各成分のモル蒸発熱が等しく、混合熱効果が無視できる場合に成立するが、他の多くのカスケード操作でも成立することが多い。

このような条件の下では、濃縮部の還流比 r_r 及び回収部の還流比 r_s もそれぞれ一定となる。

$$r_r = L_r / P, \quad r_s = G / W \quad (8.2.6)$$

ところで、式(8.1.2) と式(8.1.3) とから

$$W/P = (Y_P - X_F) / (X_F - X_W) \quad (8.2.7)$$

が導かれるから、方形カスケードでは r_r と r_s の間に次の関係が成立する。

$$r_s = \frac{G}{W} = \frac{P + L_r}{W} = \frac{1 + r_r}{W/P} = (1 + r_r) \frac{X_F - X_W}{Y_P - X_F} \quad (8.2.8)$$

式(8.2.7) 及び式(8.2.8) の関係を、それぞれ式(8.1.10)及び式(8.1.21)に代入すると方形カスケードの操作線として次式の関係が導かれる。

$$Y_{k-1} = \frac{r_r}{1 + r_r} X_k + \frac{1}{1 + r_r} Y_P \quad (8.2.9)$$

$$Y_j = \left(1 + \frac{1}{1+r_r} \frac{Y_P - X_F}{X_F - X_W}\right) X_{j+1} - \frac{1}{1+r_r} \frac{Y_P - X_F}{X_F - X_W} X_W \quad (8.2.10)$$

上の二式の関係を X - Y 図上に描くと、図8.2 に示されるように、 $X = X_F$ で交わる二本の直線で与えられる。そして、この図上に、式(8.1.8) で示される二つの流れの組成の間に成立する関係が描かれると、図示されたような階段作図によって、所望組成の両最終製品を得る方形カスケードの濃縮部及び回収部の所要段数と各段の組成が求められる。この McCabe-Thiele の階段作図法の計算は、操作線方程式(8.2.9) 及び(8.2.10) と分離係数 α の定義式(8.1.7) を交互に使用して、原料供給段から濃縮部及び回収部それぞれについて逐次数値計算を進めることによって実行できる。

なお、 X - Y 図上に描かれる式(8.1.8) で与えられる X と Y の関係が理想段の分離係数に基づいているときには階段作図によって所要理論段数が、また、実装置で実現される分離係数に基づいているときには階段作図によって所要実段数が求められる。

系全体にわたって分離係数が一定のときには、最小還流比は式(8.1.16 b)において $\alpha_j = \alpha_k = \alpha = \text{一定}$ として、 $X_j = X_F$ とおくことにより、次式で与えられる。

$$(r_r)_{\min} = \frac{[(\alpha - 1)Y_P - \alpha]X_F + Y_P}{(\alpha - 1)X_F(1 - X_F)} \quad (8.2.11)$$

上式の最小還流比操作に対する操作線は、図8.3 に示す通りで、最小還流比操作は所定分離を達成するのに無限段数のカスケードを要する操作ということもできるが、むしろ、原料組成の条件で分離が進行しなくなる操作条件である。

全還流操作では $P = 0$ であるから、塔頂分配器(第 $N+1$ 段)に流入する軽質流れの組成 Y_N と分配器から第 N 段に戻される重質流れの組成 X_{N+1} とは等しく、それは軽質流れ製品の組成 Y_P に等しい。

$$Y_P = Y_N = X_{N+1} \quad (8.2.12)$$

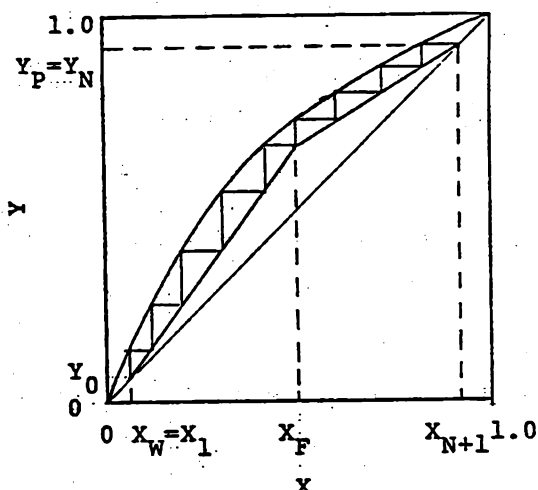


図8.2 McCabe-Thiele の階段作図法

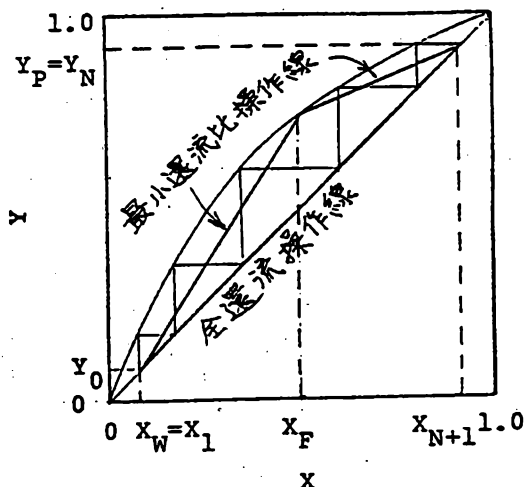


図8.3 最小還流比操作線及び全還流操作線

さらに、全還流操作では式(8.1.14)の関係が成立するので、第N段に関係を適用すると、

$$\left(\frac{Y_P}{1-Y_P} / \frac{Y_{N-1}}{1-Y_{N-1}} \right)_{r_r \rightarrow \infty} = \alpha_N \quad (8.2.13 \text{ a})$$

以下、順次各段に対して同様に適用すると、

$$\left(\frac{Y_{N-1}}{1-Y_{N-1}} / \frac{Y_{N-2}}{1-Y_{N-2}} \right)_{r_r \rightarrow \infty} = \alpha_{N-1} \quad (8.2.13 \text{ b})$$

⋮

$$\left(\frac{Y_2}{1-Y_2} / \frac{Y_1}{1-Y_1} \right)_{r_r \rightarrow \infty} = \alpha_2 \quad (8.2.13 \text{ c})$$

$$\left(\frac{Y_1}{1-Y_1} / \frac{Y_0}{1-Y_0} \right)_{r_r \rightarrow \infty} = \left(\frac{Y_1}{1-Y_1} / \frac{X_W}{1-X_W} \right)_{r_r \rightarrow \infty} = \alpha_1 \quad (8.2.13 \text{ d})$$

ここで、式(8.2.13 d)において、全還流操作では、 $W=0$ であるから、

$$X_W = X_1 = Y_0 \quad (8.2.14)$$

が成立することを利用して、

式(8.2.13)の各式の辺々を乗じると、次の関係が得られる。

$$\left(\frac{Y_P}{1-Y_P} / \frac{X_W}{1-X_W} \right)_{r_r \rightarrow \infty} = \alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{N-1} \alpha_N \quad (8.2.15)$$

従って、全系にわたり分離係数が一定

$$\alpha_j = \alpha_k = \alpha \quad (= \text{const.}) \quad (8.2.16)$$

ならば、全還流操作における所要段数は次式で計算できる。

$$(N)_{r_r \rightarrow \infty} = \left[\ln \left(\frac{Y_P}{1-Y_P} / \frac{X_W}{1-X_W} \right) \right] / (\ln \alpha) \quad (8.2.17)^*$$

* α が組成の関数であるときには、式(8.2.15)より

$$\alpha_{av} = (\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N)^{1/N}$$

で定義される α_{av} を式(8.2.17)の α に用いればよい。然し、 α_j の全てを知ることは困難であるため、一般には次式の α_{av} を使用する。

$$\alpha_{av} = (\alpha_1 \alpha_N)^{1/2}$$

上式は全還流操作における所要段数の計算式として有名なFenskeの式である。

$\alpha - 1$ が十分に小さいときには、 $X \approx Y$ であることを考慮して、式(8.1.25)を $r_r =$ 一定の条件で適用することにより、次式によって濃縮部の所要段数が求められる。

$$N_r = \int_{X_F}^{Y_P} \left(\frac{dN}{dY} \right) dY = \frac{(1+r_r)\alpha}{r_r(\alpha-1)} \frac{1}{\sqrt{q_r}} \ln \frac{1+A_r}{1-A_r} \quad (8.2.18)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} A_r &= \frac{\sqrt{q_r}(Y_P - X_F)}{\left[1 + \frac{\alpha}{r_r(\alpha-1)} \right] (Y_P + X_F) - \frac{2}{\alpha} Y_P X_F - \frac{2}{r_r(\alpha-1)} Y_P} \\ q_r &= \left[1 + \frac{\alpha}{r_r(\alpha-1)} \right]^2 - \frac{4}{r_r(\alpha-1)} Y_P \end{aligned} \right\} \quad (8.2.19)$$

同様にして、回収部の所要段数は、式(8.1.26)から次式で与えられる。

$$N_s = \int_{X_W}^{X_F} \left(\frac{dN}{dX} \right) dX = \frac{1+r_s}{r_s(\alpha-1)} \frac{1}{\sqrt{q_s}} \ln \left(\frac{1+A_s}{1-A_s} \right) \quad (8.2.20)$$

$$\left. \begin{aligned} A_s &= \frac{\sqrt{q_s}(X_F - X_W)}{\left[1 - \frac{1}{r_s(\alpha-1)} \right] (X_F + X_W) - 2\alpha X_F X_W + \frac{2}{r_s(\alpha-1)} X_W} \\ q_s &= \left[1 - \frac{1}{r_s(\alpha-1)} \right]^2 + \frac{4\alpha}{r_s(\alpha-1)} X_W \end{aligned} \right\} \quad (8.2.21)$$

そして、

$$N = N_r + N_s - 1 \quad (8.2.22)$$

以上に述べた方形カスケードの解析では、 $X-Y$ 図上の濃縮部及び回収部それぞれの操作線が直線である場合を取り扱っている。 r_r 及び r_s がそれぞれ一定ではなく操作線が直線とならない場合でも、物質収支関係を与える操作線を $X-Y$ 図上に描くことさえできれば、McCabe-Thieleの階段作図法と全く同様な作図を行なうことによって所要段数と各段組成を求めることができる。これに就いては次の8.3節を参考されたい。

8.3 Ponchon-Savarit型状態図によるカスケードの計算

精留操作において、高揮発度成分と低揮発度成分両者のモル蒸発熱が等しく、混合熱が無視できる系では、原料が飽和溶液で精留塔に供給され、精留塔内における熱損失が無視できるときには、塔内の上昇蒸気のモル流量は全塔を通じて一定であり、方形カスケードの前提が満たされる。然し、厳密には一般にモル蒸発熱は成分毎に異なるし、混合熱効果も無視できないから、塔内の上昇蒸気のモル流量は全塔を通じて一定とはならず、方形カスケードではない。このような精留操作の計算では、物質収支とエンタルピー収支とを連立させて、操作線方程式を導くことが必要であり、そのためにはPonchon-Savarit型状態図である組成-エンタルピー図を利用して操作線を描くのが便利である。

また、ガス吸収操作において、定温・定圧で操作されるガス吸収塔で希薄溶質ガスを含む原料を処理する場合にも、近似的に気液両相のモル流量をそれぞれ一定と看なすことができ、各相の全モル流量と溶質ガスのモル分率を使用することにより、方形カスケードとしての取扱いができる（希薄条件下のガス吸収操作では濃縮部が設置されることはなく、回収部のみの操作である）。然し、原料ガス中の溶質ガス濃度が高いときには、溶質ガスの吸収溶解によって吸収液のモル流量が変化する上に、溶質ガスの吸収溶解による気相中の溶質ガスの分圧の低下が同伴ガスの分圧を上昇させ、それによって吸収液への同伴ガスの溶解量も増大し、気液両相それぞれの全流量が変化する。また、このような場合には、気相中の吸収剤の蒸気圧が一定であっても、気相の全量が変化しているから気相中に含まれる吸収剤の量も変化する。従って、高濃度の溶質ガスを扱うガス吸収操作では、気液各相の全流量を基準に用いても、あるいは同伴ガス並びに吸収剤溶媒の各流量を基準に用いても吸収塔全体を通じてのそれぞれの流量が一定の方形カスケードの取扱いはできない。さらに、濃厚溶質溶液を扱うガス吸収では、向流回収操作によって溶質ガスと同伴ガスを完全分離に近い状態にまで分離する高能率分離を達成するのは困難であり、向流回収濃縮操作を必要とする場合が多い。このような場合には、溶質ガス-同伴ガス-吸収剤の三分系の物質収支を考えることが必要であり、2.2節で示したように溶質ガスと同伴ガスの和を基準とするPonchon-Savarit型状態図を用いて操作線を求めるのが便利である。

ガス吸収に限らず、第三成分としての分離媒体を利用する分離操作は全て同様である。

Ponchon-Savarit型状態図では、2.2節で説明したように、横座標に各流れ中の両成分分量和を基準とする軽質成分分量の比（軽質成分の純度） X 及び Y をとり、縦座標には同基準に対する第三成分である分離媒体量の量比 Z_L 及び Z_G をとる。従って、蒸留に対して用いられる組成-エンタルピー図で、縦座標に使用されるモルエンタルピーは熱エネルギーを分離媒体と看なしていることに相当する。

図8.1の上部分配器（ $N+1$ 段）において、第 N 段から流出する軽質流れ G_N 中に含まれる分離媒体（成分 C または分離エネルギー）を分離対象の軽質成分（成分 A ）と重質成分（成分 B ）を含まない純成分分離媒体 S_r として回収し、この時分離する飽和量の分離媒体を含む軽質成分と重質成分の混合物である重質流れを P と L_{N+1} に分け、最終軽質流れ製品 P を系外に取り出し、 L_{N+1} を第 N 段への回収部重質流れ還流として系に戻す（系外からの還流はない、 $L_{N+2} = 0$ とする）。また下部分配器（ 0 段）において第 1 段から流出する重質流れ L_1 を同組成の W と G_0 に分け、 W を最終重質流れ製品として系外に

取り出し、 G_0' には系外から分離対象の軽質成分と重質成分の両成分を含まない純物質分離媒体 S_s を加えて ($G_{-1} = S_s$, $Y_{-1} = 0$)、濃縮部の飽和軽質流れ還流 G_0 として第1段へ戻す。現実的には、未飽和の分離媒体 S_s を直接に第1段に供給すると、これが第1段内の重質流れ相と接触して G_0' が軽質流れに移動して飽和軽質流れとなるので、0段の下部分配器を設けない場合も多い。このとき、第1段から流出する重質流れは $L_1 - G_0' = W$ となり、第0段がなくても最終重質流れ製品の流量に変わりはない。

$N+1$ 段における全成分及び二成分AとBの和についての収支式は

$$G_N = S_r + P + L_{N+1}, \quad G_N = P + L_{N+1} \quad (8.3.1)$$

であり、濃縮部の各段における二成分AとBの和の収支は

$$\left. \begin{aligned} G_{N-1} + L_{N+1} &= G_N + L_N \\ G_{N-2} + L_N &= G_{N-1} + L_{N-1} \\ &\vdots \\ G_{k-1} + L_{k+1} &= G_k + L_k \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \quad (8.3.2)$$

となるから、次式が得られる。

$$P = G_N - L_{N+1} = G_{N-1} - L_N = \dots = G_{k-1} - L_k = \dots = Q_r \quad (8.3.3)$$

同様にして、成分Aの収支から次式が得られる。

$$\begin{aligned} Y_P P &= Y_N G_N - Y_P L_{N+1} = Y_{N-1} G_{N-1} - X_N L_N = \dots \\ &= Y_{k-1} G_{k-1} - X_k L_k = \dots = X_{Qr} Q_r \end{aligned} \quad (8.3.4)$$

また、 $N+1$ 段で分けられる P 及び L_{N+1} は分離媒体成分Cで飽和された重質流れ（精留の場合には、全縮器から流出する溶液が飽和溶液であることに相当する。）であるとすると、 $N+1$ 段における成分Cの収支式は式(8.3.1)の関係を考慮すると

$$S_r = Z_{GN} G_N - Z_P (P + L_{N+1}) = (Z_{GN} - Z_P) G_N \quad (8.3.5)$$

となる。ここで、 Z は分配器 $N+1$ 段から流出する重質流れ P 及び L_{N+1} 中の成分Cの組成である。上式を各段における成分Cの収支式と組合わせ、式(8.3.3)の関係を考慮すると、次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} S_r &= (Z_{GN} - Z_P) G_N = Z_{GN-1} G_{N-1} - Z_{LN} L_N = \dots \\ &= Z_{Gk-1} G_{k-1} - Z_{Lk} L_k = \dots = Z_{Qr} Q_r = Z_{Qr} P \end{aligned} \quad (8.3.6)$$

式(8.3.3)、式(8.3.4)と式(8.3.6)から次式が導かれる。

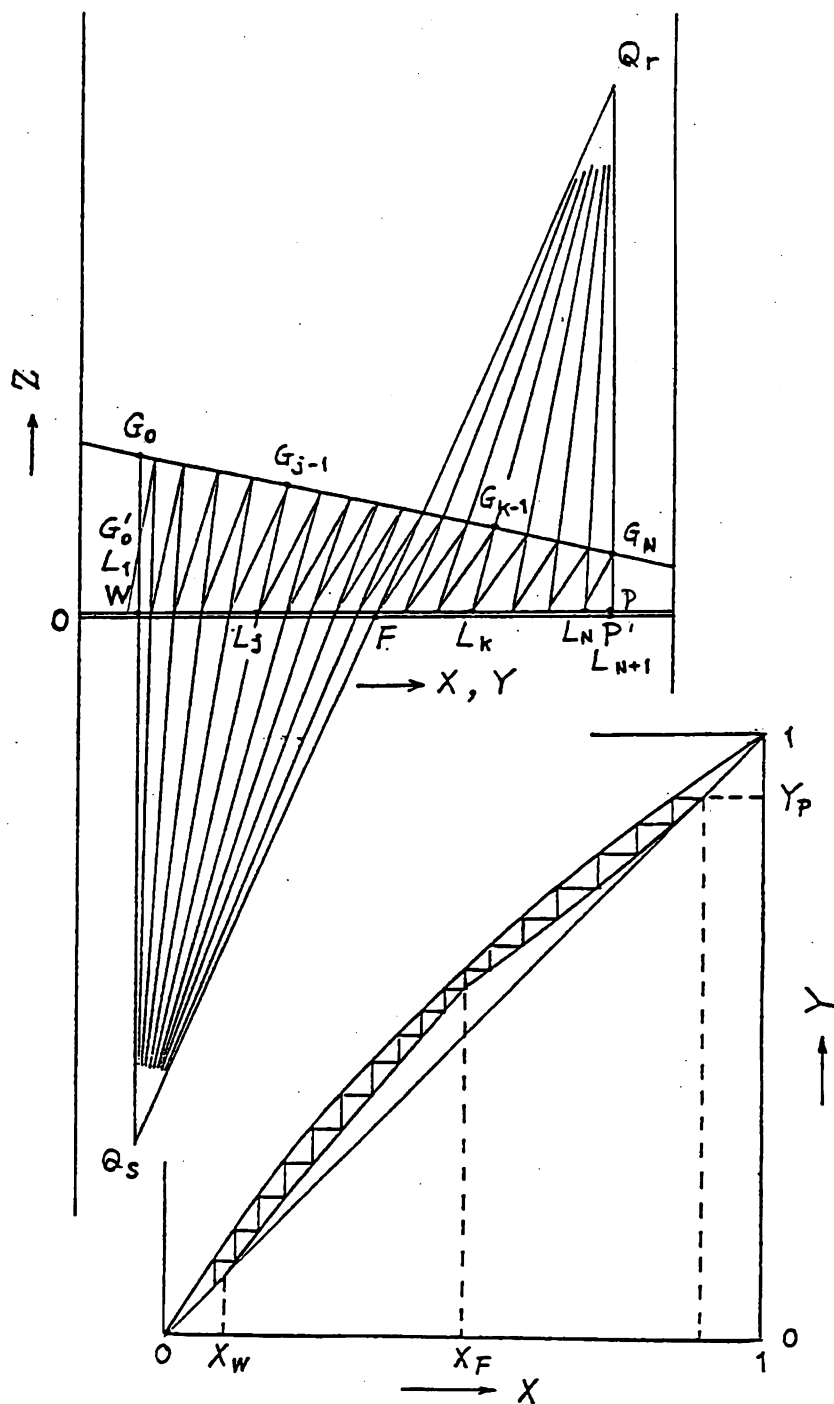


図 8.4 Ponchon-Savarit 線図による解法

$$\frac{L_k}{G_{k-1}} = \frac{X_{Qr} - Y_{k-1}}{X_{Qr} - X_k} = \frac{Z_{Qr} - Z_{Gk-1}}{Z_{Qr} - Z_{Lk}} = \frac{\overline{Q_r G_{k-1}}}{\overline{Q_r L_k}} \quad (8.3.7)$$

上式は、図8.4において、3点 L_k 、 G_{k-1} 、及び Q_r が一直線上に位置することを意味している。

今、 $N+1$ 段における還流比を

$$r_r = L_{N+1}/P = L_{N+1}/P \quad (8.3.8)$$

で定義すると、 r_r は式(8.3.1)と式(8.3.6)から次式で表される。

$$r_r = \frac{L_{N+1}}{P} = \frac{G_N - P}{P} = \frac{Z_{Qr} - Z_{GN} + Z_P}{Z_{GN} - Z_P} = \frac{\overline{Q_r P}}{\overline{G_N P}} \quad (8.3.9)$$

同様にして、回収部についての収支から次の諸関係が導かれる。

$$L_1 = W + G_0', \quad G_0' + S_s = G_0 \quad (8.3.10)$$

$$W = L_1 - G_0' = L_1 - G_0 = L_2 - G_1 = \dots = L_j - G_{j-1} = \dots = Q_s \quad (8.3.11)$$

$$\begin{aligned} x_W W &= x_1 (L_1 - G_0') = x_1 (L_1 - G_0) = x_2 L_2 - y_1 G_1 = \dots \\ &= x_j L_j - y_{j-1} G_{j-1} = \dots = x_{Qs} Q_s \end{aligned} \quad (8.3.12)$$

$$\begin{aligned} z_W W - S_s &= z_{L1} L_1 - z_{G0} G_0 = z_{L2} L_2 - z_{G1} G_1 = \dots \\ &= z_{Lj} L_j - z_{Gj-1} G_{j-1} = \dots = z_{Qs} Q_s = z_{Qs} W \end{aligned} \quad (8.3.13)$$

これらの諸式から次式が得られる。

$$\frac{G_{j-1}}{L_j} = \frac{x_j - x_{Qs}}{y_{j-1} - x_{Qs}} = \frac{z_{Lj} - z_{Qs}}{z_{Gj-1} - z_{Qs}} = \frac{\overline{L_j Q_s}}{\overline{G_{j-1} Q_s}} \quad (8.3.14)$$

上式は、三点 G_{j-1} 、 L_j 及び Q_s が一直線上に位置することを示している。

回収部の還流比は

$$r_s = G_0'/W = G_0'/W = G_0/W \quad (8.3.15)$$

で定義されるが、式(8.3.11)と式(8.3.13)の関係を考慮すると、次式が導かれる。

$$r_s = \frac{G_0}{W} = \frac{G_0}{L_1 - G_0} = \frac{1}{(L_1/G_0) - 1} = \frac{z_{L1} - z_{Qs}}{z_{G0} - z_{Qs}} = \frac{\overline{W Q_s}}{\overline{G_0 Q_s}} \quad (8.3.16)$$

全系についての二成分AとBの収支と式(8.3.3)と式(8.3.11)の関係から

$$F = F = P + W = Q_r + Q_s \quad (8.3.17)$$

が得られる。従って、点 Q_r と点 Q_s を結ぶ直線は点Fを通らなければならない。

また、全系についての成分Cの収支から次式が得られる。

$$S_s = S_r + Z_w W + Z_p P \quad (8.3.18)$$

今、F、P及びWの組成が与えられる場合を考える。原料Fは成分Cを含まないから、図8.4において $Z=0$ の軸上に点Fが定められる。系から流出する両製品P及びWは分離媒体成分Cで飽和されている重質流れであるから、点P及び点Wは飽和重質流れ相線上に定められる。 L_{N+1} はPと同組成であるから、点 L_{N+1} は点Pに重なる。また、 G_0' と L_1 はWと同組成であるから、点 G_0' 及び点 L_1 は点Wに重なる。N+1段で回収される分離媒体 S_r 、及び0段で最終重質流れ製品Wと分けられた還流 G_0' に加えられる分離媒体 S_s は、いずれも純粋な成分Cであるから、 $Z_{Sr} = Z_{Ss} = \infty$ である。

式(8.3.1)によって、第N段から流出する軽質流れ G_N の状態を示す点 G_N は、点Pと点 S_r を結ぶ直線上に位置しなければならない。従って、点 G_N は点Pと点 S_r を結ぶ直線、すなわち、点Pを通る垂線が飽和軽質流れ相線と交わる点に定められる。

濃縮部端における還流比 r_r が定められると、濃縮部操作点 Q_r の位置は式(8.3.3)と式(8.3.9)から、点Pを通る垂線(点 L_{N+1} と G_N を結ぶ直線の延長)上に式(8.3.9)の関係を満足する点を求めることによって定められる。

回収部の第1段に還流する軽質流れ G_0 は、式(8.3.10)に示すように、第0段の分配器で分けられた重質流れ還流 G_0' によって飽和されるだけの量の分離媒体を加えた軽質流れであるから、点 G_0 は点W(点 G_0')を通る垂線と飽和軽質流れ相線との交点に定められる。また、式(8.3.11)によって、回収部操作点 Q_s もこの垂線上に位置し、その位置は式(8.3.16)で与えられる。なお、回収部操作点 Q_s は式(8.3.17)によって点 Q_r と点Fを結ぶ直線上に位置しなければならない。従って、点Wを通る垂線と点 Q_r と点Fを結ぶ直線の延長との交点として、回収部操作点 Q_s を決定することもできる。

理想段では L_N は G_N と平衡に達するから、点 G_N を通るタイラインを求めると点 L_N が決められる。式(8.3.3)により、点 L_N と点 Q_r を結ぶ直線が飽和軽質流れ相線と交わる点が G_{N-1} の状態を与える点である。以下、タイラインと点 L_k と点 Q_r を結ぶ直線を交互に描き、 X_k が X_F 以下になるまで計算を進めることにより濃縮部各段の組成が求められる。その後は、濃縮部操作点 Q_r の代りに回収部操作点 Q_s を用いて同様な計算を進めて、回収部各段の組成が求められる。

あるいは、両操作点 Q_r と点 Q_s を求めたのち、操作点を通る多数の放射状直線を引いて、それらが両飽和線を横切る横座標の値から X_k と Y_{k-1} を求めて、 $X-Y$ 図上にその関係を点綴すると操作線が描かれる。この操作線と平衡曲線との間でMcCabe-Thielの階段作図をすることにより各段の組成と所要理想段数の計算を進めることもできる。

各段の組成が決定すれば、各段の流量は式(8.3.7)と式(8.3.14)とから計算される。

Ponchon-Savarit型状態図による作図計算では、点 L_k と操作点 Q_r または Q_s を結ぶ直線がタイラインと重なることがあると、それを越えて作図計算を進めることができない

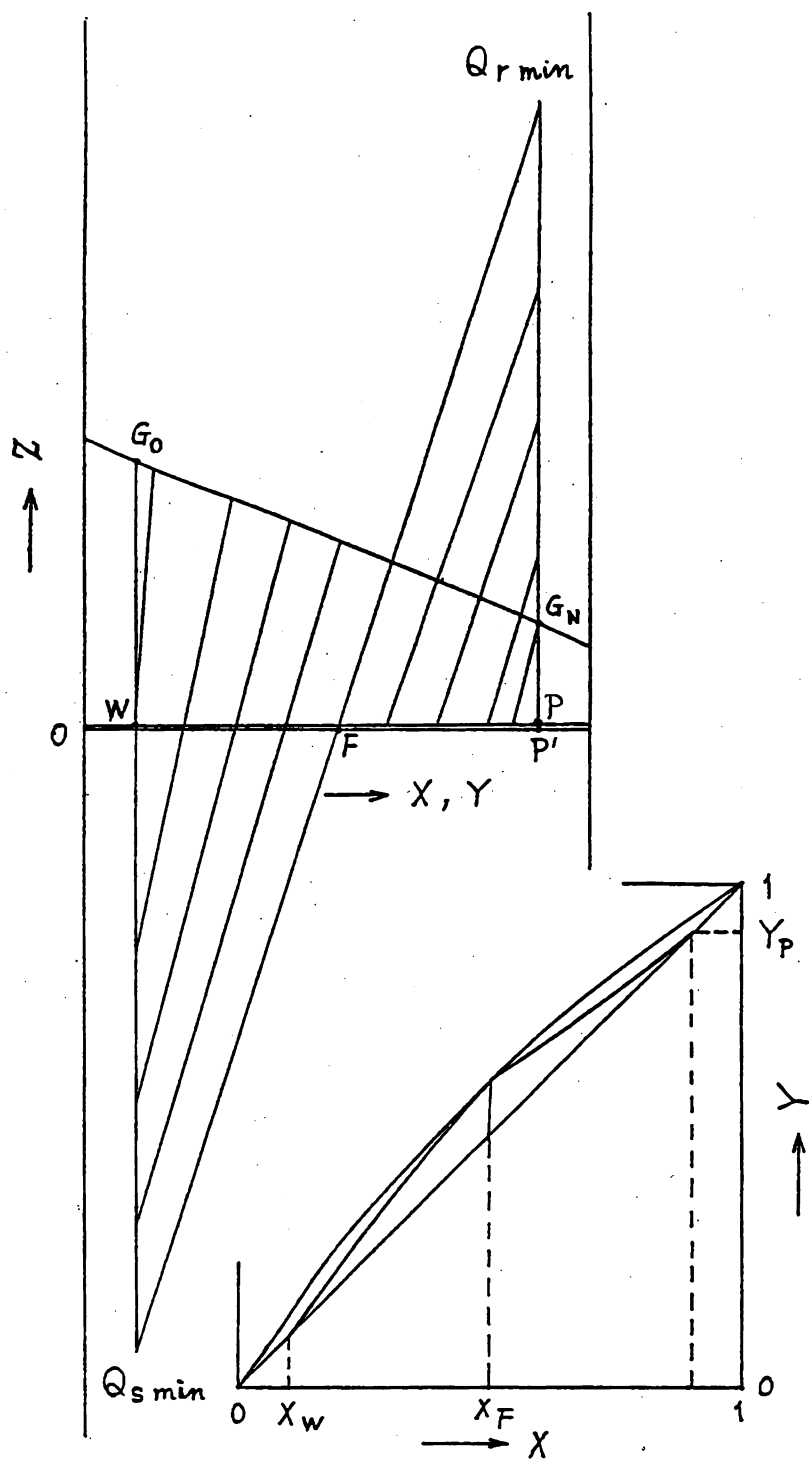


圖 8.5 最小還流比操作

くなる。その限界が最小還流比を決定する。最小還流比の決定には、図8.5に示すように点P及び点Wを通る垂線とタイラインの延長との交点のうち、濃縮部についてのZが最大となる点が濃縮部の最小還流比操作点を、回収部についてのZが最小となる点が回収部の最小還流比操作点を決定するので、それらと点Fを結ぶ直線のうち勾配の最も急な直線が全系の最小還流比操作点を決定する。全系の最小還流比操作点が決定すると、このときの操作点のZ座標の値を式(8.3.9)に代入して最小還流比が求められる。一般には、タイラインの延長が点Fを通るタイラインによって、濃縮部及び回収部の両方の最小還流比操作点が同時に決定されることが多い。これは、操作線が原料供給段で平衡曲線と交わる条件にあたる。実現可能な濃縮部操作点 Q_r のZの値は、上述の方法で決定される最小還流比操作点のZの値よりも大きくなければならない。

また、全還流操作の操作点は、図8.6に示したように、 $Z = \infty$ に位置し $Y_{k-1} = X_k$ が成立する。

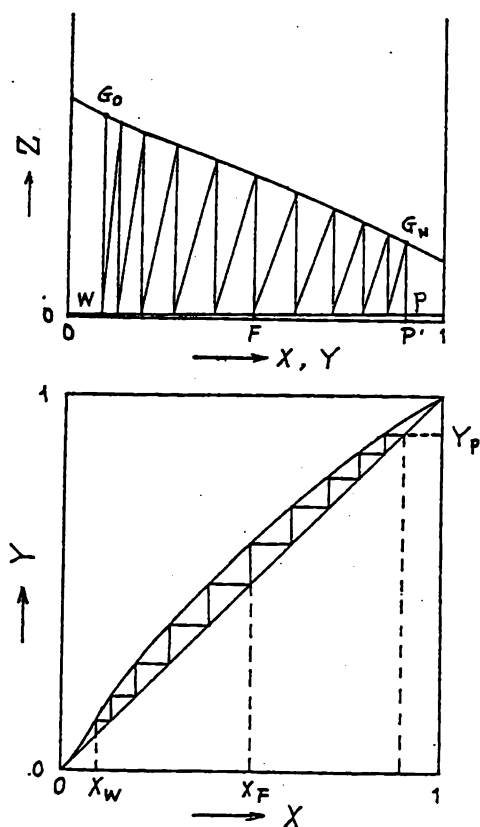


図 8.6 全還流操作

8.4 理想カスケード

1.2 節で述べたように、分離は系のエントロピーが減少する操作であり、それを実現するためにはエネルギーを必要とするから、消費エネルギーの節約を図るには分離プロセス内で混合エントロピーの増大を避ける非混合の条件で操作することが望ましい。非混合の条件で操作される段プロセスは理想カスケードと呼ばれている。

図8.1 の向流多段濃縮回収プロセスにおける第 j 段について考えると、混合エントロピーの増大を避ける非混合の条件は次式で与えられる。

$$X_{Fj} = Y_{j-1} = X_{j+1} \quad (8.4.1)$$

また、一般に、理想カスケードでは、図8.1 に示されている塔底部の第0段及び塔頂部の第 $N+1$ 段の分配器は存在せず、さらに、外部還流 G_{-1} 及び L_{N+2} も存在しない。そして、回収部及び濃縮部それぞれの還流は第1段及び第 N 段分離器における分離の進行によって造り出される。従って、第1段から流出する重質流れ L_1 はすべて最終重質流れ製品 W に、第 N 段から流出する軽質流れ G_N はすべて最終軽質流れ製品 P となる。

さて、第 j 段における頭部分離係数 β_j を

$$\beta_j = \frac{Y_j(1 - X_{Fj})}{X_{Fj}(1 - Y_j)} \quad (8.4.2)$$

で定義すると、第 j 段及び第 $j-1$ 段において次式の関係

$$\frac{Y_j}{1 - Y_j} = \beta_j \frac{X_{Fj}}{1 - X_{Fj}} = \beta_j \frac{Y_{j-1}}{1 - Y_{j-1}} \quad (8.4.3)$$

$$\frac{Y_{j-1}}{1 - Y_{j-1}} = \beta_{j-1} \frac{X_{Fj-1}}{1 - X_{Fj-1}} = \beta_{j-1} \frac{X_j}{1 - X_j} \quad (8.4.4)$$

が成立するが、頭部分離係数 β_j が分離係数 α と同様に全系を通じて一定

$$\beta_j = \beta = \text{const.} \quad (8.4.5)$$

の値に保たれるものとする、式(8.4.3) と式(8.4.4)の条件から

$$\frac{Y_j}{1 - Y_j} = \beta^2 \frac{X_j}{1 - X_j} \quad (8.4.6)$$

の関係が成り立つ。

分離係数 α の定義から

$$\alpha = \beta\gamma = \frac{Y_j(1 - X_j)}{X_j(1 - Y_j)} \quad (8.4.7)$$

であるから、理想カスケードでは次式の関係が成立する。

$$\sqrt{\alpha} = \beta = \gamma \quad \text{or} \quad \ln \alpha = 2 \ln \beta \quad (8.4.8)$$

もし、 $\alpha - 1$ が十分に小さいときには、上式は近似的に次式となる。

$$\alpha - 1 = 2(\beta - 1) \quad (8.4.9)$$

式(8.4.8) の関係を式(8.4.4) に代入して整理すると、全系を通じて α 及び β が一定と看なせる理想カスケードの操作線方程式として、次式が導かれる。

$$Y_{j-1} = \frac{\sqrt{\alpha} X_j}{\sqrt{\alpha} X_j + (1 - X_j)} \quad (8.4.10)$$

回収部の第 $N_s - 1$ 段について

$$\frac{X_F}{1 - X_F} = \frac{Y_{Ns-1}}{1 - Y_{Ns-1}} = \beta \frac{X_{FNS-1}}{1 - X_{FNS-1}} = \beta \frac{Y_{Ns-2}}{1 - Y_{Ns-2}} \quad (8.4.11)$$

が成立するが、同様な関係が各段で成立する。

$$Y_{Ns-2}/(1 - Y_{Ns-2}) = \beta Y_{Ns-3}/(1 - Y_{Ns-3}) \quad (8.4.12 \text{ a})$$

⋮

$$Y_j/(1 - Y_j) = \beta Y_{j-1}/(1 - Y_{j-1}) \quad (8.4.12 \text{ b})$$

⋮

$$Y_2/(1 - Y_2) = \beta Y_1/(1 - Y_1) \quad (8.4.12 \text{ c})$$

$$Y_1/(1 - Y_1) = \beta X_{F1}/(1 - X_{F1}) \quad (8.4.12 \text{ d})$$

さらに、第 1 段では底部分離係数の定義から

$$\frac{X_{F1}}{1 - X_{F1}} = \gamma \frac{X_1}{1 - X_1} = \gamma \frac{X_W}{1 - X_W} \quad (8.4.13)$$

が成立するが、理想カスケードでは式(8.4.8) の関係があるので、次式が導かれる。

$$\frac{X_{F1}}{1 - X_{F1}} = \beta \frac{X_W}{1 - X_W} \quad (8.4.14)$$

従って、理想カスケードの回収部の所要段数は次式で与えられる。

$$\frac{X_F}{1 - X_F} = \beta^{Ns} \frac{X_W}{1 - X_W} \quad (8.4.15 \text{ a})$$

$$N_s = \left[\ln \frac{X_F/(1 - X_F)}{X_W/(1 - X_W)} \right] / [\ln \sqrt{\alpha}] \quad (8.4.15 \text{ b})$$

同様にして、濃縮部について

$$\frac{Y_P}{1-Y_P} = \frac{Y_N}{1-Y_N} = \beta \frac{X_{FN}}{1-X_{FN}} = \beta \frac{Y_{N-1}}{1-Y_{N-1}} \quad (8.4.16 \text{ a})$$

$$Y_{N-1}/(1-Y_{N-1}) = \beta Y_{N-2}/(1-Y_{N-2}) \quad (8.4.16 \text{ b})$$

⋮

$$Y_k/(1-Y_k) = \beta Y_{k-1}/(1-Y_{k-1}) \quad (8.4.16 \text{ c})$$

⋮

$$Y_{Ns+1}/(1-Y_{Ns+1}) = \beta Y_{Ns}/(1-Y_{Ns}) \quad (8.4.16 \text{ d})$$

$$Y_{Ns}/(1-Y_{Ns}) = \beta X_F/(1-X_F) \quad (8.4.16 \text{ e})$$

が成立するので、次式の関係が得られる。

$$Y_P/(1-Y_P) = \beta^{Nr} X_F/(1-X_F) \quad (8.4.17 \text{ a})$$

$$N_r = \left[\ln \frac{Y_P/(1-Y_P)}{X_F/(1-X_F)} \right] / \left[\ln \sqrt{\alpha} \right] \quad (8.4.17 \text{ b})$$

式(8.4.15 b)と式(8.4.17 b)から理想カスケードの所要全段数は次式で与えられる。

$$N = N_r + N_s - 1 = \frac{\ln \frac{Y_P/(1-Y_P)}{X_W/(1-X_W)}}{\ln \sqrt{\alpha}} - 1 \quad (8.4.18)$$

上式は、全還流操作の所要理想段数の計算式 (Fenske の式) (8.2.17) の分母の α が $\sqrt{\alpha}$ に置き換っているだけで、全く同形の式である。

濃縮部の各段の組成は、式(8.4.16)と式(8.4.17)とから次式で、

$$Y_{k-1} = X_{k+1} = X_{Fk} = \frac{Y_P}{Y_P + \beta^{N-k+1} (1-Y_P)} \quad (8.4.19)$$

そして、回収部の各段の組成は、式(8.4.12)と式(8.4.15)とから次式で与えられる。

$$Y_{j-1} = X_{j+1} = X_{Fj} = \frac{\beta^j X_W}{\beta^j X_W + (1-X_W)} \quad (8.4.20)$$

濃縮部の還流比は式(8.1.9)より

$$r_{rk} = \frac{L_k}{P} = \frac{Y_P - Y_{k-1}}{Y_{k-1} - X_k} \quad (8.4.21)$$

で与えられるから、上式中の Y_{k-1} を

$$\frac{Y_{k-1}}{1 - Y_{k-1}} = \beta \frac{X_{Fk-1}}{1 - X_{Fk-1}} = \beta \frac{X_k}{1 - X_k} \quad (8.4.22)$$

を用いて消去すると、次式が得られる。

$$r_{rk} = \frac{(\beta - 1)X_k Y_P + Y_P - \beta X_k}{(\beta - 1)X_k (1 - X_k)} \quad (8.4.23)$$

同様にして、回収部の還流比は次式で与えられる。

$$r_{sj} = \frac{(\beta - 1)Y_j X_W - \beta X_W + Y_j}{(\beta - 1)Y_j (1 - Y_j)} \quad (8.4.24)$$

これらの関係を用いて理想カスケードの各段の両相流量が求められる。

$\beta - 1 \ll 1$ の微少差分離に対して、還流比は次式

$$r_{rk} = \frac{Y_P - \beta X_k}{(\beta - 1)X_k (1 - X_k)} \quad (8.4.25 \text{ a})$$

$$r_{sj} = \frac{Y_j - \beta X_W}{(\beta - 1)Y_j (1 - Y_j)} \quad (8.4.25 \text{ b})$$

で近似でき、さらに、微少差分離に対しては式(8.4.9)が成立するので、上式は次のように近似することができる。

$$r_{rk} = \frac{2(Y_P - X_k)}{(\alpha - 1)X_k (1 - X_k)} \quad (8.4.26 \text{ a})$$

$$r_{sj} = \frac{2(Y_j - X_W)}{(\alpha - 1)Y_j (1 - Y_j)} \quad (8.4.26 \text{ b})$$

従来、方形カスケードの最適還流比は経験的に最小還流比の1.2ないし1.5倍であるとされているが、式(8.4.26 a)及び式(8.4.26 b)をそれぞれ式(8.1.16 a)及び式(8.1.24 a)と比較することにより、理想カスケードの還流比は最小還流比の約2倍であることが知られる。

濃縮部における重質流れの全流量は、式(8.4.23)を総和することにより求められるが、微少差分離に対しては離散型分布を連続型分布で近似することにより、次式で近似的に計算される。

$$\sum_{k=N_s+1}^N \frac{L_k}{P} = \int_{N_s+1}^N r_{rk} dk = \int_{X_F}^{Y_P} [r_{rk} / (\frac{dY}{dk})] dY \quad (8.4.27)$$

微少差分離に対する濃縮部操作線方程式として式(8.1.25)を用いると、上式は次式で示される。

$$\sum_{k=N_s+1}^N \frac{L_k}{P} = \int_{X_F}^{Y_P} \frac{r_r^2}{(\alpha-1)Y(1-Y)r_r - (Y_P - Y)} dY \quad (8.4.28)$$

濃縮部における重質流れの全流量を最少にするには、上式の被積分関数が最小になるように還流比が選ばればよい。すなわち、

$$\frac{d}{dr_r} \left[\frac{r_r^2}{(\alpha-1)Y(1-Y)r_r - (Y_P - Y)} \right] = 0 \quad (8.4.29)$$

から、

$$2r_r [(\alpha-1)Y(1-Y)r_r - (Y_P - Y)] - r_r^2 (\alpha-1)Y(1-Y) = 0 \quad (8.4.30)$$

が得られるので、濃縮部における重質流れの全流量を最少にする還流比として次式

$$(r_r)_{opt} = \frac{2(Y_P - Y)}{(\alpha-1)Y(1-Y)} \quad (8.4.31)$$

が得られる。回収部における軽質流れの全流量を最少にする還流比も同様にして同形の式

$$(r_s)_{opr} = \frac{2(X - X_w)}{(\alpha-1)X(1-X)} \quad (8.4.32)$$

が得られる。これらの関係は、微少差分離理想カスケードに対する還流比として先に求めた式(8.4.26 a)及び式(8.4.26 b)に一致している。このことは、理想カスケードは、非混合の条件と共に、系内の全流量を最少にする極めて優れた省エネルギー操作であることを意味している。

また、式(8.4.26 a)及び式(8.4.26 b)は理想カスケードの還流比が $\alpha-1$ に逆比例することを示している。この関係は、微少差分離の理想カスケードに限らず、一般的に成立する重要な関係である。

さて、式(8.4.28)は微少差分離における流量を求めたものであるが、次に理想カスケードプラントの正しい流量を計算することにする。

濃縮部の還流比式(8.4.23)から、濃縮部の第k段から流出する重質流れの流量 L_k は

$$r_{rk} = \frac{L_k}{P} = \frac{(\beta-1)X_k Y_P + Y_P - \beta X_k}{(\beta-1)X_k(1-X_k)}$$

$$= \frac{1}{\beta - 1} \left[\frac{Y_P}{X_k} - \frac{\beta(1 - Y_P)}{1 - X_k} \right] \quad (8.4.33)$$

で与えられる。理想カスケードでは、式(8.4.19)を $k = k - 1$ に適用すると

$$X_k = \frac{Y_P}{Y_P + \beta^{N-k+2}(1 - Y_P)} \quad (8.4.34)$$

が得られるので、この関係を式(8.4.33)に代入すると次式が得られる。

$$\frac{L_k}{P} = \frac{1}{\beta - 1} \left[Y_P (1 - \beta^{(k-1)-N}) + \beta(1 - Y_P) (\beta^{N-(k-1)} - 1) \right] \quad (8.4.35)$$

一方、濃縮部の物質収支

$$G_k = L_{k+1} + P$$

から、濃縮部の k 段から流出する軽質流れの流量は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{G_k}{P} &= \frac{L_{k+1}}{P} + 1 = \frac{1}{\beta - 1} \left[\frac{Y_P}{X_{k+1}} - \frac{\beta(1 - Y_P)}{1 - X_{k+1}} + (\beta - 1) \right] \\ &= \frac{1}{\beta - 1} \left[Y_P (1 - \beta^{k-N}) + \beta(1 - Y_P) (\beta^{N-k} - 1) + (\beta - 1) \right] \end{aligned} \quad (8.4.36)$$

同様にして、回収部の各段の流量として次式が導かれる。

$$\begin{aligned} r_{sj} &= \frac{G_j}{W} = \frac{1}{\beta - 1} \left[\frac{1 - X_W}{1 - Y_j} - \frac{\beta X_W}{Y_j} \right] \\ &= \frac{1}{\beta - 1} \left[\beta X_W (\beta^j - 1) + (1 - X_W) (1 - \beta^{-j}) \right] \end{aligned} \quad (8.4.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{L_j}{W} &= \frac{G_{j-1}}{W} + 1 = \frac{1}{\beta - 1} \left[\frac{1 - X_W}{1 - Y_{j-1}} - \frac{\beta X_W}{Y_{j-1}} + (\beta - 1) \right] \\ &= \frac{1}{\beta - 1} \left[\beta X_W (\beta^{j-1} - 1) + (1 - X_W) (1 - \beta^{-(j-1)}) + (\beta - 1) \right] \end{aligned} \quad (8.4.38)$$

濃縮部の重質流れの総流量は、式(8.4.35)を総和して求められる。

$$(L_r)_{tot} = \sum_{k=N_S+1}^N L_r$$

$$= \frac{1}{\beta - 1} \left[Y_P \sum_{k=N_S+1}^N (1 - \beta^{k-1-N}) + \beta(1 - Y_P) \sum_{k=N_S+1}^N (\beta^{N-k+1} - 1) \right] \quad (8.4.39)$$

ここで、

$$N = N_r + N_s - 1 \quad (8.4.18)$$

$$Y_P / (1 - Y_P) = \beta^{N_r} X_F / (1 - X_F) \quad (8.4.17 \text{ a})$$

$$\sum_{i=1}^n \beta^i = \beta^1 (1 - \beta^{n-1+1}) / (1 - \beta) \quad (8.4.40)$$

の関係があることを考慮すると、濃縮部の重質流れの総流量は次式で与えられる。

$$(L_r)_{\text{tot}} = \frac{P}{\beta - 1} \left[(Y_P \{\beta + 1\} - \beta) \frac{\ln\{Y_P (1 - X_F) / [X_F (1 - Y_P)]\}}{\ln \beta} + \frac{\beta(Y_P - X_F)(1 - 2X_F)}{(\beta - 1)X_F(1 - X_F)} \right] \quad (8.4.41)$$

同様にして、濃縮部の軽質流れの総流量は次式で与えられる。

$$(G_r)_{\text{tot}} = \sum_{k=N_S}^N G_r = \frac{P}{\beta - 1} \left[\{Y_P (\beta + 1) - 1\} \frac{\ln\{Y_P (1 - X_F) / [X_F (1 - Y_P)]\}}{\ln \beta} + \frac{\beta(Y_P - X_F)(1 - 2X_F)}{(\beta - 1)X_F(1 - X_F)} \right] \quad (8.4.42)$$

一方、回収部については

$$X_F / (1 - X_F) = \beta^{N_s} X_W / (1 - X_W) \quad (8.4.15 \text{ a})$$

の関係を考慮して、同様な計算を進めると次の関係が導かれる。

$$(G_s)_{\text{tot}} = \sum_{j=1}^{N_s-1} G_j = \frac{W}{\beta - 1} \left[\{1 - X_W (1 + \beta)\} \frac{\ln\{X_F (1 - X_W) / [X_W (1 - X_F)]\}}{\ln \beta} - \frac{\beta(X_F - X_W)(1 - 2X_F)}{(\beta - 1)X_F(1 - X_F)} \right] \quad (8.4.43)$$

$$(L_s)_{\text{tot}} = \sum_{j=1}^{N_s} L_j = \frac{W}{\beta - 1} \left[\{\beta - X_W (1 + \beta)\} \frac{\ln\{X_F (1 - X_W) / [X_W (1 - X_F)]\}}{\ln \beta} \right]$$

$$- \frac{\beta(X_F - X_W)(1 - 2X_F)}{(\beta - 1)X_F(1 - X_F)} \quad (8.4.44)$$

そこで、理想カスケードプラント内の全流量は

$$Q = (L_r)_{tot} + (G_r)_{tot} + (L_s)_{tot} + (G_s)_{tot} \quad (8.4.45)$$

で求められるが、全系の物質収支

$$F = P + W$$

$$X_F F = Y_P P + X_W W$$

から

$$W(X_F - X_W) = P(Y_P - X_F) \quad (8.4.46)$$

が成立するので、式(8.4.41)～式(8.4.44)を総和するとき、 $(Y_P - X_F)$ の項と $(X_F - X_W)$ の項とは互いに相殺消去し合い、次式が得られる。

$$Q = \frac{\beta + 1}{(\beta - 1) \ln \beta} \left[W(2X_W - 1) \ln \left\{ \frac{X_W(1 - X_F)}{X_F(1 - X_W)} \right\} + P(2Y_P - 1) \ln \left\{ \frac{Y_P(1 - X_F)}{X_F(1 - Y_P)} \right\} \right] \quad (8.4.47 \text{ a})$$

$$= \frac{\beta + 1}{(\beta - 1) \ln \beta} \left[W(2X_W - 1) \ln \left\{ \frac{X_W}{1 - X_W} \right\} + P(2Y_P - 1) \ln \left\{ \frac{Y_P}{1 - Y_P} \right\} - F(2X_F - 1) \ln \left\{ \frac{X_F}{1 - X_F} \right\} \right] \quad (8.4.47 \text{ b})$$

微小差分離の場合について、同様な計算を行うと、次の近似的関係が導かれる。

$$Q = \frac{2}{(\beta - 1)^2} \left[W(2X_W - 1) \ln \left\{ \frac{X_W}{1 - X_W} \right\} + P(2Y_P - 1) \ln \left\{ \frac{Y_P}{1 - Y_P} \right\} - F(2X_F - 1) \ln \left\{ \frac{X_F}{1 - X_F} \right\} \right] \quad (8.4.48)$$

式(8.4.47)あるいは式(8.4.48)によると、理想カスケードの全流量は、系に出入する原料及び両最終製品の流量と組成にのみ関係する〔 〕で囲まれた項と、頭部分離係数により定まる係数の積で与えられる。〔 〕で囲まれている項は、適用する分離法や装置の特性に関係なく、与えられる分離の設計条件で決定する項で、いわば分離の仕事（熱力学的仕事ではない）の大きさを表している。一方、係数は分離の難易で定まる項である。

8.5 分離作業量

分離要素の能力を評価するには、流出する流れの組成 X_j 及び Y_j が原料組成 X_{Fj} とどれだけ異なるかという組成変化に関する事項と、どれだけ原料 F_j を処理して所望の組成変化を達成した製品 G_j 及び L_j がどれほど得られるかという量に関する事項の二つを同時に考えねばならない。

そこで、分離要素の能力を評価するために、組成を変数とする未知関数 $\phi(X)$ を導入して

$$u = G_j \phi(Y_j) + L_j \phi(X_j) - F_j \phi(X_{Fj}) \quad (8.5.1)$$

で定義される量 u を考え、 u が組成に依存しないように $\phi(X)$ の関数形を定めることにする。

u は組成に依存しないから、このような分離要素を用いて理想カスケードを構成するときには、どの段についても u の値は同じである。そこで、 M 個の分離要素で構成される理想カスケードプラント全体にわたって u を総和すると

$$U = Mu \quad (8.5.2)$$

となる。

一方、式(8.5.1)をカスケードの全体について総和するとき、理想カスケードでは非混合の条件が成立しているから、供給原料項及び両排出最終製品項を除くと、各段への流入項と流出項とは互い消去し合い、次式が成り立つ。

$$U' = P\phi(Y_p) + W\phi(X_w) - F\phi(X_F) \quad (8.5.3)$$

当然、

$$U = U'$$

のはずであるから、次式

$$u = [P\phi(Y_p) + W\phi(X_w) - F\phi(X_F)]/M \quad (8.5.4)$$

が導かれ、 u が所望の組成の製品を所定量生産するプラントを構成する分離要素の能力を評価する因子であることがわかる。 u を分離要素の分離作業量といい、 U を分離プラントの分離作業量と呼ぶことがある。また、 u の値が既知ならば、煩雑なカスケードの計算を要せずに式(8.5.4)から与えられた設計条件を達成するプラントを構成するのに必要な分離要素の個数を簡単に求めることができ便利である。問題は、このような性質を持つ関数 $\phi(X)$ を定めることができるかどうかである。

今、 ϕ は組成の関数であるから、変数 X を

$$\xi = X/(1-X), \quad X = \xi/(1+\xi) \quad (8.5.5)$$

で定義される ξ に変換して

$$\phi(X) = \phi\left(\frac{\xi}{1+\xi}\right) = \psi(\xi) \quad (8.5.6)$$

とおき、式(8.5.1)を書き直す。

$$u = F_j \left[\frac{G_j}{F_j} \psi(\xi_{Gj}) + \frac{L_j}{F_j} \psi(\xi_{Lj}) - \psi(\xi_{Fj}) \right] \quad (8.5.7)$$

分割比についての式(1.9.2)から、分離係数が系の全体にわたって一定のときには

$$\begin{aligned} \frac{G_j}{F_j} = \theta_j &= \frac{\alpha - \beta}{\beta(\alpha - 1)} [1 + (\beta - 1)X_{Fj}] \\ &= \frac{\alpha - \beta}{\beta(\alpha - 1)} \frac{1 + \beta\xi_{Fj}}{1 + \xi_{Fj}} \end{aligned} \quad (8.5.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{L_j}{F_j} = 1 - \theta_j &= \frac{\beta - 1}{\beta(\alpha - 1)} [\alpha(1 - X_{Fj}) + \beta X_{Fj}] \\ &= \frac{\beta - 1}{\beta(\alpha - 1)} \frac{\alpha + \beta\xi_{Fj}}{1 + \xi_{Fj}} \end{aligned} \quad (8.5.9)$$

であり、また分離係数の定義式

$$\frac{Y_j}{1 - Y_j} = \beta \frac{X_{Fj}}{1 - X_{Fj}}, \quad \frac{X_{Fj}}{1 - X_{Fj}} = \gamma \frac{X_j}{1 - X_j} = \frac{\alpha}{\beta} \frac{X_j}{1 - X_j}$$

から

$$\xi_{Gj} = \beta\xi_{Fj}, \quad \xi_{Lj} = (\beta/\alpha)\xi_{Fj} \quad (8.5.10)$$

と表すことができる。

式(8.5.8)～式(8.5.10)を式(8.5.7)に代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{u}{F_j} &= \frac{1}{\beta(\alpha - 1)(1 + \xi)} [(\alpha - \beta)(1 + \beta\xi)\psi(\beta\xi) \\ &\quad + (\beta - 1)(\alpha + \beta\xi)\psi\left(\frac{\beta}{\alpha}\xi\right) - \beta(\alpha - 1)(1 + \xi)\psi(\xi)] \end{aligned} \quad (8.5.11)$$

ここで、簡単化のために $\xi_{Fj} = \xi$ とおいている。

u が組成に依存しないようにするには、上式の右辺が ξ に依存しないように $\psi(\xi)$ を定めればよい。理想力スケードでは、 α 及び β は組成に依存しないとしており、式(8.4.8)により

$$\alpha = \beta^2$$

であるから、

$$\psi(\xi) = \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \ln \xi \quad (8.5.12)$$

とすると、 u は次式となる。

$$u = \frac{(\beta - 1) \ln \beta}{\beta + 1} F_j \quad (8.5.13)$$

式(8.5.12)のように ψ の関数形を定めると、 ϕ の関数形は次式となる。

$$\phi(X) = (2X - 1) \ln \left(\frac{1}{1 - X} \right) \quad (8.5.14)$$

$\phi(X)$ が上のように定まると、 u をカスケードの全体にわたって総和することによってプラント全体の分離作業量が求められる。

理想カスケードプラントの分離作業量は

$$U' = P(2Y_P - 1) \ln \frac{Y_P}{1 - Y_P} + W(2X_W - 1) \ln \frac{X_W}{1 - X_W} - F(2X_F - 1) \ln \frac{X_F}{1 - X_F} \quad (8.5.15)$$

となり、 U は 8.4 節で求めたプラント内の全流量を与える関係式(8.4.47 b)の [] の項に一致する。

$\phi(X)$ は価値関数と呼ばれるが、これは u が組成に依存しないという条件に対して求めたもので、普通の意味で使われる価値とは直接の関係はない。然し、 $\phi(X)$ は組成が X である混合物の単位量あたりの価値を表すものと考え、 U は原料 F の持つ価値に比べて、分離の進行によって得られた製品 P と W の持つ価値がどれだけ高められたかを形式的に表しているとみることができる。

また、 U は例えば高純度の製品を少量生産するプラントと純度のそれほど高くない製品を多量生産するプラントの規模を比較するときなどに有用である。

さらに、 U はプラントの規模、すなわち必要な分離要素の数や全流量に比例するから、プラントの建設費の償却や運転に要する年間経費は大略 U に比例すると考えてよい。単位分離作業量あたりに要する経費のうち、原料費を除いたものを分離費という。原料の単価を C_F [¥/kg]、両製品の単価をそれぞれ C_P [¥/kg] 及び C_W [¥/kg] とし、分離費を C_E [¥/kg-SWU] とすると、製品原価は次式で与えられる。

$$PC_P + WC_W = UC_E + FC_F \quad (8.5.16)$$

式(8.5.14)及び式(8.5.15)の関係を考慮し、さらに、物質収支から得られる次の関係

$$\frac{F}{P} = \frac{Y_P - X_W}{X_F - X_W}, \quad \frac{W}{P} = \frac{Y_P - X_F}{X_F - X_W} \quad (8.5.17)$$

を用いて式(8.5.16)からF、P及びWを消去すると、製品Pの生産原価 C_P は次式に示されるように、価値関数と原料F及び製品Wそれぞれの単価 C_F 、 C_W 及び分離費 C_E によって決定する。

$$C_P = [\{\phi(Y_P) - \phi(X_F)\} - \{(Y_P - X_F)/(X_F - X_W)\}\{\phi(X_F) - \phi(X_W)\}]C_E \\ + \{(Y_P - X_F)/(X_F - X_W)\}(C_F - C_W) + C_F \quad (8.5.18)$$

種々の分離プロセスの中には、製品Pには高価値があるが、製品Wにはとりたてて用途がなく、廃棄される場合が屢々存在する。このような場合に、 X_W の値は必要な原料コストとプラントの建設と運転のコストとのかねあいから決められる。この場合には

$$C_W \ll C_F < C_P$$

であるから、式(8.5.18)において C_W を無視して、 C_P を最小にする条件を

$$dC_P/dX_W = 0 \quad (8.5.19)$$

から計算することにより、 X_W の最適値は次式から求められる。

$$\frac{C_F}{C_E} = (2X_F - 1) \ln \frac{X_F(1 - X_W)}{X_W(1 - X_F)} + \frac{(X_F - X_W)(1 - 2X_W)}{X_W(1 - X_W)} \quad (8.5.20)$$

本節では、主に理想カスケードの分離作業量について考察した。理想カスケードでは u をプラントの全体にわたって総和するとき、非混合の条件から G_{j-1} の項と L_{j+1} の項との和が F_j の項と消去し合い、式(8.5.15)が導かれる。然し、非混合の条件が成立しないプラントでは、 u をカスケードの全体にわたって総和するとき、 G_{j-1} の項と L_{j+1} の項との和が F_j の項と消去し合うことはなく、 u の総和 U の値は式(8.5.15)で計算される理想カスケードの分離作業量の値よりも必ず大となる。従って、式(8.5.15)で計算される分離作業量の値と同条件の分離を達成する実プラントの分離作業量の比を、その分離プラントの総合効率をはかる一つの尺度と考えることができる。

8.6 方形化カスケード

前々節において、理想カスケードは分離装置内の全流量を最小にすると述べたが、前々節で得られた式(8.4.20)及び式(8.4.21)をそれぞれ式(8.4.24)及び式(8.4.25)に代入して計算される理想カスケードの濃縮部及び回収部それぞれの各段における重質流れの流量を段番号に対して示すと、図8.7のような形となる。原料供給段において流量は最大であり、軽質流れ製品の流出する第N段に向かって鋭く突き出し、重質流れ製品の流出する第1段に向かって外にふくらみながら狭くなっている。このことは、理想カスケードといえども極めて多量の物質が系内を循環していることを意味している。

分離装置の各段を多数の基本単位分離要素を並べて構成している場合には、各段の基本単位分離器の数を変えることによって、図8.7のような理想カスケードを組み立てることも比較的容易である。例えば、逆浸透法による水溶液中の無機塩溶質の高濃縮回収やガス遠心分離法によるウラン同位体の濃縮分離などではこのような方法が採用できる。

然し、例えば精留塔のように、各段が一つの分離器で作られる場合には、方形カスケードの方が遙かに製作し易く、また操作し易い。そこで、各段の還流比を理想カスケードのように連続的に変える代りに、段階的に変えて、流量の異なる方形カスケードを積み重ねることにより、全流量の少ない理想カスケードの長所と、製作し易く操作の容易な方形カスケードの単純さの双方を兼ね、かつ妥協をはかった方形化カスケードが考えられた。図3.5及び図3.8に示したものがその例である。このような方形化カスケードの計算は、還流比が変化する各区分毎の操作線を8.2節で述べたことを参考にして物質収支に基づいて求めて、McCabe-Thieleの階段作図法などを適用して解析すればよい。

方形化カスケードの一例は、原料液が飽和溶液以外状態で供給される精留操作で、この操作は原料供給段の上下で軽質流れの流量が異なる2段階の方形化カスケードに相当する。また、図1.3に示したカスケードは濃縮部のみの方形化カスケードの一例である。

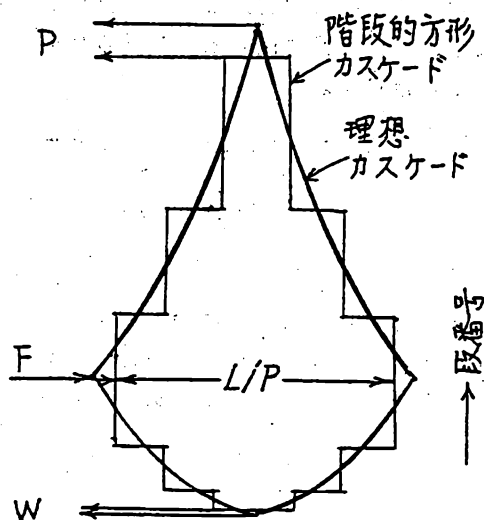
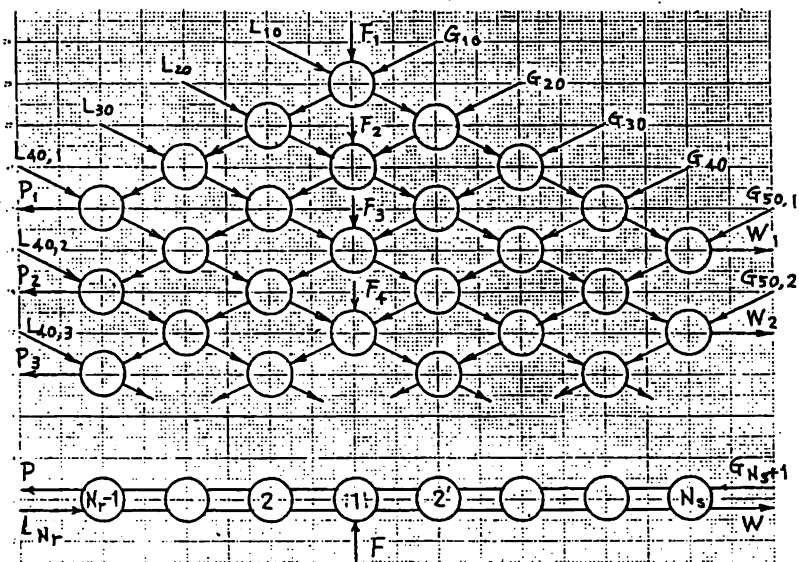


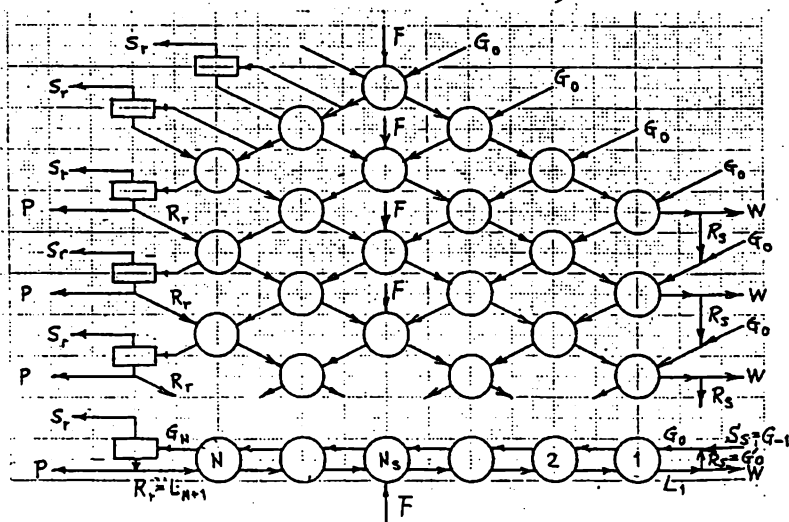
図8.7 理想カスケードと
方形化カスケード

8.7 回分式向流多段濃縮回収操作

回収部と濃縮部をもつ回分式向流多段操作の概念を図8.8に示した。このような操作の解析については省略するが、回収部のみの回分式向流多段操作の場合に類似である。



(a) 濃縮部のある回分向流多段操作



(b) 還流と伴う回分式向流多段操作

図8.8 回分式向流多段操作

9 向流多段多成分分別分離

9.1 向流多段多成分分別分離の原理

原料溶液中に含まれる多成分溶質を各溶質毎に分離する操作を分別分離という。もし、原料中に含まれる多成分溶質のうちのある単一溶質のみを溶解分離する分離媒体が存在するときには、原料をこの溶質と他の成分との擬二成分混合物として近似的に扱うことにより、これまでに述べてきた原理によって解析できる。然し、一般にこのような特異な性質を持つ分離媒体を見出すことは困難であり、選定される分離媒体が数種類の溶質を同時に溶解抽出する場合が多い。このような場合には、各溶質の原溶媒に対する親和力と分離媒体に対する親和力との差を利用して、1.11節、図1.8に示したような向流多段接触操作を行うことにより各溶質成分毎に分離できる。このような操作では、各分離装置毎に軽・重両鍵成分を定めて分離を行うので、ここでは、原溶媒（成分B）に溶解する二成分溶質（成分AとD）を分離媒体（成分C）を用いて分離する場合を考える。また、ここでは簡単化のために希薄溶液に限定して、原溶媒相と分離媒体相の相互溶解度の変化が無視できる方形カスケードの操作を考え、以下では溶質を除く溶媒量を基準にして解析を進める。

回収部のみの方形カスケードの操作において、成分Aの分配係数を K_A' 、成分Dの分配係数を K_D' とする（ $K_A' > K_D'$ ）と、両成分間の理想分離係数 α' は

$$\alpha' = K_A' / K_D' \quad (9.1.1)$$

である。6.1節で述べたと同様な考察から、設計条件として与えられる軽質成分Aの軽質流れ製品中への回収率 η_{AP} と重質成分Dの重質流れ製品中への回収率 η_{DW}

$$\eta_{AP} = Y_{AP}' P' / X_{AF}' F', \quad \eta_{DW} = X_{DW}' W' / X_{DF}' F' \quad (9.1.2)$$

の間に

$$\eta_{AP} < \alpha' (1 - \eta_{DW}) \quad (9.1.3)$$

が成立するならば、濃縮部を設ける必要はなく、単純な向流多段接触により目的を達成できる。通常の不溶解溶媒系の希薄溶液の分離操作では濃縮部を設けることはできないが、分別分離では図9.1に示すように系外から原溶媒相を導入して濃縮部を設け、式(9.1.3)の条件に入らない高度の分離を達成することができる。これが、向流多段分別分離操作である。

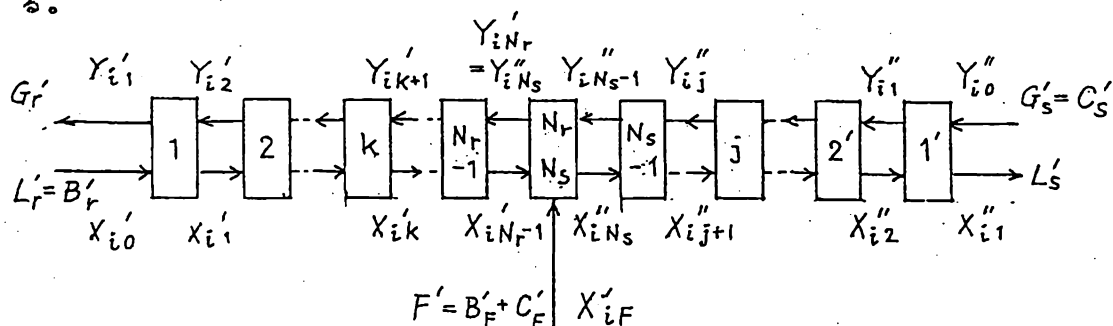


図9.1 向流多段多成分分別分離操作

向流多段多成分分別分離操作では、回収部で分離媒体に対する親和力がより大きい軽質成分Aを原溶媒相流れ（重質流れ）から分離媒体相流れ（軽質流れ）に十分に移動させ、原溶媒相流れ中の重質成分Dの純度を高める。このとき親和力の小さい重質成分Dが分離媒体相流れにある程度移動することは避けられず、回収部から流出する分離媒体相流れ中の軽質成分Aの純度は必ずしも十分に高くできない。そこで、回収部から流出する分離媒体相流れを濃縮部に導き、系外から導入される重質成分を含まない原溶媒相流れと向流接触させると、原溶媒に対する親和力がより大きい重質成分Dは分離媒体相流れから原溶媒相流れに吐出回収され、分離媒体に対する親和力がより大きい軽質成分Aの分離媒体相流れ中の純度が高められる。このとき原溶媒に対する親和力の小さい軽質成分Aも分離媒体相流れから原溶媒相流れにある程度吐き出されるが、濃縮部から流出する原溶媒相流れを回収部に戻して原料と共に処理することにより、濃縮部で原溶媒相流れに移動した軽質成分は回収部において分離媒体相流れ中に回収される。このように、向流多段多成分分別分離操作では軽質成分及び重質成分のかなりの量が分離装置の系内を循環し、系内に蓄積するが、系を去る軽質流れ製品中には軽質成分が、重質流れ製品中には重質成分がそれぞれ高純度に分離される。従って、不溶解溶媒系の場合でも、単一溶質Aと原溶媒Bとの二成分混合物の分離は識別的分離に属するので濃縮部を設けることができないが、多成分溶質の相互分離は濃縮部のある向流多段分別分離法が適用できる。濃縮部を洗浄部ともいう。

向流多段多成分分別分離の分離媒体としては、吸収剤、抽出剤、吸着剤、不活性ガス、イオン交換体などの種々の媒体が原料の状態に応じて用いられる。

なお、濃厚溶液の場合には複雑な試行計算が必要であるため、本章では希薄溶液原料の場合の解析のみを扱うが、希薄条件の近似が適用できない系の取扱いについては Powers の文献（Powers, J. C. : Chem. Eng. Prog., 50, 291 (1954)）を参照されたい。

9.2 向流多段多成分分別分離装置の所要理想段数

今、図9.1に示したように、 $N_r - 1$ 段の濃縮部と N_s 段の回収部からなる向流多段多成分分別分離装置を考え、濃縮部の段数を端から原料供給段に向かって、1、2、……、 $N_r - 1$ 、回収部の段数を端から原料供給段に向かって、1'、2'、……、 N_s と番号を付ける。

また、考えている系は希薄溶液の条件であるから、濃縮部の両溶媒相の流量 L_r' と G_r' 及び回収部の両溶媒相の流量 L_s' と G_s' はそれぞれ一定であり、次式で表される。

$$\left. \begin{aligned} F' &= B_F' + C_F' = F(1 - x_{AF} - x_{DF}) \\ L_r' &= B_r' = L_r(1 - x_{ALr} - x_{DLr}), \quad G_r' = C_s' + C_F' = G_r(1 - y_{AGr} - y_{DGr}) \\ L_s' &= B_r' + B_F' = L_s(1 - x_{ALs} - x_{DLs}), \quad G_s' = C_s' = G_s(1 - y_{AGs} - y_{DGs}) \end{aligned} \right\} \quad (9.2.1)$$

ここで、 B_F' 及び C_F' はそれぞれ供給原料に含まれる原溶媒及び分離媒体の量、 B_r' は系外から濃縮部に供給される原溶媒の量、そして C_s' は系外から回収部に供給される分離媒体の量である。一般には、 $B_F' \neq 0$ 、 $C_F' = 0$ である。

濃縮部の軽質流れ及び重質流れ中の溶質 i の溶媒に対する量比組成をそれぞれ Y_i' 及び X_i' 、回収部の軽質流れ及び重質流れ中の溶質 i の溶媒に対する量比組成をそれぞれ Y_i'' 及び X_i'' とする。

濃縮部の端から第k段までの系における溶質Iの収支から、濃縮部の操作線方程式は次のように与えられる。

$$\frac{Y_{i'k+1} - Y_{i'1}}{X_{i'k} - X_{i'0}} = \frac{L_{r'}}{G_{r'}} \quad (9.2.2)$$

同様にして、回収部の操作線方程式として次式が得られる。

$$\frac{Y_{i''j} - Y_{i''0}}{X_{i''j+1} - X_{i''1}} = \frac{L_{s'}}{G_{s'}} \quad (9.2.3)$$

従って、図9.2において、濃縮部操作線は $(X_{i'0}, Y_{i'1})$ を通る勾配 $=L_{r'}/G_{r'}$ の直線で、回収部操作線は $(X_{i''1}, Y_{i''0})$ を通る勾配 $=L_{s'}/G_{s'}$ の直線と与えられる。

両相間における各溶質の分配係数は原溶媒相に添加される助剤濃度のみの関数であるとすると、濃縮部と回収部では助剤濃度は等しいとは限らないので、平衡関係は各溶質毎に濃縮部及び回収部それぞれの分配平衡曲線として描くことができる。図9.2は、理解を助けるために、 $K_{i's} < K_{i'r}$ としているが、この前提は不要である。好ましい条件は、むしろ $K_{i's} > K_{i'r}$ で、かつ $\alpha_s' > \alpha_r'$ である。

各段は理想段であるとする、濃縮部及び回収部それぞれの各段における両相組成は図9.2に示した階段作図を行うことによって求められる。濃縮部の計算から得られる原料供給段の軽質流れ組成と回収部の計算から得られる原料供給段の軽質流れ組成とは、後で詳しく説明するように、一致しなければならない。そこで、図9.2の階段作図によって求められる濃縮部及び回収部それぞれの各段の軽質流れ組成を、図9.3に示すように段数に対して点綴し、

$$Y_{A'Nr} = Y_{A''Ns}, \quad Y_{D'Nr} = Y_{D''Ns} \quad (9.2.4)$$

の関係が同時に成立する N_r 及び N_s を求めることにより所要理想段数が決定される。

各溶質の濃度は原料供給段で最も高くなるので、原料供給量に対して系の両端に送入すべき分離媒体及び原溶媒の量を仮定して、上述の所要段数と各段組成を求める計算を繰返し、原料供給段の濃度が制限負荷濃度以下になるように各流量を試行計算によって決定することにより、目的の分別分離を達成するのに必要な分離媒体の供給量及び濃縮部及び回収部それぞれの所要理想段数が求められ、原料供給段の位置が決定する。後述するように系の両端から供給する両媒体の流量比と原料流量に対して回収部に供給すべき分離媒体の流量の二つの流量比が所要段数を支配する重要な因子であるが、特に重要な因子は回収部における両相の流量比である。

次に、単純な系として、原料溶液が重質流れ媒体溶液で、分離媒体を含まない場合

$$G_{r'} = G_s' = G' = C_s', \quad L_{r'} = B_{r'}, \quad L_s' = B_{r'} + B_F' \quad (9.2.5)$$

を考え、さらに、濃縮部と回収部の原溶媒相の助剤濃度が一定で、各溶質成分それぞれに線型平衡関係が成立する場合を考える。

$$Y_{i'k}/X_{i'k} = Y_{i''j}/X_{i''j} = K_{i'}, \quad (i = A \text{ or } D) \quad (9.2.6)$$

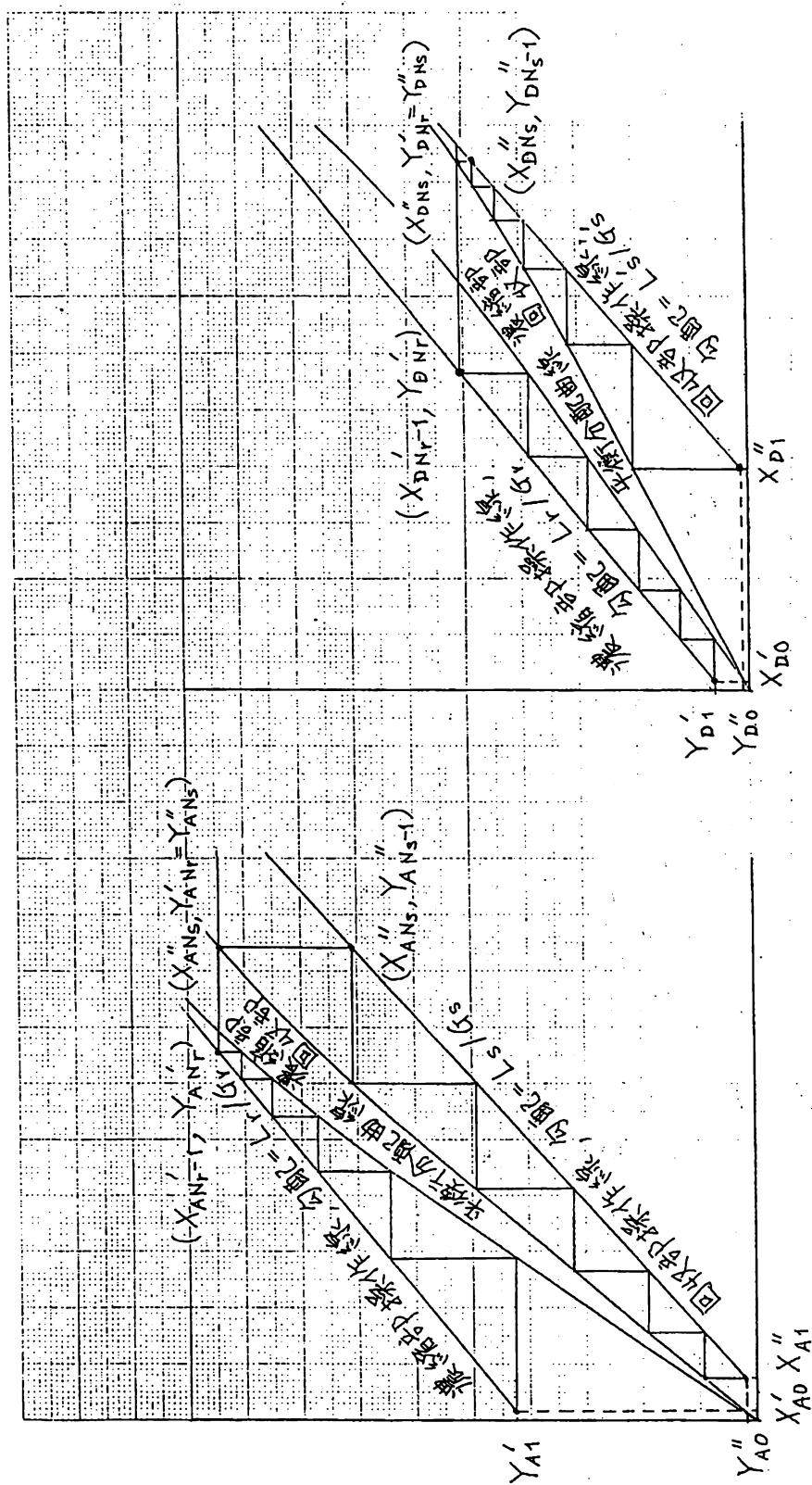


図9.2 分配線図による向流多段二成分分別分離の解法
(希薄溶液系)

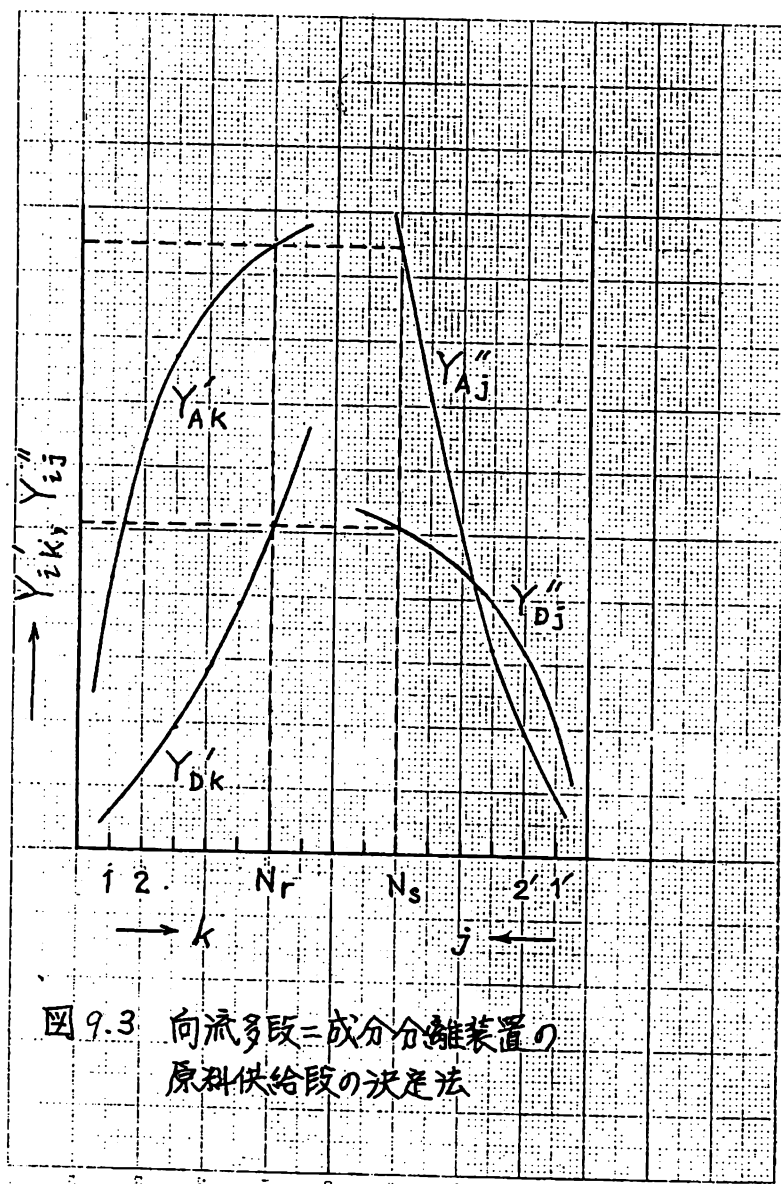


図 9.3 向流多段=成分分離装置の
原料供給段の決定法

濃縮部操作線方程式(9.2.2)を $k = 1$ から順に適用すると、各段が理想段のときには各段からの流出流中の成分 i の組成は次式で表される。

$$Y_{i'k+1} = \frac{1 - J_{ir}^{k+1}}{1 - J_{ir}} Y_{i'1} - \frac{J_{ir} - J_{ir}^{k+1}}{1 - J_{ir}} K_{i'r} X_{i'0} \quad (9.2.7)$$

$$X_{i'k} = \frac{G'}{L_r'} \frac{J_{ir} - J_{ir}^{k+1}}{1 - J_{ir}} Y_{i'1} - \frac{J_{ir} - J_{ir}^k}{1 - J_{ir}} X_{i'0} \quad (9.2.8)$$

ここで、

$$J_{ir} = L_r' / (K_{i'r} G') \quad (9.2.9)$$

は、濃縮部における成分 i の逆抽出因子である。

式(9.2.8)を $k = N_r - 1$ に適用すると、原料供給段から濃縮部に流入する軽質流れ中の成分 i の組成は次式で与えられる。

$$Y_{i'Nr} = \frac{1 - J_{ir}^{Nr}}{1 - J_{ir}} Y_{i'1} - \frac{J_{ir} - J_{ir}^{Nr}}{1 - J_{ir}} K_{i'r} X_{i'0} \quad (9.2.10)$$

同様にして、回収部操作線方程式(9.2.3)を $j = 1$ から順に適用して、各段からの流出流中の成分 i の組成は次式で求められる。

$$X_{i''j+1} = \frac{1 - J_{is}^{j+1}}{1 - J_{is}} X_{i''1} - \frac{J_{is} - J_{is}^{j+1}}{1 - J_{is}} \frac{Y_{i''0}}{K_{i's}} \quad (9.2.11)$$

$$Y_{i''j} = \frac{L_s'}{G'} \frac{J_{is} - J_{is}^{j+1}}{1 - J_{is}} X_{i''1} - \frac{J_{is} - J_{is}^{j+1}}{1 - J_{is}} Y_{i''0} \quad (9.2.12)$$

ここで、

$$J_{is} = K_{i's} G' / L_s' \quad (9.2.13)$$

は、回収部における成分 i の抽出因子である。

式(9.2.12)を $j = N_s - 1$ に適用すると、回収部から原料供給段に流入する軽質流れ中の成分 i の組成は次式で与えられる。

$$Y_{i''Ns-1} = \frac{L_s'}{G'} \frac{J_{is} - J_{is}^{Ns}}{1 - J_{is}} X_{i''1} - \frac{J_{is} - J_{is}^{Ns-1}}{1 - J_{is}} Y_{i''0} \quad (9.2.14)$$

原料供給段における成分 i の収支

$$F' X_{i'F} + L_r' X_{i'Nr-1} + G' Y_{i''Ns-1} = L_s' X_{i''Ns} + G' Y_{i'Nr} \quad (9.2.15)$$

から次式

$$\frac{Y_{i'Nr} - Y_{i''Ns-1}}{[(F' X_{i'F} + L_r' X_{i'Nr-1}) / L_s'] - X_{i''Ns}} = \frac{L_s'}{G'} \quad (9.2.16)$$

が導かれるが、原料供給段に流入する重質流れ中の成分 i の平均組成を

$$(F'X_i'F + L_r'X_i'Nr-1)/L_s' = X_i''_{Ns+1} \quad (9.2.17)$$

とおくと、式(9.2.16)は次式となる。

$$\frac{Y_i'Nr - Y_i''_{Ns-1}}{X_i''_{Ns+1} - X_i''_{Ns}} = \frac{L_s'}{G'} \quad (9.2.18)$$

上式によると、図9.4において、点 $(X_i''_{Ns+1}, Y_i'Nr)$ は点 $(X_i''_{Ns}, Y_i''_{Ns-1})$ を通る 勾配 $= L_s'/G_s'$ の直線、すなわち回収部操作線の延長上に位置する。さらに、回収部操作線を延長して求められる原料供給段から流出する軽質流れ中の成分 i の組成は濃縮部の計算から算出される原料供給段から濃縮部に送り込まれる軽質流れ中の成分 i の組成に一致しなければならないから、次式が成立する。

$$\begin{aligned} Y_i''_{Ns} &= \frac{L_s'}{G'} \frac{J_{is} - J_{is}^{Ns+1}}{1 - J_{is}} X_i''_1 - \frac{J_{is} - J_{is}^{Ns}}{1 - J_{is}} Y_i''_0 \\ &= \frac{1 - J_{ir}^{Nr}}{1 - J_{ir}} Y_i''_1 - \frac{J_{ir} - J_{ir}^{Nr}}{1 - J_{ir}} K_i' r X_i''_0 = Y_i'Nr \quad (9.2.19) \end{aligned}$$

今、最も単純な場合として、系の両端から供給される軽質流れ及び重質流れが溶質を全く含まない

$$X_i''_0 = Y_i''_0 = 0 \quad (9.2.20)$$

ときには、式(9.2.19)から次式が得られる。

$$\begin{aligned} G'Y_i''_1 &= L_s' \frac{1 - J_{ir}}{1 - J_{ir}^{Nr}} \\ &\times \frac{J_{is}(1 - J_{is}^{Ns})}{1 - J_{is}} X_i''_1 \quad (9.2.21) \end{aligned}$$

上式の関係を全系における成分 i の収支式

$$F'X_i'F = G'Y_i''_1 + L_s'X_i''_1 \quad (9.2.22)$$

に代入すると次式が導かれる。

$$F'X_i'F = [1 + \frac{J_{is}(1 - J_{is}^{Ns})(1 - J_{ir})}{(1 - J_{is})(1 - J_{ir}^{Nr})}] L_s'X_i''_1 \quad (9.2.23)$$

上式から、両溶質の二つの流出流れ中への回収率は次式で与えられる。

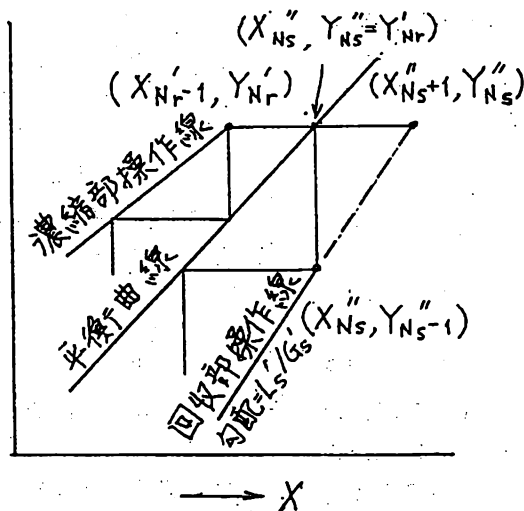


図9.4 原料供給段の組成

$$\eta_{AP} = \frac{G'Y_A' l}{F'X_A' F} = \frac{J_{As} (1 - J_{As}^{Ns}) (1 - J_{Ar})}{(1 - J_{As}) (1 - J_{Ar}^{Nr}) + J_{As} (1 - J_{As}^{Ns}) (1 - J_{Ar})} \quad (9.2.24a)$$

$$\eta_{DP} = \frac{G'Y_D' l}{F'X_D' F} = \frac{J_{Ds} (1 - J_{Ds}^{Ns}) (1 - J_{Dr})}{(1 - J_{Ds}) (1 - J_{Dr}^{Nr}) + J_{Ds} (1 - J_{Ds}^{Ns}) (1 - J_{Dr})} \quad (9.2.24b)$$

$$\eta_{AW} = \frac{L_S' X_A'' l}{F'X_A' F} = \frac{(1 - J_{As}) (1 - J_{Ar}^{Nr})}{(1 - J_{As}) (1 - J_{Ar}^{Nr}) + J_{As} (1 - J_{As}^{Ns}) (1 - J_{Ar})} \quad (9.2.25a)$$

$$\eta_{DW} = \frac{L_S' X_D'' l}{F'X_D' F} = \frac{(1 - J_{Ds}) (1 - J_{Dr}^{Nr})}{(1 - J_{Ds}) (1 - J_{Dr}^{Nr}) + J_{Ds} (1 - J_{Ds}^{Ns}) (1 - J_{Dr})} \quad (9.2.25b)$$

これらの関係から、設計条件として軽質成分の軽質流れ製品中への回収率及び重質成分の重質流れ製品中への回収率が与えられたときには、目的の分離を達成するために必要な分離装置の所要理想段数は次の連立方程式を満足する N_r 及び N_s を求めればよい。

$$J_{As}^{Ns} = 1 + \frac{1 - J_{As}}{(L_r' / L_s') - J_{As}} \frac{\eta_{AP}}{\eta_{AW}} (1 - J_{Ar}^{Nr}) \quad (9.2.26)$$

$$J_{Dr}^{Nr} = 1 + \frac{(L_r' / L_s') - J_{Ds}}{1 - J_{Ds}} \frac{\eta_{DW}}{\eta_{DP}} (1 - J_{Ds}^{Ns}) \quad (9.2.27)$$

然し、上の連立方程式の根 N_r 及び N_s が正の実数として存在するには、 G' / L_r' 及び G' / L_s' が適当な範囲内になければならない。その領域は、上の連立方程式の関数形の吟味から、近似的に次の四式で囲まれる範囲内にあることが知られる。

$$1 \geq L_r' / L_s' \geq (\eta_{AP} - \alpha' \eta_{DP}) / (\alpha' \eta_{DW} - \eta_{AW}) > 0 \quad (9.2.28)$$

$$\frac{1}{\eta_{AW}} - \frac{\eta_{AP}}{\eta_{AW}} \frac{L_s'}{K_A' G'} \geq \frac{L_r'}{K_A' G'} \geq \frac{1}{\alpha' \eta_{DW}} - \frac{\eta_{DP}}{\eta_{DW}} \frac{L_s'}{K_A' G'} \quad (9.2.29)$$

ここで、式(9.2.27)の第二不等号の右辺の値が負になるときには、式(9.1.3)によって向流多段分別分離を必要とせず、単純向流多段分離によって目的の分離が達成できる条件である。このような条件の分離を向流多段分別分離によって行なうときには、 L_r' / L_s' の最小限度は0であり、向流多段分別分離を採用すると単純向流多段分離の場合よりも所要段数を減ずることができる。

なお、 $K_{ir}' \neq K_{is}'$ のときには、式(9.2.26)及び式(9.2.27)中の L_r' / L_s' を $L_r' K_{is}' / (L_s' K_{ir}')$ に置き換えて適用すればよい。

9.3 向流多段多成分分別分離における最適流量比

前節において、目的の向流多段多成分分別分離を達成するために必要な分離装置の所要理想段数は、式(9.2.28)と式(9.2.29)の範囲内で式(9.2.26)及び式(9.2.27)の連立方程式を解くことにより算出できることが示されたが、その解は無数に存在するから、その中から最適なものを選出しなければならない。全経費を最小にするとは限らないが、固定経費を最小にする最大要因である所要理想段数を最小にする条件について考える。

設計条件として両溶質の回収率が与えられたとき、その分離を達成する向流多段多成分分別分離装置の濃縮部及び回収部それぞれの所要理想段数は、抽出因子 $J_{AS} = K_A' G' / L_S'$ の増加と共に N_r は下に凸の形で増大し、一方、 N_s は下に凸の形で減少するので、全所要理想段数 $N_r + N_s - 1$ は抽出因子がある値のとき最小になる。この抽出因子の最適値は

$$(dN_r/dJ_{AS}) + (dN_s/dJ_{AS}) = 0 \quad (9.3.1)$$

を満足する J_{AS} を決定すればよい。この条件を厳密に求めることは困難である。

然し、原料溶液が原溶媒を全く含まない溶質のみの溶液である場合

$$B_F' = C_F' = 0, \quad L_r' / L_s' = 1 \quad (9.3.2)$$

に対する近似解析から、抽出因子の最適値 $(J_{ASO})_1$ の近似値として次式が導かれている(江口、上原、川端：化学工学、35、673(1971))。

$$\frac{\log[\alpha' / (J_{ASO})_1]}{\log(J_{ASO})_1} = \left[\frac{\log\{1 + (\eta_{DW} / \eta_{DP})\}}{\log\{1 + (\eta_{AP} / \eta_{AW})\}} \right]^{1/2} \quad (9.3.3)$$

上式の関係は、

$$\eta_{AP} = \eta_{DW} \quad (9.3.4)$$

のとき十分な精度で成立するが、上式の条件を満足しないときには近似解析に伴う誤差を含んでいる。この誤差補正についても報告されているが、抽出因子の値が最適値の近傍にあるならば、幸いに、全所要理想段数($N_r + N_s - 1$ の値)は大きく変わらず、原料供給段の位置(N_r 及び N_s それぞれの値)が変化するのみであるから、設計条件として与えられる両溶質の回収率の値が極端に異なる場合を除けば、式(9.3.3)で示された近似最適解を用いて十分であることが多い。但し、原料供給段の位置を誤まると所期の目的の分離が達成できないので、装置設計にあたり注意が必要である。

さらに、原料溶液が溶質を溶解した原溶媒溶液であるような一般的な場合

$$B_F' \neq 0, \quad C_F' = 0 \quad (9.3.5)$$

について、上の計算から求められる $(J_{ASO})_1$ を基準として、抽出因子の最適値を求める実験式も報告されているが、それについては上に示した文献を参照されたい。

あ　と　が　き

本書は、故江口彌京都大学教授が大学院での講義「分離操作論」（昭和59年度－61年度）のために作成された資料をまとめたものであります。

当初、成書として出版する予定をしておりましたが、江口先生自らワープロ打ちをされ、図表や式も含めた資料が殆ど完成しておりましたので、そのまま出版するほうが先生の御意志に忠実なものが出来上がるとの考えで、講義録として印刷することにし、修正は明らかなミスタイプや間違いにとどめました。第9章は最終の資料には目次のみでありましたが、他の資料にあったものをレイアウトして追加致しました。その他、一部の図表が未完成であったので、これも追加致しました。

故江口先生の奥様であるせつ子未亡人の御援助でこの講義録を出版することが出来たことは我々と致しましても望外の幸せと考えております。

平成2年3月

谷垣昌敬（京都大学工学部化学工学科）

三宅義和（京都工芸繊維大学工学部物質工学科）

森　康雄（京都大学工学部化学工学科）

著者略歴

まぐろ あたる

江口 彌

昭和27年 3月 京都大学化学機械学科卒業
昭和30年 4月 京都大学工学部講師
昭和40年12月 京都大学教授
平成元年 3月28日 逝去（59才）、正四位に叙せられ、
勲三旭日中綬章を授与さる。

分離操作論

発行日	平成2年3月
発行者	江口せつ子 京都市左京区山端川岸町48
印刷所	昭和堂印刷所 京都市左京区百万遍交差点上ル東側 ☎075-721-4541
