

蒸留のはなし

2014.5.29

内容

蒸留のはなし.....	1
★数値的な方程式の解法.....	1
★純物質の蒸気圧曲線.....	2
★混合液体の相挙動.....	2
★回分式の蒸留.....	4
★精留.....	4
問題.....	6

★数値的な方程式の解法

蒸留の計算では、しばしば非線形の方程式の解を求める必要が生まれる。非線形の方程式の解を求めるのに、一般に逐次近似の方法が用いられる。

たとえば $x = 1/(1+x)$ を解くのに、2 次方程式に変換して根の公式を用いることもできるが、次のような手法も有力である：

$x = 1/(1+x)$ を $x = F(x)$ と書いて、 $F(x)$ にある値 x_i を代入して得られる値を、 x_1 とする。同様に、 $x_2 = F(x_1)$ 、 $x_3 = F(x_2)$ 、 $x_4 = F(x_3)$ 、…を作っていく時に、この数列がある値 x_F に収束したとすれば、この方程式の根は、 x_F である。上式で $x_i = 1$ とすれば、 $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots$ として、0.5000, 0.6667, 0.6000, 0.6250, 0.6154, 0.6190, 0.6176, 0.6182, 0.6180, …となり 2 根の中 $(-1 + \sqrt{5})/2$ が得られる (もう一つの根 $(-1 - \sqrt{5})/2$ はこのままでは得られない)。

こうした手法を逐次近似法と呼び、根を求めるのにさしたる技巧を必要とせず、応用が広い。たとえば $f(x) = 0$ の解を求めるには、 $F(x) = f(x) + x$ として上と同様の手続きを踏めばよい*。特に計算機はこうした繰り返し計算には強いので、こうした手法が非線形方程式のもっとも標準的な数値解法となっている。

逐次近似を効率よく確実に行うためのさまざまな手法が知られているが、一般に逐次近似では初期値 x_i を適切に選ぶことが重要である。初期値が適切でないと逐次近似操作が収束しなかったり、正の解のはずなのに負の解になるなど不適切な解を与える場合もあるので、結果の吟味を怠らないことが求められる。

MatLab (有料) や SciLab (無料) などの数値計算ソフトあるいは Mathematica (有料) や Maxima (無料) などの数式処理ソフトには非線形方程式を数値的に解く関数が用意されている。ただしこうした専門性の高いソフトウェアを使用するには多くの基礎知識が要求され、初心のうちには Excel や OpenOffice の Calc などの表計算ソフトのゴールシーク機能などを利用するのが手軽かもしれない。なおこうしたソフトウェアを使用する場合には、まず何より問題が適切か (解があるか) に注意し、前もってグラフを作成するなどして関数の挙動を確認しておくのが望ましい。

* 微係数がわかっておれば、 $x = x - f(x)/f'(x)$ について逐次近似を行うことでより急速に $f(x) = 0$ の解に近づくことができる。これをニュートン法と呼ぶ。

★純物質の蒸気圧曲線

液体の蒸気圧は温度の上昇とともに指数関数的に大きくなる。蒸気圧が 1 atm になる点がいわゆる通常沸点 **normal boiling point** である*。液体の蒸気圧曲線を表現する経験的な式としてアントワーヌ Antoine の式がよく知られている†:

$$\log[P/P_0] = A - \frac{B}{C+T}$$

圧力の微小な変動による沸点の変化はアントワーヌのパラメータを用いて

$$\frac{dT}{dP} = \log e \frac{(C+T)^2}{BP}$$

で表わされ、通常沸点が 50~150 °C の実験でよく使用される液体では、1 hPa の気圧変化に対しておおむね 0.03 °C 程度の変化が現れる‡。

通常沸点での沸騰のエントロピー変化は液体によってあまり変化しないので (トルートンの通則)、沸点がわかっておれば蒸気圧の変化を概略予想することができる。推算のための線図 (計算図表 **nomograph**) もよく利用され、web 上で対話的に推算を行うページなども公開されている:

<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomograph.html>

★混合液体の相挙動

混合系では純物質とは大きく異なる蒸発・凝縮挙動が現れる。組成が一定の混合系では、圧力一定の下温度を変化させると、一般に沸騰する温度 (沸点 **bubble point**) と凝縮する温度 (露点 **dew point**) が異なる (平衡に存在する蒸気あるいは液体の組成が仕込みのものと異なる)。

2 成分 1 と 2 がすべての組成で混じりあう場合、理想溶液モデルがよく用いられる。理想溶液の蒸気中の各成分の分圧は、純粋な状態の蒸気圧に液相でのモル分率をかけたものに等しい:

$$P = x P_1^\bullet + (1-x) P_2^\bullet$$

ここで x は液相における成分 1 のモル分率で、上付きの \bullet は純粋な状態を示す。理想溶液では平衡にある蒸気中の成分 1 のモル分率 y に対し次の関係が成り立つ

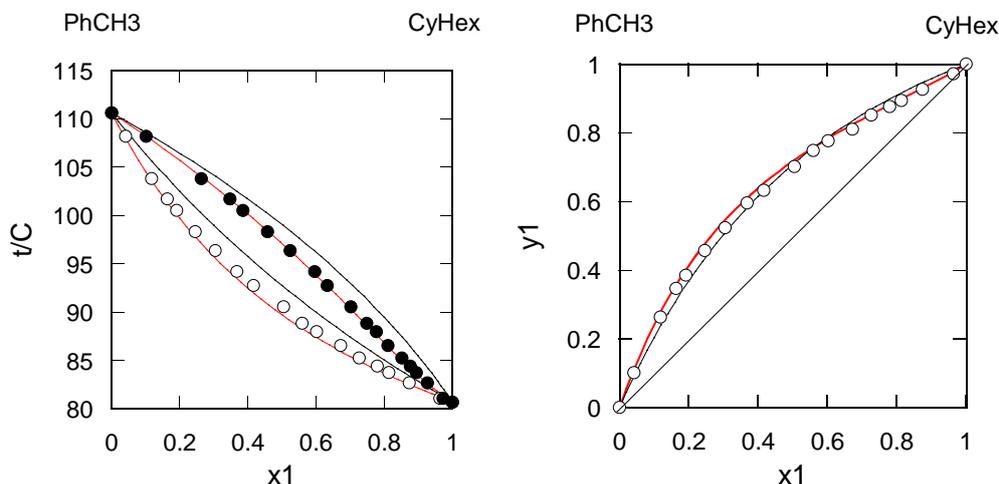
$$y = \frac{P_1^\bullet x}{P_1^\bullet x + P_2^\bullet (1-x)} = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

* 熱力学的標準状態として 25 °C、1 bar が採用された結果、1 bar (= 0.9869 atm) における沸点を標準沸点 **standard boiling point** とし、1 atm における沸点を通常沸点と呼ぶようになった。しかし今も 1 atm における沸点を標準沸点と呼んでいる場合があるので、データブック等を参照するときは注意する。

† アントワーヌの式については、常用対数でなく自然対数を採用している場合、 P_0 として 1 atm あるいは 1 Torr を採用している場合、温度にセルシウス温度を採用している場合等があり、アントワーヌの式のパラメータを使用する場合には、よく注意する。

‡ クラペイロン-クラウジウスの式から、理想気体と見なした蒸気の体積で 1 mol あたりの体積変化を評価すると、蒸発エンタルピー $\Delta_v H$ は $\ln 10 BR [T/(C+T)]^2 \approx \ln 10 BR$ で評価できる。

ここで相対揮発度 P_1^*/P_2^* を α とした。温度によって蒸気圧は大きく変化するが、相対揮発度の変化はあまり大きくないので、しばしば相対揮発度 α を一定とした取り扱いが行われる。相対揮発度 α を一定とした近似では、理想溶液の液相と蒸気相の組成比は温度によらず一定になる。実際に比較的似通った性質を持つ液体混合物について、 α を一定とした理想溶液近似を適用してみると、大まかな挙動は再現できることがわかる。



実際には混合物の蒸気圧挙動はもっと複雑で、沸点に極小（蒸気圧に極大）あるいは極大（蒸気圧に極小）が現われる場合もある。極大・極小においては液相と蒸気の組成が一致し、この条件では蒸留による成分の分離はできない。あるいはこの組成の混合物はあたかも純物質のように振舞う（共沸混合物 *azeotrope*）。沸点に極小が現れる場合を正の共沸、極大が現れる場合を負の共沸と呼ぶ。正の共沸は互いに混合しにくい物質同士の場合に現れ、正の共沸は水と油のように液液分離の起きる系と似通っている。この一方負の共沸は互いに強い相互作用のある場合に相当し、分子間化合物を作る系と似通っている。

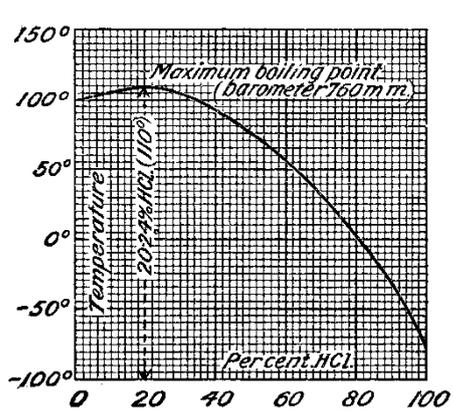
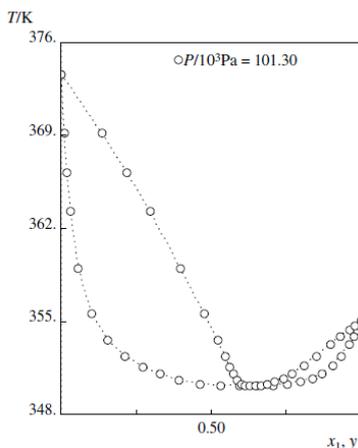


Fig. 105.—Boiling Points of Aqueous Solutions of Hydrogen Chloride.



ここまでは液液分離が起きない場合を考えたが、2成分が混じりあわない場合には、液-液-気 の3相の共存を扱うことになる。完全に2成分がまじりあわない場合には、蒸気中の分圧（蒸気の組成）は液相の組成と関係なく一定になる。水蒸気蒸留はこのことを利用した手法で、植物精油の製造に広く用いられている。

このような多様な2成分系の挙動は、活量係数 γ を用いて表され、Wilson 式などがよく用いられる ($P = \gamma_1 x_1 P_1^* + \gamma_2 x_2 P_2^*$):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right]$$

★回分式の蒸留

一度仕込んだ混合溶液を、閉じた系でそのまま蒸留する手法を回分（バッチ）式と呼び、通常、実験室では回分式によって蒸留が行われる。

この場合蒸留とともに液体-蒸気それぞれの組成は変化していく。もし液相の量 B と液体、蒸気中の分率 x 、 y の間にはレーリー-Rayleigh の式が成立する：

$$d(xB) = y dB$$

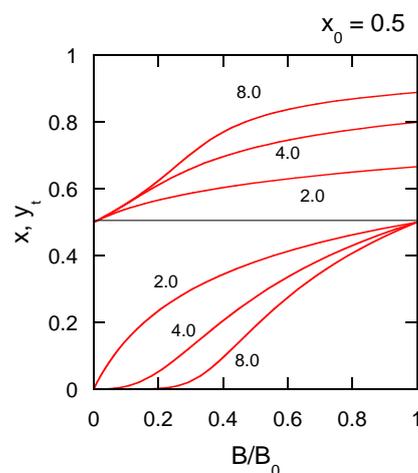
$$\frac{dB}{B} = \frac{dx}{y-x}$$

$$\ln \frac{B}{B_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x}$$

理想溶液近似が成り立ち、相対揮発度 $\alpha = P_1^*/P_2^*$ が一定と見なせるなら

$$\ln \frac{B}{B_0} = \frac{1}{\alpha-1} \ln \frac{x_0}{x} + \frac{\alpha}{\alpha-1} \ln \frac{1-x}{1-x_0}$$

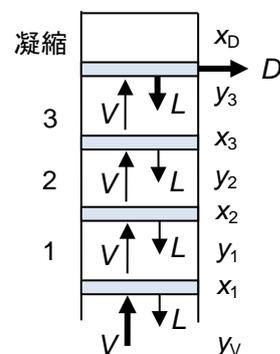
蒸留の進行とともにフラスコ内の溶液の組成と、全留出液の組成を計算した例を図に示す。相対揮発度が 4 程度以上であれば、揮発性の低い成分についてはかなり純度の高いものを得ることができる。



★精留

管（精留塔）の中で凝縮・蒸発を繰り返し行わせることで、分離をよくすることができ、種々の精留塔が利用されている。理論段(theoretical plate)数は実効的に何回、回分式の操作を行ったことになるかをあらわす。精留塔中の蒸留挙動についてはマッキューブ-シーレ McCabe-Thiele のモデルがよく知られている。

溶液の組成によって蒸発熱（凝縮熱）が変わらないとすれば、蒸発・凝縮のプロセスの進行に関わって、外部から加熱したり冷却したりする必要はない。右図のように、単位時間当たりフラスコから蒸気が V だけ 3つの部屋（段）からなる断熱された精留塔に導入され、一番上の凝縮部から留出液が D 取り出されるという状況を考え、定常状態にあるとする。蒸発量 V と留出量 D の差 $L = V - D$ は精留塔に戻される（還流）量に相当する。蒸留操作においては、発生する蒸気量 V と精留塔に戻す量 L が操作可能な量になる。



1~3 の部屋は断熱されているので、それぞれの部屋に直下の部屋から上がってくる蒸気量は V 、直下の部屋に滴り落ちる留液の量は L で同じと見なせる。

ここで蒸気・液相の高揮発性の成分の組成に注目しよう。凝縮部の液組成を x_D とすると、流入する蒸気中の量 $V y_V$ は留出量 $D x_D$ と部屋 1 から滴り落ちてくる量 $L x_1$ の和なので

$$y_V = (D/V)x_D + (L/V)x_1 = [1/(r+1)] x_D + [r/(1+\eta)] x_1$$

ここで $r = L/D$ は還流比と呼ばれる。同様の式が部屋 1 と 2 についても成り立ち

$$y_1 = [1/(r+1)] x_D + [r/(1+\eta)] x_2$$

$$y_2 = [1/(r+1)] x_D + [r/(1+\eta)] x_3$$

部屋 3 については、蒸気の組成がそのまま凝縮部の組成：

$$y_3 = x_D$$

ここで x - y の関係に注目すると、 (x_1, y_V) 、 (x_2, y_1) 、 (x_3, y_2) に注意すると、この 3 点が勾配 $r/(1+\eta)$ の直線上にあることがわかる。これは段の数を増やしても同様で、この直線を操作線と呼ぶ。

それぞれの部屋で気液の平衡が成り立っておれば、蒸気組成(y_i)に対する液相組成(x_i)は決まるので、これら連立方程式を解くことで、還流比 r に対する留出組成 x_D (あるいはその逆)が決まる。まったく還流がなければ ($r=0$)、導入した蒸気組成のまま留出してくる ($x_D = y_V$)。逆に思い切り還流比を大きくすると、 $r \rightarrow \infty$ (全還流条件) では、 $y_V = x_1$ 、 $y_1 = x_2$ 、 $y_2 = x_3$ 、 $y_3 = x_D$ より、蒸気の凝縮・蒸発を 4 回繰り返したのと同じことに相当し (操作線が x - y 線図の対角線と一致)、これ以上には高揮発性の成分の濃度は上がらない。

また例えば直上の部屋以外に、2 つ上の部屋からも液が漏れ出てきたとすると (蒸気量が少なかったり、還流する液量が多いとこうした現象が起きる)、 $y_V = [1/(r+1)] x_D + [r/(1+\eta)] x_1$ から、 r が同じなら、第 2 項が大きくなると、留出液の組成 x_D が小さくなる。つまり精製度が悪くなってしまふ (工業的には **weeping** と呼ばれる現象。上部の段液が滴り落ちてくるのが、むせび泣くように聞こえるらしい)。

問題

学生番号 _____

氏名 _____

☆成分 1 と 2 からなる 2 成分系について理想溶液近似のもとで、相対揮発度 $\alpha = P_1^*/P_2^*$ が一定であるとすると、蒸気相における成分 1 のモル分率 y と液相におけるモル分率 x の間には

次の関係が成立する：
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = f(x)$$

蒸気相における成分 1 の質量分率を v 、液相における質量分率を w とする。 v と y 、 w と x の間の関係を $v = g(y)$ 、 $w = g(x)$ という形で関数 g を用いて表現したとする。

(1) 関数 $g(y)$ を、成分 1 と 2 のモル質量 M_1 、 M_2 の比 $\beta = M_1/M_2$ を用いて表せ。

(2) $f(g(x)) = g(f(x))$ が成り立つことを示せ。

(3) $v = f(w)$ が成り立つことを示せ。