

液液向流多段抽出の操作及び設計計算プログラミング

宇 野 克 志*

The Program for Operational and Design Calculation of Liquid-Liquid Countercurrent Multi-Plate Extraction

Katsushi UNO

要 旨

液液平衡式を使用して、向流多段抽出の操作及び設計計算の手法とプログラムを開発した。
計算結果をX-Yプロッターに図形出力し、非常に精度よく計算できることを明らかにした。

Abstract

The procedure and its program are developed for operational and design calculation of counter-current multi-plate extraction by use of liquid-liquid equilibrium equation. From output by X-Y plotter, it is shown that the program are available for these calculation.

1. ま え が き

向流多段抽出の段数計算は、現在、直角三角図上での作図法によって行われているが、非常に手間のかかるわりには正確な数値が求まらない。その原因の第1は、基本となる溶解度曲線の図示自体が煩雑であり、第2に、段数の多い場合は、特に狭いところに平行に近い線が並んで見えにくい上、作図の際の僅かな角度の違いが段数に影響してくる、などである。このため、最終的に得られる数値の信頼性は低くなる。従って、これらの難点を回避するには、実測データに忠実で滑らかな溶解度曲線を得ること、更に、この曲線を使用し、従来の作図法を数值的に計算できるようにすることが要求される。

この必要性から、前報¹⁾では、これらの操作及び設計計算に、すでに報告されている平衡関係式が利用できるか否かを検討し、対象とした平沼²⁾の提出した平沼-Wilson式とMarinaら³⁾がNRTL式を改良したLEMF式の2式とも、対応線データに対する再現性が高く、この種の計算に充分活用できることを確かめた。

そこで、本報では、平沼-Wilson式による対応線の計算値から得られる溶解度曲線と分配曲線をもとに、従来より行われて来た作図法による段数計算を数值的に計算するための検討を行った。その結果、非常に正確な計算ができるアルゴリズムを開発し、更に、従来の方法では殆んど不可能であった実段数を求める試行方法についても、満足できる成果を得た。例題による計算結果は数表と従来の作図法の形式でX-Yプロッターに図形出力した。

2. 計算方法とプログラム

説明のためのFIG. 1にはプログラムと同じ記号を使用し、また、図は直角三角形を使用したので、組成のうち、成分2=Bを外して、直角座標(成分1=AをY軸、成分3=CをX軸)と考えればよい。組成は全て重量分率である。

2-1 記号

SUB. UMPEXTの引数

SR=抽料量 (kg/hr)

SE=抽剂量 (kg/hr)

LP=ルーチン内のWRITE文を制御する変数

* 助教授 工業化学科

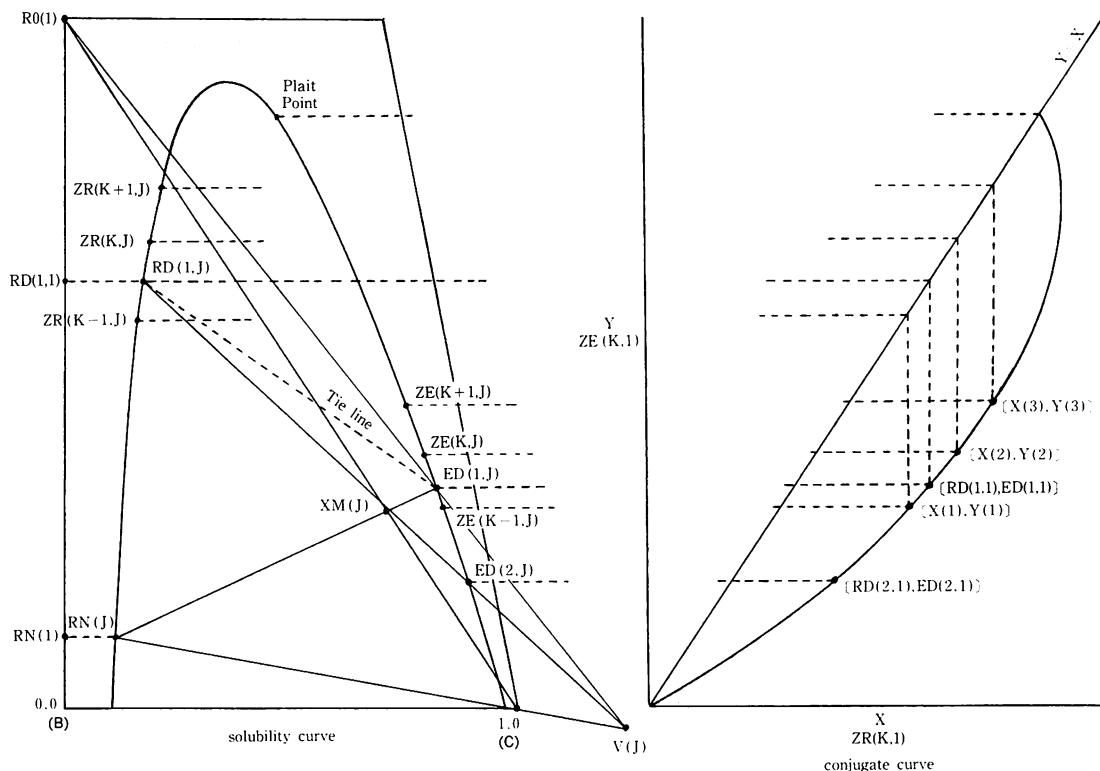


FIG. 1

LOG=ルーチン内の計算が正常に行われたか否かを判定する定数。1は正常，-1は計算不能としてMAINに戻る。

COMMON:

NK=成分数，本報では3

NDATA=文献データの対応線の数

MDATA=計算による対応線の数

ZR(K, J), ZE(K, J)=計算によるMDATAの対応線の組成をストックする2元配列。ZRは抽残相，ZEは抽出相を示し，Kは配列番号，Jは成分名で，J=1=Aは抽質，J=2=Bは溶媒，J=3=Cは抽剤とする。

R0=抽料の組成

RN=最終段の抽残相の組成

XM=抽点の組成

RD, ED=求めた各段の組成をストックする2元配列。RDは抽残相，EDは抽出相

V=操作点の組成

DIMENSION:

RI, EI=各段の液流量(kg/hr)をストックする配列。RIは抽残量，EIは抽出量

RE=各段の流量比をストックする配列

SL=各段の抽剤の選択度をストックする配列

X 1, X 2, Y 1, Y 2=各段の組成を求める時に，一時的に使用するDummy配列

Q=2次曲線の係数を入れる配列

その他の記号

JSU=2次曲線の項数とこれを求めるための組成点の数。このプログラムでは3である。

NDAN=計算された実段数(整数)

RDAN=理論段数(実数)，端数段(HDAN)を含む

NTRY=実段数を求めるために試行した回数

RN1=実段数を求めるための試行において，端数より補正された最終段の抽残相の抽質Aの組成

SUB, UNSEEKの引数

NS=求める段の組成に一番近いと思われる組成が入っているZR又はZEの配列番号

LOOP=1は抽残相の抽質Aの組成だけがわかっており，ZRのNSの前後を含めた3点の組成の2次曲線から他の組成を求めRDとする。

LOOP=2は或る2点を通る直線の式がわかつ

ているとき、ZEのNSの前後を含めた3点の組成の2次曲線との交点からEDを求める。

UMLS 12= 2次曲線の係数を求めるルーチン名

2-2 平衡式による対応線データの算出

溶解度曲線及び分配曲線のための対応線データは、先に報告した方法¹⁾により、予め、平沼-Wilson式²⁾から求めて、重量分率に変換し、ZRとZEにストックする。データ数は曲線の頂点の高さにもよるが、30~50(滑らかな曲線を得るために必要な数でよい)程度で、抽質Aの大きい順に並べる。

2-3 段数計算の手順

計算の手順は一般に、次のようであり、プログラムの位置は左側のISN (internal statement number) で示すことにする。

- (1) SR, R0, SEよりXMを求める。ISN 9~13
- (2) RNを求めるISN 20
- (3) RNとXMを結ぶ直線とZE曲線との交点, ED (1, J)を求める。ISN 21~24
- (4) R0とED (1, J) RNと頂点Cを結ぶ2本の直線の交点を操作点Vとする。ISN 25~31
- (5) ISN 36はZR, ZEの配列番号に対して、各段の組成はAの小さい方向に求めるので、配列の番号を一時的に反転させるためである。次回の段の組成は前回の組成より低いので、それ以下の配列番号を探すように工夫したものである。
- (6) 分配曲線のNSの前後を含めた3点の2次曲線から、ED (1, J)に対応する抽残相の抽質Aの組成RD (1, 1)を求める。ISN 35~39
- (7) RD (1, 1)の溶解度曲線上の組成を求めて、RD (1, J)とする。ISN 40
- (8) ここで、操作線と対応線の勾配が逆転していないかを調べる。逆転していれば計算不能として、MAINへ戻る。LOG = -1 ISN 41~42
- (9) VとRD (1, J)を結ぶ直線と、ZEのNSの前後を含めた3点の2次曲線の交点からED (2, J)を求める。ISN 43~45
- (10) 手順(5)~(9)までの計算を繰り返し、RD (N, 1)がRN (1)以下になったら、D $\bar{O}$ 550のループを抜け出し、端数段を計算して、1回目の試行を終了する。ISN 48~52

従来の作図法は、この時点の数値をもって終了していた。これより先、実段数(整数段)を求めるための試行に入る。

- (11) 以後の試行では、1回目に求めた理論段数を切り上げた実段数になるように、成分Aを補正し、RN (1)とRD (N, 1)の差が誤差の判定値(1.0E-6)内におさまるまで、手順(2)へ戻し、計算を繰り返す。ISN 54~56
- (12) RE, RI, EI, SLを計算する。ISN 61~69
- (13) 計算された数値をX-Yプロッターに図形出力して、全ての処理を終了する。

3. 例 題

例題はプロッターによる図形出力で、操作点Vが左右に取れるように、すなわち、分配曲線が対角線の上下になるような3成分系を2系選定した。

それぞれの系について、理論段数、実段数とその試行回数、各段の液流量、流量比、及び選択比を計算した。

(1)

30 wt. %の酢酸水溶液 100 kg/hr をニトロメタン 200 kg/hr で抽出し、最終段の酢酸濃度を2 wt. %以下にする。

(2)

10 wt. %のプロピオン酸水溶液 50 kg/hr をフルフラール 20 kg/hr で抽出し、最終段のプロピオン酸濃度を2 wt. %以下にする。

4. 計 算 結 果

例題(1)及び(2)の計算値は、X-Yプロッターによる図形出力も含めて、それぞれ、TAB. 1及び2に示した。

表には、文献の対応線データを使用して、前報の方法により決定した平沼-Wilson式の定数、段数計算の1回目及び試行終了の時点の各段の組成、更に、液の収支を示した。図中の○印は文献データで、これを結ぶ点線は対応線である。

5. ま と め

先に報告した3成分系液液平衡の溶解度曲線の算出法¹⁾を使用して、従来、三角図上での作図法により求めていた向流多段抽出の段数を、計算で求めるためのアルゴリズムとそのプログラムを開発

```

1      SUBROUTINE UMPEXT (SR,SE,LP,LOG)
2      COMMON /BLN/NK,NDATA,MDATA
3      COMMON /BLZ/ZR(75,3),ZE(75,3)
4      COMMON /BLTURN/RO(3),RN(3),XM(3),RD(25,3),ED(25,3),V(3)
5      COMMON /BLKL/RDAN,NDAN,A1,B1
6      DIMENSION X1(3),X2(3),Y1(3),Y2(3),Q(3)
7      DIMENSION RI(25),EI(25),RE(25),SL(25)
8      LOG=-1
9      RO(3)=0.
10     RO(2)=1.-(RO(1)+RO(3))
11     XM(1)=SR*RO(1)/(SR+SE)
12     XM(2)=SR*(1.-RO(1))/(SR+SE)
13     XM(3)=SE/(SR+SE)
14     JSU=3
15     DRN1=0.
16     RN1=RN(1)
17     NTRY=0
18     300 NTRY=NTRY+1
19     RN(1)=RN1
20     CALL UNSEEK (JSU,1,RN,1)
21     A1=(RN(1)-XM(1))/(RN(3)-XM(3))
22     B1=XM(1)-A1*XM(3)
23     NS=1
24     CALL UNSEEK (JSU,NS,Y1,2)
25     A1=(Y1(1)-RO(1))/Y1(3)
26     B1=RO(1)
27     A2=RN(1)/(RN(3)-1.)
28     B2=-A2
29     V(3)=(B2-B1)/(A1-A2)
30     V(1)=A1*V(3)+B1
31     V(2)=1.-(V(1)+V(3))
32     DO 550 N=1,25
33     DO 500 J=1,NK
34     500 ED(N,J)=Y1(J)
35     DO 510 J=1,JSU
36     II=MDATA-NS-J+2
37     Y2(J)=ZR(II,1)
38     510 X2(J)=ZE(II,1)
39     CALL UMLS12 (JSU,JSU,X2,Y2,Y1(1),X1(1),Q)
40     CALL UNSEEK (JSU,NS,X1,1)
41     A2=(Y1(1)-X1(1))/(Y1(3)-X1(3))
42     IF (A2.LT.A1) RETURN
43     A1=(X1(1)-V(1))/(X1(3)-V(3))
44     B1=V(1)-A1*V(3)
45     CALL UNSEEK (JSU,NS,Y1,2)
46     DO 520 J=1,NK
47     520 RD(N,J)=X1(J)
48     IF (X1(1).LE.RN(1)) GO TO 570
49     CONTINUE
50     570 IF (NTRY.EQ.1) NDAN=N
51     HDAN=(RD(N-1,1)-RN(1))/(RD(N-1,1)-RD(N,1))
52     RDAN=FLOAT(N-1)+HDAN
53     IF (NTRY.GT.99) GO TO 580
54     IF (ABS(RN(1)-RD(NDAN,1)).LE.1.0E-6) GO TO 580
55     DRN1=(RN(1)-RD(N,1))/FLOAT(NDAN)
56     RN1=RN(1)-DRN1
57     IF (NTRY.EQ.1) GO TO 580
58     GO TO 300
59     580 NDP1=NDAN+1
60     IF (NTRY.EQ.1) GO TO 300
61     ED(NDP1,1)=0.
62     RE(1)=(ED(1,1)-V(1))/(RO(1)-V(1))
63     EI(1)=SR/RE(1)
64     FV=SR-EI(1)

```

```

65      DO 700 K=2,NDP1
66      RE(K)=(ED(K,1)-V(1))/(RD(K-1,1)-V(1))
67      RI(K-1)=FV*RE(K)/(RE(K)-1.)
68      EI(K)=RI(K-1)-FV
69      700 SL(K-1)=ED(K-1,1)*RD(K-1,2)/(ED(K-1,2)*RD(K-1,1))
70      LOG=1
71      RETURN
72      END

1      SUBROUTINE UNSEEK (JSU,NS,XP,LOOP)
2      COMMON /BLN/NK,NDATA,MDATA
3      COMMON /BLZ/ZR(75,3),ZE(75,3)
4      COMMON /BLKL/RDAN,NDAN,A1,B1
5      DIMENSION XP(3),X(3),Y(3),Q(3)
6      GO TO (100,500),LOOP
7      100 DO 200 K=1,MDATA
8      IF (ZR(K,1).LT.XP(1)) GO TO 200
9      GO TO 300
10     200 CONTINUE
11     300 I=K-1
12     IF (K.EQ.1) I=1
13     IF (K.EQ.MDATA) I=I-1
14     DO 400 K=1,JSU
15     L=I+K-1
16     X(K)=ZR(L,1)
17     400 Y(K)=ZR(L,3)
18     CALL UMLS12 (JSU,JSU,X,Y,XP(1),XP(3),Q)
19     XP(2)=1.-(XP(1)+XP(3))
20     RETURN
21     500 CONTINUE
22     DO 550 J=NS,MDATA
23     JJ=MDATA-J+1
24     IF (JJ.LT.2) JJ=2
25     LL=JJ-1
26     Y(1)=ZE(JJ,1)
27     Y(2)=ZE(LL,1)
28     X(1)=ZE(JJ,3)
29     X(2)=ZE(LL,3)
30     A2=(Y(1)-Y(2))/(X(1)-X(2))
31     B2=Y(1)-A2*X(1)
32     XP(3)=(B2-B1)/(A1-A2)
33     XP(1)=A2*XP(3)+B2
34     XP(2)=1.-(XP(1)+XP(3))
35     IF (XP(1).LT.Y(2)) GO TO 550
36     IF (XP(1).GE.Y(2).AND.XP(1).LE.Y(1)) GO TO 530
37     GO TO 550
38     530 IF (XP(3).LT.X(1))GO TO 550
39     IF (XP(3).GE.X(1).AND.XP(3).LE.X(2)) GO TO 600
40     550 CONTINUE
41     600 NS=JJ
42     IF (JSU.EQ.2) GO TO 800
43     IF (NS.LT.JSU) NS=JSU
44     DO 650 J=1,JSU
45     II=NS-J+1
46     X(J)=ZE(II,3)
47     650 Y(J)=ZE(II,1)
48     CALL UMLS12 (JSU,JSU,X,Y,DUMMY,DUMMY,Q)
49     DX=SQRT((Q(2)-A1)**2-4.*Q(3)*(Q(1)-B1))
50     XP(3)=((A1-Q(2))-DX)/(2.*Q(3))
51     IF (XP(3).GE.X(1).AND.XP(3).LE.X(3)) GO TO 700
52     XP(3)=((A1-Q(2))+DX)/(2.*Q(3))
53     700 XP(1)=A1*XP(3)+B1
54     XP(2)=1.-(XP(1)+XP(3))
55     800 NS=MDATA-NS+1
56     RETURN
57     END

```

TAB.1 *** ESTIMATION OF TERNARY LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM *** NO.= 1
ACETIC-ACID(A) - WATER(B) - NITRO-METHANE(C)
A.E.SKRZEC,N.F.MURPHY,IND.ENG.CHEM.,46:2245(1954)

(TIE LINE = 6 TEMPERATURE = 26,7 DEG,C WEIGHT FRACTION)					
$\alpha(K,I)$			$\Lambda(K,I)$		
I,K= 1	2	3	I,K= 1	2	3
1 1.00000	1.00000	1.00000	1 1.000000	0.618504	1.539433
2 1.00000	1.00000	1.25000	2 1.691530	1.000000	0.049502
3 1.00000	1.00000	1.00000	3 0.158865	0.036873	1.000000

NTRY= 1			A B C		
SR=100.0	SE=200.0		RO= 0.300000	0.700000	0.0
			XM= 0.100000	0.233333	0.666667
			RN= 0.020000	0.867017	0.112983
			V= -0.007369	-0.319453	1.326822

RO= A B C			ED= A B C		
1 0.211026	0.589599	0.199375	0.117501	0.094705	0.787794
2 0.173047	0.655878	0.171076	0.086591	0.071647	0.841762
3 0.134758	0.714429	0.150813	0.061898	0.055004	0.883098
4 0.099050	0.764567	0.136382	0.042444	0.042904	0.914652
5 0.067375	0.806765	0.125859	0.027301	0.033702	0.938997
6 0.040367	0.841465	0.119168	0.015651	0.027397	0.956953
7 0.017866	0.869668	0.112466	0.006691	0.022481	0.970828

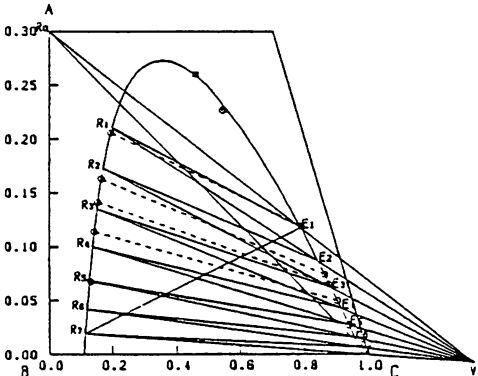
NDAN = 7 RDAN = 6.90516

NTRY= 15

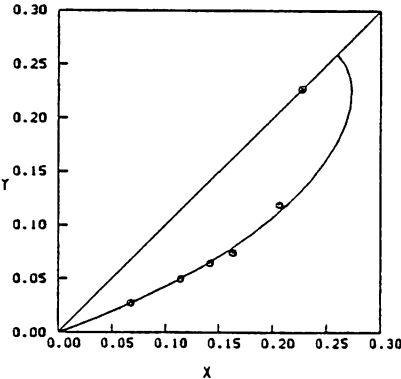
HI= A B C			ED= A B C		
1 0.211157	0.589337	0.199506	0.117612	0.094793	0.787595
2 0.173340	0.655403	0.171257	0.086805	0.071798	0.841397
3 0.135263	0.713665	0.151072	0.062195	0.055195	0.882610
4 0.099400	0.763544	0.135656	0.042823	0.043135	0.914042
5 0.068365	0.805476	0.125159	0.027748	0.033917	0.938335
6 0.041605	0.839896	0.113499	0.016163	0.027683	0.956154
7 0.019339	0.867839	0.112422	0.007259	0.022771	0.969970

NDAN = 7 RDAN = 7.00002

PLATE NO.=R0	R(I)	X(I)	E(I)	Y(I)	R(I-1)/E(I)	BETA
1	100.000	0.30000	---	---	---	---
2	110.442	0.21115	246.237	0.11761	0.40611	3.46283
3	91.185	0.17334	256.678	0.08680	0.43027	4.57132
4	78.992	0.13525	237.422	0.06219	0.38406	5.94521
5	70.746	0.09980	225.228	0.04282	0.35072	7.59548
6	65.193	0.06835	216.983	0.02775	0.32604	9.63898
7	61.176	0.04160	211.430	0.01616	0.30834	11.78619
8	53.761	0.01934	207.413	0.00726	0.29495	14.30524
E0	---	---	200.000	0.0	0.26881	---



ACETIC-ACID(A) - WATER(B) - NITRO-METHANE(C)
A.E.SKRZEC,N.F.MURPHY,IND.ENG.CHEM.,46:2245(1954)



TAB.2 *** ESTIMATION OF TERNARY LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM ***

NO. = 17

PROPIONIC-ACID(A) - WATER(B) - FURFURAL(C)
 RUSEIJIYUSU, VOL. 1, TAB. 6-15 (B), HARUZEN (1963)

(TIE LINE = 6 TEMPERATURE = 25.0 DEG.C WEIGHT FRACTION)

$\alpha(K, I)$			$\Lambda(K, I)$		
I, K = 1	2	3	I, K = 1	2	3
1 1.00000	1.00000	1.00000	1 1.000000	0.126520	2.494789
2 1.00000	1.00000	1.20000	2 0.831630	1.000000	0.206516
3 1.00000	1.05000	1.00000	3 0.040450	0.009853	1.000000

NTRY = 1

SR = 50.0

SE = 20.0

	A	B	C
Rn =	0.100000	0.900000	0.0
XM =	0.071429	0.642857	0.285714
RN =	0.020000	0.898908	0.081092
V =	0.035830	1.610413	-0.646744

	RD = A	B	C	ED = A	B	C
1	0.097775	0.764705	0.137517	0.165559	0.174205	0.660236
2	0.079812	0.799581	0.120607	0.143122	0.145598	0.711279
3	0.061729	0.831902	0.105370	0.116636	0.120711	0.762654
4	0.043403	0.862491	0.094106	0.086112	0.098942	0.814946
5	0.024709	0.891775	0.083516	0.051328	0.079747	0.868924
6	0.005467	0.920309	0.074224	0.011878	0.062683	0.925439

NDAN = 6

RDAN = 5.2447

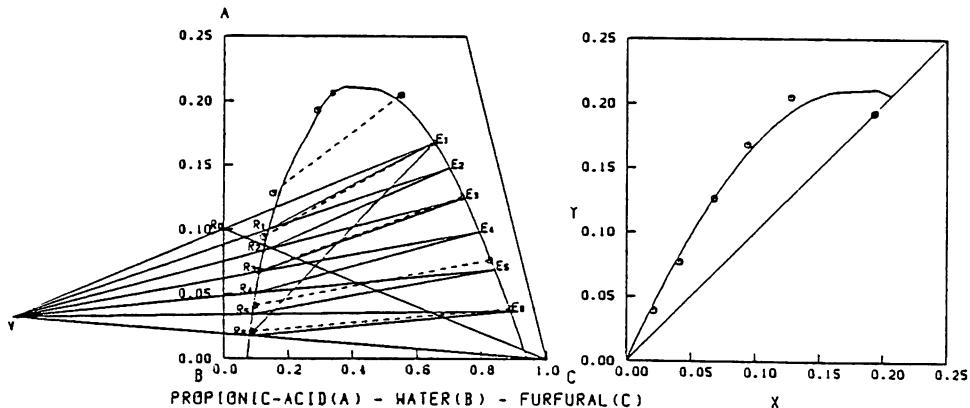
NTRY = 6

	HI = A	B	C	ED = A	B	C
1	0.099415	0.760350	0.139735	0.167962	0.177936	0.654102
2	0.083408	0.792790	0.123802	0.147955	0.151208	0.700837
3	0.067021	0.822653	0.110326	0.124768	0.127349	0.747885
4	0.050626	0.850646	0.099729	0.098576	0.107109	0.794314
5	0.034148	0.877157	0.089695	0.069348	0.089058	0.841594
6	0.017487	0.902652	0.077851	0.036956	0.073077	0.889967

NDAN = 6

RDAN = 6.0000

PLATE NO. = NO	R(I)	X(I)	E(I)	Y(I)	R(I-1)/E(I)	BETA
1	50.000	0.10000	---	---	---	---
2	60.362	0.09992	25.093	0.16796	1.99255	7.18339
3	56.148	0.09341	35.455	0.14796	1.70247	9.30052
4	52.921	0.06702	31.241	0.12477	1.79722	12.02581
5	50.312	0.05063	28.015	0.09858	1.88906	15.46413
6	48.148	0.03415	25.405	0.06935	1.98036	20.00200
7	44.906	0.01747	23.242	0.03696	2.07164	26.10454
EO	---	---	20.000	0.0	2.24538	---



した。また、このプログラムは、従来の作図法では殆んど不可能であった実段数も求められ、更に、その間の組成及び物質収支も精度よく計算できる。

これらのアルゴリズムとそのプログラムによる計算が正しいことは、計算された数値をX-Yプロッターに図形出力することによって確かめられた。

終りに、本報をまとめるにあたり貴重な助言を戴いた本校工業化学科平沼充安教授に感謝の意を表します。

〔付記〕

本報の計算には、北海道大学大型計算機センターの HITAC M-280 H を利用しました。

参 考 文 献

- 1) 宇野克志, 苫小牧高専紀要, 第20号
- 2) Hiranuma, M., I. E. C. Fundam. 22, 364 (1983)
- 3) Marina, J. M. and D. P. Tassios, I. E. C. Proc. Des. Dev. 12, 67 (1973)

(昭和59年12月3日受理)