(66)

"Cut off" 効果等が現われ、洩りは生きているの感じを深くする。

これ等の実験は実際の部品検査に於て見出した洩りについて行ったものであるので、洩り自体との関係を明らかにすることが出来ない。この現象を通して洩り探しの本質である導管の気体の流れについて注意を喚起したいと思ひ、こゝに記述した。

29. 8, 16

拡散ポンプ油を試験し乍ら蒸溜する方法

電気試験所 石井 博
伊藤 昭夫

A new method to distillate diffusion pump oil continuously in high vacuum.

Hiroshi ISHII, Akio ITO.

A continuous distillation of diffusion pump oil was carried out in high vacuum with a glass apparatus which is characterized by watching the final pressure continuously in course of the operation.

The distillation rate of Di-2-ethyl-hexyl phthalate was 30 cc/hour at the final pressure 4×10^{-6} mmHg.

3.1. 緒言

拡散ポンプ油の性能に就ては今迄、二、三¹⁾²⁾の報告を行つて来たが、良い油を得るのに一番重要な段階は、最終精溜段階であつて今日拡散ポンプ油の性能の良否は一に此处に懸つて来ている。

今回は、裏に日本特許³⁾となつた「油の高真空連続蒸溜法」に依

- C----- ユツツ
- T----- トラツプ
- L----- 集管
- F----- 流下皮膜式蒸溜器
- D----- 銅製受皿
- O----- 加熱内管 (油浴)
- K----- 凝縮外管
- W----- 銅線
- P----- 蒸溜器
- N----- ノズル
- Z----- 下部凝縮管 (ダイヤル)
- R----- 上部
- S----- 鉄球ストッパー
- I----- 電離真空計
- G----- ガラスター

って市販可塑剤の D.E.H.P (Di-2-Ethyl-Hexyl Phthalate) の連続蒸溜試験を行い、優良な拡散ポンプ油を能率よく得ることが出来たので、現在尚 D.O.S (Di-2-Ethyl-Hexyl-Sebacate) に就て実験続行中であるが、こゝに中間報告する。

§2 精油の原理

オノ図は今回用いた装置の平面及び両立面図であつて、全部 S.B. 硝子製である。オノ図は本方法に於いて精油作用を営ましめる基本

第 2 図

単位装置となる蒸溜器でヒックマン型ポンプのオノ段と同じ型をして居る。

此の蒸溜器の特徴は、ボイラーから蒸発した蒸気がノズル N からシリンダー Z 部に噴出して、此の Z 部で三つの作用を行うことにあつる。即ち、

- 1) 蒸気が壁面に於て分縮し、揮発し易い低沸点成分は上方の R

部に入り、亦凝縮して壁に沿って流下する油膜は下方より噴出する蒸気に触れて熱交換を行い、軽成分は再び蒸発して上方へ運び去られ結局2部に於ては、分縮と再蒸溜が繰返し併せ行われ、分溜効果が向上し凝縮溜分には低沸点分が少くなることである。

2) 上述の作用に依り、低沸点成分は可及的に上方に送られ、R部で凝縮した液は導管 L_{up} に依つて前段の蒸溜器に、亦2部を凝縮した液はノズルNより下に流下し凝集溜より L_{un} を経て、再び同一のボイラー、若くは別のボイラーへと自由に送り込むことが出来る。殊に上部凝縮溜分をオノ図 F_2 (流下皮膜式蒸溜器で後に説明する) の如き或程度の高さの必要なものに迄供給することが出来るのは大きな作用である。尚精溜作用の強化を図るために、2部を普通の拡散ポンプのディフューザーより長くし、且上部を保温して低沸点成分を成る可く上部Rに送り込める様にした。

本法に於ける精溜作用は非常にダイナミツクなもので、気液平衡の概念からは相当にずれているとも考えられ、其の解析は今の所不可能と思われるが、高真空で蒸気圧の非常に低い油の精溜法としては斯の様なシステムが相当に効果が上るものと確信している。また精溜効果を測定していないが、所謂分子蒸溜よりは相当により結果が得られるものと考ええる。

3) 最後の重要な作用はノズルNより噴出した蒸気の行うポンプ作用で、此のためにはR部の真空度は $10^{-2} mmHg$ 程度は必要である。これがポンプとして作用するから、N部の周囲はR部より非凝縮性ガス分圧がずつと下り、所謂ポンプの到達真空度を示し、斯の様な蒸溜器ユニットが直列につく時は後段の補助真空はずつとよくなり、蒸溜器部分全体が多段式拡散ポンプを形成し、最終段のポンプは補助真空側から完全に隔絶され、其の到達真空度は油の蒸気圧及熱分解に依る発生ガスの分圧のみを示すようになり、此の到達真空度 P_0 に依つて一義的に精溜程度の適否を決定することが出来る。オノ図の蒸溜装置は以上の作用を綜合したもので、原則として軽溜分は前段即ち補助真空側に送り戻され高沸点溜分は大体が下の油

導管を通過して後段に移り、此処に連続的に低沸点成分を除去して精溜分を得る仕組になっている。

5.3. 装置及び操作

原理は大体前節に述べた如くであるが、装置について更に記述する。

3.1) 補助ポンプ系

50 ℓ/min の排気速度を持つセンコポンプと Di-*n*-butylphthalate を作動油に用いた3吋のブースターポンプを連結して補助ポンプ系とし、 10^{-4} mm Hg を得るようにした。ブースターの次にドライアイス用のトラップ (T) を設け、原料油に含まれる未反応のオクテルアルコール、フタル酸等を捕えてこれらに対する排気速度を大きくすると共にブースターの保護をも兼ね行わせた。操作中もガイスラー管は全く放電せず排気速度は充分であった。

3.2) ガス抜槽

オ3国は大気中より蒸溜器へ原料油を連続的に供給するもので、メスレリンダーMに入れた油はコック (C) に依り流入速度を調節されてタンク中に入り、此処でヒーター (H) に依り約 70°C に加熱されると共に、(A) よりロータリーポンプで脱ガスされる。僅かに蒸発した揮発性成分は (A) の壁に凝縮して枝管 B に溜る。

脱ガスされると共に予熱された原油はコック (C₂) より流下皮膜式蒸溜器 F₁ へ流れ込む。コックにはシリコングリースを用いた。

3.3) 流下皮膜式蒸溜器

オ1国 F₁, F₂ は同型の流下皮膜式蒸溜器で直径 25 mm の加熱内管 (O) と、直径 40 mm の凝縮用外管 (K) より成り、内管は其の中に油を充て、ニクロム線を投入してオイルバスとし、亦其の蒸発面には径 1.6 mm の銅線を 6~7 mm のピッチで巻き最下端は国の様に L₂, L₃ の油導管に油が滴下する杯にした。導管より F₁ に供給される液は上部の銅製受皿 (D) に流入し、これを溢流して銅線螺旋を伝って蒸液膜をなして蒸発面を流下し、此の間にアルコール等の

(70)

オ 3 図

- C ---- コック
M ---- xスシリンダー
H ---- ヒーター
A ---- 凝縮用円筒
B ---- 枝管

低沸点分を蒸発分離する。2個の蒸留器の中 F_1 にはガス抜槽から来る原油が入り、 E_1 から滴下して P_1 に入り、亦 F_2 にはオノ段蒸留器 P_1 の R_1 凝縮溜分が入り、全装置より濃縮された低沸点分を蒸発分離した後再び P_1 に戻る。 F_1 、 F_2 で蒸発凝縮した低沸点溜分は L_4 を通って溜に導かれる。

オイルバスの温度は $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 位とした。

3.4) 拡散ポンプ型蒸溜器

$P_1 \sim P_4$ は前節に述べた原理でつく蒸溜器で、加熱は外部からニクロム線ヒーターに依って行う。先に述べた様に精溜効果を大にするため Z_1, Z_2, Z_3 の凝縮円筒壁の上部をアスベストで保温して低沸点溜分の前段或は前々段蒸溜器に還流する量を多くし、ポンプ作用を幾分犠牲にした。 P_4 では到達真空度がよく出なければ困るので Z_4 の保温を行わずに、亦此のボイラーの温度を挿入温度計で読める様にして蒸溜条件の変動を観測出来る様にした。 P_4 への油の補給は他のボイラーの場合と異り P_3 の下向溜分が入る様にして、此処に不揮発性成分が溜るのを避ける様にした。 P_4 に於ける下向溜分は即ち精溜分であつて、これを受器に導くには、オノ因の縦側面図に於て、下降溜分が L_{14}, L_{15} を通つて P_4 に還るうち、精溜状態が目的に達した時に、鉄球ストッパー (S_1) を磁石で L_{15} の頸部に移してこれを塞ぎ、 L_{14} の管部を充した後にコック (C_6) を適当に開いて採溜速度を定め余分は L_{16} を通つて P_4 に還る様にした。即ちオノ4蒸溜器は分縮分抽溜 (*partial condence, partial take off type*) 型で斯るシステムは通常行われていない。

P_5 は不揮発性成分の濃縮用ボイラーで、此処に P_3, P_4 から高沸点に富んだ油を導き、揮発分を L_{12} を通して、主に P_3 に還し、着色成分とか、分離し易い大分子量成分を最終的に集める。 P_5 に至る導管 L_{11}, L_{13} の途中に鉄球ストッパー (S_2) を入れてあるが、これは P_3, P_4 よりの流入速度比を調節するためのもので P_3, P_4 に、特に P_4 に対して、着色残溜成分が逆流して $P_3 \rightarrow P_5 \rightarrow P_4$ の流れ出来ないように適当に絞ることが必要である。

P_5 に溜つた着色溜分は適時コック (C_7) より下の残溜分受器に落す。此処では連続的に流す必要は全く無く数十時間溜めて置いても好い様である。

3.5) 真空度測定

オノ4蒸溜器の到達真空度は電離真空計 (I) で測定した。使用した

(72)

管球は純タングステンフィラメントの *Fogel* 型のものを用いた。長時間点灯し続けて置く時にはフィラメントが揮発して細くなることは避け難い。連続蒸溜時は電子電流を $5mA$ に固定して点灯し続けることにし、5〜6時間毎に真空計迄の導管及び管球をガス炎で焙って分解ガス等の器壁に吸着されたものを追い出す様にした。大体7〜8時間で低蒸気圧油の蒸気がゲージまで来る様になって真空度が少し悪くなるらしく、焙ると亦元の真空度に回復する。此の辺の機構は非常に難しい問題を含むもので、吾々の云う到達真空度とは焙ったあと数時間のものを云い實際上此の値が真空技術的に意味があるものと思う。

斯くして真空度を例えば $4 \times 10^{-6} mmHg$ 以下に抑えて、オ4蒸溜器からの抽溜速度を選び、これに見合う様に原料の連続補給と低沸点溜分の抽溜速度を加減して完全な連続蒸溜操作が行える訳である。此の蒸溜法の最大の利点は連続蒸溜で且連続的に品質を管理していることであり、連続操作の途中に於て何等かの原因により品度が低下した場合は直ちに採溜を中止して環流のみを行わせ、再び品度の回復するを俟つて直ちに採溜を再開することが出来ることで、電離真空計をモニターとして自動制御も不可能ではない訳である。

3.6) 溜分取り出し法

此の連続蒸溜に依つて溜分は、低沸点溜分、精溜分、残溜分と三種出来るのであるが、何れも油導管で熱のかゝらぬ処迄導いてコックを通して受器(オ4図)に落す。

此処では、別のポンプを用いて容器(B)を真空に引いているのであるが、一定量溜つた時には流入コック(C_8)を閉め L_{18} よりリークコックからの空気を入れて大気圧にした後コック(C_9)を開いて油をとり出し、後再びBを真空に引いて C_8 からの溜分を受ける様にした。

これらの操作で一番問題になるのはコックで、グリースなしでは真空下では廻らなくなつて使えず、シリコングリースはD, E, H, P には溶け難いのでこれを常用した。精溜分に就て別のメタルボ

第 4 図

ンプで試験した処、悪い影響は認められない様である。

5.4 実験結果

4.1) 採油しない場合の到達真空度

到達真空度を決定するのは補助真空側からのガスの逆拡散量、液の蒸気圧及び、熱分解ガスの発生量であるが、今問題になるのは液の蒸気圧で他の条件が、問題にならない様な状態で作動して油の品質の良否を決定しなければならない。到達真空度とオ4蒸溜器の作動温度との関係はオ5図に示す如くになり、石井が前に発表した1段ポンプの曲線りに似ているが、此の場合は多段で而もオ3ボイラーの下向溜分がオ4ボイラーへ直接入る様になって居るので綺麗な曲線は得られなかったものと考えられる。

Figure 5 is a line graph with data points marked by 'x'. The vertical axis (y-axis) is labeled '到達真空度 P₀ mm Hg' and has a scale from 10⁻⁷ to 10⁻⁵. The horizontal axis (x-axis) is labeled '温度 (°C)' and has a scale from 160 to 190. The curve starts at approximately (162, 2.5 × 10⁻⁶), decreases to a minimum of about 4 × 10⁻⁷ at 175°C, and then increases sharply to about 10 × 10⁻⁶ at 188°C.

温度 (°C)	到達真空度 P₀ (mm Hg)
162	2.5 × 10⁻⁶
170	6 × 10⁻⁷
175	4 × 10⁻⁷
176	7 × 10⁻⁷
178	1.5 × 10⁻⁶
180	2 × 10⁻⁶
184	2.5 × 10⁻⁶
186	4 × 10⁻⁶
188	10 × 10⁻⁶

4.2) 連續蒸餾

(230)

178 °C	108 cc / hr (= v_0)
180 °C	115 cc / hr
181 °C	119 cc / hr

茲で蒸溜効果に最も影響する因子を決める必要がある。一定の到達真空度に於て平衡を保ち下ら抽き取る精油分の速度を抽溜速度 v (cc/hour) とし、原料の仕込速度に対する比をとれば収率 (%) が得られる。抽溜速度は蒸溜能率向上のために出来るだけ上げたのが、下向油分を全部抽溜分に廻すと低沸点分の前殺作用に依る分離が充分に行われなくなり到達真空度は悪くなって、 10^{-5} mmHg を割つて了うので、どうしても抽溜をゴツクでしぼらねばならない。此の時の抽溜速度 v と全部採溜を行う場合の最大抽溜速度 v_0 の比 $(v/v_0) = \alpha$ を抽溜比とする。

次に収率は抽溜量と仕込量の比であり (これを y とする)、流下皮膜式蒸溜器 (F_1, F_2) に於て蒸発し低沸点油分として分離せられる量の多少に依り定まるもので、 F_1, F_2 のオイルバスの温度が影響する。

次に掲げる表ノ表は表4精油器のボイラーの温度を 180°C に保つて連続蒸溜を行った時の実験値で、各実験は少くとも 7 時間以上多きは 10 時間以上の連続操作の結果である。普通、蒸溜には還流比を用いるので参考にこれもあげた。還流比 r は還流分と抽溜分の

第 1 表

実験 番号	F_1, F_2 の温度		v cc/hr	α %	r	到達真空度 P_0	収率 y
	T_1	T_2					
No. 1	91°C	90°C	54	47.0	1.1	1.0×10^{-5} mmHg	95
No. 2	93	90	43	37.4	1.7	8×10^{-6} "	89
No. 3	98	93	35	30.4	2.3	7.5×10^{-6} "	88
No. 4	95	88	35	30.4	2.3	9.0×10^{-6} "	95
No. 5	104	101	35	30.4	2.3	6.5×10^{-6} "	83
No. 6	104	101	29	25.2	3.0	4.2×10^{-6} "	76

(76)

比であり、最大抽出速度 u_0 は $r=0$ の場合の u である。

到達真空度 P_0 の時間的变化はオ6図に示す。

実験の No. 1, 2, 3 は流下皮膜式蒸溜器 F_1, F_2 のオイルバス加熱電力を一定にした場合で、抽出速度が大きい時には原料供給の速度も之に見合う様に速くするので F_1 のオイルバス温度が低くなり且つオ1蒸溜器のボイラー温度も低くなるので F_2 に還って来る油量も少量となり従って低沸点成分除去が少くなり収率はよくなるが P_0 は悪い。抽出速度を遅くする時は No. 3 の如く其の逆になつて y は小さくなり P_0 はよくなる。

此の關係を示したものは、Experiment. No. 1, 2, 3 を図示したオ6図其の1である。

次に抽出速度を一定にしてオイルバスの加熱を変えたと、No. 4, No. 3, No. 5 の順序に F_1, F_2 の温度 T_1, T_2 の上昇と共に y は減少して P_0 はよくなる。(オ6図其のII)

今抽出比及び T_1, T_2 に關係なく y と P_0 の關係をグラフに画くとオ7図に見られる様に、収率の低下と共に P_0 は良好となる。此の事は流下皮膜式蒸溜器に還る溜分中に低沸点成分が多量に濃縮されて居て、 P_0 を小さくするにはオ1蒸溜器 P_1 へ F から還る分を少くして P_1, P_4 迄の低沸点成分含有量の傾斜並に絶対量を少くすることが最も有効に効いていることを示し、且亦皮膜蒸溜では分溜効果が悪いので相当量を抽出させなければ、低沸点成分の分離が充分に行われ得ないことをも示している訳で、更に品質よく且収率良く精溜するには尚現在以上に蒸溜段数を必要とすることが判る。

亦これらの結果は普通の蒸溜の概念から当然考えられることであるが、本法の様に高真空の場合で蒸溜器が水平に並んで多段となつて居る場合にも此の考方を適応出来ることがはつきりした訳で、Hickman⁵⁾ の逆分離現象は此の場合さして問題にならないことを示している。

尚其の後オ1及びオ2蒸溜器 (P_1, P_2) の加熱電力を増して前段への還流量を大きくした処、 4×10^{-6} mmHg以下の P_0 に抑えて尚

(78)

抽溜速度 35 cc/hr 運上ることが出来た。

§5 精溜分の性質

最初に述べた様に、本蒸溜法の特徴は純度を確認しつつ、連続蒸溜する点にあるので、此の測定即到達真空度 P_0 に依る表現が他の測定法に比べてどの程度に鋭敏であるかを調べて見た処、オ2表に示す如く電気抵抗は測定誤差の範囲内に入つて了いく（温度の差異による影響も考えて）屈折率では全く変化が見られず 結局これらの方法では原油と精溜分との相異は見られるが 10^{-5} mm Hg 以下の P_0 を示す様な極めて精製された油の純度を調べることは困難であると云つてよく、此の意味でも P_0 の測定は拡散ポンプ油に対して直接必要なデータである許りでなく、可塑剤としての純度測定にも、実用上は殆ど必要の範囲以上であるかも知れぬが、極めて有効であると考えられる。

オ 2 表*

溜 分 (P_0)	電気抵抗 (体積固有抵抗 ρ) $\Omega\text{-cm}$	測定温度 $^{\circ}\text{C}$	屈 折 率
$2 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ 以下	4.9×10^9	23.2	} $n_{18^{\circ}\text{C}}^D = 1.4881$
$2 \sim 4 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$	3.6×10^9	22.2	
$4 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ "}$	5.4×10^9	22.6	
$1.0 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$	6.0×10^9	21.8	
原 液	3.7×10^{10}	21.8	{ $n_{18^{\circ}\text{C}}^D = 1.4877$ $n_{25^{\circ}\text{C}}^D = 1.4845$
* B. P. 183.5 $^{\circ}\text{C}$ at 0.5 mm Hg			$n_{25^{\circ}\text{C}}^D$ 1.4845
* 183.5 $^{\circ}\text{C}$ "			" 1.4846
* 184.0 $^{\circ}\text{C}$ "			" 1.4848
* は Hickman 氏 ¹⁾ のデータである。			

* 絶縁抵抗測定は電気用可塑剤の抵抗測定に用いる cell を使用し、直偏法に依つた。

使用電圧 300 V, DC 充電 1 分、湿度 71% であつた。

(234)

各油分が原液と明らかに品質の相異が見られることよりも本蒸溜法は相当効果を挙げていると考えてよい。

次に実用試験として徳田製作所で 3" の金属製拡散ポンプに用いた結果、 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ 以下の p_0 として得られた油分が、 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ の到達真空度を得ており、シリコングリースを用いたことによる悪影響は余り出ていない様で、実用的に略満足出来ることが判った。

36 結 言

新しく考案した連続試験式の高真空連続蒸溜装置で *Di-2-Ethyl-hexyl phthalate* (塩化ヴィニール用可塑剤 D.O.P. 或は D.E.H.P.) を連続蒸溜して到達真空度が $4 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ 以下の油を 30°C/hr (其の後の実験では 35°C/hr) の蒸溜速度で得ることが出来た。

此の蒸溜法は油の品質保証の点で拡散ポンプ油の精製には非常に便利である。

尚今後 D.E.H.P と D.O.S (*Di-2-Ethylsebacate*) との分離能力を測定し精溜効率を決定する予定である。

終りに臨み金属製ポンプの試験をして戴いた徳田製作所並に、電気抵抗試験をして戴いた電気試験所材料部近藤氏に深く感謝致します。

1954. 8月

参 考 文 献

- 1) 石井 博 : 電試彙報 17 697 才9号 (1953); 応用物理 22 69 (1953)
- 2) " : 電試彙報 17 830 才11号 (1953); 応用物理 22 263 (1953)
- 3) " : 日本特許 才200995号 (昭和28年8月)
- 4) K. Hickman : I.E.C. 44 1882 (1952)
- 5) " : R.S.I. 22 No.3 141 (1951)