拡散ポンプ油の連続蒸溜 (第Ⅱ報)^{*}

D. O. S. の蒸溜並に D. O. S. と D. O. P. の分溜について

石 井 博 伊 藤 昭 夫

Continuous high vacuum distillation of some
diffusion-pump oils II.

On the purification of di-2-ethylhexyl sebacate
(D. O. S. and the fractionation efficiency for binary
system, D. O. S. -D. O. P.

Hiroshi Ishii, Akio Ito.

(Electrotechnical laboratory.)

Purification of the commercial plasticizer D. O. S. was
carried out on the rate of distillation, 40~50 cc/hour
at 190~200°C, with the continuous high-vacuum distilla-
-tion apparatus having been described in the preceding
report.

Yield was 70%, and the obtainable final vacuum was
 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ mmHg at 180~190°C. Then, for the finary mix-
-ture of pure D. O. S. and D. O. P. (di-2-ethylhexyl
phthalate), the fractionation efficiency of this
apparatus on the various distillation conditions were
studied.

§ 1 序

先に octoil に該当する D. O. P. (Di-2-Ethyl Hexyl-Phthalate)
の連続蒸溜を行い、粗製の可塑剤から高品質の拡散ポンプ油を収率よく採溜出来る事を報告
したが、引続いて octoil S に相当する D. O. S. (Di-2-Ethyl-Hexyl
Sebacate) を入手したので、これの単独蒸溜を行い其の最高到達真空度を測定すると
共に、精溜 D. O. S. と D. O. P. の二成分混合液に就て分溜効果を調べたので此の結
果を報告する。

§ 2 実 験 (1) 験

1) 装置は先の実験に用いた全硝子製の拡散ポンプ作用を行う連続蒸溜器である。原料は輸
入可塑剤 D. O. S. で無色微臭の液体である。D. O. P. 並に D. O. S. の一般的性
質を第1表に掲げる。装置略図を第1図に示す。

※前報「拡散ポンプ油を試験し乍ら蒸溜する方法」を拡散ポンプ油の連続蒸溜 第1報とする。
※※本蒸溜器に依り精溜したものは当初無臭であるが空中に放置する中微臭を帯びてくる。
これは湿気に依る加水分解のためかと考えられる。

第 1 表

	D. O. S.	D. O. P.
分子式	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_8 - \text{COOCH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO} \cdot \text{Oct.} \\ \\ \text{COO} \cdot \text{Oct.} \\ \\ \text{(-Oct.は2-Ethyl-)} \\ \text{Hexyl基である} \end{array}$
分子量	426.65	390.54
屈折率 n_D^{25}	1.4489	1.4846
比重 $S \cdot W_{25}^\circ$ (浮秤に依る)	0.9110	0.9830
蒸気圧	0.5 mmHg / 199.0°C	0.5 mmHg / 183.0°C

第 1 図 装 置 略 図

F, F --- 流下皮膜蒸溜器 [位置的關係のみを示すものであるから詳細は文献を参照されたい。] ボイラー 電離真空計

ii) D. O. S. の到達真空度 --- 本装置に原料油約 350 cc を仕込み通算 100 時間以上を約 20 日間に亘り作動させて、充分に分溜作用を行わせ、各ボイラー間に液組成の傾斜を確立した後、精溜ボイラー P₄ のポンプ作用に依る最終到達真空度をフォーゲル型電離真空計に依り測つた。

即ち温度 170° ~ 210°C の間を 2 ~ 3 毎に、各温度で少くとも 30 分以上作動させ、真空度が一定値を示すのを俟つてこれを其の温度の到達真空度 P₀ とした。

iii) D. O. S. の単独連続蒸溜 --- さきに D. O. P. の連続蒸溜に依り此の様に可成に迄精製され、極く少量の不純物しか含まぬ様な原料油を精溜する場合に本蒸溜器の精溜能力は最大にあらわれ、比較的揮発性な不純分を前段に殆ど完全に送り返す事が出来るから、採溜速度に応じて流下皮膜式蒸溜器の温度を上げて軽溜分の拔出を多くし、精溜分の収率を落せば精溜効果を高めうることを確認している。其処で今度は 192°C 及び 197°C で夫々 7×10^{-7} , 及び $9 \sim 10 \times 10^{-7}$ mmHg 以下の

P_0 を示す良品質の油を収率70%位迄で採取出来る条件を求めた。

- iv) 二成分系の分離-----D. O. S. 及びD. O. P. を既知の割合に混ぜた二成分混合液に就いて分溜を行い現在の装置に於て分溜効果に大きく影響する因子を調べた。

先づ精溜効果に影響すると考えられる点を挙げると

- (1) 仕込液の組成
- (2) 蒸溜系の温度関係

{	a, 流下皮膜式の温度
b,	前段のボイラー P_1 , P_2 , の温度
c,	後段のボイラー P_3 , P_4 , の温度
- (3) 溜出速度
- (4) 環流比 [便宜上抽流比(採油速度/その時の蒸発速度)を用いる。]
- (5) 収率

等であるが、蒸溜器系が複雑であるから問題を簡単にする為に、精溜分の収率を常に仕込液の高沸点成分D. O. S. の含有率に等しくなる様に操作した。此の意義については後に考察を加える。さて収率を一定にする為には低沸点成分の抜き量を一定にしなければならぬが此の抽出速度を決定する因子は

- (1) 流下皮膜式蒸溜器の油浴の温度 (T_1 及び T_2)
- (2) 仕込の速さ (これが速ければ液膜の厚さも厚く亦流下速度も大きくなつて蒸発速度は遅くなる)
- (3) 前段の P_1 より T_2 に戻つて来る液量及びその組成

この中(2)及び(3)は精溜分の抽溜速度及び前段のboiler P_1 の温度により決定されてしまうので、結局収率が定まれば(1)の条件は自ら定る。

即ち先にあげた五つの条件の中、1)仕込液の組成と 2)蒸溜器の前後段の温度関係、3)抽溜速度、4)抽流比 について検討を加えればよいことになる。

其処で先づ1)仕込液の組成をD.O. Pの含量10, 20, 30, 40 モル%に変えボイラー温度も一定(192°C) 溜出速度一定(23CC/hr) で蒸溜を行い、10時間以上を経て蒸溜が定常的に行われる様になつた後の溜出液組成を調べた。次に2) 20モル%の仕込液に就てa)精溜ボイラー P_4 のみの温度を変え----- (182°C, 187°C, 192°C)

b) 蒸溜系の温度関係を一定にして抽溜比のみを変え、c) 前段のみの温度を変え、夫々蒸溜を行い、溜出液の組成を調べた。但し前段の温度を測定する手段を有たぬので、前後段の加熱状態を一樣にしてその時のヒーター電流を読み、それを後段の精溜ボイラーの温度に相当する前段の温度とした。組成の決定は屈折率の測定に依つた。予めアッペの屈折計により n_D^{25} を測り、「モル%— n_D^{25} 」の曲線を作つたがこれは文献値とはよく一致した。その測定精度は ± 0.00005 で、 ± 0.2 モル%に相当する。

§ 3 実験結果並に考察

第 2 図 到達真空度と温度の関係

i) D. O. S. (Octoil S) の p_0 -温度関係を第2図に示す。図中破線の曲線はさきに D. O. P. について行つたものである。先の報告と温度に多少ズレがあるが、これは温度計の補正を加えたためである。D. O. P. の実験は冬期に行つたもので室温 15°C

前後であるのに対し、D. O. S. の実験では室温 25°C 前後であつて、実際の p_0 の差異は曲線により示されている以上に著しく、 p_0 のみに着目するならば D. O. S. の性質が極めて優れている事が明瞭に知られる。

先に石井の発表した「拡散ポンプ油の真空度⁽³⁾」に示された曲線は何れも最適条件に於て平坦部を有し、これが或温度領域に亘つて存在する事を示しているが、先の D. O. P. の実験ではこれが認められず、曲線は鋭敏に極小点を示した。しかし此度の D. O. S. の曲線では $180 \sim 185^{\circ}\text{C}$ の広範な温度域に亘つて平坦部が見られる。高温部に於ける曲線の上昇はポンプ油の熱分解ガスの発生量が多くなり、ポンプ作用に抗して高真空部に逆拡散して来ることに起因するから、先の D. O. P. の実験の場合には原油の精製が不十分で熱分解に係する如き不純分を微量含んでいたものと考えられる。

ii) D. O. S. の連続蒸溜

p_0 の曲線から見ると 183°C 前後が最も好的な作動状態に当るのであるが、これより温度を昇す時は p_0 もそれに應じて悪くなるが再び温度を降す時は p_0 はまた上昇線をたどつて下降し、極小値に到達する。かかる最適作動状態に於ける油温は比較的 low、蒸溜速度及び精溜効果は小さいので、実際に連続蒸溜を行う時には可能に大きな蒸溜速度を持つ比較的高温に於て能率よく蒸溜する事が必要であり、亦之の事実からも必ずしも高温に於て採溜した油の品質が低下している杞憂はないわけである。其処で蒸溜温度を 192°C 及び 197°C とし最終の成溜分回収ボイラーは余り加熱せぬ様に 2.3 amp. (185°C 位) に保つたが夫々 32 cc/hr 及び 45 cc/hr で採溜可能であつた。結果は第2表に示してある。尚長時間連続運転中には着色性高沸点残溜分が蓄積して油の熱分解を促進する様に思はれる。此の時は採溜を行はずに液組成の傾斜のみを作つた当初は可成りよい p_0 を示すが、時間の経過と共に p_0 は落ち始め、蒸溜温度が 200°C を超える場合には5~6時間で急激に悪くなる。この事は原料油の高低両端をカットして最適精溜分のみを抽出し、拡散ポンプ油に適用しようとする本法の妥当性を示すものと思われる。

第 2 表

D. O. S. の連続蒸溜

蒸溜温度 $t^{\circ}\text{C}$	最大溜出速度 R_m	抽溜速度 r	抽溜比 r/R_m	平衡時の到達真空度 $P_0\text{ mmHg}$	P_5 の温度 amp.	T_1, T_2 の温度 $^{\circ}\text{C}$	収率 %	DOS の $P_0\text{ mmHg}$
192	68 cc/h	32 cc/hr	48 %	$50 \sim 40 \times 10^{-7}$	2.3	104	70	3×10^{-7}
197	83.5 cc/h	45 cc/hr	54 %	$9 \sim 10 \times 10^{-7}$	2.3	108~110	70~75	8×10^{-7}

iii) 二成分系の分離

先にも述べた様に我々は採溜油の収率を常に仕込液の D. O. S. 含量に等しくなる様に操作したが、此の事は 100% 精溜が行われた場合溜出液は D. O. S. 100%, 低沸点抽出液は D. O. P. 100% の組成になる事を意味する。実際には 100% の精溜効率は得られる可くもないが、此の場合も単位時間の仕込液の組成 D. O. S. a モル, D. O. P. b モル, 同様に単位時間の溜出液の組成 D. O. S. a_1 モル, D. O. P. b_1 モル 単位時間の低沸点抽出液の, D. O. S. a_2 モル, D. O. P. b_2 モル とすると

仕込液の D. O. S. モル分率は $a/(a+b)$

溜出液の " " $a_1/(a_1+b_1)$

収率 y は $y = (a_1+b_1)/(a+b)$ であり

仕込んだ D. O. S. の回収率 a_1/a は

$$a_1/a = \frac{(\text{収率}) \times (\text{精溜液のモル分率})}{(\text{仕込液のモル分率})} = \frac{(a_1+b_1)/(a+b) \times a/(a_1+b_1)}{a/(a+b)} \quad \text{----- (1)}$$

で表わされる。しかるに, $a/(a+b) = (a_1+b_1)/(a+b)$ ----- (2)

になるようにしたのであるから (1) 式は

$$a_1/a = a_1/(a_1+b_1) \quad \text{----- (3)} \quad \text{となり}$$

溜出液のモル分率を調べれば、其れが其の儘に D. O. S. の回収率を表わすことになる。実験操作に於ては (2) 式は厳密には成立しないから単位時間の抽出量を RCC, 軽溜分岐量を LCC とすると仕込量 F は, $F=R+L$ であり (但し混合に依る容積変化を無視する) 亦 F 及び R 中に含まれる D. O. S. の容積% は容易に (モル%) ~ (容積%) の曲線から知り得られこれを夫々 f_v, r_v とすると $a_1/a = R r_v / F f_v$ となり, こゝに $R/F = \text{収率 (容積\%)} \text{ であるから } a_1/a = y \cdot r_v / f_v \text{ となる。}$

第 3 表 D.O.S.-D.O.B. 混合液の分溜

仕込液組成の変化に依る影響

蒸溜温度 192°C

仕込液中の		最大溜出	抽溜	抽溜	収率	溜 出 液 の			DOSの 回収率 ($\frac{a_1}{a}$)	濃縮率 %	蒸溜時の P_0 mm Hg
D. O. S.	速 度	速度	比		n_D^{25}	D.O.S.の					
モル%容量%	cc/hr	cc/hr	%	容量%		モル%	容量%				
57.9	61.8	105.0	233.	22.2	59.2	1.4603	64.3	68.0	85.2	111.0	6.5×10 ³
70.0	73.3	87.2	23.0	26.5	74.3	1.4561	76.9	79.6	80.7	109.8	4.5×
81.3	83.6	78.9	20.0	25.3	82.1	1.4538	84.0	86.0	84.5	103.3	4.6×
90.0	91.3	75.0	22.5	30.0	92.4	1.4508	93.6	94.5	95.6	104.0	4.5×

第3表で判る様に此の計算値と実際の抽出液組成との差は余り大きくない。この値は仕込液の濃度の大きいもの程高い値を示す。又仕込液のD. O. S. 濃度と溜出液のD. O. S. 濃度の比を濃縮率として表わして見るとこれは仕込液の濃度の低いもの程能率がよい。亦各組成液について蒸溜時の p_0 を測つて見たがこれは組成に依り余り影響されず、何れもD. O. P. 単独の場合に比して遙かに良好な値を示した。

第 4 表 精溜ポイラー 温度の影響 (20 mol% の 仕込液について)

Exp. No.	前段温度 ℃	後段温度 ℃	溜出速度 cc/hr	抽溜比 %	精溜分 DOS%	軽溜分 (モル%) DOP%	軽溜分 (モル) DOP%
5	192	192	79	100	80.7	19.3	34.0
6	192	187	45	100	83.3	16.7	37.7
7	192	182	27	100	83.0 (15.6~16.0)	17.0	37.0

第 5 表 抽溜比を変えた場合

Exp. No.	前段 ℃	後段 ℃	速度 cc/hr	抽溜比 %	精溜分の DOS モル%	DOP モル%	軽溜分の DOP モル%
5	192	192	79.0	100.0	80.7	19.3	34.0
8	192	192	45.0	57.0	83.6	16.4	38.0
9	192	192	27.0	34.6	84.6	15.4	39.0

第 6 表 前段の温度を変えた影響

Exp. No.	前段 ℃	後段 ℃	速度 cc/hr	抽溜比 %	精溜分の D. O. S. モル%	D. O. P. モル%	軽溜分の D. O. P. モル%
5	192	192	79.0	100	80.7	19.3	34.0
10	197	192	79.0	100	83.3	16.7	37.4
8	192	192	45.0	57.0	83.6	16.4	38.0
11	197	192	45.0	57.0	84.0	16.0	38.5
9	192	192	27.0	34.6	84.6	15.4	39.0
12	197	192	27.0	34.6	84.6	15.4	39.0

ii) 次に20モル%の仕込液に対して蒸溜温度を変えた場合の精溜効果を比較したが、其の結果を第4表に示した。先づボイラー p_4 の温度の影響を調べたが 192°C の時より 187°C の時の方が溜出速度は遅いが溜出液の組成はよい。しかし 182°C に落すと最初にD. O. Pを20~22モル%も含む溜出液が出て、次第に低沸点分の含有率を減少し、遂に15.6~16.0モル%に迄到るこの時採溜を中止して長時間環流を行い、次に準静的に（極めてゆっくりと4~5CC/hrの速さで液の組成を変えぬ様に）少量の油を採り其の組成を見ると17.0モル%と却つて低沸点分の含量を増す。（他の場合は定常状態の時と溜出液組成は変らない）これは比較的低温では成分の分離効率が極めてよいのに、本蒸溜器の如き形態では余り低温に過ぎると低沸点分を前段に送り戻す能力が小さくなるので最初に先づ、低沸点分を多く溜出して、精溜ボイラー p_4 中には高沸点分の濃縮が行われ溜出液の組成は次第にD. O. S.に富んだものとなる。しかし夫自身は、前段から入り込んだ軽い成分を再び前段に送り戻す能力に乏しいため結局平衡する処は 187°C の場合よりも悪くなると考えられる。次に抽溜比を変えて見ると（第5表）当然抽溜比の少い程溜出液の組成は高沸点分を多く含む様になる。亦前段の P_1 、 P_2 の温度を上げると其の精溜作用を向上するために流下皮膜式 F_1 に戻され、或は前段 P_1 、 P_2 に濃縮される低沸点成分の量が多くなり前後段の温度を等しくした時の相対応する場合よりも精溜効果は大きくなる。

§ 4 結 論

以上の総括として

- i) 可塑剤D. O. S. よりoctoil Sに該当する品質の良好な拡散ポンプ油を精溜する事が出来た。此の油の最適作動条件は $180\sim 185^{\circ}\text{C}$ でトラップを用いる事なく $1\times 10^{-7}\text{mmHg}$ 近くの高真空を得る事が出来る。
- ii) 本蒸溜器に依り最高到達真空度 $4\sim 5\times 10^{-7}\text{mmHg}$ at 185°C の油を収率70%以上で45cc/hrの速さで連続的に採溜する事が出来た。
- iii) D. O. P. -D. O. S. の分溜実験の結果より、前段のボイラーが主として分溜作用を行うことが知られる。故に油の熱分解を促進せぬ程度に可成高温に於て P_1 、 P_2 を作動させ、逆に後段の精溜ボイラー（ P_4 ）では前段へ軽溜分を送り返す能力を或程度有する位の比較的低温で作動させる事が望ましい。

- 1) 石井・伊藤 真空技術 5 No. 3 222 (1954)
- 2) K. Hickman I. E. C. 44 1882 (1952)
- 3) 石井 博 電子情報 17 697 (1953)
応用物理 22 69 (1953)