- 30) Lesser, H. A., Lapidus, L.: *A. I. Ch. E. Journal*, 12, 143 (1966)
- 31) Lupfer, D. E., Parsons, J. R.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, 59, No. 46, 64 (1963)
- 32) Lupfer, D. E., Johnson, M. L.: 4th J. A. C. C., 145 (1963)
- 33) Luyben, W. L., Gerster, J. A.: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, 3, 347 (1964)
- 34) Luyben, W. L., Verneuil, V. S., Gerster, J. A.: *A. I. Ch. E. Journal*, 10, 357 (1964)
- 35) MacMullan, E. C., Shinsky, F. G.: *Control Eng.*, 11, No. 3, 69 (1964)
- 36) Marino, P. A., Stutzman, L. F.: *A. I. Ch. E. Journal*, 12, 603 (1966)
- 37) 松本勝男: 化学工学, 28, 895 (1964)
- 38) Meadows, E. L.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, 59, No. 46, 48 (1963)
- 39) 宮崎誠一: 化工 32 年会講演要旨集, 206 (1967)
- 40) Moczek, J. S., Otto, R. E., Williams, T. J.: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, 2, 288 (1963)
- 41) Moczek, J. S., Otto, R. E., Williams, T. J.: 4th J. A. C. C., 140 (1963)
- 42) Moczek, J. S., Otto, R. E., Williams, T. J.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, 51, No. 55, 136 (1965)
- 43) Mohr, C. M.: *A. I. Ch. E. Journal*, 11, 253 (1965)
- 44) Murrill, P. W.: *Petrol. Refiner*, 44, No. 6, 143 (1965)
- 45) ПЕТЛЮК, Ф. Б., ПЛАТОНОВ, В. М., СЛАВИНСКИЙ, Д. М.: *Khim. Prom.*, 41, 206 (1965)
- 46) ПЕТЛЮК, Ф. Б., ПЛАТОНОВ, В. М., АВЕТЬЯН, В. С.: *ibid.*, 42, 865 (1966)
- 47) Phillips, L. B.: *Petrol. Refiner*, 42, No. 6, 159 (1963)
- 48) Rees, N. W.: *Proc. 3rd Congr. I. F. A. C.*, 32 C. (1966)
- 49) Rijnsdorp, J. E., van Kampen, J. A., Bollen, H.: *ibid.*, 32, B. (1966)
- 50) Rosenbrock, H. H.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, 59, No. 46, 56 (1963)
- 51) Rosenbrock, H. H., Storey, C.: "Computational Techniques for Chemical Engineers", Pergamon Press (1966)
- 52) Sargent, R. W. H.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 41, 51 (1963)
- 53) Schrodtt, V. N.: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 4, 108 (1965)
- 54) Schrodtt, V. N., Sommerfeld, J. T., Martin, O. R., Parisot, P. E., Chien, H. H.: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 759 (1967)
- 55) 関学, 神崎忠蔵: 石油と石油化学, 1, No. 7, 13 (1963)
- 56) 関学, 神崎忠蔵: 同上, 1, No. 8, 13 (1963)
- 57) Shilling, G. D.: "Process Dynamics and Control" (1963)
- 58) Smith, B. D.: "Design of Equilibrium Stage Processes" McGraw-Hill (1963)
- 59) Sproul, J. S., Gerster, J. A.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, 59, No. 46, 21 (1963)
- 60) Srygley, J. M., Holland, C. D.: *A. I. Ch. E. Journal*, 11, 695 (1965)
- 61) Tetlow, N. J., Groves, D. M., Holland, C. D.: *ibid.*, 13, 476 (1967)
- 62) Tierney, J. W., Bruno, J. A.: *ibid.*, 13, 556 (1967)
- 63) Wagner, R. C., Holland, C. D.: *ibid.*, 11, 112 (1965)
- 64) Wilde, D. J.: "Optimum Seeking Methods", Prentice-Hall (1964)
- 65) Williams, T. J.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, 59, No. 46, 1 (1963)
- 66) Zahradnik, R. L., Archer, D. H., Rothfus, R. R.: *ibid.*, 59, No. 46, 132 (1963)

XXIV-5. 真 空 蒸 留*

中 川 洋**

1. 最近の真空蒸留の傾向

物質の精製手段の一つとして、蒸留操作は昔から最も重要なものとして、数多くの対象物进行处理しているが、最近話題になるものは、今まで普通に蒸留にかけられていたものと比較して、分子量が高く、分解しやすい物質が多くなっている。例えば、合成樹脂の原料、高分子物質のモノマーなど、最近の化学工業の進歩に伴って、従来は精製せずに利用していたものを品質向上のために蒸留にかけねばならなくなったり、あるいは普通の蒸留操作では分解が激しくて、実用化できなかったものを何とかして蒸留せねばならなくなったり、果は従来ほとんど知られていなかったような物質を蒸留することなどが最近の傾向として認められる。

これらの対策として、二つの分野で、研究と実用化が進められている。第一は、より高真空下で、より加熱時

間の短い蒸留方法、すなわち分子蒸留を広く工業化しようという部門、第二は、高真空の下でも圧力降下が少く、且つ精留効果の大きい充填物、精留棚、および新しい精留方式の開発の部門である。これらの進歩はノウハウに属することが多く、詳細に公表されることは稀であるが、その一端は多くの綜説^{3,10,11,27,28,35,44)}によって知ることができる。ここにその概略を紹介する。

2. 基礎的事項

2・1 熱 分 解

真空蒸留の対象になる物質は、すべて分解、重合を起こしやすい物質である。この反応は、物質の特性はもとより、温度、加熱時間、残留または溶解ガスの種類によって異なる非常に複雑な現象である。

本来ならば、真空蒸留を採用する前に、その物質の熱安定性について詳しく研究すべきであり、その結果によって採用する装置の形式や運転法を決めるべきである

* 昭和 42 年 12 月 11 日 受理

** Hiroshi Nakagawa 日本酸素(株)東京製作所

が、これに関する研究^{4,8,33,34)}が2, 3しかないのは不思議なことである。

2.2 蒸発速度

真空蒸留において、蒸発速度が常圧下と違って、圧力や不純物によって非常に影響されることは古くから知られていて、Hickman 一派の詳しい研究があるが、最近はいより詳しい分子運動論的な研究^{18,22,39,45,46)}が行われている。

特に蒸発係数は非常に測定するのがむずかしいが、工業的には装置の規模を大幅に変えるファクターであるので、詳しい研究が多く発表されている^{19,36)}。

また、真空蒸留では、蒸発速度は一般に表面蒸発によるので極めて遅く、かつ伝熱も比較的悪い。特にパッチ式蒸留では、沸騰伝熱による場合に較べて、伝熱係数は $30\sim 100\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ 程度であるので、攪拌機、リボイラー方式²⁷⁾などの補助手段を講ずる必要がある。

3. 高真空単蒸留、分子蒸留

3.1 流下膜蒸留

真空蒸留を流下膜蒸留器で行なうことは、今日各方面で広く実施されているが、その進歩に関して、二三の綜説解説^{4,8,26,33,35)}が発表されただけで、理論的研究や、工業化の諸問題に就ての報告は比較的少ない。これは、この分野がすでに実用化が完成し、ほとんど問題がなくなったためと考えられる。

真空蒸留に用いられる流下膜蒸留器は、単なる円筒の外表面、または円管の内面を液が流下するのが最も簡単な型式で、今日では僅かな例⁴⁸⁾を除いて、ほとんど顧みられなくなった。最近のものは、ブラシ、ワイパー³²⁾、ブレード²⁶⁾などの補助手段を伴用し、流下する液を攪拌し、液厚を均一化し、スラッジなどの分解生成物を除去するようになっている。

流下膜の伝熱については、真空とは無関係にかなり興味深く、かつむずかしい問題であるので、比較的活発に研究されている^{5,42,46)}。図1²⁶⁾は現在普通に行われている各種の真空蒸留装置における蒸留速度と伝熱係数の例である。

3.2 遠心式蒸留器

高真空蒸留の一つの典型的な例として、遠心力によって薄膜をつくる遠心式分子蒸留器は、わが国においては特許の関係で製作されなかったが、ようやく特許期限も切れたので、今後各メーカーで作られ、実用化されると思われる。アメリカでも、数年前に特許でなくなったので、二三のメーカーが装置の製作を始めた。最近、天然物の分子蒸留よりも、高分子材料のダイマーとモノマーの分離、エポキシ樹脂の精製などに多く使われている。

図1 蒸留速度と伝熱係数の実例

る³⁰⁾。遠心式蒸留器の特徴は、液が加熱される時間が非常に短いために、分解が起こり難いことと同時に、液膜が薄くなるために、伝熱係数が大きくなることである。この特徴は、他のいかなる方法よりも優れた点であって、ワックス類の蒸留などでは流下膜の蒸留器に較べて製品に明らかな差がつくようである。

4. 真空精留

4.1 圧降下と段効率

真空精留は真空蒸留本来の目的である。なるべく各段当りの圧降下を少くして高真空中で操作すべきであるという条件と、各段の効率を高めるべきであるという条件との二つの矛盾した条件を上手に組合せる必要があり、真空精留に関する研究の目的もこれにつきると言っても過言ではない。

一般に真空精留で用いられる棚段塔の圧降下は $5\sim 2\text{ mmHg/plate}$ 、段効率 $50\sim 70\%$ ³⁰⁾、充填塔は相当高さ $20\sim 100\text{ cm}$ 、圧降下 $5\sim 10\text{ mmHg/m}^{2,3,5)}$ であるが、最近にはさらに高性能のものが要求されている。このため棚段塔では構造上、溢流管のない精留塔¹⁵⁾が開発され、特に棚板上の液の挙動^{37,43)}について研究が行なわれている。また充填物の圧降下について、高真空中における測定が行われた⁹⁾。 2 mmHg までの高真空中における充填物の圧力降下を修正レイノルズ数と摩擦係数とで整理すると、圧力とは無関係な1本の線が得られる³⁹⁾。

4.2 棚段塔

真空精留に用いられる棚段塔としては、バブルキャッ

ブよりも、シーブプレート形式の方が適しているようである^{2,12,49}。特に蒸気通路にフレキシビリティを持たせた各種の形式³⁵はいずれも真空精留に最適である。

グリッド形式^{9,16}は構造が簡単で、かつ比較的性能もよいので最近特に真空精留に用いられるようになった。

筆者²⁷がニトロトルエンのオルソ、パラ分離に用いたグリッド塔は塔径1m、蒸気速度 $3200 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 各段圧降下0.5mmHg、段効率50%であった。

4.3 充填塔

充填塔による真空精留は古くから研究され、実用上、マクマホンパッキング、またはラシヒリングなどが主として使われている^{7,17,24,28,30,31,41}。しかし、大型になれば、相当高価になるので、より安価な、性能の優れた充填物の探究が行われているが^{1,40}、趨勢としては、大型の精留塔には棚段塔が多く使われるようである。

真空精留では、塔頂と塔底の圧力の比が、常圧蒸留に較べて非常に大きいので、蒸気速度が大幅に変わる。この点を理論的に詳しく解析し、充填物の大きさを塔頂から塔底へ変化させるべきであると主張する報文⁷は興味深い。この事情は棚段塔でも同じであり、開口比を塔頂と塔底では変えるべきであると思う²⁷。

5. 新しい形式

分子蒸留は流下膜式であれ、遠心式であれ、他の蒸留方法と比較すれば確かに熱不安定な物質の蒸留には適しているが、本質的には単蒸留であるから、沸点の近接した成分の分離には適さない。このため精留効果のある、しかも高真空下で働くような方式の開発が必要である。図2に示すものは水平に回転する円筒を冷却し、凝縮液を次第に次の段に移して精留効果を持たせる方式²¹で実段8段でも理論段5段を得ている。さらに3図に示すようにスチール板をコンベアのように通して原料を薄く塗付し、これを積重ねて、順次蒸発、凝縮を繰返すマイクロフラクターと称する型式¹⁴、スプリングで液を塗布する方法³⁹などが新しい方法である。

回転式精留塔^{30,32}も種々の形式が発表されている。原理的に圧降下が非常に小さいので、真空蒸留に適しているが、高速回転を要するという点で、工業化はかなり難かしいのではないと思われる。

6. 各形式の比較

真空蒸留に用いられる装置は、以上のように数多くあるが、目的物に応じて最も適したものを選択せねばならない。大体の基準として⁴最も熱不安定な物質には、分子蒸留を、高粘度の物質には攪拌ブレード付流下膜蒸留

図2 回転円筒蒸留器

図3 マイクロフラクター

図4 各種の真空蒸留方式の価格

を、装置の価格と能力を考慮するときはリボイラー形式を、低価格の装置ですませるときは自然対流のバッチ式蒸留器をということになる。

図4⁴は各種の真空蒸留装置の蒸発面積と価格の関係を示すものである。

最近の傾向として、従来普通に採用されていた真空蒸留装置が、次第に高度化、精密化して行くという考察³⁵は真空蒸留の今後を占う一つの資料となるであろう。

引用文献

- 1) Billet, R., Nagel, O.: *Chem. Ing. Tech.*, **36**, 1259 (1964)
- 2) Billet, R., Raichle, L.: *Chem. Eng.*, **14**, 145 (1967)
- 3) Burrows, G.: "Molecular Distillation" Oxford Univ. Press (1960)
- 4) Carter, A. L., Kraybill, R. R.: *Chem. Eng. Progr.*, **62**, 99 (1966)
- 5) Dukler, A. E.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, **30**, 1 (1960)
- 6) Eckert, J. S.: *Chem. Eng. Progr.*, **57**, 54 (1961)
- 7) Eichel, F. G.: *Chem. Eng.*, **13**, No. 19, 197 (1966)
- 8) Fisher, R.: *Chem. Eng.*, **72**, No. 17, 186 (1965)
- 9) Grohse, E. W., Stark, J.: *Chem. Eng. Progr.*, **59**, 72 (1963)
- 10) 橋本: "真空工学ハンドブック" p. 452. 朝倉書店 (1966)
- 11) 橋本: "化学機械技術" **10**, 181, 丸善 (1967)
- 12) Harris, L. J., Roper, G. H.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **40**, 245 (1962)
- 13) Heideger, W. J., Boudart M.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 1 (1962)
- 14) Hickman, K. C., D.: 7th Natl. Vac. Symp. Am. Vac. Soc., 383 (1960)
- 15) 久富, 増田: ケミカルエンジニアリング, **10**, 448 (1967)
- 16) Huml, M., Standart, G.: *Brit. Chem. Eng.*, **11**, 1370 (1966)
- 17) 伊藤: ケミカルエンジニアリング, **8**, 346 (1965)
- 18) 河村: "化学機械技術", **10**, 155, 丸善 (1967)
- 19) 河村: "真空工学ハンドブック", p. 255. 朝倉書店 (1966)
- 20) Lohwater, R. K.: *Vacuum*, **17**, 1 (1967)
- 21) Lustenader, E. L., Righter, R., Neugebauer, F. J.: *J. Heat Transfer*, **1959**, No. 11, 297
- 22) Madden, A. J., Halfen, F. J.: *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **7**, 160 (1961)
- 23) Malafeev, N. A., Malyumov, V. A., Uminik, N. N., Podgornaya, I. V.: *Khim. i Neft. Mashino.*, **7**, 4 (1965)
- 24) 松宮: ケミカルエンジニアリング, **8**, 317 (1965)
- 25) 宗像, 永末, 戸井: 化学工学, **30**, 622 (1966)
- 26) Mutzenberg, A. B.: *Chem. Eng.*, **72**, No. 17, 175 (1965)
- 27) 中川: 化学機械技術, **10**, 182, 丸善 (1967)
- 28) 中川: "真空蒸留", 日刊工業新聞社 (1964)
- 29) 中川, 角田: 真空, **7**, 23 (1964)
- 30) Neumann, F.: *Chem. Ing. Tech.*, **33**, 485 (1961)
- 31) 恩田, 竹内: ケミカルエンジニアリング, **8**, 305 (1965)
- 32) Othmer, D. F., Beattie, R. D.: *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 799 (1961)
- 33) Parker, N.: *Chem. Eng.*, **72**, No. 17, 179 (1965)
- 34) Pirani, M., Yarwood, J.: "Principles of Vacuum Engineering", Reinhold Pub. Corp. (1961)
- 35) Raichle, L., Billet, R.: *Chem. Ing. Tech.*, **37**, 669 (1965); *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 52 (1965)
- 36) Ridgeway-Watt, P.: "Molecular Still", Chapman and Hall (1963)
- 37) Rylek, M., Standart, G.: *Internatl. Chem. Eng.*, **4**, 711 (1964)
- 38) Sherwood, T. K., Johannes, C.: *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **8**, 590 (1962)
- 39) Schniffers, A.: *Chem. Ztg.*, **86**, 189 (1962)
- 40) Sperandio, A., Richard, M., Huber, M.: *Chem. Ing. Tech.*, **37**, 322 (1965)
- 41) 藤原: ケミカルエンジニアリング, **8**, 326 (1965)
- 42) Tailby, S. R., Portalsky, S.: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **38**, 324 (1960)
- 43) 高橋: ケミカルエンジニアリング, **9**, 246 (1966)
- 44) 高橋: "真空工学ハンドブック" p. 477. 朝倉書店 (1966)
- 45) 上羽: 化学工学, **24**, 214 (1960); **27**, 540 (1963)
- 46) 上羽: 化学工場, **8**, No. 10, 25 (1962)
- 47) 上羽: "真空工学ハンドブック", p. 21. 朝倉書店 (1966)
- 48) Whitt, F. R.: *Brit. Chem. Eng.*, **11**, 1523 (1966)
- 49) 吉田, 関口, 原田: ケミカルエンジニアリング, **8**, 952, (1966)

XXIV-6. ソ 連 に お け る 蒸 留 研 究*

内 山 久**

本誌の蒸留レビューの特集号⁴³⁾で筆者らが紹介した以後のソ連における蒸留に関する研究の報文は手許の数種の雑誌中だけでも百数十篇におよぶほどの多量のものであるので、その中で特に興味を感ぜられた報文のみを抜粋してここに紹介し、ソ連における蒸留研究の特長と趨勢を推察していただくことにした。

1. 蒸留における物質移動の研究

精留効果に及ぼす圧力の影響の研究については Zel'venskii らによって一連の研究がなされている。かれらは⁴⁴⁾ ガラス製のスパイラル (3.8×0.7mm) をつめた塔径²⁴mm 高さ 630mm の充填塔を用いて精留の効果

と圧力の関係を調べた。高さによる組成の変化の影響を少なくさせるために Dichloroethane (0.07 wt %) + Benzene 系と Chlorobenzene (0.1 wt %) + Ethylbenzene 系の稀薄溶液を用い、組成分析を正確ならしめるためにトレーサーとして Cl³⁶を用いている。H. E. T. P. と H. T. U. は蒸気の流量 G が一定の場合は圧力 P [mmHg] が減少するにつれて増大し、 P が同じ場合は G が大きいほど大きいことが明らかにされた。また缶部と塔頂の流量の比 A_E/A_B で表わされる分離度の最高値は $P=140 \sim 160$ mmHg の間に存在する。かれらは次の実験式を得ている。

$$n_T/H = K_3(\Delta P/H)^{-0.14} \quad (Re_0/Re_0^* < 0.6)$$

ここで、 n_T : 理論段数、 H : 充填層の高さ、 $K_3=41$ ($P>170$ mmHg), $K_3=40$ ($P=170$ mmHg), $K_3=35.6$ ($P=100$ mmHg), ΔP : 灌液の場合の圧降下、 Re_0^* : 限

* 昭和42年11月2日 受理

** Hisashi Uchiyama 静岡大学 工学部