— 一般論文 —

通気分別溶融法によるアントラセンの精製

(昭和44年3月5日受理)

大沢 俊行・岩野 俊彦・長谷川 征男*

偏析現象を利用した通気分別溶融法によるアントラセン中のフェナントレンの分離精製を実験ならびに理論的に検討した。カルバゾールおよびアントラキノンの分離についても実験的に検討した。試作した実験装置は1回に10kgの試料を処理できる比較的大型のものである。融帯下降式通気分別溶融法によりアントラセンの効果的の精製の行なえることを明らかにした。実験結果を基礎式から求めた計算値と比較した結果、両者はよく一致した。また、工業化の観点から多段操作について解析的検討を行ない、一般式

$$\frac{C_{sN}}{C_0} = 1 - (1-k) \left\{ \sum_{i=0}^{N-1} (kz)^i \frac{1}{i!} \right\} e^{-kz}$$

を誘導した。デジタル電子計算機を用い、この式について数値解析を試みた。その結果、多段操作における融帯の通過回数 N 、すなわち加熱器の必要個数を決定するための一般的線図を作成することができた。

1 緒 言

有機化合物の精製法には蒸留、抽出、再結晶などいろいろな方法がある。これらの分離、精製操作を相変化の観点から考えると、気液平衡関係を利用する蒸留、吸収などは化学工学の分野において詳細な研究が行なわれ、各種有機化合物の分離、精製的手段として広く利用されている。これに対し、固液平衡関係を利用する物質の精製手段は再結晶にその例をみる程度で、気液平衡関係ほど広く利用されていない。1952年、Pfann^{1,2)}により、帯域溶融法 (Zone Melting Method) が開発され、超高純度ゲルマニウムの製造に成功した。この方法は物質が液体から固体に相変化をおこす際の偏析現象を利用したもので、半導体用の超高純度物質の必要性とともに、その研究が注目を浴びるようになった。

Goodman³⁾はこの帯域溶融法という名称に対して、これは分別結晶に相当する操作と考え、分別溶融法 (Fractional Fusion Method) という名称を提案した。分別溶融法は初めゲルマニウム、ケイ素など金属の精製に使用されていたが、近年、ベンゼン、ナフタリンなど有機化合物の精製にも利用されるようになってきた。分別溶融法による有機化合物の精製に関しては、Herington⁴⁾の成書およびWilcox⁵⁾の総説⁶⁾などが発表されている。これらに記述されている実験装置はそのほとんどが直径10~20mm程度の小型試料カラムを用いているにすぎず、化学工学的立場よりのスケールアップや操作条件などの検討に関する報文はほとんどみあたらない。また、有機化合物のような熱伝導率の小さい物質を分別溶融法で精製する場合、融帯からの固体析出は、試料カラム内の各点で時間おくれが生ずるため、均一な水平固液界面が

得られず、内部に不純物の蓄積した心 (Core) が生じ、スケールアップの際に大きな障害となる。これを解決するため、カラム内に不活性ガスを通して融帯をかくはんし、内部の温度勾配や濃度勾配を小さくして精製効果をあげる、通気分別溶融法 (Gas Permeating Fractional Fusion Method) を発表した⁶⁾。

本論文では、通気分別溶融法により、スケールアップした実験装置を用い、工業用中精アントラセンを試料として、共存するフェナントレン、カルバゾールおよびアントラキノンの分離、精製について検討した。試料カラムには直径120mm、長さ500mmの大型石英カラムを用い、融帯の移動方向、融帯の通過回数と精製効果などについて実験的検討を行なった。また、多数個の加熱器を使用する多段操作について、デジタル電子計算機を用いて理論的検討を行ない、工業化の観点より効果的分別溶融の操作条件についても考察する。

2 理 論

全長 L 、断面が一定の試料カラムに、不純物が均一に分布している原料をつめた場合を考える。原料の不純物濃度を C_0 とする。試料の一端を l だけ加熱溶融⁷⁾、不純物濃度 C_l である微小融帯をつくり、これを一定速度 f で、ゆっくり他端に向かって移動させる。融帯が1回通過したのち、溶融開始端より距離 x の位置の不純物濃度 C_{s1} は、(1) 分配係数 k が一定、(2) 融帯中の不純物濃度は常に均一、(3) 固体内の拡散を無視し、融帯内の拡散係数は一定、(4) 不純物の蒸発は無視、(5) 固相および融帯の密度 ρ_s 、 ρ_l は一定と仮定して不純物について物質収支を考えると (1) 式のようになる。

$$(C_0 - C_{s1}) dx = l \cdot dC_{l1} \quad (1)$$

また、平衡状態にあるとき、凝固界面における固液両相の不純物濃度の比は平衡分配係数 k_0 であらわされるが、実際には融帯を移動させるため平衡状態を保つことは困難である。そこで、析出固相の不純物濃度と融帯中の不純物の平均濃度の比である有効分配係数を用いることにする。これを k であらわせば、(2) 式のようになる。

*1 Toshiyuki OSAWA, Toshihiko IWANO, Yukio HASEGAWA 山形大学工学部化学工学科：米沢市城南4丁目。

1) W. G. Pfann, "Zone Melting", John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. (1958).

2) W. G. Pfann, *Journal of Metals*, July, 747 (1952).

3) C. H. L. Goodman, *Research (London)*, 7, 168, 465 (1954).

4) E. F. G. Herington, "Zone Melting of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. (1963).

5) W. R. Wilcox, R. Friedenber, N. Back, *Chem. Reviews*, 64, 187 (1964).

6) T. Osawa, T. Yokota, N. Ohno, *Bull. of the Yamagata Univ. (Engineering)*, 9, 545 (1967).

7) W. G. Pfann, *J. Apply. Phys.*, 35, 258 (1964).

$$k = C_{s1}/C_{l1} \quad (2)$$

平衡分配係数 k_0 と有効分配係数 k の関係は Burton, Prim⁸⁾ らおよび Zief, Wilcox⁹⁾ により (3) 式が導かれている。

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-(f\delta/D)(\rho_s/\rho_l)}} \quad (3)$$

f は融帯の移動速度 [cm/sec], D は液相中の溶質拡散係数 [cm²/sec], δ は拡散の境界膜厚さ [cm]

凝固部の距離を無次元化して,

$$z = x/l \quad (4)$$

また, $z=0$ で $C_{s1} = kC_0$ とすると, (1), (2), (4) 式より

$$C_{s1}/C_0 = 1 - (1 - k)e^{-kz} \quad (5)$$

(5) 式は $0 < x < L-l$ の領域で成立する。なお, $L-l \leq x \leq L$ では正常凝固が起こり, 別の取り扱いが必要である。

2 成分系の有効分配係数は (3) 式におおの値を代入して求められるが, 実際には正確な拡散係数や境界膜厚さを知ることは困難である。そこで, 著者らは有効分配係数を推定するため, 直径 10 mm, 長さ 200 mm の硬質ガラス管を用いた小規模の精製実験を行なった。

融帯の移動速度は 30 mm/hr である。この実験結果を (5) 式の k をパラメータとして計算により求めた分布曲線と比較検討した結果, アントラセン-フェナントレン系の有効分配係数は本実験条件においてはほぼ 0.1, アントラセン-カルバゾール系では 0.8 程度と推定し, 後述の検討にこの値を用いた。図 1 にアントラセン-フェナントレン系の実験結果と, 計算による分布曲線を示す。

図 1 アントラセン-フェナントレン系の有効分配係数の決定

○: 実験値, —: 計算値

3 実験装置および操作

試作した自動分別熔融装置は, 連続的に多数個の加熱器を駆動し, 分別熔融を自動的にこなせる装置で, 動力源に 1 馬力のモータを用い, 減速機および加熱器移動用フィードスクリューなどからなり, 高さ 3 m, 幅 3 m, 奥行 1.5 m の装置である。加熱器

図 2 通気分別熔融装置

の移動速度は最低約 5 mm/hr まで減速できる。加熱用制御器として千野製精密温度制御装置を用いた。試料カラム内壁部の温度を CA 熱電対で検出し, 加熱器への供給電圧を PID 方式により制御し, 試料が必要以上に加熱されるのを防止した。また, カラム中心部の温度を別の CA 熱電対で検出し, 加熱器駆動用モータへの供給電圧を 2 位置制御することにより, 分別熔融を効果的に行なった。通気分別熔融実験装置のフローシートを図 2 に示す。主要部の概要は次のとおりである。

①は垂直試料カラムで透明溶融石英で作られ, 直径 120 mm, 長さ 500 mm, 厚さ 4 mm である。カラムの上下を耐熱ゴム栓で密閉した。カラムの下方③の部分にガラス球を充填した。これは溶融アントラセンが金網③と接触し, その触媒作用で分解変質するのを防ぐとともに, アントラセンが固相から溶融相になる際の体積増加が 9% もあるため, その増加分を吸収し試料カラムの破損を防止するためである。カラム中心部 ($r=0$ mm) と内壁部 ($r=60$ mm) に测温用保護管 (径 6 mm) を挿入し熱電対の移動を容易にした。加熱器④は 600 W のニクロム線を内蔵するステンレス製で, 厚さ 30 mm である。⑤は除酸素用吸接管で普通のガス吸収瓶を用い, ビロガロール-アルカリ溶液またはバナジンと亜鉛-アマルガムの共存液を入れ, 窒素ガス中に含まれる約 0.2% の酸素を除去し, 溶融アントラセンがアントラキノンになるのを防いだ。実験操作は次のようにして行なった。カラム①に工業用中精アントラセン約 3 kg を充填した。中精アントラセン中には分析の結果, 不純物としてカルバゾールが 2.48 wt%, フェナントレンが 1.07 wt% 含まれていた。試料層の充填率は約 69% であった。通気用不活性ガスとしての窒素ガスはトラップ⑥を通りバルブ⑦で供給流量を調節した。ガス流量は⑧で測定した。

初め, カラム内に存在する空気を置換するため, 窒素ガス 1 l/min を通じ, 通気しながら分別熔融を行なった。窒素ガスは⑨で乾燥し, カラム下端より通気し, カラム上端よりハンディアスピレータにより減圧吸引した。排出ガス流量は⑩により測定し, 空気の混入を監視した。通気ガスとともにアントラセンなどがカラム外に排出されるのを防止するため, トラップ⑩に水を入れたが, にごりは認められず, カラム外にアントラセンなどが逃げないことが知れた。融帯の温度が必要以上に上昇するとアントラセンが化学変化を起こしやすいため, カラム内壁部の温度を 220°C に設定し自動制御を行なった。また, アントラセンの熱伝導が悪

8) J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1987 (1953).

9) M. Zief, W. R. Wilcox, *Fractional Solidification*, Vol. I, Marcel Dekker Inc., New York (1967) p. 67.

いことを考慮し、カラム中心部の温度検出器をアントラセンの融点 217°C に設定し、 217°C 以上になると加熱器駆動用モータのスイッチが入り、加熱器が移動する制御系を構成した。加熱器の移動速度は無段変速機②により広範囲に変更することができるが、通常は約 30 mm/hr で行なった。加熱器を上方に移動させて分別溶融を行なう方法を融带上昇式通気分別溶融法（以下、融带上昇式と略記する）と呼び、この逆の方式を同様に、融帯下降式とする。図2は融带上昇式のフローシートである。融帯下降式の場合は窒素ガスの流路と融帯の移動方向を変更するのみで、その他の実験条件および操作は前者と同様である。

4 実験結果

4.1 分析方法

試料 10.0 mg を容量約 30 ml の円柱形反応器にはかり取り、無水マレイン酸約 1 g を添加し、空気冷却管をつけ、 160°C の恒温槽中で 30 分間加熱し主成分のアントラセンを完全にジェン付加物にした。冷却後、 3 mol/l 水酸化カリウム水溶液約 10 ml を加え再び冷却管をつけて沸点近くまで加熱し、ときどきふりまぜながら付加物を完全に加水分解させ、水溶性にした。冷却後分液ロートに移し、 n -ヘプタン 20.0 ml を加え、ふりまぜて2相に分離した。静置後 n -ヘプタン相をとり、 $200\text{ m}\mu$ から $400\text{ m}\mu$ の吸収スペクトルを日立自記式紫外分光光度計で測定した。

$251\text{ m}\mu$ と $291\text{ m}\mu$ の吸光度より、検量線にしたがってフェナントレンおよびカルバゾールのそれぞれ定量した。なお、使用した試薬は次のように精製した。

n -ヘプタン：市販1級品を発煙硫酸、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗、乾燥後、蒸留により精製したものを使用した。

水酸化カリウム：市販特級品を使用した。

無水マレイン酸：市販1級品を減圧蒸留により精製したものを使用した。

4.2 融带上昇式通気分別溶融

融带上昇式の実験結果を図3および図4に示す。なお、融帯通過回数は5回である。図3は通気分別溶融後のアントラセン中の不純成分フェナントレン、図4は不純成分のカルバゾールの比濃度すなわち濃度分布である。例えば、フェナントレンについて融帯移動距離 4 cm のところを見ると、中心部の比濃度が約 0.5 、

図3 上昇式通気分別溶融法によるアントラセン中のフェナントレンの分離（融帯通過5回）

●：中心部，○：内壁部

図4 上昇式通気分別溶融法によるアントラセン中のカルバゾールの分離（融帯通過5回）

●：中心部，○：内壁部

内壁部は約 0.4 になっている。中心部と内壁部の差が大きく、Wilcox⁵⁾ が指摘しているように、スケールアップした場合の課題である中心部への不純物の偏析、すなわち心 (core) の生成が見られる。これは融帯の通過回数が少ない場合に一層顕著であった。しかし、通過回数が多くなると心の生成が少なく精製効果の上ることが認められた。一方、カルバゾールは通過回数が2回のときはほとんど分離されず、通過回数が5回の場合でも約 0.9 で、融带上昇式ではアントラセン中のカルバゾールはほとんど除去されないことが知れた。

4.3 融帯下降式通気分別溶融

つぎに、融帯下降式の実験結果を図5および図6に示す。図5は融帯下降式を1回行なった実験結果で、アントラセン中のフェナントレンの濃度分布である。図6は同じくカルバゾールの濃度分布である。融帯通過回数はいずれも1回である。移動距離 2 cm におけるフェナントレンの含有は内壁部と中心部がほとんど一致し、比濃度は 0.3 程度である。また、他の部分についてもほぼ一致した比濃度を示している。融帯下降式の場合は心の生成が認められず、精製効果があがっていた。カルバゾールについても、心の生成現象は認められず、内壁部、中心部ともに比濃度が 0.8 位で融帯通過回数が1回でも精製されていることが知れる。

このように、融帯を下降させた場合と前述の上昇式では精製効

図5 下降式通気分別溶融法によるアントラセン中のフェナントレンの分離（融帯通過1回）

●：中心部，○：内壁部

図 6 下降式通気分別溶融法によるアントラセン中のカルバゾールの分離 (融帯通過 1 回)

●: 中心部, ○: 内壁部

果に大きな差があり、アントラセンの精製については融帯下降式がスケールアップした場合でも、心の生成がみられないなど優れていると考える。通気ガス中に酸素が存在すると、アントラキノンの生成がみられたが、除酸素用ピロガロールやバナジン溶液を使用した場合は、アントラキノンの生成は認められなかった。アントラキノンの分析は、亜鉛末とアルカリでアントラヒドロキノンを作り、そのアルカリ溶液を比色法により分析した。なお、原料として用いた工業用中精アントラセン中に少量のアントラキノが含まれていたが、通気分別溶融法で処理した精製結晶中にはアントラキノンは認められず、カラム下端にアントラキノが分離蓄積していることを認めた。従って、アントラセン中のアントラキノも通気分別溶融法により除去されることが明らかである。

5 考 察

以上の実験結果より、垂直試料カラムを使用したアントラセンの通気分別溶融は、融帯の移動方向によって精製効果が異なることが明らかになったので、融帯上昇式と下降式をさらに詳細に比較検討した。また、スケールアップした場合について、分別溶融法によるアントラセン中のフェナントレンの挙動を理論式による計算結果と比較考察するとともに、多段操作について一般式の誘導とデジタル電子計算機による解析を試みた。

5.1 融帯上昇式と下降式の比較

図 7 は融帯上昇式と下降式を比較したもので、試料カラム内壁部についてのフェナントレンの濃度分布を示す。融帯上昇式では融帯を 5 回通過させても、もっとも精製されているところで、比濃度が 0.4 程度である。これに対し、融帯下降式では融帯通過回数が 1 回でも比濃度が 0.27 まで精製され、融帯下降式の方が精製効果が非常に高いことを示している。また、カルバゾールについても、融帯上昇式では融帯通過回数が 5 回で比濃度が 0.9 程度であるが、融帯下降式では 1 回で比濃度が 0.8 程度まで精製されていることがみられ、カルバゾールについても融帯下降式の方が精製効果が高く優れていることが知れた。

5.2 融帯下降式のカラム断面と精製機構

融帯下降式を 1 回行なった場合の内壁部は、アントラセンの充填率が約 98% の結晶である。中心上部は充填率が約 20% の雲母状結晶で、垂直方向に結晶が成長している。中心上部がこのような充填率の低い結晶層になるのは、原料の工業用中精アントラ

図 7 融帯上昇式と下降式によるフェナントレン分離の比較

○: 上昇式 2 回, □: 上昇式 5 回, ●: 下降式 1 回

セン粉末を試料カラム一杯に充填した際の充填率が約 69% で、融帯形成後カラム外部からの冷却により再び固相になるとき、管壁よりアントラセンの固化が始まるため、中心部が粗になるとともに、一部気相からの固体析出が起ることに基因すると考えられる。融帯下降式の方が融帯上昇式よりも効果的な理由として、次のことが考えられる。

(1) 後者では、融帯下部の精製結晶の間隙へ融帯の一部が浸透し精製効果を低下させるが、融帯下降式では不純物を下部に集めるため効果的精製が行なえる。

(2) 融帯下降式ではカラム中心部が粗になり、中心部への偏析現象、すなわち心の生成がおきない。また、上部加圧、下部減圧になっているため、融帯から気化し易い不純成分を下方に除去し精製効果を高めると考える。しかし、融帯下降式では、中心部の充填率が 20% 程度の空間部分の多い結晶になるため、融帯を多数回通過させる場合、理想的な融帯の形成が困難ではないかと考えた。実際に実験した結果、第 2 回目の通気分別溶融においても通気は円滑に行なわれ、溶融物の一部がある程度下方に移動すると、幅のせまい完全な融帯が形成され操作は完全に行なわれた。

融帯通過回数が 1 回および 2 回の場合の融帯下降式の実験結果を図 8 に示す。融帯通過回数 1 回のとき、比濃度が 0.27 程度であるのに対し、2 回の場合は 0.18 と多数回通過による精製効果

図 8 下降式通気分別溶融における融帯通過回数の影響

○: 1 回内壁部, □: 2 回内壁部

が見られ、スケールアップした場合にも通気分別溶融が効果的に行なわれていることを示している。

5.3 計算値と実験値の比較

比較的大型の試料カラムを用い、アントラセンの通気分別溶融を行なった結果、試料中の不純成分フェナントレンを分離精製することに成功した。実験結果を分別溶融の基礎式 (5) 式より求めた計算曲線と比較し図 9 に示す。実験値は融帯下降式によるアントラセン中のフェナントレンの分離結果である。計算に用いたアントラセン中のフェナントレンの有効分配係数は 0.1 である。実験結果と計算曲線を比較すると、融融開始端付近では実験値が計算曲線より少し大になっているが、他の部分はほぼ一致している。これは最初の融帯を形成させるとき昇華性のフェナントレンが一部気化し、析出する精製アントラセンを汚染するためと考えられる。また、終了端 ($z=9$) 付近は計算曲線より小さくなる傾向があった。これは溶融終了端で正常凝固がおり、その影響により比濃度が小さくなるためと考えられる。

図 9 計算値と実験値の比較 (下降式によるフェナントレンの分離)

●：中心部，○：内壁部，——：計算値

しかしながら、分別溶融の基礎式より求めた計算値と、大型カラムを用いた実験結果は大体一致し、基礎式を誘導する際の仮定がこの場合にも成立すると考える。従って、融帯下降式をスケールアップした場合の偏析現象も分別溶融の基礎式より推定することができる。

5.4 多段操作

通気分別溶融法で物質を工業的に精製する際の欠点は、処理時間が大なことである。特に融帯を多数回通過させ高純度物質を得る場合には、処理時間が非常に大となり、工業化の際に大きな欠点となる。

そこで、多数個の加熱器を試料カラムに取り付け、同時に移動させる場合を考える。これを多段操作と呼ぶことにする。この場合の処理時間は加熱器 1 個の場合と同じである。

例えば、加熱器 2 個の場合を図 10 に示す。図 10 において H_1, H_2 は加熱器、 C_{i1}, C_{i2} は融帯の不純物濃度、 C_{s1}, C_{s2} は析出固相の不純物濃度である。加熱器間の析出固相の幅は無視し得るほど小さいものとし、不純物について物質収支を考えると (6)、(7) 式が成立する。

$$C_{s2}dx + l dC_{i2} = C_{s1}dx \quad (6)$$

$$C_{s2} = kC_{i2} \quad (7)$$

図 10 多段操作 (加熱器 2 個の場合)

C_{s1} は (5) 式より求められ、(6)、(7) 式を初期条件を用いて解くと

$$C_{s2}/C_0 = 1 - (1-k) \cdot (1+kz) e^{-kz} \quad (8)$$

同様に、加熱器 3 個の場合について解き (9) 式を得た。

$$C_{s3}/C_0 = 1 - (1-k) \left\{ 1 + kz + \frac{1}{2} (kz)^2 \right\} e^{-kz} \quad (9)$$

従って、 N 個の加熱器を使用した場合について一般式を求め、(10) 式を誘導した。

$$\frac{C_{sN}}{C_0} = 1 - (1-k) \left\{ \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(kz)^i}{i!} \right\} e^{-kz} \quad (10)$$

これが、 N 段の多段操作を行なった場合の試料中の不純物分布をあらわす一般式で、有効分配係数 k と位置 z より、試料各部の不純物の濃度が知れる。

(10) 式をデジタル電子計算機 TOSBAC 3400 を用いて解くための計算フローチャートを図 11 に示す。

アントラセン中のフェナントレンおよびカルバゾールを多段操作で分離する場合を想定し、有効分配係数を 0.1 および 0.8 とし、加熱器個数 N をパラメータとして計算した結果を図 12 に示す。例えば、加熱器を 4 個用いた場合は、アントラセン中のフェナントレンはよく分離され、均一な純度の製品が得られることが知れる。この場合の処理時間は加熱器 1 個の場合と同じで、多段操作により効果的に分離精製できることが知れる。有効分配係数の大きなカルバゾールの場合には分離精製に余り大きな期待は持たないが、多段操作により精製効果のあることが予想される。

図 11 デジタル電子計算機用フローチャート

図 12 多段操作の効果

N : 段数 (加熱器個数), k : 有効分配係数

つぎに、加熱器の最適個数を決定するため図 12 の $z=9$ の点について、有効分配係数をパラメータにとり、加熱器個数と比濃度の関係を求めた。それを図 13 に示す。

図 13 は多段操作による分別溶融法により物質を精製する際の、加熱器の必要個数を決定するための一般的指針を与えるものと考

図 13 多段操作における加熱器の必要個数 ($z=9$)

える。

本法による有機化合物の分離精製は、有効分配係数の小さいほど効果的である。多段操作における必要段数は、有効分配係数によって異なるが、試料の過熱による分解などを考慮し 4 段程度でよいと思われる。

分別冷凍法によるベンゼンの連続精製

(昭和 44 年 4 月 7 日 受理)

大沢 俊行・狩野 猛・岩野 俊彦・長谷川 征男^{*1}

偏析現象を利用して液体有機化合物を連続的に精製する方法として、連続式分別冷凍モデルを提案した。試作装置によりベンゼンの連続精製を行ない満足すべき結果を得た。実験結果を既報で誘導した多段操作の一般式より得た解析解と比較した結果、両者はよく一致した。

工業化の観点から、 N 段の連続分別冷凍を行なった場合の製品純度について、解析的検討を行ない一般式

$$\frac{C_{iN+1}}{C_0} = 1 - \frac{1}{kz} (1-k) \left\{ N - \sum_{i=0}^{N-1} \frac{N-i}{i!} (kz)^i e^{-kz} \right\}$$

を誘導した。デジタル電子計算機を用いこの式について数値解を求めた。

その結果、各種有機化合物を連続式分別冷凍法により精製する際の、その系の有効分配係数 k と冷却器の個数 N より、製品純度を推定することができた。

1 緒 言

偏析現象を利用して有機化合物を精製する方法には、固体試料を処理する分別溶融法と液体試料を用いる分別冷凍法がある。工業的に大量の試料を精製するためには装置のスケールアップおよび連続化が必要である。前者については、既報¹⁾の検討を行ないスケールアップに成功した。連続化を行なうには、液体試料を用いる分別冷凍法が前者より容易である。

この報文は連続式分別冷凍法によるベンゼンの精製を試みたもので、試作した円型多段式連続分別冷凍装置を用い実験的検討を行なったものである。また、工業化の観点より製品の純度と冷却

器の必要個数を推定するため、一般式を誘導し、その一般式からデジタル電子計算機により数値解を求め考察した。

2 実験装置

2.1 連続式分別冷凍モデル

分別冷凍による物質の精製には、これまで小規模の回分式装置を用いた研究が多い。この場合、試料の処理量は試料カラムの大きさにより制限されるため、少量の超高純度試薬の製造などには適するが、分別冷凍法を工業化し大量の液体試料を精製するには適さない。また、試料カラムの長さが限られているため凝固帯が移動するにつれ製品の純度が急速に低下するなどの欠点がある。これらの問題を解決するためには連続操作によって処理量を大にするとともに、一定純度の製品を得るための還流操作を行なえるような装置が必要である。これらを考慮し、後述のドーナツ状試料カラムからなる分別冷凍モデルを考案し分別冷凍法の連続化を

^{*1} Toshiyuki OSAWA, Takeshi KARINO, Toshihiko IWANO, Yukio HASEGAWA 山形大学工学部化学工学科：米沢市城南 4 丁目。

1) 大沢俊行, 岩野俊彦, 長谷川征男, 工化, 73, 2559(1970).