共沸蒸溜に依る炭化水素混合物より

単一成分の分離 (第三報)^{1) 2)}

ガソリンよりトルオールの分離

(昭和十八年二月三日受領)

磯 部 千 晴 根 岸 良 二

36~208°C 間の沸點を有する市販ガソリンにトルオール 20 % を混合し共沸蒸溜に依りてトルオールの純度 99 % 以上なるものを分離し得た。共沸蒸溜の溶剤としては正プロピルアルコールを使用し、普通蒸溜と共沸蒸溜を交互に行ふ事の有利點を理論的及び實驗的に示した。

實驗よりして普通蒸溜のみにてはトルオールの分離は不可能且又非常に困難があるが普通蒸溜と共沸蒸溜を交互に一度併用する事に依り 97 % 以上のトルオールを分離し得、亦本法を 3 回以上併用する事に依りて純度 99.7 % 以上のトルオールを分離し得る事を確め得た。

石油系炭化水素中より各々単一成分の炭化水素を比較的純度高き状態にて分離し得らるならば化學工業の原料として石油の用途は 今後益々 其の重要性を加ふるに至るで有らう。現今石油或は複雑なる炭化水素の混合物より単一成分の分離は容易ならず、普通蒸溜にては甚だ困難且殆んど不可能なる問題である。されど炭化水素と共沸混合物を生ずる物質の添加に依り ガソリンの如く 廣範圍なる沸點を有する炭化水素中に混入せる物質 而已ならず 沸點相等しき炭化水素の混合物と云へども分離し得られる。共沸蒸溜に依る分離は既に工業上無水アルコール、醋酸³⁾ 等の精製に用ひられ實驗的に同系炭化水素例へばヘキサン、ヘプタン、オクタン^{2) 4)} 等の異性體でさへ完全或は部分的に分離せられてゐる。

本稿に於ては正プロピルアルコールの添加に依りて 市販ガソリンと トルオールの混合物より純度高きトルオールを分離せる結果を報告するので有るが著者等は 本實驗を基礎として 引き続き研究を進め少量のトルオールを含有する石油例へばボルネオ、蘭印産等の原油^{5) 6)} より又は合成油⁶⁾ 及び炭化水素類よりトルオールを完全に分離 又は濃縮せんと試みるもので有る。本稿に於ける實驗項目に對しては本研究系統の後報に於て本稿を参照すべき關係上其の詳細を記せる次第である。

實 験 の 部

A. 装 置

(1) 蒸溜器: 米國 "Podbielniak Industrial Research and Analytical Laboratories" 社製 B 式

- 1) 根岸, 磯部: "The Separation of Iso-and Normal Butyl Alcohols from Hydrocarbon Mixtures by Azeotropic Distillation", *Bull. Chem. Soc., Japan*, 16(1941), 278. 及び
- 2) 根岸, 磯部: 本誌, 63(1942), 396. 「炭化水素化合物より共沸蒸溜に依るイソオクタンの分離に就て」を第一及び第二報とす。
- 3) D. B. Keyes: *Ind. Eng. Chem.*, 33(1941) 1019; D. F. Othmer: *Chem. and Met. Eng.*, 48(1914), 91.
- 4) A. R. Glasgow, Jr.: *J. Research NBS*, 24(1940) 509; J. D. White, A. R. Glasgow, Jr.: 同誌, 21(1938), 167; S. T. Schickltanz: 同誌, 18(1937), 129; J. D. White, F. W. Rose, Jr., 同誌, 17(1936), 943; J. H. Bruun, M. M. Hicks-Bruun: *Bur. Standards, J. Research*, 5(1930) 933.
- 5) E. Berl: *News Edition*, 19(1941), 636.
- 6) B. O. Lisle: *Ref. Nat. Gas. Mfr.* 20(1941), 294.

高温用 Podbielniak 精密分溜器を使用し其の操作は主として Podbielniak⁷⁾ の報告に依る事とし、精溜管の内径 3.8 mm, とし 1 分間の溜出速度を 14~16 滴とした。(其の他詳細は文献(7)参照)。

(2) 屈折計: プルフリッヒ屈折計を使用しメルクの所謂純粋なる結晶ベンゾールを以て其の沸点及凝固点より判断して純粋なりと推定し精製を行はず使用し其の屈折率を $n_D^{20}=1.5016$ ⁸⁾ に調節した。

(3) 熱電対: 銅コンスタンタン熱電対を約 0.1°C 迄測定し得るミリボルトメーターに連結し、尚熱電対はベンゾール、水、及びトルオール等の沸点にて補正し、気圧 (Hg mm) に依る之等沸点 °C の変化はベンゾール⁹⁾ 及び水¹⁰⁾ に対しては次の式を用ひて計算した。

$$t = 80.094 + 0.042683 (P-760) - 0.00002199 (P-760)^2 + 0.0000000250 (P-760)^3$$

$$t = 100 + 0.0368578 (P-760) - 0.000020159 (P-760)^2 + 0.00000001621 (P-760)^3$$

トルオールの dt_b/dP の値は文献に見出し得なかつたが熱力學的関係より温度 T (絶対温度) における蒸發熱 ΔH を知るならば (1) 式より導かれるので有るが、此の場合は便宜上 (2) 式¹¹⁾ を使用せり。

$$d \ln P / dt = \Delta H / RT^2 \dots \dots \dots (1)$$

$$dt_b^\circ C / dP \text{ mmHg} = 0.03500 + 0.00011(t_b) \dots \dots (2)$$

(2) 式の $dt_b^\circ C / dP \text{ mmHg}$ は壓力 1 mm の變化に對する沸点 °C の變化である。此のトルオールの dt_b/dP 値は 0.472 °C である。(之に比して第(1)式より求めたる値は 0.0480°C/mm である。

dt_b/bP を沸点 t_b の一次函數とせる $\Delta H/T_b$ は Trouton の法則に依り無極性液體に對しては略一定に見出し得る爲であり、之を沸点にも適應し得る第 (1) 式に代入し次式を得た。

$$dP/dT_b = KP/RT_b$$

P は常に 760mm 附近に在つて之を恒數と假定し得る故、結局 $dT_b/dP = K'/T_b$ となり、 T_b は $(t_b + 273)$ にして、 $K' = R/KP$ なる故之亦恒數である。

著者等が本問題を取扱へる理由は之等の理論を追求するものでは無く亦實驗上より得たる結果の正確度を論ずるものでも無いが本式はガソリン中に存在せる炭化水素類 dt_b/dP の近似値を算定するに便利と考察される爲である。Francis¹²⁾ はパラフィン系炭化水素に對しては $dt_b/dP = 0.050$ °C/mm を提示した。氏の値は記憶に便利にして且つ實際上パラフィン系のみならず一般の無極性液體に對しても充分使用せられ得る。

B. 原料の精製

(1) トルオール: 小島製保證付きを鹽化カルシウムにて脱水 Podbielniak 分溜器にて分溜し沸点 110.4~110.5°C (760 mm) 間を採り其の屈折率 n_D^{20} は 1.4962 にて "Science of Petroleum"¹³⁾ の値に示されたる 1.4962 と一致した。

(2) 正プロピルアルコール: 小島製保證付きを生石灰¹⁴⁾ 及金屬ナトリウムにて脱水し Podbielniak 分溜器にて分溜し 97.0~97.5°C (760 mm) 間を採用した。

- 7) W. J. Podbielniak: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5(1933),135; 5(1933),119; 3(1931),181; *Refiner Nat. Gas. Mft.*, 2(1929).
- 8) "Science of Petroleum", Oxford Press., Vol. II, (1938), 1327.
- 9) E. R. Smith H. Matheson: *J. Research NBS*, 20(1938), 641.
- 10) W. Swietoslawski, E. R. Smith: 同誌, 20(1938), 549.
- 11) R. Negishi: *Bull. Chem. Soc., Japan*, 17(1942), 477.
- 12) A. Francis: *Ind. Eng. Chem.*, 33(1941), 554.
- 13) "Science of Petroleum", Oxford Press., 2(1938), 1328.
- 14) 桑田: "溶劑", 212 頁, 丸善 (昭和 15).

(3) ガソリン: 市販貝印直溜ガソリンを何等處理する事無く使用した. 其の規格は第 1 表に示し Podbielniak 分溜器に依る蒸溜曲線は第 1 圖に示し溜分の屈折率は第 2 圖に示した.

C. 實驗操作

(1) 20% トルオールを混入せるガソリンを毎回 200 cc (蒸溜フラスコ容量 250 cc) 宛普通蒸溜を行ひ最もトルオールを多量に含有せる溜分を採り, 其の所用とする溜分が適量に達する迄蒸溜を反覆し最もトルオール分を多量に含有せる 108~112°C 間を集めた.

(2) 此の溜分に正プロピルアルコールを加へ共沸混合物に依り數種類の溜分を得た.

(3) 溜分中に混入せる正プロピルアルコールは 20 倍量の水¹⁾にて抽出し鹽化カルシウムにて脱水後屈折率を測定した.

(4) 比較的トリオール分を多量に含有して居る溜分を更に普通蒸溜にて 尙一層トルオール分の濃縮を行ひ其の溜分 108~112°C 間を採つた.

(5) (4) にて得たる溜分を共沸蒸溜にて再びトルオール分を濃縮し前法に依りアルコール分を除去し普通蒸溜と共沸蒸溜を交互に行ひ純度充分なるトルオールを得る迄反覆した.

(6) ガソリンとトルオール混合物の屈折率は加性的なる假定の基に, ガソリンより分離されたる

トルオールの純度は屈折率により決定し, 此の假定は第 2 表の結果より視ても微細な誤差しか招致せぬ事が知られる.

第 1 表

使用 ガ ソ リ ン	
比 重 d_4^{15}	0.7566
屈折率 n_D^{20} 平均	1.4232
ク	108~112°C
3 倍量の 98% H_2SO_4 に依る處理減	18 %
エングレー分溜試験	
初 溜	36 °C
25 %	104
50 %	123
75 %	142
95 %	170
乾 點	208

第 2 表

屈 折 率 の 加 成 性

組 成 (室量%)		屈 折 率 n_D^{20}		誤 差
ガソリン	トルオール	實 値 測	計算値 (直線より)	
100	0	1.4232 ₀	(1.4232)	0
80	20	1.4376 ₈	1.4380	-0.0004
60	40	1.4517 ₇	1.4528	-0.0010
40	60	1.4662 ₂	1.4676	-0.0014
20	80	1.4810 ₃	1.4819	-0.0008
0	100	1.4962 ₆	(1.4963)	0

考 察 及 結 論

20% トリオールを混入せる ガソリン混合物より得たる實際上の數値を必要とする外は分離の全過程は圖示する方が一層明確なる爲. 表示より圖示を選んだ. 以下此等圖表の説明を記す.

第 1 圖. ガソリン而已と此に 20% トルオールを加へた混合物の蒸溜曲線を示したもので圖に於て見られる如く曲線中のガソリン分が殆んど再現し得られる事は我々の蒸溜が満足に行はれたる事及び恐らくガソリン自身には少しもトルオール分を含有せぬ事等が認められ, 二曲線の相違點の大部分は 100~120°C 間に於て見られる. 換言すれば此の範圍に於てトルオール分が殆んど溜出され特に 108~112°C 間に最も多量に含有して居る事を示すのである.

第 2 圖. ガソリン而已及びトルオール混合物の溜分 (第 1 圖と同容量%) に對する屈折率は各々第 2 圖及第 4 表に示した. 尙第 2 圖より視らる如く溜分 30~55 容量% は約 108~112°C の溜分に相當し再び最高屈折率にてトルオールを最も多く含有せる事を示す. 65 容量% 以上即ち 120°C 以上の二

第1圖 ポードビルニアツク蒸溜曲線

曲線の折屈率は殆ど相接近せる事は實際上トルオールを含有せざる事を意味し、最初の溜分の屈折率はトルオールは低沸点炭化水素は誘引せらる傾向あると云ふ Rossini⁽⁶⁾ の提唱せる結果と良く一致して居る。

第3圖. 此の圖の目的は共沸蒸溜は普通蒸溜よりも實際上遙に有利なる事を明らかにする爲に溜分 108~112°C 間の普通蒸溜及共沸蒸溜に依る各々の結果を比較するものである。圖示せる如く普通蒸溜は精溜に依る分離のみにて第3圖に示せる如く中央部分の屈折率は比較的高く示されるが、プロピルアルコールの添加に依れば其の分離は遙かに完全なる事が明らかに認められる。即ち1回の共沸蒸溜にて純度約 97% のトルオールを得、共沸蒸溜の利点を明らかに證明し純度高きものが得るか又は同一純度の物質を得んとするには 蒸溜回数を実際上減じ得るものと考察される。

第4圖. 最初の3圖は寧ろ豫備實驗の結果で第4圖よりは 20% トルオール 混合物ガソリンより實際的にトルオールの分離を行つたもので有る。200cc 宛2回普通蒸溜を行ひ其の 108~112°C 間の

15) F. D. Rossini, B. J. Mair, A. R. Glasgow, Jr.: *Refiner Nat. Gas. Mfr.*, 19(1940), 438.

溜分全量 91.6 cc を得た。此れに 70 cc の正プロピルアルコールを添加し蒸溜したる溜分の容量 % の屈折率 (アルコール除去後) と混合物の溜出温度を圖示した。CD 間の屈折率は第 3 圖に於ける最終溜分に比し劣るのは此の場合溜分が多量なる爲で第 3 圖にては 20% 以下なるに比し 65 容量% 以上なる故で有る。

第 5 圖. 第 5 圖にては第 4 圖に於ける CD 間の溜分 93°C (768.4mm) 以上 (トルオールとプロピルアルコールの共沸混合物は 92.6°C¹⁶⁾) の溜分 59 cc 中 58 cc を採り之を普通蒸溜にて分溜したもので、最終溜分 10% の屈折率の値が非常に低いところに意義が有る、即ち之によりて共沸蒸溜と普通蒸溜を交互に行ふ事の重要且有利なる點を生ずるのである。此の定沸點即ち 共沸混合物の生成は特有なるものではなく Raoult の法則より偏異せる一般的現象にて全蒸氣壓は最高なる時は其の沸點は最低と成り亦反對に最低蒸氣壓を示す時は其の沸點は最高と成る。故に炭化水素中にはアルコールに依るトルオールの共沸混合物と同一なる沸點を有する共沸混合物を生ずる物も有る故、かかる混合物よりトルオールの分離に對しては普通蒸溜法が簡單且便利なる手段と思考される。

第 5 圖 溜出容量 %

うと思はれる。初溜の屈折率の低いのは 實驗の精確度にも多少の疑點を有する故に別に理由を追求めなかつた。

第 6 圖. 第 5 圖に於ける溜分 EF 間 108~115°C (769.2mm) の共沸蒸溜に依る分離を示したもので、溜分 48cc (第 5 圖溜出 49.8cc 中) に正プロピルアルコール 40cc を加へ共沸蒸溜を行ひ最後の 19.2cc (殘溜分) の屈折率 n_D^{20} は 1.4948 にして、トルオールの含有分はガソリンの 108~112°C の n_D^{20} より換算すれば 98% を示した。著者等はトルオールの純度を 99% 以上にて分離せんと欲し尙蒸溜を第 7 圖, 第 8 圖の如く續行した。

第 7 圖. 第 6 圖に於ける GH 間 91.4°C (772.mm) 以上の全溜分 23.4cc 中 23cc を採り普通蒸溜を行ひ豫期の如く寧ろトルオール中の炭化水素が更に分離せられたもので第 5 圖と略同様の結果を

第 3 表

ガソリン及 20% トルオール混入ガソリン
溜分の屈折率

沸點範圍 °C	屈 折 率 n_D^{20}	
	ガ ソ リ ン	トルオール 混入ガソリン
< 100	1.3962	1.4006
100~105	1.4252	1.4431
105~108	1.4241	1.4552
108~112	1.4169	1.4680
112~115	1.4145	1.4340
115~220	1.4178	1.4195
> 120	1.4430	1.4442

共沸混合物生成は一般現象なる故 炭化水素或は石油等との混合物より 単一成分の分離に當りては共沸蒸溜を行ふ前豫め組織立つて 能率的なる普通蒸溜にて定沸點間の各溜分に分離しておく事が 必要である。之はパラフィンが其れより 低沸點なるナフテンと混合し又はパラフィンと ナフテンが其等より低沸點の芳香族と混合し共沸混合物を生じ、かかる混合物は通常なれば 同沸點炭化水素混合物の様に共沸蒸溜に依り分離し得らるのを却つて分離不可能ならしむる場合も生ずる爲である。曲線の水平部分, EF, 間は第 3 圖と同様は普通蒸溜のみにしは完全なる トルオールの分離は行ひ得ぬ事が推察され、猶出來得るにしても非常に緩慢であら

16) T. H. Durrans: "Solvent", p. 79, Chapman and Hall, London (1938).

得た。

第6圖 溜分室量 %

第7圖 溜分容量 %

第8圖. 最後に第7圖に於ける IJ 間の全溜分 19.4cc 中 19cc を採り之に正プロピルアルコール 15cc を加へ共沸蒸溜を行つたもので最終溜分の 10.2cc は $n_D^{20} = 1.4960$ である. 純粹なるガソリンの 108~112°C 間の溜分の屈折率を基礎とし又混合物の屈折率は加法的に假し最終溜分は其の純度約 99.7% と評價した. 尙此の最高屈折率溜分と前後して得た溜分 2.8cc は屈折率 n_D^{20} は 1.4956 にて之亦 99% 以上の純度を有して居た. 試料中に含有されたトルオールの全量は 80cc なる故其の内 18cc 即ち 16.25% を純度 99% 以上にて採り出し得たのである. 尙屈折率より見られる如く其の他の溜分にもトルオール分を含有する故之等を前述同様の方法にて處理すれば同一純度のトルオールを相當量回収し其の量は増加し得るであらう事は言を俟たない.

第8圖 溜出容量 %

〔附記〕 本研究の目的は他の炭化水素中に混入せる純粹なるトルオールの分離にあつて混入せるトルオールの回収の問題は二次的である. 溜分の屈折率より明かなる如く本實驗の目的に處理された以外の溜分にも多量のトルオールを含有し居る故に 此處に記載せると同様の操作に依れば尙トルオールは殆んど分離する事が出来る. 亦若しトルオールの純度を今少し下げれば(原油より分離されたるトルオールより トリニトロトルエンの製造の場合の如く) 蒸溜回数は實際的に減じ得るものと考察される. 本研究にては共沸混合物を生成する物質として正プロピルアルコールを使用したがあく酸¹⁷⁾ エチルアルコール¹⁷⁾ 其の他アルコール類¹⁸⁾ メチルシヤナイド¹⁵⁾ 等も有利に使用され得る. 如何なる種類の物質が共沸混合物の生成に最も適するかに關しては文献 (3) 及び (15) に既に詳しく記載してある.

17) 本發表.

18) L. Mellan: "Industrial Solvents", p. 53, Reinhold Publish. Corp., N.Y. (1939).

使用ガソリン中の芳香族化合物の實驗的測定は行はなかつたが 98% 硫酸にて處理した結果容量 (18%) の減量を見て居る。若しガソリンがパラフィン及びナフテンを主成分とする時は斯る炭化水素類よりトルオールとの分離は簡單に行はれるが之と反對なる炭化水素類よりトル奥ールの分離は中々困難である。最後に分離されたトル奥ールの純度はガソリンのみの $108^{\circ}\sim 112^{\circ}\text{C}$ 間の屈折率より換算した値で 99.7% であるが本値は第 2 圖及び第 3 表にて見られる如く寧ろ控へ目であると信ずる。何故なれば $112^{\circ}\sim 115^{\circ}\text{C}$ の溜分の屈折率が $108^{\circ}\sim 112^{\circ}\text{C}$ の溜分より低いからである。従つてトル奥ールの沸點に接近したガソリンの溜分例へば $110\sim 111^{\circ}\text{C}$ の屈折率は $108^{\circ}\sim 112^{\circ}\text{C}$ と $112^{\circ}\sim 115^{\circ}\text{C}$ の間にあると推定されるのである。勿論之は屈折率の加成性の確實性を假定して換算したもので有るが此の假定は殆んど無視し得る程度の誤差しか招致せぬ事は第 2 表より明かである。

著者等は本研究の發表を許可被下し滿鐵中央試驗所長佐藤正典博士並に實驗に協力被下し山下實氏に深く感謝する次第で有る。

(滿鐵中央試驗所)