



Title	実験室用精密蒸留器に関する研究
Author(s)	伊藤, 光臣; 石川, 昭男
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 41-56
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40620
Type	bulletin (article)
File Information	17_41-56.pdf



[Instructions for use](#)

実験室用精密蒸留器に関する研究

伊藤 光 臣

石川 昭 男

(昭和 32 年 9 月 30 日 受理)

Studies on Rectifying Columns on a Laboratory Scale

Mitsuomi ITO

Akio ISHIKAWA

Abstract

The present report covers some theoretical backgrounds for the design of rectifying columns on a laboratory scale available for investigations of organic compounds as a specific tool for their analytical distillation, separation and purification. Characteristics of the rectifying columns are also reported.

Three types of columns were made, they were:

1. Single-turn helix packed columns.
2. Concentric-tube columns.
3. Spinning-band column.

The packed columns could easily be made of glass tube, but the latter two required delicate workmanship, though they had the advantage of handling small quantity of sample such as five *ml*.

Considerations for the making of the columns were given as to satisfy some conditions as follows;

1. Difference in boiling points ($\Delta t^{\circ}\text{C}$) of two components of sample mixture,

$$\Delta t > 2^{\circ}\text{C}$$

2. Numbers of theoretical plates (n) and reflux ratio (R_D) for the standard separation of the components,

$$n = \frac{C}{\log a} = R_D$$

3. Time (θ) of distillation including the time at total reflux,

$$\theta = 10-12 \text{ hrs.}$$

4. Total holdup (H), $H =$ less than 10% of charge

5. Sample charge (V), $V = 20-100 \text{ cc}$

6. Throughput (Q), $Q = 50-300 \text{ cc of liq./hr.}$

Construction of columns and their accessories :

1. Column section.

The packed column was constructed of a straight glass tube.

The length and diameter were chosen to give a prescribed efficiency and boil-up rate for two types of single-turn helices, 2.5 and 3.0 mm. dia. stainless steel of No. 25 wire.

The concentric columns were constructed of two straight glass tubes of strict uniform bore of which annular space thickness were 1 and 0.8 mm. respectively and length were both 350 mm.

The spinning-band column consisted of a vertical straight glass tube, in which a thin stainless steel strip, having a width of 6.0 mm. which was only slightly less than the diameter of the tube.

Visible heat compensating jackets with electric heaters were used for insulation of these columns in order to observe the flooding state of liquid in the column.

2. Still head and condenser section.

Still head and condenser were made into one unit. And a type of total condensing system was used according to the ease of calculation of reflux ratio as well as of control of the product rate.

For controlling the product rate, an automatically controlled glass ball valve and a hand controlled cock were used. The former was operated by an electric magnet connected to a reflux ratio timer and diverted the condensate in a condensate receiver to a product receiver at a regular interval. The latter divided the condensate between a rectifying column and a product receiver by its proper opening.

3. Still pot and heater.

The still pot was a two-necked flask, which was fitted to a column, and heated by an electric heater.

Results of the rectification efficiency test :

The efficiency tests of the packed columns and concentric columns were carried out successfully, and the height equivalent of theoretical plate of each column was calculated. The minimum H.E.T.P. was 21 mm. for the formers, and 6.3 mm. for the latters. The maximum numbers of theoretical plates of each column were amounted to about 60 plates. The packed column was suitable for handling a large quantity of sample because of its high boil-up rate. But its holdup was relatively large. While, the concentric columns was suitable for the fractionation of a very small quantity of sample such as less than 10 ml., because of a small holdup. And the distillation under moderate vacuum was successfully conducted by this apparatus owing to its small pressure drop in the column.

The spinning-band column did not show so good results as we expected. The spinning-band very often scratched the inner wall of the column. But, the relation between the revolution of the spinning band and the column efficiency could be investigated to some degree. The column efficiency became once almost constant between the r.p.m. range of 500 to 2000 of the spinning-band, while it began to increase again over 2000 r.p.m.. The maximum numbers of the theoretical plates attained by this column was only 15.

Effects of the operating condition on the rectifying efficiency, i.e. the time at total reflux, the boil-up rate and the heating of heat compensating jacket, were also tested with the single-turn helix packed column No. 5.

The results of the test might be summarized as follows:

1. The equilibration time at total reflux after preflooding should be about three hours to get the equilibrium efficiency of sixty theoretical plates.
2. The maximum efficiency were obtained at 110 cc of liquid per hour of the throughput.
3. The temperature difference between the heat compensating jacket and the column affected appreciably on the efficiency of the column, and the overheating of the jacket had rather a worse effect than the insufficient heating.

The results of the efficiency test of the D.L. type concentric-tube column, which was recently marketed in Japan, were also reported. And some examples of the distillation curves obtained with these columns were shown.

緒 言

石油、タール、高級アルコール及び脂肪酸類等多成分系の成分検索並びに分離定量に欠くことの出来ない精密蒸溜法は、石油系炭化水素の分析により著しく進歩し、多くの分留塔及び付属品の考案が提出されている。工業的には、それが連続式であるか非連続式であるかに関係なく、殆んど泡鐘塔が用いられ、最近多孔板式分留塔が若干注目を惹いているが、実験室に於いては製作上の問題と同時に量的に僅少な試料を対象とするため、充填式分留塔が主として用いられ、その充填物についても種々工夫されており、Holdup の著しく少ない瀟壁塔式のものも実用化されている。

著者等は上記多成分系の成分分離を目的として試作した実験室用精密蒸留器について性能試験を行つたので、得られた結果を報告する。

試作の条件

1. 分離を対象とする試料成分の沸点差

多成分系に於いては解析が困難であり、Raoult の法則に従う 2 成分系と仮定して、沸点差 2~10°C 即ち比揮発度 1.07~2.0 の混合物を分離するものとする。

2. 分離の精度

混合物の分離の精度は勿論精密分留に於いて設定すべき最も重要な因子で、蒸留塔の性能を示す代表的なものである。

蒸留塔の性能の表現には多くの方法があり、例えば理論段数, H. E. T. P.* , H. T. U.** ,

* H. E. T. P.: Height equivalent to a theoretical plate. [Peter, I. E. C., 14, 476 (1922); 16, 1126 (1924)].

** H. T. U.: Height of a transfer unit. [Chilton and Colburn, I. E. C., 27, 255, 904 (1935)].

Efficiency factor, 或いは Fractionating factor等が考えられている。

A. Rose の所謂、標準分離 (Standard Separation)¹⁾ に従うと良好な分離とは 50 mol. per cent の低沸点成分を含む混合液を蒸留した際に 40% 留出液の純度が 95% 以上という表現をしている。この際の所要理論段数は次式より計算される。

$$n = \frac{C}{\log a} \cong R_D \quad n = \frac{T_B + T_A}{K(T_B - T_A)}$$

これらの式は Fenske の式, Trouton の法則, 及び Clapeyron の式より誘導されるが, 式中 n は必要理論段数, R_D は還流比, a は比揮発度, T_A 及び T_B は 2 成分 A, B の絶対温度で表した沸点, C 及び K は R_D の大きさによる恒数で次の如き値をとる。

$R_D = n$ の場合	$C = 2.85$	$K = 3$
$R_D = \frac{3}{2} n$ の場合	$C = 2.3$	$K = 4$
$R_D = \frac{2}{3} n$ の場合	$C = 3.6$	$K = 2.5$

之によつて標準分離を行なうためには前記沸点差より 17~100 段程度の理論段数を要することになる。Cook²⁾ は Fractionating Factor (a^n) を普通分離として 1,000, 精密分離として 10,000 となる様に考えて計算しているが, その計算値を参考のために掲げる。

Table 1. Theoretical Plates From Empirical Fractionating Factors

α	Difference in boiling points ($T^\circ\text{C}$)	Ordinary distillation	Precision distillation
3.00	30	5	8
2.00	20	9	13
1.50	10	17	22
1.30	7	25	35
1.25	6	30	42
1.20	5	38	50
1.15	4	50	65
1.12	3	70	80
1.10	2.5	—	100
1.07	2	100	150+

3. 蒸留時間

精密分留の際, 高度の分離精度を得るためには蒸発速度を遅くせねばならない。しかし実験室に於ける時間的制限を考慮して 10~12 時間内に分留試験を行う様に設定した。これは又試料の容量にも関係する。

平衡に到達する時間は蒸発速度及び所要段数に関係するが, 経験により 2~3 時間に限定した。

4. 試料装入量

蒸留時間に制約され、又塔の Holdup にもよるが、Holdup が試料装入量の 10% 以下となる様に考えて 20~100 cc を基準とした。

5. 留出速度

之も前各項と関係があるが、100 cc を 10 時間で蒸留する場合即ち 1 時間 10 cc を速い限度とした。

6. 還流比

蒸留に於ける留出速度の比、即ち還流比は理論段数と同様大なる程精留効果も大となるが實際上自ら限度があり、要求される分離度に応じて段数と還流比を定める事が出来る。標準分離として前述の如く $R_D = \frac{2}{3}n \sim \frac{3}{2}n$ の範囲に調節されればよいが、前項に規定した如く留出速度が大なる場合、還流比が大となれば蒸発速度も大となり溢流点が限度となる。一般に実験室的な精密蒸留に於いては段数を多く要するため蒸発速度を小さくするのが普通であり、大きな留出速度は得られない。従つて還流比は 10~100 程度に連続的に変化せしめれば良い。

精密蒸留塔の製作

前節に設定した条件を目標として種々の塔並びに充填物を考慮した。試作せる精留塔は次の 3 種である。

- 1) Single-Turn Helix packed column.
- 2) Concentric-Tube column.
- 3) Spinning-Band column.

製作面から云えば単螺輪を填める前者が最も容易であるが、後 2 者は特に少量試料を蒸留する場合を考慮して製作した。

なお、スチル加熱は直接輻射による電熱加熱方式を採用した。之は電圧の変動に対しては敏感であるが調節に便利であり、又電氣量が少ないため長時間に亘る蒸留には電氣器具の故障も少ない等の理由によるものである。

塔の保温は加熱償却方式を用い、電熱による加熱外套を付し、一部透視式にして溢流の状態を観察出来る様にした。保温の状態は加熱外套と塔の間の空間に温度計を置き、電熱線は上下 2 段に区切り稍温度勾配が得られる様上下に於いてピッチを変え、螺線状に捲きつけてある。

塔頂は全縮型を用い蒸気相は塔と同じく電熱によつて保温し、放熱を償却して温度計が沸点を示すに充分な熱量を与え得る様工夫した。留出量及び還流比を調節するために電磁石駆動によるバルブ方式とコック開閉による方式を採用した。

以下、装置の概要を説明する。

1. Single-Turn Helix Packed Column.

塔の諸元については測定値と共に後節に述べる。塔は1本のガラス管より成り、材質はS.B.24番硬質ガラスを用いた。Single Turn Helix は単螺となつて互に絡み合つており、密集したままで充填すると局部的な中段 Flooding の原因となるので出来得る限り1個1個を切離して充填した。充填物の落下及び浮上を防ぐために充填塔底部は三方より凹みを作り、充填物頂部とともに Stainless Steel 線の支えを入れた。

塔頂装置は Fig. 1 に示す如きものを用いた。

バルブ方式(I)による塔頂の電磁石は円盤式の還流比調節用タイマーに接続してあり、コック式塔頂装置(II)は留出管に付けてあるコックの手動調節により還流比を調節し得る様にした。

2. Concentric-Tube Column (Fig. 2)

この塔の充填塔と同一材質の硬質ガラスを使用した。特に同心管部分のガラス管を真直なもの、内径及び外径の均一なものを選んで製作させた。この様な材料で完全に中心が一致しているかどうかは水を上から流して水面が水平に下るかどうかで良く判つた。環状空間がいびつであると狭い部分は水面が高くなり斜となる。なお、同心管の環状空間の内側即ち外管の内壁及び内管の外壁に均等に還流液を分配せしめるために同心管頂部に図の如き Distributor を付して塔頂よりの還流液を滴下ノズルより受けて4本の足に分けて流しその内の2本よりの還流

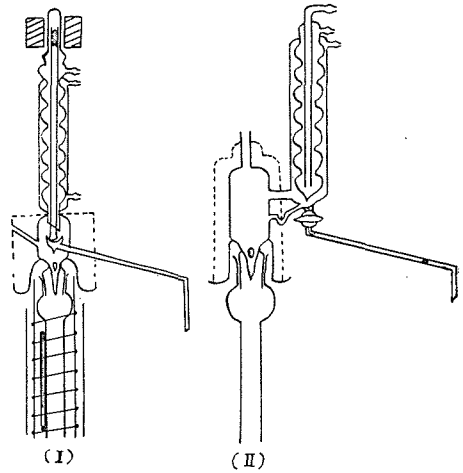
液は外管内壁に他の2本の還流液は内管外壁に流れる様に斜のガラス棒を Guide として付してある。

数組の製作品の中から上記の試験で比較的良好なものを還流空間の異なる2種について試験した。塔頂は前述の充填塔と同一の型式のものを使用した。

3. Spinning-Band Column (Fig. 3)

図に示す如く最頂部で懸垂された形であるので中心の管部は勿論全体の鉛直を厳密に作らないと破損する。バンドの部分は焼鈍して歪をとつた上、平に伸ばし再び焼鈍した。懸垂している線は太めの鋼線を用いた。

塔頂は前述の2種とは若干変えて凝縮器より還流する液は Guide より凹面に作った受器に受けコックを閉じ溢流させることに依つて全還流を行なわしめ、凹面受



(Fig. 1. Still Head)

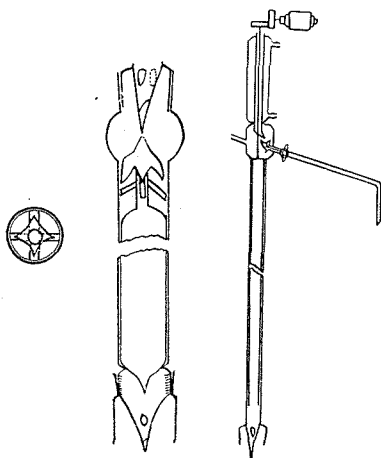


Fig. 2.
Concentric-Tube
Column

Fig. 3.
Spinning-Band
Column

器の下側に Guide を付して還流滴数を算えられる様にした。

保温については3種類とも同様にした。

バンドの回転は頂部でウォーム・ギアによつてモーターに連結し回転数を変化せしめた。回転数はタコメーター式回転計を軸に当てて計つたので相対的な数字である。

試験方針並びに方法

前記の如き種々の条件を考慮して、先ず静的状態に於ける各精留塔の諸元を測定し、又静的留量を夫々表面張力の異なる液体で測定し、同時に蒸発量及び還流量と夫々の速度を知る為滴下部に於ける液滴の大きさを測定した。

精留塔の性能としては溢流点、圧損失、操作時に於ける Total Holdup、最高理論段数、H.E.T.P. 及び夫々の平衡到達時間を測定した。

1. 溢流点 透視外套を有する塔に於いて直接視覚によつて溢流の状態を知り得ると同時に透視出来ぬ塔に対しても塔下の還流液滴下の乱れによつて溢流点の状態を知ることが出来た。溢流点は充填物の最下位で起るのが普通であるが、充填塔では充填物即ち単螺輪の充填状態及び保温償却加熱の何如によつては中段乃至上部で起す場合もあるので最下位で起す場合のみを測定した。

2. 圧損失 大気圧の場合のみについてスチルと塔頂の圧力差を水柱に導き測定した。

3. Total Holdup 蒸留操作中スチルの液が全く乾涸した状態で全還流下にスチルの加熱を止め、スチルに落ちる液量を測定した。この際の蒸発速度はなるべく溢流点直前の状態を保つて測定した。

4. 理論段数 蒸発速度を一定にして平衡に到達後一定の段数を示すに至る迄全還流を続けた場合の留出液及びスチル残留液の屈折率より夫々の低沸点成分のモル分率を求め理論段数を計算した。

試験液には次の二者を用いた。

Methylcyclohexane (n_D^{20} : 1.4232 D_4^{20} : 0.7693 B.P.: 100.8°C*)

n-Heptane (n_D^{20} : 1.3879 D_4^{20} : 0.6839 B.P.: 98.4°C*)

何れも市販の最純特級品を更に濃硫酸洗滌しアルカリ、水洗滌、乾燥後精密蒸留を繰返して初留及び終留液が屈折率に変化を与えぬ様になる迄精製したもので、何れもスペクトルグレードに匹敵するものである。

段数の計算は Fenske の式によつて行なつた。

* Bromiley and Quiggle: I. E. C., 25, 1136 (1933).

$$n = \frac{\log\left(\frac{y_n}{1-y_n}\right) - \log\left(\frac{x_s}{1-x_s}\right)}{\log a} \quad \dots 1$$

y_n : 溜出液の低沸点成分のモル分率

x_s : スチル内残溜液の低沸点成分のモル分率

尚、低沸点成分のモル分率は Bromiley and Quiggle の気液平衡値と屈折率を対比した表より求め、屈折計は日立製アッベ式屈折計を用いた。

5. H.E.T.P. 各塔の操作及び性能の比較のために H.E.T.P. を計算した。H.E.T.P. は各塔の充填高を測定した理論段数で除した高さ即ち一理論段当りの充填高である。

次に操作条件と性能(全還流下の理論段数)との関係を調べた。即ち、

1) 全還流時間と性能の関係

所謂、平衡到達時間を知るために、一定時間後に試料を取り理論段数を計算して全還流時間と性能の関係を曲線に表わした。

2) 蒸発速度と性能の関係

スチルからの試験液の蒸発速度は還流比及び Holdup、圧力損失と関連して塔の性能に最も大きく影響する因子である。蒸発速度は全還流下に塔下端よりスチルに還流する1分間の液滴数を算え、予め測定した液滴の液量を乗じて毎時の蒸発量とした。従つて温度及び速度の因子を充分精密には考慮されていないので近似的なものである。

3) 保温効果の影響

塔の保温状態が性能に如何に影響されるかを試験した。前述の如く塔表面からの放熱に対し、断熱保温及び加熱償却型の保温を行つているために、保温の効果即ち加熱の程度が塔内で塔頂より塔底に至り連続的に変化している温度に対し、過不足の影響を見たのである。勿論理想的には温度差がないことが望ましい。ここに測定した温度差は塔の中心部の温度計の示度と塔頂及びスチル内の温度の平均との差である。

4) Spinning-Band Column の回転数と性能の関係

懸吊されたバンドの回転による塔内気液の接触とその拡散状況は当然回転数に影響されるものと思われる。又ここに製作した塔は製作上相当無理があるので余り大きな回転数は構造上得られないが、事実上回転帯による流下還流液の剝離飛散の程度による性質の変化と考えられる。従つて回転同心管型のものとは当然状況も異なると思われるのでその影響を試験した。

試 験 結 果

試作精留塔の諸元

試作した精留塔の諸元及び静的状態の性状に就いて一括して次に示す。

1. Single-Turn Helix Packed Columns

Single-Turn Helix は次の諸元を有する A 及び B 2 種を充填し、塔は長さ及び太きを変えた次の 5 種 No. 1~No. 5 を製作した。

Table 2. Dimensions of Single-Turn Helix

	Diam. of wire (mm)	Diam. of helix (mm)	Surface area (cm ²)	Volume (cm ³)	Weight (g)
A	0.24	2.5	0.0603	3.57×10^{-4}	24.64×10^{-4}
B	0.27	3.0	0.0812	5.41×10^{-4}	38.50×10^{-4}

Table 3. Dimensions of Packed Columns

	Column diam. (cm)	Column length (cm)	Volume of Space (cc)	Space ratio		Static Holdup			
				A (%)	B (%)	<i>n</i> -Heptane		Water	
						A (cc)	B (cc)	A (cc)	B (cc)
No. 1	0.45	58.0	9.2	79.3	78.6	0.3	0.6	1.05	1.0
2	0.62	71.5	20.5	80.0	80.6	1.0	0.9	1.4	2.0
3	0.65	97.0	33.0	80.0	81.0	—	—	—	—
4	0.79	95.0	46.5	77.1	78.1	1.5	1.6	2.1	3.0
5	1.30	135.0	144.0	—	80.5	—	4.5	—	6.0

Table 4. Number of Drops of Reflux 1 cc at 20°C

	From column			From still head		
	<i>n</i> -Heptane	Benzene	Water	<i>n</i> -Heptane	Benzene	Water
No. 1	42	38	13.4	46	40	18
2	51	48	19.0	46	40	18
3	46	43	19.5	46	40	18
4	42	39	15.0	47	44	19
5	42	39	15.0	47	44	19

2. Concentric-Tube Column

Concentric-Tube Column は環状空間の異なる 2 種、No. 1 及び No. 2 と試験後購入した D.L. 型 Concentric-Tube Column を併記する。

Table 5. Dimensions of Concentric-Tube Columns

	Material	Annular space thickness (mm)	Recifing section (cm)
No. 1	S.B. 24 Hard glass	1.0	35
2	”	0.8	35
DL	Telex glass	0.8	35

3. Spinning-Band Column

これに就いては比較的成功的な唯一種に就いて記載する。

Table 6. Dimension of Spinning-Band Column

Column			Band			
Material	Diam. (mm)	Length (mm)	Material	Thickness (mm)	Length (mm)	Width (mm)
S.B. #24 Hard glass	60	695	Stainless	0.6	535	4.0

性能試験結果並びに考察

各種各塔の性能試験結果を各種毎に一括して考察する。

1. Single-Turn Helix Packed Columns

充填物の輪径は塔径との比に関係して定めるべきものであると考えられたが入手出来た2種ではBのみが満足出来る結果が得られた。Aに就いては充填法の関係か溢流が多く性能も不満足でNo. 2 のみに就いて記載する。

H.E.T.P. より見て No. 2 が相対的に最も良く、最低 21 mm 程度の H.E.T.P. を示すことを認めたが、塔の使用目的により 50 段以上の理論段数を有することが望ましいので、少なくとも長さ 1 m 以上の塔を作る必要を認めた。圧損失は予想以上に大きく減圧蒸留には不向であり、又小さすぎる設計に予想以上に結果が悪いことを認めた。平衡到達時間は 3 時間乃至 4 時間と考えられる。

Table 7. Single-Turn Helix Packed Column

Column No.	Packing	Flooding Point (cc/hr)	Pressure Drop at 758mmHg (mmH ₂ O)	Total Holdup (cc)	Maximum Theoretical Plates (t.p. 100 cc/hr)	H.E.T.P. (mm)	Time of Equilibration at Total Reflux (hr)
1	A	14.4	—	—	—	—	—
	B	24.0	—	—	10	58.0	2
2	A	150	—	—	24	29.8	3
	B	225	200	5.7	34	21.0	3
4	B	240	—	7.0	28	32.7	4.5
5	B	540	250	15.0	60	22.4	3.5

2. Concentric-Tube Columns

この種の塔は予想した如く圧損失も僅少でこの位の長さでは溢流にならぬ限り殆んど水柱でも表われず、性能も高いことが認められたが、溢流点の大きな割に、蒸発速度を可成りに小さくせねば性能を十分に示さず、最も大きな欠点は沸点を指示すべき温度計に所要の熱量を与え得る程の蒸気量が無いことである。従つて十分な性能を発揮せしめるためには、沸点以外の

物理恒数, 例えば屈折率, 比重又は吸収スペクトル等に依つて留分の判定をせねばならぬことである。従つて微量 2 成分混合物の分離又は精製には適当して居ると思われる。平衡到達時間は 3 時間位であつた。真空外套を附し精密に作られた D.L. 型は高度の性能を示した。

Table 8. Concentric-Tube Columns

	Flooding Point (cc/hr)	Pressure Drop (mmH ₂ O)	Total Holdup (cc)	Maximum Theoretical Plates	H.E.T.P. (mm)	Time of Equilibration at Total Reflux (hr)
1	<550	—	3.5	35	10.0	3
2	400	—	2.3	54	6.3	3
DL	400	—	1.5	110	3.1	2.5

3. Spinning-Band Column

前述せる如く製作も困難であるが, 操作も可成り困難で予想される性能を示さず実用のもので作ることが出来なかつた。

Spinning-Band の回転数を変化せしめてその影響を見ると毎分 2,500 回転で一旦平衡に達した段数が再び急上昇する点が見られ, 塔内の気液拡散状況が明らかに変化して居るものと考えられる。(Table 12) 圧損失は Concentric-Tube Column と同様非常に小さく又 Holdup も少ないので精巧に製作されれば微量の試料の蒸留に便利かと考えられる。

次に Single-Turn Helix Packed Column No. 5 を用いて各操作条件の性能 (理論段数) に対する影響を調べた結果を記す。

可変因子を全還流時間, 蒸発速度, 保温効果とし, その内の 1 つを変化せしめた。

1. 全還流時間の影響

蒸発速度 250 cc of liq./hr 及び 100 cc of liq./hr に一定して, 保温は出来る丈塔内温度に一致せしめて行つたが塔内及び塔頂に於ける若干の分縮のため還流速度は夫々 200 cc of liq./hr 及び 70 cc of liq./hr であつた。実験値及びその図を示すと次の如くなる。

図に依つて見ると, 蒸発速度の大きい場合は約 2 時間で平衡に達するが理論段数は 30 段位で, 蒸発速度を遅くすると理論段数は多くなり同時に平衡到達時間が 3~4 時間位かかることが認められた。この実験に依つて段数測定

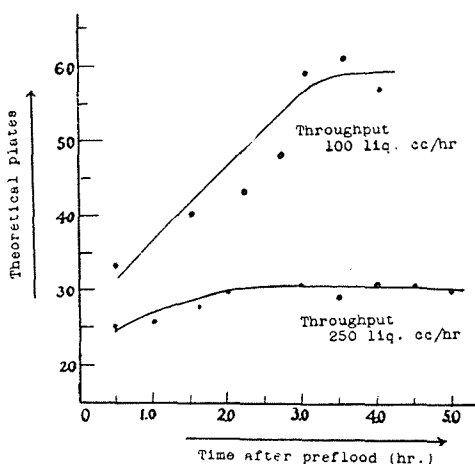


Fig. 4. Effect of time at total reflux

Table 9. Effect of Time at Total Reflux

Throughput: 250 cc/hr Reflux: 200 cc/hr		Throughput: 100 cc/hr Reflux: 70 cc/hr	
Time at total reflux (hr)	No. of theoretical plates (<i>n</i>)	Time at total reflux (hr)	No. of theoretical plates (<i>n</i>)
0.5	25	0.5	33
1.0	26	1.5	40
1.6	28	2.2	43
2.0	30	2.7	48
3.0	31	3.0	59
3.5	29	3.5	61
4.0	31	4.2	57
4.5	31		
5.0	30		

精密な再現性の乏しいことを痛感した。

2. 蒸発速度の影響

全還流時間を2時間とし、保温効果も可能な限り一定にして蒸発速度の影響を見た。還流速度は表の如くなり、又留出液及び釜残液のモル分率を示した。

図に依つて判る如く蒸発速度110が最高の性能を示して居る。山が出来て蒸発速度が小さくなつた時に性能が下るのは保温その他の塔内状態が一定になり難く、又平衡に達するのに時間がかかる為と推定される。実用上から云つても余り蒸発速度を遅くすることは、沸点を示さぬことと共に操作が困難となり、充填塔

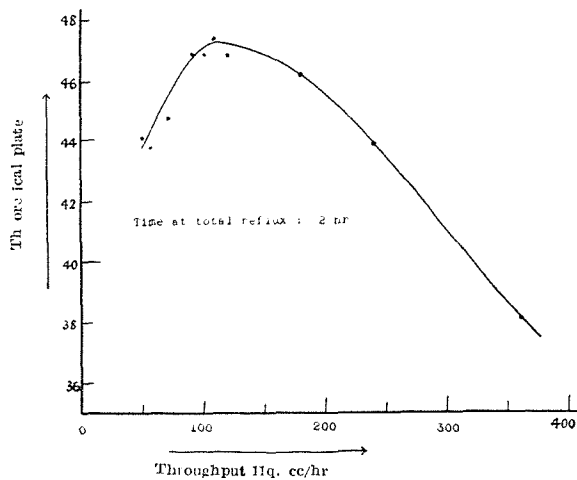


Fig. 5. Effect of Throughput

Table 10. Effect of Throughput
Column No. 5 Time at total reflux 2 hr

Throughput (cc/hr)	Reflux (cc/hr)	Y_n	X_s	Theoretical plates
360	240	0.7310	0.1291	38.4
240	200	0.8025	0.1532	43.8
200	190	0.7802	0.1267	41.2
180	110	0.8740	0.1774	46.1
135	90	0.7362	0.1228	41.2

(Table 10 Continued)

Throughput (cc/hr)	Reflux (cc/hr)	Y_n	X_s	Theoretical plates
120	60	0.8305	0.1364	40.1
120	80	0.8125	0.1147	46.7
110	70	0.8125	0.1069	47.3
100	70	0.7946	0.1027	46.8
90	60	0.7944	0.1027	46.8
70	50	0.7685	0.1027	44.6
55	45	0.7436	0.0853	43.7
50	40	0.8197	0.1339	44.0

の場合真空断熱を適用して附帯条件を一定することは長さの関係から困難と思われる。

3. 保温加熱の影響

全還流時間を2時間、蒸発速度200 cc/hrに一定して保温加熱の影響を見た。

塔内外の温度差を前述の如く定めて試験した結果を示す。

過熱の場合理論的には当然溢流するわけであるがこの温度差は塔内中央温度が実際より低く推定されて居るためと思われるが、2時間では+10°Cまでは溢流が行なわれなかつた。図によつて判る如く保温加熱は低い方が高い場合より若干性能も高く、当然の事乍ら保温のための加熱は温度を定めるのが困難であるので低すぎても加熱が過ぎないことが肝要である。

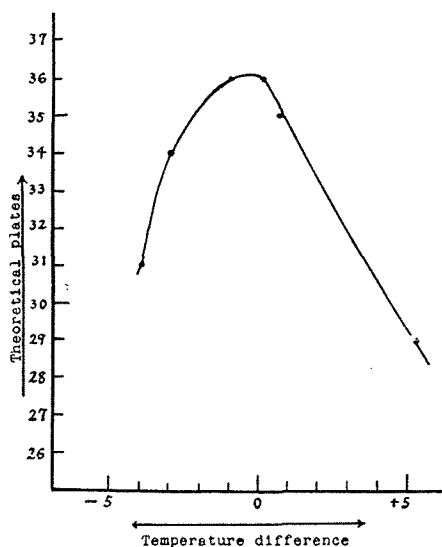


Fig. 6. Effect of temperature difference between the heat compensating jacket and the column

Table 11. Effect of Temperature Difference Between the Heat Compensating Jacket and the Column

Column No. 5 Time at total reflux 2 hr Throughput 200 liq. cc/hr

Difference of Temperature (Δt °C)	Reflux (cc/hr)	Theoretical plates (n)	H.E.T.P. (cm)	Difference of Temperature (Δt °C)	Reflux (cc/hr)	Theoretical plates (n)	H.E.T.P. (cm)
-4	25	31	4.50	0	197	36	3.86
-3	36	34	4.07	+ 0.5	220	35	3.97
-2	65	30	4.65	+ 5	—	29	4.73
-1	97	36	3.86	+10	—	20	5.40
0	145	34	4.07	+13	Flooding	—	—

4. Spinning-Band Column r.p.m. の影響

全還流時間を1時間，蒸発速度170 cc/hrとして，Spinning-band の回転速度の影響を見た結果は Table 12, Fig. 7 の如くであつた。

Table 12. Effect of r.p.m. of Spinning-Band

r.p.m.	Flooding point (cc/hr)	Total Holdup (cc)	Theoretical plates	H.E.T.P. (cm)	Time of Equilib- ration at Total Reflux
3,000	350	3.5	15	3.67	1
2,500			15	3.67	1
2,000			13	4.12	1
1,000			12	4.45	1
500			12	4.45	1
50			9	5.94	2
0			4	13.88	3

5. D.L. 型 Concentric-Tube Column の性能

前述の試験で Concentric-Tube Column の性能に自信を得たので，精密に作られた製品を購入し，その性能試験を行つたので附記する。(Table 13)

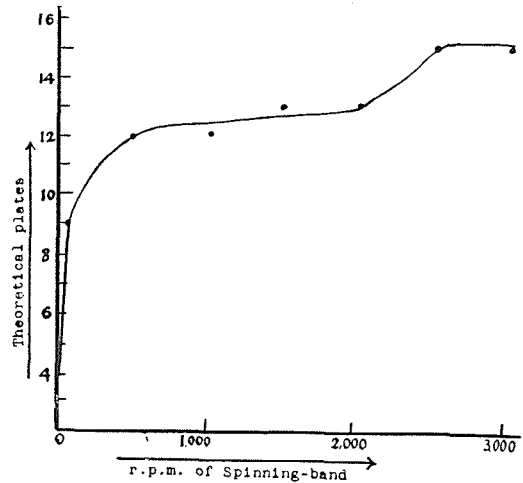


Fig. 7. Effect of r.p.m. of Spinning-band

Table 13. Test of D.L. Type Concentric-Tube Column

Throughput (liq. cc/hr)	Reflux (drops-min)	Time at total reflux (hr)	Theoretical plate (n)	H.E.T.P. (cm)
108	20	1	58	0.603
108	20	2	92	0.380
108	20	2.5	110	0.310
150	40	1	67	0.522
150	40	2	76	0.459
150	40	3	78	0.449
200	60	3	75	0.467
250	120	1	36	0.99
250	120	2	48	0.728
250	120	3	52	0.67

次に之等精留塔を用いた組成分析への応用例として、吸収法及び活性炭吸着法によつて得られた乾留ガス軽油 (G.L.) 及びベンゾール前溜分 (F.R.) を試料とし、エングラ-蒸溜装置、Single-Turn Helix Packed Column No. 5, No. 2 及び D.L. 型 Concentric-Tube Column を用いて蒸留した結果を Fig. 8~10 に示す。

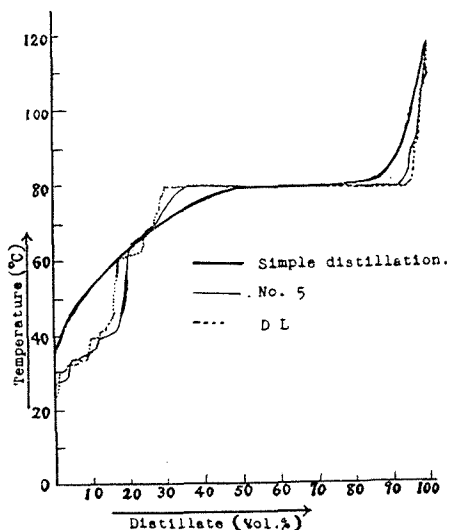


Fig. 8. Distillation Curves of F.R.

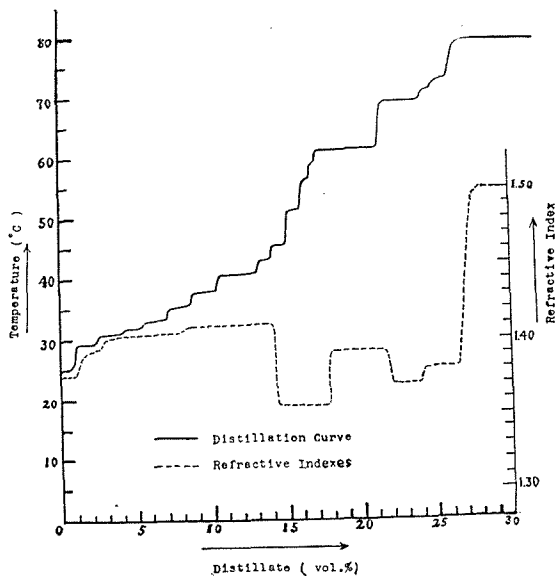


Fig. 9. Distillation Curve of F.R.

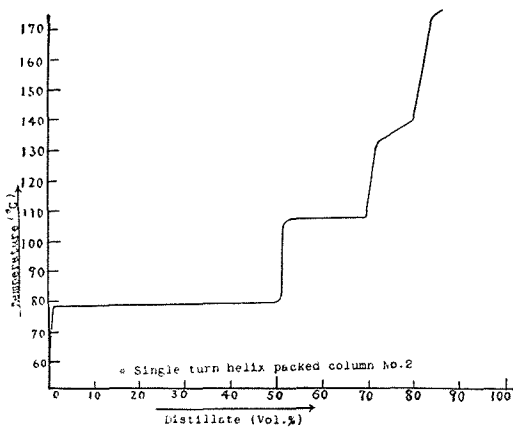


Fig. 10. Distillation Curve of G.L.

なお、操作条件は下記の如くである。

D.L. 蒸発速度：100 cc/hr

還流比：30~90

No. 5, No. 2 蒸発速度：110 cc/hr

還流比：15~30

単蒸留，蒸留速度：240cc/hr

総 括

Single-Turn Helix Packed Column は保温用加熱外套の電熱線の捲方及び充填の仕方に依つて性能が変わり、単に蒸留条件のみに左右されない。

H.E.T.P. が 21 mm 程度の塔が製作出来る事が判つた。従つて長さを適当に取れば相当性能の高い塔が得られるが Holdup が多くなり圧力損失が大であるので少量の試料の蒸溜及び減圧蒸溜には不適である。

Concentric-Tube Column は理論段数が高く H.E.T.P. は 10 mm 以下で圧力損失も小さいので、特に微量の試料の分離並びに精製のため蒸溜に適し又減圧蒸溜に適して居るが、時間がかかることと普通の水銀温度計に沸点を指示せしめる丈の蒸気量が不足するので物質の判定には他の手段を求める必要がある。

精密に製作された D.L. 型蒸溜塔(市販製品)の性能試験結果を附記した。

Spinning-Band Column は製作も困難であり、強度が弱く又性能も低いので実用性がなかつたが、回転数の影響を見て充分な回転数に耐える精巧な製作が出来れば Concentric-Tube Column と同様微量の蒸溜に適する塔が得られるものと思われる。

理論段数の試験は全還流に於いて行なわれるので一定の還流比又は適当に還流比を変へて行なう蒸溜のためには必要理論段を算定して相当する操作を行なえば良いわけであるが、理論段数の測定は精確には再現性に乏しいので標準分離を行なう為には計算値の 10 段程度上廻る様に操作すべきであろう。

略当初予定された性能の実験室的精溜塔を製作することが出来た。

この試験は非常な忍耐と努力を要するものであり、卒業論文の学生諸君小野寺敬、湯泉隆一、前川謹治君等の労を多とするものがあり、その努力に感謝の意を表する次第である。

昭和 31 年 9 月 日本タール協会に於いて一部発表。

昭和 32 年 10 月 日本化学会北海道大会に於いて一部発表したものである。

引用文献

- 1) Rose: I.E.C., 33, 594 (1941).
- 2) " : Technique of organic chemistry. Vol. 4, Distillation. p. 169.