



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	タール系油のフラッシュ蒸留（第1報）：常圧における気液平衡関係
Author(s)	久郷, 昌夫; Kugo, Masao; 藤川, 昌久 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 31, 145-165
Issue Date	1962-10-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40709
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_145-166.pdf



タール系油のフラッシュ蒸留 (第1報)

—常圧における気液平衡関係—

久郷昌夫・藤川昌久

Equilibrium-flash Vaporization of Tar Oil

Masao KUGO
Masahisa FUJIKAWA

Abstract

Continuos-distillation of tar oils has been carried out in the tar-industry. However, only a few systematic reports on the basic equilibrium between liquid and vapor of tar oils are published. In an attempt to establish the relation of the equilibrium, in this paper an equilibrium-flash vaporizer which was 2 ℓ/hr throughout was constructed in order to obtain flash vaporization curves of tar oils.

The results of the experiment which were performed to confirm the competency of the vaporizer with binary mixtures such as methanol-water, benzene-methanol and benzene-toluene, were in remarkable concordance with the results known hither to.

The equilibrium-flash curves obtained with petroleum fractions also were in good concordance with the curves of these fractions estimated from A.S.T.M. distillation curves by the usual method.

Since there are some appreciable differences as expected between the curves of tar oils obtained by the vaporizer and those estimated by the method for petroleum curves, a new evaluation method to obtain the equilibrium-flash curves for the tar oil from its A.S.T.M. distillation curve was developed basing upon the results of this vaporizer.

目 次

I 序 言	2
§ 1. 気液平衡関係	2
§ 2. 石油系油におけるフラッシュ曲線の推定法	3
§ 3. タール系油のフラッシュ曲線	4
II 実験装置ならびに方法	4
III 実験結果	5
§ 1. 実験装置の性能試験	5
§ 2. 石油系油の気液平衡関係	10
§ 3. タール系油の気液平衡関係	10
§ 4. 新相関図の作製	17
§ 5. 新相関図の応用	19
総 括	20

I. 序 言

タール系油の連続蒸留は工業的に既の実施されているが、その基礎的データは殆んど発表されていない。このため装置の設計は石油系油のデータを用いて類推的に行なっているのみである。それ故本研究はタール系油に適當する装置を設計し、タール系油の気液平衡を実測したものである。この実測値を検討した結果では、タール系油を石油系油と全く同一の取扱いをすることは無理であると認められたので、タール系油についての新しい相関関係を求めることとした。

§1. 気液平衡関係

蒸留においてその基礎となるものは気液平衡関係であるため、種々の物質について実測されて来ている。

純物質については、その2成分系並びに3成分系について実測値が種々得られ、Perry⁸⁾や Ju Chin Chu⁹⁾によりその結果はまとめて公刊されている。

この2成分系の気液平衡関係は Othmer 型や Colburn 型及びその改良型の装置が主として用いられており、その熱力学的検討も種々行なわれている。

一方多成分系については余り測定されておらず、3成分系のデータがあるのみである。

多成分系の蒸留で最も重要なのは石油の蒸留である。この石油精製装置の設計、計算のため、多成分系の炭化水素の気液平衡関係が必要とされて来ているが、殆んどこの理論的關係は解明されていない。従ってこれに対しては実験して得られた平衡蒸留データを用いて実験的關係式を作製して推定している。かかる場合は、パイプスチル型で連続的に気液平衡に達せしめるものが用いられ、Othmer 型のものは余り用いられていない。

この石油留分の気液平衡関係を示す曲線、即ちフラッシュ曲線 (Equilibrium Flash Vaporization Curve, E.F.V.) は常圧においては ASTM 曲線 (Engler Distillation Curve, American Society for Testing Materials) 又は T.B.P. 曲線 (True Boiling Point Curve) から予知し得ることが実験的關係から明らかにされている。

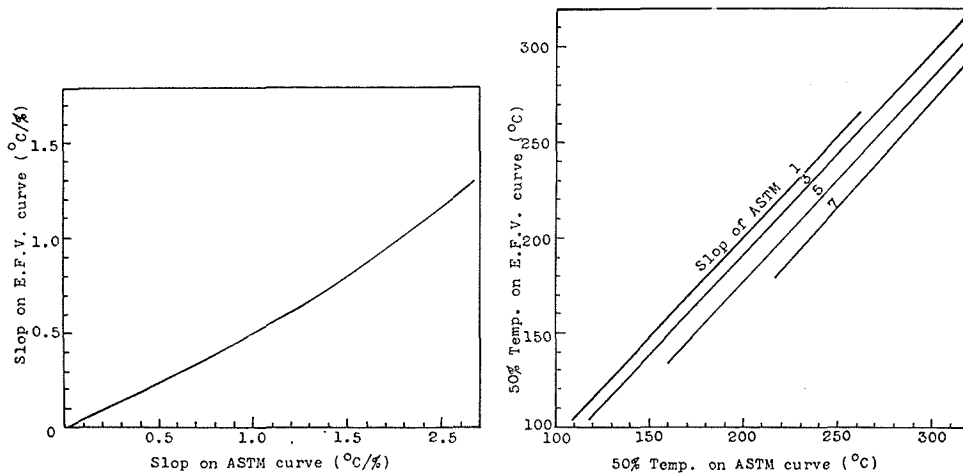
タール系油の気液平衡を求める場合は、これまで上記の石油系油における相関関係を用いていたが、石油は主として鎖状炭化水素よりなりタール系油は芳香族炭化水素から成ることにより差異が出来るものと考えられる。

平衡蒸留という操作は一定圧力、一定温度において互に平衡している液体と蒸気とを分離することであるため、その装置の原理は簡単である。2成分のものについては Othmer, Colburn 等のガラス製のものが用いられており、石油系の測定にも Othmer 型が用いられることもあるが、多くはパイプスチル型の連続装置を用いている。尚タール系油に対する Briggs¹⁾の研究では Othmer 型を用いているが、これは炭素質残渣の沈着を防止するためと云われる。

§2. 石油系油におけるフラッシュ曲線の推定法

石油留分の如き混合物は平衡係数 K で計算することは殆んど不可能であるため、実際的な方法として、Katz, Nelson, Packie, Piromov, Ragatz らは E.F.V. 曲線を ASTM 曲線ならびに T.B.P. 曲線から経験的に求める方法を考えた⁴⁾⁵⁾⁷⁾⁸⁾。Harvey は 70 以上の E.F.V. 曲線のデータから、ASTM 曲線及び T.B.P. 曲線との相関関係を示す図表を發表している⁵⁾。

これは E.F.V. 曲線が殆んど直線に近いことを利用したもので、10~70% の E.F.V. 曲線の留出温度の傾斜と ASTM、又は T.B.P. 曲線の 10~70% 留出温度の傾斜との関係、並びに E.F.V. 曲線と ASTM 曲線又は T.B.P. 曲線の各々 50% 留出温度の関係を相関図表にして用いるものである。この E.F.V. 曲線と ASTM 曲線関係図表を第 1 図に示す。



第 1 図 石油系油の ASTM 曲線と E.F.V. 曲線との相関図

この関係図表を用いて ASTM 曲線より、E.F.V. 曲線を求める従来の方法は次の手順による。

- 1) ASTM 曲線における 10% および 70% 留出点の温度をとりその傾斜を求める。
- 2) 第 1 図の傾斜の相関図表を用いて上記 ASTM 曲線の傾斜に相当する E.F.V. 曲線の傾斜を求める。
- 3) ASTM 曲線の 50% 留出温度と傾斜を用いて第 1 図の 50% 留出点の相関図表より、E.F.V. 曲線の 50% 留出点を求める。
- 4) 3) で求めた 50% 留出点を通り、2) で求めた傾斜の直線を引くと E.F.V. 曲線が得られる。

以上の如き手順で E.F.V. 曲線は得られるがその誤差は傾斜に対して ± 0.26 、50% 留出温度に対しては $\pm 4.4^\circ\text{C}$ といわれている。

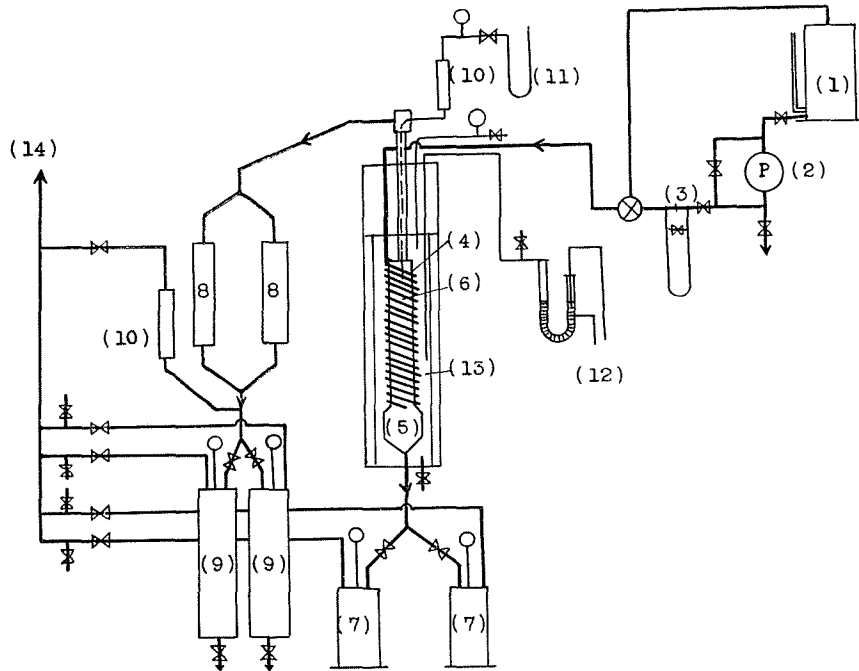
§3. タール系油のフラッシュ曲線

さて石油系の相関図表は石油系の原油ならびに各留分油の ASTM 曲線の 10~70% 間は、殆んど直線となっている事実に基づいている。しかしタール系油においてはこの間で直線となることは比較的少なく、多くは弯曲している。このため簡単に 10% と 70% の値をとって傾斜を求めることは實際上無理でもあるので、この点についても検討する必要がある。

このように本研究はタールおよびタール留分油について常圧のもとに気液平衡関係を測定し得る装置を製作し、得られた気液平衡曲線と ASTM 蒸留曲線の関係を求めて、タール系油の測定値が石油系における場合と同一の取扱いをし得るや否かを検討し、タール系油の E.F.V. 曲線と ASTM 曲線との相関関係を求めようとするものである。

II. 実験装置ならびに方法

実験装置はタールの如き高粘度の油を扱うことを考えて第2図のフローシートに示すもの



第2図 平衡蒸留装置

を製作した。装置は幅 2.0 m, 高さ 1.8 m, 奥行 1.3 m の架台に取付けられており、更に調節器関係はパネルに集められている。

試料はタンク (1) よりポンプにて送入され内径 18 mm, 長さ 8 m の加熱コイル (4) によって加熱される。これは温度の均一化と加熱コイル出口における急激な蒸発による温度降下を避

けるためにとられたものである。次いで内径 13.1 cm (5 インチ管), 高さ 18 cm のフラッシュゾーン(5)にフラッシュされる。ここで気液両相に分れた後, 蒸気相は飛沫同伴を防ぐための内径 9.3 cm (3½ インチ管), 高さ 60 cm の上昇管(6)を昇り, 冷却器(8)にて冷却後, 受器(9)に採集される。液相はフラッシュゾーン下方よりオーバーフローして下方の受器(7)に採集される。又真空ポンプが附置されており, 全系統を減圧操作で操作出来るようになっており, 各受器には圧力計を取付けてある。フラッシュゾーン, 加熱コイルは熱媒体ドウサム A の密閉浴槽(13)に入れられて加熱しており, 熱媒体の電熱加熱によって調節している。温度計としては鉄-コンスタンタン熱電対による記録調節計を用いている。温度はフラッシュゾーン, 上昇管上部および熱媒体内の 3 点を測定しており, フラッシュゾーンの温度指示により電熱を調節する。又熱媒体中に空気だめを挿入し, この空気の膨脹による水銀調節計によりリレーを働かせ, 熱媒体温度を調節している。塔内圧力はノックバックコンデンサー(10)を経てフラッシュゾーンに挿入されたパイプにつながる マノメーター(11)で大気圧との差によって求められる。操作は試料油送入開始後, 上記 3 点の温度が一定に達する迄運転し, この時平衡に達したものととしてこの平衡到達後 30 分間毎の送入, 排出量ならびにそれらの濃度を数回測定し, その平均値をもって測定値とした。

III. 実験結果

§1. 実験装置の性能試験

装置製作後その性能を検討するために既に気液平衡関係の得られているものについて実験することとし, (1)メタノール-水系, (2)ベンゼン-メタノール系, (3)ベンゼン-トルエン系の 3 種類を用いた。

1) メタノール-水系

最初, メタノール-水系によって実験を行なった。数種の改良を行なった結果, 熱収支, 物質収支も良好となった。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 メタノール-水系気液平衡結果

平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	供給液		気相		液相		再生率 (%)
		重量 (g)	メタノール度 (mol%)	重量 (g)	メタノール度 (mol%)	重量 (g)	メタノール度 (mol%)	
88.0	758.5	2,654	25.7	1,510	40.0	1,125	8.10	99.3
77.5	765.0	2,942	41.7	891	67.7	2,054	30.6	100.0
71.5	765.0	2,052	71.6	1,152	83.8	920	58.0	100.8

a) 試料

水-蒸留水

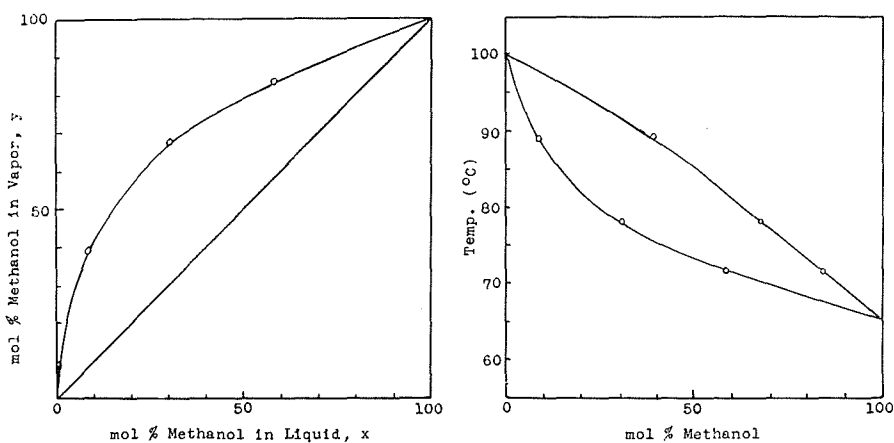
メタノール—和光純薬製 1 級試薬 (99.0% 以上)

b) 分 析 法

濃度はピクノメーターによって比重を測定し、予め測定した濃度—比重線図により求めた。この結果を既往の文献値と比較すると第 2 表の如くになり、 $x-y$ 線図ならびに沸点—組成線図上に示すと第 3 図の如くになっている。第 1 表に示された如く、再生率も殆んど 100% とな

第 2 表 メタノール—水系気液平衡既知データとの比較

気相メタノール濃度 (mol%)			液相メタノール濃度 (mol%)		
測定値	Perry	Ju Chin Chu	測定値	Perry	Ju Chin Chu
40.2	38.0	37.5	8.1	8.1	8.2
67.2	67.5	67.5	30.6	31.5	31.7
83.7	81.0	82.5	58.0	58.0	59.0



第 3 図 メタノール—水系気液平衡値

っており、又第 3 図に示す如く既往の $x-y$ 線図にもよく一致しており、所期の性能を発揮し得ることを確認した。

2) ベンゼン—メタノール系

a) 試 料

ベンゼン—富士製鉄製 1 級試薬 $n_D^{25} = 1.4979$

メタノール—和光純薬製 1 級試薬 (99.0% 以上)

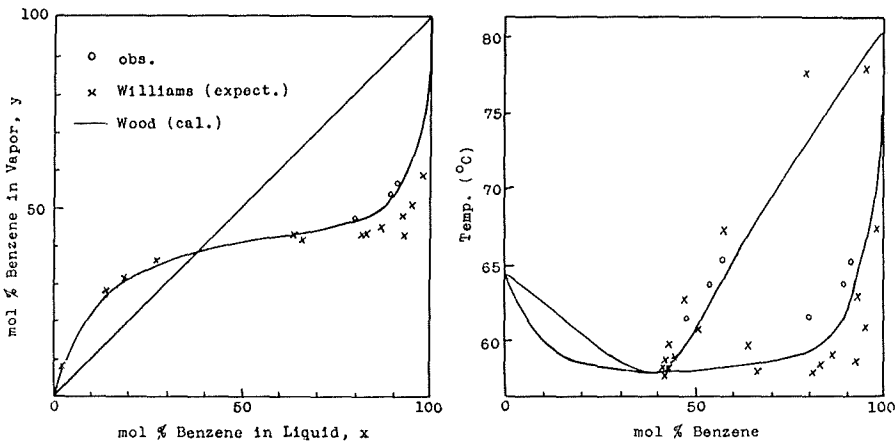
b) 分 析 法

濃度は比重ならびに屈折率によった。

前記と同様に測定した結果を第 3 表に示す。この系については Williams¹¹⁾ による Othmer 法での実測値があり、又 Wood¹²⁾ の活量係数を用いた計算値がある。これら 3 者を示すと第 4 図の如くになっていて、試料の都合で実測値は少ないが Wood の計算値の方により近

第3表 ベンゼン-メタノール系気液平衡結果

平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	供給ベンゼン濃度 (mol %)	気相ベンゼン濃度 (mol %)	液相ベンゼン濃度 (mol %)
61.5	768.7	60.0	47.5	79.5
63.7	768.7	60.0	53.5	89.0
65.3	753.6	62.5	56.5	91.0



第4図 ベンゼン-メタノール系気液平衡値

い値を得ている。Williams のデータは Othmer 型の最初の平衡蒸留装置を用いたものであり、この装置はその後種々改良されているのであるが、改良前のものは分縮の影響が認められるといわれているもので、この点を考慮する必要がある。われわれの得た結果より装置の性能を検討すると、平衡温度の測定法を一層注意する必要があるといえるが、使用した温度計は 350°C 迄の目盛の鉄-コンスタンタン指示計であるので、低温での精度はこの程度であるのも致し方がないと考える。

3) ベンゼン-トルエン系

a) 試料

ベンゼン—富士製鉄製 1級ベンゼン

トルエン—富士製鉄製 1級トルエン

b) 分析法

紫外線吸収スペクトル分析法によった。装置は日立分光光度計ならびにベックマン型光電分光光度計を用い、検量線に使用した波長は 243.2 m μ および 269.5 m μ である。溶剤としてイソオクタンを使用した。2成分系の濃度と吸光度には次の関係がある。

$$E_{\lambda_1} = E_{x\lambda_1}C_x + E_{y\lambda_1}C_y$$

$$E_{\lambda_2} = E_{x\lambda_2}C_x + E_{y\lambda_2}C_y$$

ただし

E_{λ} は波長 λ における混合物の吸光度

$E_{x\lambda}$, $E_{y\lambda}$ は波長 λ における各成分の吸光係数

C_x , C_y は混合物中の各成分の濃度

この系に対する常数を入れると

$$C_T = \frac{\frac{E_{\lambda_{269.5}}}{0.144} - \frac{E_{\lambda_{243.2}}}{1.191}}{15.239}$$

$$C_B = \frac{E_{\lambda_{269.5}}}{0.144} - 15.830 C_T$$

ただし

C_T : トルエン濃度

C_B : ベンゼン濃度

$E_{\lambda_{269.5}}$: 波長 $\lambda = 269.5 \text{ m}\mu$ における吸光度

$E_{\lambda_{243.2}}$: 波長 $\lambda = 243.2 \text{ m}\mu$ における吸光度

この系は芳香族炭化水素の代表的なものとして取上げ、更に装置の再現性を求めるため、類似した点を2~3点取った。得られた結果は第4表に示す。これを既知のデータ¹⁰⁾と比較して

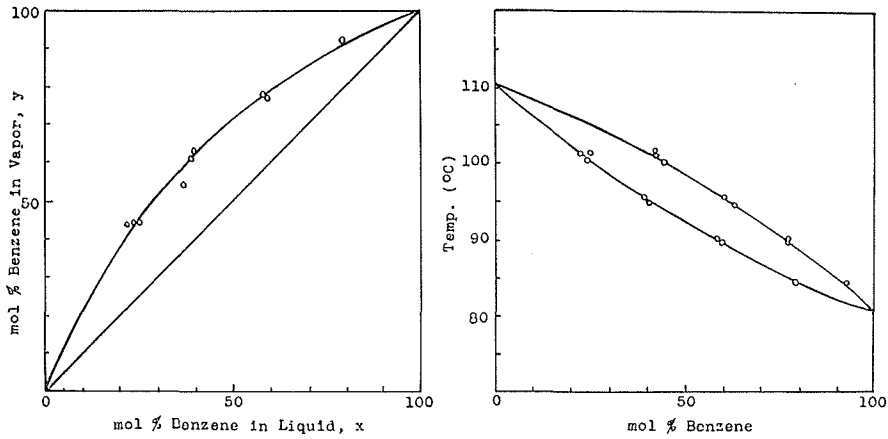
第4表 ベンゼン—トルエン系気液平衡結果

平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	供給ベンゼン濃度 (mol %)	気相ベンゼン濃度 (mol %)	液相ベンゼン濃度 (mol %)
101.5	763.0	33.0	43.5	21.7
101.5	763.0	30.0	42.5	25.0
95.5	766.0	55.0	60.5	39.0
94.6	762.0	51.5	62.7	39.8
90.0	761.0	70.5	77.0	59.1
84.5	761.0	87.3	92.5	79.0
90.5	756.5	74.5	77.5	58.3
100.5	756.0	43.0	44.2	23.5

x - y 線図に示すと第5図の如くになって良好な一致をみており、又装置の再現性も良好であるといえる。

以上の純物質2成分系についての検討によって本装置も Othmer 法等による既知のデータと比較して良好な結果を得ることが明らかとなり、又気液平衡測定装置としては比較的大きいこの装置の性能を確認し、運転法をも確立したものと考える。しかし測定した温度範囲は本研究の目的とするタール系油の場合よりは低温であるので、更に高温度の物質についての検討は必要である。しかし適当な純物質を大量に調製することは困難であるため、次に述べる試験に

より、高温度の場合の装置の再現性を検討して代用することとした。



第5図 ベンゼン-トルエン系気液平衡値

第5表 石油系油の ASTM 蒸留結果

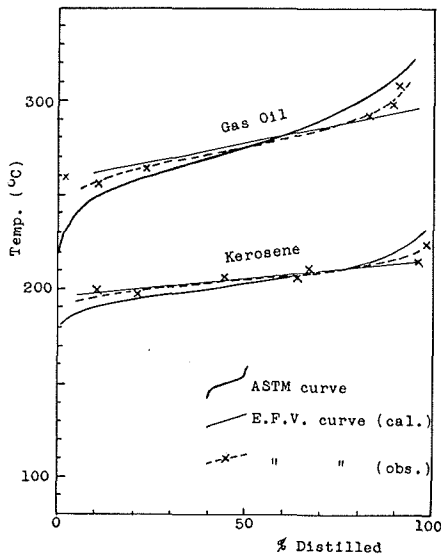
留出率 (%)	留出温度 (°C)		留出率 (%)	留出温度 (°C)	
	灯油	軽油		灯油	軽油
初溜	180.0	217.0	60	206.0	281.5
5	—	242.0	70	209.0	289.5
10	190.5	249.0	80	213.0	300.0
20	194.0	257.5	90	220.0	313.0
30	197.0	263.5	95	—	323.0
40	199.5	269.0	98	232.0 (乾点)	—
50	203.0	275.5	98.5	—	335.0 (乾点)

第6表 石油系油のフラッシュ蒸留結果

灯油				軽油			
平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)
207.5	762.5	44.6	55.4	292.0	756.0	82.8	17.2
215.5	762.0	96.0	4.0	256.0	757.0	10.5	89.5
224.0	761.0	98.6	1.4	299.3	758.0	89.2	10.8
206.5	757.0	64.0	36.0	309.0	760.0	90.6	9.4
200.0	757.5	10.3	89.7	322.0	759.0	92.5	7.5
197.0	766.3	21.2	78.8	260.0	760.3	3.7	96.3
212.0	762.0	66.9	33.1	262.0	750.0	23.1	76.9

§2. 石油系油の気液平衡関係

本装置によって石油系油の気液平衡を実測し、先に述べた石油系油に適用される推定法によって得た E.F.V. 曲線を比較した。試料として精製した灯油並びに軽油を使用し、その結果を第5表、第6表に示した。第6図はこれらを図示し、又 ASTM 曲線より推定した E.F.V. 曲線も同時に示している。これによると、灯油において極めて良好な一致を示しているが、軽油の推定曲線は実測曲線と平行してやや高目に出ている。即ち 50% 留出点の推定温度が実測値より 2.5 °C 程高くなっている。しかしその傾斜は殆んど一致している。以上から本装置を用いて石油系油の E.F.V. 曲線を求めた結果に、通常の計算法によって得られた結果が比較的よく一致することが明らかとなった。又このことから前に純物質で行ない得なかった高温における性能試験の代替として、高温においても本装置の再現性は良好であると認めてよいと考える。しかし高温になるにつれて、装置の保温上の問題点が現われてきて、上昇管上部の温度が低いと幾分分縮が起ることが明らかとなったので、以後の運転にはこの点を注意した。又周知の如く ASTM 蒸留曲線は、その使用する装置の形状により多少異なった結果を与えるので、必ず所定の ASTM の装置に合致するものを使用する必要がある。



第6図 石油系油の蒸留曲線

以上から本装置を用いて石油系油の E.F.V. 曲線を求めた結果に、通常の計算法によって得られた結果が比較的よく一致することが明らかとなった。又このことから前に純物質で行ない得なかった高温における性能試験の代替として、高温においても本装置の再現性は良好であると認めてよいと考える。しかし高温になるにつれて、装置の保温上の問題点が現われてきて、上昇管上部の温度が低いと幾分分縮が起ることが明らかとなったので、以後の運転にはこの点を注意した。又周知の如く ASTM 蒸留曲線は、その使用する装置の形状により多少異なった結果を与えるので、必ず所定の ASTM の装置に合致するものを使用する必要がある。

§3. タール系油の気液平衡関係

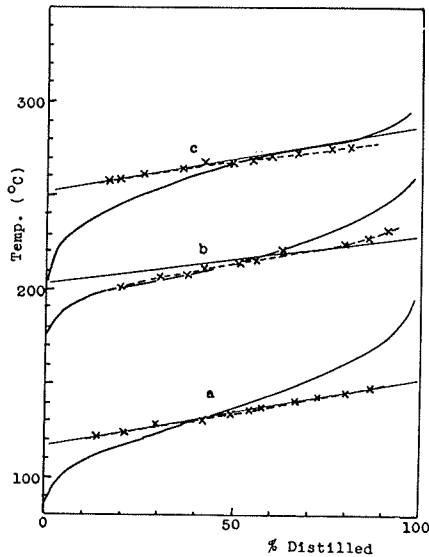
タール系油の気液平衡関係を求めた。試料としてタール系油の各留分を使用し、更に各留分を混合して種々の沸点範囲の混合油を調製して使用した。用いた試料の性状を第7表に示す。これで示されるように 50% 留出点を 130°C より 280°C まで変化させたが、蒸留曲線の傾斜が小さいので、混合油によって傾斜を 2.5 近くまで変化させた。

次に各試料について ASTM 蒸留を行ない、その結果を第8表に示し、又これに対する E.F.V. 蒸留の結果を第9表に示した。次に ASTM 曲線より通常石油系油に用いられているように第1図を用いて、E.F.V. 曲線を推定する計算を行なった。この結果と ASTM 蒸留、フラッシュ蒸留の各の実測値とを整理して第10表に示す。この表の第1欄には ASTM 蒸留実測値、第2欄にフラッシュ蒸留実測値、第3欄に石油系油に対して使用される方法により求めた E.F.V. 曲線の計算値を示した。これらの値を図表に示すと第7図の各図の如くなる。即

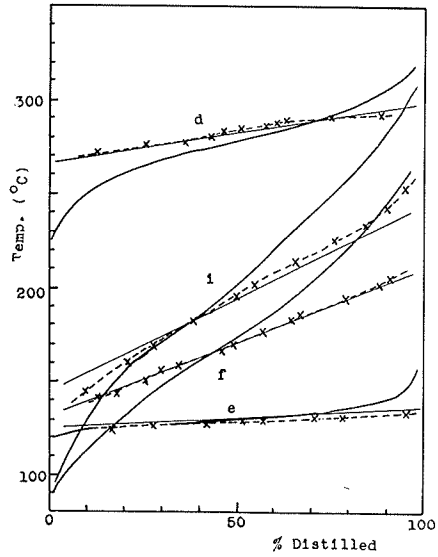
第7表 タール系油試料性状

試料	沸点範囲			比重 (20°C)	
	初留点 (°C)	50%留出点 (°C)	乾点 (°C)		
a	軽油	78.0	136.5	196.0	0.907
b	中油	170.0	214.5	260.0	1.024
c	洗滌油	200.0	266.0	296.0	1.064
d	重油	222.0	279.0	318.0	1.076
e	ソルベントナフサ	117.0	130.0	158.0	0.854
f	混合油 (1)	78.0	173.0	256.0	0.961
g	" (2)	80.0	199.0	259.0	0.989
h	" (3)	76.0	151.0	242.0	0.933
i	" (4)	83.0	202.0	307.0	0.993
j	" (5)	103.0	197.0	304.0	0.982
k	" (6)	82.0	170.0	304.0	0.958
l	" (7)	88.0	199.0	298.0	0.987
m	" (8)	87.0	236.0	309.5	1.007
n	" (9)	87.0	230.0	352.5	1.002
o	" (10)	87.5	244.0	362.0	1.019
p	" (11)	93.0	264.5	358.0	1.038
q	" (12)	90.0	288.0	361.0	1.060
r	" (13)	86.0	265.0	362.5	1.031
s	" (14)	89.0	250.0	352.5	1.022

混合油 (1)~(3): 軽油+中油 (4)~(7): 軽油+中油+重油 (8)~(14): 軽油+中油+洗滌油+重油



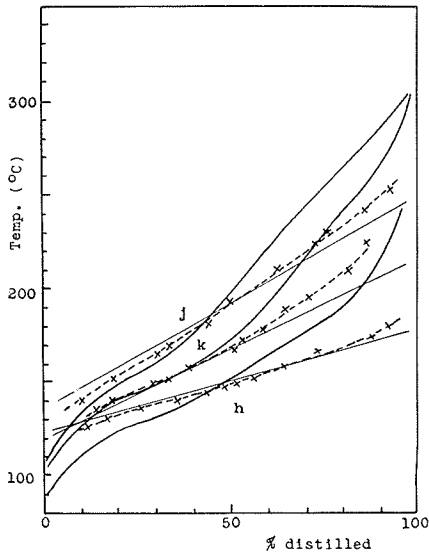
第7-a図 タール系油の蒸留曲線
(1)-a: 軽油 b: 中油
c: 洗滌油



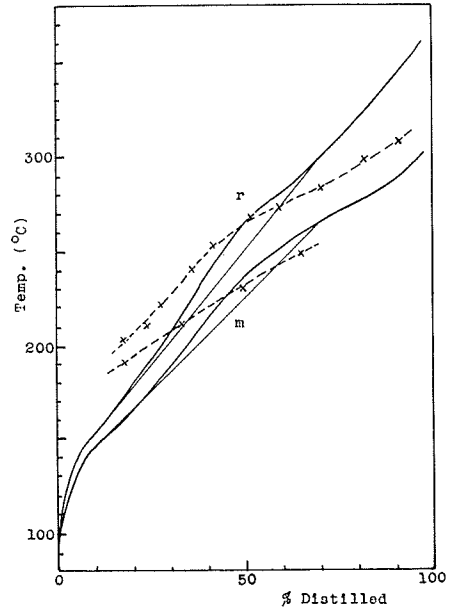
第7-b図 タール系蒸留曲線
(2)-d: 重油 e: ソルベント
ナフサ f, i: 混合油

第 8 表 タール系油 ASTM 蒸留結果

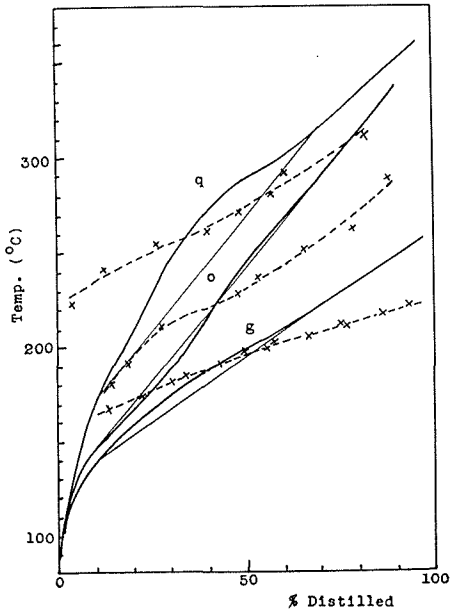
試料	留出率	留 出 温 度 (°C)										
		初留点	10	20	30	40	50	60	70	80	90	乾点
a	軽油	78.0	108.5	116.0	122.0	129.0	136.5	143.5	151.0	161.0	171.0	196.0
b	中油	170.0	195.0	199.5	204.0	208.5	214.5	220.0	227.0	235.0	246.5	260.0
c	洗滌油	200.0	234.0	245.0	254.0	262.0	266.0	272.0	276.0	279.0	286.0	296.0
d	重油	220.0	250.0	261.0	267.0	273.0	279.0	283.0	290.0	296.0	306.0	318.0
e	ソルベントナフサ	117.0	123.0	125.0	127.0	128.5	130.0	132.0	134.0	136.0	139.0	158.0
f	混合油 (1)	78.0	112.0	128.0	146.0	160.0	173.0	186.0	199.0	223.0	245.0	256.0
g	" (2)	80.0	140.0	159.0	176.0	188.0	199.0	209.0	221.0	234.0	248.0	259.0
h	" (3)	76.0	110.0	121.0	130.0	140.0	151.0	164.0	176.0	187.0	216.0	242.0
i	" (4)	83.0	136.0	155.0	170.0	185.0	202.0	220.0	241.0	261.0	282.0	307.0
j	" (5)	103.0	132.0	146.0	159.0	175.0	197.0	221.0	244.0	263.0	284.0	304.0
k	" (6)	82.0	127.0	139.0	148.0	158.0	170.0	190.0	217.0	241.0	266.0	304.0
l	" (7)	88.0	134.0	148.0	163.0	179.0	199.0	218.0	238.0	258.0	279.0	298.0
m	" (8)	87.0	146.0	165.0	189.0	214.0	236.0	253.0	264.5	275.5	287.5	309.5
n	" (9)	87.0	141.5	156.0	174.0	202.0	230.0	254.0	276.0	293.0	321.0	352.5
o	" (10)	87.5	146.0	165.0	187.5	216.0	244.0	265.5	288.0	311.5	338.5	362.0
p	" (11)	93.0	163.0	193.0	224.0	250.0	264.5	280.0	293.0	308.0	335.0	358.0
q	" (12)	90.0	171.0	209.0	246.0	272.0	288.0	298.5	316.0	332.0	350.0	361.0
r	" (13)	86.0	154.0	178.0	206.0	239.5	265.0	281.5	299.0	318.5	343.0	362.5
s	" (14)	89.0	148.0	166.0	190.0	221.0	250.0	271.5	288.5	306.5	336.0	352.5



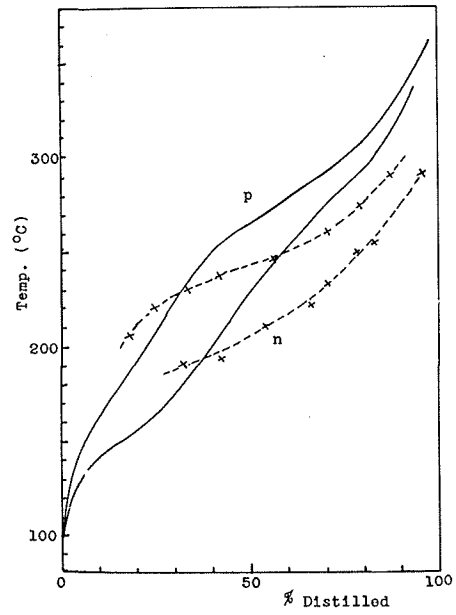
第 7-c 図 タール系油の蒸留曲線
(3)-混合油



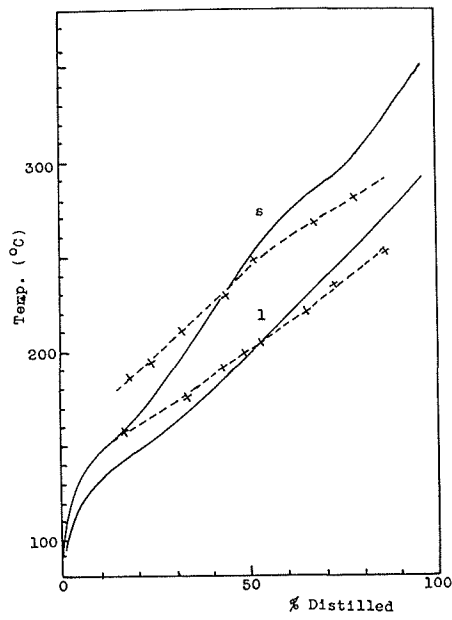
第 7-d 図 タール系油の蒸留曲線
(4)-混合油



第 7-e 図 タール系油の蒸留曲線
(5)一混合油



第 7-f 図 タール系油の蒸留曲線
(6)一混合油



第 7-g 図 タール系油の蒸留曲線
(7)一混合油

第9表 タール系油のフラッシュ蒸留結果

試料	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)	試料	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)	
a (軽油)	120.5	765.4	13.9	86.1	c (洗滌油)	275.0	769.1	76.0	24.0	
	123.5	765.4	20.9	79.1		275.5	769.3	77.9	22.1	
	128.5	765.4	29.2	70.8		276.0	772.6	80.6	19.4	
	130.0	760.0	41.9	58.1		277.0	769.1	81.5	18.5	
	133.5	760.0	49.4	50.6	d (重油)	272.0	762.2	13.0	87.0	
	135.5	758.1	54.5	45.5		276.0	762.2	25.4	74.6	
	137.0	760.0	57.4	42.6		277.5	767.4	36.1	63.9	
	137.0	758.1	58.1	41.9		277.5	762.2	31.9	68.9	
	140.5	769.4	66.7	33.3		280.5	767.4	43.2	56.8	
	142.5	758.1	72.7	27.3		281.5	762.6	44.0	56.0	
	145.0	769.4	80.0	20.0		284.0	767.4	46.9	53.1	
	148.0	769.4	86.8	13.2		285.0	762.2	51.2	48.8	
	b (中油)	200.5	768.0	19.7		80.3	286.0	760.0	57.7	42.3
		206.0	773.0	30.2		69.8	287.5	760.0	60.1	39.9
208.5		768.0	37.4	62.6	288.0	760.0	59.0	41.0		
211.0		769.8	42.2	57.8	289.0	766.2	63.0	37.0		
214.0		773.0	51.8	48.2	290.5	766.2	75.5	24.5		
215.0		773.0	56.1	43.9	291.5	766.2	88.6	13.4		
218.0		765.0	56.7	43.3	e (ソルベントナフサ)	124.5	764.6	16.6	83.4	
221.0		765.0	63.6	36.4		126.5	764.6	27.3	72.7	
223.0		757.8	67.9	32.1		127.0	763.0	42.1	57.9	
224.0		768.0	80.0	20.0		129.0	763.0	52.0	48.0	
225.5	757.8	80.7	19.3	129.0		765.1	57.6	42.4		
228.0	757.8	86.0	14.0	130.0		763.0	71.2	28.8		
232.5	757.8	91.1	8.9	130.5	763.0	78.7	21.3			
c (洗滌油)	257.5	772.6	16.3	83.7	132.5	763.0	95.6	4.4		
	258.0	767.6	19.4	80.6	f (混合油(1))	141.0	762.3	13.0	87.0	
	261.5	767.5	25.6	74.4		143.5	762.6	18.2	81.8	
	264.0	762.0	36.0	64.0		151.0	762.9	26.0	74.0	
	265.0	767.5	39.5	60.5		155.5	762.3	29.0	71.0	
	267.0	769.3	41.9	58.1		158.5	762.9	34.4	65.6	
	267.5	762.0	49.7	50.3		166.0	762.9	45.5	54.5	
	269.0	762.0	54.9	45.1		169.5	760.0	48.9	51.2	
	265.0	769.1	56.2	43.8		176.0	759.6	57.4	42.6	
	271.0	769.3	59.5	40.5		183.0	760.0	65.4	34.6	
	273.0	769.3	67.3	32.7		185.0	759.6	66.4	33.6	

第9表 (2)

試料	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)	試料	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)
f (混合油(1))	194.0	760.0	79.3	20.7	i (混合油(4))	233.0	744.7	84.6	15.4
	200.5	765.9	88.8	11.2		242.0	744.7	90.2	9.8
	205.0	759.6	91.1	8.9		253.0	744.7	95.0	5.0
g (混合油(2))	167.0	767.5	13.5	86.5	j (混合油(5))	140.0	754.2	10.6	89.4
	173.0	767.9	22.1	77.9		152.0	755.8	18.6	81.4
	181.0	767.5	30.2	69.8		164.0	755.8	30.6	69.4
	184.5	761.4	34.3	65.7		169.5	754.2	33.0	67.0
	192.0	761.4	43.8	56.2		181.0	755.8	44.0	56.0
	197.0	767.5	49.4	50.6		193.5	747.7	49.9	50.1
	199.0	753.5	55.5	44.5		209.5	747.7	62.5	37.5
	202.5	761.4	57.7	42.3		223.0	747.7	72.3	27.7
	205.5	753.5	66.9	33.1		229.0	761.3	75.0	25.0
	210.5	744.5	76.3	23.7		241.5	761.3	85.8	14.2
	211.5	753.5	75.8	24.2		252.0	761.3	93.3	6.7
217.5	744.7	87.2	12.8	k (混合油(6))	135.0	741.8	13.8	86.2	
222.0	744.7	93.0	7.0		140.0	765.3	18.1	81.9	
h (混合油(3))	126.0	763.0	12.0	88.0	k (混合油(6))	149.0	741.8	29.3	70.7
	130.5	763.0	17.2	82.8		151.0	765.3	33.2	66.8
	136.0	763.0	25.5	74.5		158.0	745.8	38.8	61.2
	140.0	759.2	35.4	64.6		167.0	765.3	51.0	49.0
	144.0	559.2	43.3	56.7		172.5	745.8	53.1	46.9
	147.0	764.7	48.6	51.4		177.5	765.7	58.5	41.5
	148.5	759.2	51.2	48.8		189.0	745.8	64.6	35.4
	151.0	763.7	56.3	43.7		195.5	765.7	70.9	29.1
	158.5	759.2	64.2	35.8		209.0	765.7	81.3	18.7
	165.5	759.2	73.3	26.7		224.0	750.1	85.8	14.2
174.0	763.7	87.9	12.1	l (混合油(7))	158.0	746.9	16.0	84.0	
180.0	763.7	92.1	7.9		177.0	746.9	33.3	66.7	
i (混合油(4))	144.0	763.5	10.0		90.0	191.0	748.0	42.9	57.1
	160.5	763.5	21.0		79.0	199.5	751.0	48.3	51.7
	169.0	762.7	27.7		72.3	205.0	748.0	53.7	46.3
	183.0	762.7	38.3		61.7	220.0	751.0	64.5	35.5
	195.5	762.7	50.0		50.0	235.0	756.0	72.1	27.9
	201.5	746.2	54.4	45.6	252.0	756.0	86.1	13.9	
	214.0	746.2	65.5	34.5					
225.0	746.2	76.3	23.7						

第 9 表 (3)

試料	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)	試料	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (mmHg)	気相 (%)	液相 (%)
m (混合油(8))	191.0	755.2	18.0	82.0	p (混合油(11))	274.5	760.3	79.0	21.0
	212.0	755.2	33.2	66.8		291.0	759.7	87.0	12.0
	230.0	756.4	49.3	50.7	q (混合油(12))	223.5	761.0	4.1	95.9
	249.0	756.4	64.5	35.5		241.0	764.1	12.7	87.3
n (混合油(9))	187.0	749.5	9.0	91.0	254.0	759.3	26.7	73.2	
	192.0	759.5	32.6	67.4	261.0	758.9	40.0	60.0	
	195.0	747.6	42.4	57.6	271.0	758.5	48.5	51.5	
	212.5	761.5	53.8	46.2	280.0	759.3	57.5	42.5	
	223.0	749.5	66.0	34.0	292.5	764.2	60.3	39.7	
	237.5	760.1	70.4	29.6	310.0	757.8	82.1	17.9	
	251.0	759.0	78.2	21.8	r (混合油(13))	204.0	757.4	17.4	82.6
	256.0	759.0	82.9	17.1		210.5	757.4	23.9	76.1
291.0	759.0	96.0	4.0	221.5		773.7	27.5	72.5	
o (混合油(10))	180.0	758.1	14.6	85.4		240.0	771.1	35.3	64.7
	191.0	758.6	18.6	81.4	253.0	769.0	41.4	58.6	
	212.0	760.2	27.6	72.4	268.0	771.1	51.9	48.1	
	228.0	759.2	47.6	52.4	272.0	769.0	59.0	41.0	
	237.5	760.2	53.2	46.8	282.5	765.2	70.0	30.0	
	251.0	761.7	65.3	34.7	298.0	765.2	81.7	18.3	
	272.0	761.7	78.5	21.4	307.0	765.2	90.5	9.5	
	288.0	759.2	87.4	12.6	s (混合油(14))	186.0	762.9	18.1	81.9
p (混合油(11))	206.5	757.8	17.9	82.1		194.0	762.9	23.3	76.7
	221.5	757.8	24.2	75.8		210.0	759.9	32.4	67.6
	232.0	760.0	33.5	66.5		229.0	769.8	43.2	56.8
	238.5	759.7	41.8	58.2		248.0	767.7	52.0	48.0
	246.5	760.3	56.3	43.7		267.0	767.7	67.2	32.8
	262.0	759.7	70.4	29.6	281.0	767.1	78.2	21.8	

ち実測値を×印にて示してフラッシュ曲線を引き、ASTM 曲線をスムーズカーブで引いた。又この時の石油系油に対する相関図より推定したフラッシュ曲線を第 7-a~c 図に示した。これらの結果をみると留分油では最も低沸点留分のタール系軽油の場合はよく一致したが、中油、洗滌油並びに重油と高沸点留分の多くなるにつれてはづれて来ており、又その蒸留曲線の傾斜の小さいものでは推定値は実測値に近似しているが、傾斜の大きくなるにつれて両者ははづれている。又各混合油についても同じようなことが認められる。即ち両者の 50% 留出温度をみると、E.F.V. 曲線の傾斜が小さい範囲では割合近似しているが、傾斜の大きくなるにつれて

第10表 ASTM曲線とフラッシュ曲線との相関図データ

試料	(1) ASTM 曲線			(2) フラッシュ曲線 (実測)		(3) フラッシュ曲線 (石油系用よ) (推定)		(4) フラッシュ曲線 (タール系油) (用新相関図より推定)		50%留出点の差		傾斜の差	
	50%留出点 (実測値)	50%留出点 (平均値)	傾斜	50%留出点	傾斜	50%留出点	傾斜	50%留出点	傾斜	(2)-(3)	(2)-(4)	(2)-(3)	(2)-(4)
a	136.5	136.5	0.71	134.0	0.40	133.0	0.35	135.0	0.38	1.0	-1.0	0.05	0.02
b	214.5	215.5	0.53	214.5	0.43	216.0	0.26	217.0	0.28	-1.5	-2.5	0.17	0.15
c	266.0	264.0	0.57 [※]	267.5	0.28 [※]	267.0	0.28	268.0	0.30	0.5	-0.5	0	-0.02
d	279.0	278.0	0.67	284.0	0.32	282.0	0.33	283.0	0.36	2.0	1.0	-0.01	-0.04
e	130.0	130.0	0.18	128.5	0.12	131.5	0.10	128.0	0.10	-3.0	0.5	0.02	0.02
f	173.0	171.5	1.45	170.5	0.83	170.0	0.78	172.0	0.86	0.5	-1.5	0.05	-0.03
g	199.0	196.5	1.35	198.0	0.75	196.0	0.72	198.0	0.80	2.0	0	0.03	-0.05
h	151.0	152.5	1.10	148.0	0.62	150.0	0.56	152.0	0.62	-2.0	-4.0	0.06	0
i	202.0	204.0	1.75	196.0	1.27	194.0	1.00	198.0	1.08	2.0	-2.0	0.27	0.19
j	197.0	202.0	1.95 [※]	194.0	1.32 [※]	192.0	1.16	196.0	1.24	2.0	-2.0	0.16	0.06
k	170.0	178.5	1.70 [※]	168.0	1.15 [※]	167.0	0.96	172.0	1.04	1.0	-4.0	0.19	0.11
l	199.0	201.0	1.73	200.0	1.33	184.0	0.99	195.0	1.07	16.0	5.0	0.34	0.26
m	236.0	230.5	1.98	232.0	1.28	222.0	1.20	226.0	1.28	10.0	4.0	0.08	0
n	230.0	230.5	2.24	205.0	1.22	223.0	1.39	216.0	1.47	-18.0	-11.0	-0.17	-0.25
o	244.0	242.5	2.37	229.0	1.57	234.0	1.50	228.0	1.58	-5.0	1.0	0.07	-0.01
p	264.5	257.0	2.15 [※]	240.0	1.34 [※]	250.0	1.32	244.0	1.40	-10.0	-4.0	0.02	-0.06
q	288.0	278.0	2.42	268.0	1.53	273.0	1.53	268.0	1.62	-5.0	0	0	-0.09
r	265.0	258.0	2.42	262.0	1.58	251.0	1.53	246.0	1.62	11.0	16.0	0.05	-0.04
s	250.0	246.0	2.32	237.0	1.62	238.0	1.46	234.0	1.54	-1.0	3.0	0.16	0.08

両者の差は大きくなる。

このように石油系油の相関図を用いてタール系油のフラッシュ曲線を推定することは誤差が大きいので、これまで実測したデータに基づいて新たにタール系油の相関図を作製することにした。

§4. 新相関図の作製

新相関図の作製に当っては石油系における手法を同様に用いた。しかし石油系においては ASTM 曲線は 10~70% 間では殆んど直線として得られるし、又実際の 50% 留出温度と 10~70% 点を結んだ直線上の 50% 留出温度は殆んど一致している。これは第 6 図によっても明らかである。しかるにタール系油の場合は ASTM 曲線は沸点範囲の広いもの、即ち傾斜の大きなもの程彎曲している。このため上に述べた両者の値が相当異なっている。この関係をみるため第 7-d, e 図に一例を示した。この図のように両者は相当異なっており、特に試料—o 混合油では 20°C も異なっている。このため 50% 留出温度のきめ方如何が相関図の精度を左右するこ

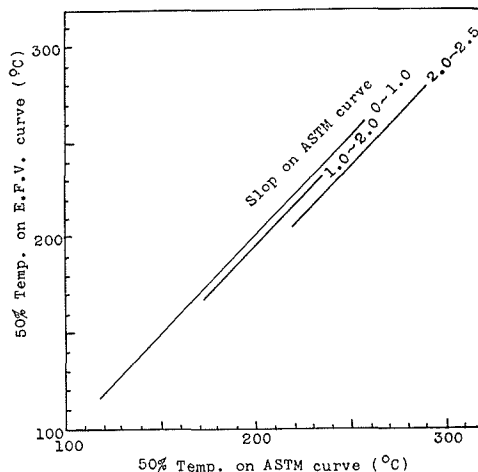
となる。そこで今後タール系油の場合は、ASTM 曲線上の 50% 留出温度と上の曲線上の 10% 留出点と 70% 留出点を結ぶ直線上の 50% 留出温度との平均値を用いることにした。

こうして得た 50% 留出温度と傾斜を用いて相関図を作製した。まず E.F.V. 曲線の傾斜の



第 8 図 タール系油の ASTM 曲線と E.F.V. 曲線との相関図—傾斜

相関図を第 8 図に示した。この図でわかるように石油系油のものより大きな傾斜の値を示しており、傾斜が 1.0 以上になるとその差が著しくなっている。一方 50% 留出温度の相関図を第 9 図に示した。これは石油系油に対する相関図 (第 1 図) におけると同様に曲線の傾斜によって異なる 3 本の直線で表わされる。石油系油における場合と比較するとその傾斜が 0~1.0 の場合は両者共殆んど同じであるが、2.0 の場合では 6°C 程度石油系のものより低くなっている。



第 9 図 タール系油の ASTM 曲線と E.F.V. 曲線との相関図—50% 留出温度

この相関図を検討するため、ASTM 曲線より石油系油に対する相関図によって推定した場合と、この新相関図を用いて ASTM 曲線から推定した値をそれぞれ第 10 表に示し、この推定値と実測値との差を石油系油及びタール系油の両者につきそれぞれ求めた結果を、第 10 表の右欄に示した。これからわかるように新たに得られた相関図による方が、いずれもその差の値が小さくなっていることが、当然のことながら確認された。

このようにして得られた相関図を用いることにより、タール系油の ASTM 曲線から E.F.V. 曲線が直線として推定されることが出来ることになったが、ここで注意しなければならぬ

いのは、タール系油の ASTM 曲線もフラッシュ曲線も石油系油のそれに比べて直線部分が少ないため、求められた傾斜に対する直線によって推定することは、かなりの誤差をまぬがれないということである。従って誤差は石油系油に対して求められたものに比べて大きいのもやむをえないことになる。

今後のタール精製蒸留塔の設計には本実験によって得られた第 8,9 図を利用すれば、より正確なフラッシュ曲線が求められるといえる。

§5. 新相関図の応用

この相関図を用いてフラッシュ曲線を推定し、これより操作条件をきめて精留試験を行なった結果について述べる。

第 11 表 水 添 油 ASTM 蒸 留 結 果

試 料	留 出 率 (%)	留 出 温 度 (°C)										
		初留点	10	20	30	40	50	60	70	80	90	乾 点
原 料		56.0	89.0	97.5	108.5	121.5	134.5	149.5	171.5	201.5	281.0	(96%) 304.0
塔 頂		57.0	82.5	90.5	96.0	102.0	107.5	115.0	123.0	133.5	146.0	(99%) 173.0
塔 底		128.0	172.5	180.0	190.5	203.5	218.0	252.5	277.0	290.5	—	(89%) 313.0

a) 試 料

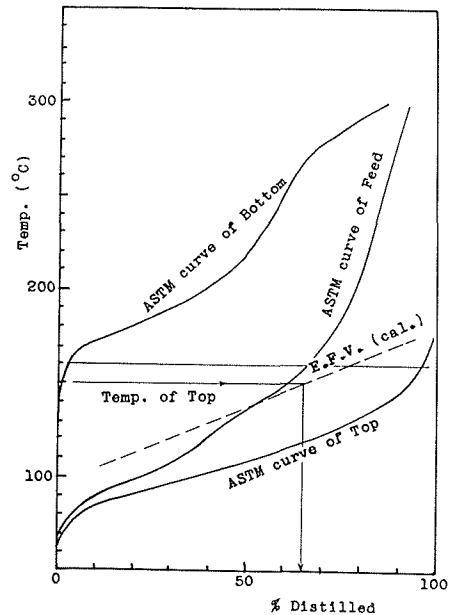
クレオソート油を水素添加して得た油の中油留分を完全に脱酸、脱塩基した中性油で、その ASTM 蒸留結果は第 11 表に示した。

b) E.F.V. 曲線の推定

新相関図を用いて E.F.V. 曲線を直線として推定すると、50% 留出温度は 138°C、傾斜は 0.81 となった。これらを図示すると第 10 図のようになる。

c) 精留塔の操作条件の決定

今試料を同心円濡壁精留塔 (内径 58 mm, 高さ 2m, 理論段数約 10 段) によって精留するとき、塔頂の留分を 160°C 以下になるようにするには、フラッシュ温度は 150°C であるから塔頂を 150°C にすると塔頂油は 65% の留出率で得られる。尚還流比は 1 で、原料供給量は 200 cc/hr で、中段より行ない、塔底温度は 200°C とした。



第 10 図 水素添加油の蒸留曲線

d) 精留結果

精留した結果、塔頂油の留出率は 65% であった。この塔頂油と塔底油の ASTM 蒸留結果はそれぞれ第 11 表の如くになっており、第 10 図に併わせ示した。これをみてわかるように塔頂油の大部分 (95%) が 160°C 以下となり、塔底油は大部分 160°C 以上である。又留出率も予想通りであった。

総 括

タール系油の連続蒸留は工業的に実施されているが、その基礎的データは殆んど発表されていない。そこでこの気液平衡関係を求めて装置設計の基礎資料を得るために本実験を行った。

装置はタール系油の測定に適するように、2 l/hr の処理量のパイプスチル型気液平衡蒸留装置を製作した。試料は加熱後内径 13.1 cm、高さ 18 cm のフラッシュゾーンにフラッシュされ気液両相に分離して採取される。

装置の性能を検討するために、メタノール-水、ベンゼン-メタノール及びベンゼン-トルエン系につき測定した。その結果は既知のデータとよく合致し、又再生率も殆んど 100% になった。

次に石油留分について平衡蒸留曲線を求め、ASTM 曲線から通常の方法により推定したところ、灯油では両者よく一致したが、軽油については 50% 留出点で実測値は推定値より 2.5°C 低い両者の傾斜は殆んど一致し、通常の方法を適用し得ることを確認した。

タール系油に対して平衡蒸留曲線を求めたところ、軽油には石油系油における推定法がよく合致したが、中、重、洗滌油等高沸点留分になる程差が大きくなった。又沸点範囲を広くするため各留分油を混合して得た各混合油では石油系油からの推定値は沸点範囲の大きい程、即ち ASTM 曲線の傾斜が大きいもの程誤差が大きい。これらの事からタール系油の気液平衡関係を求める時に、石油系に対する従来を用いることは正しくなく、新しく相関図を作製する必要があることが明らかとなった。そこで実測値をまとめて相関図を作製したが、この時タール系油の ASTM 曲線の弯曲性を考慮して、50% 留出温度は実測値と、10~70% 点を結ぶ直線上の 50% 点温度との平均値を用いた。これらの結果として第 8,9 図を得たが、これはタール系油の ASTM 蒸留曲線の傾斜が 2.5°C/% まで使用出来るものである。新相関図の精度は石油系油用相関図における誤差よりやや大きい程度である。

次に水素添加油中油留分を精留する操作条件を決定するのに本相関図を応用し、その塔頂温度における留出率を予想したところ、極めて良好な一致をみた。

本研究の遂行に際し装置の製作改良運転に助力を得た当教室の大塚嘉彦助手、並びに実験に協力を得た八島義章、山崎順次郎、伊藤孝則、宮慶助の諸君に深く感謝する次第である。

引用文献

- 1) Briggs, D. H. K. and P. Popper: Trans. Inst. Chem. Engrs., **35** 369 (1957).
- 2) Edmister, W. C. and J. Reidel: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **39** 457 (1943).
- 3) Ju Chin, Chu: "Vapor-Liquid Equilibrium Data" (1953).
- 4) Katz, D. L. and G. G. Brown: Ind. Eng. Chem., **25** 1373 (1933).
- 5) Nelson, W. L.: Petroleum Refining Engineering, 3rd ed. (1949).
- 6) Othmer, D. F.: Ind. Eng. Chem., **32** 287 (1940).
- 7) Packie, J. W.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **37** 51 (1941).
- 8) Perry: "Chemical Engineers' Handbook", 3rd ed. (1950).
- 9) Ragatz, E. G., E. R. McCartney and R. E. Haylett: Ind. Eng. Chem., **25** 975 (1933).
- 10) Todd, F.: Ind. Eng. Chem., **32** 287 (1940).
- 11) Williams, G. C. et al: Ind. Eng. Chem., **40** 1273 (1948).
- 12) Wood, S. E.: Ind. Eng. Chem., **42** 660 (1950).