

最近の化学工学

高度分離技術

化学工学協会 編



81.17

149.1

:1973

最近の化学工学

高度分離技術

化学工学協会 編

200 68

丸善株式会社

最近の化学工学 高度分離技術

¥ 2,100

昭和 48 年 10 月 1 日 発行

© 1973

編 者 社団法人 化学工学協会
関東支部

発行者 飯 泉 新 吾

発行所 丸善株式会社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目 3 番 10 号

印刷 中央印刷株式会社・製本 株式会社 星共社

3058-1702-7924

序

“最近の化学工学”は今年で26巻を数え、研究、応用の先端および時のトピックスの動向を知るには益するところが多く、好評を得てきた。

一方わが国の化学工業界は、いろいろ多様な要因からその構造的、形態的改編を迫られ、正しく変化と激動の70年代の状況を呈している。

“最近の化学工学”も基本的には従来の構想を踏まえながらも本年度から、かかる今日の状況を鑑みるとともに読者の希望にそって、従来よりやや絞ったテーマを、分離技術、混合技術、反応技術の中から毎年一つ選び、これらを数年間の見通しのもとに計画的にローテーションさせる編集方針で臨むことにした。

高度分離技術について；近年わが国の化学工学者、化学技術者の中でもこの方面に興味をもつ人びとが多くなり、またこの方面での進歩、発展にも著しいものがある。単位操作はもともと分離および混合操作であり、今までの化学工業の技術を対象とした技術学からこれからは資源の有効利用、再生利用および資源循環プロセスまでも対象とした幅広い技術学に成長しなければ生き残れないかも知れないという恐れも無しとはしない。このような折りに、本書から分離操作の実際面への応用の一端を知り、あわせて従来の単位操作に対する若干の問題提起ができたならば読者には興味があろうし、著者ならびに編者らにとっては望外の幸せである。

本書の内容は、それぞれの分野の最先端をいくだけに必ずしも理解が容易なものばかりではないが、十分味読されて基礎的な考え方や応用の手法の一端をわがものとされ、あわせて忌憚のないご批判をいただきたい。

1973年8月

最近の化学工学
編集委員会

執 筆 者

- | | | |
|----|---------|-------------|
| 1章 | 藤 田 重 文 | 東京工業大学名誉教授 |
| 2章 | 城 塚 正 | 早稲田大学理工学部 |
| | 石 渡 正 博 | 早稲田大学理工学部 |
| 3章 | 西 村 肇 | 東京大学工学部 |
| 4章 | 廣 瀬 泰 雄 | 東京都立大学工学部 |
| 5章 | 橋 本 英 樹 | 千代田化工建設株式会社 |
| 6章 | 荒 木 峻 | 東京都立大学工学部 |
| 7章 | 早 川 豊 彦 | 東京工業大学工学部 |
| | 松 岡 正 邦 | 東京工業大学工学部 |
| 8章 | 下飯坂 潤 三 | 東北大学工学部 |
| 9章 | 大 矢 晴 彦 | 横浜国立大学工学部 |

目 次

1	分離工学序論	1
1.	はじめに	1
2.	化学実験室における分離法	2
3.	石油の分離・精製	3
4.	組合わせプロセス	5
5.	平衡分離プロセス	7
6.	おわりに	11
	引用文献	12
2	分離の原理と理論	13
1.	まえがき	13
2.	分離の原理	14
3.	分離の理論	16
3.1	分離係数	16
3.2	単一段分離と段効率	17
3.3	多段分離の理論	21
3.4	分離に影響を及ぼす因子	26
4.	高度分離技術へのアプローチ	30
5.	あとがき	33
	使用記号	33
	引用文献	34

3 分離プロセスの構成	35
1. 分離操作の分類と表現	35
2. 蒸留だけを用いた分離システム	37
3. 吸収を用いた分離システム	41
4. フラッシュ分離を用いた分離システム	42
5. 抽出を用いた分離システム	43
6. 共沸蒸留を含む分離システム	50
7. 蒸留操作だけからなるシステムの最適な構成	51
8. む す び	55
4 蒸留による微量成分の分離	57
1. は し が き	57
2. Tridiagonal 法	58
3. Tridiagonal 法の修正	60
4. Naphtali-Sandholm の方法	64
5. メタノール水溶液中の微量成分のサイドカット	69
6. 空気精留塔におけるアルゴンのサイドカット	73
7. ま と め	77
使 用 記 号	77
引 用 文 献	78
5 吸着による高度分離——工業プロセスを中心として——	79
1. ま え が き	79
2. 工業プロセスに吸着を適用する場合の考え方	80
2.1 吸着剤の選択	80

2.2 脱着方法	84
2.3 運転条件	85
2.4 吸着操作の多段化	86
2.5 吸着剤の寿命と再生	86
3. 工業プロセスの実例	87
3.1 ナフサ範囲の n -パラフィンの分離	87
3.2 灯軽油範囲の n -パラフィンの分離	89
3.3 キシレン異性体の分離	90
3.4 n -オレフィンの分離	90
3.5 各種不純物質の除去	91
引 用 文 献	94
 6 向流型連続ガスクロマトグラフによる高度分離	95
1. 原 理	95
2. 諸外国における研究例	97
3. 分 離 条 件	99
4. 2成分系用装置	100
5. 最大試料処理量	103
6. 応 用 例	104
7. 3成分系用装置	105
8. 今 後 の 課 題	108
引 用 文 献	108
 7 Zone Melting による不純物の効果的な分離	111
1. は じ め に	111
2. 実験結果の整理に用いられている基礎的關係式	113
2.1 固-液平衡関係	113

2.2	製品固体中の不純物濃度分布	114
2.3	有効分配係数 (Effective distribution coefficient): k_{eff}	115
3.	Zone Melting における結晶成長速度	116
3.1	熱と物質の同時移動現象としての結晶成長速度	116
3.2	攪拌槽における実験	118
3.3	Normal Freezing における実験	119
4.	Zone Melting による不純物の分離	120
4.1	母液の取り込み現象 (Inclusion)	120
4.2	Inclusion Factor: α	120
5.	Zone Melting による効果的分離	123
5.1	固化速度による分離の効率の促進	123
5.2	攪拌による分離の効率の促進	124
5.3	工業的規模装置への発展	126
5.4	多段操作の可能性	127
6.	お わ り に	128
	使 用 記 号	129
	引 用 文 献	129
8	泡沫分離法による高度分離	131
1.	は じ め に	131
2.	泡沫分離法の分類	131
3.	泡 沫 分 別	133
4.	イ オ ン 浮 選	136
5.	沈 殿 浮 選	139
6.	吸着粒子浮選	142
7.	鉱 物 浮 選	144
8.	微粒子浮選, その他	146

9. 結 言	149
引用文献	149
9 逆浸透法による高度分離	153
1. は じ め に	153
2. 膜 現 象	155
3. 製 膜 法	157
4. エンジニアリング	160
5. あ と が き	169
使用記号	170
引用文献	170
参 考 書	171

1. はじめに

従来の単位操作は、その大部分が分離のための操作で、拡散的分離と機械的分離とに大別されていた。機械的分離では古くから分離効率を重視していたが、拡散的分離では分離効率という言葉さえほとんど使われなかった。もちろん熱拡散などのように、はっきり分離を意識している場合もあるが、蒸留・抽出・吸収などでは、そのための装置の設計資料を求めることを主目的としていたから、分離速度や分離機構というよりも物質移動速度とか移動現象などの解明に重点がおかれていた。そのため、新しい分離技術や分離プロセスの開発には遺憾ながら貢献するところが少なかったように思われる。

これに反して、化学の分野においては分離がきわめて重要な研究手段であったから、化学の研究はある意味では分離法の研究であったともいえよう。あるいは逆に、化学分析以来各種の機器分析法が開発されたために、化学研究の成果が上がったというべきかもしれないが、分離法の進歩が化学の発展に寄与したことは確かであろう。しかし、化学の分野においても、新しい分離法は分離に関する体系的研究から生まれたというよりも、なんとかして分離したいという意欲が原動力となっているように思う。もちろん、単なる努力だけではなく、その裏には、たとえば分子間力に関する熱力学的な研究の成果があるはずである。このように

考えると、分離のための科学はすでに体系化の研究が行なわれているように思う。皮相的な見方かもしれないが、1966年“Separation Science”という雑誌が創刊されたのはそのあらわれではなかろうか。ところが、工業的な分離技術開発の原動力となるような工学の体系化についてはどうであろうか。このような工学を筆者はかつて分離工学と名づけ、この工学の確立が急務であろうと述べたが、はたしてこのような工学の体系化が可能かどうかは疑問である。しかし、高度分離技術の開発が強く要望されている今日、少なくともその方向に進む努力は必要だと思う。本稿の題名は羊頭狗肉のそしりをまぬがれないが、内容は分離技術雑感に過ぎないことをあらかじめおわびしておく。

2. 化学実験室における分離法

化学にとって分離の重要なことは前述のとおりであるが、実際に実験室でどのような分離法が用いられているか、遺憾ながら筆者は知らない。やむを得ず1~2の成書に盛られた項目を調べてみた。

まず、日本化学会編“分離と精製”¹⁾を開いてみると、総論を除く15章のうち5章、ページ数にして43%がクロマトグラフィー関係にあてられている。他の10章をページ数の多いものから順に並べてみると、次のようになる。

1. 溶媒抽出 2. 帯融解 3a. 蒸留(分子蒸留を含む) 3b. 起
泡分離 4. 再結晶と沈殿 5. 分子ふるい 6. 電気泳動 7a.
昇華 7b. イオン交換膜透析 7c. 密度勾配遠心分画法

つぎに、J. A. Deanの著書²⁾をみると、序論を別にしてページ数で54%がやはりクロマトグラフィー関係で、その他をページ数の順にあげると、

1. イオン交換 2. 液液抽出 3. 電気泳動 4. 膜分離 5.
錯体化反応(complexation reaction) 6. その他

となっている。6.その他の中には、蒸留・蒸発・帯融解・包接化合物・起

離・熱拡散が含まれているが、合計のページ数は膜分離と同じである。

ページ数などを問題にしてもあまり意味はないが、あるいは軽量の程度といくらか関係があるかもしれない。両書ともにクロマトグラフィー関係に多くのページが当てられているが、前に述べた“Separation Science”にもクロマトグラフィーに関する報告が多いから、実験室における分離法としてクロマトグラフィーがいかに重要な役割を演じているかがわかるように思う。しかし、これが工業的にどのくらい利用されているのかわからないが、Conder-Purnell³⁾によると、through-putの増大あるいは連続化の実現に向けて努力が続けられているようで、たとえば、P. E. Barkerの研究⁴⁾などはその一つであろう。

ところで、上記両書に見られる分離法のうち、帯融解・起泡分離・膜分離・分子ふるい・包接化合物による分離などは、蒸留・抽出・晶析などよりはるかに新しい分離法であるが、工業的にも近年脚光をあびており、あるいはあびつつある。これらの比較的新しい分離技術にはまだ解決すべき問題点も少なくないと思われるが、実験室で育った分離法が工業技術に成長していく例は、今後も相ついであらわれるのではないだろうか。ただし、それには技術者が常に科学者の育てた苗木に注目していなければなるまい。

3. 石油の分離・精製

A. J. Johnson⁵⁾によれば、石油精製工業においては、当時（1950年頃）、投下資本の60~70%が分離プロセスに使われていたという。分離はあらゆる化学プロセスに不可欠であることはいうまでもないが、石油化学工業の発達に伴い石油の分離技術は格段に進歩したものと思われる。したがって、この工業で生まれた技術は他の化学工業にも、あるいはあらゆる分離対象物にも活用される可能性があるのではないかと思う。

石油精製が原油の蒸留から始まり、蒸留技術の発展と共に化学工学が伸びてき

4⁸⁵ 高度分離技術

たことは疑う余地がない。しかし、蒸留技術だけがいくら進歩しても石油化学は生まれなかったはずで、大戦中アメリカで合成ゴムの需要あるいはトルエンの生産が契機となって、石油化学工業の登場となったようである。周知のようにわが国の石油化学工業が企業化されたのは1957年頃であるが、その翌年石油学会が創立された。同学会編の“石油精製プロセス”⁶¹には現行の分離プロセスの大部分が含まれているといってもよい。余談になるが、“Advances in Petroleum Chemistry and Refining”のVol. 1が出たのは1958年であり、10年おくらせて1968年に“Progress in Separation and Purification”のVol. 1が出ている。また、“Diffusional Separation Processes”⁶²の著者 Dr. E. D. Oliver は、もと、Shell Development Co. のプロセス・エンジニアで、スルフォランプロセスの開発や、抽出蒸留、RDC の応用に従事していたということであるから、石油精製あるいは石油化学の技術の中から、多くの新しい分離技術が生まれたことは繰返していうまでもなかろう。筆者はかつて Dr. Oliver の著書が暗黙のうちに、分離工学の体系化を意図しているように思ったのであるが、その後、Dr. C. J. King の著書⁷⁾をみて、その感をさらに深くした。同書第1章の分離プロセスの分類表* および第14章 “Selection of Separation Processes” は共に分離プロセスの選択に際してよい参考資料となるであろう。しかし、この章の冒頭にあるつぎの一文をみると、分離工学の体系化ははかない夢かもしれない。

“The pertinent factors to be considered in the selection of a processing approach for separating a particular mixture vary greatly from case to case, and it is difficult to tabulate any reliable pattern of thought that should be followed in solving such problems. There are a number of rules of thumb which can be followed, and with these it should be possible to identify a few separation processes which should be particularly strong candidates for use in any given separation problem situation.”

* その一部は化学工学, 36, 43~48 (1972) に紹介した。

結局、この章では数ページにわたって分離に関する一般的な注意を述べたのち、キシレン異性体の分離・果汁の濃縮・人工腎臓・海水の脱塩など4例について解説しているが、これらの例はどれも蒸留などではうまくない場合であって、実際の分離プロセスを考える際には、これらの例のように多種多様の分離法を考慮すべきであることを示したかったという。14章ではこのあと、分離プロセスでは、分離剤の選択もまたきわめて重要であるということから、その一例として液液抽出における抽剤の選び方について、溶解パラメーターの話をしたあとさらに抽出装置の選択について述べているが、一般に第3物質を分離剤として用いる分離プロセスが、現在では最も大きな関心を集めているように思う。しかし、適切な分離剤（抽剤・吸収液・エントレーナー・吸着剤など）をわずかの予備実験によって迅速に選び出せるようになるためには、その基礎となる工学的研究がまだまだ必要のようである。そういう基礎が固まっていなかったからこそ、新しい都合のいい分離剤を見出せば、それがそのまま特許になり know-how になるのである。この方面の研究も分離工学の一部ではないだろうか。

4. 組合わせプロセス

反応を伴う吸収・抽出・蒸留は、それぞれ反応吸収・反応抽出・反応蒸留などとよばれているが、最近これらを総称して combined process ともいうようである⁹⁾。combined process とはなかなかうまいよび方で、なるほど最近の分離技術は、まさに combined separation process といってよかろう。抽出蒸留・抽出晶析などもその好例であろう。もっとも抽出蒸留などは必ずしも反応を伴うというわけではないから、その歴史も古いのかもしれないが、従来物理的操作といわれていた抽出や蒸留に化学反応を取入れると、分離の効果が上がることに着目して、反応吸収、反応抽出、反応蒸留などの研究が始められたことはまことに喜ばしいことである。そこで考えられることは、従来の単位操作と化学反応との組合わ

6 高度分離技術

せというだけでなく、さらに一步進めて、単位操作と単位反応 (unit process) との組合わせプロセスに関する研究も行なわれてよいのではないだろうか。

単位反応あるいは反応操作という概念は、反応装置の設計という観点から考えると必ずしも適切でないとされて、今日の反応工学が生まれたことは周知の事実であろう。確かにそうだったし、それで反応工学が大きく貢献したことも事実である。しかし、アルキル化・脱アルキル化・スルホン化・異性化・熱分解・水素化分解・電解・発酵等々の単位反応は、いずれも分離を目的とする工業プロセスの中にすでに組み込まれており、それによって多大の成果をあげているわけである。したがって、分離プロセスを計画する場合には、単位反応という概念も、単位操作と同様にきわめて有力な武器となるはずで、このことを再確認する必要があるように思う。かつて、Dr. Shreve が chemical engineering = unit chemical processes + unit physical operations といったのは、学術的な研究のためにはまずかったかもしれないが、分離技術の開発のためには名言であったのではなかろうか。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素との分離、芳香族同士の分離は、まさに単位反応と単位操作との combined process によって現実に行なわれていることを考えると、遺憾ながら工学と技術との間にギャップがあるように思えてならない。ギャップではなく目的が違うといえばそれまでであるが、“工学とは技術へのサービスである” というのは今も昔と変わらないはずである。

芳香族間の分離のうち、工業的に最も注目をあびており、つぎつぎに新しい分離技術の開発が行なわれているのが、キシレン異性体の分離、とくにパラ (*p*-X) とメタ (*m*-X) の分離であろう。研究は行なわれたにもかかわらず、実用化されなかった例も少なくないが、組合わせプロセスによって成功した例は多い。共沸蒸留・抽出蒸留は適当なエントレーナーや溶剤がみつからないため成功しなかった例であるが、晶析と異性化との組合わせや抽出晶析・アダクト晶析 (クラスレートまたは分子化合物をつくらせる晶析) などは、低温に冷却しなければならぬ欠点を除けば、興味のある方法である。今日流行の膜分離の研究も行なわれてい

るが、実用化には至っていないようである。おそらく反応を利用する組合わせプロセスでなければむりではなかろうか。HF と BF₃ の混合物による反応抽出と異性化との組合わせによる日本瓦斯化学（現三菱瓦斯化学）法は深冷分離を不要にした点できわめて興味深いが、今後 HF, BF₃ にかわる安全な抽剤が見出されることを期待するのはむりだろうか。なお、まだ実用化の段階には至っていないようであるが、di-*tert*-ブチルベンゼンが *m*-X だけをアルキル化して、沸点 205°C の *tert*-ブチル-*m*-X に変化することを利用した反応蒸留に関する研究が、東北大学の斎藤氏ら⁹⁾ によって報告された。これまた、非常に興味のある組合わせプロセスで、今後の発展を期待したい。

以上、組合わせプロセスの有望である一例を示したにすぎないが、他の分離対象物についても同じようなことがいえるのではないかと思う。

5. 平衡分離プロセス

分離プロセスはいろいろな観点から分類できるが、Dr. King⁷⁾ は平衡分離 22 種、速度差分離 13 種、機械的分離 7 種をあげている。これらのうち速度差分離に属するものには、ガス拡散・スリープ拡散・熱拡散などのほか、膜分離と総称されるもの数種、分子蒸留などで、原理は古くから知られていて工業化のむずかしかったものが多い。なんといってもポピュラーなのが平衡分離であるが、蒸留・吸収・抽出・吸着などの装置設計には平衡線と操作線を用いることが常識であるのに、そういう取扱いがされていない場合もある。乾燥や泡沫分離などはその例である。泡沫分離は一種の気泡塔で行なわれるが、塔内では分散相と泡沫相がかなりはっきり分れる。分散相の濃度はほぼ均一であるが泡沫相の濃度は必ずしもそうではない。しかし、泡沫相を留出させ破泡させて得られる泡沫液の濃度と分散相の濃度との間には、一定の関係があるはずである。筆者はこう考えて、単蒸留による蒸留曲線から気液平衡関係を求めるのと同様の手法で、分散相を液、泡沫