

1. 緒言

農医薬品などの原料として工業的に有用な quinoline (Q), isoquinoline (IQ), indole (I)などの含窒素複素環式化合物(Ar-N)は、コールタールを蒸留して得られる吸収油中に多く含まれている。吸収油からの Ar-N の分離には酸および塩基による処理が用いられているが、溶媒の回収、再利用が困難であるなど分離工程が複雑であり、より簡便な分離法が望まれている。これに対してメタノール水溶液などを溶媒とした抽出法などが報告されている。また溶媒に金属塩を添加することにより Ar-N の抽出性能が向上することが報告されている。本研究では、金属塩を含む溶媒による吸収油中の Ar-N の抽出について検討した。まず種々の条件において吸収油-溶媒間における抽出平衡を実測し、ついでこの平衡関係を用いて還流を伴う向流多段抽出計算を行った。

2. 抽出平衡

Figure 1 に金属塩による Ar-N の抽出機構を模式的に示す。Ar-N の自由電子と塩が解離した金属イオン Met^+ との結合により錯体が生成し、金属塩が存在しない場合に比較して Ar-N が抽出相側により移動する。

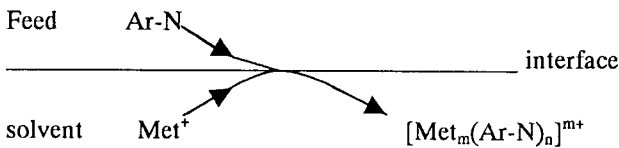


Fig.1 Schematic diagram of mechanism of Ar-N extraction

Table 1 に実験条件を示す。吸収油(留出温度 210~286 °C)を原料とした。溶媒としてメタノール水溶液を用い、これに金属塩として塩化アルミニウム ($AlCl_3$)を添加した。

Table 1 Experimental conditions

Feed	Absorption Oil	10 g
Mass fraction	$x_{0,Q} = 0.0707$ $x_{0,IQ} = 0.0194$ $x_{0,I} = 0.0380$	
	$x_{0,2MN} = 0.239$ $x_{0,1MN} = 0.103$ $x_{0,BP} = 0.0676$	
Solvent	Aqueous solution of methanol and $AlCl_3$	20g
	$y_{0,W} = 0 \sim 1$, $y_{0,AlCl_3} = 0 \sim 0.02$, $T = 20 \sim 50^\circ C$	

実験手順を Fig.2 に示す。原料と溶媒を 48 時間振盪、接触させ平衡に至らせた。それぞれの相の分析にはガスクロマトグラフを用い、Ar-N として Q, IQ, I, これらと分離すべき炭化水素成分として 2-methyl naphthalene (2MN), 1-methylnaphthalene (1MN), biphenyl (BP), 及びメタノールの組成を決定した。

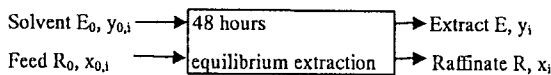


Fig.2 Schematic diagram of experimental procedure

成分 i の分配係数 m_i および 2MN に対する分離の選択度 β_{i-2MN} を、平衡時の両相の組成 x_i, y_i を用いて、 $m_i = y_i/x_i$ (1), $\beta_{i-2MN} = m_i/m_{2MN}$ (2) で定義した。

Figures 3 および 4 にそれぞれ m_i および β_{i-2MN} と抽出相中の $AlCl_3$ の組成 y_{AlCl_3} との関係を示す。 y_{AlCl_3} の増加に伴って Ar-N の m_i は増加したのに対して、炭化水素の

m_i に対する y_{AlCl_3} の影響は認められなかった。すなわち、 y_{AlCl_3} の増加とともに Ar-N の β_{i-2MN} は増加した。なお、他の条件の影響については紙面の都合上省略する。

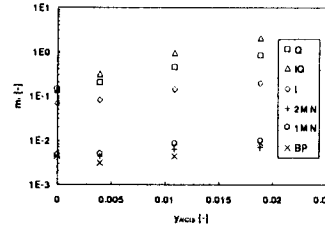


Fig.3 Distribution coefficient

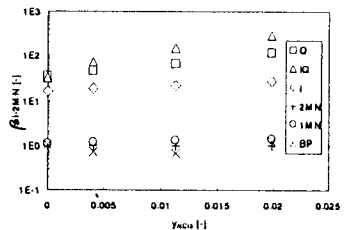


Fig.4 Separation selectivity

3. 還流を伴う向流多段抽出

Figure 5 にプロセスの概略を示す。

原料 F を多段抽出装置の中ほどに、溶媒 E_{n+1} を装置底部第 n 段に供給し向流接触させる。第 1 段より得られた抽出相から溶媒を回収し Ar-N 製品 P を得る。製品の一部を還流液 R_0 とし第 1 段に供給する。第 n 段より得られた抽残相 R_n は移動した溶媒を回収した後炭化水素製品 R'_n となる。

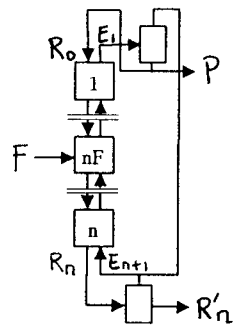


Fig. 5

計算条件を Table 2 に示す。これらの条件のもとで、プロセスの基礎式(物質収支、平衡関係など、省略)を連立させて解いた。Q, IQ, I, 2MN, 1MN, BP の m_i には前述の実測値を用いた。

Table 2 Calculation conditions

段数 $n = 3 \sim 13$, 還流比 $r = R_0/P = 0 \sim 4$
 $y_{n+1,AlCl_3} = 0 \sim 0.02$, $y_{n+1,W} = 0.3 \sim 0.9$, $E_{n+1}/F = 0.5 \sim 4$

Figures 6 および 7 に Ar-N の質量分率 $x_{P,Ar-N}$ 及び収率 Y_{Ar-N} に対する還流比の影響を示す。 $y_{n+1,AlCl_3}$ の増加とともに $x_{P,Ar-N}$ は若干減少したが、 Y_{Ar-N} は著しく増加した。還流比の増加に伴って $x_{P,Ar-N}$ は向上し最大で 0.90 以上にまで達した。還流比の増加とともに収率はやや減少した。溶媒中の $AlCl_3$ 濃度、還流比などを適切に選定することにより製品の純度や収率を同時に向上させることができると考えられる。

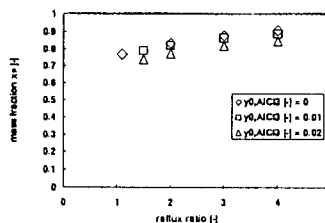


Fig.6 Total mass fraction of nitrogen compounds

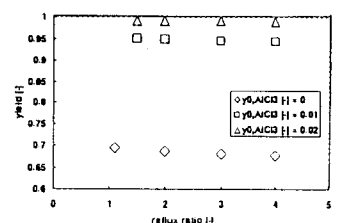


Fig.7 Total yield of nitrogen compounds

4. 結言

抽出平衡実験ならびに簡単な抽出計算により本分離プロセスの実行可能性を示した。今後は、金属塩の回収法の検討などが必要と考えられる。