

1. 緒言

コーラルトル中には農薬の出発原料となるインドール(I)、キノリン(Q)、イソキノリン(IQ)などの有用な含窒素複素環式化合物(以下含窒素成分)が含まれている。これらは、コーラルトルの中間留分である吸収油(沸点 483~559 K)から分離、精製されている¹⁾。しかしながら、これらの分離、精製工程は極めて複雑であり²⁾、より効率のよい分離法が望まれている。そこで、本研究では抽出法による吸収油中の含窒素成分の分離²⁾について検討した。

2. 実験

実験条件を Table 1 に示す。吸収油を原料とし、溶媒として、メタノール(M)-水(W)系²⁾およびスルホラン(S)-W 系のものを用いた。原料および溶媒を蓋付きフラスコに仕込み振とう恒温槽で所定時間(t)接触させた後、分液漏斗により分相した。分析にはガスクロ(FID)およびカルフィッシャー水分計を用いた。これらにより、含窒素成分として I、Q、IQ、芳香族炭化水素成分(分離の対照)として 2-メチルナフタレン(MN)および溶媒成分について同定し組成を決定した。

3. 結果と考察

Figure 1 に原料吸収油のガスクロマトグラムの一例を示す。

成分 i の収率 Y_i 、分配係数 m_i および MN に対する分離の選択率 β_{iMN} を、それぞれ

$$Y_i = E y_i / (R_0 x_{0,i}) \quad (1), \quad m_i = y_i / x_i \quad (2), \quad \beta_{iMN} = m_i / m_{MN} \quad (3)$$

のように定義した。

いずれの溶媒の場合においても、 $y_{0,W}=0$ においては、原料吸収油と溶媒は完全に溶解し合い抽出操作は不能であった。

M-W 系溶媒の場合において $t=24$ h 程度で液液平衡に至ることを確認した。そこで確実に平衡に至らせるために、以後 $t=48$ h において検討した。

Table 2 に結果の一例を示す。MN と比較し、含窒素成分の Y_i 、 m_i は大きく、すなわち $\beta_{iMN} > 1$ であり、いずれの溶媒の場合にも含窒素成分が選択的に抽出された。S-W 系溶媒の場合に比較して、M-W 系溶媒の場合における含窒素成分の Y_i 、 m_i 、 β_{iMN} は大きかった。この傾向は特に I について顕著であった。またいずれの溶媒の場合においても抽残相中に移動した W は無視できる程度であった。これらより本研究の条件の範囲においては S-W 系溶媒に比較して M-W 系溶媒の方が優れていた。以下では M-W 系溶媒の場合を中心に述べる。

$y_{0,W}$ による Y_i の影響、 $y_{0,W}$ による m_i および β_{iMN} の影響をそれぞれ Figs. 2~4 に示す。 $y_{0,W}$ が増加すると Y_i は減少した。 $y_{0,W}$ の増加とともに m_i は減少し、 β_{iMN} は増加した。

E_0/R_0 による Y_i 、 m_i および β_{iMN} の影響について Figs. 5~7 に示す。 E_0/R_0 の増加にともない E/R_0 が増加し、これを反映して Y_i は増加した。本研究の条件の範囲においては、 E_0/R_0 すなわち平衡時の組成によらず、 m_i および β_{iMN} はほぼ一定であった。

このように操作条件を変化させた結果、含窒素成分全体(I、Q および IQ)で最大 $Y_{NH}=0.61$ 、 $m_{NH}=0.36$ 、 $\beta_{NH,MN}=152$ と高い値を示した。

Figs. 2~7 には S-W 系溶媒の場合の結果もあわせて示す。他の条件においても、前述の M-W 系溶媒と S-W 系溶媒の比較の結果 (Table 2) とほぼ同様の傾向であった。

上記の M-W 系溶媒を用いた場合における m_i の結果を用いて向流多段抽出計算を行った。向流多段抽出操作の概要を Fig. 8 に示す。物質収支式、平衡関係式(省略)を EQUATRAN-M により解いた。なお、簡単のため吸収油中の同定しなかった成分(I、Q、IQ および MN 以外の成分)については、 $m_i=0$ と仮定した。結果の一例を Table 3 に示す。向流多段で操作することにより高い収率、選択率となり、含窒素成分全体(I、Q および IQ)として、質量分率 0.85 程度のものが収率 0.75 程度で得られる結果となった。

4. 結言

抽出法により吸収油中の含窒素成分が高濃度分率、高収率で分離できることを示した。

5. 謝辞

吸収油はアドケムコ(株)より提供されたものである。

参考文献

- 1) 化学工学協会編;最近の化学工学 38「石炭化学工学」、pp.188~198、化学工業社、東京(1986)
- 2) 請川ら;石油学会誌、33、250 (1990)

Nomenclatures

E=mass of extract [g], R=mass of raffinate [-], t=time [h], x=mass fraction in raffinate [-], y=mass fraction in extract [-], y' =mass fraction in extract without solvent [-]

Subscripts

0=at initial, i=component i, NH=Indole, Quinoline and Isoquinoline

Table 1 実験条件

原料	吸収油
溶媒	M-W 系 S-W 系
$y_{0,W}$ [-]	0~0.8
E_0/R_0 [-]	0.5~8
t [h]	1~72
温度 [K]	303

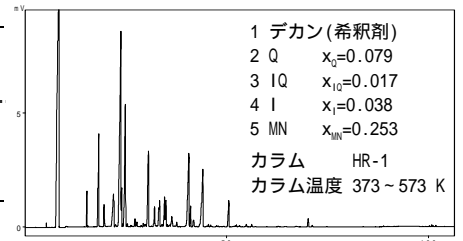


Fig.1 吸収油のガスクロマトグラム

Table 2 実験結果の一例 ($y_{0,W}=0.5$, $E_0/R_0=2$)

	溶媒	Sol	I	Q	IQ	MN	
Y_i	M-W 系		0.1157	0.1631	0.2036	0.0057	
	S-W 系		0.0295	0.0826	0.0910	0.0032	
m_{iMN}	M-W 系		22.2876	36.7971	44.0597		
	S-W 系		9.4756	28.0160	31.1676		
β_{iMN}	M-W 系		14.9679	0.0659	0.1087	0.1302	0.0030
	S-W 系		0.9075	0.0277	0.0818	0.0910	0.0029

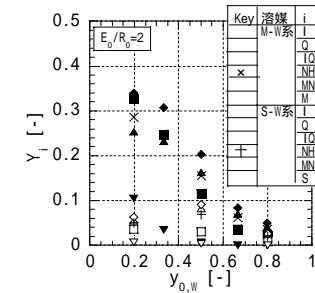


Fig.2 $y_{0,W}$ による Y_i の影響

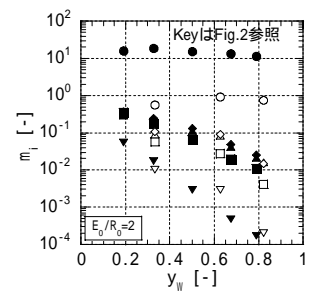


Fig.3 $y_{0,W}$ による m_i の影響

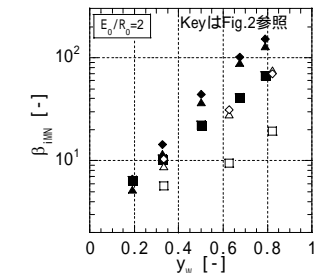


Fig.4 $y_{0,W}$ による β_{iMN} の影響

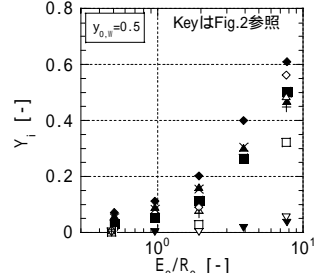


Fig.5 E_0/R_0 による Y_i の影響

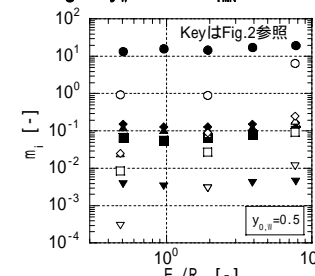


Fig.6 E_0/R_0 による m_i の影響

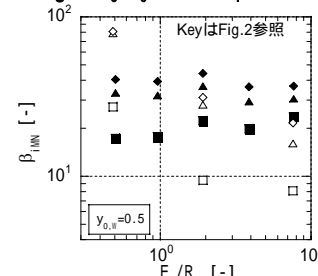


Fig.7 E_0/R_0 による β_{iMN} の影響

Fig.8 向流多段抽出操作の概要

Table 3 向流多段抽出の計算条件と結果

計算条件 段数 5 段、 $y_{0,W}=0.333$ 、 $E_0/R_0=4$ (原料組成は Fig.1 参照)

y'_i : 溶媒抜き濃度 $y'_i = y_i / (1 - y_{0,W})$

	Mass	M	W	I	Q	IQ	MN	
R_i	$x_{i,1}$	0.9210	0.0442	0.0000	0.0124	0.0201	0.0027	0.2556
E_s	$y_{s,1}$	4.0789	0.6438	0.3268	0.0066	0.0149	0.0037	0.0041
Y_i				0.7040	0.7670	0.8598	0.0653	
m_{iMN}				33.8080	46.7818	87.1642		
β_{iMN}				0.2257	0.5071	0.1271	0.1382	