

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	石油系分解油に含まれる芳香族炭化水素の溶媒抽出プロセス
Title(English)	
著者(和文)	吉村克久
Author(English)	Yoshihisa Yoshimura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9241号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:江頭 竜一,日野出 洋文,中崎 清彦,佐々木 正和,伊東 章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9241号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

石油系分解油に含まれる芳香族炭  
化水素の溶媒抽出プロセス

東京工業大学大学院

理工学研究科 国際開発工学専攻

江頭研究室

**10D18094**

吉村克久

# 目次

---

---

<b>第1章 緒論</b>	<b>1</b>
<b>1.1 背景</b>	<b>1</b>
<b>1.2 既往の研究</b>	<b>3</b>
<b>1.3 本研究の目的と構成</b>	<b>4</b>
<b>第2章 モデル炭化水素混合物—抽出溶媒間の液液平衡</b>	<b>6</b>
<b>2.1 実験</b>	<b>6</b>
<b>2.2 結果と考察</b>	<b>12</b>
2.2.1 基礎的諸式	12
2.2.2 2成分系モデル混合物原料	13
2.2.3 多成分系モデル混合物原料	15
<b>2.3 まとめ</b>	<b>23</b>
<b>第3章 分解油の回分平衡抽出</b>	<b>24</b>
<b>3.1 実験</b>	<b>24</b>
3.1.1 分解油の分析	24
3.1.2 回分平衡抽出	27
<b>3.2 結果と考察</b>	<b>28</b>
3.2.1 分解油の分析	28
3.2.2 回分平衡抽出	33
<b>3.3 まとめ</b>	<b>70</b>
<b>第4章 モデル炭化水素混合物の溶媒抽出プロセスにおける操作条件の影響</b>	<b>71</b>
<b>4.1 プロセスの概要</b>	<b>73</b>
4.1.1 還流・カウンターソルベントを伴わない向流多段抽出プロセス <Process1>	73

4.1.2	還流を用いた向流多段抽出プロセス<Process2>	74
4.1.3	カウンターソルベントを用いた向流多段抽出プロセス<Process3>	75
4.1.4	還流とカウンターソルベントを併用した向流多段抽出プロセス <Process4>	76
<b>4.2</b>	<b>計算</b>	<b>77</b>
4.2.1	プロセスを表す基礎式	77
4.2.2	条件と計算方法	78
<b>3.2</b>	<b>結果と考察</b>	<b>80</b>
4.3.1	原料組成の影響	80
4.3.2	溶媒内水濃度の影響	83
4.3.3	還流、カウンターソルベントの影響	84
4.3.4	還流、カウンターソルベント供給段の影響	87
4.3.5	総段数の影響	89
4.3.6	カウンターソルベント成分の影響	91
4.3.7	溶媒成分の影響	93
<b>4.4</b>	<b>まとめ</b>	<b>95</b>
<b>第5章 分解油に含まれる芳香族炭化水素の溶媒抽出プロセス</b>		<b>96</b>
<b>5.1</b>	<b>向流多段抽出プロセス計算</b>	<b>96</b>
5.1.1	向流多段抽出プロセス	96
5.1.2	計算	97
5.1.3	結果と考察	100
<b>5.2</b>	<b>分解油の芳香族回収プロセス合成</b>	<b>103</b>
5.2.1	還流・カウンターソルベントを伴わない分離プロセス	103
5.2.2	還流を用いた分離プロセス	105
5.2.3	カウンターソルベントを用いた分離プロセス	108

5.2.4 還流とカウンターソルベントを併用した分離プロセス	111
<b>5.3 分離プロセスの比較</b>	<b>113</b>
<b>5.4 まとめ</b>	<b>116</b>
<b>第6章 総括</b>	<b>117</b>
<hr/>	
謝辞	120
<hr/>	
付録	121
<hr/>	
<b>A 窒素・硫黄成分の分離</b>	<b>121</b>
A.1 実験	121
A.2 結果と考察	123
<b>B UNIFAC法を用いた液液平衡推算</b>	<b>125</b>
B.1 液液平衡関係を表す式	125
B.2 計算方法	129
B.3 結果と考察	130
<b>C 分解油の性状</b>	<b>138</b>
使用記号	140
<hr/>	
引用文献	143
<hr/>	

## 第1章 緒論

---

---

### 1.1 背景

現在、石油精製プロセスでは主製品のひとつであるガソリンを得るために常圧蒸留だけではなく接触分解に代表される分解・精製プロセスが行われている。この中で重質留分は **Figure 1.1** に示すプロセスを経て処理される。まず常圧残渣油は減圧蒸留され減圧軽油と減圧残渣油が得られる。減圧軽油はまず水素化脱硫され、ここで得られた軽油留分(脱硫減圧軽油)は流動接触分解(FCC)にて処理され接触分解ガソリンが得られる。一方、減圧残渣油は熱分解され熱分解ガソリンが得られる。これらのプロセスの中において副産物として水素化脱硫プロセスより分解灯油(Cracked Kerosene, CK)が、FCC プロセスと熱分解プロセスより二種の分解軽油(Light Cycle Oil, LCO; Coker Gas Oil, CGO)がそれぞれ得られる。

近年、ハイブリットや電気自動車といった自動車技術の発達によりガソリンの需要はわずかに減少してきている。この需要の変化に合わせて重質油の分解プロセスの条件をガソリンの混合基材を減産する方向に変化させると副産物である分解油は増産する。そこで分解油のより有効な活用が求められている。

分解灯油・分解軽油は一般的に芳香族化合物を多く含み、芳香族化合物は燃焼性を低下させることで知られている。そのままでは同じ沸点範囲をもつ灯油・ディーゼル油製品の混合基材として使うことができない。予め何らかのプロセスで分解油に含まれる芳香族炭化水素を分離することができれば、分解灯油・分解軽油は重油製品より高質燃料である灯油・ディーゼル油製品の混合基材として使うことができる。さらに分離された芳香族化合物については化学原料としての利用が期待できる。なお化学原料としての芳香族炭化水素は一定した需要がある。これより分解灯油・分解軽油内の芳香族化合物の簡便な分離方法が求められる。なお、灯油・ディーゼル油製品は硫黄・窒素の含有量についても規制されており、これらも同時に分離することができればより効果的である。

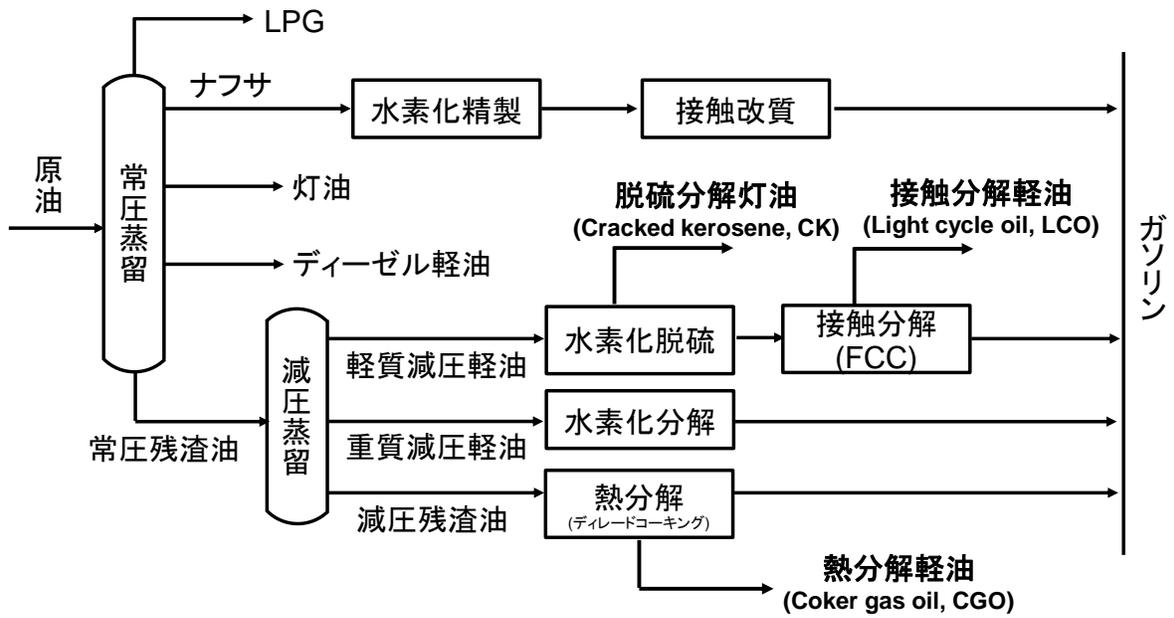


Figure 1.1 Process flow for cracked oils

### 1.2 既往の研究

分解灯油・分解軽油は多くの成分を含み広い沸点範囲をもつことより、簡便な分離方法として確立している蒸留は適していない。このような分離に対して一般的に広く採用されてきたのが溶媒抽出法である<sup>5,29)</sup>。溶媒抽出法は成分の極性の差を利用した分離法で、原料と2液相を形成する溶媒を用い原料相と溶媒相を接触させ、溶解しやすい成分が多く溶媒相に移動することで分離がなされる。

芳香族溶媒抽出法はベンゼン・トルエン・キシレン(BTX)の分離を行う UDEX プロセス<sup>19)</sup>の工業化に始まり、ジメチルスルホキシド(DMSO)<sup>2,6)</sup>、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)<sup>14)</sup>、トリエチレングリコール<sup>33)</sup>、テトラエチレングリコール<sup>3)</sup>等の極性溶媒を用いて検討がなされている<sup>4,28)</sup>。その中でもスルホランを用いたリフォーマート内の芳香族成分の回収プロセスであるスルホラン法<sup>7,10,18,23,26,38,40)</sup>は代表的な芳香族溶媒抽出プロセスの一つである。フルフラールは潤滑油精製プロセス<sup>1,15,17,28,32,39)</sup>で用いられる脱芳香族溶媒として工業的に用いられる溶媒である。メタノールはコールタール吸収油の分離における抽出溶剤として研究が報告されている<sup>8,9,11,12,13,27,31,37)</sup>。この中では極性の差により含窒素複素環式化合物はその他の炭化水素成分より選択的に抽出され、同様に芳香族-非芳香族間の分離にも適用できると考えられる。さらに分解油中の窒素・硫黄成分の分離にも効果があると考えられる。沸点範囲の大きな原料油の取り扱いでは溶剤と溶質との沸点が重複し溶媒回収においてプロセスが複雑となる可能性があるが、メタノールの沸点は小さく分解油の沸点範囲と重ならないため分解油の分離を検討するうえで有効な溶媒となる可能性がある。

### 1.3 本研究の目的と構成

本論文では、石油系分解油に含まれる芳香族炭化水素の溶媒抽出法を用いた分離プロセスの合成を目的とした。まずモデル炭化水素混合物を用いた実験により着目炭化水素成分の液液平衡関係について考察した。ついで実際の石油系分解油を用いた回分平衡抽出により操作性を確認し、芳香族-非芳香族成分間の分離を検討した。さらに、上記で得た分配係数の実測値を用い、芳香族-非芳香族 2 成分系モデル混合物の分離計算を行い、プロセス合成に必要な情報を収集した。この情報に基づいて、石油系分解油の分離プロセスを合成し、その分離計算より本プロセスの実行可能性を確認した。

本論文は **Figure 1.2** に示す 6 章より構成され、各章の要約を以下に示す。

#### 第 1 章

本論文の背景と既往の研究、目的と構成を示した。

#### 第 2 章

モデル炭化水素混合物を用いた実験により抽出における操作性と着目炭化水素成分の液液平衡関係について考察した。

#### 第 3 章

石油系分解油の分析を行い、これを用いた回分平衡抽出を行った。抽出における操作性と芳香族-非芳香族成分間の分離を確認した。

#### 第 4 章

前章で得た分配係数の実測値を用い芳香族-非芳香族 2 成分系モデル混合物の抽出分離計算を行い、分解油分離プロセス合成に必要な情報を収集した。

#### 第 5 章

石油系分解油の分離プロセスを合成し、その分離計算より本プロセスの実行可

能性を確認した。

第6章

本論文の総括を示した。

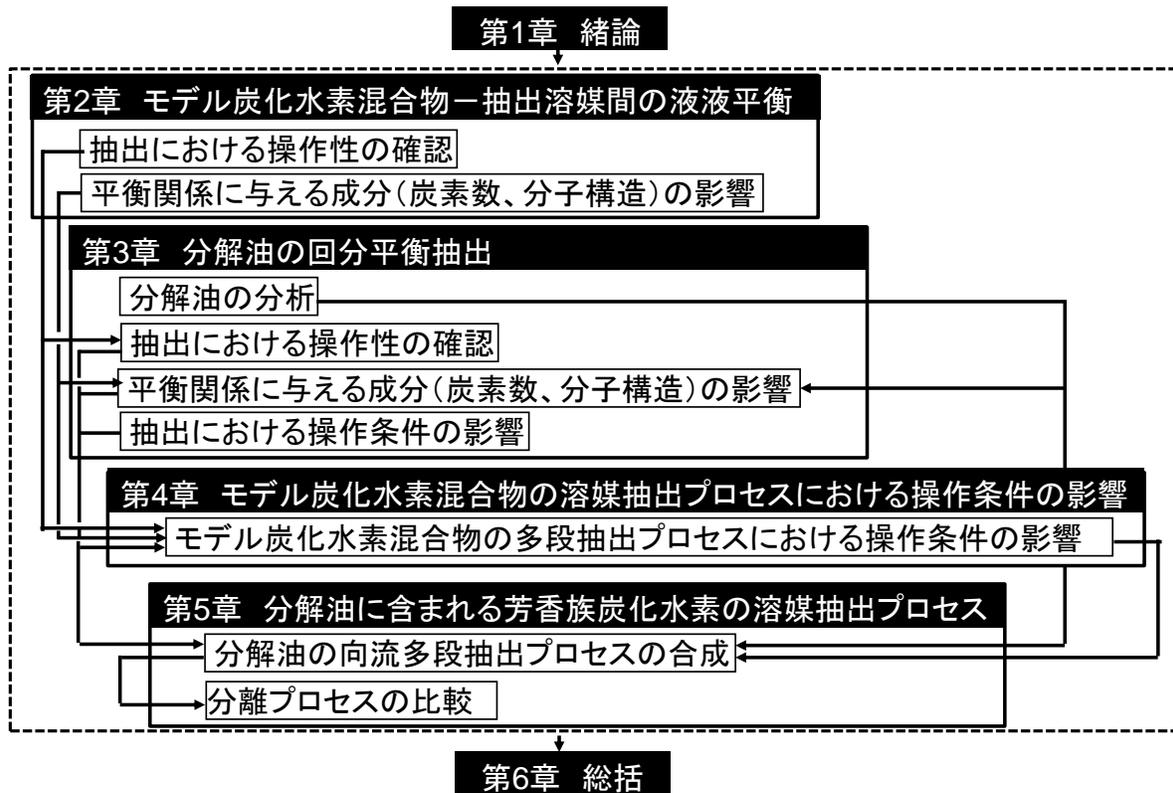


Figure 1.2 Schematic diagram of constitution of this thesis

## 第 2 章 モデル炭化水素混合物－抽出溶媒間の液液平衡

---

---

溶媒抽出法は溶媒相、油相における成分の濃度差を利用した分離法である。両相間における分配は成分の分子構造に依存する。分解油は多くの成分を含み、それぞれ多様な分子構造をもつ。

本章では分解油の抽出分離を検討するに際し、モデル混合物を原料とした液液平衡測定により着目成分の分子構造の両相間における分配へ与える影響を考察する。本研究ではモデル混合物を用い窒素・硫黄成分の分離についても検討しており、これについては付録 A に記載する。メタノール、フルフラール、スルホランの三種が溶媒として検討された。なお、グループ溶液モデルである UNIFAC 法を用いた液液平衡推算も行っており、これについても付録 B に記載する。

### 2.1 実験

液液平衡測定の実験の概略を Figure 2.1 に実験条件を Table 2.1 に示す。指定した量の原料と溶媒をスクリュウ栓付き三角フラスコに仕込み、恒温振盪槽に入れ、温度 303K で 48 時間接触させ平衡に至らせた。既往のコールタール吸収油－メタノール系の液液平衡測定<sup>11)</sup>では 48 時間の接触で十分であると確認されており、これを参考に平衡時間を決定した。その後分液漏斗を用いて抽出相・抽残相を分相しそれぞれを分析した。本実験では原料油としてモデル混合物を、溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランの 3 種を用いた。溶媒の主な物性を Table 2.2 に、分子構造を Figure 2.2 に示す。さらにモデル混合物作成に用いた成分の主な物性を Table 2.3 に、分子構造を Figure 2.3 に示す。モデル混合物は MF1～7 の 7 種類を調整し、その組成を Table 2.4 に示す。MF1,2 については芳香族－非芳香族成分の濃度を適宜変化させて液液平衡の測定を行い、溶媒を加えた三成分系における 2 液相領域の確認を行った。

第2章 モデル炭化水素混合物—抽出溶媒間の液液平衡

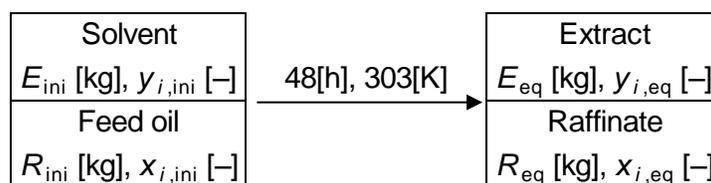


Figure 2.1 Schematic diagram of liquid-liquid equilibrium measurement

Table 2.1 Experimental conditions for liquid-liquid equilibrium

Feed		model mixture(MF1~MF7)
Mass, $R_{ini}$	[kg]	0.02~0.002
Solvent		methanol, furfural or sulfolane
Mass ratio of solvent to feed, $E_{ini}/R_{ini}$	[-]	1
Extraction temperature	[K]	303
Shaking time	[h]	48
Amplitude of shaking	[m]	0.04
Frequency of shaking	[h <sup>-1</sup> ]	5400

Table 2.2 Physical properties of solvents

Solvent		Formula	Molecular Weight	Boiling point	Density
			[-]	[K]	[g·cm <sup>-3</sup> ]
Methanol	MEOH	CH <sub>3</sub> OH	32.0	337.8	0.7914
Furfural	FUR	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCHO	96.1	434.9	1.1594
Sulfolane	SUL	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>2</sub>	120.2	560.5	1.2723

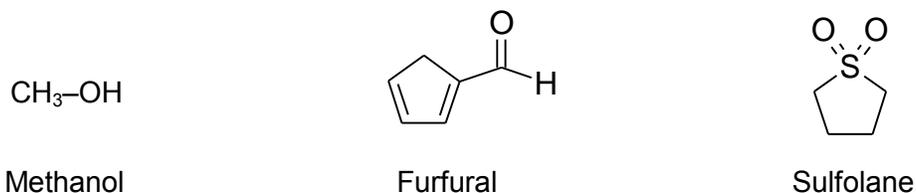
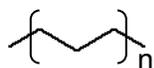


Figure 2.2 Molecular structures of solvents

**Table2.3** Physical properties of components in model mixture for feed oil

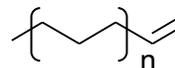
Type	<i>i</i>	Formula		MW [-]	b.p. [K]
alkane	heptane	C7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	372
	octane	C8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	399
	nonane	C9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	424
	decane	C10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	447
	undecane	C11	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	469
	dodecane	C12	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	489
	tridecane	C13	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	509
	tetradecane	C14	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	527
	pentadecane	C15	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	544
	hexadecane	C16	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	560
	heptadecane	C17	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	241	575
	octadecane	C18	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	255	589
	nonadecane	C19	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	269	603
	eicosane	C20	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	283	616
heneicosane	C21	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	297	630	
	docosane	C22	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	311	642
alkene	1-decene	O10	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	440
	1-dodecene	O12	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168	486
	1-tetradecene	O14	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196	524
	1-hexadecene	O16	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224	547
	1-octadecene	O18	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252	588
	1-eicosene	O20	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	281	614
mono cyclic aromatic	toluene	TOL	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	384
	o-xylene	OX	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	418
	mesitylene	MS	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	438
	tetraline	T	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	481
	hexylbenzene	HB	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	162	499
di cyclic aromatic	1-methylnaphthalene	1MN	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	514
	fluorene	FL	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	571
tri cyclic aromatic	phenanthrene	PHE	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	613

**alkanes**



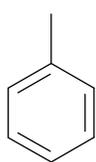
C17~C22

**alkenes**

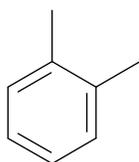


O10~O20

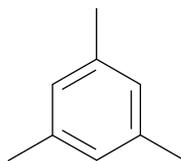
**mono cyclic aromatics**



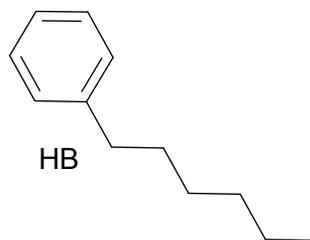
TOL



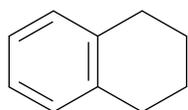
OX



MS

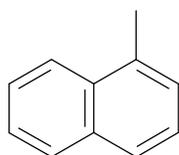


HB

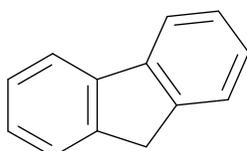


T

**di cyclic aromatics**

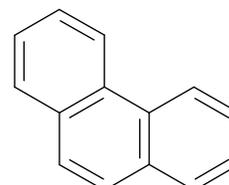


1MN



FL

**tri cyclic aromatics**



PHE

**Figure 2.3** Chemical structures of components in model mixtures

第2章 モデル炭化水素混合物—抽出溶媒間の液液平衡

**Table 2.4** Compositions of model mixtures(MF1~7) for feed oil

Type	component	<i>i</i>	MF1	MF2	MF3	MF4	MF5	MF6	MF7
alkane	heptane	C7	*A		0.06				
	octane	C8			0.06				
	nonane	C9			0.06		0.64	0.50	0.80
	decane	C10			0.06				
	undecane	C11		*B	0.06				
	dodecane	C12			0.06				
	tridecane	C13			0.06				
	tetradecane	C14			0.06				0.01
	pentadecane	C15			0.06				
	hexadecane	C16			0.06				
	heptadecane	C17			0.06				
	octadecane	C18			0.06				
	nonadecane	C19			0.06				
	eicosane	C20			0.06				
heneicosane	C21			0.06					
docosane	C22			0.06					
alkene	1-decene	O10				0.167	0.06		
	1-dodecene	O12				0.166	0.06		
	1-tetradecene	O14				0.165	0.06		
	1-hexadecene	O16				0.166	0.06		
	1-octadecene	O18				0.170	0.06		
	1-eicosene	O20				0.166	0.06		
mono cyclic aromatic	toluene	TOL	*A					0.06	0.18
	o-xylene	OX						0.06	
	mesitylene	MS						0.06	
	tetraline	T						0.06	
	hexylbenzene	HB						0.06	
di cyclic aromatic	1-methylnaphthalene	1MN		*B				0.06	
	fluorene	FL						0.06	
tri cyclic aromatic	phenanthrene	PHE						0.06	0.01

\*A, \*B: Compositions were varied for measuring of two liquid phases region

分析

分析はガスクロマトグラフを用いて行い、原料内成分と溶媒成分の質量分率を決定した。ガスクロマトグラフの分析条件を **Table2.5** に示す。分析は一つのサンプルに対し 2～3 回行い平均値をとった。本研究では基準物質として 1-プロパノールを用い、あらかじめ検定してある着目成分の基準物質に対するピーク面積比と質量分率比の相関式より定量した。着目成分の濃度が大きく、ピークが分離されない場合は希釈材としてベンゼンを用いた。

**Table2.5** Apparatus and conditions of analysis by gas chromatography

Gas chromatograph	GC-2010 (SHIMADZU)
Detector type	Flame ionization detector (FID)
temperature	593 K
Injector temperature	593 K
Column oven	
initial temperature	373 K (retention time : 4min)
increase rate	1 K/min(373~399K) 4 K/min(399~429K) 2 K/min(429~573K)
final temperature	573 K (retention time : 10 min)
Carrier gas	N <sub>2</sub>
flow rate	20.9 cm/sec
Split ratio	33
Column	HR-1(Capillary Column)
inner diameter	0.025 cm
length	3000 cm

## 2.2 結果と考察

### 2.2.1 基礎的諸式

成分  $i$  の液液平衡測定前後における物質収支は原料、溶媒、抽残相、抽出相の質量  $R_{ini}$ 、 $E_{ini}$ 、 $R_{eq}$ 、 $E_{eq}$  を、質量分率  $x_{i,ini}$ 、 $y_{i,ini}$ 、 $x_{i,eq}$ 、 $y_{i,eq}$  を用い以下の式で定義される。

$$R_{ini} \cdot x_{i,ini} - R_{eq} \cdot x_{i,eq} = E_{eq} \cdot y_{i,eq} - E_{ini} \cdot y_{i,ini} \quad (2.1)$$

左辺は液液平衡測定前後における油相内成分の移動量を、右辺は溶媒相内成分の移動量を表している。

成分  $i$  の溶媒相における収率  $Y_i$  は以下のように定義される。

$$Y_i = E_{eq} \cdot y_{i,eq} / R_{ini} \cdot x_{i,ini} \quad (2.2)$$

成分  $i$  の分配係数  $m_i$  は以下のように定義される。

$$m_i = y_{i,eq} / x_{i,eq} \quad (2.3)$$

成分  $i$  の成分  $j$  に対する選択度  $\beta_{ij}$  は以下のように定義される。

$$\beta_{ij} = m_i / m_j \quad (2.4)$$

### 2.2.2 2成分系モデル混合物原料

トルエン—ヘプタン(CN =7)のモデル混合物 MF1 と 1-メチルナフタレン—ウンデカン(CN =11)のモデル混合物 MF2 における各溶媒との三角図をそれぞれ **Figure 2.4**、**Figure 2.5** に示す。なおグラフ内における組成は質量基準のものである。すべての溶媒は芳香族成分であるトルエン、1-メチルナフタレンとの 2 成分系において 1 液相となり、非芳香族成分であるヘプタン、ウンデカンと 2 液相を形成した。トルエン—ヘプタンのモデル混合物の場合ではメタノール、フルフラール、スルホランの順で 1 液相を形成する芳香族濃度が小さく、芳香族濃度が高い条件で 1 液相となりやすい。一方、1-メチルナフタレン—ウンデカンのモデル混合物の場合ではスルホランの 1 液相を形成する芳香族濃度が一番大きいのは変わらないが、メタノールとフルフラールでは同程度である。フルフラールの場合ではトルエン—ヘプタンと 1-メチルナフタレン—ウンデカンの 3 成分系における 1 液相を形成する芳香族濃度はメタノールほど顕著に確認されなかった。スルホランでも同様であった。

これら 1 液相を形成する濃度では抽出操作を行うことはできず、2 液相となる条件にて操作を行う必要がある。

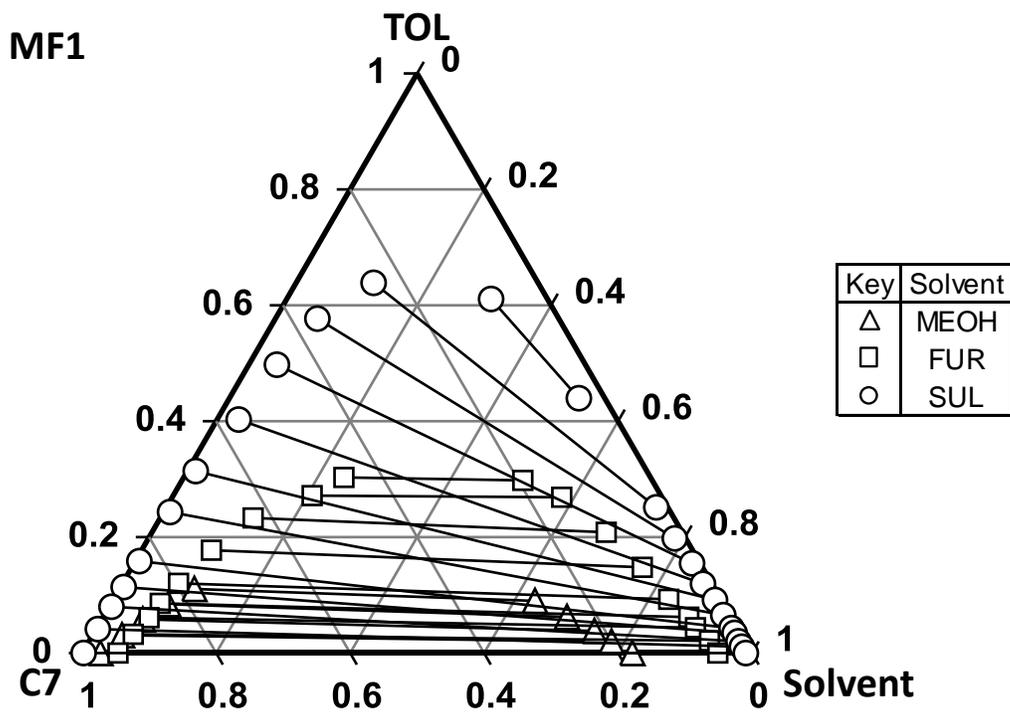


Figure 2.4 Ternary diagram of toluene—heptane—solvent

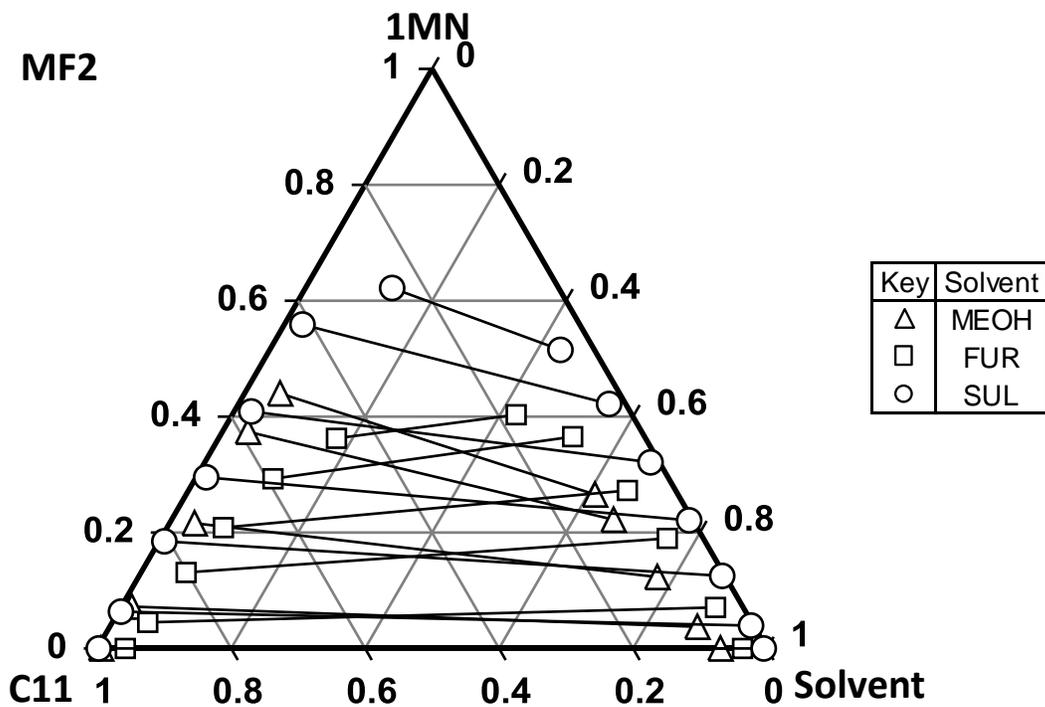
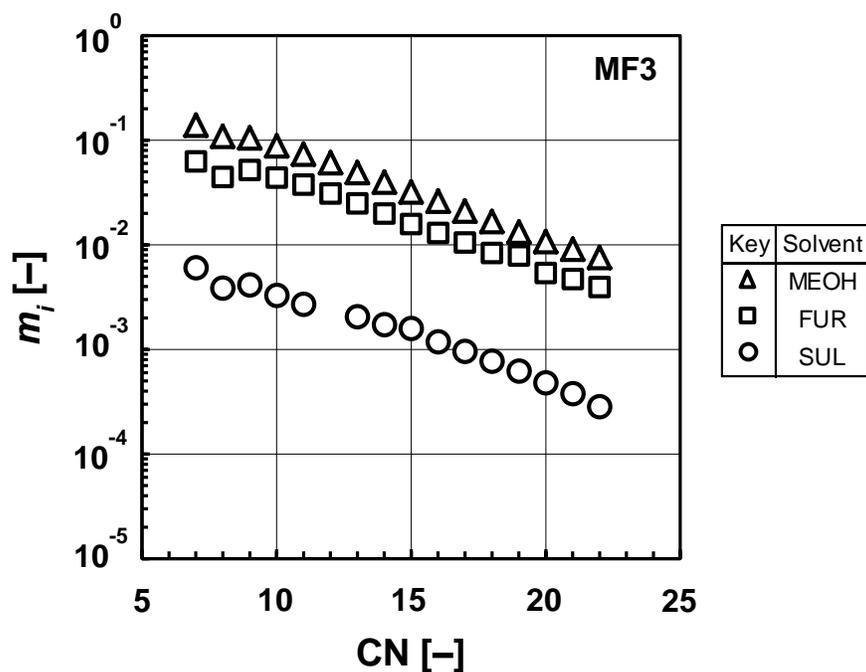


Figure 2.5 Ternary diagram of 1-methylnaphthalene—undecane—solvent

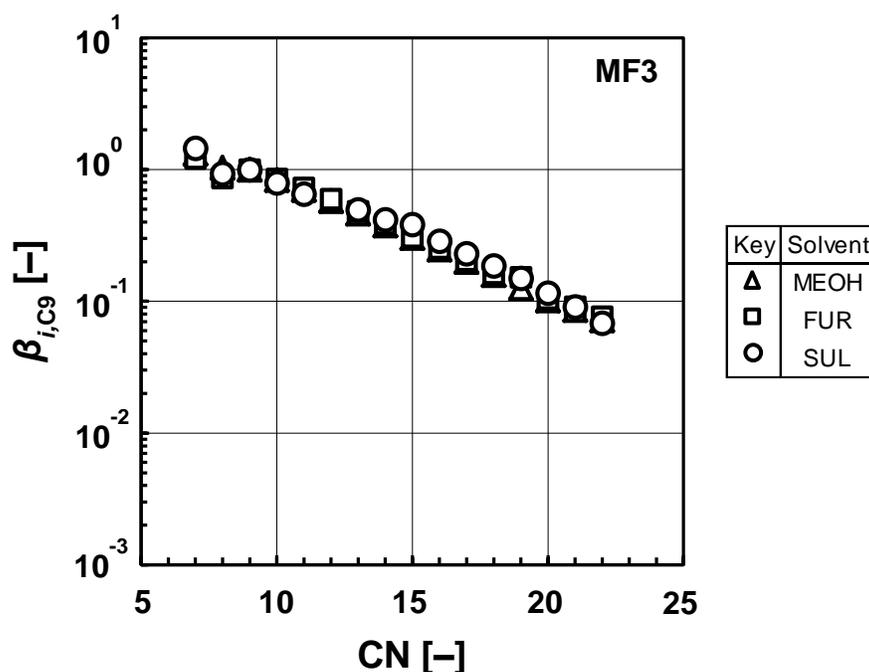
## 2.2.3 多成分系モデル混合物原料

## アルカン混合物(MF3)

アルカンのみからなるモデル混合物 MF3 における炭素数 CN と分配係数  $m_i$  の関係を **Figure 2.6** に、炭素数 CN とノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  の関係を **Figure 2.7** に示す。抽出相の GC 分析においてスルホランとドデカン(CN =12)はピークの分離ができなかったためグラフには表示しない。アルキル基の炭素は極性が小さいため溶媒への親和性が小さくなり溶け込まなくなるためである。溶媒で比較すると分配係数はメタノール、フルフラール、スルホランの順で大きかった。選択度の傾きを比較すると溶媒による違いがなかった。これはアルキル基の炭素が分配係数に与える影響の大きさが 3 種類の溶媒で変わらないということである。



**Figure 2.6** The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF3



**Figure 2.7** The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF3

#### アルケン混合物(MF4,5)

アルケンのみからなるモデル混合物 MF4 とアルケンとノナンからなるモデル混合物 MF5 における炭素数 CN と分配係数  $m_i$  の関係を **Figure 2.8**、**Figure 2.9** に、MF5 における炭素数 CN とノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  の関係を **Figure 2.10** に示す。抽出相の GC 分析においてスルホランとドデカン(CN =12)はピークの分離ができなかったためグラフには表示しない。すべての溶媒において炭素数が増加するにつれてアルケンの分配係数は減少した。選択度はノナンより炭素数の大きな1-デセン(CN =10)のほうが大きく、アルケンのほうがアルカンより溶媒相に抽出されやすいことが確認された。これは極性が高い炭素の二重結合をアルケンが持つためである。さらに溶媒で比較すると分配係数はメタノール、フルフラール、スルホランの順で大きかった。これは上記のアルカンの場合と同じであった。選択度はスルホランのみ CN $\geq$ 16 で他の溶媒より大きい値であったが、それ以外で

は溶媒の影響は見られなかった。原料 MF4 と MF5 を比較するとノナンの存在の分配係数に対する影響は見られなかった。

これより芳香族—非芳香族成分の分離だけでなく、アルケン—アルカンの分離も考えられる。

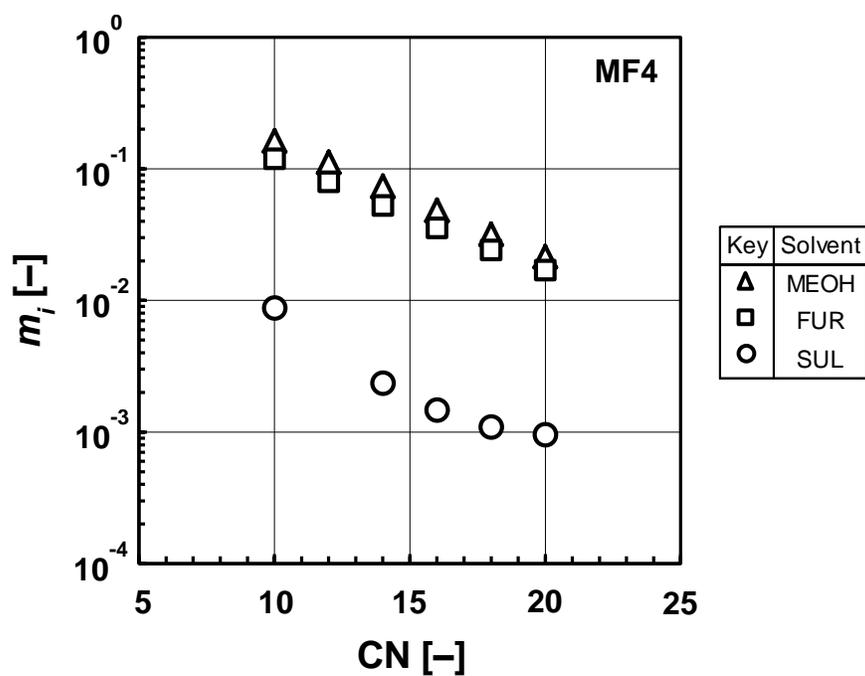


Figure 2.8 The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF4

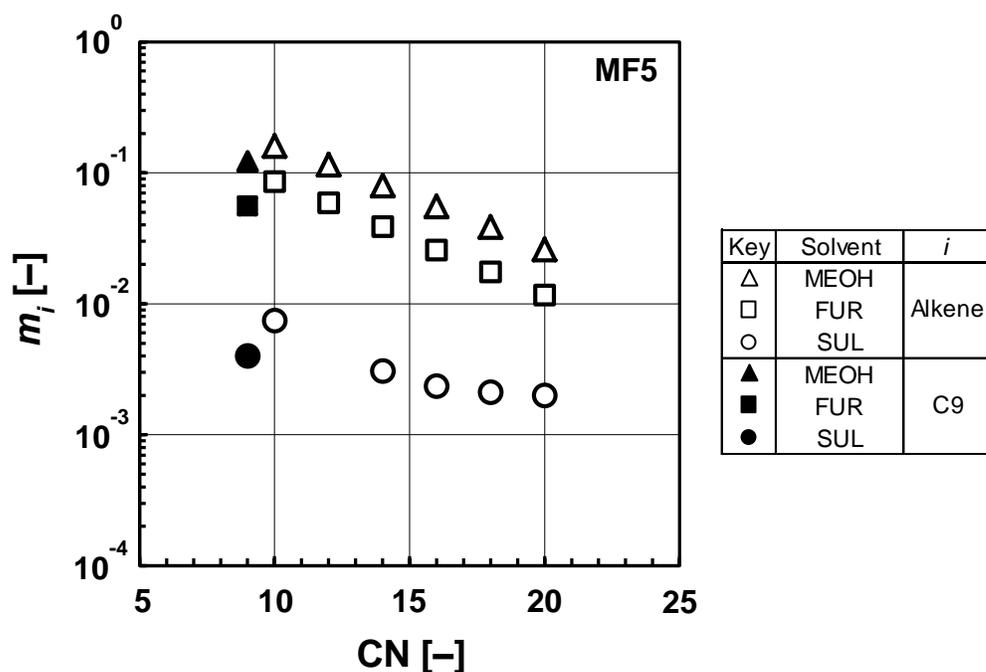


Figure 2.9 The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF5

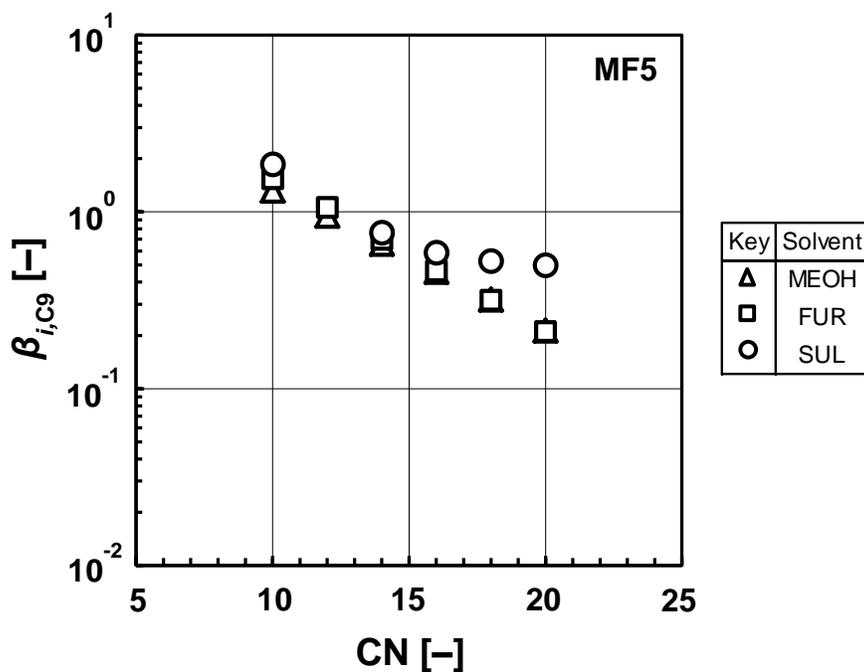


Figure 2.10 The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF5

芳香族炭化水素混合物(MF6)

CN =7~14 の芳香族炭化水素を含むモデル混合物 MF6 における炭素数 CN と分配係数  $m_i$  の関係を **Figure 2.11** に、炭素数 CN とノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  の関係を **Figure 2.12** に示す。全溶媒において分配係数はノナンより芳香族炭化水素のほうが大きく選択度も 1 より大きく、芳香族炭化水素が選択的に溶媒相に抽出されたことが確認された。スルホランを溶媒として用いた場合はほとんどの芳香族成分において分配係数がほかの溶媒より小さかった。しかし芳香族炭化水素の選択度についてはスルホランがほかの溶媒よりも大きく、これはノナンの分配係数がほかの溶媒に比べ非常に小さいからである。1 環芳香族炭化水素(CN =7~10, 12) に着目すると、テトラリン(CN =10)以外の成分で炭素数増加に伴い分配係数は減少し、テトラリン(CN =10)のみこの減少傾向よりはずれ大きい値であった。このアルキル基の炭素の増加に伴う分配係数の減少は、上記のアルカン、アルケン混合物で確認された傾向と同じであるが、テトラリン(CN =10)は分子内に極性の高いナフテン環であるシクロヘキシル環を持ち溶媒相へ溶解しやすいからと考えられる。同様にフルオレン(CN =13)はフルオレン環を分子内にもち 1-メチルナフタレン(CN =11)より炭素数が大きいにもかかわらず、環構造の影響で分配係数が大きくなった。トルエン(CN =7)、1-メチルナフタレン(CN =11)、フェナントレン(CN =14)を比較するとベンゼン環の影響で炭素数が増加に伴い分配係数は増加した。環構造の分配係数に与える影響を溶媒で比較すると、メタノールよりフルフラール、スルホランのほうが分配係数の増加量が大きく、フルフラール、スルホランのほうがメタノールより環構造の分配係数の増加への影響が大きかった。これより芳香族—非芳香族炭化水素だけでなく芳香族内の環構造の違いによる分離の可能性も考えられる。

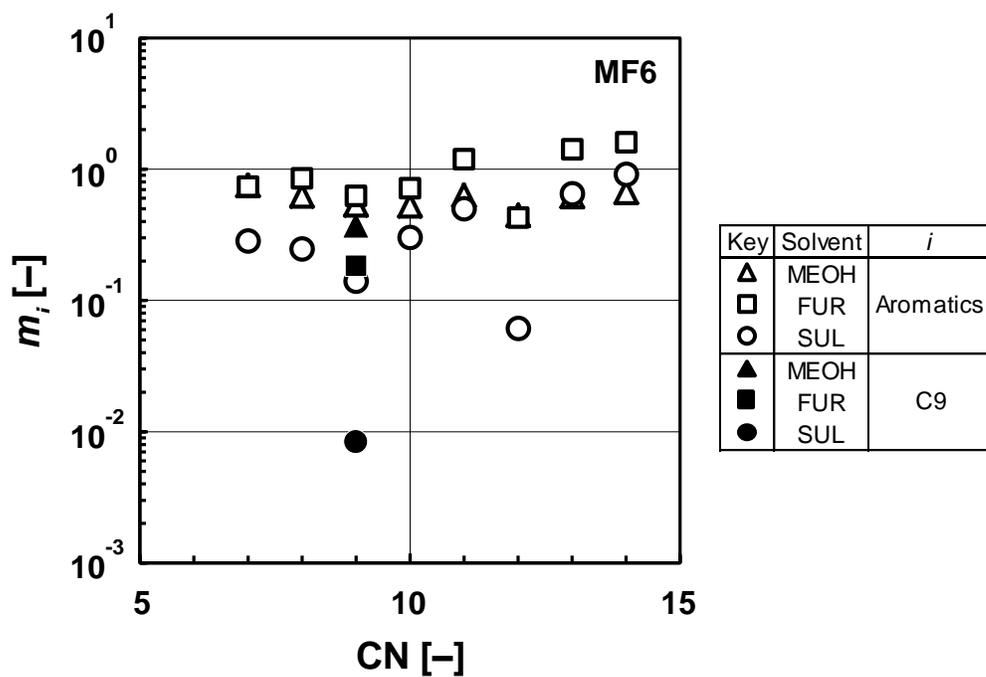


Figure 2.11 The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component *i* with MF6

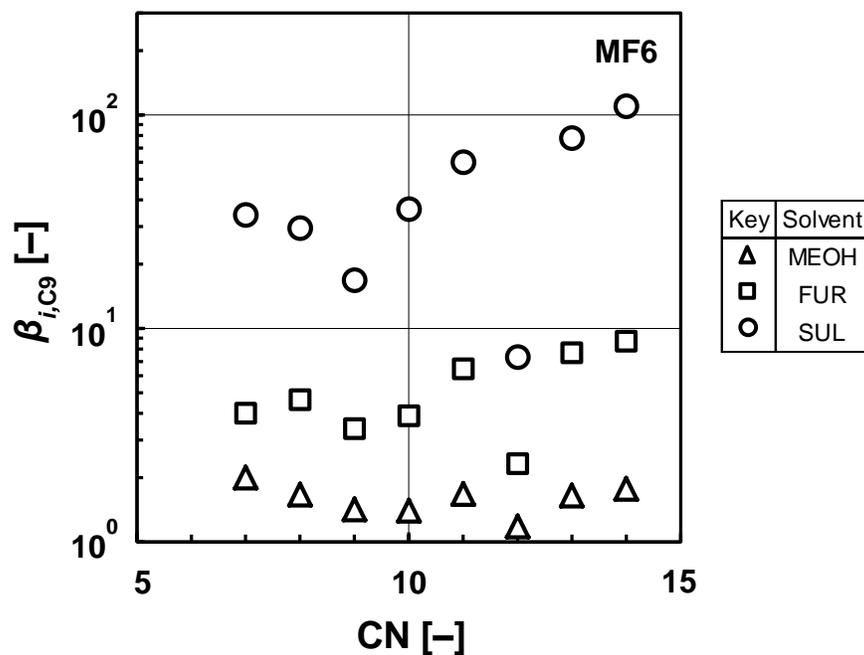
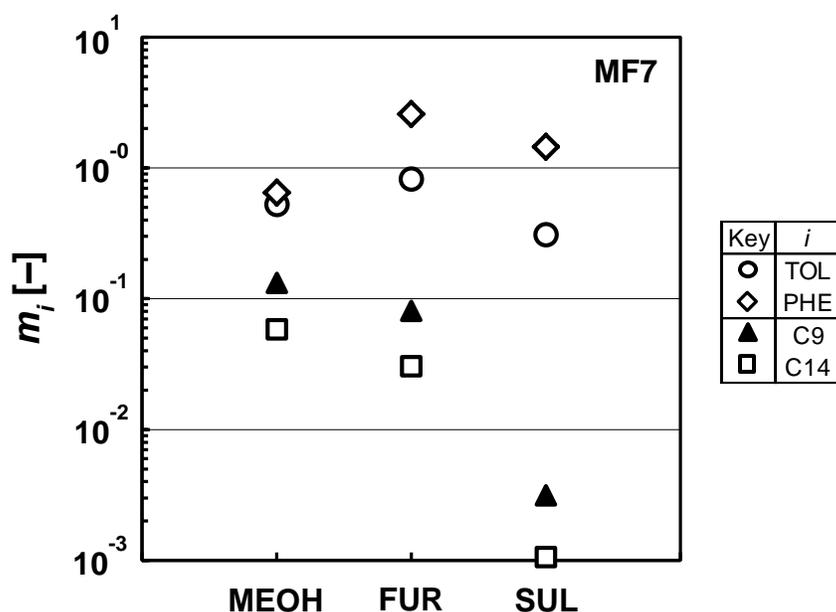


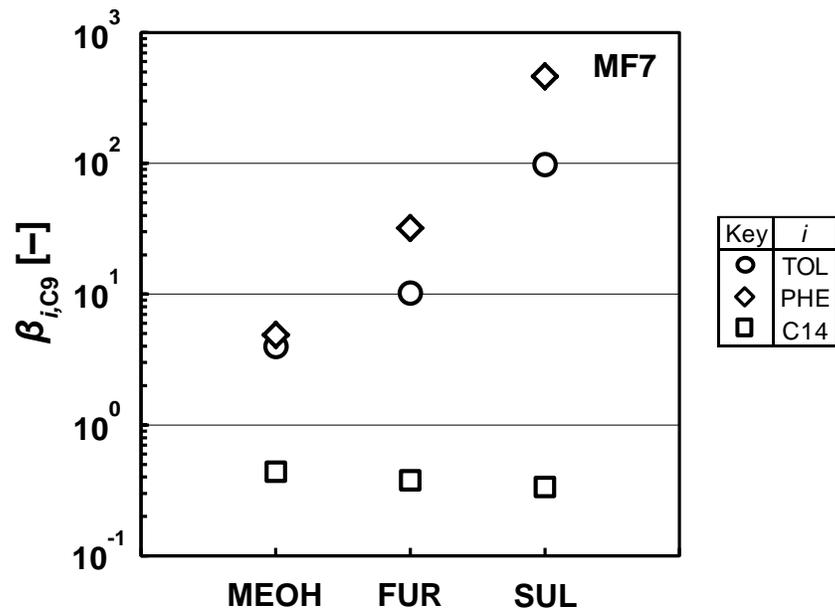
Figure 2.12 The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component *i* relative to nonane with MF6

フェナントレン混合物(MF7)

フェナントレン、トルエン、ノナン、テトラデカンからなる芳香族炭化水素モデル混合物 MF7 における分配係数  $m_i$  を **Figure 2.13** に、ノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  を **Figure 2.14** に示す。トルエンの分配係数はフルフラール、メタノール、スルホランの順で大きいのに対し、フェナントレンはフルフラール、スルホラン、メタノールの順で大きかった。ここでもスルホランにおいて環構造の分配係数の増加への影響がメタノールより大きいことが確認された。さらに芳香族成分の選択度はスルホラン、フルフラール、メタノールの順で大きく、MF6 と同じ傾向であった。アルカンについても MF3 と同じ傾向を示し、炭素数の大きいテトラデカン(CN =14)よりノナン(CN =9)の分配係数が大きくなった。フェナントレン(CN =14)は同炭素数のテトラデカンと比べると分配係数が非常に大きく分離が容易であると考えられる。



**Figure 2.13** The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF7



**Figure 2.14** The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF7

### 2.3 まとめ

モデル混合物の液液平衡測定を行い、以下の結論を得た。

- 1) 非芳香族－溶媒成分 2 成分系では 2 液相となったが、芳香族成分の濃度が大きい条件では 1 液相となり抽出操作が不能となる場合があった。
- 2) アルカンはアルケンに対し選択的に抽出された。
- 3) 芳香族炭化水素は非芳香族炭化水素に対し選択的に抽出された。
- 4) スルホランの芳香族炭化水素の分離の選択性はメタノール、フルフラールと比較し大きかった。
- 5) 同炭化水素族の中では炭素数の増加に従い分配係数は減少した。
- 6) 環構造の存在により分配係数は増加した。

## 第3章 分解油の回分平衡抽出

本章ではまず分解油として1種の分解灯油と2種の分解軽油の分析を行い、着目成分の質量分率を求めた。次にこれら分解油を原料とした回分平衡抽出を行った。溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランを用い芳香族-非芳香族成分間の分離を確認した。さらに溶媒に水を添加し、分離性能や抽出操作性の検討を行った。さらに前章の液液平衡関係に関する考察に基づいて着目成分の分配係数を相関した。

### 3.1 実験

#### 3.1.1 分解油の分析

国内の製油所より入手した一種の分解灯油(CK)と二種の分解軽油(CGO,LCO)についてガスクロマトグラフを用いて分析した。これら分解油の主な性状を **Table3.1** に示す。その他の分解油の性状については**付録 C** に記載する。分解油中には多くの成分が含まれるが本研究では **Table3.2** に示す 41 成分を着目成分として同定した。また着目成分の分子構造を **Figure 3.1** に示す。なおガスクロマトグラフによる分析条件は **2.1** と同様である。

**Table3.1** Physical properties and contents of cracked oils

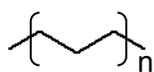
Feed oil		CK	CGO	LCO
Density	[g·cm <sup>-3</sup> ]	0.8168	0.8929	0.9365
Boiling range	[K]	414-551	431-660	425-631
Sulfur content	[ppm]	54	28200	1540
Nitrogen content	[ppm]	41.8	808	385
Type of hydrocarbon content				
mono cyclic aromatic	[-]	0.2695	0.1586	0.1882
di cyclic aromatic	[-]	0.0291	0.1203	0.3876
tri cyclic aromatic	[-]	0.0007	0.0437	0.1448
alkane	[-]	0.7007	0.3908	0.2794
alkene	[-]	0	0.2866	0

### 第3章 分解油の回分平衡抽出

**Table3.2** Properties of components in cracked oils

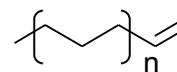
Type	component	<i>i</i>	Formula	MW [-]	b.p. [K]
alkane					
	heptane	C7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	372
	octane	C8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	399
	nonane	C9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	424
	decane	C10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	447
	undecane	C11	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	469
	dodecane	C12	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	489
	tridecane	C13	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	509
	tetradecane	C14	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	527
	pentadecane	C15	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	544
	hexadecane	C16	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	560
	heptadecane	C17	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	241	575
	octadecane	C18	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	255	589
	nonadecane	C19	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	269	603
	eicosane	C20	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	283	616
	heneicosane	C21	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	297	630
	docosane	C22	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	311	642
alkene					
	1-decene	O10	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	440
	1-dodecene	O12	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168	486
	1-tetradecene	O14	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196	524
	1-hexadecene	O16	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224	547
	1-octadecene	O18	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252	588
	1-eicosene	O20	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	281	614
mono cyclic aromatic					
	toluene	TOL	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	384
	ethylbenzene	EB	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	409
	m-xylene	MX	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	412
	p-xylene	PX	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	411
	o-xylene	OX	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	418
	propylbenzene	PB	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	432
	mesitylene	MS	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	438
	psedocumene	PC	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	442
	tetraline	T	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	481
	hexylbenzene	HB	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	162	499
	pentamethylbenzene	PMB	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148	510
di cyclic aromatic					
	naphthalene	N	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	491
	2-methylnaphthalene	2MN	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	514
	1-methylnaphthalene	1MN	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	514
	fluorene	FL	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	571
tri cyclic aromatic					
	phenanthrene	PHE	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	613
	anthracene	ANT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	609
	2-methylanthracene	2MA	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	620
	9-methylanthracene	9MA	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	643
	phenylnaphthalene	PN	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	598

**alkanes**



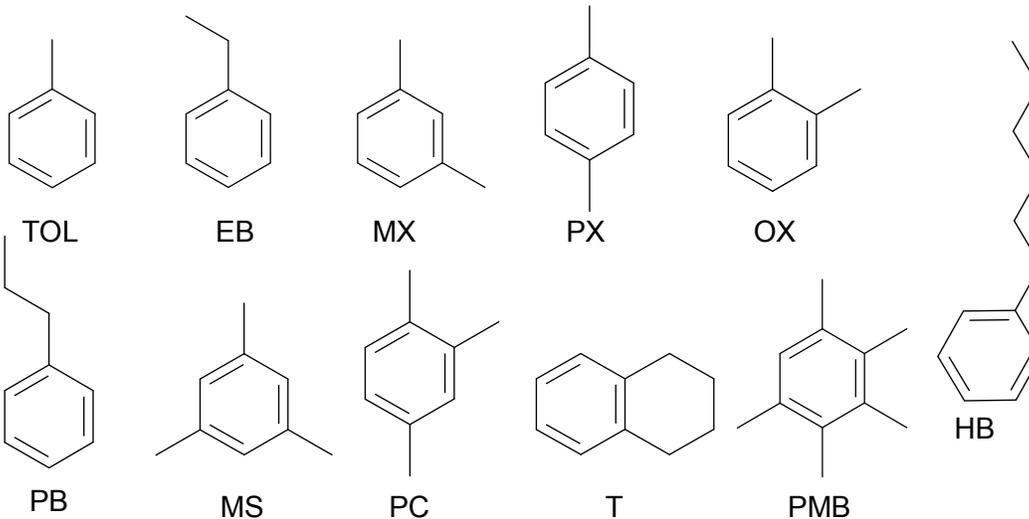
C17~C22

**alkenes**

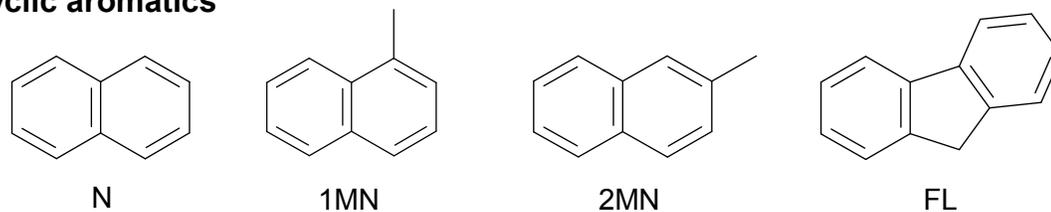


O10~O20

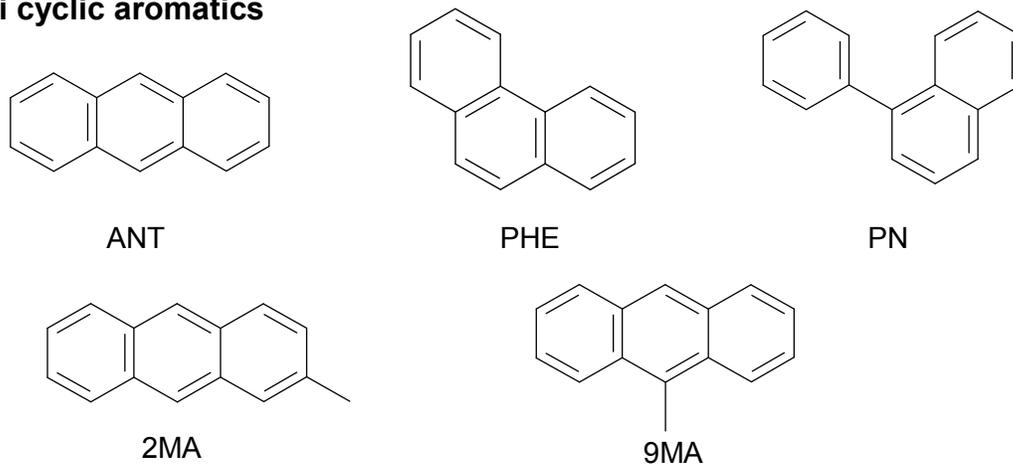
**mono cyclic aromatics**



**di cyclic aromatics**



**tri cyclic aromatics**



**Figure 3.1** Chemical structures of components in cracked oils

### 第3章 分解油の回分平衡抽出

#### 3.1.2 回分平衡抽出

分解油の平衡抽出実験の実験条件を **Table3.3** に示す。実験手順は **2.1 実験**と同様である。ここでは溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランに水を添加したものを用い、水の濃度を変化させて実験を行った。水の質量分率の決定にはカールフィッシャー滴定装置を用いて行い、その他の成分に関してはガスクロマトグラフを用いた。カールフィッシャー滴定における装置・分析条件を **Table3.4** に示す。なおガスクロマトグラフによる分析条件は **2.1 実験**と同様である。

**Table3.3** Experimental conditions for liquid-liquid equilibrium

Feed		Cracked oils(CK, CGO, LCO)
Mass, $R_{ini}$	[kg]	0.02
Solvent		Aqueous solutions of methanol, furfural or sulfolane
Water content in solvent, $y_{w,ini}$	[-]	0, 0.3, 0.5 and 0.7
Mass ratio of solvent to feed, $E_{ini}/R_{ini}$	[-]	1
Extraction temperature	[K]	303
Shaking time	[h]	48
Amplitude of shaking	[m]	0.04
Frequency of shaking	[h <sup>-1</sup> ]	5400

**Table3.4** Apparatus and conditions of analysis by Karl Fischer

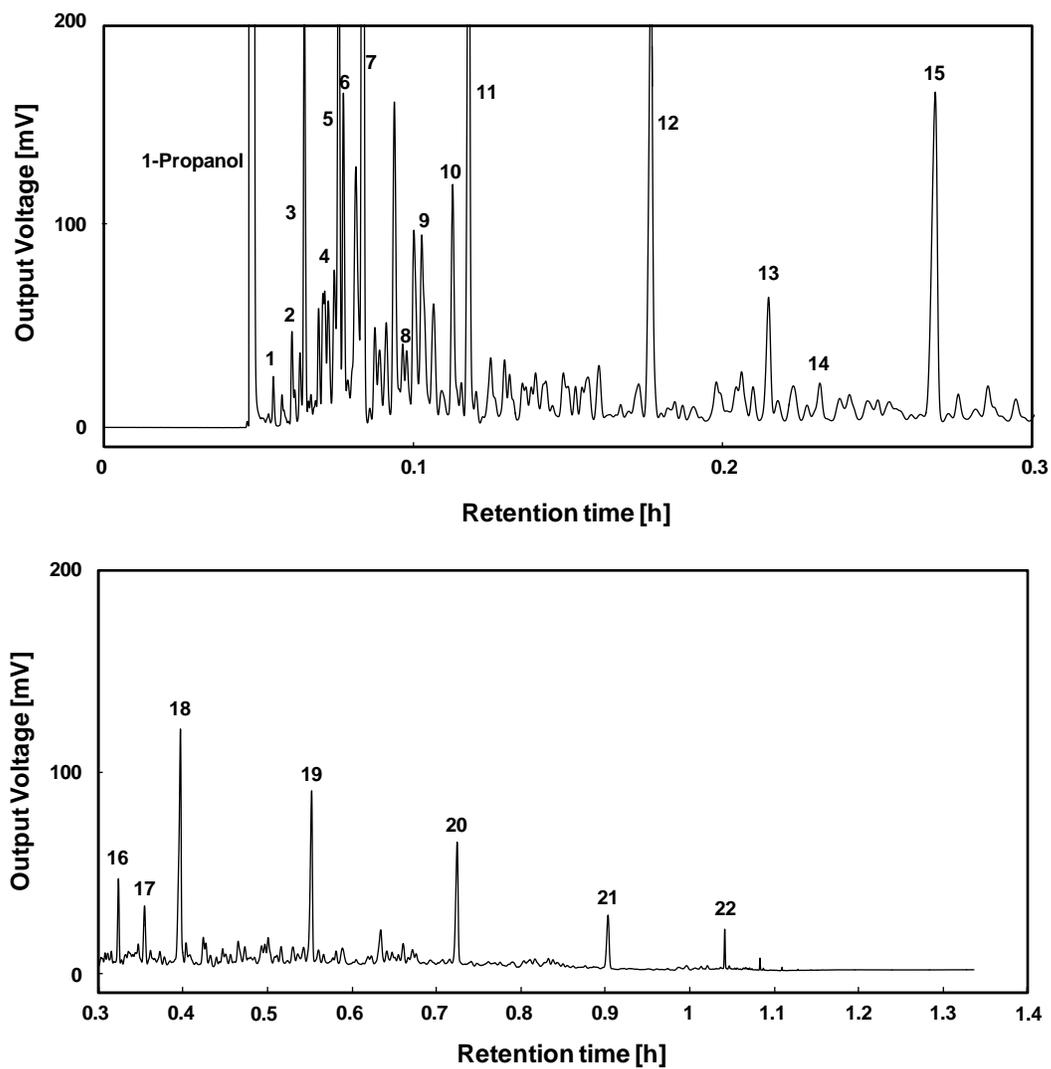
Water content meter	Karl Fischer water content meter (Metrohm, Ltd.)
Apparatuses	758 KFD Titrino 696 Exchanger Unit 703 Ti-Stand
Titration method	Volume titration
Titration reagent	Hydranal Composite 5
Dehydrating agent	Methanol

### 3.2 結果と考察

#### 3.2.1 分解油の分析

分解油(CK, CGO, LCO)のガスクロマトグラムを **Figure 3.2** に示す。ガスクロマトグラムより分解油中には着目成分以外の成分が多く含まれることが確認できる。メタキシレンとパラキシレンについてはガスクロマトグラフによる分析で分離できなかったため、同じものとして定量した。さらにそれぞれの分解油(CK, CGO, LCO)における着目成分の質量分率を **Table3.5** に示す。CKには22成分が定量され、3環芳香族炭化水素は検出されなかった。CGOでは39成分が定量され、この分解油のみアルケンを含んでいた。LCOでは35成分が定量され、他の分解油に比べ2環、3環芳香族炭化水素を多く含んでいた。

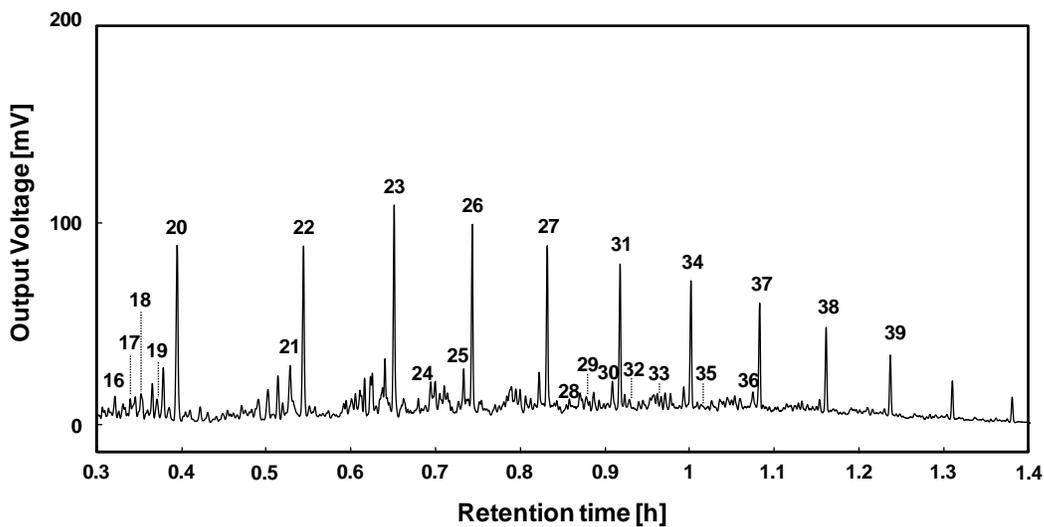
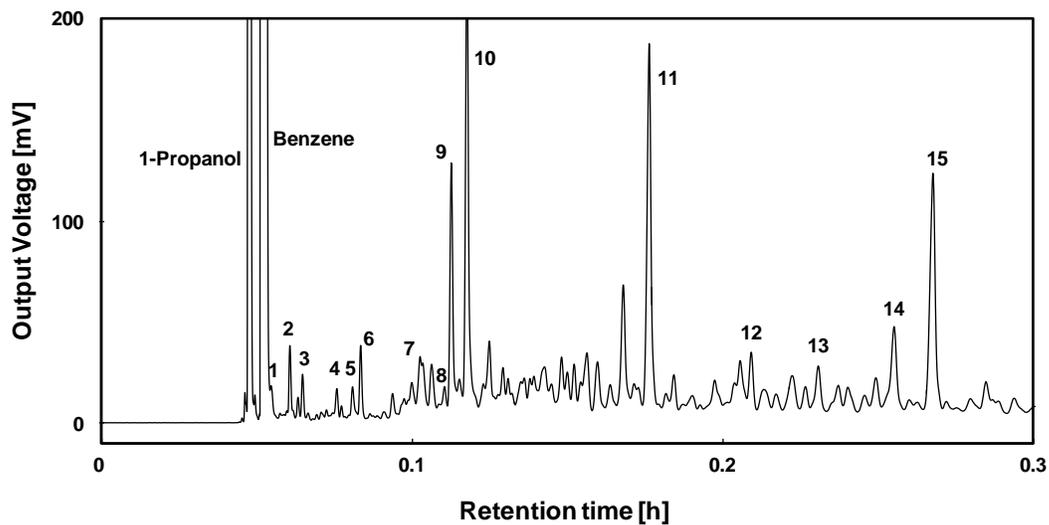
### 第3章 分解油の回分平衡抽出



Peak No.	<i>i</i>	Peak No.	<i>i</i>	Peak No.	<i>i</i>
1	heptane	9	mesitylene	17	2-methylnaphthalene
2	toluene	10	psuedocumene	18	tridecane
3	octane	11	decane	19	tetradecene
4	ethylbenzene	12	undecane	20	pentadecane
5	m,p-xylene	13	tetraline	21	hexadecane
6	o-xylene	14	naphthalene	22	heptadecane
7	nonane	15	dodecane		
8	propylbenzene	16	hexylbenzene		

Figure 3.2 Gas chromatogram of (a)CK

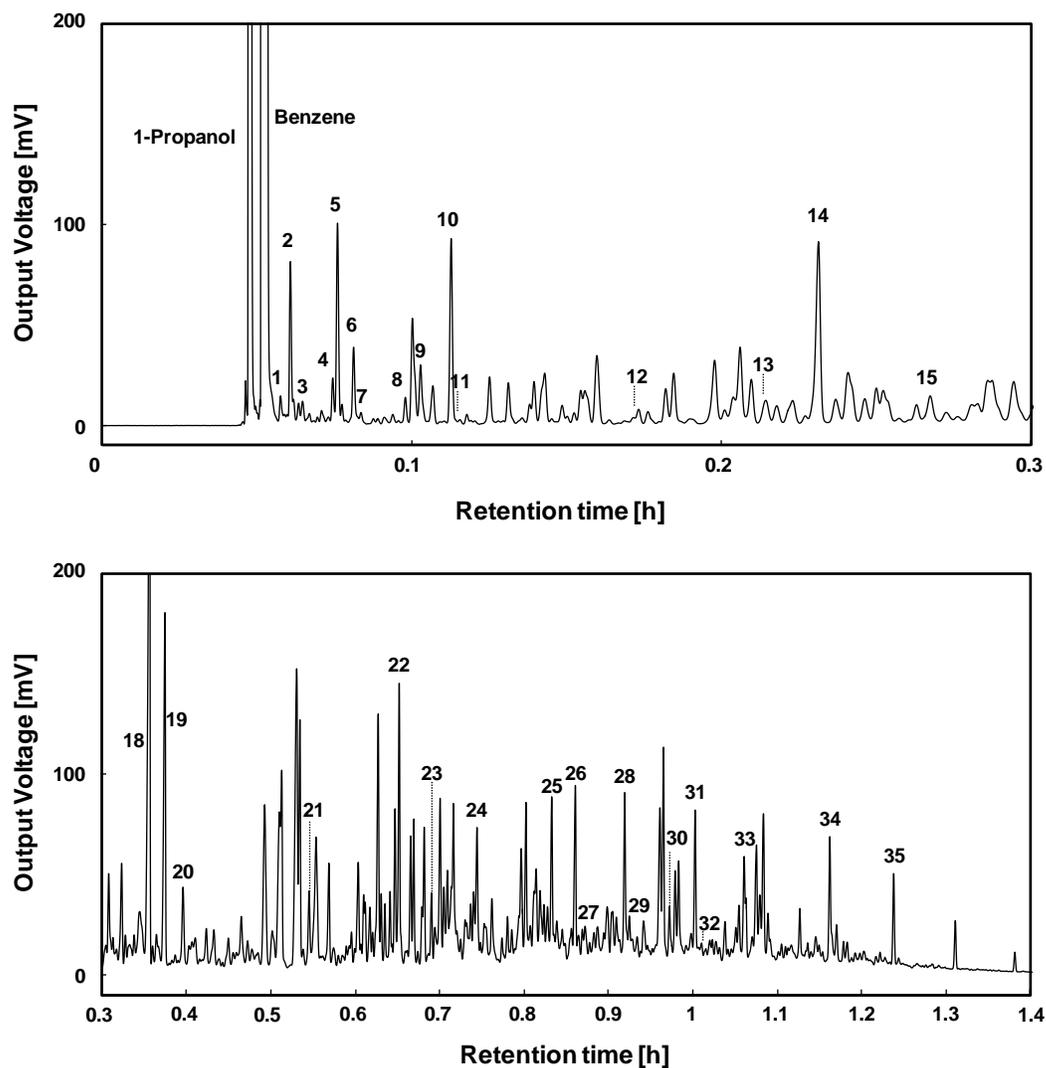
### 第3章 分解油の回分平衡抽出



Peak No.	<i>i</i>	Peak No.	<i>i</i>	Peak No.	<i>i</i>
1	heptane	14	1-dodecene	27	heptadecane
2	toluene	15	dodecane	28	phenanthrene
3	octane	16	hexylbenzene	29	anthracene
4	m,p-xylene	17	pentamethylbenzene	30	1-octadecene
5	o-xylene	18	2-methylnaphthalene	31	octadecane
6	nonane	19	1-methylnaphthalene	32	1-phenylnaphthalene
7	mesitylene	20	tridecane	33	2-methylantracene
8	psuedocumene	21	1-tetradecene	34	nonadecane
9	1-decene	22	tetradecene	35	9-methylantracene
10	decane	23	pentadecane	36	1-eicosene
11	undecane	24	fluorene	37	eicosane
12	tetraline	25	1-hexadecene	38	heneicosane
13	naphthalene	26	hexadecane	39	docosane

Figure 3.2 Gas chromatogram of cracked oils (b)CGO

### 第3章 分解油の回分平衡抽出



Peak No.	<i>i</i>	Peak No.	<i>i</i>	Peak No.	<i>i</i>
1	heptane	13	tetraline	25	heptadecane
2	toluene	14	naphthalene	26	phenanthrene
3	octane	15	dodecane	27	anthracene
4	ethylbenzene	16	hexylbenzene	28	octadecane
5	m,p-xylene	17	pentamethylbenzne	29	1-phenylnaphthalene
6	o-xylene	18	2-methylnaphthalene	30	2-methylantracene
7	nonane	19	1-methylnaphthalene	31	nonadecane
8	propylbenzene	20	tridecane	32	9-methylantracene
9	mesitylene	21	tetradecene	33	eicosane
10	pusedocumene	22	pentadecane	34	heneicosane
11	decane	23	fluorene	35	docosane
12	undecane	24	hexadecane		

Figure 3.2 Gas chromatogram of (c)LCO

### 第3章 分解油の回分平衡抽出

**Table3.5** Compositions of cracked oils

Type	<i>i</i>	Mass fraction [-]			
		CK	CGO	LCO	
alkane		0.274	0.1596	0.1007	
	heptane	C7	0.0017	0.0006	0.0002
	octane	C8	0.0168	0.0013	0.0007
	nonane	C9	0.0671	0.0021	0.0004
	decane	C10	0.0337	0.0158	0.0003
	undecane	C11	0.0319	0.0159	0.0008
	dodecane	C12	0.0311	0.0141	0.0021
	tridecane	C13	0.0357	0.0146	0.0078
	tetradecane	C14	0.0254	0.0135	0.0064
	pentadecane	C15	0.0194	0.0147	0.0154
	hexadecane	C16	0.0086	0.0123	0.0101
	heptadecane	C17	0.0026	0.0124	0.0104
	octadecane	C18		0.0108	0.0105
	nonadecane	C19		0.0088	0.0089
	eicosane	C20		0.0079	0.0099
	heneicosane	C21		0.0082	0.01
	docosane	C22		0.0065	0.0069
alkene			0.0428		
	1-decene	O10		0.0109	
	1-dodecene	O12		0.0078	
	1-tetradecene	O14		0.0067	
	1-hexadecene	O16		0.0058	
	1-octadecene	O18		0.0063	
	1-eicosene	O20		0.0053	
mono cyclic aromatic			0.1	0.0145	0.0337
	toluene	TOL	0.0026	0.0006	0.0012
	ethylbenzene	EB	0.0067		0.0009
	m,p-xylene	M,PX	0.0233	0.0009	0.0041
	o-xylene	OX	0.0175	0.0012	0.002
	propylbenzene	PB	0.0041		0.0008
	mesitylene	MS	0.0142	0.0021	0.0018
	pusedocumene	PC	0.0131	0.0012	0.0044
	tetraline	T	0.0094	0.003	0.0015
	hexylbenzene	HB	0.0091	0.0032	0.0077
	pentamethylbenzene	PMB		0.0021	0.0093
di cyclic aromatic			0.0124	0.0159	0.0703
	naphthalene	N	0.0044	0.0031	0.0066
	2-methylnaphthalene	2MN	0.008	0.0035	0.0376
	1-methylnaphthalene	1MN		0.0056	0.0219
	fluorene	FL		0.0038	0.0043
tri cyclic aromatic				0.0147	0.0241
	phenanthrene	PHE		0.0023	0.0097
	anthracene	ANT		0.0021	0.0024
	2-methylanthracene	2MA		0.0034	0.0051
	9-methylanthracene	9MA		0.0031	0.0031
	phenylnaphthalene	PN		0.0038	0.0036

#### 3.2.2 液液平衡の測定

##### 相の状態

多くの条件で抽出操作が適正に行うことができた。しかし、フルフラールに水を添加した溶媒相( $y_{W,ini} = 0.3, 0.5, 0.7$ )は 2 液相を形成し、さらに分解油と接触させることによってフルフラール相、水相、油相の 3 液相を形成し抽出操作を行うことはできなくなった。スルホラン( $y_{W,ini} = 0$ )を溶媒、CGO を原料油として接触させると混合物は 1 液相となり抽出操作を行うことはできなくなった。しかし水を添加すること( $y_{W,ini} = 0.3, 0.5, 0.7$ )によって混合物は 2 液相となり、抽出操作を行うことができた。ほとんどの条件において比重の小さい抽残相が上に、比重の大きい抽出相は下に位置した。しかし比重の小さいメタノールを使用した場合は抽残相が下に、比重の大きい抽出相は上に位置した。

##### 成分の影響

##### 収率

分解軽油 CGO とメタノール( $y_{W,ini}=0.3$ )、フルフラール( $y_{W,ini}=0$ )、スルホラン( $y_{W,ini}=0.3$ )をそれぞれ原料、溶媒とした実験で得られた着目成分の沸点と収率  $Y_i$  の関係を **Figure 3.3** に示す。沸点の近い成分を比較すると芳香族成分の収率は非芳香族より大きく、芳香族-非芳香族間の分離が確認された。さらにこれより、抽出法によって沸点差による分離法である蒸留では適さない分離が行われることが確認された。ここでは芳香族全体の収率はフルフラールを溶媒として用いたとき  $Y_A=0.24$  で最大だった。

##### 分配係数

各分解油、溶媒についての分子内炭素数 CN の分配係数  $m_i$  に与える影響を **Figure 3.4~Figure 3.12** に示す。CGO とスルホランを用いた実験では上述したようにデータを示さない。溶媒内の水の濃度が大きい場合では抽出相の着目成分濃

度が小さいため、GC 分析により検出されずプロットのない成分が存在する。一般的に芳香族成分の分配係数は非芳香族成分より大きく、分解油を用いた本実験においても芳香族-非芳香族成分の分離が確認された。全成分において溶媒相内の水濃度の増加に従い分配係数は減少した。これは極性の高い水には低極性の炭化水素成分が溶け込まないためである。前章のモデル混合物での実験と同様に非芳香族成分の分配係数は炭素数の増加に従い減少した。しかしスルホランの場合ではデータのばらつきがあり、この減少傾向がはっきりと確認できなかった。炭化水素族別にみると、どの溶媒でもそれぞれの1環芳香族、2環芳香族、3環芳香族成分では炭素数の増加に伴い分配係数の減少傾向が確認できる。前章のモデル混合物を用いた実験では、ナフテン環であるシクロヘキシル環、フルオレン環をそれぞれ持つテトラリン(CN=10)、フルオレン(CN=13)の分配係数は炭素数増加に伴う分配係数減少傾向に反して高い値であったが、分解油を用いた実験では確認されなかった。フルフラール、スルホランの場合では2環芳香族、3環芳香族成分の分配係数は1環芳香族成分に対し比較的大きい値である。特にメチルナフタレン(CN=11)、フェナントレン・アントラセン(CN=14)では顕著であった。しかしメタノールの場合では1環芳香族、2環芳香族、3環芳香族成分の違いに関係なく炭素数の増加に従い分配係数が減少した。前章のモデル混合物を用いた実験では芳香族成分の選択性の低いメタノール溶媒では環構造の分配係数増加への影響が小さく、他の溶媒ほどその増加量が小さかったが、本実験では炭素数増加による分配係数の減少の影響より小さいため、芳香環の数に関係なく炭素数の増加に従い分配係数が減少した。

#### 選択度

本実験において選択度の基準物質は原料油が分解灯油の場合ではノナン(CN=9)を、分解軽油の場合ではペンタデカン(CN=15)を選択した。これらの成分はそれぞれの原料油内のアルカンにおいて大きな質量分率を持つため基準物質として選択

### 第3章 分解油の回分平衡抽出

した。液液平衡の測定によって得られた各分解油、溶媒についての分炭素数 CN の選択度  $\beta_{ij}$  に与える影響を **Figure 3.13~Figure 3.21** に示す。ほとんどの芳香族成分において選択度は 1 を超え、芳香族炭化水素が選択的に抽出されたことが確認できた。溶媒相内の水濃度の増加に従い芳香族炭化水素の選択度は増加した。これは極性の高い水の添加によって、非芳香族炭化水素より極性の大きい芳香族成分がより選択的に抽出されたためである。

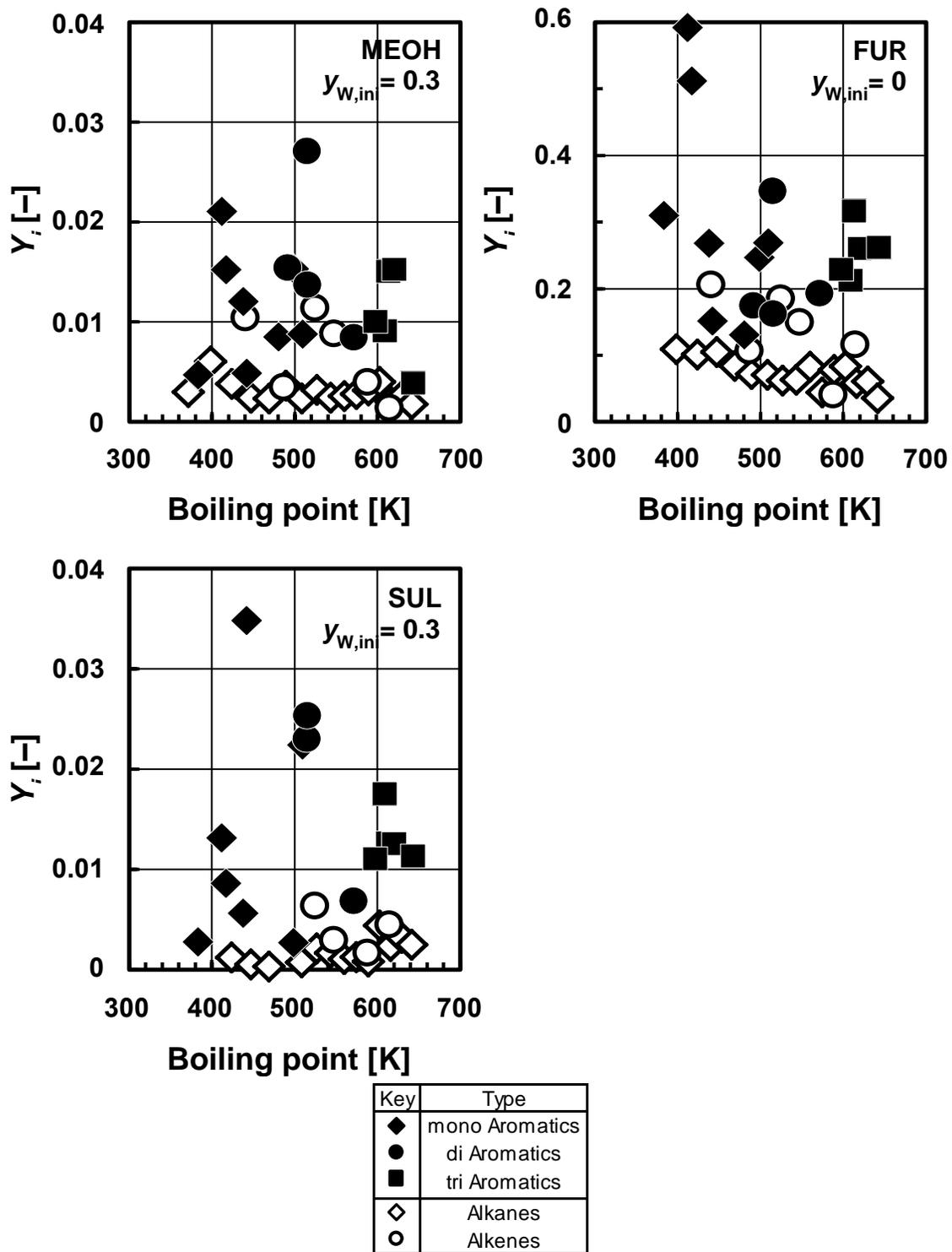


Figure 3.3 The relationship between boiling and yield with CGO

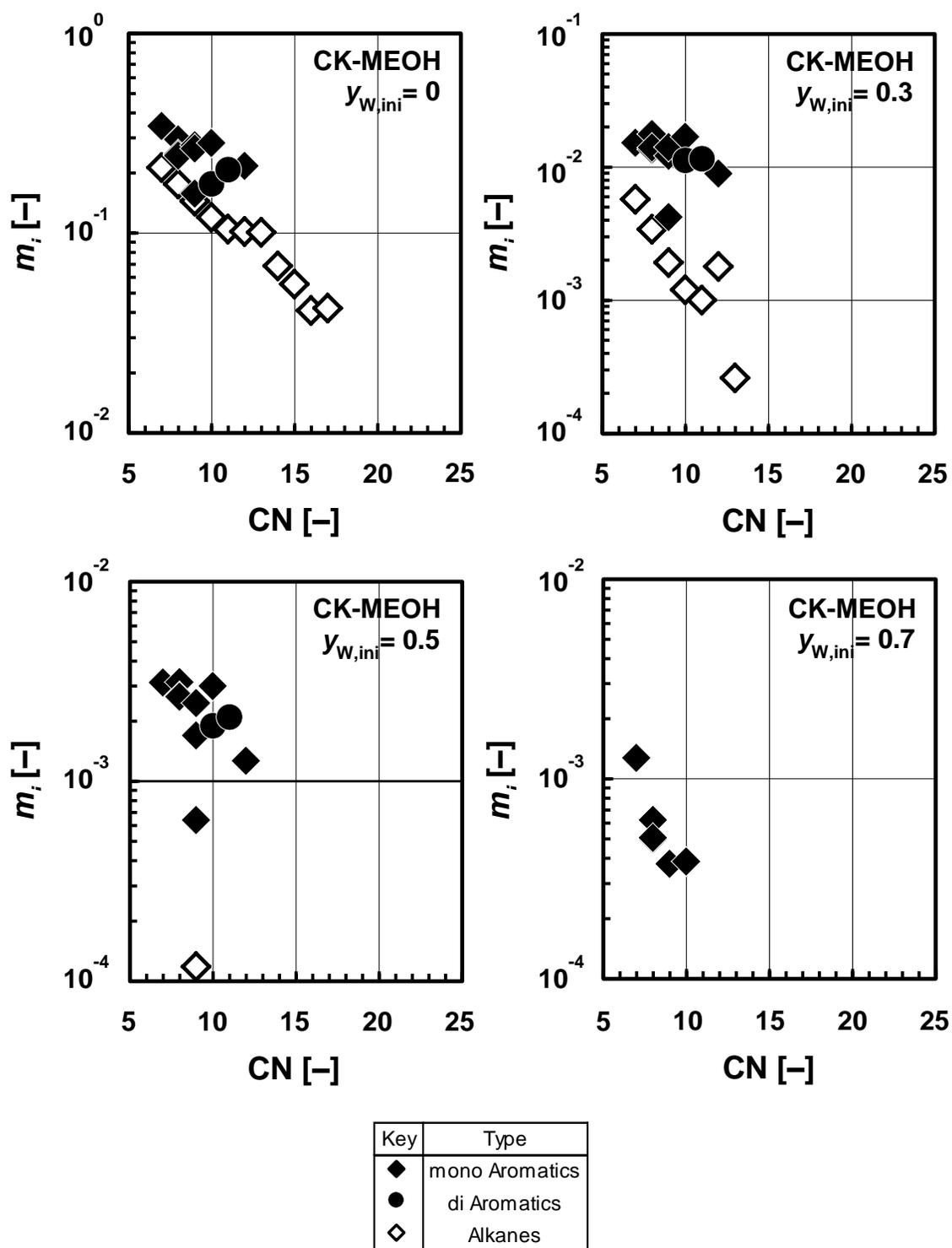


Figure 3.4 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with CK and methanol

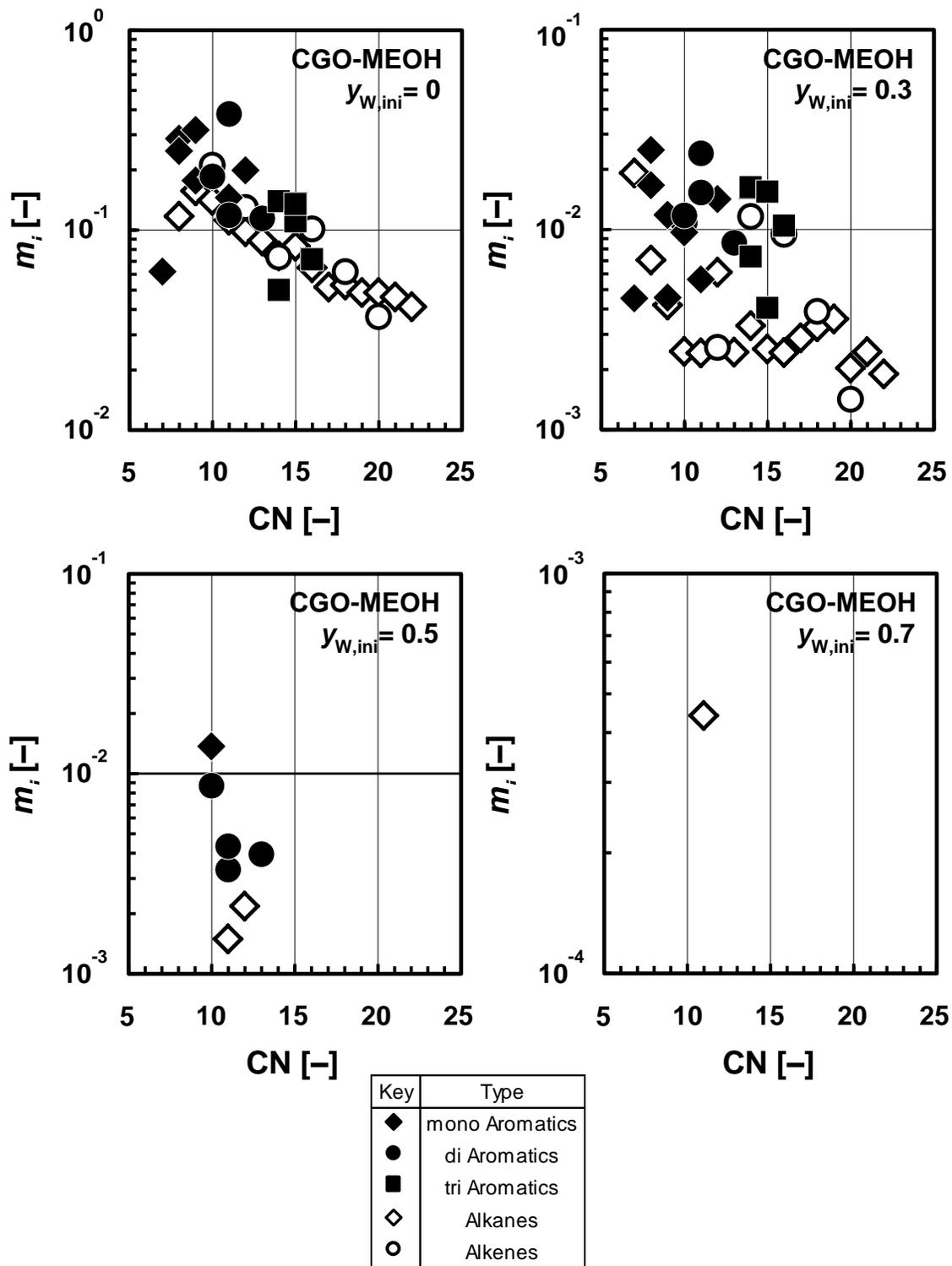


Figure 3.5 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with CGO and methanol

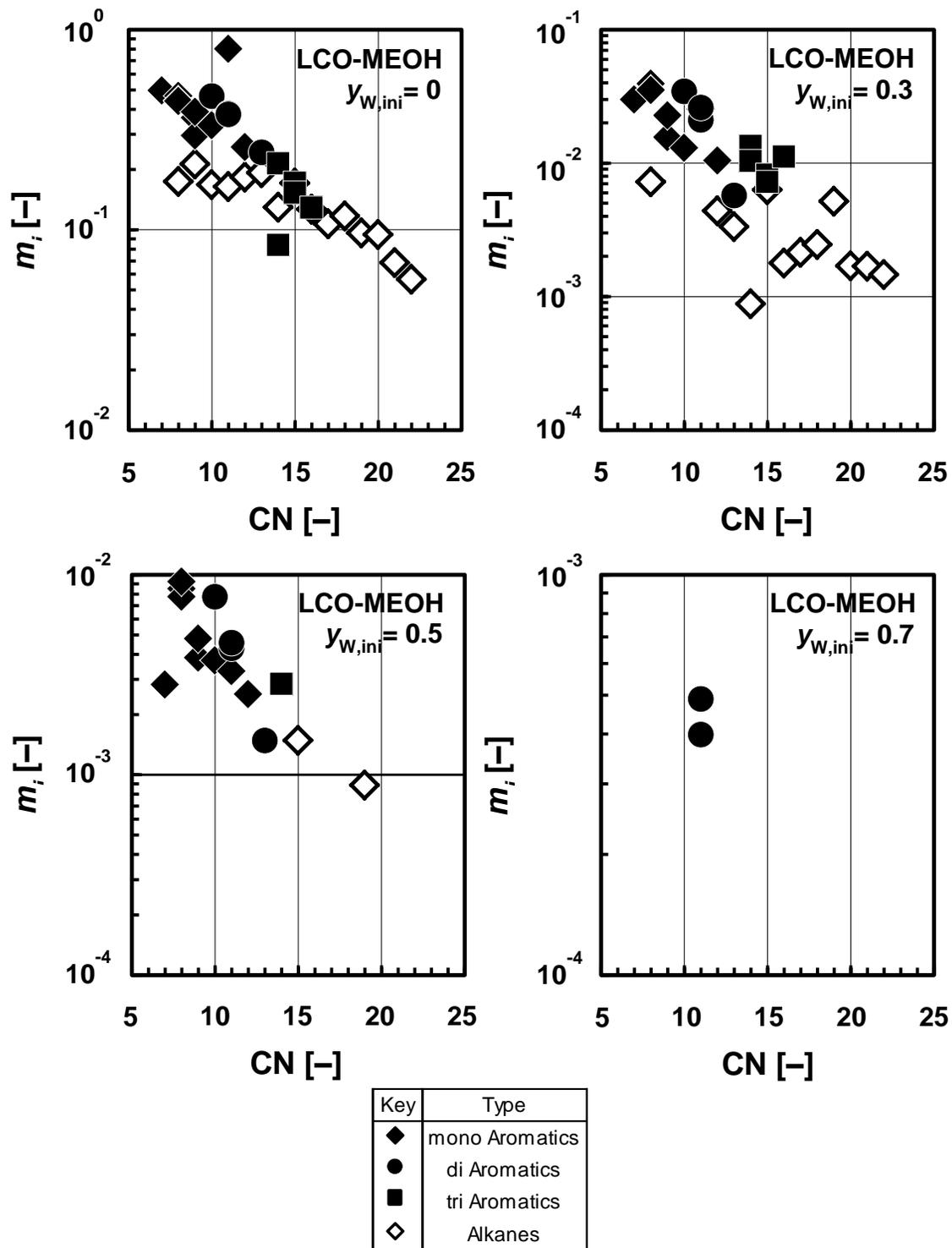


Figure 3.6 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with LCO and methanol

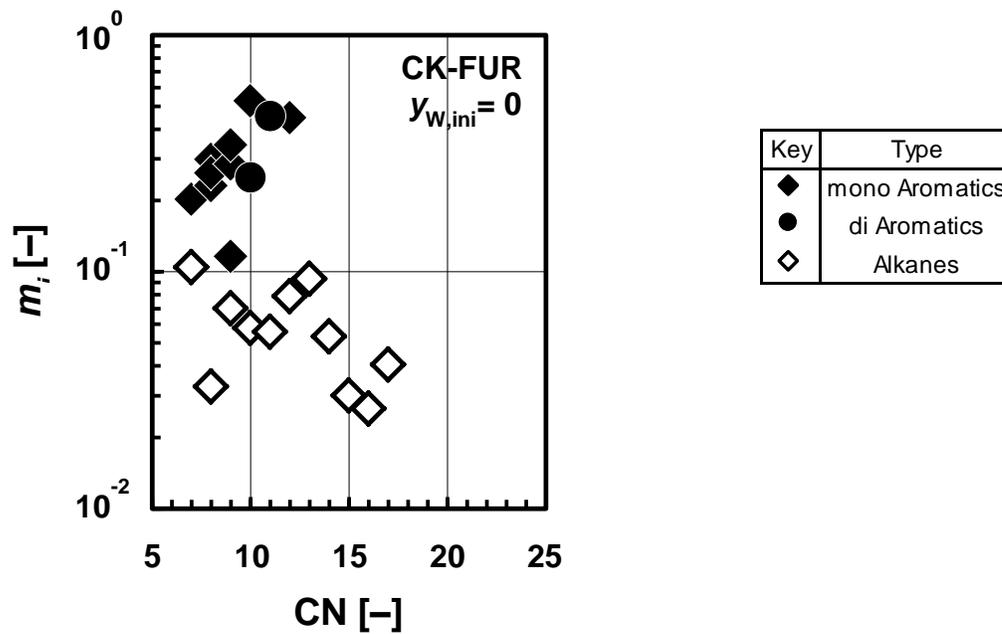


Figure 3.7 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with CK and furfural

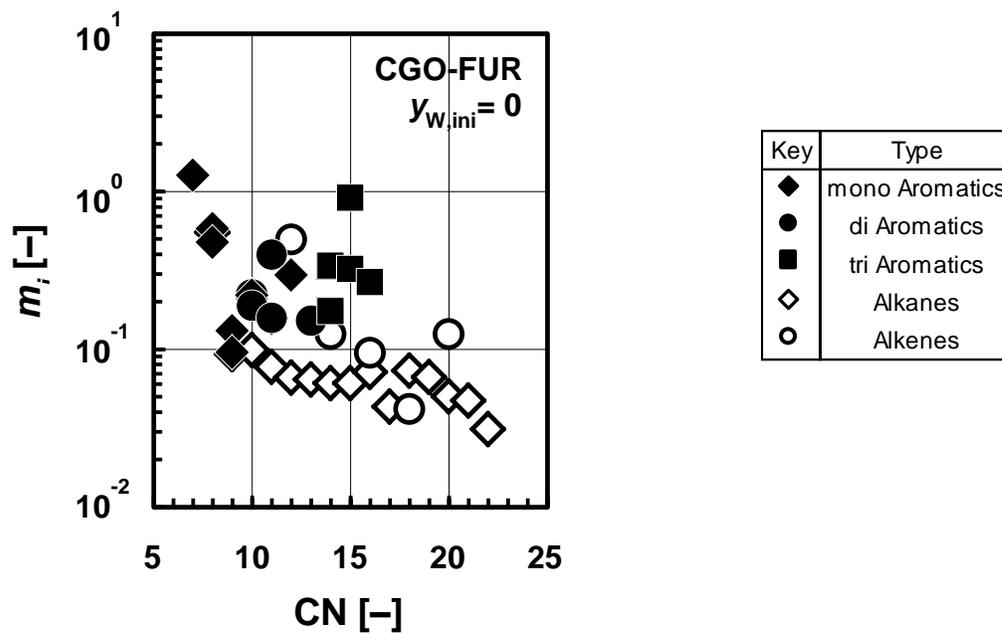
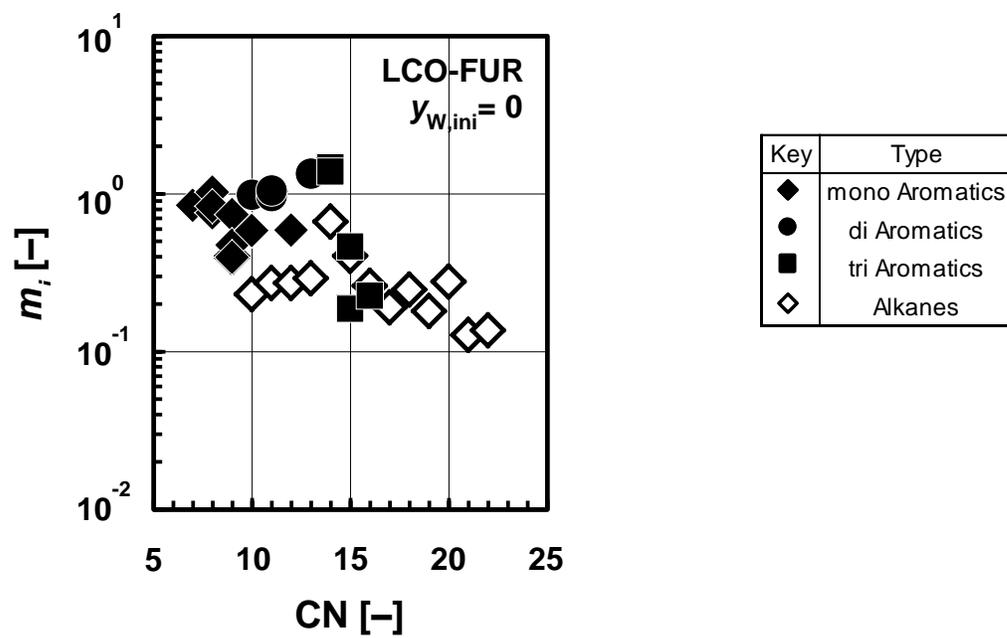


Figure 3.8 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with CGO and furfural



**Figure 3.9** The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with LCO and furfural

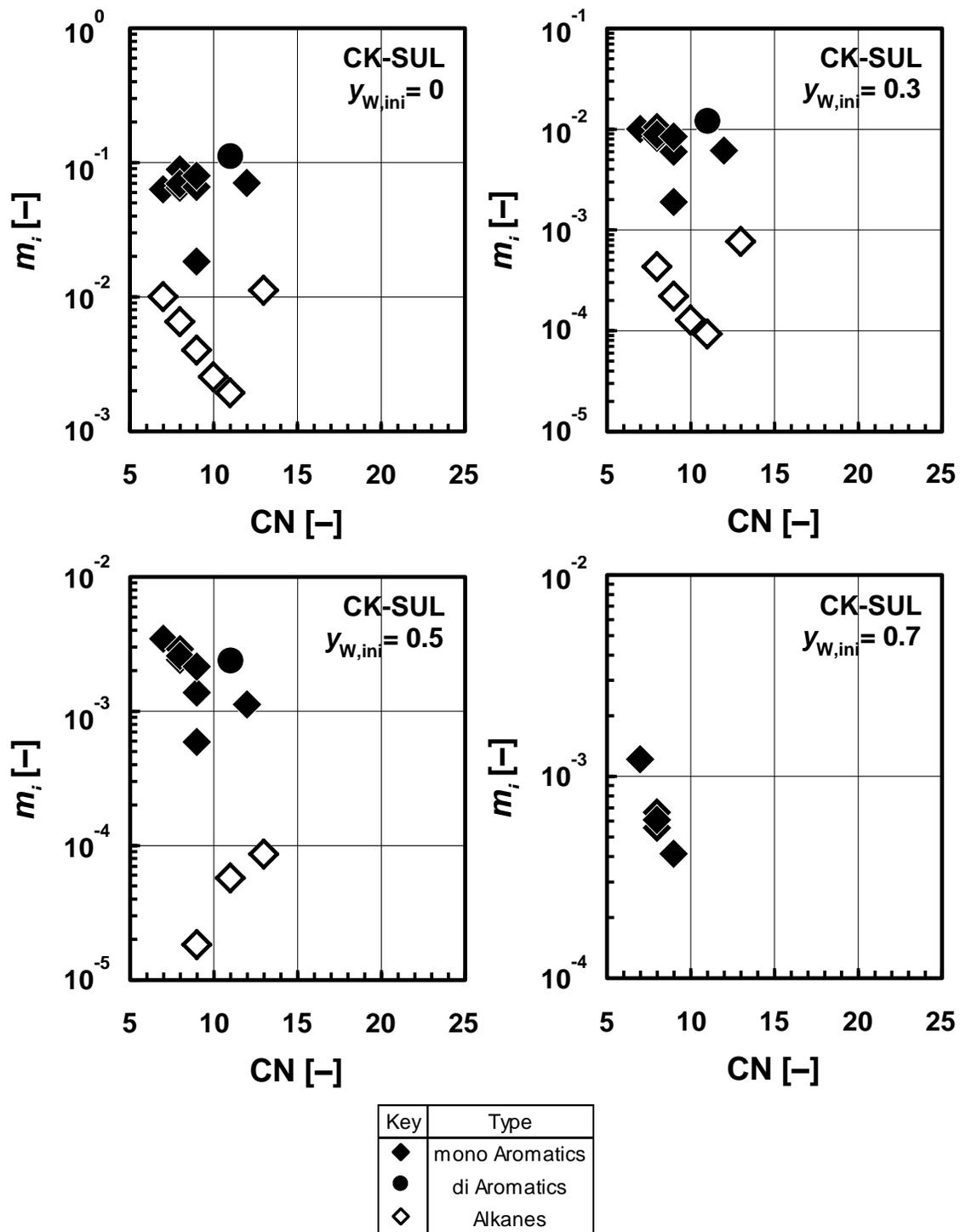


Figure 3.10 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with CK and sulfolane

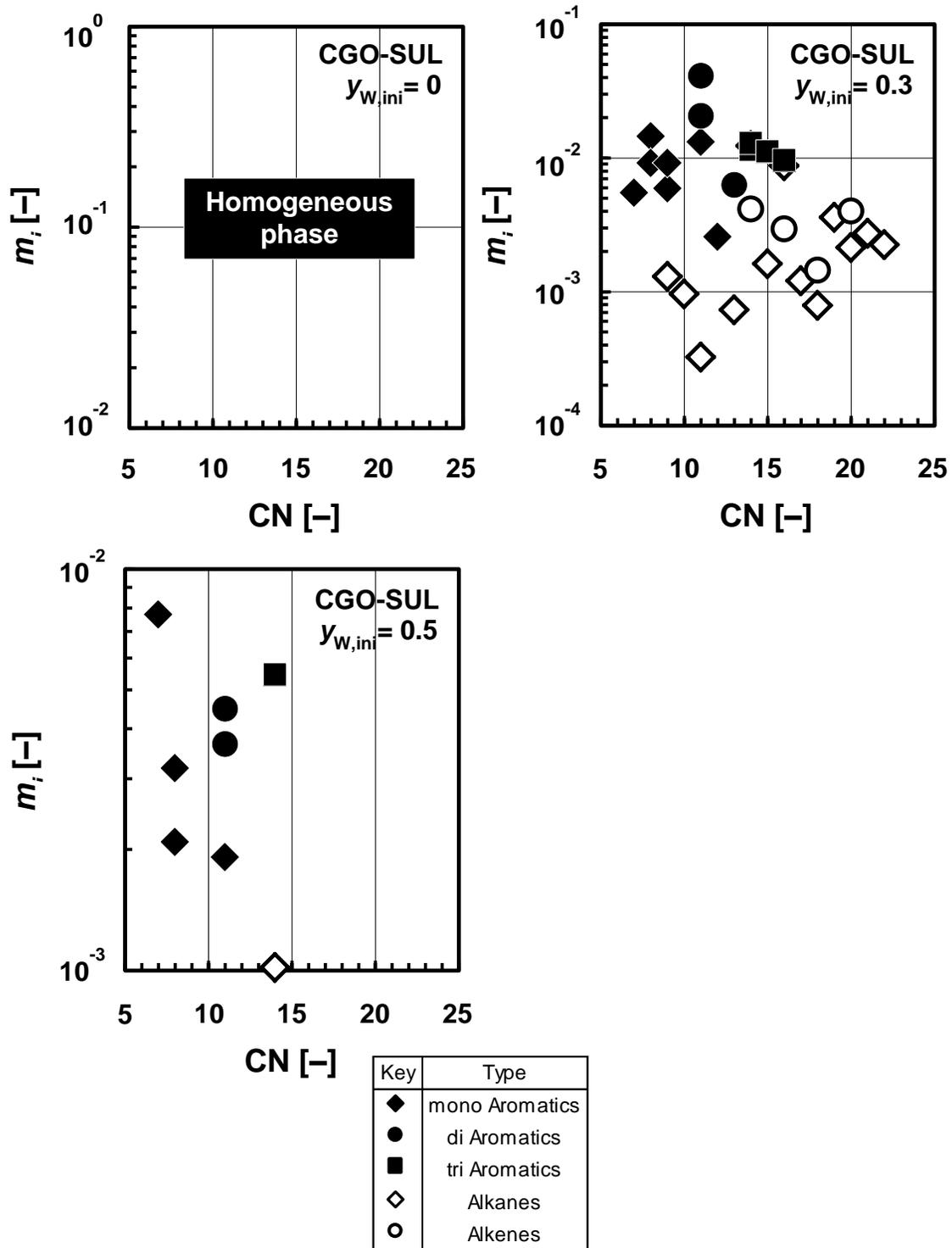


Figure 3.11 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with CGO and sulfolane

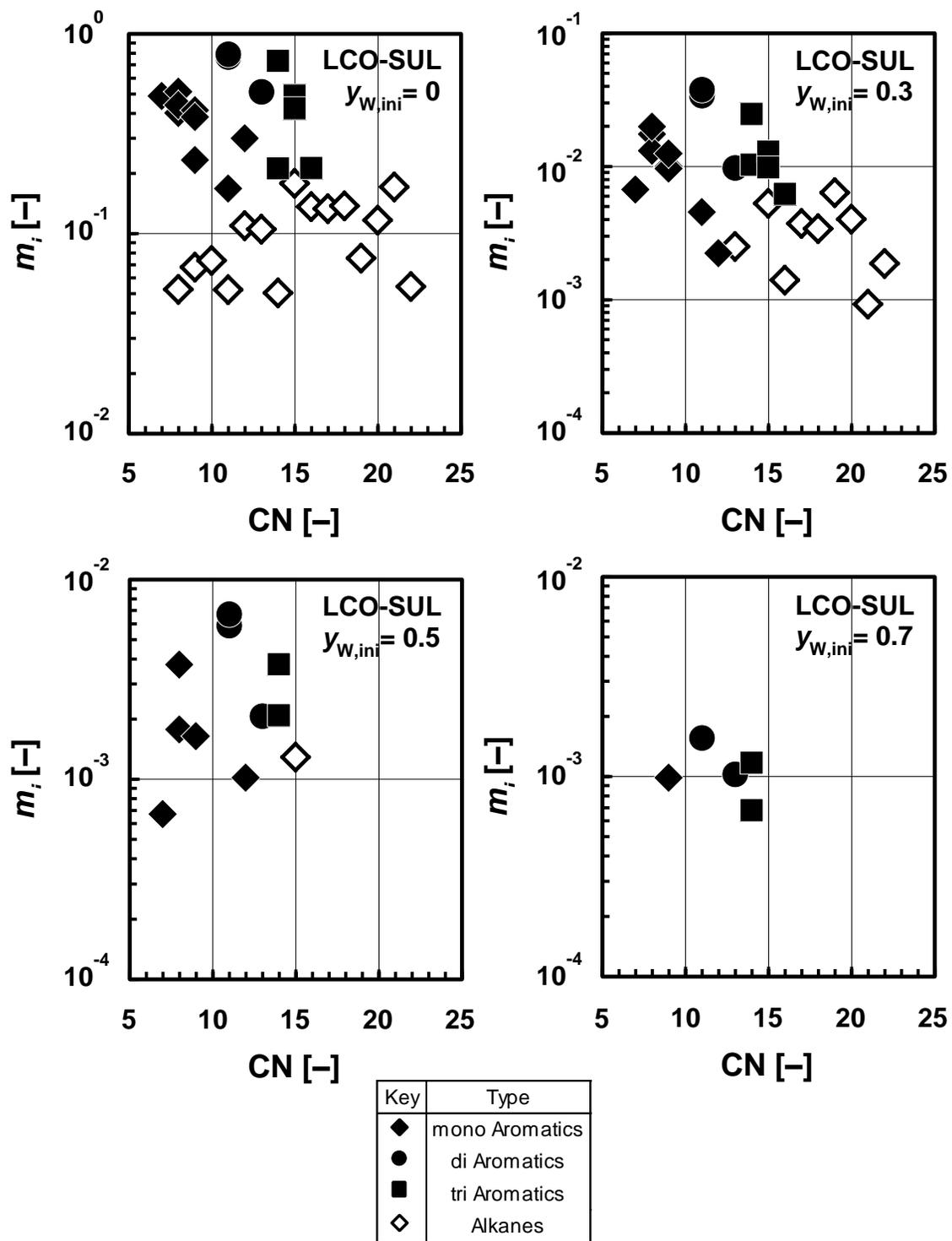


Figure 3.12 The effect of number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient with LCO and sulfolane

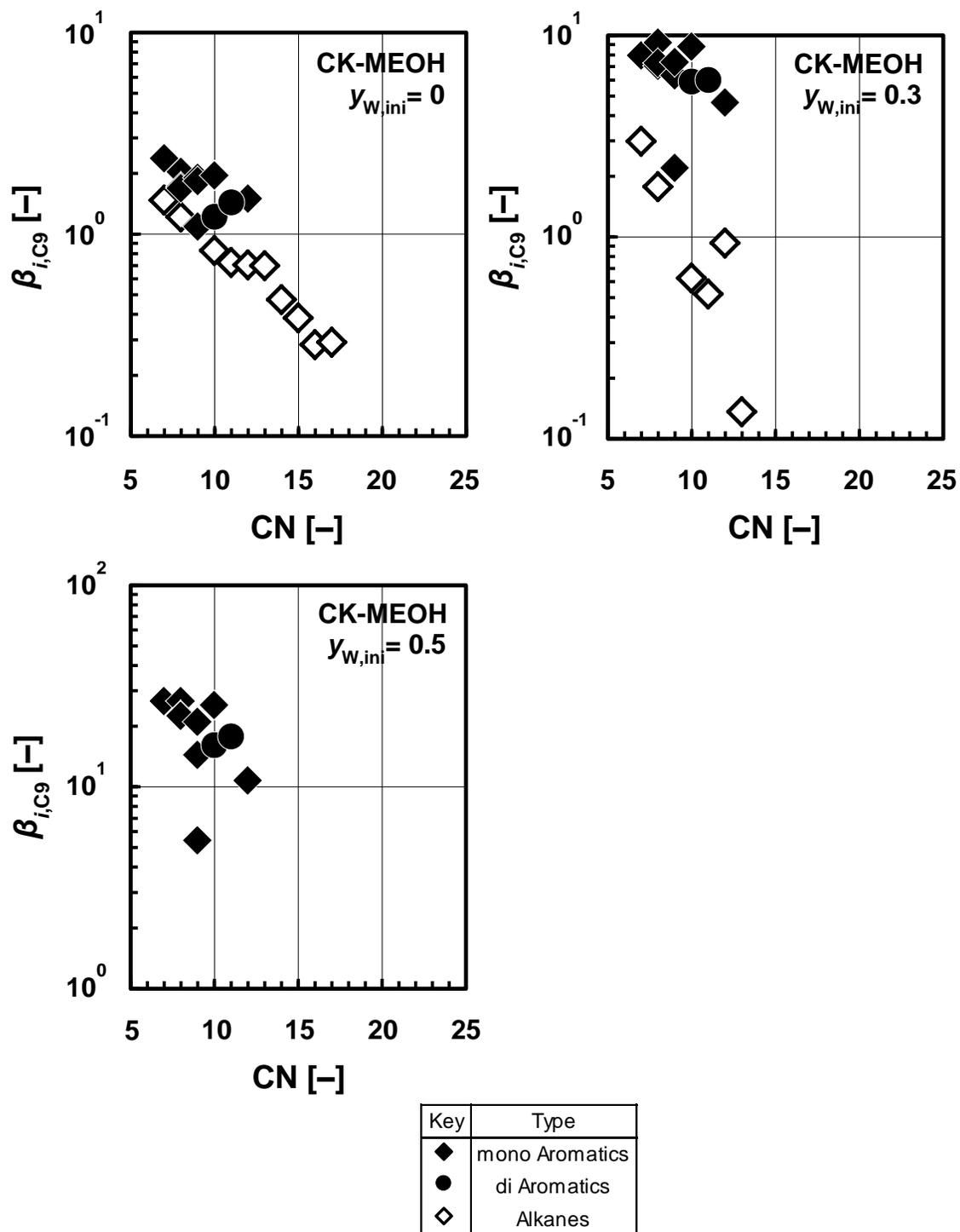


Figure 3.13 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with CK and methanol

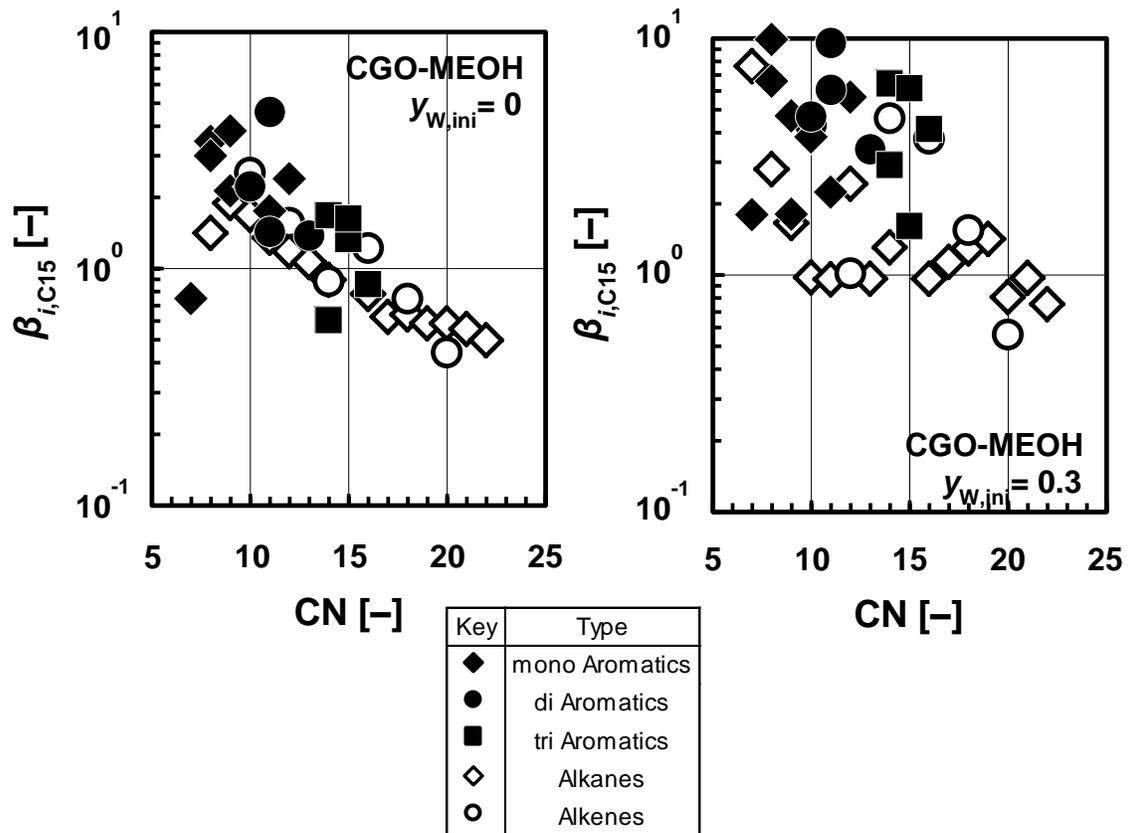


Figure 3.14 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with CGO and methanol

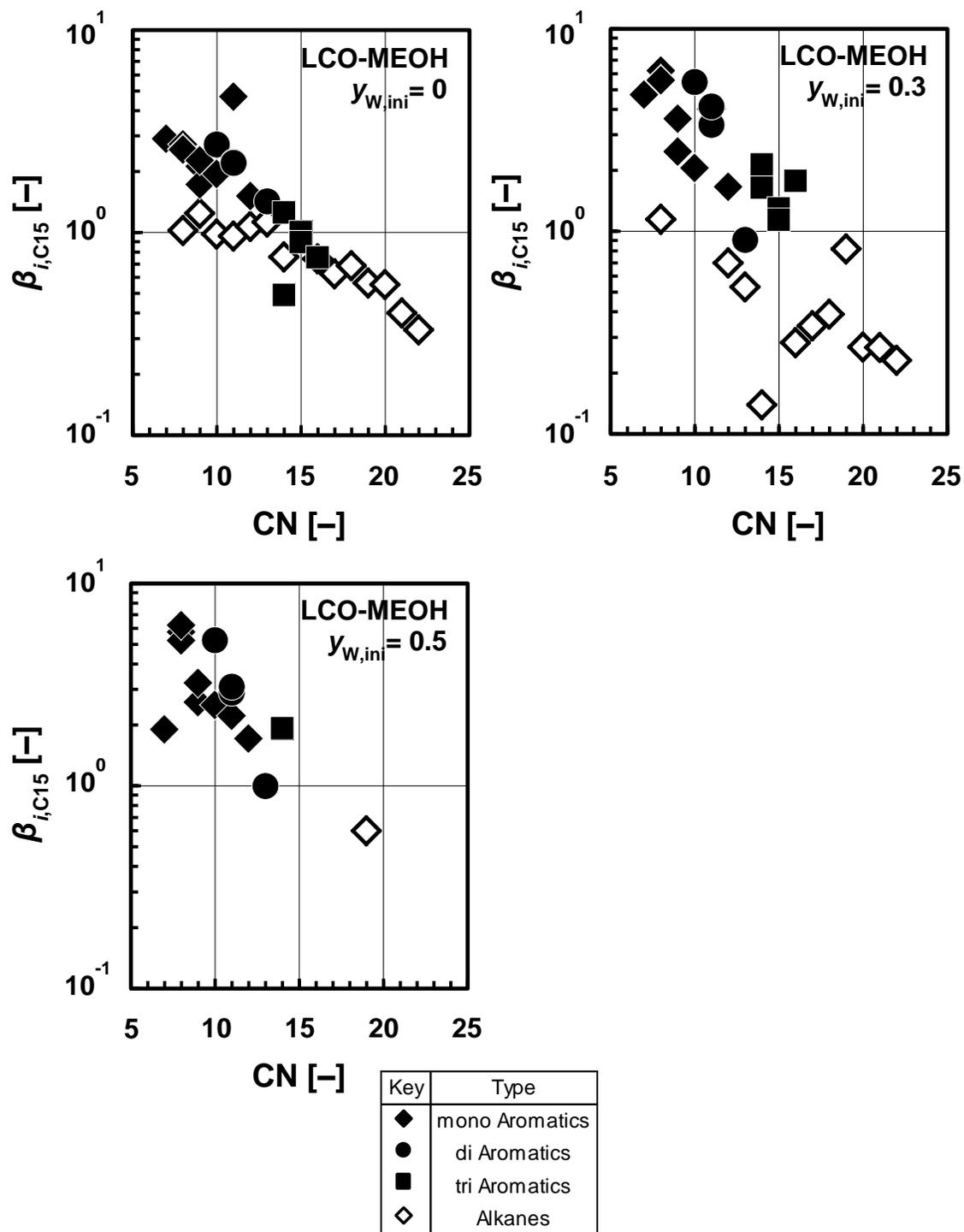


Figure 3.15 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with LCO and methanol

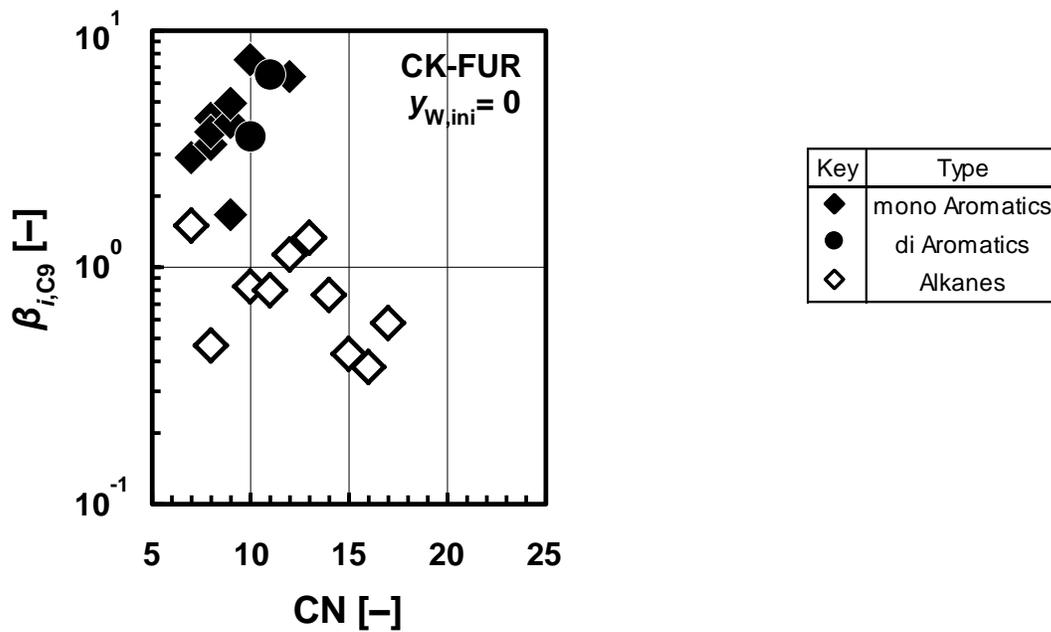


Figure 3.16 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with CK and furfural

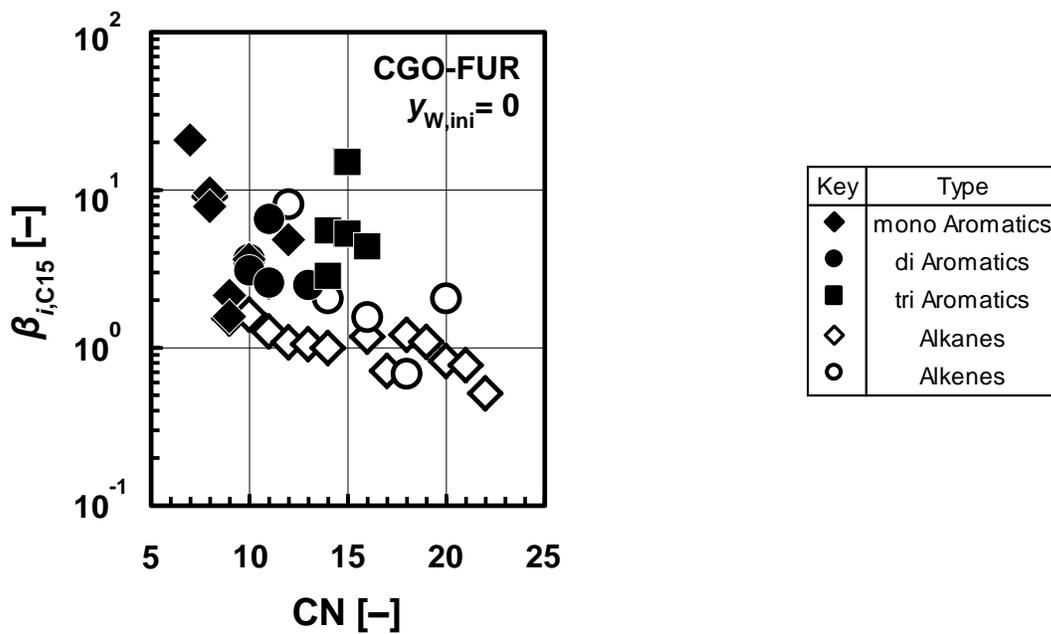
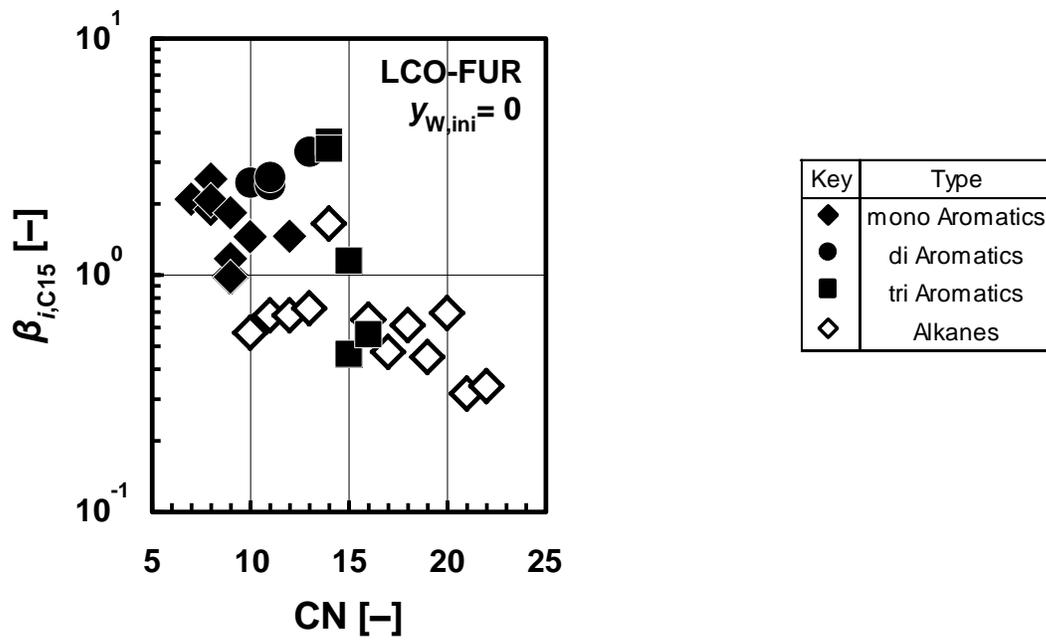


Figure 3.17 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with CGO and furfural



**Figure 3.18** The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with LCO and furfural

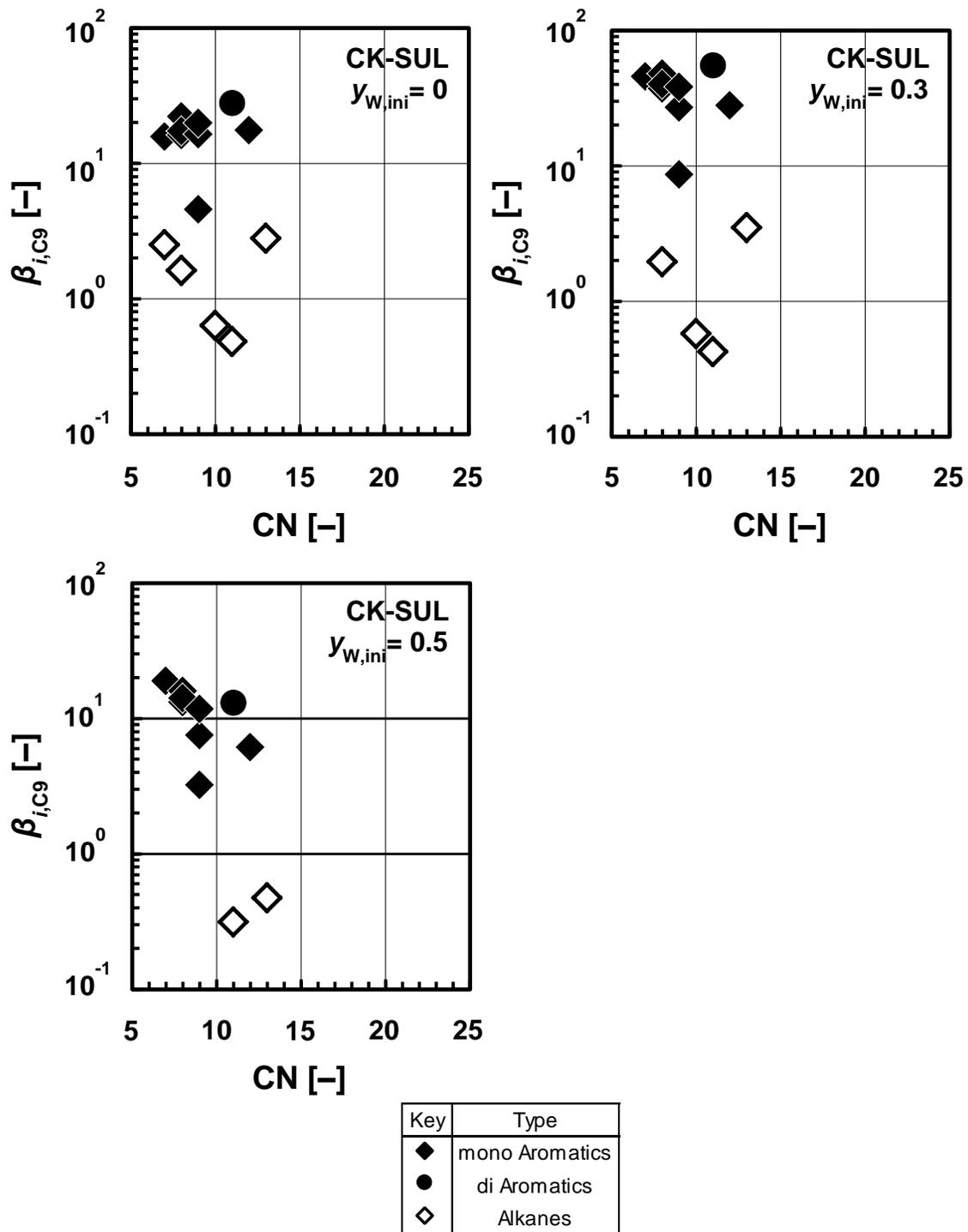


Figure 3.19 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with CK and sulfolane

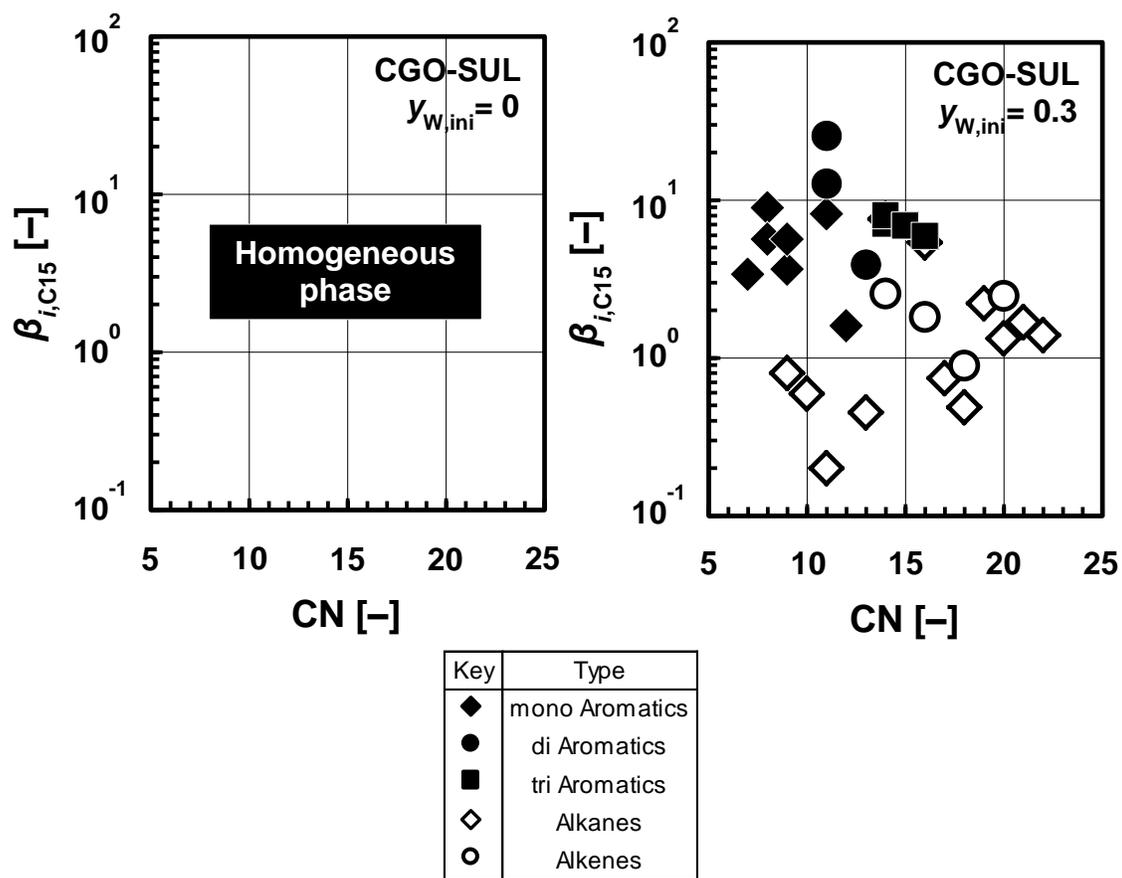


Figure 3.20 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with CGO and sulfolane

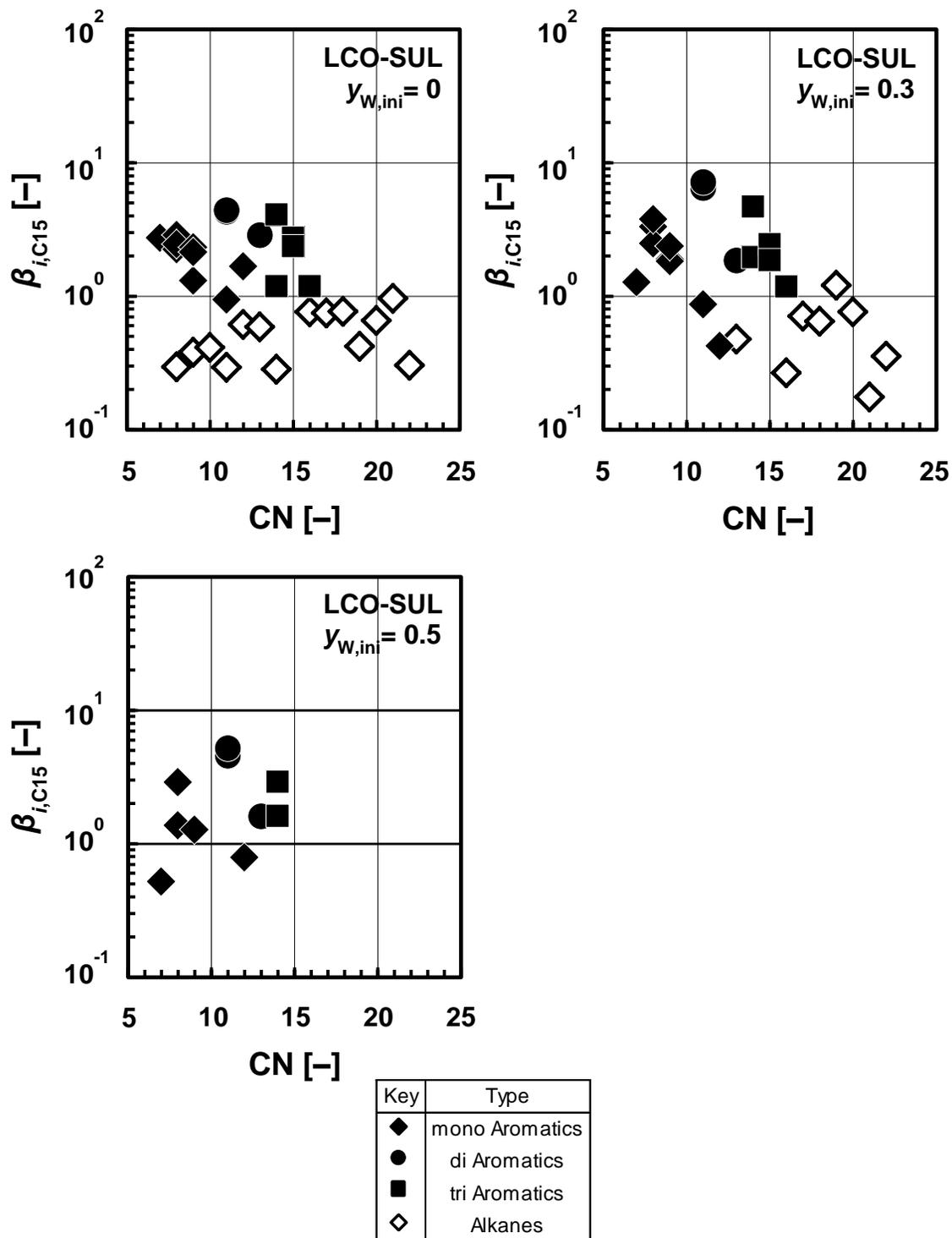


Figure 3.21 The effect of number of carbon atoms in molecular on separation selectivity with LCO and sulfolane

#### 炭化水素族の影響

##### 分配係数

液液平衡の測定によって得られた各炭化水素族の分配係数  $m_i$  に対する抽出相内の水の濃度  $y_{W,eq}$  の影響を **Figure 3.22~Figure 3.24** に示す。水の添加のない場合では、芳香族成分が多く含まれる LCO において炭化水素の分配係数が CK、CGO より大きい値であった。アルカンとアルケンでは前者のほうが分配係数が高く、スルホラン溶媒の場合では非芳香族成分の分配係数は他の溶媒より小さくなり、これらは前章のモデル混合物を用いた実験と一致した。すべての場合で抽出相内の水の濃度の増加と共に分配係数は減少した。芳香族炭素の影響の大きいスルホランの場合では抽出相内の水濃度が大きく分析により検出されない成分が多い条件を除いて 2 環芳香族成分の分配係数が 1 環芳香族成分に対して大きい値であった。

##### 選択度

液液平衡の測定によって得られた抽出相内の水濃度  $y_{W,eq}$  の選択度  $\beta_{i,j}$  に与える影響 **Figure 3.25~Figure 3.27** に示す。ここでは 2 環、3 環芳香族成分については 1 環芳香族成分に対する選択度を、アルケンについてはアルカンに対しての選択度を表す。水を添加した場合には検出できない成分があったが、多くの場合で 2 環芳香族成分の選択度は大きく、他の芳香族より選択的に抽出された。さらに 2 環、3 環芳香族成分は水の濃度の増加にともない増加した。アルケンの選択度は 1 を超え、アルカンより選択的に抽出された。また水の濃度の増加によりアルケンの選択度は増加した。

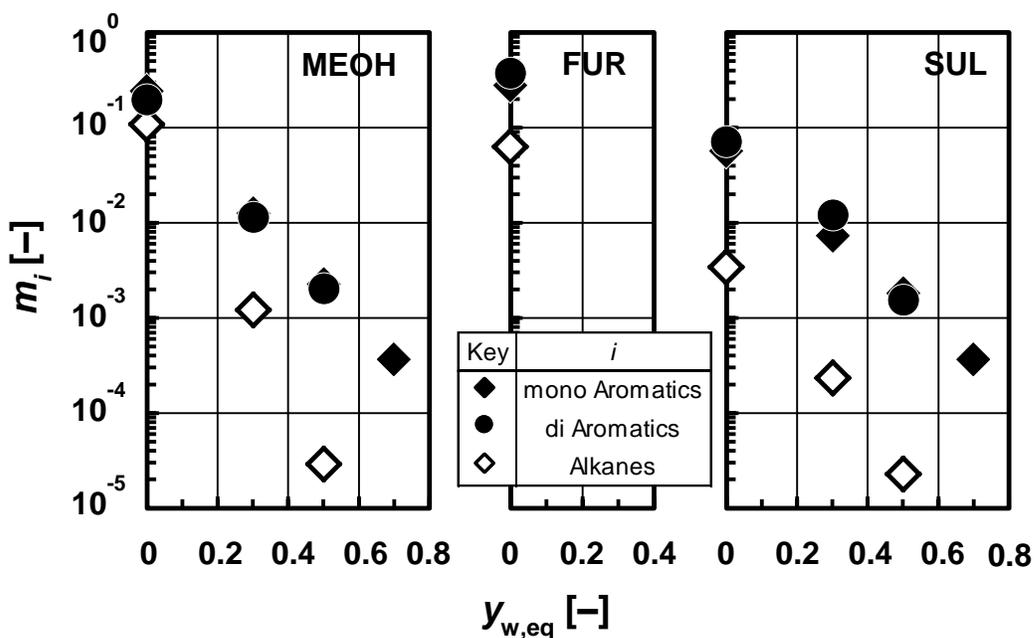


Figure 3.22 The effect of water content in extract phase on distribution coefficient with CK

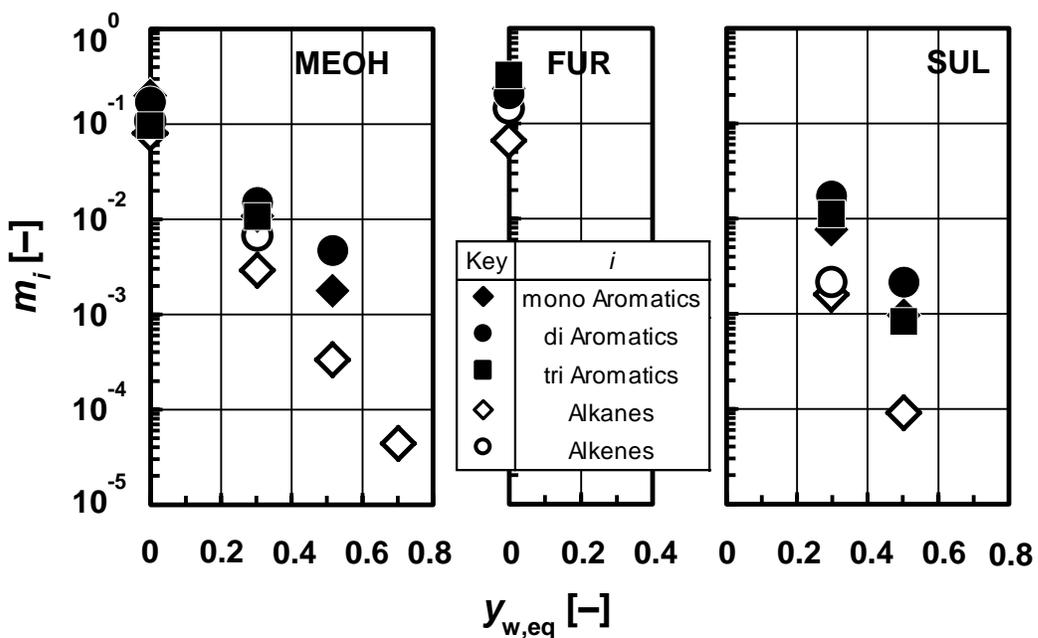


Figure 3.23 The effect of water content in extract phase on distribution coefficient with CGO

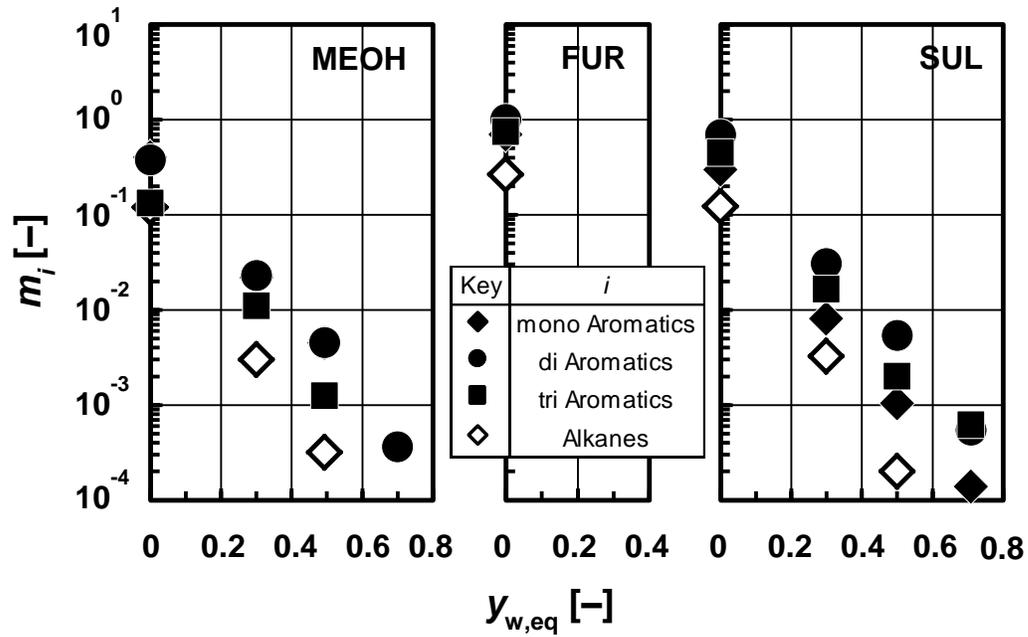


Figure 3.24 The effect of water content in extract phase on distribution coefficient with LCO

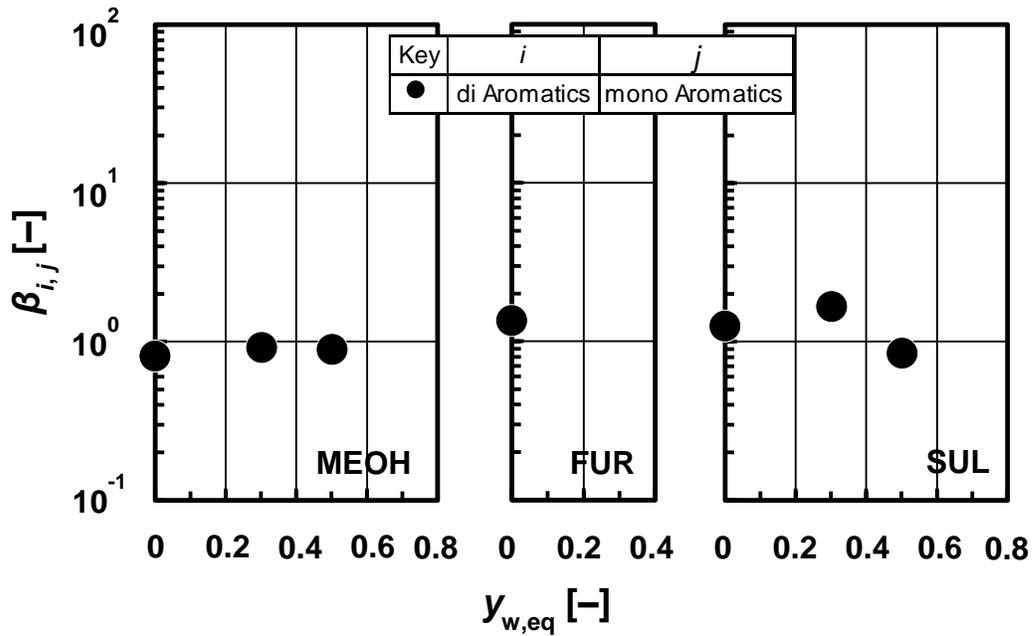


Figure 3.25 The effect water of content in extract phase on separation selectivity with CK

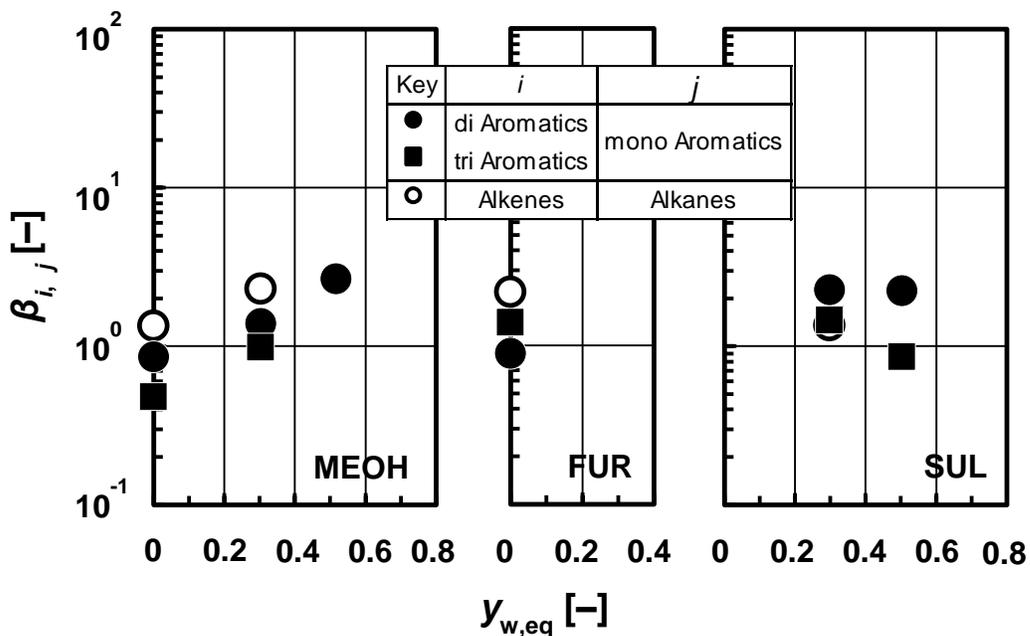


Figure 3.26 The effect of water content in extract phase on separation selectivity with CGO

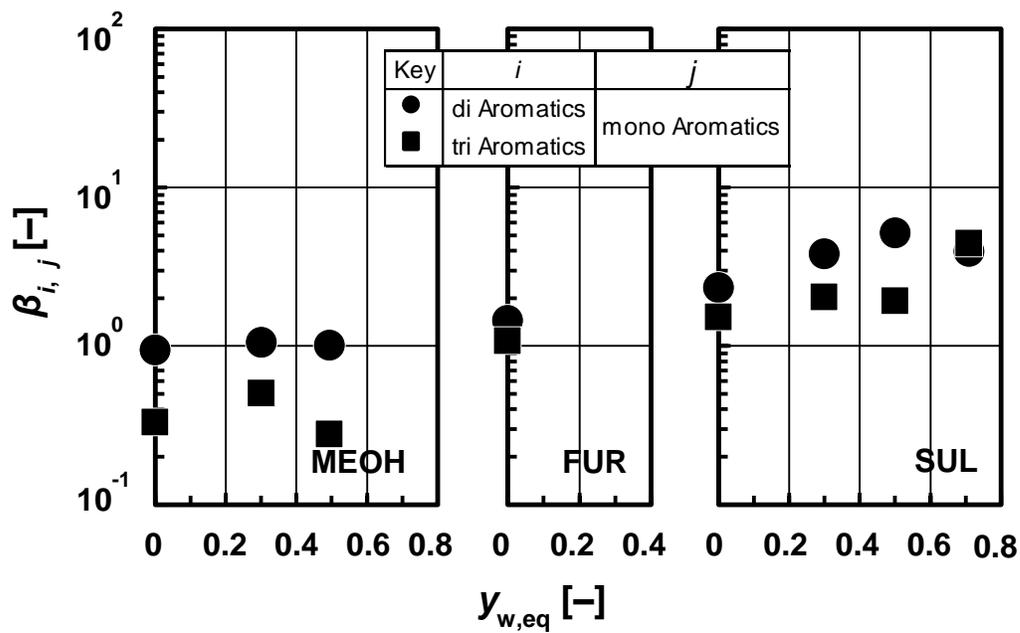


Figure 3.27 The effect of water content in extract phase on separation selectivity with LCO

#### 芳香族-非芳香族成分間の分離

##### 分配係数

液液平衡の測定によって得られた抽出相内の水の濃度  $y_{W,eq}$  が全芳香族成分と全非芳香族成分の分配係数  $m_i$  に与える影響を **Figure 3.28** に示す。全芳香族成分の分配係数は全非芳香族成分に比べ大きく溶媒相への選択的抽出が確認された。さらに抽出相内の水濃度の増加に従い分配係数は減少した。

##### 選択度

液液平衡の測定によって得られた抽出相内の水の濃度  $y_{W,eq}$  が全芳香族成分の全非芳香族成分に対する選択度  $\beta_{A,NA}$  に与える影響を **Figure 3.29** に示す。選択度は全条件で 1 を超え芳香族-非芳香族成分間の分離が確認された。選択度は抽出相内の水の濃度の増加に従い増加した。LCO ではほとんど溶媒の種類による違いはみられなかったが、スルホランが一番選択度が大きかった。原料油が CK の場合ではスルホランの選択度は他の溶媒に比べて高く、これは小さい非芳香族成分の分配係数によるものである。

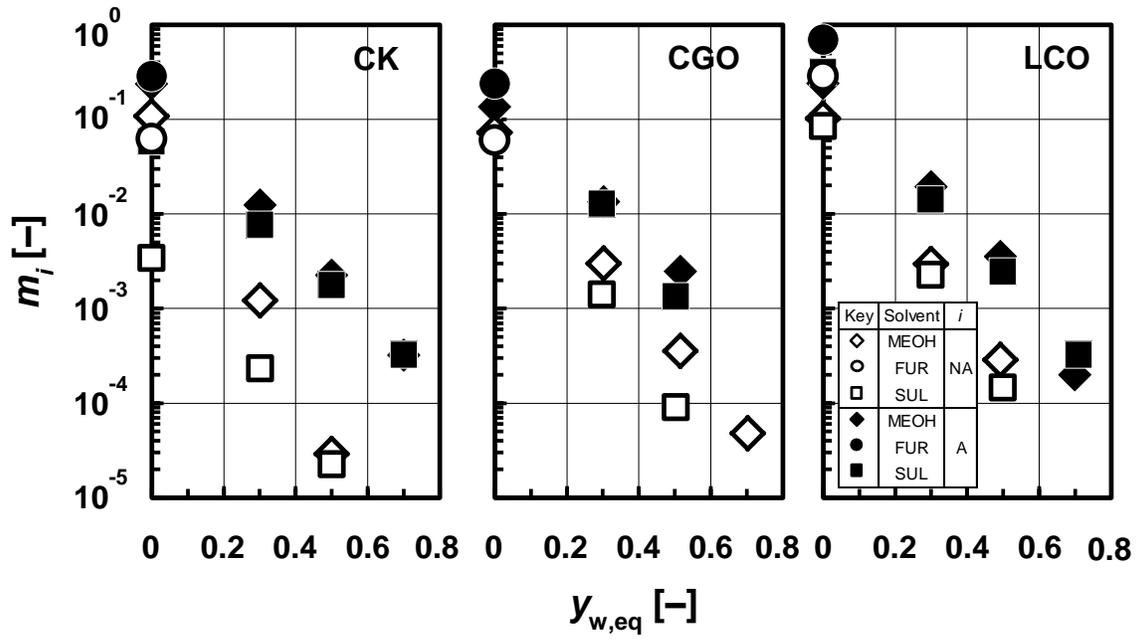


Figure 3.28 The effect of water content in extract phase on distribution coefficient of total aromatics and nonaromatics

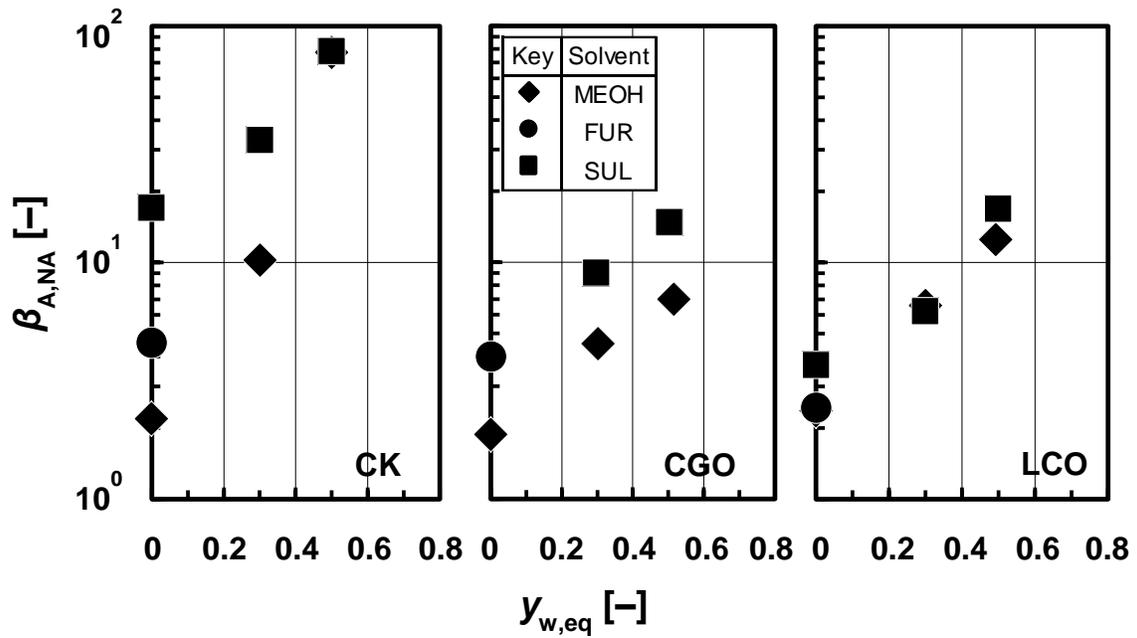


Figure 3.29 The effect of water content in extract phase on separation selectivity of total aromatics relative to nonaromatics

#### 分配係数の相関

前章のモデル混合物の液液平衡測定の考察に基づき各溶媒について着目成分の炭素数に対し分配係数を相関した。ここではフルフラールでは 2 液相を形成するため水の添加を想定していない。一方メタノール、スルホランでは抽出相内の水の濃度の影響も考慮した。分配係数に与える水の影響は、前述の片対数グラフ上において炭化水素の分配係数は水の増加に対し線型的に減少していることより、分配係数  $m_i$  は抽出相内水濃度  $y_{W,eq}$  を用いて  $m_i = a \cdot \exp(b \cdot y_{W,eq})$  の式で相関した。水の添加を想定しないフルフラールの場合は  $m_i = c$  の式で相関した。なお  $a$ 、 $b$ 、 $c$  は各成分における定数であり、これらの式に物理的な意味はない。分解油の実験データと共に相関された芳香族、非芳香族成分の分配係数を溶媒ごとに **Figure 3.30~Figure 3.35** に示す。環構造を持つテトラリン(CN=10)、メチルナフタレン(CN=11)、フルオレン(CN=13)、フェナントレン・アントラセン(CN=14)については炭素数増加に従い線形的に増加し、他の着目成分についてはそれぞれの 1 環芳香族、2 環芳香族、3 環芳香族成分内では炭素数増加により線型的に減少した。環構造の影響はスルホラン、フルフラール、メタノールの順で大きく、抽出相内水濃度の増加によって環構造の影響が大きくなった。非芳香族成分に関しては炭素数増加により線型的に減少し、アルケンのほうがアルカンより大きい値となった。非芳香族成分の分配係数はメタノール、フルフラール、スルホランの順で大きい値となった。

溶媒成分の相関された分配係数を実験結果と共に **Figure 3.36** に示す。水は全条件において抽残相の分析の際検出されなかったため、抽残相への水の溶け込みは起こらないとした。フルフラールは水の添加を想定していないので分配係数は一定とした。メタノールは抽出相内水濃度  $y_{W,eq} < 0.3$  の範囲では  $m_i = a \cdot \exp(b \cdot y_{W,eq})$  の式で増加し、抽出相内水濃度  $y_{W,eq} \geq 0.3$  の範囲では分配係数は一定となった。スルホランは  $m_i = a \cdot \exp(b \cdot y_{W,eq})$  の式に従い減少した。

以上より得られたフルフラールにおける分配係数を **Table 3.6** に、メタノール、

### 第3章 分解油の回分平衡抽出

スルホランにおける分配係数を **Table3.7** に示す。これら実験結果に基づいた分配係数の相関は分解油の分離プロセス合成の際、有益な情報となる。

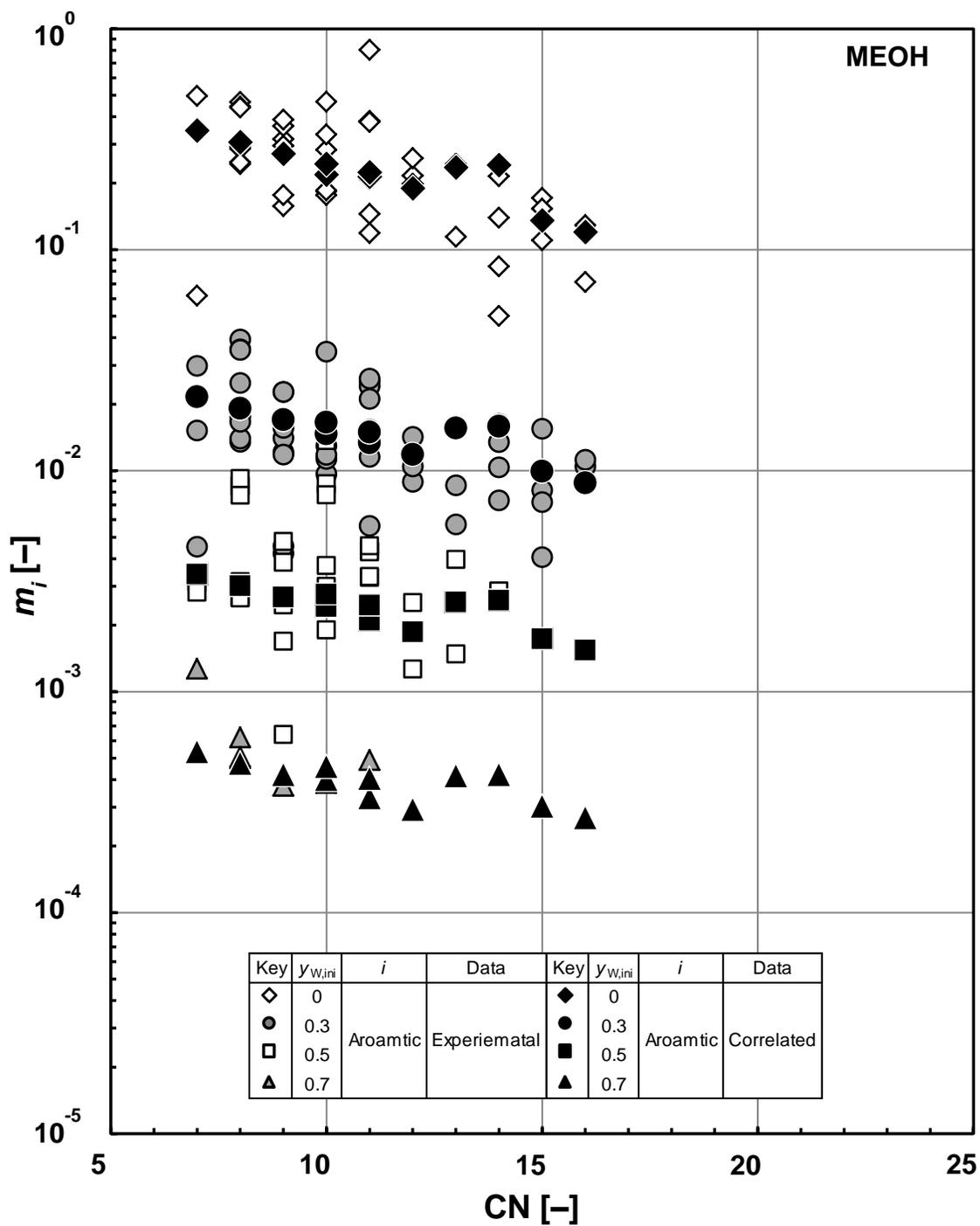


Figure 3.30 The relationship between number of carbon atoms in molecular and distribution coefficients of aromatic components with methanol

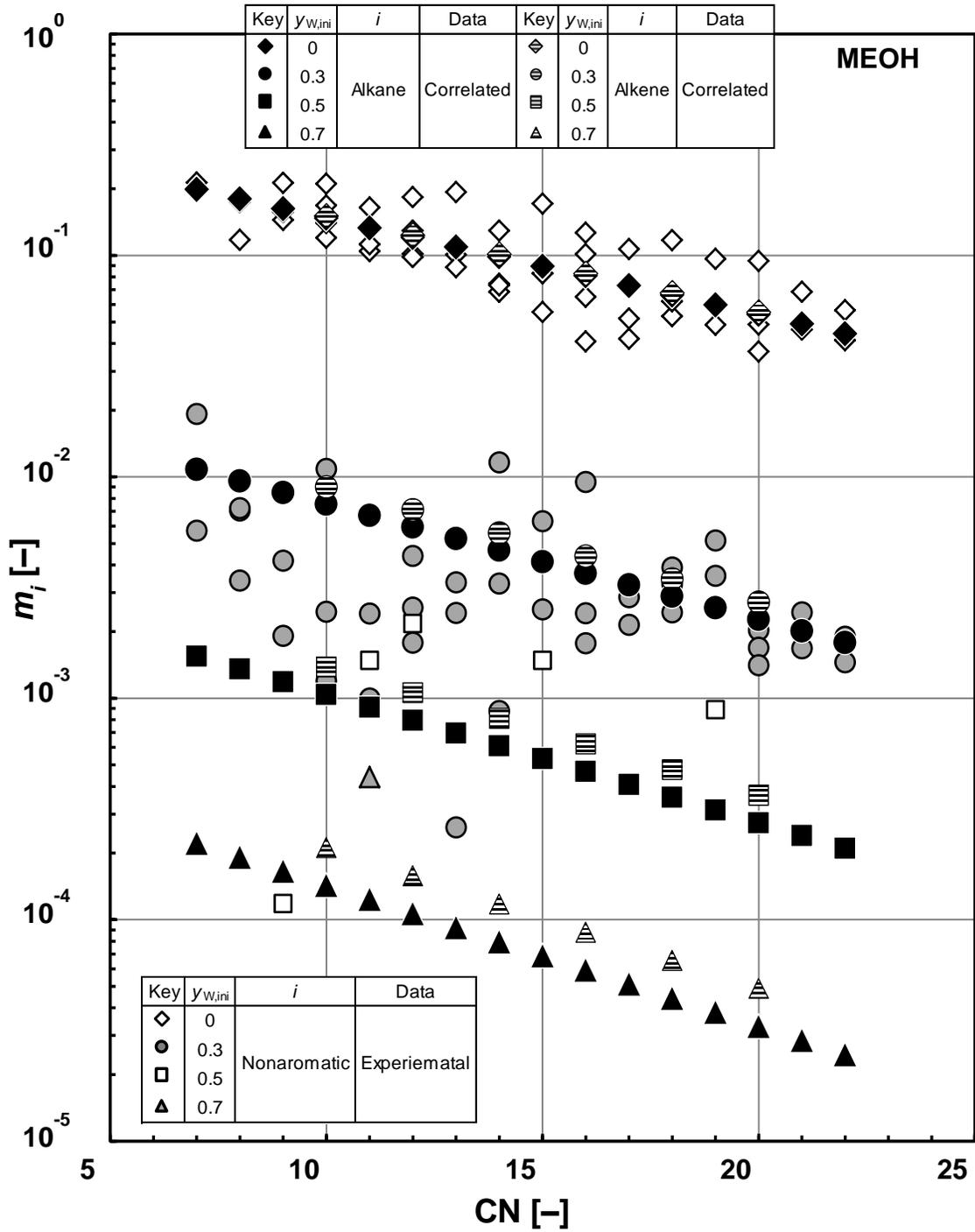
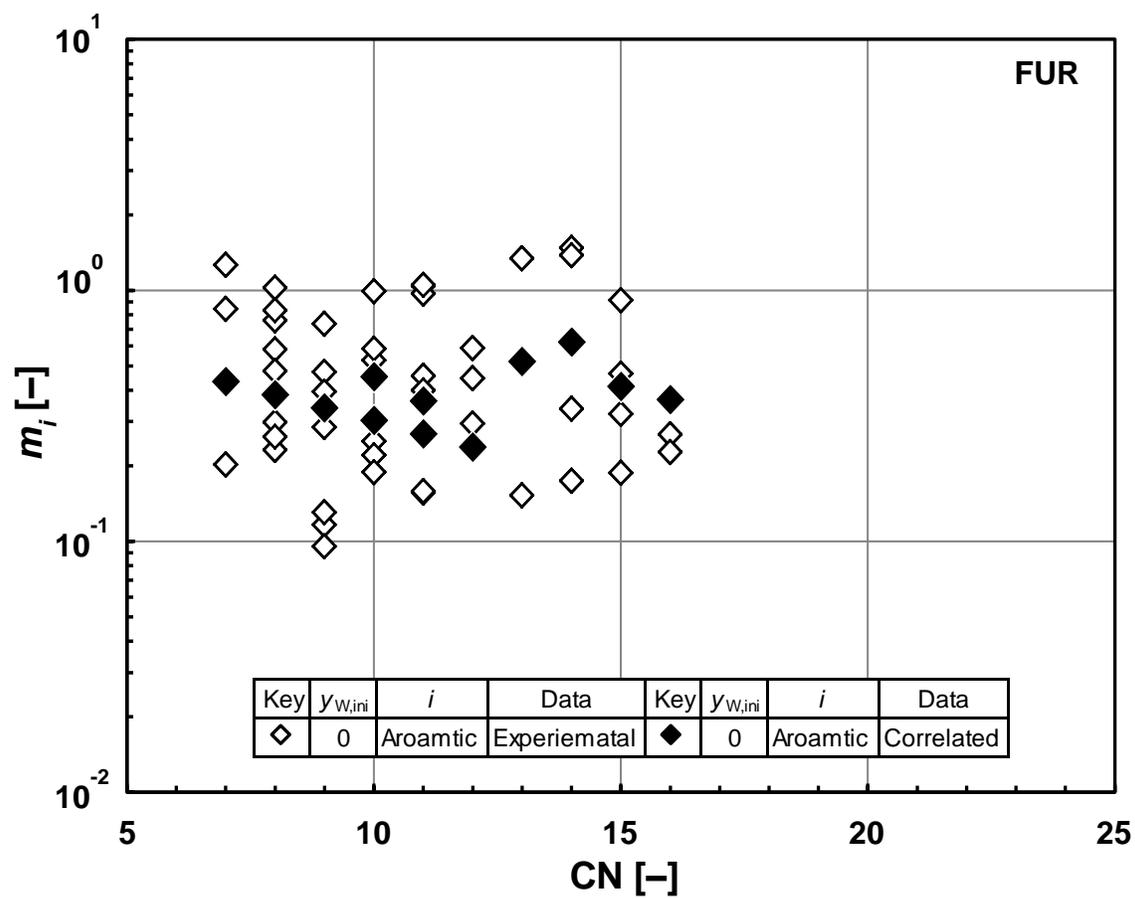


Figure 3.31 The relationship between number of carbon atoms in molecular and distribution coefficients of nonaromatic components with methanol



**Figure 3.32** The relationship between number of carbon atoms in molecular and distribution coefficients of aromatic components with furfural

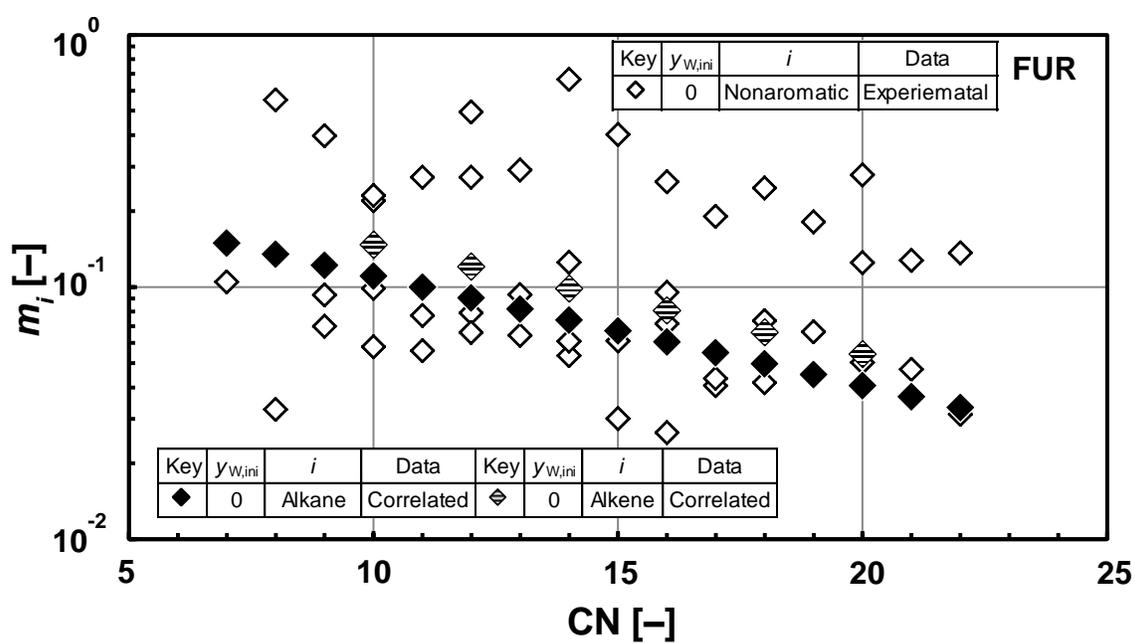


Figure 3.33 The relationship between number of carbon atoms in molecular and distribution coefficients of nonaromatic components with furfural

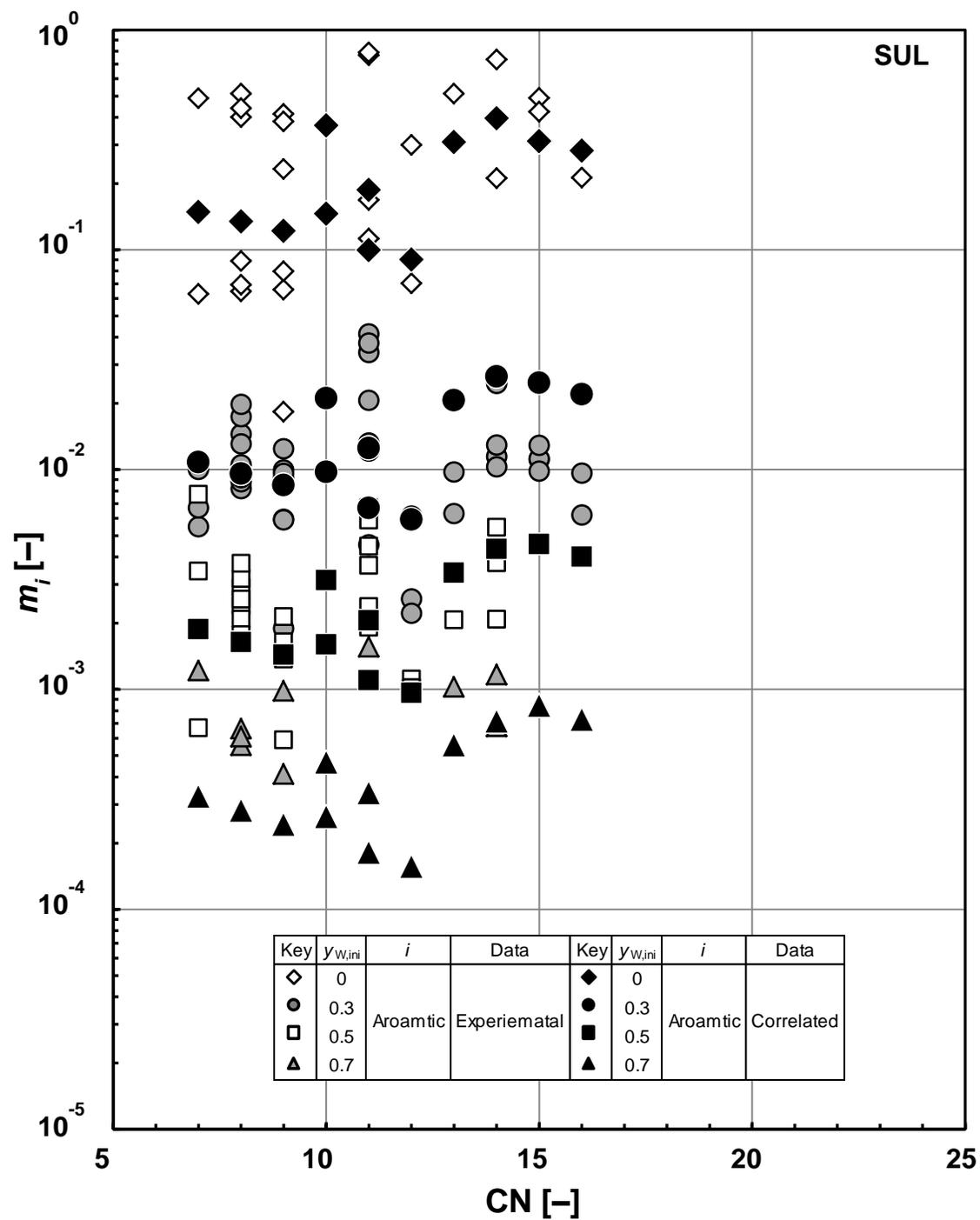


Figure 3.34 The relationship between number of carbon atoms in molecular and distribution coefficients of aromatic components with sulfolane

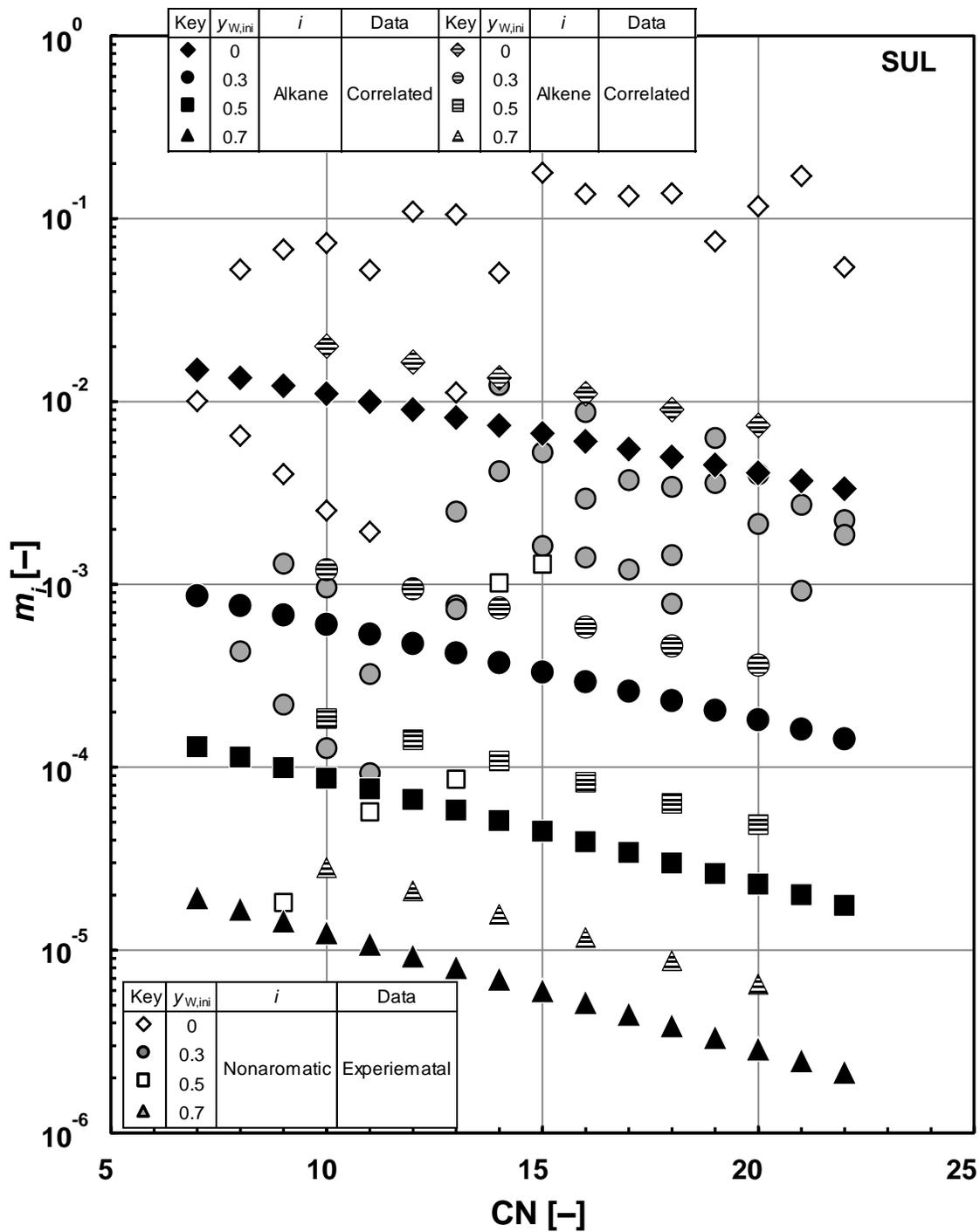
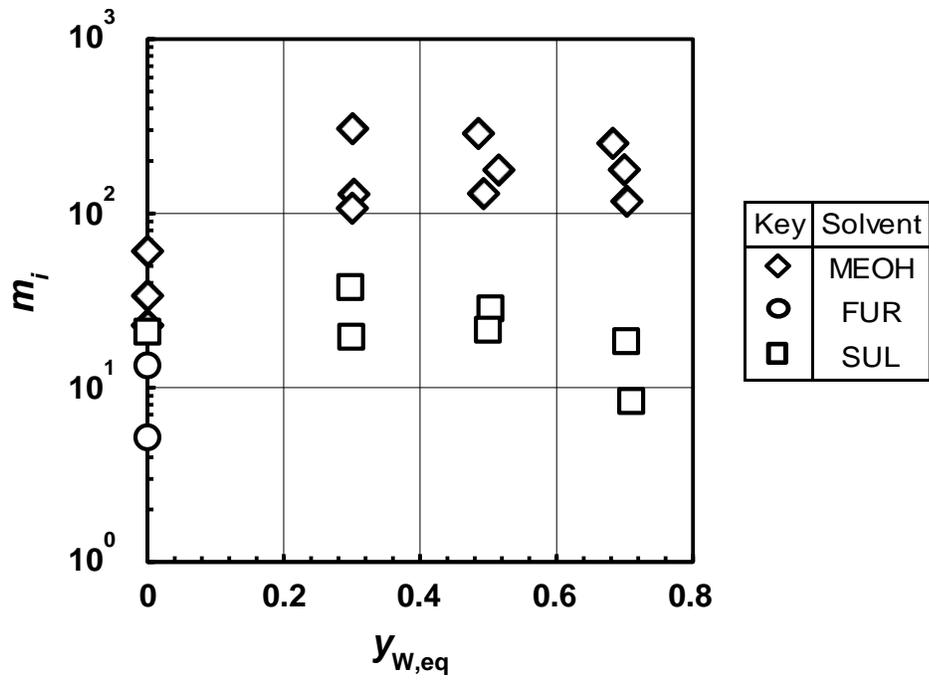


Figure 3.35 The relationship between number of carbon atoms in molecular and distribution coefficients of nonaromatic components with sulfolane



**Figure 3.36** The relationship between water content in extract phase and distribution coefficient of solvent

第3章 分解油の回分平衡抽出

**Table3.6** Distribution coefficient correlated by experimental result with furfural

Type	<i>i</i>		$m_i$
alkane	heptane	C7	0.149
	octane	C8	0.135
	nonane	C9	0.122
	decane	C10	0.110
	undecane	C11	0.100
	dodecane	C12	0.090
	tridecane	C13	0.082
	tetradecane	C14	0.074
	pentadecane	C15	0.067
	hexadecane	C16	0.061
	heptadecane	C17	0.055
	octadecane	C18	0.050
	nonadecane	C19	0.045
	eicosane	C20	0.041
alkene	1-decene	O10	0.147
	1-dodecene	O12	0.120
	1-tetradecene	O14	0.099
	1-hexadecene	O16	0.081
	1-octadecene	O18	0.066
	1-eicosene	O20	0.054
mono cyclic aromatic	toluene	TOL	0.432
	ethylbenzene	EB	0.383
	m,p-xylene	MPX	0.383
	o-xylene	OX	0.383
	propylbenzene	PB	0.340
	mesitylene	MS	0.340
	pusedocumene	PC	0.340
	tetraline	T	0.302
	hexylbenzene	HB	0.237
pentamethylbenzene	PMB	0.267	
di cyclic aromatic	naphthalene	N	0.452
	2-methylnaphthalene	2MN	0.362
	1-methylnaphthalene	1MN	0.362
	fluorene	FL	0.519
tri cyclic aromatic	phenanthrene	PHE	0.621
	anthracene	ANT	0.621
	2-methylanthracene	2MA	0.413
	9-methylanthracene	9MA	0.413
	phenylnaphthalene	PN	0.367
solvent	furfural	FUR	9.30

### 第3章 分解油の回分平衡抽出

**Table3.7** The relationship between distribution coefficient and water content in solvent with methanol and sulfolane

$$:m_i = a \cdot \exp(b \cdot y_{W,eq})$$

Type	<i>i</i>		Methanol		Sulfolane	
			a	b	a	b
alkane	heptane	C7	0.199	-9.71	0.015	-9.49
	octane	C8	0.180	-9.78	0.013	-9.56
	nonane	C9	0.163	-9.84	0.012	-9.63
	decane	C10	0.147	-9.91	0.011	-9.69
	undecane	C11	0.133	-9.98	0.010	-9.76
	dodecane	C12	0.120	-10.04	0.009	-9.83
	tridecane	C13	0.109	-10.11	0.008	-9.89
	tetradecane	C14	0.099	-10.18	0.007	-9.96
	pentadecane	C15	0.089	-10.24	0.007	-10.03
	hexadecane	C16	0.081	-10.31	0.006	-10.09
	heptadecane	C17	0.073	-10.38	0.005	-10.16
	octadecane	C18	0.066	-10.44	0.005	-10.23
	nonadecane	C19	0.060	-10.51	0.004	-10.29
	eicosane	C20	0.054	-10.58	0.004	-10.36
heneicosane	C21	0.049	-10.64	0.004	-10.43	
docosane	C22	0.044	-10.71	0.003	-10.49	
alkene	1-decene	O10	0.151	-9.38	0.020	-9.38
	1-dodecene	O12	0.123	-9.52	0.016	-9.52
	1-tetradecene	O14	0.101	-9.65	0.013	-9.65
	1-hexadecene	O16	0.083	-9.78	0.011	-9.78
	1-octadecene	O18	0.068	-9.92	0.009	-9.92
	1-eicosene	O20	0.055	-10.05	0.007	-10.05
mono cyclic aromatic	toluene	TOL	0.345	-9.24	0.149	-8.75
	ethylbenzene	EB	0.306	-9.24	0.135	-8.82
	m,p-xylene	MX	0.306	-9.24	0.135	-8.82
	o-xylene	OX	0.306	-9.24	0.135	-8.82
	propylbenzene	PB	0.272	-9.24	0.122	-8.88
	mesitylene	MS	0.272	-9.24	0.122	-8.88
	pusedocumene	PC	0.272	-9.24	0.122	-8.88
	tetraline	T	0.218	-9.00	0.146	-9.03
	hexylbenzene	HB	0.190	-9.24	0.090	-9.08
	pentamethylbenzene	PMB	0.214	-9.24	0.100	-9.02
di cyclic aromatic	naphthalene	N	0.244	-8.97	0.368	-9.53
	2-methylnaphthalene	2MN	0.224	-9.02	0.188	-9.03
	1-methylnaphthalene	1MN	0.224	-9.02	0.188	-9.03
	fluorene	FL	0.235	-9.05	0.309	-9.03
tri cyclic aromatic	phenanthrene	PHE	0.241	-9.07	0.397	-9.03
	anthracene	ANT	0.241	-9.07	0.397	-9.03
	2-methylanthracene	2MA	0.136	-8.72	0.312	-8.45
	9-methylanthracene	9MA	0.136	-8.72	0.312	-8.45
	phenylnaphthalene	PN	0.120	-8.72	0.283	-8.51
solvent	methanol *	MEOH	42.2	5.2		
	sulfolane	SUL			29.772	-0.879

\*methanol :  $m_i=200.51$  at  $y_{W,eq} \geq 0.3$

### 3.3 まとめ

メタノール、フルフラール、スルホラン水溶液を溶媒とした分解油の回分平衡抽出を行い、以下の結論を得た。

- 1) 3種の分解油内の着目成分の濃度を測定した。
- 2) いずれの分解油でも2液相を形成する場合があります抽出操作が可能であった。
- 3) 分解油内の芳香族炭化水素は非芳香族炭化水素に対し選択的に抽出された。
- 4) スルホランの芳香族炭化水素の選択性は大きかった。
- 5) 水の添加により炭化水素の分配係数は減少し、芳香族炭化水素の選択性は増加した。さらに2環芳香族炭化水素の選択性は大きくなった。
- 6) 芳香族-非芳香族成分間の分離だけでなく、芳香族内の分離やアルケンの分離の可能性も示唆された。

## 第4章 モデル炭化水素混合物の溶媒抽出プロセスにおける 操作条件の影響

---

---

抽出を用いた分離プロセスを合成するうえで連続式プロセスの検討は必須である。単抽出では高い仕様で製品を得ることは困難であり、一般的にこれを多数繰り返した多回抽出が適用される。多段プロセスにおいて溶媒相と原料相を向流で接触させた向流多段抽出は高効率の抽出操作である。しかし通常の向流多段抽出は回収部のみの操作であり、製品純度の上限が存在する。抽出相側においてカウンターソルベントもしくは還流を用い濃縮部と回収部からなる構成にすることによって高濃度の抽出物製品を得ることができる。ここで BTX の回収を目的としたスルホランプロセス<sup>18)</sup>について説明する。**Figure 4.1** にプロセスの概略図を示す。①ではスルホラン溶媒(含水率：約 4%)とカウンターソルベントによって抽出が行われ、②の蒸留では抽出相内にふくまれる非芳香族成分が取り除かれる。③では蒸留により芳香族製品とスルホランが回収される。④では抽残相に溶け込んだスルホランが水を溶媒とした抽出によって回収されている。このプロセスにおける水の添加の大きな目的は蒸留において留出物を 2 液相とすることと抽残相内のスルホラン回収の溶媒として用いることである。カウンターソルベントは低沸点の非芳香族成分と芳香族成分からなり、この非芳香族成分は抽出において非芳香族成分濃度を上げ 2 液相とすることと蒸留にて非芳香族成分を留出物として回収することの 2 つを目的としている。なお芳香族成分については還流として働いている。しかしカウンターソルベント・還流について詳細な検討はされていない。

本章では 2 成分系のモデル混合物を原料とした向流多段抽出プロセスの計算を行い、分解油分離プロセス合成に必要な情報を収集した。ここでは前章で得た分配係数の実測値を用いた。カウンターソルベントとして非芳香族成分を、還流として抽出相内の芳香族成分をそれぞれ別に供給することで分離性能に対する操作

条件の影響を検討した。

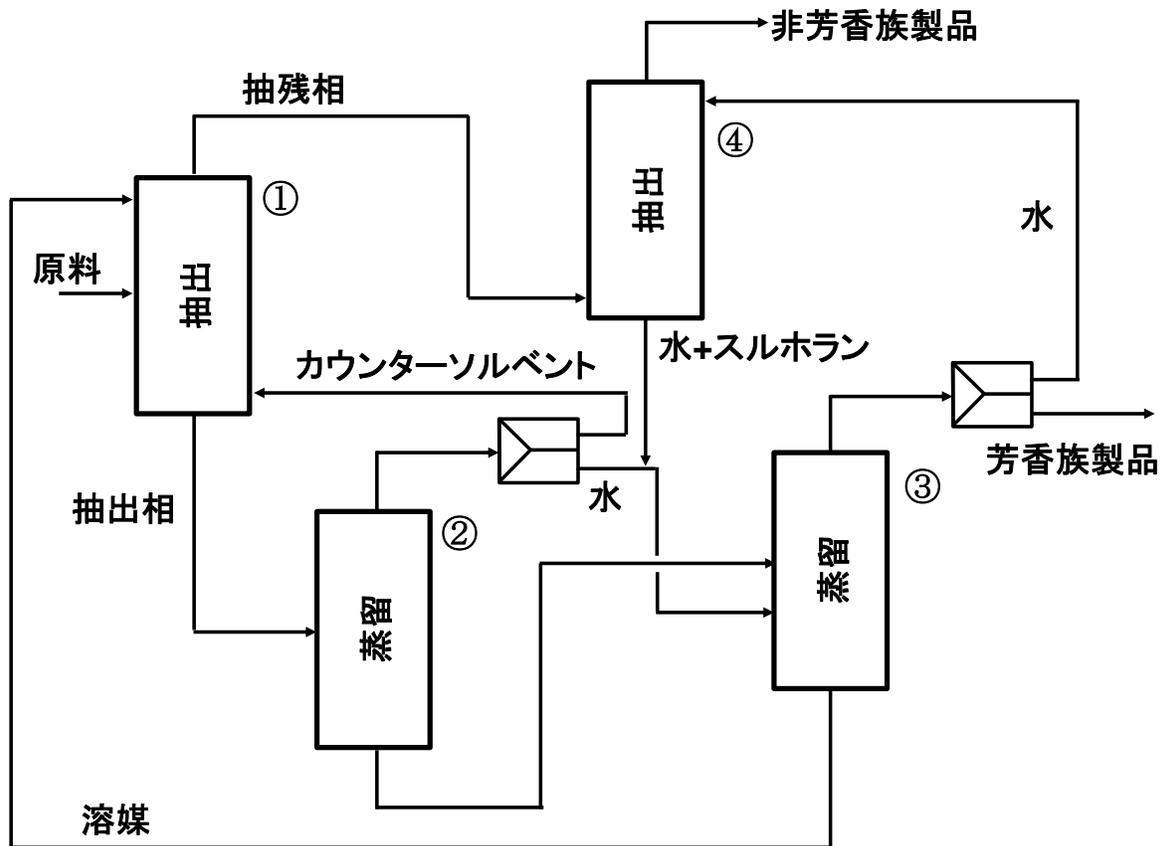


Figure 4.1 Process flow diagram of Sulfolane process

## 4.1 プロセスの概略

### 4.1.1 還流・カウンターソルベントを伴わない向流多段抽出プロセス<Process1>

Figure 4.2 に総段数  $n$  段の向流多段抽出のプロセス図を示す。原料油  $F$  と溶媒  $S$  はそれぞれ両端の段より供給され、抽出相  $E_1$  と抽残相  $R_n$  はそれぞれ原料供給段(1段)と溶媒供給段( $n$ 段)より得られる。得られた抽出相内の溶媒は回収され抽出物製品  $P$  と分離される。本プロセスでは原料供給段( $k=1$ )において原料油と平衡となる濃度までしか濃縮できない。しかし選択性の高い溶媒を用いることによって仕様を満たすことができる可能性もある。

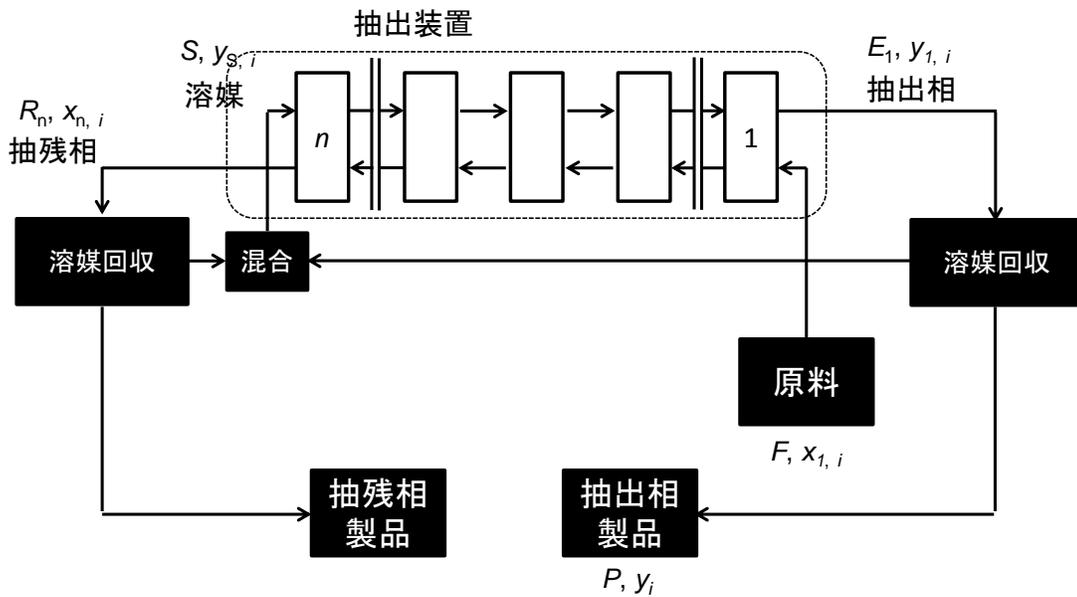


Figure 4.2 Process flow diagram of multi-stage countercurrent extraction without reflux and countersolvent

4.1.2 還流を用いた向流多段抽出プロセス<Process2>

Figure 4.3 に総段数  $n$  段の還流を用いた向流多段抽出のプロセス図を示す。還流物  $R_r$  と溶媒  $S$  はそれぞれ両端の段より供給され、原料油  $F$  は  $n_f$  段より供給される。得られた抽出相内の溶媒は回収され抽出成分と分離される。得られた抽出成分の一部は還流物  $R_r$  となり、抽出物製品  $P$  が得られる。本プロセスでは抽出相出口段( $k=1$ )において芳香族成分濃度の高い還流物が供給され、さらに原料供給段より抽出相出口段の間の濃縮部( $k=1\sim n_f$ )において分配係数の小さい非芳香族成分が油相に多く分配されるため原料内芳香族-非芳香族成分間の分離は進む。これにより<Process1>より高い純度の製品を得ることができる。しかし、抽出相出口付近では段内の芳香族成分濃度が大きいため 1 液相となり操作不能となる可能性が考えられる。

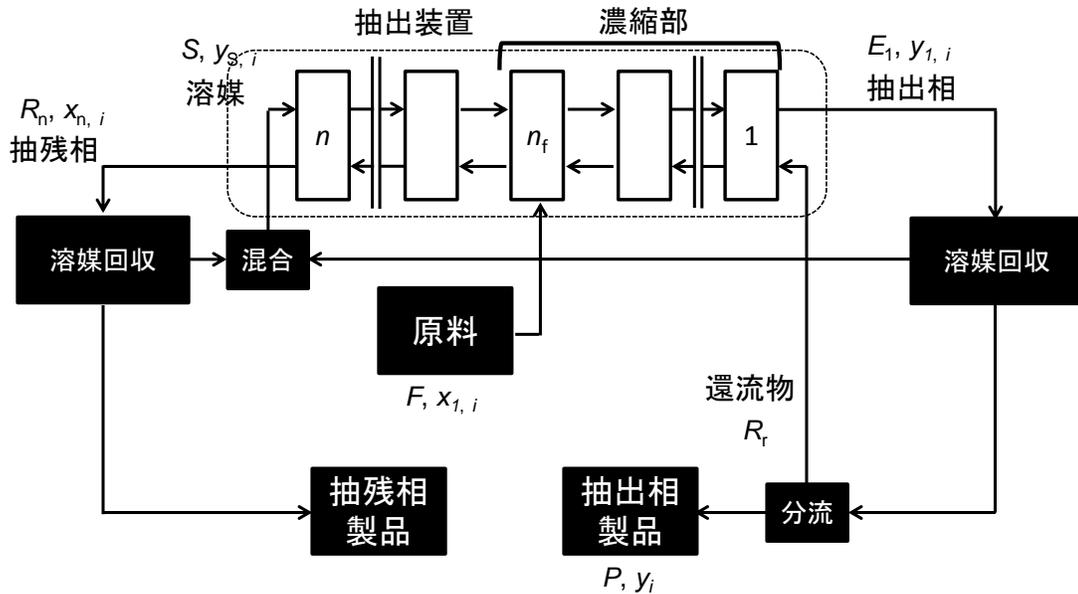


Figure 4.3 Process flow diagram of multi-stage countercurrent extraction with reflux

4.1.3 カウンターソルベントを用いた向流多段抽出プロセス<Process3>

Figure 4.4 に総段数  $n$  段のカウンターソルベントを用いた向流多段抽出のプロセス図を示す。カウンターソルベント  $S_c$  と溶媒  $S$  はそれぞれ両端の段より供給されており、原料油  $F$  は  $n_f$  段より供給される。得られた抽出相内の溶媒成分は回収されカウンターソルベント成分と抽出成分の混合物が得られる。この混合物からカウンターソルベント成分が回収され抽出物製品は得られる。本プロセスでは非芳香族炭化水素であるカウンターソルベントの使用によって段内の非芳香族濃度を上げることができ、1液相形成による操作不能を回避できると考えられる。さらに濃縮部において原料内芳香族-非芳香族成分間の分離は進む。しかし抽出相出口段( $k=1$ )において芳香族成分の供給は溶媒相由来のものだけであり高収率を得るためには多量の溶媒が必要になることが予想され、溶媒成分だけでなくカウンターソルベントの回収も行う必要があるため分離器がさらに多く必要となる。

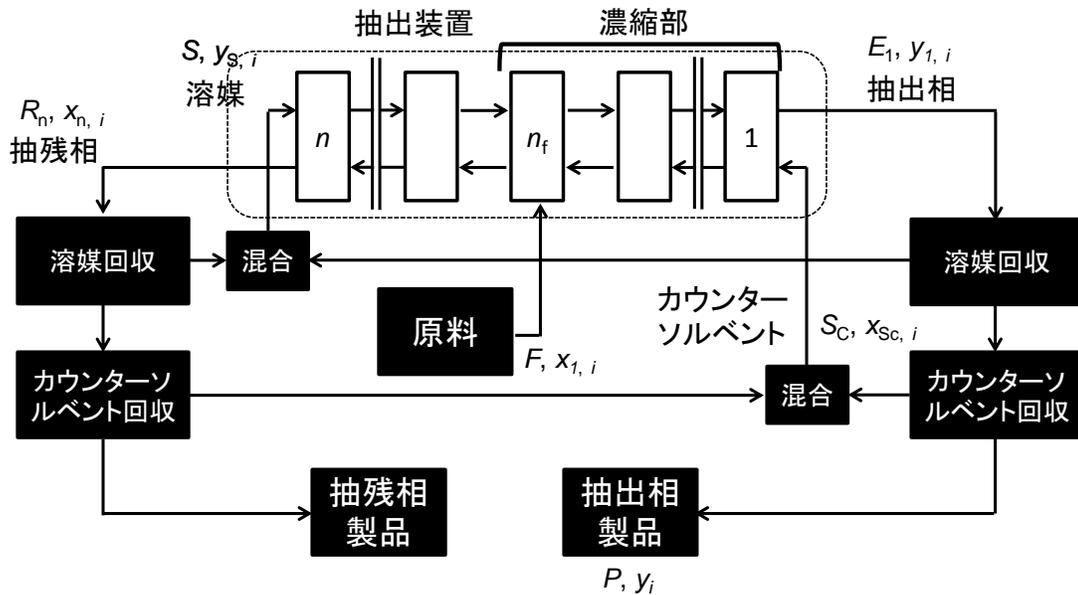


Figure 4.4 Process flow diagram of multi-stage countercurrent extraction with countersolvent

4.1.4 還流とカウンターソルベントを併用した向流多段抽出プロセス<Process4

>

Figure 4.5 に総段数  $n$  段の還流とカウンターソルベントを併用した向流多段抽出のプロセス図を示す。本プロセスではカウンターソルベント  $S_c$  と還流物  $R_r$  の混合物が抽出相出口段( $k=1$ )より供給される。得られた抽出相の溶媒成分は回収されカウンターソルベント成分と抽出成分の混合物が得られる。還流物はこの混合物を用い、抽出物製品はさらにカウンターソルベント成分を分離して得られる。本プロセスでは還流のみを使用した場合よりカウンターソルベントの併用によって1液相形成による操作不能を回避しやすくなると考えられる。ここでは還流物とカウンターソルベントをそれぞれ抽出相出口段( $k=1$ )で供給するプロセス( $n_s=1, n_r=1$ )を示しているが、それぞれ異なる段に供給することも可能であり、それぞれカウンターソルベント供給段を変えたもの( $n_s \neq 1, n_r=1$ )、還流物供給段を変えたもの( $n_s=1, n_r \neq 1$ )についても本章で検討している。

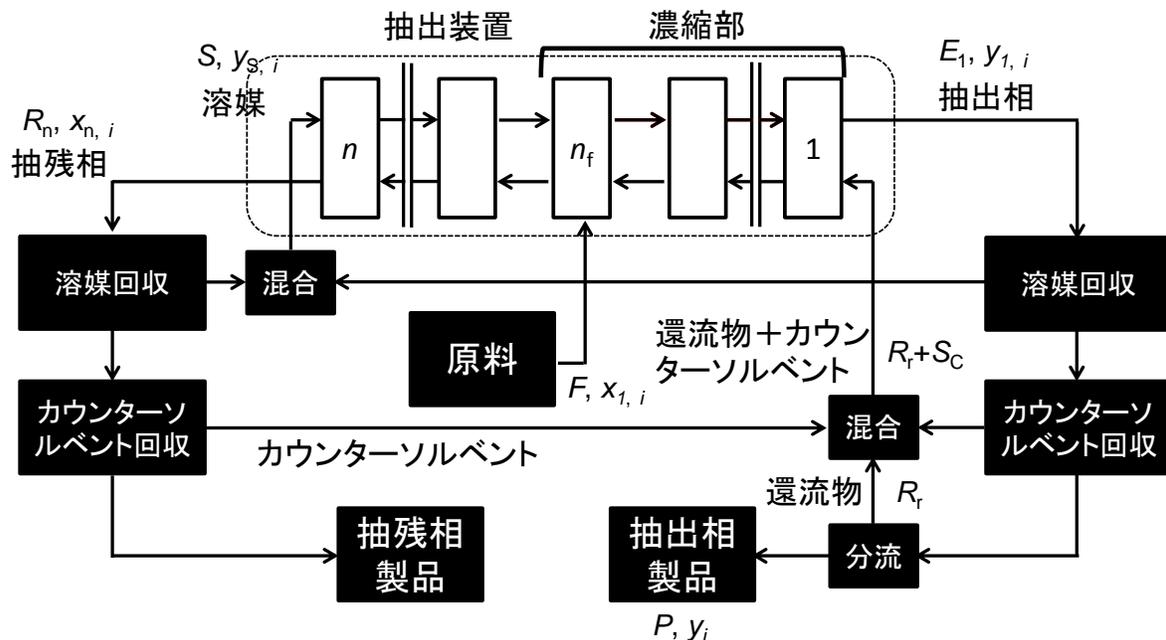


Figure 4.5 Process flow diagram of multi-stage countercurrent extraction with reflux and countersolvent

## 4.2 計算

### 4.2.1 プロセスを表す基礎式

#### 物質収支式

プロセス内抽出部における各段の物質収支式を示す。

$$F_k \cdot x_{fk,i} + S_k \cdot y_{sk,i} + R_{rk} \cdot x_{pk,i} + S_{ck} \cdot x_{ck,i} + E_{k+1} \cdot y_{k+1,i} + R_{k-1} \cdot x_{k-1,i} = E_k \cdot y_{k,i} + R_k \cdot x_{k,i} \quad \langle k=1 \sim n \rangle \quad (4.1)$$

左辺の第1項は原料、第2項は溶媒、第3項は還流物、第4項はカウンターソルベントを表し、それぞれの供給段以外の段数  $k$  では0である。

溶媒回収部・カウンターソルベント回収部では以下の式が成り立つ。

$$E_1 \cdot y_{1,i} = D_{sp} \cdot y_{Dsp,i} + B_{sp} \cdot y_{Bsp,i} \quad (4.2)$$

$$B_1 \cdot y_{B1,i} = D_{spc} \cdot y_{Dspc,i} + B_{spc} \cdot y_{Bspc,i} \quad (4.3)$$

#### 平衡関係式

平衡関係は分配係数を用いて以下の式となる。

$$y_{k,i} = m_i \cdot x_{k,i} \quad (4.4)$$

#### 制約式

組成について以下の制約式が存在する。

$$\begin{aligned} \sum y_{k,i} = 1, \sum x_{k,i} = 1, \sum x_{fk,i} = 1, \sum y_{sk,i} = 1, \sum x_{pk,i} = 1, \sum x_{sck,i} = 1, \\ \sum y_{Dsp,i} = 1, \sum y_{Bsp,i} = 1, \sum y_{Dspc,i} = 1, \sum y_{Bspc,i} = 1 \end{aligned} \quad (4.5 \sim 14)$$

#### 定義式

還流比  $X$  は以下のように定義される。

$$X = R_r / (B_{sp} - R_r) \quad (4.15)$$

抽出物製品における芳香族成分純度  $y_{P,A}$  は以下で表される。

$$y_{P,A} = \sum y_{P,i} \quad \langle i = \text{芳香族成分} \rangle \quad (4.16)$$

さらに抽出相側の原料成分、溶媒成分、カウンターソルベント成分の収率  $Y_i$  は以下のように定義した。

$$Y_i = P \cdot y_{P,i} / (F \cdot x_{f,i}) \quad \langle i = \text{原料成分} \rangle \quad (4.17)$$

$$Y_i = D_{sp} \cdot y_{Dsp,i} / (S \cdot y_{s,i}) \quad \langle i = \text{溶媒成分} \rangle \quad (4.18)$$

$$Y_i = D_{\text{spc}} \cdot y_{\text{Dspc},i} / (S_c \cdot y_{c,i}) \quad \langle i = \text{カウンターソルベント成分} \rangle \quad (4.19)$$

#### 4.2.2 条件と計算方法

本計算における仮定を **Table4.1** に示す。抽出段は平衡段であり、分配係数は前章において測定されたものと仮定とした。さらに溶媒・カウンターソルベント回収部ではそれぞれ完全分離が行われるとした。計算条件を **Table4.2** に示す。原料はトルエン-ヘプタンの二成分系モデル混合物を用い、トルエン濃度 0.3, 0.5, 0.7 とした。溶媒はメタノール、スルホラン水溶液とフルフラールの 3 種を用い、水の濃度は適宜変化させた。カウンターソルベントは炭素数 8、11、14 のアルカンについて検討した。原料供給段は油相内の芳香族成分濃度が原料内芳香族成分濃度にいちばん近い段を選択した。仕様は芳香族成分の純度・収率共に 0.8 で十分だとした。

計算は Microsoft Visual Basic を用いて行われた。設計型の計算が行われ、仕様となる芳香族成分の純度・収率  $y_{P,A}$   $Y_A$  を得るための操作変数である溶媒原料比  $S/F$ 、還流比  $X$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  が求められた。

第4章 モデル炭化水素混合物の溶媒抽出プロセスにおける操作条件の影響

**Table4.1** Assumptions for calculation of multi-stage countercurrent extraction

Extraction stage	Equilibrium stage
Distribution coefficients	Measured equilibrium → <b>Table3.12</b>
Recovery of solvent and countersolvent	Complete separation
	$y_{Dsp,i} = 0, y_{Dspc,i} = 0$ (i=feed components)
	$y_{Bsp,i} = 0$ (i=solvent components)
	$y_{Bspc,i} = 0$ (i=countersolvent components)

**Table4.2** Conditions for calculation of multi-stage countercurrent extraction

Feed	Toluene-Heptane binary mixture (CN=7)
Composition	$x_{F,TOL} = 0.3, 0.5, 0.7$
Solvent	Aqueous solution of methanol and sulfolane and furfural
Composition	$y_{s,W} = 0, 0.1, 0.3, 0.5$
Countersolvent	octane (CN=8) undecane(CN=11) tetradecane(CN=14)
Feed stage	$ x_{F,A} - x_{n,A}  <  x_{F,A} - x_{k,A} $ ( $n \neq k$ )

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 原料組成の影響

メタノール、フルフラール、スルホランにおける<Process1>の計算結果をそれぞれ **Figure 4.6~8** に示す。本計算では仕様としてトルエンの収率  $Y_{TOL}=0.8$  を与え、原料組成  $x_{F,TOL}$ 、段数  $n$  を変化させて溶媒原料比  $S/F$ 、抽出物製品内トルエン純度  $y_{P,TOL}$  を計算した。全溶媒において段数  $n \geq 10$  で溶媒原料比  $S/F$ 、純度  $y_{P,TOL}$  が一定となった。原料内トルエン濃度  $x_{F,TOL}$  の増加に従い、溶媒原料比  $S/F$  が減少し、純度  $y_{P,TOL}$  が増加した。純度  $y_{P,TOL}$  は全条件においてスルホラン、フルフラール、メタノールの順で大きかった。溶媒原料比  $S/F$  は全条件においてスルホランが一番大きく他の溶媒に比べ2倍以上の値であった。メタノールは純度  $y_{P,TOL}$  の低い条件のみ溶媒原料比  $S/F$  が最も小さく、ほかの条件ではフルフラールが最も小さい溶媒原料比  $S/F$  で仕様を得た。高トルエン濃度原料( $x_{F,TOL}=0.7$ )の場合は全溶媒において純度  $y_{P,TOL} \geq 0.8$  が得られ、スルホランの場合では低トルエン濃度原料( $x_{F,TOL}=0.3$ )の場合でも純度  $y_{P,TOL} \geq 0.8$  が得られた。分解油の抽出プロセスを想定した場合、スルホランを用いることによって還流、カウンターソルベントを使用することなく目的の純度・収率を得る可能性がある。さらに芳香族成分濃度の高いLCOではほかの溶媒でも同様に可能性がある。

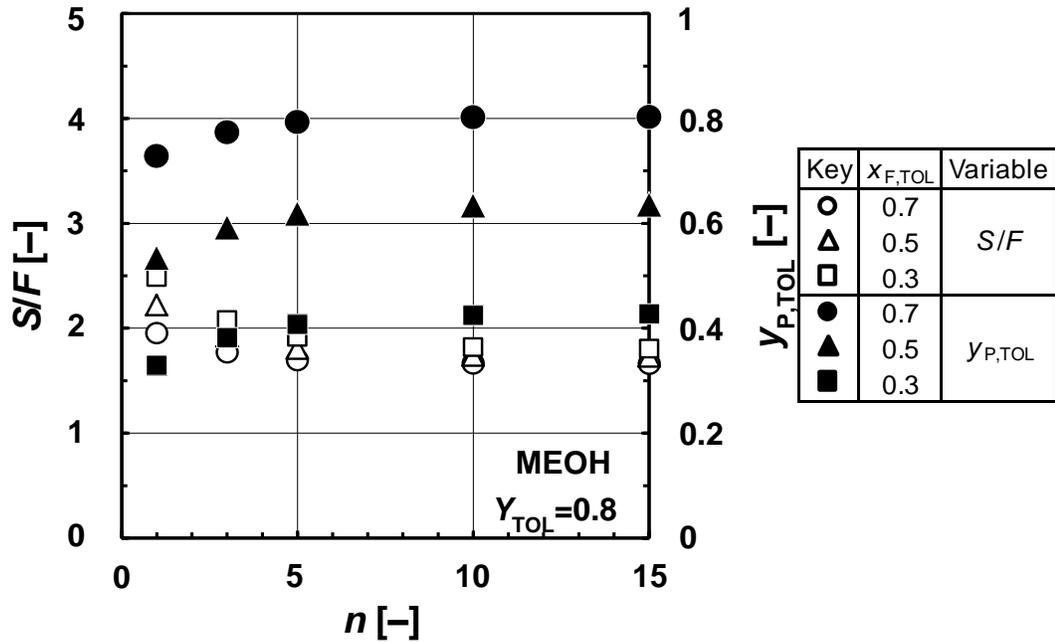


Figure 4.6 The effect of composition of feed in multi-stage countercurrent extraction without reflux and countercurrent with methanol solvent

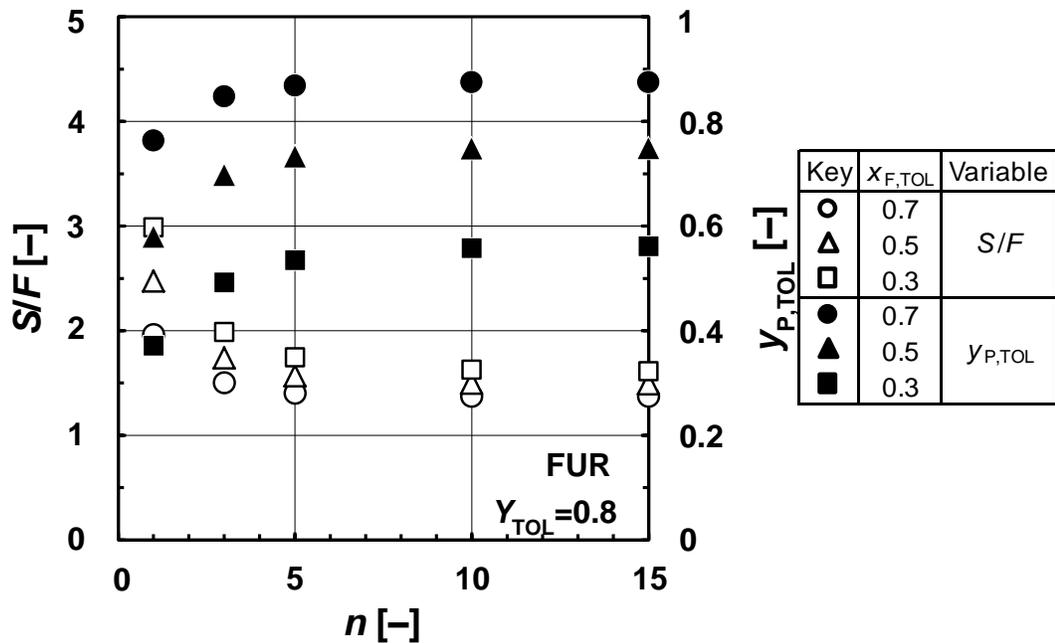


Figure 4.7 The effect of composition of feed in multi-stage countercurrent extraction without reflux and countercurrent with furfural solvent

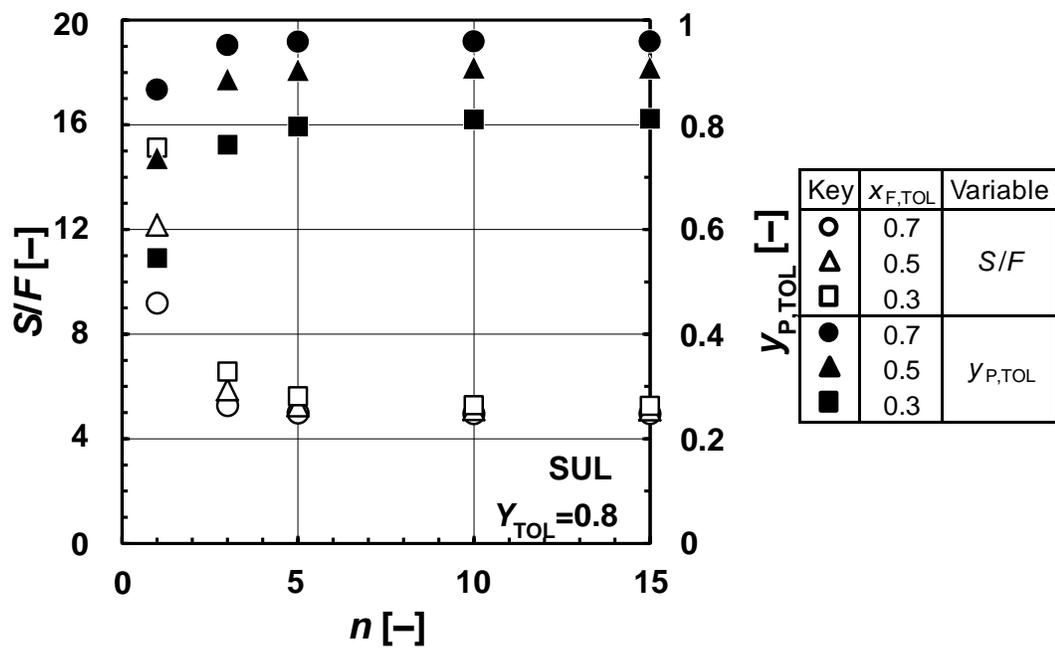
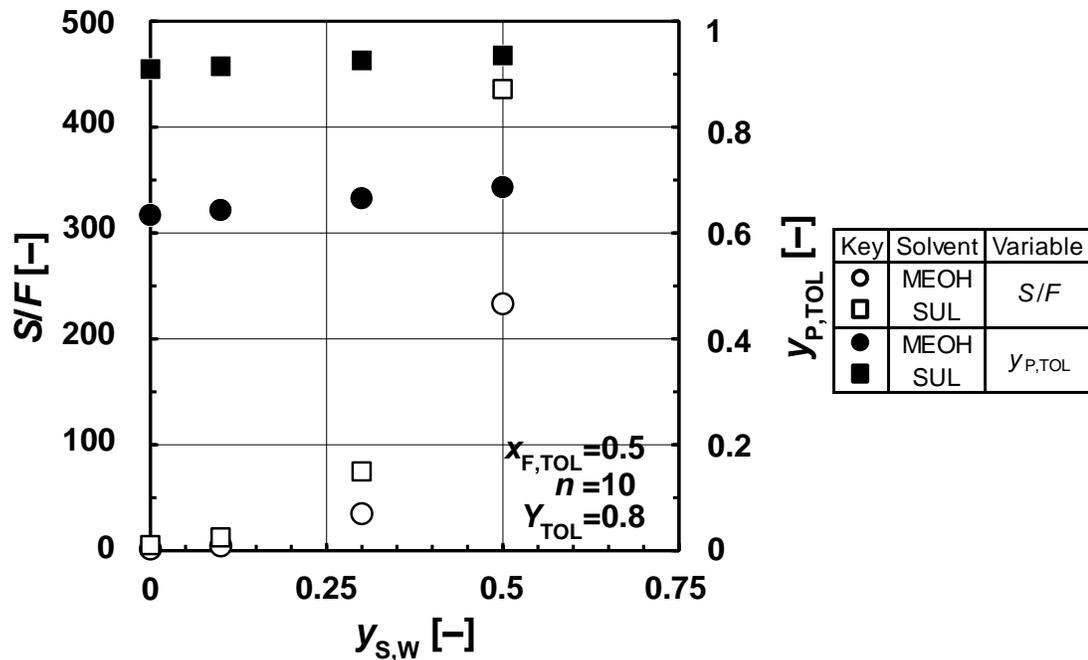


Figure 4.8 The effect of composition of feed in multi-stage countercurrent extraction without reflux and countersolvent with sulfolane solvent

### 4.3.2 溶媒内水濃度の影響

メタノール、スルホランにおける<Process1>の計算結果を **Figure 4.9** に示す。本計算ではトルエン濃度  $x_{F,TOL}=0.5$  の原料を用い段数  $n=10$  とし、溶媒内水濃度  $y_{S,W}$  を変化させて仕様としてトルエンの収率  $Y_{TOL}=0.8$  を与え、溶媒原料比  $S/F$ 、抽出物製品内トルエン純度  $y_{P,TOL}$  を計算した。メタノール、スルホランの両溶媒において溶媒内水濃度  $y_{S,W}$  を増加させると、溶媒原料比  $S/F$  と純度  $y_{P,TOL}$  は増加した。しかし、溶媒原料比  $S/F$  の増加量に対し純度の純度  $y_{P,TOL}$  の増加量は小さい。水の添加により1液相の形成を回避できるが、スルホラン-CGO において2液相の形成を確認した溶媒内水濃度  $y_{S,W}=0.3$  では溶媒原料比  $S/F=35$  と大きい値であった。さらに水の添加により溶媒回収部も複雑になるため、溶媒への水の添加は実用的ではないと考えられる。



**Figure 4.9** The effect of water content in solvent in multi-stage countercurrent extraction without reflux and countersolvent

### 4.3.3 還流、カウンターソルベントの影響

還流、カウンターソルベントを使用したプロセス<Process2, 3, 4>を比較するために溶媒としてメタノール、カウンターソルベントとしてオクタン(CN=8)を用い、トルエン濃度  $x_{F,TOL}=0.5$  の原料を用いた計算を行った。仕様はトルエンの純度  $y_{P,TOL}=0.8$ 、収率  $Y_{TOL}=0.8$  を与え、還流比  $X$  に対応する溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  を求めた。段数  $n=10$  における計算結果を **Figure 4.10** に示す。横軸の還流比  $X=0$  ではカウンターソルベントのみを使用した<Process3>、縦軸のカウンターソルベント原料比  $S_c/F=0$  では還流のみを使用した<Process2>、その間の範囲が還流とカウンターソルベントを併用した<Process4>である。いずれの条件においても溶媒原料比  $S/F$  はカウンターソルベント原料比  $S_c/F$  より大きく、これら二つは還流比  $X$  の増加と共に減少した。カウンターソルベントのみを使用した<Process3>でも還流のみを使用した<Process2>より高い溶媒原料比  $S/F$  が必要となるが仕様を満たす製品が得られ、還流と同様にカウンターソルベント適用によって分離の促進が確認された。抽出相出口段( $k=1$ )における油相と溶媒相の平均組成を **Table4.3** に、さらに第2章で得られたトルエン-ヘプタン-メタノール三成分系の2液相領域と共に **Figure 4.11** に示す。カウンターソルベント使用の際の非芳香族成分濃度はヘプタンとオクタンの濃度の和である。カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  の増加に従い抽出相出口段( $k=1$ )における油相と溶媒相の平均の非芳香族成分濃度は増加し、二液相を形成しやすいと考えられる。特に還流比  $X=0$  の条件ではトルエン-ヘプタン-メタノール三成分系の2液相領域内の組成となり、カウンターソルベントの使用により二液相を形成することが確認できた。さらにフルフラール、スルホランを溶媒とした場合でも、カウンターソルベントの使用により二液相の形成が可能になると考えられる。

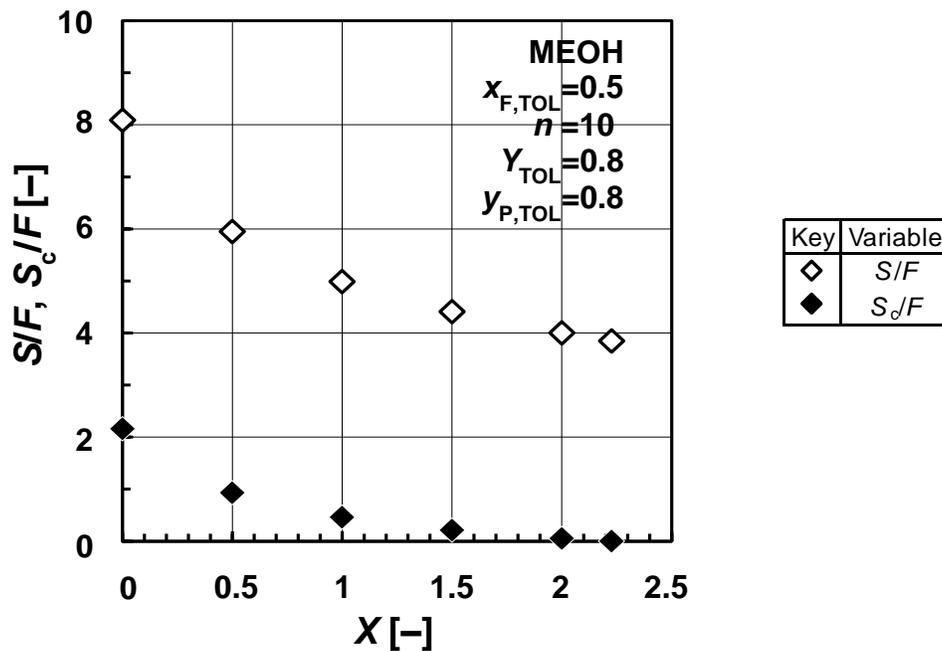


Figure 4.10 The effect of reflux and countercurrent on multi-stage countercurrent extraction

Table 4.3 Average composition of solvent and raffinate phase at  $k=1$

Conditions			Ave.composition of $(E_1+R_1)$		
$S/F$	$S_c/F$	$X$	Aromatics	Nonaromatics	Solvent
8.09	2.16	0	0.054	0.293	0.653
5.95	0.93	0.5	0.106	0.246	0.648
4.99	0.46	1	0.161	0.202	0.637
4.41	0.21	1.5	0.220	0.159	0.621
4.00	0.05	2	0.280	0.117	0.603
3.85	0	2.23	0.309	0.097	0.594

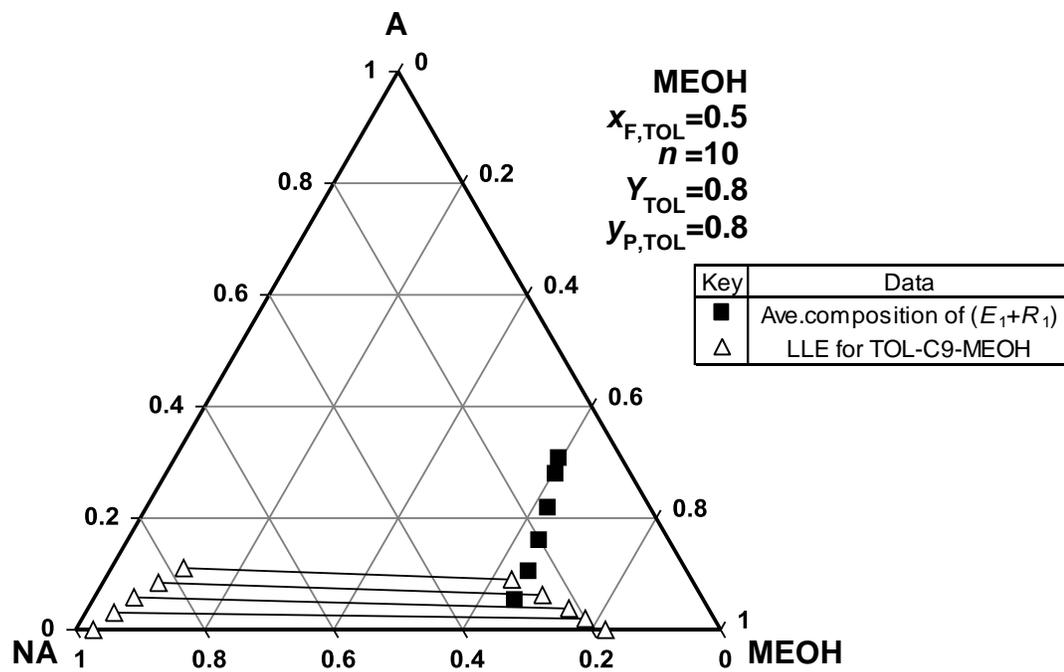


Figure 4.11 The effect of countersolvent on average composition of solvent and oil phase at  $k=1$

#### 4.3.4 還流、カウンターソルベント供給段の影響

還流供給段  $n_s$ 、カウンターソルベント供給段  $n_r$  の影響を検討するために溶媒としてメタノールを、カウンターソルベントとしてオクタン(CN=8)を用い、トルエン濃度  $x_{F,TOL}=0.5$  の原料を用いた計算を行った。ここでは段数  $n=10$ 、還流比  $X=1$  の下でカウンターソルベント供給段  $n_s$ 、還流供給段  $n_r$  を 1~4 で変化させ、トルエンの純度  $y_{P,TOL}=0.75$ 、収率  $Y_{TOL}=0.75$  の仕様を満たす溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  を求めた。カウンターソルベント供給段  $n_s$  の影響を **Figure 4.12**、還流供給段  $n_r$  の影響を **Figure 4.13** に示す。カウンターソルベント供給段  $n_s$ 、還流供給段  $n_r$  の増加により溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  は共に増加した。これよりカウンターソルベント・還流は共に抽出相出口段  $k=1$  より供給するべきであることが確認された。

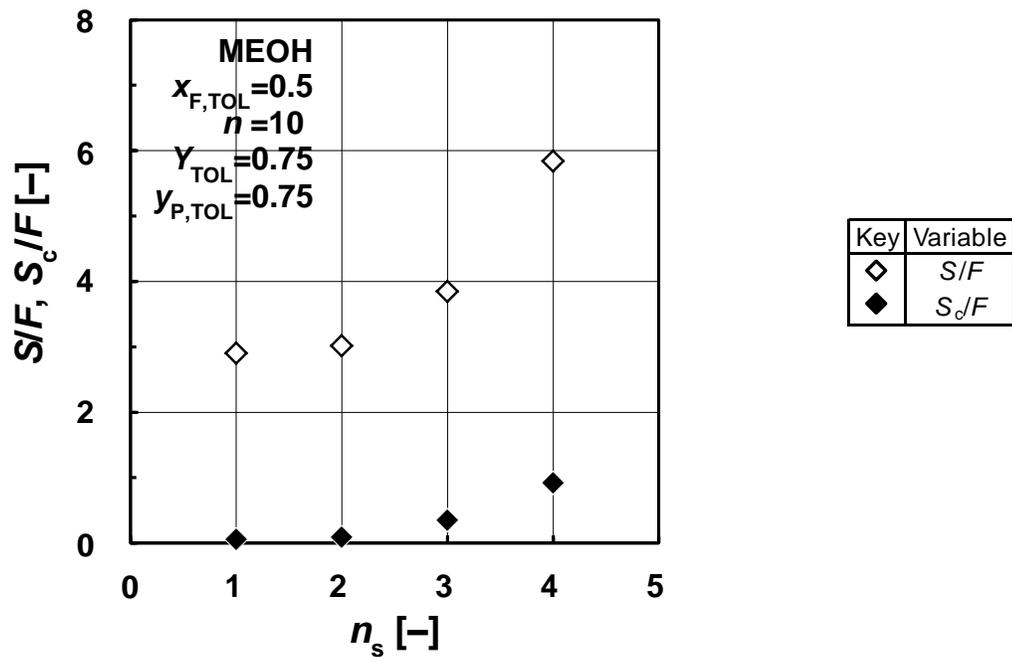


Figure 4.12 The effect of stage of countercurrent inlet on multi-stage countercurrent extraction

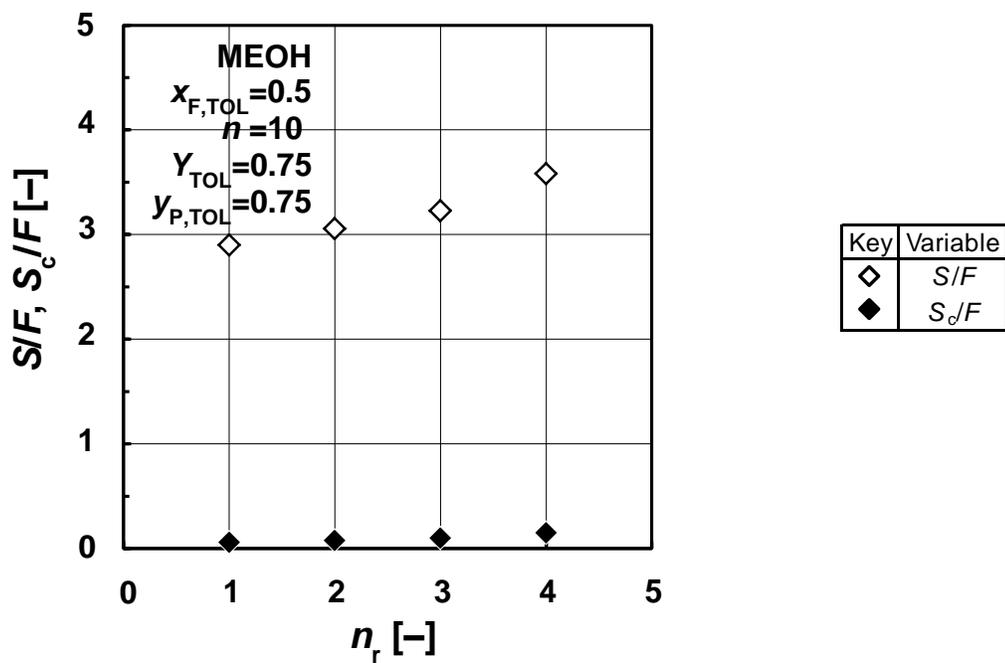


Figure 4.13 The effect of stage of reflux inlet on multi-stage countercurrent extraction

#### 4.3.5 総段数の影響

還流、カウンターソルベントを使用するプロセス<Process2, 3, 4>において総段数  $n$  の影響を検討するために溶媒としてメタノール、カウンターソルベントとしてオクタン(CN=8)を用い、トルエン濃度  $x_{F,TOL}=0.5$  の原料を用いた計算を行った。総段数  $n$  を 8~20 で変化させ、トルエンの純度  $y_{P,TOL}=0.8$ 、収率  $Y_{TOL}=0.8$  の仕様を満たす、それぞれの還流比  $X$  に対応する溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  を求めた。総段数  $n$  の溶媒原料比  $S/F$  に対する影響を **Figure 4.14**、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  に対する影響を **Figure 4.15** に示す。総段数  $n$  の増加により必要となる溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$ 、還流比  $X$  は減少した。総段数  $n \geq 12$  において溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  はほぼ一定となった。実際のプロセス導入においては総段数  $n$  を増加させることによるイニシャルコストの増加や溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  の増加によるランニングコストの増加の検討が必要であるが、これより分解油の分離で段数  $n=12$  を用いて設計を行う。

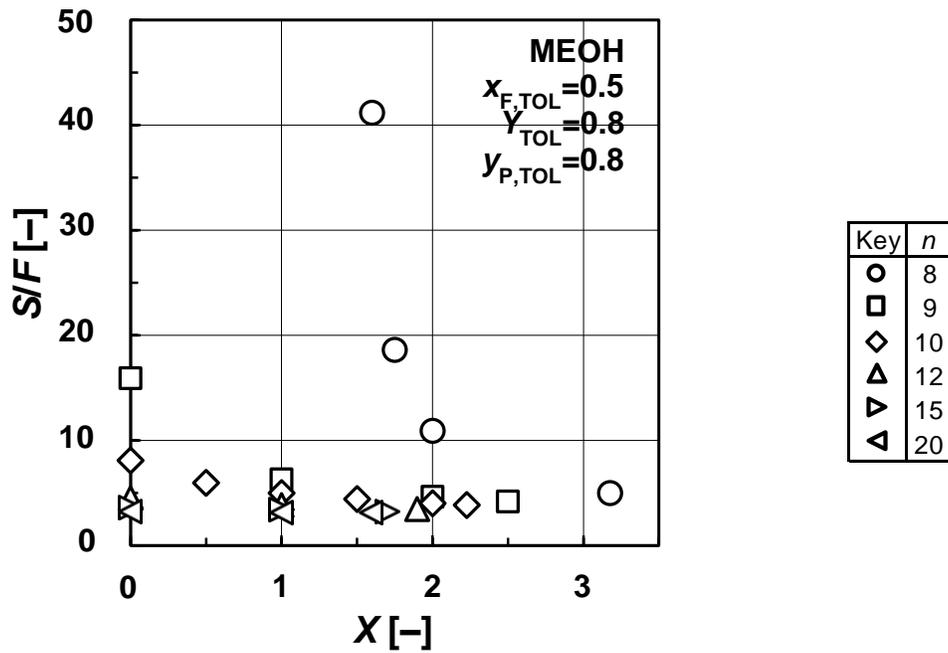


Figure 4.14 The effect of number of stage on solvent-to-feed ratio

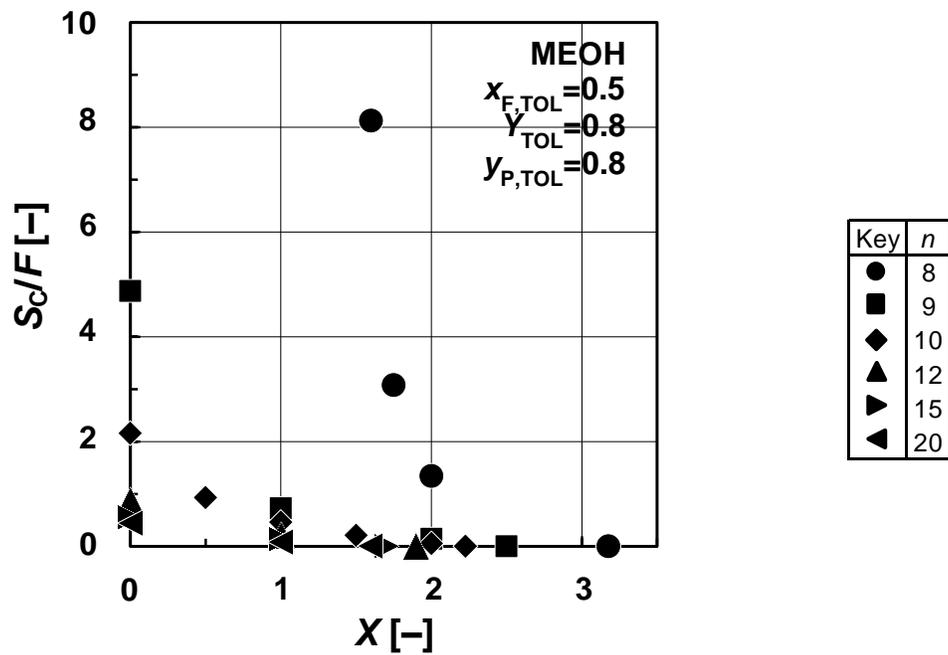


Figure 4.15 The effect of number of stage on countersolvent-to-feed ratio

### 4.3.6 カウンターソルベント成分の影響

カウンターソルベント成分の影響を検討するために溶媒としてメタノール、トルエン濃度  $x_{F,TOL}=0.5$  の原料を用いた計算を行った。カウンターソルベント成分としてオクタン(CN=8)、ウンデカン(CN=11)、テトラデカン(CN=14)の3種を用い、トルエンの純度  $y_{P,TOL}=0.8$ 、収率  $Y_{TOL}=0.8$  の仕様を満たす、それぞれの還流比  $X$  に対応する溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  を求めた。計算結果を **Figure 4.16** に示す。還流比  $X=0$  以外では炭素数が大きくなるにつれて微小ではあるが溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  が増加した。還流比  $X=0$  では炭素数が一番大きなテトラデカン(CN=14)では溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  が小さい値であった。これは他の条件では段供給である本プロセスにおいて油相濃度によって決定した原料供給段  $n_f$  が4であるのに対し、この条件だけ原料供給段  $n_f$  が5であったからである。以上の結果よりカウンターソルベント成分は溶媒原料比  $S/F$  とカウンターソルベント原料比  $S_c/F$  に影響がないとみなせる。抽出相におけるメタノールとカウンターソルベント成分の収率  $Y_i$  を **Figure 4.17** に示す。メタノールの収率はどのカウンターソルベントを使用した場合でも同程度であった。一方でカウンターソルベント成分の収率は炭素数が増加につれて減少した。これは炭素数の大きな成分では分配係数が小さく抽出相に溶け込む量が小さいためである。しかし、カウンターソルベント成分の収率  $Y_i$  は0.3~0.7であり、回収を想定するといずれの場合でも抽残相・抽出相の両相からの分離が必要である点是不変である。以上よりカウンターソルベント成分は抽出プロセスでは影響はなく、溶媒回収等の下流のプロセスを考慮に入れて選択する必要がある。

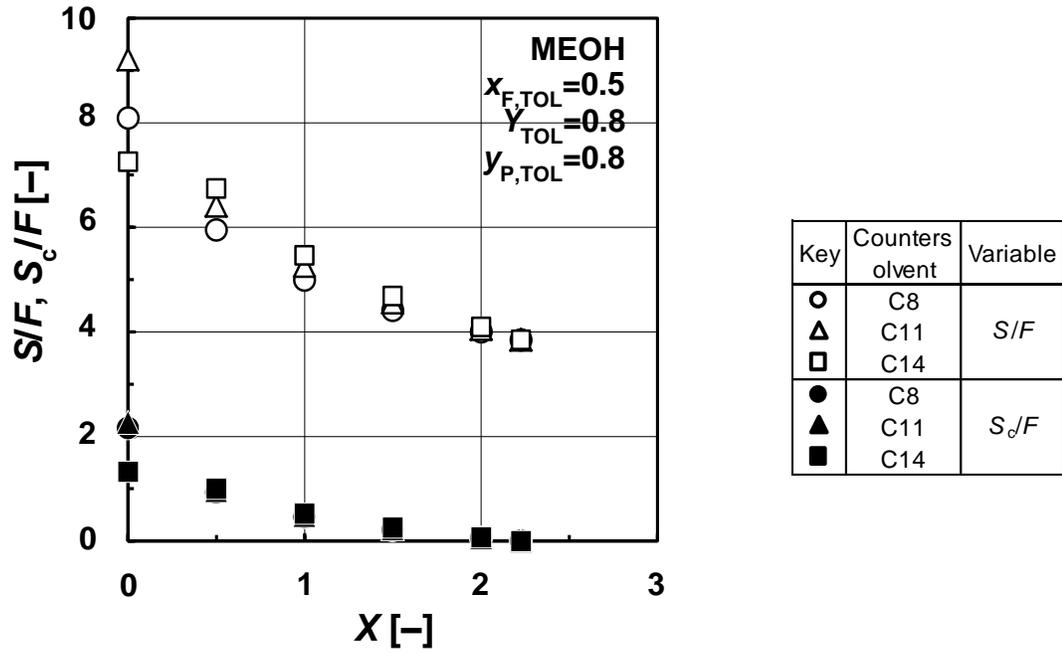


Figure 4.16 The effect of countersolvent species on multi-stage countercurrent extraction

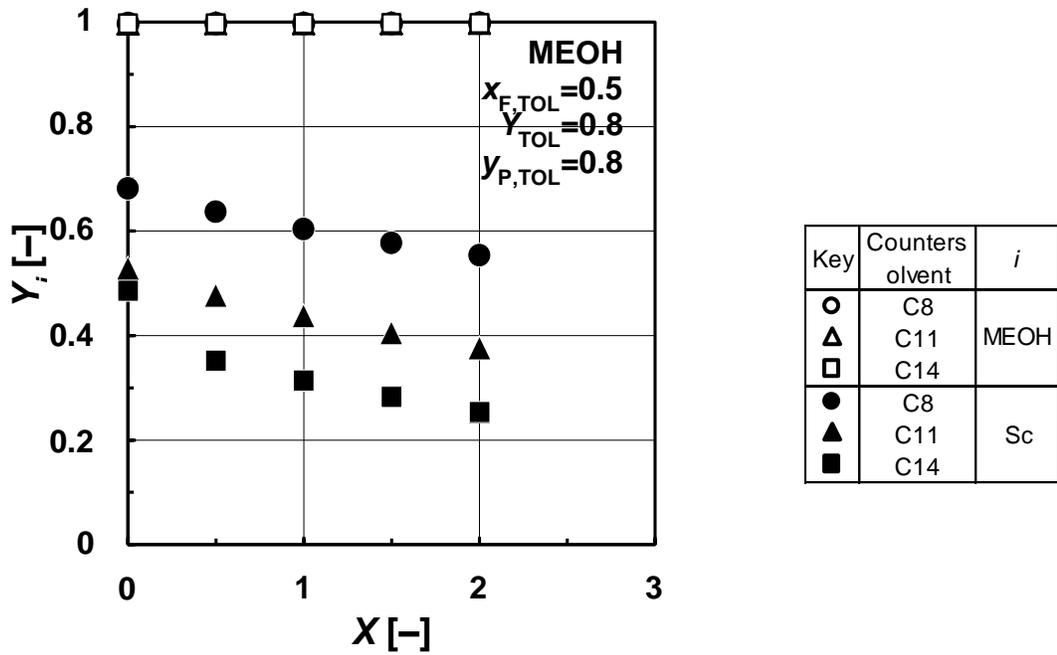


Figure 4.17 The effect of countersolvent species on yield

### 4.3.7 溶媒成分の影響

カウンターソルベント成分としてオクタン(CN=8)、トルエン濃度  $x_{F,TOL}=0.5$  の原料を用いた計算を行い溶媒成分の比較を行った。トルエンの純度  $y_{P,TOL}=0.8$ 、収率  $Y_{TOL}=0.8$  の仕様を満たす、それぞれの還流比  $X$  に対応する溶媒原料比  $S/F$ 、カウンターソルベント原料比  $S_c/F$  を求めた。スルホランを溶媒とした場合では還流、カウンターソルベントの使用をせず段数  $n=2$  の向流多段抽出プロセス<Process1>において仕様を満たす純度  $y_{P,TOL}=0.853$ 、収率  $Y_{TOL}=0.8$  で製品を獲得できたため、これと同時に計算結果を **Figure 4.18** に示す。溶媒原料比  $S/F$  はフルフラール、メタノール、スルホランの順で小さく、フルフラールはメタノールの半分以下と良好な結果を得た。炭化水素の分配係数の小さいスルホランは他の溶媒と比較して大きな溶媒原料比  $S/F$  が必要であり装置設計の上で各段のサイズが大きくなることが予想されるが、還流・カウンターソルベントの必要がなく、総段数  $n$  も小さくすることができた。メタノールは溶媒原料比  $S/F$  について他の溶媒と比較して中程度であるが、分解油の分離を想定すると沸点範囲が溶媒の沸点と重ならないため溶媒回収において有利である。溶媒とカウンターソルベント成分の収率  $Y_i$  を **Figure 4.19** に示す。どの溶媒の場合でも溶媒成分の収率は **0.97** を超えた。フルフラールにおいてカウンターソルベント成分の収率は **0.97** を超え、抽残相としてカウンターソルベント成分がほとんど回収されなかった。

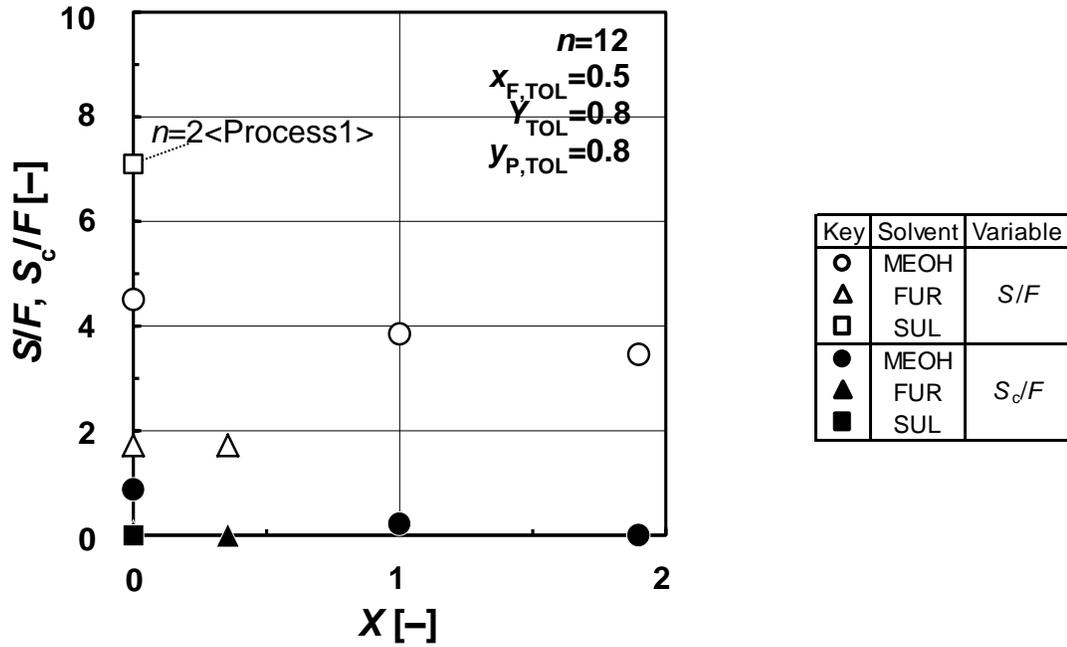


Figure 4.18 The effect of solvent spices on multi-stage countercurrent extraction

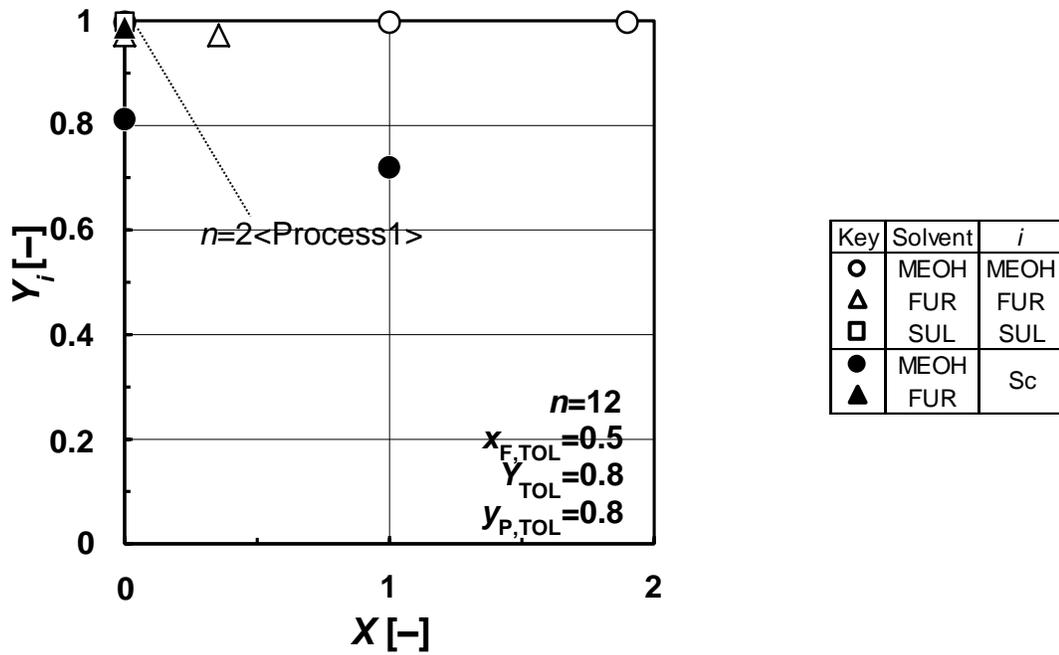


Figure 4.18 The effect of solvent spices on yield

#### 4.4 まとめ

分解油内芳香族炭化水素の分離を想定したトルエン-ヘプタン 2 成分混合物の向流多段抽出プロセス計算を行い、以下の結論を得た。

- 1) 向流多段抽出プロセスにより高純度・高収率の芳香族製品が得られた。
- 2) 還流により芳香族-非芳香族成分間の分離が促進され、溶媒量を小さくすることができた。
- 3) カウンターソルベントにより芳香族-非芳香族成分間の分離が促進され、さらに1液相になりにくい。
- 4) 分離に対するカウンターソルベント成分の違いによる影響は小さく、回収部等の下流のプロセスを考慮に入れ選択すべき。
- 5) スルホランは還流・カウンターソルベントの適用が必要なかったが、溶媒量が大きかった。フルフラールは溶媒・カウンターソルベント量が小さかった。メタノールはフルフラールより溶媒・カウンターソルベント量が大きかった。

## 第5章 分解油内芳香族炭化水素の抽出分離プロセス

---

---

分解油の抽出分離プロセスを想定すると、前章の2成分系モデル混合物と異なり多成分系であり、溶媒・原料の種類によって抽出分離プロセスが変わることが予想される。溶媒についてはメタノールの沸点は分解油の沸点範囲と重ならず溶媒回収が1回の蒸留操作で可能であるのに対し、分解油の沸点範囲内に沸点を持つフルフラール、スルホランの場合には2回以上の蒸留操作によって溶媒を回収しなくてはならない。

本章では前章で得られた情報を基に、分解油の向流多段抽出プロセス計算を行い、さらに分離プロセス合成を行った。

### 5.1 向流多段抽出プロセス計算

#### 5.1.1 向流多段抽出プロセス

前章で示した還流・カウンターソルベントを伴わない向流多段抽出プロセス<Process1>、還流を用いた向流多段抽出プロセス<Process2>、カウンターソルベントを用いた向流多段抽出プロセス<Process3>、還流とカウンターソルベントを併用した向流多段抽出プロセス<Process4>について検討を行った。前章において還流とカウンターソルベントの供給段は抽出相出口段( $k=1$ )が最適であるということが確認されているので、供給段の影響については検討しない。

### 5.1.2 計算

本プロセス計算における諸式は **4.2.1 プロセスを表す基礎式**と同様である。さらに本計算における仮定は前章と同様(**Table4.1**)であり、抽出段は平衡段、分配係数は第3章において測定されたものと仮定とした。さらに溶媒回収部、カウンターソルベント回収部では完全分離が行われるとした。計算条件を **Table5.1** に、分解油の組成を基にして決められた原料の組成を **Table5.2** に示す。この原料組成は分解油の各炭化水素族の含有量(**Table3.1**)に対し分解油の分析で得られた着目成分濃度を比例配分して質量分率の合計を 1 とした。なお分解灯油 CK の場合では、本研究における分析において 3 環芳香族炭化水素が検出されなかったため、工業分析値における 3 環芳香族炭化水素の濃度を 2 環芳香族炭化水素の濃度に加えて組成を決定した。溶媒は純メタノール、スルホラン、フルフラールの 3 種を用い、水の添加は非常に溶媒量が大きくなるのが前章にて確認されているため、1 液相となり操作不能となった CGO-スルホランの系のみ溶媒内の水の濃度  $y_{s,w}=0.3$  で検討した。カウンターソルベントはヘプタン(CN=7)を用いた。これは前章においてカウンターソルベント成分の抽出分離プロセスの影響は確認されなかったが、分解油と沸点範囲が重ならず回収部において分離が容易であるからである。総段数は還流・カウンターソルベント使用しない場合では仕様を満たす最少の段数を選択し、還流・カウンターソルベント使用する場合では前章において溶媒量、カウンターソルベント量、還流比減少の影響が確認されなくなった段数  $n=12$  として計算した。原料供給段は前章と同じく油相内の芳香族成分の濃度が原料内芳香族成分の濃度にいちばん近い段を選択した。仕様は芳香族成分の純度・収率共に 0.8 とした。

**Table5.1** Conditions for calculation of multi-stage countercurrent extraction

Feed	Cracked oils (CK, CGO, LCO)
Solvent	methanol, sulfolane and furfural
Countersolvent	heptane (CN=7)
Total stage	
Process without reflux and countersolvent	$n \geq 1$
Process with reflux and countersolvent	$n = 12$
Feed stage	$ x_{F,A} - x_{n_f,A}  <  x_{F,A} - x_{k,A}  (n_f \neq k)$
Specification	$y_{P,A} = 0.8$ $Y_A = 0.8$

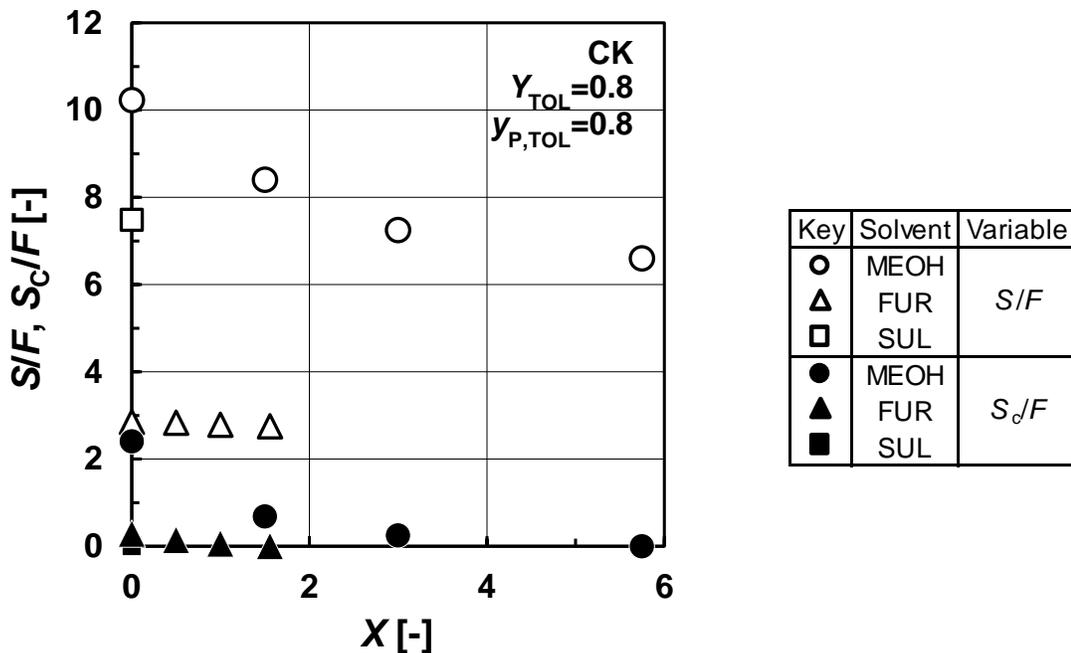
**Table5.2** Feed compositions in cracked oils

Type	<i>i</i>	Mass fraction [-]			
		CK	CLO1	CLO2	
saturate			0.701	0.391	0.279
	heptane	C7	0.004	0.001	0.001
	octane	C8	0.043	0.003	0.002
	nonane	C9	0.172	0.005	0.001
	decane	C10	0.086	0.039	0.001
	undecane	C11	0.082	0.039	0.002
	dodecane	C12	0.080	0.035	0.006
	tridecane	C13	0.091	0.036	0.022
	tetradecane	C14	0.065	0.033	0.018
	pentadecane	C15	0.050	0.036	0.043
	hexadecane	C16	0.022	0.030	0.028
	heptadecane	C17	0.007	0.030	0.029
	octadecane	C18		0.026	0.029
	nonadecane	C19		0.022	0.025
	eicosane	C20		0.019	0.027
	heneicosane	C21		0.020	0.028
	docosane	C22		0.016	0.019
olefin				0.287	
	1-decene	O10		0.073	
	1-dodecene	O12		0.052	
	1-tetradecene	O14		0.045	
	1-hexadecene	O16		0.039	
	1-octadecene	O18		0.042	
	1-eicosene	O20		0.035	
mono cyclic aromatic			0.270	0.159	0.188
	toluene	TOL	0.007	0.007	0.007
	ethylbenzene	EB	0.018		0.005
	m,p-xylene	M,PX	0.063	0.010	0.023
	o-xylene	OX	0.047	0.013	0.011
	propylbenzene	PB	0.011		0.004
	mesitylene	MS	0.038	0.023	0.010
	pusedocumene	PC	0.035	0.013	0.025
	tetraline	T	0.025	0.033	0.008
	hexylbenzene	HB	0.025	0.035	0.043
	pentamethylbenzene	PMB		0.023	0.052
di cyclic aromatic			0.030	0.120	0.388
	naphthalene	N	0.011	0.023	0.036
	2-methylnaphthalene	2MN	0.019	0.026	0.207
	1-methylnaphthalene	1MN		0.042	0.121
	fluorene	FL		0.029	0.024
tri cyclic aromatic				0.044	0.145
	phenanthrene	PHE		0.007	0.059
	anthracene	ANT		0.006	0.015
	2-methylantracene	2MA		0.010	0.031
	9-methylantracene	9MA		0.009	0.019
	phenylnaphthalene	PN		0.011	0.022

### 5.1.3 結果と考察

#### 分解灯油(CK)の分離

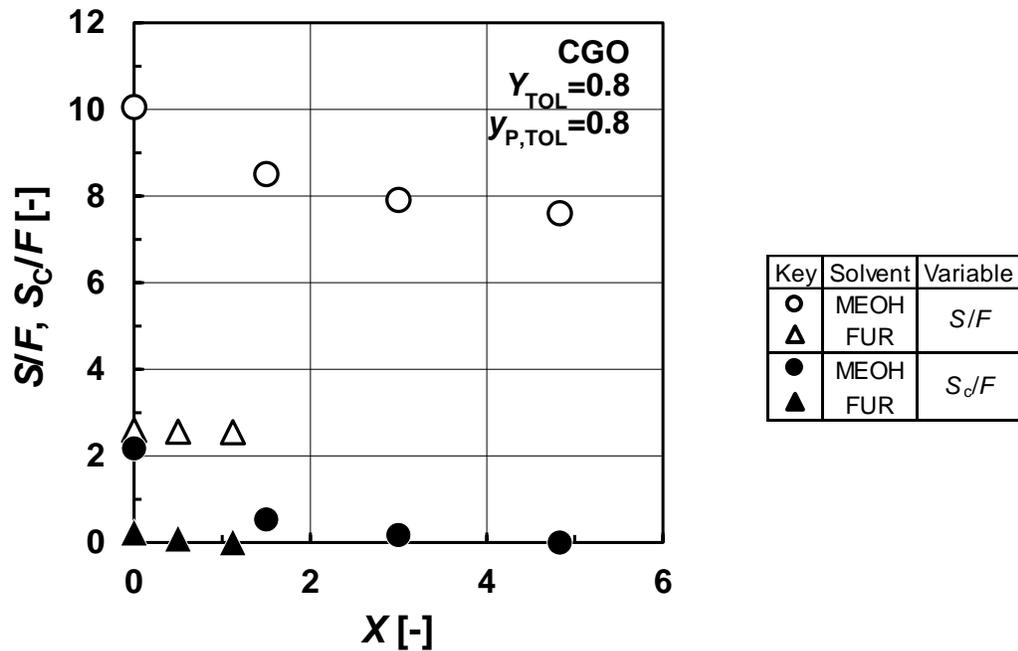
原料として CK を用いた計算結果を **Figure 5.1** に示す。芳香族炭化水素の選択性が高いスルホラン溶媒の場合では還流、カウンターソルベントの使用は必要なく、段数  $n=3$  で仕様を満たした。メタノール、フルフラールの場合では還流、カウンターソルベントの使用が必要となり、溶媒量・カウンターソルベント量は芳香族炭化水素の選択性の大きいフルフラールのほうが小さくなった。スルホランの場合では段数が小さいが溶媒量はフルフラールよりも大きかった。メタノールでは還流比を大きくすることによりスルホランより溶媒量を小さくすることができたが、フルフラールでは還流比を増加させても溶媒量・カウンターソルベント量はあまり変化がなかった。



**Figure 5.1** The effect of reflux and countersolvent on multi-stage countercurrent extraction with CK

分解軽油 1(CGO)の分離

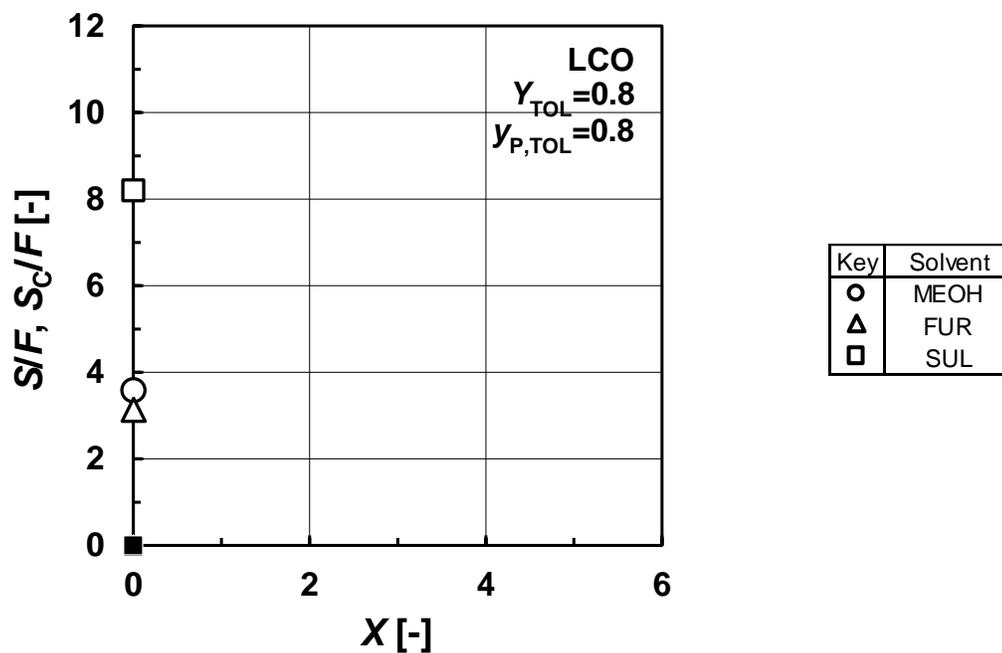
原料として CGO を用いた計算結果を **Figure 5.2** に示す。CGO とスルホランを用いた実験では 1 液相を形成したため、2 液相となることが確認されている水の濃度  $y_{s,w}=0.3$  で検討している。この条件では還流、カウンターソルベントの使用が必要となく段数  $n=2$  で収率  $Y_A=0.8$ ・純度  $y_{p,A}=0.840$  と仕様を満たし、溶媒原料比  $S/F$  は 115.4 と前章で示したように非常に大きく非現実的なものであった。メタノール、フルフラールの場合では還流、カウンターソルベントの使用が必要となり、溶媒量、カウンターソルベント量は芳香族炭化水素の選択性の大きいフルフラールのほうが小さくなった。メタノールでは還流比を大きくすることにより溶媒量を小さくすることができたが、フルフラールでは還流比を増加させても溶媒量・カウンターソルベント量はあまり変化がなかった。



**Figure 5.2** The effect of reflux and countersolvent on multi-stage countercurrent extraction with CGO

分解軽油 2(LCO)の分離

原料として LCO を用いた計算結果を **Figure 5.3** に示す。芳香族濃度の高い LCO( $x_{F,A}=0.721$ )を原料とした場合ではどの溶媒を用いた場合でも還流、カウンターソルベントとの必要がなく仕様を満たすことができた。段数もメタノールでは  $n=2$ 、フルフラールでは  $n=1$ 、スルホランでは  $n=1$  と小さい値となった。溶媒量はスルホランが一番大きく、メタノール、フルフラールでは大きな違いがなかった。



**Figure 5.3** The effect of reflux and countersolvent on multi-stage countercurrent extraction with LCO

## 5.2 分解油の芳香族回収プロセス合成

### 5.2.1 還流・カウンターソルベントを用いない分離プロセス

上記の結果より CK-スルホラン、LCO-メタノール、フルフラール、スルホランを用いたプロセスでは還流・カウンターソルベントを用いることなく小さい段数で仕様を満たすことができた。LCO-メタノールにおける還流・カウンターソルベントを用いない分離プロセスを **Figure 5.4** に、CK-スルホランにおけるプロセス **Figure 5.5** に、CGO-スルホランと LCO-フルフラール、スルホランにおけるプロセス **Figure 5.6** に示す。沸点が分解油よりも低いメタノール(MEOH :b.p.=338K)を使用したプロセスでは一回の蒸留操作で抽出相内の溶媒成分を回収することができる。スルホラン(SUL :b.p.=561K)の場合では分解灯油(CK :b.p.=414~551K)の沸点と重ならないため一回の蒸留操作で抽出相内の溶媒成分を回収することができるが、分解軽油(CGO :b.p.=431~660K, LCO :b.p.=425~631K)の場合では蒸留器は二つ必要となるが溶媒より沸点の小さい芳香族成分製品と高い芳香族成分製品を別々に得ることもできる。フルフラール(FUR :b.p.=435K)の場合では分解灯油、分解軽油どちらの場合でも沸点が重なり二つの蒸留器が必要となる。

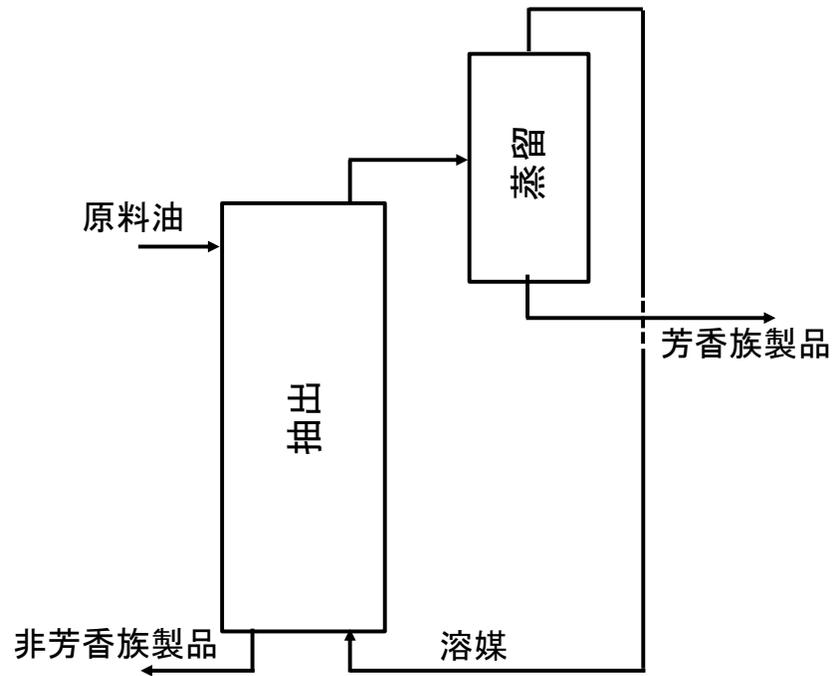


Figure 5.4 Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction without reflux and countersolvent (Methanol)

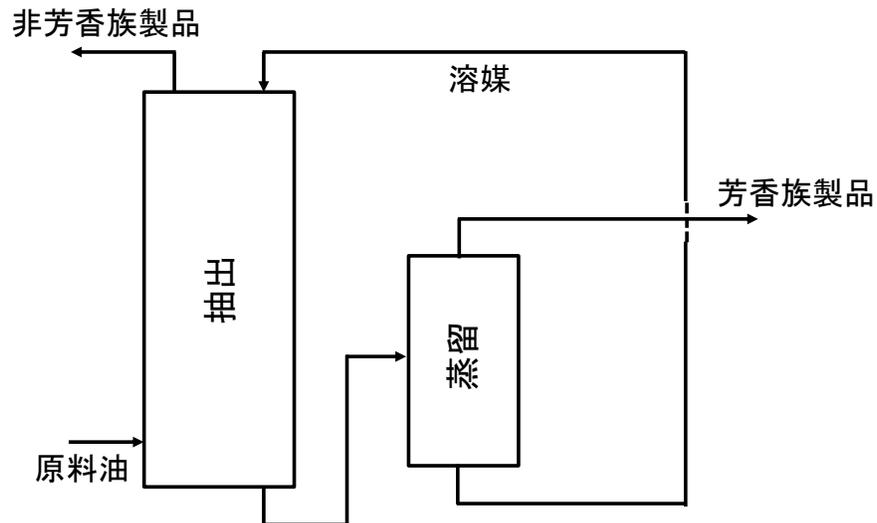
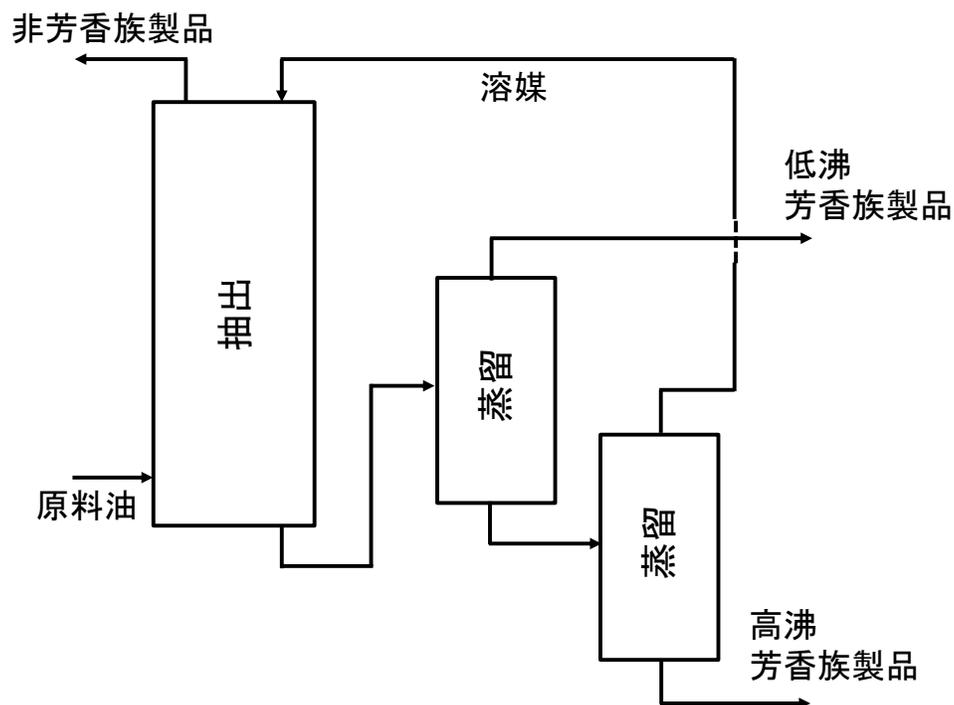


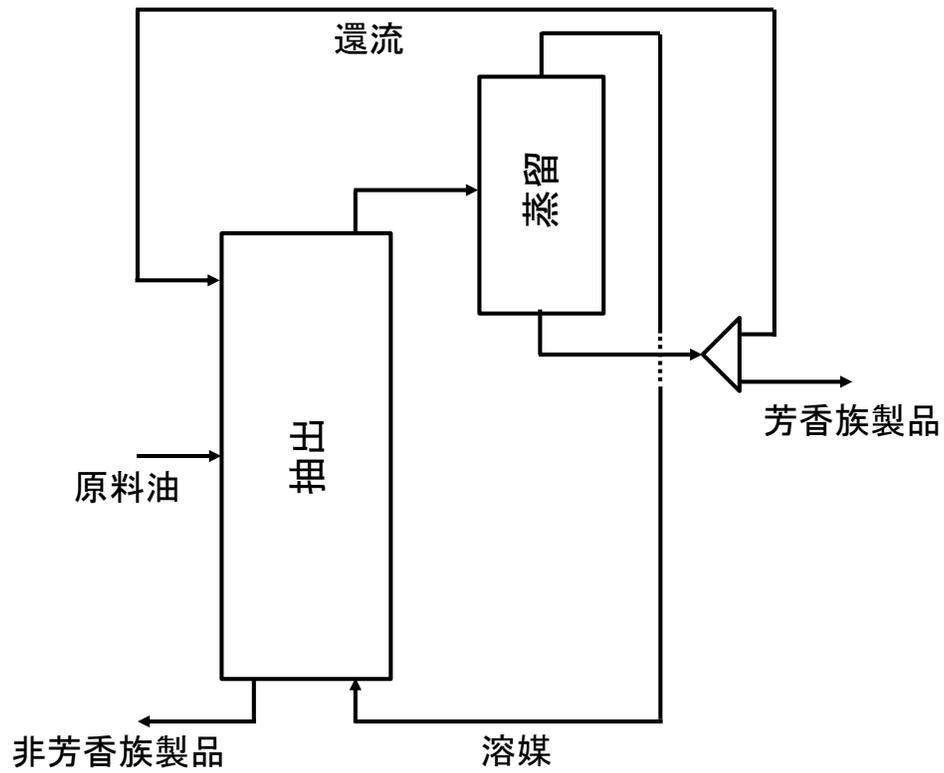
Figure 5.5 Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction without reflux and countersolvent (Sulfolane)



**Figure 5.6** Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction without reflux and countersolvent (Furfural, Sulfolane)

### 5.2.2 還流を用いた分離プロセス

CK-メタノール、フルフラール、CGO-メタノール、フルフラールを用いたプロセスでは還流を用いることによって仕様を満たすことができた。溶媒としてメタノールを使用する還流を用いた分離プロセスを **Figure 5.7** に、フルフラールを用いたものを **Figure 5.8** に示す。蒸留器の沸点が分解油よりも低いメタノールを使用したプロセスでは一回の蒸留操作で溶媒を回収することができる。一方フルフラールでは蒸留器は二つ必要となる。上記の計算結果よりカウンターソルベントを用いるプロセスよりも小さい溶媒量で仕様を満たすことができる。しかし本プロセスでは特に抽出相出口において芳香族成分濃度が大きいので 1 液相の形成になりやすいという特徴もある。



**Figure 5.7** Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction with reflux (Methanol)

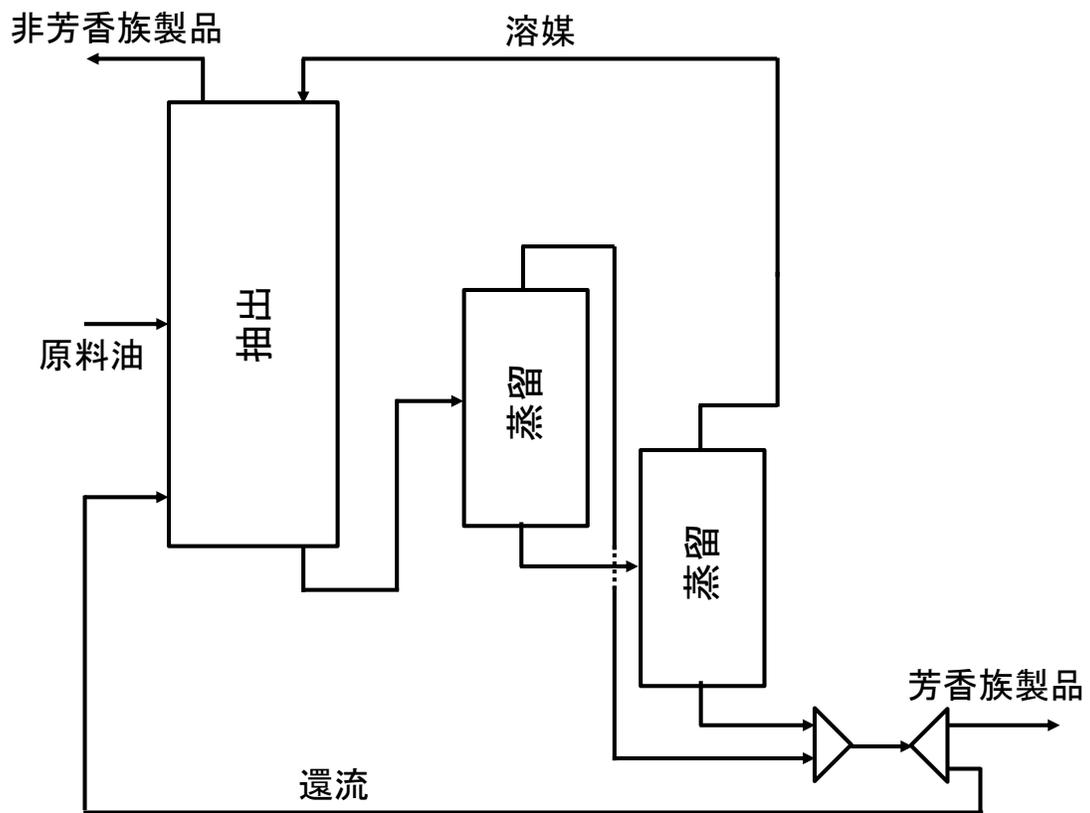
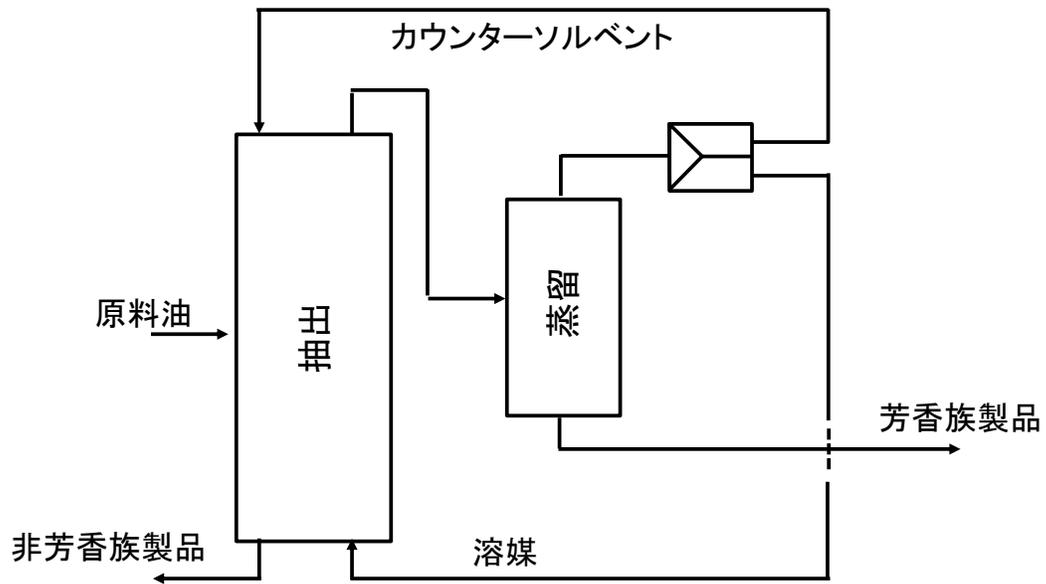


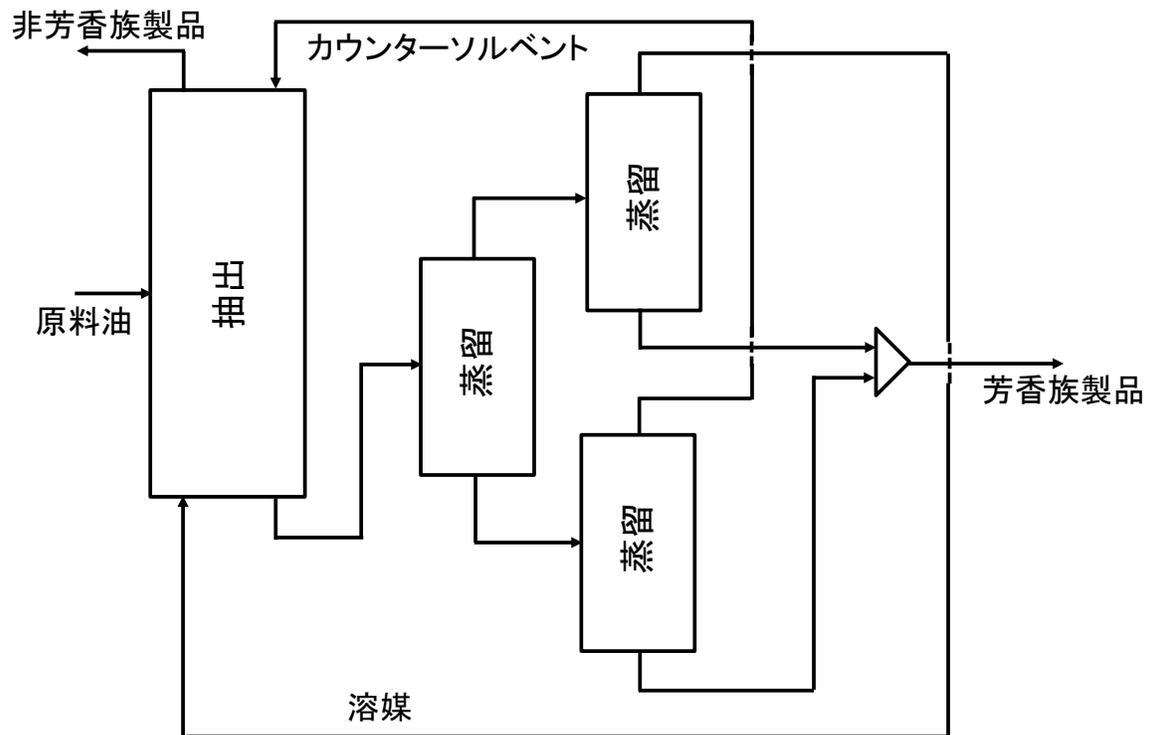
Figure 5.8 Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction with reflux (Furfural)

### 5.2.3 カウンターソルベントを用いた分離プロセス

CK-メタノール、フルフラール、CGO-メタノール、フルフラールを用いたプロセスではカウンターソルベントを用いることによって仕様を満たすことができた。メタノールを使用するカウンターソルベントを用いた分離プロセスを **Figure 5.9** に、フルフラールを用いたものを **Figure 5.10** に示す。メタノールを用いる場合には、メタノール(b.p.=338K)とヘプタン(b.p.=372K)の二つが抽出相において低沸点成分であり、蒸留により同時に留出物として得ることができると考えられる。第2章のモデル混合物を用いた液液平衡関係の測定より、メタノールとヘプタンの混合物は凝縮させ液体にするとそれぞれ 2 液相となる。この 2 液相を分相することにより、一つの蒸留器により抽出相から抽出製品、溶媒、カウンターソルベントが分離できる。一方フルフラールの場合では、まず溶媒沸点(b.p.=435K)より抽出相を二つに分離し、得られた留出物と缶出物のそれぞれに対し蒸留を行いカウンターソルベント、溶媒の回収を行う必要があるので 3 つの蒸留器が必要となる。本プロセスでは他のプロセスに比べ溶媒量が大きくなるが、非芳香族成分であるカウンターソルベントの使用によって 1 液相を回避しやすいという特徴がある。



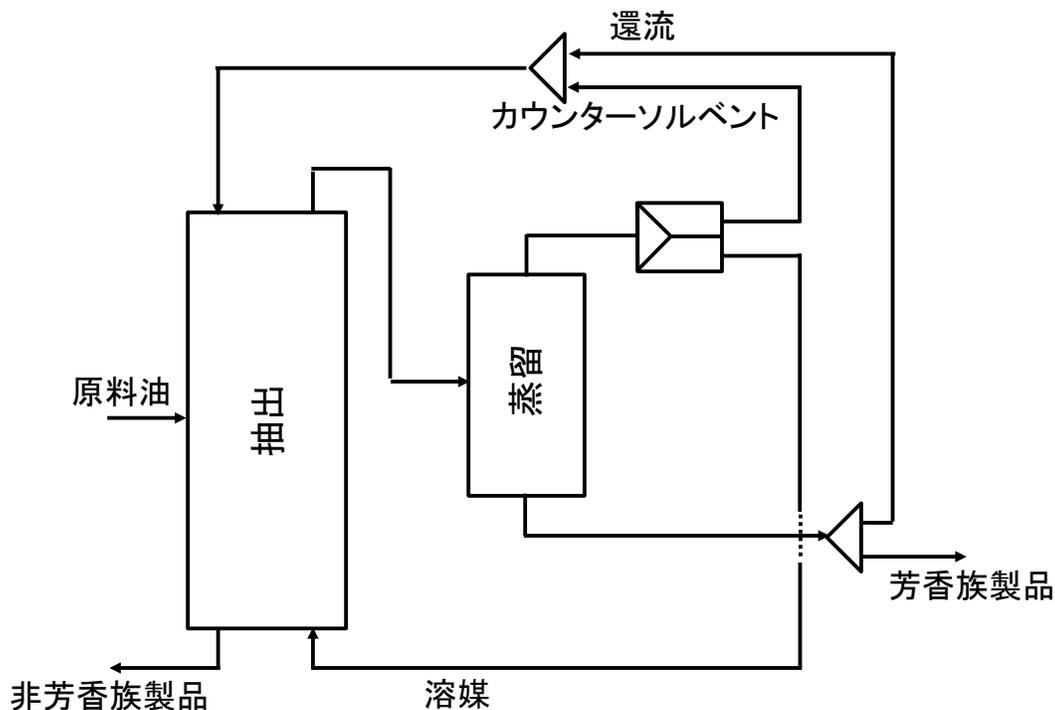
**Figure 5.9** Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction with reflux (Methanol)



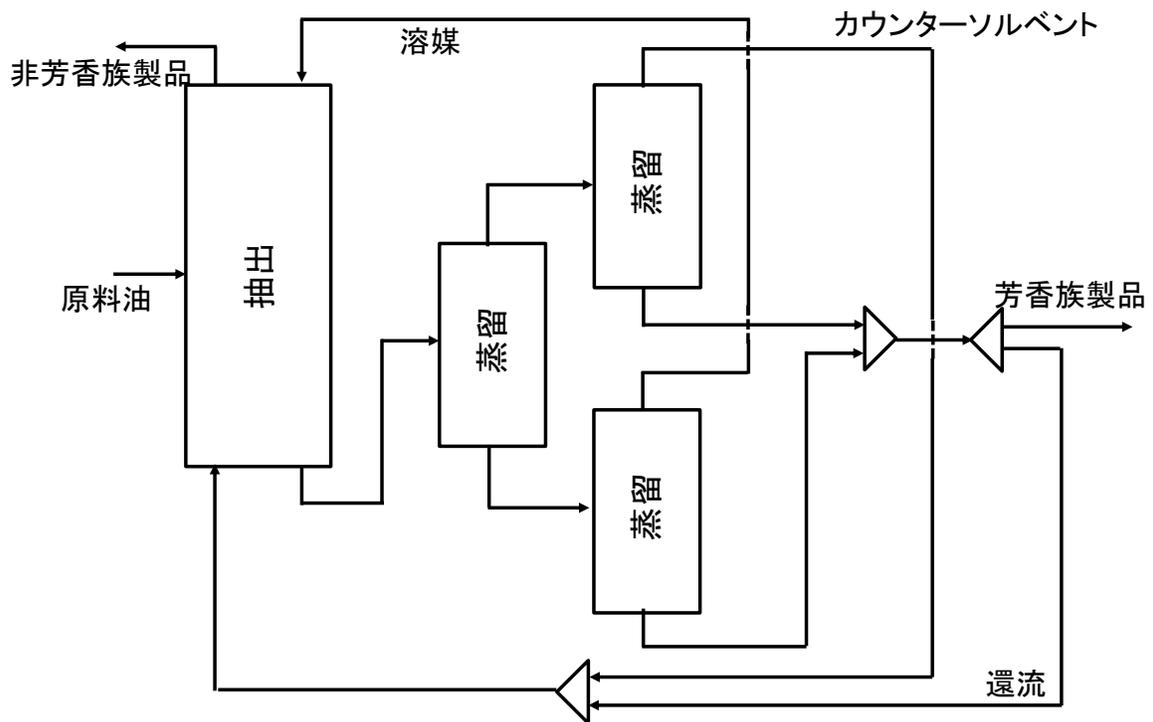
**Figure 5.10** Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction with reflux (Furfural)

5.2.4 還流とカウンターソルベントを併用した分離プロセス

CK-メタノール、フルフラール、CGO-メタノール、フルフラールを用いた場合では還流とカウンターソルベントの併用によるプロセスによって仕様を満たすことができた。溶媒としてメタノールを使用する還流とカウンターソルベントの併用する分離プロセスを **Figure 5.11** に、フルフラールを用いたものを **Figure 5.12** に示す。本プロセスの溶媒・カウンターソルベント回収部は上記のカウンターソルベントを用いた分離プロセスと同様だが、本プロセスのほうが還流の使用により小さい溶媒量で製品が得られる。



**Figure 5.11** Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction with reflux and countersolvent (Methanol)



**Figure 5.12** Process flow diagram of separation process of cracked oil using multi-stage countercurrent extraction with reflux and countersolvent (Furfural)

### 5.3 分離プロセスの比較

本研究で提案した分解油の抽出分離プロセスの特徴を **Table5.3** に示す。還流・カウンターソルベント使用しない向流多段抽出プロセスは小さい段数で設計されたが、原料や溶媒が限定される。還流を用いたプロセスでは選択性の低い溶媒を用いても分離が可能となり、さらに溶媒原料比は小さくなる。しかし抽出相出口において芳香族成分の濃度が大きくなるため 1 液相となり操作不能の可能性がある。カウンターソルベントを使用したプロセスでは非芳香族成分の濃度が大きくなるため 1 液相による操作不能を回避しやすくなるが、カウンターソルベントの回収も行う必要がありさらに溶媒量も増加する。しかしカウンターソルベントと還流を併用することにより溶媒量を減少させることができた。なお溶媒としてメタノールを使用した場合では留出物を 2 液相とすることで一つの蒸留器によって溶媒成分とカウンターソルベント成分の回収が同時に可能となる。

分解油の抽出分離プロセスにおける 3 種の溶媒のそれぞれの特徴を **Table5.4** に示す。メタノールの場合では芳香族成分の選択性が他の溶媒より小さいため、芳香族成分濃度の小さい原料(CK, CGO)では他の溶媒に対して多量の溶媒が必要であった。芳香族成分の選択性の高いスルホランの場合では 1 液相を形成することが確認されている CGO 以外の分解油(CK, LCO)に対して還流・カウンターソルベントの適用の必要がなく小さい段数で仕様の製品を得ることができた。しかし炭化水素成分の分配係数が小さいため溶媒原料比はフルフラールより大きかった。フルフラールではどの原料に対しても小さな溶媒量で製品を得ることができた。溶媒・カウンターソルベント回収においては、メタノールの沸点は分解油と重ならないため溶媒成分が 1 つの蒸留器で留出物として回収できるのに対し、フルフラールは沸点が重なり溶媒成分の回収において 2 つの蒸留器が必要となりカウンターソルベントを使用する際はもう 1 つ蒸留器が必要となる。スルホランの場合では分解灯油(CK)より沸点が高いため 1 つの蒸留器で溶媒回収が可能だが、分解軽油(LCO)では 2 つの蒸留器が必要となる。

Table 5.3 Simple comparison of separation process of cracked oils

	without reflux and countersolvent	with reflux	with countersolvent	with reflux and countersolvent
抽出装置の段数	小	大	大	大
溶媒量	大	小	大	中
還流比	0	大	0	中
カウンタースルベント量	0	0	大	中
抽出の下流で必要となる 分離	・ 溶媒の回収	・ 溶媒の回収	・ 溶媒の回収 ・ カウンタースルベントの回収 (メタノール:一つの蒸留)	
その他	・ 高芳香族濃度の原料 ・ 高選択性の溶媒 のみ適用可能	1液相形成による操作不能の可能性	2液相になりやすい	

Table5.4 Simple comparison of solvent for separation process of cracked

		Methanol b.p.=338K	Furfural b.p.=435K	Sulfolane b.p.=561K
分解灯油 (CK) $x_{F,A}=0.30$ b.p.=414~551K	プロセス	with reflux and/or countersolvent	with reflux and/or counter solvent	without reflux and countersolvent
	溶媒量	大	小	大
	蒸留の数	1	2 or 3	1
分解軽油 (CGO) $x_{F,A}=0.32$ b.p.=431~660K	プロセス	with reflux and/or counter solvent	with reflux and/or counter solvent	1液相
	溶媒量	大	小	
	蒸留の数	1	2 or 3	
分解軽油 (LCO) $x_{F,A}=0.72$ b.p.=425~631K	プロセス	without reflux and countersolvent	without reflux and countersolvent	without reflux and countersolvent
	溶媒量	小	小	大
	蒸留の数	1	2	2

### 5.4 まとめ

溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランを用いた分解灯油、分解軽油の向流多段抽出プロセス計算を行い、以下の結論を得た。

- 1) 向流多段抽出プロセスを用いることで 3 種の分解油より高純度・収率の芳香族製品を得た。
- 2) スルホランは還流・カウンターソルベントの必要はなく小さな総段数の抽出プロセスとなったが、多量の溶媒が必要となった。フルフラールは溶媒量を他の溶媒と比較して少量に抑えることができた。メタノールは芳香族成分濃度の高い LCO の場合では小さい溶媒量で製品を得ることができた。
- 3) 高芳香族濃度の LCO ではどの溶媒でも還流・カウンターソルベントが必要なかった。
- 4) 原料の沸点範囲と溶媒の沸点が重なると複数の蒸留が必要となった。メタノールの場合では溶媒とカウンターソルベントが 1 つの蒸留で回収できた。

## 第6章 総括

---

---

本論文では、溶媒抽出法による石油系分解油に含まれる芳香族炭化水素の分離プロセスの適用およびその実行可能性の評価を目的とした。石油系分解油として1種の分解灯油(CK)と2種の分解軽油(CGO, LCO)が、溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランの3種が検討され、以下の結論を得た。

「2. モデル炭化水素混合物－溶媒間の液液平衡」では、モデル混合物を原料とした液液平衡測定を行い、着目成分の分子構造の両相間における分配へ与える影響を検討した。非芳香族－溶媒成分2成分系では2液相となったが、芳香族成分の濃度が大きい条件では1液相となり抽出操作が不能となる場合があった。モデル混合物中のアルケンはアルカンより溶媒相に抽出されやすく、さらに芳香族成分は非芳香族成分に対して選択的に溶媒相に抽出された。分離の選択性はスルホランが他の溶媒と比較して大きく、メタノールは小さかった。分子内の炭素数が大きい成分は溶媒相に少なく分配される傾向が確認されたが、環構造を持つ場合は多く分配された。この環構造の影響は芳香族炭化水素の選択性の大きいフルフラール、スルホランの場合で顕著であった。これより抽出における操作性を確認し、着目成分の分子構造の両相間における分配へ与える影響を明らかにした。さらに溶媒抽出法により芳香族－非芳香族成分間の分離だけでなくアルケンの分離や芳香族成分間の分離も示唆された。

「3. 分解油の回分平衡抽出」では、まず石油系分解油として1種の分解灯油と2種の分解軽油の分析を行われ、アルカン、アルケン、1環芳香族炭化水素、2環芳香族炭化水素、3環芳香族炭化水素である着目成分が同定された。溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランを用いた回分液液平衡抽出を行い、いずれの分解油でも2液相を形成する場合があります抽出操作が可能であることを確認した。分解油内の芳香族炭化水素の選択的な抽出を確認した。あ同様にアルケンについ

でもアルカンに対し選択的な抽出を確認した。「2.」と同様に分解油においても同炭化水素族では炭素数の増加により分配係数の減少の傾向が確認され、芳香族成分の選択性の大きいフルフラール、スルホランを溶媒とすると環構造を多く持つ2環芳香族炭化水素、3環芳香族炭化水素の分配係数は炭素数にかかわらず大きかった。溶媒への水の添加により炭化水素の分配係数は減少するが芳香族成分の選択性は増加した。スルホランと分解軽油(CGO)の1液相になる系においては水の添加により2液相を形成し抽出操作を可能にすることができたが、フルフラールは水と2液相を形成し水の添加が限定される。環構造による分配係数の増加への影響は水の添加により大きくなった。これより分解油の抽出における操作性を確認し、成分の分子構造の影響、操作条件の影響を明らかにした。さらに溶媒抽出法により芳香族-非芳香族成分間の分離だけでなくアルケンの分離や芳香族成分間の分離も示唆された。

「4. モデル炭化水素混合物の溶媒抽出プロセスにおける操作条件の影響」では、還流・カウンターソルベントを用いた向流多段抽出プロセスについて、計算により検討した。「3.」で実測された分配係数を用い、トルエン-ヘプタンの2成分系モデル混合物の分離が計算された。向流多段抽出プロセスにより高純度、高収率の芳香族炭化水素が分離できた。還流・カウンターソルベントを用いることにより分離が促進された。還流を用いることにより溶媒量は小さくなり、カウンターソルベントにより非芳香族の濃度が増加し1液相になりにくい。分離に対するカウンターソルベント成分の違いによる影響は小さく、回収部等の下流のプロセスを考慮に入れ選択するべきであった。選択性の高いスルホラン溶媒では還流・カウンターソルベントの適用をせずに目的の分離を行うことができた。これらより分解油の抽出分離プロセス合成における操作条件の指標を得た。

「5. 分解油に含まれる芳香族炭化水素の溶媒抽出プロセス」では、「4.」における2成分系混合物の抽出分離計算の結果に基づいて合成したプロセスを、実際の

## 第6章 総括

石油系分解油内の芳香族炭化水素の分離に適用した。向流多段抽出プロセスにより分解油中からの芳香族炭化水素の良好に分離される結果を得た。芳香族成分に対して高い選択性を持つスルホランを用いることによって還流・カウンターソルベントの適用の必要がなく、段数を小さくできた。フルフラールを溶媒として用いることによって小さい溶媒量で芳香族炭化水素製品を得ることができた。芳香族濃度の高い分解軽油(CGO)ではどの溶媒の場合でも還流・カウンターソルベントの必要がなかった。原料の沸点範囲と溶媒の沸点が重なると複数の蒸留が必要となり、メタノールの場合では溶媒とカウンターソルベントが 1 つの蒸留で回収できた。

以上より、メタノール、フルフラール、スルホランを用いた溶媒抽出プロセスを化学原料としての芳香族炭化水素と燃料油の混合基材としての脱芳香族油の利用を目的とした石油系分解油の分離法として提案した。

## 謝辞

---

---

本研究を進めるにあたり、懇切なるご指導を頂き、また研究室におけるゼミ等を通じて化学工学的な研究手法をご教授くださいました本理工学研究科国際開発工学専攻准教授 江頭竜一先生、助教授 鉦広顕先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の実験データの一部を測定して頂いた宮崎和亮氏に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、本論文の作成に際してご協力いただいた本理工学研究科国際開発工学専攻江頭研究室関係者の皆様に心から感謝いたします。

## 付録

### A 窒素・硫黄成分の分離

#### A.1 実験

平衡抽出実験の実験条件を **Table A.1** に示す。実験手順は **2.1 実験** と同様である。モデル混合物 **MF8** 内に含まれる窒素・硫黄成分であるインドール、ベンゾチオフェンの主な物性を **Table A.2** に、分子構造を **Figure A.1** に示す。さらに **MF8** の組成を **Table A.3** に示す。ここでは溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランを用いた。分析はガスクロマトグラフを用いて行い、分析条件は **2.1.2 分析** と同様である。

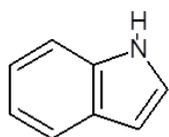
**Table A.1** Experimental conditions for liquid-liquid equilibrium

Feed	model mixture(MF8)	
Mass, $R_{ini}$	[kg]	0.003
Solvent		methanol, furfural or sulfolane
Mass ratio of solvent to feed, $E_{ini}/R_{ini}$	[-]	1
Extraction temperature	[K]	303
Shaking time	[h]	48
Amplitude of shaking	[m]	0.04
Frequency of shaking	[h <sup>-1</sup> ]	5400

**Table A.2** Physical properties of indole and benzothiophene

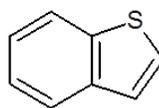
Type	component	$i$	Formula	MW [-]	b.p. [K]
nitrogen compound	indole	IN	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	117	526
sulfuric compound	benzothiophene	BT	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	134	494

**nitrogen compounds**



IN

**sulfuric compounds**



BT

**Figure A.1** Chemical structures of indole and benzothiophene

**Table A.3** Composition of model mixture (MF8) for feed oil

Type	component	<i>i</i>	$x_{i,1}$
alkane	nonane	C9	0.81
mono cyclic aromatic	toluene	TOL	0.16
	o-xylene	OX	0.01
nitrogen compound	indole	IN	0.01
sulfuric compound	benzothiophene	BT	0.01

## A.2 結果と考察

分配係数  $m_i$  を **Figure A.2** に、ノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  を **Figure A.3** に示す。抽出相の GC 分析においてインドールとスルホランの分離ができなかったためこの場合のみ物質収支式より濃度を求めた。どの溶媒の場合でもそれぞれ極性の高い窒素、硫黄原子を分子内に含むインドール、ベンゾチオフェンは同じ炭素数(CN=8)のオルト-キシレンより分配係数が高く、選択度も大きくなった。これより分解油に対しこれらの溶媒を用いた抽出法を適用することによって窒素・硫黄成分も芳香族炭化水素と同時に分離できることが確認された。メタノール、スルホランの場合ではインドールの分配係数はベンゾチオフェンの分配係数より大きく、フルフラールでは同程度であった。特に窒素・硫黄成分に対し高い選択性を持つスルホランではあるが、抽残相への溶け込みにより抽残相における硫黄濃度はスルホラン分子内に硫黄原子を含むため増加する可能性がある。

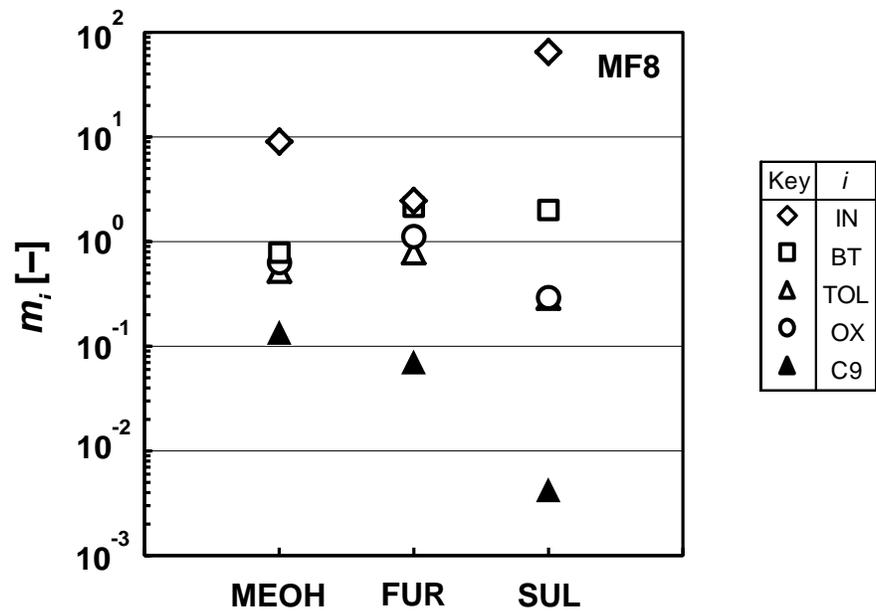


Figure A.2 Distribution coefficient of component  $i$  with MF8

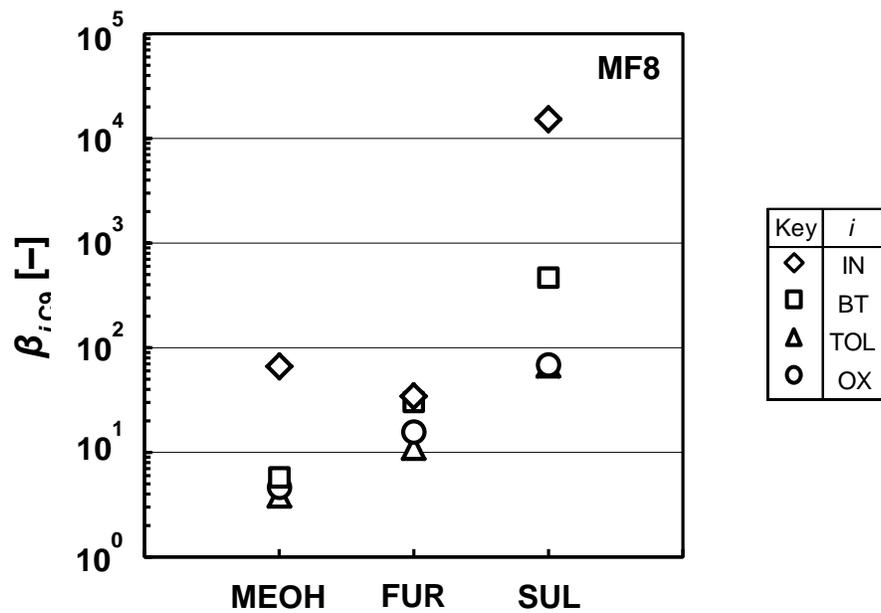


Figure A.3 Separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF8

## B UNIFAC 法を用いた液液平衡推算

### B.1 液液平衡関係を表す式

#### 基礎的式

平衡関係を求めるにあたり基礎となる式を確認する。

<熱力学的式>

$$\gamma_i^A \cdot x_i^A = \gamma_i^B \cdot x_i^B \quad (i=1,2,\dots,C) \quad (\text{B.1})$$

ここで  $\gamma_i^A$ 、 $x_i^A$  は液相 A 内の、 $\gamma_i^B$ 、 $x_i^B$  は液相 B 内の各成分の活量係数とモル分率を表す。

<物質収支式>

$$F = L^A + L^B \quad (\text{B.2})$$

$$F \cdot z_i = L^A \cdot x_i^A + L^B \cdot x_i^B \quad (i=1,2,\dots,C) \quad (\text{B.3})$$

$F$ 、 $L^A$ 、 $L^B$  はそれぞれ仕込み原料、液相 A、液相 B のモル量である。物質収支式は全体(2.2)と各成分(2.3)の二種類で表される。さらに各相の組成、 $x_i^A$ 、 $x_i^B$  は以下の制約式を持つ。

$$\sum_C x_i^A = 1 \quad (\text{B.4})$$

$$\sum_C x_i^B = 1 \quad (\text{B.5})$$

#### 熱力学的モデル

液液平衡を求める際必要な活量係数  $\gamma$  の推算法として、本研究では UNIFAC 法を利用した。UNIFAC 法は分子内の官能基(サブグループ)についてのパラメータを用いるモデルであり、成分の分子構造の液液平衡へ与える影響を考察するうえで適していると考えられるからである。さらに成分間のパラメータがないために他の推算法が利用できない成分に対しても適用できるという利点もある。UNIFAC 法では成分  $i$  の液相での活量係数  $\gamma_i$  は以下に示す式を用いて計算される。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{B.6})$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln (\phi_i / x_i) + 0.5 z q_i \ln (\theta_i / \phi_i) + l_i - (\phi_i / x_i) \sum_j (x_j l_j) \quad (\text{B.7})$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{B.8})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln (\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m (\Theta_m \Psi_{km} / \sum_n \Theta_n \Psi_{nm})] \quad (\text{B.9})$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k [1 - \ln (\sum_m \Theta_m^{(i)} \Psi_{mk}) - \sum_m (\Theta_m^{(i)} \Psi_{km} / \sum_n \Theta_n^{(i)} \Psi_{nm})] \quad (\text{B.10})$$

$$l_i = 0.5 z (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{B.11})$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{B.12})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{B.13})$$

$$\phi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j \quad (\text{B.14})$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j \quad (\text{B.15})$$

$$\Theta_m = Q_m X_m / \sum_n Q_n X_n \quad (\text{B.16})$$

$$\Theta_m^{(i)} = Q_m X_m^{(i)} / \sum_n Q_n X_n^{(i)} \quad (\text{B.17})$$

$$\Psi_{mn} = \exp (-a_{mn} / T) \quad (\text{B.18})$$

$x_i$	: その相中の成分 $i$ のモル分率 [-]
$Q_k$	: サブグループ $k$ の表面積パラメータ
$R_k$	: サブグループ $k$ の体積パラメータ
$X_m$	: その相中のグループ $m$ のモル分率 [-]
$X_m^{(i)}$	: 成分 $i$ 中のグループ $m$ のモル分率 [-]
$v_k^{(i)}$	: 成分 $i$ に含まれるグループ $k$ の数
$z$	: 配位数 (通常は10)
$a_{mn}$	: メイングループ $m - n$ 間のグループ相互作用パラメータ

ここでは活量係数  $\gamma_i$  は、成分の大きさ、形 (体積パラメータ  $Q_k$ 、表面積パラメータ  $R_k$ ) の活量係数への寄与を考慮した **Combinatorial** 項、 $\gamma_i^C$  と、官能基間の相互作用 (相互作用パラメータ  $a_{mn}$ ) の活量係数への寄与を考慮した **Residual** 項、 $\gamma_i^R$  で表される。

なお **UNIFAC** 法を用いるにあたって、体積パラメータ  $Q_k$ 、表面積パラメータ  $R_k$ 、相互作用パラメータ  $a_{mn}$  が必要になる。各官能基はサブグループとしてそれぞれ

の体積パラメータ  $Q_k$ 、表面積パラメータ  $R_k$ をもつ。各サブグループはメイングループに振り分けられ、メイングループ間の相互作用パラメータ  $a_{mn}$ をもつ。例えば、ACH と AC は違うサブグループとしてそれぞれの体積パラメータ  $Q_k$ 、表面積パラメータ  $R_k$ をもつ。しかし、メイングループは同じものになるので同じ相互作用パラメータ  $a_{mn}$ をもつ。

溶媒とモデル混合物に用いた成分に対し UNIFAC 法を適用するにあたり、使用するサブグループとその表面積パラメータ  $R_k$ 、体積パラメータ  $Q_k$ を **Table B.1** に、各成分内のサブグループの種類とその数を **Table B.2** に示す。相互作用パラメータは液液平衡推算用のパラメータと気液平衡推算用のパラメータが報告されており<sup>16,21,23,32,33</sup>、溶媒としてフルフラールを用いる場合は液液平衡推算用のパラメータを用いたが、メタノール、スルホランを用いる場合には報告されていない液液平衡推算用のパラメータがあり気液平衡推算用のパラメータを用いて計算した。それぞれについての相互作用パラメータを **Table B.3**、**Table B.4** に示す。

**Table B.1**  $R_k$  and  $Q_k$  value of used subgroups

Subgroup	$R_k$	$Q_k$
CH3	0.9011	0.848
CH2	0.6744	0.54
CH2=CH	1.3454	1.176
ACH	0.5313	0.4
AC	0.3652	0.12
ACCH3	1.2663	0.968
ACCH2	1.0396	0.66
CH3OH	1.4311	1.432
furfural	3.168	2.481
sulfone	2.6869	2.12
H2O	0.92	1.4

**Table B.2** Number of functional groups in studied components

<i>i</i>	CH3	CH2	CH2=CH	ACH	AC	ACCH3	ACCH2	CH3OH	furfural	sulfone
heptane	2	5								
octane	2	6								
nonane	2	7								
decane	2	8								
undecane	2	9								
dodecane	2	10								
tridecane	2	11								
tetradecane	2	12								
pentadecane	2	13								
hexadecane	2	14								
heptadecane	2	15								
octadecane	2	16								
nonadecane	2	17								
eicosane	2	18								
heneicosane	2	19								
docosane	2	20								
1-decene	1	7	1							
1-dodecene	1	9	1							
1-tetradecene	1	11	1							
1-hexadecene	1	13	1							
1-octadecene	1	15	1							
1-eicosene	1	17	1							
toluene				5		1				
o-xylene				4		2				
mesitylene				3		3				
tetraline		4		4	2					
hexylbenzene	1	5		5			1			
1-methylnaphthalene				7	2	1				
fluorene		1		8	4					
phenanthrene				10	4					
methanol								1		
furfural									1	
sulfolane		2								1

**Table B.3** UNIFAC interaction parameters for the system with furfural

a(i,j)	CH3,CH2	CH2=CH	ACH,AC	ACCH3,ACCH2	H2O	furfural
CH3,CH2	0	74.54	-114.8	-115.7	1300	383
CH2=CH	292.3	0	340.7	4102	896	262.9
ACH,AC	156.5	-94.78	0	167	859.4	31.14
ACCH3,ACCH2	104.4	-269.7	-146.8	0	5695	715.6
H2O	342.4	220.6	372.8	203.7	0	66.95
furfural	14.78	82.64	-10.44	-184.9	211.6	0

**Table B.4** UNIFAC interaction parameters for the system with methanol or sulfolane

	CH3,CH2	CH2=CH	ACH,AC	ACCH3,ACCH2	CH3OH	H2O	sulphone
CH3,CH2	0	86.02	61.13	76.5	697.2	1318	808.59
CH2=CH	-35.36	0	38.81	74.15	787.6	270.6	200.94
ACH,AC	-11.12	3.446	0	167	637.3	903.8	360.82
ACCH3,ACCH2	-69.7	-113.6	-146.8	0	603.2	5695	233.51
CH3OH	16.51	-12.52	-50	-44.5	0	-181	150.02
H2O	300	496.1	362.3	377.6	289.6	0	-255.63
sulfone	245.21	384.45	47.05	347.13	265.75	627.39	0

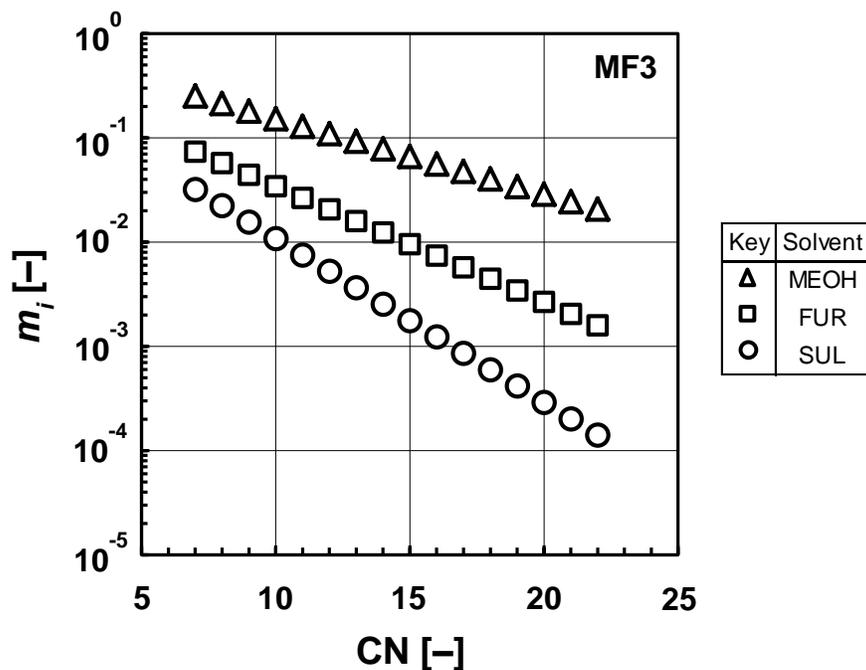
## B.2 計算方法

原料として **2.1 実験**と同じモデル混合物(MF3~7)を用いた。さらに水の添加の溶媒の分配に与える影響を確認するため、MF9としてトルエン-ヘプタン 2成分混合物( $x_{TOL,ini}=0.1$ )を用いた計算も行っている。溶媒としてメタノール、フルフラール、スルホランの 3種を用い、平衡温度 303K、溶媒原料比  $E_{ini}/R_{ini}=1$ とし、MF9ではメタノール、スルホラン内の水の濃度  $y_{W,ini}$ を 0~0.7とした。本計算は Visual Basic で記述されたプログラムを用いて計算された。ここでは式(B.1)~(B.5)を満たすように  $L^A/F$ を変数とした Newton-Raphson 法によって計算された。

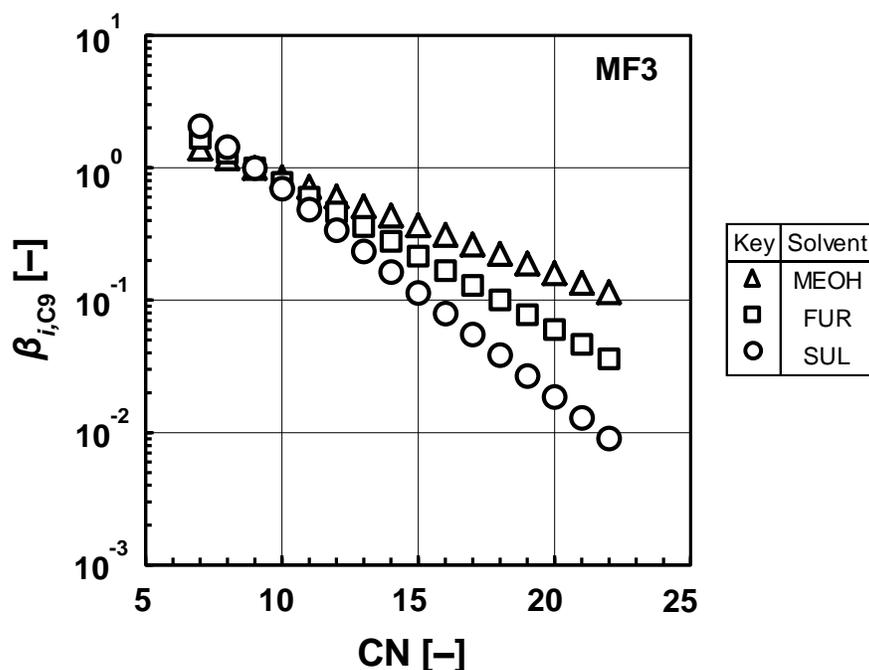
### B.3 結果と考察

#### アルカン混合物(MF3)

アルカンのみからなるモデル混合物 MF3 における炭素数 CN と分配係数  $m_i$  の関係を **Figure B.1** に、炭素数 CN とノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  の関係を **Figure B.2** に示す。本推算結果は液液平衡測定の結果と同様に、すべての溶媒において炭素数が増加するにつれてアルカンの分配係数と選択度は減少し、溶媒で比較すると分配係数はメタノール、フルフラール、スルホランの順で大きかった。本推算結果では各溶媒で分配係数の傾きは異なり、アルキル基の炭素の分配係数へ与える影響は異なる。しかし、実験よりこのアルキル基の炭素の分配係数へ与える影響はメタノール、フルフラール、スルホランでは同程度であることが確認された。



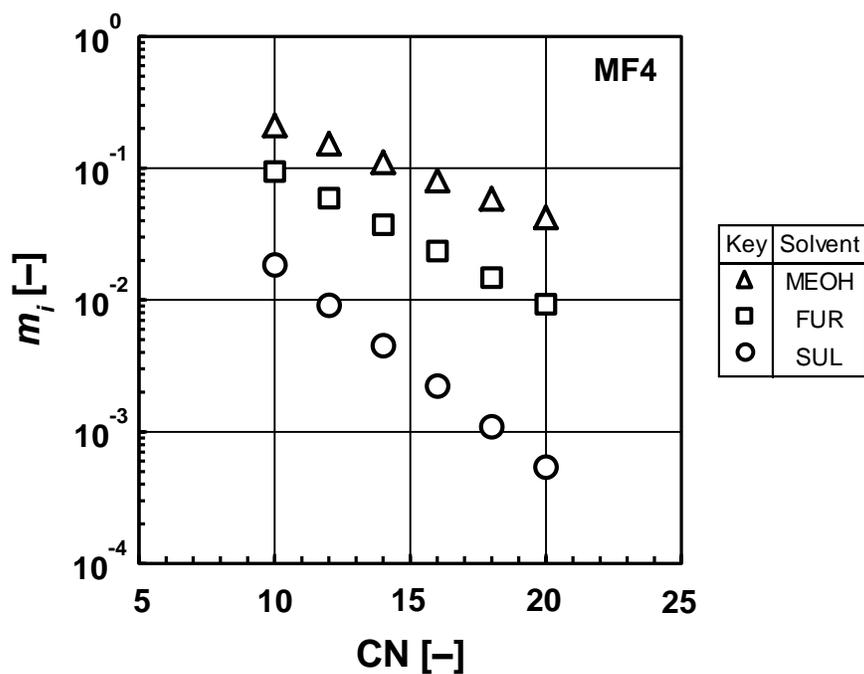
**Figure B.1** The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF3



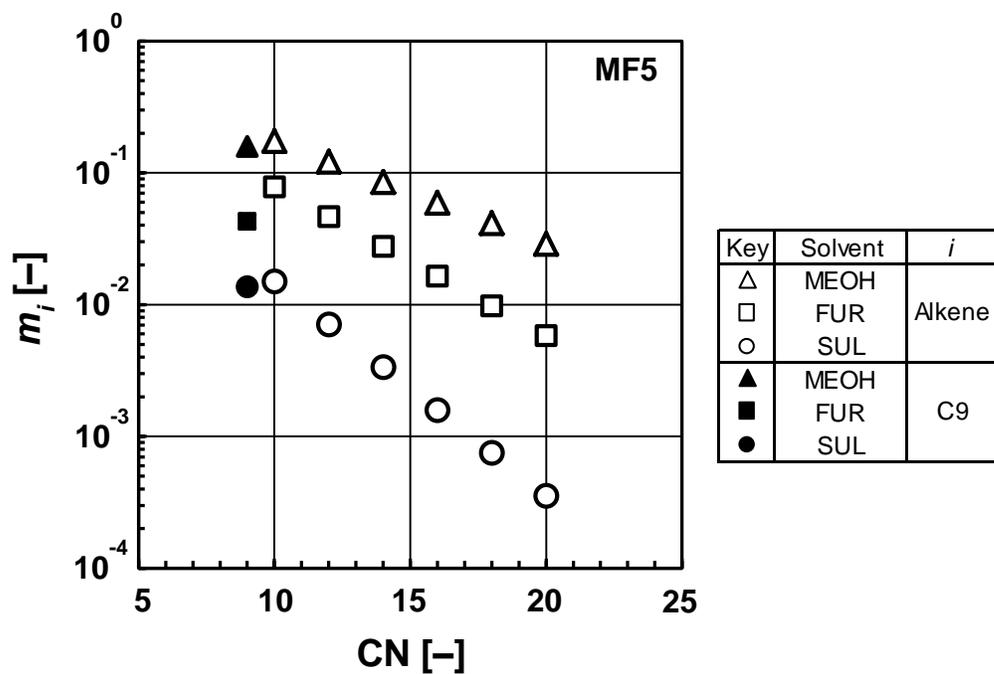
**Figure B.2** The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF3

#### アルケン混合物(MF4,5)

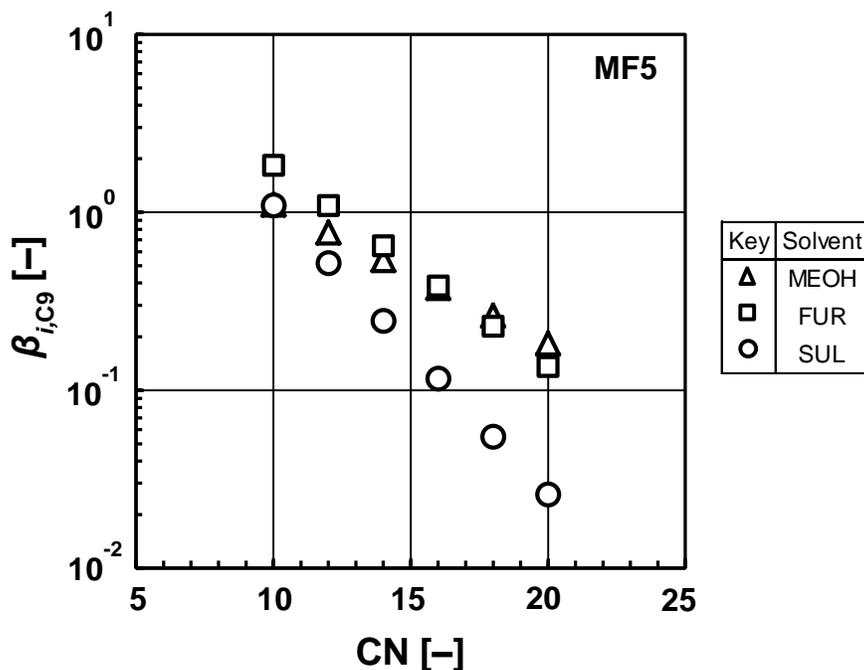
アルケンのみからなるモデル混合物 MF4 とアルケンとノナンからなるモデル混合物 MF5 における炭素数 CN と分配係数  $m_i$  の関係を **Figure B.3**、**Figure B.4** に、MF5 における炭素数 CN とノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  の関係 **Figure B.5** に示す。液液平衡測定の結果と同様、すべての溶媒において炭素数が増加するにつれてアルケンの分配係数は減少し、アルケンのほうがアルカンより溶媒相に抽出された。溶媒で比較すると分配係数はメタノール、フルフラール、スルホランの順で大きかった。これは上記のアルカンの場合と同じであった。



**Figure B.3** The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF4



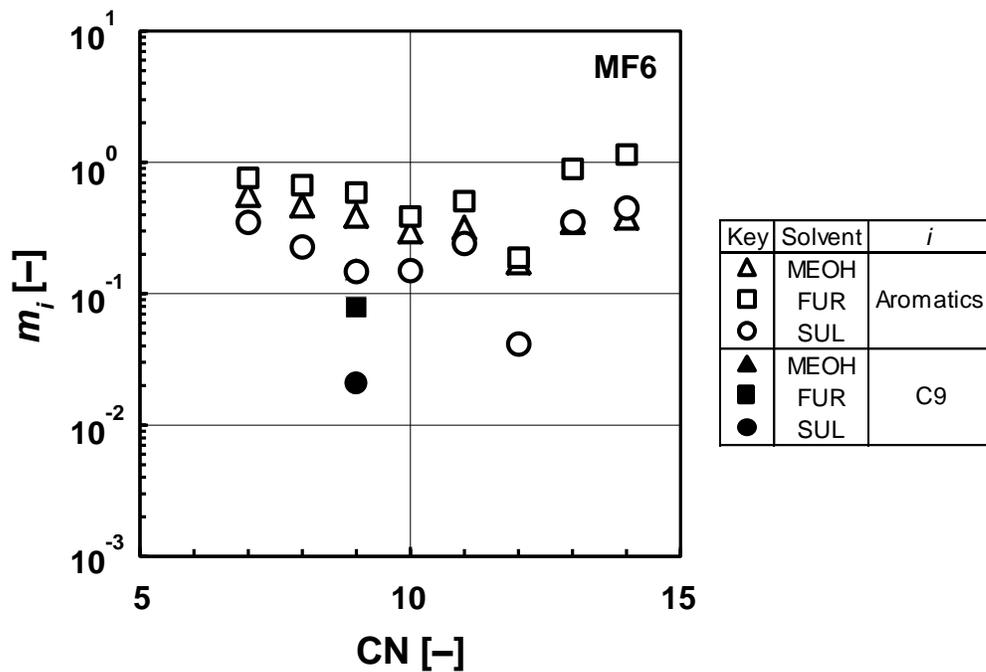
**Figure B.4** The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF5



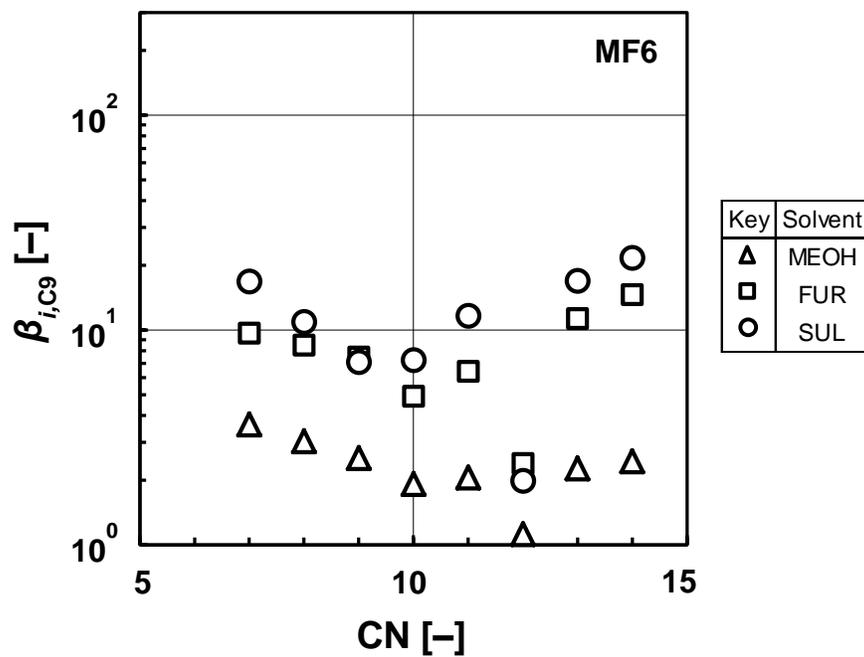
**Figure B.5** The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF5

#### 芳香族炭化水素混合物(MF6)

CN =7~14 の芳香族炭化水素を含むモデル混合物 MF6 における炭素数 CN と分配係数  $m_i$  の関係を **Figure B.6** に、炭素数 CN とノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  の関係を **Figure B.7** に示す。液液測定実験と同様に、全溶媒において分配係数はノナンより芳香族炭化水素のほうが大きく選択度も 1 より大きくなった。芳香族成分の分配係数は本推算結果と液液平衡測定結果で同程度であったが、特にスルホランにおけるノナンの分配係数の違いは大きかった。



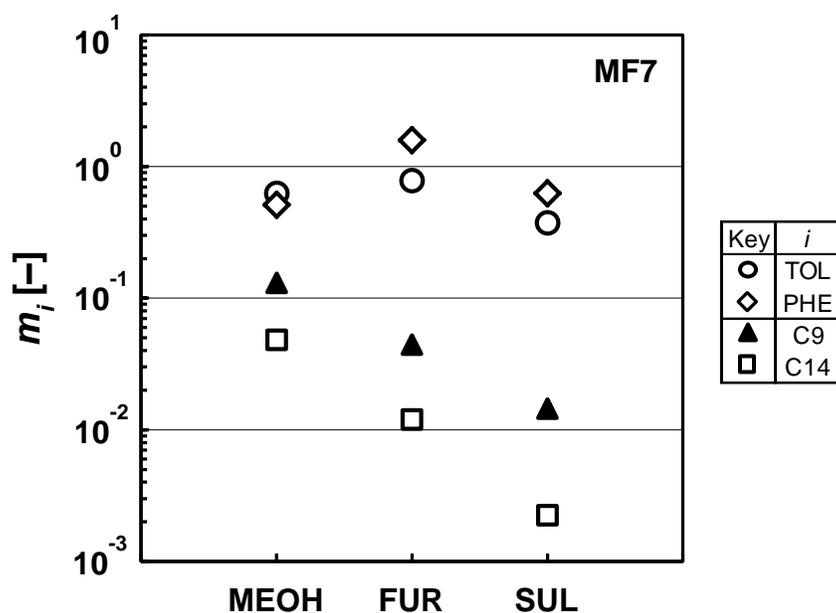
**Figure B.6** The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF6



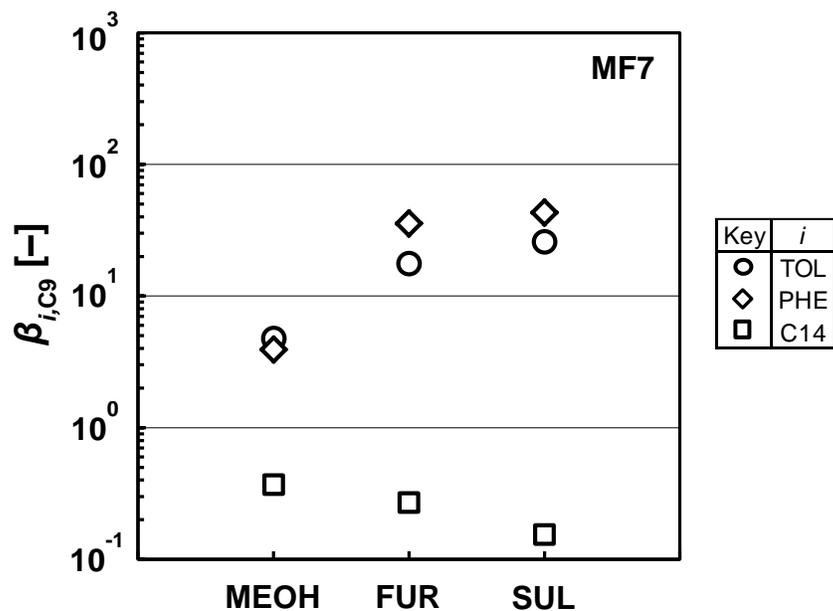
**Figure B.7** The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF6

### フェナントレン混合物(MF7)

フェナントレン、トルエン、ノナン、テトラデカンからなる芳香族炭化水素モデル混合物 MF7 における分配係数  $m_i$  を **Figure B.8** に、ノナンに対する選択度  $\beta_{i,C9}$  を **Figure B.9** に示す。どの溶媒の場合でも測定結果と同様にフェナントレン、トルエン、ノナン、テトラデカンの順で分配係数は大きかった。測定結果と比べて本推算結果ではスルホランにおける非芳香族成分の分配係数は特に大きくなり、結果として芳香族成分の選択度が小さかった。さらにフルフラール、スルホランにおいてフェナントレンとトルエンの選択度の差が測定結果より小さかった。



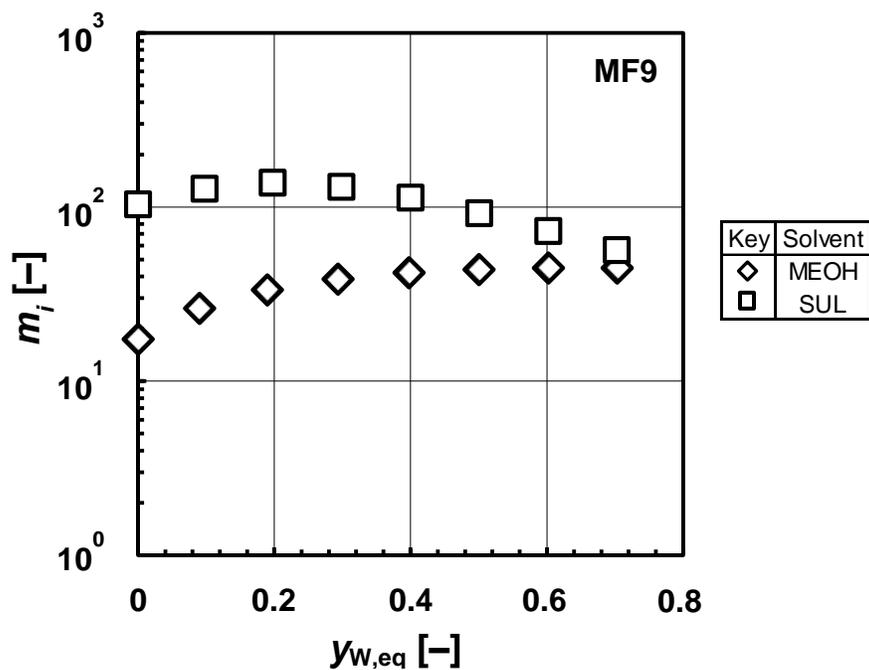
**Figure B.8** The effects of the number of carbon atoms in molecular on distribution coefficient of component  $i$  with MF7



**Figure B.9** The effects of the number of carbon atoms in molecular on separation selectivity of component  $i$  relative to nonane with MF7

#### 溶媒成分の分配(MF9)

トルエンーヘプタン 2 成分混合物 MF9 における溶媒成分の分配係数  $m_i$  を **Figure B.10** に示す。メタノールの分配係数はスルホランよりも小さくなり、実験結果と逆であった。メタノールの分配係数は水の増加とともに増加し、抽出相内の水の濃度が 0.4 以上ではほとんど一定となった。これは実験と同様の結果であった。スルホランでは抽出相内の水の濃度 0.2 で最大値を持つ減少傾向が確認された。実験では最大値は測定されなかったが、減少傾向が確認されている。



**Figure B.10** The effects of water contents in extract phase on distribution coefficient of solvent component with MF9

## C 分解油の性状

本実験で使用した分解灯油(CK)と分解軽油(CGO,LCO)の各工業分析値を **Table C.1** に示す。さらに各分解油の蒸留曲線を **Figure C.1** に示す。これらのデータは分解油を提供して頂いた会社による分析結果である。

Feed oil		CK	CGO	LCO
Density (15°C)	[kg·cm <sup>-3</sup> ]	0.8168	0.8929	0.9365
Sulfur content	[ppm]	54	28200	1540
Nitrogen content	[ppm]	41.8	808	385
Viscosity (30°C)	[mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	1.495	6.989	3.635
Bromine Number	[g-Br <sub>2</sub> /100g]	0.5	21.9	6.1
Refractive index (20°C)	[ND]	1.4557	1.4994	1.4032
Elemental analysis				
C	[%]	86.4	85.1	90.0
H	[%]	13.3	11.8	10.0
Distillation (ASTM-D86)				
IBP	[°C]	140.5	157.5	197.5
5%	[°C]	157	269.5	251.5
10%	[°C]	161.5	282.5	264.5
20%	[°C]	170	295.5	274.5
30%	[°C]	179.5	303	282.5
40%	[°C]	192	309.5	288.5
50%	[°C]	206.5	316	295.5
60%	[°C]	222.5	323	303
70%	[°C]	234.5	331	311
80%	[°C]	245	341.5	320.5
90%	[°C]	256.5	359	332.5
95%	[°C]	265	380.5	342.5
97%	[°C]	270	385	349.5
EP	[°C]	278	386.5	352.5
bottom	[vol%]	1.0	1.5	1.5
Type of hydrocarbon content (HPLC: JPI-5S-49-97)				
mono cyclic aromatic	[-]	0.2695	0.1586	0.1882
di cyclic aromatic	[-]	0.0291	0.1203	0.3876
tri cyclic aromatic	[-]	0.0007	0.0437	0.1448
alkane	[-]	0.7007	0.3908	0.2794
alkene	[-]	0	0.2866	0

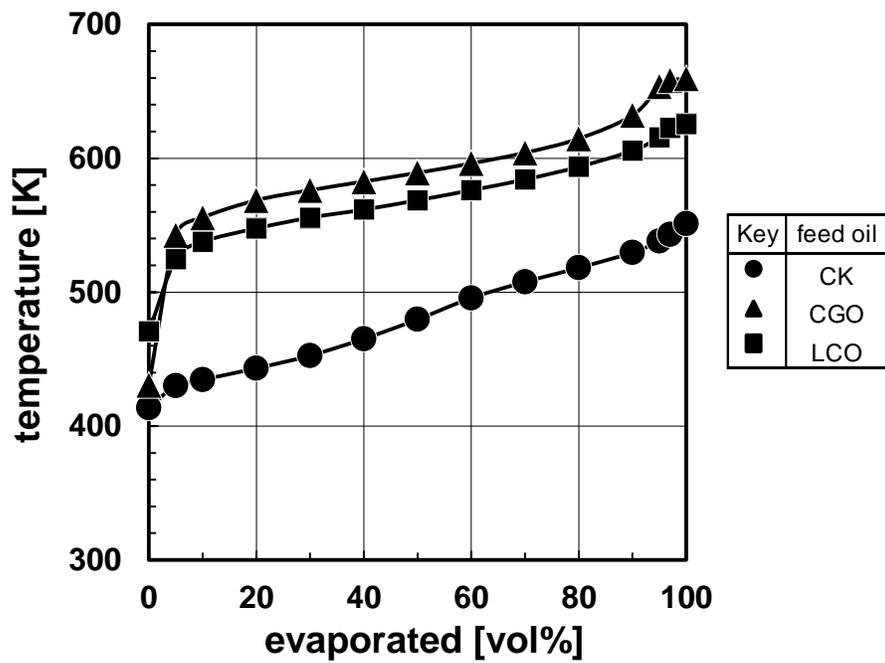


Figure C.1 The distillation curves of cracked oils

## 使用記号

---



---

$B$	= mass of residue	[kg]
$C$	= number of components	[-]
CN	= carbon atoms in molecular	[-]
$D$	= mass of distillate	[kg]
$E$	= mass of solvent phase	[kg]
$F$	= mole of feed	[mol]
$k$	= number of total stage for extraction process	[-]
$L$	= mole of liquid phase	[mol]
$m$	= distribution coefficient	[-]
$n$	= number of total stage for extraction process	[-]
$n_f$	= feed stage	[-]
$n_r$	= reflux stage	[-]
$n_s$	= counterosolvent stage	[-]
$P$	= mass of product of extracted components	[kg]
$R$	= mass of oil phase	[kg]
$S$	= mass of solvent	[kg]
$T$	= temperature	[K]
$t$	= time	[h]
$x$	= mass or mole fraction in oil phase	[-]
$y$	= mass or mole fraction in solvent phase	[-]
$Y$	= yield for extract phase	[-]
$\beta$	= separation selectivity	[-]
$\gamma$	= activity coefficient	[-]
<Subscript>		
A	= total aromatics	
ANT	= anthracene	
BT	=benzothiophene	
c	= counterosolvent	
C10	= decane	
C11	= undecane	
C12	= dodecane	
C13	= tridecane	
C14	= tetradecane	
C15	= pentadecane	
C16	= hexadecane	
C17	= heptadecane	
C18	= octadecane	
C19	= nonadecane	
C20	= eicosane	
C21	= heneicosane	

C22 = docosane  
 C7 = heptane  
 C8 = octane  
 C9 = nonane  
 CK = cracked kerosene  
 CLO1 = cracked light oil1  
 CLO2 = cracked light oil2  
 EB = ethylbenzene  
 eq = equilibrium  
 FL = fluorene  
 FUR = furfural  
 HB = hexylbenzene  
*i* = component *i*  
 IN = indole  
 ini = initial  
 MEOH = methanol  
 MPX = m,p-xylene  
 MS = mesitylene  
 MX = m-xylene  
 N = naphthalene  
 NA = total noaromatics  
 O10 = 1-decene  
 O12 = 1-dodecene  
 O14 = 1-tetradecene  
 O16 = 1-hexadecene  
 O18 = 1-octadecene  
 O20 = 1-eicosene  
 OX = o-xylene  
 PB = propylbenzene  
 PC = pusedocumene  
 PHE = phenanthrene  
 PMB = pentamethylbenzene  
 PN = phenylnaphthalenetetraline  
 PX = p-xylene  
 r = reflux  
 sp = separator for solvent recovery  
 spc = separator for countersolvent recovery  
 SUL = sulfolane  
 T = tetraline  
 TOL = toluene  
 W = water  
 1MN = 1-methylnaphthalene  
 2MA = 2-methylantracene  
 2MN = 2-methylnaphthalene

9MA = 9-methylanthracene

## 引用文献

---

---

- 1) Sequeira, *et al.* "MP refining of lubes", *Hydrocarbon processing*, 155-160, 1979
- 2) Al-Sahhaf T. A. *et al.*; "Liquid-Liquid Equilibria for the System Naphtha Reformate-Dimethyl Sulphoxide," *Fluid Phase Equilibria*, Vol.119, 153-163, 1996
- 3) Al-Sahhaf T. A. *et al.*; "Measurement and Prediction of Phase Equilibria in the Extraction of Aromatics from Naphtha Reformate by Tetraethylene Glycol," *Fluid Phase Equilibria*, Vol.118, 271-285, 1996
- 4) Alvin L. Benham, *et al.* "REDEX process extract aromatics", *Hydrocarbon processing*, Vol.46, No.9, 134-138, 1967
- 5) Anderson R. *et al.*; "Physical and Chemical Forces in Solvent Selectivity for Hydrocarbons," *AIChE Journal*, Vol.8, No.1, 67-69, 1962
- 6) Choffe, *et al.* "Extract aromatics with DMSO", *Hydrocarbon processing*, Vol.45, No.5, 188-192, 1966
- 7) Broughton, D.B. *et al.*; "Production of High Purity Aromatics by the Sulfolane Process," *7<sup>th</sup> World Petroleum Congress-New Concepts and Techniques for hydrocarbon separation*, Section IV-Paper 5, 65-73
- 8) Chris S. *et al.*; "Separation of Coal Tar Distillate by Solvent Extraction - Separation of Extract phase Using Distillation-," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol50, No.4, 218-226, 2007
- 9) Chris S. *et al.*; "Separation of Coal Tar Fractions by Solvent Extraction - Extractant/Solvent Separation by Secondary Extraction-," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol48, No.1, 60-66, 2005
- 10) Deal, C. H. Jr. *et al.*; "Extraction of Aromatics with Sulfolane," *Fifth World Petroleum Congress*, Section III-Paper 22, 283-297, 1959
- 11) Egashira R. *et al.*; "Separation of Nitrogen Heterocyclic Compounds Contained in Coal Tar Absorption Oil Fraction by Solvent Extraction," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol43, No.5, 339-345, 2000

- 12) Egashira R. *et al.*; "Solvent Extraction of Coal Tar Absorption Oil with Continuous Countercurrent Spray Column," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol50, No.4, 218-226, 2007
- 13) Egashira R. *et al.*; "Solvent Extraction of Nitrogen Heterocyclic Compounds Contained in Coal Tar Absorption Oil Fraction by Solvent Extraction - Improvement of Separation Performance by Addition of Aluminum Chloride to Solvent-," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol44, No.3, 178-182, 2001
- 14) Eugene Guccione, *et al.* "Aromatics via solvent extraction at ambient temperature", *Chemical engineering*, No.73,78-80, 1966
- 15) Eugene Guccione, *et al.* "New approach to lube oils production", *Chemical engineering*, 160-162, 1965
- 16) Eugenia Almeida Macedo, *et al.* "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 3 Revised", *Industrial & engineering chemistry process design and development*, Vol.22, 676-678, 1983
- 17) Ferdinand Richter, *et al.* "Problems in furfural extraction", *Hydrocarbon processing*, 181,1978
- 18) G.H.Deal, *et al.* "A better way to extract aromatics", *Petroleum refiner*, Vol.38, No9, 185-192, 1959
- 19) H.W.Grote, *et al.* "The UDEX process", *Chemical engineering progress*, Vol.54, No.8, 43-48, 1958
- 20) Harrison J. M. *et al.*; "Azeotropic Distillation," *Industrial and Engineering Chemistry*, **36**, (10), 871-875 (1944)
- 21) I.D.G.A. Putrawan, S. Oshima, H. Habaki, R. Egashira and J. Kawasaki; "Extraction of Aromatics in the Light Cycle Oil. Extraction Equilibrium and Extraction Rate of Naphthalene Group," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol.42, 136-144, 1999
- 22) J. C. Bastos, *et al.* "Infinite Dilution Activity Coefficients Predicted by UNIFAC Group Contribution", *Industrial & engineering chemistry research*, Vol.27, 1269-1277, 1988

- 23)Jae-Ouk Choo, *et al.* "Modeling and Simulation of a Sulfolane Extraction Process", *Korean J. Chemt Eng.*, 15(1), 90-94, 1998
- 24)Jurgen Gmehling, *et al.* "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2", *Industrial & engineering chemistry process design and development*, Vol.21, 118-127, 1982
- 25)S.J. Kim, R. Egashira and J. Kawasaki; "Recovery of Dimethylnaphthalene Isomer by O/W/O Emulsion Liquid Membrane Process," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol.38, 114-120, 1995
- 26)Ki-Won Cho, *et al.* "Application of Partitioning and Tearing Techniques to Sulfolane Extraction Plant", *Korean J. Chem. Eng.*, 16(4), 462-469, 1999
- 27)Kodera Y. *et al.*; "Solvent Extraction of Nitrogen Compounds from Coal Liquids," *Fuel*, Vol.70, 765-769, 1991
- 28)L.C.Kemp, Jr., *et al.* "Furfural as a selective solvent in petroleum refinig", *Industrial and engineering chemistry*, Vol.40, No.2, 220-227, 1948
- 29)Mallock J. C. W.; "Solvent Extraction as a Unit Process," *The Industrial Chemist*, 343-347, 1949
- 30)Mueller, E. *et al.*; "Aromatics Extraction with Solvent Combinations," *7<sup>th</sup> World Petroleum Congress-New Concepts and Techniques for hydrocarbon separation* Section IV, 13-20
- 31)Nagai, M., Master Thesis, Tokyo Institute of Technology, March (2001)
- 32)Philip.J.Bailies, *et al.* "Solvent extraction in the petrochemical industry -Solvent extraction in the petroleum and petrochemical industries-", *Chemistry and industry*, Vol.15, 69-73, 1977
- 33)Pokorskii V. N. *et al.*; "The Extraction of Aromatic Hydrocarbons and Catalyzates from the Reforming of Aqueous Triethyleneglycol," *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, No.9, 9-11, 1965
- 34)Roland Wittig, *et al.* "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension", *Industrial & engineering chemistry research*, Vol.42, 183-188, 2003

- 35) R. Song, D. Zhao, W. Xiao and F. Wang; "Effect of assistants in refining coker gas oil with furfural," *Energy Sources*, Vol.29, 1187-1193, 2007
- 36) Thomas Magnussen, *et al.* "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria", *Industrial & engineering chemistry process design and development*, Vol.20, 331-339, 1981
- 37) Ukegawa K. *et al.*; "Solvent Extraction of Nitrogen Compounds from a Coal Tar Fraction (Part I) Effect of Extraction Conditions on the Extraction Rate and the Selectivities of Nitrogen Compounds," *Sekiyu Gakkaishi*, Vol.33, No.4, 250-254, 1990
- 38) Voetter, H. *et al.*; "The Sulfolane Extraction Process", *6<sup>th</sup> World Petroleum Congress*, Section III-Paper 11, 131-145
- 39) W.C.G Kusters, *et al.* "Solvent extraction in the petrochemical industry -The role of extraction in lubeoil manufacture-", *Chemistry and industry*, Vol.15, 65-68, 1977
- 40) Yu-Jung Choi, *et al.* "Optimization of the Sulfolane Extraction Plant Based on Modeling and Simulation", *Korean J. Chem. Eng.*, 17(6), 712-718, 2000