

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	コールタール吸収油の粗分離に対する溶媒抽出法とO/W/O乳化液膜法の比較
Title(English)	
著者(和文)	島田義之
Author(English)	Yoshiyuki Shimada
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9115号, 授与年月日:2013年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:江頭 竜一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9115号, Conferred date:2013/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 24 年度 学位論文

コールタール吸収油の粗分離に対する
溶媒抽出法と O/W/O 乳化液膜法の比較

東京工業大学

国際開発工学専攻

島田 義之

目次

1. 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 コールタール吸収油	3
1.3 物質移動速度と分離のメカニズム	7
1.3.1 液液抽出速度	7
1.3.2 液膜透過速度	9
1.3.3 分離のメカニズム	11
1.4 既往の研究	13
1.5 本研究の目的および論文の構成	15
2. 吸収油構成成分の液液平衡	17
2.1 実験	18
2.1.1 実験試料	18
2.1.2 実験手順	20
2.2 結果と考察	23
2.2.1 諸量の定義	23
2.2.2 分配係数	24
2.2.3 分離の選択度	30
2.3 まとめ	34
3. 回分式攪拌槽による吸収油の液液抽出	35
3.1 実験	36
3.2 結果と考察	37
3.2.1 諸量の定義	37
3.2.2 原料および溶媒の質量変化	38
3.2.3 抽出相および抽残相の組成	39
3.2.4 収率	48
3.2.5 分離の選択度	53
3.2.6 総括物質移動容量係数	59
3.3 まとめ	62
4 回分式攪拌槽による吸収油の支持液膜および乳化液膜透過	63
4.1 支持液膜透過	64
4.1.1 実験	64

4.1.2 結果と考察	66
4.1.2.1 諸量の定義	66
4.1.2.2 抽出相組成	67
4.1.2.3 収率	71
4.1.2.4 総括透過係数	75
4.1.2.5 分離の選択度	78
4.1.2.6 総括透過係数と分配係数の相関	81
4.2 乳化液膜透過	82
4.2.1 実験	82
4.2.1.1 吸収油の乳化	82
4.2.1.2 液膜透過	83
4.2.2 結果と考察	86
4.2.2.1 諸量の定義	86
4.2.2.2 原料および溶媒の質量変化	88
4.2.2.3 抽出相および抽残相の組成	89
4.2.2.4 収率	96
4.2.2.5 各物質移動速度	99
4.2.2.6 総括透過容量係数	108
4.2.2.7 分離の選択度	111
4.2.2.8 総括透過容量係数と分配係数の相関	114
4.3 まとめ	116
5 吸収油の粗分離に対する液液抽出および乳化液膜プロセスの比較	117
5.1 連続式向流多段溶媒抽出プロセス	118
5.1.1 プロセスの概要	118
5.1.2 計算	120
5.1.2.1 プロセスの基礎式と定義式	120
5.1.2.2 計算の仮定	122
5.1.2.3 計算条件	124
5.2 連続式向流多段乳化液膜プロセス	126
5.2.1 プロセスの概要	126
5.2.2 計算	128
5.2.2.1 プロセスの基礎式と定義式	128
5.2.2.2 計算の仮定	130
5.2.2.3 計算条件	132
5.3 結果と考察	134

5.3.1 連続式向流多段溶媒抽出プロセスにおける溶媒の水質量分率の影響	134
5.3.2 総段数および仕様の影響	135
5.3.3 各段の槽体積の影響	137
5.3.4 各段の攪拌速度の影響	129
5.4 分離プロセスの簡単な比較	141
5.5 まとめ	
6 総括	144
謝辞	146
Appendix	147
A.1 支持液膜透過	147
A.2 乳化液膜透過	160
Nomenclature	186
Reference	188

第 1 章 緒論

1.1 緒言

日本の化学産業は、窒素を原料とした化学肥料の合成のような無機化学から始まり、電気化学、石炭化学、石油化学、高分子化学、生物化学と発展を続けてきている。これらの産業における物質の製造プロセスや精製プロセスにおいて、物質移動操作は非常に重要なものであり研究が盛んに行われている。特に分離操作は極めて重要な操作の 1 つであるが、複雑なメカニズムの場合が多く困難な操作である。分離操作には様々な手法があり、蒸発法や蒸留法、ガス吸収法、抽出法、液膜法、乾燥法、晶析法、吸着法などの拡散に基づく物質移動操作や、濾過法、遠心分離法、集塵法などの力学的特性を利用した機械的分離操作とに分けることができ、目的に合わせて分離手法や条件を選択する必要がある。さらに環境に対する配慮の必要性が増してきたことから、分離操作での回収率の向上や廃棄物の削減、エネルギー消費の抑制といった努力がよりいっそう求められている。

石炭、石油化学工業において様々な化学製品が製造されているが、輸送コストや加工の容易さなどの点で石油の方が有利であり化学原料の主流となっている。しかし近年では、分離技術が向上してきたことや化石資源の可採年数の問題（石炭：120 年、石油 45 年）、石油に比べて石炭の方が価格が安定しているといった背景があり、再び石炭由来の液化油に対して注目が高まっている。石炭は主に燃料や製鉄用のコークス原料として利用されている。石炭を乾留してコークスを製造する際、コークス炉ガスやコールタール、ピッチなどの副産物が生成する。コークスは冶金材、炭素材、黒鉛電極、燃料など、コークス炉ガスは化学原料やガス燃料など、コールタールは多環芳香族原料、プラスチック可

塑剤など，ピッチは舗装材，防水材，粘結材，カーボンブラックなど，幅広く利用されている (**Figure 1.1**)．しかし貴重な高純度炭素源である石炭液化油の中でも，有用成分を多く含みながら化学原料として使われてないものもあり，有効な活用が望まれる．

このようなものの 1 つとしてコールタール吸収油がある．本研究ではこれを対象とし，分離プロセスとして幅広く用いられている従来の液液抽出法と低エネルギーの代替法と期待されている液膜法による分離を行ったが，他の混合物の分離に対しても応用が効くという点においても有意義である．

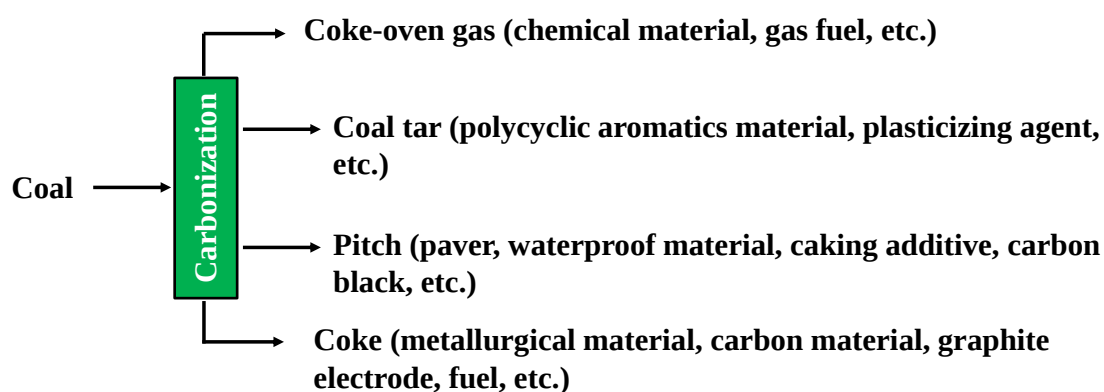


Fig. 1.1 Application of coal for coke-making process

1.2 コールタール吸収油

コールタール吸収油（以下、吸収油）はコールタールを脱酸の後分留し、さらに下流のプロセスで精製して得られた沸点 488～545K の留分である（**Figure 1.2**）. 吸収油は元々コークス炉ガスに含まれるベンゼンやトルエンなどの芳香族炭化水素（ガス軽油）や硫化物を吸収除去するための吸収液として用いられている. 主成分として 2,3-ペンゾピリジン（キノリン, Q）や 3,4-ペンゾピリジン（イソキノリン, IQ）, 2,3-ペンゾピロール（インドール, IL）といった含窒素複素環式化合物, ナフタレン（N）や 1-メチルナフタレン（1MN）, 2-メチルナフタレン（2MN）, ビフェニル（BP）といった同素環式化合物及びジベンゾフラン（DBF）などの含酸素複素環式化合物が含まれている（**Figure 1.3**）. ナフタレンは無水フタル酸や殺虫剤など, メチルナフタレン類は色素など, ビフェニルは柑橘類の防カビ剤などキノリン類は染料・医薬品など, インドールは香料などの原料として利用されていて, 吸収油は有用な化学製品の高純度炭素原料と成り得る.

既存の吸収油の分離プロセス^[35]として, まず硫酸を用いた反応抽出が行われ, キノリン類が粗分離される. 他方, インドールやナフタレン類の粗分離は様々な方法が提案されていて, 水酸化カリウム塩を生成させる方法や極性有機溶媒による抽出, 極性有機溶媒による抽出蒸留, 塩酸によるインドールのオリゴマー化による分離などがある（**Figure 1.4**）. これら粗分離されたものはさらに下流のプロセスとして蒸留や晶析, 吸着などの方法により分離・精製される. しかし酸塩基抽出法では工程の複雑さや装置の腐食, 環境負荷などの問題があり, より簡便な方法として液膜法や溶媒抽出法, 抽出蒸留法などによる分離が研究されている.

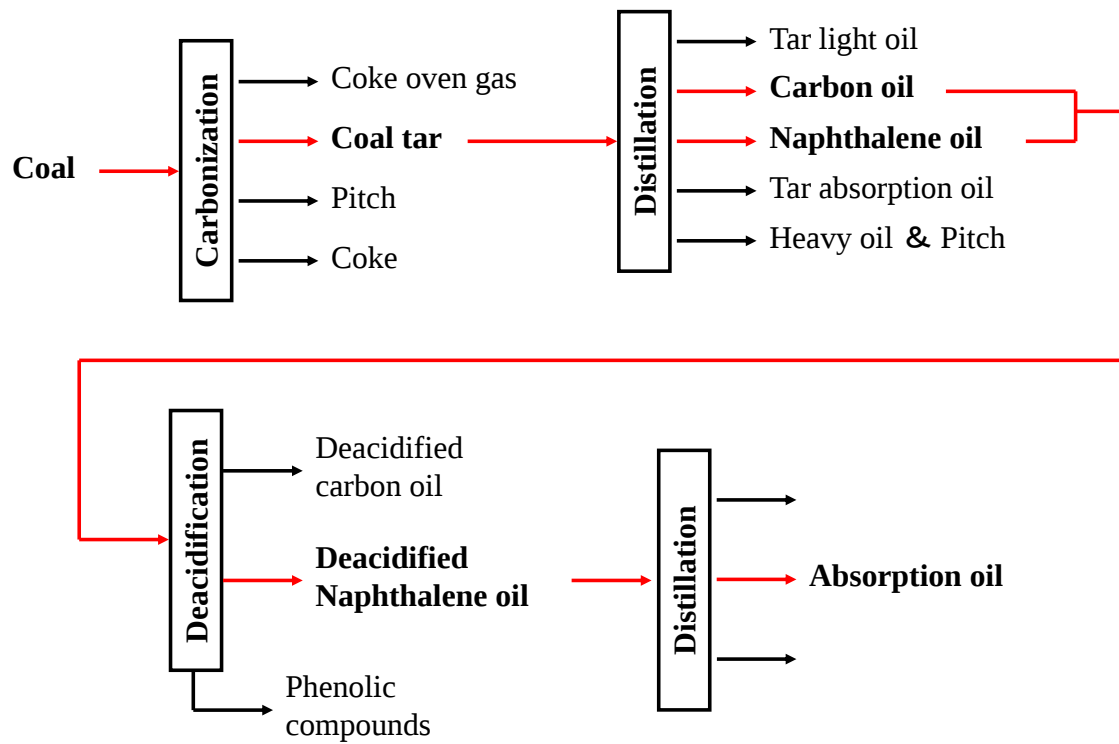
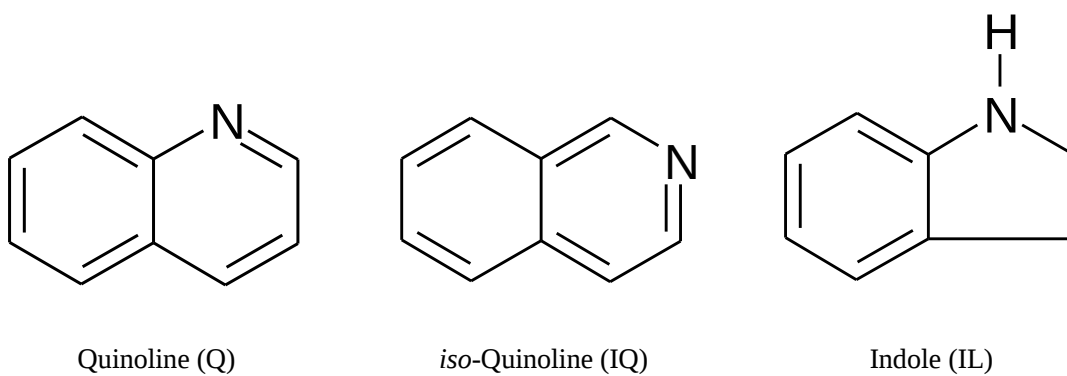
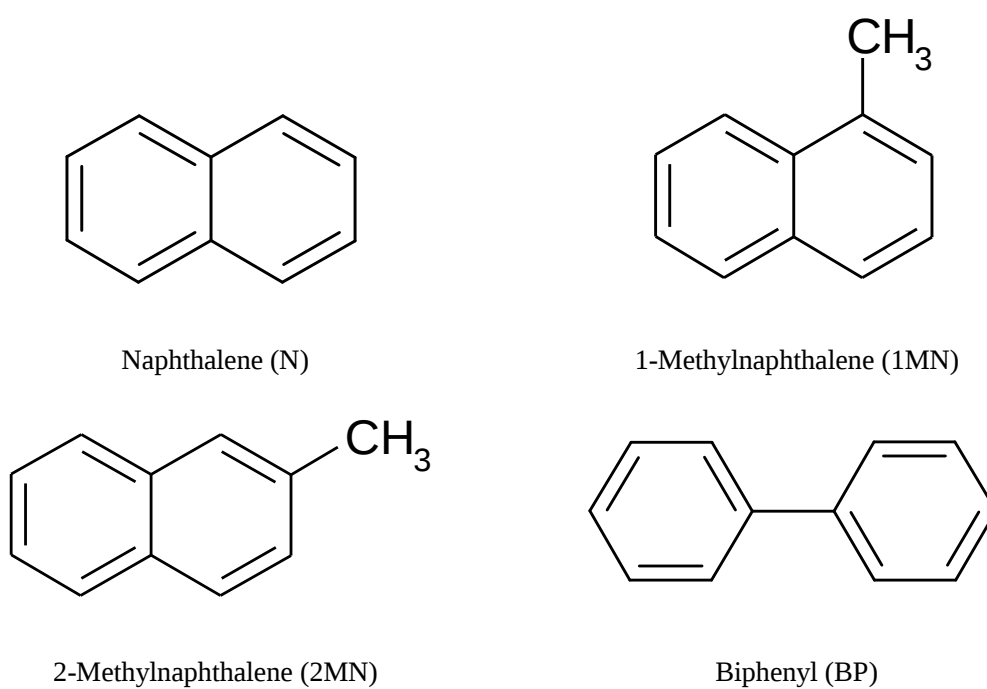


Fig. 1.2 Process flow in coal tar separation

Nitrogen heterocyclic compounds



Homocyclic compounds



Oxygen heterocyclic compounds

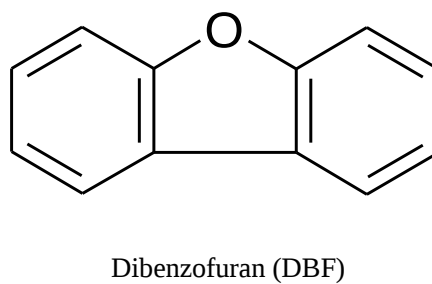


Fig. 1.3 Molecular structures of compounds in coal tar absorption oil

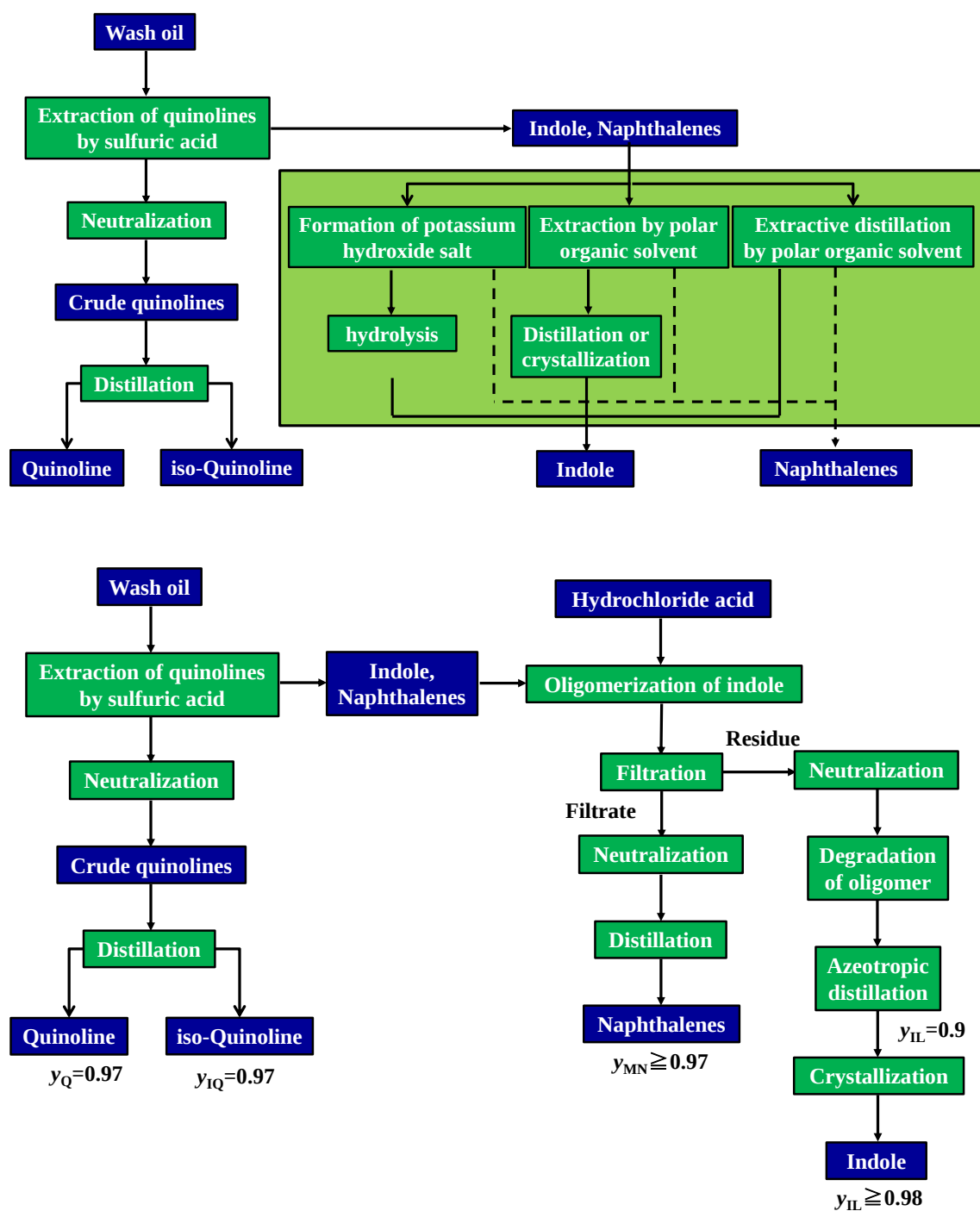


Fig. 1.4 Reactive extraction with acid and/or base of coal tar absorption oil

1.3 物質移動速度と分離のメカニズム

1.3.1 液液抽出速度

Figure 1.5 は抽残相と抽出相界面付近の概略図である．液液界面において抽出による物質移動が起こるときに二重境膜説を考えると，抽残相抽出相それぞれにおける成分 i の流束 $J_{R,i}$, $J_{E,i}$ は，

$$J_{R,i} = k_{x,i} \cdot (x_i - x_i^s) \quad (1.1)$$

$$J_{E,i} = k_{y,i} \cdot (y_i^s - y_i) \quad (1.2)$$

となる． $k_{x,i}$ と $k_{y,i}$ はそれぞれ抽残相組成基準，抽出相組成基準の局所物質移動係数であり， x_i^s と y_i^s はそれぞれ界面における抽残相側，抽出相側の濃度を表す．流束の一致より，以下のようになる．

$$J_{R,i} = J_{E,i} = J_i \quad (1.3)$$

Eqs. (1.1), (1.2) を変形して，

$$x_i - x_i^s = J_{R,i} / k_{R,i} \quad (1.4)$$

$$y_i^s - y_i = J_{E,i} / k_{E,i} \quad (1.5)$$

となる．また界面における平衡関係は分配係数， m_i ，を用いて，

$$y_i^s = m_i \cdot x_i^s \quad (1.6)$$

となる．Eq. (1.4) と (1.5) を加え，Eq. (1.3), (1.6) を使って整理すると．

$$m_i \cdot x_i - y_i = \left(\frac{m_i}{k_{R,i}} + \frac{1}{k_{E,i}} \right) \cdot J_i = \frac{J_i}{K_{y,i}} \quad (1.7)$$

$$\frac{1}{K_{y,i}} = \frac{m_i}{k_{R,i}} + \frac{1}{k_{E,i}} \quad (1.8)$$

ここで $K_{y,i}$ は抽出相組成基準の総括物質移動係数である．これを用いて成分 i の物質移動速度は，

$$\frac{d(E \cdot y_i)}{dt} = K_{y,i} \cdot a \cdot (m_i \cdot x_i - y_i) \cdot V_T \quad (1.9)$$

と表せる．ここで a は比接触面積， V_T は液体の総量である．Eq. (1.8) において右

辺の第 1 項が無視できる場合には抽出相での物質移動が支配的となる^[4,5,27].

ところで、既往の研究より以下の実験式が得られている^[15].

$$\text{Sh} = 0.2 \cdot \text{Re}^{0.893} \cdot \text{Sc}^{0.5} \quad (1.10)$$

$$\text{Sh} = \frac{k_E L}{D} = 0.052 \cdot \left(\frac{L^2 N_{\text{ext}} \rho}{\mu} \right)^{0.893} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{0.5} \quad (1.11)$$

拡散係数として Wilke-Chang の式,

$$D_{AB} = \frac{2.946 \times 10^{-11} (\beta M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_{b,A}^{0.6}} \quad (1.12)$$

を用いて整理すると $k_{E,i}$ は,

$$k_{E,i} \propto \left(\frac{N_{\text{ext}}}{\mu} \right)^{0.893} \quad (1.13)$$

となり攪拌速度や溶媒の粘度の関数となる．また 2 液相の攪拌における比接触面積, a , は実験的に攪拌速度や溶媒原料比などによって変わることが知られている^[3].

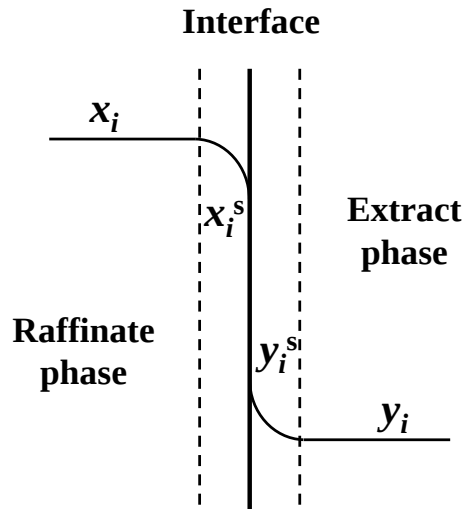


Fig. 1.5 Schematic diagram of concentration profiles around liquid liquid interface

1.3.2 液膜透過速度

Figure 1.6 は理想的な1枚の液膜における濃度の概略図である．両界面において物質の溶解が瞬時に起こるとすると，透過の速度過程は抽残相抽出相の境膜と液膜中の物質移動からなる．それぞれの成分 i の流束 $J_{R,i}$, $J_{M,i}$, $J_{E,i}$ は，

$$J_{R,i} = k_{R,i} \cdot (x_i - x_i^s) \quad (1.14)$$

$$J_{M,i} = p_{M,i} \cdot (C_i^{s,R} - C_i^{s,E}) \quad (1.15)$$

$$J_{E,i} = k_{E,i} \cdot (y_i^s - y_i) \quad (1.16)$$

となる． $k_{R,i}$ と $k_{E,i}$ はそれぞれ抽残相組成基準，抽出相組成基準の局所物質移動係数， $p_{M,i}$ は液膜における透過係数である．流束の一致より，以下のようになる．

$$J_{R,i} = J_{M,i} = J_{E,i} = J_i \quad (1.17)$$

両界面における平衡関係から，

$$C_i^{s,R} = m_{i,R} \cdot x_i^s \quad (1.18)$$

$$C_i^{s,E} = m_{i,E} \cdot y_i^s \quad (1.19)$$

ここで $m_{i,R}$, $m_{i,E}$ はそれぞれ抽残相と液膜，抽出相と液膜間の分配係数である．液液抽出のときと同様に Eqs. (1.14)～(1.16)を変形し Eqs. (1.17)～(1.19)を用いて整理すると以下の式が導かれる．

$$x_i - \frac{m_{i,E}}{m_{i,R}} \cdot y_i = \left(\frac{1}{k_{R,i}} + \frac{1}{m_{i,R} \cdot p_{M,i}} + \frac{m_{i,E}}{m_{i,R} \cdot k_{E,i}} \right) \cdot J_i = \frac{J_i}{P_{x,i}} \quad (1.20)$$

$$\frac{1}{P_{x,i}} = \frac{1}{k_{R,i}} + \frac{1}{m_{i,R} \cdot p_{M,i}} + \frac{m_{i,E}}{m_{i,R} \cdot k_{E,i}} \quad (1.21)$$

$P_{x,i}$ は総括透過係数である． $m_{i,R}$, $m_{i,E}$ が非常に小さい場合には Eq. (1.21)は，

$$P_{x,i} = m_{i,R} \cdot p_{M,i} \quad (1.22)$$

と書ける． $p_{M,i}$ は液膜密度 ρ_M ，有効膜厚 δ ，拡散係数 D_i を用いて

$$p_{M,i} = \frac{\rho_M \cdot D_i}{\delta} \quad (1.23)$$

と表され，したがって $P_{x,i}$ は，

$$P_{x,i} = \frac{m_{i,R} \cdot \rho_M \cdot D_i}{\delta} \quad (1.24)$$

となり抽残相と液膜間の分配係数に比例することがわかる． Eq. (1.20)から透過速度は，

$$\frac{d(E \cdot y_i)}{dt} = P_{x,i} \cdot A \cdot \left(x_i - \frac{m_{i,E}}{m_{i,R}} \cdot y_i \right) \quad (1.25)$$

となる． ここで A は接触面積である． 支持液膜透過のように抽残相組成が抽出相組成に比較して十分大きく各相の質量変化が無視できると仮定できる場合には Eq. (1.25)は以下のように表せる^[10]．

$$\frac{E_0 dy_i}{dt} = P_{x,i} \cdot A \cdot x_{i,0} \quad (1.26)$$

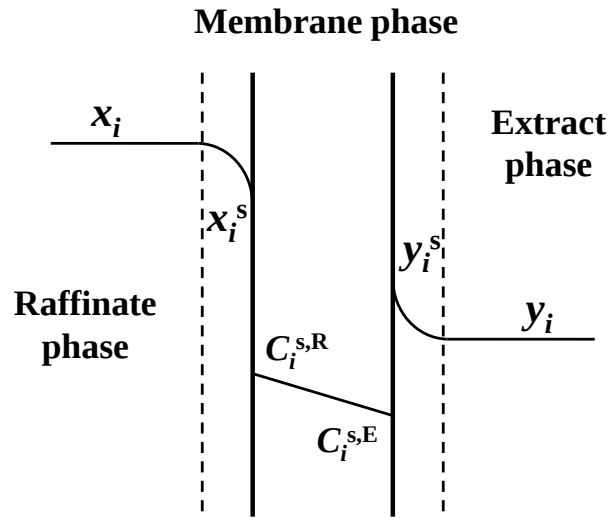
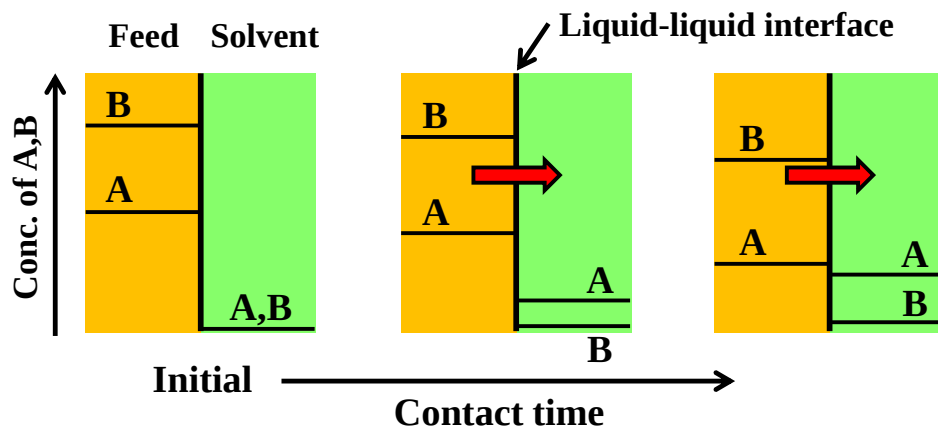


Fig. 1.6 Schematic diagram of concentration profiles around liquid membrane for ideal monolayer liquid membrane

1.3.3 分離のメカニズム

Figure 1.7 は液液抽出法と液膜法における原料相と溶媒相の各成分の濃度が接触時間の経過とともに変化する様子を概念的に表した図である．成分 A は分離したい成分，成分 B はその他の成分であり，吸収油ではキノリン類やインドールなどの含窒素複素環式化合物が成分 A にあたる．吸収油の液液抽出では，抽出による物質移動速度は成分によってあまり変わらないと考えられ，接触時間が長くなるほど両相の平衡関係に従って溶媒相における成分 A の濃度が大きくなり分離が成される．つまり液液抽出法は成分間の平衡の差を利用した分離法である．一方液膜では，成分 A の方が液膜への溶解度が大きいいため透過速度が大きくなる．接触時間が短い段階では成分 A は選択的に溶媒相に移動し分離されるが，長時間接触させると各成分の濃度差がなくなるまで透過が進むため選択的分離がされない．これは両相が液膜で隔てられているが，溶媒に原料が無限に溶けてしまうためである．分離を行うためには成分 A が選択的に透過している段階で接触を止めなければならない．つまり，液膜法は成分間の透過速度の差を利用した分離法である．

〈Liquid-liquid extraction〉



〈Emulsion liquid membrane〉

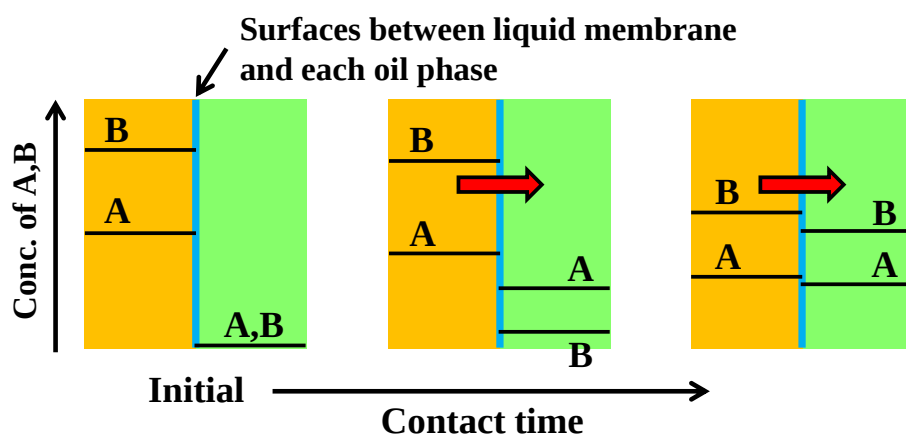


Fig. 1.7 Conceptual diagram of contacting time courses of concentration profiles for each separation method

1.4 既往の研究

一般に吸収油の粗分離プロセスとしては酸塩基による反応抽出法が用いられている。これにより酸性、中性、塩基性成分に大別され、その後晶析や吸着などの方法により分離・精製される。既存の吸収油粗分離プロセスの代替法として、超臨界抽出や共沸蒸留、溶媒抽出、液膜法など様々な分離法の研究が行われている。

Tanaka^[35]らは、硫酸抽出によるタール塩基回収後の油相に塩酸を加えインドールの固体重合物を得て、さらに共沸蒸留・晶析により精製を行った。しかし、これらの方法はプロセスが複雑となりより簡便な方法が望まれている。

Ukegawa^[36], Koder^[24]らは、メタノール水溶液による溶媒抽出を行い、抽出条件と収率や選択度などの関係を明らかにした。Egashira^[6,8]らは、メタノール水溶液とスルホラン水溶液を溶媒として原料吸収油からの含窒素化合物の抽出性能の比較を行い、得られた結果に基づき向流多段抽出の計算を行った。Chris^[28,29]らは、塩化アルミニウムを加えたメタノール水溶液を溶媒とした抽出による吸収油の粗分離プロセスについて検討した。平衡抽出から得られた抽出相を用いて蒸留法と抽出を組み合わせた方法によって溶媒回収実験を行い、溶媒回収を含めた粗分離プロセスについてのシミュレーションを行った。Watanabe^[9]は、UNIFAC 法を用いて吸収油の抽出溶媒の選定の指針を示した。Saito^[7]はスプレー塔を用いて吸収油とメタノール水溶液を向流接触させ物質移動係数を相関した。Kim^[20]らは、吸収油モデル混合物とメタノールやホルムアミドなどの 8 種類の溶媒との液液平衡を操作条件を変化させて測定し、ホルムアミドが吸収油の抽出に優れていることを明らかにした。このように抽出に関する研究は多岐にわたり行われているが、プロセス設計にあたって抽出速度に関する更なる研究の余地がある。

また Li^[25,26]によって開発された液膜法は低コストな分離プロセスとして期待されており，吸収油やナフサなどの芳香族炭化水素の分離に関する研究が多数報告されている．Hara^[10]らは，原料にモデル溶液を用いて支持液膜透過を行い，種々の条件について透過機構の検討を行った．また同著者は原料に吸収油を用いて乳化実験を行い，各種溶媒について透過速度に及ぼす影響を検討し分離性能の向上を試みた．上記の研究においては原料液膜間と溶媒液膜間の分配係数が物質系によって大きく変化し透過速度に大きく影響することを考慮して解析が行われた．Habaki^[12]らは，乳化液膜に様々なアルコール系の添加物を加えて吸収油の透過を行い，収率や選択度の改善を報告した．Matsumoto^[30]，著者ら^[34]は，イオン液体支持液膜による炭化水素モデル溶液や吸収油モデル溶液からの芳香族炭化水素や含窒素複素環式化合物の分離を行い，各種操作因子が透過速度に与える影響について検討した．Kim^[21,23]らは，コールタール留分のモデル溶液を原料とし乳化液膜透過を行い，収率や分離選択度に対する種々の操作因子の影響について検討したが，溶媒としてヘキサンを使用しており原料溶媒間の分配係数が透過に有利とは言えず十分な検討がされたデータとは言えない．上記の研究においては両界面での分配係数を等しいと仮定して透過速度等が測定されており，プロセス設計にあたってより詳細な実験結果を得る必要がある．また実用的な乳化液膜法において分離性能の低下をもたらす膜の不安定性に関する研究は非常に少なく，プロセス設計に対して更なる研究が必要である．

このように吸収油の粗分離に対して様々な研究が行われていて，有用な分離方法が提案されている．しかしながら実際に活用するためにはさらに詳細なデータを網羅する必要があるだろう．

1.5 本研究の目的および論文の構成

現行の吸収油粗分離プロセスの代替法として簡便で高効率な分離法の開発が期待されている。そのため前述のように吸収油の分離において溶媒抽出法や液膜法などに関する多くの研究報告がされているが、実用規模における両分離プロセスの特徴を明らかにし比較を行っている研究はほとんどなく、プロセス設計にあたって分離方法を選択する指針を示すことは非常に重要である。そこで本研究では、既往の研究でよく利用されているメタノール水溶液による溶媒抽出法もしくは低コストなプロセスの実現が期待される液膜法を適用した吸収油の粗分離プロセスを構築しそれらを比較することを目的とした。

そのために、まず溶媒抽出、液膜両分離法の基礎となる物性として吸収油やそのモデル溶液と各種水相との平衡関係を測定した。次に、メタノール水溶液を溶媒として回分式攪拌槽による抽出実験を行い、各操作条件の影響などを検討し物質移動係数を相関した。また、回分式攪拌槽による支持型、乳化型両液膜透過を行い、各操作条件の影響などを検討し総括透過係数や総括透過容量係数などを測定した。次いで、向流多段接触による溶媒抽出および乳化液膜プロセスに対して計算を行い比較検討した。

本論文は総括を含む 6 章から構成されており、各章の関係を **Figure 1.8** に示す。各章の概要は以下の通りである。

・第 1 章 緒論

既往の研究の概略をまとめ、本研究の目的と意義を示した。

・第 2 章 吸収油構成成分の液液平衡

液液抽出と液膜法の基礎データとして油相に吸収油やモデル混合物、水相にイオン液体やメタノールの水溶液などを用いて液液平衡関係を実測した。

・第3章 回分式攪拌槽による吸収油の液液抽出

メタノール水溶液による吸収油の回分式溶媒抽出を行い，抽出速度を実測した．

・第4章 回分式攪拌槽による吸収油の支持液膜および乳化液膜透過

イオン液体支持液膜による吸収油の透過を行い透過機構を調べた．次いで様々な界面活性剤水溶液により乳化された吸収油エマルションを用いて回分式攪拌槽による透過を行い，膜の安定性や透過速度を実測した．

・第5章 吸収油の粗分離に対する液液抽出および乳化液膜プロセスの比較

向流多段接触による液液抽出および乳化液膜プロセス計算を行った．それぞれのプロセスを比較し，両プロセスの特徴を明らかにした．

・第6章 総括

以上で得られた結果を総括した．

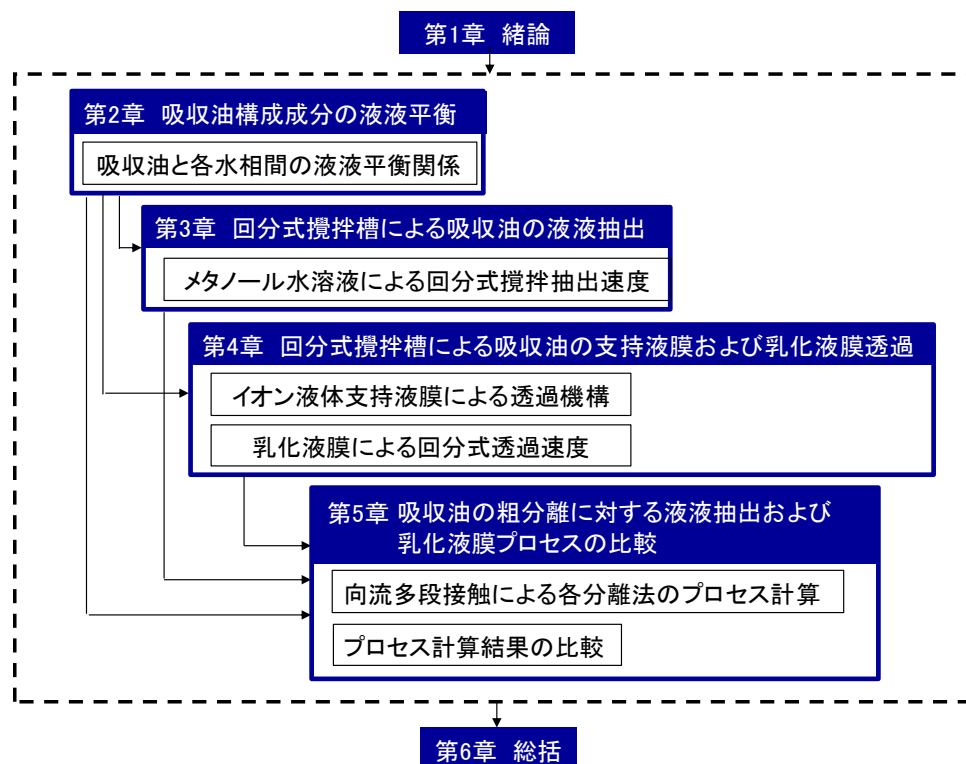


Fig. 1.8 Schematic diagram of construction of this paper

第 2 章 吸収油構成成分の液液平衡

液液抽出では原料とそれに対して 2 相を形成する溶媒を接触させ、その界面において溶解度に即して物質移動が起こる。そのとき溶媒としては目的成分の溶解度が大きくまたその他成分との溶解度の差も大きいものを選ぶべきであり、さらに抽出後の溶媒回収の容易さ、廉価などの条件が求められる。他方、液膜分離では異なる複数の液相が存在しており、原料もしくは溶媒と液膜間の 2 種類の界面において物質移動が起こっている。物質の透過には各界面での分配係数が影響し、膜液への透過促進剤の添加により分離性能が大きく変化することもある。このように液液抽出法や液膜法を行い現象を明らかにする上で、界面での平衡関係を把握することは非常に重要である。また溶媒や液膜を選択する指標としても有効である。

本章では、回分式攪拌槽によるメタノール水溶液と吸収油の平衡や、振盪槽を用いた攪拌によるイオン液体水溶液と吸収油の平衡を測定した。また既往の研究で扱われた 1,3-ブタンジオール水溶液と吸収油との平衡についてもまとめ比較を行った。

2.1 実験

2.1.1 実験試料

本研究で使用されたコールタール吸収油は JFE ケミカル（株）から提供を受けた。Table 2.1 に吸収油中の主成分の組成を示す。2 種類の吸収油は若干組成が異なるものの含有化合物の種類や物性は変わらないものと考えられる。またキノリン(カタログ No.175-00206/和光特級), イソキノリン(177-00222/和光一級), インドール (092-00162/和光特級), ナフタレン (147-00045/和光特級), 1-メチルナフタレン (132-10065/和光特級), 2-メチルナフタレン (133-02785/和光特級), ビフェニル (040-18412/和光特級), ジベンゾフラン (046-22042/和光特級), メタノール (137-01823/試薬特級), 1,3-ブタンジオール (025-07355/和光特級), 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロほう酸塩 ($[\text{Bmim}^+][\text{BF}_4^-]$) (022-15212/有機合成用), デカン (044-21605/和光特級), 1-プロパノール (162-04816/試薬特級), トルエン (200-01863/試薬特級), ヘプタン (085-00151/試薬特級) は和光純薬工業（株）から購入した。実験で使用したイオン交換水は Milli-DiTM(日本ミリポア)を用いて得た。また Table 2.2 にイオン液体の諸物性を, Figure 2.1 にイオン液体の構造式を示す。

Table 2.1 Mass fractions of compounds in coal tar absorption oil

Compounds, <i>i</i>	Mass fraction [-]			Solubility in water [-]
Nitrogen heterocyclic compound	AO1	AO2	AO ^[6]	
quinoline, Q	0.077	0.109	0.08	6.1×10^{-3}
isoquinoline, IQ	0.019	0.025	0.019	4.5×10^{-3}
indole, IL	0.036	0.040	0.04	1.9×10^{-3}

Homocyclic compound				
naphthalene, N	0.012	0.004	-	3.2×10^{-5}
1-methylnaphthalene, 1MN	0.107	0.117	-	3.0×10^{-5}
2-methylnaphthalene, 2MN	0.263	0.357	0.26	3.0×10^{-5}
biphenyl, BP	0.064	0.079	-	6.9×10^{-6}

Oxygen heterocyclic compound				
dibenzofuran, DBF	0.098	0.067	-	3.1×10^{-6}

Table 2.2 Mass fractions of compounds in coal tar absorption oil

m.p. [K]	Density [kg/m ³]	Viscosity at 298 K [cP]	T _d [K]	Electrical conductivity [mS/m]		
202	1370	118.3	573	343		
Solubility with traditional solvents						
Water	MeOH	EtOH	Acetone	THF	Heptane	Toluene
○	○	○	○	Δ	×	×

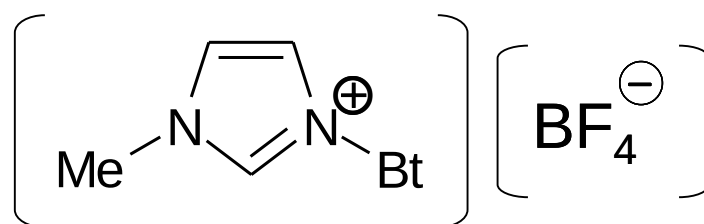


Fig. 2.1 Structure of ionic liquid

2.1.2 実験手順

原料油相として吸収油や複数のモデル混合物を、水相としてメタノールやイオン液体（1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロほう酸塩）の水溶液を使用し、接触操作は回分式攪拌槽、もしくは 5ml サンプルチューブや 100ml 三角フラスコに各液相を仕込み恒温振盪水槽（T-25, アズワン）を用いた攪拌により行った。Figure 2.2 に回分式攪拌槽の概略図を、このときの実験条件を Table 2.3 に、恒温振盪水槽での実験条件を Table 2.4 に示す。平衡到達後、分液漏斗を使い分相し各相の着目成分の組成を測定した。水相として水を用いた場合には水相中の各成分の組成が小さく定量できなかったため、恒温振盪水槽によりトルエンで逆抽出しトルエン相を測定することで水相の組成を決定した。逆抽出の条件を Table 2.5 に示す。また水相にイオン液体水溶液を用いた場合には油相の組成から物質収支により水相の組成を決定した。分析には外部基準物質として 1-プロパノールを使いガスクロマトグラフにより行った。GC の分析条件を Table 2.6 に示す。また以降の分析についても同様に行った。

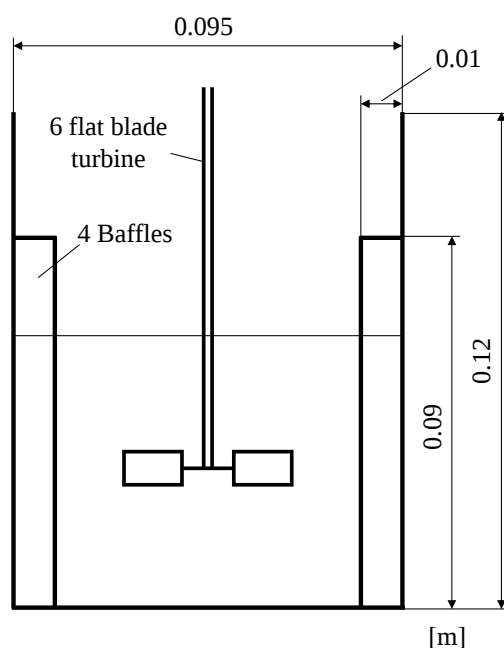


Fig. 2.2 Schematic diagram of batch stirring vessel

Table 2.3 Conditions of liquid-liquid equilibrium measurement by batch stirring vessel

Oil phase	absorption oil
Aqueous phase	aqueous solution of methanol ($C_{w,0}=0.33\sim0.67$)
Total volume of liquid [m^3]	4.0×10^{-4}
Volume ratio of aqueous to oil phase, $\phi_{aq,o}$ [-]	2~3
Stirring velocity [h^{-1}]	$1.2\times10^4\sim1.8\times10^4$
Stirring time [h]	0.167
Temperature [K]	298

Table 2.4 Conditions of liquid-liquid equilibrium measurement by isothermal shaker

Oil phase	absorption oil; absorption oil-heptane mixture ($z_{Hp,0} = 0.6$); absorption oil-toluene mixture ($z_{Hp,0} = 0.04, z_{T,0} = 0.9$)
Aqueous phase	aqueous solution of ionic liquid ($C_{w,0}=0\sim1$); aqueous solution of 1,3-butanediol ($C_{w,0}=0.5\sim1$) ^[12]
Total volume of liquid [m^3]	$3.0\times10^{-6}, 1.0\times10^{-4}$
Volume ratio of aqueous to oil phase, $\phi_{aq,o}$ [-]	1~5
Amplitude of shaking [m]	1.0×10^{-2}
Frequency of shaking [h^{-1}]	7.2×10^3
Stirring time [h]	72
Temperature [K]	298

Table 2.5 Conditions of reverse extraction

Aqueous phase	aqueous phase after equilibrium
Solvent	toluene
Total volume of liquid [m^3]	1.0×10^{-4}
Volume ratio of solvent to aqueous phase, $\phi_{aq,o}$ [-]	0.25
Amplitude of shaking [m]	1.0×10^{-2}
Frequency of shaking [h^{-1}]	7.2×10^3
Stirring time [h]	24
Temperature [K]	298

Table 2.6 Conditions for gas chromatograph analysis

apparatus		GC-17A, GC-2010 (Shimazu corp.)
gas chromatograph column		ULBON capillary column HR-1 (Shinwa chemical Ind.)
inner diameter	[m]	2.5×10^{-4}
length	[m]	30
carrier gas		N ₂
flow rate	[m ³ h ⁻¹]	756
split ratio	[-]	1:33
detector type		flame ionization detector (FID)
temperature		
injector	[K]	593
detector	[K]	593
column oven		
initial	[K]	373 (maintain for 0.067h)
increase rate	[Kh ⁻¹]	60 (373~429K)
	[Kh ⁻¹]	1200 (429~573K)
final	[K]	573 (maintain for 0.22h)

2.2 結果と考察

2.2.1 諸量の定義

Figure 2.3 に実験の概略を示す. 油相中の濃度を z_i , 水相中の濃度を C_i として, 成分 i の分配係数, m_i , を以下のように定義した.

$$m_i = C_i / z_i \quad (2.1)$$

成分 i の選択度, $\beta_{i,2MN}$, を 2-メチルナフタレンとの分配係数の比として定義した. 対象物質として 2-メチルナフタレンを選択した理由は, 含窒素複素環式化合物以外で吸収油中の質量分率が最も大きく定量しやすいためである.

$$\beta_{i,2MN} = m_i / m_{2MN} \quad (2.2)$$

また **Table 2.7** に各操作条件に対して便宜的に番号をつけた.

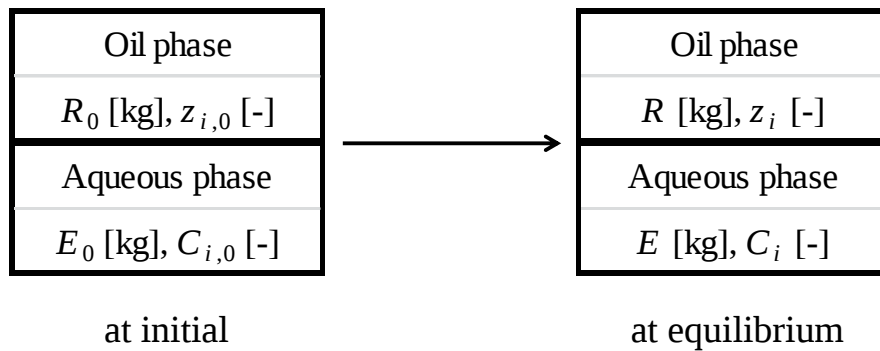


Fig. 2.3 Diagram of liquid-liquid equilibrium of absorption oil

Table 2.7 Run no. for each operation conditions

Run	oil phase	aqueous phase	$\phi_{aq/o}$ [-]	Operation
2.1	absorption oil	aqueous solution of methanol ($C_{w,0}=0.33\sim0.67$)	3~4	stirring vessel
2.2	absorption oil-heptane mixture ($z_{Hp,0} = 0.6$)	aqueous solution of ionic liquid ($C_{w,0}=0\sim1$)	2~5	shaker
2.3	absorption oil-toluene mixture ($z_{Hp,0} = 0.04, z_{T,0} = 0.9$)	aqueous solution of ionic liquid ($C_{w,0}=0\sim1$)	2~5	shaker
2.4	absorption oil	aqueous solution of 1,3-butanediol ($C_{w,0}=0.5\sim1$)	1	shaker

2.2.2 分配係数

Figure 2.4(a)-(d)は分配係数, m_i , に対する各水相中の水質量分率, $C_{w,0}$, の影響を表しており, (d)の結果は Run 2.4 として既往の研究で行われた 1,3-ブタンジオール水溶液を用いた平衡実験によるものである. AO2 とメタノール水溶液間の m_i (**Figure 2.4(a)**) は AO1 の組成に近い吸収油が使われた既往の研究^[6]と比較して同程度となったことから吸収油組成の影響はないと考えられる. 全ての水相において含窒素複素環式化合物はその他化合物よりも大きく, 初期油水相質量比, E_{ini}/R_{ini} , の影響はほとんど見られなかった. これは各成分の極性の差に起因しているためであり, その並びは **Figure 2.5** の水への溶解度と分配係数の関係にあるように溶解度の並びとほぼ一致している. また $C_{w,0}$ の増加とともに各化合物の分配係数が減少したものの水相の極性が減少したためである. **Figure 2.4(a)**においてメタノールの分配係数は実験条件の範囲内では $C_{w,0}$ によらずほぼ一定であった. **Figure 2.4(a),(d)**においてメタノール水溶液や 1,3-ブタンジオール水溶液を用いた場合, 2-メチルナフタレンなどの比較的極性の低い化合物の方が $C_{w,0}$ の増加に伴う水相の極性変化の影響を大きく受けたため, $C_{w,0}$ の増加とともに含窒素複素環式化合物とその他化合物では分配係数の減少傾向が異なった. 水相にイオン液体水溶液が使われた **Fig. 2.4(b),(c)**の結果を見るとインドールの分配係数が一番大きくなったが, インドールは酸性を示すのに対して本研究で用いられたイオン液体の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロほう酸塩は塩基性として働くためよく分配されたと考えられる.

Figure 2.6は各水相ごとのキノリンと 2-メチルナフタレンの分配係数を表している. メタノール水溶液と 1,3-ブタンジオール水溶液では同程度となり, $C_{w,0}$ に比例して減少した. 一方イオン液体水溶液では使われた油相が異なるがアルコール水溶液のときもより大きくなり, またイオン液体濃度が高い場合におい

でも比較的大きな値をとるような変化となった。

Figure 2.7 は水相に水を用いた ($C_{w,0} = 1$) ときの油相の違いによる影響を表している。吸収油-ヘプタン-トルエン混合物が使われた **Run 2.3** での含窒素複素環式化合物の分配係数は吸収油が使われた **Run 2.4** でのものよりも小さく、一方、吸収油-ヘプタン混合物が使われた **Run 2.2** では大きくなった。これについても油相の極性が変化したことに起因しており、既往の研究^[32]にある吸収油のメタノール水溶液による抽出後の水相の逆抽出に使われる第二溶媒には極性の大きな炭化水素の方が優位であるという結果と一致する傾向となった。

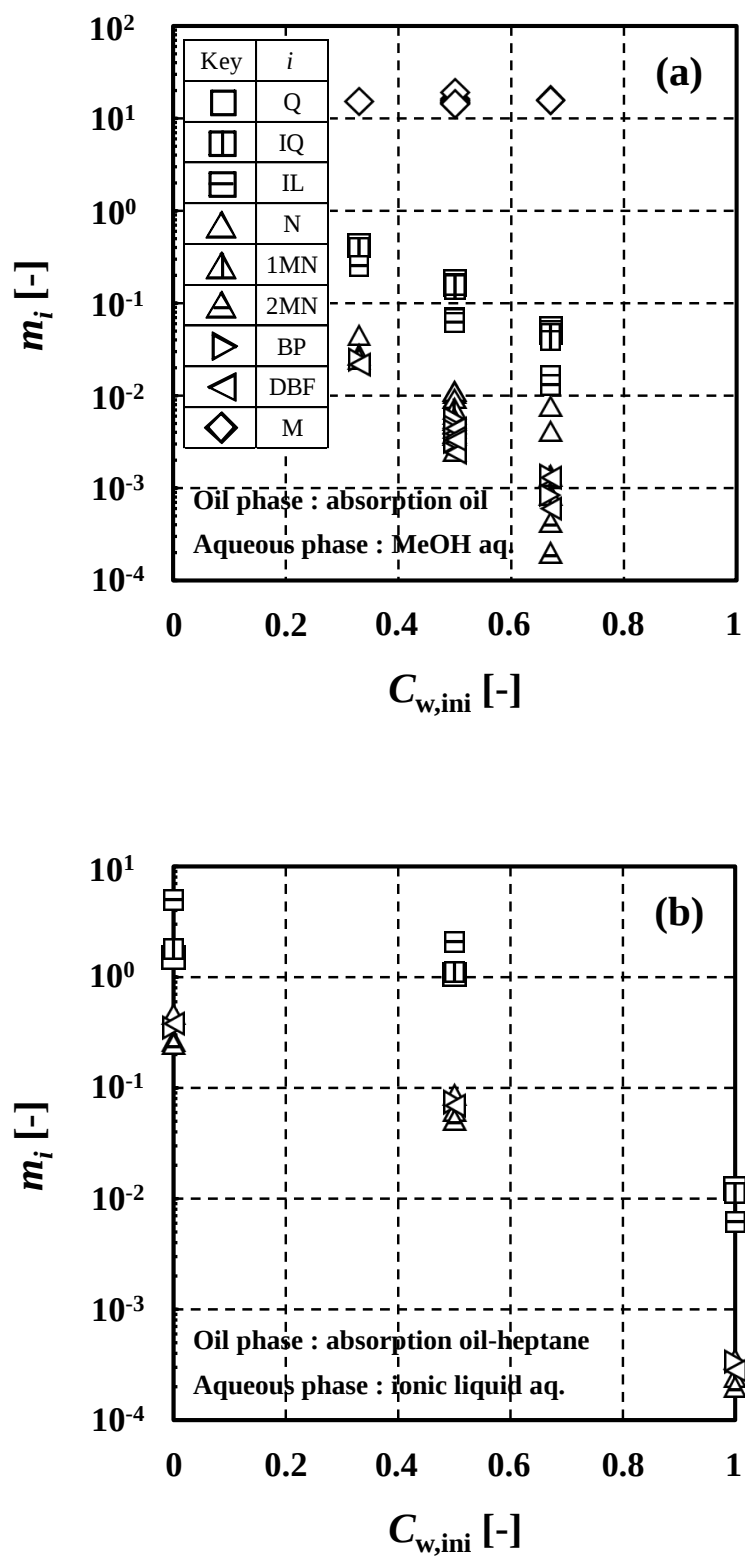


Fig. 2.4(a)-(d) Effects of initial water concentration in aqueous phase on distribution coefficients: (a)Run 2.1, (b)Run 2.2

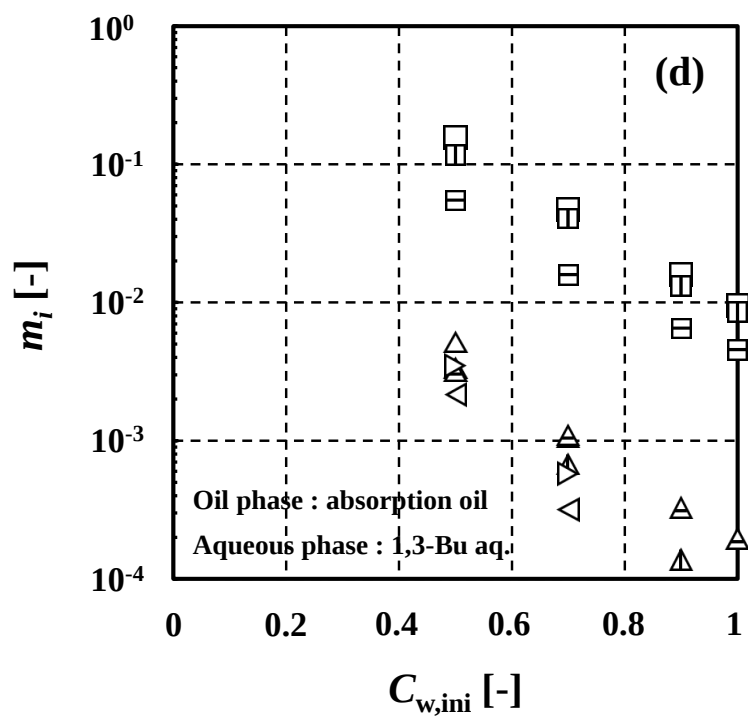
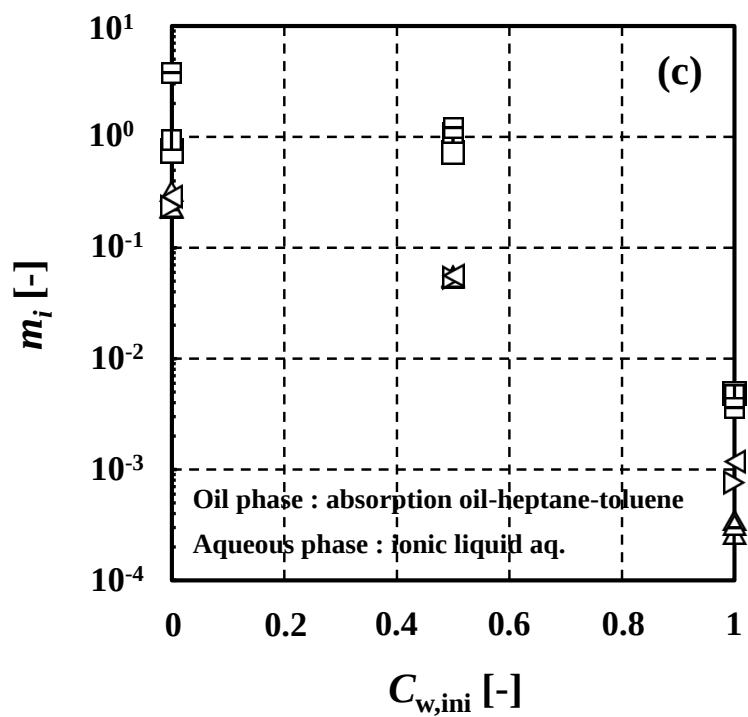


Fig. 2.4(a)-(d) Effects of initial water concentration in aqueous phase on distribution coefficients: (c)Run 2.3, (d)Run 2.4

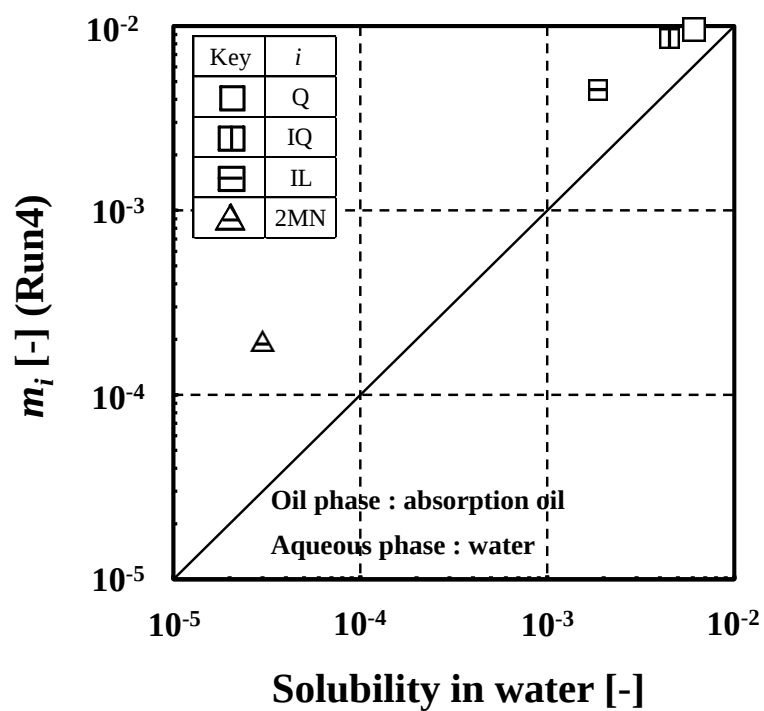


Fig. 2.5 Relationship between solubility in water and distribution coefficients

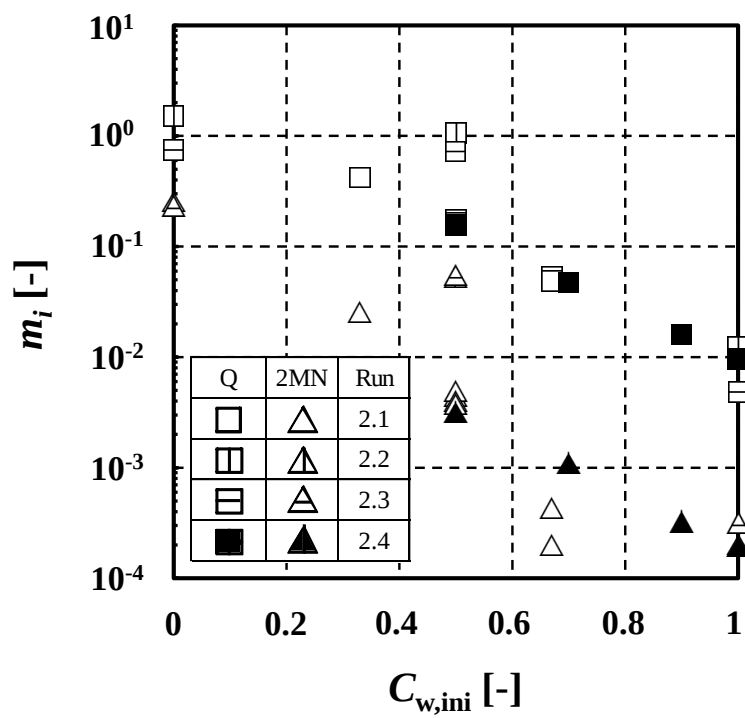


Fig. 2.6 Distribution coefficients of quinolone and 2-methylnaphthalene for each condition

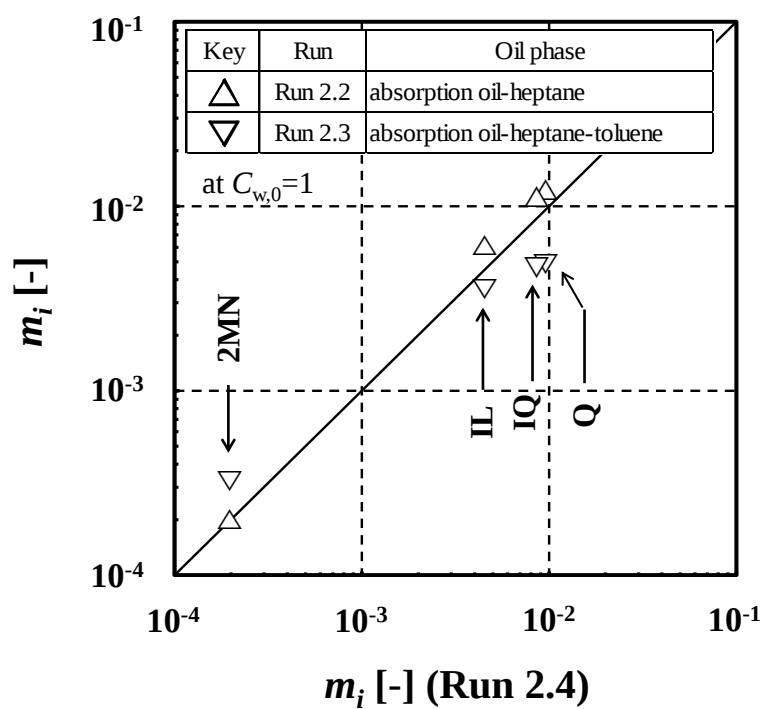


Fig. 2.7 Effects of difference in oil phases on the distribution coefficients at $C_{w,0} = 1$

2.2.3 分離の選択度

Figure 2.8(a)-(d)は 2-メチルナフタレンに対する含窒素複素環式化合物の選択度, $\beta_{i,2MN}$, に対する各水相中の水質量分率, $C_{w,0}$, の影響を表している. 多くの場合 $C_{w,0}$ の増加とともに $\beta_{i,2MN}$ は増加し, 20~100 程度であった. **Figure 2.8(b),(c)**において水相にイオン液体を含む場合にはインドールが選択的に分配された.

Figure 2.9 は各水相ごとのキノリンの選択度を表している. アルコール水溶液を用いた場合には $C_{w,0}$ とともに直線的に増加したのに対し, イオン液体水溶液を用いた場合には $C_{w,0}$ の減少とともに急激に減少した. イオン液体に対する溶解度が含窒素複素環式化合物以外の化合物においても比較的大きかったためである.

Figure 2.10 は水相に水を用いた ($C_{w,0} = 1$) ときの油相の違いによる影響を表している. 吸収油-ヘプタン-トルエン混合物が使われた **Run 2.3** での含窒素複素環式化合物の選択度は吸収油が使われた **Run 2.4** でのものよりも小さく, 一方, 吸収油-ヘプタン混合物が使われた **Run 2.2** では大きくなった.

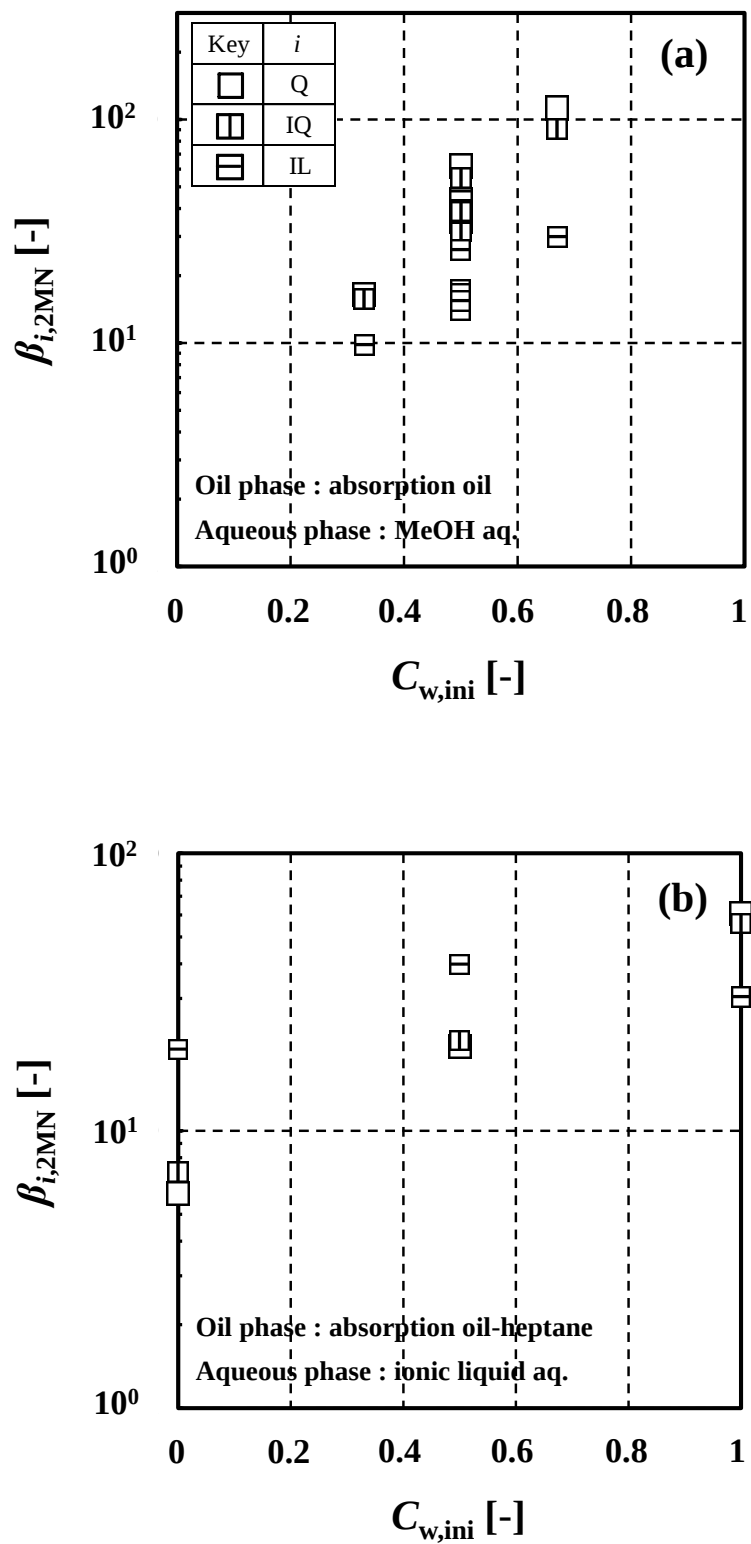


Fig. 2.8(a)-(d) Effects of initial water concentration in aqueous phase on selectivities: (a)Run 2.1, (b)Run 2.2

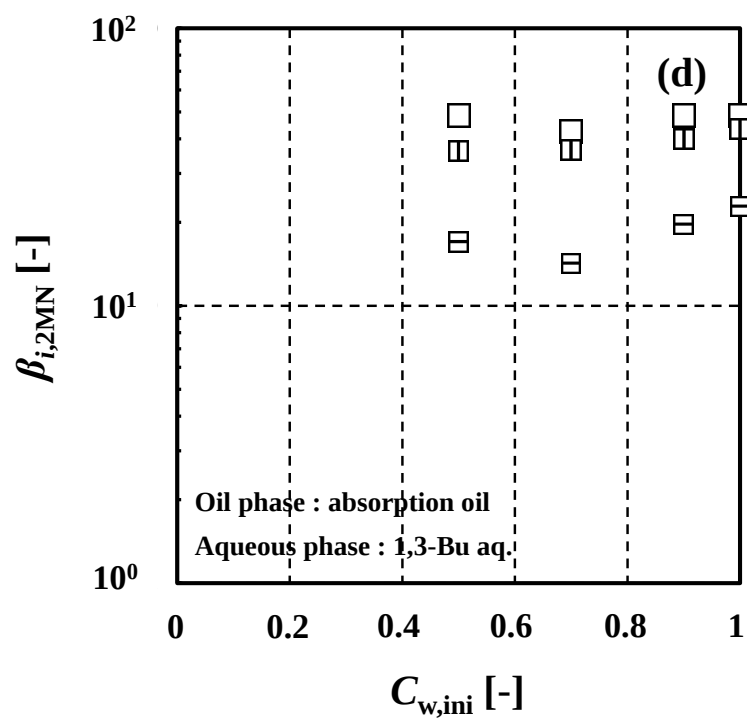
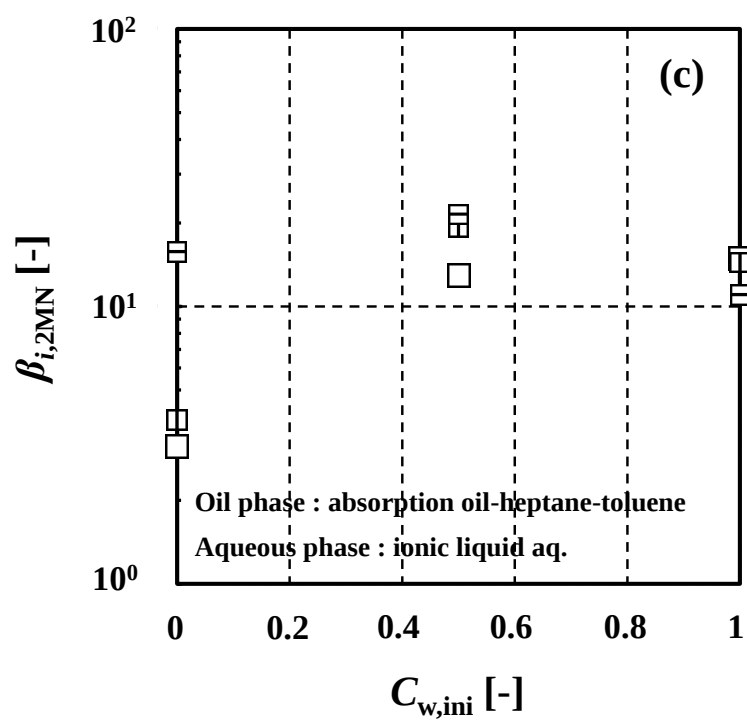


Fig. 2.8(a)-(d) Effects of initial water concentration in aqueous phase on selectivities: (c)Run 2.3, (d)Run 2.4

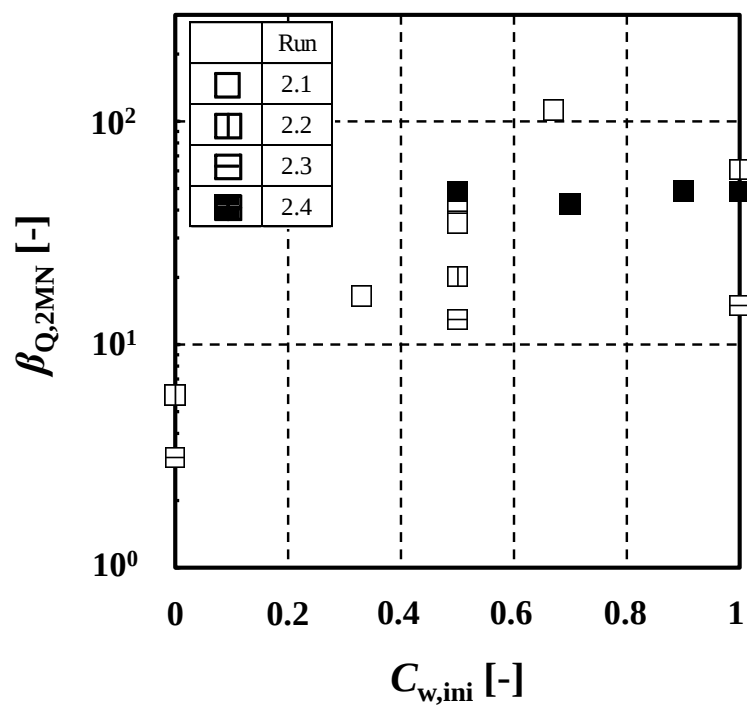


Fig. 2.9 Selectivities of quinolone for each condition

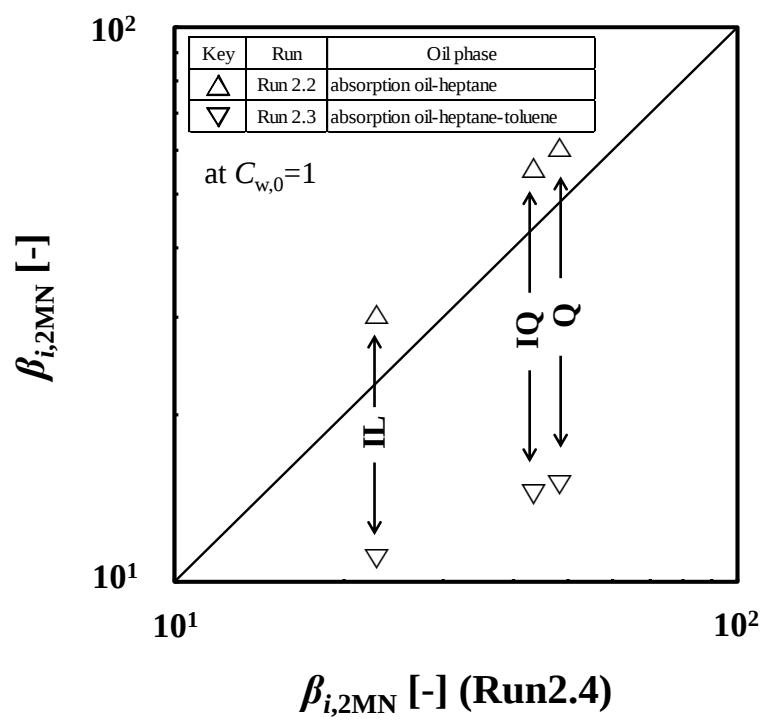


Fig. 2.10 Effects of oil phase on selectivities

2.3 まとめ

液液抽出や液膜分離の現象を解明する際に必要となる基礎的データである液液平衡を測定した。油相として吸収油やモデル混合物、水相として各種水溶液を使用し様々な条件で実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 全ての条件において含窒素複素環式化合物の分配係数はその他化合物のそれよりも大きくなった。油水相質量比の影響はなく水相中の水質量分率の増加とともに減少した。メタノール水溶液と 1,3-ブタンジオール水溶液の分配係数は同程度であったのに対し、イオン液体水溶液ではそれより大きい値を得た。またアルコール水溶液では水質量分率に比例して減少したのに対して、イオン液体水溶液では水質量分率が 1 に近づくにつれて大きく減少するような変化であった。
- (2) 多くの場合、含窒素複素環式化合物の選択度は水相中の水質量分率の増加とともに増加し、20～100 程度であった。

第3章 回分式攪拌槽による吸収油の液液抽出

液液抽出法は分離精製プロセスにおいて幅広く用いられている手法である。従来、異性体などの沸点差の小さい混合物や医薬品・生理活性物質などの熱に弱い物質、金属イオンなどの不揮発性物質など、蒸留操作が不適當な系に適用されてきたが、新しい手法や溶媒の開発などにより省エネルギー型・資源有効利用型・環境保全型の分離法としても利用されている。19世紀初頭からはじまった抽出法の工業的利用は石油精製や石油化学工業、有機化学工業などの分野で特に盛んに使用されている。

本章では吸収油の液液抽出法について検討を行った。溶媒抽出分離プロセス計算において必要となる抽出速度を測定するために、メタノール水溶液を溶媒として回分式攪拌槽により抽出を行い、溶媒の水組成や攪拌速度、溶媒原料比を変化させたときの総括物質移動容量係数を求めた。さらにその結果より物質移動容量係数に対する各操作条件の影響を相関した。

3.1 実験

抽出速度の測定に使われた回分式攪拌槽は Figure 2.1 と同様の装置を使用し、攪拌の際には液相は自由界面を持つ。また実験条件は Table 3.1 に示す。原料として吸収油、溶媒としてメタノール水溶液を使用して回分式攪拌槽による溶媒抽出を行った。水とメタノールを混合してメタノール水溶液を所定の濃度になるように調製した。この際発熱反応により溶液温度が上昇するため実験温度である 25°C まで下げる必要があった。

まず容器に溶媒であるメタノール水溶液を入れ、ついで原料溶媒の混合を最小限に抑えるため漏斗の先端を容器の底につけて静かに原料の吸収油を注ぎ入れた。各相の温度を測定し所定の温度であることを確認した。攪拌羽根の高さが容器内の溶液の中心になるようにセットし所定の攪拌速度で攪拌を開始し、その時刻を $t = 0$ とした。所定時間 ($t = 0 \sim 0.167$ h) 攪拌後分相し、各相の温度を測定した。分相後、GC により両相の組成を決定し、それをその時刻 t での組成とした。

Table 3.1 Conditions of extraction rate measurement by batch stirring vessel

Oil phase	absorption oil
Aqueous phase	aqueous solution of methanol ($C_{w,0}=0.33\sim0.67$)
Total volume of liquid [m^3]	4.0×10^{-4}
Volume ratio of solvent to feed, $\phi_{s/f}$ [-]	2~3
Stirring velocity, N_{ext} [h^{-1}]	$1.2\times 10^4, 1.8\times 10^4$
Stirring time, t [h]	0~0.167
Temperature [K]	298

3.2 結果と考察

3.2.1 諸量の定義

Figure 3.1 に実験の概略を示す．成分 i の収率, Y_i , を以下のように定義した．

$$Y_i = \frac{E \cdot y_i}{R_0 \cdot x_{i,0}} \quad (3.1)$$

成分 i の選択度, $\beta_{i,2MN}$, を各相における成分 i と 2-メチルナフタレンの濃度比の比として以下のように定義した．

$$\beta_{i,2MN} = \frac{y_i/y_{2MN}}{x_i/x_{2MN}} \quad (3.2)$$

また **Table 3.2** に各操作条件に対して便宜的に番号をつけた．

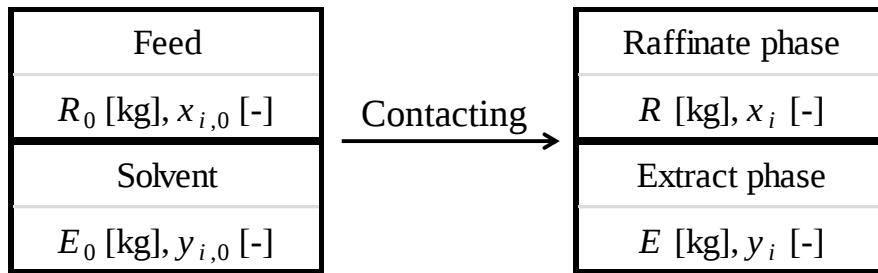


Fig. 3.1 Diagram of liquid-liquid extraction of absorption oil

Table 3.2 Run no. for each operation conditions

Run	$y_{w,0}$ [-]	N_{ext} [h ⁻¹]	$\phi_{s/f}$ [-]
3.1	0.33	18000	3
3.2	0.5	18000	3
3.3	0.67	18000	3
3.4	0.5	12000	3
3.5	0.5	12000	2

3.2.2 原料および溶媒の質量変化

Figure 3.2 に原料相と溶媒相の質量の経時変化を示す。Run 3.1 においては各相の移動量が大きかったものの、その他の条件についてはほとんど変わらなかった。

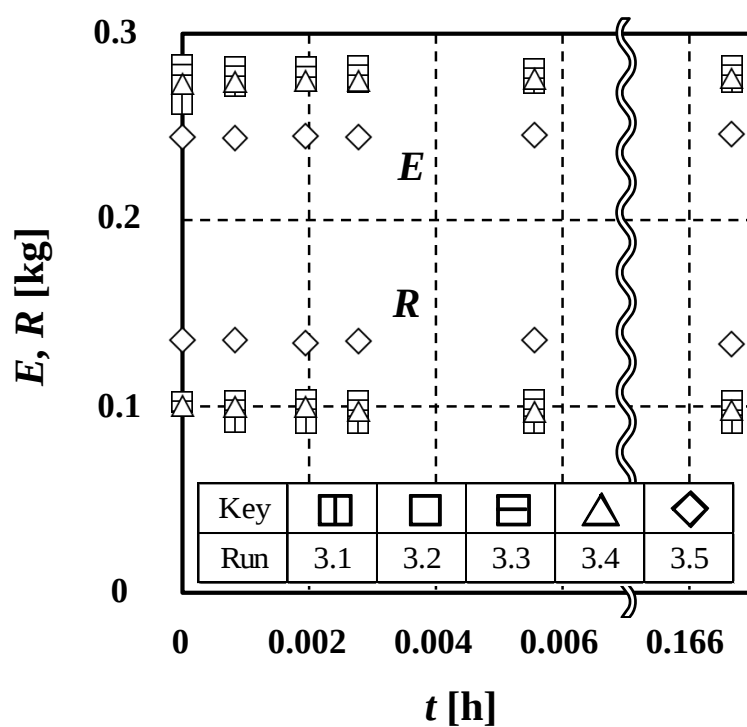


Fig. 3.2 Time courses of mass of extract and raffinate phase

3.2.3 抽出相および抽残相の組成

Figure 3.3(a)-(e), **Figure 3.4(a)-(e)**はそれぞれ条件別における抽出相組成, y_i , と抽残相組成, x_i , の経時変化を表す. また **Figure 3.5(a),(b)**, **Figure 3.6(a),(b)** はそれぞれキノリンと 2-メチルナフタレンにおける抽出相組成と抽残相組成に対する操作条件の影響を表す.

$y_{w,0} = 0.33$ 以外の条件においては含窒素複素環式化合物の抽出相組成はその他に比較して大きかった. また $y_{w,0} = 0.33$ での条件において顕著であったが, 2-メチルナフタレンの抽出相組成が大きくなったのは原料吸収油中に多く含まれていたためである. 実験条件によらず全成分において $t = 20 \text{ s}$ の時点で平衡に近い組成となった. 攪拌速度の大きい条件 (Run 3.1~3.3) では $t = 10 \text{ s}$ の時点で平衡に近い組成となった. 抽残相における含窒素複素環式化合物の組成は時間とともに小さくなり, その他化合物の組成は同程度もしくは大きくなった. 第2章の結果から予想されるように, 含窒素複素環式化合物の分配係数は大きく抽出相によく抽出されたためであり, 一方その他化合物は抽出相への移動減少量に対して溶媒のメタノールが抽残相に溶解する量が大きいため抽残相組成としては相対的に大きくなった. また第2章の結果からもわかるように, 全ての成分において $y_{w,0}$ の増加とともに溶媒相への溶解度も増加するため抽残相組成も減少した.

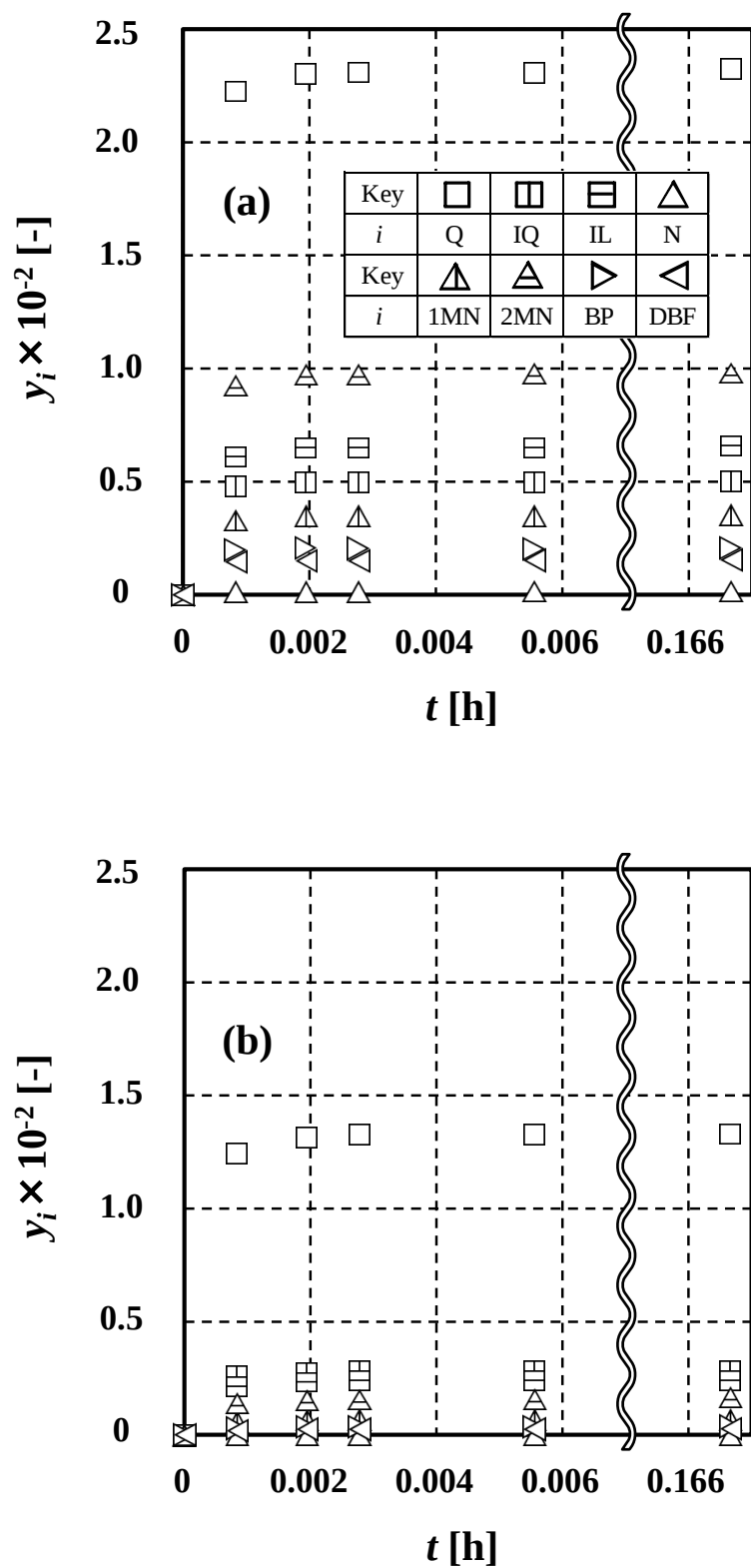


Fig. 3.3(a)-(e) Time courses of y_i for each condition: (a)Run 3.1;
(b)Run 3.2

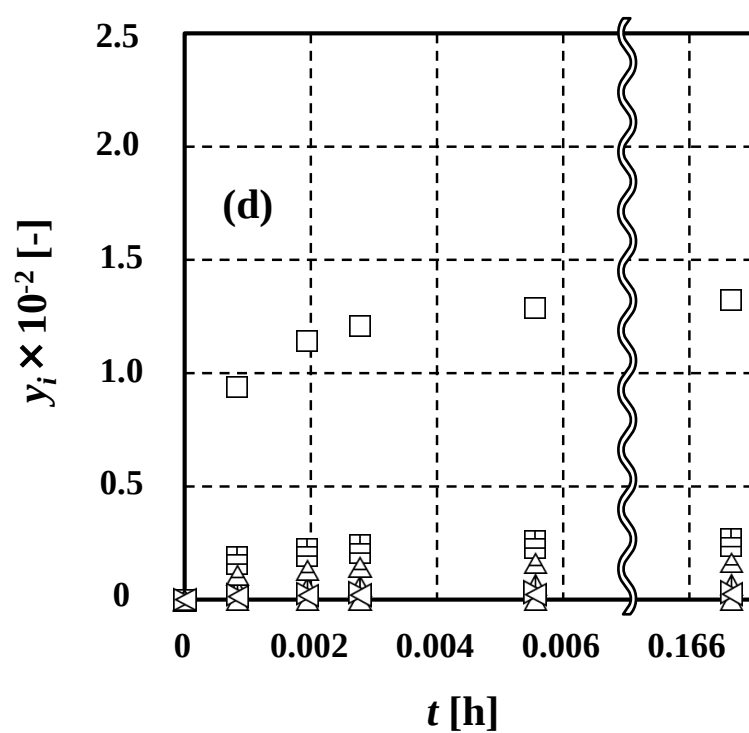
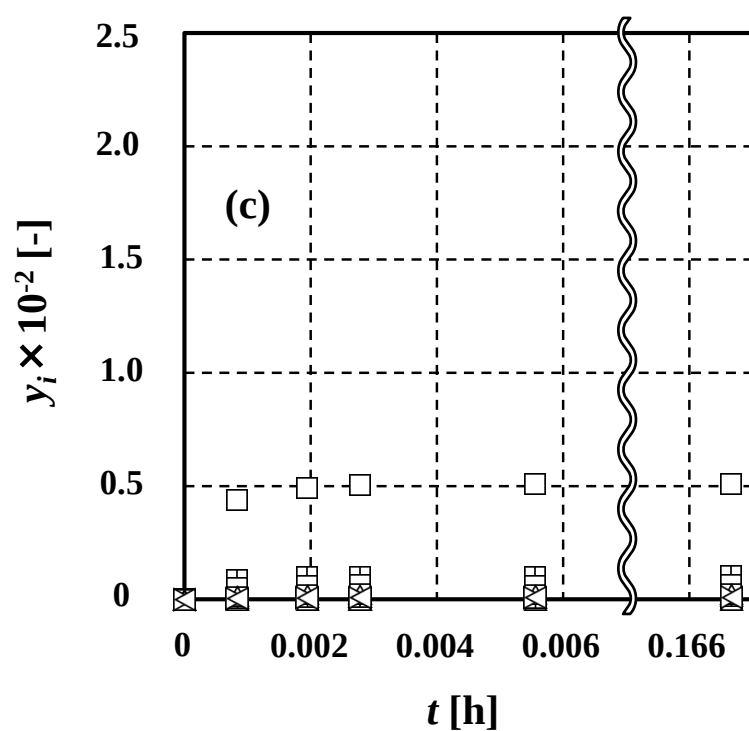


Fig. 3.3(a)-(e) Time courses of y_i for each condition: (c)Run 3.3;

(d)Run 3.4

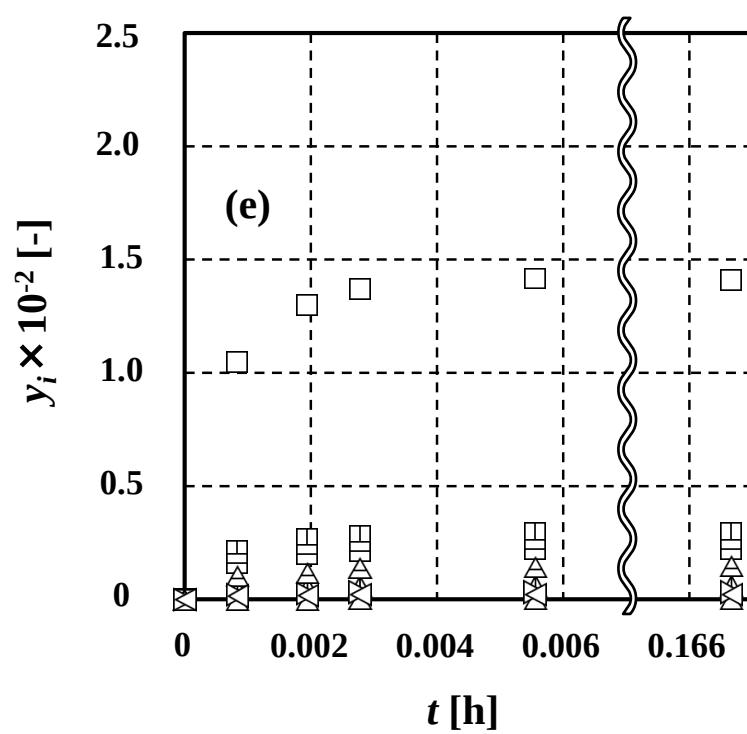


Fig. 3.3(a)-(e) Time courses of y_i for each condition: (e)Run 3.5

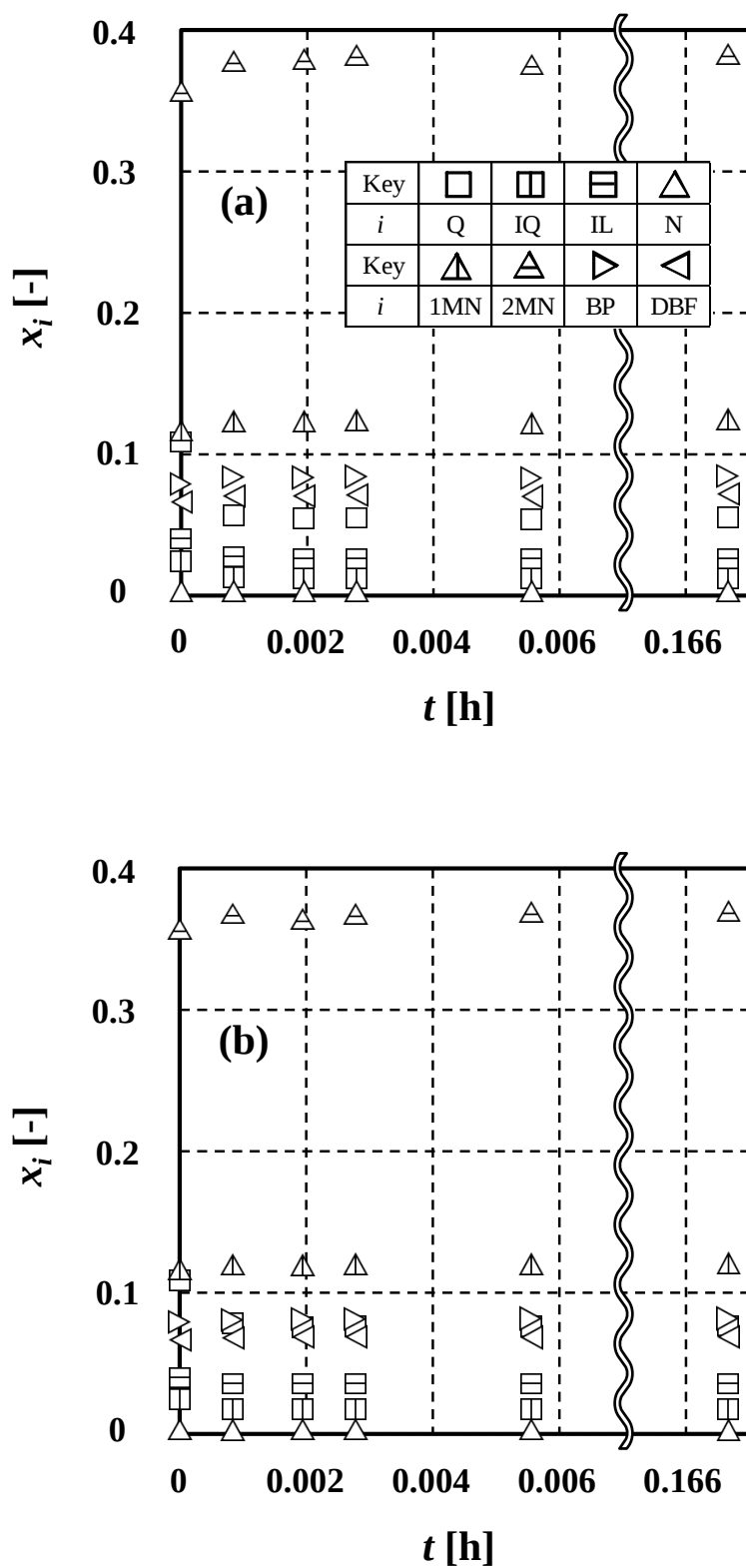


Fig. 3.4(a)-(e) Time courses of x_i for each condition: (a)Run 3.1;
(b)Run 3.2

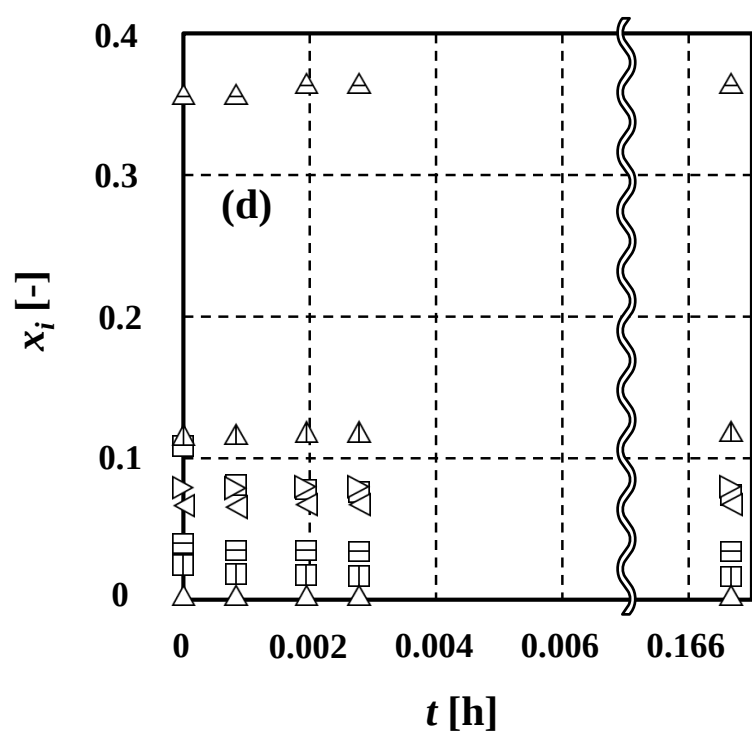
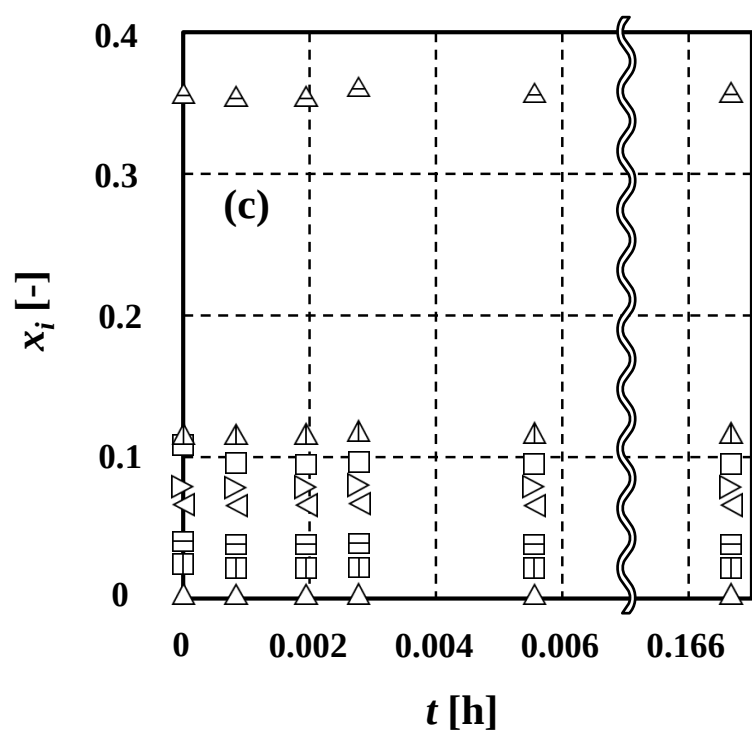


Fig. 3.4(a)-(e) Time courses of x_i for each condition: (a)Run 3.3;
(b)Run 3.4

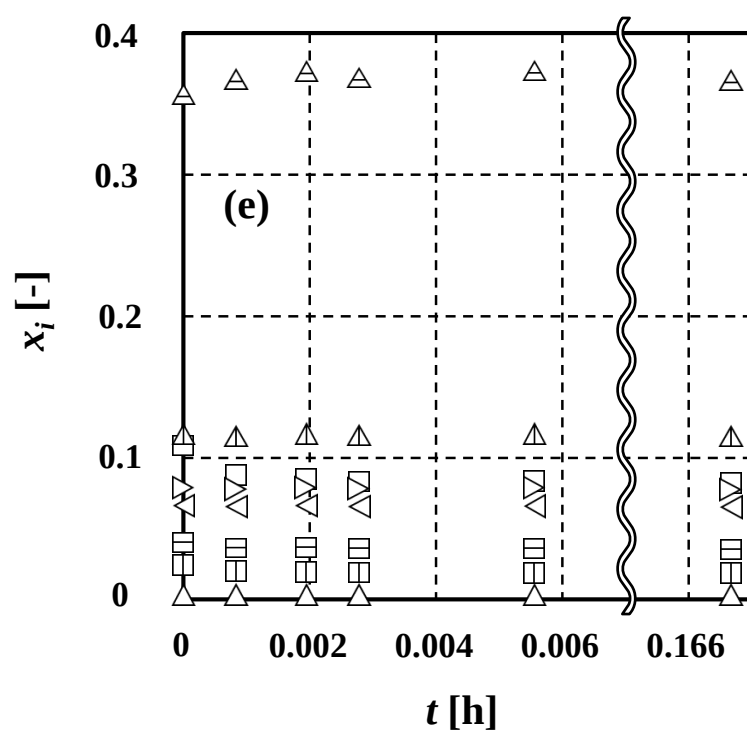


Fig. 3.4(a)-(e) Time courses of x_i for each condition: (e)Run 3.5

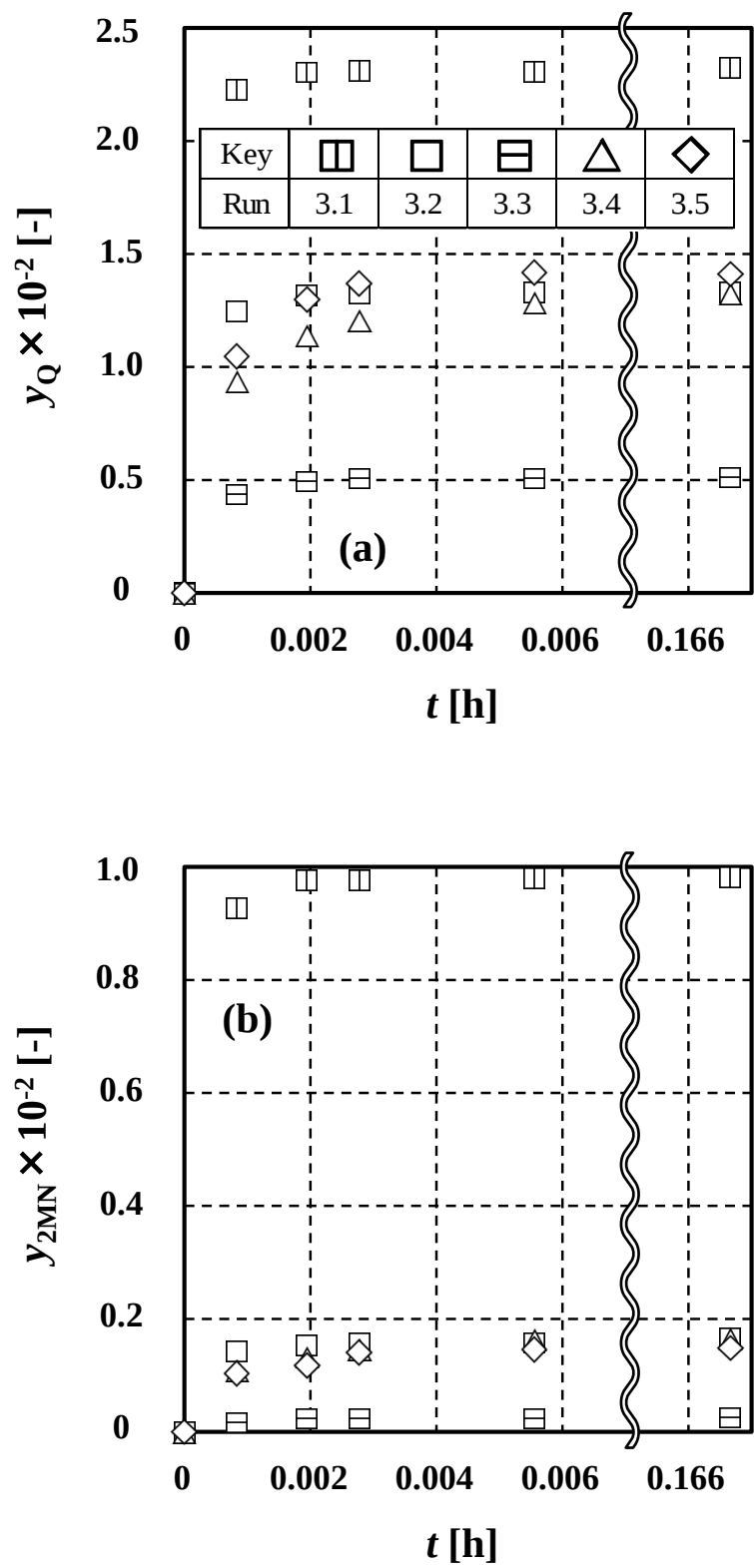
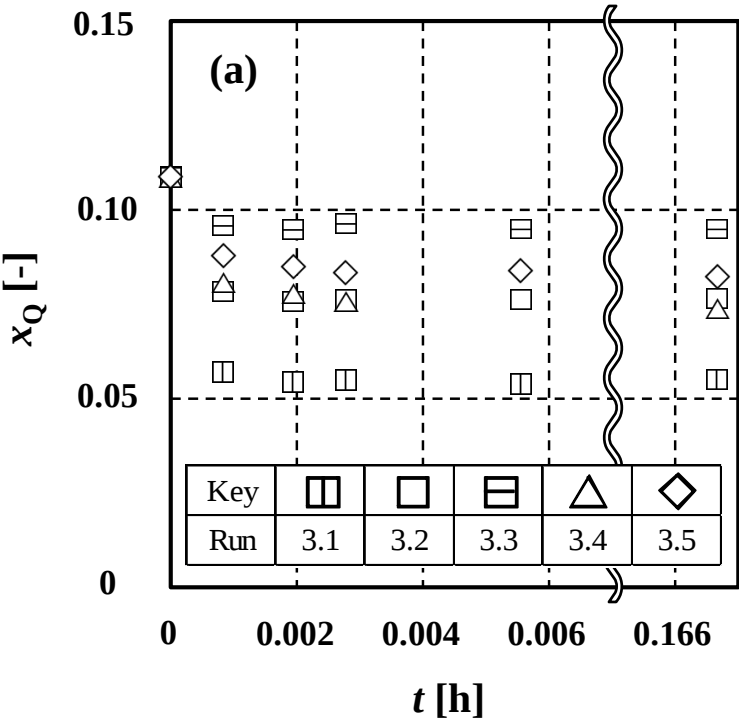


Fig. 3.5(a),(b) Time courses of y_i for each compound: (a) y_Q ; (b) y_{2MN}



sm7952222Fig. 3.6(a),(b) Time courses of x_i for each compound: (a)Q;

(b)2MN

3.2.4 収率

Figure 3.7(a)-(e)は条件別における各成分の収率, Y_i , の経時変化を, **Figure 3.8(a),(b)**は成分別における収率に対する操作条件の影響を表す.

条件によらず含窒素複素環式化合物の収率はその他に比較して大きくなり, メタノール水溶液による抽出分離ができることを再確認した. また収率の大きさはキノリン>イソキノリン>インドールの順番となった. $y_{w,0} = 0.33$ において最大で $Y_Q = 0.65$ 程度となった. 全ての化合物について $y_{w,0}$ の増加とともに収率は減少した.

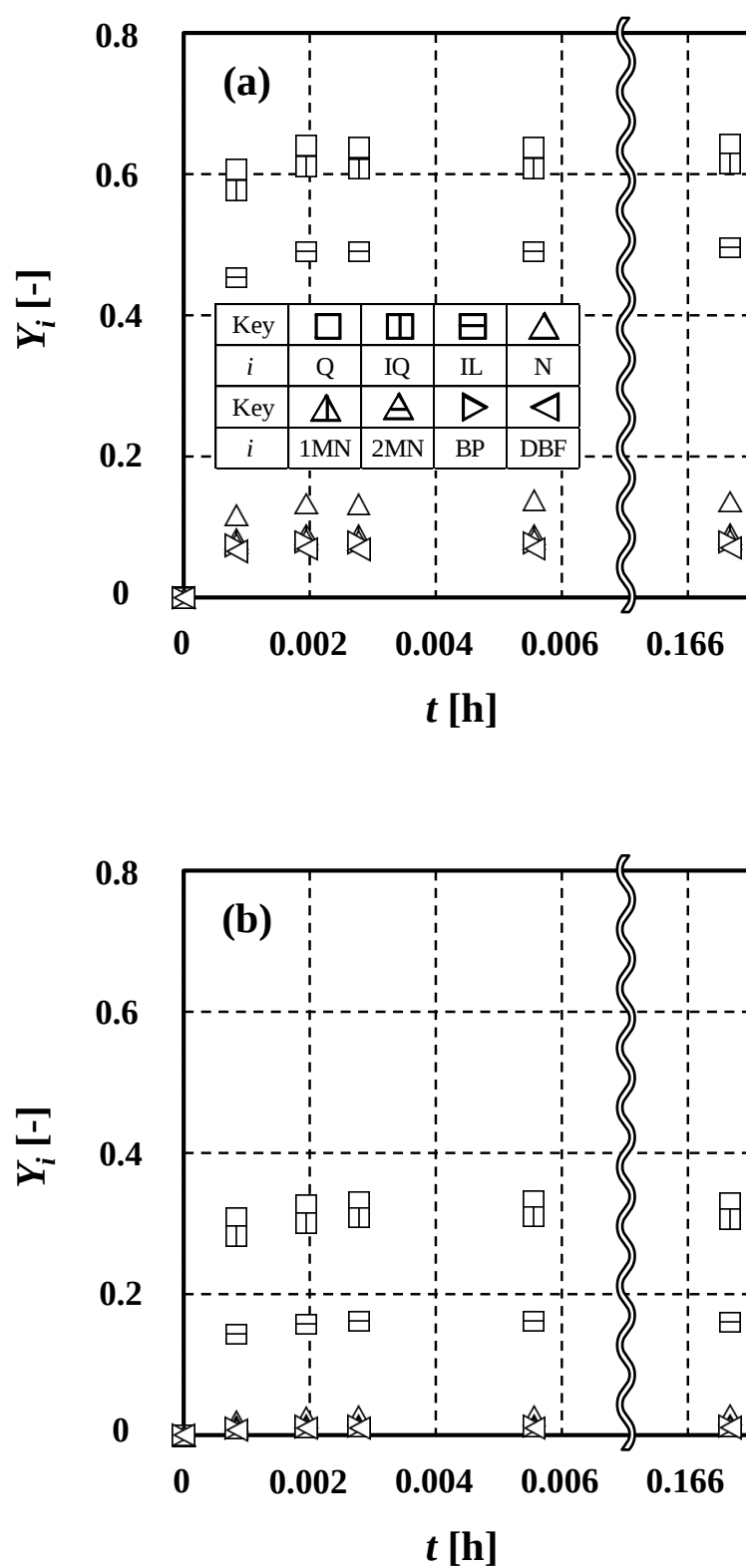


Fig. 3.7(a)-(e) Time courses of Y_i for each condition: (a)Run 3.1;
(b)Run 3.2

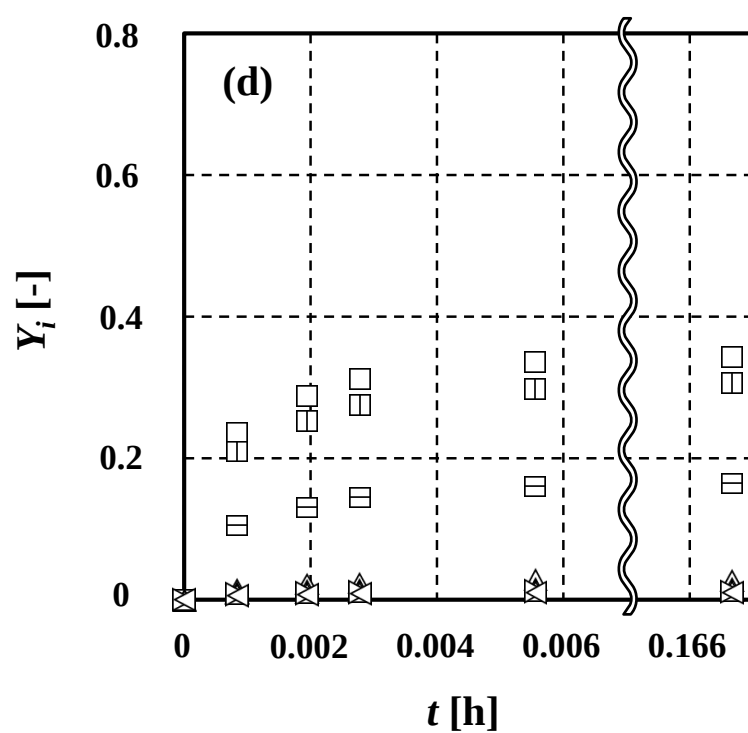
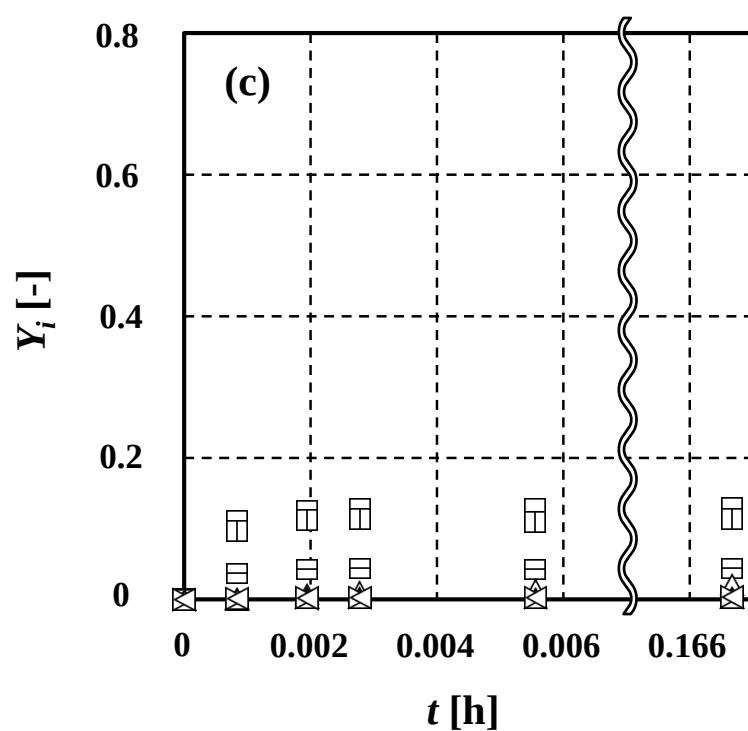


Fig. 3.7(a)-(e) Time courses of Y_i for each condition: (c)Run 3.3;
(d)Run 3.4

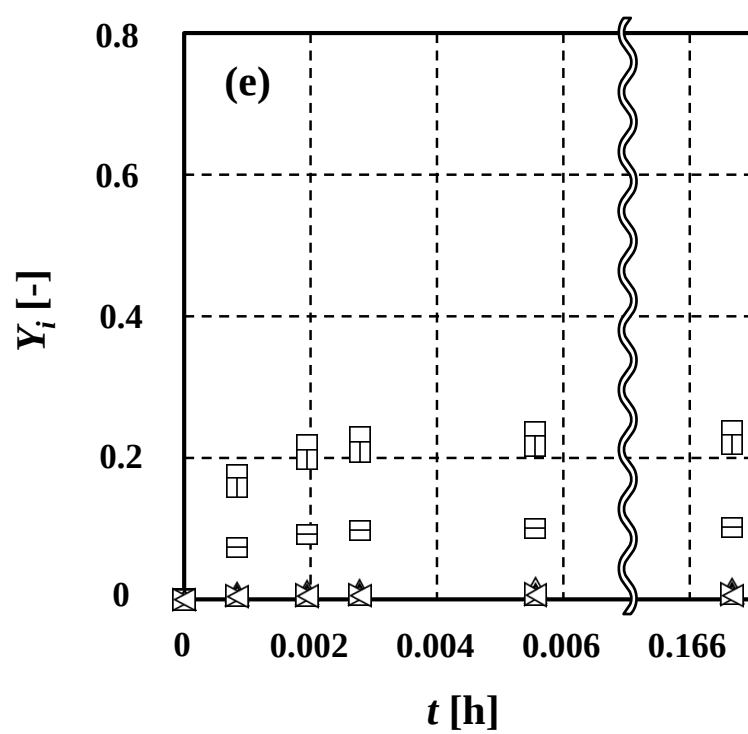


Fig. 3.7(a)-(e) Time courses of Y_i for each condition: (e)Run 3.5

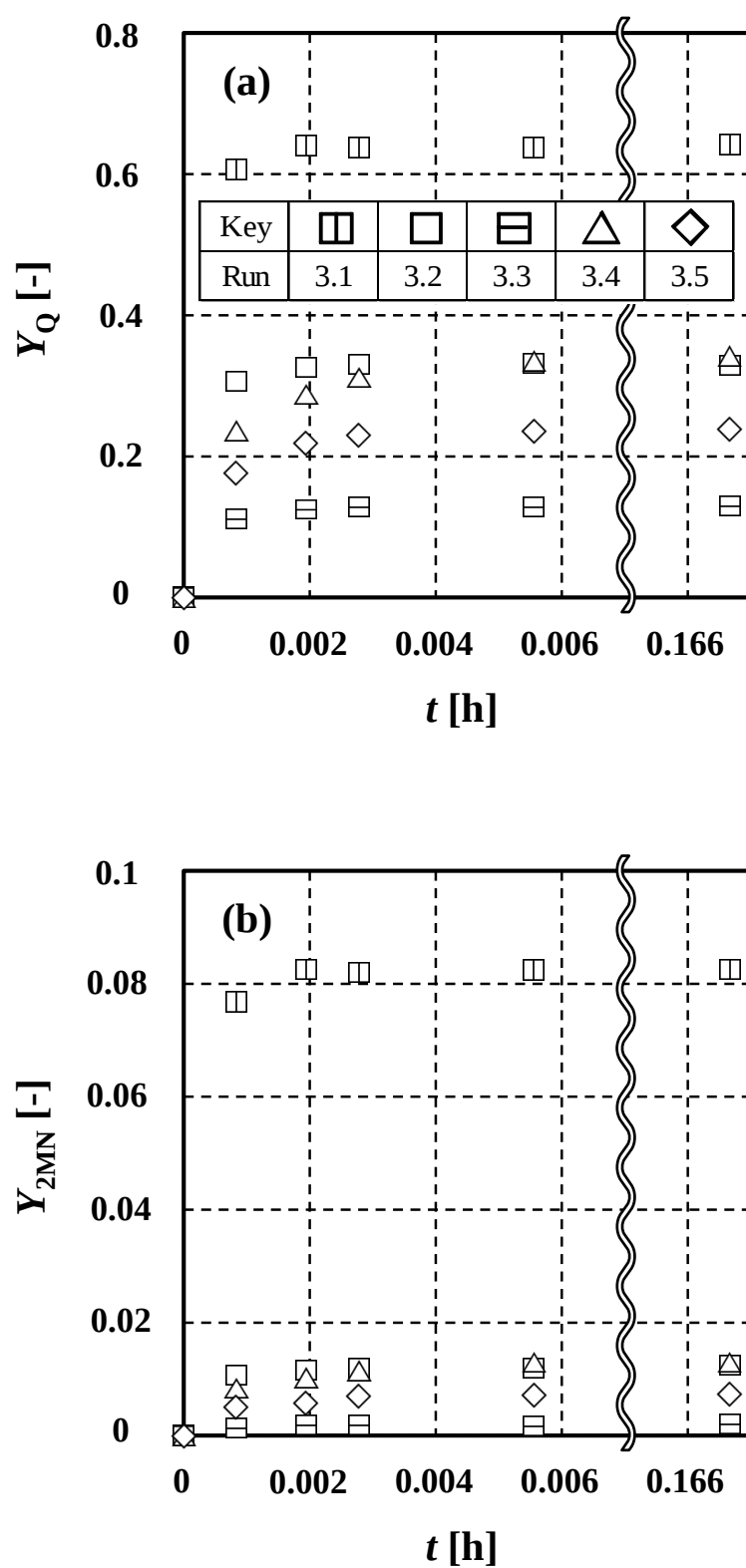


Fig. 3.8(a),(b) Time courses of Y_i for each compound: (a)Q; (b)2MN

3.2.5 分離の選択度

Figure 3.9(a)-(e)は条件別における含窒素化合物の 2-メチルナフタレンに対する選択度, $\beta_{i,2MN}$, の経時変化を, **Figure 3.10(a)-(c)**は成分別における選択度に対する操作条件の影響を表す.

全ての条件において含窒素複素環式化合物は選択的に吸収油から抽出分離され, 最大で $\beta_{Q,2MN} = 80$ 程度であった. またキノリンとイソキノリンは同程度であったのに対しインドールはそれより小さくなった.

攪拌初期において $y_{w,0} = 0.33$ の条件では選択度は減少し, $y_{w,0} = 0.67$ では増加する傾向があった. 選択度の変化は各相での組成の変化の仕方, 言い換えると 2-メチルナフタレンに対する成分 i の抽出速度の減少の仕方, に起因している. Eq. (1.9)より抽出速度は分配係数に影響を受けるが, $y_{w,0}$ の変化に対して 2-メチルナフタレンの分配係数の方が含窒素複素環式化合物よりも影響を受け大きく減少する. その結果, $y_{w,0} = 0.33$ においては 2-メチルナフタレンの方が含窒素複素環式化合物よりも抽出速度の減少の仕方が大きく, 一方 $y_{w,0} = 0.67$ では含窒素複素環式化合物の方が大きくなりこのような変化となったと考えられる. またその変化以降では組成が平衡に近づいたため, 選択度はほぼ一定となった.

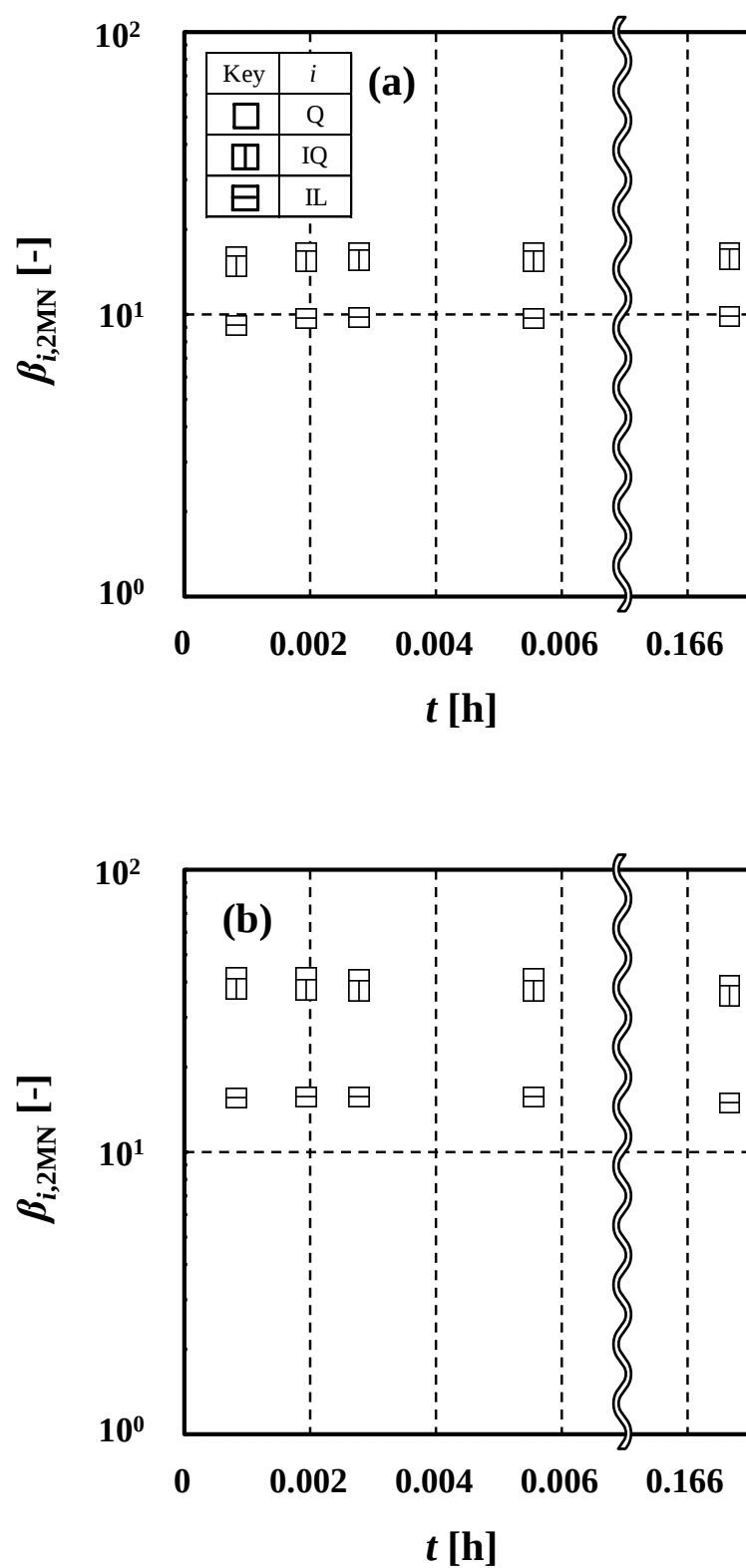


Fig. 3.9(a)-(e) Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (a)Run 3.1;
(b)Run 3.2

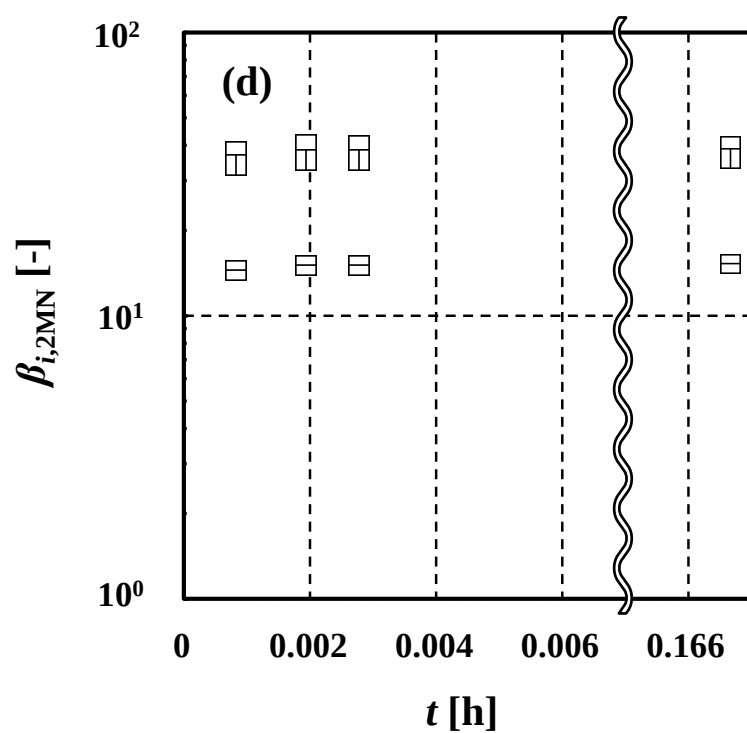
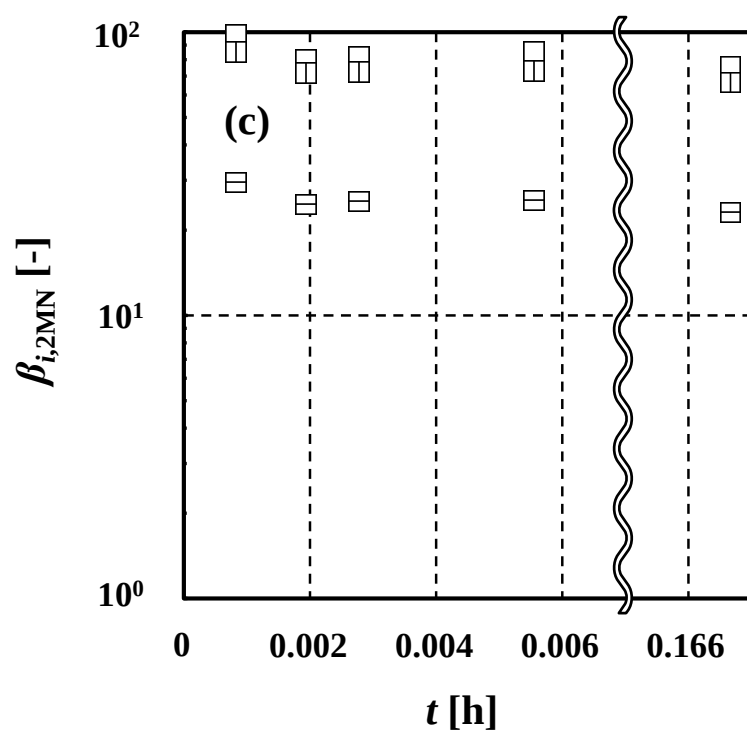


Fig. 3.9(a)-(e) Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (c)Run 3.3;
(d)Run 3.4

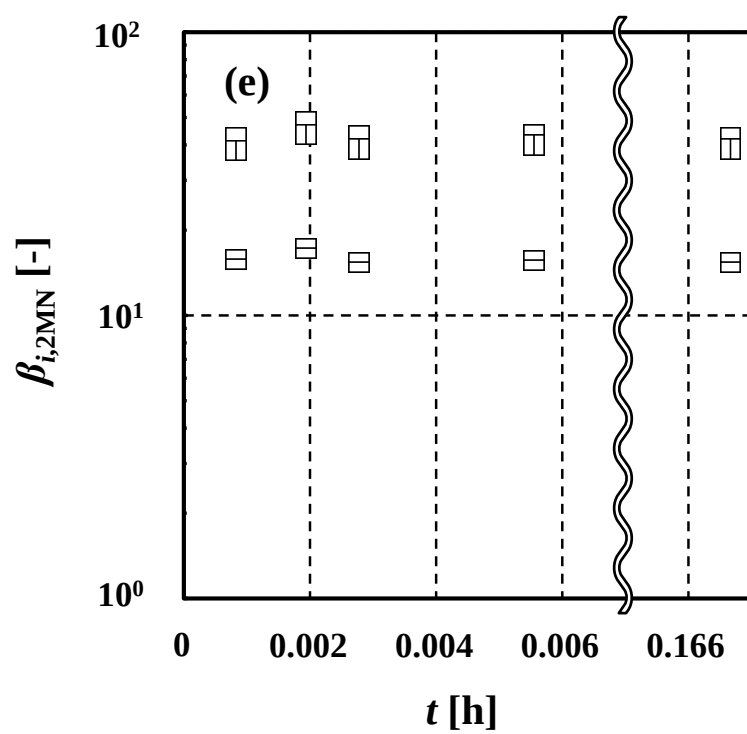


Fig. 3.9(a)-(e) Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (e)Run 3.5

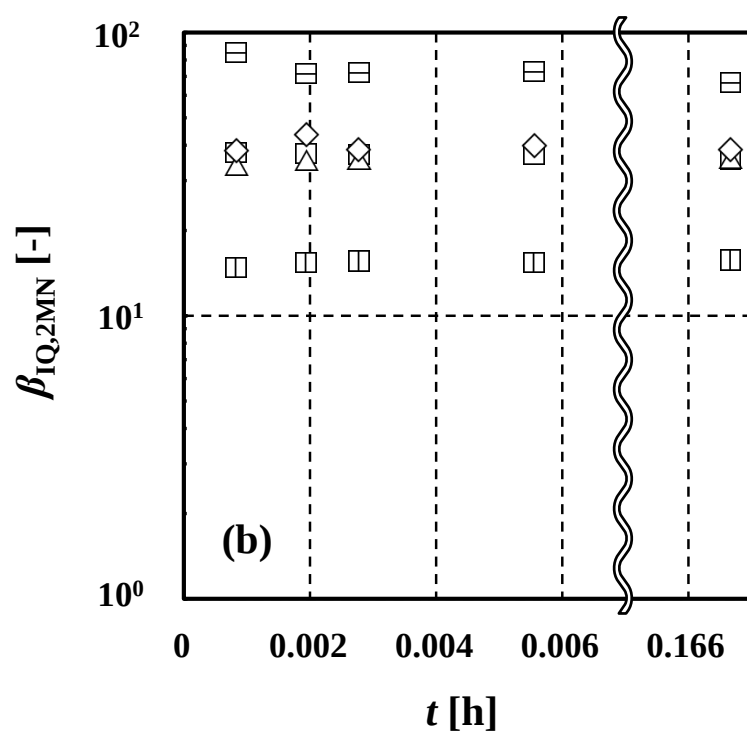
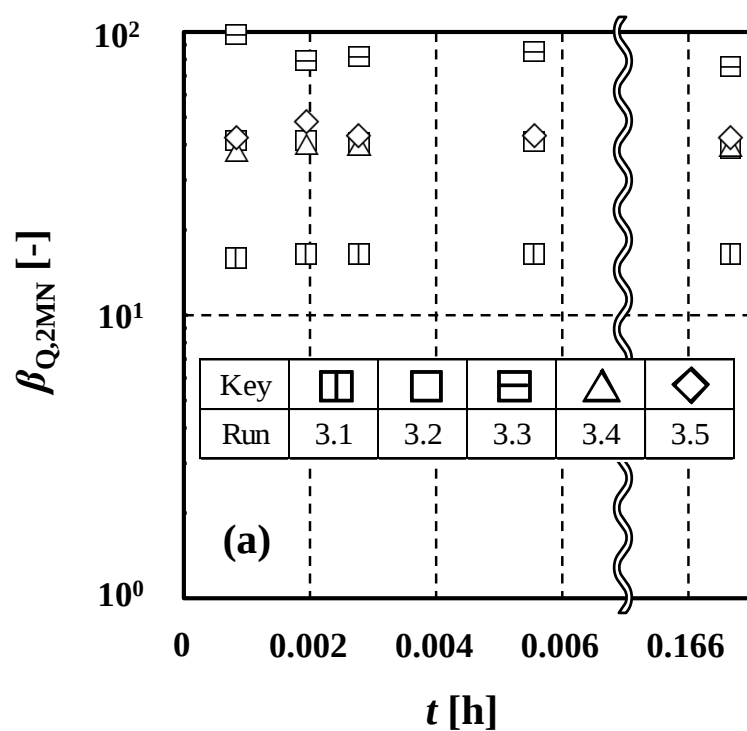


Fig. 3.10(a)-(c) Time courses of Y_i for each compound: (a)Q; (b)IQ

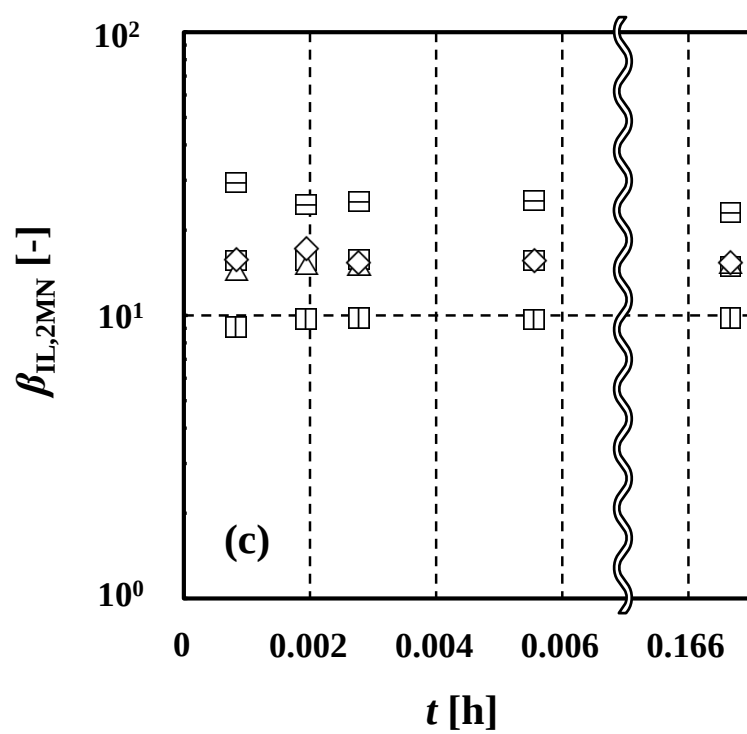


Fig. 3.10(a)-(c) Time courses of Y_i for each compound: (c)IL

3.2.6 総括物質移動容量係数

Eq. (1.9)を, E , $K_{y,i}$, a , y_i^* , V_T が時間によらず一定と仮定し積分すると,

$$\ln \frac{(y_i^* - y_i)}{(y_i^* - y_{i,0})} = - \frac{K_{y,i} \cdot a \cdot V_T}{E} \cdot t \quad (3.3)$$

となる. 時間に対して Eq. (3.3)の左辺の値をプロットすることで直線関係が得られ, この直線の傾きから総括物質移動容量係数, $K_{y,i}a$, を算出した. **Table 3.3** に各条件における $K_{y,i}a$ をまとめた.

Figure 3.11(a)-(c)に $K_{y,i}a$ に対する溶媒水質量分率, $y_{w,0}$, 攪拌速度, N_{ext} , および初期溶媒原料体積比, $\phi_{s/f}$, の影響を表す. $K_{y,i}a$ は $y_{w,0} = 0.33 \sim 0.5$ で最大となった. また攪拌速度のおよそ 2 乗に比例して増加した. 本実験条件内においては溶媒原料体積比の影響は見られなかった.

Table 3.3 $K_{y,i}a$ for each condition(unit: $\times 10^5 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-3}$)

Run	$i = Q$	IQ	IL	N	1MN	2MN	BP	DBF
3.1	13.6	9.95	13.5	10.6	14.1	14.4	14.5	12.2
3.2	20.4	15.6	15.2	7.56	11.6	10.9	12.1	9.36
3.3	13.3	13.6	14.0	1.77	5.81	9.23	4.48	4.05
3.4	5.81	5.48	5.48	5.56	5.74	5.70	6.33	4.91
3.5	5.30	6.78	5.19	5.17	4.60	4.47	7.47	5.58

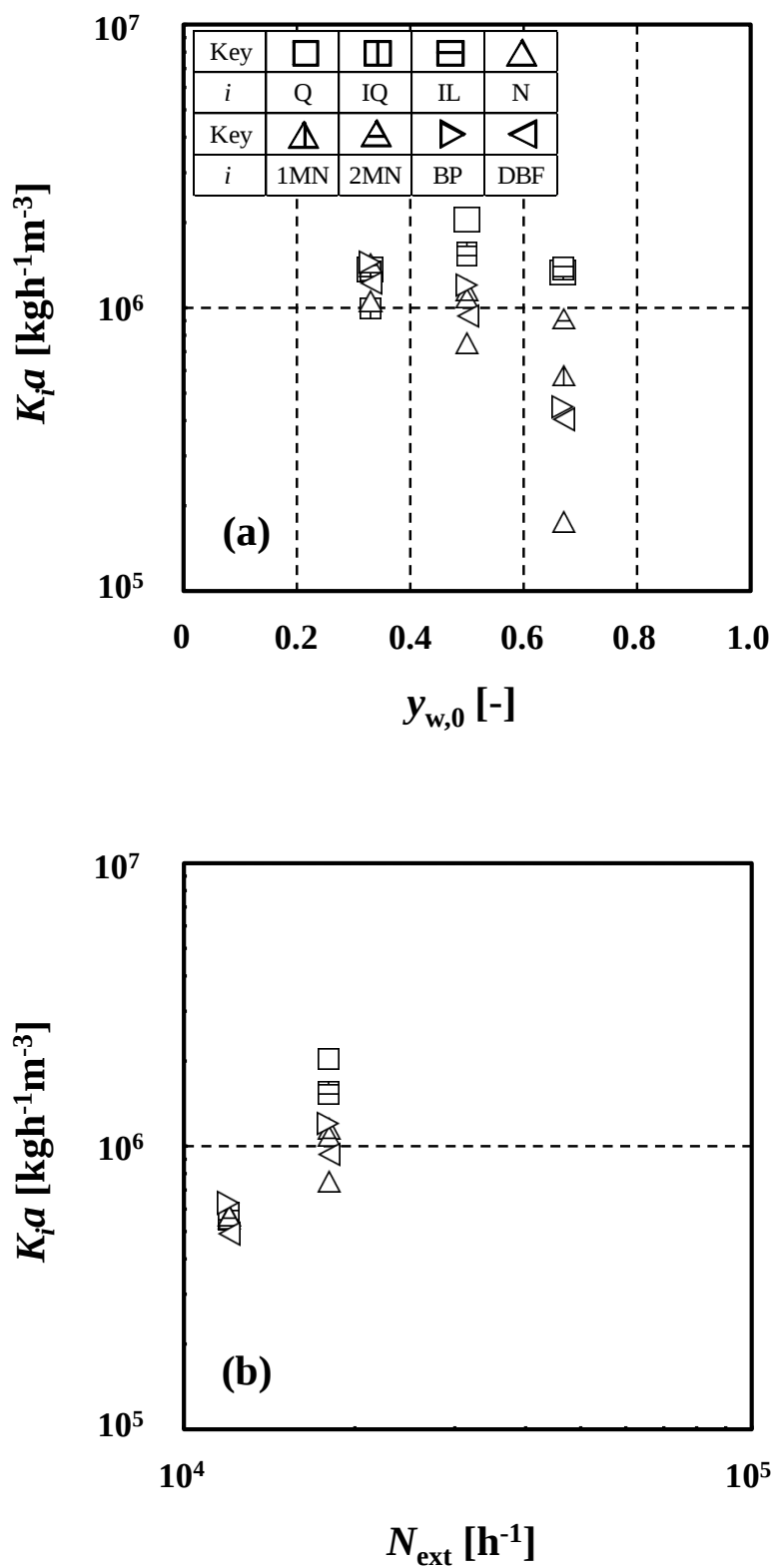


Fig. 3.11(a-c) Effects of operation condition on $K_{y,i}a$: (a) $y_{w,0}$, (b) N_{ext}

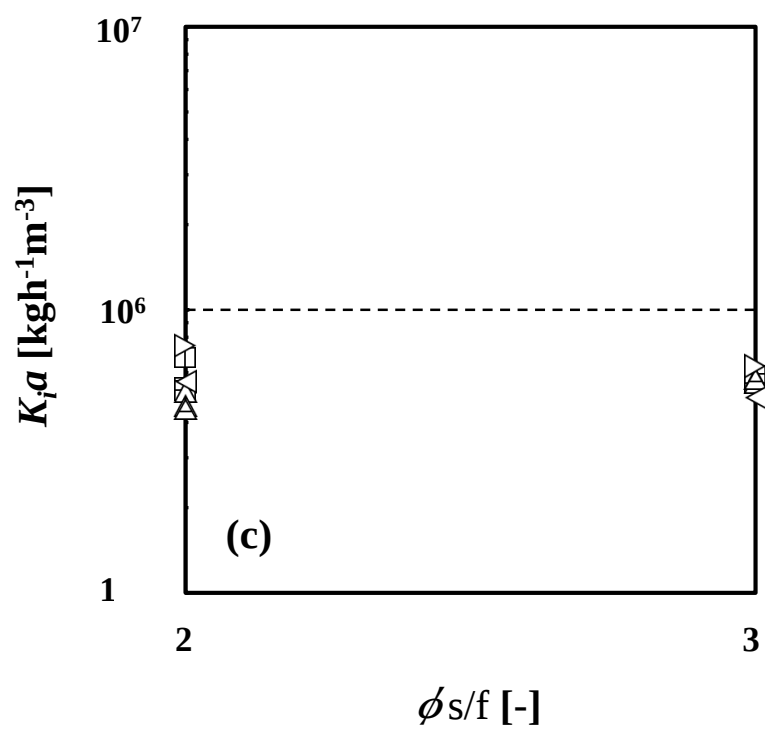


Fig. 3.11(a)-(c) Effects of operation condition on $K_{y,i} a$: (c) $\phi s/f$

3.3 まとめ

メタノール水溶液による吸収油の抽出プロセスを計算するための基礎データとなる抽出速度を実験的に測定した。原料として吸収油，溶媒としてメタノール水溶液を使用し溶媒水質量分率や攪拌速度，初期溶媒原料体積比を変化させて実験を行い，以下の結論を得た。

- (1) メタノール水溶液による溶媒抽出において含窒素複素環式化合物の収率は
その他化合物に比較して大きくなり，吸収油から分離された。溶媒中の水質量分率の減少，溶媒原料比の増加とともに収率は減少した。収率の大きさは
キノリン>イソキノリン>インドールの順となり，最大で 0.65 程度であった。
- (2) 含窒素複素環式化合物の選択度は非常に大きく，最大で 80 程度に達した。
- (3) 抽出速度から総括物質移動係数が計算された。実験条件として溶媒水質量分率や攪拌速度，溶媒原料比との関係が明らかになった。

第 4 章 回分式攪拌槽による吸収油の支持液膜および乳化液膜透過

液膜法の歴史は浅く、1968 年の Li による乳化型液膜の発見を皮切りに工業的に利用できる高度分離法として研究が行われてきた。その後、様々な形態の液膜が開発され研究されてきたが実用化された例は多くない。しかし液膜法は高い選択性を実現でき、従来の抽出法にかわる省エネルギー型の分離法としても期待されている。

本章では吸収油の液膜法による分離について検討を行った。イオン液体支持液膜による吸収油の透過から、透過機構の検討を行い総括透過係数と分配係数を相関した。次いで、吸収油の液膜透過分離プロセス計算において必要となる液膜透過速度を、回分式攪拌槽を用いた乳化液膜透過により実測した。様々な界面活性剤水溶液と吸収油やモデル混合物によりエマルションが作成され、界面活性剤濃度や膜液の透過促進剤の濃度、攪拌速度などを変化させて透過速度を測定し総括透過容量係数を算出した。さらにその結果から物質移動容量係数と分配係数を相関した。

4.1 支持液膜透過

4.1.1 実験

まず支持液膜の準備としてシャーレの上に支持体として使用した親水性のろ紙を置き，ホールピペットを用いて慎重に膜液を滴下させ浸み込ませた．気泡などがないことを確認後，表面に付着している余分な膜液が滴り落ちなくなるまで空中で保持し，それを支持液膜として使用した．膜液としてイオン液体（1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロほう酸塩）水溶液（ $C_{w,0} = 0 \sim 1$ ）を使用した．

透過装置は **Figure 4.1** にあるように，支持液膜をパイレックス製のガラス容器で挟み固定することによって組み立てられた．固定後，支持液膜で仕切られたそれぞれ 120ml の容量を持つ装置内に原料と溶媒を同時にすばやく注ぎ，またそれと同時に両相の攪拌を開始し，その時刻を $t = 0$ とした．原料として吸収油-ヘプタン混合物を，溶媒としてトルエンを使用した．透過実験は 12 時間続けられ，開始から 2 時間おきにマイクロピペットを用いて両相から 1ml ずつサンプリングし GC にて組成を決定した．サンプリング後，両相の体積を一定に保つために抽出相にはトルエンを，抽残相には原料混合物を 1ml ずつ加えた．またガラス容器に恒温水を通したチューブを巻きつけることによって操作中の温度を一定に保った．透過実験は膜液中の水質量分率や支持体の枚数，攪拌速度を変化させて行いそれらの影響を調べた．**Table 4.1** に実験条件，**Table 4.2** に支持体の仕様を示す．

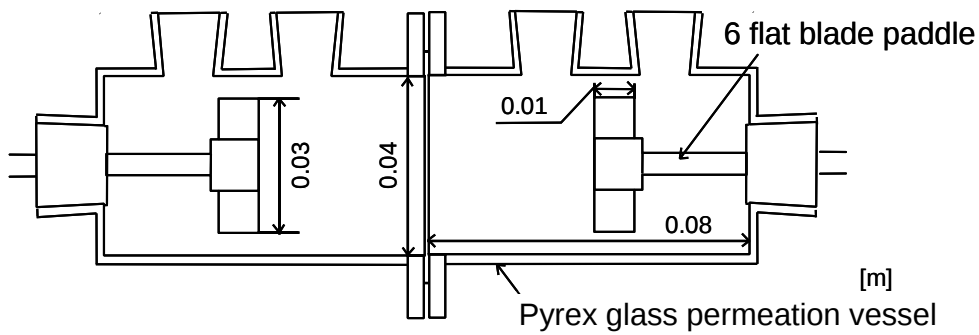


Fig. 4.1 Schematic diagram of supported liquid membrane apparatus

Table 4.1 Conditions of ionic liquid supported liquid membrane permeation

Feed	absorption oil-heptane ($x_{\text{Hp},0} = 0.4$)
Solvent	toluene
Liquid membrane	aqueous solution of ionic liquid ($C_{\text{w},0}=0\sim1$)
Total volume of liquid [m^3]	2.4×10^{-4}
Volume ratio of solvent to feed, $\phi_{\text{s/f}}$ [-]	1
Stirring velocity, N_{slm} [h^{-1}]	$6.0\times10^3, 1.2\times10^4$
Number of supporters, l [-]	2, 3
Stirring time, t [h]	0 $\sim$ 12
Temperature [K]	298

Table 4.2 Specification of filter paper

Material	Mass	Diameter	Thickness	Mean pore size	Real density
	[kg/m^2]	[m]	[m]	[μm]	[kg/m^3]
cellulose	0.104	0.07	2.2×10^{-4}	4	1550

4.1.2 結果と考察

4.1.2.1 諸量の定義

成分*i*の収率, Y_i , を原料中の質量と抽出相中の質量を用いて以下のように定義した.

$$Y_i = \frac{E \cdot y_i}{R_0 \cdot x_{i,0}} \quad (4.1)$$

抽残相組成が抽出相組成に比較して非常に小さく, 各相の質量変化が無視できる場合には透過速度は Eq. (1.26)で表現できる. 2-メチルナフタレンに対する成分*i*の分離選択度, $\beta_{i,2MN}$, をそれぞれの成分の透過速度を濃度差推進力で割ったもの, 結果として総括透過係数, $P_{x,i}$, の比として定義した.

$$\beta_{i,2MN} = \frac{\frac{E_0 dy_i}{dt} / x_{i,0}}{\frac{E_0 dy_{2MN}}{dt} / x_{2MN,0}} = \frac{P_{x,i}}{P_{x,2MN}} \quad (4.2)$$

また **Table 4.2** に各操作条件に対して便宜的に番号をつけた. 詳しい結果については Appendix に載せた.

Table 4.3 Run no. for each operation conditions

Run	$C_{w,0}$ [-]	l [-]	N_{slm} [h^{-1}]	Run	$C_{w,0}$ [-]	l [-]	N_{slm} [h^{-1}]
4.1	0	2	6000	4.7	0.5	3	6000
4.2	0	2	12000	4.8	0.5	3	12000
4.3	0	3	6000	4.9	1	2	6000
4.4	0	3	12000	4.10	1	2	12000
4.5	0.5	2	6000	4.11	1	3	6000
4.6	0.5	2	12000	4.12	1	3	12000

4.1.2.2 抽出相組成

Figure 4.2(a)-(e)に各条件における抽出相組成の経時変化を示す。全ての透過実験において支持液膜は安定であった。これは膜液と支持体の親和性が大きく、また抽残相抽出相に対して膜液の溶解による流出が少ないためである。各成分の組成は時間とともに直線的に増加し、膜液に水を使用したときにはキノリンの透過速度が一番大きく、イオン液体を含む液膜を使用したときにはインドールの透過速度が一番大きくなった。支持体を2枚から3枚に増やしたとき透過速度はおよそ2/3倍に減少した。また両相の攪拌速度の透過速度への影響は見られなかった。これらの理由より総括物質移動過程は液膜の透過が支配的であった。

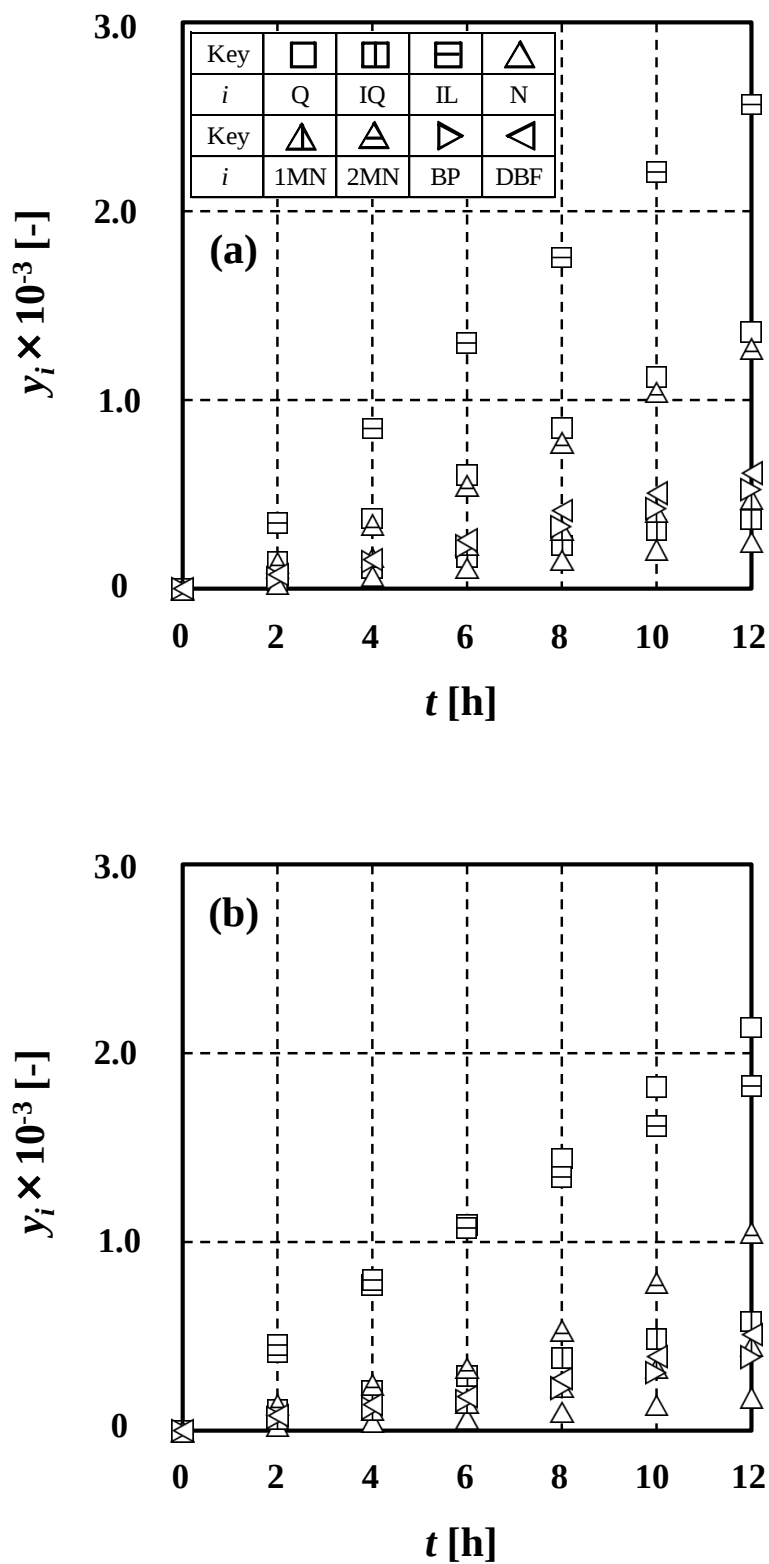


Fig. 4.2(a)-(e) Time courses of y_i for each condition: (a) Run .4.2 ($C_{w,0} = 0$, $l = 2$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$); (b) Run .4.6 ($C_{w,0} = 0.5$, $l = 2$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$)

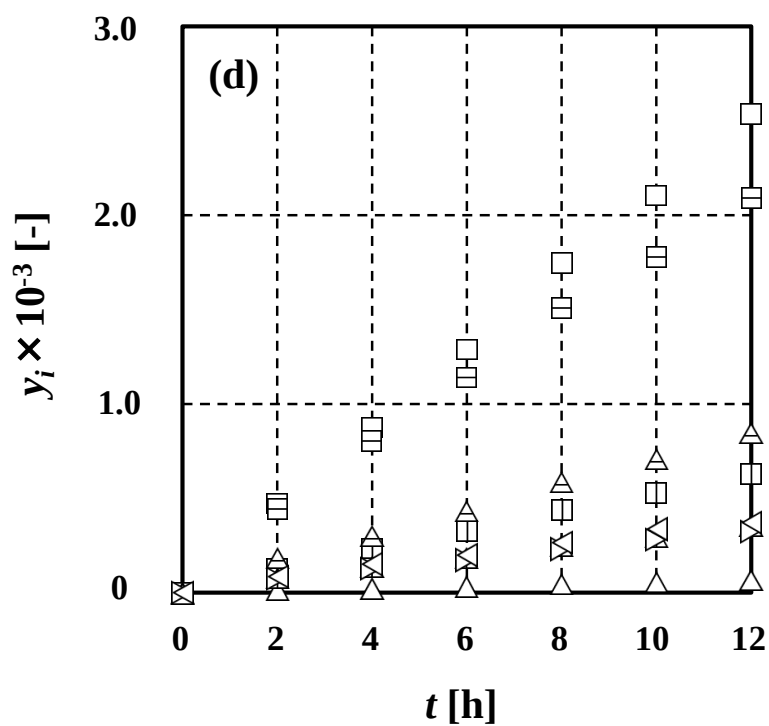
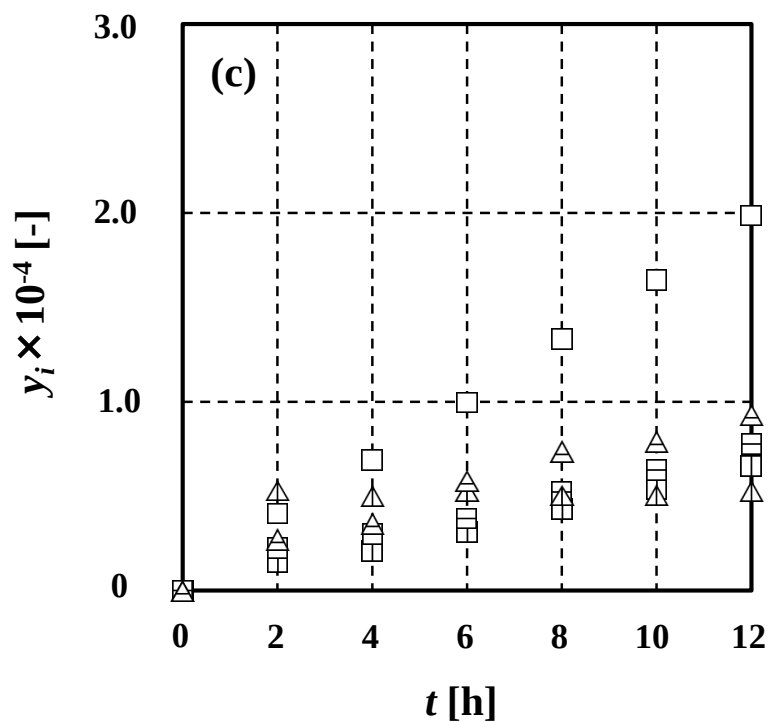


Fig. 4.2(a)-(e) Time courses of y_i for each condition: (c)Run 4.10 ($C_{w,0} = 1$, $l = 2$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$); (d)Run 4.5 ($C_{w,0} = 0.5$, $l = 2$, $N_{slm} = 6000 \text{ h}^{-1}$)

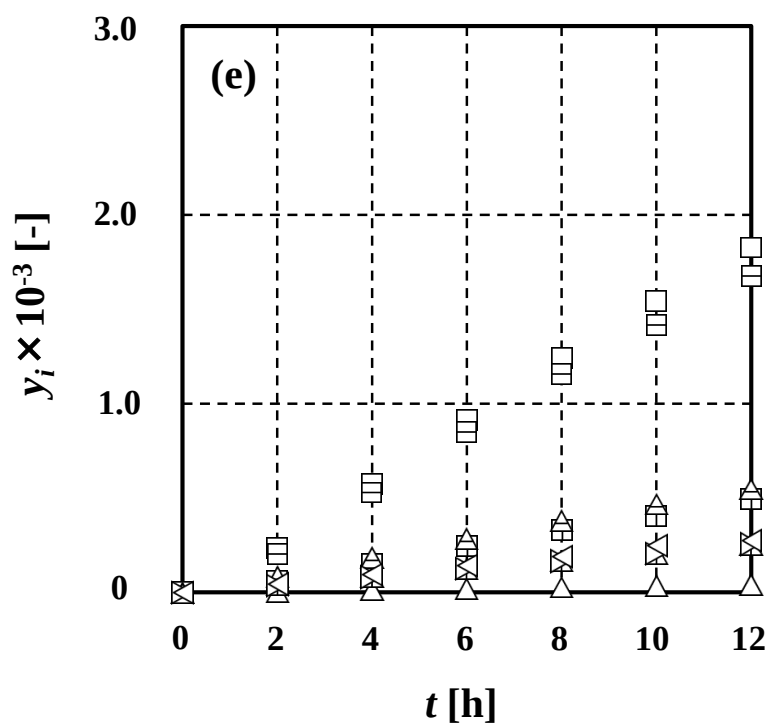


Fig. 4.2(a)-(e) Time courses of y_i for each condition: (e)Run 4.8 ($C_{w,0} = 0.5$, $l = 3$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$)

4.1.2.3 収率

Figure 4.3(a)-(e)に各条件における収率の経時変化を示す. 全ての条件において含窒素複素環式化合物が選択的に透過し, イオン液体支持液膜により吸収油から分離が可能であることが確認された. 膜液にイオン液体を添加したことによりそれぞれの成分, 特にインドールの収率が劇的に増加した. 膜液として水を使用したときはキノリン類の収率が一番大きく, 次いでインドールであった. 膜液にイオン液体を添加したときはインドールが一番大きくなり, 次いでキノリン類であった. また, 膜液にイオン液体水溶液を使用したとき, インドールが最大で 0.12 の収率を得た.

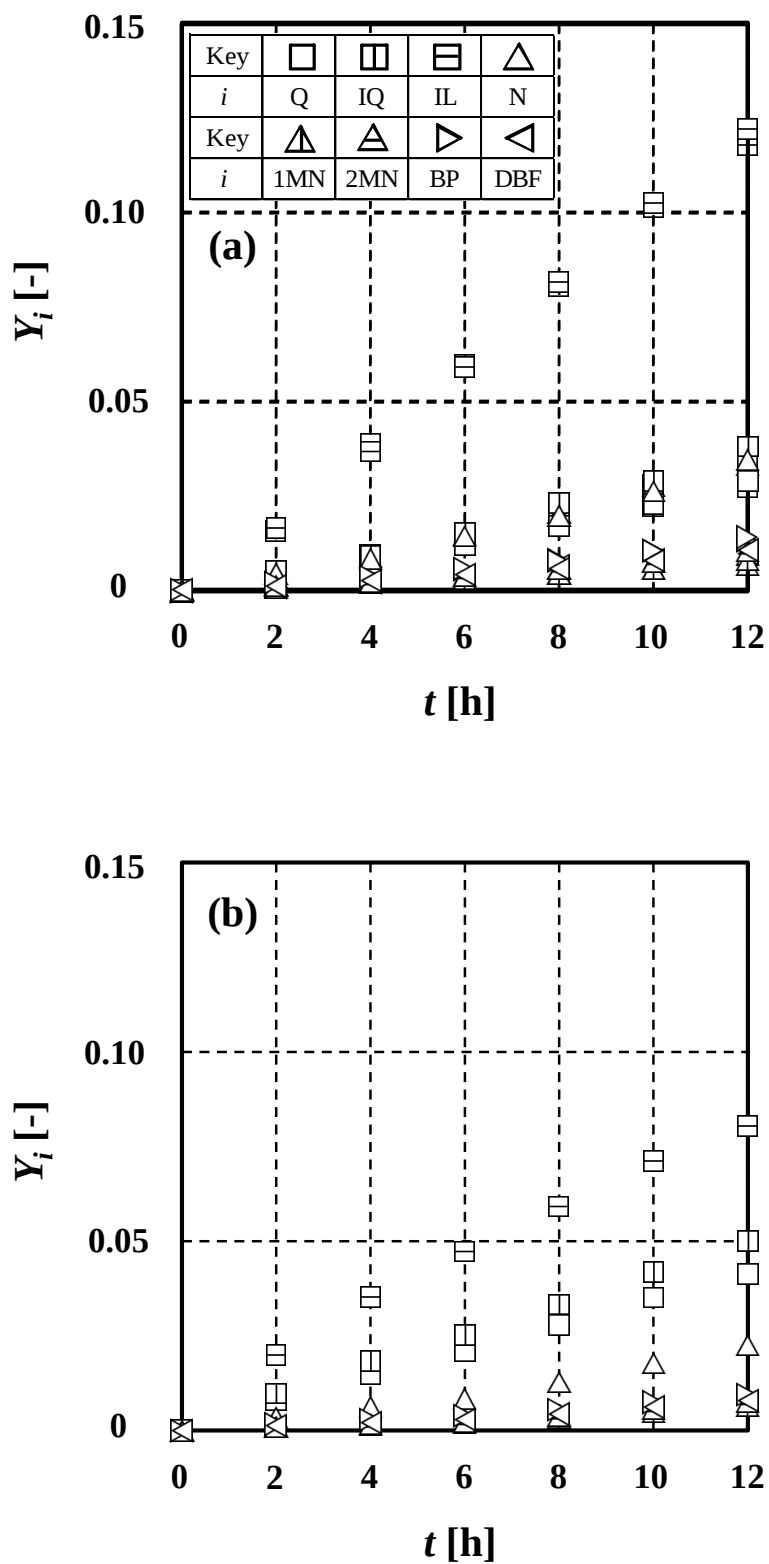


Fig. 4.3(a)-(e) Time courses of Y_i for each condition: (a) Run .4.2 ($C_{w,0} = 0$, $l = 2$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$); (b) Run .4.6 ($C_{w,0} = 0.5$, $l = 2$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$)

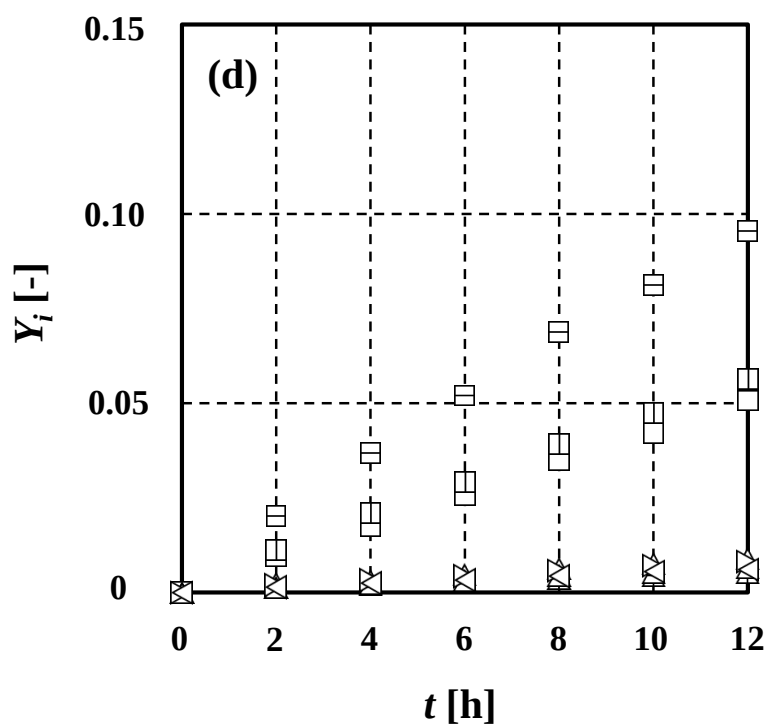
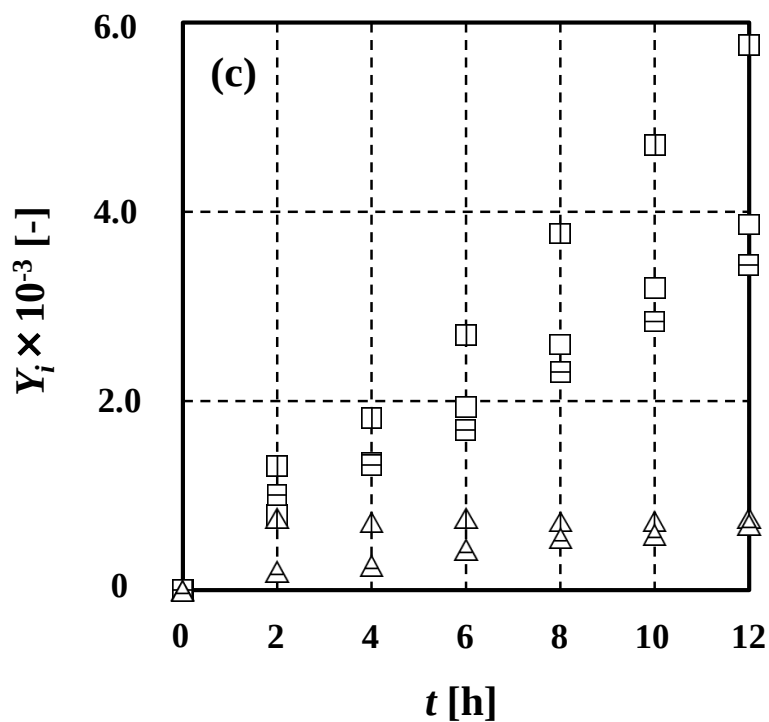


Fig. 4.3(a)-(e) Time courses of Y_i for each condition: (c)Run 4.10 ($C_{w,0} = 1$, $l = 2$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$); (d)Run 4.5 ($C_{w,0} = 0.5$, $l = 2$, $N_{slm} = 6000 \text{ h}^{-1}$)

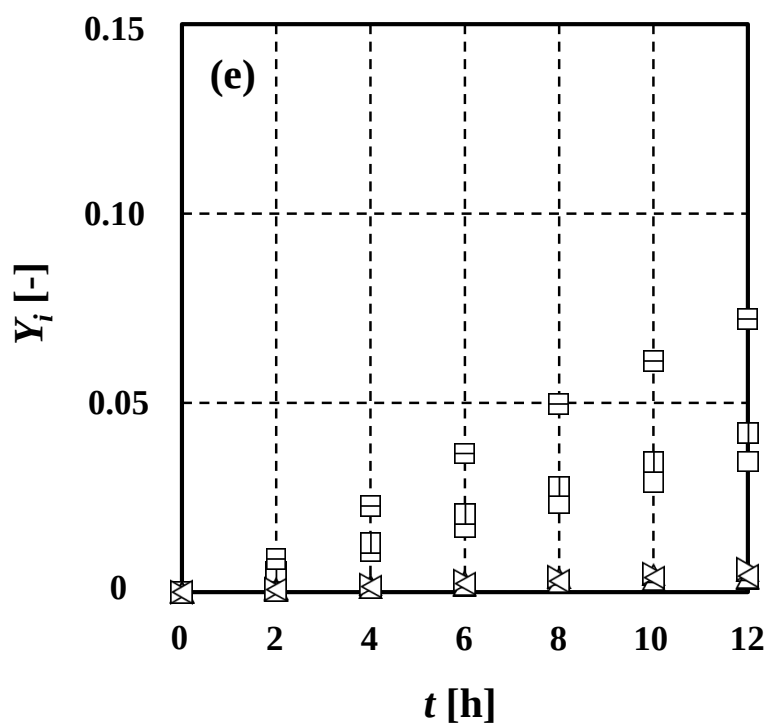


Fig. 4.3(a)-(e) Time courses of Y_i for each condition: (e)Run 4.8 ($C_{w,0} = 0.5$, $l = 3$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$)

4.1.2.4 総括透過係数

Figure 4.4(a)-(c)は総括透過係数 $P_{x,i}$ に対する液膜における $C_{w,0}$ の影響を表している。 $C_{w,0}$ に関わらず、含窒素複素環式化合物の総括透過係数は他成分と比較して大きくなった。つまり含窒素複素環式化合物が選択的に膜液を透過し、他の成分と分離されたことを表している。また $C_{w,0}$ の増加とともに $P_{x,i}$ は増加し、ある濃度で最大となりそれ以降は減少した。Eq. (1.24)から、 ρ_m や N_{slm} はほとんど変わらないことを考慮すると、 $P_{x,i}$ の変化は分配係数 m_i と拡散係数 D_i の影響が大きかったことがわかる。Figure 4.5 に示されているようにイオン液体液膜の粘度は $C_{w,0}$ が小さいときの変化が非常に大きいため、それに伴って D_i においても $C_{w,0}$ が小さいときには大きく増加すると考えられる。また $C_{w,0}$ と m_i の関係はFigure 2.4(b)にあるように $C_{w,0}$ に対して減少した。その結果、これらの相互の影響が $P_{x,i}$ の変化として現れた。

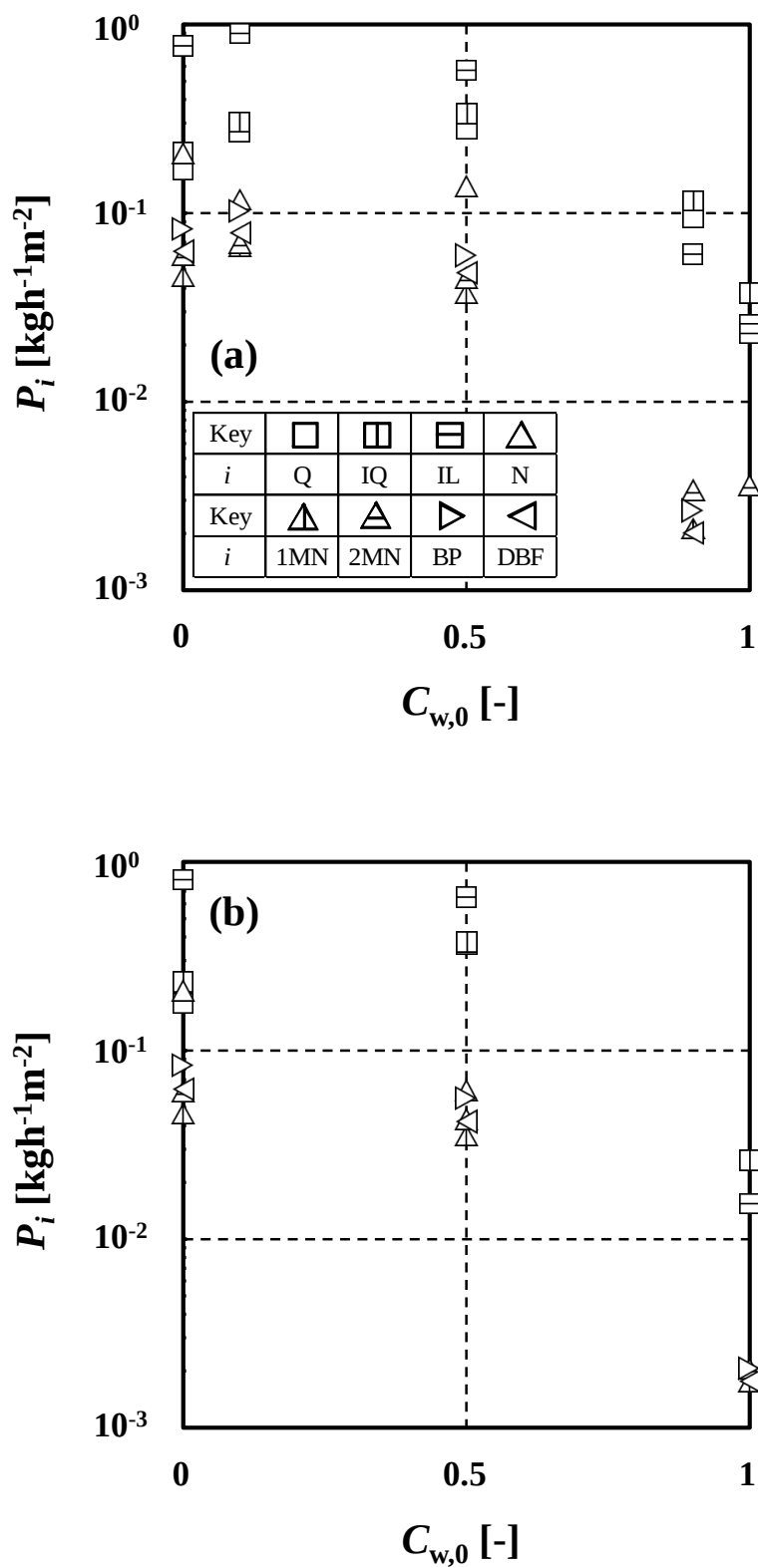


Fig. 4.4(a)-(c) Effects of $C_{w,0}$ in aqueous solution of ionic liquid on $P_{x,i}$: (a) $l = 2$,

$N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$; (b) $l = 2$, $N_{slm} = 6000 \text{ h}^{-1}$

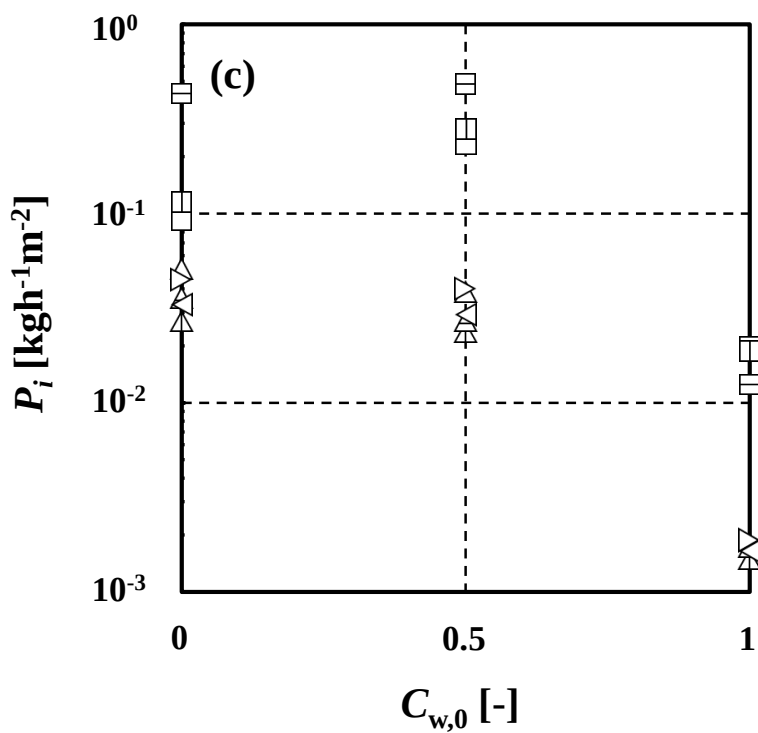


Fig. 4.4(a)-(c) Effects of $C_{w,0}$ in aqueous solution of ionic liquid on $P_{x,i}$: (c) $l = 3$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$

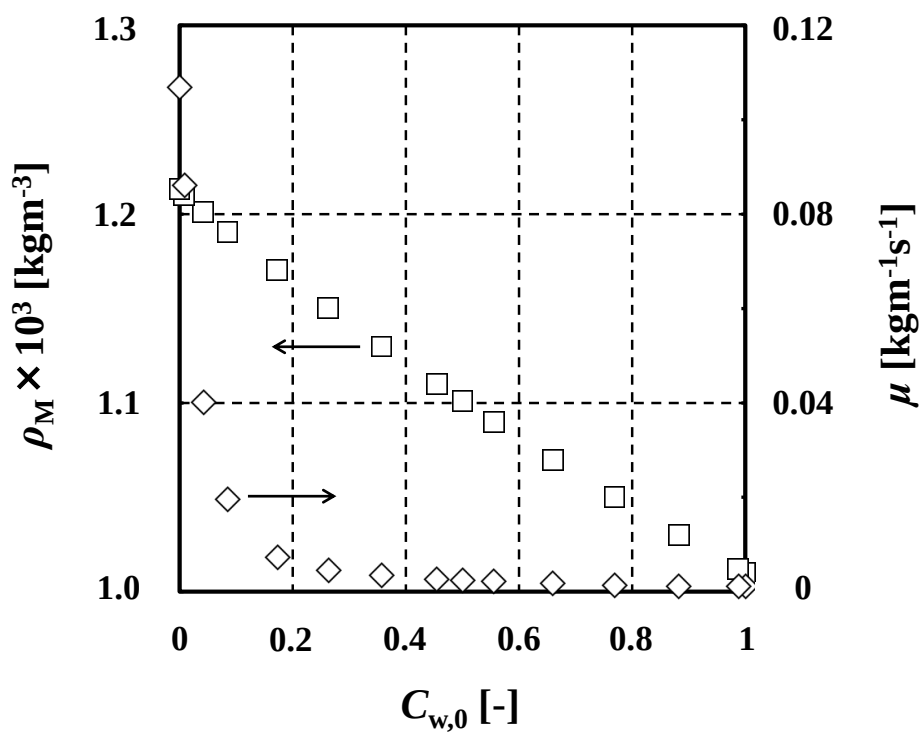


Fig. 4.5 Effects of C_w in aqueous solution of ionic liquid on density and viscosity

4.1.2.5 分離の選択度

Figure 4.6(a)-(c)は膜液のイオン液体濃度が 2-メチルナフタレンに対する他の成分*i*の選択度に与える影響について表している。 $C_{w,0}$ によらず、含窒素化合物の選択度は他の成分と比較して大きく、インドールが最大で 18 程度であった。イオン液体の添加によりインドールの選択度は増加し、キノリン類は減少した。またその他の成分においては 1 前後であった。これらの傾向は全ての条件において見られ、またほぼ同じ値となった。選択度に対する支持体の枚数や攪拌速度の影響はなかった。化合物間において拡散係数の差は小さく同程度となることが予想されるため、Eqs. (1.24), (4.2)から選択度は分配係数に大きく依存したと考えられる。

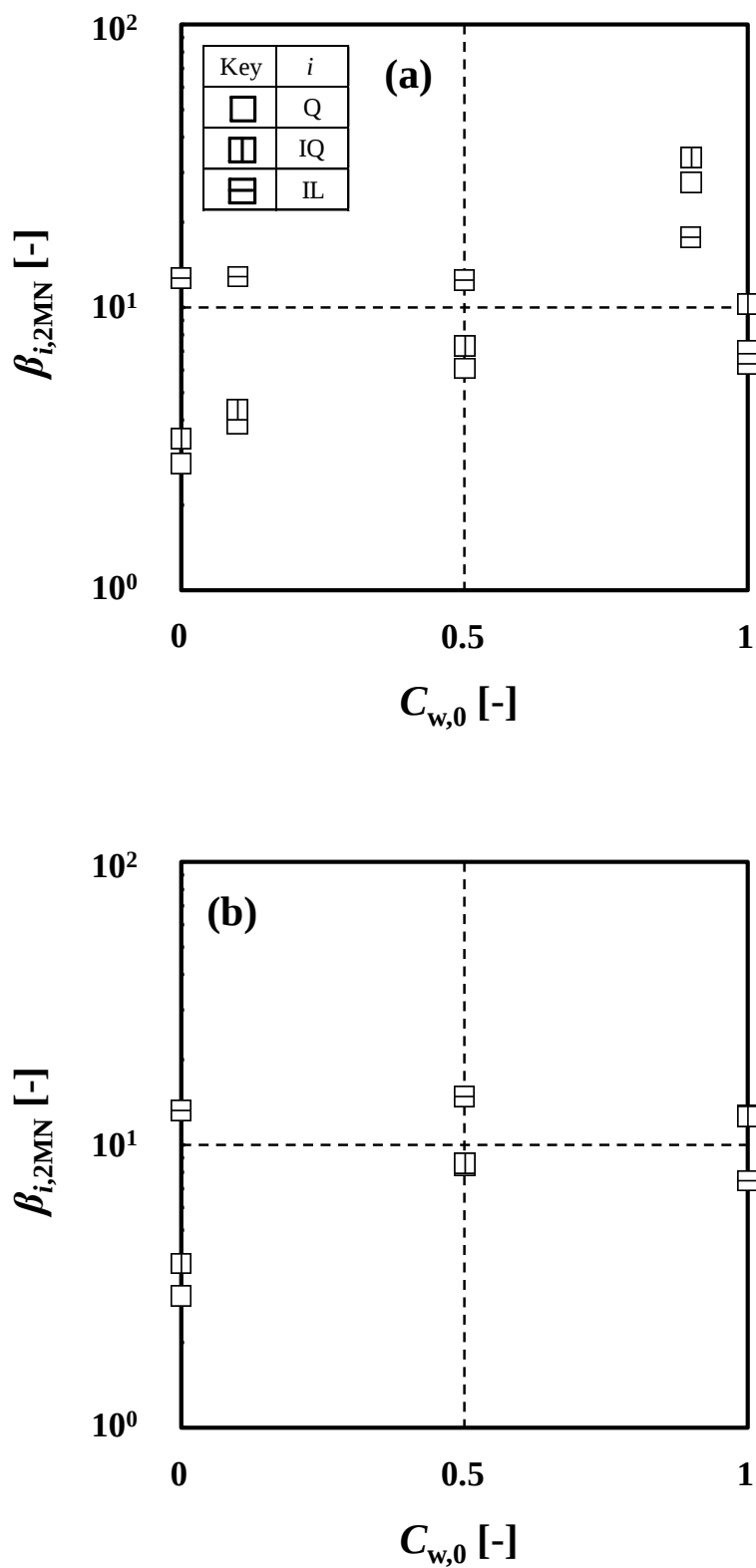


Fig. 4.6(a)-(d) Effects of $C_{w,0}$ in aqueous solution of ionic liquid on $\beta_{i,2MN}$: (a) $l = 2$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$; (b) $l = 1$, $N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$; (c) $l = 2$, $N_{slm} = 6000 \text{ h}^{-1}$; (d) $l = 1$, $N_{slm} = 6000 \text{ h}^{-1}$

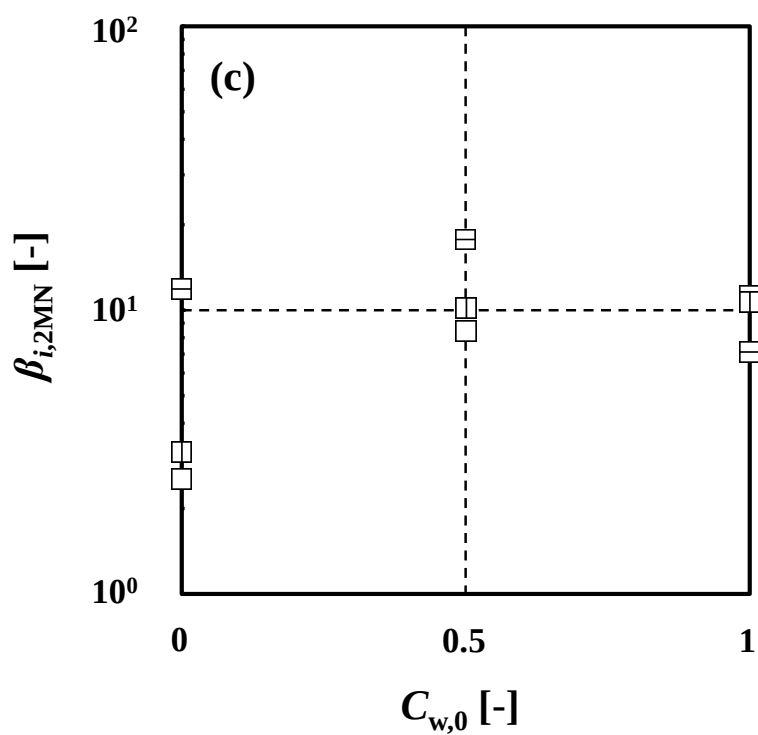


Fig. 4.6(a)-(c) Effects of $C_{w,0}$ in aqueous solution of ionic liquid on $\beta_{i,2MN}$: (c) $l = 3$,

$$N_{slm} = 12000 \text{ h}^{-1}$$

4.1.2.6 総括透過係数と分配係数の相関

Figure 4.7 は総括透過係数 $P_{x,i}$ と抽残相 - 液膜間分配係数の関係を表す. 理想的な 1 枚の液膜における総括透過係数 $P_{x,i}$ は Eq. (1.24) から $m_{i,R}$ に比例する. イオン液体においては水溶液濃度によって密度や粘度が大きく変化するためそれらの影響を考慮する必要がある. 拡散係数を Eq. (1.12) Wilke-Chang の式により求められるとして横軸に $m_{i,R} \rho_M M^{1/2} \delta^{-1} \mu^{-1} V_b^{0.6}$ をとり $P_{x,i}$ をプロットするとおおよそ直線に並び相関することができた.

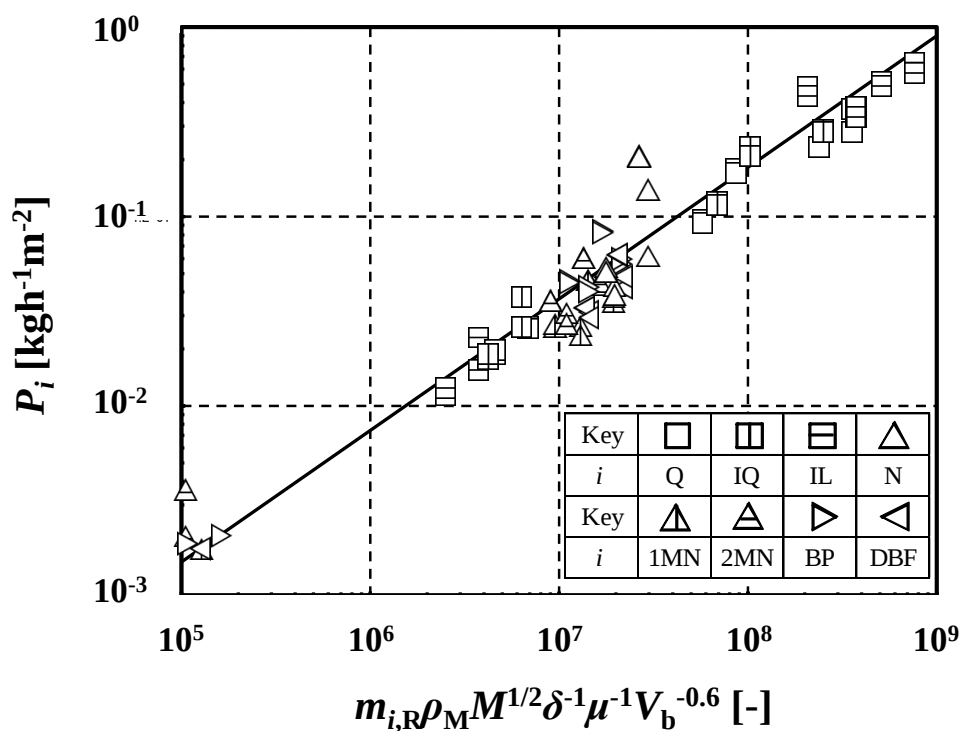


Fig. 4.7 Correlation between overall permeation coefficient and distribution coefficient

4.2 乳化液膜透過

4.2.1 実験

4.2.1.1 吸収油の乳化

エマルションを作成するために原料としてキノリン-2-メチルナフタレン-ヘプタン、キノリン-2-メチルナフタレン-トルエンの2種類のモデル混合物や吸収油、液膜として界面活性剤水溶液を使用した。

界面活性剤には天然由来のサポニンと一般的によく使用される5種類の合成界面活性剤を使用した。一部の実験において膜破壊による物質移動を検出するために原料に少量のデカン ($x_{DN,0} = 0.05$) を、また透過促進剤として膜液に1,3-ブタンジオールを加えた。Figure 4.8にあるように200ml容器に原料と膜液を仕込み室温において高速ホモジナイザー (Multi-disperser PB-95) により攪拌した。膜液が連続相になりやすくするためにホモジナイザーの攪拌羽根の部位が液膜相中にあるようにセットして攪拌を開始し、エマルションが均一になるようにガラス容器を30秒間ゆっくりと上下に動かした。このように作成したエマルションを原料エマルションとした。

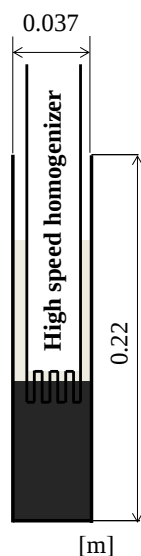


Fig. 4.8 High speed homogenizer for emulsification

Table 4.4 Conditions of emulsification by high speed homogenizer

Feed	Quinolone-2-methylnaphthalene-heptane mixture $(x_{Q,0} = 0.08, x_{2MN,0} = 0.25);$ Quinolone-2-methylnaphthalene-toluene mixture $(x_{Q,0} = 0.08, x_{2MN,0} = 0.25);$ absorption oil
Liquid membrane	aqueous solution of surfactant ($C_{s,0} = 0.005 \sim 0.03$)
Surfactants	saponin polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate (Tween60) polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (Tween80) polyoxyethylene(20) stearyl ether (PSE) polyoxyethylene(20) oleyl ether (POE) polyethylene glycol(23) monocetyl Ether (PGME)
Permeation enhancer	1,3-butanediol ($C_{13B,0} = 0 \sim 0.25$)
Volume ratio of feed to membrane liquid	1
Stirring velocity [h^{-1}]	1.1×10^6
Stirring time [h]	0.0083
Temperature [K]	298

4.2.1.2 液膜透過

Figure 4.9 は透過装置の概略であり、攪拌の際には液相は自由界面を持つ。先に作成したエマルジョンと溶媒としてトルエンもしくはヘプタンを透過装置に入れ、攪拌羽根が液心になるように配置した。一部の実験において機械的取り込みを検出するために溶媒に少量のノナン ($x_{\text{NO},0} = 0.05$) を加えた。両相の液温が所定の温度であることを確認後、攪拌を開始してその時刻を $t=0$ とした。所定時間攪拌の後、両相を分相し液温を確認した。抽出相は GC により分析し組成を決定した。抽残相組成は抽出相組成を用いて物質収支により決定した。原料にデカンを加えた実験においては、**Figure 4.10** のようにして丸底フラスコに入れられた抽残エマルジョンは加熱により解乳化され、得られた注残相は GC により分析された。なお実験装置の都合上、コックとガラス容器の底との間に円柱状の空間 (Dead space) が存在するが、この影響については無視した。

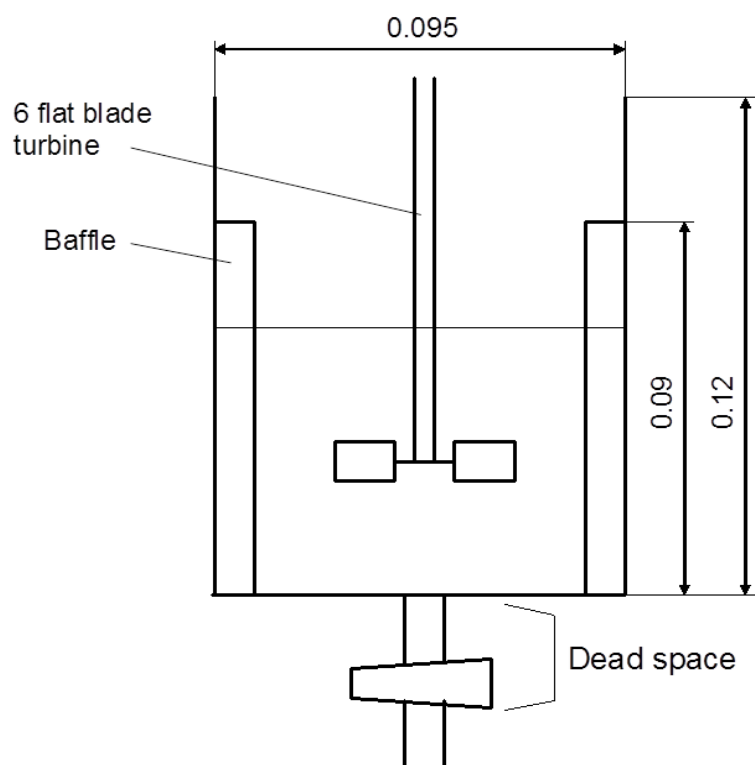


Fig. 4.9 Stirring vessel for permeation

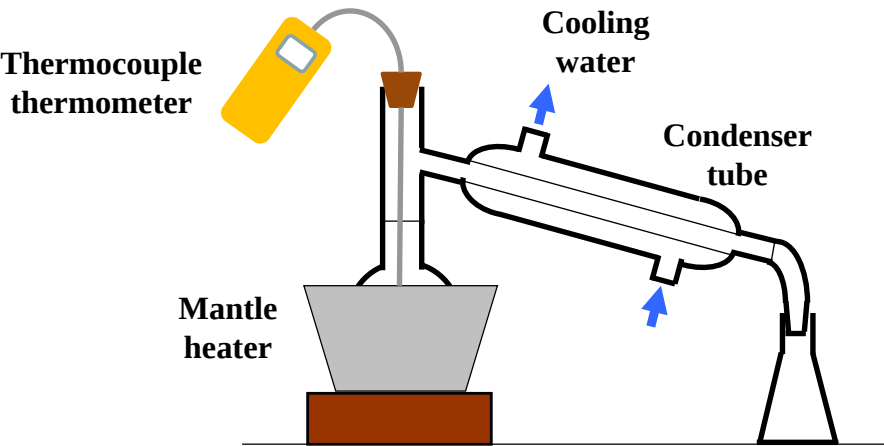


Fig. 4.10 Heating apparatus for demulsification

Table 4.5 Conditions of emulsion liquid membrane permeation by batch stirring vessel

Feed emulsion	prepared O/W emulsion;
Solvent	toluene;
	heptane
Total volume of liquid, V_T [m^3]	4.0×10^{-4}
Volume ratio of solvent to emulsion, $\phi_{s/em}$ [-]	3
Stirring velocity, N_{per} [h^{-1}]	1.8×10^4 , 3.6×10^4
Stirring time, t [h]	$0 \sim 0.044$
Temperature [K]	298

4.2.2 結果と考察

4.2.2.1 諸量の定義

成分*i*の収率 Y_i ，を原料中の質量と抽出相中の質量を用いて以下のように定義した．

$$Y_i = \frac{E \cdot y_i}{R_0 \cdot x_{i,0}} \quad (4.3)$$

乳化液膜における透過操作においては膜の透過による移動の他に，膜破壊や機械的取り込みによる物質移動が起こる．全移動速度を $J_{\text{total},i}$ ，透過速度を $J_{p,i}$ ，膜破壊による移動速度を $J_{b,i}$ ，機械的取り込みによる移動速度を $J_{e,i}$ すると，

$$J_{\text{total},i} = J_{p,i} + J_{b,i} - J_{e,i} \quad (4.4)$$

となる． $J_{p,i}$ はEq. (1.25)から比接触面積 a と液体積 V_T を用いて，

$$J_{p,i} = P_{x,i} \cdot a \cdot \left(x_i - \frac{m_{i,E}}{m_{i,R}} \cdot y_i \right) \cdot V_T \quad (4.5)$$

のように表せる． $J_{b,i}$ ， $J_{e,i}$ は膜破壊や取り込みを測定するために加えられたデカンやノナンの組成を用いてそれぞれ，

$$J_{b,i} = \frac{x_i}{x_{\text{DN}}} \cdot \frac{d(E \cdot y_{\text{DN}})}{dt} \quad (4.6)$$

$$J_{e,i} = \frac{y_i}{y_{\text{NO}}} \cdot \frac{d(R \cdot x_{\text{NO}})}{dt} \quad (4.7)$$

と表せる^[19]．2-メチルナフタレンに対する成分*i*の分離選択度， $\beta_{i,2\text{MN}}$ ，を単位体積当たりのそれぞれの成分の透過速度を濃度差推進力で割ったもの，結果として総括透過容量係数， $P_{x,i} \cdot a$ ，の比として定義した．

$$\beta_{i,2MN} = \frac{\frac{d(E \cdot y_i)}{dt} / \left(x_i - \frac{m_{i,E}}{m_{i,R}} y_i \right) \cdot V_T}{\frac{d(E \cdot y_{2MN})}{dt} / \left(x_{2MN} - \frac{m_{2MN,E}}{m_{2MN,R}} y_{2MN} \right) \cdot V_T} = \frac{P_{x,i} \cdot a}{P_{x,2MN} \cdot a} \quad (4.8)$$

また **Table 4.6** に各操作条件に対して便宜的に番号をつけた．詳しい結果については Appendix に載せた．

Table 4.6 Run no. for each operation conditions

Run	Feed	Solvent	Surfactant	$C_{s,0}$ [-]	$C_{13B,0}$ [-]	N_{per} [h ⁻¹]
4.13	Q-2MN-Hp	toluene	saponin	0.03	0	18000
4.14	Q-2MN-Hp	toluene	saponin	0.03	0.25	18000
4.15	Q-2MN-Hp	toluene	saponin	0.005	0	18000
4.16	Q-2MN-Hp	toluene	saponin	0.005	0.25	18000
4.17	Q-2MN-T	heptane	saponin	0.005	0	18000
4.18	Q-2MN-T	heptane	saponin	0.005	0.25	18000
4.19	absorption oil	toluene	saponin	0.005	0	18000
4.20	absorption oil	toluene	saponin	0.005	0	36000
4.21	absorption oil	toluene	saponin	0.03	0	18000
4.22	absorption oil	toluene	Tween60	0.03	0	18000
4.23	absorption oil	toluene	Tween80	0.03	0	18000
4.24	absorption oil	toluene	PSE	0.03	0	18000
4.25	absorption oil	toluene	POE	0.03	0	18000
4.26	absorption oil	toluene	PGME	0.03	0	18000

4.2.2.2 原料および溶媒の質量変化

Figure 4.11 に原料相と溶媒相の質量の経時変化を示す。すべての条件においてエマルションは安定であり透過操作は可能であった。界面活性剤としてサポニンを使用したときは比較的各相の変化量が小さかったが、その他の合成界面活性剤を使用したときには概ね同程度となり変化量は大きかった。また攪拌速度を大きくするとエマルションと溶媒の接触面積も大きくなるため各相の変化量も大きくなった。原料としてモデル混合物を使用したときには、起泡により溶媒相と抽残エマルションの分相が困難であったため各相質量は一定とした。

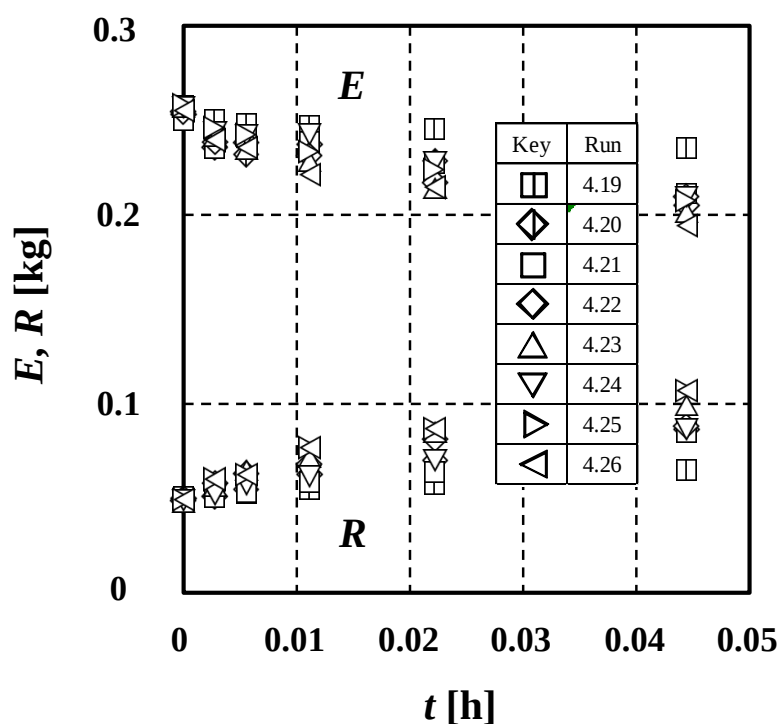


Fig. 4.11 Time courses of mass of extract and raffinate phase

4.2.2.3 抽出相および抽残相の組成

原料にモデル混合物を使用したとき (Run 4.13～4.18) の結果として, **Figure 4.12 (a),(b)**は抽出相, 抽残相における組成の経時変化を表している. 液膜での界面活性剤濃度 $C_{s,0}$ とともに透過速度も増加した. これは膜の安定性が増して接触面積が増加したためである. 原料溶媒の違いによってキノリンの組成の差はなかったが, 2-メチルナフタレンにおいては明らかな差があった. これは濃度差推進力に対する分配係数 $m_{i,R}$ と $m_{i,E}$ の影響が2-メチルナフタレンのほうが大きかったためである. また透過促進剤である 1,3-ブタンジオールの添加により, 液膜への溶解度が大きくなったため透過速度も増加した.

続いて原料に吸収油を使用したとき (Run 4.19～4.26) の結果の一例として, Run 4.22 における抽出相組成, y_i , と抽残相組成, x_i , の経時変化を **Figure 4.13** に示す. また **Figure 4.14(a)-(c)**, **Figure 4.15(a)-(c)**にそれぞれキノリン, 2-メチルナフタレン, 溶媒であるトルエンの y_i と x_i に対する操作条件の影響を示す. すべての条件において含窒素複素環式化合物の組成は 2-メチルナフタレン以外の化合物に比較して大きく, キノリン>インドール>イソキノリンの順になった. 攪拌速度の増加とともに透過速度も増加した. また界面活性剤濃度が大きいほうが透過速度が大きくなった. 天然由来であるサポニンに比較して合成界面活性剤のときのほうが大きくなった. 合成界面活性剤のなかでははっきりとした傾向はなかった. 溶媒であるトルエンの抽残相組成は 0.7 近くに達した. これは水への溶解度が大きいためであり, Eq. (4.5)で表される透過速度において濃度差推進力が減少し透過速度も減少する原因となり改善すべき点である.

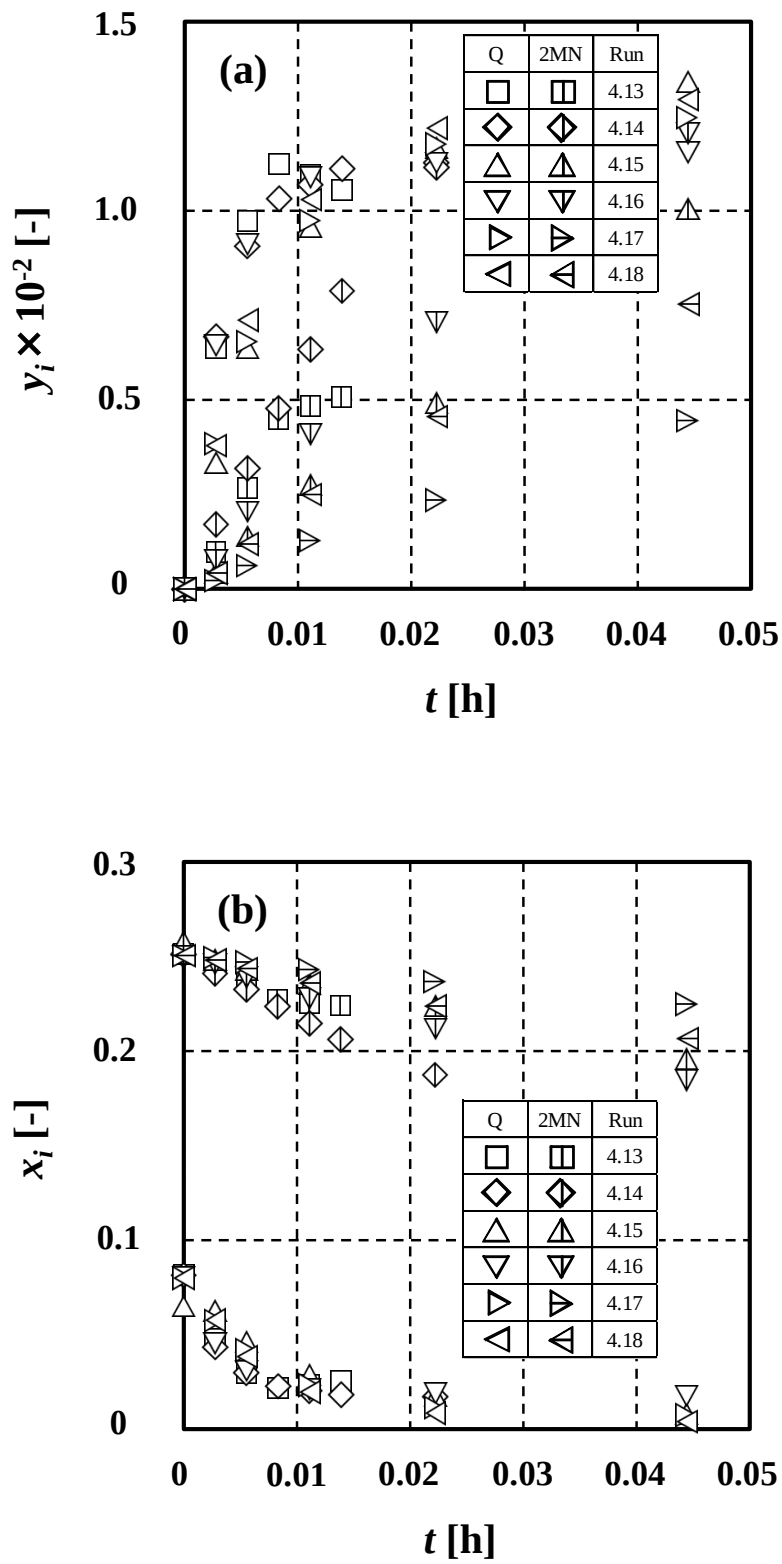


Fig. 4.12 Time courses of y_i and x_i for each condition: (a) y_i ; (b) x_i

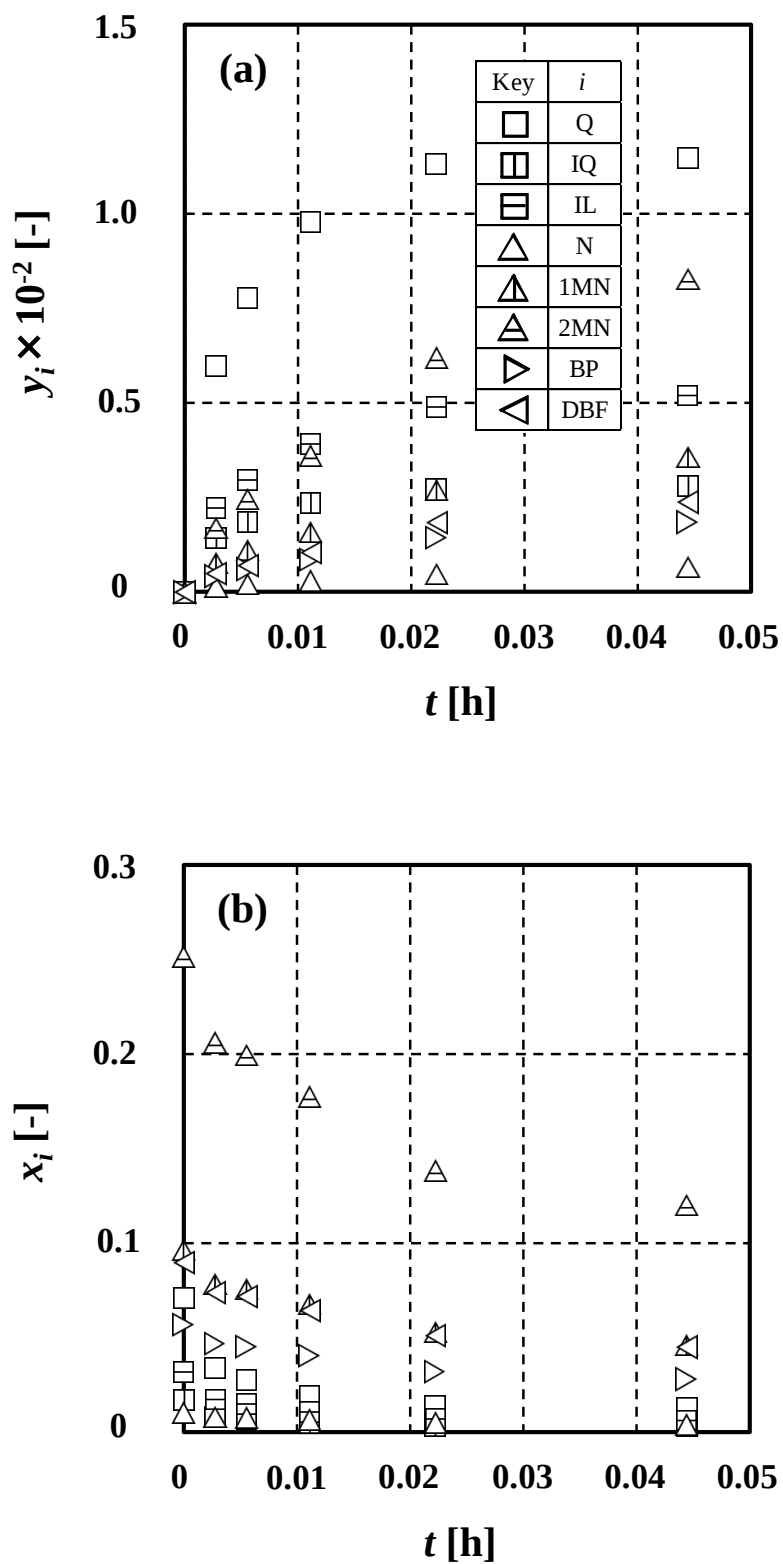


Fig. 4.13

Time courses of y_i and x_i for Run .4.22 ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{\text{per}} = 18000 \text{ h}^{-1}$): (a) y_i ; (b) x_i

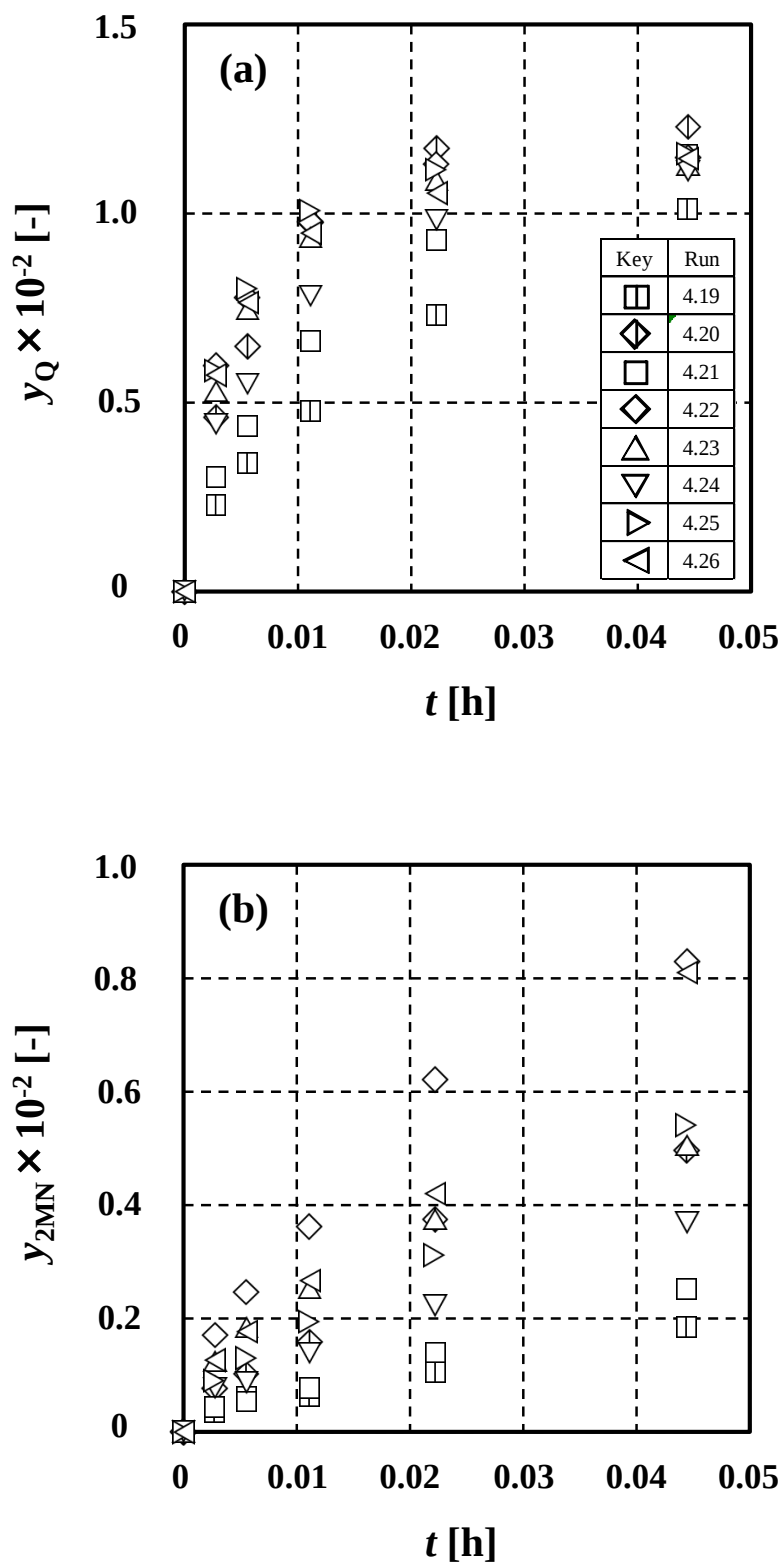


Fig. 4.14(a)-(c) Time courses of y_i for Run 4.22 ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{per} = 18000 \text{ h}^{-1}$): (a)Q; (b)2MN

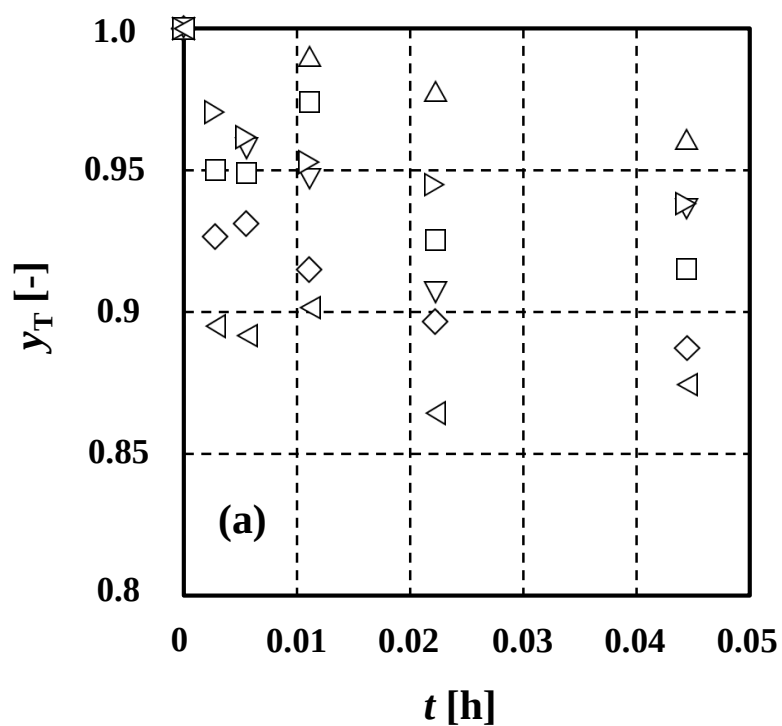


Fig. 4.14(a)-(c) Time courses of y_i for Run .4.22 ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{per} = 18000 \text{ h}^{-1}$): (c)T

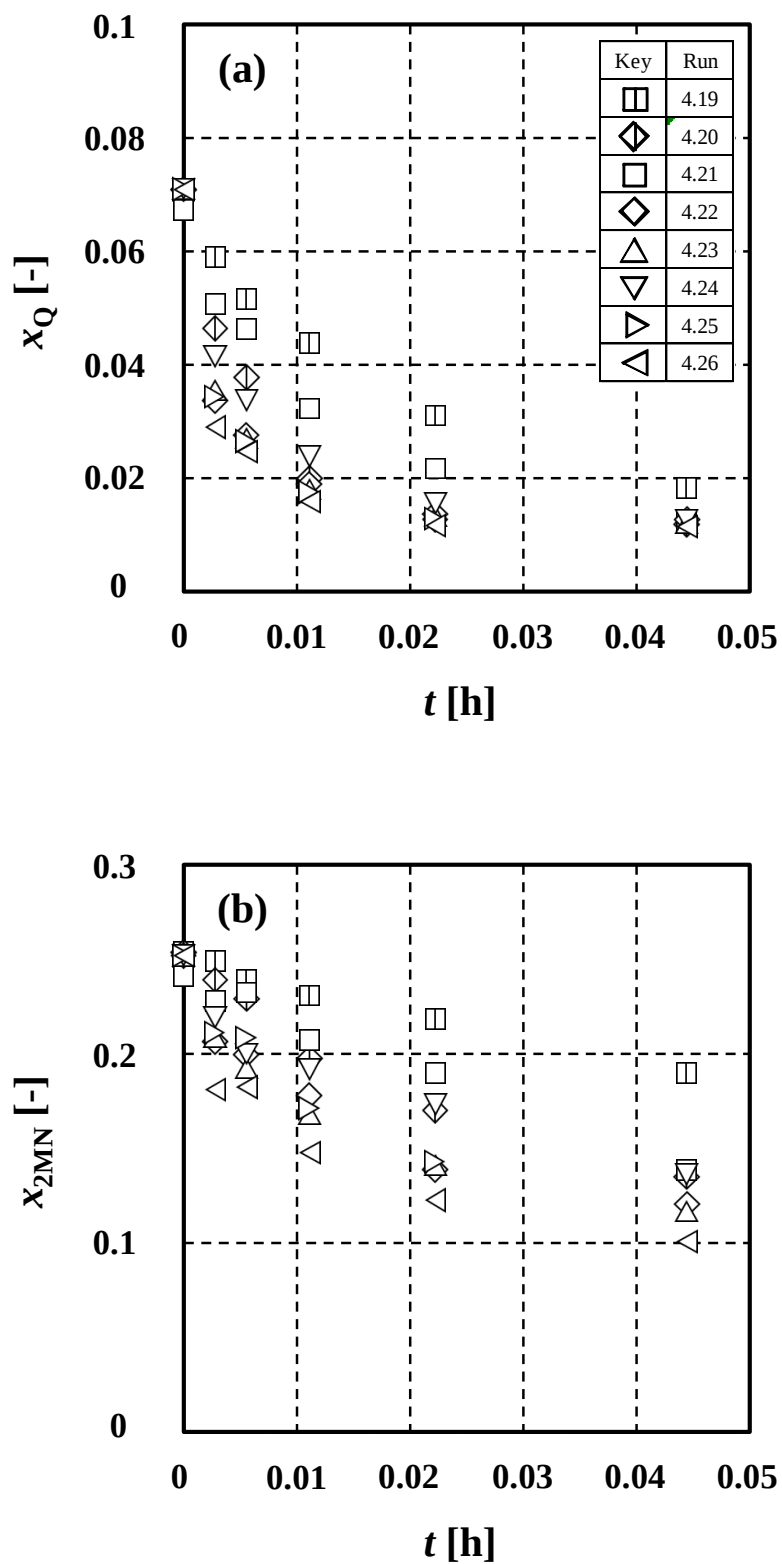


Fig. 4.15(a)-(c) Time courses of x_i for Run 4.22 ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{per} = 18000 \text{ h}^{-1}$): (a)Q; (b)2MN

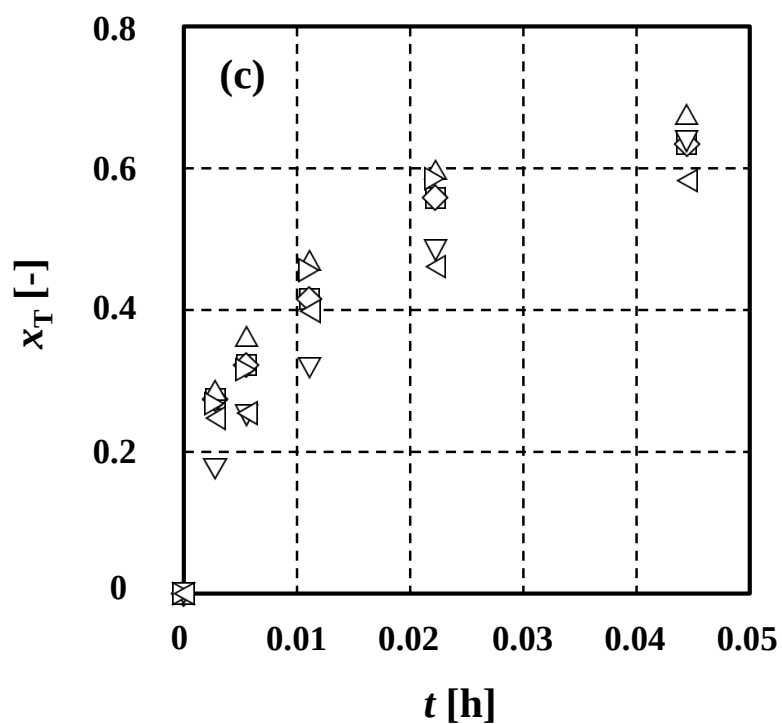


Fig. 4.15(a)-(c) Time courses of x_i for Run .4.22 ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{per} = 18000 \text{ h}^{-1}$): (c)T

4.2.2.4 収率

原料にモデル混合物を使用したとき (Run 4.13～4.18) の結果として, **Figure 4.16** に収率の経時変化を表す. 条件によらずキノリンの収率が大きくなり 2-メチルナフタレンと分離され最大で 0.95 となった.

続いて原料に吸収油を使用した場合 (Run 4.19～4.26) の結果の一例として Run 4.22 における収率の経時変化を **Figure 4.17** に, またキノリンと 2-メチルナフタレンの収率に対する条件による影響を **Figure 4.18(a),(b)** に示す. すべての条件において含窒素複素環式化合物は他に比較して大きく最大で 0.9 程度であり, 乳化液膜によって吸収油から分離された.

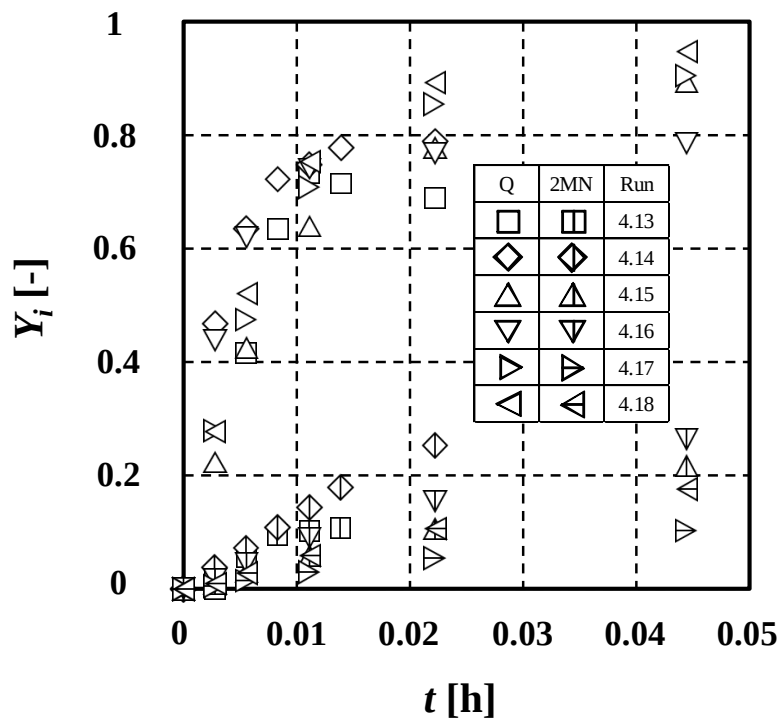


Fig. 4.16 Time courses of Y_i for each condition

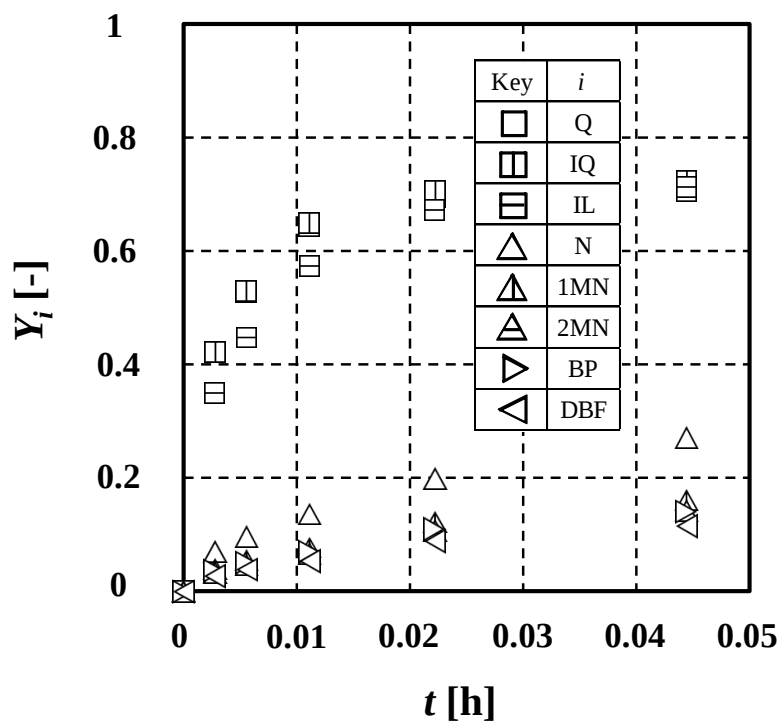


Fig. 4.17 Time courses of Y_i for Run .4.22; ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{\text{per}} = 18000 \text{ h}^{-1}$)

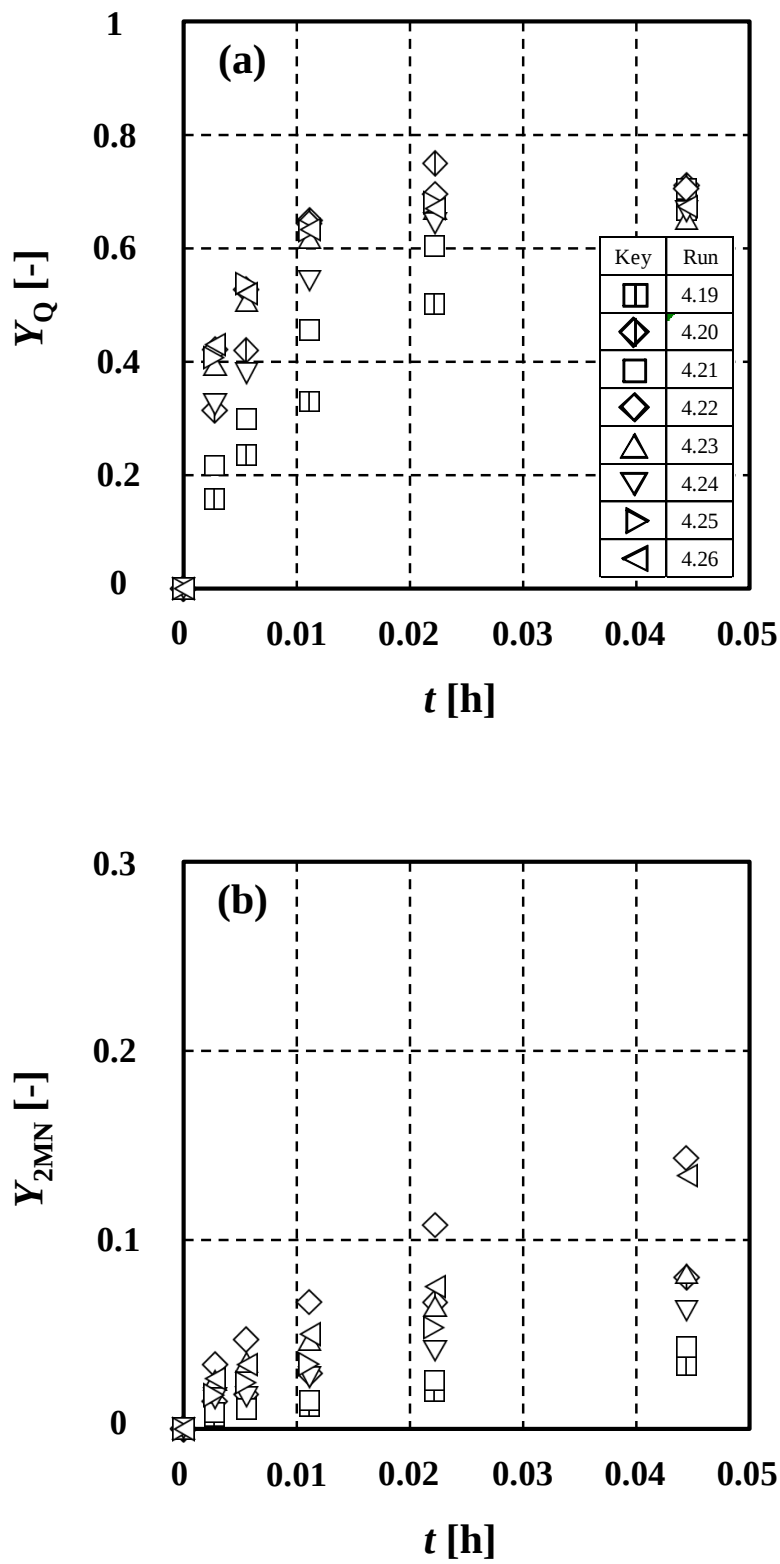


Fig. 4.18(a),(b) Time courses of Y_i for each condition: (a)Q; (b)2MN

4.2.2.5 各物質移動速度

原料にモデル混合物を使用したとき (Run 4.13～4.18) の結果として, **Figure 4.19** に全移動速度 $J_{\text{total},i}$ の経時変化を表す. 初期においてはキノリンの透過速度のほうが大きくなった. また時間とともにキノリンの全移動速度は減少し, 2-メチルナフタレンに関しては同程度もしくは増加した.

続いて原料に吸収油を使用した場合 (Run 19～26) の結果の一例として Run 4.22 における全移動速度 $J_{\text{total},i}$, 膜破壊による物質移動速度 $J_{b,i}$, 機械的取り込みによる物質移動速度 $J_{e,i}$, 正味の透過速度 $J_{p,i}$ の経時変化を **Figure 4.20(a)-(d)** に, キノリンと 2-メチルナフタレンの各物質移動速度における条件の影響をそれぞれ **Figure 4.21(a)-(d)** と **Figure 4.22(a)-(d)** に示す. 各物質移動速度は時間とともに減少した. すべての条件において初期での含窒素複素環式化合物の $J_{\text{total},i}$ は他に比較して大きかった. また攪拌速度の増加によっても初期での $J_{\text{total},i}$ や $J_{b,i}$ が増加した. Eq. (4.6) に従って $J_{b,i}$ は抽残相組成に比例するため $J_{b,2\text{MN}}$ は他より大きくなり, 透過操作後半における含窒素複素環式化合物の $J_{b,i}$ は相対的に小さくなった. 同様に Eq. (4.7) に従って $J_{e,i}$ は抽出相組成に比例するため含窒素複素環式化合物の $J_{e,i}$ は他より大きくなった.

Figure 4.23(a),(b) は Run 4.22 におけるキノリンと 2-メチルナフタレンの各物質移動速度の比較を表す. 全移動速度 $J_{\text{total},i}$ は正味の透過速度 $J_{p,i}$ とほぼ同等であった. それに対して膜破壊による移動速度 $J_{b,i}$ はキノリンではその 100 分の 1, 2-メチルナフタレンでは 10 分の 1 程度であり総括の物質移動速度に対する膜破壊による移動速度の寄与が大きかった. また取り込みによる移動は 1000 分の 1 程度と影響は小さかった.

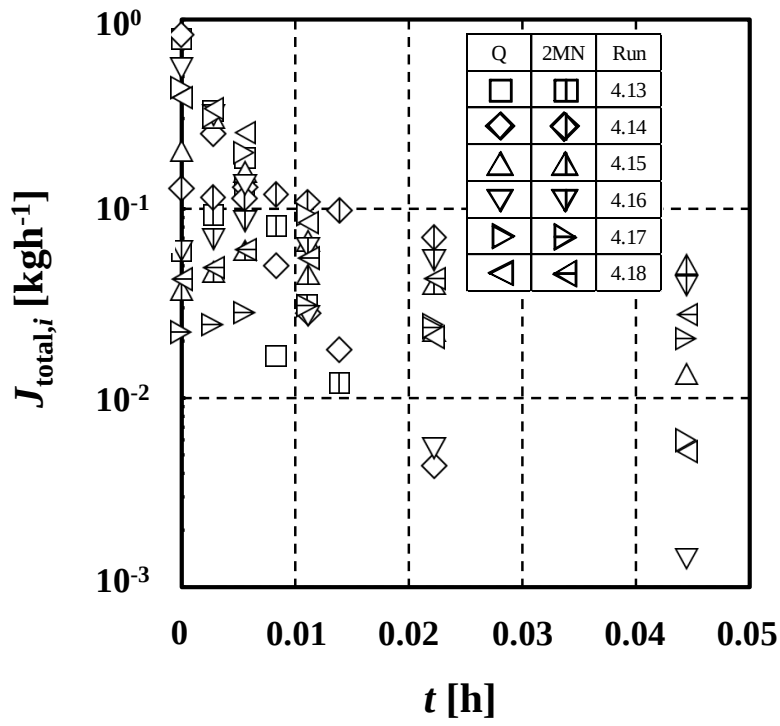


Fig. 4.19 Time courses of $J_{\text{total},i}$ for each condition

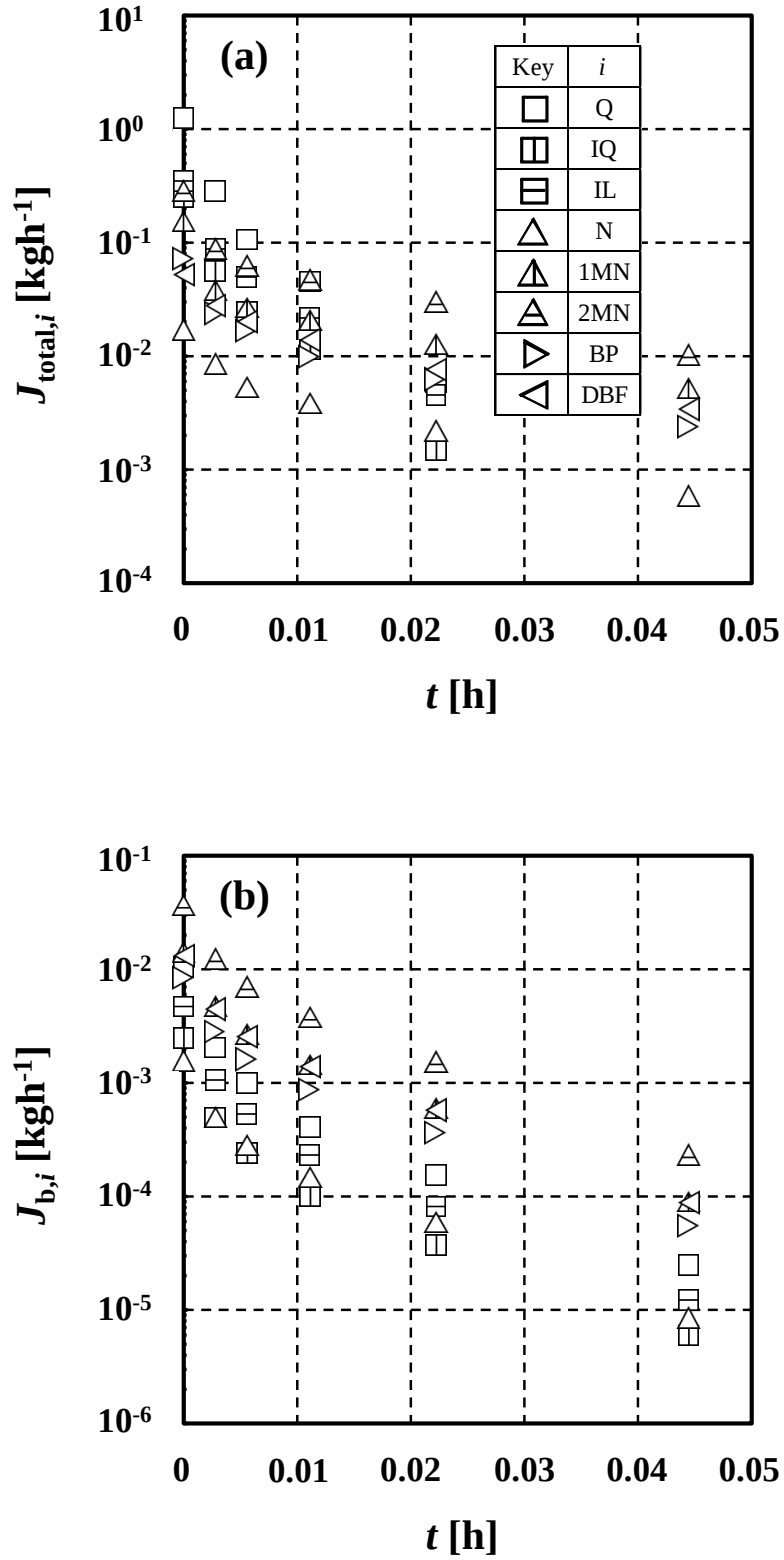


Fig. 4.20(a)-(d) Time courses of each mass transfer rate for Run 4.22; ($C_{s,0} = 0.03$,

$N_{\text{per}} = 18000 \text{ h}^{-1}$): (a) $J_{\text{total},i}$; (b) $J_{b,i}$

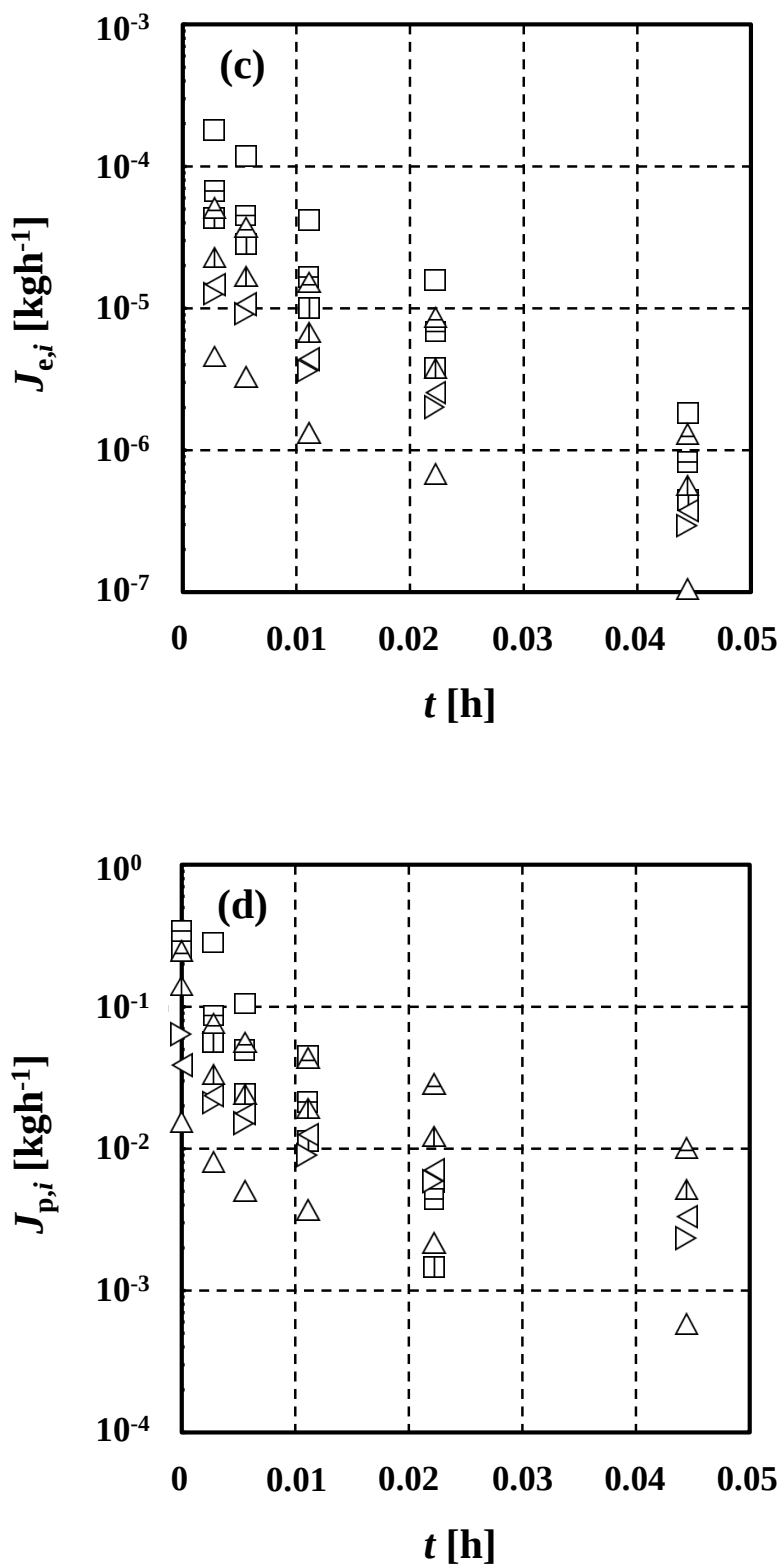


Fig. 4.20(a)-(d) Time courses of each mass transfer rate for Run 4.22; ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{\text{per}} = 18000 \text{ h}^{-1}$): (a) $J_{e,i}$; (b) $J_{p,i}$

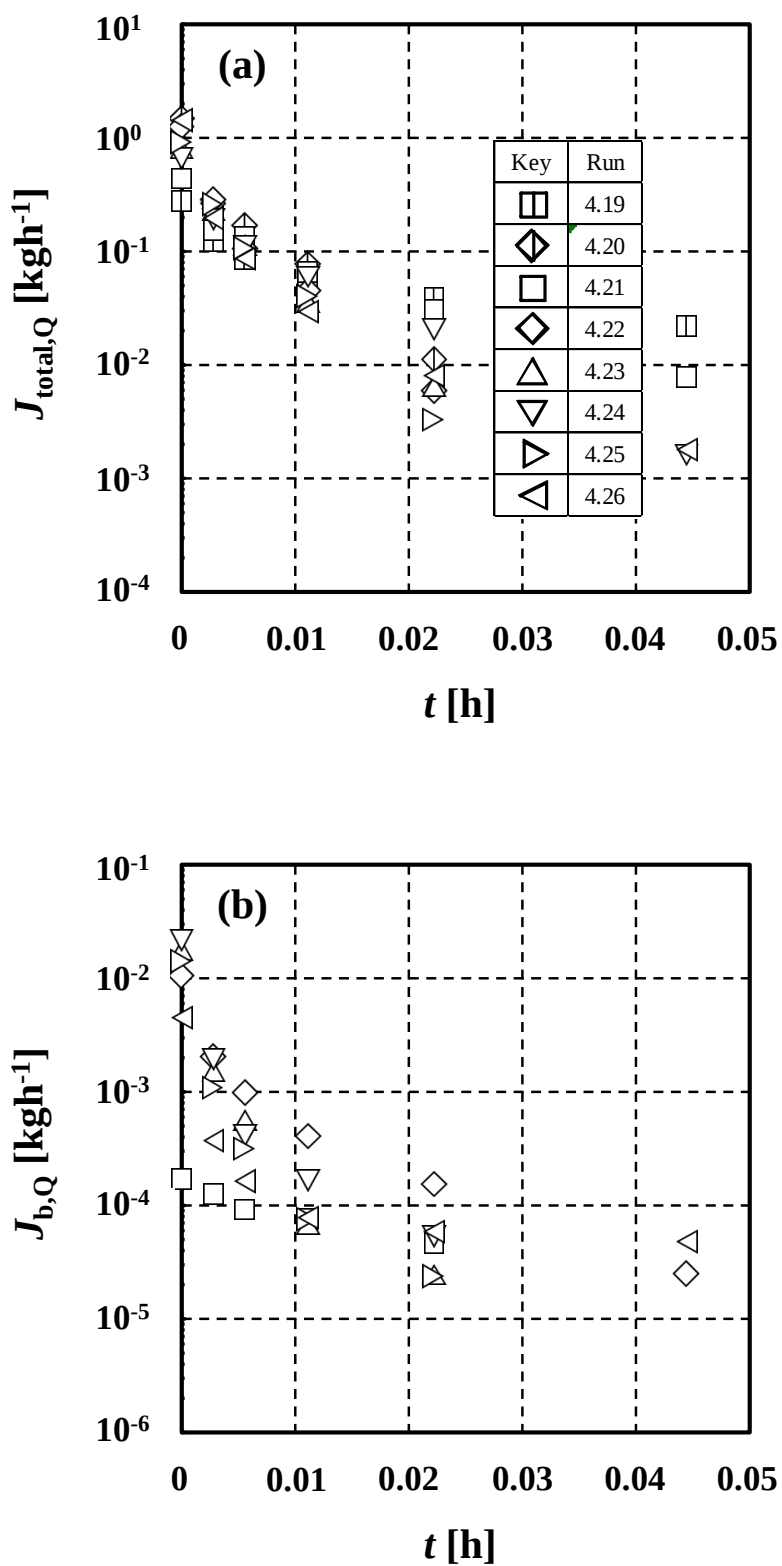


Fig. 4.21(a)-(d) Time courses of each mass transfer rate of Q for each condition:

(a) $J_{mt, Q}$; (b) $J_{b, Q}$

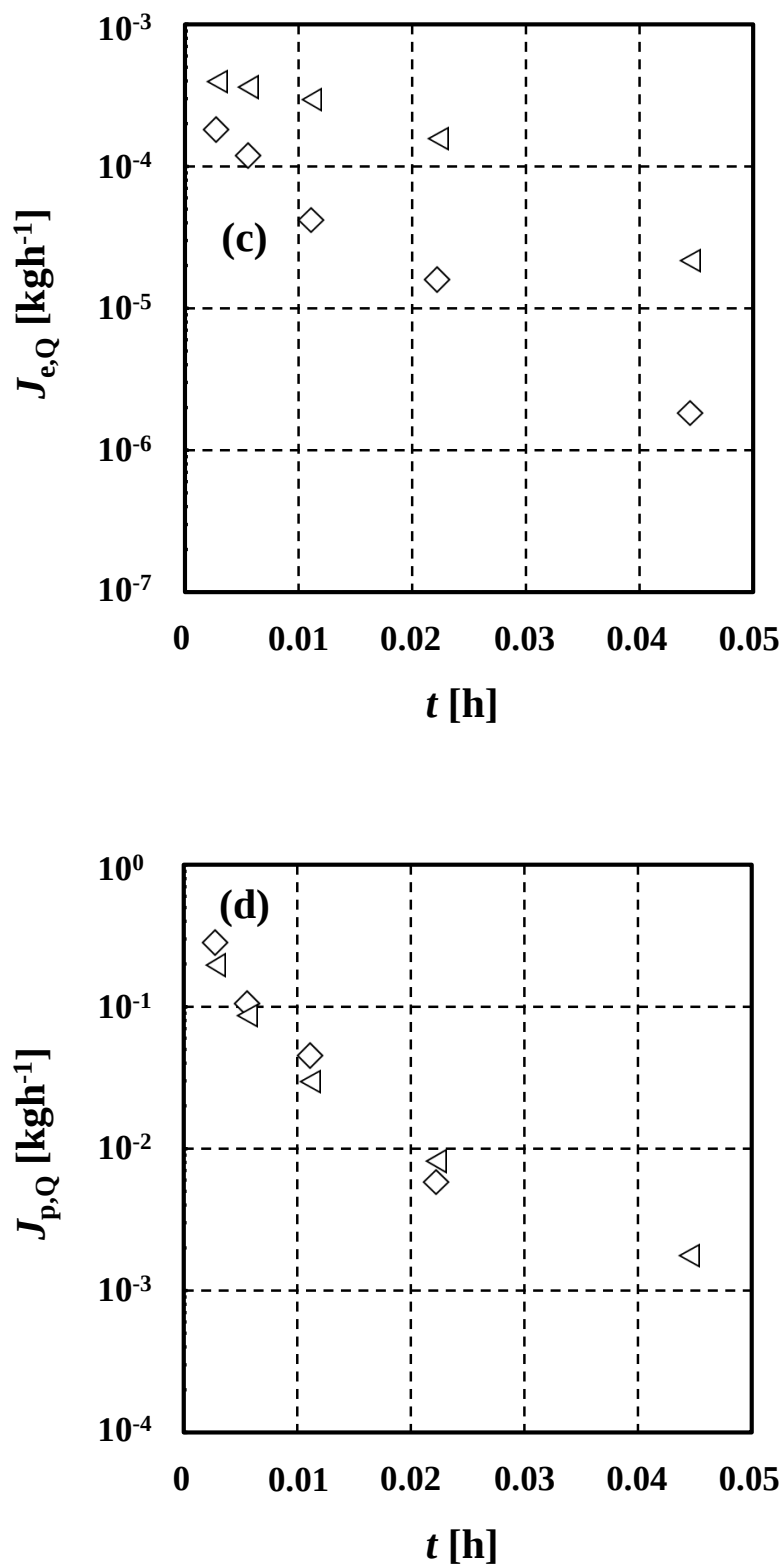


Fig. 4.21(a)-(d) Time courses of each mass transfer rate of Q for each condition: (a) $J_{e,Q}$; (b) $J_{p,Q}$

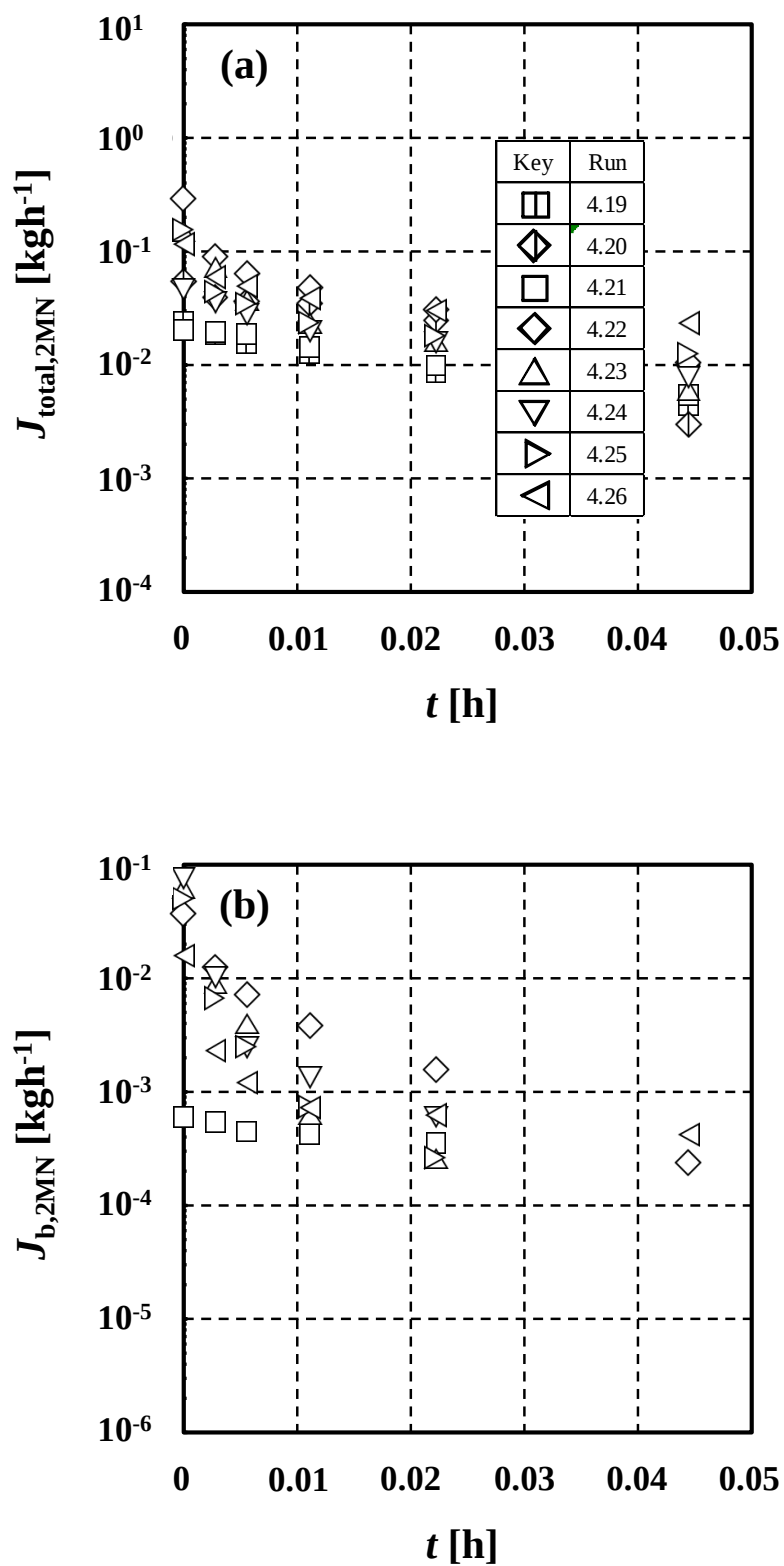


Fig. 4.22(a)-(d) Time courses of each mass transfer rate of 2MN for each condition: (a) $J_{\text{mt}, 2\text{MN}}$;

(b) $J_{\text{b}, 2\text{MN}}$

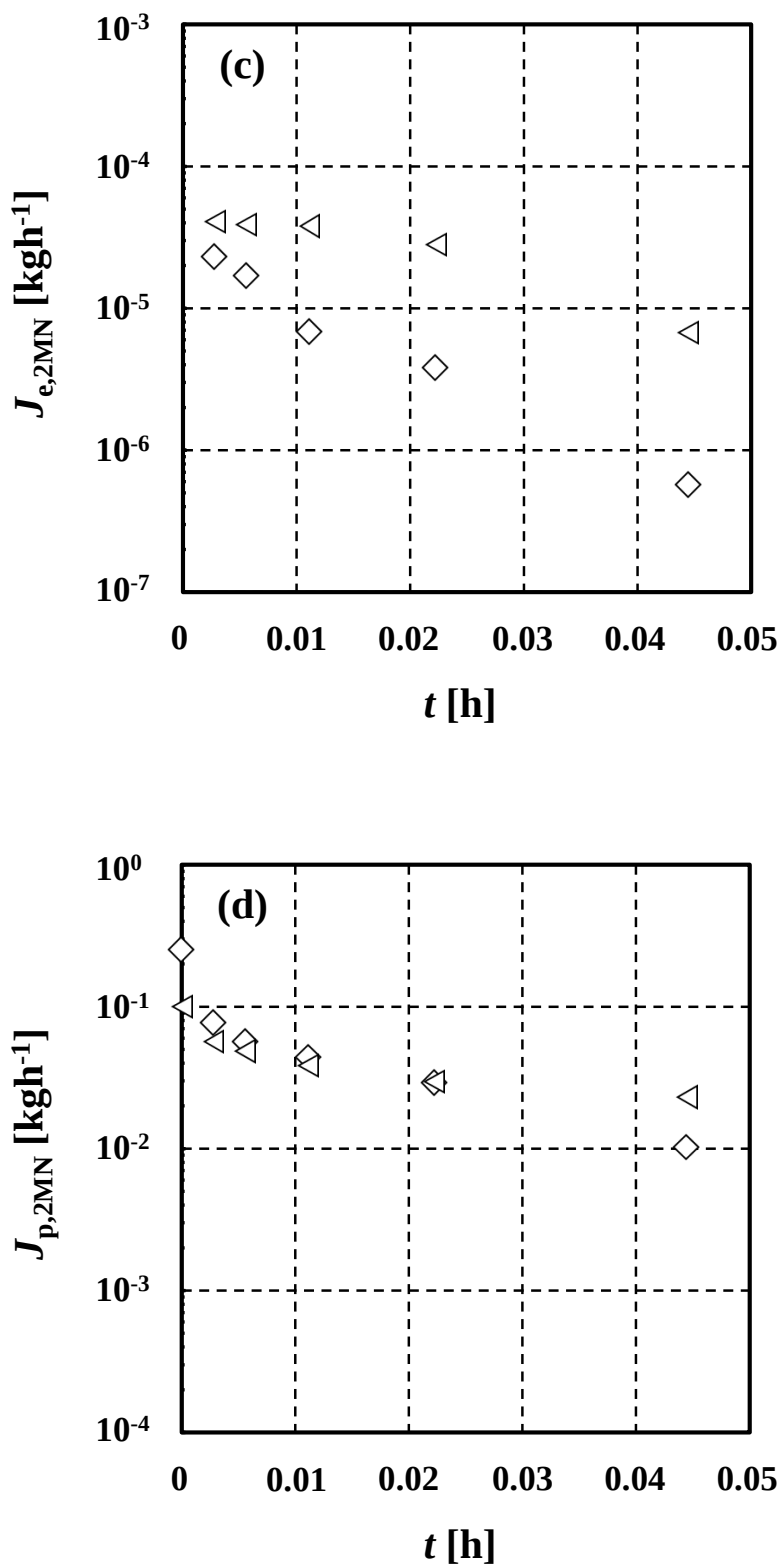


Fig. 4.22(a)-(d) Time courses of each mass transfer rate of 2MN for each condition:

(a) $J_{e, 2MN}$; (b) $J_{p, 2MN}$

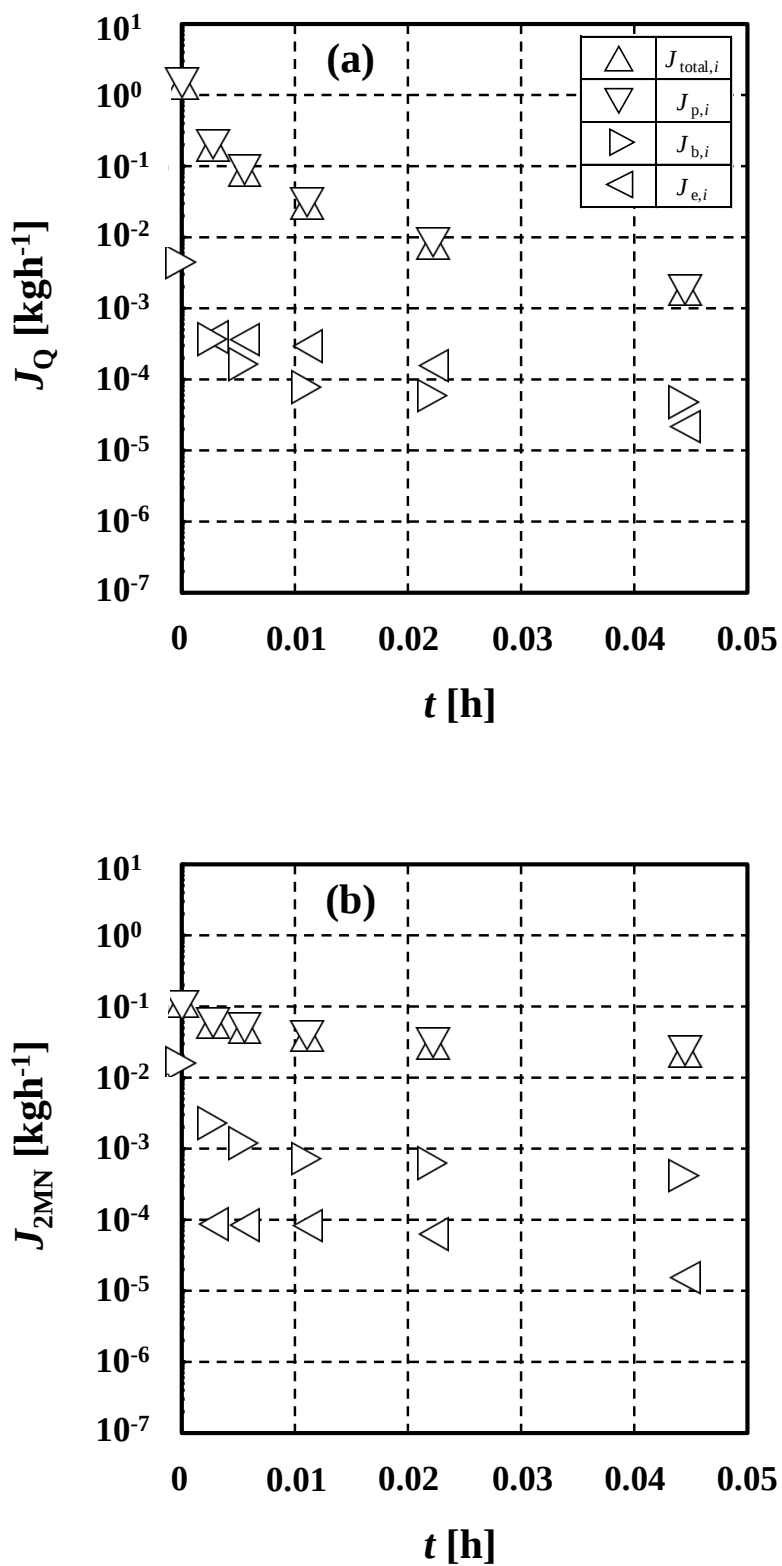


Fig. 4.23(a),(b) Comparison of each mass transfer rate for each condition: (a)Q; (b)2MN

4.2.2.6 総括透過容量係数

前述のように膜の不安定性である膜破壊や機械的取り込みによる物質移動速度は全移動速度に対して小さかった．そこで Eq. (4.4)において $J_{b,i}$ や $J_{e,i}$ が無視できると仮定して以下の式より総括透過容量係数 $P_{x,i} \cdot a$ を算出した．

$$J_{\text{total},i} = P_{x,i} \cdot a \cdot \left(x_i - \frac{m_{i,E}}{m_{i,R}} \cdot y_i \right) \cdot V_T \quad (4.9)$$

原料にモデル混合物を使用したとき (Run 4.13～4.18) の結果として、**Figure 4.24** に $P_{x,i} \cdot a$ の経時変化を示す．透過に不利な濃度分布のため時間とともに $P_{x,Q} \cdot a$ は概ね減少し、 $P_{x,2MN} \cdot a$ は同程度か増加した．透過が進むにつれてエマルション滴内における溶媒相の近くに存在する内部油滴では、透過しやすいキノリンの組成は減少しそれに伴って透過しにくい 2-メチルナフタレンの組成は相対的に増加するといったバルク分離特融の濃度分布が発生する．その結果、Eq. (4.9)で使われている内部油滴全体の平均組成 x_i と実際に透過に大きく寄与しているであろう溶媒相の近くに位置する内部油滴の組成の差が増加したため、 $P_{x,Q} \cdot a$ は減少し、逆に $P_{x,2MN} \cdot a$ は増加する傾向が見られた^[11]．また 1,3-ブタンジオール^[12]の添加により $P_{x,i} \cdot a$ は増加した．原料溶媒の種類の影響ははっきり見られなかった．

続いて原料に吸収油を使用した場合 (Run 4.19～4.26) の結果の一例として Run 4.22 における $P_{x,i} \cdot a$ の経時変化を **Figure 4.25** に、またキノリンと 2-メチルナフタレンの $P_{x,i} \cdot a$ に対する条件の影響を **Figure 4.26(a),(b)**に示す．全ての条件において上記と同様の理由により時間とともに減少し、含窒素複素環式化合物はその他に比較して 1 桁程度大きかった．また攪拌速度の増加に伴って比接触面積 a が増加するため $P_{x,i} \cdot a$ も増加した．界面活性剤としてサポニンを使用したときは合成界面活性剤のときより小さくなった．合成界面活性剤の種類によってははっきりとした傾向は見られなかった．

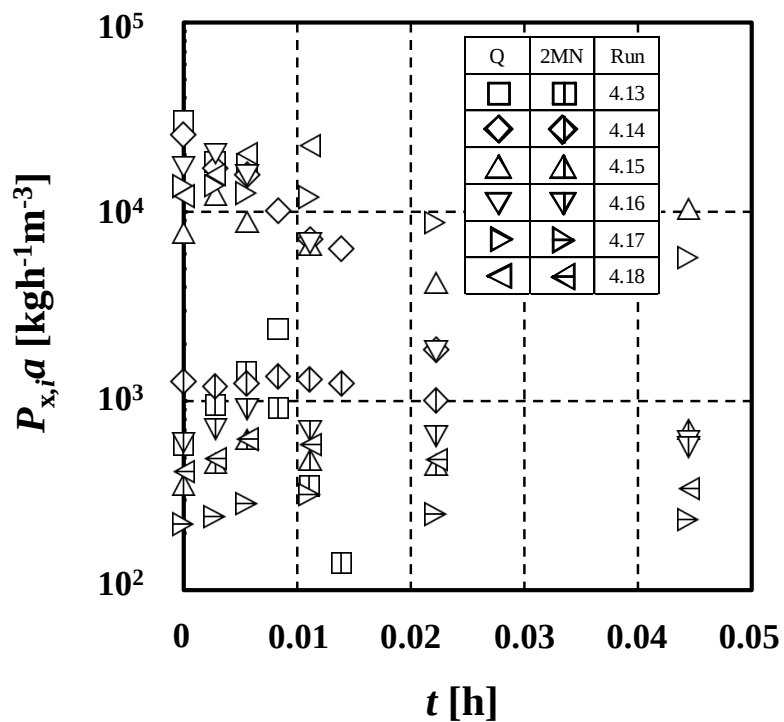


Fig. 4.24 Time courses of $P_{x,i}a$ for each condition

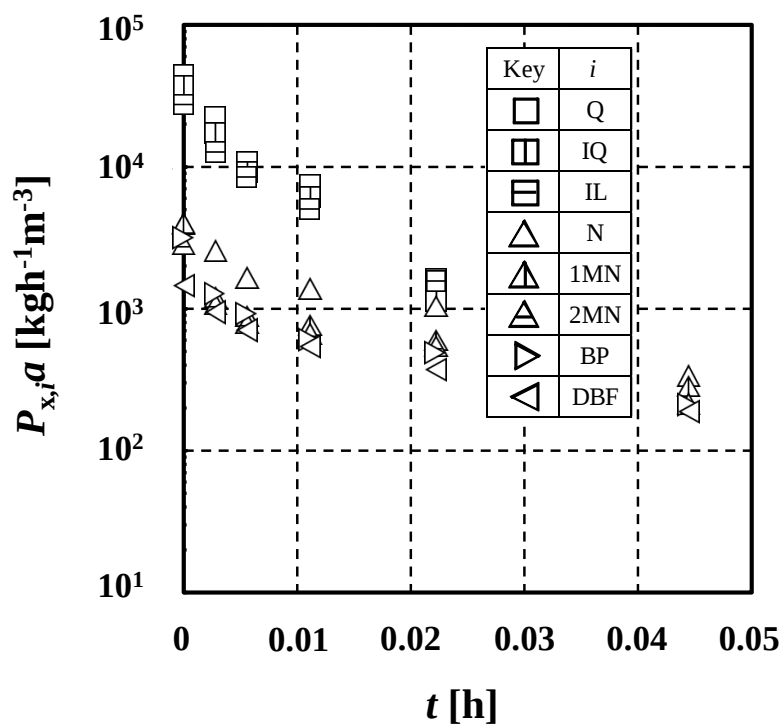


Fig. 4.25 Time courses of $P_{x,i}a$ for Run 4.22; ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{per} = 18000 \text{ h}^{-1}$)

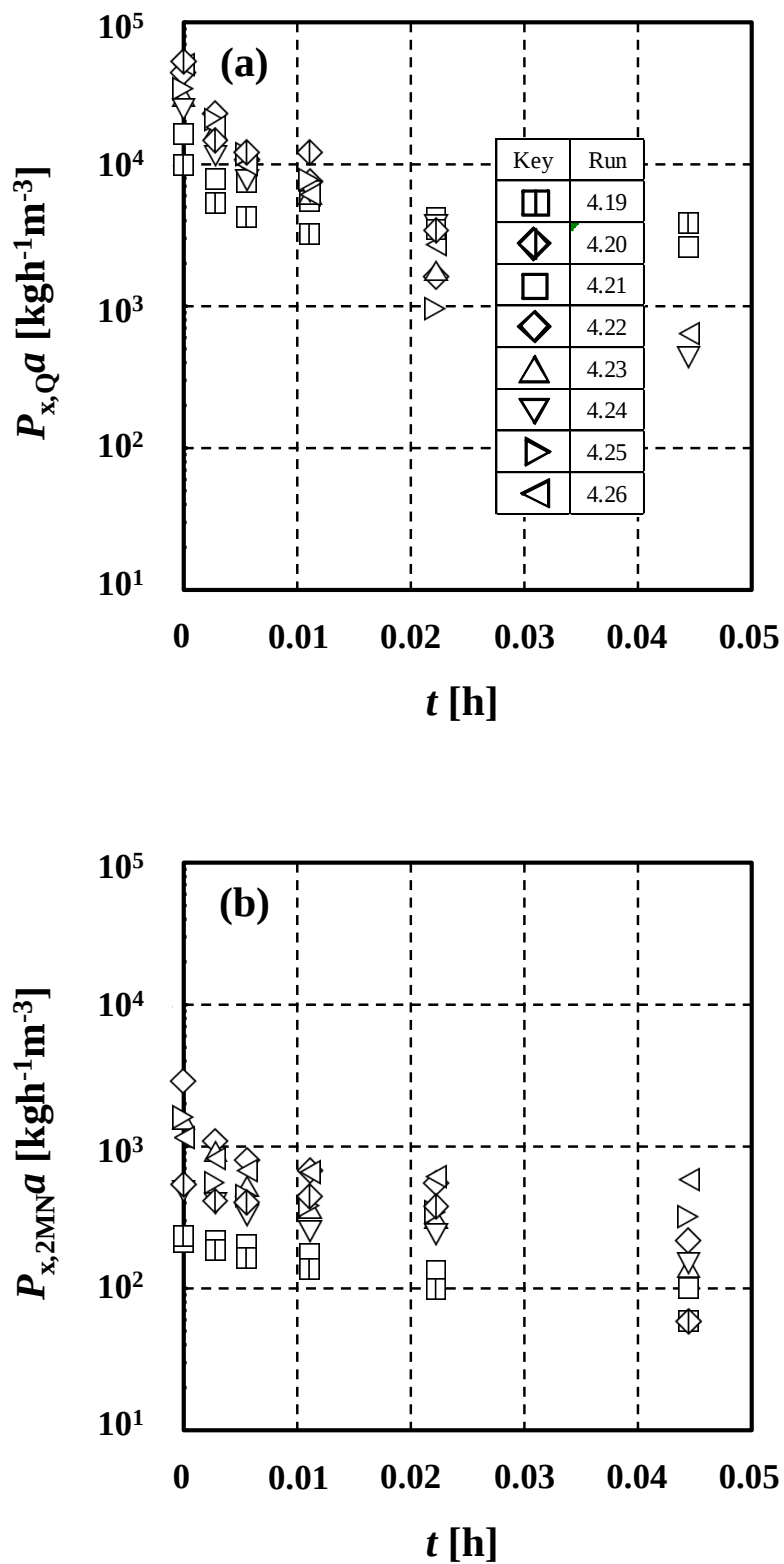


Fig. 4.26(a),(b) Time courses of $P_{x,i}a$ for each condition: (a)Q; (b)2MN

4.2.2.7 分離の選択度

Figure 4.27(a),(b)に各条件における選択度 $\beta_{i,2MN}$ の経時変化を, Figure 4.28 に Run 4.22 における選択度の経時変化を示す. 透過初期において $\beta_{Q,2MN}$ は時間とともに減少した. これは含窒素複素環式化合物であるキノリンの総括透過容量係数のほうが減少速度が大きかったためである. また $\beta_{i,2MN}$ は最大で 200 以上となった.

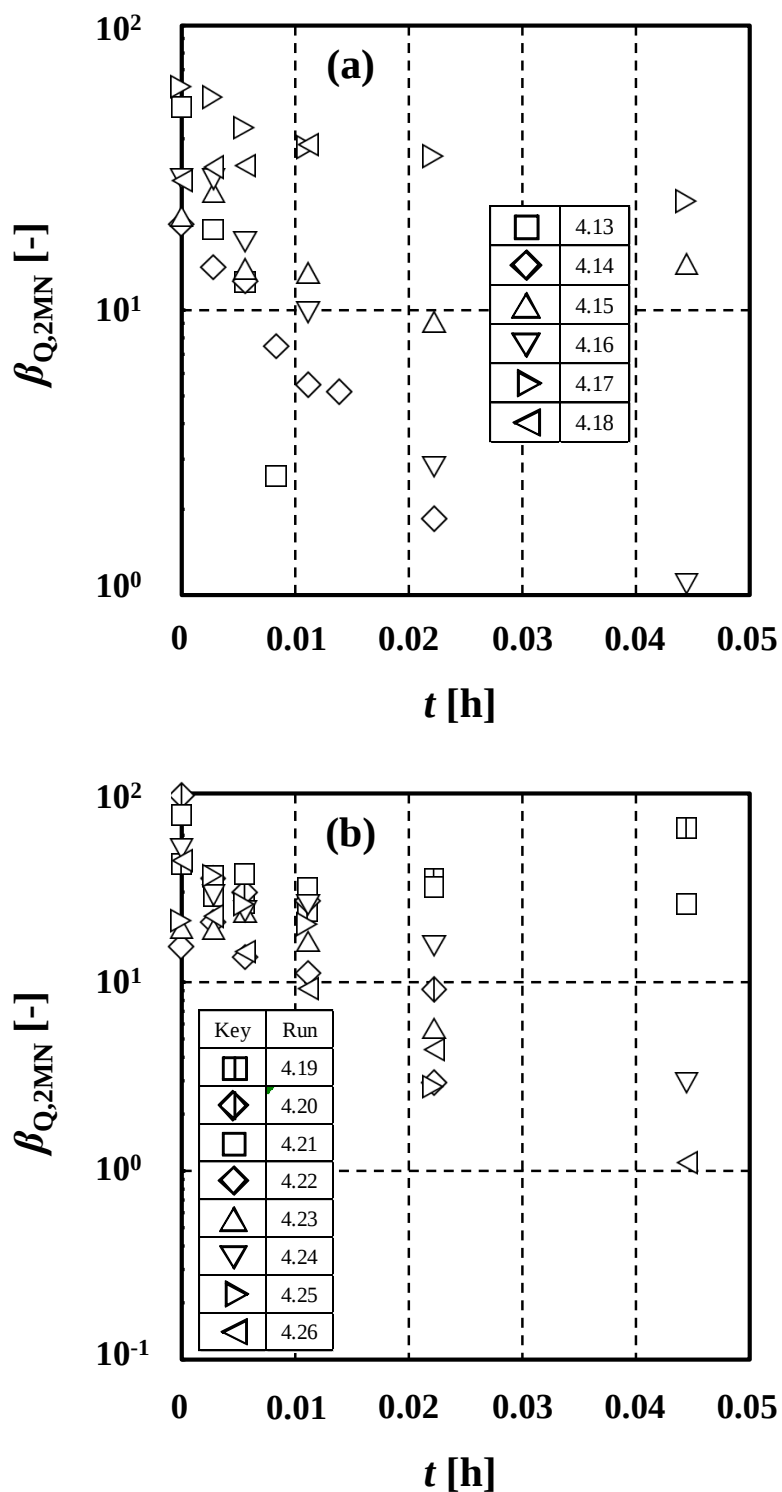


Fig. 4.27 Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (a)Run 4.13~4.18; (b)Run 4.19~4.26

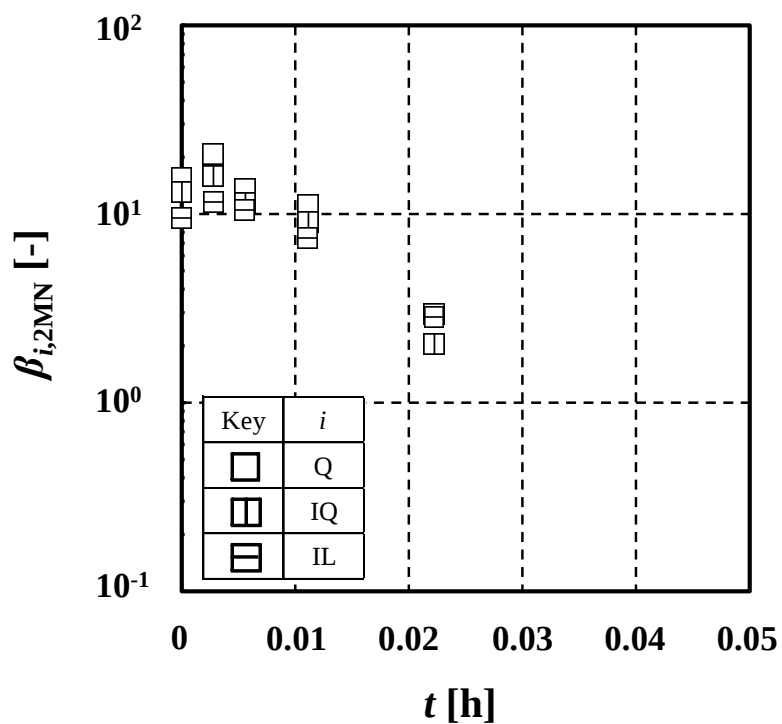


Fig. 4.28 Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for Run 4.22; ($C_{s,0} = 0.03$, $N_{\text{per}} = 18000 \text{ h}^{-1}$)

4.2.2.8 総括透過容量係数と分配係数の相関

理想的な1枚の液膜における総括透過係数 $P_{x,i}$ はEq. (1.24)から $m_{i,R}$ に比例する。乳化液膜においてはエマルション内部の液膜相と内部油滴の構造の複雑さゆえ厳密にはこの式に従わないが、 $P_{x,i}$ と $m_{i,R}$ の間には相関があると考えられる。そこで $t=0$ における $P_{x,i} \cdot a$ (比接触面積 a は実験的に求めることは難しいため) と $m_{i,R}$ の関係を **Figure 4.29** のように得た。攪拌速度 N_{per} の増加とともに $P_{x,i} \cdot a$ は増加したが、これはエマルション滴の滴径が減少することにより a が増加したためである。また界面活性剤濃度 $C_{s,0}$ の増加とともに $P_{x,i} \cdot a$ は増加したが、これはエマルション滴内の内部油滴の滴径が減少することにより a が増加したためである。Eq. (1.24)によると直線の傾きは1となるが、本実験においてはそれよりも小さくなった。前述されたような透過に不利となる濃度分布の発生により、比較的透過しやすい含窒素複素環式化合物、つまり大きな $m_{i,R}$ を持つ化合物、の $P_{x,i} \cdot a$ のほうが他の化合物に比較して減少する速度が速くなる。その結果、 $m_{i,R}$ の大きな化合物のほうが、 $t > 0$ での結果から外挿されて得られた $t = 0$ での $P_{x,i} \cdot a$ においてもより減少したため、直線の傾きは1より小さくなった。

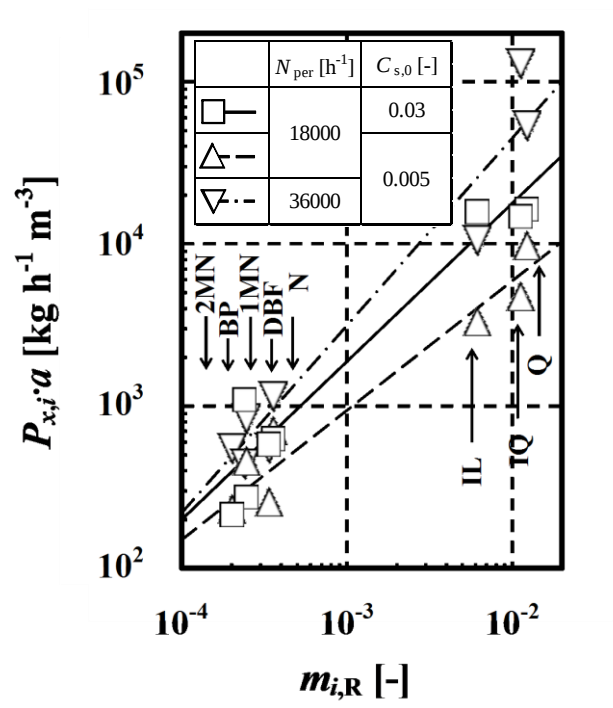


Fig. 4.29 Correlation between $P_{x,i} \cdot a$ at $t = 0$ and $m_{i,R}$ in the condition of saponin as a surfactant

4.3 まとめ

イオン液体支持液膜を用いて様々な条件で実験を行いその影響を調べた。原料としてモデル混合物、溶媒としてトルエンを使用し液膜のイオン液体濃度や支持体の枚数、攪拌速度などを変化させて実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) イオン液体支持液膜により含窒素複素環式化合物が選択的に透過し分離が可能であった。透過速度は抽残相・抽出相の攪拌速度に因らず支持体の枚数に反比例したことから、物質移動の過程は膜透過が支配的であることを確認した。
- (2) 膜液にイオン液体を添加することにより透過速度が劇的に増加し、分離選択度はイオン液体濃度に依存した。インドールにおいては特に透過速度が増加し高い選択性を示した。
- (3) 総括透過係数と液膜-抽残相間の分配係数の相関を得た。

また乳化液膜を用いて吸収油の乳化液膜透過プロセスを計算するための基礎データとなる透過速度を様々な条件で測定した。原料として吸収油やモデル混合物、溶媒としてトルエンやヘプタンを使用し液膜の添加物濃度や攪拌速度、界面活性剤の種類などを変化させて実験を行い、以下の結論を得た。

- (4) 6種類の界面活性剤を用いそれぞれ安定なエマルションが作成された。作成された乳化液膜において含窒素複素環式化合物が選択的に透過分離され、収率、選択度はそれぞれ最大で 0.9, 230 に達した。
- (5) 透過の選択性を減少させる要因となる膜破壊や機械的取り込みによる物質移動速度が測定され、透過速度に比較して非常に小さかった。攪拌速度や液膜の界面活性剤濃度、膜添加物濃度の増加とともに透過速度が増加した。
- (6) 液膜-抽残相間の分配係数により総括透過容量係数が相関された。

第5章 吸収油の粗分離に対する液液抽出および乳化液膜

プロセスの比較

第2章において液液平衡が測定された。また第3章，第4章において液液抽出法や乳化液膜法における物質移動速度が実測され，その移動係数が求められた。本章ではこれらを用いて連続式向流多段接触型の溶媒抽出プロセスおよび乳化液膜プロセスの設計型計算を行った。各プロセスに対して総段数や攪拌速度などを変化させて還流比や溶媒原料比を計算してそれらの影響を比較し，各プロセスの特徴を明らかにした。

5.1 連続式向流多段溶媒抽出プロセス

5.1.1 プロセスの概要

吸収油のメタノール水溶液による連続式向流多段溶媒抽出プロセス（SE process）の計算を行った。Figure 5.1 に連続式向流多段溶媒抽出プロセス図を示す。抽出装置に供給された原料はメタノール水溶液により抽出された後、蒸留などにより溶媒が回収される。分離後、油相の一部は含窒素複素環式化合物に富んだ抽出相製品、残りは還流液となる。一方、抽残相に溶解した溶媒成分は蒸留などにより回収されリサイクルされる。

Figure 5.2 に向流多段溶媒抽出装置の詳細を示す。装置は一般的な表現として各段に原料と溶媒のフローが書かれているが、本研究においては原料供給段は1カ所で溶媒は第 n 段からのみ供給された。総段数を n ，原料供給段を n_F ，各段の槽体積を V_k ，各段の攪拌速度を v_k とした。

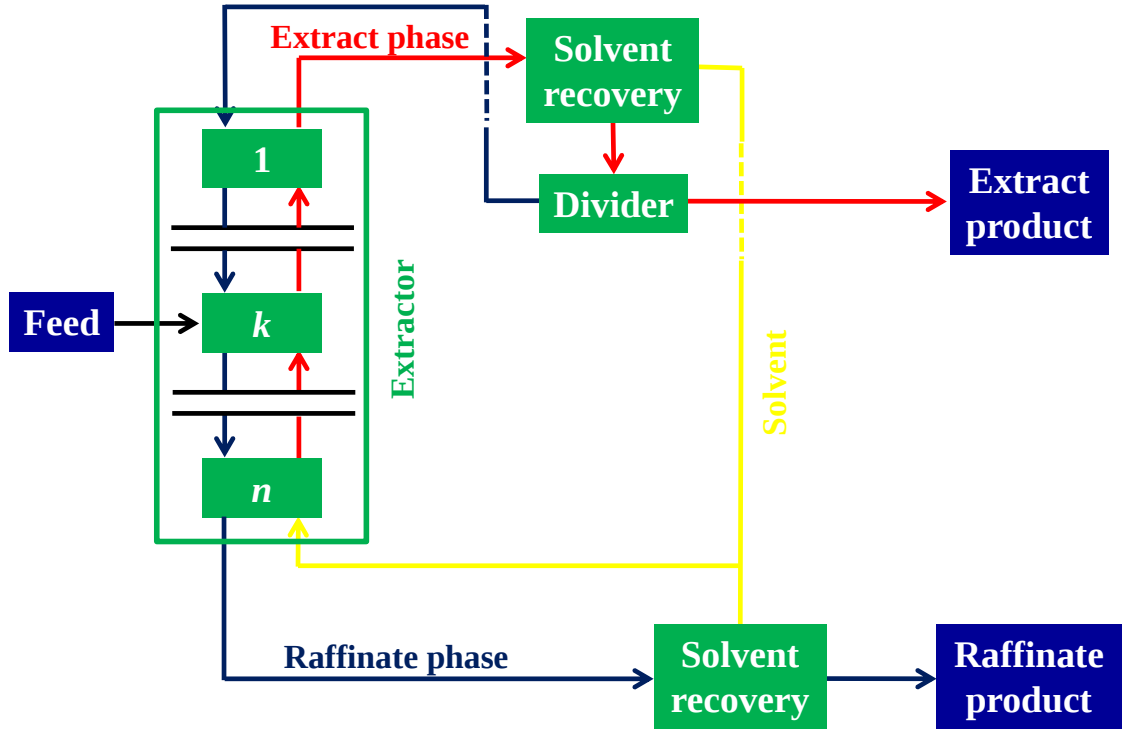


Fig. 5.1 Process flow of solvent extract

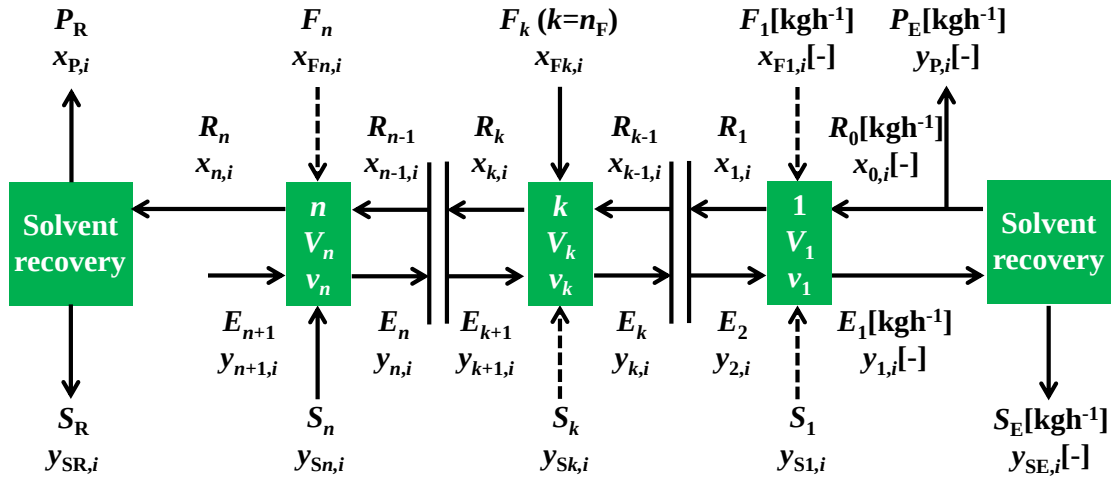


Fig. 5.2 Process flow of countercurrent multi stage solvent extract

5.1.2 計算

5.1.2.1 プロセスの基礎式と定義式

Table 5.1 に向流多段溶媒抽出プロセス計算における基礎式および定義式を示す．計算の基礎式は，Eqs. (5.1)~(5.3)各段と溶媒回収装置の物質収支，Eqs. (5.4)~(5.11)各フローの組成の制約式，Eq. (5.12)各段の物質移動の速度式，Eq. (5.13)各段においてメタノールは平衡にあるとしたメタノールの平衡関係から構成される．また Eq. (5.14)還流比や Eq. (5.15)抽出相製品の純度，Eq. (5.16)収率の式を定義した．

Table 5.1 Basic equations and definitions

Mass balance

$$F_k x_{Fk,i} + S_k y_{Sk,i} + R_{k-1} x_{k-1,i} + E_{k+1} y_{k+1,i} - R_k x_{k,i} - E_k y_{k,i} = 0 \quad (k=1 \sim n) \quad (5.1)$$

$$E_1 y_{1,i} - P_E y_{P,i} - R_0 x_{0,i} - S_E y_{SE,i} = 0 \quad (5.2)$$

$$R_n x_{n,i} - P_R x_{P,i} - S_R y_{SR,i} = 0 \quad (5.3)$$

Mass fraction Constraint

$$\sum x_{Fk,i} = 1; \sum y_{Sk,i} = 1 \quad (k=1 \sim n) \quad (5.4), (5.5)$$

$$\sum y_{k,i} = 1 \quad (k=1 \sim n+1) \quad (5.6)$$

$$\sum x_{k,i} = 1 \quad (k=0 \sim n) \quad (5.7)$$

$$\sum y_{ES,i} = 1; \sum y_{RS,i} = 1 \quad (5.8), (5.9)$$

$$; \sum y_{P,i} = 1; \sum x_{P,i} = 1 \quad (5.10), (5.11)$$

Mass transfer rate

$$E_k y_{k,i} - (E_{k+1} y_{k+1,i} + S_k y_{Sk,i}) = K a_{k,i} (m_{k,i} x_{k,i} - y_{k,i}) V_k \quad (k=1 \sim n) \quad (5.12)$$

Equilibrium of methanol

$$x_{k,M} = m_{k,M} y_{k,M} \quad (k=1 \sim n) \quad (5.13)$$

Reflux ratio, X [-]

$$X = R_0 / P_E \quad (5.14)$$

Purity of product of nitrogen heterocyclic compounds, $y_{P,NHC}$ [-]

$$y_{P,NHC} = y_{P,Q} + y_{P,IQ} + y_{P,IL} \quad (5.15)$$

Yield of product of nitrogen heterocyclic compounds, Y_{NHC} [-]

$$Y_{NHC} = P_E y_{P,NHC} / F_{nF} (x_{nF,Q} + x_{nF,IQ} + x_{nF,IL}) \quad (5.16)$$

5.1.2.2 計算の仮定

Table 5.2 に計算における仮定を示す. 第 2 章, 第 3 章の回分実験の結果から, Eq. (5.17)各段の分配係数を各段の抽出相水組成の関数, Eq. (5.18)総括物質移動容量係数を抽出相水組成と各段の攪拌速度の関数として表現し, 関数の定数を **Table 5.3** にまとめた. 原料中の着目成分以外のその他化合物 OT, は抽出相に溶解しない, 水は油相に溶解しないと仮定した. Eqs. (5.19)~(5.22)溶媒回収においては完全分離を仮定し, 回収された溶媒中の原料組成は 0, 製品中の溶媒成分組成は 0 とした. また計算の都合上, Eq. (5.23)第 n 段に流入する溶媒相流量は 0 とした.

Table 5.2 Assumptions

Distribution coefficients		
$m_{k,i} = A_1 \times 10^{\wedge} (A_2 \times y_{k,W})$	$(k=1\sim n)$	(5.17)
Overall mass transfer volumetric coefficients		
$Ka_{k,i} = (A_3 \times (y_{k,W})^2 + A_4 \times y_{k,W} + A_5) \times v_k^{\wedge} A_6$	$(k=1\sim n)$	(5.18)
Solvent separator		
$y_{P,i}=0$	$(i=M,W)$	(5.19)
$x_{P,i}=0$	$(i=M,W)$	(5.20)
$y_{SE,i}=0$	$(i\neq M,W)$	(5.21)
$y_{ER,i}=0$	$(i\neq M,W)$	(5.22)
Other equation		
$y_{n+1,i}=0$		(5.23)

Table 5.3 Constants of distribution and mass transfer volumetric coefficients

	$A_1 [-]$	$A_2 [-]$	$A_3 [-]$	$A_4 [-]$	$A_5 [-]$	$A_6 [-]$
Q	3.92	-6.39	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-3.66×10^{-3}	2.034
IQ	4.25	-6.76	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-2.95×10^{-3}	2.034
IL	4.52	-8.50	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-2.09×10^{-3}	2.034
N	0.208	-5.61	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-1.10×10^{-3}	2.034
1MN	0.717	-9.65	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-1.83×10^{-3}	2.034
2MN	3.29	-13.6	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-1.99×10^{-3}	2.034
BP	0.457	-9.10	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-1.58×10^{-3}	2.034
DBF	0.397	-9.23	-4.85×10^{-3}	-3.97×10^{-3}	-1.33×10^{-3}	2.034
OT	0	0	0	0	0	0
M	0.0678	-0.0788	0	0	0	0
W	0	0	0	0	0	0

5.1.2.3 計算条件

Table 5.4 に計算条件と製品の仕様を示す．原料に吸収油，溶媒にメタノール水溶液を使用した．また製品の仕様として抽出相製品純度と収率を与えた．下線を引いた数値が標準値を表す．総段数 n ，原料供給段 n_F ，各段の槽体積 V_k ，各段の攪拌速度 v_k ，溶媒の水組成 $y_{n,W}$ ，還流比 X [-]，溶媒原料比 S_n/F_{nF} [-]，抽出相製品純度 $y_{P,NHC}$ ，抽出相製品収率 Y_{NHC} ，8 つの変数を設計変数として， n ， V_k ， v_k ， $y_{n,W}$ を変化させたときに与えた仕様を満たすような X と S_n/F_{nF} を計算する設計型のプロセス計算を行った．なお原料供給段は流入する抽残相の組成が原料組成に近くなる段とした．

Table 5.4 Conditions and specifications

Feed	absorption oil
	($x_{F,Q}=0.077$, $x_{F,IQ}=0.019$, $x_{F,IL}=0.036$, $x_{F,N}=0.012$, $x_{F,1MN}=0.107$, $x_{F,2MN}=0.263$, $x_{F,BP}=0.064$, $x_{F,DBF}=0.098$, $x_{F,OT}=0.324$)
Solvent	aqueous solution of methanol
Number of stages, n [-]	<u>10</u> , 3~20
Volume of each stage, V_k [m ³]	<u>0.3</u> , 0.2~2
Stirring velocity of each stage, v_k [h ⁻¹]	<u>12000</u> , 3000~36000
Water composition in solvent, $y_{w,0}$ [-]	<u>0.4</u> , 0.45~0.7
Specifications	
Purity of product of nitrogen heterocyclic compounds, $y_{P,NHC}$ [-]	<u>0.85</u> , 0.85~0.95
Yield of product of nitrogen heterocyclic compounds, Y_{NHC} [-]	<u>0.85</u> , 0.85~0.95

5.2 連続式向流多段乳化液膜プロセス

5.2.1 プロセスの概要

吸収油の乳化液膜透過による連続式向流多段液膜透過プロセス (ELM process) の計算を行った。Figure 5.3 に連続式向流多段溶媒抽出プロセス図を示す。原料は膜液の界面活性剤水溶液と乳化され、原料エマルションが作られる。透過装置に供給されたエマルションはトルエンにより抽出された後、蒸留などにより溶媒や膜液が回収される。分離後、油相の一部は抽出相製品、残りは還流液となる。一方、抽残エマルションは解乳化装置により解乳化後分相されに膜液は回収される。抽残相は蒸留などにより溶媒が回収されリサイクルされる。

Figure 5.4 に向流多段液膜透過装置の詳細を示す。装置は一般的な表現として各段に原料と溶媒のフローが書かれているが、本研究においては原料供給段は1カ所で溶媒は第 n 段からのみ供給された。また液膜のフローは透過に直接影響しないので省略されている。総段数を n , 原料供給段を n_F , 各段の槽体積を V_k , 各段の攪拌速度を v_k とした。

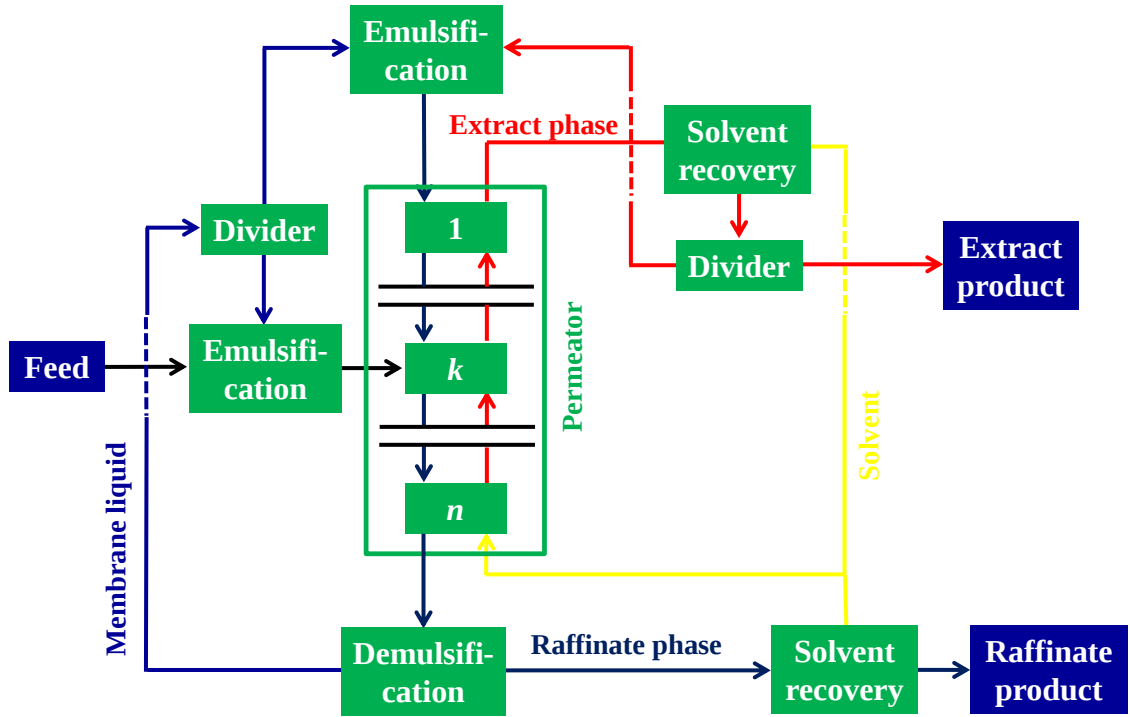


Fig. 5.3 Process flow of solvent extract

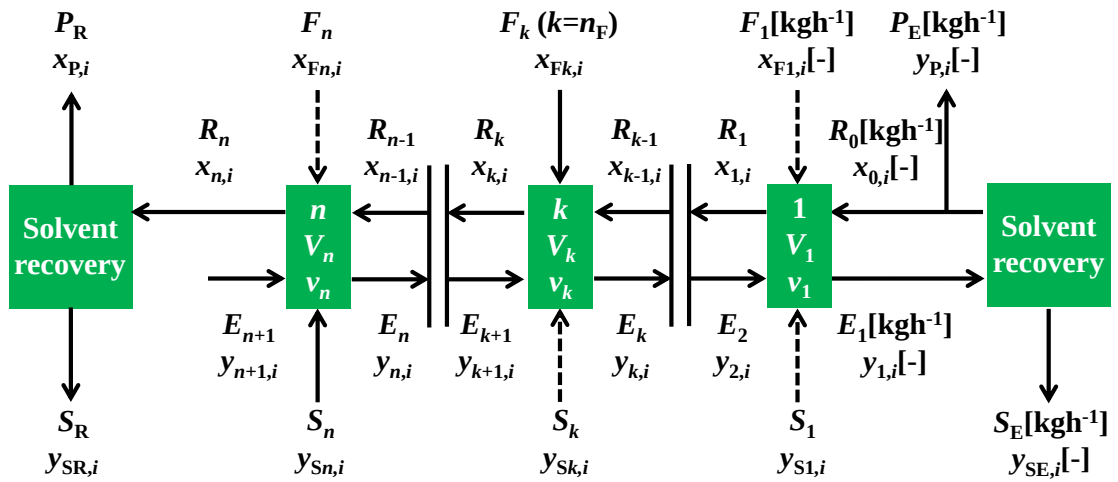


Fig. 5.4 Process flow of countercurrent multi stage solvent extract

5.2.2 計算

5.2.2.1 プロセスの基礎式と定義式

Table 5.5 に向流多段液膜透過プロセス計算における基礎式および定義式を示す．計算の基礎式は，Eqs. (5.24)~(5.26)各段と溶媒回収装置の物質収支，Eqs. (5.27)~(5.34)各フローの組成の制約式，Eq. (5.35)各段の物質移動の速度式から構成される．また Eq. (5.36)還流比や Eq. (5.37)抽出相製品の純度，Eq. (5.38)収率の式を定義した．

Table 5.5 Basic equations and definitions

Mass balance

$$F_k x_{Fk,i} + S_k y_{Sk,i} + R_{k-1} x_{k-1,i} + E_{k+1} y_{k+1,i} - R_k x_{k,i} - E_k y_{k,i} = 0 \quad (k=1 \sim n) \quad (5.24)$$

$$E_1 y_{1,i} - P_E y_{P,i} - R_0 x_{0,i} - S_E y_{SE,i} = 0 \quad (5.25)$$

$$R_n x_{n,i} - P_R x_{P,i} - S_R y_{SR,i} = 0 \quad (5.26)$$

Mass fraction Constraint

$$\sum x_{Fk,i} = 1; \sum y_{Sk,i} = 1 \quad (k=1 \sim n) \quad (5.27), (5.28)$$

$$\sum y_{k,i} = 1 \quad (k=1 \sim n+1) \quad (5.29)$$

$$\sum x_{k,i} = 1 \quad (k=0 \sim n) \quad (5.30)$$

$$\sum y_{ES,i} = 1; \sum y_{RS,i} = 1 \quad (5.31), (5.32)$$

$$; \sum y_{P,i} = 1; \sum x_{P,i} = 1 \quad (5.33), (5.34)$$

Permeation rate

$$E_k y_{k,i} - (E_{k+1} y_{k+1,i} + S_k y_{Sk,i}) = P a_{k,i} (x_{k,i} - (m_{i,E}/m_{i,R}) y_{k,i}) V_k \quad (k=1 \sim n) \quad (5.35)$$

Reflux ratio, X [-]

$$X = R_0 / P_E \quad (5.36)$$

Purity of product of nitrogen heterocyclic compounds, $y_{P,NHC}$ [-]

$$y_{P,NHC} = y_{P,Q} + y_{P,IQ} + y_{P,IL} \quad (5.37)$$

Yield of product of nitrogen heterocyclic compounds, Y_{NHC} [-]

$$Y_{NHC} = P_E y_{P,NHC} / Fk (x_{Fk,Q} + x_{Fk,IQ} + x_{Fk,IL}) \quad (5.38)$$

5.2.2.2 計算の仮定

Table 5.6 に計算における仮定を示す. 第 2 章, 第 4 章の回分実験の結果から, Eq. (5.39)各成分の原料 - 液膜間および溶媒 - 液膜間の分配係数と, 各段の攪拌速度の関数として表現された総括透過容量係数の関数の定数を **Table 5.7** にまとめた. 原料溶媒間の物質移動は透過のみによろとし, 原料中の着目成分以外のその他化合物 OT と溶媒のトルエンは液膜を透過しないとした. また原料成分は膜液に溶解しない, 膜液は両油相に溶解しないとした. Eqs. (5.40)~(5.43)溶媒回収においては完全分離を仮定し, 回収された溶媒中の原料組成は 0, 製品中の溶媒成分組成は 0 とした. また計算の都合上, Eq. (5.44)第 n 段に流入する溶媒相流量は 0 とした.

Table 5.6 Assumptions

Overall permeation volumetric coefficients		
$Pa_{k,i} = A_7 \times v_k \wedge A_8$	$(k=1\sim n)$	(5.39)
Solvent separator		
$y_{p,i}=0$	$(i=T)$	(5.40)
$x_{p,i}=0$	$(i=T)$	(5.41)
$y_{se,i}=0$	$(i\neq T)$	(5.42)
$y_{er,i}=0$	$(i\neq T)$	(5.43)
Other equation		
$y_{n+1,i}=0$		(5.44)

Table 5.7 Distribution coefficients and constants of overall permeation volumetric coefficients

	$m_{i,R} [-]$	$m_{i,E} [-]$	$A_7 [-]$	$A_8 [-]$
Q	1.23×10^{-2}	4.84×10^{-3}	4.65×10^{-7}	2.43
IQ	1.13×10^{-2}	4.66×10^{-3}	3.49×10^{-17}	4.73
IL	6.14×10^{-3}	3.56×10^{-3}	4.20×10^{-4}	1.62
N	3.58×10^{-4}	3.53×10^{-4}	9.23×10^{-1}	0.678
1MN	2.47×10^{-4}	2.67×10^{-4}	1.36×10^{-1}	0.830
2MN	2.02×10^{-4}	3.24×10^{-4}	1.58×10^{-3}	1.21
BP	3.38×10^{-4}	7.59×10^{-4}	7.04×10^{-3}	1.07
DBF	2.41×10^{-4}	1.17×10^{-3}	7.66×10^{-1}	6.05
OT	-	-	0	0
T	0	0	0	0

5.2.2.3 計算条件

Table 5.8 に計算条件と製品の仕様を示す．原料に吸収油，溶媒にトルエンを使用した．また製品の仕様として抽出相製品純度と収率を与えた．下線を引いた数値が標準値を表す．総段数 n ，原料供給段 n_F ，各段の槽体積 V_k ，各段の攪拌速度 v_k ，還流比 X [-]，溶媒原料比 S_n/F_{nF} [-]，抽出相製品純度 $y_{P,NHC}$ ，抽出相製品収率 Y_{NHC} ，7 つの変数を設計変数として， n ， V_k ， v_k を変化させたときに与えた仕様を満たすような X と S_n/F_{nF} を計算する設計型のプロセス計算を行った．なお原料エマルション供給段は流入する抽残相の組成が原料組成に近くなる段とした．

Table 5.8 Conditions and specifications

Feed	absorption oil ($x_{F,Q}=0.077$, $x_{F,IQ}=0.019$, $x_{F,IL}=0.036$, $x_{F,N}=0.012$, $x_{F,1MN}=0.107$, $x_{F,2MN}=0.263$, $x_{F,BP}=0.064$, $x_{F,DBF}=0.098$, $x_{F,OT}=0.324$)
Solvent	toluene
Number of stages, n [-]	<u>10</u> , 4~20
Volume of each stage, V_k [m ³]	<u>0.3</u> , 0.1~1
Stirring velocity of each stage, v_k [h ⁻¹]	<u>18000</u> , 16000~22000
Specifications	
Purity of product of nitrogen heterocyclic compounds, $y_{P,NHC}$ [-]	<u>0.85</u> , 0.7~0.9
Yield of product of nitrogen heterocyclic compounds, Y_{NHC} [-]	<u>0.85</u> , 0.85~0.9

5.3 結果と考察

5.3.1 連続式向流多段溶媒抽出プロセスにおける溶媒の水質量分率の影響

Figure 5.5 は溶媒抽出プロセスにおける還流比 X と溶媒原料比 S_n/F_{nF} に対するメタノール水溶液溶媒中の水質量分率 $y_{n,W}$ の影響を表す. $y_{n,W}$ の増加に伴い抽出の選択性が増加するため X は減少した. また溶媒への吸収油成分の溶解度は減少するため, 収率を維持するように S_n/F_{nF} は増加した. 以降ではメタノール水溶液の水質量分率が $y_{n,W} = 0.4$ のときの結果について述べる.

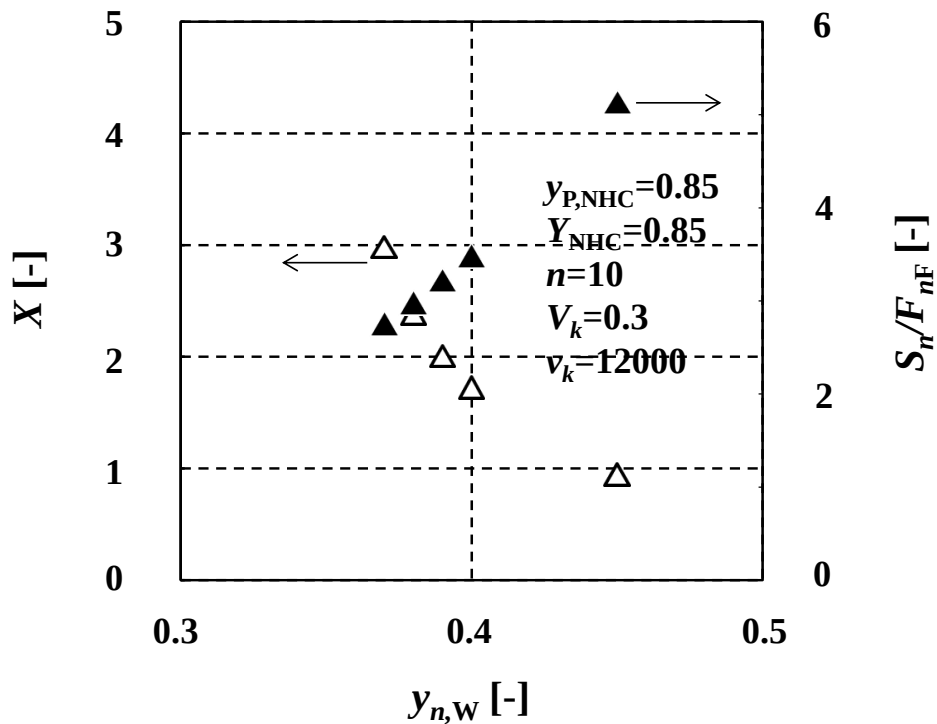


Fig. 5.5 Effects of $y_{n,W}$ in solvent on X and S_n/F_{nF} in SE process

5.3.2 総段数および仕様の影響

Figure 5.6 は還流比 X と溶媒原料比 S_n/F_{nF} に対する総段数 n と製品仕様の影響を表している。 n の増加とともに溶媒抽出プロセスにおける X は減少し、乳化液膜プロセスでは増加した。速度差を利用した乳化液膜プロセスでは装置体積や攪拌速度に関して不利な透過速度となる範囲の条件、つまり透過装置の回収部において含窒素複素環式化合物の濃度差推進力が小さくなり選択的透過が成されない条件であったため、 n の増加とともにその影響がより蓄積し、還流比を増加させる必要があったと考えられる。一方、 S_n/F_{nF} は n の増加に伴い両プロセスともに減少した。また製品の純度や収率を大きくすると、 X 、 S_n/F_{nF} ともに増加した。このとき乳化液膜プロセスでは X を大きく必要とし、製品の純度、収率を大きくすると非常に大きな X を必要とした。製品を低純度にした場合には X は非常に小さくなった。また乳化液膜プロセスでは S_n/F_{nF} は非常に小さくなった。これは原料が溶媒に対して無限に溶解する、つまり溶媒の回収能力の高さのためである。

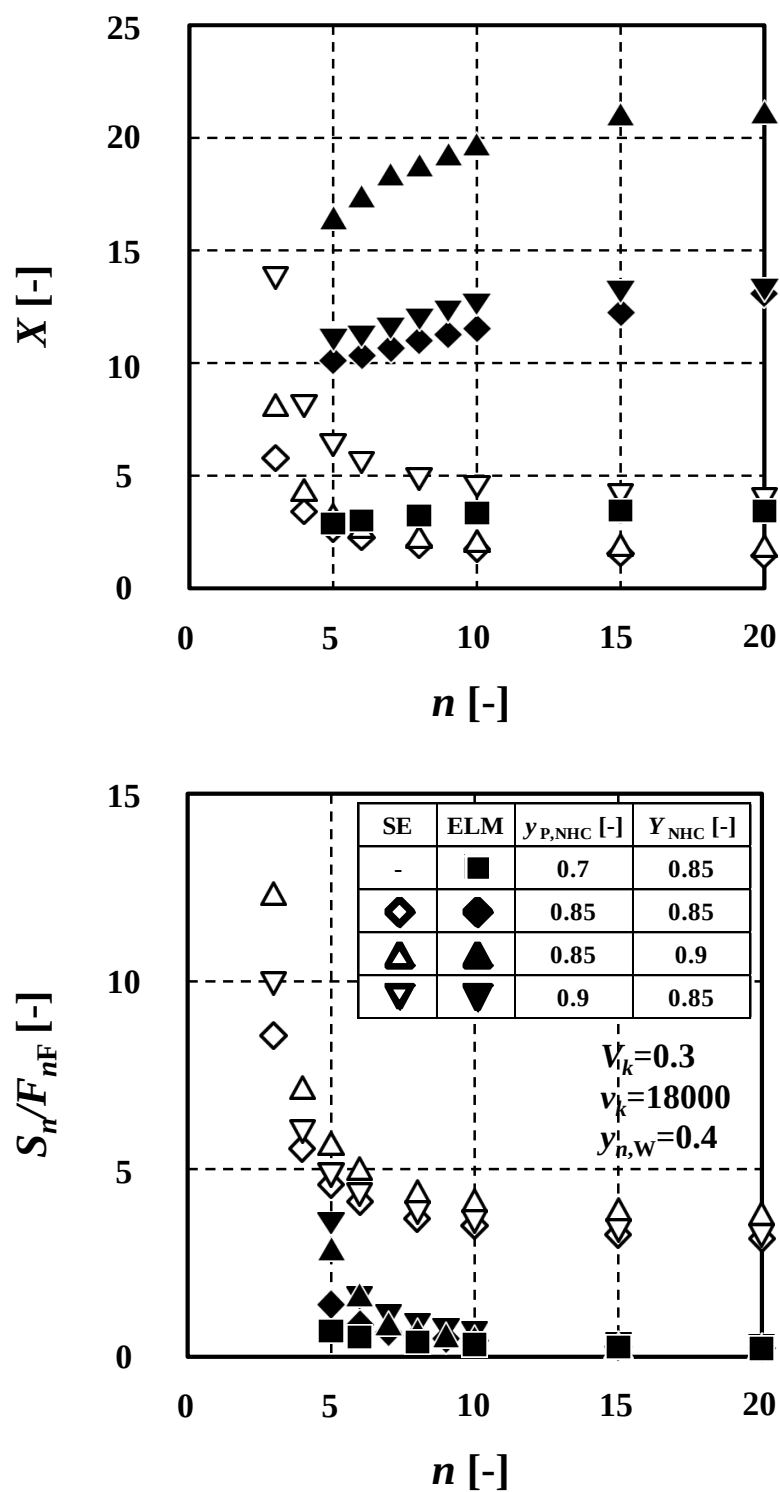


Fig. 5.6 Effects of n and specifications on X and S_n/F_{nF}

5.3.3 各段の槽体積の影響

Figure 5.7 は還流比 X と溶媒原料比 S_n/F_{nF} に対する各段の槽体積 V_k の影響を表している。 V_k はすべての段で等しいとして計算を行った。 溶媒抽出プロセスにおいては X と S_n/F_{nF} の変化は小さかった。 これは Eq. (5.12) をみてもわかるように、大きな V_k では各段における滞留時間が大きく十分平衡に近づいたためと考えられる。 乳化液膜プロセスにおいては、 V_k が大きくなり平衡に近づくと透過の選択性が小さくなるため X は増加した。 一方本研究で計算されていない V_k の小さな範囲では、選択的透過が起こっているため X は減少すると考えられる。 また S_n/F_{nF} は V_k の増加とともに減少した。

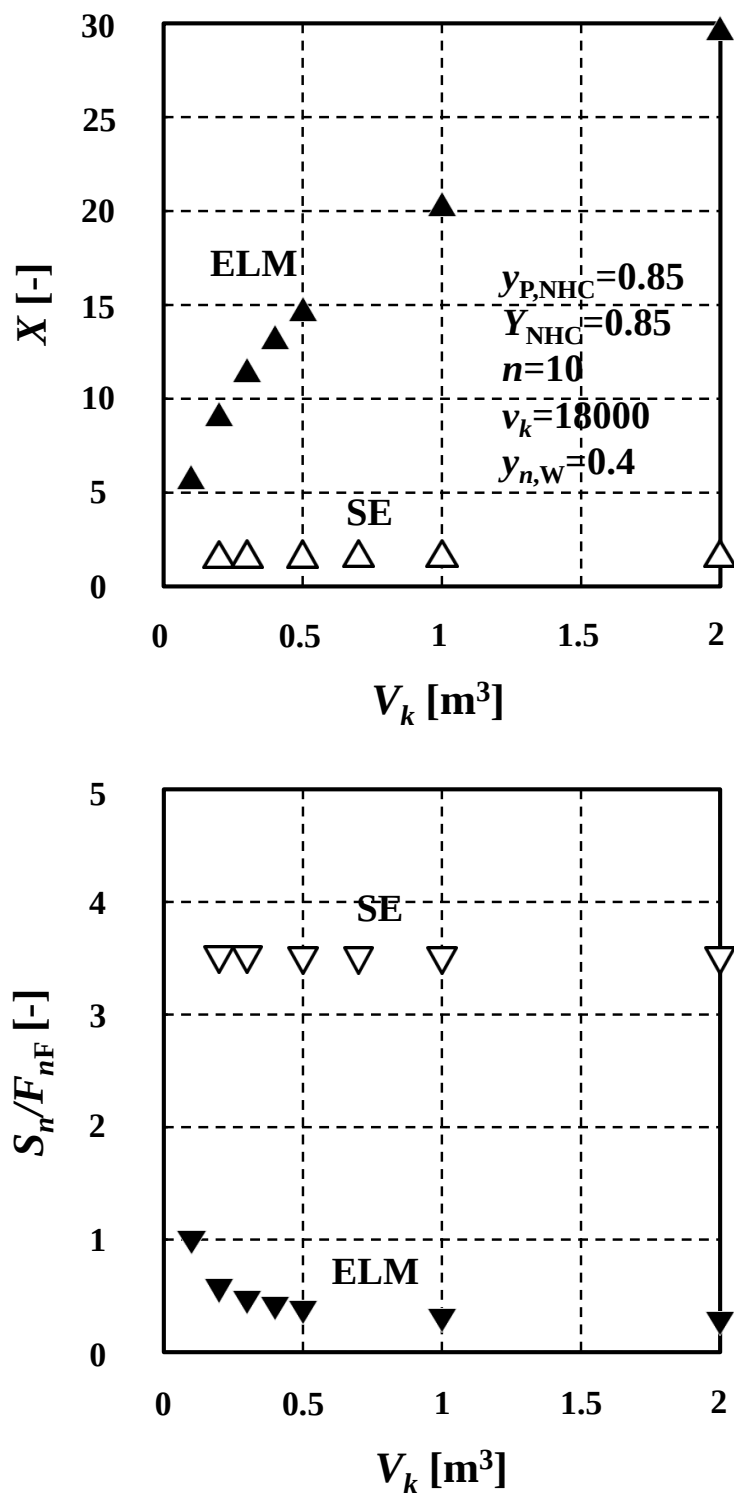


Fig. 5.7 Effects of volume of each stage on X and S_n/F_{nF}

5.3.4 各段の攪拌速度の影響

Figure 5.8 は還流比 X と溶媒原料比 S_n/F_{nF} に対する各段の攪拌速度 v_k の影響を表している。 v_k はすべての段で等しいとして計算を行った。 溶媒抽出プロセスにおいては v_k の増加に伴い X は増加し、 S_n/F_{nF} は減少し、 $v_k \geq 12000$ の条件では変化は小さくなった。 これは Eq. (5.18) に従って総括物質移動容量係数 $Ka_{k,i}$ が増加した結果、平衡に十分近づいたためである。 乳化液膜プロセスにおいては v_k の増加に伴い X は $v_k=18000$ 付近で最小となった。 これについても槽体積のときと同様に、 v_k の小さい範囲では選択的透過が起こり、大きい範囲では不利な選択的透過となることに起因する。 また S_n/F_{nF} は v_k の増加とともに減少した。

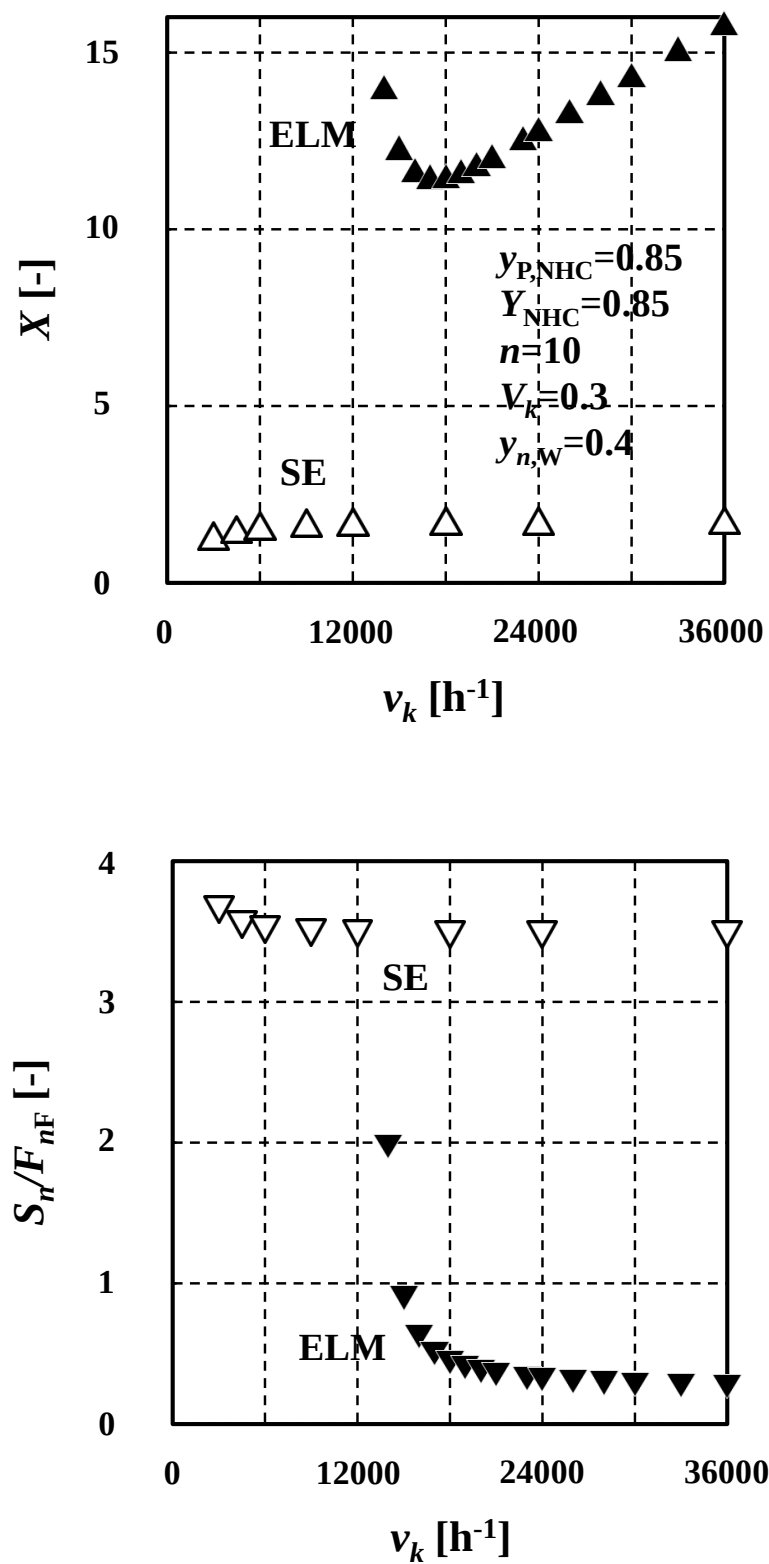


Fig. 5.8 Effects of stirring velocity of each stage on X and S_n/F_{nF}

5.4 分離プロセスの簡単な比較

Table 5.9 において液液抽出法や乳化液膜法を用いた分離プロセスと実際に使われていた分離プロセスについて種々の項目ごとに簡単にまとめた．既存の酸塩基抽出プロセス (Figure 1.4) ではキノリン類，インドール，その他と分離が行われるのに対して，本研究で提案した液液抽出法や乳化液膜法を用いた分離プロセス (Figure 5.1, 5.3) では吸収油から含窒素複素環式化合物を分離することを想定している．さらに本研究のプロセスでは含窒素複素環式化合物間の分離操作を加える必要があるが，既存のものと比較して全体の分離操作数は少なくなると考えられる．また既存プロセスは酸塩基溶媒を使用するため溶媒の再利用が難しく，また操作環境が厳しいため操作の危険性が高いと考えられる．乳化液膜プロセスでは使用した溶媒に対して原料が無限に溶解するため，溶媒抽出プロセスに比較して非常に少量の溶媒で済むことが分かった．しかし乳化，解乳化の操作が必要となるため，一概に両プロセスを比較することは難しい．

Table 5.9 Simple comparison of proposed separation processes by liquid-liquid extraction and emulsion liquid membrane and existing separation process of coal tar absorption oil

	Liquid-liquid extraction	Emulsion liquid membrane	Reactive extraction with acid and base
Separation	Separation of nitrogen heterocyclic compounds	Separation of nitrogen heterocyclic compounds	Separation of quinolones and indole
Number of operation	Few	Middle	Many
Operating environment	Mild	Mild	Harsh
Solvent recovery	Easy	Easy	Difficult
Amount of solvent	Large	Small	-
Downstream process	Separation between quinolones and indole	Separation between quinolones and indole	-

5.5 まとめ

連続向流多段接触型による吸収油の溶媒抽出プロセスおよび乳化液膜プロセスの設計型計算を行った。溶媒の水質量分率や総段数、製品の仕様、槽体積、攪拌速度を変化させて還流比や溶媒原料比を計算した。さらに既存のプロセスとの比較を行い、以下の結論を得た。

- (1) 溶媒の水質量分率の増加に伴い抽出の選択性が増加し還流比は減少した。また溶媒への吸収油成分の溶解度が減少し、収率を維持するために溶媒原料比は増加した。
- (2) 総段数の増加とともに溶媒抽出プロセスの還流比は減少し、乳化液膜プロセスでは増加した。また溶媒原料比は両プロセスともに減少した。
- (3) 製品の純度や収率を高くすると還流比や溶媒原料比は増加した。また製品純度が低い場合には乳化液膜プロセスは非常に優れていたが、高純度や高収率が要求される場合においては溶媒抽出プロセスの方が優れていた。
- (4) 槽体積の変化に対して溶媒抽出プロセスにおける還流比と溶媒原料比の変化は小さかった。乳化液膜プロセスでは、槽体積の増加とともに還流比は増加し溶媒原料比は減少した。また槽体積の小さな範囲では、選択的透過が起こり還流比は減少すると予想された。
- (5) 攪拌速度の増加に伴い溶媒抽出プロセスの還流比は増加、溶媒原料比は減少し、さらに大きくなるとこれらの変化は小さくなった。一方乳化液膜プロセスでは還流比が最小値を持つように変化し、溶媒原料比では減少した。
- (6) 既存プロセスに比較して本研究で検討した両プロセスの方が操作の数が少なくなった。また溶媒の再利用が可能であり、穏和な操作環境であった。乳化液膜プロセスは溶媒抽出プロセスよりも装置や操作数が多くなるが、溶媒使用量を非常に小さくできるプロセスであった。

第6章 総括

メタノール水溶液による溶媒抽出法および乳化液膜法を適用した吸収油の粗分離プロセスを構築しそれらを比較することを目的とし、以下の結論を得た。

第2章では、液液抽出や液膜分離の現象を解明する際に必要となる基礎的データである液液平衡を測定した。水相の添加物濃度によって分配係数が大きく変化することを確認した。

第3章では、メタノール水溶液による吸収油の抽出プロセスを計算するための基礎データとなる抽出速度を実験的に測定した。収率や選択度が高く有効な分離が可能であることが分かった。また抽出速度から総括物質移動係数が計算され、操作条件との関係を明らかにした。

第4章では、イオン液体支持液膜や乳化液膜による透過を行った。支持液膜による透過が膜律速であることを確認し、総括透過係数と分配係数を相関した。また乳化液膜による透過速度を測定した。膜は安定であり膜破壊や機械的取り込みの影響は小さかった。液膜-抽残相間の分配係数により総括透過容量係数が相関された。

第5章では、連続式向流多段接触型の溶媒抽出法と乳化液膜法による吸収油分離プロセスの設計型計算を行い比較した。分離メカニズムの差異により装置体積や攪拌速度による影響の仕方が異なった。製品の純度や収率を高くすると還流比や溶媒原料比は増加した。製品純度が低い場合には乳化液膜プロセスは非常に優れていたが、高純度や高収率が要求される場合においては溶媒抽出プロセスの方が優れていた。また各プロセスの簡単な比較を行った。既存プロセスに比較して本研究で検討した両プロセスの方が操作の数が少なくなった。溶媒の再利用が可能であり、穏和な操作環境であった。乳化液膜プロセスは溶媒

抽出プロセスよりも装置や操作数が多くなるが、溶媒使用量を非常に小さくできるプロセスであった。

以上より、有用な吸収油の分離法としてメタノール水溶液の溶媒抽出法と乳化液膜法を提案した。

謝辞

本研究を進めるにあたり懇切なる御指導，御鞭撻を頂きました，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 鰐広顕先生に厚く御礼申し上げます。

また，本研究で用いたコールタール吸収油を提供していただきました JFE ケミカル株式会社に厚く御礼申し上げます。

最後に，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。

Appendix

A 第4章回分式攪拌槽による吸収油の支持液膜および乳化液膜透過の結果**A.1 支持液膜透過**

ここでは第4章の支持液膜透過に関する結果を示す。**Figure A.1**は各条件における抽出相組成の経時変化を表し、**Figure A.2**は収率の経時変化を表す。

Table A.1 Run no. for each operation conditions

Run	$C_{w,0}$ [-]	l [-]	N_{slm} [h^{-1}]	Run	$C_{w,0}$ [-]	l [-]	N_{slm} [h^{-1}]
4.1	0	2	6000	4.7	0.5	3	6000
4.2	0	2	12000	4.8	0.5	3	12000
4.3	0	3	6000	4.9	1	2	6000
4.4	0	3	12000	4.10	1	2	12000
4.5	0.5	2	6000	4.11	1	3	6000
4.6	0.5	2	12000	4.12	1	3	12000

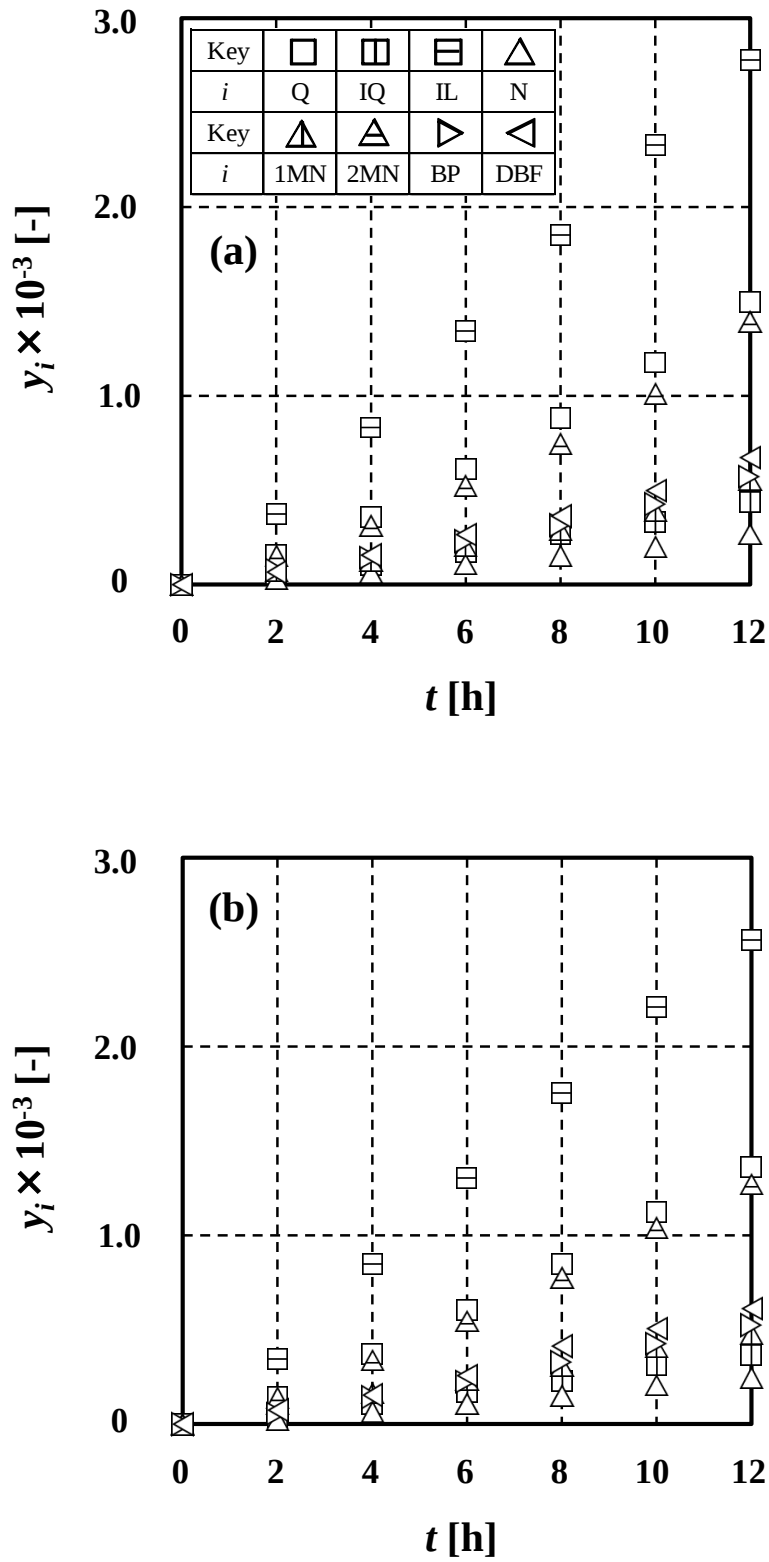


Fig. A.1(a)-(l) Time courses of y_i for each condition: (a)Run .4.1; (b) Run .4.2

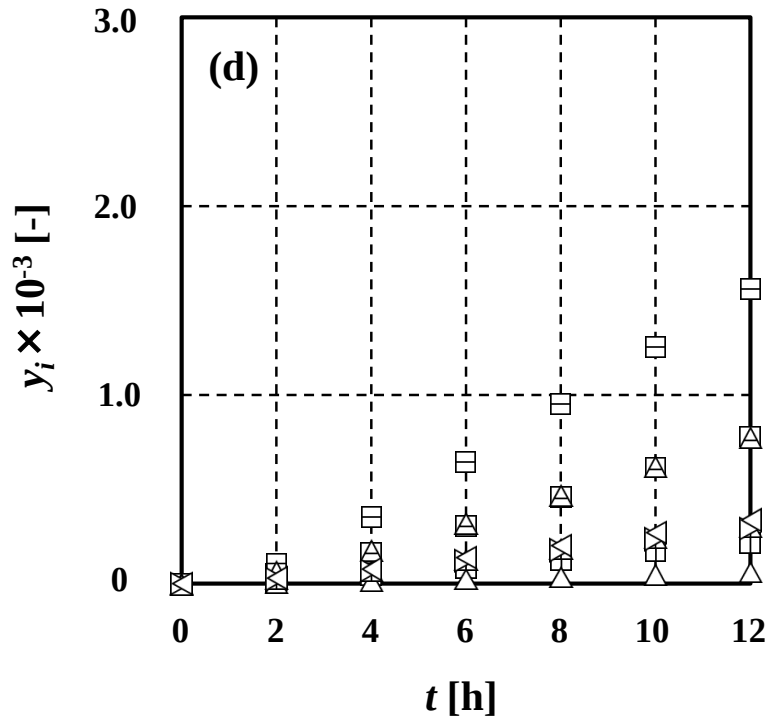
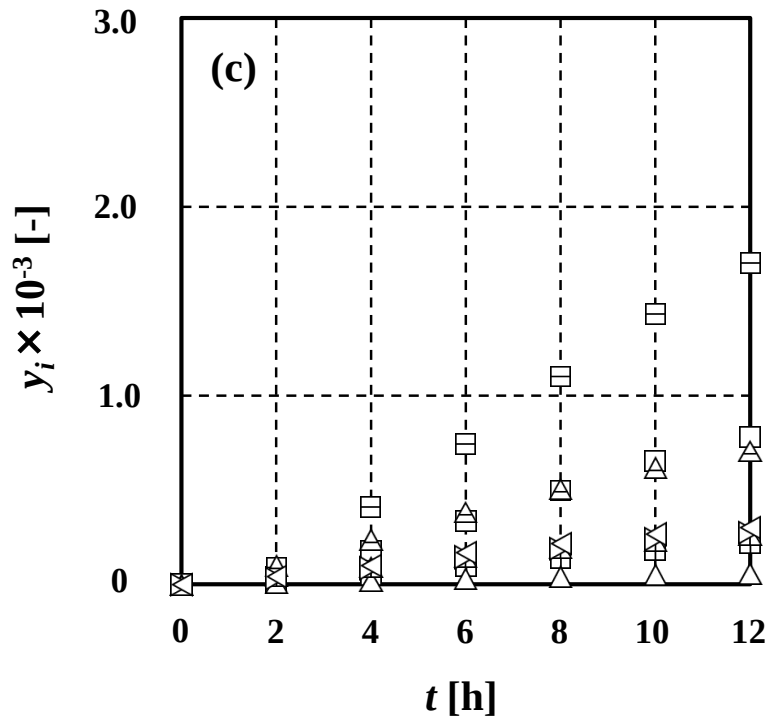


Fig. A.2(a)-(l) Time courses of y_i for each condition: (c)Run .4.3; (d) Run .4.4

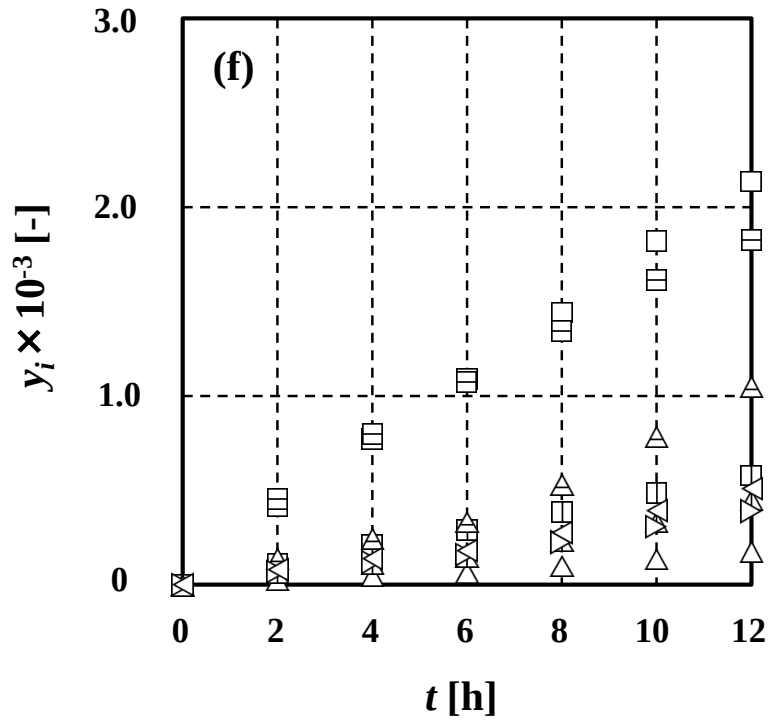
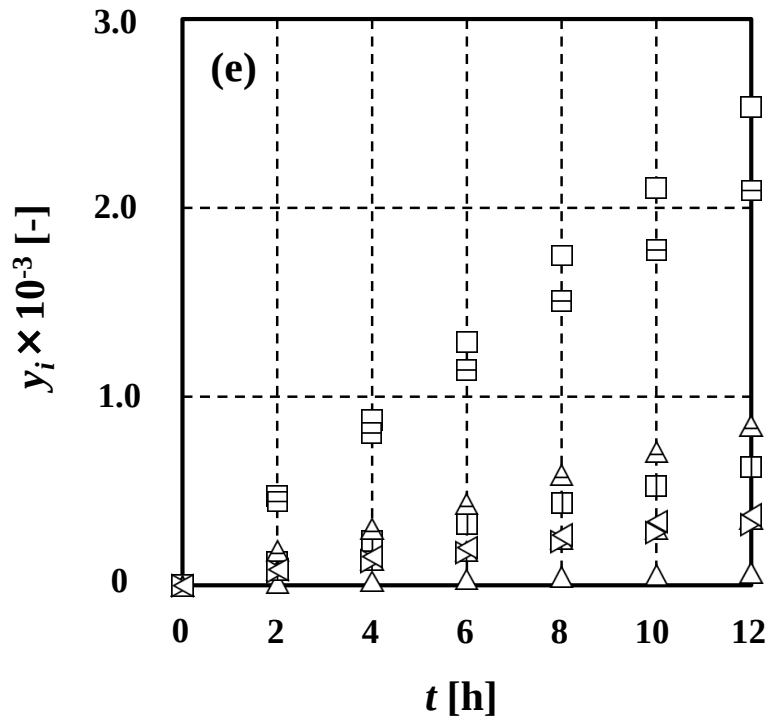


Fig. A.3(a)-(l) Time courses of y_i for each condition: (e)Run .4.5; (f) Run .4.6

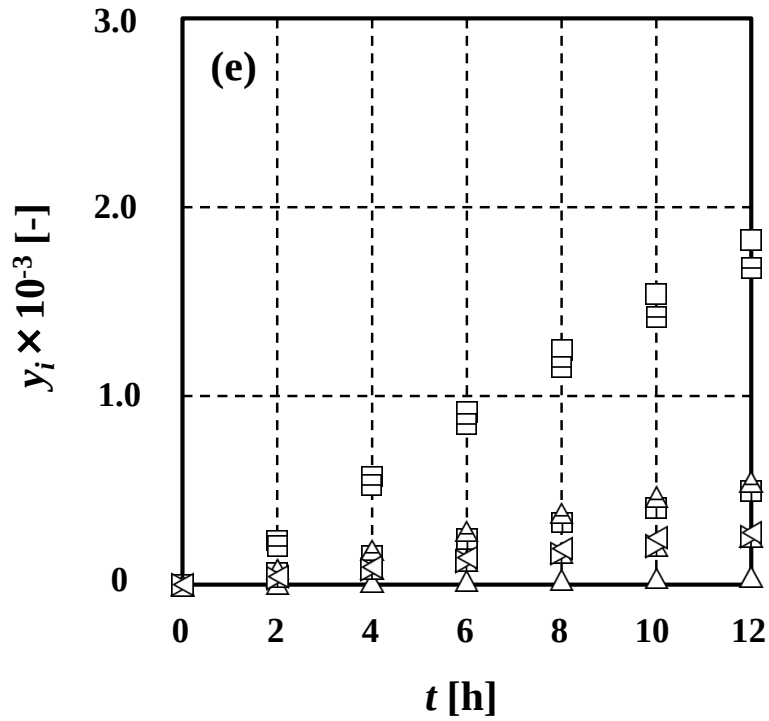
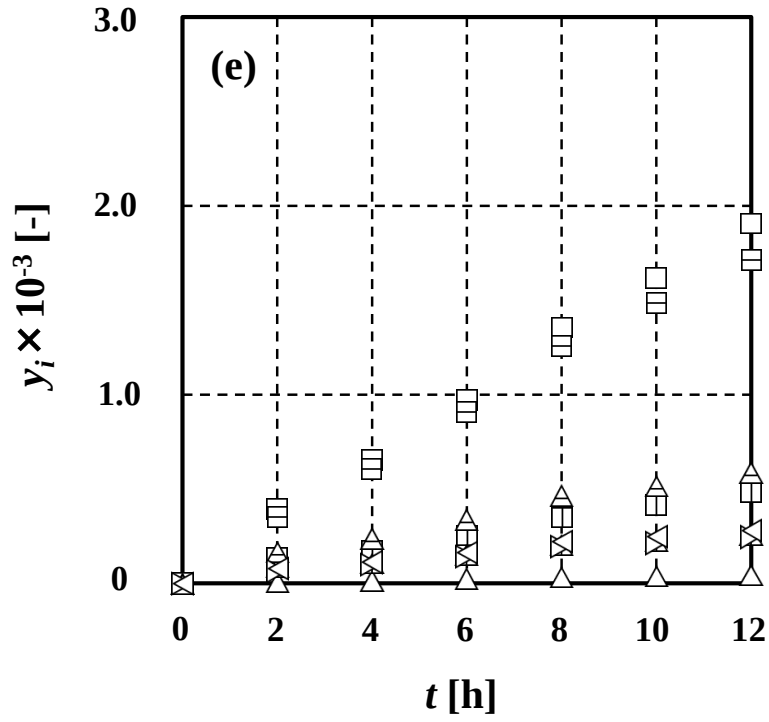


Fig. A.4(a)-(l) Time courses of y_i for each condition: (g)Run .4.7; (h) Run .4.8

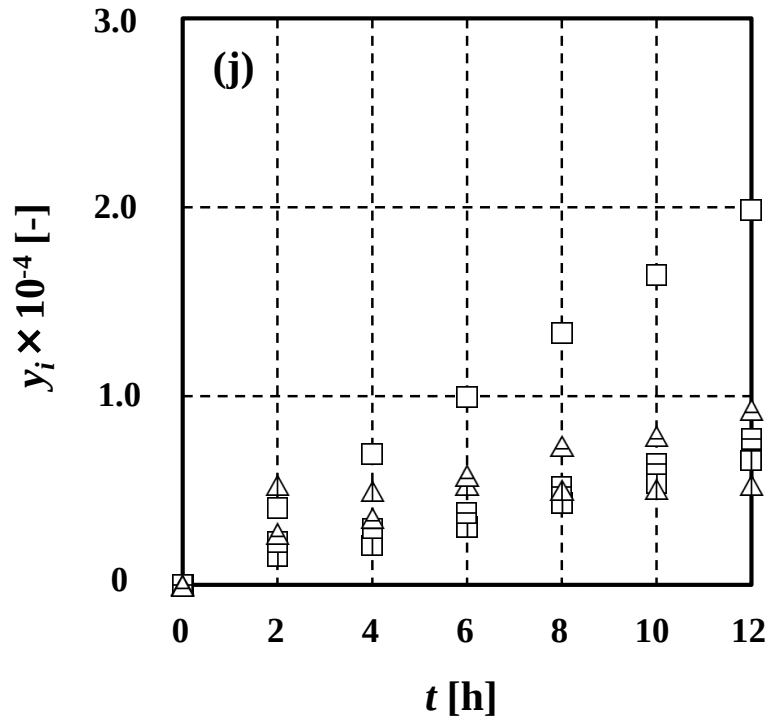
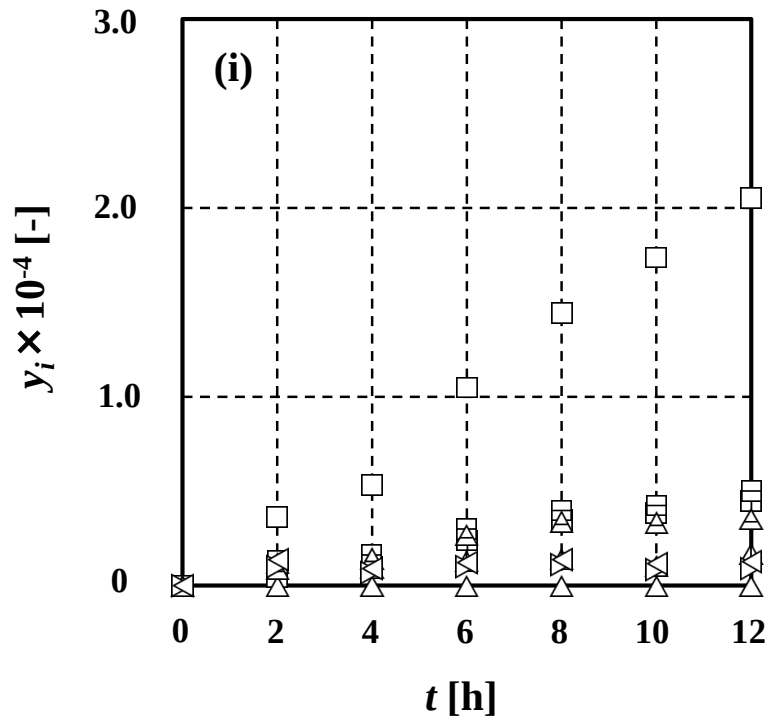


Fig. A.5(a)-(l) Time courses of y_i for each condition: (i)Run .4.9; (j) Run .4.10

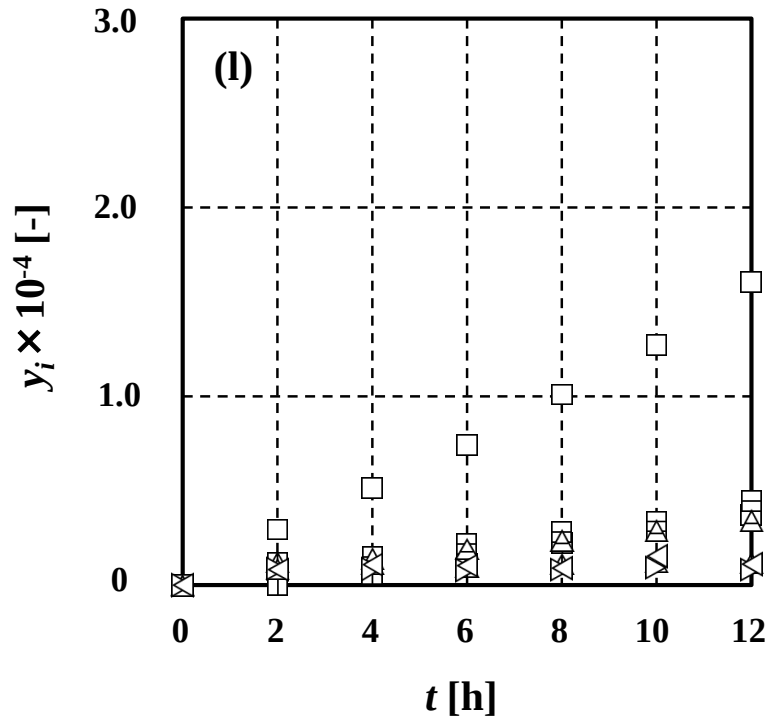
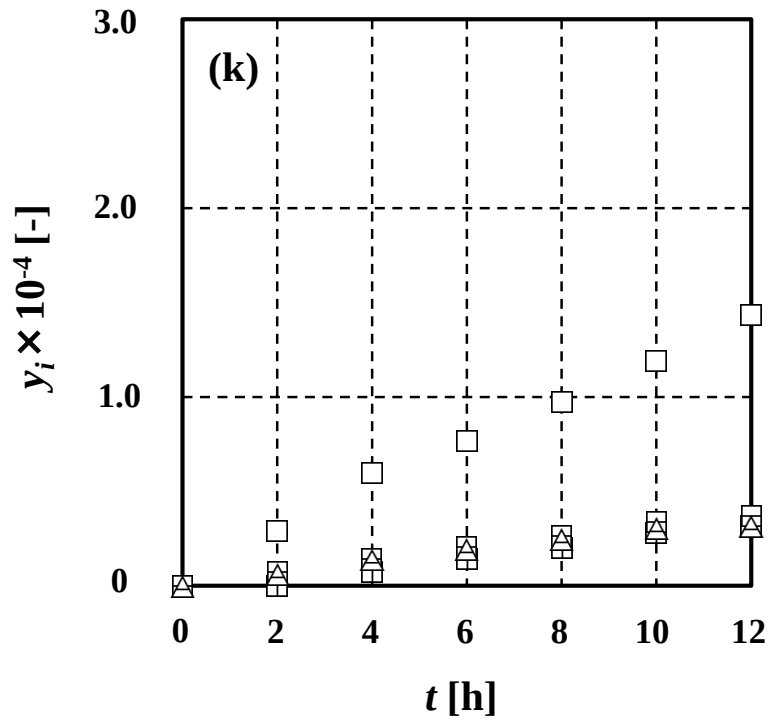


Fig. A.6(a)-(l) Time courses of y_i for each condition: (k)Run .4.11; (l) Run .4.12

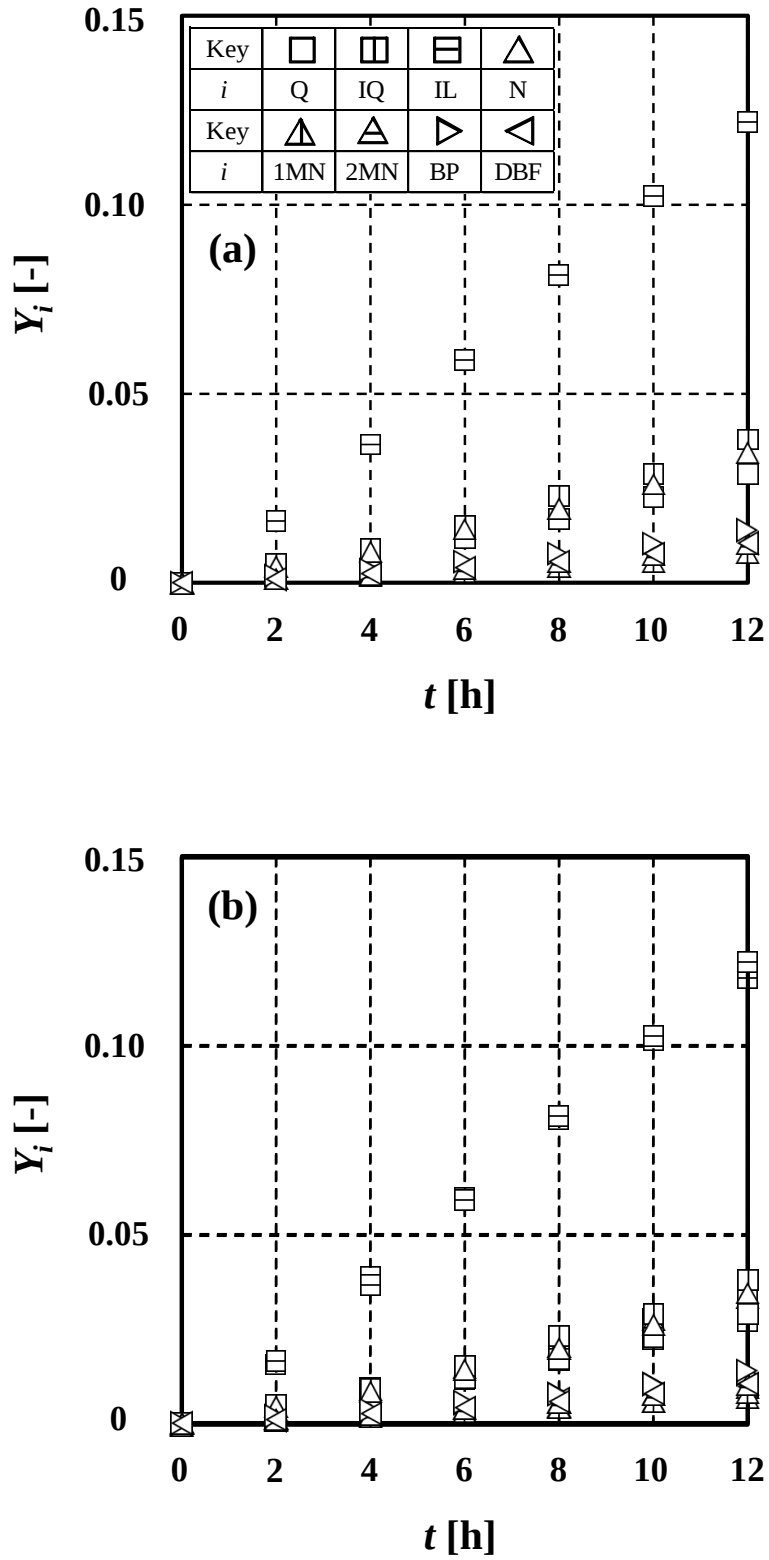


Fig. A.2(a)-(l) Time courses of Y_i for each condition: (a)Run .4.1; (b) Run .4.2

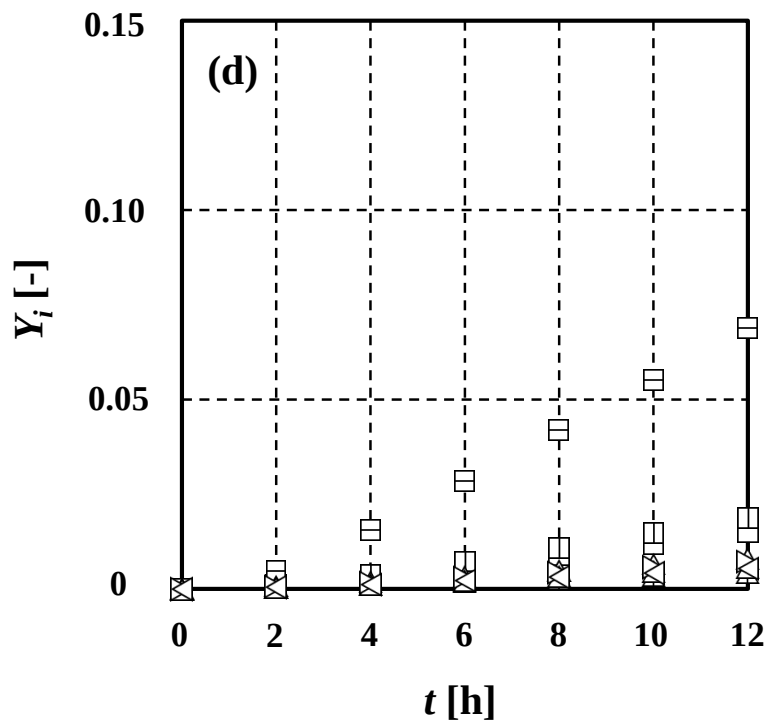
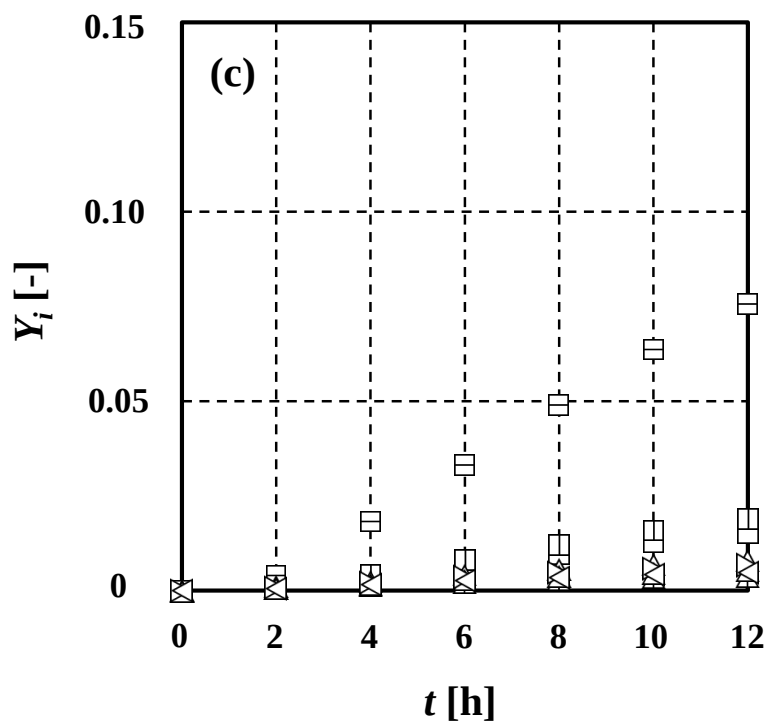


Fig. A.2(a)-(l) Time courses of Y_i for each condition: (c)Run .4.3; (d) Run .4.4

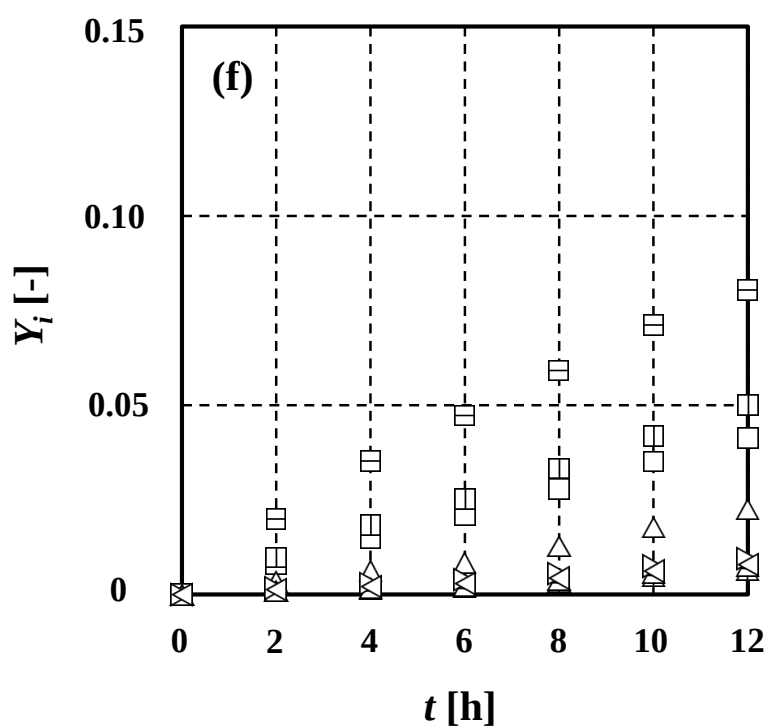
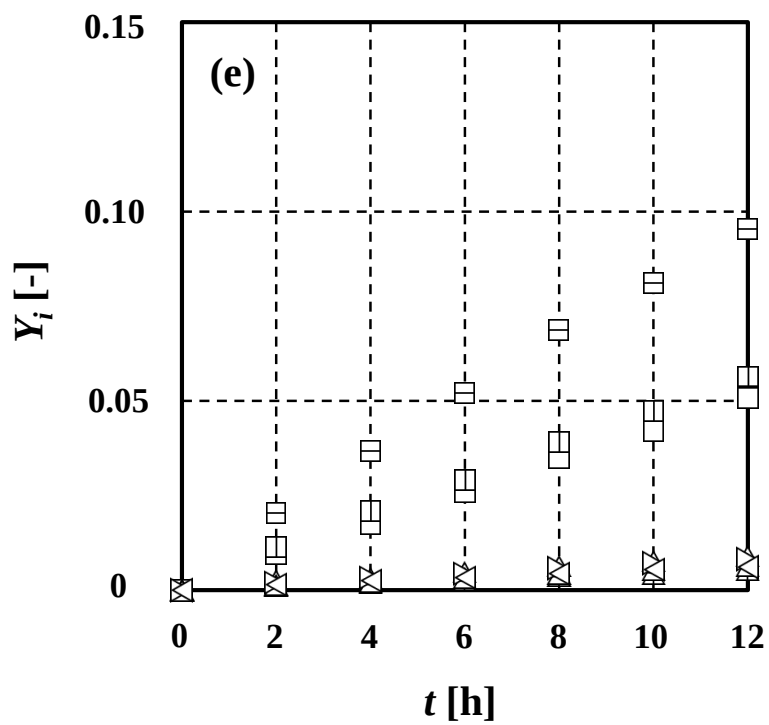


Fig. A.2(a)-(l) Time courses of Y_i for each condition: (e)Run .4.5; (f) Run .4.6

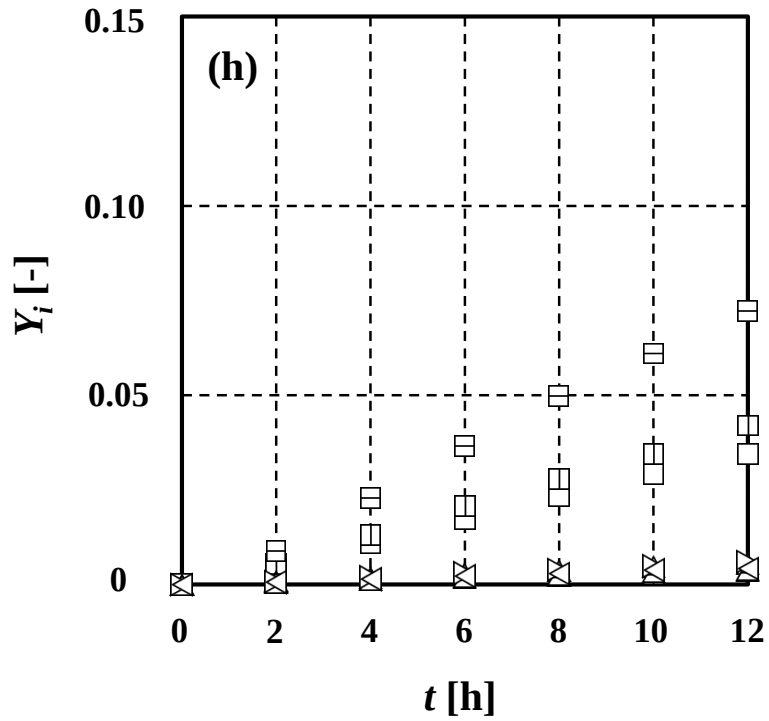
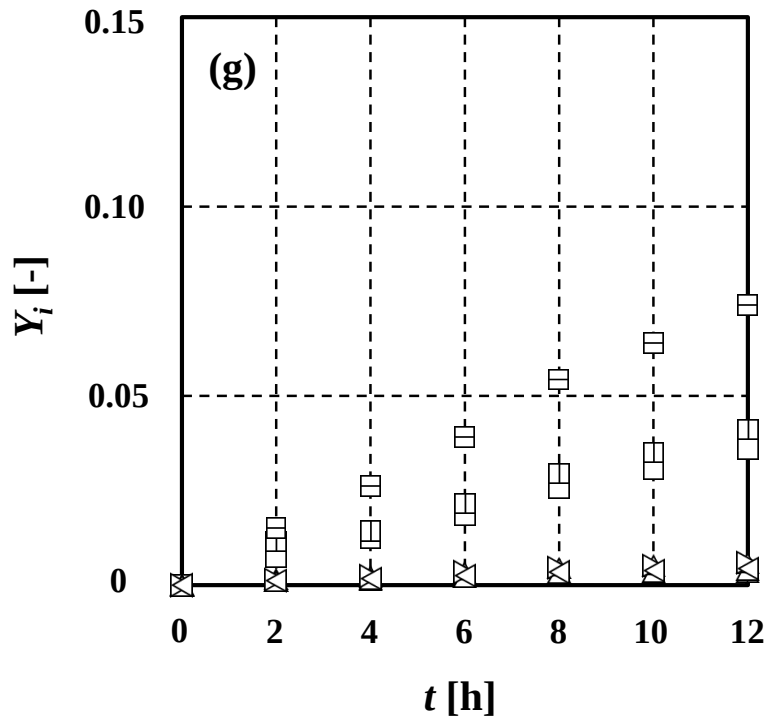


Fig. A.2(a)-(l) Time courses of Y_i for each condition: (g)Run .4.7; (h) Run .4.8

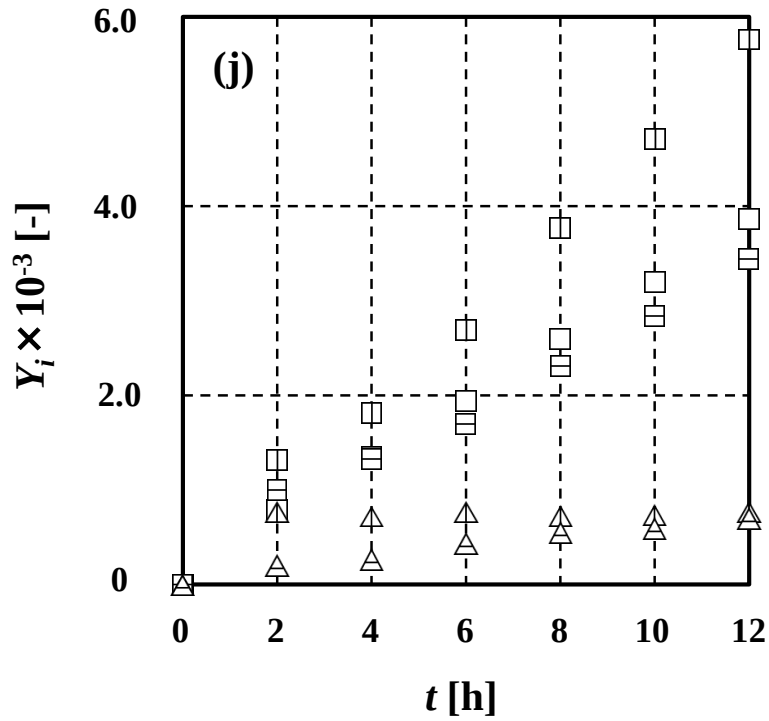
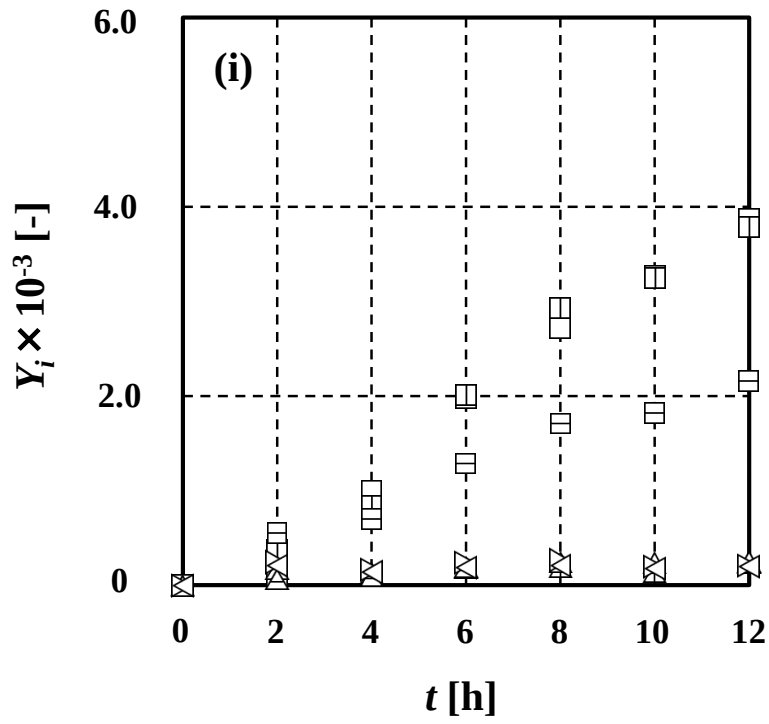


Fig. A.2(a)-(l) Time courses of Y_i for each condition: (i)Run .4.9; (j) Run .4.10

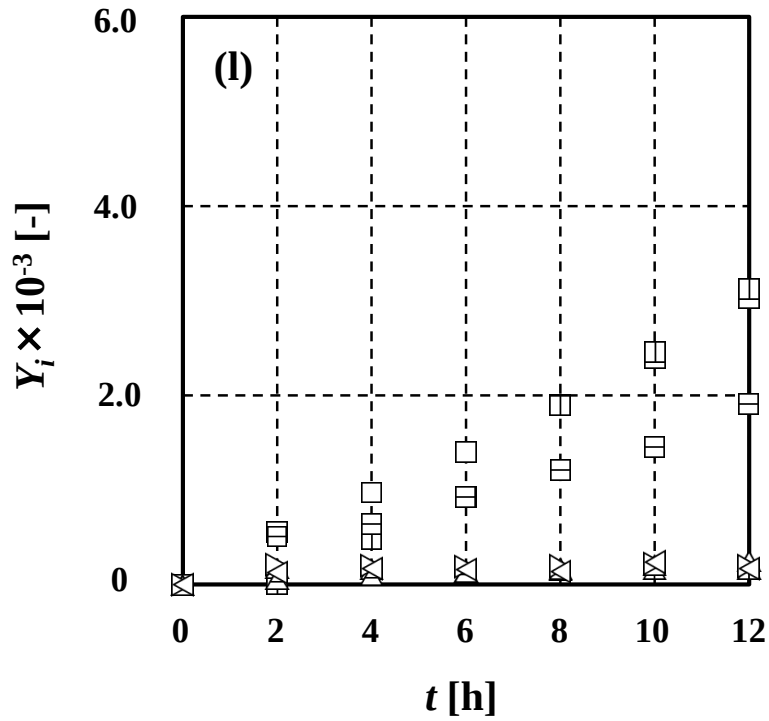
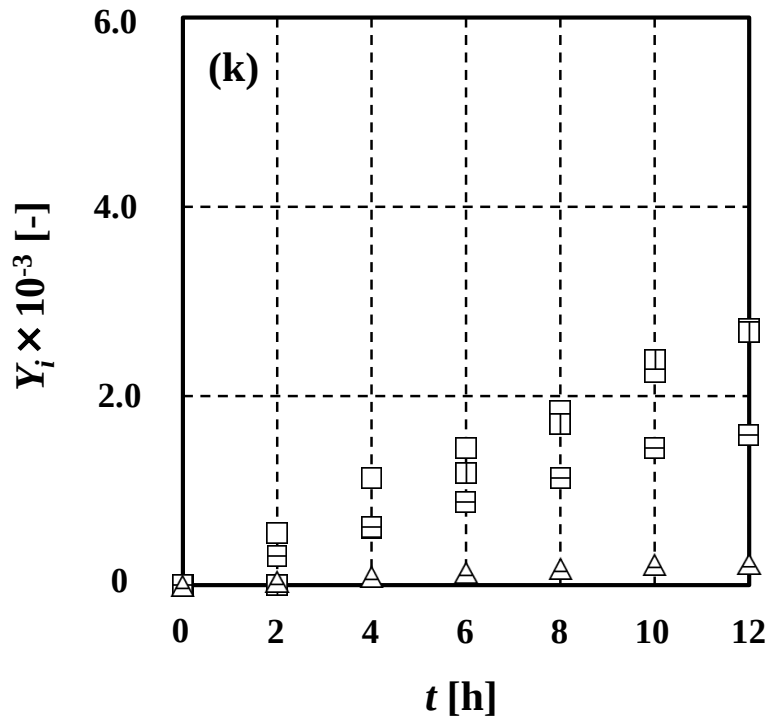


Fig. A.2(a)-(l) Time courses of Y_i for each condition: (k)Run .4.11; (l) Run .4.12

A.2 乳化液膜透過

ここでは第4章の乳化液膜透過に関する結果を示す。Figure A.3 は各条件における抽出相組成の経時変化，Figure A.4 は各条件における抽残相組成の経時変化，Figure A.5 は各条件における収率の経時変化，Figure A.6 は各条件における全移動速度の経時変化，Figure A.7 は各条件における膜破壊による物質移動速度の経時変化，Figure A.8 は各条件における取り込みによる物質移動速度の経時変化，Figure A.9 は各条件における透過速度の経時変化，Figure A.10 は各条件における選択度の経時変化を表す。

Table A.2 Run no. for each operation conditions

Run	Feed	Solvent	Surfactant	$C_{s,0}$ [-]	$C_{13B,0}$ [-]	N_{per} [h ⁻¹]
4.19	absorption oil	toluene	saponin	0.005	0	18000
4.20	absorption oil	toluene	saponin	0.005	0	36000
4.21	absorption oil	toluene	saponin	0.03	0	18000
4.22	absorption oil	toluene	Tween60	0.03	0	18000
4.23	absorption oil	toluene	Tween80	0.03	0	18000
4.24	absorption oil	toluene	PSE	0.03	0	18000
4.25	absorption oil	toluene	POE	0.03	0	18000
4.26	absorption oil	toluene	PGME	0.03	0	18000

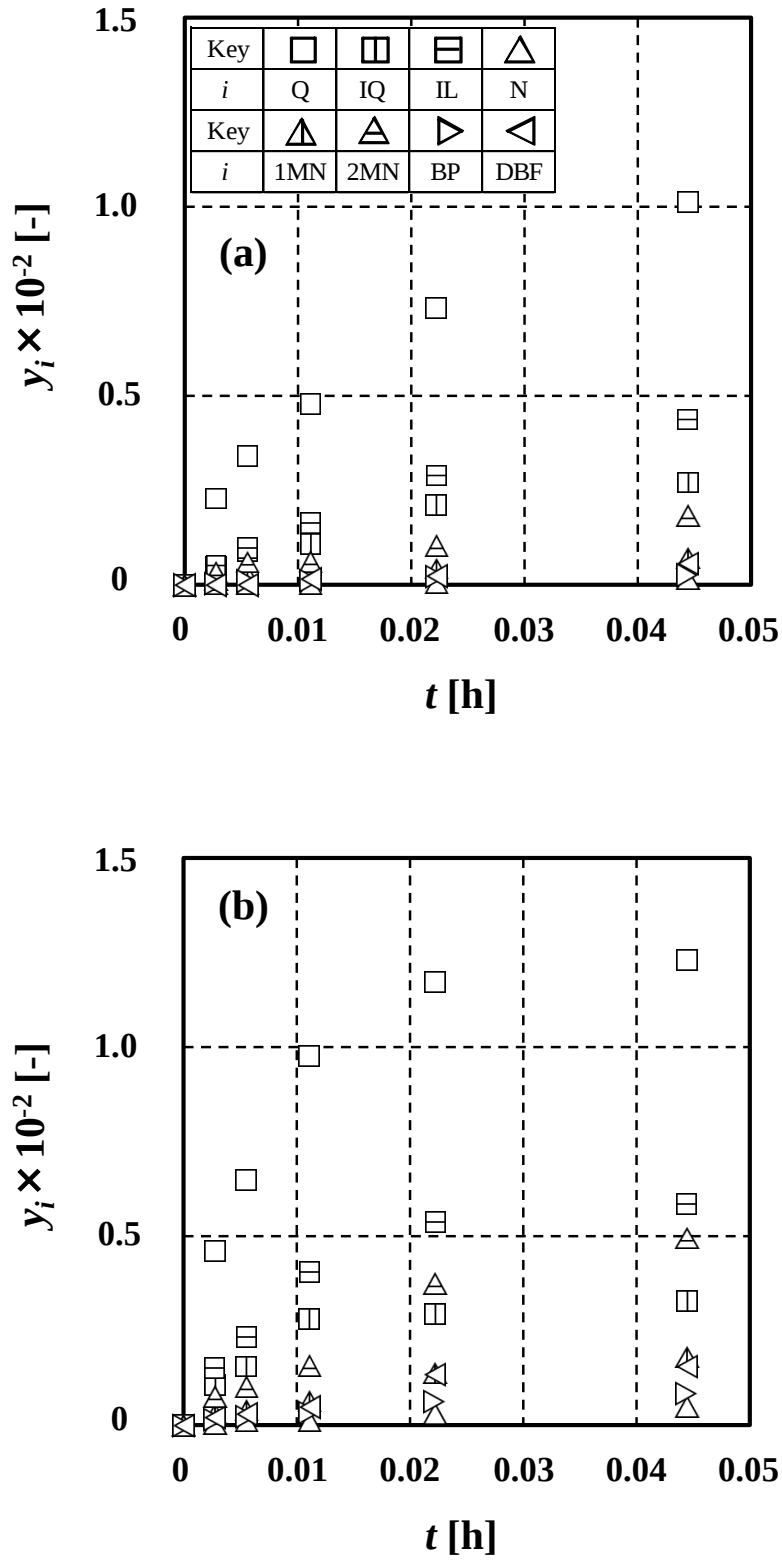


Fig. A.3(a)-(h) Time courses of y_i for each condition: (a)Run .4.19; (b) Run .4.20

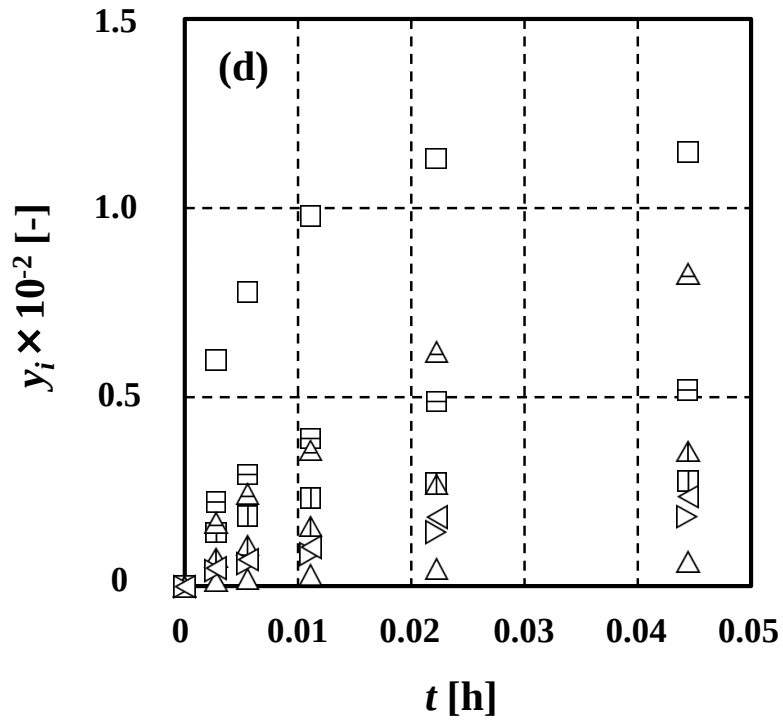
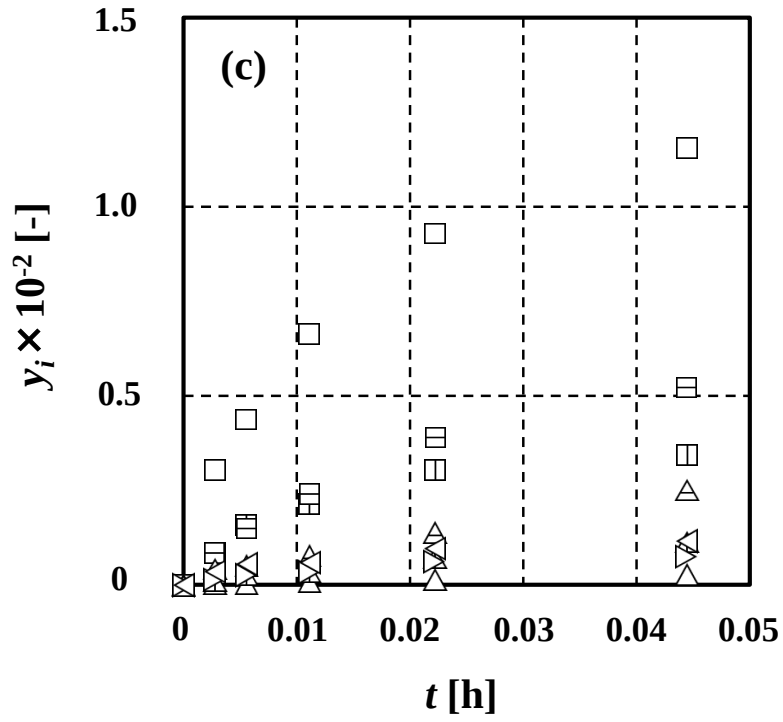


Fig. A.3(a)-(h) Time courses of y_i for each condition: (c)Run .4.21; (d) Run .4.22

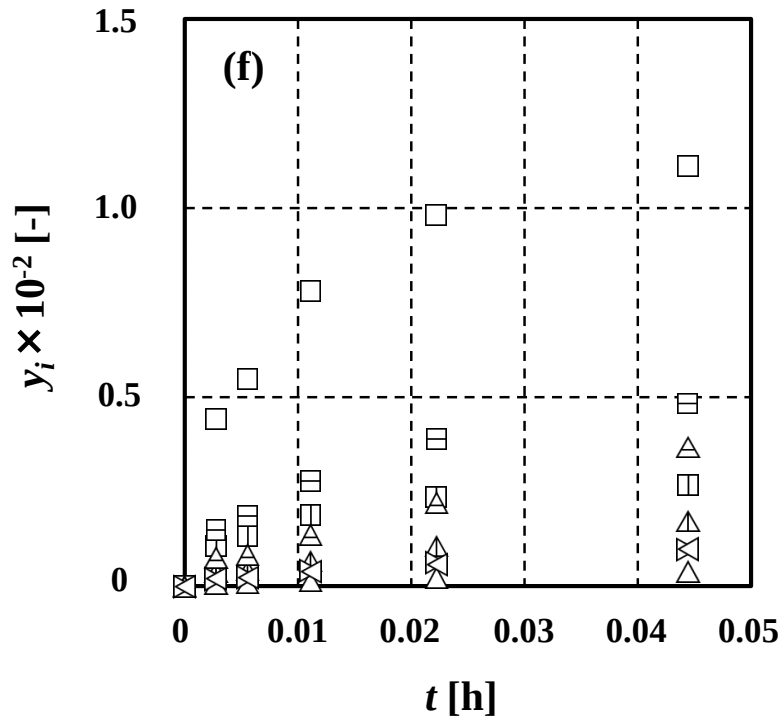
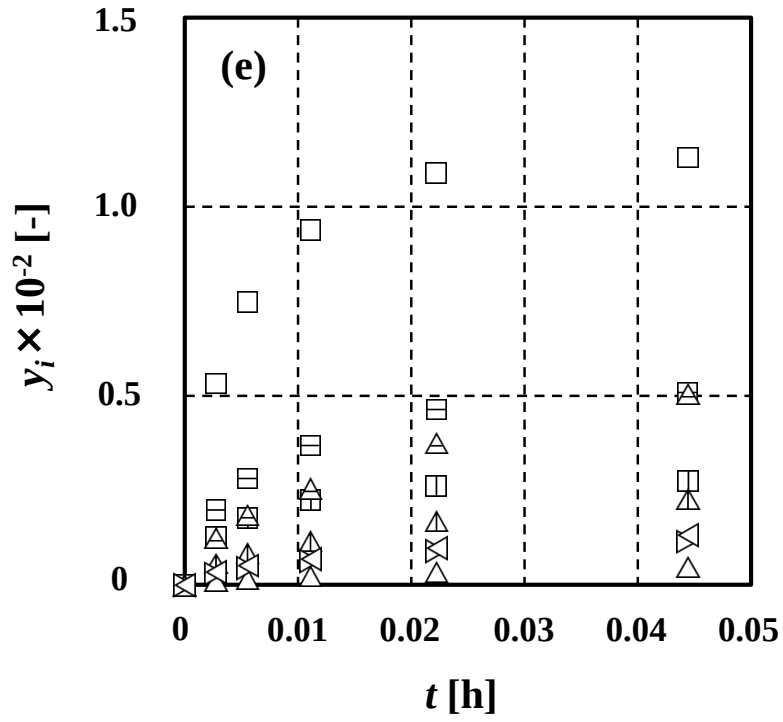


Fig. A.3(a)-(h) Time courses of y_i for each condition: (e)Run .423; (f) Run .424

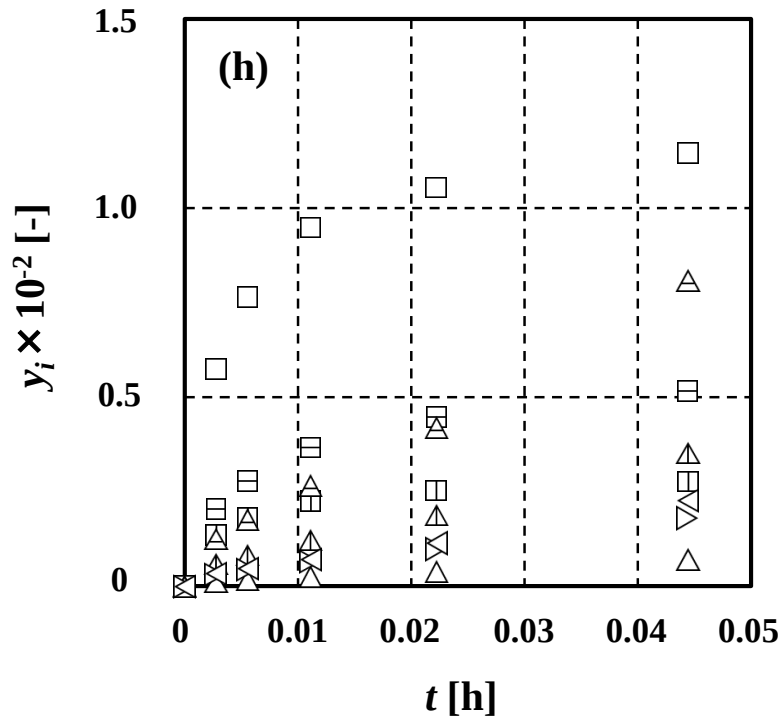
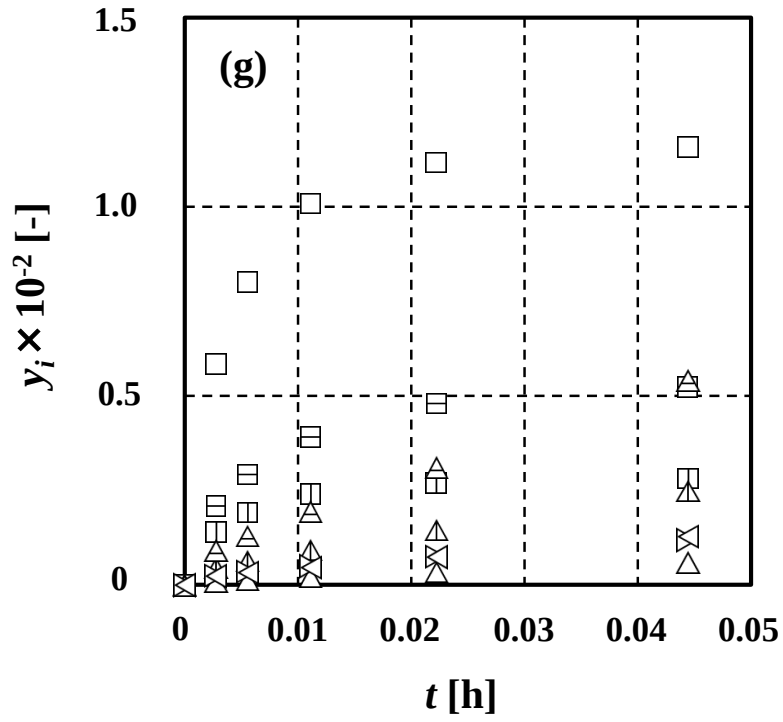


Fig. A.3(a)-(h) Time courses of y_i for each condition: (g)Run .425; (h) Run .426

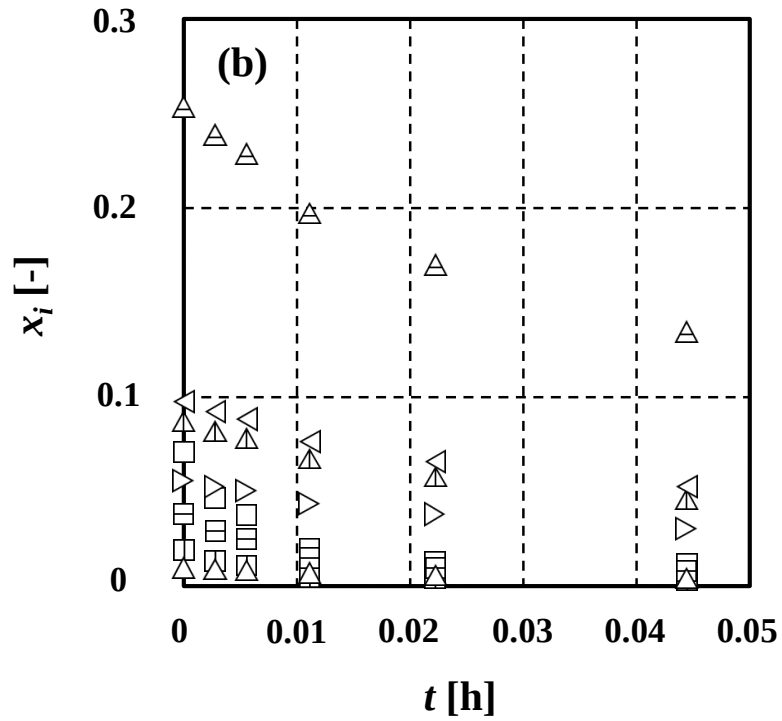
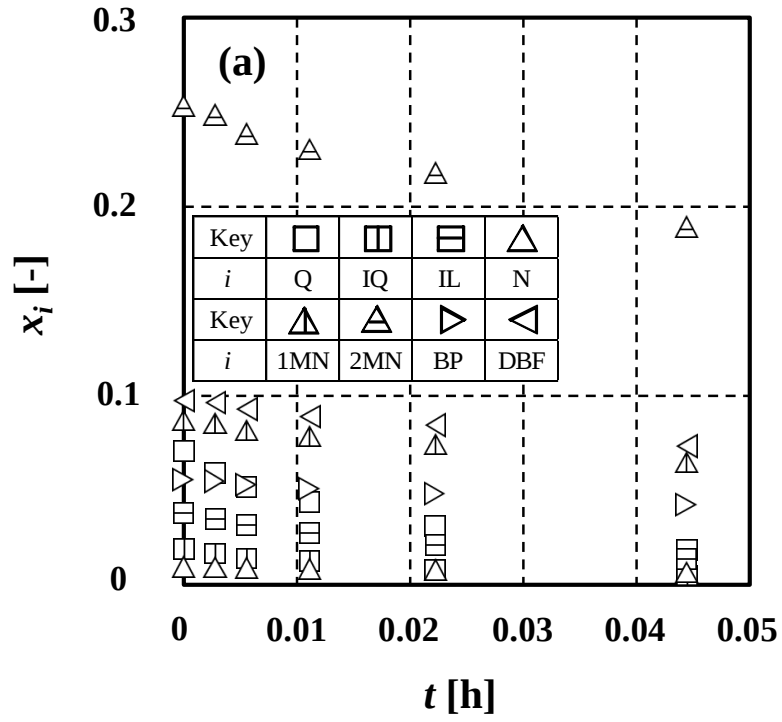


Fig. A.4(a)-(h) Time courses of x_i for each condition: (a)Run .419; (b) Run .420

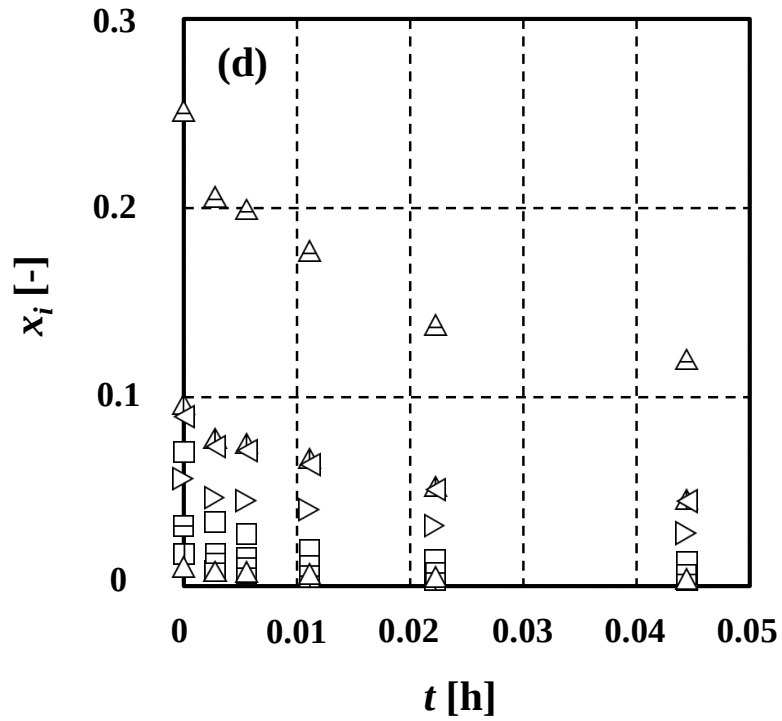
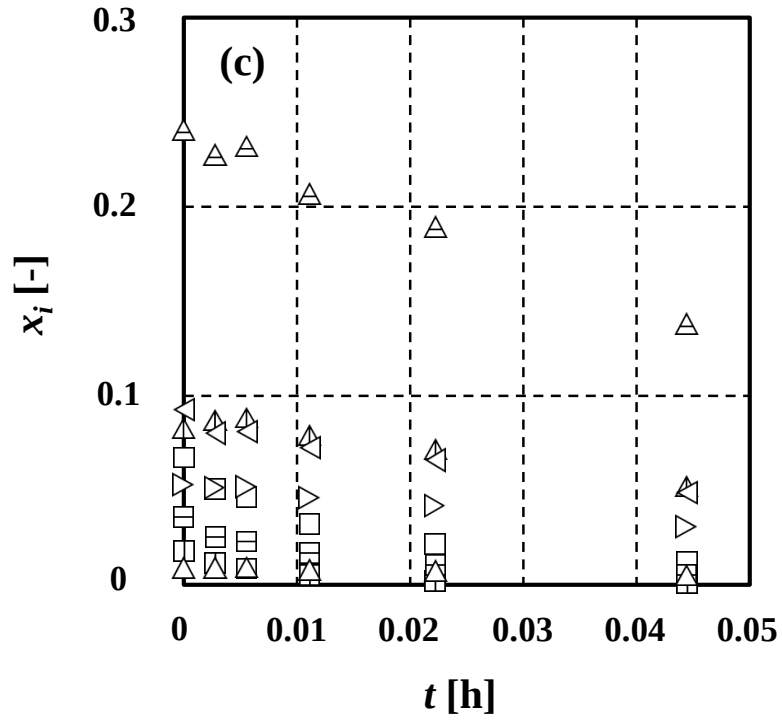


Fig. A.4(a)-(h) Time courses of x_i for each condition: (c)Run .4.21; (d) Run .4.22

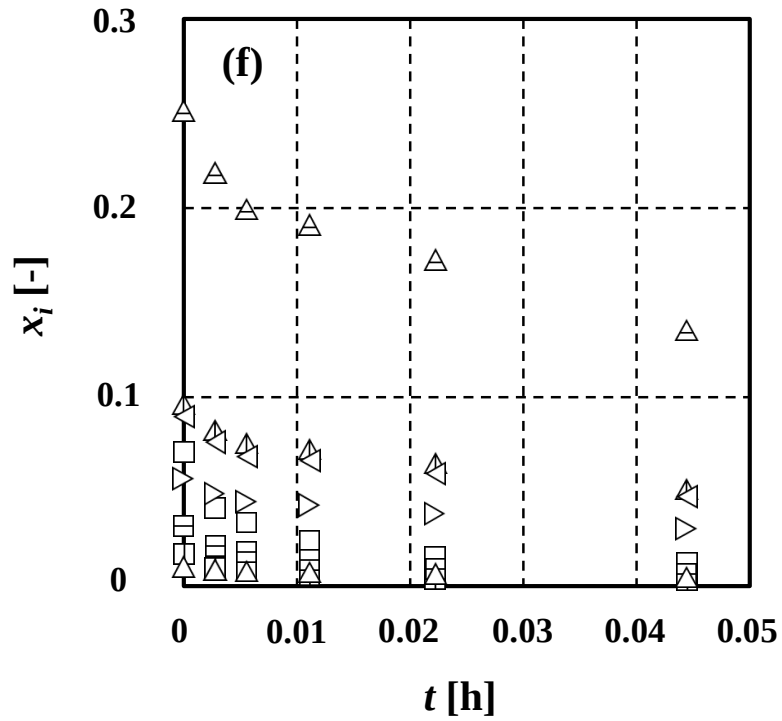
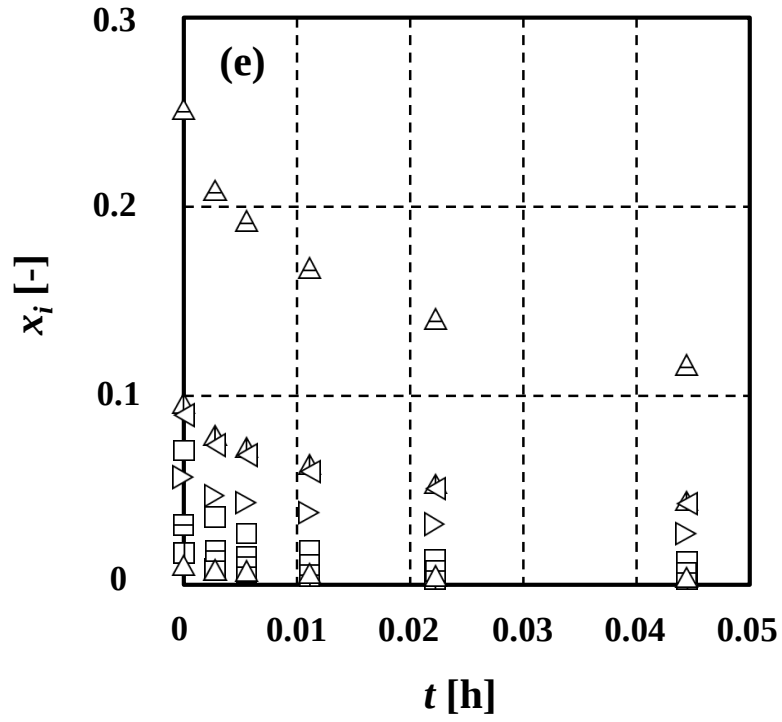


Fig. A.4(a)-(h) Time courses of x_i for each condition: (e)Run .423; (f) Run .424

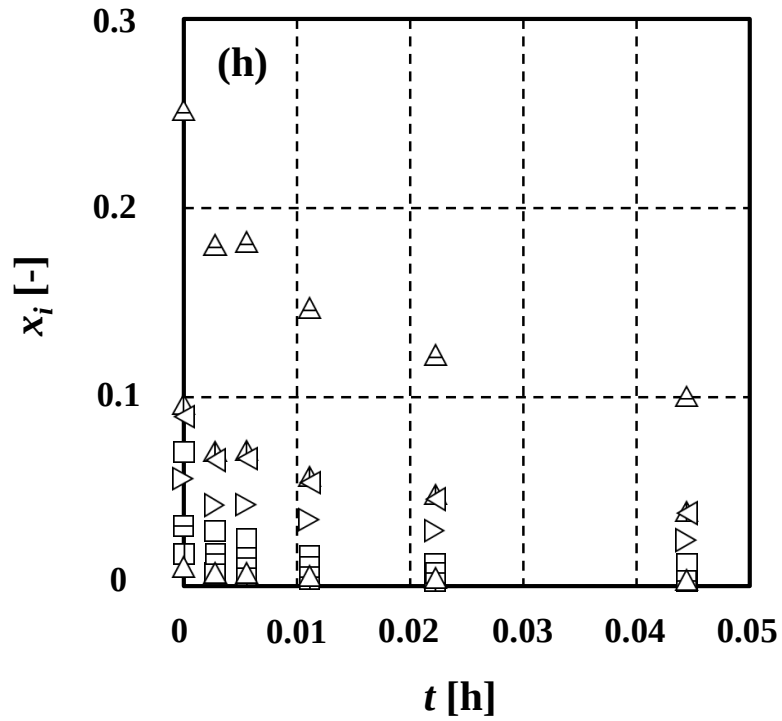
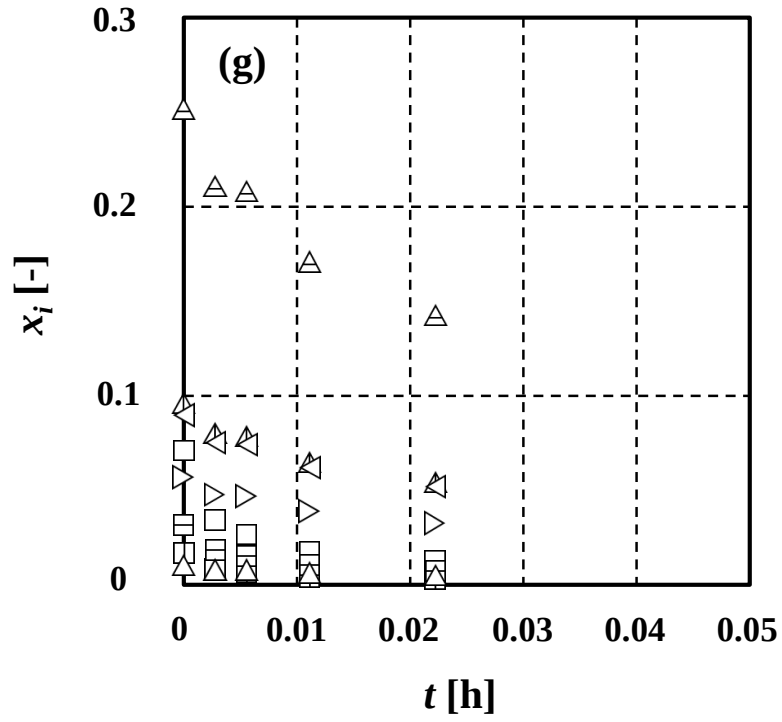


Fig. A.4(a)-(h) Time courses of x_i for each condition: (g)Run .425; (h) Run .426

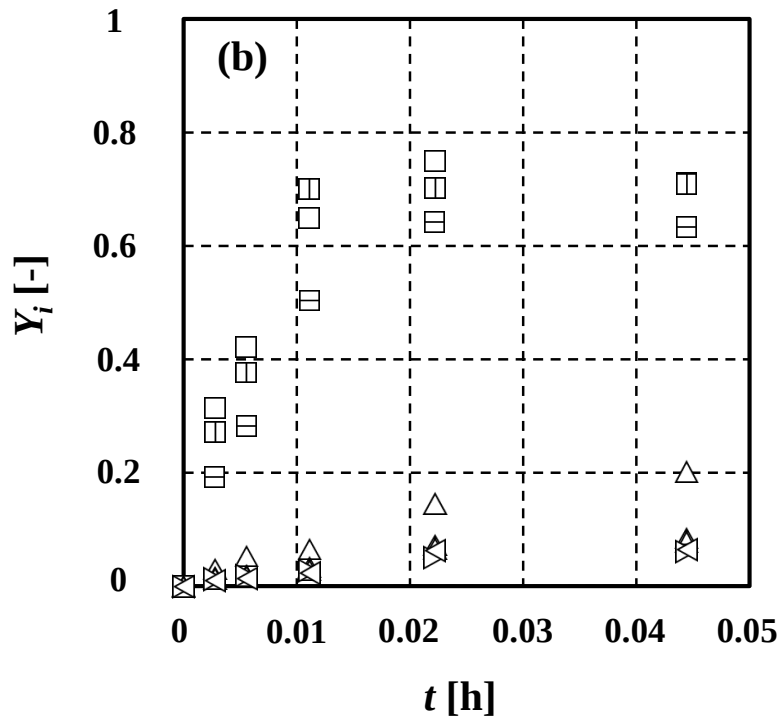
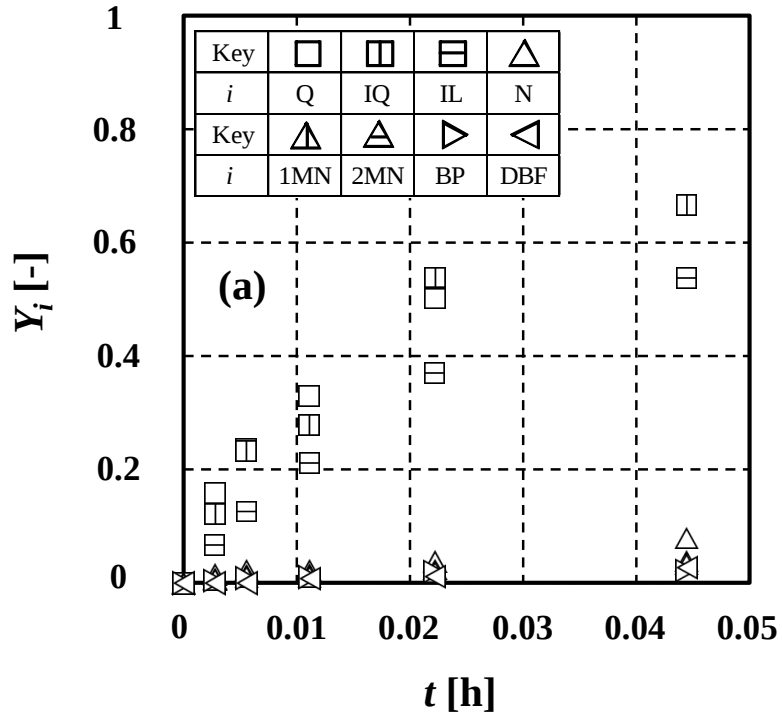


Fig. A.5(a)-(h) Time courses of Y_i for each condition: (a)Run .4.19; (b) Run .4.20

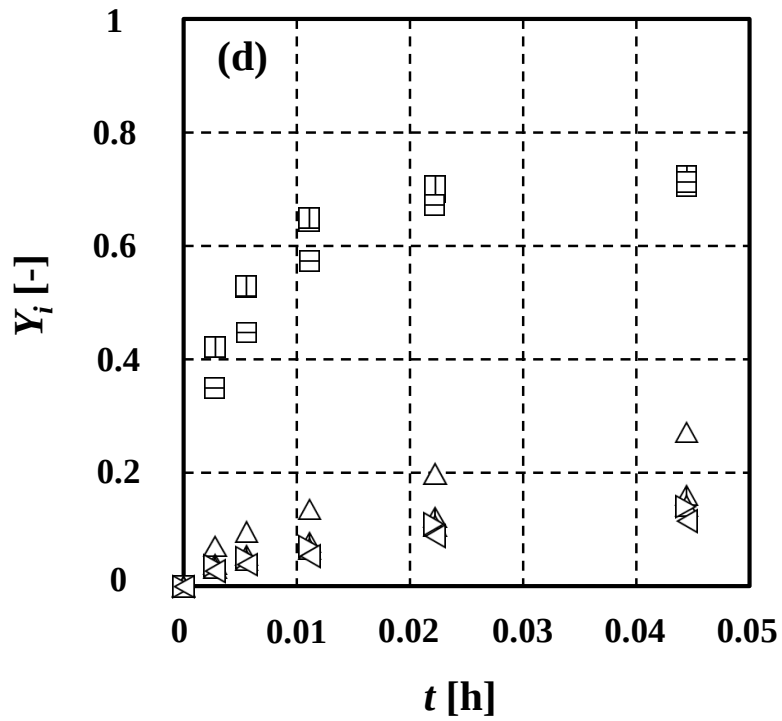
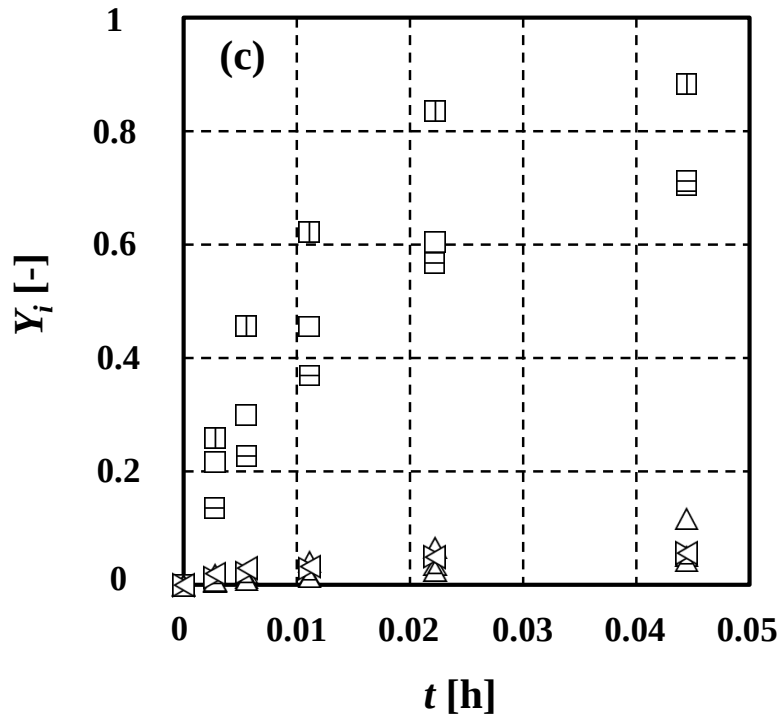


Fig. A.5(a)-(h) Time courses of Y_i for each condition: (c)Run .421; (d) Run .422

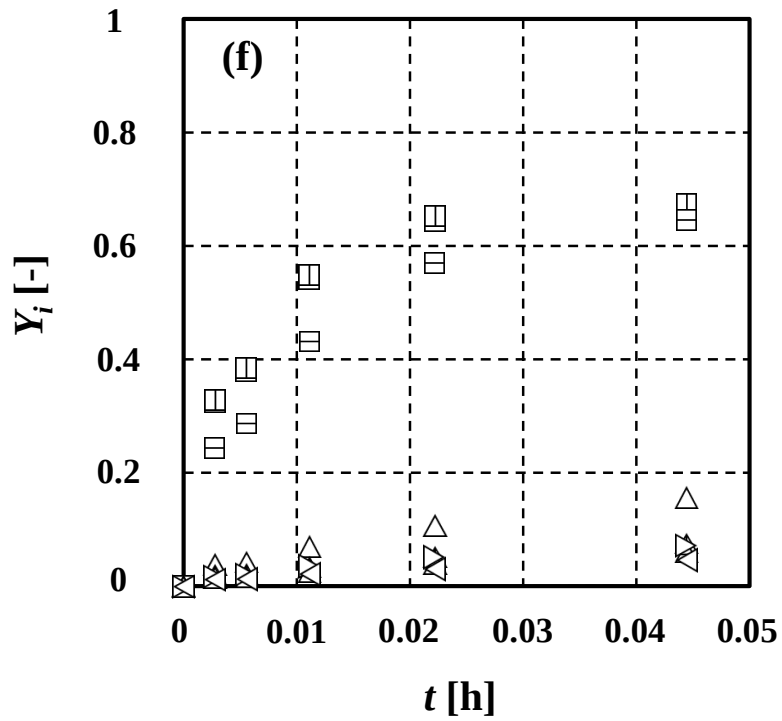
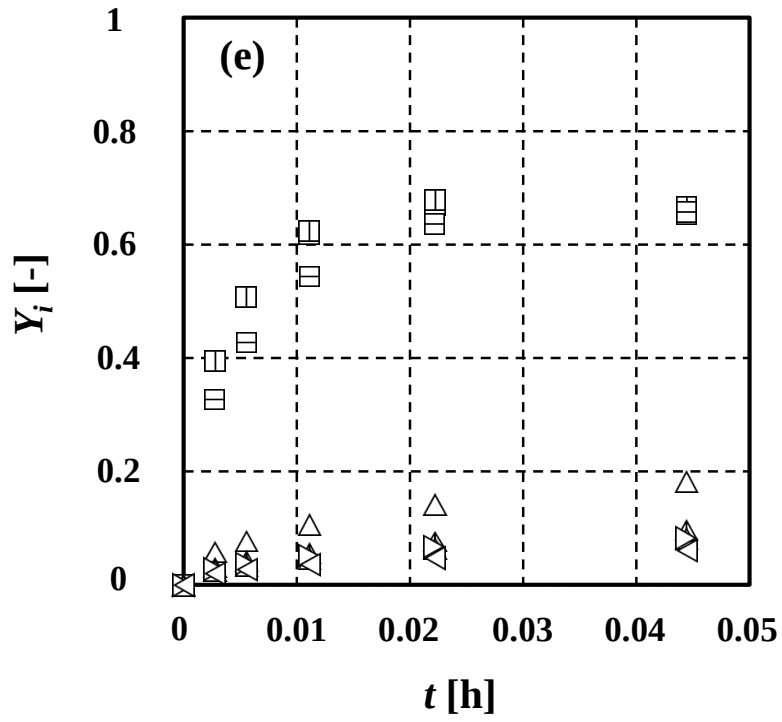


Fig. A.5(a)-(h) Time courses of Y_i for each condition: (e)Run .423; (f) Run .424

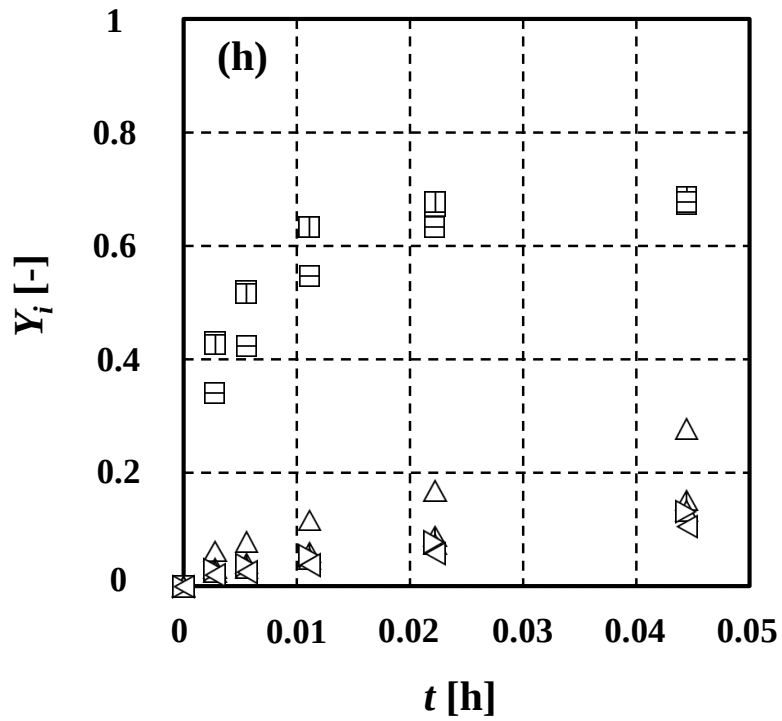
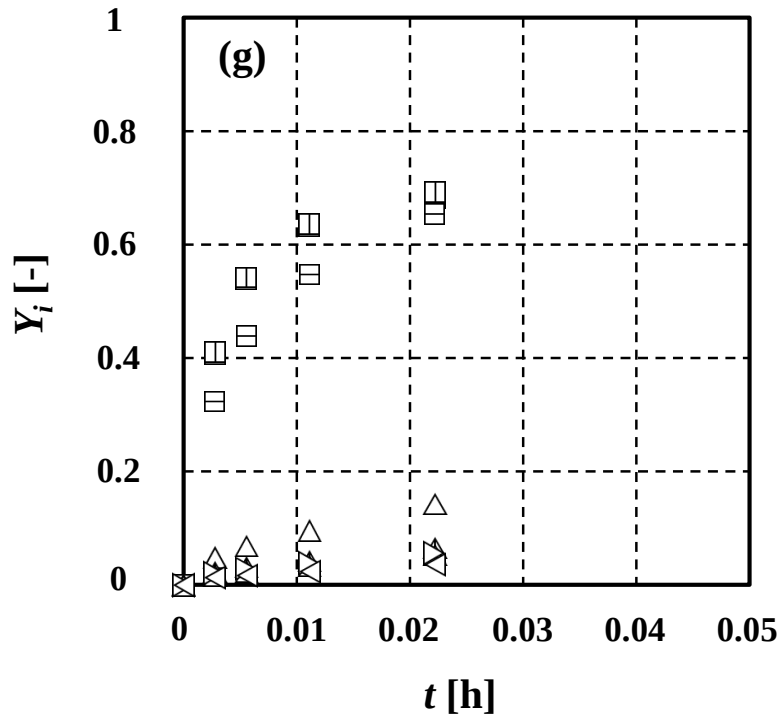


Fig. A.5(a)-(h) Time courses of Y_i for each condition: (g)Run .425; (h) Run .426

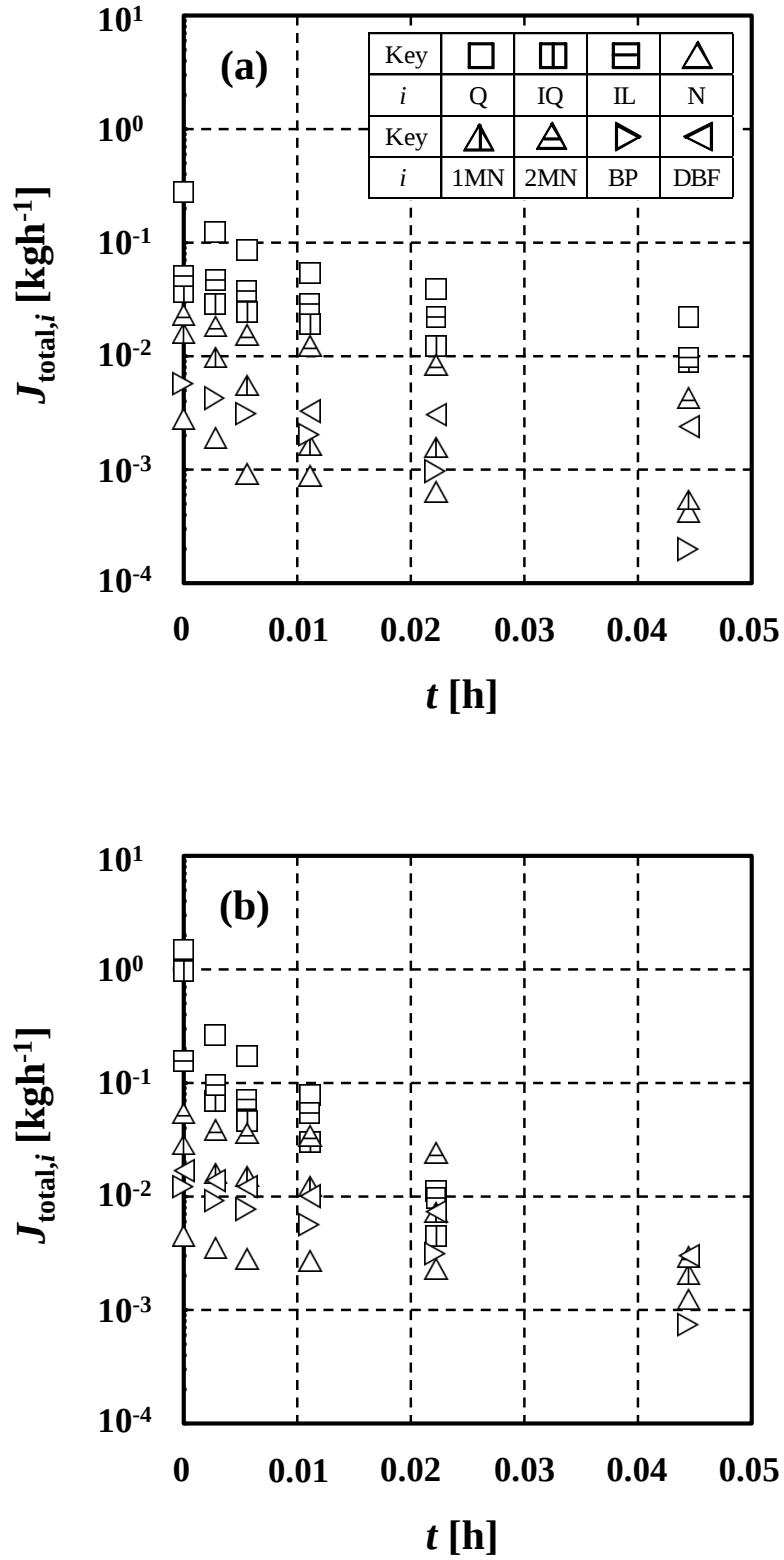


Fig. A.6(a)-(h) Time courses of $J_{\text{total},i}$ for each condition: (a)Run .4.19; (b) Run .4.20

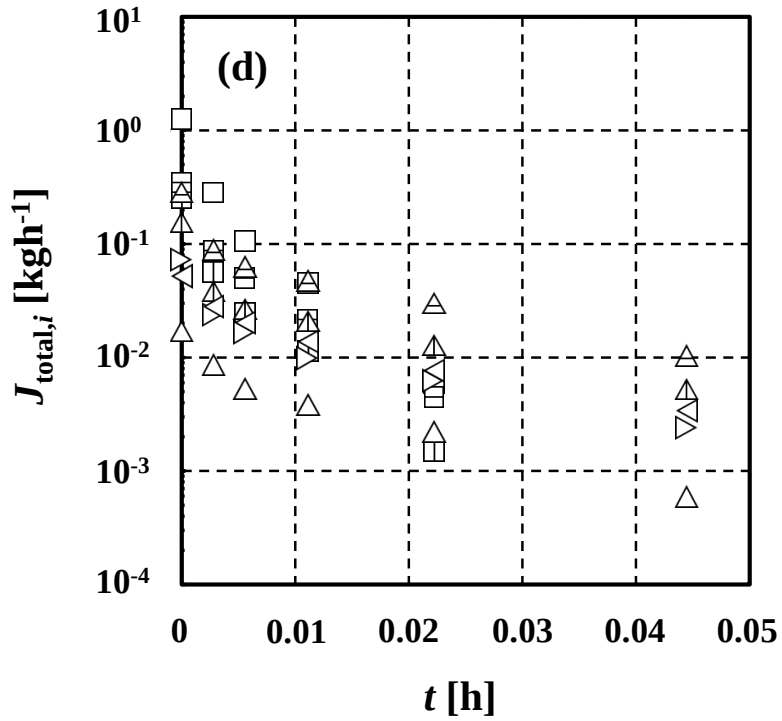
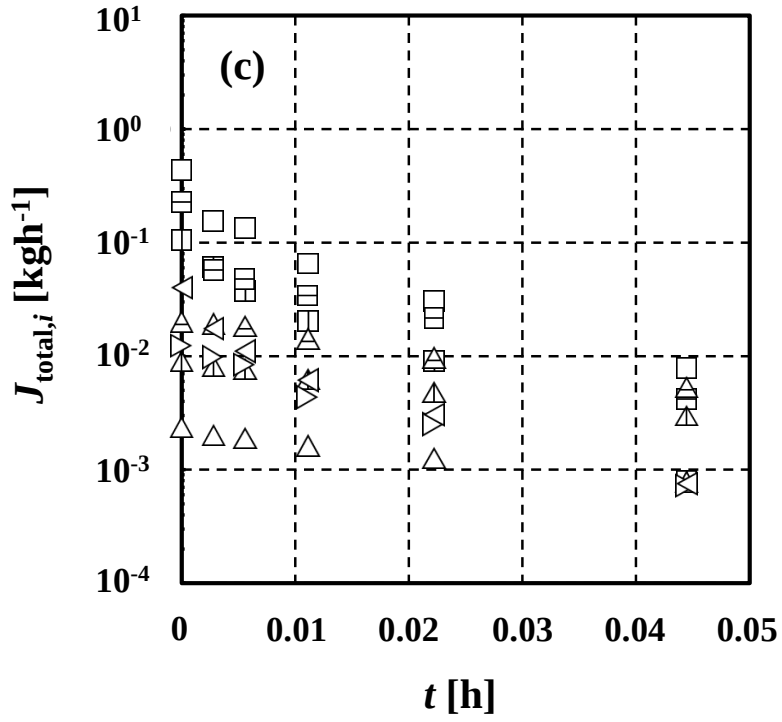


Fig. A.6(a)-(h) Time courses of $J_{\text{total},i}$ for each condition: (c)Run .4.21; (d) Run .4.22

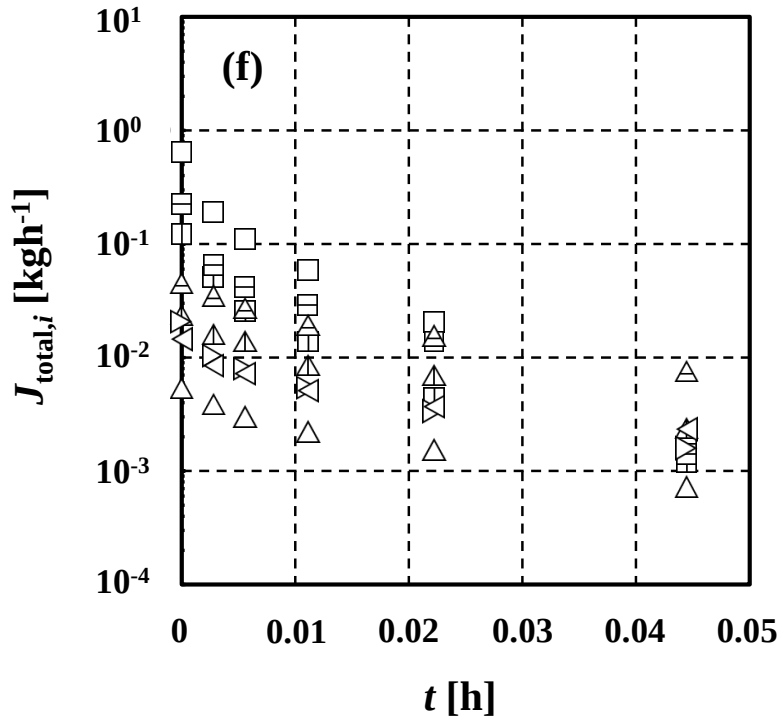
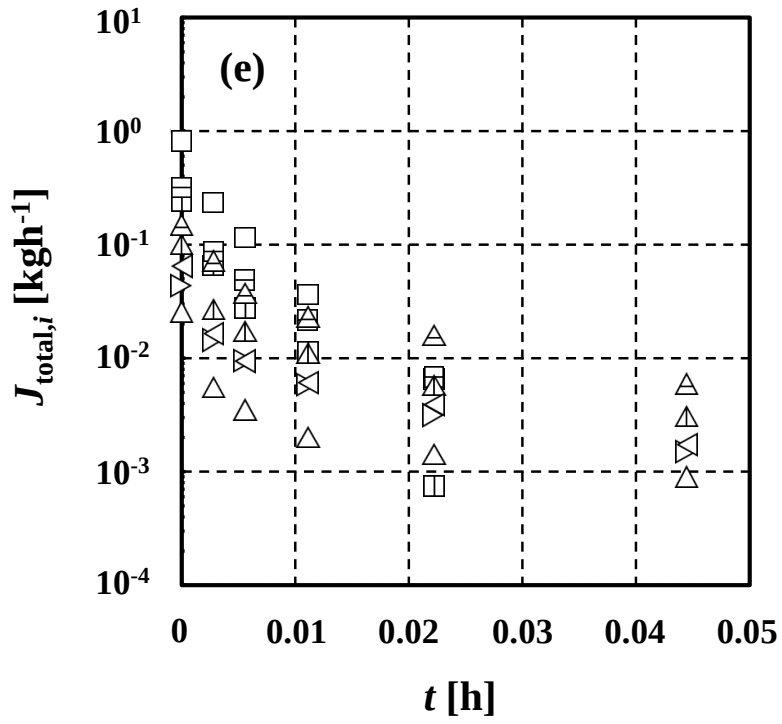


Fig. A.6(a)-(h) Time courses of $J_{\text{total},i}$ for each condition: (e) Run .423; (f) Run .424

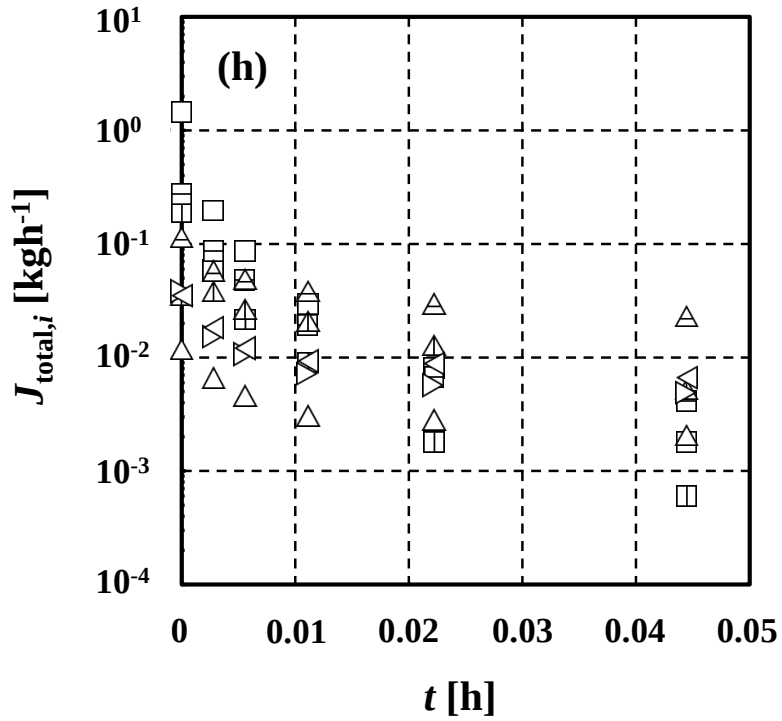
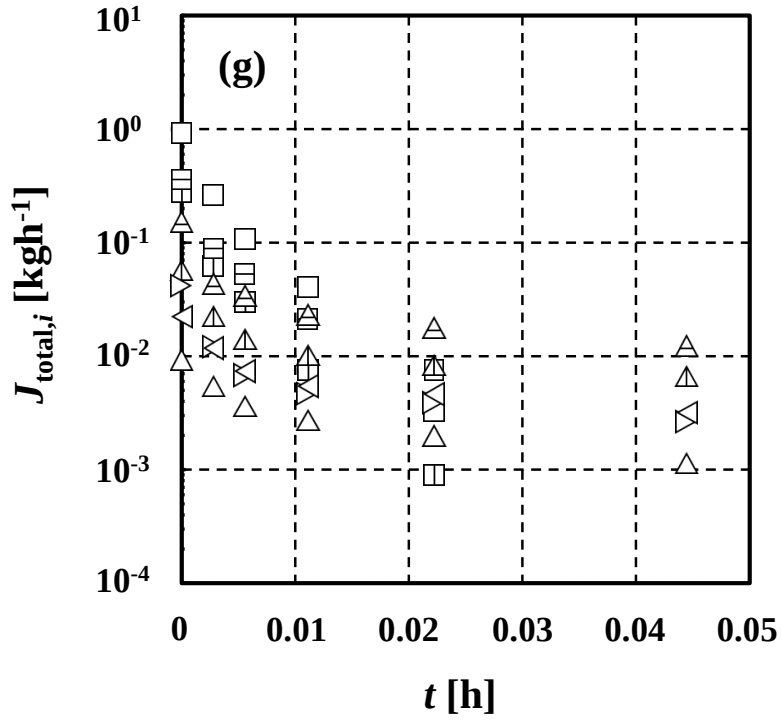


Fig. A.6(a)-(h) Time courses of $J_{\text{total},i}$ for each condition: (g)Run .4.25; (h) Run .4.26

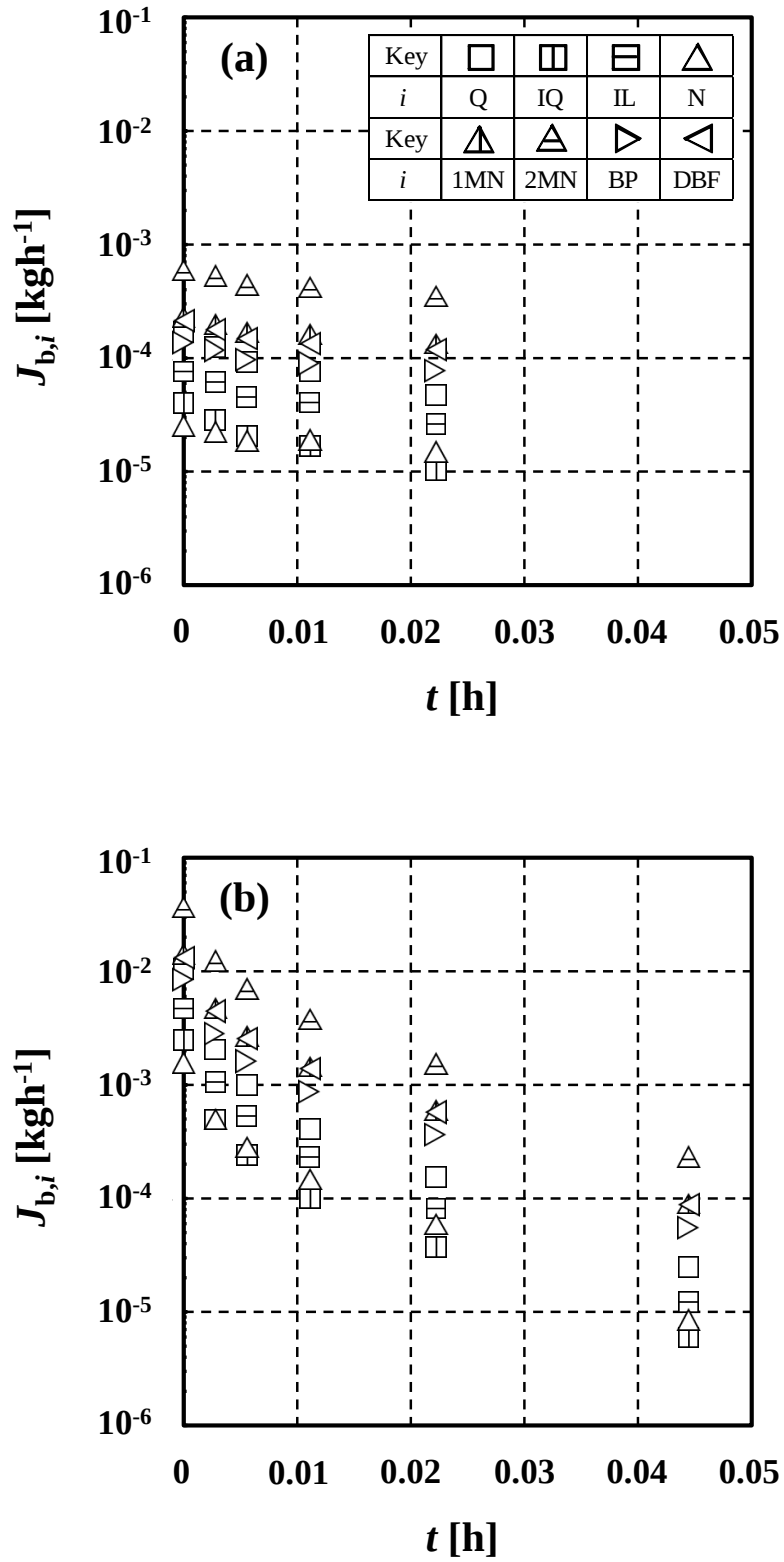


Fig. A.7(a)-(f) Time courses of $J_{b,i}$ for each condition: (a)Run .4.21; (b) Run .4.22

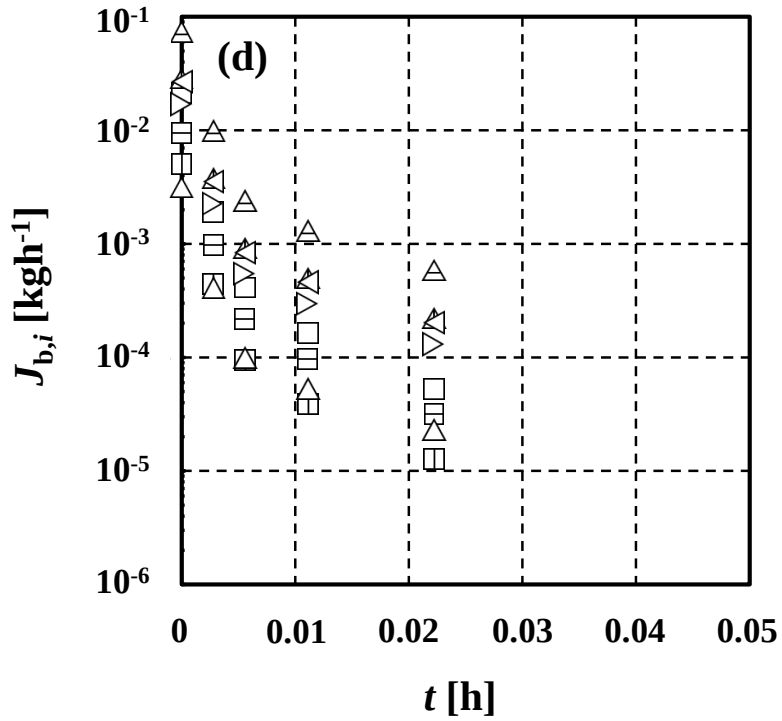
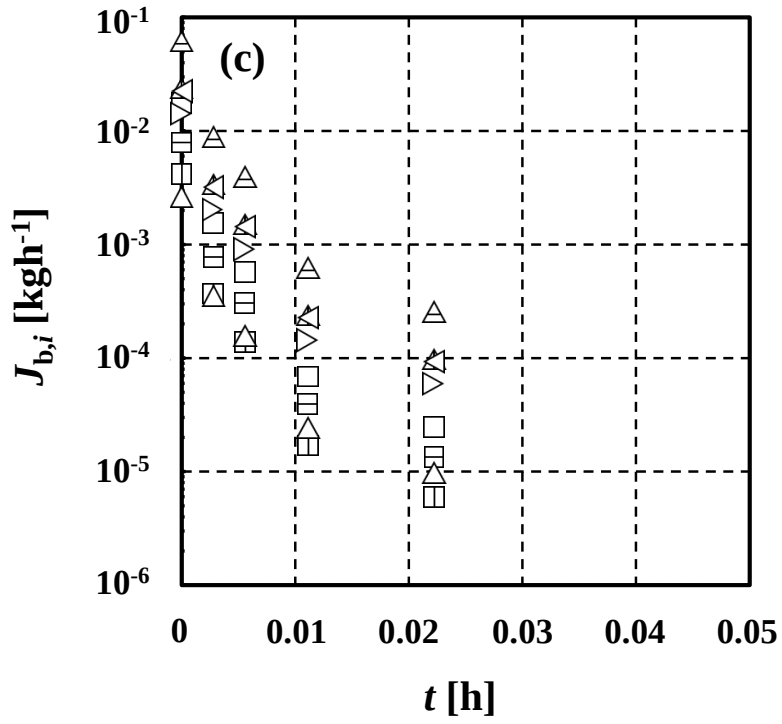


Fig. A.7(a)-(f) Time courses of $J_{b,i}$ for each condition: (c)Run .4.23; (d) Run .4.24

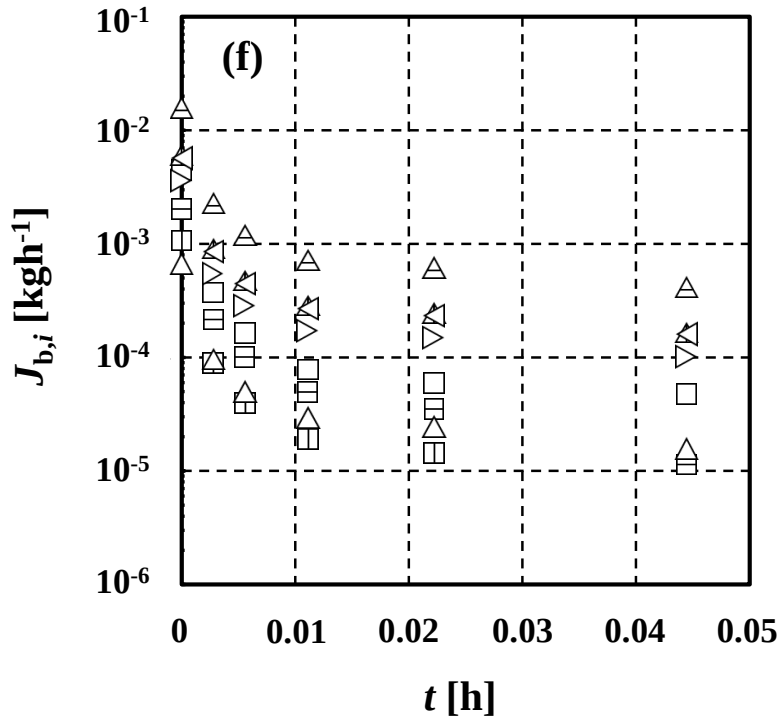
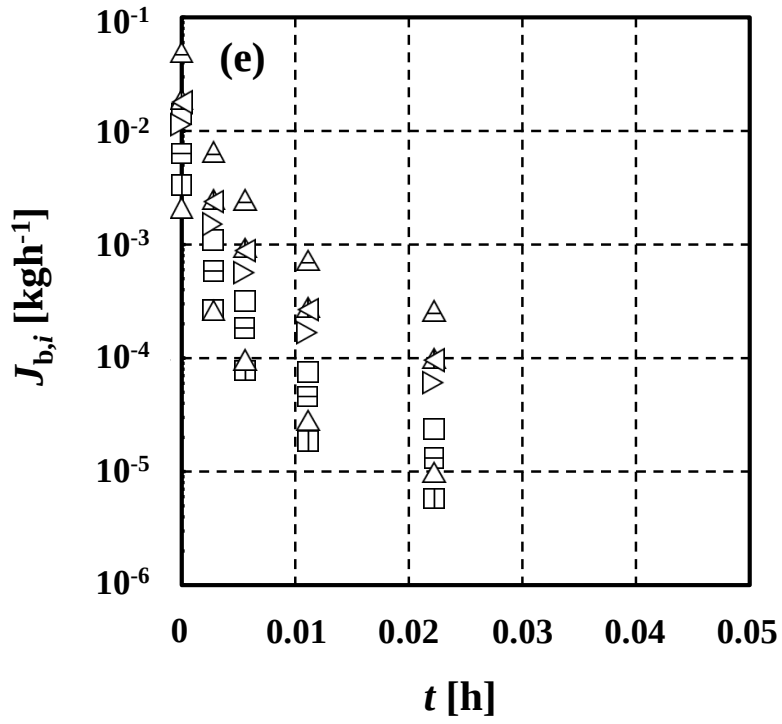


Fig. A.7(a)-(f) Time courses of $J_{b,i}$ for each condition: (e)Run .4.25; (f) Run .4.26

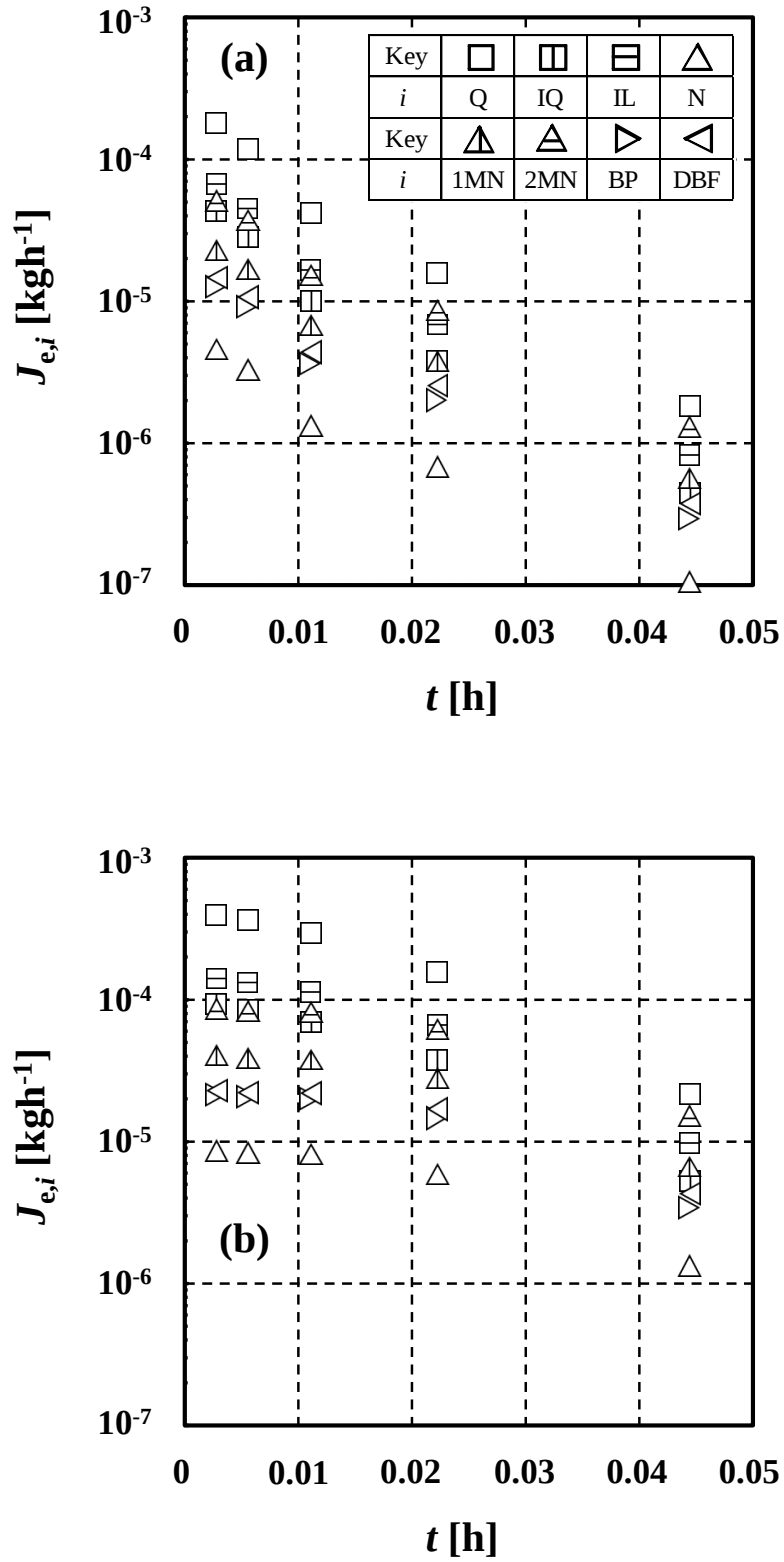


Fig. A.8(a),(b) Time courses of $J_{e,i}$ for each condition: (a)Run .4.22; (b) Run .4.26

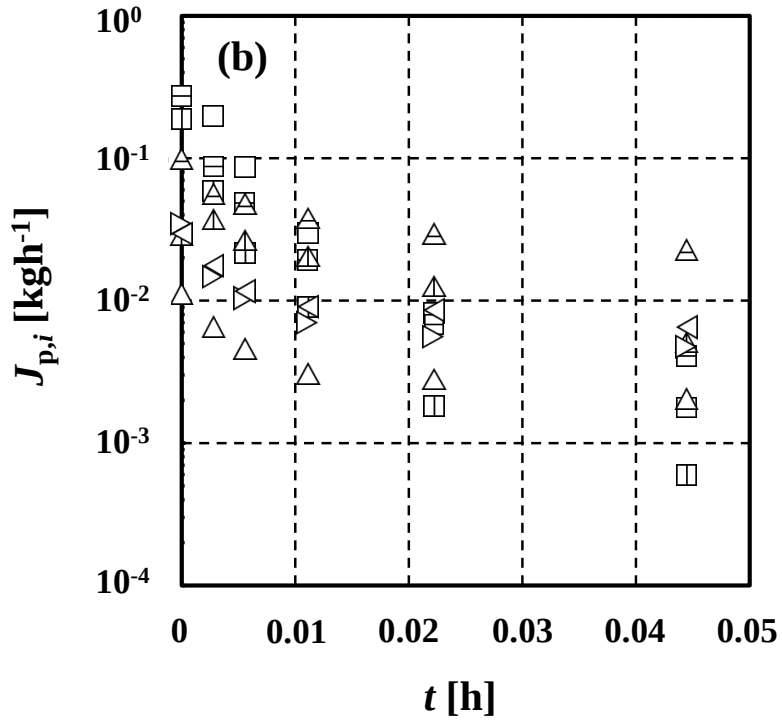
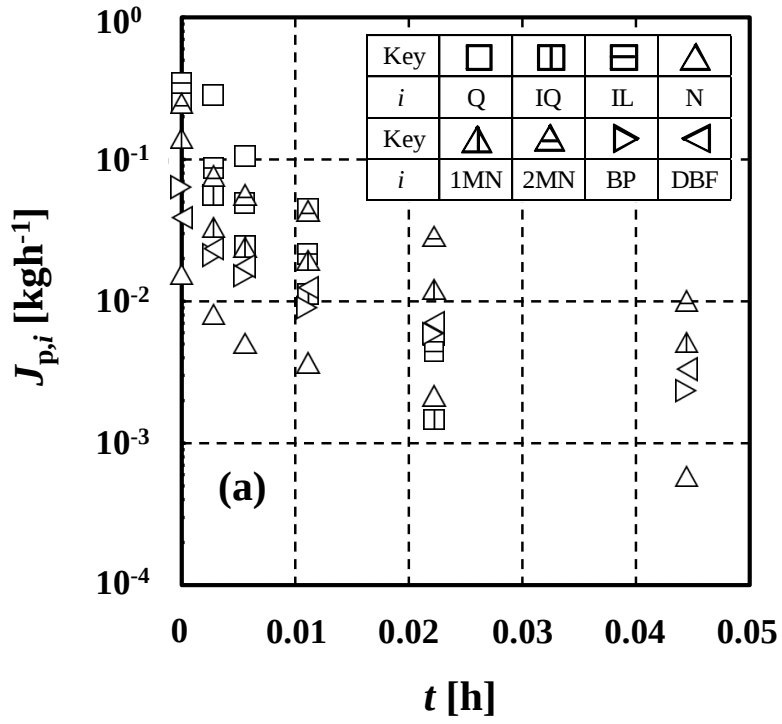


Fig. A.9(a),(b) Time courses of $J_{p,i}$ for each condition: (a)Run .4.22; (b) Run .4.26

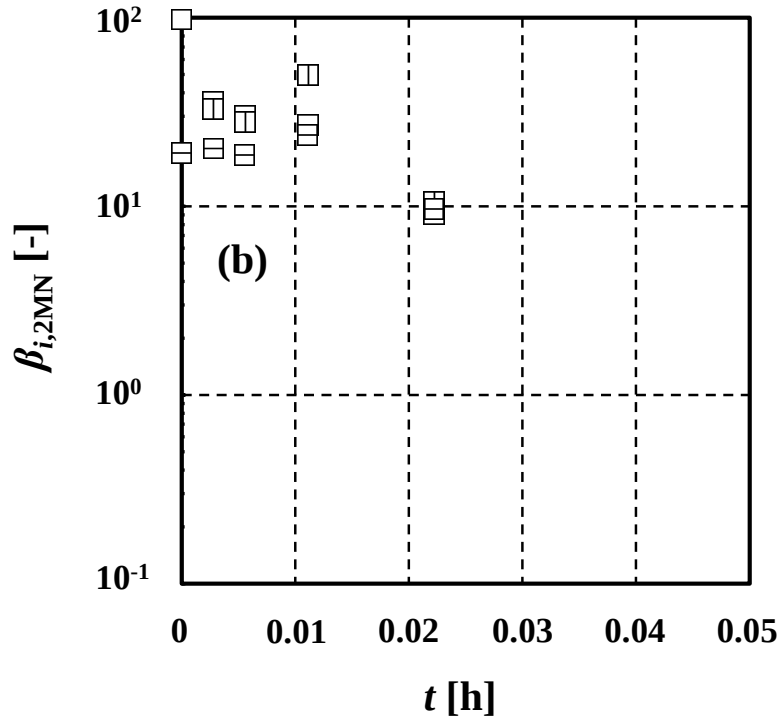
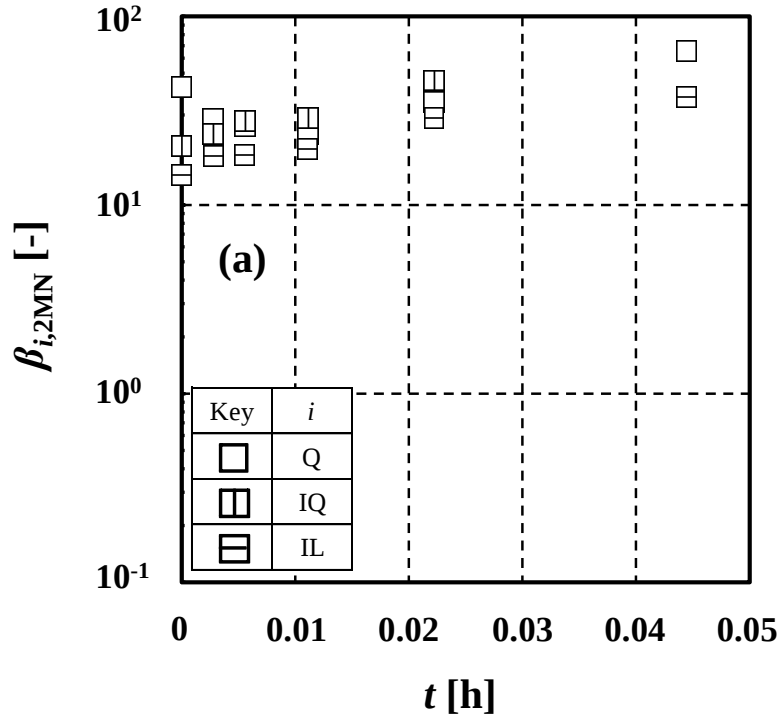


Fig. A.10(a)-(h) Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (a) Run .4.19; (b) Run .4.20

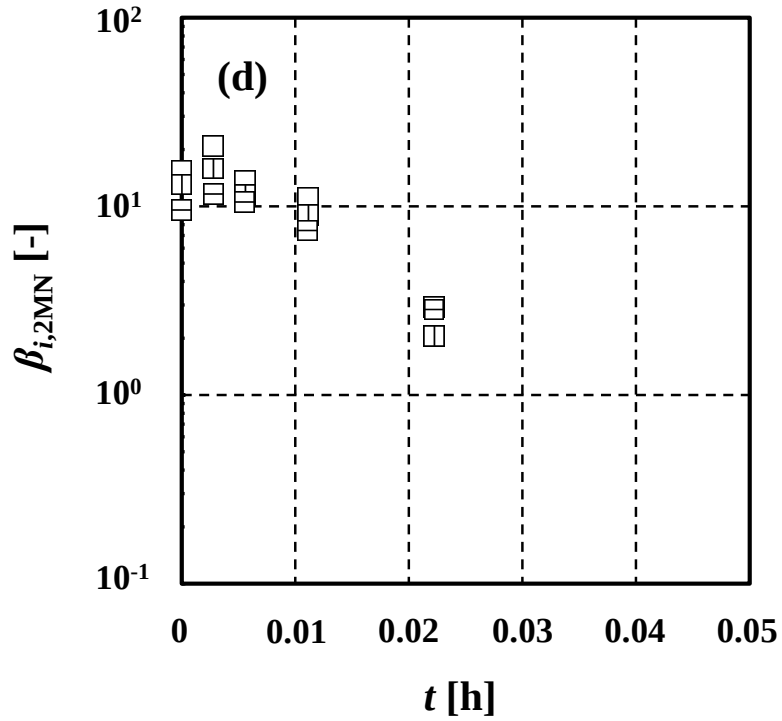
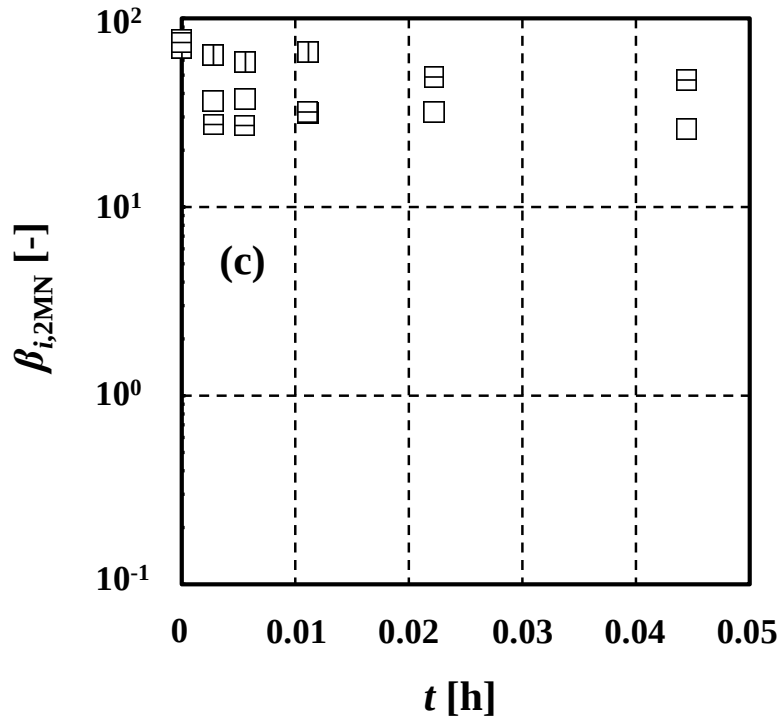


Fig. A.10(a)-(h) Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (c)Run .4.21; (d) Run .4.22

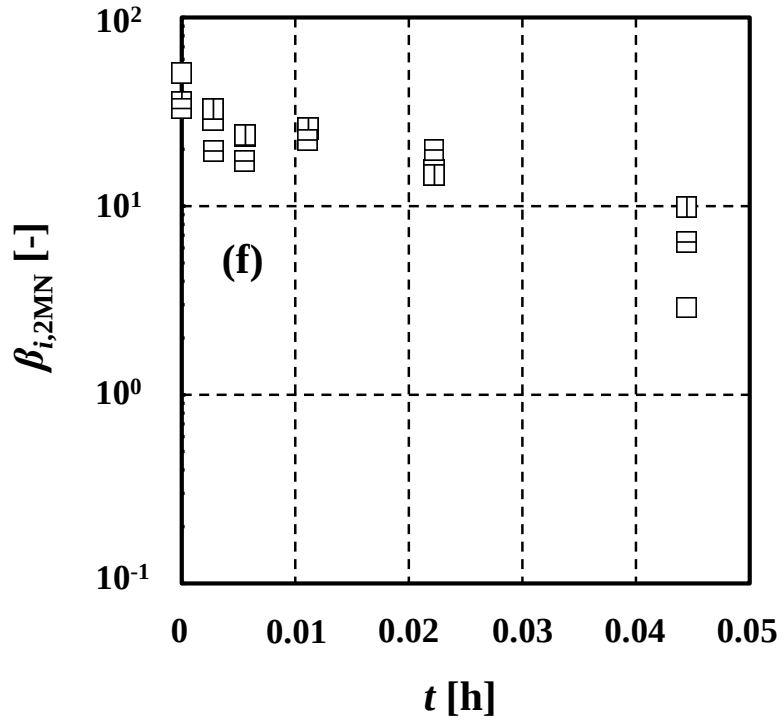
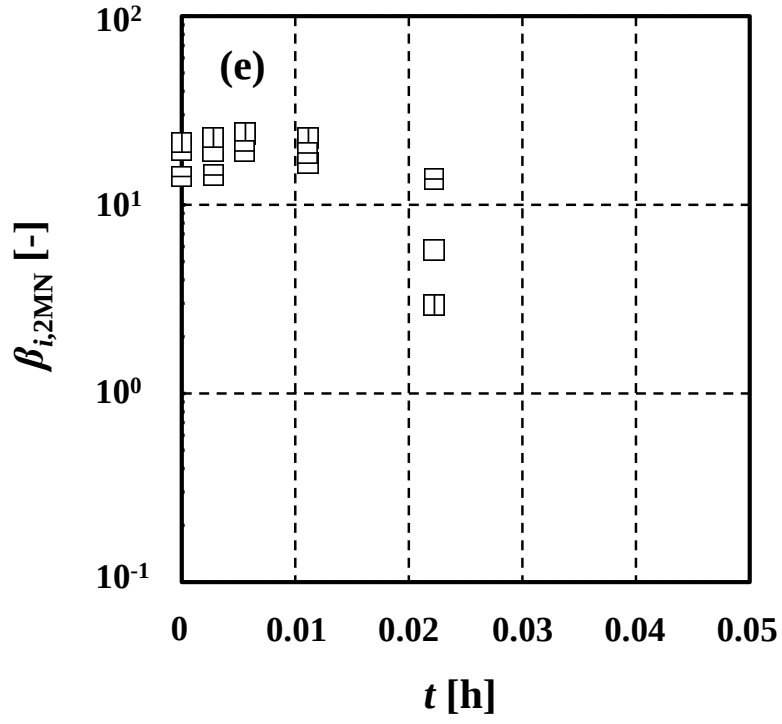


Fig. A.10(a)-(h) Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (e)Run .4.23; (f) Run .4.24

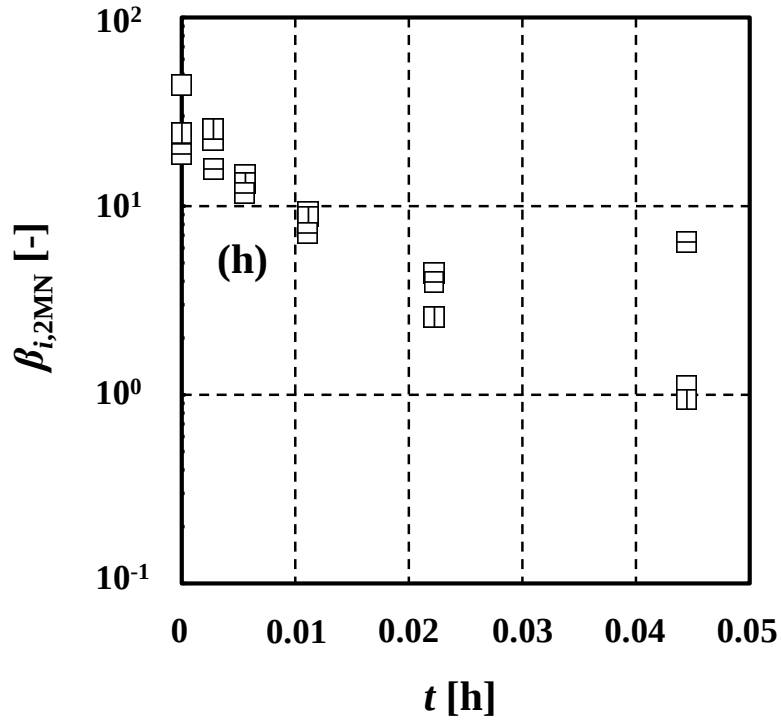
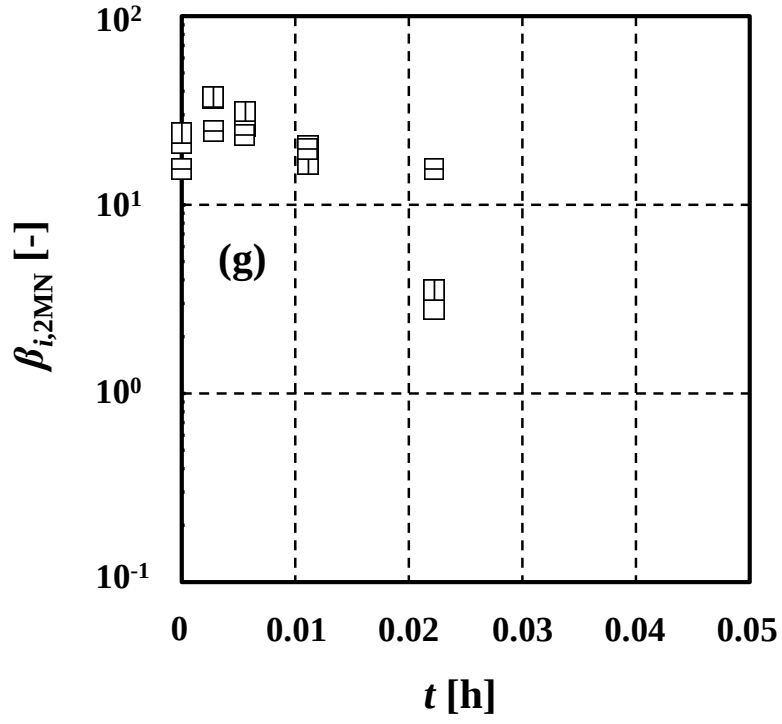


Fig. A.10(a)-(h) Time courses of $\beta_{i,2MN}$ for each condition: (g)Run .4.25; (h) Run .4.26

Nomenclature

A	=	Contact area	$[\text{m}^2]$
a	=	Specific surface area	$[\text{m}^{-1}]$
C	=	Concentration in water phase or liquid membrane	$[-]$
D	=	Diffusivity	$[\text{m}^2\text{h}^{-1}]$
E	=	Mass or mass flow rate of extract phase	$[\text{kg}]$ or $[\text{kg h}^{-1}]$
F	=	Mass flow rate of feed	$[\text{kg h}^{-1}]$
J	=	Flux	$[\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}]$
K_y	=	Overall mass transfer coefficient based on extract phase	$[\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}]$
$K \cdot a$	=	Overall volumetric mass transfer coefficient	$[\text{kg m}^{-3}\text{h}^{-1}]$
k	=	Local mass transfer coefficient	$[\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}]$
M	=	Molecular weight of pure solvent	$[-]$
m	=	Distribution coefficient	$[-]$
N	=	Stirring velocity	$[\text{h}^{-1}]$
n	=	Number of stages	$[-]$
P	=	Mass flow rate of product	$[\text{kg h}^{-1}]$
P_x	=	Overall permeation coefficient based on raffinate phase	$[\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}]$
$P \cdot a$	=	Overall volumetric permeation coefficient	$[\text{kg m}^{-3}\text{h}^{-1}]$
p	=	Local permeation coefficient	$[\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}]$
R	=	Mass or mass flow rate of raffinate phase	$[\text{kg}]$ or $[\text{kg h}^{-1}]$
S	=	Mass flow rate of solvent	$[\text{kg h}^{-1}]$
t	=	Time	$[\text{h}]$
V	=	Volume of each stage	$[\text{m}^3]$
V_b	=	Molar volume of solute at boiling point	$[\text{m}^3\text{mol}^{-1}]$
V_T	=	Total volume of liquid in stirring vessel	$[\text{m}^3]$
v	=	Stirring velocity of simulation	$[\text{h}^{-1}]$
x	=	Mass fraction in raffinate phase	$[-]$
Y	=	Yield	$[-]$
y	=	Mass fraction in extract phase	$[-]$
z	=	Mass fraction in oil phase	$[-]$
$\beta_{i,2MN}$	=	Separation selectivity of i relative to 2-methylnaphthalene	$[-]$
δ	=	Thickness of liquid membrane	$[\text{m}]$
ϕ	=	Volume ratio	$[-]$
μ	=	Viscosity	$[\text{Pa s}]$
ρ	=	Density	$[\text{kg m}^{-3}]$

Superscript

$\hat{}$	=	normalized
s,E	=	Interface on the side of extract phase
s,R	=	Interface on the side of raffinate phase

Subscript

0	=	Initial or flow of '0'th
1MN	=	1-methylnaphthalene
2MN	=	2-methylnaphthalene
b	=	Membrane breakage
BP	=	Biphenyl
DBF	=	Dibenzofuran
DN	=	Decane
E	=	In extract phase
e	=	By entrainment
ext	=	In extraction
Hp	=	Heptane
<i>i</i>	=	Component <i>i</i>
IL	=	Indole
IQ	=	Iso-quinoline
k	=	Stage of 'k'th
M	=	In liquid membrane or methanol
N	=	Naphthalene
NO	=	Nonane
p	=	By permeation
per	=	In permeation
Q	=	Quinolone
R	=	In raffinate phase
S	=	Surfactant
T	=	Toluene
total	=	Total mass transfer
W	=	Water
x	=	Based on raffinate phase
y	=	Based on extract phase

Reference

- [1] A. N. Goswami and B. S. Rawat, *Journal of Mem. Sci.*, 24, 145 (1985).
- [2] Alessi, P., I. Kikic and M. Orlandini-Visalberghi, *Chem. Eng. Journal*, 19, 221 (1980).
- [3] Calderbank, P. H., *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 36, (443) (1958)
- [4] Clift, R., J. R. Grace and M. E. Weber, “Bubbles, Drops and Particles”, Academic Press (1978)
- [5] Codfrey, J. C., and M. J. Slater, “Liquid-Liquid Extraction Equipment”, John Wiley (1994)
- [6] Egashira, R. and Nagai, M., *Sekiyu Gakkaishi*, 43, (5), 339 (2000).
- [7] Egashira, R. and Saito, J., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 50, (4), 218-226 (2007).
- [8] Egashira, R. and Salim, C., *Sekiyu Gakkaishi*, 44, (3), 178 (2001).
- [9] Egashira, R. and Watanabe, K., *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 14, 63–69 (2007)
- [10] Egashira, R., Hara, N., Nagai, M., Shanthana Lakshmi, D., 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, (2005) C23-2004.
- [11] Egashira, R., Tanno, H., Kato S., and Kawasaki, J., *J. Chem. Eng. Japan*, 28, (1), 38 (1995).
- [12] Habaki, H., Bi, D. and Egashira, R., 8th International Conference on Separation Science and Technology, Karuizawa, (2008) FP-07.
- [13] Higashio, Y. and Syoji, T., *Appl. Catal. A: General*, 260, (2), 251 (2004).
- [14] I Dewa Gede Arsa Putrawan, Oshima, S., Habaki, H., Egashira, R. and Kawasaki, J., *Sekiyu Gakkaishi*, 42, (3), 136 (1999).
- [15] James J. Barker and Robert E. Treybal; “Mass transfer coefficients for solids suspended in agitated liquids”, *AIChE J.*, 6 (1960)
- [16] Kato S. and Kawasaki, J., *Kagakukougakuronbunshu*, 13, (1), 93 (1987).
- [17] Kato S. and Kawasaki, J., *Sekiyu Gakkaishi*, 29, (5), 404 (1986).
- [18] Kato S. and Kawasaki, J., *Sekiyu Gakkaishi*, 30, (1), 1 (1987).
- [19] Kawasaki, J., Suzuki, T., Kato, S., Toyoda I. and Kondo, I., *Kagakukougakuronbunshu*, 13, (4), 487 (1987).
- [20] Kim, S. J. and Chun, Y. J., *Separation science and technology*, 40 (2005)
- [21] Kim, S. J. and Y.J. Chun; “High-selective Separation Process of Indole and Nitrogen Heterocyclic Compounds Contained in Coal Tar Absorption Oil Fraction Using an Emulsion Liquid Membrane,” *Repub. Korean Kongkae*

Reference

- Taeho Kongbo KR2007020803 (2007)
- [22] Kim, S. J., Egashira, R. and Kawasaki, J., *Sekiyu Gakkaishi*, 38, (2), (1995)
 - [23] Kim, S. J., H. C. Kang, Y. S. Kim, and H. J. Jeong; “Liquid Membrane Permeation of Nitrogen Heterocyclic Compounds Contained in Model Coal Tar Fraction,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31, 1143–1148 (2010)
 - [24] Kodera, Y., Ukegawa, K., Mito, Y., komoto, M., Ishikawa, E. and Nakayama, T., *Fuel*, (70), (1991)
 - [25] Li, N. N., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 10, 215 (1971).
 - [26] Li, N. N., US Patient, 3, 410, 794 (1968).
 - [27] Lo, B. and C. Hanson, “Handbook of Solvent Extraction”, John Wiley & Sons (1983)
 - [28] Mataga, N., Kaifu, Y. and Koizumi, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 28 (1955)
 - [29] Matsumoto, M., Inomoto Y. and Kondo, K., *Journal of Membrane Science*, 246, 77, (2005).
 - [30] Matsumoto, M., Ueba K. and Kondo, K., *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 13, 51 (2006).
 - [31] Salim, C. and Egashira, R., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 49, (6), 326 (2006).
 - [32] Salim, C., Saito, J. and Egashira, R., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 48, (1), 60 (2005).
 - [33] Senzaki, T., Noguchi, K. and Sato, R., *J. Jpn. Inst. Energy*, 87,(5) (2008)
 - [34] Shimada, Y., H. Habaki, and R. Egashira; “Application of Ionic Liquid Supported Liquid Membrane for Separation of Coal Tar Absorption oil,” *Proceedings of International Symposium on Engineering, Energy, and Environment (ISEEE2009)*, 207 (Rayong, 2009)
 - [35] Tanaka, S., Takeo, S. and Sakota, S., Patent of opening to the Public, S62-249967 (1987)
 - [36] Ukegawa, K., Matsumura, A., Kodera, Y., Kondo, T., Nakayama, T., Tanabe, H., Yoshida, S., Mito, Y.; “Solvent Extraction of Nitrogen Compounds from a Coal Tar Fraction (Part 1) Effect of Extraction Conditions on the Extraction Rate and the Selectivities of Nitrogen Compounds,” *Sekiyu Gakkaishi*, 33, 250–254 (1990)