

氏 名	えび 蛭 名 武 雄
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	コールトール洗浄油擬似モデル混合系の高圧固液平衡 測定と推算に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 高橋 信次
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 高橋 信次 東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

コールトールの化学原料としての重要性が再認識されている。コールトールは無数の化合物からなり、これら化合物の中には薬理活性等の特色ある機能を持つ化合物が含まれている。しかし、分離技術開発の遅れから多くのコールトール希少成分はほとんど利用されていないのが現状である。コールトール中の希少成分を、高純度に分離できる経済的な分離プロセスを開発することが大きな研究課題となっている。

インドールはコールトールの一留分である洗浄油に含まれており、医薬品の合成原料として有用である。コールトールからインドールを分離する方法として、冷却晶析法、イオン交換法、吸着法等の方法が検討されている。しかし、これらの分離法には、分離されたインドールの純度が低いこと、分離工程が複雑になること等の問題点がある。圧力晶析法は圧力を固化の原動力とする晶析法であり、有機化合物混合系、特に有機異性体の分離に有効であることがいくつか報告されている。しかも圧力晶析法は、原理的には成分の数が多くても一段階で高純度の分離が可能である。さらに冷却晶析法と比較して、分離時間が短いこと、分離に要するエネルギーが少ないこと等の魅力的な特徴を持っている。これらのことから圧力晶析法をインドールの分離手段として提案した。

高圧固液平衡データは圧力晶析法による精製分離の可能性についての知見を与えると同時に、最適な操作条件の決定に必要な不可欠な情報を提供する。ところが、高圧下における固液平衡はほとんど測定されておらず、そのため分離試験を繰り返して分離条件を決定しなければならないのが現状である。このような状況から、高圧固液平衡関係の測定法および推算法の確立が望まれている。

以上のように本研究では、圧力晶析法によるコールタール洗浄油からのインドールの高純度分離を目指して、コールタール洗浄油を構成する成分から成る混合系の高圧固液平衡の正確なデータを提供するとともに、高圧固液平衡の推算法を開発することを目的とした。

第2章 既往の研究

第2章では、本論文に関連する既往の研究について概説した。

これまで数百 MPa までの高圧下における固液平衡推算の研究はなく、この原因がおもに固体の PVT 関係に関する研究の遅れによるものであることを指摘した。コールタール洗浄油擬似モデル混合系の高圧固液平衡に対しては、状態方程式を用いる推算法が有望であることを述べ、これより本研究の基本的な方針を決定した。

第3章 コールタール洗浄油擬似モデル混合系の常圧固液平衡と相関

第3章では純成分とインドールを含む2成分系の常圧下での融解温度測定結果と相関結果を述べた。

洗浄油主要成分とインドールの2成分系の融解温度測定値から、常圧固液相図を作成した。その結果芳香族炭化素である1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ジフェニルとインドールの系は単純共融系であり、含窒素芳香族化合物であるキノリン、イソキノリン、キナルジンとインドールの系は付加化合物を析出する共融系であることがわかった。付加化合物の会合形態を調べるため、NMR スペクトル測定とIR 吸収スペクトル測定を行った。その結果付加化合物はインドールと含窒素芳香族化合物との水素結合によって形成され、液相中で解離平衡にあることがわかった。そのため、液相中での解離平衡を考慮して固液平衡を相関すべきであることを指摘した。含窒素芳香族化合物-インドール系では、付加化合物の解離定数をフィッティングパラメータとする方法で実験値をよく表現することができた。一方、単純共融系である芳香族炭化素-インドール系では活量係数式として Wilson 式を用いる方法で実験値をよく表現することができた。

第4章 コールタール洗浄油擬似モデル混合系の高圧固液平衡と相関

第4章では、高圧固液平衡測定ならびに相関について述べた。600MPa までの高圧力下で固体の融解を視覚観察する装置を製作した。本装置によりインドールと他の洗浄油主要成分間の2成分系の融解温度を高圧下で測定し、得られたデータより、300MPa までの高圧固液相図を作成した。イソキノリン-インドール系では、圧力が高くなると、付加化合物の液相線の組成範囲が小さくなっていき、500MPa 程度の高圧下では、この系は単純共融系へと移行する可能性があることを指摘した。洗浄油を構成する化合物は数10種類におよび、しかも全ての成分の分子構造が決定されているわけではない。そこで実際の洗浄油の組成に基づいた洗浄油擬似モデル混合物を調製し、融解温度を測定して高圧固液相図を作成した。

第5章 コールタール洗浄油擬似モデル混合系液体と洗浄油成分固体の比容積測定と相関

第5章では、高圧固液平衡を推算するために必要な液体・固体の比容積の測定と相関について述べた。液体の比容積は Carnahan-Starling-van der Waals 式によりうまく表現できることがわかった。高圧下の固体の比容積については正確に測定することが難しいことが分かり、高精度な測定方法の確立が問題となった。本研究では浮揚法による測定を行い、妥当な測定値が得られることが分かった。インドール固体の高圧下の比容積の測定結果から、固体の比容積変化量が液体の1/3もあり、そのため固体の比容積変化が無視できず、高圧固液平衡計算の際には固体の比容積の測定値を使用すべきであることを明らかにした。また常圧の固体比容積と体積弾性率との相関関係を見だし、高圧下での比容積の測定が困難な1-メチルナフタレンと2-メチルナフタレンの高圧下での比容積を推算した。

第6章 コールタール洗浄油擬似モデル混合系の高圧固液平衡推算

第6章では、状態方程式を用いて高圧固液平衡の推算を行った結果について述べた。まず洗浄油成分からなる2成分系の高圧固液平衡推算を行った。単純共融系および付加化合物が析出する共融系に対して、推算結果と測定結果は妥当な一致をみた。従って本推算法がほとんどの有機2成分系に対して適用可能であると考えられる。さらに洗浄油擬似モデル混合系に対する高圧固液平衡の推算を行った。成分の数が多くても妥当な精度で推算できることが分かった。推算結果からインドール分離固体収率を求め、分離試験の際のインドール分離固体収率の値と推算値を比較し、本推算法の有用性を確認した。

第7章 総括

本7章では、本研究の過程で得られた結論を要約し、本研究の結論とした。また今後に残された研究課題について述べた。

審 査 結 果 の 要 旨

圧力晶析法はコールタールから有用成分を分離する際の分離手段として有望である。しかし、圧力晶析法の分離プロセスを設計するために必要な、数百 MPa におよぶ高圧固液平衡 データを得るための測定法は確立されておらず、信頼性の高いデータは少ない。従って、推算法も殆ど開発されていないのが現状である。

本研究は、圧力晶析法によるコールタール洗浄油留分からのインドールの分離を想定して、高圧固液平衡を測定するとともに、高圧固液平衡の推算法を開発したものであり、全編 7 章より成る。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章では、既往の研究について述べた。

第 3 章では、コールタール洗浄油擬似モデル混合系の常圧固液平衡測定と関連について述べた。洗浄油主要成分とインドールの 2 成分系の常圧固液平衡測定から、これらのモデル 2 成分系が共融系であることを確認した。

第 4 章では、コールタール洗浄油擬似モデル混合系の高圧固液平衡測定と関連について述べた。600MPa までの高圧力下で固体の融解を視覚観察する装置を製作し、インドールと洗浄油主要成分の 2 成分系と、実際の洗浄油の組成に基づいた洗浄油擬似モデル混合系に対して、高圧固液相図を作成した。

第 5 章では、コールタール洗浄油擬似モデル混合系液体と洗浄油成分固体の比容積測定と関連について述べた。高圧下の固体の比容積の測定法として、浮揚法を開発した。測定結果より高圧固液平衡計算の際には高圧下での比容積の測定値を使用すべきであることを明らかにした。

第 6 章では、コールタール洗浄油擬似モデル混合系の高圧固液平衡推算について述べた。インドールを含む多成分系に固体と液体の状態方程式を用いた固液平衡推算法を適用し、推算結果と測定結果の一致より、推算法の妥当性を確認した。さらに、分離固体収率の推算値と、実測値の比較から本推算法の有用性を確認した。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、工業的に重要な洗浄油を構成する成分についての高圧固液平衡データを提供するとともに、純物質の物性値に基づく混合系の固液平衡の推算法を開発したもので、化学工業ならびに化学工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。