

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.21 (1989) No.4

コールタール油からのタール塩基およびインドールの分離精製法

A Novel Process for tar-Base and Indole Separation from Coal Tar

松浦 明德(Akinori Matsuura) 田中 信(Shin Tanaka) 堀田 次男(Tsugio Horita)
佐藤 信之(Nobuyuki Sato) 永岡 義久(Yoshihisa Nagaoka) 西村 治(Osamu
Nishimura)

要旨：

コールタール蒸留から得られる吸収油に含まれるキノリン、イソキノリンなどのタール塩基類、インドールおよびメチルナフタレンを分離精製する商業化プロセスを開発した。プロセスは、塩基類分離、インドール重合分離および製品精製の各工程から構成される。インドールの重合分離法は、塩基類分離後の原料中に低濃度で含まれるインドールを効率よく回収するために、新規に開発された技術である。製造設備は、1988年5月に水島工場内に完成し、以来順調な稼働を継続している。本設備により、高純度のインドール、キノリン、イソキノリンおよびメチルナフタレンが製造されている。

Synopsis：

A novel commercial process has been successfully developed to separate indole, methylnaphthalene and tar bases such as quinoline and isoquinoline contained in wash oil which is produced by distillation of coal tar. The process consists of tar-base removal, indole removal using an oligomerization and purification of desired products. The indole oligomerization method is the first commercialized technology, by which indole of low content is separated most efficiently and economically from other components contained in tar-base-removed wash oil. Construction of a plant was completed at Mizushima Works in May 1988, and the plant has been smoothly operated to produce purified indole, methylnaphthalene, quinoline and isoquinoline.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

コールタール油からのタール塩基および インドールの分離精製法*

川崎製鉄技報
21 (1989) 4, 346-348

A Novel Process for Tar-Base and Indole Separation from Coal Tar



松浦 明徳

Akinori Matsuura

ハイテック研究所 化学
研究センター化学プロ
セスグループ 主任研
究員(部長補)・工博



田中 信

Shin Tanaka

ハイテック研究所 化学
研究センター化学プロ
セスグループ 主任研
究員(掛長)



堀田 次男

Tsugio Horita

ハイテック研究所 化学
研究センター化学プロ
セスグループ



佐藤 信之

Nobuyuki Sato

ハイテック研究所 化学
研究センター化学プロ
セスグループ



永岡 義久

Yoshihisa Nagaoka

化学事業部 千葉工場
製造課長



西村 治

Osamu Nishimura

化学事業部 千葉工場
管理室 掛長

1 緒 言

近年、技術開発の進展により高性能および高機能の素材の需要が高まっている。電気・電子用部品の耐熱性樹脂、食品または動物飼料用の添加物、農医薬品などがその例である。これらの素材およびその原料は特有の化学構造を有する場合が多い。

コールタールは、多種の化合物から構成されているにもかかわらず、含有量の高い単一化合物の数は約30にすぎない。このうち、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの軽油あるいはナフタレンなどは、溶剤、芳香族誘導体の出発原料として広い分野ですでに利用されている。しかし、含有量が高いにもかかわらず、いまだ十分に利用されていない化合物も多い。最近の機能性素材需要の高まりにつれて、これらの未利用物質に関心が集まっている。耐熱性樹脂の1

要旨

コールタール蒸留から得られる吸収油に含まれるキノリン、イソキノリンなどのタール塩基類、インドールおよびメチルナフタレンを分離精製する商業化プロセスを開発した。プロセスは、塩基類分離、インドール重合分離および製品精製の各工程から構成される。インドールの重合分離法は、塩基類分離後の原料中に低濃度で含まれるインドールを効率よく回収するために、新規に開発された技術である。

製造設備は、1988年5月に水島工場内に完成し、以来順調な稼働を継続している。本設備により、高純度のインドール、キノリン、イソキノリンおよびメチルナフタレンが製造されている。

Synopsis:

A novel commercial process has been successfully developed to separate indole, methylnaphthalene and tar bases such as quinoline and isoquinoline contained in wash oil which is produced by distillation of coal tar. The process consists of tar-base removal, indole removal using an oligomerization technique and purification of desired products. The indole oligomerization method is the first commercialized technology, by which indole of low content is separated most efficiently and economically from other components contained in tar-base-removed wash oil.

Construction of a plant was completed at Mizushima Works in May 1988, and the plant has been smoothly operated to produce purified indole, methylnaphthalene, quinoline and isoquinoline.

種である液晶ポリエステルなどでは、2環芳香族化合物を出発原料にした製造技術が発表されている。農医薬品では、ヘテロ原子を環内に有するインドール、キノリン類を出発原料にした各種誘導体の製造が行われている。これらの各種芳香族化合物は、コールタール蒸留によって得られる吸収油中に比較的多く含まれる。吸収油は、約200°Cから約300°Cの沸点を有する芳香族化合物の混合物である。吸収油に含まれる成分とその組成の一例をTable 1に示す。

当社化学事業部では、コールタール製品を製造販売してきたが、一層の事業拡大を図るために、コールタール油中の有用成分の分離回収および精製による高純度有用成分の製品化を推進している。インドール、キノリン、イソキノリン、キナルジン、 α -メチルナフタレン、 β -メチルナフタレン、インデン、インダン、アセナフテンなどがその対象である。

本報では、吸収油からのタール塩基類(キノリン、イソキノリンなど)、インドールおよびメチルナフタレンの分離精製技術の開発ならびに当社水島工場内に建設した製造設備について述べる。本報

* 平成元年7月7日原稿受付

Table 1 An example of wash oil composition

Component	Content (%)
Naphthalene	10.3
Quinoline	5.2
β -methylnaphthalene	36.4
Isoquinoline	2.2
α -methylnaphthalene	14.8
Indole	3.9
Diphenyl	8.7
Dimethylnaphthalenes	3.9
Acenaphthene	4.7
Diphenylene oxide	3.1
Fluorene	1.9
Anthracene	2.1
Phenanthrene	2.1
Others	2.8

に記載したプロセスは、基礎研究から設備の基本設計までを当社が独自で開発した技術である。

2 吸収油からのタール塩基およびインドールの分離精製プロセス

2.1 既往の技術

吸収油からのタール塩基類の工業的な回収は、鉱酸、特に安価な硫酸による抽出により実施されてきた¹⁾。回収したタール塩基の分離精製は精密蒸留により行われる場合が多い²⁾。

タール塩基を除去した吸収油中のインドールの回収は、次の3つに大別される。

- (1) 水酸化カリウム塩を生成させて吸収油から分離後、加水分解によりインドールを回収する方法³⁾。
- (2) インドールを極性有機溶媒で抽出蒸留する方法⁴⁾。
- (3) インドールを極性溶媒で抽出後、蒸留または晶析などにより回収する方法⁵⁾。

タール塩基類およびインドールは、吸収油中の中性成分と共沸するために精密蒸留による分離は困難であるが、ある程度の濃度まで濃縮することは可能である。したがって、コールタール蒸留の留分をさらに分溜後、上記プロセスを適用するタール塩基、インドールの回収も工業的に実施されている⁶⁾。

2.2 新規分離精製プロセス

分離精製プロセスの開発にあたっては、

- (1) 吸収油に含まれる化学的性質の類似した特定成分群の選択的回収
 - (2) 各成分群中の目的成分の分離精製
 - (3) 同一設備による多品種生産が可能な処理方法の採用
- を基本方針とした。

開発したプロセスの概略を Fig. 1 に示す。吸収油の硫酸抽出処理により、キノリンなどの塩基性物質は硫酸層に、他の成分は油層に分離される。硫酸層は、溶媒で洗浄後中和され、水層と粗キノリン層とに分けられる。粗キノリンの精密蒸留により、キノリン、イソキノリン、キナリジンが高収率で回収される。油層にはインドールおよび中性油（メチルナフタレンなど）が含まれるが、インドール

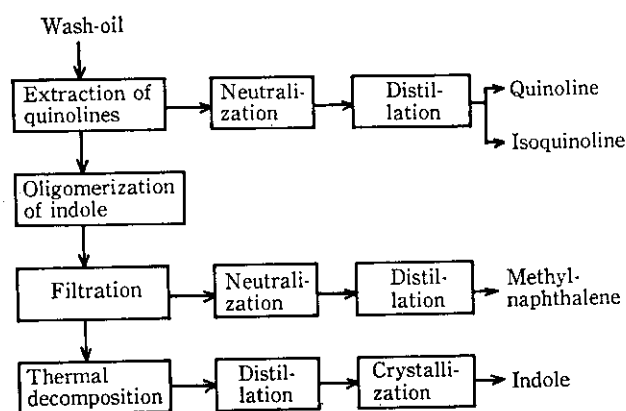


Fig. 1 Schematic flow of the wash oil separation process

ルは塩酸との接触によって固体重合物となり、濾過により中性油から分離される。濾液は、蒸留により不純物の除去後、メチルナフタレンとなる。インドール重合物は、過剰の酸をアルカリで中和した後、加熱によってインドールモノマーに戻され、蒸留および晶析により精製される。インドール結晶に付着残留する再結晶溶媒の除去、乾燥を経て、製品インドールが得られる。

重合法によるインドール回収の特長は、インドール濃度が低い場合にもほぼ完全に回収され、次工程でのメチルナフタレンの分離精製が容易になる点にある。また、粗インドールは共沸蒸留によって精製されるが、適切な共沸剤の選択により不純物とインドールとの分離性が高められる。精製処理に多目的利用可能な蒸留操作を採用している。これらの特長が、本プロセスの工業化に必要な経済性をもたらしている。

各主要工程における操作因子の検討結果を以下に述べる。

吸収油に含まれる窒素化合物は、通常、塩基性を示すが、インドールは例外的に弱酸性を示す。タール塩基類は、硫酸によって抽出されるが、インドールもプロトン化によって重合する。したがって、インドールを重合させることなく、タール塩基類を抽出するための適切な操作条件が必要である。硫酸使用量と脱塩基率との関係を Fig. 2 に示す。液液接触が十分であれば、硫酸使用量は塩基当量とはほぼ等しい量で十分なことが分かる。

硫酸抽出処理後、油層と硫酸層とを液液分離する際の操作性の難易は、微量成分などの組成にも影響される。

インドールの重合においては、重合物の粒径は温度、塩酸の濃度、

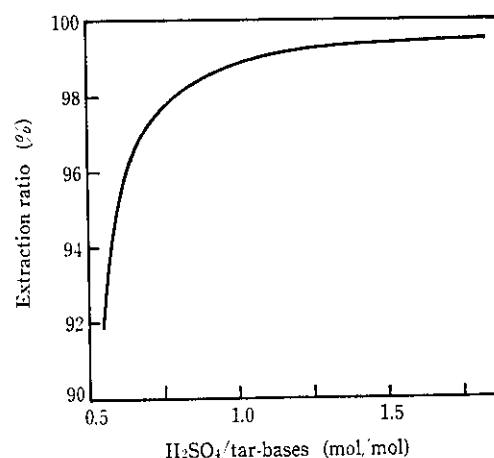


Fig. 2 Effect of sulfuric acid ratio on tar-bases removal

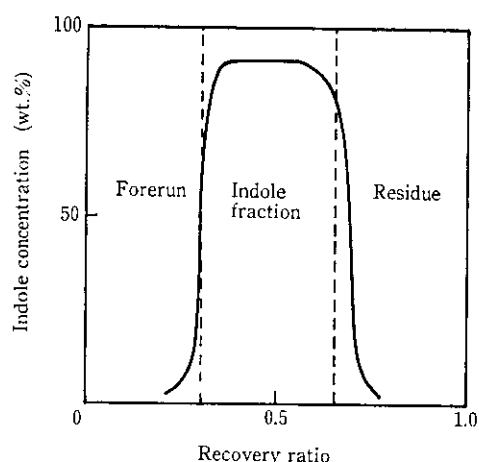


Fig. 3 Distillation curve

塩酸の供給方法などに依存して変化する。粒径が大きいほど、次工程での濾過時間が短縮され、同時に、濾過ケーキ中に残存する母液量が減少し分離効率が向上する。

インドール重合物は、熱分解によってモノマーとなる。中性油および不純物（イオウ化合物など）をインドールから効率的に除去して高純度インドールを得るために、共沸剤を用いた蒸留を行う。共沸剤を用いた場合の蒸留曲線の一例を Fig. 3 に示す。約 90% の純度を有するインドールが高収率で得られる。

インドールの純度をさらに高めるために、最終精製処理として晶析を行う。イオウ化合物の効率的な除去には、溶媒を用いた再結晶法が有利である。再結晶溶媒使用量は脱硫率と密接な関係があり、溶媒使用量の増加とともに脱硫率は増大する。インドール結晶の粒径が大きいほど、結晶ケースに付着する母液量が減少するので母液に同伴される不純物量も減少し、結果的に製品インドールの純度は高くなる。同様の効果は結晶ケーキの洗浄によっても得られる。

粗キノリン油および中性油の精製には、気液平衡関係から、蒸留操作を利用できる。蒸留条件は、シミュレーターを用いた蒸留計算によって容易に求められる。

本プロセスによれば、インドール純度は 98% 以上である。キノリンおよびイソキノリンの純度は、粗キノリンの蒸留条件に依存するが、精密蒸留塔を用いた場合、97% 程度である。 α -メチルナフタレン、 β -メチルナフタレンおよび混合メチルナフタレン油については、蒸留条件にも依存するが、精密蒸留塔を用いた場合、各製品とも純度は 97% 以上である。

上述のプロセスに基づいた製造設備を水島工場内に建設した。Fig. 1 のプロセスフローの前半部分に対応する回収工程設備は 1986 年 11 月に、後半の精製工程設備は 1988 年 5 月に完成稼働した。Photo 1 に、インドール精製設備を示す。

現在、いずれの設備も、設計基準どおりの性能を発揮して、順調

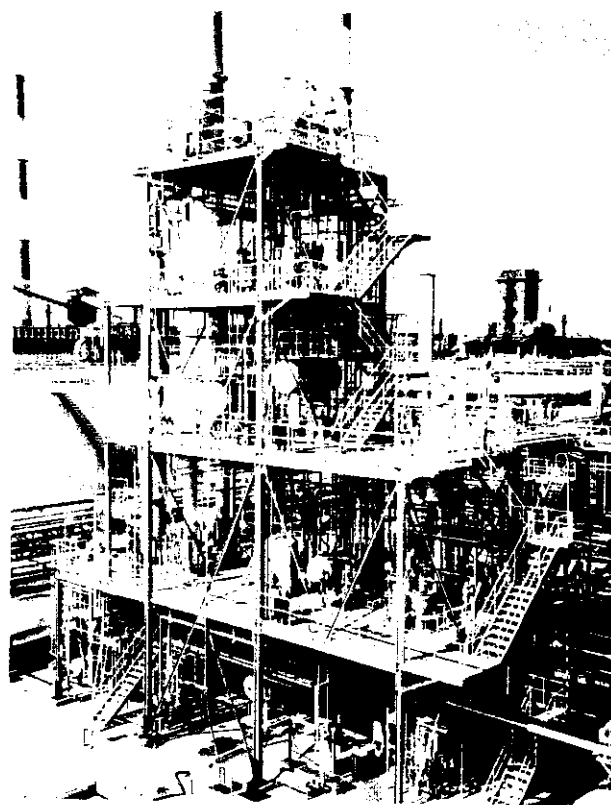


Photo 1 Indole refining plant at Mizushima Works

に稼働している。

3 結 言

吸収油に含まれる有用成分の分離回収を行い、高性能および機能性素材の原料の製造販売事業を推進するために、キノリン類、インドールおよびメチルナフタレンを分離精製する新規プロセスを開発した。

本プロセスの特長は、化学的性質の差異に基づいて特定成分群を分離した後、各製品を単離する方法を採用したこと、インドール回収に重合法を採用したこと、および β -メチルナフタレンなどの高純度分離を可能にしたことである。また、分離精製に多目的利用が可能な処理方法を採用した。

タール塩基類、インドールおよびメチルナフタレン製造設備を 1988 年 5 月に水島工場内に建設した。以後、設備は順調に稼働している。

インドール重合分離法の開発にあたって、迫田化学研究所（当時）、迫田直一博士に有益な助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Zh. I. Repina, L. A. Vorobeve, I. V. Kosenko, T. A. Koroleva, and M. E. Galanov: *Koks i Khimiya*, (1983) 8, 30-34
- 2) J. Vymetal: *Erdoel und Kohle*, 27 (1974) 1, 8
- 3) B. E. Kogan, and E. G. Zaidis: *Koks i Khimiya*, (1977) 9, 29
- 4) Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.: DE Patent 812, 079
- 5) E. M. Chartov, M. I. Zaretskii, V. B. Golub, and S. Z. Taits: *J. Appl. Chem., USSR*, 56 (1984) 9-2, 1943
- 6) G. P. Blusmer, and G. Collin: *Erdoel und Kohle*, 36 (1983) 1, 22