研究報告

3,5-キシレノール+2,5-キシレノール系およびナフタレン+2,5-キシレノール系のノーマル・フリージングによる分離精製

岩井 芳夫,* 中島 一郎,* 岡崎 正臣,*
秦 善明,* 荒井 康彦*

Separation of 3,5 - xylenol + 2,5 - xylenol and naphthalene + 2,5 - xylenol
systems by normal freezing

by

Yoshio Iwai†, Ichiro Nakashima†, Masaomi Okazaki†
Yoshiaki Hata† and Yasuhiko Arai†

Purification of the 3,5-xylenol + 2,5-xylenol and the 2,5-xylenol + naphthalene systems was attempted by normal freezing. They are simple eutectic-forming organic mixtures. Experimental conditions such as lowering rate of sample, diameter of a glass tube, temperature of cooling section, and stirring rate of liquid sample were examined. The experimental results showed that a good separation was achieved under the conditions of sufficiently small lowering rates with sufficient stirring of the liquid sample. The difference of the diameter of the glass tube and temperature of cooling section did not affect on separation efficiency. When xylenol was a main component, the crystal grew like dendrite. On the other hand, the crystal grew like grain when naphthalene was a main component. Best separation was observed for the system in which 2,5-xylenol was a main component and naphthalene was contained as an impurity component. Furthermore, concentration profiles for impurity in the solid were correlated by a model of trapping of mother liquid with the effect of adsorption of impurity on solid surface.

Key Words : normal freezing, simple eutectic-forming system, xylenol, naphthalene, lowering rate, inclusion factor, adsorption

1. 緒言

化学工業のファイン化が進み、各分野において純度の高い物質や化学薬品が求められている。また最近で

は、特殊な用途に用いられる有機化合物にも、きわめて高純度のものが要求されている。このような高純度の有機化合物を得る方法としてはゾーン・メルティング¹⁾があげられるが、その分離速度が遅いことから有機化合物の大規模な分離法としては用いられていないのが現状である。

そこで本研究では、有機化合物のゾーン・メルティングに関する基礎的知見を得るため、ゾーン・メルティ

平成5年7月28日受付

* 九州大学工学部化学機械工学科 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

† Dept. of Chem. Eng., Kyushu Univ., Fukuoka 812 Japan

ングの一種であるノーマル・フリージングの装置を試作し、分離精製を行った。対象物質としては、蒸留法では分離が困難な異性体混合物に着目して、キシレノール混合物を用いた。さらに、極性+無極性による効果を検討するために、極性物質として2,5-キシレノール、無極性物質としてナフタレンを用いた。そして、その操作条件を系統的に変えて実験を行い、分離精製に及ぼす影響について検討した。また、不純物の取り込みを考えたモデルにより、固相中の不純物濃度分布の相関を行った。

2. 実験

2.1 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。本装置を大別すると、加熱用と冷却用の恒温槽および試料を入れたガラス管の降下装置から構成されている。試料管内に入っている有機物融液は、減速ギアのついた上下動モーター②により、加熱部から冷却部まで垂直に降下させることができる。降下速度は、0.8 から 4.0 cm/h の範囲で変えることができる。加熱部と冷却部には、それぞれパラフィンと水（蒸留水）を熱媒体として用いた。冷却部は、3 枚羽根が 2 つ付いた攪拌翼により界

面が揺れない程度に攪拌した。また、加熱部は 3 枚羽根の攪拌翼で同様に攪拌した。加熱部と冷却部の境界部には仕切板を入れ、境界近くで急激な温度勾配（約 20 °C/cm）を与えた。この装置は加熱部と冷却部が直接試料管に接しているため、ジャケット方式などに比べて、試料の温度制御が容易になっている。また、低温恒温槽の前面は、二重のガラス張りになっており、固化途中の結晶界面を観察することができる。融液もまた、3 枚の羽根が付いた攪拌翼によって攪拌ができる。攪拌回転数は可変速モーターにより、0 から 1750 rpm まで変化させることができる。

2.2 実験法

実験は初期不純物濃度を 5 wt % にしてノーマル・フリージングした。その際、試料管の降下速度は 0.8, 2.2, 4.0 cm/h に変えて行った。また、3,5-キシレノール (95 wt %) + 2,5-キシレノール (5 wt %) 系については、融液の攪拌回転数を 0, 350, 750, 1500 rpm に、試料管の管内径を 10.0, 17.6, 22.0 mm に、冷却部温度を 4, 14, 24 °C に変えた実験も行った。

試料がすべて固化した後、ガラス管を割り、試料を固体のまま取り出した。取り出した固体試料は 10 mm おきに約 2 mm ずつ削り取り、アセトンに溶解させてガスクロマトグラフィーで不純物濃度を分析した。

2.3 試薬

2,5-キシレノールおよび3,5-キシレノールは、東京化成(株)の特級試薬をそのまま使用した。試薬の純度は 99 mol % 以上と報告されているが、ガスクロマトグラフィー（島津製作所(株)製 GC-3BF）による分析の結果、純度は 99.9 mol % 以上であった。また、ナフタレンはナカライテスク(株)の特級試薬をそのまま使用した。試薬の純度は、ガスクロマトグラフィー分析によると 99.9 mol % 以上であった。

2.4 測定系の状態図

対象系の状態図は示差走査熱量計 (DSC) により測定した。まず、様々な既知組成の固体試料混合物を一度融解し、再び凝固させて乳鉢で砕いた。得られた試料をアルミニウム製の液体用サンプルパンに入れ、約 80 °C に保った乾燥器中に 1 時間以上放置することで融解させた。さらに、室温で 6 時間以上放置することにより試料をサンプルパン中で凝固させて密着させた。サンプルの昇温速度は 1K・min⁻¹ で行った。得られた結果を Fig. 2 a および b に示す。いずれも単純共融

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 2 a Phase diagram of 3,5-xyleneol + 2,5-xyleneol system.

Fig. 2 b Phase diagram of naphthalene + 2,5-xyleneol system.

系であった。

2.5 結果および考察

攪拌回転数 n が 1500 rpm, 管内径 17.6 mm の場合の 3,5-キシレノール + 2,5-キシレノール系およびナフタレン + 2,5-キシレノール系の実験結果を Fig. 3 および 4 に示す。なお, 固化結晶体の直径は 17.6 mm, 長さは約 93 mm, 重さは約 25 g であった。また, 各々の分析試料の重さは 0.3 ~ 0.5 g であった。ここで 3,5-キシレノール + 2,5-キシレノール系の 3,5-キシレノールが主成分の場合を A, 2,5-キシレノールが主成分の場合を B, またナフタレン + 2,5-キシレノール系の 2,5-キシレノールが主成分の場合を C, ナフタレンが

Fig. 3 Concentration of impurity in solid for 3,5-xyleneol + 2,5-xyleneol system.

Fig. 4 Concentration of impurity in solid for naphthalene + 2,5-xyleneol system.

場合を B, またナフタレン + 2,5-キシレノール系の 2,5-キシレノールが主成分の場合を C, ナフタレンが

主成分の場合をDと呼ぶことにする。精製条件が同じ場合、実験ごとの固相不純物濃度のばらつきは0.5 mol %以内であった。攪拌回転数が一定のとき、降下速度 v が小さいほど分離性能が向上した。また、攪拌回転数を1750 rpmにした場合でも分離精製に影響がなかったことから、1500 rpm で十分に攪拌が行われていると考えられる。さらに、試料管の管径および冷却部温度を変化させても、ほとんど分離精製に影響を及ぼさなかった。

それぞれの系を比較すると、結晶純度が $C > D > B > A$ の順に良くなっていた。2,5-キシレノールを主成分にした方が結晶純度が良く、結晶も他のものに比べると硬かった。また、2,5-キシレノールおよび3,5-キシレノールを主成分にした場合には結晶が針状に成長していたが、ナフタレンを主成分にした場合には結晶が粒状に成長していた。さらに、ナフタレンを含む系の方がキシレノール異性体系より分離が良かった。これは、異性体どうしの場合、物質の性質が似ていて分離が困難であるが、ナフタレンとキシレノールの場合は物質の性質が異なるため分離が容易であると考えられる。このような観察結果から系によって結晶成長機構が異なり、分離精製に影響を及ぼすと考えられる。

Fig. 5 Concentration of impurity in solid for 3,5-xyleneol + 2,5-xyleneol system.

次に、降下速度 v を 4.0 cm/h と一定にした場合における3,5-キシレノール (95 wt %) + 2,5-キシレノール (5 wt %) 系の測定結果を Fig. 5 に示す。融液の攪拌回転数 n が大きいほど分離性能が向上していた。また、攪拌回転数が小さくなるほど、実験ごとのばらつきが大きくなった。これらの結果から、系が単純共融系であるにもかかわらず、不純物が固相内に存在し、明らかに攪拌回転数と降下速度に依存することがわかった。

3. 相 関

本研究では対象系として単純共融系の混合物を用いたにもかかわらず、不純物が固相中に取り込まれていた。そこで、固相中の不純物濃度分布の相関を試みた。

3.1 界面荒れによる不純物の取り込みモデル

固相中に不純物が存在するのは、固液界面の凹凸による融液の取り込みに原因があると考えた Hayakawa ら²⁾ のモデルにより相関することを試みた。この機構の概略図を Fig. 6 に示す。c が樹枝状晶の部分で c 部と融液は完全に平衡が達成されているとする。l は樹枝状晶の間に融液が取り込まれた部分である。固相の成長にとまない、界面で取り込まれた融液の体積分率 α は Inclusion Factor と呼ばれる。固相中の不純物濃度 X_s は、 α と界面融液側不純物濃度 X_{li} を用いて

Fig. 6 Schematic diagram for inclusion.

次式で表される。

$$X_s = \alpha X_{li} \quad (1)$$

またノーマル・フリージング中の融液中には、Fig. 7に示すような濃度分布ができていると考えられる。微小長さの固化が進むとき、結晶成長量と濃度勾配による主成分の界面への供給のバランスが成立する。その収支関係から次式を得る。

Fig. 7 Impurity concentration profile in liquid.

Fig. 8 Simulation of impurity increase for a high lowering rate.

$$X_{li} = X_i \exp [v(1-\alpha)/k_d] \quad (2)$$

これらの式を用いて相関を試みた。ただし α と k_d をパラメータとし、初期条件として固化分率 0.01 までは初期不純物濃度のままで固化するとした。また、固化分率が 0.75 以上では攪拌条件が操作条件と異なるため、相関は固化分率が 0.75 までとした。この Hayakawa らのモデルにより相関した結果の一例 (系 A) を Fig. 8 に示し、決定したパラメータを Table 1 に示す。定性的な相関結果は得られたが、母液の取り込み率だけでは不純物濃度の増加をうまく表現することができず、定量的に相関することができなかった。

3.2 不純物の取り込みに吸着も考慮したモデル

不純物は構造的に取り込まれるだけでなく、吸着によっても取り込まれると考えられる。そこで、 $1-\alpha$ の領域では不純物が吸着して結晶中に取り込まれる

Table 1 Parameters α and k_d for the model proposed by Hayakawa et al. (eqs. (1) and (2)).

system	α ($v = 4.0 \text{ cm/h}$)	k_d [cm/h]
A	0.035	1.6

Fig. 9 Simulation of impurity increase for a medium lowering rate.

Table 2 Parameters for the present model (eqs. (2) and (3)).

system	α			k_d [cm/h]	a	b
	4.0cm/h	2.2cm/h	0.8cm/h			
A	0.060	0.040	0.010	4.8	0.62	1.82
B	0.035	0.025	0.005	4.8	0.62	1.82
C	0.025	0.020	0.005	2.7	0.65	3.28
D	0.055	0.040	0.005	2.7	0.65	3.28

と仮定し、吸着式として半経験式である Freundlich 式を用いると次式が得られる。

$$X_s = \alpha X_{ii} + (1 - \alpha) a X_{ii}^b \quad (3)$$

ここで、 a および b は Freundlich 式のパラメータである。式(2)および(3)のパラメータは、実測の不純物濃度を良好に相関する様に非線形最小二乗法であるマルカット法で決定した。その際、パラメータの初期値として k_d は 1.0×10^{-3} cm/s を用い、 α は降下速度が遅くなるほど小さな初期値を与えた。また、Freundlich 式中のパラメータと k_d は系で決まる定数とした。決定されたパラメータ値を Table 2 に示し、その値を用いて計算した結果を Fig. 8 および 9 に示す。母液の取り込みと吸着を考えることにより良好に相関することができた。

4. 結 言

ゾーン・メルティングの基礎研究としてノーマル・フリージング装置を試作し、分離精製を行った。得られた結果を要約すると次のようになる。

試料管の管径および冷却部温度を変化させても、分離精製にはほとんど影響が見られなかった。また、降下速度が遅く、攪拌回転数が高いほど分離性能が向上した。

本研究で測定した系においては、2,5-キシレノール

を主成分にした系の方が結晶純度が良く、結晶が硬かった。また、2,5-キシレノールおよび 3,5-キシレノールを主成分にした系では、結晶は針状に成長していたが、ナフタレンを主成分にした系では、結晶は粒状に成長していた。さらに、キシレノール異性体系より、ナフタレンを含む系の方が分離が良かった。これは、異性体どうしでは性質が類似しているため、分離が困難だったと考えられる。以上のことから、系によって結晶成長機構が異なり、これが分離精製に大きく影響していることがわかる。相関については、母液の取り込みモデルに吸着も考慮に入れることにより、ほぼ良好な相関結果が得られた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、文部省科学研究費補助金(奨励研究(A)平成2年度課題番号02855238, 平成4年度課題番号04855192)の補助金を得たことに感謝する。

References

- 1) Pfann, W.G. : "Zone Melting", Wiley, New York (1958)
- 2) Hayakawa, T., Matsuoka, M. and Satake, K. : J. Chem. Eng. Japan, 6, 4, 332 (1973)