[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 51/47
C07C 65/11

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96192329.6

[45]授权公告日 2001 年 4 月 18 日

[11]授权公告号 CN 1064668C

[22]申请日 1996.11.12 [24]颁证日 2000.12.15
[21]申请号 96192329.6
[30]优先权
[32]1995.11.13 [33]JP [31]294335/1995
[86]国际申请 PCT/JP96/03314 1996.11.12
[87]国际公布 WO97/18182 日 1997.5.22
[85]进入国家阶段日期 1997.9.3
[73]专利权人 株式会社上野制药应用研究所
地址 日本大阪府大阪市
[72]发明人 上野隆三 北山雅也 柳川濑邦代
内山喜朗 森繁治
[56]参考文献
JP 61－291540 1986.12.22 C07L57/03
审查员 朱宝华

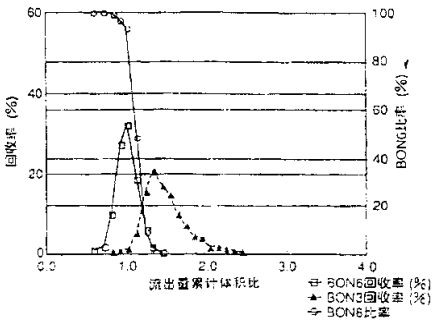
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 钟守期 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 羟基萘羧酸类的分离纯化方法

[57]摘要

本发明提供了一种能有效效地分离各种羟基萘羧酸类的方法,该方法是使用一 种以苯乙烯和二乙烯基苯为主体的芳香族类共聚物或单甲基丙烯酸酯和二甲基 丙烯酸酯为主体的甲基丙烯酸类共聚物作为基本结构的非离子型多孔质合成吸 附剂来处理含有各种羟基萘羧酸类的羟基萘羧酸类的混合物。



ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1.一种羟基萘羧酸类的分离纯化方法，其特征在于，把含有各种羟基萘羧酸类混合物的溶液，用一种以苯乙烯和二乙烯基苯为主体的芳香族类共聚物或者以单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯为主体的甲基丙烯酸类共聚物作为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂进行处理，从而分离为各种羟基萘羧酸类.

2.如权利要求1所述的分离纯化方法，其中所说的各种羟基萘羧酸类的混合物是含有2－羟基萘－3－羧酸、2－羟基萘－6－羧酸和2－羟基萘－3,6－二羧酸之中至少2种的混合物.

3.如权利要求1所述的分离纯化方法，其中使用吸附剂的处理通过吸附柱色谱法来进行.

说　明　书

羟基萘羧酸类的分离纯化方法

技术领域和背景技术

本发明涉及羟基萘羧酸类的分离纯化方法。

羟基萘羧酸类，例如2－羟基－萘－6－羧酸是芳香族聚酯的重要原料，特别是一种为了制备加工性和流动性优良的液晶聚合物或具有高弹性率和耐热性优良的树脂或纤维时的必要成分。另外，2－羟基萘－3－羧酸、2－羟基萘－3,6－二羧酸可作为偶氮类染料的原料使用。

2－羟基萘－6－羧酸（以下称为“BON6”）或者2－羟基萘－3－羧酸（以下称为“BON3”）的制造是基于所谓科尔比－施密特反应，通过β－萘酚的碱金属盐与二氧化碳的反应来进行（特开昭57－95939号公报、特开昭57－197244号公报、特开昭58－99436号公报和特开昭63－146843号公报等）。在通过上述反应获得的反应液中含有作为目的产物之外的其他异构体BON3或BON6和其他杂质。

最近，本发明者们发现，使2－萘酚碱金属盐与二氧化碳在特定的条件下反应可以高收率地获得2－羟基萘－3,6－二羧酸（以下称BON3,6），但是在生成物中含有较多量的BON6或BON3。

这些羟基萘羧酸类具有不同的用途和特性，因此必须进行纯化，已有人提出了各种不同的纯化方法。

例如，作为分离纯化BON6的方法，已知的有下述方法，即在上述反应液中加水，用盐酸或硫酸等无机酸将pH值调节至约3～4，析出BON6粗产品，将其用稀甲醇等水－醇类溶剂洗涤，将其分离为BON6和BON3。

另外，作为其方法，已知的有，使用含脂肪族醚的水溶液作为溶剂将BON6粗产品进行重结晶的方法（特开平1－216955号公报）以及将其以与二噁烷的加成物形式进行结晶，再由该加成物制得BON6的方法（特开平2－15046号公报和特开平2－218643号公报）等。

同样的方法也能将BON3,6与BON3和BON6分离，但这些方法都不能十分令人满意，对于杂质较多的反应物来说不可能获得高纯度的分离

精制物.

发明的公开

本发明涉及一种羟基萘羧酸类的分离纯化方法，其特征在于，把含有各种羟基萘羧酸类混合物的溶液，用一种以苯乙烯和二乙烯基苯为主体的芳香族类共聚物或者以单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯为主体的甲基丙烯酸类共聚物作为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂进行处理，从而将各种羟基萘羧酸类分离.

在本说明书中所谓用吸附剂处理是指预先将羟基萘羧酸类溶解于溶剂中，用吸附剂吸附，然后用溶剂将其选择性地提取出来，或者将溶剂通过填充有吸附剂的柱子以使其溶出的方法.

在本说明书中所谓羟基萘羧酸类不单是指羟基萘单羧酸类，而且包含二羧酸类、三羧酸类、四羧酸类等多羧酸类.

本发明中使用的以苯乙烯和二乙烯基苯为主体的芳香族类共聚物或者以单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯为主体的甲基丙烯酸类共聚物作为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂已是公知的物质，例如，作为以苯乙烯和二乙烯基苯为主体的芳香族类共聚物为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂，可以举出：迪阿翁离子交换树脂（ Diaion ）（商标：三菱化学(株)制)的 HP10、 HP20、 HP21、 HP30、 HP40、 HP50、 SP850 和 SP205 以及阿姆伯拉特（ Amberlite ）（商标：罗姆哈斯公司制）的 XAD2 和 XAD4 等. 作为以单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯为主体的甲基丙烯酸类共聚物为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂，可以举出迪阿翁离子交换树脂 HP2MG 和阿姆伯拉特的 XAD7 和 XAD8 等.

在本发明中使用的非离子型多孔质合成吸附剂是一种多孔性的交联聚合物，它具有较大的比表面积和细孔体积. 其表面积适宜在 100m^2/g 以上，优选在 400 m^2/g 以上；其细孔体积适宜在 0.1ml/g 以上，优选在 1.0ml/g 以上. 当比表面积不足 100 m^2/g 时或者细孔体积不足 0.1ml/g 时就会影响其吸附容量，有使分离性能劣化的倾向.

BON6 可以按照上述的科尔比一施密特方法制造，但这时生成副产品 BON3 . 副产品 BON3 的生成量随 BON6 制造方法的不同而异，但是，BON3 本身是一种可作为颜料中间体等使用的化合物，因此，本发明的一个目的是将 BON6 与 BON3 分离，但是含有其他杂质或副产化合物的

BON6 也同样可以用本发明的方法来纯化。

按照本发明，上述吸附剂对 BON3 的吸附力强于对 BON6 的吸附力，并对其他杂质也具有吸附力。因此，使用上述的吸附剂来处理含有杂质或 BON3 等副产化合物的 BON6 溶液就能使杂质或 BON3 等副产化合物吸附在上述吸附剂上，从而将其从含有 BON6 的溶液中除去。

含有以 BON3 作为主生成物的羟基萘羧酸类的混合物也可以用科尔比一施密特方法制得。在此情况下也副产 BON6，这时，可以先将 BON6 溶出，然后再用同样的或其他的溶剂将 BON3 溶出。另外，根据条件的不同，BON3,6 也可能是副产品，这时可以象下文所述那样，在先将 BON6 溶出之后，再用同样的或其他的溶剂将其回收。

另外，BON3, 6 可用作为偶氮类染料的原料，但是如上所述，在以 BON3, 6 作为目的的反应生成物中也含有 BON3 或 BON6．已经查明，上述非离子型多孔质吸附剂对 BON3, 6 的吸附性大体上处于对 BON3 和 BON6 的吸附性之间．因此也可以同样地加以分离纯化．例如，在将 BON3、BON6 和 BON3,6 的混合物从填充有本发明使用的非离子型多孔质合成吸附剂的柱子中溶出时，可以按照 BON6、BON3,6 和 BON3 的顺序加以回收．另外，对于 BON6 及 BON3,6 的混合物，首先溶出 BON6，而对于 BON3 和 BON3,6 的混合物则首先溶出 BON3,6．

按照本发明的方法，为了分离回收已被吸附的羟基萘羧酸类，可以使用能够溶解所需羟基萘羧酸的溶剂．具体地可以举出：甲醇和正丙醇等醇类、丙酮和丁酮等酮类、乙醚和四氢呋喃等醚类、二甲基甲酰胺等酰胺类、二甲亚砜等硫化合物类、己烷和庚烷等脂肪烃类、苯和甲苯等芳香烃类、乙酸等有机酸类、乙酸乙酯等有机酸酯类和水等极性溶剂，可以根据吸附剂的种类使用各种不同的溶剂．其中优选是醇类，特别优选是甲醇．另外，根据需要，也可以将 2 种以上的溶剂混合在一起使用。

在选择溶剂时，可以使用对 BON3、BON3, 6 和 BON6 中每一种化合物都能溶解的单一溶剂，这时，可仅仅依靠这些化合物相对吸附剂的吸附性的差别来进行分离纯化，或者使用对各种不同化合物具有特异溶解能力的溶剂来选择性地提取回收作为目的产品的羟基萘羧酸类，或者使用对各种化合物具有不同溶解性的溶解性的溶剂顺次地将它们溶出。

使用非离子型多孔质合成吸附剂的处理可以按间歇法或连续法的任一种方法进行，另外，既可以使用批式吸附分离法，也可以使用柱子吸

附溶出法。

作为本发明的处理法，在采用吸附柱法时，较方便的是按吸附柱色谱法来进行。作为色谱展开时使用的展开液，只要能够溶解 BON6、BON3 和 BON3, 6，任一种溶剂都可以使用，具体地可以举出：甲醇和正丙醇等醇类、丙酮和丁酮等酮类、乙醚和四氢呋喃等醚类、二甲基甲酰胺等酰胺类、二甲亚砜等硫化合物类、己烷和庚烷等脂肪烃类、苯和甲苯等芳香烃类、乙酸等有机醚类、乙酸乙酯等有机酸酯类和水等极性溶剂，可以根据吸附剂的种类使用各种不同的溶剂。其中优选是醇类，特别优选是甲醇。另外，如果这些展开液可以互相混合，也可以将 2 种以上混合使用，也可以通过改变混合比来提高其分离能力。另外，也可以顺次地改变溶剂的种类来展开。

在本发明中，按照本发明的方法进行反复处理，可以达到提高特定羟基萘羧酸类的比率的目的。另外，使用特开平 2 - 49159 号公报的类似移动床的方法也可以提高特定的羟基萘羧酸类的浓度和比率。

按照本发明的方法来纯化羟基萘羧酸类可以使其达到满足工业实用性的纯度，但在要求更高纯度的情况下，也可以使用一些公知的纯化方法，例如重结晶法等。

以上解释了将本发明用于 BON6、BON3 和 BON3,6 几种化合物，但本发明并不限于这些羟基萘羧酸类。

对附图的简单说明

图 1 的曲线表示在实施例 1 中，BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率随流出量累计体积比的变化。

图 2 的曲线表示在实施例 2 中，BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率随流出量累计体积比的变化。

图 3 的曲线表示在实施例 3 中，BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率随流出量累计体积比的变化。

图 4 的曲线表示在实施例 4 中，BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率随流出量累计体积比的变化。

图 5 的曲线表示在比较例 1 中，BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率随流出量累计体积比的变化。

图 6 的曲线表示在比较例 2 中，BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率随流出量累计体积比的变化。

图 7 的曲线表示在比较例 3 中， BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率随流出量累计体积比的变化。

图 8 的曲线表示在实施例 5 中， BON6 和 BON3 各自的回收率随流出量累计体积比的变化。

图 9 的曲线表示在实施例 5 中， BON6 和 BON3 各自的比率随流出量累计体积比的变化。

图 10 的曲线表示在实施例 6 中， BON6 和 BON3 各自的回收率随流出量累计体积比的变化。

图 11 的曲线表示在实施例 6 中， BON6 和 BON3 各自的比率随流出量累计体积比的变化。

图 12 的曲线表示在实施例 7 中， BON6 和 BON3 ，及 BON3, 6 各自的回收率随流出量累计体积比的变化。

图 13 的曲线表示在实施例 7 中， BON6 和 BON3 及 BON3, 6 各自的比率随流出量累计体积比的变化。

实施例

实施例 1

将一种以苯乙烯和二乙烯基苯为主体的芳香族类共聚物作为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂（迪阿翁离子交换树脂 HP20： 三菱化学（株）制， 比表面积 605m^2/g， 细孔体积（压汞法）： 1.18ml/g ） 200ml 悬浮于展开液甲醇中， 然后将其填充入一个内径 28mm， 长 400mm 的玻璃管中， 将其作为分离纯化用的吸附柱。另外， 将 BON6（上野制药（株）制） 2.9g 和 BON3 （上野制药（株）制） 11.0g 溶解于甲醇中， 以此配制成原液 100g。

接着， 称取 5.0g 该原液， 将其注入上述交换柱合成吸附剂层的上部， 然后在室温下用甲醇按 6.2ml/分的流速展开。然后按每级约 15ml 的收集量分级收集从吸附柱下部流出的甲醇溶液， 合计约流出 400ml 甲醇溶液。

称量分级收集的各级溶液，使用高速液体色谱装置（ 600E 型泵， 441 型 UV 检出器： Waters 公司制)测定各溶液中的 BON6 和 BON3 的浓度。

将这些分析结果进行换算，将流出的甲醇溶液量换算为吸附剂填充体积之比（ 流出量累计体积比）， 以此作为横轴， 按照下列公式算出各级分中的 BON6 和 BON3 各自的回收率及 BON6 的比率并将结果示于图 1 中。

$$\text{BON6 的回收率（%）} = \frac{\text{级分中的BON6的重量}}{\text{原液5g中BON6的重量}} \times 100\ \%$$

$$\text{BON3 的回收率（%）} = \frac{\text{级分中的BON3的重量}}{\text{原液5g中BON3的重量}} \times 100\ \%$$

$$\text{BON6 的比率（%）} = \frac{\text{级分中的BON6的重量}}{\text{级分中BON6和BON3的总重量}} \times 100\ \%$$

由图 1 可以看出，BON6 在流出量累计体积比为 0.6~1.4 的各级分流出，而 BON3 在流出量累计体积比为 0.8~2.4 的各级分流出，因此两者可以分离．另外，当流出量累计体积比为 0.5~1.0 时，BON6 的比率在 93 % 以上，其回收率为 71.4%．另外，BON3 的比率在 98 % 以上，其回收率为 78.5%.

实验例 2

使用迪阿翁离子交换树脂 SP850（比表面积：995m^2/g，细孔体积（氮吸附法）：1.20ml/g，三菱化学（株）制）作为吸附剂，原液中的 BON6 为 2.8g，BON3 为 11.4g，按每级约 30ml 的收集量分级收集从吸附柱下部流出的甲醇溶液，除此之外，其余与实施例 1 同样地操作，用甲醇展开.

然后与实施例 1 同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的 BON6 和 BON3 的浓度，算出各级中 BON6 和 BON3 各自的回收率以及 BON6 的比率，结果示于图 2 中.

由图 2 可以看出，BON6 在流出量累计体积比为 0.8~2.0 的各级流出而 BON3 在 1.3~3.8 的各级流出，因此两者可以分离．另外，当流出量累计体积比为 0.9~1.1 时，BON6 的比率在 99 % 以上，其回收率为 79.2 %．另外，BON3 的比率在 96 % 以上，其回收率为 96.4%.

实验例 3

使用迪阿翁离子交换树脂 SP205（比表面积：507m^2/g，细孔体积（压汞法）：1.04ml/g，三菱化学（株）制）作为吸附剂，除此之外，其余与实施例 2 同样地操作，用甲醇展开.

然后与实施例 2 同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定

各级溶液中的BON6和BON3的浓度，算出各级中BON6和BON3各自的回收率以及BON6的比率，结果示于图3中。

由图3可以看出，BON6在流出量累计体积比为0.6~1.8的各级流出，而BON3在0.9~3.4的各级流出，因此两者可以分离。另外，当流出量累计体积比为0.7~0.9时，BON6的比率在92％以上，其回收率为63.0％。另外，BON3的比率在92％以上，其回收率为81.5%.

实施例4

使用一种以单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯为主体的甲基丙烯酸类共聚物为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂（迪阿翁离子交换树脂HP2MG：三菱化学（株）制，比表面积：473m^2/g，细孔体积（压汞法）：1.15ml/g）作为吸附剂，除此之外，其余与实施例2同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例2同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的BON6和BON3的浓度，算出各级中BON6和BON3各自的回收率以及BON6的比率，结果示于图4中。

由图4可以看出，BON6在流出量累计体积比为0.6~2.0的各级流出，而BON3在0.9~2.9的各级流出，因此两者可以分离。另外，当流出量累计体积比为0.7~0.9时，BON6的比率在52％以上，其回收率为32.8％。另外，BON3的比率在91％以上，其回收率为33.2%.

比较例1

除了使用阳离子交换树脂（迪阿翁离子交换树脂PK216H：三菱化学（株）制）作为吸附剂之外，其余与实施例2同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例2同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的BON6和BON3的浓度，算出各级中BON6和BON3各自的回收率以及BON6的比率，结果示于图5中。

BON6流出的所有各级（0.3~2.8）中，BON3以76％以上的比例与BON6共存，因此不能将BON6分离纯化。

比较例2

除了使用阳离子交换树脂（迪阿翁离子交换树脂SK204H：三菱化学（株）制）作为吸附剂之外，其余与实施例2同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例2同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的BON6和BON3的浓度，算出各级中BON6和BON3各自

的回收率以及BON6的比率，结果示于图6中。

BON6流出的所有各级（0.4~2.6）中，BON3以66％以上的比例与BON6共存，因此不能将BON6分离纯化。

比较例3

除了使用聚酰胺（聚酰胺C－100：和光纯药工业（株）制）作为吸附剂之外，其余与实施例2同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例2同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的BON6和BON3的浓度，算出各级中BON6和BON3各自的回收率以及BON6的比率，结果示于图7中。

BON6流出的所有各级（0.4~1.4）中，BON3以65％以上的比例与BON6共存，因此不能将BON6分离纯化。

比较例4、5和6

除了顺次地分别使用阴离子交换树脂（迪阿翁离子交换树脂WA10：三菱化学（株）制）、阴离子交换树脂（迪阿翁WA20：三菱化学（株）制）、活性炭（色谱法用：和光纯药工业（株）制）作为吸附剂之外，其余与实施例2同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例2同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的BON6和BON3的浓度，结果在所有各级中均没有检出BON6和BON3，这表明它们仍被吸附着。

比较例7

除了使用硅胶（ワコーゲルC－200：和光纯药工业（株）制）作为吸附剂之外，其余与实施例2同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例2同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的BON6和BON3的浓度，结果在所有各级中均原样地检出BON6和BON3，这表明它们没有被吸附而以全量流出。

实施例5

除了将BON6（18.3g）和BON3（2.0g）溶解于甲醇中配制成原液100g之外，其余与实施例1同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例1同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的BON6和BON3的浓度，算出各级中BON6和BON3各自的回收率（图8），以及BON6和BON3各自的比率（图9）。

结果表明，BON6的比率在99％以上，其回收率为91.7%，以及BON3

的比率在 99 % 以上，其回收率为 60.0 %，因此可以分别回收。

实施例 6

除了将 BON6（ 18.3g ）和 BON3（ 2.0g ）溶解于甲醇中配制成原液 100g 之外，其余与实施例 2 同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例 2 同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的 BON6 和 BON3 的浓度，算出各级中 BON6 和 BON3 各自的回收率（图 10），以及 BON6 和 BON3 各自的比率（图 11）。

结果表明，BON6 的比率在 99 % 以上，其回收率为 96.4%，以及 BON3 的比率在 99 % 以上，其回收率为 71.0 %，因此可以分别回收。

实施例 7

除了将 BON6（ 0.25g ）、BON3（ 0.24g ）和 BON3,6（ 0.72g ）溶解于甲醇中配制成原液 100g 之外，其余与实施例 2 同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例 2 同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的 BON6、BON3 和 BON3,6 的浓度，算出各级中 BON6、BON3 和 BON3,6 各自的回收率（图 12），以及 BON6、BON3 和 BON3,6 各自的比率（图 13）。

结果表明，BON6 的比率在 66 % 以上，其回收率为 62.1%，BON3 的比率在 91 % 以上，其回收率为 44.0 %，以及 BON3, 6 的比率在 93 % 以上，其回收率为 64.8 %，因此可以分别回收。

比较例 8

除了使用活性炭（色谱法用：和光纯药工业（株）制）作为吸附剂之外，其余与实施例 7 同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例 7 同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的 BON6、BON3 和 BON3, 6 的浓度，结果在所有各级中均没有检出 BON6、BON3 和 BON3, 6，这表明它们均被吸附着。

比较例 9

除了使用硅胶（ワコーゲル C - 200：和光纯药工业（株）制）作为吸附剂之外，其余与实施例 7 同样地操作，用甲醇展开。

然后与实施例 7 同样地操作，称量分级收集的各级溶液的重量，测定各级溶液中的 BON6、BON3 和 BON3,6 的浓度，结果在所有各级中均原样地检出 BON6、BON3 和 BON3, 6，这表明它们没有被吸附而以全

量流出.

综上所述,使用以苯乙烯和二乙烯基苯为主体的芳香族类共聚物或者以单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯为主体的甲基丙烯酸类共聚物作为基本结构的非离子型多孔质合成吸附剂，可以对BON3、BON6和BON3,6等的羟基萘羧酸类进行分离纯化.

说　明　书　附　图

图　1

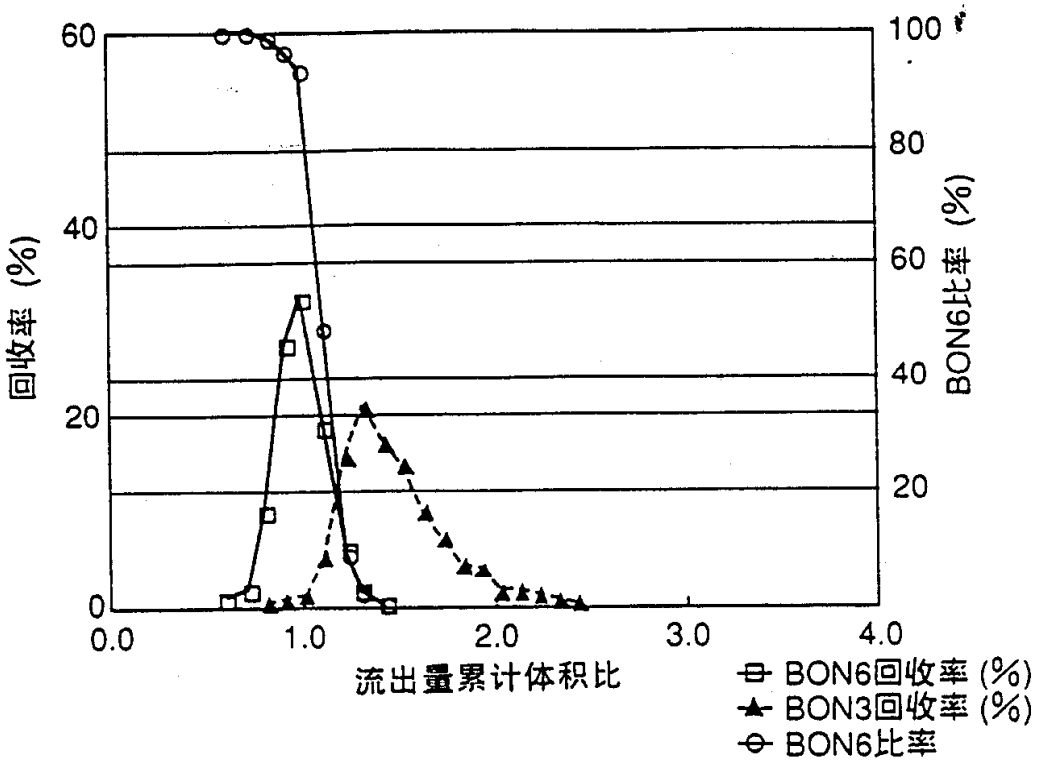

60
40
20
0
回收率 (%)
100
80
60
40
20
BON6比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON6比率

图　2

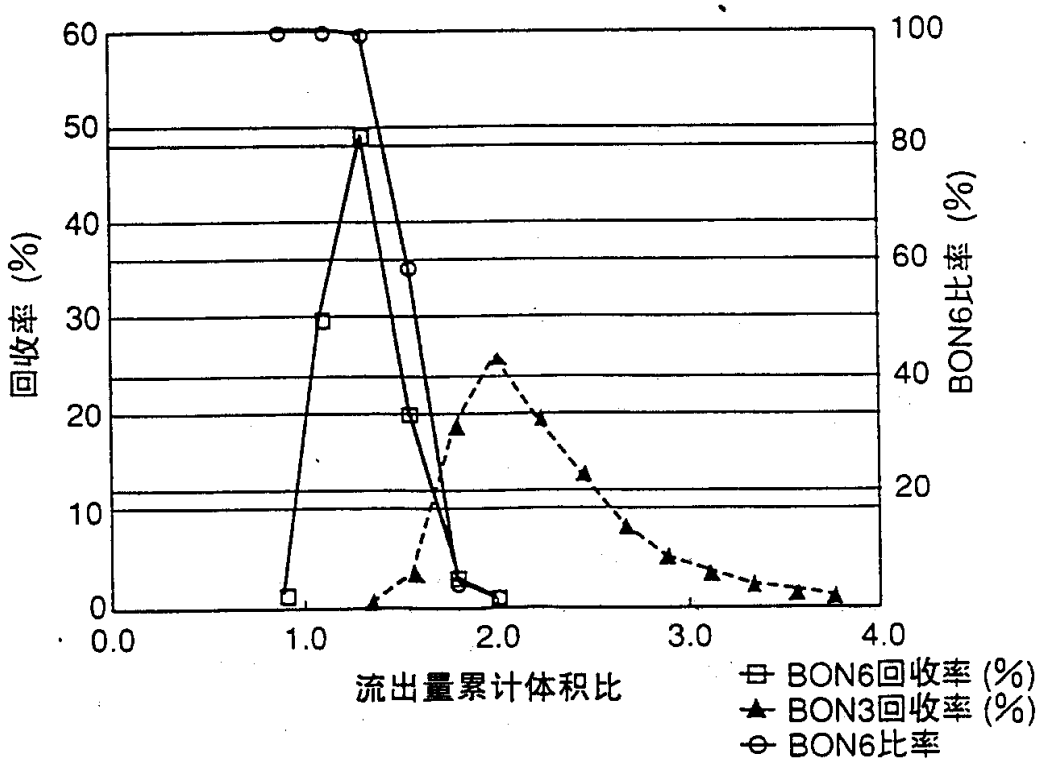

60
50
40
30
20
10
0
回收率 (%)
100
80
60
40
20
BON6比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON6比率

图 3

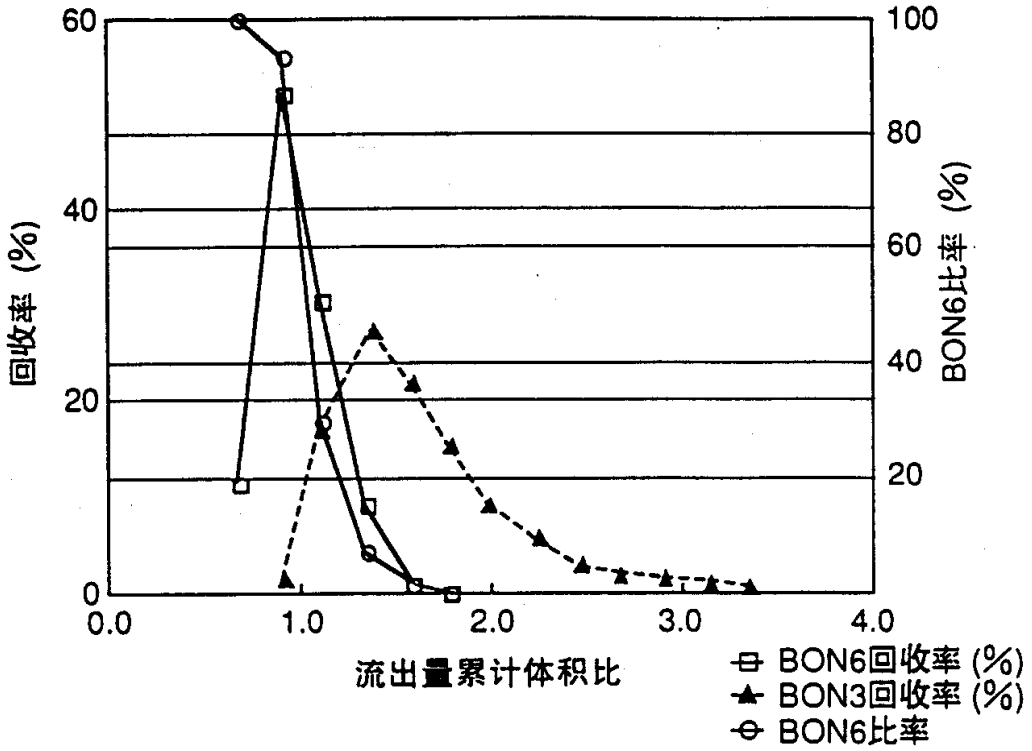

60
40
20
0
回收率 (%)
100
80
60
40
20
BON6比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON6比率

图 4

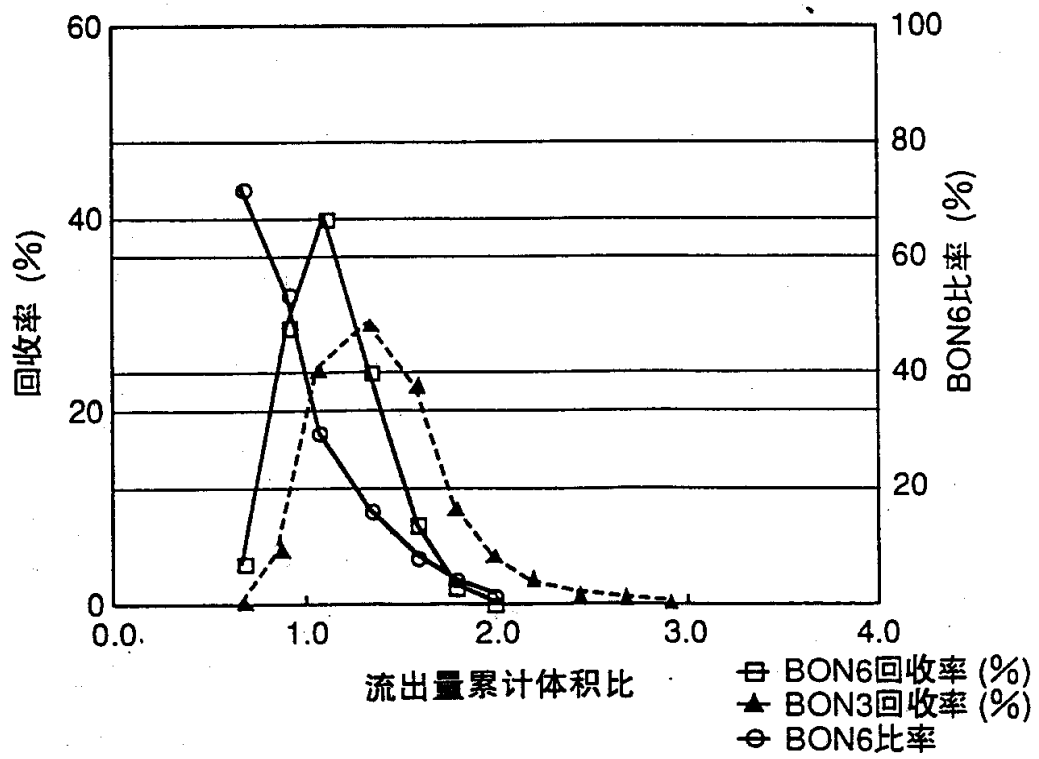

60
40
20
0
回收率 (%)
100
80
60
40
20
BON6比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON6比率

图 5

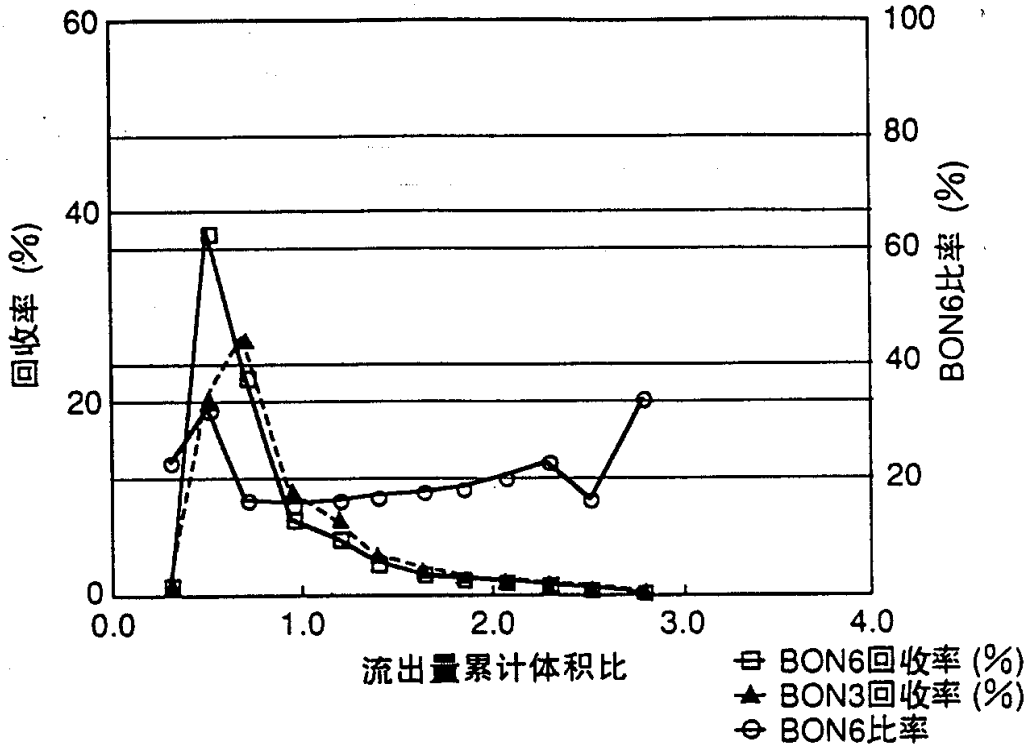

60
40
20
0
回收率 (%)
100
80
60
40
20
BON6比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON6比率

图 6

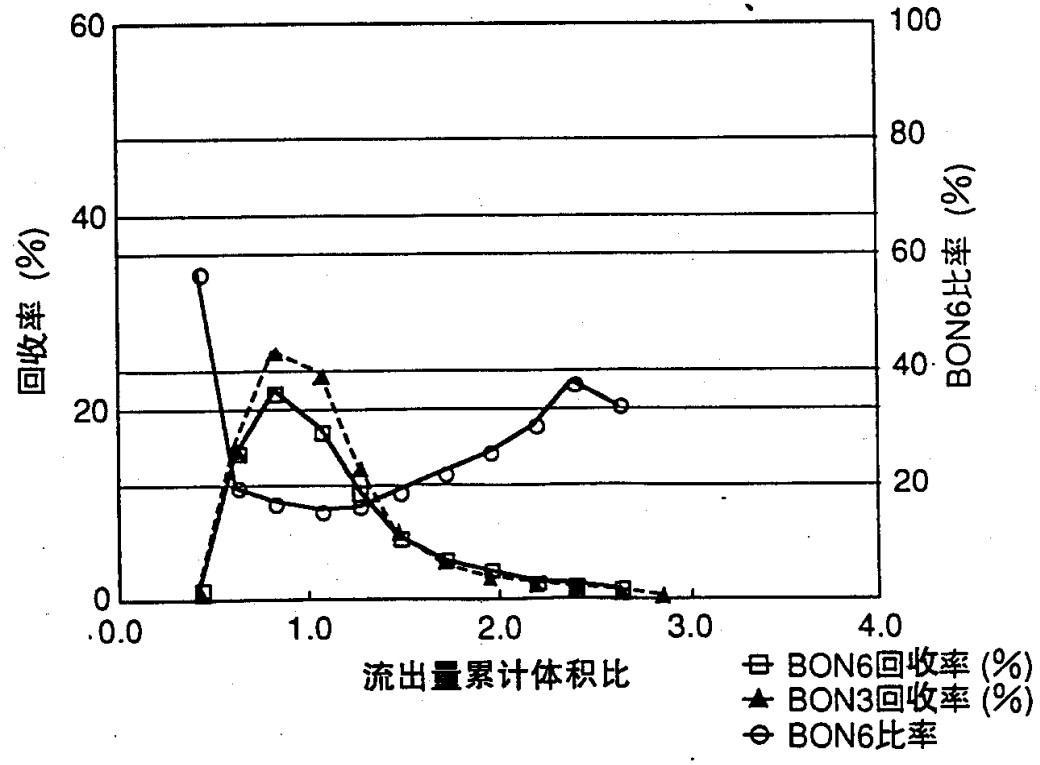

60
40
20
0
回收率 (%)
100
80
60
40
20
BON6比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON6比率

图 7

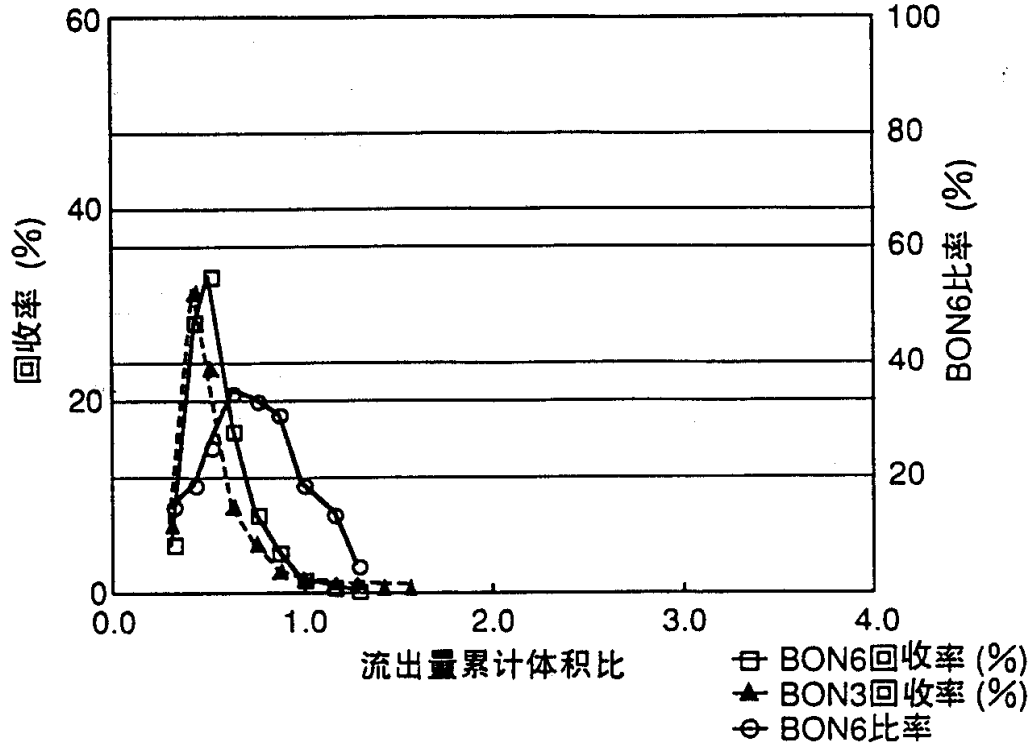

60
40
20
0
回收率 (%)
100
80
60
40
20
BON6比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON6比率

图 8

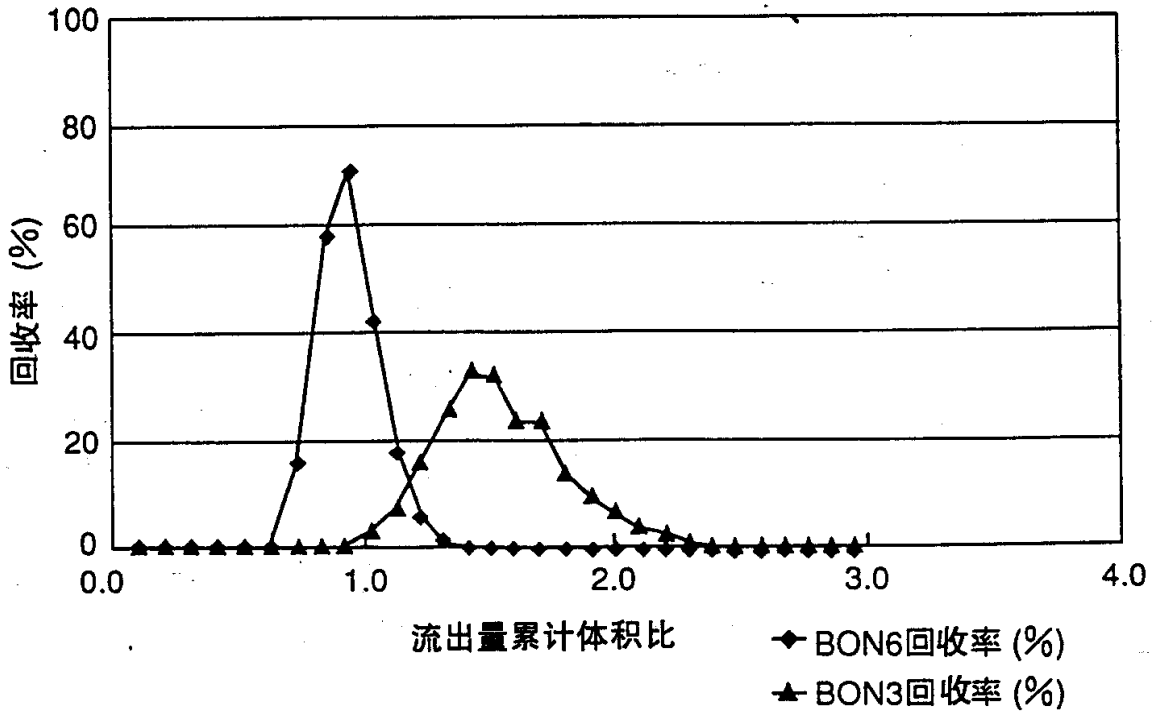

100
80
60
40
20
0
回收率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)

图 9

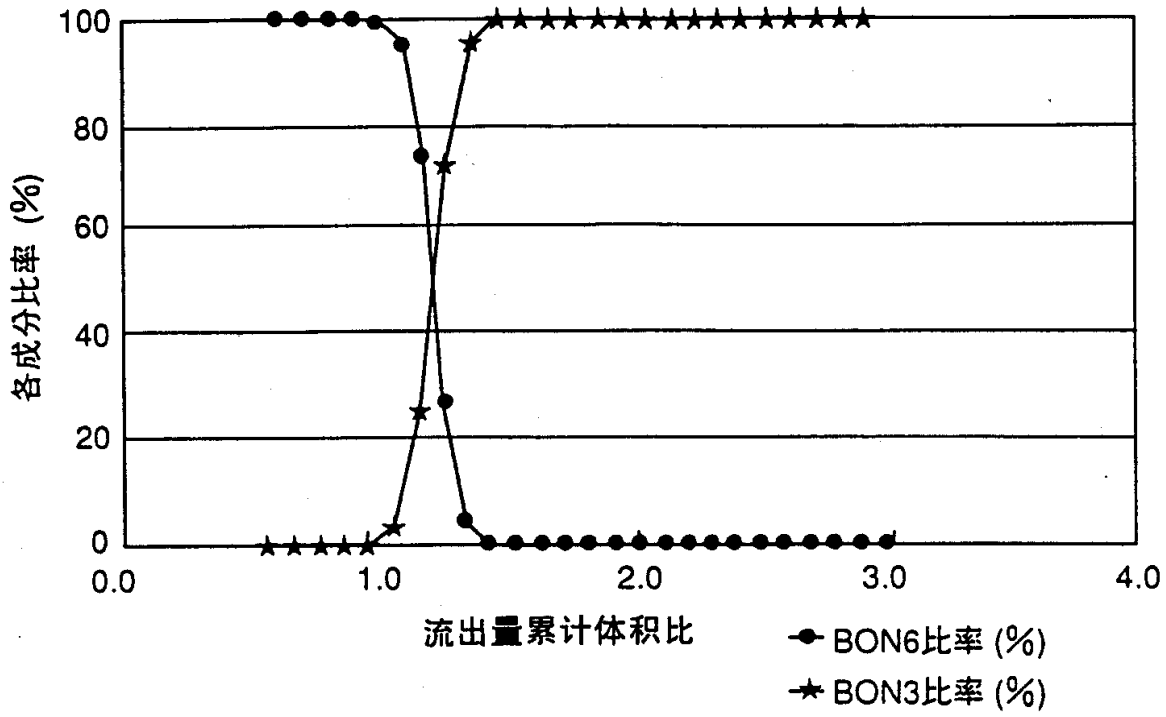

100
80
60
40
20
0
各成分比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6比率 (%)
BON3比率 (%)

图 10

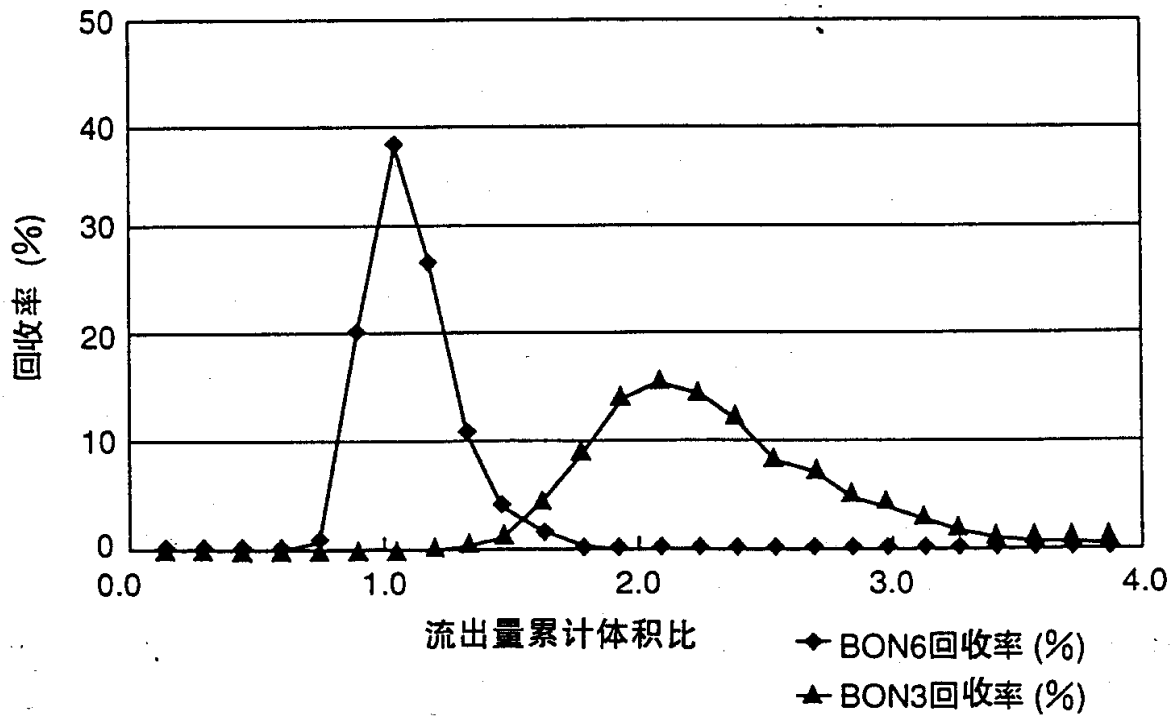

50
40
30
20
10
0
回收率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)

图 11

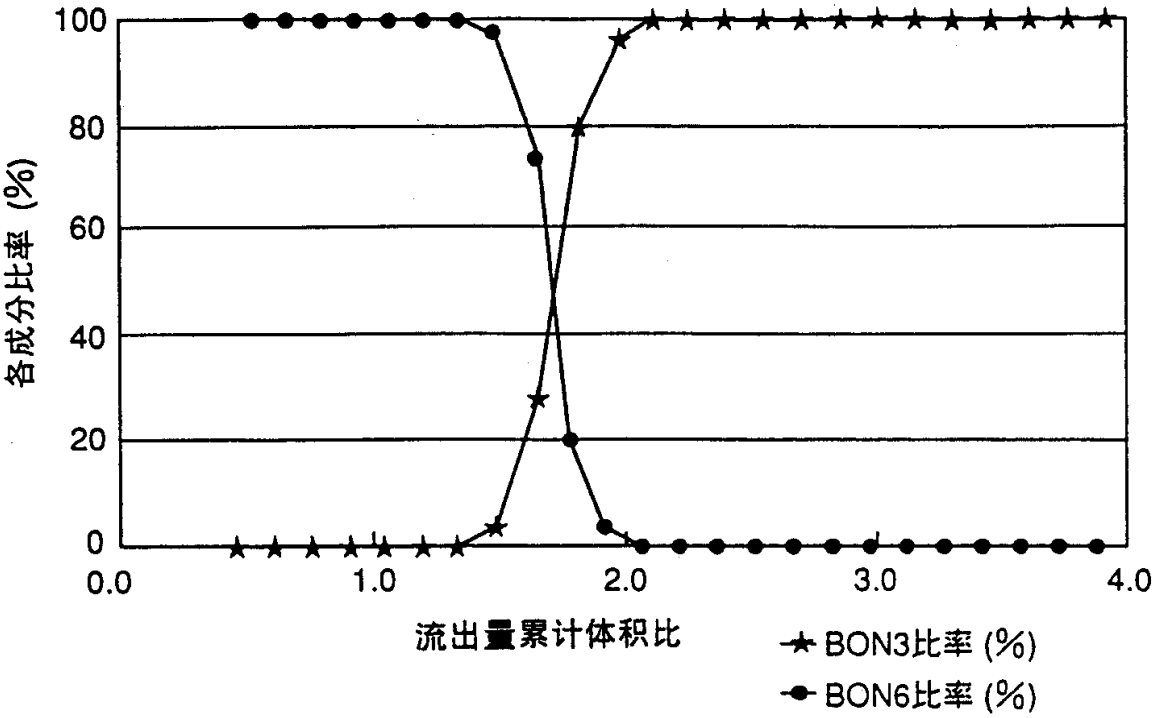

100
80
60
40
20
0
各成分比率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON3比率 (%)
BON6比率 (%)

图 12

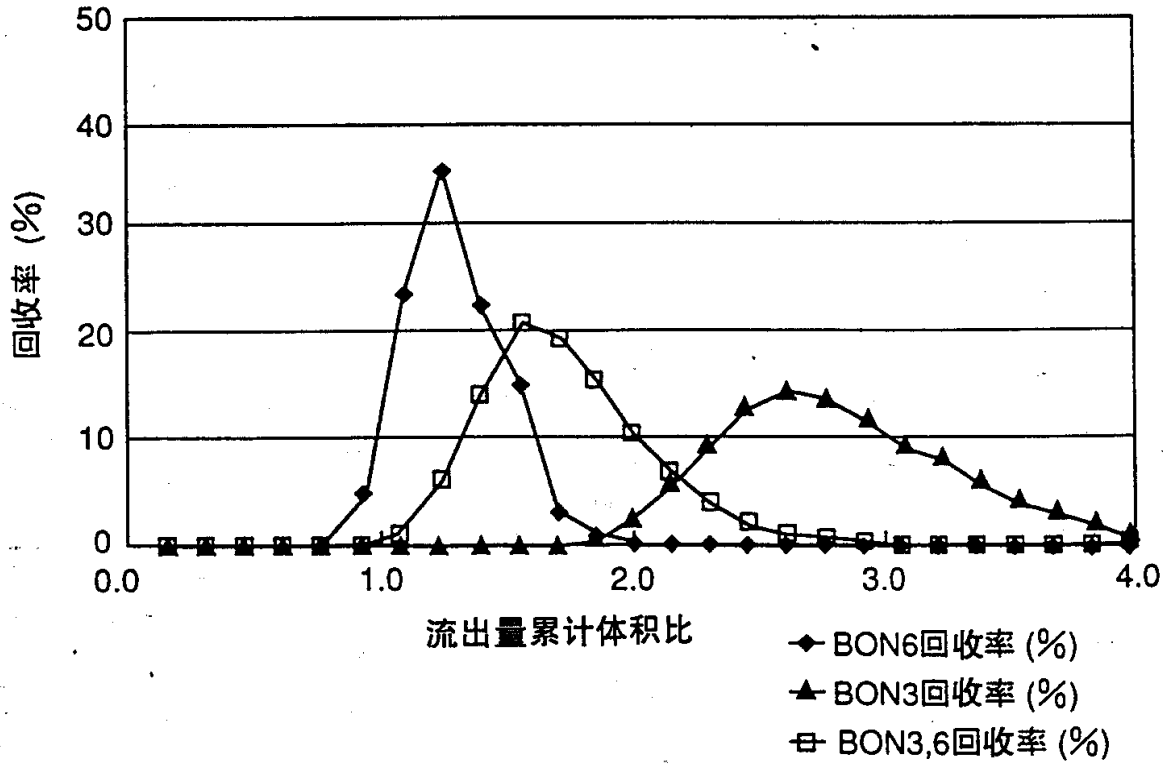
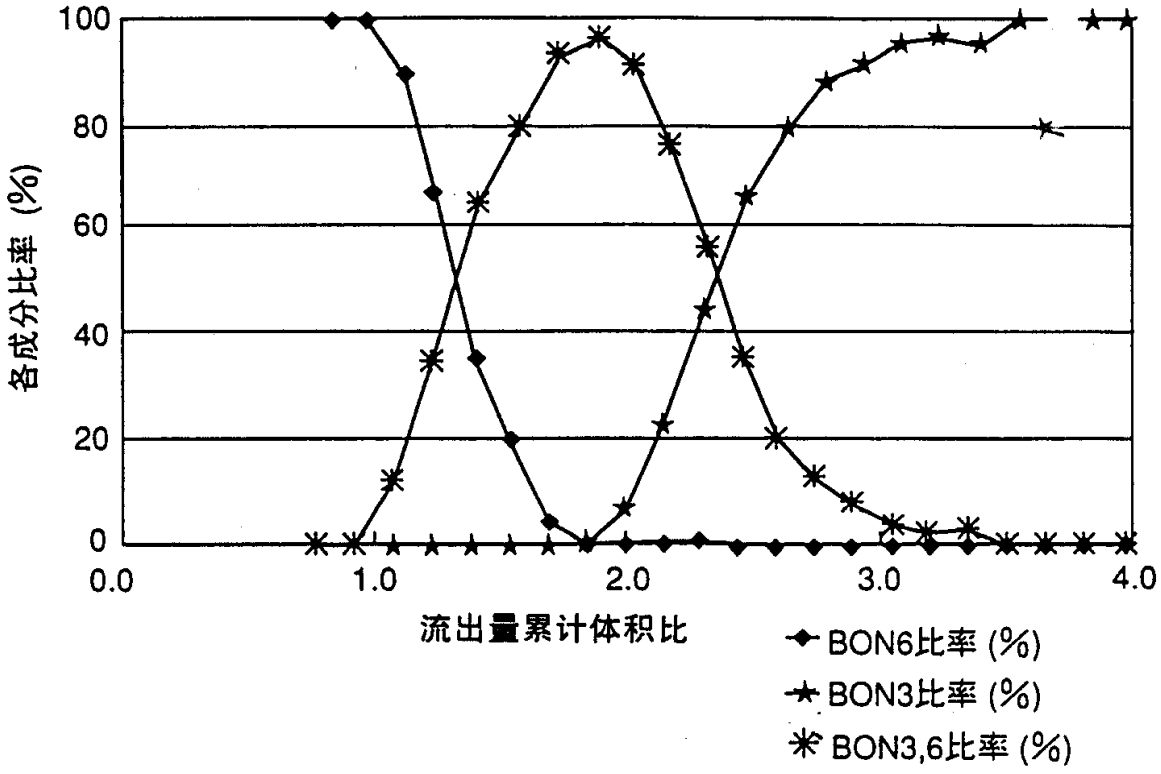

50
40
30
20
10
0
回收率 (%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
流出量累计体积比
BON6回收率 (%)
BON3回收率 (%)
BON3,6回收率 (%)

图　13


100
80
60
40
20
0
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
各成分比率 (%)
流出量累计体积比
BON6比率 (%)
BON3比率 (%)
BON3,6比率 (%)