

水溶液からの抽出について

— 無機塩が平衡に及ぼす影響 —

森 田 春 樹

Solvent extraction from aqueous solution

Effect of addition of inorganic salts

by

Haruki MORITA

For the design of liquid-liquid processes, the distribution relationships in systems of type water, organic solvent, con-solute material, and inorganic salt have been correlated with Setschnow's equation $m^0 = m^{k^c}$. Data for the system water-isopropyl alcohol-ethyl acetate-magnesium chloride plotted in Figure 2 by Hirata-Fujita method. The smoothed curves in Figure 3 and 4 represent that the decrease in solubility of non-electrolyte in aqueous solution by effect of a salt. Gilmont have classified liquids into five groupings, based on their possibilities of forming hydrogen bonds. According to this classification, it is shown that liquid-liquid equilibrium is effective to the solvent layer by addition of inorganic salt, provided solvent Class 11 which was classified by Gilmont is used for the extraction of organic material Class 1 in aqueous solution. This conclusion are substantiated by other systems.

1. 緒 言

液々抽出における平衡関係は三成分系で測定されるのが普通であり、抽出操作もその平衡を基礎にして行われる。しかし第4成分として添加剤を用いると溶解度曲線、タイラインは著しく変わるので、この現象を利用して平衡を変え効果的な抽出を行うことが考えられる。三成分においては抽出に適当でない系でも選択的な添加剤によって分配係数などを抽出目的にそって改善できるときは実際的な抽出操作で重要な価値がある。特に一成分として水を含む系の場合、水溶液から溶剤抽出する際に無機塩を加えることは一般に効果的であり、また溶剤の回収なども三成分系と比較して特別な困難さはない。この無機塩を加える方法は個々の有機物分離法として経験的に実験室で行われているが、データ⁸⁾は少なく実際的な工業抽出操作にはあまり用いられていない。よつて本研究は水溶液からの抽出において無機塩を加えた場合どのように平衡に影響するかを検討する。

2. 実験および結果

実験した系¹⁾は後述のように有機化合物分類上の観点からイソプロピルアルコール-酢酸エチル-水系で2種の無機塩である塩化マグネシウム、塩化カルシウムを添加剤とした。塩を加えない三成分の実測値と文献値²⁾の照合は Fig.1 に示してあるが、イソプロピルアルコール、酢酸エチルは市販の特級品をそのまま用いた。測定装置は内径2.5 cm、長さ24 cmの硝子円筒中に測定試料を入れて上下に逆方向の渦巻型翼で攪拌し、外筒(径4 cm)との間に恒温槽からの水を循環させて試料を25°C

に保った。この二重円筒は硝子製で内筒の下部に試料取り出し口がある。塩化マグネシウム、塩化カルシウムのそれぞれ1.0%，5.0%，10.0%（重量）の水溶液を調整し、この水溶液と酢酸エチルの各混合物にイソプロピルアルコールを滴下して一相になる点をおさえて溶解度曲線の左側を測定し

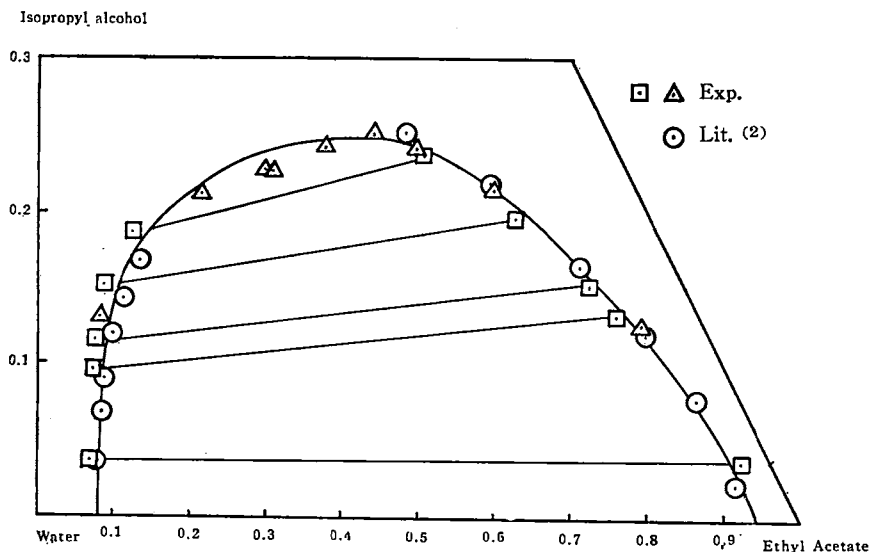


Fig. 1. Isopropyl alcohol-ethyl acetate-water 25°C (wt%)

た。また同様な方法で右側を測定した。相の変化が明らかでないときは円筒背後においた光源のボケをみることによって判定した。タイラインは既知量の試料を十分に攪拌し、二相に静置するのをまって各相を分析して三角図上に各点の組成を求めた。分析方法としては密度、屈折率およびガスクロマトグラフなどによった。水相、エステル相中のイソプロピルアルコール濃度のプロットのなかで平

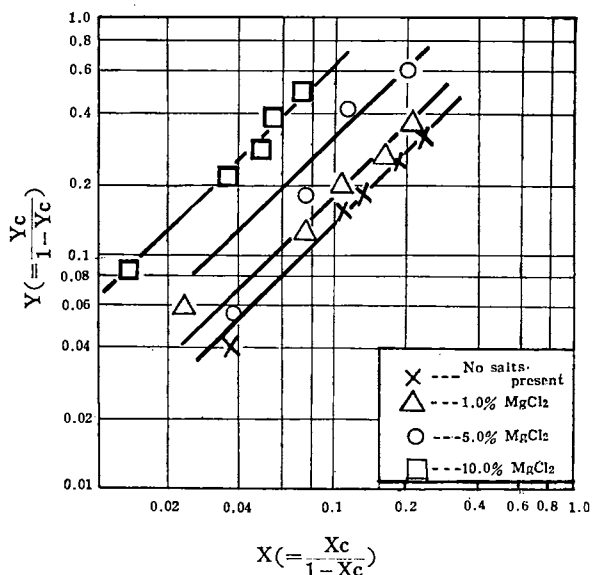


Fig. 2. X-Y Plot for concentration of isopropyl alcohol

田、藤田⁵⁾の方法によるものを Fig. 2 に示した。图中、 x_c (Cは溶質をあらわす) は水溶液中のイソプロピルアルコール濃度であり、 y_c はエステル相中のイソプロピルアルコール濃度を示す。塩化カルシウムについても同様なプロットを行い直線で近似した。図より x_c , y_c をよみタイラインデータを平滑化して塩化マグネシウム、塩化カルシウムのそれぞれの濃度における溶質の分配曲線を示したのが Fig. 3, 4 である。塩および水は酢酸エチル相に入らないものとして図は Salt free の基準で示してある。理論的には四成分系としてあらわされるべきであるが二成分の非電解質に電解質を加えたとき成立つ Setschenow^{6) 9)} の式を実験した系に拡張適用して結果を整理した。

$$(1) \quad \log \frac{m^0}{m} = kc_s \quad (1)$$

ここに c_s は加えた無機塩の濃度であり、 m^0 , m はそれぞれ電解質無機塩を加えない場合 ($c_s = 0$) および無機塩の濃度 c_s を含むときの分配係数である。Fig. 3, 4 より結局次式を得た。

$$(2) \quad \log \frac{m^0}{m} = 5.39 \times 10^{-2} c_s \quad (2)$$

$$(3) \quad \log \frac{m^0}{m} = 6.05 \times 10^{-2} c_s \quad (3)$$

図からも明らかなように分配係数は添加剤濃度の増加とともに顕著に変化する。平滑化した溶解度曲線の変化を Fig. 5 に示してあるが抽剤の選択度は非常に改善されることは明らかである。無機塩は飽和量に達すれば水相中に沈澱するが実験した範囲内で沈澱は認めなかった。

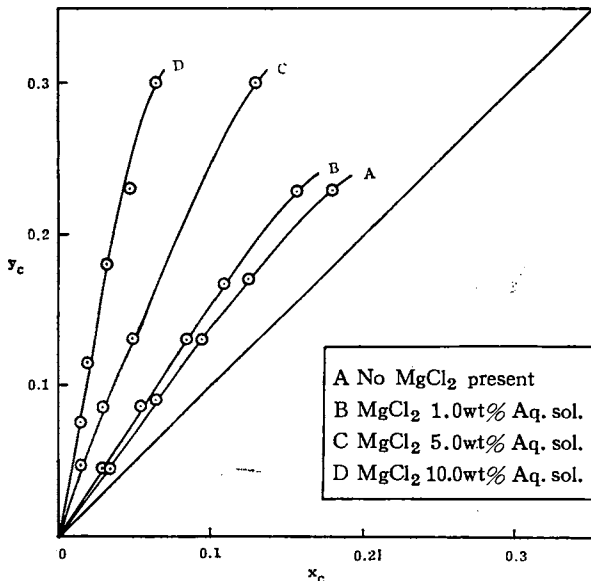


Fig. 3. Distribution of isopropyl alcohol between ethyl acetate and water

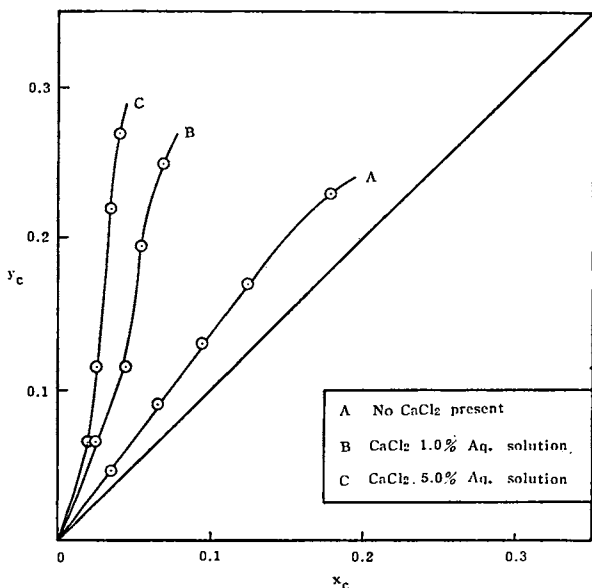


Fig. 4. Distribution of isopropyl alcohol between ethyl acetate and water

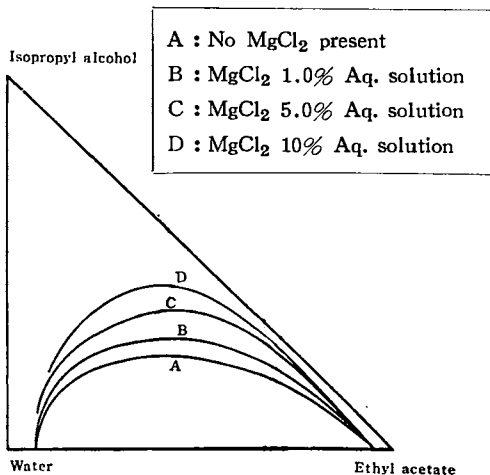


Fig. 5. Isopropyl alcohol-ethylacetate-water 25°C (wt%)

Table. 1.

Class I	強い水素結合を形成し得る液体で公合して網状構造をとる 有機酸, フェノール, 芳香族アルコール, 水, アルコール
Class II	賦与原子(酸素, 窒素)を含むが活性水素を有しない液体 ケトン, α水素を有しないニトニル, エステル, エーテル, ジオキサン

- Class III 水素結合を形成する能力のない分子からなる液体
 芳香族化合物（活性水素を有しないハロゲン化物），非芳香族化合物，
 ハロゲン化炭化水素（ただし，同一炭素に活性水素を有するものを除く）
- Class IV 活性水素を有し，賦与原子を含まない分子からなる液体
 ハロゲン原子と同じ炭素に1個の水素原子を有するもの
- Class V その他（データが不十分で分類できなかったものも含む）
 ピコリン

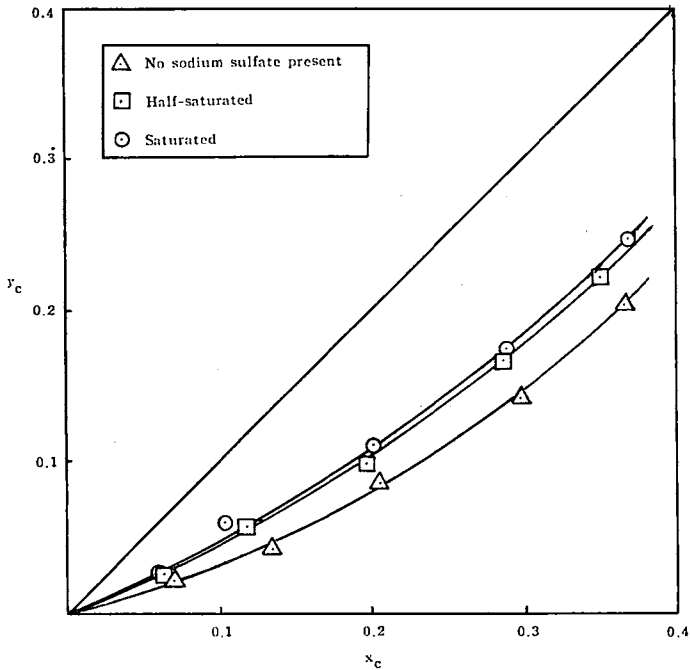


Fig. 6. Distribution of acetic acid isopropyl ether and water
 Salt free basis

3. 考 察

液々平衡を推算するために実際的な一方法として各成分分子の構造に基づいて有機物を分類することが出来る。Ewell³⁾は水素結合を形成する程度によって分類しているが、Gilmont⁴⁾はさらに内部圧などを考慮して結局 Table 1 のように5種類の型にまとめている。この分類によれば前述の実験した系で溶質は Class I の有機物であり，抽剤は Class II である。Swabb⁷⁾が酢酸—イソプロピルエーテル—水—硫酸ソーダ系で実験した結果を Fig. 6 に示してあるが，図からわかるようにタイラインの傾斜のいかんにかかわらず無機塩を添加することによって抽剤（イソプロピルエーテル相を抽剤相とする）の溶質（酢酸）が増加している。この場合に溶質は Class I，抽剤は Class II である。また実験中に火災のためデータを焼失したがジエチルエーテル—酢酸—水系に塩化ナトリウムを加えた場合にも同様な結果がえられることを認めた。以上のことから次のように推定することができる。すなわち温度一定で水溶液から抽出するとき，溶質が Class I の有機物であり，抽剤が Class II に属するものであれば，上述のような電解質無機塩を添加することによって平衡は抽剤側に有効な方に変化する。換言すれば添加剤は水溶液中から溶質を追い出すような傾向すなわち Salting out の効果がある。二価の塩は水溶液中で安定な水合イオンをつくることが知られており，

Class I の有機物は会合性液体であるが、その会合を阻止する作用をするものと考えられる。その結果は主として電解質イオンと水の結合の強さなどに支配され、離液系列—水分子を奪いとる強さ—と関係がある。したがって実験した系で溶質と添加剤が同じで抽剤が Class II に分類されるものであれば近似的に上述の実験結果に一致すると思われる。

4. 結 言

水をふくむ三成分の液々系に 2 価の無機塩を加えた場合の平衡の移動について、有機化合物の水素結合による分類にしたがえば一つの傾向があることを示した。今後は、三成分液々平衡の温度による影響と比較して検討する予定である。

文 献

- 1) 森田 春樹：化学工学協会北陸地方大会前刷（昭和 38 年 10 月）
- 2) Beech, D. C. & Glasstone, s. : J. Chem. Soc. (London) 67 (1938)
- 3) Ewell, R. & et al. : Ind. Eng. Chem. 36, 871 (1961)
- 4) Gilmont, R. & et al. : Ind. Eng. Chem. 53. 223 (1961)
- 5) Hirata, M. & Fugita, S. : Chem. Eng. (Japan) 21, 201 (1957)
- 6) Setschnow, J. : Z. Physik. Chem. 4, 117 (1889)
- 7) Swabb, L. E. & Mongan, E. L. : Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 3, 48, 40 (1954)
- 8) Vriens, G. N. & Medcalf, E. C. : Ind. Eng. Chem. 45, 1098 (1953)
- 9) Whitehead, K. E. & Geankoplis, G. J. : Ind. Eng. Chem. 47, 2114 (1955)