

プロピオン酸+水+溶剤（エステル， アルコール）系の液液平衡

東 正 人・鈴木 昭 義
下 川 珍 一・鈴木 毅
井 口 昭 洋

Liquid-liquid Equilibria of the
Systems Propionic acid+Water
+Solvent (Ester, Alcohol)

Masahito HIGASHI, Akiyoshi SUZUKI,
Takeshi SUZUKI, Yoshikazu SHITAKAWA
and Akihiro IGUCHI

Abstract

Solubility curve and tie-lines were determined for the systems propionic acid+water+solvent. Solvents used were n-propyl acetate, iso-butyl formate, n-butanol and 2-pentanol. Experimental temperatures were 25°C and 35°C.

Equilibrium ratios and selectivities at infinite dilution of these systems were estimated using the correlation lines.

It was predicted that the best solvent was n-propyl acetate by the previously proposed rule.

1. 結 言

化学工業で行なわれる抽出操作には三成分系液液平衡データが必要である。それは、かなり蓄積されているが、まだ充分とはいえない。たとえば酢酸+水+有機溶剤系についても、1970年代に新たに16⁽⁴⁾⁶⁾、プロピオン酸をふくむ系では4種の炭化水素と3種のクロル炭化水素を溶剤とする測定がなされている⁵⁾。本研究はその続きであり、アルコールとエステル各2種を溶剤とした。測定値の相関は、すでに得られている方法³⁾によって行なった。また、溶剤の選択についても考察した。

2. 実験操作

三成分系液液平衡の測定は、溶質成分がカルボン酸の場合、先に溶解度を白濁法で求めその曲線を利用してタイラインを中和滴定で決めるのがふつうである。

本研究の装置の概要をFig. 1に示す。測定温度は $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ と $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ である。試薬は市販のものをそのまま用いた。

溶解度曲線

溶解度データは白濁法によって求めた。すなわち、均一相溶液に少量ずつ第三成分を滴下して、白濁した状態を二液相共存の限度とみる。その点をプロットしていくと溶解度曲線が得られる。本研究では水を滴下していった時の曲線と溶剤を滴下していった時の曲線とがよく重なった。

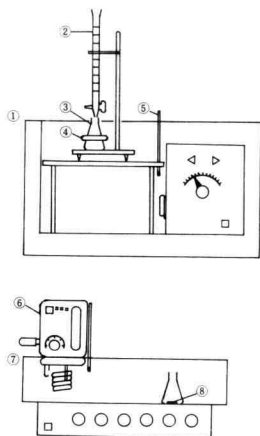


Fig. 1. Experimental apparatus for liquid-liquid equilibrium:

- ①; Thermostat ②; Burette
 ③; Erlenmeyer flask ④; Weight
 ⑤; Thermometer ⑥; Thermomate
 ⑦; Magnet mixture ⑧; Magnet

Table 1 Solubility data of ternary systems

(1) Propionic acid + Water + n-Propyl acetate
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		n-propyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	97.79	99.60	2.21	0.40
15.82	4.50	81.06	94.86	3.12	0.64
22.35	7.00	71.00	91.50	6.65	1.50
30.48	11.41	54.91	84.62	14.61	3.97
36.17	16.42	40.65	75.95	23.18	7.63
38.82	20.66	30.88	67.64	30.30	11.70
36.02	25.06	18.08	51.77	45.90	23.17
24.07	21.85	9.14	34.15	66.79	44.00
12.03	12.69	5.59	24.27	82.38	63.04
0.00	0.00	1.80	9.42	98.20	90.58

$t = 35^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		n-propyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	97.68	99.58	2.32	0.42
12.43	3.42	84.91	96.05	2.66	0.53
24.28	7.76	68.89	90.66	6.83	1.58
29.69	10.58	58.94	86.48	11.37	2.94
35.84	15.41	44.28	78.39	19.88	6.20
38.98	19.39	34.74	71.12	26.28	9.49
37.81	24.06	21.89	57.33	40.30	18.61
32.43	24.47	15.05	46.87	52.52	28.66
18.34	17.44	8.12	31.80	73.54	50.76
0.00	0.00	2.50	12.70	97.50	87.30

(2) Propionic acid + Water + iso-Butyl formate
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		iso-butyl formate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	98.90	99.80	1.10	0.20
10.05	2.68	88.27	96.99	1.68	0.33
25.61	7.99	71.09	91.26	3.30	0.75
35.14	13.29	53.72	83.64	11.14	3.07
43.13	24.54	27.16	63.24	28.71	12.22
41.12	29.36	16.58	48.72	42.30	21.98
36.14	29.63	11.69	39.40	52.17	30.97
21.60	21.97	5.80	24.31	72.60	53.72
12.24	13.97	3.42	16.09	84.34	69.94
0.00	0.00	1.81	9.46	98.19	90.54

$t = 35^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		iso-butyl formate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	98.88	99.80	1.12	0.20
6.78	1.76	91.95	97.85	1.27	0.39
21.86	6.55	75.24	92.82	2.90	0.63
32.21	11.43	59.06	86.32	8.73	2.25
40.12	18.51	39.23	74.57	20.67	6.92
42.98	24.55	26.73	62.66	30.34	12.79
34.88	27.67	12.90	42.39	52.22	29.94
17.33	18.63	4.65	20.54	78.02	60.83
2.35	3.05	1.10	5.89	96.55	91.06
0.00	0.00	1.17	6.29	98.83	93.71

(3) Propionic acid + Water + 1-Butanol

$t=25^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		1-butanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	94.98	98.73	5.02	1.27
5.06	1.33	89.60	97.26	5.34	1.41
11.08	3.15	80.65	94.49	8.27	2.36
20.75	7.29	59.20	85.66	20.05	7.05
25.99	11.72	39.05	72.51	34.96	15.77
25.55	12.08	35.79	69.65	38.66	18.27
21.09	11.06	29.10	62.85	49.81	26.12
16.29	9.06	25.52	58.52	58.22	32.42
9.02	5.38	21.70	53.29	69.28	41.33
0.00	0.00	19.28	49.58	80.72	50.42

$t=35^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		1-butanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	93.85	98.43	6.15	1.57
6.93	1.88	86.07	96.22	7.00	1.90
14.48	4.45	72.35	91.51	13.17	4.04
21.11	7.82	54.51	83.14	24.38	9.04
23.32	10.45	39.53	72.94	37.15	16.64
21.52	10.48	33.81	67.70	44.67	21.82
15.83	8.52	27.53	60.99	56.64	30.49
10.57	6.13	23.20	55.43	66.23	38.44
5.12	3.12	20.64	51.71	74.24	45.17
0.00	0.00	19.40	49.77	80.60	50.23

(4) Propionic acid + Water + 2-Pentanol

$t=25^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		2-pentanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	96.98	99.37	3.02	0.63
9.42	2.54	86.96	96.34	3.62	1.12
22.92	7.52	66.29	89.50	10.79	2.98
32.81	14.11	43.71	77.39	23.48	8.50
35.59	18.74	30.58	66.27	33.83	14.99
32.61	19.39	24.06	58.91	43.33	21.70
27.55	18.51	18.40	50.90	54.05	30.59
20.17	14.94	14.54	44.34	65.29	40.72
8.08	6.41	12.37	40.42	79.55	53.17
0.00	0.00	11.88	39.73	88.12	60.27

$t=35^{\circ}\text{C}$

propionic acid		water		2-pentanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
0.00	0.00	94.48	98.82	5.52	1.18
10.25	2.87	82.69	95.47	7.02	1.66
23.56	8.03	62.72	88.03	13.72	3.94
33.01	14.79	40.87	75.36	26.12	9.85
34.68	19.34	27.38	62.86	37.94	17.81
29.03	18.86	19.89	53.20	51.08	27.94
19.92	14.78	14.49	44.25	65.59	40.97
14.08	11.08	12.41	40.06	73.51	48.86
6.03	4.98	10.94	37.23	83.03	57.79
0.00	0.00	10.76	37.08	89.24	62.92

タイーライン

試料液（約 100 ml）は溶解度曲線内の組成のものである。これを恒温下で約 1 hr 攪拌し白濁させて後、さらに約 1 hr 放置して二液相に分離させる。その上下両相の溶液を注射針で注意してぬきとり、それぞれ中和滴定してプロピオン酸の濃度を g/ml 単位で求めた。別に各相の密度も測って濃度を重量％に換算した⁶⁾。

Table 1・2 に各系の測定値を示す。モル％の値も併せて記載した。Fig. 2 はプロピオン酸+水+酢酸 *n*-ブピル系の平衡状態図である。ほかの系については省略する。

3. データの相関

プレートポイントの推定は、Hand-Treybal のプ

ロット⁷⁾ または井口のプロット¹⁾ より求めることができるはずであるが、高濃度域（約 20% 以上）のデータの精度がわるいためか Treybal プロットを 1 本のカーブで結ぶのが困難であり、井口プロットの直線性もわるく、4 つの系のプレートポイント推定値は得られなかった。

低濃度域（約 10% 以下）のデータは

$$\log \frac{X_{AC}}{X_{AB}} : X_{AB}$$

のプロットによって相関される。

従来、液液平衡のデータは重量分率であらわされることが多かったが、現象としては気液平衡と同じく分子が移動して平衡に達するものなので、モル分率を用いるほうが合理的と思われる²⁾。

低濃度域での相関直線を外挿して、濃度 0 の無限希

Table 2 Tie-line data of ternary systems

(1) Propionic acid + Water + n-Propyl acetate
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		n-propyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
2.35	0.59	95.34	98.99	2.31	0.42
6.58	1.72	90.85	97.79	2.57	0.49
9.35	2.51	87.90	96.96	2.75	0.53
12.51	3.45	84.49	95.95	3.00	0.60
15.62	4.44	81.13	94.89	3.25	0.67

 $t = 25^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		n-propyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
3.95	4.79	2.55	12.75	93.50	82.46
16.49	16.57	6.60	27.31	76.91	56.12
20.48	19.43	8.02	31.33	71.50	49.24
31.07	24.92	12.85	42.43	56.08	32.65
38.49	22.87	25.11	61.44	36.40	15.69

 $t = 35^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		n-propyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.79	0.45	95.72	99.10	2.49	0.45
4.98	1.28	92.52	98.25	2.50	0.47
7.90	2.09	89.59	97.43	2.51	0.48
14.08	3.92	83.40	95.57	2.52	0.51
21.50	6.56	73.52	92.34	4.98	1.10

 $t = 35^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		n-propyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.29	7.13	4.11	19.14	89.60	73.73
11.28	11.17	6.00	26.30	82.72	62.53
16.97	16.70	7.42	29.71	75.61	53.59
30.48	24.23	13.23	43.29	56.29	32.48
38.40	23.38	23.92	59.97	37.28	16.65

(2) Propionic acid + Water + iso-Butyl formate
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		iso-butyl formate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.42	1.66	92.15	98.07	1.43	0.27
8.24	2.16	90.30	97.56	1.46	0.28
9.98	2.66	88.45	97.04	1.57	0.30
13.00	3.55	85.40	96.13	1.60	0.32
14.41	3.99	83.97	95.68	1.62	0.33

 $t = 25^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		iso-butyl formate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
11.87	13.66	3.26	15.42	84.87	70.89
16.69	17.70	5.10	22.20	78.21	60.10
17.89	18.21	5.39	23.64	76.72	58.15
23.50	23.61	6.11	25.17	70.39	51.22
25.50	25.22	6.40	25.98	68.10	48.80

 $t = 35^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		iso-butyl formate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.04	1.55	92.57	98.18	1.39	0.27
8.62	2.27	89.89	97.45	1.49	0.28
10.25	2.74	88.25	96.97	1.50	0.29
13.36	3.66	85.04	96.02	1.60	0.32
15.35	4.32	82.77	95.32	1.88	0.36

 $t = 35^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		iso-butyl formate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
9.60	10.29	4.75	20.97	88.35	68.74
15.47	17.08	4.05	18.42	80.48	64.50
18.87	20.05	4.83	21.12	76.30	58.83
25.51	24.69	7.01	27.91	67.48	47.40
27.00	25.22	7.99	30.71	65.01	44.07

(3) Propionic acid + Water + 1-Butanol

$t = 25^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		1-butanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
3.59	0.94	90.82	97.60	5.59	1.46
4.19	1.10	90.18	97.42	5.63	1.48
5.42	1.43	88.69	97.00	5.89	1.57
5.92	1.58	88.07	96.82	5.98	1.60
7.60	2.07	85.91	96.17	6.49	1.76

$t = 25^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		1-butanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
10.61	6.16	23.14	55.32	66.25	38.49
13.05	7.54	23.45	55.77	63.50	36.50
14.71	8.30	24.80	57.58	60.49	34.12
16.78	9.28	26.01	59.21	57.21	31.51
19.20	10.32	27.62	61.10	53.18	28.58

$t = 35^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		1-butanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
2.23	0.58	91.96	97.92	5.81	1.50
2.89	0.75	91.21	97.71	5.90	1.54
5.10	1.36	88.52	96.94	6.38	1.70
5.51	1.47	88.04	96.81	6.45	1.72
8.90	2.48	83.09	95.29	8.01	2.23

$t = 35^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		1-butanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.13	3.70	21.12	52.43	72.75	43.87
9.57	5.63	22.45	54.37	67.98	40.00
12.08	6.58	26.21	58.78	63.59	34.64
14.38	7.92	26.14	59.30	59.48	32.78
19.15	9.87	30.16	64.00	50.69	26.13

(4) Propionic acid + Water + 2-Pentanol

$t = 25^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		2-pentanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.98	0.50	95.04	98.87	2.98	0.63
4.52	1.17	92.08	98.18	3.00	0.65
6.15	1.61	90.37	97.62	3.48	0.77
8.75	2.35	87.77	96.87	3.49	0.78
9.67	2.62	86.56	96.52	3.77	0.86

$t = 25^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		2-pentanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.43	5.13	12.27	40.28	81.30	54.59
11.25	8.73	13.10	41.84	75.65	49.43
15.03	11.36	13.97	43.46	71.00	45.18
18.67	13.79	14.73	44.79	66.60	41.42
19.47	14.33	14.83	44.94	65.70	40.73

$t = 35^{\circ}\text{C}$

water layer					
propionic acid		water		2-pentanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
2.00	0.52	92.39	98.26	5.61	1.22
3.95	1.04	90.15	97.65	5.90	1.31
6.15	1.65	87.76	96.97	6.09	1.38
6.48	1.75	87.01	96.77	6.51	1.48
6.52	1.76	86.90	96.73	6.58	1.51

$t = 35^{\circ}\text{C}$

solvent layer					
propionic acid		water		2-pentanol	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.90	6.06	8.72	31.53	84.38	62.41
11.39	9.11	11.92	39.24	76.69	51.65
15.32	11.80	13.20	41.85	71.48	46.35
17.42	13.08	14.18	43.76	68.37	43.16
19.08	14.05	14.83	44.96	66.09	40.99

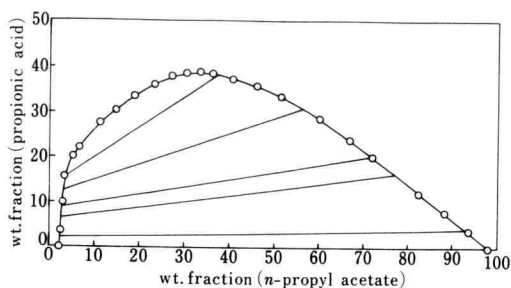


Fig. 2. Solubility curve and tie-lines of propionic acid + water + n-propyl acetate system at 25°C.

積の平衡比

$$K_{lim} = \lim_{x_{AC} \rightarrow 0} \frac{x_{AC}}{x_{AB}} \quad (1)$$

を求めることができる。

また、液液抽出では次式で定義される選択率

$$\beta = \frac{x_{AB}}{x_{AC}} \frac{x_{CC}}{x_{CB}} \quad (2)$$

の値が重要である。その無限希釈値は

$$\beta_{lim} = \frac{1}{K_{lim}} \left(\frac{x_{CC}}{x_{CB}} \right)_0 \quad (3)$$

で与えられる。

Table 3 に各系の無限希釈の値を示す。

4. 溶剤選択の基準

溶剤選択の基準となる性質は、原液中の目的成分の溶剤への溶解度が大きく、原溶媒の溶剤への溶解度の小さいことである。

このふたつの条件は、選択率の値が大きければ満たされるともいえるが、その場合、選択率が濃度の関数であり、特に低濃度域で濃度の影響が大きいので、判断に困る。

そこで(3)式の無限希釈値を用いる。すなわち、無限希釈の平衡比と、原溶媒の両相への分配比とにわけて、(i) 無限希釈状態で溶質の溶剤相内モル分率が原溶媒相内モル分率より大きい ($K_{lim} < 1$) こと、(ii) 原溶媒の溶剤に対する溶解度が小さく、溶剤の原溶媒への溶解度も小さい ($x_{CB} < x_{CC}$) こと。これらの結果として無限希釈の選択率が大きくなる。

Table 3 より、プロピオン酸水溶液に対して酢酸 *n* プロピルが最も良い溶剤で、つぎがギ酸イソブチル。アルコール類はともに劣ることがわかる。35°C でもこの順位は同じであった。

このエステルが良いということは、酢酸水溶液の場合と似ている。

5. 結 論

カルボン酸 + 水 + 溶剤系の液液平衡データ集積のため、酸としてプロピオン酸、溶剤として酢酸 *n* プロピル・ギ酸イソブチル・*n* ブタノール・2 ペンタノールを用い、25°C と 35°C で三成分液液平衡測定を行なった。

無限希釈の平衡比と選択率を求め、溶剤選択の条件を検討した。その結果、プロピオン酸水溶液よりプロピオン酸を抽出するには酢酸 *n* プロピルがもっとも良い溶剤であると推定した。

Table 3 Equilibrium ratios and Selectivities at infinite dilution

system (25°C)	$(x_{CC}/x_{CB})_0$	$1/K_{lim}$	β_{lim}
propionic acid + water + n-propyl acetate	3.09	67.58	208.80
propionic acid + water + iso-butyl formate	4.10	26.58	109.10
propionic acid + water + 1-butanol	1.68	19.16	32.19
propionic acid + water + 2-pentanol	2.25	14.28	32.08
system (35°C)	$(x_{CC}/x_{CB})_0$	$1/K_{lim}$	β_{lim}
propionic acid + water + n-propyl acetate	3.28	50.51	165.70
propionic acid + water + iso-butyl formate	4.59	33.28	152.80
propionic acid + water + 1-butanol	3.70	15.60	57.67
propionic acid + water + 2-pentanol	2.32	22.04	51.07

$(x_{CC}/x_{CB})_0$: distribution ratio of water-solvent binary system

使用記号

- K : 液液平衡比 [—]
 K_{lim} : 無限希釈の平衡比 [—]
 x_{AB} : 溶剤相中の溶質モル分率 [—]
 x_{AC} : 原溶媒相中溶質モル分率 [—]
 x_{CB} : 溶剤相中原溶媒モル分率 [—]
 x_{CC} : 原溶媒相中原溶媒モル分率 [—]
 $\left(\frac{x_{CC}}{x_{CB}}\right)_0$: 無限希釈の原溶媒の分配比 [—]
 β : 選択率 [—]
 β_{lim} : 無限希釈の選択率 [—]

引用文献

- 1) 井口(昭): 化工, **34**, 41 (1970)
- 2) 井口(昭): 化工, **37**, 47 (1973)
- 3) 井口(昭): MOL, **14** (5) 57; **14** (6) 76 (1976), 東京工業大学学位論文 (1975)
- 4) 井口(昭), 布施(憲): 化工, **34**, 543(1970)~**35**, 1035 (1971)
- 5) 井口(昭), 布施(憲): 化工, **36**, 673 (1972)
- 6) 布施(憲), 井口(昭): 化工, **34**, 328 ((1970)
- 7) Treybal, R.E., L.D. Weber and J.E. Daley: Ind. Eng. Chem. **38**, 817 (1946)