

酢酸-水-酢酸nブチル系の液々平衡における塩効果

齋藤 貴・田村 一延
長南 徳之・井口 昭洋

Salt Effects in Liquid-liquid Equilibria of Acetic Acid-Water-n. Butyl Acetate

Takashi SAITO, Kazunobu TAMURA, Noriyuki CHONAN
and Akihiro IGUCHI

Abstract

Effects of salts on distribution of acetic acid between water and n-butyl acetate at 25°C were investigated. The salts used were lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, and magnesium chloride.

Solubility curve and tie-lines were determined for systems acetic acid-water containing salt-n-butyl acetate.

Constants in the Eisen-Joffe Equation as linear functions of salt concentration and equilibrium ratios at infinite dilution were estimated using the tie-line data of these systems.

On a weight basis, the order of effectiveness in salting acetic acid out was $\text{LiCl} > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl}$.

1. 結 言

液々抽出は、目的物質の分離、精製のための一つの手法であり化学工業でも広く利用されている。この基礎となる液々平衡データは古くから種々調査されているが未だ充分ではない。一般的に液々平衡の際、塩が加えられることにより溶質の分配比が増加することが知られているが、詳しいデータ例は少ない^{1)~4)}。酢酸-水-有機溶剤系に関しては、Eisen と Joffe の報告があり^{1),2)}、溶剤にベンゼンを使用している。

本研究では、有機溶剤として酢酸 n ブチルを用いた酢酸-水-酢酸 n ブチル系について、4 種類の塩による塩効果に関して、平衡データを収集し、塩の種類及び濃度と平衡比との関係、Eisen-Joffe の式中の定数値の関係を検討した。

2. 実 験

2.1 試薬及び装置

酢酸、酢酸 n ブチル、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、水酸化ナトリウム、エタノールは和光純薬製特級を使用した。また本実験の装置は、以前の報告⁵⁾と同様である。

2.2 測定した系

本研究で測定した系は、酢酸-水-酢酸 n ブチル系で、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウムの 4 種の塩について、塩濃度を 0, 2.5, 5.0, 10.0 wt% に調製した水溶液を使用し、酢酸の液々抽出を行った。

2.3 溶解度曲線

白濁法により、溶剤と原溶媒の白濁溶液に溶質を少量ずつ滴下し、2 相から均一相に変化した時点の 3 成分の含有量を基にプロットして溶解度曲線を作成した。またプレイトポイントは、Hand と Treybal のブ

ロットと組み合わせて求める方法を使用し、タイラインデータより算出した。

2.4 タイライン

酢酸、塩水溶液、酢酸 n ブチルを混合した溶液 (約 100 ml) を恒温槽 (25.0±0.1°C) 内で 1 時間激しく攪拌し、その後、1 時間静置して分離させる。次に両相の溶液を注射筒で分取し、水相を水酸化ナトリウム水溶液、有機相を水酸化カリウム-エタノール溶液で、それぞれ中和滴定を行い、酢酸を定量した。この時、両相の密度も測定して酢酸濃度を重量 % に換算した。

3. 結 果

3.1 溶解度曲線及びタイライン

各系の溶解度データの一部を Table 1 に、タイラインデータを Table 2 に示した。また Fig. 1 に一例として酢酸-水 (10% LiCl)-酢酸 n ブチル系の平衡状態図

を示した。

LiCl (5.0%, 10.0%) 及び MgCl₂ (2.5%, 5.0%, 10.0%) を含む系では、酢酸が低濃度域では酢酸の分配は、水相 > 有機相の関係にあるが、酢酸が高濃度になると逆転して水相 < 有機相となり、ソルトローブ現象が認められた。

3.2 分配曲線

酢酸の分配曲線の一例を Fig. 2 に示した。これは、LiCl を含む系について水相及び有機相への酢酸の分配を比較したものであるが、図中、酢酸の低濃度域で水相側への酢酸の分配が増加し特異的な曲線を描いているのは、前記のソルトローブ現象である。

3.3 無限希釈の平衡化

酢酸の無限希釈における平衡比は、次式で与えられる⁵⁾。

Table 1. Solubility data of Acetic acid-Water containing salt-n-Butyl acetate systems

(1) Without salt

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
12.50	4.15	86.50	95.68	1.00	0.17
24.00	8.78	74.60	90.95	1.40	0.26
32.50	13.05	64.50	86.32	3.00	0.62
40.00	18.47	51.70	79.55	8.30	1.98
40.50	25.91	30.20	64.39	29.30	9.69
30.00	29.11	13.10	42.35	56.90	28.54
23.00	27.13	7.80	30.66	69.20	42.20
10.50	15.89	3.30	16.65	86.20	67.46

(2) 2.5% LiCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
14.52	4.86	84.99	95.05	0.49	0.09
28.50	11.07	68.10	88.25	3.40	0.68
42.58	21.54	44.50	75.08	12.92	3.38
43.10	31.25	23.20	56.12	33.70	12.63
30.01	34.71	7.19	27.74	62.80	37.55
24.12	30.69	5.41	22.96	70.47	46.35
12.99	21.08	1.30	7.03	85.71	71.89
3.60	6.53	0.60	3.63	95.80	89.84

(3) 5.0% LiCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
14.50	4.86	85.01	95.05	0.49	0.09
29.81	11.47	68.70	88.23	1.49	0.30
42.30	20.54	47.48	76.90	10.22	2.56
45.50	27.86	31.80	64.96	22.70	7.18
36.80	35.73	11.89	38.51	51.31	25.76
30.51	35.05	7.31	28.02	62.18	36.93
13.92	21.85	1.88	9.84	84.20	68.31
4.33	7.80	0.60	3.61	95.07	88.59

(4) 10.0% LiCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
17.00	5.81	82.55	94.11	0.45	0.08
28.32	10.71	70.62	89.08	1.06	0.21
37.38	15.75	59.46	83.56	3.16	0.69
47.21	26.20	37.47	69.40	15.32	4.40
46.67	33.78	22.37	54.75	30.66	11.47
38.58	36.91	12.13	38.71	49.29	24.38
22.53	29.97	4.47	19.83	73.00	50.20
4.39	7.91	0.61	3.66	95.00	88.43

(5) 2.5% NaCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
11.50	3.79	87.40	96.02	1.10	0.19
20.00	7.08	78.60	92.67	1.40	0.26
31.50	12.55	65.40	86.81	3.10	0.64
42.50	20.61	47.60	76.91	9.90	2.48
40.50	30.93	21.20	53.95	38.30	15.12
29.00	35.97	5.30	21.91	65.70	42.13
16.70	24.18	3.30	15.93	80.00	59.89
7.50	12.36	1.90	10.44	90.60	77.20

(6) 5.0% NaCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
14.50	4.89	84.50	94.94	1.00	0.17
22.50	8.11	76.30	91.66	1.20	0.22
32.50	13.04	64.60	86.36	2.90	0.60
43.90	21.81	45.60	75.49	10.50	2.70
40.40	35.88	14.70	43.51	44.90	20.61
31.00	34.76	8.00	29.89	61.00	35.36
19.50	25.46	5.50	23.93	75.00	50.62
10.00	15.06	3.50	17.57	86.50	67.36

(7) 10.0% NaCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
11.50	3.78	87.70	96.08	0.80	0.14
20.50	7.25	78.60	92.59	0.90	0.16
33.20	13.35	64.30	86.13	2.50	0.52
43.00	20.57	48.50	77.33	8.50	2.10
41.20	37.30	13.80	41.64	45.00	21.06
31.30	33.76	9.20	33.07	59.50	33.18
20.70	25.61	6.80	28.03	72.50	46.36
11.20	15.25	5.80	26.32	83.00	58.43

(8) 2.5% KCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
14.90	5.01	81.70	94.92	0.40	0.07
25.60	9.51	72.81	90.19	1.59	0.30
32.11	12.87	64.67	86.46	3.22	0.67
42.81	23.18	39.84	71.96	17.35	4.86
37.53	26.49	25.48	60.01	36.99	13.50
27.46	31.92	7.47	28.97	65.07	39.11
16.40	24.81	2.30	11.61	81.30	63.58
3.69	6.72	0.51	3.10	95.80	90.18

(9) 5.0% KCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
14.30	4.78	85.20	95.13	0.50	0.09
28.70	10.99	69.40	88.64	1.90	0.37
43.10	21.93	43.99	74.67	12.91	3.40
42.80	25.88	33.00	66.56	24.20	7.56
37.31	36.44	11.59	37.76	51.10	25.80
28.20	32.83	7.30	28.35	64.50	38.82
11.40	18.22	1.91	10.18	86.69	71.60
3.58	6.52	0.52	3.16	95.90	90.32

(10) 10.0% KCl

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
13.40	4.45	86.11	95.46	0.49	0.09
28.80	11.21	67.90	88.13	3.30	0.66
40.32	19.21	49.20	78.21	10.48	2.58
42.70	25.65	33.41	66.96	23.80	7.39
35.22	34.07	12.30	39.69	52.48	26.24
23.90	30.36	5.49	23.27	70.61	46.37
12.80	20.15	2.00	10.51	85.20	69.34
3.31	6.02	0.59	3.58	96.10	90.40

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

各系での無限希釈の平衡比の逆数(1/K_{lim})を Table 3 に示した。

塩効果により、いずれの系においても平衡比は増加の傾向を示し、また塩濃度の増加とともにその平衡比も上昇した。塩効果の大きさは、LiCl>MgCl₂>KCl>

NaCl の関係にあった。

3.4 Eisen-Joffe の相関

塩を含む液々平衡では、Eisen-Joffe の式があてはまる¹⁾。

$$\log \frac{X_{CB}}{X_{BB}} = \log A_0 + B_0 \log \frac{X_{CA}}{X_{AA}} \quad (2)$$

(11) 2.5% MgCl₂

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
13.91	4.612	85.58	95.27	0.51	0.088
25.72	9.53	72.97	90.22	1.31	0.25
34.91	14.55	60.81	84.53	4.28	0.92
44.66	24.56	38.52	70.66	16.82	4.78
43.61	31.71	22.97	55.73	33.42	12.56
35.91	35.01	11.89	38.68	52.20	26.31
19.51	26.69	4.25	19.40	76.24	53.91
3.71	6.65	0.82	4.90	95.47	88.45

(12) 5.0% MgCl₂

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
13.00	4.31	86.50	95.61	0.50	0.08
23.92	8.724	74.82	91.083	1.26	0.24
37.46	15.95	58.51	83.15	4.03	0.90
41.92	21.06	45.08	75.56	13.00	3.38
44.55	32.44	22.74	55.24	32.71	12.32
38.25	37.13	11.65	37.73	50.10	25.14
24.58	31.18	5.41	22.90	70.01	45.92
6.39	11.35	0.54	3.20	93.07	85.45

(13) 10.0% MgCl₂

Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
4.20	1.30	95.24	98.61	0.56	0.09
25.71	9.51	73.10	90.26	1.19	0.23
36.96	15.67	59.02	83.45	4.02	0.88
45.18	24.82	38.50	70.55	16.32	4.63
45.65	33.23	22.57	54.81	31.78	11.96
36.67	35.41	12.11	39.02	51.22	25.57
22.66	30.26	4.34	19.34	73.00	50.40
4.26	7.71	0.53	3.20	95.21	89.09

Table 2. Tie-line data of Acetic acid-Water containing salt-n-Butyl acetate systems

(1) Without salt

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
7.20	2.29	91.90	97.56	0.90	0.15	2.70	4.84	1.00	5.97	96.30	89.19
16.90	5.82	81.90	93.97	1.20	0.21	7.90	12.63	2.50	13.32	89.60	74.05
25.80	9.62	72.50	90.06	1.70	0.33	13.80	19.43	4.50	21.11	81.70	59.46
33.20	13.47	63.50	85.84	3.30	0.69	19.90	25.00	6.50	27.21	73.60	47.79
40.50	19.08	50.10	78.64	9.40	2.29	28.10	28.86	11.40	39.02	60.50	32.12

(2) 2.5% LiCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.27	0.384	98.72	99.614	0.01	0.002	1.62	2.95	0.88	5.34	97.50	91.71
5.82	1.818	94.17	98.180	0.01	0.002	5.11	9.02	0.89	5.24	94.00	85.74
7.74	2.453	92.27	97.545	0.01	0.002	5.35	8.11	4.15	20.98	90.50	70.91
25.66	9.47	73.34	90.34	1.00	0.19	24.52	32.19	4.48	19.62	71.00	48.19
30.39	11.89	67.11	87.60	2.50	0.51	59.64	35.67	6.06	24.33	64.30	40.00

(3) 5.0% LiCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
5.62	1.853	94.37	98.245	0.01	0.002	1.49	2.83	0.11	0.69	98.40	96.48
7.53	2.383	92.46	97.615	0.01	0.002	2.18	4.02	0.52	3.20	97.30	92.78
15.58	5.242	84.41	94.756	0.01	0.002	14.56	23.19	1.44	7.65	84.00	69.16
24.52	8.919	74.98	90.987	0.50	0.094	26.35	33.38	5.15	21.76	68.50	44.86
29.59	11.31	69.41	88.49	1.00	0.20	33.89	36.70	8.61	31.11	57.50	32.19

(4) 10.0% LiCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
5.37	1.673	94.62	98.325	0.01	0.002	1.82	3.43	0.18	1.13	98.00	95.44
7.02	2.213	92.97	97.785	0.01	0.002	2.71	5.03	0.29	1.80	97.00	93.17
14.53	4.854	85.37	95.144	0.01	0.002	17.30	26.00	2.30	11.53	80.40	62.47
23.18	8.295	76.81	91.703	0.01	0.002	23.37	23.37	13.13	43.80	63.50	32.83
31.72	12.41	66.80	87.305	1.40	0.28	44.70	36.20	17.80	48.10	37.50	15.70

(5) 2.5% NaCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.70	2.13	92.40	97.73	0.90	0.15	2.70	4.77	1.30	7.65	96.00	87.59
16.20	5.55	82.50	94.22	1.30	0.23	8.00	12.95	2.20	11.87	89.80	75.17
25.80	9.65	72.20	89.97	2.00	0.39	14.50	21.15	3.50	17.01	82.00	61.84
34.90	14.49	61.20	84.67	3.90	0.84	22.50	30.25	4.20	18.81	73.30	50.94
42.60	20.59	47.80	77.01	9.60	2.40	31.90	37.72	6.20	24.43	61.90	37.84

(6) 5.0% NaCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.50	2.06	92.80	97.83	0.70	0.11	2.90	4.87	2.30	12.87	94.80	82.27
16.00	5.45	83.10	94.39	0.90	0.16	8.50	12.95	3.50	17.76	88.00	69.29
25.30	9.37	73.20	90.34	1.50	0.29	15.40	21.12	4.90	22.39	79.70	56.49
34.50	14.22	61.90	85.01	3.60	0.77	23.40	28.98	6.30	26.00	70.30	45.01
42.30	19.89	49.90	78.21	7.80	1.90	32.30	35.74	8.20	30.23	59.50	34.03

(7) 10.0% NaCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
6.30	1.99	93.00	97.90	0.70	0.11	3.10	4.71	4.50	22.77	92.40	72.52
15.30	5.19	83.80	94.66	0.90	0.16	9.40	13.06	5.60	25.92	85.00	61.03
24.50	8.98	74.30	90.79	1.20	0.23	16.80	21.51	6.50	27.73	76.70	50.76
32.20	12.79	65.50	86.73	2.30	0.47	23.60	28.31	7.20	28.78	69.20	42.91
41.60	19.26	51.20	79.01	7.20	1.72	33.40	34.90	9.90	34.47	56.70	30.63

(8) 2.5% KCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.18	0.357	98.81	99.641	0.01	0.002	1.40	2.66	0.10	0.63	98.50	96.71
7.03	2.217	92.96	97.781	0.01	0.002	1.50	2.79	0.50	3.10	98.00	94.11
9.80	3.154	90.19	96.844	0.01	0.002	3.94	7.14	0.56	3.39	95.50	89.47
18.31	6.33	81.19	93.58	0.50	0.09	9.48	16.03	1.02	5.75	89.50	78.22
29.67	11.43	68.63	88.23	1.70	0.34	18.32	24.84	4.68	21.17	77.00	53.98

(9) 5.0% KCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.18	0.357	98.82	99.642	0.01	0.02	1.53	2.84	0.47	2.92	98.00	94.24
12.26	4.020	87.74	95.978	0.01	0.002	6.02	10.34	1.28	7.34	92.70	82.32
18.03	6.20	81.77	93.76	0.20	0.04	9.73	15.50	2.27	12.06	88.00	72.44
23.72	8.59	75.58	91.28	0.70	0.13	13.85	20.59	3.15	15.62	83.00	63.79
29.35	11.31	68.65	88.29	2.00	0.40	23.57	30.62	4.93	21.37	71.50	48.01

(10) 10.0% KCl

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
8.51	2.713	91.48	97.286	0.01	0.002	5.50	9.86	0.50	2.99	94.00	87.15
12.07	3.952	87.92	96.046	0.01	0.002	8.32	13.80	1.63	9.02	90.05	77.18
17.99	6.18	81.81	93.78	0.20	0.04	13.67	21.54	1.83	9.62	84.50	68.84
21.05	7.44	78.45	92.47	0.50	0.09	19.37	26.65	4.13	18.95	76.50	54.40
25.75	9.56	72.75	90.15	1.50	0.29	24.76	30.48	6.24	25.62	69.00	43.90

(11) 2.5% MgCl₂

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.21	0.365	98.78	99.633	0.01	0.002	0.25	0.46	0.75	4.64	99.00	94.90
8.25	2.624	91.74	97.374	0.01	0.002	1.91	3.43	1.09	6.53	97.00	90.04
19.14	6.66	80.36	93.25	0.50	0.09	14.98	22.40	2.82	14.07	82.20	63.53
27.61	10.46	70.59	89.19	1.80	0.35	25.27	31.13	6.13	25.19	68.60	43.68
32.70	13.26	63.50	85.94	3.80	0.80	32.40	34.32	9.60	33.92	58.00	31.76

(12) 5.0% MgCl₂

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.28	0.387	98.71	99.611	0.01	0.002	0.28	0.52	0.72	4.46	99.00	95.02
8.66	2.763	91.33	97.235	0.01	0.002	2.00	3.61	1.00	6.01	97.00	90.38
18.90	6.56	80.60	93.53	0.50	0.09	16.34	23.76	3.26	15.81	80.40	60.43
22.14	7.93	76.86	91.88	1.00	0.19	20.20	27.99	3.80	17.57	76.00	54.44
32.13	12.78	65.37	86.71	2.50	0.51	34.85	36.19	9.85	34.12	55.30	29.69

(13) 10.0% MgCl₂

Water layer						Solvent layer					
Acetic acid		Water		n-Butyl acetate		Acetic acid		Water		n-Butyl acetate	
wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %
1.25	0.378	98.74	99.620	0.01	0.002	0.50	0.95	0.20	1.27	99.30	97.78
8.11	2.577	91.88	97.421	0.01	0.002	2.22	4.15	0.28	1.74	97.50	94.11
18.35	6.34	81.15	93.57	0.50	0.09	18.00	26.14	3.00	14.54	79.00	59.32
26.38	9.80	72.62	90.01	1.00	0.19	29.55	34.53	6.95	27.10	63.50	38.37
31.18	12.26	66.52	87.27	2.30	0.47	37.59	36.34	11.91	38.42	50.50	25.24

Table 3. Equilibrium ratios Acetic acid-Water containing salt-n-Butyl acetate systems at infinite dilution

Salt	Concentration of salt			
	0%	2.5%	5.0%	10.0%
NaCl	2.41	2.48	2.59	2.74
KCl	2.41	2.86	3.88	4.48
LiCl	2.41	4.50	5.26	6.77
MgCl ₂	2.41	4.33	4.51	4.69

Table 4. Values of constants in Eisen-Joffe equation for Acetic acid-salt containing Water-n-Butyl acetate systems

Salt	Constant			
	a	b	c	d
NaCl	0.434	0.037	0.971	0.021
KCl	0.578	0.052	1.110	0.018
LiCl	0.973	0.018	1.241	-0.0053
MgCl ₂	1.375	0.014	1.696	-0.016

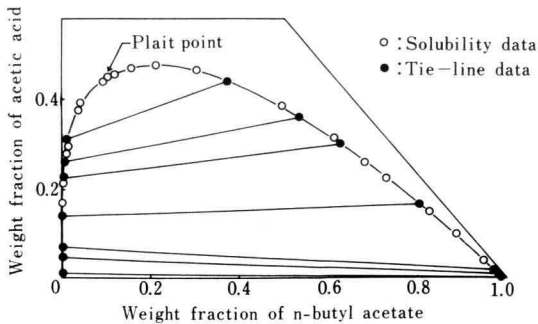


Fig. 1. Solubility curve and tie-lines of acetic acid-water containing 10% of LiCl-n-butyl acetate system

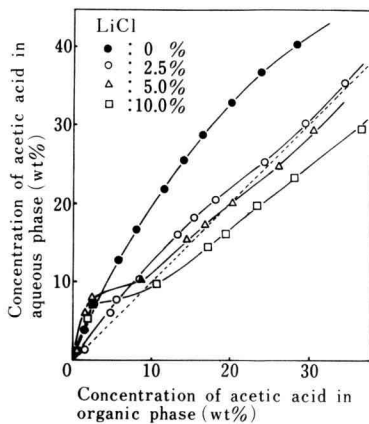


Fig. 2. Effect of LiCl on the distribution of acetic acid

$$\log \frac{X_{CB}}{X_{BB}} = a + bX_s + (c + dX_s) \log \frac{X_{CA}}{X_{AA}} \quad (3)$$

そこで、各系で得られたデータより、式中の定数 a , b , c , d を算出した。結果を Table 4 に示した。

Eisen-Joffe 式中の定数 a 及び c は、 $\text{MgCl}_2 > \text{LiCl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ の関係にあった。また定数 b 及び d は、おおよそ、 $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl} > \text{MgCl}_2$ の傾向を示した。

4. 結 論

酢酸-水-酢酸 n ブチル系の液々平衡において、第 4

成分として塩を加え、塩効果の酢酸の分配に与える影響について検討を行った。

その結果、酢酸の無限希釈における平衡比は、 $\text{LiCl} > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl}$ の関係にあり、 LiCl が最も高い平衡比を与え、塩濃度が 10.0 wt% の時、塩を含まない系と比較すると約 2.8 倍であることが明らかになった。また LiCl 系及び MgCl_2 系でソルトローブ現象が観察された。

液々抽出の際、分配比を高める目的で塩効果を利用するには LiCl が効果的であるが、 LiCl や MgCl_2 は有機相側にもわずかに溶解する（酢酸濃度にもよるが約 3 wt% 前後）ため注意が必要であり、溶剤への塩の混入を避けるような場合には、 KCl が適切であると考えられる。

使用記号

- X_{AA} : 原溶媒相中の原溶媒の重量分率 [—]
- X_{BB} : 溶剤相中の溶剤の重量分率 [—]
- X_{CA} : 原溶媒相中の溶質の重量分率 [—]
- X_{CB} : 溶剤相中の溶質の重量分率 [—]
- x_{AB} : 溶剤相中の溶質のモル分率 [—]
- x_{AC} : 原溶媒相中の溶質のモル分率 [—]
- X_s : 塩の重量分率 [—]
- K_{lim} : 無限希釈の平衡比 [—]
- A_0, B_0, a, b, c, d : Eisen-Joffe 式中の定数

引用文献

- 1) Edwin O.E. and Joseph J.: J. Chemical and Engineering Data, **11** (4), 480 (1966).
- 2) Maulin L.D. and Edwin O.E.: J. Chemical and Engineering Data, **16** (2), 200 (1971).
- 3) Long F.A. and McDevit W.F.: Chem. Revs., **51**, 119 (1952).
- 4) McDevit W.F. and Long F.A.: J. Am. Chem. Soc., **74**, 1773 (1952).
- 5) 東 正人, 鈴木昭義, 下川珍一, 鈴木 毅, 井口昭洋: 幾徳工業大学研究報告 B-8, 209 (1983).