

クロロホルム-水-アルコール系の液液平衡

高橋 昭吾*・井口 昭洋*

Liquid-liquid Equilibrium for the Chloroform-Water-Alcohol Systems

Syogo TAKAHASHI and Akihiro IGUCHI

Abstract

Liquid-liquid equilibrium data were obtained for chloroform-water-alcohol ($C_2 \sim C_6$) systems at 25°C.

Gas chromatography was used for analysis of aqueous and organic phase composition, respectively.

The ratio of chloroform to water in organic phase were investigated and we found that 1-hexanol was the best solvent for extraction of chloroform in aqueous solution under the present experimental range.

1. 緒 言

水道水中に発癌物質であるトリハロメタンが検出され、社会問題となって約 20 年になる。

トリハロメタンとは、メタンの 3 個の水素をハロゲンで置換したもので、クロロホルムが水中にもっとも

多く存在する¹⁾。

その除去方法としては、現状では吸着が行なわれているが、溶媒抽出も検討に値すると思われる。そこで、その基礎となる液液平衡の測定をアルコール類を用いて行なった。

2. 実 験

2.1 試 薬

アルコール類は炭素数 2 のエタノールから 6 の 1-ヘキサノールまで、すべて直鎖アルコールである。す

Table 1. Mixing ratio of chloroform, water and 1-hexanol (wt%)

Ex. No.	Chloroform	Water	1-Hexanol
1	—	70.00	30.00
2	1.00	69.00	30.00
3	3.00	67.00	30.00
4	5.00	65.00	30.00
5	7.00	63.00	30.00
6	10.00	60.00	30.00
7	20.00	50.00	30.00
8	30.00	40.00	30.00
9	40.00	30.00	30.00
10	50.00	20.00	30.00
11	35.00	50.00	15.00
12	60.00	25.00	15.00

Table 2. Mixing ratio of chloroform, water and 1-butanol (wt%)

Ex. No.	Chloroform	Water	1-Butanol
1	—	70.00	
2	1.00	69.00	30.00
3	5.00	65.00	30.00
4	10.00	60.00	30.00
5	20.00	50.00	30.00
6	30.00	40.00	30.00
7	45.00	25.00	30.00
8	40.00	40.00	20.00
9	40.00	50.00	10.00
10	40.00	55.00	5.00

平成 2 年 9 月 28 日受理

* 工業化学工学科

べて関東化学の製品で、純度 95.0~99.5 vol% のものをそのまま使用した。クロロホルムも同社の試薬で純度 97.5 vol% である。

2.2 実験手順

アルコールが 1-ヘキサノールの場合、Table 1 の混合条件になるように、クロロホルムと水と 1-ヘキサノールを順に 100 ml のエルレンマイヤーフラスコに入れ、その都度 (± 0.01 g まで) 秤量した。

これを $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に設定しておいた恒温槽中に置

き、マグネチックスターラーで 1 hr 攪拌した。

そのまま恒温槽内で静置し、約 1 hr 後二相に分離した各液を 30 ml のエルレンマイヤーフラスコに分取した。そして、よく振とうしながらサンプリングして、ガスクロマトグラフで分析し、組成を求めた。

1-ペンタノールの場合の混合条件は No. 1~10 までは同じで No. 11 と No. 12 を少し変えた。1-ブタノールと 1-プロパノールの混合条件は Table 2 である。エタノールはさらに減らして No. 1~6 とした。表は省略する。

Table 3. Tie-line data for chloroform, water and 1-hexanol

(1) Weight %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Hexanol	Chloroform	Water	1-Hexanol
1	—	99.42	0.58	—	6.08	93.92
2	0.00	99.10	0.90	3.37	5.77	90.86
3	0.00	99.36	0.64	8.89	5.48	85.63
4	0.11	99.24	0.65	13.92	4.35	81.72
5	0.11	99.38	0.51	18.67	4.01	77.32
6	0.14	99.45	0.41	24.54	3.28	72.17
7	0.26	99.38	0.36	39.41	2.60	57.99
8	0.20	99.46	0.35	49.45	2.06	48.49
9	0.28	99.46	0.26	57.33	1.06	41.62
10	0.21	99.56	0.23	63.05	0.94	36.01
11	0.44	99.39	0.17	70.30	0.58	29.12
12	0.39	99.47	0.14	80.27	0.36	19.37

(2) Mole %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Hexanol	Chloroform	Water	1-Hexanol
1	—	99.90	0.10	—	26.86	73.14
2	0.00	99.84	0.16	2.28	25.88	71.84
3	0.00	99.89	0.11	6.12	25.00	68.88
4	0.02	99.87	0.11	10.07	20.86	69.07
5	0.02	99.89	0.09	13.77	19.60	66.63
6	0.02	99.91	0.07	18.79	16.65	64.56
7	0.04	99.90	0.06	31.61	13.86	54.53
8	0.03	99.91	0.06	41.29	11.39	47.31
9	0.04	99.91	0.05	50.75	6.21	43.04
10	0.03	99.93	0.04	56.63	5.59	37.78
11	0.07	99.90	0.03	65.00	3.55	31.45
12	0.06	99.91	0.03	76.23	2.27	21.50

ガスクロマトグラフは島津製作所の GC-8AIT, クロマトパックは同じく C-R1A と C-R6A である。

3. 測定結果と状態図

各系の液液平衡の測定結果を Table 3~7 に示す。

Table 3 で No.1 はクロロホルムをふくまない 2 成分系で No.2 以上は 3 成分系である。No.7 までは有機相が上で水相が下であるが, No.8 以降相が逆転する。Table 4 も同様である。Table 5 では No.5 で相が

逆転する。つぎの 1-プロパノールをふくむ系では No.1 と 2 で相の分離が見られず, No.5 以下で水相が上で有機相が下になる。エタノールの系では相の逆転は見られなかったが, No.5 と 6 で相が分離せず測定不可能であった。

Table 6 と 7 で相が分離しないケースが生じたのは, 文献値の検討が不充分であったためである。

Table 3~7 の数値を用いて状態図を描くことができる。クロロホルム-水-1-ヘキサノール系に対しては Fig. 1 のようになる。縦軸はクロロホルムの重量 %,

Table 4. Tie-line data for chloroform, water and 1-pentanol

(1) Weight %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Pentanol	Chloroform	Water	1-Pentanol
1	—	98.08	1.92	—	8.98	91.02
2	0.00	98.13	1.87	3.50	8.09	88.41
3	0.00	98.22	1.78	9.15	7.14	83.72
4	0.06	98.18	1.76	14.18	6.38	79.45
5	0.09	98.23	1.68	18.79	5.83	75.38
6	0.13	98.21	1.66	24.54	5.17	70.30
7	0.15	98.41	1.44	39.37	3.61	57.03
8	0.16	98.65	1.19	49.26	2.62	48.12
9	0.19	98.79	1.02	59.89	1.32	38.79
10	0.51	98.99	0.50	89.31	0.21	10.48
11	0.51	98.82	0.67	80.36	0.43	19.21
12	0.33	98.80	0.88	66.92	0.95	32.13

(2) Mole %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Pentanol	Chloroform	Water	1-Pentanol
1	—	99.60	0.40	—	32.56	67.44
2	0.00	99.61	0.39	1.98	30.31	67.71
3	0.00	99.63	0.37	5.38	27.86	66.76
4	0.01	99.63	0.36	8.64	25.77	65.59
5	0.01	99.64	0.35	11.78	24.22	64.00
6	0.02	99.64	0.34	15.94	22.25	61.81
7	0.02	99.68	0.30	28.02	17.02	54.96
8	0.02	99.73	0.25	37.38	13.17	49.45
9	0.03	99.76	0.21	49.43	7.22	43.35
10	0.08	99.82	0.10	85.14	1.33	13.53
11	0.08	99.78	0.14	73.57	2.61	23.81
12	0.05	99.77	0.18	57.33	5.39	37.28

Table 5. Tie-line data for chloroform, water and 1-butanol

(1) Weight %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Butanol	Chloroform	Water	1-Butanol
1	—	92.64	7.36	—	17.70	82.30
2	0.00	92.90	7.10	3.61	15.62	80.77
3	0.11	93.52	6.37	14.36	11.34	74.31
4	0.21	94.15	5.65	24.98	8.25	66.76
5	0.29	95.03	4.69	39.67	5.51	54.82
6	0.31	95.49	4.19	49.24	3.89	46.87
7	0.24	95.90	3.86	59.03	1.81	39.16
8	0.41	96.28	3.32	67.04	1.24	31.72
9	0.53	96.92	2.55	81.59	0.43	17.98
10	0.49	97.59	1.93	90.69	0.14	9.17

(2) Mole %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Butanol	Chloroform	Water	1-Butanol
1	—	98.11	1.89	—	46.95	53.05
2	0.00	98.18	1.82	1.52	43.64	54.84
3	0.02	98.35	1.63	6.87	35.92	57.21
4	0.03	98.53	1.44	13.35	29.21	57.44
5	0.04	98.77	1.19	24.36	22.13	53.51
6	0.05	98.90	1.05	32.72	17.13	50.15
7	0.04	98.99	0.97	44.02	8.95	47.03
8	0.06	99.11	0.83	53.07	6.50	40.43
9	0.08	99.28	0.63	71.95	2.52	25.53
10	0.08	99.44	0.48	85.24	0.88	13.88

横軸は1-ヘキサノールの重量%で、表の各相の対応する状態の点を結ぶとタイライン、その両端の点を平滑な線でつなぐと溶解度曲線となる。三角線図の斜辺に沿っているのが有機相側の溶解度曲線で、水相側は左端の0に近い部分に存在する。なおタイラインの中央附近のマークは平衡前の組成をあらわす点で、No. 10の線から少しずれているのは攪拌不充分で平衡に達していなかったかと思われる。(多くの場合1hrの攪拌で充分であるが)

1-ペンタノールと1-ブタノールの系の図はFig. 1と似ている。炭素数の減少するにつれて有機相側の均一溶液部分が広がっている。

1-プロパノールとエタノールの系の図は、ともにブ

レイトポイントが存在する。エタノールの場合は1-プロパノールより少ない割合(wt%)でブレイトポイントに達する。

ブレイトポイントの組成を実験的に求めることは難しいので、Hand-Treybalのプロットを利用して推定した。

Hand プロット¹⁾

$$y_w/y_{ww} : x_w/x_{wo}$$

Treybal プロット⁵⁾

$$y_w/y_{ww} : y_w/y_{wo}$$

$$x_w/x_{ww} : x_w/x_{wo}$$

それぞれ両対数プロットして、得られる曲線(Hand

Table 6. Tie-line data for chloroform, water and 1-propanol

(1) Weight %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Propanol	Chloroform	Water	1-Propanol
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	1.95	68.32	29.73	16.98	26.43	56.59
4	0.70	75.85	23.44	27.83	15.14	57.04
5	0.61	79.19	20.20	42.71	8.05	49.24
6	0.60	79.80	19.60	52.34	3.80	43.86
7	0.37	81.91	17.72	60.28	2.61	37.12
8	0.36	83.70	15.94	70.93	1.21	27.86
9	0.53	91.14	8.33	87.10	0.22	12.60
10	0.56	93.79	5.66	95.66	0.03	4.30

(2) Mole %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	1-Propanol	Chloroform	Water	1-Propanol
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	0.38	88.13	11.49	5.57	57.51	36.91
4	0.13	91.40	8.47	11.52	41.55	46.92
5	0.11	92.80	7.09	22.03	27.51	50.45
6	0.11	93.04	6.85	31.79	15.29	52.92
7	0.06	93.85	6.09	39.84	11.43	48.73
8	0.06	94.54	5.40	52.82	5.97	41.21
9	0.08	97.25	2.66	76.68	1.28	22.04
10	0.09	98.14	1.77	91.62	0.19	8.19

プロットのほうはほぼ直線)の交点からブレイトポイントの組成が求められる。

Fig. 2はクロロホルム-水-エタノール系の状態図で、ブレイトポイントも示してある。タイラインのデータの精度がわるいように思われる。

文献値としては0℃のエタノール-水-クロロホルム系のものしかなく³⁾、そのデータも有機相中の水の割合が多すぎるようで値がうたがわしく、結局比較検討はできなかった。

4. 有機相中のクロロホルムと水の溶解割合

クロロホルムに対する各アルコールの溶解性能は、

炭素数の大きい1-ヘキサノールが大でエタノールが最小であり、水と各アルコールの相互溶解度は逆にエタノールが大きくて1-ヘキサノールが最小である。この定性的な事実を定量的に検討した。

溶解性能は組成変数を重量分率からモル分率にかえて比較検討するほうが良い²⁾。Fig. 3は縦軸にクロロホルムの重量%をとり横軸に水の重量%をとって有機相内の溶解割合をあらわした図である。1-ヘキサノールの場合が水のふくまれる割合が小さく、その変化があまり大きくないが、エタノールの場合は水の割合が多く、その変化も大きい。

この図のクロロホルム70 wt%以上の部分を拡大し、その一定値(75, 80, 85, 90, 95 wt%)に対する水

Table 7. Tie-line data for chloroform, water and ethanol

(1) Weight %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	Ethanol	Chloroform	Water	Ethanol
1	0.70	90.50	8.80	98.91	0.14	0.95
2	0.87	82.20	16.93	96.84	0.37	2.80
3	1.53	70.32	28.15	84.29	1.96	13.75
4	4.20	61.23	34.57	65.99	6.19	27.82
5	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—

(2) Mole %

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Chloroform	Water	Ethanol	Chloroform	Water	Ethanol
1	0.11	96.23	3.66	96.69	0.91	2.40
2	0.15	92.41	7.44	90.89	2.29	6.81
3	0.28	86.22	13.50	63.42	9.77	26.81
4	0.84	81.22	17.94	36.85	22.90	40.25
5	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—

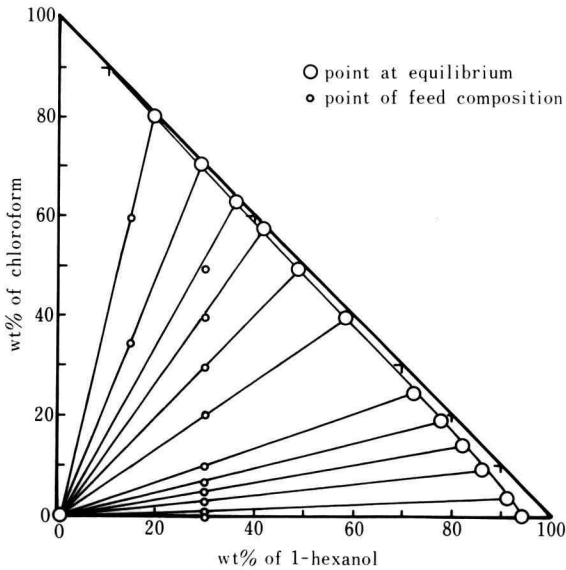


Fig. 1. Solubility curves and tie-lines of chloroform+water+1-hexanol system at 25°C

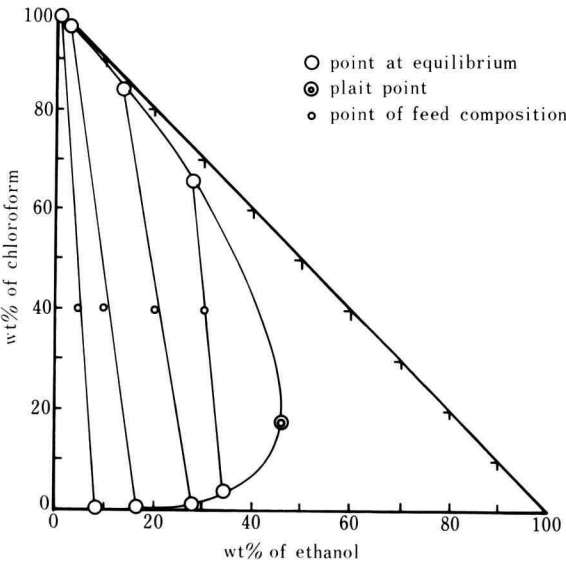


Fig. 2. Solubility curve and tie-lines of chloroform+water+ethanol system at 25°C

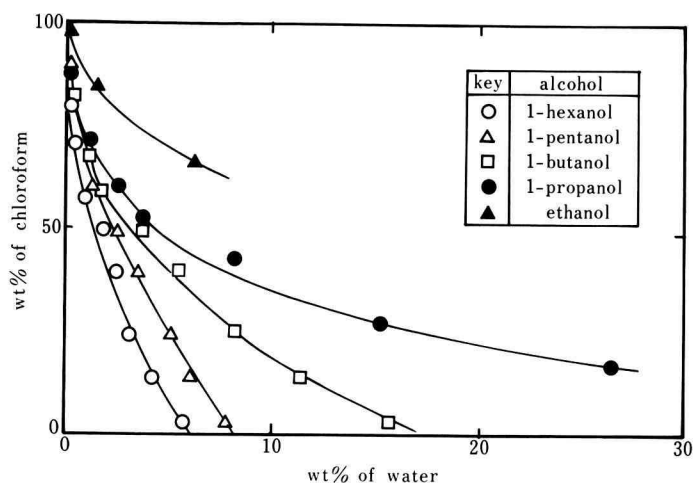


Fig. 3. Soluble relations of chloroform and water in organic phases

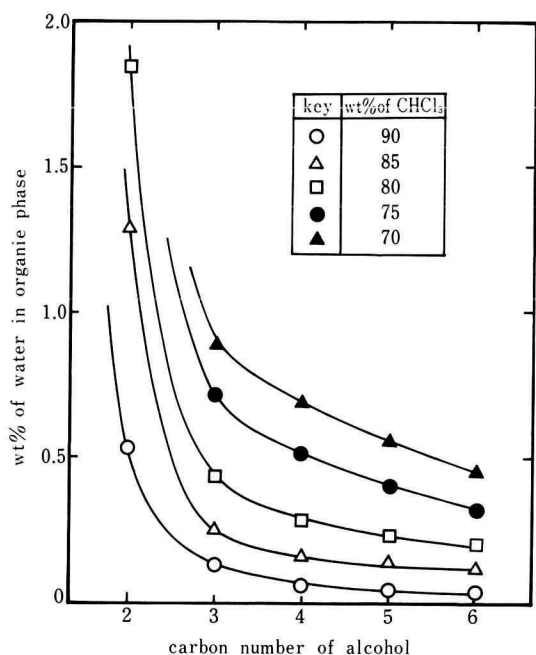


Fig. 4. Relation between concentrations of water and carbon numbers of alcohol in organic phase

の重量%をよみとり、アルコールの炭素数に対してプロットしたものが、Fig. 4である。

この図で、たとえばクロロホルム 95 wt% のところで、3の1-プロパノールに対して水は0.14 wt% であ

り、6の1-ヘキサノールに対して0.05 wt% となっているが、クロロホルム 75 wt% のところでは、それぞれ0.92 wt% と 0.46 wt% であり、差がみられる。

すなわち、有機相内での水の割合を減らしクロロホルムの割合を相対的に大きくするためには、炭素数の大きいアルコールを使うほうが良い。

5. 結 言

クロロホルム-水-アルコール ($\text{C}_2 \sim \text{C}_6$) 系の液液平衡を 25°C で測定し、タイラインのデータを得た。

有機相内のクロロホルムと水の存在する割合をしらべて、クロロホルムを抽出する場合1-ヘキサノールが最適であることを確かめた。

「付記」 この報文は1989年度卒研生の今川健・児玉和久君の卒業研究論文に基づいて書いた。謝意を表す。

使 用 記 号

x_w : 有機相中のアルコール重量分率 [—]

x_{wo} : 有機相中のクロロホルム重量分率 [—]

x_{ww} : 有機相中の水の重量分率 [—]

y_w : 水相中のアルコール重量分率 [—]

y_{wo} : 水相中のクロロホルム重量分率 [—]

y_{ww} : 水相中の水の重量分率 [—]

引用文献

- 1) Hand, D.B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961 (1930)
- 2) 井口 (昭): 化学工学, **37**, 47 (1973)
- 3) 日本化学会: 化学便覧基礎編 (2 版), 840, 丸善 (1975)
- 4) 丹保 (憲): 水道とトリハロメタン, **38**, 技報堂 (1983)
- 5) Treybal, R.E., L.D. Weber and J.E. Daley: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817 (1946)