

固体溶質＋水＋溶剤系の固液・液液平衡

高橋 昭吾*・井口 昭洋*

Solid-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for the Solid Organic Solute-Water-Solvent Systems

Syogo TAKAHASHI and Akihiro IGUCHI

Abstract

Solid-liquid and liquid-liquid equilibria were measured for benzoic acid-water-solvent (1-butanol, methylethyl ketone, and n-butyl acetate) and naphthalene-water-solvent (1-butanol, 1-pentanol, methylethyl ketone, methylisobutyl ketone) systems at 25°C.

New method for sampling the liquid phase was presented to minimize the experimental error.

The ability of each solvent for extraction was presumed by using the partition coefficient at infinite dilution.

The phase diagrams were presented for these systems. The saturated lines in these diagrams were expressed by polynomial equations of the solvent wt%.

1. 緒 言

固液平衡データは晶析操作と装置設計の際に必要であり、従来多くの測定がなされているが、二成分系を対象としていて、三成分系のデータやその結果としての状態図はほとんど発表されていないようである。

著者らは三成分系の液液平衡について調べてきている。前報⁹⁾ではフェノールを溶質として水と有機溶剤とに分配させ、固相が存在しない場合について報告した。

本報では、固体溶質を変えて測定し、安息香酸＋水＋溶剤系とナフタレン＋水＋溶剤系の測定を行ない、それぞれ固相が存在する場合の状態図を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

測定に用いた試薬はつぎのとおりである。すべて関東化学(株)より購入した。

安息香酸	特級(純度 99.5%)
ナフタレン	特級(純度 95 v/v%)
1-ブタノール	特級(純度 99.5%)
1-ペンタノール	特級(純度 98.5%)
メチルエチルケトン	特級(純度 99.5%)
メチルイソブチルケトン	特級(純度 98 v/v%)
酢酸 n ブチル	特級(純度 96 v/v%)

2.2 測定した系

安息香酸に対しては、1-ブタノール、メチルエチルケトン、酢酸 n ブチルを、ナフタレンに対しては、1-ブタノール、1-ペンタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンを用いた。それぞれ溶剤とした。

2.3 実験手順

実験は飽和溶解度測定と液液平衡測定とに分かれる。

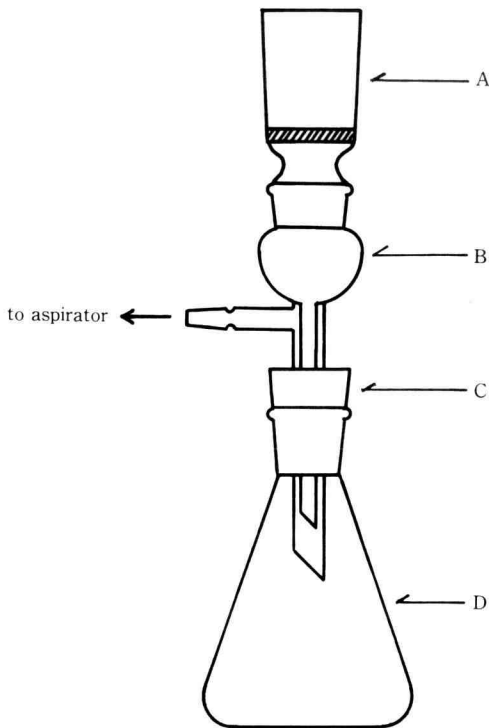
(1) 飽和溶解度測定法

水と溶剤との混合液に攪拌しながら安息香酸を少しずつ加えていき、白濁した状態を目で確認して後に秤量する。この従来の方法では実験者の技能に左右され、十分な精度が得られない。

そこで飽和溶液のサンプリング法を以下のように工

平成3年9月28日受理

* 工業化学工学科



- A : Glass funnel (crucible type)
- B : Glass funnel stem
- C : Rubber plug
- D : Erlenmeyer flask with stopper

Fig. 1. Apparatus for the sampling method (a)

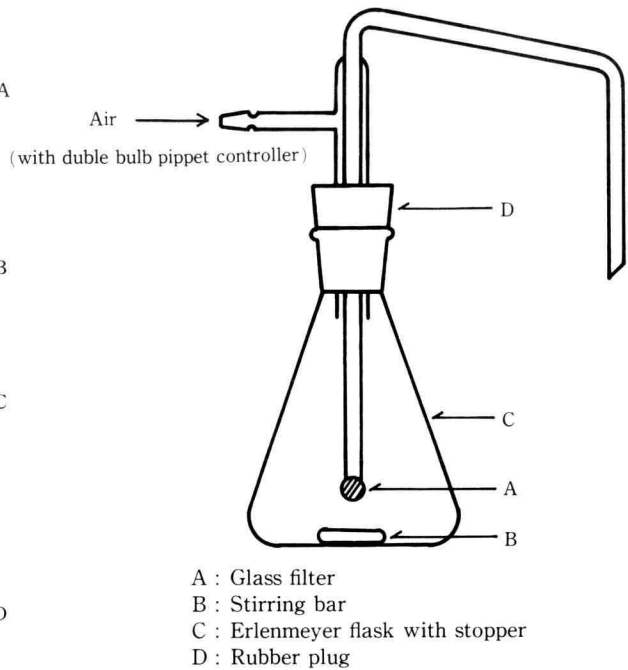
夫した。

方法 a 水と溶剤とを所定の割合で 200 ml の共栓三角フラスコに入れ、安息香酸を過剰に加え、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽内で 1 hr 攪拌し、静置する。Fig. 1 の濾過器に溶液を入れて吸引し、フィルター上に残留した安息香酸はメタノールで溶かし、中和滴定でその量を求め、最初に加えた量から引いて溶解量を知る。

この方法の問題点は、吸引に時間がかかり溶剤が蒸発し、室温が低い場合には溶質が析出して、正しい値が得られないことである。

方法 b 所定割合の三成分混合液を三角フラスコ内で攪拌しながら Fig. 2 の分取器で溶液を取り、滴定で濃度を求める。この方法は二液相が分離しやすい系では不適當である。

方法 c その場合は、採取溶液を攪拌しながらピペットで取って滴定する。



- A : Glass filter
- B : Stirring bar
- C : Erlenmeyer flask with stopper
- D : Rubber plug

Fig. 2. Apparatus for the sampling method (b)

溶剤が 1-ブタノールとメチルエチルケトンときは方法 b を、酢酸 n ブチルに対しては方法 c を用いた。

しかし、1-ペンタノールに対して方法 b が適用できず、方法 c もサンプリング中の温度変化の影響が心配なので、さらに方法を考えた。

方法 d 水と溶剤とを所定の割合でフラスコに入れ、過剰のナフタレンを加え、温度をあげて溶解した後、 25°C の恒温槽内で約 20 hr 静置する。フラスコの栓を、通気管とガラスフィルターの付いているゴム栓に代え、Fig. 3 のようにセットする。そして下方のフラスコ内を十分に減圧にしておいて、コックを回転させる。上方フラスコ内の溶液は下方へ、不溶ナフタレンはフィルター上に残る。フラスコを外して共栓をし、恒温槽内に静置する。二液相に分かれたらアセトニトリルを加えて全体を均一相にする。その溶液 10 g に 1-オクタノール 0.8~1.0 g を加えて分析用サンプルとする。

この方法は、密閉形式なので溶剤や水の蒸発がなく、採取時間が短いので温度低下による析出もおこらない。

なお、攪拌時間については予備実験で 1 hr で良いこ

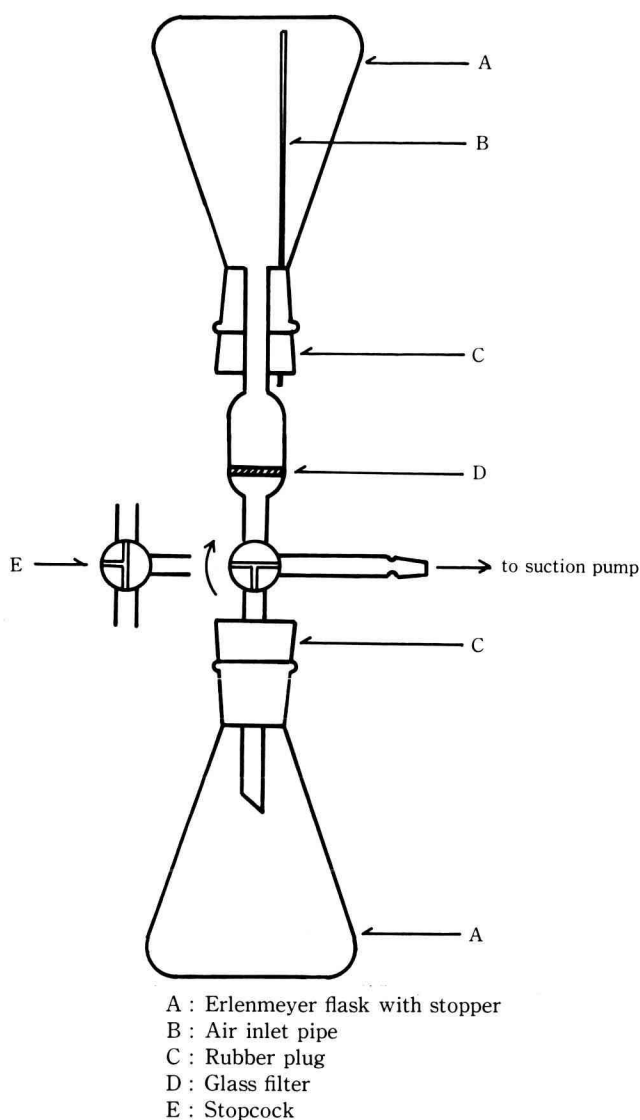


Fig. 3. Apparatus for the sampling method (d)

とを確めてある。

(2) 液液平衡測定法

溶質固体の飽和溶解度以下では二液相となる。その液液平衡の測定はつぎの手順で行なった。

各試薬をあらかじめ設定した混合条件に従い、秤量しながら三角フラスコに入れる。そして $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で 1 hr 攪拌し、1~2 day 放置する。分離した各相が均一透明であることを確認したのち、両相から各 5 g 取り、

これに 1-オクタノール 0.5 g を加える。相が分離した場合はアセトニトリルを添加して均一液とし、分析用サンプルとする。

(3) サンプル液の分析法

分析は高速液体クロマトグラフィーで行なった。装置と操作条件は次のとおりである。

- | | |
|--------------------------------|---|
| 送液ユニット | (島津 LC-6A) |
| 示差屈折検出器 | (島津 RID-6A) |
| 紫外分光光度計検出器 | (島津 SPD-6A) |
| クロマトバック | (島津 C-R6A) |
| システムコントローラ | (島津 SLC-6B) |
| カラム ODS-H (径: 4 mm 長さ: 150 mm) | |
| カラム温度 | 室温 |
| 移動相の混合比と流速 | |
| メタノール* | 水=65:35, $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| アセトニトリル* | 水=75:25, $0.6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ |

分析用サンプル量は、安息香酸の系では $1 \mu\text{l}$ 、ナフタレンの系では $0.5 \mu\text{l}$ である。なお水相中のナフタレン濃度が微量なので、水相 $20 \mu\text{l}$ を液体ガスクロマトグラフィーに入れ、得られたクロマトグラムと、 25°C でのナフタレンの水に対する溶解度に近い $0.0231 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ に調整したナフタレン-アセトニトリル溶液 $20 \mu\text{l}$ のクロマトグラムとの比較から、水相 $20 \mu\text{l}$ のナフタレン濃度を求めた。

さらに 25°C での各相の密度を測り、重量%の値を求めた。

3. 測定結果

3.1 飽和溶解度データ

安息香酸とナフタレンとに対する飽和溶解度の測定結果を、Table 1 と Table 2 に重量%で示す。

3.2 タイラインデータ

飽和溶解度以下の液液平衡のタイラインデータを、Table 3 と Table 4 に示す。また、混合割合の例を Table 5 に示す。平衡時に Table 4 (2) のようになる。

Table 3 では水相内の安息香酸が微量で検出できなかった。また、各系での実験回数が異なるのは、状態図の概形から判断してタイラインの適当な数を決め

* 液体クロマトグラフィー用、純度 99.7% 以上

Table 1. (1) Saturated solubility of benzoic acid at water+1-butanol system

Ex. No.	Weight of water (g)	Weight of 1-butanol (g)	Saturated solubility of benzoic acid (wt%)
1	0.00	150.00	27.14
2	15.00	135.00	31.63
3	30.00	120.00	32.02
4	37.50	112.50	31.24
5	45.00	105.00	30.99
6	60.00	90.00	29.58
7	75.00	75.00	25.75
8	90.00	60.00	20.96
9	105.00	45.00	15.17
10	120.00	30.00	10.43
11	135.00	15.00	3.38
12	150.00	0.00	0.35

Table 1. (2) Saturated solubility of benzoic acid at water+methylethyl ketone system

Ex. No.	Weight of water (g)	Weight of methylethyl ketone (g)	Saturated solubility of benzoic acid (wt%)
1	0.00	150.00	29.80
2	15.00	135.00	37.99
3	30.00	120.00	38.80
4	45.00	105.00	36.68
5	60.00	90.00	33.90
6	75.00	75.00	27.84
7	90.00	60.00	24.20
8	105.00	45.00	17.42
9	112.50	37.50	12.32
10	120.00	30.00	1.26
11	135.00	15.00	1.15
12	150.00	0.00	0.35

Table 1. (3) Saturated solubility of benzoic acid at water+n-butyl acetate system

Ex. No.	Weight of water (g)	Weight of n-butyl acetate (g)	Saturated solubility of benzoic acid (wt%)
1	0.00	150.00	17.20
2	7.50	142.50	26.06
3	15.00	135.00	26.66
4	30.00	120.00	24.30
5	45.00	105.00	22.16
6	60.00	90.00	19.75
7	75.00	75.00	17.22
8	90.00	60.00	14.17
9	105.00	45.00	10.73
10	120.00	30.00	6.51
11	135.00	15.00	3.61
12	150.00	0.00	0.35

Table 2. (1) Saturated solubility of naphthalene at water+1-pentanol system (wt%)

Ex. No.	Water	1-Pentanol	Naphthalene
1	0.24	88.34	11.42
2	9.52	81.68	8.80
3	18.22	73.98	7.80
4	27.67	65.54	6.79
5	37.67	56.45	5.88
6	47.26	47.76	4.98
7	57.93	37.98	4.09
8	68.10	28.92	2.98
9	79.40	18.72	1.88
10	90.43	8.77	0.80
11	100.00	0.00	0.00

Table 2. (2) Saturated solubility of naphthalene at water+1-butanol system (wt%)

Ex. No.	Water	1-Butanol	Naphthalene
1	0.44	88.71	10.85
2	9.69	82.29	8.02
3	19.88	74.45	6.67
4	28.39	65.98	5.63
5	38.79	56.62	4.59
6	48.16	48.16	3.68
7	58.52	38.66	2.82
8	68.61	29.34	2.05
9	79.76	19.13	1.11
10	89.80	9.82	0.38
11	100.00	0.00	0.00

Table 2. (3) Saturated solubility of naphthalene at water+methylethyl ketone system (wt%)

Ex. No.	Water	Methylethyl ketone	Naphthalene
1	0.06	57.66	42.28
2	5.45	57.43	37.12
3	13.25	54.07	32.68
4	23.40	47.59	29.01
5	29.70	45.11	25.19
6	39.48	39.72	20.80
7	50.13	33.31	16.56
8	62.54	26.68	10.78
9	75.99	19.20	4.81
10	90.90	9.10	0.00
11	100.00	0.00	0.00

Table 2. (4) Saturated solubility of naphthalene at water+methylisobutyl ketone system (wt%)

Ex. No.	Water	Methylisobutyl ketone	Naphthalene
1	0.11	65.32	34.57
2	6.38	61.53	32.09
3	14.63	56.39	28.98
4	22.14	51.65	26.21
5	30.65	46.13	23.22
6	40.08	39.94	19.98
7	50.06	33.34	16.60
8	60.58	26.29	13.13
9	74.84	16.93	8.23
10	87.67	8.63	3.70
11	100.00	0.00	0.00

て実験回数としたためである。

水相中のナフタレンの量を紫外分光光度計で検出した結果を Table 4 に示した。ここでも実験回数の異なる理由は Table 3 と同じである。

4. 状態図の作成

Table 1~4 のデータから三成分系の状態図が得られる。Fig. 4 は安息香酸+1-ブタノール+水系, Fig. 5 はナフタレン+1-ブタノール+水系の図である。どちらも 100% 固体溶質の状態は左上方にあり、スペースの関係で示していないが、その点から飽和溶液に対して数本の固液タイ-ラインが引かれている。

飽和溶解度曲線の形は、各系ごとに異なる。これを溶剤重量分率の多項式とし、最小二乗法でコンピュー

Table 3. (1) Tie-line data for benzoic acid, water, 1-butanol (wt%)

Aqueous phase			Organic phase		
Benzoic acid	Water	1-Butanol	Benzoic acid	Water	1-Butanol
0.00	93.17	6.83	3.83	13.93	82.24
0.00	93.54	6.46	10.64	10.97	78.39
0.00	93.50	6.50	14.76	11.22	74.02
0.00	93.38	6.62	19.76	9.96	70.28
0.00	93.86	6.14	24.75	8.17	67.08

Table 3. (2) Tie-line data for benzoic acid, water methylethyl ketone (wt%)

Aqueous phase			Organic phase		
Benzoic acid	Water	Methylethyl ketone	Benzocic acid	Water	Methylethyl ketone
0.00	79.83	20.17	9.29	3.22	87.49
0.00	80.24	19.76	14.77	4.24	80.99
0.00	79.70	20.30	19.58	7.98	72.44
0.00	79.60	20.40	23.99	5.84	70.17
0.00	80.28	19.72	28.43	4.35	67.22
0.00	81.16	18.84	35.06	5.94	59.00

Table 3. (3) Tie-line data for benzoic acid, water, n-butyl acetate (wt%)

Aqueous phase			Organic phase		
Benzoic acid	Water	n-Butyl acetate	Benzoic acid	Water	n-Butyl acetate
0.00	99.31	0.69	3.63	4.23	92.14
0.00	99.53	0.47	8.97	4.37	86.66
0.00	99.56	0.44	13.90	4.91	81.19
0.00	99.70	0.30	17.81	6.70	75.49

Table 4. (1) Tie-line data for naphthalene, water, 1-pentanol (wt%)

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Naphthalene	Water	1-Pentanol	Naphtalene	Water	1-Pentanol
1	0.0000	97.7600	2.24	0.00	8.25	91.75
2	0.00017	97.9498	2.05	1.79	2.47	85.74
3	0.00082	97.6492	2.35	3.49	11.13	85.38
4	0.0018	97.9182	2.08	5.20	9.54	85.26
5	0.0025	97.6675	2.33	6.91	8.44	84.65
6	0.0034	97.9766	2.02	8.58	6.14	85.28

Table 4. (2) Tie-line data for naphthalene, water, 1-butanol (wt%)

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Naphthalene	Water	1-Butanol	Naphthalene	Water	1-Butanol
1	0.00000	92.47000	7.53	0.00	18.65	81.35
2	0.00154	92.58846	7.41	1.70	18.43	79.87
3	0.00288	92.61712	7.38	3.25	18.54	78.21
4	0.00389	92.69661	7.30	4.87	17.08	78.05
5	0.00413	92.91587	7.08	6.62	15.34	78.04
6	0.00408	92.95592	7.04	6.59	15.39	78.02

Table 4. (3) Tie-line data for naphthalene, water, methylethyl ketone (wt%)

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Naphthalene	Water	Methylethyl ketone	Naphthalene	Water	Methylethyl ketone
1	0.000	74.540	25.46	0.00	11.34	86.66
2	0.025	77.225	22.75	3.64	11.10	85.26
3	0.031	78.869	21.10	9.49	10.16	80.35
4	0.033	80.197	19.77	14.17	9.36	76.47
5	0.033	81.497	18.47	18.26	6.82	74.92
6	0.032	82.518	17.45	23.99	4.40	71.61
7	0.030	84.040	15.93	30.77	3.66	65.57
8	0.024	85.226	14.75	36.33	2.90	60.77

Table 4. (4) Tie-line data for naphthalene, water, methylisobutyl ketone (wt%)

Ex. No.	Aqueous phase			Organic phase		
	Naphthalene	Water	Methylisobutyl ketone	Naphthalene	Water	Methylisobutyl ketone
1	0.00000	98.24000	1.76	0.00	1.90	98.10
2	0.00021	98.29979	1.70	2.56	2.08	95.36
3	0.00045	98.38955	1.61	7.06	1.88	91.06
4	0.00076	98.39924	1.60	11.02	2.31	86.67
5	0.00103	98.49897	1.50	15.00	1.06	83.94
6	0.00133	98.60867	1.39	19.61	3.36	77.03
7	0.00170	98.71830	1.28	27.12	2.15	70.73
8	0.00196	98.79804	1.20	32.93	2.70	64.37

Table 5. Mixing ratio of naphthalene, water, 1-butanol (gr.)

Ex. No.	Naphthalene	Water	1-Butanol
1	0.00	50.02	50.02
2	1.00	49.01	50.00
3	2.00	48.01	50.01
4	3.00	47.02	50.00
5	4.01	46.04	50.00
6	5.02	45.08	49.99

ターで各項の数値を求めた。Table 6 に示す。

飽和曲線以下は液液平衡の領域である。溶剤の割合の多い部分は均一溶液であり、各図の右方に溶剤相の溶解度曲線が存在する。その線上から左下がり液液タイラインが引かれる。これは Table 3 または 4 の両相の状態をあらわす点を結んで得られる。水相側はほぼ 1 点に集中しているが、溶解度が小さいためである。

5. 無限希釈分配比

二液相の領域でナフタレンに対する溶剤の抽出能力を無限希釈時の分配比の値と比較した。

$$K_w = \frac{x_{wo}}{x_{wW}} \quad (1)$$

縦軸に分配比の対数を、横軸に水相中のナフタレン重量分率をとると良好な直線となる^{1,5)}。その重量分率 0 に相当するのが無限希釈値である。

- 1-ペンタノール 1.32×10^3
- 1-ブタノール 9.58×10^2
- メチルエチルケトン 1.81×10^4
- メチルイソブチルケトン 1.37×10^4

これらの値から、ナフタレンを溶かす能力は、メチルエチルケトン > メチルイソブチルケトン > 1-ペンタノール > 1-ブタノールの順であるといえる。

なお、濃度変数としてモル分率を用いるほうが合理的と思われるが²⁾、換算してプロットしてみたところ、

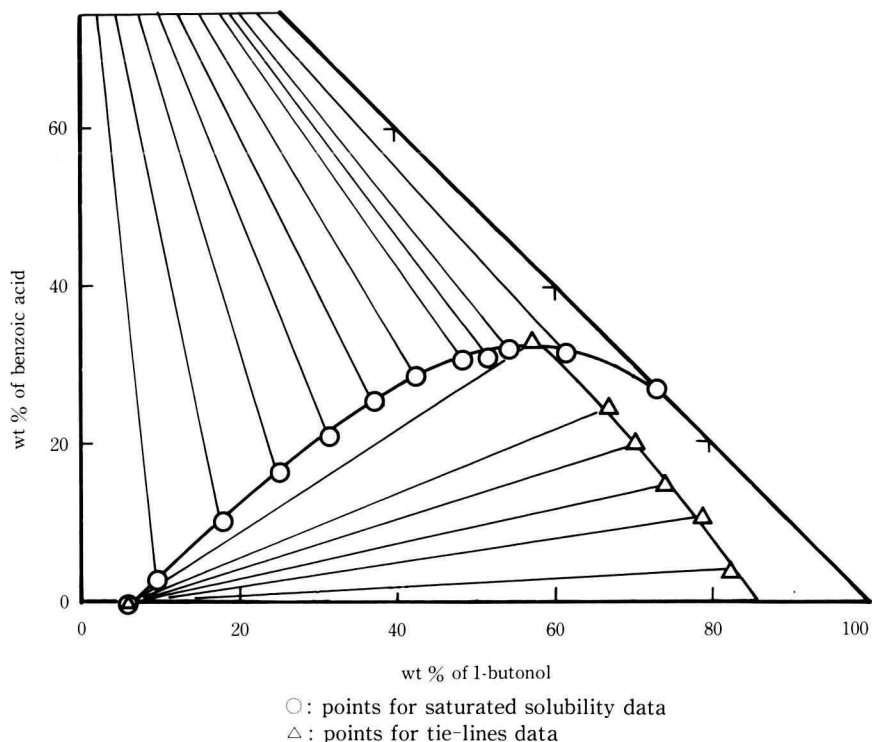


Fig. 4. Solubility curve and tie-lines of benzoic acid+water+1-butanol system at 25°C

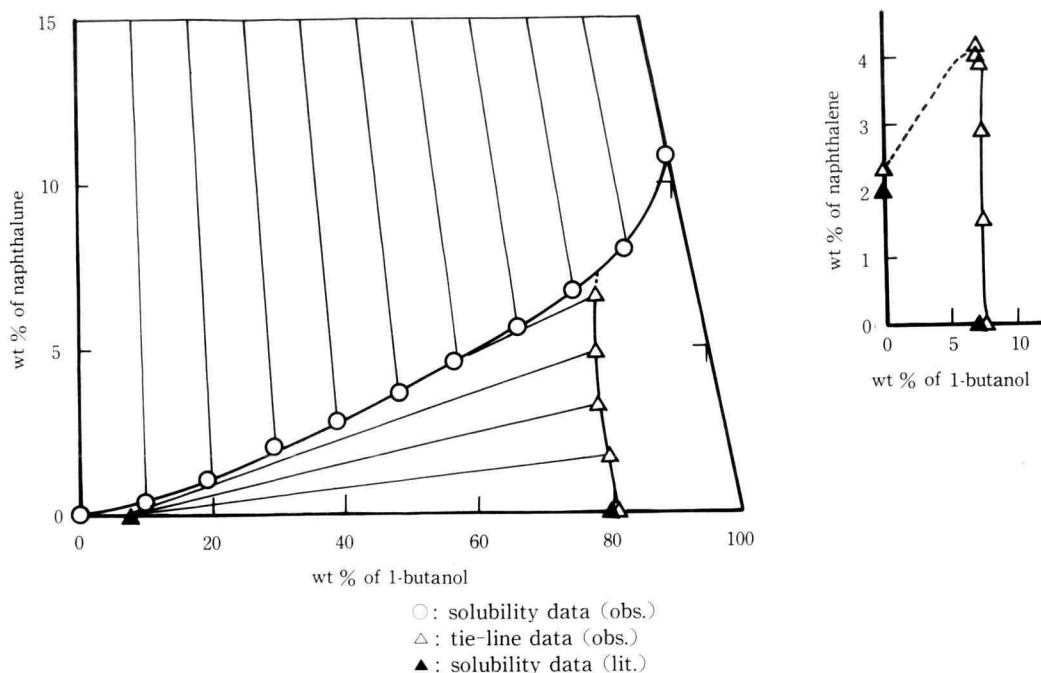


Fig. 5. Solubility curve and tie-lines of naphthalene + water + 1-butanol system at 25°C and magnified diagram for aqueous phase of liquid-liquid equilibria

Table 6. Coefficients of Saturated Solubility Curves

Solute	Solvent	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
Benzoic acid	1-Butanol	-2.8223×10^{-1}	3.3929×10^{-1}	1.8068×10^{-2}	-2.4256×10^{-4}	
	Methylethyl ketone	-5.8639×10	4.2162	-5.4497×10^{-2}	1.7696×10^{-4}	
	n-Butyl acetate	1.1795	9.4762×10^{-3}	1.6704×10^{-2}	-1.7281×10^{-4}	
Naphthalene	1-Pentanol	2.325×10^{-3}	2.674×10^{-2}	5.080×10^{-3}	-1.034×10^{-4}	6.595×10^{-7}
	1-Butanol	2.325×10^{-3}	-6.464×10^{-2}	8.592×10^{-3}	-1.694×10^{-4}	1.078×10^{-6}
	Methylethyl ketone	2.325×10^{-3}	-7.861×10^{-1}	8.944×10^{-2}	-2.140×10^{-3}	1.795×10^{-5}
	Methylisobutyl ketone	2.325×10^{-3}	2.852×10^{-1}	1.470×10^{-2}	-3.291×10^{-4}	2.478×10^{-6}

$$S = A_0 + A_1 X_w + A_2 X_w^2 + A_3 X_w^3 + A_4 X_w^4$$

S: Solubility of solute (wt%)

X_w : Weight % of solvent (wt%)

相関性がわるく、無限希釈値は得られなかった。

しかし、水相はほとんど水であり、有機相も溶剤がかなりの量を占めているので、重量分率による順序がモル分率にかえることで入れかわることはないであろう。

安息香酸の系については水相内の分析値が得られていないので、重量分率による無限希釈値も求められな

かった。

溶質が酢酸のときはメチルエチルケトンと酢酸 n ブチルの無限希釈分配比はほぼ同じであるが³⁾、水の溶解度がメチルエチルケトンのほうが大きいので酢酸 n ブチルは抽出溶剤として劣る。抽出溶剤としての能力は選択率で比較してはいけない⁴⁾。

したがって、定性的であるがメチルエチルケトン>

酢酸 N ブチル>1-ブタノールの順になると考えられる。

6. 結 論

安息香酸+水+溶剤 (1-ブタノール, メチルエチルケトン, 酢酸 n ブチル) 系と, ナフタレン+水+溶剤 (1-ブタノール, 1-ペンタノール, メチルエチルケトン, メチルイソブチルケトン) 系について, 固液平衡と液液平衡を 25.0±0.1°C で行ない, 各系の状態図を作成した。

固液平衡は固体溶質と飽和溶液とに対するものであり, 試料採集の器具を工夫し方法を改善した。

飽和溶解度曲線は, 溶剤の重量% の多項式の形であらし, 各係数を最小二乗法で求めた。

液液平衡は二液相のタイ-ラインデータを組成分析によって求めた。その分配比の無限希釈値から溶剤の溶解性能を比較して, ナフタレンに対して

メチルエチルケトン>メチルイソブチルケトン>1-ペンタノール>1-ブタノール

安息香酸に対して

メチルエチルケトン>酢酸 n ブチル>1-ブタノールの順となった。

「付記」 この報文は, 1987 年度卒研生の伊藤正泰・川島一成, 1989 年度卒研生の二田 完・二藤部保, 1990 年度の石和修一・大池輝彦君等の卒業研究論文に基づいて書いた。謝意を表する。

使用記号

K_w : 溶質の分配比 [-]

x_{wo} : 有機相中の溶質の重量分率 [-]

x_{wW} : 水相中の溶質の重量分率 [-]

引用文献

- 1) 井口(昭): 化学工学, **36**, 1107 (1972).
- 2) 井口(昭): 化学工学, **37**, 47 (1973).
- 3) 井口(昭): 化学工学, **37**, 691 (1973).
- 4) 斎藤(貴)佐野(幸), 成島(強), 井口(昭): 化学工学論文集, **13**, 500 (1987).
- 5) 高橋(昭), 井口(昭): 神奈川工科大学研究報告 B, **14**, 221 (1990).
- 6) 高橋(昭), 大竹(和), 高橋(徹), 井口(昭): 化学工学論文集, **14**, 531 (1988).