1,3-ジクロル-2-プロパノール-水- アリルクロライド三成分系液液平衡*

桐 生 知 男**, 高 岩 正 和**

Liquid-Liquid Equilibrium for the Ternary System,
1,3-Dichloro-2-Propanol-Water-Allylchloride*

by Tomoo Kiryu** and Masakazu Takaiwa**

Summary : After plotting of data for liquid-liquid equilibrium of ethanol-water-benzene ternary system, which was confirmed to check with the data of R.W. Moulton, equilibrium data for the ternary system, 1, 3-dichloro-2-propanol-water-allylchloride, were obtained.

Allylchloride has been found to be a suitable solvent for extraction of 1, 3-dichloro-2-propanol in the water phase.

1 緒 言

アリルクロライドのクロルヒドリン化反応において、存在する 1,3-ジクロル-2-プロパノール、水およびアリルクロライドの三成分系の液液平衡に関するデータは工業的に重要であるにもかかわらず筆者らの調査では現在まで文献がない。

アリルクロライドのクロルヒドリン化反応は次亜塩素酸ナトリウムの水溶液とアリルクロライドとの混合液中に塩酸を滴下させてグリセリンジクロルヒドリンを得るものである。ゆえにアリルクロライド、水およびグリセリンジクロルヒドリン三成分系液液平衡データが重要になってくる。

この研究では初めにエタノール、水、ベンゼン三成分系について予備実験を行ない、実験方法の検討をしたのち本研究のデータをとった。

実験には Othmer¹⁾の方法で 1,3-ジクロル-2-プロパノール、水、アリルクロライド三成分系の液液平衡曲線とタイラインを求めてみた。またこのデータをもとにしてアリルクロライドのグリセリンジクロルヒドリンに対する抽出剤としての適否もあわせ考察した。

2 実験の原理および実験方法

三成分系の液液平衡曲線をきめる方法には成分の物理的あるいは化学的性質の相違および三成分系の型式によってちがうが、一般には次の三つの方法が用いられている。

いちばんによく使われるている方法が Othmer の方法であって、均一相になっている組成のわかった A と C 成分に B なる第三成分を加えてゆき溶液の濁り点をみつけるもので、このような方法を繰り返して平衡曲線を求める方法である。いわゆる濁

点法と呼んでいる。

次は Othmer の方法の応用で A 成分に B を加えて溶液が濁った状態にしておいて、これに C を加え濁りのきえる点を求め、ついで再び B を加え濁らしておいてさらに C を加えて濁りのきえる点を求めるといった方法である。

第三の方法は理想的ではあるが、利用されない方法で、三成分の分析が的確に行ないうるときはかくはん、静置後において上下分離した 2 相を分析してタイライン、液液平衡曲線を順次求める方法である。

本研究では三成分系に対する適当な定量分析方法がないので第一の Othmer の方法を用いた。

タイラインを求めるためには物性値として密度を用いて行なった。

予備実験で用いたエタノール、ベンゼンは市販試薬一級を精留したものを用い、エタノールおよびベンゼンの密度はそれぞれ $d_4^{25}=0.7886$ および 0.8763 であった。

本実験に用いたアリルクロライドは大阪曹達のもを精留し、1,3-ジクロル-2-プロパノールは Hill²⁾の方法でエピクロルヒドリンに塩酸を付加させたのち精留によって作った。この方法で作ったグリセリンジクロルヒドリン中には 1,2-ジクロル-3-プロパノールは 0.4 wt % 程度しかはいっていない。アリルクロライドおよび 1,3-ジクロル-2-プロパノールの密度はそれぞれ、 $d_4^{25}=0.9328$ と 1.3642 であった。

3 実験装置

本実験ではいずれの装置を使用するにしても、恒温そうを用いて一定温度で実験を行なうことはいうまでもない。

特別な例として Smith ら³⁾の実験のように混合物の沸点温度の一定温度を作って実験したものもあるが、この方法は例外的なものである。

実験に用いるもっとも簡単な器具は三角フラスコであるが、

* 昭和 43 年 8 月 15 日受理

** 横浜国立大学工学部 (横浜市南区大岡町 702) Faculty of Engineering, Yokohama National University (702, Ōoka-machi, Minami-ku, Yokohama)

これは二相溶液の界面が安定で、比較的揮発しにくい成分の溶液を用いるときには使用できるが、かなりの熟練を必要とし根気のいる仕事である。

前述の Smith & Bonner²⁾ の研究で用いられている Smith-Bonner 型と呼ばれている装置があるが、内容積が比較的小さく、かくはんや滴下に際して取扱いがむずかしい。われわれの実験では、アリルクロライドが揮発しやすい物質であるので、これを考慮して Fig. 1, 2 に示したような分液せんのついたかくはん棒のそう入できるガラス容器を用いた。これらは取扱いが簡単で、揮発性物質を用いたときにも十分使用の目的を果たした。

Fig. 1 Experimental Apparatus

Fig. 2 Experimental Apparatus

予備実験であるエタノール、水およびベンゼン三成分系の溶液平衡を求める際には Fig. 1 のような内容積約 300 ml の球型の容器を使用した。濁り点の外部からの観察には不都合であったので次からの実験には Fig. 2 のような内容積 500 ml の円筒型容器に変えた。

また、第三成分の滴下には 10 ml の注射器を用いたが、これは滴下前後の重量を測って第三成分の滴下量を求めた。

4 実験結果

予備実験のエタノール、水およびベンゼン三成分系溶解度曲

線上の溶液の密度と各成分の組成との関係を Fig. 3 に示しておいた。

Fig. 3 Composition of Each Constituents Versus Density at 25°C

Fig. 4 Water-Ethanol-Benzene System

Table 1 Tie-line for Water-Ethanol-Benzene System

Run No.	Upper Layer (wt%)			Lower Layer (wt%)		
	Water	Ethanol	Benzene	Water	Ethanol	Benzene
1	0.7	6.4	93.0	78.5	21.0	0.3
2	1.0	7.1	92.0	77.5	22.2	0.5
3	2.5	13.5	84.0	66.5	32.5	1.0
4	5.4	28.6	66.0	50.4	45.8	4.8
5	0	0.9	99.1	81.5	18.0	0.5
6	16.0	45.9	38.1	30.3	54.0	15.7

Table 2 Equilibrium Solubility Data for Water-1,3-Dichloro-2-Propanol-Allylchloride System

Run No.		Wt. of Each Component (g)			Solution Composition (wt%)			Density of Solution (g/ml)
		Water	1, 3-Dichloro-2-Propanol	Allylchloride	Water	1, 3-Dichloro-2-Propanol	Allylchloride	
Aqueous Phase	1	262.47	37.38	0.51	87.39	12.44	0.17	1.0405
	2	270.85	31.06	0.43	89.58	10.27	0.14	1.0332
	3	275.63	24.34	1.54	91.42	8.07	0.51	1.0263
	4	281.44	18.38	1.12	93.52	6.11	0.37	1.0182
	5	288.77	12.34	2.38	95.15	4.07	0.78	1.0119
	6	294.29	6.23	1.14	97.56	2.06	0.38	1.0066
Organic Solvent Phase	7	31.90	270.64	33.96	9.48	80.43	10.09	1.2755
	8	24.19	255.23	60.83	7.11	75.01	17.88	1.2414
	9	16.93	215.27	86.19	5.31	67.62	27.07	1.2078
	10	11.83	186.35	124.53	3.66	57.76	38.58	1.1556
	11	7.40	148.44	151.01	2.41	48.37	49.21	1.1153
	12	5.31	119.12	181.19	1.73	38.97	59.29	1.0738
	13	3.60	92.54	211.09	1.17	30.12	68.71	1.0400
	14	1.69	61.68	238.37	0.56	20.44	79.00	1.0050
	15	0.99	13.69	267.69	0.35	4.85	94.90	0.9511

Table 3 Tie-Line Data for Water-1,3-Dichloro-2-Propanol-Allylchloride Ternary System

Run No.	Wt. of Each Component (g)			Solution Composition (wt%)			Aqueous Phase Density (g/ml)	Organic Phase Density (g/ml)
	Water	1, 3-Dichloro-2-Propanol	Allylchloride	Water	1, 3-Dichloro-2-Propanol	Allylchloride		
1	107.58	88.57	108.62	35.3	29.1	35.6	1.0266	1.0908
2	96.00	107.33	97.57	31.9	35.7	32.4	1.0272	1.1170
3	106.87	119.78	72.62	35.7	40.0	24.3	1.0302	1.1586
4	133.1	122.60	46.00	44.1	40.6	15.3	1.0327	1.2007
5	151.20	127.64	23.60	50.0	42.2	7.8	1.0374	1.2470
6	147.16	38.48	114.43	49.0	12.8	38.1	1.0188	1.0096
7	154.45	17.58	130.66	51.0	5.8	43.2	1.0114	0.9685
8	129.47	60.30	109.86	43.2	20.1	36.7	1.0229	1.0487

また同系のタイラインのデータは Table 1 に示しておいたので、これから Fig. 4 に示されるエタノール、水およびベンゼン三成分系の液液平衡曲線が得られる。

Fig. 4 から Moulton ら⁹⁾のデータとよく一致していることがわかる。

ついで本実験の 1,3-ジクロル-2-プロパノール、水およびアリルクロライド三成分系液液平衡のデータをとった。Table 2 が実験の結果であって、この表から溶解度曲線上の三成分系の組成が溶液の密度からきめることができる。

1,3-ジクロル-2-プロパノール、水およびアリルクロライド

Table 4 Tie-Line Data

Run No.	Aqueous Phase Composition (wt %)			Organic Phase Composition (wt %)		
	Water	1, 3-Dichloro-2-Propanol	Allylchloride	Water	1, 3-Dichloro-2-Propanol	Allylchloride
1	91.3	8.7	0	2.5	42.5	55.0
2	91.3	8.9	0.1	3.0	48.5	48.5
3	90.3	9.5	0.2	4.2	58.3	37.5
4	89.6	9.9	0.5	4.9	63.3	27.8
5	89.0	10.8	0.2	9.5	76.2	14.3
6	92.9	6.7	0.4	2.5	20.2	77.3
7	95.2	4.5	0.3	0.4	10.0	89.6
8	91.8	7.7	0.5	1.9	31.7	66.4

Fig. 5 1,3-Dichloro-2-Propanol-Water-Allylchloride System

三成分系のタイラインのデータを Table 3 および Table 4 に示しておいた。

以上の結果から Fig. 5 に示されたようなこの三成分系の液液平衡曲線とタイラインの図が求められる。

5 考 察

エタノール-水-ベンゼンの三成分の予備実験では濁点が比較的容易に見わけられたが、しかしプレイトポイントの近くでは液滴の浮遊があって、透過光が青く色づいて濁り点を明確につかまえることは困難であった。

本実験の 1,3-ジクロル-2-プロパノール-水-アリルクロライドの三成分系では溶解度曲線上のすべての点において液滴が容易に消えず溶解速度が遅いため滴下終了してから濁り点を見つけたのに 3~9 時間を要した。そのため十分に注意してはいるがアリルクロライドの気化蒸発による損失を完全に防ぎえたとはいえないが、容器の内容積を 500 ml と十分にとったので揮発によるロスはあまり問題とならない。

タイラインを求めるときも、予備実験においては 20 分のかくはんと 20 分の静置で容易に二相にわかれたが、1,3-ジクロル-2-プロパノール-水-アリルクロライド系では 2 時間のかくはんと 1 時間の静置を必要とした。

6 結 論

1, 3-ジクロル-2-プロパノール-水-アリルクロライド三成分系液液平衡のデータを取り、この系において水相と有機溶媒相の密度が等しくなるタイライン (iso-pycnic) の存在を知った。

アリルクロライドを次亜塩素酸を使ってクロルヒドリン化させた水溶液中に再びアリルクロライドを加えてやると水溶液中の 1,3-ジクロル-2-プロパノールはアリルクロライド有機溶媒相に容易に移行する。

引 用 文 献

- 1) Othmer, D.F., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).
- 2) Hill, A.J., Fischer, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2586 (1922).
- 3) Smith, T.E., Bonner, R.F., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 896 (1950).
- 4) Moulton, R.W., Chang, Y.C., *ibid.*, **45**, 2350 (1953).