水平界面を通しての反応抽出

—界面攪乱の抽出速度への影響—

村上昭彦・高橋恒雄*

荒井博**・吉沢正一***

東京農工大学工学部 化学工学科†

緒言

反応を伴う液液系の物質移動については、藤縄ら¹⁾、Sherwood ら²⁾の研究をはじめ幾つかの研究がある^{3,4,5)}。液液系の複雑な界面現象の中で、特に界面攪乱現象については、物質移動速度への影響が大きいため多くの研究^{2,3,4,6)}がある。しかし、その多くはまだ定性的な研究である。反応を伴う抽出の場合には、さらに反応生成物の界面への影響も加わるため、その研究は困難が増し、単純な物質移動モデルで表現される場合は少ない。

平界面を通しての苛性アルカリによる瞬間反応抽出については、藤縄ら¹⁾や Sherwood and Wei⁷⁾の研究があり、抽出速度とアルカリ濃度との関係が境界理論に従う場合他に、イソブタノール中の酢酸を苛性ソーダ水溶液で抽出する場合には、アルカリ濃度 1N 付近に最大抽出速度が存在する結果が示されている⁷⁾。このような異常現象は界面攪乱の影響と考えられるが、Sherwood らの結果では、アルカリ濃度が大きくなってもあまり減衰せずに持続するようである⁷⁾。

本研究においては、反応抽出における界面攪乱の影響の基礎的研究として、界面攪乱の存在する系を用い、平界面を通しての瞬間中和反応を伴う抽出の場合について検討した。その結果、界面攪乱はアルカリ濃度によって著しく変わることを認め、簡単なモデルによって考察を加えた。

1. 実験装置および実験法

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。内径 10 cm のガラス円筒を用い、上下にステンレス鋼板を当てテフロン製パッキングをしたものである。攪拌羽根はタービン型 6 枚羽根のもので、界面から上下 2.5 cm のところに取り付けてある。装置は 25°C の恒温槽中に浸してある。

実験を行った系は、Table 1 に示すように、MIBK-水系およびイソブタノール-水系であり、ベンゼン-水系は

参照のための実験を行った。

実験は 25°C で互いに飽和させた有機相と水相に溶質を所定の濃度溶かしたものを、なるべく混合しないように静かに水、有機相の順に入れ攪拌を始め、設定時間ごとに有機相側から水量の液をサンプリングして滴定し、濃度の時間的変化を求めた。攪拌速度は、60, 75, 100 rpm について、まず比較実験を行ったところ、75 rpm

Table 1 Systems used in the present work

Organic phase		Water phase		Abbreviation of system
Solvent	Extracted solute	Solvent	Reactant	
MIBK	acetic acid	water	NaOH	MAWS (MAW)*
MIBK	propionic acid	water	NaOH	MPWS (MPW)
MIBK	butyric acid	water	NaOH	MBWS (MBW)
isobutanol	acetic acid	water	NaOH	IAWS (IAW)
benzene	butyric acid	water	NaOH	BBWS (BBW)

* Abbreviation in parentheses represents the extraction without chemical reaction

- ① Glass cylinder
- ② 6 flat blade turbine
- ③ Stainless steel plate
- ④ Teflon packing
- ⑤ Thermostat
- ⑥ Organic phase
- ⑦ Water phase

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

† 184 小井井市中町 2-24-16

* 日本ユニカー(株)

** デップソール(株)

*** クノール食品(株)

Fig. 2 Unextracted fraction in MPWS system, at 25°C

Table 2 Distribution coefficient and diffusivity used for the calculation of the model, at 25°C

System	Distribution coefficient m	Diffusivity		
		acid in the organic phase $D_A \times 10^5$	acid in the water phase $D_B \times 10^5$	OH^- in the water phase $D_B \times 10^5$
MAWS	0.5	2.99	1.25	2.74
MPWS	1.94	2.50	1.04	2.74
MBWS	6.0	2.18	0.908	2.74
IAWS	1.16	0.452	0.97	2.14

以上では界面の振動や波打ち現象が起こり始めたので、ほとんど乱れない 60 rpm で以後の全実験を行った。流量はすべて水相 450 ml, 有機相 500 ml で実験した。

実験に用いた試薬は、MIBK を除き市販の特級のものをそのまま使用した。MIBK については、特級と 1 級との比較実験を行い、測定値に差が認められなかったので 1 級試薬を使用した。水はイオン交換水を蒸留して使用した。装置などの汚染のないよう充分注意したが、微量の汚染は避けられないものと考えられる。

なお、モデルの計算に用いた分配係数は実測し、拡散係数は Wilke の方法¹¹⁾で推算した。ただし、 OH^- の拡散係数は Vinograd and McBain の方法¹⁰⁾によって推算した。これらはまとめて Table 2 に示した。

2. 実験結果

実験結果の一例を Fig. 2 に示した。Fig. 2 は、MIBK-水系で有機相中のプロピオン酸 (0.489 mol/l) が水相へ抽出される場合の未抽出率の変化を示したものである。図からも明らかなように、苛性ソーダ初濃度 $C_{B0} = 0.507\text{N}$ のとき最も速く抽出され、これよりアルカリ濃度が大きくなると抽出速度は小さくなっている。MIBK-水系では後で示す Fig. 4 から明らかなように、酸濃度とほぼ等しいアルカリ濃度付近で最大抽出速度を示し

たのち、酸濃度の 2 倍以上のアルカリ濃度でほぼ一定の抽出速度となった。さらに注目すべきことは、MIBK-水系で酢酸が抽出される場合、最終的な反応抽出速度が物理抽出速度よりも小さいことである。これは後述するように界面攪乱の減少、もしくは停止によるものと考えられる。また、イソブタノール-水系においても、最大抽出速度は酸初濃度とほぼ等しいアルカリ濃度付近で生じており、Sherwood ら⁷⁾の示したようにアルカリ濃度 1N の付近でないことも明らかである。

3. 反応抽出モデル (拡散-混合領域モデル)

実験結果に見られるように、抽出速度がアルカリ濃度の増加に対して、極大値を経てから減少し、一定抽出速度になることは境界説や浸透説に基づいて説明することはできない。特に MIBK-水系で酢酸を抽出する場合のように、物理抽出速度より一定となった反応抽出速度の方が小さいことはまったく説明できない。MIBK-酢酸-水系において、攪拌をしないで強い光を当てると肉眼で界面近傍が陽炎のように激しく動くのが見られ、またアルカリ濃度の高いところではその程度が非常に弱いことが観察された。これは、アルカリ濃度によって界面攪乱の程度が減少していることを示していると思われる。抽出速度に極大値がある特異な現象は、以上の観察に基づき物理抽出のときには大きな界面攪乱が存在し、反応抽出速度が一定となるところでは、界面攪乱が抑制され、いわゆる界面反応の状態となっていると考えられることによって説明することができる。

界面攪乱に関しては、静止系の物理抽出の場合についての Sternling and Scriven⁹⁾の考察以後、活発な研究が行われているが、まだ抽出速度を定量的に推算できる段階ではない。まして、攪拌されているときの抽出やさらに反応を伴う抽出においては、問題はより複雑であり、解析的な研究は今後の課題である。

ここでは、Fig. 3 に示した簡単なモデルを考えて検討する。Fig. 3 (a) のように、A-B 間では反応の寄与によって抽出速度が増加し、最大抽出速度 (B 点) に達したのち、界面攪乱の減少による効果の方が支配的になって抽出速度が減少 (B-C 間) し、界面攪乱がほとんど停止して界面反応状態 (C-D 間) となると考える。

以上に基づいて、Fig. 3 (b) のような拡散領域-混合領域の直列結合モデルを考える。この混合領域は、界面攪乱の効果が全体として拡散抵抗を減少させる役割をしていることを考えて、まったく拡散抵抗のない状態で界面攪乱の効果を代表させたものである。すなわち、界面攪乱のないときの境界膜厚さを、 X_A , X_B とし、界面攪乱の効果によって拡散抵抗が減少する——言いかえると境界膜厚さが薄くなったことに相当するとしたものである。

したがって、物理抽出は Fig. 3 (c) の状態で表される。反応の効果で抽出速度が増加する反応抽出域は (d) で、最大抽出速度は (e) で表される。苛性ソーダ濃度による界面攪乱の抑制効果はこの段階まで無視できるとした。最大抽出速度以後、拡散抵抗の増大、すなわち界面攪乱の減少が支配的となる状態が (f)，抽出速度一定となる界面反応状態は (g) で表される。図中の l_{A0} , l_{B0} は物理抽出および反応抽出域の有効境界膜厚さであり、 l_{A0}/X_A , l_{B0}/X_B は界面攪乱の存在によって拡散抵抗が減少された割合を表すことになる。したがって、抽出速度は次式のようになる。

a) 物理抽出 (A 点)

$$N_{AP} = K_B(C_{A0}/m - \bar{C}_{B0}) \quad (1)$$

b) 反応抽出域 (A-B 間)

$$\begin{aligned} N_A &= K_B(C_{A0}/m + \alpha C_{B0}) \\ &= N_{AP}(1 + m\alpha C_{B0}/C_{A0}) \end{aligned} \quad (2)$$

c) 最大抽出速度 (B 点)

$$N_A = k_A(C_{A0} - 0) = k_B(C_{B0} - 0) \quad (3)$$

d) 拡散抵抗の増大域 (界面攪乱の減少域) (B-C 間)

$$N_A = k'_A(C_{A0} - 0) = k'_B(C_{B0} - 0) \quad (4)$$

e) 界面反応域 (C-D 間)

$$N_A = k_{AS}C_{A0} = k_{BS}C_{B0S} \quad (5)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} k_A &= D_A/l_{A0}; \quad k_B = D_B/l_{B0}; \\ \bar{k}_B &= \bar{D}_B/l_{B0} \\ k_{AS} &= D_A/X_A; \quad k_{BS} = D_B/X_B; \\ \alpha &= D_B/\bar{D}_B \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$1/K_B = 1/mk_A + 1/\bar{k}_B \quad (7)$$

$$C_A = m\bar{C}_B^* \quad (8)$$

境界膜の時定数が、液本体の時定数より充分に小さく常に Eqs. (1)~(5) が成立すると仮定すると次の関係が容易に導かれる。

a) 物理抽出の場合

$$F \equiv \frac{(1+\lambda)C_A/C_{A0} - 1}{\lambda} = \frac{C_A - m\bar{C}_B}{C_{A0}} = \exp(-t/T) \quad (9)$$

b) 反応抽出域の場合

$$F_R \equiv \frac{C_A/C_{A0} - B_R}{1 - B_R} = \exp(-t/T_R) \quad (10)$$

c) 界面反応の場合

$$C_A/C_{A0} = \exp\{-t/(V_A/Ak_{AS})\} \quad (11)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{V_B}{mV_A}; \quad T = \frac{V_B}{Ak_B(1+\lambda)} \\ B_R &= \frac{\alpha(1 - C_{B0}V_B/C_{A0}V_A)}{\alpha + \lambda}; \quad T_R = \frac{V_B}{Ak_B(\alpha + \lambda)} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Fig. 3 Schematic diagram of diffusion-mixing zone model

Fig. 4 Comparison of extraction rate in BBWS system and that in MIBK-water system

上述の関係を用いて、実験結果より N_A を算出した。拡散抵抗が増大する場合は、界面反応に準じて求めた。

4. 考 察

実験結果が、用いた装置や実験法による特殊な場合でないことを確かめるために、ベンゼン水系で酪酸を苛性ソーダで抽出する実験を行い、MIBK-水系の場合と比較したのが Fig. 4 である。明らかに BBWS 系の結果

Fig. 5 F vs. t in physical extraction

Fig. 6 N_A/N_{A0} vs. C_{B0}/C_{A0} in MIBK-water system

は、藤縄らの報告¹⁾と一致しており、抽出速度に極大値が存在することは装置や実験法によるものではない。また、MIBK-水系で抽出速度が一定となった領域での k_{AS} は、酪酸、プロピオン酸、酢酸の場合、それぞれ 1.4×10^{-3} , 1.68×10^{-3} , 1.78×10^{-3} cm/sec となって、その比は 1:1.19:1.27 であった。MIBK 相中の拡散係数の比は 1:1.15:1.37 であり、ほぼ一致している。このことから、 N_A が一定の状態は界面反応と考えてよいと思われる。境界膜説に従えば、このときの N_A が最大値となるべきはずであるが、本実験結果のように最小となる場合もあることがわかる。

物理抽出の場合、界面反応域から求めた境界膜厚さ X_A , X_B を用いて算出した総括物質移動係数 K_B は、実測値よりもかなり小さい。これは界面攪乱の影響と考えられ

Fig. 7 N_A/N_{A0} vs. C_{B0}/C_{A0} in isobutanol-water system

る。実測データから F 対 t のプロットをしたのが Fig. 5 である。Eq. (9) は、ほぼ成立しており、相当強度の界面攪乱が実験時間の範囲内で持続していることが推定される。このことは、界面攪乱が時間と共に減衰するという Maroudas ら²⁾、斉藤ら⁴⁾の結果とは一致しない。

物理抽出速度 N_{AP} に対する反応抽出速度 N_A の比、 N_A/N_{AP} と C_{B0}/C_{A0} とを点綴したのが Fig. 6, Fig. 7 である。図中に Eq. (2) を示してあるが、IAWS 系および MAWS 系では、モデルで示される勾配 $m\alpha$ の直線にほぼ一致している。しかし、MPWS 系、MBWS 系ではややゆるい勾配となった。これは、モデルでは反応抽出域 (Fig. 3(d)) において反応の促進効果のみを考えたが、界面攪乱の減少効果がこの段階で無視できない場合もあることを示していると思われる。

モデルに従い、界面攪乱最小時の境界膜厚さ X_A , X_B を求め、MIBK-水系について Fig. 8 に示した。図から明らかに、酸の濃度および種類に関係なくほぼ一定値となった。イソブタノール水系においても、酸濃度に関係なく一定となり、 $X_A = 1.61 \times 10^{-3}$ cm, $X_B = 1.19 \times 10^{-2}$ cm と求められた。このとき、物性の変化に伴う境界膜厚さの変化は無視できるものとした。

最大抽出速度から l_{A0} , l_{B0} を算出し、 l_{A0}/X_A , l_{B0}/X_B を求めたところ、酸の初濃度に関係なく一定値となった。すなわち

MAWS 系	$l_{A0}/X_A = 0.25$	$l_{B0}/X_B = 0.115$
MPWS 系	$l_{A0}/X_A = 0.415$	$l_{B0}/X_B = 0.19$
MBWS 系	$l_{A0}/X_A = 0.42$	$l_{B0}/X_B = 0.23$
IAWS 系	$l_{A0}/X_A = 0.63$	$l_{B0}/X_B = 0.4$

MIBK-水系においては、移動物質が酢酸のとき、 l_{A0}/X_A , l_{B0}/X_B とも最も小さく、プロピオン酸、酪酸の順に大きくなっている。 l/X は拡散抵抗が界面攪乱の効果によって小さくなった割合に相当するから、界面攪乱の影響は酢酸のとき最も大きく、次いでプロピオン酸、酪酸の順となる。これは界面攪乱が停止、もしくは最小

Fig. 8 Film thickness in the absence of interfacial turbulence in MIBK water system

となった界面反応時に、抽出速度が低下する割合が酢酸のとき最も大きいことと一致する。

X_A , X_B および l_{A0}/X_A , l_{B0}/X_B が求まっていれば、モデルから各濃度の抽出速度は算出できる。こうして算出した $N_{A,cal}$ と実測値 $N_{A,exp}$ との比較を Fig. 9 に示した。なお、Fig. 3 (a) の B-C 間については、拡散領域の増大（すなわち、界面攪乱の減少に相当する混合領域の減少）は、アルカリ初濃度と直線関係であると仮定した。 $N_{A,cal}$ と $N_{A,exp}$ とは、ほぼ $\pm 20\%$ で一致したが、 N_A の最大値から l_{A0} , l_{B0} を求めたため、物理抽出の N_{AP} については、MPWS 系、MBWS 系では一致が悪かった。

以上述べたように、本研究で用いた系で抽出速度が、アルカリ濃度に対して極大値を持つのは、界面攪乱の効果がアルカリ濃度と共に減少するためと思われるが、その機構を本実験から推定することは困難である。

本研究では、MAWS 系において酢酸ソーダ 0.8 N を添加した実験を行ったが、界面反応時の N_A がやや大きくなった他は全体としてほとんど変化がなかった。したがって反応生成物が界面攪乱を抑制する主な原因ではないと考えられる。

界面攪乱は界面張力分布によって起こる他に、界面近傍の密度対流によっても起こることが知られている。有機相、水相の酸または苛性ソーダ濃度による密度の変化は、濃度と共に増加する。それゆえ、密度対流は有機相では起きやすい。水相では反応生成物も存在し、その濃度分布は OH^- と逆の勾配であるため、界面近傍での密度の垂直分布は非常に小さいと考えられ、界面攪乱を抑制する因子の一つであると思われる。しかしながら、NaOH 水溶液で有機相から酢酸、プロピオン酸などの有機酸を抽出するとき、自然対流の発生が観察されており⁸⁾、水相側の密度分布の小さいことだけが界面攪乱を抑制する主たる原因とは考えにくい。 OH^- イオンが界面に過剰に存在することが、界面攪乱の抑制と関連があるかどうか、もしあるならばどのような機構によって抑制されるのかを解析することは、今後の重要な課題であると考えられる。

Fig. 9 Calculated extraction rates from the diffusion-mixing zone model were compared with experimental ones

結 言

攪拌槽を用い、平界面を通して有機相中の酸を水相中の苛性ソーダで抽出する瞬間反応抽出を、MIBK-水系、イソブタノール-水系について実験し、検討した。その結果、初期抽出速度 N_A は、有機相中の酸初濃度 C_{A0} とほぼ一致する苛性ソーダ初濃度 C_{B0} で最大値となったのち減少し、 $C_{B0} > 2C_{A0}$ で一定抽出速度となることを示した。

簡単な拡散-混合領域モデルに基づく考察から、この特異現象は、界面攪乱が苛性ソーダ濃度の増加によって抑制されるためと考えられることを示した。

界面攪乱が停止、もしくは最小となった場合の境界厚さ X_A , X_B をモデルに基づいて求めたところ、酸初濃度および酸の種類によらず一定であった。また、界面攪乱の効果は、MIBK-水系においては酢酸を抽出する場合が最も大きかった。モデルに基づいて実験結果から求めた平均の X_A , X_B 、および l_{A0}/X_A , l_{B0}/X_B を用いて算出した抽出速度は、実測値と $\pm 20\%$ でほぼ一致した。

Nomenclature

A	= contacting area	[cm ²]
C	= concentration	[mol/cm ³ , mol/l, N]
C_{B0S}	= minimum value of C_{B0} for interfacial reaction	[mol/cm ³ , mol/l, N]
D	= diffusivity	[cm ² /sec]
F	= defined in Eq. (9)	
F_R	= defined in Eq. (10)	
K_B	= overall mass transfer coefficient based on B phase	[cm/sec]
k	= film mass transfer coefficient	[cm/sec]
l	= diffusion zone thickness	[cm]
m	= $C_A/\bar{C}_B^*$: distribution coefficient	[-]
N	= rotating speed of agitator	[rpm]

N_A = initial molar flux, or molar flux
 in steady state in the case of the
 proposed model [mol/cm²·sec]
 N_{AP} = initial molar flux without
 reaction [mol/cm²·sec]
 S = liquid-liquid system
 t = time [sec, min]
 V = liquid volume [cm³]
 X = film thickness in the absence of
 interfacial turbulence [cm]
 α = $DB/\bar{D}_B$ [—]
 λ = V_B/mV_A [—]

<Subscripts>

A = A phase, organic phase in the present work
 B = B phase, water phase in the present work
 A_0, B_0 = initial value in A or B phase
 m = mixing zone
 s = interfacial reaction

<Superscripts>

— = acid in B phase
 ' = diffusion zone thickness increasing
 with concentration of sodium

* = hydroxide in B phase
 * = equilibrium value

Literature cited

- 1) Fujinawa, K. and T. Maruyama: *Kagaku Kōgaku*, **21**, 75 (1957)
- 2) Maroudas, N. G. and H. Sawistowski: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 919 (1964)
- 3) Nakaïke, Y., Y. Tadenuma, T. Sato and K. Fujinawa: *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **14**, 1951 (1971)
- 4) Saito, T., I. Komazawa and T. Otake: *Kagaku Kōgaku*, **36**, 1327 (1972)
- 5) Searle, R. and Gordon, K. F.: *AIChE J.*, **3**, 490 (1957)
- 6) Seto, P., W. F. Furter and A. I. Johnson: *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 292 (1965)
- 7) Sherwood, T. K. and J. C. Wei: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1030 (1957)
- 8) Shiotsuka, T. and A. Murakami: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 935 (1971)
- 9) Sternling, C. V. and L. E. Scriven: *AIChE J.*, **7**, 524 (1961)
- 10) Vinograd, J. R. and J. W. McBain: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2008 (1941)
- 11) Wilke, C. R. and P. Chang: *AIChE J.*, **1**, 264 (1955)

(1975 年12月6日受理; 化学工学協会東北大会(仙台, 1972 年 8 月)にて一部発表)

Extraction with Chemical Reaction through the Plane Liquid-Liquid Interface —Effect of interfacial turbulence on extraction Rate—

Akihiko Murakami, Tsuneo Takahashi*, Hiroshi Arai** and Shoichi Yoshizawa***

Dept. of Chem. Eng., Tokyo Univ. of Agr. and Tech., Koganei, 184

Extraction of an organic acid in an organic solvent by the aqueous solution of caustic soda through the plane interface has been studied. MIBK and isobutanol were used as the organic solvents. The extraction rate, N_A , increased with the initial alkali concentration, C_{B0} , up to maximum N_A , where C_{B0} became nearly equal to the initial concentration of the acid, C_{A0} . Then N_A decreased with C_{B0} and became constant when C_{B0} was more than twice C_{A0} .

These results may be explained as follows. The extraction rate is enhanced by the effect of the reaction in the range of C_{B0} below C_{A0} . When C_{B0} is higher than C_{B0} the reducing effect by the depression of the interfacial turbulence on the extraction rate overcomes the enhancement effect of the reaction. Then the reaction takes place at the interface and the extraction rate becomes constant.

A simple diffusion-mixing zone model was proposed. The effect of interfacial turbulence on the extraction rate was discussed on the basis of the model. As a result, N_A calculated from the model was in good agreement with the experimental one.

* Nihon Unicar Co., Ltd.

** Dipsol Co., Ltd.

*** Kunor Food Co., Ltd.