



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 固定層における安息香酸の水抽出(第3報)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 谷口, 允, 坂井, 英昭, 杉田, 治八郎 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3405">http://hdl.handle.net/10258/3405</a>

# 固定層における安息香酸の水抽出 第3報

谷口 允・坂井英昭・杉田治八郎

## Studies on Aqueous Extraction of Benzoic Acid in Fixed Bed. No. 3

Makoto Taniguchi, Hideaki Sakai and Jihachiro Sugita

### Abstract

The present writers continued the previous studies in which we had tried to test the extraction of benzoic acid with water from benzoic acid-paraffin spheres in fixed bed, and studied further the mechanism of solid-liquid extraction.

The spheres of ca. 0.65, 0.80 and 0.94 cm diameters and the packed bed of 70 cm height were specially used in this test.

It became apparent that the accumulative fraction of extraction had higher values as the spheres were smaller in this 70 cm bed.

Then, it was proved that the fraction of extraction had higher values in the bed ranging from ca. 30 to 60 cm height.

The pore factor  $\kappa$  slowly increased in the extraction time ranging 60 to 180 minutes and it kept on a constant value-3.0 after 180 minutes.

This result seemed to have agreed with those of the previous studies.

### I. 緒 言

第1<sup>1)</sup>, 2<sup>2)</sup>報にひきつづき筆者らは、安息香酸—パラフィン球を用いて固定層による上昇流水抽出実験を行ない、固液抽出機構の解明を進めた。

今回は特に充填球の粒径を変え、3種類とし、充填層高も70 cmのthick bedとして抽出実験を行なった。その結果、粒径と充填層高がいかに積算抽出率に影響をおよぼし、解析による $\kappa$ 値の時間的变化はどのようなものであるかを検討できたので報告する。

### II. 実験装置および方法

#### 1. 試料の作成

重量混合比1:1の安息香酸とパラフィンの混合粉末を第2報と同様な方法で共融充填球とした。球状抽料の粒径は、 $D_p=0.65, 0.80, 0.94$  cmの3種とした。

#### 2. 実験装置および方法

実験装置は第1, 2報とほぼ類似したものであるが、図-S-1に示したとおりであり、水道

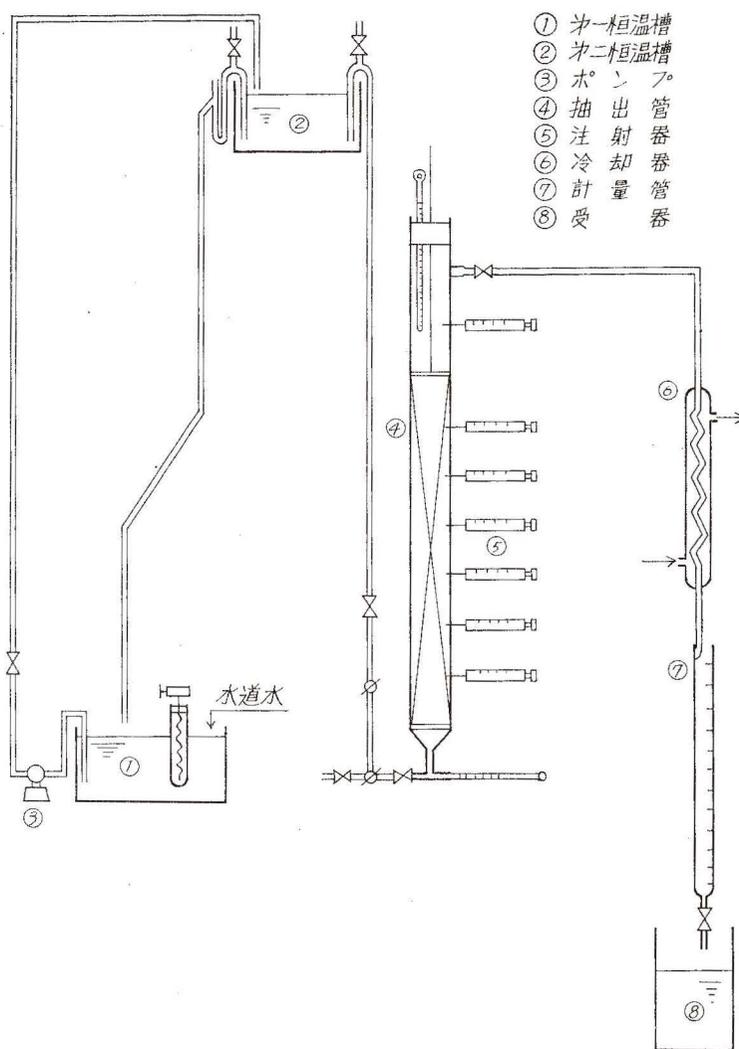


図 S-1 実験装置

水を第1恒温槽に送り、さらにポンプで第2恒温槽に送り込む。これより所定の温度の水道水を抽出管底部に送入し、管内を上昇流させて抽出を行ない、冷却器を通して計量管にて計量、サンプリングを行なった。抽出管は、内径3.9 cm、アクリル樹脂製のものをもちいた。

サンプリングは、7本の注射器(10 cc用)を図のようにセットし、所定時間毎に同時にこの7本の注射器を抜く。抜きだせる抽出液量は、注射器1本につき7~8 ccであり、このうち5 ccをピペットで正確にとって試料液とした。

### 3. 実験条件

実験条件およびこれにともなう数値は、表-S-1に示した。実験番号順に平均流速は1.31,

表 S-1 実験条件および諸数値

実験番号	平均粒径 [cm]	抽出温度 [°C]	抽出時間 [hr]	充填層高 [cm]	空塔平均流量 [ml/min]	平均空間率 [-]	充填量 [g]	Re [-]
S-1	0.652	30.2	7	70.2	98.4	0.462	511	10.66
S-2	0.797	29.7	7	71.4	97.5	0.478	527	12.70
S-3	0.942	29.7	7	71.7	99.0	0.501	501	15.25

1.29,  $1.31 \times 10^{-1}$  cm/sec とし、ほぼ一定の抽出液流速とした。抽出温度約 30°C, 抽出時間約 7 hr, 充填層高約 70 cm で一定とした。これにともなう Re 数の値は約 10.7~15.3 である。

#### 4. 実測からの積算抽出率

抽出液の滴定から濃度を求め抽出率を算出するのであるが、この実験においても、第1, 2報と同様な方法を用いたが、苛性ソーダ溶液は 1/200N のものを用いた。測定に用いた任意抽出時間の試料抽出液量は前述の 5 cc ものを用いた。しかしながら充填層高、約 10, 20 cm の場合の試料抽出液が 5 cc では、安息香酸濃度が小さすぎて滴定誤差が大きくなるため、紫外分光光度計を用いて、この低濃度液の濃度を定めた。

### III. 実験結果

各実験番号について、層高 70 cm での安息香酸濃度および積算抽出率を II-4 で述べた方法で各抽出時間について算出したものは、

表-S-2 に示し、これを図示すると、図-S-2 のようになる。

一方、層高 10, 20, 30, 40, 50, 60 cm での積算抽出率は、装置の関係上、実験開始から 30~35 分までの総抽出液を得ることができなかつたので、実験開始後 15 分までの抽出物量を次のようにして推算した。図-S-3 に示してあるように、抽出開始 30 分後くらいまでは 4θ の平均濃度と層高の関係がほぼ直線になることから、層高 70 cm で得られた抽出開始後 15 分までの平均濃度をプロットし、この点と原点とを結ぶことから各層高についての抽出開始後 15 分までの平均濃度を推定し、抽出物量を推算した。

表 S-2 層高 70 cm での積算抽出率 [%]

抽出時間 [min]	実験 S-1	S-2	S-3
15	0.94	0.64	0.70
30	1.87	1.45	1.41
45	2.56	2.07	1.90
60	3.09	2.58	2.29
90	3.96	3.42	2.91
120	4.66	4.12	3.39
150	5.27	—	—
180	5.81	5.23	4.18
240	6.76	6.11	4.82
300	7.60	6.89	5.37
360	8.35	—	—
420	9.04	8.26	6.34

なお、表-S-2 に示されているように、実験番号-S-2 の抽出時間 15 分の抽出率が若干低い。これは滴定の際の誤差によるものと思われるので、この値を用いて各層高の実験開始後 15

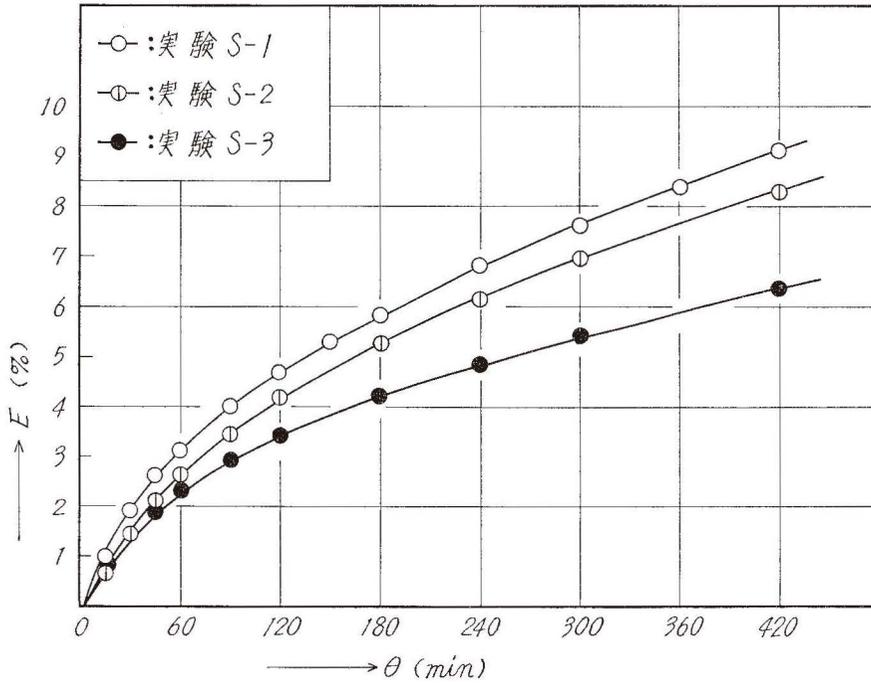


図 S-2 層高 70 cm での積算抽出率

表 S-3 各層高における積算抽出率 (推算値) [%]

実験番号	$\theta$ [min]	$h$ [cm]						
		10	20	30	40	50	60	70
S-1	15	0.89	0.93	0.93	0.95	0.93	0.93	0.94
	30	1.66	1.75	1.79	1.87	1.82	1.86	1.87
	45	2.26	2.38	2.46	2.58	2.53	2.58	2.56
	60	2.74	2.91	3.03	3.18	3.13	3.17	3.09
	90	3.53	3.79	4.00	4.19	4.12	4.13	3.96
	120	4.19	4.50	4.80	5.00	4.92	4.90	4.66
	150	4.77	5.10	5.47	5.69	5.61	5.56	5.27
	180	5.27	5.62	6.05	6.28	6.21	6.15	5.81
	240	6.16	6.53	7.06	7.33	7.27	7.17	6.76
	300	6.96	7.34	7.99	8.27	8.21	8.07	7.60
	360	7.69	8.07	8.86	9.14	9.09	8.89	8.35
	420	8.39	8.75	9.72	9.96	9.91	9.65	9.04
S-2	15	0.70	0.71	0.71	0.71	0.71	0.70	0.70
	30	1.34	1.39	1.43	1.34	1.40	1.43	1.14
	45	1.79	1.87	1.94	1.84	1.92	1.99	1.90
	60	2.17	2.27	2.34	2.26	2.34	2.44	2.29
	90	2.76	2.89	2.98	2.92	3.00	3.14	2.91
	120	3.25	3.42	3.51	3.45	3.51	3.67	3.39
	180	4.07	4.27	4.39	4.30	4.34	4.50	4.18
	240	4.77	4.98	5.11	5.00	5.06	5.19	4.82
	300	5.39	5.59	5.73	5.63	5.70	5.78	5.37
	420	6.50	6.71	6.76	6.77	6.89	6.80	6.34

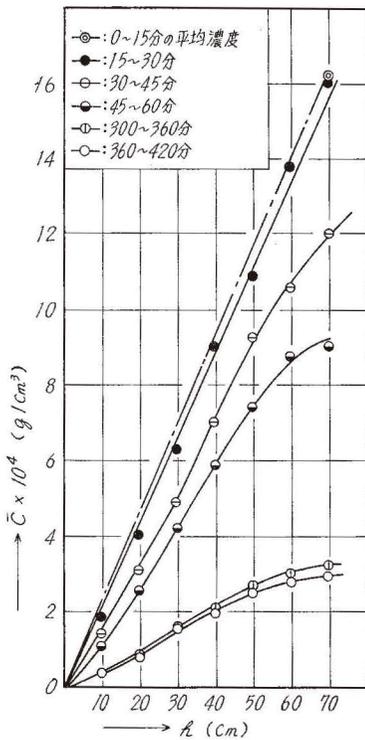


図 S-3 各層高における平均濃度

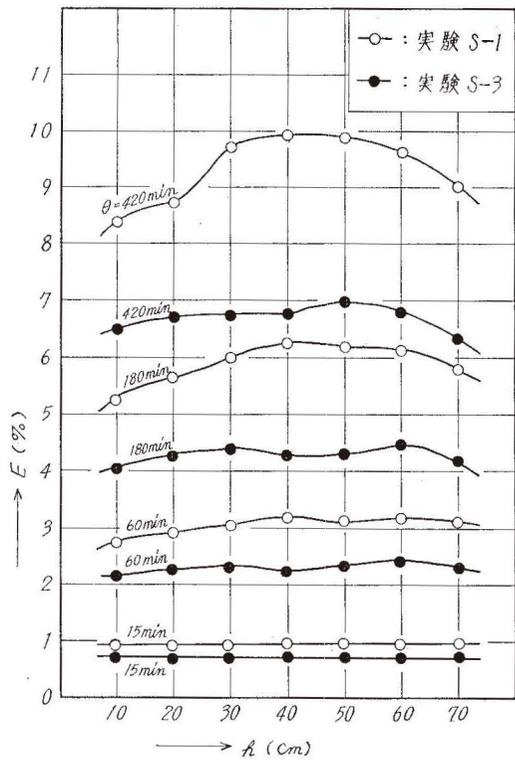


図 S-4 各層高における積算抽出率 (推算値)

分までの抽出物量を推算することを省いた。上述のようにして求めた推算値は表-S-3にまとめ、図-S-4に示した。

#### IV. 実験結果の解析および考察

##### 1. Thick bed における抽出および粒径変化にともなう抽出率変化について

本実験では、thick bed において、各層高についての同時時間濃度を知ることにより、同時時間での抽出率を算出し、これらを比較検討して、さらには粒径を変化させることにより抽出率にどのように影響するかを合わせて検討した。

層高 70 cm で、粒径の異なった場合の抽出率については、表-S-2、図-S-2にすでに示したとおりで、図-S-2によると、粒径の小さいほど積算抽出率の値が大きいがわかる。これは、同一層高において、粒径の大きいものよりも、小さいもののほうが単位容積当たりの有効接触面積の大きいため抽出率が大きくできるものと思われる。また、実験 S-1 と S-2 との抽出率間の差にくらべ、実験 S-2 と S-3 との抽出率の差が 2 倍近く離れていることは、粒径の大きなほど、きわめて抽出速度も低くなることを示すものと思われる。

次に、各層高における同時時間での抽出率の変化は、表-S-3、図-S-4に示してあるが、実

験 S-1 に関しては、はじめほぼ一定であった抽出率が、抽出時間約 180 分から変化を示し、層高 40 cm までは抽出率は上昇するが、これ以後は次第に下がり始める傾向を示している。しかしこのことは、層高 40 cm までは、層高の高いときほど、濃度差 ( $C_s - C$ ) が小さいから抽出率は低いはずであるが、濃度差 ( $C_s - C$ ) のほかに、上昇流の乱れ状態にもなる乱流拡散が大きな支配因子となるために、層高が高くなっても抽出率はむしろ大きくなっているのではないかと推察される。又層高 40 cm 以降は、乱れ状態が安定するために今度は濃度差がきいてきて層高の高くなるほど抽出率が下がってくるものと思われる。

実験 S-3 の場合には、あまり層高にもなる抽出率の変化はみられないが、このことは、粒径が大きくなると空間率も大きくなり、上昇流の乱れが粒径の小さい場合よりも少なくなるためである。

## 2. 近似解析式による積算抽出率の算出

第 1, 2 報と同様な方法で、固定層による非定常固液抽出近似解析式を用いて、 $\psi$  をパラメ

表 S-4 近似解析式による積算抽出率計算諸数値

実験番号	$\theta$ [min]	$D \times 10^5$ [cm <sup>2</sup> /sec]	$C_s \times 10^2$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$C \times 10^4$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\xi \times 10^2$ [-]	$\tau$ [-]	$\psi$ [-]	$1 + \delta' - \delta$ [-]	計算値 $E \times 10^2$ [-]	実測値 $E \times 10^2$ [-]
S-1	15	1.036	0.423	20.75	1.85	1.69	0.974	5.57	7.47	0.94
	30			13.63		1.19	0.957	2.75	12.38	1.87
	45			10.75		0.98	0.943	1.79	16.11	2.56
	60			8.74		0.84	0.930	1.33	19.66	3.09
	90			6.67		0.69	0.906	0.87	25.58	3.96
	120			5.60		0.60	0.890	0.65	29.45	4.66
	150			4.90		0.53	0.874	0.51	33.29	5.27
	180			4.47		0.49	0.862	0.40	35.94	5.81
	240			3.84		0.42	0.840	0.30	40.66	6.76
	300			3.43		0.38	0.830	0.24	42.75	7.60
	360			3.10		0.35	0.806	0.20	47.50	8.35
420	2.82	0.32	0.793	0.17	50.15	9.04				
S-3	15	1.023	0.415	14.82	0.86	2.45	0.982	1.97	5.41	0.70
	30			9.92		1.74	0.971	5.75	6.38	1.41
	45			7.30		1.42	0.960	3.86	11.39	1.90
	60			6.09		1.23	0.952	2.89	13.78	2.29
	90			4.05		1.00	0.929	1.87	19.77	2.91
	120			3.80		0.87	0.922	1.38	21.60	3.39
	150			3.30		0.78	0.910	1.10	24.60	—
	180			2.93		0.71	0.900	0.84	27.18	4.18
	240			2.48		0.61	0.871	0.67	33.86	4.82
	300			2.23		0.55	0.870	0.54	34.10	5.37
	360			2.05		0.50	0.860	0.44	36.38	—
420	1.92	0.46	0.851	0.37	38.36	6.34				

ーターとした無次元関係式の  $\tau$  に対してプロットした図を利用して、この近似式による積算抽出率を各抽出時間について算出した。この結果を、表-S-4 に示した。

ここで用いた安息香酸の水に対する拡散係数値は、第2報の場合と同様に C. R. Wilke<sup>3)</sup>の方法で算出したものを用いた。

この表-S-4 から明らかなように、実測による積算抽出率より、近似解析式による計算の積算抽出率ははるかに大きな値となったことは第1, 2報の結果と同様である。

上に得られた積算抽出率の実測値と、計算値との差を考慮して、第1, 2報と同様な方法で各種拡散抵抗を一括した細孔係数  $\kappa$  で拡散係数を補正し、補正計算を次章において上述と同じように行なった。

### 3. $\kappa$ 補正による解析とその考察

$\kappa$  補正計算の結果は、すべて表-S-5 に掲げた。この結果から各抽出時間についての積算抽

表 S-5 近似解析式による抽出率補正計算諸数値

実験番号	$\theta$ [min]	$\kappa$ [-]	$\xi \times 10^2$ [-]	$\tau_c$ [-]	$\psi_c$ [-]	$1 + \delta'_c - \delta_c$ [-]	計算値 E $\times 10^2$ [-]
S-1	45	1.5	0.820	1.46	0.973	4.16	7.98
	45	2.0	0.457	1.95	0.984	7.47	4.67
	60			1.69	0.982	5.67	5.28
	90			1.38	0.974	3.71	7.53
	120			1.19	0.970	2.79	8.72
	150			1.07	0.962	2.23	11.05
	180			0.97	0.962	1.82	11.09
	240			0.84	0.955	1.36	12.88
	300			0.76	0.950	1.10	14.21
	360			0.69	0.944	0.91	15.74
420	0.64	0.939	0.78	17.12			
	45	2.5	0.295	2.44	0.990	11.78	2.86
	60			2.11	0.987	8.72	3.90
	60	3.0	0.205	2.53	0.991	12.69	2.67
	90			2.07	0.988	8.48	3.64
	120			1.79	0.985	6.31	4.51
	150			1.60	0.983	5.02	5.12
	180			1.46	0.982	4.21	5.44
	240			1.27	0.979	3.17	6.04
	300			1.13	0.976	2.17	7.04
	360			1.04	0.974	2.07	7.73
	420			0.96	0.971	1.76	8.33
				90	4.0	0.115	2.76
120		2.39	0.992	11.26			2.57
	150	5.0	0.074	2.67	0.994	14.22	1.85
	180			2.44	0.993	11.82	2.08

実験番号	$\theta$ [min]	$\kappa$ [-]	$\xi \times 10^2$ [-]	$\tau_c$ [-]	$\psi_c$ [-]	$1 + \delta'_c - \delta_c$ [-]	計算値 $E$ $\times 10^2$ [-]
S-2	60	1.5	0.382	1.84	0.978	6.68	6.58
	60	2.2	0.177	2.70	0.990	14.39	3.12
	60	2.0	0.215	2.45	0.986	11.83	4.07
	90			2.00	0.981	7.84	5.90
	120			1.74	0.980	5.96	6.13
	150			1.55	0.975	4.71	7.30
	180			1.42	0.972	3.91	8.16
	240			1.23	0.967	2.93	9.50
	300			1.10	0.964	2.34	10.54
	360			1.00	0.961	1.92	11.37
	420			0.93	0.957	1.64	12.39
	60	2.5	0.137	3.07	0.993	18.66	2.23
	90			2.51	0.986	12.34	4.10
	120			2.17	0.985	9.27	4.39
	90	3.0	0.095	3.01	0.991	17.82	2.71
	120			2.60	0.990	13.41	2.85
	150			2.33	0.989	10.79	3.31
	180			2.12	0.987	8.89	3.99
	240			1.84	0.984	6.65	4.80
	300			1.65	0.983	5.35	5.15
	360			1.50	0.981	4.43	5.50
	420			1.39	0.981	3.79	5.73
	180	3.5	0.039	2.48	0.995	12.20	1.52
	240			2.15	0.993	9.19	2.01
	300			1.92	0.993	7.31	2.25
	360			1.75	0.992	6.10	2.45

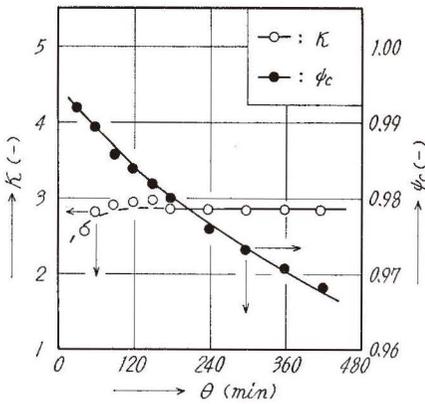


図 S-5  $\theta \sim \kappa, \psi_c$  (実験 S-1)

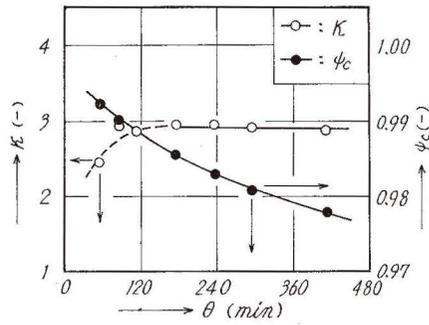


図 S-6  $\theta \sim \kappa, \psi_c$  (実験 S-3)

出率と実測値と計算値の一致するときの  $\kappa$  値を前回と同様な方法で求め、さらにこの求めた  $\kappa$  に対応する  $\phi_0$  の値を求めて、各抽出時間に対してプロットした結果は図-S-5、-6である。これらの図から、本実験では抽出の極めて初期については得られなかったが、抽出時間約60分から  $\kappa$  値は上昇し、約180分をすぎると一定になる。このように  $\kappa$  値が次第に増大し、やがて一定値3.0をとる傾向は第1, 2報と一致し、次第に細孔内拡散抵抗の影響が現われ、やがて一定の細孔内拡散抵抗の影響下におかれてくることが知られる。

また図-S-5、-6を比較すると、前者の方が後者よりも細孔内拡散抵抗の影響が若干早いうちに現われてくると思われるが、これは、粒径の小さいほど球外液の流れの乱れが大きいため、粒径の大きい後者の場合に比べて、境膜が薄いため、細孔内拡散抵抗の影響も前者の方が早く現われ始めているのではないかと思われる。

次に細孔内固液界面後退速度を示す  $\phi_0$  について、やはり図-S-5、-6の両者を比較すると粒径の小さい前者の方が、粒径の大きい後者のものよりも  $\phi_0$  は急な変化を示している。つまり、同じ抽出時間  $\theta=0\sim 420$  min 間では、前者の  $\phi_0$  は約0.967まで下がるのに対し、後者は  $\phi_0$  が約0.977にとどまった。この結果粒径の小さいものほど後退速度も比較的大きいのではないかと思われる。

## V. 結 言

第1, 2報にひきつづいて安息香酸—パラフィン共融球を用いての固液抽出実験を行なった結果、特に高層高約70 cm の場合の抽出および、抽料粒径を約0.65, 0.80, 0.94 cm の3種に変化させて実験を行ない、層高、粒径の積算抽出率、固液抽出機構に対する影響を検討し、つぎのことが知られた。

1) 70 cm 充填層高においては、層高40 cm 付近の抽出率が他に比べて高い値を示した。また試料粒径の小さいほど層高にともなう抽出率変化が大きかった。

2) 試料粒径の小さいほど抽出率が大きく、粒径の大きくなるほど抽出率減少度が急であった。

3) 層高70 cm での細孔係数  $\kappa$  は、粒径約0.65 cm の場合も、約0.94 cm の場合も、共に抽出時間60分を過ぎると2.5~3.0の間の値をとり、 $\theta=180$  min 以後は一定値3.0をとった。この  $\kappa$  値が増加し次いで一定値をとる傾向は第1, 2報のときと一致した。

4) 試料粒径の小さいほど、細孔内拡散抵抗の影響が抽出時間の早いうちに現われた。

5) 試料粒径の小さいほど、細孔内固液界面後退度が大きく、粒径0.64 cm については抽出時間約7 hr までは、 $\phi_0=0.990\sim 0.968$  のように変化し、一方粒径の大きい約0.94 cm のものは、 $\phi_0=0.992\sim 0.978$  まで変化した。最後に、この研究における実験に終始協力いただいた菊地英二君に厚く感謝の意を表する。(昭和42年7月28日、日本化学会北海道大会(北見)にて

講演予定)

(昭和42年4月28日受理)

## 記号説明

$C_s$ : 内部液飽和濃度 [M/L <sup>3</sup> ]	$\theta$ : 抽出時間 [θ]
$C$ : 外部液濃度 [M/L <sup>3</sup> ]	$\Delta\theta$ : 微小抽出時間 [θ]
$\bar{C}$ : 微小時間における平均濃度 [M/L <sup>3</sup> ]	$\kappa$ : 細孔係数 [-]
$D$ : 拡散係数 [L <sup>2</sup> /θ]	$\xi$ : = {3(1-ε) <sup>2</sup> PD/(εR <sup>2</sup> )} {h/ $\bar{u}_{pa}$ } [-]
$D_p$ : 試料粒径 [L]	$\tau$ : = R/(2√Dθ) [-]
$E$ : 積算抽出率 [-] or [%]	$\psi$ : = S/R [-]
$\bar{E}$ : 平均積算抽出率 [-]	$\delta$ : = (2/√π) {τ exp(-τ <sup>2</sup> )} / (erf τ - erf φτ) [-]
$h$ : 充填層高 [L]	$\delta'$ : = (2/√π) {φτ exp(-φ <sup>2</sup> τ <sup>2</sup> )} / (erf τ - erf φτ) [-]
$R$ : 充填球半径 [L]	
$Re$ : Reynolds 数 [-]	
$\varepsilon$ : 空間率 [-]	下付記号 $c$ : $\kappa$ による補正を示す。

上記は本報で直接用いた記号の解説であるから、くわしくは第1報を参照されたい。また上述の記号の後に示した次元については、質量: [M], 長さ: [L], 時間: [θ] とした。

## 参考文献

- 1) 谷口・杉田: 室蘭工大研究報告, 5-2, 653 (1966).
- 2) 谷口・片山・杉田: 室蘭工大研究報告 (投稿中).
- 3) Wilke, C. R. and P. Chang: *A. I. Ch. E. Journal*, 1, 264 (1955).