

固定層における安息香酸の水抽出(第4報)

その他(別言語等) のタイトル	Studies on Aqueous Extraction of Benzoic Acid in Fixed Bed (No.4)
著者	谷口 允, 木村 秀一, 杉田 治八郎, 水野 忠治
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	6
号	2
ページ	477-490
発行年	1968-07-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3434

固定層における安息香酸の水抽出 第4報

谷口 允・木村 秀一
杉田治八郎・水野 忠治

Studies on Aqueous Extraction of Benzoic Acid in Fixed Bed. No. 4

Makoto Taniguchi, Hidekazu Kimura, Jihachiro Sugita
and Chuji Mizuno

Abstract

The present writers continued the studies on aqueous extraction of benzoic acid in the high packed bed of 70 cm height. In this test, the spheres of ca. 0.67, 0.68 and 0.99 cm diameters, and of ca. 67 weight per cent benzoic acid were specially used. And these extraction experiments were continued for 24 hours.

It became apparent that the average concentrations in extraction bed were equal to those at ca. 35 cm height zone of the bed, and that the cumulative fraction of extraction had higher values as the spheres were smaller.

This cumulative fraction of extraction kept higher values between 30 and 50 cm height zone of this 70 cm packed bed.

From the results of the analysis of this solid-liquid extraction mechanisms, it was able to think that the pore factors κ consisted of 3 zones, independently of the height of the bed, the diameters of spheres, and the weight content of benzoic acid.

Namely, the 1st zone: the influence of the diffusion resistance in the film.

the 2nd zone: the transition region.

the 3rd zone: the influence of the diffusion resistance in the pore of a sphere.

κ : 1.1~1.3

The recession rates ϕ_e of solid-liquid interface in the pore of a sphere had higher values as the spheres were smaller.

I. 緒 言

筆者らは、第3報³⁾において、高充填層高(約70 cm)での安息香酸対パラフィン共融球を用いての固液抽出実験を行ない、その抽出率の検討、抽出機構の解明を進めてきた。しかしながら第3報³⁾においては、抽出初期の細孔係数 κ 値は得られておらず、抽出時間も比較的短い7時間の実験であり、さらには試料配合比も1:1の1種類のものに限っての実験であった。

従って本報においては、上述の第3報³⁾での実験をおぎない、試料配合比の、安息香酸対パラフィンの重量比を2:1と変え、抽出温度、抽出時間をも変えて実験を進めた。その結果、

試料配合比を変えた場合の高充填層高での抽出時間に対する積算抽出率が得られ、粒径と層高の抽出率に対する影響、さらには杉田の導いた解析式にもとづき、固液抽出機構の解明を行なったので、その結果を報告する。

II. 実験装置および方法

II-1. 試料の作製

重量混合比 2:1 の安息香酸対パラフィンの混合粉末を第 2 報²⁾と同様な方法で共融充填球とした。試料粒径は、約 0.67, 0.86, 0.99 cm の 3 種とした。

なお、パラフィン中の安息香酸の結晶片の分布状態を調べるために、試料片にメチルレッドをぬり、安息香酸結晶を発色させ顕微鏡検査の結果、安息香酸がほぼ一様に分布していることがみとめられた。

II-2. 実験装置および方法

II-2-A. 実験装置および方法

実験装置は第 3 報³⁾と同一とした。またサンプリング装置は図-1 の通りである。図-1 に示した通り、アスピレーター ① により第 1 減圧タンク ② を減圧しておき、10 cc の注射器 ⑧ にゴム栓 ⑦ をセットし、サンプリングの時に第 2 減圧タンク ③ のコックを開き、2.5 cmφ、長

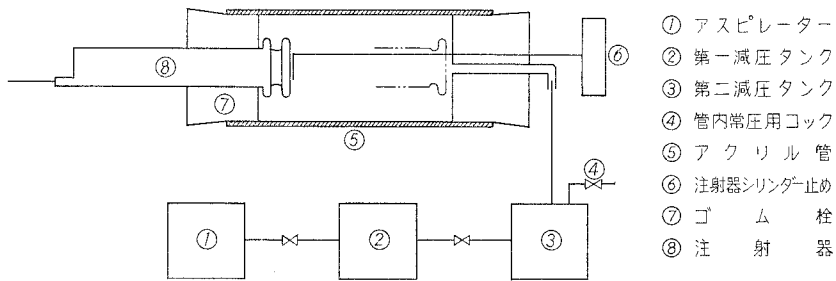


図-1 サンプリング装置

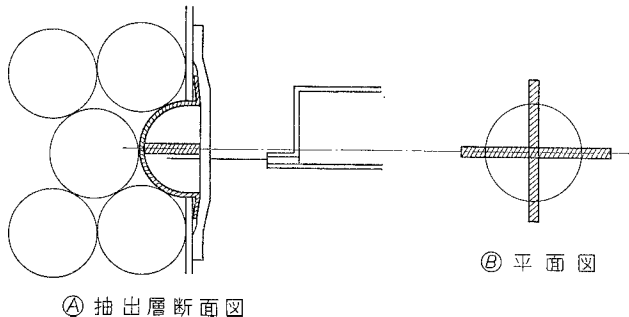


図-2 抽出層とサンプラー

さ約 11 cm のアクリル製管 ⑤ 内を減圧にすることによって注射器のシリンダーを抜き、所定時間毎に 7 本の注射器にて同時にサンプリングする。その後第 1 減圧タンクと第 2 減圧タンクとの間のコックを閉め、管内常圧用コック ④ を開き、アクリル管内を常圧としてから、注射器とゴム栓 ⑦ をアクリル管よりはらずしてサンプリング液をビーカーにうつして、注射器よりゴム栓を取りはずした。

なお、注射針の先端が、直接試料球に接触しないように、**図-2**に示すような十字状のブリキ板を置いた。このようにしてサンプリングされた抽出液はピペットで各々 5 cc とって試料液とした。さらに抽出液の計量、サンプリングは、抽出開始後 1 時間までは 15 分毎、3 時間までは 30 分毎、12 時間までは 1 時間毎、24 時間までは 2 時間毎に行なった。

II-2-B. 試料液分析法

試料液 5 cc をフェノールフタレインを指示薬として 0.01 N-NaOH で滴定し、安息香酸濃度を算出した。また低濃度液では滴定誤差が大きくなるので紫外分光光度計を用いた。なお、0.01 N-NaOH の標定には、メチレンブルー、メチルレッドの混合指示薬を用い、0.01 N-HCl を使用した。

滴定に際しては、水道水 5 cc をとり、0.01 N-HCl でブランク・テストを行ない、安息香酸濃度を補正した。

III. 実験条件

実験条件およびこれにともなう数値は、**表-1**に示した。

I. の緒言にも述べたように、**表-1**のように試料配合比、抽出温度、抽出時間を変え、充填層高は約 70 cm、空塔平均流量は約 100 ml/min、粒径は 3 種で、第 3 報³⁾とほぼ同一条件とした。なお、平均空間率は試料粒径大きき順にそれぞれ、0.468, 0.457, 0.489 であった。

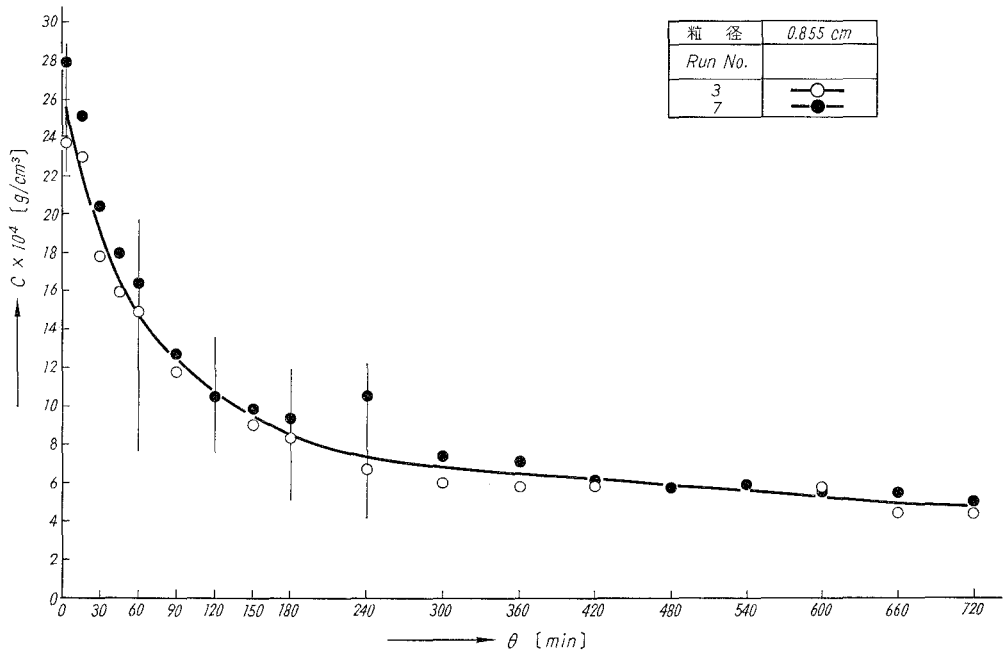
表-1 実験条件および諸数値

平均粒径 [cm]	混合比 [-]	抽出温度 [°C]	抽出時間 [min]	充填層高 [cm]	空塔平均流量 [ml/min]	充填量 [g]	Re [-]
0.666	2:1	26.5	1440	70.9	96.6	540.8	0.212
0.855	2:1	26.5	720	71.2	97.5	551.5	0.281
0.990	2:1	25.7	720	70.3	93.9	516.2	0.287

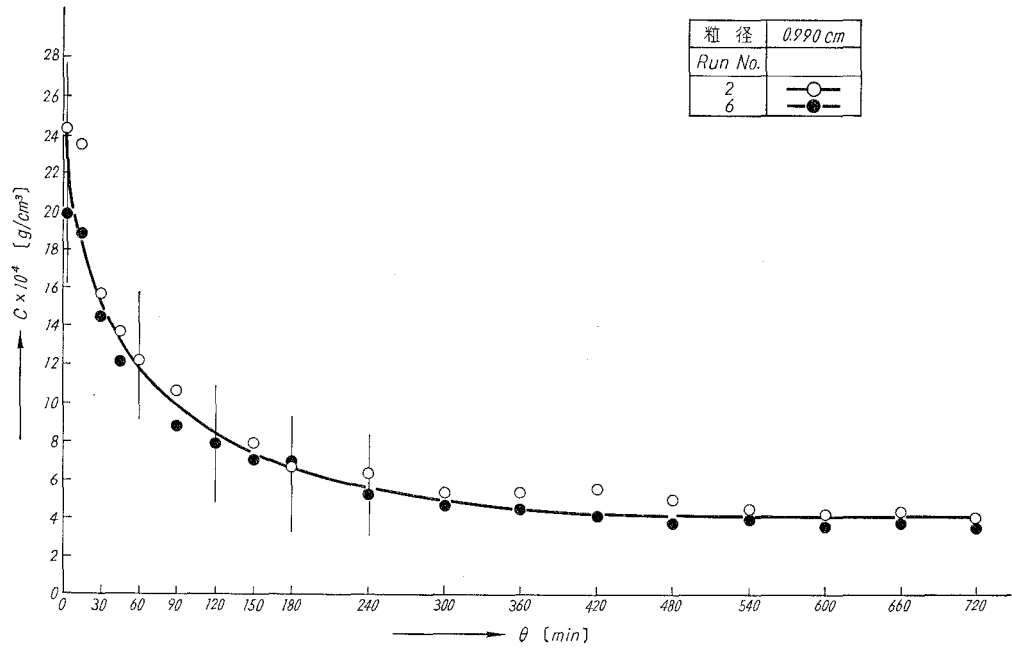
IV. 実験結果とその解析、考察

IV-1. 実測からの積算抽出率とその考察

実測データによる積算抽出率の算出法は、第 1 報¹⁾の II-3. で記述したと同一な方法で行なった。即ち本報の II-2-B. に記述した滴定法により得られた試料抽出液中の安息香酸濃度



図—3 層高 70 cm における安息香酸の瞬間濃度



図—4 層高 70 cm における安息香酸の瞬間濃度

表-2 粒径 0.990 cm, 層高 40 cm における積算抽出率

Time [min]	$\Delta\theta$ における 平均濃度 $\bar{C} \times 10^4$ [g/cm ³]	$\bar{C} \times [\text{平均流量}] \times 10^2$	$\Delta\theta$ に得られる 抽出物量 [g]	抽出開始からの 総抽出物量 [g]	積算抽出率 E [%]
15	10.80	10.14	1.52	1.52	0.775
30	9.52	8.94	1.34	2.86	1.455
45	8.47	7.95	1.19	4.05	2.06
60	7.57	7.11	1.07	5.12	2.60
90	6.52	6.12	1.83	6.95	3.53
120	5.47	5.14	1.54	8.49	4.32
150	4.74	4.45	1.34	9.83	5.00
180	4.25	3.99	1.19	11.02	5.60
240	3.84	3.61	2.17	13.19	6.70
300	3.45	3.24	1.94	15.13	7.69
360	3.22	3.02	1.81	16.94	8.61
420	3.05	2.86	1.72	18.66	9.48
480	2.90	2.72	1.63	20.29	10.31
540	2.80	2.63	1.58	21.87	11.21
600	2.70	2.54	1.52	23.39	11.85
660	2.60	2.44	1.46	24.85	12.62
720	2.51	2.36	1.42	26.27	13.34

表-3 各層高初期到達時間

層高 粒径	到達時間 [sec]							流量 [ml/min]
	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	50 cm	60 cm	70 cm	
0.666	20	45	69	97	127	157	189	96.9
0.855	19	45	68	95	123	154	184	98.5
0.990	23	45	69	96	126	155	183	95.8

C [g/cm³] の値は、抽出時間 θ [min] に対してプロットした。例えばこのうち、層高 70 cm における、試料粒径が 0.855 cm のものは 図-3 に、また試料粒径 0.990 cm のものは 図-4 に示した。その結果これらの図から明らかなように、各瞬間濃度は 70 cm 層高において、抽出開始後約 240 min までは急激に減少するが、以後は次第に減少度がゆるやかとなり、やがて一定となってゆくことが知られた。

また、表-2 に示したように、図-3、図-4 などから得られた、瞬間濃度曲線から、微小抽出時間 $\Delta\theta$ [min] における平均濃度 \bar{C} [g/cm³] の値および抽出開始から総抽出物量 [g] の値は、各抽出時間に対して求めた。表-2 は、そのうち層高 40 cm, 粒径 0.990 cm のものを例としてかかげた。さらには抽剤としての水道水の各層高到達時間は 表-3 に示したように、層高により時間的変化があるが、本実験では、層高 60, 70 cm に対してのみ抽出開始時間の補正をし、層高 50 cm 以下は到達時間のずれを無視し、水道水が層入口に達した時を以って抽出開始時間とした。

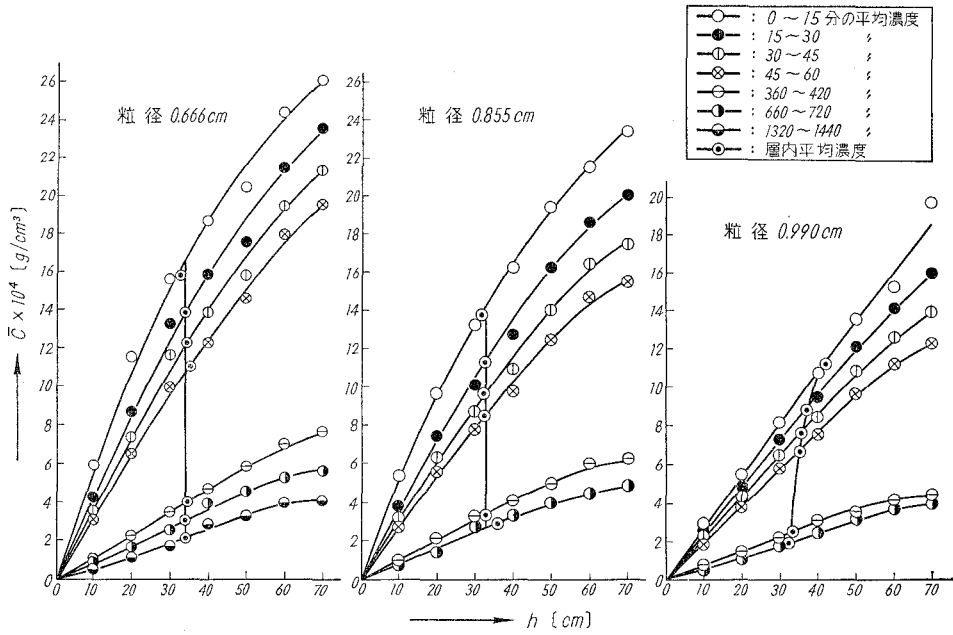


図-5 平均濃度の時間的变化

微少時間での平均濃度の層高による変化および抽出層内平均濃度の時間による変化は 図-5 に試料粒径別に示した。

なお、層内平均濃度 \bar{C}_{lm} は次式により算出した。

$$\bar{C}_{lm} = C_s - \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2}}$$

ただし、 C_1 : 充填層入口の微少時間における安息香酸平均濃度 [g/cm^3],

ここでは層入口濃度とし、 $C_1=0$ とした。

C_2 : 充填層出口の微少時間における安息香酸平均濃度 [g/cm^3],

C_s : 安息香酸飽和濃度 [g/cm^3]

\bar{C}_{lm} : 安息香酸の層内平均濃度 [g/cm^3]

とした。

図-5 に示されていることから明らかなように、0~15 分間での平均濃度は粒径約 0.67, 0.86 cm については単調増加曲線であったが、粒径約 0.99 cm については直線的に変化している。また層内平均濃度をみると、粒径約 0.67, 0.68 cm については、時間的に変化がなく、両者共、層高約 35 cm で一定となっているのに対し、粒径約 0.99 cm については、時間的に変化がみられたが、これについては今後更に検討を続ける必要があると考えられる。

各層高粒径別積算抽出率は 図-6, 図-7 に示した。図-6 には層高 40 cm, 図-7 には層高

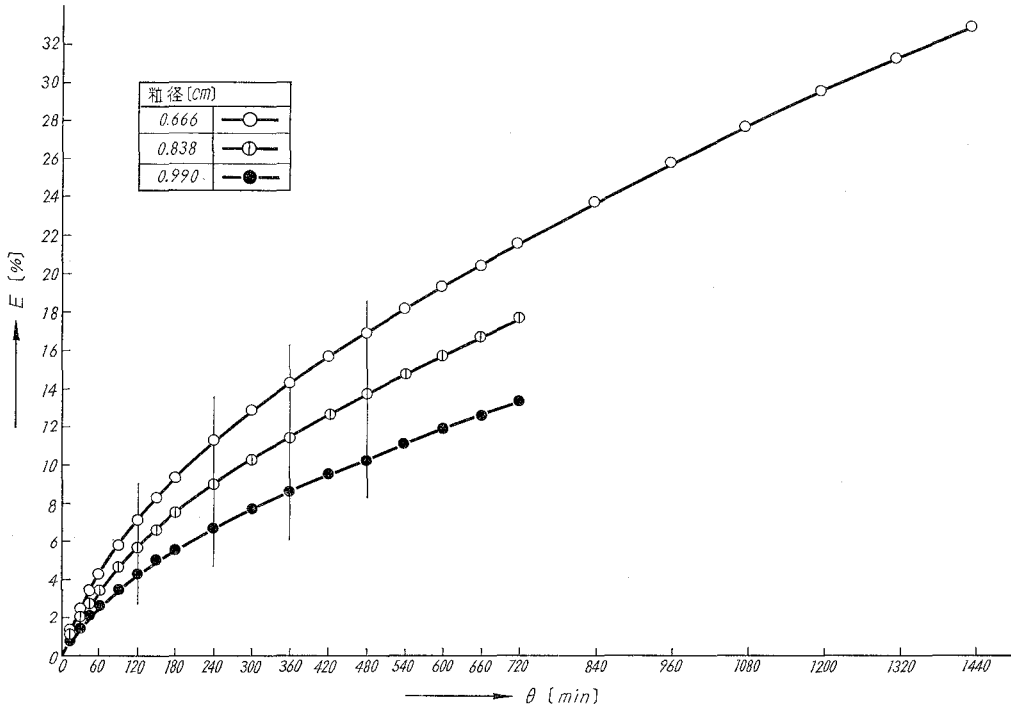


図-6 層高 40 cm における積算抽出率

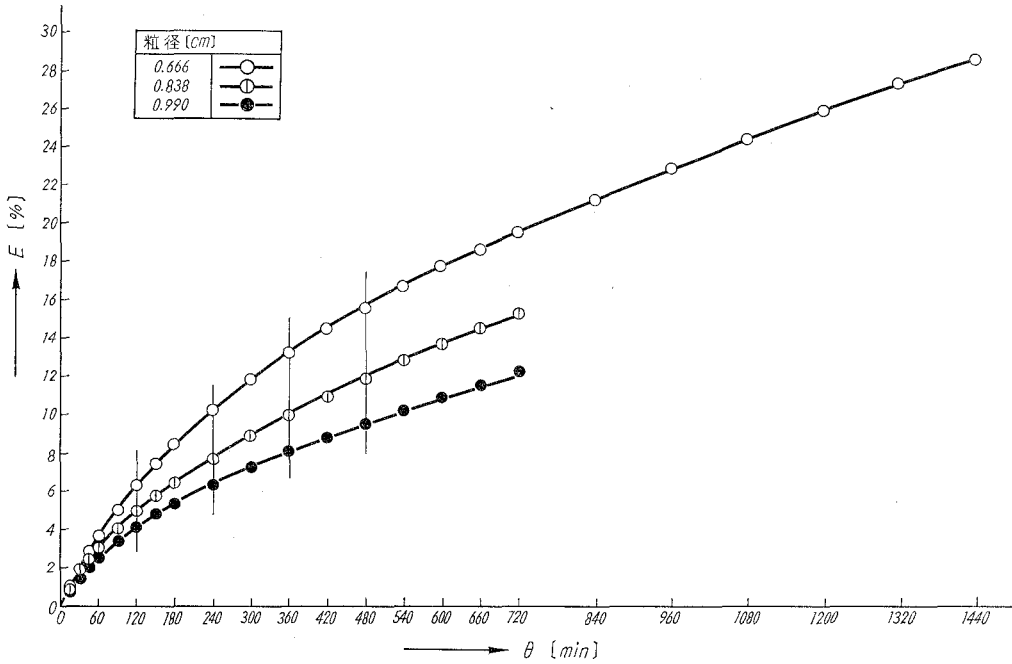


図-7 層高 70 cm における積算抽出率

70 cm におけるそれぞれの積算抽出率を抽出時間に対しプロットした。これらの図に示されているように積算抽出率の変化は層高によらず、試料粒径の小さいほど抽出率が大きいという結果が得られた。このことは粒径が小さいほど単位充填容積当たりの接触面積が大きいためと考えられ、第3報³⁾の結果と一致した。

次に図-8には、各層高に対する積算抽出率を抽出時間、粒径をパラメーターとしてプロットした。これによると、抽出開始後15分では粒径約0.67, 0.86 cm については低層高の方が高層高よりも抽出率が大きい、これは抽出初期での濃度差 ($C_0 - C$) のみが推進力になっているためと思われる。また、粒径約0.99 cm については層高による抽出率の変化はないが、これは、図-5での考察でも述べたごとく、0~15分での平均濃度が直線的に変化していることによるのではないと思われる。

然し全体として、抽出時間がたつにつれ、低層高での抽出率および高層高での抽出率が低く、層高30~50 cm での抽出率が比較的高いことが知られ、これも第3報³⁾の結果と一致した。即ち、低層高については、濃度差 ($C_0 - C$) は大きい、高層高より早く細孔内拡散抵抗の影響をうけ、これにより濃度差より大きな支配因子となり、層高40 cm 付近まで層高が高くなるにつれ、細孔内拡散抵抗が次第に小さくなってゆくと抽出率も高くなっていくものと思われる。さらに層高40 cm 以上の高層高については、逆に細孔内拡散抵抗より濃度差 ($C_0 - C$) のほ

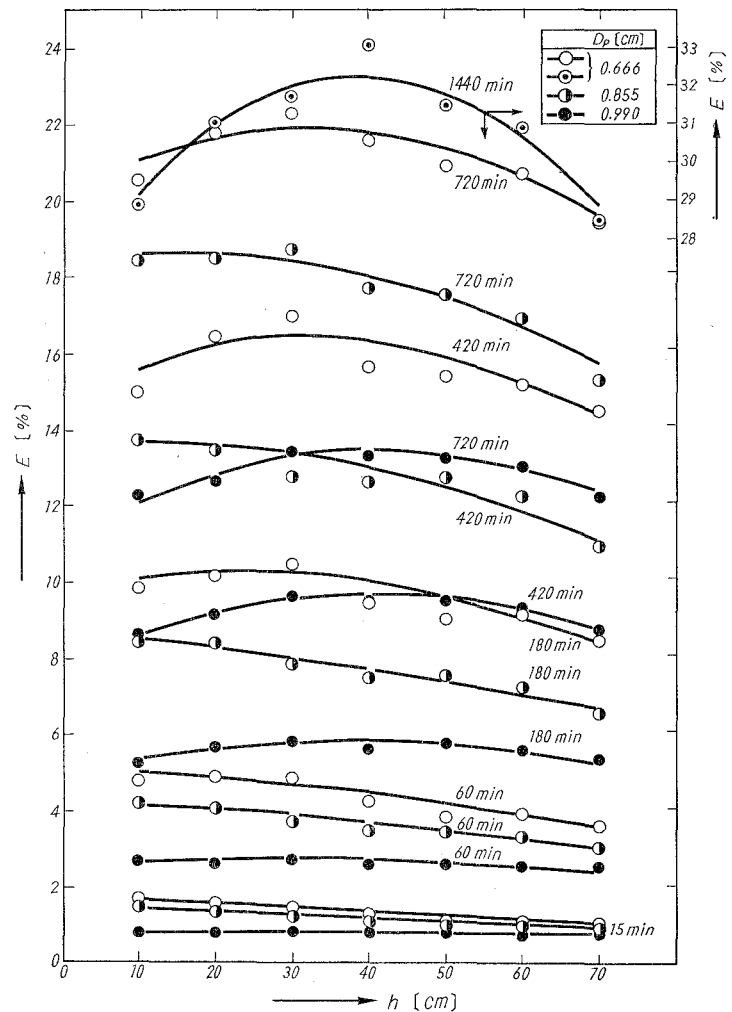


図-8 各層高における積算抽出率

うが大きな支配因子となってくるため、層高の高いほど抽出率も低くなっていくものと思われる。

IV-2. κ 補正による解析と考察

第1報¹⁾の III-1. においては (1), (2), (4) 式にもとづいて理論上の積算抽出率を算出したが、本報においては次の2つの式を用いて解析を行なった。記号は第1報¹⁾と同一である。

即ち、

$$C = C_s \left[1 - \exp \left\{ -\xi \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) \right\} \right]$$

$$E_{\text{calc}} = (1-\phi^3) - \frac{\phi(1-\phi)(1+2\phi)}{2} \cdot \frac{C_s}{\rho_s} - \frac{(1-\phi)(2+\phi)}{2} \cdot \frac{C}{\rho_s}$$

解析方法は第1報¹⁾、第2報²⁾、第3報³⁾と同一であるが、これら解析のための諸計算は全て電子計算機を使用した。 κ 補正については、前報までと同様に、拡散係数 D を細孔係数 κ の2乗の逆数で、 D/κ^2 のごとく補正して上述の2つの式に適用し、 $E_{\text{calc}} = E_{\text{obs}}$ となる κ 値およびこのときの細孔内固液界面後退度を示す ϕ についての値を求めこれを抽出時間 θ に対して

表-4 κ および ϕ の計算に使用したプログラム
Facom 231 Algol 用プログラム

```
begin comment reallength:=5;
  real a, b, A, B, C, D, X, E, EE, K, KK, P, PP;
REPT 1: Readreal(A); if A=0.0 then go to END; Readreal(B);
  CRLF(3); Printstring('A='); Print(A); Space(3); Printstring('B='); Print(B);
  CRLF(2); Printstring('SOKUTEICHI C P E');
  Printstring(' K'); CRLF; CRLF;
REPT 2: Readreal(D); if D=0.0 then go to REPT 1;
  Readreal(C); a:=1.0; b:=1.0;
REPT 3: for K:=a step b until 10 do
  begin X:=-K*K*ln(1-C/B)/A; P:=X/(1+X);
  E:=(1-P↑3)-(1-P)/2.642*(P*(1+2*P)*B+(2+P)*C);
  if D=E then go to PRNT else if D>E then go to SET;
  KK:=K; EE:=E; PP:=P;
  end;
  Print(D); Space(5); Print(C);
  Printstring(' GAITO-NASHI'); CRLF; CRLF;
SET: a:=K-b; b:=b/10; a:=a+b;
  if b>0.0001 then go to REPT 3;
  Space(32); Print(PP); Space(3); Print(EE); Space(3); Print(KK); CRLF;
PRNT: Print(D); Space(5); Print(C); Space(3); Print(P);
  Space(3); Print(E); Space(3); Print(K); CRLF; CRLF;
  go to REPT 2;
END: LFEEED;
end
```

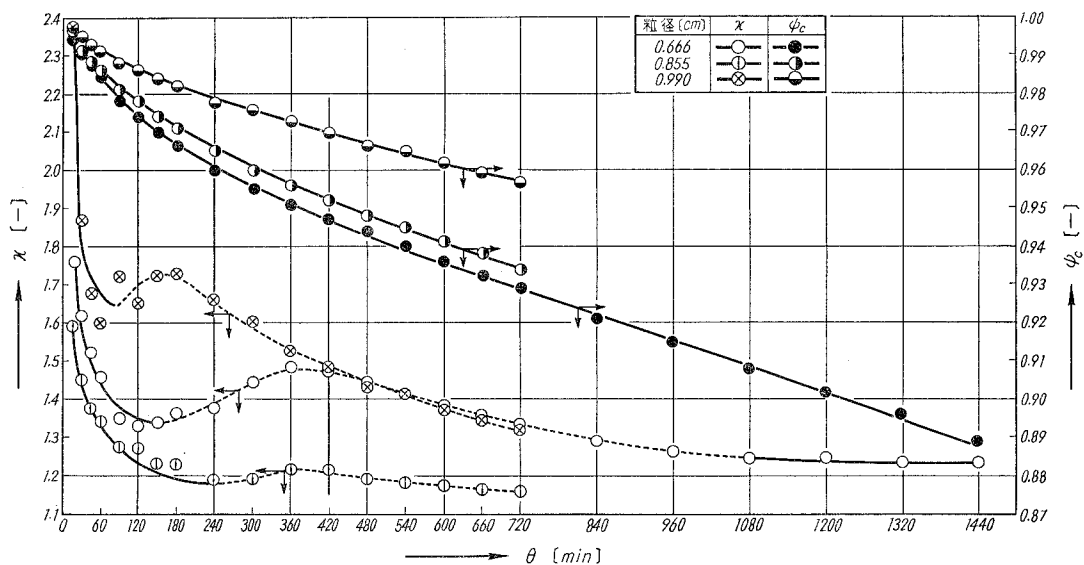


図-9 層高 10 cm における細孔係数および ψ_c 。

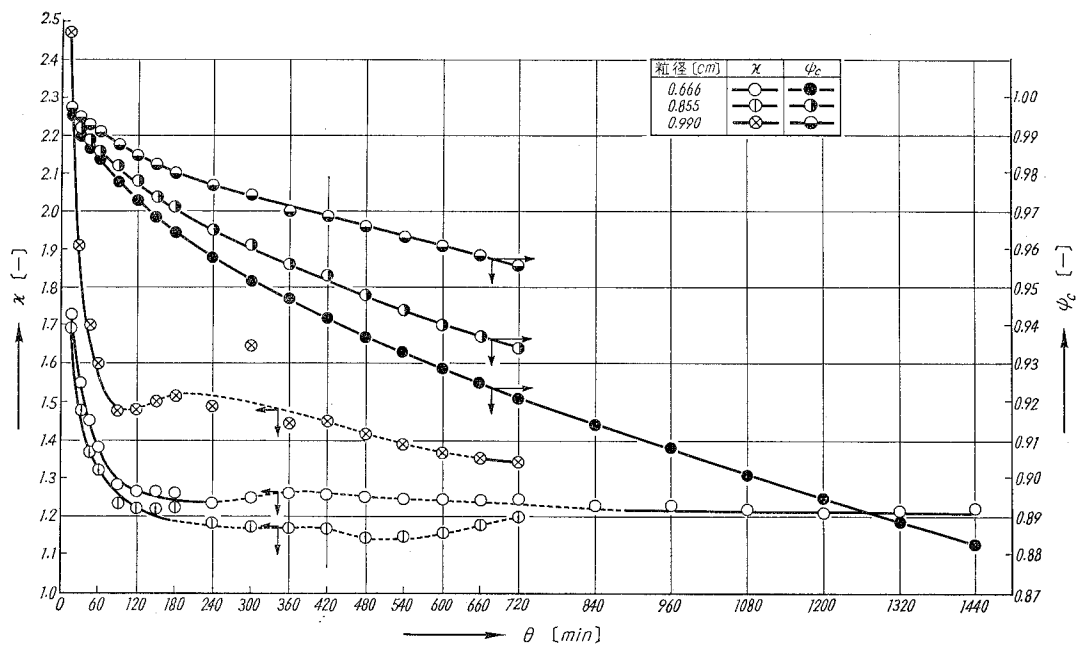


図-10 層高 20 cm における細孔係数および ψ_c 。

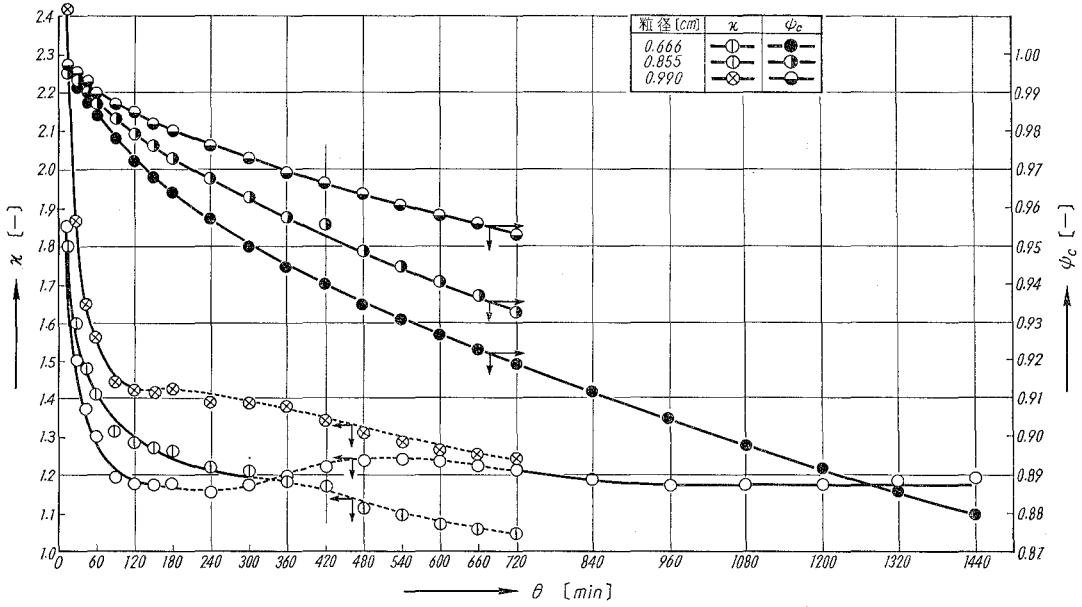


図-11 層高 30 cm における細孔係数および ψ_c

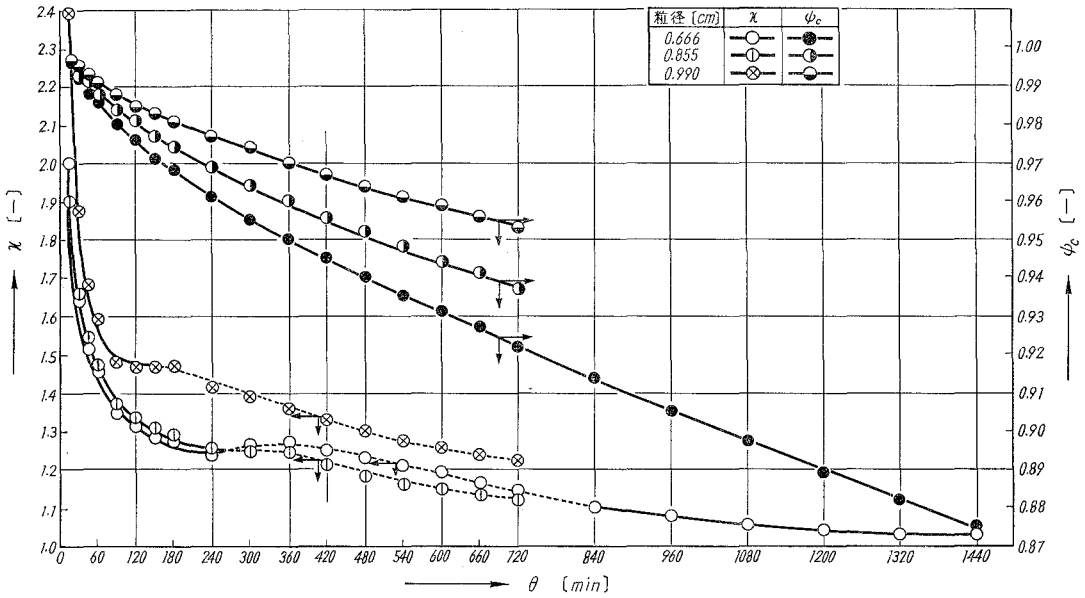
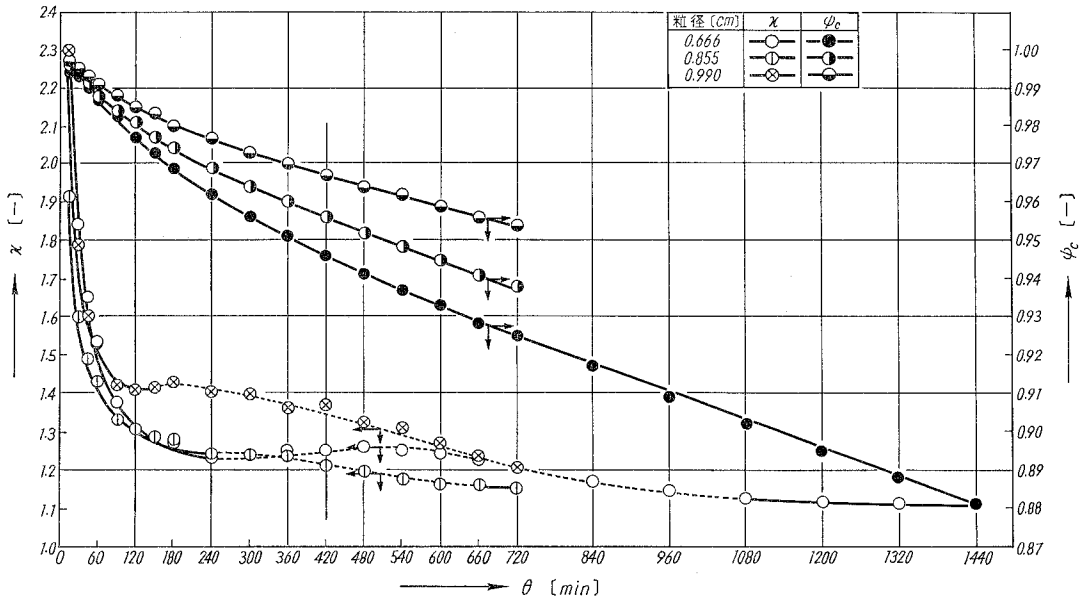
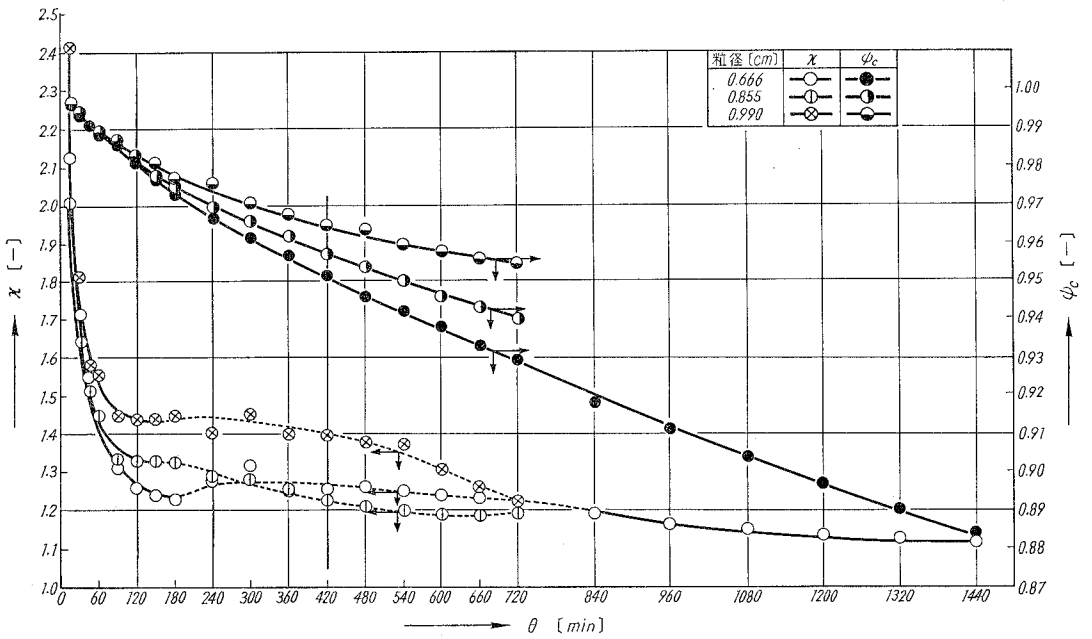


図-12 層高 40 cm における細孔係数および ψ_c



図—13 層高 50 cm における細孔係数および ψ_c



図—14 層高 60 cm における細孔係数および ψ_c

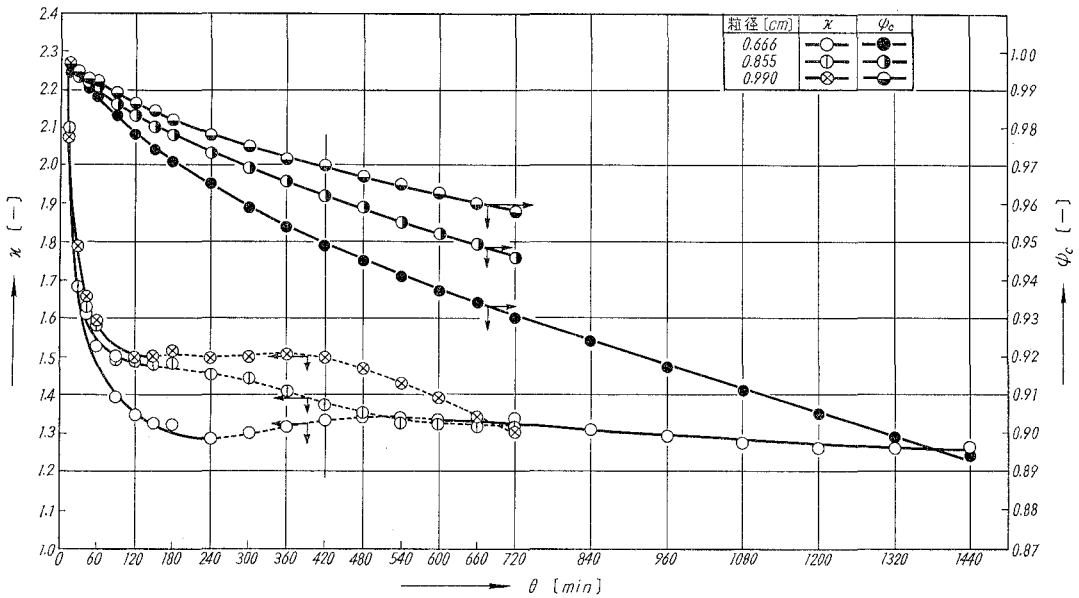


図-15 層高 70 cm における細孔係数および ψ_c

プロットしたのが 図-9~図-15 である。又用いた電子計算機プログラムは 表-4 に示した。

その結果、 κ 値については図からみられるように、層高および粒径による変化はあまりみられず、第 2 報²⁾の結果と同様に次の 3 つの Zone に分けて考察することができるのではないかと考えられる。

即ち、**第 1 Zone**——この部分は抽出開始から約 180 分位までと考えられ、 κ 値は比較的高い値から次第に低くなるのが知られ、従って、球細孔内固液界面が球表面部から次第に後退するにつれ、存在していた境膜内拡散抵抗の影響が消失してくる部分と思われる。

第 2 Zone——抽出時間約 180~840 分位までのところで、 κ 値は若干のバラツキがみられる部分で、境膜内拡散抵抗の影響から細孔内拡散抵抗の影響に移る遷移状態の部分ではないかと考えられる。

第 3 Zone——抽出時間約 840 分以後のところ、 κ 値はほぼ一定値をとり、一定の細孔内拡散抵抗の影響が現われる部分ではないかと考えられる。

また第 3 Zone の細孔内拡散抵抗の存在していると思われる部分での κ 値は、層高および粒径の種類によらず、1.1~1.3 の一定値を保つことが知られ、先の第 2²⁾、第 3 報³⁾ で一定値 3.0 と異なった値を示したのは、試料配合比が異なったため細孔内拡散抵抗の影響が少なくなって現われたのではないかと考えられる。

次に、細孔内固液界面後退度を示す ψ については、粒径の小さい程後退度が大きかった。

この理由は、IV-1. で示したように、粒径が小さいほど積算抽出率が大きいためと考えられる。

V. 結 言

本実験は、第3報³⁾にひき続いて、高充填層高 (70 cm) での試料配合比を 2:1 とした場合の、固定層における安息香酸の水抽出実験であり、I. の緒言で述べたような、抽出初期の細孔係数 κ 値も得られ、抽出時間も比較的長い 24 時間のデータをも得ることができた。従って初期の目的を達し、また高層高での固液抽出における積算抽出率に対する層高、試料粒径、配合比の影響も検討することができた。さらには固液抽出機構の解明を前進させることができたので次に簡単に結果をまとめた。

1) 抽出液の平均濃度は、0~15 分間で、粒径約 0.67, 0.86 cm のものは単調に層高に対し増加曲線となるが、粒径約 0.99 cm のものは単調増加直線とみとめられた。

2) 抽出層内平均濃度は、粒径にも、抽出時間にもよらず、層高約 35 cm の所での濃度であることが知られた。

3) 層高によらず、粒径の小さいものほど抽出時間に対する積算抽出率の値は大きかった。

4) 層高約 70 cm の高充填層においては、抽出時間によらず概して、層高 30~50 cm の区間が、積算抽出率が高かった。

5) 試料粒径、層高、試料配合比に関係なく、 κ 値の抽出時間に対する曲線から、固液抽出機構として、境膜内拡散抵抗の影響する部分、遷移状態部分、細孔内拡散抵抗の影響する部分の 3 つの Zone に分けて考えることができた。試料配合比 2:1 (安息香酸:パラフィン) の場合、細孔内拡散部での κ 値は 1.1~1.3 の範囲でほぼ一定となった。

6) 試料粒径の小さいほど細孔内固液界面後退度 ψ が大きかった。

以上のように第3報³⁾での結果とほぼよく一致し、第3報³⁾での結果を再確認できたと共に、試料配合比 (2:1) の場合の高充填層高での抽出率の変化、固液抽出機構の解明を進めることができた。

最後に本実験に終始御協力して下さった菊地英二君に感謝の意を表す。

(昭和 43 年 4 月 30 日受理)

参 考 文 献

- 1) 谷口 允・杉田治八郎：室蘭工業大学研究報告, 5, 147 (1966).
- 2) 谷口 允・片山隆雄・杉田治八郎：室工大研報, 6, 39 (1967).
- 3) 谷口 允・坂井英昭・杉田治八郎：室工大研報, 6, 51 (1967).