

バイブロミキサー型流通反応装置を用いた トリオクチルアミンによるプロピオン酸の抽出

塩 盛 弘一郎* ・岩 倉 由 夫**
齋 藤 泰 男*** ・河 野 恵 宣****

Extraction of Propionic Acid by Tri-n-octylamine in " Vibro Mixer "

Koichiro SHIOMORI, Yukio IWAKURA,
Yasuo SAITO, and Yoshinobu KAWANO

Abstract

Extraction of propionic acid by tri-n-octylamine (TOA) was carried out in a " Vibro Mixer " which has the column with the spiral shape turbines which was oscillated by the motor. The extraction rate increased with frequency of turbines. It was discussed that the operation condition influenced extraction rate and extent of extraction. " Vibro Mixer " was effective for the biphasic system reaction such as extraction of propionic acid by TOA.

Key words:

Extraction, Extraction Rate, Propionic acid, Tri-n-octylamine, Vibro Mixer

緒 言

酢酸製造工程からの廃液中の酢酸、ギ酸、プロピオン酸を回収するための省エネルギープロセスとして長鎖アルキルアミンを抽出剤として用いる抽出プロセスが検討されている^{1~4)}。河野らは、長鎖アルキル第二級アミンであるアンバーライトLA2（以下LA2と略記する）または第三級アミンであるトリオクチルアミン（以下TOAと略記する）を抽出剤として低級脂肪酸の抽出平衡^{5~7)}および二層流接触型抽出装置を用いた抽出速度実験^{8~10)}を行い、実験結果をアミン及び酸とアミンとの生成会合体の界面吸着過程を考慮

した界面反応速度式を用いて解析した。その結果、二層流接触型抽出装置におけるLA2およびTOAによるプロピオン酸および酢酸の抽出速度は、界面に生じた会合体の有機相へ脱離する過程が支配となる界面反応速度およびそれぞれの相内における拡散速度に影響されることを明かにした。

一般に異相系の反応を伴う抽出において、その速度は両相の界面積によって著しく影響される。これらの抽出速度を大きくするためには反応界面積を大きくする必要がある。このため、抽出装置としてミキサーセトラ型やエマルジョン系のプロセスが用いられている。しかしながら、これらの操作においては抽出槽の多段化や、エマルジョンの解乳化の過程を必要とする。

バイブロミキサーは短時間で効率よく連続的に行える流通混合装置として開発され用いられている。著者らは、バイブロミキサーが異相系反応の連続反応装置

* 工業化学科助手
** 工業化学科学生
*** 工業化学科技官
**** 工業化学科教授

として有用であると考え、種々の異相系反応をバイプロミキサーを用いて行い、操作条件の反応におよぼす影響について調査している¹¹⁾。本報では、TOAによるプロピオン酸の抽出を行い、種々の操作条件の抽出率と抽出速度への影響について調べたので報告する。

1. 実験

1.1 試薬

プロピオン酸は試薬特級をそのまま蒸留水で所定濃度に希釈して用いた。抽出剤として用いたトリ-n-オクチルアミン(TOA; 広栄化学工業社製)は、99.7%の試薬をヘキサンで所定濃度に希釈して用いた。抽出後、プロピオン酸を含んだTOA-ヘキサン溶液は1Nの水酸化ナトリウム水溶液で数回洗浄した後、更に蒸留水で10数回洗浄して、TOA濃度を調整し再び実験に使用した。

1.2 実験装置

バイプロミキサー型流通反応装置(冷化工業(株)製)の概略を図1に示す。反応器はガラス及びステンレス製の筒型で、この内部にセラミックス製の翼が螺旋状に14段組み合わせられた振動翼がある。振動翼はクランクを介してモーターに接続され、約3mmの振幅で0~1500spmの振動数で振動することが出来る。反応器の内容積は、振動翼を取り付けたときが $23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 、取り外したときが $36.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ であった。実験のフローシートを図2に示す。別々の容器に入れたTOA-ヘキサン溶液およびプロピオン酸水溶液をコンプレドタンク内に置き、このタンクを窒素で加圧し両相を流した。プロピオン酸水溶液とTOA-ヘキサン溶液は、それぞれ流量調節コック、流量計を通った後、バイプロミキサー下部で混合し反応器に導入した。上部より排出された乳化液は静置後ただちに2相に分離し、水相と有機相を分けた。

1.3 実験方法

バイプロミキサーの振動翼の振動数はデジタルタコメーター(小野測器(株)製)を用いて測定し、所定の振動数に設定した。既知濃度のプロピオン酸水溶液とTOA-ヘキサン溶液を所定の流量に調節し、バイプロミキサーに流通させて抽出を行った。プロピオン酸初濃度 C_{A0} は0.46, 1.00および 1.50 kmol/m^3 で、TOA初濃度 C_{B0} は0.11, 0.23および 0.46 kmol/m^3 でそれぞれの流量を5~75mlの範囲で変化させて抽出を行った。水相中のプロピオン酸の濃度は、フェノール

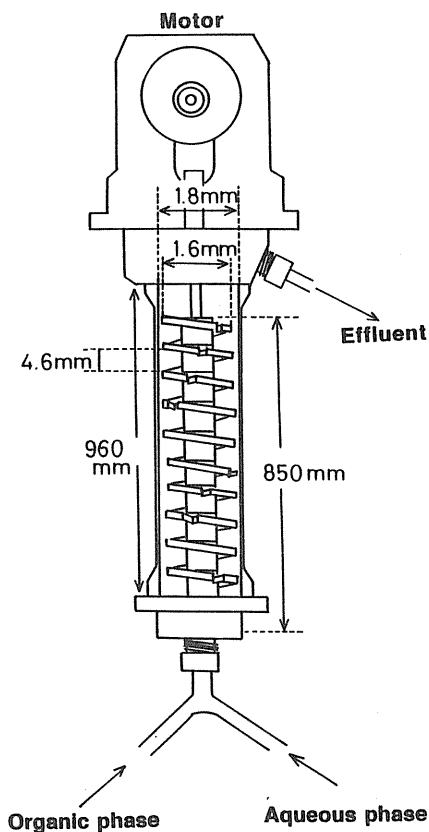
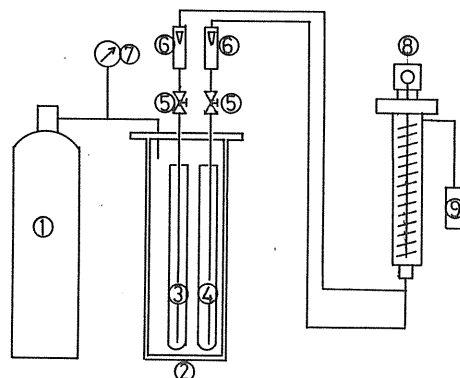


Fig. 1 Schematic diagram of "Vibro Mixer"



- | | |
|---------------------------|-----------------|
| ① N ₂ cylinder | ⑥ Flow meter |
| ② Compressed tank | ⑦ Pressure gage |
| ③ Organic phase | ⑧ Vibro mixer |
| ④ Aqueous phase | ⑨ Settler |
| ⑤ Needle valve | |

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

フタレインを指示薬として水酸化ナトリウム水溶液による滴定で求めた。TOA濃度はB.C.G.を指示薬として塩酸のメタノール・ブタノール混合溶液による滴定により求めた。

また、反応器出口のプロピオン酸濃度は実験開始1分後から一定となり実験開始1分後には反応器内は定常状態に達していることを確かめた。

2. 実験結果および考察

2.1 接触時間の影響

振動翼を振動させない場合と振動翼を取り外した場合で、水相中のプロピオン酸初濃度 C_{A0} を 1.5 kmol/m^3 、ヘキサン中のTOA初濃度 C_{B0} を 0.23 kmol/m^3 とし、両相の流量比 U_B/U_A を 1.0 と一定にして、両相の流量を変化させた。単位時間あたり反応器に供給されたTOAのモル数と反応して有機相へ抽出されたプロピオン酸のモル数の比（抽出率： $Z, Z = U_A (C_{A0} - C_A) / (U_B C_{B0})$ ）と接触時間 τ の関係を図3に示す。 Z は τ の増加に従い大きくなり、振動翼が有るときは $\tau = 0.2 \text{ min.}$ 以上で、振動翼が無いときは $\tau = 1 \text{ min.}$ 以上で一定値となった。 τ が増加して Z が一定となったところでは抽出平衡に達していると考えられ

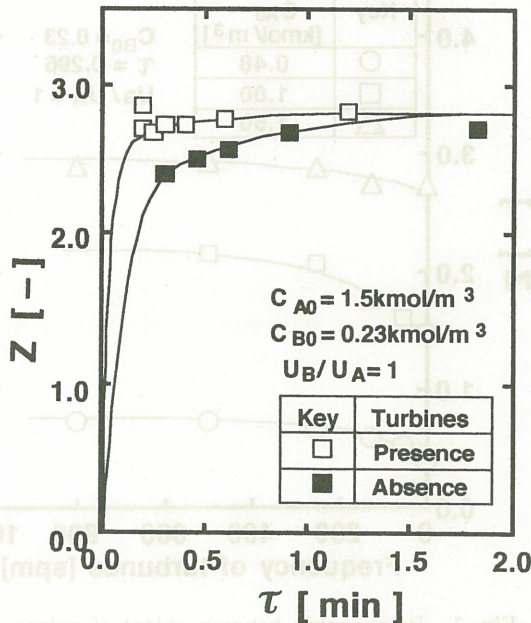


Fig. 3 Relationship between extent of extraction and space time.

る。プロピオン酸初濃度と反応器出口プロピオン酸濃度の差を接触時間 τ で割ったものを抽出速度 $r (= (C_{A0} - C_A) / \tau)$ と定義し、 r と τ の関係を図4に示す。 r は τ の増加に従い減少し、振動翼が有るときの方が振動翼が無いときに比べ r は大きくなったが、 τ が 1 以上ではほぼ同じ値となった。振動翼がある場合、振動翼が邪魔板となり反応器内の有機相の分散状態がよくなり液滴が小さくなり表面積が増加したために、抽出率および速度が高くなったと考えられる。しかしながら、 τ が大きくなると抽出平衡に達するため、振動翼の有無の影響は見られなくなった。

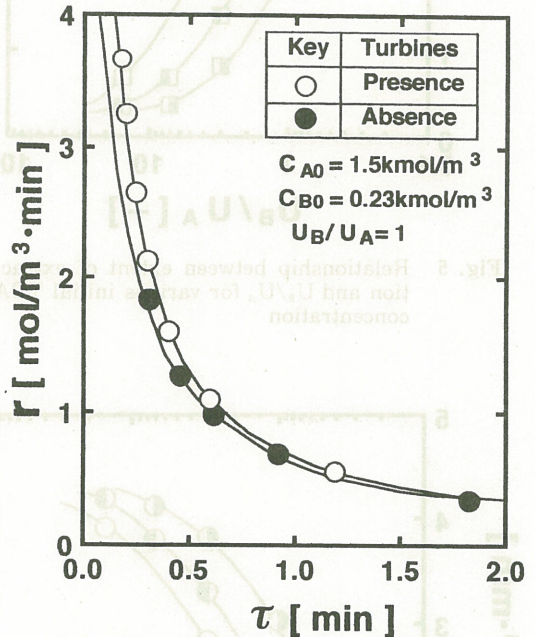


Fig. 4 Relationship between extraction rate and space time

2.2 流量比の影響

振動翼を振動せずに、 $C_{A0} = 1.5 \text{ kmol/m}^3$ 、 $\tau = 0.296 \text{ min.}$ と一定にし U_B/U_A を変化させたときの Z と U_B/U_A の関係を図5に、 r と U_B/U_A の関係を図6に示す。 Z は U_B/U_A が 0.3 付近で極大となり、 U_B/U_A が増加するに従い小さくなった。また、 Z はTOA濃度が高い方が低く、TOA濃度が低い方が高くなった。 r は U_B/U_A が大きくなるに従い増加し一定となった。TOA濃度が高い方が r は大きくなったが、 U_B/U_A が大きくなるとTOA濃度に関係なく一定値となった。 U_B/U_A が大きい場合、反応器内のプロピオン酸に比

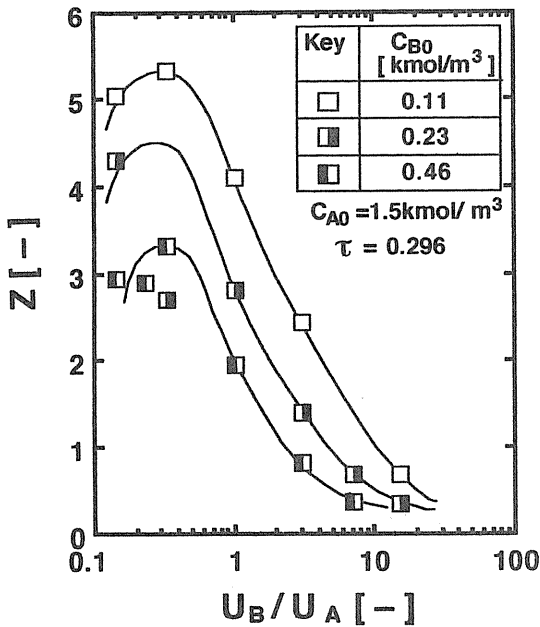


Fig. 5 Relationship between extent of extraction and U_B/U_A for various initial TOA concentration

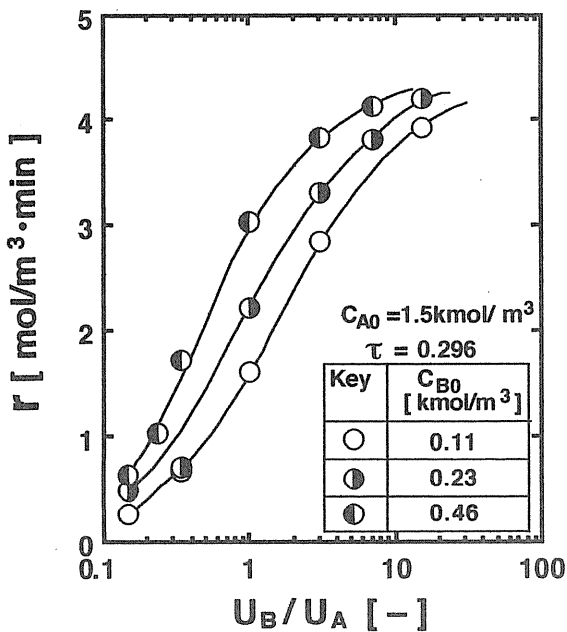


Fig. 6 Relationship between extraction rate and U_B/U_A for various initial TOA concentration

べTOAの方が大過剰に存在するため、プロピオン酸の出口濃度が0に近付き、 r は一定となる。また、 U_B/U_A が小さい場合は、反応器内にTOAに比べプロピオン酸が過剰に存在し、 Z は大きくなるが抽出されるプロピオン酸の量が少なくなり r は小さくなる。パイロミキサーを用いたTOAによるプロピオン酸の抽出は、 U_B/U_A が0.3付近で行くと、 Z および r も比較的大きくなり最も効率が良いと考えられる。

2.3 振動翼の振動数の影響

$C_{B0} = 0.23 \text{ kmol/m}^3$, $\tau = 0.296 \text{ min.}$, $U_B/U_A = 1$ と一定にし、振動翼の振動数を変化させた時の Z と振動数の関係を図7に、 r と振動数の関係を図8に示す。 Z および r は振動数の増加に従い大きくなり、250 spm 以上で一定となった。これは、振動翼を振動させることにより有機相の分散がよくなり接触面積が増加したことよると考えられる。さらに、分散有機相液滴の会合や再分裂が起こり反応界面の更新も起こると推察できる。250spm 以上では Z は一定になることから抽出平衡に達していると考えられる。そこで、振動翼の振動数を 250spm と一定にし、 $C_{B0} = 0.23 \text{ kmol/m}^3$, $\tau = 0.296 \text{ min.}$, $U_B/U_A = 1$ で抽出を行ったときの、 C_A と Z の関係を図9に示す。 Z は C_A の増

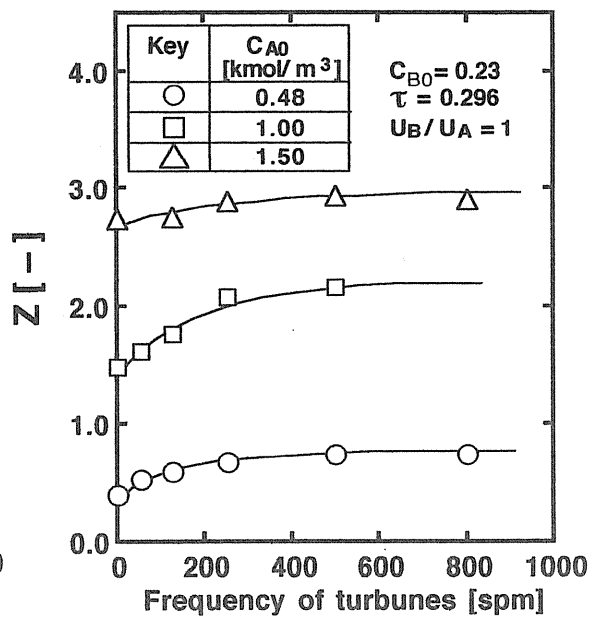


Fig. 7 Relationship between extent of extraction and frequency of turbine for various initial propionic acid concentration

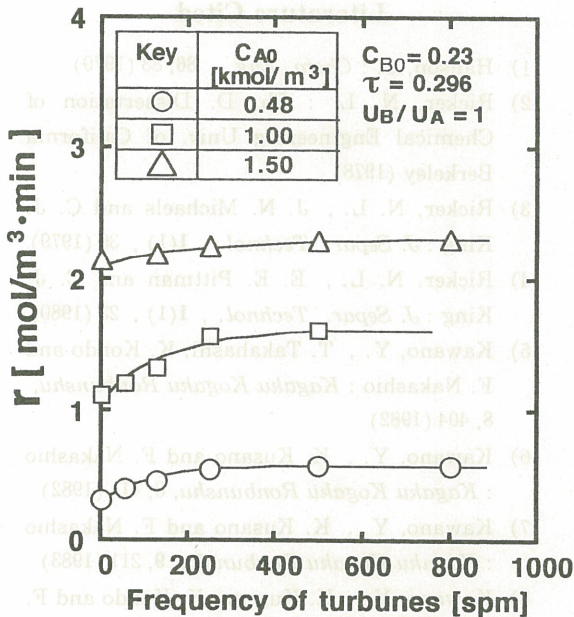


Fig. 8 Relationship between extraction rate and frequency of turbine for various initial propionic acid concentration

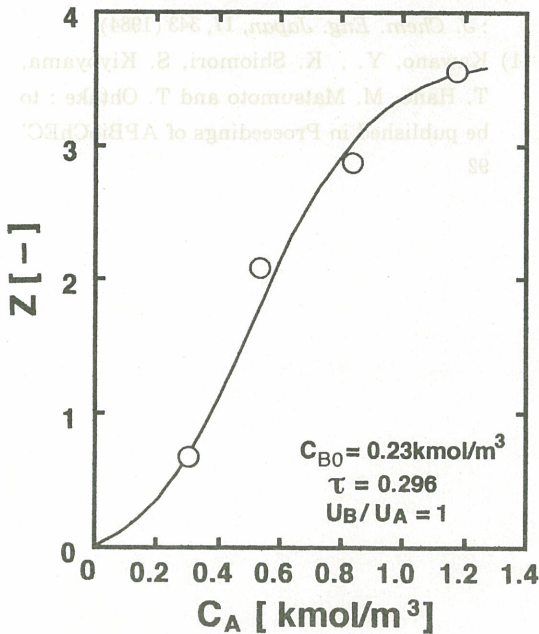


Fig. 9 Relationship between extent of extraction and aqueous acid concentration for various initial propionic acid concentration

加とともに増加した。この結果は、TOAによるプロピオン酸の抽出平衡の抽出率と平衡濃度の結果⁷⁾とほぼ等しくなり、250spm以上で抽出平衡に達していることが解った。

振動翼を振動するとZおよびrは大きくなり、振動翼の効果が確かめられた。しかしながら、TOAによるプロピオン酸の抽出速度は振動翼を振動させなくても比較的速いため抽出平衡にすぐに達してしまい、種々の操作条件のおよぼす影響について十分調査できなかった。しかしながら振動翼を250spm以上振動させると $\tau = 0.296 \text{ min}$ の短時間でも抽出平衡に達するため、バイブロミキサーを用いると効率よく抽出が行えることが解った。振動翼を振動することにより有機相の分散が進み、接触面積が増加するとともに、有機相の会合や再分散が起こり反応界面の更新が起こっているために効率が高くなったと考える。今後、反応器内での有機相と水相の分散状態に対する振動翼の形状や両液相の物性の影響について検討し、以前明かにしたTOAによるプロピオン酸抽出の動力学的知見を基にバイブロミキサーによる実験結果を解析することにより界面更新による反応促進の効果が明らかになると思われる。

異相系の反応にバイブロミキサーを用いると、振動翼の振動により両相の界面積を増加することができ、また、界面活性剤等を必要としないため反応後の相分離が速やかに行え、効率良い連続プロセスとしての展開が期待される。

結言

TOAによるプロピオン酸の抽出をバイブロミキサー型流通反応装置を用いて行い以下の結果を得た。

- (1)振動翼を振動させないとき、抽出率Zおよび抽出速度rは接触時間 τ とともに増加し、振動翼が有るとき $\tau = 0.2 \text{ min}$ で、無いとき $\tau = 1.0 \text{ min}$ で抽出平衡に達する。
- (2)振動翼を振動させないとき、抽出率Zは $U_B/U_A = 0.3$ 付近で最大となり、抽出速度rは U_B/U_A とともに増加し一定となる。
- (3)振動翼の振動数の増加とともに抽出率Zおよび抽出速度rは増加し、250spm以上では抽出平衡に達し一定となる。

Nomenclature

- C : Concentration [kmol/ m³]
U : Flow rate [m³/ min.]
V_R : Volume of Vibro Mixer [m³]
r : Extraction rate [mol/ m³ · min.]
τ : Space time [min.]
Z : Extent of extraction [-]

< subscript >

- A : Acid
B : Amine
0 : Initial

Literature Cited

- 1) Hanson, C. : *Chem. Eng.* , 86, 83 (1979)
- 2) Ricker, N. L. : Ph. D. Dissertation of Chemical Engineering Univ. of California Berkeley (1978)
- 3) Ricker, N. L. , J. N. Michaels and C. J. King : *J. Separ. Technol.* , 1(1) , 36 (1979)
- 4) Ricker, N. L. , E. E. Pittman and C. J. King : *J. Separ. Technol.* , 1(1) , 23 (1980)
- 5) Kawano, Y. , T. Takahashi, K. Kondo and F. Nakashio : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, 404 (1982)
- 6) Kawano, Y. , K. Kusano and F. Nakashio : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, 411 (1982)
- 7) Kawano, Y. , K. Kusano and F. Nakashio : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, 211 (1983)
- 8) Kawano, Y. , K. Kusano, K. Kondo and F. Nakashio : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, 44 (1983)
- 9) Kawano, Y. and K. Kusano : *J. Chem. Eng. Japan*, 16, 519 (1983)
- 10) Kawano, Y. , K. Kusano and F. Nakashio : *J. Chem. Eng. Japan*, 17, 343 (1984)
- 11) Kawano, Y. , K. Shiomori, S. Kiyoyama, T. Hano, M. Matsumoto and T. Ohtake : to be published in Proceedings of APBioChEC'