

有効分配係数

回分融液晶析装置（微分晶析装置）の一例として、右図の Normal Freezing 装置を考える。Normal Freezing は、単蒸留に相当し、広義の Zone Melting に相当する。複数の成分が溶融した融液を管型装置内に仕込み、一定の速度で冷却機中へ降下させてゆく。装置内の融液は、下端より固化されてゆく。固化が進み、融液が L_0 [kg] から L_1 [kg] まで減少したときの固化分率 β [-] は、次式で定義される。

$$\beta \equiv \frac{L_0 - L_1}{L_0} \quad \dots(1)$$

右下図において、ある時間における溶質の物質収支式を立て、これを整理すると、回分晶析に関する Rayleigh 式を得る。

$$Lw_L = (L - dL)(w_L - dw_L) + w_S dL \quad \dots(2)$$

$$Lw_L = Lw_L - Ldw_L - w_L dL - dL \cdot dw_L + w_S dL \quad \dots(3)$$

$$0 = -Ldw_L - w_L dL - 0 + w_S dL \quad (dL \cdot dw_L = 0) \quad \dots(4)$$

$$Ldw_L = (w_S - w_L)dL \quad \dots(5)$$

$$\int_{L_0}^{L_1} \frac{dL}{L} = \int_{w_{L0}}^{w_L} \frac{dw_L}{w_S - w_L} \quad \dots(6)$$

$$\ln \frac{L_1}{L_0} = \int_{w_{L0}}^{w_L} \frac{dw_L}{w_S - w_L} \quad \dots(7)$$

ただし、 w_{L0} は液相中に含まれる溶質の初期重量組成[-]、 w_L はある時間における液相側の溶質分率[-]、 w_S はある時間における固相側の溶質組成[-]。

式(1)を変形すると、次式の通りとなる。

$$\beta \equiv \frac{L_0 - L_1}{L_0} \quad \dots(1)$$

$$\beta = 1 - \frac{L_1}{L_0} \quad \dots(8)$$

$$\frac{L_1}{L_0} = 1 - \beta \quad \dots(9)$$

式(9)を式(7)の左辺に代入すると、式(7)は次式の通りとなる。

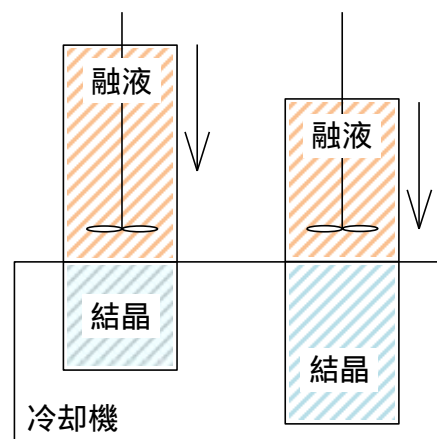
$$\ln(1 - \beta) = \int_{w_{L0}}^{w_L} \frac{dw_L}{w_S - w_L} \quad \dots(10)$$

ここで、回分融液晶析における不純物基準の分配係数 k [-] は、次式で表される。

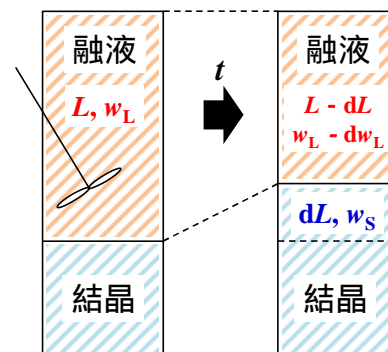
$$k = \frac{1 - w_S}{1 - w_L} \quad \dots(11)$$

式(11)を w_S について整理すると、次式の通りとなる。

$$1 - w_S = k(1 - w_L) \quad \dots(12)$$



Arkenbout, G.J.,; Melt Crystallization Technology(1995), p.124 を基に作成



$$w_S = (1-k) + kw_L \quad \dots(13)$$

式(13)を式(10)の右辺に代入して積分計算を行うと、固化分率を関数とする固相側不純物(1 - w_S)の濃度分布式を得る。

$$\ln(1-\beta) = \int_{w_{L0}}^{w_L} \frac{dw_L}{\{(1-k) + kw_L\} - w_L} \quad \dots(14)$$

$$\ln(1-\beta) = \int_{w_{L0}}^{w_L} \frac{dw_L}{(1-k) - (1-k)w_L} \quad \dots(15)$$

$$\ln(1-\beta) = \int_{w_{L0}}^{w_L} \frac{dw_L}{(1-k)(1-w_L)} \quad \dots(16)$$

$$\ln(1-\beta) = \frac{1}{1-k} [-\ln(1-w_L)]_{w_{L0}}^{w_L} \quad \dots(17)$$

$$(1-k)\ln(1-\beta) = -\ln \frac{1-w_L}{1-w_{L0}} \quad \dots(18)$$

$$(1-k)\ln(1-\beta) = -\ln \left\{ \left(\frac{1-w_S}{1-w_{L0}} \right) \cdot \left(\frac{1-w_L}{1-w_S} \right) \right\} \quad \dots(19)$$

$$\ln(1-\beta)^{1-k} = \ln \left\{ \left(\frac{1-w_S}{1-w_{L0}} \right) \cdot \frac{1}{k} \right\}^{-1} \quad \dots(20)$$

$$(1-\beta)^{1-k} = 1 / \left(\frac{1-w_S}{1-w_{L0}} \right) \frac{1}{k} \quad \dots(21)$$

$$(1-\beta)^{1-k} = k \left(\frac{1-w_{L0}}{1-w_S} \right) \quad \dots(22)$$

$$1-w_S = \frac{k(1-w_{L0})}{(1-\beta)^{1-k}} \quad \dots(23)$$

$$\boxed{1-w_S = k(1-w_{L0})(1-\beta)^{k-1}} \quad \dots(24)$$

式(24)は、まで固化が進んだときの、固相側に含まれる不純物組成(1 - w_S)を与える。この式は、固液平衡と完全混合を仮定した上で成り立つが、回分操作の場合、固相と液相の組成が非定常で変化するため、有限の時間内において、真の固液平衡には達していない。また、不純物は、固相の中心部に集まりやすいことが知られており、固液界面近傍の融液を厳密に完全混合することは難しい。実用上は、みかけの分配係数に相当する有効分配係数 k_{eff} を用いる。

$$\boxed{1-w_S = k_{\text{eff}}(1-w_{L0})(1-\beta)^{k_{\text{eff}}-1}} \quad \left(k_{\text{eff}} \equiv \frac{1-w_S}{1-w_{L,\text{av}}} \right) \quad \dots(25)$$

ただし、 $w_{L,\text{av}}$ は液相中に含まれる溶質の平均重量組成[-]。

式(25)において、 $\ln(1-w_S)$ 対 $\ln(1-\beta)$ をグラフ上に点綴することで、傾きまたは切片より k_{eff} を実験的に求めることができる。

参考文献

- 1) 松岡正邦; 分別晶析による有機混合物の分離・精製, 最近の化学工学「晶析工学」(化学工学協会関東支部編), 第3章(1978)
- 2) 松岡正邦; 結晶化学, 培風館, pp.92-94(2002)
- 3) Arkenbout, G.J.,; Melt Crystallization Technology, CRC Press, Chapter 4.2(1995)

以上