

共沸混合物であるメタノール+DMC 系に対する乳酸エチルの溶剤効果の検討

Study of solvent effects of ethyl lactate for azeotropic mixture methanol + dimethyl carbonate

○稲葉広治¹, 松田弘幸², 栗原清文², 栃木勝己³*Koji Inaba¹, Hiroyuki Matsuda², Kiyofumi Kurihara², Katsumi Tochigi³

Abstract: This work is a study of solvent effect of ethyl lactate as an entrainer for a separation of azeotropic mixture. Vapor-liquid equilibria (VLE) for three binary mixtures methanol + DMC, methanol + ethyl lactate, and DMC + ethyl lactate were measured at pressures of (40.00 to 101.3) kPa using an ebulliometer. The experimental VLE data of the two binary mixtures were correlated by the Wilson and NRTL models. The NRTL model was also used to predict the VLE behaviors of ternary system methanol + dimethyl carbonate + ethyl lactate using the binary parameters of the constituent binary systems determined from the experimental VLE data. As a result, the azeotropic point disappeared at $x_3=0.120$ mole fraction at 101.3 kPa by addition of ethyl lactate.

1. 緒言

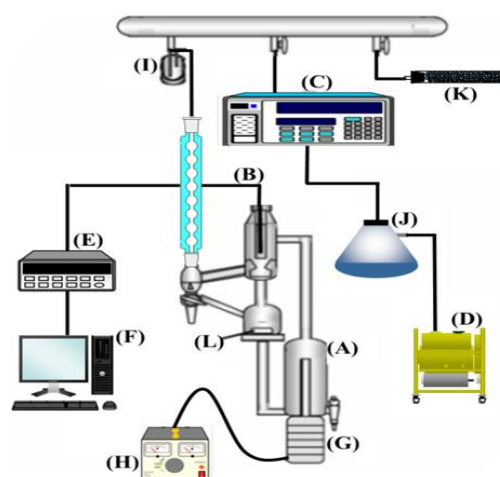
乳酸エチルは低揮発性・低毒性・生分解性などの性質を持つエステル化合物である^{1,2)}。特に低揮発性・低毒性の特徴から、本研究室では抽出蒸留のための分離溶剤としての利用に着目している。しかし、抽出蒸留の溶剤として乳酸エチルを用いるプロセスの設計・開発には乳酸エチルを含む混合系の気液平衡(VLE)データが必要となるが、乳酸エチルを含む混合系の VLE データは報告数が少ないのが現状である。

本研究は共沸混合物と乳酸エチルの混合系の VLE 測定を行い、乳酸エチルの溶剤効果の検討を目的とする。今回は共沸混合物として最低沸点共沸点を有するメタノール + 炭酸ジメチル (DMC) 系を選択し、まず構成 2 成分系であるメタノール + DMC, メタノール + 乳酸エチル, DMC + 乳酸エチルの 40.00-101.3 kPa の 6 つの圧力下における沸点をエブリオメータ法³⁾を用いて測定した。次に、実測沸点の相関を活量係数式である Wilson³⁾および NRTL 式⁴⁾を用いて行い、その結果を用いて乳酸エチルの溶剤効果を検討した。

2. 測定装置および測定方法

本研究で使用した測定装置を Figure 1 に示す。本システムはエブリオメータ、圧力制御システム、温度測定部およびデータ解析用コンピュータから構成されており、エブリオメータ内の圧力制御および蒸気圧測定は Druck 社製圧力コントローラ DPI515(C)(精度 0.03 % FS)を用いた。蒸気圧の測定誤差は ± 0.01 kPa 以下である。また沸点は、Agilent Technologies 社製データログ 34970A(E)に接続した精度 ± 0.01 K の白金センサ(B)により測定した。測定方法はまず、重量法により調製した試料を装置内に約 160 ml 仕込み、減圧および加熱を行う。試料の温度測定部へのフラッシュを確認後に、温度変動が毎分 ± 0.02 K 以内に達したならば沸点を測定する。これら一連の操作を組成一定で圧力を

40.00-101.3 kPa の範囲で変化させて測定する。



(A) ebulliometer (B) thermometer (C) pressure controller
(D) vacuum pump (E) data logger (F) computer
(G) stick heater (H) voltage controller (I) vapor trap
(J) oil trap (K) silica gel (L) stirrer chip

Figure 1. Schematic diagram of experimental

3. 試料

本研究で用いたメタノール, DMC, 乳酸エチルは和光純薬工業(株)製のものを用いた。また、それぞれにモレキュラーシーブス 3A, 4A, 13X を加え、不純物を取り除いたものを使用した。試料の純度をジーエルサイエンス(株)製ガスクロマトグラフ GC-4000 により確認した結果、それぞれ 99.8, 99.8, 99.5 % 以上であることを確認した。三菱化学(株)製微量水分測定装置 CA-200 により含水量を確認した結果、それぞれ 25, 81, 11 ppm であった。

4. 2 成分系の沸点測定および相関

まず、構成 2 成分系であるメタノール(1) + DMC(2), メタノール(1) + 乳酸エチル(2), DMC(1) + 乳酸エチル

1: 日大理工・院・応化 2: 日大理工・教員・応化 3: 日大・名誉教授

(2)の 40.00-101.3 kPa の 6 つの圧力下における沸点を測定した。結果の一例として、DMC(1) + 乳酸エチル(2)系の測定結果を **Figure 2** に示す。

次に、活量係数式として Wilson 式と NRTL 式を用いて、測定圧力ごとに沸点データの相関を行った。両式による相関結果を **Table 1** および **Figure 2** に実線および破線で示す。

Table 1 Deviation between experimental and calculated boiling point temperatures for three binary systems

	Wilson		NRTL	
	$\Delta T_{\text{lav}}[\text{K}]$	$\Delta T_{\text{lmax}}[\text{K}]$	$\Delta T_{\text{lav}}[\text{K}]$	$\Delta T_{\text{lmax}}[\text{K}]$
methanol(1)+DMC(2)	0.08	0.18	0.08	0.18
methanol(1)+ethyl lactate(2)	0.65	2.32	0.65	2.31
DMC(1)+ethyl lactate(2)	0.54	1.08	0.44	0.90

両式の相関結果を比較したところ、NRTL 式が実測値をやや良好に再現した。そのため、NRTL 式の 2 成分パラメータを乳酸エチルの溶剤効果の検討に用いることにした。

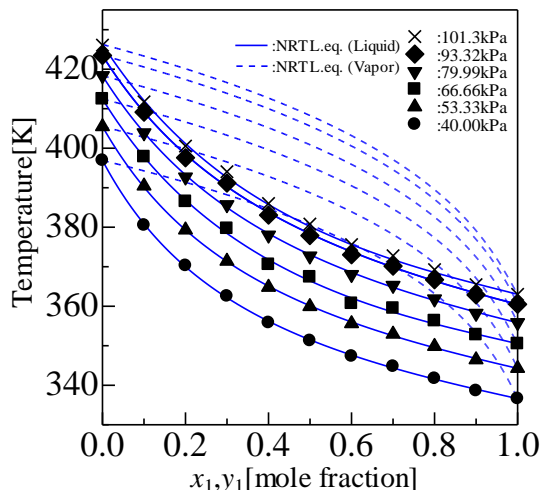


Figure 2. Experimental and correlated results of vapor-liquid equilibria for the DMC (1) + ethyl lactate(2) system at 40.00-101.3 kPa by NRTL equation

5. 溶剤効果の検討

本研究では構成2成分系の相関により決定したNRTLパラメータを用いた3成分系メタノール(1)+DMC(2)+乳酸エチル(3)の推算を行うことにより、乳酸エチルの溶剤効果の検討を行った。結果の例として、101.3 kPaにおいて乳酸エチルフリーとして計算した $x-y$ 線図を **Figure 3** に示す。また、同じく乳酸エチルフリーとして計算した x_1^s に対して分離の難易度を示す相対揮発度 α_{12} ($(y_1^s/x_1^s)/(y_2^s/x_2^s)$) をプロットしたものを **Figure 4** に示す。乳酸エチルを添加していない場合として計算された緑色の曲線が **Figure 3** では対角線と、**Figure 4** では $\alpha_{12} = 1.0$ の直線と共沸点で交差することから、通常の蒸留では本系を分離することが不可能であることを示している。それに対して、乳酸エチ

ルを添加すると、添加量に対して共沸点がメタノールリッチ側に移動し、 $x_3 = 0.120$ モル分率において全組成領域で対角線と交差せず、見かけ上の共沸点が消滅する。また、本研究室では過去に抽出蒸留における溶剤の選定を目的として本共沸混合物に対する 4-メチル-2-ペンタノンの添加量を算出している⁷⁾。この結果を用いて乳酸エチルの添加量と比較したところ、重量ベースで乳酸エチルの添加量が少なかった。これらのことから、本系に対する乳酸エチルは大気圧下での抽出蒸留に使用する溶剤として有効であると言える。

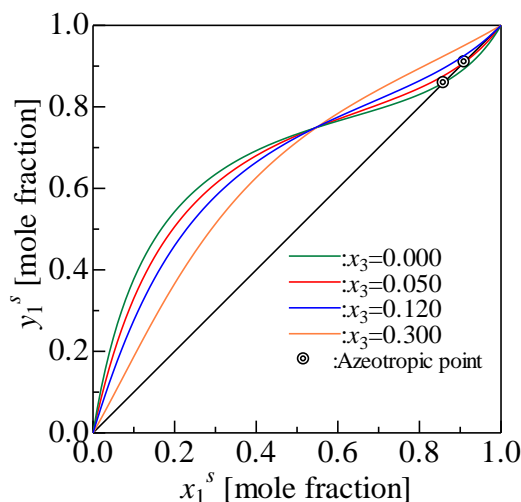


Figure 3. Predicted results of ternary system methanol (1) + DMC (2) + ethyl lactate (3) system at 101.3 kPa

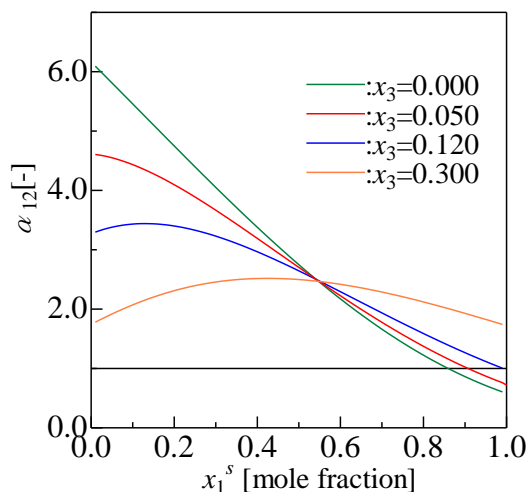


Figure 4. Predicted results of ternary system methanol (1) + DMC (2) + ethyl lactate (3) system at 101.3 kPa

6. 参考文献

- 1) Dung T. et al., *J. Chem. Eng.*, **51**, 1220-1225 (2006)
- 2) Flancesca M. et al., *Alternative Solvents for Green Chemistry. RSC Green chemistry Series* (2009)
- 3) Fukano M. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1458-1463 (2006)
- 4) Wilson G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127-130 (1964)
- 5) Renon H. and J. M. Prausnitz., *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968)
- 6) Matsuda H. et al., *Fluid Phase Equilibria*, **310**, 166-181 (2011)