

N-16

抽出蒸留の溶剤としてイオン液体[HMIM][TFSI]を用いるための溶剤効果の測定と推算

- 酢酸エチル + メチルエチルケトンを対象として -

Determination and prediction of solvent effects of ionic liquid [HMIM][TFSI] as an entrainer for extractive distillation of azeotropic mixture — ethyl acetate + methyl ethyl ketone —

○西原啓二¹, 松田弘幸², 栗原清文², 栃木勝己³*Keiji Nishihara¹, Hiroyuki Matsuda², Kiyofumi Kurihara², Katsumi Tochigi³

Abstract: Vapor-liquid equilibria (VLE) for ethyl acetate + methyl ethyl ketone and ternary mixtures with the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([HMIM][TFSI]) as entrainer were measured at pressures of (40.00 to 101.3) kPa using an ebulliometer. The experimental VLE data of the three binary systems were correlated by the NRTL model. The NRTL model were also used to predict the VLE behaviors of ternary system ethyl acetate + methyl ethyl ketone + [HMIM][TFSI] using the binary parameters of the constituent binary systems determined from the experimental VLE data. The azeotropic point disappeared at $x_3=0.01$ mole fraction at 40.00 kPa by addition of [HMIM][TFSI].

1. 緒言

イオン液体は高極性・不揮発性・難燃性などの性質を持ち、さまざまな分野での利用が期待されている^[1]。特に本研究室では、イオン液体の持つ不揮発性に着目し、揮発性有機化合物の排出抑制やグリーンケミストリーの観点から、抽出蒸留の溶剤としてのイオン液体の利用^[2]を検討している。この抽出蒸留に用いるイオン液体の添加量を決定するためには、イオン液体を含む混合物の気液平衡(VLE)データが必要となる。しかし、そのデータは不足しているのが現状である。そこで本研究室では、共沸混合物とイオン液体の混合系の VLE の測定を行い、イオン液体の溶剤効果の検討を目的として、これまでに共沸混合物に酢酸エチル + エタノールを、イオン液体に 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド([HMIM][TFSI])を選択し、溶剤効果の検討を行っている^[3]。

本研究では新たに共沸混合物として酢酸エチル + メチルエチルケトン(MEK)を選択し、[HMIM][TFSI]の溶剤効果を検討するために、構成 2 成分系の沸点測定を圧力 40.00-101.3 kPa の範囲でエブリオメータ法^[4]により行った。また、得られた構成 2 成分系の沸点データを NRTL 式^[5]を用いて相関し、決定した 2 成分パラメータを用いて 3 成分系 VLE の推算ならびに溶剤効果の検討を行った。

2. 測定装置および測定方法

本研究で使用した測定装置の概略^[4]を **Figure 1** に示す。本装置は蒸気ホールドアップ回収用エブリオメータ(1)と沸点測定用エブリオメータ(2)、および平衡時のホールドアップを回収するための回収溜め A から構成されており、冷却器 C が 2 つのエブリオメータで共有して使えるよう工夫されている。また、圧力制御および蒸気圧測定には Druck 社製圧力コントローラ DPI515(5)(精度 0.03%FS)を用いた。また沸点は Agilent Technologies 社製データ収集ユニット 34970A(6)に接続した精度 ± 0.01 K の白金センサ(3)により測定した。なお、本研究で測定した系は、蒸気ホールドアップの影響が小さいため、ホールドアップの補償は行っていない。なお、測定方法は既報^[4]と同様である。

3. 試料

本研究に使用した酢酸エチルと MEK はともに和光純薬工業(株)の特級試薬であり、それぞれモレキュラーシーブス 4A, 3A を加えて不純物を除去した

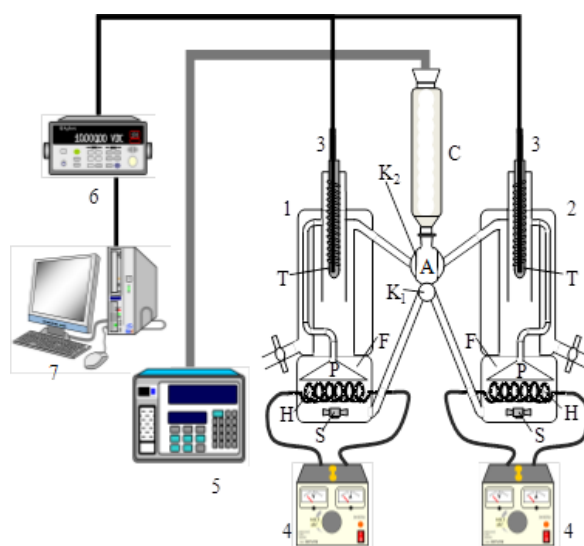


Figure 1. VLE measurement apparatus: 1, 2, Ebulliometer; 3, Thermometer; 4, Volt slider; 5, Pressure controller; 6, Data logger; 7, Personal computer; A, Vapor collector; C, Condenser; F, Boiling flask; H, Heater; K₁, K₂, Three-way tap; P, Cottrell pump; S, Stirrer; T, Thermometer well.

1: 日大理工・院・応化 2: 日大理工・教員・応化 3: 日大名誉教授

ものを測定に用いた。また、イオン液体 [HMIM][TFSI](Figure 2) は Merck 社製を使用した。酢酸エチル, MEK の純度はジーエルサイエンス社製ガスクロマトグラフ GC-4000 を用いて測定し、いずれも 99.9% 以上であることを確認した。なお、酢酸エチル, MEK, [HMIM][TFSI] の含水量はそれぞれ 16 ppm, 40 ppm, 108 ppm であった。

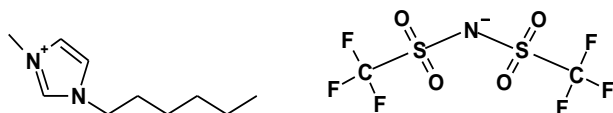


Figure 2. Structure of [HMIM][TFSI]

4.2 成分系の沸点測定ならびに相関

まず、構成 2 成分系である酢酸エチル(1) + MEK(2), 酢酸エチル(1) + [HMIM][TFSI](3), MEK(2) + [HMIM][TFSI](3)系の 40.00–101.3 kPa における沸点測定を行った。結果の一例として、酢酸エチル(1) + [HMIM][TFSI](2)系および MEK(1) + [HMIM][TFSI](2)系の測定結果を Figures 3, 4 に示す。

次に活量係数式として NRTL 式を用いて、測定圧力ごとに 3 種の構成 2 成分系の沸点データの相関を行った。その結果を Figures 3, 4 中に実線で示すが、実測値と相関値との沸点の絶対算術平均偏差の最大は、酢酸エチル(1) + MEK(2)系で 0.11 K, 酢酸エチル(1) + [HMIM][TFSI](3)で 0.71 K, MEK(2) + [HMIM][TFSI](3)系で 0.77 K であり、相関結果は実測沸点を良好に再現した。

5. 溶剤効果の検討

本研究では、試みに 3 種の構成 2 成分系の沸点データに基づき決定した NRTL 式中の 2 成分パラメータを用いて [HMIM][TFSI] の溶剤効果の検討を行った。その結果、圧力が低いほど溶剤効果が高いことが確認できたことから、40.00 kPa において溶剤効果の検討を行うこととした。

Figure 5 は 40.00 kPa における溶剤フリーとして計算した x - y 線図を示す。イオン液体を添加していない場合、酢酸エチル(1) + MEK(2) 系の x - y 曲線 (赤線) は、共沸点(◎)で対角線と交差することから、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、[HMIM][TFSI] を添加すると、添加量に対応して共沸点が酢酸エチルリッチ側に移動し、 $x_3=0.01$ 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。このことから、[HMIM][TFSI] は減圧下での抽出蒸留に使用する溶剤として有効であるという可能性を見出した。

参考文献

- [1] 大野弘幸, イオン液体の開発と展望, シーエムシー出版 (2008).
- [2] M. Krummen et al.; *J. Chem Eng Data*, **47**, 1411–1417(2002).
- [3] 西原啓二ら, 化学工学第 80 年会 (2015).
- [4] H.Matsuda et al.; *J. Chem Eng Data*, **50**, 5045–5051 (2011).
- [5] H.Renon and J.M.Prausnitz; *AIChE J.*, **14**, 135–144 (1968).

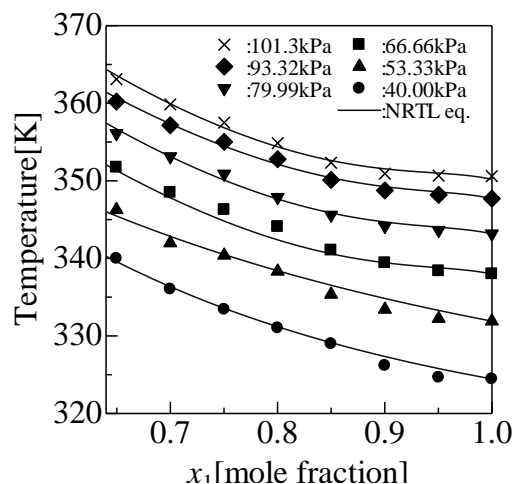


Figure 3. Experimental and Correlated results of vapor-liquid equilibria for the ethyl acetate (1) + [HMIM][TFSI] (2) system at 40.00–101.3 kPa by NRTL eq.

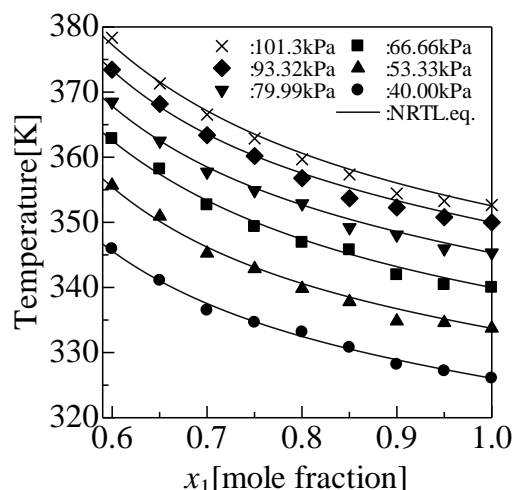


Figure 4. Experimental and Correlated results of vapor-liquid equilibria for the MEK(1) + [HMIM][TFSI] (2) system at 40.00–101.3 kPa by NRTL eq.

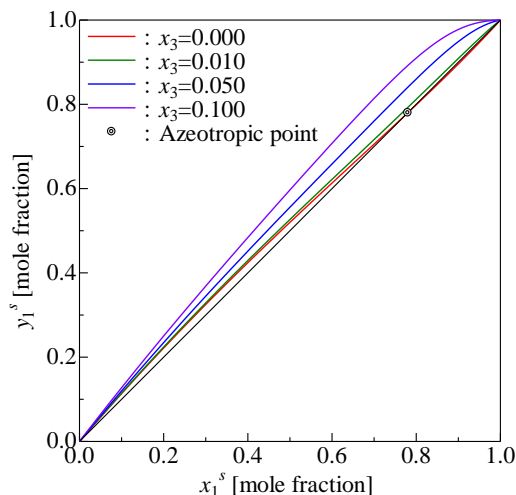


Figure 5. Predicted results of ternary system ethyl acetate (1) + MEK (2) + [HMIM][TFSI](3) system at 40.00 kPa