

N-13

天然由来のアニオンを持つイオン液体を含む 3 成分系液液平衡の測定

Determination of liquid-liquid equilibria for ternary mixture containing ionic liquid with biobased-anion

○作田梨奈¹, 井上悦宏², 松田弘幸³, 栗原清文³, 栃木勝己⁴*Rina Sakuta¹, Yoshihiro Inoue², Hiroyuki Matsuda³, Kiyofumi Kurihara³, Katsumi Tochigi⁴

Abstract: The object of this study is to measure the liquid-liquid equilibria (LLE) data of ternary mixture containing ionic liquid. We investigated 1-butyl-3-methyl-imidazolium acetate ([BMIM][Ac]) as the ionic liquid. We synthesized [BMIM][Ac], and ¹H NMR measurement was done for a confirmation of [BMIM][Ac]. The LLE data for ternary mixture limonene + linalool + [BMIM][Ac] were determined by tie-line method.

1. 緒言

イオン液体は、不揮発性・高極性・化学的安定性などの性質を有し、様々な分野での利用が期待されている。特に揮発性有機化合物(VOC)排出抑制やグリーンケミストリーの観点から、液液抽出の溶剤として現在利用され、VOCの代替溶剤として注目されている。なかでも、イオン液体を天然物の抽出プロセスの溶剤として利用することが近年注目されている^[1]。そのため本研究では過去にエッセンシャルオイル中の有用成分であるリナロールの液液抽出プロセスの溶剤としてイオン液体の適用を検討し、そのプロセスの設計・開発に必要なイオン液体+リナロール系の 2 成分系液液平衡データの測定を行ってきた^[2]。

本研究はその一環として行ったものであり、今回はイオン液体に天然由来のアニオンを持つ 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩([BMIM][Ac])(Fig.1), エッセンシャルオイル中の他の成分としてリモネンを選択し、3 成分系リモネン + リナロール + [BMIM][Ac]の液液平衡の測定を行った。

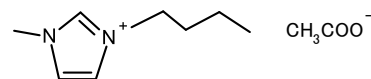


Fig. 1 Structure of [BMIM][Ac]

2. 実験

2.1 測定装置

本研究では、3 成分系の液液平衡の測定をタイライン法により行った。使用した測定装置の概略図を Fig. 2 に示す。本装置は、①平衡セル④温度計⑤恒温槽⑥デジタルマルチメータなどにより構成されている。

2.2 測定方法

タイライン法はまず、あらかじめ 2 液相となる組成のリモネン+リナロール+[BMIM][Ac]の 3 成分系混合物 30ml をシリンジで秤量採取し、平衡セル内に仕込む。恒温槽で測定部の温度を 298.15K で一定に保つ。その後 2 時間攪拌し 12 時間静置後、上相・下相を同時にサンプリングし、¹H NMR によってそれぞれ組成分析を行う。以上の操作をリモネン+リナロール+[BMIM][Ac]系の組成を変化させて繰り返すことにより、タイラインを得られる。

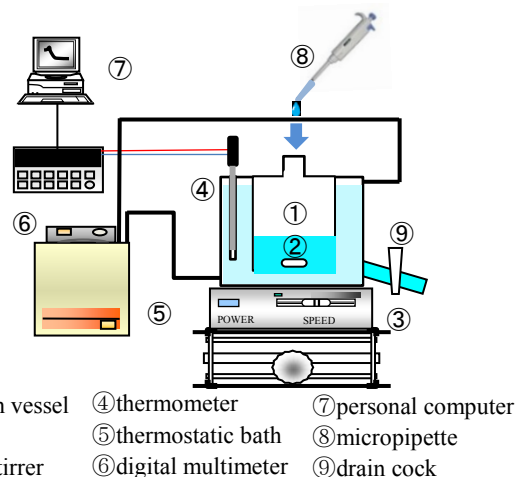


Fig. 2 Schematic diagram of apparatus for measuring mutual solubility curve

3. 試薬

本研究で液液平衡の測定に使用した[BMIM][Ac]は本研究室で合成したものを使用し、純度は ^1H NMRにより97.2 wt%以上であることを確認した。また、リモネンおよびリナロールは和光純薬工業(株)製の一級試薬を使用した。リモネンおよびリナロール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 を用いて測定したところ、それぞれ99.6 wt%, 99.9 wt%以上であることを確認した。

4. 測定結果

リモネン(1)+リナロール(2)+[BMIM][Ac](3)系の298.15 Kにおける液液平衡の測定結果を Fig. 3 に示す。図中の●はタイライン法による実測値、△は同じくタイライン法により測定された Lago らの文献値^[3]を示す。図のように、本研究で得られた実測値は文献値とほぼ良好に一致した。

さて、[BMIM][Ac]がリモネン+リナロール混合物の液液抽出溶剤として適当かを確認するため、タイライン法による実測値から分配係数 β_2 および選択度 S_{21} をそれぞれ式(1), (2)を用いて求めた。その結果を既往の文献^{[3]~[6]}にて検討された溶剤との比較を Figs. 4, 5 に示す。図より溶剤として[BMIM][Ac]を用いると、リモネン相におけるリナロール組成が低いほど、リナロールを選択的に抽出できることがわかる。また、他の溶剤と比較すると、[BMIM][Ac]は分配係数、選択度ともにより高い値を示していることから、本研究で検討した[BMIM][Ac]は優れた溶剤であると考えられる。

$$\beta_2 = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \quad (1) \quad S_{21} = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \times \frac{x_1^{\text{I}}}{x_1^{\text{II}}} \quad (2)$$

x_1 : リモネン組成 [mole fraction],

x_2 : リナロール組成 [mole fraction],

I : リモネン相, II : イオン液体相

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] H. Matsuda et al., *J Solution Chem.*, **43**, 1561-1573 (2014)
- [3] S. Lago et al., *Fluid Phase Equilibria*, **361**, 37-44 (2014)
- [4] A. Arce et al., *AIChE J.*, **52**, 2089-2097 (2006)
- [5] S. Lago et al., *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 1273-1281 (2011)
- [6] M. Francisco et al., *Fluid Phase Equilibria*, **296**, 149-153 (2011)

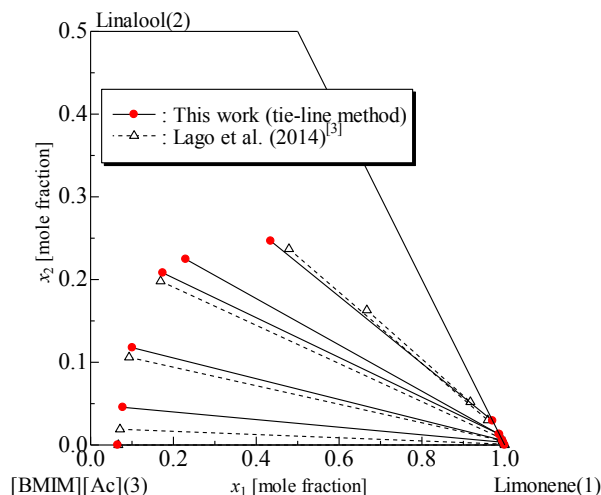


Fig. 3 Liquid-liquid equilibria for limonene(1) + linalool(2) + [BMIM][Ac](3) system at 298.15 K

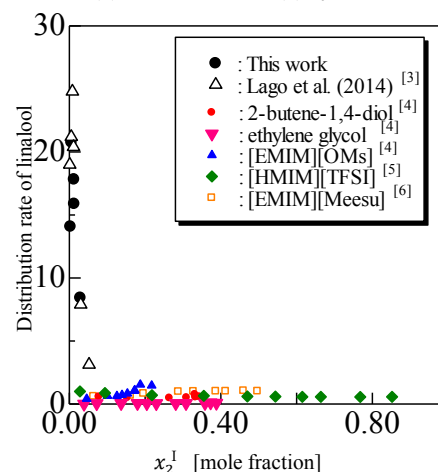


Fig. 4 Experimental values of the distribution ratio of linalool (β_2) in a mole fraction basis.

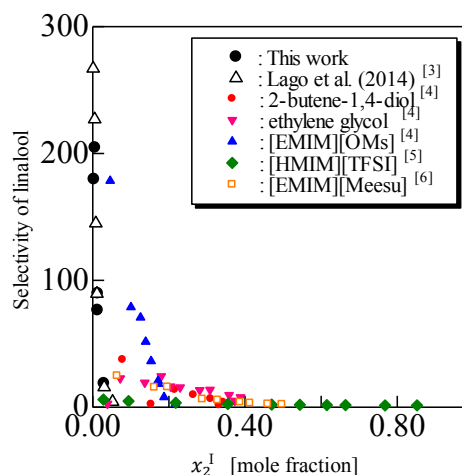


Fig. 5 Experimental values of the selectivity of linalool (S_{21}) in a mole fraction basis.