

共沸混合物の分離に対する乳酸エチルの溶剤効果の検討
Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing ethyl lactate
for considering effect of ethyl lactate as entrainer

○小林琢哉¹, 松田弘幸², 栗原清文², 栃木勝己³

*Takuya Kobayashi¹, Hiroyuki Matsuda², Kiyofumi Kurihara², Katsumi Tochigi²

Abstract: The object of this work is to consider a solvent effect of ethyl lactate as an entrainer for a separation of azeotropic mixture. Vapor-liquid equilibria (VLE) for ethyl acetate + ethanol were measured at pressures of (40.00 to 101.3) kPa using an ebullimeter. The experimental VLE data of this system was correlated by the NRTL model. In addition, the azeotropic points of the ethyl acetate + ethanol system were determined from the NRTL parameters. Moreover, ahead of considering minimum mole fraction of entrainer of ethyl lactate, we have collected the data of the minimum liquid composition of entrainer for breaking the azeotropic point of the ethyl acetate + ethanol system.

1. 緒言

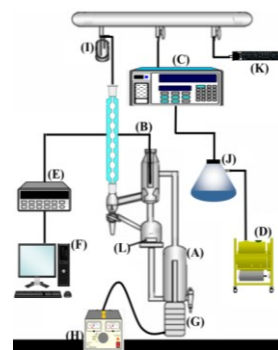
乳酸エチルは、バイオマスの発酵によって得られるエタノールと乳酸から合成可能なエステルであり、再生可能溶媒の 1 つとして注目されている^[1]。また、乳酸エチルは低揮発性・低毒性・生分解性などの性質を持つ^[2]。特に低揮発性・低毒性の特徴および低価格であることから、本研究室では抽出蒸留のための溶剤としての適用を試みている^[3,4]。具体的には、共沸混合物として酢酸メチル+メタノール系^[3]、メタノール+DMC 系^[4]を選択し、乳酸エチルを含む 3 成分系の気液平衡(VLE)の測定を行い、上記の共沸混合物では、乳酸エチルが溶剤として適用可能であると判断している。

本研究は、乳酸エチルが他の共沸混合物についても抽出蒸留の溶剤として適用可能であるかを検討することを目的とする。今回は、共沸混合物として最低共沸混合物である酢酸エチル+エタノール系を選択し、まず本系の 40.00-101.3 kPa の 6 つの圧力下における沸点測定を行った。次に、活量係数式である NRTL 式^[5]を用いて相関を行い、その結果を用いて本系の共沸点を決定した。最後に、乳酸エチルの溶剤効果の検討に先立ち、イオン液体を用いた際の最小添加量の調査を行った。

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 PACE6000(精度±0.005%)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 社製データロガ 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) ebullimeter (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

Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus^[6,7]

3. 試料

本研究で用いた酢酸エチル、エタノール、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 4A, 3A, 13X を加え、不純物を取り除いたものを使用した。試料の純度をジューエルサイエンス(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, 99.9, 99.8 wt%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

1: 日大理工・院・応化 2: 日大理工・教員・応化 3: 日大名誉教授

置 CA-200 により含水量を確認した結果, それぞれ 29, 39, 72 ppm であった.

4. 測定結果

まず, 酢酸エチル(1)+エタノール(2)系の 40.00-101.3 kPa の 6 つの圧力下における沸点を測定した. その結果を Figure 2 に示す. また, NRTL 式を用いて行った相関結果もあわせて Figure 2 に示す. 実測値と相関値の絶対算術平均偏差は 0.07 K であった.

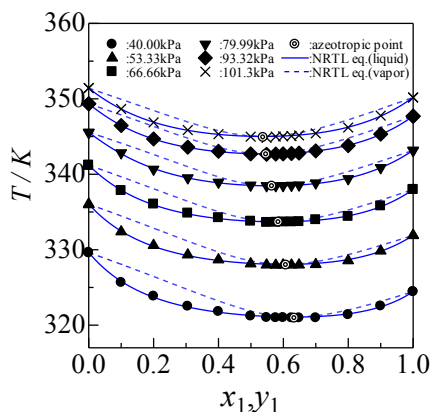


Figure 2. Experimental and correlated results of boiling point temperatures for ethyl acetate(1) + ethanol(2) system at 40.00 - 101.3 kPa

次に, 本系は Figure 2 に示すように最低共沸混合物であることから, 共沸点近傍のデータを用いて共沸点を決定した. その結果を文献値^[8-11]とあわせて Figure 3 に示す. Figure 3 より文献値と比較すると, □^[10]の文献値の結果を良好に再現した. また, 本系の共沸点は圧力の減少に伴い, 酢酸エチルリッチ側にシフトする挙動を示した.

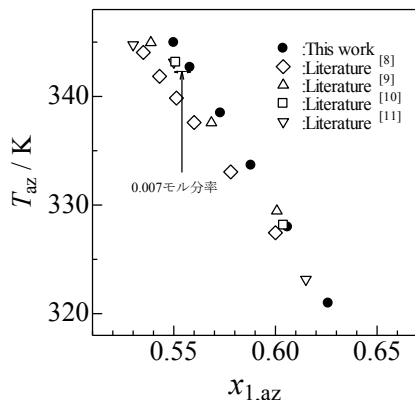


Figure 3. Azeotropic temperature T_{az} and composition $x_{1,az}$ as mole fraction, on the basis of the experimental VLE data and literature values, for the system ethyl acetate (1) + ethanol (2)

4. 本共沸系を対象とした最小添加量の調査

乳酸エチルの溶剤効果の検討に先立ち, 酢酸エチル+

エタノール溶液を対象とした抽出蒸留のための溶剤に関する論文を検索した. その結果, 7 報の論文を入手した. それらの中で, 一定圧力下かつ実験によって溶剤の検討を行っている論文は 5 報であり, その論文の中では, Table 1 に示す 7 つのイオン液体が溶剤として取り上げられていた. なお, 表中 $x_{3,min}$ は酢酸エチル+エタノール溶液 1mol に対して見かけ上の共沸点を消滅させるために必要な最小の溶剤添加率を示す. Table 1 よりこれらのイオン液体は, 約 0.1-0.2 モル分率で共沸を消滅することがわかった. これらの結果を踏まえ, 本研究で溶剤として検討している乳酸エチルとイオン液体の最小添加率の比較を行う.

Table 1. Minimum mole fraction of entrainer ($x_{3,min}$) for breaking the azeotropic point of the ethyl acetate + ethanol system

entrainer	ref	$x_{3,min}$	P/kPa
[EMIM][Ac]	12	>0.1	101.3
[EMIM][triflate]	13	0.20	101.3
[EMIM][BF ₄]	14	>0.20	101.3
[BMIM][BF ₄]	15	>0.30	101.3
[OMIM][BF ₄]	15	>0.10	101.3
[EMIM][Cl]	16	0.1	101.3
[EMIM][DHP]	16	0.1	101.3

[EMIM][Ac]:1-ethyl-3-methylimidazolium acetate

[EMIM][triflate]:1-ethyl-3-methylimidazolium

trifluoromethanesulfonate

[EMIM][BF₄]:1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

[BMIM][BF₄]:1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

[OMIM][BF₄]:1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate

[EMIM][Cl]: 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride

[EMIM][DHP]:1-ethyl-3-methylimidazolium dihydrogen

phosphate

5. 参考文献

- [1] Flancesca M. et al., *Alternative Solvents for Green Chemistry. RSC Green chemistry Series* (2009) [2] Dung T. et al., *J. Chem. Eng.*, **51**, 1220-1225 (2006) [3] Matsuda H. et al., *Fluid Phase Equilibria*, **420**, 50-57 (2016) [4] Matsuda H. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **62**, 2944-2952 (2017) [5] Renon H. and J. M. Prausnitz., *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968) [6] Fukano M. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1458-1463 (2006) [7] Matsuda H. et al., *J. Chem. Thermodyn.*, **44**, 84-96 (2012) [8] Lee H. T. et al., *Chem. Eng.*, **24**, 285 (1986) [9] Merriman R.W., *J. Chem.Soc.(LONDON)*, **103**, 1800 (1913) [10] Mertl I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 366 (1972) [11] Perelygin V.M. et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavvd. Pisch. Tekhnol.*, **94** (1974) [12] Li R. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 911-917 (2012) [13] Orchilles A V. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 2325-2330 (2007) [14] Li Q. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 193-197 (2009) [15] Li Q. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9006-9012 (2009) [16] Dhanalakshmi J. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16396- 16405 (2013)