

Water + Butylacetate + Ethanol による 3 成分系の液液平衡

加藤, 優人 / KATO, Masato

(発行年 / Year)

2008-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2008-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2007 年度 修士論文

Water + Butylacetate + Ethanol による三成分系の液液平
衡

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF THE TERNARY SYSTEM:
WATER+BUTYLACETATE +ETHANOL

指導教員 片山 寛武 教授

法政大学大学院工学研究科

物質化学専攻修士課程

06R2107

カトウ マサト
加藤 優人

Abstract

Liquid-liquid equilibria (L.L.E) of the binary system of Water + Butylacetate, and the ternary system of Water + Butylacetate+ Ethanol were measured at temperatures of 288.2, 298.2 and 308.2 K. The results were correlated using the UNIQUAC equation with the dimensionless parameters, τ_{ij} . The average root-mean-square-deviation between the correlated and experimental mole fractions were evaluated as 0.37, 0.55, and 0.67 % for the temperatures of 288.2, 298.2, and 308.2 K, respectively.

Key Words : *Liquid-Liquid Equilibria, Ethanol, Butylacetate, Water*

・ 目次

1 . 緒言	1
2 . 理論	2 - 8
2 - 1 . 抽出	
2 - 2 . 三角座標	
2 - 3 . 溶解度曲線と対応線	
2 - 4 . 溶媒抽出法	
2 - 5 . 気液平衡関係	
2 - 6 . バイオエタノール	
2 - 7 . エタノール発酵	
3 . 実験方法	9 - 11
3 - 1 . 使用試薬	
3 - 2 . 実験装置	
3 - 3 . 試料の作成	
3 - 4 . 分析方法	
4 . 結果および考察	10 - 30
4 - 1 . 2 成分系 , 3 成分系による実験データ	
4 - 2 . Water + Butylacetate における UNIQUAC 式による相関	
4 - 3 . 計算値および、文献値との比較	
4 - 4 . Water + Butylacetate + Ethanol における UNIQUAC 式による相関	
4 - 5 . 計算値および、文献値との比較	

5 . 結論 3 1

6 . 今後の課題 3 2

・ 参考文献

・ 謝辞

1 . 緒言

近年、再生可能な有機性資源である「バイオマス」は二酸化炭素の発生量を増加させない新たなエネルギー源として期待されている。

これは、バイオマスが直接燃焼だけでなく、エタノールやメタンの発酵についても歴史があり、元来が大気から吸収した二酸化炭素からの有機物なので温暖化には寄与しないのである。

中、米国、ヨーロッパ、ブラジルなどの国々は穀物によるバイオマスの燃料用転換を進めているが、この結果、穀物価格への影響が懸念される。

資源を輸入に頼っている我が国においては、資源枯渇は死活問題であり、産・官・民が一体となって新たなエネルギーを模索している。

当研究室では、アルコール発酵において、エタノールの濃度を一定に保つ事で、連続的に操作させ、常時エタノールを抽出できないかを目指してきた。

今回の研究では、その前段階として、水+酢酸ブチル中にエタノールの割合を変えて混入し、その液液平衡測定を 288.2K , 298.2K , および 308.2K の温度で行った。

2 . 理論

2 - 1 . 抽出¹⁾

液体または固体の原料を溶剤と接触させ、原料中に含まれている溶剤に可溶性成分を、不溶性または難溶性の成分から選択的に分離する操作を抽出 (extraction) という。原料が液体の場合を液液抽出、固体の場合を固液抽出という。

抽出は、沸点の近い混合物や共沸系の分離など蒸留操作が困難または不可能な系に多用される。また、近年、特定の溶質に対して選択性の高い抽剤が開発されて、種々の金属成分やファインケミカルズの分離、原子力工業におけるウランの分離などの高度分離にも使われている。抽出操作だけで分離に処理が完了するのは稀なケースであり、他の分離操作を併用する必要がある。すなわち、抽出液は通常蒸留、逆抽出、晶析などの処理をして抽質の回収と抽剤の循環再利用を行う。 -

2 - 2 . 三角座標²⁾

抽剤と原溶媒とが互いに溶け合わない場合には、吸収の場合と同様に、溶媒相中での抽質の濃度と抽剤相中での濃度との関係を直角座標上にプロットすることによって、液液平衡関係を完全に表すことが出来る。しかし、実際には、抽剤と原溶媒とが相互にある程度ずつ溶け合うため、2液相がそれぞれ3成分系混合液になるのがふつうであって、このような場合の液液平衡関係を表すには三角座標を用いなければならない。

三角座標は、三角形の内部の点の座標によって3成分系の組成を表す。Fig.1はA、B、C 3成分系に対する直角三角座標を示したもので、三角形の頂点A、B、Cはそれぞれ純粋なA、B、C各成分を表し、対辺BC、CA、ABがそれぞれBC、CA、AB 2成分系を、三角形内部がA、B、C 3成分系を表す。

すなわち、A、B、C各成分の質量分率またはモル分率をそれぞれ X_A 、 X_B 、 X_C とすれば、Fig.1のP点は $X_B = 0.6$ 、 $X_A = 1 - X_B = 0.4$ の組成のAB2成分系を表し、Q点は $X_B = 0.25$ 、 $X_C = 0.35$ 、 $X_A = 1 - X_B - X_C = 0.4$ の組成のA、B、C3成分系を表す。

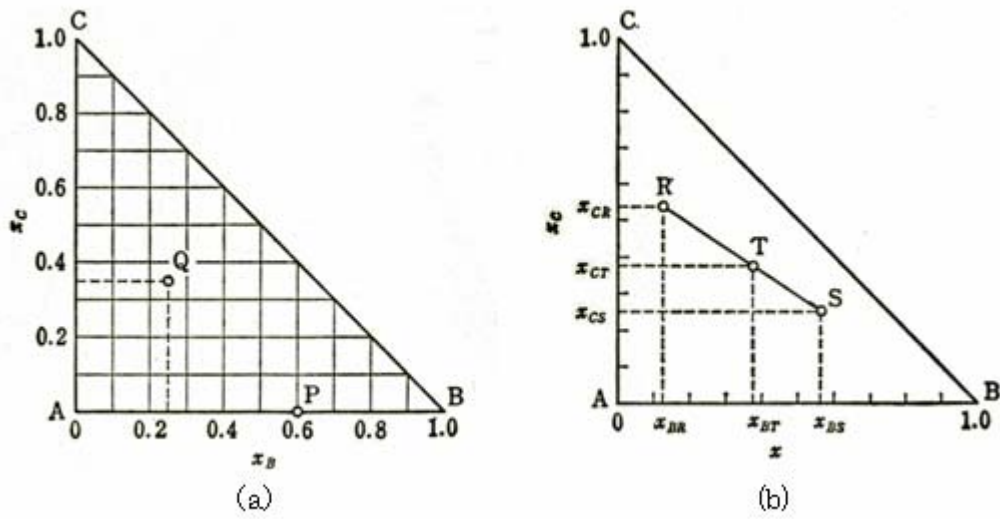


Fig.1 三角座標

つぎに組成の異なる 2 種の 3 成分系混合物を混合した場合、どのような組成の混合物が得られるかを三角座標上で考えてみる。

(b)の R 点で表される混合物 R[kg]と、S 点で表される混合物 S[kg]とを混合することにより、T 点で表される新しい混合物が (R+S) [kg]得られたとすると、B 成分および C 成分の物質収支はそれぞれ次式

$$RX_{BR} + SX_{BS} = (R + S)X_{BT}$$

$$RX_{CR} + SX_{CS} = (R + S)X_{CT}$$

のようになり、この両式から次式の関係が得られる。

$$\frac{S}{R} = \frac{(X_{BR} - X_{BT})}{(X_{BT} - X_{BS})} = \frac{(X_{CR} - X_{CT})}{(X_{CT} - X_{CS})}$$

この関係式は、T 点が R 点と S 点とを結ぶ線分上にあり、しかも線分 RT と線分 TS との比が S/R に等しいことを意味している。すなわち、R[kg]の R と S[kg]の S とを混合して得られる新しい混合物 T の組成は、線分 RS を RT : TS = S : R に分割する点 T で表される。この関係をてこの規則という。

2 - 3 . 溶解度曲線と対応線²⁾

液液抽出では、多くの場合、抽質は原溶媒および抽剤にそれぞれ完全に溶解するが、原溶媒と抽剤とは相互に一部ずつしか溶解しない。したがって抽質、原溶媒、抽剤の 3 成分系混合液の液液平衡関係は、一般に Fig.2 のように表される。図中の曲線 DPE は均一液相域と 2 液相共存域との境界を示す曲線で、溶解度曲線と呼ばれ、この曲線の外部は均一

液相を形成する組成範囲を、曲線の内部は2液相が共存しうる組成範囲を表す。

いま抽質，原溶媒，抽剤の3者を、溶解度曲線の内部のM点で表されるような組成に混合すると、この混合液は上下の2相に分かれ、平衡到達後の両液相の組成はそれぞれ溶解度曲線上の点F，Gで表される。M点はF，Gを結ぶ直線上にあり、組成Fの液相の質量と組成Gの液相の質量との比は、線分MGと線分FMとの比に等しい。直線FGのように、互いに平衡にある2液相の組成を示す点を結ぶ直線を対応線（タイライン，tie line）という。

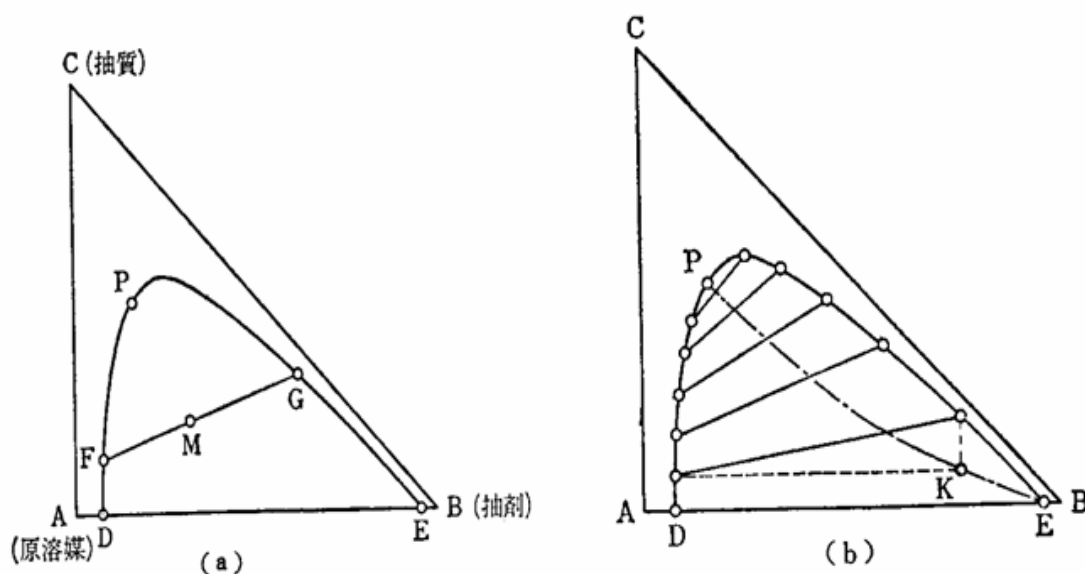


Fig.2 溶解度曲線と対応線

Fig.2 は溶解度曲線と数本の対応線を示したものであり、抽質の濃度を増していくと、対応線は上方へ移動し、その長さはしだいに短くなって、ついには対応線の両端がP点で一致する。この点Pをプレートポイント(plait point)といい、この点の組成の混合液は2液相にはわかれずに均一相になる。なお図中の曲線PKEは、対応線の右端からの垂直線と左端からの水平線との交点の軌跡であって、共役線(conjugate line)と呼ばれている。共役線を描いておけば、溶解度曲線上の任意の点を通る対応線を容易に求めることができる。

2 4 . 溶媒抽出法³⁾

溶媒抽出法は、1つの溶質が2つの液相間に分配する現象を利用した物質分離のための操作である。この2相はお互いにはほとんど混じり合わない溶媒で、多くの場合1相が水溶液、他相が有機溶媒の溶液であるが、1相が熔融塩であったり、熔融塩どうしの組み合わせや、有機溶媒どうしの組み合わせの系も最近では関心を持たれている。

有機の無極性溶媒と混合しにくい溶媒は水をはじめとして極性の溶媒が多く、共有結合化合物の溶融塩は、イオン結合化合物の溶融塩と混合しにくいことに注目しておく。

2 5 . 気液平衡関係⁴⁾

気液平衡関係は、

$$Py_i\phi_i = \gamma_i x_i f_i \quad (1)$$

と表される。

ここで、 P = 全圧[KPa] , y_i = 蒸気相の成分 i の組成 (モル分率) [-] , ϕ_i = 成分のフガシティー係数[-] , γ_i = 成分 i の液相の活量係数[-] , x_i = 成分 i の液相の組成 (モル分率) [-] , f_i = 純液体 i の (温度 T , 圧力 P) におけるフガシティー[KPa]である。

ここで f_i は、大気圧付近では純液体の温度 T における飽和蒸気圧 p_i^s と見なしてよい。さらに気相中の成分 i のフガシティー係数 ϕ_i も大気圧以下では、ほぼ 1 と見なしてよい。

したがって、式 (1) は、大気圧下では

$$Py_i = \gamma_i x_i p_i^s \quad (2)$$

と表される。したがって式 (2) では γ_i をいかに求めるかが問題になる。

活量係数 γ_i を表す式として、UNIQUAC 式が用いられる。

液液平衡のときには、

$$\left(\gamma_i x_i P_i^s\right)^\alpha = \left(\gamma_i x_i P_i^s\right)^\beta$$

$$\left(\gamma_i x_i\right)^\alpha = \left(\gamma_i x_i\right)^\beta$$

以下に 2 成分系についてのこれらの活量係数 $\ln \gamma_i$ の式を示す。

UNIQUAC(Universal Quasi-Chemical)式 :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (3)$$

ここで

$$\varphi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \varphi_2 = \frac{x_2 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (4)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 \theta_1}{x_1 \theta_1 + x_2 \theta_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 \theta_2}{x_1 \theta_1 + x_2 \theta_2} \quad (5)$$

$$l_1 = \frac{Z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad l_2 = \frac{Z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad Z=10 \quad (6)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{u_{12} - u_{11}}{RT}\right) \quad \tau_{12} = \exp\left(-\frac{u_{21} - u_{22}}{RT}\right) \quad (7)$$

r_i = 無次元の成分 i の van der Waals 体積 , q_i = 無次元の成分 i の van der Waals 表面積 , r_i および q_i は物質ごとに決まった値である。 Z は配位子で、1 個の分子が、10 個の分子と接している (壁に垂直な 2 つの六角形頂点に他の分子があると考え。) $_{12}[-]$, $_{21}[-]$ (または $U_{12} = (u_{12} - u_{11})/R$, $U_{21} = (u_{21} - u_{22})/R$ [K]) が求める定数である。

上の記述では、 \ln_{12} については記さなかったが、 \ln_{21} の式は、式(3)で添字の 1 と 2 を置換えると得られる。さらに、多成分系を以下に示す。

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^N x_j r_j} \quad , \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^N q_j x_j} \quad , \quad l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad , \quad Z=10 \quad , \quad \tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right]$$

$$A_{ij} = \frac{(u_{ji} - u_{jj})}{R}$$

上記の (すべての) 式では、局所組成 (分子レベルでの組成) が bulk 組成 (分子レベルでも均一な混合物と考えたときの組成) と異なると考えている。さらに多成分系であっても、2 流体間の相互作用しか考慮しなくて良い。いい換えると、構成 2 成分系のデータから、多成分系の気液平衡が求められるという特徴がある。

2.6. バイオエタノール⁵⁾

バイオエタノールとは、サトウキビ、穀類、芋類、草木といった植物資源を原料にしてエタノール発酵させ、蒸留などにより濃縮、脱水をしてつくられるエタノールのことである。バイオエタノールの燃料利用による炭酸ガスの循環について以下に示す。

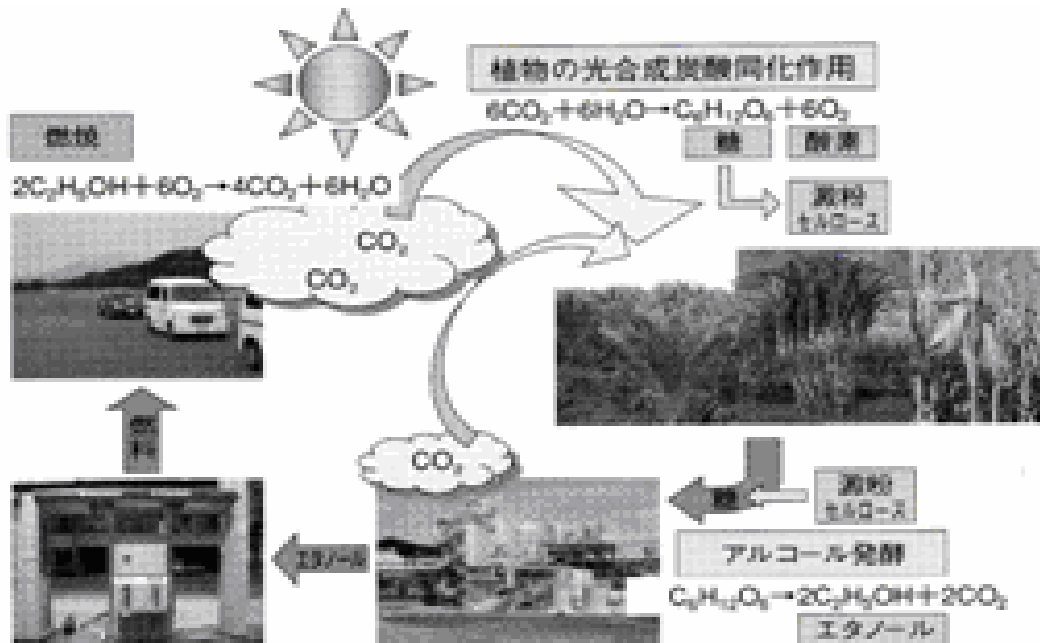
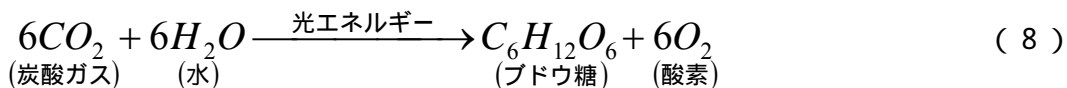
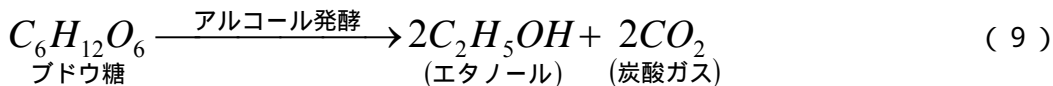


Fig.3 バイオエタノールの燃料利用による炭酸ガスの循環

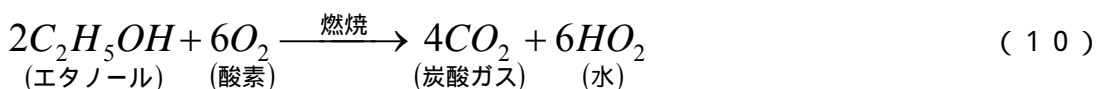
植物の光合成炭酸同化作用により、(8)式で示すように、6分子の炭酸ガスと6分子の水から、1分子のブドウ糖と6分子の酸素が作られる。



ブドウ糖を酵母などの微生物でエタノール発酵させると、(9)式に示すように、1分子のブドウ糖から、2分子のエタノールと2分子の炭酸ガスが生成する。エタノール発酵では炭酸ガスが発生するが、その発生量は大気中の炭酸ガスを光合成で固定した量の1/3であり、残りの2/3はエタノールとして残っている。



エタノールを燃焼させてエネルギーとして使うと、(10)式に示すように2分子のエタノールの燃焼で6分子の酸素が消費されて、4分子の炭酸ガスと6分子の水が発生する。

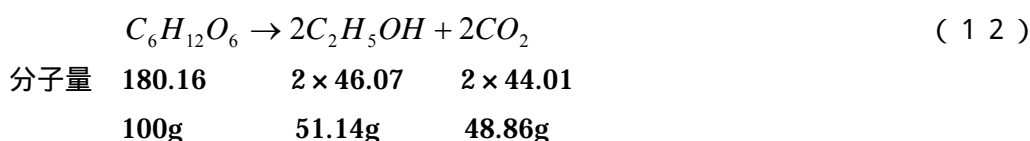


植物の再生産からバイオエタノールの生成を経て燃料利用までの形態において、(8)式から(10)式までの左辺と右辺についてそれぞれ加算すると、右辺と左辺の総和は同じ

になる。このことは、バイオエタノールの燃料利用は、大気中の炭酸ガスが増加しない循環利用、すなわちカーボンニュートラルが成立し、光エネルギーを燃焼エネルギーとして取り出していることを示している。

2 7 . エタノール発酵⁵⁾

多くの微生物，高等生物は解糖系によって1分子のグルコースからピルビン酸を経て2分子の乳酸を生成する。酵母 *S.cerevisiae* によるエタノール発酵においては解糖系の最後の部分が異なり、ピルビン酸から2分子のエタノールが生成する。式(12)



グルコース，フルクトース，スクロースなどの糖類は、基本的には *S.cerevisiae* によって Embden-Meyerhof-Parnas(EMP)経路(解糖系)を経てエタノールに変換される。

すなわち、100gのグルコースから51.14gのエタノールと48.86gのCO₂が生成するが、この反応によって1分子のグルコースから2分子のATP(アデノシン三リン酸)が生成し、また、約218kJ/52kcalの熱が発生する。エタノール発酵は発熱反応であり、この発熱量の数值は発酵槽冷却装置の熱交換伝熱面積を計算する上で重要である。100gのグルコースから51.4gのエタノールが生成すると発酵収率は100%となるが、糖分の一部は酵母の生育などに使われるので、エタノールの収率は実際には理論値より少し低い値となる。すなわち、デンプン質の場合で88~93%程度、糖蜜の場合で全糖の(発酵性糖+非発酵性糖)に対して80~83%である。この発酵過程でグルコースの持つエネルギー(2872kJ/mol)の約91%がエタノールに保存されるので、セルロース系原料や糖質、デンプン質の液体燃料への変換技術として優れた方法である。

3 . 実験方法

3 - 1 . 使用試薬

今回の実験で使用した試薬を以下に示す。

- ・ 蒸留水
- ・ 酢酸ブチル 和光純薬工業株式会社 (99.0%以上)
- ・ エタノール 和光純薬工業株式会社 (99.5%以上)
- ・ 1 - プロパノール 東京化成工業株式会社

3 - 2 . 実験装置

試料作成に使用した装置を以下に示す。(Fig.を参照)

- ・ 恒温槽用温度調節器 TAITEC THERMO MINDER SX-10R
- ・ 恒温槽 TAITEC ステン断熱水槽
- ・ 冷却機 TAITEC COOLPIPE 2 0 0 D
- ・ 温度計 A A F250 MK PRECISION THERMOMETER
- ・ 攪拌機 TAITEC 攪拌ユニット

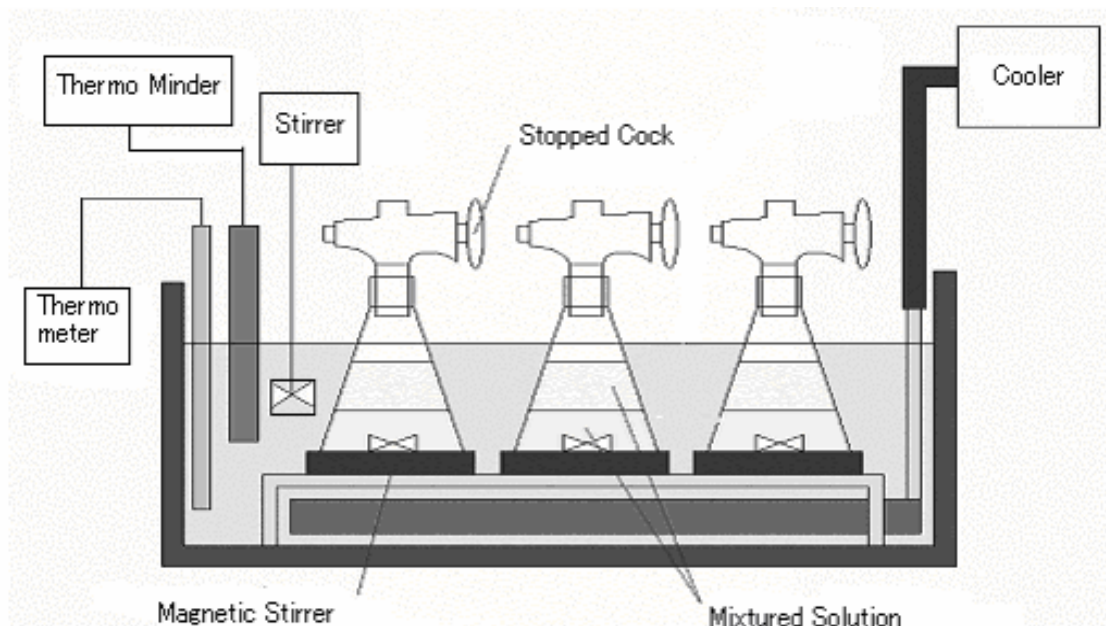


Fig.4 Experimental apparatus

分析に使用した装置を以下に示す。

- ・ガスクロマトグラフィー 島津製作所 GC8-A
- ・クロマトパック 島津製作所 C-R8A
- ・キャリアガス ヘリウム(株)ジャパンヘリウムセンター (純度 99.99%)
- ・電子天秤 A&D ELECTRONIC BALANCE ER-180A(誤差 ± 0.0001g)

3 - 3 . 試料の作成

50ml 容量の三角フラスコに、水、酢酸ブチル、アルコール(エタノール)の混合液を入れ密栓し、恒温槽中で約 2 時間以上攪拌した後に、10 時間以上静置して試料を作成する。

分離した両相の液を注射器で各 1ml 取り出し、10ml の三角フラスコに入れ、1 - プロパノールを標準物質として 1ml 加える。

実験は 288.2K , 298.2K , 308.2K (誤差±0.08K) の各温度で、酢酸ブチル、エタノール、水の混合比を変化させて行った。

3 - 4 . 分析方法

分析には、ガスクロマトグラフィーを用い、注入量を 2 μl とし、あらかじめ測定しておいた検量線にて組成を決定した。作成した検量線、使用したカラム、及び測定条件は以下に示す。

・検量線

(Water/1-propanol) 質量比 = 0.7466 × (Water/1-propanol) 面積比 $R^2 = 0.9966$

(Butylacetate/1-propanol) 質量比 = 0.9876 × (Butylacetate/1-propanol) 面積比 $R^2 = 0.9996$

(Ethanol/1-propanol) 質量比 = 1.2238 × (Ethanol/1-propanol) 面積比 $R^2 = 0.9989$

・カラム

Gaskuropak54 (MESH : 60/80, ガラスカラム, O.D.5 , I.D.2.6 , 全長: 2.0m, MAX Temperature 250)

・設定条件

CURRENT	100mA
ATTEN	6
INJ/DET	250
COL(INT)	220

・ピークの保持時間

water : 0.25minute

ethanol : 0.46minute

Butylacetate : 0.7minute

1-Propanol : 3.5minute

4 . 実験結果および考察

4 - 1 . 2 成分系 , 3 成分系による実験データ

Water + Butylacetate の実験データを Table. に示す。実験は 288.19K (15.04) , 298.19K (25.04) , 303.18K (30.03) , 308.16K (35.01) の温度で測定した。

Water + Butylacetate + Ethanol の実験データを Table.2-A ~ Table.2-C に示す。実験は 288.2K , 298.2K , 308.2K の温度で測定した。

4 - 2 . Water + Butylacetate における UNIQUAC 式による相関

Fig.5 に 2 成分系の図を示す。Table.3 に今回の UNIQUAC 式による相関で使用する r , q の値を示す。

Fig.6 より、 の近似式から 3 成分系 UNIQUAC 式に使用する $_{12}$, $_{21}$ を求める。

4 - 3 . 計算値および、文献値との比較

Table.4 に計算値のデータを示す。Fig.7 に計算値との比較を示した。この結果より、下相部での溶解度曲線の傾きが、本来の溶解度曲線では右上がりであるが、今回は左上がりになっているのは、酢酸ブチルの温度が高くなるにつれて溶けにくくなるためだと考えられる。Fig.8 に文献値との比較を示した。

4 - 4 . Water + Butylacetate + Ethanol における UNIQUAC 式による相関

Fig.9 に 3 成分系の図を示す。温度ごとによる溶解度曲線の依存性は無いが、タイラインは温度が高くなるにつれて傾きが急になっていく。

Table.5 に の値を示す。Fig.10 により の近似式を示した。

Table.6 に $_{12}$ ~ $_{13}$ 式を示す。Table.7 に 15 , 25 , 35 での A_{ij} , A_{ji} を示す。

Table.8 に相自乗平均偏倚 (The average root-mean-square-deviation) を示した。

4 - 5 . 計算値および、文献値との比較

Fig.11 ~ 13 に実験値,計算値との比較の図を示す。各温度ごとにおいて、溶解度曲線はほぼ相関されている。各温度におけるタイラインについて、若干ではあるが少し勾配が急になっている点が見受けられる。これは、タイラインの計算値が、実験値の 2 点における平均より求め、タイラインを引くためであると考えられる。

298.2K , 308.2K での実験値 , 文献値の比較を Fig.14 , 15 に示す。

溶解度曲線はほぼ一致しているが、タイラインの傾きが文献値は若干急になっている。

Table.1 Experimental Data of the binary system

Temp. [K]	top phase		bottom phase	
	water[mol%]	Butylacetate[mol%]	water[mol%]	Butylacetate[mol%]
288.19	0.0615	0.9385	0.9988	0.0012
298.19	0.0700	0.9300	0.9991	0.0009
303.18	0.0765	0.9235	0.9992	0.0008
308.16	0.0972	0.9028	0.9991	0.0009

Table.2-A Experimental Data of the ternary system

Temp. [K]	Exp. No.	top phase			bottom phase		
		water[mol%]	Butylacetate[mol%]	Ethanol[mol%]	water[mol%]	Butylacetate[mol%]	Ethanol[mol%]
288.2K	1	0.7197	0.0395	0.2408	0.5617	0.1318	0.3065
	2	0.7362	0.0331	0.2307	0.5357	0.1492	0.3151
	3	0.7606	0.0225	0.2169	0.4738	0.1963	0.3299
	4	0.7848	0.0151	0.2001	0.4237	0.2420	0.3343
	5	0.8098	0.0103	0.1799	0.3558	0.3184	0.3258
	6	0.8140	0.0096	0.1764	0.3559	0.3186	0.3255
	7	0.8186	0.0086	0.1728	0.3419	0.3357	0.3224
	8	0.8208	0.0081	0.1711	0.3237	0.3578	0.3185
	9	0.8297	0.0064	0.1639	0.2897	0.4082	0.3021
	10	0.8459	0.0048	0.1493	0.2511	0.4686	0.2803
	11	0.8514	0.0045	0.1441	0.2269	0.5093	0.2638
	12	0.8589	0.0036	0.1375	0.2124	0.5395	0.2481
	13	0.8595	0.0036	0.1369	0.2120	0.5403	0.2477
	14	0.8677	0.0032	0.1291	0.1952	0.5698	0.2350
	15	0.8687	0.0032	0.1281	0.1961	0.5691	0.2348
	16	0.8723	0.0030	0.1247	0.1849	0.5964	0.2187
	17	0.8922	0.0020	0.1058	0.1381	0.6961	0.1658
	18	0.8944	0.0020	0.1036	0.1364	0.7015	0.1621
	19	0.8979	0.0028	0.0993	0.1201	0.7399	0.1400
	20	0.8986	0.0028	0.0986	0.1200	0.7397	0.1403
	21	0.9032	0.0025	0.0943	0.1199	0.7444	0.1357
	22	0.9198	0.0017	0.0785	0.0991	0.7991	0.1018
	23	0.9199	0.0017	0.0784	0.0987	0.7995	0.1018
	24	0.9296	0.0017	0.0687	0.0985	0.8137	0.0878
	25	0.9380	0.0017	0.0603	0.0920	0.8354	0.0726

Table.2-B Experimental Data of the ternary system

Temp. [K]	Exp. No.	top phase			bottom phase		
		water[mol%]	Butylacetate[mol%]	Ethanol[mol%]	water[mol%]	Butylacetate[mol%]	Ethanol[mol%]
298.2K	1	0.7242	0.0428	0.2330	0.5890	0.1181	0.2929
	2	0.7864	0.0189	0.1947	0.4718	0.2056	0.3226
	3	0.7893	0.0184	0.1923	0.4718	0.2062	0.3220
	4	0.8198	0.0102	0.1700	0.3877	0.2907	0.3216
	5	0.8218	0.0099	0.1683	0.3734	0.3070	0.3196
	6	0.8290	0.0088	0.1622	0.3533	0.3315	0.3152
	7	0.8400	0.0070	0.1530	0.3227	0.3707	0.3066
	8	0.8483	0.0056	0.1461	0.2878	0.4206	0.2916
	9	0.8515	0.0053	0.1432	0.2747	0.4412	0.2841
	10	0.8602	0.0046	0.1352	0.2522	0.4782	0.2696
	11	0.8619	0.0046	0.1335	0.2531	0.4776	0.2693
	12	0.8680	0.0042	0.1278	0.2318	0.5138	0.2544
	13	0.8730	0.0034	0.1236	0.2123	0.5497	0.2380
	14	0.8759	0.0034	0.1207	0.2051	0.5642	0.2307
	15	0.8846	0.0029	0.1125	0.1920	0.6022	0.2058
	16	0.8865	0.0029	0.1106	0.1922	0.6020	0.2058
	17	0.8908	0.0022	0.1070	0.1782	0.6314	0.1904
	18	0.8926	0.0024	0.1050	0.1631	0.6535	0.1834
	19	0.8944	0.0024	0.1032	0.1626	0.6541	0.1833
	20	0.9031	0.0022	0.0947	0.1531	0.6803	0.1666
	21	0.9069	0.0023	0.0908	0.1391	0.7096	0.1513
	22	0.9076	0.0023	0.0901	0.1393	0.7095	0.1512
	23	0.9150	0.0019	0.0831	0.1253	0.7423	0.1324
	24	0.9211	0.0017	0.0772	0.1168	0.7629	0.1203
	25	0.9371	0.0015	0.0614	0.1111	0.7857	0.1032
	26	0.9530	0.0011	0.0459	0.1014	0.8143	0.0843

Table.2-C Experimental Data of the ternary system

Temp. [K]	Exp. No.	top phase			bottom phase		
		water[mol%]	Butylacetate[mol%]	Ethanol[mol%]	water[mol%]	Butylacetate[mol%]	Ethanol[mol%]
308.2K	1	0.7802	0.0221	0.1977	0.5254	0.1693	0.3053
	2	0.7806	0.0220	0.1974	0.5259	0.1694	0.3047
	3	0.8195	0.0112	0.1693	0.4167	0.2655	0.3178
	4	0.8198	0.0111	0.1691	0.4160	0.2662	0.3178
	5	0.8250	0.0105	0.1645	0.4083	0.2736	0.3181
	6	0.8318	0.0087	0.1595	0.3770	0.3073	0.3157
	7	0.8390	0.0080	0.1530	0.3550	0.3373	0.3077
	8	0.8417	0.0074	0.1509	0.3523	0.3405	0.3072
	9	0.8416	0.0075	0.1509	0.3544	0.3383	0.3073
	10	0.8514	0.0069	0.1417	0.3326	0.3666	0.3008
	11	0.8516	0.0068	0.1416	0.3297	0.3705	0.2998
	12	0.8645	0.0045	0.1310	0.2760	0.4489	0.2751
	13	0.8651	0.0045	0.1304	0.2753	0.4495	0.2752
	14	0.8709	0.0042	0.1249	0.2512	0.4889	0.2599
	15	0.8784	0.0039	0.1177	0.2385	0.5126	0.2489
	16	0.8839	0.0038	0.1123	0.2043	0.5741	0.2216
	17	0.8941	0.0029	0.1030	0.1937	0.5970	0.2093
	18	0.8994	0.0025	0.0981	0.1689	0.6443	0.1868
	19	0.8997	0.0026	0.0977	0.1692	0.6442	0.1866
	20	0.9076	0.0023	0.0901	0.1572	0.6768	0.1660
	21	0.9164	0.0020	0.0816	0.1369	0.7213	0.1418
	22	0.9397	0.0015	0.0588	0.1309	0.7498	0.1193
	23	0.9506	0.0014	0.0480	0.1281	0.7663	0.1056

Table.3 Structural parameters⁶⁾

	r [-]	q [-]
butylaceta	4.8274	4.1960
ethanol	2.1100	1.9720
water	0.9200	1.4000

Table.4 Calculated data of the binary system

Temp. [K]	top phase		bottom phase	
	water[mol%]	Butylacetate[mol%]	water[mol%]	Butylacetate[mol%]
288.19	0.0578	0.9422	0.9989	0.0011
298.19	0.0748	0.9252	0.9990	0.0009
303.18	0.0825	0.9175	0.9992	0.0008
308.16	0.0895	0.9105	0.9993	0.0008

Table.5 Value of parameters of τ_{23} , τ_{32} , τ_{31} , and τ_{13}

TEMP	1/T[K ⁻¹]	τ_{23} [-]	τ_{32} [-]	τ_{31} [-]	τ_{13} [-]
288.2K	0.0035	0.2007145	1.8549313	1.387586	0.604804
298.2K	0.0034	0.2025414	2.0476915	1.411182	0.680599
308.2K	0.0032	0.2216503	2.0482881	1.151196	0.887214

Table.6 equations

$\tau_{12}=442.58/T - 0.8928$
$\tau_{21}= - 372.5/T+1.4543$
$\tau_{23}= - 92.056/T+0.5173$
$\tau_{32}= - 867.65/T+4.8959$
$\tau_{31}=1035/T - 2.1575$
$\tau_{13}= - 1246.8/T+4.9093$

Table.7 Optimized binary parameters $A_{ij}(K)$ and $A_{ji}(K)$ for UNIQUAC equation for Water(1) + Butylacetate(2) + Ethanol(3) at 288.2,298.2 and 308.2K

15			25			35		
Components	A_{ij} [K]	A_{ji} [K]	Components	A_{ij} [K]	A_{ji} [K]	Components	A_{ij} [K]	A_{ji} [K]
1-2	124.8328	515.0556	1-2	156.9014	485.7709	1-2	178.3612	421.9181
2-3	462.7319	-178.0328	2-3	476.0892	-213.6880	2-3	464.2755	-220.9449
3-1	-94.3881	144.8965	3-1	-102.6911	114.7228	3-1	-43.3879	36.8760

Table.8 Root-mean-square-deviations

system	TEMP[K]	Dev[%]
water + Butylacetate + Ethanol	288.2	0.37[%]
	298.2	0.55[%]
	308.2	0.67[%]

Root-mean-square-deviation, dev[%], is defined as follows:

$$DEV = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 (x_{k,i,j,\text{exp}} - x_{k,i,j,\text{cal}})^2}{2.0 \times 3.0 \times N}}$$

k: The number of LLE data(1 to N=10)

i: The number of phases

j: The number of components

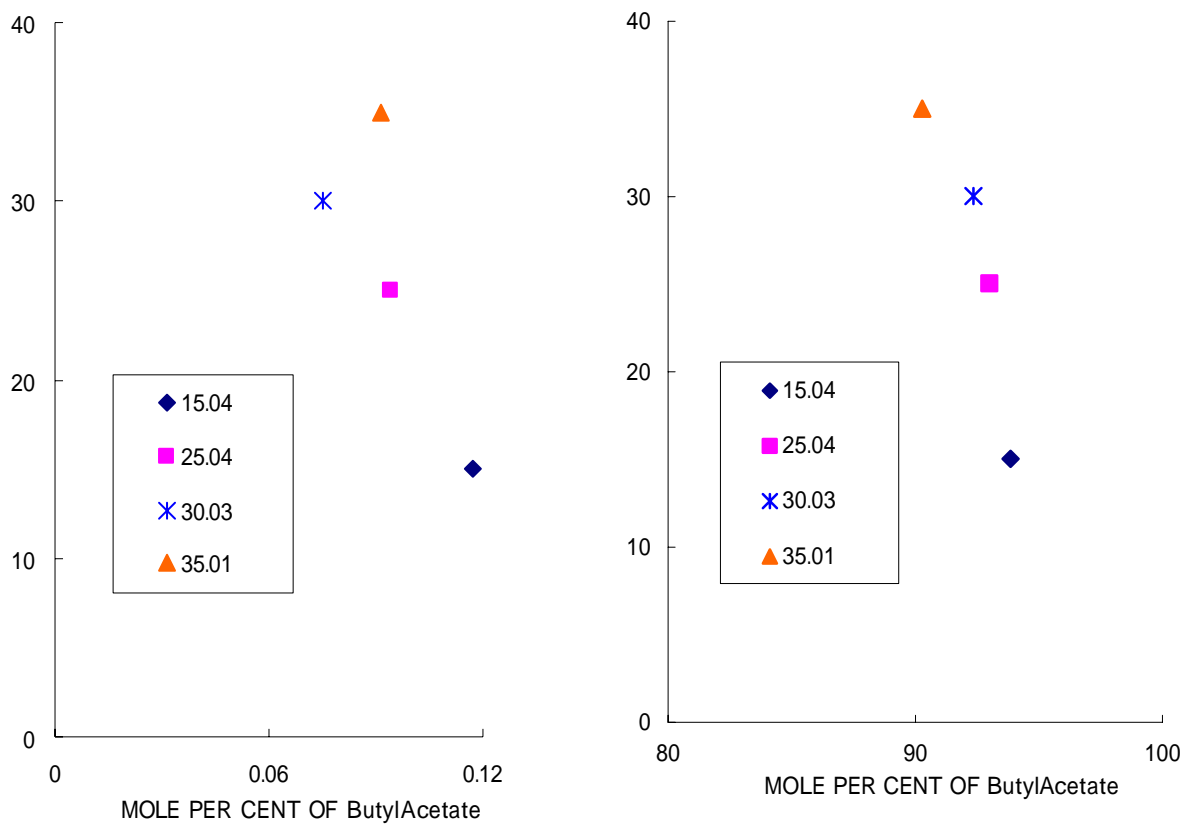


Fig.5 LLE for the system Water + Butylacetate

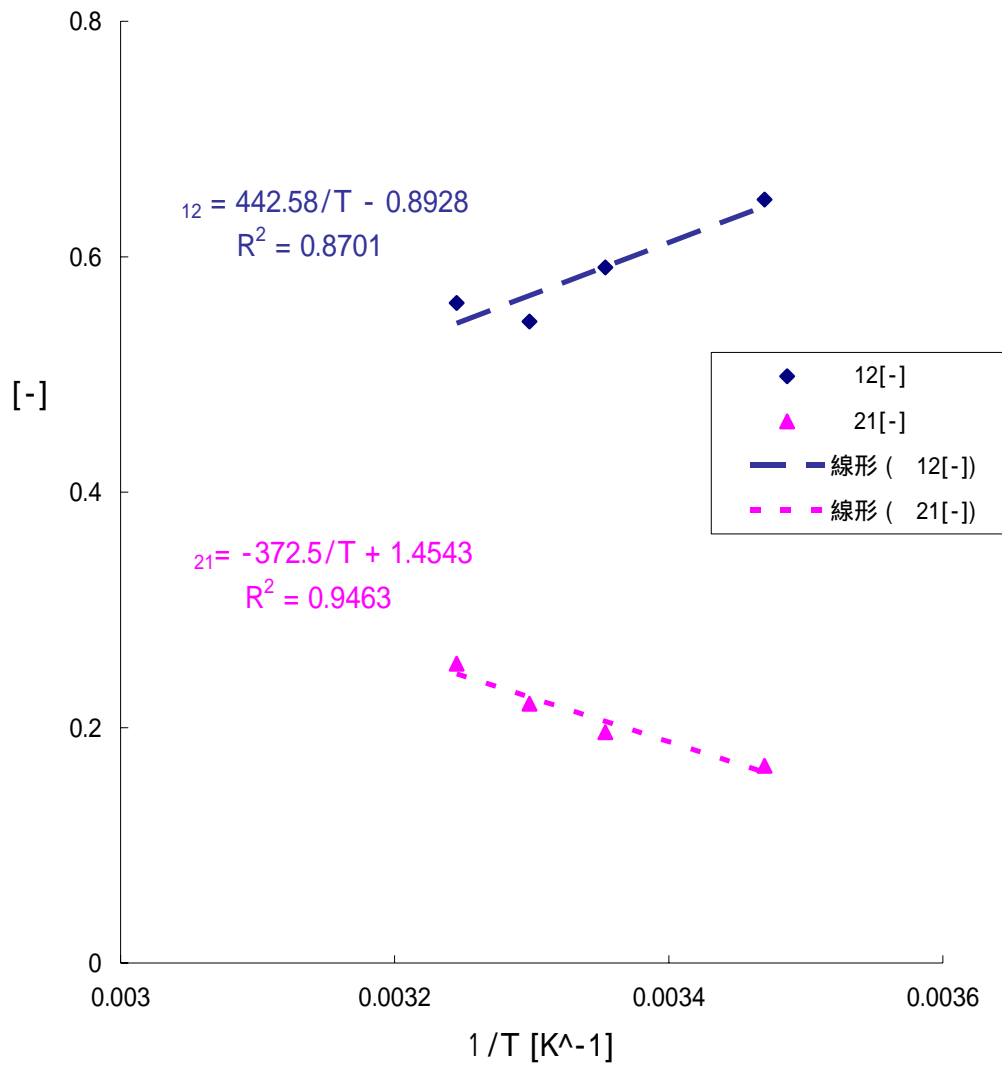


Fig.6 Correlated values of the parameters of 12 and 21

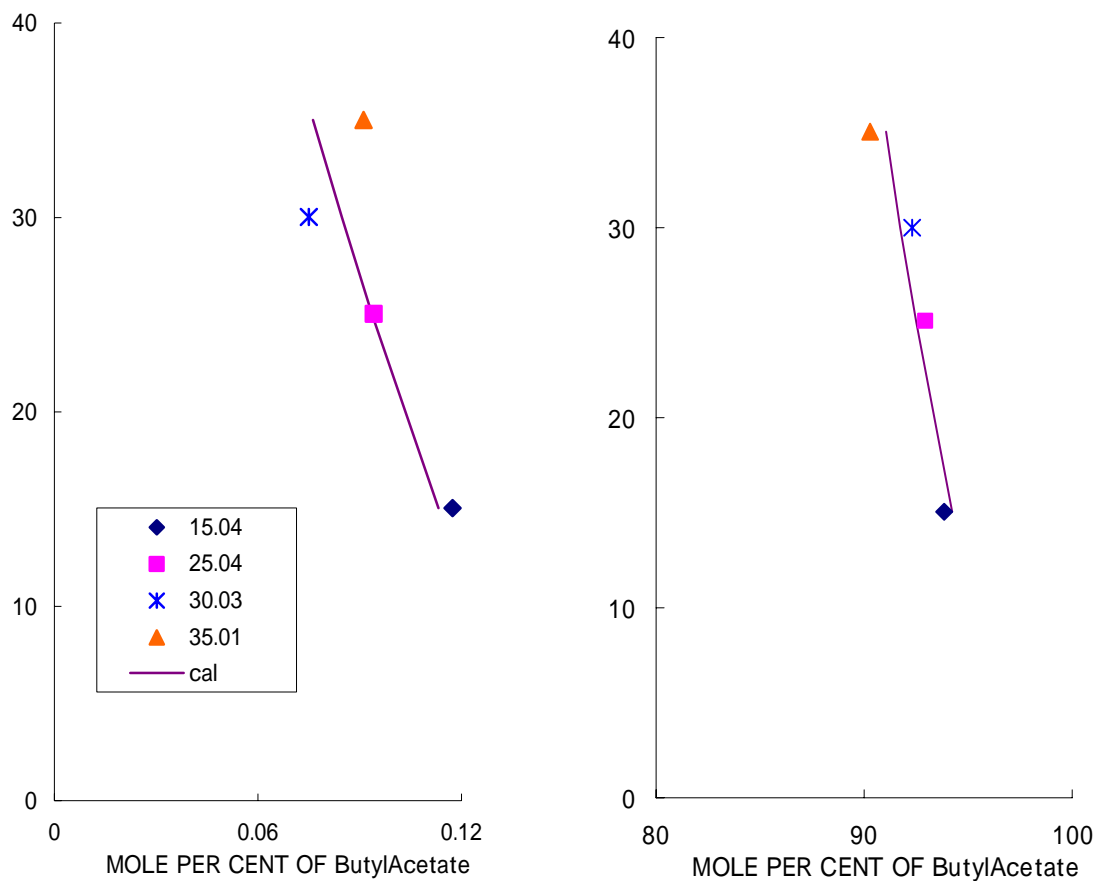


Fig.7 Comparison of Experimental and Calculated data

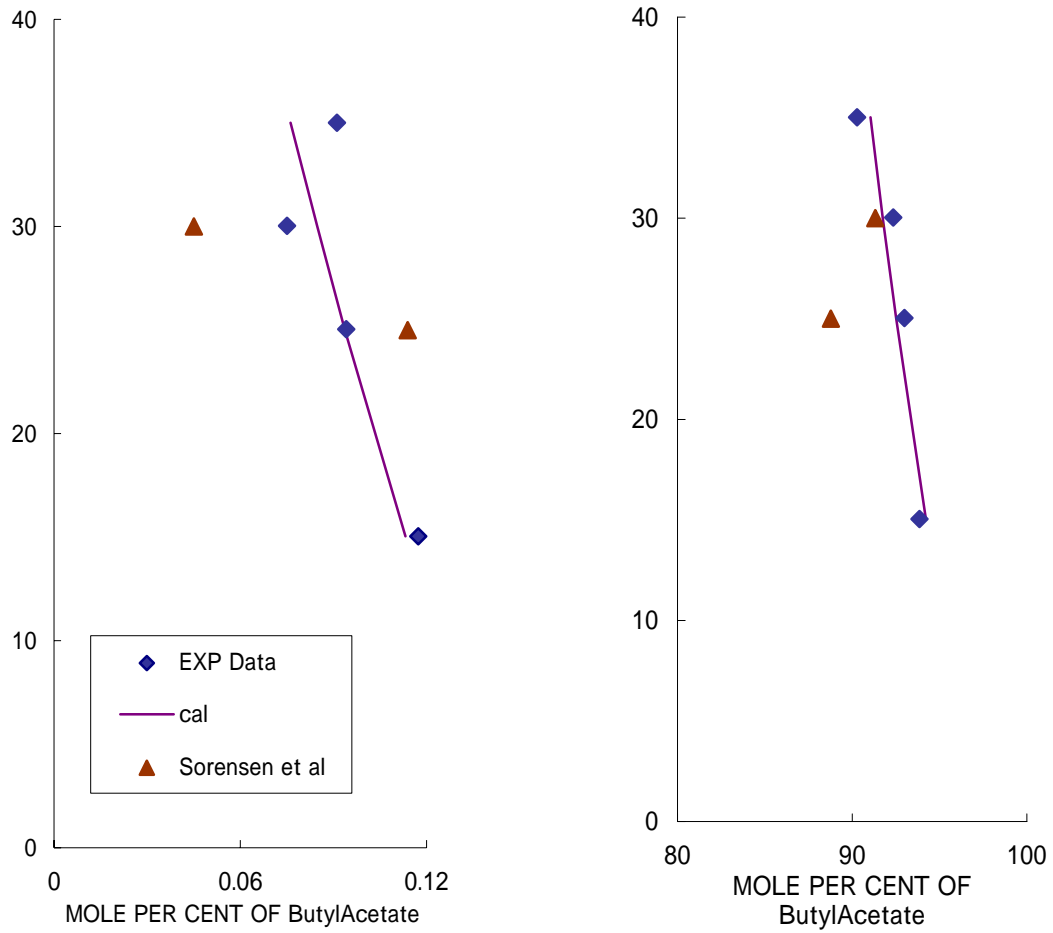


Fig.8 Comparison of Experimental and Sorensen et al data⁷⁾

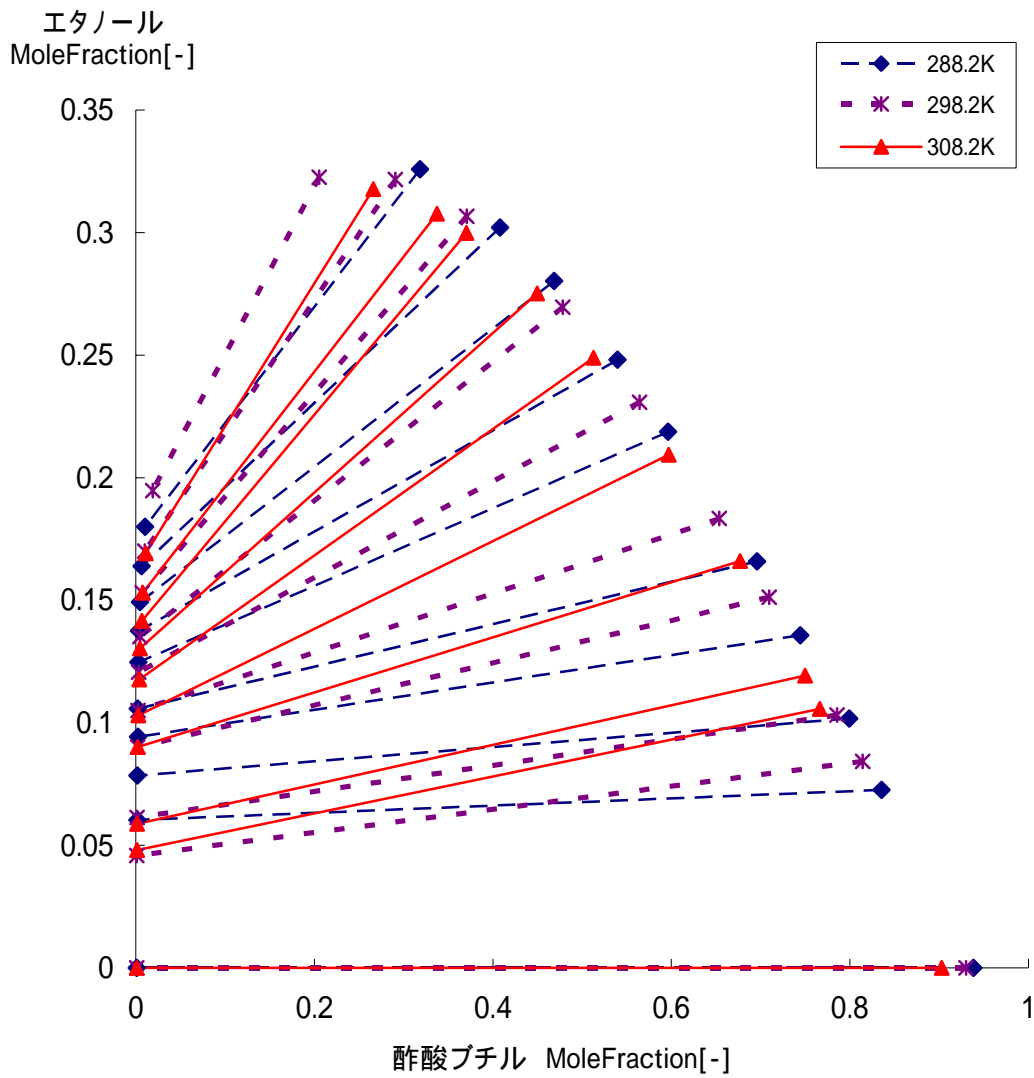


Fig.9 LLE for the system Water + Butylacetate

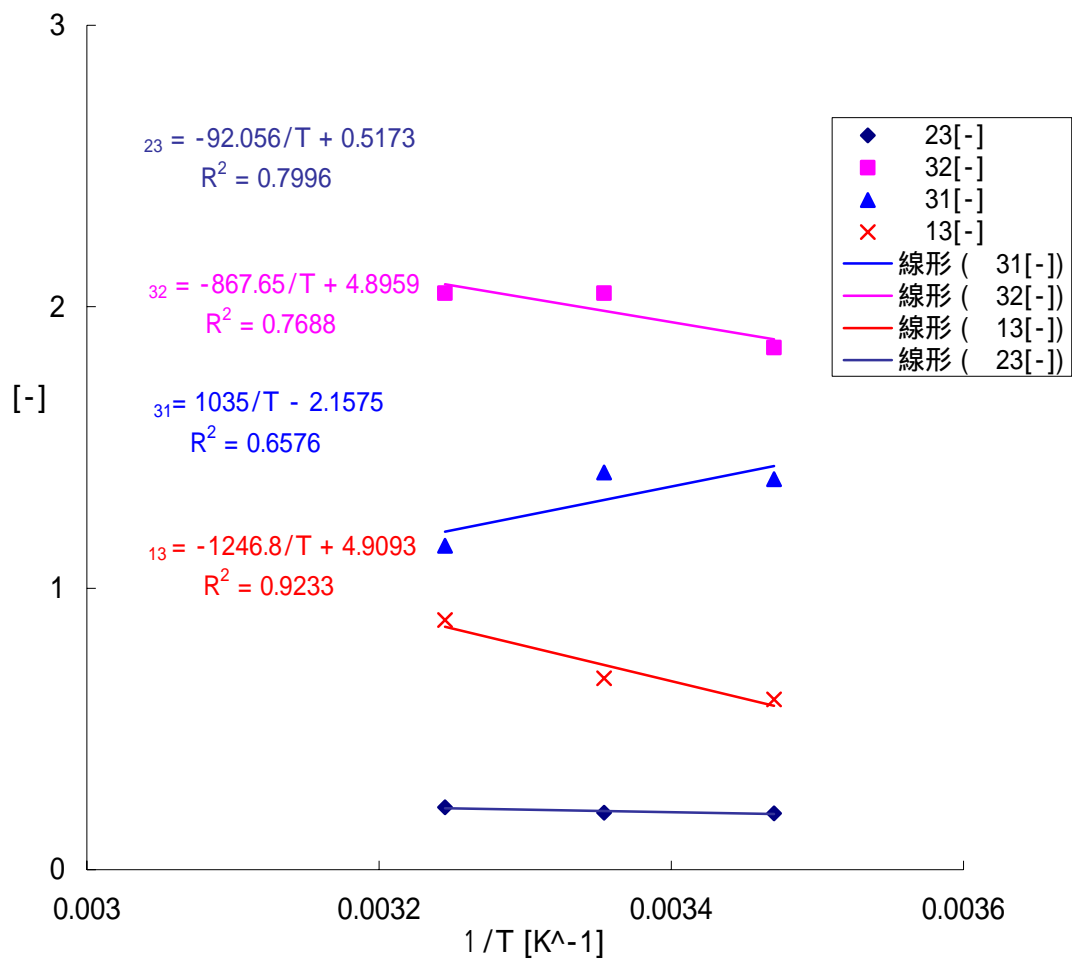


Fig.10 Correlated values of the parameters of $_{23}$, $_{32}$, $_{31}$, and $_{13}$

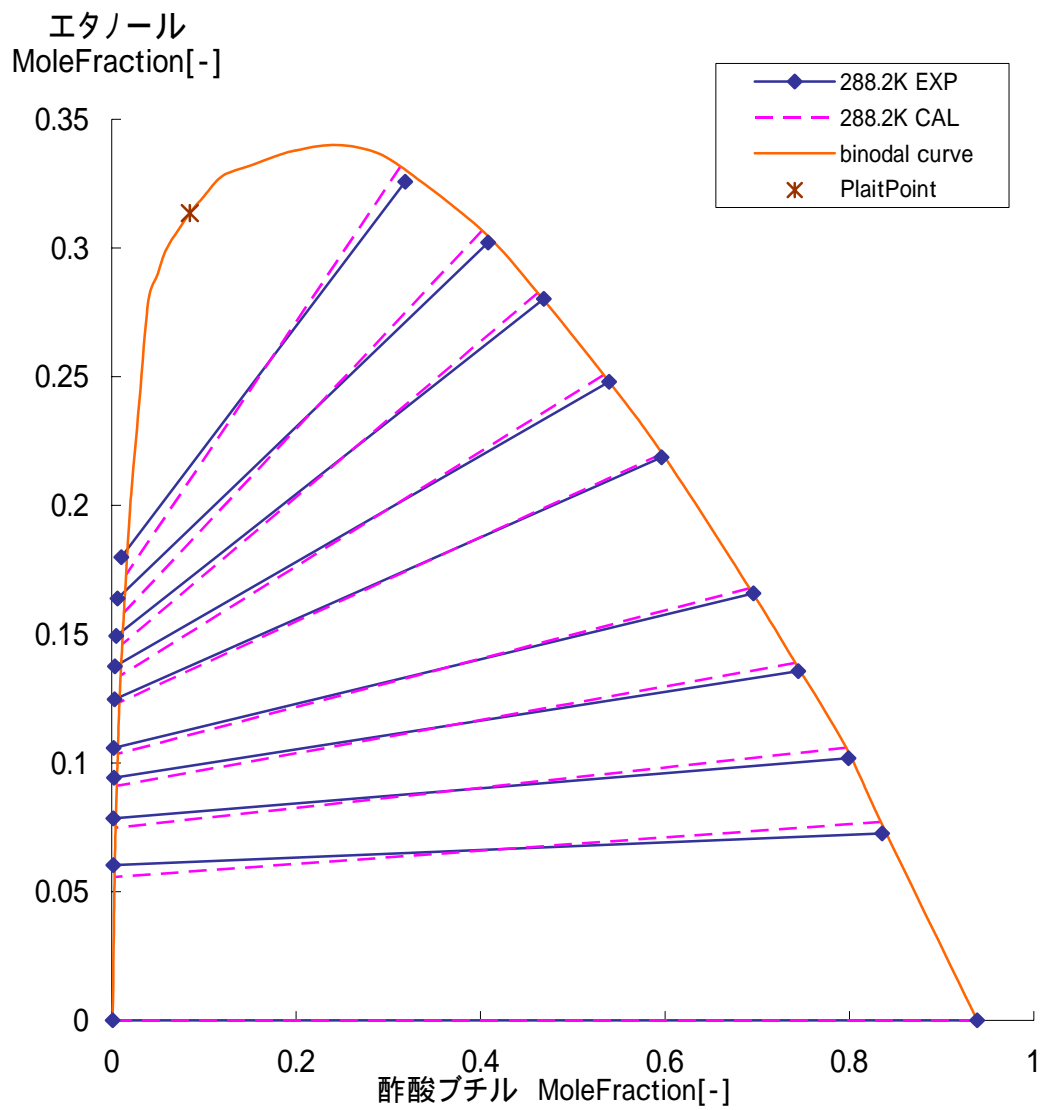


Fig.11 Comparison of Experimental and Calculated data of the temperature of 288.2K

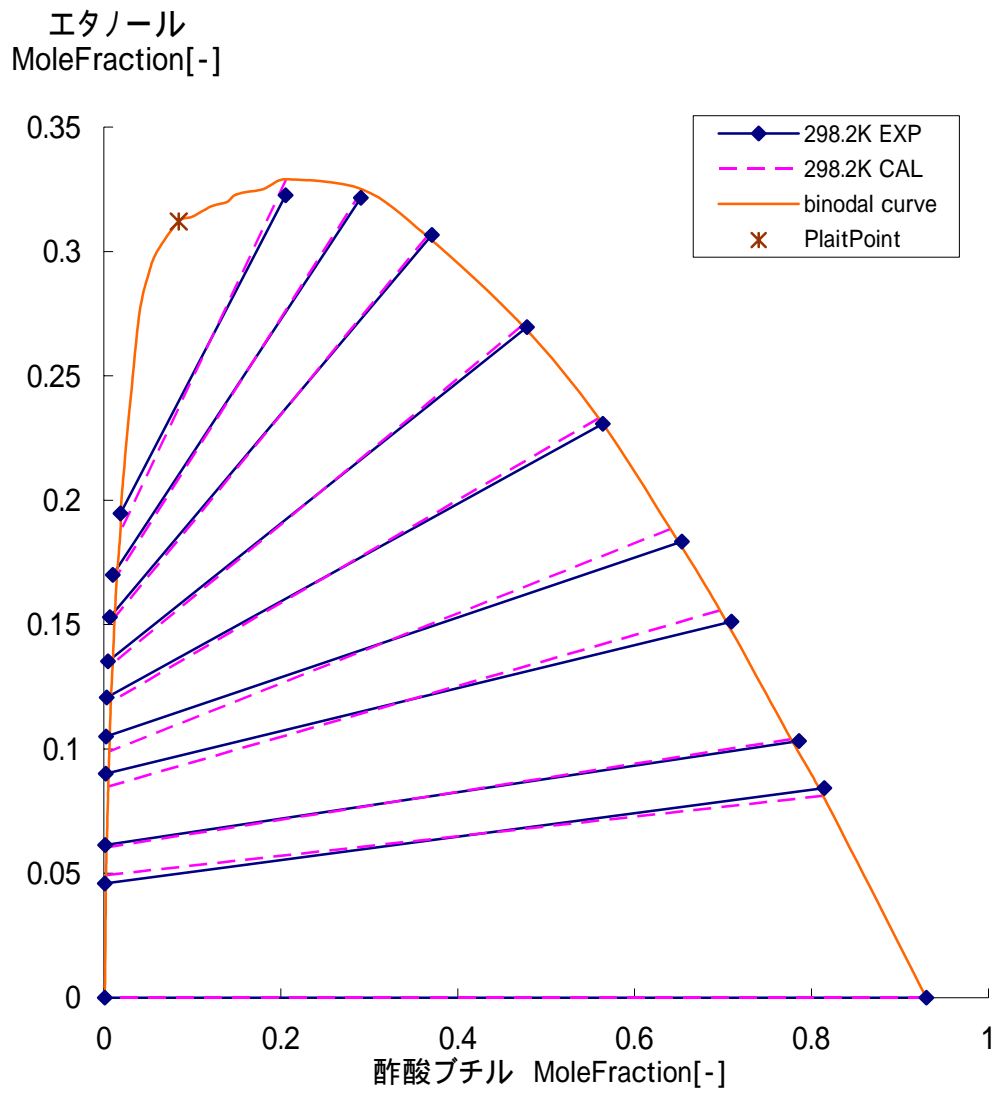


Fig.12 Comparison of Experimental and Calculated data of the temperature of 298.2K

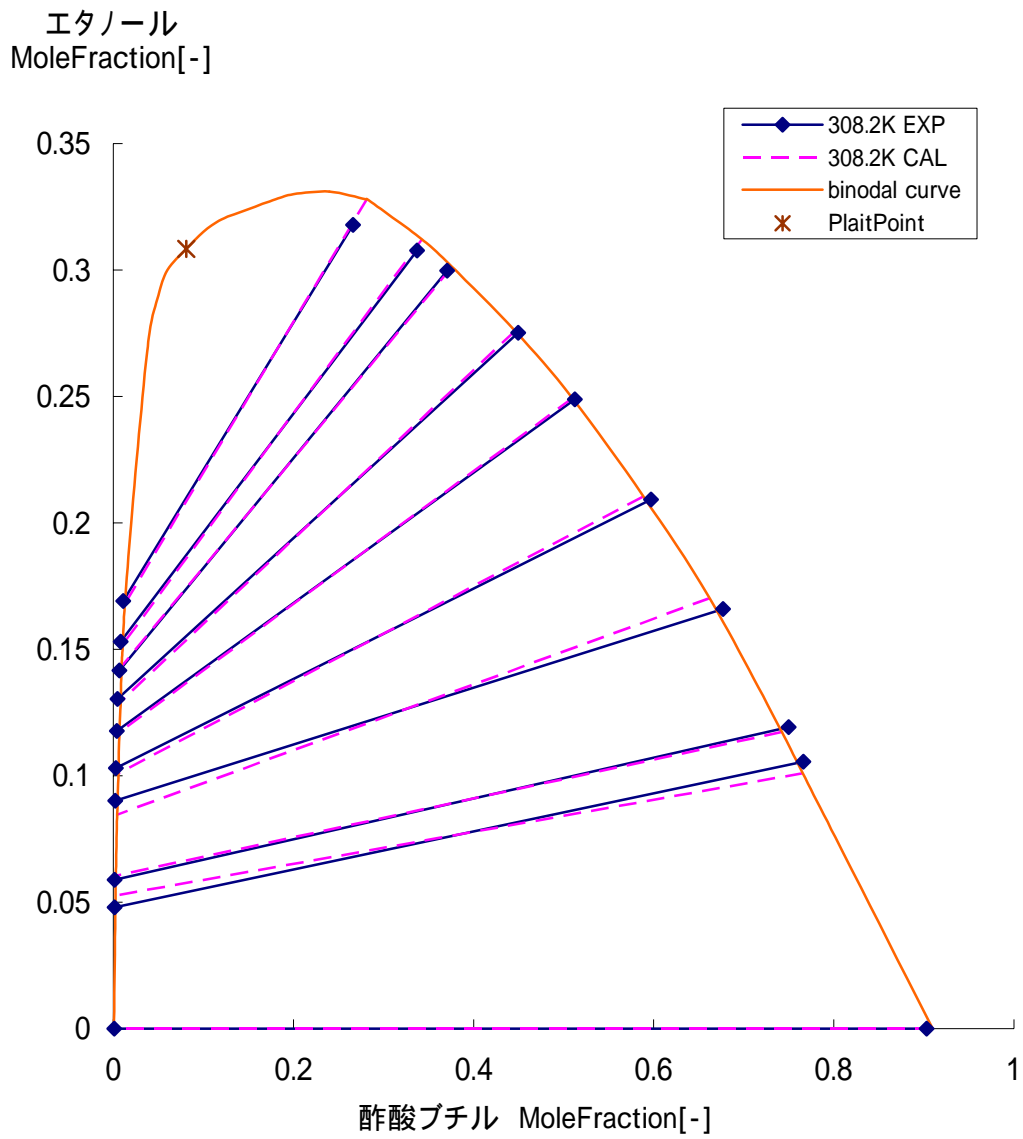


Fig.13 Comparison of Experimental and Calculated data of the temperature of 308.2K

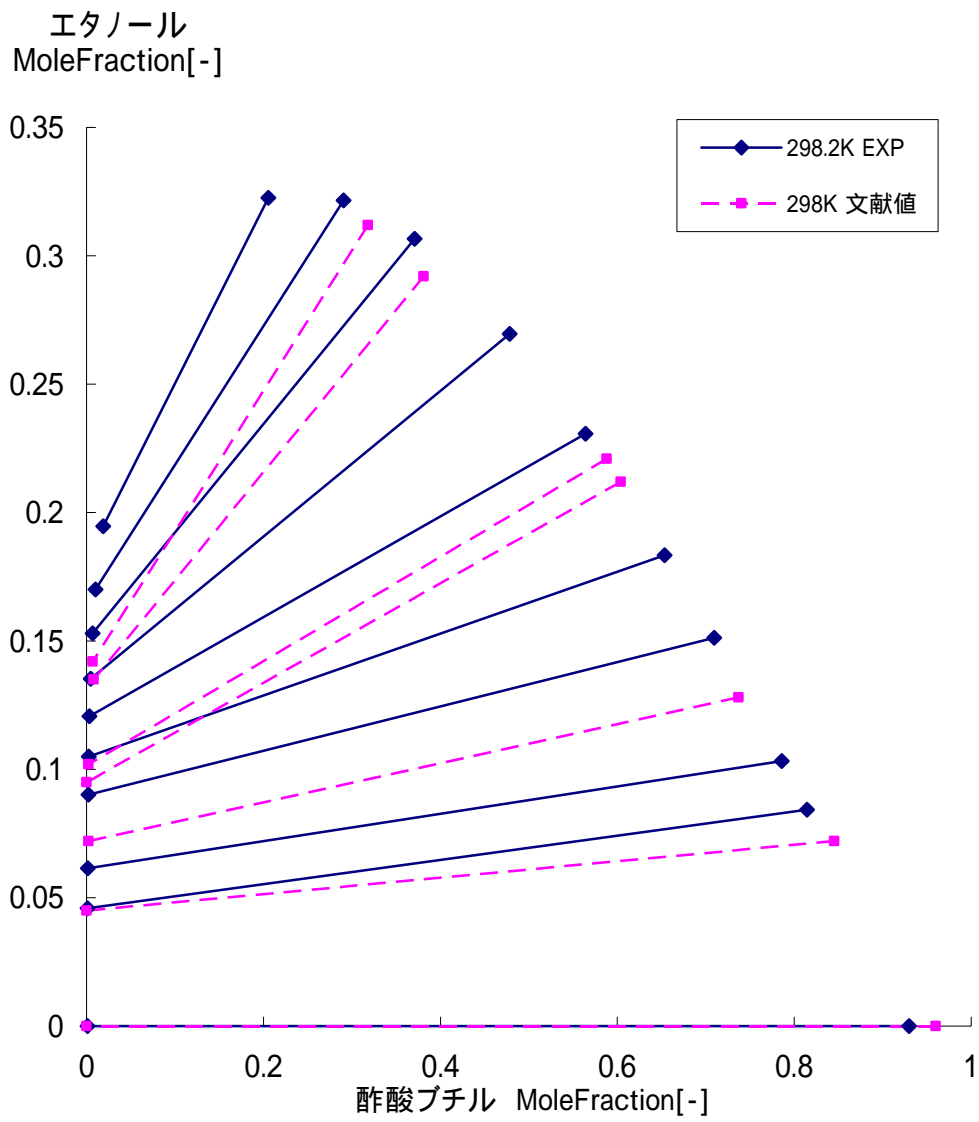


Fig.14 Comparison of Experimental and Arce et al's data⁶⁾ of the temperature of 298.2K

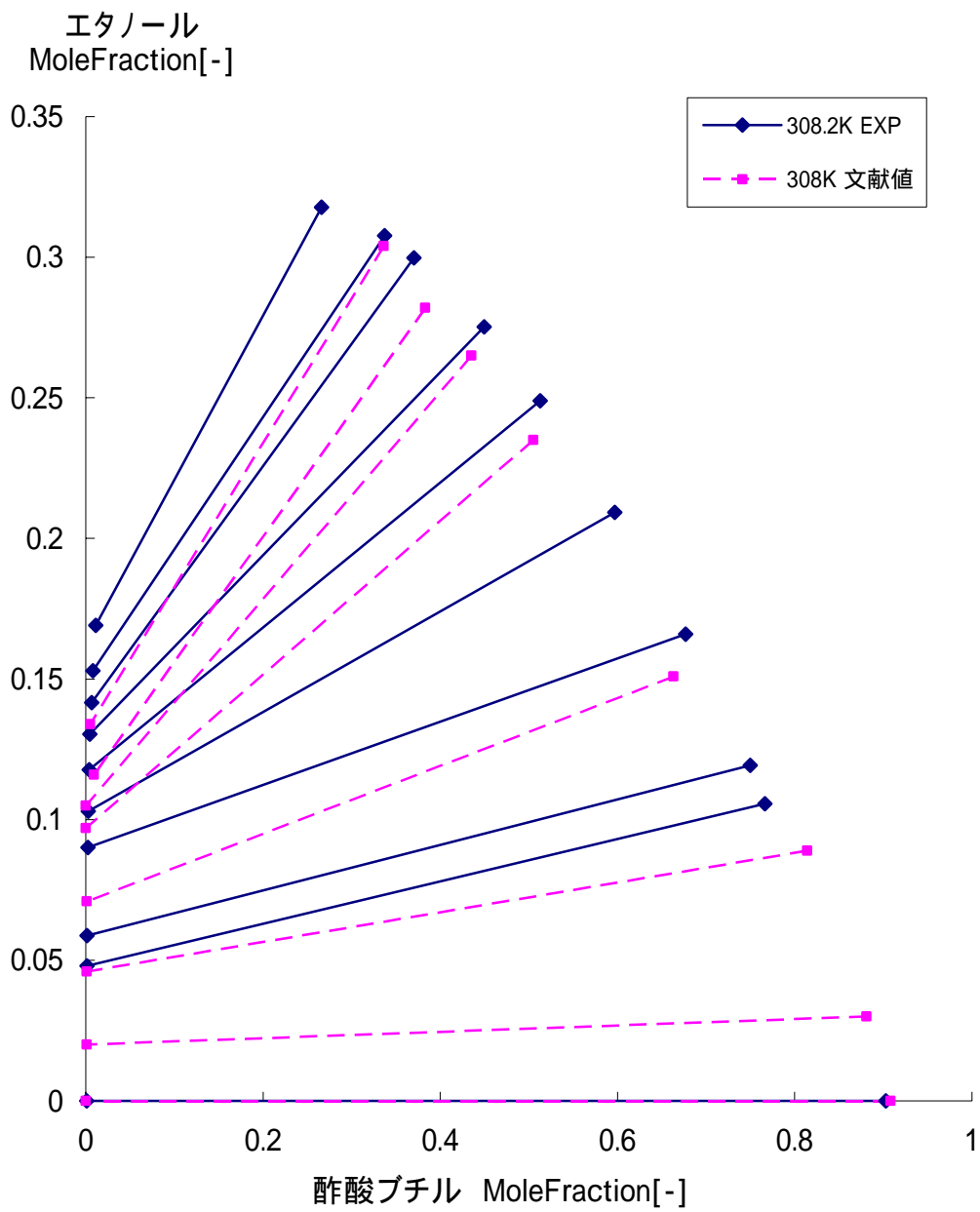


Fig.15 Comparison of Experimental and Arce et al's data⁶⁾ of the temperature of 308.2K

5 . 結論

本研究により、以下のことが分かった。

- Water + Butylacetate + Ethanol 系の液液平衡測定を、288.2K , 298.2K , 308.2K の温度で行った。

- Water + Butylacetate での 2 成分系における実験値,計算値との比較ではほぼ相関されている。

- Water + Butylacetate での 2 成分系における溶解度曲線が下相において左上がりである。

- 3 成分系における実験値では溶解度曲線は温度に依存していないが、タイラインの傾きは温度が高くなるにつれ、急になってゆく。

- 3 成分系における実験値,計算値との比較において溶解度曲線はほぼ相関されているが、タイラインでは一部傾きが計算値では急になっている。

- 3 成分系における実験値,文献値との比較において、文献値のタイラインの傾きが実験値よりやや急である。

6 . 今後の課題

今回の結果より、酢酸ブチルがアルコール発酵においてエタノールを分離する為の抽剤に有用であると分かった。そこで、Fig.16 に今後、アルコール発酵における抽出装置の理想を示す。

恒温浴槽中に酵母菌，水，グルコースを入れ発酵させる。浴槽中のエタノール濃度を 5% 以下になるように常時エタノールを抽出する事で連続操作が可能であると考えられる。

エタノールを抽出装置により抽出するが、その中には水，酵母が含まれている。

ここで、酢酸ブチルにより、二相分離させ水（微量エタノール+酵母菌を含む）を循環させる。分離させたエタノールには微量の水を含む為これを蒸留装置によりエタノールを回収するのが一連の流れである。

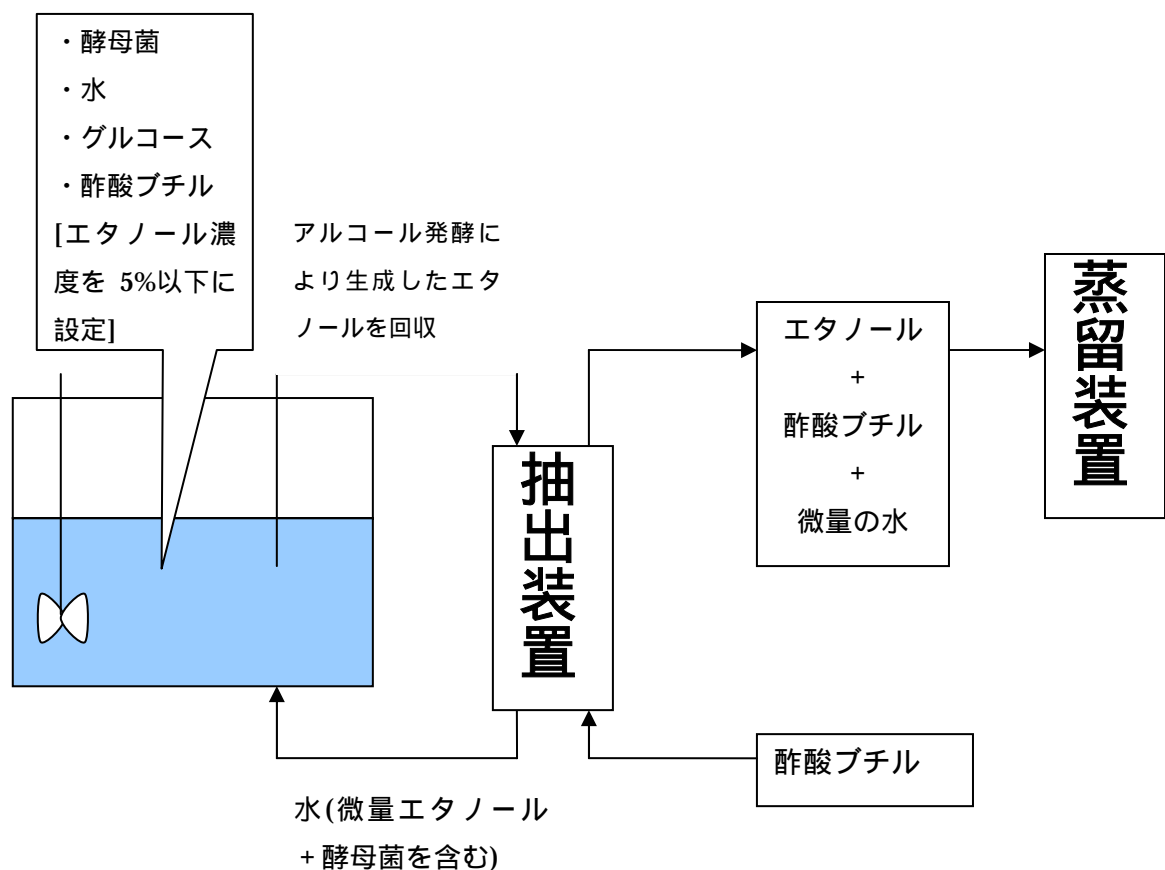


Fig.16 アルコール発酵による連続抽出装置

・参考文献

- 1) 橋本健治 萩野文丸編 現代化学工学 産業図書 p153 (2001)
- 2) 疋田晴夫 改訂新版 化学工学通論 朝倉書店 p175-p178 (1982)
- 3) 田中元治、赤岩英夫共著 溶媒抽出化学 裳華房 p1-2
- 4) 分離技術会編 分離技術シリーズ9 実用製造プロセス物性集覧 p2-10 (2007)
- 5) 社団法人アルコール協会編 図解バイオエタノール製造技術 工業調査会 p37-39 , p81-82 (2007)
- 6) Arce, A.; Alonso, L. and Vidal, I. J.Chem.Eng.Japan 1999,32,440-444 (1999)
- 7) J.M.Sorensen W.Arlt LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION Binary Systems Chemistry Data Series vol.V,Part1,394-395

・謝辞

本研究におきまして、実験・分析などの多岐に渡り、多大なるご指導、ご教授を頂きました片山寛武教授、ご協力、相談に乗って頂きました片山研究室の菅原氏、柘植君、佐藤(雄)君、佐藤(佑)君、配島君、石橋君、山口君に深く感謝しお礼を申し上げます。