

### 水+エタノール+三種類のエステルによる三成分系の液液平衡または水+エタノール+酢酸ブチル+塩化カリウムによる四成分系の液液平衡

澤川, 泰平 / MIOKAWA, Taihei

---

(発行年 / Year)

2012-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2012-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2011 年度修士論文

水+エタノール+三種類のエステルによる

三成分系の液液平衡

または

水+エタノール+酢酸ブチル+塩化カリウムによる

四成分系の液液平衡

LIQUID-LIQUID-EQUILIBRIA (LLE) OF TERNARY SYSTEMS:  
WATER+ ETHANOL+THREE ESTERS

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

10R2116

瀧川 泰平

## Abstract

Liquid-liquid equilibria (LLE) of the ternary systems of water + ethanol + one of three kind of esters (butyl acetate or amyl acetate or ethyl butyrate) were measured at 288.15 , 298.15 and 308.15 K . Since each phase diagrams of the three kind of esters were very similar to one another , separation ability of the esters as a solvent was found to be same . LLE of the quaternary system of water + ethanol + butyl acetate + potassium chloride was also measured at 288.15 , 298.15 and 308.15K . It was found , in addition to the chloride , the slopes of the quaternary system was greater than those of the relative ternary system .

**Key Words :** Liquid-Liquid Equilibrium, Ethanol, Butylacetate, Amylacetate , Ethylbutyrate

## 目次

1. 緒言
2. 理論
  - 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 選択度
  - 2-6 バイオエタノール
  - 2-7 アルコール発酵
3. 実験方法
  - 3-1. 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
  - 4-1. 三成分系による実験データ
  - 4-2. 四成分系による実験データ
  - 4-3. 三成分系と四成分系の比較
  - 4-4. 選択度
  - 4-5. 実験値と文献値の比較
5. 結言
6. 今後の展望

参考文献

謝辞

## 1. 緒言

現在、先進諸国では地球温暖化の防止に向けた目標達成に対して最大限の努力を傾注しているところである。日本でも、温室効果ガスを 2008 年度から 2012 年度の五年間の平均で 1990 年度と比較で 6%削減することを、目標としている。しかし、温室効果ガスは基準値に比べ 13.9%増加しており目標の達成は必ずしも容易ではないのが現状である。

こうした状況を受けて、近年バイオマスの活用が注目されている。バイオマスは再生可能な資源であり、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。バイオマスから生成される、バイオエタノールの利用も有力な取り組みの一つとされている。

バイオエタノールは、ガソリンの代替の自動車用燃料としてブラジル、アメリカをはじめ多くの国で利用されているが、日本では最近になってようやく注目されるようになってきている。

バイオエタノールの生産方法は、バイオマスの粉砕、糖化、発酵、蒸留、脱水という工程を経て精製される。生産過程である、アルコール発酵ではエタノールが 3~5mol%程度の濃度で発酵が止まってしまう。発酵終了後、発酵槽中に糖が出来るだけ残存してない方が良いので糖の仕込み濃度を高くすることが出来ない。そのためにバッチでは、槽を大きくしなければならない。当研究室では、発酵槽で抽剤を用いエタノールだけを連続的に抽出することを考えた。

今回の研究では抽出の基礎データとして水+エタノール+酢酸ブチル（または、酢酸アミル、酪酸エチル）を 288.15、298.15 および 308.15K の温度において三成分系の液液平衡の測定を行った。また、塩を加えた時の影響を調べるために水+エタノール+酢酸ブチル+塩化カリウムを 288.15、298.15 および 308.15K の温度において四成分系の液液平衡の測定を行った。

## 2. 理論

### 2-1. 抽出<sup>1)</sup>

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<sup>2)</sup>

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、二液相がそれぞれ三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三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二成分系を、三角形内部がA、B、C三成分系を表す。

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AB二成分系を表し、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、C三成分系を表す。

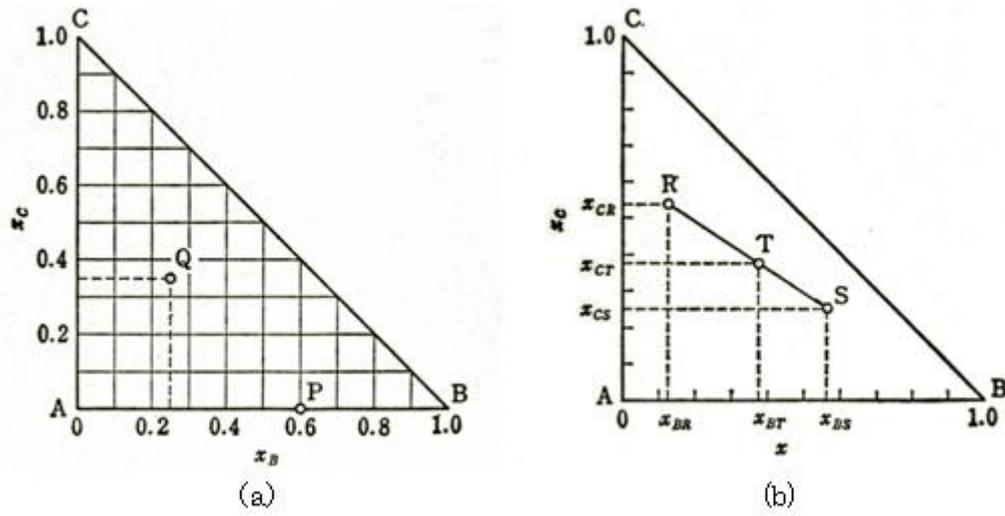


Fig.1 三角座標

つぎに組成の異なる二種の三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<sup>2)</sup>

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、曲線の内部は二液相が共存しうる組成範囲を表す。

いま抽質、原溶媒、抽剤の三者を、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二相に分かれ、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、互いに平衡にある二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。

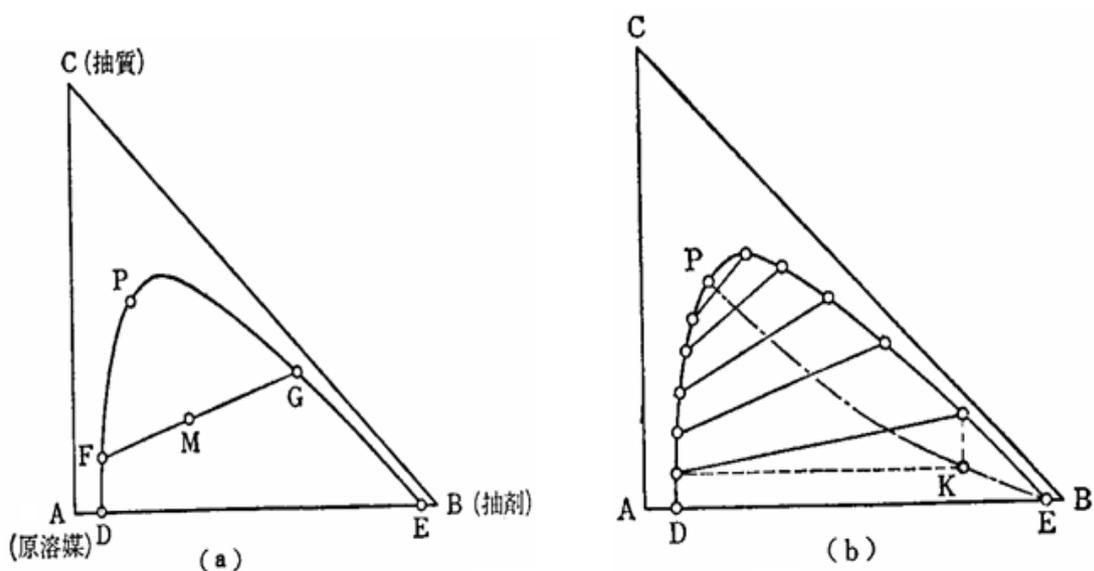


Fig.2 溶解度曲線と対応線

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二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<sup>3)</sup>

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。この二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、一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、共有結合化合物の熔融塩は、イオン結合化合物の熔融塩と混合しにくいことに注目しておく。

#### 2-5. 選択度

抽出操作の利用性（抽出性）を評価する場合、抽出可能な範囲と目的成分である抽質の分配率について調べるのが重要である。抽出の対象となる抽料の相が抽質 C と溶媒 A との混合相であって、ここから C 成分を別の液体 B の相に移動させることが抽出の基本原則であり、液体 B を混合液 A+C から抽出する B を抽剤と呼ぶ。抽出する際の抽剤の B の性質的な条件は、A とは別の相を形成することと、抽出後の成分状態が

(A 相内の C 成分) < (B 相内の C 成分) となることである。このときの A 相を抽残相、B 成分を抽出相と呼んでいる。

また分配率とは、C 成分がどれだけ B 相に移動したかを示すものであり、平衡状態図における両相の対応線の傾き、分配係数の値で評価することができる。抽残相の各成分を XA、XB、XC、抽出相を YA、YB、YC としたとき、C 成分の分配係数： $KC=YC/XC$  で表される。また抽剤の選択性を評価するには同様に溶媒成分の分配係数： $KA=YA/XA$  を求めて KC との比較をすれば良い。優れた抽剤の条件としては B をなるべく多く溶かし込んで、A をなるべく溶かさなないものである。したがって選択度： $\beta=KC/KA$  の大きさを抽剤の選択性についても評価することができる。他出操作のためには選択度は 1 より大でなければならず、またその値は大きければ大きいほど有利である。選択度が 1 のときは他出分離が不可能となる。

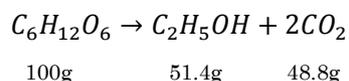
## 2-6. バイオエタノール<sup>4)</sup>

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、脱水をしておこなわれるエタノールのことである。バイオエタノールは、自動車用燃料として多くの国で利用されている。ブラジルではサトウキビからバイオエタノールをつくり、ガソリンに混ぜて自動車燃料として使用している。アメリカでもトウモロコシからつくられるバイオエタノールの燃料利用が進んでいる。エタノールはガソリンと化学的な性質が異なるものの、自動車のエンジン用燃料として充分使用できる燃料である。

バイオエタノールは、植物資源を原料にしているため、原料となるサトウキビやトウモロコシを畑で作り続ける限り、エタノールを生産することができる。植物は地中から水を、大気から二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を取り込み、光のエネルギーを利用し、光合成を行なって成長する。地球温暖化の原因となるCO<sub>2</sub>を成長過程で吸収するため、植物は地球温暖化防止に有効である。また、植物を燃やしたとしても、その結果大気中に放出されるCO<sub>2</sub>は成長過程で吸収したCO<sub>2</sub>を放出しているだけなので、地球全体で見るとCO<sub>2</sub>はプラスマイナス・ゼロである。このことをCO<sub>2</sub>が中立という意味でカーボンニュートラルという。バイオエタノールは植物を原料としているので、自動車燃料として使用した際に発生するCO<sub>2</sub>はカーボンニュートラルの考えからゼロとなる。よって、100%バイオエタノールで走る自動車のCO<sub>2</sub>の排出量はゼロとなる。これは、ガソリンで走る車と比べて、とても大きな利点であるので、ガソリン自動車を減らしバイオエタノール自動車を増やせば増やすほど、CO<sub>2</sub>排出量が削減されて、地球温暖化防止ができると考えられている。

## 2-7. エタノール発酵<sup>5)</sup>

発酵の様式の一つで、グルコースやフルクトースなどの糖質が酵母などの微生物により、分子状酸素のない嫌氣的条件で分解され、次式のようにエタノールと二酸化炭素を生成する反応である。



生物反応であるため常温常圧での反応である。工業的に用いられ実績のあるエタノール発酵微生物は *Saccharomyces cerevisiae* と呼ばれる酵母で、エタノール耐性も強い。上に述べた発酵式により糖質 100g からエタノール 51.4g を生成する。重量では約半分には減少するが、糖質のエネルギーの約 91% が生成するエタノールに保存されるので、エタノール発酵は液体燃料への転換法として優れた技術である。

酵母によりアルコール発酵が行われエタノールが生成されるが、生成されるエタノールの濃度には限度がある。糖を原料とする発酵方法は 8-12volwt%(0.026-0.039 モル分率)、セルロース発酵においては 3volwt% を超えることは難しく、エタノールの濃度が高い環境では酵母の生態にも悪影響をおよぼす。そのため、単純な発酵操作では効率が悪い上に安定性に欠ける。さらに、酵母の生態を考慮しエタノールの濃度を下げるためには発酵層を大型にする必要も出てくる。このため、アルコール発酵においては連続的にエタノールを抽出すること、装置の小型化を目指すことが重要なことである。

### 3. 実験方法

#### 3-1. 試薬

今回の実験で使用した試薬を以下に示す。

- ・ 蒸留水
- ・ エタノール 和光純薬工業株式会社 (99.5%以上)
- ・ 酢酸ブチル 和光純薬工業株式会社 (99.0%以上)
- ・ 酢酸アミル 東京化成工業株式会社 (98.0%以上)
- ・ 酪酸エチル Aldrich (99.0%以上)
- ・ 1-プロパノール 関東化学株式会社 (99.0%以上)
- ・ 塩化カリウム 和光純薬工業株式会社 (99.5%以上)

#### 3-2. 実験装置

試料作成に使用した装置を以下に示す。

- ・ 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 200D
- ・ 温度計 AΣA F250 MKII PRECISION THERMOMETER
- ・ 攪拌機 TAITEC 攪拌ユニット

上記の装置の概要を Fig.3 に示す。

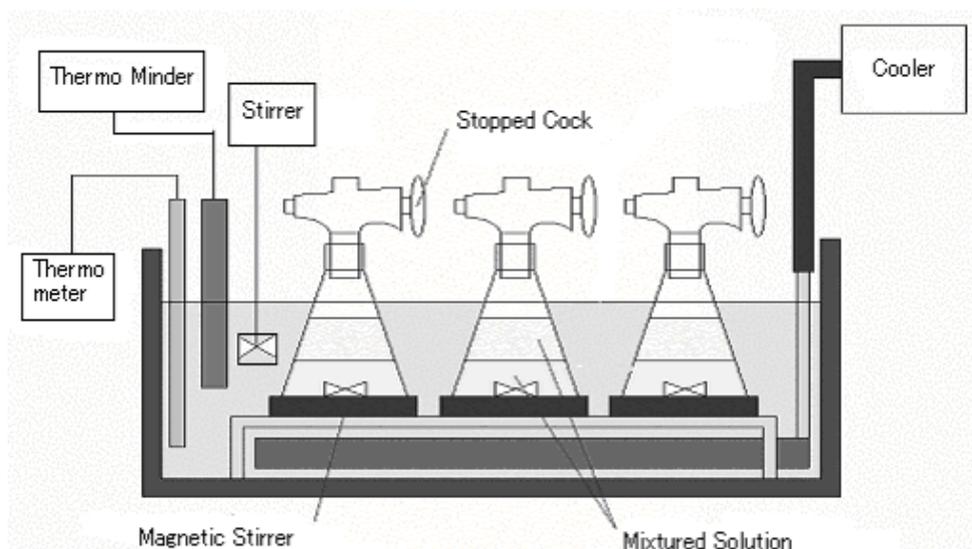


Fig.3 Experimental equipment

また、分析に使用した装置を以下に示す。

#### ガスクロマトフィー (GC) 分析

- ・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-R6A
- ・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%

#### 原子吸光分析

- ・島津原子吸光/フレイム分光光度計 島津製作所 AA-660

#### 3-3. 試料の作成

50ml 容量の三角フラスコに任意の割合の水、エタノール、酢酸ブチル (または、酢酸アミル、酪酸エチル) を入れた混合液を密栓し、恒温槽中で約 4 時間以上攪拌した後に 12 時間以上静置して試料を作成した。

また、塩化カリウムを加えた時は水に塩化カリウムを溶かし、10% または飽和の塩化カリウム水溶液をそれぞれ作成した。50ml の三角フラスコに任意の割合の塩化カリウム水溶液、エタノール、酢酸ブチルを入れた混合液を作り上記と同様に試料を作成した。

分離した両相の液を注射器で各 1ml を取り出し 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 加えた。

実験は 288.15K, 298.15K, 308.15K の各温度で、水、エタノール、酢酸ブチル (または、酢酸アミル、酪酸エチル) の混合比を変化させて行った。

### 3-4. 分析方法

ガスクロマトグラフィーでは、注入量を  $1\mu\text{l}$  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 =  $0.7082 \times$  (Water/1-propanol) 面積比

$$R^2 = 0.9986$$

(Ethanol/1-propanol) 質量比 =  $0.9299 \times$  (Ethanol/1-propanol) 面積比

$$R^2 = 0.9999$$

(Butyl acetate/1-propanol) 質量比 =  $1.171 \times$  (Butyl acetate/1-propanol) 面積比

$$R^2 = 0.9999$$

(Amyl acetate/1-propanol) 質量比 =  $1.186 \times$  (Ethanol/1-propanol) 面積比

$$R^2 = 0.9999$$

(Ethyl butyrate/1-propanol) 質量比 =  $1.174 \times$  (Ethanol/1-propanol) 面積比

$$R^2 = 0.9996$$

#### ・カラム

Gaskuropak54 (MESH : 60/80, ステンレスカラム, O.D. 5  $\phi$ , I.D. 2.6  $\phi$ , 全長: 2.0m, MAX Temperature 250°C)

#### ・設定条件

CURRENT 100mA

ATTEN 7

INJ/DET 250°C

COL(INT) 220°C

また、両相の塩化カリウムの測定については原子吸光法で測定した。上相は、塩化カリウムの溶解がほとんどなくまた、水では希釈できないためエタノールで試料を約 10 倍程度希釈して測定した。下相は、水で約 10000 倍程度希釈して測定した。両相とも、原子吸光からカリウムの吸光度を求め、あらかじめ求めておいた検量線から濃度を求めた。

## 4. 実験結果および考察

### 4-1. 三成分系による実験データ

Water+Ethanol +Butylacetate、Amlyacetate、Ethylbutyrate の三成分系の実験データを Table.1~3 に示す。実験は 288.15K, 298.15K, 308.15K の温度で測定した。

実験から得られたそれぞれのエステルのデータを三角線図上に表しタイラインを引いた。Fig.4~Fig.6 に実験値のタイラインの図を示す。また、エステルを温度ごとで比較したタイラインの図を Fig.7~Fig.12 に示す。実験値は、すべてモル分率である。

三成分系は、上相は密度の小さいエステルの相、下相は密度の大きい水の相となった。

三つのエステルの溶解度曲線は温度に依存しなく二相領域の変化はなかったがタイラインの傾きは温度が上がるにつれて右上がりに急になっている。

エステルで比較すると、三つのエステルで二相領域はあまり変化が見られなかった。また、実験結果からどのエステルも水相に溶けにくいことも確認できた。

### 4-2. 四成分系による実験データ

Water+Ethanol +Butylacetate+10%KCl または、飽和 KCl の四成分系の実験データを Table.4~5 に示す。実験は 288.15K, 298.15K, 308.15K の温度で測定した。

実験から得られたデータを三角線図上に表しタイラインを引いた。四成分系の液液平衡データは本来なら三角図で表すことができないが、塩化カリウムの濃度を考えずにガスクロマトグラフィーによるデータだけの三成分系の三角図を示した。その四成分系の三角図を Fig.13~Fig.14 に示す。

10%KCl と飽和 KCl は、温度による二相領域の変化はあまり見られなかった。また、塩化カリウムの濃度が増えても二相領域の変化が少ない。タイラインの傾きは温度が上がるにつれて右上がりに急であることがわかる。

### 4-3. 三成分系と四成分系の比較

Water+Ethanol +Butylacetate の三成分系の実験データと KCl を加えた四成分系の実験データの比較を Fig.15~Fig.16 に示す。

三成分系と四成分系を比較すると、二相領域が KCl の濃度が高くなるにつれて広がっていることがわかる。塩化カリウムを加えることにより、水相に溶ける酢酸ブチルとエステル相に溶ける水の溶解度の下がっていることが確認できた。また、タイラインの傾きも濃度が高くなるにつれて急になっていることがわかる。

#### 4-4. 選択度

Water+Ethanol +Butylacetate、Amylacetate、Ethylbutyrate の三成分系の実験データと Water+Ethanol +Butylacetate+10%KCl または、飽和 KCl の四成分系の実験データから計算した 298.15K での選択度を Fig.17～Fig.19 に示す。

選択度は、三つエステルではあまり変化が無いことがわかりどのエステルも選択度が大きいことエタノールを抽出できる溶剤であることがわかった。これらは、すべてエタノールのモル濃度が低いほうが選択度の値が高いことがわかる。

また、KCl を加えると選択度がかなり大きくなることがわかり、KCl 濃度が高いほど選択度が大きくなっている。また、飽和のときでは塩がないときの倍くらいになっておりエタノールをより抽出できることがわかった。以上のことから、KCl を含むと、抽剤の分離能力が上がるということがわかった。

#### 4-5. 実験値と文献値の比較

288.15K、298.2K、308.2K での実験値、文献値<sup>6)</sup>の比較を Fig.20～22 に示す。

二相領域はほぼ一致していることがわかり、また今回の実験でエタノールが低濃度の時で測定することができた。

Table.1 Experimental Data of the ternary system[Butylacetate]

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Butylacetate	Water	Ethanol	Butylacetate
288.15K	1	0.0596	0.0000	0.9404	0.9984	0.0000	0.0016
	2	0.0620	0.0226	0.9155	0.9801	0.0186	0.0013
	3	0.0661	0.0365	0.8974	0.9691	0.0295	0.0014
	4	0.0778	0.0602	0.8620	0.9508	0.0477	0.0015
	5	0.0810	0.0653	0.8538	0.9477	0.0507	0.0015
	6	0.0888	0.0856	0.8256	0.9363	0.0621	0.0016
	7	0.0930	0.0966	0.8104	0.9292	0.0690	0.0018
	8	0.1224	0.1440	0.7337	0.9101	0.0879	0.0020
	9	0.1337	0.1625	0.7038	0.9021	0.0958	0.0021
	10	0.1490	0.1815	0.6695	0.8957	0.1020	0.0023
	11	0.1849	0.2187	0.5964	0.8723	0.1247	0.0030
	12	0.2124	0.2481	0.5395	0.8589	0.1375	0.0036
	13	0.3015	0.3079	0.3906	0.8403	0.1531	0.0067
	14	0.3216	0.3146	0.3638	0.8345	0.1578	0.0077

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Butylacetate	Water	Ethanol	Butylacetate
298.15K	1	0.0680	0.0000	0.9320	0.9989	0.0000	0.0011
	2	0.0732	0.0275	0.8992	0.9811	0.0177	0.0012
	3	0.0783	0.0432	0.8786	0.9713	0.0274	0.0013
	4	0.0914	0.0698	0.8388	0.9548	0.0437	0.0015
	5	0.0975	0.0804	0.8222	0.9489	0.0496	0.0015
	6	0.1064	0.1028	0.7908	0.9383	0.0601	0.0016
	7	0.1115	0.1098	0.7788	0.9346	0.0637	0.0017
	8	0.1473	0.1632	0.6894	0.9135	0.0842	0.0023
	9	0.1625	0.1859	0.6517	0.9056	0.0920	0.0023
	10	0.1740	0.1982	0.6278	0.9004	0.0969	0.0027
	11	0.2051	0.2307	0.5642	0.8759	0.1207	0.0034
	12	0.2522	0.2696	0.4782	0.8602	0.1352	0.0046
	13	0.3405	0.3112	0.3483	0.8439	0.1482	0.0079
	14	0.3565	0.3138	0.3297	0.8382	0.1528	0.0090

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Butylacetate	Water	Ethanol	Butylacetate
308.15K	1	0.0748	0.0000	0.9252	0.9991	0.0000	0.0009
	2	0.0817	0.0333	0.8850	0.9817	0.0172	0.0011
	3	0.0909	0.0544	0.8547	0.9710	0.0277	0.0013
	4	0.1083	0.0831	0.8085	0.9559	0.0426	0.0015
	5	0.1131	0.0955	0.7914	0.9506	0.0478	0.0016
	6	0.1267	0.1198	0.7535	0.9403	0.0581	0.0017
	7	0.1278	0.1216	0.7506	0.9391	0.0592	0.0017
	8	0.1664	0.1793	0.6543	0.9173	0.0805	0.0022
	9	0.1878	0.2051	0.6071	0.9076	0.0898	0.0026
	10	0.2009	0.2135	0.5856	0.9051	0.0921	0.0028
	11	0.2385	0.2489	0.5126	0.8784	0.1177	0.0039
	12	0.2753	0.2752	0.4495	0.8651	0.1304	0.0045
	13	0.3559	0.3061	0.3380	0.8519	0.1401	0.0080
	14	0.4122	0.3125	0.2753	0.8346	0.1534	0.0120

Table.2 Experimental Data of the ternary system[Amylacetate]

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Amylacetate	Water	Ethanol	Amylacetate
288.15K	1	0.0493	0.0000	0.9507	0.9996	0.0000	0.0004
	2	0.0531	0.0138	0.9330	0.9865	0.0130	0.0005
	3	0.0568	0.0294	0.9138	0.9721	0.0272	0.0007
	4	0.0603	0.0435	0.8962	0.9593	0.0401	0.0006
	5	0.0722	0.0793	0.8485	0.9334	0.0658	0.0008
	6	0.0892	0.1209	0.7899	0.9112	0.0880	0.0007
	7	0.1095	0.1615	0.7291	0.8929	0.1057	0.0014
	8	0.1479	0.2258	0.6263	0.8674	0.1312	0.0014
	9	0.1766	0.2627	0.5607	0.8532	0.1449	0.0019
	10	0.2307	0.3156	0.4537	0.8283	0.1684	0.0033
	11	0.3010	0.3553	0.3437	0.8008	0.1928	0.0064
	12	0.3435	0.3674	0.2891	0.7828	0.2080	0.0092

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Amylacetate	Water	Ethanol	Amylacetate
298.15K	1	0.0604	0.0000	0.9396	0.9995	0.0000	0.0005
	2	0.0611	0.0173	0.9216	0.9871	0.0125	0.0004
	3	0.0660	0.0369	0.8970	0.9731	0.0262	0.0007
	4	0.0721	0.0533	0.8747	0.9606	0.0387	0.0006
	5	0.0873	0.0951	0.8176	0.9369	0.0624	0.0007
	6	0.1083	0.1416	0.7501	0.9146	0.0846	0.0008
	7	0.1296	0.1835	0.6869	0.8970	0.1019	0.0011
	8	0.1726	0.2450	0.5823	0.8725	0.1257	0.0018
	9	0.2036	0.2790	0.5174	0.8579	0.1399	0.0022
	10	0.2612	0.3244	0.4144	0.8343	0.1619	0.0038
	11	0.3370	0.3551	0.3080	0.8043	0.1882	0.0075
	12	0.3823	0.3620	0.2557	0.7850	0.2041	0.0109

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Amylacetate	Water	Ethanol	Amylacetate
308.15K	1	0.0644	0.0000	0.9356	0.9997	0.0000	0.0003
	2	0.0678	0.0207	0.9115	0.9873	0.0121	0.0006
	3	0.0758	0.0437	0.8805	0.9743	0.0253	0.0004
	4	0.0805	0.0627	0.8568	0.9620	0.0375	0.0005
	5	0.1000	0.1108	0.7891	0.9386	0.0608	0.0006
	6	0.1247	0.1599	0.7154	0.9176	0.0816	0.0008
	7	0.1494	0.2018	0.6488	0.9008	0.0981	0.0011
	8	0.1978	0.2609	0.5413	0.8771	0.1213	0.0015
	9	0.2307	0.2913	0.4780	0.8628	0.1348	0.0024
	10	0.2916	0.3299	0.3785	0.8395	0.1564	0.0041
	11	0.3643	0.3535	0.2822	0.8087	0.1829	0.0084
	12	0.4170	0.3542	0.2288	0.7894	0.1983	0.0123

Table.3 Experimental Data of the ternary system[Ethylbutyrate]

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Ethylbutyrate	Water	Ethanol	Ethylbutyrate
288.15K	1	0.0476	0.0000	0.9524	0.9986	0.0000	0.0014
	2	0.0499	0.0136	0.9365	0.9857	0.0128	0.0015
	3	0.0569	0.0303	0.9128	0.9693	0.0289	0.0018
	4	0.0598	0.0459	0.8942	0.9566	0.0417	0.0018
	5	0.0735	0.0810	0.8456	0.9335	0.0645	0.0021
	6	0.0911	0.1204	0.7885	0.9133	0.0844	0.0023
	7	0.0926	0.1206	0.7868	0.9129	0.0848	0.0024
	8	0.1548	0.2209	0.6242	0.8727	0.1235	0.0037
	9	0.1922	0.2635	0.5444	0.8558	0.1393	0.0049
	10	0.2480	0.3099	0.4421	0.8329	0.1600	0.0071
	11	0.3361	0.3466	0.3174	0.7991	0.1881	0.0128
	12	0.3843	0.3523	0.2635	0.7788	0.2035	0.0176

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Ethylbutyrate	Water	Ethanol	Ethylbutyrate
298.15K	1	0.0552	0.0000	0.9448	0.9987	0.0000	0.0013
	2	0.0590	0.0171	0.9239	0.9864	0.0120	0.0015
	3	0.0647	0.0365	0.8988	0.9713	0.0271	0.0016
	4	0.0694	0.0491	0.8815	0.9630	0.0353	0.0017
	5	0.0833	0.0841	0.8327	0.9427	0.0554	0.0019
	6	0.0986	0.1172	0.7842	0.9267	0.0711	0.0022
	7	0.1115	0.1405	0.7481	0.9165	0.0812	0.0023
	8	0.1813	0.2392	0.5795	0.8775	0.1186	0.0039
	9	0.2211	0.2770	0.5020	0.8609	0.1339	0.0052
	10	0.2806	0.3161	0.4033	0.8379	0.1542	0.0079
	11	0.3728	0.3426	0.2846	0.7991	0.1881	0.0128
	12	0.4249	0.3436	0.2315	0.7788	0.2008	0.0204

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase			Bottom phase		
		Water	Ethanol	Ethylbutyrate	Water	Ethanol	Ethylbutyrate
308.15K	1	0.0648	0.0000	0.9352	0.9989	0.0000	0.0011
	2	0.0664	0.0203	0.9133	0.9872	0.0115	0.0013
	3	0.0762	0.0433	0.8804	0.9740	0.0245	0.0015
	4	0.0823	0.0580	0.8597	0.9648	0.0337	0.0015
	5	0.0994	0.0972	0.8034	0.9451	0.0531	0.0018
	6	0.1169	0.1338	0.7493	0.9295	0.0683	0.0022
	7	0.1302	0.1583	0.7114	0.9198	0.0778	0.0024
	8	0.2071	0.2528	0.5401	0.8821	0.1138	0.0041
	9	0.2481	0.2866	0.4653	0.8658	0.1288	0.0054
	10	0.3097	0.3196	0.3707	0.8423	0.1493	0.0084
	11	0.4071	0.3364	0.2565	0.8043	0.1798	0.0159
	12	0.4665	0.3309	0.2026	0.7785	0.1983	0.0233

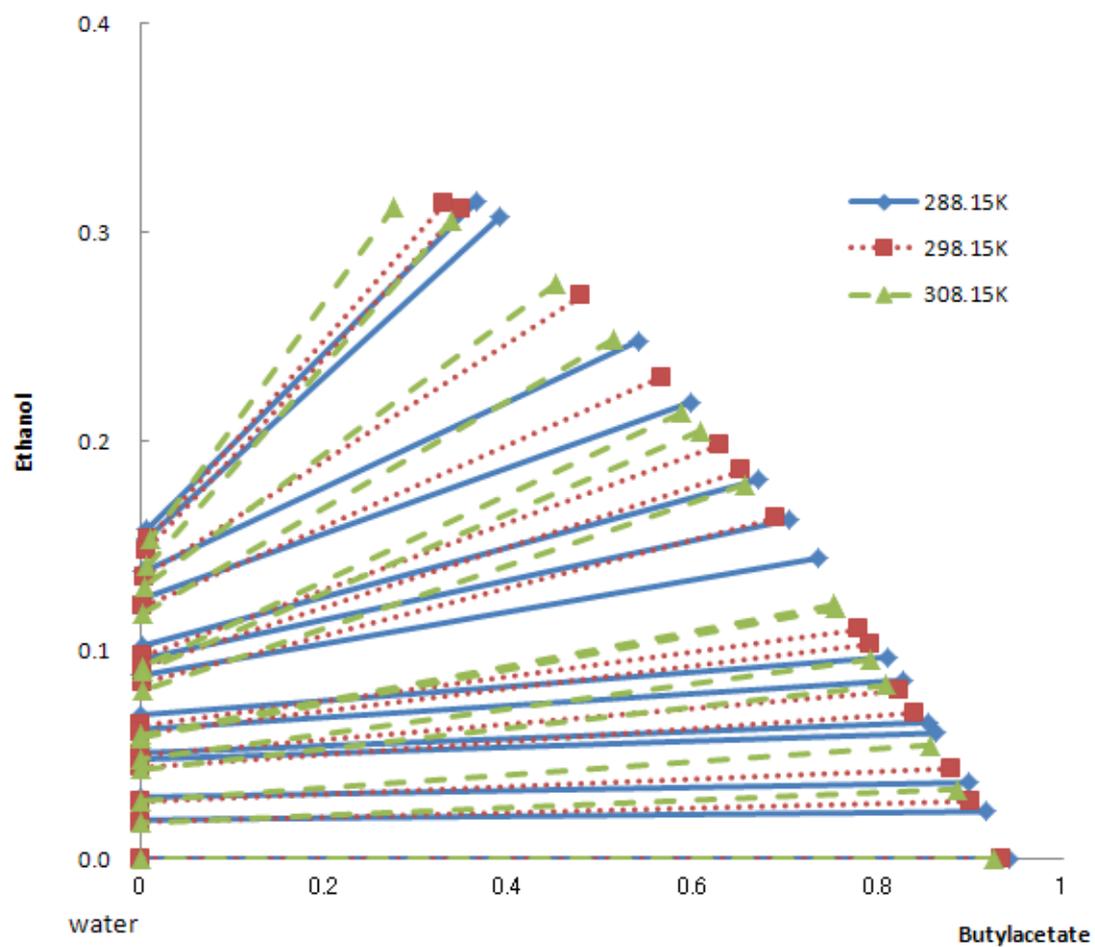


Fig.4 LLE for the system Water + Ethanol + Butylacetate

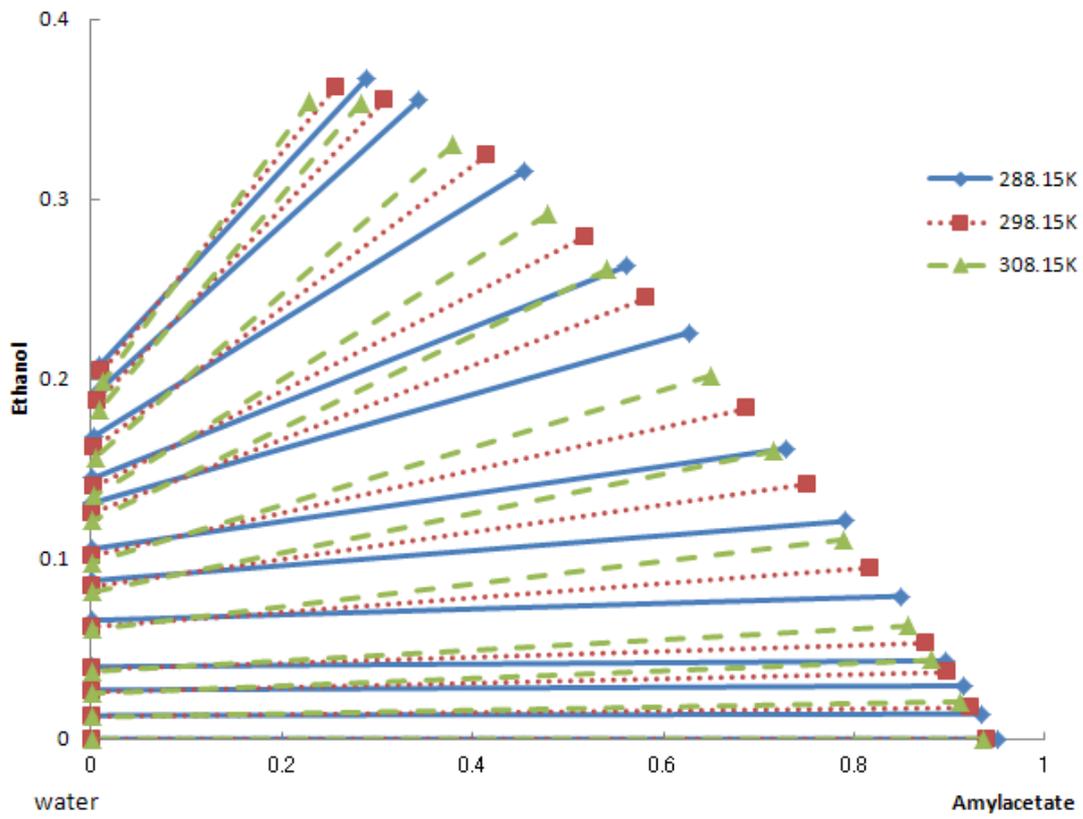


Fig.5 LLE for the system Water + Ethanol + Amylacetate

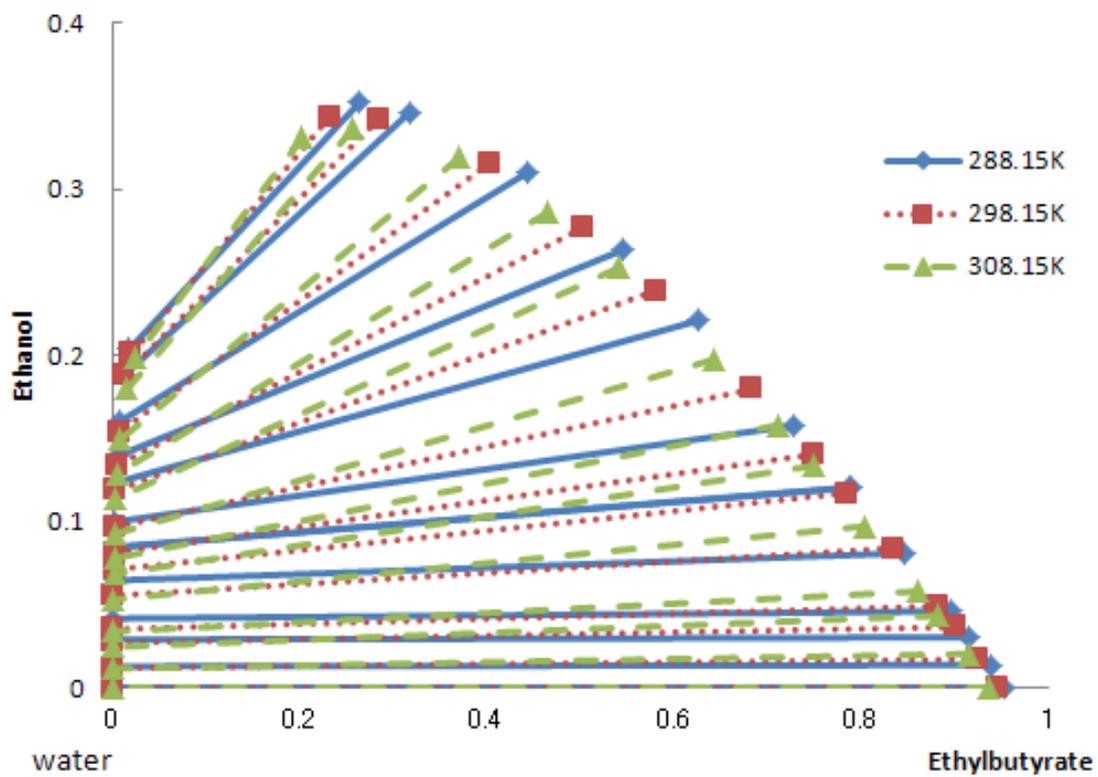


Fig.6 LLE for the system Water + Ethanol + Ethylbutyrate

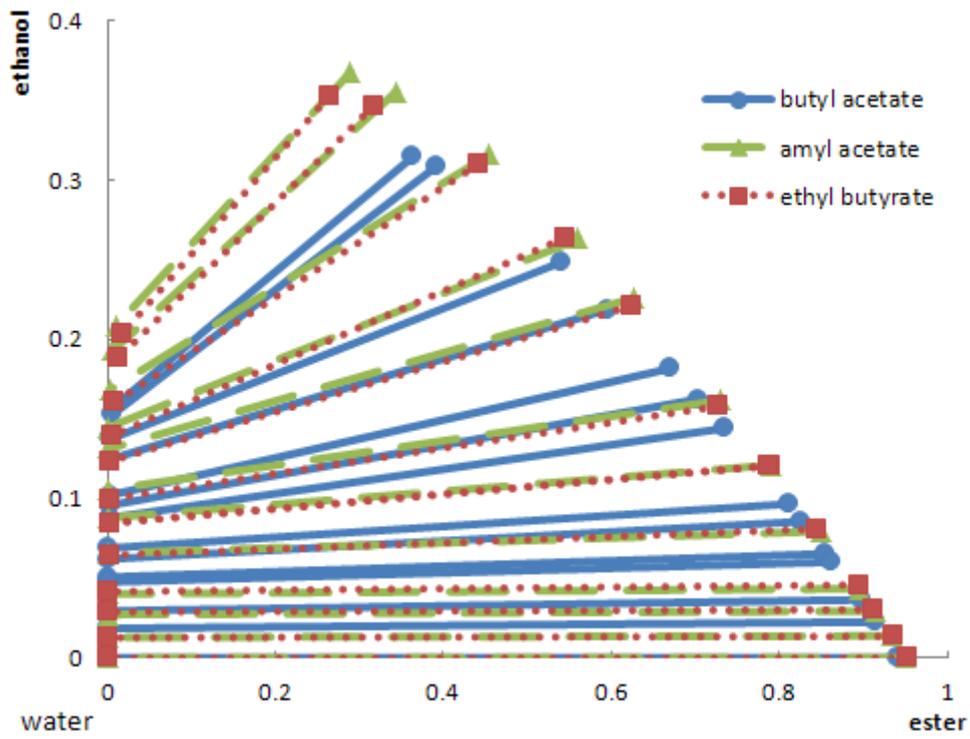


Fig.7 LLE for the system Water + Ethanol +Three esters at 288.15K

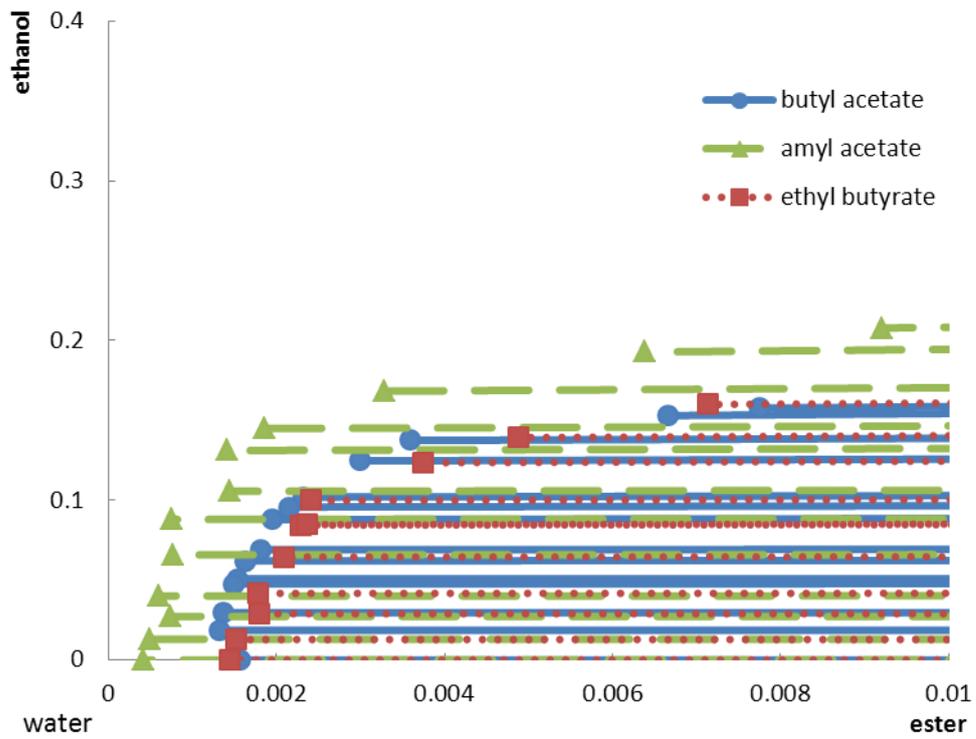
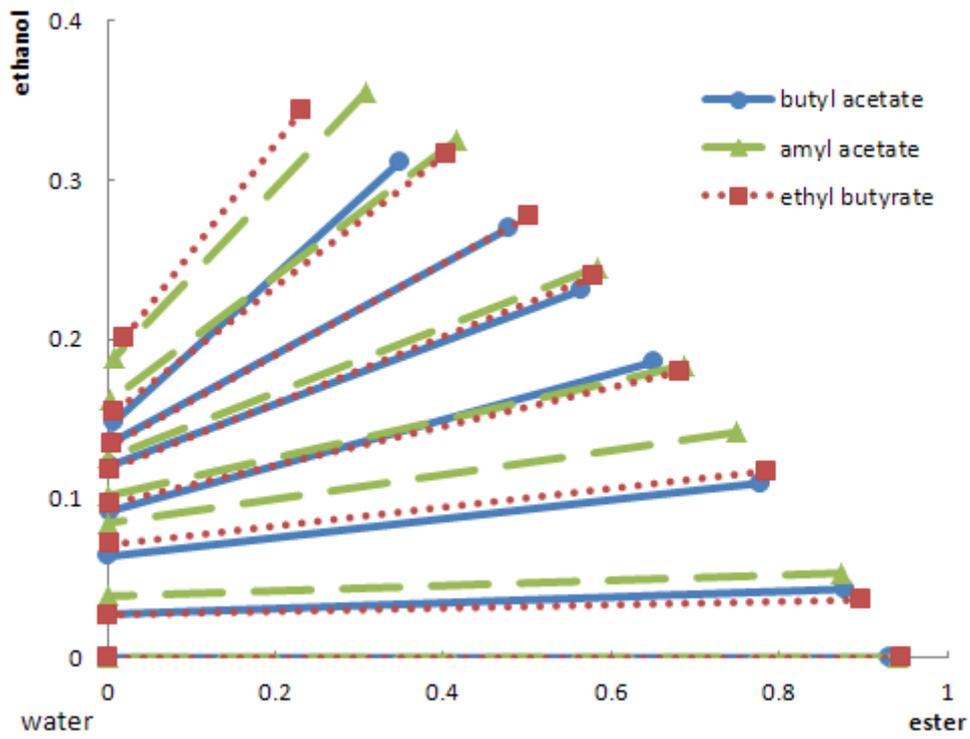


Fig.8 LLE for the system Water + Ethanol +Three esters at 288.15K



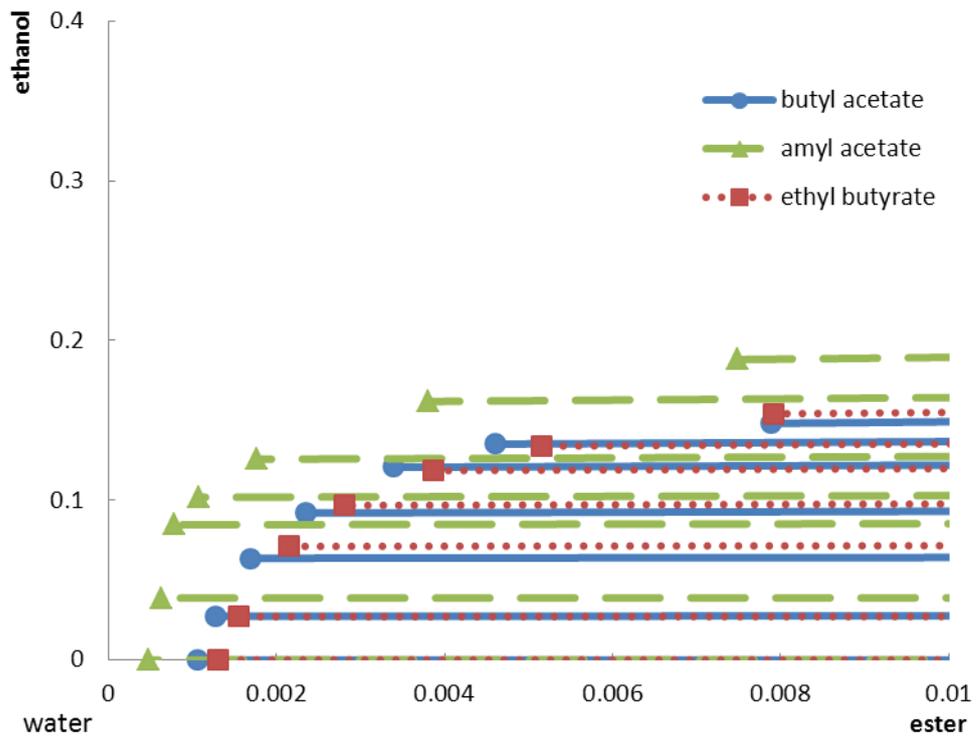


Fig.10 LLE for the system Water + Ethanol +Three esters at 298.15K

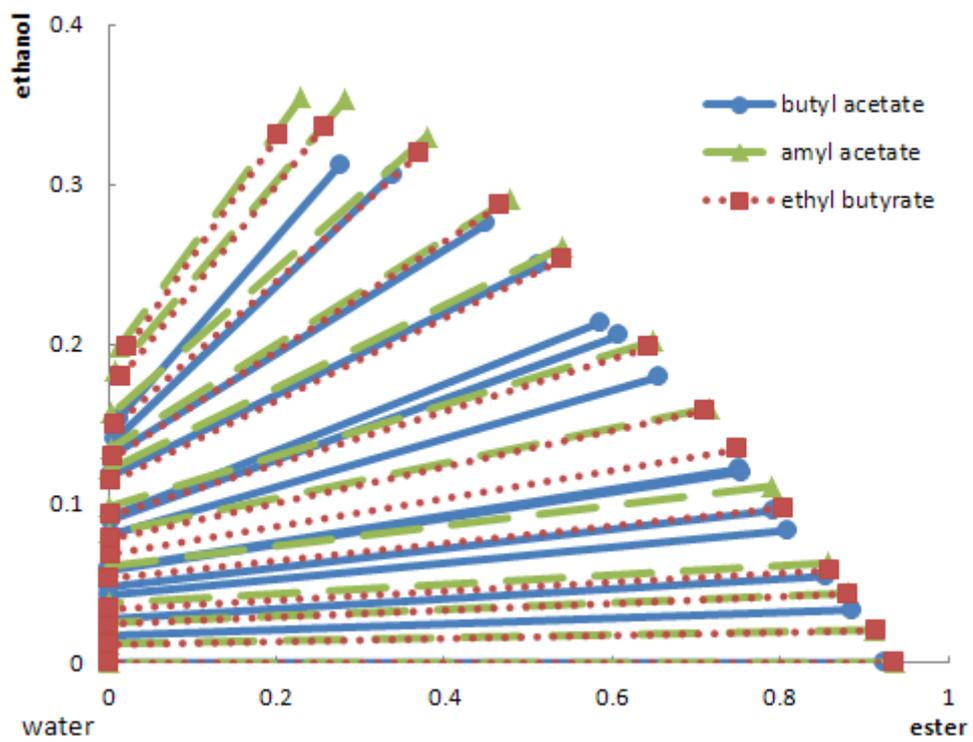


Fig.11 LLE for the system Water + Ethanol +Three esters at 308.15K

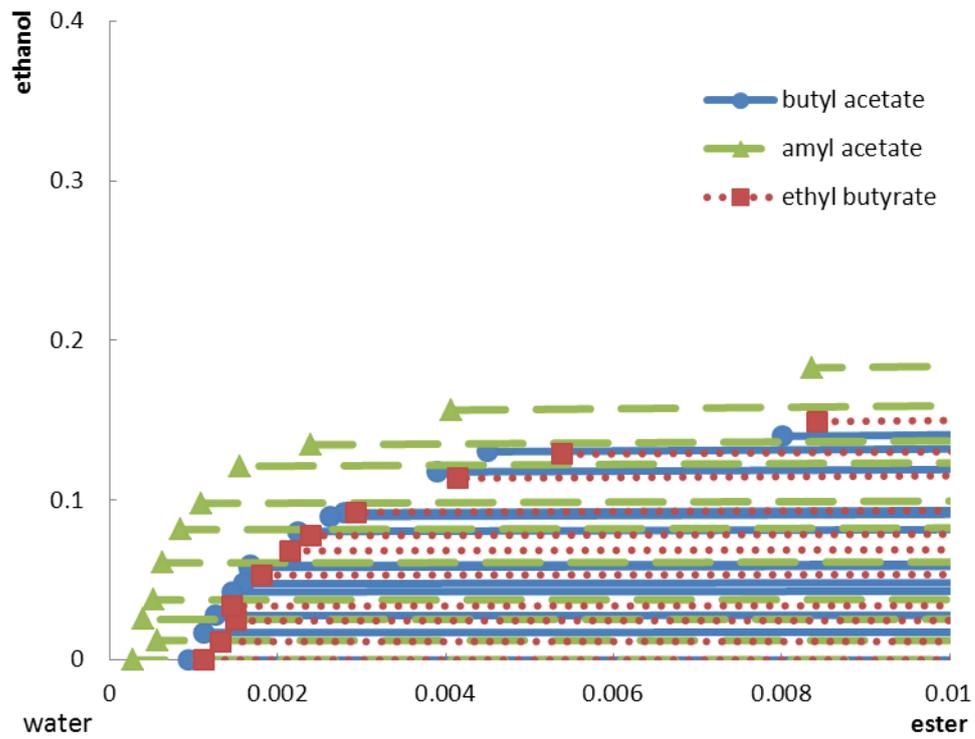


Fig.12 LLE for the system Water + Ethanol +Three esters at 308.15K

Table.4 Experimental Data of the quaternary system [10% solution]

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase				Bottom phase			
		Water	Ethanol	Butylacetate	KCL	Water	Ethanol	Butylacetate	KCL
288.15K	1	0.0584	0.0000	0.9416	0.0000	0.9770	0.0000	0.0007	0.0223
	2	0.0595	0.0162	0.9242	0.0000	0.9705	0.0093	0.0008	0.0195
	3	0.0649	0.0347	0.9003	0.0000	0.9596	0.0201	0.0008	0.0194
	4	0.0800	0.0761	0.8438	0.0000	0.9335	0.0421	0.0011	0.0233
	5	0.0917	0.1020	0.8063	0.0000	0.9220	0.0529	0.0011	0.0240
	6	0.1062	0.1255	0.7683	0.0000	0.9153	0.0620	0.0011	0.0216
	7	0.1052	0.1307	0.7637	0.0004	0.9138	0.0631	0.0012	0.0219
	8	0.1212	0.1559	0.7226	0.0002	0.9062	0.0713	0.0016	0.0209
	9	0.1465	0.1931	0.6603	0.0001	0.8943	0.0822	0.0014	0.0221
	10	0.1645	0.2294	0.6060	0.0001	0.8837	0.0921	0.0016	0.0226
	11	0.1940	0.2641	0.5397	0.0023	0.8739	0.1016	0.0020	0.0225
	12	0.2187	0.2919	0.4893	0.0002	0.8656	0.1095	0.0024	0.0226
	13	0.2391	0.3099	0.4508	0.0002	0.8598	0.1146	0.0026	0.0230
	14	0.2593	0.3283	0.4121	0.0004	0.8527	0.1212	0.0031	0.0230
	15	0.2865	0.3455	0.3675	0.0005	0.8445	0.1282	0.0038	0.0235
	16	0.3074	0.3579	0.3334	0.0013	0.8383	0.1337	0.0044	0.0237
	17	0.3331	0.3678	0.2978	0.0012	0.8314	0.1391	0.0052	0.0244
	18	0.3587	0.3744	0.2658	0.0011	0.8232	0.1460	0.0060	0.0249
	19	0.3823	0.3776	0.2386	0.0014	0.8169	0.1504	0.0070	0.0257

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase				Bottom phase			
		Water	Ethanol	Butylacetate	KCL	Water	Ethanol	Butylacetate	KCL
298.15K	1	0.0636	0.0000	0.9364	0.0000	0.9752	0.0000	0.0006	0.0241
	2	0.0694	0.0206	0.9100	0.0000	0.9650	0.0094	0.0008	0.0248
	3	0.0847	0.0441	0.8712	0.0000	0.9541	0.0205	0.0008	0.0246
	4	0.0842	0.0674	0.8484	0.0000	0.9425	0.0316	0.0010	0.0248
	5	0.0944	0.0899	0.8156	0.0000	0.9338	0.0406	0.0012	0.0245
	6	0.1040	0.1132	0.7828	0.0000	0.9255	0.0487	0.0011	0.0247
	7	0.1175	0.1389	0.7436	0.0000	0.9165	0.0575	0.0016	0.0243
	8	0.1317	0.1646	0.7035	0.0002	0.9093	0.0648	0.0016	0.0243
	9	0.1542	0.1993	0.6465	0.0001	0.8989	0.0750	0.0017	0.0244
	10	0.1711	0.2249	0.6039	0.0001	0.8940	0.0810	0.0017	0.0234
	11	0.1884	0.2463	0.5652	0.0001	0.8869	0.0871	0.0021	0.0239
	12	0.2341	0.2947	0.4711	0.0001	0.8729	0.1010	0.0024	0.0238
	13	0.2528	0.3132	0.4339	0.0002	0.8663	0.1060	0.0034	0.0243
	14	0.2672	0.3234	0.4092	0.0002	0.8631	0.1100	0.0031	0.0238
	15	0.3082	0.3486	0.3426	0.0006	0.8507	0.1201	0.0039	0.0253
	16	0.3113	0.3512	0.3368	0.0007	0.8504	0.1202	0.0041	0.0253
	17	0.3218	0.3558	0.3217	0.0007	0.8473	0.1235	0.0043	0.0249
	18	0.4132	0.3770	0.2078	0.0020	0.8113	0.1509	0.0077	0.0301
	19	0.4619	0.3709	0.1644	0.0028	0.7906	0.1655	0.0132	0.0307

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase				Bottom phase			
		Water	Ethanol	Butylacetate	KCL	Water	Ethanol	Butylacetate	KCL
308.15K	1	0.0704	0.0000	0.9296	0.0000	0.9781	0.0000	0.0006	0.0213
	2	0.0753	0.0212	0.9035	0.0000	0.9660	0.0080	0.0008	0.0252
	3	0.0840	0.0437	0.8723	0.0000	0.9583	0.0167	0.0007	0.0243
	4	0.0897	0.0615	0.8488	0.0000	0.9537	0.0231	0.0008	0.0224
	5	0.1016	0.0878	0.8105	0.0000	0.9390	0.0335	0.0009	0.0266
	6	0.1249	0.1345	0.7406	0.0000	0.9270	0.0482	0.0013	0.0235
	7	0.1513	0.1806	0.6681	0.0000	0.9156	0.0600	0.0014	0.0229
	8	0.1853	0.2299	0.5848	0.0000	0.9015	0.0735	0.0015	0.0235
	9	0.2020	0.2507	0.5473	0.0000	0.8952	0.0794	0.0017	0.0237
	10	0.2459	0.2951	0.4589	0.0001	0.8821	0.0917	0.0022	0.0240
	11	0.2730	0.3186	0.4081	0.0002	0.8734	0.0991	0.0028	0.0247
	12	0.3144	0.3435	0.3417	0.0004	0.8622	0.1090	0.0033	0.0255
	13	0.3835	0.3665	0.2488	0.0012	0.8422	0.1269	0.0051	0.0258
	14	0.5018	0.3552	0.1389	0.0041	0.8024	0.1598	0.0107	0.0270

Table.5 Experimental Data of the quaternary system [saturated solution]

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase				Bottom phase			
		Water	Ethanol	Butylacetate	KCL	Water	Ethanol	Butylacetate	KCL
288.15K	1	0.0473	0.0000	0.9527	0.0000	0.9299	0.0000	0.0002	0.0699
	2	0.0626	0.0521	0.8853	0.0000	0.9215	0.0168	0.0003	0.0614
	3	0.0722	0.0767	0.8511	0.0000	0.9150	0.0248	0.0003	0.0599
	4	0.0886	0.1136	0.7978	0.0000	0.9032	0.0365	0.0006	0.0597
	5	0.1047	0.1556	0.7397	0.0000	0.8960	0.0480	0.0006	0.0554
	6	0.1271	0.1962	0.6766	0.0000	0.8875	0.0584	0.0009	0.0532
	7	0.1886	0.2856	0.5257	0.0001	0.8679	0.0820	0.0011	0.0489
	8	0.1991	0.2993	0.5015	0.0001	0.8665	0.0856	0.0014	0.0466
	9	0.2421	0.3406	0.4170	0.0003	0.8582	0.0982	0.0019	0.0418
	10	0.2819	0.3679	0.3495	0.0006	0.8561	0.1077	0.0025	0.0337
	11	0.3518	0.3878	0.2578	0.0026	0.8350	0.1278	0.0033	0.0340

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase				Bottom phase			
		Water	Ethanol	Butylacetate	KCL	Water	Ethanol	Butylacetate	KCL
298.15K	1	0.0535	0.0000	0.9465	0.0000	0.9234	0.0000	0.0002	0.0764
	2	0.0619	0.0352	0.9029	0.0000	0.9203	0.0098	0.0002	0.0697
	3	0.0733	0.0737	0.8530	0.0000	0.9125	0.0189	0.0002	0.0684
	4	0.0866	0.1080	0.8054	0.0000	0.9104	0.0255	0.0003	0.0639
	5	0.1041	0.1487	0.7472	0.0000	0.9010	0.0346	0.0003	0.0641
	6	0.1361	0.2110	0.6529	0.0000	0.8917	0.0476	0.0006	0.0601
	7	0.1752	0.2697	0.5550	0.0001	0.8841	0.0597	0.0006	0.0556
	8	0.2101	0.3105	0.4792	0.0002	0.8774	0.0689	0.0010	0.0527
	9	0.2733	0.3682	0.3578	0.0006	0.8602	0.0867	0.0012	0.0518
	10	0.3313	0.3950	0.2724	0.0013	0.8438	0.1023	0.0022	0.0516

Temp[K]	Exp.NO.	Top phase				Bottom phase			
		Water	Ethanol	Butylacetate	KCL	Water	Ethanol	Butylacetate	KCL
308.15K	1	0.0586	0.0000	0.9414	0.0000	0.9189	0.0000	0.0001	0.0810
	2	0.0668	0.0366	0.8967	0.0000	0.9137	0.0065	0.0002	0.0796
	3	0.0799	0.0776	0.8425	0.0000	0.9040	0.0145	0.0002	0.0812
	4	0.0936	0.1157	0.7907	0.0000	0.9110	0.0210	0.0002	0.0679
	5	0.1024	0.1398	0.7577	0.0000	0.9000	0.0257	0.0003	0.0741
	6	0.1397	0.2158	0.6444	0.0000	0.8939	0.0380	0.0003	0.0677
	7	0.1733	0.2710	0.5556	0.0001	0.8875	0.0477	0.0005	0.0644
	8	0.2086	0.3179	0.4733	0.0002	0.8795	0.0568	0.0005	0.0632
	9	0.2559	0.3652	0.3785	0.0004	0.8771	0.0625	0.0007	0.0597
	10	0.3185	0.4016	0.2787	0.0012	0.8676	0.0745	0.0010	0.0569
	11	0.3636	0.4110	0.2238	0.0015	0.8551	0.0910	0.0016	0.0523
	12	0.4035	0.4111	0.1830	0.0024	0.8482	0.0995	0.0022	0.0501

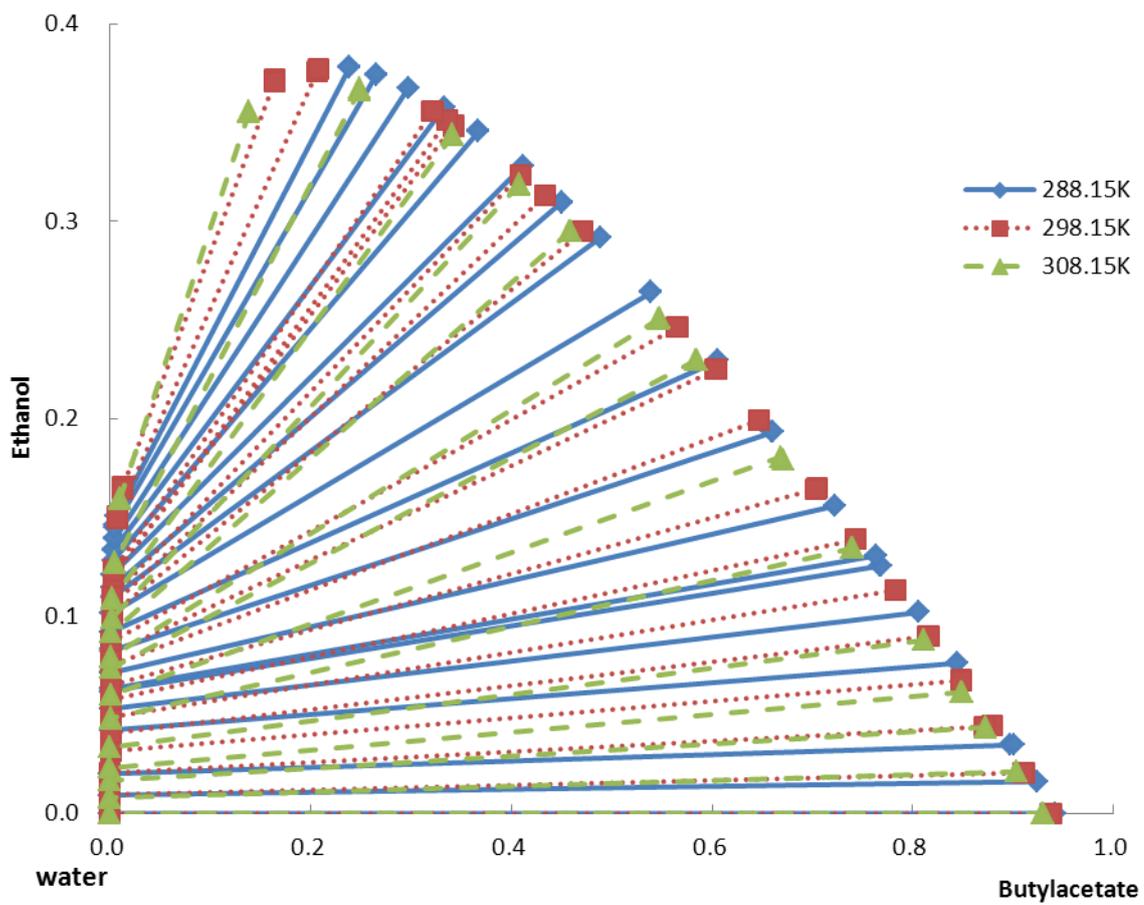


Fig.13 LLE for the system Water + Ethanol +Butylacetate+KCl

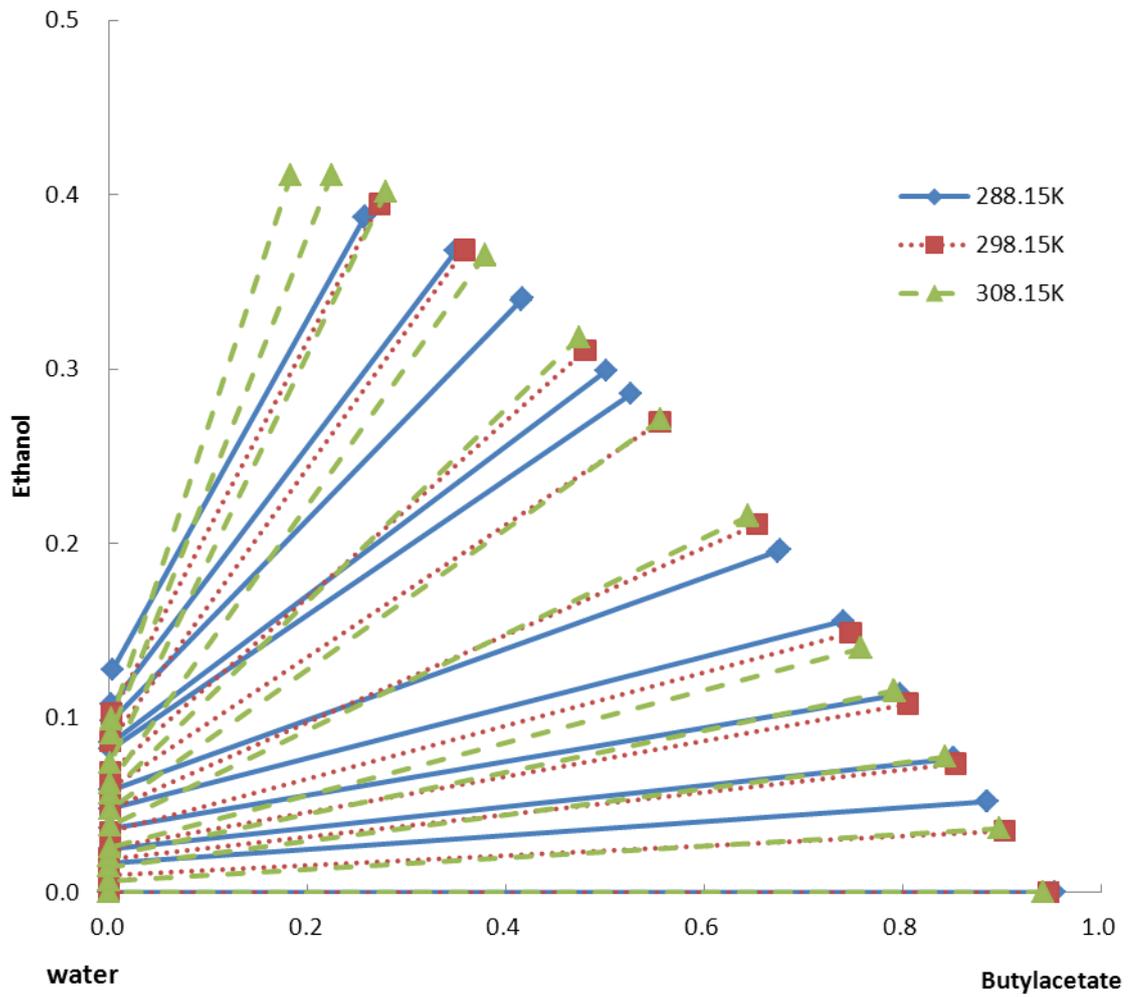


Fig.14 LLE for the system Water + Ethanol +Butylacetate+ KCl

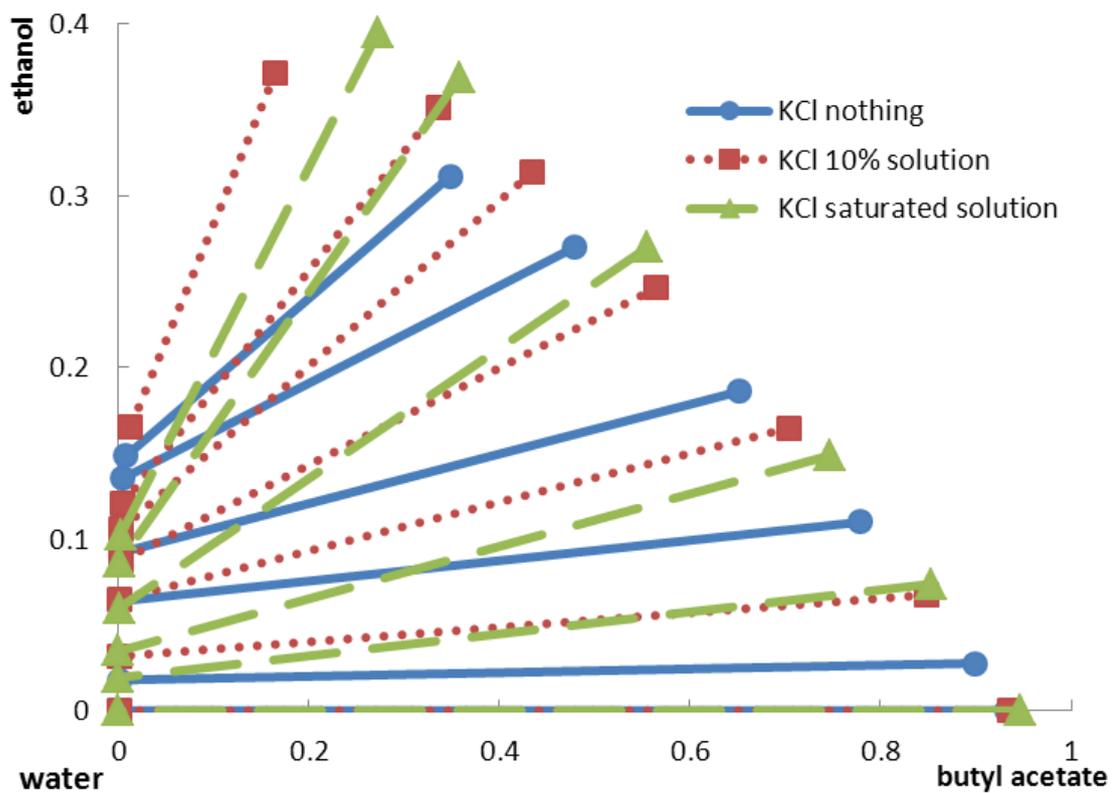


Fig.15 LLE for the systems water-ethanol-butyl acetate and water-ethanol-butyl acetate-KCl(saturated and 10%) at 298.15K

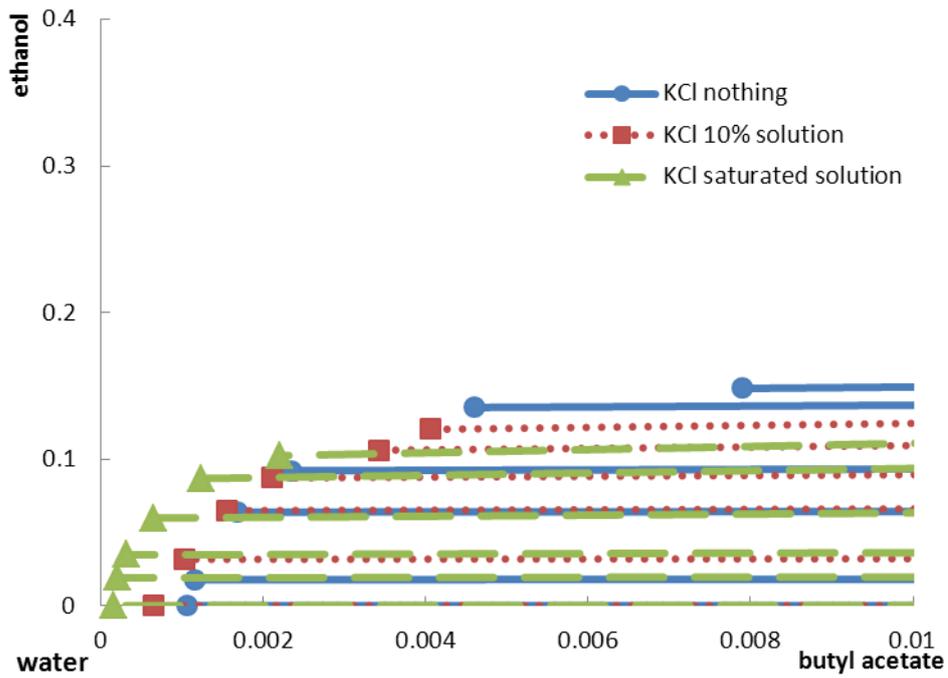


Fig.16 LLE for the systems water-ethanol-butyl acetate and water-ethanol-butyl acetate-KCl(saturated and 10%) at 298.15K

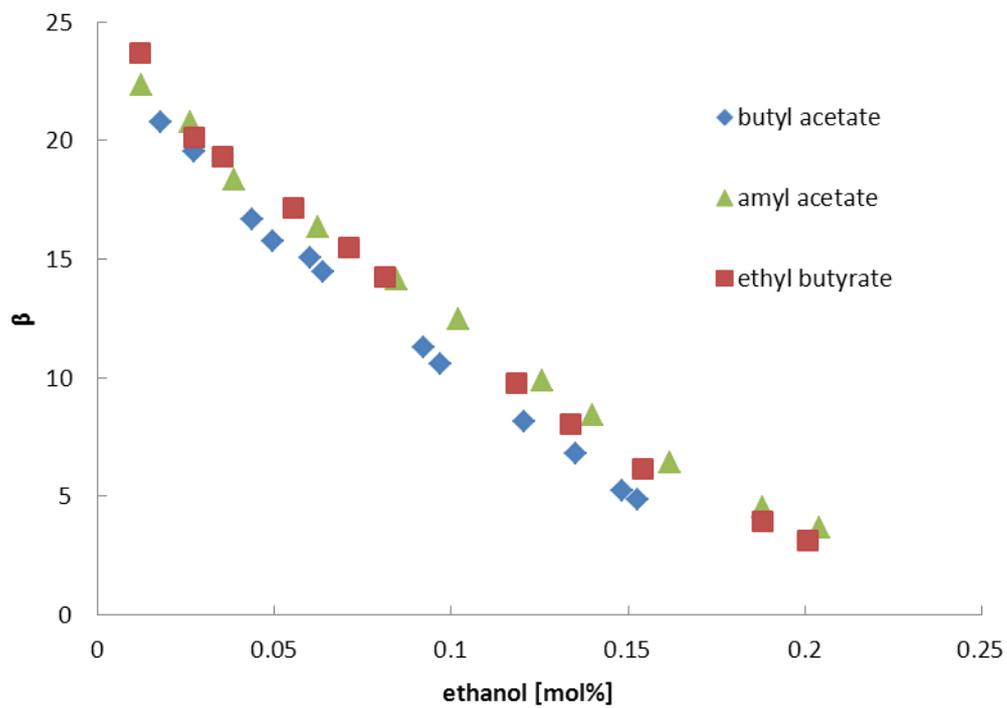


Fig.17 Selectivity for the systems water-ethanol-three esters at 298.15K

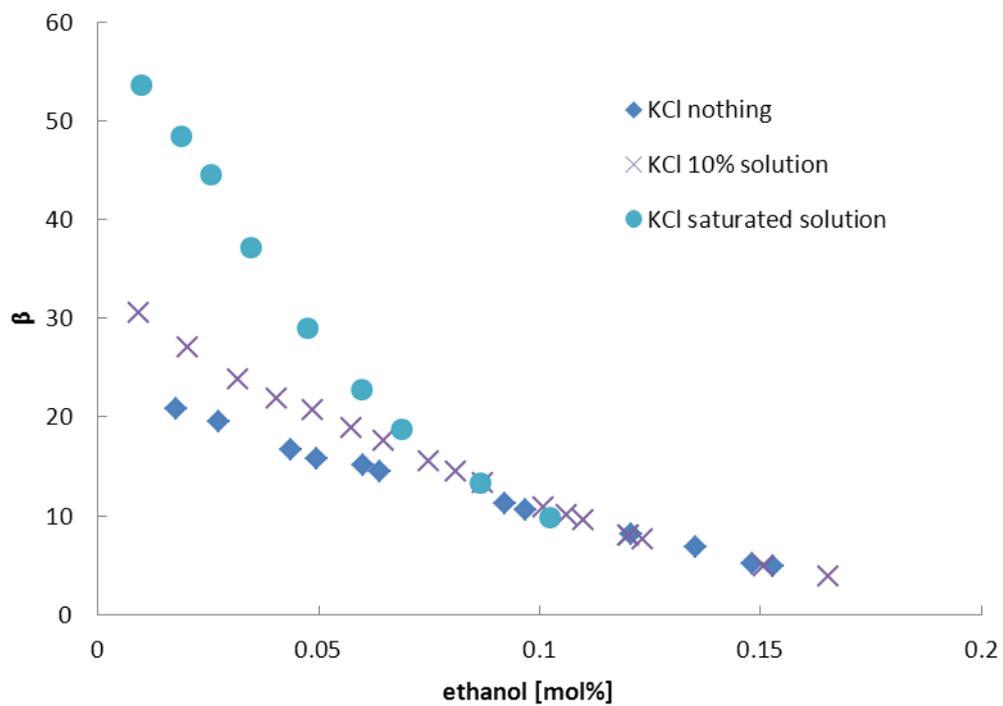


Fig.18 Selectivity for the systems water-ethanol-butylacetate and water-ethanol-butylacetate-KCl(10% and saturated) at 298.15K

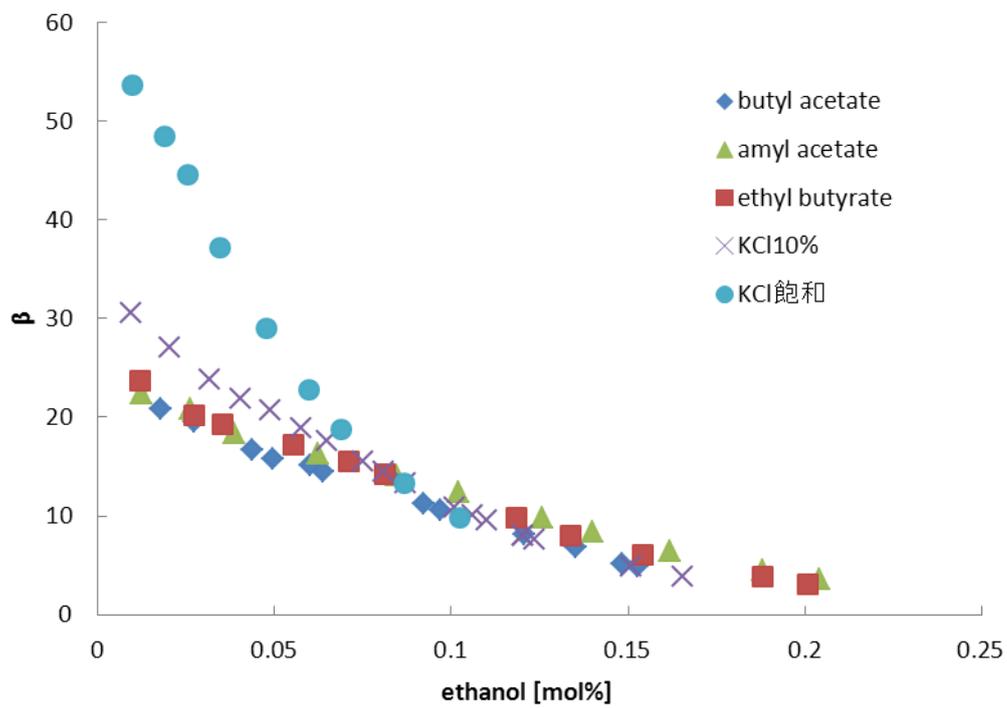


Fig.19 Selectivity for the systems water-ethanol-three esters and water-ethanol-butyl acetate-KCl(10% and saturated) at 298.15K

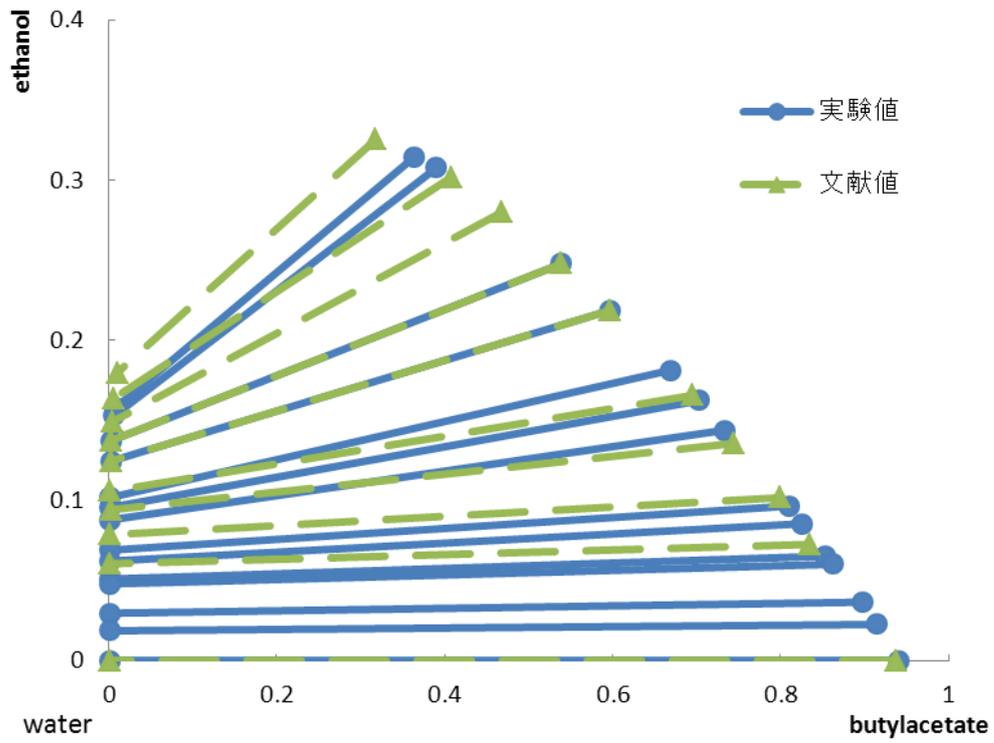


Fig.20 Comparison of Experimental and Literature<sup>6)</sup> of the temperature of 288.2K

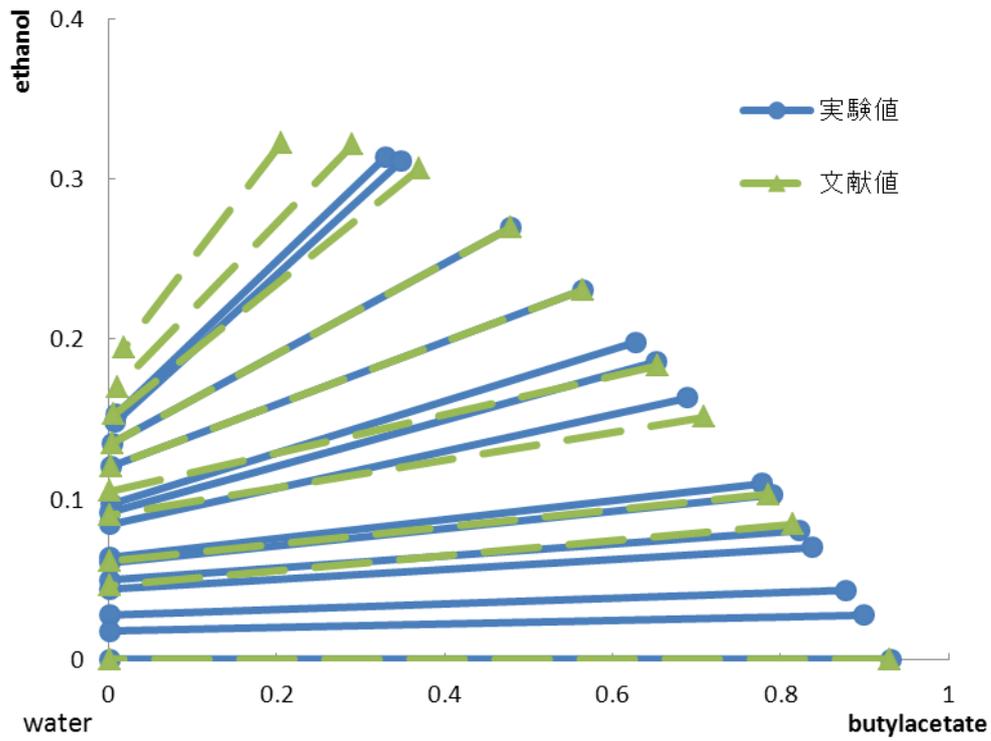


Fig.21 Comparison of Experimental and Literature<sup>6)</sup> of the temperature of 298.2K

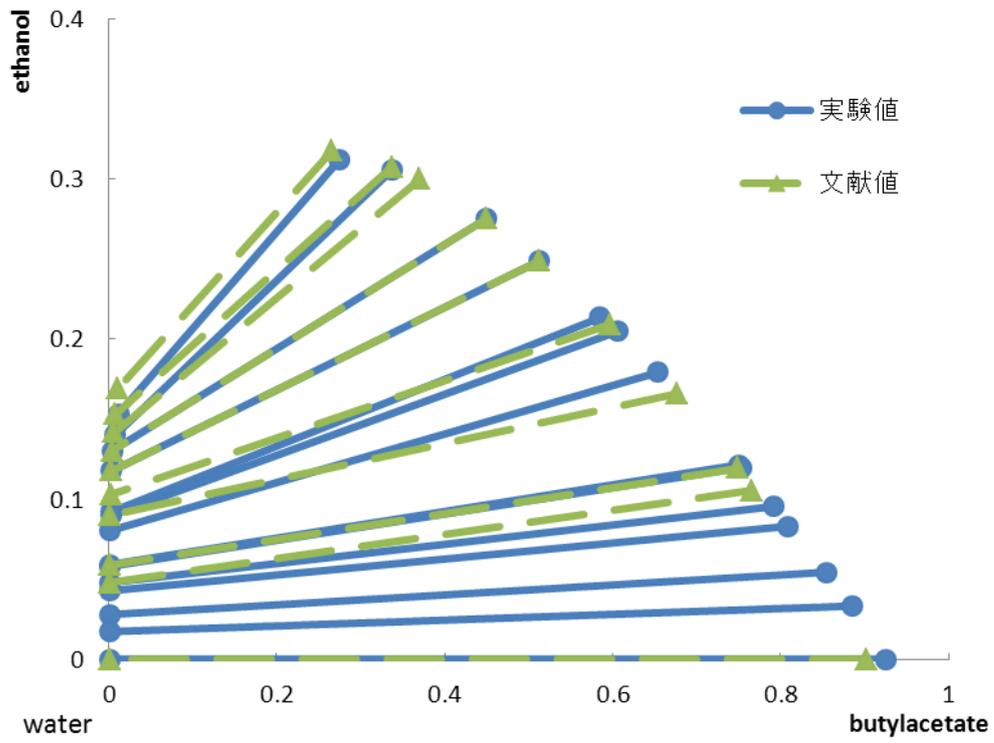


Fig.22 Comparison of Experimental and Literature<sup>6)</sup> of the temperature of 308.2K

## 5. 結言

本研究により、以下のことが分かった。

- Water+Ethanol +Butylacetate、Amylacetate、Ethylbutyrate の三成分系の液液平衡の測定を 288.2K, 298.2K, 308.2K の温度で測定し、その特性を知ることができた。

- 三つのエステルを比較すると二相領域やタイラインの傾きに変化はあまり見られなかった。また、温度による影響もあまり見られなかった。

- Water+Ethanol +Butylacetate+10%KCl または、飽和 KCl の四成分系の液液平衡の測定を 288.2K, 298.2K, 308.2K の温度で測定し、塩による影響を調べることができた。

- 塩を加えることにより二相領域が微量に拡大することがわかった。また、タイラインの傾きも塩の濃度が増すごとに急になっていくこともわかった。

- 選択度から三つのエステルはエタノール水溶液中のエタノールを抽出する抽剤として利用できることが分かった。また、塩化カリウムを加えることで、より効果的に抽出することが出来ることがわかった。

## 6. 今後の展望

今回の結果より、エステルがエタノールを分離する為の抽剤に有用であり、従来のプロセスに液液抽出の分離プロセスを設けることができることが分かった。そこで、Fig.17 に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。発酵槽では、エタノールの濃度が約5%程度で発酵は止まる。そして、発酵後に抽出装置に送り溶剤により精製したエタノールを抽出する。抽出後は、エステル相、水相にそれぞれ分離させる。

エステル相には水、エタノール、溶剤が含まれているので蒸留することにより溶剤と分離させる。溶剤は、抽出装置に戻し再利用する。蒸留されたエタノールは脱水することにより無水エタノールを得ることができる。

また、水相には微量のエタノール、水、グルコースがあり発酵槽に戻しエタノールの濃度を5%以下に保ち続ければ再び発酵し、連続的に行うことができると考えられる。

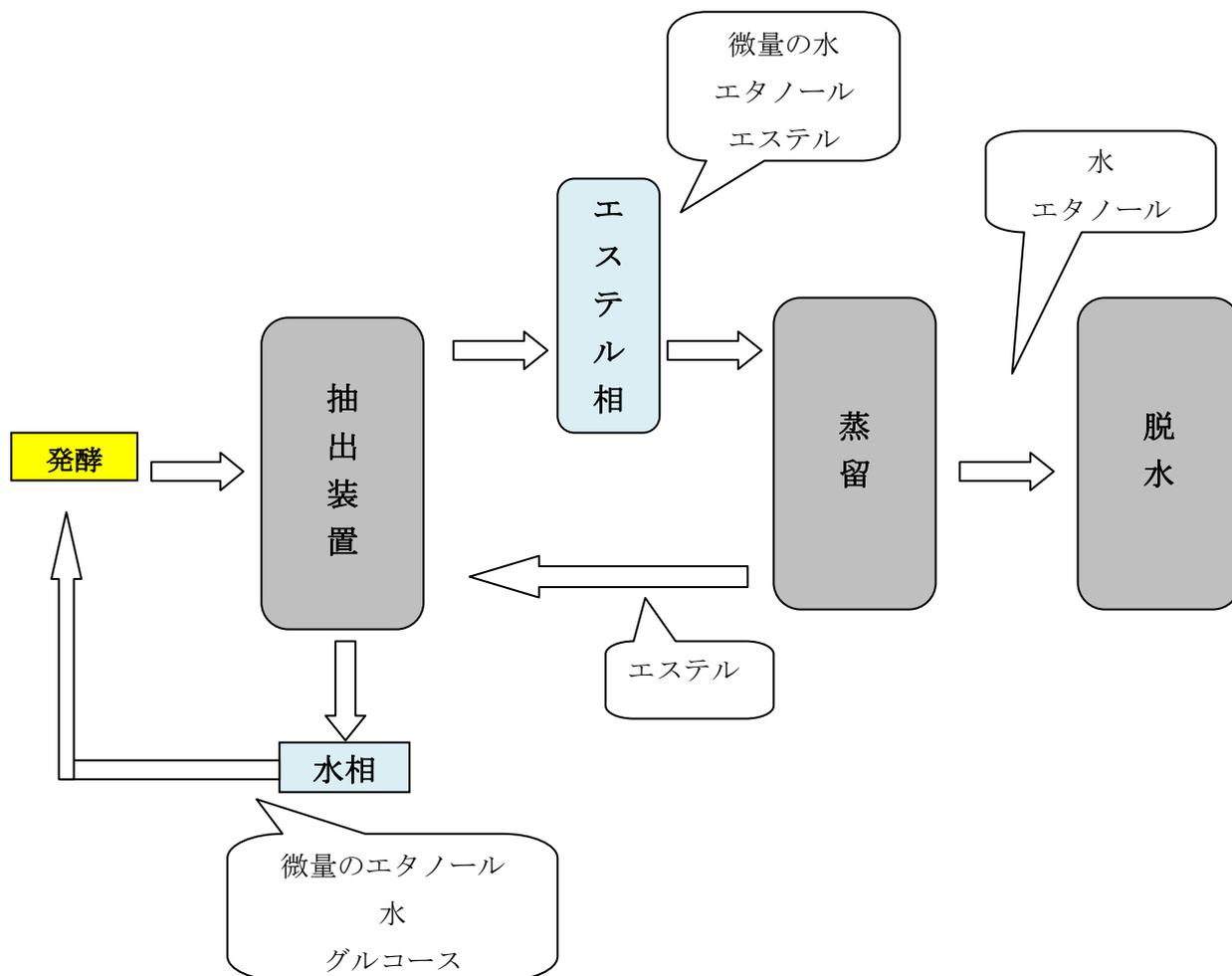


Fig.23 液液抽出によるエタノールの分離プロセス

また、塩化カリウムを用いた時の分離プロセスとして Fig.18 に示す。今回の分離プロセスは、抽出装置に塩と溶剤を加えて分離させていく。エステル相には、塩はほとんど溶けないので Fig.17 と同様に蒸留させて溶剤とエタノールを分離させ無水エタノールを得る。

水相では、塩が多量に含まれている。塩化カリウムは肥料として用いられている物質なのでそのまま廃水として畑にまいて処理をすれば植物の成長の栄養分となるので有効に活用することができる。また、水相のエタノールの濃度が下がっているので発酵槽に戻せば再び発酵することができると思われるが、塩が酵母に影響を及ぼすかもしれないのでそれらを考慮したうえでこの分離プロセスを用いていかなければならない。

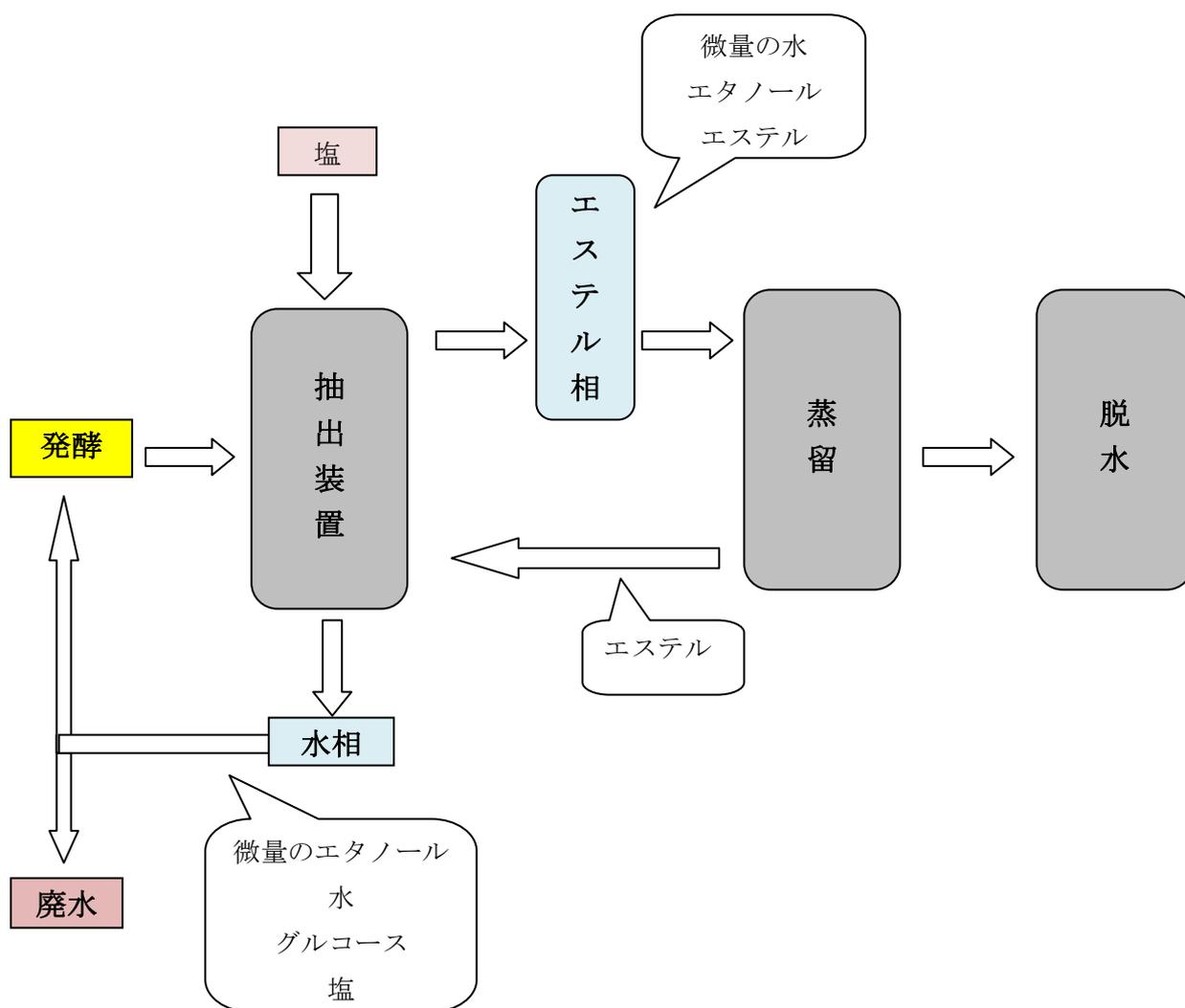


Fig.24 塩を加えた液液抽出によるエタノールの分離プロセス

## 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 I 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) 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 p37-39
- 5) 社会法人日本エネルギー学会編 バイオマスハンドブック p157~p159
- 6) 加藤優人 2007 年度法政大学大学院修士論文

## 謝辞

本研究におきまして実験や分析など多岐にわたりご指導を頂きました片山寛武教授に深く感謝いたします。

また、日常の学生生活でも大変お世話になった M2 の西君、M1 佐藤君、四年生の深浦君、五十嵐君、小野君、石渡君、木村君、瀬端君、鳥越君、中村君、濱口雄大君、大和田君、桑原聡士さん、若林佑弥さん、佐々木悠さんの皆様に深く感謝いたします。