

焼酎もろみに含まれる微量成分の蒸留缶内での 反応と蒸留挙動

—長鎖脂肪酸のエチルエステル化反応速度と蒸留挙動—

塩盛弘一郎*・柏田 雅徳**・富山 幸子**
馬場 由成***・河野 恵宣****・幡手 泰雄*****

Reaction of components in fermentation broth of Shochu during
distillation and their distillation behavior
— Esterification kinetics of long chain fatty acids
and their distillation behavior —

Koichiro SHIOMORI, Masanori KASHIWADA, Sachiko TOMIYAMA,
Yoshinari BABA, Yoshinobu KAWANO, Yasuo HATATE

Abstract

Ester formation rates between ethanol and palmitic, linoleic and oleic acids were measured. The formation rate was affected by the concentrations of fatty acid, citric acid as catalysis, ethanol and temperature. The rate equations of esterification of the respective fatty acids were driven from the experimental results. The distillation behavior of aqueous ethanol solution containing linoleic acid or ethyl linoleate was measured. No linoleic acid was contained in the distillation effluent, however, ethyl linoleate produced by the reaction between ethanol and linoleic acid was contained in the distillate. The distillation behavior was interpreted based on the esterification rate of linoleic acid and the distillation behavior of ethyl linoleate.

緒言

南九州の特産物である焼酎は、その多彩な味と香りによる特徴と個人特有の好みが合致することで独特の嗜好物となっている。この味と香りは焼酎に含まれる非常に多種類の成分の濃度の相互関係によって決まる。乙種焼酎はもろみを単蒸留して精製した蒸留酒であるが、その成分の組成はもろみ調製時と蒸留時の操作に左右される。もろみの調製と蒸留時における精留操作や減圧操作を加味することによって、個人の嗜好に合った蒸留酒の製造が可能にな

る¹⁾。蒸留操作における焼酎の成分は、蒸留缶内成分の気液平衡に関する因子によってきまる¹⁻³⁾。焼酎もろみにはエチルアルコールの他にクエン酸やパルミチン酸やリノール酸等の数種の高級脂肪酸をはじめ多くの微量成分が含まれている⁴⁾。これらの含有物は、蒸留缶内において蒸留圧力によって決まる蒸留温度まで加熱されることにより、種々の反応を引き起こし、種々の化合物へ変化すると考えられる⁵⁾。本研究では、クエン酸を触媒とした、エタノールとパルミチン酸、リノール酸およびオレイン酸との反応によるエチルエステル生成速度に及ぼすエタノール、クエン酸および各高級脂肪酸濃度の影響を明かした。さらに、高級脂肪酸またはこのエステル体を含むエタノール水溶液の蒸留を行い、各成分の留出挙動を調べ、エステル化反応速度と蒸留挙動について検討した。

* 宮崎大学工学部物質工学科助手
** 宮崎県工業試験場
*** 宮崎大学工学部物質工学科助教授
**** 宮崎大学工学部物質工学科教授
***** 鹿児島大学工学部応用化学工学科教授

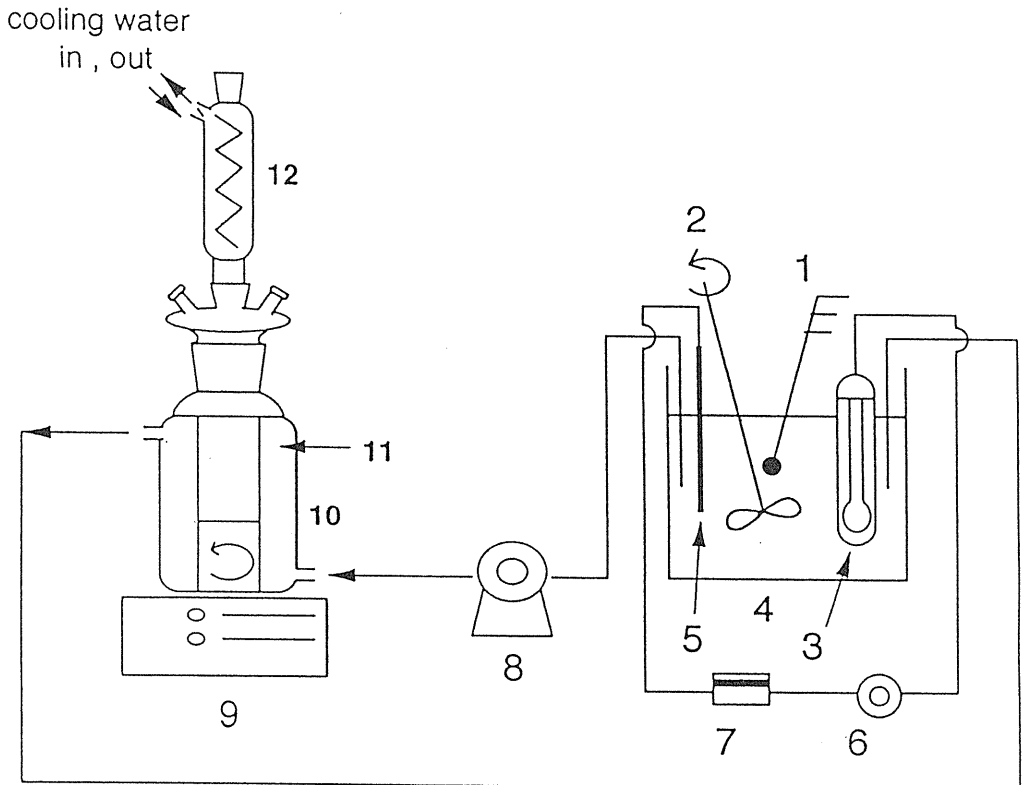
1. 実験

1.1 試料

エタノール、セチルアルコールおよびクエン酸は和光純薬試薬特級を、パルメチン酸、リノール酸、オレイン酸およびそれらのエチルエステルは和光純薬試薬1級を、ヘプタデカン酸はAldrich製純度97%を精製せずそのまま使用した。

1.2 実験装置

クエン酸存在下でのエタノールによる高級脂肪酸のエチルエステル化反応速度はFig.1に示したガラス製二重管型反応器で測定した。(10)は反応容器であり、内径50mm、高さ175mm、内容積380mlの二重管平底ガラス容器である。反応器の上部には冷却管(12)を取り付け大気圧で蒸発液を還流させた。反応器の外管には恒温槽(4)より所定温度の高温ポリエチレン



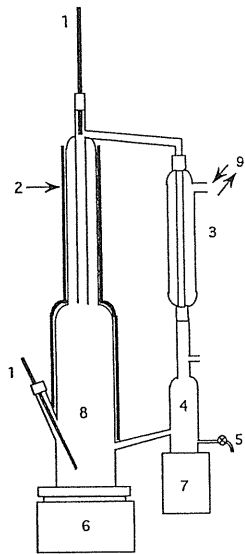
- | | |
|-----------------------|---------------------|
| 1. Thermometer | 7. Thermoregulator |
| 2. Stirrer | 8. Pump |
| 3. Heater | 9. Magnetic stirrer |
| 4. Oil bath | 10. Reactor |
| 5. Thermocouple | 11. Jacket |
| 6. Voltage controller | 12. Condenser |

Fig. 1 Experimental apparatus for the esterification reaction

グリコール液を循環させ、反応容器の底部はマグネチック型の加熱型攪拌器(9)で攪拌しながら加熱して反応容器内を一定温度に保持した。エタノール水溶液にクエン酸を添加した溶液にリノール酸またはリノール酸エチルを加えた水溶液の蒸留実験はFig. 2に示したガラス製のオスマー型蒸留装置で行った。

1. 3 実験方法

反応速度測定方法：所定量のクエン酸を添加したエタノール水溶液約50mlを反応器中で所定温度まで昇温させた。反応液が所定温度になった後、アル



- 1. Thermometer
- 2. Heater
- 3. Condenser
- 4. Distillate collector
- 5. Cock for sampling
- 6. Magnetic stirrer with hot plate
- 7. Magnetic stirrer
- 8. Distillation still
- 9. Cooling water

Fig. 2 Osmer type distillation apparatus

コール水溶液に高級脂肪酸を一定量添加して反応を開始した。反応開始後一定時間毎に溶液を採取した。溶液中の高級脂肪酸エチルエステルの濃度は、ヘプタデカン酸を内部標準としてガスクロマトグラフにより測定した。測定条件および各脂肪酸エチルエステルの検量線をFigs. 3~5に示す。

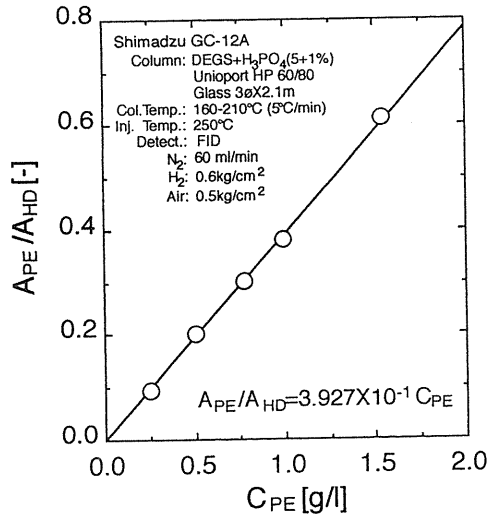


Fig. 3 Quantitative analysis of ethyl palmitate by gas chromatography

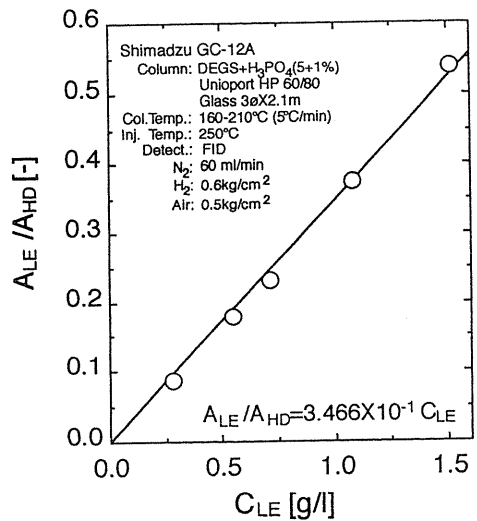


Fig. 4 Quantitative analysis of ethyl linolate by gas chromatography

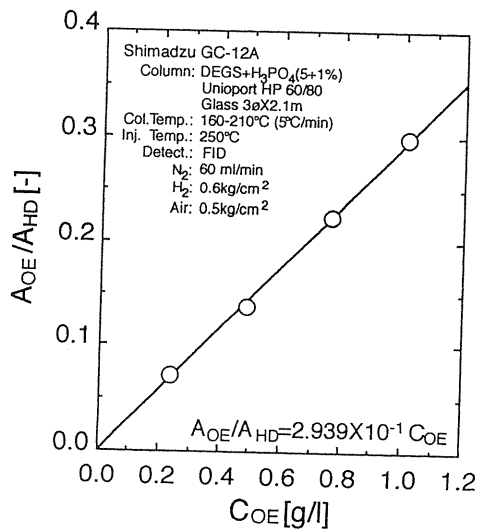


Fig. 5 Quantitative analysis of ethyl oleate by gas chromatography

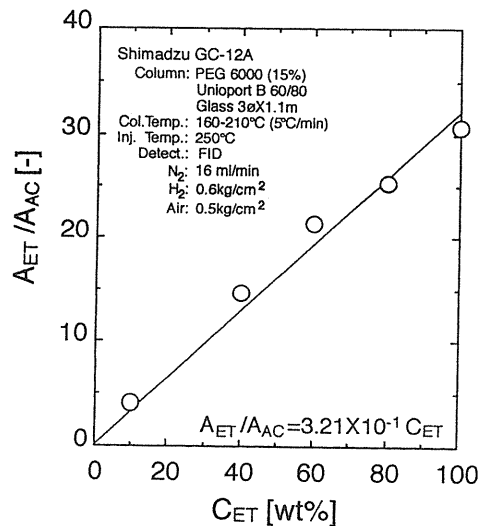


Fig. 6 Quantitative analysis of ethanol by gas chromatography

蒸留挙動の測定：所定濃度のアルコール水溶液400 mlにクエン酸を添加し (4.8×10^{-2} mol/l)，更にリノール酸またはリノール酸エチルを加えて缶内をマグネットスターラーで攪拌しながら常圧状態で底部から加熱した。蒸発を開始して，留出液が液溜に溜りその一部は缶内に戻るようにした。液溜はスターラーで攪拌し濃度を一様にした。気液両相が平衡に達した後留出液を採取しエタノールおよび脂肪酸エチルエステルの濃度を測定した。留出液中のリノール酸エチル濃度およびエタノール濃度は，それぞれヘプタデカン酸とアセトンを内部標準としてガスクロマトグラフで定量した。エタノールの測定条件および検量線をFig. 6に示す。

2. 実験結果および考察

2. 1 エステル化反応速度に及ぼす高級脂肪酸濃度の影響

反応温度323~353Kとして，エタノールにクエン酸を 4.8×10^{-2} mol/l，パルミチン酸 2.0×10^{-2} ~ 7.8×10^{-2} mol/lを添加して，エステル化反応を行った。353Kにおける生成したパルミチン酸エチル濃度， C_{PE} ，と反応時間の関係をFig. 7に示す。 C_{PE} は時間と共に直線的に増加し，パルミチン酸初濃度

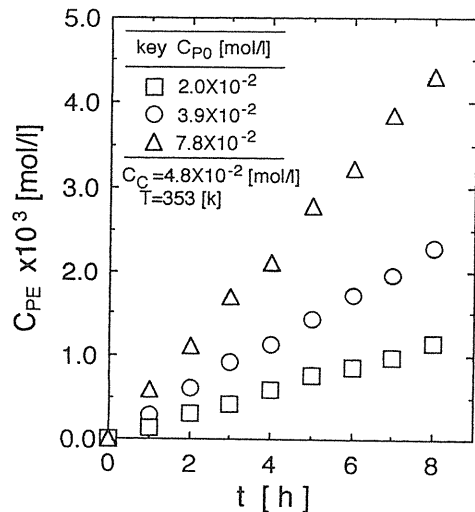


Fig. 7 Realation between C_{PE} and reaction time for various C_{P0} at 353 K

C_{P0} が大きいほどその勾配は大きくなった。この傾向はいずれに温度についても同様であった。パルミチン酸とエタノールとのエステル化反応速度が

$$r_{PE} = dC_{PE}/dt = k_{PE} C_C^m C_{ET}^n \quad (1)$$

で表せると仮定する。ここで， C_C および C_{ET} はクエ

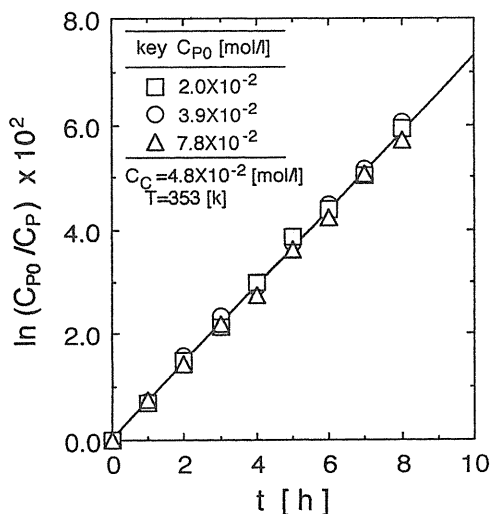


Fig. 8 Relation between $\ln(C_{P0}/C_P)$ and reaction time for various C_{P0} at 353K

ン酸およびエタノールの濃度である。本実験条件で C_c および C_{ET} は一定と仮定できるので、 $k_{PE} C_c / C_{ET}$ を定数として取り扱え、これを k_{PE}' とする。そこで、 r_{PE} がパルミチン酸濃度に関して 1 次であると仮定すれば、(1)式は次式で表せる。

$$\ln(C_{P0}/C_P) = k_{PE} t \tag{2}$$

温度 353K, $C_c = 4.8 \times 10^{-2}$ mol/l の場合の実験結果を $\ln(C_{P0}/C_P)$ と t に関してプロットし、Fig. 8 に示す。実験結果は、 C_{P0} に無関係に一本の直線上にプロットされ、パルミチン酸のエステル化反応速度が(2)式で表せることを示している。反応温度を 323, 333 および 343 K とした場合、 $\ln(C_{P0}/C_P)$ と t の関係は、いずれも、353 K の結果と同様に、 C_{P0} に無関係な直線上にプロットされた。得られた直線の勾配より各々の温度に於ける速度定数 k_{PE}' を求め、その値を Table 1 に示す。

クエン酸濃度を 4.8×10^{-2} mol/l と一定にして、リノール酸濃度を $1.8 \times 10^{-2} \sim 7.2 \times 10^{-2}$ mol/l に変化した場合、反応温度 323~353 K におけるエステ

Table 1. Rate constants of esterification

	T [K]	k_{PE}^1 [h ⁻¹]	k_{PE}^0 [(mol·l ⁻¹) ^{-0.55} h ⁻¹]	
Ethyl palmitate	323	1.12×10^{-3}	6.35×10^{-3}	
	333	2.07×10^{-3}	1.12×10^{-2}	
	343	4.20×10^{-3}	2.24×10^{-2}	
	353	7.37×10^{-3}	3.87×10^{-2}	
	T [K]	k_{LE}^1 [h ⁻¹]	k_{LE}^0 [(mol·l ⁻¹) ^{-0.65} h ⁻¹]	k_{LE} [(mol·l ⁻¹) ^{0.15} h ⁻¹]
Ethyl linoleate	323	1.10×10^{-3}	8.44×10^{-3}	8.95×10^{-2}
	333	1.92×10^{-3}	1.48×10^{-2}	1.31×10^{-1}
	343	3.27×10^{-3}	2.45×10^{-2}	2.49×10^{-1}
	353	5.24×10^{-3}	3.87×10^{-2}	4.40×10^{-1}
	T [K]	k_{OE} [h ⁻¹]	k_{OE}^0 [(mol·l ⁻¹) ^{-0.49} h ⁻¹]	
Ethyl oleate	343	3.16×10^{-3}	1.39×10^{-2}	
	353	5.14×10^{-3}	2.49×10^{-2}	

ル化反応の実験結果の一例をFig. 9に示す。生成したリノール酸エチルの濃度、 C_{LE} は反応時間とともに直線的に増加している。パルミチン酸の場合と同様に、リノール酸エチル生成速度 r_{LE} がリノール酸について1次反応であると仮定し、実験結果を $\ln(C_{L0}/C_L)$ と t についてプロットし、Fig. 10に示す。実験結果は、 C_{L0} に無関係に、その温度によって決まる直線上にプロットされ、その反応速度が

$$r_{LE} = k'_{LE} C_L \quad (4)$$

で表せることを示している。各々の直線の傾きの値より k'_{LE} を求め、Table 1に示す。

クエン酸濃度を $4.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と一定にして、オレイン酸濃度を $1.8 \times 10^{-2} \sim 7.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に変化させてオレイン酸のエステル化反応を測定した。反応温度353Kにおける実験結果をFig. 11に示す。実験結果を $\ln(C_{O0}/C_O)$ と t について半対数プロットして、Fig. 12に示す。実験結果はオレイン酸初濃度に関係なく温度によって決まる直線上にプロットされた。オレイン酸のエステル化反応は次式で表すことができる。

$$r_{OE} = k'_{OE} C_O \quad (5)$$

Fig. 12の直線の勾配の値より k'_{OE} を求め、Table 1に示す。

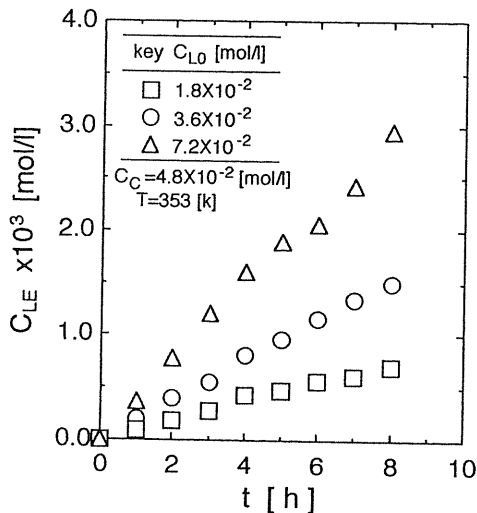


Fig. 9 Relation between C_{LE} and reaction time for various C_{L0} at 353 K

2. 2 エステル化反応速度におよぼすクエン酸の影響

パルミチン酸濃度を $3.9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と一定にし、クエン酸濃度を 9.5×10^{-2} 、 4.8×10^{-2} および $2.4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に変化させ、反応温度343および353Kにおいてエステル化反応を行った。実験結果を $\ln(C_{p0}/C_p)$ と t に対してプロットし、Fig. 13に示す。実験結果は、 C_c によって各々異なった直線上にプロットされ、反応速度が(2)式で表せることを示している。 k'_{pE} は各直線の勾配の値より求められ、 C_c の関数となる。温度343Kで求めた k'_{pE} も合わせて、 C_c に対して両対数グラフにプロットしFig. 14に示す。得られた直線の傾きはクエン酸の反応次数を示しており、これらの温度における k'_{pE} の値はクエン酸濃度の関数として

$$k'_{pE} = k_{pE}^0 C_c^{0.55} \quad (6)$$

で表せる。従って(1)式は

$$r_{pE} = k_{pE}^0 C_c^{0.55} C_p \quad (7)$$

で表せる。反応初期において、 C_p は C_{p0} と近似できる。 C_{p0} を変化させて測定したパルミチン酸エチル生成速度、 r_{pE} 、を $C_c^{0.55} C_{p0}$ に対してプロットしFig. 15に示す。いずれの実験結果も、それぞれの反応温度で異なる直線上にプロットされた。この直線の傾きから k_{pE}^0 を求め、Table 1に示す。

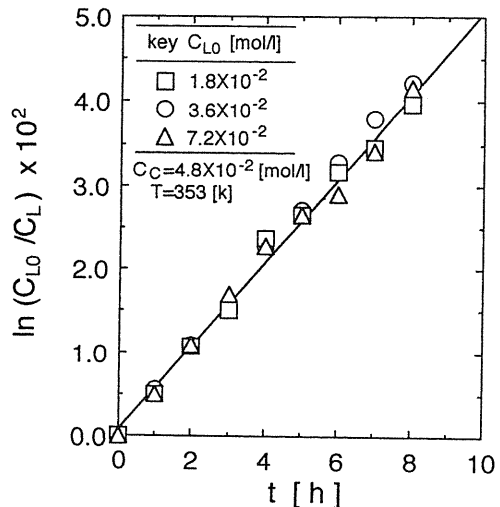


Fig. 10 Relation between $\ln(C_{L0}/C_L)$ and reaction time for various C_{L0} at 353K

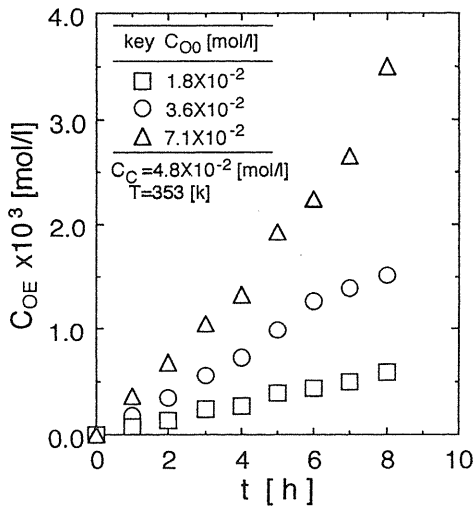


Fig. 11 Relation between C_{OE} and reaction time for various C_{O0} at 353 K

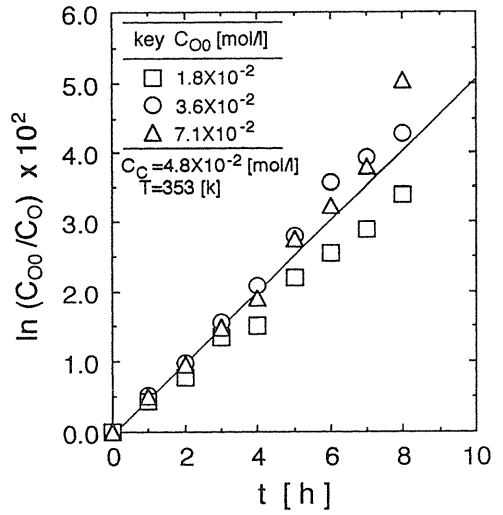


Fig. 12 Relation between $\ln(C_{O0}/C_O)$ and reaction time for various C_{O0} at 353 K

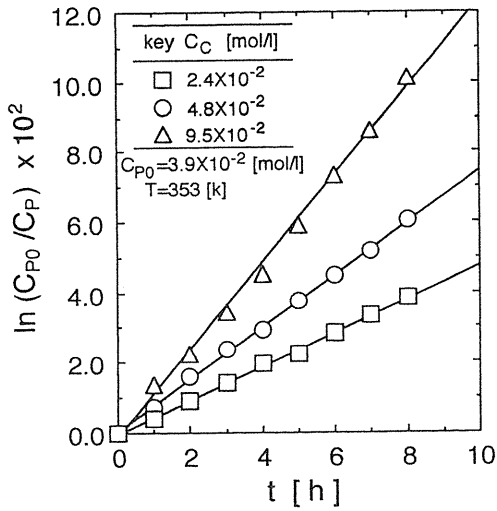


Fig. 13 Relation between $\ln(C_{P0}/C_P)$ and reaction time for various C_C at 353 K

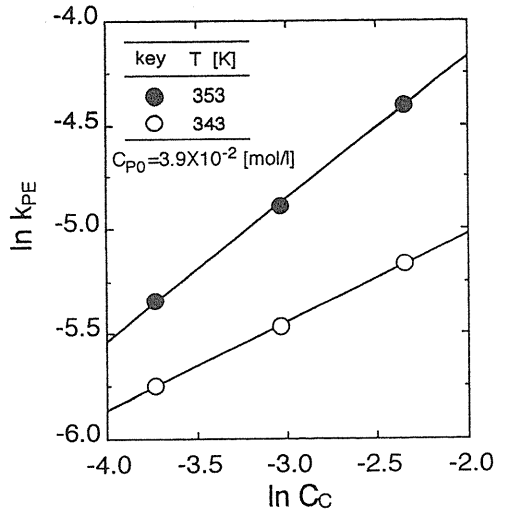


Fig. 14 Relation between $\ln k_{PE}$ and $\ln C_C$

更に、リノール酸濃度、 C_{L_0} を $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と一定として、クエン酸濃度、 C_c を $2.4 \times 10^{-2} \sim 9.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と変化させてエステル化反応を行った。実験結果を $\ln(C_{L_0}/C_L)$ と t についてプロットし、Fig.16に示す。実験結果は、 C_c によって決まる直線上にプロットされており、反応速度が(4)式で表せることを示している。直線の勾配の値より k'_{LE} を求め、 C_c に対して両対数プロットするとFig.17の様になる。この直線の傾きからクエン酸の反応次数を0.65と決定した。従って、(4)式は

$$r_{LE} = k_{LE}^0 C_c^{0.65} C_L \quad (8)$$

で表せる。リノール酸濃度を変化させて測定したエステル化速度、 r_{LE} 、を $C_c^{0.65} C_{L_0}$ についてプロットし、Fig.18に示す。実験結果は、温度によって決まる直線上にプロットされ、反応速度が(8)式で表されることがわかる。この直線の傾きから k_{LE}^0 を求め、Table 1に示す。

オレイン酸濃度を $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と一定にして、クエン酸濃度を 2.4×10^{-2} 、 4.8×10^{-2} および $9.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と変化させてエステル化反応速度を測定した。353Kにおける実験結果を $\ln(C_{O_0}/C_O)$ と t について半対数プロットしてFig.19に示す。実験結果は C_c の値で決まる直線上にプロットされ、オレイン酸のエステル化反応速度は

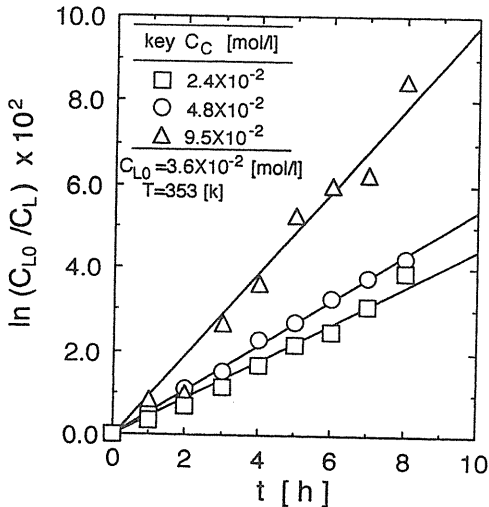


Fig. 16 Relation between $\ln(C_{L_0}/C_L)$ and reaction time for various C_c at 353K

$$r_{OE} = k'_{OE} C_O \quad (9)$$

で表せる。得られた直線の勾配の値より k'_{OE} を求め、 C_c に対して両対数プロットしてFig.20に示す。353Kおよび343Kにおいて勾配0.55および0.43となっており、その平均値を用いて、(9)式は

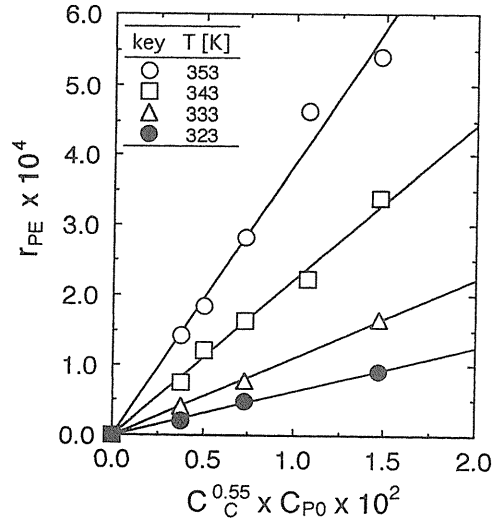


Fig. 15 Relation between r_{PE} and $(C_c^{0.55} \times C_{P0})$

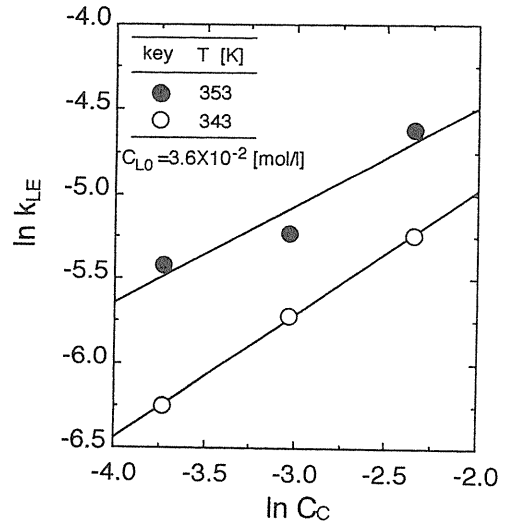


Fig. 17 Relation between $\ln k_{LE}$ and $\ln C_c$

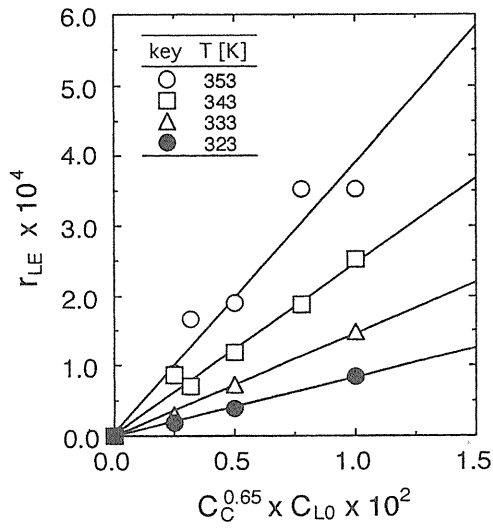


Fig. 18 Relation between r_{LE} and $(C_C^{0.65} X C_{L0})$

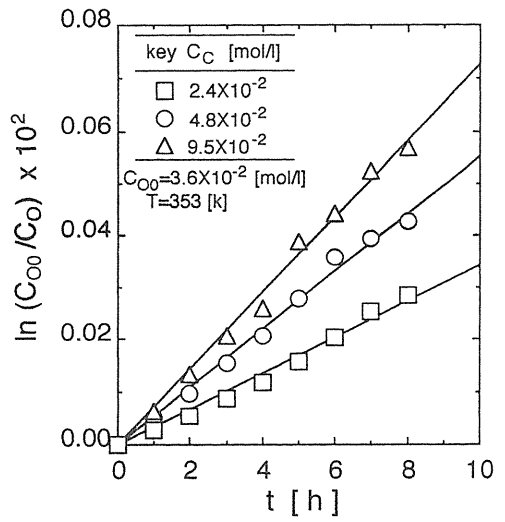


Fig. 19 Relation between $\ln(C_{00}/C_0)$ and reaction time for various C_c at 353K

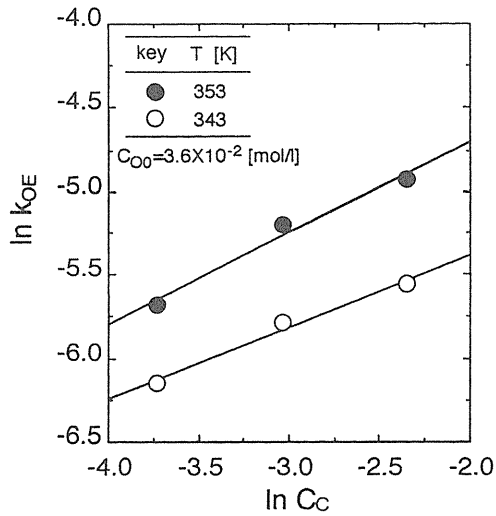


Fig.20 Relation between $\ln k_{OE}$ and $\ln C_c$

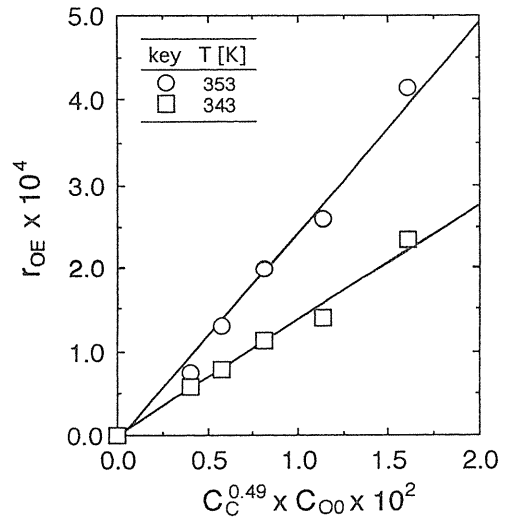


Fig. 21 Relation between r_{OE} and $(C_C^{0.49} X C_{00})$

$$r_{OE} = k_{OE}^0 C_C^{0.49} C_O \quad (10)$$

で表せる。 C_C を変化させて測定した r_{OE} を $C_C^{0.49} C_O$ についてプロットし、Fig. 21に示す。いずれの実験結果も温度によって決まる直線上にプロットされた。この直線の傾きから k_{OE}^0 を求め、Table 1に示す。

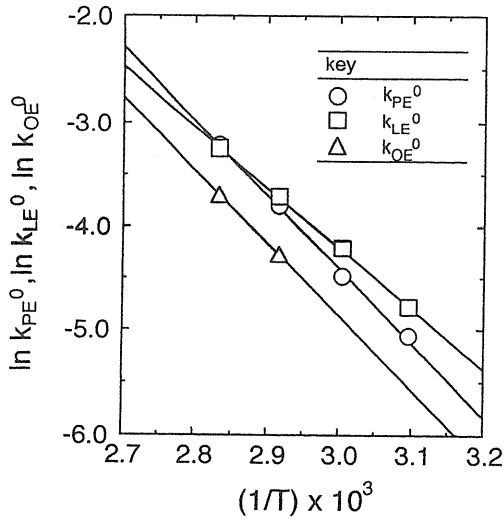


Fig. 22 Arrhenius plots of k_{PE}^0 , k_{LE}^0 and k_{OE}^0

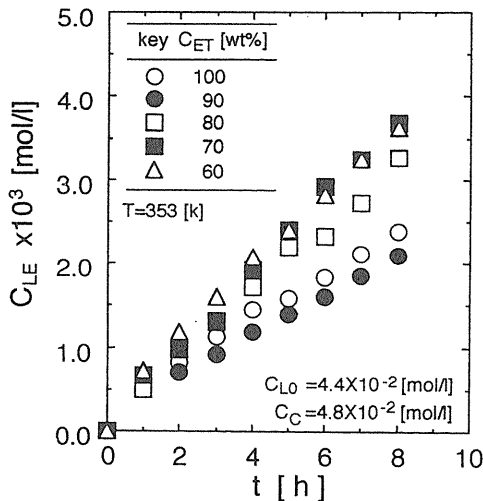


Fig. 23 Relation between C_{LE} and reaction time for various C_{ET} at 353 K

求めた k_{PE}^0 , k_{LE}^0 および k_{OE}^0 を $(1/T)$ に対して半対数プロットしてFig. 22に示す。それぞれ直線上にプロットされ、 k_{PE}^0 , k_{LE}^0 および k_{OE}^0 と反応温度 T との関係は次式で表される。

$$k_{PE}^0 = 1.91 \times 10^7 \exp(-7.06 \times 10^3 / RT) \quad (11)$$

$$k_{LE}^0 = 5.19 \times 10^5 \exp(-5.79 \times 10^3 / RT) \quad (12)$$

$$k_{OE}^0 = 1.15 \times 10^7 \exp(-7.04 \times 10^3 / RT) \quad (13)$$

2. 3 リノール酸のエステル化反応速度におよぼすエタノール濃度の影響

クエン酸濃度を $4.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、リノール酸濃度を $4.4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と一定にして、エタノールの重量分率を 1.0, 0.9, 0.8, 0.7 および 0.6 (w/w) と変化させてエステル化反応を行った。353 K における実験結果を C_{LE} と反応時間に対してプロットし Fig. 23 に示す。これらの反応時間では、エタノールおよびリノール酸の濃度は殆ど変化せず初濃度と仮定できる。各々の勾配より求めたエステル化反応速度、 r_{LE}^0 をアルコール濃度、 C_{ET} に対して両対数プロットし、Fig. 24 に示す。実験結果は勾配 -0.8 の直線上にプロットされており、リノール酸エチルの生成速度は

$$r_{LE}^0 = k_{LE}^0 C_{ET}^{-0.80} \quad (14)$$

で表される。(8)式と(14)式を考慮すると、リ

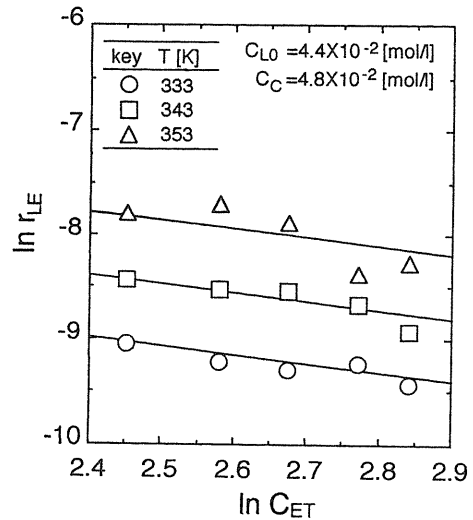


Fig. 24 Relation between $\ln r_{LE}$ and $\ln C_{ET}$

ノール酸のエチルエステル化反応速度は次式によって表すことができる。

$$r_{LE} = k_{LE} C_C^{0.65} C_L C_{ET}^{-0.80} \quad (15)$$

C_C 、 C_{L0} および C_{ET0} を変化させた実験のリノール酸生成速度 r_{LE} を $C_C^{0.65} C_L C_{ET}^{-0.80}$ に対してプロットした結果をFig. 25に示す。実験結果は、温度によって決まる直線上にプロットされ、反応速度が(15)式で表されることを示している。これらの直線の傾きの値から各温度の k_{LE} を求め、Table 1に示す。求めた k_{LE} を $(1/T)$ に対してプロットし、Fig. 26に示す。 k_{LE} は、直線上にプロットされ、 k_{LE} と反応温度 T の関係は次式で表される。

$$k_{LE} = 1.63 \times 10^7 \exp(-6.17 \times 10^3 / RT) \quad (16)$$

2. 4 クエン酸、リノール酸エチルを含んだエタノール水溶液の蒸留平衡

30wt%のエタノール水溶液にクエン酸 4.8×10^{-2} mol/lを添加し、更にリノール酸エチルを3.25, 1.62, 0.81, 0.41および0.16 mmol/l添加した溶液の蒸留挙動を測定した。留出液組成および蒸留温度の時間変化をFig. 27に示す。蒸留を開始すると、揮発成分であるエタノールが蒸発し留出部に移動し缶内におけるエタノール濃度が低下して、蒸留温度が蒸留時間と共に上昇した。これに伴い、留出液中のリノール酸エチル濃度は時間と共に上昇した。留出液中のリノール酸エチル濃度はその添加量が0.41 mmol/l以上では、その濃度に関係なくなった。リノール酸エチル濃度が0.41 mmol/l以上になるとエタノール水溶液に完全に溶解せず、液体のリノール酸エチルが分離した。このためリノール酸エチルの一部が水溶液に溶解して、水/エタノール/クエン酸/リノール酸エチル溶液(飽和)と析出したリノール酸エチルの液体および蒸留による蒸気との3相の平衡が成立していると考えられる。留出液組成は、その温度のみに依存し缶内に添加したリノール酸エチルの量には無関係になると考えられる。リノール酸エチルの添加量を0.16 mmol/lにした場合、添加したリノール酸エチルはエタノール水溶液に全て溶解して不飽和溶液となる。この場合には、留出液中のリノール酸エチルの濃度は0.41 mmol/l以上添加した場合より小さくなると考えられる。流出時間が2.6時間以上では、留出液中のエタノール濃度が60 wt%となってリノール酸エチルが過飽和状態と

なってその濃度の測定が困難となり、確実な濃度の測定が不可能となった。0.16 mmol/l添加した場合の初留分では、留出液と缶内液中のリノール酸エチル濃度、 C_{GL} 、 C_{LL} の比は

$$(C_{GL} / C_{LL}) = 0.29 \quad (17)$$

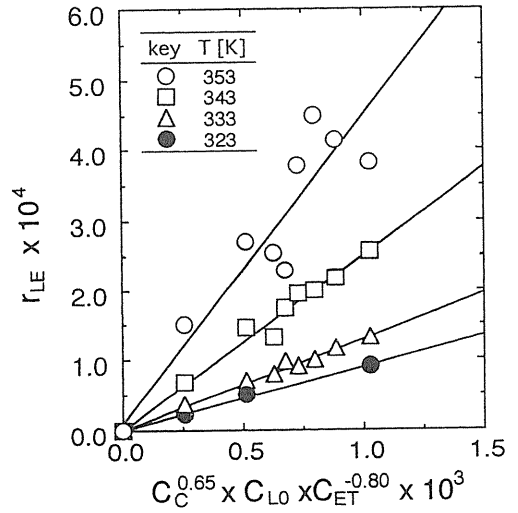


Fig. 25 Relation between r_{LE} and $(C_C^{0.65} C_{L0} C_{ET}^{-0.80})$

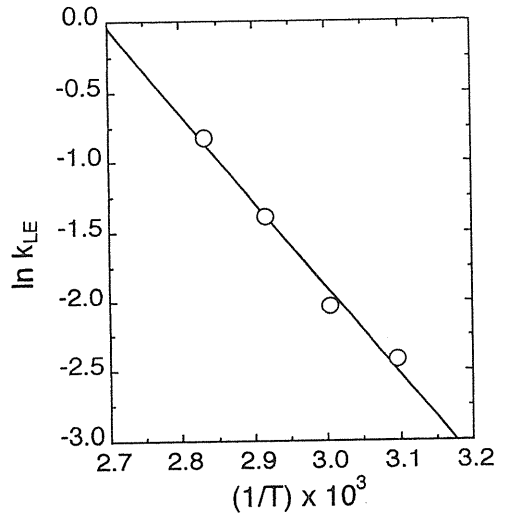


Fig. 26 Arrhenius plots of k_{LE}

となっている。

30wt%のエタノール水溶液に $4.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のクエン酸とリノール酸を3.57または1.78mmol/l添加した溶液の蒸留平衡を測定した。留出液中のエタノールおよびリノール酸エチル濃度をFig. 28に示す。留出温度は蒸留時間とともに上昇した。リノール酸は揮発性が小さいため留出液中に含まれなかったが、蒸留缶内でリノール酸とエタノールとの反応によって生成したリノール酸エチルエステルが留出した。缶内のエステル化反応が(15)式で進行すると仮定すれば、缶内のリノール酸エチル濃度は次式

によって求められる。

$$C_{LL} = \int_0^t k_{LE} C_c^{0.65} C_{ET}^{-0.80} C_L dt \quad (18)$$

$$= \int_0^t 163 \times 10^7 \exp(-6.17 \times 10^3/RT) C_c^{0.65} C_{ET}^{-0.80} C_L dt \quad (19)$$

クエン酸初濃度、 C_c 、任意の蒸留時間における温度、 T 、リノール酸初濃度、 $C_{L,0}$ 、および留出液中のエタノール濃度を用いて、(19)式を数値的に積分して任意の時間における C_{LL} の値を求めFig. 28に

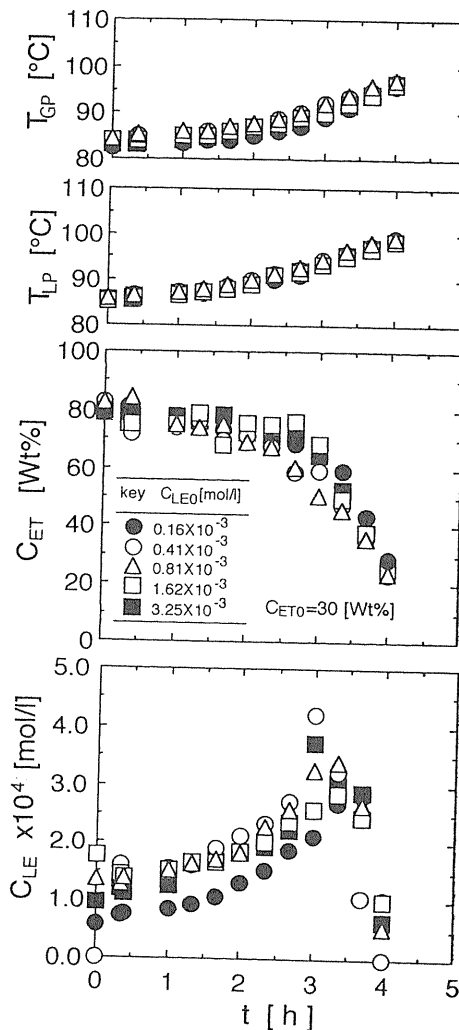


Fig. 27 Distillation results of aqueous ethanol solution containing ethyl linolate.

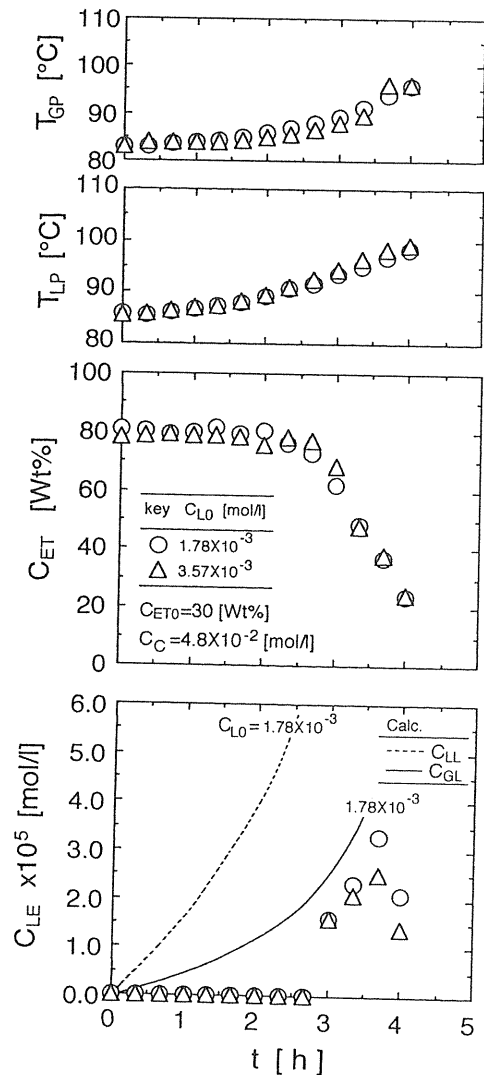


Fig. 28 Distillation results of aqueous ethanol solution containing linoleic acid.

点線で示す。また、(17)式より、 C_{GL} を求め、Fig. 28に実線で示す。本実験の濃度測定においては、リノール酸エチル濃度の測定誤差が5 mg/lであり、この濃度以下での測定値はかなり大きな誤差を含む。この条件を考慮すれば、本計算結果は実験結果とよく一致していると考えられる。

結 言

焼酎もろみに含まれるパルミチン酸、リノール酸、オレイン酸のエチルエステル化反応速度とその蒸留挙動について検討した。脂肪酸濃度、クエン酸濃度、エタノール濃度、反応温度を変化させてエステル化速度を測定し、それぞれの脂肪酸のエステル化速度式を導出し、速度定数を決定した。リノール酸およびリノール酸エチルを含むエタノール水溶液の蒸留挙動を測定した。リノール酸は留出液に含まれず、リノール酸とエタノールの反応によって生成したエステル体が留出した。リノール酸エチルの蒸留挙動は、蒸留缶内のエステル化反応速度と留出比から説明することができた。

謝 辞

実験に協力いただきました、立山伸治氏（東芝エンジニアリング）と安武繁彦氏（ヤマックス）に感謝いたします。

Nomenclature

- C : concentration [mol · l⁻¹]
 k : rate constant of ester formation
 k' : rate constant at the fixed concentrations of citric acid and ethanol
 k^0 : rate constant at the fixed concentration of ethanol.
 r : formation rate of acid ester [mol · l⁻¹ · h⁻¹]
 T : temperature [K]
 t : reaction time [h]
 <subscripts>
 C : citric acid
 $E T$: ethanol
 $G L$: ethyl linoleate in the vaporized phase
 $G P$: gas phase
 L : linoleic acid
 $L E$: ethyl linoleate
 $L L$: ethyl linoleate in the liquid phase
 $L P$: liquid phase
 O : oleic acid
 $O E$: ethyl oleate
 P : palmitic acid
 $P E$: ethyl palmitate
 0 : initial

Literature cited

- 1) Ikari, A., S. Mishima and I. Otsubo : *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 271 (1974)
- 2) Ikari, A., Y. Hatate, T. Fukumoto and K. Sasaki : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 1031 (1989)
- 3) Ikari, A. : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 69 (1993)
- 4) Nishitani, N., T. Sato and S. Sugama : *J. Brew. Soc. Japan*, **73**, 489 (1978)
- 5) Ohta, T., Y. Morimitsu, Y. Sameshima, T. Samuta and T. Ohba : *J. Ferment. Bioeng.*, **72**, 347 (1991)