

β -pinene + ethanol 系 の 101.3kPa における定圧気液平衡測定

日大生産工(院) ○吉田大樹, 日大生産工 佐藤敏幸,岡田昌樹,日秋俊彦

1 緒言

本研究室ではこれまでに、超臨界エタノールを溶媒として触媒無添加で原料のピネンからリモネンの合成に成功し、有害な有機溶媒を使用すること無く、短時間でより高効率に生産できる化学プロセスの構築を検討してきた。この化学プロセスでは、目的生成物であるリモネンだけでなく、原料のピネンと溶媒のエタノールの除去が必要となる。そこで本研究では、分離プロセスに分離精製法として広く用いられる蒸留を想定し、定圧条件におけるピネン、エタノール、リモネンからなる気液平衡測定を行うものである。まず構成2成分系のひとつである β -pinene + ethanol の 101.3kPa における定圧気液平衡測定を行った。得られた気液平衡データは熱力学的健全性テストにより評価し、活量係数式による相関を行った。

2 実験

実験には、和光純薬工業社製の β -pinene (purity>95.0%) および和光純薬工業社製 Ethanol (purity>99.5%)を使用した。気液平衡測定には、図1に示すパイレックスガラス製循環型気液平衡測定器を用いた。温度測定には、ASL 社製高精度白金温度計 F250(測定温度精度:±0.03K 以内)を用いた。

平衡温度の測定は、大気圧下で気液平衡測定をおこなった後、式(1)を用いて蒸気圧式(Antoine 式)の傾きより実測大気圧での平衡温度から 101.3 kPa に補正する方法で求めている。

$$T' = T + \frac{1}{2.303 \left[\sum_{i=1}^N \frac{B_i x_i}{(T + C_i)^2} \right]} \times \frac{101.3 - H}{H} \quad (1)$$

ここで、 T' (°C)は 101.3 kPa における平衡温度、 T (°C)は測定時の大気圧における平衡温度、 B_i 、 C_i は各成分の Antoine 定数、 x_i は各成分の

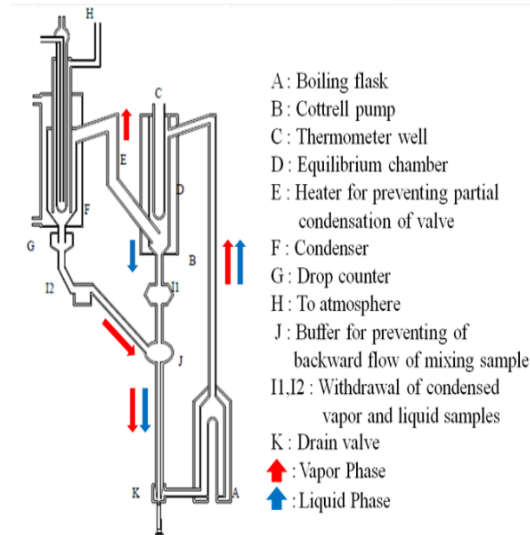


図1 パイレックスガラス製循環型気液平衡測定装置

液相組成、 H は測定時の大気圧である。

気液各相の組成分析には、検出器に TCD を備えた島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-17A を使い、カラムには Agilent Technologies 社製 HP-INNOWAX を用いた。採取した気液各相における組成決定には、精度 0.003 モル分率以内の検量線を作成し利用した。

本研究で用いた Ethanol, β -pinene の沸点および Antoine 定数を表1に示す。

表1 測定物質の沸点および Antoine 定数^{[1][2]}

	沸点[K]	Antoine 定数		
		A	B	C
Ethanol	351.453	7.24681	1598.71	226.7294
β -pinene	439.414	5.94631	1465.03	205.5143

Measurement of isobaric vapor-liquid equilibria
for β -pinene + ethanol binary systems

Hiroki YOSHIDA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

4 結果

本研究で実測した β -pinene + ethanol系の101.3kPaにおける気液平衡測定結果を図2に示す。純物質の沸点差が約90 Kあり、 β -pineneの標準沸点は440 Kと高温である。また、 β -pineneの低濃度側では急激に平衡温度が変化し、平衡状態が不安定であった。

実測した気液平衡データについて、データの熱力学的健全性テストをVan Nessのポイントテストにより行った。その結果、 $\Delta y_1=0.0049$ でありVan Nessらが定めた評価基準（誤差 Δy_1 が0.01以下の場合に健全）を満たしていることを確認した。なお、評価に用いた活量係数式にはMargules three suffix式を用いている。

次に、気液平衡の相関にはNRTL式を用いた。NRTL式は式(2)で与えられる。NRTL式は局所組成溶液モデルを基礎とした汎用性の高い活量係数モデルである。NRTL式では式中の α の値を0.2~0.47の間で変化させることにより、極性の異なる混合系や不均一系の気液平衡を表現することが可能である。本研究では、 α の値を炭化水素+アルコール系など極性が異なる混合系に適応される $\alpha=0.47$ に固定して相関を行った。

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + G_{12}x_1)^2} \right\} \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12}x_1} \right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + G_{21}x_2)^2} \right\} \end{cases} \quad (2)$$

$$G_{12} = e^{(-\alpha_{12}\tau_{12})}, G_{21} = e^{(-\alpha_{21}\tau_{21})}$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}, \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

NRTL パラメータおよび実測値との偏差を表2にNRTL式($\alpha=0.47$)による相関結果を図2にそれぞれ示す。

5 結言

101.3kPaにおける β -pinene + ethanol系の定圧気液平衡測定を行った。得られた実測値についてVan Nessのポイントテストで評価を行った結果、健全であると評価した。NRTL式での相関を行った結果、良好な相関が得られた。

表2 NRTL 式による相関結果

	Δy_1	ΔT	$g_{12}-g_{11}$	$g_{12}-g_{22}$
β -pinene + Ethanol	0.0046	0.295	850.901	1066.953

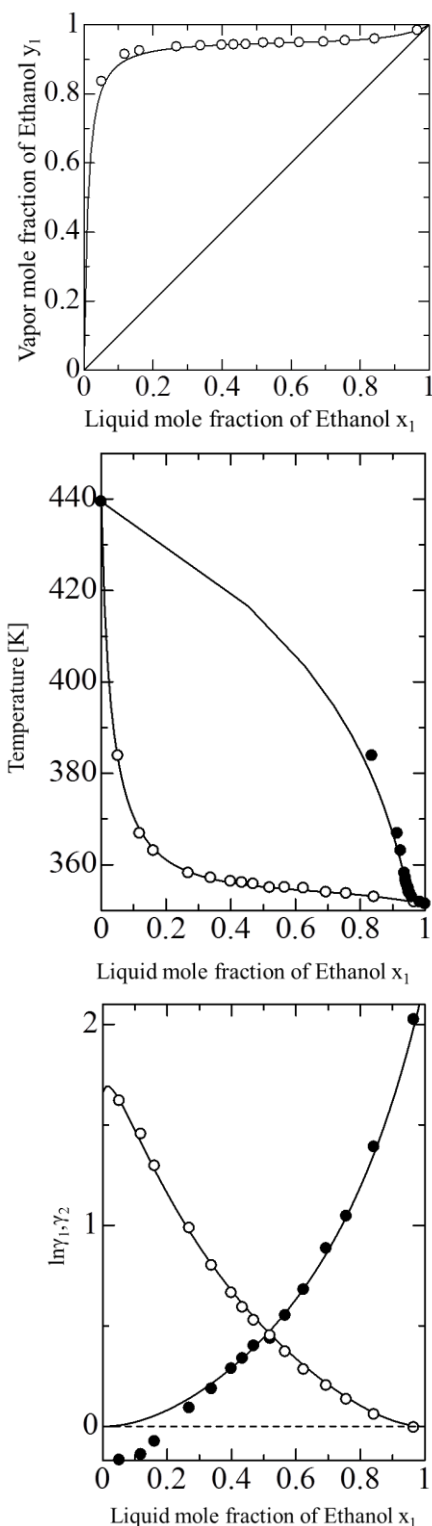


図2 β -pinene + ethanol 系の 101.3kPa における定圧気液平衡測定 (○, ●) と NRTL 式 (実線) による相関結果

【参考文献】

[1] D. Ambrose et al., J. Chem. Thermodynamics, 2, 631-645 (1970). [2] J. Erskine Hawkins et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 3756-3758 (1954).