

Ethanol + β -pinene + D(+)-limonene 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, 松本真和, 岡田昌樹
日秋俊彦, 応用物性研究所 大場茂夫

1 緒言

近年, バイオマス資源から有用な有機化合物に変換する技術が求められている。当研究室では, 通常は廃液として扱われ焼却されているバイオマス資源のピネンを原料として, 超臨界エタノールを反応溶媒とし, 触媒無添加でリモネンを合成することに成功した¹⁾。この反応プロセスから得られる生成物から, 高純度のリモネンを得るための分離プロセスが構築できれば, 新たな化学プロセスの提案が可能となる。本研究は, 新規合成プロセスの反応溶媒であるエタノール, 原料のピネンおよび生成するリモネンの混合物を蒸留によって分離精製することを目的として, エタノール, ピネン, リモネンからなる 101.3kPa における定圧気液平衡データを測定し, 蒸留プロセスの検討を行ったものである。

2 実験

実験に用いた試薬は, いずれも和光純薬工業株式会社製の Ethanol (純度 99.5%), β -pinene (純度 95%) および D(+)-limonene (純度 95%) である。気液平衡測定には, 本研究室で開発したガラス製循環型気液平衡測定装置 (内容積 90cm³) を使用した (図 1)。

測定は H を大気に開放して行う。混合液をボイリングフラスコに仕込み, 加熱沸騰することで気液混相の流体はコットレルポンプを上昇する。流体が C でフラッシュした後, 分離された気相と液相がそれぞれ循環することで, 平衡状態となる。C で測定される平衡温度が一定となったことを確認し, 気液各相のサンプルを同時に採取する。温度測定には ASL 社製白金温度計 (PT100□) を用い, 実測する大気圧から式(1)を用いて 101.3 kPa の

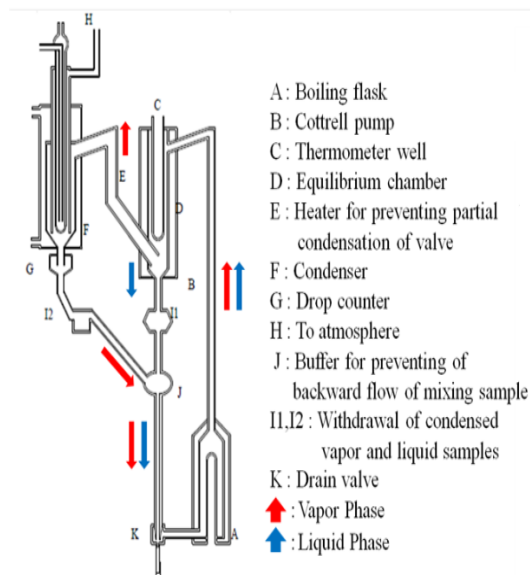


図1 ガラス製循環型気液平衡測定装置

平衡温度とした。

気液各相の成分分析にはガスクロマトグラフィー (GC-TCD) で行った。組成分析には誤差 0.003 モル分率以内の検量線を作成しこれを用いた。

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

ここに, T' : 101.3 kPa に補正した温度, T : 大気圧で実測した温度, H : 測定時の大気圧, B_i , C_i : 成分 i の Antoine 定数, x_i : 成分 i の液相組成

3 結果

Measurement of isobaric vapor-liquid equilibria
for Ethanol + β -pinene + D(+)-limonene at 101.3 kPa

Hiroki YOSHIDA, Toshiyuki SATO, Masakazu MATHUMOTO, Masaki OKADA,
Shigeo OBA and Toshihiko HIAKI

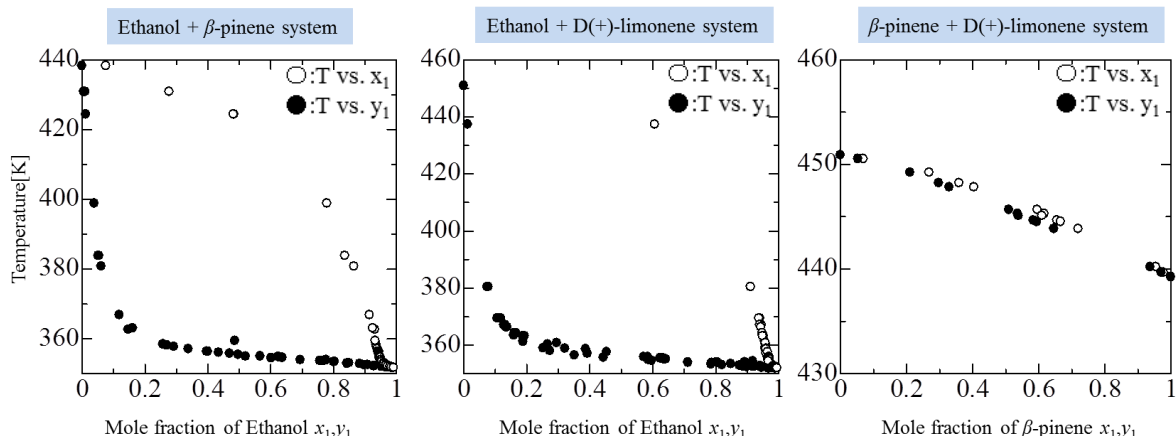


図2 Ethanol + β -pinene + D(+)-limonene 系の 101.3kPa における定圧気液平衡測定

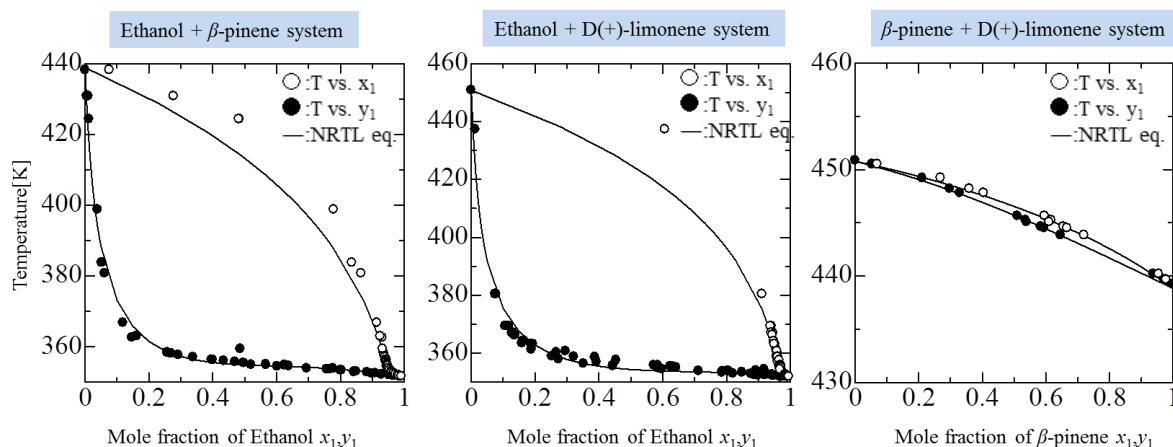


図3 NRTL 式による相関結果

構成二成分系である Ethanol + β -pinene 系, Ethanol + D(+)-limonene 系および β -pinene + D(+)-limonene 系の 101.3 kPa における定圧気液平衡測定を行った。測定結果を図 2 に示す。いずれの系も蒸留による分離が困難となる共沸現象は見られなかった。特に Ethanol + β -pinene 系と Ethanol + D(+)-limonene 系の Ethanol 低濃度側では僅かな組成変化で沸点が急激に変化するので測定が非常に困難であった。

次に、実測値を代表的な活量係数式である NRTL 式で相関を行った (式 (2))。

$$\begin{cases} \ln y_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + G_{12}x_1)^2} \right\} \\ \ln y_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12}x_1} \right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + G_{21}x_2)^2} \right\} \end{cases} \quad (2)$$

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

Ethanol + β -pinene 系および Ethanol + D(+)-limonene 系では妥当な温度依存性を持つ活量係数式パラメータが決定できた。

β -pinene + D(+)-limonene 系では、本研究による狭い温度範囲の気液平衡データのみを使用し相関したため、温度依存性のない活量係数式パラメータが得られたが、実測値の健全性が低いため、やや信頼性が低いと考えられる。相関結果を図 3 に示す。

4 結言

Ethanol, β -pinene および D(+)-limonene からなる構成二成分系気液平衡を 101.3 kPa で測定し、いずれも非共沸混合系であることが分かった。実測値より NRTL 式のパラメータ決定を行った。このデータをもとにプロセスシミュレータを用いて蒸留プロセスの設計を試みた。

【参考文献】

[1] 齋田康平, 平成 26 年度 日本大学 修士論文。