

N-17

バイオブタノール精製プロセス開発のための 3 成分系定圧気液平衡の測定 Measurement of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Ternary Systems for Development of Biobutanol Distillation Process

○山岸文志¹, 栗原清文², 松田弘幸², 栃木勝己³*Fumiyuki Yamagishi¹, Kiyohumi Kurihara², Hiroyuki Matsuda², Katsumi Tochigi³

Abstract: In this work, the isobaric vapor-liquid equilibria (VLE) were measured for the ternary system acetone + 1-butanol + 2-ethyl-1-hexanol at atmospheric pressure to develop the distillation process for purification of biobutanol. The binary parameters for the Wilson and NRTL equations were determined from VLE data for the six constituent binary systems, and the VLE for the ternary systems studied in this work were predicted by using those binary parameters. Predicted the results for the ternary systems were compared with the experimental data.

1. 緒言

近年、国際原油価格の激しい変動や、石油資源の枯渇が問題とされており、その対策として化石燃料資源に代わるバイオマスアルコールの利用が着目されている。このバイオマスアルコールとしては現在、その 90 % 以上はバイオエタノールが利用されている。しかし、バイオブタノールはバイオエタノールと比較して水との親和性が低く、発熱量も 30 % 程高く、ガソリンとほぼ同じといった性質があることから、本研究室ではバイオブタノールに注目している。このバイオブタノールはアセトン・ブタノール (ABE) 発酵により得られるが、その発酵により得られる生成物は混合物であり、ブタノール濃度が低いため、何らかの精製法が必要である^[1]。この精製法としては、抽出法、吸着法、浸透気化法、ガストリップング法などが検討されているが、いずれも技術開発段階であり、現段階では、生成物を有機溶媒などにより水相、有機相に分離し、有機相を蒸留分離することにより、バイオブタノールを精製する方法が有用とされている^[2]。

そこで、本研究室ではその抽出剤として 2-エチル-1-ヘキサノールを選択し、ABE 発酵より生成される混合物の蒸留プロセスを設計・開発する際に、その基礎物性として必要となるアセトン、エタノール、1-ブタノールおよび 2-エチル-1-ヘキサノールを含む混合物の定圧気液平衡 (VLE) の測定を行っている。前年度までは気液平衡蒸留器^[3]を用いた VLE の測定を行ったが、低沸点成分であるアセトン(沸点 329.26 K)と高沸点成分である 2-エチル-1-ヘキサノール(沸点 457.45 K)を含む 2 種の 3 成分系(アセトン+1-ブタノール+2-エチル-1-ヘキサノール、アセトン + エタノール + 2-エチル-1-ヘキサノール)では、平衡時の気相・液相留分のサンプリングを行う際に低沸点成分の揮発が問題となり、高

沸点領域の測定が困難であった。

本研究では気液平衡蒸留器に代えて、組成分析を必要とせず、正確な沸点の測定が可能であるエブリオメータを用いて、三成分系アセトン(1)+1-ブタノール(2)+2-エチル-1-ヘキサノール(3)系の 101.3 kPa における VLE の測定を行った。また、先行研究において測定された構成 2 成分系 VLE データに基づき決定した Wilson 式^[4]の 2 成分パラメータを用いて 3 成分系 VLE の推算を行い、実測値との比較を行ったので報告する。

2. 測定装置

本研究で使用した定圧 VLE 測定装置を **Figure 1** に示す。本システムはエブリオメータ(A)、圧力制御システム、温度測定部およびデータ解析用コンピュータから構成されており、エブリオメータ内の圧力制御および蒸気圧測定は Druck 社製圧力コントローラ

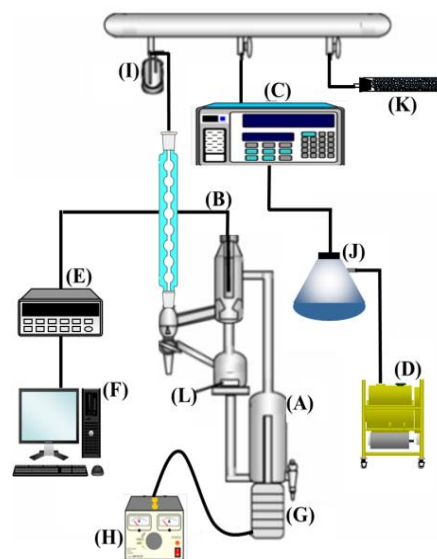


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus

DPI515(C)(精度 0.03 %FS)を用いた。蒸気圧の測定誤差は ± 0.01 kPa 以下である。また沸点は、Agilent Technologies 社製データロガ 34970A(E)に接続した精度 ± 0.01 K の白金センサ(B)により測定した。

3. 測定方法

まず、エブリオメータ(A)に重量法により任意の組成に調製した試料約 130 ml を仕込む。次にシステムを作動し、加熱を開始する。突沸を防ぐため最初の電圧を 30 V に設定し、5 分間で 1 V ずつ上昇させて測定を行った。試料の温度測定部へのフラッシュを確認後、温度変動が毎分 ± 0.02 K 以内に達したならば平衡状態とみなし、沸点を測定する。また、測定は大気開放で行い、平衡温度は沸点補正式^[5]を用いて 101.3 kPa における沸点に補正した。

4. 試料

今回使用したアセトン、1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノールはすべて和光純薬工業(株)製市販特級試薬である。アセトン、1-ブタノールにはモレキュラーシーブス 3A を、2-エチル-1-ヘキサノールについては 4A を加えて不純物を除去したものを用いた。また、試料の純度を島津製作所(株)製ガスクロマトグラフ GC-1700 によって確認した結果、すべての試料について 99.9 % 以上であった。各試料の含水量は、アセトンが 40ppm、1-ブタノールが 8 ppm、2-エチル-1-ヘキサノールが 12 ppm であった。

5. 測定結果

エブリオメータを用いて純物質の沸点測定を行ったところ、気液平衡蒸留器を用いた測定結果と ± 0.1 K で一致した。そこで、101.3 kPa における 3 成分系アセトン(1) + 1-ブタノール(2) + 2-エチル-1-ヘキサノール(3)系の沸点測定を行った。その結果を **Figure 2** 中、黒丸で示す。気液平衡蒸留器を用いた場合の課題であった高沸点領域についての測定がエブリオメータを用いることにより測定を行うことが可能となった。

6. 活量係数式を用いた定圧気液平衡の推算

改めて本研究では活量係数式として Wilson 式を用い、先行研究において構成 2 成分系の VLE データから決定した 2 成分パラメータを用いて本 3 成分系の VLE の推算を行った。本研究の推算には活量係数式として Wilson 式を用いた。推算に用いた Wilson 式を式(1), (2)に

示す。また、Wilson 式による推算結果を **Figure 2** 中の沸点面として赤線で示す。実測値と推算値の一致はほぼ良好であり、実測値と Wilson 式による推算値の沸点の絶対算術平均偏差は 0.64 K であった。

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (1)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{m,j}^L}{V_{m,i}^L} \exp \left[-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (2)$$

$V_{m,j}^L, V_{m,i}^L$: 液モル容積

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}, \lambda_{ji} - \lambda_{jj}$: 2 成分パラメータ

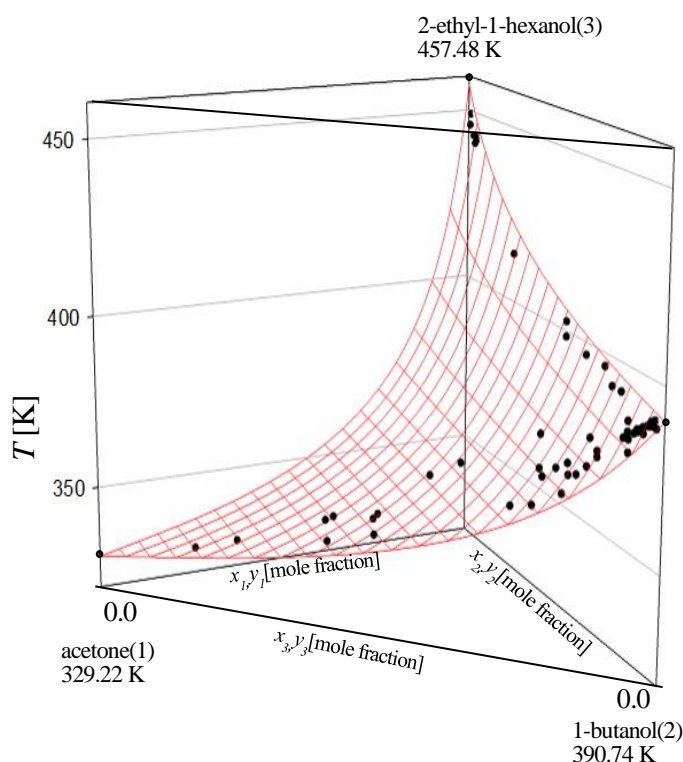


Figure 2. Experimental and prediction results of VLE for acetone + 1-butanol + 2-ethyl-1-hexanol system using Wilson equation.

7. 引用文献

- [1] 横山伸也ら:「バイオマスエネルギー」. 森北出版 (2009).
- [2] 株式会社三菱化学テクノロジーリサーチ:「セルロース系バイオマスを原料とするブタノールの生産技術及び利用に関する最新動向調査」 (2009).
- [3] Hiaki et al.: *Fulid Phase Equilibria*, **26**, 83 (1986).
- [4] Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964).
- [5] Stanley M. walas.: *PHASE EQUILIBRIA IN CHEMICAL ENGINEERING*, 203 (1985).