

## N306

## 液化 DME を用いたバイオディーゼル製造プロセス設計のための DME+メタノール+グリセリン系の相平衡

(日大・生産工) ○ (正) 辻智也、(学) 小松佑意、(学) 長田圭史、(正) 日秋俊彦  
(兵庫県大・工) (正) 前田光治、(環境研) (正) 倉持秀敏、(正) 大迫政浩

**【緒言】** 演者らは液化ジメチルエーテル(DME)を用い、バイオディーゼル燃料(BDF)を高速合成するプロセスを提案し、最適条件を探索してきた<sup>1)</sup>。本法では、最終的に BDF 相とグリセリン相に分相させ、グリセリン相中のメタノールを分離回収するために液化 DME による溶媒抽出の可能性を検討している。そのためには DME+メタノール+グリセリン系の相平衡関係を十分に把握する必要がある。そこで、本報では 313.2 K においてシンセチック型と循環型装置を併用して構成 2 成分および 3 成分系の気液平衡領域の沸点測定を行い、実測値から 3 成分系気液液平衡関係を予測した。

**【実験】** 313.2 K においてメタノール：グリセリンの物質質量比を 100 : 0、75 : 25、50 : 50、0 : 100 とし、DME を添加した際の沸点を測定した。測定には既報のシンセチック型装置<sup>2)</sup>を用いているが、グリセリンが粘稠であるため、メタノール：グリセリン=0:100 の試料については循環型装置を用いた。循環型装置の原理は独自に開発したものであり<sup>3)</sup>、新たに 313.2 K 測定用として作製した。すなわち、水槽中に設置した内容積 528 cm<sup>3</sup> の SUS316 製セルの液相循環回路の一部を 40 cm<sup>3</sup> の携帯ポンペで直接採取し、秤量後、大気圧下で約 373 K に加熱し、放散する DME を積算流量計で定量する。なお、温度および圧力の分解能はそれぞれ 0.01 K および 100 Pa である。

**【結果と考察】** データの健全性はシンセチック型装置については Chang らによる DME+メタノール系気液平衡関係<sup>4)</sup>、循環型装置では Wiesmet らの 323 K におけるプロパン+ポリエチレングリコール 200 系の沸点<sup>5)</sup>と一致することにより確認した。

Figure 1 は実験結果をまとめたものである。図より、液相中のグリセリン濃度が增大すると DME 溶解度は急激に減少し、DME+グリセリン系では気液液平衡が出現する。2 成分系実測値の相関は、対象とする圧力領域が必ずしも高压とはいえないため、状態方程式と活量係数式の両者について検討した。その結果、後者の方が良好な結果が得られた。Figure 1 に一例として Antoine 蒸気圧式と NRTL 式を用いた相関結果をしめした。相関は良好であり、DME+グリセリン系において気液液平衡圧力がやや負側に偏倚する程度である。そこで、さらにもう一つの構成 2 成分系であるメタノール+グリセリン系の 313 K における沸点文献値<sup>6)</sup>を用いて、NRTL 式のパラメータを最適化し、3 成分系の推算を行った。Figure 1 に推算結果をしめした。図より、推算値は圧力がやや負側に偏倚しているが、傾向はよく再現している。さらに Figure 2 は 313.2 K、0.845 MPa における沸点推算結果である。図より、3 成分系においても気液液平衡の存在を予見しうることがわかる。

**【文献】** 1)Kuramochi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 10076(2008) 2)Tsuiji *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **261**, 375 (2007) 3)Tsuiji *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **219**, 87 (2004) 4)Chang *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 293 (1982) 5)Wiesmet *et al.*, *J. Supercritical Fluids*, **17**, 1 (2000) 6) Campbell *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **11**, 91 (1915)

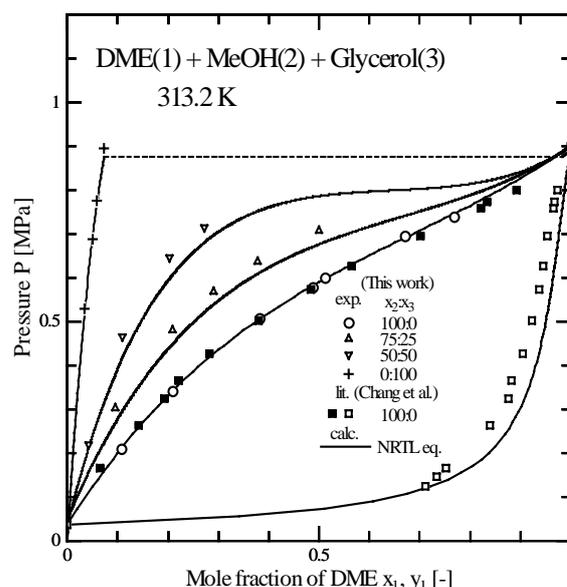


Figure 1 DME+メタノール+グリセリン系の相平衡関係 (313.2 K)

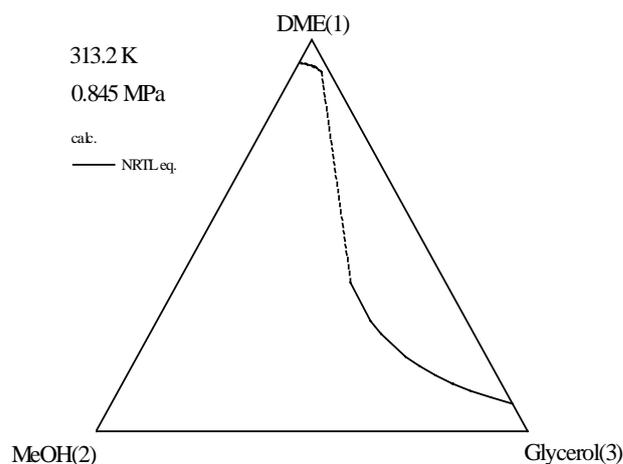


Figure 2 DME+メタノール+グリセリン系に対する沸点推算結果 (313.2 K、0.845MPa)

\*連絡先)TEL:047(474)2556 FAX:047(474)2579  
E-mail:tsuji.tomoya@nihon-u.ac.jp