

氏 名	中 山 喬
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年3月15日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和46年3月 金沢大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	液化ガス-極性物質系の高圧液々平衡の測定ならびに 推算に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎      東北大学教授 新井 邦夫 東北大学教授 高橋 信次

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

醱酵アルコールの生産等において、エタノールの濃縮ならびにエタノール水溶液からのフーゼル油の除去はエネルギー多消費型の蒸留法によって行われている。蒸留法の代替技術の一方法として液化ガスを用いた溶剤抽出法が考えられるが、その際の重要な課題は溶剤選定である。しかるに現在のところ、溶剤探索ならびに相平衡測定に関する報告は少なく、さらに装置設計に不可欠な高圧液々平衡の相関法ならびに推算法に関する評価も、まだ十分になされていない。

そこで、本研究では、エタノールの抽出ならびにエタノール水溶液からのフーゼル油の抽出に適する溶剤として液化1, 1-ジフルオルエタン (DFE) を選び、水-アルコール-DFE系の高圧3成分系液々平衡を測定し、データを蓄積した。これにもとづき、データを既往の溶液モデルによって相関し、問題点を摘出するとともに、新たに溶液の膨張を考慮した粗充てん溶液 (Loose-packed solution, LPAC) モデルを提案した。さらに、このモデルを用いて多成分系向流多段液々抽出平衡を推算し、液体DFEを用いたアルコール抽出法の可能性を示した。

### 第 2 章 高圧液々平衡の推算ならびに測定に関する既往の研究

本章では、先ず相平衡の推算法に関する既往の研究を液化ガスを含む系の液々平衡の推算という立場から検討し、今後の研究の方向を明確にすることを試みた。その結果、非理想性の大きな系の表現は溶液モデルによる方法が適していることが示された。とくに、広汎な系の液々平衡を推算す

ることを目的とする場合、UNIQUACならびにNRTLモデルが有効である。しかしながら、高圧液々平衡データが少ないため、この領域での両方のモデルの適用は検討されておらず、データを得ることが重要であると考えた。

つぎに、相平衡の測定法に関する既往の研究を液々平衡の測定という立場から概説し、今後の研究方針を明らかにした。高圧液々平衡は気液々領域でのみ測定されており、そのほとんどは装置構造が簡単な静置法によって行われていることが示された。この方法を用いて液化ガスを含む系の気液々領域ならびに液々領域における高圧液々平衡を正確に測定するためには、サンプル採取時の圧力変化が無視できるようなサンプリングシステムを開発することが不可欠であると考えた。

### 第3章 静置式実験装置による高圧液々平衡の測定

第2章の方針にもとづき、先ず気液々領域ならびに液々領域の高圧液々平衡を静置法により測定するため、サンプルの採取時に圧力低下が無視できるような装置を製作した。高圧平衡セルはダイヤフラムを介してバツファータンクに接続した。平衡セルからサンプルを採取する時に発生する圧力低下はダイヤフラムの作用によって保証した。圧力現象の割合は非常に小さく、サンプルの採取容積が0.25cm<sup>3</sup>の場合で0.03%以下であった。測定装置ならびに測定方法の健全性は水(H<sub>2</sub>O)－二酸化炭素系の相平衡ならびにH<sub>2</sub>O－アルコール(1－ブタノール(BuOH), 1－ペンタノール(AmOH)系の高圧液々平衡の測定により確認した。

つぎに、エタノール濃縮法ならびにエタノール水溶液からのフーゼル油の分離法の基礎を確立するため、H<sub>2</sub>O－エタノール(EtOH)－DEFならびにH<sub>2</sub>O－フーゼル油成分－DFE系の各高圧3成分系液々平衡を種々の条件で測定した。なお、フーゼル油成分として、フーゼル油中に含まれる代表的なアルコールである1－プロパノール(PrOH), 1－ブタノールならびに1－ペンタノールを選んだ。

最後に、測定結果にもとづきDFEの溶剤特性を調べた。液体DFEは低濃度エタノール水溶液からのエタノールの分離に対して液体二酸化炭素ならびに超臨界二酸化炭素と同程度の選択性をもつが、エタノールの分配係数が約2倍以上になることから、二酸化炭素よりも良好な抽出溶剤であることがわかった。

さらに、液体DFEは1－プロパノール, 1－ブタノールならびに1－ペンタノールに対してエタノールよりもはるかに高い分配係数ならびに選択度を示すことから、エタノール水溶液からのフーゼル油の分離に対しても有効な抽出溶剤であることが示された。

### 第4章 高圧液々平衡の相関ならびに推算

液々平衡を式によって良好に表現することはプロセス開発ならびにプロセス設計に不可欠である。第3章で得た高圧3成分系液々平衡データはUNIQUAC, NRTLならびにLEMF(Local effective mole fraction)式によって相関した。UNIQUAC式はNRTL並びにLEMFより良好な相関を与えたが、H<sub>2</sub>O－PrOH－DFE系ならびにH<sub>2</sub>O－AmOH－DFE系の2相領域を十分に再現できなかった。この原因の一つとして、UNIQUAC, NRTLなどの既往の溶

液モデルはDFEのような膨張性の液体を含む系に対して溶液膨張の影響を考慮していないことが考えられた。

そこで、モル体積の増加に伴う溶液の構造変化過程について考察した。一定温度、一定組成の溶液モル体積の増加に伴い、その分子配置が最密充てん状態から粗充てん状態を経て仮想膨張状態（無熱状態）に連続的に変化すると仮定した。これにもとづき、粗充てん溶液のモル過剰Gibbsエネルギーを2つの極限状態すなわち最密充てん状態と仮想膨張状態におけるモル過剰Gibbsエネルギーの線形結合で表現する方法を提案した。このモデルにより、モル過剰Gibbsエネルギーの最密充てん状態からの偏倚はモル体積に依存する空孔率と溶液膨張に起因する分子間相互作用ならびに配位数の低下の程度を表す溶液構造パラメータにより決定されることが示された。そして、導出した液相活量係数は2成分系パラメータだけを含むので、多成分系への拡張が容易である。

提案したLPACS式をDFE、水、アルコール、エステル、酸などを含む系の液々平衡の相関ならびに推算に適用した結果、UNIQUAC式より良好に実験値を再現した。

## 第5章 LPACSモデルによる多成分系向流多段液々抽出平衡の推算

抽出プロセスの設計ならびに開発には多成分系向流多段液々抽出平衡の計算が不可欠であり、その計算方法は傾斜法と逐次代入法に分類される。前者については、液々平衡関係をMargules式で表したニュートン-ラフソン法による解法が報告されているが、初期値の与え方によっては解を得にくい場合があり、難点がある。ところで、多成分系向流多段液々抽出平衡を実験的に求める方法としてバッチシミュレーションが知られているが、これを逐次代入計算法の1つとして取り上げた報告はない。

本章では、確実に解が得られる方法の1つとして、バッチシミュレーション法による解法を提示した。これにもとづき、液々平衡関係をLPACS式により表し、水-アルコール-DFE系の高圧多成分系向流多段液々抽出の平衡組成を推算するとともに、液化ガスを用いるアルコール抽出プロセスの可能性を示した。

## 第6章 高圧バッチシミュレーション装置の開発

抽出装置を設計するためには一般に理論段数が必要である。多成分系の理論段数を決定する方法は溶液モデルにより推算した液々平衡関係から、計算により求める方法と実液あるいは模擬液を用いてバッチシミュレーションにより求める方法に分類される。前者は第5章で述べた方法であり、構成2成分系パラメータが揃っていることが必要であるが、パラメータ決定の基礎である2成分系あるいは3成分系相平衡データがない場合も多い。一方、後者は確実かつ有効な理論段の決定方法であり、実用上必要とされる領域の多成分系液々平衡を的確に測定できる利点があるが、室温、大気圧下に限定した装置が開発されているにすぎない。

そこで本章では、広い圧力、温度範囲で多成分系向流多段液々抽出のバッチシミュレーションが行え、向流多段液々抽出平衡が測定できる装置を開発することを主目的とした。先ずバッチシミュレーションを実行させる機構が高圧下の装置と全く同形式である常圧バッチシミュレーション装置

を製作し、向流多段液々抽出のバッチシミュレーションが正確に行えることを示した。つぎに、このデータは第5章で提案したバッチシミュレーション法による計算結果と良好に一致することを示した。最後に、常圧バッチシミュレーション装置と第3章で開発した高圧平衡セルを組合せることにより高圧バッチシミュレーション装置を製作し、高圧下でバッチシミュレーションが行えることを確認した。

## 第7章 総 括

本章は結論であり、研究結果を総括的に論じた。

## 審査結果の要旨

現在、液化ガスや超臨界流体の熱力学及び輸送特性が工業的にも着目され、抽出溶剤としての検討が活発になされている。然しながら、それに必要な相平衡データは極めて乏しく、工学的な推算法の検討も殆どなされていない。

本論文はバイオマスアルコールの省エネルギー濃縮法として、抽出溶剤に1,1-ジフルオロエタン (DFE) を用いる高圧液々抽出法を提案し、その工学的基礎を確立することを目的としたもので、全編7章より成る。

第1章では、本研究の背景、目的ならびに概要について述べた。

第2章では、高圧液々平衡の推算法ならびに測定法に関する既往の研究について述べ、本研究の立場ならびに研究方針を明確にした。

第3章では、静置法による高圧液々平衡測定装置を製作し、水-アルコール-1,1-ジフルオロエタン系の高圧液々平衡を測定した。これに基づき、エタノール濃縮法ならびにエタノール精製法に関するDFEの溶剤特性を明らかにした。

第4章では、第3章で得たデータを状態方程式ならびに溶液モデルによって相関し、現行法の問題点を摘出した。つぎに、溶液モデルの改良を目的として、溶液の膨張性に着目した粗充てん溶液モデルを提案し、液化ガス、極性物質などを含む系に適用することによりその有効性を示した。

第5章では、多成分系向流多段液々平衡の計算法の1つとして、バッチシミュレーション法による解法を提示した。これに基づき、第4章で提案した粗充てん溶液モデルにより溶剤に液化ガスを用いた多成分系向流多段液々抽出の平衡組成を推算し、エタノール濃縮プロセスならびにエタノール精製プロセスの可能性を示した。

第6章では、常圧バッチシミュレーション装置を製作し、水-酢酸-酢酸エチル系の向流3段液々抽出のバッチシミュレーションが正確に行えること、ならびに各段の液々平衡データと第5章で提示したバッチシミュレーション法による計算値が良好に一致することを示した。つぎに、常圧バッチシミュレーション装置ならびに第3章で開発した高圧液々平衡セルを組み合わせ製作した高圧バッチシミュレーション装置について述べた。

第7章は本研究の総括である。

以上要するに本論文は、液化ガスを溶剤とする抽出プロセスの設計に必要な相平衡データの測定と推算法を確立し、バイオマスアルコールの新しい濃縮、精製法を提案したものであり、化学工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。