

パルミチン酸・オレイン酸系の気液平衡

愛甲 涼子・上村 芳三・蓑輪 迪夫*
宮原 浩嘉*・幡手 泰雄
(受理 平成7年5月31日)

Vapor-Liquid Equilibrium of Palmitic acid and Oleic acid System

Ryoko AIKOU, Yoshimitsu UEMURA, Michio MINOWA,
Hiroyosi MIYAHARA and Yasuo HATATE

For an effective utilization of waste food lipids (oils and fats), collection by distillation of free fatty acids occupying 80-85% of the waste lipids is highly desirable.

As a fundamental study of the distillation separation of palmitic acid and oleic acid (high content components) in the waste lipids, in the present work, the equilibria of these components were measured in the wide range of liquid composition.

Finally, it is evident that this system can be treated as an ideal solution, showing the following equilibrium relation

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

where x and y are palmitic acid mole fractions in liquid and vapor, respectively, and α is relative volatility 2.026.

緒 言

食品関係事業所等から排出される廃油脂は、そのまま環境水域に排出された場合は大きな汚濁源となる。現在、これら廃水等に含まれ排出される油脂は、廃水処理装置あるいは下水処理場に流入する前に、油水分離装置により浮上分離され、処理業者により、回収され、焼却炉で処分されている。しかしながら、このような焼却処理では資源の有効利用の面で問題を残している。廃油脂を資源として見直し、再生利用の方法を検討することは有意義なことである。

食品廃油脂は80~85%の遊離脂肪酸を含んでおり、その組成は表1に示した通りである。この点に着目すると油脂を精製することにより得られた脂肪酸を、JIS工業脂肪酸原料として利用できることが考えられる。表1でわかるように、遊離脂肪酸の94%程度は、

飽和脂肪酸のパルミチン酸 (C_{16.0})、ステアリン酸 (C_{18.0}) と不飽和脂肪酸のオレイン酸 (C_{18.1})、リノール酸 (C_{18.2}) の4つの脂肪酸で占める¹⁾。

Table 1 Fatty acid composition (%)

Fatty acid	Waste oils & fats	
	(A)	(B)
Saturated fatty acid		
C ₁₄ Myristic acid	2.0	2.5
C ₁₆ Palmitic acid	21.6	24.7
C ₁₈ Stearic acid	9.8	10.4
Unsaturated fatty acid		
C _{16.1} Palmitoleic acid	2.2	2.2
C _{18.1} Oleic acid	41.1	41.4
C _{18.2} Linoleic acid	21.0	17.3
C _{18.3} Linoleinic acid	2.3	1.5

* (株)サニタリー

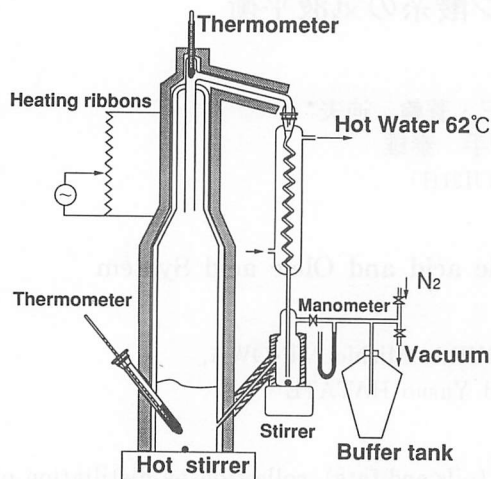


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for vapor liquid equilibrium measurements

(株)サニタリーでは、この組成に注目し、工業原料としての利用を検討している。すなわち、その分離精製のためにパイロットプラント規模の蒸留塔を設置して、ある程度の運転を行っている。得られた結果を解析し、さらに最適運転条件を推算するためには高級脂肪酸の気液平衡に関する基礎データが必要である。

Table 2 Experimental results

Run No.	Liquid Phase temp. [K]	Pressure [kPa]	Mass balance [%]	Cal. for $C_{16.0}$ & $C_{18.1}$			Cal. for $C_{16.0}$ & $C_{18.0}$		
				x_1 [-]	y_1 [-]	y_1/x_1 [-]	x_1 [-]	y_1 [-]	y_1/x_1 [-]
1	471	0.4	94.92	0.049	0.101	2.032	0.107	0.209	1.953
2	471	0.4	97.41	0.961	0.981	1.021	0.961	0.981	1.021
3	471	0.4		0.872	0.935	1.072	0.862	0.933	1.082
4	471	0.4	0.766	0.867	1.131	0.735	0.863	1.174	
5	471	0.4	0.626	0.783	1.251	0.604	0.772	1.278	
6	475	0.4	100.0	0.428	0.607	1.418	0.421	0.599	1.423
7	198	0.4	0.326	0.509	1.559	0.332	0.518	1.561	
8	503~518	2.7	—	0.057	0.116	2.046	0.116	0.224	1.931

本研究では、廃油脂中に最も多く含まれているパルミチン酸及びオレイン酸の2成分に注目し、約0.4 kPa (3 mmHg) の圧力下でその気液平衡関係の測定を行った。

1. 実験

1.1 試薬

パルミチン酸は市販特級試薬をそのまま使用した。オレイン酸は市販1級試薬を精留したものを使用した。

1.2 気液平衡測定

オスマー気液平衡装置(図1)に約320mlの混合溶液をいれ、真空ポンプにより減圧を開始した。ニード

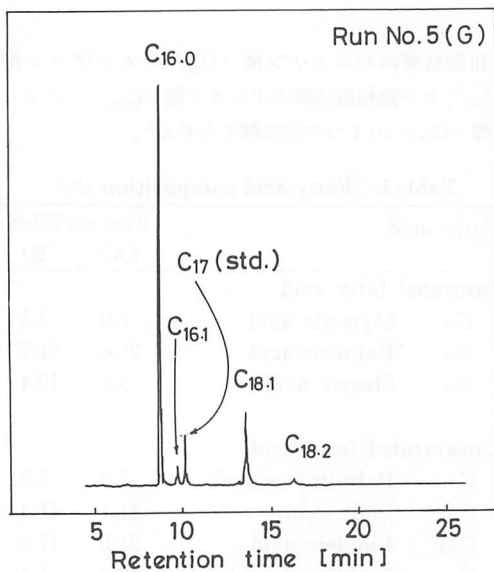


Fig. 2 (a) G. C. chart of vapor phase

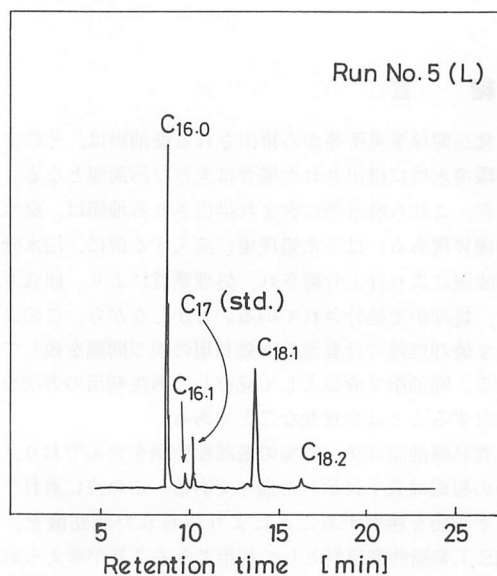


Fig. 2 (b) G. C. chart of liquid phase

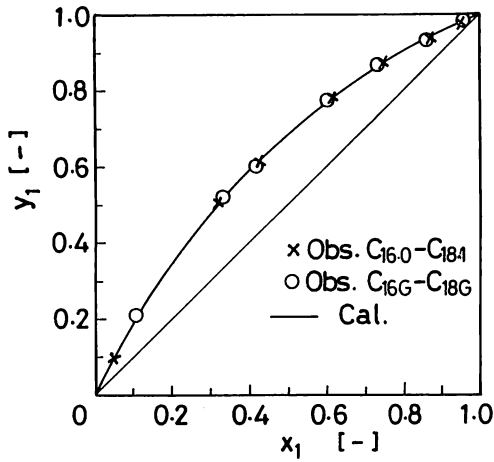


Fig. 3 Relation between x_1 and y_1 (0.4kPa)

バルブを用い、所定圧力に達した後、加熱を開始した。運転中、パルミチン酸の固化を防ぐため冷却管には60~64℃の温水を流し、気相溜及び側管（溢流管）はリボンヒーターで保温した。溢流開始後、2時間で運転を終了した。

装置を放冷した後、液相と気相をサンプリングし、所定の方法でメチルエステル処理後ガスクロ分析を行い、各々の濃度を決定した。

2. 実験結果及び考察

2.1 気液平衡実測値

表2に実験データを示す。

図2(a), (b)に、各々気相、液相のガスクロ分析の代表的な結果を示す。図に示したように、各相とも純粋なパルミチン酸($C_{16.0}$)、とオレイン酸($C_{18.1}$)だけの混合物でなく、パルミトオレイン酸($C_{16.1}$)やリノール酸($C_{18.2}$)等が含まれている。本研究では C_{16} グループをまとめてパルミチン酸(1)とし、 C_{18} グループをまとめてオレイン酸(2)とした場合と、 $C_{16.0}$ 、 $C_{18.1}$ のみとした場合の気液平衡関係を計算した。その結果を図3に示す。図からわかるように、両者とも差はなく、一致していることがわかる。

2.2 気液平衡計算値

この2成分を理想溶液とするとラウールの法則に従い、分圧(p)と純粋成分の蒸気圧(P)との間には次の関係が成り立つ。

$$p_1 = P_1 x_1 \quad (1)$$

$$p_2 = P_2 x_2 \quad (2)$$

(1 : パルミチン酸, 2 : オレイン酸)

気相中では理想気体の法則が成立するので、分圧は $p_1 = \pi y_1$ (π は全圧) であらわされる。

$\pi = p_1 + p_2$ であるから、次式が成立する。

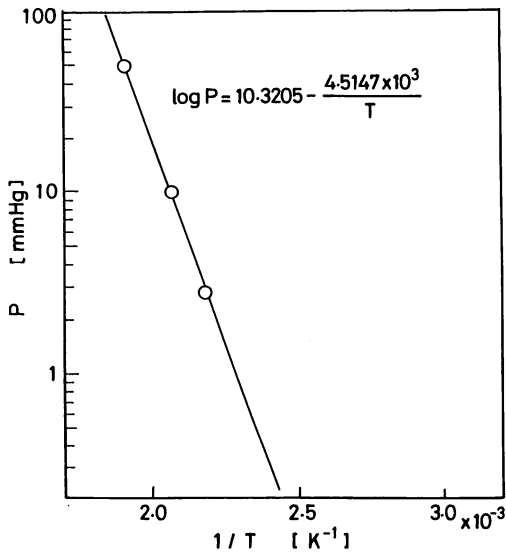


Fig. 4 Relation between boiling point and vapor pressure of Palmitic acid

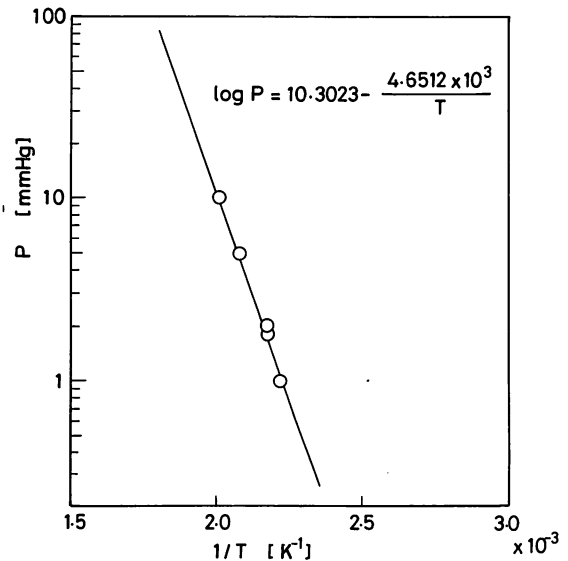


Fig. 5 Relation between boiling point and vapor pressure of Oleic acid

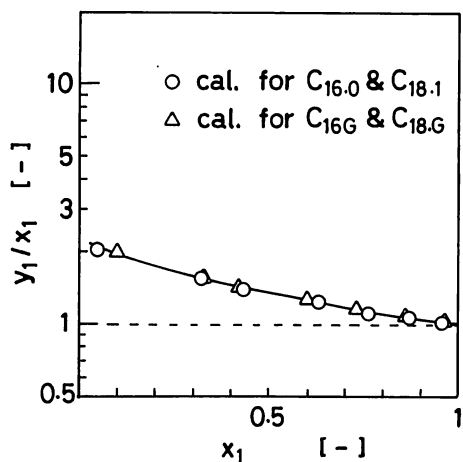


Fig. 6 Change of Equilibrium ratio of Palmitic acid with liquid composition

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \quad (3)$$

ここで、 $\alpha = p_1/p_2$ (α : 比揮発度)

とすると、式(1)、(2)、(3)より次式が導かれる。

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1} \quad (4)$$

また、純粋成分の温度と蒸気圧の文献値^{2,3,4)}(図4, 5)より関係式を求めると次式ようになる。

$$\log p_1 = 10.3205 - (4.5147 \times 10^3)/T \quad (5)$$

$$\log p_2 = 10.3023 - (4.6512 \times 10^3)/T \quad (6)$$

測定温度198~202℃の間で比揮発度一定とし、温度を200℃ ($T = 473.15 \text{ K}$)として求めると

$$\alpha = P_1/P_2 = 2.026$$

となる。式(4)に $\alpha = 2.026$ を代入して、理想溶液としての気液平衡計算値を求めたものが図3の実線である。実測値と計算値はほぼ一致しており、理想溶液とみなしてよいことがわかった。

結 言

パルミチン酸—オレイン酸2成分系気液平衡関係を0.4kPaで測定し、以下の結果を得た。

1) パルミチン酸 ($C_{16.0}$) とオレイン酸 ($C_{18.1}$) の平衡関係は C_{16} グループ ($C_{16.0} + C_{16.1}$) と C_{18} グループ ($C_{18.0} + C_{18.1} + C_{18.2}$) との平衡関係と同様な値を示した(図6)。

このことは、本実験条件では避けられなかった少量の $C_{16.1}$ 、 $C_{18.0}$ 、 $C_{18.2}$ の存在は平衡関係に影響を与えなかったことを示しており、実測値は充分信用できる。

2) 理想溶液としての気液平衡関係計算値と実測値は一致し、本2成分系は理想溶液として良いことがわかった。このことは、予測通りであると言えるが、今後 $C_{16.0}$ と $C_{18.1}$ の蒸留による分離を考える場合に重要である。

文 献

- 1) 袁輪ら、鹿児島県工業技術センター平成5年度研究報告発表会予稿集、pp.10-13 (1994.3)
- 2) V. B. コーガン編著、平田光穂訳、気液平衡データブック、pp.882-883 (1974)
- 3) 浅原照三ほか編、溶剤ハンドブック、p.555 (1976)
- 4) 日本油化学協会編、油脂化学便覧、p.84 (1980)