

## 2-Methyl-2-ethoxypropane (1) + Ethanol (2) + 2-Methyl-2-propanol (3)系の 気液平衡測定および ETBE 分離プロセスの設計

日大生産工(院) ○前田 若奈 日大生産工 佐藤 敏幸  
(株)応用物性研 大場 茂夫 日大生産工 日秋 俊彦

### 1 諸言

現在, ガソリンの燃焼効率向上を目的として, 輸送用燃料にオクタン価向上剤 2-Methyl-2-ethoxypropane (ETBE) が配合されている。しかし, 現在のETBE製造プロセスが高コストであることから, 低コスト化に向けたプロセスの最適化が重要な課題となる。

ETBEの合成は, IsobuteneおよびEthanolを原料として用いるが, Isobuteneの二量化によるDiisobutyleneやTBAおよび水とIsobuteneによる反応で2-Methyl-2-propanolなどが副反応物として生成する。ETBEの製造プロセスは, 前処理, 反応, 精製および未反応原料の回収からなる4工程で構成される<sup>1)</sup>。ETBEの製品化に向けては, 未反応原料および副生成物の分離が不可欠となる。常温で液体のETBEは, 蒸留によって精製されるため, これらの成分を含んだ2成分および3成分系の気液平衡関係の把握が不可欠であるが, ETBEを含む混合系の気液平衡データは僅少である。

そこで本研究では, 反応工程後に未反応Ethanolおよび副反応物であるTBAが含まれることを想定し, 60.0 kPaおよび101.3 kPaにおける3成分ETBE (1) + Ethanol (2) + TBA (3)系および構成2成分系の気液平衡測定を行った。さらに, 測定した実測値を基にETBE分離プロセスの構築を行った。

### 2 実験

試料には, 東京化成工業株式会社製のETBE (純度95.0%), TBA (純度99.0%)および富士フィルム和光純薬株式会社製のEthanol (純度99.5%)をそれぞれ使用し, 屈折率, 密度および沸点測定により純度を確認した。気液平衡測定には, 図1に示すガラス製循環型気液平衡装置(内容積 90 cm<sup>3</sup>)を使用した。平衡温度測定には, 予め検定済みのASL社製高精度白金温度計F250(分解能±0.01 K), 圧力制御にはGE社製の

Pace5000(分解能±0.02 kPa)をそれぞれ使用した。採取した気液各相の組成分析には, 検出器にTCDを備えた島津製作所製のガスクロマトグラフィGC-17AおよびNexis GC2030を用い, 補正面積百分率法により作成した検量線(精度±0.003モル分率)を作成し, 気液各組成を決定した。

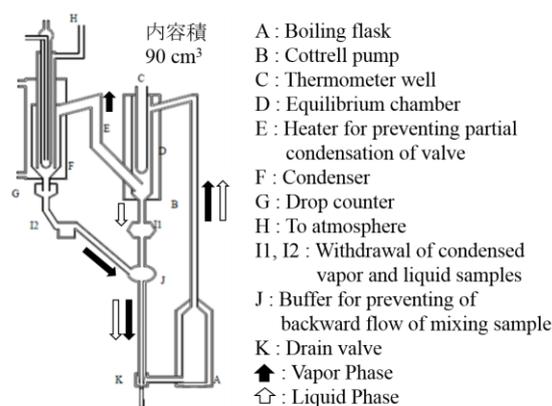


図1 気液平衡測定装置

### 3 結果および考察

本研究で測定した60.0 kPaおよび101.3 kPaにおける構成2成分ETBE (1) + Ethanol (2)系, ETBE (1) + TBA (3)系およびEthanol (2) + TBA (3)系の気液平衡測定の結果より, ETBE (1) + Ethanol (2)系およびETBE (1) + TBA (3)系は, いずれの圧力条件においても共沸点を有する最低共沸混合物であり, Ethanol (2) + TBA (3)系は非共沸混合物であることを確認した。

得られた気液平衡実測値はポイントテストであるVan Ness法<sup>2)</sup>および面積テストであるHerington法<sup>3)</sup>により, 実測値の熱力学健全性の評価を行った。その結果を表1に示す。これより, 全ての条件において評価基準を満たしたことから, 測定した気液平衡実測値の健全性を確認した。

Measurement of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for 2-Methyl-2-ethoxypropane (1) + Ethanol (2) + 2-Methyl-2-propanol (3) System and Design of ETBE separation Process

Wakana MAEDA, Toshiyuki SATO, Shigeo OBA and Toshihiko HIAKI

次に、式(1)を用いて実測値より活量係数 $\gamma_i$ を算出し、活量係数式にNRTL式<sup>4)</sup>を用いて相関した。気相のフガシィ係数 ( $\phi_i^S$ ) の算出にRedlich-Kwong式<sup>5)</sup>を用いて相関を行った。相関にはAspentech社製のプロセスシミュレーションソフト Aspen Plus<sup>®</sup> V8.8を用いた。活量係数式により相関を行った結果を表2に示す。いずれの測定系においても良好な値を算出した。

$$P y_i \widehat{\phi}_i = \gamma_i x_i P_i^S \phi_i^S \exp \left[ \frac{V_{m,i}^L (P - P_i^S)}{RT} \right] \quad (1)$$

最低共沸混合物であるETBE (1) + Ethanol (2)系およびETBE (1) + TBA (3)系については、得られた実測値を基に作図法<sup>6)</sup>により共沸点の決定を行った。決定した各測定系における共沸データを表3に示す。ETBE (1) + Ethanol (2)系およびETBE (1) + TBA (3)系の共沸点はいずれも、圧力の増加に伴いETBE低組成側にシフトすることを確認した。

次に、本研究で測定した3成分系ETBE (1) + Ethanol (2) + TBA (3)系の気液平衡測定結果を図2に示す。結果より、2つの共沸点を結ぶ蒸留境界線を確認し、気相組成と液相組成を結ぶタイラインはETBE (1) + Ethanol (2)系の共沸点に収束することを確認した。また、3成分系では共沸点の存在は確認できなかった。

活量係数式による相関において得られた構成2成分3系のNRTL式パラメータを用いて3成分系の推算を行った。その結果、実測値と推算値の偏差は $\Delta y_1 = 0.0174$ ,  $\Delta y_2 = 0.0152$ および $\Delta y_3 = 0.0115$ となり、推算値は実測値を良好に再現することを確認した。

ETBE (1) + Ethanol (2)系およびETBE (1) + TBA (3)系は最低共沸混合物であり、3成分ETBE (1) + Ethanol (2) + TBA (3)系では蒸留境界線ができ、蒸留境界線を越えての蒸留塔1本での蒸留分離は不可能であるため、ETBEの精製やリサイクルされる回収エタノールの分離は容易ではない。本研究で測定した気液平衡実測値を基にETBE分離プロセスの検討を行う予定である。

表1 熱力学健全性テストの結果

System	Pressure [kPa]	Criterion consistency (character : + or -)	
		Van Ness [ $\Delta y_i \leq 0.01$ ]	Herington [ $D - J \leq 10$ ]
ETBE (1) + Ethanol (2)	60.0	0.0029 (+)	-0.0220 (+)
	101.3	0.0012 (+)	-4.533 (+)
ETBE (1) + TBA (3)	60.0	0.0025 (+)	-3.7779 (+)
	101.3	0.0034 (+)	0.3733 (+)
Ethanol (2) + TBA (3)	60.0	0.0003 (+)	-
	101.3	0.0004 (+)	-

表2 活量係数式による相関結果

System	Pressure [kPa]	Activity coefficient equation	
		$\Delta y_1$ [mole frac.]	$\Delta T$ [K]
ETBE (1) + Ethanol (2)	60.0	0.0046	0.03
	101.3	0.0020	0.03
ETBE (1) + TBA (3)	60.0	0.0017	0.03
	101.3	0.0053	0.03
Ethanol (2) + TBA (3)	60.0	0.0006	0.02
	101.3	0.0006	0.02

表3 決定した共沸データ

System	Pressure [kPa]	Azeotropic point	
		$x_{1as}$ [mole frac.]	$T_{as}$ [K]
ETBE (1) + Ethanol (2)	60.0	0.682	325.95
	101.3	0.632	339.78
ETBE (1) + TBA (3)	60.0	0.820	328.52
	101.3	0.760	343.59

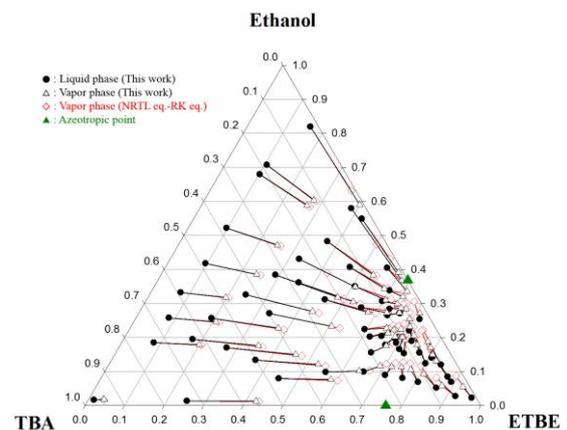


図2 ETBE (1) + Ethanol (2) + TBA (3)系の気液平衡測定結果およびNRTL式による推算結果

## 参考文献

- 1) Martin G. Sneesby *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1855-1867, (1997).
- 2) H. C. Van Ness *et al.*, *AIChE J.*, **19**, 238, (1973).
- 3) E. F. G. Herington, *J. Inst. Petrol.*, **37**, 457, (1951).
- 4) H. Renon, and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135, (1968).
- 5) O. Redlich *et al.*, *Chem. Rev.*, **44**, 223-244, (1949).
- 6) T. Hiaki *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **26**, 83, (1986).