

高温高压水中での反応と平衡に関する研究

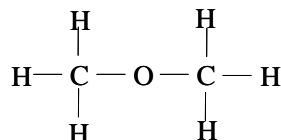
高压水とジメチルエーテルの相平衡

辻 智 也 (応用分子化学科)

【はじめに】 我国のジメチルエーテル(DME)生産は、これまで稼動していた北海道釧路の100t/day 実証プラントに代わり、新潟県新潟市に新たに 80000t/year の 燃料 DME 製造プラントが完工し、現在に至っている。DME はフロン代替化合物として、スプレー噴霧剤や一部は冷媒に利用されてきており、その量は10000ton/year 程度である。しかし、大量生産、大量供給が可能になると民生用液化石油(LP)ガ

分子式 CH_3OCH_3

構造式



IUPAC 名 Methylether 慣用名 Dimethylether, DME, Oxybismethane, Methoxymethane
分子量 46.068 Cas 番号 115-10-6
化審法整理番号 2-360

表 1 様々な軽質炭化水素系およびアルコール系燃料との物性値の比較¹⁻³⁾

	DME	Propane	Isobutane	Butane	Methanol	Ethanol
Molecular weight	46.068	44.096	58.123	58.123	32.042	46.068
M_w [g/mol]						
Normal boiling point	248.31	231.08	261.42	272.65	337.696	351.443
T_b [K]						
Normal melting point	131.66	85.45	113.55	134.8	175.47	158.66
T_f [K]						
Critical temperature	400.0	369.8	408.2	425.2	512.6	513.9
T_c [K]						
Critical temperature	5.24	4.25	3.65	3.80	8.09	6.14
P_c [MPa]						
Critical volume	178.0	203.0	263	255.0	118.0	167
$v_c \times 10^{-3}$ [m ³ /mol]						
Acentric Factor	0.200	0.153	0.183	0.199	0.556	0.664
ω [-]						
Vapor Pressure	593.3	948.1	348.1	243.0	16.973	7.870
$P^o(298.15\text{K})$ [kPa]						
Liquid density	661.2	492.7	550.92	572.87	786.37	784.93
$\rho(298.15\text{K})$ [kg/m ³]						
Liquid viscosity	^b 0.15	0.105	0.238	0.164	0.5513	1.0826
$\eta(293.15\text{K}) \times 10^3$ [Pa·s]			(-10C)			
Surface tension	0.0165	0.00584	0.141	0.0106	0.0223	0.02232
γ [m ² /s]	(-10.6°C)	(39.5°C)	(-10°C)	(45.4°C)		
Heat of vaporization	18.59	14.82	19.121	21.066	37.43	42.309
$\Delta H_v(298.15\text{K})$ [kJ/mol]	(293.15K)					
Heat of fusion	4.941	3.524	4.540	4.661	3.215	5.02
ΔH_f [kJ/mol]						
Dielectric constant	5.02	1.2898	1.734	1.776	32.66	24.55
ϵ_{liq} [-]						
Isobaric heat capacity	110.0	118.54	132.42	129.70	81.47	112.34
C_p [J/K·mol]	(25°C)	(23.59°C)	(-3.16°C)	(-13.15°C)	(25°C)	(25°C)

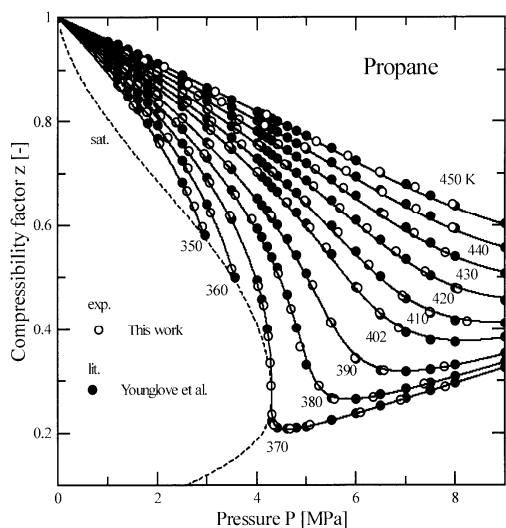


図1 プロパンの P-V-T 関係

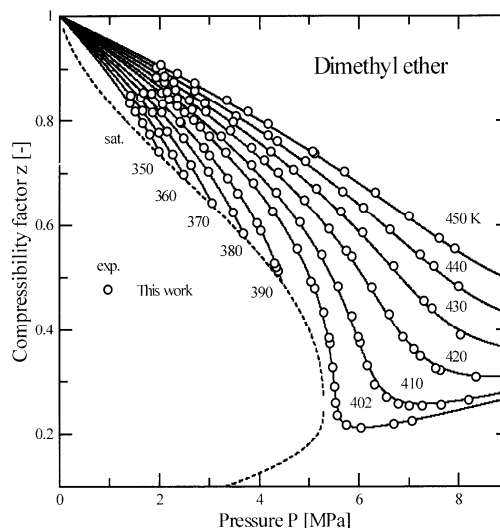


図2 DME の P-V-T 関係

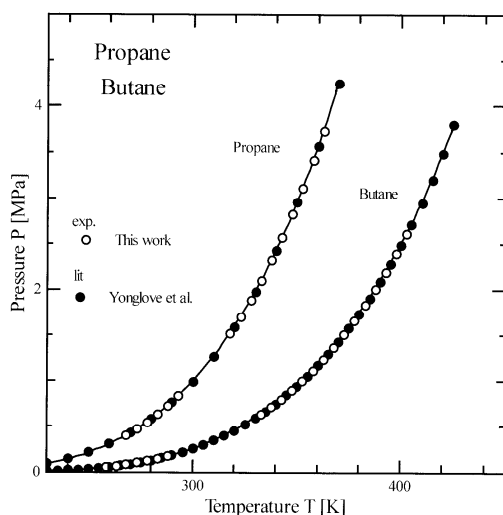


図3 プロパンおよびブタンの飽和蒸気圧

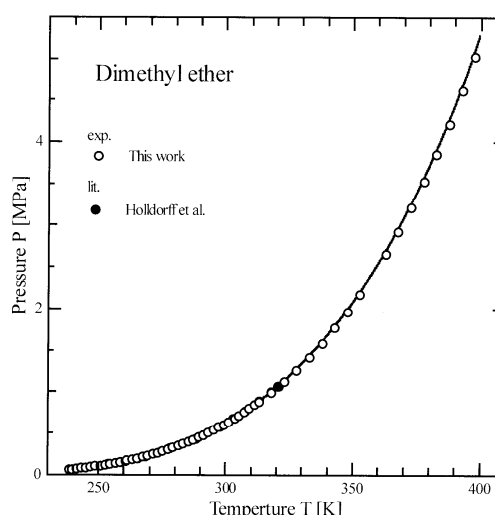


図4 DME の飽和蒸気圧

スとの混用も検討されるようになり、高圧ガス保安協会と幣学の共同研究において、国内外での情報収集、文献検索および物性測定を行ってきた。分子量や構造式から予想されるように、DMEはLPガス主成分のプロパン、ブタンなど軽質炭化水素と確かに多くの物性は類似している。しかし、その一方では軽質炭化水素とは全く異なる相挙動をしめしたり、異なる物性を発現することがしばしばある。そこで、本研究会では、特にDMEと軽質炭化水素で物性が著しく異なる事例およびLPガスにDMEが混入した際の挙動について紹介したい。

【LPガス成分とDMEの基礎物性】表1に可能な限りの同一条件での比較として、DMEの物性値をプロパン、ブタン、イソブタン、メタノール

およびエタノールの値とともに列記した¹⁻³⁾。分子構造のみを考えるとDMEはプロパンに類似していることは言うまでもない。物性値を比較しても標準沸点、臨界温度、常温での飽和蒸気圧、気化熱はプロパンとブタンの中間の値である。図1、2はプロパンおよびDMEのP-V-T関係、図3、4はプロパン、ブタンおよびDMEの飽和蒸気圧の比較⁴⁾をしめした。これらの物性に限定するとDMEの物性は軽質飽和炭化水素に類似しているといえる。一方で、DMEはメタノールのメチル置換体あるいはエタノールの構造異性体と捉えることも可能である。特に標準融点、液密度、融解熱、液比熱などはプロパンとエタノールの中間の値をとる。概してDMEは気体として振舞う場合はプロパンと類似の

物性を有し、液体として振舞う場合には、エーテル酸素の極性が影響し、軽質炭化水素とアルコールの中間的な物性を発現するといえる。

【水との相平衡】気体としての DME の物性はプロパンおよびブタンなどの軽質炭化水素と類似していることはすでに述べた。しかし、液体としての性質は誘電率の値がしめすように、軽質炭化水素ともアルコールとも異なる特徴的なものとなっている。ここでは、水との気液平衡、液液平衡、ハイドレートを含めた固液平衡関係などについて述べる。水との相平衡関係は、報告例は決して多くはないが、Pozo ら⁵⁾が 323.15~493.16 K における気液平衡、液液平衡、気液液平衡、臨界軌跡などを報告している。一方、常温領域では Holldorff ら⁶⁾が 250~350 K における沸点、露点、液液平衡、気液液平衡を測定している。また、著者ら⁷⁾も 298.2、313.2、373.2 K における DME の水への溶解度を測定している。図 5、6 にそれぞれ 293~313 K および 373.26 K における DME+水の相平衡関係をしめす。図より DME は水に比較的良く溶けることがわかる。ただし、エタノールのように任意の割合で混合することなく、飽和溶解度が存在する。例えば、常温近傍では DME が水に溶解しモル分率 0.18 で水相は飽和することによりモル分率 0.78 のもう一つの液相(DME 相)が出現し、気液液平衡状態となる。水相中の DME

モル分率を質量分率に換算すると 7 mass%程度となるので少なくない量である。また、373.26 K では加圧を続けると気相が消滅して液液平衡になる場合と水相が消滅して気液平衡になる場合がある。特徴的なのは液液平衡であり 50 MPa 付近で再び均一液相となる液液臨界点が見られる。常温以下の固体が析出する低温領域においても特異な相挙動をしめすことが Miller ら⁸⁾によって報告されている。図 7 に著者ら⁷⁾の測定した気液液、気液固共存線および Holldorff ら⁶⁾の 273.15 K における沸点、露点、気液液平衡を Miller らのデータをしめす。ハイドレートが生成するのは 252.5 K 以下である。Holldorff らの沸点、露点、気液液平衡データもあわせて考えると、DME を溶かした水相を冷却していくとはじめに氷が生成するが、温度が 252.5 K ではいわゆる正 12 面体(5¹²)と 16 面体(5¹²6⁴)の cage がそれぞれ 16 および 8 個からなり、5¹²6⁴のみが DME を包接する II 型ハイドレートができる。このハイドレートの結晶構造はプロパンと同じである。図 5 に II 型ハイドレートの単位結晶格子をしめした。II 型ハイドレートはいわゆるダイヤモンド単位格子を有する。Miller らは、さらに温度を 238.4 K まで低下させると DME と臭素ハイドレートのように T 型に転移することを報告している。

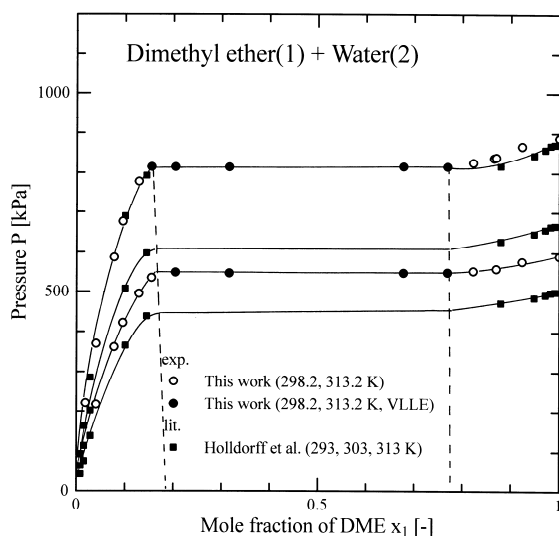


図 5 DME+水の相平衡関係 (293~313 K)

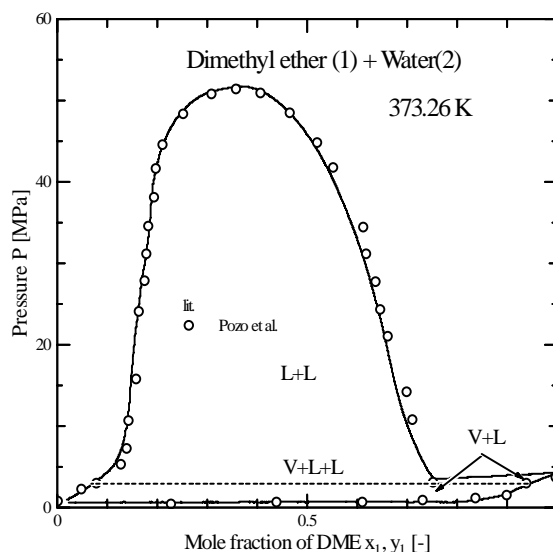


図 6 DME+水の相平衡関係 (377.26 K)

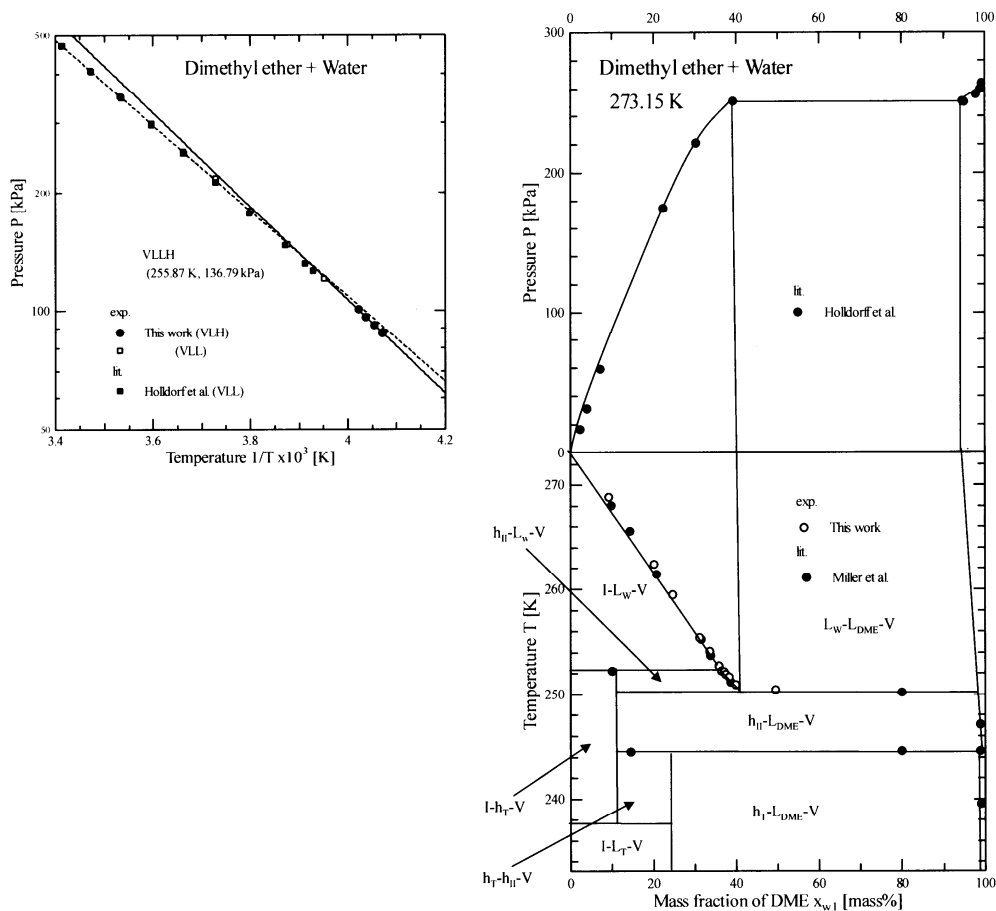


図7 DME+水の相平衡関係 (233~273 K)

なお、Gibbs の相律によると 2 成分 4 相系まで許容される。表 2 はプロパン+水と DME+水の 4 重点の比較をしめた。T 型ハイドレートの存在もあるが、DME+水系の 4 重点は多数あり、プロパンに比べると比較的、低温低圧である。

表 2 プロパン+水、DME+水の 4 重点^{8,9)}

Quadruple Point	Propane + Water		DME + Water	
	Pressure P [kPa]	Temperature T [K]	Pressure P [kPa]	Temperature T [K]
V-L-L _w -H	3390	283.8	105.4	250.4
V-L _w -H-I	172	273.1	107.1	252.5
V-L-H-H _T	(none)		82.9	244.7
V-H-I-H _T	(none)		53.3	238.3

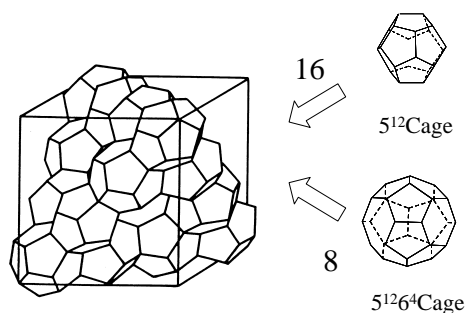


図8 II型ハイドレートの構造

【引用文献】 1) 辻, 機械の研究, 60, 449(2008)
 2) Japan DME Forum, DME Handbook, Ohmsha, Tokyo(2007)
 3) 日本DMEフォーラム, DMEハンドブック, オーム社 (2006)

4) Tsuji et al., Proceedings of AIChE Annual Meeting, San Francisco, U.S.(2006)
 5) Pozo et al., J. Chem. Eng. Data, 29, 324(1984)
 6) Holldorf et al., Fluid Phase Equilibria, 44,195(1988)
 7) Tsuji et al., The 7th International Conference on Separation Science and Technology, Yeongju, Korea(2005)
 8) Miller et al, J. Phys. Chem., 81, 2154(1977)
 9) Sloan, Clathrate Hydrates of natural Gases, Marcel Dekker, New York(1990)