

# DME を用いた LP ガスからのペンタンまたはイソペンタン抽出効果に関する一考察

日大生産工 (院) ○星 則子  
 日大生産工 辻 智也、日秋俊彦  
 高圧ガス保安協会 近藤 健、難波三男

【緒言】ジメチルエーテル(DME)は次世代民生用燃料として期待されており、中国の一部ではすでに液化石油(LP)ガスとの混用が試みられている。中国産 LP ガスには、ペンタンおよびイソペンタンなどの高沸点物質を多く含有しているが、最近の高圧ガス保安協会の現地調査によると DME 添加により、そのボンベ内残留量が著しく低減できる抽出効果を報告している<sup>1)</sup>。本研究では、これを明らかにするため、DME+ペンタン、DME+イソペンタンに対して、通常使用時および充填時温度として 298.15 および 313.15K における沸点測定を行い、プロパン+DME+ペンタンおよびプロパン+DME+イソペンタンの気液平衡関係の推算を行った。

【実験】装置は静置法に基づくものであり、内容積約 37cm<sup>3</sup>、耐圧 7.5MPa の全面可視型ガラス製セル<sup>2)</sup>を用いる。測定は脱気したセルに DME を蒸留しながら充填し、続いて HPLC ポンプでペンタンまたはイソペンタンを圧入する。この試料を最小感量 0.1mg の直示天秤を用いて秤量し、組成を決定する。セルは加熱冷却器付恒温水槽内の配管に接続し、温度および圧力を測定する。なお、温度測定には精度 0.01K の Technoseven 製サーミスタ温度計 PXA-36、圧力測定には、分解能 0.01kPa の Kyowa 製 200kPa 絶対圧計 PHS-2KA と 1MPa ゲージ圧計 PH-10KB を併用した。

【結果と考察】図 1 に結果の一例として DME+ペンタンの沸点実測値をしめす。図より、プロパン+DME のような共沸点<sup>1)</sup>はない。DME+イソペンタンについても同様の結果であり、ペンタンまたはイソペンタン単独に対しては DME による抽出効果は認められない。そこで本研究では、状態方程式によりプロパン+DME+ペンタンの 3 成分系気液平衡関係を計算し、ペンタン抽出効果の有無を調べることにした。状態方程式には次式の Benedict-Webb- Rubin(BWR) 式<sup>3)</sup>を用いた。

$$P = RT\rho + \left( B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (1)$$

ここで BWR 定数は、DME に対しては独自<sup>1)</sup>のもの、ペンタンおよびイソペンタンに対しては Cooper ら<sup>4)</sup>のものを用いた。混合則には次式の Stottler-Benedict 型を適用した。

$$A_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} (A_{0i} A_{0j})^{1/2} \quad (2) \quad B_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{B_{0i} + B_{0j}}{2} \quad (3)$$

$$C_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (C_{0i} C_{0j})^{1/2} \quad (4)$$

$$a = \left( \sum_i x_i a_i^{1/3} \right)^3 \quad (5) \quad b = \left( \sum_i x_i b_i^{1/3} \right)^3 \quad (6) \quad c = \left( \sum_i x_i c_i^{1/3} \right)^3 \quad (7)$$

$$\alpha = \left( \sum_i x_i \alpha_i^{1/3} \right)^3 \quad (8) \quad \gamma = \left( \sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right)^2 \quad (9)$$

ここで  $m_{ij}$  は、2 成分異種分子間パラメータである。この値はプロパン+ペンタンに対してはランダム混合を仮定することにより求めることができる。また、プロパン+DME の値は既報で気液平衡関係の実測値から決定している<sup>1)</sup>。すなわち DME+ペンタンに対する値のみが未知であるため、沸点実測値に合致するようその値を決定することにした。一般に気液平衡の条件は熱力学的に次式で与えられる。

$$f_i^V = f_i^L \quad (10)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{x_i P} = \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z + RT \ln(z-1) \quad (11)$$

図 3 に 2 成分系沸点計算のフローチャートをしめす。はじめに温度および圧力を与えて、液相および気相

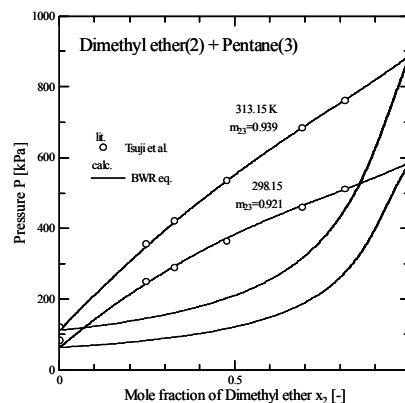


図1. DME+ペンタンの気液平衡関係(298.15、313.15 K)

## A Discussion on Extraction Effect of Pentane and Isopentane in Liquid Petroleum Gas with Dimethyl Ether

Noriko HOSHI, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI, Ken KONDO and Mituo NAMBA

組成  $x_i$  および  $y_i$  を仮定する。この値に対し、分配比  $K_i (=y_i/x_i)$  を計算し、これとは別に(11)式から分配比  $K_i (=f_i^L/x_i)/(f_i^V/y_i)$  を計算する。すなわち、仮定した値と(11)式の値が一致するように試行錯誤により求めた。図 1 に計算結果を併記した。図より、実測値を良好に再現している。一方、プロパン+DME+ペンタンおよびプロパン+DME+イソペンタン系の気液平衡関係の推算には、図 2 にしめす擬似的な蒸留塔を考え、供給される物質質量流量と組成を変化させて気液平衡条件を見出すフラッシュ計算法<sup>1)</sup>を用いた。ここで、成分  $i$  の物質収支としては次式が成立する。

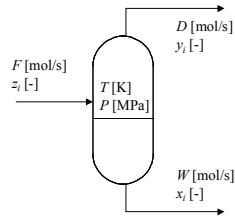


図 2. フラッシュ計算法概念

$$z_i F = x_i (F - D) + y_i D \quad (12)$$

分配比  $K_i (=y_i/x_i)$  と供給に対する気相の流量比  $\xi (=D/F)$  は次式となる。

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)\xi} \quad (13) \quad y_i = K_i x_i \quad (14)$$

計算は図 4 のフローチャートに従った。はじめに温度および圧力のほかに供給組成  $z_i$  も与え、次に供給に対する気相の流量比  $\xi$  と分配比  $K_i$  を先に仮定する。次に(13)(14)式より液相および気相組成  $x_i$  および  $y_i$  を得る。この値に対し、(11)式を用いて、2 成分系を同様に別法で分配比を求め、はじめに仮定した分配比と一致させる。さらに、この分配比と供給組成  $z_i$ 、供給に対する気相の流量比  $\xi$  から各物質の液相および気相組成を再度計算し、その総和がともに 1 となるかを調べ、成立しなければ、流量比と分配比を仮定し直しながら、供給組成を代入し計算値を得る。図 5 に一例として 313.15 K におけるプロパン+DME+ペンタンの気液平衡関係の推算結果をしめす。298.15K やプロパン+DME+イソペンタンにおいても同様な結果が得られている。図より、DME の飽和蒸気圧以上の等圧面では、プロパン+ペンタンに比べて DME を添加するとタイラインは短くなることわかる。この領域の挙動を経験的に DME のペンタンまたはイソペンタンの抽出効果としていたものと考えられる。

【謝辞】本研究は平成 16 年度経済産業省資源エネルギー庁委託研究「DME 燃料の安全性を確保する技術開発」として遂行されたものです。ここに感謝の意をしめします。

【文献】1) 高压ガス保安協会, 平成 16 年度 DME 燃

料実用化基盤事業に関する報告書(2005) 2) Tsuji et al., 日本大学生産工学部研究報告 A (2004) 3) Benedict et al., J. Chem. Phys., 8, 334(1940) 4) Cooper et al., Hydrocarbon Processing, 46, 142(1967)

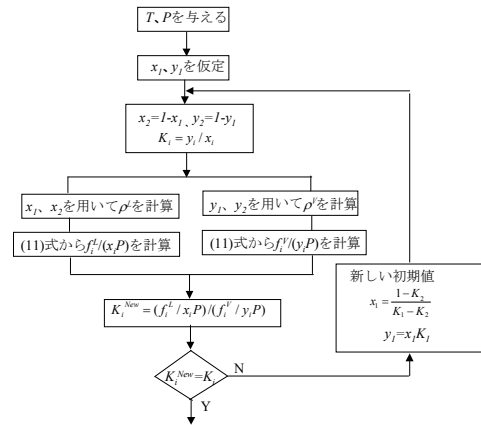


図 3. 2 成分系気液平衡関係計算のフローチャート

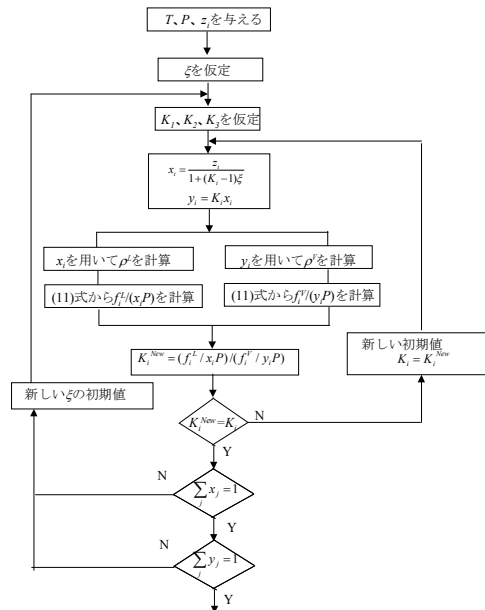


図 4. 3 成分系気液平衡関係計算のフローチャート

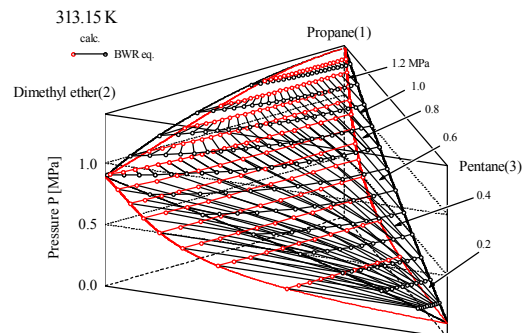


図 5. プロパン+DME+ペンタンの気液平衡関係の推算結果 (313.15 K)