2-Methyl-2-ethoxypropane(1)+Ethanol(2)系の定圧気液平衡測定と

熱力学モデルによるデータ評価

日大生産工(院) 〇前田 若奈,日大生産工 佐藤 敏幸,日秋 俊彦 応用物性研究所 大場 茂夫

## 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であるバイオ マス燃料が配合されている。エネルギー供給構 造高度化法では、原油換算50万kLのバイオエ タノールを直接配合、またはバイオETBE (2-Methyl-2-ethoxypropane)としてガソリンに配 合して使用することが定められている」。しか し、バイオエタノールは少量の水が含有するた めガソリンへ添加後にガソリンと二液相を形 成し,燃料としての品質低下や排気ガスライン の腐食などが引き起こされる。一方、バイオ ETBEは含有する水分がほぼ無いことから、自 動車の劣化の影響が少なく,石油業界ではガソ リンにバイオETBEを配合する方法を推奨して 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、①前処 理、②反応、③精製、④未反応原料の回収から なる4工程で構成される<sup>2)</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が含まれることを想定し、60.0 kPaおよ び101.3 kPaにおける2成分ETBE(1) +Ethanol(2) 系の定圧気液平衡測定を行った。

実験は、まずETBEおよびEthanolの蒸気圧測 定を行い、その後、各圧力条件で気液平衡測定 を行った。気液平衡実測値は、データの熱力学 健全性テストにより評価を行い、活量係数式に よる相関および共沸点の決定を行った。



図 1 耐圧ガラス製循環型気液平衡測定装置 の概略図

試料には,東京化成工業株式会社製の ETBE(純度 95.0%)および Ethanol(純度 99.5%) をそれぞれ使用し,屈折率および沸点測定よ り純度を確認した。蒸気圧測定および気液平 衡測定には,図1に示す耐圧ガラス製循環型 気液平衡測定装置(内容積 25 cm<sup>3</sup> および 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 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。

## 3 結果および考察

本研究で測定したETBEおよびEthanolの蒸 気圧を図2に示す。得られた実測値よりAntoine 定数を決定したところ,実測値と計算値の平均 偏差が0.1%未満であった。これにより,決定し たAntoine定数は有用であることを確認した。

次に、本研究で測定した60.0 kPaおよび101.3 kPaにおけるETBE(1)+Ethanol(2)系の気液平衡 測定結果を図3に示す。結果より、本系は60.0

Measurement of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Binary System 2-Methyl-2-ethoxypropane(1)+Ethanol(2) and Data Evaluation by Thermodynamic Models

Wakana MAEDA, Toshiyuki SATO, Toshihiko HIAKI and Shigeo OBA

kPaおよび101.3 kPaでのいずれも,最低沸点共 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>3)</sup>と面積テストである Herington法<sup>4)</sup>により、実測データの熱力学的健 全性の評価を行った。その結果を表1に示す。 これより、いずれの圧力条件においても評価基 準を満たしたため、測定した気液平衡データの 健全性を確認した。

次に,式(1)を用いて実測値より活量係数<sub>次</sub> を算出し,活量係数式により相関した。活量係 数式にNRTL式を用い,気相のフガシティ係数 を考慮しない場合とフガシティ係数( $\phi^{s}$ )の算 出にRedlich-Kwong式を用いた場合の2種類の 計算を行った。フガシティ係数を考慮した相関 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。本研究 で実測した気液平衡データはNRTL式による 計算値とともに図3に示す。60.0 kPaおよび 101.3 kPaの実測値と計算値は良好に一致して おり,フガシティ係数を考慮した結果と考慮し ない結果では,大きな差異は認められなかった。

 $Py_{i}\widehat{\varphi_{i}} = \gamma_{i}x_{i}P_{i}^{S}\varphi_{i}^{S}exp\left[\frac{V_{m,i}{}^{L}\left(P-P_{i}^{S}\right)}{RT}\right]$ (1)

図3には相対揮発度αについても図示した(右上)。相対揮発度は分離係数ともいわれ、αが大きいほど分離が容易になる。60.0 kPaおよび101.3 kPaのαを比較すると、ETBEの低濃度領域では減圧条件の方が分離性能が高いが、高濃度領域においては差異が無いことがわかった。

得られたETBE(1)+Ethanol(2)系気液平衡デー タより,共沸点の決定<sup>6)</sup>を行った。共沸点は作 図法により行い,各圧力条件における共沸点は, 60.0 kPaでは, $x_{1az} = 0.682$ ,  $T_{az} = 325.95$  K, 101.3 kPaでは, $x_{1az} = 0.632$ ,  $T_{az} = 339.78$  Kであること が確認された。共沸点は圧力の減少に伴い, ETBE高濃度側にシフトする傾向を示し,圧力 の違いによる共沸組成の変化は比較的大きい 系であることが分かった。

ETBE(1)+Ethanol(2)系は最低沸点共沸系であ り,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。今後の課題として,分離プロセ スの検討を行う予定である。

表1	熱力学的健全性テス	トの結果

Duesesue[]-De]	Criterion consistency(character : + or - )		
Pressure[kPa]	Van Ness[ $\Delta y_1 \leq 0.01$ ]	Herington[D-J $\leq$ 10]	
60.0	0.0022(+)	-0.0220(+)	
101.3	0.0012(+)	-1.3277(+)	



図2 ETBEおよびEthanolの蒸気圧データ



## 参考文献

(1951).

「今日の石油産業2017」石油連盟 (2017).
 Martin G. Sneesby *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*,

36, 1855-1867, (1997).
3) H. C. Van Ness *et al.*, *AlChE J.*, 19, 238, (1973).
4) E. F. G. Herington, *J. Inst. Petrol.*, 37, 457,

5) H. Renon, and J. M. Prausnitz, *AlChE J.*, **14**, 135, (1968).

6) T. Hiaki *et al, Fluid Phase Equilib.*, **26**, 83, (1986).