

ETBE 精製プロセスの最適化にむけた共沸組成の相挙動

日大生産工(院) ○張 添淇 日大生産工 佐藤 敏幸

1 緒言

これまでに石油業界では、Methyl tert-butyl ether (MTBE)がガソリン添加剤として使用されてきたが、MTBEによる環境汚染や発がん性^{1,2)}などの問題が明らかになり、代替物質としてEthyl tert-butyl ether(ETBE)が注目されている。ETBEは、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として使用されている。ETBEは、ガソリンには溶解しやすいため、アメリカでは3-25%程度、ヨーロッパの国々では10-15%程度とガソリンへの添加量は国と地域により異なる。

近年では、日本におけるETBE需要も急速に増加しているが、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tert-butyl alcohol(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³⁾するため、ETBEの製品化にむけては、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ことから、省エネルギー型蒸留プロセスの設計には、これらの成分を含んだ様々な圧力条件における2成分および3成分系の気液平衡関係の把握が不可欠になるが、特にETBEを含んだ気液平衡データは僅少である。

本研究ではETBE製造過程で生成するTBAの分離およびETBEの精製プロセス構築にむけて50.0 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、蒸気圧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 cm³)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 Nexis GC2030を用い、気液各組成の決定には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)を用いた。

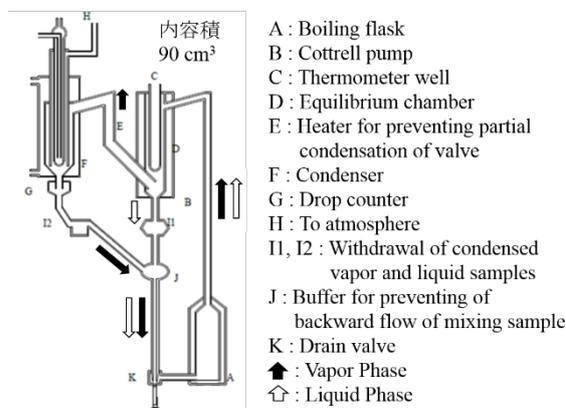


図1 気液平衡測定装置の概略図

3 結果および考察

まず、本研究で測定した50.0 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⁴⁾および面積テストであるHerington法⁵⁾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。結果より、全ての条件において評価基準

Phase Behavior of Azeotropic Compositions for the Optimization of ETBE Distillation Process

Tianqi ZHANG and Toshiyuki SATO

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。

次に、実測値より活量係数 γ_i を算出し、活量係数式により相関した。活量係数モデルにはNRTL式⁶⁾を用いた。NRTL式により相関を行った結果を表2に示す。結果より、いずれの測定系においても良好な値を算出した。

本研究において最低共沸混合物であることを確認した ETBE(1)+Ethanol(2)系および ETBE(1)+TBA(3)系について、得られた実測値を基に共沸点の決定を行った。共沸点の決定は作図法⁷⁾により行い、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がわかった。

最後に、本研究で測定した 101.3 kPa における 3 成分 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傾向を確認した。また、3成分系では共沸点の存在は確認されなかった。また、活量係数モデルを用いて実験値から得られた構成 2 成分 3 系の NRTL パラメータにより 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 $\Delta y_1=0.0088$, $\Delta y_2=0.0048$ および $\Delta y_3=0.0063$ 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。

今後は、50.0 kPa における 3 成分 ETBE(1)+Ethanol(2)+TBA(3)系の気液平衡測定を行い、得られた実測値を用いて相関し、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 [$\Delta y_1 \leq 0.01$]	Herington [$D-J \leq 10$]
ETBE(1)+Ethanol(2)	50.0	0.0018(+)	-28.06(+)
	101.3	0.0032(+)	-1.17(+)
Ethanol(2)+TBA(3)	50.0	0.0016(+)	-
	101.3	0.0020(+)	-
ETBE(1)+TBA(3)	50.0	0.0040(+)	2.41(+)
	101.3	0.0084(+)	-21.67(+)

表2 活量係数式による相関結果

System	Pressure [kPa]	Activity coefficient equation	
		Δy_1 [mole frac.]	ΔT [K]
ETBE(1)+Ethanol(2)	50.0	0.0082	0.436
	101.3	0.0046	0.186
Ethanol(2)+TBA(3)	50.0	0.0030	0.180
	101.3	0.0018	0.385
ETBE(1)+TBA(3)	50.0	0.0071	0.373
	101.3	0.0086	0.407

表3 作図法により決定した各圧力条件における共沸点

System	Pressure [kPa]	Azeotropic point	
		y_1 [mole frac.]	T [K]
ETBE(1)+Ethanol(2)	50.0	0.725	320.5
	101.3	0.632	339.95
ETBE(1)+TBA(3)	50.0	0.849	323.5
	101.3	0.750	342.96

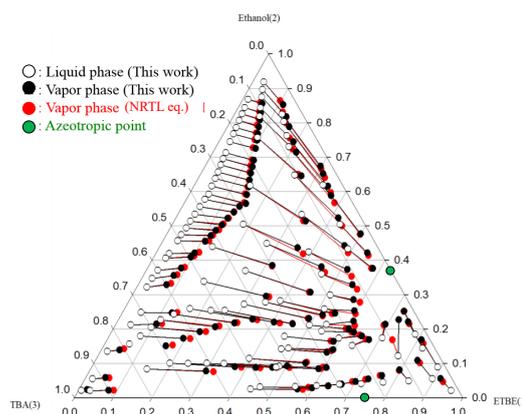


図2 101.3 kPa における ETBE (1)+ Ethanol(2)+ TBA (3)系の気液平衡測定

参考文献

- 1) Hiromichi Morikawa *et al.*, Environmental science, 12, 421-432, 1999.
- 2) Akihiko Hirose *et al.*, Journal of Japan Society on Water Environment, 25(8), 491-496, 2002.
- 3) M. G. Sneesby *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1855-1869, 1997.
- 4) H. C. Van Ness *et al.*, AIChE J., 26, 83-102, 1968.
- 5) E. F. G. Herington, J. Inst. Petrol., 37, 457-470, 1951.
- 6) H. Renon, and J. M. Prausnitz, AIChE J., 14, 135-144, 1968.
- 7) T. Hiaki *et al.*, Fluid Phase Equilib., 26, 83, 1986.