

ETBE 精製プロセスの構築に向けた定圧気液平衡測定と

共沸組成の圧力依存性

日大生産工(院) ○張 添淇 日大生産工 佐藤 敏幸

1 緒言

従来、ガソリン添加剤として広く用いられてきた Methyl tert-butyl ether (MTBE) は、地下水汚染や発がん性などの問題¹⁾が指摘されており、その代替物質として Ethyl tert-butyl ether (ETBE) が注目されている。ETBEは、燃焼効率やオクタン値の向上を目的としてガソリンに添加されるが、地域により添加量が異なり、日本においても需要が急速に増加しているが、現在のETBE製造プロセスは高コストであるため、省エネルギー型蒸留プロセスの設計による低コスト化などプロセスの最適化が求められている。

ETBEは、IsobuteneとEthanolの反応により合成されるが、副反応により Diisobutylene や tert-Butyl alcohol (TBA), 2-Methyl-2-propanol などが生成²⁾し、未反応原料および副生成物の分離が必要となる。また、共沸点をもつ系の蒸留には、共沸蒸留や抽出蒸留などが行われるが、より簡略化したプロセスである Pressure Sensitive Distillation (PSD)³⁾への適応を想定した場合、様々な圧力条件におけるETBEを含んだ混合系の相平衡挙動を把握することは、蒸留プロセスの最適化に不可欠である。

そこで本研究では、ETBE 製造過程における副生成物TBAの分離およびETBE精製プロセス構築を目的として、50.0 kPa および 101.3 kPa における 3成分 ETBE(1)+Ethanol(2)+TBA(3) および構成 2 成分系の気液平衡測定を行い、実測値に基づいて ETBE 分離プロセスの構築を行った。

2 実験

本研究では、試料として東京化成工業株式会社製 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 Ethanol(純度 99.5 %) を使用し、各試料の純度は蒸気圧測定によって確認した。気液平衡測定には、図 1 に示す内容積 90 cm³ のガラス製循環型気液平衡装置を用いた。平衡温度の測定には、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

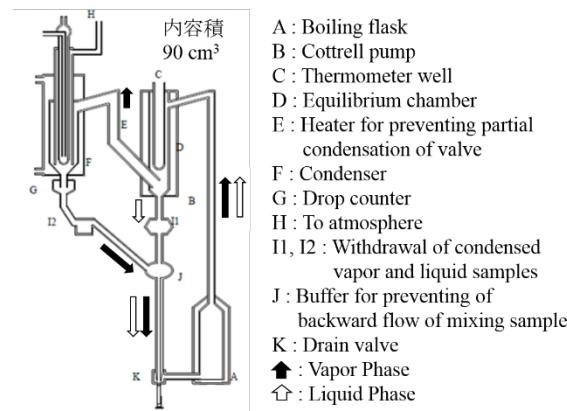


図 1 気液平衡測定装置の概略図

社製 Pace5000(分解能±0.02 kPa)をそれぞれ使用した。採取した気液両相の組成分析には、検出器に TCD を備えた島津製作所製ガスクロマトグラフ Nexus 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)から気液各相の組成を決定した。

3 結果および考察

まず、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) 系の定圧気液平衡を測定した結果、ETBE(1)+Ethanol(2) 系 および ETBE(1)+TBA(3) 系は最低共沸混合物、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 Van Ness 法⁴⁾および 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、全ての圧力条件において評価基準を満たしたことから実測値の健全性を確認した。

次に、得られた実測値より各成分の活量係数を算出し、活量係数式による相関を行った。活量係数式に NRTL 式⁶⁾を用いた時の相関結果を表 2 に

Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Pressure Dependence of Azeotropic Composition for the Development of an ETBE Refining Process

Tianqi ZHANG and Toshiyuki SATO

示す。結果より、いずれの圧力条件および混合系においても良好な値を算出した。

本研究における測定で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、実測値を基に共沸点の決定を作図法⁷⁾により行った。決定した各圧力条件における混合系の共沸データを表 3 に示す。結果より、ETBE(1)+Ethanol(2) 系および ETBE(1)+TBA(3) 系ともに共沸点は測定圧力の増加に伴い ETBE 低濃度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 50.0 kPa および 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 および図 3 にそれぞれ示す。結果より、すべての圧力条件において本系は共沸点が存在せず、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、NRTL 式を用いて実験値から得られた 3 つの構成 2 成分系パラメータにより 3 成分系の推算を行った結果、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、70.0 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 热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 ≤ 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 NRTL 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	
		x_{laz} [mole frac.]	T_{az} [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

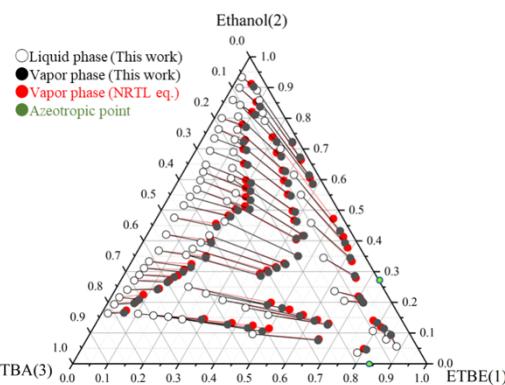


図 2 50.0 kPa における ETBE(1)+Ethanol(2)+TBA(3) 系の気液平衡測定

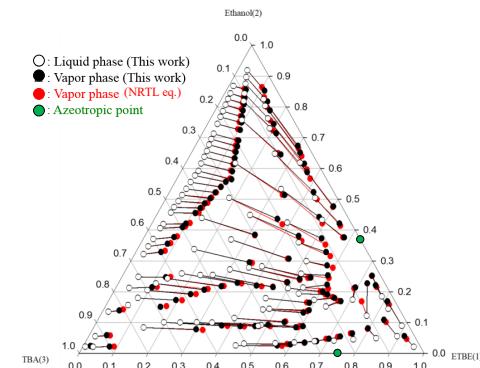


図 3 101.3 kPa における ETBE(1)+Ethanol(2)+TBA(3) 系の気液平衡測定

参考文献

- 1) H. Morikawa *et al.*, *Environmental Science*, 12, 421-432, 1999.
- 2) M. G. Sneesby *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1855-1869, 1997.
- 3) T. C. Frank, *Chem. Eng. Progress*, 93(4), 52-63, 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.