

## 情報技術教育分科会

### 平成 21 年度 「ソフトウェア・ツール学生コンテスト」プロセス設計課題

#### クメン製造プロセスの設計(Rev. 0※)

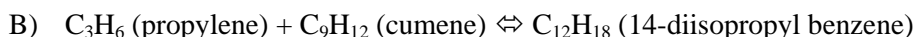
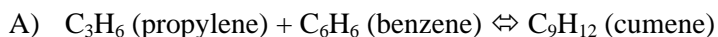
※最新版の Rev. Number は、HP 上で確認してください。

##### 1. 概要:

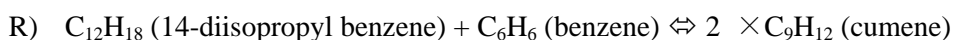
クメン(イソプロピルベンゼン)は、ベンゼンとプロピレンを原料とし、酸触媒下で合成される。1939～1945年(第二次世界大戦)には、高オクタン価航空機ガソリン燃料の需要に応えるために製造されたが、今日では、世界中の生産の殆どが、クメン法によるフェノールおよびアセトンの工業的合成法の間mediateとして、製造されている。

長年にわたり、固体燐酸触媒を用いた気相アルキレーションプロセスが主な製造プロセスであったが、収率に限界があることや、触媒が再生できないために廃棄物が大量に発生するといったデメリットから、近年ゼオライト触媒の技術を適応した液相合成プロセスが開発され、多くの製造会社が、気相アルキレーションプロセスから代替してきた。

ベンゼンとプロピレンによるアルキレーションでは、A)に示す主反応のほかに、主に B)に示す(メタ、パラ)ジ・イソプロピルベンゼン(DIPB)を生成する副反応が起こる(但し、ここでは、パラ・ジ・イソプロピルベンゼンを代表成分として考える)。いずれの反応も発熱反応であり、DIPBの生成を抑えるために、工業プロセスのアルキレーション反応器では、ベンゼン過剰で運転するように設計される。



燐酸触媒を用いた気相アルキレーションプロセスでは、アルキレーション反応器入り口で、プロピレン対ベンゼンモル比で、約 1:10 とベンゼン大過剰をベースに設計することで、DIPBの生成を抑えているが、新規ゼオライト触媒による液相プロセスでは、ゼオライトの形状選択性により、より少ないベンゼン過剰率で DIPBの生成を抑制することを可能するとともに、アルキレーション反応器で生成した DIPBを、R)に示す反応によりクメンに転換するためのトランスアルキレーション用ゼオライト触媒(液相)を開発し、この反応器を導入することで、高い収率(ここでは、原料ベンゼンの製品クメンへ転嫁率として定義する)を実現している。



##### 2. プロセス設計:

## 2-1 課題

純度 99.9wt% 以上のクメンを、収率 95% 以上で 250,000(t/yr) 製造する液相アルキレーション・トランスアルキレーションプロセスを設計せよ。但し、年間稼働時間は 8,000 (hr/yr) とする。

## 2-2 設計条件

### (1) 原料 (BL) 条件 (BL: Battery Limit)

- ベンゼン: 1.013[bar]、25[°C]、Benzene: 99.8[mol %]、n-Hexane: 0.2[mol%]
  - プロピレン: 11.12[bar]、25[°C]、Propane: 30.0[mol%]、Propylene: 70[mol%]
- <注意>: プロピレンには、ポリマーグレード、ケミカルグレード、リファイナリーグレードがあり、ここで利用できるプロピレンは、リファイナリーグレードを想定している。

### (2) 製品、複製品 (BL) 条件

- クメン: 純度 99.9wt% 以上、1.013[bar]、40[°C] (冷却水で冷やせるレベルまで)
- オフガス: 1.013[bar]~5.0[bar]、15[°C]~40[°C]、ガス
- 蒸留塔残渣: 1.013[bar]、40[°C] (冷却水で冷やせるレベルまで)
- その他パージ: 1.013[bar]、40[°C] (冷却水で冷やせるレベルまで)

### (3) ユーティリティ

以下のユーティリティが利用可能である。

- HP Steam 254[°C] sat. vapor で供給、254[°C] sat. liquid で戻しても、3[bar] liquid で戻してもかまわない。コンデンセートの顕熱を利用してもかまわない。
- MP Steam 186[°C] sat. vapor で供給、186[°C] sat. liquid で戻しても、3[bar] liquid で戻してもかまわない。コンデンセートの顕熱を利用してもかまわない。
- LP Steam 160[°C] sat. vapor で供給、160[°C] sat. liquid で戻しても、3[bar] liquid で戻してもかまわない。コンデンセートの顕熱を利用してもかまわない。
- 冷却水 30[°C] 供給、40[°C] 戻り
- 冷媒 5°C 供給 15°C 戻り  
-20°C 供給 -20°C 戻り  
-50°C 供給 -50°C 戻り
- 電力 (220V)
- この他のユーティリティ (蒸気、冷媒) を利用する場合には、BL 内に内製する設備の設置を計画してもかまわない (3-5、4-5 参照)。但し、BL 内に設置される全ての機器は、「5-1」にあるプラント建設費に含まれる。
- 燃料 (Butane を想定する)、2[bar]、25[°C]
- ボイラー給水 (3[bar] 飽和脱気水)、使用後は 3[bar] liquid で戻す。

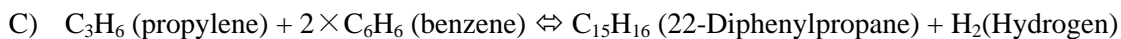
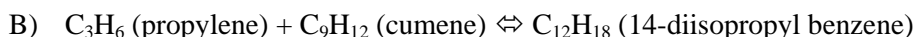
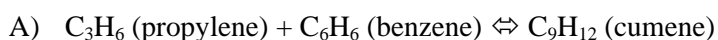
## 3. 設計上の注意点:

### 3-1 物性

Peng-Robinson 物性推算式を使う。

### 3-2 アルキレーション触媒／反応／反応器

アルキレーション触媒では、以下の3種類の反応が起こる。



Propane および n-Hexane は、反応には関与しない。フローシートシミュレーションによるプロセス全体の物質収支、熱収支計算をする上では、反応 A)、B)については、平衡反応器を仮定して、パフォーマンスを推定することができる。但し、平衡定数は、モル濃度基準の以下のものを使用し、平衡達成度は、Temperature Approach を用いることとする。

反応 A) クメン生成反応

	325[C]	300[C]	275[C]	250[C]
Keq	2760.356	8115.224	23329.03	70283.03

Temperature Approach = 11.5[K]

反応 B) DIPB 生成反応

	325[C]	300[C]	275[C]	250[C]
Keq	9694.152	19647.7	42163.03	97350.79

Temperature Approach = 0.0[K]

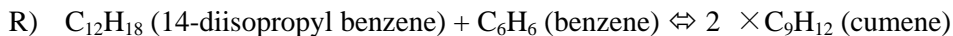
但し、利用するプロセスシミュレータによっては、回帰式が与えられて回帰パラメータを入力するように指定されているものもある。その場合には、上記平衡定数より、予め各自で回帰パラメータを推定しておく必要がある。

また、反応 C)は極微量の反応であり、フローシートシミュレーションによるプロセス全体の物質収支、熱収支計算をする上では、アルキレーション反応器(反応器システム)入り口のベンゼンモル流量に対して、転嫁率 0.03%で考えることができる。

アルキレーション反応は、液相反応であり、反応圧力は 27[bar]を仮定する。圧力損失は、反応器システム全体として 4[bar]を見込んでおく。また、発熱反応であり、オリゴマー等の生成を抑制するために、反応は 120[°C]から 180[°C]の範囲で行わなければならない。このため、クメン生成反応を進め、かつこの温度範囲で操作するためには、何らかの方法で流体の温度を下げる必要がある。但し、本課題では、触媒の抜き出し等保全を考え、反応器は断熱反応器のみとする。温度を下げる方法としては、多段の触媒層を設計し、クエンチや外部熱交換器によって触媒層出口流体の温度を下げて、次の触媒層に供給することが考えられる。但し、外部熱交換器を使用するためには、構造上反応器シェルは分割しなければならない。

### 3-3 トランスアルキレーション触媒／反応／反応器

トランスアルキレーション触媒では、R)に示す反応が起こる。



フローシートシミュレーションによるプロセス全体の物質収支、熱収支計算をする上では、反応D)についても、平衡反応器を仮定して、パフォーマンスを推定することができる。但し、平衡定数は、モル濃度基準の以下のものを使用し、平衡達成度は、Temperature Approach を用いることとする。

	150[C]	175[C]	200[C]	225[C]	250[C]
Keq	2.035864	1.589202	1.240486	0.968635	0.756848

Temperature Approach = -117[K]

但し、利用するプロセスシミュレータによっては、回帰式が与えられて回帰パラメータを入力するように指定されているものもある。その場合には、トランスアルキレーションと同様に、上記平衡定数より、予め各自で回帰パラメータを推定しておく必要がある。

トランスアルキレーションも液相反応であり、反応圧力は 16[bar]を仮定する。圧力損失は、反応器全体として 2[bar]を見込んでおく。反応器は断熱一段反応器を仮定する。反応温度は 170°Cであり吸熱反応であるが、吸熱量が少ないため、温度の変化は無視できる。

### 3-4 分離プロセス

本プロセスで取り扱う主要成分は、蒸気圧の高い準に hydrogen, propylene, propane, n-hexane, benzene, cumene, 14-diisopropyl benzene, 22-Diphenylpropane である。この系では2液系や共沸状態を作らないため、分離には蒸留操作を用いることができるが、他の分離タスクを選択してもかまわない。ただし、その場合パフォーマンスに関して、実績や物理・化学的なモデルに基づき、十分に検討する必要がある。

原料ベンゼンに対するクメンの収率 95%、クメン純度 99.9%を達成するためには、分離プロセスの仕様を十分に検討する必要がある。特に蒸留を使う場合、Light Key Component=Benzene, Heavy key Component=Cumene の分離ポイントにおいて、Benzene の Heavy 側への混入は、製品 Cumene 純度制約を阻害する要因となるので注意が必要である。

### 3-5 フローシートシミュレーション(物質収支、熱収支、圧力バランス)

物質収支、熱収支、圧力バランスを求めること。反応器以外、配管、塔内、熱交換器内での圧力損失は無視してよい。加圧すべき箇所には、必ずコンプレッサー(ガス)か、ポンプ(液)を入れること。また、減圧すべき箇所には、バルブ(液、ガス)を入れること。制御系を考慮する必要

はない。また、各装置の熱損失は無視してよい。

必要であれば、加熱用または動力用蒸気を発生するために加熱炉をBL内に計画してもかまわない。この場合、燃料はButaneを想定し、燃焼ガス温度は、燃焼空気は5%過剰で、断熱燃焼を仮定して求める。燃焼ガスのエンタルピーはスタック出口温度250[°C]まで回収することができるものとする。燃料としてプロセス内で発生するオフガス(Propane)を使って、燃料コストを削減してもかまわない。蒸気発生する場合、BLにてボイラー給水(脱気水)3[bar]飽和水を利用でき、使用後は3[bar]liquidで戻す。

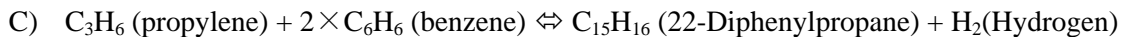
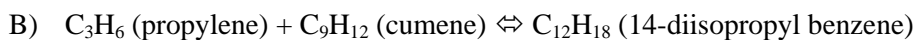
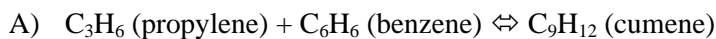
#### 4. 機器設計・サイジング

##### 4-1 触媒量及び反応器サイズ

フローシートシミュレーションによるプロセス全体の物質収支、熱収支計算の結果から、アルキレーション、トランスアルキレーション反応器の触媒量、反応器サイズを算出するには、以下に示すアレニウス式に基づく反応速度式を用いる。

##### 4-1-1 アルキレーション触媒、反応器

前出の通り、アルキレーション触媒上では、以下 A)～C)の反応が起こるが、C)は生成量が微量であるので、必要な触媒量を算出するにあたっては、無視することとする。



##### A) Cumene 生成反応

$$C_3H_6 + C_6H_6 \xrightarrow{k_1} C_9H_{12}$$
$$r_1 = k_1 \cdot C_P \cdot C_b \quad [mol / L_{cat} / sec]$$
$$k_1 = 1.20 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-1.04 \times 10^5}{RT}\right)$$

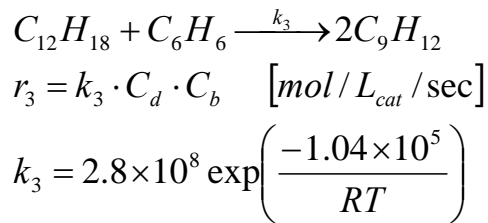
##### B) DIPB 生成反応

$$C_3H_6 + C_9H_{12} \xrightarrow{k_2} C_{12}H_{18}$$
$$r_2 = k_2 \cdot C_P \cdot C_c \quad [mol / L_{cat} / sec]$$
$$k_2 = 2.0 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-1.47 \times 10^5}{RT}\right)$$

但し、 $C_P$ 、 $C_b$ 、 $C_c$ は、Propylen、Benzene、Cumene のモル濃度[mol/L]、反応速度の単位系は、単位有効触媒容量[ $L_{cat}$ ]当たりの Propylene のモル消費速度[mol/sec]で表し、温度は Kelvin[K]、触媒空隙率=0.5、活性化エネルギーの単位系は[J/mol]である。

反応器サイズは、実触媒容量で算出することができ、Length/Diameter=4.0とする。

#### 4-1-2 トランスアルキレーション触媒、反応器



但し、 $C_d$ 、 $C_b$ は、DIPB、Benzene のモル濃度[mol/L]、反応速度の単位系は、単位有効触媒容量 $[L_{cat}]$ 当たりの DIPB のモル消費速度[mol/sec]で表し、温度は Kelvin[K]、触媒空隙率=0.5、活性化エネルギーの単位系は[J/mol]である。

反応器サイズは、実触媒容量で算出することができ、Length/Diameter=5.0 とする。

#### 4-2 蒸留塔の直径

蒸留塔は段塔を仮定し、塔径はフラッディング等が生じない許容蒸気質量速度に基づき決定される。許容蒸気質量速度の推算方法は、トレータイプによって異なるが、シーブトレーを仮定して、次の式で推算することができる。

$$G^* = SF \cdot K \cdot \sqrt{\rho_v \cdot (\rho_l - \rho_v)}$$

但し、 $G^*$ : 許容蒸気質量速度 (空塔基準) [kg/m<sup>2</sup>-s]、 $SF$ : 系補正係数、 $K$ : 段間隔と液表面張力より求まる許容蒸気速度係数[m/s]、 $\rho_l$ : 蒸気密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $\rho_v$ : 液密度[kg/m<sup>3</sup>]である。ここでは、段間隔は、塔径に関係なく 0.6[m]とし、許容蒸気速度係数  $K$  には、0.05[m/s]を用いる。また、系補正係数  $SF$  には、0.8 を用いることとする。段数の計算には、段効率 80%を用いる。塔頂は、還流供給・気液の分離のため 2[m]、塔底部は、液ホールドアップのため 4[m]必要とし、原料供給段は段間隔+1[m]とする。

#### 4-3 容器サイズ

液ホールドアップ量を滞留時間 3[min]をベースに求め、横置き容器(蒸留塔のオーバーヘッドのリザーバー等)、は、NL(Normal Liquid Level)を 50%、Length/Diameter=3.0 を用い、縦置き容器(フラッシュドラム等)は、NL=20%、Length/Diameter=2.0 を用いてサイジングせよ。

#### 4-4 熱交換器サイズ

総括熱伝達係数  $U$  [W/m<sup>2</sup>-K] として、流速に関係なく以下の値を用い、

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_m$$

を用いて伝熱面積  $A$  [m<sup>2</sup>]を求める。但し、熱交換器内部で流体の  $C_p$  が大きく変化する場合 (沸点や露点を通過する場合は)、 $\Delta T_m$  の計算には、Weightedを用いる必要があるので注意すること。

高温流体	低温流体	総括伝熱係数 [W/m <sup>2</sup> -K]
ガス	ガス	200
液	ガス	200
液	液	300
ガス(凝縮)	液(蒸発)	1,500
ガス	液	200
ガス(凝縮)	ガス	500
ガス(凝縮)	液	1,000
ガス	液(蒸発)	500
液	液(蒸発)	1,000

#### 4-5 回転機

##### 4-5-1 ポンプ

所要動力を求める。ドライバーは電動機(モーター)を用いる。電動機の機械的ロス、所要動力の2%とする。

##### 4-5-2 コンプレッサー

必要があれば、コンプレッサーの導入を計画してもかまわない。但し、コンプレッサーは断熱効率80%で所要動力を求め、ドライバーは電動機でも、BL内で内製する動力用蒸気による、蒸気タービン(復水タービンとし、復水機出口圧力は、0.28[bar])でもかまわない。但し、蒸気タービンの場合、断熱効率は80%とする。ドライバーの機械的ロスは、所要動力の2%とする。

#### 4-6 その他必要となる機器

その他必要となる機器に関するパフォーマンスデータや機器設計データは、十分に検討の上各自が準備すること。

### 5. プロセス設計評価基準

製品純度、年間生産量および収率を満たした上で、プロセス設計評価基準として、プラント建設費と原料・ユーティリティ等直接運転費用による、年間費用(Annualized Cost)を使用する。プラント償却期間を10年、利子、イン플레이ション、インシュランスプレミアム、リスクプレミアム等は考慮せず、単純償却(ストレートライン)によって年間償却費用を算出する。また、直接運転費用は、年間稼働時間を8,000時間とし、原料費+ユーティリティ費用によって算出する。副生するオフガス、残渣、内製した余剰ユーティリティ等は、クレジットしない。

#### 5-1 プラント建設費

プラント建設費用の推算には、BL内のすべての主要機器(反応器、蒸留塔、トレー、容器、熱交換器、ポンプ等)のFOBコストをベースとするFactored Estimation Method(G. D., "A Guide to

Chemical Engineering Process Design and Economics”, Wiley, New York (1984)を用いる。推算式は別ファイルとして後日配布する。アルキレーション及びトランスアルキレーション触媒の費用は、建設費に含め、再生にかかる費用は無視する。触媒の費用は、ライセンス費用を含めて、アルキレーション触媒、トランスアルキレーション触媒ともに、10,000[\$/m<sup>3</sup>]で算出する。

## 5-2 直接運転費

### (1) 原料

・ベンゼン	0.657[\$/kg]
・プロピレン(リファイナリーグレード)	0.736[\$/kg]

### (2) ユーティリティ

・HPスチーム (254[°C]sat.)	29.97[\$/ton]
・MPスチーム(184[°C]sat.)	20.08[\$/ton]
・LPスチーム(160[°C]sat.)	17.08[\$/ton]
・冷却水(30[°C]供給、40[°C]戻り)	14.8[\$/1000ton]
・冷媒 ( 5°C 供給、15°C 戻り)	4.43[\$/GJ]
(-20°C 供給、-20°C 戻り)	7.89[\$/GJ]
(-50°C 供給、-50°C 戻り)	13.11[\$/GJ]
・電力	0.06[\$/kWh]
・燃料	11.1 [\$/GJ](Low Heating Value of Butane)
・ボイラー給水	2.45[\$/ton]