

情報技術教育分科会

平成 22 年度 「プロセス設計学生コンテスト」 課題

酢酸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:

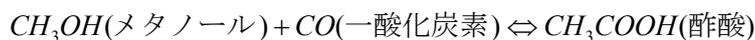
酢酸は、ビニルアセテート、無水酢酸、ポリマーグレードのテレフタル酸(PTA: Polymer-grade Terephthalic Acid)などの原料として重要な物質であり、その需要は、PTA の生産を中心に、特にアジア圏で年率 7%から 8%と増加している。酢酸の合成法には、アセトアルデヒドの酸化、エチレンの直接酸化、メタノールのカルボニル化などがある。このうちメタノールカルボニル化による合成プロセスの工業化は、1960年に BASF 社(独)が、そして 1970年には Monsanto 社(米)が行っている。後者は、Monsanto 法と呼ばれ、メタノールによる酢酸合成法の主流となっているとともに、さらに触媒を改良したプロセス(改良モンサント法と呼ぶこととする)が開発されている。ここでは、メタノール、一酸化炭素を原料とするメタノールカルボニル化反応による改良モンサント法を取り上げる。

本プロセスは、気泡塔反応器を用いロジウム錯体触媒およびヨウ化メチル(プロモーター)の下、170[°C]から 190[°C]、34[bar]から 45[bar]の条件で操作され、プロセス全体のメタノール、一酸化炭素に対する酢酸の収率は、それぞれ 99%および 92%以上が見込まれる。反応器では、以下の主反応、副反応が起こるものとする。

<液相反応>

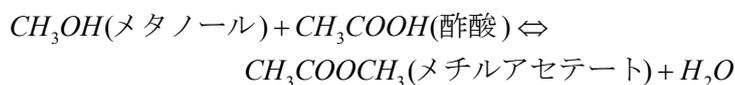
主反応:

(1)カルボニル化反応



副反応:

(2)エステル化反応



(3)エーテル化反応(但し、この反応は今回無視します)



(4)ヨウ化水素生成反応



(5)プロピオン酸合成反応



器からの排ガスに若干量含まれる他、殆どは液相反応生成物(粗酢酸)に含まれて気泡塔反応器から出る。ヨウ化メチルは有用な物質であるばかりか、毒性が強いので系外には放出したくない。このため、粗酢酸に含まれるヨウ化メチルは、ヨウ化水素も含めて反応器にリサイクルする。また、気泡塔反応器からの排ガス及び精製系からの排ガスは、原料のメタノールを溶液とするスクラバー(吸収塔)によって洗浄することで、含まれるヨウ化メチル、ヨウ化水素を有用な炭化水素とともに反応器にリサイクルする。従って、定常運転においては、ヨウ化水素、ヨウ化メチルはプロセス内を循環することとなり、メイクアップはほぼ不要となる。しかし、ヨウ化水素、ヨウ化メチル(ハロゲン化メチル)は、強い腐食性を有する。このため、気泡塔反応器、スクラバーをはじめ精製系のヨウ化水素、ヨウ化メチルが存在する装置および配管には耐食のために Hastelloy と呼ばれる単価の非常に高い、ニッケルベースの材料を使用する必要があり、プラント建設コストにおける機器、配管コストの割合が高く、機器コストを下げる工夫が必要となる。

反応器内の水分濃度に関しては、既往のモンサント法では、ロジウム錯体触媒を反応液に溶かすために、大量の水を必要とするが、本方法では、ロジウム錯体を樹脂上に固定化することで、反応液中の必要な水分濃度を 8wt%以下と非常に少なく抑えることができる。

メタノールカルボニル化反応による酢酸の製造では、原料となる一酸化炭素およびメタノールの価格が高いことがしばしば問題となる。このことから、一酸化炭素、およびメタノールに対する酢酸の収率を高くすることが重要となる。一酸化炭素に関しては、余剰分は気泡塔反応器からの排ガスに含まれて上記スクラバーに送られる。しかし、メタノールに対する一酸化炭素の溶解度は低いために、スクラバーでは回収されずに、そのままフレアスタックに送られ、ロスとなる。一方、メタノールに関しては、未反応メタノールは分離リサイクルが可能であるが、副反応によって、供給メタノールに対する酢酸の収率が下がる可能性がある。副反応によるメタノールのロスを抑える手立てが必要となる。

2. プロセス設計:

2-1 課題

改良モンサント法により、純度 99.9wt%以上の酢酸を、360,000(t/yr)製造する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)

- メタノール: 1.013[bar]、40[°C]、Methanol: 100[mol %]
- 一酸化炭素: 10.0[bar]、40[°C]、Hydrogen 0.55[mol%]、Nitrogen 1.00[mol%]
Carbon Monoxide 98.05[mol%]、Methane 0.30[mol%]、Carbon Dioxide 0.10[mol%]
<注意>:メタノール、一酸化炭素は低圧で取り合い、BL 内でポンプ、コンプレッサーで昇圧する。

(2) 製品、複製品(BL)条件

- 酢酸: 99.9wt%以上、水: 0.1[wt%]以下、1.013[bar]、40[°C] (冷却水で冷やせるレベルまで)

- ・ オフガス:ヨウ化メチル、ヨウ化水素フリー、1.013[bar]、40[°C](冷却水で冷やせるレベルまで)
- ・ 廃液:ヨウ化メチル、ヨウ化水素フリー、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。

- ・ MP Steam 186[°C] sat. vapor で供給、186[°C]sat. liquid で戻す。
- ・ LP Steam 145[°C] sat. vapor で供給、145[°C]sat. liquid で戻す。
- ・ 冷却水 30[°C]供給、40[°C]戻り
- ・ 冷媒 5°C 供給 15°C 戻り
- ・ 電力(回転機器のドライバーパワーを含む)
- ・ 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。但し、BL 内に設置される全ての機器は、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(145[°C]飽和脱気水)、使用後は 145[°C]飽和水で戻す。

3. 設計上の注意点:

3-1 物性

メタノールカルボニル反応による酢酸製造プロセスのシミュレーションでは、計算結果が気液平衡の推算式によって大きく異なる。本来正しい物性推算式を使う必要があるが、各物性推算方法で取り扱える物質が、シミュレータによって異なり、本課題で取り扱う全ての物質に対して物性推算が対応する推算方法を探したところ、以下のようになった。

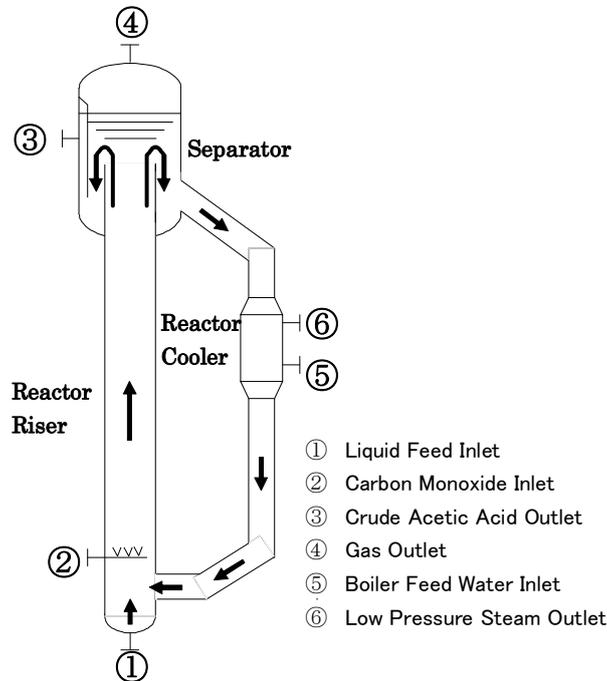
- ・ Hysys を使用している場合には、PRSV (PR: Peng-Robinson) 物性推算式を使う。
- ・ Aspen Plus を使用している場合には、UNIQUAC を使う。

これ以外の物性推算方法を活用してもかまわない。また、対応しない物質に対して、UNIQUAC や UNIFAC を用いて物性推算してもかまわない。但し、上記の物性推算方法を利用する場合も含めて、提出するレポートには、どのように物性を推算したかを明記した上で、常圧における、メタノール-水、水-酢酸、酢酸-プロピオン酸の x-y 線図を示せ。

3-2 気泡塔反応器および反応条件

本プロセスでは、以下の図にある気泡塔反応器を用いる。気泡塔反応器はライザー、セパレータ、ダウンカマー、クーラーからなる。メタノールおよびリサイクルを含む液相原料はノズル①より入力され、ダウンカマーからの循環流と合流する。一酸化炭素は、コンプレッサーで昇圧された後、ノズル②よりライザー底部に導入され、スパージャーにより均一に反応器に供給される。液体原料、樹脂に固定されたロジウム錯体触媒(固体触媒)および一酸化炭素はライザーを通過して反応しながら上昇しセパレータに達する。排ガスは、ノズル④より排出され、液相反応生成物の一部、固体触媒はダウンカマーを通過してクーラーに送られる。温度変化による比重差及び、ライザー(気液個相)とダウンカマー(固液相)の比重差により、循環流が形成される。

クーラーの熱は、低圧蒸気(ノズル⑤より Boiler Feed Water を導入し、ノズル⑥より出力する)を生産するために使われ、低圧蒸気は低圧蒸気ヘッダーに供給されプロセス内で利用される。固体触媒と分離された反応生成物は、粗酢酸として、ノズル③より反応器より出力される。



反応器の操作条件は、以下のとおりである。

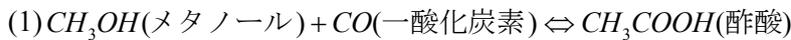
- ・ 反応温度: 180°C (セパレータ内温度、もしくは粗酢酸(ノズル③流体)の温度)
- ・ 反応圧力: 45[bar]
- ・ ヨウ化メチル濃度: ノズル①流体中メタノール流量 (mol/h) を基準として、その 47.5[mol%] が反応器に供給される。
- ・ 水分濃度: 反応生成物中(ノズル③流体中) 8wt% 以下となるように、余剰な水は分離プロセスにて除去する。
- ・ 循環流の循環量は、気相から液相への溶解速度及び触媒の活性(反応速度)、気泡塔内の温度バランス、及びクーラーの伝熱による。従って、本来、気泡塔反応器の適切な構造設計に対して、反応を含めて内部流体の解析をしなければ、液体原料の供給温度、ダウンカマー出口(クーラー出口)温度、発生蒸気温度を特定する事はできないが、ここでは、液体原料の供給温度(ノズル①入口温度): 165[°C]、ダウンカマー出口温度(クーラー出口温度): 165[°C]、発生低圧蒸気温度(ノズル⑥出口温度): 145[°C]sat. Vapor、Boiler Feed Water(BFD)入口温度(ノズル⑤入口温度): 145[°C]sat. Liquid として熱収支をとることとする。

<注意>リサイクルによって、気泡塔反応器に反応器で製造される酢酸の 3 倍近くが戻ってくる場合もある。

3-3 反応器シミュレーションについて

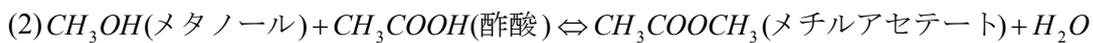
上述したように、気泡塔反応器によるメタノールアルキレーション化触媒では、以下の反応が起こるものとする。

主反応：



副反応

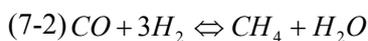
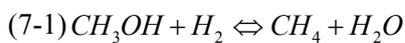
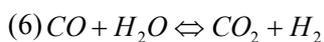
(液相反応)



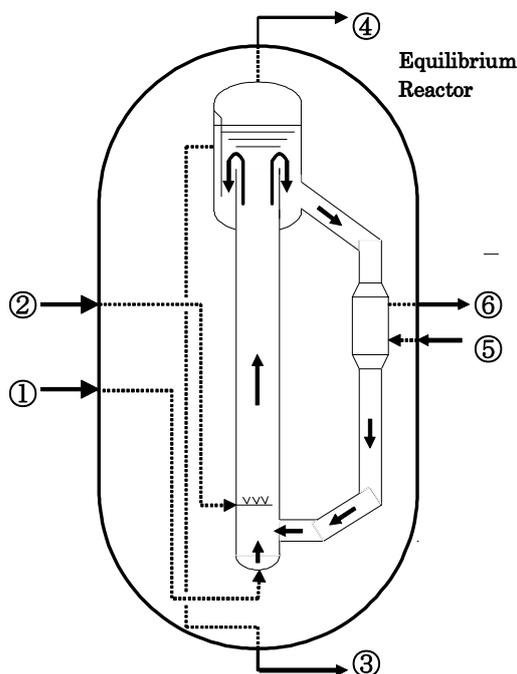
(5)



(気相反応)



本プロセスで用いられる反応器は、気泡塔反応器であるが、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、熱収支を計算する上では、下図に示すように**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。**



次に示す表は、実績データをもとに、上記7つの反応に対して、180℃における平衡定数 (Keq) を算出したものであり、本設計課題では、これらの値を使用する。但し、この平衡定数は、モル分率 (Mole Fraction) 基準である。(※)

反応式	平衡定数 (Keq)
式 (1)	4.454E+04
式 (2)	3.836E+00
式 (4)	2.678E-06
式 (5)	5.071E-06
式 (6)	4.547E-05
式 (7-1)	5.122E+02
式 (7-2)	1.334E+09

<注意※>このプロセスの反応は、樹脂に固定化されたロジウム錯体触媒(固相)を除いても、気液二相系の反応となる。通常プロセスシミュレータの平衡反応器は、平衡定数をギブスエネルギーから求めることがデフォルトとなっている。この計算は、単一相を前提としており、気相の単一相反応であれば分圧を基準に、液相の単一相反応であればモル濃度を基準に平衡定数が算出されるが、気液二相系の反応には適用しない。そこで、平衡定数をギブスエネルギー

から算出するのではなく、上記固定値を用いることとし、平衡定数の基準として、反応器出口の液相、気相を合わせた成分モル流量に対するモル分率 (Mole Fraction) を基準として指定する。

3-4 スクラバー

気泡塔反応器ノズル④からの排ガス及び分離プロセスからの排ガスには、ヨウ化水素、ヨウ化メチルの他、酢酸メチル、メタノール、酢酸などが含まれている。メタノール、一酸化炭素に対する酢酸収率を上げるとともに、高価でかつ毒性のあるヨウ化水素、ヨウ化メチルを系外に出さないためにも、これらの排ガスは、原料メタノールを溶媒としたスクラバーで回収し、気泡塔反応器にリサイクルする。向流接触型の吸収塔のモデルを用いて設計する。段塔を仮定し、段効率は 100% としてかまわない。吸収効率を考えると、高い圧力が好まれるが、分離プロセスは、次の 3-5 で述べるように、気液平衡操作が基本であり、分離プロセスからの排ガスは、気泡塔反応器からの排ガスに比べて圧力が低い。そこで、高圧、低圧二つのスクラバーを設置することとし、原料メタノールを二つに分け、両スクラバーに並列に供給する。両スクラバーからのメタノール (回収された、ヨウ化水素、ヨウ化メチル、酢酸メチル、メタノール、酢酸を含む) は、共に気泡塔反応器のノズル①に供給される。スクラバーの段数、メタノールの分割比率は、スクラバーからのガスが、ヨウ化水素、ヨウ化メチルフリーとなるようにした上で、酢酸メチル、メタノール、酢酸のフレアスタックへのロスを最小となるように設計する。

3-5 分離プロセス

気泡塔反応器ノズル③からの粗酢酸には、蒸気圧の高い順に、水素、窒素、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素、ヨウ化水素、ヨウ化メチル、酢酸メチル、メタノール、水、酢酸、プロピオン酸が含まれる。基本的には気液平衡操作で分離プロセスを設計する事ができるが、ヨウ化メチルからプロピオン酸までの成分は、キー成分間のシャープな分離が難しいのに対して、製品純度は 99.9% 以上と厳しい上に、反応器での水分量のコントロールが必要となる。リサイクル戦略によって、設計が大きく変わってくる。リサイクルの目的を明確にした上で、リサイクルする成分、純度等を含めて分離操作を設計する必要がある。既に、低圧スクラバーの設置が考慮されているので、蒸留塔を設計する場合には、Total Condenser を考える必要はなく、Partial Condenser もしくは Full Reflux カラムとして設計する事ができる。また、反応器と同様に、ヨウ化水素、ヨウ化メチルが存在する装置、配管は Hastelloy を使う必要がある。プラントコストを下げるために、分離プロセスを構成する機器の個数を少なくするとともに、装置サイズを小さくするような分離仕様を設計する必要がある。一方、ユーティリティコストを考えると、中圧の蒸気よりも低圧の蒸気を、冷媒よりも再冷水が望まれる。内製した低圧蒸気の価格は BFW の価格として算出できるものとして、低圧蒸気、再冷水を最大限活用するように分離プロセスを設計する。尚、製品酢酸の精製後、極微量のヨウ化物が残留する。これは、後工程の触媒に対して触媒毒となるために、ヨウ化物除去ユニット (吸着層) を設置する。これは、物質収支上は無視できる量であるので、本課題では、このユニットは設計範囲外とする。

3-6 熱交換器網

腐食性の強い流体を扱うプロセスであり、プロセス流体間の熱交換は Tube Side、Shell Side

共に Hastelloy を使用するがあり、高コストにつながる。熱回収は、基本的に低圧蒸気として行い、Problem Table の作成や、Pinch Design Method の適用は不要である。

3-7 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。

4. 機器設計・サイジング

4-1 触媒量及び反応器サイズ

本課題において、反応器、触媒コストは設計によって大きく変化しない。サイジング、コスト推算是不要とする。

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) [$\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$]、 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]、 ρ_l : 蒸気密度 [kg/m^3]、 ρ_v : 液密度 [kg/m^3] である。ここでは、段間隔は、塔径に関係なく $0.6[\text{m}]$ とし、許容蒸気速度係数 K には、 $0.05[\text{m}/\text{s}]$ 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 $2[\text{m}]$ 、塔底部は、液ホールドアップのため $4[\text{m}]$ 必要とし、原料供給段は段間隔 $+1[\text{m}]$ とする。

4-3 スクラバー

塔径の算出は、蒸留と同じである。段間隔は $0.3[\text{m}]$ とし、段効率は $100[\%]$ で計算する。塔底は、液ホールドアップのために $1.5[\text{m}]$ 、塔頂は、デミスターのために $1[\text{m}]$ とする。

4-3 容器サイズ

液ホールドアップ量を滞留時間 $3[\text{min}]$ 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 [$\text{W}/\text{m}^2\text{-K}$] 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^2] を求める。但し、熱交換器内部で流体の Cp が大きく変化する場合(沸点や露点を通過する場合は)、 ΔT_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 ² -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

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とする。断熱効率は80%とし、機械的ロス、所要動力の2%とする。

5. プロセス設計評価基準

メタノール、一酸化炭素を原料とする、メタノールカルボニル化反応による酢酸プラントは、原料価格が高いこと、ヨウ化メチル、ヨウ化水素の耐食のためにプラント建設コストに対する装置コストの比率が高いことが問題となる。そこで、製品純度、年間生産量を満たした上で、次のような選考基準を考慮したプロセスの設計と、これら選考基準を満たすための対策の論理性を評価する。

1. メタノール、一酸化炭素に対する酢酸の収率を高める設計
2. Hatelloyを使用する機器の機器数を少なくし、かつ機器サイズを小さくする設計
3. ユーティリティコストを低くする設計

上記、選考基準を検討・評価する上で、以下5-1、5-2に書かれる方法で、プラント建設コスト(但し、反応器周りはスコープ外とする)、及び原料ユーティリティを含めた直接運転費用を算出せよ。プラント建設コストは、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)による年間償却費用として算出する。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の年間費用として算出する。

また、「設計上の注意」で述べたよう、利用する物性推算方法によって、設計結果が大きく異

なる事がある。適用した物性推算方法を明記した上で、メタノール-水、水-酢酸、酢酸-プロピオン酸のx-y線図を添付せよ。

その他、レポート形式については、後日連絡をする。

5-1 プラント建設費

プラント建設費用の推算には、BL内の反応器を除くすべての主要機器(反応器、蒸留塔、トレイ、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(Ulrich, G. D., “A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics”, Wiley, New York (1984))を用いる。材質としてHastelloyを含めた推算式は別ファイルとして後日配布する。

5-2 直接運転費

(1)原料

・メタノール	0.294[\$/kg]
・一酸化炭素	0.154[\$/kg]

(2)ユーティリティ

・MPスチーム(184[°C]sat.)	28.31[\$/ton]
・LPスチーム(145[°C]sat.)	27.70[\$/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]
・電力	0.06[\$/kWh]
・燃料	11.1 [\$/GJ](Low Heating Value of Butane)
・ボイラー給水	2.45[\$/ton]