

平成23年6月13日

平成23年度「第10回 プロセスデザイン学生コンテスト」

課題1「プロセスシミュレーション部門」

Rev. 3

「C6-C9 芳香族を含む留分より パラキシレンを主とした芳香族の生産」

主催:化学工学会・SIS 部会・情報技術教育分委会

共催:化学工学会・人材育成センター

1. 課題の概要

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、パラキシレンなどの芳香族^{※1}は、各々石油化学製品として有用な物質である。製造方法として石油留分^{※2}のリフォーミングにより芳香族とその他の炭化水素の混合物を得て、それを分離、精製、反応させて製造することが広く用いられている。芳香族の製品の価格は市況によるが、パラキシレンの製品価格はベンゼン、トルエン、エチルベンゼンに比して高い場合が多い。しかしながら、生産量は製品の用途、必要とされる量、経済性を考慮して決められる。

キシレン中よりパラキシレンを分離する方法は晶析や吸着(擬似移動層式)などによる場合が多い。本課題は、石油留分のリフォーミングにより芳香族とその他の炭化水素の混合物を一定量得られたものとして、それを処理することによりベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、パラキシレンなどの有用な石油化学製品を生産するプロセスを設計するものである。

原料の処理量は与えられるが、生産する各芳香族製品の量は経済性などを考えて決める。但し、本課題で設計するプラントで生産されるパラキシレンなどの各製品は下流のプラントで使用されるので、少なくとも与えられた最低限の生産量を上回るようにプラントを設計しなければいけないものとする(生産量の上下限を製品によっては本課題で与える)。

※1:芳香族(アロマとも呼ぶ)とは、分子中にベンゼン環を持つ化合物

※2:石油留分とは、蒸留装置を用いて原油を粗分離したうちの1留分。特定の温度範囲に沸点を持つ複数の成分からなる。

2. プロセス概要

本プロセスの原料は、表1に示す(主原料)、および水素(副原料)であり、製品条件は表2に示す。プロセスは、6つのサブプロセスユニット(Reformate Separation Unit、BTX Extraction Unit、p-X Separation Unit、Disproportionation Unit、Isomerization Unit、Transalkylation

Unit)からなる。各プロセスユニットは、以下のような機能を有する。この機能を発揮させるために、各プロセスユニット内は、反応器、蒸留塔、吸着塔、熱交換器などで構成され、各プロセスユニット内のリサイクル、プロセスユニット間のリサイクルを設計する必要がある。

1 Reformate Separation Unit

蒸留による分離操作が主なプロセスである。主原料を、C6-C7 留分^{※3}、C8 留分^{※4}、C9 留分^{※5}、C10 留分^{※6}に分離し、下流の各プロセスユニットへの供給原料を製造する。C10(C10A)は製品(燃料)とする。

※3: C6-C7 留分は、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、ヘプタンなどからなる。通常、ヘキサンやヘプタンには構造異性体も存在するが、本課題では n-ヘキサン、n-ヘプタンのみとしてよい。

※4: C8 留分は、本課題では、エチルベンゼンおよびキシレン(p-, m-, o-)とする。

※5: C9 留分は、本課題では、1,2,3-トリメチルベンゼンとする。

※6: C10 留分は、1,2-ジメチル-3-エチルベンゼン(Hysys では、「3Ethyl oXylene」と表記される)とする。

2 BT(X) Extraction Unit

C6-C7 留分を原料とし、抽出操作により B(ベンゼン)、T(トルエン)、X(キシレン: o-X、m-X、p-X の混合物)の芳香族とそれ以外の炭化水素とに分離する。ただし、Reformate Separation Unit において、X 成分を分離している場合には、このプロセスユニットへの原料には、X 成分は含まれない。

3 p-X Separation Unit

C8 留分を原料とし、EB(エチルベンゼン)、o,m,p-X の混合物から p-X を吸着操作によって分離する。

4 Disproportionation Unit

芳香族(B、T)を原料とし、B を分離したのち、T を水素雰囲気で、メチル基を移動させることによって、B、X(o-X、m-X、p-X の混合物)と EB を生成する。

5 Isomerization Unit

芳香族(o-X、m-X、EB)を原料として、水素雰囲気で、メチル基の移動、エチル基の分解などによって、p-Xなどを生成する。

6 Transalkylation Unit

C9 留分を原料として、水素雰囲気で、メチル基の移動、エチル基の分解などによって、B、T、o-X、m-X、p-Xなどを生成する。

以上、6サブプロセスユニットを組み合わせたときの、プロセスブロックダイアグラムの例を図1に示す。これは一つの例であり、この組み合わせよりもより適切な構成があれば提案してもよい。また、この組み合わせ例の各ストリームを必ずしも全て用いなくてもよいし、系外に未分離の中間製品を出すなど、ストリームを追加してもよい。

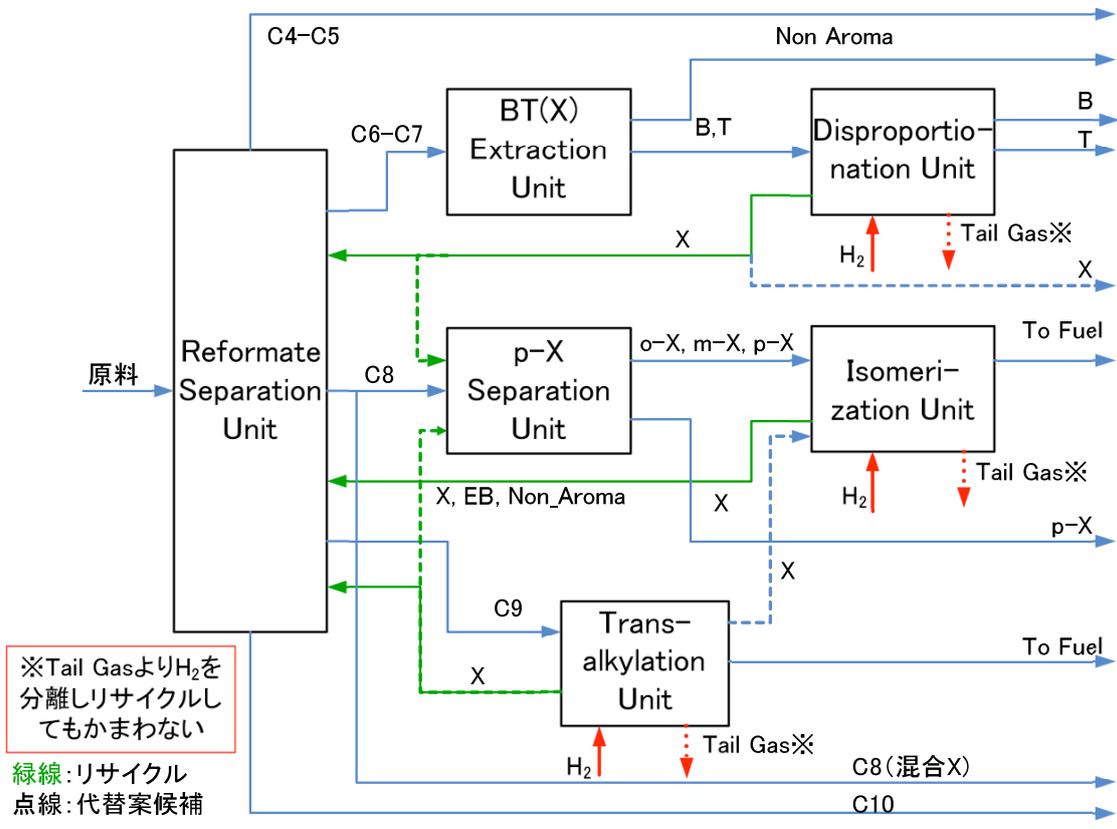


図1 プロセスブロックダイアグラムの例

表1 原料条件

主原料

成分	名称	留分	[kg/h]
C ₄ H ₁₀	n-ブタン		200
C ₅ H ₁₂	n-ペンタン		5,000
C ₆ H ₁₄	n-ヘキサン	C6 留分	10,000
C ₆ H ₆	ベンゼン B		10,000
C ₆ H ₅ CH ₃	トルエン T	C7 留分	20,000
C ₇ H ₁₆	n-ヘプタン		5,000
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	エチルベンゼン EB		5,000
C ₆ H ₄ CH ₃ CH ₃	パラキシレン p-X	C8 留分	8,000
C ₆ H ₄ CH ₃ CH ₃	メタキシレン m-X		16,000
C ₆ H ₄ CH ₃ CH ₃	オルトキシレン o-X		8,000
C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	1,2,3-トリメチルベンゼン C9A	C9 留分	20,000
C ₆ H ₃ C ₂ H ₅ (CH ₃) ₂	1,2-ジメチル-3-エチルベンゼン C10A	C10 留分	1,000
計			108,200
温度 [°C]		30	
圧力 [barG]		2	

★主原料価格 0.6 \$/kg

副原料

成分	名称	[mol%]
H ₂		95
CH ₄		5
計		100
温度 [°C]		30
圧力 [barG]		35

★副原料価格 0.5 \$/Nm³

表2 製品条件

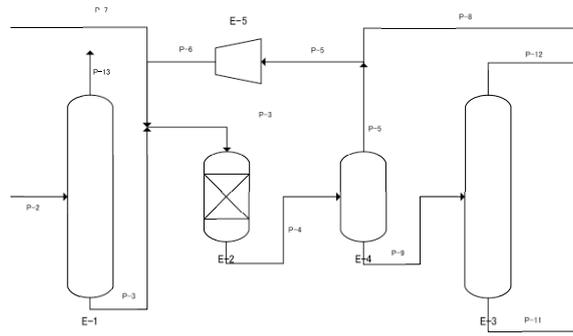
製品	純度	温度	圧力	生産量 下限値	生産量 上限値	価格
		[°C]	[barG]	[kg/h]	[kg/h]	
p-キシレン	99.8 mol%以上	30	1	20,000	50,000	1.2
ベンゼン	99.5 mol%以上	30	1	10,000	指定なし	0.7
トルエン	99.5 mol%以上	30	1	2,000	指定なし	0.6

★キシレン(o-, p-, m-の混合物)を製品として出荷する場合の価格は、0.7 \$/kgとする。

★その他製品の純度、温度、圧力、生産量は、任意に設定してよい。但し、価格は発熱量換算で燃料と同等(5 \$/GJ)とする。

3. プロセスユニットの設計

一般に、各プロセスユニットの中は、下図のような構成になっており、それぞれのプロセス機器の設計を行う必要がある。但し、本課題では、BT(X) Extraction Unit、p-X Separation Unit については、配分比や配合比等による簡易計算を推奨している。



各プロセスユニットの設計条件は、以下の通りである。

1 Reformate Separation Unit

蒸留による分離操作が主なプロセスであり、気液平衡物性推算式には SRK を用いよ(他のプロセスユニットにおいても、気液平衡物性推算には SRK を用いる)。C10(C10A)は製品としてプロセス外に送られる。

2 BT(X) Extraction Unit

本プロセスユニットでは、流入した原料中の芳香族(B,T,(X)が抽出されて、原料中の芳香族の 98%が純度 100%の芳香族製品となる。ここでは、抽出操作を考慮する必要はない。

3 p-X Separation Unit

本プロセスユニットでは、流入した原料中の p-X の 90%が、純度 100%の p-X 製品となる。ここでは、吸着操作を考慮する必要はない。

4 Disproportionation Unit

反応器入口における B/T は 0.01 以下とし、また水素濃度は 70mol% 以上とする。反応器入口温度圧力条件は、380℃、30barG、出口条件は 400℃、29barG である。反応器では流入した T の 50% が未反応で出口より流出する。残りの 50% は、表3の芳香族に転化される。水素、メタンについては芳香族の配分に従ってバランスする値となる。

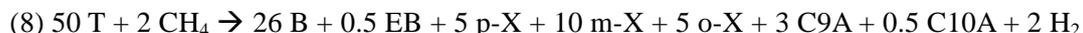
反応器では以下の反応がおこり、これらの反応の配分比は、表 3 に示すとおりである。

- (1) $T + H_2 \rightarrow B + CH_4$
- (2) $T + CH_4 \rightarrow EB + H_2$
- (3) $T + CH_4 \rightarrow p-X + H_2$
- (4) $T + CH_4 \rightarrow m-X + H_2$
- (5) $T + CH_4 \rightarrow o-X + H_2$
- (6) $T + 2 CH_4 \rightarrow C9A + 2 H_2$
- (7) $T + 3 CH_4 \rightarrow C10A + 3 H_2$

表3 Disproportionation の配分比

成分	配分比(モル比)
B	0.260
EB	0.005
p-X	0.050
m-X	0.100
o-X	0.050
$C_6H_3(CH_3)_3$	0.030
$C_6H_3C_2H_5(CH_3)_2$	0.005
total	0.500

従って、上記 (1) ~ (7) の反応式と表 3 の配分比を合わせて仮想的な反応を生成すると(8) のようになる。



注: 反応熱については物性の推算方法によって推算結果が異なり、推算した反応熱では本課題で与えた反応器入口・出口条件(圧力・温度)に一致しない場合がある。本課題ではその不整合は無視し与えた入口・出口条件を用いてよいものとする。

5 Isomerization Unit

反応器入口における水素濃度は 40mol% 以上とする。反応器の温度、圧力条件は入口 390℃、10barG、 出口 400℃、9barG である。

反応器では、流入した EB + p-X + m-X + o-X の C8-Aroma の混合物(ここでは仮想的に Z

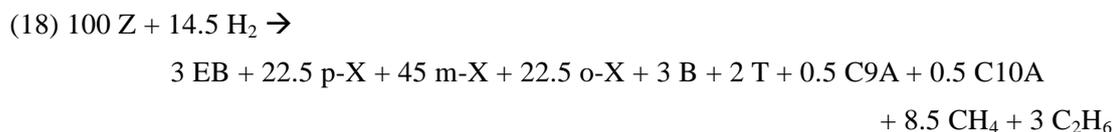
と称する)が、次の反応式で示す反応が進行し、表 4 に示す配分比となる。生成した C_2H_6 は、オフガス(パージ)として H_2 、 CH_4 と共に系外に出してもよいし、別途、水素純度を高めるプロセスユニットを設置してもよい。

- (9) $Z \rightarrow EB$
- (10) $Z \rightarrow p-X$
- (11) $Z \rightarrow o-X$
- (12) $Z \rightarrow m-X$
- (13) $Z + 2 H_2 \rightarrow B + 2 CH_4$
- (14) $Z + H_2 \rightarrow T + CH_4$
- (15) $Z + CH_4 \rightarrow C9A + H_2$
- (16) $Z + 2 CH_4 \rightarrow C10A + 2 H_2$
- (17) $Z + 8 H_2 \rightarrow 3 C_2H_6 + 2 CH_4$

表 4 Isomerization の配分比

成分	配分比(モル比)
EB	0.030
p-X	0.225
m-X	0.450
o-X	0.225
B	0.030
T	0.020
$C_6H_3(CH_3)_3$	0.005
$C_6H_3C_2H_5(CH_3)_2$	0.005
C_2H_6	0.010
Total	1.000

従って、上記(9)～(17)の反応式と表 4 の配分比を合わせて仮想的な反応を生成すると式(18)のようになる。



注:反応熱については物性の推算方法によって推算結果が異なり、推算した反応熱では本課題で与えた反応器入口・出口条件(圧力・温度)に一致しない場合がある。本課題ではその不整合は無視し与えた入口・出口条件を用いてよいものとする。

6 Transalkylation Unit

反応器入口の水素濃度は 60mol%以上とし、反応器の温度、圧力条件は、入口 350℃、30barG、出口 400℃、29barG とする。反応器では流入した $C_6H_3(CH_3)_3$ の 36%が未反応で出口より流出する。残りの 64%は、表 5 に示す芳香族に分配される。

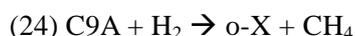
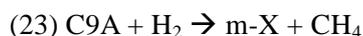
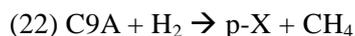
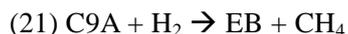
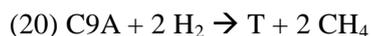
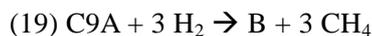
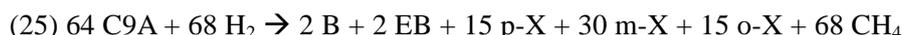


表 5 Transalkylation の配分比

成分	配分比(モル比)
B	0.02
EB	0.02
p-X	0.15
m-X	0.30
o-X	0.15
Total	0.64

※T の生成量は少ないので、本課題では無視する。

従って、上記 (19)～(24) の反応式と表 5 の配分比を合わせて仮想的な反応を生成すると式(25)のようになる。



注:反応熱については物性の推算方法によって推算結果が異なり、推算した反応熱では本課題で与えた反応器入口・出口条件(圧力・温度)に一致しない場合がある。本課題ではその不整合は無視し与えた入口・出口条件を用いてよいものとする。

4. 課題

4-1: 指定した原料、副原料、製品生産量等の制約を満たし、適切なブロックフローダイアグラムを設計(プロセスモジュール間のリサイクル構造及び物質収支を含む)し、どのような考え方で設計したかを説明しなさい。

4-2: 4-1 で得られたブロックフローダイアグラムに基づき、各プロセスユニットの適切な設計を行い、設計結果とともにどのような考え方で設計したかを説明しなさい。

特に、Reformate Separation Unit、Disproportionation Unit、Isomerization Unit、

Transalkylation Unit の 4 つのプロセスユニットについては、分離、反応、蒸留、リサイクル、パージ等プロセス構造を検討した設計を行うこと。

5. 装置のサイジング

下記のプロセス機器についてサイジングを行うこと。反応器のサイジングはここでは行わない。

5-1: 蒸留塔

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 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。

5-2 熱交換器

総括熱伝達係数 U [$\text{W}/\text{m}^2\text{-K}$] として、流速に関係なく表6の値を用いる。また、次式を用いて伝熱面積 $A[\text{m}^2]$ を求める。

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{\text{in}}$$

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)、 ΔT_{in} の計算には、Weighted を用いる必要があるので注意すること。

表6 総括伝熱係数

高温流体	低温流体	総括伝熱係数 [$\text{W}/\text{m}^2\text{-K}$]
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

5-3 回転機

5-3-1 ポンプ

所要動力を求める。ドライバは電動機(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。

5-3-2 コンプレッサ

必要があれば、コンプレッサの導入を計画してもかまわない。但し、コンプレッサは断熱効率80%で所要動力を求め、ドライバは電動機でも、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、0.28barG)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。ドライバの機械的ロスは、所要動力の2%とする。

5-4 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。

6. 利用可能なユーティリティ

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、3barG 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、3barG 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、3barG 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: 600V
- 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。
- 燃料(Butane を想定する)、2barG、25°C
- ボイラー給水(3barG 飽和脱気水)、使用後は 3barG liquid で戻す。

7. 価格

7-1: ユーティリティ

表 7 ユーティリティ価格

名称	条件等	単価	単位
HP Steam	(254°C sat.)	29.97	[\$/ton]
MP Steam	(184°C sat.)	20.08	[\$/ton]
LP Steam	(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	購入する場合(Low Heating Value)	11.1	[\$/GJ]
	販売する場合(Low Heating Value)	5.0	[\$/GJ]
	内製した燃料を内部で使用する場合	0.0	[\$/GJ]
ボイラー給水		2.45	[\$/ton]

7-2: 製品

製品価格は表2に記載。

8. 評価基準

製品純度、生産量を満たした上で、プロセス設計評価基準として、粗利益を用いる。

$$\text{粗利益} = \text{年間売上高} - \text{年間原料費} - \text{年間ユーティリティ費}$$

年間稼働時間を 8,000 時間とする。

プラント建設費については本課題では直接評価基準に加えないので、設計に当たっては、装置個数、装置サイズを、適正な範囲にとどめること。