

平成29年度「第16回 プロセスデザイン学生コンテスト」

「ベンゼンのアルキレーション反応による

エチルベンゼン製造プロセスの設計」

主催:化学工学会・SIS 部会・情報技術教育分科会

共催:化学工学会・人材育成センター

1. 概要:

エチルベンゼン(Ethylbenzene: EB)は、スチレンモノマーの中間原料であり、1930 年代に商業生産が開始され、現在 23,000,000(MTA)以上の市場に成長している。1980 年以前は、ほぼ全ての EB は、塩化アルミニウム触媒(もしくは三フッ化ホウ素触媒)によるフリーデル・クラフツ反応を用いたプロセスによって製造されてきた。その後 1980 年、新たに開発されたゼオライト触媒を用いた EB 製造プロセスによる商用生産が始まり、ゼオライトベースプロセスの持つ、運転の容易さ、保全性、環境保全性などの優位性により、従来の触媒による EB 製造プロセスは、ゼオライト触媒によるプロセスに完全にリプレイスされてゆく。しかし初期のゼオライト触媒によるプロセスは、操作温度 400℃以上の気相反応であり、異性化・分解反応、異性化反応、水素転移反応により、多くの副生成物を生成するものであったため、これら副生成物生成の抑制を目的として、270℃以下の液相もしくは混相で高純度 EB を生成するための触媒およびプロセスの開発が行われ、1990 年、最初のゼオライト触媒による液相高純度 EB 製造プロセスが稼働した。

ゼオライト触媒による液相高純度 EB 製造プロセスの反応系は、アルキレーション(Alkylation)反応過程とトランスアルキレーション(Trans alkylation)反応過程から構成される。Alkylation 反応過程では、原料のエチレン(Ethylene: Et)とベンゼン(Benzene: BZ)より、主製品の EB が生成されるとともに、生成された EB が Et と反応することにより、少量のジエチルベンゼン(Diethylbenzene: DEB)やトリエチルベンゼン(Triethylbenzene: TEB)が副生する。また、原料の BZ、Et より、ごく少量のジフェニルエチレン(Diphenylethylene: DPE)などの高沸点成分が副生する。このため、ライトエンド成分および未反応原料を分離し、EB、DEB、TEB、DPE を分離したのちに、DEB、TEB は、Trans alkylation 反応過程により、BZ を用いて EB に転化・回収することで原料原単位の向上を図っている。

2. 課題

下記の条件を満たすプロセスを設計すること。

2-1 製品仕様:エチルベンゼンの生産量と品質

製品純度 エチルベンゼン: 99.5 wt%以上

生産量 360,000 MTA

年間稼働時間 8,000 (h/y)

圧力 1 atm、温度 40℃

注 MTA は metric-ton annually を示す。

2-2 原料(BL)条件

ベンゼン: ベンゼン :99.8 wt%、トルエン 0.2wt%、30℃ 大気圧

エチレン: エチレン: 99.9 wt%、エタン: 0.1 wt % として設計、30 ℃ 45 bar

(注 BL は Battery Limit を示す)

2-3 ユーティリティ条件

●スチーム

加熱用スチームは系外から供給可能であり、以下の種類を想定する。

(ア) HP Steam 230℃ 飽和蒸気で供給、230℃飽和液で戻しても、3bar 液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)。

(イ) MP Steam 186℃ 飽和蒸気で供給、186℃ 飽和液で戻しても、3bar 液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)。

(ウ) LP Steam 160℃ 飽和蒸気で供給、160℃ 飽和液で戻しても、3bar 液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℃供給、40℃戻り

●冷媒

冷却水以外の冷媒などを用いて冷却を行う場合は、冷媒の種類とその評価の考え方、製造方法などについて考察を加えること。ただし、冷媒温度は－40℃までとする。

●電力

●燃料(メタンを想定する)、5bar、20℃

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設計の対象に含まれるものとする。

2-4 単価

(1) 製品

製品エチルベンゼン

\$1,200 /ton

その他副生成物

燃料(発熱量ベース)評価とする

(2) 原料

原料ベンゼン

\$1,000 /ton

原料エチレン

\$1,100 /ton

(3) ユーティリティ

スチーム HP	\$30/ton
スチーム MP	\$25/ton
スチーム LP	\$15/ton
冷却水	\$13/1000ton
冷媒	(各自で想定する)
電力	\$0.1/kWh
燃料(メタンを想定する)	\$200/ton

3. 設計上の注意点:

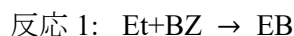
3-1 物性

物性推算は Peng Robinson 式を用いることとする。ただし、DEB は 14-DEB を、DPE は *cis*-DPE を仮定する。また、シミュレータに登録成分がない場合には、同等の分子量の成分で代替してもかまわない。例えば、DPE(C₁₄H₁₂, MW=180.25, NBP=277℃)は、フェナントレン(C₁₄H₁₀, MW=178.23, NBP=332℃)で代替してもかまわない。

3-2 反応

Alkylation 反応過程

主な反応は、以下の反応 1～反応 4 である。



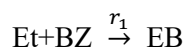
但し、TEB の生成量は、DEB の生成量に比べて非常に少ない。また、DPE の生成量も、少量かつほぼ生産量に比例すると仮定できることから、以下のようにする。

- 反応 3 は無視できるものと仮定する。
- 反応 4 については、Alkylation 反応過程全体に供給するエチレン流量の 0.2 mol%が、反応 4 で消費され、DPE が生成するものと仮定する。DPE をフェナントレン(Phenanthrene:PhT)で代替する場合、反応 4 は反応 4a として考える。



従って、反応 Alkylation 反応過程には、反応 1、反応 2 に対して、次に示す反応速度式を適用する。但し、ガス定数: $R=8.31446 \text{ J/K/mol}$ 、 $C_i[\text{mol/m}^3]$: 成分 i のモル濃度である。

(1) 反応 1

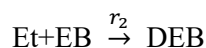


上記反応の反応速度は、以下のとおりである。

$$r_1[\text{mol/s/m}^3 - \text{cat}] = k_1 \cdot C_{Et}$$

$$k_1 = 1.600 \times 10^5 \exp\left(\frac{-6.344 \times 10^4}{RT}\right)$$

(2) 反応 2



上記反応の反応速度は、以下のとおりである。

$$r_2[\text{mol/s/m}^3 - \text{cat}] = k_2 \cdot C_{EB} \cdot C_{Et}$$

$$k_2 = 3.2458 \times 10^{-1} \exp\left(\frac{-4.7030 \times 10^4}{RT}\right)$$

※反応 1、2 は、液相中で起こり、ここでは反応温度を、150℃から 250℃の範囲とする。従って、Alkylation 反応過程では、この温度範囲において BZ に Et が溶解していることを仮定する。ただし、Et の BZ への溶解速度は十分に速いと仮定する。

Trans Alkylation 反応過程

主反応は、次に示す反応 5 であり、下記(3)に示す反応速度式を適用する。

但し、ガス定数: $R=8.31446 \text{ J/K/mol}$ 、 $C_i[\text{mol/m}^3]$: 成分 i のモル濃度である。



(3) 反応 5



上記反応の反応速度は、以下のとおりである。

$$r_5[\text{mol/s/m}^3 - \text{cat}] = k_5 \cdot C_{DEB} \cdot C_{BZ}^{1.0218}$$

$$k_5 = 3.8296 \times 10^{-1} \exp\left(\frac{-6.128 \times 10^4}{RT}\right)$$

※反応 5 は液相中で起こる。この反応は本来可逆的に取り扱う必要があるが、便宜上正方向の反応のみとした。反応温度は 185℃から 270℃の範囲とする。

3-3 コスト評価

- ・プロセス代替案の選択には、プラント建設費およびエネルギー使用量を適宜、評価して行なうこと。但し、総コストを年間コスト(プラントの収益など)として算出する必要はない。なお、プラント建設費の算出は別途用意した「プラント建設コスト推算(エクセルファイル)」を参照すること。

3-4 本課題における留意点および仮定

- 1) 配管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。減圧すべき箇所には、バルブ(液、ガス)を入れること。
- 2) 系内における熱損失は無視してよい。
- 3) 加熱炉では、空気過剰率 5%の完全燃焼により発生したガスと流体との熱交換として取り扱う。

4. 機器設計・サイジング

4-1 反応器

反応器タイプは、適宜検討し、反応容量と同等の Process Vessel として取り扱う。

4-2 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、トレイタイプによって異なるが、シーブトレイを仮定して、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/m²-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 : 液密度[kg/m³]、 ρ_v : 蒸気密度[kg/m³]である。ここでは、段間隔は、塔径に関係なく 0.6m とし、許容蒸気速度係数 K には、0.05m/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 2m、塔底部は、液ホールドアップのため 4m 必要とし、原料供給段は段間隔+1m とする。

4-3 容器

液ホールドアップ量を滞留時間 3min 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

総括熱伝達係数 U [W/m²-K] は流速に関係なく下表の値を用いて、以下の式より伝熱面積 A [m²]を求める。

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{\ln}$$

但し、熱交換器内部で沸点や露点を通過する場合は、沸点や露点前後で分割して計算する必要がある。

高温流体	低温流体	総括伝熱係数 [W/m ² -K]
ガス	ガス	150
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

動力のみ求める。

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、復水器出口圧力は、0.28bar)でもかまわない。但し、蒸気タービンの断熱効率は80%とする。ドライバーの機械的ロス、所要動力の2%とする。

水素濃度の高いガスにコンプレッサーを適用する場合、コンプレッサーの吐出温度は100℃以下とする。

4-6 加熱炉

熱量のみ求める。

4-7 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

製品仕様を満たした上で、プロセス設計評価基準として、以下を考える。

(1) 設計方針および設計案の特徴

「設計方針」、「設計案の特徴」を明確に述べること。

セクション(工程)の概要、設計方針、特徴などプロセスユニットの設計方針や設計根拠を明確に示すこと。

代替案がある場合には、それらを比較・検討した過程が分かるように説明すること。

(2) リサイクル

リサイクルの決め方(どこから戻すか、リサイクルの組成)、リサイクルの選定、リサイクルの温度・圧力について説明すること。

(3) 用役の制約条件と操作圧力および分離のシーケンス決定方法、決定論理について説明すること。

(4) プロセスフローシートなどのドキュメント類に関しても評価対象となるので、提出要領に従って、適宜、準備すること。

以上