

トルエンの空気酸化による安息香酸の製造

1 講座 移動現象論分野

荊尾太雅, 宮本奏汰

keyword

空気酸化	Air oxidation
気液反応	Gas-liquid reaction
晶析	Crystallization
多変数同時全体最適化	Multi-variable simultaneous optimization
空気	air

目次

第 1 章	緒言	1
第 2 章	プロセスの概要	2
2.1	プロセスの概要	2
2.2	設計条件	2
第 3 章	反応部	4
3.1	反応機構	5
3.2	反応器選定	5
3.3	設計方程式	5
3.4	物質移動容量係数の推算	6
3.5	反応器設計結果	7
3.6	反応部設計結果	7
第 4 章	分離部 1	9
4.1	蒸留塔設計	9
4.2	分離部 1 設計結果	9
第 5 章	分離部 2	11
5.1	晶析器選定	11
5.2	設計方程式	11
5.3	晶析器設計結果	12
5.4	抽出塔設計	12
5.5	分離部 2 設計結果	12
第 6 章	燃焼部	14
第 7 章	最適化	15
7.1	方法	15
7.2	最適化結果	16
第 8 章	物質収支・熱収支	17
第 9 章	ヒートインテグレーション	20

第 10 章	経済評価	22
第 11 章	結言	23
	謝辞	24
	参考文献	25
	参考文献	26
	変数一覧	27
付録 A	コスト推算	28
A.1	労務費	28
A.2	ユーティリティコスト	28
A.3	機器コスト (参考 [6])	29

第 1 章

緒言

安息香酸は、主としてフェノールの原料となる他、その塩が食品や化粧品などの添加物として広く利用されている。2014 年には世界全体で 48 万トンが製造されており、新興国での需要の増加から、2024 年には生産量が 64 万トンとなることを見込まれている [1]。そこで、安価なトルエンを原料として用いて安息香酸を製造するプロセスを検討することにした。

第 2 章

プロセスの概要

2.1 プロセスの概要

本設計で対象とするのは、トルエンを空気酸化することにより安息香酸を製造するプロセスである。プロセス全体の概略図を図 2.1 に示す。

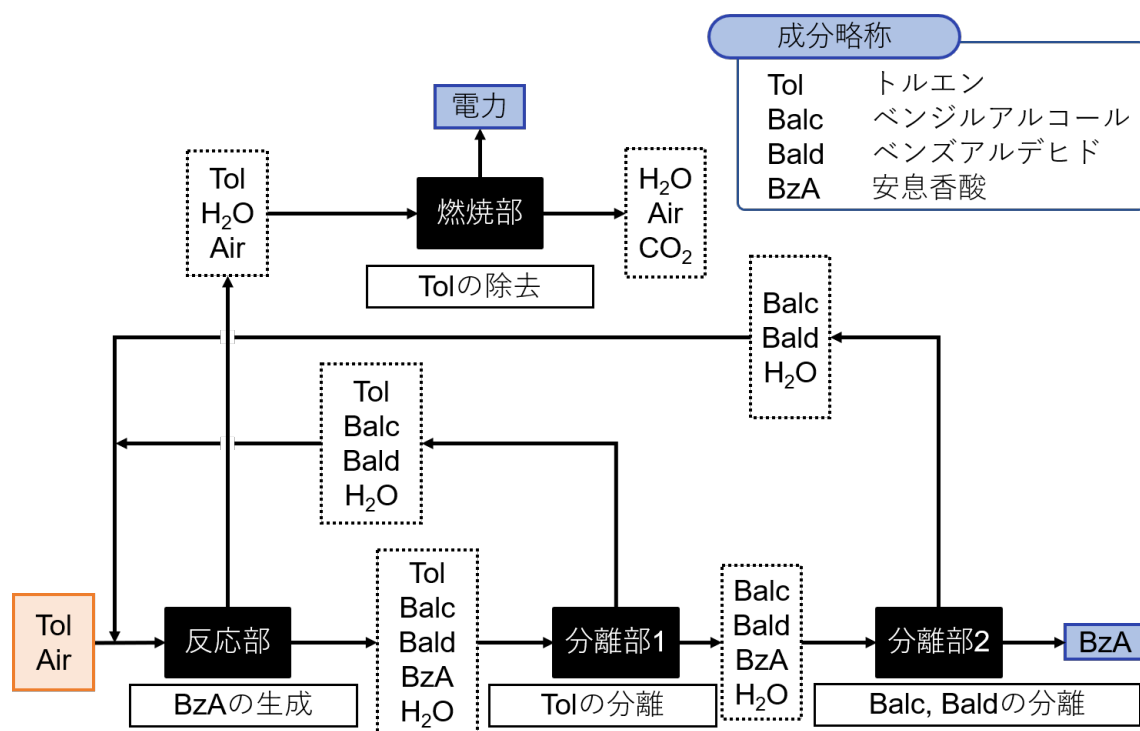


図 2.1 プロセス全体の概略図

2.2 設計条件

プロセスを設計するにあたり、以下の条件を設定した。

1. 生産要求は、99.0 wt% 以上の安息香酸を年 2 万トンとする。

2. 工場の稼働時間は、1 日 24 時間、年 300 日とする。
3. 原料として、純度 100 % のトルエンおよび、組成を窒素 79 mol% 酸素 21 mol% とする空気を用いる。
ただし、両原料は 25 degreeCelsius, 1 bar で供給されるものとする。
4. 減価償却期間は 8 年とする。
5. 圧力損失、熱損失、制御系については考慮しない。
6. HYSIS を用いての物性推算は UNIQUAC 式によって行う。

第 3 章

反応部

トルエンを空気酸化させ、安息香酸に転化させることを目的とする工程である。反応部の概略図を図 3.1 に示す。反応器にフィードされる液は、原料およびリサイクルによって回収された未反応トルエン、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、水であり、反応器入り口において 7 bar, 170 °C に加熱および加圧され、反応器に供給される。また、反応器底部からは空気が 1 bar, 25 °C で供給されており、攪拌されながら反応器上方に向かう。反応器内は外部熱媒によって加熱され、7 bar, 170 °C に保たれており、攪拌によって液中に溶けた酸素と未反応物質は触媒酸化反応を起こす。また、気液間物質移動により、液中のトルエンおよび水が盛んに蒸発するが、蒸発したトルエンおよび水を含む空気は反応器からコンデンサーに流入し凝縮される。凝縮したトルエンおよび水はデカンターへ送られ、密度差分離によりトルエンのみを反応器に還流し、水はパージする。また、凝縮しなかったトルエンは、環境安全上の理由からそのまま排出することはできないので、濃度を減少させるために燃焼部へと送られる。反応器からの流出液は次の工程である分離部 1 へと送られる。

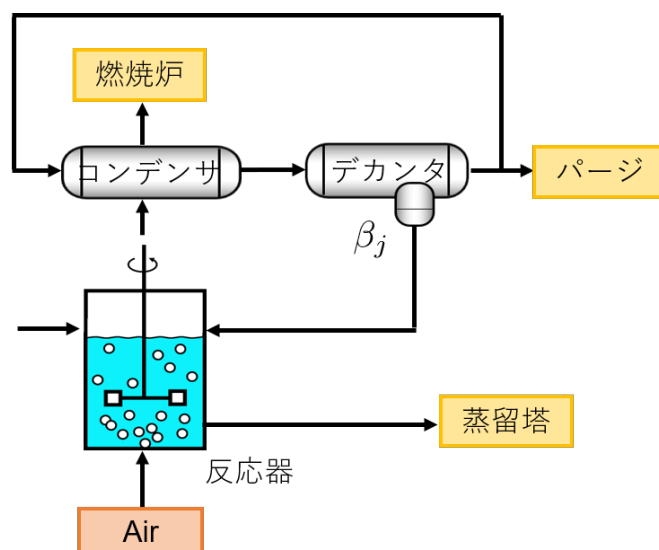
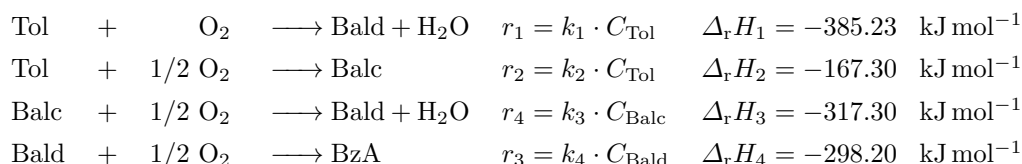


図 3.1 反応部概略図

3.1 反応機構

今回用いた反応を以下に示す．それぞれの反応速度式および，298 K における反応エンタルピーも示している．トルエンは経路によらず最終的に安息香酸へと転化する．



ただし，トルエンを Tol，ベンジルアルコールを Balc，ベンズアルデヒドを Bald，安息香酸を BzA と表記している．これらの反応は全て酸化反応であり，触媒には，酸化剤であるモリブデン酸マンガニ MnMoO_4 を用いることとした．これらの反応の反応速度定数は，表 3.1 のようである []．

表 3.1 各反応式の反応速度定数

	k_1	k_2	k_3	k_4
$\ln A_j [-]$	17.93	20.63	15.40	19.70
$E_j [\text{kJ mol}^{-1}]$	69.53	81.39	56.99	71.44

また，酸化反応が激しい場合には燃焼反応によって二酸化炭素まで転化するので，反応器における反応率が高い場合には考慮する必要があるが，今回の設計結果では単通反応率が 0.265 と低かったため，燃焼反応は無視できると考えた．

3.2 反応器選定

流通式の気液反応器の種類には，拡散速度に対して不利な順に，気泡塔，気液攪拌槽，充填塔などがある．反応器を選定するにあたり，最大反応速度と最大拡散速度の比を表す八田数を概算し，八田数が 0.1 より小さいなら気泡塔，5 より大きければ充填塔，中間域ならば気液攪拌槽を選択することとした [1]．今回は気液攪拌槽型反応器を選択した．実際のプロセスでは気泡塔も選択される．

反応器内攪拌には 6 枚羽根タービン翼を用い，空気流入による冷却作用が大きいため，ジャケットを取り付け，ジャケット内部に熱媒を流している．また，空気を反応器内に送るスパージャー直径は反応器直径の 1/3 とした．

八田数の定義式

$$\gamma = \frac{(\text{最大反応速度})}{(\text{最大拡散速度})} = \frac{(C_B k D_B)^{1/2}}{k_L} \quad (3.1)$$

3.3 設計方程式

両相の滞留時間の大きさが十分異なると考えられることから，液相は完全混合状態として，気相は鉛直方向に向かう押し出し流れと仮定できると判断した．設計時に用いた仮定は以下のである．

- 気相は水平方向に一様な濃度分布を持つ．
- 気相側境膜抵抗は無視できる
- 液相は完全混合状態である．
- 窒素，酸素はヘンリー則に従い，その他の物質はラウール則に従う．

以上の仮定および，蒸発油分を還流する機構を含めて，設計方程式 (3.2)，(3.3)，(3.4) を立式した．

$$0 = F_{\text{liq},j}^{\text{in}} - F_{\text{liq},j}^{\text{out}} - (1 - \beta_j)k_L a \int_0^{V_{\text{tot}}} (C_j - C_j^{\text{sat}})dV + r_j V_L \quad (3.2)$$

$$\frac{dF_{\text{gas},j}}{dV} = k_L a (C_j - C_j^{\text{sat}}) \quad (3.3)$$

$$\sum_j F_{j,\text{in}} H_{j,\text{in}} - \sum_j F_{j,\text{out}} H_{j,\text{out}} = U A (T_s - T) \quad (3.4)$$

解析方法としては，まず油分を全還流として近似的に各液相中濃度を決定した．そして，トルエンおよび，酸素，窒素について濃度を仮定した後に，気相の物質収支式を Runge-kutta 法によって計算し，各蒸発量が収支式と一致する濃度を求めた．また，物質移動容量係数が十分大きいと判断し，最適化中の解析に用いる場合には，気相は迅速に平衡状態へ達すると仮定した．

3.4 物質移動容量係数の推算

物質移動容量係数は，反応装置形状，反応器内部流体の様々な物性，流れの状態に依存する．攪拌槽型反応器に対し，物質移動容量係数の推算に用いた各相関式を記す．

液相側物質移動係数の相関式 [1]

$$\text{小気泡の場合： } k_L = 0.31 S c_L^{-2/3} (g \Delta \rho \mu_L / \rho_L^2)^{1/3} \quad (3.5)$$

$$\text{大気泡の場合： } k_L = 0.42 S c_L^{-1/2} (g \Delta \rho \mu_L / \rho_L^2)^{1/3} \quad (3.6)$$

比表面積の相関式 [1]

$$a = 1.44 \left(\frac{P_V^{0.4} \rho_L^{0.2}}{\sigma^{0.6}} \right) \left(\frac{u_G}{u_t} \right)^{0.5} \left(\frac{P_T}{P_G} \right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_a} \right)^{0.16} \quad (3.7)$$

上記の 2 式を利用するために用いた相関式を以下に記す．

ガスホールドアップの相関式 [1]

$$\varepsilon_G = \left(\frac{u_G \varepsilon_G}{u_t} \right) + 0.000216 \times \left(\frac{P_V^{0.4} \rho_L^{0.2}}{\sigma^{0.6}} \right) \left(\frac{u_G}{u_t} \right)^{0.5} \left(\frac{P_T}{P_G} \right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_a} \right)^{0.16} \quad (3.8)$$

気泡の体積平均径の相関式 [1]

$$d_{vs} = 4.15 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{P_V^{0.4} \rho_L^{0.2}} \right) \left(\frac{P_G}{P_T} \right) \left(\frac{\rho_a}{\rho_G} \right)^{0.16} \varepsilon_G^{0.5} + 0.0009 \quad (3.9)$$

気泡の終末速度の相関式 [1]

$$u_t = \left(\frac{4 \Delta \rho g d_{vs}}{3 C_D \rho_L} \right)^{0.5} \quad (3.10)$$

さらに，上記の相関式を利用するために用いた物性値の推算式，および変数の定義式などの諸式を以下に記す．

抗力係数の相関式 [2]

$$C_D = \max \left[\frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}), \frac{8}{3} \frac{Eo}{Eo + 4} \right] \quad (3.11)$$

拡散係数の推算

wilke-chang の式 [1]

$$D_{12} = \frac{2.946 \times 10^{-11} (\beta M_{r,2})^{1/2} T}{\mu_2 V_{b,1}^{0.6}} \quad (3.12)$$

Einstin-Stokes の式 [8]

$$\frac{D\mu}{T} = \text{const} \quad (3.13)$$

界面張力の推算

界面張力の温度依存性に関する相関式 [1]

$$\sigma \propto \{1 - (T/T_c)\}^n \quad (3.14)$$

気泡レイノルズ数の定義式 [2]

$$Re = \frac{\rho_L u_t d_{vs}}{\mu_L} \quad (3.15)$$

エトベス数の定義式 [2]

$$Eo = \frac{g \Delta \rho d_{vs}^2}{\sigma} \quad (3.16)$$

また，参考文献 [1] からトルエンの標準沸点における分子容積を $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ とし，参考文献 [10] からトルエンの界面張力 $\sigma = 0.81 \text{ N m}^{-2}$ とし，参考文献 [9] から会合度を 1 とした．

以上の諸式を用いて物質移動容量係数を推算した．結果は反応器設計結果で示す．

3.5 反応器設計結果

最終結果における反応器の詳細を表 3.2 に示す．ただし，反応器内温度は，外部熱媒を用いることで， 170°C に保たれているとした．

3.6 反応部設計結果

最適化後の最終結果における反応部の物質収支を図 3.2 中に示す．最適化方法については最適化の章で述べる．

表 3.2 反応器設計結果

項目	値
反応器内圧力 [bar]	7.00
反応器内温度 [°C]	170
反応器体積 [m ³]	14.6
気液総体積 [m ³]	8.25
単通販能率 [-]	0.265
ガスホールドアップ [-]	0.115
液平均滞留時間 [h]	0.478
物質移動容量係数 [s ⁻¹]	0.470
液相物質移動係数 [m s ⁻¹]	0.00172
比界面積 [m ⁻¹]	273
反応器空間率 [-]	0.435
総攪拌動力 [kW]	8.25
気泡体積平均径 [mm]	2.53
エトベス数 [-]	1480
気泡レイノルズ数 [-]	1170

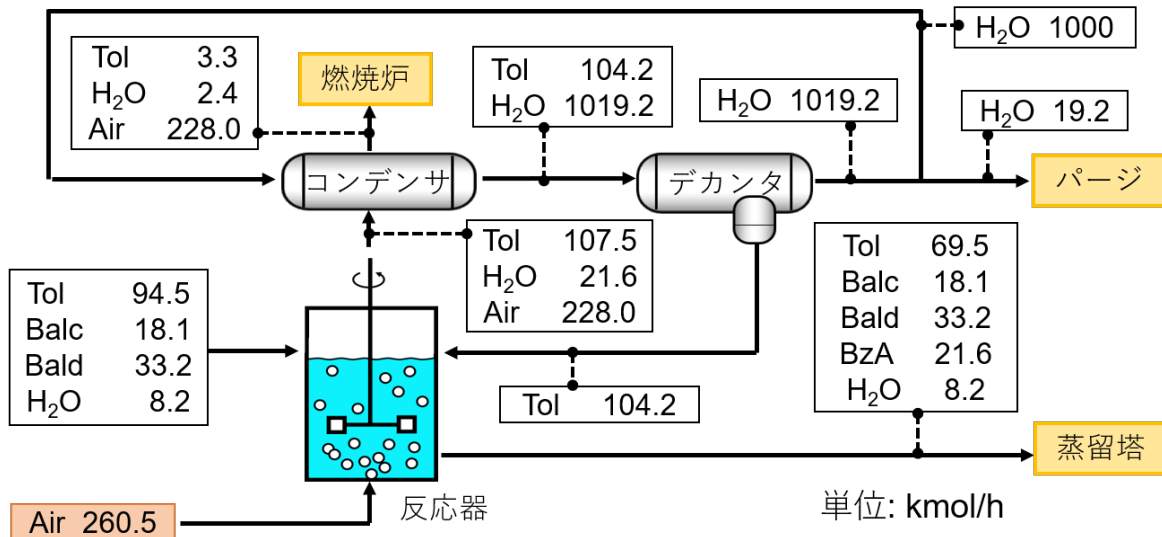


図 3.2 反応部設計結果

第 4 章

分離部 1

4.1 蒸留塔設計

未反応トルエンのうち 99% 以上を回収することを目的とした。設計条件として、蒸留塔段数を 10 段、蒸留塔供給段は 6 段、還流比を 1.0 とした。

蒸留塔圧力を変更し、全体の利益を最大とする点について探索を行った。反応器流出液圧力が 7 bar であるため、最適な圧力であることが予想される。蒸留塔の圧力を変化させ、人件費を除く全体の利益を評価関数としてプロットした図 4.1 から、確かに 7 bar で全体の利益が最大化されることを確認した。

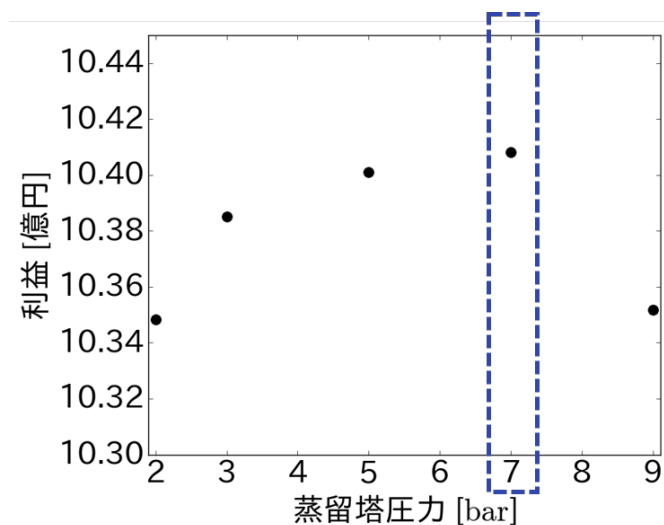


図 4.1 蒸留塔圧力最適化

設計結果を表 4.1 に記す。

4.2 分離部 1 設計結果

最適化後の最終結果における分離部 1 の流量関係を図 4.2 中に示す。

表 4.1 蒸留塔設計結果

項目	値
塔径 [m]	1.0
塔高 [m]	6.1
塔内圧力 [bar]	7
コンデンサ内温度 [°C]	232
リボイラー内温度 [°C]	316

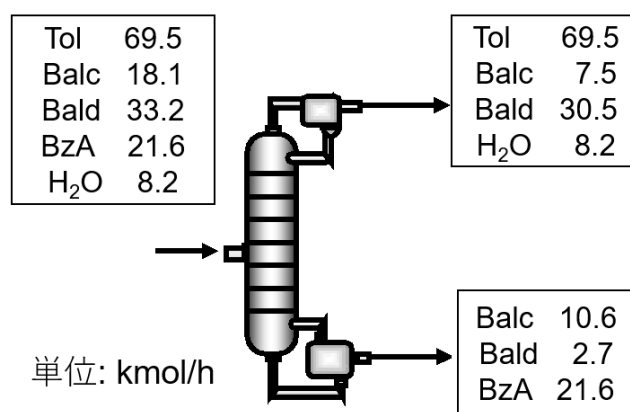


図 4.2 分離部 1 設計結果

第 5 章

分離部 2

5.1 晶析器選定

溶解度の温度依存性が大きいことと，目的とする結晶生産量が大きいことから，連続式攪拌槽型反応装置を選定した．

溶解度の温度依存性の相関式

$$C^* = 2.03 \times 10^{-5} T^4 + 2.03^{-5} \times T^4 + 2.97 \times 10^{-4} T^3 + 4.70 \times 10^{-2} T^2 + 1.43 T + 24.71 \quad (5.1)$$

ただし，温度 T [$^{\circ}\text{C}$]，溶解度 C^* [g kg-solvent^{-1}]

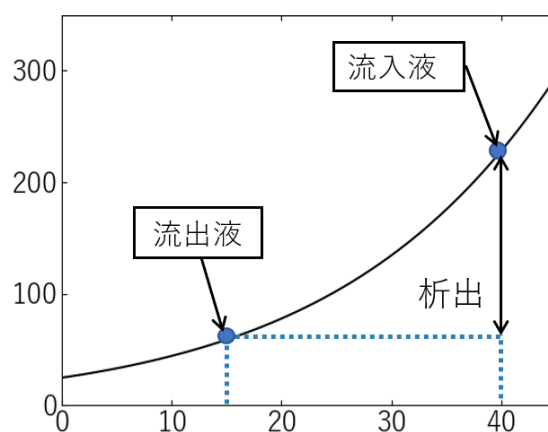


図 5.1 溶解度の温度依存性

5.2 設計方程式

以下の仮定を用いた．

- 結晶表面拡散は迅速に行われる．
- 晶析器内は完全混合状態である．

- 二次核発生の影響は無視する.

参考文献 [2] により, 以下の実験式および理論式を用いて設計を行った.

一次核発生速度

$$B^0 = k_b M_T^j \Delta C^b \quad (5.2)$$

結晶成長速度

$$G = k_g \Delta C^g \quad (5.3)$$

結晶成長速度定数

$$k_g = k_{g0} \exp \left(-\frac{E_g}{RT} \right) \quad (5.4)$$

個数収支式

$$n = n^0 \exp \left(-\frac{L}{G\tau} \right) \quad (5.5)$$

懸濁密度

$$M_T = c_0 - c = 6k_v \rho_c n^0 (G\tau)^4 \quad (5.6)$$

各パラメータは以下の通りである.

$$\begin{aligned} k_{g0} &= 1.06 \times 10^7 (\mu\text{m})(\text{g/g-solvent})^{-g} \\ B^0 &= 40.05 \text{ kJ mol}^{-1} \\ k_b &= 9.16 \times 10^{12} (\#/ \text{m}^3 \text{s})(\text{g/mL})^{-j}(\text{g/g-solvent})^{-b} \\ g &= 0.44 \\ j &= 1.78 \\ b &= 1.2 \\ k_v &= 0.1 \\ \rho_c &= 1.32 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

5.3 晶析器設計結果

最適化の結果によって得られた晶析器の設計結果を表 5.1 に記す.

5.4 抽出塔設計

十分に塔内へ液を滞留させることによって安息香酸を水中に飽和させることを目的とした. 十分なデータを得られなかったため, 2 時間の装置内滞留によって安息香酸がトルエン溶媒中に飽和し, その他ベンジルアルコール, ベンズアルデヒドの溶解度については無視できると仮定した.

5.5 分離部 2 設計結果

分離部 2 のみの流量関係を簡易的に図 5.2 中に示す. 蒸留塔から送られてきた油液は冷却され, 抽出塔内に供給される. 晶析器で用いた安息香酸水溶液を加熱し, 溶解度を上昇させて抽出塔内に供給する. 抽出塔内では安息香酸が水中に溶解し, ベンジルアルコール, ベンズアルデヒドおよび触媒は溶解せずに回収され, 反応部へ送られる. 安息香酸水溶液を晶析器に供給し, 製品結晶を得ている.

表 5.1 晶析器設計結果

項目	値
晶析器体積 [m ³]	7.16
晶析器液体積 [m ³]	3.58
晶析器フィード液温 [°C]	40.0
晶析器内温度 [°C]	13.3
晶析器内圧力 [bar]	1.00
滞留時間 [min]	9.71
単通結晶収率 [-]	0.690
結晶化可能量基準収率 [-]	0.902
結晶の体積平均径 [μm]	3.41

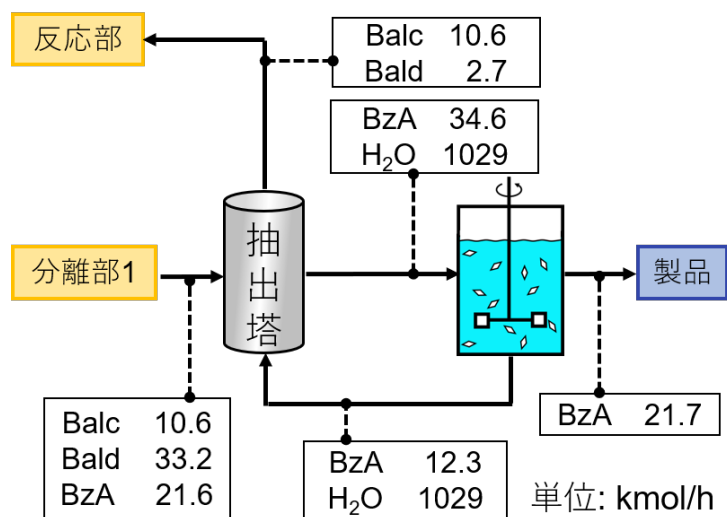


図 5.2 分離部 2 設計結果

第 6 章

燃焼部

トルエンは人体に有害な物質であり，吸引によって神経系などに深刻な被害を与えることもある．東京都の条例には排出基準が厳しく定められており，この基準を満たすため，反応部のコンデンサーで凝縮しなかったトルエンを燃焼させることでその濃度を減じる．燃焼炉内ではトルエンが完全燃焼し，二酸化炭素および水へ転化すると仮定し，量論的に燃焼に必要な量と等量の酸素を供給して燃焼炉へと送るものとした．燃焼熱は熱媒の作成に使用され，足りない分は燃料を投入して賄っているものと考えた．

第 7 章

最適化

7.1 方法

最適化を行うにあたり、最適化変数として以下の 3 つを選択した。

- 反応器体積
- 晶析器体積
- 晶析器温度

これらの変数を選択した理由を述べる。反応器体積が大きいとき、反応器の装置コストは大きくなる。一方で、反応器出口から排出される未反応トルエンの量が減るため、蒸留塔のリボイラーに必要な熱量が減少し、熱煤のコストは減少する。反応器体積が小さいときは、反応器の装置コストは小さくなるが、熱煤のコストは大きくなる。晶析器体積が大きいとき、晶析器の装置コストは大きくなる。しかし、晶析する安息香酸の量が増えるため、リサイクルに回る安息香酸の量が少なくなり、それを保持するための純水の量が減少し、純水の費用は抑えられる。晶析器の体積が小さいときは、逆になる。晶析器温度が低い時、必要な外部冷媒の温度が低くなるため、冷媒の単価は高くなる。しかし、晶析する安息香酸の量が大きくなるため、リサイクルに回る安息香酸の量が小さくなり、必要な純水の量が減るため、純水を冷やすために用いている冷媒の量は小さく抑えられる。晶析器温度が高いときは、冷媒の単価は安くなるが、冷媒の必要量が大きくなる。このように、最適化変数に選択した変数は、その大小によって、なんらかのトレードオフの関係を生じる。そのため、これらの変数の値を変化させることで、利益が最大となる最適点を探索することが可能であると考えた。

次に、最適化の具体的な手法について述べる。プロセスを最適化するにあたり、3 つの最適化変数変数全てを同時に最適化することを考えた。そこで、反応器体積は、13.5 ~ 16.0 m³ の範囲で 6 点、晶析器体積は、6 ~ 12 m³ の範囲で 13 点、晶析器温度は、5.0 ~ 20.0 °C の範囲で 16 点、計 1248 点のデータを取った。そして、それぞれのデータについてフィッティングを行った後に、それぞれの範囲を 100 当分し、データの個数を 100 × 100 × 100 点に増やした。それらのデータを用いて、横軸に晶析器温度、縦軸に晶析器体積を設定し、反応器体積の値を逐次的に変化させることで、100 枚のヒートマップを作成した。ヒートマップが表す値は、

$$P.I. = (\text{売上}) - (\text{原料コスト}) - (\text{装置コスト}) - (\text{用役コスト}) \quad (7.1)$$

で表される評価関数の値とした。また、各ヒートマップ上で、評価関数の値が最大となる点をプロットした。さらに、そのプロットがどのように変化するかを見るために、横軸に反応器体積、縦軸に評価関数の値を取り、折れ線グラフを作成した。

7.2 最適化結果

評価関数の値が最大となった点での、ヒートマップおよび、評価関数の最大値の変化を表したグラフは図 7.1 のようになった。また、作成した gif は github にアップしているので、興味のある方はご覧ください (<https://github.com/miyamo-sou/processdesign>)。最適点での反応器体積は 14.69 m^3 、晶析器体積は 7.16 m^3 、晶析器温度は $13.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ となった。また、その時の評価関数の値は 10.35 億円となった。

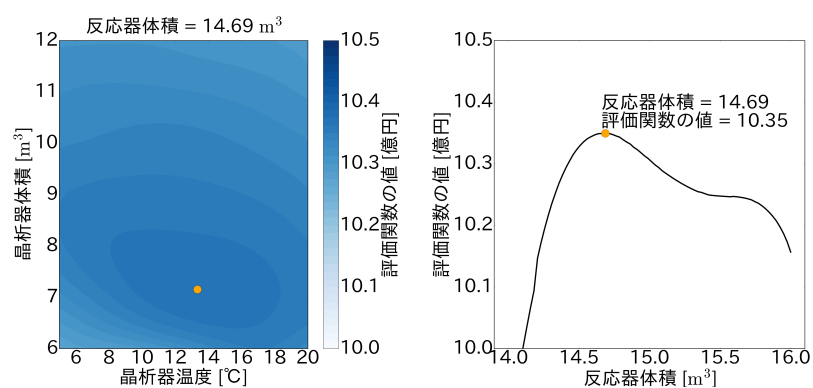


図 7.1 評価関数の値が最大となる点でのヒートマップと最適点の推移

このように、評価関数は大きなピークが存在する形になっていることが分かる。これは、最適化方法のセクションでも述べたが、反応器体積、晶析器体積、晶析器温度を変化させると、装置費と用役費がトレードオフの関係となって、コストが変化する。そのため、このようにピークが生じたと考えられる。

第 8 章

物質収支・熱収支

全体のフロー図は図 8.1 のようになった。

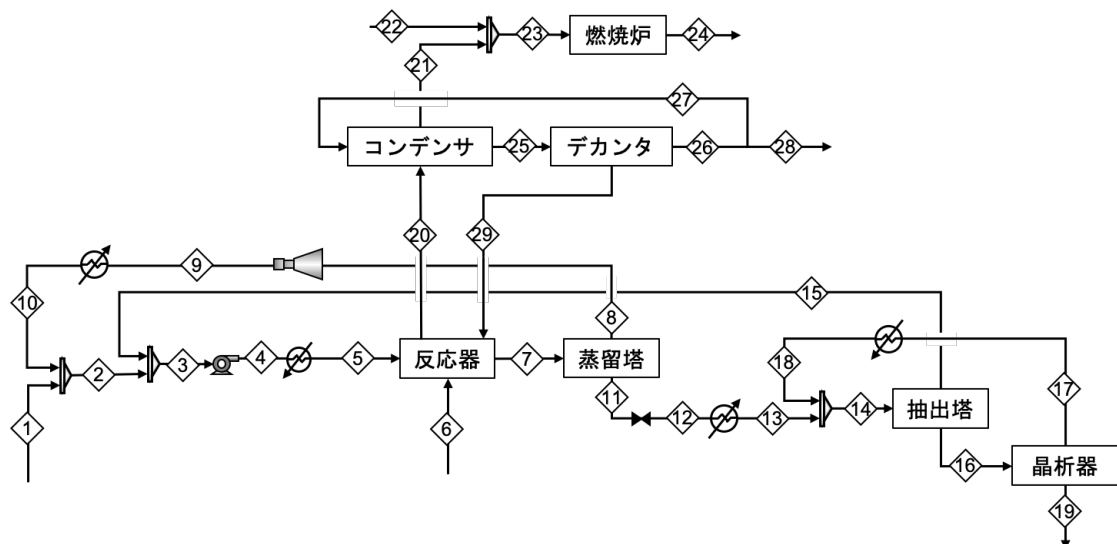


図 8.1 フロー図

また，フロー図に記載されているフローの組成および温度，圧力は表 8.1，8.2，8.3 のようになった。

表 8.1 流量関係

[kmol h ⁻¹]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
トルエン	25	94.5	94.5	94.5	94.5	0	69.5	69.5	69.5	69.5
ベンジルアルコール	0	7.5	18.1	18.1	18.1	0	18.1	7.5	7.5	7.5
ベンズアルデヒド	0	30.5	33.2	33.2	33.2	0	33.2	30.5	30.5	30.5
安息香酸	0	0	0	0	0	0	21.6	0	0	0
水	0	8.2	8.2	8.2	8.2	0	8.2	8.2	8.2	8.2
空気	0	0	0	0	0	260.5	0	0	0	0
二酸化炭素	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	25	140.7	154	154	154	260.5	150.6	115.7	115.7	115.7
温度 [°C]	25	79.9	75.56	76.04	170	25	170	231.5	194.8	90.88
圧力 [bar]	1	1	1	7	7	1	7	7	1	1

表 8.2 流量関係

[kmol h ⁻¹]	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
トルエン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	107.5
ベンジルアルコール	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	0	0	0	0	0
ベンズアルデヒド	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	0	0	0	0	0
安息香酸	21.6	21.6	21.6	34.6	0	34.6	13	13	21.6	0
水	0	0	0	1029	0	1029	1029	1029	0	21.6
空気	0	0	0	0	0	0	0	0	0	228
二酸化炭素	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	34.9	34.9	34.9	1076.9	13.3	1063.6	1042	1042	21.6	357.1
温度 [°C]	315.6	230.9	25	25	40	40	13.3	40	13.3	25
圧力 [bar]	7	1	1	1	1	1	1	1	1	1

表 8.3 流量関係

[kmol h ⁻¹]	21	22	23	24	25	26	27	28
トルエン	3.4	0	3.4	0	104.1	0	0	0
ベンジルアルコール	0	0	0	0	0	0	0	0
ベンズアルデヒド	0	0	0	0	0	0	0	0
安息香酸	0	0	0	0	0	0	0	0
水	2.4	0	2.4	15.8	0	0	0	0
空気	228	39.4	267.4	237.8	1019.2	1019.2	1000	19.2
二酸化炭素	0	0	0	23.4	0	0	0	0
合計	233.8	39.4	273.2	277	1123.3	1019.2	1000	19.2
温度 [°C]	25	25	25	25	25	25	25	25
圧力 [bar]	1	1	1	1	1	1	1	1

フロー全体の与熱流体および、受熱流体は図 8.2 のようになった。図中の流体の熱量関係は表 8.4 および、8.5 のようになった。

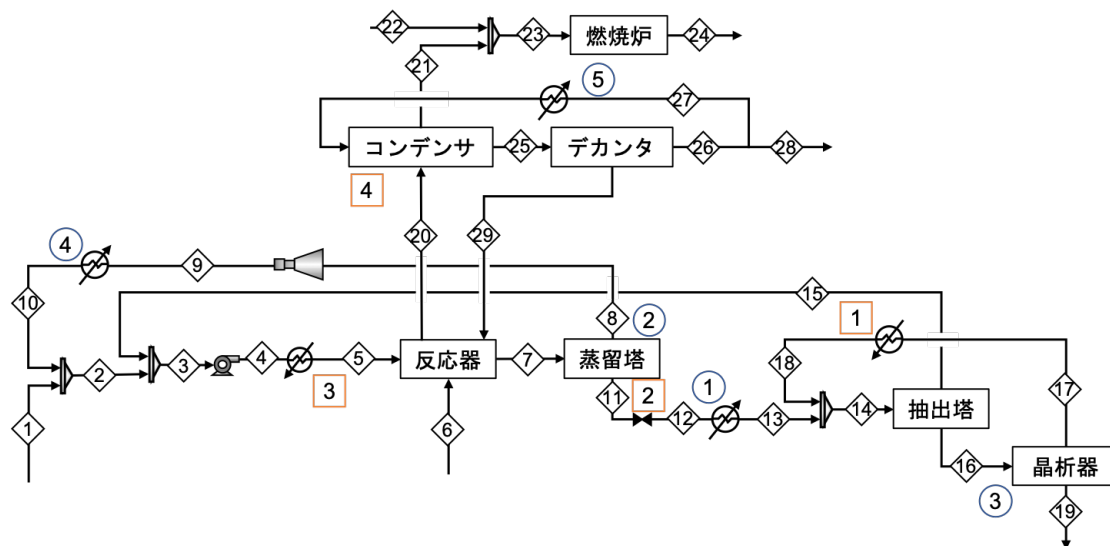


図 8.2 与熱流体と受熱流体

表 8.4 与熱流体

与熱流体	変化前温度 [°C]	変化後温度 [°C]	与熱量 [MJ h ⁻¹]
① 蒸留塔留出液	194.8	90.9	6338.4
② 蒸留塔コンデンサー	248.3	231.5	5111.8
③ 晶析器流入流体	40.0	13.3	2252.7
④ 蒸留塔缶出液	230.9	25	2436.7
⑤ デカンタ流出純水	40.0	25	1130.6

表 8.5 受熱流体

受熱流体	変化前温度 [°C]	変化後温度 [°C]	受熱量 [MJ h ⁻¹]
① 晶析器リサイクル	13.3	40.0	2149.3
② 蒸留塔リボイラー	304.0	315.6	11735.8
③ 反応器入り口流体	76.0	170.0	2922.4
④ デカンタ流入純水	25.0	40.0	1130.6

第 9 章

ヒートインテグレーション

流体同士の熱交換を行い，外部流体の利用量を削減することを目的としてヒートインテグレーションを行った．本プロセスにおいては熱交換器は多管型熱交換器として，向流で熱交換を行った．熱交換面積を求めるため，以下の式を用いた．

$$Q = UA(\Delta T)_{lm} \quad (9.1)$$

ただし $(\Delta T)_{lm}$ は温度差の対数平均であり，熱交換によって与熱流体の温度が T_{h1} から T_{h2} に変化し，受熱流体の温度が T_{c2} から T_{c1} に変化するとき，

$$(\Delta T)_{lm} = \frac{(T_{h1} - T_{c1}) - (T_{h2} - T_{c2})}{\ln\{(T_{h1} - T_{c1})/(T_{h2} - T_{c2})\}} \quad (9.2)$$

と表される．総括熱伝達係数として，両熱交換流体の相状態にのみ依存するとして表 9.1 の値を用いた．

表 9.1 総括熱伝達係数

流体 1	流体 2	総括伝熱係数 [$\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
ガス	ガス	150
ガス	液	200
ガス	ガス (凝縮)	500
ガス	液 (蒸発)	500
液	液	300
液	ガス (凝縮)	1000
液	液 (蒸発)	1000
ガス (凝縮)	液 (蒸発)	1500

以下に，用いた外部熱媒の温度と熱量を表??に示す．

表 9.2 用いた外部熱媒

熱媒	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	交換熱量 [kJ h^{-1}]
熱媒 1	330.0	11735.8
熱媒 2	55.0	1085.7
熱媒 3	2.3	1761.1

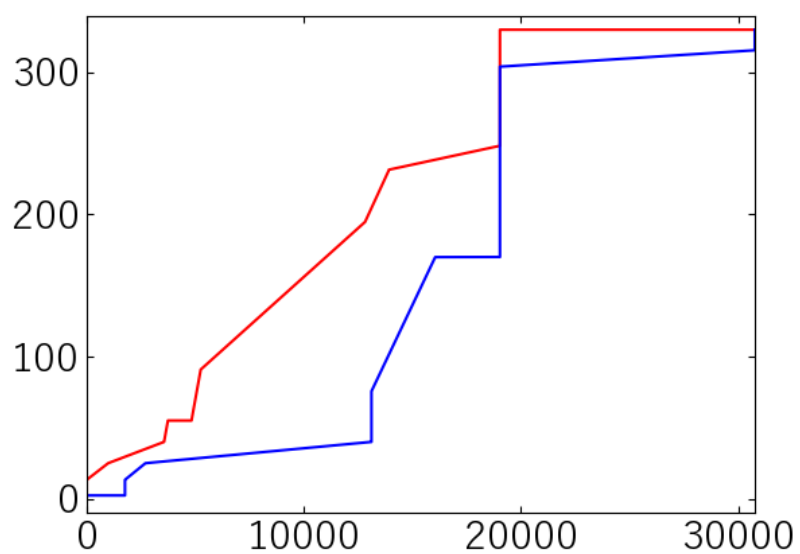


図 9.1 TQ 線図

図 9.1 に最終的な設計結果における TQ 線図を示す。

ヒートインテグレーションを行うことで，必要な外部熱煤の費用は 3.6 億円から 1.2 億円にまで削減することができた。

第 10 章

経済評価

減価償却を 8 年とした場合の経済評価は表 10.1 のようになった。なお，各装置費の推算式は，Appendix A に示した通りである。

表 10.1 経済評価 [億円/年]

収入	製品	安息香酸	23.7	23.7
支出	原料コスト	トルエン	10.4	10.4
	装置コスト	晶析器	0.39	18.31
		反応器	0.34	
		熱交換器	0.33	
		抽出塔	0.14	
		コンデンサ	0.05	
		燃烧炉	0.05	
		蒸留塔	0.04	
		デカンタ	0.04	
		ポンプ	0.02	
		コンプレッサー	0.02	
	運転コスト	用役コスト	1.24	6.60
		触媒	0.36	
		人件費	5	

第 11 章

結言

設計目標を純度 99.0 wt% の安息香酸を年 2 万 ton 製造するものとして、設計を行った。文献値を参考として気液反応器、および晶析装置を設計した。リサイクルフローを考えて、原料を有効に利用する事ができた。プロセスを最適化するにあたり、反応器体積、晶析器体積、晶析器内温度の 3 変数を同時に最適化することができた。結果として、より精度のよい最適化を行うことが可能となった。これにより、年間 5.39 億円の利益を見込める設計を行うことができた。

残った課題としては、蒸発トルエンのさらなる回収を行うため、燃烧炉ではなく吸着装置を用いることを検討することや、各装置についてさらに詳細に設計することが挙げられる。

謝辞

今回のプロセス設計では、様々な方々にお世話になりました。山本教授，谷口准教授をはじめとする多くの化学工学の先生方，集中講義を実施してくださった玉川先生に感謝の意を申し上げます。

また，1 講座の先輩方の協力無しには私たちのプロセス設計は実現できませんでした。プロセスの内容や発表に対し，的確なアドバイスをいただきました。お忙しい中，原稿やスライドのチェック，発表練習などに協力して頂いたことで，無事に発表を終えることができました。

私たちのプロセス設計に協力してくださった先生方，先輩方に改めて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Wang Li, Qingjun Zhang, and Aiwu Zeng. Kinetics and mechanism modeling of liquid-phase toluene oxidation to benzaldehyde catalyzed by mn-mo oxide. *Transactions of Tianjin University*, Vol. 25, No. 1, pp. 52–65, Feb 2019.
- [2] 富山明男, 片岡勲, 坂口忠司. 気泡の抗力係数に関する研究：第 1 報, 静止液中単一気泡の抗力係数. 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 61, No. 587, pp. 2357–2364, 1995.

参考文献

- [1] 化学工学会・化学工学便覧・丸善出版
- [2] Gary Morris and Graham Power *et al.* *Org. Process Res. Dev.* **19**, 1891-1902, 2015
- [3] 富士フイルム和光純薬(株) <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0113-0065.html>
- [4] キシダ化学(株) <http://www.kishida.co.jp/product/catalog/detail/id/960>
- [5] 化学工学会・SIS 部会・情報技術教育分科会, 第 10 回プロセスデザイン学生コンテスト
- [6] 京都大学・プロセス設計講義資料 3
- [7] 第 6 回ソフトウェアツール学生コンテスト http://www.chemeng.titech.ac.jp/~sis_cont/dairokkai.html
- [8] 京都大学化学プロセス工学コース 実験テキスト
- [9] R.Byron Bird and Warren E. Stewart ,Edwin N. Lightfoot *TransPortPhenomena* revised second edition willy
- [10]

変数一覧

a :比界面積	P_G :攪拌動力
B^0 :一次核発生速度	P_T :
c :重量濃度	r :反応速度
C :モル濃度	T :温度
C_D :抗力係数	T_c :臨界温度
D :拡散係数	u_t :気泡の終末速度
d_{vs} :気泡体積平均径	u_G :気泡の空塔速度
E :活性化エネルギー	V :体積
E_g :結晶化過程の活性化エネルギー	β :還流率
F :モル流量	μ :粘度
g :重力加速度	μ_L :液相粘度
G :核成長速度	σ :界面張力
k :反応速度定数	ρ_a :空気密度
k_b :核発生速度定数	ρ_L :液相密度
k_g :核成長速度定数	ρ_g :気相密度
k_L :液相物質移動係数	$\Delta\rho$:密度差
$k_L a$:液相物質移動容量係数	EO :エトベス数
k_v :結晶体積形状係数	Sc :シュミット数
M_T :懸濁密度	Re :レイノルズ数
n :結晶の個数密度	

付録 A

コスト推算

為替レートは 1 ドル=111.73 円とした。(2019 年 4 月平均)

A.1 労務費

労務費の推算について補足する。プラントは 4 直 3 交代で運転され、1 班の人数に関して次の推算式を用いた。

$$(1 \text{ 班の人数}) = (6.29 + 0.23 \times (\text{主要機器数}))^{0.5} \quad (\text{A.1})$$

よって、総運転員数は 40 人であり、主任などに 10 人加え、50 人に平均 1000 万円の給与を支払うとして労務費を算出した。

A.2 ユーティリティコスト

用役単価を表 A.1 に示す。触媒であるモリブデン酸マンガンは参考文献 [1] によると、材料である酢酸

表 A.1 用役単価

項目	価格
燃料 [\$/ GJ]	1.095
触媒 [円/g]	9.616
2.3 °C プロピレン冷媒 [\$/ GJ]	4.804
純水 [\$/ t]	45
電力 [\$/ kWh]	0.1

マンガン 21 g とモリブデン酸アンモニウム 5.04 g を混ぜて作っている。各価格について酢酸マンガンは 500 g-3100 円とし ([3], 2019/7/17 確認)，モリブデン酸マンガンは 500 g-11900 円 ([4], 2019/7/17 確認) とした。燃料，プロピレン冷媒 (内挿値) の価格は参考文献 [5] より得た。電力の価格は参考文献 [6] から得た。

さらに [6] から、排水処理費用としてデカンターからパージする純水に 1 t あたり 0.041 \$ かかるとした。

A.3 機器コスト (参考 [6])

下記の推算 は 2001 年のデータで行い, 2001 年のコストインデックス 394 と 2018 年のコストインデックス 603.1 を用いて値を修正している.

主要機器について,

- 1) 常圧で運転することを想定し, 炭素鋼を用いて作成されるとしてメーカー出荷地点での価格を推算
- 2) 関連する部分の直接費, 間接費を含めた価格の推算
- 3) 圧力や材質利用に関する補正

という 3 段階によって機器の建設費を推定する方法を用いた.

まず, メーカー船積み出荷価格 C_p^0 は, 機器の特徴サイズ A と係数 K_1, K_2, K_3 を用いて

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 (\log_{10} A)^2 \quad (\text{A.2})$$

直接費や間接費, 特殊材料費, 操作圧力を考慮すると, 各装置に関するコストは C_p^0 の数倍になる. すなわち,

$$C_{\text{BM}} = F_{\text{BM}} C_p^0 \quad (\text{A.3})$$

と表される. $C_{\text{BM}}, F_{\text{BM}}$ はそれぞれベアモジュールコスト, ベアモジュールファクターと呼ばれる. F_{BM} は,

$$F_{\text{BM}} = B_1 + B_2 F_p F_M \quad (\text{A.4})$$

と表される. ここで, B_1, B_2, F_p, F_M はそれぞれ圧力, 材質に依存しない部分の係数, 依存する部分の係数, 圧力ファクター, 材質ファクターを表す. F_p に関しては槽型の装置に対して推算式 (A.5) が提示されている.

$$F_{p, \text{vessel}} = \begin{cases} \max \left\{ \frac{(P_g + 1)D}{10.71 - 0.00756(P_g + 1)} + 0.5, 1 \right\} & (P_g > -0.5 \text{ bar}) \\ 1.25 & (P_g \leq -0.5 \text{ bar}) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

ただし, P_g はゲージ圧 [bar] である. 槽型以外の装置については, 次式を用いた.

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P_g + C_3 (\log_{10} P_g)^2 \quad (\text{A.6})$$

各機器のコスト算出に当たって用いた係数を表 A.2 に示す. データが資料にない機器についてはベアモジュールファクターを 1 とした.

熱交換器については, 伝熱面積を $A [\text{m}^2]$ として次の計算式を用いた [7].

$$(\text{コスト} [\text{億円}]) = 0.015K \times A^{0.65} \quad (\text{A.7})$$

ただし, K は定数でありコンデンサーは 1, リボイラーは 2 とした.

表 A.2 ペアモジュールファクター算出に用いた係数

	A	K_1	K_2	K_3	B_1	B_2	C_1	C_2	C_3	材質	F_M
反応器	体積 [m ³]	4.5587	0.2986	0.002	1.49	1.52	-	-	-	Ti clad	4.8
晶析器	体積 [m ³]	4.5097	0.1781	0.1344	1.49	1.52	-	-	-	Ti alloy clad	9.4
蒸留塔 (槽)	体積 [m ³]	3.4974	0.4485	0.1074	1.49	1.52	-	-	-	Ti clad	4.8
蒸留塔 (トレイ)	面積 [m ²]	2.9949	0.4465	0.3961	1.49	1.52	-	-	-	Ti clad	4.8
抽出塔	体積 [m ³]	3.4974	0.4485	0.1074	1.49	1.52	-	-	-	Ti	9.4
デカンター	体積 [m ³]	3.4974	0.4485	0.1074	2.25	1.82	-	-	-	CC	1
燃焼炉	燃焼熱量 [kW]	3.068	0.6597	0.0194	-	-	0	0	0	CC	1
ポンプ	電力 [kW]	3.8696	0.3161	0.122	1.89	1.35	0	0	0	Ni alloy	3.9
コンプレッサー	電力 [kW]	2.2897	1.3604	-0.103	-	-	0	0	0	CC	1