

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
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	5
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	最適化	14
6.1	方法	14
6.2	蒸留塔圧力の最適化	14
6.3	晶析器内温度の最適化	14
第 7 章	物質収支・熱収支	15
第 8 章	ヒートインテグレーション	16

第 9 章	経済評価	18
第 10 章	結言	19
	謝辞	20
	参考文献	21
	変数一覧	22
付録 A	コスト推算	23
Appendix		23
A.1	コスト推算	23
A.1.1	ユーティリティコスト	23
A.1.2	機器コスト	23

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、新興国での需要から、2024 年には生産量が 64 万トンとなると見込まれている。そこで、私たちは原料として安価なトルエンを使用し、空気酸化することで安息香酸を製造するプロセスを題材とし、本プロセス設計演習において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。

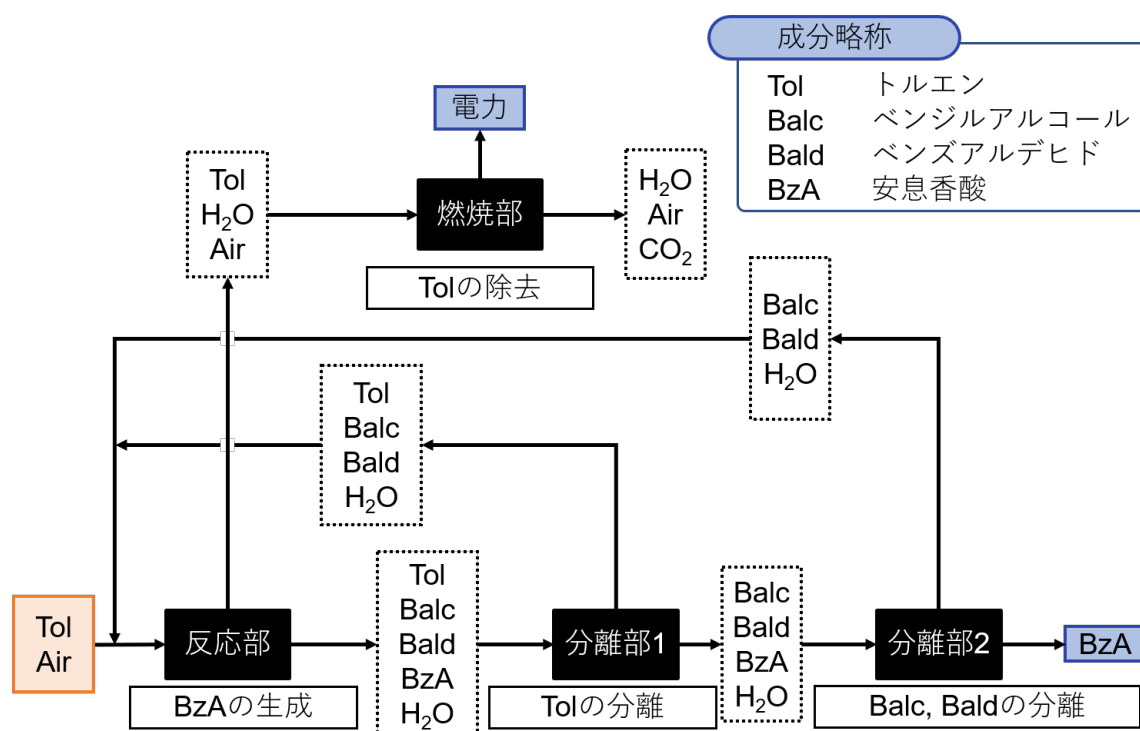


図 2.1 プロセス全体の概略図

2.2 設計条件

1. 生産要求は、99.0wt% 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 79mol% 酸素 21mol% とする空気を用いる。
ただし、両原料は 25 °C、1bar で供給されるものとする。
4. 減価償却期間は 7 年である。
5. 圧力損失、熱損失、制御系については考慮しない。

HYSIS を用いての物性推算は UNIQUAC 式によって行った。

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、直前に 7bar、170°C に加圧された後に反応器へ供給される。また、反応器底部からは空気が 1bar、25°C で供給されており、攪拌されながら上方に向かう。反応器内は加熱によって 7bar、170°C に保たれていて、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。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。

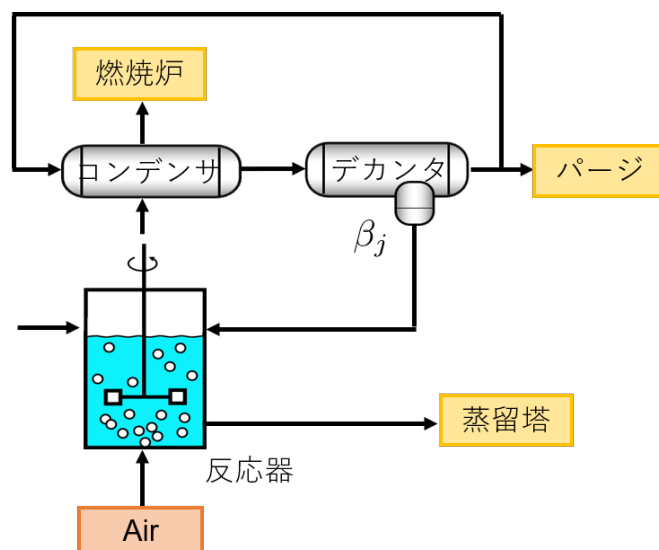


図 3.1 反応部概略図

3.1 反応機構

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。最大反応速度と最大拡散速度の比を表す八田数を事前に概算し、参考文献 [1] の選定基準に基づき、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。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中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ようになる。

- 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。

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

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

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

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、トルエンおよび酸素、窒素について、濃度を仮定して、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。今回、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

小気泡の場合

$$k_L = 0.31 S c_L^{-2/3} (g \Delta \rho \mu_L / \rho_L^2)^{1/3} \quad (3.5)$$

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

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

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

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

気泡の体積平均径の相関式

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

気泡の終末速度の相関式

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

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

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

拡散係数の推算

wilke-chang の式

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

Einstin-Stokes の式

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

界面張力の推算

界面張力の温度依存性に関する相関式

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

気泡レイノルズ数の定義式

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

エトベス数の定義式

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

以上の式を用いる際にデータとして、

参考文献 [] からトルエンの標準沸点における分子容積参考文献 [] からトルエンの界面張力 $\sigma = 0.81 \text{ N m}^{-2}$ とした。参考文献 [] 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、表 3.1 に記す。

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 3.1 に示す。

表 3.1 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
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

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。

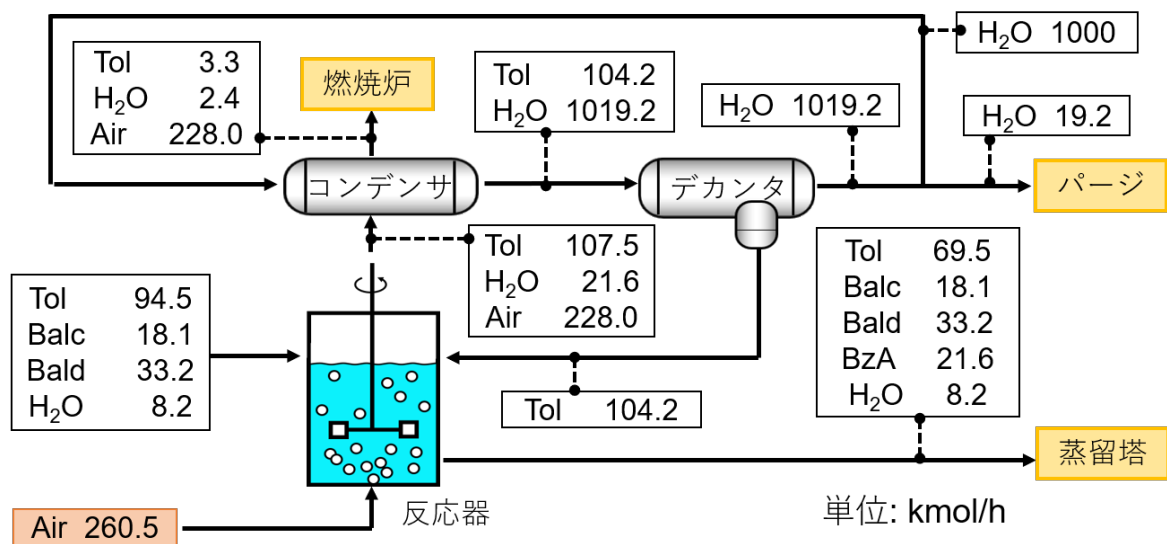


図 3.2 反応部設計結果

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 7bar 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 7bar で全体の利益が最大化されることを確認した。

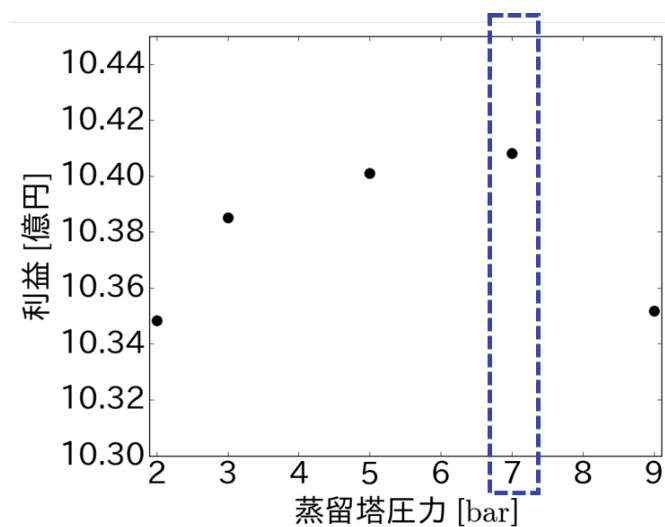


図 4.1 蒸留塔圧力最適化

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

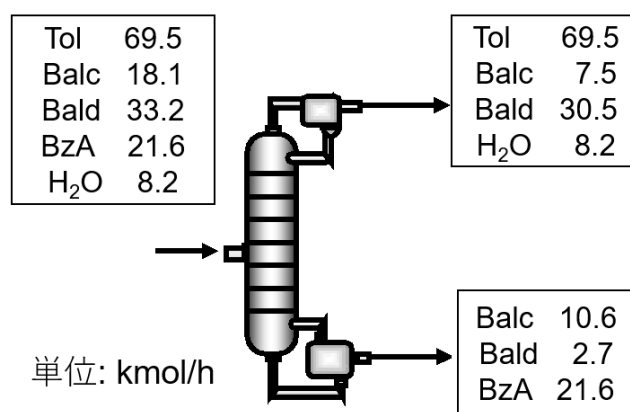


図 4.2 分離部 1 設計結果

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

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

ただし, 温度 T [°C], C^* [g/kg - solvent]

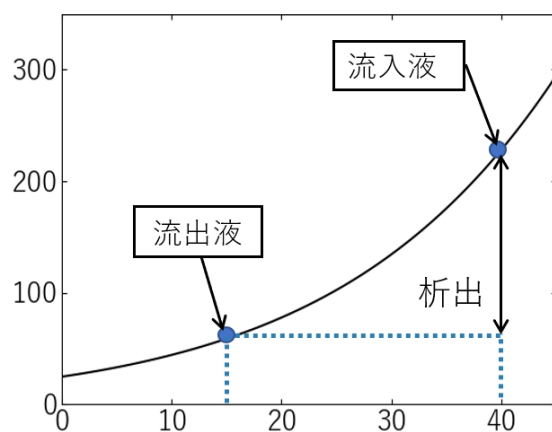


図 5.1 溶解度の温度依存性

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。

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

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

表 5.1 晶析器設計結果

項目	値
晶析器体積 [m]	7.16
晶析器液体積 [m]	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

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。

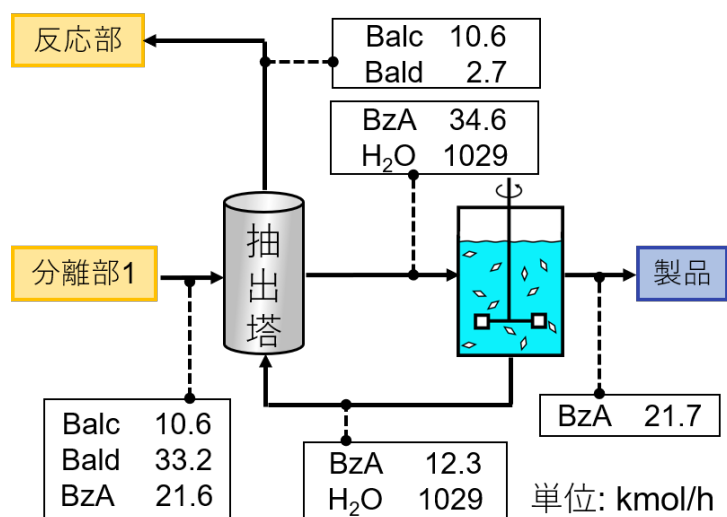


図 5.2 分離部 2 設計結果

第 6 章

最適化

6.1 方法

6.2 蒸留塔圧力の最適化

6.3 晶析器内温度の最適化

第 7 章

物質収支・熱収支

全体のフロー図および流量関係は下図のようになった。

全体の熱量関係は以下のようになった。

第 8 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。

$$Q = UA(\Delta T)_{lm} \quad (8.1)$$

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、

$$(\Delta T)_{lm} = \frac{(T_{h1} - T_{c1}) - (T_{h2} - T_{c2})}{\ln\{(T_{h1} - T_{c1})/(T_{h2} - T_{c2})\}} \quad (8.2)$$

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 8.1 の値を用いた。プロセス内の熱交

表 8.1 総括熱伝達係数

流体 1	流体 2	総括伝熱係数 [$W^{-1}s^{-1}$]
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

換流体の温度推移と交換熱量を表に示す。。また、用いた外部熱媒の温度と熱量を表に示す。

図 8.1 に最終的な設計結果における TQ 線図を示す。

熱交換により、外部熱媒を用いた場合と比較して、

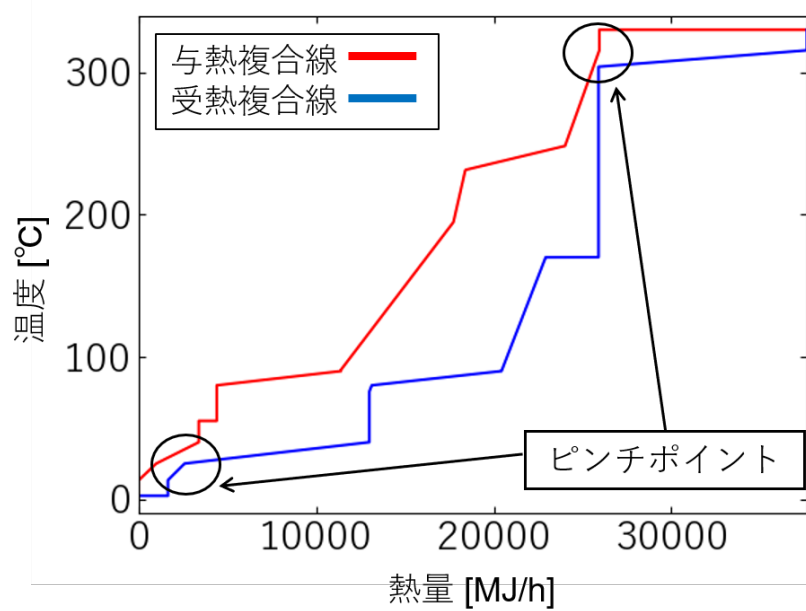


図 8.1 TQ 線図

第 9 章

経済評価

第 10 章

結言

設計目標を純度 99.0wt% 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、物質の有効利用を行った。反応器体積、晶析器体積、晶析器内温度を用いたプロセス全体の 3 変数同時最適化を行った。これにより、年 億円の利益を得ると見込める設計となった。

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、燃焼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] 化学工学便覧・化学工学会・丸善出版
- [2] Gary Morris and Graham Power *et al.* *Org. Process Res. Dev.* **19**, 1891-1902, 2015
- [3] 参考文献の名称・著者 N

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 :反応速度定数
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

A.1 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.1.1 ユーティリティコスト

A.1.2 機器コスト

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

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 (\log_{10} A)^2 \quad (\text{A.1})$$

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、

$$C_{BM} = F_{BM} C_p^0 \quad (\text{A.2})$$

C_{BM}, F_{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ぶ。係数 F_{BM} に関して、

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_p F_M \quad (\text{A.3})$$

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。

$$F_{p, \text{vessel}} = \begin{cases} \max\left\{\frac{(P_g+1)D}{10.71-0.00756(P_g+1)} + 0.5, 1\right\} & (P_g > -0.5) \\ 1.25 & (P_g \leq -0.5) \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

槽型以外の装置については、

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P_g + C_3 (\log_{10} P_g)^2 \quad (\text{A.5})$$

各機器のコスト算出に当たって用いた係数を表 A.1 に示す。

表 A.1 ベ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