

# トルエンの空気酸化による安息香酸の製造

荻尾太雅

宮本奏汰

2019 年 7 月 16 日

## 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 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 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設計し、本プロセス設計演習において検討することにした。

## 1 変数一覧

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

## 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以下に示す。

### 2.2 設計条件

生産要求は、99.0wt% 以上の安息香酸を年 2 万トンとする。工場の稼働時間は、1 日 24 時間、年 300 日とする。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、原料は 25 °C、1bar で供給されるものとする。減価償却期間は 7 年である。

## 第3章 反応部

反応部の概略図を以下に示す。

### 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試算し、その値によって気液攪拌槽型反応器を選択した。

$$\gamma = \frac{(\text{最大反応速度})}{(\text{最大拡散速度})} = \frac{\sqrt{C_B}}{A} \quad (1)$$

### 3.3 設計方程式

液相は CSTR として、気相は鉛直方向の PFR として設計を行った。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。

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

### 3.4 物質移動容量係数の推算

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

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

大気泡の場合

$$k_L = 0.42 S c_L^{-1/2} (g \Delta \rho \mu_L / \rho_L^2)^{1/3} \quad (3)$$

比表面積の相関式

$$a = 1.44 \left( \frac{P_V^{0.4} \rho_L^{0.2}}{\sigma^{0.6}} \right) \left( \frac{u_G}{u_t} \right)^{0.5} \left( \frac{P_T}{P_G} \right) \left( \frac{\rho_G}{\rho_a} \right)^{0.16} \quad (4)$$

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

$$\varepsilon_G = \left( \frac{u_G \varepsilon_G}{u_t} \right) + 0.000216 \times \left( \frac{P_V^{0.4} \rho_L^{0.2}}{\sigma^{0.6}} \right) \left( \frac{u_G}{u_t} \right)^{0.5} \left( \frac{P_T}{P_G} \right) \left( \frac{\rho_G}{\rho_a} \right)^{0.16} \quad (5)$$

気泡の体積平均径の相関式

$$d_{vs} = 4.15 \left( \frac{\sigma^{0.6}}{P_V^{0.4} \rho_L^{0.2}} \right) \left( \frac{P_G}{P_T} \right) \left( \frac{\rho_a}{\rho_G} \right)^{0.16} \varepsilon_G^{0.5} + 0.0009 \quad (6)$$

気泡の終末速度の相関式

$$u_t = \left( \frac{4 \Delta \rho g d_{vs}}{3 C_D \rho_L} \right)^{0.5} \quad (7)$$

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

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

拡散係数の推算

wilke-chang の式

$$D_{12} = \frac{2.946 \times 10^{-11} (\beta M_{r,2})^{1/2} T}{\mu_2 V_{b,1}^{0.6}} \quad (9)$$

Einstin-Stokes の式

$$\frac{D\mu}{T} = \text{const} \quad (10)$$

界面張力の推算

界面張力の温度依存性に関する相関式

$$\sigma \propto \{1 - (T/T_c)\}^n \quad (11)$$

気泡レイノルズ数の定義式

$$Re = \frac{\rho_L u_t d_{vs}}{\mu_L} \quad (12)$$

エトベス数の定義式

$$Eo = \frac{g \Delta \rho d_{vs}^2}{\sigma} \quad (13)$$

### 3.5 反応器設計結果

反応部の概略図および物質収支を以下に示す.

## 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。設計条件を以下に記す。

各蒸留塔圧力の設定値において、反応器体積および晶析体積を操作変数として評価関数の値を最大化し、評価関数の最大値同士を比較することにより蒸留塔圧力を決定した。

## 第 5 章 分離部 2

### 5.1 晶析器設計

#### 5.1.1 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。

#### 5.1.2 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 [1] 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

$$B^0 = k_b M_T^j \Delta C^b \quad (14)$$

結晶成長速度

$$G = k_g \Delta C^g \quad (15)$$

結晶成長速度定数

$$k_g = k_{g0} \exp \left( -\frac{E_g}{RT} \right) \quad (16)$$

個数収支式

$$n = n^0 \exp \left( -\frac{L}{G\tau} \right) \quad (17)$$

懸濁密度

$$M_T = c_0 - c = 6k_v \rho_c n^0 (G\tau)^4 \quad (18)$$

#### 5.1.3 晶析器設計結果

晶析器体積と晶析器内温度を操作変数として、評価関数を最大化する 2 次元探索を行った。以下に探索によって得た図を示す。設計結果を以下に記す。

### 5.2 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。設計仮定を以下に記す。設計条件を以下に記す。



## 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した．以下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，

## 第 9 章 經濟評估

## 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反応器、および晶析装置を設計した。また、リサイクルフローおよび燃焼炉の設置によって原料を有効活用できた。最適化については、晶析器内温度および蒸留塔内圧力を順次最適化し、プロセス全体について、反応器体積と晶析器体積を用いて最適化することができた。本設計では積極的に多変数を用いて最適化を行った。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。

課題としては、さらに多くの変数を用いた最適化、特に反応器内の条件を変更して行うこと、また、燃焼炉ではなく、吸着装置を用いた時の比較検討を行うこと等が挙げられる。

## 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] Ali Gizli, Guelin Aytimur, Erden Alpay, SüheydaAtalay. Catalytic liquid phase oxidation of toluene to benzoic acid. *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 31, , 03 2008.

## Appendix