

## H20 年度 プロセス設計 課題

### エチルベンゼンの脱水素によるスチレンモノマーの製造

#### 1. プロセスの概要

本プロセスは、エチルベンゼン（EB）から脱水素反応によりスチレンモノマー（以下では、単にスチレン（S）と呼んだりする）を製造するプロセスである。S はポリスチレンや ABS 樹脂などの原料となり、全世界では年間に 2000 万トン以上生産され国内でも 300 万トン程度生産されている。プラントの規模としては工場あたり年間に 10 万トンから 50 万トン程度の生産規模である。

本プロセスの基本構成は図 1 に示すように反応工程と分離工程からなる。これに未反応生成物のリサイクル、原料の精製工程、用役のプロセスなどを必要に応じて組み合わせることによりスチレンモノマー製造プラントが構成されている。副製品としては、ベンゼン（B）およびトルエン（T）が生産される。

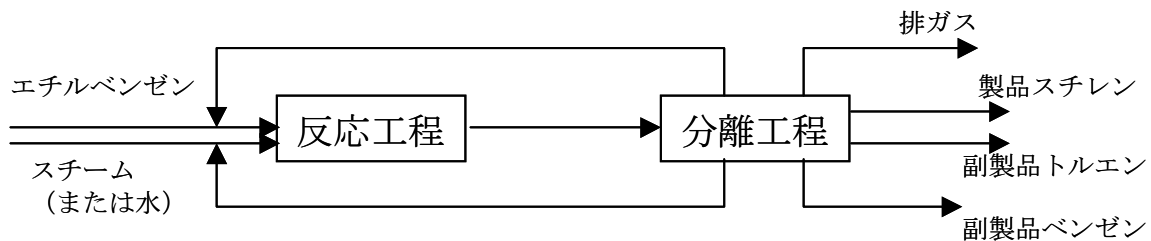


図 1 プロセスの概要

#### 2. 課題

2. 1) 純度 99.8 mol% 以上のスチレンモノマーを 200,000 ton/year 生産するプロセスを設計する。

2. 2) 設計条件

(1) プラント稼働時間：1日24時間連続操業で、年330日稼働とする。

(2) 原料供給条件：

EB	圧力 101.3 kPa	温度 30 degC	原料純度：B 0.5mol%	EB 99.5mol%
H <sub>2</sub> O (EB との希釈・反応水)	圧力 300.0 kPa	温度 30degC	純度 100mol%	

(3) 製品、副製品、および、生成物：

B 99.5mol%以上	圧力 101.3 kPa	温度 30degC
T 99.0mol%以上	圧力 101.3 kPa	温度 30degC
S 99.8mol%以上	圧力 101.3 kPa	温度 30degC
燃料ガス (H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> 等)	圧力 400.0 kPa	温度 30degC

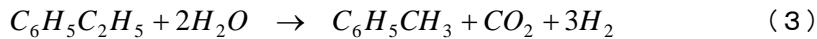
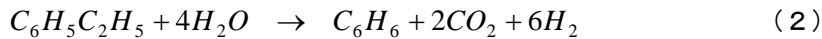
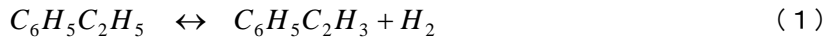
(4) 用役

冷却水、加熱蒸気、燃料ガス、冷却用空気温度などは、3. 主な仮定と計算上の注意の項で示す。

#### 3. 主な仮定と計算上の注意

##### 3. 1 反応工程

原料のエチルベンゼンは、触媒の入った気相反応器で以下の反応によりスチレンおよび副生成物を生成する。なお、この反応器では触媒の劣化を防ぐため大過剰の水蒸気を混合して気相反応を行う。



式(1)の主反応では、エチルベンゼン(EB)からスチレン(S)を生成する正反応と、その逆反応が存在する。一方、式(2)と(3)の副反応では、副生成物であるベンゼン(B)とトルエン(T)を生成するが、大過剰の水蒸気が存在するために、原料エチルベンゼン(EB)分圧の一次反応で近似できる。

従って、式(1)～(3)の生成物の反応速度式は次式で与えられる。

$$r_1 = k_{11}P_{EB} - k_{12}P_S P_{H_2} \quad [kgmol/(m^3 \cdot hr)] \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 P_{EB} \quad [kgmol/(m^3 \cdot hr)] \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 P_{EB} \quad [kgmol/(m^3 \cdot hr)] \quad (6)$$

ただし、 $P_{EB}$ 、 $P_S$ 、 $P_{H_2}$ は、それぞれ、エチルベンゼン(EB)、スチレン(S)、水素(H<sub>2</sub>)の分圧[atm]である。また、式(4)～(6)の速度定数は次のアウレニウス式で与えられる

$$k_{11} = G_{11} \exp\left\{-\frac{E_{11}}{RT}\right\}, \quad k_{12} = G_{12} \exp\left\{-\frac{E_{12}}{RT}\right\} \quad (7a)$$

$$k_2 = G_2 \exp\left\{-\frac{E_2}{RT}\right\}, \quad k_3 = G_3 \exp\left\{-\frac{E_3}{RT}\right\} \quad (7b)$$

ここで、頻度因子 $G_i$ と活性化エネルギー $E_i$ は次表のように与えられる。

速度定数	頻度因子 $G_i$	活性化エネルギー $E_i$ [kJ/kgmol]
$k_{11}$ [kgmol/(m <sup>3</sup> ·hr·atm)]	1.090e+6	74170
$k_{12}$ [kgmol/(m <sup>3</sup> ·hr·atm <sup>2</sup> )]	0.1929	-50409
$k_2$ [kgmol/(m <sup>3</sup> ·hr·atm)]	5.690e+9	160620
$k_3$ [kgmol/(m <sup>3</sup> ·hr·atm)]	2.490e+10	165100

### <反応工程における仮定>

- ・上記の他にも副反応が存在するが無視できるものとする。
- ・炭化水素化合物の熱分解が発生しない範囲で運転するため、反応器内温度は720degC以下となるように設計すること。
- ・炭素の触媒上への析出などがあるため、反応器入口において炭化水素成分量の5倍以上(モル流量で)の水蒸気が含まれていること。
- ・反応器内の触媒が占める容積は、反応器体積の50%とする(触媒の空隙率は0.5)。  
ただし、反応速度式(E, G)は、触媒を含む反応管の入りでの組成から求めたものであって触媒の存在を前提とした係数である。
- ・副反応では水は大過剰に加えられていることからEBの一次反応とした。
- ・反応熱は、適宜求めること。

### 3. 2 分離工程

反応工程を出た中間製品は排ガスを分離した後、凝縮した水は反応工程に水蒸気にして戻される。炭化水素はベンゼン、トルエン、スチレン、エチルベンゼンを主成分とする留分に分離され、未反応のエチルベンゼンは反応工程に戻される。スチレンは主製品として、ベンゼンおよびトルエンは副生成物として系外に取り出される。

蒸留工程ではスチレンの熱による重合を防ぐために、スチレンを 90mol%以上含む系は 100degC 以下で運転するものとする。

#### <分離工程における仮定>

- ・気液平衡で、水と炭化水素留分は、液の状態では完全に 2 液相に分離すると仮定してもよい。
- ・スチレンを 90mol%以上含む系は 100degC 以下で運転するものとする。

### 3. 3 物質収支、熱収支、圧力バランス

物質収支、熱収支、圧力バランスを求めること。なお、以下の仮定を用いてもかまわない。

(1) 配管や反応器内、塔内、での圧力損失は無視してよい。但し、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。また、減圧すべき箇所には、バルブ（液、ガス）を入れること。

(2) 制御系を考慮する必要はない。

(3) 各装置の熱損失は無視してよい。

(4) 加熱炉を設ける場合は、燃料と空気の完全燃焼により、900℃のガスが発生するものとする。発生したガスと流体との熱交換は、通常の熱伝導による熱交換器とみなし輻射の影響は無視してよい。

### 3. 4 用役

加熱や動力用スチーム、冷却用水、燃料（加熱、スチーム発生等に使用する）、電力を系外から導入して用いることができる。スチームや冷却水などの使用後の用役は系外へ送出できるものとする。

## 4. 機器の設計

### 4. 1. 蒸留塔

- ・塔径は、最大ガス流速をとる段で、フラッディングが生じないように決定すること。
- ・段間隔は塔径に関係なく 60cm とする。ただし、塔頂は、還流供給・気液の分離のため間隔は 2m とする。塔底部は、液ホールドアップのため、間隔は 4m とする。また、原料供給段の間隔は段間隔に 1m を加えるものとする。
- ・塔効率は 80% とする。

### 4. 2. 熱交換器

- ・総括熱伝達係数  $[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$  は以下の値をとり、流速に無関係とする。

受熱流体 - 与熱流体

ガス - ガス : 200

受熱流体 - 与熱流体

ガス - ガス（凝縮）: 500

ガス	-	液	: 200	液	-	ガス (凝縮)	: 1,000
液	-	液	: 300	液 (蒸発)	-	ガス	: 500
液 (蒸発)	-	ガス (凝縮)	: 1,500	液 (蒸発)	-	液	: 1,000
液	-	ガス	: 200				

#### 4. 3 回転機 (コンプレッサーとポンプ)

・所要動力のみを求めればよい。ただし、コンプレッサーの等エントロピー効率を 80%とする。

#### 4. 4 反応器

反応器は固定床を想定したとしても、断熱型・等温 (内部熱交換) 型があり、触媒も管内・管外を選択があり、流れ方向も軸方向・半径方向の選択などが存在するので本課題では前提条件は設けないこととしたので回答者が適宜設計する。コスト積算については、5. 1 項を参照のこと。

### 5. 機器費、建設費、および、運転 (プラントの生産) にかかわる費用

#### 5. 1 プラントの機器費、建設費 (プラント建設総費用)

プラント建設費の償却年数は 7 年とし、各年定額の償却として、金利は無視してよい。

工事費を含めたプラント建設総費用は、下記の①から⑥までの総和の 2.5 倍とする。

なお、下記以外の装置および費用については、適宜判断すること。

##### ①熱交換器、蒸留塔コンデンサー、蒸留塔リポイラー

$$\text{Cost} [\text{¥}] = 1,500,000 \times A^{0.65} \times K$$

ここで、A : 伝熱面積 [m<sup>2</sup>]、K=1.0 (熱交換器、コンデンサー)、K=2.0 (リポイラー、反応器熱交換部)

##### ②加熱炉

$$\text{Cost} [\text{¥}] = 10,000,000 \times F^{0.85} + (\text{熱交換器と仮定したコスト})$$

ここで、F : 燃料消費量 [kmol/hr]

##### ③蒸留塔

$$\text{Cost} [\text{¥}] = 1,500,000 \times D^{1.066} \times H^{0.82} + (\text{コンデンサーとリポイラーのコスト})$$

ここで D : 直径 [m]、H : 高さ [m]

##### ④反応器

$$\text{Cost} [\text{¥}] = 20,000,000 \times D^{1.066} \times H^{0.82} + (\text{熱交換器 (熱交換が必要な場合) のコスト})$$

ここで D : 直径 [m]、H : 高さ、もしくは、長さ [m]

##### ⑤コンプレッサー

$$\text{Cost} [\text{¥}] = 500,000 \times Q^{0.82}$$

ここで、Q : 所要動力 [kW] 多段圧縮器については、総所要動力からコストを算出する。

##### ⑥貯槽、バルブ、配管、ポンプ、電気・計装、建屋など

その他の設備として①から⑤までの機器費合計の1.0倍が更に必要とする。

## 5. 2 運転(プラントの生産)にかかわる費用

① 原料、製品、用役費の価格を6. コストデータの項に示すのでこれを用いて収益を求める。

② プラントを運営する費用として①の他に、下記を加えるものとする。

- ・ 保全費用： プラント建設総費用の3%/年とする。
- ・ 人件費： 400,000,000円/年とする。
- ・ その他費用は本課題では無視する。

## 6. コストデータ

### 6. 1 ユーティリティコスト

- ・ 加熱用飽和高圧スチーム (500℃) : ¥20/MJ
- ・ 加熱用飽和中圧スチーム (250℃) : ¥7/MJ
- ・ 加熱用飽和低压スチーム (130℃) : ¥5/MJ

(加熱用スチームはプラント内で使用後に系外へ送出する)

- ・ 燃料油 (ヘキサンと仮定) : ¥30/kg

注： 燃焼により、900℃のガスとなるものとする。

- ・ 冷却水 (供給30℃、送出(もどり) 45℃以下とする) : ¥10/ton
- ・ 電力 : ¥15/KW

### 6. 2 原料、製品価格

原料 : ¥ 80/kg

原料水(補充) : ¥ 5/kg

製品 : スチレン : ¥100/kg

トルエン : ¥ 60/kg

ベンゼン : ¥ 70/kg

オフガス : 熱量換算で燃料油の半額の価値を持つものとする。

余剰水蒸気 : ユーティリティコストの半額の価値を持つものとする。

以上