

平成27年度「第14回 プロセスデザイン学生コンテスト」

「MTP(Methanol To Propylene)プロセスの設計」

(メタノールから DME(Dimethylether)を経由してプロピレンを製造するプロセスの設計)

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:

エチレンと共にプロピレンはポリマーの重要な原料である。プロピレンは主にナフサを熱分解してエチレンを製造する際に副製品として生産されてきた。また、製油所内の流動接触分解装置の生成物中にもプロピレンは含まれているのでこれも活用されてきた。ナフサの熱分解によるプロピレン製造はエチレンと共に製造されるためプロピレンのみ単独で生産量を大きく変更することが出来ないという課題があった。最近では、原油以外の製造経路である天然ガスや石炭からメタノール経由でプロピレン製造が検討されている。

本課題ではメタノール由来のプロピレンの製造プロセスを考える。本プラントを設計することにより、原油由来のナフサからエチレン・プロピレンなどを生産するオレフィンプラントにメタノールからプロピレンなどのオレフィンを製造するプラントを併設して、原料の多様化(メタノールは天然ガスや石炭から製造することが出来る)やエチレンとプロピレンの生産量比の調整を行うことなどが考えられる。

本課題のプラントは原料である粗メタノールから脱水反応によって DME を製造し、次に DME よりエチレン、プロピレンをはじめとするオレフィンを製造するプロセスである。プロピレン以外の生成物はリサイクルしてプロピレンの収率を向上させたり副製品としたりする。概略の Block Flow Diagram を Attachminet-1 に示す。

DME からオレフィン類を得る反応では炭素の析出などの副反応を抑制するために希釈スチームを加えている。このスチームは反応器より流出する他の生成物から分離して再利用することも可能である。

副製品については本課題では製品として取り出す最低限の量のみを規定しているので副製品の生産量も検討すること。

2. プロセス設計:

2-1 課題

(1) プロピレンの生産量と品質

製品純度 プロピレン 99.5 mol percent

収率 指定なし

生産量(t/y) 270,000 MTA

年間稼働時間 8,000 (h/y)

(2) 副製品

●エチレン

製品純度 エチレン 99.95 mol percent
最低生産量を 50,000MTA とする
(最低量はプロピレン製品の 1/5 程度に相当する)
(*生産量を決めた理由を述べること)

●C4 留分

製品純度 (本課題では)ブテン 95.0 mol percent
最低生産量 25,000MTA
(最低量はプロピレン製品と 1/10 程度の量に相当する)
(*生産量を決めた理由を述べること)

●C5,C6 留分(ガソリン留分)

製品純度 (本課題ではペンテン、シクロヘキサンの合計) 95.0 mol percent
最低生産量 100,000MTA (本課題ではペンテン、シクロヘキサンの混合物)
(最低量はプロピレン製品の半分程度の量に相当する)
(*生産量を決めた理由を述べること)

注 MTA は metric-ton per year を示す。

2-2 設計条件

(1) 原料(BL)条件(BL:Battery Limit)

粗メタノール 92.0 mol percent (残り 8.0 mol percent は H₂O)
20 °C 大気圧

(2) 製品、副製品(BL)条件

水素・メタンなどの燃料ガス (気相)	20°C 5 barG
エチレン、プロピレンなど炭素数 2 および 3 の製品 (液相)	飽和温度 30 barG
ブテンなど炭素数 4 以上の製品(液相)	20°C 5 barG

とする。

(3) ユーティリティ

以下のユーティリティが利用可能である。

●スチーム

加熱、動力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。

なお、スチームをスチームタービン駆動のように動力に用いる場合は過熱状態にすることがある。
このような場合は、380°Cまで過熱された HP Steam を想定し、スチームタービン出口を 0.32bar の
バキューム条件で凝縮してコンデンセート(水)にすると仮定してよい。

(ア) HP Steam 254[°C] 飽和蒸気で供給、254[°C]飽和液 で戻しても、3[bar] 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[°C] 飽和蒸気で供給、186[°C] 飽和液で戻しても、3[bar] 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[°C] 飽和蒸気で供給、160[°C] 飽和液で戻しても、3[bar] 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。

● スチーム以外の加熱源(加熱炉、電気など)を用いる場合は、その製造方法や評価の考え方を示すこと。

● 冷却水 30[°C]供給、40[°C]戻り

● 冷媒

空冷、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。

なお、外部からの低温の冷凍冷媒は、隣接するエチレンプラントからのエチレン液、もしくは、プロピレン液の供給を受けることが出来ると想定しても構わない(冷媒液は飽和液で供給し、プロセスを冷却後に飽和蒸気でエチレンプラントへ戻すものとする)。

- ・ -100°C エチレン
- ・ -75°C エチレン
- ・ -60°C エチレン
- ・ -40°C プロピレン
- ・ -25°C プロピレン
- ・ 5°C プロピレン
- ・ 15°C プロピレン

注： 同一蒸発潜熱量を与える冷媒で比較した場合に、冷凍冷媒液はその温度が低いほど製造するための所要動力は大きくなる。また、エチレン冷媒液とプロピレン冷媒液を比較すると、エチレン冷媒液の製造にプロピレン冷媒液を用いることが多く、この場合は同じ温度の冷媒液であったとしてもエチレン冷媒製造の所要動力はプロピレン冷媒製造に比して大きくなる。

● 電力(220V)

● 燃料(メタンを想定する)、5[bar]、20[°C]

● ボイラー給水(3[bar] 飽和脱気水)、使用後は 3[bar] 液で戻す。

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。

3. 設計上の注意点:

3-1 物性

VLE 推算式 PR (バイナリパラメータが入っていることを確認すること)

(注 : 炭化水素の蒸留塔に水が含まれる場合はコンデンサーから水を排出するラインを設けるとよい。)

3-2 Methanol-Reactor (触媒/反応/反応器)

(注:反応については Attachment-2 を参照)

固定床 断熱反応器とする。

反応器体積 反応器入り口モル流量あたりの反応器体積 0.030 (Reactor m³)/ (kmol/h)

3-3 DME-Reactor (触媒/反応/反応器)

(注:反応については Attachment-2 を参照)

固定床 断熱反応器とする。

希釈スチーム量/比 反応器入り口において H₂O 55.0 mol percent

反応器入り口モル流量あたりの反応器体積 0.10 (Reactor m³)/ (kmol/h)

3-4 分離プロセス

分離プロセスについては分離に用いる単位操作の選定、各分離操作の条件(圧力と温度)を検討すること。

昇圧にコンプレッサー(圧縮機)を用いる場合は、コンプレッサーの各段の出口温度は 100℃以下とすること。

分離操作に要する各種用役は系外から供給されるとしてよいが、本課題で指定する用役以外を用いる場合はプラント内で生成するように設計するなど、どのような前提とするかについて検討を行うこと。

3-5 フローシートシミュレーション(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。
 - ・反応器、配管、塔内、熱交換器内で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。また、減圧すべき箇所には、バルブ(液、ガス)を入れること。
 - ・制御系を考慮する必要はない。
 - ・各装置の熱損失は無視してよい。
- ・必要であれば、加熱用または動力用蒸気を発生するために加熱炉をBL内に計画してもかまわない。この場合、燃料はメタンガスを想定し、燃焼ガス温度は、燃焼空気は5%過剰で、断熱燃焼を仮定して求める。燃焼ガスのエンタルピーはスタック出口温度250[°C]まで回収することができるものとする。
- 燃料としてプロセス内で発生するオフガスを使って、燃料コストを削減してもかまわない。
- ・蒸気を発生する場合、BLにてボイラー給水(脱気水)3[bar]飽和水を利用でき、使用後は3[bar]液で戻す。

3-6 プラントコスト

- ・プラントコスト(機器費、工事費など)は考慮しなくてもよい。
- ・ただし、反応や分離などの各工程において複数の候補を比較検討する場合の指標に各自の判断でプラントコストを用いることは構わない。
- ・熱回収などの考察に当たっては各自の判断で制限や基準を設けて設計すること。

3-7 本課題における留意点および仮定

●本課題に関する留意点を列記する。

- (1) 本課題ではメタノールからプロピレンを製造する工程として、はじめにメタノールから DME を製造し次に DME よりプロピレンを含む生成物を得る方法を想定する。

各工程の概要は以下を想定する。

- (2) 原料のメタノールから脱水反応で DME を製造する。固定床の反応器が用いられ反応は圧力 18bar 275°Cである (Methanol-Reactor)。
- (3) DME よりプロピレンなどの生成物を得る。固定床の反応器が用いられ反応は入口 460°C、出口 480°Cである (DME-Reactor)。この反応器にはカーボンの析出を防ぐ等の目的で希釈スチームを加える。
- (4) DME-Reactor の出口では反応は平衡に達しておらず、スチームを含む出口流体を冷却することによって反応を停止させる。反応生成物にはプロピレンの他にエチレンなどのオレフィン類、エタンなどのパラフィン類、水素、CO₂および水が含まれる。
- (5) 冷却された反応生成物を分離してプロピレン製品を得る。他の生成物は副製品(エチレンなどの他のモノマー製品、燃料ガス、燃料液)となるが、本課題では最低生産量を設定している。最低生産量を生産した場合に更に余剰となるものは副製品として生産する、もしくは、反応原料として反応セクションにリサイクルすることが出来る。
- (6) 分離において水の存在が望ましくない場合は冷却して水相・油相の分離、ドライヤー(乾燥器)等で水を除去する。特に、0°C以下に冷却する場合には、前もってドライイングする必要がある。また CO₂ が含まれ、CO₂ が固化する条件まで冷却する必要がある場合も、前もって吸着塔などで CO₂ を分離しておく必要がある。

●本課題で簡略化のために仮定する条件、用いる単位操作などを以下に記す。

- (1) Methanol-Reactor での反応は基本的には平衡に近づくことが望ましい。本課題での仮定を Attachment-2 に示す。
- (2) DME-Reactor での反応は平衡まで進めると目的のプロピレンを分解してしまうので途中で停止させることが望ましく、このために反応器出口で冷却している。本課題での仮定を Attachment-2 に示す。
- (3) 本課題では、C4 以上のパラフィン類(炭素数 4 以上の飽和炭化水素)は生成しないものとする。本課題での仮定を Attachment-2 に示す。
- (4) 分離セクションにおいては、分離の順番・分離の条件(温度・圧力)と使用する用役(熱源、冷却方法など)も考慮して設計し、考察する。
- (5) プロピレン以外のオレフィン類についてはリサイクルの要否を決める。リサイクルについては、どのようにリサイクル成分や量を決めるかの方針を考察してプロセスの収支を検討する。

(6) DME-Reactor へはスチーム(希釈スチーム)を加える。このスチームの量は反応器入り口における H₂O が総供給量の 55 mol% となるように供給する。

4. 機器設計・サイジング

Dryer についてのサイジングは不要とする。

加熱炉についてのサイジングは不要とする。

4-1 触媒量及び反応器サイズ

反応器のサイジングは単位体積当たりの入り口流入量で決定してかまわない。

4-2 蒸留塔の直径

蒸留塔は段塔を仮定し、塔径はフラiddiing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 : 蒸気密度[kg/m³]、 ρ_v : 液密度[kg/m³]である。ここでは、段間隔は、塔径に関係なく 0.6[m]とし、許容蒸気速度係数 K には、0.05[m/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 2[m]、塔底部は、液ホールドアップのため 4[m]必要とし、原料供給段は段間隔+1[m]とする。

4-3 容器サイズ

液ホールドアップ量を滞留時間 3[min]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 熱交換器サイズ

総括熱伝達係数 U [W/m²-K] として、流速に関係なく以下の値を用い、

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_m$$

を用いて伝熱面積 A [m²]を求める。但し、熱交換器内部で流体の C_p が大きく変化する場合(沸点や露点を通過する場合は、 ΔT_m の計算には、Weightedを用いる必要がある)ので注意すること。

高温流体	低温流体	総括伝熱係数 [W/m ² -K]
ガス	ガス	200
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

必要があれば、コンプレッサーの導入を計画してもかまわない。但し、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、復水機出口圧力は、0.28[bar])でもかまわない。但し、蒸気タービンの場合、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。

4-6 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

製品純度、年間生産量(プロピレン製品および副製品)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(系)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) 反応器の出口の冷却方法、脱水方法について説明すること。

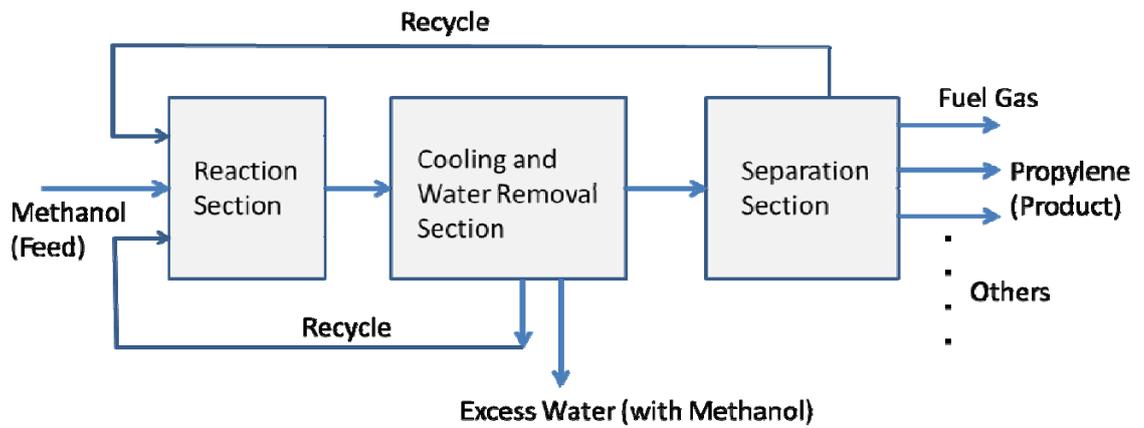
(4) 用役の制約条件と操作圧力および分離のシーケンス決定方法、決定論理について説明すること。

なお、Attachment-1に概略のBlock Flow Diagram (BFD)を示しているが、設計者の意図が判り易いように、設計結果を表現したBFD、および、Process Flow Diagram (PFD) を示して説明すること。

以上

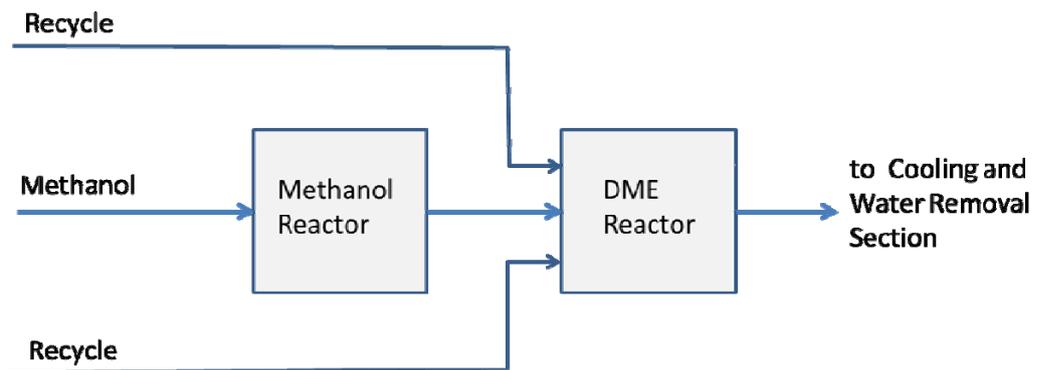
Attachment 1:

Attachment-1 Block Flow Diagram (1/4)

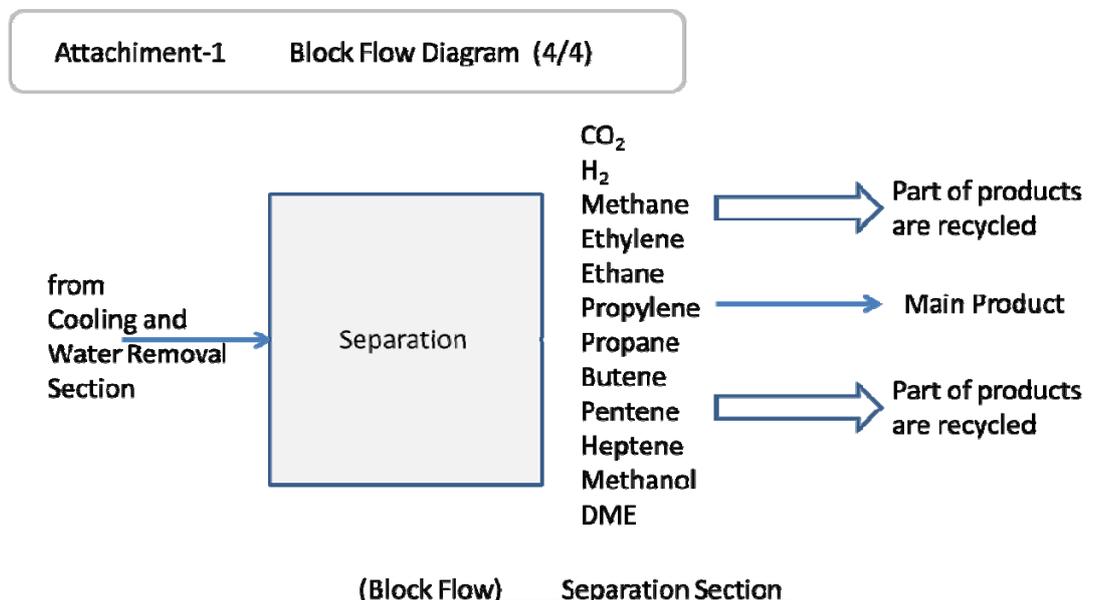
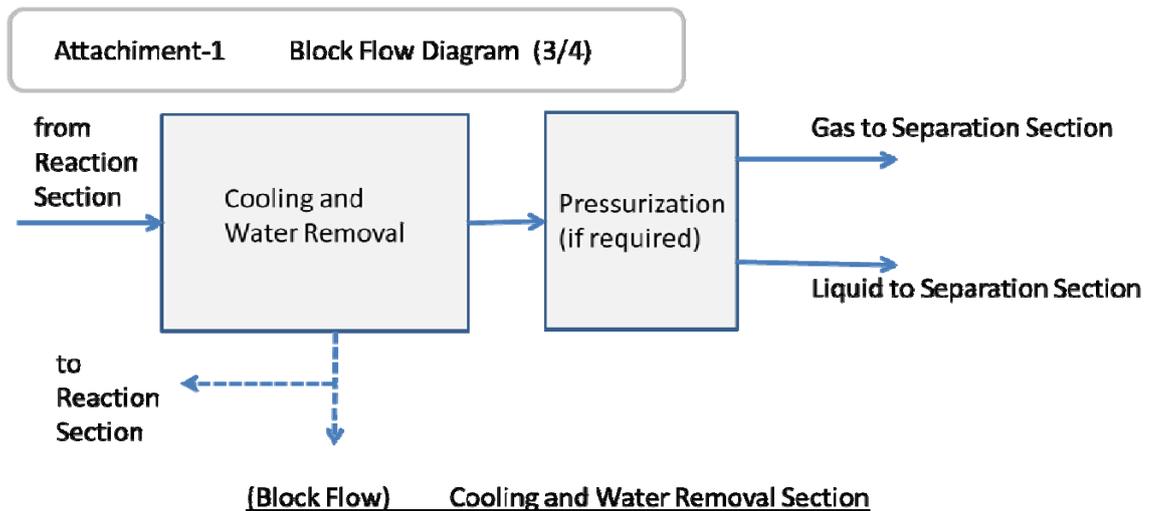


(Block Flow) MTP Process

Attachment-1 Block Flow Diagram (2/4)



(Block Flow) Reaction Section



Attachment 2:

Reaction in Methanol Reactor and DME Reactor

本課題における Methanol Reactor および DME Reactor の反応計算および反応器サイジングは以下のよ
うに仮定して設計を行う。

- (1) 両反応器共に固定床断熱反応器とする。
- (2) 反応速度に基づくモデリングを簡略化し平衡を仮定して出口組成を求める(実際には反応は平衡に達し
ないが Methanol Reactor では平衡達成に対するアプローチ温度を設定し、DME Reactor では疑似的に
反応器出口の組成を平衡定数でフィッティングしている)。
- (3) 反応条件は、両反応器共に操作圧力・温度は本条件を使用する。
- (4) 反応器のサイジングは反応器単位体積当たりの処理量(入り口流量)を与えるのでそれを用いる。

I. Reactor Performance

[1] Methanol Reactor

Assuming Pressure=18.0[barG]

Inlet Temperature=275[°C]

Adiabatic Condition

Reaction:

- $2\text{CH}_3\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{H}_2\text{O (g)}$
- Gibbs Equilibrium
- Approach Temperature=160[°C]

[2] DME Reactor

Assuming Pressure:

Inlet Pressure=2.413[barG]

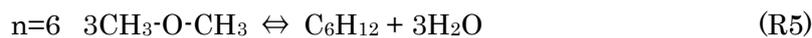
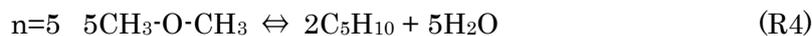
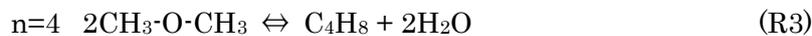
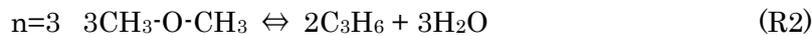
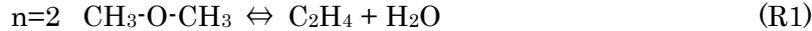
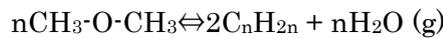
Outlet Pressure=1.413[barG]

Reaction and Reaction Temperature:

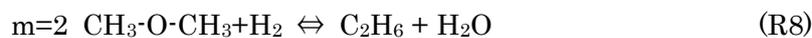
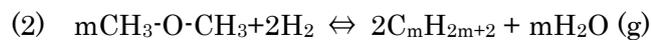
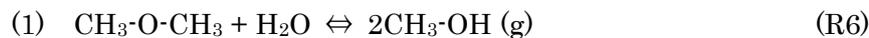
460°C(Inlet)~480°C(Outlet)

Assuming Fixed Value Equilibrium Condition at 480 deg. C.

• Main Reactions:



• Side Reactions



Equilibrium Constants (Partial Pressure (bar) basis)

$$(\text{R1}) \quad K_{R1} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{DME}}} = 7.889\text{E} + 02$$

$$(\text{R2}) \quad K_{R2} = \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_6}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{P_{\text{DME}}^3} = 1.671\text{E} + 10$$

$$(R3) \quad K_{R3} = \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{DME}^2} = 7.152E + 06$$

$$(R4) \quad K_{R4} = \frac{P_{C_5H_{10}}^2 \cdot P_{H_2O}^5}{P_{DME}^5} = 4.265E + 18$$

$$(R5) \quad K_{R5} = \frac{P_{C_6H_{12}} \cdot P_{H_2O}^3}{P_{DME}^3} = 2.787E + 10$$

$$(R6) \quad K_{R6} = \frac{P_{CH_3OH}^2}{P_{DME} \cdot P_{H_2O}} = 1.266E + 00$$

$$(R7) \quad K_{R7} = \frac{P_{CH_4}^2 \cdot P_{H_2O}}{P_{DME} \cdot P_{H_2}^2} = 2.821E + 05$$

$$(R8) \quad K_{R8} = \frac{P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2O}}{P_{DME} \cdot P_{H_2}} = 5.026E + 04$$

$$(R9) \quad K_{R9} = \frac{P_{C_3H_8}^2 \cdot P_{H_2O}^3}{P_{DME}^3 \cdot P_{H_2}^2} = 3.926E + 12$$

$$(R10) \quad K_{R10} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}} = 1.377E - 12$$

以上