

平成30年度「第17回 プロセスデザイン学生コンテスト」

# 「プロパンの脱水素反応によるプロピレン製造プロセスの設計」

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:

プロピレンは、有機化学工業にとって最も重要な原材料の 1 つである。これまでは、エチレンプラント(スチームクラッカー)および製油所の運転(主に流動接触分解)における副生成物として製造されてきた。しかし、この 10 年ほどの間はシェールガスの開発および関連原料価格の影響を受け、伝統的な供給源からのプロピレン製造が減少したため供給状況が変化しプロピレンの供給/需要が不均衡になっている。このため、プロパン脱水素によるプロピレン製造は魅力的な方法の 1 つとなっている。

プロパン脱水素反応は固体触媒上の気相反応で以下の反応式で表される。



この反応は、平衡の制約を受ける吸熱反応である。副反応は、主に熱分解によるものであり、副生成物として、水素、メタン、エチレンなどが生成する。さらに触媒上にコークスの堆積をもたらし、触媒活性を低下させる。このため、触媒の頻繁な再生が必要である。

## 2. 課題

下記の条件を満たすプロセスを設計すること。

### 2-1 製品仕様:プロピレンの生産量と品質

製品純度 プロピレン: 99.5 wt%以上

生産量 400,000 MTA

年間稼働時間 8,000 (h/y)

温度 40°Cの液

(注 MTA は metric-ton annually を示す。)

### 2-2 原料(BL)条件

プロパン: 100.0 wt%, 30°Cの飽和液

(注 BL は Battery Limit を示す)

### 2-3 ユーティリティ条件

- スチーム

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。このスチームは加熱および触媒の再生などに使用できる。

(ア) HP Steam 230℃ 飽和蒸気で供給、230℃ 飽和液で戻しても、3bar 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℃ 飽和蒸気で供給、186℃ 飽和液で戻しても、3bar 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℃ 飽和蒸気で供給、160℃ 飽和液で戻しても、3bar 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)。

●冷却水 30℃供給、40℃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)。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。

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

#### ●電力

●燃料(メタンを想定する)、5bar、20℃

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

物性推算は Peng Robinson 式を用いることとする。

### 3-2 反応

主な反応は、以下の反応 1, 反応 2, 反応 3 であり、いずれも気相反応である。

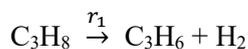


また、コーキングについては反応 4 である。



反応 1, 反応 2 に対して、次に示す反応速度式を適用する。但し、ガス定数:  $R=8.31446 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $P_i$  [Pa] は成分 i の分圧である。

(1) 反応 1



上記反応の反応速度は、以下のとおりである。

$$r_1[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} - \text{cat}] = a \frac{k_1(P_{C_3H_8} - (P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2} / K_{eq}))}{1 + (P_{C_3H_6} / K_{C_3H_6})}$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(\frac{-E_{a1}((1/T) - (1/T_0))}{R}\right)$$

$$K_{C_3H_6} = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H((1/T) - (1/T_0))}{R}\right)$$

但し、式中のパラメータは表 1 に載せるが、反応平衡定数  $K_{eq}$  については各自で計算せよ。

また、 $a$  は、ある触媒層入口温度におけるコーキングに伴う速度低下を示すパラメータであり、図 1 で表される。反応器の運転時間が経過するとともにコーキングが進み反応速度が低下することを示している。

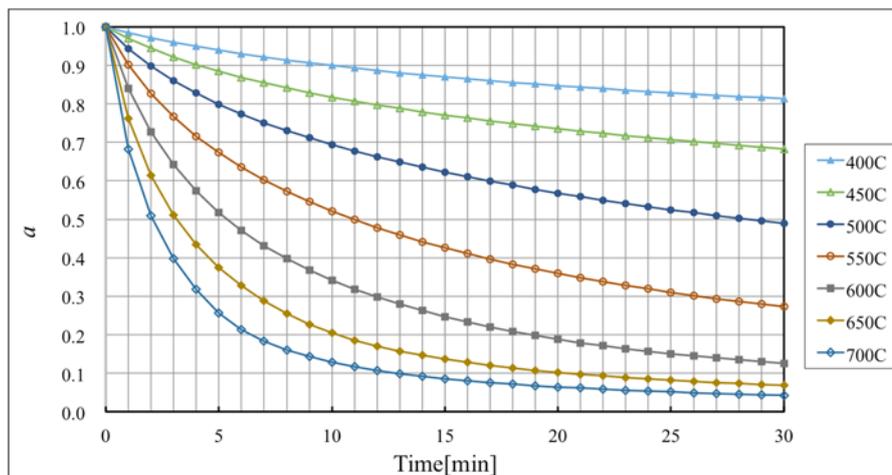


図 1(a) 各触媒層入口温度における  $a$  (運転時間: 0~30 分)

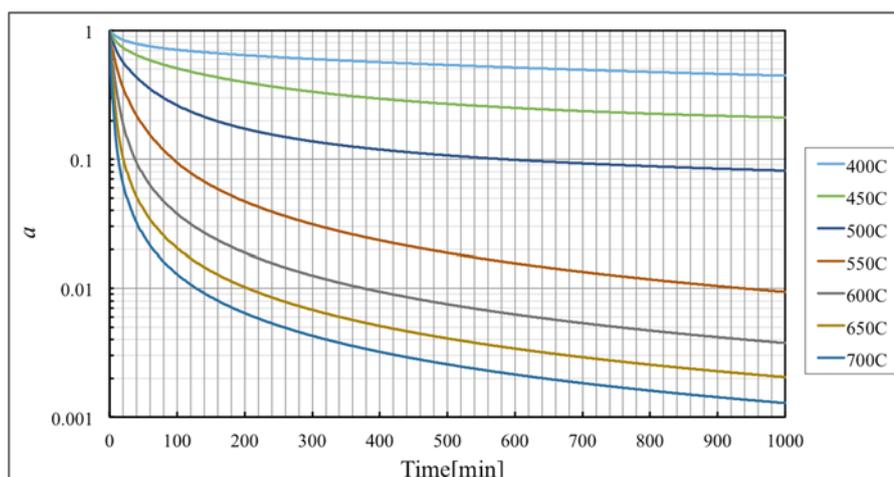


図 1(b) 各触媒層入口温度における  $a$  (運転時間:0~1000 分)

(2) 反応 2



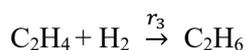
上記反応の反応速度は、以下のとおりである。

$$r_2 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} - \text{cat}] = k_2 \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_8}$$

$$k_2 = k_{02} \exp\left(\frac{-E_{a2}((1/T) - (1/T_0))}{R}\right) = k_{02} \exp\left(\frac{E_{a2}}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) = k'_{02} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)$$

上式はアーレニウス型速度式に帰着できる。

(3) 反応 3



上記反応の反応速度は、以下のとおりである。

$$r_3 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} - \text{cat}] = k_3 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}$$

$$k_3 = k_{03} \exp\left(\frac{-E_{a3}((1/T) - (1/T_0))}{R}\right) = k_{03} \exp\left(\frac{E_{a3}}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right) = k'_{03} \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right)$$

上式はアーレニウス型速度式に帰着できる。

(4) 反応 4



コーキングは上記のように考えることも出来るが、主反応に比べてコークの生成量が少ないので、本課題の物質収支では無視できるものとする。但し、各触媒層入口温度における触媒あたりのコーク生成量を図 2 に示す。

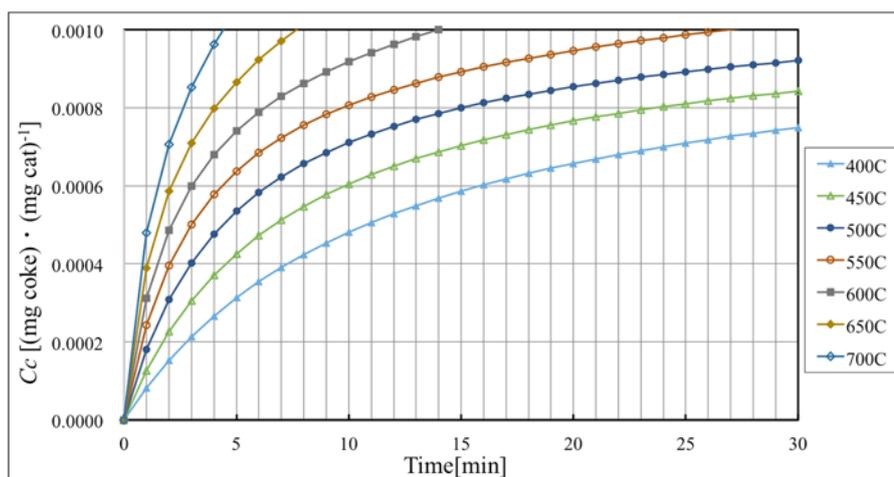


図2 各触媒層入口温度におけるコーク生成量

表1 反応速度パラメータ

反応 1	$k_{01}$	$[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$	$9.787 \times 10^{-5}$
	$E_{a1}$	$[\text{kJ mol}^{-1}]$	34.57
	$\Delta H$	$[\text{kJ mol}^{-1}]$	-85.817
	$K_0$	$[-] \rightarrow [\text{Pa}]$ (v2.0 で訂正)	3.46 $\rightarrow 3.46 \times 10^5$ (v2.0 で訂正)
反応 2	$k_{02}$	$[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$	$8.682 \times 10^{-7}$
	$E_{a2}$	$[\text{kJ mol}^{-1}]$	137.31
反応 3	$k_{03}$	$[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$	$4.406 \times 10^{-8}$
	$E_{a3}$	$[\text{kJ mol}^{-1}]$	154.54
	$T_0$	$[\text{K}]$	793.15

### 3-3 本課題における留意点および仮定

#### 1) 運転と設計について

このプロセスでは、運転時間の経過にともないコークが蓄積し触媒が劣化していくため、触媒再生プロセスが必要となる。従って実際のプラントでは複数の反応器を用意して、反応と再生を切り替えながら生産している。高温では触媒活性は急速に低下するため、再生周期は短くなる。さらに、どの程度活性が低下したら再生に切り替えるかも考慮しなければならない。これを検討するために図1の再生直後の触媒活性状態( $a = 1$ , Time = 0)からどの程度の温度・時間まで運転して、再生に切り替えるかを検討する必要がある。本課題では断熱反応器とし、反応速度は温度依存を考慮する必要があるが、 $a$ については最高温度(触媒層入口温度)と運転時間により決定するものとする。例えば入口温度 500°C、運転時間 15 分とした場合は、 $a$  は 0.622 となる。

- ・反応温度：400～700°C
- ・反応圧力：本課題では 0.5bar とする。
- ・サイクルおよび基数：再生に要する時間と運転時間から必要な反応器の基数を求める。
- ・触媒再生：スチームを供給しつつ、空気を入れてコークを燃焼させる。実際には、

(脱水素反応)→実ガスパージ→触媒再生→酸素パージ→(脱水素反応)…

と繰り返すが、ここでは実ガスパージから酸素パージまで含めて 30 分/回かかるとする。触媒再生に必要なスチームおよび空気量は本課題では計算しなくてよい。

- 触媒の量および物質収支は、触媒層入口温度および運転時間から決めた  $a$  を用いて算出すること。
  - 反応速度式を各自のシミュレータに入力する場合は、シミュレータで指定された反応式の形にフィッティングするなどして入力すること。
- 副生成物について
    - 水素とメタンの混合物を分離する必要はなく、混合物としてオフガスとする。
    - エチレン、エタンを含む C2 留分は既存の脱エタン塔に送られる。C2 留分濃度 99.8mol%以上とする。
  - 配管および機器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。減圧すべき箇所には、バルブ(液、ガス)を入れること。
  - 系内における熱損失は無視してよい。
  - 加熱炉では、空気過剰率 5%の完全燃焼により発生したガスと流体との熱交換として取り扱う。
  - プロセス代替案の選択には、プラント建設費およびエネルギー使用量を適宜、評価して行なうこと。但し、総コストを年間コスト(プラントの収益など)として算出する必要はない。なお、プラント建設費を算出する場合には別途用意した「プラント建設コスト推算(エクセルファイル)」を参照しても構わない。

## 4. 機器設計・サイジング

### 4-1 反応器

反応器タイプは断熱反応器とし、反応器容量は、触媒量の 2 倍の Process Vessel として取り扱う。

反応器 1 基あたりの最大触媒量は 200m<sup>3</sup>とし、それ以上必要なら、複数の基数とする。

### 4-2 蒸留塔

蒸留塔は段塔を仮定し、塔径はフラッディング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、トレータイプによって異なるが、シーブトレーを仮定して、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/m<sup>2</sup>-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]、 $\rho_l$ : 液密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $\rho_v$ : 蒸気密度[kg/m<sup>3</sup>]である。ここでは、段間隔は、塔径に関係なく 0.6m とし、許容蒸気速度係数  $K$  には、0.05m/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 2m、塔底部は、液ホールドアップのため 4m 必要とし、原料供給段は段間隔 + 1m とする。

### 4-3 容器

液ホールドアップ量を滞留時間 3min 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

総括熱伝達係数 $U$  [W/m<sup>2</sup>-K] は流速に関係なく下表の値を用いて、以下の式より伝熱面積 $A$ [m<sup>2</sup>]を求める。

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{in}$$

但し、熱交換器内部で沸点や露点を通過する場合は、沸点や露点前後で分割して計算する必要がある。

高温流体	低温流体	総括伝熱係数 [W/m <sup>2</sup> -K]
ガス	ガス	150
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

##### 4-5-1 ポンプ

所要動力を求める。

##### 4-5-2 コンプレッサー

コンプレッサーは断熱効率80%で所要動力を求める。

#### 4-6 加熱炉

熱量を求め、必要な燃料を算出する。

#### 4-7 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

製品仕様を満たした上で、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(工程)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。  
特に反応器基数・反応温度・脱水素反応時間の決定方針については明確に述べること。  
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) 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。

(4) プロセスフローシートなどのドキュメント類に関しても評価対象となるので、提出要領に従って、適宜、準備すること。

以上