

平成31年度「第18回 プロセスデザイン学生コンテスト」
「エチレンオキシド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:

エチレンオキシドは、有機化学工業にとって最も重要な原材料の 1 つであり、エチレングリコール(不凍液の主成分)の製造に使用されている。また、ポリエチレンオキシドの製造にも使用され、低分子重合物、高分子重合物ともに洗剤添加物を含む様々な用途がある。エチレンオキシドは反応性が高く、反応剤として他にも多くの用途がある。

エチレンオキシドの製法は、エチレンと酸素を触媒反応器で反応させ、生成したエチレンオキシドを水に吸収させて未反応のガスと分離する。未反応のガスの一部はリサイクルされ、残りのガスは脱炭酸ユニットにおいて含まれている二酸化炭素を分離した上でリサイクルされる。分離した二酸化炭素は系外で精製後、液化炭酸ガスとして外販される。一方、エチレンオキシドを吸収した水溶液の一部はエチレングリコール製造プラント向けに供給される。残りはエチレンオキシドと水を分離し、高濃度エチレンオキシド製品となる。

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:エチレンオキシド(EO)の生産量と品質

以下の 2 製品を製造する。それぞれの製品は以下のスペックを満たすこととする。

製品1:

製品純度 エチレンオキシド: 99.5 wt%以上

生産量 EO 基準で 35,000 MTA

圧力 1 bar, 温度 5°C

製品2:

水溶液中のエチレンオキシドの濃度を 10mol%以上とする。

生産量 EO 基準で 35,000 MTA

温度 50°C (本課題では蒸留塔の缶出温度を 50°Cと設定するため), 圧力は缶出圧力

年間稼働時間 8,000 (h/y) (注 MTA は metric-ton annually を示す。)

2-2 原料(BL)条件

エチレン	:	エチレン: 99.95 wt%, エタン: 0.05 wt%, 25°C, 25bar
原料酸素	:	酸素: 99.6 mol%, アルゴン: 0.4 mol%, 25°C, 25bar
希釈用メタン:		純度 100%, 25°C, 25bar
プロセス水	:	純度 100%, 25°C, 1bar

(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および余剰分を系外に出すことも可能であり、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°C 飽和蒸気で供給を受ける または払い出す

(イ) MP Steam 203°C 飽和蒸気で供給を受ける または払い出す

(ウ) LP Steam 143°C 飽和蒸気で供給を受ける または払い出す

●温水 80°C供給、60°C戻り

●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プロピレン液の供給を受けることが出来る(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。

- ・ -25°C プロピレン
- ・ -5°C プロピレン
- ・ 5°C プロピレン
- ・ 15°C プロピレン

●電力

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。

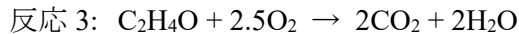
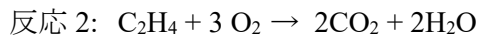
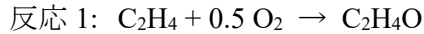
3. 設計上の注意点:

3-1 物性

物性推算は基本的には Predictive SRK 式 もしくは UNIFAC 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。



反応 1~3 に対して、次に示す反応速度式 $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Reactor}\cdot\text{s}^{-1}]$ を適用する。但し、ガス定数: $R = 8.31446 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、温度 T [K]、 P_{ET}, P_{EO} [Pa] はそれぞれエチレン、エチレンオキシドの分圧である。

$$r_1 = \frac{9.80 \times 10^{-3} \exp(-9,978 / RT) P_{ET}}{1 + 9.80 \times 10^{-9} \exp(46,572 / RT) P_{ET}}$$

$$r_2 = \frac{6.81 \exp(-43,244 / RT) P_{ET}}{1 + 9.80 \times 10^{-9} \exp(46,572 / RT) P_{ET}}$$

$$r_3 = \frac{2.14 \times 10^{-7} \exp(3,327 / RT) P_{EO}^2}{1 + 3.30 \times 10^{-15} \exp(88,155 / RT) P_{EO}^2}$$

なお、メタンその他の反応は起こらないとする。

反応器は内径 30mm の管型反応器とし、管内に触媒を充填し、管外を冷却する。圧力損失は 3bar とする。

・反応条件

反応器入口組成は、爆発限界を考慮してエチレン 26~28mol%、酸素 7~8mol%、二酸化炭素 3~6mol%、少量の水、残りはメタンである。また、原料中のアルゴンは系内に蓄積するので、アルゴンの組成は 6mol%以下とする。二酸化炭素については出来る限り除去した方がよいが、脱炭酸ユニットの経済性を勘案して上記の組成とする。

・反応選択率・転化率

選択率を高め、EO の望ましくない燃焼、およびオリゴマーやポリマーの生成を減らすため、反応器中の酸素の転化率は 50%以下、エチレンの転化率は 10%以下に保たなければならない。

・反応器入口温度・圧力

入口は混合ガスの爆発限界と触媒活性の制約から 150°Cとする。燃焼反応の発熱量を抑えるために 25bar 以下とする。

3-3 本課題における留意点および仮定

1) 脱炭酸ユニット

脱炭酸ユニットは、熱炭酸カリ吸収液によるプロセス(Benfield 法)を用いるが本課題では詳細な設計・検討を行なう必要はない。次の様なブラックボックスとして扱う。60℃のガスで供給し、二酸化炭素(純度100%)と二酸化炭素が除去された60℃ガス(水飽和)に分離できる。ユニット内部の圧力損失は1.0 barとし、用役としてLP Steamを使用し、除去する二酸化炭素の量に応じた熱量(81042 kJ/kmol-CO₂)を供給する。

2) EO と水の分離

EO と水の分離におけるコンデンサーの温度はポリマーの生成等を避けるために冷却水を用いる範囲でなるべく低い温度が望ましい。

3) 圧力損失

反応器の圧力損失(3bar)と脱炭酸ユニットの圧力損失(1bar)以外の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。

4) 熱損失

系内における熱損失は無視してよい。

5) 代替案

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

反応器容量は、触媒量の2倍の Process Vessel として取り扱う。

反応管は内径 30mm とし、本数と長さを明示すること。

4-2 蒸留塔・吸収塔

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/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 : 液密度[kg/m³]、 ρ_v : 蒸気密度[kg/m³]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、蒸留塔では段効率 50%を用い、吸収塔では 20%とする。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

滞留時間 3min をベースに液ホールドアップ量を求め、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/m²-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 [m²] 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 ² -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60%で所要動力を求める。

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。

特に反応温度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) パージ

パージの決め方(目的、パージ量)について説明すること。

(4) 用役の制約条件と操作圧力の決定方法、決定論理について説明すること。

(5) 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

備考

ブロックフローダイアグラムを作成し、全体の大まかな物質収支を最初に計算することを勧めます。

その際、コンバージョンリアクターを活用すると、見通しが立てやすくなるので、このような方法も考えてみてください。