

令和3年度「第20回 プロセスデザイン学生コンテスト」

「エタノールを原料とした 1,3-ブタジエ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:

1,3-ブタジエン(1,3-butadiene: 以下、ブタジエン)は反応性が高い中間化学品であり、ポリブタジエン、スチレンブタジエンゴム(SBR)などの合成ゴムや ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂のモノマーとして古くから使われている。特に合成ゴムは自動車産業の主要製品でもあり、したがって、ブタジエンはその生産のための重要な化学品として位置づけられる。ブタジエンの生産は、エチレンプラントに付随するナフサクラッキングの副生 C₄ 留分からの分離精製が主流であるが、エチレンプラントの稼働状況に生産量が左右されることを避ける為にブタジエンの直接製造法の開発が進められている。さらに、近年では環境への配慮や原料の多様化、サステナビリティを考慮し、バイオマス由来のエタノール、すなわちバイオエタノールを用いたバイオブタジエン製造が注目されている。

エタノールからブタジエンを生成するプロセスは複数段階の反応を経る必要があり、1 段階プロセス(Lebedev Process)や 2 段階プロセス(Ostromislensky Process)などがある。後者においては、1 段目でエタノールのアセトアルデヒドへの部分脱水素を行い、2 段目ではエタノール-アセトアルデヒド混合物をブタジエンへ変換するものであり、今回のコンテストでは、この 2 段階プロセスによるエタノールからブタジエン製造を題材とする。1 段目・2 段目の反応器条件、未転化原料のリサイクル、副生するエチレンや水の取り扱いなどを検討することで、最適な製品収率やエネルギー原単位となるプロセスを設計する。

なお、このプロセスではエチレンや水のほかに様々な副生成物ができるが、問題を簡略化し、またプロセスのフィジビリティの検討に主眼をおくこととし、設計課題として取り扱う物質を限定している。上記の通り、ブタジエンはクラッキング副生 C₄ 留分から分離精製されているが、ブタジエンとブテンの沸点が極めて近い為、アセトニトリルやジメチルスルホキシドを抽出溶媒とした精製塔を利用して分離している。本課題で得られる製品は既設の抽出精製塔のフィードへ混合することを想定し、ブタジエン/ブテンの混合物を製品とすることで構わない。

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: (1,3-ブタジエンとブテン混合物)

製品純度: 1,3-ブタジエンとブテン混合物として 98 wt%以上(1,3-ブタジエンの濃度は問わない)

製品中 1,3-ブタジエン 10,000 MTA (注 MTA は metric-ton annually を示す。)

年間稼働時間 8,000 (h/y)

圧力 1 atm、温度 40°C

2-2 原料(BL)条件

エタノール: 95.0 wt%、水: 5.0 wt%、30℃ 大気圧 (1 atm)

2-3 ユーティリティ条件

●スチーム

系外のパワープラント※より、以下に示す 3 種類の加熱用スチームを供給することが可能である。

(ア) HP Steam: 254℃飽和蒸気で供給、254℃飽和液でパワープラントに戻す。

(イ) MP Steam 186℃ 飽和蒸気で供給、186℃ 飽和液でパワープラントに戻す。

(ウ) LP Steam 160℃ 飽和蒸気で供給、160℃ 飽和液でパワープラント戻す。

(プロセス流体との最小必要温度差は、20℃とする。)

※情報技術教育分科会、「令和 2 年度 第 19 回プロセスデザイン学生コンテスト課題」、

http://scejcontest.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/2020/download/processsim2020_v1.pdf

●冷却水

30℃供給、戻り 40℃以内 (プロセス流体との最小必要温度差は、10℃とする)

●冷媒

系外の別のプラントより、以下に示す 4 種類の冷媒を供給することが可能である。

(a) -33℃冷媒: -33℃飽和液で供給、-33℃飽和蒸気で戻す。

(b) -18℃冷媒: -18℃飽和液で供給、-18℃飽和蒸気で戻す。

(c) 0℃冷媒: 0℃飽和液で供給、0℃飽和蒸気で戻す。

(d) 21℃冷媒: 21℃飽和液で供給、21℃飽和蒸気で戻す。

(プロセス流体との最小必要温度差は、5℃とする)

●電力

外部のパワープラントから供給される。プロセス内の回転機器(コンプレッサー、ポンプ)のドライバーとして電動機を仮定する。

●燃料

燃料として、供給燃料(メタン 100%、5bar、20℃を仮定)と回収燃料(プロセスからのオフガス)が利用できる。

3. 設計上の注意点:

3-1 物性

物性推算は NRTL 式を用いることとする。NRTL 式に Binary Parameter が未導入のシミュレータを利用する場合には、Binary Parameter を UNIFAC などと推定する機能を利用してかまわない。また、物性推算に UNIFAC を使い、気相を理想系で推算してもかまわない。シミュレータに登録成分がない場合

には、同等の分子量の成分で代替してもかまわない。条件によっては共沸や2液相を作る状態も想定されるので、非理想系となることが予想されるカットポイントでの分離を考える場合には、少なくとも Light Key/Heavy Key 間の VLE を、xy や T-xy プロットでチェックすることを推奨する。

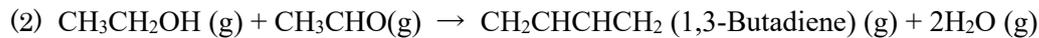
3-2 反応

アセトアルデヒド生成反応過程

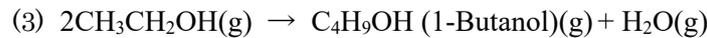


ブタジエン生成反応過程

(主反応)

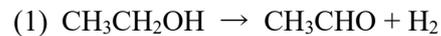


(副反応)



上記のアルデヒド生成反応過程とブタジエン生成反応過程は、それぞれ Shell and Tube タイプの等温反応器で実施することを仮定する。各反応器のパフォーマンスは、以下に示す各反応の平衡反応定数で表現されると仮定する。また、各反応器の操作圧力及び標準的な操作温度を以下に示す。

アセトアルデヒド生成反応器(操作圧力=2.0 bar に固定、標準的な操作温度=300°C)



$$\text{反応平衡定数: } Keq_{(1)} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}}$$

$$\ln(Keq_{(1)}) = -\frac{8485.45}{T - 22.15} + 14.084 + 0.000635(T - 22.15)$$

p_{Comp} : 成分 Comp の分圧(bar)、 T : 温度(K)

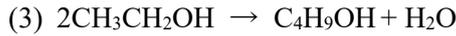
ブタジエン生成反応器(操作圧力=5.0 bar に固定、標準的な操作温度=350 °C)



$$\text{反応平衡定数: } Keq_{(2)} = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_6} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}}$$

$$\ln(Keq_{(2)}) = -\frac{12.091}{T} - 0.01848$$

p_{Comp} : 成分 Comp の分圧(bar)、 T : 温度(K)



$$\text{反応平衡定数: } Keq_{(3)} = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^2} = 0.0167$$

$$\ln(Keq_{(3)}) = -4.0920$$

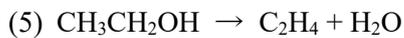
p_{Comp} : 成分 Comp の分圧(bar)



$$\text{反応平衡定数: } Keq_{(4)} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^2}$$

$$\ln(Keq_{(4)}) = \frac{2677.58}{T} - 7.1367 + 0.0008034T$$

p_{Comp} : 成分 Comp の分圧(bar)、 T : 温度(K)



$$\text{反応平衡定数: } Keq_{(5)} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}} = 0.0629$$

$$\ln(Keq_{(5)}) = -2.7670$$

p_{Comp} : 成分 Comp の分圧(bar)



$$\text{反応平衡定数: } Keq_{(6)} = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^2} = 0.0474$$

$$\ln(Keq_{(6)}) = -3.0494$$

p_{Comp} : 成分 Comp の分圧(bar)

3-3 本課題における仮定および留意点

- 1) 配管、装置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。
- 2) 系内における熱損失は無視してよい。
- 3) アセトアルデヒド生成反応器の操作温度およびブタジエン生成反応器の操作温度は、それぞれの標準操作温度を参照値として、プロセス全体のエタノールからのブタジエン収率を最大となるように決める。
- 4) 冷却に冷媒を用いるか、冷却水を用いるかは、冷媒を作るために必要なエネルギーと、冷却水によって冷却できる操作条件(操作圧力等)にするために必要なエネルギーとを比較する必要がある。
- 5) 加熱には、極力低温のユーティリティスチーム(スチーム製造に対するエネルギー原単位の低いもの)により加熱できるようにプロセスコンディションを整える。

- 6) ユーティリティスチームで加熱できない高温を必要とする場合は、加熱炉の使用を考える。但し、加熱炉の煙道出口の最低温度は、酸露点を考慮して 200℃とする。また、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。

4. 機器設計

4-1 蒸留塔

蒸留塔は段塔を仮定し、塔径はフラッシ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、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。

4-2 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。

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

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

4-3 スチームヒーター

蒸留塔リボイラーを含めたスチームヒーターは、上記4-4に示す伝熱面積に加えて、供給されるスチームを発生するために必要となる投入エネルギー量[MMkJ/h]を算出する。スチームヒーターに送られるスチームは、想定したパワープラントから供給され、供給するスチームを発生するために要する燃料(メタンを仮定)流量を求め、メタンのLHV (0.80261[MMkJ/kmol])により、(パワープラントへの)投入エネルギー量(MMkJ/h)を算出する。但し、MMkJ/hは 10^6 kJ/h、 H はスチームヒーターの熱負荷[MMkJ/h]を表す。

(1) 160°Cユーティリティスチーム: 投入エネルギー量=0.5266H[MMkJ/h]

熱負荷量当たりの燃料(メタン)原単位=0.65615[kmol/MMkJ]

(2) 186°Cユーティリティスチーム: 投入エネルギー量=0.71702H[MMkJ/h]

熱負荷量当たりの燃料(メタン)原単位=0.89336[kmol/MMkJ]

(3) 254°Cユーティリティスチーム: 投入エネルギー量=1.20001H[MMkJ/h]

熱負荷量当たりの燃料(メタン)原単位=1.49514[kmol/MMkJ]

4-4 冷媒クーラー

蒸留塔コンデンサーを含めて、冷媒を用いるクーラーは、上記4-4に示す伝熱面積に加えて、冷媒を供給するために必要となる投入エネルギー量[MMkJ/h]を算出する。冷媒は冷凍コンプレッサーから供給され、冷媒供給に伴う、冷凍コンプレッサー所要動力を算出する。所要動力分の電力を、想定したパワープラントで発生させるために必要となる燃料(メタンを仮定)流量を、冷凍コンプレッサー所要動力当たりの燃料(メタン)原単位(0.016907[kmol/kWh])より求め、メタンのLHV(0.80261[MMkJ/kmol])により、(パワープラントへの)投入エネルギー量(MMkJ/h)を算出する。但し、 C は冷媒クーラーの熱負荷[MMkJ/h]を表す。

(1) -33°C冷媒: 投入エネルギー量=1.8164C [MMkJ/h]

熱負荷あたり冷凍コンプレッサー所要動力=133.86[kWh/MMkJ]

(2) -18°C冷媒: 投入エネルギー量=1.38580C [MMkJ/h]

熱負荷あたり冷凍コンプレッサー所要動力=102.12 [kWh/MMkJ]

(3) 0°C冷媒: 投入エネルギー量=0.9296 C [MMkJ/h]

熱負荷あたり冷凍コンプレッサー所要動力=68.508 [kWh/MMkJ]

(4) 21°C冷媒: 投入エネルギー量=0.4708 C [MMkJ/h]

熱負荷あたり冷凍コンプレッサー所要動力=34.695 [kWh/MMkJ]

4-5 回転機

ドライバーとして電動機を仮定し、所要動力を求める。所要動力分の電力を、想定したパワープラントで発生させるために必要となる燃料(メタンを仮定)流量を求め、メタンのLHV(0.80261[MMkJ/kmol])により、(パワープラントへの)投入エネルギー量(MMkJ/h)を算出する。但し、 P は回転機の所要動力[kW]を表す。

回転機導入に伴うパワープラントの投入エネルギー量=0.013570 P [MMkJ/kWh]

所要動力当たりの燃料(メタン)原単位=0.016907[kmol/kWh]

4-5-1 ポンプ

ポンプ機能が必要とする動力に対して、機械的ロスを2%と仮定して、所要動力を算出する。

4-5-2 コンプレッサー

断熱効率75%、機械的ロスを2%と仮定して、所要動力を算出する。コンプレッサーの吐出温度は100°C以下とする。

4-6 加熱炉

加熱炉燃料に、(外部からの)供給燃料(メタン)と回収燃料(プロセスからのオフガス)を利用し、燃焼炉の計算には、過剰率5%の空気(21%酸素、79%窒素)燃焼を仮定する。燃料をどれだけ燃焼させるかは、加熱炉で加熱すべきプロセス流体(低温流体)のTH線図と、加熱炉煙道ガス(高温流体)のTH線図を書き(Composite Curveを作成)、加熱炉煙道ガス流量を求め、それに対応する燃料流量を算出する。算出された燃料流量から、回収燃料分を差し引き、必要な供給燃料流量を求める。一連の操作を、プロセス全体のGrand Composite Curve上で、ユーティリティスチームを含めた、ユーティリティの最適化(最適割り当て)過程で行っても構わない。加熱炉へのエネルギー供給量は、供給燃料(メタン)流量に、メタンのLHVを掛け合わせて求める。メタンのLHVは、0.80261[MMkJ/kmol]とする。

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) ①原料エタノールに対するブタジエン収率(ton-ブタジエン/ton-エタノール)、②ブタジエン単位生産量当たりのパワープラントおよびプロセスへのエネルギー投入量(ブタジエンエネルギー原単位: MMkJ/ton-ブタジエン)、によってプロセス設計を評価する。但し、「パワープラントおよびプロセスへのエネルギー投入量」とは、ユーティリティスチーム、冷媒、回転機駆動などのための電力を供給するために、パワープラントに投入される燃料の持つエネルギー、およびプロセス内の加熱炉などのために外部より投入される燃料の持つエネルギーのことである。

(2) 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。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。

(3) 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。

(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。

(5) プロセスフローシートなどのドキュメント類につい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