

平成25年度「第12回 プロセスデザイン学生コンテスト」

「天然ガスを原料としたメタノール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

工業的なメタノール製造は、1923年ドイツ BASF 社の Leuna における 300t/yr 規模の生産に始まる。このプロセスは、一酸化炭素と水素を原料とし、200bar、400°C の高温高压条件下で、Zn-Cr 酸化物を触媒とするものであり、1926年には 25,000t/yr 規模に拡張されている。一方、米国では、Du Pont 社が 1927年にアンモニア合成の副産品としてメタノール合成を開始し、イタリアでも 1928年に 4,000t/yr のプラントが建設されている。これ以降戦前戦後を通じ 1960年代まで、世界のメタノール製造は、Zn-Cr 系触媒による高压法が主流となる。対して、1966年に ICI (Imperial Chemical Industries) は、Billingham で現在主流である Cu 系触媒を用いた低压合成の工業化を行い、様々な改良が加えられて現在に至っている。

メタノールの用途は、従来合成樹脂、接着剤の主原料であるホルマリンや、メチルアミンの原料といった工業用基礎原料であり、更にガソリンブレンド、オクタン価調整剤 (MTBE: Methyl Tertiary Butyl Ether) の原料、酢酸など新しい化学工業用原料としても用いられるようになった。また近年の、原油価格の高騰、Shale gas 開発による天然ガス価格の低下は、石油化学の重要な中間原料であるオレフィン (エチレン、プロピレン) 製造プロセスの、ナフサの熱分解から、天然ガスを出発原料としメタノールを中間原料とする MTO (Methanol to Orefine)、MTP (Methanol to Propylene) プロセスへの移行の動きにつながり、メタノールの需要が拡大するとともに、大規模なメタノールプラント (Big Methanol Plant) の設計、建設が行われてきている。

本年度のプロセス設計学生コンテストは、このようなメタノールを取り巻く情勢を踏まえて、天然ガス (メタン) を出発原料とする 5,000t/d のメタノール製造プロセスの設計を課題とする。

【2】プロセスの概要

本プロセスは、天然ガスを原料とし、メタノールを生産するプロセスである。プロセスは4つセクション (Pre-treatment, Synthesis gas production, MeOH Synthesis, Separation) およびユーティリティ (用役) セクションからなる。各セクションは以下のような機能を有する。

1. Pre-treatment

原料天然ガスには硫黄分等の不純物が含まれている。このため、この不純物が各セクションの触媒毒となるので、通常、水素を添加して除去する必要がある。

2. Synthesis gas production

原料ガスに水蒸気を加えて、メタノール合成 (Me-OH Synthesis) セクションへの供給ガス (CO,

CO₂, H₂)を生成する。

3. MeOH Synthesis

前工程からの供給ガスを昇圧した後、反応器にてメタノールを合成する。冷却後、粗メタノール(メタノールおよび副生する水)と未反応原料を分離し、未反応原料は反応器へリサイクルする。

4. Separation

粗メタノールから不純物を除去して、所定の濃度のメタノール製品を得る。分離では一般的に蒸留が使われる。

5. ユーティリティ

Synthesis gas production では、大量のスティームと燃料が必要であり、高温の排熱も生成される。また MeOH Synthesis では高圧の条件が必要であり、動力を必要とする。従って、これらをまかなうユーティリティ設備が必要である。

以上のうち、ユーティリティセクションを除く 4 セクションを組み合わせた時のプロセスブロック図の例を図 1 に示す。図中の点線は代替案候補を示し、詳細は後述する。

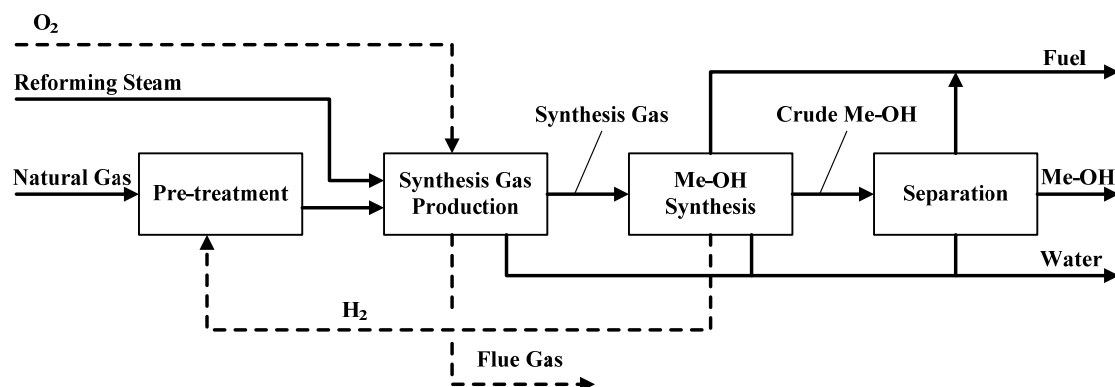
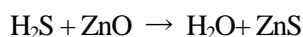
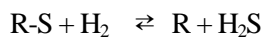


図 1 プロセスブロック図

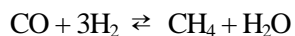
【3】 各セクションの詳細

(1) Pre-treatment

メタノール合成触媒である Cu 系触媒は、硫黄分に被毒されやすいため、メタノール合成反応器の上流側で、脱硫する必要がある。脱硫は Co-Mo、Ni-Mo 触媒を用い、硫黄化合物(R-S)を水添し硫化水素としたのちに、ZnO を用いて ZnS として吸着することで行う。



このため、脱硫には水素の存在が不可欠となる。しかし、水添脱硫に用いられる触媒は次式のように CO(CO₂) と H₂より CH₄と H₂O を生成する Methanation 反応を起こす。



この反応は高発熱反応であり、暴走反応を引き起す危険性がある。このため、たとえその目的

がメタノール合成触媒の保護で、水添に必要な水素の存在条件が満たされていても、CO(CO₂)が多く存在するSynthesis gas production セクションやMeOH Synthesis セクション、またはその間で脱硫することは不可能であり、Synthesis gas production セクションの前、すなわちメタンの状態で脱硫が行われる。この場合、水添に必要な水素をどこからか供給する必要があるが、メタノールプラントでは、水素、CO(CO₂)がメタノール合成の原料であるので、CO(CO₂)フリーの含水素流体はない。このため、PSA (Pressure Swing Adsorption) や膜分離を用いて、MeOH Synthesis セクションより水素を分離、リサイクルして脱硫ユニットに供給している。脱硫ユニットのプロセスフロー概要を図2に示す。

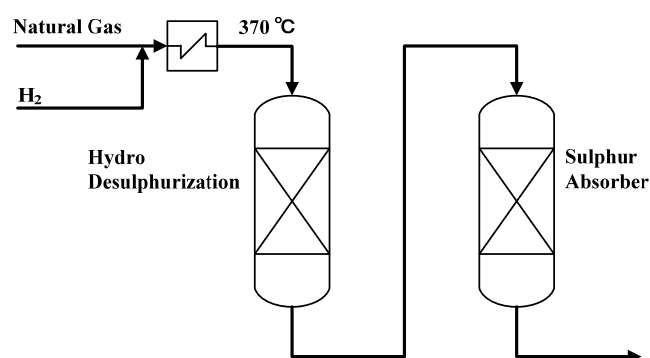
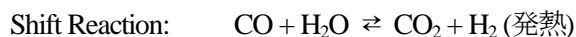
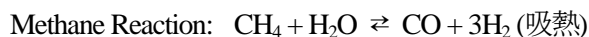


図2 脱硫ユニットのプロセスフロー図

水添脱硫触媒は約 350°C以上で活性化する。気固反応であることと、操作温度が高く脱硫ユニット出口の熱を有効に利用する必要があることから、天然ガスはコンプレッサで所定の圧力まで昇圧し、水素と混合した後に加熱し、脱硫ユニットに導入される。メタノールプラントに導入される天然ガスは、低硫黄(もしくは低硫黄に前処理)であり、硫黄分は、物質収支的に、また熱収支的に無視できる量である。また、脱硫に必要な水素濃度も、脱硫ユニット入口で数%と、Synthesis gas Production セクションの反応に対し、物質収支、熱収支的に影響を与えるほどではない。そこで、本課題では、脱硫ユニットおよび、脱硫水素フローは、簡単のために考慮しないものとする。

(2) Synthesis Gas Production

このセクションでは、以下の2つの反応によってメタンと水より、H₂、CO、CO₂を得る。



全体的には吸熱反応となり、反応温度は最も高いところで 800~1000°Cと高温が必要となる。このため、熱の供給方法によって反応器の形式が異なり、以下のような形式が考えられている。

また、反応温度が高温であるために炭素の析出が問題となるプロセスであり、それを抑えるために過剰のスチームを供給している。このため、スチームと炭素の比が重要なパラメータとなり、これを S/C (Steam By Carbon Ratio) と呼ぶ。

(i) Steam Methane Reformer (SMR)

SMR は、触媒が充填された外部加熱式管型反応器である。外部加熱は、一般的には加熱炉形式の反応器で燃料ガスを燃焼させて熱を与える。燃焼ガスは反応器に熱を与えた後、煙道で熱回収され、ドラフトファンで排気される。図中の数値は参考値としての一般的な条件を表している。出口の 850°C は、反応管内部の圧力を 20bar とした場合の管内外の圧力差、および耐熱材料のクリープ破断強度特性から決まる値である。S/C=3.0 は、副反応の炭素析出を抑えるために過剰にしている。煙道ガスの出口 200°C は、酸露点を考慮した値である。

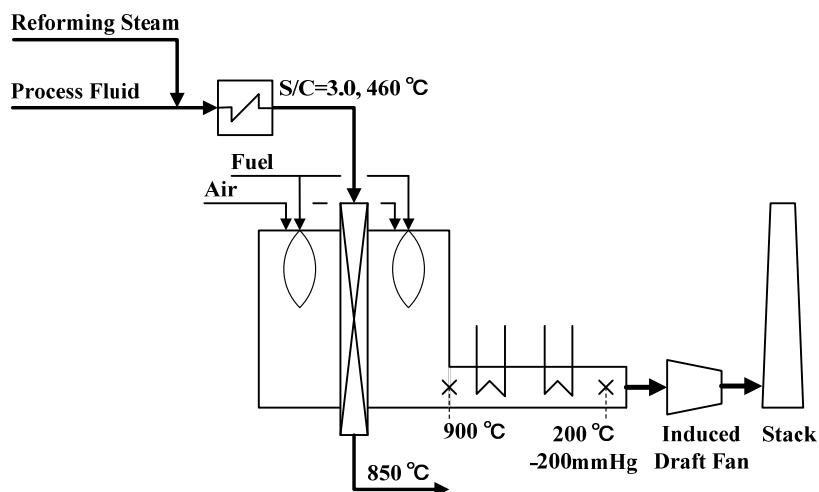


図 3 SMR 廻りのプロセスフロー図

(ii) Gas Heated Reformer (GHR)– Autothermal Reformer (ATR)

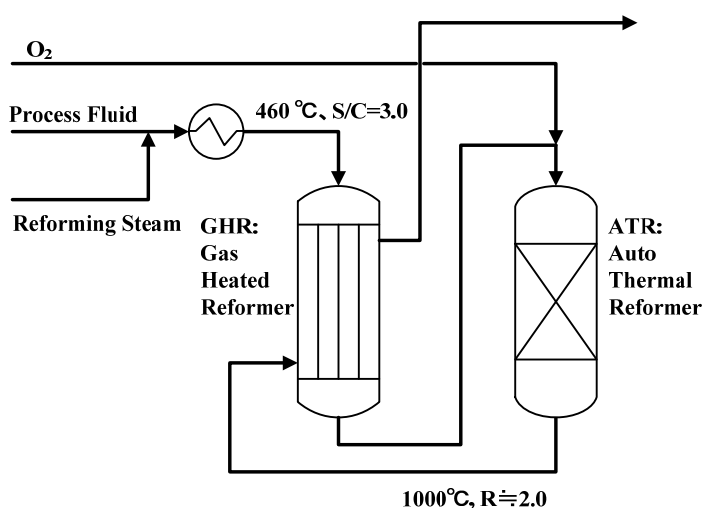


図 4 GHR-ATR 廻りのプロセスフロー図

本方式は、GHR、ATR の 2 段で反応させるものであり、GHR は熱交換器形の管形反応器である。管に触媒が充填されており、ATR から的高温出口ガスを使って反応熱を供給す

る。一方、ATR 内では GHR で生成した水素の一部を酸素で燃焼させ、その熱を利用して反応を進める。但し、ATR には、高濃度の酸素を供給する必要がある、酸素生成のためのエネルギーが必要である。

図 4 中の数値は参考値としての一般的な条件を表している。ATR 出口温度 1000℃は、ATR 内の耐火レンガの条件を考慮した値である。GHR では、操作温度が低いので、S/C を下げられる可能性がある。また、反応管内外の圧力差が SMR に比べて小さく、材料に対する負荷が低いので、操作圧力を高くすることも可能である。

(iii) SMR-ATR

本方式は、従来型の SMR と ATR を組み合わせたものである。原料ガスは、SMR を通過して ATR に供給するものと、直接 ATR に供給するものに分流されている。図 5 中の数値は参考値としての一般的な条件を表している。S/C は、SMR 入口では炭素析出を抑えるために 3.0 としているが、全体では(i)に比べて低くすることが出来る。SMR の出口温度は、後段に ATR があるため、(i)に比べて低くすることも出来る。

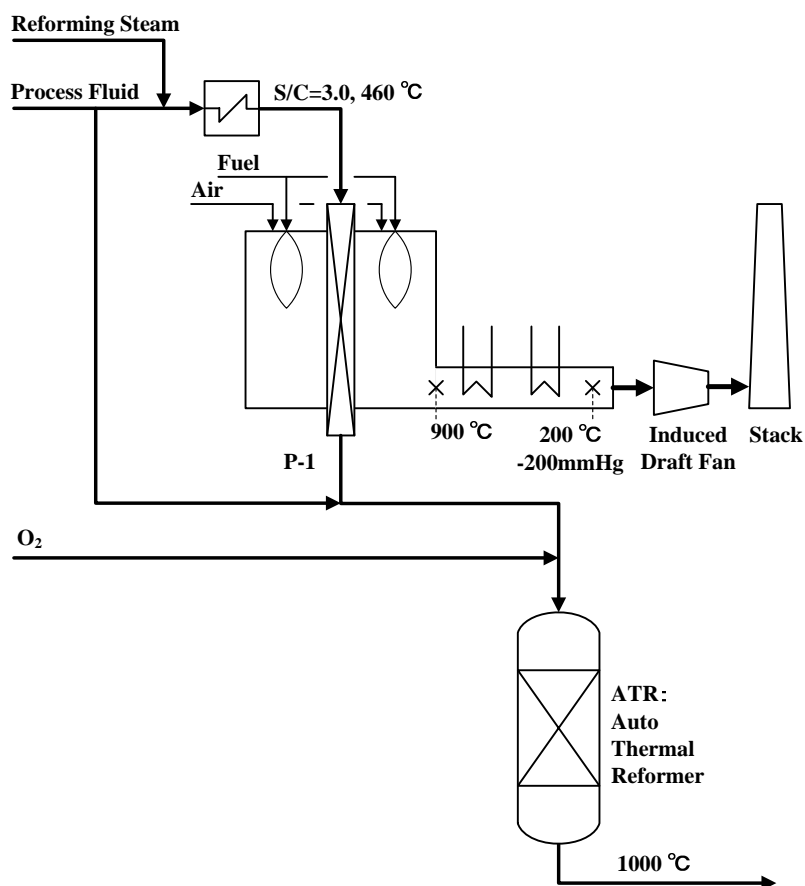


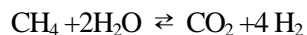
図 5 SMR-ATR 廻りのプロセスフロー図

メタノール合成にとって、 H_2 と CO の比率は重要なものである。 CO に等価な H_2 として、量論比を算出する。 CO_2 は逆シフト反応により水素と反応して、 CO を生成するものとして考えると、系に導入された H_2 と CO の見かけの比は、以下の R 値(または“Module M”と呼ばれる)で表

されることになり、 $R=2$ の場合がメタノール合成に対して量論比となる。

$$R = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$$

上記(i)、(ii)、(iii)の Reformer における反応は、上述の通り Methane Reaction と Shift Reaction であり、Overall Reaction は、次のように考えることができる。

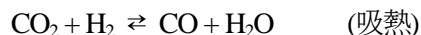
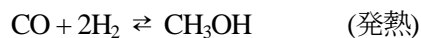


このことは、上記 SMR、GHR のように間接的に熱を供給する Reformer では、出口の CO_2 と H_2 の比率は、おおよそ 1:4 であり、 R 値は $(4-1)/(0+1) \approx 3$ となる。これに対して ATR では、Reformer で必要とする熱を、上記 Overall Reaction で生成される水素の燃焼反応によって供給するため、酸素の供給量によって、ATR 出口の水素量をコントロールすることが可能となる。従って、(i)に示す SMR のみの場合には、どのように反応器及び操作条件を変えても、 R 値は天然ガスを原料とする場合はおおよそ 3 となり、水素過剰で MeOH Synthesis セクションに供給されるが、(ii)の GHR-ATR の場合には、GHR と ATR の負荷を上手く設計すれば、ATR 出口で R 値を 2 とすることも可能である。(iii)の SMR-ATR は、既存の SMR に ATR を組み合わせたとような構成であり、(i) と(ii)中間となる。

本課題では、Reformer の挙動を平衡反応計算によってシミュレートする。また、Reformer のサイジングは行わない。

(3) MeOH Synthesis

このセクションでは、以下の 2 つの反応式を考える。



反応条件は 80~100bar, 200~270°C である。全体的には発熱反応となり、反応器出口のメタノール濃度は平衡によって支配される。このため、一般に反応器の形式としては、以下のようなものが考えられている。

- (a) 多段式断熱反応器 (Quench)
- (b) 多段式断熱反応器 (中間クーラー)
- (c) 熱交換型等温反応器

反応器出口のガスは、冷却水相当の温度まで冷やされ、粗メタノールとそれ以外のガスにフラッシュ分離される。粗メタノールの中には、Me-OH、 H_2O の他に若干量の原料ガス成分、副生する DME(Dimethyl Ether)、Et-OH、C4 高級アルコールなどが含まれる。但し、本課題では MeOH 合成反応器の挙動を、上記2つの反応の平衡反応計算を用いてシミュレートし、簡単のため、DME、Et-OH、C4 高級アルコールの生成反応は考慮しない。また、MeOH 合成反応器のサイジングは行わない。

(4) Separation

粗メタノールを精製分離して、高純度のメタノール製品を得る。分離は蒸留を用いることが多く、はじめに低沸点成分を分離した後、エタノールより重い成分を除いて、製品メタノールを得る。各蒸留塔の操作条件は、ユーティリティ条件や分離した流体の有効利用、BL (Battery Limit) 条件等を考慮して、設計される。

(5) ユーティリティ

メタノールプロセスでは、天然ガスコンプレッサ、合成ガスコンプレッサ、リサイクルガスコンプレッサと大型のコンプレッサが必要となる。そのほか、ATR を使用する場合には、深冷分離により高濃度酸素を製造する必要があり、そのためのエアコンプレッサ、高濃度酸素を ATR に導入するための酸素コンプレッサが必要となる。また SMR を用いる場合には、安全のため炉内を負圧にする必要があり、煙道の出口に、Induced Draft Fan が必要であり、省エネルギーを目的として、燃焼空気の予熱を行うためには、予熱器等の圧力損失があるので、Forced Draft Fan で強制送風する必要がある。これら大型コンプレッサや大型ファンの動力には Steam Turbine が多く用いられる。また、Reformer のために過剰のステイムが必要となり、製品分離に蒸留塔が用いられるために、Reboiler 用のステイムも必要である。これらのステイムは、多くのメタノールプラントにおいて、BL (Battery Limit) 内で内製される。Reformer の出口や SMR の煙道の高温排熱、MeOH 合成反応器の出口流体の排熱があるので、それを水蒸気製造のために回収して省エネルギー化を図っている。従って、メタノールプロセスでは、ステイムシステムが非常に重要なユーティリティシステムである。

図 6 に生産量 5000 t/d、GHR-ATR の Reformer、等温反応器の MeOH 合成反応器を採用したメタノールプロセスのステイムシステムの一例を示す。多くの場合、高圧、中圧、低圧の 3 種類のステイム系列で構成され、各ステイムはそれぞれの圧力の母管(Steam Header)を介して供給される。以下にステイムシステムの概要を説明するが、本課題では簡単のため、各圧カレベルのステイムは、BL で取り合うものとして、ステイムシステムの設計は省略する。

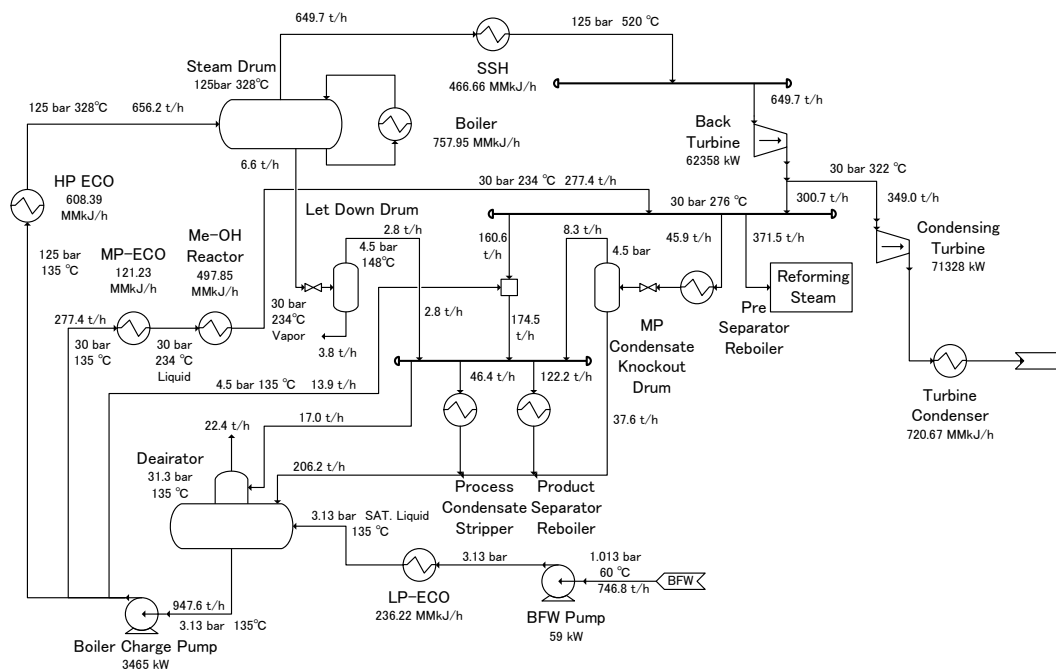


図 6 スティームシステム

高圧ステイムは、大型タービン(コンプレッサ、ファン用)の動力として用いられる。エネルギー

一効率を考慮して、この例では 125bar、520℃と高温高圧の過熱蒸気(Super-Heated Steam)として供給することとしている。Steam Turbine は、背圧タービン(Back Turbine)と凝縮タービン(Condensing Turbine)に大別され、大出力の Steam Turbine は、Back Turbine 部と Condensing Turbine 部に分けて考えることができる。図 6 には、62,358 kW と 71,328 kW の一組の Back 、Condensing Turbine が書かれている。総出力の 133,686 kW は、メタノールプロセスに必要な全ての主要コンプレッサ(エアコンプレッサ、酸素コンプレッサ、天然ガスコンプレッサ、合成ガスコンプレッサ、リサイクルコンプレッサ)の総所要動力である。高圧スチームは、Back Turbine に導入され、一部は中圧(ここでは 30bar)の圧力で抽気され残りは、Condensing Turbine 部に送られる。Condensing Turbine の出口は 0.2 bar 程度(60℃)まで減圧され、復水されてからポンプで水処理プラントに送られる。中圧のスチームの圧力は、Reformer の操作圧力(Reformer にスチームを供給するための圧力)によって決まる。図 6 のケースでは、中圧の Steam Header へは、Back Turbine からの抽気、MeOH 合成反応器での発生蒸気が供給され、Reformer Steam、蒸留塔リボイラースチームとして利用されている。低圧のスチームは、主に 2 本の蒸留塔のリボイラースチームに使われている。多くの場合中圧の Steam Header にポンプ(BFW Charge Pump)、ファンの直接駆動、もしくは発電用の Back Turbine を設置して、低圧 Steam Header にスチームを供給するが、図 6 では中圧、低圧 Steam Header 間に Back Turbine を設置していないために、低圧スチームの必要量(Reboiler)を賄うために、中圧 Steam Header から、Steam Let Down を行っている。Reboiler からの低圧 Steam Condensate は、Aerator で Flash される。

一方、125bar 系のスチームシステムに Make Up される水(BFW:Boiler Feed Water)は、腐食、Fouling の問題から高純度、低電気伝導度が要求され、イオン交換水が用いられる。この処理水には酸素が溶存し、この酸素が臨界状態に近くなる 125bar のスチームシステムでは、高い腐食性を有する。このため、60℃、1.013bar で共有される BFW は、BFW Pump で所定の圧力(図 6 では、3.13bar)まで昇圧し、飽和水(135℃)まで余熱(この余熱器を LP-ECO;Low Pressure Economizer と呼ぶ)してから、Dearator に供給される。Dearator は BFW に含まれる溶存酸素を、低圧 Steam Header からの Dearation Steam(一部、低圧 Steam Condensate の Flash Vapor)を用いて脱気している。脱気された飽和水は Boiler Charge Pump で昇圧され、主に 125bar 飽和まで余熱(この余熱器を HP-ECO;High Pressure Economizer と呼ぶ)され、ボイラーに供給される。ボイラーで 125bar 飽和水蒸気を発生させ、SSH(Steam Super Heater)で 520℃の過熱スチームにして、高圧 Steam Header に供給する。また、図 6 では、MeOH 合成反応器で中圧スチームを発生させ、発生させたスチームを中圧 Steam Header に送っている。そのための脱気水も Dearator より Boiler Charge Pump を介し、30bar 飽和まで余熱(この余熱器を MP-ECO;Middle Pressure Economizer と呼ぶ)してから供給している。図 6 では、Steam Drum より約 7t/h Let Down をしている。これは、重金属類の濃縮を避けるため、ここで Let Down 量は、高圧スチーム流量の約 1%を目安にした。

【4】設計条件

(1) 原料

天然ガス(メタン 100%): 30℃、10bar

(2) 副原料

・ 酸素 100%、30℃、1.013bar (加圧時の上限温度 120℃)

- ・ プロセススチーム (用役のスチームを用いる)
- (3) ユーティリティ
- ・ 冷却水(供給 30°C、戻り 40°C)
 - ・ 125bar、30bar、4.5bar の(熱回収用)飽和水 (熱回収後は飽和蒸気で戻す)
 - ・ 125bar、30bar、4.5bar の(過熱用)飽和スチーム (過熱後は飽和水で戻す)
 - ・ 125bar、520°Cの(スチームタービン用)過熱スチーム(スチームタービンは、Condensing Turbineを仮定し、スチームタービン出口は0.2bar、冷却水で復水させたのち、2bar で戻す)
 - ・ 燃料は、原料もしくは副生ガスを使用する。
 - ・ 燃焼用空気 30°C、1.013bar (酸素 21%、窒素 79%)
 - ・ 電力
 - ・ 冷凍冷媒

供給 5°C(液相) → 戻り 15°C (液相)
供給-20°C(液相) → 戻り -20°C (気相)
供給-50°C(液相) → 戻り -50°C (気相)
- (4) 製品
メタノール 98wt%、40°C、1.013 bar、5,000t/day(純メタノールとして)

【5】プロセス設計における仮定

下記の仮定を設けて構わない。

- (1) Pre-treatment セクションの脱硫工程については、考慮しない。
- (2) ATR を用いる場合、酸素深冷分離装置の設計は行わなくてよい。但し、空気コンプレッサの所要動力は、所要スチーム量の計算には考慮する。
- (3) ブロックフローダイアグラム設計、フローシートシミュレーションにおいて、物質収支、熱収支を算出する上で、Reformer、MeOH 合成反応器は平衡反応を仮定する。また、Me-OH 合成反応では、DME(Dimethyl Ether)、Et-OH、C4 高級アルコールは副生しないと仮定する。
- (4) ユーティリティセクション(スチームシステム)のプロセス設計はしなくてよい。但し、熱回収については、プロセス流体間の熱回収を考慮したうえで、各圧力レベルのスチーム発生として熱回収を考慮する。圧力レベルごとに、用役としてインポートされるスチーム量から熱回収として発生されるスチーム量をクレジットして、エネルギー使用量を評価する。

【6】サイジング

反応器(Reformer、MeOH 合成反応器、その他の反応器が必要となった場合も含め)のサイジングは行わない。蒸留塔、熱交換器、回転機については以下に従ってサイジング(電力、消費スチーム量算出)を行う。その他必要となる機器がある場合、それ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。

(6-1) 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/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 0.6m 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 2m、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。

(6-2) 熱交換器

総括熱伝達係数 U [W/m²-K] として、流速に関係なく表 1 の値を用いる。また、次式を用いて伝熱面積 A [m²] を求める。

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

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 (セクションで区切る) を用いる必要があるので注意すること。

表 1 総括伝熱係数

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

(6-3) 回転機

6-3-1 ポンプ

ポンプのドライバは、電動機(モータ)を用いることとする。ポンプの所要動力を求め、モータの消費電力を求める。ポンプ効率は 80%、ポンプ・モータの機械的ロス、ポンプ所要動力の 2% とする。

6-3-2 コンプレッサ、ファン

コンプレッサ、ファンのドライバは、スチームタービン(Condensing Turbine)を用いることとする。コンプレッサ、ファンの所要動力を求め、所要蒸気量を算出する。但し、ATR を用いる場合の、酸素深冷分離装置の空気コンプレッサの所要動力は、15.29kWh/O₂-kmol で算出することとする。コンプレッサは Polytropic Efficiency を 80% として所要動力を求め、コンプレッサ・タービンの機械的ロス、コンプレッサ所要動力の 2% とする。スチームタービンの入りロススチームは、520°C、125bar とし、復水器出口圧力は、0.2bar とする。

【7】 課題と評価基準

7.1 課題

- (1) 指定した原料、副原料、製品生産量等の制約、Reformer、MeOH 合成反応器の performance を考慮してプロセス構造を検討し、適切なブロックフローダイアグラムの設計を行う。どのような考え方で設計したか、どのように代替案の比較検討を行ったかを説明すること。
- (2) (1)で得られたブロックフローダイアグラムに基づくフローシートシミュレーションを行い、各セクションのプロセスユニット及びプロセスフローダイアグラムの適切な設計を行い、設計結果とともにどのような考え方、どのような検討に基づき設計したかを説明すること。
- (3) エネルギー消費量(ここでは、各圧力の飽和スチームの正味の消費量、スチームタービン用高圧加熱スチーム消費量、燃料消費量、その他ユーティリティ使用量、及び原料消費量)を示し、如何に省エネルギーを工夫したか説明すること。
- (4) 機器のサイジングを示し、設計の妥当性を説明すること。

7.2 評価基準

設計の妥当性と論理性および設計結果を評価する。

- (1) 設計方針の妥当性を論じているか
- (2) エネルギー消費量などの評価によって代替案を比較・検討しているか
- (3) 設計根拠を明示しているか

7.3 レポート形式

- (1) 別紙資料提出要領に従うこと(後日 Web に掲載)。
- (2) 提出期限:9月4日(水) 3:00 pm 締切

※改訂履歴

- Version 1: 2013年4月30日 初版公開