

最近の窒素洗浄装置

Latest Combined Type Nitrogen Washing Plant

堀 川 正 秀*
Masahide Horikawa

内 容 梗 概

原油あるいは天然ガスに酸素を添加して水素を製造し、これに窒素を加えてアンモニア合成用ガスを精製する場合、酸素と窒素を空気分離装置により発生させ、原料水素ガスの精製には -190°C 以下の極低温で液体窒素により不純物を洗浄除去する窒素洗浄装置を採用する方式が最も効果的である。

本稿は空気分離装置として全低圧式空気分離装置を採用し、これにより過冷却された液体窒素を供給して寒冷補償をするように空気分離装置と有機的に結合した日立製作所独特の窒素洗浄装置に関するものである。

窒素洗浄装置は Texaco Process と組み合わせたものおよび New Fauser Process と組み合わせたものを製作納入した実績をもっているが、これらの最近の実績について述べる。

この装置の特長は、

- (1) 全低圧式空気分離装置との組合せ方式であるため装置が大幅に単純化され建設費、設置面積を減少することができる。
- (2) 空気分離装置の大形膨張タービンによる寒冷発生のため所要動力がきわめて小さい。

1. 緒 言

空気分離装置および窒素洗浄装置はアンモニア合成プロセスの根幹となるものである。アンモニア合成用の原料水素は、最近では原油、重油、天然ガスなどを部分酸化して水素を主成分とする原料ガスをうる方式に転換された。こうして発生した原料ガスを深冷窒素洗浄装置によって精製し、窒素を加えてアンモニア合成用に組成を調整する。

本深冷窒素洗浄装置は $-190\sim-200^{\circ}\text{C}$ で極低温で液体窒素により水素中の不純物を洗浄する装置で、古い銅液洗浄方式に比べ性能もすぐれ、合理化されている。深冷窒素洗浄装置はジュールトムソン効果を利用するとか、膨張エンジンによるとかして、洗浄装置自身で必要な寒冷を発生しているのが普通である。

日立製作所の深冷窒素洗浄装置はこの寒冷発生方法に大きな特長がある。すなわち空気分離装置 (TOプラント) と深冷窒素洗浄装置とをそれぞれ独立した別の装置であるという考え方をすて、二者を熱的に有機的に結合させて、深冷窒素洗浄装置の必要とする寒冷をも空気分離装置が併せて補償するようにしている。その結果として、装置が非常に単純化され、設置面積が縮小されるし、また装置全体の所要動力も 10~15% 少なくなっている。

前に Texaco Process と組み合わせた別府化学株式会社納の窒素洗浄装置について記述したことがあるが、その後 New Fauser Process と組み合わせた窒素洗浄装置の納入実績もできているし、フローシート上の改良点などもあるので以下に最近の窒素洗浄装置の状況と実績について述べる。

2. 装置の概要

2.1 原料ガス発生方式

原油、重油などの液状炭化水素のガス化によってアンモニアを製造する場合、ガス化の方法としては常圧法と加圧法があるが、油を加圧ガス化する方法をとれば、アンモニア製造全体としての動力、蒸気などの原単位を著しく向上させ操業員の低減をはかりうるので最近ではもっぱら加圧ガス化法が採用されている。

加圧ガス化法の方式としては、Texaco 法と Fauser 法がある。いずれも一長一短があるが、Texaco 法の場合は、窒素洗浄装置への原料ガスの圧力は $24\sim30\text{ kg/cm}^2\text{G}$ であり、Fauser 法の場合は、

* 日立製作所日立工場

第1表 原料ガス組成の例

ガスの種類	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	Ar	O ₂	H ₂ S	COS	H ₂ O
例1	92.38	5.7	0.03	0.38	0.34	0.77	—	10 ppm	20 ppm	Sat
2	90.76	7.0	5 ppm	1.00	0.81	0.27	0.16	4 ppm	5 ppm	Sat
3	91.88	6.46	0.03	0.26	0.33	1.04	—	10 ppm	1 ppm	Sat
4	91.6	5~7	0.1	0.2~0.5	0.1~0.2	0.6	—	—	—	Sat
5	92~94	4.5~6.5	10 ppm	0.7~1.5	1.3~2.0	—	—	—	—	Sat
6	94.1	5.0	10 ppm	0.3	0.6	—	—	—	—	100
7	89.34	3.91	100 ppm	5.14	0.94	0.22	C ₂ H ₂ 0.013 C ₂ H ₄ 0.44	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

わが国では $12\sim15\text{ kg/cm}^2\text{G}$ である。したがってこの二者のそれぞれと窒素洗浄装置を組み合わせた場合に大きな差異はその稼働圧力が異なるという点である。

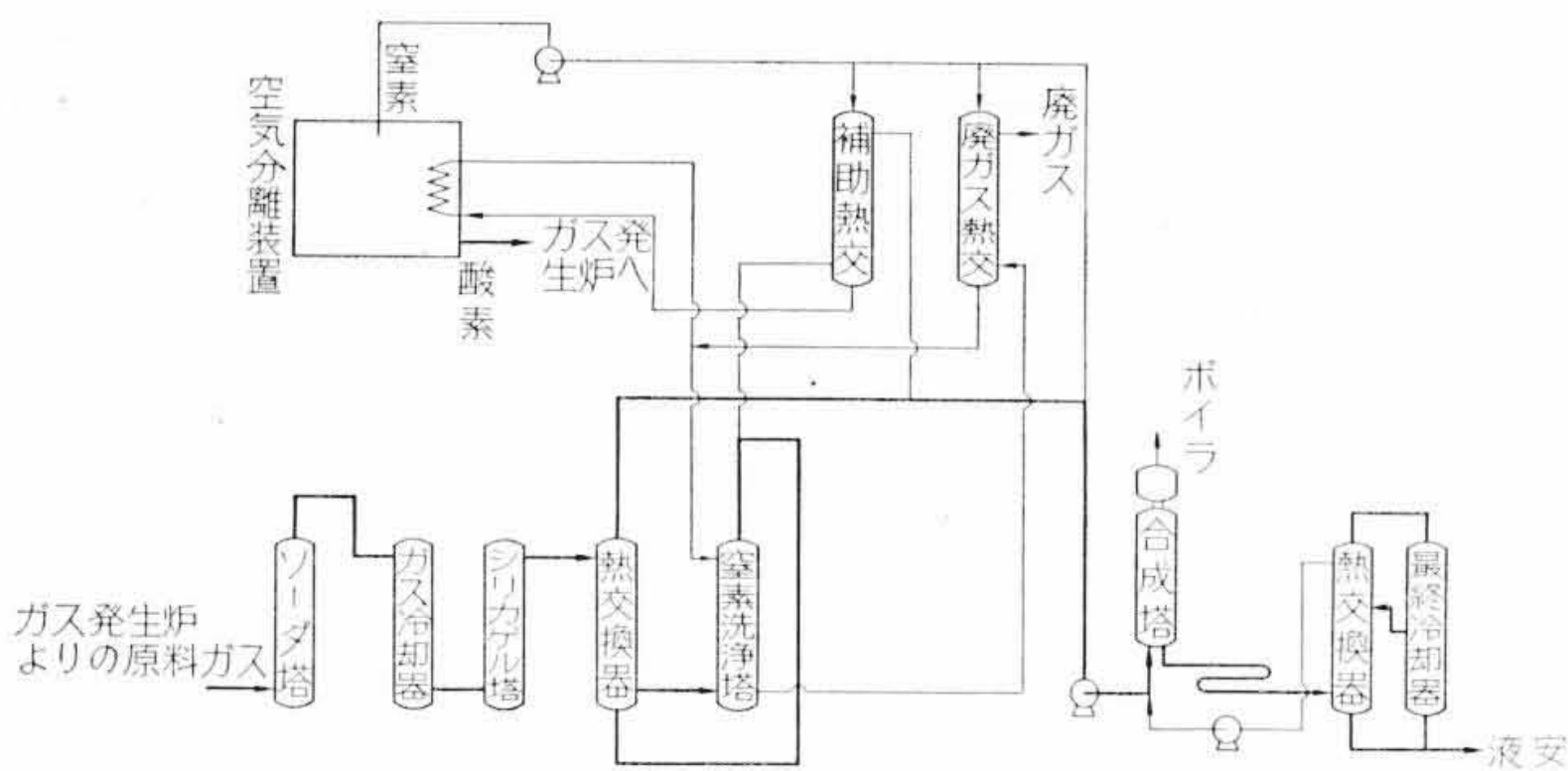
日立製作所は最初 Texaco 法と組み合わせた窒素洗浄装置を完成したが、その後 Fauser 法と組み合わせた稼働圧 $12\sim16\text{ kg/cm}^2\text{G}$ の窒素洗浄装置を製作した。窒素洗浄装置にはいる原料ガス組成の例を第1表に示す。

2.2 深冷窒素洗浄装置

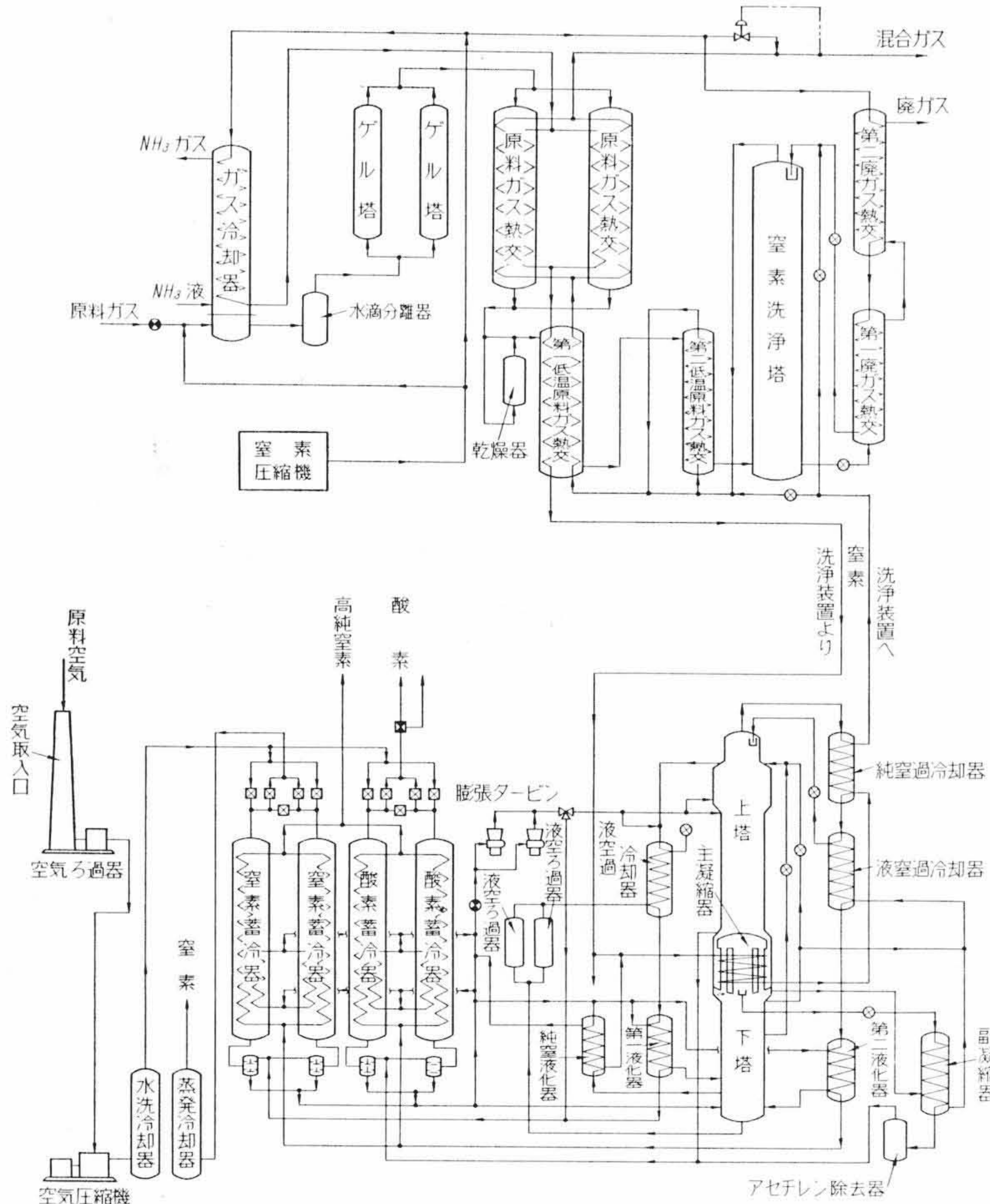
上記ガス発生炉で得られた水素を主成分とする原料ガス中には、CO₂、CO、CH₄などの不純物が含まれており、アンモニア合成上好ましくないので、窒素洗浄装置で精製することになる。

窒素洗浄装置では、加圧された原料ガスを -200°C 付近の極低温まで冷却し、液体窒素で洗浄するプロセスにより原料ガス中の CO₂、CO、CH₄などの不純物を完全に除去する。さらに水素ガスと窒素ガスとの混合比を、アンモニア合成に必要な 3 対 1 の割合に調整する。

窒素洗浄装置のフローシートについては後述するが、このプロセスに相当する部分には古くは原料ガスを高圧下でアンモニア銅液により洗浄するいわゆる銅液洗浄法が多く採用されている。しかしこの方法では CH₄、Ar を除去することができず、また CO の除去も十分でない欠点があった。これに反し深冷窒素洗浄装置では CO は 10 ppm 以下という微量まで除去できるし、CH₄、Ar、O₂などは皆無に近い状態まで精製できる。また有機のイオウ分をも除去できる。したがって合成系統に不純物、不活性ガスの蓄積することがない。



第 1 図 アンモニア合成プロセスの概要



第 2 図 TO プラントおよび室素洗浄装置概略図(1)

アンモニア合成プラントのプロセスの概要を第 1 図に示す。
ガス発生装置に酸素を供給するとともに、室素洗浄装置に必要な 99.995% 以上の高純室素を供給するのが空気分離装置 (TO プラント) であり、アンモニア合成ガスの最終的な精製および組成の調整をするのが室素洗浄装置である。

3. 最近の室素洗浄装置

3.1 最近のフローシート

最近の室素洗浄装置のフローシートを説明する。装置の構成は次のとおりである。



原料ガスを -190°C 程度まで予冷して洗浄塔に導き液体室素により洗浄することは、ほかの方式においても同一であるが寒冷発生の方法、熱交類のフローシート上の配置などに相違があり、この点日立製作所独特のものである。第 2 図は納入実績をもつ最近の室素洗浄装置および空気分離装置の結合方式のフローシートである。

ガス発生炉で発生した水素を主成分とする原料ガスはまずソーダ塔にはいり、ここで CO_2 を数 ppm 程度まで除去されてガス冷却器にはいる。ガス冷却器で原料ガスはアンモニアにより冷却され $3 \sim 5^{\circ}\text{C}$ になる。ここで凝縮した水分は水滴分離器により除去される。さらに原料ガス中に残っている水分はゲル塔によって吸着除去され露点 -60°C 程度まで脱水される。ここまでの過程で CO_2 と水分を除去された原料ガスは、次に保冷槽内の深冷機器にはいる。

2 基併列で切換使用される高温原料ガス熱交と第 1, 第 2 低温原料ガス熱交を通り、室素洗浄塔頂部から出てくる精製ガスと熱交換し、約 -190°C に冷却される。

これまでに原料ガス中に含まれていたごく微量の CO_2 や水分は完全に凝縮除去されている。室素洗浄塔に流れ込んだ原料ガスは、塔内を上昇し、頂部から供給される洗浄用液体室素と接触して、しだいに CO , Ar , O_2 , CH_4 などを液体室素中に液化除去される。塔頂ではこれらの不純物が完全に除去された水素と室素の混合ガスとなる。洗浄塔の頂部からでるこの精成ガスはすべて前に述べた原料ガス熱交に導かれ、原料ガスと寒冷補償用室素と熱交換して常温となる。この精成ガスはアンモニア合成塔に送り込まれるのであるが、その前に不足室素ガスを添加して水素と室素の割合が 3 対 1 になるよう混合比自動調節装置によって調整され、アンモニア合成ガスとなる。室素洗浄塔下部に廃液としてたまる原料ガス中の不純物を含んだ液は膨張弁で大気圧付近まで減圧して第 2 廃ガス熱交から第 1 廃ガス熱交を通り常温になって装置外にでる。廃ガス熱交で廃ガスと熱交換するのは、昇圧された室素ガスで、第 2 廃ガス熱交をでるときは -190°C 程度の過冷却された液体室素になっている。これは、空気分離装置からくる寒冷補償用の液体室素と合流して洗浄塔頂部から洗浄液として塔内に送り込まれる。

室素圧縮機からの昇圧された室素ガスは、大部分が上記の廃ガス熱交にはいるものと、混合比調節用に使用されるが、残りの一部はガス冷却器、高温原料ガス熱交、第 1 低温原料ガス熱交を通して原料ガスと併行に冷却され、約 -150°C になってガスの状態で空気分離装置に送られる。これは空気分離装置内に設けられた液化器、精留塔主凝縮器部のコイルおよび液室過冷却器により約 -192°C まで過冷却された液体室素となり、ふたたび室素洗浄装置にもどってくる。すなわち過冷却された液体室素を室素洗浄装置に供給することにより空気分離装置が室素洗浄装置の寒冷を補償していることになる。

3.2 初期のフローシートとの比較

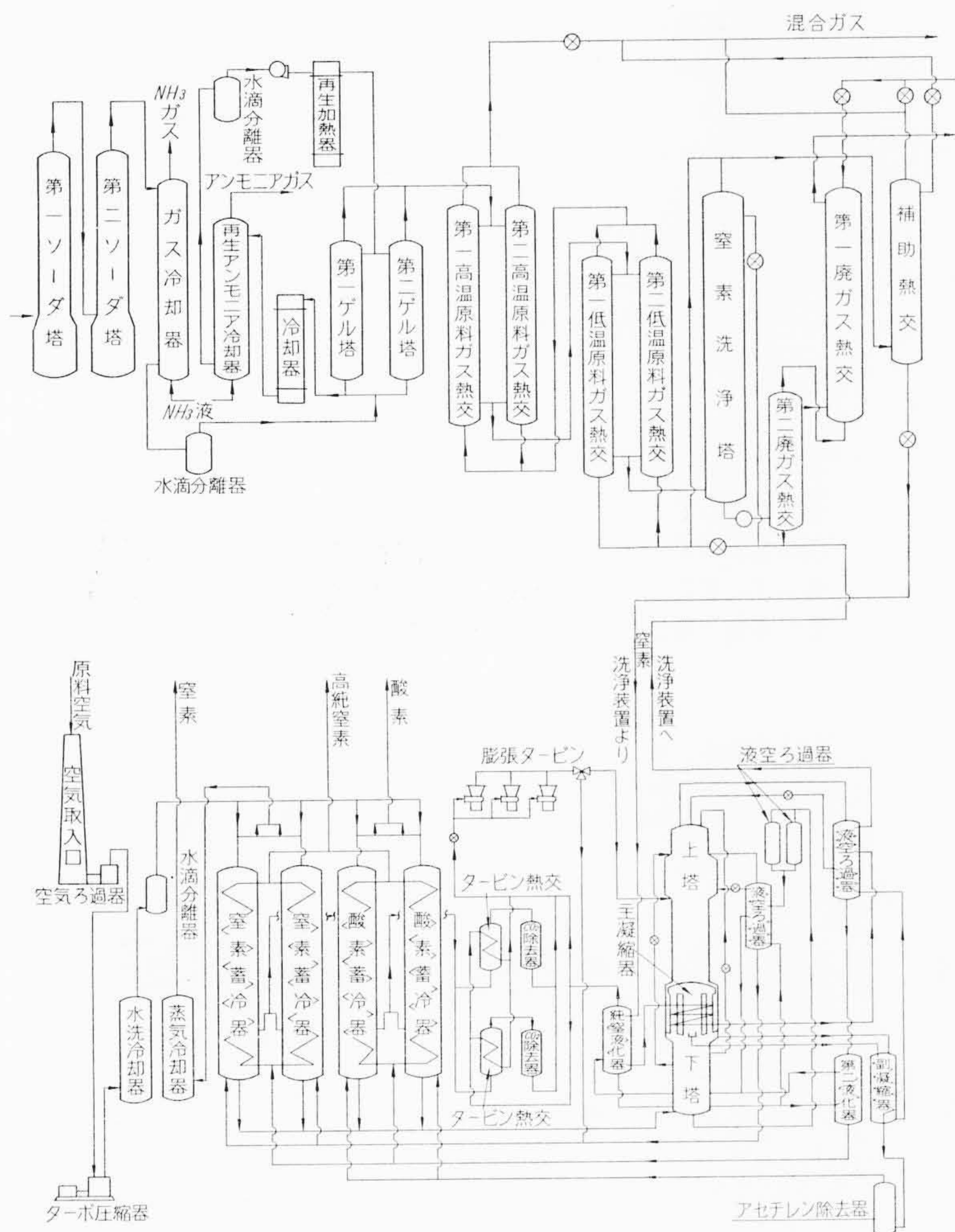
3.1 で最近のフローシートの概要を説明したので、これと初期のフローシートとを比較してみる。

初期のフローシートを第 3 図に示す。

おもな相違点について述べると次のとおりである。

(a) 寒冷補償用室素システムの改良

初期のものは第 3 図に示すとおり、空気分離装置へ行く寒冷補償用室素のために、補助熱交を設けていた。ここで、洗浄塔頂部からの精成ガスの一部と熱交させて室素を予冷し、空気分離装置



第3図 TOプラントおよび窒素洗浄装置概略図(2)

へ送っていた。最近のものは、この補助熱交をやめ前述のようにガス冷却器、原料ガス熱交に窒素のコイルを巻きこみ、原料ガスと併行して予冷する方式とした。

この結果、洗浄塔頂部からの精成ガスを2分する必要がなく、熱交換器の風量および熱平衡がとりやすく、きわめて操作が容易となっている。また補助熱交の省略により保冷槽がコンパクトになっている。

(b) 低温熱交システムの改良

初期のものは、CO₂、水分その他の不純物の凝縮蓄積が長期運転上問題になるのではないかとすることを考慮して低温原料ガ

第2表 窒素洗浄装置および空気分離装置仕様の例

項目	例1 (屋外形)	例2 (屋内形)
原料ガス量 (Nm ³ /h)	12,000	11,500
原料ガス圧力 (kg/cm ² G)	23~30	12.5~13.5
原料ガス温度 (°C)	38	30
原料ガス組成 (vol%)	H ₂ 94.1 CO 5.0 CO ₂ 10ppm N ₂ 0.6 CH ₄ 0.3 Ar H ₂ O 飽和	92~94 (93.01) 4.5~6.5 (4.95) 10ppm 1.3~2.0 (1.32) 0.7~1.5 (0.72)
精成ガス量 (Nm ³ /h)	14,800	14,000
精成ガス圧力 (kg/cm ² G)	22~29	11.5~12.5
精成ガス組成 (vol%)	H ₂ 75 N ₂ 25 CO 3~5ppm	75 25 3~8ppm
酸素発生量 (Nm ³ /h)	3,370	2,700
酸素純度 (vol%)	95以上	98以上
窒素発生量 (Nm ³ /h)	4,800 (窒素洗浄装置には4,000 Nm ³ /hでこのほか他目的に使用)	4,800 (窒素洗浄装置には4,000 Nm ³ /hを使用のこり他目的に使用)
窒素純度 (vol%)	99.995以上	99.99以上

ス熱交をも切換可能にしてあった。しかしこれは実機についての実績上き憂にすぎないことが明確になったので、最近の装置は、低温原料ガス熱交は切換使用しない方式としている。このことも保冷槽がより小さくなる原因の一つである。

(c) 空気分離装置に再熱回路の採用

従来日立製作所が納入した窒素洗浄装置と結合した空気分離装置の蓄冷器には、すべて中間抽気方式を採用していたが、最近このような場合にも再熱方式の蓄冷器を採用したものの実績をつくった(第2図参照)。

中間抽気方式は、蓄冷器にはいった原料空気の一部を蓄冷器胴体の途中から抽気して蓄冷器系統の熱平衡を適正に保つ方法で、抽気にはCO₂が含まれているのでタービン熱交、CO₂除去器(切換式)を必要とする(第3図参照)。

再熱方式は、蓄冷器にはいった空気を全部下端まで流し、蓄冷器下端を出た約-171°Cの空気を蓄冷器下部に設けたコイルに巻きもどして中間抽気と同じ効果をさせるもので、流路は簡単となりタービン熱交、CO₂除去器は不要で操作も容易である。

3.3 屋外装置

最近プラントを屋外式で計画する場合も多くなり、屋外式窒素洗浄装置の実績をもつに至った。

屋外式の場合にはほかの装置と同様風雨に対する考慮を保冷槽、機器、計器などに関し払わねばならぬことはもちろんであるが、建家の費用の節減、あるいはこの費用を有効に自動制御などに利用する点および防爆的観点から利点がある。窒素洗浄装置には防爆壁を設け、万一危急の場合にもこの壁の外から操作対処できるようになっている。

第3表 窒素洗浄装置の動力比較

	例1 (日立)	例2 (日立)	Linde	Claude
原料ガス量 (Nm ³ /h)	12,000	11,500 (12,000)	12,000	12,000
洗浄圧力 (kg/cm ² G)	24	13	24 (13)	24
冷凍機電力 (kW)	*32	*30 (32)	145	
混合ガス圧縮機				
ガス量 (Nm ³ /h)	14,800	14,000	14,800	14,800
吸入圧力 (kg/cm ² G)	23	12	23 (12)	8
吐出圧力 (kg/cm ² G)	300	300	300	300
吸入温度 (°C)	3~5	3~5	20	25
電力 (kW)	2,040	2,300 (2,440)	2,040 (2,440)	2,850
窒素圧縮機				
吐出圧力 (kg/cm ² G)	28	16	124	28
電力 (kW)	630	520	1,050	630
酸素圧縮機				
吐出圧力 (kg/cm ² G)	25	16	25 (16)	25
電力 (kW)	510	345 (420)	510 (420)	510
空気分離装置				
電力増加分 (kW)	°250	°250	0	0
電力総計 (kW)	3,462	3,445 (3,662)	3,745 (4,055)	3,990
	* は結合形であるため * はガス中の脱水が目的	原料ガス組成が多少他のものと異なるが、参考までに記載した。 ガス化炉の方式の差により酸素量が多少異なるので、他と同じ条件の場合の数値を()内に示した。	()内は洗浄圧13 kg/cm ² Gのときの値	
圧縮機を含めた窒素洗浄装置関係機器の数	13	13	19	14

3.4 遠隔操作方式

窒素洗浄装置は先にも述べたように、アンモニア合成プロセスの一環として、ガス化炉およびアンモニア合成塔など前後の装置との関連が非常に深いものである。この理由から新たに屋外式の場合には遠隔操作方式を採用し、アンモニア合成プロセス全体を 1 箇所で行なうことができるように中央制御方式を採用している。

われわれは屋外式の窒素洗浄装置および空気分離装置を現場から約 50 m 離れた中央制御室から運転監視できるようにした装置を最近製作納入した。

この装置はガス冷却器洗浄塔混合比調整などには自動制御洗浄塔の調整弁に遠隔操作弁を採用し、それぞれの使用ひん度、目的に応じて自動制御、遠隔操作、遠隔指示のいずれかを採用している。

4. 装置の仕様および実績

最近納入した窒素洗浄装置およびこれと結合した空気分離装置の仕様をあげると第 2 表のようなものがある。これらの精成ガス中の CO の含有量は 3~8 ppm という良い数値であることが確認されている。またこれらの所要動力は第 3 表に示すとおりである。

第 3 表中例 1 は洗浄圧 24 kg/cm²G の場合、例 2 は洗浄圧 13 kg/cm²G の場合の実績を示したものである。これは窒素を 120~130 kg/

cm²G に圧縮しジュールトムソンにより寒冷発生をする Linde 方式⁽⁴⁾、膨張エンジンにより寒冷発生する Claude 方式⁽¹⁾のいずれよりもかなりの差ですぐれていることが第 3 表の比較でわかる。

また Linde 方式では洗浄圧が 5 kg/cm²G の空気分離装置と結合した装置であるが、装置を出たあとの混合ガス圧縮機の動力も含めて考えると電力量が非常に大きくなる⁽³⁾。

窒素洗浄装置の機器の数は Linde 方式が 20、Claude 方式が 14 に対し日立製作所の方式は 13 で機器の数も少ない。

5. 結 言

アンモニア合成のプロセスは、ガス発生炉、空気分離装置、窒素洗浄装置、アンモニア合成設備の 4 部分に分けられる。ここに述べた窒素洗浄装置は、その寒冷を空気分離装置に負担させた結合形であって、建設費、動力費および設置面積の節減を図ったものである。今後の窒素洗浄装置のありかたを示すものとする。

参 考 文 献

- (1) 松本, 堀川: 日立評論 42, 961 (昭 35-9)
- (2) Ruhemann: Gas Separation
- (3) Fritz Jakob, 磯村豊(訳): 高圧ガス協会誌 24, No. 2
- (4) 須貝: 高圧ガス協会誌 22, 8



登録新案 第 563183 号

新 案 の 紹 介



青 木 勝・盛 武 賢

ド ラ ム カ ッ タ の ド ラ ム

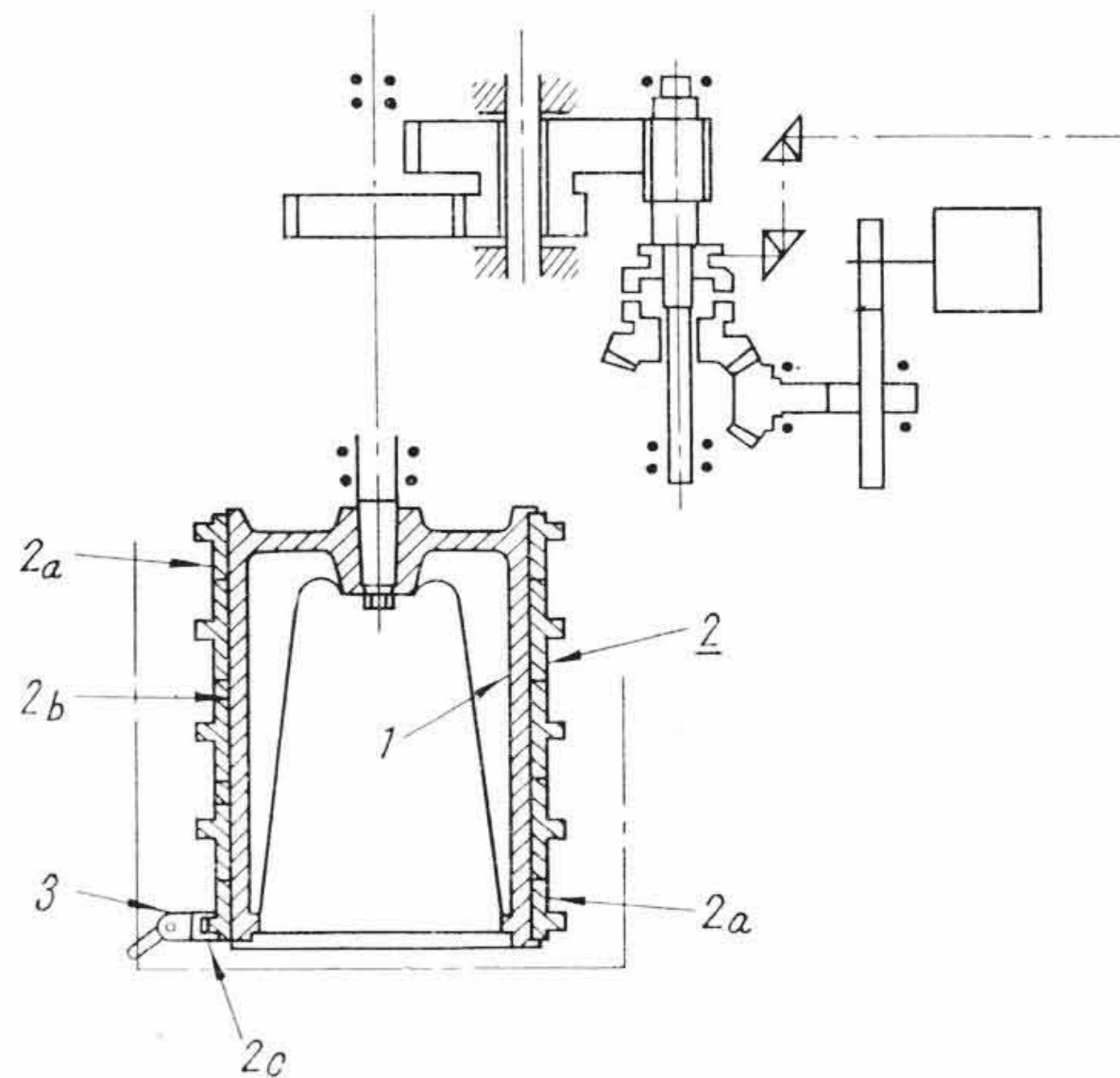
この考案は、水平軸で支持されたドラムの外周に、炭層を切るピックをとりつけたドラムカッタのドラムに関するものである。

ドラムは、ドラムボス 1、ドラムボスにはめこんだ任意数のホルダーリング 2、ホルダーリングにとりつけたピックボックス 3 の 3 部からできている。

ホルダーリングのうち両端のもの 2a は端部専用で両端共通とし、中間のもの 2b は同一形とする。各ホルダーリングはキーによりドラムボスに固定し、その突起部 2c にはボルトによりそれぞれピックボックス 3 をとりつける。

この考案のドラムでは、耐摩性および引張強度を必要とするホルダーリング 2 を適当な材料でつくり、ドラムボスは普通材料でしかも薄肉につくってさしつかえないので経済的である。またホルダーリングが任意の個数にわかれているので補修が容易となる。

(富 田)



Vol. 22

日立造船技報

No. 3

- ・超大形油送船の横強度に関する研究 (第 2 報, 実験結果の解析)
- ・プロペラ後流の速度場について (第 2 報)
- ・機械室用通風機の騒音について
- ・YND 鋼の工作および溶接に関する研究
- ・放電加工改良の基礎的研究 (II)

——加工作用の検討(その 2)——

…… 本誌に関する照会 は 下記 に 願 い ま す ……

- ・鋼板の常温曲線加工に対するショットプラスト加工の影響について
- ・外径研削時間算定基準の研究
- ・ドリル穴あけ上の諸問題について
- ・重荷重、極低速摩擦条件下における潤滑について
- ・若戸大橋塔柱架設工事概要報告

日立造船株式会社技術研究所
大阪市此花区桜島北之町