

炭酸ガス液化装置

Carbon Dioxide Liquefaction Plant

清水 雅夫*
Masao Shimizu

内 容 梗 概

某化学会社の炭酸ガス液化装置は 330 Nm³/h の炭酸ガスを 17 kg/cm² abs で JIS 3 種の規格で定められた、水分 50 ppm 以下、油分 4 ppm 以下に精製液化するものである。
本装置の要点は水分ならびに油分の除去であり、われわれは吸着方式の採用により最も効果的に仕様を満足する装置を作ることができた。

1. 緒 言

炭酸ガスは燃焼反応の最終生成物であり、大気中には 0.03% (容量) 存在している。
工業用として使用される場合はおもに醸造過程、あるいはナフサ分解により発生するものを捕集して清涼飲料、尿素の製造、鋳型鋳造などに使用される。特に溶接用あるいは原子炉冷却材に使用されるものはガス中の水分が大きく酸化などに影響するため純度が規制されている。

炭酸ガス液化方法にはガスを 72 kg/cm² abs 程度に圧縮して常温で液化する方法と、17 kg/cm² abs 程度に圧縮して冷凍装置により冷却液化する方法とがある。

いままでは前者の例が多かったが近年工業の発達にともない大容量の貯蔵が必要となったため、低圧液化方法を採用する傾向になってきている。

本装置はこの観点から低圧液化方法で、炭酸ガス中の水分、油分などを除去するものを製作したものであり、現在順調に運転中である。

以下本装置の計画とその概要ならびに運転結果について述べる。

2. 液化方法の選定

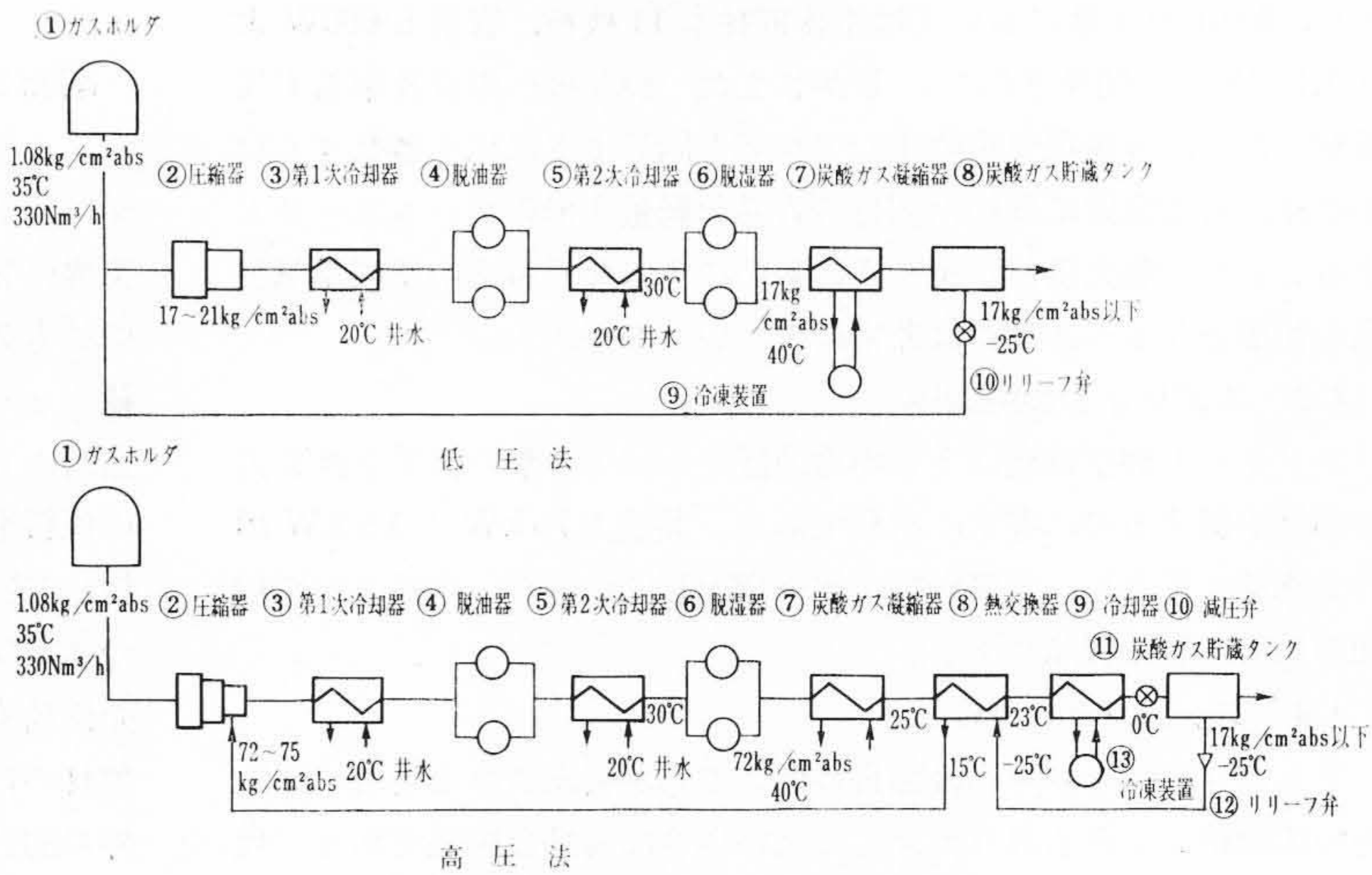
本装置のおもなる計画仕様を第 1 表に示す。これによれば炭酸ガスは最終段で 17 kg/cm² abs 以下で液化貯蔵される。

液化の方法は前にも述べたように高圧法と低圧法があり、いずれの方法を選ぶかは最も考慮するところである。したがって決定にあたっては設備費、運転経費、操作の難易、安全性などについて慎重に検討すべきである。

第 1 図は両者の系統を示したものであり、炭酸ガス圧縮機②には油潤滑式の日立バランス形往復動式 (BTD-1 cc) を使用するため、いずれの系統にも脱油器④、脱湿器⑥を設けて油分と水分を除去するように計画している。

系統上異なる点は低圧法の場合冷凍装置⑨により貯蔵圧力で冷却液化しているが、高圧法の場合は 72 kg/cm² abs のもとで井水により冷却液化していることである。しかし高圧法は液化圧力が高いのでそのままタンクに貯蔵できないため減圧弁⑩を通して貯蔵圧力まで減圧液化し、これによって生じたガスは圧縮機まで戻すように系統を組んでいる。

第 2 表は上記両系統を比較したもので、低圧法は設備費、操作性、安全性にすぐれ、高圧法は運転経費にすぐれていることがわかる。しかし運転経費については、両者に大きな開きがないため、われわれは設備費の安い低圧法を採用した。



第 1 図 炭酸ガス液化方式

第 1 表 炭酸ガス液化装置計画仕様

条 件		装 置 入 口		装 置 出 口	
項 目					
ガ ス 組 成		CO ₂ 99.9 % (wt)		CO ₂ 99.9 % (wt)	以上
		N ₂ , H ₂ 0.1 % (wt)			
風 温	量	330	Nm ³ /h	330	Nm ³ /h
湿 度	度	35	℃	-25	℃
湿 度		100	%	50	ppm 以下
圧 力		1.08	kg/cm ² ・abs	17~21	kg/cm ² ・abs
状 態		ガ ス		液 体	
そ の 他		冷却水, 20℃	井水	左	同

第 2 表 高圧式、低圧式液化方式の比較

方 式		高 圧 式	低 圧 式
炭 酸 圧 縮 機	形 式	バランス形往復動式	バランス形往復動式
	圧 縮 段 数	3	2
	動 力 (kW)	110	60
冷 凍 機	形 式	R-12 小形冷凍機	R-22 高速多気筒形
	馬 力 (kW)	11	30×2
設 備 費		高 い	安 い
運 転 経 費		安 い	や や 高 い
技 術 的 難 易		高圧のためむずかしい	簡 単
操 作		高圧のためむずかしい	簡 単
安 全 性		低 い	高 い
設 備 面 積		同	じ

3. 装置計画上の問題点

低圧法採用にあたり、問題は炭酸ガス中の油分と水分の除去方法

* 日立製作所川崎工場

第3表 油の蒸気圧力と温度の関係

温度 (°C)	油の蒸気圧 (mmHg)	温度 (°C)	油の蒸気圧 (mmHg)
200	0.12	140	0.0012
180	0.03	120	0.00024
160	0.008	100	0.00002

ただし分子量を 464 とした場合 (C_nH_{2n+2})

第4表 補助吸着剤に炭酸ガスボンベ内のガスを通した場合の露点

測定時間	露点法による		五酸化リン法による		炭酸ガス圧力 (kg/cm ² g)
	水分 (%)	露点 (°C) (大気圧換算)	水分 (%)	露点 (°C) (大気圧換算)	
13.00	0.00026	-64.5	*0.0010	-53.5	0
16.00	0.00016	-67	*0.0014	-51	0
18.00	0.00012	-68.5	*0.0008	-56	0
20.00	0.00017	-67			0

注：1. * 印は測定時間に関係なし

2. 炭酸ガス温度 21~25°C

と炭酸ガス凝縮器の冷却面積決定についてである。とくに油分と水分はガス中に共存するため第1図の脱油器④、脱湿器⑥をどのような方式にすればよいかに問題があった。以下これらについて検討した結果を述べる。

(1) 脱油器による油分の除去

圧縮ガス中のオイルミストの除去は次の理由でアルミナゲルを採用した。

- (a) アルミナゲルは500~600°Cの耐熱性があるため、吸着した油の再生が可能で復元性がある。
- (b) アルミナゲル自体が球状性のためオイルミストをともなしたガスがこの粒子に当たりガスとミストに分離しやすい。
- (c) 他の吸着剤にくらべ非常に多孔性なので分離した油ミストを内部に多く浸透させることができる。

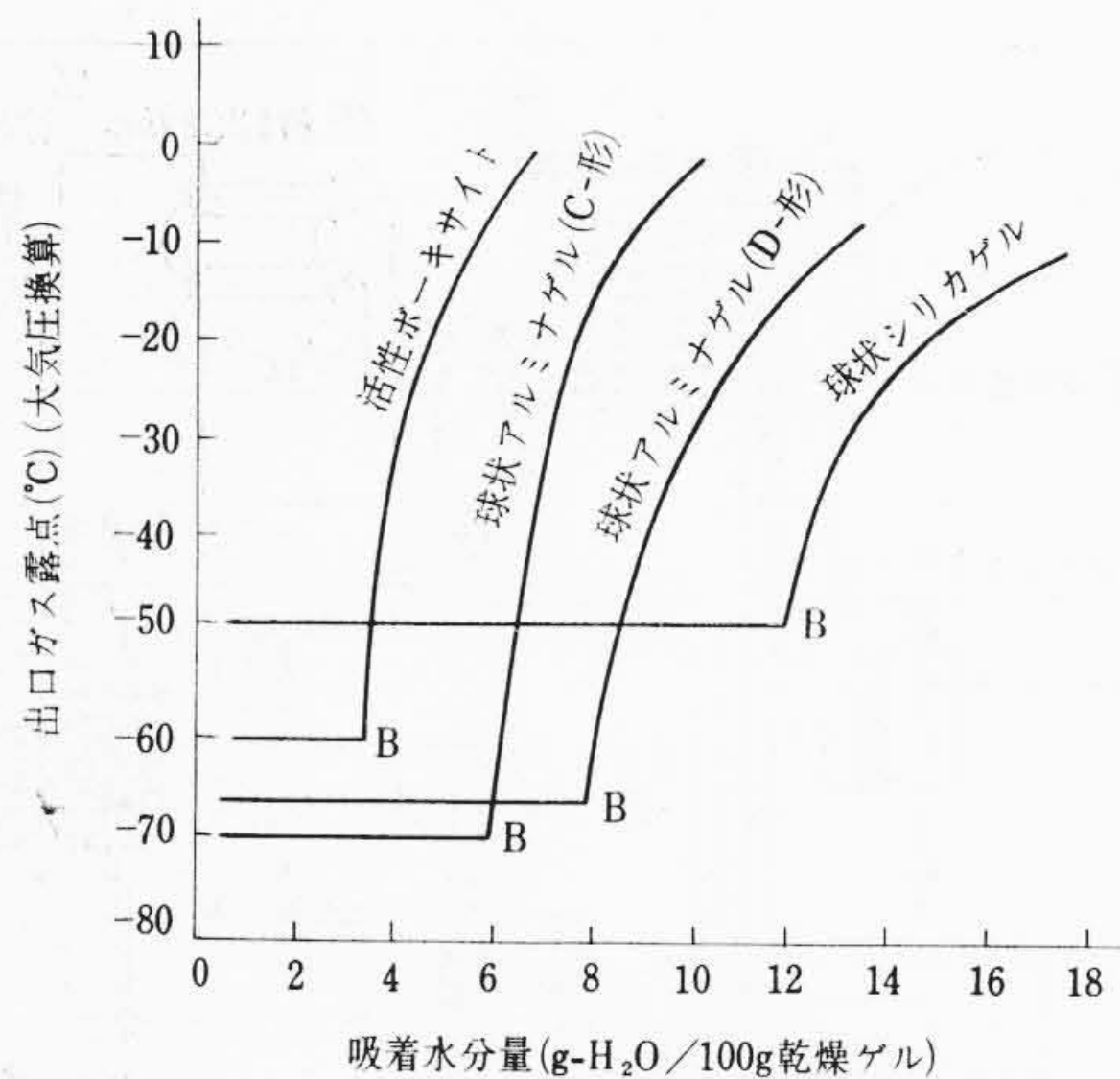
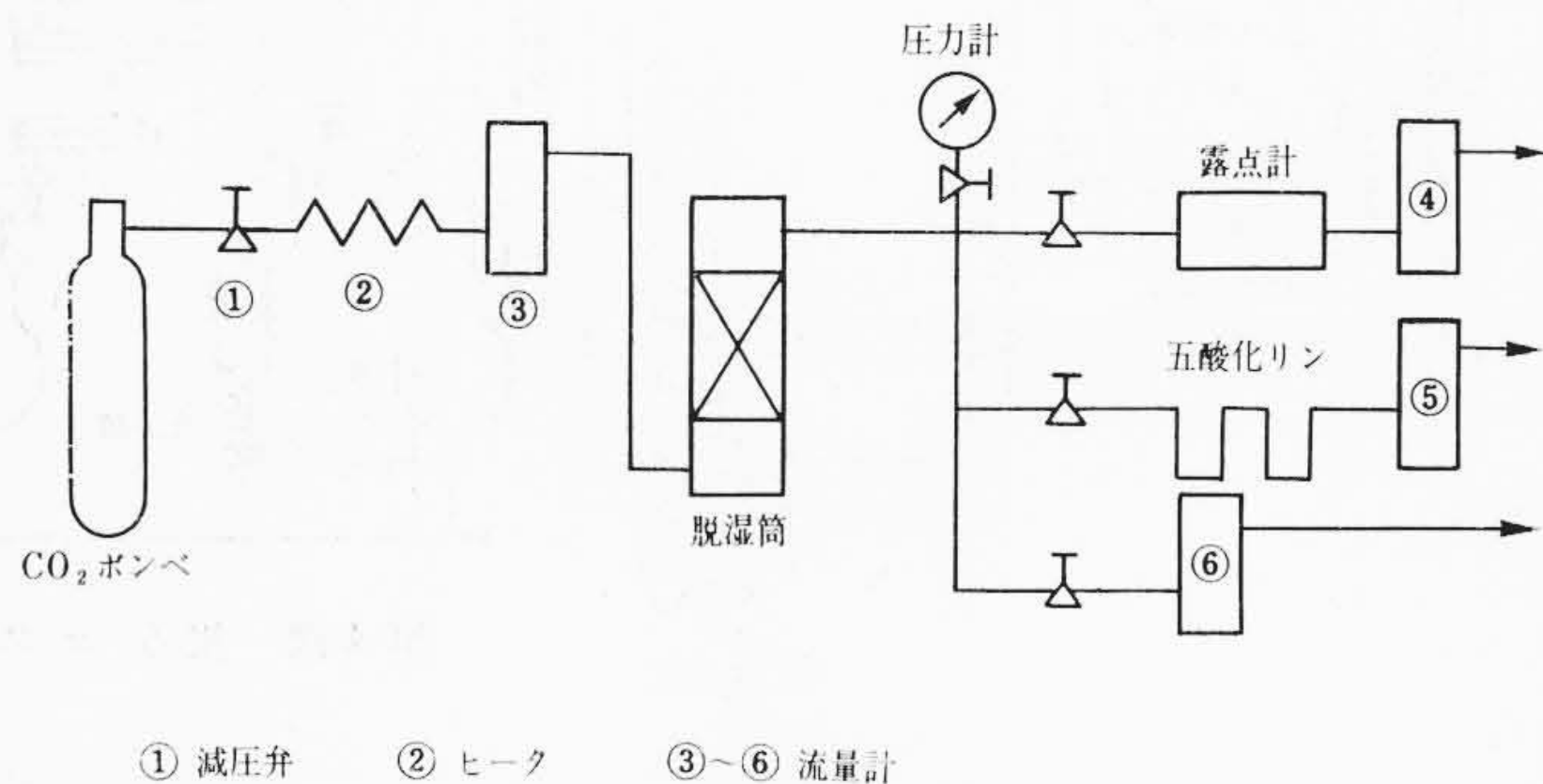
しかし圧縮ガス中に水分が共存する場合は水分の吸着力が強いため、油分は浸透しにくくなる。その度合はガス中の関係湿度に左右され、湿度の大きいほどこの影響は大である。このため油分のみ吸着させる条件は入口のガス温度を上げて関係湿度を下げてやればよい。このようにすれば油ミストは除去されガス中には油蒸気のみ存在することになる。

いま圧力を17 kg/cm² absとしたとき、4 ppmの占める油の蒸気圧は0.004864 mmHgとなるから第3表よりこれに相当する温度は130°Cとなり、この温度以下で、吸着剤に通してやればよい。実際は吸油能力の点と入口関係湿度の関係から60~80°Cで計画した。

(2) 脱湿器による水分除去

水分については50 ppm以下(大気圧換算で-42°C露点)の規制があり、その除去についてはいろいろ方法がある。圧縮による場合は水で冷却しても約330 kg/cm² abs以上の圧縮を必要とし、高圧になりすぎて無理である。また冷却による場合は17 kg/cm² absの圧力で-14°Cまで冷却すればよいが炭酸ガス中の水分が凍結するため、その凍結検知と水を融解したあとの水分処理がむずかしい。

以上から固体吸着剤による脱湿法がこの場合いちばん有利と考えた。第2図は各吸着剤の性能を示す。これよりシリカゲル吸着剤はほかの吸着剤と比較して露点、吸着量、経済性で水分含有の多い低圧法に適する。しかし炭酸ガスを吸着する性質があり、空気などの脱湿現象と異なるおそれがあるため(他の吸着剤も同様)別途ガス吸着について検討を進めた。その結果、シリカゲル、ア

第2図 各種吸着剤の性能⁽¹⁾

① 減圧弁 ② ヒータ ③~⑥ 流量計

i) 五酸化リン法(大気圧換算)

$$w = \frac{b-a}{W} \times 100 \quad W = \frac{(P-p)v}{760} \times \frac{273}{T} \times d$$

w : 水分(乾量基準の重量%)
 a : 水分吸収前のU字管3個の重量(g)
 b : 水分吸収後のU字管3個の重量(g)
 P : 測定時の大気圧(mmHg)
 T : 測定時の絶対温度(°K)
 p : 測定時の温度における飽和蒸気圧(mmHg)
 V : 測定時の試料容積(l)
 d : ガス密度(0°C, 760mmHg)(g/l)

ii) 露点法(大気圧換算)

$$w = \frac{p}{(P-p)} \times \frac{MH_2O}{MCO_2} \times 100$$

w : 水分(乾量基準の重量%)
 p : 露点温度における水の飽和蒸気圧(mmHg)
 P : 測定時の大気圧(mmHg)
 MCO_2, MH_2O : 水、炭酸ガスの分子量(g/mol)

第3図 炭酸ガスの露点測定法

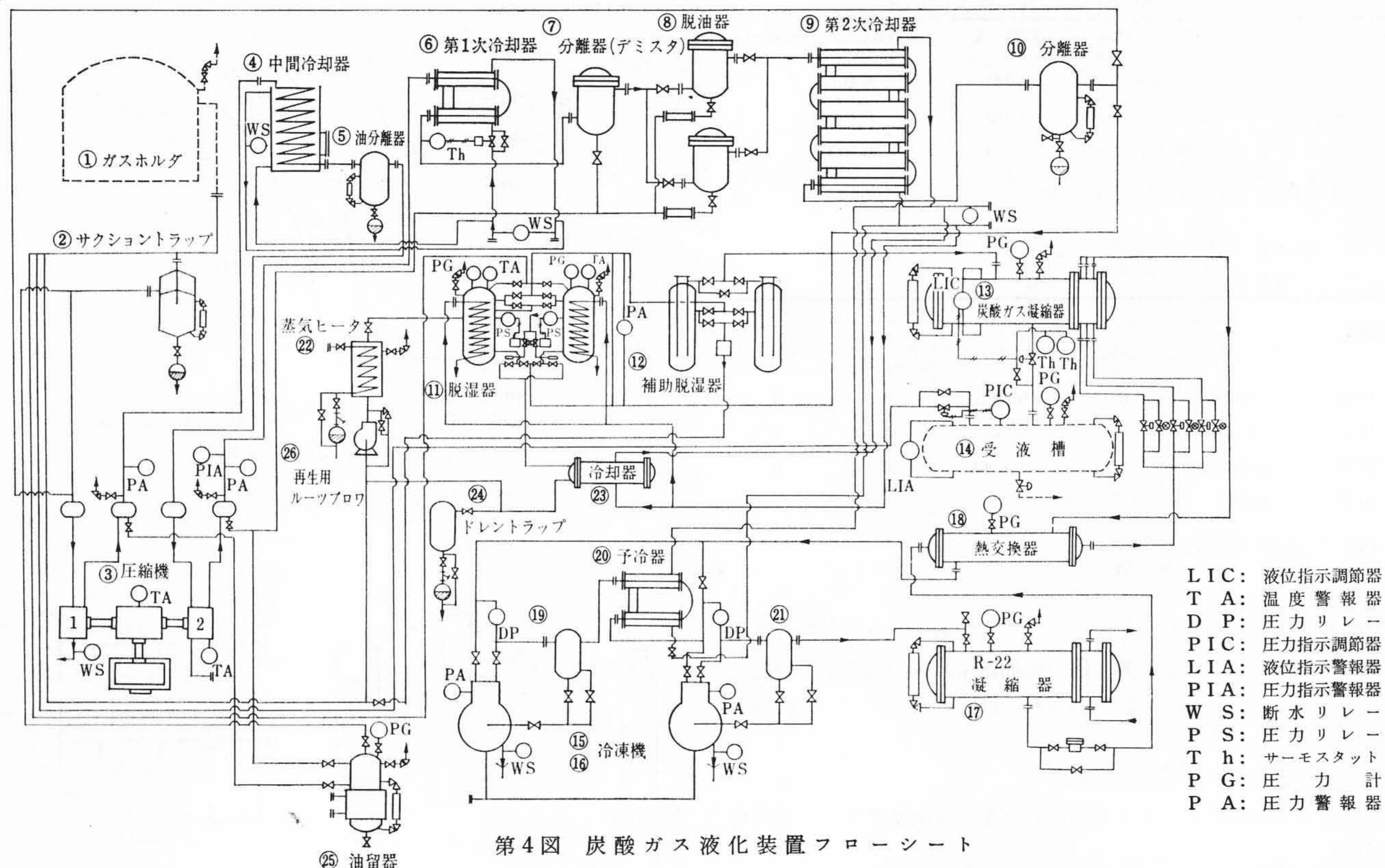
ルミナゲルなどの各種の吸着剤ではいずれも仕様を満足せず、吸着補助剤をシリカゲル脱湿器のあとに仕上用として用いるように実験を試みた。

第3図はその実験方法、第4表はその成果である。これによると五酸化リン法による測定で-50°C露点(大気圧換算)以上の性能が出ており吸着剤による脱湿器が実用になることが確認された。

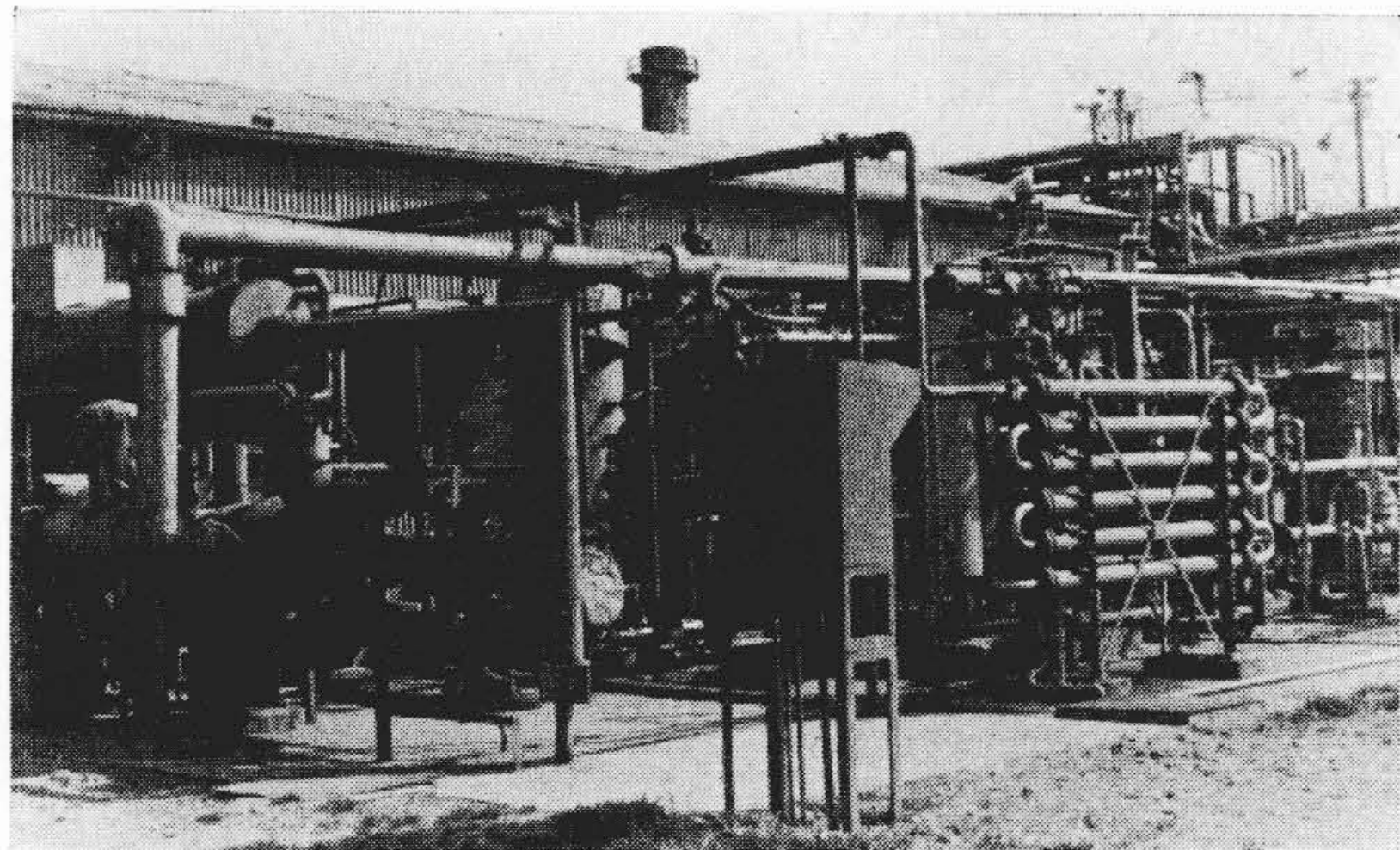
(3) 炭酸ガス凝縮器の冷却面積

精製された炭酸ガスを17 kg/cm² abs程度にて液化する場合どのくらいの冷却面積を必要とするかが問題になる。面積決定には冷却器の方式が関係してくるが、本装置の場合は、-25°Cに炭酸ガスを冷却するため、冷媒 R-22 を使用することから油の戻りやすいドライエキスパン形の冷却器を採用した。この方式はフラデット形よりも効率は悪いが、低温下で冷媒と油の分離による冷却能力低下を防ぐことができる。

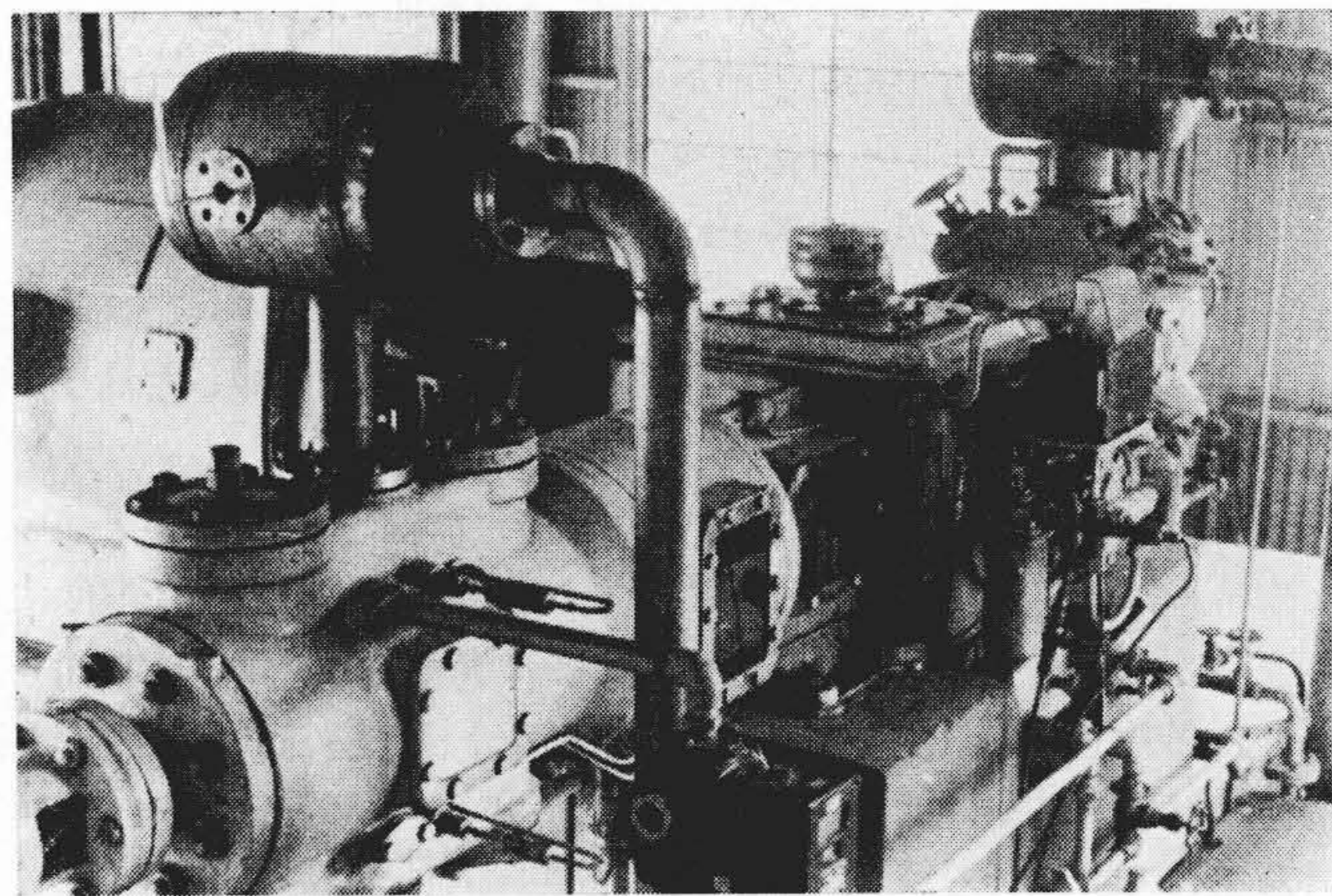
冷却面積決定にあたっては Kern の Process heat transfer による算式⁽²⁾があるのでこれを応用し、過熱部分と凝縮部分についてのおおの算出し、冷媒の過熱領域を含め、総括熱伝達率は300kcal/hm²°C であるとして計画した。



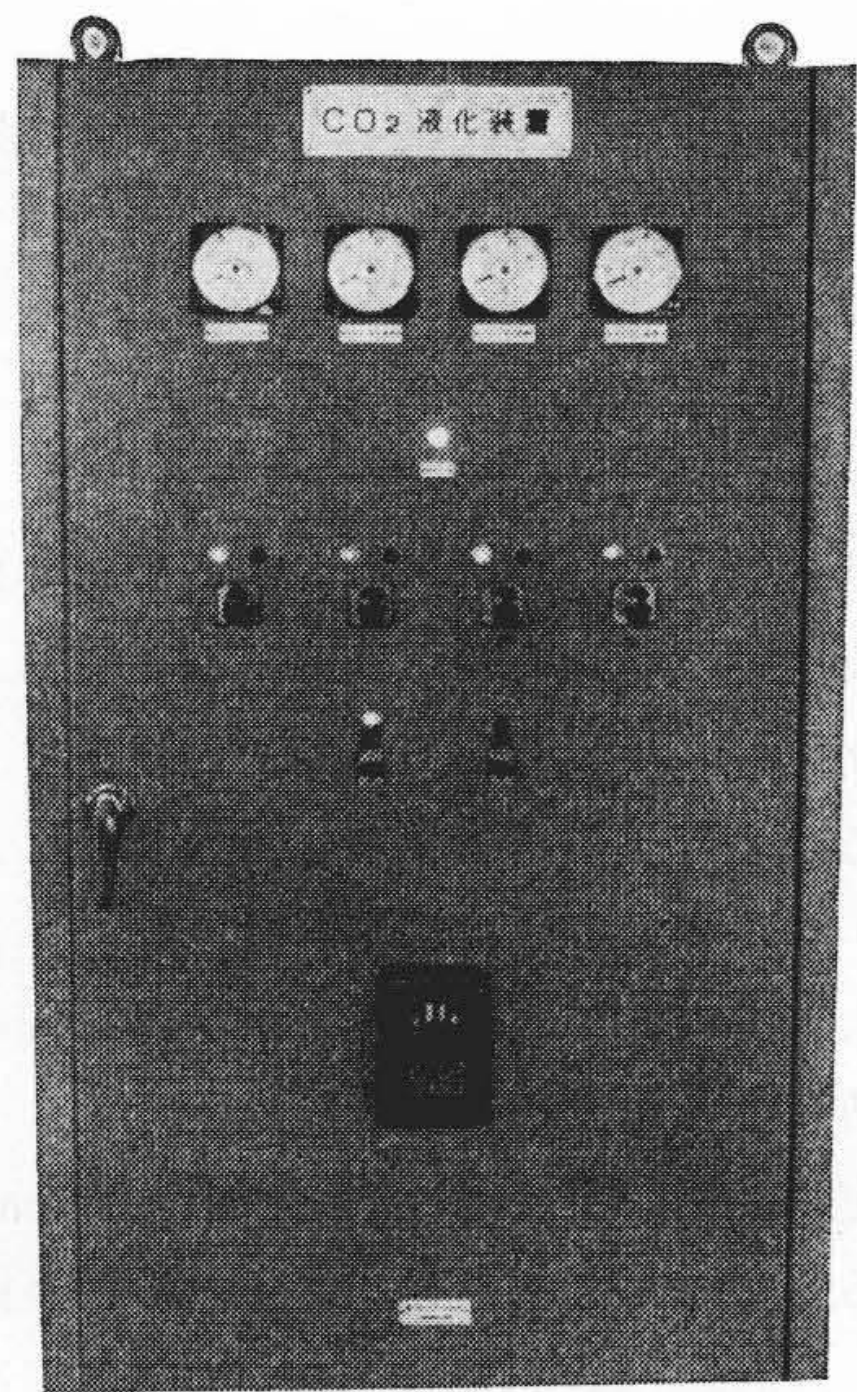
第4図 炭酸ガス液化装置フローシート



第5図 炭酸ガス液化装置用機器類



第6図 炭酸ガス圧縮機



第7図 炭酸ガス液化装置用操作盤

4. 装置の説明

本装置は第1図の低圧法による方式と(3)項の問題点の検討結果をもとに設計製作したものである。装置の系統図ならびに写真を第4～7図に示す。

4.1 系統の説明

ガスホルダ①に貯蔵された炭酸ガスはサクショントラップ②を経て35℃の飽和水分で圧縮機③の1段シリンダに吸入される。圧縮機の形式は日立バランス形往復動式(BTD-1cc)である。1段シリンダで4.22 kg/cm² absまで圧縮されたガスは中間冷却器④で40℃まで冷却され、2段シリンダで最終的に17～21 kg/cm² absまで圧縮される。最終段のガスは温度が高いため1次冷却器⑥で60～80℃程度まで冷却し、炭酸ガスの湿度を下げて脱油器⑧で油を吸着するようにしている。

脱油された炭酸ガスは2次冷却器⑨で20℃の水によりできるだけ冷却し油分と水分を凝縮させて、分離器⑩で除去している。このようにして油分、水分を最小限にしたものをシリカゲル脱湿器⑪で

第5表 炭酸ガス液化装置冷凍サイクル試験記録

時 刻	1 段 H M C						2 段 H M C						凝 縮 器		冷却器	CO ₂ 流量 (m ³ /h)	CO ₂ 露点 露 点 法 (大気圧換算) (°C)
	吸入温度 (°C)	吐出温度 (°C)	吸入圧力 (kg/cm ²)	吐出圧力 (kg/cm ²)	油 圧 (kg/cm ²)	モータ 電 流 (A)	吸入温度 (°C)	吐出温度 (°C)	吸入圧力 (kg/cm ²)	吐出圧力 (kg/cm ²)	油 圧 (kg/cm ²)	モータ 電 流 (A)	圧 力 (kg/cm ²)	液 位 (mm)			
13.00	-14	60	0.25	3.1	2.2	47	12	70	2.9	10.2	2.4	39	8.8	24	22.1	373	Max-65
13.35	-14	59	0.25	3.1	2.2	48	12	71	2.9	10.2	2.4	38.5	8.9	24	22.0	375	~
14.00	-16	58	0.25	3.2	2.2	48	12	71	2.9	10.2	2.4	38.5	8.9	24	21.8	375	Min-72
14.25	-14	60	0.25	3.1	2.2	47.5	13	71	2.8	10.2	2.4	38	8.9	24	22.1	373	
15.05	-16	59	0.25	3.1	2.2	47	12	71	2.8	10.2	2.4	38	8.9	22	22.0	365	
16.05	-14	60	0.25	3.2	2.2	48	12	72	2.9	10.2	2.4	38.5	8.1	22	22.0	365	

注. 凝縮器の液位は液面計のガラス部分の寸法を測定した。

第6表 脱油器の油吸着量測定結果

試 料	採取量 (g)	注1)	注2)		注3)	注4)	入口炭酸 ガス温度 (℃)
		乾燥ゲル (g)	180℃, 2 h 後の減量 (g)	180℃, 12h 後の減量 (%)	吸着残量 (%)	乾 燥 後 着色程度	
12/30B上	20.0153	13.7054	5.2583	38.37	7.67	(2)	30
12/30B中	19.9650	13.1965	5.9260	44.91	6.38	(2)	30
12/30B下	20.0266	10.5127	8.8972	84.63	5.85	(2)	30
1/4A上	20.0942	14.2633	4.7243	33.12	7.76	(1)	60
1/4A中	20.0435	15.6700	3.2894	20.99	6.92	(2)	60
1/4A下	20.0016	15.4464	3.0728	19.89	9.60	(2)	60
1/24B上	20.0361	16.0636	3.1022	19.31	5.42	(1)	90
1/24B中	20.2340	17.6516	1.4655	8.30	6.33	(2)	90
1/24B下	20.0378	16.8725	1.4257	8.45	10.31	(3)	90

- 注 1. 採取試料中のアルミナゲルだけの重量を求めた。
2. 乾燥アルミナゲルに対する % を示す。
3. 全吸着量から 180°C, 2 時間の減量を差し引いた値を示す。
4. 180°C で乾燥した試料の着色程度を 3 水準に大別した。(1) は最も色がうすく, (2) はやや褐色みをおびた茶色, (3) は最も色が濃く黒みをおびたものを示す。

水分凍結はなく, 冷却は有効に行なわれる。

冷凍装置は R-22 を使用した 2 段圧縮方式で高圧, 低圧とも 1 台の日立高速多気筒形冷凍機⑮⑯で運転される。

4.2 装置の特長

- (1) 17 kg/cm² abs 程度の圧力で水分 50 ppm 以下, 油分 4 ppm 以下という性能をうるため, 脱油器, 脱湿器を設けており, さらにこれらの再生を安定に行なえるような構造としている。
- (2) 高温ガスを低温の液体にし, 水分による材料の腐食および圧力変動によるドライアイス発生を防止するため, 機器の構造や材質などにそれぞれ注意を払っている。
- (3) 操作, 運転が容易にできるように自動化をはかり, 人力を最小限にしている。
- (4) あらゆる面で安全のための表示を行ない, 装置の運転に問題ないよう製作している。

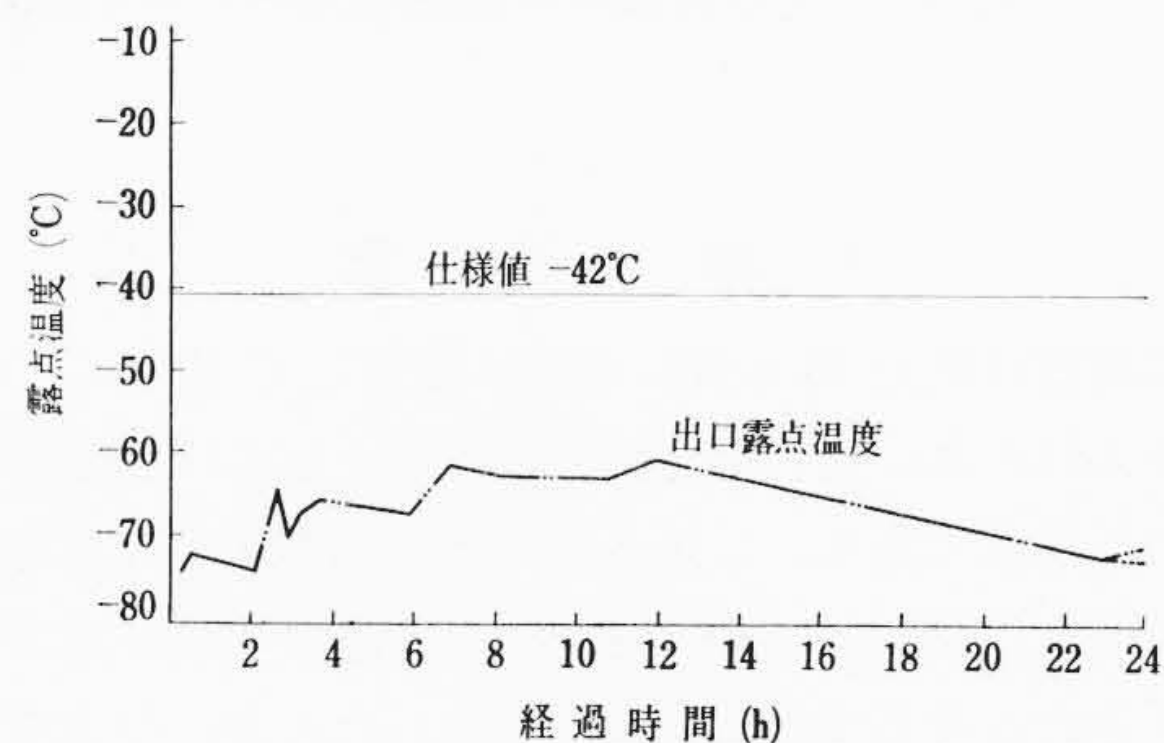
5. 運 転 結 果

運転結果は第5表に示すように露点も -70°C (大気圧換算) 程度が得られ, イナートガス, 油などについても問題なく順調に稼動している。以下問題になった点について運転結果から得た結論を述べる。

(1) 脱油器による油分の除去

アルミナゲルの脱油状況を第6表に示す。これによると油の吸着量は入口のガス温度 60°C が最高であるが他の温度との差はわずかである。

脱油量の平均は約 7% (乾燥吸着剤に対する重量 %) で圧縮機の給油量から推定すると大略油ミストは除去されていると判断される。なおシリカゲル脱湿器に油分がわずかに認められたがこれは油蒸気がアフタークーラで凝縮し一部が飛散したものであり, 脱湿器に大きな影響はみられなかった。試みに充てんポンペを調べたが油の痕跡(こんせき)は認められなかった。



第8図 炭酸ガス脱湿装置露点測定結果

約 -35°C 露点 (大気圧換算) まで脱湿し, 補助脱湿器⑫で -42°C 露点 (大気圧換算) 以下に仕上を行なっている。

精製された炭酸ガスは露点が高いので凝縮器⑬で冷却液化しても (2) 脱湿装置による水分の除去

水分の除去装置については実験結果を基として製作したので, 完成後慎重に試験した。第8図はその記録で最高 -65°C ~ 最低 -70°C 露点 (大気圧換算) を得ており, 実験値より良結果であった。なお露点測定は JIS 規格に基づく露点法と五酸化リン法の二つで行なった。

(3) 炭酸ガス凝縮器の冷却面積

冷却面積は計算から求めたが運転結果は機能を満足した。しかし冷凍機の吸入温度が設計値よりも約 10°C 高かったので, 冷却面積に余裕があって冷媒が過熱したものと判断した。そこで冷却面積を 70% ぐらいに少なくしたところ炭酸ガスの凝縮圧力は設計値より 2 kg/cm² ほど上昇したので, これらから熱貫流率は計画時の 300 kcal/hm²°C でよいと判断した。

6. 結 言

以上から今までのことを要約すると次のようになる。

- (1) 炭酸ガス中の油除去はアルミナゲルを使用した場合, その吸着油量は平均 7% (乾燥吸着剤に対する重量 %) であった。
- (2) 炭酸ガス中の水分除去はシリカゲルに補助吸着剤を併用して, -65°C 露点 (大気圧換算) 以下まで脱湿できた。
- (3) 炭酸ガス凝縮器は R-22 の場合, ドライエキスパンション形で総括熱伝達率 300 kcal/hm²°C がとれる。

本文がこれらの計画に従事される各位に少しでも参考になれば幸いである。終わりに本装置完成にあたってご指導とご便宜を賜った関係会社各位に厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 中沢, 薄井: 高圧ガス協会誌 Vol 24 No. 12 (1960)
- (2) D. Q. Kern: Process Heat Transfer (1950)