

4. 研究論文

日本最大の液化水素製造装置

LARGE SCALE HYDROGEN LIQUEFIER IN JAPAN

テイサン株式会社プロセス部長 村 孝

This paper describes process schema, design concept and material component of biggest hydrogen liquefier capable producing 850 L/H constructed by TEISAN Co., Ltd. in 1987. This liquefier will supply big amount of liquid hydrogen applied for development of areaspace and other utilization in japan.

1. はじめに

1963年、テイサン(株)が尼崎工場に、14 L/Hの小型水素液化器を設置したのが、日本に於ける水素液化装置の始まりである。それ以来、1976年迄、7基の水素液化器が設置されたが、いづれも研究室規模の数10 L/Hの製造能力を持つにすぎない。1)

1977年、テイサン(株)が大坂水素工業(株)に設置したヘリウムリサイクル式、730 L/H水素液化装置は日本に於ける、工業的規模の水素液化装置第1号機と言える。2)

1987年、テイサン(株)は新しく開発した、水素リサイクル式850 L/Hの日本最大の水素液化装置を大平洋液化水素(株)に設置した。本装置は1988年以降需要が増大する液化水素の供給源として重要な役割を果たすことになる。

本装置は試運転終了し、現在営業運転中であり、日本の液化水素供給能力は本装置を含み本年中に約6 T/日に達する見込である。

本文では本装置のプロセス，構成機器等を紹介する。

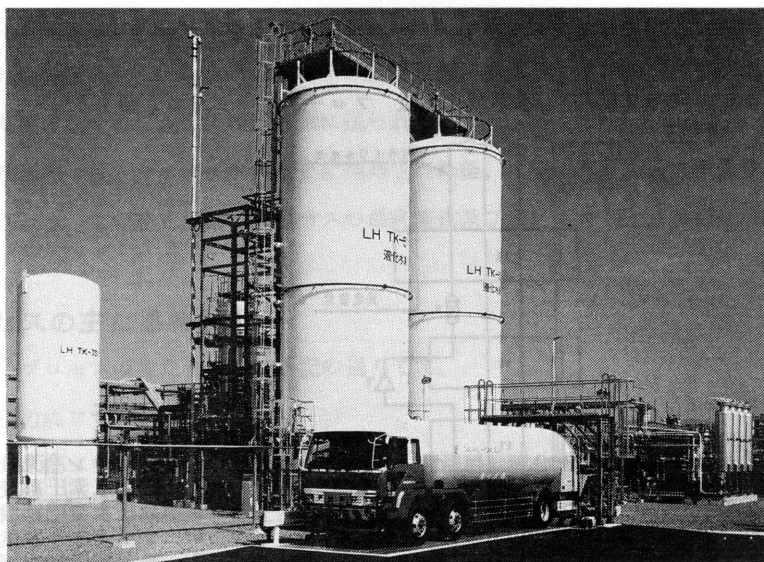


写真1 850 L/H 水素液化装置

2. 装置の性能

本装置の性能は次の通りである。

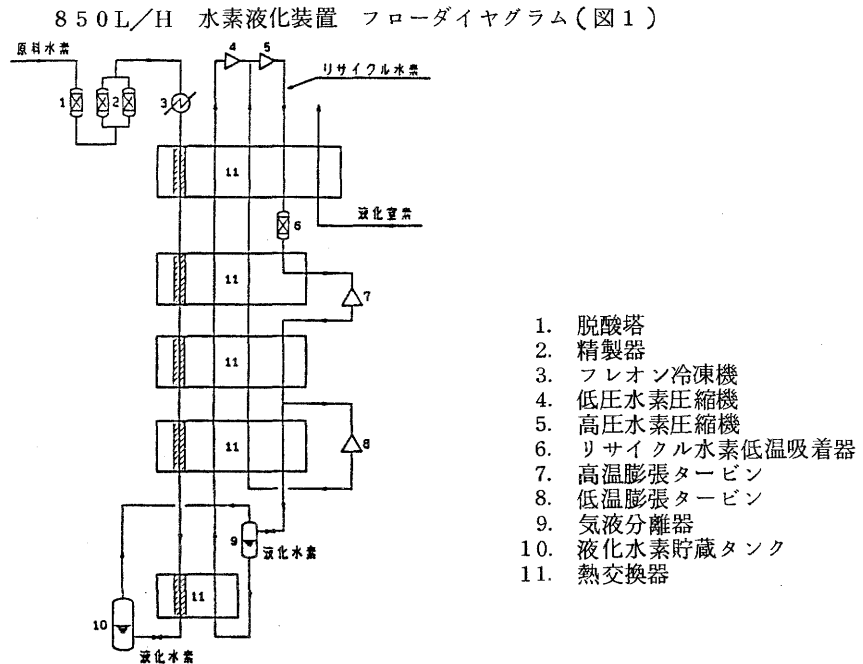
液化水素製造量	: 850 L/H
〃 純度	: 99.9999%
〃 不純物	: 最高 1 PPM
〃 微粒子	: 最大 40 μ
〃 パラ濃度	: 99.7%
連続運転時間	: 最低 12ヶ月
液化水素貯蔵能力	: 最高 300KL

尚，本装置から製出する液化水素は日本で最大輸送能力を有する下記の液化水素タンクローリーで需要先に運ばれる。

タンクローリー台数	: 6台
積載量(1台当)	: 17KL

3. プロセス概要

第1図に本装置に採用されたプロセスのフローダイアグラムを示す。



本装置は原料水素ガス精製ユニット、水素液化ユニット及び液化水素貯蔵・出荷ユニットから構成されている。以下、各ユニットについて説明する。

3-1) 水素精製ユニット

エチレン装置のオフガスを水素PSAにて精製した約 $3.0 \text{ Kg/cm}^3 \text{ g}$ の原料ガスは含有する酸素分をパラジウム触媒充填の脱酸塔で除去され、低温精製器に導入される。ここで、原料ガスは含有する水分、酸素、窒素、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びアルゴン等の不純物をモレキュラー・シーブスで低温により吸着除去した後、水素液化ユニットに送られる。

3-2) 水素液化ユニット

液化水素となる原料ガスはフレオン冷凍機で約 -35°C 迄冷却され、熱交換器でリサイクル水素によって約 20°K 迄冷却され約 $0.2 \text{ Kg/cm}^3 \text{ g}$ に自由膨張され、液化水素貯蔵タンクに送られる。

水素液化ユニットへの寒冷の供給はリサイクル水素によって行われる。まず、高圧リサイクル圧縮機で約 $5.0 \text{ Kg/cm}^3 \text{ g}$ に昇圧された高圧リサイクル水素は液化窒素で約 80°K 迄冷却され、更に低圧及び中圧リサイクル水素によって、約 70°K 迄冷却されて高温膨張タービンに

導入される。高温膨張タービンで高圧リサイクル水素は約 $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ に断熱膨張し寒冷を発生し、更に大部分は低温膨張タービンに導入される。低温膨張タービンで約 $7 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ に断熱膨張された中圧リサイクル水素は原料ガス及び残部の中圧リサイクル水素を液化し、自らは加熱されて高圧リサイクル圧縮機吸入側に送られる。

残部の中圧リサイクル水素は更に冷却された後、大気圧近く迄自由膨張されて、大部分は液化される。この液化水素で原料ガスの最終液化及び最終オルソパラ転換が行われる。

4. プロセスの主たる特色

本装置のプロセスの主たる特色は下記の通りです。

a) 液化圧力にフレキシビリティ

原料ガスはエチレンプラントからのオフガスを利用し液化圧力を $17 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ から $30 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ 迄いづれの圧力でも運転が可能となっている。

b) 高純度の精製系

原料水素中の不純物は各々 0.1 PPM 以下に除去し、触媒毒、低温固化及び製品品質悪化等のトラブルの原因をなくし、同時に装置の長期連続運転を可能とする。

c) 液化窒素の利用

液化工程中、 80°K 迄の寒冷はフロン及び液化窒素を利用し、将来窒素の再液化器が設置可能な様考慮されている。

d) 水素膨張タービンによる低温レベル寒冷発生

液化工程中、 70°K 及び 50°K レベルにそれぞれ水素膨張タービンを直列に設置し低レベル寒冷を発生させている。

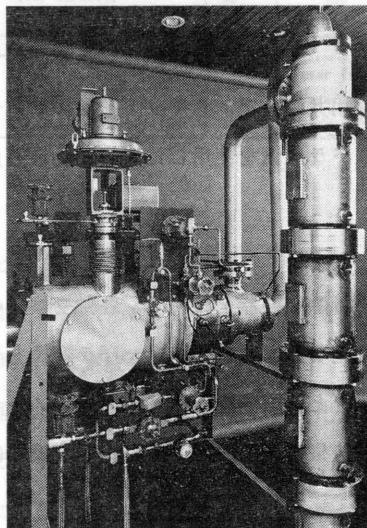


写真2 850 L/H 水素液化装置用膨張タービン

e) オルソーバラの連続変換

従来法のオルソーバラの多段式変換を連続変換にし液化コスト低減とプロセス簡素化を行っている。

f) フラッシュ及びボイルオフガスの再液化

液化水素貯蔵タンクからのフラッシュガス及びボイルオフガスはその冷熱を回収し再液化されている。

g) 減量運転のフレキシビリティ

装置の運転が100%から50%迄の減量運転に対し電力原単位がほぼ同一となる様プロセスが構成されている。

h) 完全自動化運転

装置は分散型コンピュータによって約100m離れたコントロールセンターより遠隔運転される。

5. 主要機器の仕様

第1表本装置に採用した主要機器の仕様を示す。

本装置に採用された機器の概要を説明する。

a) リサイクル圧縮機

リサイクル水素圧縮機はリサイクルガス中の塵芥及び不純ガスの混入を極小にするため、テフロンリングに代って新開発のリング材を使用した神戸製鋼製往復動式圧縮機を採用した。又ピストン駆動部は3室に分割し、各々の差圧を保持し圧縮室への外部からの空気、水及び潤滑油等の混入を防止した。勿論、サイクルガス中の不純物の混入は油、空気及び粉末リング材が高温に於いて発生さすものであり、その主成分はCO、CO₂及びCH₄である。今回、これらの不純物の発生は起っていない。

b) 水素膨張タービン3)

水素膨張タービンは高温及び低温用共にエア・リキッド社製のガスベアリング式を採用した。ベアリングガス及びブレイキガスにはバラ水素を使用した。起動から停止、全量から減量は全て自動制御システムによって行われる。

c) オルソーバラ変換熱交換器

熱交換器は全てアルミニウムろう着熱交換器を採用し、各熱交換器の原料水素パスに米国製水酸化第2鉄のオルソーバラ転換触媒を充填し、連続オルソーバラ変換を可能とした。触媒アルミニウム熱交換器はエア・リキッドグループと仏国熱交換器メーカーのノルドン・クライオジェニク社によって共同開発され1年間のテスト結果を経て採用された。熱交換器は充填触媒の活性化及び移充填が可能な考慮されている。

d) コールド・ボックス

コールド・ボックス内部の各構成機器並びに液化水素ラインは積層断熱され、 10^{-6} TORR 以下の真空下に設置されている。

e) 液化水素貯蔵タンク

液化水素貯蔵タンクは真空断熱型 2 重殻タンクが採用され、液化水素移充填は全てサーモサイフォン方式にて、漏洩トラブルを無くした。非使用時にはサイフォンブレイカーが作動する方式とした。液化水素のタンクローリーへの移充填はタンク運転圧 $0.2 \text{ Kg/cm}^2 \text{ g}$ で行われ、加圧操作を省略された。4)

Table 1 Main Specification for Hydrogen Liquefier

1	<u>Liquefier Performance</u>		
	Capacity	L/H	850
	Para content	%	≥ 99
	Impurities	ppm	< 1
2	<u>One LP Hydrogen Compressor</u>		
	Type		Oil free reciprocating
	Flow	Nm^3/h	400
	KHP	KW	55
3	<u>One HP Hydrogen Compressor</u>		
	Type		Oil free reciprocating
	Flow	Nm^3/h	4900
	KHP	KW	490
4	<u>One Warm Turbine</u>		
	Type		Gas bearing
	Flow	Nm^3/h	4050
	Inlet temperature	K	89
5	<u>One Cold Turbine</u>		
	Type		Gas bearing
	Flow	Nm^3/h	3700
	Inlet temperature	K	48
6	<u>Two Storage Tanks</u>		
	Type		Vertical cylindrical evacuated perlite
	Water capacity	KL	165
	Operating pressure	ata	1.2
7	<u>One Cold Box</u>		
	Type		Super insulation
	Exchanger		Brazed aluminium
	O/P Conversion catalyst		Hydrous iron oxide

6. 装置の安全対策

表 2 に水素の主たる物性を示す。

水素装置で最も重視されなければならないのは安全対策である。テイサンを含めエア・リキッドグループは大小を含め約 40 基の水素液化装置を設計納入しているが、その内最も運転実績の長いもので 20 年になるが事故は経験していない。これは水素液化装置そのものを設計するに当り、細部迄安全が重視されているためである。

本装置の主たる安全対策は下記の通りである。但し、法規で定められているものは省略する。

- 一 全ての機器は屋外設置とした。

- 電気室、分析室及びコントロールルームは非防爆エリアに設置した。
- ベントスタックの周囲及び充填場所を第1種場所とし電気品は設置しない。
- 電動機は全て安全増防爆か耐圧防爆とした。
- 電熱器はターミナル部内圧防爆構造とし、電力密度を水素の発火点以下にした。
- 電気類の開閉、制御、計測器は本質安全防爆構造とし、全てバリアを通して電流置を制限している。
- 水素圧縮機はピストン駆動部に窒素ガスシールを行ない、更に水素中の酸素を連続監視する方法を採用した。
- コールド・ボックス、液化水素貯蔵タンク及び水素配管等には単独接地工事を行った。特に、配管の接地は鋼帯による確実な接続を行った。接地抵抗値は100Ω以下とした。
- タンクローリー充填、計量所は常時接地静電除去を行った。
- 水素ガス漏れ警報器には半導体式で内蔵バッテリー式を採用した。
- 全ての水素ガスのページ及びドレンはベントスタックに導き、窒素ガスと共に放出し、ベントスタック上部には温度監視計が設置された。
- 液化水素貯蔵タンクには過充填防止装置が設置された。

表2 水素ガスの物性

密度 (0℃, 760mmHg)	0.08987 Kg/m ³	
比容積	11.127 m ³ /Kg	
臨界点	圧力	12.98 atm
	温度	-239.9℃(33.2°K)
燃焼熱	33,900Kcal/Kg又は3,050Kcal/Nm ³	
最高炎温度	2,129℃	
燃焼範囲	空气中	4.1%~7.4.2% (容量%)
	酸素中	4.65%~9.3.9% (")
爆範囲	空气中	18.3%~59.0% (")
	酸素中	15.0%~90.0% (")
発火温度	空气中	580℃
	酸素中	560℃
燃焼下限 (大気中・空气中に於ての の不燃性ガス形成の限界)	炭酸ガス	9.0%H ₂ 以下(容量%)
	窒素	5.7%H ₂ 以下(")
最小点火エネルギー	空气中	0.019 ミリジュール
	酸素中	0.007 ミリジュール

(1ミリジュール=0.0003ミリワット/時)

1-2表 液体水素の物性

	ノルマル水素	パラ水素
沸 点 (大気圧力に於て)	2 0.3 8 °K	2 0.2 7 °K
比 容 積 (大気圧力下の液体)	1 4.0 9 1 /Kg	1 4.1 3 1 /Kg
固 化 点 (3重点)	温 度	1 3.9 5 °K
	圧 力	5 4.0 Torr
融 解 熱	1 3.9 Kcal/Kg	
蒸 発 熱 (大気圧力下の液体)	1 0 6.6 Kcal/Kg	1 0 6.6 Kcal/Kg

7. 装置の運転結果

本装置は1978年7月試運転を完了し営業運転を開始した。特に運転結果から下記のことが言える。

- a) 電力原単位はほぼ同一規模の既設装置に比べて約10%セーブ可能となった。
- b) リサイクル水素圧縮機による不純ガス及び塵芥の発生はなく系内ガスの精製の必要はなくなり、長期連続運転が可能となった。
- c) オルソーパラ連続変換プロセスは負荷運転時に系内の温度バランスが保たれ、安定した運転が可能となった。製品液化水素のパラ濃度の変動が生じず99.7%以上が確保が可能となった。
- d) 新しく開発された水素膨張タービンは期待通りの性能を発揮し、安定した運転が可能となった。高温及び低温タービン共に回転数13万RPMで駆動し、断熱効率は73%以上を確保した。
- e) 水素サイクルを採用した為、装置の起動から製品製出迄の時間が従来型より半減された。
- f) 製品液化水素中のパーティクルは40μ不純物合計は0.3 ppm以下であった。
- g) 製品液化水素量は時間平均883 L/Hを記録した。

8. おわりに

本水素液化装置の実現にはアルミニウム触媒充填熱交換器、高圧水素膨張タービン及びそれらの付属機器の開発が必要となったが、いずれも試運転で予想通りの結果が得られ、今後の水素液化装置の大型化に応用可能となった。

尚、エア・リキッド社は現在フランス及びカナダに於いて、6500 L/Hの大型水素液化装置を2基建設中であるが、これらの装置にも本装置と同一のプロセスが採用され、現在共に試運転中である。

参 考 文 献

- 1) ICEC9 - ICMC 展示委員会, P 5 VOL17 1982
- 2) NAGAMURA AND YAMASHITA, LARGE SCALE HYDROGEN AND HELIUM LIQUEFIER, P259 91CEC, 1982
- 3) VILLARD AND FAURE, A NEW RANGE OF INDUSTRIAL CRYOGENIC TURBO EXPANDER P178 91CEC, 1982
- 4) 花田 液化水素の現状と将来, P308 VOL97, 1978 高圧ガス