

平成26年度「第13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アンモニアプロセスの設計」

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

世に有名なハーバー・ボッシュ法によるアンモニアの工業生産を、ドイツBASF社が成功させたのが1913年である。以来100年たった現在でも、世のほぼ全てのアンモニア合成プロセスが、このハーバー・ボッシュ法の延長線上のプロセス技術に支えられていることは、驚くべきことであると共に、当時の発明がいかに優れたものであったかを物語っている。アンモニアの工業生産は、アンモニアが火薬の原料でもあることから、多少戦争の影が付きまとうが、後述するようにアンモニアは肥料の原料になるなど有用な窒素化合物の原料であり、空中窒素固定の技術開発は人口の増加による食糧危機を回避した起死回生の一発といっても過言ではない発明である。ベルリンにあるハーバーの記念碑の碑文には「空気からパンを作った人」と称賛されていると聞かすが、まさに飢餓から人々を救った技術である。

肥料の3大要素はN,P,K(窒素、リン酸、カリ)であり、アンモニアはこのうちの窒素肥料の原料となる。肥料として利用するためには、土壌中で水溶性である必要がある。アンモニアは、 -33°C の蒸気圧が1atmであり、常温では猛毒のガスとなる。まれに極低温下で土壌へダイレクトインジェクションされる場合もあるが、窒素肥料としては、硫酸塩(硫安:硫酸アンモニウム)や尿素($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$)にして利用される。

BASFが工業化した当時、アンモニア合成用の水素は、コークスを原料とし、水蒸気と反応させ水性ガスを発生させた後、液化分離によって製造していた。現在は、ナフサや石炭を原料とするプラントもあるが、原料価格の問題から、天然ガス、シェールガス(Methane)、オフガス(C4 留分)を原料とするプロセスが主流となっている。

今年度のプロセスデザイン学生コンテストでは、天然ガスを原料とするアンモニアプロセスを取り上げ、特にアンモニア合成系の設計と、それに付随する冷凍系の設計を課題とする。

【2】プロセスの概要

本プロセスは、4つのセクション(ガス系、圧縮系、合成系、冷凍系)およびユーティリティセクション(スチーム系)からなる。各セクションは以下のような機能を有する。

(1) ガス系

原料ガスに空気と水蒸気を加えて、アンモニア合成の原料成分である H_2 と N_2 を生成する。

(2) 圧縮系

ガス系からの供給ガスを、合成セクションの圧力まで昇圧する。また、水成分はアンモニア合成触媒の触媒毒となるため、昇圧過程において脱水をおこなう。供給ガスを直接アンモニア合成反応器に導入する場合は、脱水されたガスを更に乾燥させる必要がある。このために、適当な中間段にドライ

ングシステムを設置する場合もある。

(3) 合成系

反応器にて、 H_2 と N_2 からアンモニアを合成する。合成されたアンモニアは凝縮分離され、未反応物はリサイクルされる。ガス系からの供給ガスには、原料ガス成分および空気中のアルゴンが含まれ、これら成分はアンモニア合成においてイナートとなるため、合成系よりパージする。また、アンモニア合成反応器には、乾燥したガスを導入する必要がある。圧縮系にドライイングシステムが設置されていない場合には、供給ガスは、アンモニアの凝縮分離器の手前に供給されなければならない。

(4) 冷凍系

アンモニアプロセスでは、水とアンモニア以外の成分は非凝縮性成分として取り扱うことができ、圧縮系における脱水や、主に合成系におけるアンモニアの凝縮分離のために、低温冷媒を必要とする。また、製品アンモニアは、常圧の二重殻タンク(アンモニアの常圧沸点は $-33^{\circ}C$)に貯蔵するため、製品アンモニアを所定の温度まで冷却する必要がある。更に、主に合成系で凝縮分離されるアンモニアには、若干量のメタン、水素、窒素、アルゴンが溶解するため、これら溶解したガスを、多段 Flash 分離する必要がある。これらの理由から、アンモニアプロセスでは、製品となるアンモニアを作動流体とし、多段の冷凍コンプレッサからなる、アンモニア冷凍システムを有し、低温冷媒の循環、製品の常圧液化アンモニアの払い出し、凝縮アンモニアの精製を行う。

(5) スティーム系

ガス系では、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、ガス系における原料ガス圧縮、空気圧縮、圧縮系における合成系への供給ガス(合成ガス)の圧縮、冷凍系のアンモニア冷凍コンプレッサなど、多くの動力を必要とする。ガス系、合成系の排熱を有効利用し、これら必要な動力をまかなうために、ユーティリティ設備が必要となる。

以上の 5 つのセクションを Block 単位とする BFD(Block Flow Diagram)を図 1 に示す。

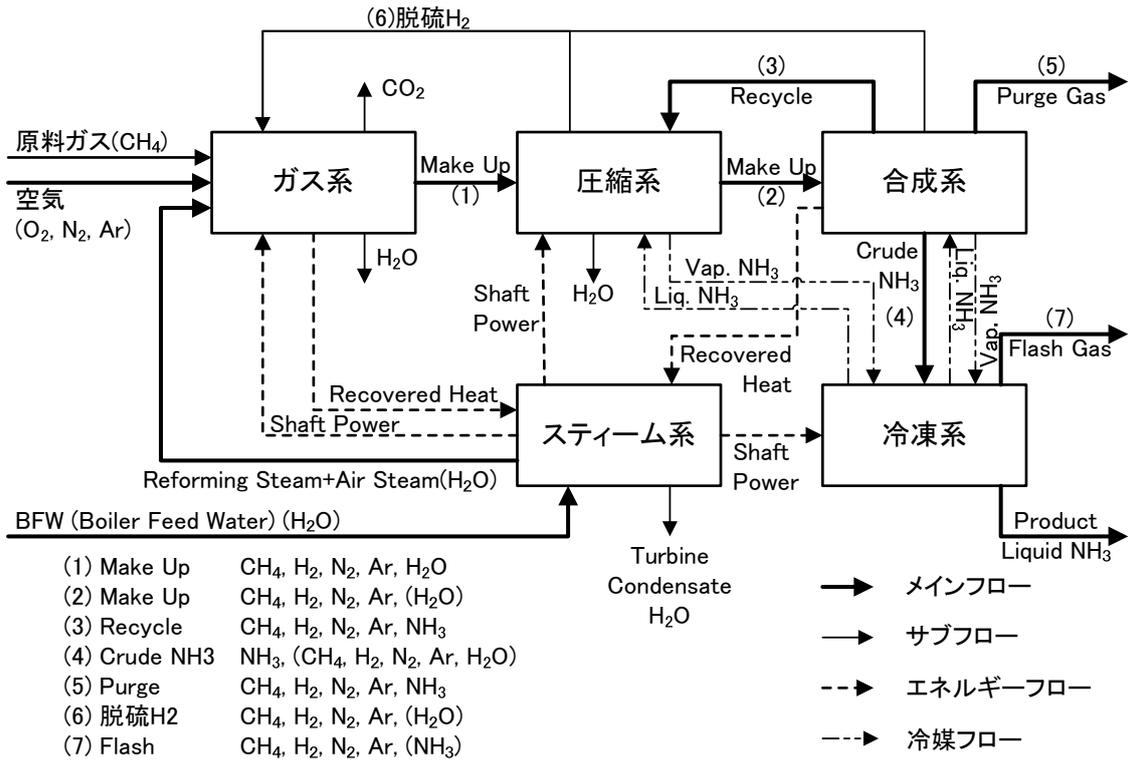


図1 アンモニア合成プロセスのBFD

[3]各セクション(系)の詳細

(1) ガス系

アンモニアプロセスのガス系は、脱硫、リフォーミング、シフト、脱炭酸、メタネーションから成り、図2のBFD(Block Flow Diagram)に示す様に、7反応、1分離工程で構成される。

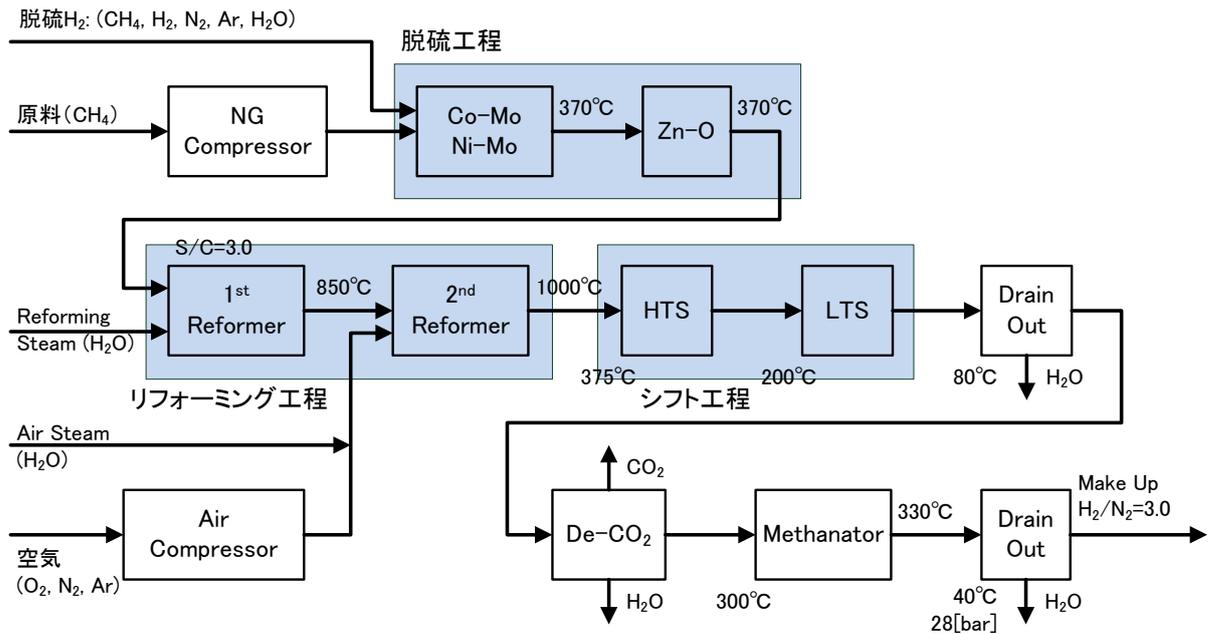


図2 ガス系BFD

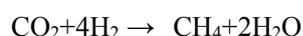
原料ガスには、特に銅系触媒 (LTS:Low Temperature Shift Convertor 用触媒) の触媒毒となる有機硫黄が微量含まれているため、CO-Mo(Ni-Mo)触媒反応器で、有機硫黄をH₂Sに転化し、ZnO触媒反応器で、ZnSとして吸着分離される。脱硫工程に必要な水素量は、原料に含まれる有機硫黄量によるが、ここでは、脱硫工程入口水素濃度を 8mol%以上とする。脱硫工程出口ガスは、リフォーミングスチームと混合予熱後、1st Reformer に導入される。1st Reformer では、Methane 反応、Shift 反応により、水素を生成する。Methane 反応は、吸熱反応であり、Shift 反応は発熱反応であるが、オーバーオールには吸熱反応となる。反応温度は 800℃～900℃となるため、Tubular 反応器を外部より Burner によって熱を供給するタイプの Furnace 反応器を用いる。



アンモニアプロセスのガス系では、1st Reformer 入口のスチームと炭素数のモル比率 (S/C: Steam Carbon Ratio) が重要なパラメータになる。特に、水素濃度が低い Tube 入口付近の炭素析出がクリティカルであり、ここでは S/C=3.0とする。1st Reformer 出口ガスは、予熱された空気、エアースチームとともに2nd Reformer に導入される。2nd Reformer は、耐火煉瓦を用いた断熱反応器であり、Methane 反応と Shift 反応に必要な熱を、水素の燃焼反応によって得るとともに、反応器に導入される空気中の酸素を消費することで、窒素を準備する。導入される空気の量は、ガス系出口 (圧縮系入口) で水素・窒素比率が 3.0 になるようにコントロールされる。また、2nd Reformer に導入される空気は、1st Reformer Furnace の Flue Gas で予熱される。しかし、1st Reformer Furnace Flue Gas は高温で熱容量が大きい。空焚き状態となりチューブ破断する危険性を回避するために、チューブ保護用のスチーム (エアースチーム) が導入される。このエアースチーム流量は、チューブに対する最少必要流量として規定され、空気流量とは直接的には関連しないが、ここでは、設計パラメータとして、スチーム濃度 10mol%とする。

上述したように、1st Reformer、2nd Reformer では、Methane 反応と Shift 反応が同時に起こる。しかし、Reformer の温度は 850℃から 1000℃と非常に高いため、発熱反応である Shift 反応の平衡は、左に偏り、Reformer の出口には CO が多く残る。Shift 反応を進めて可能な限り H₂ を生成するために、2nd Reformer の出口ガスを、入口温度 370℃と 200℃となる 2 段のシフト反応器; HTS(High Temperature Shift Convertor)、LTS(Low Temperature Shift Convertor)によって CO 濃度を下げ、H₂ 生成する。

一方、合成系については(3)に示すが、本課題で対象とするアンモニア合成反応器の触媒は、還元鉄触媒であり、H₂O、CO、CO₂ など、酸素元素を含む物質は触媒毒となる。Shift 反応器は、Reformer で生成した CO の大部分を CO₂ に転化する。このため LTS 反応器出口は、CO₂ 濃度が最も高くなり、吸収操作 (アミン系吸収液、K₂CO₃) により、Dry gas basis (凝縮成分である H₂O を除いた非凝縮成分で組成を表す) で 600ppm まで CO₂ を除去 (De-CO₂: 脱炭酸) する。しかし、脱炭酸プロセスの出口には、若干量の CO、CO₂ が存在するため、これらアンモニア合成触媒の触媒毒となる成分を、次に示す Methanation 反応 (Ni 系触媒) により除去する。



これにより、O 元素を含む成分の問題は、凝縮成分である H₂O だけとなり、Methanator 出口ガスから熱回収、冷却により 40℃ (冷却水による可能冷却温度) まで冷やし、分離器により H₂O を凝縮分離する。本課題で

は、分離器の設計操作圧(圧縮系供給圧)を、アンモニアプロセスとしては非常に高いが、省エネルギーを考慮して、28[bar]とする。40℃における水の蒸気圧は、0.073750[bar]である。従って、分離機 Vapor には、H₂O が 0.26mol%含まれていることになる。これを次の圧縮系及び合成系で取り除く。

以上のように、アンモニアプロセスのガス系は、操作数が多く、重要なプロセスパラメータも多い。このため、ガス系のシミュレーションは非常に煩雑となる。しかし、設計自由度は、プロセス構造変数・各ユニットの設計変数・状態変数、いずれも多くはない。そこで、本課題は、圧縮系を含めた合成系、およびそれに付随する冷凍系を対象としたプロセス設計としている。しかし、圧縮系、合成系、冷凍系の設計は、リサイクル流体、リサイクルポイント、リサイクル成分を介して、ガス系に影響を与え、圧縮系、合成系、冷凍系の設計は、ガス系のパフォーマンスを用いてのみ評価することが可能になる。そこで、本課題では、ガス系オーバーオールパフォーマンスを、簡易な転化率を用いたモデルで表現することとした。本課題で用いるモデルについては、「【4】ガス系簡易モデル」で示す。

(2) 圧縮系

圧縮系の目的は合成ガスを所定の反応圧力まで昇圧するものであり、本課題規模のプラントにおいては、遠心圧縮器(セントリフューガルコンプレッサ)によって行われる。昇圧すると流体温度が上昇するが、セントリフューガルコンプレッサでは、温度に制約がある場合がある。一般的には軸受けのシール部分などの材質劣化や水素が含まれる系では金属材料の劣化などの現象を避けるために 150℃以下に保つ必要がある。

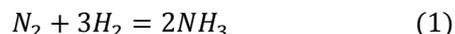
昇圧において温度に制約がある場合は、複数段のコンプレッサを用いて昇圧し各圧縮段の間で冷却を行うことが考えられる(中間冷却器付の多段圧縮工程)。コンプレッサの段数が多くなれば圧縮に要する動力は減少するが機器費が増加するので適切な段数を設計する必要がある。昇圧により圧力が上昇したものを中間冷却すると流体内の成分の一部が液化し気液2相になる場合がある。セントリフューガルコンプレッサにおいては機内に液が入るとコンプレッサ内部を損傷するのでこれを避けるために液ガスセパレータ(ノックアウトドラム(気液分離ドラム))を設置して液相を分離する。セントリフューガルコンプレッサでは入り口の温度が低いほど圧縮動力は小さくなるので、より低温にする方が圧縮に要する動力の点では有利であるが冷却のためのコストや設備は増加するので検討する余地がある。また、本課題では合成ガス中には水が存在するが冷却温度(中間冷却器内の冷媒温度も含めて)が低いと水が固相(氷)になり閉塞するので低温にする場合には注意を要する。

脱硫に必要な水素(脱硫 H₂)には、「(1)ガス系」で示すように、CO、CO₂が含まれていないことが条件となる。またガスの上流へのリサイクルであることから、脱硫工程の操作圧力(37bar)以上の元圧が必要となる。このことから、脱硫水素を圧縮系の合成ガスコンプレッサ中間段ノックアウトドラムからリサイクルする場合もある。また、「(3)合成系」で述べるが、アンモニア合成触媒には、H₂O が触媒毒になるために、アンモニア合成反応器に入る前に、ガスを乾燥させる必要がある。このドライイングシステムを、合成コンプレッサで最も H₂O 濃度が低くなる中間段に設置する場合もある。

この他にセントリフューガルコンプレッサなど昇圧の機器では流量に下限値がありその下限値以下にならないようにリサイクル(キックバックと呼ぶ)する経路を設けている。キックバックを継続するとコンプレッサに入力した動力によって系内の温度が上昇するので、これを冷却するための工夫や、コンプレッサを正常に作動させるためのオイルシステム、その補機類の設計が必要となるが、本課題ではスコープ外とする。

(3) 合成系

アンモニア合成反応の量論式は、式 1 で示され、比較的大きな発熱を伴う気相平衡反応である。工業的には、還元鉄触媒が合成反応触媒として使用されている。一方、高価であるが高活性なルテニウム触媒が使用される場合がある。本課題では、一般的な還元鉄触媒をベースとして使用することを前提としている。アンモニア合成系では、副反応の存在は考慮しないよい。



合成反応の反応平衡定数 K_p (分圧基準)は、式 2 で定義される。本課題で、与えている反応速度式(Temkin-Pyzhev 式)は、アンモニア合成反応(Forward 反応)とアンモニア分解反応(Reverse 反応)から成り立っており、合成反応速度と分解反応速度が等しいと仮定すると、各温度における反応平衡定数 K_p を容易に求めることができる。従って、物質・熱収支計算を行う際、平衡反応器を使用するが課題検討の整合性を保つために K_p には、「【9】サイジング」に示す速度式から求めた値を使用する。

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}P_{H_2}^3} \quad (2)$$

式 1 および発熱反応であることから、反応平衡論的には、高圧・低温で、アンモニアへの原料転化率は向上する。しかしながら、ワンパス転化率がそれほど高くないために、アンモニアを含んだ反応器出口ガスを冷却して、高圧セパレータで液化アンモニアと未反応原料ガスを分離する。未反応原料ガスはリサイクルコンプレッサで圧力損失分を加圧し、アンモニア合成反応器入口条件を整えて、触媒活性温度まで上げ触媒層に導入される。合成圧力を上げると、合成ガスコンプレッサの所要動力が上昇するために、燃料原単位が上昇する。合成圧力を下げれば、合成ガスコンプレッサの所要動力は下がるが、アンモニアへの転化率が下がり、リサイクル量が増加、リサイクルコンプレッサの所要動力が増加する。また、反応速度が下がるために、必要な触媒容量が大きくなり、原単位ばかりではなく、投資コスト的にもデメリットが現れてくる。従って、適切な合成圧力を設計する必要がある。合成圧力を決定する要因は、このほかにもあるが、反応器サイズが一つの指標となり、本課題では、最大反応器サイズ(総所要触媒層サイズ)として 100m³を目安とする。

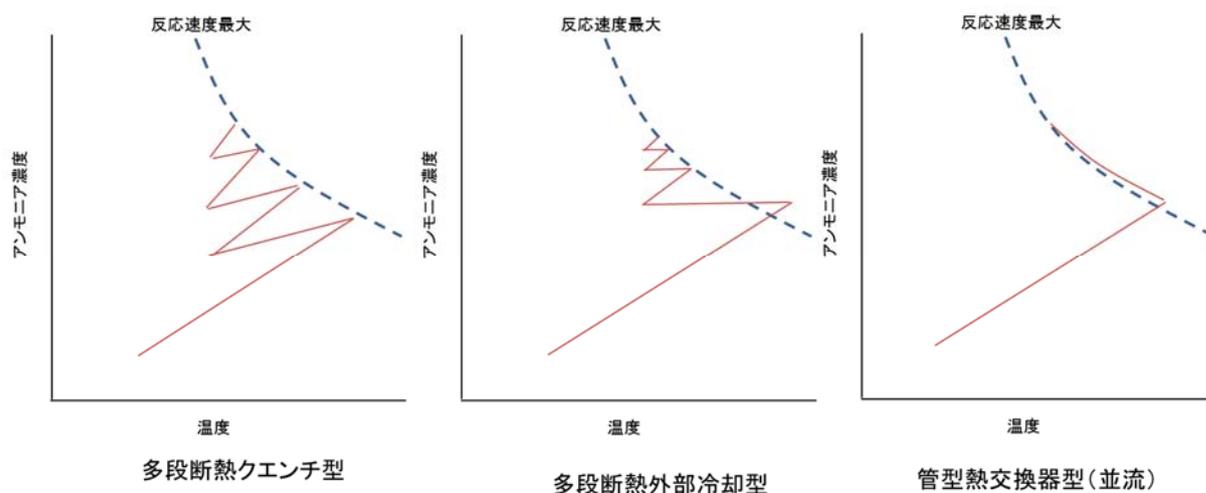
「(1) ガス系」でも述べたように、還元鉄触媒では、酸素元素を含む物質、H₂O が触媒毒となる。合成系の重要なプロセス構造設計変数は、ガス系からのメイクアップガスの供給ポイント即ち、アンモニアセパレータ、アンモニア合成反応器との相対位置であり、圧縮系中間段のドライングシステムがこれに大きく関係する。圧縮系中間段にドライングシステムを設置した場合には、合成系でドライングを行う必要はないため、アンモニアセパレータの後、アンモニア合成反応器の手前にメイクアップする(ダイレクトフィード)ことができる。これに対して、圧縮系中間段にドライングシステムを設置しない場合には、メイクアップガス中の水分を、安水(アンモニア水)として分離する必要があるため、アンモニアセパレータの手前に、メイクアップガスを供給しなければならない。このアンモニア合成反応器を中核とするリサイクルループを合成ループと呼ぶ。

合成ループには、反応原料である窒素および水素以外に、ガス化工程での未反応メタンや、還元鉄触媒の触媒毒である CO、および、CO₂ をメタネーション工程で転化したメタンや空気由来のアルゴンが少量フィードされる。このため、合成ループではアンモニア合成反応の進行とともに、これらのメタンやアルゴンなどのイナータ成分が蓄積される。本課題では、イナータ成分の上限の濃度を反応器入口基準で 10mol.%

とする。このためには、未反応原料ガスの一部を合成ループ系からパージが必要となる。パージガスには大量の水素および濃縮されたアルゴンやメタンが含まれている。原料原単位の改善のために、燃料以外にこのパージガスを脱硫水素としてガス系にリサイクルしたり、高濃度アルゴンは高価なので濃縮されたアルゴンをパージガスから深冷分離したりする場合がある。脱硫水素としてリサイクルする場合、パージガスにある程度のアモニアが含まれ、そのまま脱硫に必要な量をリサイクルすると、アモニアが Reformer で十分に分解されず、プロセスコンデンセイトストリッパーから、燃料系に混入し窒素酸化物の生成させてしまう。また、深冷分離により高濃度アルゴンの回収を行う場合、アモニアが含まれていると、閉塞などの問題を生ずる。脱硫水素としてリサイクルする場合でも、深冷分離を行うにしても、それらの前に、パージガスを処理してアモニアフリーとする必要がある。

図 3 に、アモニア合成に使用される反応器のアモニア濃度対温度線図の概略図を示した。これらの図は、反応器各段の温度上昇と生成アモニア濃度を定性的に示したものであり、反応速度が最大になる条件付近で次の段へ移行するなどの例を定性的に示したものである。大型のアモニア合成器には、多段断熱クエンチ型もしくは多段断熱外部冷却型が採用されることが多い。一方、等温型反応器では、発熱反応のためこの冷却にボイラー供給水を用いて高圧スチーム生成が可能であるが、還元鉄触媒を使用しているアモニア合成器では、チューブ破断に伴う水分の触媒側への漏れこみおよびその後の急激な酸化反応に伴う触媒劣化を考慮して、あまり工業的には等温反応器は採用されない。従って、等温型反応器を採用して、高圧スチームを製造する場合には、触媒側への水分の漏れ込みに対する設計上の配慮が必要なので、現実的ではない。

合成ループの物質・熱収支計算には、プロセスシミュレータの平衡反応器を使用すればよい。この際、各触媒層の出口におけるアモニア合成反応のアプローチ温度を $+30^{\circ}\text{C}$ としてよい。また、反応速度などからアプローチ温度を考察するのであればその理由を示して変更しても構わない。但し、触媒は、 380°C から活性するものとし、図 3 の定性的な温度-濃度プロファイルを参考に考えて構わない。また、反応器のサイジングには、押し出し流れ型反応器(PFR)を使用し、バックミキシング効果などを追加で考慮してもよい。



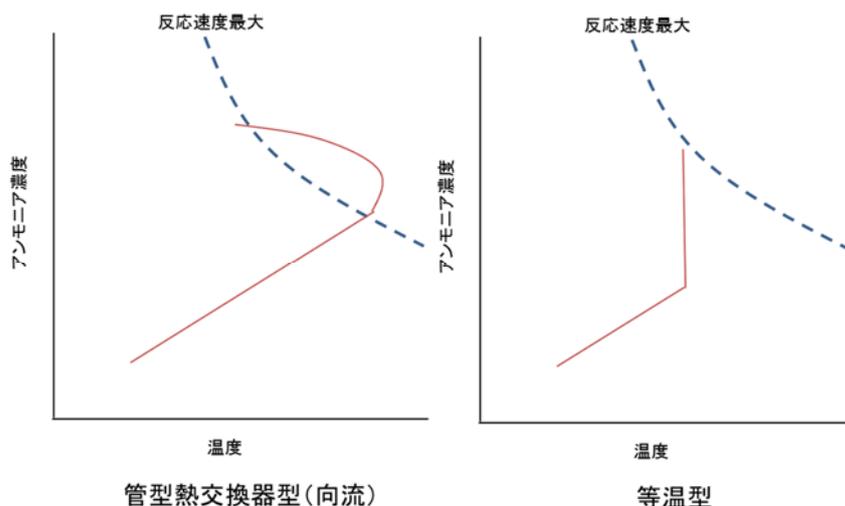


図3 アンモニア合成反応器の温度-アンモニア濃度の関係

合成ループ系の圧力損失は、リサイクルガスコンプレッサーの動力を決めるために重要な要素である。合成ループの圧力損失はそのループ内にある反応器、熱交換器、流量計、流量調整弁、配管などで構成されるが、多段断熱クエンチ型反応器を選んだ場合には 10bar、その他の場合には 6.4bar に固定してもよい。一方、固定床の圧力損失計算を別途行い、圧力損失を求めることで、最適化検討を行ってもよい。但し、その際は、計算の前提となる触媒の代表径と空隙率を明記し、合成ループ内の反応器および他の機器類の圧力損失も記載すること。

(4) 冷凍系

冷凍系の目的は、圧縮系の脱水や合成系で生成された気相アンモニアの凝縮分離のための冷媒としてのアンモニア製造と、大気圧の低温液相の製品アンモニアを冷凍タンクに出荷することである。本課題のようなプロセスでは冷却は常温より少し高い温度であれば冷却水や空気による冷却(空冷)でおこなうが、常温以下の冷却には冷凍システムを構築することが必要になる。

一般に、冷凍システムは冷媒を圧縮して冷却・液化し、これを減圧して低温を得る方式や冷媒を溶液に吸収させてポンプで昇圧した後に蒸発・液化させて冷媒液を得る吸収冷凍などいくつか考えられるし、それらの組み合わせもありえる。冷媒は実際のプラントでもプロセスや立地条件や年代などで種々の物質が用いられている。冷媒の選定にあたっては冷凍システムの効率の観点、冷媒の入手(入手の容易さ、コスト)の観点、冷媒の性質(腐食性、毒性、環境への影響)の観点などを考える必要がある。また、設計対象のプラントの製品などを冷媒にする場合もある。

冷凍系を検討する場合のもうひとつの観点として、オープンシステム、クローズシステムという点がある。対象プラントの製品をその冷媒とする場合に、製品である冷媒(気相)を圧縮して冷却・液化し、これを減圧して低温を得るが、生成した製品(気相)を圧縮して液化し冷媒とすると同時に、それを冷却して製品とする方式がオープン方式である。他方、冷凍サイクルを別途設けて閉じた系の冷凍システムを構成し、製品の冷却・液化を冷却用の熱交換器を介して行う方式をクローズ方式と呼ぶ。

本課題のアンモニアプロセスは、製品アンモニアを冷媒とした、オープン方式による冷凍系を採用する。主に合成系(圧縮系の間段階で、合成系の液体アンモニアによる湿式のドライビングシステムを導入した場

合には、圧縮系からも液体アンモニアが冷凍系へ送られる)のアンモニアセパレータから、液体アンモニアが冷凍系へ送られる。合成系のアンモニアセパレータでは、少量ではあるが、メタン、水素、窒素、アルゴンがアンモニアに溶解する。従って、アンモニアの冷凍系は、圧縮系、合成系で必要となる冷媒を作り、常圧液の製品アンモニア出力するほか、製品アンモニアの精製を行うことが役割となり、多段の Flash システムを用いて、溶解したメタン、水素、窒素、アルゴンを分離する。Flash ガスは、燃料にするにも、プロセスにリサイクルするにも、アンモニアが多く含まれていると、窒素酸化物の生成を促進する。このため Flash ガスから、最大限アンモニアを冷凍分離する。

冷媒の温度については、冷却すべき流体の温度によって決めることになるが、複数の冷却箇所が必要になるなど異なる温度レベルの冷却を行う場合に、複数の圧力レベルの冷媒を作成して冷却すべき対象の温度に応じて使い分けることで、冷却のエネルギー効率を向上させることが出来る。そのため、冷凍系には多段のコンプレッサを用いる。製品アンモニアは、常圧の液体アンモニアであるので、冷凍コンプレッサの低圧段入口は常圧であり、高圧段出口アンモニアガスは、冷却水で腹水する必要があるので、アンモニア 40℃の平衡圧力となる。従って、低圧段と高圧段の中間段の段数、各段の入口圧力(冷凍ドラムの圧力)が、冷凍コンプレッサの重要な設計変数となる。

(5) スティーム系

アンモニアプロセスでは、図 2 に示す NG コンプレッサ、エアコンプレッサのほか、圧縮系の合成ガスコンプレッサ、リサイクルコンプレッサ、冷凍系の冷凍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、1st Reformer の燃焼空気加圧用ファン(FDF: Forced Draft Fan)、排ガス排出用ファン(IDF: Induced Draft Fan)をはじめ、各大型コンプレッサのオイルポンプ類が必要となる。これら大型コンプレッサや大型ファン、オイルポンプ類の動力には Steam Turbine が多く用いられる。また、1st Reformer のためにリフォーミングスティーム、空気予熱器のチューブ保護のためのエースティーム、プロセス排水処理用蒸留塔 Reboiler 用のスティームも必要となる。これらのスティームは、アンモニアプラントの BL (Battery Limit) 内で内製される。スティーム製造には、1st Reformer 煙道の高温排熱、2nd Reformer、HTS、LTS、Methanator、アンモニア合成反応器出口プロセス流体からの熱回収によって省エネルギー化が図られる。従って、アンモニアプロセスでは、スティー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。

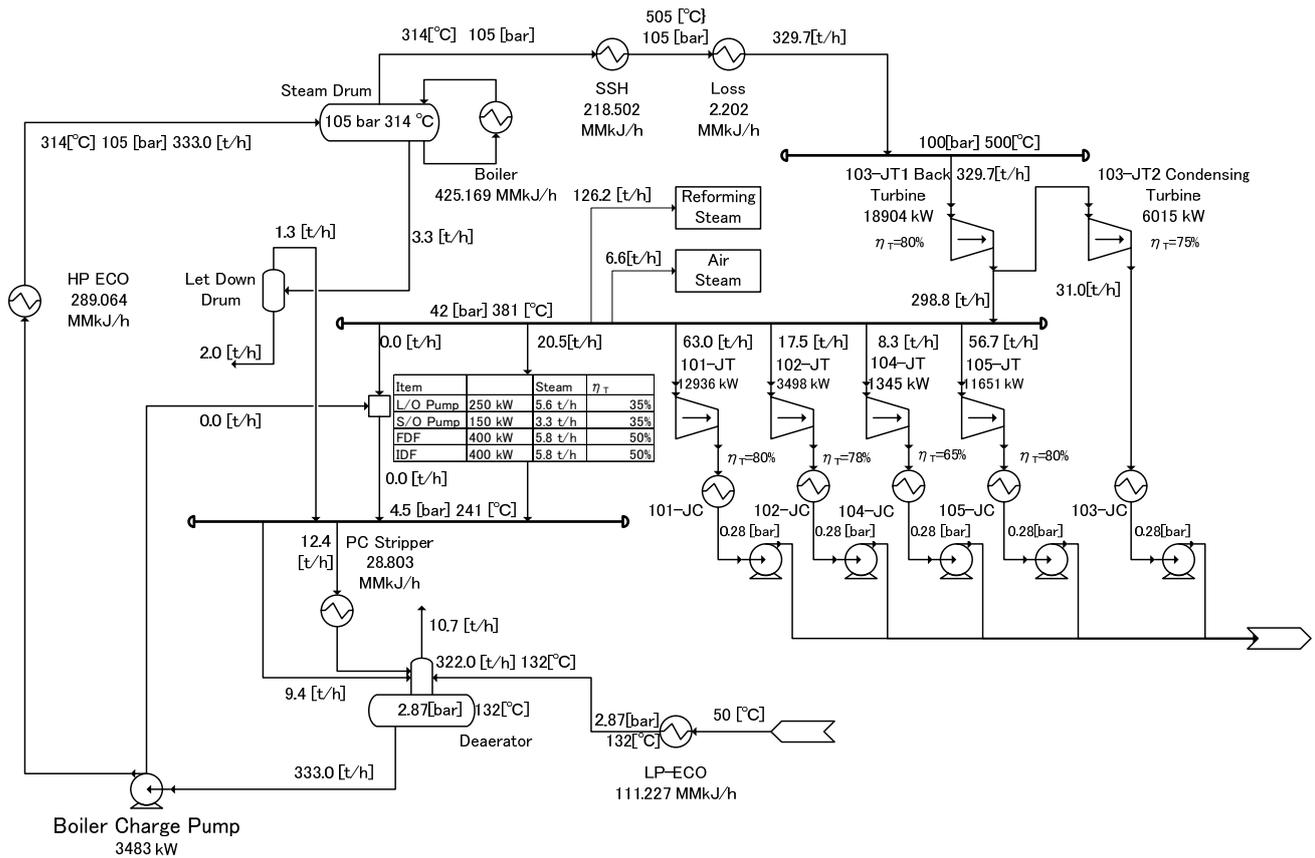


図 4 アンモニアプロセススチームシステム例(2000t/d、合成圧 200bar)

図 4 に生産量 2000 t/d、アンモニア合成圧 200bar のコンベンショナルなアンモニアプロセスのスチームシステムを示す。アンモニアプロセスのスチームシステムは、高圧、中圧、低圧の 3 種類のスチーム系列で構成され、各スチームはそれぞれの圧力の母管 (Steam Header) を介して供給される。以下にスチームシステムの概要を説明する。高圧スチームは、合成ガスコンプレッサ+リサイクルコンプレッサ(103-J)の動力として用いられる。エネルギー効率を考えると、この例では 100bar、500℃と高温高压の過熱蒸気 (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 4 では、合成ガスコンプレッサ+リサイクルコンプレッサ(103-J)の所要動力は、合計 24,919kW で、これを一組の Back、Condensing Turbine で動力を供給している。高圧スチームは、Back Turbine に導入され、一部は中圧 (ここでは 42bar) 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 0.28 bar 程度 (68℃) 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(MP)のスチームの圧力は、1st Reformer の操作圧力 (1st Reformer にスチームを供給するための圧力) によって決まる。図 4 では、MP Steam Header からは、1st, 2nd Reformer への Reforming Steam (126.2t/h)、Air Steam (6.6t/d) の他、FDI、IDF、オイルポンプ駆動用スチーム(20.5t/d)、エアコンプレッサ (101-J) 駆動用スチーム(63.0t/h)、NG コンプレッサ(102-J) 駆動用スチーム(17.5t/h)、ボイラー給ポンプ (104-J) 駆動用スチーム(8.3t/h)、冷凍コンプレッサ(105-J) 駆動用スチーム(56.7t/h) が出力され、合計 298.8t/h 必要となる。これに対して、低圧(LP)のスチームは、プロセスコンデンサイト(PC) ストリッパーリボ

イラー用スチーム(12.4t/h)、デアレイター(ボイラー供給水の脱気器)用スチーム(9.4t/h)、合わせて 21.8t/h 必要となり、FDF、IDF、オイルポンプ駆動用の Back Turbine 吐出スチームの 20.5t/h と、Steam Drum からのレットダウン(腐食成分の濃縮を避けるため)スチーム 1.3t/h を合わせた供給量 21.8t/h とバランスするため、MP Steam Header から LP Steam Header へのレットダウンは 0.0t/h である。

以上より、図 4 のスチームバランスでは、合成ガスコンプレッサ+リサイクルコンプレッサ(103-J)駆動用 Back Turbine(103-JT1)吐出からの必要抽気量は 298.8t/h となり、合成ガスコンプレッサ+リサイクルコンプレッサ(103-J)の総所要動力が、24,919kW であり、Back Turbine、Condensing Turbine の Turbine Efficiency=80%、75%を用いて、Back Turbine、Condensing Turbine の Δ Enthalpy は、206.9kJ/kg と 694.7kJ/kg であることから、Condensing Turbine Suction Steam 量を変数: x [t/h]として、以下の式より、高圧(HP) Steam Flow Rate、Condensing Turbine Suction Steam はそれぞれ、329.7t/h、31.0t/h と算出され、両 Turbine の出力は、18,949kW、5,970kW となる。

$$[206.944 \times (298.8 + x) + 693.435 \times x] \times 1000 / 3600 = 24,919$$

このスチーム系を動かすためには、スーパースチームヒーター(SSH)として $218.403 \times 10^6 \text{kJ/h} = 218.403 \text{MMkJ/h}$ 、Boiler として 425.191MMkJ/h 、高圧(HP)エコマイザー(ECO)として 291.145MMkJ/h 、低圧(LP)エコマイザー(ECO)として 111.216MMkJ/h の熱が必要となる。これら SSH、Boiler、HP-ECO、LP-ECO の熱は、ガス系、合成系プロセスからの熱回収と、1st Reformer Furnace の煙道からの熱回収、SSH バーナー、補助ボイラーによって賄う。

本来、圧縮系、合成系、冷凍系の設計により、合成ガスコンプレッサ+リサイクルコンプレッサの所要動力、冷凍コンプレッサの所要動力が変われば、中圧の必要スチーム量が変わり、HP Steam Header の Back Turbine、Condensing Turbine の所要動力配分が変わり、HP Steam Header 流量が変化する。これに伴い、SSH、Boiler、HP-ECO、LP-ECO の必要加熱量に変化し、燃料原単位に影響を及ぼしてゆく。従って、圧縮系、合成系、冷凍系の設計結果を定量的に評価するのであれば(例えば、契約上の Guarantee 値を決める等のために)、厳密にスチームバランスを計算し、ガス系、合成系プロセスからの熱回収、および 1st Reformer Furnace 周りの熱回収システムを最適化したうえで、燃料原単位の算出を行う必要がある。しかし、ガス系の設計がそうであるように、スチーム系は、それ自体に大きな設計自由度があるわけではなく、圧縮系、合成系、冷凍系の設計代替案によって、スチーム系の構造変数が大きく影響を受けるという訳でもない。圧縮系、合成系、冷凍系プロセスの設計代替案の比較や選択、プロセス設計結果間の相対評価のために原単位を算出するのであれば、厳密なスチームバランス計算を行う必要はない。

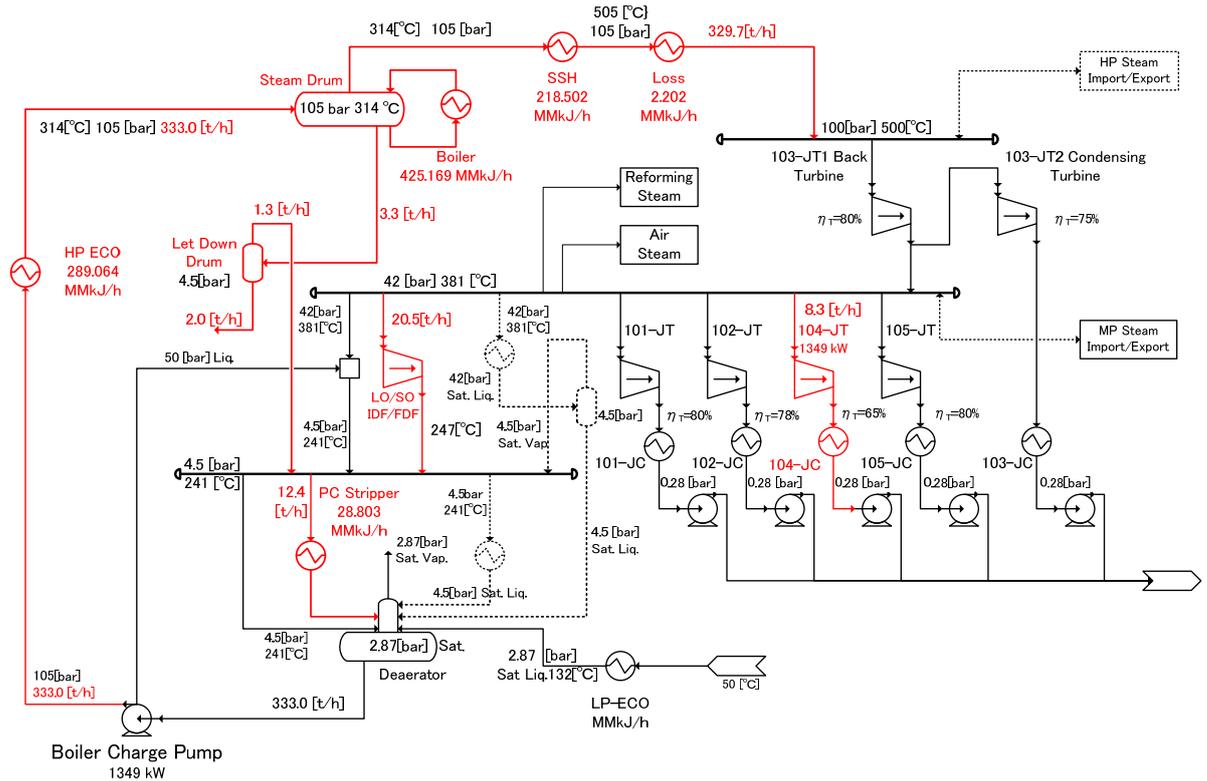


図 5 スティームシステムひな形

図 4 より明らかなように、スティーム系は、LP、MP、LP Steam Header からの Deaerator、Boiler Charge Pump、Steam Drum そして HP Steam Header とリサイクル構造を有する。プロセスの物質収支・熱収支計算の問題と同様に、スティームバランスの計算を難しくしているのは、このリサイクル構造に原因がある。そこで、図 4 に示す、スティームバランスを Base Steam Balance として、圧縮系、合成系、冷凍系設計の効果を相対評価する。そこで、本課題では、図 5 に示すスティームシステムをひな形とし、赤で示す HP Steam Header への HP スティーム供給量およびその関連流量を Fix し、スティームバランスを計算する。圧縮系、合成系、冷凍系の適切な設計及び、簡易モデルによるガス系を含めた、物質収支計算により、NG、エア、合成ガス、冷凍コンプレッサ駆動用スティームタービン(101-JT、102-JT、103-JT、105-JT)の所要出力は図 4 に示すものに対して変化する。図 4 のスティームタービン所要出力と本課題設計結果のスティームタービン所要出力との差は、本来 HP Steam Header 供給量の変化として表されるが、図 5 の様に、HP Steam Header 供給量を Fix すると、Fix した HP Steam Header への HP スティームの供給流量と、HP Steam Header の必要量との差、もしくは、MP Steam Header への抽気可能量と必要な抽気量との差、となって現れる。そこで、この差をエネルギー使用量としてアカウントするために、図 5 の点線で示す仮想的な HP Steam Export (Import)、MP Steam Export (Import)を設定し、スティーム量を NG 換算して Credit/Discredit する。また、合成系の設計によっては、MP Steam、LP Steam による加熱が必要になる場合もある。その場合は、図 5 の点線で示す MP、LP の熱交換器周りの構造に基づきスティームバランスを算出する。スティーム量の NG への換算係数は、以下を用いる。

HP Steam: 98.3Nm³-NG/t-Steam
 MP Steam: 92.6 Nm³-NG/t-Steam

これら、換算係数の算出根拠については、Appendix を参照のこと。

【4】ガス系簡易モデル

図 2 に示すこのガス系 BFD では、圧縮系、合成系、冷凍系からのリサイクルは、脱硫水素のみであるが、原料原単位の改善、アルゴン回収の為のアルゴンの濃縮を行なうためには、合成系、冷凍系からのリサイクルが不可欠となる。

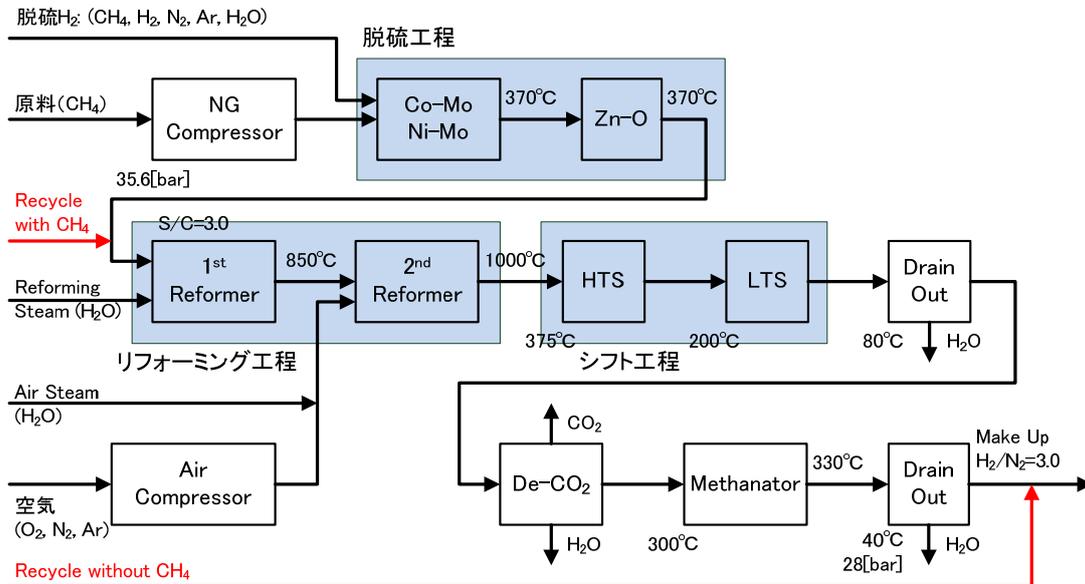


図 6 ガス系へのリサイクルポイント

ガス系、冷凍系からのリサイクルは、メタンを含むものとメタンを含まないものに種類に分けることができる。合成系、冷凍系にあるガス流体に含まれる成分は、メタン、水素、窒素、アルゴン、アンモニアであり、原料原単位の改善、アルゴンの濃縮を行なうためには、水素、アルゴンをリサイクルする必要がある。水素は、1st Reformer においてエネルギーを使って作られる。その水素を 1st Reformer の手前にリサイクルするのであればエネルギーの無駄になる。また、折角リサイクルしても 2nd Reformer で窒素を作るために一部が燃焼されるため、リサイクルされる水素が直接アンモニア合成に使われることにはならない。従って、水素のリサイクルは、合成ガスコンプレッサの入口にリサイクルした方がよい。但し、合成ガス入口は、28bar としているので、リサイクルの元圧は、28bar 以上必要となる。しかし、リサイクルするガスに、メタンが含まれている場合には、話が異なる。アンモニア合成系にとって、メタン、アルゴンは不活性物質である。アルゴンは単価が高いので、合成系で濃縮させた後に、Purge ガスよりアルゴンを回収する機会が多い。そのためにアルゴンを上流へリサイクルしたいが、そのガスにメタンが含まれていた場合、そのメタンを合成系に入れる前に、Reformer で分解しなければ、合成系の不活性ガス濃度が上昇する。よって、Purge Rate を上げなければ、アンモニア合成反応に問題が生ずる。従って、メタンが含まれるガスのリサイクルは、1st Reformer の手前にリサイクルする必要がある。但し、1st Reformer の入口は、Appendix にあるベースケース(生産量 2000 t/d、アンモニア合成圧 200bar のコンベンショナルなアンモニアプロセス)のガス系 PFD より、合成ガスコンプレッサ入口を 28bar とするならば、35.6bar であり、リサイクルの元圧は、35.6bar 以上必要となる。以上より、図 2 の BFD、合成系、冷凍系からリサイクルを考えるのであれば、その Recycle Point は、図 6 に赤色で示す 2 か所である。このガス

系を Overall に 1 ブロックとして入出力を定義すると、図 7 となる。

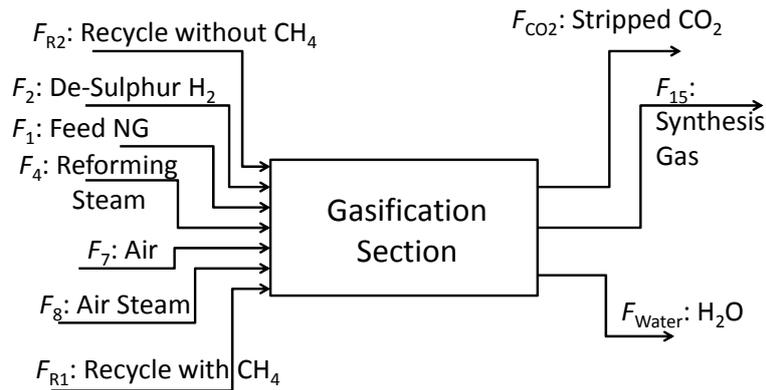


図 7 ガス系 Overall ブロックとその入出力

図 7 に示す、「Gasification Section」モジュールは、ガス系を Overall に捉えて、図 8 に示す水素生成、窒素生成、炭酸分離、水分離といったシーケンシャルなプロセッシング機能(反応分離などの単位操作ではない)として考えることができる。

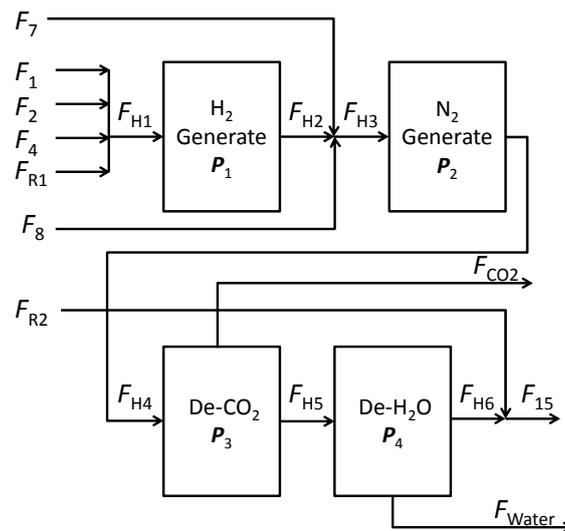


図 8 Overall プロセッシング機能モジュール

図 8 に示す 4 つのプロセッシング機能の、入口、出口の関係を、転化率モデル(収率モデル)モデルとして表現する。但し、各流体の F_i は、流体 i のモル流量ベクトルを表し、必要に応じて流体 i 成分 j のモル流量 (kmol/h) スカラーを f_{ij} で表し ($F_i = (f_{i,1}, f_{i,2}, f_{i,3}, f_{i,4}, f_{i,5}, f_{i,6}, f_{i,7}, f_{i,8}, f_{i,9})^T$)、成分 j は、1 が CH_4 、2 が H_2 、3 が CO 、4 が CO_2 、5 が N_2 、6 が Ar 、7 が NH_3 、8 が O_2 、9 が H_2O として説明する。図 8 の各プロセッシング機能は、反応器や分離器としての単位操作ユニットとしてのくくりではないので、プロセッシング機能入口、出口の流体は、仮想的 (Hypothetical) なものとなる。そのために、流体番号は H1~H6 としている。以下、各プロセッシング機能の機能定義において、入口、出口流体の温度、圧力を規定しているが、ここで説明するガス系簡易モデルは、物質収支モデルであり、熱バランスは本来目的ではないが、プロセスシミュレータ上で、圧縮系、合成系、冷凍系とともに、リサイクルフローを含めて Online でガス系簡易モデルを動かすための仕掛けであ

る。プロセスシミュレータのユニットを使うので、熱バランス上矛盾が生ずる場合があるやもしれないが、その場合は仮想的に Cooling や Heating を用いて、問題を回避する。

(1) 水素生成 (H₂ Generate) 機能

(1-1) 入口流体条件

F_1 : 温度 460°C、圧力 35.6 bar

F_2 : 温度 460°C、圧力 35.6 bar

F_4 : 温度 460°C、圧力 35.6 bar

F_{R1} : 温度 460°C、圧力 35.6 bar

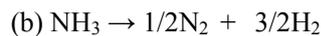
$$F_{H1} = F_1 + F_2 + F_4 + F_{R1}$$

(1-2) 出口流体条件

F_{H2} : 温度 850°C、圧力 35.6 bar

(1-3) プロセッシング機能

図4の「Gasification Section」モジュールの 1st, 2nd Reformer, HTS, LTS, Methanator を通じて水素を生成する Overall Reaction は、次の 2 つである。



但し、式(a)のメタン転化率を r 、式(b)アンモニア転化率を(極々少量 Recycle されるアンモニアの Reformer での熱分解と考えて) 1.0 とする。ここで、メタン転化率とは、ガス系 Overall での転化率である。そこで、Appendix にある、ベースケース(産量 2000 t/d、アンモニア合成圧 200bar のコンベンショナルなアンモニアプロセス)のガス系物質収支の、流体番号 5 番(1st Reformer Inlet)と流体番号 15 番(Synthesis Gas Compressor Inlet)の Methane モル流量をより、 r を以下の様に算出することができる。

$$r = (2,337.11 - 78.67) / 2,337.11 \cong 0.966339$$

但し、 F_{H1} における S/C=3.0 であるので、 F_4 のモル流量は、 $3.0 \times f_{H1,1}$ となるように調整する。

(2) 窒素生成 (N₂ Generate) 機能

(2-1) 入口流体条件

F_7 : 温度 400°C、圧力 35.6 bar

F_8 : 温度 400°C、圧力 35.6 bar

(2-2) 出ロ中退条件

F_{H4} : 温度 1000°C、圧力 35.6 bar

(2-3) プロセッシング機能

$$F_{H3} = F_{H2} + F_7 + F_8$$

窒素は、供給される空気: F_7 中の酸素を、 F_{H2} 中の水素で燃焼し消費することで調整する。従って、式(c)の反応を適用することになり、酸素転化率 1.0 と考える。



但し、合成ガスコンプレッサ入口で、 $\text{H}_2/\text{N}_2=3.0$ であるので、供給される空気: F_7 のモル流量は、

次のように求めることができる。

$$\frac{f_{15,2}}{f_{15,5}} = 3.0 \text{ となるように Air: } F_7 \text{ のモル流量を調整する}$$

また、Air Steam 流量は、(Air Steam 流量)/(Air Steam 流量+Air 流量)=0.1 より

$$\text{Air_Steam} = \frac{0.1}{0.9} \cdot \text{Air} = 0.1111 \cdot \text{Air}$$

となるように Air Steam: F_8 のモル流量を調整する。

(3) 脱炭酸 (De-CO₂)

(3-1) 出ロ中退条件

F_{H5} : 温度 40°C、圧力 28 bar

F_{CO2} : 温度 68°C、圧力 28 bar

(3-2) プロセッシング機能

脱炭酸プロセスとしては、出口 CO₂ 濃度は、ドライベースで 600ppm が設計仕様であるが、ここではガス系 Overall (脱炭酸プロセス+Methanation)として捉えているので、CO₂ 分離係数 1.0 と定義する。

(4) 脱水 (De-H₂O)

(3) 脱炭酸 (De-CO₂) の出口流体条件として、40°C、28 bar としてあるので、Flash 計算を行う。

【5】 原単位の計算

アンモニア製造プロセスにおける原単位(Energy Consumption)とは、アンモニア 1 トン当たり、原料、燃料として使用した NG の LHV(Low Heating Value)として表現され、本課題では、(1)Steam Balance 計算、(2)Furnace Balance 計算、(3)Energy Consumption 計算の順に、「Energy_Consumption_Form_01.xlsx」を用いて算出する。このファイルでは、■入力変数、■計算値、■参照値、■固定値を表す。以下の説明において、入力されている値は、Appendix に示すベースケース PFD、物質収支、および図 4 に示すベースケースのスチームバランスによるものである。

(1) Steam Balance

Steam Balance				Steam Flow Rate	Enthalpy
(1) Deaerator Balance					
(a) Output					
Boiler Charge Pump Discharge				333.0 (t/h)	554.85 [kJ/kg]
High Pressure Liquid to Boiler				0.0 (t/h)	554.85 [kJ/kg]
Middle Pressure Liquid for Quench					
Deaerated Steam				10.7 (t/h)	2722.60 [kJ/kg]
(b) Input					
Low Temperature Heater	Heat Duty	Δi [kJ/kg]			
Process Condensate Stripper	28.803 MMkJ/h	2316.4	12.4 (t/h)		623.60 [kJ/kg]
Low Temp Heater	0.000 MMkJ/h	2316.4	0.0 (t/h)		623.60 [kJ/kg]
High Temperature Heater	0.000 MMkJ/h	2066.3	0.0 (t/h)		1101.41 [kJ/kg]
			0.0 (t/h)		2743.00 [kJ/kg]
			0.0 (t/h)		623.60 [kJ/kg]
Boiler Feed Water			321.9 (t/h)		554.84 [kJ/kg]
Deaeration Steam			9.4 (t/h)		2940.00 [kJ/kg]

図 5「スチームシステムひな形」に基づき、Steam Balance 計算を行う。Deaerator Balance では、中圧スチームレットダウン用クエンチ流量、低温スチームヒータ負荷、高温スチームヒータ負荷を入力

し、物質収支、熱収支を取ることで、Boiler Feed Water 流量 (Deaerator 供給水量)、Deaeration Steam(脱気用水蒸気)流量を算出する。中圧スチームレットダウン量およびそのクエンチ流量は、Low Pressure Steam Header Balance を計算して初めてわかる。クエンチ流量は、High Pressure Steam Header のスチーム流量に対して非常に小さいので、0.0t/h のままでも、大きな問題ではないが、Low Pressure Steam Header Balance により得られる、Boiler Charge Pump Discharge の値を繰り返し入力し、直接代入法により収束させることもできる。

(2) Low Pressure Steam Header Balance			
(a) Output			
Low Temperature Heater			
Process Condensate Stripper	12.4 (t/h)	2940.00 [kJ/kg]	
Low Temp Heater	0.0 (t/h)	2940.00 [kJ/kg]	
Deaeration Steam	9.4 (t/h)	2940.00 [kJ/kg]	
(b) Input			
High Pressure Letdown Steam	1.3 (t/h)	2743.00 [kJ/kg]	
LO/SO, IDF/FDF Turbine Outlet	20.5 (t/h)	2956.40 [kJ/kg]	
High Temperature Heater	0.0 (t/h)	2743.00 [kJ/kg]	
Middle Pressure Letdown 4.5 bar Header Input	0.0 (t/h)	2940.00 [kJ/kg]	
Middle Pressure Letdown 42 bar Header Output	0.0 (t/h)	3167.70 [kJ/kg]	
Boiler Charge Pump Discharge	0.0 (t/h)	554.84 [kJ/kg]	

Deaerator Balance、Low Pressure Steam Header Balance によって、中圧スチームヘッダーから低圧スチームヘッダーへのレットダウン量が算出され、Middle Pressure Steam Header Balance の Output の“Letdown to 4.2 bar Steam Header”で参照される。

(3) Middle Pressure Steam Header Balance			
(a) Output			
Air Compressor	Air Flow 3277.84 [kmol/h]	12936 kW	63.0 (t/h)
NG Compressor	NG Flow 2335.00 [kmol/h]	3498 kW	17.5 (t/h)
Boiler Charge Pump			8.3 (t/h)
Refrigeration Compressor	11651 kW		56.7 (t/h)
Reforming Steam			126.2 (t/h)
Air Steam			6.6 (t/h)
High Temperature Heater			0.0 (t/h)
LO/SO, IDF/FDF Turbine Outlet			20.5 (t/h)
Letdown to 4.2 bar Steam Header			0.0 (t/h)
Total			298.8 (t/h)
(b) Input			
Synthesis Gas + Recycle Compressor	24919 kW		433.6 (t/h) Maxmum Extracted Steam Flow Rate
MP Steam Import			0.0 (t/h)

Middle Pressure Steam は、主にコンプレッサ動力、Reforming Steam、Air Steam として使われる。Air Compressor、NG Compressor 所要動力およびスチーム消費量は、Air 流量[kmol/h]、NG 流量[kmol/h]を入力変数とし、Base Case の Air 流量、NG 流量に対する比率により求める。このほか、冷凍コンプレッサの所要動力、Reforming Steam 流量[t/h]、Air Steam 流量[t/h]を入力することで、中圧スチームヘッダーからの総出力量(必要抽気量)が計算できる。これに対して、合成・リサイクルコンプレッサ用タービンの最大抽気量を所要動力より求め、最大抽気量が必要抽気量よりも少ない場合には、中圧スチームの Import 量を算出する。

(4) High Pressure Steam Header Balance			
(a) Output			
Synthesis and Recycle Gas Compressor Turbine			
Extract Steam Flow Rate		298.8 (t/h)	
Suction Flow Rate		329.7 (t/h)	
Condensing Flow		30.9 (t/h)	
(b) Input			
High Pressure Steam Header Flow Rate		329.7 (t/h)	
High Pressure Steam Import/Export		0.0 (t/h)	

High Pressure Steam Header Balance は、合成・リサイクルコンプレッサ所要動力、中圧スチーム必要量、Fix した高圧スチーム流量(329.7 t/h)より、High Pressure Steam Import/Export 量を算出すし、(5)

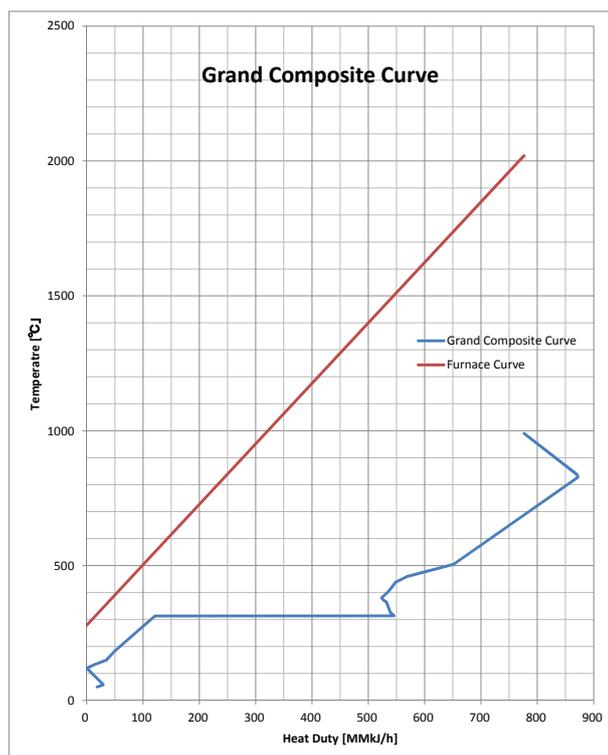
Required Heat for Steam System に LP-ECO、HP-ECO、Boiler、SSH の必要熱量[MMkJ/h]を示す。

(5) Required Heat for Steam System			
LP-ECO		111.216	MMkJ/h
HP-ECO		291.145	MMkJ/h
Boiler		425.191	MMkJ/h
SSH		218.403	MMkJ/h

(2) Furnace Balance

スチームシステムで必要となる熱は、ガス系、合成系のプロセス流体からの熱回収および、1st Reformer Furnace の Flue Gas ガスからの熱回収、さらに必要に応じてプロセス Furnace Heater、Axially Boiler、SSH バーナーによって供給される。アンモニアプロセスの燃料は、1st Reformer を含めたこれら Furnace で使用される燃料であり、本来は、Axially Boiler、SSH バーナーを含めた 1st Reformer Furnace 煙道、Process Furnace 煙道の厳密な設計が必要となる。しかし、本課題では、スチームシステム、ガス系ともに簡易モデルにて物質収支計算を行うため、厳密な意味での Furnace 煙道の設計は、スチームシステムおよびガス系の収支計算精度と整合しない。そこで、スチームシステムを含め、熱回収の対象となる流体により、Problem Table を作成し、Grand Composite Curve、Furnace Curve より、Flue Gas 流量を算出し、必要な燃料を推算することとした。

ガス系における、プロセス高温流体を、Appendix に示す PDF の Item Number で表現すれば、101-C、102-C、103-C、106-C、104-C、104CA となり、合成系の高温流体は、NH₃ Convertor 出口の 123-C となる。これに対して、ガス系の低温流体は、103-B、Reformer Preheater (R-PreH)、101-B(1st Reformer)、1st Reformer 内の Riser Heater (Riser)、Air Heater であり、これにスチームシステムの低温流体として LP-ECO、HP-ECO、Boiler、SSH が加わる。これら高温流体と低温流体の熱負荷は、プロセス設計によって異なるが、供給温度、目的温度は、プロセス設計に依存しないと考えて差し支えない。そこで、これら 7 高温流体と 9 低温流体の熱負荷を、ベースケース設計の熱負荷に対し、各流体流量を代表するプロセス変数でスライドすることで算出する。ガス系の高温流体および Air Heater 以外の低温流体は、1st Reformer 入口の Methane 流量[kmol/h]が熱負荷に対する代表流量であり、合成系の高温流体は、NH₃ Convertor 出口流量が熱負荷に対する代表流量となる。また、ガス系低温流体の Air Heater は、空気流量が熱負荷に対する代表流量である。そこで、“1st Reformer Inlet Methane Flow Rate Flow Rate”、“NH₃ Convertor Outlet Flow Rate”を入力変数、“Air Flow Rate”を Steam Balance シートより参照値として熱回収問題を定義する。更に、 $\Delta T_{\min}=10[\text{K}]$ として、高温流体の供給温度、目的温度を 10[K]シフトして Problem Table 計算用に熱回収問題を書き直す。



上記 Grand Composite Curve では、Furnace Curve は、直線で近似されている。しかし、実際のアンモニアプロセスにおける、Furnace (1st Reformer 煙道)では、物理的な制約から、プロセス Furnace 煙道が 600℃付近で合流され、SSH バーナーが同じく 600℃付近に設置される。このため、Overall Furnace 効率が下がり、Furnace Curve は直線では近似できない。ここで推算した燃料の量は、あくまでも熱力学的に理想的な状態における量であり、最少必要量である。

(3) Energy Consumption

プロセス設計(ガス系、圧縮形、合成系、冷凍系)より、原料 NG 流量、Purge ガス成分流量が得られ、(1) Steam Balance、(2) Furnace Balance で、Import Steam(100bar, 42bar)流量、最少必要燃料流量(NGとして)が算出されている。原単位は、原料、燃料 NG 使用量を LHV 換算するとともに、Purge Gas、Imported (Exported) Steam を LHV 換算の上 Credit し、単位生産量当たり(1トン当たり)のエネルギー量として表現される。

Feed Methan		2335.0	kmol/h					
Fuel Methan		1046.8	kmol/h					
HP Steam Inport		0.0	t/h	0.00	kmol/h	0.00	NM3/h	0.000
MP Steam Inport		0.0	t/h	0.00	kmol/h	0.00	NM3/h	0.000

原料 NG 流量、燃料 NG 流量、高圧及び中圧スチーム流量を参照データとして取り込み、スチーム流量は、等価 NG 流量に換算する。Purge Gas の成分流量を入力し、各成分の単位流量当たりの LHV を用いて、原料 NG、燃料 NG、Purge Gas の LHV を算出する。

Flow Number		1			Fuel NG			25			30			36		
Flow Description		Feed NG			Fuel NG			Purge to Fuel-1			Purge to Fuel-2			Purge to Fuel-3		
Component	Heating Value (GAS)kcal/Nm3	[kmol/h]	[Nm3/h]	Heating Value [MMkcal/h]	[kmol/h]	[Nm3/h]	Heating Value [MMkcal/h]	[kmol/h]	[Nm3/h]	Heating Value [MMkcal/h]	[kmol/h]	[Nm3/h]	Heating Value [MMkcal/h]	[kmol/h]	[Nm3/h]	Heating Value [MMkcal/h]
Methane	8555.3	2335.00	52336.69	447.76	1046.78	23462.51	200.73	27.08	607.01	5.19	32.61	730.92	6.25	16.91	379.04	3.24
Hydrogen	2578.7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	250.04	5604.33	14.45	32.40	726.29	1.87	0.83	18.68	0.05
CO	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO2	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nitrogen	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	82.85	1856.96	0.00	16.22	363.67	0.00	0.75	16.74	0.00
Argon	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	22.86	512.48	0.00	7.07	158.53	0.00	0.59	13.19	0.00
Ammonia	3381.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.09	136.50	0.46	10.39	232.94	0.79	6.09	136.47	0.46
Oxygen	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total		2335.00	52336.69	447.76	1046.78	23462.51	200.73	388.92	8717.28	20.11	98.70	2212.35	8.91	25.17	564.11	3.75

エネルギー使用量は、

原料 LHV + 燃料 LHV + HP Steam Import LHV + MP Steam Import LHV - Purge LHV

で算出され、生産量(83.4 t/h)で割り、原単位 (Energy Consumption) が算出される。但し、ここでは、各成分の LHV 換算表に、MKS 単位系のデータを使用した関係から、原単位は MMkcal/t-NH₃ となっている。また、原単位の値自体は、Fuel 量が Under Estimate されており、商用のアンモニアプロセスのものよりも低く評価されている。従って、ここで求めた原単位は、設計代替案の比較のみに有効とする。

Heating Value [MMkcal/h]	
(1) Feed	447.76
(2) Fuel	200.73
Credit [MMkcal/h]	
(3) HP Inport	0.000
(4) MP Inport	0.000
(5) Purge-1	-20.1065
(6) Purge-2	-8.91374
(7) Purge-3	-3.75235
Net [MMkcal/h]	
Production Rate [t/h]	83.4
原単位 (Energy Consumption) [MMkcal/t-NH ₃]	7.382641

[6] 設計条件

(1) 原料

天然ガス(メタン 100%) : 25°C、10bar

(2) 副原料

- ・ 空気(N₂:78.08mol%, O₂:20.95mol%, Ar:0.93mol%, CO₂:0.04mol%), 25°C、1.013bar
- ・ プロセススチーム (スチーム系より Export/Import する)

(3) ユーティリティ

- ・ 冷却水(供給 30°C、戻り 40°C)
- ・ 高圧スチーム:
 - 100bar, 500°C
 - 42bar, 381°C
 - 4.5bar, 241°C
- ・ 燃料は、常圧 25°Cの天然ガス(メタン 100%)で計算する。オフガスは、原単位の計算において、発熱量ベースで Credit して取り扱う。
- ・ 燃焼用空気(N₂:78.08mol%, O₂:20.95mol%, Ar:0.93mol%, CO₂:0.04mol%), 25°C、1.013bar
Furnace 等の計算を行う場合には、Air Excess=5%で計算する。
- ・ 電力: 供給されていることが前提であるが、小型ポンプ、クーリングタワーなどの電力使用量については、本課題においては対象外とする。
- ・ 冷凍冷媒: アンモニア冷凍系より供給することとし、冷凍コンプレッサの所要動力として、冷凍冷媒利用量を原単位の中でアカウントする。
- ・ 製品
アンモニア、飽和液、1.013 bar、2,000t/day

【7】プロセス設計における検討範囲

- (1) ガス系については、上記簡易モデルを用い、圧縮系、合成系、冷凍系の計算と一緒に扱う。
- (2) スティーム系のプロセス設計はしなくてよい。但し、別途 Upload される Excel Sheet 上で、図 5 に示すような形に即したスティームバランス計算、仮想 HP、MP Steam Import/Export の計算、ガス系コンプレッサ (NG コンプレッサ、エアコンプレッサ) の所要動力の推算を行う。

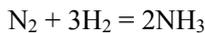
【8】サイジング

合成反応器、蒸留塔 (必要があれば)、熱交換器、回転機 (合成ガスコンプレッサ、冷凍コンプレッサ) については以下に従ってサイジング (段数、格段の所要動力、入口・出口条件、仕様) 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を十分に検討の上、各自が準備すること。

(8-1) アンモニア合成反応器・触媒量及び反応器サイズ

フローシートシミュレーションによるプロセス全体の物質収支、熱収支計算の結果から、反応器の触媒量、反応器サイズを算出する。以下に示す反応速度式[*1] (Temkin-Pyzhev式)を用いる。

アンモニア合成反応の量論反応式は以下の通り



N_2 の消費速度として、以下の反応速度式を用いる。

$$r_{\text{N}_2} = f \cdot \left(k_1 \cdot \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1.5}}{p_{\text{NH}_3}} - k_{-1} \cdot \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1.5}} \right) \quad [\text{kmol N}_2 \text{ Consumed/m}^3 \text{ cat h}]$$

$$f = 4.75$$

$$k_1 = 1.79 \times 10^4 e^{-87090/RT}$$

$$k_{-1} = 2.75 \times 10^{16} e^{-198464/RT}$$

T : temperature [K]

p_i : partial pressure [bar]

$R = 8.314$ [kJ/K·kmol]

反応速度の単位系は触媒充填体積[m³]当たりの N_2 の消費速度[kmol/h]で表し、活性化エネルギー E の単位系は[kJ/kgmol]である。

*1参考文献: Araujo, A. and S. Skogestad, "Control structure design for the ammonia synthesis process", *Comput. Chem Eng.*, **32**, 2920-2932 (2008)

(8-2) 蒸留塔 (塔類)

アンモニアスクラバー、レクティファイヤーの設置を計画する場合には、以下の方法でサイジングを行う。なお、アンモニアスクラバーには、Boiler Charge Pump から高圧のスクラビング水を供給することができる。スクラビング水の冷却には、冷凍系の液体アンモニアが用いられる。レクティファイヤー-Reboiler に

は、スチーム系の MP Steam を使うことができる。

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、0.05 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。

(8-3) 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

(8-4) 回転機

8-4-1 ポンプ

ポンプのドライバは、指定のないものは電動機(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。

8-4-2 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。コンプレッサは Polytrophic Efficiency

を75%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は、コンプレッサ所要動力の2%とする。

【9】課題と評価基準

9.1 課題

- (1) 指定した原料、副原料、製品生産量等の制約、アンモニア合成反応器などを考慮してプロセス構造を検討し、適切な圧縮系、合成系、冷凍系のプロセスフローダイアグラムの設計を行う。
- (2) ガス系からスチーム系までの全系を考慮したエネルギー原単位(アンモニア 1t あたりを生産するのに必要なエネルギー量 **次版掲載時に Upload**)を求める。ここでは、各圧力のスチームの生産または消費量、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。
- (3) 機器のサイジングを示し、設計の妥当性を説明すること。

9.2 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) 設計の方針を明示しているか
- (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) 設計の根拠を明示しているか

原則として、レポートにより評価する。発表により加点することもあり得る。

9.3 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3日(水) 正午 厳守

以上

※改訂履歴

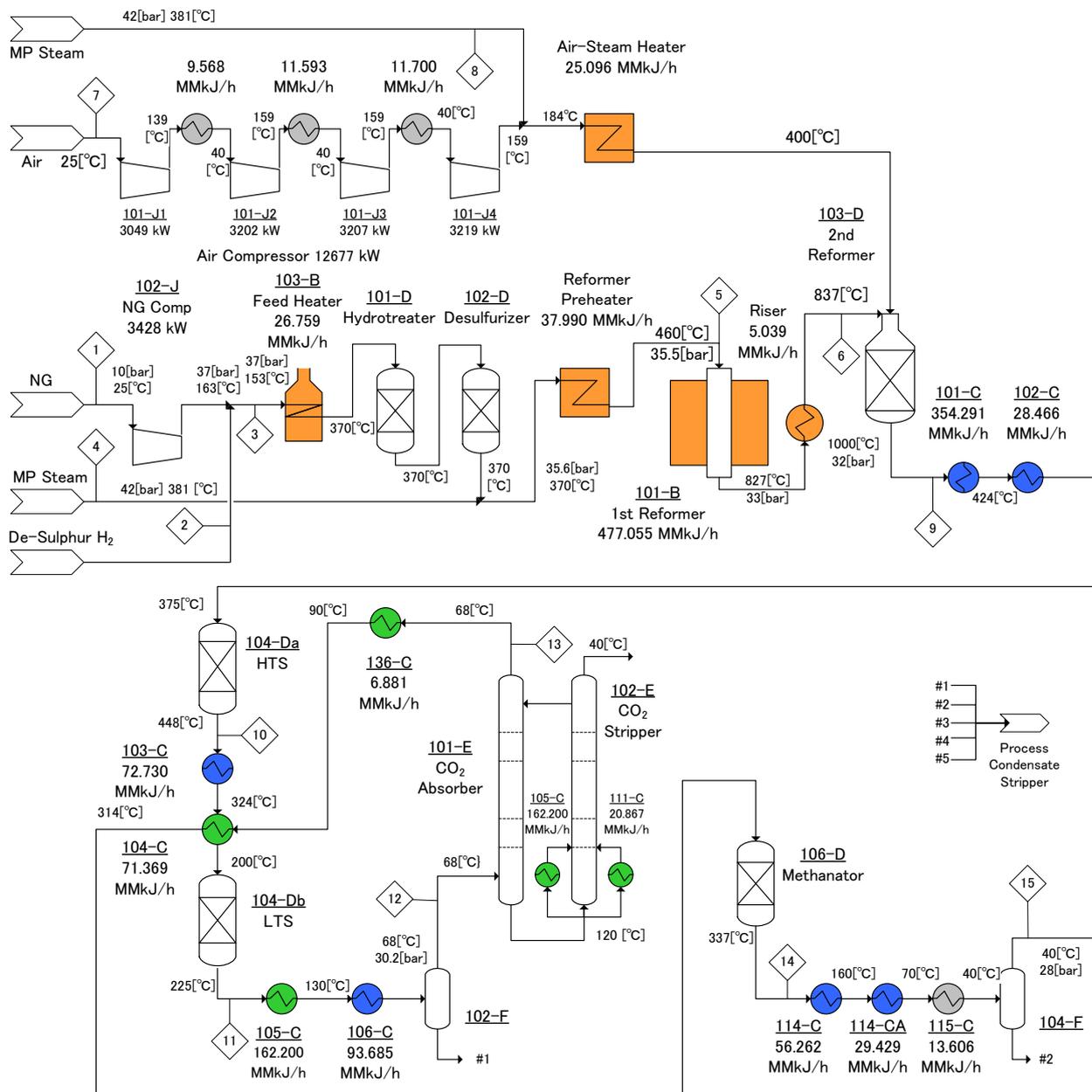
- プレビュー版 : 2014年4月10日付 公開
- Version 1 : 2014年4月28日付
【3】各セクション(系)の詳細 を記述
- Version 2 : 2014年6月9日付
大幅改定。
- Version 3 : 2014年6月12日付
「【9】原単位の計算」を追加 および 誤字脱字を修正。

Appendix 1

ベースケース

(産量 2000 t/d、アンモニア合成圧 200bar のコンベンショナルなアンモニアプロセス)

ガス系 PFD



熱交換器●: プロセス内で熱回収される

熱交換器●: スティーム系の SSH、Boiler、HP-ECO、LP-ECO として熱回収する

■: Furnace Heater

(産量 2000 t/d、アンモニア合成圧 200bar のコンベンショナルなアンモニアプロセス) ガス系 PFD M/B Sheet

Flow Description	1		2		3		4		5		6		7		8	
	Feed NG		Recycle H2		Feed Heater Inlet		Reforming Steam		1st Reformer Inlet		1st Reformer Outlet		Air		Air Steam	
Component	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]
Methane	2,335.00	100.00	2.11	0.74	2,337.11	89.21	0.00	0.00	2,337.10	24.28	871.39	6.94	0.00	0.00	0.00	0.00
Hydrogen	0.00	0.00	210.77	74.05	210.77	8.05	0.00	0.00	210.77	2.19	5,301.76	42.22	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	771.86	6.15	0.00	0.00	0.00	0.00
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	693.85	5.53	0.00	0.00	0.00	0.00
Nitrogen	0.00	0.00	70.42	24.74	70.42	2.69	0.00	0.00	70.41	0.73	70.41	0.56	1.31	0.04	0.00	0.00
Argon	0.00	0.00	0.84	0.29	0.84	0.03	0.00	0.00	0.84	0.01	0.84	0.01	30.48	0.93	0.00	0.00
Ammonia	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	686.71	20.95	0.00	0.00
H2O	0.00	0.00	0.51	0.18	0.51	0.02	7,005.00	100.00	7,005.51	72.79	48,45.95	38.59	0.00	0.00	367.61	100.00
Total	2,335.00	100.00	284.65	100.00	2,619.65	100.00	7,005.00	100.00	9,624.65	100.00	12,556.07	100.00	3,277.84	100.00	367.61	100.00
Vapour Fraction[-]	1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00	
Temperature[°C]	25.0		40.0		153.4		381.3		460.0		837.0		25.0		381.3	
Pressure[bar]	10.0		48.5		37.0		42.0		35.5		33.0		1.0		42.0	
Mass Flow[kg/h]	37,460.17		2,474.04		39,934.21		126,195.78		166,129.99		166,131.11		94,944.89		6,622.62	
Flow Number	9		10		11		12		13		14		15		16	
Flow Description	2nd Reformer Outlet		HTS Outlet		LTS Outlet		CO2 Absorber Inlet		CO2 Absorber Outlet		Methanator Outlet		Synthesys Gas Compressor Inlet		Synthesis Compressor Outlet	
Component	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]
Methane	44.23	0.26	44.23	0.26	44.23	0.26	44.22	0.34	44.22	0.41	78.68	0.73	78.67	0.74	76.57	0.74
Hydrogen	6,497.96	37.85	7,620.79	44.39	7,980.57	46.48	7,980.53	60.84	7,980.53	73.66	7,871.04	73.12	7,871.04	73.97	7,660.27	74.17
CO	1,510.94	8.80	388.11	2.26	28.33	0.17	28.32	0.22	28.33	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO2	783.26	4.56	1,906.09	11.10	2,655.87	13.20	2,262.07	17.24	6.13	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nitrogen	2,629.75	15.32	2,629.75	15.32	2,629.75	15.32	2,629.65	20.05	2,629.64	24.27	2,629.64	24.43	2,629.65	24.71	2,559.22	24.78
Argon	31.32	0.18	31.32	0.18	31.32	0.18	31.32	0.24	31.32	0.29	31.33	0.29	31.32	0.29	30.49	0.30
Ammonia	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	5,671.71	33.03	4,548.88	26.49	4,189.10	24.40	1,415.0	1.08	113.83	1.05	154.41	1.43	30.84	0.29	1.68	0.02
Total	17,169.17	100.00	17,169.17	100.00	17,169.17	100.00	13,117.62	100.00	10,834.00	100.00	10,765.09	100.00	10,641.52	100.00	10,328.23	100.00
Vapour Fraction	1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00	
Temperature	1000.1		447.7		224.7		68.0		68.0		336.6		40.0		85.8	
Pressure	32.0		31.4		30.9		30.2		29.4		28.6		28.0		205.0	
Mass Flow	267,698.10		267,697.76		267,697.65		194,609.48		94,827.58		94,827.55		92,601.22		89,611.11	

Appendix 2

HP Steam、MP Steam

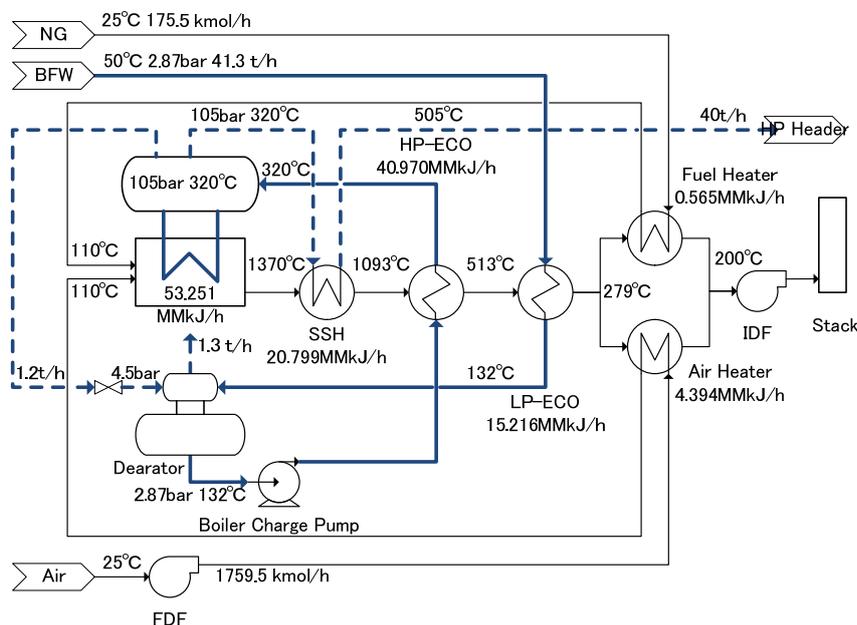


図 A2-1 HP ボイラーシステム

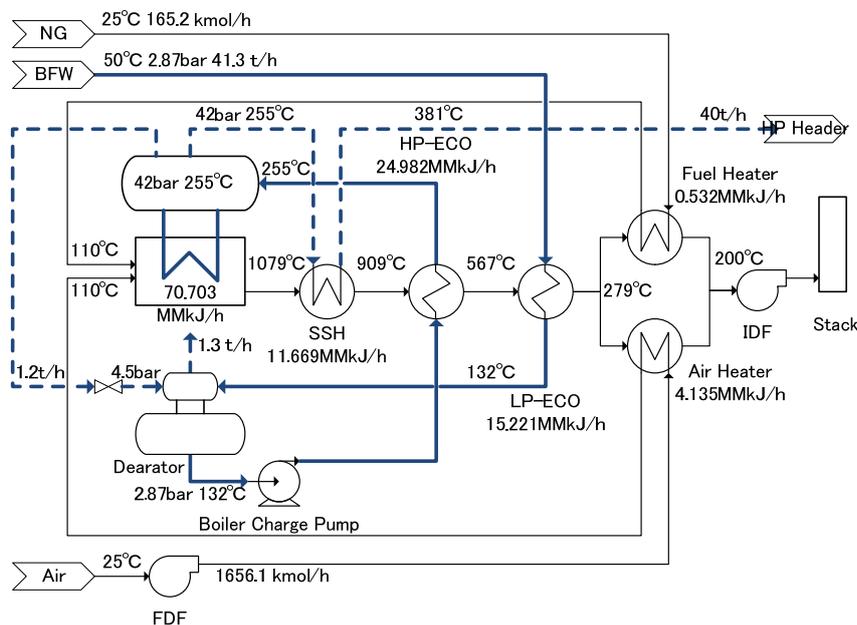


図 A2-2 MP ボイラーシステム

HP、MP 両スチームの NG 換算には、図 A2-1,2 に示すボイラーシステムを想定して、HP、MP スチームを算出した。但し、両ケースとも Boiler Furnace において、5% Air Excess、Stack 出口 200°C、として、Air Heater、Fuel Heater を考慮している。