

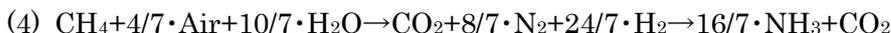
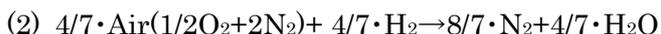
令和4年度「第21回 プロセスデザイン学生コンテスト」 「グリーンアンモニア製造プロセスの設計」

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:

脱炭素化の実現に向けて、有用とされる物質の一つにグリーンアンモニアがある。現在アンモニアは多くの商用プロセスにおいて、天然ガス(メタン)、水、空気を出発原料として、(1)、(2)のそれぞれに示す主要反応式でアンモニア合成に必要な水素と窒素を準備し、(3)の反応式でアンモニアを合成している。従って、(1)～(3)の反応式を足し合わせると、(4)のオーバーオール反応式を考えることができ、既存のアンモニア製造プロセスでは、アンモニア2モルに対して炭酸ガス約1モル(7/8=0.875)が排出されることがわかる。



これに対してグリーンアンモニアは、アンモニア合成に必要な水素と窒素を太陽光発電等の再生可能エネルギーを用いた電気分解や空気の深冷分離によって得ることで、製造過程で炭酸ガスを排出しないアンモニアのことである。グリーンアンモニアを効率的に製造することができれば、燃焼過程で炭酸ガスを発生しない「CO₂ フリー燃料」への応用や、鉄鋼や火力発電などで排出される炭酸ガスを、反応式(5)で尿素を製造するCCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) への応用が期待される。



本年度のプロセスデザイン学生コンテストは、水の電気分解と空気の深冷分離によって製造された水素と窒素を原料とし、限られたグリーン電力供給量によるグリーンアンモニアを製造するプロセス設計を取り上げる。商用プロセスに基づくグリーンアンモニア製造プロセスは、原料圧縮系、合成系、冷凍系から構成される。Appendix に、メタンを出発原料とする既存の代表的なアンモニア製造プロセスの概要および、それを構成する合成ガス圧縮系、合成系、冷凍系の PFD、物質収支と各セクションのプロセス説明を記載する。これを参考にして、最も生産量(MTD: Metric Ton per Day)の多いグリーンアンモニア製造プロセスの設計を目指す。

2. 課題

下記の条件を満たすプロセスを設計すること。

2-1 製品仕様:

製品: 大気圧の液体アンモニア(低温アンモニア貯蔵タンクに送られる)とする。

生産量：外部から供給される電力の上限を 10MW とし、アンモニア製造量を検討すること。
ただし、余剰熱(反応器からの発熱など)を利用して発電することは許容するが、水素フィードを利用した発電は行わないこと。

2-2 原料(BL)条件

H₂: 水の電気分解から生成された水素が乾燥状態で供給されることを想定する。

供給条件: 圧力:1.013bar、25℃

N₂: 空気の深冷分離から生成された窒素ガスが乾燥状態で供給されることを想定する。

供給条件: 圧力:1.013bar、25℃

2-3 ユーティリティ条件

●冷却水

30℃供給、戻り 40℃以内 (プロセス流体との最小必要温度差は、10℃とする)

●電力

グリーン電力として、最大 10MW まで供給できる。プロセス内の回転機器(コンプレッサー、ポンプ)のドライバーとして電動機を用いる。

3. 設計上の注意点:

3-1 物性

物性推算は、PR (Peng-Robinson) または SRK (Soave-Redlich-Kwong) など状態方程式を用いた方法を利用する。

3-2 反応

反応器内触媒層におけるアンモニア合成反応は、次の反応平衡モデル(※参照)によって表現される。

$$K_{eq} = \frac{F_{NH_3}^2}{F_{H_2}^3 \cdot F_{N_2}^1}$$

$$\ln(K_{eq}) = \frac{3.2678 \times 10^4}{(T + T_{app})} + 6.3412 \times 10^1 \cdot \ln(T + T_{app}) - 4.8762 \times 10^{-2} \cdot (T + T_{app}) - 4.6041 \times 10^2$$

ここで、

K_{eq} : 反応平衡定数(1/Pa²)

F_{comp} : 成分 Comp の Fugacity (Pa)

T : 温度(K)

T_{app} : Approach Temperature (K) (ここでは、 $T_{app}=30$ K を採用する。)

※Larson, A. T. and R. L. Dodge, "The Ammonia Equilibrium", J. Am. Chem. Soc, 12, 2918-2930 (1923)

アンモニア合成圧力は 60～200 bar で最適な圧力を検討すること。

3-3 本課題における仮定および留意点

1) アンモニア合成反応器について

アンモニア合成反応 ($3\text{H}_2(\text{g})+\text{N}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$) は発熱反応で、触媒活性温度条件は、 400°C から 540°C である。平衡が支配的で適当な熱媒体がないために、反応操作は断熱で行われる。一段の反応では、平衡によってアンモニア濃度を十分に上げることが出来ないので、多段で反応が行われる。商用プロセスでは 4 段断熱クエンチ型反応器、または 3 段断熱外部冷却型反応器が用いられる(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」課題参照)。Appendix に示す既存の代表的なアンモニア合成プロセスでは、4 段断熱クエンチ型反応器が採用されている。段数や除熱方式などは各自設計すること。

2) 冷凍コンプレッサーについて

Appendix に示す既存の代表的なアンモニアプロセスの冷凍システムを参考にする。

独自の冷凍システムを考えてもよいが、その場合でも Compressor Shaft Power を求め、所要動力を消費エネルギーに加えること。

冷媒については、製品アンモニアを循環させてもよいし、別途アンモニアもしくはその他の冷媒を用いた冷凍システムでもよい。

3) 合成ループ系の圧力損失について

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 5bar 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。ただし、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) 配管、装置の圧力損失について

配管、装置の圧力損失は無視してよい。加圧すべき箇所には、必ずコンプレッサー(ガス)か、ポンプ(液)を入れること。減圧すべき箇所には、バルブ(液、ガス)を入れること。

5) 熱損失について

系内における熱損失は無視してよい。

4. 機器設計

4-1 熱交換器

最小必要温度差: ガスーガス : 10°C 以上
(ただし、実際の熱回収を考慮すると最小必要温度差は 20°C 以上が好ましい。)
プロセス流体ー冷媒(相変化がある) : 5°C 以上
その他 : 10°C 以上

4-2 回転機全般

ドライバーとして電動機を仮定し、断熱効率 75%として所要動力を求める。そして機械的ロスを 2%と仮定して消費電力を算出する。ただし、原料ガス・冷凍圧縮機の出口温度は最大 140℃までとする。

4-3 その他必要となる機器

その他必要となる機器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。

5. プロセス設計評価基準

(1) 使用電力量とグリーンアンモニア生産量

最大10MWの再生可能エネルギー由来の電力供給で、グリーンアンモニア生産量の最大化を評価基準とする。ただし、アンモニアの製造に使用する水素の量を最小にすることも評価する。

(2) 設計方針および設計案の特徴

「設計方針」、「設計案の特徴」を明確に述べること。

セクション(工程)の概要、設計方針、特徴やプロセスユニットの設計方針や設計根拠を明確に示すこと。代替案がある場合には、それらを比較・検討した過程が分かるように説明すること。

(3) 反応器タイプ

段数や除熱方式などについて設計方針を説明すること。

(4) 供給ポイント

供給ポイントの決め方(どこに入れるか、リサイクルが必要な場合にはどこに戻すか)、温度・圧力について説明すること。

(5) 冷媒温度と使用温度の最適化について検討方針を説明すること。

(6) プロセスフローシートなどのドキュメント類についても評価対象となるので、提出要領に従って、適宜、準備すること。

以上

Appendix

A-1 アンモニア製造プロセスの概要:

今日、一般的な商用のアンモニア製造プロセスは、安価なオフガス(ブタン)や天然ガス(メタン)を原料および燃料として、図 A1 に示す様に 4 つの製造セクション; 1. Gasification Section (ガス系)、2. Synthesis Gas Compressor (合成ガス圧縮系)、3. NH₃ Synthesis Section (合成系)、4. Refrigeration Section (冷凍系)、と 1 つのユーティリティセクション; 5. Steam System (スチーム系)から構成される。以下、メタンを原料とする既存の代表的なアンモニア製造プロセスに基づき、セクション 1~5 について概要を示す。ただし、図 A1 に示す各流体: (1)~(11) に含まれる成分で、()で示されているものは、含まれる量が極少量であることを表している。

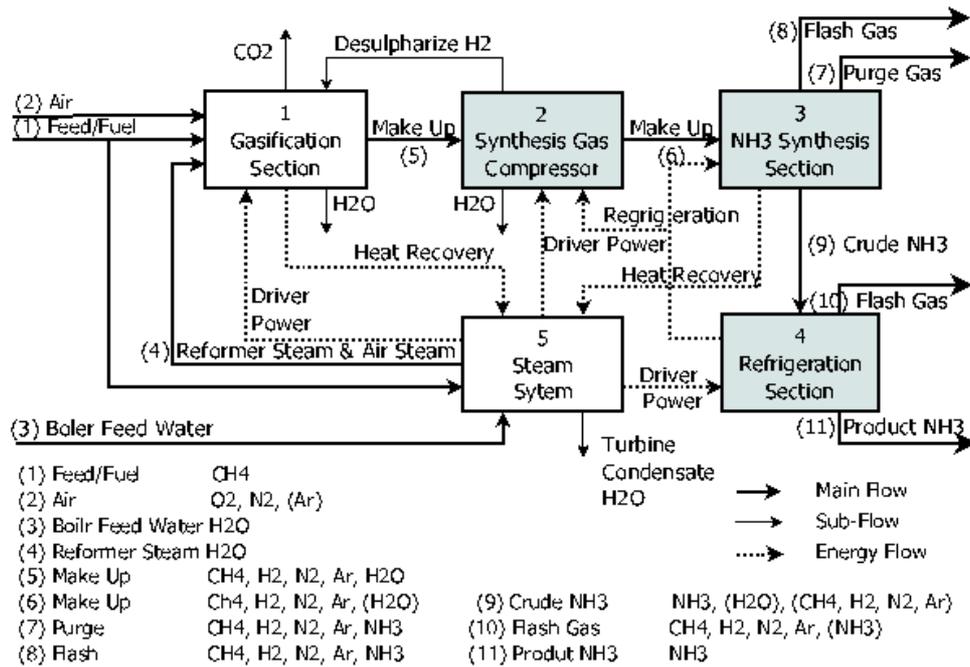


図 A1 アンモニア製造プロセスのセクションブロックスキーム

1. Gasification Section (ガス系)

(1) Feed のメタンと Steam System (スチーム系)からの(4)Reformer Steam のスチームを原料に、主として以下の(a1)メタン反応と(a2)シフト反応により、アンモニア合成の原料成分である水素を生成する。



複製される炭酸ガスは、脱炭酸工程により分離され大気放空されるか、近隣に尿素プラントがあれば、そちらに原料として送られる。もう一方のアンモニア合成における原料成分である窒素は、反応(a1)、(a2)で生成した水素の一部を(2)Air で燃焼させることで生成(反応(a3))する。燃焼熱は、吸熱反応である反応(a1)の一部に使われる。



プロセスによっては、反応(3a)により、過剰に窒素を生成し、脱炭酸、メタネーションの各工程を経たのちに、乾燥、深冷分離装置により、生成ガスを窒素洗浄し、水素/窒素比率を調整するとともに、NH₃ Synthesis Section (合成系)における不活性成分となる未反応メタン、空気中のアルゴンを分離するものもある。しかし、ここでは、乾燥、深冷分離のない、アンモニア製造プロセスについて述べる。

2. Synthesis Gas Compressor (合成ガス圧縮系)

Gasification Section (ガス系)から出力される(5)Make Up を、NH₃ Synthesis Section (合成系)への供給圧力まで、4 段ターボコンプレッサーで昇圧する。(5)Make Up には、Synthesis Gas Compressor 入口温度圧力条件に相当する飽和水蒸気が含まれる。水蒸気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、通常冷却媒体(冷却水)による冷却に加え、アンモニア冷媒による Refrigeration(冷凍)を用いて脱水をおこなう。プロセスによっては、Synthesis Gas Compressor の中間段に、(6) Make Up を乾燥させる装置(モルキュラーシーブドライヤー)が設置されているものもある。しかし、ここで述べるアンモニア製造プロセスには、Synthesis Gas Compressor にモルキュラーシーブドライヤーは設置されていないものとする。

3. NH₃ Synthesis Section (合成系)

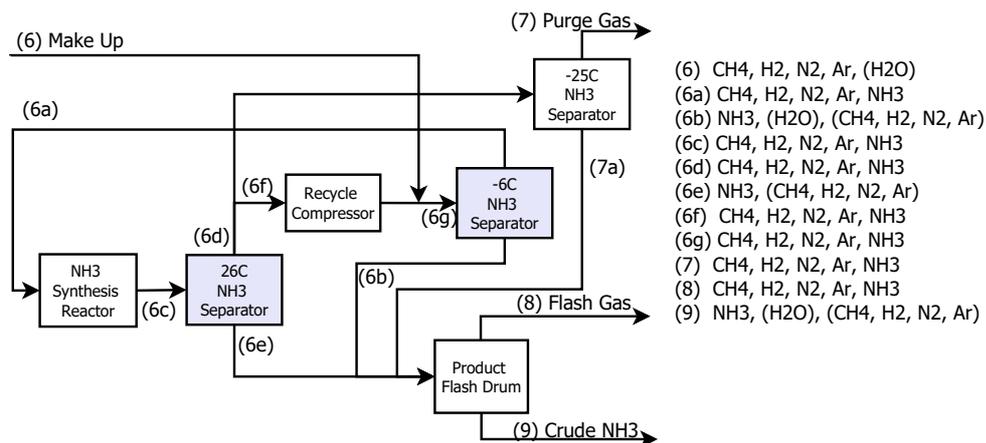


図 A2 合成系の BFD

Gasification Section (ガス系)で生成した水素、窒素より、4 段クエンチ型断熱反応器によりアンモニアを合成する。ここで述べるメタンを出発原料とする既存の代表的なアンモニア製造プロセスは、(6) Make Up に触媒毒となる水分を少量含むため、反応器に供給される前に、この水分を取り除く必要がある。当該プロセスでは、液体アンモニアに対して水が高い溶解度を示す特徴を用い、アンモニアの凝縮過程でアンモニアを吸収液とし、含まれる少量の水分を、安水として取り除く。

図 A2 に示すように、アンモニア合成反応器の出口流体(6c)は、未反応の水素、窒素の他、不活性なメタン、アルゴン、そして合成されたアンモニアを含む。製品アンモニアは、流体の温度を下げ、アンモニアを凝縮させて分離する。この凝縮を高圧アンモニア冷媒で冷却できる温度(約 26°C)と、中圧アンモニア冷媒で冷却できる温度(-6°C)の2段階のアンモニア分離器(NH₃ Separator)で行う。まず初めに反応器出口流体を 26°Cに冷却し、26°Cアンモニア分離器で液体アンモニア(6e)と、

メタン、水素、窒素、アルゴンと未凝縮のアンモニアを含むガス流体(6d)に分離する。ガス流体(6d)には不活性なメタン、アルゴンが含まれ、リサイクルにより不活性ガス成分が濃縮することを避けるために、ガス流体(6d)の一部を分流し、低圧アンモニア冷媒で冷却できる温度(-25°C)でアンモニアを凝縮分離(7a)し、ガス流体(7)はパージする。ガス流体(6d)の残りのガス流体(6f)は、リサイクルコンプレッサーに送られ、Synthesis Gas Compressor 吐出圧力まで昇圧し、(6)Make Up と混合する。ガス流体(6g)は、アンモニアを含まない(6) Make Up と混合されるため、ガス流体(6f)よりもアンモニア濃度は低い。そのような流体から、アンモニアを凝縮分離するために、リサイクルガスコンプレッサーによる昇圧後、中圧アンモニア冷媒で冷却でき温度(-6°C)まで冷却し、アンモニアを凝縮分離する。この時に、(6) Make-Up に含まれる少量の水成分は、液体アンモニアに安水として溶解し、液流体(6b)によって下流に運ばれ、最終的にオイルなどの他の不純物とともにドレンアウトされる。十分にドライとなったガス流体;(6g)と(6)Make-Up の混合ガス流体(6a)は、クエンチ流体温度 140°C※まで温められた後、クエンチされる流体を除いて活性温度 400°Cまで昇温された後、アンモニア合成反応器に送られる。

26°C、-6°C、-25°Cの異なる温度で凝縮分離された液体アンモニアには、少量のメタン、水素、窒素、アルゴンが溶解している。これら溶解しているガスをフラッシュ分離するために、液流体(6e)、(6b)、(7a)は、製品フラッシュドラム送られ、フラッシュガス流体(8)と粗アンモニア液流体(流体(9))に分離される。フラッシュガスは、燃料となるかガス回収装置に送られ、粗アンモニア(液流体(9))は、Refrigerant Section(冷凍系)に送られる。ただし、近隣に尿素プラントがあり、当該アンモニア製造プロセスから、原料となるアンモニアをパイプラインで送る場合には、”Hot Ammonia”と称して、粗アンモニア(液流体(9))を分流して尿素プラントに送液する。ただし、ここでは“Hot Ammonia”の送液量は 0.0kmol/h と仮定する。

※クエンチ温度 140°Cは、反応器出口流体の熱回収の都合から決まる温度である。

4. Refrigerant Section(冷凍系)

深冷分離装置を持たないアンモニア製造プロセスの操作温度、操作圧力では、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、Synthesis Gas Compressor(合成ガス圧縮系)における脱水や、主に NH₃ Synthesis Section(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。一方、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°C)に貯蔵するため、高純度の製品アンモニアを所定の温度まで冷却する必要がある。しかし、NH₃ Synthesis Section(合成系)からの粗アンモニア(流体(9))には、まだ若干量のメタン、水素、窒素、アルゴンが溶解しているため、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、アンモニア製造プロセスでは、一般に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ーと多段の冷媒(フラッシュ)ドラム/フラッシュシステムからなる、Refrigerant Section(冷凍系)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。

既存の代表的なアンモニア製造プロセスでは、冷凍コンプレッサーに 3 段ターボコンプレッサーが採用されている。言い換えれば、各段入口圧力に等しい飽和アンモニアガス温度に相当する 3 種類の温度レベルの冷凍冷媒が利用可能であるということになる。3 段のターボコンプレッサー各段

を、低圧段、中圧段、高圧段と呼称する。低圧段の入口圧力は、-33℃の製品アンモニアを払い出す冷凍ドラムの圧力と等しいので 1.013bar である。一方、高圧段吐出圧力は、出口ガスが通常冷却媒体(冷却水)で凝縮できる圧力である必要があり、冷却水の温度は 30℃供給、最高 40℃戻しであるので、40℃まで冷却できるとすることが出来ると考えられる。そこで、高圧段吐出圧力は、40℃の飽和アンモニア圧力より 15.5bar とする。もしも、他に情報がなければ、低圧段入口圧力と高圧段吐出圧力を用いて、(4a)式に示す i 段の圧縮係数 CPF_i (i 段の吐出圧力/ i 段の入口圧力)を求め、各段の圧縮係数は等しいと仮定して、低圧段、中圧段、高圧段の入口圧力、吐出圧力を求めることも出来る(表 A1 の())で表す。)

$$(4a) CPF_i = \left(15.5/1.013\right)^{1/3} = 2.483$$

ただし、以降、既存の代表的なアンモニア製造プロセスのシミュレーションでは、冷凍冷媒温度が、表 A1 に示すように-33℃、-12℃、13℃が設計値であることから、アンモニア飽和圧力を算出し、表 A1 のように、低圧段吐出圧 2.68bar、中圧段吐出圧 6.80bar とした。

表 A1 アンモニア冷凍コンプレッサー各段入口、吐出圧力

	低圧段	中圧段	高圧段
入口圧力(bar)	1.013	2.68 (2.515)	6.80 (6.245)
吐出圧力(bar)	2.68 (2.515)	6.80 (6.245)	15.500
NH3 冷凍冷媒温度(℃)	-33	-12	13

昨今、省エネルギーの観点から、冷凍系に 4 段ターボコンプレッサー採用し、それを有効に活用することのできるプロセスが設計されている。各段の入口圧、吐出圧、NH₃ 冷凍冷媒温度の設定は、概念設計段階であれば、上記(4a)式と同様に決めることが出来る。

5. Steam System(スチーム系)

Gasification Section (ガス系)では、大量のスチームと燃料が必要となり、高温の排熱が生成される。また、Gasification Section(ガス系)における原料ガスの圧縮、空気の圧縮、Synthesis Gas Compressor (合成ガス圧縮系)における合成系への供給ガスの圧縮、Refrigerant Section (冷凍系)のアンモニア冷凍コンプレッサーなど、多くの動力を必要とする。Gasification Section(ガス系)、NH₃ Synthesis Section (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として、Steam System(スチーム系)が必要となる。ただし、グリーンアンモニア製造プロセスでは、ガス系は不必要となる。このため大規模な Steam System も不要となるため、ここではこれ以上の説明は省略する。

A-2: 合成ガス圧縮系、合成系、冷凍系のシミュレーション

「図 A1 アンモニア製造プロセスのセクションブロックスキーム」の 1~5 のセクションの内、塗りつぶした 3 つのセクション(合成ガス圧縮系、合成系、冷凍系)がグリーンアンモニア製造プロセスに関連する。アンモニア製造プロセスの設計は、プロセス流体、冷凍冷媒含めて冷熱の有効利用が一つのカギであり、その効果をプロセスシミュレーションで評価しようとする、合成系だけでも、反応器、分離器を含めたオーバーオールのリサイクルループの内側に、熱回収システムのための多重ループが存在する構造となり、上手くループ構造を階層化させないと、計算が収束しなかったり、発散してしまったりする。その上冷凍系は、冷凍コンプレッサーの各段がループ構造を形成し、合成系の計算収束過程で冷凍冷媒の熱負荷が変化すると、冷凍コンプレッサー各段の入口流量バランスが変化し、冷凍コンプレッサー廻りのループ計算が変わり、収束計算が再び始まる、といった多重ループに加えて、セクション間のインターアクションが収束計算負荷を増大させてゆく特徴を有する。従って、3 セクションを一つのシミュレーションモデルとして解く場合、何らかの工夫が必要となる。

以下に示す条件で、既存の代表的なアンモニア製造プロセスの合成ガス圧縮系、合成系、冷凍系の 3 セクションを一つのシミュレーションモデルとしてシミュレーションを行い、PFD、物質収支テーブルを作成した。

(1) 合成ガス圧縮系供給原料

表 A2 合成ガス圧縮系への供給原料組成 (Dry 基準)

Temperature [C]	40.0	
Pressure [bar]	26.0	
Components	[kmol/h] (Adjusted) ※	[-] Molar Fraction
Methane	39.67	0.0075
Hydrogen	3913.87	0.7418
Nitrogen	1306.81	0.2477
Argon	15.66	0.0030
Ammonia	0.00	0.0000
Dry total	5276.01	1.0000

※(2)に示す生産量を満たすように、供給量を調整した後の値を示す。

(2) 製品仕様

- 生産量 : 1,000 MTD
- 出荷形態 : 常圧、液体アンモニア

(3) Simulator と Property Package

- Simulator : DWSim 7.50
- Property Package : Peng-Robinson (PR)
- Binary Interaction Parameters: k_{ij}

:表 A3 に示すように、水素-アンモニア、窒素-アンモニアの組み合わせに対して、UNIFAC により推算する機能を用いて、 k_{ij} (old) から k_{ij} (new) に変更した値を用いた。

表 A3 Binary Interaction Parameters

ID1	ID2	k_{ij} (old)	k_{ij} (new)
Hydrogen	Ammonia	0.0000	0.000620
Nitrogen	Ammonia	0.2193	0.001973

(4) 合成圧力:200bar(4 段クエンチ反応器の 4 段目触媒層出口圧力)

以下に、合成ガス圧縮系、合成系、冷凍系ごとにシミュレーション結果としての PFD、物質収支を示し説明を加える。PFD には、各主要機器の Item No と Description、熱交換器の熱負荷、コンプレッサー各段の所要動力と軸動力を記載した。ただし、コンプレッサーは、断熱効率 75%、機械損失 2%とした。また、Item No は次の様に表すこととする。

- Item No は、X-ABCC の形式をとる。
- X は機器の種類を表し、E:熱交換器、C:コンプレッサー、F:ヴェッセルやドラム、R:反応器を表す。
- A はプラント識別番号を表し、アンモニア製造プラントは、この識別番号を 1 とする。
- B はセクション番号を表し、2: 合成ガス圧縮系、3: 合成系、4: 冷凍系を表す。
- CC は機器番号を表し 01~99 として、上流側から順に番号を振ることとする。

熱負荷の単位は GJ/h、軸動力の単位は kW を用いる。

1. Synthesis Gas Compressor (合成ガス圧縮系)

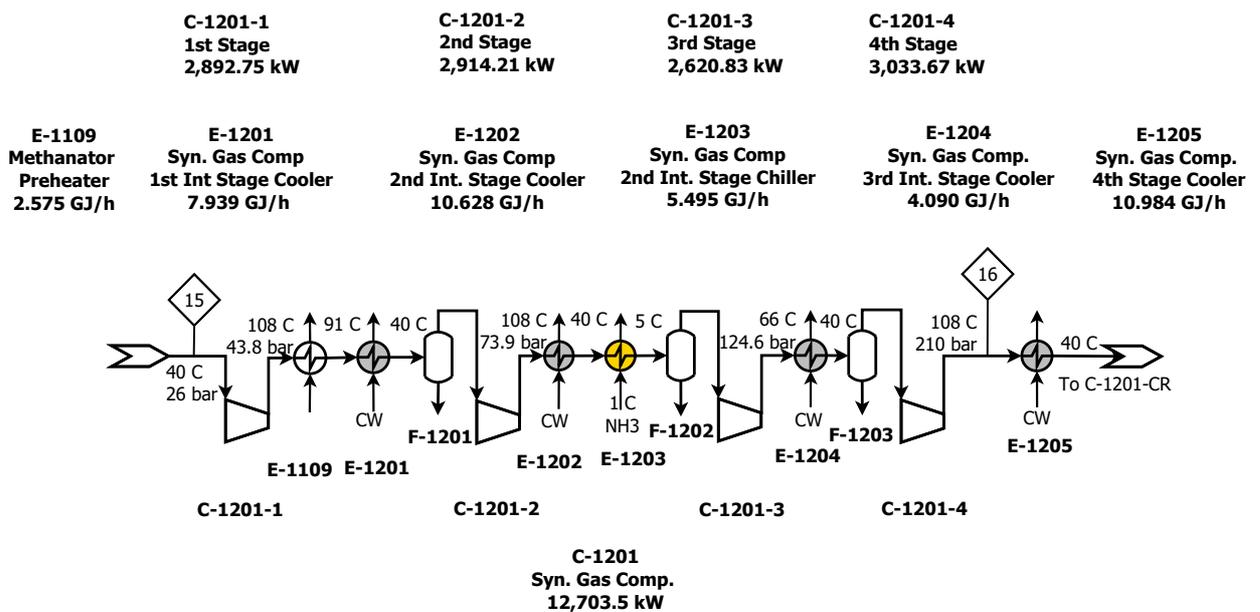


図 A3 合成ガス圧縮系 PFD

既存の代表的なアンモニア製造プロセスでは、合成ガスコンプレッサーに4段ターボコンプレッサーを採用する。1段出口は、メタネータープレヒーターで熱回収された後に冷却水クーラーで40℃まで冷却する。脱硫用の水素が必要な場合には、1段吐出ガスを分流して、ガス系にリサイクルするが、ここでは省略する。2段出口で最も効率的に脱水することができるため、2段吐出流体は、冷却水クーラーで40℃まで冷却した後に、中圧冷凍冷媒を用いて5℃まで冷却を行い脱水している。3段、4段吐出流体は、冷却水クーラーで、40℃まで冷却する。一段入口圧力は26barで4段吐出圧力は、リサイクルコンプレッサー吐出圧力と同じ210barである。各段の操作圧力は、式(4a)と同様に式(5a)を用いて、圧縮係数を求め、各段の圧縮係数は等しいと仮定して、各段の入口圧力、吐出圧力を算出している。ただし、これは比熱比が温度圧力によって変わらないと仮定したとき、総所要動力が最小となる各段の吐出/入口圧力の組み合わせであり、プロセス評価を容易に行うための簡易手法である。

$$(5a) \text{ CPF}_i = (210.0/26.0)^{1/4} = 1.6858$$

ただし、 CPF_i は、 i 段の圧縮係数である。設備的にはリサイクルコンプレッサーは、この合成ガスコンプレッサーに含まれるが、機能的には合成系のユニットとしたほうが考えやすい。そこで、Item No だけ合成ガス圧縮系の表記:C-1201-RCを付けて、合成系のPFDに記載した。また、図A3のC-1201 Syn. Gas Comp. 軸動力12,704kWには、C-1201-1～C-1201-4の所要動力に加えて、リサイクルコンプレッサーC-1201-RCの所要動力988kWを加えて0.98で除したものである。図A3において、白抜きの熱交換器は、プロセス流体との熱交換器を表し、グレーは冷却水クーラーを、山吹色は、中圧冷凍冷媒(-12℃)によるChillerを表す。ただし、E-1203はプロセス流体側に凝縮水が現れるため、氷結による閉塞を危惧してアンモニアのFlash温度が1℃となるように圧力制御をしているが、シミュレーション上は、1℃の冷凍冷媒を意識する必要はない。

表 A4 合成ガス圧縮系物質収支

Master+ B2 E14 Property Table			
Object	15	16	
Temperature	40.00	108.16	C
Pressure	26.00	210.00	bar
Mass Total Flow	45,759.90	45,759.90	kg/h
Molar Flow (kmol/h)			
Methane	39.67	39.67	kmol/h
Hydrogen	3,913.87	3,913.87	kmol/h
Nitrogen	1,306.81	1,306.81	kmol/h
Argon	15.66	15.66	kmol/h
Ammonia	0.00	0.00	kmol/h
Total	5,276.01	5,276.01	
Molar Fraction			
Methane	0.0075	0.0075	
Hydrogen	0.7418	0.7418	
Nitrogen	0.2477	0.2477	
Argon	0.0030	0.0030	
Ammonia	0.0000	0.0000	
Total	1.0000	1.0000	

表 A2 に合成ガスコンプレッサー入口ガス組成が、Dry 基準示してあり、正確にはこの入口ガスには、温度圧力条件に対して飽和の水蒸気が含まれる(約 0.2mol%)。しかし、水を登録成分として、合成ガス圧縮系、合成系、冷凍系の 3 セクションを一つのシミュレーションモデルとしてシミュレーションを行うと、DWSim は Flash 計算で不具合が出る傾向にある(Peng-Robinson、SRK における水の取り扱いが他の成分(HC)と異なるからかもしれない)。グリーンアンモニア製造プロセス設計課題では、原料水素と原料窒素は Dry を仮定しているので、水の存在を考慮せずとも良い可能性もあるが、合成系、冷凍系で既存の代表的なアンモニア製造プロセスでは、処理されていない Flash ガス中の NH₃ を回収する場合、どのように回収するか、NH₃ 以外の水素、窒素をどのように扱うのかによっては、Wet ガスを合成ガス(原料ガス)コンプレッサーにリサイクルする場合も十分に考えられる。その場合は、個別に対することとして、既存の代表的なアンモニア製造プロセスの合成ガス系、合成系、冷凍系のシミュレーションにおいては、表 A4 に示す様に合成ガスコンプレッサー入口ガスの飽和水蒸気を無視して、水を登録成分から外し、Dry 基準でシミュレーションを続けることとした。

2. NH₃ Synthesis Section (合成系)

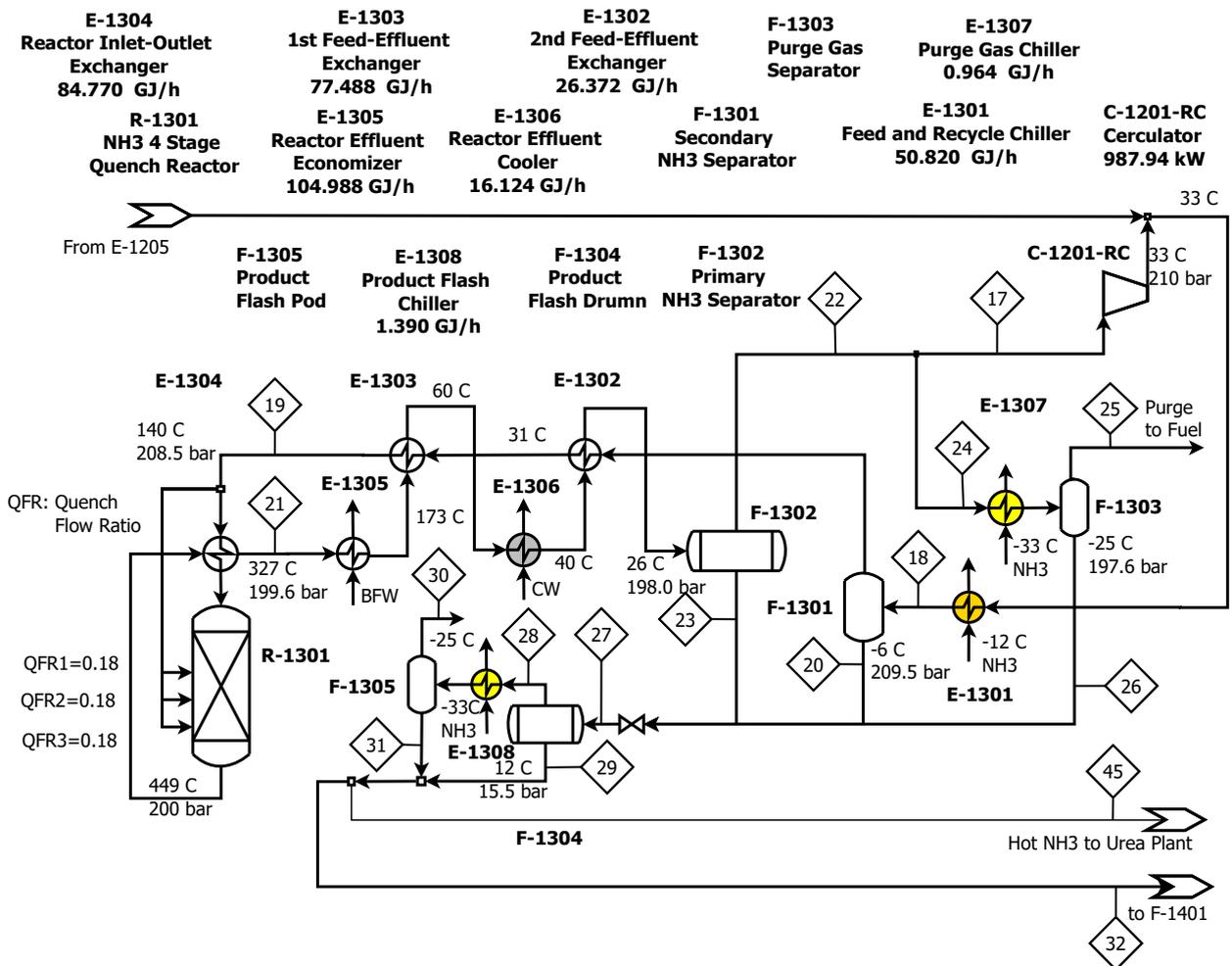


図 A4 合成系 PFD

合成ガスコンプレッサー4段吐出ガス(流体番号16)は、E-1205によって40℃まで冷却された後、リサイクルガスと混合され、E-1301 Feed and Recycle Chillerにより中圧の冷凍冷媒を用いて-6℃まで冷やされ、微量の水を溶解した凝縮アンモニア液は、F-1301 Secondary NH₃ Separatorで気液分離される。凝縮しなかったアンモニアと水素、窒素ガス、および反応に不活性なメタンとアルゴンは、E-1302、E-1303の二つのFeed-Effluent Exchangerによって、140℃まで加熱され(流体番号19)、クエンチガスを分流した後に反応器第一段触媒層の入口温度400℃までE-1304 Reactor Inlet-Outlet Exchangerで加熱し、反応器に供給される。クエンチ流量比は、簡単のため全供給量に対して、一律18.0mol%とした。反応器4段触媒層出口温度は約450℃あり、このガスをE-1304で327℃まで熱回収することで、反応器第一段触媒層の入口ガスの加熱を行っている。E-1304出口ガス(流体番号21)は、既存の代表的なアンモニア製造プロセスでは、スチーム系の高圧エコノマイザー(Deairator 出口水をボイラー供給条件(105bar,315℃))まで加熱)E-1305で熱回収される。ただし、グリーンアンモニア製造プロセスには、スチーム系を持たないため、この熱を如何に有効に使うかが重要となる。E-1305出口ガスは、E-1306冷却水クーラーを挟んで、E-1303、E-1302で反応器入口流体に熱を与え、26℃まで冷却されF-1302 Primary NH₃ Separatorで凝縮アンモニア(流体番号23)とそれ以外のガス流体(流体番号22)とに気液分離される。このガス流体は、アンモニアの合成反応により水素、窒素の量が減り、アンモニアに転化し後に、26℃まで冷却することで転化したアンモニアが凝縮し、気層アンモニア濃度が下がった状態にある。言い換えれば、リサイクルループ中、不活性であるメタンとアルゴンの濃度が最も高くなるポイントであり、パージポイントとして最も適した位置と言える。そこで、流体番号22の1.5%(パージ比率)を分流(流体番号24)し、低压冷凍冷媒で-25℃まで冷却した後にF-1303で流体番号24中のアンモニアを回収(流体番号26)し、残りのガス(流体番号25)は、燃料としてパージする。F-1301、F-1302、F-1303の異なる温度レベルで回収された液体アンモニアには、メタン、水素、窒素、アルゴンが溶け込んでいるので、フラッシュバルブで15.5barに減圧(流体番号27)し、溶解したガス成分を分離する。分離したガス流体(流体番号28)にはアンモニアが多く含まれているので、低压冷凍冷媒で-25℃まで冷却してF-1305でアンモニアを回収する。F-1305のガス流体(流体番号30)は、燃料として系外に送られ、回収されたアンモニア(流体番号31)は、F-1304の液流体(流体番号29)と合わせて、冷凍系送られる(流体番号32)。図A4において、白抜きは熱交換器は、プロセス流体との熱交換器を表し、グレーは冷却水クーラーを、山吹色は中圧冷凍冷媒(-12℃)によるChillerを、黄色は低压冷凍冷媒(-33℃)によるChillerを表す。

表A5、A6に合成系の物質収支を示す。流体番号19(反応器入り口ガス)を見る。合成系への供給ガス(流体番号16)の水素-窒素比率; $H_2/N_2 \approx 3.0$ に対して、反応器入口の $H_2/N_2 = 14880.7/4732.84 \approx 3.14$ と、量論比の3.0と比べると水素リッチとなっている。また、同じく流体番号19の不活性成分のメタンとアルゴンのモル濃度は、 $0.0512+0.0152=0.0664$ であり、パージ比率の割にイナートレベルが低いように思える。一方、反応器入口のアンモニア濃度は、0.0486と多少高めのものであるが、既存の代表的なアンモニア製造プロセスの標準合成圧が300barであり、今回合成圧を200barと100bar下げたことを考慮すれば、納得できないわけではない。また、反応器出口アンモニア濃度は、0.1783と、問題のない濃度を示している。定性的というより、感覚的な評価ではあるものの、アンモニアに対するガス成分の溶解度に

は、多少問題があるように思えるが、極端なずれというわけでもない。また、グリーンアンモニア製造プロセスの原料は、水素と窒素のみであり、パージの影響は考慮の必要がない。そこで、既存の代表的なアンモニア製造プロセスの説明は、このまま進めることにする。

表 A5 合成系物質収支-1

Master Property Table									
Object	17	18	19	20	21	22	23	24	
Temperature	26.35	-6.00	140.00	-6.00	326.67	26.35	26.35	26.35	C
Pressure	198.00	209.50	208.50	209.50	199.60	198.00	198.00	198.00	bar
Mass Total Flow	186,896.00	232,656.00	211,834.00	20,822.70	211,823.00	189,742.00	22,124.50	2,846.13	kg/h
Molar Flow (kmol/h)									
Methane	1,101.48	1,141.17	1,132.31	8.86	1,132.29	1,118.25	14.04	16.77	kmol/h
Hydrogen	10,981.80	14,895.60	14,880.70	14.78	11,178.20	11,149.00	27.43	167.24	kmol/h
Nitrogen	3,434.02	4,740.79	4,732.84	7.94	3,498.65	3,486.31	12.41	52.29	kmol/h
Argon	325.63	341.29	336.58	4.71	336.57	330.58	5.99	4.96	kmol/h
Ammonia	2,224.31	2,224.36	1,035.94	1,188.45	3,503.68	2,258.18	1,248.18	33.87	kmol/h
Total	18,067.24	23,343.21	22,118.37	1,224.74	19,649.39	18,342.32	1,308.05	275.14	
Molar Fraction									
Methane	0.0610	0.0489	0.0512	0.0072	0.0576	0.0610	0.0107	0.0610	
Hydrogen	0.6078	0.6381	0.6728	0.0121	0.5689	0.6078	0.0210	0.6078	
Nitrogen	0.1901	0.2031	0.2140	0.0065	0.1781	0.1901	0.0095	0.1901	
Argon	0.0180	0.0146	0.0152	0.0038	0.0171	0.0180	0.0046	0.0180	
Ammonia	0.1231	0.0953	0.0468	0.9704	0.1783	0.1231	0.9542	0.1231	
Total	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	

表 A6 合成系物質収支-2

Object	25	26	27	28	29	30	31	32	
Temperature	-25.00	-25.00	10.11	10.11	10.11	-25.00	-25.00	9.36	C
Pressure	197.60	197.60	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	bar
Mass Total Flow	2,361.01	485.11	43,432.30	2,312.85	41,119.50	1,387.85	925.00	42,044.50	kg/h
Molar Flow (kmol/h)									
Methane	16.55	0.22	23.12	17.87	5.24	17.72	0.16	5.40	kmol/h
Hydrogen	167.03	0.21	42.42	41.09	1.33	41.07	0.02	1.35	kmol/h
Nitrogen	52.17	0.13	20.48	19.34	1.14	19.32	0.02	1.16	kmol/h
Argon	4.82	0.14	10.84	7.61	3.23	7.49	0.12	3.35	kmol/h
Ammonia	6.15	27.72	2,464.36	64.45	2,399.91	10.61	53.85	2,453.76	kmol/h
Total	246.72	28.42	2,561.22	150.36	2,410.85	96.20	54.17	2,465.02	
Molar Fraction									
Methane	0.0671	0.0079	0.0090	0.1189	0.0022	0.1842	0.0029	0.0022	
Hydrogen	0.6770	0.0075	0.0166	0.2733	0.0006	0.4269	0.0004	0.0005	
Nitrogen	0.2115	0.0045	0.0080	0.1286	0.0005	0.2008	0.0004	0.0005	
Argon	0.0195	0.0048	0.0042	0.0506	0.0013	0.0778	0.0022	0.0014	
Ammonia	0.0249	0.9754	0.9622	0.4286	0.9955	0.1103	0.9941	0.9954	
Total	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	

3. Refrigerant Section (冷凍系)

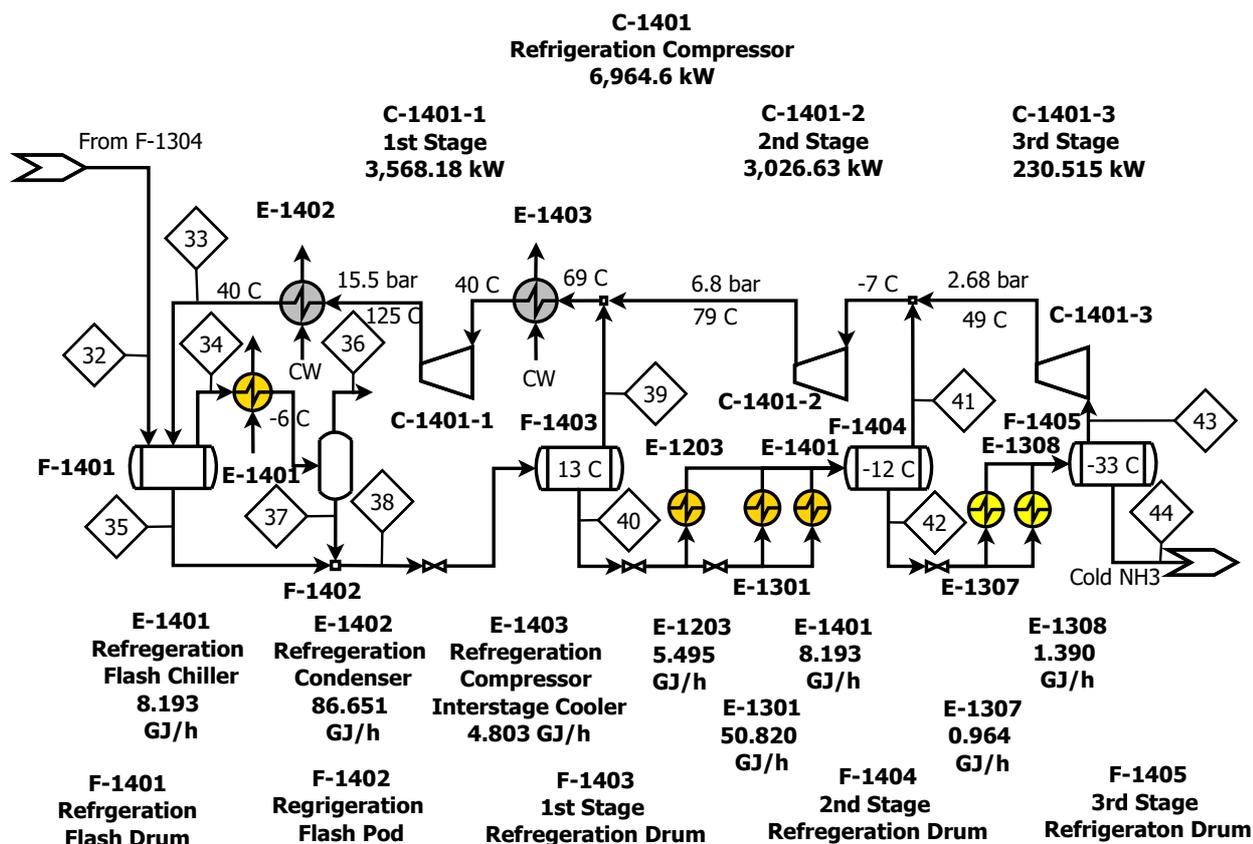


図 A5 冷凍系 PFD

F-1304、F-1305 でガス成分をある程度取り除いた Crude アンモニア(流体番号 32)のアンモニア濃度は、0.995 で少量のメタン、水素、窒素、アルゴンを含む。このまま、冷凍系の多重の冷凍冷媒ドラムと冷凍コンプレッサーからなるリサイクルループに供給したとすると、ガス成分が濃縮する恐れがある。そこで、第一段冷凍冷媒ドラム(F-1403)に供給する前に、F-1401、F-1402 のフラッシュシステムで、溶解しているガス成分をフラッシュさせる。ただし、この時ガス成分が非常に少ないがゆえに、フラッシュ計算が収束しない場合が起こる。そこで、図 A5 の流体番号 38 以降、ガス成分流量が 0.0 となるように、F-1401、F-1402 の液流体(流体番号 35、37)から成分分離器 (DWSim では、Compound Separator と称している) を用いて、メタン、水素、窒素、アルゴンを切り出して、ガス流体(流体番号 34、36) に混合させた。アンモニアのモル分率 1.0 とした流体番号 38 は、減圧バルブで 6.8bar でフラッシュされ F-1403 第 1 段冷凍冷媒ドラムに供給される。ガス流体 (流体番号 39) は、E-1403: 冷凍コンプレッサー中間段クーラーを介し C-1401-1: 第 1 段冷凍コンプレッサーへ送られ(リサイクルされ)、液流体 (流体番号 40) は、減圧バルブで減圧フラッシュさせる。図 A5 の PFD では E-1203: 合成コンプレッサー第 2 段中間段チラーに水が含まれるために、1°C の冷凍冷媒となるように圧力が制御された後に、2.68bar でフラッシュされ、E-1301: 供給-リサイクルチラー、E-1401: 冷凍冷媒チラーのプロセス流体を-6°C まで冷却させた後、F-1404: 第 2 段冷凍冷媒ドラムに供給される。F-1404 ガス流体(流体番号 41)は、C-1401-2: 第 2 段冷凍コンプレッサーに送られ (リサイク

ルされ)、液流体(流体番号42)は、1.013barまで減圧させる。-33℃となった冷凍冷媒は、E-1307: パージガスチラー、E-1308: 製品フラッシュチラーのプロセス流体を-25℃まで冷却させて、F-1405: 第3段冷凍冷媒ドラムに供給される。F-1405 ガス流体(流体番号43)は、C-1401-3: 第3段冷凍コンプレッサーに送られ、液流体(流体番号44)は、製品タンクへ送られる。

流体43は、C-1401-3で2.68 barに昇圧された後、流体41と合流し、C-1401-2入口に供給される。C-1401-2吐出(6.8 bar)は、流体番号39と合流後、水クーラーE-1403で40℃まで冷却してから、C-1401-1に供給され、15.5barまで昇圧し、E-1402: 冷凍冷媒コンデンサーでアンモニアは凝縮させられて、F-1401に供給(リサイクル)される。ただし、ここではF-1401、F-1402の気液平衡計算を収束させるために、E-1402出口の蒸気比率を0.1に仮定してシミュレーションを行った。

表 A7 冷凍系物質収支-1

Object	32	33	34	35	36	37	38	39	
Temperature	9.36	39.99	38.81	38.85	-5.99	-6.00	36.68	13.04	C
Pressure	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	6.80	bar
Mass Total Flow	42,044.50	73,494.90	6,272.73	109,280.00	296.18	5,976.56	115,257.00	10,966.40	kg/h
Molar Flow (kmol/h)									
Methane	5.40	0.00	5.40	0.00	5.40	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Hydrogen	1.35	0.00	1.35	0.00	1.35	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Nitrogen	1.16	0.00	1.16	0.00	1.16	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Argon	3.35	0.00	3.35	0.00	3.35	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Ammonia	2,453.76	4,315.48	353.31	6,416.73	2.38	350.93	6,767.66	643.93	kmol/h
Total	2,465.02	4,315.48	364.57	6,416.73	13.64	350.93	6,767.66	643.93	
Molar Fraction									
Methane	0.0022	0.0000	0.0148	0.0000	0.3958	0.0000	0.0000	0.0000	
Hydrogen	0.0005	0.0000	0.0037	0.0000	0.0990	0.0000	0.0000	0.0000	
Nitrogen	0.0005	0.0000	0.0032	0.0000	0.0851	0.0000	0.0000	0.0000	
Argon	0.0014	0.0000	0.0092	0.0000	0.2457	0.0000	0.0000	0.0000	
Ammonia	0.9954	1.0000	0.9691	1.0000	0.1744	1.0000	1.0000	1.0000	
Total	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	

表 A8 冷凍系物質収支-2

Object	40	41	42	43	44	45	
Temperature	13.04	-11.95	-11.95	-33.37	-33.37	10.59	C
Pressure	6.80	2.68	2.68	1.01	1.01	16.50	bar
Mass Total Flow	104,290.00	57,615.20	46,665.20	4,937.64	41,731.10	0.00	kg/h
Molar Flow (kmol/h)							
Methane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Hydrogen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Nitrogen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Argon	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	kmol/h
Ammonia	6,123.73	3,383.06	2,740.09	289.93	2,450.37	0.00	kmol/h
Total	6,123.73	3,383.06	2,740.09	289.93	2,450.37	0.00	
Molar Fraction							
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Nitrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Argon	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Ammonia	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	
Total	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	

表 A7、A8 に冷凍系廻りの物質収支を示す。流体番号 44 は製品タンクに運ばれる製品を表す。流量 $2,450\text{kmol/h} \times 24\text{h/d} / 1000\text{kg/ton} \times 17.03 = 1001\text{ton/d}$ で生産量の制約を満たしていることがわかる。

4. 熱交換器網(HEN: Heat Exchanger Network)シミュレーションのための注意点

フローシートシミュレーションにおいて熱交換器のシミュレーションを行う方法には、その目的に応じて二つのやり方がある。一つは“Heat Exchanger”ユニットを用いる方法であり、もう一つは“Cooler”ユニットと“Heater”ユニットとを“Energy Stream”で繋げる方法である。単独に熱交換器の単純計算(熱収支の計算を目的とする)をするのであれば、どちらの計算も大差ないがフローシートの中で熱交換器をシミュレーションするとなると大きく異なる。“Heat Exchanger”ユニットをフローシートシミュレーションに使う場合は、同ユニットの Primal Flow 出口とフローシート上、トポロジカルに接続されたユニットの出口流体が、Secondary Flow の入口流体となるため、新たなリサイクル構造を必ず作り出すこととなる。対して、“Cooler”ユニットと“Heater”ユニットを繋げて熱交換器の熱収支計算を行う方法では、“Cooler”ユニットで算出される熱放出量を“Heater”ユニットに渡して、低温流体の出口状態を計算しているだけなので、“Cooler”ユニットと“Heater”ユニットが同一のリサイクルループに含まれていない限り、シーケンシャルモジュラーアプローチでは、リサイクル構造は作り出さない。無論、熱交換器内部の温度プロファイルが重要な場合は、“Heat Exchanger”ユニットでシミュレーションせざるを得ないが、既存の代表的なアンモニア製造プロセスのフローシートシミュレーションのように、多重のリサイクル構造を有して、それらの収束計算が、物質収支、熱収支計算の成否を決めるような場合で、リサイクル数の削減につながるのであれば、“Cooler”ユニットと“Heater”ユニットを“Energy Stream”で繋げて熱交換器の熱収支計算を行う方法を最大限活用すべきである。

以上のことから、図 A3、A4、A5 に示す PFD を求めるための DWSim 7.50 によるフローシートシミュレーションでは、図 A4 合成系の熱交換器;E-1302、E-1303、E-1304 は“Heat Exchanger”ユニットを用いて、アンモニア冷凍冷媒を用いる Chiller; 図 A3、A4、A5 で山吹色、黄色で塗った E-1203、E-1301、E-1401、E-1307、E-1308 は、“Cooler”ユニットと“Heater”ユニットを“Energy Stream”で繋げて熱交換器の熱収支計算を行った。

5. 収束の確認(H2 Balance)

表 A9 水素、アンモニア収支

Master Property Table	15	25	30	36	44	
Object						
Temperature	40.00	-25.00	-25.00	-5.99	-33.37	C
Pressure	26.00	197.60	15.50	15.50	1.01	bar
Mass Flow	45,759.90	2,361.01	1,387.85	296.18	41,731.10	kg/h
Molar Flow	5,276.00	246.72	96.20	13.64	2,450.37	kmol/h
Molar Flow (Mixture) / Methane	39.67	16.55	17.72	5.40	0.00	kmol/h
Molar Flow (Mixture) / Hydrogen	3,913.87	167.03	41.07	1.35	0.00	kmol/h
Molar Flow (Mixture) / Nitrogen	1,306.81	52.17	19.32	1.16	0.00	kmol/h
Molar Flow (Mixture) / Argon	15.66	4.82	7.49	3.35	0.00	kmol/h
Molar Flow (Mixture) / Ammonia	0.00	6.15	10.61	2.38	2,450.37	kmol/h

入力された水素に対して、出力された水素(アンモニアとして出力された量を含む)を比較し、収束性の検証を行う。表 A9 に、合成ガス圧縮系への供給流体(流体 15)、3 つの系から出力される流体(合成系のパージ(流体 25)、合成系の製品フラッシュ(流体 25)、冷凍系の冷媒フラッシュ(流体 30)、低温アンモニア(流体 44))を物質収支表から抜粋したものである。合成ガス圧縮系へ供給される水素量は、 3913.87kmol/h であるのに対して、パージ、製品フラッシュ、冷媒フラッシュ、Cold アンモニアとして出力される水素量は、 $167.03+41,07+1.35+0.0=209.45$ である。加えて、アンモニアとして系外に出力される量は、 $6.15+10.61+2.38+2450.37=2469.50\text{kmol/h}$ であり、これを水素量に換算すると、 $3,704.25\text{kmol/h}$ である。従って水素バランスをとると、入力： 3913.87kmol/h 、出力： $209.45\text{kmol/h}+3,704.25\text{kmol/h}=3913.70\text{kmol/h}$ 、 $\Delta H_2=0.17\text{kmol/h}$ であり、収束していると判断できる。もしも、この値が十分に 0 に近い値でなければ、十分に 0 に近い値となるまで、Simulator の Solver のスタートスイッチをクリックし、Simulation を繰り返す。