最近の低温技術

佐藤 禎 司*・倉園 銀 博*

(昭和41年6月23日受理)

Recent Advances in Cryogenic Engineering

Teiji SATO and Toshihiro KURASONO

(Nippon Sanso, Tokyo Factory, Shimomaruko, Tokyo)

(Received June 23, 1966)

1. はしがき

最近の低温技術は大型空気分離装置の確立から、さらに完全な装置へと進展しつつあり、低温をうることだけでなく、低温を利用することが多方面で行なわれるようになってきた。最近の傾向を空気分離装置、ガス分離装置、特殊深冷装置の3つに大別し、各々について概説する。

2. 空気分離装置

近来大型空気分離装置の発展は目ざましいものがあり、プロセス的にはすでに技術が確立されている。最近

は運転操作の簡易化および安全性向上の面で進歩がつけられている。最近の代表的な大型装置のフローシートを図1に示す。

2.1 空気分離装置用材料の転換

従来空気分離装置の主要材料としては銅およびステンレスを使用してきたが、最近は全面的にアルミニウムが使用されつつあり、昨今の銅材の値上りに伴ない、さらに一層今後の進展が予想される。また従来の銅材では、アセチレンによる起爆原因としてのアセチレン銅の生成が問題となっており、安全対策上、つねに頭を痛めていたことであったがアルミニウムはこの点において全く問題はない。その上アルミニウムは加工性に優れた材料であ

図1 全低圧式空気分離装置系統図

* 日本酸素(株) 東京製作所 (東京都大田区下丸子 2 の 12 の 15)

り、アルゴン熔接技術の向上とあいまって、プラントは全溶接構造を採用しうようになった。

2.2 大型プラント用熱交換器

従来の大型プラントの蓄冷器は蓄冷体として石を使用していたが、アルミニウム製リバーシング熱交換器が採用されつつある。リバーシング熱交換器は蓄冷器と同様に空気中の水分、炭酸ガスの除去を低圧窒素ガスにより、流路交換して行うものであり、アルミニウムの採用は重量の軽減及び起動時間の短縮等の利点があり、今後の進出が予想される。

2.3 アセチレン除去対策

従来のプラントではアセチレン除去対策として、主凝縮器中にアセチレンを濃縮させないように、副凝縮器を使用し、熱交換器で強制蒸発をさせていた。この方法は副凝縮器自身がかならずしも安全であるとはいえない。この欠点を補うため、強制的に循環吸着器を使用してアセチレンを吸着する方法があり、液の循環には特殊なポンプを使用している。

2.4 脱水・脱炭酸

中小型のプラントでは、炭酸ガス除却に苛性ソーダ洗浄を行っていたが、最近いわゆるモレキュラーシーブの吸着法が開発され、米国ではほとんどの新装置で採用されており、欧州および日本でも実用化の段階に入ってきている。

2.5 不活性ガスの製造

従来アルゴンは空気分離装置の副製品として、通常液体窒素、液体酸素との同時採取による場合が多く、アルゴンの採取率は約50%前後であった。しかし種々技術的改良の結果、収率は60~70%に向上している。その一例を図示する(図2)。詳細は専門的になるので略する。また空気中に含まれているネオンを採取する装置が最近付設されるようになってきた⁽¹⁾(図3)。

2.6 液体メタン利用空気分離装置

大型空気分離装置は酸素ガスの大量使用を目的とするものであるが、現在ほとんどの装置が 5 kg/cm^2 の圧縮空気が必要としている。酸素の値段は 5 kg/cm^2 に圧縮する動力費がほとんどであり、この圧力を低下させることも検討されつつある。

最近、都市ガス、発電用エネルギー及び化学工業原料として液化メタンの導入計画が進められており、液メタンの大量輸入が実現されれば空気分離装置におよぼす影響も大きなものとなろう。即ち液メタンは常圧で -161°C

図2 アルゴン製造法

図3 ネオン分離系統図

の低温液体であり、圧縮空気との熱交換により、容易に空気を液化でき、非常に安い費用で、液酸、液窒が製造できる。従来は液酸装置等での液製品採取率は約20%程度であったが、液メタンの使用により、液採取率を飛躍的に上昇させることが可能である。

2.7 その他

今後の問題として期待されるものには、空気圧縮機の高効率化、無潤滑式大型酸素圧縮機などがある。又小型空気分離装置では酸素を製品とする場合が少く、高純度窒素ガスの採取が主となっており、装置の自動化と共にプロセスの簡易化が研究されている。その一例を図4に示す。

3. 低温ガス分離装置

3.1 大型コークス炉ガス分離装置

我国の水素需要、アンモニア需要はプロセスの転換に

図 4 小型空気分離器系統図

より低温プラントの新製作は少ないが、ここに示す装置は大容量のコールクスガス分離装置で、装置の簡易化および運転人員の節約を目的としている⁽²⁾ (図 5)。

原料ガスの組成を表 1 に示す。この装置の特長をあげると

(1) 建設費が安い

原料ガスの冷却に蓄冷器方式を採用しており、そのために従来の装置に比して材料および製作費が安くなり、とくに大容量のコールクスガスを処理できるのも蓄冷器方式の利点である。

(2) 電力費が少ない

従来の装置では 20 kg/cm^2 以上の圧力を必要としたが、この装置では 10 kg/cm^2 の圧力でよく、これによって動力用電力費は従来の半分になっている。

(3) 自動運転化

蓄冷器方式の採用は空気分離装置の蓄冷器方式と同様、自動切換方式であり、簡易なプロセスのため自動運転が容易になり、運転人員の軽減ができるようになった。

3.2 水素精製を兼ねた一酸化炭素深冷分離装置

一酸化炭素は製鉄、カーバイド工業、アンモニア工業な

どで副生されており、燃料用か又は変成により水素と炭酸ガスになるかであり、高度に利用されているとはいいがたかった。最近一酸化炭素とプロピレンを原料とするレッベ法ブタノール合成に高純度一酸化炭素が要求され、このためのプラントが建設されている。本装置の仕様例を表 2 に示し概略系統図を図 6 に示す。この装置の特長は

(1) 高純度水素および一酸化炭素を同時に得ることができる。

図 5 大容量コールクス炉ガス分離装置

表 1 コールクス炉ガス原料組成

	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂
N m ³ /h	31,600	2,740	2,630	105	13,430	950	265	950
Vol %	60.0	5.2	5.0	0.2	25.5	1.8	0.5	1.0

表 2 水素精製を兼ねた一酸化炭素分離装置の仕様

原料ガス組成	H ₂ 50~52%, CO 48~46%, N ₂ 約 1%, CH ₄ 約 0.5%	
同上圧力	設計圧力 24 kg/cm^2 最高 30 kg/cm^2	
製品一酸化炭素	純度 97.5%以上	収率 87%
製品水素	純度 96.0%	収率 93%

図 6 一酸化炭素分離を兼ねた水素精製装置

(2) 二重保冷式であること

保安上内部に漏洩が生じたときその個所を放置しておくことは危険であり、通常の保冷法ではその個所の発見が難しいので二重槽として、その間に断熱材を入れており、またこの方式は定期修理等の場合にもきわめて有効である。

(3) 安全のため万全の処置がとられている

装置は全自動遠隔操作式であり、人体への危険を防ぐ廃気系の整備、消化装置、ガスもれ検知、電気系統の防

爆等多くの安全処置がとられている。

(4) 無潤滑式ピストンリングの採用

本装置の膨脹機は低温度で使用されるため潤滑油は使用できず、特殊無潤滑ピストンリングを採用し、長期間の運転に満足できる状態を保持しつつ運転が続行されている。

3.3 天然ガス液化精製装置

我国では元来天然ガスの発生がきわめて少いため天然ガスの液化精製法は従来問題とされなかったが、最近天然ガスの外国からの導入に伴いそれを考える段階にきている。最近の液化プラントの一例を図7に示す。

天然ガスの発生量はきわめて大量の場合が多く、そのため装置は系統的に簡単なものが望ましく、また製作が容易なものでなければならない。本装置はカスケードサイクルの自動冷凍機できわめて簡易な系統であり、大容量天然ガスの液化に適している。

4. 特殊深冷装置

最近宇宙開発用としての水素液化装置及び超電導の研究等にヘリウム液化装置の要求が非常にたかまっている。最近の特殊低温発生装置について概略をのべる。

4.1 クライオダイン

A D L社で開発したもので三段式の膨脹機関と蓄冷器を組合せた型式である(図8)。特徴は、低速回転で作動し、低温部に作動機構を持たず、最低到達温度は14°Kである。

4.2 液体窒素利用の冷凍機

同じくA D L社で開発したもので、液体窒素を使用し2段膨脹式とし最低到達温度10°Kを得ている(図9)。

4.3 超大型スターリングサイクル冷凍装置

フィリップスC型冷凍機は77°K 20KWでの能力をもち、液体窒素の沸点迄の温度で作動する。4000時間まで連続的に運転できるといわれている。170IPの駆動モーター付で所要電力は約140KWである。

4.4 超小型水素液化器

米国エアプロダクツ社にて研究開発されたものでジュールトムソン冷凍方式により15~60°Kを得る装置である(図10)。この装置は赤外線検知器、クライオポンプ、電子顕微鏡等に使用する簡単な装置である。

4.5 逆スターリングサイクル二段冷凍機

フィリップス社で開発したもので、これは2つの等温変化と2つの恒容変化を組合せたもので、熱交換器に蓄冷器を使用し、蓄冷体に鉛を使用しているが、20°K以下になると熱容量が小さくなるのが難点である。最低到

図7 天然ガス液化系統図

図8 クライオダイン原理図

図9 極低温冷凍機の一例

達温度は12°Kで、しかも最低温度に達するまでの所要時間は約15分であるといわれている(図11)。

4.6 大型ヘリウム液化装置

我国のヘリウム液化装置は今迄のところ4.2°K付近の冷凍能力として2~30Wまたは数l/hくらいの量のもの

図 10 超小型水素液化器

図 11 フィリップスの2段式冷凍機

国にては最近報告された 2~3 の装置がありそれについてのべる。おもな仕様は表 3 のとおりである。高压に 2 系統あるものは p_1 , p_1' で示してある。各装置のフローシートを図 12, 13, 14 に示す。

図 12 は往復式膨脹機を用いているのはミュンヘン工科大学の Meissner 等により作られたものである。図 13 は Sulzer 社により開発されたもので、ターボ膨脹機の一阶段の膨脹比を小さくするために膨脹機を直列においてあり、装置の必要寒冷の変動を補うために圧力調整ができるようになっている。この装置の特徴は冷凍回路と膨脹機回路が全く分離されていることである。そのためガス純度圧力を自由に調節でき任意の温度にすることができる。しかし熱交換器は割合複雑になる欠点がある。図

表 3 大型ヘリウム液化装置

	ミュンヘン大学	Sulzer 社	Linde 社
消費動力 Le kW	200	250	340
冷凍能力 Q kW (4.7°K)	0.170	0.200 (4.5°K)	0.350 (4.4°K)
全流量 Nm^3/h	640	—	1800
p_1 ata	30	15	25
p_1' ata	—	9	8
膨脹機	往復式	ターボ式	ターボ式

図 12 ミュンヘン工科大学ヘリウム液化装置系統図

14 は Linde 社 (西ドイツ) の装置のフローシートでこの種の装置では現在最大のものの一つである⁽³⁾。ターボ膨脹機は高温用と低温用の 2 台を使用し、膨脹比を大きくするため高速回転で作動する。低圧のヘリウムガスはスクリー型圧縮機で 8 ata にまで圧縮され、さらにその一部は無潤滑式圧縮機により 25 ata に圧縮され、その後 V_1 弁によりジュールトムソン膨脹を極低温の発生源になっている。装置は全体が真空容器内に納められており真空度は 10^{-5} torr 以下である。

5. 低温液化ガス貯蔵槽

5.1 大型貯槽

従来液体酸素、液体窒素等の貯槽は我国においても工

図 13 Sulzer 社のヘリウム液化装置系統図

業的規模で多く利用されている。一方、液化天然ガス (LPG -40°C , LMG -160°C) の大型貯槽は今後急速に使用される傾向にあるが、安全性、経済性の面から地下貯蔵型になるものと思われる。しかし我国の現状では地下貯蔵の困難な地域も多く地上貯槽をかなり多く要するであろう (図15)。

5.2 中・小型貯槽

常温で高压ガスとして貯蔵輸送するよりも、低温低压の液体で貯蔵輸送する方がはるかに有利である。このことは衆知のことであり、最近中・小型の液化ガス貯槽が多く使われている。これはコールドコンバーター又はコールドエバポレーター等とよばれるもので 500l ~ 3,000 l 程度の容量をもっている (図16)。

5.3 特殊液化ガス貯槽

液体ヘリウムや液体酸素は前述の如き貯槽ではあまりにもその蒸発潜熱が小さいために、蒸発損失が大きくなるのでこれらの貯槽用断熱法としては、積層高真空断熱 (スーパーインシュレーション) と呼ばれる方法を採用している。すなわち高真空空間に 0.006 mm 厚さのポリエステルフィルムに 4 万分の 1 mm 程度のアルミニウムを真空蒸着したものと、グラスウールを互に重ね合わせたものを充填することにより、高い断熱効果をもたらすもので、その熱伝導率は約 $10^{-5}\text{Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以下である。

図 14 Linde 社のヘリウム液化装置系統図

図15 液化石油ガス (LPG) 各種貯蔵タンクの建設費比較

6. 低温工業の展望

6.1 空気液化分離装置

前記したように輸入液化メタンの寒冷を利用して従来より低压で運転ができ、かつ液化ガスの採取量を大中に増大することが可能と考えられ、そのための有効なプロセスの開発が要求されている。これが完成したときは、

図 16 コールドエバポレーター系統図

当然液化ガスの製造コストは下り、そのため低温を安くすることとなり、最近問題となっている食品のコールドチェーンによる保存輸送が活発化されることが予想される。特に食品凍結の場合は高純度の液化ガス（例えば液体窒素）は不必要なため、いかに液化ガスの製造コストを引き下げうるかが今後の課題となろう。また液体窒素は軟弱地盤地帯のトンネル造りに液体窒素による凍結工法が話題となっており、このような土建関係にも需要が増加する加能性がある。

6.2 ガス分離装置

ガス分離装置はここ数年停滞気味であり、アンモニア合成の画期的発展が予想困難の現在、水素分離を目的とするガス分離装置の需要は停滞気味である。一方合成化学工業の原料となるエチレン、メタンおよび一酸化炭素等のプラントに対する極低温の利用も現状維持の状態である。液化メタンの導入に関しては、ガス田地帯における精製器、ガス液化器、さらに液化メタンの工業的大量使用に伴う化学工業の発展が予想され、低温工業のこの分野における役割は重要なものとなろう。

6.3 特殊深冷装置

わが国の宇宙開発関係の年間予算は年々増加の一途を

たどり、昭和41年度で40億円となり、42年以後は100億円以上となっている。宇宙開発に伴って超電導、MHD、レーザー、メーザー等将来の花型工業を考えると、ヘリウム液化、水素液化等の極低温装置の役割は非常に大きいものと思われる。

7. おわりに

ここに略述したのは低温技術の利用と発展の一端であるが真空技術と低温技術のむすびつきは今後いよいよ強くなる傾向もみとめられ、又低温は真空と共にコールドチェーンという新語を伴って食品界へも浸透しつつある。真空技術に関心深い方々は今は手軽に低温を手に入れられさらにその利用もとりあげつつある時代で低温技術者は一そう各方面技術との結合を期待しているのであり、この小文が多少のご参考となれば幸いである。

〔文 献〕

- (1) G. F. Hagenbach and J. H. Schiffhauer : Adv. in Cryo. Eng. 9 (Plenum Press, 1964) 557.
- (2) E. Karwat : Berichte Aus Technik und Wissenschaft, 17 (1964) 66.
- (3) W. Baldus and A. Sellmaier : Adv. in Cryo. Eng. 10 (Plenum Press, 1965) 13.