

コークス炉ガス分離装置

The Coke-Oven Gas Separation Plant

市 原 潔*
Kiyoshi Ichihara

内 容 梗 概

最近、鉄鋼各社において合理化計画の一端としてコークス炉ガス (Coke-Oven Gas) の化学工業原料としての利用があいついで計画されている。

本稿では、まず C. O. G. 分離の歴史をながめ、次に装置の概要について説明する。

1. 緒 言

最近、日本の製鉄会社において設備の近代化、製鋼法の進歩など合理化の進展に伴い、余剰 C. O. G. (Coke-Oven Gas) が増大し、これの利用として深冷液化法による水素の製造からアンモニアの合成、尿素、硫酸などの製造が計画され、既存の肥料会社と競争する事態となろうとしている。外国特に欧州では、この C. O. G. の利用は相当古くから行なわれており、能率の悪い旧設備を最大限に合理化しても、なおかつ国際価格より高価な硫酸、尿素しか生産できないわが国肥料業界の現状と、資源の合理的利用を図っている諸外国との差は自然明瞭なものがあり、日本の国際競争力をつけるためにも資源の有効利用に進まねばならない。

本稿ではかかる情勢を背景に、とみに重要性を増してきた C. O. G. の有効利用の最先端ともなる C. O. G. 深冷分離装置につきその概要を紹介する。

2. C. O. G. 液化分離の歴史

世界で工業的に生産されるガスから深冷液化法により水素を分離する技術のまず芽ばえたのは、フランスおよびドイツであった。

1900 年に d'Arsonal 教授が実験的に都市ガス (City Gas) を液体空気で冷却された蛇管に通すことにより、初めて水素を分離したのにつづき、Georges Claude 氏が工業ガス特に水性ガス (Water Gas) から水素を分離するプロセスおよび装置について最初の特許を得た。それより数年のちには、ドイツの Carl von Linde 氏も彼独自の方法により特許を得た。

1914 年、Bronn 氏がアンモニア合成用の水素源として C. O. G. の利用を提唱したのをきっかけに、この分野の研究が進み、1922 年世界最初の C. O. G. からの水素を原料とした Claude 式高压アンモニア合成法によるアンモニア製造の工業装置が運転された。

水性ガスに比べ、C. O. G. は豊富に生産され、かつ安価ではあったが、複雑なガス組成を有することから、深冷分離にあたって種々の障害が引き起こされた。フランスにおいては Claude 氏、ドイツにおいては Linde 氏および Messer 氏のグループがこれらの問題点を一つ一つ解決していき、1922 年から 1939 年にかけて、多数の C. O. G. 分離装置をヨーロッパおよびアジアに発展させた。かくしてアンモニア合成用水素の 30% までは C. O. G. 分離により、その生

産は 1 日に 2,500 t にも達した。

このように、ヨーロッパでは C. O. G. の分離が盛んに行なわれたのに対し、アメリカでは近年までまったく行なわれなかった。これは、アメリカではすでに水性ガスとか天然ガスから水素を製造することが大々的に行なわれていたためである。

3. C. O. G. の予備精製

3.1 C. O. G. ガス組成

コークス炉より発生する C. O. G. は、第 1 表に示すようにごく少量のタール、ベンゼンなど高い沸点を持つ成分を含んでいる。これら高沸点成分は、C. O. G. 分離装置の深冷部において氷結し装置をつまらせる。したがって分離装置に入れる前にこれら不純物を除去することが必要である。これらのガスの物理的性質を第 2 表に示す。

3.2 予 備 精 製

予備精製として一般的に行なわれる操作としては、コットレルその他によるタール除去、硫酸によるアンモニア吸収、油洗浄によるベンゼン、ナフタリンの除去、M. E. A. (Mono Ethanol Amin) やアンモニア水による炭酸ガスの除去、ホットボトルあるいは水添触媒による一酸化窒素の除去などがあげられる。予備精製時の操作圧力は、深冷装置の操作圧力によりほとんど決められてしまうが多くの場合、10~20 気圧で行なわれる。

3.2.1 炭酸ガスの除去

炭酸ガスの除去として一般的な方法は、加圧下で水洗することである。しかしこの方法は、水に対する炭酸ガスの溶解度が小さく、かつ、溶解度が炭酸ガス分圧にほぼ比例するので水性ガスの

第 2 表 各組成ガスの性質

成 分	臨 界 圧 (atm)	臨 界 温 度 (°C)	沸 点 (°C)	凝 固 点 (°C)
H ₂	12.8	-240.0	-252.7	-259.1
N ₂	33.5	-147.2	-195.8	-209.9
CO	35.0	-138.7	-191.5	-207.2
O ₂	49.0	-118.9	-183.0	-218.4
CH ₄	45.8	- 82.1	-161.6	-184.0
C ₂ H ₄	50.7	9.5	-103.9	-169.5
C ₂ H ₆	48.9	35.0	- 88.5	-172.0
C ₂ H ₂	62.0	35.9	- 83.8	- 81.5
C ₃ H ₈	42.0	98.0	- 44.5	-189.9
CO ₂	73.0	31.1	- 78.5	- 56.6

第 1 表 粗 C. O. G. ガス組成の例

種 類	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	O ₃ +	CO ₂	H ₂ S	C ₆ H ₆	C ₂ H ₂ (ppm)	HCN (ppm)	NO (ppm)
容量(%)														
例 1	52.5	2.0	5.9	0.1	30.1	3.3	1.7	1.1	2.4	0.2	0.2	500	150	0.8
例 2	51.3	9.6	6.4	0.1	25.5	2.6	0.8	0.6	2.7	0.3	0.1	600	200	1.6
例 3	50.5	8.6	6.7	0.7	26.6	2.9	0.9	0.5	2.3	0.2	0.1	500	200	2.0

* 日立製作所日立工場

ように CO_2 を多量に含んでいる場合は別として、C. O. G. のようにごく少量しか含んでいない場合は経済的でない。炭酸ガスの含有量が4%以上の場合には、水洗による除去も行なわれるが、現在では化学的吸収によるほうがはるかに有利である。脱炭剤としては、エタノールアミンが良く知られているが、欧州ではアンモニア水を用いる場合が多い。

脱炭にあたって注意しなければならないのは、腐食である。炭酸化した溶剤は、強い腐食性を示すので耐食性のある材料を用いねばならない。鋳鉄とかアルミニウムは比較的耐食性を持っている。

アンモニア水による炭酸ガス除去の場合、洗浄後のガスにアンモニアが同伴してくるので、水洗部を設けねばならない。

かくして、最終的にカ性ソーダ液にて洗浄し、炭酸ガスは5~10 ppm 以下まで除去される。

3.2.2 一酸化窒素 (NO) の問題

1924年に French 氏により C. O. G. 中に一酸化窒素が存在することが指摘された。一酸化窒素は、それ自体としては何ら危険性はないが、低温において一酸化窒素とジオレフィン類が反応の結果、いわゆるガム状物質を生成し、これが原因で装置の爆発を引き起こす可能性がある。

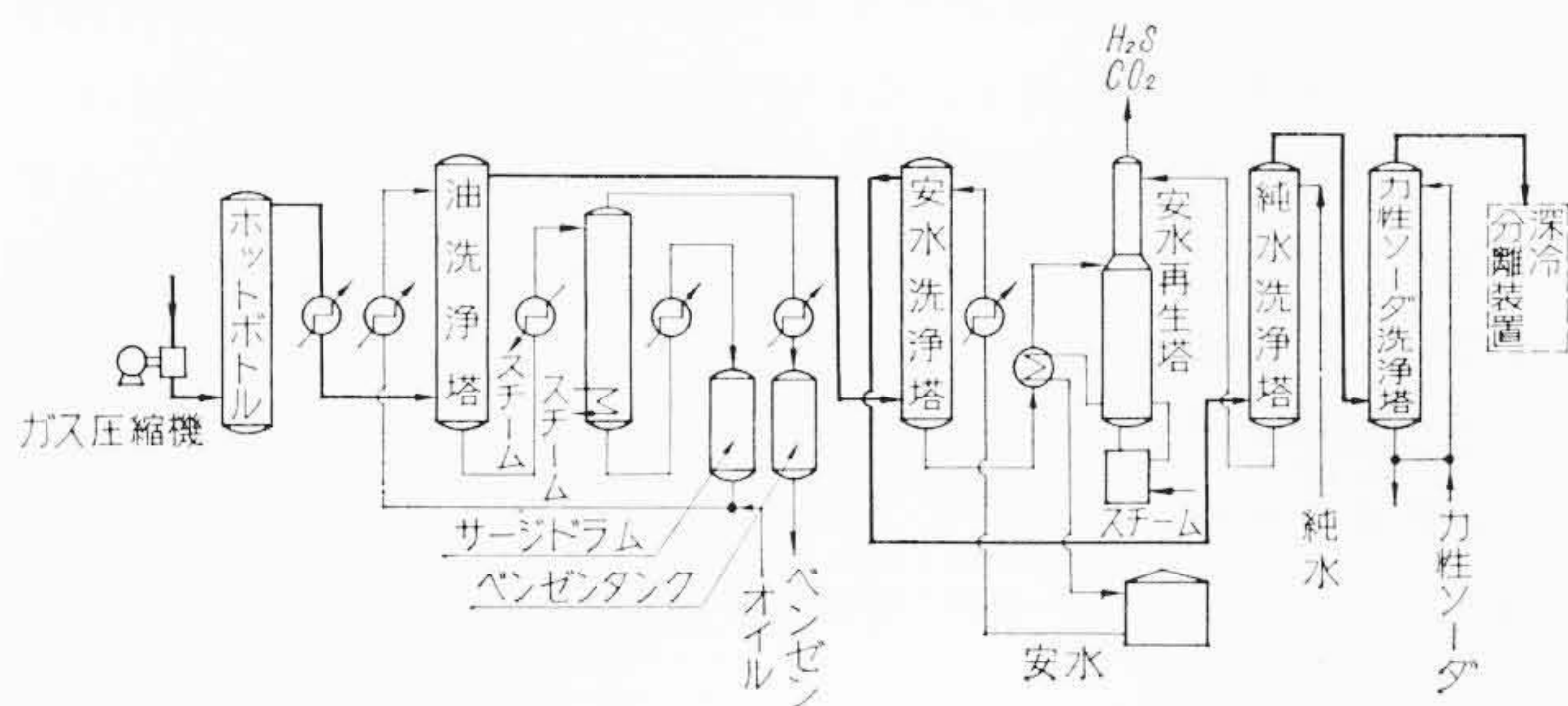
この一酸化窒素は、炭酸ガス除去のためのアンモニア水洗浄塔に充てんされている製鉄ラッシュリングを一種の触媒として除去される。すなわち、約 40°C の温度で炭酸アンモニウムおよび硫化鉄に反応し、窒素と水とに分解される。あるいは、圧縮機を出た直後に約 100°C で容器内(ホットボトル)に一定時間滞留させ、一酸化窒素ガムとして十分反応させたのち、溶媒で洗い流す方法も採られている。

これら一酸化窒素の除去とともに、ごく微量の単位で装置内に侵入した一酸化窒素は、その一部は分離ガスとともに再び装置外に出ていくが、残りは装置内に蓄積されるため、一定期間ごとに運転を停止し、カ性ソーダ、アセトン、メタノールアルカリなど適当な溶剤で装置内を洗浄する必要がある。

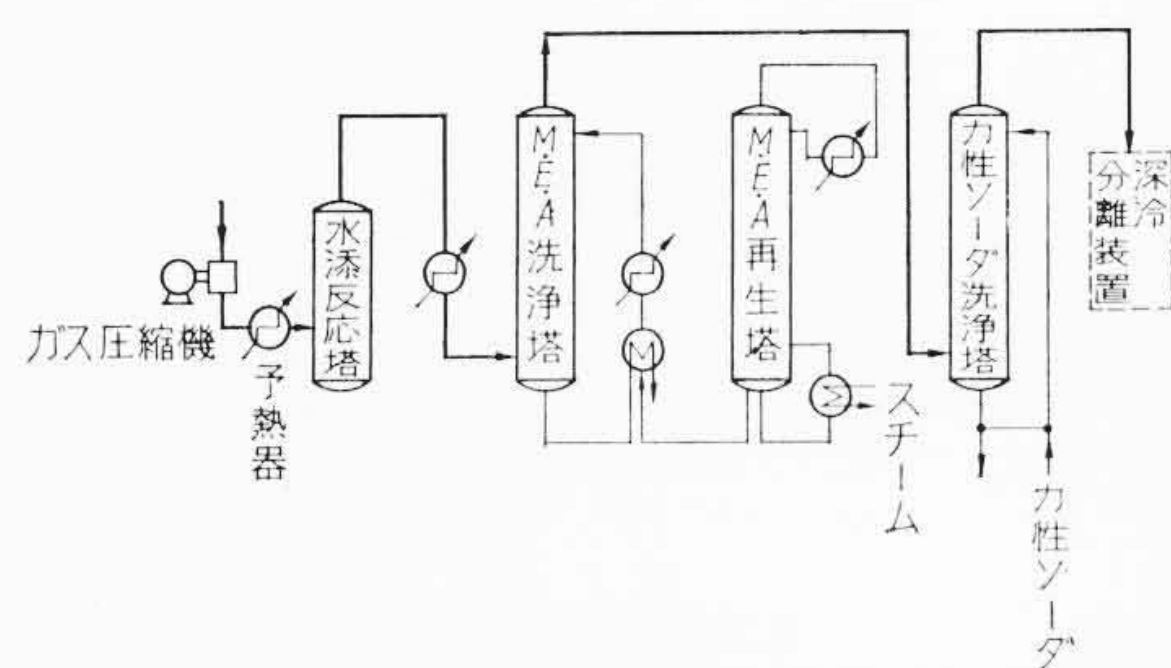
この一酸化窒素の性質、除去法などに関し多くの文献が発表されているから、詳細はそれら文献によらねばならない⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

3.2.3 代表的な予備精製装置

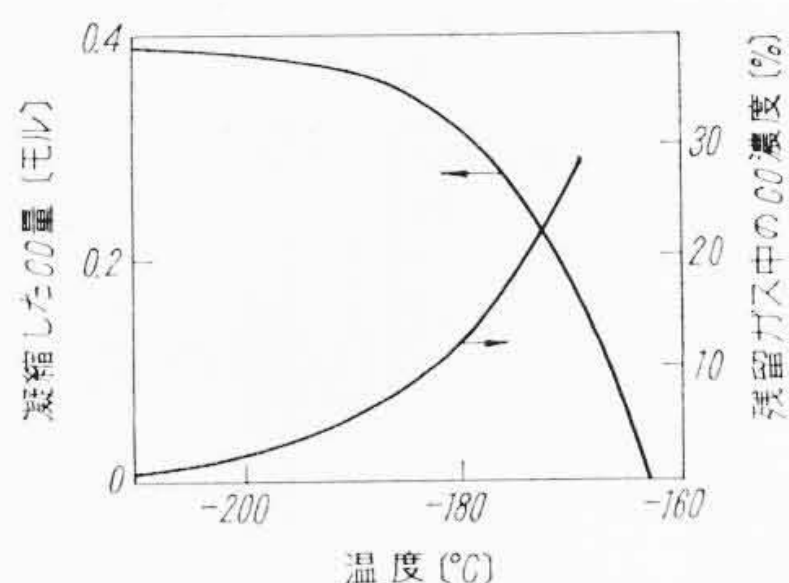
第1図(a)(b)は、C. O. G. の前処理の一例を示すものである。



第1図(a) グランドパロワス式精製装置系統図



第1図(b) ルルギー式精製装置系統図



第2図 温度によるCO凝縮量の変化
混合ガス1モルについて
(H_2 60%, CO 40%)

第3表 前処理による精製度

CO_2	5 ppm	NH_3	1 ppm
H_2S	1 ppm	ベンゾール類	0.3 g/Nm ³
NO	0.1 ppm		

る。グランドパロワス法 (Grande Paroisse) では、ガスは $10 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ に圧縮されたのちホットボトルにはいり、高温 (約 100°C)、加圧下で一定時間滞留させ、ガス中の一酸化窒素をジェン類と反応させてガム状物質を形成、分離する。ホットボトルを出たガスは、常温まで冷却されて油洗浄塔にはいり、微量のベンゾール、ナフタリンが除去されアンモニア水洗浄塔に送入される。ここで炭酸ガス、硫化水素が除去されてのち純水洗浄により同伴したアンモニアを除去のうえ、カ性ソーダ洗浄が行なわれ微量に残存する炭酸ガスが除去される。

ルルギー式 (Lurgi) では、水添触媒 (ガゾラフィン) により加圧下で一酸化窒素、アセチレンなどを水添し、M. E. A. で炭酸ガス、硫化水素を除くことが特長である。

以上の精製工程を経て、ガス中の不純物は第3表に示す程度まで除去されてのち、深冷分離されるのである。

4. C. O. G. の分離

4.1 分離法

混合ガスを各成分に分離、精製する方法は大別して次の三通りが考えられる。

- (1) 各成分の沸点差を利用、深冷液化により分離する方法。
- (2) 各成分が、ある液体に対しそれぞれ溶解度を異にするからこの溶解度の差を利用して分離する方法。
- (3) ガスが固体に吸着、または固体から脱着する際の選択性を利用する方法。

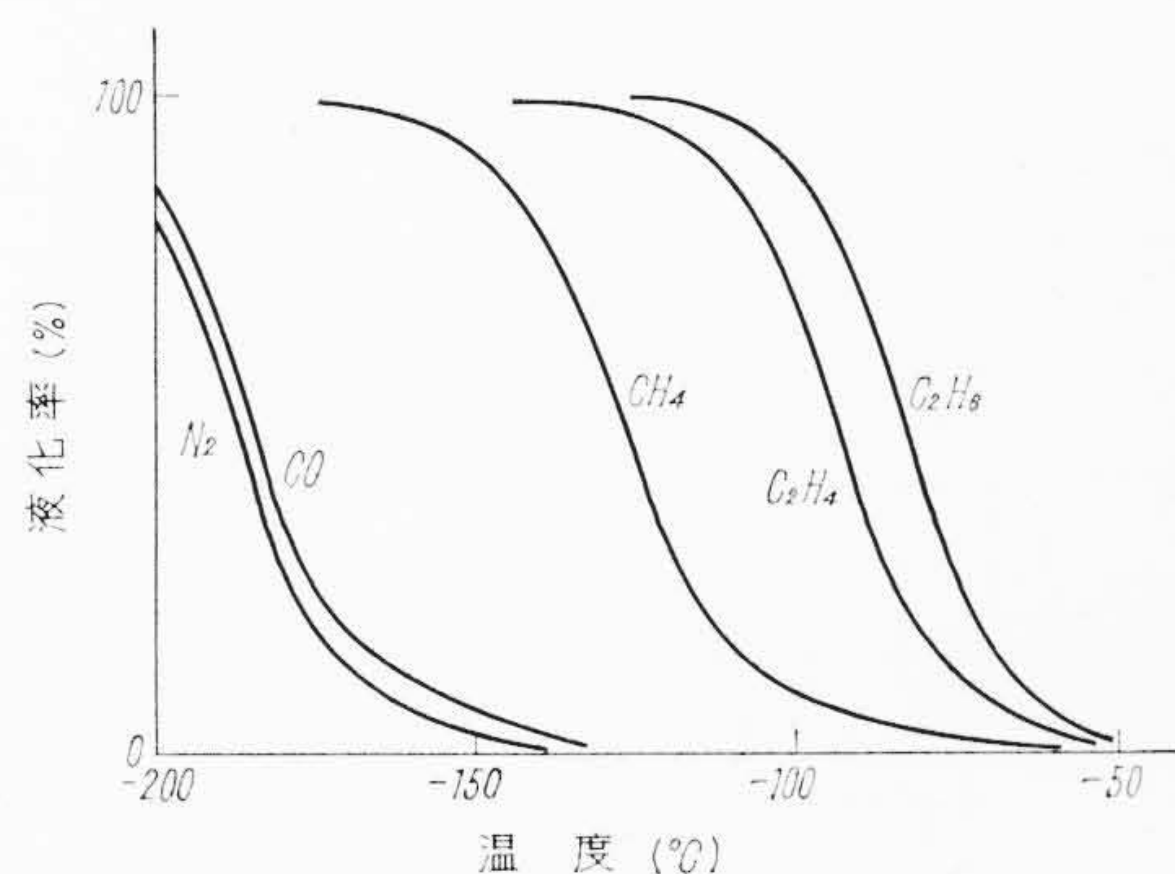
これら三方法は、各単独では十分な分離を行なうことができない。なぜなら、混合する成分が相当多いため一つの成分の分離に対し満足する結果を得てもその方法が必ずしも他の成分の分離に有効であるとはいえないからである。

結局、多量のガスを取り扱う方法としては、低温液化による方法が、現在のところ最適であり、これを主体として(2)、(3)の方法を組み合わせで行なうのがよい。

しかしながら、発展の余地の大きいのは、(2)の方法の溶解度を利用する分離方法であり、今後、この分野が伸びていくものと考えている。

4.2 液化

ガス混合物を冷却したとき、露点より沸点差が大きいものほどよく液化する。一例として、水素60%、一酸化炭素40%の混合ガスを冷却するときを考えてみる。凝縮時の圧力、温度が既知なら凝縮成分および未凝縮の成分は次の関係で求められる⁽⁴⁾。すなわち、混合



第3図 温度に対する液化率の変化

ガス 1 モルについて、

$$\frac{0.4 - C_{CO}}{0.6} = \frac{P_{CO}}{P - P_{CO}} \quad \text{または} \quad C_{CO} = 0.4 - \frac{0.6 P_{CO}}{P - P_{CO}}$$

ここに P : 全 圧
 P_{CO} : 一酸化炭素の分圧

この関係を用いて、たとえば 20 気圧における一酸化炭素の凝縮度合いを求めれば第 2 図のようになる。これは工業的に到達できる最低温度である -210°C においてもなお、0.3%の一酸化炭素が残留ガス中にとどまることを示すものである。

C.O.G. のような多くの成分を含む混合ガスの冷却の場合でも、考え方としてはまったく変わらない。

4.3 窒素洗浄

前記したように、通常の冷却のみではアンモニア合成時に悪影響を及ぼす一酸化炭素を、完全に除去することができない。この場合、過冷却した液体窒素で直接洗浄し、一酸化炭素を液体中に溶解させて除去する方法が最も合理的である。

なお最近に至り、液体窒素の代わりにプロパン、プロピレン、エタン、エチレンのいずれか二成分の混合物を、 -180°C 以下の極低温で洗浄液として用いる方法が明らかにされたが⁽⁵⁾興味ある方法で

ある。

4.4 C.O.G. の冷却

深冷装置に導入される C.O.G. 中には、なおかつ予備精製で除去し得なかったこん跡程度のベンゼン、ナフタリンなど高沸点成分が含まれている。これら高沸点成分は、C.O.G. が $-70 \sim -80^{\circ}\text{C}$ まで冷却されると完全に氷結、熱交換器の伝熱管表面に付着除去される。したがって長期の運転にはこれら高沸点物によって、伝熱性能が低下せしめられるので、 -70°C 近辺まで冷却する熱交換器は 2 基設けて切り換え使用せねばならない。

プロピレンなど C_3, C_4 炭化水素は -115°C 近辺で液化、分離される。

液化の過程において爆発の危険性を有するアセチレンは、その含有量が 150~500 ppm もあり、固体アセチレンを形成する可能性が考えられる。しかし幸いなことに、C.O.G. 中のアセチレンは、一般にエチレンの含有量に比べ、1/50~1/100 しか含まれておらず、エチレンに対する混和性が良いため -140°C 程度まで冷却しても何ら支障は生じない。アセチレンはエチレン留分中に完全に溶解されて、このあとの深冷部に持ち込まれることはない。エチレン留分は -140°C 近辺にて能率よく採取され、そのエチレン濃度は 30~40% である。

さらに $-170 \sim -180^{\circ}\text{C}$ 程度まで C.O.G. を冷却するとメタン、一酸化炭素のほとんどが液化する。しかし、いままなお未凝縮ガス中には少量のメタン、一酸化炭素が残存しており、冷却温度をさらに下げてもこの残存量はあまり減少しない。

これら液化の関係をさらにはっきり示すため、ある組成の C.O.G. をある圧力下で冷却していった場合を検討してみると、液化率の変化は第 3 図のようになる。

5. 代表的な C.O.G. 分離装置

5.1 リンデ (Linde) 式 C.O.G. 分離装置

リンデ式 C.O.G. 分離装置の系統図を第 4 図に示す。リンデ式の特長とする点は、次の二点である。

(a) 寒冷発生はアンモニア冷凍機および高圧窒素を膨張弁を通して断熱膨張させることによっている。

(b) 操作圧力が 10~15 気圧と比較的低圧である。

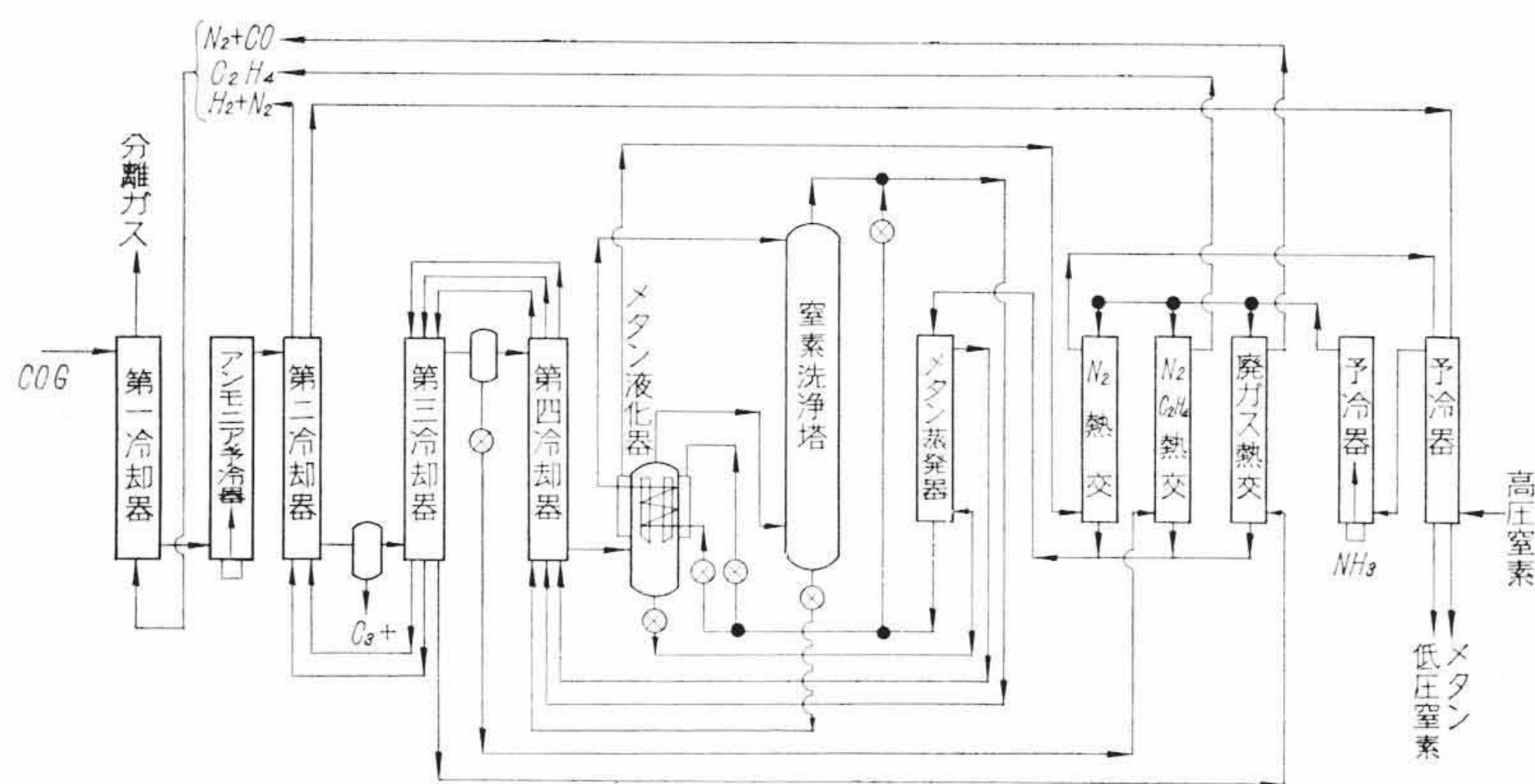
5.2 エアリキッド (L'Air Liquide) 式 C.O.G. 分離装置

Claude 氏の考え方を基本とするエアリキッド式 C.O.G. 分離装置の系統図を第 5 図に示す。この方式の特長は、次の二点である。

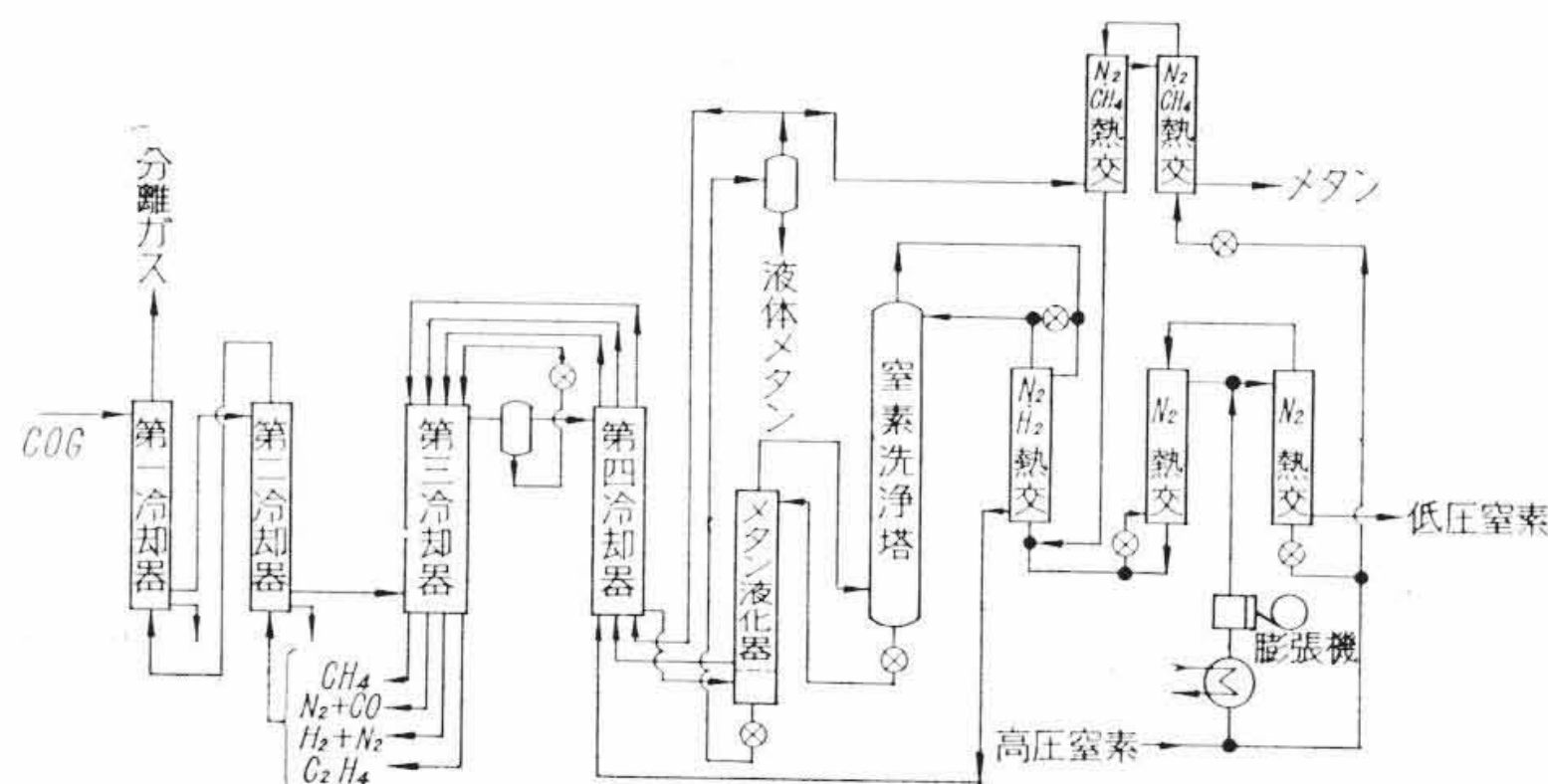
(a) 寒冷発生は高圧窒素を往復動膨張機関で膨張させることにより得ている。なおこの方式では、精製した水素を膨張させる形式のものもある。

(b) 操作圧力が 20 気圧前後と比較的高圧である。この方式とリンデ式を比較してみると、

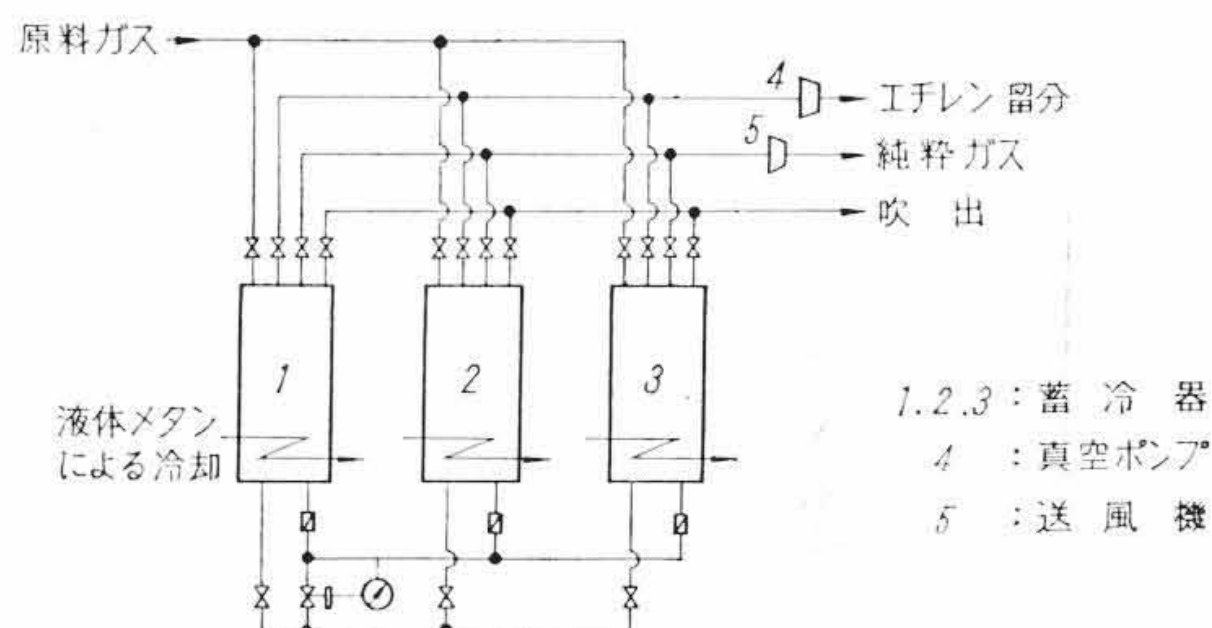
(i) リンデ式では、第三冷却器で液化したエチレン分を窒素の



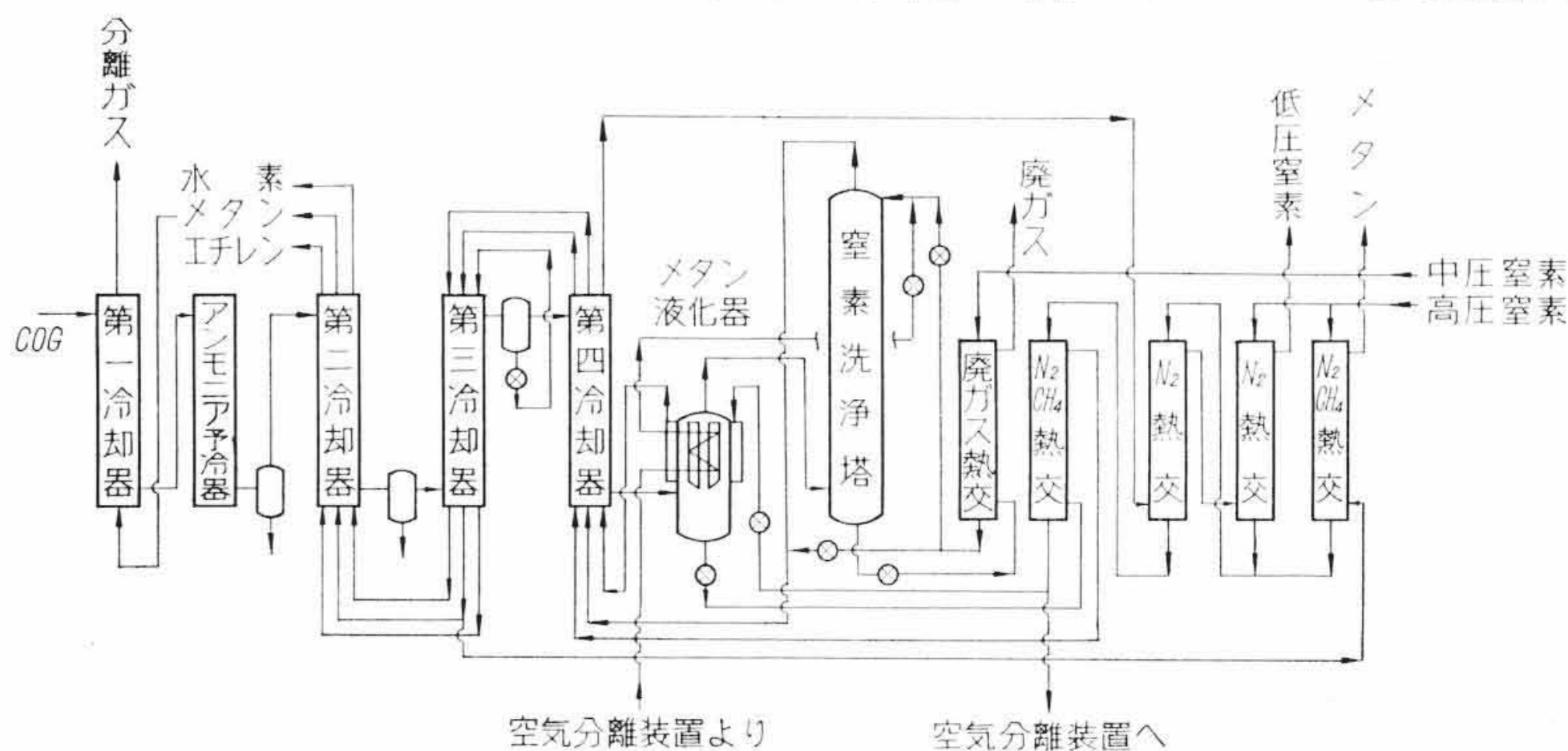
第 4 図 リンデの C.O.G. 分離装置



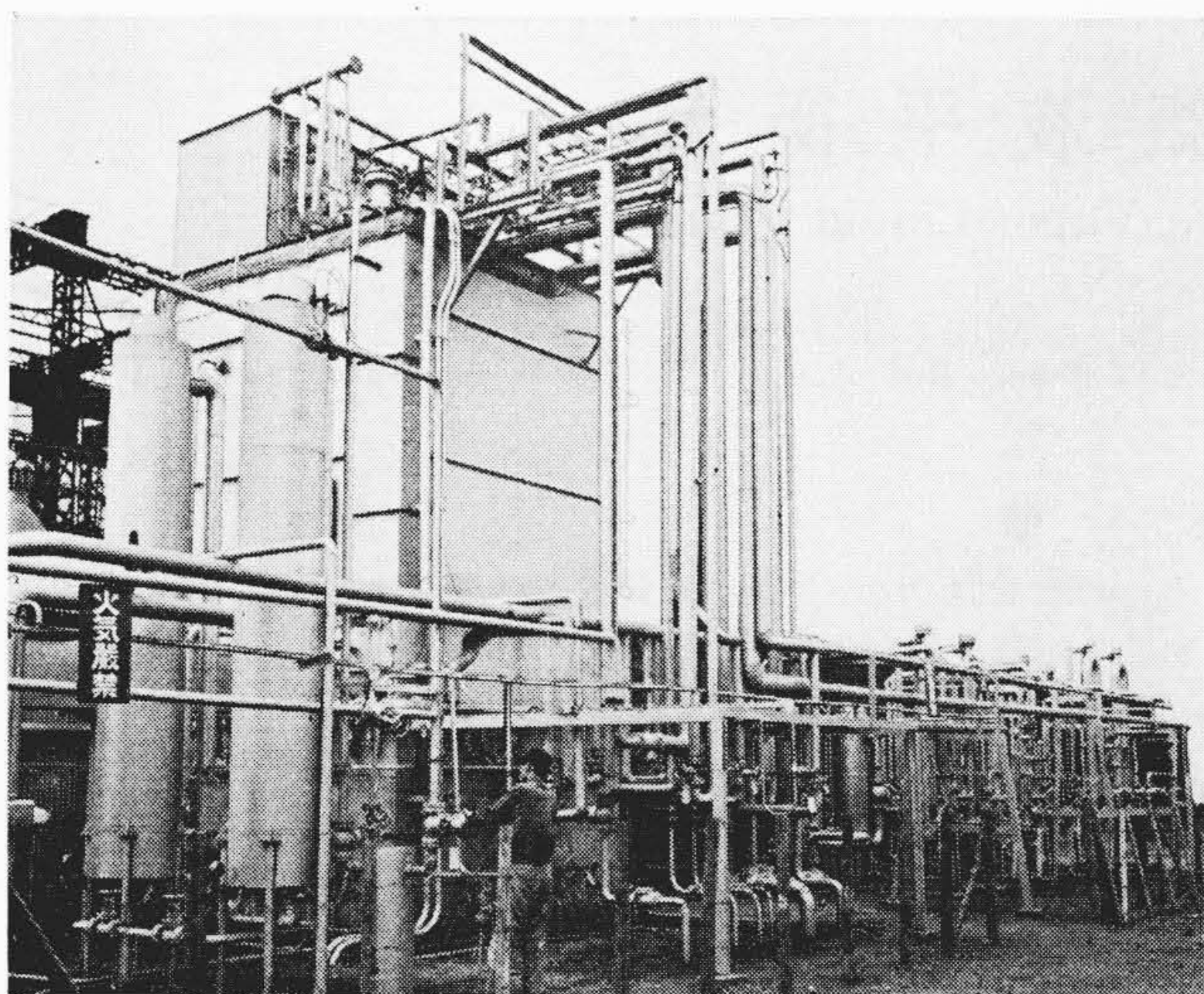
第 5 図 エアリキッドの C.O.G. 分離装置



第 6 図 蓄冷器法によるエチレン分離法



第 7 図 日立の C.O.G. 分離装置



第8図 C.O.G. 分離実験プラント外観の一部

冷却に用いているのに対し、エアリキッド式では原料ガスの冷却に用いている。

(ii) 精製した水素のもつ寒冷を、リンデ式では原料ガスの冷却に用い、エアリキッド式では窒素の過冷却に用いている。

(iii) 寒冷補償分を、リンデ式ではメタン液化器で与えているのに対し、エアリキッド式では N_2 熱交で洗浄用液体窒素に与えている。

どちらの方式がよいかは、それぞれ一長一短があり、簡単には決められない。

5.3 蓄冷器法による C.O.G. の分離⁽⁶⁾

この方法はエチレンの回収のみを目的とするもので、水素、メタンなどの低沸点成分を分離、回収しない場合であり、いわば C.O.G. の予備分離といえよう。この方式の概要は第6図のとおりである。

すなわち、蓄冷器下端温度をガス中のエチレンがほぼ全量捕集でき、かつ少量のメタンが凝縮する程度に設定しておき、ガス中の炭酸ガスを含むエチレン以上の高沸点成分をすべて充てん物である石材表面に液化、付着せしめて捕集するものである。空気分離で有効な役割を果たしている蓄冷器を C.O.G. 分離にも応用しようという考えはまずリンデに起こり⁽⁷⁾、1939 年以来いろいろと研究が進められ、ほぼ満足すべき装置に完成したようである。

6. 日立の C.O.G. 分離装置

日立製作所では、これまでの空気分離装置、窒素洗浄装置で得た経験をもととして C.O.G. 分離装置を開発した。

第7図は日立製作所の C.O.G. 分離装置の系統図を示したものである。特長とする点は次の三点である。

(1) 寒冷発生は、日立製作所で開発した窒素洗浄装置⁽⁸⁾と同様、空気分離装置と有機的に結合させ、空気分離装置の膨張タービンが発生する寒冷を受ける形式としたこと。

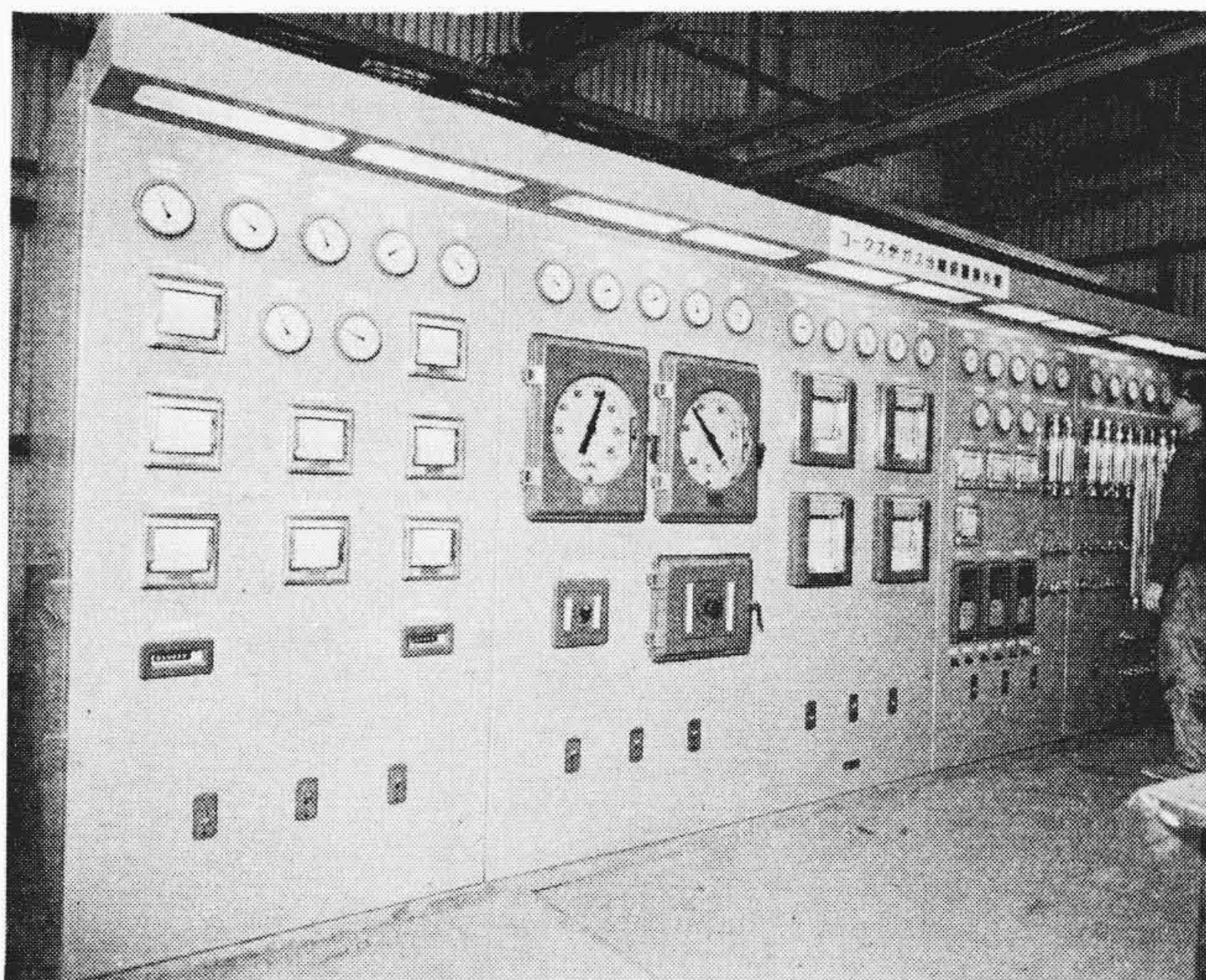
もちろん、装置内に寒冷発生部を設ける場合でも、等エンタルピ膨張あるいは等エントロピ膨張いずれの方式でも、容易に付加できる。

(2) 操作圧は、水素の損失を少なくするためと、分離を容易にするために比較的低压を採用している。

(3) 窒素洗浄塔の洗浄廃液は、洗浄用窒素の液化に用いていること。

まず装置について説明する。

10~15 気圧に圧縮された C.O.G. は、第一冷却器、アンモニア予冷器で予冷され、生成した凝縮水を分離したのちゲルで乾燥され、第二冷却器に送入される。ここで C_3, C_4 成分を液化分離し、残りの



第9図 C.O.G. 分離実験プラント操作盤

ガスは第三冷却器で環流液化される。ここでエタン、エチレンが液化、分離される。未凝縮の残りのガスは、さらに二つの冷却器で冷却され、一酸化炭素、窒素を一部含むメタン液を分離したのち、窒素洗浄塔で -190°C の極低温に過冷却された液体窒素で洗われ、残存する一酸化炭素、メタンを除去、アンモニア合成用ガスとなって装置外にでる。一方、圧縮された純窒素は、廃ガス熱交で排出される洗浄廃液と熱交換し、過冷却液体窒素となって窒素洗浄塔に供給される。他方、さらに高压に圧縮されたもう一つの窒素の流れは、分離した戻りガスの一部により予冷され、次いで液化分離したメタン液と熱交換する。この窒素の大部分は、大気圧近くまで膨張させられ、メタン液化器の寒冷源として使用され、残りの窒素は空気分離装置に導かれ、ここで空気分離装置の膨張タービンの発生する寒冷を受け、装置の寒冷損失を補給したのち装置にもどり、洗浄用窒素液に合流する。

6.1 日立式 C.O.G. 分離実験プラント

日立製作所では、C.O.G. 分離装置の開発を企図して以来、理論検討ならびに、たとえば気液平衡係数の実測など予備試験を行ってきた。しかしながら C.O.G. は第1表に示すように、多種の成分ガスを含んでおり、実験的に解析せねばならぬ箇所も少なくない。このようなことから、装置設計、製作上のデータ採取および運転保安の面の種々の問題点を解析、研究するため、実験プラントを製作し、現在研究を続行中である。なお本プラントは、国産技術による第1号 C.O.G. 分離装置である。

実験プラントは、C.O.G. を毎時 500 Nm^3 処理するもので、装置系統は第7図に示すものと基本的に相違はない。ただし、寒冷補償源としては液体酸素を用いている。

第8図に実験プラントの外観の一部を、第9図には操作盤を示す。

本稿では運転、研究結果を発表できなかったが、われわれの考え方を立証する有益なデータが着々得られていることを付言しておく。

なお、本パイロットプラントの設置および原料ガスの供給その他に全面的絶大なご協力をいただいた、日本鋼管株式会社および鋼管化学株式会社の関係者各位にお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) 風当：化学と工業，10
- (2) C. W. Jordan et al：I. E. C. 27, 1180 (Oct. 1935)
- (3) 磯村ほか(訳)：高压ガス協会誌，24, 634 (1960)
- (4) Ruhemann：The Separation of Gases II., 239 (1949)
- (5) ユニオン，カーバイト，コーポレーション：特許昭 35-17119
- (6) 磯村ほか(訳)：高压ガス協会誌，23, 91 (1959)
- (7) PB レポート No. 96538：The Sodingen Process for the Recovery of Ethylene from Coke-Oven Gas (1948)
- (8) 松本，堀川：日立評論，42, 961 (昭 35-9)