

深冷ガス分離装置

Low-temperature Gas Separation Plants

木 村 茂*
Shigeru Kimura

要 旨

深冷ガス分離装置は低温においてガスを液化または分離する装置で、その特長は寒冷の製造と構成機器にあり、また単純な原理にもかかわらず応用されているプロセスは非常に変化に富んでいることにある。

深冷ガス分離に共通な寒冷製造と構成機器について概説し、できる限り多くのプロセスを紹介する。

表1 深冷ガス分離装置で取扱うガス

物質名	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (atm)
H ₂	2.016	-259.18	-252.8	-239.9	12.80
He	4.003	-272.2	-268.9	-267.9	2.26
N ₂	28.02	-209.9	-195.8	-147.0	33.5
CO	28.01	-207	-192	-140	34.5
Ar	39.94	-189.2	-185.7	-122	48.0
O ₂	32.00	-218.4	-183.0	-118.4	50.1
CH ₄	16.04	-184.0	-161.5	-82.1	45.8
C ₂ H ₄	28.05	-169.5	-103.9	9.2	50.0
C ₂ H ₆	30.07	-172	-88.6	32.3	48.2
C ₃ H ₆	42.08	-185.2	-47.0	91.8	45.6
C ₃ H ₈	44.10	-189.9	-42.1	96.8	42.0

1. 緒 言

深冷ガス分離装置は表1にあるような -40°C 以下の沸点をもつ無機ガスおよび炭化水素を低温において液化および分離する装置である。その代表的なものは大形のものでは製鉄工業における10~20万トン/年の空気分離装置、石油化学工業における10~40万トン/年のエチレンプラント、100~150万トン/年の天然ガス液化装置、1万トン/年の水素液化装置などがあり、小形のものでは窒素液化装置、ヘリウム液化装置が大学や研究所で数多く使用されている。

深冷ガス分離の原理は非常に単純で、混合ガスを分離する操作は分縮、蒸留、吸着の三つだけである。分縮は沸点の異なる2~20程度の成分を含む混合ガスを一部が凝縮するまで冷却することにより低沸点成分の多く含まれる未凝縮ガスと高沸点成分の多く含まれる凝縮液との組成のちがう二つの部分に分離することである。蒸留は冷却のみでなく加熱をも合わせて行ない沸点差により厳密に二成分に分離するものであり、吸着はガス中の微量成分を除去するための操作である。

深冷ガス分離装置はこれらの三つの操作の組合せのみで構成されており、なおかつこれらの操作は低温で行なわれている。

深冷ガス分離装置の特長は第一に低温を維持するための寒冷製造部が不可欠であること、第二にその構成機器、たとえば熱交換器や精留塔に特殊のものを使用していること、第三にプロセスの多種多様性にある。

本稿ではこれらの三つの特長について概説する。

2. 寒冷の製造

寒冷の製造法には次の三つの方法がある。

- (1) 熱ポンプ
- (2) ジュール・トムソン膨張 (等エンタルピ膨張)
- (3) 膨張機 (等エントロピ膨張)

2.1 熱ポンプ

冷媒ガスを圧縮し、外部冷却水により液化後低圧に膨張し、蒸発潜熱をうばうことにより冷却を行なうものである。冷媒としてフロン、アンモニア、プロピレン、プロパンを使用して -40°C までの冷却を行ない、さらに低温を得るには -100°C まではエチレン、 -160°C まではメタン、 -200°C までは窒素を使用してカスケード冷凍方式とする。

カスケード冷凍は冷媒ごとに圧縮機を必要とするが、最近カスケード冷媒を混合して一つにし、1台の圧縮機のみでよい単一カスケード方式が発表された。しかし所要動力が通常のカスケード冷凍より大きい欠点がある。

カスケード冷凍はほかの方式に比べて所要動力は小さいがプロセ

* 日立製作所日立工場

スが複雑で設備費が大きくなるので、最近ではターボ圧縮機を使用し、プロセスの単純化により設備費の軽減をはかっている。

2.2 ジュール・トムソン膨張 (等エンタルピ膨張)

ガスを細孔を通して、高圧から断熱膨張すると温度降下する。これがジュール・トムソン効果であって、圧の上昇とともにガスのエンタルピが低下する温度で起こる。ジュール・トムソン膨張は外部へ仕事を与えず断熱状態で行なわれるから等エンタルピ膨張である。ジュール・トムソン膨張により冷凍を行なう場合あるいはガスを液化する場合、圧力は50~200 atmから常圧まで膨張させるのが普通である。熱ポンプに比べ所要動力は大きいプロセスが簡単なことおよび精留塔に自己蒸気圧縮式を採用した場合循環圧縮機とジュール・トムソン膨張のための圧縮機を兼用できるので深冷ガス分離装置、特に原料ガス中に水素、窒素、一酸化炭素など低沸点ガスの多い場合にしばしば採用される。

2.3 膨張機 (等エントロピ膨張)

外部に仕事を与えながらガスを膨張 (理想ガスでは等エントロピ膨張) すると大きな温度降下を示す。外部に仕事を取り出す膨張機には往復式エンジンと回転式タービンの二つの形式がある。

膨張エンジンは流量が小さく膨張比が大きい場合、膨張タービンは流量が大きく膨張比の小さい場合に適当である。

膨張エンジンは流量 $2,000\text{ m}^3/\text{h}$ 以下、入口圧力 $30\sim 200\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、出口圧力 $7\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下、膨張比 $20\sim 30$ 、効率は $70\sim 80\%$ で流量制御は回転速度あるいは入口弁の開きはじめの時間を変えて行なわれる。回転速度は $100\sim 500\text{ rpm}$ で往復式の圧縮機やポンプに直結して動力回収を行なうことができる。シリンダとピストンの潤滑油には固化点の低いものを使用するが、小形のものでは潤滑油を使用せずクロームを被覆したシリンダにプラスチックのピストンリングを使用するものもある。

膨張タービン (図1)は流量 $1,000\sim 50,000\text{ m}^3/\text{h}$ 、膨張比10以下、多くは5以下である。タービン形式には軸流衝動タービンと半径流反動タービンがあり、反動タービンのほうが効率が高いため広く使われている。ただし反動タービンは微細粒子によるエロージョンに弱いのでガスのタービン入口にフィルタを設置する必要がある。

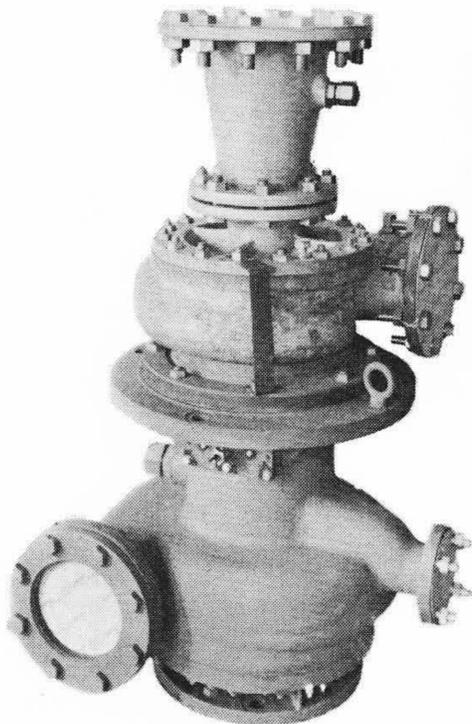


図1 膨張タービン

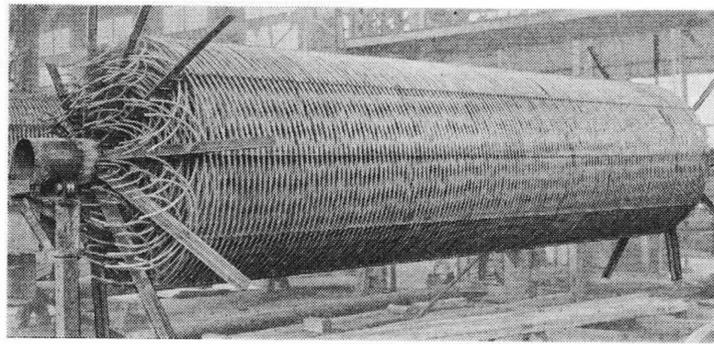


図2 ハンプソン熱交換器

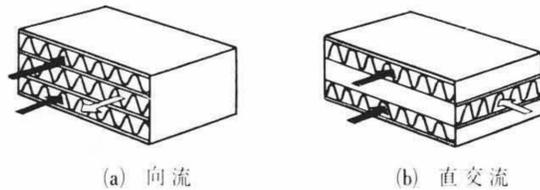
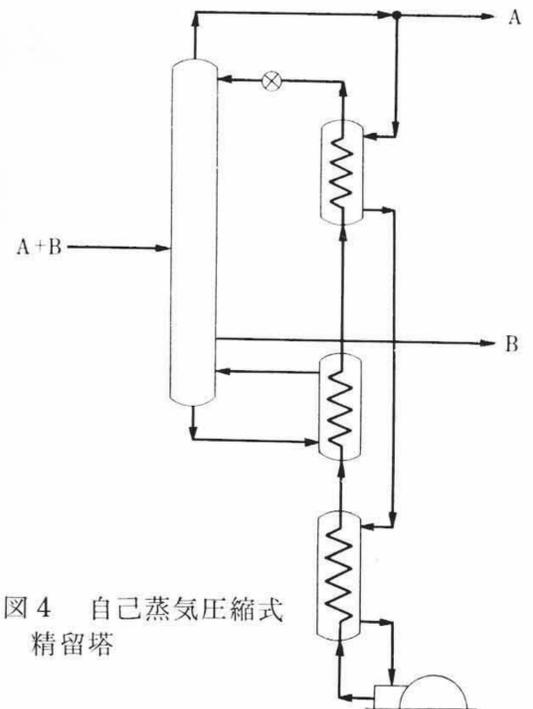
図3 プレート熱交換器
(a) 向流 (b) 直交流

図4 自己蒸気圧縮式精留塔

反動タービンは衝動タービンより回転速度が大きく大形のもので15,000~20,000 rpm, 小形のもので20,000~60,000 rpmであり, 小形ヘリウム液化装置用として500,000 rpmの高速のものも開発されている。回転軸の潤滑は100,000 rpm程度までは油潤滑を使用できるがこれ以上ではガスベアリング方式が採用されている。

大形タービンでは遠心圧縮機に直結あるいは減速して発電機に接続して動力の回収を行なう。

反動タービンの流量制御は入口弁の開度調節あるいはノズル開口面積を変えることによって行なわれる。

2.4 寒冷製造方式の選択

以上の三つの寒冷製造方式のいずれを選択するかについて一般的な通則はなく, 個々のケースについて具体的に建設費, 原単位, 運転のしやすさなどの比較から決めなければならない。

3. 構成機器

3.1 圧縮機

深冷ガス分離は高圧のプロセスであり圧縮機は不可欠の要素であり, 往復式と遠心式の二つの形式が使われている。

往復式は効率が高く所要動力が小さく, 圧力, 容量の広い範囲にわたって製作が可能であるので, 古くから使われており, 信頼性も高いという利点がある一方, 吸込および吐出弁の摩耗のため長期運転が困難である, 圧縮ガス中に潤滑油が混入するおそれがある, 設備費が遠心式に比較して高いという欠点がある。ラビリンス式を使用すれば油の混入は避けられるが効率が油潤滑式にくらべ若干おち, 容量, 圧力に制限があるだけでなく, 設備費が高い。

遠心式は圧縮ガス中に油の混入がない, 連続運転が可能である, 設備費が往復式より低いという利点をもっているが, 小容量または高圧の場合効率が非常に悪くなり, 往復式に劣る。

最近ではプラントの大形化に伴い, 高圧, 大容量の遠心式圧縮機が製作されるようになり, 高圧, 小容量の場合のみに往復式が使用されている。

3.2 熱交換器

シェルアンドチューブ式もかなり使われるが, ハンプソン熱交, 蓄冷器, アルミ製プレート熱交など深冷ガス分離に特有の熱交換器が一般的である。

ハンプソン熱交換器は十字流熱交換器ともいわれ, 伝熱管をコイル状に巻いて胴体に納めたもので(図2)シェルアンドチューブ式よりコンパクトで管内流体を数種類程度までとれることが特長であ

る。

蓄冷器は蓄熱体として石材あるいはアルミ製リボンを充てんした直接式熱交換器で, 高温流体と低温流体が交互に流れて蓄熱体を加温あるいは冷却するサイクルをくり返す。両流体間にわずかな混合がみられるが単位容積あたりの伝熱面積は非常に大きく熱交換率は高い値を示している。

アルミ製プレート熱交換器は等間隔におかれた多数のプレートの間を高温流体と低温流体が交互に接して流れるもので, 両流体の流れる方向によって向流式と直交流式がある(図3)。この熱交換器もハンプソン熱交換器と同じように多流体を流すことができる。材質にアルミを使用しているうえに, フィンでプレート間の強度をもたせているため重量が軽く, 形もコンパクトである。ただ漏れがでた場合, 部分的な補修がきかず熱交換器全体を取り換えなければならない。

3.3 精留塔

一般に多孔板形式のトレイが使われ, 孔径の小さいこと, 段間隔の小さいのが特長である。

深冷ガス分離では精留塔操作圧の低い自己蒸気圧縮式の精留形式が用いられることが多い。この方式は図4のように塔頂製品ガスを昇圧したのちリボイラを加熱し膨張弁にてフラッシュして液を還流として精留塔に供給するもので, 低温で運転する精留塔で還流液を得るのにカスケード冷凍など複雑なプロセスを必要としない簡単な方法である。

3.4 吸着剤

一般に深冷ガス分離においては吸着により微量不純物を除去している。たとえば低温になると固化して配管, 弁に付着し閉塞を起こす水分, 炭酸ガス, 油分はシリカゲル, 活性アルミナ, モレキュラーシーブによって除去することは広く行なわれており, また空気分離装置では液体酸素中の溶解アセチレンを吸着剤により除去してアセチレンによる爆発の危険を防止している。

水素液化装置では液体窒素温度において活性炭によって微量ガス状不純物を2 ppm以下まで除去している。

3.5 低温用材料

一般鋼材は低温になるともろくなり衝撃に弱くなる。したがって深冷ガス分離に使用される材料は低温衝撃値の大きいアルミキルド鋼, 9% Ni 鋼, 3.5% Ni 鋼, 18 Ni-8Cr ステンレス鋼, 銅, 真ちゅう, アルミなど比較的単価の高い材料が使われる。銅, 真ちゅう, アルミは低圧もの, 合金鋼は高圧ものに使われ, 銅はアルミへ,

表2 空 気 の 組 成

N ₂	78.03	vol. %	Ne	0.0018	vol. %
O ₂	20.99	vol. %	He	0.0005	vol. %
Ar	0.933	vol. %	Kr	0.0001	vol. %
CO ₂	0.030	vol. %	Xe	0.00001	vol. %
H ₂	0.01	vol. %			

空気の液化温度 -183℃ 以下では真空保冷, 粉末充てん真空保冷, 積層保冷(アルミハクとガラス繊維を積層し真空にしたもの)が使われる。

深冷ガス分離装置の建設費のうち保冷の占める割合は非常に大きく, より安価な保冷材料, あるいは保冷形式の開発が望まれる。

4. ガス分離装置

深冷ガス分離装置にて処理するガスは大別して

- (1) 空 気
- (2) 天 然 ガ ス
- (3) 炭 化 水 素 分 解 ガ ス
- (4) 合 成 パ ー ジ ガ ス

の四つである。これらのガスの分離プロセスを紹介する。

4.1 空 気

空気は表2のような組成をもち, 酸素は製鉄, 溶接用, 窒素はアンモニア合成のほか化学用, アルゴンは溶接用として大量に利用されている。

空気より酸素, 窒素を分離するプロセスの例を図5に示す。これは全低圧式と呼ばれ, 原料空気の圧力は約 5 kg/cm² で寒冷は膨張タービンにより製造されている。空気は取入口よりはいい, 除じん後昇圧され蓄冷器にはいい, 水分および炭酸ガスが除去されると同時に -170℃ 以下に冷却され, 複精留塔下塔の底部に吹き込まれる。蓄冷器下部から原料空気の一部が取り出され, 膨張タービンを通して複精留塔上塔に吹き込まれる。下塔塔頂より液体窒素は上塔塔頂へ還流として供給され, 下塔塔底の液体空気は上塔中央部へ供給される。製品窒素は上塔頂部より低純度窒素は塔頂に近いトレーより, 製品酸素は上塔塔底より取り出され, 蓄冷器により温度を常温まで回復する。

蓄冷器は2基1組となり交互に一定時間ごとに切り換えられる。原料空気中の水および炭酸ガスは冷却をうけて固化し石材の表面に付着して除去される。この蓄冷器の代わりにアルミ製プレート熱交換器を使用する場合もある。複精留塔は酸素と窒素のように沸点の差の小さい二成分の蒸留に用いられ, 外部よりの冷却なしに還流を製造しリボイラの加熱を行なうことができる。

以上は低圧の酸素を大量に生産するプロセスであるが, 表3は形式別に生産量および用途を示したものである。

図6は一例として大容量高圧酸素用空気分離装置のプロセスを示したものである。

酸素 1 Nm³ あたりの電力原単位は図7のように 0.4~0.6 kWh で酸素量の大きいほど小さくなる。

空気よりアルゴンを採取する場合には空気分離装置の複精留塔上塔のアルゴン濃縮部より Ar-N₂-O₂ 混合ガスを取り出し, 別設の粗アルゴン塔にて酸素の大部分を除去したのち, さらに水素を加えて残存する酸素と反応させて水として吸着剤にて除去, 窒素および過剰水素は精製アルゴン塔にて精留除去され 99.99% のアルゴンが得

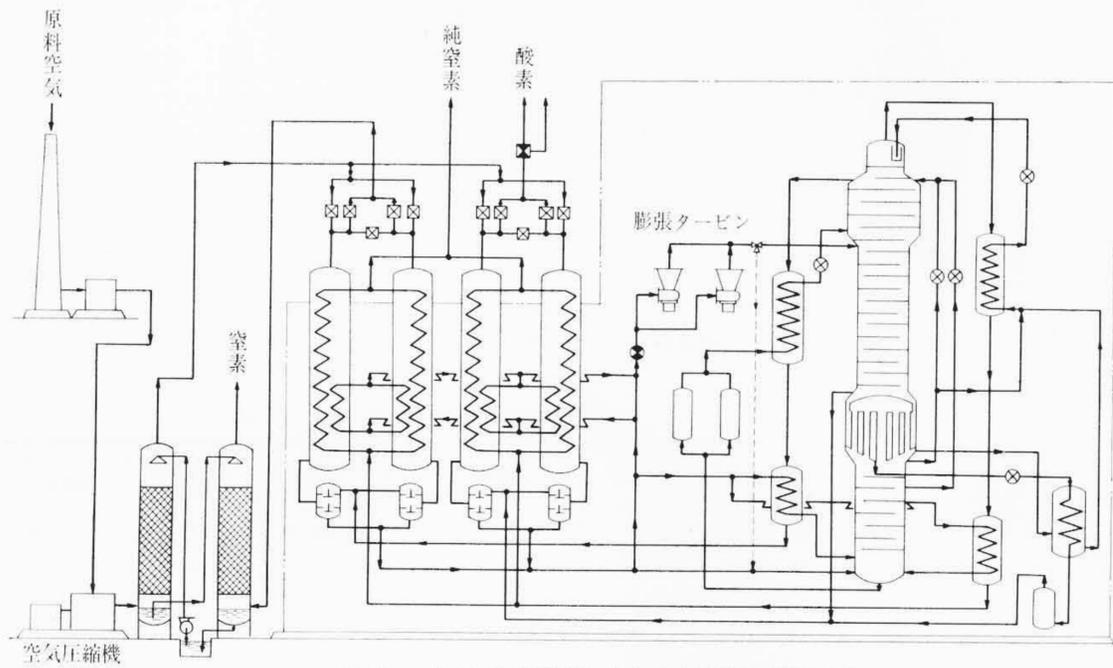


図5 空気分離装置 (大容量用全低圧式)

表3 空気分離装置の形式

日立形式 名称	発生ガス量		原料空気圧力 (kg/cm ²)	寒 冷 源	用 途	プ ロ セ ス
	O ₂ (Nm ³ /h)	N ₂ (Nm ³ /h)				
TO	300~15,000	300~15,000	5	膨張タービン	大容量低圧酸素用	図5
TO-H	300~15,000	300~15,000	150	ジュール・トムソン (膨張タービン)	大容量高圧酸素用	図6
TO-M	100~400	500~2,000	12	膨張タービン	中 容 量 用	
TO-S	10~60	50~300	60	ジュール・トムソン	小 容 量 用	
TO-L	500~2,000	500~2,000	180	膨張エンジン	液体酸素, 液体窒素用	

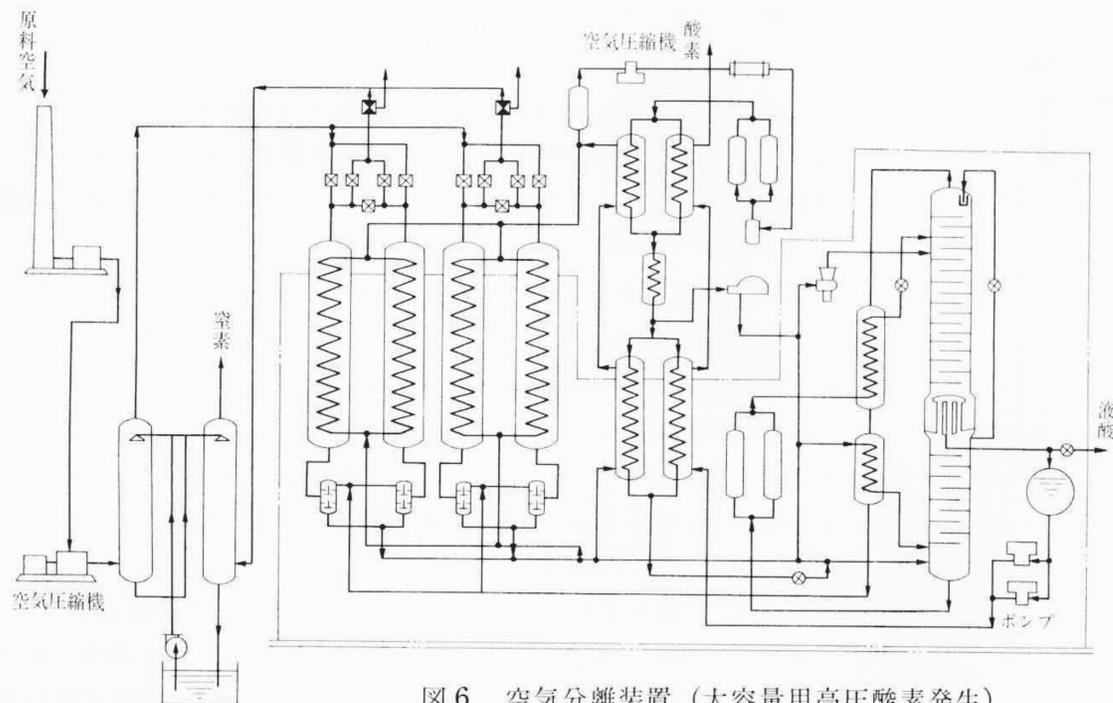


図6 空気分離装置 (大容量用高圧酸素発生)

18-8 ステンレス鋼は 9% Ni 鋼へ一部は代替えされつつある。

3.6 保 冷

常温から -100℃ 程度までは機器ごとに単独に保冷されることが多く, フォームガラス, ポリウレタン, 炭化コルク, 岩綿が使われる。

-100℃ 以下ではいくつかの機器をまとめて鉄板, アルミ板で囲いをつくり, その囲いと機器間に岩綿あるいはパーライト粉末を充てんする保冷槽とすることが多い。

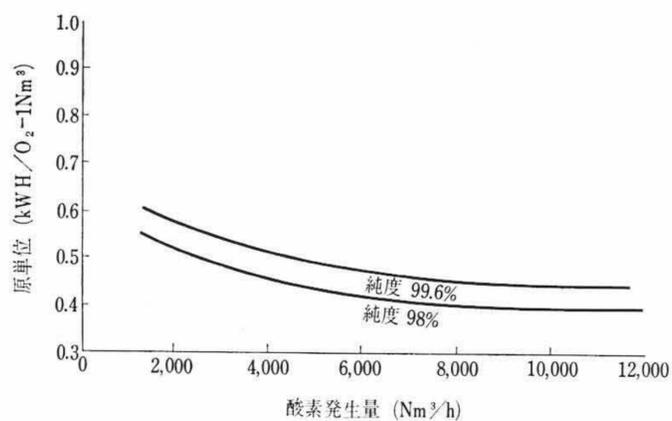


図7 酸素電力原単位

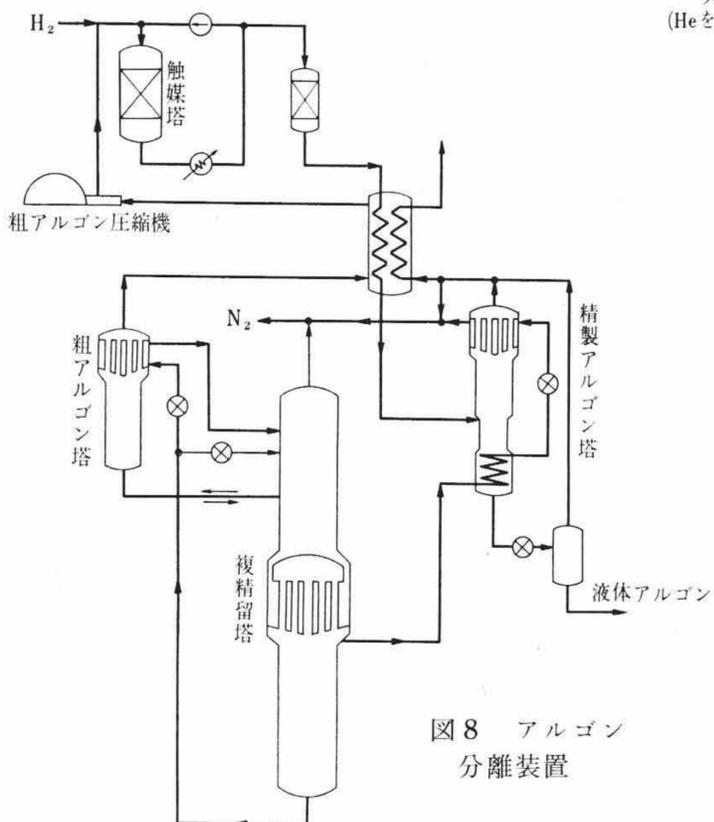


図8 アルゴン分離装置

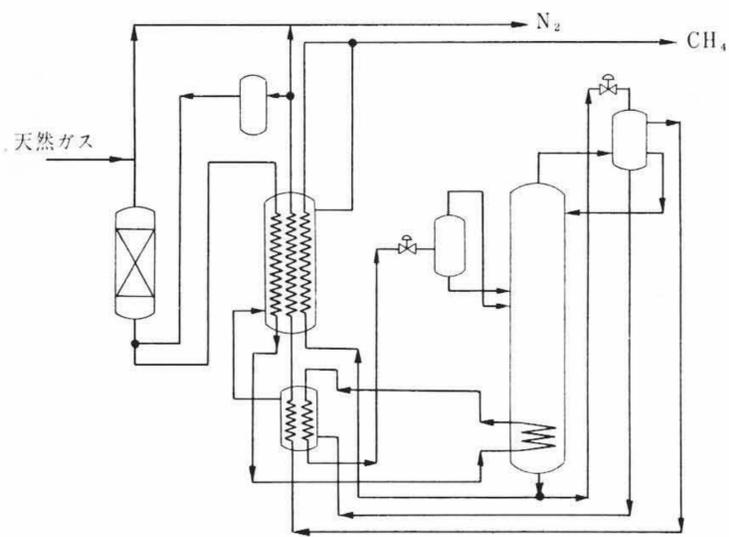


図9 低品位天然ガス分離装置

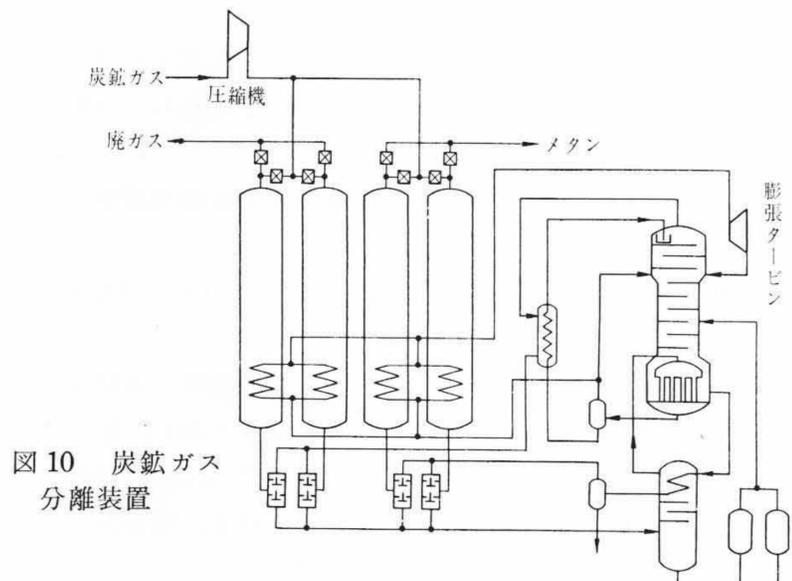


図10 炭鉱ガス分離装置

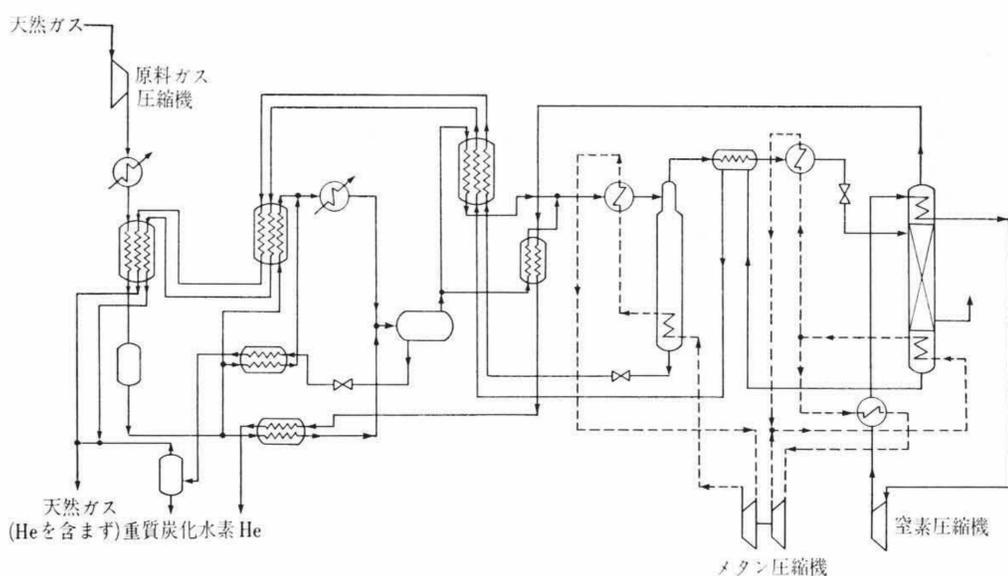


図11 ヘリウム分離装置

表4 炭化水素分解ガス (vol. %)

	コークス炉ガス	コークス炉ガス分離粗エチレン	石油精製廃ガス	メタン、ナフサ部分燃焼ガス	重油部分燃焼ガス	ナフサ分解ガス		
H ₂	52.5	2.5	85.2	60.04	91.88	13.79		
N ₂	2.0	1.5	85.2	0.86	0.33	0.22		
CO	5.9			0.39	6.46	0.11		
O ₂	0.1	0.1						
CH ₄	30.5	32.3	8.5	28.65	0.26	34.37		
C ₂ H ₂	0.05	0.5				0.59		
C ₂ H ₄	3.3	40.0		1.93		32.88		
C ₂ H ₆	1.7	21.0	4.4	5.37		2.44		
C ₃ H ₆	1.1	2.1	1.8	2.76	0.03	10 ppm		
C ₃ H ₈							0.1	0.34
C ₄							0.1	3.48
C ₅ +						1.42		
CO ₂	2.4					0.14		
H ₂ S	0.25					Ar 1.04		
org. S	0.02							
芳香族	0.18					0.01		

られる(図8)。

4.2 天然ガス

天然ガスは主成分はメタンであり、そのほかの成分として窒素、酸素、エタン、プロパン、ごくまれにヘリウムを含んでおり、燃料、化学工業原料に消費される。天然ガスの利用はまずガス田の近辺ではじまり、需要の増大とともに窒素含有量の大きい天然ガスの利用、遠距離にある需要地へのパイプライン輸送と進み、さらに海外の天然ガスを液化して輸入するというように発展している。

図9は窒素を40~60%含む低発熱量の天然ガスより窒素を除去して発熱量を上げるプロセスで、天然ガスの自圧を利用しているため圧縮機を必要とせず低価格の燃料ガスを得ることができる。

図10は空気40%、CO₂5%を含む炭鉱ガスより純度90%以上のメタンを得るプロセスでエタン以上の重質分を含まないため蓄冷器を使用している。残ガスが爆鳴気の組成となるのを避けるためメタンの回収率を下げている。

図11は天然ガスよりヘリウムを分離するプロセスである。

天然ガス中にヘリウムを含むものはごくまれで、アメリカ、カナダ、ソ連にわずかに存在する。ヘリウムは低温工学、宇宙工学の発展、電気機器への応用により急激に需要が上昇している。図11はヘリウム濃度0.42%の天然ガスより回収率95%で純度65%(残りは窒素)のヘリウムを得るプロセスであり、寒冷源は液体窒素で、二つの保冷槽に收容されている。原料ガス中に0.2%の炭酸ガスを含むが精製は行なわれていない。

4.3 炭化水素分解ガス

炭化水素分解ガスは表4に示されたように種類が非常に多く、そのうち製品は水素(ときには水素+酸化炭素)あるいはオレフィンである。

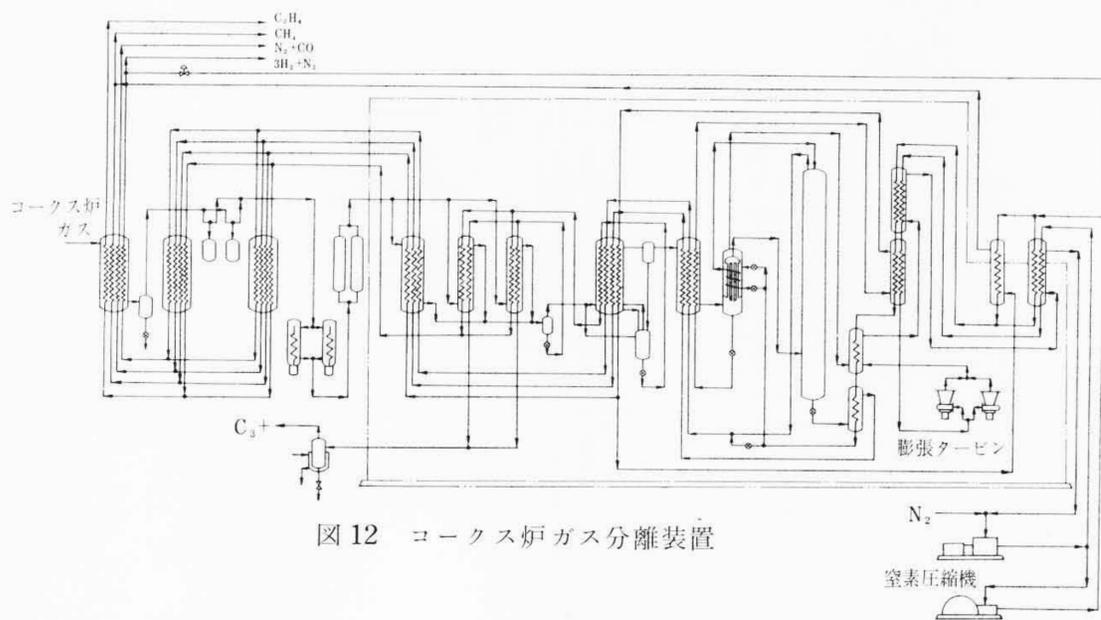


図 12 コークス炉ガス分離装置

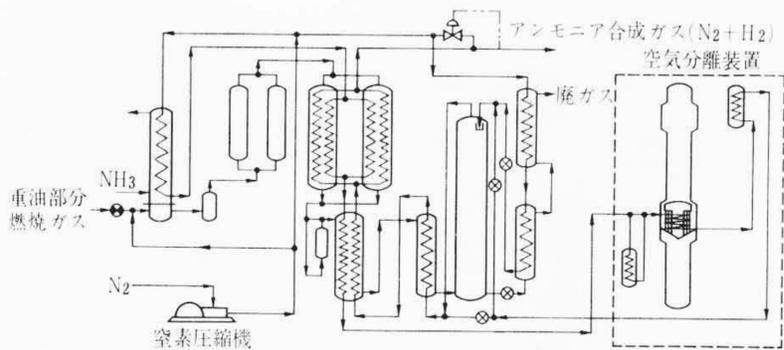


図 15 重油部分燃焼ガス分離装置

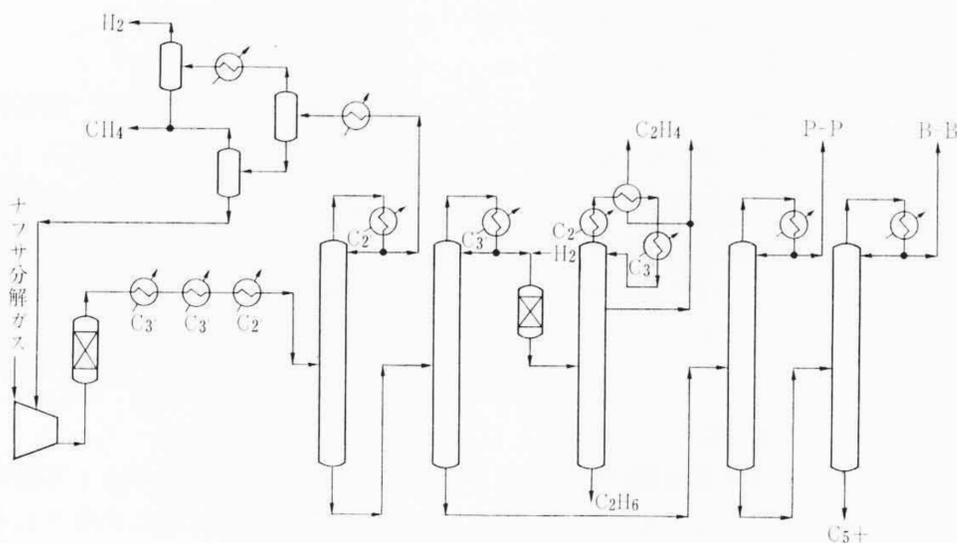


図 16 ナフサ分解ガス分離装置

(1) コークス炉ガス

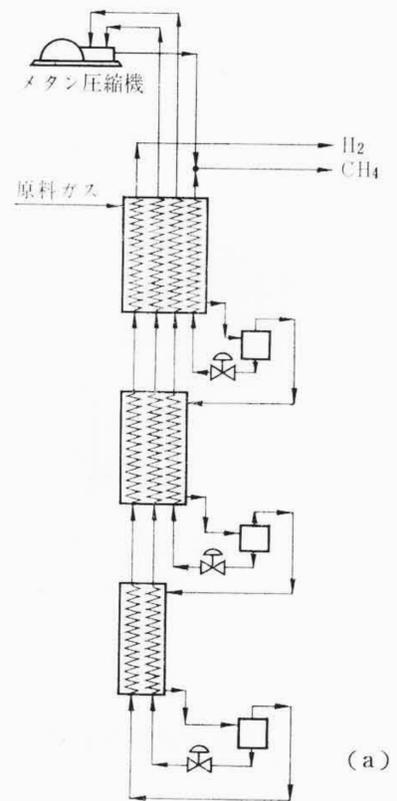
図 12 はコークス炉ガスよりアンモニア合成ガスを製造するプロセスである。コークス炉ガスには含まれている微量不純物の数が多く、特に NO は不飽和炭化水素と化合して爆発性の重合物を形成し、その蓄積は危険であるので精製を行なう必要がある。このプロセスからはメタンおよび粗エチレン(エチレン純度 30~50%) も得られ、粗エチレンはさらに精製され高純度エチレンとなる。

(2) 石油精製廃ガス

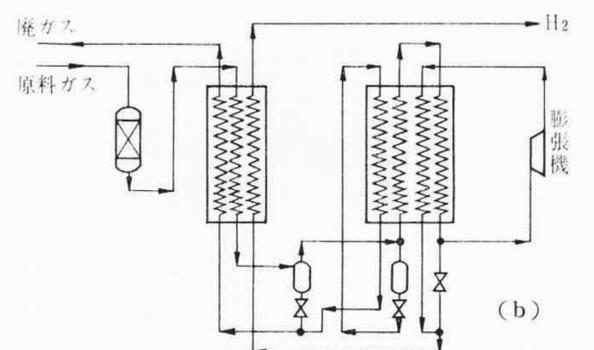
石油工場では分解改質工程において水素を含む分解ガスが得られ従来燃料としてのみ利用されることが多かったが、最近の石油水添精製、石油化学における水添反応の需要が増大し水素源として注目されるようになってきている。原料ガス組成、所求水素純度により図 13 に示したようにプロセスが変わる。(a) はエチレンプラント廃ガスのように水素、メタンを主成分として C₂ 以上の炭化水素をほとんど含まれない場合で製品水素純度は 95%、(b) は石油精製廃ガスを原料として純度 98% 以上の製品水素を得る場合である。

(3) 部分燃焼ガス

天然ガス、ナフサ、重油の部分燃焼ガスは水素、一酸化炭素を多



(a)



(b)

図 13 水素精製装置

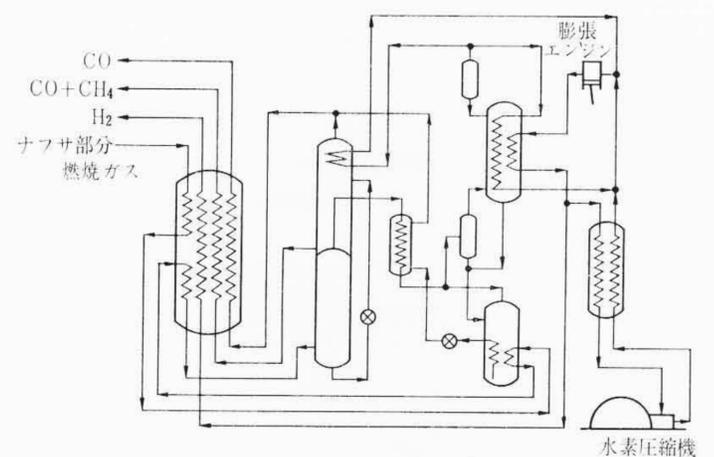


図 14 ナフサ部分燃焼ガス分離装置

量に含んでおりメタノール合成ガスの原料となる。図 14 はメタノール合成用水素、一酸化炭素を分離するプロセスである。

これら部分燃焼ガスは水性ガス化により一酸化炭素を水素、二酸化炭素に変え後者を除去したガスは水素 90% 以上の組成となる。このガスよりアンモニア合成ガスを製造するのが図 15 のプロセスで、液体窒素洗浄装置と呼ばれ製品水素中の一酸化炭素、メタンを 10 ppm 以下に除去することができる。

(4) ナフサ分解ガス

石油化学工業の中心的原料であるエチレンはナフサを 700~800°C で熱分解して生成したガスを深冷分離して得られる。

図 16 はプロセスの一例を示したものである。最初脱メタン塔により水素、メタンを除去し、一連の精留塔によって 99.9% エチレンを得る。脱メタン塔頂ガスはエチレンを数% 含んでいるため、さらに深冷により回収をはかる。この際水素の膨張タービンを使用することもある。エチレン 1 トン当りの電力原単位はナフサ原料の場合

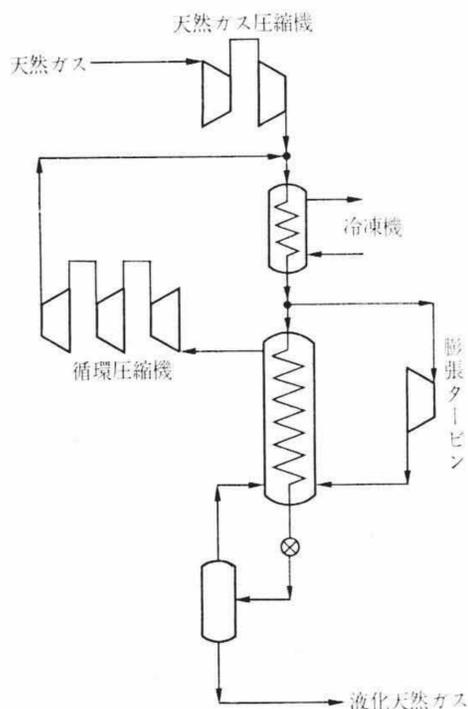


図17 天然ガス液化装置(膨張機方式)

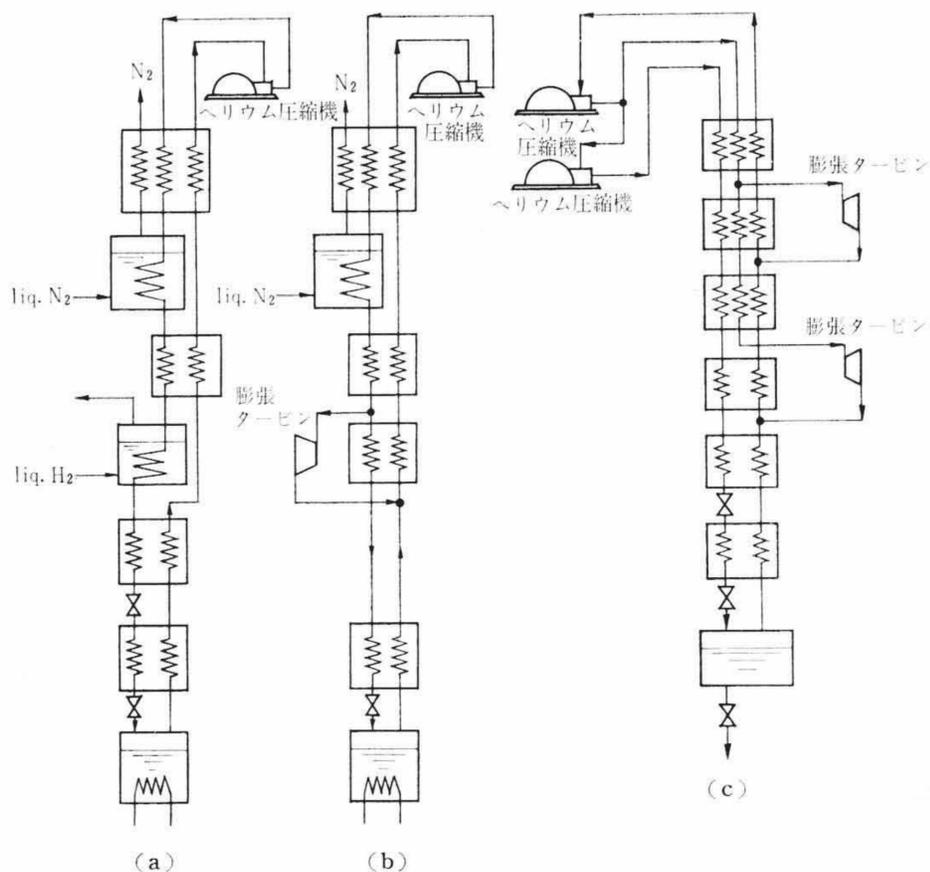


図18 ヘリウム液化装置

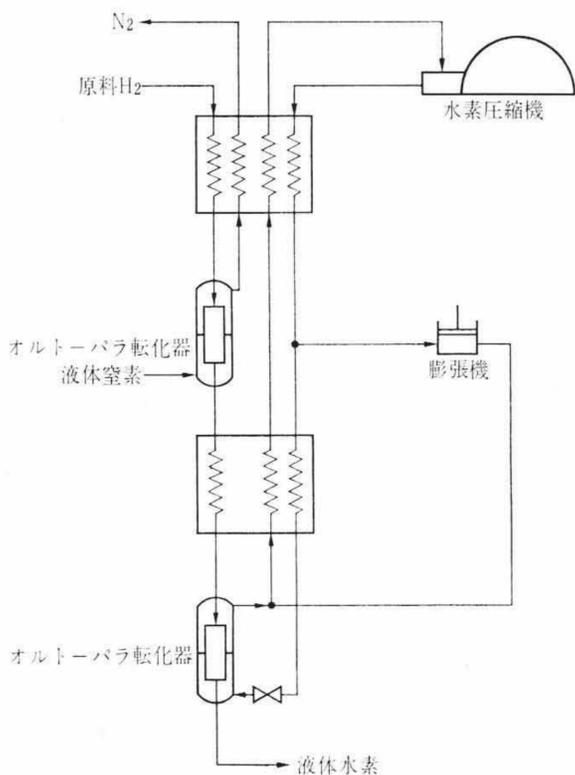


図19 水素液化装置

合、十年前の1,500 kWhより急激に減少し、現在では1,000 kWhのラインに近づいている。

4.4 合成パージガス

アンモニア合成において循環ガスの一部を常時パージしているが、このパージガスはアルゴン4~8%、メタン10%を含んでおり、深冷ガス分離により水素、窒素の回収およびアルゴンの製造が行なわれる。

5. ガス液化装置

5.1 天然ガス

天然ガス液化の工業装置は1940年ごろより建設されており、現在では1ユニットの動力20,000~40,000 kWの大形装置が稼働している。

天然ガス液化の方式としてはカスケード冷凍および膨張機の二形式がある。一例として膨張機方式の場合を図17に示す。

カスケード冷凍方式はプロパン、エタンまたはエチレン、メタンの三元カスケードであって、中間の冷媒にはエタンよりエチレンのほうが所要動力が小さくすぐれている。

膨張機方式には窒素膨張機および天然ガス膨張機の二つの形式が

あり所要動力は窒素のほうが小さい。

カスケード冷凍方式と膨張機方式を比較すると前者はプロセスが複雑であるが所要動力が小さいといわれている。

5.2 ヘリウム

液体ヘリウムの利用にはメーザによる通信、超電導送電、超電導磁石など新しい分野が開かれており、その需要は急激にのびている。ヘリウムの液化装置は図18に示したようなもので、(a)は液体窒素、液体水素が利用できる場合、(b)は液体窒素のみ利用できる場合、(c)はそれら冷媒を利用せず膨張機のみで寒冷製造を行なう場合で、大形のヘリウム液化装置は(c)のように2台の膨張タービンを使用するものが普通である。

5.3 水素

液体水素は液体酸素と組み合わせてロケットの推進剤として優秀な性能をもっているため宇宙工学の発展とともに大量に消費されるようになっている。

液化装置に供給する水素は純度99.9998%、すなわち不純物2 ppm以下の高純度のものでなければならぬため、液化に先だち液体メタン、液体プロパンによる洗浄と活性炭トラップによって不純物を除去したのち液化装置(図19)へ供給される。

水素には核スピンの異なるオルトとパラの二つの状態があり、オルトはパラよりエネルギーが高く、常温における平衡(オルト75%、パラ25%)のまま液化すると貯蔵中にオルトからパラへ転化し、そのときの発熱により蒸発損失が大きい。そのため触媒存在下で転化を促進しパラが95%以上の製品とする。

6. 結 言

液化および蒸留を中心とした深冷ガス分離の原理は非常に単純であるがその応用範囲は非常に広く、原料および製品の組成や装置の規模によってそれこそ千変万化といってよいくらい多種多様なプロセスを生みだしている。これが深冷ガス分離の大きな特長といえよう。

深冷ガス分離の今後の課題はますます大規模なプラントが要望される世界的な傾向に応じて、より原単位の小さなプロセスを開発し、より建設費を低減する方策を見つけていくことであろう。