

深冷ガス分離装置

Cryogenic Gas Separation Plant

深冷ガス分離装置の代表的なものとしては、空気分離装置があるが、近年の環境問題、資源有効利用の点から空気分離装置以外にも数多くの深冷ガス分離装置の建設が予想される。この論文では化学工業における各種深冷ガス分離装置の位置づけと、資源有効利用の点から最も多く建設が予想されるアンモニア合成パーシガス、石油精製オフガス、ベンゼンプラントオフガスからの水素回収装置及び重油などを原料とした部分酸化ガスからの一酸化炭素分離装置について、深冷ガス分離装置に共通な吸着と寒冷の製造及び回収コストについて報告する。

沼田昭浩* Numata Akihiro

守 秀治* Mori Hideharu

1 緒 言

深冷ガス分離装置は -40°C 以下の沸点を持つ2種類以上の成分を低温において2種類以上の留分に分離する装置であり、図1に示すように化学工業の広い分野において使用されている。特に最近では、環境問題、資源有効利用の点から、大気放出又は燃料としてしか用いられていなかったオフガスから有効成分を回収するために、更に新しい利用分野が開けつつある。深冷ガス分離装置の原理は、分縮、蒸留、吸着及び吸

収の四つの単位操作だけであり、これらの操作に装置を低温に保つための寒冷製造機構が組み合わされている。表1に主な深冷ガス分離装置の種類を示す。また深冷ガス分離装置の主な対象ガスを表2に示す。基本原理は上記の四つの単位操作の組み合わせだけであるが、取り扱う対象ガス、製品ガスの純度及び圧力により分離プロセスは多種多様なものとなっている。対象ガスのうち、水素、窒素、一酸化炭素、メタ

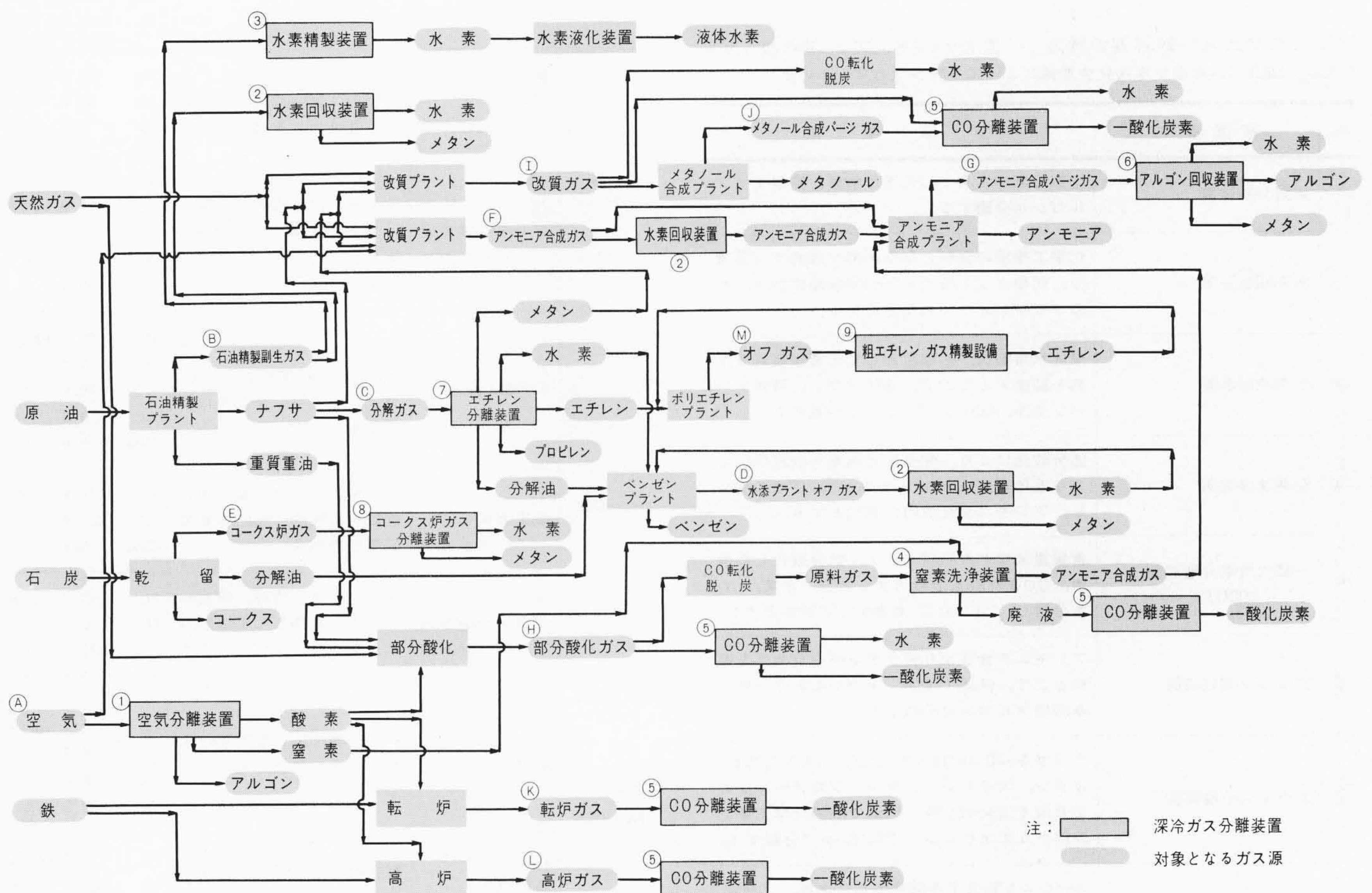


図1 化学工業における深冷ガス分離装置 深冷ガス分離装置は、化学工業の広い範囲に使用され、条件に応じ最適のフローが選定される（記号①～⑨は表1、A～Mは表2を参照）。

* 日立製作所笠戸工場

ンなどを主に含むオフガスから、純度90～99.99vol.%の範囲で、水素、一酸化炭素、アルゴン及びメタンを回収する場合のプロセスと製品純度の関係については既に述べているので^{1), 2)}、本稿では資源有効利用から最も多く建設が予想されるアンモニア合成パージガス、石油精製オフガス、ベンゼンプラントオフガスからの水素回収装置及び重油などを原料とした部分酸化ガスからの一酸化炭素分離装置について、常に問題となる「吸着」と「寒冷の製造」及び「回収コスト」について紹介する。

2 アンモニア プラントにおける水素回収装置

アンモニアプラントは近年大形化し、ほとんどが1,000t/dクラスで今後更に大形化が進むものと予想される。この大形化と同時にこれまで燃料として利用されていたパージガスから水素を回収し、アンモニア合成用の原料ガスとして使用すれば、その量はアンモニア換算で全生産量の7%に相当するので、今後ますます資源の有効利用からこの傾向は強くなると予想される。図2にアンモニアプラントに水素回収装置を組み込んだ場合のフローを示す。

2.1 プロセス

図3にアンモニア合成パージガスから水素を回収する装置のフローシートを、表3に装置の仕様を示す。

原料ガスは吸着塔で水分、アンモニアを除去した後第一冷却器で約-180℃に冷却され、凝縮したメタンは膨張弁によ

表1 深冷ガス分離装置の種類 深冷ガス分離装置は、取り扱うガスの組成、製品の純度及び寒冷発生機構によって多種多様となっている。

No.	装置名称	装置概要
①	空気分離装置	空気を原料として、低温で酸素、窒素又はアルゴンを分離する。
②	水素回収装置	化学工業用の原料となる水素を回収する装置で、対象となる原料に石油精製副生ガス、水添プラントオフガスなどがある。
③	水素精製装置	液体水素製造、水添用として必要な高純度水素を製造するもので、液体メタン、液体プロパン洗浄、吸着などによって分離する。
④	窒素洗浄装置	部分酸化により、発生した水素が主成分のガスを液体窒素によりCOを5ppm以下まで除去し、アンモニア合成用の原料とする。
⑤	一酸化炭素分離装置(CO)	重質重油などを原料として、部分酸化した水素、COより成る混合ガスを低温で水素、COを分離し、オキシ合成、酢酸などの原料とする。
⑥	アルゴン回収装置	アンモニア合成より発生するパージガスを原料として、低温で水素、メタンなどと一緒に高純度アルゴンに分離する。
⑦	エチレン分離装置	ナフサを800℃前後で熱分解してできた水素、メタン、エチレン、エタン、プロピレンなどより成る混合ガスを、低温で石油化学工業の原料となるエチレン、プロピレンに分離する。
⑧	コークス炉ガス分離装置	コークスを製造する際発生した水素、メタン、エチレンなどより成る混合ガスを、低温で水素、エチレンなどに分離する。
⑨	粗エチレングス精製装置	ポリエチレンプラントより発生するオフガスを約-40℃に冷却して、含有エチレンを高純度で分離し、再びポリエチレン用の原料とする。

表2 深冷ガス分離装置のガス源 深冷ガス分離装置で対象となるガス源は、主成分が同じでもガス発生機構によって成分数、圧力などが違っている。

主成分	ガス源	ガス発生	ガス組成
N ₂ -O ₂	① 空気	空気	N ₂ 78% O ₂ 21 " Ar 1 "
	② 石油精製副生ガス	石油精製で高オクタン化ガソリン製造のため、接触改質、接触分解によって副生するガス	H ₂ 85.2 vol% CH ₄ 8.5 " C ₂ H ₆ 4.4 " C ₃ H ₈ 1.8 " C ₄ + 0.1 "
H ₂ -CH ₄	③ ナフサ分解ガス	ナフサを800℃前後に熱分解したときに発生するガス	H ₂ 12.1 vol% CH ₄ 28.8 " C ₂ H ₄ 28.5 " C ₂ H ₆ 4.6 " C ₃ + 26.0 "
	④ 水添プラントオフガス	水添反応時、生成不純物をパージする際の発生ガス	H ₂ 75.5 vol% CH ₄ 19.4 " C ₂ H ₆ 3.9 " C ₃ H ₈ 0.7 " C ₆ + 0.5 "
	⑤ コークス炉ガス	コークスの製造時に発生するガス	H ₂ 53.3 vol% N ₂ 3.6 " CO 6.3 " CH ₄ 32.5 " C ₂ 4.3 "
H ₂ -N ₂	⑥ アンモニア合成ガス	アンモニア合成塔に入る前の不活性ガスを含んだガス	H ₂ 65.2 vol% N ₂ 32.2 " Ar 2.0 " CH ₄ 0.6 "
	⑦ アンモニア合成パージガス	アンモニア合成時、合成ループ内に蓄積した不活性ガスを除くためにパージするガス	H ₂ 69.0 vol% N ₂ 23.0 " Ar 2.7 " CH ₄ 5.3 "
H ₂ -CO	⑧ 部分酸化ガス	天然ガス、原油などを水蒸気と混合し酸素を送入して、ガス化炉で不完全燃焼により発生したガス	H ₂ 48.8 vol% N ₂ 0.8 " CO 49.0 " Ar 0.8 " CH ₄ 0.6 "
	⑨ 改質ガス	天然ガス、ナフサなどと水蒸気を接触的に反応させて分解したガス	H ₂ 73.8 vol% CO 21.4 " CH ₄ 4.8 "
N ₂ -CO	⑩ メタノール合成パージガス	メタノール合成時、合成ループ内に蓄積した不活性ガスを除くためにパージするガス	H ₂ 63.2 vol% N ₂ 0.3 " CO 31.9 " CH ₄ 4.6 "
	⑪ 転炉ガス	鉄の精錬に用いる回転炉より発生するCOを主成分とするガス	H ₂ 3.4 vol% N ₂ 20.3 " CO 76.0 " O ₂ 0.3 "
C ₂ H ₄	⑫ 高炉ガス	製鉄所の溶鉱炉から排出されるガス	H ₂ 5.7 vol% N ₂ 66.7 " CO 27.6 "
	⑬ ポリエチレンプラントオフガス	ポリエチレン合成時、合成ループ内に蓄積した不活性ガスを除くためにパージするガス	CH ₄ 0.1 vol% C ₂ H ₄ 99.2 " C ₂ H ₆ 0.1 " C ₃ H ₈ 0.6 "

り大気圧付近まで断熱膨張し温度回復後、装置から取り出される。一方、未凝縮ガスは第二冷却器に入り約 -190°C に冷却され、凝縮したアルゴンは凝縮メタン同様に断熱膨張、温度回復を行ない装置から取り出される。一方、未凝縮ガスは約90vol.%の水素となり水素タービンに入り、断熱膨張し温度降下を行ない温度回復後、装置から製品として取り出される。

2.2 不純物の除去

低温部で有害となる成分として水分及びアンモニアがあり、原料ガスを低温部に入れる前に水分は露点マイナス数十度 $^{\circ}\text{C}$ 以下、アンモニアはppmオーダーまで除去しておく必要がある。このため、吸着塔に送り合成ゼオライトによる吸着除去を行なう方法を用いている。

2.3 寒冷の製造

アンモニア合成パージガスの主成分である水素及び窒素は、常温ではほとんどジュールトムソン効果による寒冷発生がないので、図3に示すように分離後の製品水素を水素タービンに送り込み寒冷を製造する方法が採られる。

2.4 水素のコスト

表4におけるアンモニア合成パージガスから、90vol.%以上の水素を回収する装置で必要なユーティリティ使用量及び回収コストを表4に示す。ユーティリティが非常に少ないこ

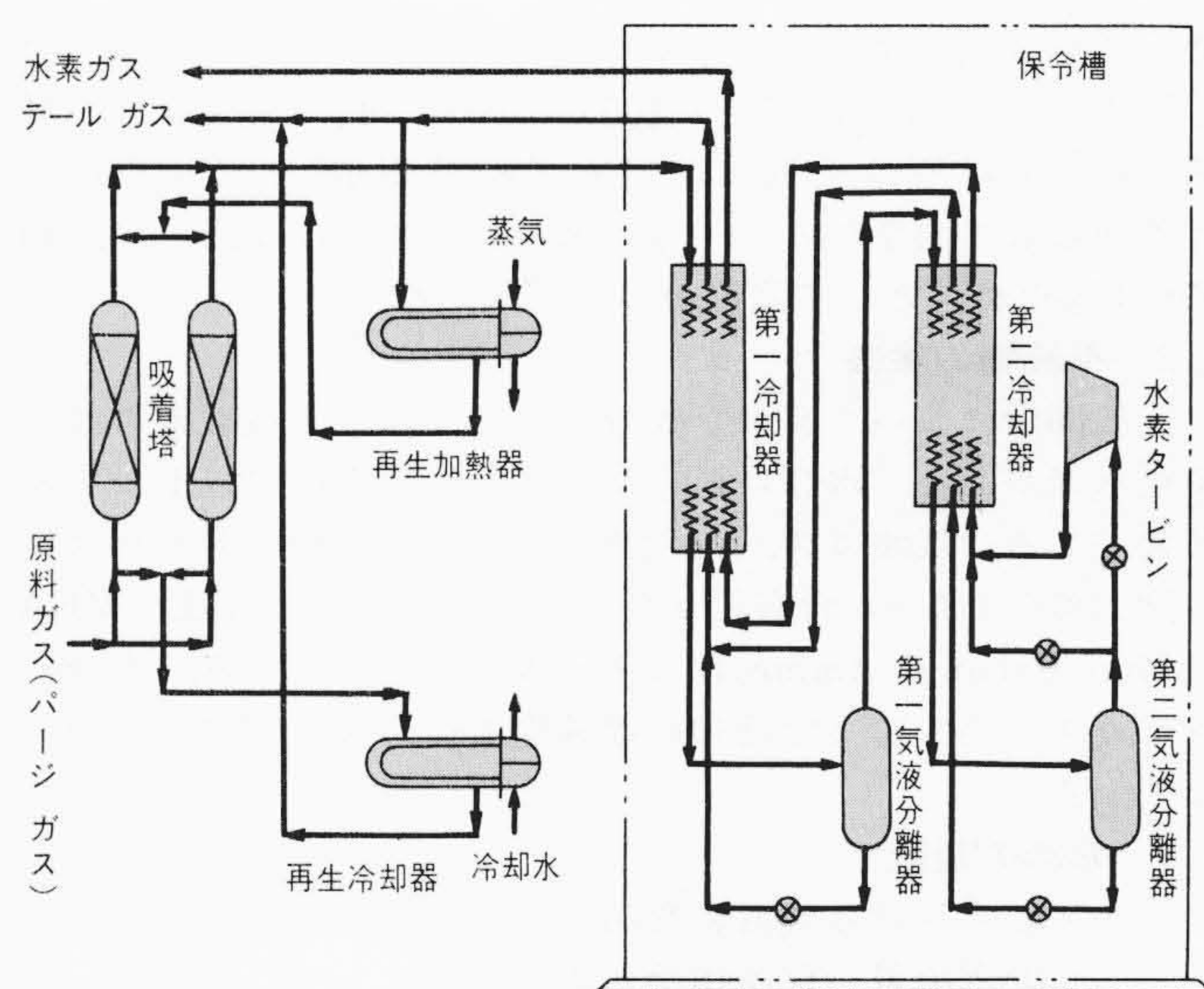


図3 アンモニア合成パージガスからの水素回収装置のフローシート 装置に必要な寒冷は水素タービンにより製造される。

と、簡単なプロセスで水素が回収できることより、回収費は約 $2\text{円}/\text{Nm}^3\cdot\text{H}_2$ と非常に安価である。

3 石油精製プラントにおける水素回収装置

石油精製プラントにおいても近年脱硫の問題から、多くの水素が必要となるとともに、水添反応後のオフガスもかなり多く発生してきている。したがって、これらのオフガスから安価に水素を回収できれば、装置に必要な水素を製造するためのナフサ、LPG(液化石油ガス)を原料としたスチームリホーミング法を採用する必要がなくなる。

3.1 プロセス

図4に石油精製オフガスから水素を回収する装置のフローシートを、表5に装置の仕様を示す。

原料ガスは大気圧以上約 $28\text{kgf}/\text{cm}^2$ に昇圧され第一予冷器、第二予冷器で約 5°C まで冷却し凝縮水分を分離後、水分、炭

表3 アンモニア プラント用水素回収装置仕様 原料ガスを水素タービンの寒冷で約 -200°C に冷却することにより、水素純度を95%以上にすることも可能である。

諸元	単位	流体名	原料ガス	水素ガス	テールガス
H_2	vol%		62.11	90.62	2.94
N_2	vol%		20.81	8.78	45.78
Ar	vol%		4.27	0.55	12.00
CH_4	vol%		12.80	0.05	39.25
NH_3	vol%		0.01	—	0.03
H_2O	vol%		飽和	—	—
ガス量	Nm^3/h		15,000	10,120	4,880
圧力	kgf/cm^2		大気圧以上50	35	0.5
温度	$^{\circ}\text{C}$		10	5	常温

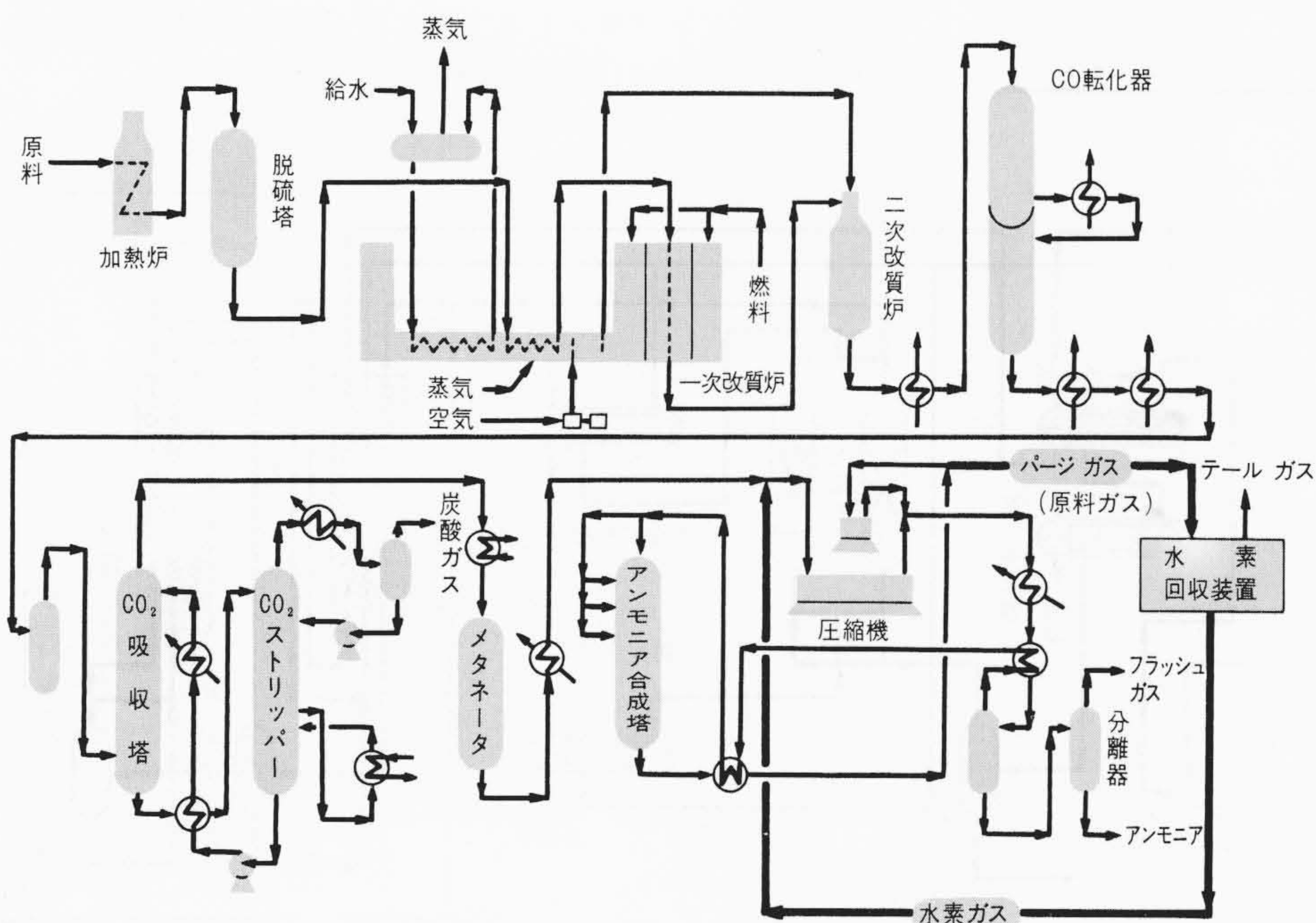


表4 ユーティリティ使用量及びコスト アンモニア合成パージガスからの水素回収は、ユーティリティが少なくプロセスが簡単のため、回収費が非常に安価である。

諸元	ユーティリティ
電力	2 kW
冷却水	15t/h
蒸気	200kg/h
窒素	20Nm ³ /h
回収費	約2円/Nm ³ ・H ₂

図2 アンモニアプラントのフローシート 水素回収装置は、アンモニアプラントに簡単に組み込むことができ、回収した水素はそのままアンモニア合成原料として使用できる。

酸ガスを合成ゼオライトにより吸着除去する。更に、第一冷却器及び第二冷却器で約 -160°C に冷却され、炭化水素が凝縮する。凝縮液は大気圧付近まで断熱膨張し温度回復後、装置から取り出される。一方、未凝縮ガスは温度回復後、約90vol.%の水素として装置から取り出される。

3.2 不純物の除去

低温部分において有害な成分として、水分、炭酸ガス及び硫化水素がある。水分は露点でマイナス数十度℃以下にする必要がある。炭酸ガス、硫化水素は数百ppm程度であれば吸着除去可能であるが含有量が多い場合は熱炭酸カリ法、MEA (Mono Ethanol Amine) 法などの吸収除去を用いる。水分は原料ガスを約5℃まで冷却し凝縮除去後、脱水剤により吸着除去する。

3.3 寒冷の製造

定常運転における装置の寒冷バランスは次のとおりである。

$$\text{必要寒冷量} = \text{保冷損失} + \text{溫端損失}$$

このうち、温端損失は装置の原料ガス入口ともどりガス(製品水素ガス、テールガス)出口の圧力及び温度によって決まる(図5参照)。保冷損失は低温部を収納している保冷槽の表面積に比例する。このため装置の容量が大きい場合、保冷損失の必要寒冷量に占める割合が小さくなり、温端損失が図5に示す寒冷発生となり、保冷損失をも補うことができれば寒冷

表5 石油精製装置用水素回収装置仕様 水素タービンを設けて原料ガスを約 -180°C まで冷却することにより水素純度を97~98%にすることも可能である。

流体名 諸元 単位		原 料 ガ ス	水 素 ガ ス	テ ィ ル ガ ス
H ₂	vol%	60.0	91.16	12.17
CH ₄	vol%	20.0	8.83	37.14
C ₂ H ₆	vol%	15.0	0.01	38.02
C ₃ H ₈	vol%	4.0	—	10.14
C ₄ H ₁₀	vol%	0.7	—	1.77
C ₅ H ₁₂	vol%	0.3	—	0.76
H ₂ S	ppm	200	—	—
CO ₂	ppm	50	—	—
H ₂ O	ppm	飽 和	—	—
ガス量	Nm ³ /h	20,000	12,110	7,890
圧 力	kgf/cm ²	大気圧以上 6	大気圧以上 25	大気圧以上 4
温 度	°C	40	30	常 温

表6 ユーティリティ使用量及びコスト

石油精製オフガスの圧力がある場合は、圧縮機が不要になるので、更に回収費は安価となる。

諸	元	ユーティリティ
電	力	1,330kW
冷	却	210t/h
蒸	気	1,060kg/h
窒	素	20Nm ³ /h
回	収	約 3 円 /Nm ³ ・H ₂

図4 石油精製装置オフガスからの水素回収装置のフローシート 装置に必要な寒冷は原料ガスのジュールトムソン効果により製造される。

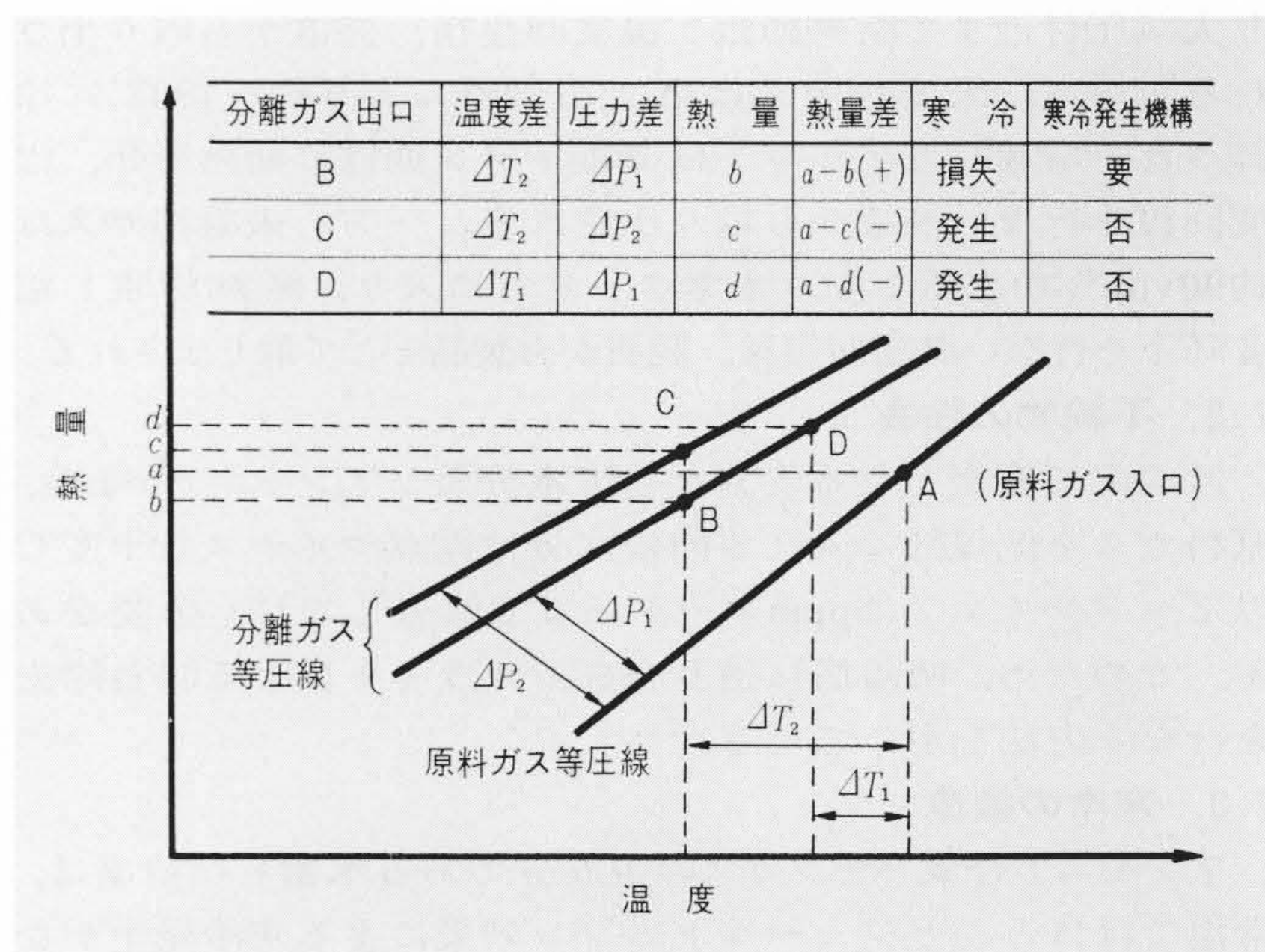
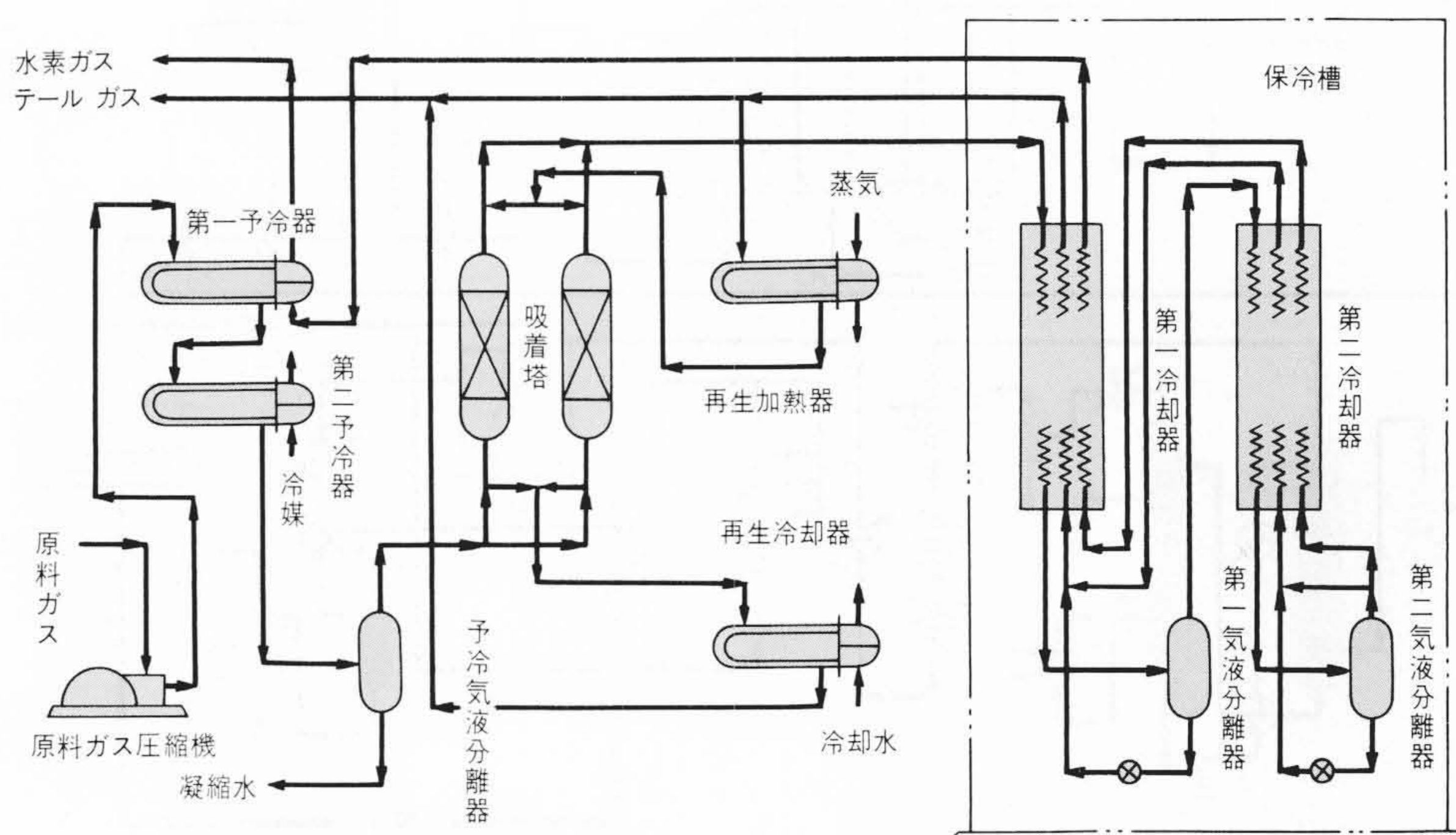


図5 深冷ガス分離装置温端損失の概念図 温端損失は、原料ガス入口と分離ガスの温度差を小さく、圧力差を大きくするほど熱量的には有利となる。

発生機構も不要となり、原料ガスのジュールトムソン膨張だけによって装置全体の低温を保つことになる。

3.4 水素のコスト

表5における石油精製オフガスから、90vol.%以上の水素を回収する装置で必要なユーティリティ及び回収コストを表6に示す。回収費は約3円/Nm³・H₂となるが、もし原料ガスの圧力が大気圧以上約28kgf/cm²ある場合は原料ガス圧縮機が不要であり、回収費も1.7円/Nm³・H₂と非常に安価となる。

4 ベンゼンプラントにおける水素回収装置

ナフサを分解してエチレンを製造する際に副生する分解油などを原料として、ベンゼンを製造する場合、分解油の主成分のベンゼン、トルエン及びキシレンのうち、最近は最も需要の多いベンゼンだけを製造するケースが多くなるとともに水素が必要となってきた。図6はベンゼンプラントに水素回収装置を組み込んだフローを示す。

4.1 プロセス

図7にベンゼンプラントオフガスから水素を回収する装置のフローシートを、表7に装置の仕様を示す。

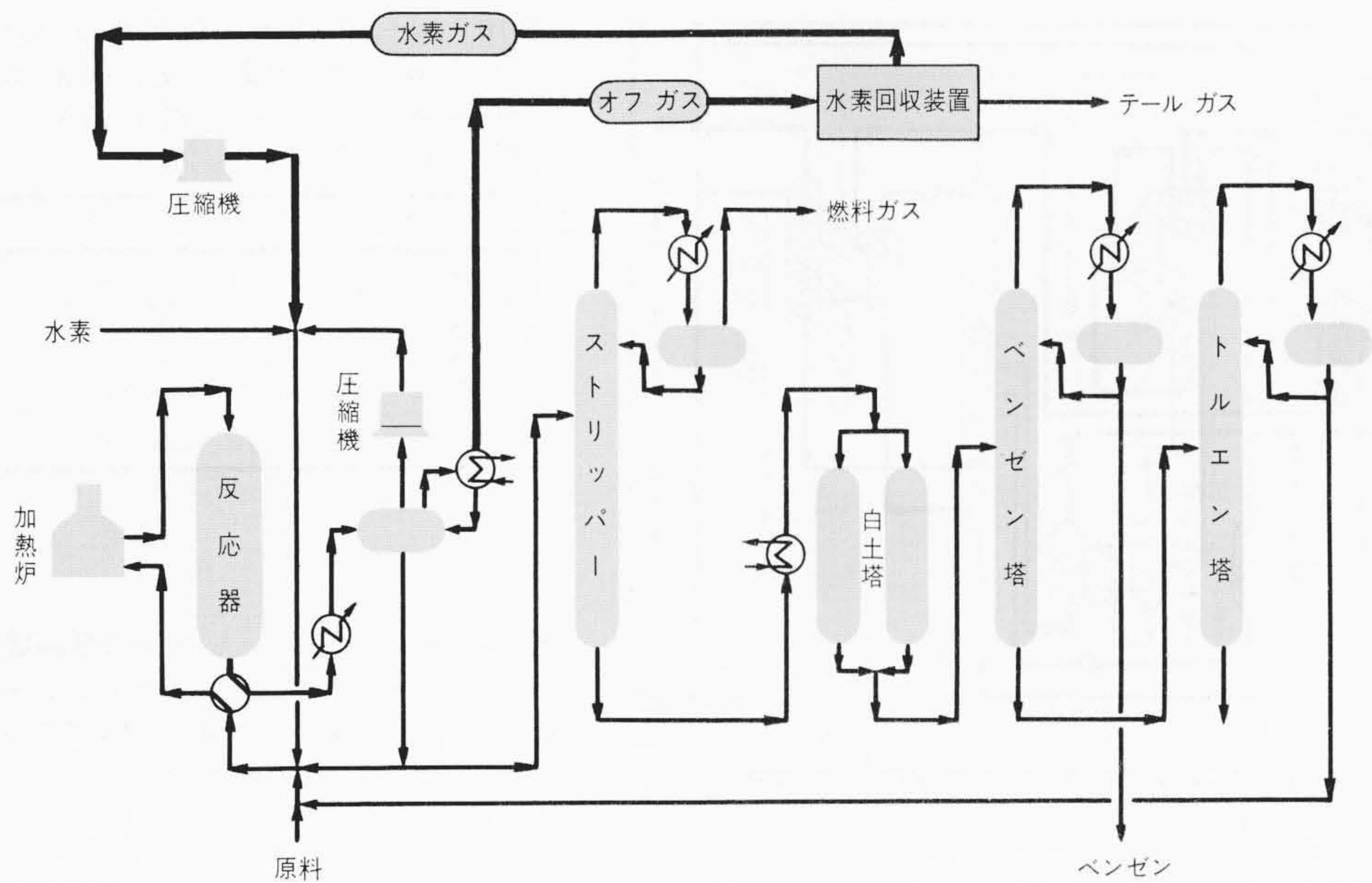


図6 ベンゼンプラントのフローシート 水素回収装置はベンゼンプラントに簡単に組み込むことができ、回収した水素は圧縮後、水添用の水素として使用できる。

原料ガスは吸着塔で水分、微量のベンゼン及びトルエンを除去した後、第一冷却器に入る。第一冷却器、第二冷却器でもどりの水素及び分離されたメタンにより、約-150℃に冷却され、原料ガス中のメタン留分はほとんど凝縮する。凝縮メタンは膨張弁により大気圧付近まで断熱膨張し、原料ガスと熱交換し温度回復後、装置から取り出される。一方、未凝縮ガスは90vol.%以上の水素ガスとして採取され、一部は吸着塔の再生ガスに使用される。この場合も吸着、分縮操作だけであるため、フローは単純であり、寒冷製造もすべて分離メタンのジュールトムソン効果によるため、予冷器で冷媒を必要とするだけである。

4.2 不純物の除去

低温部で有害となる成分として水分のほか、微量のベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素がある。ガスを低温部に入れる前に水分は露点でマイナス数十度℃以下、ベンゼン、トルエンはppmオーダーまで除去しておく必要がある。このため、予冷器にて約5℃までの冷却を行ない、水分及びトルエンを凝縮除去後、吸着塔に送り活性炭、アルミナゲル、合成ゼオライトによる吸着除去を行なう方法を用いている。

4.3 寒冷の製造

ベンゼンプラントオフガスの場合も石油精製オフガス同様、原料ガスの主成分が水素—メタン系であるため、水素膨張タ

表7 ベンゼンプラント用水素回収装置仕様 水素タービンを設けて原料ガスを冷却すれば、回収率を97～98%まで高めることも可能である。

諸元	単位	流体名	原料ガス	水素ガス	テールガス
H ₂	vol %		54.89	92.13	9.78
CH ₄	vol %		33.93	7.84	65.85
C ₂ H ₆	vol %		10.95	0.03	24.30
C ₃ H ₈	vol %		0.03	—	0.07
C ₆ H ₆	vol %		0.02	—	—
C ₇ H ₈	vol %		0.18	—	—
H ₂ S	ppm		2	—	—
CO ₂	ppm		2	—	—
H ₂ O	ppm		飽和	—	—
ガス量	Nm ³ /h		50,000	27,400	22,500
圧力	kgf/cm ²		大気圧以上35	大気圧以上32	大気圧以上2
温度	℃		38	常温	30

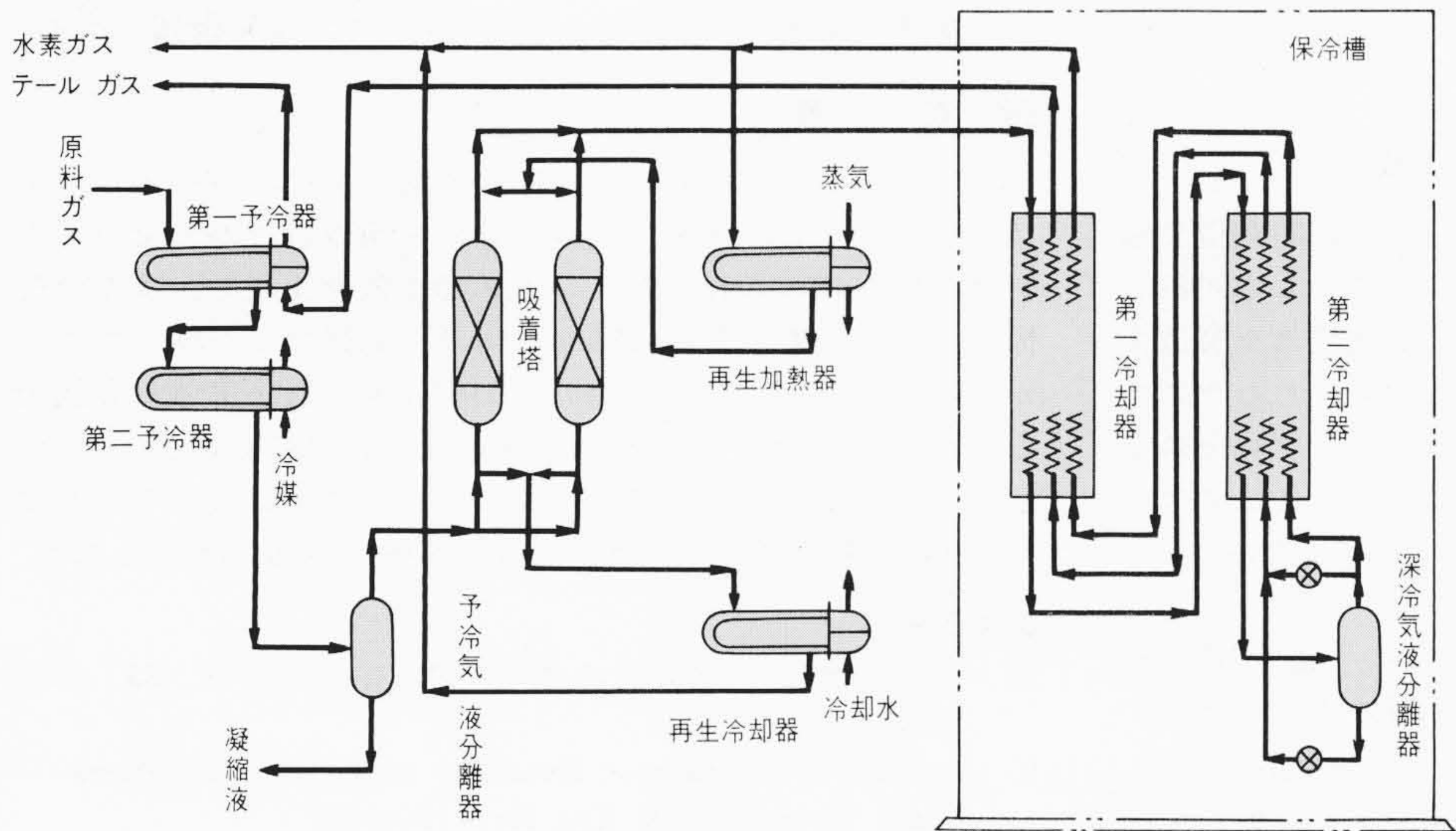


表8 ユーティリティ使用量及びコスト ベンゼンプラントオフガスからの水素回収は、ユーティリティが少なくプロセスが簡単なため、回収費が非常に安価である。

諸元	ユーティリティ
電力	120kW
冷却水	240t/h
蒸気	3,900kg/h
窒素	30Nm ³ /h
回収費	約1円/Nm ³ ・H ₂

図7 ベンゼンプラントオフガスからの水素回収装置のフローシート 装置に必要な寒冷は、原料ガスのジュールトムソン効果により製造される。

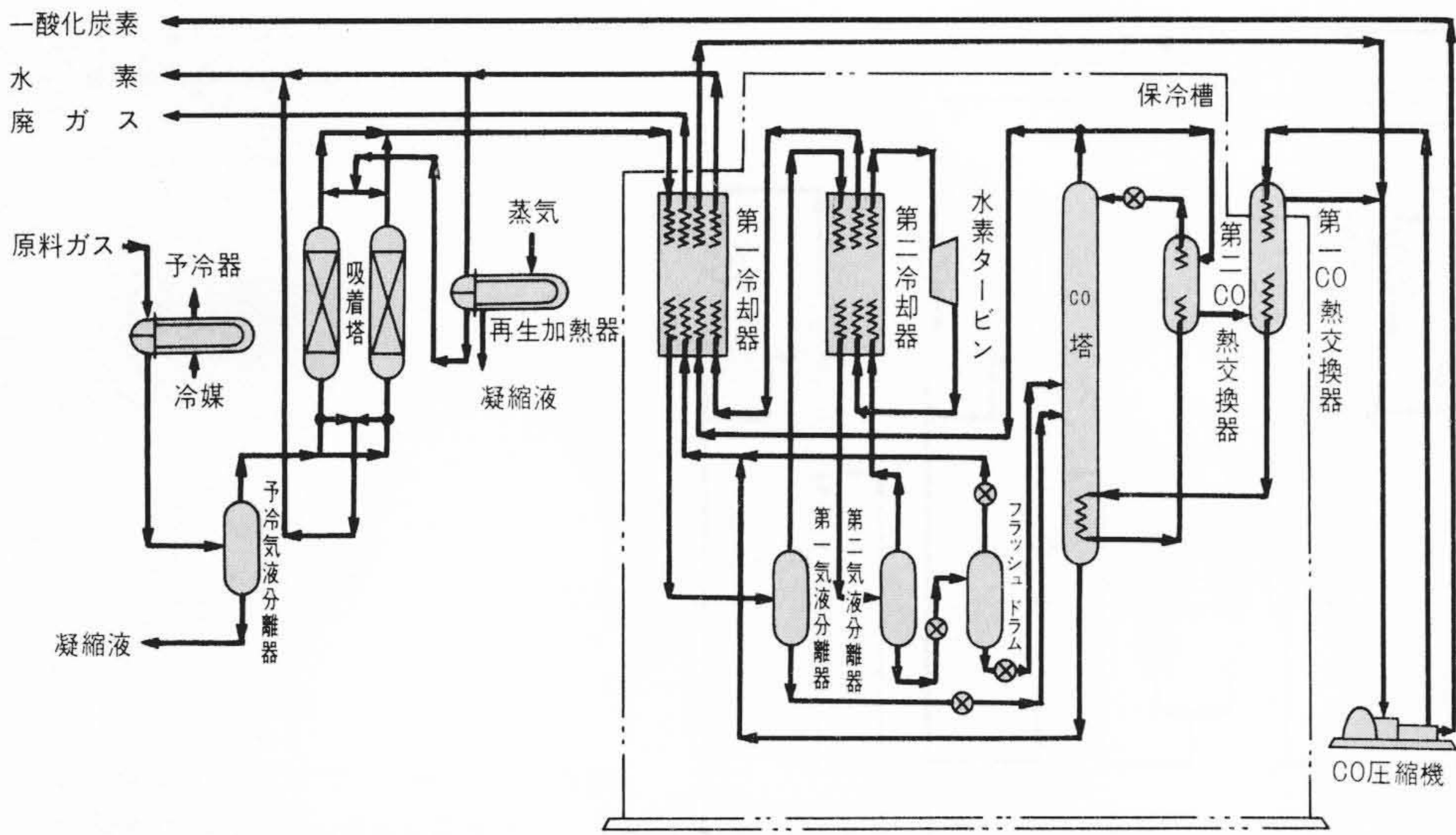


表10 ユーティリティ使用量及びコスト 製品一酸化炭素の圧力を、大気圧以上50kgf/cm²としているので、電力は大きくなっている。

諸元	ユーティリティ
電力	3,119kW
冷却水	430t/h
蒸気	2,700kg/h
窒素	30Nm ³ /h

図8 部分酸化ガスからのCO分離装置のフローシート 装置に必要な寒冷は、水素タービンにより製造され、製品一酸化炭素の純度を上げるためCO塔が設置されている。

表9 部分酸化用一酸化炭素分離装置仕様 CO塔の段数を増やしArを分離することにより、製品一酸化炭素純度を99%以上にすることができる。

流体名	原料ガス	一酸化炭素ガス	水素ガス	テールガス
H ₂	48.3	—	96.2	57.71
N ₂	0.7	0.21	0.09	5.46
CO	49.6	98.22	3.85	30.38
Ar	0.8	1.57	0.04	0.66
CH ₄	0.6	—	—	5.79
H ₂ S	1	—	—	—
CO ₂	1,000	—	—	—
H ₂ O	飽和	—	—	—
ガス量	25,000	11,393	11,023	2,584
圧力	大気圧以上80	大気圧以上50	大気圧以上13	大気圧以上2.5
温度	30	40	常温	常温

注：*CO₂除去後のガス量

ービン及び冷媒を使用しないで、原料ガスのジュールトムソン効果だけによって寒冷を製造させることができる。

4.4 水素のコスト

表7におけるベンゼンプラントオフガスから90vol.%以上の水素を回収する装置で、必要なユーティリティ使用量及び回収コストを表8に示す。ユーティリティがほとんどいらないこと、簡単なプロセスで水素を回収できることより、回収費は約1円/Nm³・H₂と非常に安価である。

5 部分酸化における一酸化炭素分離装置

最近の環境問題から、重油の低硫黄化に伴う減圧蒸留設備の増設によって重油の過剰が問題となっている。この対策として、重油を原料として安価な水素及び一酸化炭素を製造する部分酸化法を採用している。部分酸化法で発生したガスの組成を表9に示す。このガスから水素を分離するプロセスと製品水素純度の関係は既に述べているので^{1),2)}、ここでは一酸化炭素を分離する場合のプロセスと原単位について述べる。

5.1 プロセス

図8に部分酸化ガスから純度98vol.%以上の一酸化炭素を分離する場合のフローシートを、表9に装置の仕様を示す。原料ガスは約5℃まで冷却され凝縮水を分離した後、水分、炭酸ガスを合成ゼオライトにより吸着、除去する。更に、第

一冷却器にて約-180℃に冷却され凝縮メタンを分離する。凝縮メタンは約2kgf/cm²付近まで膨張し、CO塔に送られる。一方、未凝縮ガスは第二冷却器で約-200℃に冷却されCOを凝縮させ分離される。凝縮液は約3kgf/cm²に膨張しフラッシュドラムに送られ、塔底液は約2kgf/cm²に膨張しCO塔に入る。CO塔ではCOとCH₄+Arの精留分離が行なわれ、COは温度回復後、約50kgf/cm²に圧縮され製品として装置から取り出される。

5.2 不純物の除去

低温部において有害となる成分として、水分、炭酸ガスがある。水分は露点でマイナス数十度℃以下、炭酸ガスはppmオーダーにする必要がある。表9の場合、炭酸ガスが1,000ppmとかなり多いため吸着剤による除去の場合は、脱着再生ガスとしてテールガスだけでは不足なので分離後の水素ガスで行なうようになる。しかし、製品水素にCO₂が含まれてはならない場合には、吸収法により数百ppm程度まで吸収にて除去する必要がある。

5.3 寒冷の製造

一酸化炭素は常温ではほとんどジュールトムソン効果による寒冷発生がないので、図8に示すように水素タービンによる寒冷発生機構が必要となる。

5.4 一酸化炭素のコスト

表9における部分酸化ガスから98vol.%以上の一酸化炭素を分離する装置で必要なユーティリティ使用量を表10に示す。

6 結 言

深冷ガス分離装置の応用範囲は非常に広く、資源不足の叫ばれている今日、従来は燃料にしか使用されなかったガスの有効利用が試みられ、新しいガス源が続々出現し、また大規模プラントが要求される傾向にあり、各種プラントオフガスからの水素の回収コストは約1~3円/Nm³・H₂と非常に安価であるため、深冷ガス分離装置は今後ますます発展するものと予想される。日立製作所ではこれらの要求に対処できるよう長年の低温技術の蓄積を基盤に、更に技術の発展に努力したい。

参考文献

1) 沼田：「深冷分離法による水素の回収」、日立評論、53、1164 (昭46-12)
2) A. Numata：「Hydrogen Recovery by Cryogenic Separation」、Chem. Eco. & Eng. Rev. 15(1970)