

コークス炉ガスからの都市ガス製造プロセス

Development of Coke Oven Gas-SNG Process

都市ガスの高カロリー化に対応して、COGから代替天然ガスSNGを製造するプロセスの開発が進められている。COG中には触媒の性能を低下させる被毒成分が多種含まれているため、精製法の開発が必要となった。

COGの精製法について種々検討した結果、吸着、水素化、水素化脱硫から成る精製工程の開発に成功した。この成果により、日立製作所は東京ガス株式会社からCOG-SNGプラントを受注し、設計、建設した。昭和58年秋に運転を開始し、現在約2万5,000時間操業しているが順調に稼動中である。本プラントの原料負荷100%での熱効率は94.2%であり、保証値92%を達成した。

川越 博* Hiroshi Kawagoshi

松田臣平** Shimpei Matsuda

松島英雄*** Hideo Matsushima

植松健吾**** Kengo Uematsu

1 緒言

我が国での都市ガスの需要家数は約1,800万戸であり、そのうち家庭用が93%を占めている。家庭用都市ガスの需要は最近5年間では年平均3%で増加しており、今後もこの傾向は続くものと考えられる。図1に都市ガスの原料及び発熱量の変遷を示す^{1)~3)}。昭和20年代は石炭を原料とする低カロリーガスの供給が主流であったが、昭和30年代には重油から原油、ナフサ、LPG(Liquefied Propane Gas:液化石油ガス)などの石油系への原料転換が行なわれ、供給ガスの発熱量は5,000kcal/Nm³に高められた。昭和47年に入って、LNG(Liquefied Natural Gas:液化天然ガス)の導入が開始されたのを契機に、発熱量は1万1,000kcal/Nm³の高カロリーガスへと変換されつつある。

このような情勢の中で、東京ガス株式会社鶴見工場で生産されるCOG(Coke Oven Gas:コークス炉ガス)は、これまで鶴見地区管内の都市ガス(5,000kcal/Nm³)として直接利用されてきたが、昭和58年度冬季からの高カロリーガスへの熱量転換に伴い、COGを高カロリー化してSNGとするプロセスの開発が進められてきた。

本稿は、COGからSNG(Substitute Natural Gas:代替天然ガス)を製造するプロセスでのCOG精製プロセスの開発について述べる。

2 COG精製プロセスの確立

2.1 COGの組成

COGを原料とするSNG製造プロセスは、ナフサ-SNGプロセス^{4),5)}(水素化脱硫工程とメタン合成工程の組合せ)と本質的には同じであるが、原料のいっそう高度な精製プロセスを開発する必要がある。すなわち、COG中には水素化脱硫工程及びメタン合成工程の触媒の性能低下原因となる物質を種々含むからである。図2に示すように、COGは水素、メタンを主成分とし、他に酸素、エチレン、ブタジエン、スチレン、インデン、ベンゼン、トルエン、キシレン、タール分、NO_x(窒素酸化物)、アンモニア、硫黄化合物などを含んでいる。この中で特に、ブタジエン、スチレン及びインデンなどは重合してガム状物質を生成することが知られており^{6)~8)}、COGをそのまま使用すると、ガム状物質が水素化脱硫工程及びメタン合成工程の触媒に析出し、性能を低下させることが考えられる。したがって、このガム状物質の生成を抑制し、プラントの安定運転を行なうための精製プロセスの開発が必要となった。

2.2 精製プロセスの検討

日立製作所では、従来のナフサ-SNGプロセスの脱硫塔の前端に、水素化塔を設ける精製プロセスを提案した。水素化塔を設ける目的は、ブタジエン(C₄H₆)、スチレン(C₈H₈)などの

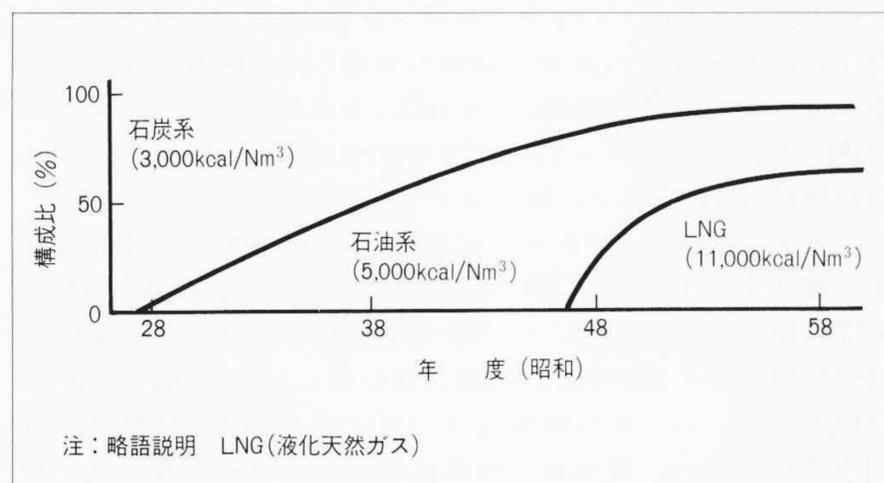


図1 都市ガス原料及び発熱量の変遷 都市ガスは、古くは石炭の乾留及び水性ガス化により製造されていたが、最近では石油留分とLNG(液化天然ガス)へと転換されている。

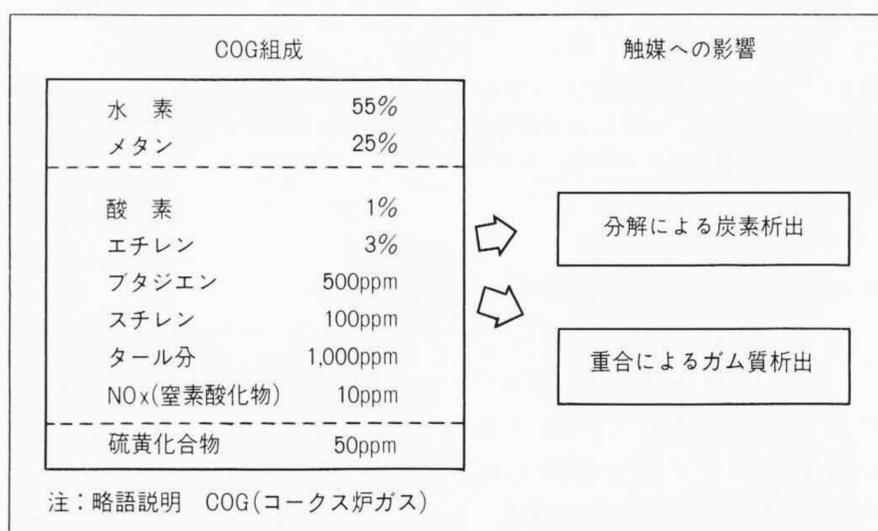


図2 COG(コークス炉ガス)の組成 COG中には触媒の活性を低下させる多種の被毒成分を含んでいるので、その精製がSNG(代替天然ガス)プラントのキーテクノロジーである。

* 日立製作所日立研究所 ** 日立製作所日立研究所 理学博士 *** 日立テクノエンジニアリング株式会社 **** バブコック日立株式会社

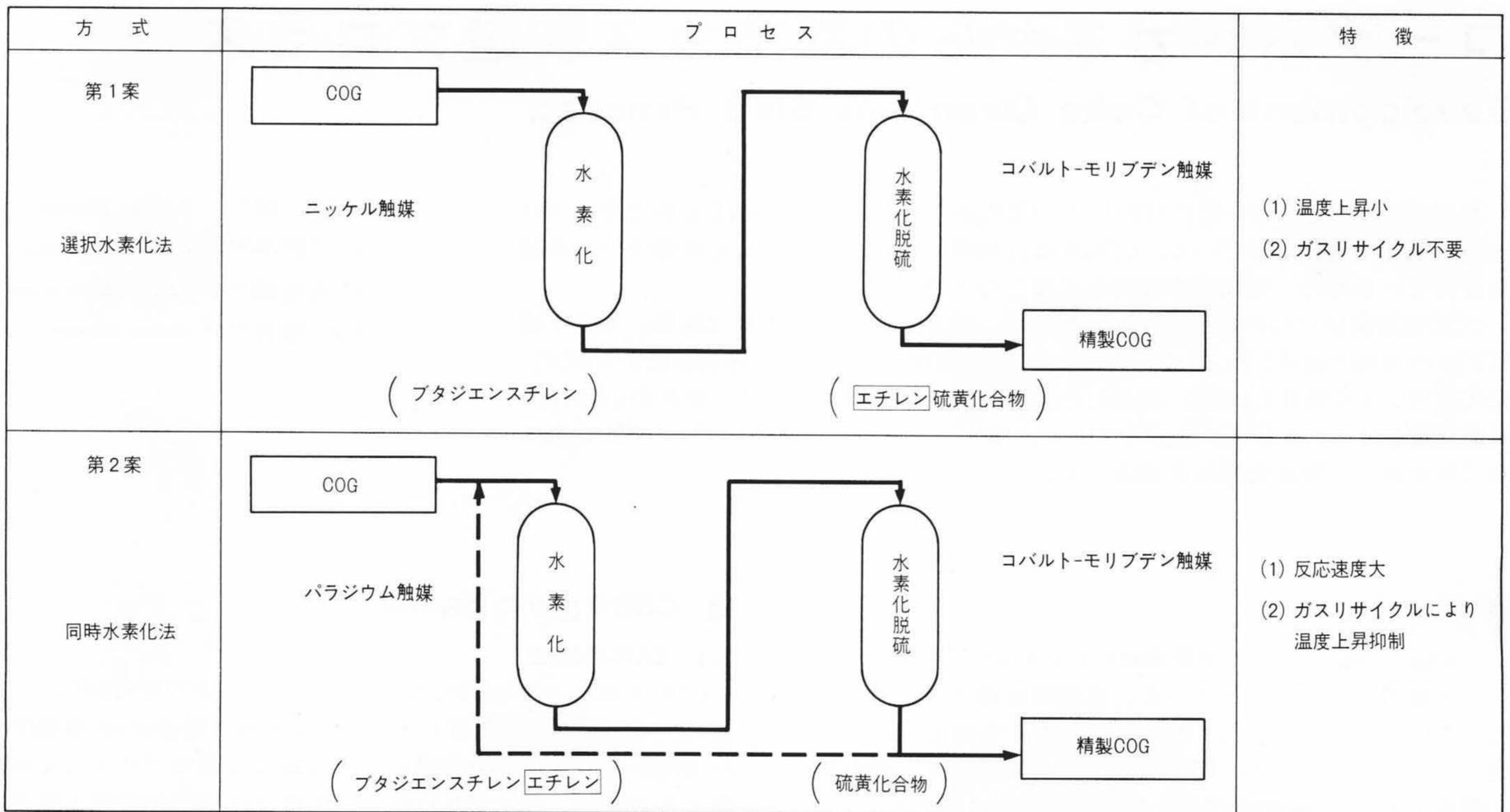


図3 COGの水素化精製プロセス 第1案はニッケル触媒を使用し、ブタジエン、スチレンを選択的に水素化する方法であり、第2案はパラジウム触媒を使用し、ブタジエン、スチレン、エチレンを同時に水素化する方法である。

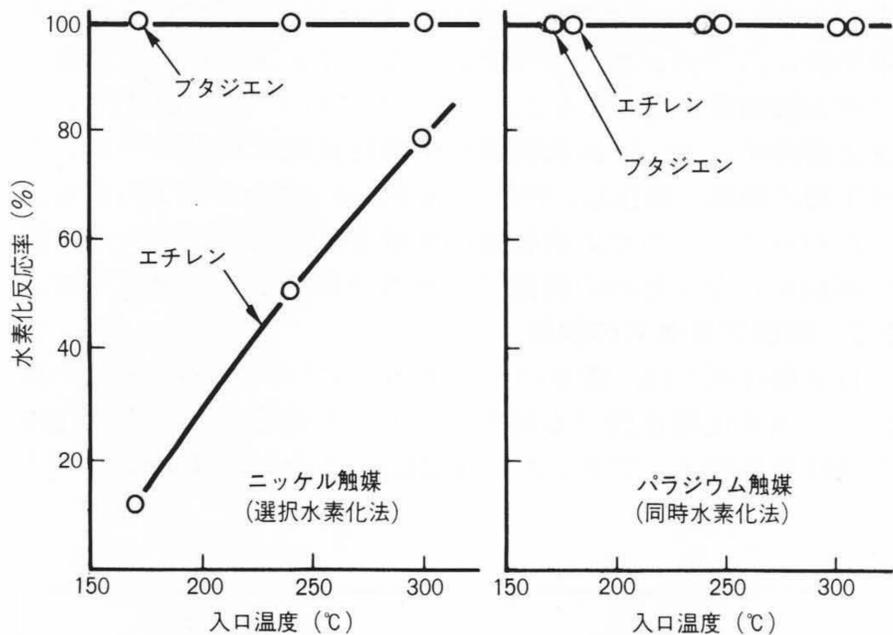
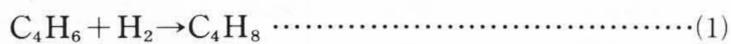


図4 ニッケル触媒及びパラジウム触媒の水素化特性 ニッケル触媒は低温領域で、エチレンを水素化しないでブタジエンを選択して水素化し、パラジウム触媒はブタジエン、エチレンを同時に水素化する。

ガム状物質生成の原因となる炭化水素を、



のように水素化して除去することにある。この水素化法として図3に示す2法を提案した。

第1案の選択水素化法は、エチレンを水素化せずに低温領域で、ブタジエン及びスチレンを選択的に水素化する。これはエチレンの水素化反応熱による反応器の温度上昇を抑制するためである。この場合、エチレンは後段の水素化脱硫塔で硫黄化合物と同時に水素化される。一方、第2案の同時水素化法はブタジエン、スチレン、エチレンを同時に水素化する。この場合は反応熱で反応温度を上昇させ、高温領域で水素化

する。この方法では水素化反応速度が大きくなるが、温度上昇を抑制するためガスリサイクルシステムが必要となる。第1案ではアルミナ担体に活性成分としてニッケルを15wt%付けた触媒を使用し、第2案ではアルミナ担体に活性成分として0.5wt%付けた触媒を使用した(以下、第1案はニッケル触媒、第2案はパラジウム触媒と略す)。

触媒の性能を基礎実験により調べた。図4にその結果を示す。ニッケル触媒は反応温度170℃付近で使用すれば、ブタジエンとスチレンを完全に水素化し、エチレンはほとんど水素化しないことが分かった。一方、パラジウム触媒はブタジエン、スチレン、エチレンは150～310℃の温度範囲で完全に水素化することが分かった。

2.3 パイロットテスト

COGを使用した場合のニッケル触媒及びパラジウム触媒の性能を調べるため、パイロットプラント(東京ガス株式会社鶴見工場、5,000Nm³/d)での試験を実施した。図5にその結果を示す。触媒の活性評価は、COGに含まれるブタジエンの反応率で表わした。ニッケル触媒及びパラジウム触媒のガス入口温度は170℃であり、圧力はゲージ圧28kg/cm²である。

ニッケル触媒のブタジエン反応率は、運転開始から200時間まで99.9%を示したが、その後は大きく低下し、600時間では50%に低下した。一方、パラジウム触媒のブタジエン反応率は運転開始から300時間まで99.9%を示し、600時間では85%に低下した。ニッケル触媒及びパラジウム触媒の性能低下原因を調べるため、使用後の触媒を分析した結果、ガム状物質が多量に析出していることが分かった。図6に600時間使用した触媒に析出したガム状物質の生成量を示す。一般にガム状物質は、気相ガムと高重合ガムに分類される。気相ガムはアルカリ可溶分であり、主に炭素、水素、窒素から成り、窒素分を5～8%含むのが特徴である^{6)~8)}。一方、高重合ガムはアルカリ不溶分で、かつ900℃以上で燃焼するもので、主に炭素、

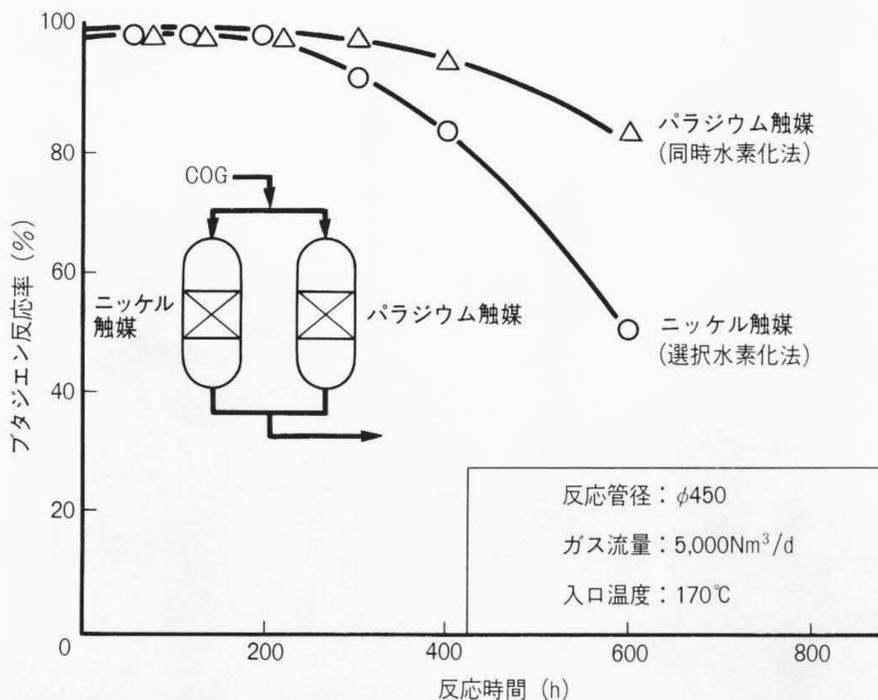


図5 水素化触媒の耐久性テスト パラジウム触媒は、ニッケル触媒に比べて性能が優れている。

水素から成っている。パラジウム触媒での気相ガムの析出量は6 wt%、高重合ガムは13wt%であった。一方、ニッケル触媒は気相ガムが7 wt%であり、高重合ガムは15wt%であった。ガム状物質の析出量はパラジウム触媒とニッケル触媒を比較するとほぼ同じであった。

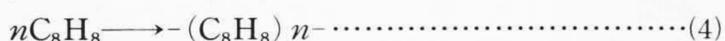
以上の結果から、触媒の性能が低下したのは、触媒の活性点がガム状物質によって被覆されたためではないかと推測される。

一般に気相ガムは、ガス中のブタジエンとNO₂(二酸化窒素)が反応して生成し、高重合ガムはスチレン及びインデンなどの重合により生成するといわれている^{6)~8)}。そこで、ガムの生成条件について基礎実験を行なった。反応ガスとして、ブタジエン-NO₂、ブタジエン-NO(酸化窒素)-O₂(酸素)、ブタジエン-NO及びブタジエン-O₂ガスの4種を用い、気相ガムの生成状況を調べた。表1にその結果を示す。気相ガムの生成量の最も多かった場合を1.0とした相対値で示した。ブタジエン-NO₂ガスを用いた場合の気相ガムの生成量が最も高く、次にNO-O₂であった。このように気相ガムはNO₂又はNO-O₂ガスがブタジエンと共存すると生成することが分かった。

気相ガムの生成過程は、次式で示すようにCOG中のNO



が酸素と反応してNO₂となり、そのNO₂が開始剤となってブタジエンと連鎖成長反応を経て生成するものと考えられている。次に高重合ガムの生成原因を調べた。触媒10gに3gのスチレンを付着させ、窒素気流中で常温から徐々に170℃まで加熱したところ、触媒上に重合物が析出していた。析出していた重合物の重量は約0.2gであった。触媒上に付着したスチレンは加熱することにより大部分は蒸発するが、一部は次式で示すように、触媒の細孔内に凝縮して高重合ガムを生成すると考えられる。



以上のような基礎実験及びパイロットテストの結果をもとに、COG中に含まれるガム状物質による触媒の被毒を防ぐため、水素化塔の前段に多孔質吸着剤を充てんした吸着塔を設置するという発想に達し、パイロットテストを行なった。

水素化塔前段に、多孔質アルミナ(比表面積: 200m²/g)を充てんした吸着塔を設けて、アルミナ吸着塔の効果調べた。

	ガム質析出量 (wt%)			
	5	10	15	20
パラジウム触媒	気相ガム	高重合ガム		
ニッケル触媒	気相ガム	高重合ガム		

図6 水素化触媒上のガム質析出量 600時間使用した触媒に生成するガム質の種類は、気相ガムと高重合ガムがある。

表1 気相ガムの生成条件 気相ガムはブタジエンとNO₂が反応して生成する。

反応ガス	生成量(相対値)
ブタジエン+NO ₂	1.0
ブタジエン+NO+O ₂	0.8
ブタジエン+NO	0.01
ブタジエン+O ₂	0.01

その結果を図7に示す。COGは入口温度170℃でアルミナ塔に導入された後、パラジウム触媒を充てんした水素化塔に導入される。パラジウム触媒のブタジエン反応率は運転開始から1,500時間まで99.9%以上を示した。アルミナ吸着塔がない場合には300時間で99.9%以下に低下しており、アルミナ吸着剤を用いると、約5倍の長寿命化を図ることができた。アルミナ吸着剤及びパラジウム触媒に析出したガム状物質を分析したところ、それぞれ、35wt%と15wt%であった。以上の結果、アルミナ吸着塔を設けることにより、触媒上でのガム状物質の析出を抑制でき、水素化触媒の長寿命化が図れることが確認された。吸着塔に用いる材料として、アルミナより更に多孔質な活性炭(比表面積: 1,000m²/g)について、同様な方法でパイロットテストを行なったところ、ブタジエン反応率は運転開始から1,800時間まで99.9%を示し、アルミナ吸着剤と同様な効果をもつことが分かった。そこで、商用プラントでは信頼性を十分に確保するため両者を直列につないだ吸着精製

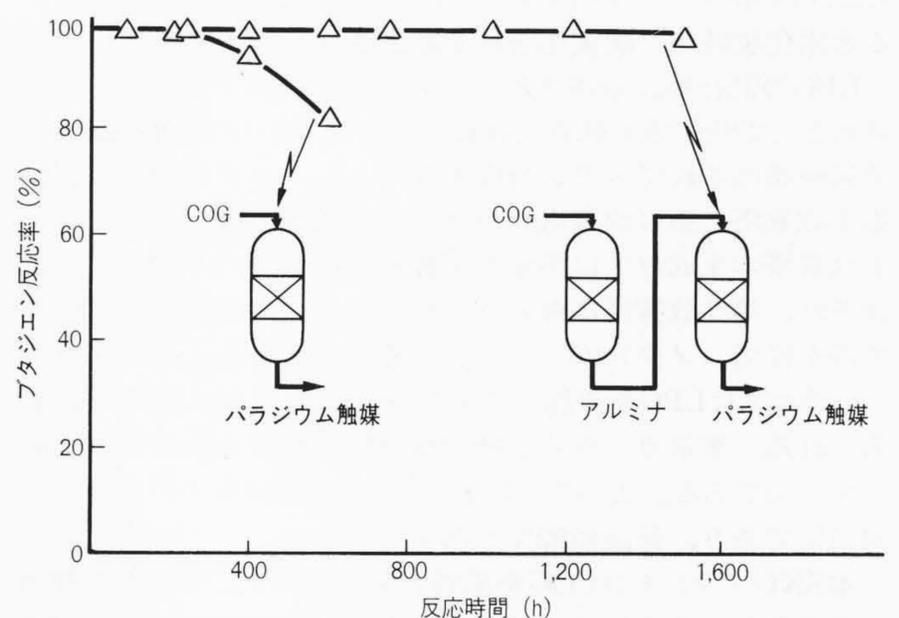


図7 パラジウム触媒の耐久性に及ぼすアルミナ吸着剤の効果 水素化塔(パラジウム触媒)の前段にアルミナ吸着塔を設置することにより、水素化触媒の寿命は5倍となる。

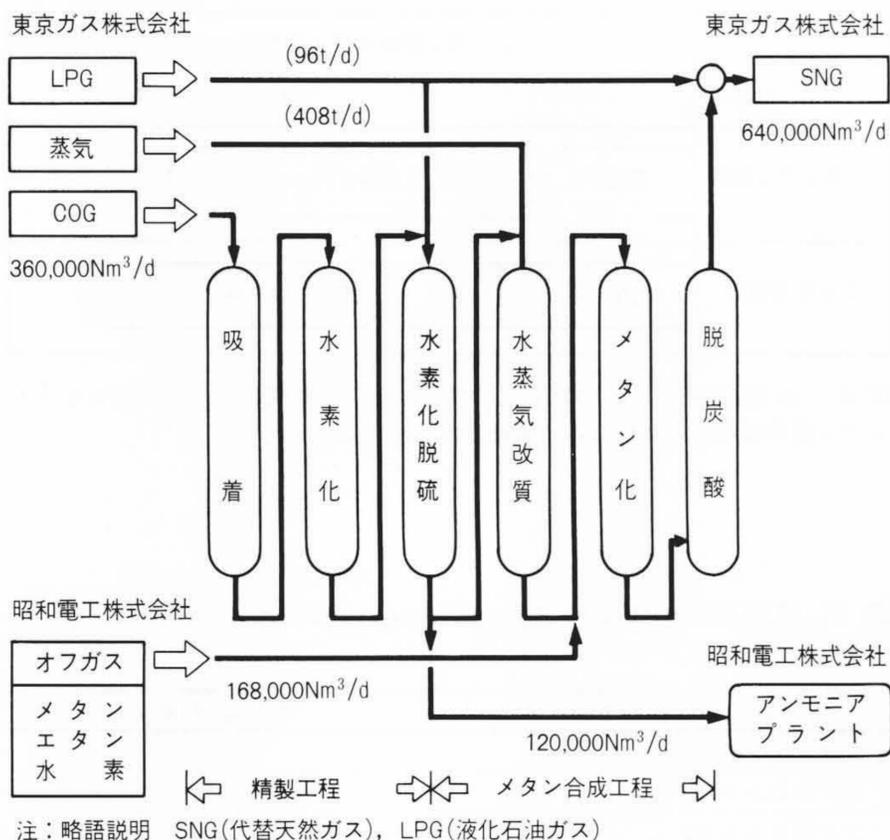


図8 東京ガス株式会社及び昭和電工株式会社向け COG-SNG プラントフロー COGは精製工程で高度精製され、被毒成分は除去されて改質塔での原料となる。



図9 COG-SNG製造プラントの外観 前方の右側の反応塔が、COG精製工程である。

方式を採用した。

3 COG-SNGプラントのエンジニアリング

日立製作所は、東京ガス株式会社と昭和電工株式会社の共同プロジェクトであるCOG-SNGプラントを受注し、設計、建設した。そのフローシートを図8に、外観を図9に示す。このプロジェクトでは東京ガス株式会社鶴見工場がCOGを、昭和電工株式会社川崎工場がオフガス(石油精製から生じる水素、炭化水素含有ガス)を供給し、東京ガス株式会社側はSNG原料として利用し、昭和電工株式会社側はアンモニアプラント用の原料として利用する。本プラントは吸着、水素化、水素化脱硫から成る精製工程で水素リッチなCOGを高度精製し、これに炭素源であるLPG及びオフガスを加えてメタン合成工程によってSNGを製造するプラントである。

COG中のガム状物質は活性炭が充てんされている吸着塔で除去され、更にガス中のブタジエンなどはパラジウム触媒が充てんされている水素化塔で水素化される。水素化後は、COGにLPGを混合してコバルト-モリブデン触媒が充てんされている水素化脱硫塔で硫黄化合物が除去される。精製されたCOGとLPGの混合物は分流され、一方はアンモニアプラント用の原料として昭和電工株式会社に供給され、残りのCOG-LPGに蒸気が添加されてメタン合成工程に入る。メタン合成工程は第1改質塔、第2改質塔及びメタン化塔から成っている。第1改質塔の生成ガスに昭和電工株式会社からのオフガスが混合され、第2改質塔に導入された後にメタン化塔、脱炭酸ガスタを経て、メタン90%を含有するガスとなる。このメタンリッチガスにLPGを添加して発熱量を1万1,000kcal/Nm³に調節される。東京ガス株式会社が受け取る都市ガスは最大で64万Nm³/dである。このプラントの原料負荷100%での熱効率は94.2%であり、保証値92%を満足している。

本SNGプラントはCOGを原料とするものとしては世界初のものであり、その規模も最大級である。昭和58年秋に運開されて以来、現在約2万5,000時間操業しているが順調に稼動中である。

4 結 言

LNG導入に伴う都市ガスの高カロリー化の動向に対応して、COGからSNGを製造するプロセスの開発を行なった。

COG中には触媒の性能を低下させる多種の被毒成分を含んでいるため、これをいかに除去するかが技術的な課題であった。そこで、COGの精製プロセスの検討を行なった。COGから生成するガム状物質の生成メカニズムを明らかにすることによって、吸着、水素化、水素化脱硫から成るCOG精製工程を開発した。COG精製プロセスを確立したことにより、COGからSNGを製造するプロセスの商用化が可能となった。

COG精製プロセスは、本研究で述べたCOG-SNGプラントに適用できるだけでなく、石炭ガス化プラントのガス精製やオフガス精製などにも応用できる。今後、石炭の有効利用の面からも本プロセスを開発した意義は大きい。

最後に、本技術開発に御協力をいただいた東京ガス株式会社の技術陣の各位に対し深く感謝する次第である。

参考文献

- 1) 都市ガスエネルギー協会：ガスエネルギーその現状と将来方向 (1977)
- 2) 小林：石油を原料とするSNG製造技術，高圧ガス，11，p.754 (1974)
- 3) 大野：都市ガス需給と原料の動向，燃料協会誌，64，(7)，577 (1985)
- 4) 飯田：都市ガス工業におけるナフサのスチーム変成，石油学会誌，8 (10)，759 (1965)
- 5) 松田，外：都市ガス製造プロセスの開発，日立評論，66，11，825～830 (昭59-11)
- 6) 日本ガス協会：ガム質及びNOの除去 (昭45)
- 7) W. H. Fulweiler：都市ガスにおけるガムの問題，Amer. GAS. Assoc. Proceedings 838～855 (1932)
- 8) 日本ガス協会：ガムトラブル手引書 (昭41)