

コークス炉ガス分離装置について

Studies on the Coke Oven Gas Separation Plant

松 本 嘉 雄* 市 原 潔*
Yoshio Matsumoto Kiyoshi Ichihara

内 容 梗 概

最近、鉄鋼各社においてコークス炉ガス (Coke Oven Gas) の化学原料としての利用があいついで計画され、昭和36年には、富士製鉄株式会社広畑製造所、鋼管化学工業株式会社の2社に国内最初のC.O.G.分離装置が誕生するはずである。

本報告は、まず鉄鋼業、化学工業いずれもが合理化計画の一端としてC.O.G.の利用に着目するにいたった経過を述べ、次にC.O.G.分離装置に対し、考察を加えるとともに日立製作所で計画、製作中のプラントの概要について説明する。

1. 緒 言

C.O.G. (Coke Oven Gas) はその大半を水素およびメタンでしめるところから、古くから化学工業原料、特にアンモニア合成原料ガスの水素源として着目され、1921年、ドイツ、リンデ社により実験プラントが運転されたのを始めとし、主として欧州で盛んにC.O.G.分離が行われてきた⁽¹⁾。わが国においては東洋高压および三菱化成の二カ所で、それぞれカウパー式ガス分解炉、ファウザー式メタン分解炉でC.O.G.を分解し、アンモニア合成原料として利用するにすぎなかった。この原因は、C.O.G.を主として発生する製鉄所では、それ自体で膨大な熱エネルギーを必要とし、代替燃料である重油との価格差もあって、比較的低発熱量の水素を主成分とするにもかかわらず、C.O.G.を自家燃料として消費する方向で進んできたことにある。しかし近年にいたって鉄鋼業、化学工業界の合理化が急務とされ、さらに、

(1) 酸素製鋼など、製鋼法の進歩および燃料技術の発達による余剰C.O.G.の増加。

(2) 天然ガスに比べ供給が安定しており、かつ、発生源が消費地に近いこと。

(3) エチレンを少量ながら含んでいること。

などにより、急激にC.O.G.の化学工業原料としての利用がクローズアップされ、天然ガスの利用とともに、今後化学工業の分野でしめる位置が大きくなるものと思われる。

2. 鉄鋼業と化学工業の関連

これまで鉄鋼業は第1表にみるように、わが国タール製品の過半を生産することにより、化学工業と関連をもってきた。わが国のタール工業は、それが独立の工業として発達してきた欧米とは異なり、鉄鋼業、都市ガス工業などで石炭を乾溜し、コークスを製造する際の副産物的工業として進んできたが、戦後鉄鋼業における生産規模の拡大が、タール工業を飛躍的に増大させた。

タール工業の主製品であるベンゾールやトルオール、ナフタリンなどは、戦前はともすれば生産高が需要を上回り、余剰分を燃料に向けたりして、かろうじて需要のバランスをたもってきたのに対し、戦後はフェノール樹脂、ポリエステル樹脂などベンゾールやナフタリンを原料とする芳香族系合成樹脂、それらを原料または中間体とするナイロン、テロンなどの合成繊維の出現と発展によって需要が増大し、これまで消極的であった鉄鋼業が、タール工業に積極的な意欲を示し、生産性向上とコストの低下をはかるためにも化工部門の独立が促された。

第1表 タール工業の業種別生産高 (昭和34年)

	原料石炭投入量		タール製品生産高	
	数量トン	%	金額(百万円)	%
製鉄工業	7,715	53.6	9979	55.0
都市ガス工業	3,931	27.3	4238	23.4
化学工業	1,692	11.8	3139	17.3
低温乾溜工業	814	5.7	715	3.9
その他	229	1.6	74	0.4
計	14,381	100.0	18145	100.0

第2表 製鉄所副生ガス

	発 生 量	発 熱 量	主 成 分
C, O, G,	350~370m ³ /石炭t	4200~4600 kcal/m ³	H ₂ , N ₂ , CO, OH ₄ , C ₂ H ₄
高炉ガス	2500~2700m ³ /鉄鉄t	850~900 kcal/m ³	N ₂ , CO, CO ₂
電気炉ガス	650~750m ³ /鉄鉄t		CO
上吹転炉ガス			CO, CO ₂
石炭炉ガス			N ₂ , CO ₂
平炉, その他			N ₂ , CO ₂

鉄鋼業界は第2表に示すような製作所で副生するコークス炉ガス、高炉ガスなど、余剰製鉄ガスの利用に進みつつある。

化学工業界も戦後アンモニア製造方式が電解法、コークス、石炭など固体原料から原油のガス化、石油精製廃ガスの利用、天然ガス利用、製鉄所C.O.G.の利用に向けた。

3. C.O.G.の分離

3.1 C.O.G.ガス組成

コークス炉から発生するガスには、かなりの量のタール、アンモニア、ベンゾール、ナフタリンが含まれている。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、油洗浄によるベンゾール、ナフタリンの除去など、一次の処理をすませて得られる粗C.O.G.の組成を第3表に示す。C.O.G.分離装置でいうC.O.G.はこの粗C.O.G.のことである。

これらのうちで、CO₂、H₂Sなどの不純物はよく知られた方法、たとえばCO₂はアンモニア水やM.E.A. (Mono Ethanol Amin) 洗浄などで除去し、C.O.G.分離装置としてとりあつかう精製C.O.G.の組成は第4表に示すとおりである。

これらのガスの物理的性質を第5表に示す。

3.2 分離法

これら混合ガスを各成分に分離、精製する方法はこれを大別すると次の三通りが考えられる。

(1) 各成分の沸点差を利用して冷却、液化、精溜その他により分離する方法。

* 日立製作所日立工場

第3表 粗 C.O.G. ガス組成の例

種類 容量%	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ +	CO ₂	H ₂ S	C ₆ H ₆	C ₂ H ₂	HCN	NO
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 p.p.m.	150 p.p.m.	0.8 p.p.m.
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 p.p.m.	200 p.p.m.	1.6 p.p.m.
例 3	50.0	8.6	6.7	0.7	26.6	2.9	0.9	0.5	2.3	0.2	0.1	500 p.p.m.	200 p.p.m.	2.0 p.p.m.

第4表 精製 C.O.G. ガス組成の例

種類 容量%	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ +	CO ₂ H ₂ S
例 1	54.2	2.1	6.1	0.1	31.2	3.4	1.8	0.05	1.1	5 p.p.m.
例 2	53.0	9.9	6.6	0.1	26.4	2.6	0.8	0.05	0.6	10 p.p.m.
例 3	51.8	8.8	6.8	0.7	27.3	3.6	1.0	0.05	0.5	10 p.p.m.

第5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	49.7	-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

(2) 原料ガス中に含有される各成分が、ある液体に対しそれぞれ溶解度を異にするから、希望の成分を選択的に溶解させる溶液を用いて分離する方法。

(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うことができない。

(2)の方法では蒸気圧の関係で精製ガスに微量ながら溶液の成分が混入されるし、(3)の方法は、微量成分の除去には効果があっても多量の原料ガスを扱う場合に不適当であり、(2)、(3)いずれの場合も理想に近い吸収液や吸着剤を見出すことができない。

多量の原料ガスを取扱う方法としては、低温液化による方法が最適であり、これを主体として(2)、(3)の方法を組合わせる。

3.3 液化(凝縮)⁽²⁾

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のほどよく液化する。しかし一例として水素、メタン、エタン、プロパンの混合ガスを冷却したとき、-44.5°Cのプロパンの沸点でプロパンのみが液化し、-88.5°Cのエタンの沸点でエタンが全部液化するということにはならず、最初に生じた一滴の凝縮液にすら、ほとんど全部の成分が、ガスとは異なる組成で含まれる。同時に凝縮液が生成すると露点が低下し、液化を続行するためにはさらに低温に冷却してやらなければならない。

いま、 X_i 、 Y_i を成分*i*についての液相、気相中のモル百分率とすると、ある圧力、温度において液相と気相のあいだに次の関係がなりたつ。

$$Y_i = K_i \cdot X_i$$

ここに K_i は、平衡係数 (Vapor-Liquid Equilibrium Constant) とよばれ、成分それぞれについて主として圧力、温度により定まる定数である。

すなわち、この K_i を知ることによって成分それぞれがどれだけ液化するかということも計算しうるのである。

3.4 平衡係数

平衡係数 K_i は、単一成分の場合はもちろん、数種の成分が混合した状態であっても、多くの場合圧力、温度により決定されるが、C.O.G. のような炭化水素混合ガスの場合は圧力、温度のほかに成分

の混合割合によっても左右される⁽³⁾。

平衡係数を正確に知るとは、装置の物質収支、熱収支を求めるために不可欠なことである。

すなわち、正確な平衡係数を知ることによって、

(1) 装置の物質収支を求める。

(2) 物質収支により熱収支が求められる。

(3) (1)、(2)により、熱交換器の伝熱面積、精留塔の大きさ、配管径など細部の設計を行う。

(4) (1)、(2)、(3)をもとにして、プロセスの検討、改良を行う。

などの段階をへて、初めて装置が製作、建設されるわけである。

平衡係数に関しては、これまで多くの文献(たとえば(4)~(8))が発表されているが、低温領域における値は少なく、文献によって差も相当ある。われわれは独自の平衡係数測定の実験装置をつくり、いろいろな組成の混合ガスを用い、実際にちかい状態で実測し、用うべき値を決めている。

3.5 液化曲線

第1図からわかるように、平衡係数は圧力が低いほど、また温度が高いほど大となる。ガス体を液化するためには、 K_i を小さくすることが必要であり、それとともに相当量の凝縮熱を取り去ることが必要である。この場合、低温を要すれば冷凍能力の大きい冷凍機が必要となりガス単価が高くなる。したがってできるだけ高温、すなわち高圧力で液化させるのが望ましいが、この圧力にもおのずから限度がある。したがって寒冷生産の条件とプロセス条件を加味して操作圧を決定する必要がある。

操作圧とともに操作温度の選定も重要である。たとえばある組成の混合ガスを冷却することにより得られる凝縮液組成と温度の関係がある圧力下で検討してみると第2図のようになる。

部分凝縮による混合ガスの分離を行う場合、得られる凝縮液中の目的成分の濃度が最高であり、かつ未凝縮のガス中にのこる目的成分の量を最少におさえることが望ましい。

いま、 M : 原料ガス量 (モル)

N : 凝縮液量 (モル)

y_i : 原料ガス中の*i*成分の濃度 (モル百分率)

x_i : 凝縮液中の*i*成分の濃度 (モル百分率)

とすれば

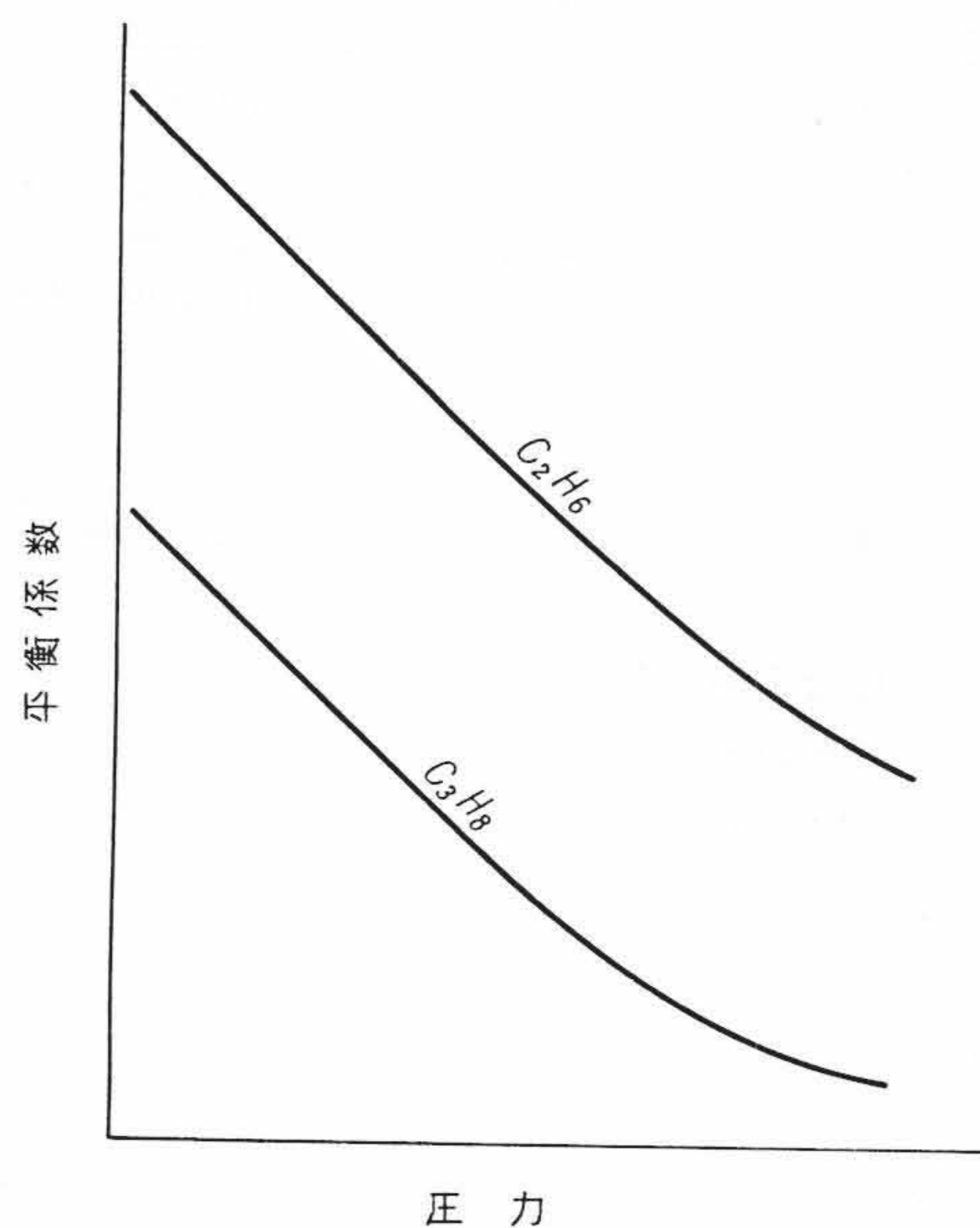
$$\frac{Nx_i}{My_i} \times \frac{Nx_i}{N} = \alpha_i$$

と表わすことができる。ここに α_i は、*i*成分についての分離性能を代表し、分離係数と名付けられる。 α_i は第1項の回収率と第2項の凝縮液濃度を乗じたものであり、 α_i が極大を示す温度を分離、回収のための最良の操作温度としてよいはずである。

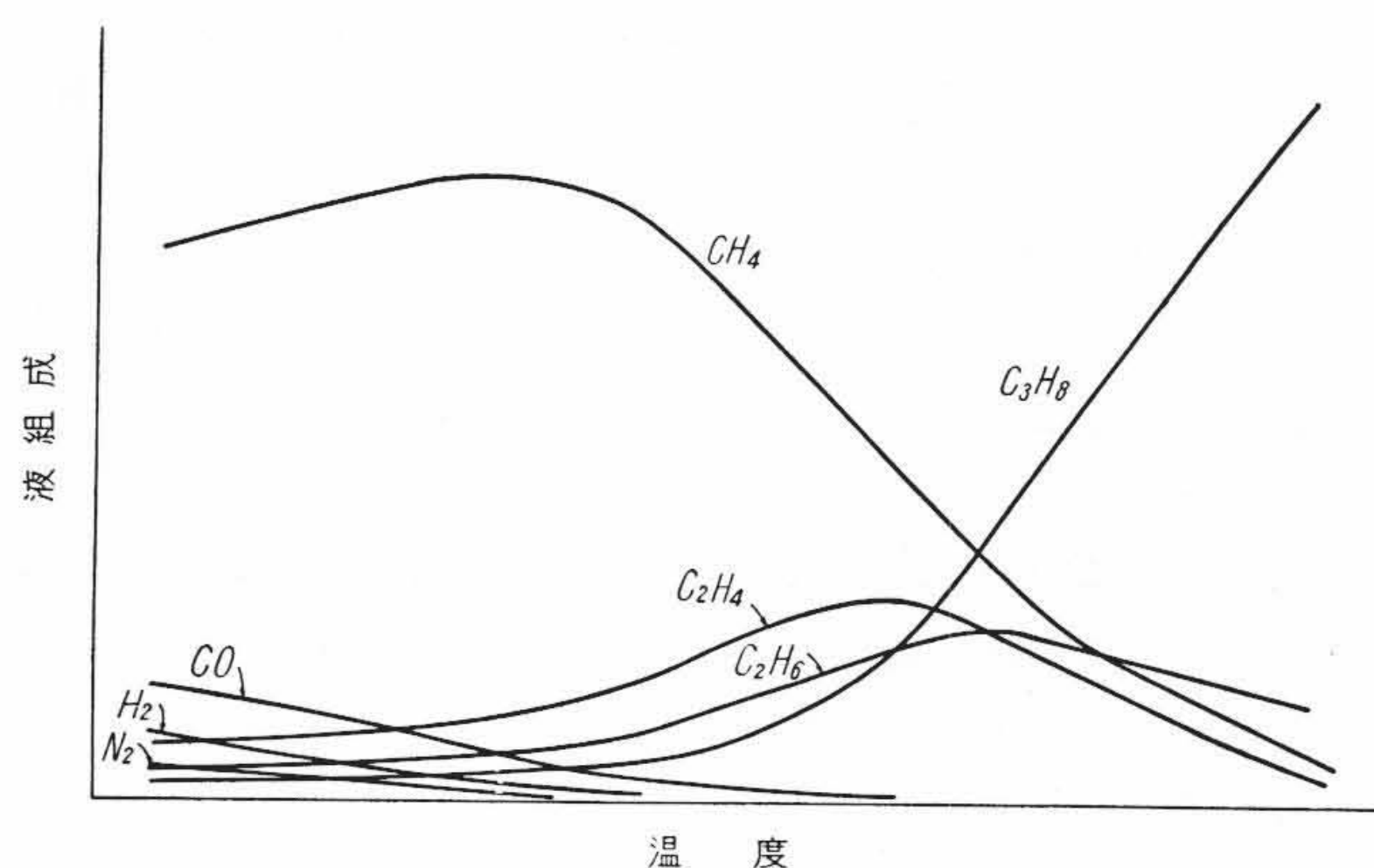
第3図に操作温度に対する分離係数の変化を示す。

第3図において、山のとがりかたがするどいほど分離の容易さを示し、また山の高さが高いほど凝縮液中の目的成分の濃度が濃いことを意味する。一般に、操作圧力が低いほど α_i の値が大きくなり、分離が容易となる。

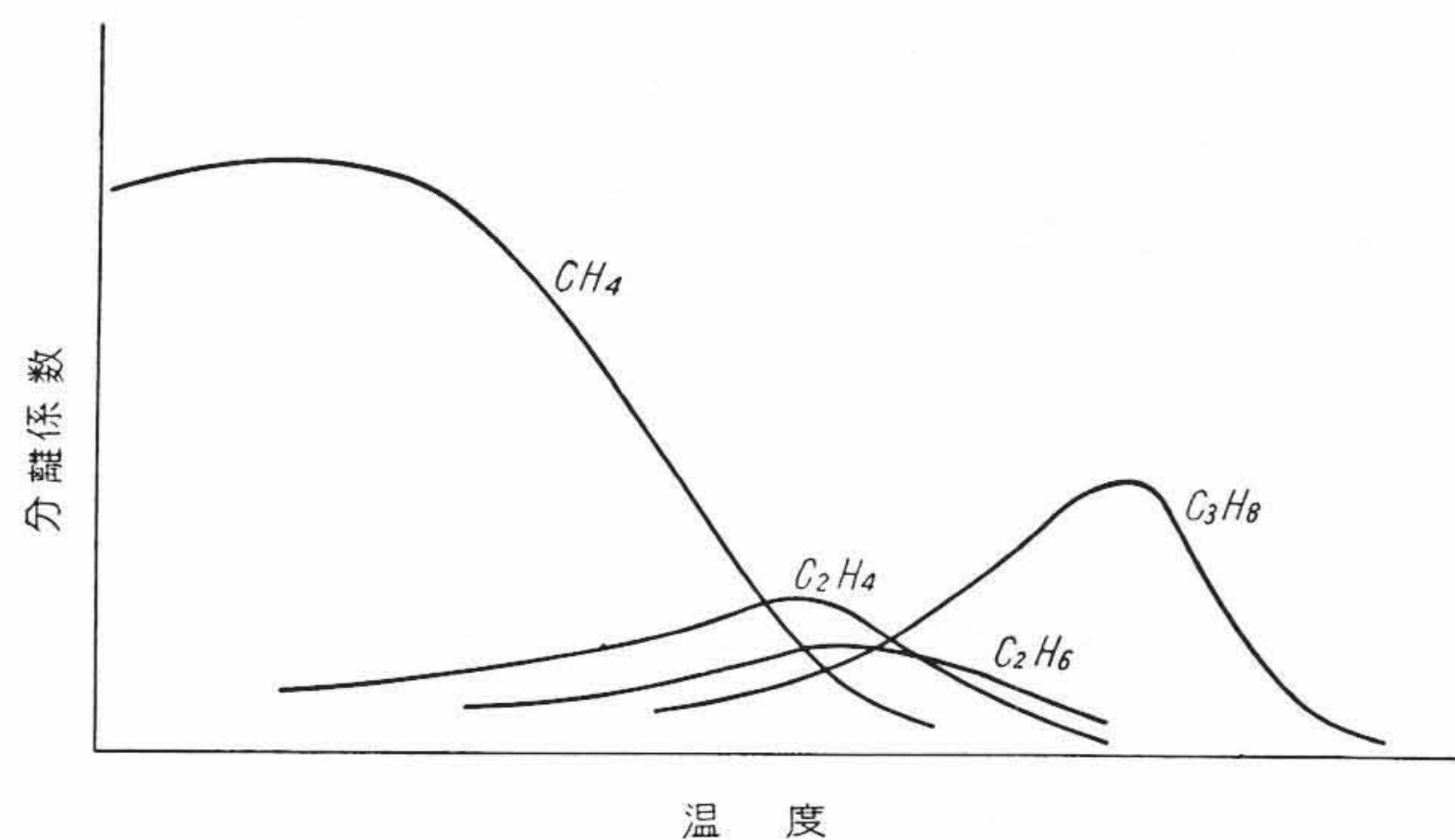
操作圧力、温度は、このように原料ガス組成、凝縮液中の目的成分の濃度、回収率、寒冷発生条件など多くの要因を勘案して決定される。



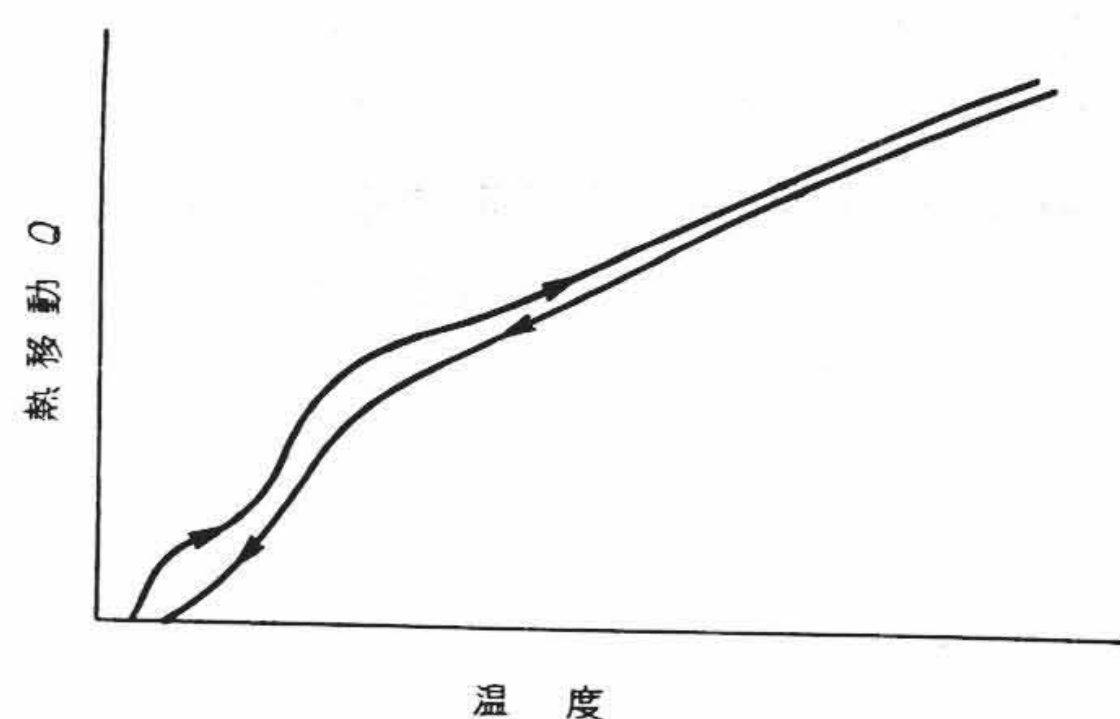
第1図 平衡係数の一例



第2図 温度による凝縮液組成の変化



第3図 温度による分離係数の変化



第4図 QT 図の一例

3.6 還流液化

ガスを部分液化させる場合、三方法が考えられる。

- (1) 原料ガスを密閉液化で一度に $T_2^{\circ}\text{K}$ まで冷却する。
- (2) 原料ガスをはじめ $T_1^{\circ}\text{K}$ ($T_1 > T_2$) まで冷却し、生じた凝縮液を分離、のこりのガスをさらに $T_2^{\circ}\text{K}$ まで冷却する。
- (3) (2)の方法で $T_2^{\circ}\text{K}$ まで冷却するときに、生成した液体で直接ガスを向流洗浄する。(還流液化)

この三者を比較すると、生成液の量は(1), (2), (3)の順で減少する。特に(3)の方法は収率が最高ときに生成液の濃度も最高となる。このことは、混合ガスの部分液化による分離の場合に重要なことであり、C. O. G. 分離におけるエチレンの分離には不可欠の方法である。

3.7 熱移動

熱移動量 Q と絶対温度 T を二軸とした QT 線図の一例を第4図に示す。C. O. G. 分離装置では、一般に平均温度差が小さいため熱交換器は大きくなり、かつ効率の良いものを使わねばならない。

3.8 液体窒素洗浄

C. O. G. 分離の主目的であるアンモニア合成ガスを得るためには、混合している一酸化炭素を除去しなければならない。このためには、過冷却した液体窒素で直接、洗浄し一酸化炭素を凝縮、液体窒素中に溶解させて除去する方法が、最も合理的である。

4. 代表的な C. O. G. 分離装置

使用目的その他により、いろいろな形式が考えられるが、そのなかで代表的な二つの形式を示す。

4.1 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5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压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) 操作圧力が比較的低压である。

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

エアリキッド式 C. O. G. 分離装置の系統図を第6図に示す。この方式の特長は、次の2点である。

- (a) 寒冷発生は高压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) 操作圧力は比較的高圧である。

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。窒素の冷却は液化したメタンを用いており、リンデ式とは逆である。
- (ii) 精製した水素の寒冷を、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。

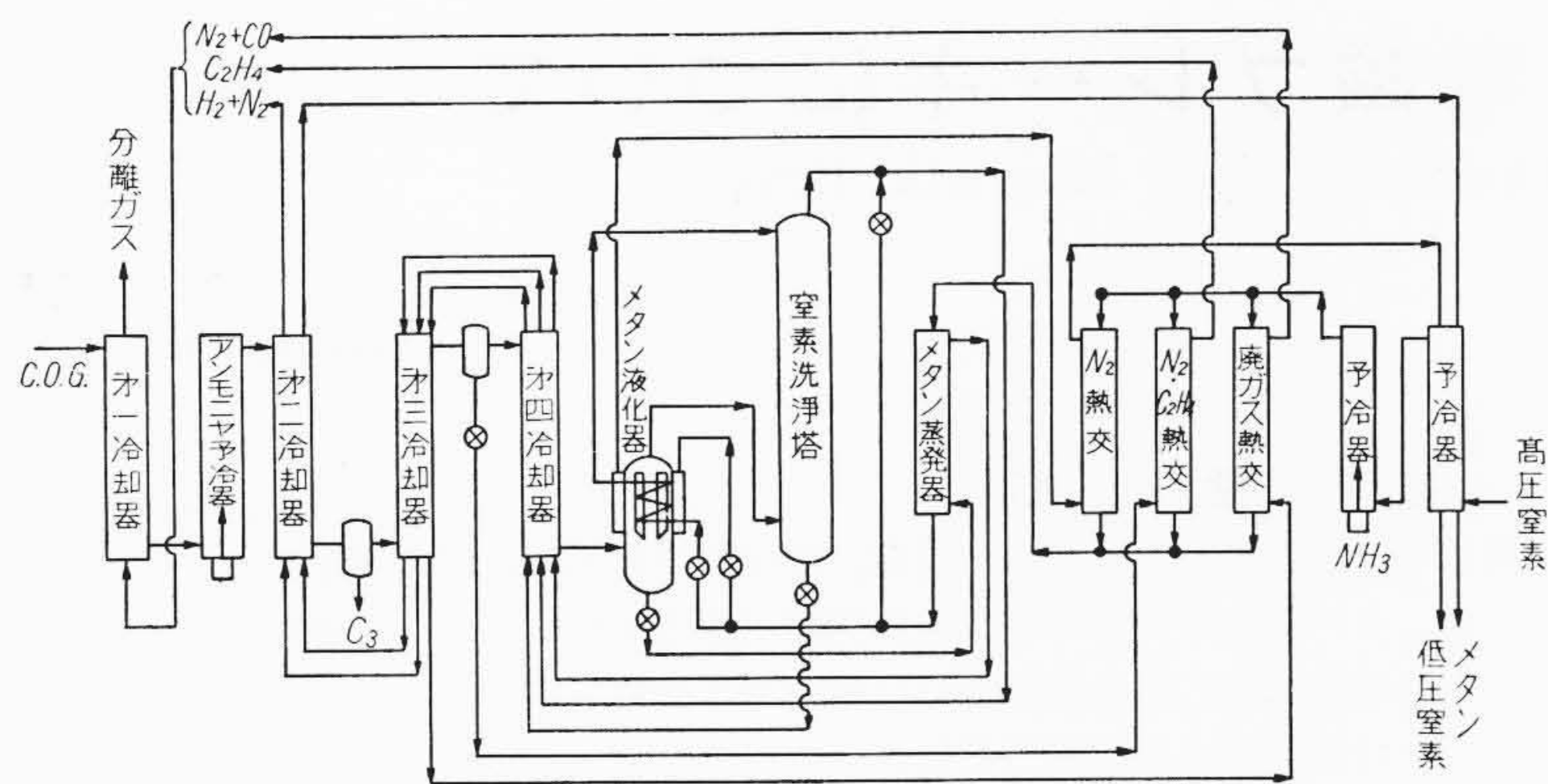
どちらの方式がよいかは、それぞれ一長一短があり、簡単にはきめられない。

5. 日立の C. O. G. 分離装置

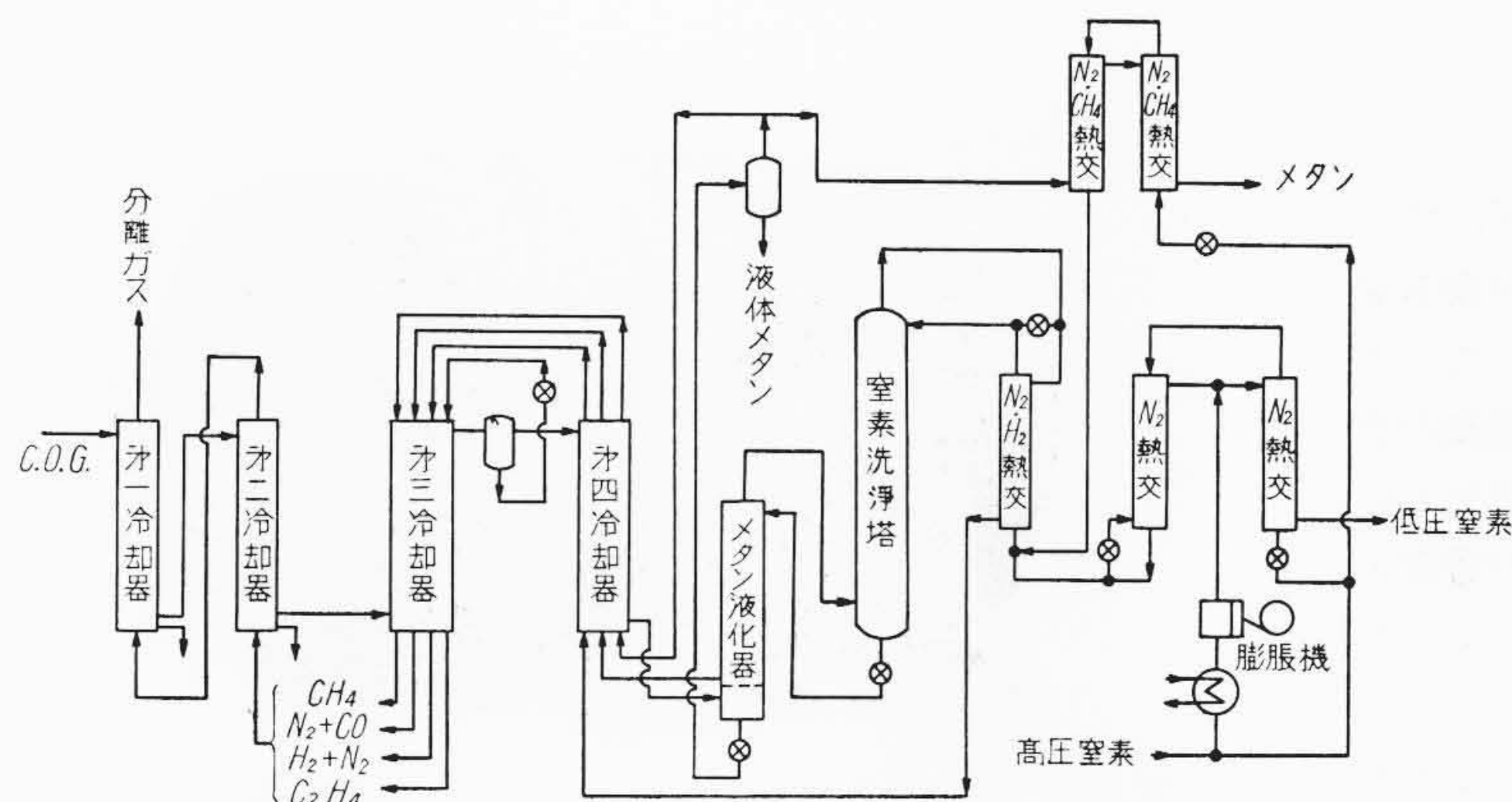
日立製作所では、これまでの空気分離装置、窒素洗浄装置で得た経験をもととして、C. O. G. 分離装置の開発にあたっている。

第7図に日立の C. O. G. 分離装置の系統図を示す。

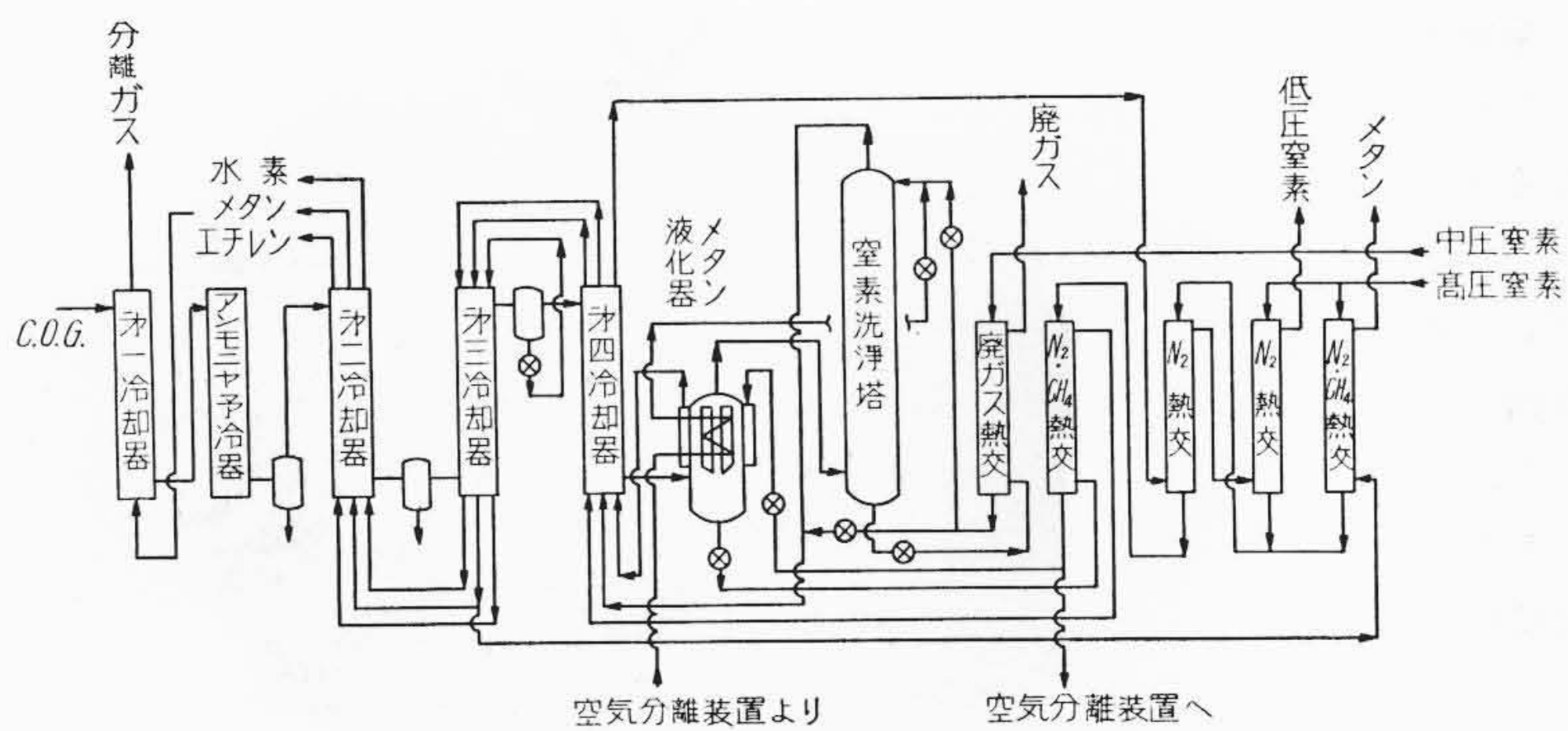
本装置は、C. O. G. を処理して、精製水素、メタン分、エチレン



第5図 リンデのC.O.G. 分離装置



第6図 エアリキッドのC.O.G. 分離装置



第7図 日立のC.O.G. 分離装置

分に分離するもので、その特長とするところは、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⁽⁹⁾と同様、空気分離装置と有機的に結合させ、空気分離装置の膨脹タービン

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、等エンタルピー膨張、あるいは等エントロピー膨張いずれの方式でも、容易に付加できる。

- (2) 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。

- (3) 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。次に装置について説明する。

圧縮された精製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、ゲルで乾燥されて第二冷却器に入る。ここで、プロパンなど高沸点成分を液化分離し、のこりのガスは第三冷却器で還流液化される。さらに、エタン、エチレンが液化分離され、のこりのガスは、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する。のこりの水素分は、窒素洗浄塔で過冷却の液体窒素で洗われ、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をでる。

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、分離された戻りガスの一部により予冷され、ついで液化分離したメタン液と熱交換する。この窒素の大部はメタン液化器の寒冷源として使用され、のこりの窒素は空気分離装置にみちびかれ、ここで装置の寒冷損失を補給されたのち装置にもどり洗浄用窒素液に合流する。エチレン分は、別のエチレン精製装置にかけて高純度エチレンにする。

参 考 文 献

- (1) 中北：化学工場 12, 8 (昭35-11)
- (2) Puhemann：The separation of Gases II, 237 (1949)
- (3) Donald L. Katz et al：Hand book of Natural Gas Engineering 579 (1959 Mc Graw-Hill)
- (4) Stuart T. Hadden：C. E. P. 44, 37 (Jan. 1948)
- (5) Stuart T. Hadden：ibid 44, 135 (Feb. 1948)
- (6) C. L. Depriester：C. E. P. Symposium Ser. 49, No. 7, 1 (1953)
- (7) H. S. Myers and J. M. Lenoir：Petroleum Refiner 36, 167 (Feb. 1957)
- (8) Robinson and Gilliland：Elements of Fractional Distillation 4th. ed. 41 (1950 Mc Graw-Hill)
- (9) 松本、堀川：日立評論 42, 961 (昭35-9)