

桜谷 敏和^{*2} 藤井 徹也^{*3} 矢治 源平^{*4} 松木 隆郎^{*5} 松井 滋夫^{*6} 林 茂樹^{*7}

Development of High Purity CO Gas Recovery System for BOF Gas by Modified PSA Process

Toshikazu Sakuraya, Tetsuya Fujii, Motoyasu Yaji, Takao Matsuki, Shigeo Matsui, Shigeki Hayashi

要旨

合成化学原料として使用しうる高純度 CO ガスを転炉ガスから安価に、かつ簡便な方法で精製・分離するプロセスの開発を行った。本プロセスは圧力変動式吸着分離法 (PSA 法) に立脚し、第 1 段目の PSA 設備で CO₂ を吸着除去、第 2 段目 PSA 設備で CO を吸着・脱着回収する基本フローより成る設備構成である。千葉製鉄所に設置した最大 28 Nm³CO/h 規模のパイロットプラントの約 1000 h にわたる操業の結果、98~99.9% 純度の CO ガスを容易に分離できる技術として確立することに成功した。60 年 6 月、水島製鉄所内に実用機第 1 号の建設を終る予定である。

Synopsis:

High purity CO gas recovery process for BOF gas named COPISA system has been developed for aiming to produce stock materials for synthetic chemical industries. The system is based on PSA (Pressure swing adsorption) process and consists of two units of PSA. From BOF gas, CO₂ is eliminated with adsorption in the first PSA unit and CO is separated via adsorption and desorption route within the second PSA unit. Some benefits such as low cost of operation for recovering 98-99.9% purity CO gas and simplicity of the facility are confirmed by about 1000h operation of the pilot plant installed in Chiba Works, maximum capacity of which is 28 Nm³CO/h. Commercial scale plant of the system is now under construction at Mizushima Works and is planned to start its operation in June 1985.

1 緒 言

オイルショック以降、製鉄業界と並んで石油多消費産業であった化学業界においても脱石油を指向した努力が着実に進められている。ナフサを原料とする石油化学に代わる一酸化炭素 (CO) と水素 (H₂) を出発原料とする合成化学—C₁ 化学—がその方向であり、その成果は既に宇部興産 (株) のシュウ酸合成、ダイセル (株) のメタノール法酢酸合成の工業化の成功¹⁾ に示されている。さらに、通産省工業技術院主導の大型プロジェクト—C₁ 化学プロジェクト—も昭和 62 年の完成を目指して活動を進めており、多様な方面にわたる成果が期待される²⁾。C₁ 化学の成否は合成触媒の開発と原料ガスの安価な発生・精製分離プロセスの開発にかかっている。ガス発生原料として石炭、天然ガス、オイルサンドなどが想定されているが、石炭をベースとする製鉄ガスも特に新たなガス発生プロセスを要さずに入手し得る点で注目に値するものといえる³⁾。

50~60% の H₂ を含有するコークス炉ガスは、PSA 法 (圧力変動吸着分離法) による高純度 H₂ の精製分離プロセスの原料として鉄鋼各社で活用されている。当社千葉製鉄所においても 1983 年春に H₂ 分離 PSA を建設し、タールから副生する軽油の水添に高純度 H₂ を使用している。

一方、CO ガス源としてはその CO 含有量の大きさと、ガス発生プロセスが約 1600°C の鋼浴をへる高温ガス化であるがゆえに未分

解の炭化水素、硫黄化合物などの含有量が少ない特徴を持つ転炉ガス (LDG) が極めて魅力的である。複合転炉吹錬技術の発展にともない LDG 回収技術の向上も著しく、回収 LDG 中の CO 濃度は 80% 台に達している⁴⁾。しかし、CO の化学的利用を考える際、LDG 中に共存する H₂, N₂, CO₂ の分離を行い 98~99% 以上の純度の CO ガスとして回収する技術の開発が必要となる。化学工場内においては深冷分離法、あるいは Tenneco-Chemicals 社開発の COSORB 法が実施されている⁵⁾。しかし LDG に対する深冷分離法の適用は CO に物理特性の類似する N₂ の分離に問題があり、COSORB 法は後述するようにコスト的な問題がある。以上の CO 精製分離技術の現状をふまえて、より安価なプロセスとして PSA 法に着目し、パイロットプラント規模の技術開発を試みた。その結果 LDG から高純度 CO ガスを精製分離するシステム—COPISA—の開発に成功した。COPISA は CO Pressure Induced Selective Adsorption の略称であり、吸着特性の類似している CO と N₂ の吸着分離が特定圧力下の吸着・脱着操作によって可能となる現象を有効に利用した PSA システムの意味をもっている。以下に、この概要を紹介する。

2 PSA 法による CO ガス分離

2.1 CO ガス分離技術の現状

現在 CO 分離に広く採用されている COSORB 法は CuAlCl₄ の

*1 昭和60年4月19日原稿受付

*2 鉄鋼研究所プロセス研究部製鋼研究室主任研究員 (課長)

*3 鉄鋼研究所プロセス研究部製鋼研究室主任研究員 (課長)・工博

*4 千葉製鉄所エネルギー部エネルギー技術室主査 (掛長)

*5 化学事業部企画調整部企画室主査 (部長補)

*6 大阪酸素工業株式会社中央研究所主任研究員 (課長)

*7 大阪酸素工業株式会社中央研究所研究員

Table 1 Special adsorbent selective to CO adsorption^{a)}

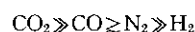
Adsorbent	Molar ratio*1 CO/Cu ⁺	Inventor
Cu ⁺ /ZSM-5	1	UCC
CuCl/Active carbon	0.8	Hirai
AlCuCl ₄ /Polystyrene resin	0.5	Hirai
AlCuCl ₄ /Active carbon	0.8	Hirai

*1 Adsorbing condition: P_{CO}~1 atm, Temp~20°C

トルエン溶液に CO を吸収させ、高温・減圧下にストリッピングする方法であり、Cu (I) イオンに対する CO の配位を利用して選択的に CO を分離するものである。水分の存在下で Cu (I) イオンは 2 価のイオンに酸化されやすく不安定であり、原料ガスの水分除去の要求が厳しい。同様の理由で H₂S、NH₃ の除去も要求され原料ガスの前処理設備が必要なこと、また CO ガスに溶媒のトルエン蒸気が混入するので後処理も必要であるなど操業の容易さの点からは難点があり、中小規模設備としての設置には問題が多い。この点で固体吸着剤を用いる吸着分離法は、化学薬品を使用しない、操業が圧力変動操作のみと簡明である、プロセスの始動・停止が容易である、溶媒蒸気の混入の問題がない、などの利点から注目に値する。コークス炉ガスからの H₂ 分離の場合には H₂ と他の共存ガス分子の間で吸着剤に対する吸着能の差が著しく大きく、PSA 法により高純度 H₂ が容易に分離されるが、吸着特性の類似した CO と N₂ が共存する LDG から高純度 CO を分離する目的に PSA 法が適用された例はない。既存の吸着剤では CO 分離は困難とし、CO に選択性を有する特殊吸着剤の開発を指向する動きが最近活発である⁶⁾。その例を Table 1 に示すが、いずれも Cu (I) イオンに対する CO の選択的配位を利用するものであり、Cu (I) の安定性を確保するためにそれを疎水性の固体に担持させる特徴をもっている。水分などによる劣化は少ないとの実験室的データが示されている⁷⁾が、実際の PSA 設備によって長期にわたる信頼性の確認がなされるのは先のこととなる。

2.2 本開発システムの基本構成

今回の開発においては長期の寿命が保証される既存の吸着剤を用いた PSA システムの開発を目的とした。LDG を構成するガス分子の吸着特性は一般的には Fig. 1 に示すように、



の順となる。したがって、一段の PSA 処理で CO のみを吸着分離するのは不可能である。本開発では 2 段の PSA 処理を行い、第 1 段の PSA で CO₂ を吸着分離、CO₂ の除去されたガスを第 2 段 PSA に送入して CO を吸着させ N₂、H₂ と分離し、減圧下に CO を脱着回収する基本構成とした。第 1 段 PSA の技術上の問題点は易吸着性ではあるが難脱着性の CO₂ を多量に含有する LDG に対して安定した PSA 処理が可能かという点にあり、第 2 段 PSA の問題は CO と N₂ の分離がどこまで可能かといった点にある。前者の問題については難脱着性の吸着分子の脱着には吸着塔頂部からのバージガスの導入が有効であり、脱着量がバージガス容積に比例して増大するとの Skarstrom の原理⁸⁾に基づき真空排気下にバージガスを導入しバージガス容積を増大させる方法を採用し、CO₂ 吸着塔の安定再生を図ることとした。後者の問題については、本開発実験の中で使用した吸着剤の一つに対する CO、N₂ の静的吸着等温線 (Fig. 2) に見られるように両者の吸着特性に大差はなく、CO の優先的分離は困難のように思われる。同一分圧下では CO と N₂

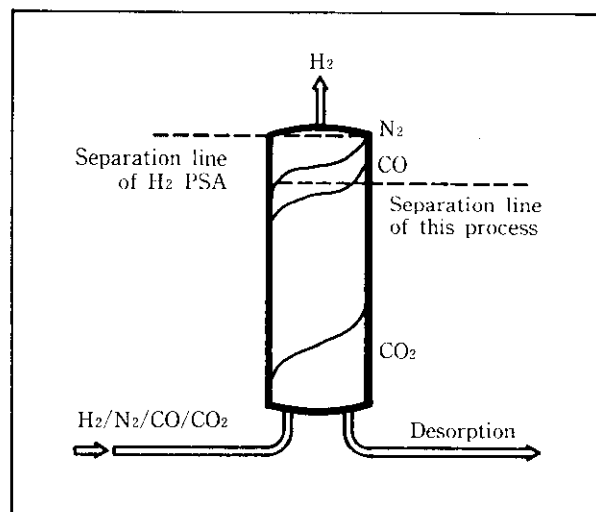
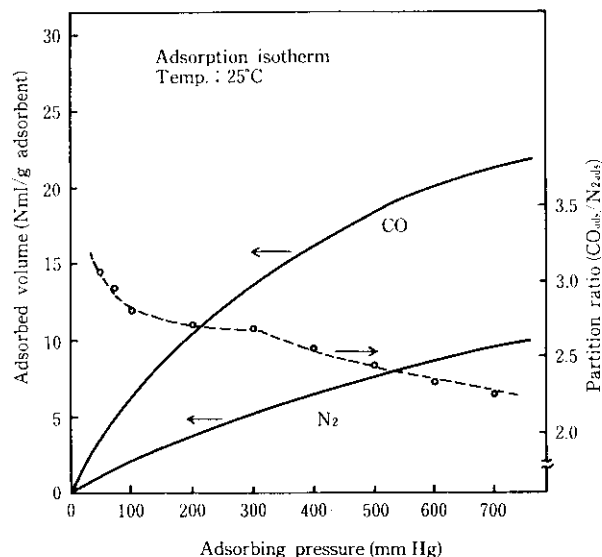


Fig. 1 Principle of the separation of CO gas from LDG

Fig. 2 Adsorption isotherm of CO and N₂ for one of the adsorbent used in the development

の吸着比は 2~3 倍にすぎず、共吸着した CO、N₂ を脱着する方法において CO の高純度化は一見困難に見える。しかし、複合転炉吹錬技術および LDG 回収技術の向上により、回収 LDG 中の CO、N₂ の分圧比、P_{CO}/P_{N2} が 10~20 まで向上していることを考慮すると、CO に共吸着する N₂ 量を LDG 原組成の最大 1/60 程度まで低下させることは基本的に可能であると想定される。実際の PSA プロセスにおいてはガス分子の吸着・脱着にともなう発熱・吸熱により等温条件が確保されぬこと、また、ガスの吸着剤層内の移動過程を反映する動的吸着特性が支配的となり、上述の基本的考えのみでは不十分なのは明らかである。そこで PSA 法による CO 精製分離システムの最適化を目的として、パイロットプラントを用いた開発を以下に行った。

3 パイロットプラントによる技術開発

3.1 パイロットプラントの概要

純酸素底吹き転炉 (Q-BOP) を有する千葉製鉄所第三製鋼転炉が

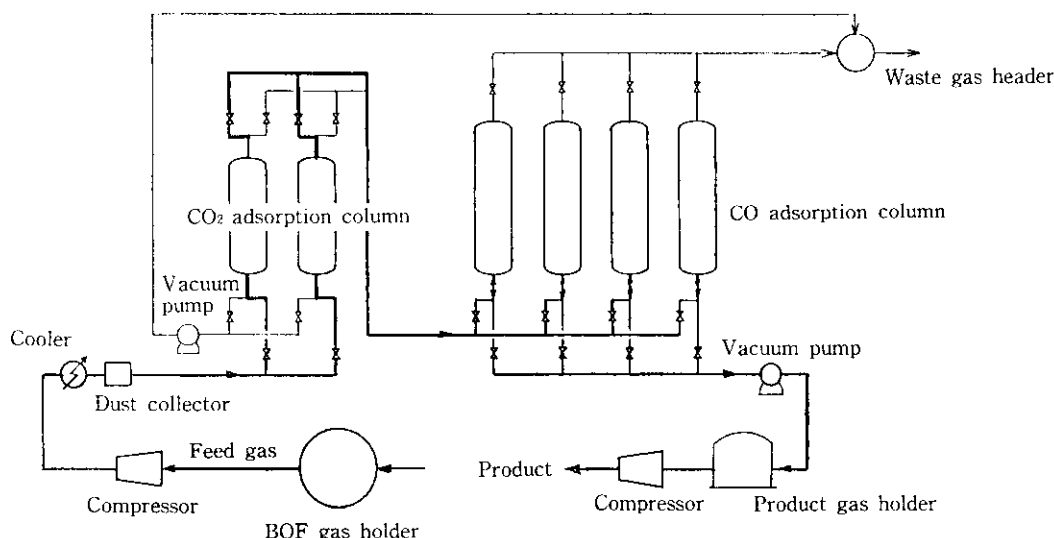


Fig. 3 Schematic flow of the pilot plant

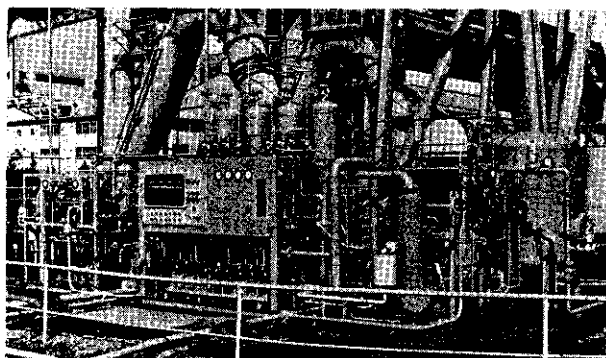


Photo 1 A front view of the pilot plant installed in Chiba Works

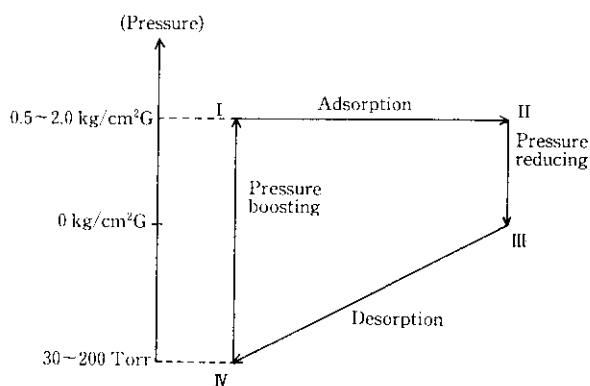


Fig. 4 Fundamental pressure swing cycle of the system

スホルダーヤード内に LDG 処理量 20~60 Nm³/h の PSA パイロットプラントを設置した。プラントの外観を Photo 1 に、システムフローの概略を Fig. 3 に示す。基本的なフローは、

LDG 昇圧→脱水・除塵処理→CO₂-PSA による CO₂ 吸着分離→CO-PSA による CO 吸着・減圧下の CO 脱着回収である。CO₂ 脱着に望ましい真空排気下のバージの実施および CO の脱着回収に先立つ CO, N₂ の共吸着状態を CO 純度向上に望ましい状態、すなわち Fig. 2 を参照して低圧力下におくことを前提

として CO の回収は大気圧以下の減圧下で行うとの考えから、2 段の PSA 共に真空ポンプを設置した。したがって吸着時の圧力を極端に高圧とする意味は少なく、昇圧動力コスト削減の意味も考えて最大 3 kg/cm²G 程度の加圧とした。CO₂-PSA, CO-PSA の両者に共通する基本的な圧力サイクルを Fig. 4 に示す。

本プラントの構成は吸着塔、圧縮機、真空ポンプ、吸着塔に付随する自動弁および自動弁の開閉を制御するシーケンサーのみであり、電力を除くユーティリティはわずかなものである。また、ほぼ全面的に自動運転可能な構成となっている。プラント内各所には圧力計、流量計、およびプロセスガスクロマトグラフなどの分析機器を配置し、プラント内の物質収支をオンラインで把握してシステムフローの最適化を迅速ならしめるように努めた。

なお LDG の前処理は 30~40°C の水分飽和状態にある LDG を大気圧露点 10°C 程度に脱水すると共に微量の大径ダストを除去するのみの簡単なものである。

3.2 技術開発成果

約半年間、延べ 1000 h にわたるパイロットプラント操作を通じて、以下の技術開発が達成された。

- (1) LDG 前処理の簡略化の可能性の確認
- (2) 難脱着性の CO₂ の脱着を可能とし、安定した CO₂-PSA 操業を可能とする吸着塔バージ技術の確立
- (3) 共吸着性の N₂ を除去するに最適な CO-PSA 圧力変動パターンの確立
- (4) CO ガス回収率を向上させ、ランニングコストを低減させるに必要な吸着塔間ガスフローパターンの最適化
- (5) 上記 (1)~(4) を基にした設備設計基準の確立、および LDG ガス組成変動に対応して分離される CO ガス組成の維持を可能とする設備運転制御技術の確立

これらの技術開発の途上で得られた実験結果の一例を Fig. 5 に示す。80% 強の CO 純度を示す LDG を原料にしたパイロットプラントの連続運転で分離される CO ガスの純度が 99% を維持しているのが示されている。本データ採取の際、LDG 組成変動に対する制御変更のアクションをとっていないため CO ガス中の N₂ 濃度の変化が見られるほか、処理 LDG 量が多く CO₂-PSA の吸着剤に対する CO₂ 吸着負荷が大きくなった結果として CO₂ 残留が認め

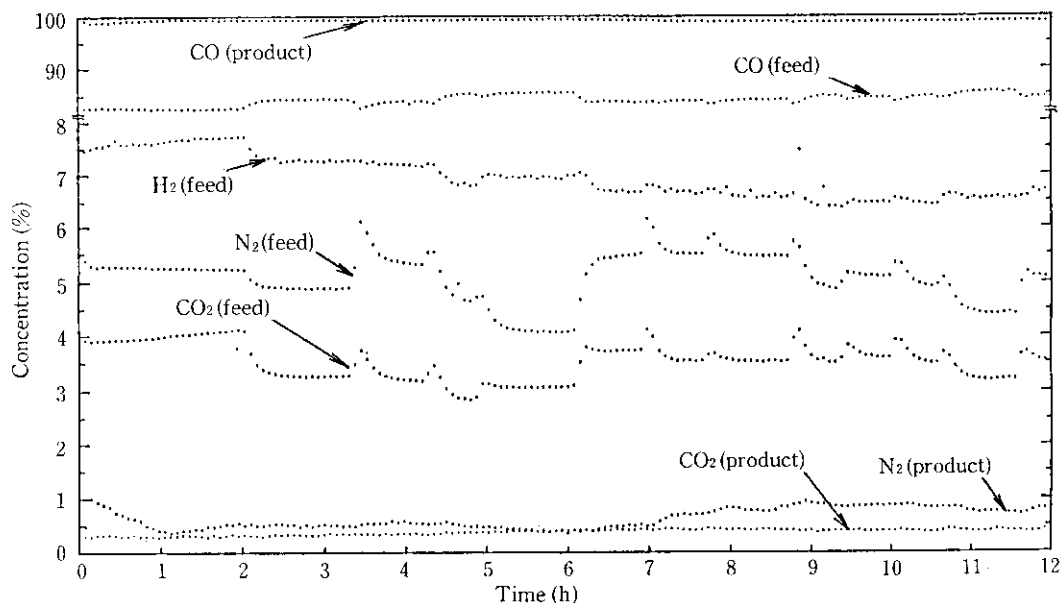


Fig. 5 Purity of CO gas recovered by continuous operation of the pilot plant

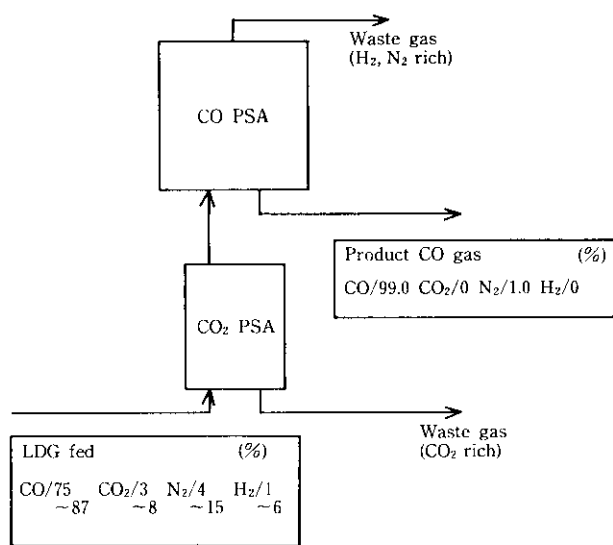


Fig. 6 Schematic presentation of the CO gas purification ability of the system obtained by the pilot plant operation

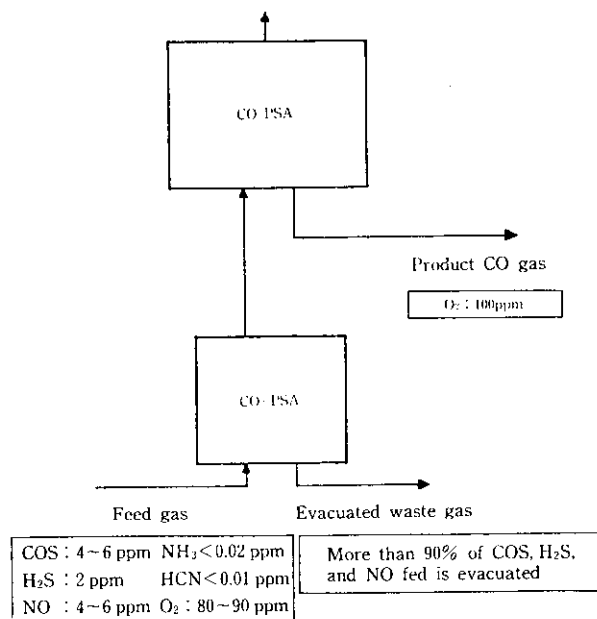


Fig. 7 Behavior of catalyst poisoning gas within the system treatment

られているが、これらの点は最適な操業、最適な設備設計により解決可能なことを確認した。本パイロットプラントの最適化された操業の中で得られた CO 精製分離の結果を Fig. 6 に模式的に示す。ここで、LDG 組成の $N_2 > 8\%$ の結果は、Q-BOP, LDG に N_2 ガスを混合したガスにより得たものである。一般的な複合転炉の LDG を原料として 99% 純度の CO を分離し得ることが Fig. 6 に実証されている。本システムによる LDG 処理の際の微量不純物の挙動を Fig. 7 に示す。合成化学触媒を被毒する COS, H_2S , NO が CO_2 -PSA で完全に除去されており、触媒の化学ともいわれる C_1 化学用原料ガス処理システムとしての本システムの適合性が確認された。なお、最終的に 100 ppm の O_2 が CO ガス中に存在するが、これは水封式真空ポンプのシール用水中の溶存 O_2 に起因するものであり、真空ポンプの形式変更で解決可能であり、また既存のデオキシ設備を後処理用に設けることで容易に解決される。

本システムにおける CO ガス回収率は Fig. 6 に示した例では 60~70% となるが、数パーセントの回収率ダウンを許せば 99.9% 純度の CO ガスの分離も可能であることも確認した。

4 今後の展開

本開発により従来の PSA 法ガス分離技術に対して、共吸着性ガスの分離、難脱着性ガスの脱着方法の 2 つの技術が付加されたことになる。その結果、PSA 法の適用分野は今後拡大するものと予想される。合成化学用 CO ガス分離に限定しても、国内化学工業界において $CO-H_2$ を主成分とするリフォーミングガスなどを原料に深冷分離法が適用されているだけの現状を変えていくきっかけとなる。 $CO-H_2$ 混合ガスからの CO 分離は本システムを用い

ば、深冷分離法に比べて簡便にかつ効率的に行いうることは別途確認した。したがって、経済的な点から深冷分離法の適用が不可能であった化学工場内に存在する各種ガスからの中小規模に留まる CO 分離のニーズに応える技術としての発展が今後期待される。

より長期的には、石油系原料に立脚する化学工場内発生ガスへの本システムの適用よりも、石炭ベースの製鉄副生ガスへの本システムの適用および製鉄—化学コンビナート設立への流れがあり得よう。当社においては、この考えに基づき、パイロットプラントにより得られた本システム技術の実証と、さらなる改良を目的として 410 Nm³CO/h の実証プラントの建設を水島製鉄所内で進めている。CO ガスの半量は製鉄所に隣接する化学工場に合成化学原料として供給し、残り半量は複合転炉 (LD-KGC) の底吹きガスとして使用する予定である。前者については、製鉄—化学コンビナート構築への試みの第 1 歩と位置づけられるものであり、製鉄所副生ガスの高付加価値化、石油系原料からの脱脚という化学業界の目的にも合致する意義を持つものである。後者については転炉精錬の高能率化に寄与する複合転炉精錬に必要な不活性ガスを安価に自家供給する試みであり、転炉操業の改善の意義と同時に、従来転炉に使用されていた Ar ガスを外部に供給することを可能とする意義を有している。

5 結 言

合成化学原料として使用しうる純度 98~99.9% の高純度 CO ガスを LDG から安価に、かつ簡便に精製分離するプロセスの開発を行った。プロセスの簡便さと信頼性の観点から、特殊吸着剤に依らない圧力変動式吸着分離法 (PSA 法) に着目し、LDG 中の CO₂ を第 1 段 PSA で吸着除去し、第 2 段 PSA で CO を吸着・脱着回収する基本フローを考案し検討を行った。千葉製鉄所内に設置したパイロットプラントの操業・設備改良により、CO ガス純度確保および安定操業確保に必要な条件が解明され、システム技術としての完成が達成された。本システム処理により CO ガス中の合成反応触媒被毒成分の除去も容易に行われることが判明し、今後合成化学原料用 CO ガス製造プロセスとしての活用を期待しうることを確認した。

現在水島製鉄所に実用機を建設中であり、製鉄と化学を結びつける技術としての信頼性の実証を図り、製鉄副生ガスの高付加価値化、合成化学原料の脱石油化といった両業界の期待に応える技術として完成させる予定である。

参 考 文 献

- 1) 野尻七郎: 鉄と鋼, **67** (1981) 1, 63-69
- 2) 三浦正俊: 化学工学, **48** (1984) 8, 558-562
- 3) 植田秀史: 鉄鋼界, **34** (1984) 9, 87-97
- 4) 馬田 一, 山田純夫, 数土文夫, 矢治源平, 小高幹男: 川崎製鉄技報, **15** (1983) 2, 132-136
- 5) 松本隆郎, 桜谷敏和: 鉄鋼界, **35** (1983) 1, 54-61
- 6) 平井英史, 和田恵一郎: 化学工学, **48** (1984) 8, 566-569
- 7) H. Hirai et al.: Chem. Lett., (1983), 361, 364
- 8) C. W. Skanstrom: "Recent Development in Separation Science" Vol. II, (1972), 95, [CRC Press]