

© 1986 ISIJ

# 転炉ガスからの高純度 CO ガス精製分離 システムの開発



矢治 源平\*・桜谷 敏和\*<sup>2</sup>・平谷 達雄\*<sup>3</sup>

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

Motoyasu YAJI, Toshikazu SAKURAYA and Tatsuo HIRATANI

### 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つ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り、一酸化炭素 (CO) と水素 (H<sub>2</sub>) を出発原料とする合成化学—C<sub>1</sub> 化学—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<sup>1)</sup>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—C<sub>1</sub> 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<sup>2)</sup>。C<sub>1</sub> 化学の成否は合成触媒の開発と原料ガスの安価な生産・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副生ガスは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<sup>3)</sup>。

50~60% の H<sub>2</sub> を含有するコークス炉ガスは、例えば PSA 法精製分離プロセス (圧力変動吸着分離法) による高純度 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> を使用している。

一方、例えば CO ガス源としては転炉ガス (LD ガス) が極めて魅力的である。それは、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法であるがゆえに、未分解の炭化水素、硫黄化合物などの含有量が少ないためである。

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<sup>4)</sup>。LD ガスの化学的利用のためには、LDG 中に共存する H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 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。すでに商業化されている技術として、高純度の CO ガスを得るために深冷分離法、あるいは Tencco-Chemicals 社開発の COSORB 法が実施されている<sup>5)</sup>。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 N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> が特定圧力下の吸着・脱着操作によつて分離が可能となる現象を有効に利用した PSA システムとして意味をもっている。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 CuAlCl<sub>4</sub> のトルエン溶液に CO を吸収させ、高温・減圧下にストリップ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。水分及び H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> の存在下で Cu(I) イオンには 2 価のイオンに酸化されやすく不安定となるため、原料ガス中のこれらガス成分の除去が厳しく要求される。このため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上の難点があり、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 PSA 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

昭和 61 年 1 月 10 日受付 (Received Jan. 10, 1986) (依頼解説)

\* 川崎製鉄(株)化学事業部 課長補佐 (Chemical Division, Kawasaki Steel Corp., 2-2-3 Uchisaiwai-cho Chiyoda-ku, Tokyo 100)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 課長 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> NBK Corporation 副社長

Table 1. Special adsorbent selective to CO adsorption.

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

\* Adsorbing condition  $P_{CO} \sim 1$  atm, Temperature  $\sim 20^\circ\text{C}$ 

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  $\text{H}_2$  分離の場合には  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  が容易に分離されるが、吸着特性の類似した  $\text{CO}$  と  $\text{N}_2$  が共存する LD ガスから高純度  $\text{CO}$  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  $\text{CO}$  分離は困難とし、 $\text{CO}$  に選択性を有する特殊吸着剤の開発が最近活発である<sup>6)</sup>。その例を Table 1 に示すが、いずれも  $\text{Cu(I)}$  イオンに対する  $\text{CO}$  の選択的配位を利用するものであり、 $\text{Cu(I)}$  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<sup>7)</sup>が、実際の PSA 設備によつて長期にわたる試験により、その信頼性の確認がなされるのは先のこととなろう。

## 2.2 本開発システムの基本構成

今回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。LD ガス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。したがつて、1段の PSA 処理で  $\text{CO}$  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  $\text{CO}_2$  を吸着分離し、その  $\text{CO}_2$  の除去されたガスを第2段 PSA に送入して  $\text{CO}$  を吸着させ  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  と分離し、減圧下に

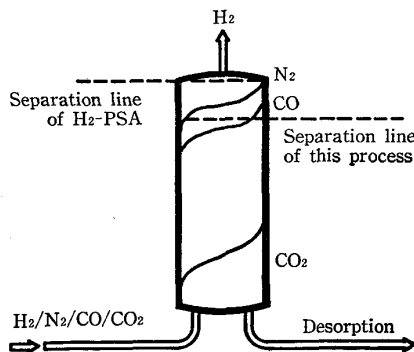
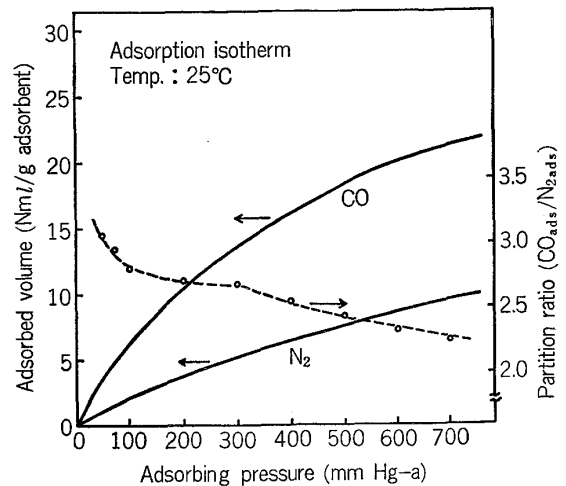


Fig. 1. Principle of the CO gas separation from LD gas.

Fig. 2. Adsorption isotherm of  $\text{CO}$  and  $\text{N}_2$  for one of the adsorbent used in the development.

$\text{CO}$  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  $\text{CO}_2$  を多量に含有する LD ガスに対して安定した PSA 処理が可能かという点にあり、第2段 PSA の問題点は  $\text{CO}$  と  $\text{N}_2$  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パーシガスの導入が有効であり、脱着量がパーシガス容積に比例して増大するとの SKARSTROM の原理<sup>8)</sup>に基づき真空排気下にパーシガスを導入しパーシガス容積を増大させる方法を採用し、 $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  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、 $\text{CO}$  の優先的分離は困難のように思われる。同一分圧下では  $\text{CO}$  と  $\text{N}_2$  の吸着化は 2~3 倍にすぎず、共吸着した  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  を脱着する方法において  $\text{CO}$  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 LD ガス回収技術の向上により、回収 LD ガス中の  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  の分圧比、 $P_{CO}/P_{N_2}$  が 10~20 まで向上していることを考慮すると、 $\text{CO}$  に共吸着する  $\text{N}_2$  量を LD ガス原組成の最大 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 法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律速する動的吸着特性が支配的なことから、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  $\text{CO}$  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のように行つた。

## 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

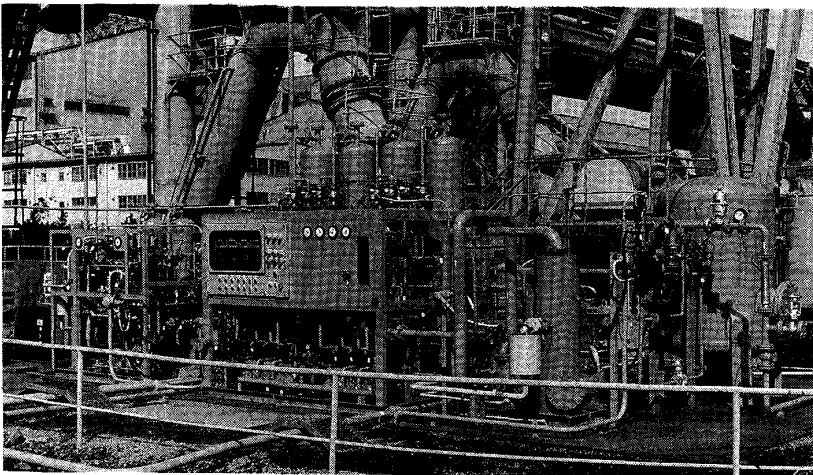


Photo. 1. A front view of the pilot plant installed in Chiba Works.

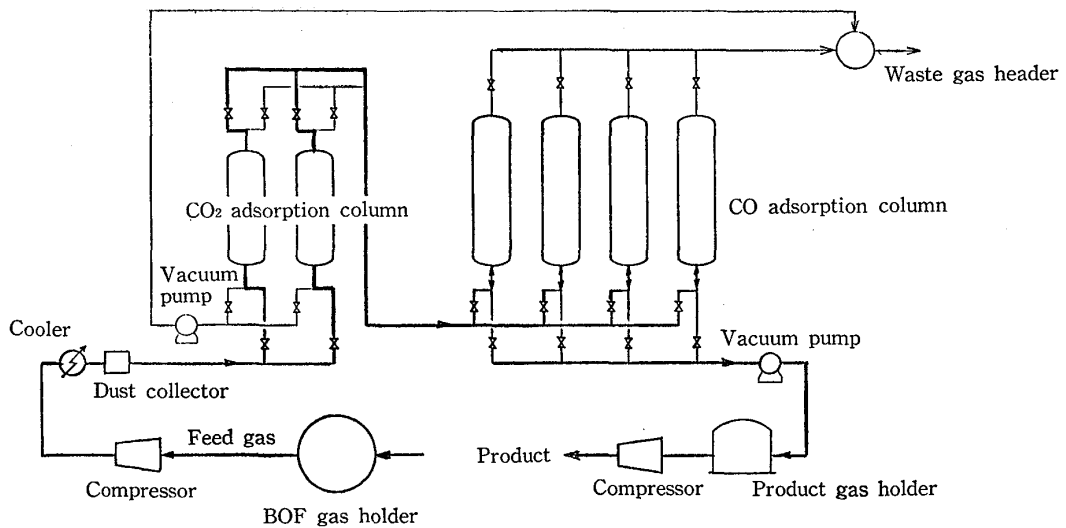


Fig. 3. Schematic flow of the pilot plant.

三製鋼転炉ガスホルダーヤード内に LD ガス処理量 20 ~ 60 Nm<sup>3</sup>/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、LD ガス昇圧→脱水・除塵処理→CO<sub>2</sub>-PSA による CO<sub>2</sub> 吸着分離→CO-PSA による CO 吸着・減圧下の CO 脱着回収である。CO の脱着回収に先立つ、CO、N<sub>2</sub> 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た。つまり CO の回収は大気圧以下の減圧下で行うとの考えから、CO-PSA 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、CO の脱着回収量及び昇圧動力コスト削減の意味も考えて最大 3 kg/cm<sup>2</sup>G 程度の加圧とした。また CO<sub>2</sub>-PSA に関して、真空排気下のパージによつて CO<sub>2</sub> 脱着に効果が大であることから、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/

cm<sup>2</sup>G 程度の加圧とした。CO<sub>2</sub>-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ーはわずかなものである。また、ほぼ全面的に自動運転可能

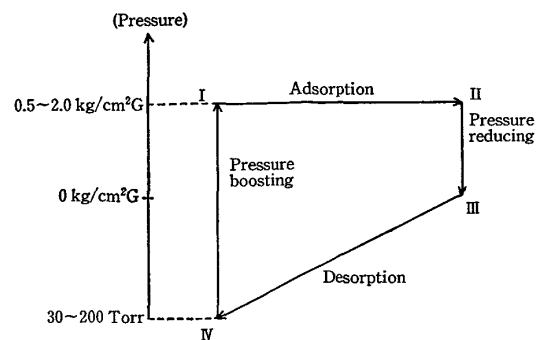


Fig. 4. Fundamental pressure swing cycle of the system.

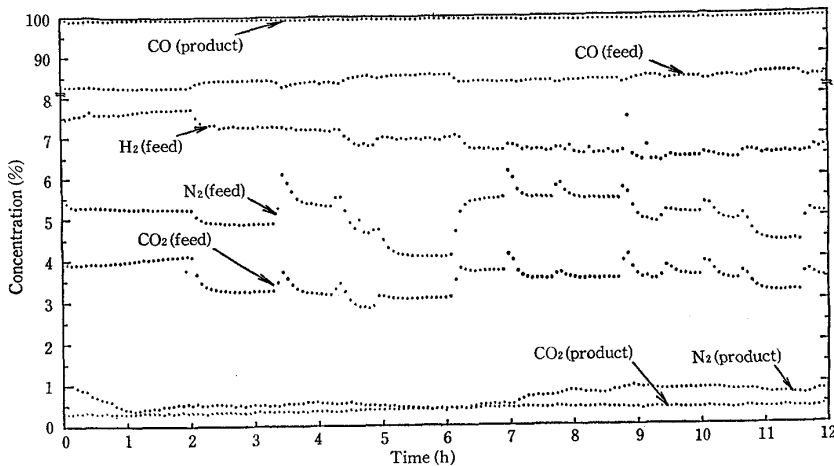


Fig. 5. Purity of CO gas recovered by a continuous operation of the pilot plant.

な構成となつている。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プロセスの最適状態に、短時間で到達するように努めた。

なお LD ガスの前処理は 30~40°C の水分飽和状態にある LD ガスを大気圧露点 10°C 程度に脱水すると共に微量の粗粒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業を通じて、以下の技術が開発された。

- (1) LD ガス前処理の簡略化の可能性の確認
- (2) 難脱着性の CO<sub>2</sub> の脱着を可能とし、安定した CO<sub>2</sub>-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 N<sub>2</sub> 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 LD ガス組成変動に対しても、製品 CO ガスを高純度に維持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。パイロットプラントの連続運転の結果、CO 濃度 80% の LD ガスから CO 純度 99% の製品ガスが安定して得られた。本データ採取時の操業条件では、処理 LD ガス量が多く、CO<sub>2</sub>-PSA の吸着剤に対する CO<sub>2</sub> 吸着負荷が大きいため、CO<sub>2</sub> 残留が認められたほか、LD ガス組成変動に対する制御操作をしなかつたため、製品 (CO) ガス中の N<sub>2</sub> 濃度に変化が見られた。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。ここでは、LD ガスの生ガス

に意図的に N<sub>2</sub> ガスを混入し、高 N<sub>2</sub> 組成域 (N<sub>2</sub>>8%) のテストを行つた。一般的な複合転炉の LD ガスを

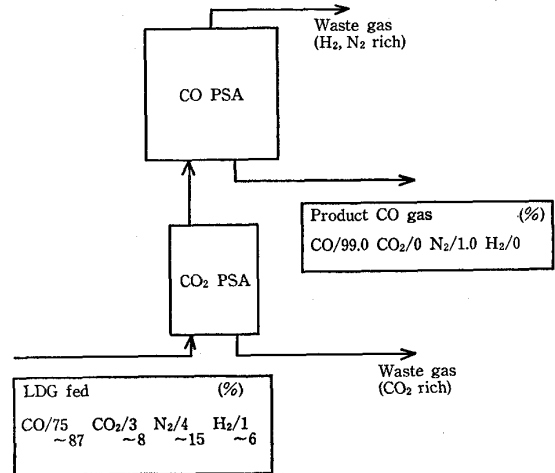


Fig. 6. Purity of the CO gas produced by the pilot plant operation.

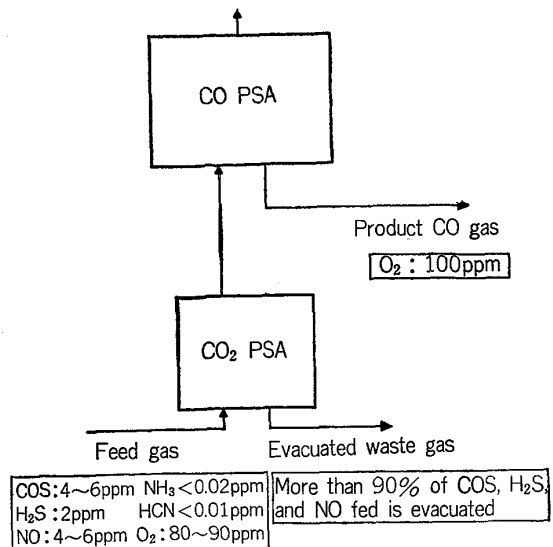


Fig. 7. Removal of catalyst poisoning gas with the system.

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 LD ガス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<sub>2</sub>S, NO が CO<sub>2</sub>-PSA で完全に除去されており、触媒の化学ともいわれる C<sub>1</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> に起因するものであり、真空ポンプの形式変更、あるいは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%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テストで確認した。

#### 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方法と、難脱着性ガスの脱着方法の二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。国内化学工業界における合成化学原料用 CO ガス分離に限定しても、CO-H<sub>2</sub> を主成分とするリフォーミングガスを原料に、深冷分離法などが適用されている現状を変えていくきっかけとなろう。CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合ガスからの CO 分離は本システムを用いれば、深冷分離法に比べて簡便にかつ効率的に行いうることをシュミレーションにて行つた。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つた中小規模の CO 分離技術として、化学工業においても今後の発展が期待される。

本システムは、石油系原料に立脚する化学工業単独の適用よりも、長期的観点からは、石炭ベースの製鉄業、および製鉄化学コンビナートへの適用があり得よう。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 Nm<sup>3</sup>/h の実証プラントの建設を水島製鉄所内で終えた。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している。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、原料の多様化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 LD ガスから安価に、かつ簡便に精製分離するプロセスの開発を行つた。プロセスの簡便さと信頼性の観点から、特殊吸着剤によらない圧力変動式吸着分離法 (PSA 法) に着目し、LD ガス中の CO<sub>2</sub> 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つた。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、技術が完成した。本プロセスにより、CO ガス中の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が期待される。

現在水島製鉄所に実用機の建設を終え、製鉄業と化学工業を結びつける技術の信頼性の実証テストを行い製鉄副生ガスの高付加価値化、合成化学原料の多様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べく努力している。

#### 文 献

- 1) 野尻七郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 63
- 2) 三浦正俊: 化学工学, 48 (1984) 8, p. 558
- 3) 植田秀史: 鉄鋼界, 34 (1984) 9, p. 87
- 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, p. 132
- 5) 松木隆郎, 桜谷敏和: 鉄鋼界, 35 (1983) 1, p. 54
- 6) 平井英史, 和田恵一郎: 化学工学, 48 (1984) 8, p. 566
- 7) H. HIRAI, K. WADA and M. KOMIYAMA: Chem. Lett. (1983), p. 361, 364
- 8) C. W. SKANSTROM: Recent Development in Separation Science Vol. II (1972), p. 95 [CRC Press]