

# 連続流PSA方式炭酸ガス分離プロセスの開発

## Development of CO<sub>2</sub> Separation Process by Continuous Flow PSA

太田 啓\*

Kei Ota

(1992年7月20日 原稿受理)

### 1. はじめに

高カロリー都市ガス（代替天然ガス）の製造過程では、ガス発生装置で発生したH<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>等からなる湿性の混合ガス（以後、素原料ガスと呼ぶ）からCO<sub>2</sub>と水分の分離除去を行っている。

この分離除去方法として、CO<sub>2</sub>を炭酸カリ・アルコールアミン等の水溶液に吸収させ加熱放散する湿式脱炭酸（以後、液吸収方式と呼ぶ）の技術が一般的である。

しかしこの方法は、①プラントの起動・停止・負荷変更に長時間の複雑な操作を要する。②CO<sub>2</sub>を吸収させた吸収液の再生に蒸気等の熱源が必要不可欠である。③CO<sub>2</sub>を除去した精製ガスは水分飽和となり、都市ガスとしては脱水が必要である。④吸収液に有害物質を混入しているので、その取扱いと処分が困難である、等の問題があった。

一方、これに代わるガス分離技術として圧カスイング吸着法（以後、PSA法と呼ぶ）が期待されていたが①可燃成分の回収率が低く、都市ガス有効成分の損

失が大きい。②分離工程がバッチ式であるため、前後プロセスに流量、圧力、成分の変動を与えプラントの安定性が悪い、等により都市ガス製造用のCO<sub>2</sub>分離には採用されなかった。

本プロセスは、以上の液吸収方式およびPSA方式の問題点を解決する目的で開発した技術であり、ガス発生装置で発生した湿性の素原料ガスを流量、圧力、成分の変動のない連続流で可燃成分ガス流と炭酸ガス流に分流し、両成分（可燃成分とCO<sub>2</sub>）とも純度99%以上、回収率99%以上で得るものである。

また、プラントの起動・停止・負荷変更操作がワンタッチで行えるため、運転操作は迅速、正確、容易に行える。

### 2. 連続流PSA方式CO<sub>2</sub>分離プロセス

#### 2.1 装置の構成

本プロセスは、図-1のフローに示すように①カーボンモレキュラーシーブ吸着剤を充填した4塔の吸着塔、②CO<sub>2</sub>を吸引脱着する吸引ポンプ、③回収ガスの圧力、成分を一定にする有水式ガスホルダー、④回収ガ

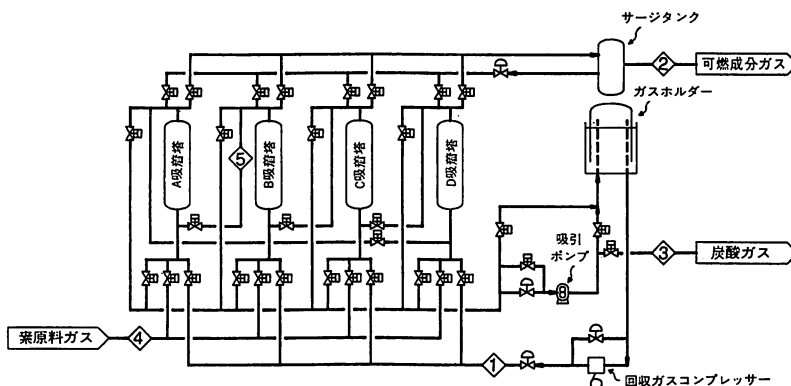


図-1 プロセスフロー

\* 西部ガス（株）総合研究所課長  
〒812 福岡市東区東浜1-10-89

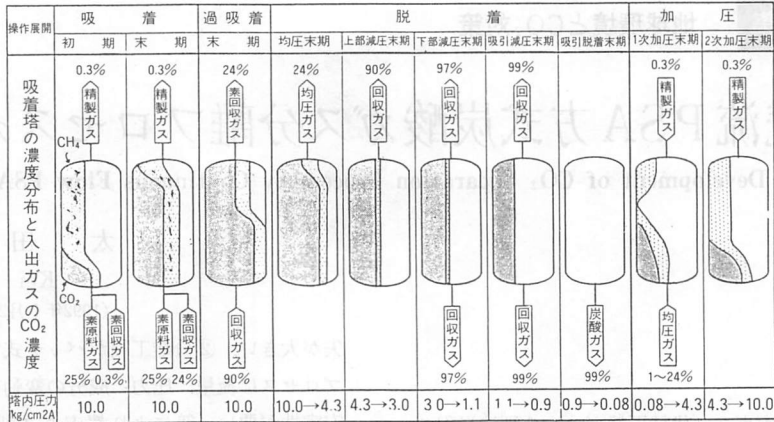


図-2 吸着塔の濃度分布，圧力，入出口のCO<sub>2</sub>濃度の挙動

スを過吸着操作塔に送るための回収ガスコンプレッサー，  
⑤製品ガス圧力安定化のためのサージタンク等である。

2.2 吸着塔の操作

吸着塔を流路切替操作して吸着，過吸着，脱着，加圧の4操作を順次行って，素原料ガスから1次成分であるCH<sub>4</sub>，H<sub>2</sub>から成る可燃成分ガス流と2次成分であるCO<sub>2</sub>，水分から成る炭酸ガス流の2系統にガス分離する。

このときのガス分離操作を，塔内の圧力挙動および塔入口・出口のCO<sub>2</sub>濃度挙動ならびに塔内のCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の濃度分布挙動を示した図-2を用いて，以下に詳述する。

(1) 吸着操作

素原料ガスを常温で塔下部より塔上部方向に通過させ，CO<sub>2</sub>と水分を選択的に吸着させて，高純度の可燃成分ガスを「精製ガス」として塔出口より得る。この吸着操作の期間は，CO<sub>2</sub>の破過寸前まで行い，吸着作用前端が塔上部に達した時点で終了するよう設定している。

(2) 過吸着操作

後述する，脱着操作の前半に出てくるいくらかCH<sub>4</sub>を含んだCO<sub>2</sub>混合ガス（以後，回収ガスと呼ぶ）を，吸着操作を終えた吸着塔の下部より上部方向（並流）に通過させ，選択的に回収ガス中のCO<sub>2</sub>を再度吸着（以後，過吸着と呼ぶ）させる。

これは，回収ガスのCO<sub>2</sub>分圧が，素原料ガスのCO<sub>2</sub>分圧より高いことを利用して，CO<sub>2</sub>をさらに上乗せ状に吸着させることを目的としている。

この過吸着によって図-2に示す通り，過吸着操作塔

の出口ガス（以後，素回収ガスと呼ぶ）は，次のように変化する。

まず，塔上部にあった吸着帯の高濃度CH<sub>4</sub>が流出され，次に，塔下部および中央部の共吸着しているCH<sub>4</sub>が追い出されるので素回収ガスはCH<sub>4</sub>リッチガスとなり，素原料ガスと合流して吸着操作塔でCH<sub>4</sub>が回収される。

また回収ガスは，有水式ガスホルダー内に設置した均質化装置によりガス組成を均一にし，次に定流量制御して過吸着塔に送入している。その結果，有水式ガスホルダー→過吸着操作塔→吸着操作塔→精製ガス系のガスの流れが，圧力，流量の変動のない連続流となる。

(3) 脱着操作

過吸着塔上部（並流）より後述する加圧操作塔の下部（並流）にガスを流出させ中間圧力にした後（以後，均圧操作と呼ぶ），上部自圧減圧（並流），下部自圧減圧（並流・向流），吸引減圧（並流・向流），吸引脱着（向流）の順で吸着圧力（10kg/cm<sup>2</sup>ads）から段階的に0.08kg/cm<sup>2</sup>adsまで塔内の圧力を下げて，吸着操作と過吸着操作において吸着したCO<sub>2</sub>と水分を脱着させる。

上記均圧操作で，図-2に示すように脱着操作塔上部のCH<sub>4</sub>を排出させるために，脱着操作塔上部より加圧操作塔下部にガスを流出させる。

次に，脱着操作塔上部より自圧で流出させることにより塔上部のCH<sub>4</sub>濃度を減少させ，続いて，塔上部のCH<sub>4</sub>濃度が塔中央部および塔下部のCH<sub>4</sub>濃度と同等になった後，塔上下部より両方向で自圧流出させ，大気圧までの減圧を行う。

さらに大気圧以下の減圧は、脱着ガス吸引ポンプで吸引減圧操作をして塔内のCO<sub>2</sub>とともに混在するCH<sub>4</sub>のほとんどが排出される。このCH<sub>4</sub>が排出されてCH<sub>4</sub>濃度が減少する状態のなかで、最後に、CH<sub>4</sub>濃度が1%以下になった時点で、吸引脱着操作に切替えて高純度CO<sub>2</sub>ガスを取り出す。

以上の脱着工程において、上部自圧減圧操作、下部自圧減圧操作、吸引減圧操作で排出し得られたCH<sub>4</sub>を含んだCO<sub>2</sub>混合ガスは、回収ガスとして有水式ガスホルダーに回収し、以後の吸引脱着操作で得られた高純度CO<sub>2</sub>ガスを製品炭酸ガスとして得る。

この場合、前述したように過吸着操作、脱着塔の均圧操作、上部自圧減圧操作、下部自圧減圧操作で塔内のCH<sub>4</sub>のほとんどを流出させているので、下部自圧減圧以降の操作では、脱着ガス中のCH<sub>4</sub>がいつまでもだらだらと出てこない。

要するに脱着の切れが良くなり、回収ガスとして回収する部分とCO<sub>2</sub>として取り出す部分の選別が行い易くなる。これにより、CO<sub>2</sub>純度を高めることが可能になるとともに、回収ガスの総量を少なくすることができる。

(4) 加圧操作

脱着操作塔上部から加圧操作塔下部に均圧操作で流出したCH<sub>4</sub>、リッチガスを回収し（1次加圧）、中間圧力にするとともに、塔上部より高純度可燃成分である精製ガスの一部を定流量で送入（2次加圧）し、吸着圧力レベル迄昇圧を行い同時に塔内を清掃する。

(5) 吸着塔の操作

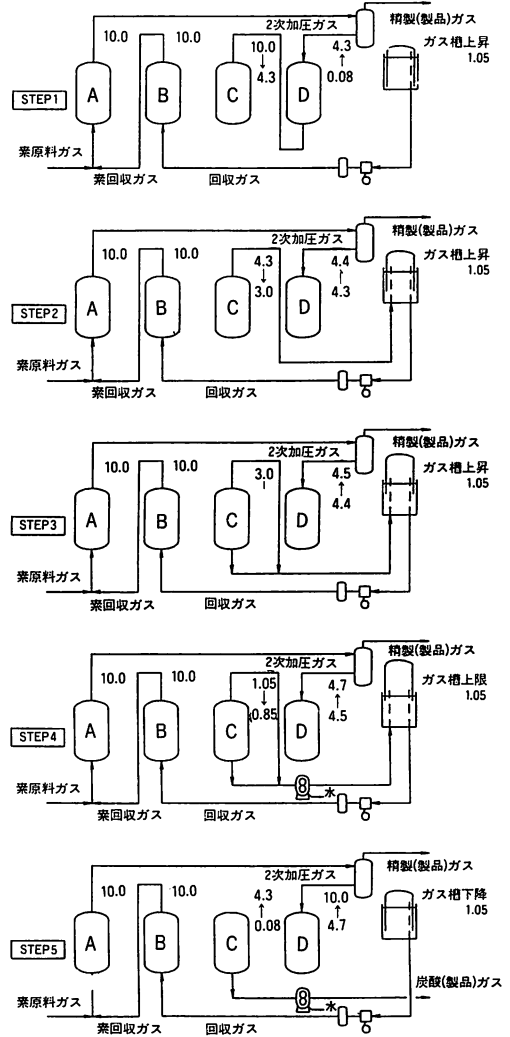
連続的にガス分離を行うために、図-3に示す吸着塔4塔の操作展開を行う。吸着操作は、A塔→D塔→C塔→B塔の順に繰り返す。A塔が吸着のとき、B塔は過吸着、C塔は脱着、D塔は加圧をそれぞれ行う。このときの工程における吸着塔4塔のガスの流れを図-4に示す。

2.3 吸着剤

吸着剤は、本プロセスのために選定したカーボンモレキュラーシーブを使用している。この吸着剤は、常

操作	1	2	3	4
A塔	吸着	過吸着	脱着	加圧
B塔	過吸着	脱着	加圧	吸着
C塔	脱着	加圧	吸着	過吸着
D塔	加圧	吸着	過吸着	脱着

図-3 吸着塔操作展開



註：数値は圧力(kg/cm<sup>2</sup> abs)を示す。

図-4 吸着塔操作展開フロー

温でCO<sub>2</sub>と水分の脱着が容易であり、素原料ガス中に含まれる水分によって吸着能力が低下しない。

2.4 PSAの制御システム

流量、圧力、成分の変動のない連続流精製を行うために、間欠的かつ周期的に発生する回収ガスを有水式ガスホルダーに受け入れ、ガス槽レベルを所定の範囲に収めながら過吸着操作塔に定流量で送入する回収ガス流量制御システムと、精製ガスを定流量で還流して加圧操作塔の昇圧を行い、かつ、加圧工程終了時点で所定の吸着圧力にする加圧ガス流量制御システム組み込んである。

### 3. 都市ガス高カロリー化精製の実施例

メタノールを原料とするメタン化反応プロセスと本プロセスおよびブタン増熱を組み合わせた当社北九州工場で稼働中の能力10,000N<sup>3</sup>/日SNGプラントの写真を図-5に示す。

このプラントは、10kg/cm<sup>2</sup>G以下のガス発生装置で発生した素原料ガスを常温にした後、本連続流PSA

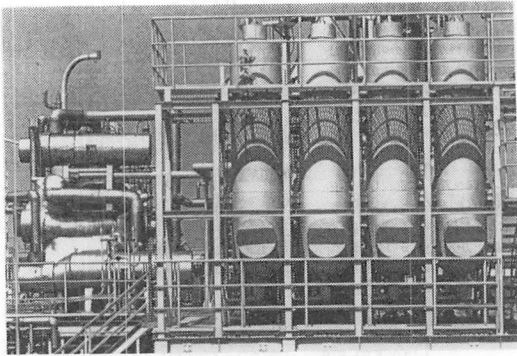


図-5 連続流PSA方式炭酸ガス分離プラント全景

方式炭酸ガス分離装置に送り込み、可燃成分ガス流とCO<sub>2</sub>ガス流に分流し、ともに製品ガスとして取り出すものである。

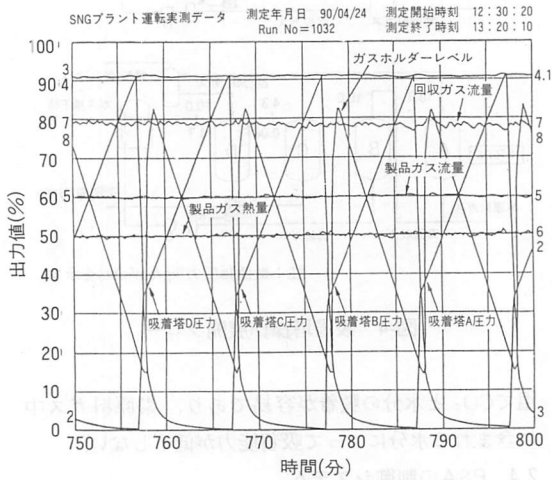
#### 3.1 連続運転特性

ロード100%の運転における各部の圧力および流量の実測データを図-6に示す。

加圧操作における塔の昇圧をみると、均圧圧力から吸着圧力までの昇圧曲線が一直線であり、しかも工程切替の時点で吸着圧力になっていることがわかる。また、回収ガス流量とガスホルダーレベルの変化をみると、回収ガスの流量が一定で、かつ、ガスホルダーレベルの最大値と最小値に変動がないことがわかる。これは、前述した連続流制御システムによってなされており、その結果、各部の流量、圧力および製品ガス熱量がいずれも安定することができる。

#### 3.2 起動・停止特性

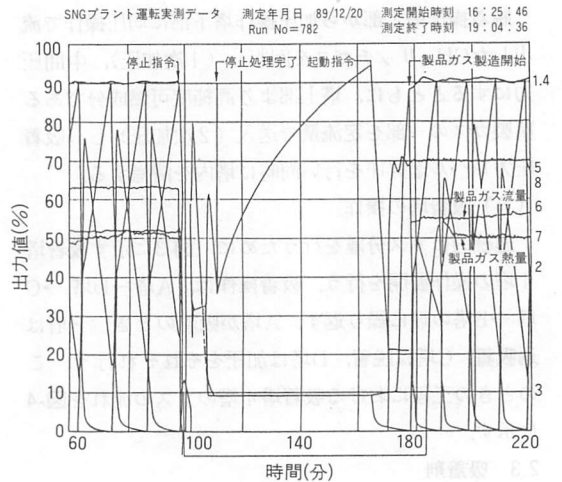
ロード90%からの停止操作および、停止時点よりロード100%にする起動操作の例で、その実測データを図-7に示す。起動時間（前操作から系の安定まで）および停止時間（前操作から停止安全処置まで）の所要時間は、いずれも15分程度である。



- 1 吸着塔A圧力 P-402-A (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 2 吸着塔D圧力 P-402-D (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 3 吸着塔C圧力 P-402-C (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 4 吸着塔B圧力 P-402-B (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 5 製品ガス流量 FIRQ-202 (0~700N<sup>3</sup>/hr)
- 6 製品ガス熱量 ACR-201 (10000~12000Kcal/N<sup>3</sup>)
- 7 回収ガス流量 F-403 (0~150N<sup>3</sup>/hr)
- 8 ガスホルダーレベル L-401 (0~3m)

特記事項		開始時	終了時
反応温度	℃	300	300
運転ロード	%	100	100
水/メタノールモル比		0.5	0.5
吸着温度	℃	30	30
吸着圧力	KGS	9.1	9.1

図-6 プラントの定常運転特性



- 1 吸着塔A圧力 P-402-A (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 2 吸着塔D圧力 P-402-D (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 3 吸着塔C圧力 P-402-C (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 4 吸着塔B圧力 P-402-B (-1~10kg/cm<sup>2</sup>G)
- 5 メタノール流量 FIRQ-101 (0~1000kg/hr)
- 6 製品ガス流量 FIRQ-202 (0~700kg/hr)
- 7 製品ガス熱量 ACR-201 (1000~12000kcal/N<sup>3</sup>)
- 8 ガスホルダーレベル L-401 (0~3m)

特記事項		開始時	終了時
反応温度	℃	302	301
運転ロード	%	90	90
水/メタノールモル比		0.5	0.5
吸着温度	℃	30	30
吸着圧力	KGS	9.0	9.0

図-7 プラントの起動・停止特性

表1 運転成績用

運 転 条 件		吸着圧力		9 kg/cm <sup>2</sup> G		
		吸着温度		40°C		
		素原料ガス水分濃度		9 kg/cm <sup>2</sup> G, 40°Cで飽和		
ストリームNo.		◇	◇	◇	◇	◇
名 称		素原料ガス	精製ガス	炭酸ガス	回収ガス	素回収ガス
組 成 [mol%]	H <sub>2</sub>	2.33	3.11	0.00	0.08	2.60
	CH <sub>4</sub>	72.55	96.59	0.97	9.26	87.32
	CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO <sub>2</sub>	25.12	0.30	99.03	90.66	10.08
流 量 [Nm <sup>3</sup> /h]		506.0	378.8	127.2	65.6	11.5
運 転 成 績		精製ガス流	可燃成分純度		99.7%	
			可燃成分回収率		99.7%	
			水分濃度		-45°C (大気圧露点換算)	
		CO <sub>2</sub> ガス流	CO <sub>2</sub> 純度		99.0%	
			CO <sub>2</sub> 回収率		99.0%	

<注> ストリームNo. は図-1に示す

### 3.3 運転成績

本プラントの運転成績を表1に示す。製品精製ガス中の可燃成分と製品炭酸ガス中のCO<sub>2</sub>成分の純度は99%以上であり、しかも、可燃成分およびCO<sub>2</sub>成分双方とも99%以上に達する回収率である。さらに、水分についても充分に脱水されている。

## 4. おわりに

本プロセスの特徴は、①従来PSAを加圧ガスおよび回収ガスの特別な操作により、定圧、定流、定成分の連続流プロセスにする方法。②前工程の吸着操作で残った吸着帯のCH<sub>4</sub>成分の回収、および、過吸着塔内の共吸着しているCH<sub>4</sub>の回収、並びに、回収ガス中のCH<sub>4</sub>の回収を目的とする過吸着操作を含む一連の還流精製方法。③脱着操作塔の並流々出と加圧操作塔の並流々入の均圧によって加圧操作塔上部にCO<sub>2</sub>成分のない状態で、CH<sub>4</sub>成分を回収する方法。④従

来の高純度吸着成分還流パーズ洗浄法と同等の塔内清掃効果が得られて、しかも低コストである上部自圧減圧→下部自圧減圧→吸引減圧の3段階脱着CH<sub>4</sub>流出操作方法の四点である。

従って、この特徴(方法)は、液吸収法と同等以上の連続流精製と高回収率ガス分離を可能にし、液吸収法で得られなかったプラントの即時起動、即時負荷変更、即時停止と同時脱水の機能を付加し、製品炭酸ガスの取り出しも容易にする効果をもたらした。

最後に、多くの人々が本プロセスの開発に携わったことを述べ、改めて感謝を申し上げる。

### 参 考 文 献

- (講演要旨集) 金丸, 太田ら; 第22回化学工学会秋季大会 (1989) 115  
 (講演要旨集) 金丸, 太田, 西野; 第38回都市ガスシンポジウム, (1990) 3