

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290151

(P2005-290151A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl.⁷

C10L 3/10

B01D 53/14

B01D 53/22

C07C 7/11

C07C 7/144

F I

C10L 3/00

B01D 53/14

B01D 53/22

C07C 7/11

C07C 7/144

テーマコード (参考)

4D006

4D020

4D047

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-105636 (P2004-105636)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000222174

東洋エンジニアリング株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(74) 代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72) 発明者 吉田 延弘

千葉県習志野市茜浜2丁目8番1号 東洋

エンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 山口 昌一

千葉県習志野市茜浜2丁目8番1号 東洋

エンジニアリング株式会社内

最終頁に続く

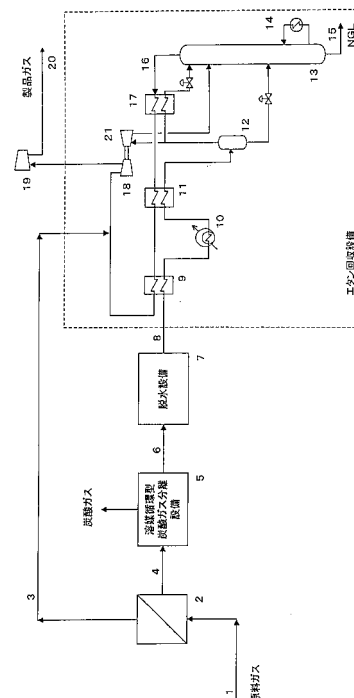
(54) 【発明の名称】 ガスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】設備全体を小型化し、ガス処理プラント全体として経済的なガスの製造方法を提供する。また、原料ガスのロス減らし、従来の膜分離法を採用したプロセスに比べて原料コストを低くするガスの製造方法を提供する。

【解決手段】膜分離法によって原料ガスから二酸化炭素を含有する分離ガスを分離した後、吸収分離法によって未分離の二酸化炭素を分離し、このガスから更に水分を分離した後、蒸留分離法によって未分離のメタンを分離し、炭素数が2以上の炭化水素を有する液化ガスを得る。また、分離ガスと蒸留分離法によって分離されたメタンを混合する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも二酸化炭素、メタン及び炭素数が 2 以上の炭化水素を含有する原料ガスから、少なくとも二酸化炭素及びメタンを含有する製品ガスと、炭素数が 2 以上の炭化水素有する液化ガスとを製造するガスの製造方法であって、

膜分離法によって、該原料ガスを、二酸化炭素が濃縮された分離ガスと、二酸化炭素が希釈された第一残留ガスとに分離する第一分離工程；

該第一残留ガスから吸収分離法によって未分離の二酸化炭素を分離し、第二残留ガスを得る第二分離工程；

該第二残留ガスから水分を分離した後、蒸留分離法によって未分離のメタンを分離し、炭素数が 2 以上の炭化水素有する液化ガスを得る第一製造工程； 10

前記分離ガスと、該第一製造工程によって分離されたメタンとを混合して製品ガスを得る第二製造工程；

を有することを特徴とするガスの製造方法。

【請求項 2】

少なくとも二酸化炭素、メタン、エタン及び炭素数が 3 以上の炭化水素を含有する原料ガスから、少なくとも二酸化炭素、メタン及びエタンを含有する製品ガスと、炭素数が 3 以上の炭化水素有する液化ガスとを製造するガスの製造方法であって、

膜分離法によって、該原料ガスを、二酸化炭素が濃縮された分離ガスと、二酸化炭素が希釈された第一残留ガスとに分離する第一分離工程； 20

該第一残留ガスから吸収分離法によって未分離の二酸化炭素を分離し、第二残留ガスを得る第二分離工程；

該第二残留ガスから水分を分離した後、蒸留分離法によって未分離のメタンとエタンを分離し、炭素数が 3 以上の炭化水素有する液化ガスを得る第一製造工程；

前記分離ガスと該第一製造工程によって分離されたメタン及びエタンを混合して製品ガスを得る第二製造工程；

を有することを特徴とするガスの製造方法。

【請求項 3】

前記吸収分離法が、化学吸収法であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガスの製造方法。 30

【請求項 4】

前記化学吸収法が、二酸化炭素の吸収溶媒としてエタノールアミン溶液又は熱炭酸カリ溶液を用いることを特徴とする請求項 3 に記載のガスの製造方法。

【請求項 5】

前記吸収分離法が、物理吸収法であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガスの製造方法。

【請求項 6】

前記物理吸収法が、二酸化炭素の吸収溶媒としてポリエチレングリコールのジメチルエーテル溶液又はメタノール溶液を用いることを特徴とする請求項 5 に記載のガスの製造方法。 40

【請求項 7】

前記原料ガス中の二酸化炭素濃度が 10 モル % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のガスの製造方法。

【請求項 8】

前記原料ガス中の二酸化炭素濃度と、前記第一残留ガス中の二酸化炭素濃度との差が 10 モル % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載のガスの製造方法。

【請求項 9】

前記膜分離法が、多段式の膜分離装置を用いたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載のガスの製造方法。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膜分離法、吸収分離法及び蒸留分離法を組み合わせ、天然ガス、石油随伴ガスから二酸化炭素及びメタン等を含有する製品ガスと、炭化水素からなる液化ガスを製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、米国特許第4,140,504号明細書(特許文献1)に示されるように天然ガス、石油随伴ガス等からエタン回収プロセス等によってNGLが回収されている。このプロセスは、精留塔により炭化水素ガスを、メタンと、エタン等のメタンよりも沸点が高い炭化水素からなる液化ガスとに分離して回収するものである。この回収の際、天然ガス、石油随伴ガスに含まれる二酸化炭素は、ガス処理プラントのエタン回収設備における冷却工程及び脱メタン塔での二酸化炭素固化による機器の閉塞の原因となることからこれを防ぐため、また、製品中の二酸化炭素濃度を低減させエタン製品の製品規格を満たすため、原料ガスから二酸化炭素を分離する必要がある。

【0003】

これらのガスから二酸化炭素を分離する方法として、溶媒を用いて二酸化炭素を吸収、分離する方法が一般的に用いられている。例えば、このような方法の例としては、特開平4-64359(特許文献2)により、ドイツ国BASF社のaMDEAプロセスが提案されている。しかしながら、吸収溶媒を用いて二酸化炭素を炭化水素ガスから分離する方法は、大量の溶媒を循環させる為、吸収塔及び再生塔などの塔槽類、大容量の循環ポンプなどが必要となり、設備が大型化し経済的ではないという問題があった。また、分離された二酸化炭素は大気圧に近い条件となる為、大気に放出することが多く、硫化水素などの不純物を含む場合には、環境規制を守る為、焼却炉で燃やすなどの処理が必要であった。

【0004】

一方で二酸化炭素を分離する他の方法として、米国特許第4,659,343号(特許文献3)に代表されるように、分離膜を用いた方法が提案されている。分離膜を用いた二酸化炭素分離法は設備の小型化が可能であるという利点がある一方、吸収溶媒を用いる方法に比べて二酸化炭素の分離効率が悪く、原料ガスを所望の二酸化炭素濃度まで低下させることが困難であった。また、二酸化炭素の分離に際し、大量のメタンガスのロスが生じていた。

【0005】

分離膜を用いた二酸化炭素分離法において分離性能を上げる方法として、分離膜を多段にし、低圧段の分離膜出口の二酸化炭素の分離ガスを高圧段の分離膜の原料ガスにリサイクルさせることもよく行われている。しかし、この方法においても、高価なリサイクルガスコンプレッサーを必要とし、経済的ではないという問題点があった。なお、これらの問題はエタン回収プロセスに限らず、例えば、米国特許第6,601,406号明細書(特許文献4)に示されるような精留塔を用いて炭化水素ガスを、メタン及びエタンと、プロパン等のエタンよりも沸点が高い炭化水素からなる液化ガスと、を分離回収する、プロパン回収プロセス等においても発生していた。

【特許文献1】米国特許第4,140,504号明細書

【特許文献2】特開平4-64359号公報

【特許文献3】米国特許第4,659,343号明細書

【特許文献4】米国特許第6,601,406号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、エタン回収プロセス又はプロパン回収プロセス等の蒸留分離法を用いた炭化水素回収プロセスにおいて、膜分離法、吸収分離法

10

20

30

40

50

を併用することにより、設備全体を小型化し、ガス処理プラント全体として経済的なシステムを提供することを目的とする。また、膜分離法で分離した分離ガスを、エタン回収プロセス又はプロパン回収プロセス等によって分離されたメタン又はメタン・エタンガスと混合することにより、原料ガスのロス減らし、従来の膜分離法を採用したプロセスに比べて原料コストを低くすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有することを特徴とする。すなわち、本発明は、少なくとも二酸化炭素、メタン及び炭素数が2以上の炭化水素を含有する原料ガスから、少なくとも二酸化炭素及びメタンを含有する製品ガスと、炭素数が2以上の炭化水素を有する液化ガスとを製造するガスの製造方法であって、

膜分離法によって、該原料ガスを、二酸化炭素が濃縮された分離ガスと、二酸化炭素が希釈された第一残留ガスとに分離する第一分離工程；

該第一残留ガスから吸収分離法によって未分離の二酸化炭素を分離し、第二残留ガスを得る第二分離工程；

該第二残留ガスから水分を分離した後、蒸留分離法によって未分離のメタンを分離し、炭素数が2以上の炭化水素を有する液化ガスを得る第一製造工程；

前記分離ガスと、該第一製造工程によって分離されたメタンとを混合して製品ガスを得る第二製造工程；

を有することを特徴とするガスの製造方法に関する。

【0008】

ここで、「二酸化炭素が希釈された第一残留ガス」とは、膜分離法によって原料ガスから所定量の二酸化炭素が分離されるため、この分離された二酸化炭素の分だけ、第一残留ガス中の二酸化炭素量は減少し、第一残留ガス中の二酸化炭素濃度は原料ガス中の二酸化炭素濃度よりも低くなることを表す。

【0009】

また、本発明は、少なくとも二酸化炭素、メタン、エタン及び炭素数が3以上の炭化水素を含有する原料ガスから、少なくとも二酸化炭素、メタン及びエタンを含有する製品ガスと、炭素数が3以上の炭化水素を有する液化ガスとを製造するガスの製造方法であって、

膜分離法によって、該原料ガスを、二酸化炭素が濃縮された分離ガスと、二酸化炭素が希釈された第一残留ガスとに分離する第一分離工程；

該第一残留ガスから吸収分離法によって未分離の二酸化炭素を分離し、第二残留ガスを得る第二分離工程；

該第二残留ガスから水分を分離した後、蒸留分離法によって未分離のメタンとエタンを分離し、炭素数が3以上の炭化水素を有する液化ガスを得る第一製造工程；

前記分離ガスと該第一製造工程によって分離されたメタン及びエタンを混合して製品ガスを得る第二製造工程；

を有することを特徴とするガスの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、二酸化炭素の分離法として膜分離法と吸収分離法を併用することにより、吸収分離法を用いた設備のみを採用した場合と比較して、設備全体を小型化し、ガス処理プラント全体として経済的なシステムを提供することが可能となる。

本発明によれば、膜分離法により分離された分離ガス（メタン及び二酸化炭素を主成分とするガス）を蒸留分離法によって分離されたメタン又はメタン・エタンと混合して製品ガスを得ることにより、原料ロスを少なくすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、膜分離法、吸収分離法を組み合わせることによって、小型の設備で、原料ガ

10

20

30

40

50

スから二酸化炭素を効果的に分離することができる。以下、詳細に説明する。

【0012】

(膜分離法)

本発明の膜分離法は、分離膜を用いて原料ガスから二酸化炭素を分離するものである。この膜分離法によって原料ガスは二酸化炭素が濃縮された分離ガスと、二酸化炭素が希釈された第一残留ガスとに分離される。原料ガスとしては、天然ガス、石油随伴ガス等を用いることができる。また、分離膜としては、シリコーンゴム膜、ポリイミド膜、ポリエチレングリコールを多孔膜に含浸させたり、他のポリマーとブレンドあるいは共重合させた膜等を用いることができる。これらの中でも、ポリイミド膜を用いることが好ましい。ポリイミド膜は、二酸化炭素を高い分離効率で分離することができ、耐久性に優れている。ポリイミド膜としては、ポリアミドイミド膜、ビシクロ型ポリイミド膜、フッ素含有ポリイミド膜等を用いることができる。また、例えば、B-Hタイプポリイミド樹脂膜(宇部興産社製)を用いることができる。これらの分離膜はスパイラルエレメント、中空糸エレメント、キャピラリーエレメント、チューブラーエレメント、平膜エレメント状にしたものを用いることができる。

10

【0013】

また、膜分離法として多段式の膜分離装置を用いても良い。多段式の膜分離装置を用いることによって、膜分離法による二酸化炭素の分離効率を向上させることができ、吸収分離法で用いる分離装置をより小さくすることができる。

【0014】

(吸収分離法)

本発明の吸収分離法は、吸収溶媒を用いて、第一残留ガス中に残留した未分離の二酸化炭素の吸収分離を行うものである。ここで行われる吸収分離法は、化学吸収法であっても物理吸収法であっても良い。

20

【0015】

化学吸収法で用いる溶媒としてはエタノールアミン溶液、熱炭酸カリ溶液、NaOH水溶液等を挙げることができる。これらの吸収溶媒は、二酸化炭素の吸収効率に優れると共に、加熱等によって二酸化炭素を分離させることにより、容易に再使用することができる。化学吸収法としては、例えば、MDEA(メチルジエタノールアミン)溶液を吸収溶媒として使用するaMDEAプロセス(BASF社製)、UCARSOLを吸収溶媒に用いるAmine Guard FSプロセス(UOP社製)や熱炭酸カリ溶液を吸収溶媒に用いるBenfieldプロセス(UOP社製)等を用いることができる。

30

【0016】

また、物理吸収法としては、ポリエチレングリコールのジメチルエーテルを吸収溶媒に用いるSelextolプロセス(UOP社製)やメタノールを吸収溶媒に用いるRectisolプロセス(Lurgi社製)を用いることができる。

【0017】

(蒸留分離法)

本発明の蒸留分離法は、吸収分離法によって二酸化炭素を分離した第二残留ガスから水分を分離した後に、メタンと炭素数が2以上の炭化水素、又は、メタン及びエタンと炭素数が3以上の炭化水素とに分離する方法である。蒸留分離法としては、沸点差を利用してガス成分を分離する公知の方法を利用することができる。すなわち、精留塔等で残留ガス中に含まれるガス成分をそれぞれの沸点まで冷却液化して気液の状態にし、分離する方法を利用することができ、例えば、エタン回収プロセス、プロパン回収プロセス等を用いることができる。

40

【0018】

(ガスの製造方法)

以下に、図1を用いて本発明のガス製造方法の一例を説明する。図1は、蒸留分離法としてエタン回収プロセスを用いたものである。なお、図1の記載及び図面は単に本発明の好適な態様を説明する為のものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

【0019】

図1のガス製造方法では、膜分離装置2にはB-Hタイプポリイミド樹脂膜（宇部興産社製）、吸収分離装置5にはaMDEAプロセス（BASF社製）の吸収溶媒を用いる。この製造方法ではまず、二酸化炭素、メタン及び炭素数が2以上の炭化水素を含有する天然ガスなどの原料ガス1は膜分離装置2に供給され、メタンを含有し二酸化炭素が濃縮された分離ガス3と、未分離の二酸化炭素、未分離のメタン及び炭素数が2以上の炭化水素を有する原料ガス（第一残留ガス）4とに分離される。原料ガス1の供給量は、必要な製品ガス及びNGL量によって異なるが、 $75000 \sim 750000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ であることが好ましい（なお、 Nm^3 は0、0.101MPaにおける立方メートル（ m^3 ）を表す）。

10

【0020】

分離膜2に供給される原料ガス1の性状としては、原料ガス中の二酸化炭素濃度が高い程、本発明の効果が顕著となるが、二酸化炭素濃度があまりに高くなりすぎると、製品ガス中の二酸化炭素濃度が高くなり、製品規格を満たさなくなるため、原料ガス1中の二酸化炭素濃度は好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上であることが望ましい。

【0021】

原料ガス4中の二酸化炭素濃度は下流の溶媒循環型炭酸ガス分離設備5に必要な濃度まで下げる必要がある。この濃度は好ましくは8モル%以上、より好ましくは15モル%以上であるが、これは膜分離装置、溶媒循環装置を組み合わせたシステム全体で経済的に

20

【0022】

また、原料ガス1中のメタンの濃度は、60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましい。また、90モル%以下であることが好ましく、80モル%以下であることがより好ましい。

【0023】

膜分離装置2による二酸化炭素の分離効率を上げるため、原料ガス1の圧力は高い方が好ましく、4.0MPa以上が好ましく、6.0MPa以上がより好ましい。また、分離膜における分離ガス3側の運転圧力は、後述するターボエキスパンダーが駆動するコンプレッサーの吸入圧力へ供給可能な運転圧力として決定されるが、二酸化炭素の分離効率を

30

【0024】

原料ガス1中の二酸化炭素濃度と、原料ガス1の圧力がこれらの範囲内にあることによって、膜分離により効率的に二酸化炭素を分離することが可能となり、二酸化炭素の分離法として吸収分離法のみを用いた場合よりも、より設備の小型化が可能となり、経済的なコスト低減効果が大きくなる。分離膜で二酸化炭素が分離された原料ガス4は、下流にある溶媒循環型炭酸ガス分離設備（吸収分離装置）5に供給され、後工程の脱メタン塔で二酸化炭素の固化が生じない濃度（1.5～0.2モル%以下）まで二酸化炭素が除去され、原料ガス6を得る。溶媒循環型炭酸ガス分離設備5は吸収塔であり、吸収溶媒により二

40

【0025】

溶媒循環型炭酸ガス分離設備5で二酸化炭素が分離された原料ガス6は、脱水設備7に供給され、原料ガス6中の水分が除去される。脱水設備7は、モレキュラーシーブタイプの装置である。脱水設備7で水分が除去された原料ガス8はエタン回収設備（蒸留分離装置）に供給される。このエタン回収設備としては、特許文献1記載の回収設備を用いる。エタン回収設備においては、製品ガスとの熱交換を第1原料ガスクーラー9、第2原料ガスクーラー11にて行い、プロパン冷凍による冷却を原料ガスチラー10にて行う。冷却された原料ガスは低温セパレーター12にて気液分離が行われ、ガス成分の一部はターボエキスパンダー21に供給された後、脱メタン塔13に供給される。その残りのガス成分

50

はリフラックスサブクーラー 17 に供給された後、脱メタン塔 13 に供給される。また液成分については直接脱メタン塔 13 に供給される。脱メタン塔 13 では原料ガス 8 の蒸留分離が行われ、メタンを主成分とする脱メタン塔塔頂ガス 16 を塔頂から、またエタン、プロパン及び重質成分を主成分とする NGL (Natural Gas Liquid: 天然ガス液) 15 を塔底から得る。

【0026】

脱メタン塔の塔頂から取り出された脱メタン塔塔頂ガス 16 は原料ガスとの熱交換の後、分離膜 2 によって分離された二酸化炭素及びメタンを主成分とする分離ガス 3 と混合され、ターボエキスパンダーが駆動するコンプレッサー 18 に供給される。その後、製品ガスコンプレッサー 19 により所定の圧力まで圧縮され、製品ガス 20 となる。

10

【0027】

本発明の方法では、二酸化炭素が製品ガス 20 に混入されているが、総発熱量が製品ガス規格を満たす範囲であれば問題ない。一般的に総発熱量の規格は $35.4 \sim 42.8 \text{ MJ/m}^3$ である。このように本発明では、原料ガスから効果的に二酸化炭素を分離することができる。更に、複数の工程により分離されたメタン及び二酸化炭素を混合することによって、製品ガスを得ることができ、原料ガスのロスを少なくすることができる。また、メタン及び二酸化炭素が分離された原料ガスは、NGL として用いることができる。

【0028】

なお、本発明の方法は、プロパン回収プロセスに用いることもできる。すなわち、上記プロセスにおいて、蒸留分離装置としてエタン回収設備をプロパン回収設備に代えても本発明の効果を得ることができる。プロパン回収設備としては、例えば、特許文献 4 に示されるような設備を用いることができる。この場合、原料ガス 8 を得るまでは、使用する装置及び原料ガス組成等は図 1 のエタン回収設備の場合と同様であるが、プロパン回収設備の脱プロパン塔の塔頂からはメタン及びエタンを主成分とするガスが得られ、塔底からはプロパン及び重質成分を主成分とする NGL が得られる。そして、この塔頂ガス (メタン及びエタンを主成分とするガス) と、分離ガス 3 とを混合することによって製品ガス 20 を得る。

20

【0029】

この場合、原料ガス中のメタンの濃度は、60 モル% 以上であることが好ましく、70 モル% 以上であることがより好ましい。また、90 モル% 以下であることが好ましく、80 モル% 以下であることがより好ましい。原料ガス中のエタン濃度は、10 モル% 以下であることが好ましい。

30

【実施例】

【0030】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0031】

〔実施例 1〕

図 1 に示す装置を用いてガスを製造した。本実施例では、高圧の原料天然ガス 1 が 6.73 MPa 、 30°C の条件で B-H タイプポリイミド樹脂膜 (宇部興産社製) を用いた膜分離装置 2 に導入される。原料ガス 1 の組成を表 1 に示す。原料ガス 1 中の二酸化炭素濃度は 10.0 モル% である。この時の原料ガス組成は、表 1 に示される通りである。なお、表 1 中の C_n (n は自然数) は炭素数 n の炭化水素、 C_{5+} は炭素数が 5 以上の炭化水素を表す。また、原料天然ガス 1 の流量は $31,694 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{時}$ (10^3 モル / 時) である。

40

【0032】

【表 1】

原料ガス組成 (モル%)

ガス種	含量 (モル%)
CO ₂	10.0
N ₂	0.7
メタン	73.9
C2	8.2
C3	4.1
C4	1.8
C5+	1.3
計	100.0

10

【0033】

このとき、膜分離装置2で分離されたガス(分離ガス3)及び精製された原料ガス(精製原料ガス4)の組成は表2に示される通りである。

20

【0034】

【表 2】

分離ガスおよび精製原料ガス組成 (モル%)

	分離ガスの組成 (モル%)	精製原料ガスの組成 (モル%)
CO ₂	23.3	8.0
N ₂	0.8	0.7
メタン	73.5	74.0
C2	2.4	9.1
C3	—	4.7
C4	—	2.1
C5+	—	1.4
計	100.0	100.0

30

40

【0035】

表2の結果より、膜分離装置2により原料天然ガス1中の二酸化炭素は8.0モル%まで分離される。このとき、分離膜の全膜面積は2,100m²となる。二酸化炭素濃度8.0モル%は下流に設置される炭酸ガス吸収設備5(吸収溶媒としてメチルジエタノールアミン溶液を使用)において、加熱再生法を用いた場合に、処理可能な最大二酸化炭素濃度を想定している。このとき、分離ガス3の流量は4,142kg-mol/時(10³モル/時)、精製原料ガス4の流量は27,552kg-mol/時(10³モル/時)である。分離ガス側の運転圧力はターボエキスパンダーが駆動するコンプレッサーの吸入

50

圧力により決まり、ここでは2.36 MPaの条件となる。次に、精製原料ガス4は炭酸ガス吸収設備5に供給され、原料ガス4が6.5 MPa、50 の条件で吸収溶媒と接触し、脱メタン塔で二酸化炭素の固化が生じない濃度まで二酸化炭素が分離される。このとき、分離された原料ガス6は二酸化炭素を0.2モル%含んだ原料ガス6となる。その後、二酸化炭素を吸収した溶媒は再生塔に送られ、0.1 MPa、120 の条件で溶媒から二酸化炭素が分離される。

【0036】

次に、原料ガス6は脱水設備に供給され、モレキュラーシーブタイプの脱水装置を用いることで原料ガス6中の水分が0.1 ppmまで除去される。脱水設備で水分が除去された原料ガスは、図1のエタン回収プロセスに供給される。エタン回収プロセスにおいては、製品ガスとの熱交換及びプロパン冷凍による冷却により原料ガスを低温セパレーターにおいて-45 まで冷却し、メタンを主成分とするガスを脱メタン塔の塔頂から、エタン、プロパン及び重質成分を主成分とするNGL (Natural Gas Liquid : 天然ガス液) を脱メタン塔の塔底から得る。

10

【0037】

脱メタン塔の塔頂から取り出されたガスは原料ガスとの熱交換の後、二酸化炭素分離膜にて分離された分離ガス3と混合して製品ガス20を製造する。このとき、混合された製品ガスの組成は表3の通りであり、流量は24,908 kg-mol/時 (10^3 モル/時) である。

20

【0038】

【表3】

製品ガス組成 (モル%)

ガス種	含量 (モル%)
CO ₂	4.0
N ₂	0.9
メタン	93.8
C2	1.2
C3	0.1
C4	0.0
C5+	0.0
計	100.0

30

【0039】

混合された製品ガスは、ターボエキスパンダーが駆動するコンプレッサーに供給され、2.5 MPaまで昇圧される。この後、製品ガスコンプレッサーにより7.1 MPaまで圧縮される。この時の製品ガスの総発熱量は38.2 MJ/m³であり、製品ガスの規格の35.4 ~ 42.8 MJ/m³の総発熱量の範囲内である。

40

【0040】

〔実施例2〕

本実施例では、原料ガス1の組成及び流量、炭酸ガス吸収設備5の処理条件を変えた以外は、実施例1と同様の方法によってガスの製造を行った。原料ガス1の組成を表4に示す。原料天然ガス1中の二酸化炭素濃度は20.0モル%である。なお、表4中のC_n (nは自然数) は炭素数nの炭化水素、C5+は炭素数5以上の炭化水素を表す。また、原料ガスの流量は35,752 kg-mol/時 (10^3 モル/時) である。

50

【 0 0 4 1 】

【 表 4 】

原料ガス組成 (モル%)

ガス種	含量 (モル%)
CO ₂	20.0
N ₂	0.6
メタン	65.5
C2	7.3
C3	3.6
C4	1.7
C5+	1.3
計	100.0

10

【 0 0 4 2 】

20

このとき、膜分離装置 2 によって分離されたガス (分離ガス 3) 及び精製された原料ガス (精製原料ガス 4) の組成は表 5 に示される通りである。

【 0 0 4 3 】

【 表 5 】

分離ガスおよび精製原料ガス組成 (モル%)

ガス種	分離ガス 3	精製原料ガス 4
CO ₂	44.3	15.0
N ₂	0.6	0.6
メタン	53.5	68.0
C2	1.6	8.4
C3	—	4.4
C4	—	2.0
C5+	—	1.6
計	100.0	100.0

30

40

【 0 0 4 4 】

分離膜 2 により、原料ガス 1 中の二酸化炭素は 15.0 モル%まで分離される。分離膜 2 の全膜面積は 2,300 m²である。この 15.0 モル%は、下流に設置される炭酸ガス吸収設備 5 において、二酸化炭素吸収後の吸収溶媒の再生法として減圧再生法及び加熱再生法を組み合わせた場合に、処理可能な最大二酸化炭素濃度を想定している。ガスの流量は、分離ガス 3 が 6,090 kg・mol/時 (10³モル/時)、精製原料ガス 4 が 29,661 kg・mol/時 (10³モル/時)である。分離ガス側の運転圧力はターボエキパンダーが駆動するコンプレッサーの吸入圧力により決まり、ここでは 2.36

50

M P a の条件となる。

【 0 0 4 5 】

精製原料ガス 4 は次に、炭酸ガス吸収設備 5 に供給され、原料ガス 4 が 6 . 5 M P a 、 5 0 の条件で吸収溶媒と接触し、脱メタン塔で二酸化炭素の固化が生じない濃度まで二酸化炭素が分離される。このとき、分離された原料ガスは二酸化炭素を 0 . 2 モル % 含んだガスである。また、操作条件は実施例 1 と同様の条件とした。

【 0 0 4 6 】

次に、原料ガス 6 は脱水設備 7 に供給され、原料ガス中の水分が 0 . 1 p p m まで除去される。脱水設備で水分が除去された原料ガスは図 1 のエタン回収プロセスに供給される。エタン回収プロセスにおいては、製品ガスとの熱交換及びプロパン冷凍による冷却により原料ガスを低温セパレーターにおいて - 4 5 まで冷却し、メタンを主成分とするガスを脱メタン塔の塔頂から、エタン、プロパン及び重質成分を主成分とする N G L (N a t u r a l G a s L i q u i d : 天然ガス液) を脱メタン塔の塔底から得る。

10

【 0 0 4 7 】

脱メタン塔の塔頂から取り出された製品ガスは原料ガスとの熱交換の後、二酸化炭素分離膜にて分離された分離ガス 3 と混合して製品ガスを製造する。このとき、混合された製品ガスの組成を表 6 に示す。また、製品ガスの流量は、 2 6 , 6 3 0 k g - m o l / 時 (1 0 ³ モル / 時) である。

【 0 0 4 8 】

【 表 6 】

20

製品ガス組成 (モル%)

ガス種	含量 (モル%)
CO ₂	10.3
N ₂	0.8
メタン	87.7
C2	1.2
C3	0.0
C4	0.0
C5+	0.0
計	100.0

30

【 0 0 4 9 】

混合されたガスはターボエキパンダーが駆動するコンプレッサーに供給され、 2 . 5 M P a まで昇圧される。その後、製品ガスコンプレッサーにより 7 . 1 M P a まで圧縮される。この時の製品ガスの総発熱量は 3 5 . 7 M J / m ³ であり、製品ガスの規格の 3 5 . 4 ~ 4 2 . 8 M J / m ³ の総発熱量の範囲内である。

40

【 0 0 5 0 】

〔 比較例 1 〕

比較例 1 として、膜分離法を利用せず、吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備のみを使用した以外は実施例 1 と同様の条件で、ガスの製造を行った。吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備で処理される原料ガス中の二酸化炭素量を、実施例 1 の結果と共に表 7 に示す。

【 0 0 5 1 】

50

比較例 1 で使用した吸収溶媒を用いた二酸化炭素吸収設備としては、実施例 1 と同様のものを用いている。

【 0 0 5 2 】

【表 7】

	比較例 1	実施例 1
吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備で処理される原料ガス中の二酸化炭素量	3, 1 6 9 k g - m o l / 時	2, 2 0 4 k g - m o l / 時
装置の占有体積	×	○
イニシャルコスト	×	○
ランニングコスト	×	○

10

【 0 0 5 3 】

装置の占有体積：占有体積が大きく、設備費が大きい→×

占有体積が小さく、設備費が小さい→○

20

イニシャルコスト：大きい→×、小さい→○

ランニングコスト：大きい→×、小さい→○

表 7 の実施例 1 より、膜分離法を用いることで、吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備入口での、原料ガス中の二酸化炭素濃度が大きく減少することがわかる。これは、吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備の規模を小さくできることを意味し、設備費低下の効果があるといえる。一般的に膜分離膜法は、吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備の設備費に比べて安価である。従って、分離膜を用いた二酸化炭素分離設備の設備費が吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備の設備費低下の効果に与える影響は小さい。

【 0 0 5 4 】

〔比較例 2〕

30

比較例 2 として、膜分離法を使用せず、吸収溶媒を用いた二酸化炭素分離設備のみを用い、蒸留分離法としてプロパン回収設備を用いた以外は実施例 1 と同様の条件で、製品ガス等を製造した。実施例 1 とこの工程で処理されるガス量を比較した結果を表 8 に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 8】

	比較例 2	実施例 1
プロパン回収設備で処理されるガス量	3 0, 7 2 8 k g - m o l / 時	2 7, 5 5 1 k g - m o l / 時
装置の占有体積	×	○
イニシャルコスト	×	○
ランニングコスト	×	○

40

【 0 0 5 6 】

なお、表 8 中の装置の占有体積、イニシャルコスト、ランニングコストの評価方法は、

50

表 7 と同様である。ガス量が少ないことは、プロパン回収設備自体の大きさが小さくなることを意味する。表 8 の実施例 1 より分離膜を用いた二酸化炭素分離法を用いることで、プロパン回収設備で処理されるガス量が大きく減少することがわかる。これはプロパン回収設備の大きさが小さくなることを意味し、設備費低下の効果があるといえる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 7 】

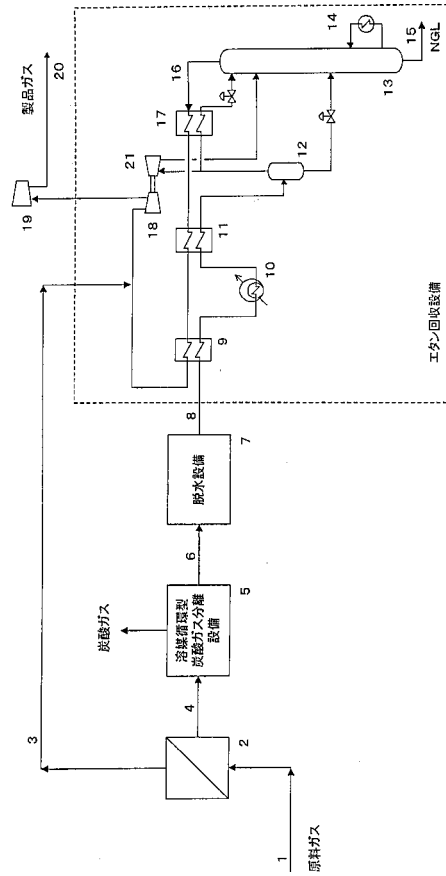
【図 1】本発明に基づくガスの製造方法の一例を表す図である。

【符号の説明】

【 0 0 5 8 】

1	原料ガス	10
2	膜分離装置	
3	分離ガス	
4	膜分離装置で二酸化炭素が分離された原料ガス	
5	溶媒循環型炭酸ガス分離設備	
6	溶媒循環型炭酸ガス分離設備で二酸化炭素が分離された原料ガス	
7	脱水設備	
8	脱水設備で水分が除去された原料ガス	
9	第 1 原料ガスクーラー	
1 0	原料ガスチラー	
1 1	第 2 原料ガスクーラー	20
1 2	低温セパレーター	
1 3	脱メタン塔	
1 4	リボイラー	
1 5	N G L (天然ガス液)	
1 6	脱メタン塔塔頂ガス	
1 7	リフラックスサブクーラー	
1 8	ターボエキパンダーが駆動するコンプレッサー	
1 9	製品ガスコンプレッサー	
2 0	製品ガス	
2 1	ターボエキパンダー	30

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷		F I		テーマコード (参考)	
C 0 7 C	9/04	C 0 7 C	9/04		
C 0 7 C	9/06	C 0 7 C	9/06		
C 0 7 C	9/08	C 0 7 C	9/08		
C 0 7 C	9/10	C 0 7 C	9/10		
F 2 5 J	3/02	F 2 5 J	3/02	B	

(72)発明者 小原 進
千葉県習志野市茜浜 2 丁目 8 番 1 号 東洋エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 花光 泰造
千葉県習志野市茜浜 2 丁目 8 番 1 号 東洋エンジニアリング株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA41 KA51 KA72 KB18 KB19 MA04 MC01 MC02 MC03 MC28
MC54 MC58 PB18 PB64
4D020 AA03 BA09 BA16 BA19 BC01
4D047 AA09 AB08 DA03
4H006 AA02 AD16 AD19 BB14 BB15 BB19 BD82 BD84