

2.1.3 天然ガスの液化プロセスと設備

天然ガスを液化するプロセスは、複数のプロセスで構成されています。最初に二酸化炭素や硫黄酸化物などの酸性ガスを除去します。次いで低温で固化する水分と水銀を除去し、次にペンタンより沸点の高い炭化水素を分離します。このように燃料として不適切な成分や、固化すると設備に損傷を与える物質除いた後、マイナス 162℃に冷却して液化します。

1. 天然ガス液化の前処理

天然ガスの陸上輸送にはパイプラインを使いますが、海上輸送する場合は液化して液化天然ガス (LNG) にし、容積を約 600 分の 1 に減容して専用タンカーで運びます。天然ガスの主成分はメタンですから、液化するには沸点であるマイナス 161.5℃に冷却する必要があります。天然ガスの約 7% 分のエネルギーを消費します。また液化後は成分を調整できないので、液化の前工程で LNG として不適切な成分はすべて除去します。不適切な成分は次の 5 種類です。

- ① 不活性ガス成分： 不活性ガスは反応性が低いので燃料として寄与せず、LNG 混入許容濃度は 1.0 モル%以下とされています。天然ガスに含まれる不活性ガスは窒素とヘリウムですが、ヘリウムはごく微量にしか含まれていません。
- ② 二酸化炭素： 二酸化炭素も燃料として寄与せず、LNG としての許容限度は 50ppm 以下とされています。
- ③ 硫黄酸化物： LNG に硫黄酸化物が混入すると、燃焼時に大気汚染の要因になるので、LNG の規格として硫化水素 0.4ppm 以下、全硫黄は 30mg/Nm³ 以下とされています。全硫黄としてはメルカタン、ジサルファイド、硫化カルボ

ニル、二硫化炭素が該当します。なお、二酸化炭素と硫黄酸化物は、酸性ガスとして同時に除去できます。

- ④ 沸点の高い炭化水素： LNG の規格として、ペンタンは 0.1 モル%以下とされています。沸点の高い炭化水素は熱量が大きいので、混入率が高いと天然ガス燃料としての規格に適合しなくなるからです。ペンタンより沸点の高い炭化水素を除去すると、同時にペンタンより沸点の低いブタンや、プロパンの含有率も低下します。また沸点の高い炭化水素は、常温で扱える液体燃料になるので、大部分は LP ガス原料として LNG より高価格で販売できます。
- ⑤ 液化設備障害物質： 液化設備では熱交換器を使って、原料ガスを極低温に冷却します。このため低温になる過程で固化する物質が存在すると、熱交換器の伝熱管や伝熱面に固着して損傷を与えます。具体的には水分と水銀が固化するので除去します。なお、沸点の高い炭化水素も冷却の課程で固化しますから、その点でも液化の前工程で除去しておく必要があります。

2. 酸性ガス除去プロセス

酸性ガスは、二酸化炭素 (CO₂)、硫化水素 (H₂S)、メルカプタン (RSH)、ジサルファイド (RSSR)、硫化カルボニル (COS)、二硫化炭素 (CS₂) を含むガスの総称です。酸性ガスを除去するプロセスには、主に化学吸収法と物理吸収法があり、両方を組み合わせた化学・物理吸収法もあります。プロセスとしては原料天然ガスを吸収溶液に接触させ、酸性ガス成分を化学反応で分離するか、または物理吸収で分離します。次にこの吸収液を加熱するか減圧し、酸性ガス成分を放散させて吸収液を再生します。吸収液を再生する際に生成する硫黄分は、下流で粉体状の製品と

して回収します。

化学吸収法は、吸収液と酸性ガス成分の化学的な可逆反応を利用するので、分圧よりも溶解度の影響が大きいです。吸収液の再生には加熱が必要なので、物理吸収法より多くのエネルギーを消費します。一方、物理吸収法は酸性ガスの分圧を利用するので、分圧に比例した吸収が起きます。このため吸収液の再生に必要なエネルギーは少ないのですが、化学吸収法と比べて酸性ガスの除去率が低くなります。化学・物理吸収法は両者の利点を生かすように開発されたプロセスですが、炭化水素の損失が多くなります。

一般的に原料天然ガス中の酸性ガス分圧が低い場合に化学吸収法が採用され、酸性ガス分圧が高い場合には物理吸収法が採用されます。プロセスのおおまか選定基準を、酸性ガスの濃度に着目して示すと表1になります。

2.1 化学吸収プロセス

従来から石炭ガスや石油精製ガスから酸性ガスを分離する目的で、多様なプロセスが開発されてきました。天然ガスに適用する場合は規模が大きいため、設備費用よりも吸収液の再生に必要なエネルギー消費量が重要な評価項目になります。このエネルギー消費量は、原料天然ガスの1%程度

表1 LNG原料ガスの酸性ガス濃度から見た除去プロセス選定基準

酸性ガス濃度 (モル%)	酸性ガス除去プロセス
2%以下	化学吸収法 (アミンプロセス単独)
2%~15%	化学吸収法 (アミンプロセス単独、または熱炭酸カリウムプロセスとの併用)
15%以上	物理吸収法 (物理吸収法単独、または化学吸収法の併用)

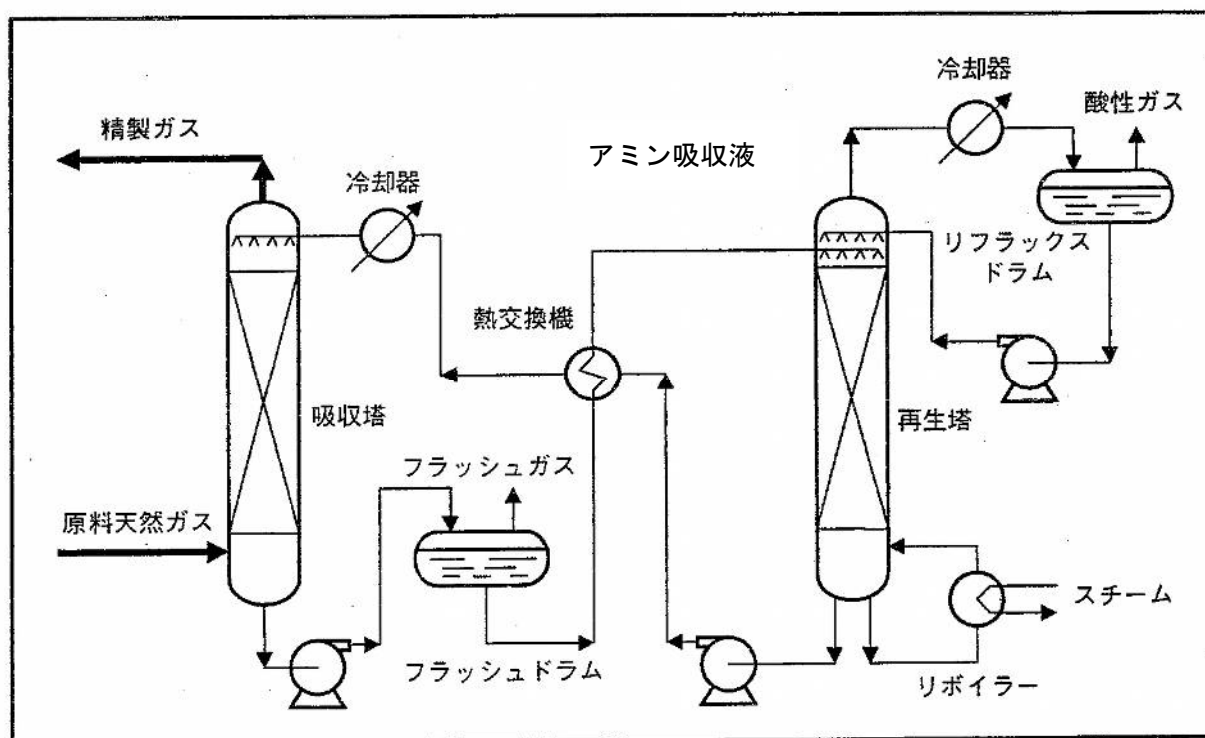


図1. MEAプロセス

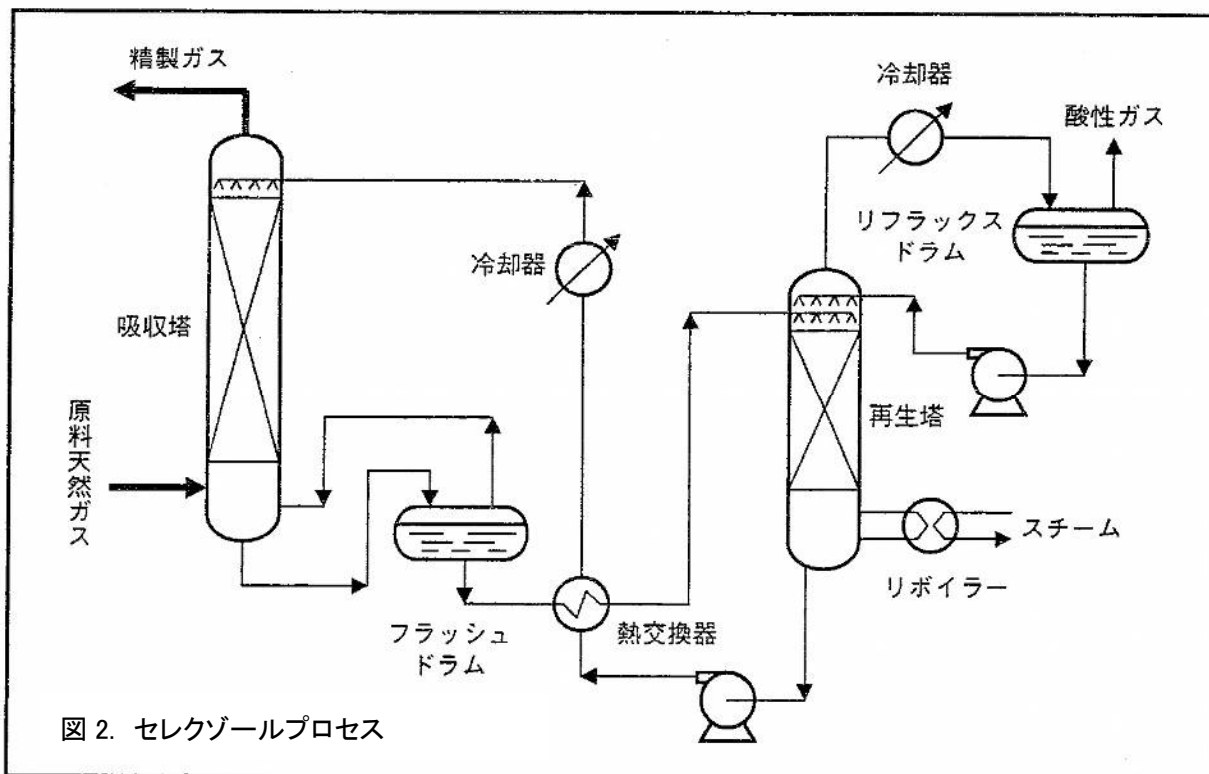
に達します。図 1 は化学吸収法で実績が非常に多いMEA (モノエタノールアミン) プロセスです。

このプロセスでは吸収液にモノエタノールアミン (MEA : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 水溶液を使い、酸性ガス濃度を ppm レベルまで除去します。吸収液の再生には二酸化炭素 1 m³ あたり約 6kg と、比較的少量の低圧蒸気を使います。また、天然ガス中にカルボニルジサルファイド (COS) が含まれていると、MEA と反応して再生不能な化合物を生成するので、MEA 溶液の消費量が増大します。プロセスは図 1 に示すように、温度の下がったMEA 吸収液が吸収塔で酸性ガスを吸収し、再生塔では加温されて酸性ガスを放散します。MEA 吸収液は、吸収塔と再生塔を循環して連続的に吸収と放散を繰り返します。吸収塔と再生塔の構造は蒸留塔と同じで、内部に 40 センチから 60 センチ程度の間隔で数十段の棚段があります。棚段には下部から上昇する蒸気と、上部から落下する液を

接触させる多数の気液接触トレイがあり、低沸点成分は上部へ、高沸点成分は下部に移行します。リボイラーは、塔の下部にある液を加熱して蒸気にする熱交換器、冷却器は蒸気を冷却して液化する熱交換器です。

2.2 物理吸収プロセス

物理吸収法は有機溶媒を吸収剤に使い、吸収塔では高圧条件で酸性ガスを吸収させ、次に吸収液を圧力の低い再生塔に送って酸性ガスを放出させます。プロセスの効率は、原料天然ガス中の酸性ガスの分圧に比例します。長所は吸収液の再生に必要なエネルギーが少ない点で、短所はフォーミング (泡だち) が起きやすいことと、炭化水素の一部が損失になる点です。一般的に、物理吸収法で二酸化炭素を低濃度まで除去するのは経済的でなく、粗取りには有効です。採用実績の多いセレクトゾールプロセスを図 2 に示します。



このプロセスでは、吸収液にDMEPEG（ジメチルエーテル・ポリエチレングリコール）の95～98%wt%水溶液を使います。2.5MPa以上の圧力が適用領域で、吸収液は-10℃から-40℃の範囲で使用します。硫黄を選択的に吸収でき、かつカルボニルジサルファイド(COS)も吸収できるのが長所です。吸収液が吸収塔で酸性ガスを吸収し、再生塔では加温されて酸性ガスを放散します。吸収液は、吸収塔と再生塔を循環して連続的に吸収と放散を繰り返します。

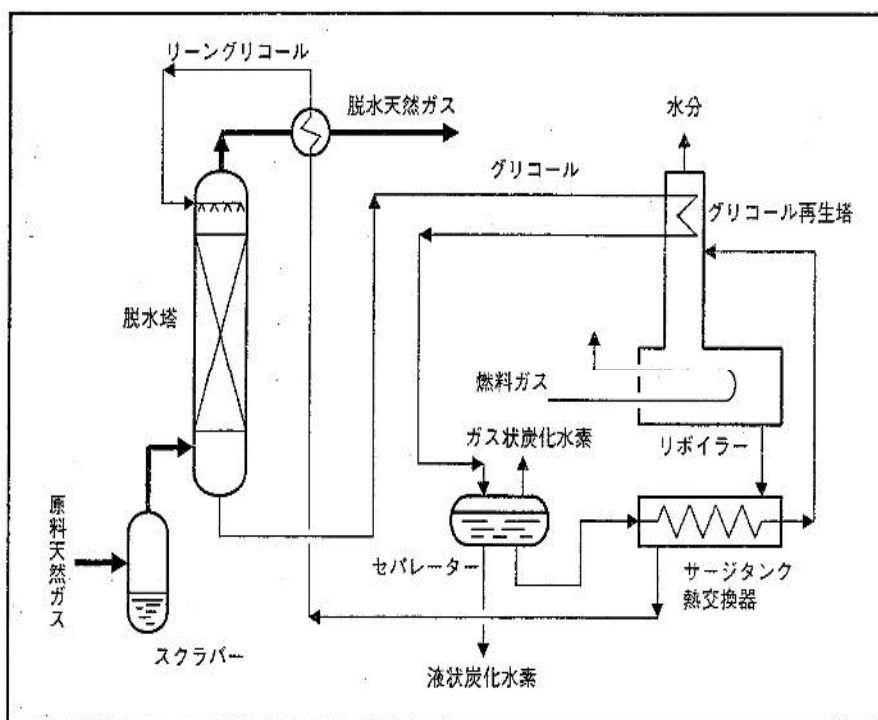


図3. 液体吸湿剤を使用する脱水プロセス

3. 脱水（水分除去）プロセス

酸性ガスを除去した原料天然ガスには、その温度と圧力における飽和水分が含まれています。水分は液化工程に入ると固化して設備に損傷を与えるので、0.1%以下になるまで除去します。脱水プロセスには、液体吸湿剤を使用する方法と、固体吸湿剤を使う方法があります。

3.1 液体吸湿剤を使用する脱水プロセス

液体吸湿剤として、TEG（トリエチレングリコール）、DEG（ジエチレングリコール）、EG（エチレングリコール）などを使用するプロセスを図3に示します。設備費は固体吸湿剤を使うプロセスより安く、圧力損失が小さいので運転費も少ないのですが、天然ガス中の塩化物の影響で再生塔リボイラーの伝熱管が腐食することがあります。また、原料天然ガスの温度が高いと、十分な脱

水効果が得られない欠点があります。

3.2 固体吸湿剤を使用する脱水プロセス

固体吸湿剤としてはモレキュラーシーブを使い、図4に示すように通常は3塔の充填塔を設置して2塔を常時稼働させ、その間に1塔の吸湿剤を再生します。再生には脱水された高温天然ガスの一部を充填塔に逆流させ、吸湿した水分を蒸発させます。脱水操作が終了すると常温の脱水天然ガスを通して冷却し、次の充填塔の吸湿モードに移行します。モレキュラーシーブを使用するプロセスは水分を吸着するだけでなく、メルカプタンも吸着します。したがって、メルカプタンを酸性ガス除去プロセスで除去するのではなく、脱水プロセスで除去することもできますが、モレキュラーシーブの必要量が多くなります。固体吸湿剤を使用

するプロセスは、水分をほとんど完全に除去できる点が優れていますが、液体吸湿剤のプロセスより設備費、運転費ともに高くなります。吸湿・加熱・再生・冷却を繰り返すので、運転が煩雑なのも短所です。

4. 水銀除去プロセス

天然ガス中には微量の水銀が含まれている場合があります。極低温の液化領域に入ると固体になって蓄積し、水分や鉄分が共存すると熱交換器や装置材料のアルミニウムを腐食させ、応力腐食割れを起こすことがあります。天然ガス中の水銀は元素水銀が多く、有機化合物や無機化合物は多くありません。しかも水銀化合物は無害と考えられているので、液化基地では元素水銀だけを考慮します。水銀除去の方法としては、硫黄を含浸された活性炭

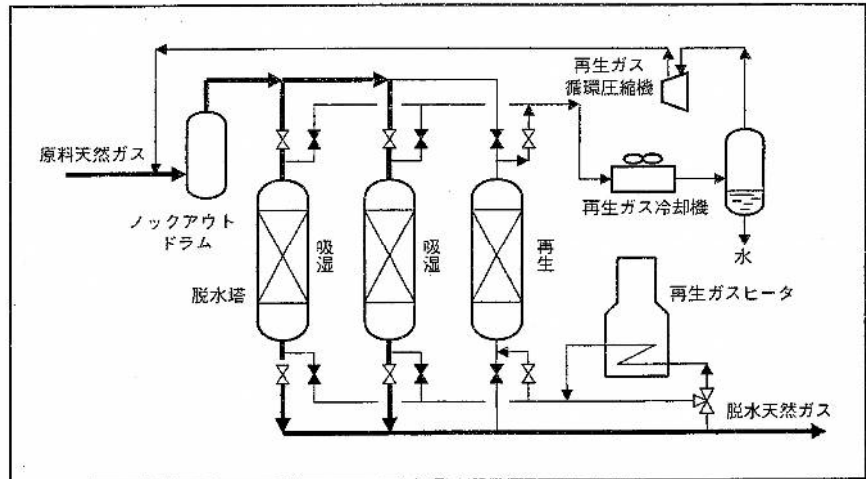


図 4. 固体吸湿剤を使用する脱水プロセス

に原料天然ガスを通し、水銀を吸着させるのが一般的で、 $0.01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度まで除去できます。

5. 炭化水素除去プロセス (蒸留プロセス)

原料天然ガスに含まれる炭化水素はメタンが主成分ですが、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンも含まれており、産地によってその比率が違いま

す。一方、製品 LNG に含まれるメタン以外の軽質炭化水素は、いくつかの理由で一定の範囲に調整する必要があります。第 1 の理由はメタン以外の軽質炭化水素が多いと、LNG が受入基地でガス化され需要家に送られる段階で液滴が生じ、配管を腐食させるからです。第 2 の

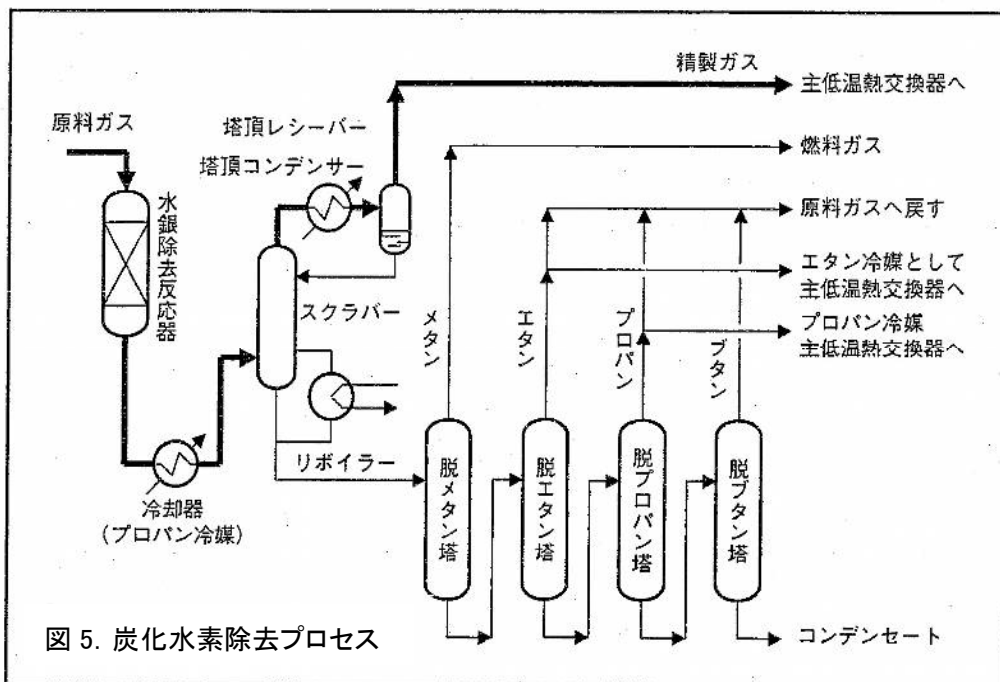


図 5. 炭化水素除去プロセス

理由は経済的な観点で、プロパンやブタンは天然ガスより高価格で販売できるからです。第3の理由は、プロパンやペンタンが極低温の液化プロセスで固化し、熱交換器に損傷を与えるからです。軽質炭化水素除去のプロセスは、図5に示すように、原料天然ガスをプロパン冷媒で冷却した後、フラッシュ塔で減圧して主にメタンを分離します。液化された軽質炭化水素は後続の蒸留塔に送り、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、コンデンセートに分けます。エタンとプロパンは冷媒に使用しますが、余剰のプロパンとブタンはLPG原料として出荷します。ペンタンより沸点の高い炭化水素はコンデンセートとして、ガソリンの基材や石油化学原料用に出荷します。

6. 液化プロセス

6.1 天然ガス液化の原理とプロセスの種類

常温で気体のガスを液化するには、圧力を高めるか温度を下げる必要があります。天然ガスの主成分であるメタンは、圧力を5MPaに高めれば-82.5℃で液化できます。しかしLNG貯蔵タンクとLNGタンカーは、10万立法メートルを超える大容量なので、高圧容器として製作するのは技術的にも経済的にも現実的ではありません。このため常圧で液化できるマイナス162℃にまで冷却します。天然ガスの冷却には、気体が膨張して密度が減少するときに温度が低下するジュールトムソン効果を利用します。具体的には、高圧にした液体冷媒の圧力を急激に下げて低温の気体冷媒を作り、熱交換器を使って原料天然ガスを冷却します。このジュールトムソン効果の冷却原理は、アンモニアを冷媒に使う冷蔵庫やエアコンと同じです。しかし天然ガスの場合には必要な冷却温度がかなり低いので、冷媒にプロパン、エタン、エチレン、メタンなどを使用し、何段階にも分けて冷却します。

天然ガスを液化する方法には、大きく分けて内部冷媒方式と外部冷媒方式があります。内部冷媒方式はエキスパンダー方式とも言われ、外部の冷媒を使用せずに原料天然ガスの一部を圧縮・断熱膨張させて、残る天然ガスを冷却します。この方法は原料天然ガスの10%から15%程度しか液化できないので、残りの天然ガスをパイプラインで需要地に陸上輸送する場合にのみ採用されます。規模が小さい都市ガス供給のピークシェイピング用に適しています。

外部冷媒方式は、さらに多元冷媒カスケード方式と、混合冷媒カスケード方式に分けられます。多元冷媒方式では、プロパン、エチレン、メタンを冷媒に使用し、原料天然ガスを順次冷却します。この方式は各冷凍サイクルが独立しているため、信頼性が高いのですが、他の方式より設備費が高くなります。一方、混合冷媒カスケード方式は、プロパン、エタン、メタンに窒素を加えた混合冷媒を使用します。この方式では大型の特殊な熱交換器を使いますが、冷凍サイクルが統合されているため、設備費を低く抑えることができます。一般的にベースロード用に大量のLNGを生産して出荷する場合に適しています。

6.2 多元冷媒カスケード方式による液化

この方式では、図6に示すようにメタン冷媒系、エチレン冷媒系、プロパン冷媒系が独立した圧縮機と駆動タービンを保有し、原料天然ガスを順次冷却します。冷媒は原料天然ガスと直接接触せず、各冷媒も互いに接触しません。この方式の主な特徴は下記の5点です。

- ① 熱力学的な冷凍効率がよくエネルギー効率がよい。しかし混合冷媒方式も改良が進み、大きな差はなくなっているとも言われています。
- ② 冷媒に純粋成分を使うので設計が容易。圧縮

機の運転に長期の安定性が期待できる。

- ③ 冷媒ごとの3段階の圧縮工程が必要なので、設備費が混合冷媒方式より高くなる。
- ④ 冷媒のうちのエチレンは天然ガス中に存在しないので、外部から調達する必要がある。
- ⑤ 各冷凍サイクルの運転条件が決まっているので、原料天然ガスの組成変動に対するフレキシビリティが小さい。

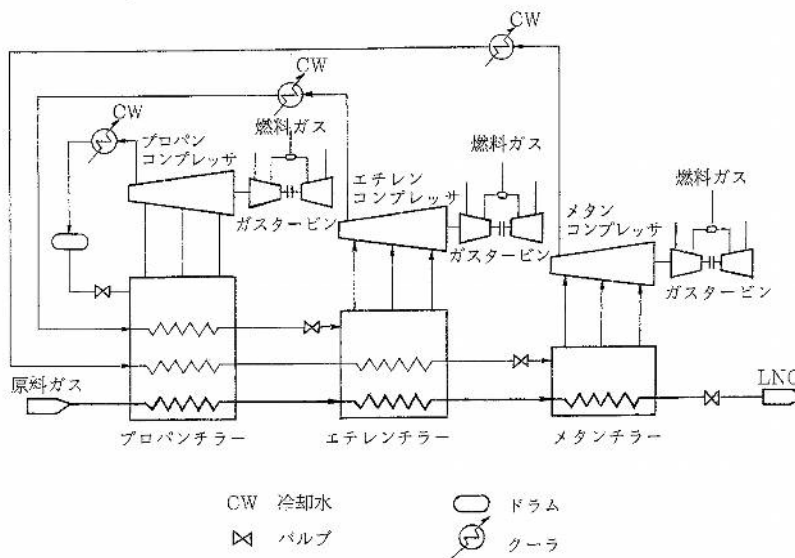


図 6. 多元冷媒カスケード方式液化プロセス

液化の工程としては、原料天然ガスをプロパン冷媒熱交換器で -35°C 程度に冷却し、次にエチレン冷媒熱交換器で -100°C 程度に冷却します。続けてメタン冷媒熱交換器で -150°C に冷却し、最後はフラッシュドラムで断熱膨張させて -161°C のLNGにします。

6.3 混合冷媒カスケード方式による液化

混合冷媒カスケード方式（以下、MCR方式という）では、メタン、エタン、プロパンの混合溶液を冷媒に使用しますが、冷却原理は多元冷媒カスケード方式と同じです。混合冷媒を使用することで圧縮冷凍設備を統合でき、設備費を多元冷媒カ

スケード方式より10%程度低く抑えることができると言われています。エネルギー効率は多元冷媒方式より低くなりますが、改善が進んだ結果、その差はかなり小さくなっています。このため、今日では天然ガス液化プロセスの主流になっています。この方式の特徴は以下のようになります。

- ① 沸点範囲の広い混合冷媒を、常圧付近から高圧まで昇圧するので、熱力学的には効率が低いですが、プロパン予冷などの技術進歩によりかなり改善されてきている。
- ② 混合冷媒を使用するので、冷媒側のプロセスに厳密な設計が必要になる。
- ③ 冷凍圧縮機が少ないので、設備費が安く保守点検が容易。
- ④ 冷媒のメタン、エタン、プロパンは、天然ガスに含まれているので入手が容易。
- ⑤ 原料天然ガスの組成や流量の変動に対して、冷媒の混合比を変えることで対応でき、運転にフレキシビリティがある。

混合冷媒カスケード方式による液化には、一段階圧力式MCR法、二段階圧力式MCR法、プロパン予冷式MCR法がありますが、代表的なプロパン予冷式MCR法のプロセスを、図7に示します。このプロセスは、原料天然ガスの予冷と混合冷媒の冷却を行うプロパン予冷系と、原料天然ガスを冷却する混合冷媒系の二つの冷凍サイクルで構成されています。プロパン予冷系を混合冷媒系

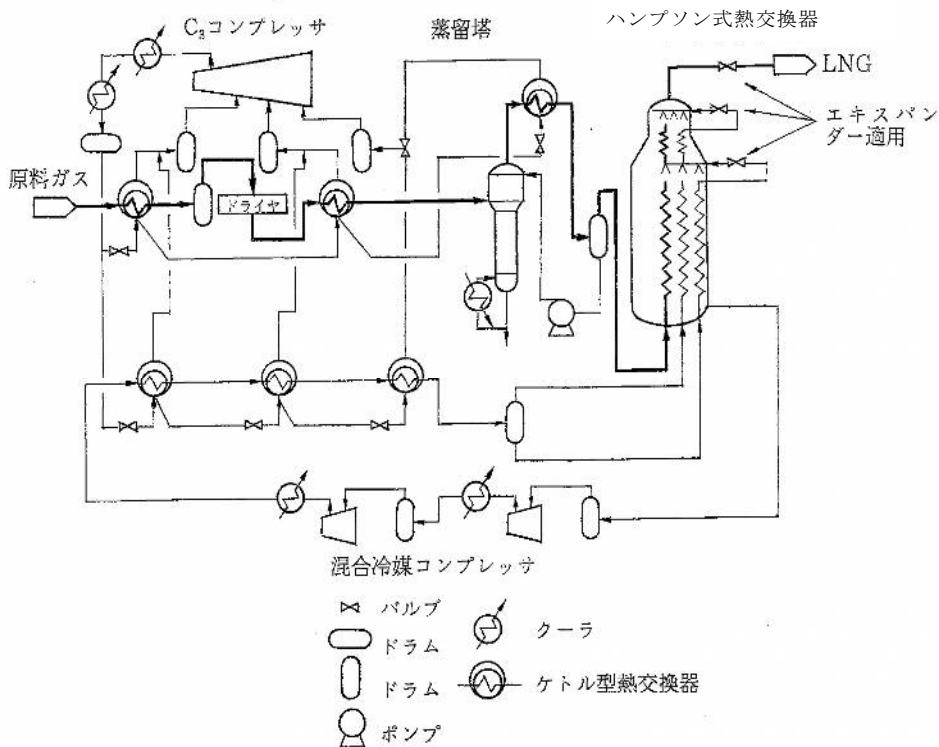


図7. プロパン予冷式MCR法液化プロセス

最終的に -143°C 近くにまで冷却されます。低温にまで冷却された原料天然ガスは、熱交換器を出た後に断熱膨張させてLNGにします。図中のケトル型熱交換器は、冷媒を冷却してガスと液に分離する形式の熱交換器です。かなり複雑な構成なので、この図だけでプロセスを理解しにくい場合、他の詳細な解説資料を参照してください。

と別に設けることにより、混合冷媒の負荷を軽減し、熱交換器の規模の縮小を図っています。プロパン予冷系はプロパンを冷媒とし、1基の多段圧縮機の、高压段、中压段、低压段でプロパンを圧縮します。原料天然ガスは、始めに高压段のプロパン冷媒で約 20°C に冷却され脱水します。次に中压

段のプロパン冷媒で冷却され、炭化水素を除かれてから、高压段のプロパン冷媒で約 -30°C に冷却され熱交換器に送られます。熱交換器では混合冷媒でさらに冷却され、最

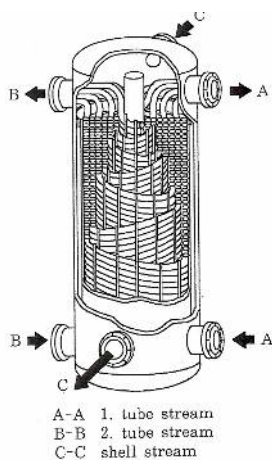


図8. ハンプソン式熱交換機

プロパン予冷式MCR法液化プロセスに使われる熱交換器は、アルミニウムの伝熱管をマンドレと呼ばれる心棒にコイル状に巻きつけた構造で、ハンブソン式熱交換器と呼ばれています。概念図を図8に示しますが、直径が約 10mm の細いパイプをギッシリ巻いた構造になっており、チューブの総延長は年産250万トンクラスで $1,000\text{km}$ 以上になります。なお、一段階圧力式MCR法や、二段階圧力式MCR法では、アルミニウム製のプレートフィン熱交換器が採用されています。(松村 眞)

参考：JOGMEC. 石油天然ガスレビュー
液化天然ガス (LNG) ハンドブック
参考：天然ガスの高度利用技術 (2001年)・(株)エヌ・ティー・エス発行)