LNG 冷熱利用による液化炭酸ガス，ドライアイスの製造

宮 原 純

東京炭酸株式会社
横浜市磯子区新磯子30-3

(1983年8月19日受理)

LNG Cold Utilization for Carbon Dioxide Liquefaction and Dry Ice Production

Atsushi MIYAHARA

Tokyo Tansan Ltd.,
30-3, Shinisogo Isogo-ku, Yokohama, Japan

(Received August 19, 1983)

Synopsis:

Since 1969, Japanese power and gas companies have been importing LNG as a power generation fuel and a gas making feed stock. The amount of importing LNG have been increasing gradually, and 17 million tons of LNG was imported to Japan in 1981. This means that the cold potential of LNG which can be utilized, has also been increasing.

From the viewpoint of energy saving, to utilize the cold potential of LNG has a significant meaning. The utilization of LNG cold is now realized in the form of air separation, frozen food ware house, carbon dioxide liquefaction and power generation in Japan. Annual saved energy by LNG cold utilization is equivalent to some 40,000 kiloliters of crude oil. This report describes history of carbon dioxide liquefaction, merits of liquefaction plant using LNG cold compared with conventional ones, and introduction of liquefaction processes. There are three carbon dioxide liquefaction plants using LNG cold energy in Japan. Energy consumption of these plants for liquefying carbon dioxide is reduced to some 50% by using LNG cold.

1. はじめに

1969年アラスカからわが国に初めて LNG が，導入されて以来10数年の歳月が経過しているが，その間ブルネイ，アブダビ，インドネシア，マレーシアからも LNG の導入がなされるようになり，わが国の LNG 輸入量は，昭和56年度で年間約1700万トンに増大している。LNG の輸入量は，エネルギーの多元化によって，石油依存率の低減をはかろうという政府当局の施策に合致しているため，今後とも増大することが予測される。それに伴って LNG 冷熱利用可能量も増大し，わが国のようにエネルギー資源の乏しい国では，これを有効に利用する意義は大きく，様々な形で LNG

冷熱が利用されるべきであろう。既の実現しているものとしては空気分離による液化酸素，液化窒素の製造，冷凍倉庫，液化炭酸ガスの製造，冷熱発電などがある。ここでは，その内液化炭酸ガス，ドライアイスの製造について説明したい。

2. 炭酸ガスと液化炭酸ガス工業の歴史

炭酸ガスは天然鉱泉等を通じて古くから人類と密接な関係があった。水に溶けた炭酸ガスは弱い酸性を呈し，生理的に爽快な刺激を与えてくれる。ところで炭酸ガスの存在が初めてつきとめられたのは1600年頃ベルギーの化学者 Helmont によるものである。さらに1773年，著名なフランスの化学者 Lavoisier により炭酸

ガスの物性が明らかにされ、炭酸ガスまたは二酸化炭素と名付けられるようになった。この炭酸ガスを人工的に液化することに成功したのは、1823年 H. Davy と Faraday によるものであり、さらに1834年にはドイツの化学者 M. Chilorier が固体炭酸（ドライアイス）の製造に成功した。その後1895年、イギリスの Elworthy と Henderson により炭酸ガス固化法の特許が取られるに至り、固体炭酸の商品化の可能性が提唱された。この考え方をもとにして、1925年、アメリカにおいて固体炭酸の製造が開始され、アイスクリーム等の冷却材として使用されるようになった。我国において、炭酸ガスはラムネの原料として古くから親しまれてきたが、液化炭酸ガスとしては、帝国鉱泉（株）が1912年に工業化に成功している。

さらにドライアイスについては、1929年、帝国冷蔵がアメリカのドライアイスコーポレーションから特許実施権を取得し、10ton/d の生産能力で生産販売を開始した。同年、丁度世界一周途上にあったドイツの飛行船 ツェペリン号は、食料保存用にドライアイスを利用していたのであるが、日本に立ち寄った際、既に日本にドライアイスが生産されていたので、補給ができ日本の関係者は大いに面目をほどこしたというエピソードもある。その後の戦前におけるドライアイスの需

要は微々たるものであり、航空機用計器類の地上での低温耐寒試験及び寒冷地用兵器の試験、一部アイスクリームの冷却に使用されていた。

戦後においては朝鮮戦争の勃発後、ようやく米軍の食料輸送等に使用されるようになり、需要が喚起されるようになった。続く30年代からは、民生の安定、経済成長が本格化し、それに伴って需要量が増大した。

今日では、アイスクリーム、水産物等の食品の冷却、工業用、遺体保存用等に利用され、その用途別出荷量は表1のようである。一方、液化炭酸ガスの需要も、戦後20年代までは、サイダー・ラムネ等の炭酸飲料が主体で微々たるものであった。その後、鋳物用砂型硬化法、炭酸ガス被包アーク溶接法といった利用技術の開発に伴う新規用途の出現、コーラ等の新炭酸飲料の普及、食品の冷凍需要の増大などにより、液化炭酸ガスの需要量は飛躍的に増大した（表2参照）。それに伴い生産規模も拡大し、生産コストは低下した。また輸送コストもボンベ輸送からローリー輸送に変わり削減された。今や全国に炭酸供給基地があり、その利便性も増大している（図1参照）。このようにして液化炭酸ガス及びドライアイスは、全国津々浦々で利用できるようになり、私達の生活に欠くことのできない工業製品になっている。このようにして製造量が増大してき

表1 ドライアイス用途別出荷量及びシェアの推移

		48年		51年		54年	
		出 荷 量	シェア	出 荷 量	シェア	出 荷 量	シェア
食 品 関 係	アイスクリーム	24,442 t	32.6%	33,122 t	38.9%	42,000 t	40.2%
	水 産 物	16,593	22.2	12,090	14.2	15,000	14.4
	そ の 他 食 品	18,128	24.2	21,648	25.4	25,000	23.9
	計	59,163	79.0	66,860	78.5	82,000	78.5
工 業 用		10,406	13.9	10,783	12.7	11,500	11.0
遺 体 保 存 用		3,534	4.7	4,713	5.5	6,000	5.7
そ の 他		1,824	2.4	2,785	3.3	5,000	4.8
合 計		74,927		85,141		104,500	

表2 液化炭酸ガス用途別出荷量及びシェア推移

	46		50		55		57	
	出荷量	シェア	出荷量	シェア	出荷量	シェア	出荷量	シェア
鋳 物	86,357 t	46.3%	72,231 t	31.4%	48,875 t	14.3%	42,363 t	10.7%
溶 接	49,116	26.4	73,831	32.0	149,465	43.8	179,458	45.4
飲 料	28,603	15.3	41,074	17.8	43,545	12.8	54,048	13.7
冷 却			16,072	7.0	59,212	17.3	70,893	17.9
消 火	22,277	12.0	3,119	1.4	2,942	0.9	2,771	0.7
そ の 他			23,997	10.4	37,130	10.9	45,971	11.6
合 計	186,353		230,374		341,169		395,504

図1 液化炭酸ガス・ドライアイス製造工場

たが、液化動力も増大しており、LNGの冷熱利用することにより、液化動力を削減し、コストの低下を計ったことは、必然的な成行きと言えよう。

3. 原料源の変遷

初期の炭酸ガス工業では、原料源を天然ガス、醗酵ガス、燃焼ガスに求めた。しかしながら前2者は絶対量及び不純物に難点があること、後者はガス濃度が低いことにより、今日ではほとんど利用されていない。これに代って量的に豊富で炭酸ガス濃度の高い、アンモニア合成の副生ガスや重油脱硫用水素プラントの副生ガスが用いられるようになった。現在ではほとんどのプラントがこれらの副生ガスを利用している。しかしながら、アンモニア合成からの副生ガスは関連業界の景気停迷による操業停止や操業短縮もあって、原料源として、やや安定性に欠けるところがあり、また重油脱硫用水素プラントからの副生ガスについても、アンモニア合成による副生ガスほどではないが、エネルギー総需要の低迷が続く昨今において、停止期間の長期化や低ロード運転が表面化しつつあり、こちらの方も満足な原料ガス供給源となり得ないケースもでてきている。今後はガス源を多重化したり、液炭工場同士の融通を活発化するなりして対処することになるだろうが、さらに新しい原料ガスが期待されるところである。なお炭酸ガス源毎の炭酸ガス含有パーセントは次の通りである。

表3 原料ガスの組成（代表例）

原料ガス	組成 (vol %)
CO ₂	99.0
H ₂	0.78
CO	—
O ₂	0.06
N ₂	0.13
CH ₄	0.03
H ₂ O	—
全S	—

天然ガス (CO ₂ vol %)	80~90%
醗酵ガス	95~99%
石灰炉ガス	35~45%
コークス及び石油類の燃焼ガス	10~17%
アンモニア合成工業の副生ガス	98~99%
重油脱硫用水素プラントからの副生ガス	98~99%

（本ガスの組成例は表3のとおりである）

4. LNG冷熱利用型製造設備

一般的に在来型液化炭酸ガス及びドライアイスの製造は図2に示すとおり圧縮、予冷精製（脱臭、乾燥）・

図2 在来型液化炭酸ガスドライアイス製造設備フロー図例

液化精製の工程をとる。その運転圧力は $30\sim 40\text{kg/cm}^2$ で、予冷及び液化の冷源として、冷凍機を用いる。ドライアイスについては上記の方法で液化された液化炭酸ガス（約 $20\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、 -20°C ）を減圧し、一部フラッシュすることにより、より低圧低温の液化炭酸ガスとする。これをドライアイス成型器で、さらに減圧をしてドライスノー及びフラッシュ炭酸ガスとする。ドライスノーはブロック状ドライアイスにプレス成型される。

一方 LNG 冷熱利用型では冷却源として LNG 冷凍機に換わって LNG 冷熱を利用することになる。LNG 冷熱を利用すれば -150°C 程度までの低温ならば容易に得ることができるので、液化温度を在来型の -20°C から $-45^\circ\text{C}\sim -50^\circ\text{C}$ 程度まで下げている。そのため $8\text{kg/cm}^2\text{G}$ 程度までの低圧運転が可能となり、冷凍機の電力が不要となるだけでなく、圧縮動力が大幅に削減できるため、在来型に比べ $50\sim 60\%$ の電力が削減可能となる。また設備費的にも冷凍機の削減、圧縮機の低段圧縮が可能となるため、LNG 冷熱供給拠点までの距離により多少の差異はあるが、約 10% 程度の削減が可能である。

5. LNG冷熱利用型液化炭酸ガス、ドライアイス製造の実施例

LNG 冷熱を利用した液化炭酸ガスの製造実施例は我国に 3 例ある（海外には未だない）。次にその 3 例について紹介する。

5.1 近畿液炭²⁾

本プロジェクトは大阪ガスがブルネイから泉北第一工場に導入している LNG の冷熱を利用し、液化炭酸ガスを製造することを目的とするもので、近畿冷熱が中心となり、製鉄化学、昭和炭酸、日本炭酸の共同出資により設立した近畿液炭の手で事業化されている。

出資比率、近畿冷熱 51%、製鉄化学 22%、昭和炭酸 20%、日本炭酸 7%

原料源 セネラル石油精製、堺工場の脱硫用水素製造設備から副生する炭酸ガス

営業運転 昭和55年 6 月

設備能力 100t/d

貯蔵能力 500 t

LNG 使用量 4t/h

図 3 が本プラントのフローシートである。これに従ってその概要を説明する。

(1) 圧縮精製工程

スクリー型圧縮機で $9\text{kg/cm}^2\text{G}$ まで昇圧された原料炭酸ガスは、冷却され乾燥器、脱臭器を通して精製される。さらに製品液化炭酸ガスと熱交し、ストリ

図 3 近畿液炭フローシート

ッパ用リボイラー熱源として利用され主コンデンサーに入る。

(2) 液化工程

コンデンサーに入った炭酸ガスは LNG で冷却された液化フロンと熱交することにより液化炭酸ガスとなる。この液炭はストリッパに入り、蒸留された後高沸点留分として塔底から抜き出される。これをポンプで昇圧し、原料ガスで加熱した後、貯蔵タンクに貯蔵される。なお塔頂から放出される低沸点分排ガスは、乾燥器の再生用として利用されている。

(3) 冷熱供給工程

LNG はコンデンサー塔部に供給され、フロンと熱交しガス化する。しかる後水と熱交し、常温 NG として戻される。LNG と熱交したフロンは、液化し、主コンデンサー底部に下りていき炭酸ガスと熱交して一部は再びガス化し塔部に上昇する。残りは塔底から抜き出されポンプで昇圧されて、ストリッパのコンデンサー用の冷熱源として利用される。

5.2 知多炭酸³⁾

本プロジェクトは中部電力、東邦ガスがインドネシアから知多共同基地に導入した LNG の冷熱を利用し、液化炭酸ガス及びドライアイスの製造を目的に、東邦冷熱が中心となり、中部冷熱、三菱化成、日本炭酸の4社の共同出資により設立された知多炭酸の手で

事業化されている。

出資比率 東邦冷熱 35%、中部冷熱 30%、三菱化成 30%、日本炭酸 5%

原料源 出光興産(株)愛知製油所の脱硫用水素精製設備より副生する炭酸ガス

営業運転 昭和57年7月

設備能力 液化炭酸ガス 70t/d

ドライアイス 40t/d

貯蔵能力 液化炭酸ガス 500 t

CO₂ ガス圧縮機 スクリュー型 3400Nm³/H×9 kg/cm²G

LNG 使用量 6 t/h

敷地面積 4100m²

図4が当工場のフローシートである。本フローシートについてその概略を説明する。

(1) 圧縮精製工程

出光興産愛知製油所から輸送されてきた原料炭酸ガスは、ドライアイスプレスからの戻りガスと合流し、スクリー式コンプレッサーで9 kg/cm²G まで圧縮される。このガスは脱臭槽及び乾燥器を通され、製品液化炭酸ガスと熱交した後液炭用及びドライアイス用の液化器に入る。なお圧縮機の手前にあるアキュムレータはドライアイスプレスからの戻り炭酸ガスが間欠的に発生するため、コンプレッサー吸入圧に変動を

図4 知多炭酸フローシート

きたさないようにするためのものである。

(2) 液化工程及びドライアイス製造工程

液化器に入った精製炭酸ガスは LNG で液化されたフロンと熱交し、液化炭酸ガスとなる。液炭用はポンプで昇圧され、炭酸ガスと熱交して液炭タンクに貯蔵される。ドライアイス用はドライアイスプレス内に噴出されて、ドライスノーとなる。これをプレスにてブロック状ドライアイスとする。この際発生する炭酸ガスは原料炭酸ガスラインに戻される。

(3) 冷却工程

本プラントの場合、LNG/フロン熱交は知多 LNG 共同基地側にあるので、液化フロンの形で液炭工場側に冷熱が供給される。戻ったガスフロンは LNG/フロン熱交（シェル/チューブ型）にて液化され、フロン貯槽に貯められる。ここでは LNG は気化し、NG 加温器で常温まで温められ、天然ガスとして都市ガス用に使用される。

5.3 東京炭酸

本プロジェクトは東京ガス及び東京電力がブルネイから東京ガス・根岸工場に導入している LNG 冷熱を利用し、液化炭酸ガス及びドライアイスを製造することを目的に、東京冷熱産業が中心となり、三菱化成、三菱商事の3社の共同出資により設立された東京炭酸によって事業化が行なわれた。

出資比率 東京冷熱産業 51%，三菱化成 39%，

三菱商事 10%

原料源 日本石油精製(株)根岸製油所の脱硫水素
精製設備より副生する炭酸ガス

営業運転 昭和58年7月

設備能力 液化炭酸ガス 86t/d

ドライアイス 48t/d

貯蔵能力 液化炭酸ガス 500 t

ドライアイス 72 t

CO₂ ガス圧縮機 オイルフリー式スクリー型
4125Nm³/H×9 kg/cm²G

LNG 使用量 6.4t/h

敷地面積 約5700m²

図5が本プラントのフローシートである。これについてその概略を説明する。

(1) 圧縮精製工程

日本石油精製(株)根岸製油所で圧縮、乾燥された原料炭酸ガスは公道下を通して東京炭酸に輸送される。東京炭酸へは2.0kg/cm²Gで到着するが、ドライアイスプレスよりの戻りガスと合流した後、LNG で冷却されたフロン-13B1と熱交換し、-30℃まで冷却される。しかる後スクリー式コンプレッサーで9kg/cm²Gまで昇圧される。次に脱臭器、洗滌器、乾燥器を通して、製品液炭と熱交した後、液炭用およびドライアイス用液化器に入る。

(2) 液化工程およびドライアイス製造工程

図5 東京炭酸フロー図

液化器に入った精製炭酸ガスは LNG で冷却されたフロン-13B1 と熱交換し、約-48℃で液化炭酸ガスとなる（一部低沸点ガスは上部より放散される）。液炭はポンプで 23kg/cm²G まで昇圧され精製炭酸ガスと熱交換した後、液炭貯蔵タンクに貯蔵される。ここからローリーで出荷される。一方ドライアイス用液化炭酸ガスは貯槽に一旦移送されてから、ドライアイスプレスに導かれ、低下下に噴出されてドライスノーとなり、100kg 単位のドライアイスブロックに成型される。これをバンドソーで1/4に切断し、25kg のユニットとする。次に自動包装し、バンドがけしてフレキシブルコンテナに貯蔵される。

(3) 冷却工程

東京ガス根岸工場から6.4t/h の LNG が供給され、プレートフィン熱交でフロン-13B1 と熱交換する。LNG はここで気化し、水で加温された後戻される。LNG と熱交した液化フロンは炭酸ガスを液化し、自らはガス化してプレートフィン熱交に戻される。

ところで本プラントの場合、従来の LNG 冷熱利用液炭プラントに比べ、次のような工夫がなされている。

①所要動力の削減

a. 炭酸ガスコンプレッサー吸入ガスの冷却

LNG の冷熱利用による液炭製造は、冷凍機を LNG 冷熱に置換え、かつ炭酸ガス液化温度を下げることで液化圧を下げて、圧縮動力を削減することに特長がある。本プラントではこれに加え、コンプレッサーの吸入温度を低下させることにより徹底した省エネルギーを計っている。周知のとおり、コンプレッサーの断熱仕事 l_{ad} は次式で示されるから吸入炭酸ガス温度が低くなるほど、 l_{ad} は小さくなる。

$$l_{ad} = RT_1 \kappa / (\kappa - 1) [(P_1/P_0)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1] \quad (\text{kg} \cdot \text{m} / \text{m}^3)$$

本プラントの場合、吸入温度が通常の20℃に対し、-30℃まで下げているので、その仕事は l_{ad}' とすれば $l_{ad}'/l_{ad} = 0.86$ と14%の削減がなされている。

b. コンプレッサー用モーター電源の周波数制御を行なっている。

液化炭酸ガス及びドライアイスの需要は、季節的な変動が激しく、不需要期には、プラントを低ロードで

運転しなければならないこともある。本プラントではオイルフリー式スクリュ-型コンプレッサーを採用しているが、本型式のコンプレッサーでハロード変動する場合、バイパス量を変動することにより対応している。それでは動力削減にならないので、本プラントではモーター電源の周波数を変えることにより速度調整をし、省エネルギーを計っている。そのためほぼロードに比例した電力消費量とすることができる。

②原料炭酸ガスの歩留り向上

ドライアイス用液炭の温度を極力下げる ことにより、ドライアイスを製造する際に発生するガス量を削減し、さらに発生ガスのうち、コンプレッサーの吸入ガスとしての回収分をなるべく多くなるように設計している。

6. おわりに

東京炭酸の設立によって LNG 冷熱利用型液化炭酸ガス製造工場は3大都市圏に実現することになった。このことは LNG 冷熱が有効に利用され、それだけ省エネルギーに寄与されたことになるので国家的見地からも非常に望ましいことであろう。しかしながら我国に輸入される LNG のうち有効に冷熱利用されているものは未だ極く一部にしかすぎない。したがって LNG 冷熱の既利用分野である液化酸素、窒素、冷凍倉庫、液化炭酸ガス、冷熱発電といった利用方法で冷熱利用量を増大させる他、新技術の開発等により新しい分野でも増大させるべく検討しなければならない。例えば液化炭酸ガスについては、アンモニア系肥料産業の不振、石油産業の伸び悩みによる原料源の不安が、顕在化しつつある今日、今後のガス源の一つとして、大量に発生する発電用ボイラーの燃焼廃ガスを新原料源とすることも考えられる。これを原料に LNG 冷熱を利用して液化炭酸ガス・ドライアイスの製造の技術開発が進められている。

参 考 文 献

- 1) 鎌田「高圧ガス工業」339 Vol.16 (1979)
- 2) LNG便覧 L'NG-6 記念出版 (1981)
- 3) 知多炭酸 要覧