# 深冷分離法による水素の回収

Hydrogen Recovery by Cryogenic Separation

沼 田 昭 浩\*
Akihiro Numata

# 要旨

水素-メタン,水素-窒素,水素-一酸化炭素を主成分とするガス源から,製品純度90~99.99%の範囲で水素および一酸化炭素,アルゴン,メタンを回収する場合のプロセスと製品純度の関係について述べる。

#### 1. 緒 言

最近水素の需要が増加し、これまで燃料として使用されることの 多かった低純度水素ガスから安価な高純度水素ガスを製造するため 深冷分離法の採用が増加している。

水素回収法には深冷分離法のほかにパラジウムが水素分子を透過し、他の不純物を透過しない性質のあることを利用したパラジウム拡散法、水素含有ガス中の不純物をモレキュラシーブによって吸着除去する吸着法があるが両者とも小容量の高純度水素を得るのに適しており、大容量で低純度ガス中の水素を適当な純度の製品にするには深冷分離法が最も経済的な方法とされている。

深冷分離法は表 1 にある成分を 2 種以上含む混合ガスを分縮,蒸留,吸着,吸収の 4 種の単位操作と,装置を低温にするための寒冷製造機構を組み合せて, 2 種以上の留分に分離するプロセスで圧力 10~50 atm, 温度 −150~−200℃ 程度の高圧低温が使われている。

このため、取扱うガスの組成、製品ガスの純度、寒冷製造機構によってプロセスは多種多様となっている。水素回収装置で取扱う原料ガスは主成分により次の3種に分けることができる。

- (1) 水素-メタン
- (2) 水素-窒 素
- (3) 水素-一酸化炭素

上の順序にしたがって水素回収プロセスと製品水素純度の関係に ついて説明することにする。

#### 2. 水素-メタン

深冷分離法により水素の回収が多く行なわれているのが水素,メタンを主成分とするガスである。

# 2.1 水素,メタンを主成分とするガス源

水素, メタンを主成分とするガスには次のようなものがある。

## 2.1.1 石油精製副生ガス

石油精製では、高オクタン化ガソリン製造のため接触改質、接触分解が行なわれ、表2のような水素濃度30~85%の副生ガスを発生する。

#### 2.1.2 エチレンプラントオフガス

ェチレンプラントではナフサを 800℃ 前後で熱分解してエチレンを得ているが、分解ガスは表 3 に示すように水素を  $12\sim13\%$  含んでおり、30 万 t/y プラントでは 10,000 Nm $^3/h$  以上の量となる。したがって最近の大形プラントでは  $90\sim95\%$  の水素を採取することが多くなっている。

#### 2.1.3 水添プラントオフガス

代表的な水添プラントの例として, ベンゼン製造プラントがある。このプラントは接触改質油, 水素化した熱分解ガソリンやコールタールに含まれているトルエン, キシレンを次に示すような

表1 各成分の物理定数

	11	/I. W. B	n <del>-&gt; =</del>	沸点	融点	気体密度	臨	界 定	数
名	称	化学式	分子量	(℃)	(℃)	$\stackrel{(kg/}{Nm^3})$	温 度 (℃)	圧 力 (atm)	密度 (g/cm³)
水	素	H <sub>2</sub>	2.016	-252.8	-259.18	0.0898	-239.9	12.8	0.0310
窒	素	N <sub>2</sub>	28.02	-195.8	-209.9	1.2507	-147.0	33.5	0.311
一酸化	<b>上炭素</b>	CO	28.01	-192	-207	1.2501	-140	34.5	0.301
アル	ゴン	Ar	39.94	-185.7	-189.2	1.7828	-122	48.0	0.531
1 1	マン	CH <sub>4</sub>	16.04	-161.5	-182.6	0.7167	-82.1	45.8	0.162
アセラ	・レン	$C_2H_2$	26.04	-84	-81.5	1.1708	35.5	62.0	0.231
エチ	レン	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	-103.9	-169	1.2644	9.2	51.0	0.22
工 3	マン	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	-88.6	-172	1.3567	32.3	48.2	0.203
プロと	·レン	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	-48	-185	1.9149	91.8	45.4	0.233
ブロ	パン	C3H8	44.09	-42.2	-187.1	2.020	96.8	42.0	0.226
ブタシ	シエン	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.09	-4.41	-108.9	2.4131	152.0	42.7	0.245
ブラ	・ン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.10	-5	-130	2.5027	145.0	39.0	0.240
ブラ	マン	C4H10	58.12	-0.6	-135	2.7032	152.0	37.4	0.225
ベン	タン	C5H12	72.15	36.3	-129.7	3.2188	196.6	32.6	0.232
ベン	ゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	80.1	+5.5	3.4843	288.5	46.6	0.300
トル	エン	C7H8	92.1	136.3	-95	4.1089	344.0	41.6	0.29
炭酸	ガス	CO <sub>2</sub>	44.01	-	-	1.9768	31.0	73.0	0.460
アンコ	モニア	NH <sub>3</sub>	17.03	-33.4	-77.7	0.7708	132.3	111.5	0.235

表 2 石油精製副生ガス組成の例 (単位 vol. %)

	1	2	3	4	5	6
H <sub>2</sub>	85.2	40.0	75.0	27.8	65.0	85.4
$N_2$		1.5				
CO		1.0	<del>Teal Conf</del>	0.1		
CH <sub>4</sub>	8.5	55.0	13.0	64.7	19.0	5.4
$C_2H_2$		0.1	-		-	1
$C_2H_4$		0.7	-	2.4	-	-
$C_2H_6$	4.4	1.4	7.0		12.0	3.8
$C_3H_6$		1	-	\	3.0	S <del>-10-1-1</del>
$C_3H_8$	1.8		3.5			2.9
$C_4H_6$						)
$C_4H_8$		0.3		5.0	1.0	2.5
$C_4H_{10}$	0.1		1.0		12-11-12	)
$C_5H_{12}$		1	0.5	1		
$CO_2$		400 ppm				L <del>andonica</del>

表 3 ナフサ熱分解ガス組成の例 (単位 vol. %)

	1	2	3
H <sub>2</sub>	12.1	13.0	12.7
CH <sub>4</sub>	28.8	31.0	28.4
$C_2H_2$	0.2	0.2	0.4
$C_2H_4$	28.3	28.0	31.0
$C_2H_6$	4.6	5.0	2.3
$C_3H_6$	11.2	11.0	12.0
$C_3H_8$	0.6	0.6	0.4
C <sub>4</sub>	5.2	6.0	5.5
C <sub>5+</sub>	9.0	5.2	6.6

<sup>\*</sup> 日立製作所笠戸工場

水素化脱アルキル反応によってベンゼンを製造するものである。

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
 + \nu \times \nu
\end{array} + H_{2} \longrightarrow \begin{array}{c}
 + CH_{4} \\
 \times \nu \times \nu
\end{array} + CH_{4}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
 + \nu \times \nu
\end{array} + 2H_{2} \longrightarrow \begin{array}{c}
 + 2CH_{4} \\
 \times \nu \times \nu
\end{array}$$

フローは図1に示すように、トルエン、キシレンと過剰の水素が反応塔に供給され、脱アルキル反応後生成ベンゼンを分離したガスは深冷分離でメタン、エタンなど炭化水素を除去し、高純度水素として消費された水素の補給分と一緒に圧縮され、再び反応塔へ供給される。深冷分離に供給されるガスの組成は表4のように水素50~70%で残りはメタン、エタンである。

## 2.2 水素純度とプロセス

前述した石油精製副生ガス、エチレンプラントオフガス、水添プラントオフガスのように水素、メタンを主成分としたガスから水素を回収する場合の水素純度とプロセスの関係について述べる。

表 5 は水素-メタンの場合の製品水素純度とプロセスの関係をまとめたものである。水素-メタン混合ガスを冷却した場合の水素純度は図  $2^{(1)}$  のように 90% 前後までは低温になるとともに上昇するが、90% を過ると水素純度は上がり方が急にゆるくなってくる傾向がある。 最終冷却温度はメタンの凝固点  $(-182.6 \ \mathbb{C})$  以下に下げられないので水素純度は 98% 前後が上限となり、これ以上水素純度をあげるには特別の考慮が必要である。

#### 2.2.1 水素純度 90~95%

水素純度 90~95% までは凝縮メタンを大気圧まで膨張させて 原料ガスを冷却することにより可能であるが、実際はメタンを燃料として利用するため取り出し圧力を高くする場合が多く、この ためメタンの膨張後の温度が高くなるので水素純度を若干落とす ことがある。

この形のプラントの例として水添プラントに使われている水素

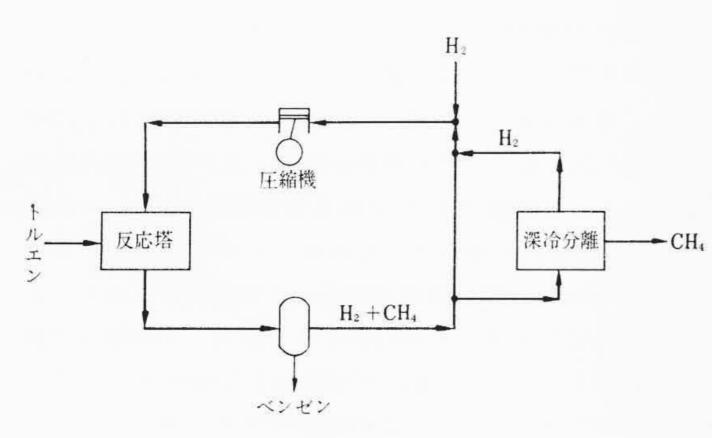


図1 ベンゼン製造フロー

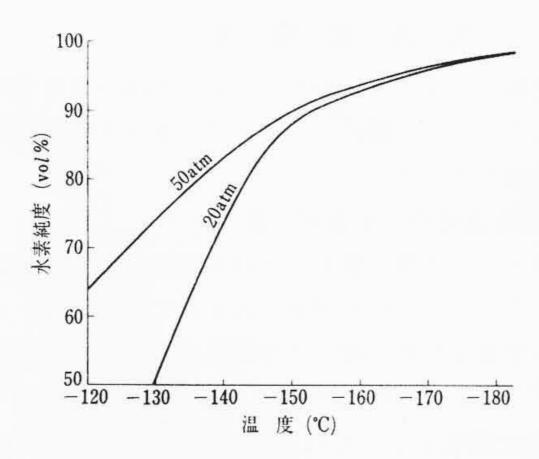


図2 水素純度と温度 (H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>)

回収装置がある。これは日立製作所がベンゼン製造プラント用として昭和43年末川鉄化学株式会社水島工場へ納入したもので、はや2年半の運転を行なっているが、なんらトラブルもなく好調に運転を続けている<sup>(2)</sup>。フローは図3に示すとおりである。

水素 50~70% の原料ガスは吸着塔で水分および微量のベンゼン,トルエンを除去した後第一冷却器にはいる。第一冷却器で製品水素,メタン,第二冷却器で冷媒蒸発により,第三冷却器では水素および蒸発メタン液により,一140~−150℃ に冷却され,原料ガス中のメタンはほとんど凝縮し,未凝縮ガスと分離したのち膨張弁より大気圧付近まで膨張して原料ガスを冷却する。未凝縮ガスは 90~95% 水素として採取され,一部は吸着塔の再生ガスとして使われている。

このプロセスは分縮のみによって水素純度を上げているためプロセスが簡単で予冷器,第二冷却器に冷媒を必要とするだけであり,既設エチレンプラントの二元冷凍(プロピレン-エチレン)を利用できれば経済的に非常に有利である。

#### 2.2.2 水素純度 97~98%

水素純度を97~98% としたい場合は図4<sup>(3)</sup>のように凝縮メタンを大気圧以下まで真空ポンプでひいてメタンの蒸発温度を下げ

表 4 水添プラントオフガス組成の例 (単位 vol. %)

	1	2	3
H <sub>2</sub>	75.5	54.2	68.9
CH <sub>4</sub>	18.4	34.2	21.2
$C_2H_6$	3.9	9.8	5.8
$C_3H_8$	0.7	0.3	3.9
C 6	0.4	1.4	0.1
C 7	0.1	0.1	0.1

表5 製品水素純度とプロセスの関係 (H2-CH4)

水素純度	水素以外 の 成 分	最終冷却 温 度	冷 却 方 式	フロー	文献
90~95%	CH <sub>4</sub>	-160℃	凝縮メタン液膨張 (大気圧以上)	図 3	
97~98%	CH <sub>4</sub>	-180℃	① 凝縮メタン液膨張 (大気圧以下)	図 4	(3)
			② 水素膨張機	図 5	
			③ 窒素サイクル	⊠ 6	
99~99.9%	CH <sub>4</sub>	-180℃	液体プロパン洗浄	図 7	(4)
99.99%	CH <sub>4</sub>	-180℃	液体プロパン洗浄+液体メタン洗浄	図 8	(5)

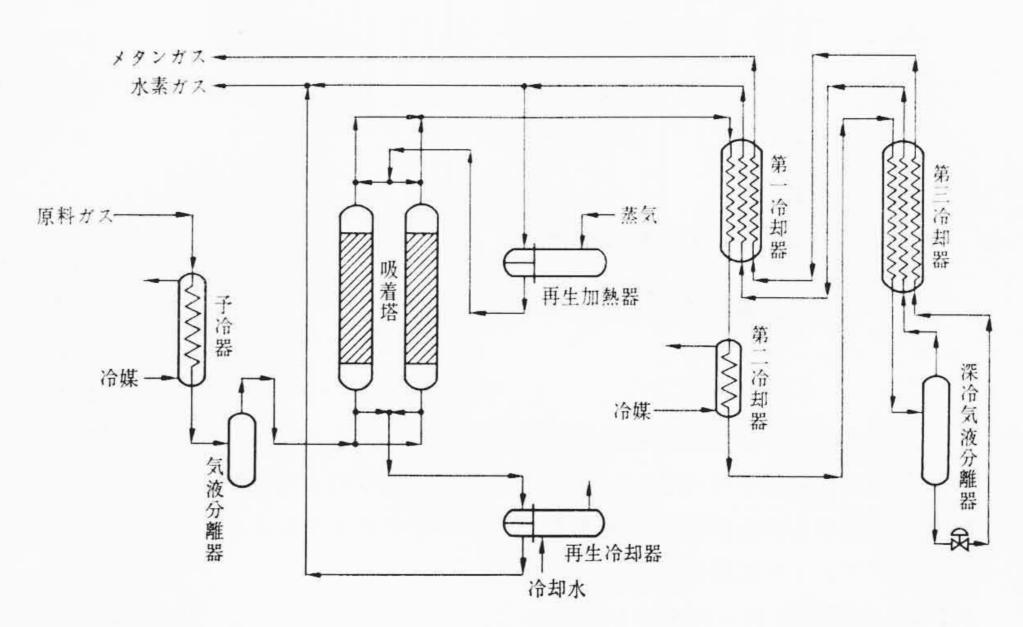
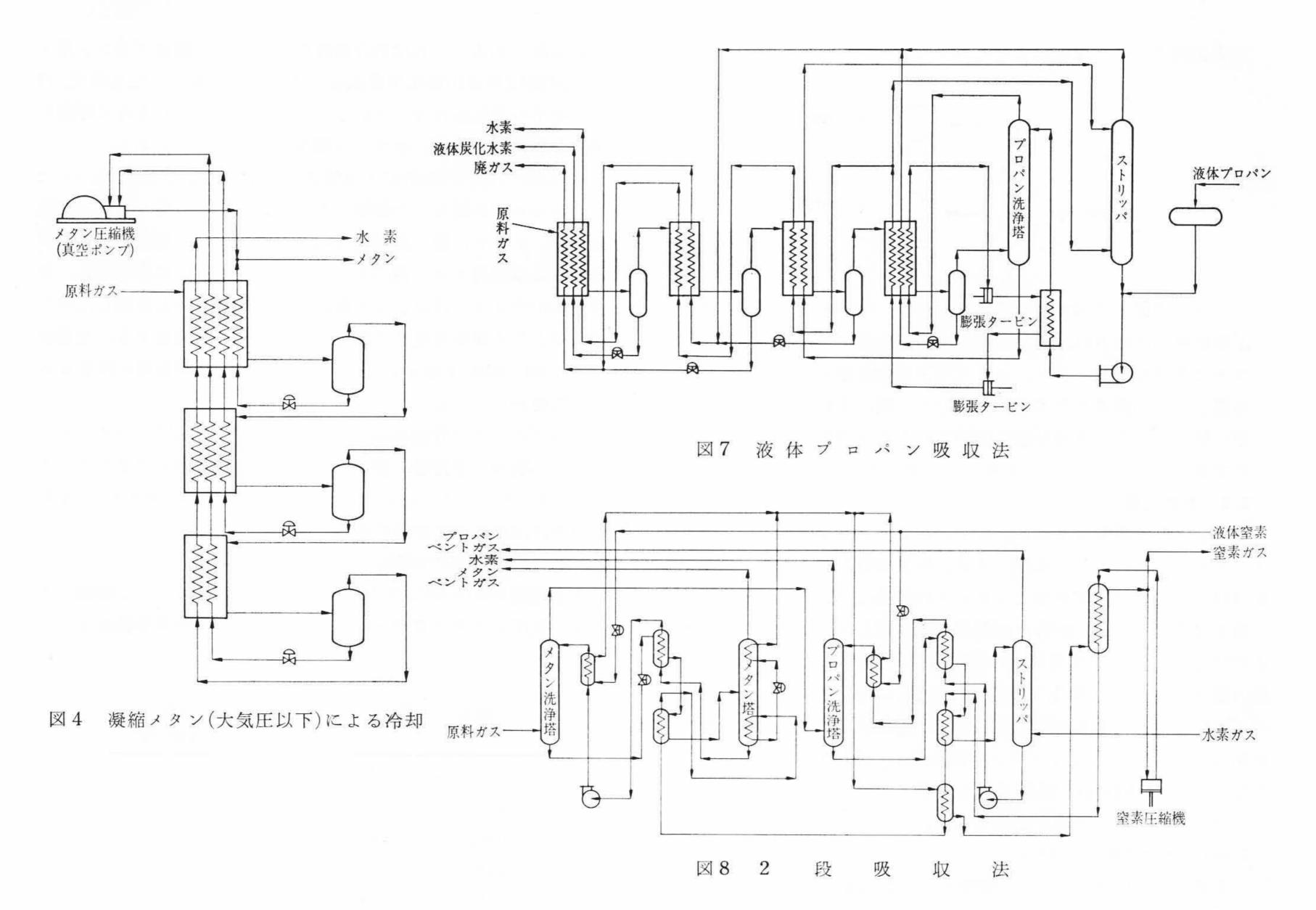


図3 凝縮メタン(大気圧以上)による冷却



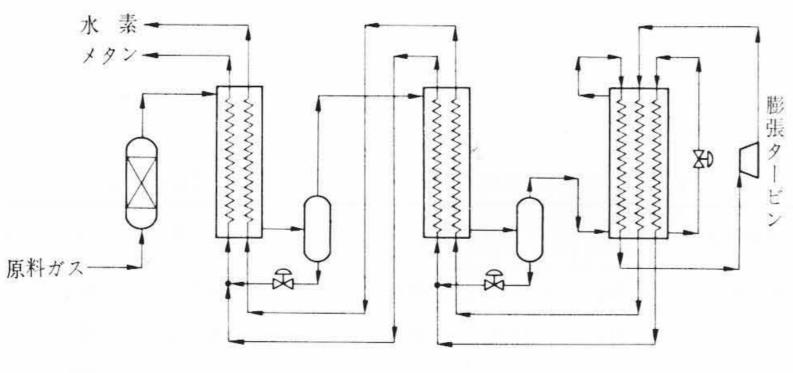


図5 水素膨張機による冷却

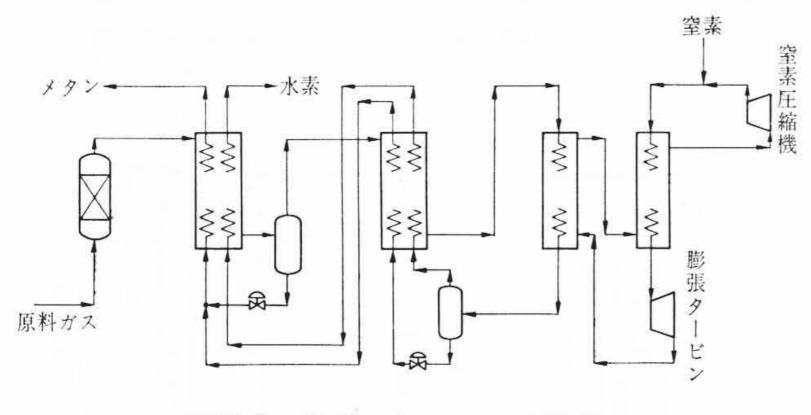


図6 窒素サイクルによる冷却

るか,図5のように水素膨張機を使うか,または図6のように窒素サイクルで冷却すればよい。窒素サイクルは図6のような膨張機を使用するものと膨張機を使用しないリンデサイクルがあり,小容量プラントでは後者が経済的である。

## 2.2.3 水素純度 99~99.9%

水素純度99~99.9%を得るためには図7(4)のように液体プロパ

ンによってメタンを吸収除去する。このプロセスでは 20 atm, -180°C でプロパン洗浄を行ない,水素純度 99.95% を得ている。 寒冷発生は水素膨張タービンによっている。

# 2.2.4 水素純度 99.99%

さらに水素純度を 99.99% にあげるには液体メタンによって窒素,一酸化炭素を吸収したのち,液体プロパンで吸収除去と 2 段吸収を行なう。水素純度をさらに一けたあげて 99.999% 以上にするには 2 段吸収のあと吸着にて不純物を除去する。図  $\mathbf{8}^{(5)}$ は Linde 社 (U. S. A) によって建設された高純度水素製造プラントで 20 atm,  $-180^{\circ}$  に冷却した原料ガスを液体メタンで洗浄してメタン 1%, 窒素 30 ppm, 一酸化炭素 10 ppm まで精製したのち,液体プロパン洗浄によりメタンを 60 ppm まで除去,不純物を合計 100 ppm としたのち,さらに吸着にて不純物を 1 ppm まで除去して水素純度 99.999% としている。この高純度水素は液化してロケット推進剤として使用される。

## 3. 水 素-窒 素

水素,窒素を主成分とするガスからの水素回収はいままでほとんど行なわれていなかったが,最近アンモニアプラントの大形化とともに国内でも実施例が増している。

## 3.1 水素,窒素を主成分とするガス源

アンモニア合成ガスは水素対窒素が3対1の混合ガスであるが、メタンが $1\sim3\%$ 、アルゴンが $0.3\sim0.5\%$ 含まれている。メタン、アルゴンはアンモニア合成反応に対して不活性で合成ループに蓄積するため、一部をパージしなければならず、その量は合成ガスの $5\sim10\%$ にのぼる大きな損失となっている。したがって合成ガスよりメタン、アルゴンのみを除去してやれば水素の損失は皆無となり非

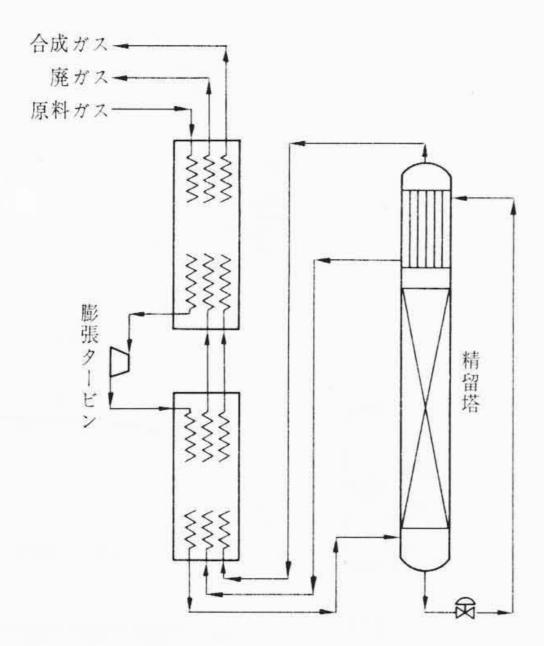


図9 C.F. Braun 法深冷部

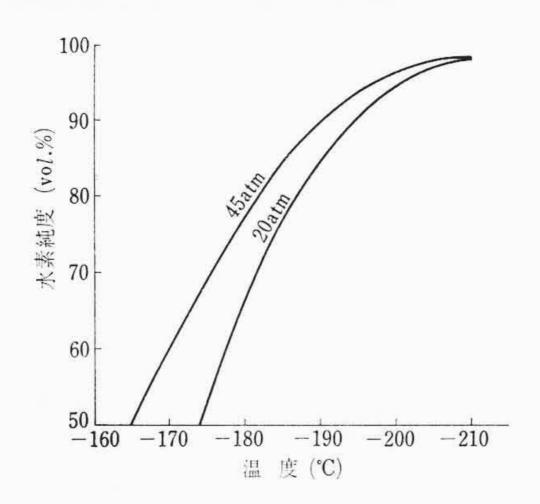


図10 水素純度と温度(水素-窒素)

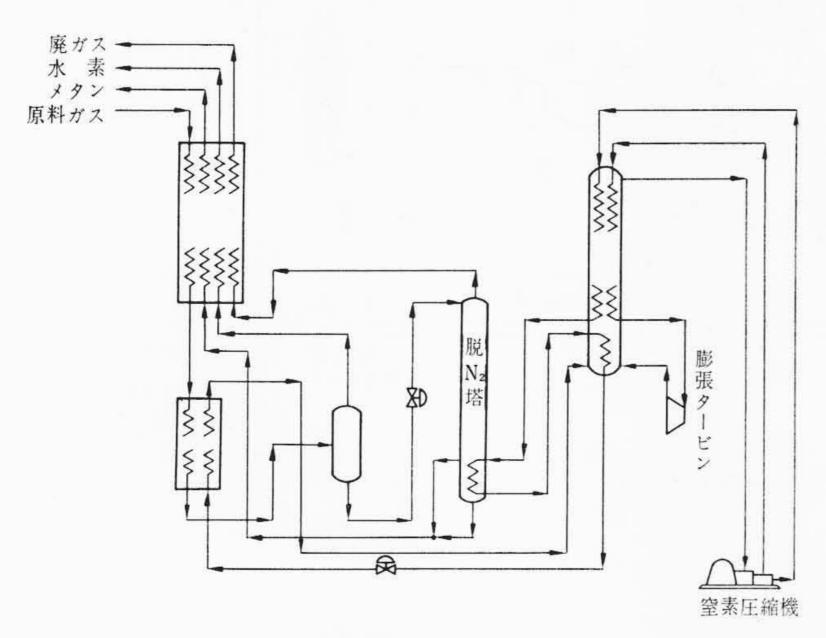


図11 窒素サイクルによる冷却

常に経済的である。このためアンモニア合成プラントにおいて,次 の二つの方法で深冷分離法が適用されている。

- (1) 合成ループ入口に深冷分離を組み込み,合成ガス全量を処理する。
- (2) 合成ループのパージガスのみを処理する。
- (1)の例としては, C.F. Braun & Co. のアンモニア合成プロセスがある。このプロセスは合成ループの前に深冷分離を組み込んで合成ガス中のメタンの99%, アルゴンの65%, 一酸化炭素の50%を除去している。深冷分離のフローは図9に示すように非常に簡単

表 6	製品水素純度。	ヒプ	口也	スの関係	$(H_2-N_2)$
-----	---------	----	----	------	-------------

水素純度	副生産物と純度	最終冷却 温 度	冷 却 方 式	フロー
85~90%			① 凝縮窒素液膨張(大気圧以上)	
	CH <sub>4</sub> 98%	-190%	② 窒素サイクル	図11
00 070/		205%	① 凝縮窒素液膨張(大気圧以下)	
96~97%	CH <sub>4</sub> 98%	-205℃	② 水素膨張機	図13
98~99%	CH <sub>4</sub> 99.99%	-180℃	液体メタン洗浄	
99.99%	CH <sub>4</sub> 99.99%	10000	液体メタン洗浄+	
	Ar 99.995% CH <sub>4</sub> 99.99%	-180℃	液体プロバン洗浄	図15

表7 アンモニア合成パージガス組成の例(単位 vol. %)

	1	2	3	4	5	6
$H_2$	69.0	60.0	51.0	64.0	67.0	57.4
$N_2$	23.0	24.5	18.0	20.0	22.3	19.1
Ar	2.7	5.5	14.0	6.5	4.7	6.5
$CH_4$	5.3	10.0	9.0	9.5	6.0	16.9
$CO_2$				50 ppm		
$NH_3$	500 ppm		2.0		10 ppm	0.1

なものである(6)。

(2)の合成ループパージガスよりの水素回収はいままでほとんど 行なわれていなかったが、最近アンモニアプラントの大形化ととも に日本でも実施例が出ている。以下アンモニア合成パージガスを原 料とした場合の水素純度とプロセスの関係について述べる。

#### 3.2 水素純度とプロセス

表 6 は水素-窒素の場合の製品水素純度とプロセスの関係をまとめたものである。水素-窒素混合ガスを冷却した場合の水素純度は図  $10^{(7)}$  のように 95% 前後までは低温になるとともに上昇するが、95%を過ぎると水素純度は上がり方が急にゆるくなってくる傾向がある。 最終冷却温度は窒素の凝固点  $(-209.9^{\circ})$  以下に下げられないので水素純度は 97% 前後が上限となり、これ以上水素純度をあげるには水素-メタン系同様特別の考慮が必要である。

また、アンモニア合成パージガスには表7に示したように5~15%のアルゴンが含まれており、アルゴン回収を行なうことも可能である。

# 3.2.1 水素純度 85~90%

水素純度 85~90% は凝縮窒素を大気圧まで膨張させて原料ガスを冷却するか、図 11 のように窒素サイクルで冷却すればよい。 窒素サイクルで原料ガスを冷却する場合は精留塔を 1 本設置する ことによって容易に純度 98% 以上のメタンを回収することが可能である。

#### 3.2.2 水素純度 96~97%

水素純度 96~97% としたい場合は凝縮窒素を大気圧以下まで真空ポンプでひいて窒素の蒸発温度を下げるか,図12のように製品水素を膨張機にかけて断熱膨張し,-200~-210℃の低温を得て冷却すればよい。また、水素と一緒にメタンを回収することも可能である。図13 は窒素サイクルと水素タービンによって純度97%の水素と純度 98% のメタンを分離するプロセスを示したものである。

#### 3.2.3 水素純度 98~99%

水素純度 98~99% を得るには液体窒素によって −180℃ まで 冷却後液体メタンによって窒素, アルゴンを吸収除去する。この プロセスでの水素純度は圧力によって決定され, 図 14に示したよ

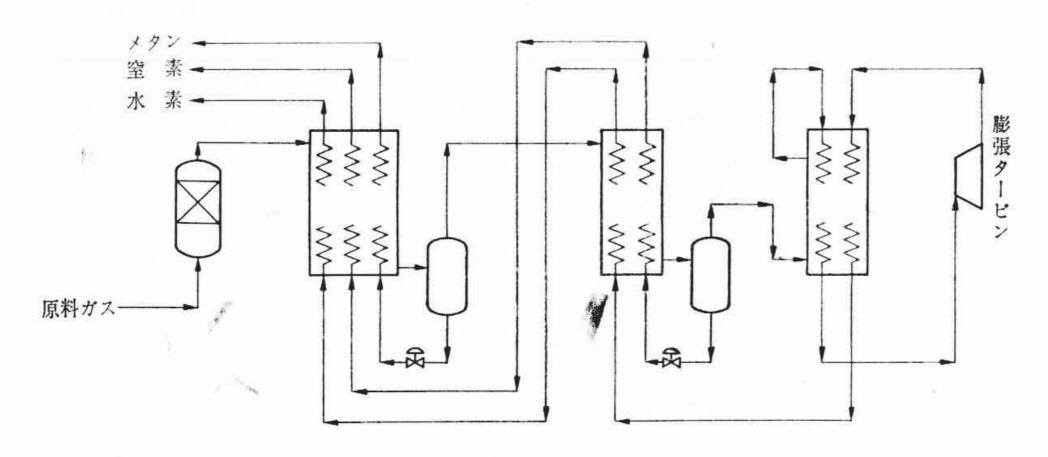


図 12 水素膨張機による冷却

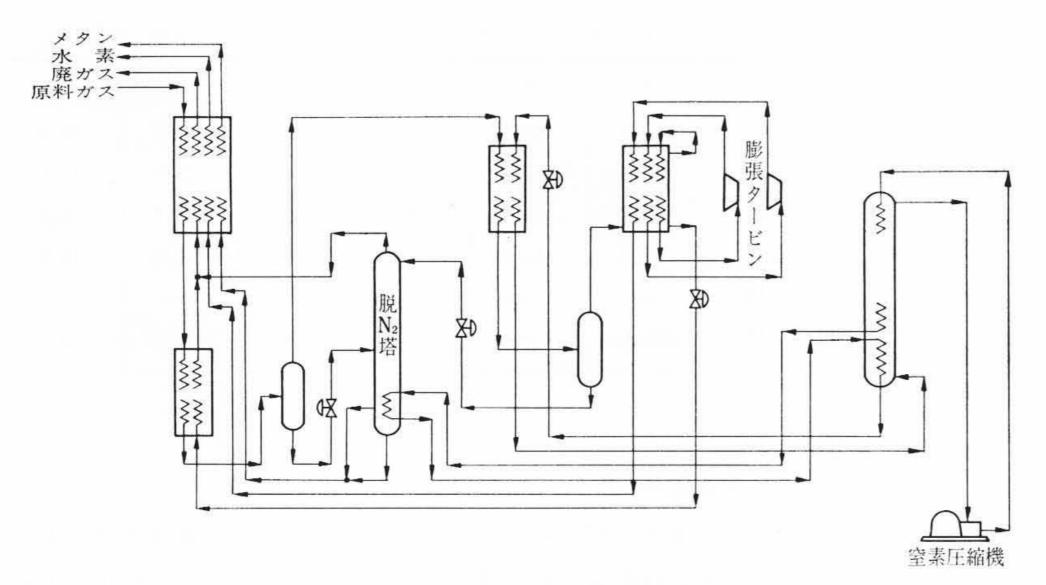


図13 水素膨張機による冷却

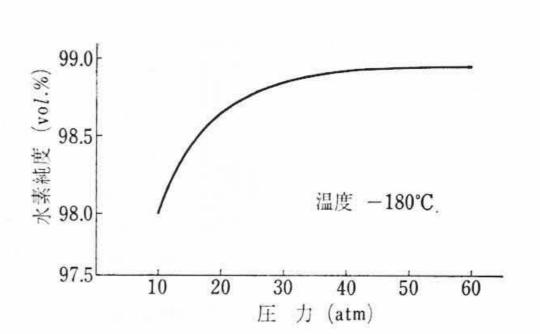
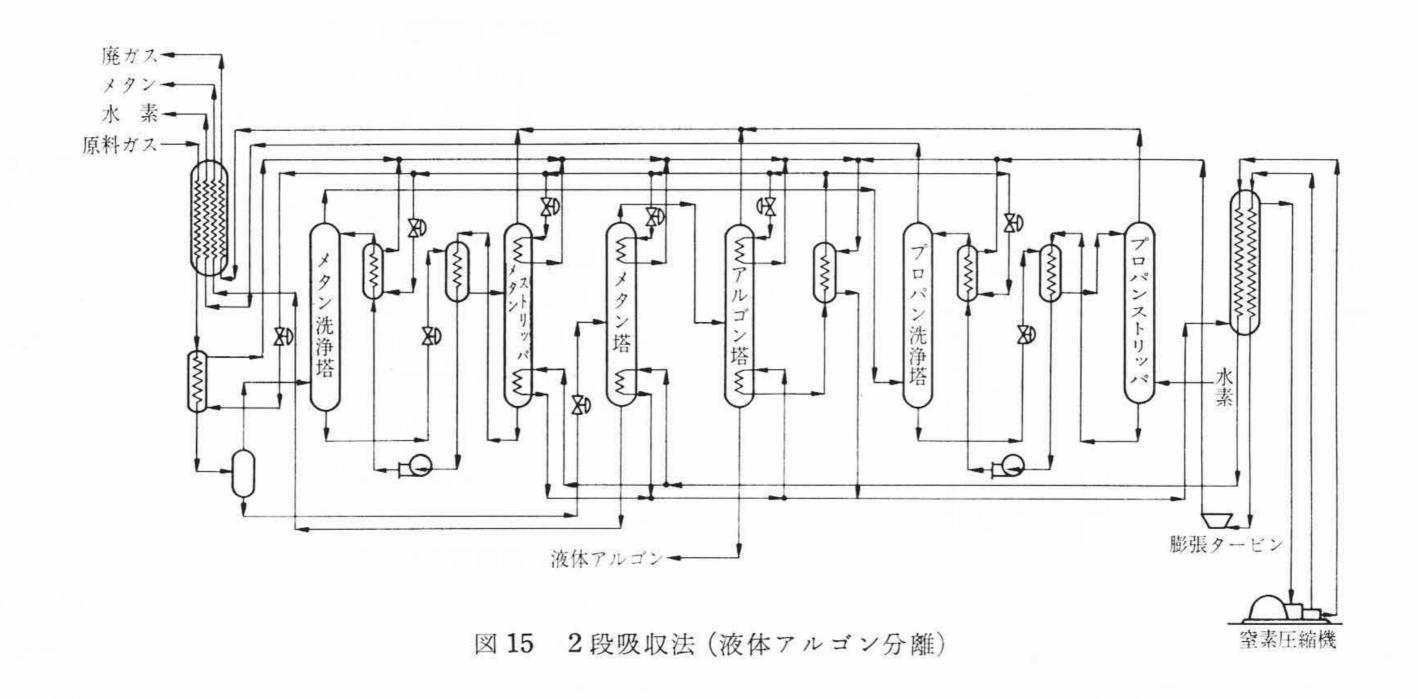


図 14 水素純度と圧力(水素-メタン)



うに 20 atm, -180 で水素純度は 98.6% となる。この場合もメタンを回収することができ、洗浄用の液体メタンが高純度を必要とするため製品メタンの純度も 99.99% 以上となる。

# 3.2.4 水素純度 99.99%

さらに水素純度を99.99%にあげるには水素-メタン系と同じく、液体メタンによって窒素、アルゴンを吸収した後、液体プロパンでメタンの吸収除去と2段吸収を行なう。図15はアンモニア合成パージガスより純度99.99%の水素、純度99.995%の液体アルゴン、純度98%のメタンを分離するプロセスを示したものである。アルゴンは液体窒素により凝縮液化した留分をメタン塔でアルゴン以下の低沸点成分とメタン留分に分けたのち、アルゴン塔で窒素以下の低沸点成分を分離する。これにより99.995%の液体アルゴンを得ている。

# 4. 水素 - 一酸化炭素

水素,一酸化炭素混合ガスから水素を回収する例は少なかったが 最近一酸化炭素を利用する傾向が盛んになり,深冷分離法によりオ キソ合成用の水素,一酸化炭素を分離するプラントが増しつつある。

## 4.1 水素,一酸化炭素を主成分とするガス源

水素,一酸化炭素を主成分とするガスには次のようなものがある。 4.1.1 部分酸化ガス

天然ガス,重質重油(アスフアルト),原油などを水蒸気と混合し,酸素を導入してガス化炉で不完全燃焼により発生するガスで,表8に示すように水素,一酸化炭素が約50%で,メタンはほとんど含まれていない。

表 8 部分酸化ガス組成の例 (単位 vol. %)

		シェノ	レ 法 (8)(	テキサコ法 (9)			
	アスファルト	重質油	直留ナフサ	天然ガス	燃料油	ナフサ	天然ガス
N <sub>2</sub>	44.6	46.1	51.6	60.9	45.9	51.2	61.1
N <sub>2</sub> +Ar	1.0	1.4	1.4	1.4	0.7	0.1	1.0
СО	48.4	46.9	41.8	34.5	48.5	45.3	35.0
CO <sub>2</sub>	5.3	4.3	4.8	2.8	4.6	2.7	2.6
CH <sub>4</sub>	×	0.4	0.4	0.4	0.2	0.7	0.3
H <sub>2</sub> S+ COS	0.7	0.9	70 ppm	-	0.1		

表 9 スチームリホーミングガス組成の例 (単位 vol. %)

	ナフサ	ブ タ ン	メタン
$H_2$	64.0	71.6	72.6
$N_2 + Ar$	0.3	: <del>************</del>	0.1
CO	10,6	12.1	15.7
$CO_2$	16.5	13.3	7.8
$CH_4$	8.6	3.0	3.8

表 10 メタノール合成パージガス

組	成の例	(単位 vol. %)
	1	2
$H_2$	60.7	75.0
N <sub>2</sub>	0.3	11.0
CO	30.7	7.0
CH <sub>4</sub>	4.4	6.0
CO <sub>2</sub>	3.8	1.0
その他	0.1	

表 11 製品水素純度とプロセスの関係 (H2-CO)

水素純度	副生産物と純度	最終冷却 温 度	冷 却 方 式	フロー
85~90%	CO 70~95%	-185℃	凝縮一酸化炭素液膨張(大気圧以上)	図17
90~92%	CO 70~95%	10000	① 凝縮一酸化炭素液膨張 (大気圧)	
	CO 95~98%	-190℃	② 窒素サイクル	図18 図19
07 000/		00500	① 凝縮一酸化炭素液膨張 (大気圧)	
97~98%	CO 95%	-205℃	② 水素膨張機	図20
98~99%	CO 95~99%	-180℃	液体メタン洗浄	図21
99.99%	CO 95~99%	-180℃	液体メタン洗浄+ 液体プロパン洗浄	

# 4.1.2 スチームリホーミングガス

天然ガス,ナフサなどと水蒸気を接触的に反応させて分解したガスで,表9に示すように水素を60~70%含んでいる。メタンは部分酸化ガスよりかなり多く約5%含んでいる。

#### 4.1.3 メタノール合成パージガス

メタノール合成時合成ループ内に蓄積した不活性ガス(メタン, アルゴン)を除くためにパージするガスで、表 10 に示すように水素を $60\sim70\%$ 含んでいる。

#### 4.2 水素純度とプロセス

表11は水素-一酸化炭素の場合の製品水素純度とプロセスの関係をまとめたものである。水素-一酸化炭素混合ガスを冷却した場合の水素純度は図16に示すとおりである。一酸化炭素は表1からわかるように沸点が窒素に非常に近く、約3 $^{\circ}$ C高いだけなので水素純度も水素-窒素系の場合とほとんど同じで、冷却温度  $-200^{\circ}$ C付近でわずか1%高いだけである。したがって水素のみを回収する場合は水素-窒素系のプロセスと同じになる。しかし経済性からみて水素-

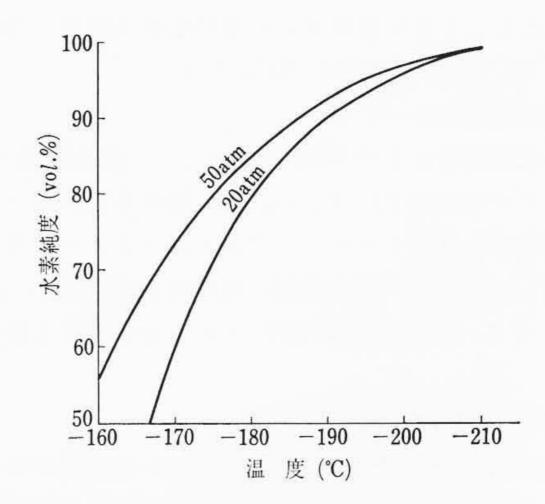


図 16 水素純度と温度(水素-一酸化炭素)

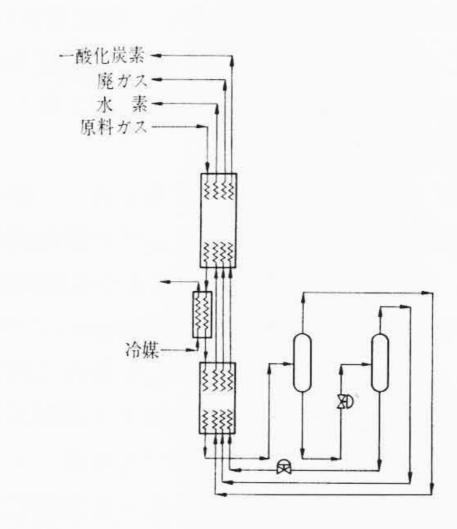


図17 凝縮一酸化炭素による冷却

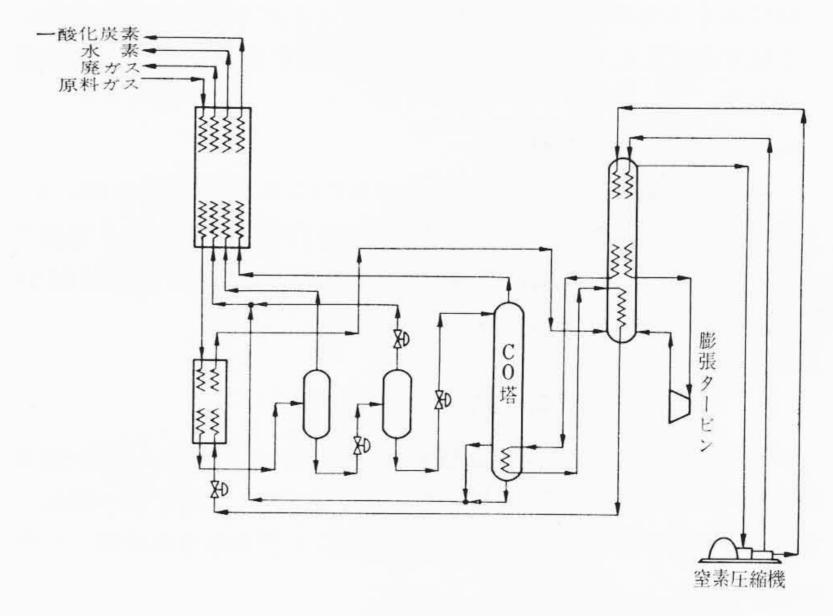


図 18 窒素サイクルによる冷却

一酸化炭素系の場合は水素と一緒に一酸化炭素の回収が行なわれる ので,以下水素,一酸化炭素を回収するプロセスについて述べる。

# 4.2.1 水素純度 85~90%

水素純度 85~90% は凝縮した一酸化炭素を大気圧まで膨張させて原料ガスを冷却することにより可能であるが、一酸化炭素を分離するには図 17に示すように凝縮した一酸化炭素をフラッシュさせ、溶解した水素を追い出して一酸化炭素の純度を上げる必要がある。部分酸化ガスの場合一酸化炭素純度は 95% となるが原料としてスチームリホーミングガス、メタノール合成パージガスを使用すると、原料ガス中にメタンを約 5% 含んでいるため一酸化炭素純度は 70% 程度となり、さらに一酸化炭素の純度を上げるには図 18 に示すように一酸化炭素とメタンを分離する精留塔

が必要となるとともに原料ガスの冷却を液体窒素で冷却するようになるので、水素純度は90~92%となる。

#### 4.2.2 水素純度 90~92%

さらに水素純度を上げ92%程度としたい場合は図19のように窒素サイクルで冷却すればよい。この場合も原料ガス中のメタン濃度の高いスチームリホーミングガス、メタノール合成パージガスを処理した場合は一酸化炭素の純度は70%程度しかならず95%以上にするには一酸化炭素とメタンを分離する精留塔が必要となる。

#### 4.2.3 水素純度 97~98%

水素純度  $97\sim98\%$  としたい場合は水素-窒素同様凝縮窒素を大気圧以下まで真空ポンプでひいて一酸化炭素の蒸発温度を下げるか,図 20 のように製品水素を膨張機にかけて断熱膨張し、 $-200\sim-210$  の低温を得て冷却すればよい。一酸化炭素は図 20 のようにフラッシュして溶解した水素を追い出せば純度 95% となるが、メタン濃度の高い原料の場合は精留塔が必要となる。

#### 4.2.4 水素純度 98~99%

水素  $98\sim99\%$  を得るには水素-窒素系と同じく液体窒素によって-180% まで冷却後液体メタンによって一酸化炭素,メタンを吸収除去する。この液体メタン洗浄により水素純度を  $98\sim99\%$  にすると同時に水素中の一酸化炭素を 10 ppm 以下に除去することができるが,部分酸化ガスを原料とした場合は原料ガス中のメタン濃度が低いため他からメタンを供給する必要がある。一酸化炭素は図 21 に示すように液体メタンで洗浄後,メタン洗浄塔底よりの液をストリッパで洗浄用液体メタンを分離したのち,さらに精留塔で溶解した水素分を追い出すことにより採取することができる。メタン濃度の高い原料の場合は図 21 のような CO 塔を設けなくてもストリッパー本で塔頂コンデンサで凝縮した液留分を抜き出すことで純度 95% の一酸化炭素を分離することが可能である。

# 4.2.5 水素純度 99.99%

さらに水素純度を99.99%にあげるには水素-窒素系と同じく, 流体メタン,液体プロパンで2段吸収を行なうことにより可能で ある。したがって水素と一酸化炭素を同時に分離するには図21 のあとにプロパン洗浄塔を設ければよい。

# 5. 結 言

深冷分離法による水素回収装置は現在水素-メタン系,水素-窒素系のガスに適用され,製品水素純度は水素-メタン系で90~95%,水素-窒素系で95~97%が普通で経済的にも引き合うため広く行なわれている。

水素 - 一酸化炭素系では製品水素純度は水素-窒素系より若干高く,最高 98%,一酸化炭素純度は含有窒素,メタン濃度によって若干異なるが,98% 程度が経済的に引き合う限度である。

# 参 考 文 献

- (1) M. Yorizane, et al: 1st International Cryogenic Engineering Conference (1967)
- (2) 木村ほか: 日立評論 52,304 (昭45-4)
- (3) European Chemical News, 24, Sept. (1965)
- (4) D.F. Palazzo, et al: Ind. Eng Chem., Vol. 49, No. 4, 685 (1957)
- (5) C. R. Baker, et al: Chem. Eng. Progr., Vol. 59, No. 8,61 (1963)
- (6) Bernard J. Grotz: Hydrocarbon Processing, Vol. 46, No. 4, 197 (1967)
- (7) Ju Chin Chu, et al: Vapor-Liquid Equilibrium Data, 354

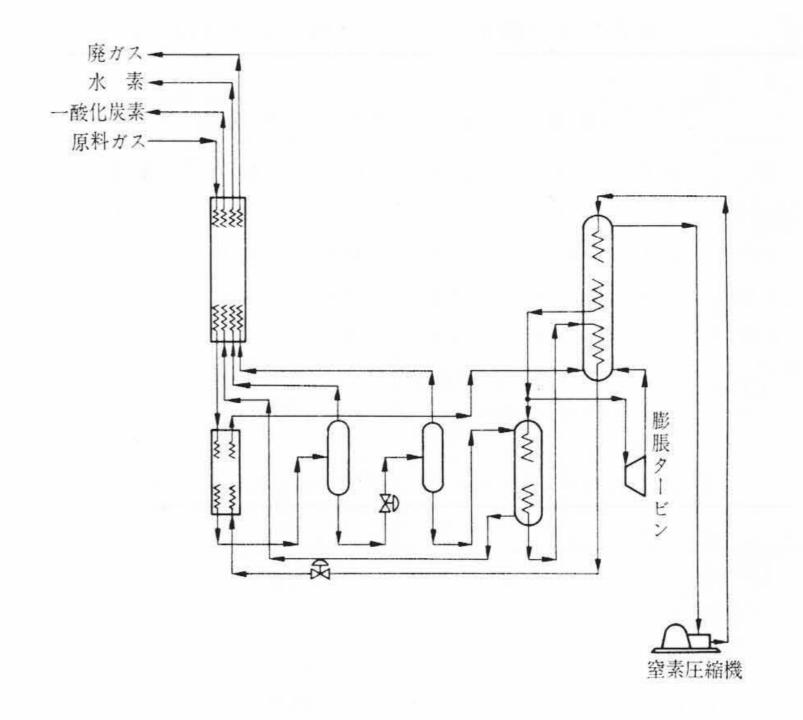


図19 窒素サイクルによる冷却

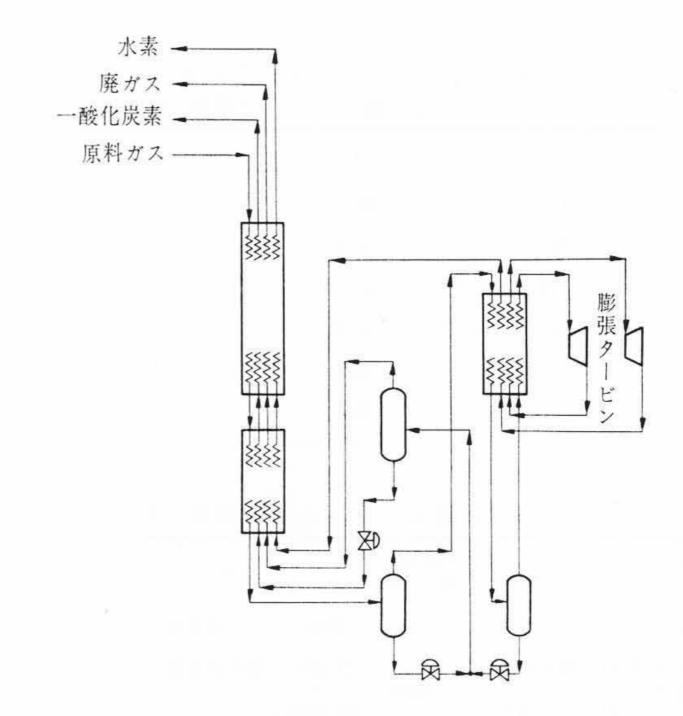


図 20 水素膨張機による冷却

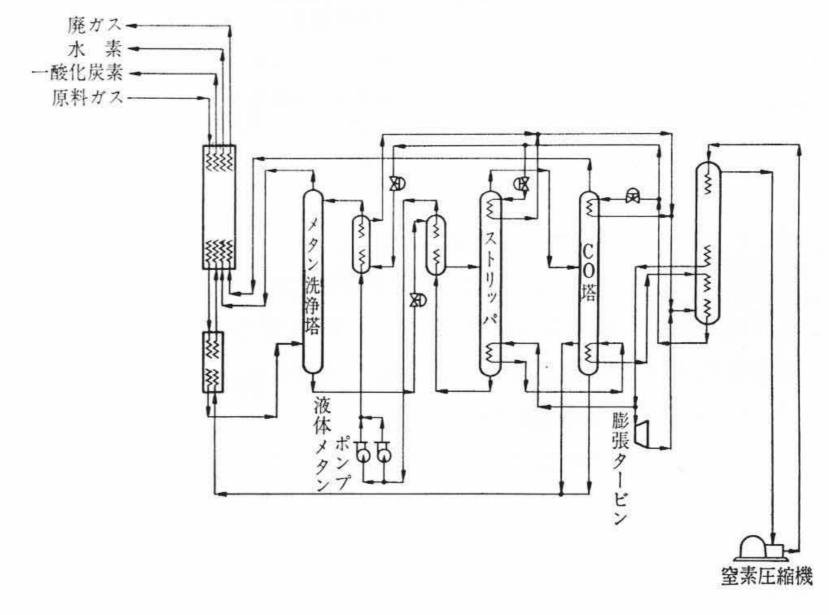


図 21 液体メタン吸収法

- (8) 藤井ほか: 研究技術 12, Vol. 23, No. 2, 24 (1970)
- (9) 石油学会編: 石油精製プロセス
- (10) Ju Chin Chu, et al: Vapor-Liquid Equilibrium Data, 346