

原料ガスの分離・精製

Separation and Purification of Raw Gas Mixtures in C₁ Chemistry

白 田 利 勝*

Toshikatsu Hakuta

1. はじめに

化学産業のナフサからの原料転換及び省資源化は、エネルギー・資源問題の緊急性からして非常に重要なものであることは論を俟たない。原料転換に伴う合成ガス(SNG)の製造に関しては、LNG、石炭、重質油残渣油、タールサンド、オイルシェール、バイオマス資源からの製造、あるいは製鉄所副生ガスの利用などが考えられるが、いずれにしてもこれらを合成反応用の原料ガスとして、そのまま使用することは不可能であり、酸性ガスの処理、H₂/CO比の調整あるいは分離等が必要であることは明らかである。

ここでは、初めにH₂S、CO₂の酸性ガスの除去について、次いでH₂とCOの分離・精製に関してC₁化学プロジェクトで研究が進められている膜分離法を中心にCOSORB法、吸着法、深冷分離法について概説する。

2. 酸性ガス処理

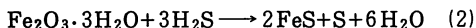
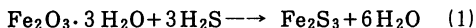
H₂S、CO₂等の酸性ガスの処理は石炭系ガスや石油系ガス等を対象として古くから工業化されており、そのプロセスも極めて多い。処理法は、乾式と湿式に大別されるが、最近の石油精製系ガスの処理では湿式法が主流である。

2.1 乾式処理法

乾式処理法には、酸化鉄法、シリカゲル法、活性炭法、消石灰法、二酸化マンガン法などがある。

酸化鉄法は次のような反応で脱硫が行われる。

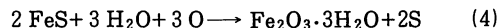
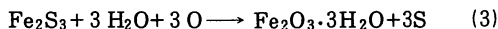
脱硫反応



中性またはアルカリ性領域では(1)の反応が主として起

こるが、酸性領域では(2)の反応が起こりやすい。FeSはFeS₂に酸化されやすく、また再生し難いため、なるべくアルカリ領域で処理することが望ましい。硫化鉄は散水、曝気すれば水と酸素の作用で硫黄を遊離し再生する。

再生反応



2.2 湿式処理法

湿式処理法としては吸収法、酸化法、組合わせ法があり、さらに吸収法には化学的なものと物理的なものそれらの組合わせたものがある。これらの内いくつかの代表的な湿式処理プロセスを説明する。

(1) アルカノールアミン法

アルカノールアミンを用いて酸性ガスを吸収除去するのは、R.R.Bottoms¹⁾が開発し、1930年に特許を得ている。エタノールアミンとして最初に工業的に用いられたのはトリエタノールアミン(TEA)であるが、その後モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)がこれに替って広く用いられるようになった。さらにMEA、DEA法を改良する目的でSNAP-DEA法、MDEA法、DGA法、ADIP法などが開発された。表1にアルカノールアミン系の化学吸収法の内容を示す²⁾。

(2) アルカリ塩吸収法

アルカリ塩による酸性ガス処理の主な方法を表2に示す。熱炭酸カリ法はアルカリ塩系プロセスで最も代表的なもので古くから研究されてきた。U.S. Bureau of Minesが石炭の液化燃料合成用に開発して以来、CO₂除去を主目的に広く実用化されている。またこの方法は発明者の名前BensonとFieldにちなんでBenfield法とも呼ばれている。この方法の特徴は25~35%の炭酸カリ水溶液を90~120℃の高温度で使用するので、ユーティリティが節減できると同時に重炭酸塩

* 工業技術院化学技術研究所プロセス開発部2課長

〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1

表1 化学吸収法一覧(アルカノールアミン系)

プロセス名	MEA法	DEA法	SNPA-DEA法	TEA法	MDEA法	DGA法	ADIP法
薬剤名	モノエタノールアミン	ジエタノールアミン	ジエタノールアミン	トリエタノールアミン	メチルジエタノールアミン	ジグリコールアミン	ジイソプロパノールアミン
同化学式	OH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	(OH-CH ₂ -CH ₂) ₂ NH	(OH-CH ₂ -CH ₂) ₂ NH	(OH-CH ₂ -CH ₂) ₃ N	(OH-CH ₂ -CH ₂) ₂ N-CH ₃	(OH-C ₂ H ₄ -O-CH ₂) ₂ NH ₂	(CH ₃ -CHOH-CH ₂) ₂ NH
同分子量	61	105	105	149	119	105	133
液濃度, wt%	15~20	15~25	20~30	30~36	28~35	60~70	20~30
精製ガス中のH ₂ S濃度, ppm	5以下	5以下	0.8~2.4	40以下	4以下	4以下	5以下
H ₂ S/CO ₂ 吸収選択比	CO ₂ は30ppm程度まで吸収される	MEAより若干よい	酸性ガス中の炭化水素0.5%以下	-	入口CO ₂ の40~60%が吸収される	MEAと同程度	DEAと同程度
液負荷	0.35~0.4 mol-H ₂ S/mol-MEA	0.35~0.4 mol/mol	0.8~1.3 mol/mol	0.04~0.8 mol/mol	4~36 Nm ³ /m ³ 溶液	0.13~0.3 mol/mol	0.5~0.75 mol/mol
スチーム消費量 kg/m ³ -溶液	60~120	60~120	110~130	-	-	180	51~117
吸収塔運転温度, °C	38~45	38~45	-	38~40	38~40	38	35~40
再生塔運転温度, °C	110~120	100~120	-	100~120	100~120	120	100~120
建設実績	100以上	100以上	5以上	-	-	19以上	100以上
主な反応	RNH ₂ +H ₂ S⇌RNH ₃ ⁺ HS ⁻ RNH ₂ +H ₂ O+CO ₂ ⇌RNH ₃ ⁺ HCO ₃ ⁻	RNH+H ₂ S⇌RNH ₂ ⁺ HS ⁻ RNH+H ₂ O+CO ₂ ⇌RNH ₂ ⁺ HCO ₃ ⁻	RNH+H ₂ S⇌RNH ₂ ⁺ HS ⁻ RNH+H ₂ O+CO ₂ ⇌RNH ₂ ⁺ HCO ₃ ⁻	RN+H ₂ S⇌RNH ⁺ HS ⁻ RN+H ₂ O+CO ₂ ⇌RNH ⁺ HCO ₃ ⁻	RN+H ₂ S⇌RNH ⁺ HS ⁻ RN+H ₂ O+CO ₂ ⇌PNH ⁺ HCO ₃ ⁻	RNH ₂ +H ₂ S⇌RNH ₂ ⁺ HS ⁻ RNH ₂ +H ₂ O+CO ₂ ⇌RNH ₂ ⁺ HCO ₃ ⁻	RNH+H ₂ S⇌RNH ₂ ⁺ HS ⁻ RNH+H ₂ O+CO ₂ ⇌RNH ₂ ⁺ HCO ₃ ⁻

表2 化学吸収法一覧(アルカリ塩系)

プロセス名	熱炭酸カリ法	カタカーブ法	新ベンフィールド法	アルカジッド法	シーボード法	真空炭酸ナトリウム法
薬剤名	炭酸カリウム	炭酸カリウム+触媒	炭酸カリウム+DEA	ALKAZID-KIK(メチルグリシニクリ)	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム
同化学式	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ +触媒	K ₂ CO ₃ +(OH-CH ₂ -CH ₂) ₂ NH	(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -COOK	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
同分子量	138	K ₂ CO ₃ 138 触媒 -	K ₂ CO ₃ 138 DEA 105	141	106	106
液濃度, wt%	25~35	K ₂ CO ₃ 25~30 触媒 3	K ₂ CO ₃ 28~30 DEA 1~6	25~30	3~3.5	20
精製ガス中のH ₂ S濃度, ppm	4以下	4以下	4以下	10~50	100~200	300~400
H ₂ S/CO ₂ 吸収選択比	悪い	悪い	悪い	良い	-	-
液負荷	15~25 Nm ² /m ² -溶液	20~30 Nm ² /m ² -溶液	24~30 Nm ² /m ² -溶液	-	0.8~0.9 kg-H ₂ S/m ² -溶液	3~4 kg-H ₂ S/m ² -溶液
スチーム消費量 kg/m ³ -溶液	70~120	60~100	60~100	4~20 kg/kg-H ₂ S	空気で再生	50~60
吸収塔運転温度, °C	90~120	70~100	70~110	50	常温	-
再生塔運転温度, °C	100~110	100~110	100~110	108	常温	60~103
建設実績	100以上	20以上	250以上	-	-	-
反応	主として脱CO ₂ K ₂ CO ₃ +H ₂ S⇌KHCO ₃ +KHS K ₂ CO ₃ +H ₂ O⇌2KHCO ₃	主として脱CO ₂ K ₂ CO ₃ +H ₂ S⇌KHCO ₃ +KHS K ₂ CO ₃ +H ₂ O⇌2KHCO ₃	主として脱CO ₂ K ₂ CO ₃ +H ₂ S⇌KHCO ₃ +KHS K ₂ CO ₃ +H ₂ O⇌2KHCO ₃	(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -COOK+H ₂ S⇌(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -COOH+KHS	Na ₂ CO ₃ +H ₂ S⇌NaHCO ₃ +NaHS	Na ₂ CO ₃ +H ₂ S⇌NaHCO ₃ +NaHS

の析出を防いでいることである。熱炭酸カリ法についてはH₂Sの選択的除去についての試みはまだないが、H₂Sの吸収速度がCO₂よりかなり大きいので吸収温度を下げれば可能性が期待できよう。COS, CS₂, チオフェン, シアン化水素, アンモニア, SO₂などもかなり除去できる。この方法の改良法としては、DEAを加えたNEW-Benfield法、溶液中に酸性ガスの吸収・放散の活性を上げる触媒を入れるCatacarb法などがある。

(3)物理吸収法

物理吸収法として代表的なものはSelexol法とRe-

ctisol法である。Selexol法はAllied Chemical社によって開発され、溶剤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を用いる。CO₂に比べてH₂Sの溶解度が9倍も高いのでH₂Sの選択的吸収に適しており、メチルメルカプタン、COSをも溶解する。一方Rectisol法はLurgi社によって開発され、低温のメタノールを用いてCO₂, H₂S, 有機硫黄, HCN, ベンゼン等を吸収処理する。本法は南アメリカのSasolで石炭ガス化による粗製ガスの精製プロセスとして用いられている³⁾。

3. 水素/一酸化炭素混合ガスの分離

3.1 膜分離法

C₁化学プロジェクトでガス膜分離の研究開発が開始されたのは昭和55年であったが、その前年 Monsanto社は“Prism Separator”を商品化した⁴⁾。そして1981年これは米国化学工業で画期的技術開発に与えられる Kirk Patrik 賞を受賞した⁵⁾。さらにこの3年の間に世界中に三十数機が稼動しており日本でも3機が動いている⁶⁾。また酸素富化についても確実な技術進歩が発表されており、混合ガスの膜分離法は実際の工業における有用な分離技術となってきている。特にC₁化学におけるようなH₂/COの純化ではなく濃度比の調整には非常に適合したプロセスとなり得るであろう。

ガスの膜分離は、1831年に Mitchell によって膜の気体透過が研究され⁷⁾、1846年に多孔質膜による混合気体の分離の可能性が Graham⁸⁾ によって実験的に発見されている事を考えると、かなり永い間休眠していた技術であった。それが脚光を浴びる技術として再生してきたのは、逆浸透、限外濾過等液体分離の急速な進歩により、中空糸等処理面積の大きな膜、超薄膜の製造が可能となってきたこと、種々の膜素材が開発されたことによる。

一般に膜によるガス分離では、driving force として膜前後に圧力差あるいは温度差をつけ、ある成分を濃縮分離する。しかしその分離機構は多孔質膜と非多孔質膜では大きく異なり、前者では細孔中を気体分子が拡散透過する速度差を利用し、後者では気体分子の膜への溶解度及び膜中での拡散速度の差を利用する。

(1) 多孔質膜

細孔によるガスの拡散分離の機構は主に Knudsen の理論に基いている。すなわち気体は分子流領域では分子量の平方根の逆数に比例して細孔を透過する。気体の流れが分子流か粘性流かは Knudsen 数によって判断される。

$$Kn = \lambda/d \tag{5}$$

上式で、 λ は平均自由行程、 d は細孔直径である。 $Kn \gg 1$ なら気体は分子流(クヌーヒン流)領域にあり、 $Kn \ll 1$ なら粘性流領域にある。気体を分離性がある分子流領域に置くためには、細孔として数十～数百Å程度のもが必要である。このような領域での気体の透過速度 Q は次式で表わされる。

$$Q = \frac{K}{\sqrt{MT}} (P_1 - P_2) \tag{6}$$

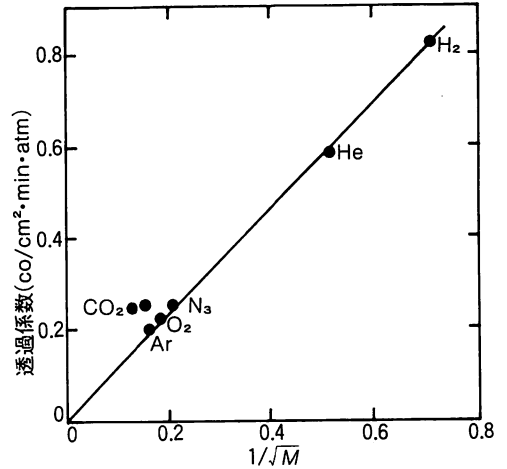


図-1 常温における多孔質バイコルガラス中の気体の透過速度

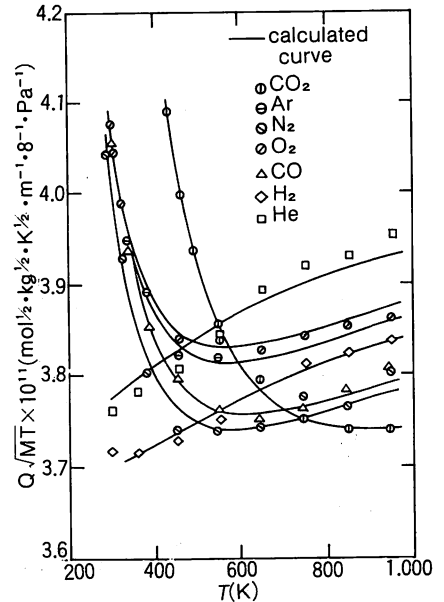


図-2 各種ガスの修正透過係数と温度の関係

(6)式で、 M ：分子量、 T ：絶対温度、 $P_{1,2}$ ：膜前後の圧力、 K ：透過係数である。図-1, 2に細孔径40Å程度のバイコルガラスによる気体の透過速度を示した^{9, 10)}。図-4の縦軸は $Q\sqrt{MT}$ で(6)式から判るように同一差圧条件下では、 $Q\sqrt{MT}$ は気体の種類、温度によらず一定となるべきであるが実際には細孔壁面と分子のインタラクションにより一定とならない。特に図-1からも判るようにCO₂は直線からの偏倚が大きい。これは細孔壁への気体分子の吸着による表面流の影響であろう。二成分系混合気体の分離係数 α は、軽成分を1、重成分を2、膜前後のモル分率をそれぞれ x, y とする

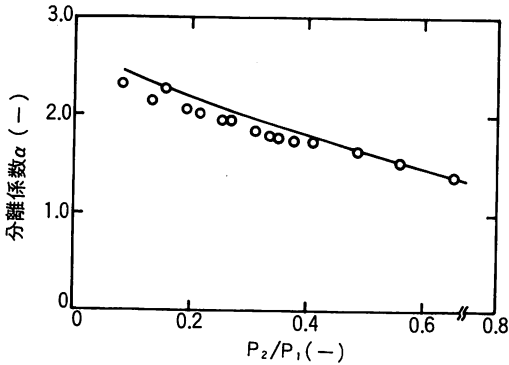


図-3 多孔質バイコルガラスによる He, N₂混合気体の分離例

と,

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \left\{ \frac{x_1 - \beta y_1}{(1-x_1) - \beta(1-y_1)} \right\} \frac{1-x_1}{x_1} \quad (7)$$

(7)式で $\beta = P_2/P_1$ で、もし $P_2 \rightarrow 0$ となり $\beta \rightarrow 0$ となると α は $\sqrt{M_2/M_1}$ の理想分離係数に近づく。図-5は He ~ N₂ 系の分離例を示しており⁹⁾、 $\beta \rightarrow 0$ で分離係数が $\sqrt{N_2/He} = 2.65$ に近づいていることが判る。

多孔質膜での膜分離の応用例で最も有名なものは、アメリカの Manhattan Project におけるウラン同位体の分離である。この作業はテネシー州のオークリッジにおける K-25 と呼ばれるガス拡散のカスケードプラントの建設で最高頂に達したが、現在ではガス拡散

法は多大な投資を必要とすることから超遠心分離法が主流となっている。

また最近多孔質膜の化学反応への応用例がいくつか報告されている。これらはいずれも平衡反応の生成物を選択的に透過させ、反応を促進させようとするものであり、水の熱化学的分解あるいは直接分解への応用^{11,12)}、シクロヘキサンの脱水素反応への利用などがある^{13,14)}。

(2) 非多孔質膜

非多孔質膜としては高分子膜、パラジウム等金属薄膜などがあるが、ここでは高分子膜を対象とする。高分子はガラス転位温度(T_g)を境に性質が大きく変化し、T_gより高温では“ゴム状”高分子、T_gより低温では“ガラス状”高分子と呼ばれるような状態となる。ゴム状高分子では気体你先ず膜中に溶解し、次いでFickの第1法則に従って膜中を拡散する。簡単のために高分子膜のx方向にのみ気体が透過すると仮定すると、面積Aの膜を透過する気体の速度Qは次式で与えられる。

$$Q = D \cdot A \cdot \frac{C_1 - C_2}{\ell} \quad (8)$$

(8)式で、D：拡散係数、 ℓ ：膜厚、C_{1,2}：膜前後の濃度、さらに気体分子の膜への溶解度係数をSとすると、

$$S = CP \quad (9)$$

となり

表3 水素透過係数と理想分離係数(H₂/CO)

Membrane material	P _{H1} ^a (30°C)	P _{H1} ^a (100°C)	Ratio of permeability coeff. P _{H2} /P _{CO}	
			30°C	100°C
Polyox ^{b, c}	1.8 × 10 ⁻¹⁰	—	4.3	—
Polyethylene	2.0 × 10 ⁻⁹	—	5.3	—
Polystyrene	1.1 × 10 ⁻⁹	1.1 × 10 ⁻⁸	12.0	5.8
Polyvinyl chloride	8.0 × 10 ⁻¹⁰	5.5 × 10 ⁻⁹	12.9	4.5
Parylene N ^{c, d}	2.8 × 10 ⁻¹⁰	1.2 × 10 ⁻⁹	25.4	14.1
Cellulose acetate ^e	1.3 × 10 ⁻⁹	4.4 × 10 ⁻⁹	37.2	25.8
Polysulfone ^f	1.4 × 10 ⁻⁹	3.7 × 10 ⁻⁹	37.8	30.8
Polyvinyl fluoride ^g	6.0 × 10 ⁻¹¹	8.4 × 10 ⁻¹⁰	66.7	12.0
Mylar ^h Type S	1.4 × 10 ⁻¹⁰	8.7 × 10 ⁻¹⁰	74.0	51.0
Polyimide ⁱ	2.0 × 10 ⁻¹⁰	7.5 × 10 ⁻¹⁰	74.0	55.6
Parylene C ^{c, j}	1.4 × 10 ⁻¹⁰	8.4 × 10 ⁻¹⁰	110.0	52.5
Caprolactam ^k	1.5 × 10 ⁻¹⁰	1.2 × 10 ⁻⁹	115.0	37.6
Dacron ^{h, l}	1.3 × 10 ⁻¹⁰	8.3 × 10 ⁻¹⁰	110.0	50.0
Cellophane ^m	8 × 10 ⁻¹³	1 × 10 ⁻¹⁰	—	—

^a Units of permeability coefficients are cm²(STP) · cm/sec · cm² · cmHg, ^b Polyethylene oxide. ^c Union Carbide Reg. trademark. ^d Poly(para-xylylene). ^e Du Pont 100 CA-43. ^f Union Carbide Sulfone 47. ^g Du Pont Tedlar^h. ^h Du Pont Reg. trade mark. ⁱ Du Pont Kapton^h, a copolymer of an aromatic tetrabasic acid and an aromatic amine. ^j Poly(monochloro-para-xylylene). ^k Allied Chemical and Dye Co., Amorphous nylon film. ^l Du Pont amorphous polyester film. ^m Du Pont.

$$Q = \frac{K \cdot A (P_1 - P_2)}{\ell} \quad (10)$$

$K = D \cdot S$ で、これは透過係数と呼ばれ、 $[\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}]$ のような単位で表わされる。(10式で表わされるような透過は“溶解拡散機構”と呼ばれる。

ガラス状高分子では、高分子鎖の緩和速度がガスの透過に大きな影響を持ち、その拡散は妨げられ非Fick型となる。また気体の溶解も単純ではなく複雑な二重吸着説(Dual Sorption Theory)で説明されている¹⁵⁾。

H_2/CO の分離あるいは濃度比調整の基礎研究としてはMcCandless¹⁶⁾の研究がある。McCandlessは種々の耐熱性高分子を用い、30, 100℃において H_2 と CO の透過係数を測定した。この結果を表3に示す。さらにこの結果より水素分離の可能性の高い素材としてポリイミド、パリレンC、カプロラクタム、ダクロンを選定し、種々の条件下で H_2/CO の分離実験を行った。さらにポリイミドに対しては膜前後の圧力を変え詳細なデータを得ている。

前述したプリズムセパレーターはポリスルホンの非対称膜をシリコンでコーティングしたもので、ポリスルホン層が約100 μm 、緻密層が1,000~10,000 \AA 、コーティング層は約1 μm の複合膜である。コーティングしたシリコンはポリスルホン緻密層の孔をふさぎガスの分流を防止している。この複合膜ではシリコン層は分離には余り大きな働きをしてはおらず、ポリスルホン緻密層が主体的役割を果している。プリズムセパレーターでは、この素材を0.1~1.0mmの中空糸に製膜し、直径10~20cm、長さ3~6mの耐圧シェルに10,000~100,000本内蔵させている。この分離膜では $\text{H}_2, \text{He}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ が透過しやすく、 $\text{O}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}, \text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 脂肪族炭化水素は透過し難い。プリズムセパレーターの使用例はアンモニアバージガスからの水素の回収、ナフサハイドロメーターのオフガスからの水素の回収等種々あるが、図-4に1977年3月にMonsant社のテキサス・シティ工場で稼動したプリズムセパレーター1号機のオキソガス中の過剰の水素を分離

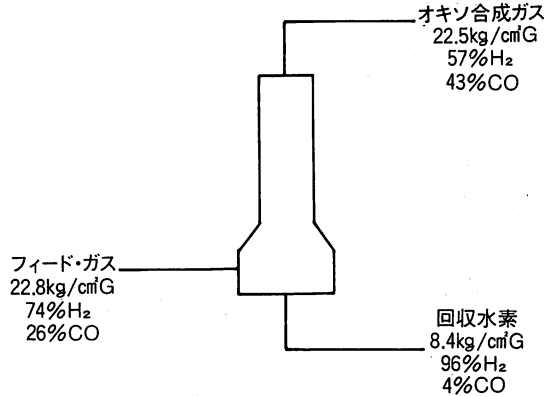


図-4 オキソ合成ガスのモル比調節

して H_2/CO の濃度比を調整するフローを示す¹⁷⁾。

牧埜らは種々のポリイミドを合成し、多孔質、均質膜を製造し $\text{H}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{N}_2$ の透過係数を測定している¹⁸⁾。3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノフェニルエーテル、オルソジアニジンを重合させたポリイミドの気体透過量は $\text{H}_2: 1.9 \times 10^{-6} (\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg})$ 、 $\text{CO}: 5.9 \times 10^{-8}$ でその比は32であった。また3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-DADEを重合させたポリイミドは、25℃で次のような透過係数を有していた。

$$P_{\text{H}_2} : 4.6 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}),$$

$$P_{\text{O}_2} : 3.5 \times 10^{-11} \quad P_{\text{CO}} : 1.5 \times 10^{-11}$$

$$P_{\text{N}_2} : 1.3 \times 10^{-11} \quad P_{\text{H}_2} / P_{\text{CO}} = 31$$

$$P_{\text{O}_2} / P_{\text{N}_2} = 2.7$$

(3) C_1 化学におけるガス膜分離

C_1 化学プロジェクトのガス分離・精製技術の研究開発には化学技術研究所、宇部興産、東洋紡、住友電工が協力して当っており、宇部興産はポリイミドを対象に多孔質膜、非多孔質膜の開発を行っている。東洋紡は高温で使用可能なシリカ系ガラスの無機多孔質膜とポリスルホン多孔質膜をベースとし、その上に機能性高分子をコーティングする複合膜を開発している。住友電工はテフロン多孔質膜をベースとし、その上に機能性高分子をプラズマ重合によりコーティングさせる

表4 C_1 化学における分離膜性能目標値

	使用圧力	最高使用温度	分離性能		透過係数
			H_2/CO (容量比)	CH_4/CO (容量比)	
多孔質 無機膜 有機膜	50kg/cm ² 以上	400℃ 150℃	2~3	—	$10^{-4} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{cm Hg} \cdot \text{sec})$ 以上
非多孔質 有機膜	50kg/cm ² 以上	100℃	20以上	2~3	$10^{-9} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{cm Hg} \cdot \text{sec})$ 以上

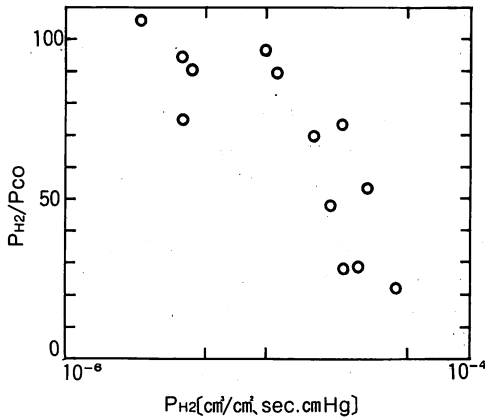


図-5 水素透過係数と H₂/CO 理想分離係数

表 5 気体の流れとモジュール膜面積

Cut	Complete mixing			Countercurrent		
	H ₂ % Reject	Membr. Permeate Area ^{m²}	Membr. Area ^{m²}	H ₂ % Reject	Membr. Permeate Area ^{m²}	Membr. Area ^{m²}
0.3	64.6	99.2	250	64.5	99.4	224
0.4	59.0	99.0	380	58.8	99.3	314

Feed: H₂ 75% - CO 25%, 500 Nm³/hr
 Operating Press: P_H = 50 kg/cm², P₁ = 10 kg/cm²
 Memb: P_{H2} = 1 × 10⁻⁶ cm³/cm²·sec·cmHg, Ideal sp. = 100

複合膜の開発を行っている。現在平膜段階で各社共表 4 に示す目標値をクリアしている。非多孔質膜に関する分離係数(P_{H2}/P_{CO})を図-5 に示す¹⁹⁾。

またモジュールの評価、解析にそなえて気体の流れによる性能への影響を検討しており、その 1 例を完全混合、対向流の場合について表 5 に示す。

委託 3 社は現在、中空糸製造、モジュール化技術の確立を図っている。

3.2 化学吸収法

吸収法には銅液洗浄法とそれを改良させた COSORB 法が代表的である。COSORB 法は Tenneco 社が開発し、1977 年にプリズムセパレーターと同様に Kirk Patrik 賞を受けている²⁰⁾。

この二つの方法はいずれも CO が銅液に吸収されることを利用しており、これは 1850 年に Leblanc²¹⁾ によって発表されている。しかし現在では銅液法は完全に COSORB 法に置き換えているのでここでは COSORB 法に言及する。このプロセスではトルエンに溶解した四塩化第一銅アルミニウム(CuAlCl₄・C₆H₅CH₃) が CO と選択的かつ可逆的に反応し吸収する。銅アルミニウム塩はトルエンに対して高溶解度を有することまた CO と CuAlCl₄ の間の結合が弱いので、CO の吸収・脱着が容易で、吸収塔及びストリップング塔が非常に少ない段数で済み、さらに脱着は低圧スチームで十

分行えるなどの特徴がある²²⁾。

COSORB 溶剤は H₂O, NH₃, H₂S などとは反応し、HCl などを遊離するため、予め除去しておかねばならないが、CH₄, N₂, H₂, COS, CS₂, O₂, CO₂ に対しては不活性である。

3.3 吸着法、深冷分離法

気体、液体等の分離に吸着作用が応用された例はかなり古くからあった。しかし吸着操作が大きく工業界に取り入れられたのは、1954 年に U. C. C. 社が合成ゼオライト(モレキュラーシーブ)を工業化、1957 年より大量生産するようになってからであろう。さらに 1959 年に ESSO R&E 社の C. W. Skastrom によって PSA (Pressure Swing cycle Adsorption) 法が実用化されて以来、高純度水素製造プロセスとして注目を集めており、U. C. C. 社では大型化のため Polybed P SA を開発し 100,000 Nm³/hr のガスを処理できるとしている²³⁾。

また深冷分離は低温下で液化混合ガスを蒸留によって分離する工程である。このため CO₂, H₂O 等低温で固化するものは予め除去しておかねばならない。H₂/CO が深冷分離器で蒸留され H₂ と CO に分離される場合それらの純度は深冷温度に関連があり、99% 近い H₂ を得るためには 60K 近い深冷操作が必要となる。また CO の純度を上げるには溶存 H₂ を除去しなければならないが、この溶存 H₂ はほぼヘンリー則に従うのでフラッシュさせ圧力を下げれば H₂ が除去される。

4. 最後 に

ガス分離・精製技術は C₁ 化学においても重要な役割を担っているが、プロジェクトで開発されている膜分離技術はもちろん他のプロセスにしても、それ一つだけで全てをまかなうことは困難である。このため個々の技術の改良、性能向上を図ると同時に、いくつかの方法を組合わせて全体に適合する最適システムを設計することが重要である。

参考文献

- 1) Bottoms, R. R., U. S. Patent 2,065,112 (1936).
- 2) 安部達夫, 並木信夫, P. Peterzen, ペテロテック, 3, (No. 3), 64 (1980).
- 3) 高橋建夫, 燃料協会誌, 53, 608 (1974).
- 4) Chemical Engineering, May 19, 57 (1980).
- 5) ibid, Nov. 30, 62 (1981).
- 6) Monsanto 社カタログ "Hydrogen Separation Systems" (1983).

- 7) Mitohell, J. V., *J. Roy. Inst.*, **2**, 307 (1831).
- 8) Graham, T., *Trans. Roy. Soc. (London)*, **153**, 385 (1863).
- 9) Shindo, Y., T. Hakuta, et al., *Proceedings of 3rd. WHEC, Tokyo, Vol. 1*, 325 (1980).
- 10) Shindo, Y., T. Hakuta, H. Yoshitome, & H. Inoue, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 120 (1983).
- 11) 亀山哲也ら, *東工試ニュース*, *化学工業資料*, **12**, 95 (1977).
- 12) 白田利勝, *サンシャインジャーナル*, **1**(4), 13 (1980).
- 13) 御園生誠, *化学経済*, 1981年1月号, p.112.
- 14) 伊藤直次, 白田利勝ら, *化学工学論文集*, **9**, 572 (1983).
- 15) Vieth, W. R., J. M. Howell, & J. M. Hsieh, *J. Memb. Sci.*, **1**, 177 (1976).
- 16) McCandless, F. P., *I. E. C. Pro. Des. Dev.*, **11**, 470 (1972).
- 17) 坂田勝, *化学装置*, **24**(6), 17 (1982).
- 18) 牧野弘ら, 特開昭56-157435.
- 19) 原谷賢治, 白田利勝ら, 第5回日本膜学会年会講演要旨集, 東京(1983).
- 20) *Chemical Engineering*, Dec. 5, p.122 (1977).
- 21) Leblanc, F., *Comptes Rendus*, **30**, 483 (1850).
- 22) Keyworth, D. A. et al. (早崎ら訳), *石油と石油化学*, **23**, 70 (1979).
- 23) 残間 洋, *ベテロテック*, **4**, 886 (1981).

