

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—51702

⑮ Int. Cl.³
C 01 B 3/32
4/00

識別記号

府内整理番号
7059—4G
7059—4G

⑯ 公開 昭和55年(1980)4月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤ 合成ガス中の重水素濃度を高める方法

横浜市神奈川区入江1—16—8
—823

⑥ 特 願 昭53—121463
⑦ 出 願 昭53(1978)10月4日
⑧ 発明者 宮下右司
大和市草柳1—17—8
⑨ 発明者 泉類詩郎

⑩ 出願人 昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑪ 代理人 弁理士 菊地精一

明細書

1. 発明の名称

合成ガス中の重水素濃度を高める方法

2. 特許請求の範囲

炭化水素の水蒸気改質法もしくは部分酸化法により水素を製造する方法において、水蒸気改質工程または部分酸化工程(以下改質工程といふ)または改質工程および／または一酸化炭素変性工程から排出されるプロセス凝縮水を再蒸発させて、水蒸気とし、改質工程および／または一酸化炭素変性工程に供給することを特徴とする合成ガス中の重水素濃度を高める方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水素ガスに含まれる重水素を濃縮する方法に関する。

更に詳しくは、ナフサの水蒸気改質、重油の部分酸化、その他炭化水素のこれら化学反応操作により水素ガスまたは水素ガスを含む合成ガスを製造する方法において、排出されるプロセス凝縮水

を、水蒸気として前記化学反応プロセスへ供給することにより、合成ガス中の重水素濃度を高める方法に係るものである。

天然水、ナフサ、重油等の構成元素の水素は通常、存在比(原子数%)で140～150 ppm程度の重水素を含有していることが知られている。またこれら原料を用いて種々の技術により水素ガスがアンモニア合用、合成天然ガス用、都市ガス用、メタノール製造用に製造されている。

これら種々の反応により生成する水素ガス、水および反応系から出る他の水において、水素ガス中の重水素存在比と前記水を構成する水素元素中の重水素存在比とは夫々、およそ125～135 ppm

および、およそ150～170 ppmになつていること

とが認められた。冷却剤ヒート交換器は大きいが上記の如く

重水素存在比が150 ppmの濃縮方法が多く問題を

本発明者等は、これら的事実に基き、脱炭酸工

程において炭酸ガスと同伴して出る水蒸気の凝縮

水、反応工程(例えばナフサの水蒸気改質法における変性工程)において発生する水蒸気の凝縮水、

ならびに改質工程および一酸化炭素変性工程にお

いて化学反応にあずからずに通過して出る水蒸気の凝縮水（以下、これらの凝縮水をプロセス凝縮水といふ。）を再蒸発させて水蒸気とし、改質工程または一酸化炭素変性工程に循環供給利用することにより重水素をより高濃度に含有する水素ガスを製造することに成功した。

即ち本発明の要旨は炭化水素の水蒸気改質法もしくは部分酸化法により水素を製造する方法において、改質工程、または改質工程および／または一酸化炭素変性工程から排出されるプロセス凝縮水を再蒸発させて水蒸気とし、改質工程および／または一酸化炭素変性工程に供給する合成ガス中の重水素濃度を高める方法にある。

本発明に用いられる炭化水素とは、天然ガス、液化石油ガス、ナフサ、重油、原油、重質油等をいい、部分酸化用原料に供されるが、特に前3者は水蒸気改質用原料に用いられる。

また、プロセス凝縮水は主として一酸化炭素変性工程、脱炭酸工程、圧縮工程等から得られ、これらの全部または一部を利用し得る。プロセス凝

(3)

再供給しない場合の値）から140 ppmまで高められた。

実施例 2

実施例1の場合と同じくナフサ1は改質工程A、一酸化炭素変性工程B、脱炭酸工程Cを経て合成ガス2としてとり出されるが、改質工程Aに供給される水蒸気4がボイラーFから直接供給され、一酸化炭素変性工程Bおよび脱炭酸工程Cから排出される凝縮水3はボイラーFに送られるが、当該凝縮水3は不純物として主として二酸化炭素、アンモニア等を含むためボイラー用としては不適当なためボイラーFにはいるまえにプロセス凝縮水精製工程Eを通す必要があり、この工程Eから出る精製水6がボイラーFに送られる。精製水6が用いられるため、供給純水7はそれ相当分減少させる。

このナフサの水蒸気改質を3日間連続運転実施した結果、原料ナフサ1中の重水素存在比 146 ppm、使用水蒸気5中の重水素存在比 148 ppmであつたにもかかわらず合成ガス2中の重水素存

縮水を蒸発させて得た水蒸気の供給工程は主として改質工程、一酸化炭素変性工程の全部または一部に供給される。

以下実施例により本発明の効果を説明する。

実施例 1

第1図は、ナフサの水蒸気改質法を模式的に示したものでナフサ1は脱硫工程（図示せず）を経た後、水蒸気5とともに改質工程Aにはいり分解される。改質工程A、一酸化炭素変性工程B、脱炭酸工程Cを経て合成ガス2としてとり出される。この場合、一酸化炭素変性工程B及び脱炭酸工程Cから排出される凝縮水3は加熱装置Dにより高温蒸気4となつて再び改質工程Aに供給される。これに伴い当然、前記水蒸気5の供給量は相当分減少させる。

このナフサの水蒸気改質を2日間連続運転実施した結果、原料ナフサ1中の重水素存在比 146 ppm、使用水蒸気5中の重水素存在比 148 ppmであつたにもかかわらず、合成ガス2中の重水素存在比が 125 ppm（凝縮水3を水蒸気4として

(4)

在比が 125 ppm（凝縮水3を水蒸気4として再供給しない場合の値）から 142 ppmまで高められた。

4. 図面の簡単な説明

第1図はナフサの水蒸気改質法においてプロセス凝縮水を高温蒸気として改質工程に直接供給するプロセス図であり、第2図はナフサの水蒸気改質法においてプロセス凝縮水を精製し、ボイラーを用いて高温蒸気として改質工程に供給するプロセス図である。

なお、主な符号について説明する。

- 1 …… ナフサ
- 2 …… 合成ガス
- 3 …… プロセス凝縮水
- 4 …… プロセス凝縮水の高温水蒸気
- A …… 改質工程
- B …… 一酸化炭素変性工程
- C …… 脱炭酸工程

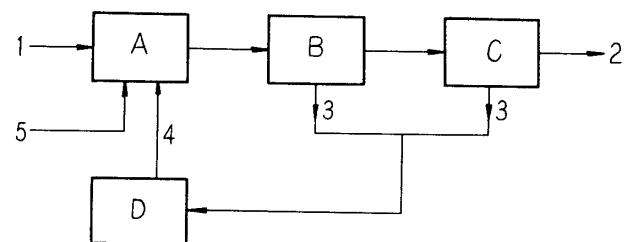
(5)

(6)

D …… プロセス凝縮水精製工程

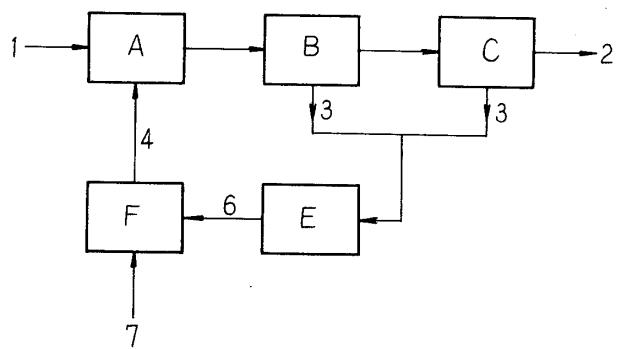
E …… ボイラー

第1図



特許出願人 昭和電工株式会社
代理 人 菊地精一

第2図



(7)