

1. 2. 1 水分量と「露点」

(1) 露点と沸点

純ガスの成分表、不純物である水の量を摂氏温度(°C)で示しているが、これは、水の「露点温度(dew point temperature)」である。

水分は、超高純度ガスや半導体材料ガス中に含まれる不純物の中では、特に影響が大きいものである。ガスに含まれ、容器に付着する極微量の水分のコントロール、ガスを使用する設備中の水分の除去(ドライダウン)、極微量の水分量の分析など、ガス屋にとって、水分とは非常にやっかいで最も重要な物質(不純物)である。ガス中の微量水分の濃度の表示に「露点温度」あるいは「露点」という尺度が用いられている。

水分量を表わす「露点」を考える前に、本来の科学(熱力学)の用語である「露点」と「沸点」について整理する。

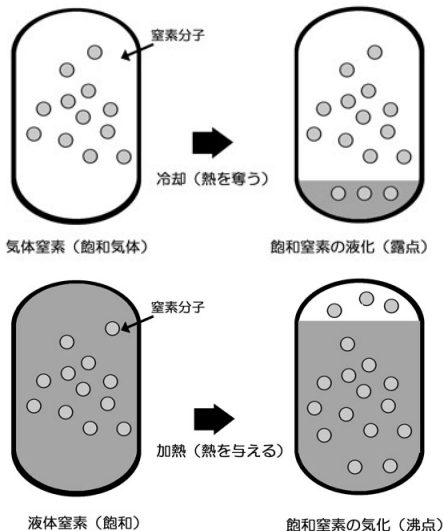


図 1-2-2 純物質の露点と沸点

ガスを冷却していくと熱力学線図の飽和蒸気線上で液化が始まり、この点を「露点」と呼び、その時の温度を「露点温度」と呼ぶ。サブクール液体を加熱していくと飽和液線上で気化(蒸発)が起こり、この点を「沸点」と呼ぶ。

用語としては、気体から液体への相変化点→露点、液体から気体への相変化点→沸点、という関係にあるが、純物質の場合、露点と沸点は等しいため、物性表には、沸点のみが表示され、露点という言葉はあまり用いられない。

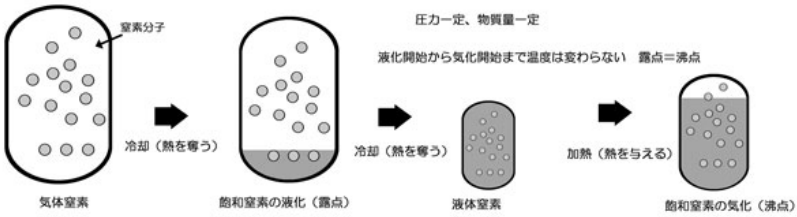


図 1-2-3-純物質の露点と沸点は等しい

図に示すように、液化開始点の温度（露点）と沸騰開始点の温度（沸点）は等しい。

しかし、一般的には、混合液体の沸点と、それと全く組成が等しい混合気体の露点は異なるため、蒸留操作や空気分離プロセスでは、沸点とは別に露点という用語も用いられる。

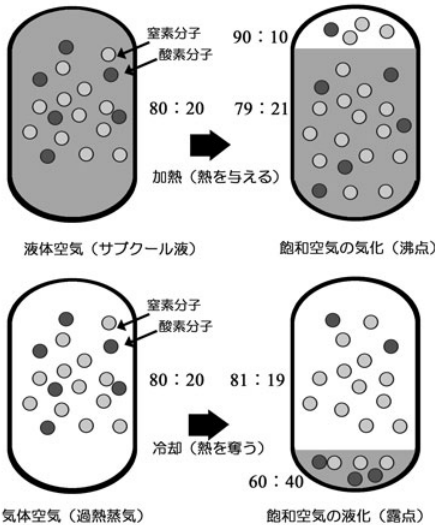


図 1-2-4-混合物の露点と沸点の違い

混合物では沸点だけでなく露点の考えが必要になるということを模式的に示す。

左の上の図は窒素：酸素が80:20の液体空気が沸点で気化する時の様子、左の下の図は同じ組成の気体空気が露点で液化する時の様子を示している。組成は、厳密に計算した値ではないが、いずれも気相中に窒素が濃縮し液相中に酸素が濃縮している様子を示している。

気相からみた露点と液相からみた沸点は、同じようにみえても、それぞれの組成は異なっている。したがって、同じ組成で考えると露点と沸点の値は異なるということになる。(沸点の方が温度が低い)

(2) 水分量を表わす「露点」

一方、空気やガス中に含まれる水分の量を表わす尺度「露点」は、物理的な相変化における露点とは全く意味の異なる別の用語として用いられてきた。

水分(水蒸気)を含むガスの温度が下がっていき、結露が始まる時、その温度とガス中の水分量には相関関係があり、その時の「露点(dew point)」あるいは「露点温度」によってガス中の水分量(濃度)を表わすことが行われている。この場合の露点は温度として表示されているが、実際に表わしているのは水分量である。

空気中の水分量が多く、「相対湿度」が100%になると結露が生じるが、この時の温度が、空気中の水蒸気に対する露点であり、飽和蒸気圧線図から水蒸気圧あるいは水分濃度を得ることができる。露点が高いガスは含まれるそこに含まれる水分量が多く、露点が高いガスは水分量が少なく、乾燥しているということになる。

産業ガスのガス製品は、基本的に非常に乾燥しており、そこに含まれる水分量は、極めて微量である。空気中の水分であれば、飽和蒸気圧に対する実際の水蒸気圧である相対湿度が用いられ、湿度50%といった表示で乾燥状態を示すことが行われている。しかし、産業ガスの相対湿度はほぼゼロ、完全に乾いた状態である。したがって、わずかに存在するガス中の水分量を表わすのに相対湿度を用いることはできず、微量の水分量の値を示す方法が必要である。

今では、ガス中の微量の水分を測定できる様々な装置(微量水分計)が開発されているが、昔は、乾燥しているガスの水分量を正確に測定することは容易ではなかった。そこで、ガスの温度を徐々に下げ、どこで結露が起こるかということを観測し、その時の温度でガス中の水分量を求め、表示するという測定方法が用いられた。温度を下げ、飽和蒸気圧を下げ、相対湿度が100%になって結露が起こる時の温度が、その時の水分量を示すという仕組みである。

「鏡面冷却式水分計」というガス中の微量水分を測定する装置がある。水分計の中に導入された試料ガスの温度を徐々に下げると、含まれる水分の結露あるいは着霜が起こり鏡面に曇りが発生する。その時の温度を正確に読み

取る装置が組み込まれ、水分量を測るという仕組みである。

測定された温度から水分量（濃度）を計算によって求めることができるが、測定温度そのものを水分量とする方法が広がり、微量水分を「露点」という尺度で表わすようになった。また、水分計のことを「露点計」と呼ぶこともあった。

露点（温度）が高いガスは、高い温度で結露が起こるため、水分量が多いガスであり、露点（温度）が低いガスは水分量が少ないガスということになる。表 1-2-1 に示される水分量、 -70°C 以下、 -80°C 以下、とあるのは、この温度よりも低い温度でなければ、水の凝結が起こらない、という程の水分量しか含まれていないということであり、非常に乾燥したガスであるということを表わしている。

結露・着霜状態を観測する冷却式の水分計（露点計）は、初期のものは、着霜が目測で行われたが、その後、観測方法も、機械式、フォト・ダイオード検出などに進化し、冷却方法の改良、温度の測定精度の向上などによって、より高感度のものが製作されるようになった。

現在では、結露・着霜の現象以外の測定方法を用いる水分量測定装置、たとえば静電容量式露点計などの水分計が増えており、他の不純物同様に、ガス中の微量水分量も、ppm や ppb で表わすことが可能である。しかし、初期のこのような水分測定方法と、結露、着霜から直感的にイメージされることから、「露点＝水分量」という尺度が現在でも使われている。

水（水蒸気）の結露は、混合ガス中の気体の液化現象であるから、正しくは、空気と水の混合ガスの気液平衡として考えなければならない。しかし、水の物性（特に分子間力）は酸素、窒素、アルゴンなどの空気中の他の成分の物性とは大きく異なっているため、冷却した時に、空気中の水蒸気だけが単独で液化し、空気の液化は無視できるほど少ないとみなすことが可能である。液体の水の中に気体の空気が溶け込むことがあっても空気そのものは液化しないと考えると、結露が起こる（水の凝縮が始まる）温度とその時の水蒸気の量の間に相関関係があると考えることができる。ガスを冷却した時、含まれる水分子だけが、選択的に液化するとみなすことによって、露点＝水分量が定義される。

図 1-2-2 の左は、窒素が液化し飽和液体と飽和蒸気が存在する状態を表わしている。温度は、平衡温度であり、純物質である窒素の蒸気からみた露点（液化）と液体窒素からみた沸点（気化）は同じである（標準大気圧で約 77K ）。

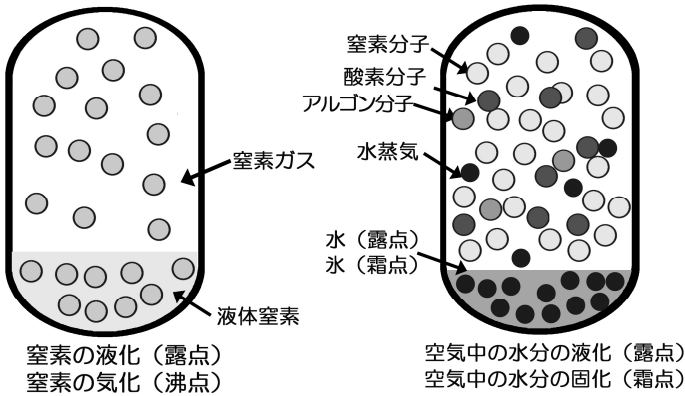


図 1-2-5-空気中の水の液化・固化と窒素の液化

図 1-2-2 の右の容器は、空気中の水分だけが液化している様子を示している。

図の左では窒素ガスと液体窒素が平衡にある状態を示しているが、図の右は、空気(酸素、窒素、アルゴンなどの混合ガス)の露点よりもはるかに高い温度(約 200K~300K)で空気中の水蒸気だけが選択的に、液化または固化している様子を表わしている。実際は、空気中の分子(酸素分子、窒素分子)と水分子、それぞれの間の分子間力が複雑に絡み合って凝集(液化)が起こるはずであるが、右図の例のような場合には、水分子どうしの分子間力だけが極端に大きく、その他の組み合わせ(窒素分子と水分子、酸素分子と水分子、酸素分子どうし、窒素分子どうし、酸素分子と窒素分子など)の分子間力をほとんど無視できるほど小さい。液相あるいは固相中の水と気相中の水(水蒸気)が平衡関係にあり、この場合、空気は気相中にのみ存在し、水の液化や固化に対して「不活性なガス」とみなすことができる。

厳密には水分子どうし以外に分子間の相互作用、分子間力が全く働かないということはないが、水分子の分子間力は非常に大きく、-100℃(約 180K)程度の温度では、酸素分子や窒素分子の液化は全く起こらないと考え、水だけが選択的に液化されると考えるのである。

分子の間に働く力が極端に異なり、水だけが選択的に液化するとみなせる場合、この場合の空気のように水分量の分析や測定に影響を及ぼさない不活性なベースガスのことを「マトリックスガス」と呼ぶ。

非常に厳密な分析計や水分量の研究では、条件を揃えるために、空気ではなく窒素ガスが用いられることもあるが、基本的には、窒素も空気も、露点

から求められる水分量の測定に影響を与えないマトリックスガスと考えることができる。

ガス中の水の液化あるいは固化温度は、マトリックスガスとは無関係に、水の飽和蒸気圧とだけ関係づけることができ、水の蒸気圧と全圧の比から空気中の水分の濃度（体積分率）が求められ、露点温度と水分の濃度を関係づけることができる。

図 1-2-6 に水分濃度と露点温度の関係を示す。

露点温度は、熱力学温度 (K) ではなくセルシウス度 (°C) で示されることが一般的であり、高純度ガス中の仕様を表わす表中の水分量は、-70°C 以下、-80°C 以下などと表示されている。図から、-70°C 以下の露点は、2.58ppm 以下の濃度、-80°C 以下の露点は 0.54ppm (540ppb) 以下の濃度に対応する。

なお、試料ガスの圧力（全圧）が異なると水分の量（水蒸気の分圧）が変わるので、通常的水分計は、標準大気圧を全圧とするように校正されている。そこで、露点から濃度の関係を正しく求めるためには、測定部の試料ガスの圧力に注意を払う必要がある。（試料ガスの出口側を塞いで測定部の圧力を上げてしまうと露点が高く表示される）

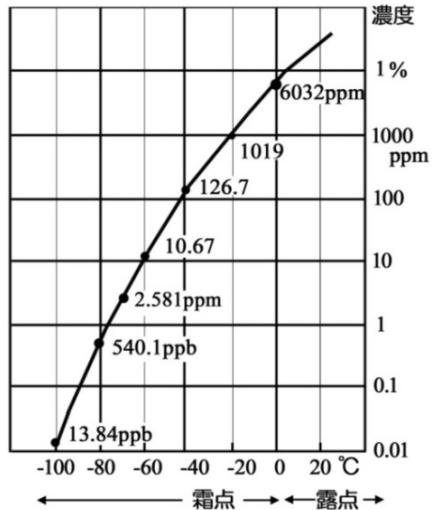


図 1-2-6-ガス中の水分濃度（対数目盛）と露点温度／霜点温度の関係

(JIS Z8806 湿度—測定方法：2001 より)

露以外の測定法では、ガスの違いが、測定値へ影響することがある（たとえばガス種による光の吸収の違いなどがある）ため、校正ガスと異なる試料ガス中の水分の測定では、その影響を考慮する必要がある。

ここで、ガス中の水分量は微量であるため、露点は非常に低く、実際には

水と水蒸気の平衡ではなく、氷と水蒸気の平衡となり、ガスの冷却時に起こる現象も、結露（凝縮）ではなく着霜（昇華）となることに注意しなければならない。

水の蒸気圧と氷の蒸気圧は異なるため、水は露点、氷は霜点（そうてん、frost point）に対応する。

図 1-2-7 に 0°C以下の水の蒸気圧と氷の蒸気圧（Tetens の簡易式による計算値）を示す。水（過冷却水）の蒸気圧の方が氷の蒸気圧より高いため、同じ蒸気圧（水分量）でも露点と霜点はかなり異なっている。水の蒸気圧と氷の蒸気圧は、0.01°Cでは、同じ値であるが、温度が下がるにつれ違いが大きくなり、露点-40°Cの蒸気圧と霜点-40°Cの蒸気圧では 30%近くも異なっている。

過冷却水（supercool water）は、凝固点以下の温度になっても固体にならず液体のままの水であり、準安定な状態の過冷却水に平衡な蒸気が存在する。

水は他の物質に比べて過冷却を作りやすく、自然界には過冷却水が多い。気象関係では、水の蒸気圧と氷の蒸気圧の違いが降水過程等に関与しているため、露点と霜点は明確に区別される必要があり、露点は過冷却水の蒸気圧、霜点は氷の蒸気圧に対応する。

これに対して、通常の産業ガスの製品に含まれる水分は極めて微量であり、氷の蒸気圧に対応する霜点は、-50°C以下となる。

このような低温の過冷却水が存在しないため、通常、露点と呼んでいるものは、実際は全て氷の蒸気圧に対応するもの「霜点」である。しかし、ガス中の微量水分計を「露点計」と呼んでいたという経緯もあり、産業ガスの業界では、0°C以下の水分量を氷の蒸気圧に対応するように求めているにも関わらず、水分量の呼び方は、霜点ではなく露点に統一されている。

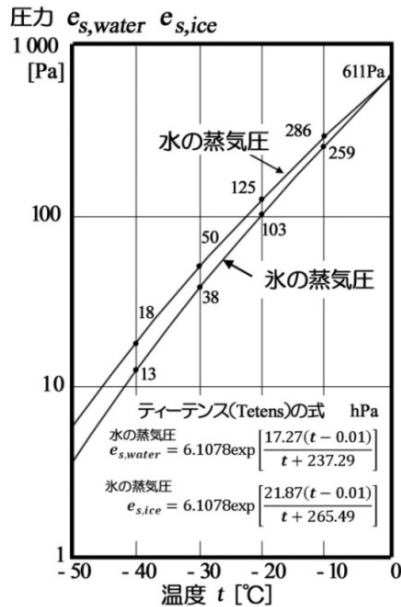


図 1-2-7-水の蒸気圧と氷の蒸気圧

ガスのハンドブックや手帳に「露点－濃度換算表」という便利な表があるが、ここには、「0℃以下は水の蒸気圧である」という注釈がついている。産業ガスの水分量は、厳密には全て霜点であり、呼び方は全て露点である。超微量水分量として「-80℃以下の微量水分量」と表示されている場合、実際は-80℃以下の露点ではなく-80℃以下の霜点を意味している。

超高純度ガス中の水分は、半導体製造プロセスなどに影響を与える。これを、できる限り少なくする技術が必要であるが、容器、配管、機器類に付着（吸着）している水分やガス中の微量水分を除去することは容易ではない。

超微量な水分量の標準を決めるのは容易ではなく、国の研究機関などでは、超微量水分のトレーサビリティに関する研究が行われている。厳密な測定では、条件をそろえるために、マトリックスガスには、空気ではなく超高純度の窒素が用いられ、水蒸気の発生には、超純水を用いた霜点発生装置、最新のCRDS微量水分計などが用いられている。

補足 1-5：露点計とその他の水分計

- ①光学ミラー式露点計：露点の定義に沿った直接測定法であり校正ガスを必要としない。信頼性が高く、各国標準研究機関が維持している。
- ②静電容量式水分計：センサー部は表面を金で蒸着した多孔質、金の膜を透過した水分が Al_2O_3 の細孔内に入り、Al と金の間の静電容量に変化を与える。出力は、露点-70℃付近から直線性がなくなり、-80℃付近で感度が低下する。多孔質を用いるため置換に時間がかかる。校正ガスが必要。
- ③水晶共振式水分計：センサー部に水晶共振子を用い、質量変化と共振周波数の差異を利用する。校正ガスが必要。
- ④五酸化リン電解式水分計：水が五酸化リンに吸収され、酸素と水素に分解するときの電解電流を用いる。校正用ガスが必要。
- ⑤大気圧イオン化質量分析計：試料中の水分子をイオン化して検出する。機器が高価でメンテ費用も大きい。校正用ガスが必要。
- ⑥キャビティリングダウン分光式水分計：高感度化された吸収分光方式。吸収強度を信号の時間減衰として計測。

CRDS（キャビティリングダウン方式レーザー分光法、Cavity Ringdown Spectroscopy）：キャビティリングダウン分光法は2枚の高反射ミラーで光学キャビティを構成、閉じ込められた光は反射の度に強度を減衰させながら

反射を繰り返す、一部の光はミラーを透過してくるので、その強度の減衰を観測することでキャビティー内の物質の密度と速度を測定する方法。

CRDS 装置は、中赤外の量子カスケードレーザー (QCL、GaAs/AlGaAs 系あるいは GaInAs/AlInAs 系の半導体レーザー、実用化は 1994 年と新しい) と高反射率ミラーキャビティを用いる超高精度の吸収分光装置である。信号の時間的な減衰、リングダウン信号を解析して微量成分の濃度を測定、高感度の微量水分測定に利用されるようになっている。

1. 3 空気分離 (air separation)

1. 3. 1 酸素の製造

(1) 化学反応による酸素の製造

酸素や窒素の元素を人間が作ることができないことは容易に分かるが、酸素や窒素の分子を作る方法、すなわち他の原料から酸素ガスや窒素ガスを製造する方法は、意外に知られていない。

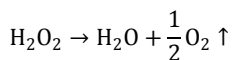
産業ガス以外の業種であれば、技術系の人であっても、酸素ガスは水の電気分解によって作られ、窒素ガスは何かの化学反応で作られていると思っている人が少なくない。酸素や窒素が工業用に大量に利用されていること自体が目立っていないため、その製造法にもあまり関心が向けられていない。

地球を掘れば、水素ガスや酸素ガスが出てくるということはないので、これらのガスは化学工場や製鉄所などで化学的な方法で作られているだろうということが容易に想像できる。水素ガスは、石油や石炭を原料にして化学反応によって作られていることはよく知られているが、酸素や窒素の原料が空気だということを知らない、あるいは、気にしたことがないという人が少なくないのである。

産業ガスの業界に1ヶ月もいると、空気を分離して酸素・窒素・アルゴンを製造することが当たり前になって、他の原料や製造方法を思いつかなくなる。したがって、あらためて、業界外の人から、なぜもっと簡単な水の電気分解を使わないかと問われると、うまく説明ができないことがある。

答えは、「分離する方が分解するよりもエネルギーを使わないから」であり「原料が豊富にあるから」であるが、他の製造方法との比較や具体的な数字がないと説得力に乏しいと感じることもある。初心に帰って、酸素の作り方を考えてみたい。

小学校や中学校の理科の実験では、過酸化水素水の触媒反応で酸素を作り出すことができると教えている。



過酸化水素 (hydrogen peroxide) は、不安定で酸素を放出しやすい。殺菌などに用いられる過酸化水素水 (過酸化水素水溶液) は、強力な活性酸素であ

るヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) を発生させやすく、過酸化水素の重量比が6%を超えると劇物に指定されるものである。

理科の実験では、比較的入手が容易な消毒用のオキシドール (3%程度の過酸化水素水、日本薬局方の名称) に触媒として二酸化マンガンを用いて、上記の反応式で、非常に簡単に酸素を発生させることができる。

過酸化水素は、漂白や洗浄などに利用され国内の年間生産量は20万トン程であるが、工業用の酸素の年間生産量は1000万トン程 (100億 m^3) である。オキシドールから酸素を発生させるのは、理科の実験は可能であるが、産業用としては全く実用的ではない。

化合物を分解して酸素を発生させる装置が実用化されており、宇宙船や一部の旅客機には、加熱によって酸素を発生させる「酸素発生カートリッジ」が装備されている (SFOG, Solid-Fuel Oxygen Generator)。

よく用いられる方法は、過塩素酸カリウム (KClO_4) あるいは過塩素酸リチウム (LiClO_4) などの加熱分解を利用するものである。通常は安定しているこれらの物質を加熱することによって酸素を発生させる方法が実用化されている。過塩素酸 (HClO_4) は強酸であり、過塩素酸イオンを含む結晶 (過塩素酸塩) は、強力な酸化剤として火薬や爆薬、爆竹、花火などに使用され、過塩素酸カリウムと過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4) がロケットの推進剤 (酸化剤) として使用されている。

酸素発生カートリッジに使用されている過塩素酸カリウムは、 400°C に加熱すると分解して酸素を発生、過塩素酸リチウムは 440°C で分解して酸素を発生する。

ただし、これらの物質は、各国で危険物として規制されており、日本の消防法では過塩素酸塩類は、危険物第1類 (酸化性固体) に指定されている。

図 1-3-1 の酸素発生装置は、ソ連の宇宙ステーション Mir (ミール) に搭載されたもので、その後、国際宇宙ステーション (ISS) にも緊急用酸素発生装置として装備されている、カートリッジひとつで、ひとり1日分の酸素600リットルが供給可能である。

宇宙船や宇宙ステーションのように、空気が入手できない環境では、呼吸



図 1-3-1-宇宙ステーション用酸素発生カートリッジ、(Solid-Fuel Oxygen Generator "Vika")、

出典：NASA-APPEL (Academy of Program/Project & Engineering -NASA)

用の空気は、基本的には、地球上から持ち込んだ酸素あるいは空気が利用されている。補給される酸素をできる限り長持ちさせるために、ステーション内では、酸素の再利用・再循環を行うための設備が整っているが、故障や事故などの緊急時にも酸素供給が行えるように、このような化学反応による酸素発生装置が用意されている。

この宇宙船用の酸素発生装置には、航空機用（旅客機用）の技術が利用されている。地上では、当たり前のように利用できる空気が、航空機ではどのように取り扱われているのか考えてみる。

国際線の旅客機は、成層圏の最下部、高度およそ10,000mを飛行することが多い。成層圏は対流圏（空気）よりも気象が安定しており、大気の組成は、対流圏とほぼ同じであるため、エンジンの燃焼用空気やその他の機器をそのまま使用することができるためである。しかし、この高度の気圧はかなり低いいため、そのままでは、人間は普通に呼吸することができない。そこで、操縦席や客室は、外気より圧力の高い「与圧キャビン」構造となっている。旅客機の「与圧システム（cabin pressurization）」では、エンジンの動力を利用した空気圧縮機が外気を圧縮して機内を加圧し、排気ハルブから空気を機外に排出して、与圧圧力を調整、空気圧の調整と空調（温度・湿度調整）が行われるようになっている。

キャビン圧を高くして地上と同じ圧力にすると中の人間は快適に過ごせるが、外気圧との差が大きくなると機体に負担（内圧）をかけることになり、また、繰り返し使用されることによる金属疲労も懸念されるため、機内の圧力は地上の圧力よりもやや低い圧力に調整されている。この時の圧力を、標高に相当する気圧として「与圧高度」と呼ぶ。キャビン圧は、一般的に高山病（航空機の場合は「減圧症」）が発症しないとされる与圧高度、2000m～2400m程度（約0.8気圧）に設定されている。空気分離装置の空気圧縮機は、大気圧（101kPa）の空気をおよそ500kPaほどに圧縮するが、与圧キャビンシステムでは、270hPa（-50℃）程の大気（外気）を800hPa（20℃）程に圧縮して供給している。

新世代の旅客機ボーイング787型機のように軽量で強度の高い炭素繊維の機体では、運用時の内圧を高くすることができるため、最大与圧高度は1800mまで下げることができる（気圧を高くできる）、さらに錆びにくい材質のため空気を過剰に乾燥させずに済むため、従来の旅客機よりも快適な居住環境が得られるようになっている。

予圧システムでは、空気圧縮機による加圧システムと排出システムによってバランスされているが、機内の圧力が上がり過ぎないようにするための安全弁が備えられている。一方、逆に機内の圧力が急激に低下して、空気圧縮機による空気の昇圧が間に合わないような場合は、予圧ではなく、乗員・乗客に直接酸素ガスを供給して対応するシステムが採用されている。

通常は、与圧高度 3000m 以上（約 70kPa 以下の気圧）になると自動的に酸素マスクが展開されるようになっている。飛行中の航空機の乗員に酸素を供給する方法には、酸素ガスシリンダー（いわゆる「高圧酸素ボンベ」）から供給する方法、化学反応によって酸素を発生させる方法、液体酸素容器から供給する方法、の3通りがあり、旅客機の場合は、高圧シリンダーからの酸素ガス供給設備または、化学反応による酸素発生設備が装備されている。

操縦室の場合は、飛行高度によっては、通常時でも酸素マスクの装着が義務付けられているため、酸素ガスは、搭載される酸素シリンダーからパイピングによって供給されている。しかし、超高圧の酸素容器や金属の配管類は重量が嵩むため、緊急時にのみ酸素供給が必要となる客室には、軽量コンパクトな化学反応型の酸素発生装置が採用されることが多くなっている。

図 1-3-2 は、客室用のカートリッジ型酸素発生装置（SFOG あるいは chemical oxygen generator）である。客室用酸素マスクを装着すると自動的に点火、加熱によって酸素ガスが発生するしくみになっている。旅客機用のものとしては、酸素発生材料として、 NaClO_3 を主成分に BaO_2 や KClO_4 などを混合したものなどが用いられている。

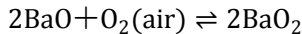


図 1-3-2-旅客機客室用の酸素発生装置、出典 B/E エアロスペース社の Chemical Oxygen Generator

(2) ブリン・プロセス

最初に酸素の工業生産に成功したのは、英国のブリン兄弟であり(1886年、アーサー・ブリン、レオン・ブリン、Arthur Brin, Leon Quentin Brin)、化学反応による酸素発生システム、ブリン・プロセス (Brin Process、バリウム酸素プロセス) が用いられた。

ブリン・プロセスは、酸化バリウムを500~600°C (1000°F) に加熱して空気中の酸素と反応させて二酸化バリウムを生成、これを 800°C (1400°F) に加熱して酸素を放出させて取り出す。^{※補足}



左から右への反応では、酸素は空気から供給され、右から左への反応の時に酸素が気体として採取されるので、結果として空気から酸素だけが分離されることになる。

この反応は、ジョセフ・ルイ・ゲイ=リュサック (1778~1850年、フランス) とルイ・ジャック・テナル (1777~1857年、フランス) が19世紀初頭に発見 (1811年) したものである。ゲイ=リュサックはシャルルの法則を発見し温度の概念を発明、ルイ・テナルは過酸化水素の発見で知られる。

ジャン・バティスト・ブサンゴー (1802~1887年、フランス) は、ゲイ=リュサックらが見出したこの反応を繰り返すことによって酸素を発生させるプロセスを確立しようと試みた (1852年)。

しかし、ブサンゴーが行った実験では、反応が数サイクルしか続かなかった。ブサンゴーの元で学んでいた英国からの二人の留学生アーサー・ブリン、レオン・クエンティン・ブリン兄弟は、空気中の二酸化炭素から炭酸バリウムが生成できることを見出し、水酸化ナトリウムを用いて空気から二酸化炭素を除去することを思いつき、この方法で原料空気を処理して問題を解決、1サイクル1~2時間で繰り返し可能な酸素製造プロセスを完成させた。

最初の工業用酸素の原料は空気であったが、蒸留分離プロセスではなく空気と酸化バリウムの反応プロセスであった。反応温度を見ると、エネルギーを多く消費するかなり大変なプロセスと想像できる。

ブリン兄弟は世界で初めて酸素の工業生産に成功、彼らが起業したブリンズ・オキシジェン社 (BOC社、Brins Oxygen Company) は、世界最初の酸素会社であり、後に、ブリティッシュ・オキシジェン社 (BOC, renamed British Oxygen Company) と改名 (1906年)、世界有数の酸素会社となり、現在は、

リンデ・グループに属している。



図 1-3-3 ブサンゴー
出典：Wikipedia



図 1-3-4 プリン兄弟
出典：BOC 社 BOCOnlineUK



補足 1-6：プリン・プロセスに関する情報

プリン・プロセスは、古い酸素の製造プロセスであり、深冷分離法や吸着分離法で酸素が製造されるようになってからは工業的に利用されなくなったため、現在は情報が少なく、そのプロセスや装置を正しく理解する方法がない。

ガスレビュー増刊「空気分離のすべて」（1992年9月、「混沌の探求から生まれた空気分離の技術変遷史」）にプリン・プロセスに関する解説記事がある。「一酸化バリウムが酸素を1000℃で吸着、1700℃に昇温すると酸素を離脱する」と記されている。しかしここに示されている温度は、工業用の化学反応としては異常に高く実現困難である。「吸着」や「離脱」といった説明も意味が不明である。ハインリヒ・カイザーが吸着という言葉を発明したのは1881年、プリン・プロセスが研究された頃にはまだこの用語は定着していない。そこで、温度は、°Fではなく℃に読み替え、吸着は、化学反応による酸素の吸収、離脱は、酸素の放出と読み替える方が合理的と考えて、前述の数値に書き換えた。また、実際に商業化された時のプリン・プロセスは、温度制御ではなく、圧力制御によって行うように改良されており、高圧で酸素を吸収、低圧で酸素を放出するものになっている。これによって酸素の吸収・放出の時間がかなり速くなった（1～2時間）とされている。

(3) 分解と分離の比較

最初の工業用酸素の製造は、空気を原料とした反応プロセスであったが、最もよく知られている酸素の発生方法は、水を原料とした電気分解である。

水は水素と酸素の化合物であるからこれを電気分解 (electrolysis) して水素と酸素を発生させる電気化学的反応は、BOC 社のプリン反応や空気の液化よりもさらに 100 年前から知られている。

基本的には、水と電気があれば、電解装置 (電気分解装置) で水素と酸素が発生できる。これも理科の実験では非常によく取り上げられる。

実験室のものよりもずっと大きな産業用の水電解装置としては、淡水を原料として水素を発生させる電気分解装置や、化学プラントや発電プラントを守るための海水電気分解装置 (海水を電気分解して次亜塩素酸を生成して海洋生物や微生物による被害を防ぐ) などがある。

実用化されている水素発生用の水の電気分解装置は、深冷空気分離装置に比べるとコンパクトであり、比較的容易に水素を発生させることができるが、目的は水素の発生用であり、同時に発生する酸素は回収されるようにはできていない。

これに対して、深冷空気分離装置は化学プラント (酸素製造工場) である。日本では、高圧ガス保安法 (法律) に準拠して設計・製作・建設され、通常は連続運転によって 30~40 年間、保守・点検されてプラントが運営されるというものである。誰でもが手軽に設置して、酸素を製造できるというものではない。

したがって、電気分解装置を改造して水素だけでなく酸素も回収できるようにした方が、深冷空気分離装置で酸素を製造するよりも、はるかに手軽であるということが容易に思い浮かぶ。

しかし、それでも産業ガスである酸素の原料は、水ではなく空気である。その理由は、製造に必要なエネルギーの違いである。

水素燃料電池 (fuel cell、FC) では、水素と空気中の酸素が反応して水が生成する時に、大きな電気エネルギーが生みだされる。日本語では「電池」



図 1-3-5 深冷空気分離装置の外観、出典：太陽日酸 WEB サイト

と呼んでいるが、実際は太陽電池（PV）同様、電気を貯める電池（battery）ではなく、燃料（水素）を供給して電気に変換する発電装置（generator）である。

燃料電池は、熱機関を介さずに直接発電を行うため、効率がよく、水素燃料電池自動車（FCV）は、走行時に有害ガスや温暖化ガスを排出しない次世代の自動車として期待されている。最近、市販が開始されたトヨタ自動車のMiraiは、約60リットルの水素タンクを2本搭載（容積122.4リットル、充填圧力70MPa）し、ここに充填される約5kgの水素から得られる電気エネルギーで、ガソリンエンジン自動車並みの航続距離を得ている（JC08モードでの走行距離650km）。

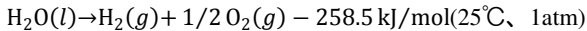
ガソリンや軽油を用いた内燃機関のエネルギー変換効率は、あまり高くなく、燃料が持つ化学反応のエネルギーの多くが機械損失や熱エネルギーとなり、走行に利用されるのは15%ほどといわれる。しかし、それでも、積載性（重量比）という点では、化学電池に比べて非常に優れている。車体重量1.5トンほどのガソリン・エンジンの乗用車が積載する燃料は通常50kgほどである。これは乗員などを含む車体総重量の約3%にしか過ぎない。満タンだと車体が重くなって、燃料消費率が上がるので、燃料は満タンにしない方がよいという都市伝説は全く定量的ではない。これは、重量比で50%の燃料を搭載し1万kmも飛行する航空機や、車体重量の15%もの燃料を搭載して、高速で走行、すぐに消費してしまうレーシングカーなどと混同したものである。実用的な自動車の場合、燃料が満タンの時と半分の時の総重量の違いはわずか1~2%、航続距離や燃料消費に与える影響は、車種や乗員、積載物の違い、タイヤなどの状態の方がはるかに大きい。ガソリンは、非常に効率のよい燃料であり、わずか数十kgで1.5トンもある乗用車を500~1000kmも走らせるほどのエネルギーを取り出せる。

しかし、水素を利用するFCVの搭載燃料は、ガソリンよりもさらに一桁少ない。現在、市販が開始されている日本製のFCVは車重が1800kgもあるが、水素の搭載重量はわずか5kg、重量比で0.3%しかない。さすがに、ここまで軽いと満タンの方が重いなどと言う人はいない。現在は、超高圧の水素タンクを搭載し、高圧機器や、燃料電池、二次電池など、様々なハイテク機器を搭載しているため、従来のガソリン・エンジン自動車よりもかなり重くなっている（10~20%）が、それでもわずか5kgの水素から得られる航続距離は十分に実用的である。

このように水素から取り出せる電気エネルギーは非常に大きいので、燃料電池とは逆反応である水の電気分解反応によって水素と酸素を得るには、非常に大きな電気エネルギーが必要であるということが想像できる。

水（液体）から気体の水素と酸素を作るときの反応は、次の吸熱反応である。

水の電解反応式：



この式の右辺に示されているエネルギーは、反応のエンタルピー変化を表わしているが、このうちどうしても電気エネルギーとして必要なのは約 83%、残りは、熱エネルギーで供給できるとされている。

水電解による酸素製造のエネルギー原単位（げんたんい）を評価するために、上式の反応の全エネルギーを産業ガスの業界でよく使われる単位に換算すると、次のようになる

$$3.5\text{kWh}/(\text{Nm}^3 \cdot \text{水素}) \text{ あるいは } 7.1\text{kWh}/(\text{Nm}^3 \cdot \text{酸素})$$

ここで、

$$1\text{kWh}=1(\text{kJ/s})\text{h}=3,600 \text{ kJ}, 1\text{Nm}^3=44.64\text{mol}, 1\text{kJ/mol}=0.0124\text{kWh}/\text{Nm}^3$$

とした。

kWh（キロワット・アワー、キロワット・時）は、よく用いられるエネルギーの単位である。単位を SI で統一するならば、エネルギーの単位は MJ（メガジュール）や TJ（テラジュール）であるが、機械装置の場合、[動力(kW) × 稼働時間(h)]で消費エネルギーを表すことが便利であるため、この kWh が多用されている。

SI や JIS の考え方からは、動力に時間を掛けてエネルギーを表わすのは、Ws（ワット秒）とすべきであるが、kWh（キロワット時）は、SI 併用単位として認められており、日本の計量法でも使用を認めているエネルギーの単位である。

キロワット時は、電気料金の取引単位にも長く用いられているので、自分で電気料金を払っている人であれば、この単位で表わした電力単価や使用した数量を理解、実感できるはずである。キロワット時は、産業にも生活にも浸透したエネルギーの単位である。

また、この値が非常に大きくなった時は、メガやギガを使うところを、キ

口は、そのままにすることが習慣的に行われており、10億ワット時は、1ギガワット時というよりも、100万キロワット時とした方が分かり易い。電気出力100万キロワットの発電所が1年間8600時間稼働すれば、86億キロワット時の電力を発電したというように使うことができ、キロワット時は、学術用語ではないが、実用的なエネルギーの単位として定着している。

Nm^3 は、 0°C 、 1atm (101.3kPa) の気体の体積で表示する「物質の量」であり、産業ガス業界では、日常的に用いられる。

読み方は、「ノルマル・りゅうべ」または「エヌ・りゅうべ」である。

空気や酸素は、「標準状態」では、ほぼ「理想気体」とみなせるので、1モルのガス分子の占める容積 0.0224m^3 から上記の換算ができる。表示は、体積であるが、物理量としては物質の量であり、モルを置き換えたものである。したがって、体積で表示されていても、実際はガスの容積ではなく、モルと同等の意味を持つので、勘違いしないように注意が必要である。露点が温度表示で水分量を表わすように、 Nm^3 は、体積表示で物質の量を表わしている。

また、換算の前提は理想気体であるが、実際にその体積の理想気体が存在するかどうかは関係なく、 0°C 、 1atm (101.3kPa) における仮想の体積に換算する方法（取り決め）であるから、実在気体や液体であってもその量を Nm^3 に換算し表示することが可能である。

したがって、タンクローリーや貯槽などに 8000Nm^3 などと書かれているのは、体積 8000m^3 の液体窒素が入っているのではなく、 8000Nm^3 の量の窒素（約 357kmol ）が液体として入っていることを示しており、これをガス化した時にちょうど 8000m^3 になるというものでもない。

なお、「りゅうべ」の読みは、日本語の立米（立方メートル、りゅうべい）から来ており、正確に「ノルマル立方メートル」と読まれることの方が少ない。不動産物件で、面積 m^2 を平米（へいべい、へいべ）、と読むのと同じである。5万りゅうべ（ $50000\text{Nm}^3/\text{h}$ ）の酸素製造装置は大型プラント、1000りゅうべ（ $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ ）の酸素製造装置は小型プラントである。

「ノルマル」とは、「普通」、「規格化されたもの」「基準」「正規化」などを表わすが、ここでは「気体の標準状態」※補足を意味する。なぜか英語読みのノーマルではなく、ドイツ語、フランス語読みである。「ノルマル・りゅうべ」は、日本語だということを忘れないようにしたい。外国の人にはこの読みは通じない。（normal cubic meters / Normalkubicmeter）。

補足 1-7：気体の標準状態

Nm^3 が定義された時の「標準状態」は、「昔の標準状態」であって、現在の標準状態ではない。

「STP：標準温度圧力」は、かつて、 0°C 、 $1\text{atm}=101.325\text{kPa}$ で定義されていたが、IUPAC が 1981 年に標準圧力の変更を推奨し、1997 年に「標準状態」は、「 0°C 、 100kPa 」となった。STP とは、Standard Temperature Pressure、IUPAC とは International Union of Pure and Applied Chemistry、国際純正・応用化学連合の略である。

したがって、古い基準を知っている人は、「理想気体 1 モルは、標準状態で 22.414 リットル」と記憶している人が多いが、1997 年以降は、「理想気体 1 モルは、標準状態で 22.711 リットル」と書くのが正しい。1 モルの定義が変わったのではないが、標準状態の定義が変わったので、1 モルの理想気体の容積は、22.4 リットルから 22.7 リットルに減った。

定義変更から 20 年近い年数がたっているが、この定義変更に対する物性研究者、学会、教育現場などでの議論や混雑が残っている。そのため、日本では、1 モルの気体は、標準状態で 22.7 リットルとしている教科書と、未だに、標準状態で 22.4 リットルと書かれている教科書がある。教育現場が混乱しているため新しい教育を受けた人の中にも 22.4 リットルと習った人も多いようであり、古い教育を受けた人が「22.4 リットル」、新しい教育を受けた人が「22.7 リットル」と、単純に分かれているという訳ではなさそうである。中には教える側が標準状態の変更に気付いていない場合もありそうである。

IUPAC は国際的な権威であり、米国で物性標準を取り仕切る NIST（アメリカ国立標準技術研究所）や国際規格標準化団体であるの ISO（国際標準化機構）なども新しい標準状態を取り入れているため、今や 1atm は「標準」とは呼べなくなっている。また標準の圧力だけでなく、標準の温度も分野や業界によって様々な取り決めがあるため、いくつもの「標準状態」の組み合わせが存在する。業界ごとに勝手に標準状態換算を決めることが多く、注釈なしに「標準状態」の文字を使うことは非常に難しい。

特にガスの物性を調査する時には、その物性値が発表された時代や組織・機構によって標準が異なることがあるので、細心の注意が必要である。

Nm^3 の「ノルマル」の本来の意味は、スタンダードと同じ「標準」であったが、今は国際標準ではないので、 Nm^3 は、「標準状態の体積」と書くので

はなく、少々長いが、「0°C、1atm の理想気体の体積となる物質の量」と表わすのが正しい。

流量計では、同様の「ノルマル換算」で、NL/min という使われ方もある。
 $1000\text{NL}=1\text{ Nm}^3$ 、 $16.7\text{ NL/min}=1\text{ Nm}^3/\text{h}$ 。

ここで、リットル (l) と分 (min) は、SI ではないが、SI 併用単位として認められている。リットルは正しくは小文字のエルであるが、数字の 1 との判読が難しいため ltr、litre も可能である（ちなみに初期のタイプライターには数字の 1 がなく、エルを代用した）。SI の基本は、人名だけが大きくて、L は例外的に大文字の使用が可能である。「ℓ」は現在使用できない。

話しを分離のエネルギーに戻す。

空気を分離して酸素を得るには、分離の前後の2つの状態のエネルギーの差に相当する分離エネルギーが必要となる。空気から酸素を得るのに必要なエネルギーは、方法や過程によらず、混合状態（空気）と分離状態（酸素と他のガスが分かれた状態）の熱力学量（エントロピー）を比較することによって求められ、 $0.08\text{kWh}/(\text{Nm}^3 \cdot \text{酸素})$ と計算できる。これは、熱力学的に必要なとされる最小限のエネルギー（理論値）であって、機械損失などは含まない。

電気分解による酸素の製造と空気分離による酸素の製造に必要なエネルギーを比較すると、次のようになる。

水の分解（理論値）：	7.1 kWh/ (Nm ³ ・酸素)
	3.5 kWh/ (Nm ³ ・水素)
空気の分離（理論値）：	0.08 kWh/ (Nm ³ ・酸素)

分解と分離では、必要なエネルギーが 90 倍も異なる。

この違いは、非常に大きな水素の燃焼熱や燃料電池自動車が保有するエネルギーと、通常は、ほとんど考慮されることのないガスの混合熱を比較すれば、直感的に分かることだが、具体的な数字にするとよりはっきりする。

製造に関わるエネルギーが二桁近く異なるということは、工業的には、選択の余地がないほど大きな違いといえる。

実際に実用化されている水電気分解装置は、水素の発生装置であって、高濃度の酸素を回収できるようには設計されていないが、ここでは仮想の水素・酸素製造装置を考えることにする。

電気分解による酸素の製造装置は一般には流通していないが、宇宙開発には利用されている。国際宇宙ステーションには、呼吸用の空気のために酸素タンク、空気タンクなどが用意されているが、使用された酸素の再利用が行われている。

呼吸に使用された酸素は、水蒸気や二酸化炭素として呼気に含まれステーション内部に排出されるが、内部の空気は空調設備によって除湿され、回収された水を電気分解して酸素を発生させる装置がある。酸素発生カートリッジは緊急用であるが、水を電気分解する装置は通常酸素発生装置である。

通常（地上）の水電気分解装置では、水素が製品であり酸素は廃棄されるが、宇宙ステーション用の電気分解装置は、酸素が製品であり、水素は外に捨てられるか、あるいは副産品として、二酸化炭素との反応に利用されて、再び水にリサイクルされる。

水を電気分解して酸素を発生させる装置は、宇宙ステーションという特殊な条件ではあるが、実在するので、地上でも水の電気分解によって酸素を製造する装置は技術的には製作可能である（水素と酸素の発生量が2倍異なるため、圧力制御などは異なる）。

実用的な電気分解装置の効率は、およそ60～90%であり、報告されている原単位は、およそ4～6kWh/(Nm³・水素)であり、より高効率の装置では、原単位が4kWh/(Nm³・水素)を下回るものもあるという。したがって実用的な水素の原単位から、酸素の原単位は、8～12kWh/(Nm³・酸素)と想定される。

一方、深冷空気分離装置は、様々な不可逆過程、熱プロセス（圧縮、膨張、冷却、昇温、熱交換、液化、気化）を経て分離が行われ、機械のロスによるエネルギー消費や効率を考慮しなければならないので、実際は、分離エネルギーのおよそ5～10倍のエネルギーを必要としている。

実用的な原単位は、0.4～1kWh/(Nm³・酸素)である。ただし、酸素の製造原単位は、原料がただであることから、製造コストを類推させるため、産業ガスの会社では、個々の装置の原単位を公表していない。また実際の原単位は、ガス製品の仕様や装置にかけられる設備コストなど、様々な条件によって装置毎にかなり大きく異なるため、装置の仕様が理解されずに数字だけ



図 1-3-6-ISS 宇宙船内の電気分解による酸素発生装置“Elektron”、ロシア製

が一人歩きするというのも困るので、原単位は言わないのが普通である。
ここでは、文献値を使用することにする。

水電気分解による酸素製造（実用装置）： $8\sim 12\text{kWh}/(\text{Nm}^3 \cdot \text{酸素})$
深冷空気分離（実用装置）： $0.4\sim 1\text{kWh}/(\text{Nm}^3 \cdot \text{酸素})$

電解装置の効率が高いので、実用装置では、理論値に比べて、電解装置と分離装置の差がかなり縮まる。しかし、それでも、電解の方が分離よりも、エネルギー原単位が8倍から30倍も大きい。電解装置の効率は既に高いため、これほど大きな差を技術的に埋めることはできない。水の電気分解による酸素製造は、エネルギーの点からは、非実用的であることが分かる。

しかし、ここで、酸素を水素製造時の副産物としてとらえれば、酸素製造のエネルギーは無視あるいは、もっと別の方法で算出してもよいと考えることができるかも知れない。空気分離でも酸素の副産物を窒素と考えると窒素の製造原価が評価できなくなるため、副産品のコストをゼロとする考えは成り立たないが、ここでは、水素と酸素を製造するためにかけたエネルギーやコスト、労力を全て水素に押し付けて、酸素はついでに製造されたものとして、エネルギーを無視して、必要な酸素の量が得られるかどうかだけを試算してみることにする。

日本の電力消費は、国別では中国、米国について3番目に多く、一人当たりでは、カナダ、米国、韓国について4番目に多い。経済規模も大きいのが、社会の電化が進んでいるため、電力多消費国となっている。日本の一世帯当たりの平均的な電力消費量は、月間約300kWhである。1970年は、120kWh/月であったので、この30年間で家庭電力の消費が急激に増えたことが分かる。この大きな電力需要をまかなうために1980年代に多くの発電所が建設された。

一般家庭の電力使用量が生活実感として分かり易いので、これを使って電気分解で水素と酸素を作ること考える。水電解装置の原単位を5kWh/(Nm³・水素)とすると、電気分解で得られるガスの量は、月間、水素60Nm³(5.4kg)、酸素30Nm³(43kg)となる。エネルギーの単位をkWhにまとめておくと、このような場合、計算が非常に簡単になる。

一般的な酸素の高圧ガス容器（比較的よく目にする黒いボンベ）には、約15MPaの圧力でおおよそ7Nm³の酸素が充填されているから、1ヶ月の1軒の電力で水を電気分解して生産できる酸素の量は容器4本分、水素は8本分となる。水素は、FCVであれば約1回分が充填できる量になる。

30A 契約で 300kWh 使用すると約 1 万円ほどの電気料金になり、これで容器 8 本の水素ガスの製造ができるが、これにガスの圧縮費用と原料費（空気はタダだが水はそうではない）などが加わるので、電気分解で水素を発生させるというのは、一般家庭の電気からみると非常にコストがかかることが分かる。

現在の、家庭用太陽光発電であれば、平均では 1000kWh/（1kW・年）の性能が見込める（太陽光発電協会）ので、屋根に 4kW の設備（家庭用のモジュールでおよそ 16 枚、20～30m²）があれば、およそ 333kWh/月の発電量が得られる。したがって、屋根に設置した太陽光発電で電気分解が可能であれば、FCV 半月分の水素 60Nm³ と 30 Nm³ の酸素を作ることができる。もちろん一般家庭で高圧水素を充填したり酸素を容器に詰めたりはできないが、電気分解によるガス生産エネルギーが何となく実感できる。ここで、コストは水素が負担し、酸素はついでにタダで手に入るとしても、300kWh のエネルギーから得られる酸素ガスがわずか 7Nm³ しかないということが問題である。

製鉄所向けの一般的な深冷空気分離装置は、1 装置で月間およそ 3,000 万 Nm³ の酸素を製造・圧送しているが、この酸素を電気分解で作るとすると、3000 万 Nm³/月÷30Nm³/月、すなわち 100 万世帯分の電力が必要となる。日本国内の年間酸素生産量、100 億 Nm³ を電気分解で生産するとなれば、2800 万世帯分（日本の全世帯数 5560 万軒の約半分）ということになる。

ここで、酸素の生産量を、年間約 100 億 Nm³ としたのは、経済産業省が毎年発表する化学工業統計年報（YEARBOOK of Chemical Industrial Statistics）を参考にしたものである。たとえば 2012 年 1 月の酸素ガスの生産能力は 13.87 億 m³/月、稼働率 63%、液体酸素の生産能力は 1.1 億 m³/月である。これから、キリのいい数字として 100 億 m³/年とした。この数字は、産業ガスの業界団体である JIMGA や業界誌の統計と比べるとかなり大きい（2014 年の JIMGA の統計では 20.6 億 m³/年）。経済産業省の統計は、酸素製造の自家使用などを含めた国内の生産能力値であり、産業ガス業界の販売量とは大きく異なっている。ビジネスの規模としては業界の統計資料を用いるべきであるが、ここでは全ての酸素製造装置の生産規模を考えることにした。

一方、国内で生産されている水素は、同じ経済産業省の資料から、年間 150 億 Nm³ であるが、ほとんどは自家使用となっており、外販用は 3 億 Nm³ 程度とかなり規模が小さい。水素の原料は、石炭あるいは石油であるが、これを、全て水の電気分解に置き換えたとしたら、副産品として 75 億 Nm³ の酸素が得られ、国内の酸素の 75% が供給可能ということになる。量的にはつじ

つまが合いそうであるが、日本の全世帯の約半分の電力を水の電気分解だけに使うことになり、これだけの電力を水素と酸素の製造のために使用することは全く現実的ではない。産業用の酸素の製造を水の電気分解で行うことは、現実的には不可能である。