



## 分離膜を活用したアンモニア混合ガス中の水分除去技術の開発

### Development of Technology for Removing Water in Ammonia Mixed Gases Using Separation Membranes

土橋 祐太\*                      中山 栄希\*\*  
TSUCHIHASHI Yuta            NAKAYAMA Yoshiki

#### 1. はじめに

アンモニアは窒素と水素を原料に高温高压下で反応させるハーバー・ボッシュ法で生産され、肥料や化学繊維原料を始め古くから様々な用途に活用されている。半導体製造プロセスにおいても材料ガスとして高純度品が使用されている。特に半導体のデバイス特性に影響する水分含有量は、ppm～ppb オーダーの低濃度が要求される。一般的には、数十から数百 ppm の水分を含有する工業用アンモニアガスを物理吸着剤を用いて精製し供給する方法が確立されており、当社も微量水分を除去するアンモニア精製装置を製品化している<sup>1)</sup>。

また、近年、環境対応のため空気中の窒素と水蒸気を原料とした新たなアンモニア合成法が研究されている<sup>2), 3)</sup>。これらの方法からは多量の水分を含んだアンモニアが生成すると推定され、アンモニア中の水分除去・精製に関する当社への問い合わせが増加している。

飽和に近い水蒸気 (水分>1vol%) を含むアンモニアガスからの水分除去に吸着精製を用いる場合以下の課題ある。

- ・多量の水蒸気の処理に伴い吸着剤の必要量および吸着筒サイズが増大し、剤の再生工程において水分を取り除くために必要なエネルギーが増大する
- ・吸着剤に水分とともにアンモニアも共吸着するため、再生工程で排気されロスとなるアンモニア量が吸着剤必要量の増大に伴い増加する

そこで従来の吸着精製に膜分離精製を組み合わせることで吸着精製部を小型化し、再生工程に要するエネルギーとアンモニアロスを抑えた水分除去技術を開発した。その精製方法及び評価結果について紹介する。

#### 2. 精製プロセスの概要

膜分離精製は、分子サイズの違いや膜と分子との相互作用により生じる膜透過速度の差で精製する方法である。今回は、分離膜として片側が閉じられたストロー状の中空膜を選定し、図1に示す金属製筐体内部に膜を挿入したモジュールを作製した。入口から供給されたガスは膜の外側を流通し、真空ポンプにより低圧にされた膜内側へ、圧力差により一部が選択的に透過する。アンモニア中の水分精製においては膜内側へ水分を選択的に透過させ、水分除去されたアンモニアは膜非透過ガス出口から得られる。また、図2に示すように真空ポンプの排気をプロセス上流側に戻すことで、透過ガスにアンモニアが混入してもロスすることなく水分精製を行える。

この膜分離精製を吸着精製の前段で行うことにより、吸着精製での水分負荷を低減して吸着剤使用量を低減し、再生工程に要するエネルギーとアンモニアロスを抑制することを狙い評価を行った。

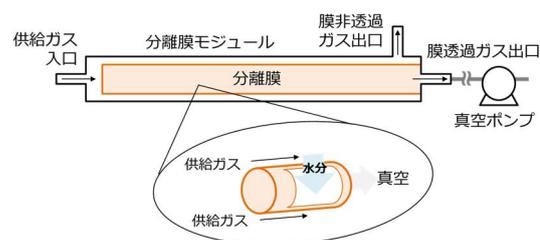


図1 分離膜における水分精製

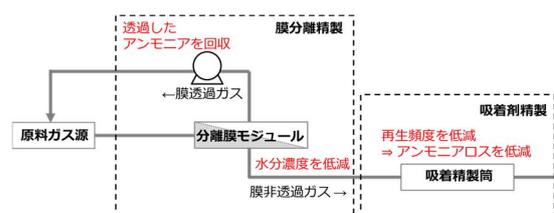


図2 精製プロセスの概要

\* 技術開発ユニットつくば開発センター化学合成開発部装置開発課

\*\* 技術開発ユニットつくば開発センター化学合成開発部合成開発課

### 3. 膜分離精製の基礎評価

#### 3.1. 評価に用いた分離膜

分離膜は構成材質（以下、膜材）により分離性能が大きく異なることが知られている。本評価では、有機溶媒中の水分除去で実例<sup>4)</sup>のあるゼオライト製分離膜を選定した。また、膜中のガス透過速度は、ガス分子と膜材との化学的親和性（Si/Al比等）、およびガス分子の大きさ・形状と膜材構造（細孔径等）との相性によって変化する<sup>5)</sup>。そこで、表1に示す通り Si/Al比と細孔径が異なる3種分離膜を選定して評価を行った。

表1. 評価に用いた分離膜

分離膜	Si/Al比	細孔径 [nm]
A	低	0.40
B	中	0.38
C	高	0.38

#### 3.2 評価設備と方法

図3に基礎評価設備のフローを示す。設備はガス供給部、分離膜を格納した分離膜モジュール、真空ポンプおよび分析計（FT-IR）で構成した。ガス供給部では、水に窒素ガスをバブリングして飽和水蒸気を含むガスを発生させ、その後、アンモニアガスを混合した。得られた窒素ベースアンモニア混合ガス（水分濃度約 1vol%，アンモニア濃度 8vol%）を分離膜モジュールに大気圧で供給し、膜内部は真空ポンプで約 300 PaA の低圧にして精製を行った。膜非透過ガスの水分濃度およびアンモニア濃度を FT-IR で測定した。

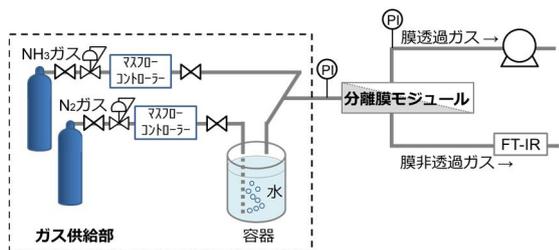


図3. 基礎評価設備のフロー

評価には式1および式2に示す水分除去率およびアンモニア収率の二つの指標を用いた。アンモニア収率が高いほど、アンモニアが膜を透過せず選択性の高い水分除去となったことを意味する。

$$\text{水分除去率 (\%)} = \frac{(\text{供給ガス中の水分濃度}) - (\text{膜非透過ガス中の水分濃度})}{\text{供給ガス中の水分濃度}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{アンモニア収率 (\%)} = \frac{\text{膜非透過ガス中のアンモニア濃度}}{\text{供給ガス中のアンモニア濃度}} \times 100 \quad (2)$$

#### 3.3 評価結果

各分離膜の評価結果を表2に示す。供給ガスと分離膜との接触時間が短い条件では水分除去率は50%程度に留まったものの、アンモニア収率は90%を超え、選択的な水分除去が確認できた (Entry 1~3)。この選択性は、一般に水蒸気のような凝縮性ガスの方がゼオライト細孔に対する親和性が高いことに起因すると推定している。

次に接触時間を延ばしたところ、分離膜Aでは選択性を維持したまま水分除去率を向上させることができた (Entry 4)。他方、分離膜BとCでは、水分除去率は向上したものの選択性は大きく低下した (Entry 5, 6)。一般にゼオライトは Si/Al比が低いほど親水性が高い傾向がある。分離膜Aは膜と水分子との相互作用が最も強いと考えられ、それが水分選択性の高さにつながったと推定している。

最後に分離膜Aに絞り接触時間を最適化することで、水分除去率ならびにアンモニア収率とも90%以上を達成した。

表2. 基礎評価結果

Entry	分離膜	分離膜との接触時間 [s]	水分除去率	アンモニア収率
1	A	0.0020	52.5%	97.0%
2	B	0.0020	51.9%	93.5%
3	C	0.0020	43.3%	95.0%
4	A	0.049	84.5%	96.4%
5	B	0.049	91.0%	42.8%
6	C	0.049	91.4%	51.6%
<b>最適条件</b>	<b>A</b>	<b>0.073</b>	<b>90.9%</b>	<b>92.6%</b>

### 4. 吸着精製を組み合わせた実証評価

#### 4.1 評価設備と方法

図4に実証評価設備のフローを示す。設備は図2に示したコンセプトに沿って原料ガス源に膜分離精製部を接続し、膜非透過ガスを吸着精製筒に導入し、その後 FT-IR に接続する構成とした。膜分離および吸着の条件を表3に示す。

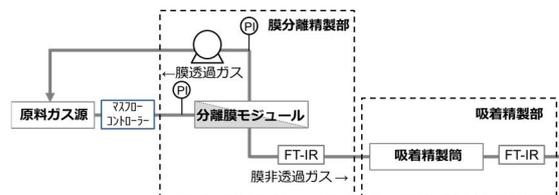


図4. 実証評価設備のフロー

表 3. 実証評価条件

項目	条件
膜分離	分離膜 A
接触時間 [s]	0.073
吸着剤	モレキュラーシーブ-3A
吸着分離 LV [cm/s]	1.22
SV [h <sup>-1</sup> ]	64.0

4.2. 評価結果

結果を表 4 に示す。膜分離精製部でのアンモニア収率と水分除去率は基礎評価結果をほぼ再現した。アンモニア共吸着量は実測により 1.42 kg であった。また、膜分離精製に続けて吸着精製を行うことにより、ppm オーダー (<2ppm, 検出下限値以下) への水分除去を確認した。

表 4 実証評価結果

項目	結果
膜分離精製後	アンモニア収率 93.9%
	水分除去率 88.7%
吸着剤精製後	水分濃度 <2ppm

この結果をもとに、『膜分離精製 + 吸着精製』と『吸着精製のみ』の場合についてそれぞれ吸着剤の水分負荷とアンモニアプロセス収率を試算し比較した。まずは、図 5-1, 5-2 に試算条件を赤字で記載したフロー図を示す。なお、吸着筒での水分の吸着可能量は、予め吸着筒単独で実施した水分吸着試験結果より、ガス中の水分濃度が 0.11vol% の時に 2.80 kg, 1.0vol% の時に 3.50 kg と推定した。

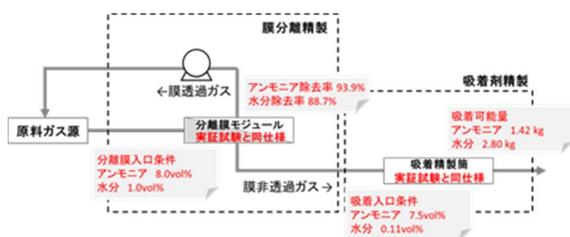


図 5-1 『膜分離精製 + 吸着精製』の試算条件

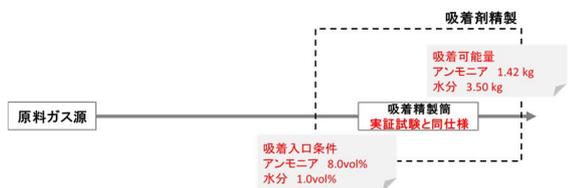


図 5-2 『吸着精製のみ』の試算条件

試算結果を表 5 に示す。『吸着精製のみ』の場合、吸着筒へ 435 m<sup>3</sup> のガスが供給された時点で、3.50 kg の水分が吸着し剤が破過する。一方『膜分離精製 + 吸着精製』の場合には、吸着される水分は 0.31 kg と

なり、『吸着精製のみ』と比較して吸着水分量が 3.19 kg 低減することができた。このときの水分負荷率は 11% (= 吸着量 0.31 kg / 吸着可能量 2.80 kg) であり、吸着剤量および吸着筒サイズを 89%低減可能である。吸着剤量の低減により、再生工程での加熱エネルギーの削減も期待できる。

表 5 水分負荷率の試算結果

項目	膜分離精製 + 吸着精製	吸着精製のみ
吸着される水分重量 [kg] <sup>a</sup>	0.31	3.50
水分負荷率 <sup>b</sup>	11%	100% (破過)

<sup>a</sup> 吸着筒に供給されるガス量 435 m<sup>3</sup>時点で吸着される重量

<sup>b</sup> (吸着される水分量) / (吸着可能量) × 100 で算出

次に、『膜分離精製 + 吸着精製』において吸着剤量を 89%低減した場合のアンモニア収率改善効果を試算した。図 6 に試算条件を赤字で記載したフロー図を示す。吸着剤量の低減によりアンモニア共吸着量も 89%低減して 0.16 kg となる。

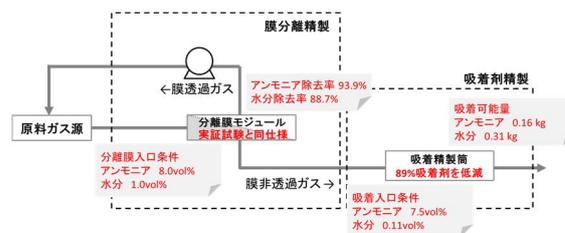


図 6 『膜分離精製 + 吸着剤を低減した吸着精製』の試算条件

試算結果を表 6 に示す。吸着筒に 435 m<sup>3</sup> のガスが供給した時点で得られる製品アンモニア重量は 24.6 kg と算出された。アンモニア共吸着量を差し引いたプロセス全体での重量収率は 99.4% となった。同様の計算を『吸着精製のみ』について行くと収率は 94.6% となり、膜分離精製と吸着精製を組み合わせることで、プロセスのアンモニア収率を約 5%改善できる。

表 6 アンモニアプロセス収率算出結果

項目	膜分離精製 + 吸着剤を低減した吸着精製	吸着精製のみ
アンモニア共吸着量 [kg]	0.156	1.42
得られるアンモニア重量 [kg] <sup>a</sup>	24.6	25.0
アンモニアプロセス収率 <sup>b</sup>	99.4%	94.6%

<sup>a</sup> 吸着筒に供給されるガス量 435 m<sup>3</sup>時点で得られる重量

<sup>b</sup> (得られるアンモニア重量) / ((得られるアンモニア重量) + (アンモニア共吸着量)) × 100 で算出

5. まとめ

膜分離による水分除去の基礎評価を行い、高い選択性と水分除去率を両立して達成できる条件を見出

した。また、膜分離精製に吸着精製を組み合わせた実証評価を行い、約 1vol%の水分を含むアンモニア混合ガスから ppm オーダーへの水分除去を達成した。得られた結果から、膜分離精製により吸着剤の水分負荷を低減し、吸着剤の必要量を 89%低減でき、プロセス中のアンモニア収率も吸着精製単独と比較して約 5%改善されることを示した。

今後は分析方法を改良し ppb レベルの水分測定を行うことでより正確な水分除去能力を評価するとともに、長期間の評価による分離膜の耐久性確認や吸着筒サイズの最適化を検討する。

#### 参考文献

- 1) 安部敏行, 上森賢悦, 栗田英次, 米田隆. 大陽日酸技報, **2004**, 23, 86.
- 2) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature*, **2019**, 568, 536.
- 3) Lan, R.; Irvine, J. T. S.; Tao, S. *Scientific Reports*, **2013**, 3, 1145.
- 4) 化学工学会分離プロセス部. 最近の化学工学 63 こまできた膜分離プロセス - 基礎から応用. 三恵社, **2014**, p110-111.
- 5) 相良紘. そこが知りたい化学の話「分離技術」. 日刊工業新聞社, **2008**, p164.