●特集 : 気体・蒸気分離膜の実用化の現状と展望

N₂ ガス分離膜実用化の現状と今後の展望

西岡晴夫

エアプロダクツジャパン株式会社 ☎ 105 東京都港区虎ノ門 3-18-19

Commercialization and Future Prospect for N₂ Generation by Membrane

Haruo Nishioka

Air Products Japan, Inc.

3-18-19, Toranomom, Minato-ku, Tokyo 105, Japan

Membrane Type of Nitrogen generation system has been spreading to the market place, but still struggling to compete with PSA due to the inferiority of electric power consumption in spite that there are benefits to apply the membrane rather than other sources of nitrogen. This paper introduces couples of membrane applications to the markets as commercialized examples to give people some idea of spreading the use of membrane. Examples described hereinafter are as follows :

- (1) Membranes built-in inside of N₂ assist Reflow Furnace (OEM sales)
- (2) Laser Processing Machine (OEM sales)
- (3) Sealing hydrocarbonic solvent rinsing machine for explosion proof (Replacement of Freon)
- (4) Injection Molding (OEM sales)
- (5) Beer Dispensing

Key words : membrane / application / reflow furnace / laser processing / sealing for explosion proof / injection molding / beer dispensing / PSA / non-cryogenic

1. はじめに

膜による分離技術は、原料を膜に通すことにより含まれている成分を分離しようというものであり、装置の機構は非常に単純である。このため、次世代の液相、気相分離法として近年、特に精密な高分子を使用した合成膜が開発されてからは、海水の淡水化、超純水の製造をはじめ、ビールの

無菌濾過、ジュース等の濃縮、有機物質の回収、排水処理から人口腎臓まで各分野で応用されている²⁾。

ガス分野もこれらの応用の1つで、19世紀には可能性が示されていたが、実用的な分離性能を持つ膜の開発が活性化する1950年代までは、研究の域を出なかった。実用化の早かったガス分離は、アンモニアオフガスからの水素分離や、天然

ガスからのヘリウムの回収といった、原料内の各成分ガスの透過速度の差が大きい分野である。空気分離でも、まず酸素富化は30~40%と低い酸素純度であるが、医療用や燃焼用などとして開発された²⁾。

この様な経緯の下、膜による気体分離技術の実用プラントが世界に登場したのは、前述のアンモニアオフガスからの水素分離回収用として、1977年に米国モンサント社が設置したのが最初である。ガス分離膜市場は、その後、他の膜メーカーも加わり、水素、炭酸ガスの分離装置として各国に納入が始まった²⁾。

窒素分離装置も、水素分離膜の延長線上にあるわけだが、当時の膜での空気分離は、酸素と窒素の透過速度の差が少なく、分離係数も低いところから、商品化が難しかった。また、水素分離用に開発された膜の流用では、PSA装置との原単位競争力がなかった。

そんな中で、1986年に、当時米国モンサントの子会社だったパーミア社（現在は、米国エアプロダクツアンドケミカルズインクの子会社）が、それまでの“プリズムセパレーター”に換えて、窒素分離効率を上げた“プリズムアルファ”を、窒素分離専用膜として世界で初めて開発した。

以降、今日に至るまで、世界の窒素分離膜市場ではパーミアが累計1,000台以上、ジェネロン、メダール、UCC（現ブラックスエアー）の各社が100台前後の実績を挙げているほか、国産膜メーカーである宇部興産、大日本インキ化学工業なども参入し、販売実績を伸ばしてきている。

2. 実用化の現状

膜分離方法は、その開発当初から、当時既に実用化されていたPSA（Pressure Swing Adsorption）方式とともに、「深冷分離」に換わる新しい技術「常温分離」の一翼を担う方式として、積極的な拡販、実用化促進が大いに期待された。しかしながら、欧米を中心とした世界市場では活発化している窒素膜分離装置も、日本ではもう一步順調な需要に結びついていない。その理由には

様々な議論があるかと思うが、最大の要因は、窒素PSAが低コスト窒素供給を売り物にした、過当とも言える原単位競争下にあるため、欧米で評価された膜分離方式の長所が、原単位が高いという理由により、評価を受けるに至らない点にあるといえよう。加えて、日本では国内各所に液酸プラントが立地し、ガスメーカーやディーラーによる液体窒素供給網が整備され、行きわたっている。これらは勿論、ガス売り契約方式による商権獲得、確保という立場で、各メーカーが死力を尽くして戦っている供給形態であり、液酸メーカーとして、窒素供給ソースを膜分離装置に切り換えるための最大の障壁にもなっている。

従って、今後日本国内での膜式空気分離装置市場拡大のためには、PSAを含めた現存の窒素供給ソースに比べて優位性のあるマーケットニーズを、いかに開拓・創造するかがキーとなる。そこで本稿では、最近実用化された例を幾つか紹介し、今後の更なる新規用途、市場開拓への一助としたい。

3. 窒素分離膜装置の基本構造

ガスを分離するための高分子膜には、多孔膜と非多孔膜があるが、一般的には非多孔膜が使用される。

非多孔膜によるガス分離の基本的な機構は、供給側と透過側のガス濃度差（濃度勾配）を駆動力として、ガス分子を膜に透過（輸送）させる。この時の2種のガス分子の透過速度の違いにより、膜を通りやすいガスが透過側に多くなり、通りにくいガスが供給側に多くなる²⁾。

高分子膜を透過する気体の量(Q)は透過面積時間(A)、時間(t)、膜両側の分圧差(P₁-P₂)に比例し、膜の厚さ(L)に逆比例する。この時、膜は全体が均一でなければならない。気体透過係数(P)は、この比例定数に相当する値である。これを数式で表わすと次の様になる¹⁾。

$$Q = \frac{P}{L} \cdot (P_1 - P_2) (A) (t) \quad (1)$$

Fig. 1 Membrane Permeation Process in Gas Phase¹⁾

Fig. 3 General Configuration of Hollow Fiber Membrane

膜を構成する高分子材料の特性を示す値として透過係数がある。これは(1)式において、 $(P_1 - P_2)$ 、 A 、 L 、 t のすべてを単位量とした時の Q である。しかし、この係数は、高分子材料間の比較には役立つが、実際の膜の気体の透過性能を示すものではない。現実の膜には厚さがあり、透過係数が小さくても、膜の厚さが薄ければ、透過速度が大きいからである。従って、(1)式の透過係数 P を L で割った P/L で、膜の透過係数を示すことがある。これは透過速度と呼ばれ、距離/時間(速度)の次元を持っている¹⁾。

話を多孔膜、非多孔膜に戻す。多孔膜では孔の大きさと、分離される分子の大きさによって透過が行われる。いわゆる、「分子ふるい」の原理であるが、非多孔膜では、透過係数の大小だけで、その透過性を論じることが出来ない。ここに溶解

Fig. 2 Configuration of Membrane Modules

一拡散の考え方がある。端的に言うならば、非多孔膜による分離は、膜への溶解性と拡散性が各分子によって異なることを利用している。すなわち、膜の界面で膜に溶解したガス分子は、高分子膜の間隙を拡散し、もう一方の膜界面で放散する。この各ガス分子特有の溶解性と拡散性が透過速度の違いとなる(Fig. 1)。

膜による空気分離も、この溶解・拡散機構によっている。膜面に加圧された空気が触れると、溶解性・拡散性のよい酸素は一部の窒素とともに膜を通り、低压側に送り出される。残った窒素は非透過ガスとして膜壁のない出口に進む。この際の原料空気の加圧は、膜の両側に濃度差を作ろうとするもので、圧力を推進力にしようというものではない²⁾。

膜によって空気分離装置を作る場合は、分離膜に効率的に原料空気を通さなければならない。このため近年の空気分離用膜は、単位容積当たりの透過面積が大きい「中空糸膜」が主流となっている。構造は、Fig. 2に示すように、内部に空間を持った糸状の膜を束ねたモジュールになっている。

膜式空気分離装置は、製品窒素量に応じてこれ

Fig. 4 Block flow Diagram of Membrane N₂ Generation System

Fig. 6 Side View of Built-in N₂ Membranes to Reflow Furnace (Made of FURUKAWA ELECTRIC)

らのモジュールを単体、もしくは複数組み込んだ装置で、透過ガス出口からは酸素富化空気、非透過ガス出口からは窒素が放出される (Fig. 3)。

装置全体は、Fig. 4のフローシートに示す様に非常に単純なものである。

加圧された原料空気を送り込むためのコンプレッサ、原料空気中のゴミや油分を除去するためのプレフィルタ、原料空気温度を一定に保ち窒素の安定供給を図るヒーターを除けば、膜モジュールと弁、計器、配管だけである。

この単純性を生かすためには、膜性能そのものもさる事ながら、適正用途の開発が重要である。以下に、最近実用化に成功した例を幾つか紹介する。

4. 実用例の紹介

4.1 窒素ガス雰囲気リフロー炉への膜式窒素発生装置内蔵化

現在の工業界では、様々な分野において表面実装技術としてのはんだ付けが適用されている。はんだ付けにおいては、

Fig. 5 Process Flow of Reflow Furnace with Built-in N₂ Membrane Generator

- 1) はんだ流動コントロール
- 2) 溶触雰囲気コントロール

が極めて重要な技術課題である。このうちの、溶触雰囲気コントロールに関しては、地球環境に対応した脱フロン・無法浄化の流れの中で、はんだ付けプロセスに使用されるリフロー炉でも、窒素ガス雰囲気炉の導入が盛んになってきている。

本適用例は、リフロー炉本体内部のオープンスペース（と言っても、かなり狭いスペースしかないが）に、膜式窒素発生装置を内蔵したものである (Fig. 5, 6 参照)。窒素供給源としては、パイプライン、ローリー車による液体窒素+CE方式やシリンダー供給が一般的で、次に PSA 方式が挙げられるが、本例は、リフロー炉を新規導入するユーザーにとって、下記のメリットがある事から、業界No.1のリフロー炉メーカーである古河電気工業(株)(商品名「サラマンダー (SALAMANDER)」)が積極的に採用をPRしている。

- (1) 窒素発生装置のためのスペースが必要ない。
- (2) PSA に見られる様な運転騒音がない。
- (3) 窒素発生装置として、メンテナンスフリー。
- (4) 外部から圧縮空気を供給するだけで、炉内酸素濃度 1,000 ppm に近い窒素ガス雰囲気炉として使用できる。さらに、精製装置（内蔵型）を取り付ける事により、炉内酸素濃度 100 ppm 以下で使用できる。

窒素ガス発生源としての膜方式は、高純度領域に於いては PSA と比べて必要原料空気量が多いため、特に電気料金の高い日本ではランニングコスト面では不利である。しかし、たとえ 99.9% 近い純度が要求される本例の様な場合でも、OEM 方式による本体装置内蔵というニーズに対して

は、他の窒素ガス供給方式にはない大きな利点を持っている。

膜式窒素発生装置内蔵型のリフロー炉は、メーカーである古河電気工業(株)として、販売開始後約2年で数10台の実績を挙げている。さらに特筆すべき点として、ユーザーからのリピートオーダーがかなりあるとの事で、使い勝手の良さが評価されているものと期待する。

4.2 ステンレス用レーザー加工機メーカーへのOEM供給

一般的に、ステンレス加工における無酸素切断には99.97%以上の純度の窒素が必要だと言われている。しかし、この様な高純度雰囲気下で切断されるステンレスは、破断面だけでなく、裏面にも切断の影響が見られず、そのまま加工品として使えるため、高級品用途に限定される。そして、この場合の窒素ガスソースは、液体窒素やPSAであり、膜方式は純度的にも適用が困難なのが現実的である。

この様な背景の中で、最近、膜方式が窒素純度95%の場合に適用されるようになってきた。窒素ガス供給源として、自立型装置だけでなく、リフロー炉の場合と同様、レーザー加工機本体に組み込まれたタイプも実績をあげてきている。冒頭にも述べた様に、窒素純度が低い領域では、原単位、装置価格面でのマイナス要素がなくなるため、ハンドリングが容易でメンテナンスフリー、稼動する物がなく騒音の出ない膜方式にメリットが出て来る。

レーザー加工機市場は、総額1,000億円のマーケットに約70社が参入、累計で2,000台余りが稼動中と言われている。これらのうち、今まで一般大気環境下で使用していたものを窒素雰囲気に取り換えるニーズも含め、低純度窒素(95%)のステンレス用レーザー加工機への適用は、今後かなり広がる事が期待される。

4.3 炭化水素系溶剤洗浄機の防爆シール用途

様々な金属、電子部品の洗浄には、フロンが多く用いられていたが、地球環境問題が叫ばれて以

来、水洗浄方式や炭化水素系溶剤を用いた洗浄方式に変わってきている。フロン洗浄機は、フロンの特性上、開放下で使用できたが、燃焼性があり、かつ沸点も高い炭化水素系溶剤使用の場合は、洗浄槽を密閉構造にして窒素をパージし、防爆状態に保つ必要がある。この場合、窒素は槽内の酸素濃度を下げる目的に使われるため、通常、97%程度の純度であれば良く、膜方式による窒素供給のニーズが生まれた。

フロン代替は時代の流れであり、洗浄装置市場も1,000億円規模と大きい。脱フロンタイプの中では、水洗浄方式が約70%、炭化水素系溶剤使用が30%を占めると言われており、要求純度の面からも、この市場は、膜分離装置にとって一層の拡大が期待される用途の1つである。

4.4 射出成形機メーカーへのOEM供給

本例は、日本国内某社が所有する特許技術を使った高圧窒素射出成形機用の窒素ガス発生装置として、分離膜方式を適用するものである。販売は、成形機を使用するエンドユーザーへの装置売り、成形機メーカーへのOEM(膜モジュールの単品販売)の両方を平行して進めている。要求純度は、一般的に99%であり、現在の射出成形機市場に出回っている約100数十台のうち、20%程度の成形機に膜方式またはPSA方式が使われている。

4.5 ドラフトビールディスペンサー用

イギリスやアイルランドのパブでは、既に数年前から実用化されている例として、炭酸ガスと混合する窒素のソースに膜式の小型ユニットを用い、その混合ガスで樽内のビールをサーバーに搬送するシステムがある。

日本では、味覚に敏感な国民性もあって、実用化が進んでいると言いはれ難いが、従来の炭酸ガスだけのディスペンサーに比べ、以下のメリットが期待される事から、今後の動向が注目される。

- 1) 炭酸ガスの過剰溶解による味の低下防止
- 2) 捨てざるを得なかった樽内残存ビールが、変質なしで消費できる

Table 1 N₂ Gas Cost comparison between Membrane and PSA Generation

方 式	PSA		膜	
型 式	KN2-13PF	KN3-10PF	NMC-4305	MMC-4303
N ₂ 製品純度 (%)	99	99.9	99	97
N ₂ 設備能力 (Nm ³ /hr)	13	10	10	11.4
消費電力 (kW)	6.5	8.5	12	8.5
設備費 (円)	6,450,000	8,450,000	4,920,000	3,510,000
償却費 (10 年) (円/月)	48,375	63,375	36,900	26,325
金利 (5%) (円/月)	13,545	17,745	10,332	7,371
税金 (1.4%) (円/月)	3,972	4,968	2,893	2,064
保険料 (円/月)	2,580	3,380	1,968	1,404
保守費用 (円/月)	25,860	30,239	31,563	28,521
固定費計 (A) (円/月)	94,332	119,707	83,655	65,685
稼働時間 (時間/月)	720	720	720	720
電力単価 (円/kWh)	15	15	15	15
電力費 (円/月)	70,200	91,800	129,600	91,800
変動費計 (B) (円/月)	70,200	91,800	129,600	91,800
費用合計 (A+B) (円/月)	164,532	211,507	213,255	157,485
使用量 (Nm ³ /hr)	10	10	10	10
使用量計 (Nm ³ /月)	7,200	7,200	7,200	7,200
窒素ガス単価 (円/Nm ³)	22.85	29.38	29.62	21.87

Fig. 7 N₂ Supply Source vs. N₂ Purity and Usage³⁾

3) 消費量減による炭酸ガスポンベ使用代金の低減

5. 今後の展望

膜分離方式と PSA 方式を、製品窒素ガス単価の面で比較した結果を Table 1 に示す。

この結果から、次のことが言えよう。

(1) 膜方式での窒素純度 97% と PSA の 99%、膜方式での窒素純度 99% と PSA の 99.9% でのガス単価がほぼ互角になる。

(2) 窒素ガス単価のうち、電力費の占める割合が極めて高く、方式採用のための律則条件になっている。

一方、Fig. 7 は窒素供給形態を純度及び使用量別に区分したものである。

常温分離装置 (PSA, 膜) の登場以降も、深冷分離装置は各種の新技術導入により年々分離効率を上げ、原単位を下げてきた。製品流量、製品純度等を細分化すれば、深冷分離装置による供給が優位にある分野は多い (Fig. 8 参照)。それでもなお、Fig. 7 に示されているように、純度・流量

Fig. 8 Spread of Applying Non-cryo and Cryogenic N_2 Generator to the Industries³⁾

を区切れば、その範囲での常温分離装置の低コスト生産能力は高く、かつ、その範囲は年々広がっている。

膜分離による窒素発生における特徴として、圧力依存性 (Fig. 9)、温度依存性がある。供給空気圧力、温度が高い程、窒素発生量が多くなる。

日本には、高圧ガス取締法 (HPGCL) があるため、運転圧力が $10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ を超えない範囲で使用しないと、法手続、製作コストの面で余分な費用と時間がかかるが、それ未満であれば、高い運転圧力、温度 (安全上、 60°C 以下が望まし

Fig. 9 Membrane System Flow-Purity Relationship based on Operating Pressure

い)の方が、膜方式にはメリットがある。先述の Table 1 と、上述のデータ等を併わせて総合的に評価すると、膜分離方式による窒素発生装置の拡販には、窒素純度 99% レベルで、PSA と同等の Air/N_2 比が達成できる膜の開発が急務であろう。と同時に、当面の市場開発として、95~98% 純度あるいは比較的圧力の高い用途と、装置への組み込みタイプの需要を掘り起こす事が重要である。

過去数年にわたり窒素膜分離装置の拡販に携わってきた者の 1 人として、最近強く感じるのは、日本の様な閉鎖的かつ成熟した窒素ガス市場においても、膜方式の導入、それへの関心は確実に広がってきているという事であり、今後ますますの発展が期待される。

文 献

- 1) 仲川勤：膜のはたらき—気体透過膜を中心に—，共立出版，1985
- 2) ガスレビュー，空気分離のすべて，1992 Autumn
- 3) ガスレビュー，最新「ガス常温分離カタログ」，1996 Spring
(受付 1996 年 7 月 19 日，掲載決定 8 月 1 日)