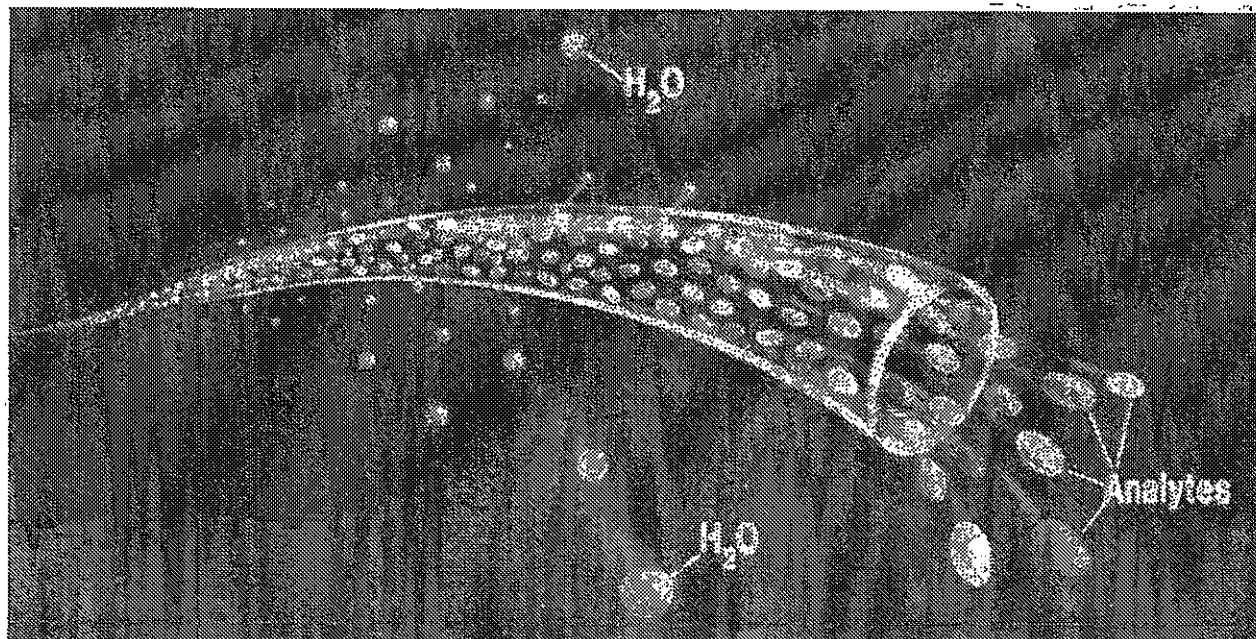


# NAFION® GAS DRYERS & HUMIDIFIERS



## Nafion®ガスドライヤー&加湿器

- ◆ ガス成分の損失がない
- ◆ 低露点まで乾燥
- ◆ 高応答性
- ◆ 連続乾燥可能
- ◆ 自己再生
- ◆ 定期的なメンテナンス不要
- ◆ 高耐食性
- ◆ 可動部がない
- ◆ 堅牢な構造
- ◆ 小型



PERMA PURE INC.

## ガストライヤーの方式と特徴

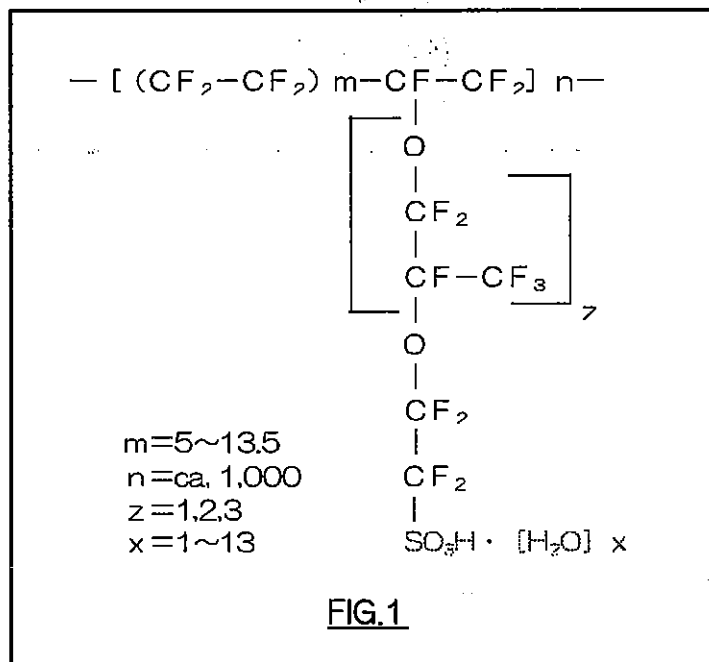
ガスサンプルの分析時には、正確で信頼できる結果を得るためにクリーンで乾燥したサンプルガスが必要です。フィルターは流入パーティクルを除去しますが、分析物を保存した状態でサンプルガスから水分を除去することは困難です。通常ガス乾燥は以下の方法でおこなわれます。

- **コンデンサー/チラー**  
 ペルチェ素子冷却方式を含む冷却方式ドライヤーはガス流を冷却し凝縮液を集めて排除しますが、水溶性のガス成分はその可溶性の度合いによって凝縮液に溶解し水といっしょに除去されてしまいます。二酸化硫黄などは損失しやすくなります。
- **乾燥剤ドライヤー**  
 シリカゲルなどの吸収剤に水を吸収させます。コンデンサーのように、水の他に多くの化合物を除去してしまいます。定期的に乾燥剤を交換するか水を蒸発させて再生させる必要があります。
- **浸透ドライヤー**  
 分子サイズによって選択する原理を応用しています。微小孔の表面に圧力が掛かると、ガス流の小さな分子は微小孔を通過して除去され、大きな分子は残存します。水分除去時にはガスを圧縮する必要があります。
- **Nafion ガストライヤー**  
 スルホン酸グループの親和力を基礎とした選択原理を応用しています。駆動力は必要なく、反応力は水蒸気のみです。化合物を選択的に除去できます。Nafion を通して水が通過することを浸透と言いますが、浸透ドライヤーと同じ原理で働くものではありません。Nafion は分子サイズによって化合物を分離する微小孔材ではないので、水分子より小さい水素のガス流から水分だけを除去し水素を保存することができます。

## Nafion/Nafion チューブとは

### Nafion の化学構造

Nafion は DuPont 社が開発した素材で、Perfluoro-3, 6-Dioxo, -4-Methyl-7-Octene-Sulfonic Acid と Teflon®との重合体です。簡単に言えば、Teflon®を背柱として他のフルオロロカーボンが側柱として連結し、その端にスルホン酸 (-SO<sub>3</sub>H) がある構造です。スルホン酸グループは大きなフルオロロカーボン基質の中に拘束されており除去できません。(Fig.1 参照)



Nafion は Teflon のように耐化学性が強いが、スルホン酸グループが存在することによって特異な特性を持っています。スルホン酸グループは非常に高い水和作用を持っており、ポリマー内の各スルホン酸グループは 13 の水分まで吸収できます。この結果 Nafion は水を吸収すると 22%まで膨潤します。

## Nafion の性質/物理特性

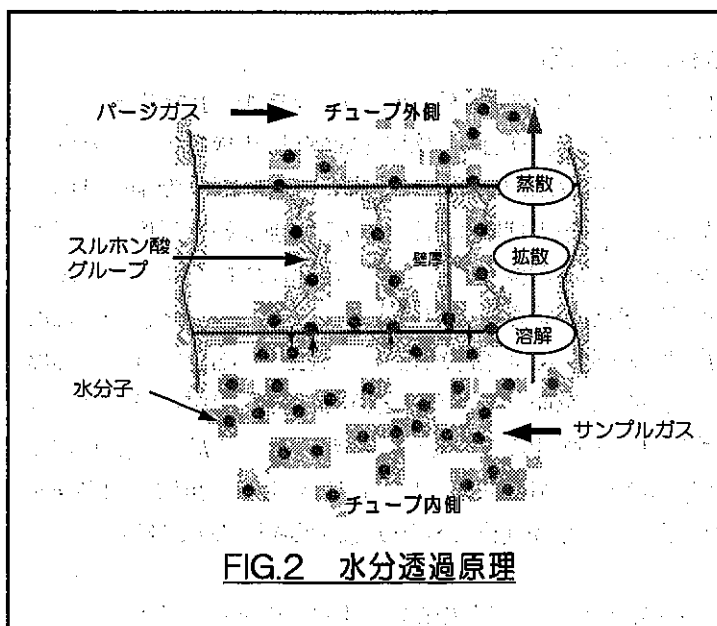
- ◆ 非多孔質。多孔膜（孔径:約 $0.1\mu$ ）と異なり孔空隙がない。（FIG.4 参照）
- ◆ 化学的に不活性。（化学的アタックに非常に強い）
- ◆ スルホン酸グループの強酸性特性のため酸触媒として作用する。また強酸性によりバクテリアや菌が死滅しやすい。
- ◆ 蒸気や液相から容易に水を吸収する。  
各スルホン酸グループは 13 の水分子まで吸収し、イオン経路を通して水を容易に搬送する。  
Nafion は水蒸気に対して半浸透メンブレンのように作用する。
- ◆ Nafion は水を吸収すると 22%、アルコールにさらされると 88% まで膨潤する。
- ◆ 物理特性は他のフルオロポリマーに類似。  
適度なフレキシビリティを持つ透明なプラスチック。
- ◆ Nafion の融点： $200^{\circ}\text{C}$  以上、メンブレンとしての最大使用温度： $190^{\circ}\text{C}$ （DuPont 社の規定）
- ◆ 溶液にさらされたときイオン交換樹脂として作用する。

## Nafion の用途

- ◆ 最大の用途は、塩溶液を電気分解で塩素とナトリウムに分離する、CHRO-ALKALI 製造時のイオン交換メンブレンとして使用。化学工業では古くから使用されている。
  - ◆ 固体高分子型燃料電池（FUEL CELL）のイオン交換膜として使用。（カナダのパラード社の燃料電池に採用）
  - ◆ Nafion をチューブに成形して内蔵した PERMA PURE 社のガスドライヤー/加湿器

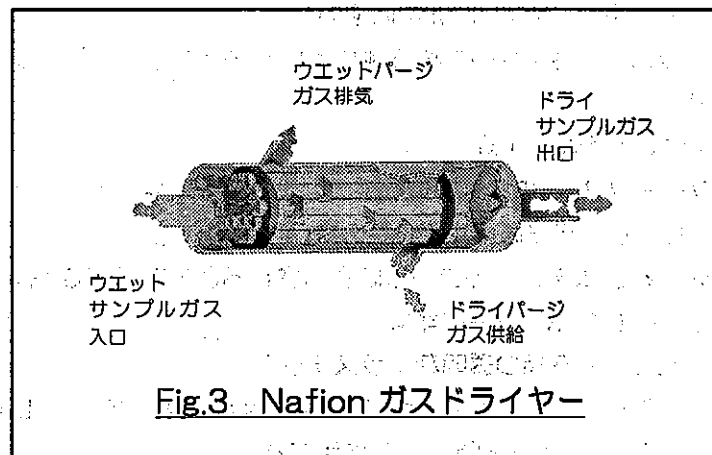
## ドライヤーの乾燥原理

Nafion チューブ壁のほとんどはフルオロカーボンポリマーで、水分除去工程には関与しません。水分除去工程に関与するのはスルホン酸グループだけです。Nafion 内のスルホン酸グループはいっしょに凝集する傾向があり、チューブ壁の一方から反対側に向かってイオン経路を形成します。



チューブ内壁のスルホン酸グループが水にさらされると、水は最初に表面のスルホン酸グループに結合（溶解）します。壁の奥のスルホン酸グループが捕縛している水分量は少ないため、水分子はチューブ内壁から内部のスルホン酸グループに次々に受け渡され反対側に急速に運ばれ周囲ガス（パーシガス）に蒸散します。（Fig.2 参照）水の移動量（速度）は、チューブ内外の水蒸気分圧に比例し、分圧差が大きいほど移動速度は速くなります。この工程はチューブ壁を介して内外の水蒸気圧勾配がなくなる（平衡する）まで続きます。水はガス流から蒸気相で直接除去され、蒸気相で周囲ガスに蒸散されるため、相変化によるエネルギー消費がありません。また、パーシガスの供給以外駆動力は必要としません。

Nafion ガスドライヤーを使用する場合には、サンプルガスとパージガスは反対向きに流しす。(Fig.3 参照)



### ドライヤーへの温度・圧力・流量の影響と化学的特性

ドライヤーはNafionチューブ、シェル、継手から構成されており、シェルと継手材質は、ステンレススチール、Teflon/Kynar®、ポリプロピレンが用意されております。サンプルガスは継手部にだけ接触しシェルには接触しません。高流量のサンプルガス用には、Nafionチューブを数十～数百本、耐食エポキシ樹脂で束ねたモデル（PDシリーズ）もあります。

#### 温度

##### a. 最高使用温度

Nafionチューブ単体の耐温度は160℃までです。ドライヤーの耐温度特性は構成部品材質によって異なります。ポリプロピレン材のドライヤーの最大使用温度は100℃、Teflon/Kynarでは150℃です。

##### b. 温度の影響

- ◆ 温度が10℃上昇すると水分吸収率は約2倍になる。
- ◆ 使用温度が室温より1℃上昇する毎にサンプルガスの最終平衡露点もまた1℃上昇する。
- ◆ スルホン酸グループは決して水を離さないで、チューブ壁には通常わずかな水分が残留します。残留水分は温度に依存するので、高温においてはより多くの水分が壁の中に残留し除去されません。サンプルの水蒸気圧が壁内の残留水分レベルに相当するまで低下したとき、水蒸気勾配がなくなるので平衡に達し乾燥が停止します。言い換えればチューブ壁内の残留水分レベルがドライヤーで達成できる最低乾燥露点を決定します。上記2つの温度特性を利用して、ドライヤーの乾燥効率を最大にするためには、入口から出口に向かって温度勾配を付けます。すなわち、サンプルから急速に水分を除去するため入口付近は加熱します。サンプルガスは出口に向かうに従って露点が低くなってきますが、まだサンプル温度が露点以上になっているので、出口に向かって温度を低くして行きます。通常出口は室温でよいでしょう。この温度勾配を利用して乾燥を行うシステムがGAS SYSTEMです。

例：周囲温度が20℃時、サンプル露点は45℃まで下がるが、100℃になると露点は+35℃になってしまいます。

## 圧力

### 最高使用圧力

Nafion チューブ単体では 0.7MPa 以上までの内圧に耐えることができます。ドライヤーとしては PD シリーズが 0.6MPa、ME&MD シリーズが 0.7MPa、MH&PH シリーズ加湿器が 0.6MPa までとなっています。

### 圧力の影響

- ◆ Nafion チューブは内圧に強いが外圧には弱い。  
チューブに内圧が加わるとわずかに物理的膨張を生じるだけですが、外圧（または内側が負圧）を受けるとつぶれてサンプルガスが流れなくなり正常乾燥が行われにくくなります。チューブ肉厚によって多少異なりますが、内外圧の差は 1.3KPa 以下として下さい。
- ◆ Nafion チューブの水分除去速度はチューブ内外の水蒸気分圧の差に比例するので、サンプル圧を 2 倍にすると、サンプル蒸気分圧も 2 倍になり乾燥速度を促進できます。サンプル圧を増加する代わりにパージ圧を減少させても同じ効果が得られます。

## 流量

- ◆ サンプルの水分量が非常に多い場合には、サンプルがチューブ内により長く留まって乾燥度が上がるようにサンプル流量を減少させると良い。
- ◆ パージ流量は必ずサンプル流量の 2～3 倍流して下さい。パージ流量が少ないと乾燥度が上がりません。

(注) ドライヤーの最終性能は、サンプルの水分含有量、サンプル流量、使用温度によって決まります。

## その他の影響

- ◆ チューブ内外壁に油膜が付着したり、阻害物が堆積するとドライヤー性能が低下します。
- ◆ 液水

ドライヤーに液水が入ると Nafion に吸収され水蒸気として蒸散されますが、このとき相変化（液→ガス）が起きるためエネルギーが消耗されドライヤーが冷却します。ドライヤーが冷却すると水が凝縮しさらに冷却します。このようにドライヤーが完全にすべ濡れになり機能しなくなるまで冷却し濡れ続けるカスケード故障反応を生じることになります。この状態になった時は、サンプル流を停止し、パージガスを流してドライヤーを乾燥させて下さい。正常な性能を取り戻せます。

- ◆ 二酸化硫黄

スタックガスの分析ラインにドライヤーが使用される場合、前段にチラーがあるときは注意が必要です。スタックガス内の二酸化硫黄（通常 200PPM (0.02%)、最大 9000PPM (0.9%)）は酸素と反応して SULFUR TRIOXIDE を形成し、さらに水と反応して硫酸を形成します。二酸化硫黄レベルが高い場合チラーで多量の硫酸ミストが生じる傾向があり、このミストがチラーで十分に除去できない場合、ドライヤーのエポキシヘッダーを損傷させますので注意下さい。

## 化学的特性

前述したように耐化学性は Teflon に類似しており、Nafion がアタックを受けるのは極限られた物質だけです。よってフッ化水素や塩化水素のような腐食性ガス濃度が高いサンプルでも乾燥できます。

## Nafion ドライヤーによって除去される化合物

Nafion は化学的アタックに強いだけでなく非常に選択的に物質吸収を行います。ほとんどの物質は Nafion チューブ内に保存されますが下記は除去されます。（表 1 参照）

保存される成分	
<b>大気ガス</b> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Ar He	<b>炭化水素</b> すべての単純構造の炭化水素
<b>酸化物</b> CO CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> NO <sub>x</sub>	<b>有毒ガス</b> HCN COCl <sub>2</sub> NOCl
<b>ハロゲン化合物</b> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> HCl HF HBr	<b>他の有機物</b> アルデヒド、THF、エステルシアン化物
<b>硫黄化合物</b> H <sub>2</sub> S COS メルカプタン	<b>無機物</b> HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
わずかに損失される成分	
<b>イオン化有機物</b> アルコール、ケトン、有機酸、DMSO	<b>その他</b> アンモニア、アミン

表1

a. 水酸基を含んでいる化合

- 水
- アルコール
- アンモニア

b. Nafion によって有機化合物が他の化合物に酸触媒変換されるもの

アルケン（エチレン、プロピレン等）やアルキンは化合物によっては除去される。

c. aとbのコンビネーションによってNafionがアルコール中に化合物を変換するもの

多くの有機化合物はカルボニールグループを含んでおり、酸触媒によってアルコールになる。

ニトリル、ジメチル スルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン (THF)

### 加湿器

Nafion チューブの水分除去特性を逆に利用して、乾燥ガスに加湿を行うことができます。水から乾燥ガスへ (water-to-gas)、水分を含んだガスから乾燥ガスへ (gas-to-gas) の加湿が可能です。

Nafion の強酸性によりバクテリア、菌の侵入のないクリーンな加湿ができます。(医療用例に適す。)

**water-to-gas** : Nafion チューブ壁の片側に水、他側に乾燥ガスを流します。100%の加湿を必要と用例に適します。

(注) この方法で加湿を行う場合、液相から蒸気相へ相変化を生じるためエネルギーが損失されてチューブが冷却し、同時にガス流も冷えるため加湿効果が低下します。加湿効率を上げるためには温水を使用して下さい。

**gas-to-gas** : Nafion チューブ壁の片側に水分を含んだガス、他側に乾燥ガスを互いに逆向きに流します。

(注) 乾燥ガスへの最大加湿度は加湿ガスの湿度になります。

### 乾燥/加湿性能

各カタログのサンプル流量と露点のグラフを参照下さい。

### 配管方法

ドライヤーと加湿器の代表的配管方法は添付図を参照下さい。

代表的用例

ドライヤー用例

業 界	工 程	対 象 ガ ス
空気監視	大気 携帯検知器 設置型装置	CO NO <sub>x</sub> O <sub>3</sub> SO <sub>x</sub> VOC CO NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> VOC CO NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> VOC
自動車	燃焼分析	CO CO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> VOC
化 学	アクリル カーボンブラック 塩素 フルオロカーボン 硝酸 硫酸	Bis-Chloromethyl Ether COS H <sub>2</sub> S SO <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fluorocarbons NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub>
セメント	クリンカー製造 キルン煙道 石灰焼(生石灰)	CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>x</sub>
化石燃料	燃焼 ガス化 液化 LNG 移送	CO NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> VOC CO NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> VOC CO NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> VOC CH <sub>4</sub>
焼 却	家庭ゴミ 排気化合物	CO CO <sub>2</sub> HCl O <sub>2</sub> HCl Vinyl Chloride
鉄 鋼	電熱炉 コーキング ペレット トップガス	CO CO CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S SO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> CO CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
非鉄金属	焼結還元 冶金・精製	SO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub>
製 紙	石灰キルン 再生炉 溶剤回収	CO H <sub>2</sub> S COS H <sub>2</sub> S O <sub>2</sub> SO <sub>x</sub> CO CO <sub>2</sub>
石油精製	ボイラー・焼却炉 触媒分解 フレア (FLARES) 貯蔵タンク 硫黄回収	CO CO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> CO CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> CO <sub>2</sub> COS H <sub>2</sub> S SO <sub>x</sub> VOC CO <sub>2</sub> COS H <sub>2</sub> S SO <sub>x</sub>
製 薬	発酵 溶剤回収	CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO CO <sub>2</sub> VOC
発電所	スチーム発電 スクラバー	CO CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub> NO <sub>x</sub> SO <sub>x</sub>
水処理	酸化装置	O <sub>2</sub> Combustibles

加湿器用例

業 界	工 程	対 象 ガ ス
食品	滅菌	オゾン
半導体	製造	オゾン
医療	麻醉器 在宅酸素供給装置	麻醉ガス 酸素
製薬	製剤製造	雰囲気ガス

