

WO 2012/132560 A1

(51) 国際特許分類: *C01C 1/02* (2006.01) *C01C 1/12* (2006.01) Yoshinori) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 津野 修司 (TSUNO, Shuji) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 福島 豊仁 (FUKUSHIMA, Atsuhito) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052779

(22) 国際出願日: 2012年2月7日(07.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願 2011-080276 2011年3月31日(31.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田井 慎一 (TAI, Shinichi) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 畑 啓之 (HATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 森本 茂 (MORIMOTO, Shigeru) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 吉田 義則 (YOSHIDA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 津野 修司 (TSUNO, Shuji) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 福島 豊仁 (FUKUSHIMA, Atsuhito) [JP/JP]; 〒7650145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 西教 圭一郎 (SAIKYO, Keiichiro); 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町1丁目8番15号 野村不動産大阪ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NL, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

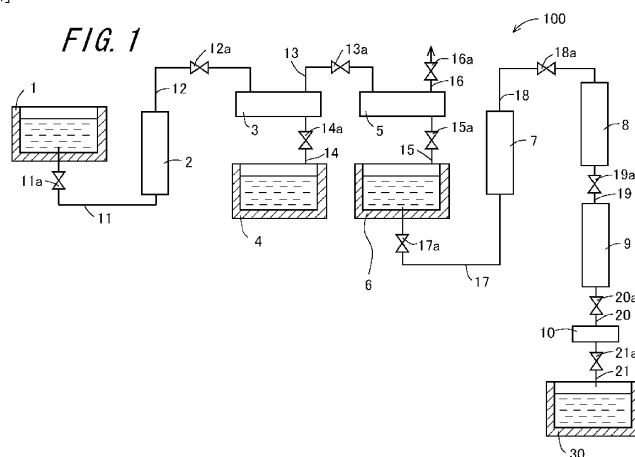
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW). ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING AMMONIA AND AMMONIA PURIFICATION SYSTEM

(54) 発明の名称：アンモニアの精製方法およびアンモニア精製システム

「1」



(57) Abstract: The present invention is a method for purifying ammonia and an ammonia purification system with which ammonia can be purified at a high recovery rate by a simple procedure and in a short purification time under low energy consumption. A second partial condenser (3) of an ammonia purification system (100) partially condenses crude ammonia gasified by a first evaporator (2) and separates and removes, as a liquid-phase component, the impurities having low volatility from the crude ammonia. A first partial condenser (5) partially condenses the gas-phase component separated by the second partial condenser (3) and separates and removes, as a gas-phase component, the impurities having high volatility.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/132560 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、高い回収率、簡単な操作、短い精製時間、低いエネルギー投入でアンモニアが精製できるアンモニアの精製方法、およびアンモニア精製システムである。アンモニア精製システム (100) の第 2 分縮器 (3) は、第 1 蒸発器 (2) により気化された粗アンモニアを分縮して、粗アンモニア中の揮発性の低い不純物を液相成分として分離除去する。第 1 分縮器 (5) は、第 2 分縮器 (3) により分離された気相成分を分縮して、揮発性の高い不純物を気相成分として分離除去する。

WO 2012/132560

1

PCT/JP2012/052779

明 細 書

発明の名称：

アンモニアの精製方法およびアンモニア精製システム

技術分野

[0001] 本発明は、粗アンモニアを精製する精製方法およびアンモニア精製システムに関する。

背景技術

[0002] 半導体製造工程および液晶製造工程においては、窒化物被膜の作製などに用いる処理剤として、高純度のアンモニアが利用されている。このような高純度のアンモニアは、粗アンモニアを精製して不純物を除去することにより得られる。

[0003] 粗アンモニア中には、水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化窒素、二酸化炭素などの低沸点ガス、炭化水素、水分などが不純物として含まれている。一般的に入手可能な粗アンモニアの純度は98～99重量%程度である。

[0004] 粗アンモニア中に含まれる炭化水素としては、一般的には炭素数1～4のものが主であるが、アンモニアの合成原料として用いる水素ガスの製造時に、クラッキングガス中の油分の分離が不十分であったり、あるいは、製造時にポンプ類からのポンプ油による油汚染を受けたりと、沸点の高い分子量の大きな炭化水素が混入することもある。また、アンモニア中に水分が多く含まれると、このアンモニアを用いて製造される半導体等の機能を大きく低下させる場合があり、アンモニア中の水分は極力減らす必要がある。

[0005] 半導体製造工程および液晶製造工程におけるアンモニアが用いられる工程の種類によって、アンモニア中の不純物の影響の仕方は異なる。アンモニアの純度としては、99.9999重量%以上（各不純物濃度100ppb以下）、より好ましくは99.99999重量%程度であることが求められる。近年窒化ガリウムのような発光体製造用には水分濃度が30ppb未満であることが求められている。

WO 2012/132560

2

PCT/JP2012/052779

[0006] この規格を満たす高純度のアンモニアを得るアンモニアの精製方法として、従来、蒸留の一形態であり、高い不純物分離能が期待できる精留法がもっぱら用いられている。

[0007] 例えば、特許文献1に開示される精製方法では、水分の吸着塔、炭化水素の吸着塔および蒸留塔を組合わせて高純度のアンモニアを得る。また、特許文献2に開示される精製方法では、精留塔を用いてまず蒸留塔の塔底部より沸点の高い不純物を除去し、この蒸留塔の塔頂部から導出されるアンモニアを吸着塔に通して水分を除去する。その後、再度精留塔で蒸留を行い、蒸留塔の塔頂部より沸点の低い不純物を除去し、蒸留塔の塔底部より高純度のアンモニアを得る。また、特許文献3に開示される精製方法では、蒸留塔で沸点の低い不純物を除去した後、吸着塔で水分および酸素を除去することで高純度のアンモニアを得る。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2008-505830号公報

特許文献2：特許第4605705号公報

特許文献3：特許第4062710号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1～3に開示されるアンモニアの精製方法では、微量不純物を除去するために用いる精留に高い蒸留段数を必要とすること、また不純物濃度が高い場合には精留時の還流比を大きくすることが必要となり、その結果、精留塔の建設費用が高額になるとともに、蒸留に長い時間と多くのエネルギー投入が必要となる。さらに、不純物濃度が高濃度となった場合には、この精留によってもアンモニア中に含まれる不純物濃度を目標濃度以下にするために、得られるアンモニアの歩留まりを低下させる必要があったり、場合によっては歩留まりを低下させても不純物を除去しきれないな

WO 2012/132560

3

PCT/JP2012/052779

どの不都合があった。

[0010] また、アンモニア中に含まれる不純物を吸着塔で吸着除去する場合においても、不純物の濃度が高い場合には吸着剤が短い時間で破過し、吸着剤を充填した吸着塔の再生が必要となるまでの時間が短くなり、効率的な生産が継続できない場合が生じるなどの問題点があった。

[0011] したがって本発明の目的は、アンモニア中に不純物が高濃度で含まれていても、高い回収率、簡単な操作、短い精製時間、低いエネルギー投入でアンモニアが精製できるアンモニアの精製方法、およびアンモニア精製システムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、不純物が含有される粗アンモニアを精製する方法であって、粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、粗アンモニア中に含有される不純物を、気相成分または液相成分として分離除去する分縮工程を含むことを特徴とするアンモニアの精製方法である。

[0013] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記分縮工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、および炭素数1～8の炭化水素を気相成分として分離除去する第1分縮工程を含むことが好ましい。

[0014] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記分縮工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される水分および炭素数9以上の炭化水素を、液相成分として分離除去する第2分縮工程を含むことが好ましい。

[0015] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記分縮工程において、前記第1分縮工程は、前記第2分縮工程の後工程であることが好ましい。

[0016] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記分縮工程は、前記第1分縮工程において粗アンモニアを分縮することで得られた液相成分を気化し、その気化された気化物を分縮して気相成分と液相成分とに分離し、気化物中に含有されるアンモニアに対する不純物を気相成分として分離除去する第3分縮工程を含むことが好ましい。

WO 2012/132560

4

PCT/JP2012/052779

- [0017] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記第1分縮工程は、粗アンモニアを分縮する分縮段階を複数含み、後段の分縮段階になるにつれて、低い温度下で粗アンモニアを分縮することが好ましい。
- [0018] また本発明のアンモニアの精製方法において、前記第1分縮工程では、 $-77 \sim -50^{\circ}\text{C}$ の温度下で粗アンモニアを分縮することが好ましい。
- [0019] また本発明のアンモニアの精製方法において、前記第1分縮工程では、 $0.007 \sim 2\text{ MPa}$ の絶対圧力下で粗アンモニアを分縮することが好ましい。
- [0020] また本発明のアンモニアの精製方法は、粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する吸着除去工程を含むことが好ましい。
- [0021] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記吸着除去工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される水分を、吸着剤により吸着除去する第1吸着除去工程を含むことが好ましい。
- [0022] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記吸着除去工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される炭化水素を、吸着剤により吸着除去する第2吸着除去工程を含むことが好ましい。
- [0023] また本発明のアンモニアの精製方法では、前記吸着除去工程は、前記分縮工程の前工程または後工程であることが好ましい。
- [0024] また本発明のアンモニアの精製方法では、粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する吸着除去工程を含み、
前記吸着除去工程は、前記第2分縮工程と前記第1分縮工程との間の工程であることが好ましい。
- [0025] また本発明は、不純物が含有される粗アンモニアを精製するアンモニア精製システムであって、
粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、粗アンモニア中に不純物として含有される水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、および炭素数1～8の炭化水素を、気相成分として分離除去する第1分縮部と、

WO 2012/132560

5

PCT/JP2012/052779

粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、粗アンモニア中に不純物として含有される水分および炭素数9以上の炭化水素を、液相成分として分離除去する第2分縮部と、を備えることを特徴とするアンモニア精製システムである。

[0026] また本発明のアンモニア精製システムは、粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する吸着除去部をさらに備えることが好ましい。

[0027] また本発明のアンモニア精製システムでは、前記第2分縮部、前記第1分縮部および前記吸着除去部が、この順で直列接続され、

前記第1分縮部は、前記第2分縮部により分離された気相成分を分縮して気相成分と液相成分とに分離し、

前記吸着除去部は、前記第1分縮部により分離された液相成分に含有される不純物を、吸着剤により吸着除去することが好ましい。

[0028] また本発明のアンモニア精製システムでは、前記第2分縮部、前記吸着除去部および前記第1分縮部が、この順で直列接続され、

前記吸着除去部は、前記第2分縮部により分離された気相成分に含有される不純物を、吸着剤により吸着除去し、

前記第1分縮部は、前記吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮することが好ましい。

[0029] また本発明のアンモニア精製システムでは、前記吸着除去部により不純物が吸着除去された後のアンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、不純物を気相成分として分離除去する第3分縮部をさらに備えることが好ましい。

[0030] また本発明のアンモニア精製システムでは、前記吸着除去部および前記第1分縮部が、この順で直列接続され、

前記第1分縮部は、前記吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮することが好ましい。

[0031] また本発明のアンモニア精製システムでは、前記吸着除去部、前記第2分

WO 2012/132560

6

PCT/JP2012/052779

縮部および前記第 1 分縮部が、この順で直列接続され、

前記第 2 分縮部は、前記吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮し、

前記第 1 分縮部は、前記第 2 分縮部により分離された気相成分を分縮して気相成分と液相成分とに分離することが好ましい。

発明の効果

- [0032] 本発明によれば、アンモニアの精製方法は、不純物が含まれる粗アンモニアを精製する方法であって、分縮工程を含む。分縮工程では、粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される不純物を、気相成分または液相成分として分離除去する。
- [0033] 分縮とは液化が可能な気体の一部を液化することをいう。したがって、分縮工程における分縮操作により、分縮に供した気体状の粗アンモニアの一部が凝縮により液化して液相成分となり、凝縮されなかった部分は気体のまま残存して気相成分となる。不純物の種類の違いにより、凝縮された液相成分あるいは凝縮されずに気体状態で残った気相成分のどちらかに、最初に粗アンモニア中に存在した不純物の多くの量が含まれ、反対に対をなす気相成分あるいは液相成分中にはその不純物量が少なくなる。
- [0034] すなわち、本発明のアンモニアの精製方法では、気体状の粗アンモニアの分縮により、粗アンモニア中において揮発性の低い不純物を分縮により生じる液相成分中に濃縮させ、粗アンモニア中において揮発性の高い不純物を凝縮されずに残る気相成分中に濃縮させることができる。このようにして、粗アンモニアを分縮することで、粗アンモニア中に含有される不純物を分離除去し、精製されたアンモニアを得ることができる。そのため、従来技術のように蒸留工程を経ることなく、粗アンモニア中に不純物が高濃度で含まれていても、高い回収率、簡単な操作、短い精製時間、低いエネルギー投入でアンモニアを精製することができる。
- [0035] また本発明によれば、分縮工程は、第 1 分縮工程を含む。この第 1 分縮工程では、気体状の粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離する

WO 2012/132560

7

PCT/JP2012/052779

ことで、粗アンモニア中に含有される不純物を気相成分として分離除去する。第1分縮工程における分縮により、粗アンモニア中において揮発性の高い不純物である、水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、および炭素数1～8の炭化水素を、凝縮されなかった未凝縮の気相成分中に濃縮させて、分離除去することができる。

[0036] また本発明によれば、分縮工程は、第2分縮工程を含む。この第2分縮工程では、気体状の粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される不純物を液相成分として分離除去する。第2分縮工程における分縮により、粗アンモニア中において揮発性の低い不純物である、水分および炭素数9以上の炭化水素を、凝縮された液相成分中に濃縮させて、分離除去することができる。

[0037] また本発明によれば、第1分縮工程は、第2分縮工程の後工程である。これによって、第1分縮工程では、第2分縮工程において粗アンモニア中に含有される不純物が液相成分として分離除去された後の気相成分を、分縮して気相成分と液相成分とに分離し、粗アンモニア中に含有される残余の不純物を気相成分として分離除去することができる。そのため、より高純度のアンモニアを得ることができる。

[0038] また本発明によれば、分縮工程は、第3分縮工程を含む。この第3分縮工程では、第1分縮工程において粗アンモニアを分縮することで得られた液相成分を気化し、その気化された気化物を分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、気化物中に含有されるアンモニアに対する不純物を気相成分として分離除去する。第1分縮工程では、粗アンモニア中に含有される揮発性の高い不純物が気相成分として分離除去されている。すなわち、第1分縮工程で得られた液相成分は、揮発性の高い不純物の含有量が低減された液体アンモニアとなっている。第3分縮工程では、このような液体アンモニアを気化し、その気化された気化物を分縮することで、気化物中に含有される不純物を気相成分として分離除去するので、揮発性の高い不純物の含有量がさらに低減された液体アンモニアを得ることができる。

WO 2012/132560

8

PCT/JP2012/052779

- [0039] また本発明によれば、第1分縮工程は、粗アンモニアを分縮する分縮段階を複数含み、後段の分縮段階になるにつれて、低い温度下で粗アンモニアを分縮する。これによって、粗アンモニア中に含有される不純物を気相成分として効率よく分離除去することができ、液相成分としてより高純度の液体アンモニアを得ることができる。
- [0040] また本発明によれば、第1分縮工程では、 $-77 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度下で粗アンモニアを分縮する。第1分縮工程での温度が 50°C より高い場合でも、圧力を高くすると分縮による不純物の除去効果は得られるが、そのときのアンモニアの圧力が 1.81 MPa と高圧になり、工業的に実施するには好ましい条件とはならない。また、第1分縮工程での温度が -77°C よりも低い場合でも、圧力を低くすることによりアンモニアの精製は可能である。しかしながら、温度が低いために高純度のアンモニアが液相成分として得られるが、アンモニアの融点が -78°C であるので、低温で凝固するアンモニアを定期的に溶融して液化させる必要が生じ、連続プロセスを考えた場合には効率的な方法とはいえなくなる。
- [0041] また本発明によれば、第1分縮工程では、 $0.007 \sim 2\text{ MPa}$ の絶対圧力下で粗アンモニアを分縮する。これによって、上記の $-77 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度下で粗アンモニアを分縮することができるので、効率的に高純度のアンモニアを得ることができる。
- [0042] また本発明によれば、アンモニアの精製方法は、吸着除去工程をさらに含む。この吸着除去工程では、粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する。これによって、分縮工程で除去しきれなかった不純物を吸着剤により吸着除去することができるので、より高純度のアンモニアを得ることができる。
- [0043] また本発明によれば、吸着除去工程は、第1吸着除去工程を含む。この第1吸着除去工程では、粗アンモニア中に不純物として含有される水分を、吸着剤により吸着除去する。これによって、分縮工程で除去しきれない水分の不純物を吸着剤により吸着除去することができるので、より高純度のアンモ

WO 2012/132560

9

PCT/JP2012/052779

ニアを得ることができる。

- [0044] また本発明によれば、吸着除去工程は、第2吸着除去工程を含む。この第2吸着除去工程では、粗アンモニア中に不純物として含有される炭化水素を、吸着剤により吸着除去する。これによって、分縮工程で除去しきれない炭化水素の不純物を吸着剤により吸着除去することができるので、より高純度のアンモニアを得ることができる。
- [0045] また本発明によれば、吸着除去工程は、分縮工程の前工程または後工程である。吸着除去工程を分縮工程の後工程とした場合、分縮工程で除去しきれなかった不純物を吸着剤により吸着除去することができるので、より高純度のアンモニアを得ることができる。また、吸着除去工程を分縮工程の前工程とした場合、粗アンモニア中に含有される不純物を吸着剤により吸着除去した後、分縮による不純物除去を効果的に行うことができるので、より高純度のアンモニアを得ることができる。
- [0046] また本発明によれば、第2分縮工程の後に第1分縮工程を実施するアンモニアの精製方法において、第2分縮工程と第1分縮工程との間に吸着除去工程を実施する。これによって、第2分縮工程において粗アンモニア中に含有される不純物が液相成分として分離除去された後の気相成分に含まれる不純物を吸着剤により吸着除去し、さらにその後、粗アンモニア中に含有される残余の不純物を気相成分として分離除去することができる。
- [0047] また本発明によれば、アンモニア精製システムは、第1分縮部と第2分縮部とを備える。第1分縮部は、粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される不純物を気相成分として分離除去する。この第1分縮部は、分縮により、粗アンモニア中において揮発性の高い不純物である、水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、および炭素数1～8の炭化水素を、凝縮されなかった未凝縮の気相成分中に濃縮させて、分離除去することができる。また、第2分縮部は、粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される不純物を液相成分として分離除去する。この第2分縮部は

WO 2012/132560

10

PCT/JP2012/052779

、分縮により、粗アンモニア中において揮発性の低い不純物である、水分および炭素数 9 以上の炭化水素を、凝縮された液相成分中に濃縮させて、分離除去することができる。

[0048] また本発明によれば、アンモニア精製システムは、吸着除去部をさらに備える。吸着除去部は、粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する。これによって、第 1 分縮部および第 2 分縮部で除去しきれなかった不純物を吸着剤により吸着除去することができるので、より高純度のアンモニアを得ることができる。

[0049] また本発明によれば、第 2 分縮部、第 1 分縮部および吸着除去部が、この順で直列接続される。そして、第 1 分縮部は、第 2 分縮部により分離された気相成分を分縮して気相成分と液相成分とに分離し、吸着除去部は、第 1 分縮部により分離された液相成分に含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する。このようにして、高純度のアンモニアを得ることができる。

[0050] また本発明によれば、第 2 分縮部、吸着除去部および第 1 分縮部が、この順で直列接続される。そして、吸着除去部は、第 2 分縮部により分離された気相成分に含有される不純物を、吸着剤により吸着除去し、第 1 分縮部は、吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮する。このようにして、高純度のアンモニアを得ることができる。

[0051] 第 2 分縮部、第 1 分縮部および吸着除去部がこの順で直列接続されたアンモニア精製システムにおいて、第 3 分縮部をさらに備える。第 3 分縮部は、第 2 分縮部、第 1 分縮部および吸着除去部で不純物が除去された後のアンモニアを、分縮して気相成分と液相成分とに分離し、不純物を気相成分として分離除去する。これによって、第 2 分縮部、第 1 分縮部および吸着除去部で除去しきれなかった不純物を気相成分として分離除去することができるので、より高純度のアンモニアを得ることができる。

[0052] また本発明によれば、吸着除去部および第 1 分縮部がこの順で直列接続される。そして、第 1 分縮部は、吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮する。このようにして、高純度のアンモニアを得ることがで

WO 2012/132560

11

PCT/JP2012/052779

きる。

- [0053] また本発明によれば、吸着除去部、第2分縮部および第1分縮部がこの順で直列接続される。そして、第2分縮部は、吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮し、第1分縮部は、第2分縮部により分離された気相成分を分縮して気相成分と液相成分とに分離する。このようにして、高純度のアンモニアを得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0054] 本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

[図1]本発明の第1実施形態に係るアンモニア精製システム100の構成を示す図である。

[図2]第2分縮器3の構成を示す図である。

[図3]第1分縮器5の構成を示す図である。

[図4]複数の分縮部が直列接続された第1分縮器5の構成を示す図である。

[図5]第1回収タンク6から気化された気化物を第1分縮器5に導入する位置を示す図である。

[図6]第1回収タンク6と第1分縮器5との間の接続構造を示す図である。

[図7]本発明の第2実施形態に係るアンモニア精製システム200の構成を示す図である。

[図8]本発明の第3実施形態に係るアンモニア精製システム300の構成を示す図である。

[図9]本発明の第4実施形態に係るアンモニア精製システム400の構成を示す図である。

[図10]本発明の第5実施形態に係るアンモニア精製システム500の構成を示す図である。

[図11]本発明の第6実施形態に係るアンモニア精製システム600の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

WO 2012/132560

12

PCT/JP2012/052779

- [0055] 図1は、本発明の第1実施形態に係るアンモニア精製システム100の構成を示す図である。本実施形態のアンモニア精製システム100は、不純物が含まれる粗アンモニアを精製するシステムである。
- [0056] アンモニア精製システム100は、原料貯留タンク1と、第1蒸発器2と、第2分縮部である第2分縮器3と、第1分縮部である第1分縮器5と、第2回収タンク4と、第1回収タンク6と、第2蒸発器7と、吸着除去部である第1吸着塔8および第2吸着塔9と、全縮器（液化装置）10と、製品タンク30とを含んで構成される。また、アンモニア精製システム100は、本発明に係るアンモニアの精製方法を実現し、第1分縮部である第1分縮器5が第1分縮工程を実行し、第2分縮部である第2分縮器3が第2分縮工程を実行し、第1吸着塔8が第1吸着除去工程を実行し、第2吸着塔9が第2吸着除去工程を実行する。
- [0057] ここで、本実施形態のアンモニア精製システム100において特徴的な構成は、第2分縮器3および第1分縮器5である。第2分縮器3は、気体状の粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される揮発性の低い不純物を液相成分として分離除去する。第1分縮器5は、気体状の粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される揮発性の高い不純物を気相成分として分離除去する。
- [0058] まず、第2分縮器3および第1分縮器5による気体状の粗アンモニアの分縮について説明する。
- [0059] 工業的に製造されるアンモニア（粗アンモニア）中に含有される不純物は、その種類を大きく分類すると、一般的に、水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素および二酸化炭素などの溶存低沸点ガス、炭化水素類、水分などである。粗アンモニア中に含有される炭化水素としては、最も多く含有されているのはメタンであるが、その他にエタン、プロパン、エチレンおよびプロピレンなどがそれに次いで多く含有されている。炭素数でいうと炭素数1～3の炭化水素が炭化水素類の主成分を構成することになる。

WO 2012/132560

13

PCT/JP2012/052779

[0060] しかしながら、粗アンモニア中には、その含有量は少ないものの、炭素数 4 以上の炭化水素、多くの場合は炭素数 4 ～ 6 の炭化水素が、含有されている。また、工業的に製造されたアンモニアガスを液化する時には、その圧縮のためにオイルポンプなどが使用されている。このような場合には、オイルポンプなどから混入してくるポンプ油に由来する油分などの、大きな分子量を有する炭化水素が、粗アンモニア中に含有される。

[0061] これらの不純物を構成する、炭素数が広範囲にわたる炭化水素類を除去できるアンモニアの精製システムとすることが、電子産業向けのアンモニアを製造するためには必須となってくる。

[0062] 本発明者らは、精留に代わる粗アンモニア中の不純物の除去方法として、分縮による方法が優れていることを見出した。

[0063] 例えば、精留により炭化水素を分離する場合、一般的に 5 ～ 20 段の精留塔を設け、還流比 10 ～ 20 で蒸留する必要がある。この蒸留（精留）において、アンモニア中に含まれる、主に炭素数 1 ～ 8 の炭化水素類は、揮発性の高い成分として蒸留塔の塔頂部より除去される。この精留操作により高純度のアンモニアを得る場合には、蒸留塔の塔頂部から廃棄する揮発性の高い不純物を含んだアンモニアをどの程度の割合とすれば、目的とする高純度のアンモニアが得られるかが問題となってくる。不純物の含有量が比較的低い粗アンモニアを原料として用いた場合であっても、蒸留塔の塔頂部から廃棄する割合は、蒸留塔に供給した粗アンモニアの約 10 % と大きな割合とする必要がある。

[0064] 表 1 にはアンモニア、および炭素数 1 ～ 8 の飽和 n - 炭化水素の沸点を示したが、炭素数 4 ～ 8 の炭化水素は、その炭化水素が純物質として存在する場合にはアンモニアより沸点が高いにもかかわらず、精留操作では揮発性の高い化合物として蒸留塔の塔頂部より排出されてくる。

[0065]

[表1]

		沸点(°C)
アンモニア(NH ₃)		-33
水素(H ₂)		-253
窒素(N ₂)		-196
酸素(O ₂)		-183
アルゴン(Ar)		-186
一酸化炭素(CO)		-192
二酸化炭素(CO ₂)		-79
n-炭化水素	C1	-164
	C2	-89
	C3	-42
	C4	-1
	C5	36
	C6	69
	C7	98
	C8	125
	C12	215

[0066] この理由は定かではないが、本発明者らはこの理由として次のように推測している。すなわち、炭素数1～8の炭化水素の沸点は、例えば炭素数3のプロパンの沸点を例にとると、プロパンを容器に入れて温度を変化させていったときに、その容器中の圧力が1気圧(0.1013MPa)となるときの温度である。このときのプロパンの状態は、隣り合うプロパン分子同士が、ファンデルワールス力などにより互いに引っ張りあっている状態であり、その引っ張り合う力が強いと沸点が高く現れることになる。しかしながら、今問題にしているような、アンモニア中に存在するプロパンの濃度が非常に低い状況においては、プロパン分子の隣には引っ張り合うことができるプロパン分子や、あるいは他の炭化水素分子が存在せず、ちょうど液体アンモニアの海の中にプロパン分子がただ一つ漂っている状態となっている。

[0067] 一般的に、炭化水素分子同士やアンモニア分子同士のように、似た性質を持つ者同士の間には大きな分子間力が生まれる。しかしながら、プロパン分子とアンモニア分子のように、性質の大きく異なる分子同士の間には生まれるこの分子間力は小さなものである。この様に、アンモニア中に炭化水素不純物が極微量に存在する状況下においては、従来の蒸留の概念はもはや無意味

WO 2012/132560

15

PCT/JP2012/052779

となる。液体アンモニアでは、アンモニア分子同士は互いに引っ張り合いの力を及ぼし合っている。一方、純物質としてアンモニアより沸点の高い炭素数4～8の炭化水素であろうとも、それらはアンモニア分子との相互作用が小さい。このために、液体アンモニア中では、アンモニアよりも沸点の高い炭素数4～8の炭化水素は、アンモニアよりも沸点の低い化合物として振舞ったとしてもなんら不思議ではない。事実、精留の結果からは、炭素数1～8の炭化水素が、アンモニアよりも低い沸点を持った揮発性の高い化合物として振舞っていることが分かる。

[0068] アンモニア中に微量に含まれる炭素数1～8の炭化水素が、液化アンモニアの気相と液相でどのような濃度分布を示しているかを、温度を種々変化させてそれらの炭化水素のアンモニア中での濃度が気液平衡状態になったところで測定した結果が表2である。なお、分配比は、それぞれの飽和n-炭化水素濃度の液体アンモニア中の初期濃度を5000ppmに調整し、その後、所定の温度で2昼夜放置後に測定した。

[0069] [表2]

温度(°C)	n-炭化水素の気液分配係数							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
20	280	61	25	11	5	3	1.6	1.3
0	678	149	59	27	13	7	4	2
-20	1821	399	160	73	36	19	10	6

[0070] なお、この表2中で示した、気液分配係数は、分縮により不純物がどの程度分離できるかの指標となるものであり、次のように定義される。

$$\text{分配係数 (Kd)} = A_1 / A_2 \quad \dots (1)$$

[式中、 A_1 は気液平衡後の気体アンモニア中の不純物濃度を示し、 A_2 は気液平衡後の液体アンモニア中の不純物濃度を示す。]

[0071] ただし、上記式(1)中における不純物濃度 A_1 、 A_2 は、mol-ppmをその単位とし、定義は、下記式(2)とする。

$$\text{不純物濃度 (} A_1, A_2 \text{)} =$$

$$\text{不純物 (mol)} / (\text{アンモニア (mol)} + \text{不純物 (mol)}) \times 10^6$$

WO 2012/132560

16

PCT/JP2012/052779

… (2)

[0072] この定義に従えば、気液分配係数が大きい不純物ほど、分縮により凝縮されなかった未凝縮の気体アンモニア中に多く含まれてくることになる。炭素数の小さな炭化水素ほど、液相中よりも気相中に存在する割合が高くなり、炭素数8までの炭化水素であれば気相中により高い濃度で存在することになる。さらに、温度が低いほど、より高い濃度でアンモニア気相中に炭化水素が存在することになる。

[0073] さらに、この表2に示した平衡に達するまでの時間は、アンモニア中に含まれる炭化水素濃度が低くなるにしたがって長くなり、ここに示したppmオーダーの濃度においては、その平衡に達するまでに数日間を要することがわかった。このことは、精留によりアンモニア中の不純物を除去する操作において、精留塔の各蒸留段において起こる短い気液接触時間では、不純物である炭化水素の物質移動が十分に行われていないことを示している。この結果からは、アンモニアの高純度化に精留を用いる方法は、工業的には効果が低いものと考えられる。なお、表2は飽和直鎖状炭化水素についてのデータであるが、炭素数4以上においては相当する種々の異性体や、炭素数2以上の炭化水素においては分子内に不飽和結合を含む場合にも、表2に示した傾向がある。

[0074] 以上で示してきたように、本発明者らは、粗アンモニア中における希薄不純物である炭素数1～8の炭化水素の挙動が、従来考えられていた状態と大きく異なることを確認した。さらに一步進めて、この炭素数1～8の炭化水素のアンモニア中での性質の違いをアンモニアの精製に利用できないかと考えた。そこで、メタン、エタンおよびプロパンをそれぞれ5000ppm、500ppmおよび500ppm含む気体状の粗アンモニアの95%を、アンモニアガス温度を-20℃に保ち、第1分縮器5における器壁温度を-30℃として凝縮により液化してみたところ、得られた液体アンモニア中にはそれらの炭化水素は検出されず、不純物の大部分は凝縮されなかった気体アンモニア中に残存することが分かった。表2の分配比に従うと、分縮操作に

WO 2012/132560

17

PCT/JP2012/052779

より－20℃で凝縮してくる液体アンモニア中には、メタン、エタンおよびプロパンがそれぞれ54ppm、24ppmおよび56ppmで存在する計算となるが、意外にも、第1分縮器5における分縮では、その値ははるかに小さなものとなり、粗アンモニアを短時間のうちに非常に高純度にまで精製できることが分かった。

[0075] 粗アンモニア中に含有される不純物を精留により分離除去する場合、還流を掛けながらの蒸留であるので、蒸留塔で液体アンモニアを加熱蒸発させて気体アンモニアとし、一方、蒸留塔の塔頂部のコンデンサで精留塔からの気体アンモニアを凝縮させて液体アンモニアとする操作を繰り返すことになる。そのため、精留操作においては大きなエネルギーをその操作に投入することになる。

[0076] これに対して、第1分縮器5における分縮により粗アンモニア中に含有される不純物を分離除去する場合には、気体アンモニアを1回凝縮させるだけであるので、それに必要なエネルギーが少なく済む。このように、精留によるアンモニアの精製方法と比較して、第1分縮器5における分縮による精製方法は、短時間に高純度のアンモニアが得られるばかりではなく、エネルギー的にも大きなメリットがあることがわかる。

[0077] さらに、本発明者らは、粗アンモニアに含有される不純物が炭素数1～8の炭化水素である場合、第1分縮器5により、気体状の粗アンモニアの90～99.5%程度までの液化を伴う分縮操作を行うと、液相成分として得られる液体アンモニアに含まれてくる不純物の濃度は、最初の気体状の粗アンモニア中に含有される不純物濃度と比べて大きく低下しているという事実を見出した。

[0078] 第1分縮器5における分縮により粗アンモニア中に含有される不純物を分離除去する精製方法では、分縮により液相成分として得られる液体アンモニアは、前述のように、気液分配比から予想される値を超えて、不純物炭化水素の濃度がはるかに低くなっている。その理由は定かではないが、分縮では平衡関係が崩れて動的な不純物分離が起こり、不純物炭化水素のほとんどが

WO 2012/132560

18

PCT/JP2012/052779

、凝縮されなかった気相成分に残存するものと推察している。この推察の正しさは、第1分縮器5における分縮により液相成分として得られた液体アンモニアを、第1分縮器5から速やかに取り出さずに、液体アンモニアの状態で第1分縮器5の内部に滞留させておくと、時間の経過とともに液体アンモニア中の不純物炭化水素濃度が次第に上昇してくることからも裏付けられる。

[0079] この推察と結果は、第1分縮器5における分縮により液相成分として得られた液体アンモニアは、速やかに第1分縮器5から導出し、第1分縮器5の内部には未凝縮の気相成分のみが存在するように、第1分縮器5の運転を行うのが、高純度アンモニアを得るために必要であることを示している。

[0080] なお、アンモニアの精製効率を高めるためには、あくまでも目安であるが、気液分配係数が大きいほど好ましいと考えられる。前述したように、この気液分配係数は温度により影響を受け、分縮温度が低いほど大きな気液分配係数を得ることができる。このことは、第1分縮器5における分縮操作の設定温度が高い場合、例えばアンモニアの分縮の起こる温度を50℃とした場合には、第1分縮器5に供給するアンモニアの絶対圧力を1.81MPa以上とするとアンモニアの分縮は可能となるが、分縮操作の設定温度が低い場合と比較し、その炭化水素不純物の分離効率が低下する可能性があることを意味している。

[0081] 第1分縮器5は、第1分縮器5中の気相成分の温度が50℃以下、より好ましくは-77℃～30℃となるように、粗アンモニアを分縮することが好ましい。第1分縮器5における分縮温度を-77～50℃の範囲内にするためには、0.007～2MPaの絶対圧力下で粗アンモニアを分縮するようにすればよい。

[0082] 第1分縮器5における分縮温度が50℃より高い場合でも、圧力を高くすると分縮による不純物炭化水素の除去効果は得られるが、そのときのアンモニアの絶対圧力が1.81MPaと高圧になり、工業的に実施するには好ましい条件とはならない。また、第1分縮器5における分縮温度が50℃より

WO 2012/132560

19

PCT/JP2012/052779

高くなった場合、粗アンモニア中に初期に存在する不純物炭化水素の濃度が想定を超えて高濃度になった場合に、分縮によっても液化アンモニア中に不純物が含まれる可能性が大きくなり、分縮率を低くして対処する必要が生じるなど、精製収率や精製効率が低下することになる。

[0083] また、第1分縮器5における分縮温度が -77°C よりも低い場合でも、気体アンモニアの圧力を低くすることによりアンモニアの精製は可能であり、温度が低いために高純度のアンモニアが液相成分（液体アンモニア）として得られる。しかしながら、アンモニアの融点が -78°C であるので、第1分縮器5の器壁温度がアンモニアの融点を下回る温度での分縮とする場合には、凝縮で得られた液体アンモニアの凝固が進むので定期的に溶融して液化させる必要が生じ、連続プロセスを考えた場合には効率的な方法とはいえなくなる。ただし、品質的には超高純度のアンモニアが分縮で得られることを確認しているので、第1分縮器5の器壁温度が -77°C を下回る温度での分縮操作であっても高純度のアンモニアを高収率で得る目的には良い方法となる。

[0084] さらに、第1分縮器5における分縮のために第1分縮器5の器壁を低い温度に設定すると、第1分縮器5の器壁上に存在する液相成分として得られた液体アンモニアの液膜は、その器壁温度に近づく。このため表2で示したように、温度が低いほど、液相に存在する不純物炭化水素に対して気相に存在する不純物炭化水素の割合が大きくなり、さらに、低温においては分子の運動が抑えられる。その結果として、分縮による凝縮により液相成分として得られた液体アンモニアが、液膜中への気相成分からの液体アンモニアへの不純物炭化水素の移動も抑えられるので、凝縮により液相成分として得られた液体アンモニアを、高純度のまま保つことができる。

[0085] また、粗アンモニア中の不純物濃度が非常に高い場合には、第1分縮器5における分縮を、複数回繰り返すと効果的である。例えば、メタンを30000ppm、プロパンを10000ppmを含む粗アンモニアを、第1分縮器5において、分縮温度 -15°C 、凝縮率95%で2回分縮操作を行う。1

WO 2012/132560

20

PCT/JP2012/052779

回目の分縮により液相成分として得られる液体アンモニア中の不純物濃度は、メタンが9 p p mでプロパンが5 7 p p mとなる。この液体アンモニアを気化させて再度同じ条件で分縮操作を行うと、液相成分として得られた液体アンモニア中の不純物濃度は、メタンおよびプロパンともに未検出となる。

[0086] また、粗アンモニア中に含有される、水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素などの低沸点ガスは、第1分縮器5における分縮により、前述した不純物炭化水素よりもはるかに簡単に分離除去することができる。そのため、第1分縮器5における分縮条件（温度、圧力、時間など）を、炭化水素が分離除去可能な条件に設定すれば、上記の低沸点ガスも分離除去が可能である。すなわち、粗アンモニア中に含有される不純物である低沸点ガスは、第1分縮器5における分縮により、未凝縮の気相成分として容易に取り除くことができる。

[0087] 低沸点ガスの中でも二酸化炭素は、粗アンモニア中ではアンモニアとの相互作用が働き、その一部が炭酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ）やカルバミン酸アンモニウム（ $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$: Ammonium Carbamate）で存在する。このような二酸化炭素を1 0 0 0 p p mの濃度で含有する粗アンモニアを、第1分縮器5において、分縮温度 -15°C 、凝縮率95%で2回分縮操作を行う。1回目の分縮により液相成分として得られる液体アンモニア中の二酸化炭素の濃度は、約50 p p mとなり、最初に粗アンモニア中に含有されていた濃度の約20分の1となる。この液体アンモニアを気化させて再度同じ条件で分縮操作を行うと、液相成分として得られた液体アンモニア中の二酸化炭素の濃度は、最初に粗アンモニア中に含有されていた濃度の約400分の1となり、非常に低い含有濃度にまで低下させることができる。さらに、詳細は後述するが、二酸化炭素は吸着剤であるゼオライトで吸着除去することができる。

[0088] 第2分縮器3は、気体状の粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される揮発性の低い不純物を液相成分として分離除去する。粗アンモニア中に含有される揮発性の低い不純物

WO 2012/132560

21

PCT/JP2012/052779

としては、水分、炭素数の多い炭化水素、および微量金属などが挙げられる。ここで、炭素数の多い炭化水素とは、炭素数が9以上の炭化水素のことをいう。

[0089] 微量金属は半導体産業で問題となる成分である。粗アンモニア中に含有される微量金属は、後述する第1蒸発器2において粗アンモニアを気化させる際に、気化されずに液相成分として残留することで大半が除去される。第1蒸発器2において除去されずに気体状の粗アンモニア中に含有された状態で第2分縮器3に導入された微量金属は、第2分縮器3における分縮により、液相成分として分離除去することができる。

[0090] 第2分縮器3における分縮により、粗アンモニア中に含有される水あるいは炭素数の多い炭化水素が分離除去される原理は、前述した第1分縮器5により炭素数1～8の炭化水素および低沸点ガスが分離除去される原理とほぼ同様である。異なる点は、第1分縮器5では不純物が気相側に濃縮されるのに対して、第2分縮器3では不純物が液相側に濃縮されることである。

[0091] 第2分縮器3の分縮による、水あるいは炭素数の多い炭化水素の分離除去について、水の場合を例に説明するが、炭素数の多い炭化水素の場合も同様に分離除去が可能である。

[0092] 水分を含む気体状の粗アンモニアは、第2分縮器3で冷却されてその一部が液体アンモニアとなる。この液体アンモニア中に最初に粗アンモニア中に存在した水分のかなりの部分が含まれてくることになる。例えば、水分を3000ppm含む気体状の粗アンモニアを0℃の第2分縮器3に導入し、気体温度が0℃でその5%を液体アンモニアとして凝縮させると、凝縮した液体アンモニア中の水分濃度は28ppm、最初に粗アンモニア中に存在した水分量の98.8%がこの液体アンモニア中に含まれることになる。凝縮されずに残った気体アンモニア中の水分濃度は38ppmとなり、最初に粗アンモニア中に存在した水分濃度と比較すると約80分の1に低減されている。分縮温度のみを-10℃と低くして、その他の条件は同じとして分縮を行うと、凝縮されずに残った気体アンモニア中の水分濃度は13ppmとなり、

WO 2012/132560

22

PCT/JP2012/052779

最初に粗アンモニアに存在した水分濃度と比較すると約230分の1に低減され、さらに良い結果を与える。

[0093] 第2分縮器3における分縮により粗アンモニア中の水分を除去するためには、分縮温度は $-75 \sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-75 \sim 30^{\circ}\text{C}$ である。分縮温度が -75°C より低いと、凝縮により得られたアンモニアと水との混合物の一部が凝固点以下に冷却されて固化する場合があります、この固体が第2分縮器3の器壁からの熱除去を妨げる結果、アンモニアの凝縮速度が小さくなり、あるいは、生じた固体により配管が閉塞するので好ましくない。なお、分縮温度が低い場合には、気体アンモニアの圧力を低くして、第2分縮器3の器壁の温度および伝熱面積を調整することにより、アンモニアの凝縮速度を調節することができる。一方、分縮温度が 50°C より高い場合には、アンモニアの圧力が高くなり、高圧に耐える設備に費用を要することになる。また、凝縮した液体アンモニア中に除かれる水分量が低温で分縮する場合と比較して少なくなる傾向があるので、精製アンモニアの収率の低下や純度の低下を招くことになる。

[0094] また、粗アンモニア中の水分濃度が非常に高い場合には、第2分縮器3における分縮を、複数回繰り返すと効果的である。これは、第2分縮器3を複数直列に接続することで実現できる。第2分縮器3を複数直列に接続する構成とした場合、1段目の第2分縮器3の分縮温度を、凝縮により液相成分として得られるアンモニアと水との混合物が、固化しない程度の少し高めの温度に設定し、1段目の第2分縮器3の気相成分であって水分濃度が低減された気体アンモニアが、導入される2段目以降の第2分縮器3の分縮温度を、低くする。

[0095] 例えば、水分を3000ppm含む気体状の粗アンモニアを、1段目の第2分縮器3において分縮温度 -10°C 、凝縮率5%で分縮操作を行うと、気相成分として得られる気体アンモニア中の水分濃度は13ppm以下と低い値となる。この気相成分を、2段目の第1分縮器5において分縮温度 -70°C 、凝縮率5%で分縮操作を行うと、気相成分として得られる気体アンモニ

WO 2012/132560

23

PCT/JP2012/052779

ア中の水分濃度は 1 p p m 以下と低い値となる。

- [0096] 第 2 分縮器 3 における分縮温度を低くするほど、液相成分中に水分が多く含まれてくるので、水分を液相成分として分離除去する除去率を向上させることができる。不純物が含まれず、その純度が 1 0 0 % のアンモニアの融点は -7.8°C であり、アンモニア 3 0 重量%と水 7 0 重量%からなる 3 0 % アンモニア水の融点は -7.2°C である。したがって、第 2 分縮器 3 における分縮により、液相成分として凝縮してくる液体アンモニア中に高い濃度で水分が含まれた場合でも、第 2 分縮器 3 の器壁の温度が -7.0°C 付近であれば、凝縮により液相成分として得られた液体アンモニアは、凝固により固化することはない。なお、気体状の粗アンモニア中の水分は、断熱状態で気体状の粗アンモニアの圧力を低くしてその温度を低下させ、気体状の粗アンモニアの一部を凝縮させても同じ効果が得られる。
- [0097] 第 2 分縮器 3 と第 1 分縮器 5 とは、分縮温度、圧力、分縮率などの分縮条件が異なる以外は、同様に構成される。気体状の粗アンモニアを分縮する第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 の構成としては、大きく分けてピストンフロー方式と完全混合方式とがある。ピストンフロー方式とは、気体状の粗アンモニアが、第 2 分縮器 3 または第 1 分縮器 5 中を一定方向に流れながら次第に分縮を受けて液化し、分縮されずに流れている気体アンモニア中の不純物濃度が、もし不純物の種類が低沸点ガスや揮発性の高い炭化水素（炭素数 1 ～ 8 の炭化水素）などの場合には次第に高くなり、水分や揮発性の低い炭化水素（炭素数 9 以上の炭化水素）などの場合には次第に低くなっていく方式である。一方、完全混合方式とは、気体状の粗アンモニアが、第 2 分縮器 3 または第 1 分縮器 5 に導入されると、直ちに第 2 分縮器 3 または第 1 分縮器 5 中の不純物を含む気体アンモニアと均一に混ざり合い、この均一に混合された気体アンモニアより分縮が起こっていく方式である。
- [0098] この両方式の大きな差は、例えば、不純物の種類が低沸点ガスや揮発性の高い炭化水素などの場合、ピストンフロー方式が、流れの上流側において分縮で生じる液体アンモニアには含まれてくる不純物濃度が低く、下流側に行

WO 2012/132560

24

PCT/JP2012/052779

くにつれて分縮してくる液体アンモニア中の不純物濃度が次第に高くなってくる。これに対し、完全混合方式では、分縮器のどの部分をとっても、同じ濃度で不純物を含む液体アンモニアが分縮動作により得られてくる。

[0099] 本実施形態では、第2分縮器3および第1分縮器5の構成として、ピストンフロー方式および完全混合方式のいずれの方式を採用してもよいが、ピストンフロー方式がより好ましい。

[0100] ピストンフロー方式を採用した第2分縮器3および第1分縮器5の構成を、図2、3に示す。図2は、第2分縮器3の構成を示す図である。図3は、第1分縮器5の構成を示す図である。前述したように、第2分縮器3と第1分縮器5とは、分縮温度、圧力、分縮率などの分縮条件が異なる以外は、同様に構成される。ピストンフロー方式を採用した第2分縮器3および第1分縮器5は、気体状のアンモニアが流れる分縮器本体31、51と、分縮器本体31、51を軸線方向に貫通して設けられる冷媒が流れる管路32、52とを含んで構成される。この管路32、52には、分縮器本体31、51内を流れる気体状のアンモニアを冷却する冷媒が流れるようになっている。

[0101] 分縮器本体31、51には、厚み方向に貫通する気体導入開口部33、53、気体排出開口部34、54、および液体排出開口部35、55がそれぞれ設けられている。第2分縮器3および第1分縮器5では、気体状のアンモニアが気体導入開口部33、53から分縮器本体31、51内に導入される。気体導入開口部33、53から分縮器本体31、51内に導入された気体状のアンモニアは、管路32、52を流れる冷媒により冷却されることで分縮されて一部が凝縮され、未凝縮の気相成分である未凝縮アンモニアが気体排出開口部34、54から排出され、凝縮された液相成分である凝縮アンモニアが液体排出開口部35、55から排出される。

[0102] なお、分縮器本体31、51内を流れる気体状のアンモニアの流れ方向と、管路32、52内を流れる冷媒の流れ方向とは、効率的な分縮効果が得られれば、特に限定されるものではなく、同方向でもよいし、逆方向でもよい。さらに、管路32、52は、分縮器本体31、51内に設けられてもよい。

WO 2012/132560

25

PCT/JP2012/052779

し、分縮器本体 3 1, 5 1 の外周面を覆うように設けられてもよい。

[0103] また、気体状のアンモニアが分縮器本体 3 1, 5 1 内に導入される気体導入開口部 3 3, 5 3 と、凝縮アンモニアが分縮器本体 3 1, 5 1 から排出される液体排出開口部 3 5, 5 5 との位置は、分縮器本体 3 1, 5 1 内における気体状のアンモニアの流れ方向に離れた位置としてもよいし、気体導入開口部 3 3, 5 3 の直下に液体排出開口部 3 5, 5 5 が位置するようにしてもよい。

[0104] ピストンフロー方式の第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 では、分縮器のどの部分においても、分縮により凝縮してくる凝縮アンモニア中に含まれる不純物の濃度は、その近傍の気体状の未凝縮アンモニア中の不純物濃度と一定の分配比で存在することになる。現実には分縮により動的な分離が起こっているものと推察され、分縮により凝縮してくる凝縮アンモニア中に含まれる炭化水素は、予測される濃度よりもはるかに低くなることは上述のとおりである。また、上述したように、分縮により凝縮してくる凝縮アンモニアは、第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 から速やかに取り除く。そのために、液体排出開口部 3 5, 5 5 に向かって凝縮アンモニアが流れやすくなるように、第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 を傾ける、あるいは、第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 の構造によっては、第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 を鉛直方向に平行に立て、気体導入開口部 3 3, 5 3 が鉛直方向上方側に配置され、液体排出開口部 3 5, 5 5 が鉛直方向下方側に配置されるようにする。

[0105] ピストンフロー方式の第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 では、分縮器本体 3 1, 5 1 内の気体アンモニアの流れが層流となり、器壁に近い部分から凝縮が起こるので、流れの中心部分では、粗アンモニア組成に近い不純物濃度であるにもかかわらず、器壁に近い部分では不純物が濃縮され、この濃縮部分から凝縮された凝縮アンモニアが得られる場合がある。このようにして得られた液体状の凝縮アンモニア中の不純物濃度は、高い値となることが予想される。これを防ぐために、分縮器本体 3 1, 5 1 内に、気体アンモニアの流れを乱す邪魔板やビーズ状の障害物を配置するようにしてもよい。これに

WO 2012/132560

26

PCT/JP2012/052779

よって、分縮器本体 3 1, 5 1 内の気体アンモニアの流れが乱れるので、気体アンモニアの流れの中心部と器壁部付近における不純物濃度が同じとなる。

[0106] また、ピストンフロー方式の第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 では、凝縮アンモニア中における炭素数 1 ～ 8 の炭化水素からなる不純物の濃度は、気体導入開口部 3 3, 5 3 の付近で低く、液体排出開口部 3 5, 5 5 に向かうにつれて高くなる。

[0107] また、第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 の分縮器本体 3 1, 5 1 内に導入された気体状のアンモニアは、分縮による凝縮が進むにつれてそのガス量が少なくなるので、分縮器本体 3 1, 5 1 の軸線方向に垂直な断面の断面積が、気体状のアンモニアの凝縮が進むにつれて小さくなるようにする。これによって、気体状のアンモニアと分縮器本体 3 1, 5 1 の器壁との良好な接触が得られるので、高い精製効果が得られる。このような効果は、複数の第 2 分縮器 3 または第 1 分縮器 5 をそれぞれ直列接続し、気体状のアンモニアの流れ方向下流側に配置される分縮器ほど小さなものとする構成でも達成される。

[0108] 第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 を構成するピストンフロー方式の分縮器としては、例えば、スパイラル式熱交換器、プレート式熱交換器、二重管式熱交換器、多管円筒式熱交換器（シェルアンドチューブ熱交換器）、多重円管式熱交換器、渦巻管式熱交換器、渦巻板式熱交換器などを挙げることができる。これらの中でも、二重管式熱交換器、多管円筒式熱交換器（シェルアンドチューブ熱交換器）、多重円管式熱交換器などが特に好ましい。シェルアンドチューブ熱交換器においては、チューブ側に気体状のアンモニアを流した場合にも、胴内に気体状のアンモニアを流した場合にも、どちらの場合にも好適な結果を得ることができる。

[0109] 図 1 に戻って、本実施形態のアンモニア精製システム 1 0 0 の構成について説明する。前述したように、アンモニア精製システム 1 0 0 は、原料貯留タンク 1 と、第 1 蒸発器 2 と、第 2 分縮器 3 と、第 1 分縮器 5 と、第 2 回収

WO 2012/132560

27

PCT/JP2012/052779

タンク 4 と、第 1 回収タンク 6 と、第 2 蒸発器 7 と、第 1 吸着塔 8 および第 2 吸着塔 9 と、全縮器 10 と、製品タンク 30 とを含んで構成される。

[0110] 原料貯留タンク 1 は、粗アンモニアを貯留するものである。原料貯留タンク 1 は、耐圧性および耐腐食性を有する保温容器であれば特に制限されるものではない。この原料貯留タンク 1 は、粗アンモニアを液体アンモニアとして貯留し、温度および圧力が一定条件となるように制御される。

[0111] アンモニア精製システム 100 では、原料貯留タンク 1 から、粗アンモニアを気体で抜き出すか、あるいは、液体で抜き出した粗アンモニアを気化させて第 2 分縮器 3 に供給することになる。いずれの場合にも、原料貯留タンク 1 に圧力を持たせて粗アンモニアを抜き出す必要があり、その一般的な方法として、原料貯留タンク 1 内に伝熱パイプ等の熱源を配置するか、あるいは、外付けのリボイラに導いた液体状の粗アンモニアを加熱して、生じた気体状の粗アンモニアの圧力で、原料貯留タンク 1 を加圧する方法などがある。本実施形態では、原料貯留タンク 1 から粗アンモニアを液体で抜き出して、この液体状の粗アンモニアを第 1 蒸発器 2 に通過させることで気化させて気体状の粗アンモニアとし、その気体状の粗アンモニアを第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 に送る。

[0112] 原料貯留タンク 1 と第 1 蒸発器 2 との間には、第 1 配管 11 が接続されており、原料貯留タンク 1 から導出された液体状の粗アンモニアは、第 1 配管 11 を通って第 1 蒸発器 2 に供給される。

[0113] 第 1 配管 11 には、第 1 配管 11 における流路を開放または閉鎖する第 1 バルブ 11a が設けられている。原料貯留タンク 1 から導出される液体状の粗アンモニアの第 1 蒸発器 2 への供給時には、第 1 バルブ 11a が開放されて、原料貯留タンク 1 から第 1 蒸発器 2 に向けて第 1 配管 11 内を液体状の粗アンモニアが流れる。

[0114] 原料貯留タンク 1 から第 1 蒸発器 2 に供給された液体状の粗アンモニアは、第 1 蒸発器 2 で気化される。第 1 蒸発器 2 で気化された気体状の粗アンモニアは、第 2 分縮器 3 に供給される。第 1 蒸発器 2 と第 2 分縮器 3 との間に

WO 2012/132560

28

PCT/JP2012/052779

は、第2配管12が接続されており、第1蒸発器2から導出された気体状の粗アンモニアは、第2配管12を通過して第2分縮器3に供給される。

[0115] 第2配管12には、第2配管12における流路を開放または閉鎖する第2バルブ12aが設けられている。第1蒸発器2から導出される気体状の粗アンモニアの第2分縮器3への供給時には、第2バルブ12aが開放されて、第1蒸発器2から第2分縮器3に向けて第2配管12内を気体状の粗アンモニアが流れる。

[0116] 第2分縮器3は、第1蒸発器2で気化された気体状の粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される揮発性の低い不純物（水分および炭素数9以上の炭化水素）を液相成分として分離除去する。第2分縮器3により分離された液相成分、すなわち、揮発性の低い不純物が濃縮された液相成分は、第2分縮器3に接続される、第4バルブ14aが設けられた第4配管14を通過して、第2回収タンク4内に貯留される。第2回収タンク4に貯留された液相成分は、原料貯留タンク1に戻し、再度原料アンモニアとして利用することもできる。

[0117] また、第2分縮器3により分離された気相成分、すなわち、揮発性の低い不純物の含有量が低減された気体状のアンモニアは、第1分縮器5に供給される。第2分縮器3と第1分縮器5との間には、第3配管13が接続されており、第2分縮器3から導出された気体状のアンモニアは、第3配管13を通過して第1分縮器5に供給される。

[0118] 第3配管13には、第3配管13における流路を開放または閉鎖する第3バルブ13aが設けられている。第2分縮器3から導出される気体状のアンモニアの第1分縮器5への供給時には、第3バルブ13aが開放されて、第2分縮器3から第1分縮器5に向けて第3配管13内を気体状のアンモニアが流れる。

[0119] 第1分縮器5は、第2分縮器3で揮発性の低い不純物が分離除去された気体状のアンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、アンモニア中に含有される揮発性の高い不純物（低沸点ガスおよび炭素数1～8

WO 2012/132560

29

PCT/JP2012/052779

の炭化水素)を気相成分として分離除去する。第1分縮器5により分離された気相成分、すなわち、揮発性の高い不純物が濃縮された気相成分は、第1分縮器5に接続される、第6バルブ16aが設けられた第6配管16を通してシステム外部に放出される。

[0120] また、第1分縮器5により分離された液相成分、すなわち、揮発性の高い不純物の含有量が低減された凝縮アンモニア(液体アンモニア)は、第1分縮器5に接続される、第5バルブ15aが設けられた第5配管15を通して、第1回収タンク6内に貯留される。なお、第1分縮器5により分離された液体アンモニアは、第5バルブ15aが開放されることで、第1分縮器5から第1回収タンク6に向けて第5配管15内を流れる。

[0121] ここで、第1分縮器5をピストンフロー方式とすることによって、気体導入開口部53から新たな気体状のアンモニアを導入し始めた場合に、分縮器本体51の内部の状態が定常になるまでの時間が短くて済む。さらに、第1分縮器5により分離された気相成分は、第6バルブ16aが開放されることで、気体排出開口部54から第6配管16を通して排出されるが、この気相成分の排出割合は、気体排出開口部54における排出量で決定でき、その排出割合を変化させても、第1分縮器5が定常状態となるまでの時間が短くて済む。

[0122] また、第1分縮器5は、図4に示すような複数の分縮部5a、5b、5cが直列接続された構成としてもよい。図4は、複数の分縮部が直列接続された第1分縮器5の構成を示す図である。このように、第1分縮器5を複数の分縮部5a、5b、5cが直列接続された構成とすることによって、各分縮部5a、5b、5cにおいて純度の程度が異なる複数のアンモニアを作り分けることができる。

[0123] また、複数の分縮部5a、5b、5cが直列接続された構成の第1分縮器5では、気体状のアンモニアが流れる方向の下流側に配置される分縮部5a、5b、5cになるにつれて分縮温度を低くすることによって、液相成分として得られる液体アンモニア中に含まれてくる不純物炭化水素の濃度を低減

WO 2012/132560

30

PCT/JP2012/052779

することができる。

[0124] また、第1回収タンク6内に貯留される、第1分縮器5において分離された液体アンモニアを気化し、その気化された気化物を第1分縮器5に戻し、第1分縮器5において再度分縮操作（第3分縮工程）を実行するようにしてもよい。これによって、揮発性の高い不純物の含有量がさらに低減された液体アンモニアを得ることができる。図5は、第1回収タンク6から気化された気化物を第1分縮器5に導入する位置を示す図である。第1回収タンク6から気化された気化物を第1分縮器5に導入する位置は、目標とする液体アンモニアの純度に応じて適宜設定すればよい。なお、第1回収タンク6内に貯留される液体アンモニアを第1分縮器5において再度分縮操作を実行する構成については、図4で示した複数の分縮部5a, 5b, 5cが直列接続された第1分縮器5においても適用することができる。

[0125] また、第1分縮器5と第1回収タンク6との間には、図6に示すように均圧管6aを設けるのが好ましい。図6は、第1回収タンク6と第1分縮器5との間の接続構造を示す図である。均圧管6aは、第1分縮器5の圧力と第1回収タンク6の圧力とを均圧にする。このように、第1分縮器5と第1回収タンク6との間に均圧管6aを設けることによって、第1回収タンク6から気化された気化物を第1分縮器5に制御しながら導入することができる。また、低温における液体アンモニアの圧力は、温度が数度違うだけで大きく変化する。そこで、第1分縮器5と第1回収タンク6との間に均圧管6aを設けることによって、第1回収タンク6内の圧力が第1分縮器5の分縮器本体51内の圧力よりも低くなった場合であっても、第1分縮器5から第1回収タンク6への気相成分（揮発性の高い不純物が濃縮されている）の流れ込みを防止することができる。

[0126] 上記では、第2分縮器3における分縮で分離した気相成分を第1分縮器5に供給し、第1分縮器5においてさらに分縮を実施するという、第2分縮器3および第1分縮器5における連続的な分縮操作について説明した。しかしながら、本実施形態のアンモニア精製システム100は、このような連続的

WO 2012/132560

31

PCT/JP2012/052779

な分縮操作に限定されるものではなく、第2分縮器3と第1分縮器5とにおける分縮操作を、回分方式で実施するようにしてもよい。回分方式とは、第2分縮器3における分縮で分離した気相成分を一旦、回収容器に貯留し、その後、この回収容器から第1分縮器5に気相成分を供給するように構成された方式である。

[0127] また上記では、第2分縮器3と第1分縮器5とをこの順で直列接続し、第2分縮器3における分縮で揮発性の低い不純物を液相成分として分離除去した後、第1分縮器5における分縮で揮発性の高い不純物を気相成分として分離除去する構成について説明した。しかしながら、本実施形態のアンモニア精製システム100では、第1分縮器5と第2分縮器3とをこの順で直列接続し、第1分縮器5における分縮で揮発性の高い不純物を気相成分として分離除去した後、第2分縮器3における分縮で揮発性の低い不純物を液相成分として分離除去する構成としてもよい。ただし、第2分縮器3と第1分縮器5とをこの順で直列接続する構成とした方が、気相と液相との相変化が少ないので、この接続形態が好ましい。

[0128] 第1回収タンク6に貯留された液体アンモニアは、第2蒸発器7に向けて導出される。第1回収タンク6と第2蒸発器7との間には、第7配管17が接続されており、第1回収タンク6から導出された液体アンモニアは、第7配管17を通過して第2蒸発器7に供給される。

[0129] 第7配管17には、第7配管17における流路を開放または閉鎖する第7バルブ17aが設けられている。第1回収タンク6から導出される液体アンモニアの第2蒸発器7への供給時には、第7バルブ17aが開放されて、第1回収タンク6から第2蒸発器7に向けて第7配管17内を液体アンモニアが流れる。

[0130] 第1回収タンク6から第2蒸発器7に供給された液体アンモニアは、第2蒸発器7で気化される。第2蒸発器7で気化された気体状のアンモニアは、第1吸着塔8に供給される。第2蒸発器7と第1吸着塔8との間には、第8配管18が接続されており、第2蒸発器7から導出された気体状のアンモニ

アは、第 8 配管 18 を通って第 1 吸着塔 8 に供給される。

- [0131] 第 8 配管 18 には、第 8 配管 18 における流路を開放または閉鎖する第 8 バルブ 18 a が設けられている。第 2 蒸発器 7 から導出される気体状のアンモニアの第 1 吸着塔 8 への供給時には、第 8 バルブ 18 a が開放されて、第 2 蒸発器 7 から第 1 吸着塔 8 に向けて第 8 配管 18 内を気体状のアンモニアが流れる。すなわち、第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 と、第 1 吸着塔 8 とは、第 2 蒸発器 7 を介して直列接続されている。
- [0132] 第 1 吸着塔 8 は、第 2 蒸発器 7 で気化された気体状のアンモニアに含まれる極微量の水分を吸着剤により吸着除去する。第 1 吸着塔 8 に充填される吸着剤としては、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト 3 A、ゼオライト 4 A、ゼオライト 5 A、およびゼオライト 13 Xなどを挙げることができる。また、この第 1 吸着塔 8 において、気体状のアンモニアに含まれる極微量の二酸化炭素も吸着除去することができる。
- [0133] 第 1 吸着塔 8 において水分および二酸化炭素が吸着除去された後の気体状のアンモニアは、第 2 吸着塔 9 に向けて導出される。第 1 吸着塔 8 と第 2 吸着塔 9 との間には、第 9 配管 19 が接続されており、第 1 吸着塔 8 から導出された気体状のアンモニアは、第 9 配管 19 を通って第 2 吸着塔 9 に供給される。
- [0134] 第 9 配管 19 には、第 9 配管 19 における流路を開放または閉鎖する第 9 バルブ 19 a が設けられている。第 1 吸着塔 8 から導出される気体状のアンモニアの第 2 吸着塔 9 への供給時には、第 9 バルブ 19 a が開放されて、第 1 吸着塔 8 から第 2 吸着塔 9 に向けて第 9 配管 19 内を気体状のアンモニアが流れる。
- [0135] 第 2 吸着塔 9 は、第 1 吸着塔 8 から導出された気体状のアンモニアに含まれる極微量の炭化水素を吸着剤により吸着除去する。第 2 吸着塔 9 に充填される吸着剤としては、活性炭などを挙げることができる。
- [0136] アンモニア中に含有される不純物は、第 2 分縮器 3 および第 1 分縮器 5 で分縮により、大部分が分離除去することができるが、アンモニア精製シス

WO 2012/132560

33

PCT/JP2012/052779

テム１００の構成を、第１吸着塔８および第２吸着塔９を備える構成とすることによって、より高純度のアンモニアを得ることができる。なお、第１吸着塔８および第２吸着塔９において使用済みの吸着剤は、加熱処理によって再使用することができる。

[0137] 上記では、第２分縮器３、第１分縮器５、第１吸着塔８、第２吸着塔９をこの順で直列接続し、第２分縮器３および第１分縮器５における分縮で不純物を分離除去した後、第１吸着塔８および第２吸着塔９で不純物を吸着除去する構成について説明した。しかしながら、本実施形態のアンモニア精製システム１００では、第１吸着塔８、第２吸着塔９、第２分縮器３、第１分縮器５をこの順で直列接続し、第１吸着塔８および第２吸着塔９で不純物を吸着除去した後、第２分縮器３および第１分縮器５における分縮で不純物を分離除去する構成としてもよい。

[0138] 第２吸着塔９において炭化水素が吸着除去された後の気体状のアンモニアは、全縮器１０に向けて導出される。第２吸着塔９と全縮器１０の間には、第１０配管２０が接続されており、第２吸着塔９から導出された気体状のアンモニアは、第１０配管２０を通して全縮器１０に供給される。

[0139] 第１０配管２０には、第１０配管２０における流路を開放または閉鎖する第１０バルブ２０ａが設けられている。第２吸着塔９から導出される気体状のアンモニアの全縮器１０への供給時には、第１０バルブ２０ａが開放されて、第２吸着塔９から全縮器１０に向けて第１０配管２０内を気体状のアンモニアが流れる。

[0140] 全縮器１０は、第２吸着塔９から導出された気体状のアンモニアを液化する。全縮器１０により液化されたアンモニアは、製品タンク３０に向けて導出される。全縮器１０と製品タンク３０の間には、第１１配管２１が接続されており、全縮器１０から導出された液体状のアンモニアは、第１１配管２１を通して製品タンク３０に供給される。

[0141] 第１１配管２１には、第１１配管２１における流路を開放または閉鎖する第１１バルブ２１ａが設けられている。全縮器１０から導出される液体状の

WO 2012/132560

34

PCT/JP2012/052779

アンモニアの製品タンク 30 への供給時には、第 11 バルブ 21 a が開放されて、全縮器 10 から製品タンク 30 に向けて第 11 配管 21 内を液化されたアンモニアが流れる。このようにして、製品タンク 30 に、高純度に精製されたアンモニアが貯留される。

[0142] 図 7 は、本発明の第 2 実施形態に係るアンモニア精製システム 200 の構成を示す図である。本実施形態のアンモニア精製システム 200 は、前述したアンモニア精製システム 100 に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

[0143] アンモニア精製システム 200 は、第 2 分縮器 3、第 1 分縮器 5、第 1 吸着塔 8、第 2 吸着塔 9、および第 3 分縮部である第 3 分縮器 201 が、この順で直列接続されて構成される。

[0144] アンモニア精製システム 200 では、第 2 分縮器 3、第 1 分縮器 5、第 1 吸着塔 8、および第 2 吸着塔 9 により不純物が除去されたアンモニアは、第 12 バルブ 202 a が開放されることで、第 2 吸着塔 9 から第 12 配管 202 を通って第 3 分縮器 201 に供給される。

[0145] 第 3 分縮器 201 は、第 2 吸着塔 9 から導出された気体状のアンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、アンモニア中に含有される極微量の揮発性の高い不純物（低沸点ガスおよび炭素数 1～8 の炭化水素）を気相成分として分離除去する。第 3 分縮器 201 により分離された気相成分、すなわち、揮発性の高い不純物が濃縮された気相成分は、第 3 分縮器 201 に接続される、第 13 バルブ 203 a が設けられた第 13 配管 203 を通ってシステム外部に放出される。

[0146] また、第 3 分縮器 201 により分離された液相成分、すなわち、揮発性の高い不純物の含有量が低減された凝縮アンモニア（液体アンモニア）は、第 3 分縮器 201 に接続される、第 14 バルブ 204 a が設けられた第 14 配管 204 を通って、製品タンク 30 内に貯留される。

[0147] このように構成されたアンモニア精製システム 200 では、第 2 分縮器 3、第 1 分縮器 5、第 1 吸着塔 8、および第 2 吸着塔 9 で除去しきれなかった

不純物を気相成分として分離除去することができるので、より高純度のアンモニアを得ることができる。

[0148] 図8は、本発明の第3実施形態に係るアンモニア精製システム300の構成を示す図である。本実施形態のアンモニア精製システム300は、前述したアンモニア精製システム100に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

[0149] アンモニア精製システム300は、第2分縮器3、第1吸着塔8、第2吸着塔9、および第1分縮器5が、この順で直列接続されて構成される。アンモニア精製システム300では、第2分縮器3により不純物が除去された気体状のアンモニアは、第15バルブ301aが開放されることで第15配管301を通過して第1吸着塔8に供給され、その後、第9配管19を通過して第2吸着塔9に供給されて、吸着剤により不純物が吸着除去される。そして、第2吸着塔9から導出された気体状のアンモニアは、第16バルブ302aが開放されることで、第16配管302を通過して第1分縮器5に供給される。

[0150] 第1分縮器5は、第2吸着塔9から導出された気体状のアンモニアを、分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、アンモニア中に含有される極微量の揮発性の高い不純物（低沸点ガスおよび炭素数1～8の炭化水素）を気相成分として分離除去する。第1分縮器5により分離された気相成分、すなわち、揮発性の高い不純物が濃縮された気相成分は、第1分縮器5に接続される、第18バルブ304aが設けられた第18配管304を通過してシステム外部に放出される。

[0151] また、第1分縮器5により分離された液相成分、すなわち、揮発性の高い不純物の含有量が低減された凝縮アンモニア（液体アンモニア）は、第1分縮器5に接続される、第17バルブ303aが設けられた第17配管303を通過して、製品タンク30内に貯留される。なお、第1分縮器5により分離された液体アンモニアは、第17バルブ303aが開放されることで、第1分縮器5から製品タンク30に向けて第17配管303内を流れる。

WO 2012/132560

36

PCT/JP2012/052779

- [0152] 図9は、本発明の第4実施形態に係るアンモニア精製システム400の構成を示す図である。本実施形態のアンモニア精製システム400は、前述したアンモニア精製システム100に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。
- [0153] アンモニア精製システム400は、第1吸着塔8、第2吸着塔9、および第1分縮器5が、この順で直列接続されて構成される。アンモニア精製システム400は、原料貯留タンク1から粗アンモニアを気体および液体の両方の状態で抜き出すことが可能に構成されている。
- [0154] 原料貯留タンク1と第1吸着塔8との間には、第19バルブ401aおよび第20バルブ401bが設けられた第19配管401が接続されており、原料貯留タンク1から導出された気体状の粗アンモニアは、第19バルブ401aおよび第20バルブ401bが開放された状態で、第19配管401を通過して第1吸着塔8に供給される。
- [0155] また、原料貯留タンク1と第1蒸発器2との間には、第1バルブ11aが設けられた第1配管11が接続されており、原料貯留タンク1から導出された液体状の粗アンモニアは、第1バルブ11aが開放された状態で、第1配管11を通過して第1蒸発器2に供給される。第1蒸発器2に供給された液体状の粗アンモニアは、第1蒸発器2で気化される。第1蒸発器2には、第1蒸発器2で気化された気体状の粗アンモニアが第19配管401に向けて流れる流路となる、第21バルブ402aが設けられた第20配管402が接続されている。この第20配管402は、第19配管401における第19バルブ401aと第20バルブ401bとの間に接続される。第1蒸発器2から導出された気体状の粗アンモニアは、第19バルブ401aが閉鎖され、第20バルブ401bおよび第21バルブ402aが開放された状態で、第20配管402および第19配管401を通過して第1吸着塔8に供給される。
- [0156] アンモニア精製システム400では、第1吸着塔8に供給された気体状のアンモニアは、その後、第9配管19を通過して第2吸着塔9に供給されて、

第1吸着塔8および第2吸着塔9において吸着剤により不純物が吸着除去される。そして、第2吸着塔9から導出された気体状のアンモニアは、第22バルブ403aが開放されることで、第21配管403を通過して第1分縮器5に供給される。

[0157] 第1分縮器5は、第2吸着塔9から導出された気体状のアンモニアを、分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、アンモニア中に含有される極微量の揮発性の高い不純物（低沸点ガスおよび炭素数1～8の炭化水素）を気相成分として分離除去する。第1分縮器5により分離された気相成分、すなわち、揮発性の高い不純物が濃縮された気相成分は、第1分縮器5に接続される、第6バルブ16aが設けられた第6配管16を通過してシステム外部に放出される。

[0158] また、第1分縮器5により分離された液相成分、すなわち、揮発性の高い不純物の含有量が低減された凝縮アンモニア（液体アンモニア）は、第1分縮器5に接続される、第23バルブ404aが設けられた第22配管404を通過して、製品タンク30内に貯留される。なお、第1分縮器5により分離された液体アンモニアは、第23バルブ404aが開放されることで、第1分縮器5から製品タンク30に向けて第22配管404内を流れる。このようにして、製品タンク30に、高純度に精製されたアンモニアが貯留される。

[0159] 図10は、本発明の第5実施形態に係るアンモニア精製システム500の構成を示す図である。本実施形態のアンモニア精製システム500は、前述したアンモニア精製システム100に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

[0160] アンモニア精製システム500は、第1吸着塔8、第2吸着塔9、第2分縮器3、および第1分縮器5が、この順で直列接続されている。

[0161] アンモニア精製システム500では、原料貯留タンク1から導出された液体状の粗アンモニアは、第1バルブ11aが開放された状態で、第1配管11を通過して第1蒸発器2に供給される。第1蒸発器2に供給された液体状の

WO 2012/132560

38

PCT/JP2012/052779

粗アンモニアは、第1蒸発器2で気化される。第1蒸発器2には、第1蒸発器2で気化された気体状の粗アンモニアが第1吸着塔8に向けて流れる流路となる、第24バルブ501aが設けられた第23配管501が接続されている。第1蒸発器2から導出された気体状の粗アンモニアは、第24バルブ501aが開放された状態で、第23配管501を通して第1吸着塔8に供給される。

[0162] アンモニア精製システム500では、第1吸着塔8に供給された気体状のアンモニアは、その後、第9配管19を通して第2吸着塔9に供給されて、第1吸着塔8および第2吸着塔9において吸着剤により不純物が吸着除去される。そして、第2吸着塔9から導出された気体状のアンモニアは、第25バルブ502aが開放されることで、第24配管502を通して第2分縮器3に供給される。

[0163] 第2分縮器3は、第1吸着塔8および第2吸着塔9で不純物が吸着除去された気体状のアンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、アンモニア中に含有される揮発性の低い不純物（水分および炭素数9以上の炭化水素）を液相成分として分離除去する。第2分縮器3により分離された液相成分、すなわち、揮発性の低い不純物が濃縮された液相成分は、第2分縮器3に接続される、第4バルブ14aが設けられた第4配管14を通して、第2回収タンク4内に貯留される。第2回収タンク4に貯留された液相成分は、原料貯留タンク1に戻し、再度原料アンモニアとして利用することもできる。

[0164] また、第2分縮器3により分離された気相成分、すなわち、揮発性の低い不純物の含有量が低減された気体状のアンモニアは、第3バルブ13aが開放された状態で、第3配管13を通して第1分縮器5に供給される。

[0165] 第1分縮器5は、第2分縮器3で揮発性の低い不純物が分離除去された気体状のアンモニアを、分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、アンモニア中に含有される極微量の揮発性の高い不純物（低沸点ガスおよび炭素数1～8の炭化水素）を気相成分として分離除去する。第1分縮器5によ

WO 2012/132560

39

PCT/JP2012/052779

り分離された気相成分、すなわち、揮発性の高い不純物が濃縮された気相成分は、第1分縮器5に接続される、第6バルブ16aが設けられた第6配管16を通してシステム外部に放出される。

[0166] また、第1分縮器5により分離された液相成分、すなわち、揮発性の高い不純物の含有量が低減された凝縮アンモニア（液体アンモニア）は、第1分縮器5に接続される、第26バルブ503aが設けられた第25配管503を通して、製品タンク30内に貯留される。なお、第1分縮器5により分離された液体アンモニアは、第26バルブ503aが開放されることで、第1分縮器5から製品タンク30に向けて第25配管503内を流れる。このようにして、製品タンク30に、高純度に精製されたアンモニアが貯留される。

[0167] 図11は、本発明の第6実施形態に係るアンモニア精製システム600の構成を示す図である。本実施形態のアンモニア精製システム600は、前述したアンモニア精製システム100に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

[0168] アンモニア精製システム600は、第1分縮器5および第1吸着塔8が、この順で直列接続されて構成される。また、アンモニア精製システム600は、原料貯留タンク1から粗アンモニアを気体および液体の両方の状態で抜き出すことが可能に構成されている。

[0169] 原料貯留タンク1と第1分縮器5との間には、第27バルブ601aおよび第28バルブ601bが設けられた第26配管601が接続されており、原料貯留タンク1から導出された気体状の粗アンモニアは、第27バルブ601aおよび第28バルブ601bが開放された状態で、第26配管601を通して第1分縮器5に供給される。

[0170] また、原料貯留タンク1と第1蒸発器2との間には、第1バルブ11aが設けられた第1配管11が接続されており、原料貯留タンク1から導出された液体状の粗アンモニアは、第1バルブ11aが開放された状態で、第1配管11を通して第1蒸発器2に供給される。第1蒸発器2に供給された液体

WO 2012/132560

40

PCT/JP2012/052779

状の粗アンモニアは、第1蒸発器2で気化される。第1蒸発器2には、第1蒸発器2で気化された気体状の粗アンモニアが第26配管601に向けて流れる流路となる、第29バルブ602aが設けられた第27配管602が接続されている。この第27配管602は、第26配管601における第27バルブ601aと第28バルブ601bとの間に接続される。第1蒸発器2から導出された気体状の粗アンモニアは、第27バルブ601aが閉鎖され、第28バルブ601bおよび第29バルブ602aが開放された状態で、第27配管602および第26配管601を通して第1分縮器5に供給される。

[0171] 第1分縮器5は、供給された気体状の粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離することで、粗アンモニア中に含有される揮発性の高い不純物（低沸点ガスおよび炭素数1～8の炭化水素）を気相成分として分離除去する。第1分縮器5により分離された気相成分、すなわち、揮発性の高い不純物が濃縮された気相成分は、第1分縮器5に接続される、第6バルブ16aが設けられた第6配管16を通してシステム外部に放出される。

[0172] また、第1分縮器5により分離された液相成分、すなわち、揮発性の高い不純物の含有量が低減された凝縮アンモニア（液体アンモニア）は、第1分縮器5に接続される、第5バルブ15aが設けられた第5配管15を通して、第1回収タンク6内に貯留される。なお、第1分縮器5により分離された液体アンモニアは、第5バルブ15aが開放されることで、第1分縮器5から第1回収タンク6に向けて第5配管15内を流れる。

[0173] 第1回収タンク6に貯留された液体アンモニアは、第7バルブ17aが開放された状態で、第7配管17を通して第2蒸発器7に供給される。第1回収タンク6から第2蒸発器7に供給された液体アンモニアは、第2蒸発器7で気化される。第2蒸発器7で気化された気体状のアンモニアは、第8バルブ18aが開放された状態で、第8配管18を通して第1吸着塔8に供給される。

[0174] 第1吸着塔8は、第2蒸発器7で気化された気体状のアンモニアに含まれ

WO 2012/132560

41

PCT/JP2012/052779

る不純物、すなわち、第1分縮器5で分離除去しきれなかった不純物を、吸着剤により吸着除去する。この第1吸着塔8には、水分に対して高い吸着能を有する吸着剤（例えば、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、およびゼオライト13Xなど）と、炭化水素に対して高い吸着能を有する吸着剤（例えば、活性炭など）とが、積層状態で充填されている。

[0175] 第1吸着塔8において不純物が吸着除去された後の気体状のアンモニアは、全縮器10に向けて導出される。第1吸着塔8と全縮器10との間には、第30バルブ603aが設けられた第28配管603が接続されており、第1吸着塔8から導出された気体状のアンモニアは、第28配管603を通して全縮器10に供給される。

[0176] 全縮器10は、第1吸着塔8から導出された気体状のアンモニアを液化する。全縮器10により液化されたアンモニアは、製品タンク30に向けて導出される。全縮器10と製品タンク30との間には、第11バルブ21aが設けられた第11配管21が接続されており、全縮器10から導出された液体状のアンモニアは、第11配管21を通して製品タンク30に供給される。このようにして、製品タンク30に、高純度に精製されたアンモニアが貯留される。

[0177] 上記のアンモニア精製システム100、200、300、400、500については、水分を吸着除去する第1吸着塔8、および、炭化水素を吸着除去する第2吸着塔9を備える構成として説明した。

[0178] アンモニア中に残存する極微量の水分を除去する目的で、水分を吸着除去する第1吸着塔8を設ける必要がある場合は多いが、炭化水素を吸着除去する第2吸着塔9については設ける必要がない場合が多い。例えば、粗アンモニア中に含有される炭化水素の初期濃度が低い場合などでは、第2分縮器3および第1分縮器5における分縮による分離除去で、炭化水素を十分に除去可能であり、この場合には第2吸着塔9を設ける必要はない。また、前述したように、原料の粗アンモニア中における炭化水素濃度が高い場合でも、分

WO 2012/132560

42

PCT/JP2012/052779

縮を複数回行うことにより、アンモニア中の炭化水素濃度を低くすることができるので、この場合にも第2吸着塔9を設ける必要はない。ただし、分縮操作を1回とし、分縮後に得られる液体アンモニア中にまだ炭化水素が不純物として残存する場合には、第2吸着塔9における炭化水素の吸着除去を行うことにより、アンモニアの回収率を低下させることなく高純度のアンモニアが得られる。

[0179] また、本実施形態のアンモニア精製システム100、200、300、400、500、600において、第2分縮器3、第1分縮器5、第1吸着塔8、および第2吸着塔9の接続順序は、なんら制限を受けるものではない。

[0180] また、上記のアンモニア精製システム100、200、600では、第1回収タンク6から導出された液体アンモニアを第2蒸発器7で気化させた後、気体状のアンモニアを第1吸着塔8に導入するようにした。しかしながら、本実施形態のアンモニア精製システム100、200、600では、第1回収タンク6で貯留される液体アンモニアを気化させることなく液体アンモニアの状態、第1吸着塔8に導入するようにしてもよい。

実施例

[0181] 以下に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0182] (実施例1)

<原料粗アンモニア>

低沸点ガスとして水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素および二酸化炭素を、揮発性の高い炭化水素としてメタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンを、揮発性の低い炭化水素として*n*-デカンを、そしてさらに水分をそれぞれ表3の濃度で含むアンモニアを原料粗アンモニアとして精製実験を行った。ただし、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカンは原料に添加し、濃度調整を行った。

[0183] <アンモニア精製システム>

図 1 に示したアンモニア精製システム 100 を用いた。第 2 分縮器 3 は、分縮器本体 31 の直径が 100 mm、長さが 500 mm で、その中に冷媒が通る直径 10 mm の管路 32 が 14 本配置されたシェルアンドチューブ型のコンデンサとした。また、第 2 分縮器 3 は、液体排出開口部 35 が気体導入開口部 33 よりも鉛直方向下方側に配置されるように、水平から 5 度傾けた。第 1 分縮器 5 は、分縮器本体 51 の直径が 100 mm、長さが 500 mm で、その中に冷媒が通る直径 10 mm の管路 52 が 14 本配置されたシェルアンドチューブ型のコンデンサとした。また、第 1 分縮器 5 は、液体排出開口部 55 が気体導入開口部 53 よりも鉛直方向下方側に配置されるように、水平から 5 度傾けた。

[0184] 第 1 吸着塔 8 は、直径 30 mm、長さ 1000 mm の塔に、上流側にゼオライト 13X (F-9、東ソー社製) を、下流側にゼオライト 3A (A-3、東ソー社製) をそれぞれ同じ体積となるように充填したものをを用いた。第 2 吸着塔 9 は、直径 30 mm、長さ 500 mm の塔に、活性炭 (クラレ GG、クラレケミカル社製) を充填したものをを用いた。

[0185] 原料貯留タンク 1 に貯留される液体状の粗アンモニアを、150℃に加熱された第 1 蒸発器 2 に導入することで気化させた。このようにして気化された気体状の粗アンモニアを、標準状態で毎分 100 mL の速度で第 2 分縮器 3 に導入した。第 2 分縮器 3 内での絶対圧力は 0.30 MPa となるようにした。また、第 2 分縮器 3 において管路 32 には、-15℃のチラー水を循環させた。このように構成された第 2 分縮器 3 において、アンモニアの 5% を凝縮させ、凝縮された凝縮アンモニアは液体排出開口部 35 から速やかに排出させた。

[0186] 第 1 分縮器 5 内での絶対圧力は 0.20 MPa となるようにした。また、第 1 分縮器 5 において管路 52 には、-30℃のチラー水を循環させた。このように構成された第 1 分縮器 5 において、アンモニアの 95% を凝縮させ、凝縮された凝縮アンモニアは液体排出開口部 35 から速やかに導出させた。

WO 2012/132560

44

PCT/JP2012/052779

[0187] 第1分縮器5における分縮により液相成分として得られた凝縮アンモニアを、150℃に加熱された第2蒸発器7に導入することで気化させた。このようにして気化された気体状のアンモニアを、絶対圧力0.6MPaで第1吸着塔8および第2吸着塔9へと導いた。通気速度は標準状態で毎分90mLとした。

[0188] <実験結果>

第2分縮器3に対する気体状の粗アンモニアの導入開始から2時間後には、第2分縮器3および第1分縮器5が定常状態となった。第2分縮器3に対する気体状の粗アンモニアの導入開始から5時間後における、第2分縮器3から導出される凝縮液（液相成分）、第2分縮器3から導出される未凝縮気体（気相成分）、第1分縮器5から導出される凝縮液（液相成分）、第1吸着塔8の出口、および第2吸着塔9の出口の不純物濃度（mol-ppm）を分析した。分析結果を表3に示す。なお分析装置は、炭化水素類用としてGC-FID（GC-2014、島津製作所製）、水分用としてキャビティリングダウン分光分析装置（HALO、Tiger Optics社製）を使用した。

[0189] [表3]

		不純物濃度 (mol-ppm)					
		原料	第2分縮器から導出 される凝縮液	第2分縮器から導出 される未凝縮気体	第1分縮器から導出 される凝縮液	第1吸着塔出口	第2吸着塔出口
	水分(H ₂ O)	5000	5200	47	45	<0.01	<0.01
	水素(H ₂)	15.8	<0.01	16.6	<0.01	<0.01	<0.01
	窒素(N ₂)	93.9	<0.01	98.8	<0.01	<0.01	<0.01
	酸素(O ₂)	82.4	<0.01	86.7	<0.01	<0.01	<0.01
	アルゴン(Ar)	4.1	<0.01	4.32	<0.01	<0.01	<0.01
	一酸化炭素(CO)	1.1	<0.01	1.06	<0.01	<0.01	<0.01
	二酸化炭素(CO ₂)	0.5	2.5	0.4	0.33	<0.01	<0.01
n-炭化水素	C1	206	<0.01	217	<0.01	<0.01	<0.01
	C2	2.28	<0.01	2.40	<0.01	<0.01	<0.01
	C3	3.45	<0.01	3.63	<0.01	<0.01	<0.01
	C4	2.19	<0.01	2.31	<0.01	<0.01	<0.01
	C5	1.2	<0.01	1.26	<0.01	<0.01	<0.01
	C6	1.0	<0.01	1.05	<0.01	<0.01	<0.01
	C7	1.0	0.004	1.05	0.004	0.04	<0.01
	C8	1.0	0.016	1.05	0.017	0.017	<0.01
	C12	1.0	10.3	0.51	0.54	0.50	<0.01

[0190] 表3の分析結果から明らかなように、原料粗アンモニアに比べて、第2分縮器3から導出される未凝縮気体中における水分濃度は低減されている。こ

WO 2012/132560

45

PCT/JP2012/052779

のことより、第2分縮器3における分縮により、水分および炭素数9以上の炭化水素を液相成分として分離除去することができることがわかる。

[0191] また、原料粗アンモニアに比べて、第1分縮器5から導出される凝縮液中における水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、および炭素数1～8の炭化水素の濃度は低減されている。このことより、第1分縮器5における分縮により、低沸点ガスおよび炭素数1～8の炭化水素を気相成分として分離除去することができることがわかる。

[0192] また、第1吸着塔8および第2吸着塔9の出口における不純物濃度は、原料粗アンモニアに比べて、十分に低減されたものとなっている。このことより、第1吸着塔8および第2吸着塔9を備える構成とすることにより、より高純度のアンモニアを得ることができることがわかる。

[0193] 本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

符号の説明

- [0194]
- 1 原料貯留タンク
 - 2 第1蒸発器
 - 3 第2分縮器
 - 4 第2回収タンク
 - 5 第1分縮器
 - 6 第1回収タンク
 - 7 第2蒸発器
 - 8 第1吸着塔
 - 9 第2吸着塔
 - 10 全縮器
 - 30 製品タンク

WO 2012/132560

46

PCT/JP2012/052779

100, 200, 300, 400, 500, 600 アンモニア精製システム

201 第3分縮器

WO 2012/132560

47

PCT/JP2012/052779

請求の範囲

- [請求項1] 不純物が含有される粗アンモニアを精製する方法であって、
粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、粗アンモニア中に含有される不純物を、気相成分または液相成分として分離除去する分縮工程を含むことを特徴とするアンモニアの精製方法。
- [請求項2] 前記分縮工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、および炭素数1～8の炭化水素を気相成分として分離除去する第1分縮工程を含むことを特徴とする請求項1に記載のアンモニアの精製方法。
- [請求項3] 前記分縮工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される水分および炭素数9以上の炭化水素を、液相成分として分離除去する第2分縮工程を含むことを特徴とする請求項2に記載のアンモニアの精製方法。
- [請求項4] 前記分縮工程において、前記第1分縮工程は、前記第2分縮工程の後工程であることを特徴とする請求項3に記載のアンモニアの精製方法。
- [請求項5] 前記分縮工程は、前記第1分縮工程において粗アンモニアを分縮することで得られた液相成分を気化し、その気化された気化物を分縮して気相成分と液相成分とに分離し、気化物中に含有されるアンモニアに対する不純物を気相成分として分離除去する第3分縮工程を含むことを特徴とする請求項2に記載のアンモニアの精製方法。
- [請求項6] 前記第1分縮工程は、粗アンモニアを分縮する分縮段階を複数含み、後段の分縮段階になるにつれて、低い温度下で粗アンモニアを分縮することを特徴とする請求項2に記載のアンモニアの精製方法。
- [請求項7] 前記第1分縮工程では、 $-77 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度下で粗アンモニアを分縮することを特徴とする請求項2に記載のアンモニアの精製方法。
- [請求項8] 前記第1分縮工程では、 $0.007 \sim 2\text{ MPa}$ の絶対圧力下で粗アンモニアを分縮することを特徴とする請求項2に記載のアンモニアの

WO 2012/132560

48

PCT/JP2012/052779

精製方法。

[請求項9] 粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する吸着除去工程を含むことを特徴とする請求項1に記載のアンモニアの精製方法。

[請求項10] 前記吸着除去工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される水分を、吸着剤により吸着除去する第1吸着除去工程を含むことを特徴とする請求項9に記載のアンモニアの精製方法。

[請求項11] 前記吸着除去工程は、粗アンモニア中に不純物として含有される炭化水素を、吸着剤により吸着除去する第2吸着除去工程を含むことを特徴とする請求項9に記載のアンモニアの精製方法。

[請求項12] 前記吸着除去工程は、前記分縮工程の前工程または後工程であることを特徴とする請求項9に記載のアンモニアの精製方法。

[請求項13] 粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する吸着除去工程を含み、

前記吸着除去工程は、前記第2分縮工程と前記第1分縮工程との間の工程であることを特徴とする請求項4に記載のアンモニアの精製方法。

[請求項14] 不純物が含有される粗アンモニアを精製するアンモニア精製システムであって、

粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、粗アンモニア中に不純物として含有される水素、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、および炭素数1～8の炭化水素を、気相成分として分離除去する第1分縮部と、

粗アンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、粗アンモニア中に不純物として含有される水分および炭素数9以上の炭化水素を、液相成分として分離除去する第2分縮部と、を備えることを特徴とするアンモニア精製システム。

[請求項15] 粗アンモニアに含有される不純物を、吸着剤により吸着除去する吸

WO 2012/132560

49

PCT/JP2012/052779

着除去部をさらに備えることを特徴とする請求項 14 に記載のアンモニア精製システム。

[請求項16] 前記第 2 分縮部、前記第 1 分縮部および前記吸着除去部が、この順で直列接続され、

前記第 1 分縮部は、前記第 2 分縮部により分離された気相成分を分縮して気相成分と液相成分とに分離し、

前記吸着除去部は、前記第 1 分縮部により分離された液相成分に含有される不純物を、吸着剤により吸着除去することを特徴とする請求項 15 に記載のアンモニア精製システム。

[請求項17] 前記第 2 分縮部、前記吸着除去部および前記第 1 分縮部が、この順で直列接続され、

前記吸着除去部は、前記第 2 分縮部により分離された気相成分に含有される不純物を、吸着剤により吸着除去し、

前記第 1 分縮部は、前記吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮することを特徴とする請求項 15 に記載のアンモニア精製システム。

[請求項18] 前記吸着除去部により不純物が吸着除去された後のアンモニアを分縮して気相成分と液相成分とに分離し、不純物を気相成分として分離除去する第 3 分縮部をさらに備えることを特徴とする請求項 16 に記載のアンモニア精製システム。

[請求項19] 前記吸着除去部および前記第 1 分縮部が、この順で直列接続され、

前記第 1 分縮部は、前記吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮することを特徴とする請求項 15 に記載のアンモニア精製システム。

[請求項20] 前記吸着除去部、前記第 2 分縮部および前記第 1 分縮部が、この順で直列接続され、

前記第 2 分縮部は、前記吸着除去部により不純物が吸着除去されたアンモニアを分縮し、

WO 2012/132560

50

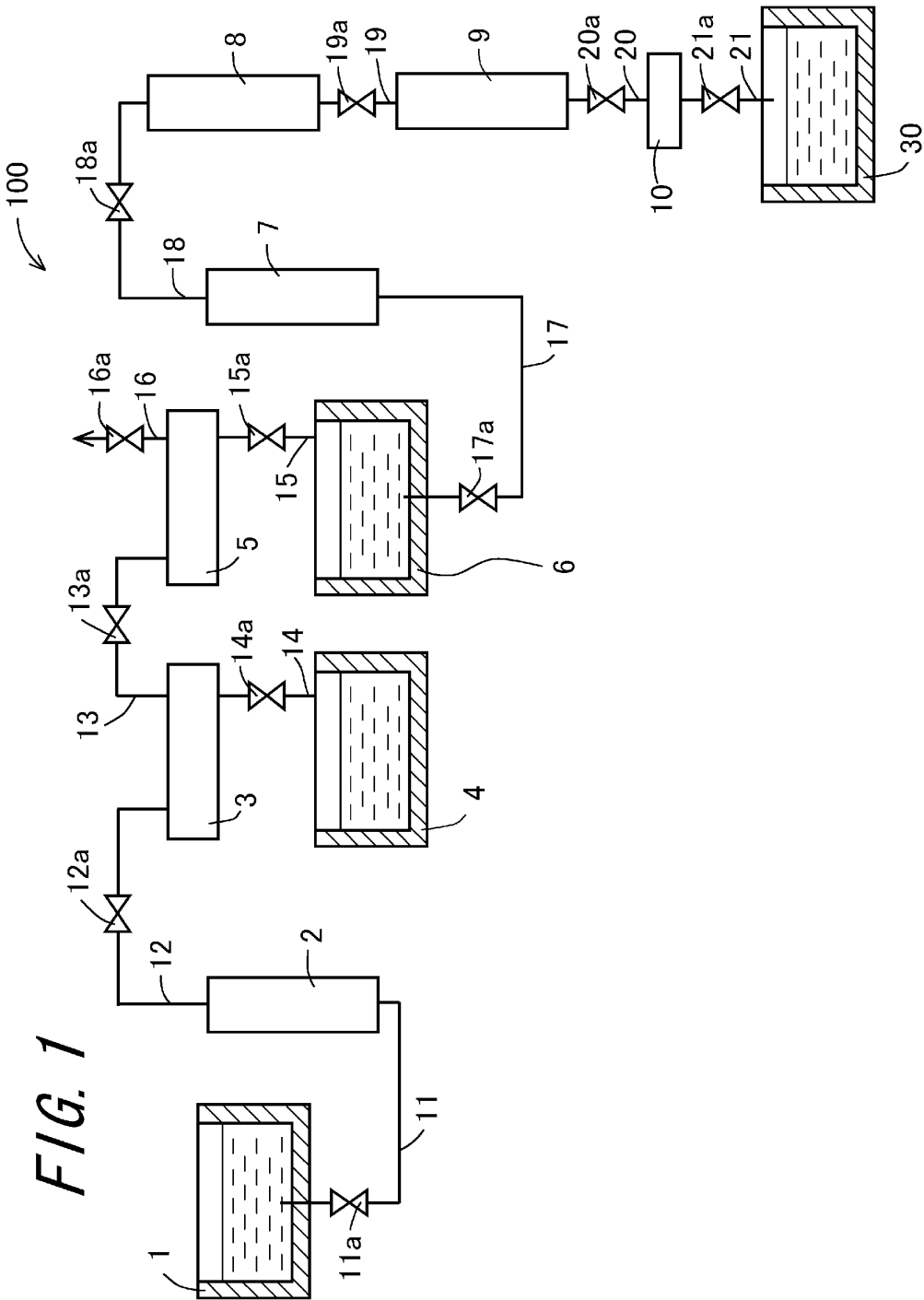
PCT/JP2012/052779

前記第 1 分縮部は、前記第 2 分縮部により分離された気相成分を分縮して気相成分と液相成分とに分離することを特徴とする請求項 1 5 に記載のアンモニア精製システム。

WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

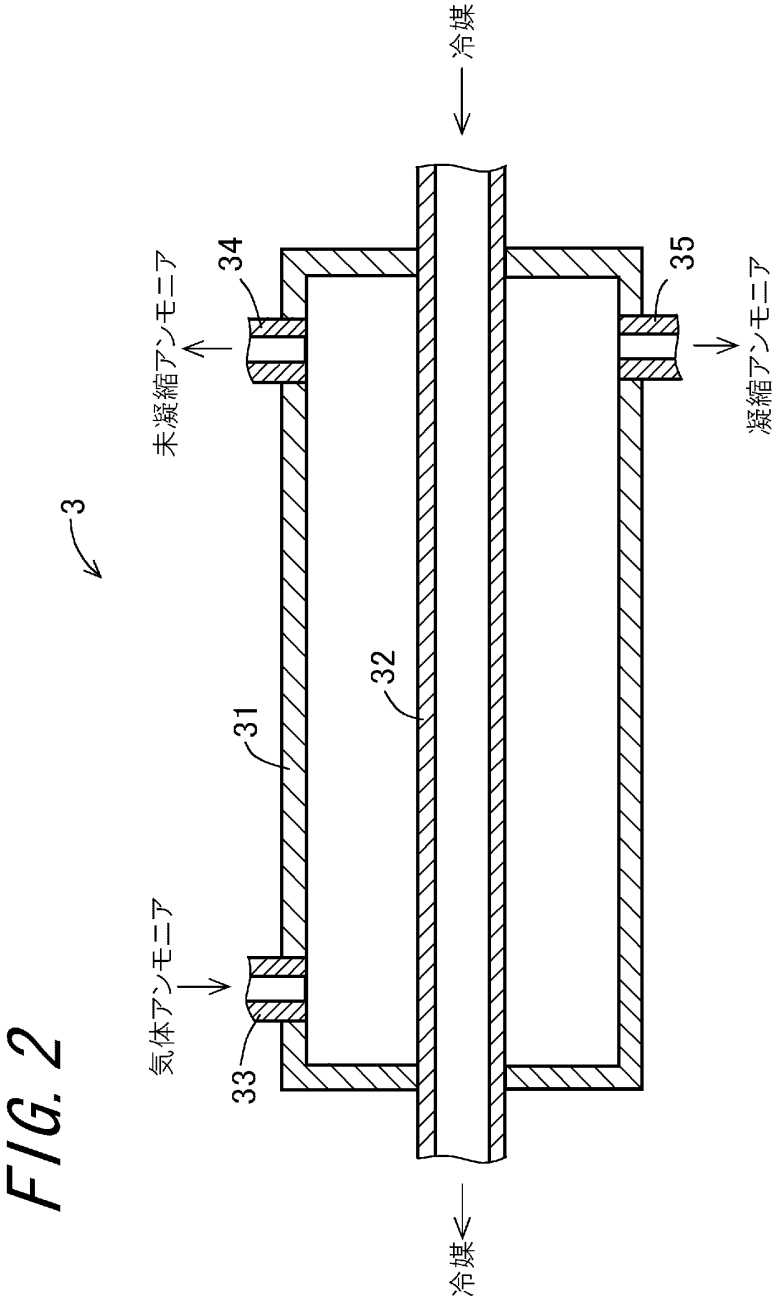
[図1]



WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

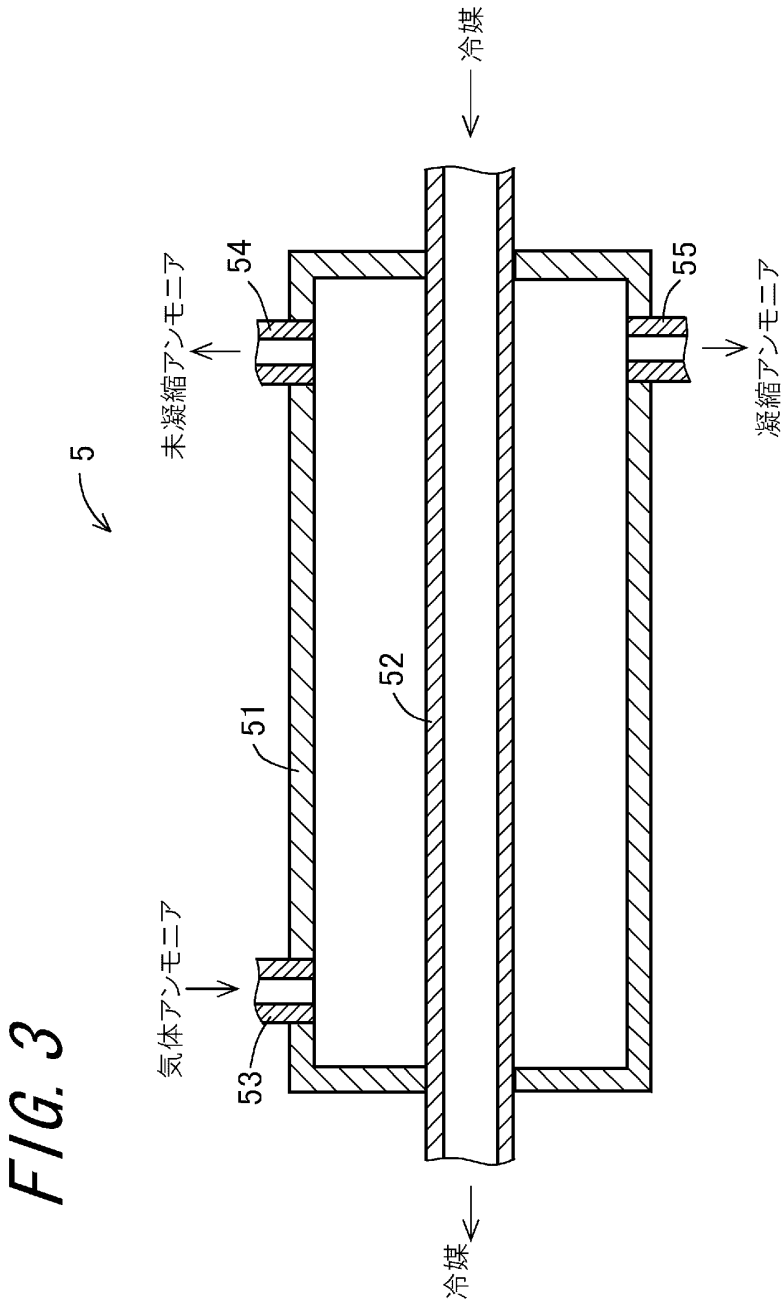
[図2]



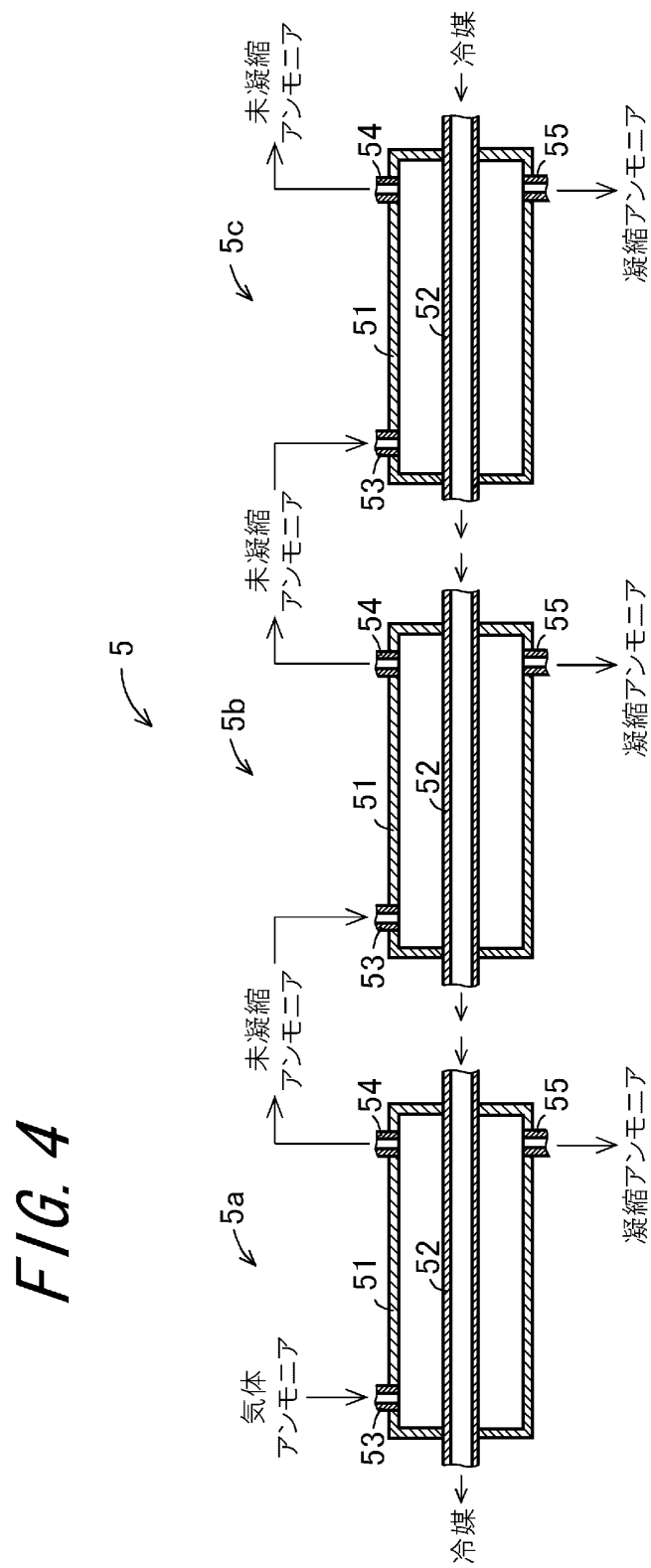
WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

[図3]

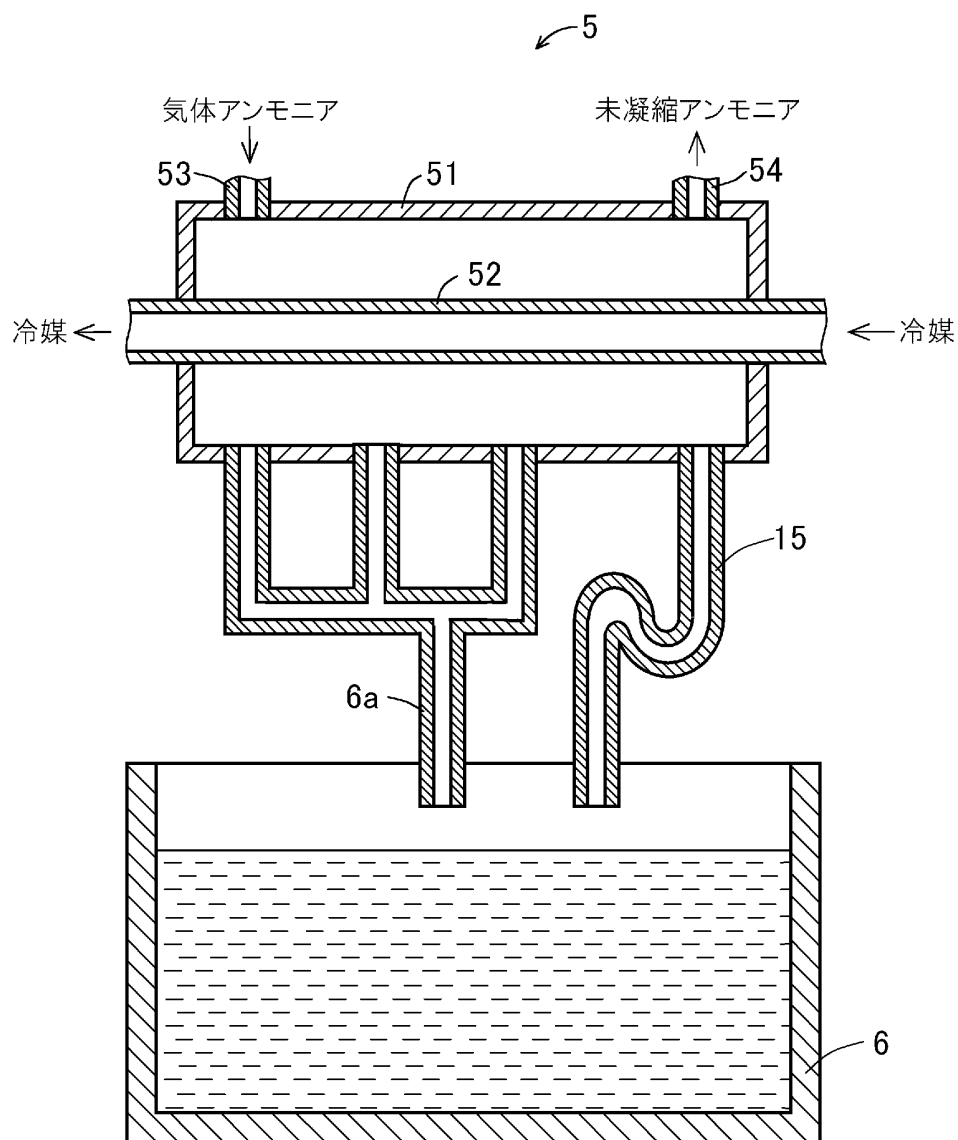


[図4]



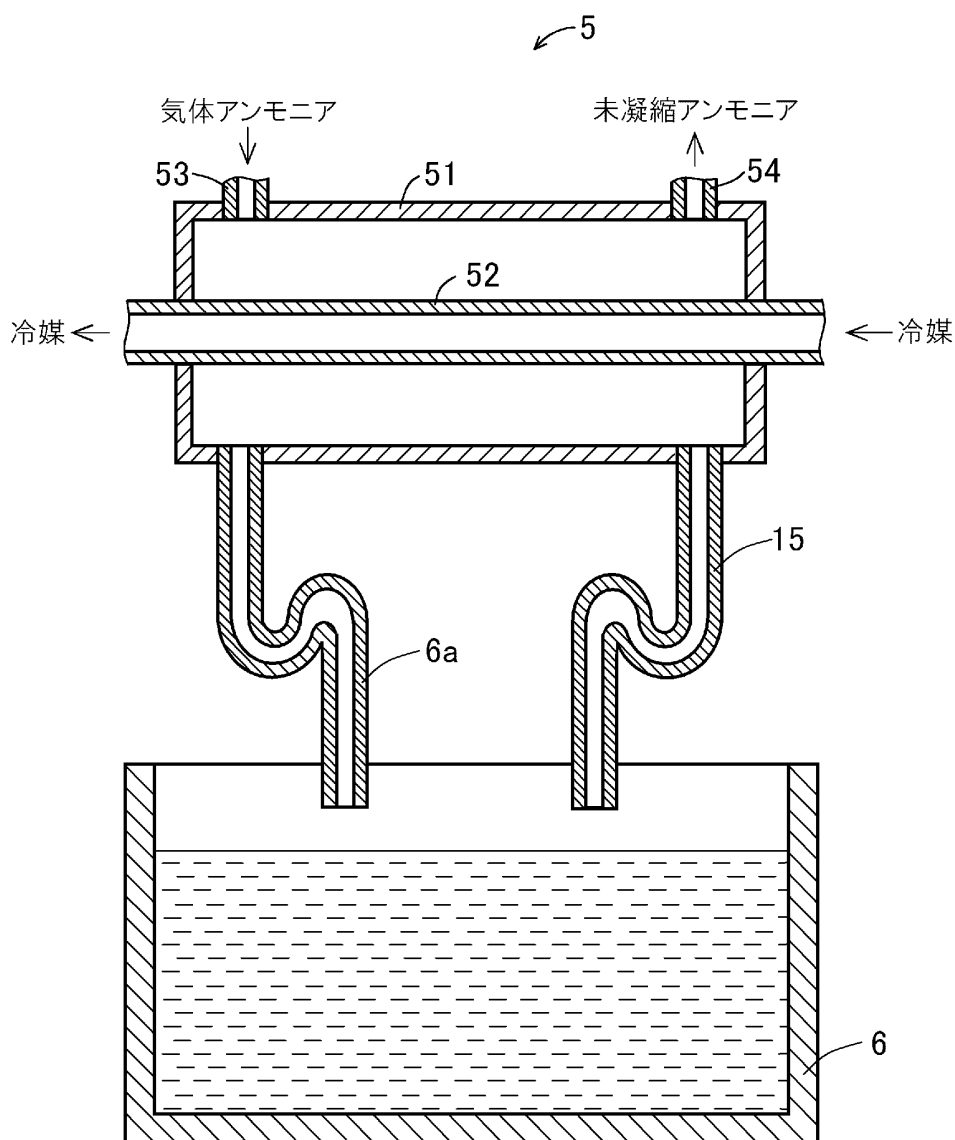
[図5]

FIG. 5



[図6]

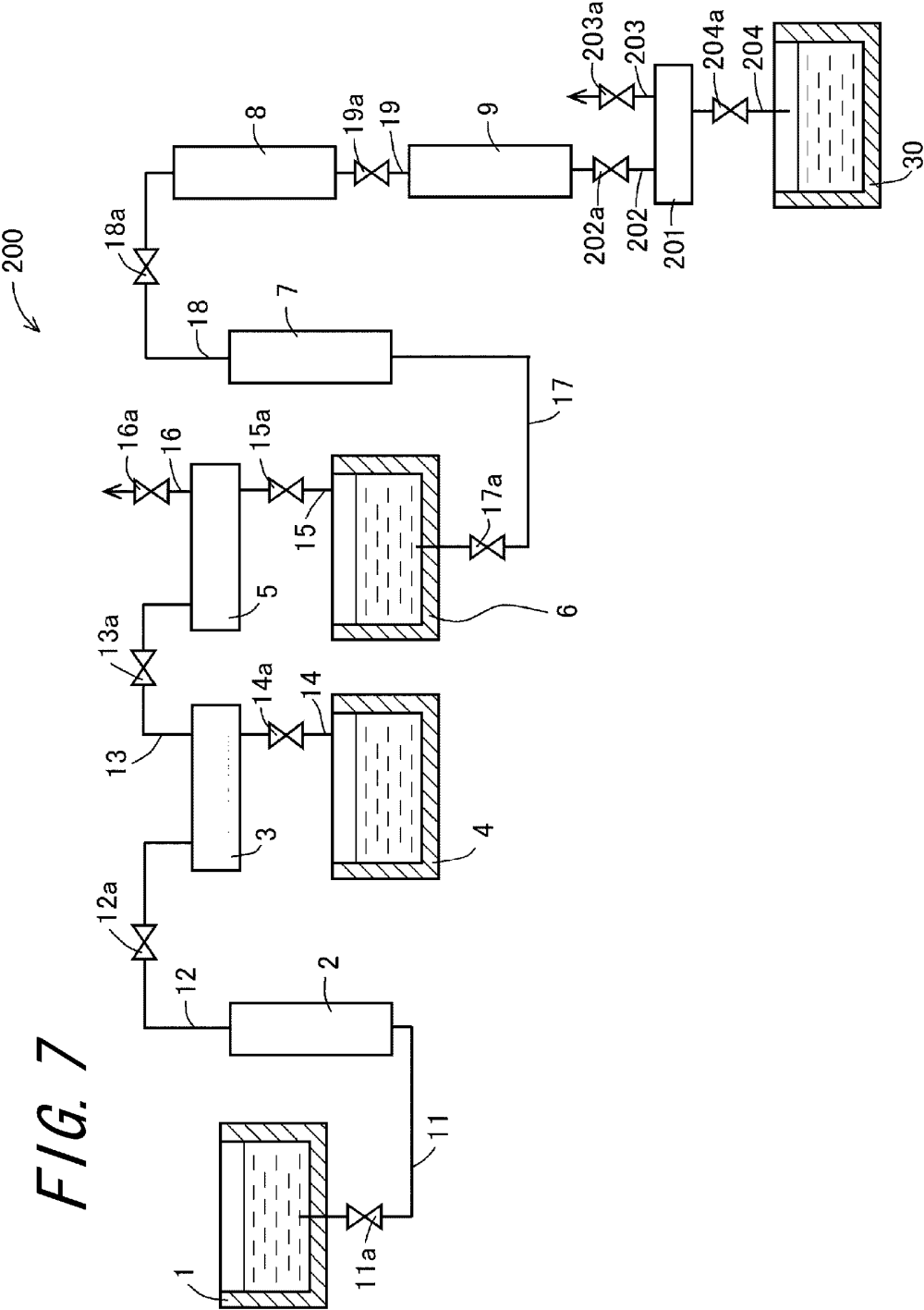
FIG. 6



WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

[図7]

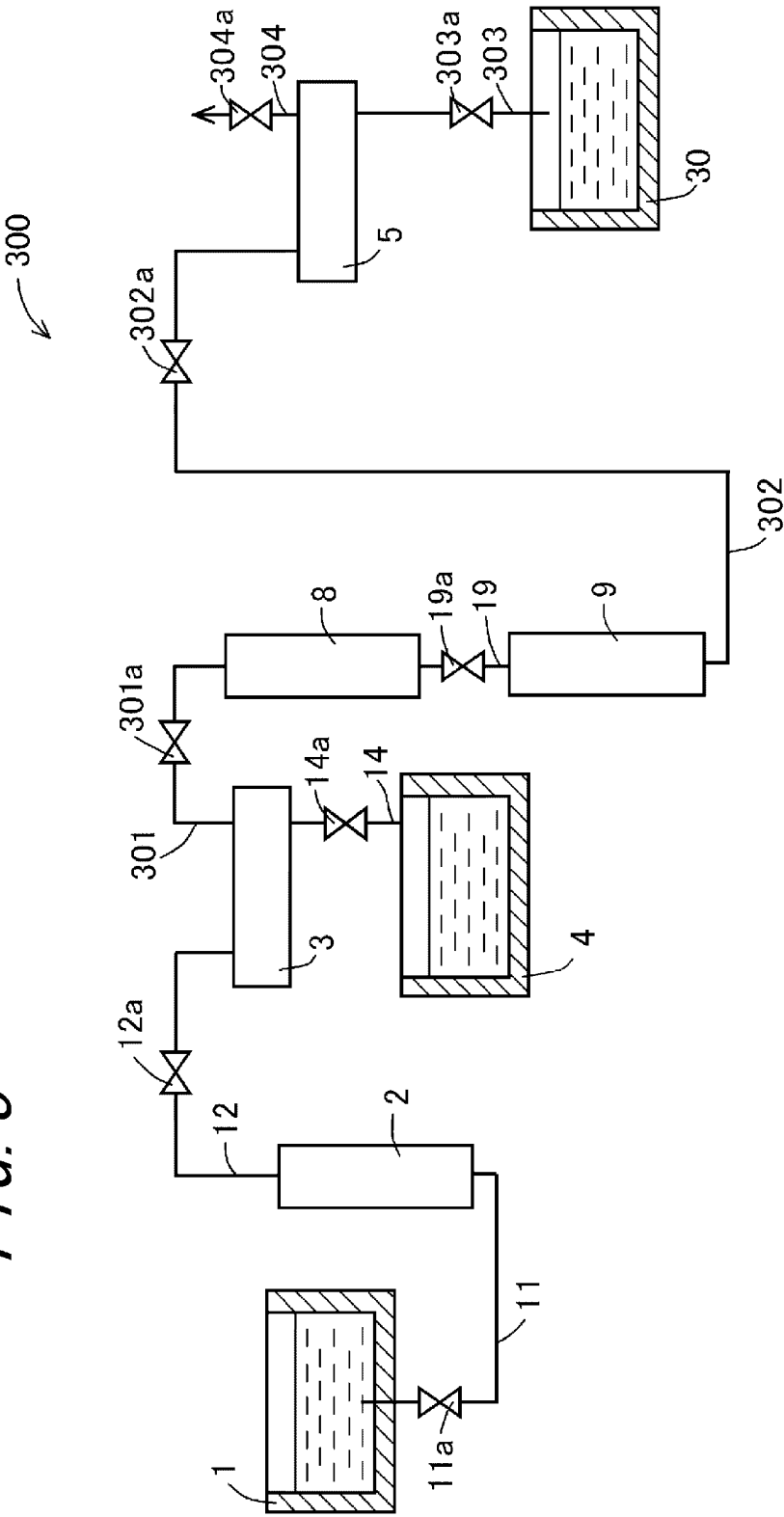


WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

[図8]

FIG. 8

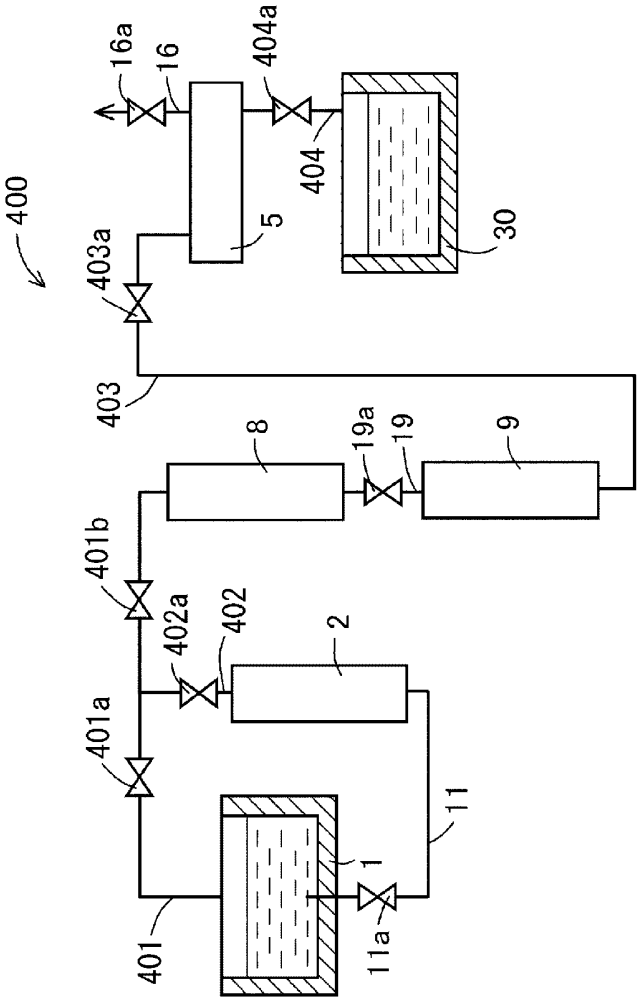


WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

[図9]

FIG. 9

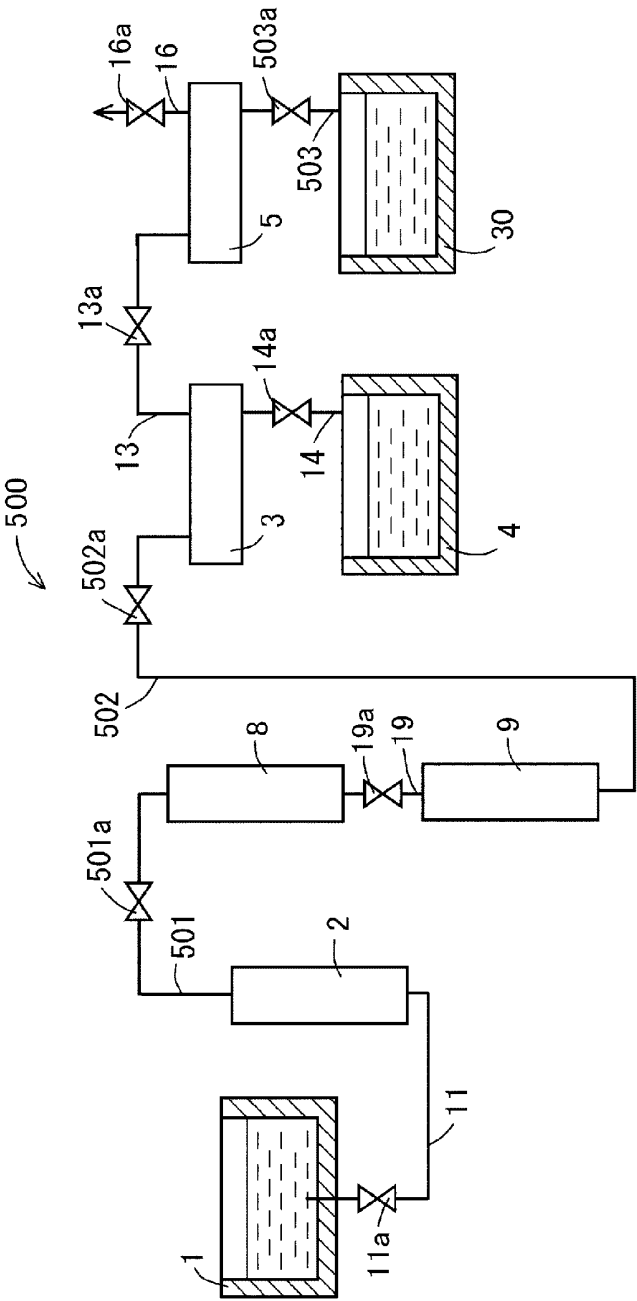


WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

[図10]

FIG. 10

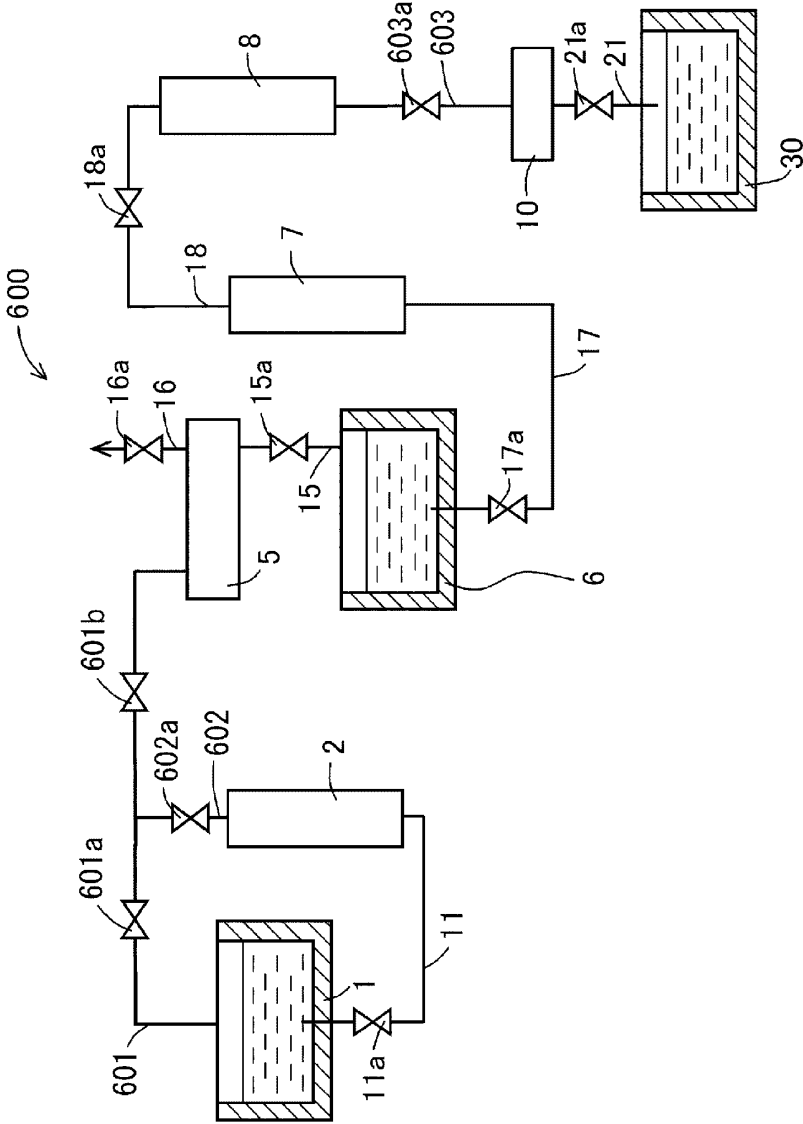


WO 2012/132560

PCT/JP2012/052779

[図11]

FIG. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01C1/02 (2006.01) i, C01C1/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01C1/02, C01C1/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	DD 159259 A1 (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"), 02 March 1983 (02.03.1983), abstract; examples 1, 2; claim 1; fig. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 7-12 6
X Y	US 6065306 A (THE BOC GROUP, INC.), 23 May 2000 (23.05.2000), abstract; column 2, lines 32 to 40; column 2, line 62 to column 4, line 38; column 4, lines 50 to 67; column 5, lines 9 to 13; fig. 1 to 3 & EP 962425 A1 & TW 381976 B	1-3, 5, 9-12, 14, 15, 19, 20 4, 13, 16-18
Y	JP 4605705 B2 (Air Liquide Japan, Ltd.), 05 January 2011 (05.01.2011), claim 1; fig. 1 (Family: none)	4, 13, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2012 (18.04.12)Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052779

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-120415 A (Hidemasa TSURUTA), 12 May 1998 (12.05.1998), paragraphs [0010] to [0015]; example 1; fig. 1 (Family: none)	6
Y	JP 4062710 B2 (Taiyo Nippon Sanso Corp.), 19 March 2008 (19.03.2008), paragraphs [0068] to [0071]; fig. 3 & TW 261574 B & KR 10-2005-0053474 A & CN 1623900 A	16, 18
A	JP 7-240407 A (L'Air Liquide, Societe Anonyme pour L'Etude et L'Exploitation des Procedes Georges Claude), 12 September 1995 (12.09.1995), claims 1, 11, 15, 18; paragraphs [0002], [0040] & US 5426944 A & EP 640368 A1	1-20
A	DE 4239021 A1 (LINDE-KCA-DRESDEN GMBH), 26 May 1994 (26.05.1994), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2006-516527 A (DSM IP Assets B.V.), 06 July 2006 (06.07.2006), entire text & US 2006/0112821 A1 & EP 1587757 A2 & WO 2004/067132 A2 & KR 10-2005-0098272 A & CN 1745037 A	1-20
A	JP 2004-536011 A (DSM IP Assets B.V.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text & US 2004/0199013 A1 & EP 1429996 A1 & WO 2003/010089 A1	1-20
A	JP 2008-505830 A (L'Air Liquide, Societe Anonyme pour L'Etude et L'Exploitation des Procedes Georges Claude), 28 February 2008 (28.02.2008), entire text & US 2006/0005704 A1 & EP 1771381 A1 & WO 2006/005990 A1 & CN 1997594 A & KR 10-2007-0061791 A	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052779

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is disclosed in the documents 1 and 2, and does not have novelty and a special technical feature, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-4 and 13

Document 1: DD 159259 A1 (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"), 02 March 1983 (02.03.1983)

Document 2: US 6065306 A (THE BOC GROUP, INC.), 23 May 2000 (23.05.2000)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 5 2 7 7 9	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01C1/02(2006.01)i, C01C1/12(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01C1/02, C01C1/12			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	DD 159259 A1 (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 1983.03.02, 要約、実施例1, 2、請求項1、図1, 2 (ファミリーなし)	1, 2, 7-12 6	
X Y	US 6065306 A (THE BOC GROUP, INC.) 2000.05.23, 要約、第2欄第32-40行、同欄第62行-第4欄第38行、第50-67行、第5欄第9-13行、FIG. 1-3 & EP 962425 A1 & TW 381976 B	1-3, 5, 9-12, 14, 15, 19, 20 4, 13, 16-18	
Y	JP 4605705 B2 (日本エア・リキード株式会社) 2011.01.05, 請求項1、図1 (ファミリーなし)	4, 13, 17	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 18.04.2012		国際調査報告の発送日 01.05.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大城 公孝 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4 G 4488

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 5 2 7 7 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-120415 A (鶴田英正) 1998.05.12, 【0010】－【0015】、実施例1、図1 (ファミリーなし)	6
Y	JP 4062710 B2 (太陽日酸株式会社) 2008.03.19, 【0068】－【0071】、図3 & TW 261574 B & KR 10-2005-0053474 A & CN 1623900 A	16, 18
A	JP 7-240407 A (レール・リキード・ソシエテ・アノニム・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード) 1995.09.12, 請求項1, 11, 15, 18, 【0002】、【0040】 & US 5426944 A & EP 640368 A1	1-20
A	DE 4239021 A1 (LINDE-KCA-DRESDEN GMBH) 1994.05.26, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2006-516527 A (デーエスエム アイピー アセッツ ベー. ヴェー.) 2006.07.06, 全文 & US 2006/0112821 A1 & EP 1587757 A2 & WO 2004/067132 A2 & KR 10-2005-0098272 A & CN 1745037 A	1-20
A	JP 2004-536011 A (ディーエスエム アイピー アセッツ ビー. ブイ.) 2004.12.02, 全文 & US 2004/0199013 A1 & EP 1429996 A1 & WO 2003/010089 A1	1-20
A	JP 2008-505830 A (レール・リキード・ソシエテ・アノニム・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード) 2008.02.28, 全文 & US 2006/0005704 A1 & EP 1771381 A1 & WO 2006/005990 A1 & CN 1997594 A & KR 10-2007-0061791 A	1-20

国際調査報告

国際出願番号 P C T / J P 2 0 1 2 / 0 5 2 7 7 9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1、2に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-4, 13

文献1 : DD 159259 A1 (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 1983.03.02,

文献2 : US 6065306 A (THE BOC GROUP, INC.) 2000.05.23,

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。