

# 回転式吸着塔を利用した溶剤回収装置の開発

## Development on Solvent Recovery Process Featuring Rotatory Adsorption Tower

技術本部 泉 順\*<sup>1</sup> 薦谷博之\*<sup>2</sup>  
高橋 定\*<sup>3</sup>  
下関造船所 原田孝幸\*<sup>4</sup>  
原機動事業本部 大倉 繁\*<sup>5</sup>

環境規制の強化に伴い高効率な難燃性溶剤（フロン、フロン代替品等のハロゲン化炭化水素）の回収装置の開発が望まれている。この目的に対して最適と思われる圧力スイング法の適用に関し、本研究では難燃性溶剤回収用に最適な吸着剤の選定に続き、回転式吸着塔を使用したベンチスケールテスト機を試作して、圧力スイング法による溶剤の除去、回収性能の評価を実施した。この結果、入口  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  濃度 5000 ppm とし、吸着剤としてシリカライトを用い、回転数 3 rpm にて  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の除去、回収を行うと出口  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  濃度は 100 ppm 以下（回収率 98% 以上）となる結果を得た。このとき回収溶剤の品質に劣化は認められず、また、高頻度再生のため吸着剤の使用量は従来の固定床方式の 1/3 以下に削減されている。

The high efficiency removal and recovery of nonflammable solvents (hydrocarbon chlorides, CFCs, etc.) from industrial offgas is required for environmental protection. In this study, following the selection of nonflammable solvents adsorbent, the PSA performance for solvent removal and recovery was evaluated by a bench scale test. A solvent removal of less than 100 ppm and a solvent recovery of more than 98% were confirmed at an inlet concentration of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  of 5000 ppm and a speed of 3 rpm.

### 1. はじめに

難燃性溶剤（フロン、フロン代替品等のハロゲン化炭化水素）は広く産業界で洗浄用溶剤として使用されているが、その排出は環境保全の観点から規制が実施されており、また省資源、省エネルギーの観点から高効率な除去及び回収によるリサイクル利用が望まれている。従来、溶剤の除去、回収については活性炭吸着-水蒸気再生法を使用する温度スイング法（TSA）等が採用されているが、これらのプロセスについては、

- (1) 水蒸気再生に伴う溶剤及び吸着剤の劣化、
- (2) 多量の凝縮水、劣化溶剤等の廃液処理、
- (3) プロセス材料の腐食、

等の解決すべき課題が残されている。

この点で室温、大気圧近傍で溶剤を吸着し、溶剤で飽和した吸着剤を減圧条件下で再生するとともに離脱した溶剤を液化回収する圧力スイング法（PSA）<sup>(1)</sup>は物理的な操作に基づく乾式法であることから、操作が簡単で保守の容易な二次汚染のないプロセスとしてその実用化が期待されている。PSA では吸着剤の再生は減圧操作によって行われるので、吸着成分中の圧力操作に対して可逆な吸着量のみが使われる。このことから、不可逆吸着量を含む全吸着量が操作に利用できる TSA に比べて、その吸着量は 1/2~1/3 にとどまる。このため吸着剤の使用量の増大が懸念され、その削減が大きな課題となる。そこで本研究ではハロゲン化炭化水素に対して可逆吸着量の大きな吸着剤を検討するとともに、高頻度再生による吸着剤の削減を目的として、従来のサイクル時間 3~5 min に対し 1/2~1/3 min のサイクルタイムでの高速操作の可能な回転式吸着塔を使用した PSA 法の検討を行った。本研究では、難燃性溶剤として最近よく使われている  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ （塩化メチレン）- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{N}_2$ 系について、まず 10 g 程度の吸着剤を小型

カラムに充て込んで圧力操作条件下で溶剤の吸着試験を行い、(a) 溶剤吸着量、(b) 溶剤吸着速度、の検討を行い最適な吸着剤の選定を行った後、10 個のセクタから構成された回転式吸着塔を有するベンチスケールテスト機にスケールアップして PSA 操作条件と溶剤の分離回収性能の関係を求めた。

### 2. 小型カラム試験装置による吸着剤の選定

#### 2.1 小型カラム試験装置と実験条件

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  吸着の評価に使用した小型カラム試験装置を図 1 に、その実験条件を表 1 に示す。図 1 においてバルブ V-1 と V-2 は開状態であり  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5000 ppm と水分 3 vol % を含有する原料ガスを 1 l/min の流速で 10 g の吸着剤を充て込んだ小型カラムに 1.5 min 間供給し、出口から流下する  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の濃度及びガス流量  $C_1$ 、 $G_1$  を計測する。1.5 min 間の吸着工程に続いて V-1、V-2 を締めて V-3 を開きカラムの圧力を真空ポンプで減圧する。

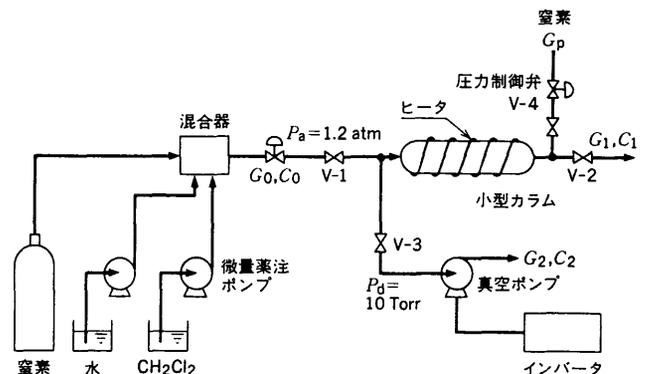


図 1 小型カラム試験装置  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  吸着の評価に使用した少量の吸着剤評価装置。  
Small column apparatus

\*1 長崎研究所化学研究室主査

\*2 長崎研究所第一実験課

\*3 長崎研究所トライボロジー研究室

\*4 機械部新商品開発グループ主査

\*5 原動機技術センター新製品開発部主務

表1 小型カラム実験条件  
Experimental condition of small column test apparatus

吸着圧力	1.05~1.2 atm
再生圧力	10 Torr
パーシ率	180%
吸着温度	25℃
入口ガス量	1 lN/min
入口ガス組成	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 5 000 ppm, H <sub>2</sub> O: 3 vol %
吸着剤充てん量	10 g
吸着剤	Na-X (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比=2.5) Na-Y (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比=5.0) Pentasil zeolites SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, 50, 100, 400, 1 000

約 10 s 間の真空ポンプによる排気でカラム内の圧力は 10 Torr に達するので、ここで、減圧弁 V-4 を開き真空ポンプのインバータと V-4 の開度により式(1)に示す Skarstrom 則に従って、向流にパージする窒素ガス量を 23 lN/min に調整して減圧条件下で吸着した CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の中の可逆吸着分を真空ポンプ出口から回収する。

$$G_p = R \cdot G_0 \cdot \frac{P_d}{P_a} \quad (1)$$

ここで、

$G_p$ : パージガス量

$G_0$ : 入口ガス量

$P_a$ : 吸着圧力

$P_d$ : 再生圧力

$R$ : パージ率 ( $R=1\sim 1.4$ )

真空ポンプから回収された CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の濃度及びガス量  $C_2$ ,  $G_2$  も計測される。今回の試験では水分共存下の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 用吸着剤として SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の違うゼオライトとして (1) Na-X 型ゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比=2.5), (2) Na-Y 型ゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比=5), (3) ペンタシルゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比=25~1 000) を対象として評価を行った。

## 2.2 吸着剤の選定評価

図2にゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比と CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 流過率の関係を示す。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の上昇に伴い CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の出口流過率は減少し SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 400 で最小値を示す。ゼオライト結晶中での CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の吸着は低 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比領域ではゼオライトの含有する Na 等の陽イオンとの相互作用で生じると考えられ、本来ならば陽イオンの数はゼオライトの含有する Al 原子の数に比例するので SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の増大に伴い Al の原子数は減少し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の吸着量も減少することが予想された。

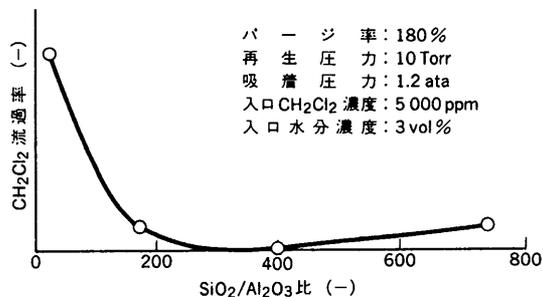


図2 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比と流過率の関係 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比=400 程度で CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の出口流過率は最小値を示す。  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> effluent ratio and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio

しかし実際には SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の増大に伴い CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の流過率は減少しておりむしろ吸着量は増大していることが分かり、従来のゼオライトの吸着とは異なる挙動を示すこととなった。これは今回の評価では実際の使用条件を想定して水分共存化での CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の流過率を評価したためと考えられる。この場合ゼオライトでは SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の増大に伴い吸着活性点は減少するものの、水分を吸着しない疎水性が増大することが知られており、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の増大に伴い CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の吸着に対する水分の影響が非常に小さくなったためと考えられる。

また SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 400 を超えるとわずかながら CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の流過率が増大しているが、これはゼオライト中の陽イオンに関連する吸着活性点がほとんど消失し CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 吸着量が更に減少したものと考えられる。このことから吸着剤として SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 400 のゼオライトを選定した。

## 3. ベンチスケール試験

### 3.1 実験装置と実験条件

高頻度再生による吸着剤の削減を目的とした PSA 法による CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の除去及び回収を評価するためのベンチスケール試験装置の実験条件を表2に示す。

表2 ベンチ機試験条件  
Experimental condition of bench scale test apparatus

吸着圧力 $P_a$	1.05~1.5 atm
再生圧力 $P_d$	0.05~0.3 atm
パーシ率 $\alpha$	80~150 %
吸着温度 $T_a$	10~50℃
入口ガス量 $G_0$	20 m <sup>3</sup> N/h
入口ガス組成 $C_0$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : 5 000 ppm, H <sub>2</sub> O: 3 vol % Air balance
吸着塔	0.5 kg/セクタ×10 セクタ
吸着剤	シリカライト (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比=400)

溶剤の濃度が 1 vol % 以下の低濃度の場合には、吸着塔を単に減圧に導いても原料ガス中の溶剤の分圧が元々小さいため効率的な溶剤の回収は実施できない。この場合には Skarstrom により最初に提案された減圧条件下での吸着塔上部から下部への空気等の難吸着成分の向流パージによる再生が採用される。減圧条件下で難吸着成分による向流パージを行うと吸着塔内の溶剤の分圧は塔の後方から徐々に低下して吸着剤中の溶剤は効果的に気相側に移行する。

本装置では 1 サイクルの中に吸着→減圧→向流パージ→昇圧が高速かつ効果的に実施できるように、図3に示す回転式吸着塔を採用した。吸着塔は 10 個のセクタに仕切られ、各セクタには吸着剤が充てんされている。回転する吸着塔の上、下面には上弁板、下弁板がそれぞれ密着して付けられ、吸脱着の切替え、並びにシール面を構成している。下弁板・上弁板には図示のような扇状のガス供給ポート、真空引きポート、ガス排出ポート、パージガス供給ポートが設けられている。

この回転式吸着塔において CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 000 ppm, 入口ガス量 18 m<sup>3</sup>N/h の原料ガスを吸着塔に導くと、15~30 s の吸着工程において 1 セクタ当たり 0.5 kg 充てんされた SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 400 のシリカライトにより、出口濃度が 100 ppm 以下になるまで除去される。

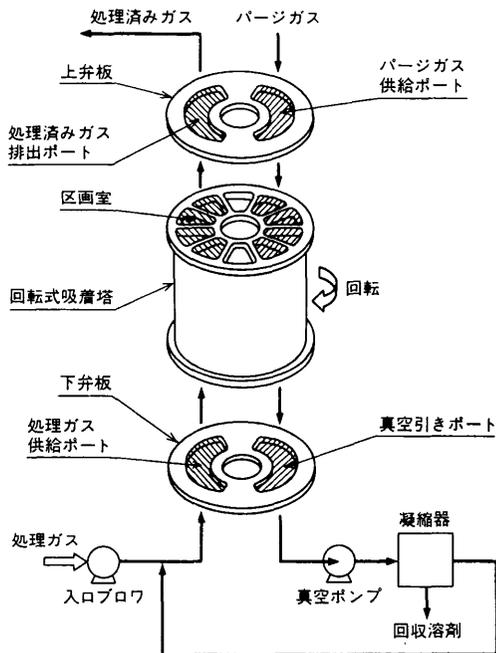


図3 吸脱着切換構造の概略 10個のセクタに仕切られた吸着塔構造を示す。  
Outline of test apparatus

15~30 sの吸着工程が終了するとセクタは真空ポンプにより0.1 atm 近傍まで減圧に導かれ、0.1 atm に達するとセクタの後方から空気が供給されてセクタ内の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の分圧は大幅に低下して吸着剤から気相への $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の離脱が進行し、真空ポンプの出口から20 vol %程度に濃縮された $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ が回収される。15~30 sの減圧、向流パージが終了すると真空ポンプとの接続が閉じられてセクタの後方からの空気の流入でセクタの圧力は大気圧まで昇圧し、再びセクタは吸着工程に戻る。

向流パージのためのパージガス量は2.2節で述べた小型カラム用の窒素パージガス量を求めるSkarstrom則を採用している。

脱着ガスは冷却器により5℃程度に冷却される。このため脱着ガスの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の濃度が飽和濃度を超えると(5℃において15 vol %)過飽和分が凝縮して冷却器に付設してある液-液分離器で $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ と水分が分離されて $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ が回収され、冷却器で回収されなかった不凝縮成分は回転式吸着塔の原料ガスラインに戻される。このため $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の大部分は液-液分離器からのみ系外に取出されるので、吸着塔-真空ポンプ-冷却器の間で $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に関しては閉鎖系を構成するので入口濃度に対して40倍程度の高度な濃縮が達成される。

## 3.2 結果と考察

### 3.2.1 弁板材料としゅう動能

作動媒体がガスであるため、弁板と吸着塔とは乾燥摩擦となる。さらに、溶剤ガスは、摩擦面に吸着している油分やガスを洗い落とすために、一層厳しい摩擦環境となる。したがって、弁板材料は自己潤滑性を有する材料でなければならず、金属材料では成立が難しい。そこで、固体潤滑性に優れたポリテトラクロロエチレン (PTFE) と芳香族ポリエチレンの複合材を選定した。5 mm厚さの複合材セグメントを弁板面に張付け摩擦面を構成させることとした。各セグメント境界はガス漏れの連結した通路にならないように各セグメントを配列する。平面度を確保するために、セグメント張付け後、摩擦面を加工する。

本樹脂材の大気雰囲気での焼付限界を求めた試験の結果、摩擦スピード2 m/sにおける焼付限界面圧として10 MPaが得られ

耐焼付性に優れていることが分かった。

実機弁板では、摩擦スピード0.3 m/s (弁板径 $\phi$  2 m, 回転数3 rpmの場合)、面圧0.1 MPa程度を採用するので十分な耐焼付性余裕度を有している。

次にテストピースによる耐摩耗性評価試験を行った。比摩耗量 $k$ は次式で定義し、大気雰囲気、難燃性溶剤ガス(ジクロロメタン)の各雰囲気での摩耗試験を実施した。

$$\text{比摩耗量 } k = \frac{\text{摩耗量 (mm)}}{\text{面圧 (kgf/mm}^2) \times \text{しゅう動距離 (mm)}} \quad (2)$$

比摩耗量 $k$ として最大の $3 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ を用いて式(2)によって、1年間の摩耗量を推定すると、0.2 mm/y程度であり、耐摩耗性に優れていることが分かる。

### 3.2.2 弁板のシール性

本弁板構造は、平面同士のしゅう動でシール機能を持たせるものである。したがって、弁板、吸着塔端面の平面度が重要である。

工作精度、摩擦熱に伴う熱変形、吸着塔内の圧力変化による弾性変形などがシール性能を保持できる許容値内に納められなければならない。

上、下弁板部のガスリーク量と弁板部すきまの関係の計算例を図4に示す。ガス供給量 $255 \text{ m}^3\text{N/h}$ 、弁板外径 $\phi$  1 mの場合である。

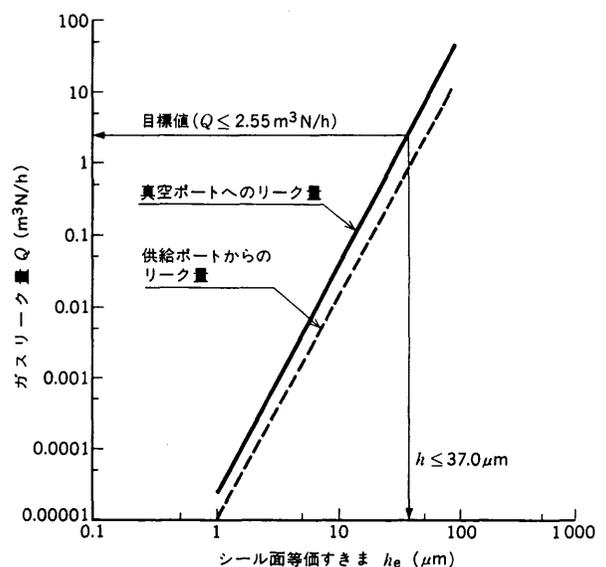


図4 シールすきまとガスリーク量の関係 すきまの拡大とともにガスリーク量は増加するが、目標値以内に設定できた。  
Relationship on seal clearance and gas leak

許容リーク量を供給量の1%とすると、弁板部の許容すきまは $37 \mu\text{m}$ 以下としなければならない。外径 $\phi$  1 mの弁板試作、ガスリーク試験より、この条件は十分に満足できることを確認した。

### 3.2.3 分離効率

回転式吸着塔におけるPSA性能(出口 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 濃度 $C_1$ 、吸着負荷 $G_0/W$ )と操作条件(脱着圧力 $P_d$ 、パージ率 $\alpha$ 、入口ガス濃度 $C_0$ 、など)の関係をベンチスケール試験装置により検討した。

図5に脱着圧力 $P_d$ と出口 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 濃度 $C_1$ の関係を示す。脱着圧力 $P_d$ が高圧になるほど出口 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 濃度 $C_1$ は上昇する。

PSAにおいて単純なガス分離であれば、入口濃度 $C_0$ 及びパージ率 $\alpha$ を一定に保つ場合出口濃度 $C_1$ は変化しない。しかし本

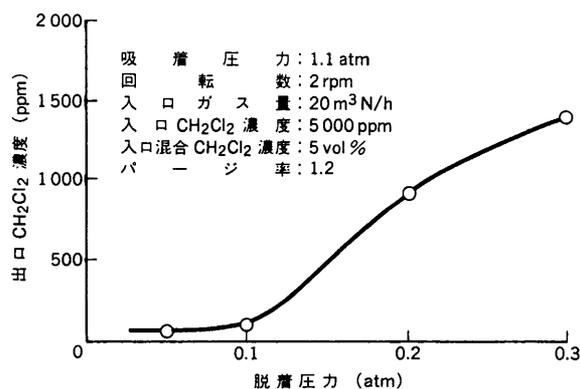


図5 脱着圧力と出口  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  濃度 脱着圧力が高圧になると出口  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  濃度は上昇する。  
Desorption pressure and outlet concentration

装置のように脱着ガス中の不凝結ガスが入口に還流する場合には結果は異なってくる。これは2.1節の式(1)で示したようにパーガス量  $G_p$  は脱着圧力  $P_d$  により変化するため、図5のように脱着圧力  $P_d$  を変更すると、パーガス量  $G_p$  の増加に伴い還流ガス量  $G_3$  が多くなりこのため、吸着塔入口のガス量  $G_0$  も増大し、結局吸着負荷が増大して出口ガス濃度  $C_1$  が増大することとなる。また、このとき脱着ガス濃度  $C_2$  は脱着圧力  $P_d$  の上昇に伴い減少する。これは脱着圧力  $P_d$  の上昇に伴い式(1)に従ってパーガス量  $G_p$  が増大するため脱着ガス中の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  が希釈されて不凝結ガスが増大するため還流ガスが増大し、吸着塔の負荷の上昇により吸着塔出口濃度  $C_1$  が増大して回収率が低下するためと考えられる。このため脱着圧力  $P_d$  は高真空になるほど還流ガス量  $G_3$  が低下するため好ましい方向に向かうこととなるが実際には真空ポンプの効率及び回転弁盤のリーク等から脱着圧力としては0.05~0.1 atmの範囲が適当と考えられた。

試験からパーガス率  $\alpha$  の増大に伴い出口濃度  $C_1$  は減少しパーガス率1.2において最小値を示した。従来からSkarstrom型の向流パーガス再生を行う場合にはパーガス率を1~1.2程度に保つように推奨されているのでこれと一致する。パーガス率を更に増大すると出口ガス濃度は再び増大するが、これはパーガス量の増大に伴い還流ガスが増大して吸着負荷が上昇するためと考えられる。したがって本装置においてはパーガス率  $\alpha$  の設定は重要であり最適な条件としては1.2近傍と考えられた。

本装置の目的の一つは高頻度再生による吸着剤使用量の削減にある。図6に出口  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  濃度を100 ppmに保ったときの回転弁盤の回転数と吸着負荷(単位吸着剤当たりの処理ガス量)の関係を示す。回転数の増大に伴い吸着負荷は増大し、3 rpmでは3200  $\text{m}^3\text{N}/(\text{h}\cdot\text{t})$  程度が達成された。従来の固定床2塔式の吸着塔ではサイクルタイムとして3~5 min程度が採用されており、このときの吸着負荷は600  $\text{m}^3\text{N}/(\text{h}\cdot\text{t})$  程度であったので本装置の採用で吸着剤の使用量は1/5以下に削減されていることとなる。

#### 4. プロセスの評価

PSAを利用したハロゲン化炭化水素等の難燃性溶剤回収装置の実用性を入口ガス量20  $\text{m}^3\text{N}/\text{h}$ のベンチスケール試験機で評価した。図7に示すように本装置4000 hの連続運転において、ハロゲン化水素の1種であり洗浄工程に多用される  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に関しては回収率98%、出口濃度100 ppm以下を継続的に維持し得る

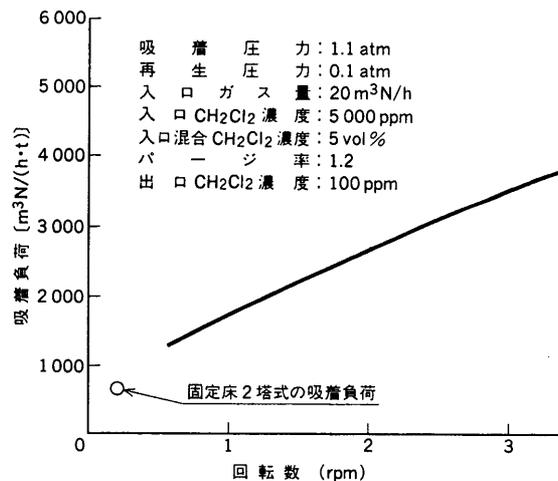


図6 回転数と吸着負荷の関係 回転数の上昇に伴い吸着負荷は増加する。  
Relationship on rotation speed and capacity

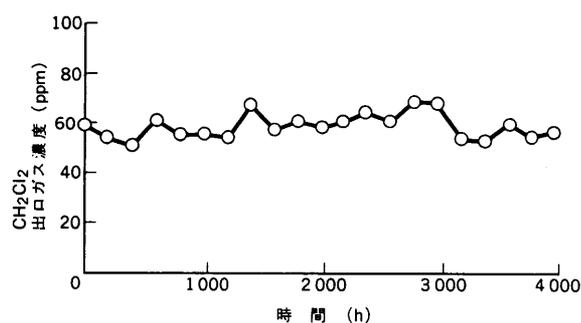


図7 出口  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  濃度の経時変化 4000 hの連続試験でも性能は安定している。  
Aging test result of outlet concentration

ことが確認された。また過去固定床式の装置については同一仕様で2年間性能を保つことが確認されているのでほぼ同様の経過をたどるものと予想される。

電力の大半は真空ポンプにより消費されており、電力量は主として入口ガス量  $G_0$  により決められ入口溶剤濃度には依存しない。従来のTSAでは消費エネルギーは主として入口ガス中の溶剤濃度によって決められるのでその点は大きくなる。今回の試験の結果、入口ガス量1000  $\text{m}^3\text{N}/\text{h}$ 級のPSA装置における消費電力は入口ガス1  $\text{m}^3\text{N}/\text{h}$ 当たり0.1 kW程度と推算された。この消費電力をTSAと比較すると入口溶剤濃度が1000 ppm以下ではTSAの消費電力は小さい。それ以上の高濃度ではPSAの方が小さいと期待された。もちろんPSAでは先述したように回収洗剤の劣化の回避、吸着剤の劣化の回避、多量の廃水処理が不要である等の従来のTSAにはない利点を有するので、1000 ppm以下の低濃度でも採用する利点を生じる可能性はある。

以上のような好結果が高頻度再生を目的とした回転式吸着塔を使用したPSAで得られたため、実用機(255  $\text{m}^3\text{N}/\text{h}$ )を現在設計製作中である。

#### 参考文献

- (1) 川井等, 圧力スイング集成, 工業技術会, '86
- (2) 泉, 安武, 葛谷, 荒木, AlChE '92 annual meeting proceeding, p.419