

ノーパージ型 VPSA による VOC の回収

Recovery of Volatile Organic Compounds as Condensate by
Vacuum Pressure Swing Adsorption without Purge Gas鈴木 謙一郎・武田 俊哉・楽 美宜・新海 真紀・香川 詔士
Kenichiro Suzuki, Toshiya Takeda, Meiyi Le, Maki Shinkai, Shoji Kagawa関東学院大学工学部物質生命科学科(〒236-8501 横浜市金沢区六浦東1-50-1)
E-mail: kagawa@kanto-gakuin.ac.jp

メソ孔主体活性炭を吸着剤とする減圧スイング吸着法によって VOC を液状で回収する場合には回収流量を向上させる方法としてノーパージ操作に着目した。VPSA 法の操作条件評価法である循環定常状態到達時間を用いてプレコート操作やサイクル時間の影響を追究した。VPSA 法において、ノーパージ操作はスタートアップ処理としてプレコート操作を行うことと吸着剤としてメソ孔活性炭を用いることによって可能である。サイクル切り換え時間は真空ポンプの排気量と吸着塔内の圧力に密接な関係があることが解った。そして、脱着ステップにおいて短いサイクル時間は良い脱着効果を示した。その原因は脱着排気量であると推論している。VPSA 法においては吸着・脱着を交互に行うことから吸着熱による吸着塔内温度上昇はある程度抑制されることがわかり、VOC 回収用 VPSA 法の吸着剤として活性炭が使用できると考えられる。

Key words: Adsorption, Activated Carbon, VOC, PSA, VPSA

Received 17 April 2007; received in revised form 6 September 2007; accepted 15 October 2007

1. 緒 言

地球温暖化問題は最近の異常気象と併せ考えられ、深刻な課題として懸念され始めている。そのため大気汚染抑制技術開発が急務とされている。この大気汚染発生源の一つには揮発性有機化合物(VOC)の大気拡散があり、その VOC 回収技術としては二酸化炭素が発生しない吸着法が有望視され、疎水性シリカゲルや合成ゼオライトを吸着剤とした圧カスイング吸着(PSA)方式を組み込んだ VOC ガス回収装置(VOC-VRU)¹⁾が実用化され、その性能が高く評価され始めている。

この VOC ガス回収装置は減圧スイング吸着法(VPSA 法)で吸着塔 2 塔を用い、大気圧下での吸着ステップと減圧下での脱着ステップからなり、吸着・脱着ステップ交換時間をサイクル時間としている。また、脱着ステップでは吸着剤再生効率を向上させるために Skarstrom cycle²⁾に従ったパージ操作を行っている。このパージ操作は脱着

ステップにおいては重要な操作であるが、パージガスとして一般的には希薄ガス濃度である原料ガスを用いるために折角濃縮した VOC を希釈することになり、VOC 回収率の低下を引き起こすことにもなりかねない。

そこで、われわれはメソ孔主体活性炭を吸着剤として用いることによって、パージ操作を必要としないノーパージ型 VPSA 法の技術開発を試みてきた^{3,4)}。そして、前報⁵⁾ではノーパージ VPSA 法における操作条件を評価する方法として吸着ステップにおける排気ガス(清浄ガス)濃度が濃度測定下限値に到達する時間を循環定常状態到達時間(T_A)とすることを提案し、種々のメソ孔主体活性炭を吸着剤としてサイクル時間、減圧度、原料ガス濃度、などの操作条件が T_A で評価できることを報告した。ここではノーパージ型 VPSA 法においてはスタートアップ処理として吸着塔内の吸着剤を原料ガス濃度で飽和するプレコート操作の重要性、脱着ステップの脱着圧力と

Table 1 Physical properties of adsorbents

	Activated carbon			Silica gel
	GC-1	HPZ-11W	BAX-1100	Q-6
Shape of Particle	pellet	pellet	pellet	sphere
Packing Density [g/ml]	0.32	0.36	0.36	1.03
Particle Dia.av. [mm]	2.1×5.0	2.4×7.7	1.4×3.4	3.0
Hardness [Kg]	2.2	3.0	2.0	5.2
Surface Area [m ² /g]	1,304	1,409	1,360	339
Pore Volume [mL/g]	299.8	323.9	312.8	77.88
Micro Pore Volume [mL/g]	0.00987	0.297	0.0764	0
Meso&Macro Area [m ² /g]	1,206	720.6	1,144	364.1
Pore Dia. Av. [nm]	5.308	12.36	9.51	6.032

脱着排気量へのサイクル時間の影響、 T_A による脱着圧力と脱着排気量の評価、ノーパージ型VPSA法の吸着塔内温度の測定、などを行う。

2. 実験

実験に用いた溶質は、ガソリン蒸気を想定した *n*-ペンタン、溶剤として広く使用されているベンゼン、メチルエチルケトン、酢酸エチルである。また、吸着剤はメソ孔主体活性炭である HPZ-11W(日の丸カーボテクノ(株))、BAX-1100(Mead Westvaco Corp.)、GC-1(株キヤタラー)とシリカゲル(富士シリシア化学(株))を用い、その物性を Table 1 に示す。

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。吸着塔は塔径 76mm(内径 67.9mm)、塔高 800mm(充填高さ 700mm)で両塔の塔壁には塔底から 100mm 間隔に原料供給用タップが取り付けられている。またこのタップを利用してサーミスター温度計を挿入して塔内温度が測定できる。二つの塔はプログラム制御(株キーエンス KV-700)によって制御されているソレノイドバルブ(1A~7B)で吸着と脱着を交互に切り換えている。

吸着質の原料濃度は蒸気発生器で発生させた溶質の蒸気を混合器で 0.2~4.4 mol% に調整している。原料ガスは大気圧に均圧された吸着塔 A に供給している。この原料ガスの流量はニードルバルブ(V4)によって制御している。このとき、吸着塔 B は排気量 50L/min のダイヤフラム式真空ポンプ(P1~P3) 3 台を直列や並列接続、または直列と並列接続の組み合わせによって減圧している。また、塔内圧力を一定にして塔内排気量を調整できるように真空ポンプの能力を増減するために

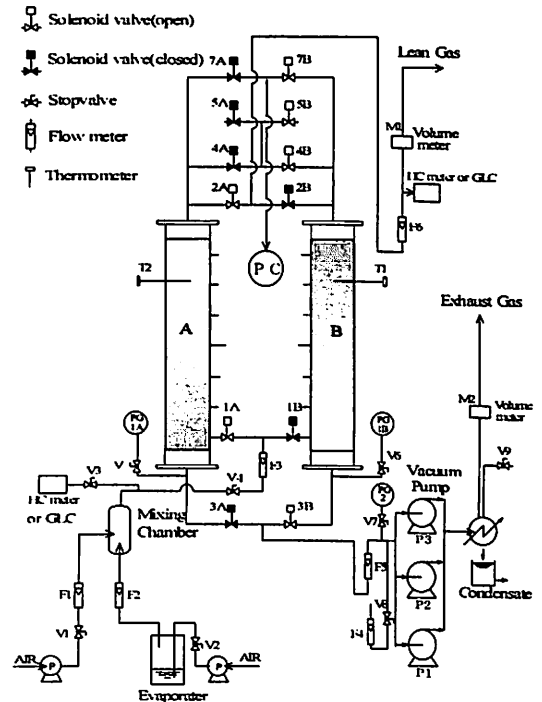


Fig. 1 Schematic diagram of no-purge type VPSA apparatus used for VOC recovery

吸着塔と真空ポンプの間にニードルバルブ(V8)を取り付けてある。真空ポンプの能力を低減する場合は V8 から大気を取り入れている。そのときの大気吸入量は流量計(F4)で測定し、積算流量計(M2)で測定した総排気流量から差し引くことによって一定圧力のもとで塔内ガス流量を測定する。一方、濃縮された脱気ガスは凝縮器によって凝縮され液として回収している。一定時間(サイクル時間)後、減圧された吸着塔 B はソレノイドバルブ(5A, 5B)によって大気圧に均圧されると

同時に原料ガスが送り込まれて吸着ステップに入る。原料ガス中の溶質濃度と吸着塔出口清浄ガス濃度は炭化水素検出器(HCメータ GOM-3A, 株式会社)とガスクロ(A-7, ジーエルサイエンス株式会社)で測定している。

3. 結果と考察

3.1 スタートアップ処理と循環定常状態

Ruthvenら⁶⁾は、スタートアップとして Clean bed から出発した場合と Saturated bed(吸着塔内の全吸着剤を原料ガスで飽和吸着した状態:プレコート状態という)から出発した場合とでは、PSAの循環定常状態に到達する現象が異なるとしてシミュレーションと実験を行っている。そしてガス精製の目的には Clean bed から出発した場合の方が良好であるとしている。しかし、Clean bed から出発すると吸着熱による発熱によって危険な温度上昇があるため、VOCなどを対象とする場合には事前にプレコート操作が必要であると理解できるが、Ruthvenらは精製のためにはプレコートは負の要因になりかねないと主張している。なお、これらの結果はパージ操作を行っている PSA の場合である。

そこで、ノーパージ操作における現象を追究した。Fig. 1 に示す吸着塔 A を Clean bed, 吸着塔 B を原料ガスで飽和に達するまで吸着した Saturated bed としてノーパージで減圧スイング吸着を行い、吸着塔出口清浄ガス濃度の経時変化を測定した。吸着剤にはメソ孔主体活性炭(HPZ-11W, BAX-1100)を用い、原料ガスには *n*-ペンタン、メチルエチルケトン(MEK)、酢酸エチルをそれぞれ所定濃度に調整したものを用いた。

その結果の一例を Fig. 2 に活性炭 HPZ-11W を用いた場合の酢酸エチルと MEK の結果を示す。図中(A)が酢酸エチル、(B)が MEK で Saturated bed と Clean bed とともに吸着質が異なっても清浄ガス濃度変化は共に同じような現象を示し、Clean bed の清浄ガス濃度は濃度測定下限値(≒ 0 ppm)を維持している。一方、Saturated bed においては、(B)の MEK の場合はサイクル時間が 1 分と短いので約 300 サイクル付近で清浄ガス濃度は 0 ppm に達し、循環定常状態となっている。そして一般的にはケトン類を活性炭に吸着させると吸

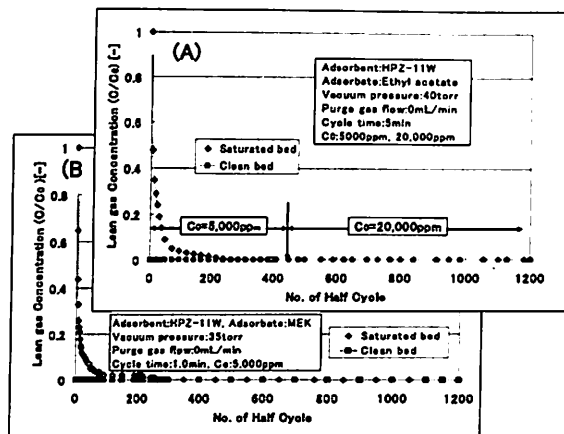


Fig. 2 Comparison of experimental lean gas concentration for no-purge type VPSA of separation of Ethyl acetate(A) and MEK (B) on the activated carbon HPZ-11W showing difference in behavior for clean bed and saturated bed initial conditions

着熱の上昇と酸化反応が起こると恐れられているが、メソ孔主体活性炭を吸着剤とする VPSA 法においてはサイクル時間を短くすることとスタートアップ処理として Saturated Bed にすることによって吸着塔内の温度は室温より 3 ~ 5 °C 程度上昇した。これは Ruthven のシミュレーション結果とほぼ一致する。一方、(A)の酢酸エチルの場合はサイクル時間が 5 分と MEK の場合に比べて 5 倍長くなっているが 0 ppm に達したのは約 400 サイクル付近で、MEK の場合と同様な現象を示した。更に循環定常状態到達後(約 450 サイクル付近)で原料ガス濃度を約 4 倍に上昇させても循環定常状態に変化は認められなかった。

次に、*n*-ペンタンを用いて吸着剤の影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。図中(A)は活性炭 HPZ-11W で、(B)は活性炭 BAX-1100 である。この結果、両活性炭とも Clean bed の場合には約 350 サイクル付近から清浄ガス中に *n*-ペンタンの漏出が認められた。このような現象は柏木ら⁷⁾がメソ孔主体活性炭(GF-45)-メタノール系で報告している結果と一致する。また、サイクル時間が BAX-1100 の 10 倍と長い HPZ-11W においては Saturated bed においても約 550 サイクル付近から *n*-ペンタンの漏出が認められ、Clean bed と同様に時間の経過と共にその漏出濃度が増加する傾向が認められた。この原因については、サイクル

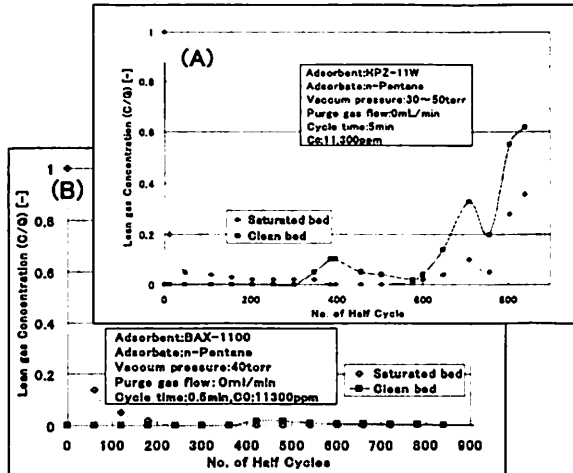


Fig. 3 Comparison of experimental lean gas concentration for no-purge type VPSA of separation of *n*-Pentane on the activated carbon HPZ-11W(A) and BAX-1100(B) showing difference in behavior for clean bed and saturated bed initial conditions

時間によるものか、吸着剤と吸着質との関係に依存するものなのかその詳細は追究中である。

以上の結果、VPSA法においてのノーパージ操作はスタートアップ処理としてプレコート操作が必要であることがわかった。そして、循環定常状態に到達する時間は吸着・脱着サイクル時間や吸着剤と溶質との関係に依存するものと考えられる。

3.2 サイクル時間と排気量

吸着剤にシリカゲル(Q-6)を用いて、*n*-ペンタン 11,300ppm を含む原料ガスでプレコート操作を行った後にノーパージ操作でサイクル時間を10~180sに変化させ、吸着ステップの清浄ガス濃度を測定した結果を Fig. 4 に示す。図中の横軸の3600sはスイング吸着開始から60分経過後からのA塔とB塔の出口清浄ガス濃度の変化を示している。この結果からサイクル時間10sの場合はスイング開始後60sで吸着塔出口の清浄ガス濃度は0ppmとなっているが、サイクル時間が30s, 60s, 180sと長くなるほど清浄ガス濃度が高くなっている。サイクル時間は吸着・脱着の切り替え時間であるから、サイクル時間が長いということは吸着も脱着も長時間行っていることを意味する。

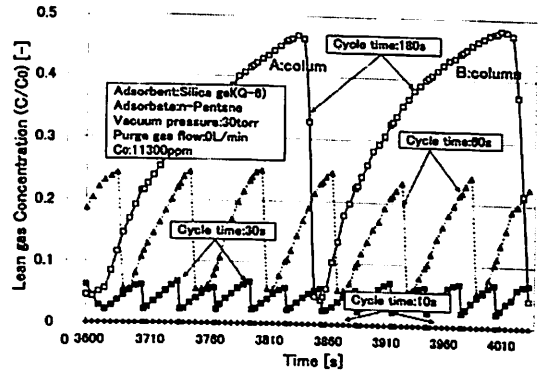


Fig. 4 Effect of cyclic time on lean gas concentration in no-purge VPSA *n*-Pentane-silica gel system

しかし、この結果からサイクル時間が長い方は清浄ガス濃度が高くなったことは吸着塔内において破過状態を呈したものと考えられる。一方、サイクル時間が短い場合、特に10sの場合は清浄ガス濃度が0ppmとなっているので全て溶質が吸着されていることになる。これは一般的に密閉容器内を真空ポンプで減圧する時の真空ポンプ排気量曲線において大気圧から減圧開始直後の排気量は多く、圧力の低下と共に排気量は減少していることからサイクル時間が短い場合は塔内の排気量が多く、逆にサイクル時間が長い場合には排気量は少なくなるのではないかと推論した。つまり、吸着ステップから脱着ステップに切り替わったときの吸着塔は密閉された容器と同じ状態であるから、サイクル時間60sと300sとを比較すると、300sは1回の減圧排気であるが60sの場合は300sの間に5回減圧排気することになる。

そこで、前報⁵⁾で提案したVPSA法の操作条件評価方法である T_A を用いてサイクル時間と排気量及び塔内圧力との関係を求めた。この T_A は吸着塔からの清浄ガス濃度が0ppmになった時間で、 T_A の値が小さい方が良好な操作条件であると評価するものである。

その結果として Fig. 5 の(A)にはサイクル時間と排気量を、(B)にはサイクル時間と塔内圧力を示す。サイクル時間は排気量と塔内圧力に大きく影響することがわかった。(A)の排気量についてはサイクル時間が10sでは11.5~13.5N.T.PL/min、60sでは3.7~4.2N.T.PL/minと約1/3の排気量になっている。そして300sでは1.5~1.9N.T.PL

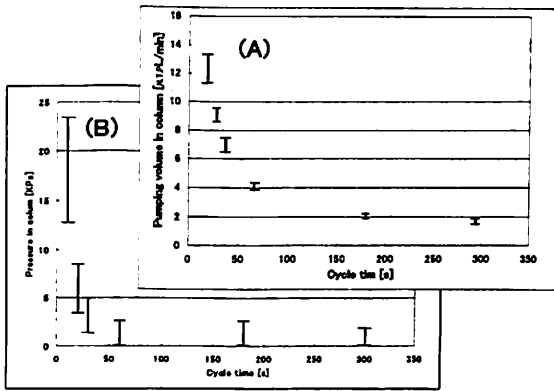


Fig. 5 Effect of cyclic time for pumping volume (A) and pressure (B)

/min と 10s のときの約 1/6~1/7 になっている。一方、(B)に示すように圧力の場合はサイクル時間が 10s と短い場合は真空ポンプの接続方法によって大きな差があるが 60s 以後はほぼ一定圧力を示した。これらの結果から VPSA 法の脱着ステップにおいては脱着圧力よりも真空ポンプ排気量が大きく影響するものと考え、吸着剤に GC-1 を用い、ベンゼン濃度 38,900ppm の原料ガスを用いてノーパージ操作でスイング吸着を行い、一定圧力のもとで排気量を変化させたときの循環定常状態到達時間 (T_A) を測定した結果を Fig. 6 に示す。この結果、排気量が多くなると T_A の値は小さくなり、排気量が 4 倍と大きくなると T_A も約 4.8 倍速く循環定常状態に達している。一方、排気量を一定として脱着圧力を変化させたときの結果を Fig. 7 に示す。この結果、多少の差はあるが、脱着圧力の変化によって T_A の値はほとんど変化しなかった。

以上の結果から、VPSA 法のノーパージ操作において脱着ステップでは脱着圧力よりも脱着排気量が操作性能に大きく影響することがわかった。そして、VPSA 法においては高真空装置よりも減圧度が 20KPa 以下で脱着排気量が多くできるような減圧装置が適していると考えられる。

3.3 スイング吸着塔内温度

一般的に吸着は発熱現象であり、VOC 含有ガスに対しては吸着剤に活性炭を用いることは避けるべきであるとされている。そこで、VPSA 法

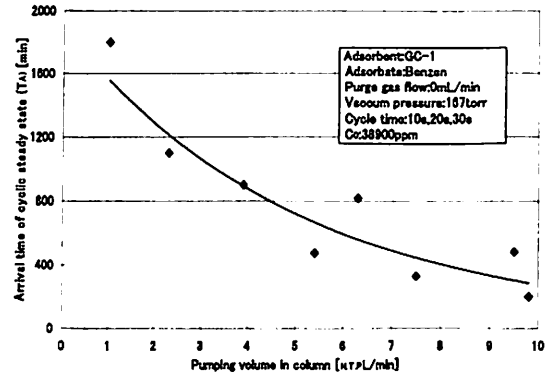


Fig. 6 Relationship between pumping volume and arrival time of cyclic steady state time in no-purge VPSA Benzene-activated carbon GC-1 system

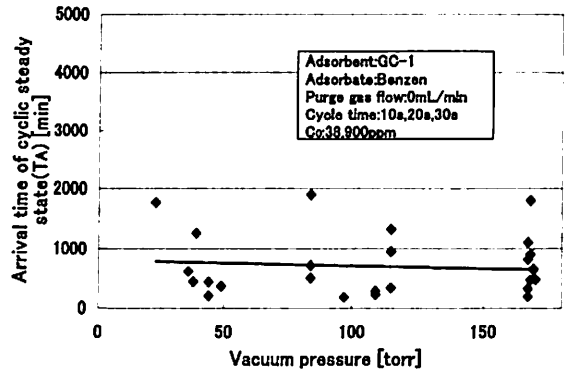


Fig. 7 Relationship between vacuum pressure and arrival time of cyclic steady state time in no-purge VPSA Benzene-activated carbon GC-1 system

のスイング吸着開始前のスタートアップ処理として吸着剤を充填した両塔を原料ガス濃度で飽和吸着させるプレコート操作を行った後にノーパージでスイング吸着を行い、吸着塔内の温度変化を測定した。

その一例として Fig. 8 に活性炭 GC-1 を用い、ベンゼン濃度 38,900ppm、サイクル時間 30s でスイング吸着を行った結果を示す。図中、吸着塔出口清浄ガス濃度変化と両塔の吸着ステップと脱着ステップ時の塔内中心軸上の温度を室温との差で示してある。この結果、清浄ガス濃度が急激に減少するスイング吸着開始直後の塔内温度は急激に低下することがわかった。これはプレコートされているベンゼンが気化することによって引き起こされるものと考えられる。ちなみにベンゼンの大気圧下での沸点は 80.13℃であり、圧力-沸点関係図¹⁾から圧力 30torr における沸点を求める

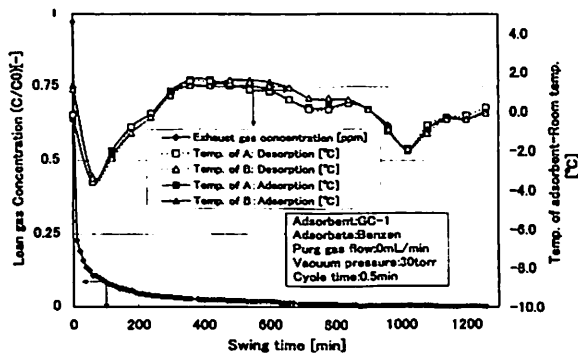


Fig.8 Behavior of lean gas concentration and temperature distribution in the adsorbent at no-purge VPSA Benzene activated carbon GC-1 system

と約 10℃であった。室温が 20℃とするとベンゼンは完全に気化することになり温度低下が引き起こされることになる。そして清浄ガス濃度が 0 ppm に近づくと吸着ステップでの吸着熱による温度上昇は認められるが、脱着ステップでの温度低下と相殺され塔全体の吸着剤の温度上昇は認められなかった。また、Clean bed の場合は Saturated bed のようなスイング開始直後のような急激な温度低下は認められず循環定常状態到達後の温度変化と同様であった。したがって、VPSA 法のようなスイング吸着ではプレコート操作は吸着塔内の温度上昇抑制にも効果的であることがわかった。

4. 結 語

メソ孔主体活性炭を吸着剤とする減圧スイング吸着法によって VOC を液状で回収する場合には回収流量を向上させる方法としてノーパージ操作に着目し、そのスタートアップ処理としてのプレコート操作およびサイクル時間の影響などを操作条件評価方法の循環定常状態到達時間を用いて調べた結果を以下に要約する。

1. ノーパージ型 VPSA 法の操作条件としてプレコート操作はスタートアップ処理として必

要である。

2. 吸着・脱着切り換え時間のサイクル時間は短い方が脱着再生に有効であり、これは脱着排気量が多くなることに起因していることがわかった。
3. VPSA 法においては吸着・脱着を交互に行うことから吸着熱による吸着塔内温度上昇がある程度抑制されることがわかり、VOC 回収用 VPSA 法の吸着剤として活性炭が使用できると考えられるが詳細は追究中である。

(本稿の一部は、分離技術年会 2005, 2006 で発表講演したものである)。

謝 辞

本研究は本学産官学連携事業の一環として遂行し、吸着剤をご提供いただいた富士シリシア化学(株)、(株)キャタラー、日の丸カーボテック(株)、Mead Westvaco, Corp. 並びに VPSA 装置を製作ご提供いただいたシステムエンジニア(株)に深く感謝いたします。

Literature Cited

- 1) 林 裕之, 能智博史, 佐久間秀喜, 松橋 思, 角山智美, "PSA 式 VOC-VRU 装置", 分離技術, 33, 5, 20-24 (2003)
- 2) Ruthven, D.H., S. Farooq and K.S. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption", pp81-83, John Wiley & Sons, New York, USA (1993)
- 3) 香川詔士, 立花精之, 楽 美宜, 鈴木謙一郎, "パージ操作無しの PVSA 法における脱着再生現象", 2005 年分離技術年会, S3-01(2005)
- 4) 香川詔士, 楽 美宜, 五木田剛, 鈴木謙一郎, "ノーパージ VPSA 法による VOC の回収", 第 38 回化学工学秋季大会, H202 (2006)
- 5) K. Suzuki, Takeda, T., Le, M., Shinkai, M. and Kagawa, S., "Operation of Vacuum Pressure Swing Adsorption without Purge Gas and Proposal of a Valuation Method", *J. Chem. Eng. Japan*, 40, 9, 736-740 (2007)
- 6) S. Farooq, M.M. Hassan and D.M. Ruthven, "Heat Effects in Pressure Swing Adsorption System", *Chem. Eng. Sci.*, 41, 5, 1017-1031(1988)
- 7) 荻野典夫, "化学工学通論", pp.39, オーム社 (1969)

Kenichiro SUZUKI · Toshiya TAKEDA · Meiyi LE
Maki SHINKAI · Shoji KAGAWA

Department of Applied Material and Life Science, Kanto-Gakuin University,

To improve flow rate of recovery liquid, we propose a vacuum swing pressure adsorption (VPSA) process with meso-porous activated carbon to concentrate volatile organic compounds (VOC) without purge gas and recover it in the liquid state during the desorption step. By the arrival time of cyclic steady state as the valuation method of VPSA operating condition, we have researched on the effects of precoating operation and cyclic switching time.

In VPSA process, the no-purge operation shows a possibility with the precoating operation in start-up process and the use of meso-porous activated carbon. It has been considered that cycle switching time has a major influence on the pumping volume of a vacuum pump and variation of pressure in adsorption columns. And, short switching time had a good effect on desorption in the desorption step. In the VPSA process, it has been considered that the temperature rise which caused by adsorption heat can be controlled because adsorption and desorption are alternately done to some degree. And, activated carbon is regard as a feasible adsorbent in VOC recovery by VPSA processes.