

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5298292号  
(P5298292)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013.6.28)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>BO1D 53/04 (2006.01)</b>	BO1D 53/04	Z A B G
<b>BO1D 53/72 (2006.01)</b>	BO1D 53/34	1 2 O D
<b>BO1D 53/06 (2006.01)</b>	BO1D 53/06	A
<b>BO1D 53/26 (2006.01)</b>	BO1D 53/26	1 O 1 D
<b>BO1D 5/00 (2006.01)</b>	BO1D 5/00	E

請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-16750 (P2009-16750)	(73) 特許権者	506233117 吸着技術工業株式会社 長崎県大村市池田2丁目1303番地8
(22) 出願日	平成21年1月28日 (2009.1.28)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(65) 公開番号	特開2010-172804 (P2010-172804A)	(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛冶澤 實
(43) 公開日	平成22年8月12日 (2010.8.12)	(74) 代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
審査請求日	平成24年1月27日 (2012.1.27)	(74) 代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎
		(74) 代理人	100085774 弁理士 風間 弘志
		(72) 発明者	泉 順 長崎県諫早市堂崎町10-31 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着剤を利用した水分除去、冷熱の回収を行う、温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

揮発性有機化合物（以下、VOCと言う）及び水分を含有する空気を相対的低温でVOC選択型吸着剤を充填した少なくとも2塔式のVOC吸着塔の1塔に塔前方より導入してVOC選択型吸着剤と接触させてVOCを吸着剤に吸着させて空気を塔後方より系外に放出し、

VOCを吸着したVOC吸着塔に昇温された窒素を塔後方より導入してVOCを脱着させてVOC処理ガスを減容濃縮し、

減容濃縮したVOCガスを少なくとも2塔式の水分選択型吸着剤を充填した水分吸着塔の1塔に塔前方より導入して水分選択型吸着剤と接触させて水分を吸着剤に吸着させてVOC含有窒素と分離し、

続いて水分吸着塔後方より出たVOC含有乾燥窒素を蓄熱材を充填した蓄熱材充填塔に塔前方より導入して再生工程で回収された冷熱により冷却されている蓄熱材を昇温させ、VOC含有乾燥窒素を冷却し、

塔後方より流過する低温、VOC含有乾燥窒素をチラーユニットで更に冷却してVOCを液化回収し、

流過する未回収VOCを含有する低温、超乾燥窒素を、他の蓄熱材充填塔に塔後方より導入して蓄熱材を冷却し、未回収VOCを含有する低温、超乾燥窒素を昇温させ、

続いて蓄熱材充填塔前方より流過する昇温された未回収VOCを含有する超乾燥窒素を他の水分を吸着した水分吸着塔に塔後方より導入して水分吸着剤から水分を脱着させて水分

吸着剤を再生し、  
水分吸着塔前方より流過した未回収VOCを含有し、水分を含有する窒素をチラーユニットで冷却して水分を凝縮させて水分を除き、  
次いで未回収VOCを含有し、水分を除いた乾燥窒素をヒータで昇温して吸着の終了したVOC吸着塔に塔後方よりパージガスとして還流してVOC選択型吸着剤を高温再生し、  
水分吸着塔を再生するに際し、水分吸着塔から水分が破過する前に塔を切り替えて水分除去し、

上記工程を繰り返す温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法であって、  
VOC選択型吸着剤が、シリカライト、脱アルミニウムモルデナイト(以下USM)、  
ベータ(以下 )、脱アルミニウムY型ゼオライト(以下USY)、高SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比メソポーラスシリカ(以下MPS)からなる群より選ばれる一種以上であり、  
水分選択型吸着剤が、K-A、Na-A、Na-K-A、Ca-A、或は表面が液相又は  
気相で有機ケイ素化合物の加水分解生成物によりシリカコートされたK-A、Na-A、  
Na-K-A及びCa-Aからなる群より選ばれる一種以上である、温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

【請求項2】

少なくとも2塔式のVOC選択型吸着剤を充填したVOC吸着塔の代わりに、低温吸着ゾーンと高温再生ゾーンとを有するローター式のVOC吸着塔を使用し、高温再生ゾーンの  
パージガスに窒素を使用し、低温液化凝縮器でVOCを液化回収した後、流過した窒素を  
水分除去後、VOC選択型吸着剤の高温再生に使用する、請求項1記載の温度スイング法  
VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

【請求項3】

吸着剤を充填した通気性の吸着ローターを設け、該吸着ローターの回転域に低温吸着ゾーンと高温再生ゾーンとを回転方向で区画した状態に形成し、該吸着ローターの回転により  
吸着ローターの回転方向における該低温吸着ゾーンと該高温再生ゾーンとに順に繰り返し  
通過させる構成にし、

該低温吸着ゾーンでは、ゾーン通過過程にあるローター部分に揮発性有機化合物(以下、  
VOCと言う)及び水分を含有する空気を相対的低温で供給してVOC選択型吸着剤と接触させてVOCガスを吸着剤に吸着させて空気を系外に放出し、

該高温再生ゾーンでは、空気をヒータで加熱して昇温させ、昇温された空気をゾーン通過  
過程にあるローター部分に供給して、ローター部分の該低温吸着ゾーンで吸着剤に吸着され  
たVOCガスを脱着させて吸着剤を高温再生してVOC含有空気をゾーンの外に流過し  
、

該高温再生ゾーンを流過した昇温されたVOC含有空気を少なくとも2塔式の水分選択型  
吸着剤を充填した水分吸着塔の1塔に塔前方より導入して水分選択型吸着剤と接触させて  
水分を吸着剤に吸着させてVOC含有空気と分離し、

続いて水分吸着塔後方より出た昇温されたVOC含有乾燥空気を蓄熱材を充填した蓄熱材  
充填塔に塔前方より導入して再生工程で回収された冷熱により冷却されている蓄熱材を昇  
温させ、昇温されたVOC含有乾燥空気を冷却し、

水分吸着塔塔後方より流過する低温、VOC含有乾燥空気をチラーユニットで更に冷却し  
てVOCを液化回収し、

チラーユニットを流過する未回収VOCを含有する低温、超乾燥空気を、他の蓄熱材充填  
塔に塔後方より導入して蓄熱材を冷却し、未回収VOCを含有する低温、超乾燥空気を昇  
温させ、

続いて蓄熱材充填塔前方より流過する昇温された未回収VOCを含有する超乾燥空気を水  
分を吸着した水分吸着塔に塔後方より導入して水分吸着剤から水分を脱着させて水分吸着  
剤を再生し、

水分吸着塔前方より流過した未回収VOCを含有し、水分を含有する空気を該低温吸着ゾ  
ーン通過過程にあるローター部分にVOC及び水分を含有する空気に還流し、

水分吸着塔を再生するに際し、水分吸着塔から水分が破過する前に塔を切り替えて水分除

10

20

30

40

50

去し、

上記工程を繰り返す温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法であって、VOC選択型吸着剤が、シリカライト、脱アルミニウムモルデナイト(以下USM)、ベータ(以下)、脱アルミニウムY型ゼオライト(以下USY)、高SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比メソポーラスシリカ(以下MPS)からなる群より選ばれる一種以上であり、水分選択型吸着剤が、K-A、Na-A、Na-K-A、Ca-A、或は表面が液相又は気相で有機ケイ素化合物の加水分解生成物によりシリカコートされたK-A、Na-A、Na-K-A及びCa-Aからなる群より選ばれる一種以上である、  
温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

【請求項4】

10

VOC選択型吸着剤および水分選択型吸着剤が、ハニカム形成された、請求項1～3のいずれかーに記載の水分除去、冷熱の回収を行う、温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

【請求項5】

蓄熱材充填塔前方より流過する昇温された未回収VOCを含有する超乾燥窒素を他の水分を吸着した水分吸着塔に塔後方より導入して水分吸着剤から水分を脱着させて水分吸着剤を再生する際に、未回収VOCを含有する超乾燥窒素を減圧弁を通じて水分吸着塔に向流に供給し、吸着塔前方より真空ポンプで排気して圧力約50～80kPaの低圧で吸着された水分を脱着させて水分吸着剤を再生させる、請求項1～3のいずれかーに記載の水分除去、冷熱の回収を行う、温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸着剤を利用した水分除去、冷熱の回収を行う、温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法である。

【背景技術】

【0002】

VOCを含有する排ガス処理に於いて最も頻繁に採用されている方法は、排ガスに含まれるVOCを高シリカゼオライトを充填した吸着塔に供給してVOCを吸着除去し、VOCを吸着した高シリカゼオライト吸着塔に高温熱風を供給してVOCを高温脱着させ、減容濃縮して脱着したVOCを触媒燃焼で酸化分解するTSA-VOC+触媒燃焼である。

30

【0003】

又今後普及が予想されるものとしては米国環境保護局(EPA)が提案している強誘電体(チタン酸バリウム等)の充填塔において強誘電体表面で延命放電を行い、ここにVOC含有ガスを供給することで酸化分解する充填塔プラズマ処理(Packed Bed Plasma)がある。これらの方法はVOCの処理に対し一定の性能を示しているが、TSA-VOC+触媒燃焼では装置の複雑さと操作の煩雑さによるコスト低減の限界があり、充填塔プラズマ処理では対象VOC及びVOC除去率に限界があり今後のVOC排出規制に対応できない懸念がある。

【0004】

40

VOC含有ガスにオゾンを加えてVOCの均一気相反応による酸化分解をすることも考えられるが、低濃度VOCに対するオゾン酸化反応が遅いこと、未反応オゾンの処理が煩雑なこと、酸化剤として使用するオゾンの製造コストが高価なことから実用化には至っていない。又オゾン酸化反応の反応効率の向上のためVOCを高シリカゼオライトに吸着して除去した後、VOCを吸着した高シリカゼオライトにオゾンを添加してゼオライト中で共吸着したVOCとオゾンの酸化反応の高効率化を計ることが提案されている。この方法においてオゾン反応の高効率化は実現するが、オゾンの製造コストが高価な点については依然未解決である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

50

## 【0005】

【非特許文献1】Oxygen Selectivity on Partially K Exchanged Na-A Type Zeolite at Low Temperature, IZUMI J, SUZUKI M, ADSORPTION, VOL. 7, PAGE. 27 - 39, (2001)。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上述した従来技術において、高効率且つVOCを劣化することなく回収する方法は実用化されていない。特に、冷熱の回収法としてVOC回収後の低温空気を蓄熱式熱交換器を使用し、水分吸着剤の使用法としてVOC回収、冷熱回収後の乾燥空気を使用する連続的な、冷熱回収、水分除去方法の使用は知られていない。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者等は、少なくとも2塔式の吸着塔の1塔に於いて、揮発性有機化合物(以下VOC)及び水分を含有する空気を相対的低温でVOC選択型吸着剤吸着塔に導入して吸着剤と接触させてVOCを吸着剤に吸着させて空気を系外に放出し、吸着したVOCを相対的高温で窒素を使用して脱着して、VOC処理ガスを減容濃縮し、減容濃縮したVOCガスを、少なくとも2塔式の吸着塔の1塔に於いて、揮発性有機化合物(以下VOC)及び水分を含有する空気を加圧して水分選択型吸着剤吸着塔に導入して吸着剤と接触させて水分を吸着剤に吸着させてVOCと分離し、続いて低温に冷却された蓄熱材充填塔に導入して蓄熱材と接触させて冷却し、最寒冷温度になるように冷却器で冷却してVOCを液化回収し、流過する低温、低VOC、低水分濃度の空気を減圧して、他の蓄熱材充填塔に導入し蓄熱材と接触させて冷熱を回収して昇温し、空気を減圧して他の水分選択型吸着剤吸着塔に導入して吸着剤と接触させて水分を吸着剤から脱着させて水分吸着剤を再生し、水分が破過する前に塔を切り替えて水分除去、冷熱の回収を行ない、流過した窒素から水分を除去した後、VOC選択型吸着剤の高温再生に使用することにより連続的に低温液化条件でのVOC回収方法の成立することを見いだした。

20

## 【0008】

かくして、本発明によれば、下記の1～8の発明を提供する：

30

1. 少なくとも2塔式の吸着塔の1塔に於いて、揮発性有機化合物(以下VOC)及び水分を含有する空気を相対的低温でVOC吸着塔に導入してVOC選択型吸着剤と接触させてVOCを吸着剤に吸着させて空気を系外に放出し、吸着したVOCを相対的高温で窒素を使用して脱着して、VOC処理ガスを減容濃縮し、減容濃縮したVOCガスを少なくとも2塔式の吸着塔の1塔に於いて、揮発性有機化合物及び水分を含有する窒素を加圧して水分吸着塔に導入して水分選択型吸着剤と接触させて水分を吸着剤に吸着させてVOCと分離し、続いて最寒冷温度になるように冷却器で冷却してVOCを液化回収し、流過する低VOC、低水分濃度の窒素を減圧して、他の水分吸着した水分選択型吸着剤吸着塔に導入して吸着剤と接触させて水分を吸着剤から脱着させて水分吸着剤を再生し、水分が破過する前に塔を切り替えて水分除去し、流過した窒素を水分除去した後、VOC選択型吸着剤の高温再生に使用する温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

40

2. 上記1において、少なくとも2塔式のVOC選択型吸着剤を充填したVOC吸着塔の代わりに、低温吸着ゾーンと高温再生ゾーンを有するローター式のVOC吸着塔を使用し、高温再生ゾーンのパージガスに窒素を使用し、低温液化凝縮器でVOCを液化回収した後、流過した窒素を水分除去後、VOC選択型吸着剤の高温再生に使用する、温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

3. 同様に上記1において、少なくとも2塔式のVOC選択型吸着剤を充填したVOC吸着塔の代わりに、低温吸着ゾーンと高温再生ゾーンを有するローター式のVOC吸着塔を使用し、高温再生ゾーンのパージガスに高温空気を使用し、低温液化凝縮器でVOCを液化回収した後、流過した不凝縮VOCおよび水分を含有する空気をVOC選択型吸着剤の

50

低温吸着ゾーンに還流する、温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

4. VOC選択型吸着剤が、シリカライト、USM、      、USY、MPSからなる群より選ばれる一種以上である、上記1記載のVOC、水分含有空気からの水分除去後の温度スイング法VOC濃縮、低温液化VOC回収方法。

5. 水分選択型吸着剤が、K-A、Na-A、Na-K-A及びCa-Aからなる群より選ばれる一種以上である、上記1記載のVOC、水分含有空気からの水分除去後の低温液化VOC回収方法。

6. 水分選択型吸着剤が、表面が液相で有機ケイ素化合物の加水分解生成物によりシリカコートされたK-A、Na-A、Na-K-A及びCa-Aからなる群より選ばれる一種以上である、上記1記載のVOC、水分含有空気からの水分除去後の低温液化VOC回収方法。

10

7. 水分選択型吸着剤が、表面が気相で有機ケイ素化合物の加水分解生成物によりシリカコートされたK-A、Na-A、Na-K-A及びCa-Aからなる群より選ばれる一種以上である、上記1記載のVOC、水分含有空気からの水分除去後の低温液化VOC回収方法。

8. 水分選択型吸着剤が、八ニカム形成された、上記1～7のいずれかーに記載の水分除去、冷熱の回収を行う、低温液化VOC回収方法。

【発明の効果】

【0009】

本方法においてはVOCと水分を含有する原料ガスを、室温近傍の相対的低温でVOC選択型吸着剤で吸着して、無害化した空気を系外に放出し、吸着したVOCを相対的高温で窒素を使用して、VOCを脱着して4～12倍程度に減容濃縮するため、後段の低温液化VOC回収装置が小型化でき、パージガスとして窒素を使用することから、高温再生時の回収VOCの劣化、VOC吸着剤の劣化を回避でき、またVOC回収時の引火、爆発等も回避できる。大気圧近傍の減容濃縮されたVOCの回収では、VOCを殆ど吸着しない水分吸着剤を充填された吸着塔で行われ、VOCを除去された窒素は前段のVOC吸着剤の再生に使用されるため、本方法においてはVOC含有窒素中のVOCを室温以下の低温で液化、回収をすることが出来る。このため回収工程は窒素雰囲気を実施されるため安全であり、またVOCは劣化することなく回収され、VOC吸着剤も劣化されることがない。本方法を採用することにより、コンパクトで、窒素雰囲気で作られる安全な操作で、省エネルギーの、回収溶剤及び吸着剤の劣化のないVOCの回収装置を提供することが可能である。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の第一の実施態様を示す。

【図2】本発明の第二の実施態様を示す。（実施例4）

【図3】本発明の第三の実施態様を示す。（実施例5）

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明において用いるVOC選択型吸着剤は、シリカライト、USM、      、USY、MPSからなる群より選ばれる一種以上であり、また、本発明において用いる水分選択型吸着剤は、K-A、Na-A、Na-K-A及びCa-Aからなる群より選ばれる一種以上である。ここでNa-K-Aは、Na-A型ゼオライトのNaの一部をKに交換して熱処理することにより孔径を縮小させたものであり、この調製法は非特許文献1に記載されている。

40

上記VOC選択型吸着剤は、VOC-水分2成分系において高いVOC/水分分離係数を有すると判断され、水分選択型吸着剤は、VOC-水分2成分系において高い水分/VOC分離係数を有すると判断される。

【0012】

水分選択型吸着剤としては、表面が液相又は気相で有機ケイ素化合物の加水分解生成物

50

によりシリカコートされたK - A、Na - A、Na - K - A及びCa - Aからなる群より選ばれる一種以上であるのが好ましい。有機ケイ素化合物の加水分解生成物を気相又は液相で上記吸着剤結晶表面にシリカコートすることにより、水分選択性が強化される。

【0013】

本発明において用いる結晶表面にシリカコートを施した水分選択型吸着剤は、溶剤、例えばメチルアルコールにスラリー状にゼオライトパウダーを懸濁させ、これにテンプレート、例えばテトラエトキシオルソシリケート(TEOS)を結晶表面に必要な厚さに相当する量を加え、これにH<sub>2</sub>O/TEOS比5~20程度で水分を加えると、シリカが析出する。

【0014】

コーティング終了後、シリカゾルを加えてゼオライト：シリカゾル：脱イオン水 = 5 ~ 30 : 1 ~ 10 : 100程度でスラリーを調製し、これをハニカム基材に浸漬して担持させ、温度約90~150で約0.5~3時間表面水分を除去し、約30~80/hで昇温して約250~450、約0.5~3時間保持してケイ酸の脱水を完了してゼオライト結晶表面のSi-O-Siのネットワークを完成し且つ、脱水による活性化が終了する。このコーティング条件で結晶表面に0.05~0.1μmのシリカ薄膜が生成する。

【0015】

又同じくTEOS(tetra-ethyl-ortho-silicate)、TMOS(tetra-methyl-ortho-silicate)含有アンモニア蒸気をA型ゼオライトのパウダーに吸着させるとA型ゼオライト結晶の表面でTEOS、TMOSの加水分解によりSi-O-Siのネットワークが構成されてシリカ薄膜が生成する。

【0016】

シリカコートを施したK - A、Na - A、Na - K - A及びCa - Aゼオライトは、これらの内の二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】

本発明において用いる結晶表面にシリカコートを施した吸着剤は、ハニカム形成されたものを用いれば、吸着剤吸着塔を通過する際の圧損が小さくなることから望ましい。ハニカムの調製法としては、アルミノシリケートの基材に当該ゼオライトとシリカゾル等の無機バインダーの混合スラリーに浸漬して、これを乾燥するとゼオライトが担持される。浸漬と乾燥を数回繰り返すと所定の担持量に達する。(高密度0.3以上、ゼオライト担持量0.1g/ml以上)これを350以上、1時間焼成するとゼオライトの基材への固定と活性化が達成される。

他の方法としてはアルミノシリケートファイバー、当該ゼオライト、無機バインダー、セルロースでゼオライト含有ペーパーを調製し(抄紙し)、この一部を段繰り機で波形に成型し、平板と波形板を交互に積層することでハニカムを成型する。これを350以上、1時間焼成するとゼオライトの基材への固定と活性化が達成される。

【0018】

[VOC吸着塔]

第1ステップ(A塔-吸着工程、B塔-再生工程)

図1に於いて、VOC、水分を含有する空気を流路1、ブロー2からバルブ3aを通じてVOC/水分選択性の高いVOC吸着剤5の充填されたVOC吸着塔4aに、吸着温度約5~50で供給されるとVOCのみが選択的に吸着されてVOCを除去された空気が塔後方から流過し、バルブ6a、流路7を通じて系外に放出される。この時、VOC吸着塔4bは前回の吸着工程で吸着されたVOCを保有しており、これを液化回収工程から還流しヒータ29で昇温された窒素はVOC吸着剤5と接触して、減容濃縮して脱着される。流路12から流過した減容濃縮したVOC含有窒素は低温液化回収ユニットのブロー13に供給される。

【0019】

第2ステップ(A塔-再生工程、B塔-吸着工程)

ここで第1ステップと同じ操作をA塔とB塔を変更して、第2ステップで実施する。

【0020】

[PSA-VOC低温液化回収]

第1ステップ(A塔-吸着工程、B塔-向流パージ工程)

図1に於いて、VOC、水分を含有する窒素を流路12、ブロー13からバルブ14aを通じて水分/VOC選択性の高い水分吸着剤16の充填された水分吸着塔15aに、吸着圧力約110~150kPaで供給されると水分のみが選択的に吸着されてVOCを含有する室温、超乾燥状態の窒素が塔後方から流過し、減圧弁17a、バルブ18aを通じて蓄熱材20の充填された蓄熱材充填塔19aに供給される。この時、塔19aは前回の再生工程で回収された冷熱により冷却されており、VOC含有、室温の乾燥窒素と接触して、蓄熱材20は昇温し、乾燥窒素は冷却される。流路22から流過した低温、VOC含有乾燥窒素はチラーユニット23で最寒冷に冷却されて、流路25からVOCが液化回収される。未回収VOCを含有する低温、超乾燥窒素は流路24から蓄熱材20の充填された蓄熱材充填塔19bに供給され蓄熱材20は冷却されて、乾燥窒素は昇温する。昇温した乾燥窒素はバルブ18b、減圧弁17bを通じて水分吸着剤16の充填された水分吸着塔15bに向流に供給される。ここで吸着塔15bは、バルブ21bを通じて真空ポンプ26で排気されるため、再生圧力約50~80kPaの低圧で吸着された水分は脱着して再生される。ここで蓄熱材としては0.5~10mmの鉄、アルミニウム等の金属球で構成される。流過した水分含有窒素はチラーユニット27で冷却されて流路28から水分が除去され、ヒータ29にパージガスとして還流する。

10

20

【0021】

第2ステップ(A塔-吸着工程、B塔-昇圧工程)

水分吸着塔15bの水分吸着剤16の再生が終了し、水分吸着塔15aの水分吸着帯が塔後方に達する直前に、バルブ14bを閉じると蓄熱材充填塔19b、水分吸着塔15bの塔内圧力は吸着圧力とほぼ等しい圧力に昇圧して第2ステップは終了する。

【0022】

ここで第1~2ステップと同じ操作をA塔とB塔を変更して、第3~4ステップで実施する。本装置による温度スイング法VOC濃縮、水分吸着除去、蓄熱式冷熱回収を行う、低温液化VOC回収方法のシーケンスを表1に示す。

【表 1】

表1 TSA-VOCにより減容濃縮したVOC、水分含有空気からの水分除去、低温凝縮によるVOC回収のシーケンス

TSA-VOC

ステップ	1	2
塔		
VOC吸着塔A	吸着	再生
VOC吸着塔B	再生	吸着

バルブ3a	○	
バルブ3b		○
バルブ6a	○	
バルブ6b		○
バルブ8a		○
バルブ8b	○	
バルブ9a		○
バルブ9b	○	
原料ブロー	○	○
窒素ブロー	○	○
ヒーター	○	○

10

ステップ	1	2	3	4
塔				
水分吸着塔A	吸着	吸着	向流バージ	昇圧
水分吸着塔B	向流バージ	昇圧	吸着	吸着
蓄熱式熱交換器A塔	VOC含有空気冷却	VOC含有空気冷却	冷熱回収	VOC含有空気冷却
蓄熱式熱交換器B塔	冷熱回収	冷熱回収	VOC含有空気冷却	冷熱回収

20

バルブ14a	○	○		
バルブ14b			○	○
バルブ17a	○	○	○	○
バルブ17b	○	○	○	○
バルブ21a			○	
バルブ21b	○			
真空ポンプ	○	○	○	○
ブロー	○	○	○	○
チラーユニット	○	○	○	○

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

## 【0023】

## [TSA-VOC減容濃縮工程]

図1に於いて、アセトン1,800ppm、水分2.5vol%を含有する空気150m<sup>3</sup>N/hを流路1、ブロー2からバルブ3aを通じてアセトン/水分選択性の高いアセトン吸着剤5の充填されたアセトン吸着塔4aに、吸着温度約25で供給されるとアセトンのみが選択的に吸着されて、アセトン濃度180ppmの低アセトン濃度の空気が塔4a後方から流過し、バルブ6a、流路7を通じて系外に放出される。この時、アセトン吸着塔4bは前回の吸着工程で吸着されたアセトンを保有しており、これを液化回収工程から還流したヒータ29で昇温された窒素はアセトン吸着剤5と接触して、減容濃縮して脱着される。流路12から流過した、アセトン濃度13,500ppm、流量20m<sup>3</sup>N/hのバージガスが、低温液化回収ユニットのブロー13に供給される。

30

## 【0024】

## [PSA-VOC低温液化回収]

引き続き、図1に於いて、アセトン、水分を含有する窒素を流路12、ブロー13からバルブ14aを通じて水分/アセトン選択性の高い水分吸着剤16の充填された水分吸着塔15aに、吸着圧力約110~150kPaで供給されると水分のみが選択的に吸着されてアセトンを含有する25、露点-68の超乾燥状態の窒素が塔後方から流過し、減圧弁17a、バルブ18aを通じて蓄熱材20の充填された蓄熱材充填塔19aに供給される。この時、塔19aは前回の再生工程で回収された冷熱により-55~-60に冷却されており、アセトン含有乾燥窒素と接触して、蓄熱材20は昇温し、乾燥窒素は-55に冷却される。流路22から流過した低温、アセトン含有乾燥窒素はチラーユニット23で-60に冷却されて、流路25からアセトンが液化回収される。アセト

40

50

ン濃度 1, 400 ppm の未回収アセトンを含む低温、超乾燥窒素は流路 24 から蓄熱材 20 の充填された蓄熱材充填塔 19 b に供給され蓄熱材 20 は冷却されて、乾燥窒素は 20 に昇温する。昇温した乾燥窒素はバルブ 18 b、減圧弁 17 b を通じて水分吸着剤 16 の充填された水分吸着塔 15 b に向流に供給される。ここで吸着塔 15 b は、バルブ 21 b を通じて真空ポンプ 26 で排気されるため、再生圧力約 50 ~ 80 kPa の低圧で、吸着された水分は脱着して再生される。ここで蓄熱材としては 0.5 ~ 10 mm の鉄、アルミニウム等の金属球で構成される。真空ポンプ 26 から流過した水分含有窒素はチラーユニット 27 で 5 に冷却されて、流路 28 から水分が液化除去されて、乾燥窒素は再生用パージガスとしてヒータ 29 に還流する。

#### 【0025】

この工程が終了すると、第 1 ~ 2 ステップと同じ操作を A 塔と B 塔を変更して、第 3 ~ 4 ステップで実施する。

#### 【実施例 1】

#### 【0026】

水分選択型吸着剤サンプル 1-1 ~ 1-12、比較例 13、14 及 VOC 選択型吸着剤サンプル 2-1 ~ 2-5 による、a) 水分選択型吸着剤としての各種ゼオライト系水分吸着剤の調製、b) 同左性能評価および、c) VOC 選択型吸着剤としての、各種ゼオライト系 VOC 吸着剤の性能評価を行った。

本発明の有効性を確認するため充填塔 4 a、4 b の VOC 選択型吸着剤八ニカム 5 として、シリカライト、USM、、USY、MPS の八ニカムを調製し、入口ガス量 80 m<sup>3</sup> N/h、入口ガス組成としてアセトン 1, 800 ppm、水分 2.5 vol%、残ガス空気条件で、TSA-VOC 減容濃縮ユニットと PSA-VOC 低温液化回収ユニットから構成される VOC 回収装置の性能を評価した。

#### 【0027】

ここで、充填塔 15 a、15 b の水分選択型吸着剤八ニカム 16 として、K-A、Na-A、Na-K-A、K-A (10 nm)、Na-A (10 nm)、Na-K-A (10 nm)、K-A (50 nm)、Na-A (50 nm)、Na-K-A (50 nm)、K-A (100 nm)、Na-A (100 nm)、Na-K-A (100 nm) の比較評価を行った。

#### 【0028】

ここで K-A、Na-A、Na-K-A の ( ) 内はシリカコート薄膜厚さである。ここで K-A、Na-A、Na-K-A のシリカコートによるゼオライト結晶上の薄膜成長には、メチルアルコールにスラリー状にゼオライトパウダーを懸濁させ、これにテトラエトキシオルソシリケート (TEOS) を結晶表面に必要な厚さに相当する量加え、これに H<sub>2</sub>O/TEOS モル比 10 程度で水分を加えると、シリカが析出する。(今回は 1 回のコーティングで 10 ~ 20 nm のシリカが析出するように調整し、今回は 3 回で 50 nm、5 回で 100 nm になるように調整した。)

#### 【0029】

コーティング終了後、八ニカム基材に浸漬して嵩比重 0.4 程度に担持した後、110 で 1 時間表面水分を除去した後に、50 /h で昇温して 350 にし、350 で 1 時間保持してケイ酸の脱水を完了してゼオライト結晶表面の Si-O-Si のネットワークを完成し且つ、脱水による活性化が終了する。

#### 【0030】

水分選択型吸着剤 SAMPLE # 1-1 ~ 1-12、比較例 13、14 及 VOC 選択型吸着剤 SAMPLE # 2-1 ~ 2-5 を使用した TSA-VOC 減容濃縮ユニットと PSA-VOC 低温液化回収ユニットから構成される VOC 回収装置の性能を表 2 に示す。(SAMPLE # 14, 15 は比較参照品)

#### 【0031】

10

20

30

40

【表 2】

第2表	SAMPLE#	VOC選択型吸着剤	水分選択型吸着剤	水分吸着塔出口水分濃度 (ppm)	VOC吸着塔出口アセトン濃度 (ppm)
	1-1	シリカライト	K-A	5	120
	1-2/2-1	シリカライト	Na-K-A	4	120
	1-3	シリカライト	Na-A	3	120
	1-4	シリカライト	Ca-A	2	120
	1-4	シリカライト	K-A(10nm)	6	120
	1-5	シリカライト	Na-K-A(10nm)	6	120
	1-6	シリカライト	Na-A(10nm)	4	120
	1-7	シリカライト	K-A(50nm)	8	120
	1-8	シリカライト	Na-K-A(50nm)	8	120
	1-9	シリカライト	Na-A(50nm)	6	120
	1-10	シリカライト	K-A(100nm)	12	120
	1-11	シリカライト	Na-K-A(100nm)	10	120
	1-12	シリカライト	Na-A(100nm)	8	120
	1-13	シリカライト	Na-mordenite	2	400
	1-14	シリカライト	Na-X	1.5	1100
	2-1	シリカライト	Na-K-A	4	120
	2-2	USM	Na-K-A	4	240
	2-3	$\beta$	Na-K-A	4	130
	2-4	USY	Na-K-A	4	160
	2-5	MSP	Na-K-A	4	300

10

## [TSA-VOC減容濃縮工程]

吸着温度	25 °C
再生温度	120 °C
入口ガス量	80 m <sup>3</sup> N/h
サイクルタイム	40 分
吸着時間	20 分
再生時間	20 分
塔形状	15cm $\phi$ × 100cm、2塔式
入口ガス組成	アセトン 1800 ppm 水分 2.5 vol%
	バランスガス 空気
脱着ガス組成	窒素
VOC吸着剤	Saple# 2-1~2-5

20

## [PSA-VOC低温液化回収]

吸着圧力	120 kPa
再生圧力	80 kPa
入口ガス量	10 m <sup>3</sup> N/h
サイクルタイム	5 分
吸着時間	2.5 分
再生時間	2.5 分
塔形状	0.6m $\phi$ × 2m、2塔式
入口ガス組成	アセトン 14400 ppm 水分 2.5 vol%
	バランスガス 窒素
凝縮温度	-60 °C
水分吸着剤	Saple# 1-1~1-15

30

## 【0032】

いずれもアセトン回収率90%以上、水分吸着塔出口露点 - 60 を下回っており、本発明の有効性が示される。VOC選択型吸着剤としては、いずれの高SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比のゼオライトおよびメソポーラスシリカも高いアセトン吸着性能を示しており、特にシリカライト、USYが高いアセトン吸着性能を示した。また水分選択型吸着剤としては、K-A、Na-K-A、Na-A及びこれらのシリカコート品はアセトンに対し分子篩効果を示す高い水分吸着性能を示した。特にK-A(10nm)は高い水分除去性能を示した。これは比較的大きな水分吸着速度とアセトンに対する分子篩効果を有する程度の窓径(結晶のガスの通り道)であるためと思われる。

40

## 【実施例2】

## 【0033】

次に、TSA-VOC減容濃縮ユニットのアセトン選択型吸着剤として最も性能の高いシリカライト、PSA-VOC低温液化回収ユニットの水分吸着剤として最も性能の高い

50

K - A ( 1 0 n m ) を八ニカムとして使用した、アセトン回収の結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

表3

[TSA－VOC減容濃縮工程]

吸着温度	25 °C		
再生温度	120 °C		
入口ガス量	150 m <sup>3</sup> N/h		10
サイクルタイム	40 分		
吸着時間	20 分		
再生時間	20 分		
塔形状	15cm φ × 2m、2塔式		
入口ガス組成	アセトン	1800 ppm	
	水分	2.5 vol%	
	バランスガス	空気	20
脱着ガス組成	窒素		
VOC吸着剤	シリカライト		

[PSA－VOC低温液化回収]

吸着圧力	120 kPa		
再生圧力	80 kPa		
入口ガス量	20 m <sup>3</sup> N/h		30
サイクルタイム	5 分		
吸着時間	2.5 分		
再生時間	2.5 分		
塔形状	6cm φ × 2m、2塔式		
入口ガス組成	アセトン	13500 ppm	
	水分	2.5 vol%	
	バランスガス	窒素	40
凝縮温度	-60 °C		
水分吸着剤	K-A(10nm)		

【 0 0 3 5 】

同じく、物質収支を表 4 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 4】

[TSA-VOC減容濃縮工程]

	Line	TSA-入口	TSA-出口	TSA脱着出口
組成	濃度	0	1	2
アセトン	[-v/v]	1.80E-03	1.99E-04	1.35E-02
H2O	[-v/v]	4.00E-02	3.49E-02	4.00E-02
Air	[-v/v]	9.58E-01	9.65E-01	0.00E+00
N2	[-v/v]	0.00E+00	0.00E+00	9.45E-01
total	[-v/v]	1.000	1.000	1.000
流量				
アセトン	[m <sup>3</sup> N/h]	0.30	0.03	0.27
H2O	[m <sup>3</sup> N/h]	6.00	5.20	0.80
Air	[-v/v]	143.70	143.70	0.00
N2	[m <sup>3</sup> N/h]	0.00	0.00	18.90
total	[m <sup>3</sup> N/h]	150.00	148.94	20.00

10

[PSA-VOC低温液化回収]

	Line	PSA-入口	PSA-出口	真空ポンプ出口	凝縮器出口	凝縮液
組成	濃度	0	1	2	3	4
アセトン	[-v/v]	0.014	0.014	0.079	0.002	0.246
H2O	[-v/v]	0.040	0.000	0.229	0.000	0.729
N2	[-v/v]	0.945	1.000	0.684	0.000	0.000
total	[-v/v]	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
流量						
アセトン	[m <sup>3</sup> N/h]	0.27	0.27	0.27	0.00	0.27
H2O	[m <sup>3</sup> N/h]	0.80	0.00	0.79	0.00	0.79
N2	[m <sup>3</sup> N/h]	18.90	18.90	2.36	2.36	0.00
total	[m <sup>3</sup> N/h]	20.00	18.90	3.45	2.37	1.09

凝縮液	
0.174	w/w
0.817	w/w
1.000	w/w
0.69	kg/h
3.25	kg/h
3.98	kg/h

20

【0037】

原料流量 150 m<sup>3</sup> N/h、アセトン 1,800 ppm において出口アセトン濃度を 180 ppm に設定したので、アセトン回収率は 90% となっている。吸着したアセトンは窒素 20 m<sup>3</sup> N/h、温度 120 で脱着したので脱着アセトンは 7.5 倍に濃縮されアセトン濃度は 14,000 ppm に達した。これを脱水後、-60 で液化回収したため不凝結ガス濃度は 1,200 ppm となり供給されたアセトンの 90% が回収され、不凝結ガスは脱水後、パージ窒素として循環使用した。窒素の回収率は 99% であり、パージガスに窒素を使用したことから、吸着剤表面でのアセトンの熱分解は抑制され、また吸着剤の劣化も同じく抑制された。

30

【実施例 3】

【0038】

次に、TSA-VOC 減容濃縮ユニットの酢酸エチル選択型吸着剤として最も性能の高いシリカライト、PSA-VOC 低温液化回収ユニットの水分吸着剤として最も性能の高い K-A (10 nm) を八ニカムとして使用した、酢酸エチル回収の結果を表 5 に示す。

【0039】

【表5】

表5

[TSA-VOC減容濃縮工程]

吸着温度	25 °C		
再生温度	120 °C		
入口ガス量	150 m <sup>3</sup> N/h		
サイクルタイム	40 分		10
吸着時間	20 分		
再生時間	20 分		
塔形状	15cm φ × 2m、2塔式		
入口ガス組成	酢酸エチル	3500 ppm	
	水分	2.5 vol%	
	バランスガス	空気	
脱着ガス組成	窒素		
VOC吸着剤	シリカライト		20

[PSA-VOC低温液化回収]

吸着圧力	120 kPa		
再生圧力	80 kPa		
入口ガス量	20 m <sup>3</sup> N/h		
サイクルタイム	5 分		30
吸着時間	2.5 分		
再生時間	2.5 分		
塔形状	6cm φ × 2m、2塔式		
入口ガス組成	酢酸エチル	26250 ppm	
	水分	2.5 vol%	
	バランスガス	窒素	
凝縮温度	-60 °C		
水分吸着剤	K-A(10nm)		40

【0040】

同じく、物質収支を表6に示す。

【表 6】

[TSA-VOC減容濃縮工程]

	Line	TSA-入口	TSA-出口	TSA脱着 出口
組成	濃度	0	1	2
酢酸エチル	[-v/v]	3.50E-03	2.00E-04	2.63E-02
H2O	[-v/v]	4.00E-02	3.50E-02	4.00E-02
Air	[-v/v]	9.57E-01	9.65E-01	0.00E+00
N2	[-v/v]	0.00E+00	0.00E+00	9.34E-01
total	[-v/v]	1.000	1.000	1.000
流量				
酢酸エチル	[m <sup>3</sup> N/h]	0.30	0.03	0.53
H2O	[m <sup>3</sup> N/h]	6.00	5.20	0.80
Air	[-v/v]	0.00	0.00	18.68
N2	[m <sup>3</sup> N/h]	150.00	148.70	20.00
total	[m <sup>3</sup> N/h]	150.00	148.94	20.00

10

[PSA-VOC低温液化回収]

	Line	PSA-入口	PSA-出口	真空ポンプ 出口	凝縮器 出口	凝縮液
組成	濃度	0	1	2	3	4
酢酸エチル	[-v/v]	0.026	0.028	0.144	0.002	0.396
H2O	[-v/v]	0.040	0.000	0.217	0.000	0.604
N2	[-v/v]	0.934	1.000	0.639	0.000	0.000
total	[-v/v]	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
流量						
酢酸エチル	[m <sup>3</sup> N/h]	0.53	0.52	0.52	0.00	0.52
H2O	[m <sup>3</sup> N/h]	0.80	0.00	0.79	0.00	0.79
N2	[m <sup>3</sup> N/h]	18.68	18.68	2.33	2.33	0.00
total	[m <sup>3</sup> N/h]	20.00	18.68	3.65	2.34	1.31

凝縮液	
1.000	w/w
0.000	w/w
1.000	w/w
2.04	kg/h
0.00	kg/h
2.04	kg/h

20

## 【0041】

原料流量 150 m<sup>3</sup> N/h、酢酸エチル 3,500 ppm において出口酢酸エチル濃度を 200 ppm に設定したので、酢酸エチル回収率は 94% となっている。吸着した酢酸エチルは窒素 20 m<sup>3</sup> N/h、温度 120 で脱着したので脱着酢酸エチルは 7.5 倍に濃縮され酢酸エチル濃度は 26,000 ppm に達した。これを脱水後、-60 で液化回収したため不凝結ガス濃度は 1,200 ppm となり供給された酢酸エチルの 95% が回収され、不凝結ガスは脱水後、パージ窒素として循環使用した。窒素の回収率は 99% であり、パージガスに窒素を使用したことから、吸着剤表面での酢酸エチルの熱分解は抑制され、また吸着剤の劣化も同じく抑制された。

30

## 【実施例 4】

## 【0042】

次に、最近普及している八ニカムロータを使用し、VOC を減容濃縮した後、PSA-VOC で液化回収する方法のフローシートを図 2 に示す。VOC としてトルエン濃度 5,000 ppm を含有する空気 150 m<sup>3</sup> N/h を流路 31 から USY 八ニカム 34 の充填した八ニカムロータ 33 に供給して、吸着ゾーン 33a において出口トルエン濃度 100 ppm になるように除去し、流路 32、ブロー 35 から系外に放出される。吸着したトルエンは脱着ゾーン 33b において、脱着工程のパージガスとして温度 120、流量 20 m<sup>3</sup> N/h の高温窒素を使用し、ヒータ 29 から供給して脱着し、ブロー 11、流路 12 から PSA-VOC に、流量 20 m<sup>3</sup> N/h、トルエン濃度 30,000 ppm で供給される。水分選択型吸着剤 16 としては最も性能の高い K-A (10 nm) を八ニカムとして使用した。PSA-VOC 液化回収ユニットにおいて不凝結ガス濃度 50 ppm まで除去され、水分含有窒素はチラーユニット 27 で露点 5 まで冷却され、水分は流路 28 から系外に除去される。窒素をパージガスに使用することから回収トルエンおよび USY の劣化は回避された。八ニカムロータでは流量の約 5% がリークすることから、窒素を 1 m<sup>3</sup> N/h 程度を補充した。

40

## 【実施例 5】

## 【0043】

同じく、最近普及している八ニカムロータの従来での使用法での、VOC を減容濃縮した

50

後、P S A - V O Cで液化回収する方法のフローシートを図3に示す。V O Cとしてトルエン濃度5 0 0 p p mを含有する空気1 5 0 m<sup>3</sup> N / hを流路3 1からU S Yハニカム3 4の充填したハニカムロータ3 3に供給して、吸着ゾーン3 3 aにおいて出口トルエン濃度5 0 p p mになるように除去し、流路3 2、ブロー3 5から系外に放出される。吸着したトルエンは脱着ゾーン3 3 bにおいて、脱着工程のパージガスとして温度1 2 0、流量2 0 m<sup>3</sup> N / hの高温空気を使用し、ヒータ3 6から供給して脱着し、ブロー1 1、流路1 2からP S A - V O Cに、流量2 0 m<sup>3</sup> N / h、トルエン濃度3, 0 0 0 p p mで供給される。水分選択型吸着剤1 6としては最も性能の高いK - A ( 1 0 n m ) をハニカムとして使用した。P S A - V O C液化回収ユニットにおいて不凝結ガス濃度5 0 p p mまで除去され、流路3 7から流路3 1に還流され最大のトルエン回収率での回収が行われる。空気をパージガスに使用することから回収トルエンおよびU S Yは、5 % / 年程度の劣化が進行するが、パージガスとして窒素を使用する必要がなく、またP S A - V O Cから放出される不凝結ガスは脱湿することなく還流できるので装置構成は簡略化される。

10

【産業上の利用可能性】

【0044】

V O Cガスを含む各種排気ガスよりV O Cを回収することができ、外部に排出しない。また、回収されたV O Cは殆ど劣化しておらず、V O Cを低コスト、高効率に回収し、完全再利用することができる。前処理系で4 ~ 1 2 倍の減容濃縮ができるので、安価でコンパクトなV O C回収ユニットが提供できる。

20

【符号の説明】

【0045】

[ T S A - V O C 減容濃縮ユニット ( 2 塔式 ) ]

- ・ 7, 1 2 流路
- 2, 1 1 ブロー
- 3 a, 3 b . 6 a, 6 b, 8 a, 8 b, 9 a, 9 b 自動弁
- 4 a, 4 b V O C 吸着塔
- 5 V O C 選択型吸着剤
- 1 8 減圧弁

[ T S A - V O C 減容濃縮ユニット ( ハニカムロータ ) ]

- 3 1, 3 2, 3 7 流路
- 3 5 ブロー
- 3 3 ハニカムロータ
- 3 3 a 吸着ゾーン
- 3 3 b 加熱再生ゾーン
- 3 6 ヒータ

30

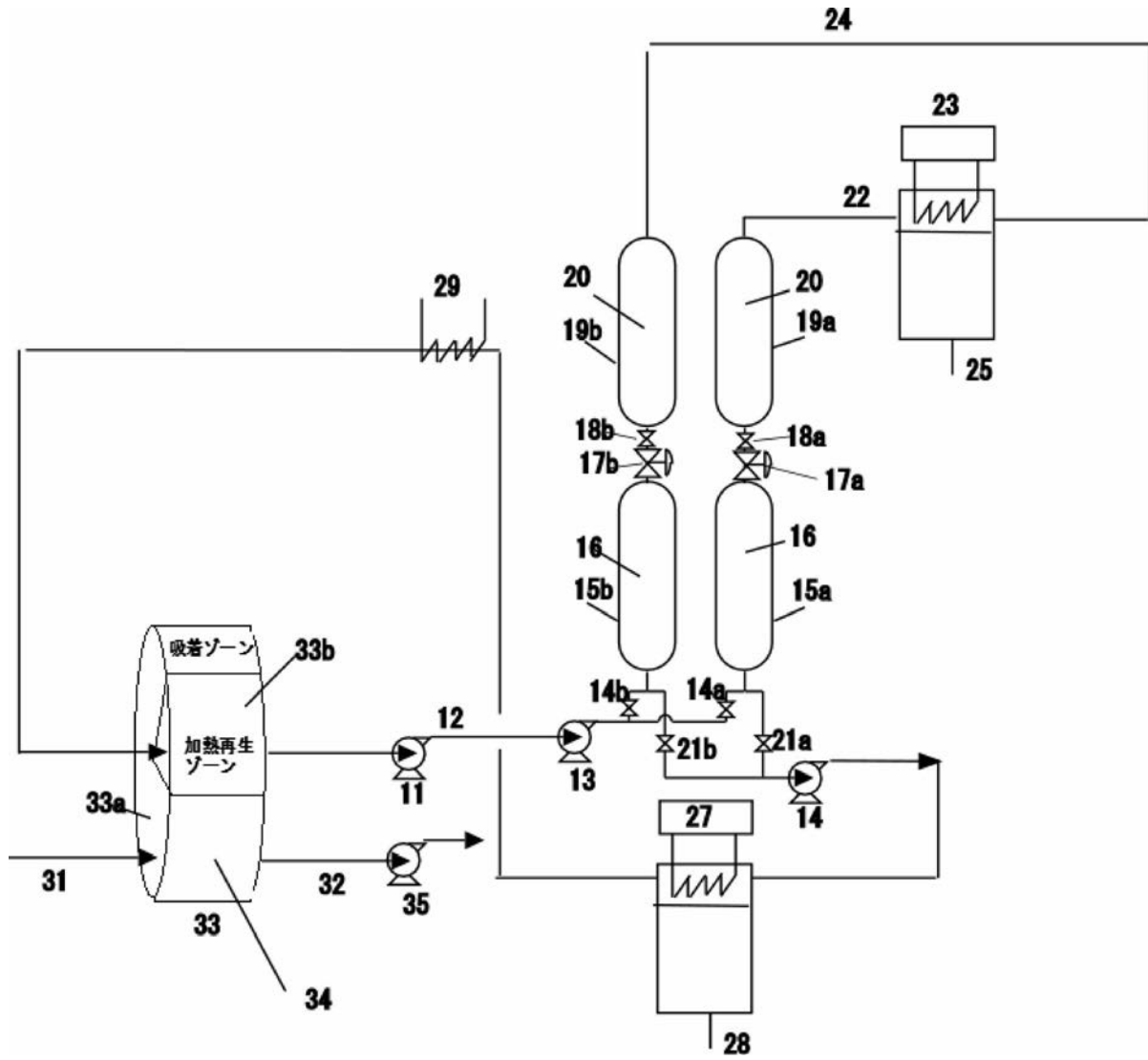
[ P S A - V O C 液化回収ユニット ]

- 1 2, 2 2, 2 4, 2 8 流路
- 1 3 ブロー
- 1 4 a, 1 4 b . 1 8 a, 1 8 b, 2 1 a, 2 1 b 自動弁
- 1 5 a, 1 5 b 水分吸着塔
- 1 6 水分選択型吸着剤
- 1 7 a, 1 7 b 減圧弁
- 1 9 a, 1 9 b 蓄熱材充填塔
- 2 0 蓄熱材
- 2 3, 2 7 チラーユニット
- 2 6 真空ポンプ

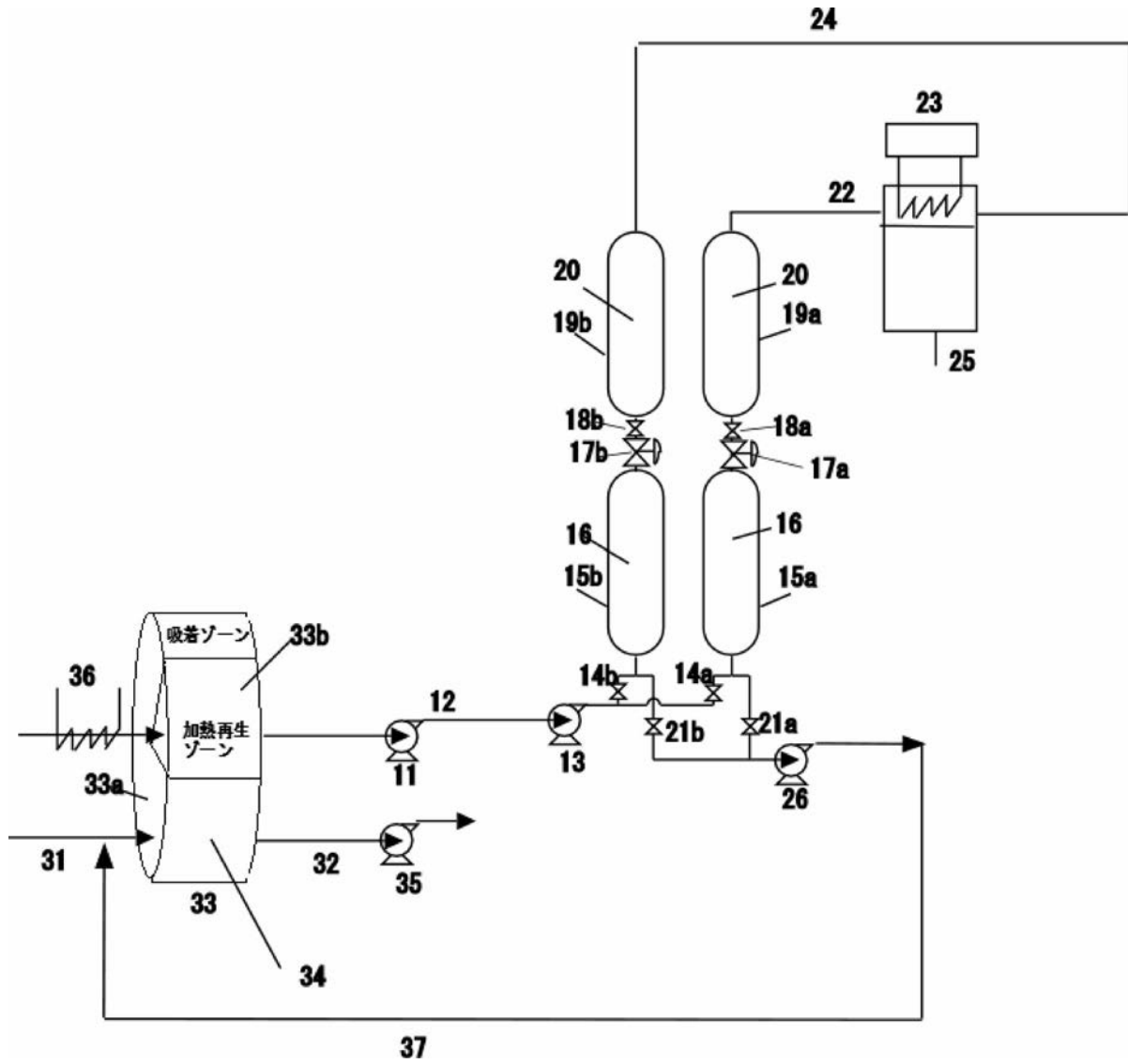
40



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>B 0 1 J 20/10 (2006.01)</i>		B 0 1 J 20/10	C
<i>B 0 1 J 20/18 (2006.01)</i>		B 0 1 J 20/18	D
<i>B 0 1 J 20/34 (2006.01)</i>		B 0 1 J 20/18	E
		B 0 1 J 20/34	F

(72)発明者 王 鴻香  
長崎県長崎市扇町12番15-301号

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開平01-151921(JP,A)  
特開平08-299740(JP,A)  
特開2002-058952(JP,A)  
特開2007-083238(JP,A)  
特開2008-055386(JP,A)  
特開2008-161743(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 0 1 D 5 3 / 0 2 - 5 3 / 1 2  
B 0 1 D 5 3 / 2 6 - 5 3 / 2 8  
B 0 1 D 5 3 / 3 4 - 5 3 / 8 5  
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4