(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3570732号

(P3570732)

(45)発行日　平成16年9月29日(2004.9.29)　(24)登録日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C01B 7/01	C01B	7/01	D
B01D 53/04	B01D	53/04	B
B01D 53/26	B01D	53/26	102
C01B 7/07	C01B	7/07	A

請求項の数 15　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平4-135101
(22)出願日　平成4年5月27日(1992.5.27)
(65)公開番号　特開平5-155603
(43)公開日　平成5年6月22日(1993.6.22)
審査請求日　平成10年6月12日(1998.6.12)
(31)優先権主張番号　特願平3-121682
(32)優先日　平成3年5月28日(1991.5.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平3-121688
(32)優先日　平成3年5月28日(1991.5.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平3-136385
(32)優先日　平成3年6月7日(1991.6.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(72)発明者　神野　嘉嗣
福岡県大牟田市浅牟田町３０　三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　浦　雅章
福岡県大牟田市浅牟田町３０　三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　伊藤　洋之
福岡県大牟田市浅牟田町３０　三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　鶴田　智
福岡県大牟田市山下町３５番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塩素ガスの濃縮方法および装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

塩素ガスを吸着する吸着剤が充填された複数の吸着塔に、不純物を含む塩素ガスを供給し塩素ガスを優先的に吸着させ、その後、ガスの供給を停止し、ガス供給時よりも低い圧力下で脱着を行い、供給ガスの塩素濃度よりも高い塩素濃度のガスを得る操作を交互に繰返すことによって、吸着塔に供給される不純物を含む塩素ガスを高純度に濃縮精製する圧力スイング吸着式塩素ガス濃縮精製法において、吸着操作中の吸着塔から排出される処理廃ガスを、次に吸着操作を行う吸着塔に導入することにより吸着操作を二段以上に行うことを特徴とする塩素ガスの濃縮精製法。

【請求項２】

吸着操作を二段以上に行い、更に脱着操作の開始前に、濃縮済みの高純度塩素ガスを、吸着操作の終了した吸着塔に還流させて、系内の該不純物を含む塩素ガスを置換することを特徴とする請求項１記載の塩素ガスの濃縮精製法。

【請求項３】

塩素ガス中に含まれる不純物が酸素ガスであることを特徴とする請求項１記載の塩素ガスの濃縮精製法。

【請求項４】

吸着操作中の吸着塔の吸着剤充填層の吸着状態を、塩素ガスの存在を感知するセンサーによって検出し、吸着熱による温度上昇の所定値が一分間に１．５℃になった時、該吸着塔への不純物を含む塩素ガスの供給を停止し、該吸着塔を吸着操作から脱着操作へ移行せし

めることを特徴とする請求項１記載の塩素ガスの濃縮精製法。
【請求項５】
塩素ガスの存在を感知するセンサーが、温度計であることを特徴とする請求項４記載の塩素ガスの濃縮精製法。
【請求項６】
吸着操作中の吸着塔の温度上昇の検出を、吸着剤充填層の処理廃ガス排出口から、全充填高さの１／２以内の位置において行うことを特徴とする請求項５記載の塩素ガスの濃縮精製法。
【請求項７】
塩素ガスを吸着する吸着剤がゼオライト、非ゼオライト系多孔質酸性酸化物、活性炭または分子ふるいカーボンの何れかであることを特徴とする請求項１記載の塩素ガスの濃縮精製法。
【請求項８】
塩素ガスを吸着する吸着剤がＹ型ゼオライトであることを特徴とする請求項７記載の塩素ガスの濃縮精製法。
【請求項９】
下記の（ａ）～（ｆ）の各要素、
（ａ）被処理ガス導入口および処理廃ガス排出口を具備し、且つ塩素ガスを吸着する吸着剤が充填された複数の吸着塔、
（ｂ）各吸着塔の被処理ガス導入口を連結する管路、各吸着塔の処理廃ガス排出口を連結する管路、各吸着塔から濃縮塩素ガスを脱着させて取り出すために配設された各吸着塔の被処理ガス導入口を連結する管路、一の吸着塔の処理廃ガス排出口と他の吸着塔の被処理ガス導入口を連絡する管路、濃縮塩素ガスを吸着塔へ還流するために配設された各吸着塔の被処理ガス導入口と製品ガスタンク又は濃縮精製塩素ガス圧縮機の排気口を連結する管路、
（ｃ）上記各管路のうち特定の管路を、随時特定のガスが流通できるよう流路設定するための切替弁、
（ｄ）塩素ガス脱着吸着のため、系内を減圧するための真空ポンプ、
（ｅ）濃縮精製塩素ガスの圧力を均一化するための製品タンクおよび
（ｆ）濃縮精製塩素ガスを昇圧するための圧縮機
を具備することを特徴とする塩素ガスの濃縮精製装置。
【請求項１０】
吸着塔に充填された吸着剤の充填層の上部に、塩素ガスの存在を感知するセンサーを配設し、吸着操作中の該充填層の吸着操作の終了を検出し、該吸着塔への不純物を含む塩素ガスの導入を停止して、該吸着塔を吸着操作から脱着操作へ移行せしめるよう作動する機構を具備することを特徴とする請求項９記載の塩素ガスの濃縮精製装置。
【請求項１１】
塩素ガスの存在を感知するセンサーが、温度計である請求項１０記載の塩素ガスの濃縮精製装置。
【請求項１２】
下記の（ａ）～（ｆ）の各要素、
（ａ）被処理ガス導入口および処理廃ガス排出口を具備し、且つ塩素ガスを吸着する吸着剤が充填された充填層の上部に温度計が配設された複数の吸着塔、
（ｂ）各吸着塔の被処理ガス導入口を連結する管路、各吸着塔の処理廃ガス排出口を連結する管路、各吸着塔から濃縮塩素ガスを脱着させて取り出すために配設された各吸着塔の被処理ガス導入口を連結する管路、一の吸着塔の処理廃ガス排出口と他の吸着塔の被処理ガス導入口を連結する管路、濃縮塩素ガスを吸着塔へ還流するために配設された各吸着塔の被処理ガス導入口と製品ガスタンク又は濃縮精製塩素ガス圧縮機の排気口を連結する管路、
（ｃ）上記各管路の内の特定の管路を、随時特定のガスが流通できるよう流路設定するた

めの切替弁、
（ｄ）塩素ガス脱着吸着のため、系内を減圧にするための真空ポンプ、
（ｅ）吸着操作中の吸着塔の吸着剤充填層の温度上昇を検出する計測装置および
（ｆ）上記温度上昇が所定値の範囲を超えると被処理ガスの導入を停止するように仕切弁を作動させる調節機構
を具備することを特徴とする請求項１１記載の塩素ガスの濃縮精製装置。
【請求項１３】
吸着操作中の吸着塔の温度上昇を検出する温度検出端の配設位置が吸着剤充填層の処理廃ガス排出口から全充填高さの１／２以内の位置であることを特徴とする請求項１２記載の塩素ガスの濃縮精製装置。
【請求項１４】
不純物を含む塩素ガス中の水分を除去するため、吸着塔の前に脱水装置を具備することを特徴とする請求項９記載の塩素ガスの濃縮精製装置。
【請求項１５】
脱水装置が濃硫酸を循環し被処理ガスと接触させて水分を吸収させる脱水塔であることを特徴とする請求項１４記載の塩素ガスの濃縮精製装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は圧力スイング吸着法を利用した塩素ガスの濃縮精製方法および装置に係わり、特に排出処理廃ガス中の塩素濃度を低く且つ製品濃縮塩素ガスの純度を高くするように構成された塩素ガスの濃縮精製方法及び装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
今まで知られている塩素ガスの濃縮方法は、塩素系の溶剤に塩素ガスを吸収させ、つぎに塩素ガスを蒸発させる方法、ガスを加圧・冷却して液体塩素として分離する方法、塩素をシリカゲルに吸着させる方法（米国特許第１，６１７，３０５号）等である。しかし、塩素系の溶剤を使用する方法は環境に与える影響等により今後、規制を受ける方向にあり好ましい方法ではない。
【０００３】
一方、加圧・冷却して液化する方法も圧縮機や冷凍機を必要とし有利な方法とは言い難い。シリカゲルに吸着させる方法も効率が悪く工業的に有利な方法でなく今まで利用されてきていない。特に低濃度から高濃度までの塩素ガスを濃縮する際に排ガス中に塩素ガスを排出しないで処理出来る工業的に有効な方法および装置が無かった。
【０００４】
このように、不純物を含む塩素ガスを濃縮精製する場合、工業的に有効な方法および装置は無かった。また、塩素ガスを含む混合ガス中の塩素を分離する場合、特に塩素濃度が比較的低く水分を含有したガスから塩素を分離し濃縮する際に有効な方法がなかった。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は不純物を含有した塩素ガスを濃縮精製する際に、溶媒を使用せず、また塩素の液化も必要としないで高純度塩素を得、しかも排出処理廃ガス中の塩素をほとんど無くすことができる塩素ガス濃縮精製のための工業的方法および装置を提供することを目的とする。
【０００６】
また、本発明は塩素を含むガス中より塩素を分離・濃縮し、残ガス（処理廃ガス）中の塩素を実質上ゼロとする圧力スイング吸着法において、特に残ガス中の塩素濃度を実質上ゼロとする操作条件を自動的に制御する方法および装置を提供することを目的とする。
【０００７】
一般に圧力スイング吸着システムでは、吸着塔（複数）への吸着剤充填量、吸着性能、処

理ガス中吸着成分量、ガス量、運転時間をもとに吸着サイクル、脱着サイクルを計算し、運転操作条件に反映させている。しかしこの方法では、吸着剤の経時劣化，処理ガス条件（温度，圧力，流量等）の変化に対しては最適操作条件からの逸脱が起きる。特に残ガス中への特定ガス濃度を実質上ゼロとする運転操作は困難であった。

【０００８】

本発明者らは、圧力スイング吸着法により塩素を含むガス中から塩素を分離・濃縮する方法を発明したが、この方法により操作条件を適切に選択すると塩素を含むガスより塩素を分離・濃縮し、その残ガス中の塩素濃度を実質上ゼロとすることができるが、この方法においても吸着剤の経時劣化，処理条件（温度，圧力，流量等）の変化に対しては最適操作条件からの逸脱が起き、残ガス中への塩素ガス濃度を実質上ゼロとする長期間の運転操作は非常に困難であった。

【０００９】

さらに、本発明は塩素濃度が比較的低く水分を含有したガスから塩素を分離し濃縮する際に、溶媒を使用せずまた塩素の液化も必要とせず吸着剤の寿命が長く且つ装置の腐食を防止できる工業的装置を提供することをも目的とするものである。

【００１０】

【発明を解決するための手段】

本発明は塩素ガスを吸着する吸着剤が充填された吸着塔に不純物を含む塩素ガスを供給し塩素ガスを吸着させる吸着操作と、吸着剤に吸着された塩素ガスを脱着させる脱着操作を交互に繰り返すことによって、吸着塔に供給する不純物を含む塩素ガス中の不純物を取り除き高純度塩素ガスを得る塩素ガス濃縮方法において、前記１段目の吸着塔を出た処理ガスを次の２段目の吸着塔に導くことにより排ガス中の塩素をほとんど無くさんとするものであり、さらに、脱着操作の前に製品塩素ガスを吸着塔に還流させて系内の滞留ガスをパージすることにより製品塩素ガスの純度を高めようとするものである。

【００１１】

１段目の吸着塔と２段目の吸着塔を直列に結ぶ事により、１段目の吸着塔では吸着剤が破過するまで原料ガス（被処理ガス）を供給でき、また２段目の吸着塔では１段目の吸着塔で漏れた塩素ガスを完全に吸着することができる。

また脱着操作の前に製品塩素ガスを吸着塔に還流させることにより吸着塔中の純度の低い滞留原料ガスをパージすることができる。その結果、製品塩素ガスの純度は高められ、且つ排出処理廃ガス中の塩素をほとんど無くすことが出来る。

【００１２】

また、塩素を含むガスより塩素を分離・濃縮する圧力スイング吸着法において、残ガス中の塩素濃度を実質上ゼロとする運転操作条件を自動的に設定できないかという点について鋭意検討し、吸着塔出口付近に塩素ガスの存在を感知するセンサーを設置し、吸着操作の終了を感知することにより自動制御が可能であることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は吸着操作中の吸着塔の吸着剤充填層の吸着状態を、塩素ガスの存在を感知するセンサーによって検出し吸着操作の終了を感知することにより、該吸着塔への不純物を含む塩素ガスの供給を停止し、該吸着塔を吸着操作から脱着操作へ移行せしめることを特徴とする塩素ガスの濃縮精製法である。

【００１３】

ここでセンサーとして温度計を使用する場合は、吸着塔内の処理廃ガス出口付近の吸着剤（充填層）の温度変化を連続的に測定し、その吸着剤温度の微分値が所定値となった時にその吸着塔への被処理ガスの導入を中止し、その吸着塔の再生操作を開始することになる。

【００１４】

本発明の方法で使用する塩素を含有するガスには塩素以外のガスとしては酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、アルゴン、メタンなどの存在が考えられるが、圧力スイング吸着法でこれらのガスより塩素を分離するには、これらのガスと吸着剤との吸着親和力に塩素の場合より充分な差があり、センサーとして温度計を使用する場合においては尚且つ、塩

素の吸着熱が他のガスに比して充分に大きなものを選択する必要がある。そこで本発明に使用する塩素の吸着剤としては、ゼオライト、非ゼオライト系多孔質酸性酸化物、活性炭または分子ふるいカーボンを使用することができる。

【００１５】

本発明の方法で使用する塩素を含有するガスの塩素濃度は特に制限はないが、通常５容量％～９８容量％である。以下、センサーとして温度計を使用した場合について説明する。本発明の吸着剤の温度変化を測定するには、吸着操作中の処理廃ガス出口にある吸着剤の先端から、吸着剤の全充填高さの１／２以内の位置において温度を測定することが好ましい。

【００１６】

一般に圧力スイング吸着法において、特定ガスの吸着分離を行う場合、吸着熱が発生し吸着剤の温度上昇が起こることが知られている。本発明者らが塩素を含むガスを、吸着剤として、ゼオライト、非ゼオライト系多孔質酸性酸化物、活性炭または分子ふるいカーボンを使用し、吸着剤の温度変化を測定した結果、塩素の吸着熱は他のガス成分の吸着熱に比して充分大きいことを確認した。また、吸着剤の急激な温度変化の起こっている吸着剤（充填層）の部位は大略塩素ガスの吸着の進行している部位であることも確認した。

【００１７】

塩素を含有するガスの吸着熱による吸着剤の温度変化は、原料ガス（被処理ガス）中の塩素濃度に依存し、吸着に依る温度変化は塩素濃度が高いほど大きくなる。従って、原料ガス中の塩素濃度における吸着熱による吸着剤の温度変化の微分値と温度変化の検知部位を特定し、残ガス中への塩素漏出をなくすことが可能となった。

【００１８】

図４には塩素濃度１５容量％の原料ガスを用いた吸着熱の温度変化と残ガス中の塩素濃度の関係を示した。図４からも明らかなように塩素濃度１５容量％の原料ガスを用い、温度変化を測定する部位を特定し、残ガス中への塩素の漏出を防ぐには、吸着熱による温度変化の微分値が１．５℃／分（所定値）となった時点でガス導入弁を切換える操作を行えば良い。

【００１９】

これらのことより、吸着塔上部の吸着剤の温度変化を連続的に測定し、塩素の吸着熱を検知した瞬間に、即ち温度変化の微分値が所定値となった瞬間に、吸着操作から自動的に自動弁を切り換えることにより、残ガス中への塩素漏出を完全に無くすことが出来る。即ち、吸着塔上部の吸着剤中に設置した熱電対その他の手段で温度変化を測定すれば、容易に塩素の吸着を検知することができ、その検知方法は塩素ガスを含むガスの入口温度等に左右されないように温度の微分変化により検知し、その結果により適宜の変換手段によって吸着操作の終了を決定するとともにそれを電気出力に変換して、吸着塔の工程を切り換える自動弁の開閉を行うことを可能とする。

【００２０】

即ち、本発明は安価な温度測定手段によって吸着塔上部の吸着剤の温度変化を連続的に測定し、その温度上昇の微分値が所定値になったときに、吸着操作を自動的に切り換えることにより、残ガス中の塩素濃度をゼロとすることを可能とし、残ガス中の塩素濃度が実質上ゼロとなるため除害の措置が簡略化でき、工業的に非常に有効である。

【００２１】

さらに、本発明は上記の圧力スイング吸着法に依る塩素ガスの濃縮精製装置において、前記吸着塔の前に塩素ガスを含む混合ガス中の水分を除去するために脱水装置を具備するものでもある。

塩素ガスを含む混合ガス中の水分を除去するために脱水装置を備えることにより吸着剤の寿命を長くし、また装置の腐食を防止することができる。

【００２２】

本発明の塩素ガス精製装置の一例を図１に示す。

管１は原料ガス導入管であり、塩素純度が比較的低いガスが導入され、圧縮機２により所

定の圧力まで昇圧され、切替弁３ａを経て４基の吸着塔４ａ，４ｂ，４ｃ，４ｄの内の第１塔４ａに導入される。

【００２３】

４基の吸着塔４ａ，４ｂ，４ｃ，４ｄには塩素を優先的に吸着する吸着剤、例えば、合成または天然ゼオライト、非ゼオライト系多孔質酸性酸化物や活性炭および分子ふるいカーボンが充填されており、加圧状態で導入された原料ガス中の塩素が優先的に吸着される。所定量原料ガスが導入された後、切替弁１ａ，１ｂの切替えにより圧縮機１４で圧力を高められた製品塩素ガスが導入され吸着塔４ａ内の原料ガスがパージされる。

【００２４】

吸着塔４ａの出口を出た塩素濃度が低くなったガスは、切替弁５ａ，６ｂを経て第２塔４ｂに導入される。第２塔４ｂで残りの塩素を吸着された処理ガスは切替弁７ｂを経て排出される。この時、第３の吸着塔４ｃでは第２の塔４ｂから吐出したガスの一部が流量調節機構１１、切替弁１０ｃを経て導入され、この塔の圧力が高められる充圧工程が実施される。

【００２５】

また第４の吸着塔４ｄでは、切替弁８ｄを経て常圧脱着、さらに切替弁９ｂを経て真空ポンプ１２と塔内が接続され、濃縮された塩素ガスを回収するとともに塔内の吸着剤が再生される再生工程が実施されている。そして所定量の塩素を吸着し製品ガスでパージされた吸着塔４ａは切替弁３ａの切替えによりガスの導入が停止されるとともに、切替弁８ａの切替えにより塔内が減圧され、さらに真空ポンプ１２で排気されて減圧状態となり、吸着剤に吸着された塩素が脱着され吸着剤が再生される。この再生工程で純度の高い塩素ガスを製品としてバッファータンク１３に貯められ圧縮機１４で昇圧されて製品導出管１５より得ることが出来る。

【００２６】

この時、第２の吸着塔４ｂでは原料ガスが切替弁３ｂを経て導入され、原料ガス中の塩素が優先的に吸着される。吸着塔４ｂの出口から塩素濃度の低いガスが得られ、切替弁５ｂ，６ｃを経て排出され第３の吸着塔４ｃに導入され、残りの塩素が吸着され切替弁７ｃを経て排出される。原料ガスの吸着が終わった後切替弁１ａ，１ｂの切替えにより圧縮機１４で圧力を高められた製品塩素ガスが導入され吸着塔４ｂ内の原料ガスがパージされる。パージされたガスは切替弁５ｂ，６ｃを経て排出され第３の吸着塔４ｃに導入され、塩素が吸着され、切替弁７ｃを経て排出される。

また第４の吸着塔４ｄでは、第３の塔４ｃから吐出したガスの一部が流量調節機構１１、切替弁１０ｄを経て導入され、この塔の圧力が高められる充圧工程が実施される。

【００２７】

その後、第３の吸着塔４ｃでは、原料ガスが切替弁３ｃを経て導入され、原料ガス中の塩素が優先的に吸着される。吸着塔４ｃの出口では塩素濃度の低いガスが得られ、切替弁５ｃ，６ｄを経て第４の吸着塔４ｄに導入される。これと同時に第１の吸着塔４ａでは、第４の塔４ｄから吐出したガスの一部が流量調節機構１１、切替弁７ａを経て導入され、この塔の圧力が高められる充圧工程が実施される。

【００２８】

第２の吸着塔４ｂでは、切替弁３ｂの切替えにより原料ガスおよびパージガスの導入が停止されると共に、切替弁８ｂの切替えによって塔内が減圧され、さらに切替弁９ｂの切替え及び真空ポンプ１２で排気されて減圧状態となり、吸着剤に吸着された塩素が脱着され吸着剤が再生される。

【００２９】

以下同様に、この一連の操作を４基の吸着塔４ａ，４ｂ，４ｃ，４ｄについて交互に繰り返すことによって、不純物を含有する塩素ガスより高純度塩素を連続的に製造できる。

【００３０】

本発明法を実施するための装置の一例を図２により説明すると、以下のようである。

図２に於いて、（１），（２）は内部に吸着剤を充填した吸着塔、（３）は塩素を含むガ

スの圧縮機、（４）は吸着圧力制御装置、（５）は脱着再生用真空ポンプ、（６）～（１１）は切換弁である。

【００３１】

いま、吸着塔（１）に於いて吸着工程が行われ、吸着塔（２）では脱着再生工程が行われているとすると、切換弁（７），（８），（１０）が開、同じく（６），（９），（１１）が閉の状態にあり、塩素を含むガスの圧縮機（３）からの塩素を含むガスは切換弁（８）を通って吸着塔の下部より供給され、主に塩素を吸着されて残ガスとなり、塔上部から塔外へ排出され、切換弁（１０）を通って系外へ排出される。

【００３２】

一方、吸着塔（２）に於いては、主に塩素が吸着された吸着成分を真空ポンプを用いて、吸着剤より脱着させ、吸着塔下部より排気され切換弁（７）を通して真空ポンプ（５）により系外に排出される。この排出ガスは塩素が濃縮されたガスであり、他の工程等にて処理される。

【００３３】

従来の装置では、切換弁は設計仕様に合わせてタイマー等で切換えられていたが、塩素を含むガスの塩素濃度，温度，圧力等の変化が生じた場合に、残ガス中の塩素濃度を長期間を通じて実質上ゼロとするような運転は困難であった。そこで本発明は、吸着塔内の吸着剤の温度を連続的に測定し、任意の温度の微分変化を検知し、それによって任意の吸着時間を選定できるようにし、脱着工程に切り換えるようにした。

【００３４】

本発明を実施するのに、前記装置の吸着塔（１），（２）の上部に熱電対（１２），（１３）を設置し、吸着剤の温度変化を連続的に検知し、出力された電気信号は（１４）の増幅器へ入力され、増幅された電気信号は（１５）の計算制御器へ入力され、温度の微分変化を計算する。温度の微分変化が、（１５）の計算機にあらかじめ設定された任意の温度の微分変化以上となった場合、その電気信号を（１６）の出力部へ入力し、（１６）の出力部は（１７）の電磁弁の開閉を指令し、（６）～（１１）の切換弁切の開閉を行うようにするものである。

つまり、本発明の主要点は、塩素を含むガスの処理ガス条件（組成，流量，圧力，温度）等が変化しても、残ガス中の塩素濃度を常に実質上ゼロとすべく、圧力スイング吸着法における吸着工程の時間設定を監視させることにある。

【００３５】

即ち、吸着塔を塩素を含むガスが通過して主に塩素が吸着剤に吸着されると吸着熱により吸着剤の温度上昇が見られ、塔内部では塩素の吸着帯の進行に対して略等しく昇温帯域が移動するから、この昇温帯域を塔の出口付近で連続的に検知すれば塩素の破過時間の正確な予測に使用できるため、これにより塔の切換え時間の設定を監視できる。しかし、ただ単に温度を検出するだけでは塩素を含むガスの入口温度との関係から不十分であるため、温度の微分変化を常にチェックすることにより吸着工程の時間設定の監視を行うことにより正確に判断できる。

【００３６】

この発明は塩素ガスが吸着剤に吸着される場合の吸着熱が他のガス成分が吸着される場合の吸着熱よりもはるかに大きい場合に有効であり、その特徴を有する吸着剤はゼオライト、非ゼオライト系多孔質酸性酸化物、活性炭または分子ふるいカーボンが挙げられる。

【００３７】

この発明によれば、残ガス中の塩素濃度を常に実質上ゼロとする運転が長期間に渡り実現され、常に残ガス中に塩素を漏出させないように監視できるため信頼性も高く、工業的に非常に有効な手段が提供されうる。

【００３８】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例１

実施例に使用した塩素を含むガスより塩素を分離・濃縮する圧力スイング吸着装置２塔式の吸着塔は、直径５０ｍｍ，高さ２０００ｍｍの耐圧鋼管製で、吸着剤としてＹ型ゼオライト（Ｚｅｃｏｈｅｍ社製）を用い、その３ｋｇを充填した。実施例で使用した塩素を含むガスは塩素１５容量％，酸素５０容量％，窒素１５容量％，二酸化炭素２０容量％からなり、図２に示す圧縮器（３）を用いて２Nm^3／ｈの流量で供給し、吸着圧力は（４）に示す圧力制御装置により１～７ｋｇ／cm^2 ゲージ圧力まで任意に設定可能である。脱着圧力は真空ポンプ（５）の最大能力である１００ｔｏｒｒの真空度に３分間で達するものを選定し使用した。

【００３９】

上記の圧力スイング吸着装置を用い、運転に必要な基礎データを得る際に、塩素の吸着の際に得られる吸着剤の温度変化を測定した。図３に吸着操作中のガス出口にある吸着剤の先端から、吸着剤の全充填高さの１／１０と１／３の距離における、吸着剤の温度変化の経時変化を示す。

【００４０】

その結果、塩素の吸着が開始されると吸着剤の温度変化は２℃／分の昇温速度であり、他のガス成分の通過（吸着）の際の温度変化０．５℃／分と比較して明らかに昇温速度が充分大きいことを確認した。この結果をコンピュータに入力し、吸着剤の温度変化が１．５℃／分以上になった瞬間に吸着工程を打切り、吸着塔の切換えを行うようにプログラムした。

【００４１】

表１に示す如く、運転条件にて２週間の連続運転を行ったが、残ガス中の塩素濃度は期間中不検出であった。濃縮ガスの塩素濃度は６０容量％の一定であった。尚、濃縮ガス及び残ガス中の塩素濃度はガスクロマトグラフィーにより測定した。

【００４２】

【表１】

1	吸着時間	5分　ただし、微分温度1.5℃／分を検知したら終了
2	均圧時間	1分
3	脱着時間	5分　　固定タイマーで設定
4	均圧時間	1分

温度測定箇所 ……吸着操作中のガス出口にある吸着剤の先端から、吸着剤の全充填高さの1／10の距離。

吸着圧力　6.0kg／cm^2G

脱着圧力　100 torr

処理ガス吸着塔入口温度　15℃

【００４３】

実施例２

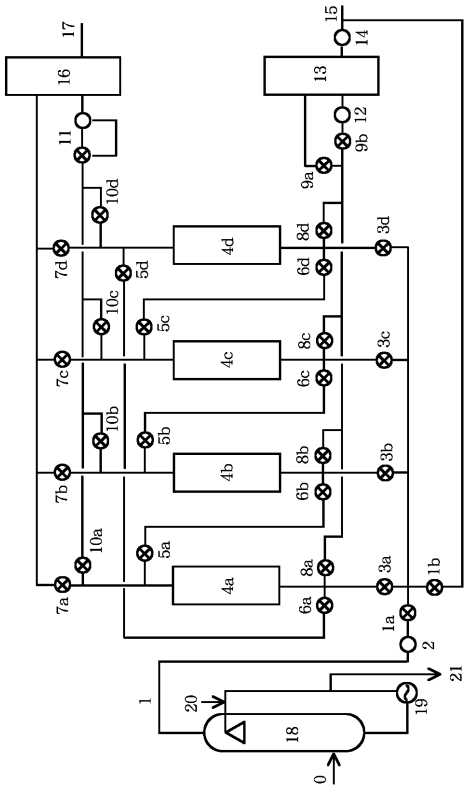
実施例１と同じ条件で塩素を含むガスから塩素を分離・濃縮する圧力スイング吸着法を開始し、実験途中で処理ガスの吸着塔入口温度１５℃から４０℃へ変化させた。処理ガスの吸着塔入口温度を上昇させた場合、吸着時間は初期設定の５分間から４分５０秒となったが、残ガス中の塩素濃度は不検出であり、濃縮ガスの塩素濃度は６０容量％と一定であっ

た。
【００４４】
実施例３
実施例１と同じ条件で塩素を含むガスから塩素を分離・濃縮する圧力スイング吸着法を開始し、実験途中で吸着圧力を６．０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇから２．０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇへ低下させた場合、吸着時間は初期設定の５分間から４分２０秒となったが、やはり残ガス中の塩素濃度は不検出であった。尚、この場合精製塩素ガスの濃度は６０容量％であり、実施例１と大差なかった。
【００４５】
実施例４
実施例１と同じ条件で塩素を含むガスから塩素を分離・濃縮する圧力スイング吸着法を開始し、実験途中で塩素を含むガスの流量を２Ｎｍ^3 ／ｈから３Ｎｍ^3 ／ｈに変更した場合、吸着時間は初期設定の５分間から４分００秒となった。この時、残ガス中の塩素濃度は数１００ｐｐｍとなった。これは、処理ガスの線速度が増加したため、吸着剤の温度変化の微分値１．５℃／分を検出している間に吸着塔上部まで塩素ガスが進行した為と考えられた。そこで、温度測定箇所を吸着操作中のガス出口にある吸着剤の先端から、吸着剤の全充填高さの１／５の距離に変更し、同様の実験を行ったところ、吸着時間は初期設定の５分間から４分３０秒となったが、残ガス中の塩素濃度は不検出であった。ただし、精製塩素ガスの濃度は５５容量％となった。
【００４６】
実施例５
以下、本発明の一実施例説明する。
図１に本発明の塩素ガス濃縮装置の一例を示す。
管０は、原料ガス導入管であり、塩素濃度が比較的低く水分を含有したガスが導入される。１８は脱水塔であり、ポンプ１９により濃硫酸が循環されている、管２０は新しい濃硫酸の供給口であり、管２１は比較的濃度が薄くなった濃硫酸の排出口である。
【００４７】
水分を含有したガスは、１８の脱水塔を通過して水分を除去されたのち、圧縮機２により所定の圧力まで昇圧され、切替弁３を経て、３基の吸着塔４ａ，　４ｂ，４ｃの内の第１塔４ａに導入される。３基の吸着塔４ａ，４ｂ，４ｃには塩素を優先的に吸着するゼオライト、活性炭等の吸着剤が充填されており、加圧状態で導入された原料ガス中の塩素が優先的に吸着される。
【００４８】
吸着塔４ａの出口では、ほとんど塩素を含まないガスが得られ、切替弁７ａを経て排出される。この時第２の吸着塔４ｂでは、第１の塔４ａから吐出したガスの一部が圧力調節機構１１、切替弁１０ｂを経て導入され、この塔の圧力が高められる充圧工程が実施される。
また第３の吸着塔４ｃでは、切替弁８ｃ，９ｂを経て真空ポンプ１２と塔内が接続され、濃縮された塩素ガスを回収するとともに、塔内の吸着剤が再生される再生工程が実施されている。
【００４９】
そして所定量の塩素を吸着した吸着塔４ａは切替弁３ａの切替えにより、原料ガスの導入が停止されるとともに、切替弁８ａの切替えにより塔内が真空ポンプ１２で排気されて減圧状態となり、吸着剤に吸着された塩素が脱着され吸着剤が再生される。この再生工程で、濃度の高い塩素ガスを製品として、真空ポンプ１２の吐出口から得ることができる。
【００５０】
この時第２の吸着塔４ｂでは、原料ガスが切替弁３ｂを経て導入され、原料ガス中の塩素が優先的に吸着される。吸着塔４ｂの出口では、ほとんど塩素を含まないガスが得られ、切替弁７ｂを経て排出される。
また第３の吸着塔４ｃでは、第２の塔４ｂから吐出したガスの一部が圧力調節機構１１、

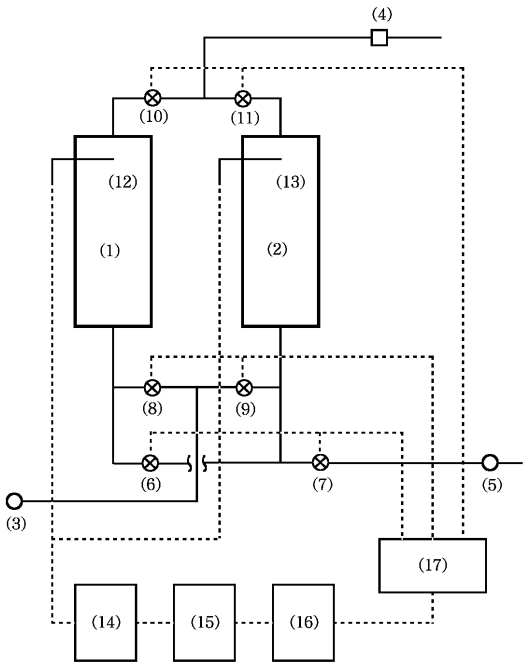
切替弁１０ｃを経て導入され、この塔の圧力が高められる充圧工程が実施される。
【００５１】
その後第３の吸着塔４ｃでは、原料ガスが切替弁３ｃを経て導入され、原料ガス中の塩素が優先的に吸着される。吸着塔４ｃの出口では、ほとんど塩素を含まないガスが得られ、切替弁７ｃを経て排出される。これと同時に第１の吸着塔４ａでは、第３の塔４ｃから吐出したガスの一部が圧力調節機構１１、切替弁１０ａを経て導入され、この塔の圧力が高められる充圧工程が実施される。
【００５２】
第２の吸着塔４ｂでは、切替弁３ｂの切替えにより原料ガスの導入が停止されると共に、切替弁８ｂの切替えによって、塔内が真空ポンプ１２で排気されて減圧状態となり、吸着剤に吸着された塩素が脱着され、吸着剤が再生される。
【００５３】
以下同様に、この一連の操作を３基の吸着塔４ａ，４ｂ，４ｃについて交互に繰り返すことによって、塩素を含有する原料ガスより、塩素を連続的に分離濃縮できるシステムが構築されている。
この際、この装置を構成する機器の材質としては、高価な耐食材料を必要とせず比較的安価な材料でよい。
上記のように、本発明によれば圧力スイング吸着法により不純物を含有した塩素を排ガス中にほとんど漏らすことなく精製して高純度の製品を得ることができる。
【００５４】
また本発明は、吸着塔内のガス出口付近の吸着剤の温度変化を連続的に測定し、その吸着剤温度の微分値が所定値となった時にその吸着剤へのガスの導入を中止し、その吸着塔の再生作業を開始することにより、処理ガス条件が変動しても常に残ガス中の塩素濃度を実質上ゼロとする操作を可能とするものであり、工業的に極めて有効な制御手段である。
さらに、本発明は塩素を含有し、かつ水分を含有したガスから塩素を分離し濃縮する装置を比較的安価に提供できる。
【００５５】
【発明の効果】
本発明によれば、吸着塔を複数用いることにより排ガス中の塩素をほとんど無くすことができ、脱着操作の前に製品塩素ガスを吸着塔に還流させることにより、製品塩素ガスの純度を高めることができ、吸着塔にセンサーを設けることにより、自動制御が可能となり、さらに吸着塔の前に塩素ガスを含む混合ガス中の水分を除去する脱水装置を備えることにより吸着剤の寿命を長くし、装置の腐食を防止することができた。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明方法を実施する圧力スイング吸着装置の一例の系統図である。
【図２】本発明方法を実施する圧力スイング吸着装置の一例の系統図である。
【図３】表１の条件下での吸着操作中のガス出口にある吸着剤の先端から、吸着剤の全充填高さの１／１０と１／３の位置における、吸着剤の温度上昇の経時変化である。縦軸は温度（℃）であり、横軸は吸着時間を示す。
【図４】温度上昇と残ガス中の塩素濃度の関係図である。
【符号の説明】
０，１　　原料ガス受入れ配管
２　　原料ガス圧縮機
３ａ，３ｂ，３ｃ，３ｄ　　原料ガス受入れ切替弁
４ａ，４ｂ，４ｃ，４ｄ　　塩素ガス吸着塔
５ａ，５ｂ，５ｃ，５ｄ　　処理ガス排出切替弁
６ａ，６ｂ，６ｃ，６ｄ　　処理ガス受入切替弁
７ａ，７ｂ，７ｃ，７ｄ　　処理ガス排出切替弁
８ａ，８ｂ，８ｃ，８ｄ　　製品ガス排出切替弁
９ａ，９ｂ　　製品ガス排出切替弁

１０ａ，１０ｂ，１０ｃ，１０ｄ　　加圧ガス受入切替弁
１１　　圧力調整機構
１２　　真空ポンプ
１３　　製品タンク
１４　　製品ガス圧縮機
１５　　製品ガス排出配管
１６　　バッファータンク
１７　　処理ガス排出管
１８　　脱水塔
１９　　ポンプ
２０　　硫酸供給管
２１　　硫酸排出管
（１），（２）　　吸着塔
（３）　　塩素を含むガスの圧縮機
（４）　　吸着圧力制御装置
（５）　　真空ポンプ
（６），（７），（８），（９），（１０），（１１）　　切換弁
（１２），（１３）　　熱電対
（１４）　　増幅器
（１５）　　計算制御器
（１６）　　出力部
（１７）　　電磁弁

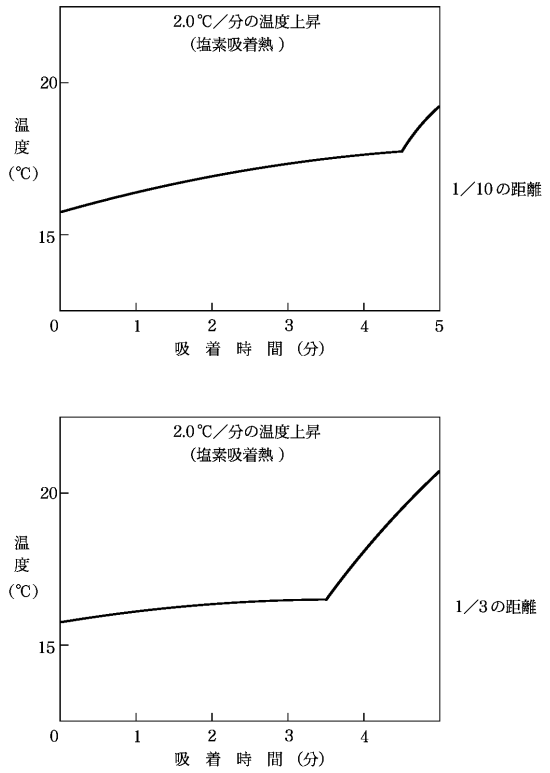
【図１】



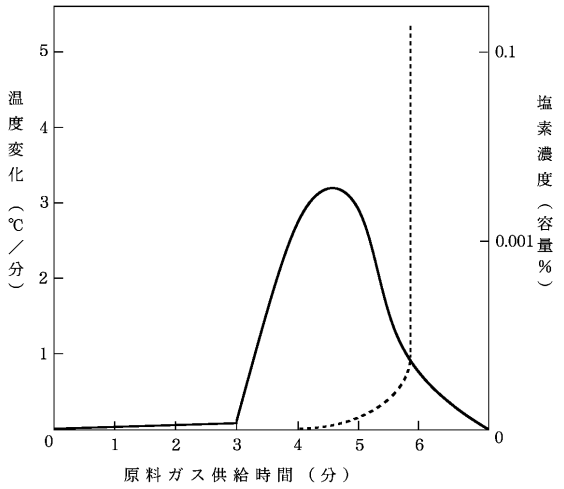
【図２】



【図３】



【図４】



原料供給速度　2.0Nm³／h

原料中塩素濃度　15容量％

温度測定箇所　吸着塔上部より１／10（20cm）の距離

フロントページの続き

(31)優先権主張番号　特願平3-147486
(32)優先日　平成3年6月19日(1991.6.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平3-204291
(32)優先日　平成3年8月14日(1991.8.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

審査官　山田　靖

(56)参考文献　特許第３０７２１２９（ＪＰ，Ｂ２）
特許第３０８０６８７（ＪＰ，Ｂ２）
特許第２９０９２５３（ＪＰ，Ｂ２）
特許第２９０９２５４（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C01B　7/01
C01B　7/07