

オキシクロリネーション排ガス中のエチレンの吸着について

川崎 孝一
作 間 隆

Adsorption of Ethylene in the Oxychlorination Vent Gas

Kohichi KAWASAKI
Takashi SAKUMA

In order to meet the stringent regulations of hydrocarbon emissions to atmosphere, the adsorptive removal of residual ethylene from the oxychlorination vent gas has been studied by using a fixed bed adsorption system based on activated carbon. The adsorption isotherm and overall mass transfer coefficients were determined, and an empirical equation describing the overall mass transfer behavior was derived.

1. 緒 言

炭化水素物質は光化学スモッグ発生要因物質の一つに挙げられ、現在その排出規制が進められている。塩ビモノマープラントオキシクロリネーション排ガス中の未反応エチレンについても、県から放出量削減を義務付けられた。その対応策として吸着回収装置を計画し、実装置設計に必要なデータの収集を目的として、テストを行った。

吸着塔型式・再生方法には各種の型式・方法があるが、当初の県の指導猶予期間による制限、及びプロセスの安全性を考慮し、構造が簡単で、スケールアップが容易で、且つ安全性の高い固定層スチーム脱着方式を採用することにした。吸着剤としては、水分の影響の少ない活性炭を用いることにした。

実験にはエチレンと窒素の混合ガスを用いて、破過曲線・吸着等温線・総括容量係数を求め、これをもとにして総括容量係数の実験式を得た。次に混合ガス系で得られたデータの実用性の確認、及び酸素の挙動の調査を目的として、オキシクロリネーション排ガスを用いた実ガステストを行った。又、プロセス設計に必要な再生条件についての最低必要項目の簡単なテスト、及び現在環境庁で規制方法を検討中のオキシクロリネーション排ガス中の塩ビモノマーの同時処理に関する簡単な確認テスト

も行った。更にこれらの実験結果をもとにして、プロセス設計、コスト検討を行い、このプロセスの実用性を確認した。

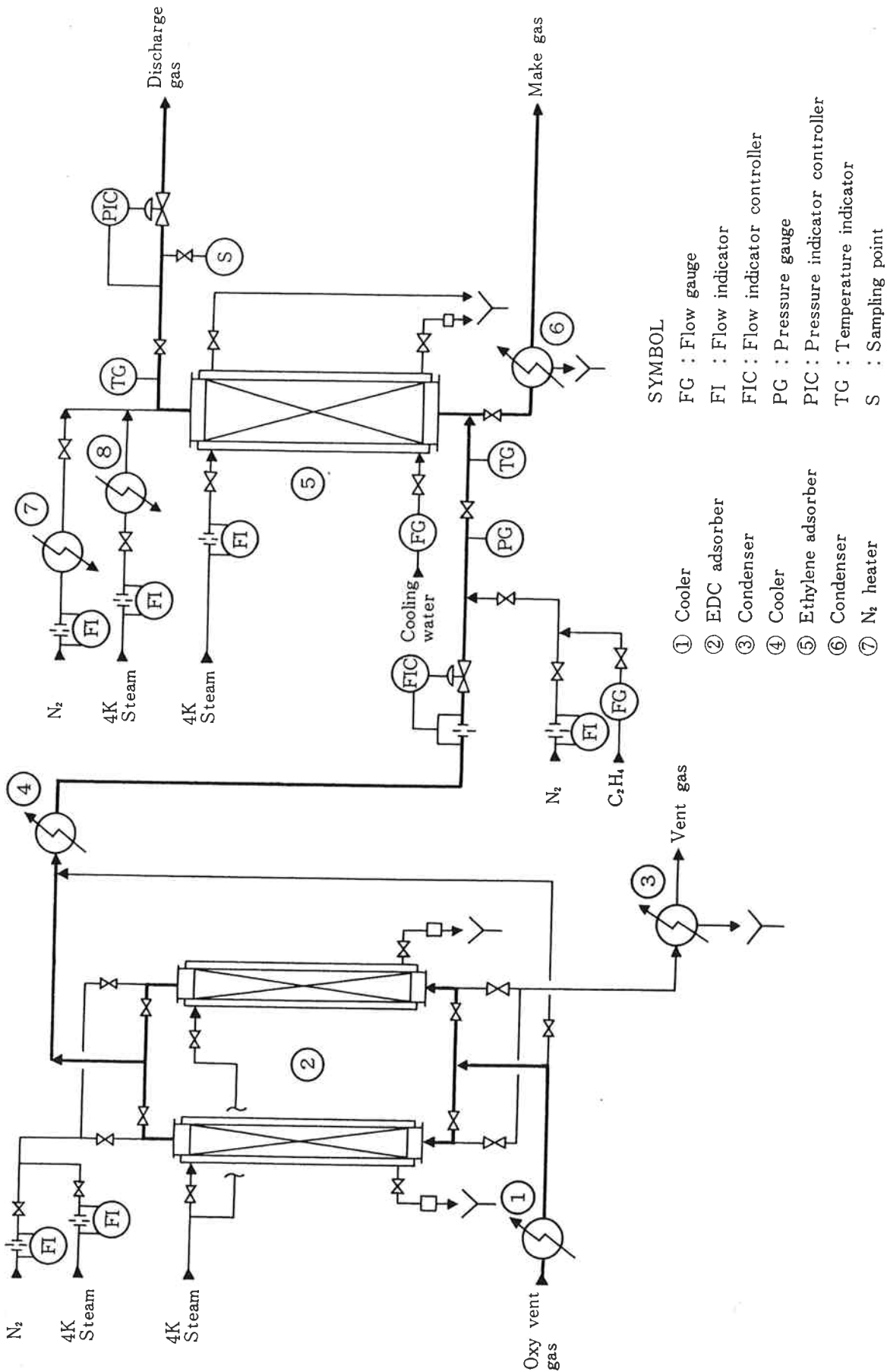
2. 実 験

〔1〕 吸着実験

Fig. 1 に実験装置を示した。エチレン吸着塔は内径 80.7 mm、活性炭充填高さ 4,100 mm の二重管とし、実ガステスト時の EDC・ソルベントプレカット塔は内径 41.6 mm、活性炭充填高さ 6,000 mm の二重管とした。活性炭は溶剤回収用円柱状造粒炭ツルミコール 4G S-S (4~6 メッシュ) を各々使用した。

実験は設計条件付近の範囲に絞り、温度 1~10°C、空塔速度 0.1 m/sec~0.4 m/sec、エチレン入口濃度 1.0~8.0 mol%とし、加圧時の爆発危険性を考慮して、圧力はプロセス条件の 1.5 kg/cm²・G 一定でテストした。

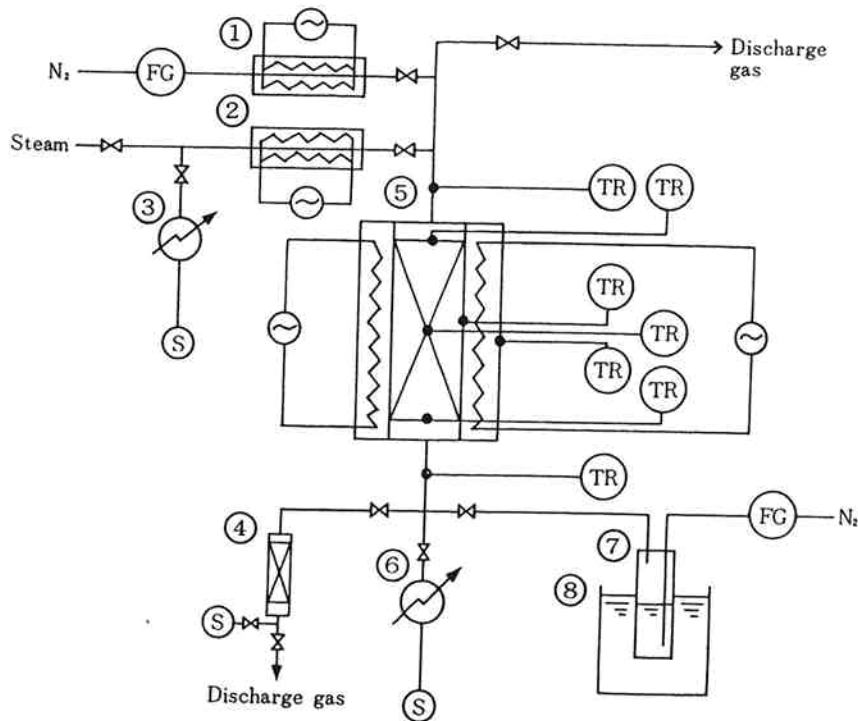
この実験では、破過曲線と吸着平衡から総括容量係数を求める方法をとった。分析はエチレン分析用としてシリカゲル 3 m カラム、酸素・窒素分析用としてモレキュラーシープ 5 A 3 m カラムを使用した島津製 GC-4B ガスクロによって行った。フィードガスとしては、エチレンと窒素を混合したものを使用し、更に、オキシクロリネーション排ガス中の EDC・ソルベント・塩ビモノマー等の影響、及び酸素の挙動を調べる為に、実ガステ



SYMBOL

- | | |
|----------------------|-------------------------------------|
| ① Cooler | FG : Flow gauge |
| ② EDC adsorber | FI : Flow indicator |
| ③ Condenser | FIC : Flow indicator controller |
| ④ Cooler | PG : Pressure gauge |
| ⑤ Ethylene adsorber | PIC : Pressure indicator controller |
| ⑥ Condenser | TG : Temperature indicator |
| ⑦ N_2 heater | S : Sampling point |
| ⑧ Steam super heater | |

Fig. 1 Experimental apparatus for adsorption test



- ① N₂ heater
- ② Steam super heater
- ③ Steam condenser
- ④ Water adsorber
- ⑤ Adsorber
- ⑥ Condenser
- ⑦ EDC evaporator
- ⑧ Water bath

- SYMBOL
- FG : Flow gauge
 - TR : Temperature recorder
 - S : Sampling point

Fig. 2 Experimental apparatus for desorption and drying test

ストも行った。実ガステストはこれらの物質をプレカットする場合と、プレカットせずに同時吸着させる場合の二通りのケースで行った。

〔2〕 再生実験

Fig. 2 に実験装置を示した。吸着塔は脱着実験の場合は 2 インチ SGP, 活性炭充填高さ 500 mm を、乾燥実験の場合は 1 インチ SGP, 活性炭充填高さ 1,000 mm を使用した。活性炭は溶剤回収用円柱状造粒炭ツルミコール 4GS-S (4~6 メッシュ) を使用した。

(1) 脱着

エチレンは EDC・ソルベントに比べ脱着し易いので、脱着時間は EDC・ソルベントによって決まる。この実験では、EDC を用いてテストした。先ず EDC 液中をバブリング通過した窒素ガスを、吸着塔に通して EDC を吸着させ、これにスチームを吹き込んで脱着させ、凝縮回収した脱着 EDC 量を測定した。

(2) 乾燥

先ずヒーターで吸着塔を加熱し、スーパーヒートスチームを吸着塔に流し、次に加熱窒素を吸着塔に流して、出口に設置したモレキュラーシーブ充填層で脱着水分を回収し、その重量変化を測定した。

尚、モレキュラーシーブ充填層出口の露点をチェックし、水分ロスの無いことを確認した。

〔3〕 塩ビモノマーに関する実験

Fig. 3 に実験装置を示した。吸着塔として、1 インチ SGP に溶剤回収用円柱状造粒炭ツルミコール 4GS-S (4~6 メッシュ) を 270 mm 充填したものを用いた。フィードガスとしてオキシクロリネーション排ガスを、これを吸着塔に通して出口塩ビモノマー濃度変化をガス検知器で測定し、破過曲線を求めた。実験条件は圧力 1.5 kg/cm²・G, 空塔速度 0.18 m/sec とし、塩ビモノマー濃度測定は北沢産業ガス検知器 131 La を用いて行

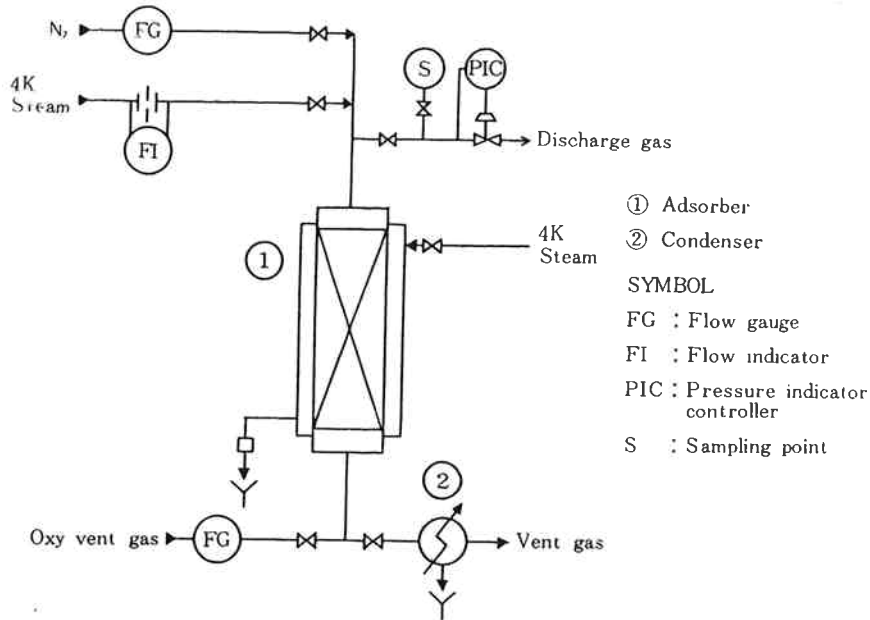


Fig. 3 Experimental apparatus for VCM test

った。

3. 実験結果と考察

[1] 吸着実験

(1) 吸着平衡

測定値をラングミュアプロットした結果, Fig. 4に

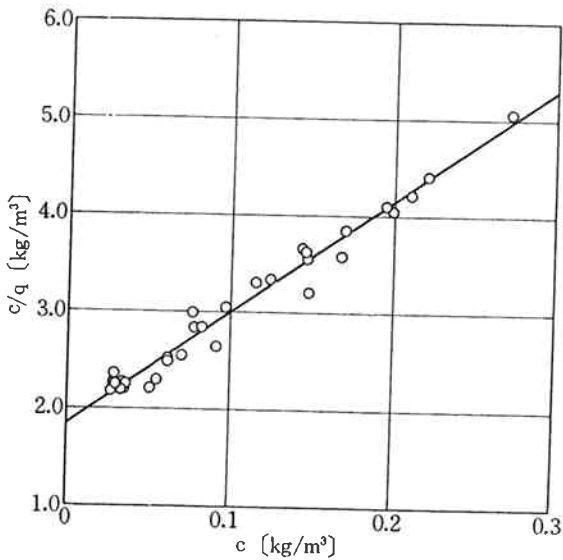


Fig. 4 Langmuir's plot of adsorption isotherm (6 ± 4°C)

示す通りほぼ直線となり, 吸着等温式はラングミュア型で表わることが判った。6 ± 4°C の吸着等温式として

$$q = \frac{0.000539c}{1+0.00618c} \quad \dots\dots(1)$$

が得られた。

(2) 総括容量係数 $K_C a_v$

総括容量係数 $K_C a_v$ は, 次式¹⁾を用いて求めた。

$$K_C a_v = \left(\frac{u}{Z_a}\right) \int_{c_B}^{c_E} \frac{dc}{c-c^*} \quad \dots\dots(2)$$

総括容量係数 $K_C a_v$ は, 吸着塔の設計をする場合必要な値であり, 得られたデータをもとに次の実験式を求めた。

$$\frac{K_C a_v d_p^2}{D} = 0.18 \left(\frac{d_p u \rho}{\mu}\right)^{0.45} \left(\frac{\mu \beta}{D}\right)^{2.41} \quad \dots\dots(3)$$

これを Fig. 5 に示した。

(3) 実ガスと混合ガスの比較

オキソクロリネーション排ガスを用いて吸着テストを行い, エチレン・窒素混合ガス系の結果と比較した。そ

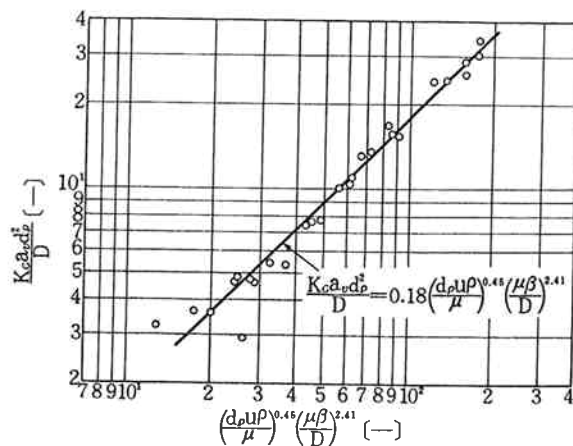


Fig. 5 Correlation of adsorption data

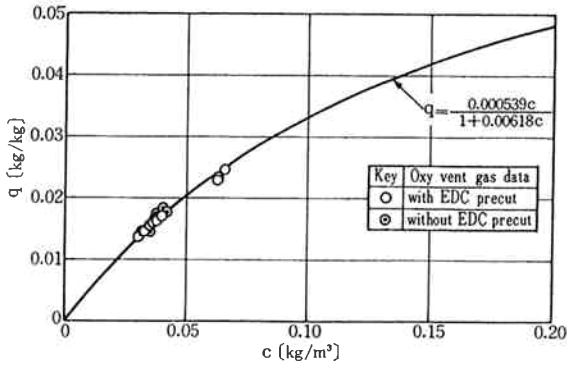


Fig. 6 Comparison of oxy vent gas data and adsorption isotherm ($6 \pm 4^\circ\text{C}$)

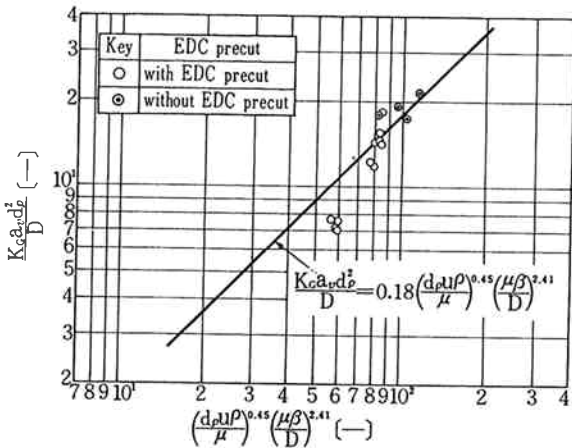


Fig. 7 Comparison of oxy vent gas data and empirical equation

の結果、EDC・ソルベントをプレカットした場合でも、プレカットしない場合でも、Fig. 6, Fig. 7 に示す様に、吸着容量及び総括容量係数に殆ど差がみられなかった。これは充填高さ 270 mm の塔で行った塩ビモノマーに関するテストに於いて、エチレン以外の物質中で最も早く破過する塩ビモノマーの破過時間が、充填高さ 4,100 mm のエチレン吸着塔でのエチレンの破過時間とほぼ等しかったことから判る様に、エチレン以外の物質としての必要活性炭量が全活性炭量の約 6% に相当し、実験誤差の $\pm 5\%$ にほぼ等しいことによると思われる。この結果から、現状の運転条件付近であれば、混合ガス系で得られた結果を用いて設計することが、可能であることが判った。

(4) 回収エチレン中の酸素について

オキシクロリネーション排ガス中には酸素が含まれており、エチレン吸着完了後その儘脱着を行うと、回収エチレン中に約 3% の酸素が含まれ、圧縮する際の爆発危険性が問題となる。そこで、吸着完了後吸着時の流れと同方向に脱圧し、更に同方向に窒素を流して、エチレン吸着帯に吸着されている酸素を脱着させた後に、脱着操

作を行うことにより、酸素濃度を減少させた。Fig. 8 の脱圧・酸素脱着時のエチレンロスと、回収エチレン中の酸素濃度の関係から判る様に、僅かなエチレンロスで酸素濃度を安全な範囲迄減少させることができる。

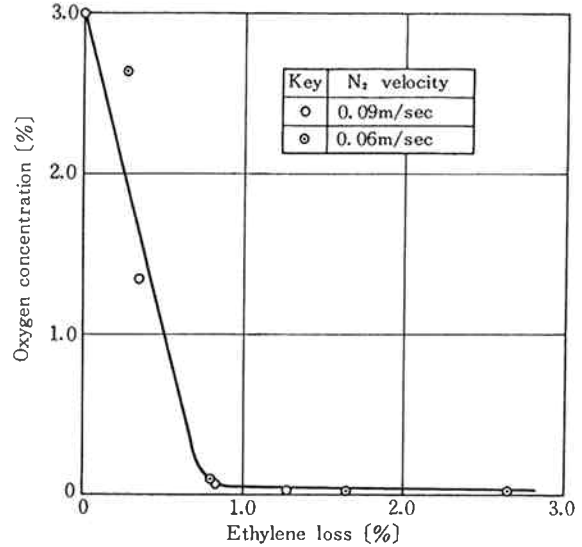


Fig. 8 Relation between oxygen concentration and ethylene loss

(2) 再生実験

(1) EDC 脱着

脱着時間・脱着用 スチーム量と EDC 回収率の関係は、Fig. 9 に示す通りで、脱着が進むにつれて回収速度が急激に低下するので、回収率とスチーム消費量から最適点を選ぶ必要が有る。

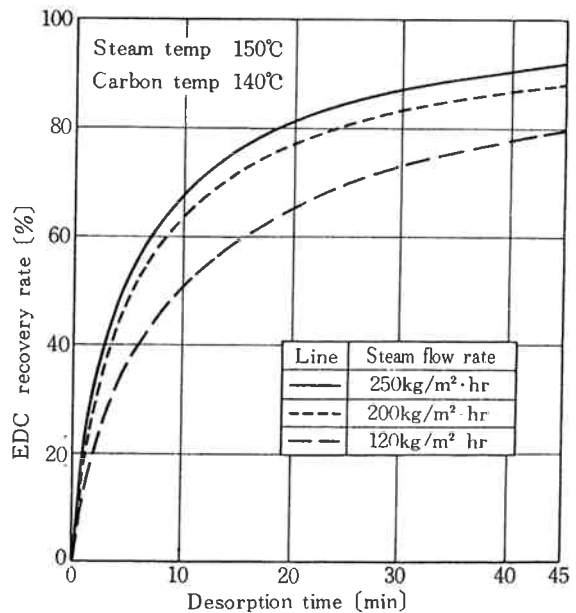


Fig. 9 Relation between EDC recovery rate and desorption time

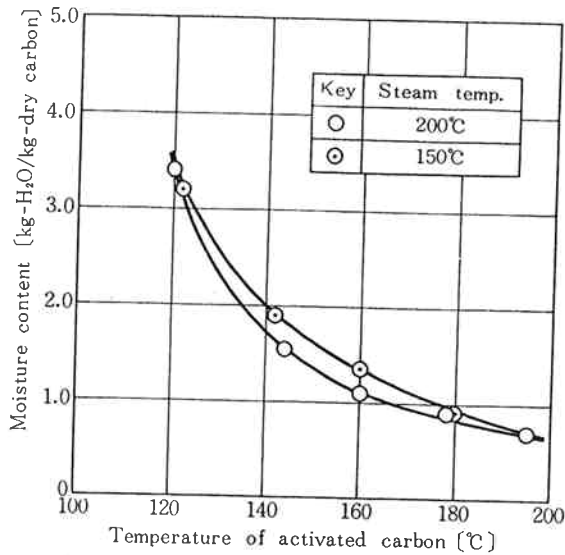


Fig. 10 Relation between moisture content and temperature of activated carbon

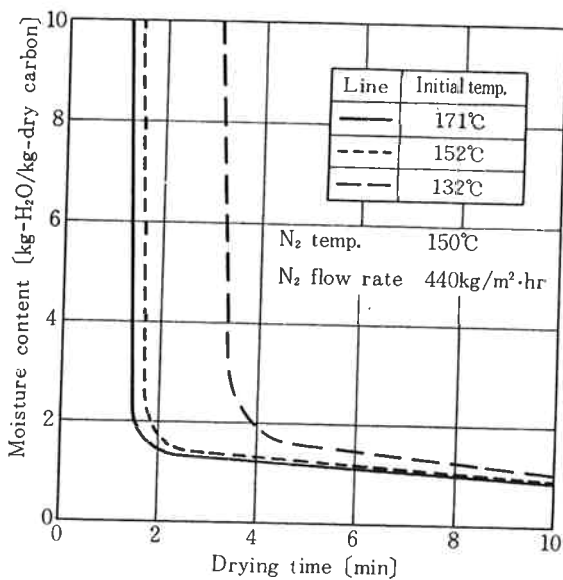


Fig. 11 Relation between moisture content and drying time

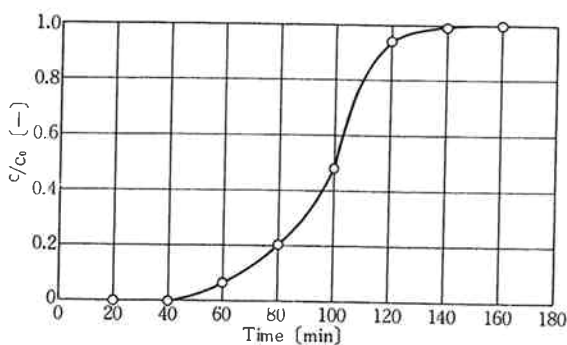


Fig. 12 VCM breakthrough curve

尚、脱着時のスチーム凝縮は、次の乾燥に大きな影響を与えるので、スチーム吹き込み前に吸着塔を充分に加熱しておく必要が有る。

(2) 乾燥

乾燥には、初期含水率が大きな影響を与えるので、これに注目してテストした。初期含水率の測定として、炭層温度・スチーム温度と含水率の関係を Fig. 10 に示した。実際は脱着によるスチーム凝縮があるので、この値より多いと思われる。次に、初期炭層温度・乾燥時間と含水率の関係を Fig. 11 に示した。

〔3〕 塩ビモノマーに関する実験

エチレン・EDC・ソルベント・塩ビモノマーが共存するオキシクロロネーション排ガスを用いて、塩ビモノマーの破過時間を測定した結果を Fig. 12 に示した。

この結果から、エチレン以外の物質は、エチレン吸着塔充填高さの約6%に相当する活性炭層に全て吸着されることが判った。

この吸着された塩ビモノマーは、脱着時にエチレンと共に脱着され、回収エチレンと共にオキシクロロネーション反応器へ送られる。この内の幾らかは循環するとしても、殆どは反応器内で塩化水素と付加反応して、EDC、高沸物等に変化するものと推定され、塩ビモノマー除去の目的は達せられるものと思われる。

4. オキシ排ガスエチレン吸着回収プロセスについて

〔1〕 プロセスの概要

実装置のフロー及び物質収支を Fig. 13, Fig. 14 に各々示した。オキシクロロネーション反応器からの排ガスを固定層活性炭吸着塔に通して、エチレン・EDC・ソルベント・塩ビモノマーを吸着させ、脱圧・窒素パージ・加熱・スチーム脱着を行う。脱着ガスはコンデンサー・ベントコンデンサー・圧縮機・加熱器を経て、オキシクロロネーション第2反応器へ送る。凝縮した水・EDC・ソルベントは静定分離し、水層は排水蒸留塔へ、他はEDC回収工程へ送り、EDC・ソルベントを各々回収する。脱着完了後、吸着塔出口ガスを加熱・冷却したガスを用いて活性炭層の乾燥・冷却を行う。

〔2〕 プロセスの評価

得られたデータをもとに、エチレン1 mol%としてプロセス設計し、建設費・処理費を求め、他公害対策プロセスと比較すると、Table 1 に示す様になる。この結果からみて、本プロセスは他公害対策プロセスと充分競合し得ると思われる。又、本プロセスは安全性の点で優れており、変動費がマイナスになる点は、省資源の観点から特に注目すべきであると思われる。

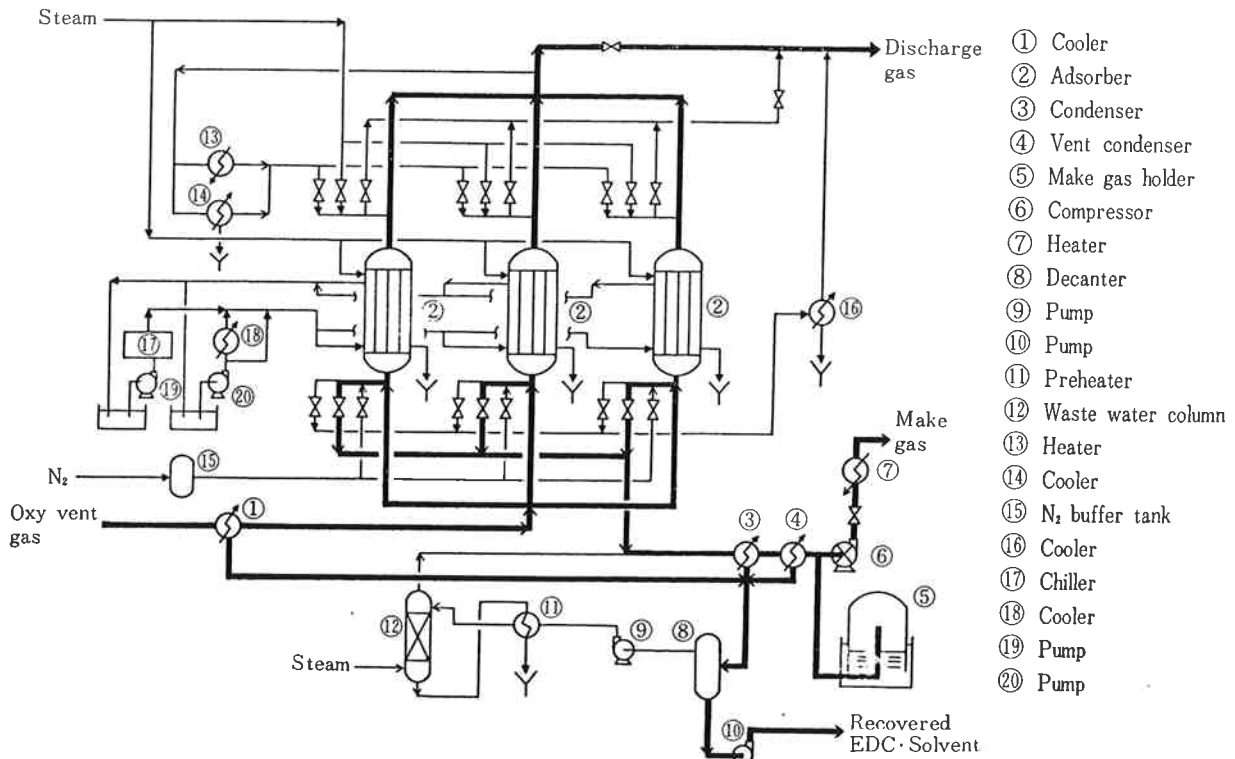


Fig. 13 Plant flow sheet

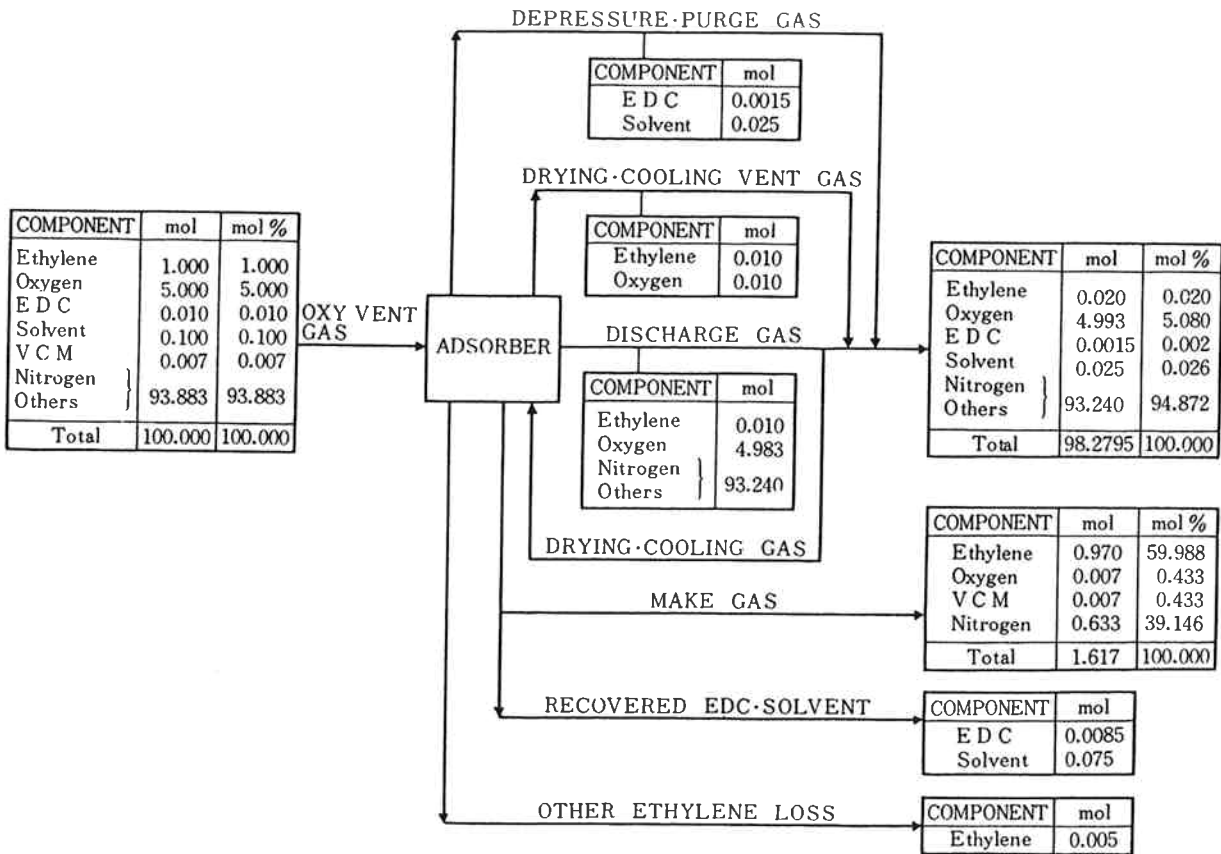


Fig. 14 Plant material balance

Table 1 Comparison of cost with other processes

Cost		This process	Other processes
Construction cost		420 [million yen]	230~380 [million yen]
Production cost	Variable cost	-9 [million yen/Y]	17~136 [million yen/Y]
	Fixed cost	137 [million yen/Y]	82~126 [million yen/Y]
	total	128 [million yen/Y]	99~230 [million yen/Y]

5. 結 言

公害対策として、塩ビモノマープラントオキシクロリネーション排ガス中のエチレンの吸着回収装置を検討した。

先ず、エチレン・窒素混合ガスを用いて、この系ではラングミュア-等温式で近似される平衡関係があることを確認し、吸着塔設計に必要な総括容量係数の実験式を得た。T = 6 ± 4°C, u = 0.1~0.4 m/sec, c = 1.0~8.0 mol%, P = 1.5 kg/cm²・G の範囲で、吸着等温式、総括容量係数の実験式は各々次の通りである。

$$q = \frac{0.000539c}{1+0.00618c}$$

$$\frac{K_G a_p d_p^2}{D} = 0.18 \left(\frac{d_p u \rho}{\mu} \right)^{0.45} \left(\frac{\mu \beta}{D} \right)^{2.41}$$

次にオキシクロリネーション排ガスを用いた実ガステストにより、エチレン吸着に対してはフィードガス中の他物質の影響が殆ど無く、混合ガス系で得られた結果を用いて設計出来ること、フィードガス中の塩ビモノマーも同時に吸着除去出来ること、及び回収エチレン中の酸素濃度を僅かなエチレンロスによって安全範囲迄下げられることを確認した。

又、吸着・再生サイクル検討の為に簡単な再生テストを行い、プロセス設計に必要なデータを得た。

以上の結果をもとにしてプロセス設計・コスト比較を行い、本プロセスが他公害対策プロセスと充分競合し得ることを確認した。

Nomenclature

a_p : surface area of particle per unit volume of bed	[m ² /m ³]
c : ethylene concentration in gas stream	[kg/m ³]
d_p : particle diameter	[m]
D : molecular diffusivity	[m ² /sec]
K_G : overall mass transfer coefficient based on gas phase	[m/sec]
q : ethylene concentration in adsorbent	[kg/kg]
u : superficial gas velocity	[m/sec]
Z_a : adsorption zone length	[m]
β : adsorption coefficient = q_0/c_0	[m ³ /kg]
μ : viscosity of gas	[kg/m·sec]
ρ : density of gas	[kg/m ³]

Subscript and superscript

B : break point
E : exhaustion point
O : entrance conditions
* : equilibrium

文 献

- 1) Kawazoe, K.: "Kyuchaku", Shin Kagaku Kogaku Koza, VI-3b, p. 45, Nikkan Kogyo Shinbun sha, (1958).