

## 《解説》

# モレキュラーシーブを用いた新しいDRYING PROCESS: Adsorptive Heat Recovery Process (AHR Process) に就いて

ユニオン昭和(株)

老 後 英

モレキュラーシーブに対する吸着熱を再生用熱源として利用し、従来まで通常の吸着操作では不可能とされていた高濃度水分を含有する水-有機化合物の省エネルギー型乾燥方法及びその適用可能例。

## 1. はじめに

蒸溜操作に於ける省エネルギー対策が叫ばれて以来久しい事ではあるが、特に高濃度水分を含有する有機化合物より水分の分離に於いては共沸蒸溜法、蒸気再圧縮法又は蒸溜後の効率向上等の対策がとられ又一方では代替プロセスとしては冷凍法、吸収法等が利用されて来たが、従来の加熱再生方式を用いる吸着法の適用は被吸着物質である多量の水分のため、必然的に大量の吸着剤と頻繁な再生操作を必要としこの事は加熱再生時に於ける熱効率の低下、設備費の増加及び過剰なエネルギー消費をもたらす吸着プロセスそのものを非実用的なものにしてしまっていた。この様な固有の欠点より従来は水分の除去に関する限り吸着プロセスの適用分野は大略3%水分以下と云う一つの限定がなされて来ていたのである。しかしながら若し吸着時間が短縮でき、再生効率が向上が可能ならばより高濃度の範囲にまで吸着プロセスの適用が可能であろうと云う事は吸着を取扱う者にとって等しく考え得る事であった。この観点に立って吸着プロセスを再検討して見ると、後述する様に水のモレキュラーシーブに対する吸着熱は約1000 kcal/kgと云う大きなものであり、且また再生時の必要エネルギーの約75%が吸着した水分の脱着に必要なものであると云う事と合せて発生する吸着熱を何等かの形で再生に利用すれば再生用ガス量の減少を含めた全再生エネルギーの低下、再生時間の短縮に伴う装置の小型化が可能になる筈であり、吸着プロセスを従来の限界水分含有量3%以上の範囲にまで拡大しうる可能性がある。本AHRプ

ロセスはこの様な概念に基づいて開発されるに至った。

## 2. AHRプロセスの基礎理論

AHRプロセスの説明をするに当たって、先ずその基礎となる非等温吸着過程について簡単に考えてみる事にする(詳細については参考文献を御参照下さい)。今日まで非等温吸着過程の取扱いに就いては最も一般的な系である断熱吸着過程として多数の研究論文が発表されているが、私達実務者にとってはF.W.LEAVITTの吸着過程に於ける物質移動と熱移動の相互関係を表す式が最も平易であり実用に適していると思われる。その他大部分のものは吸着過程に関する取扱いであり、再生過程に関するものは稀れであって且両者を同時に取扱ったものはないと云ってよい。この意味からも実用上では経験式にたよらざるを得ない実情にある。吸着過程は発熱過程であり吸着操作中では常に温度の上昇を伴っている。現在までに実用化されている吸着精製法(この場合被吸着物は低濃度である)に於いてすらも吸着層内の温度上昇が認められるが、物質移動帯に於ける吸着過程はほぼ等温過程と考えてよい。一方被吸着物質が高濃度の場合には、吸着剤層を通過する流体量の著しい減少ばかりでなく流体より吸着剤への被吸着物質の移動に伴って多量の吸着熱が発生する。非吸着流体が発生した全熱量を系外に持出し得なくなった場合必然的に吸着層の温度は上昇し物質移動帯での吸着過程は非等温過程となる。如様な系の数学的な取扱いは系の挙動を知る上では大切な事ではあるが実際の断熱系固定床吸着過程にあっては先述のF.W.LEAVITTのCROSS OVER RATIOなるパラメーターが簡潔にその間の事情をよく表すので重用されている。

$$R = \frac{(C_{pG}/Y_i - Y_o)}{(C_{pS}/X_i - X_o)} \quad (1)$$

ここで

$R$  = CROSS OVER RATIO

$X_i$  = 物質移動帯の上流で原料中の被吸着物質と平衡にある吸着剤中の被吸着物質含有量 (g 被吸着物質 / g 吸着剤)

$X_o$  = 再生直後物質移動帯の後流にある残留被吸着物質含有量

(g 被吸着物質 / g 吸着剤)

$Y_i$  = 入口の被吸着物質濃度

(g 被吸着物質 / g キャリヤー流体)

$Y_o$  = 出口の被吸着物質濃度

(g 被吸着物質 / g キャリヤー流体)

$C_{pG}$  = キャリヤー流体の熱容量

(cal / g / °C)

$C_{pS}$  = 吸着剤の熱容量

(cal / g / °C)

この  $R$  を用いて、大型の断熱吸着層内の物質移動帯と熱移動帯の挙動を定性的に説明してみる。(1) 式の分子はキャリヤー流体によって物質移動帯で発生した吸着熱の除去速度を表し、分母は吸着剤への蓄熱速度を表していると考えてよい。換言すればパラメーター  $R$  は吸着層内の物質移動帯の冷却速度とそこでの蓄熱速度の比であるから、 $R$  の値によって相対的に熱移動帯が物質移動帯の中にあるか又は前後いずれかにあるかを示している事になる。云う迄もなく  $R$  の値は吸着剤の種類、被吸着物質及操業条件によって変って来るがモレキュラーシーブ水系に関しては以下の様に大別できる(よりよく御理解を戴ける様に参考概念図を御参照下さい)。

$R \gg 1$  : HEAT FRONT は MASS TRANSFER ZONE のはるか先にあり熱は通常破過時には系外に排出されている。

$R \geq 1$  : HEAT FRONT は物質移動帯の濃度波の先端 (LEADING EDGE) と量論点の間にある物質移動帯の中にある。

$R \ll 1$  : HEAT FRONT は物質移動帯の量論点の上流にある。

$R \geq 1$  の場合には物質移動帯の温度は上昇しその長さを延ばし、平衡吸着容量を低下せしめるので等温吸着線より予測した吸着能力よりも低いものとなり、その減少の程度及び最高到達温度も  $R$  と関係づける事が出来る。この最高到達温度を予測する事は吸着剤の性能及び系内物質の安定性の観点より大切な事は

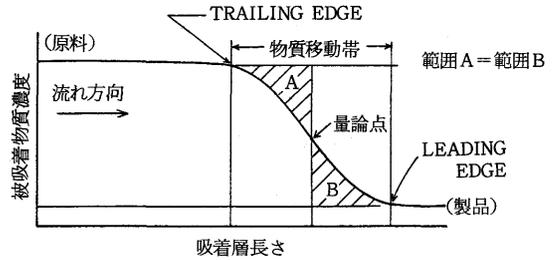


FIG. 1 参考概念図

云う迄もないが、発生した吸着熱を系外に排出する事なく層内に蓄熱する事により再生過程で如何程の熱効率の向上に役立つかも示唆してくれる。一般的に上述の様な温度変化の激しい吸着過程は吸着能力の低下及び不安定な性能を示す事から忌避されて来たのであるが、その発生熱量を再生過程に利用する事による再生効率の向上は吸着能力の低下を補って余りあるものであると考えられ実用化の端緒となったのである。

#### 4. 実用化への過程

AHR プロセスの実用化への過程を語るに当たっては先ず前段としてガソリン混合用 (GASOHOL) エタノールの液相脱水法より語り始めねばならない。御高承の通り GASOHOL 用エタノールは 90% 以上の純度を要求されている。その為には共沸蒸溜後にベンゼンによる抽出蒸溜か共沸組成が消滅する真空蒸溜を行わざる得なくなったが前者はベンゼンによる食品グレード用アルコールの汚染の怖れ、後者は操業上の難点を抱えていた。この様な状況下に於いて UNION CARBIDE 社では 1979 年よりモレキュラーシーブによるエタノール水系共沸組成物の脱水法の研究を行い 1981 年より液相脱水法を実用化したのであるが、装置規模の拡大に伴ない再生時層内の吸着過程の短縮、再生時層内空隙部に保持される製品のロス、再生熱量の増加と云う問題に直面した。附言すれば処理能力の拡大は使用する吸着剤量の増加を来たし、吸着過程内に再生を完了するには必要以上のエネルギー消費を要し、かてて加えて装置上プロセスサイクルの時間短縮は再生回数の増加ひいては収率の低下となって表われて来る。比等液相法での問題点の解決策として AHR プロセスの適用が検討された。即ち

- 1) 気相にて脱水を行えば  $R \ll 1$  となり吸着熱が利用できる。
- 2) 層中の空隙に保持される製品量は遥かに減少

TABLE 1 EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

ADSORPTION CONDITIONS

Adsorbent	UCMS
Column Diameter	3 inches, nominal
Feed Flow Rate of Azeotrope	200 cc/min
Water Concentration of Azeotrope	7.58 wt. %
Feed Temperature	120°C
Feed Pressure	Near Atmospheric

REGENERATION CONDITIONS

Regeneration Flow Rate	400 SCFH of N <sub>2</sub>
Regeneration Inlet Temperature	230°C
Regeneration Pressure	Near Atmospheric

WATER BREAKTHROUGH TIMES ON SUBSEQUENT ADSORPTION STEP

Without Adsorptive Heat Storage Benefit	35 minutes
With Adsorptive Heat Storage Benefit	60 minutes

しロスの低減が計れる。

3) 吸着時の温度と脱着時の温度差が少なくなり消エネルギーとなる。

4) 高温度で十分な吸着能を有し且つエタノールに対して不活性なモレキュラーシーブがある。

以上よりエタノール-水系共沸組成物の脱水に対するテストを開始した。

### 5. 実験条件及装置

実験条件及装置の概要はTABLE 1に示す。原料アルコールは120°C、略常圧で吸着塔にFEEDした。この時の層内温度分布を破過時までの60%経過時及び破過時点で測定したものがFIG. 2である。ここで注意しなければならない事は破過開始時全吸着層の約50%は250°Cに保持され最高温度は300°Cに達している事である。一般的に云って加熱再生法では全熱量の約75%が吸着した水の脱着に使用されるから、理論的に吸着熱の全てが脱着に使用できたとすれば、系外より加えるべき熱量は僅少なものとなる事を示唆し又破過開始時60%破過開始時間とにその様な状態が出現しうる事も示している。次いで破過が観察された直後吸着過程を停止し、即時230°Cの窒素を再生ガスとして向流に流した場合の吸着層内の温度分布変化を示したものがFIG. 3であり(再生操作はピーク温度が吸着開始時の温度に達した時点で停止した)、吸着熱を系外に排出してしま

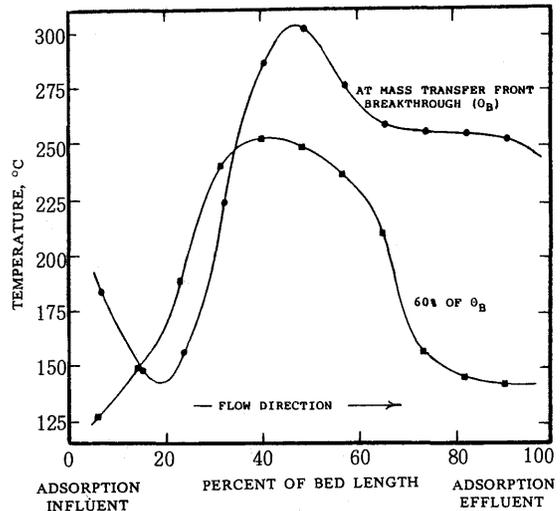


FIG. 2 TEMPERATURE PROFILES AT TWO MOMENTS IN TIME DURING A NON-ISOTHERMAL ADSORPTION STEP

ったものにFIG. 2と同一条件で再生した時の層内温度変化を示したものがFIG. 4である。両者の再生効果の差は次の吸着過程のサイクルタイムの差として表われており、吸着熱を利用した場合の優位性を如実に示している(60分対35分)。なお再生操作完了時点での吸着剤中の残留水分はアルコール回収用凝縮器の冷却水温で決定され、通常の冷却水温では198 PROOF以上の純度が得られる見通し

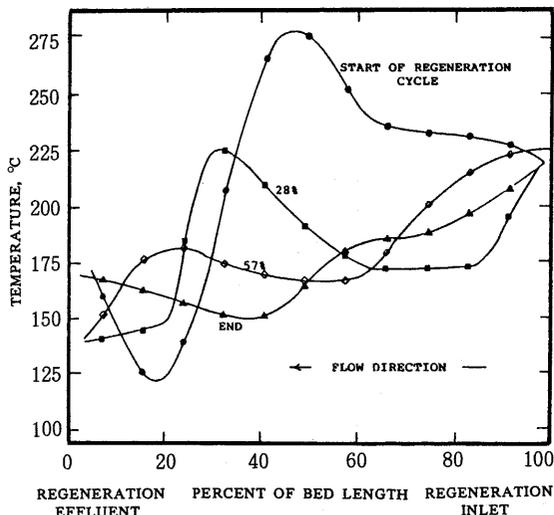


FIG. 3 REGENERATION TEMPERATURE PROFILES UTILIZING HEAT OF ADSORPTION

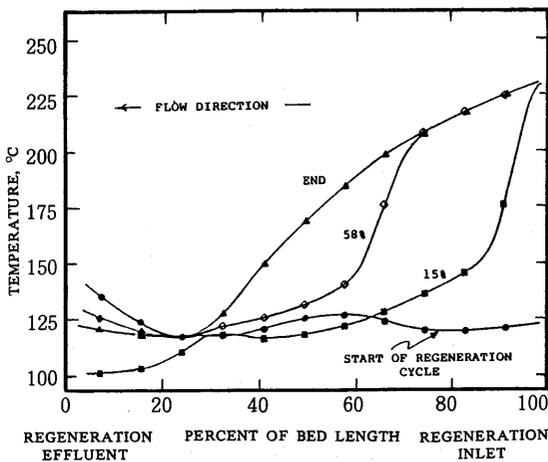


FIG. 4 REGENERATION TEMPERATURE PROFILES WITHOUT UTILIZING HEAT OF ADSORPTION

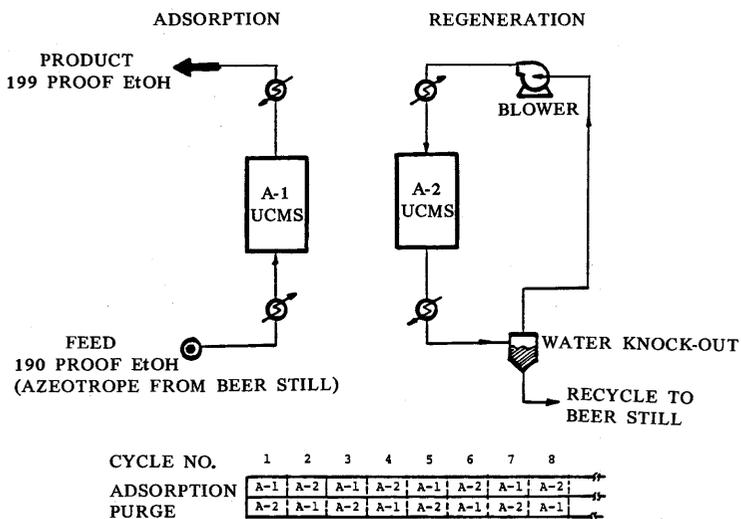


FIG. 5 FLOW SCHEMATIC

がついた。

6. 実証装置での成績

FIG. 5は米国に於いて建設された実証装置の簡略化したフローシートであり、その操業成績を100万ガロン/Yの生産設備として表したのがFIG. 6である。

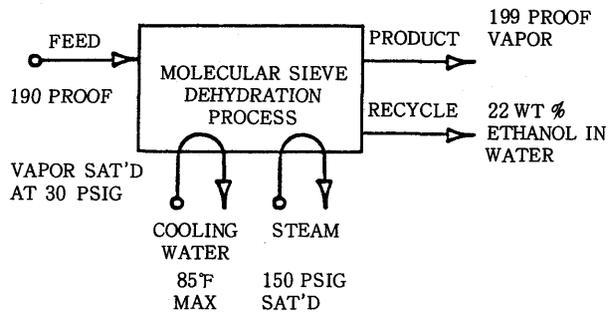
7. むすび

以上駆足でAHRプロセスの紹介を行って来たが、色々な制約条件があって意を尽さない所が多々あ

た事と思いますが皆様にも御理解戴けるならば筆者望外の幸せと存じます。最後に本AHRプロセスの潜在的な適用先をTABLE 2に記載し本稿のむすびと致します。

参考文献

- 1) D.R.GARG AND J.P.AUSIKAITIS. 1982 NOV. IAChE ANNUAL MEETINGの講演集
- 2) USP. No. 4,373,935 FEB. 1983
- 3) D.R.GARG AND J.P.AUSIKAITIS. CEP APR. 1983



## OVERALL BALANCE AND UTILITIES

PRODUCT FLOW RATE MMGPY	1
FEED LBS/HR	985
PRODUCT LBS/HR	845
RECYCLE LBS/HR	82
STEAM LBS/HR	50
BTU/GAL ETHANOL	400
ELECTRICITY KW/HR	13.75
KWH/GAL ETHANOL	.11
COOLING WATER M GAL/HR	.586

CHARGE UP N<sub>2</sub>, AS REQUIRED.

FIG. 6

TABLE 2 WATER REMOVAL TO 2.0 MOLE PERCENT (3700-8900PPM WEIGHT FOR EIGHT TYPICAL AZEOTROPES) WITH TYPICAL PROCESS COOLING WATER

<u>COMPOUND</u>	<u>FEASIBLE H<sub>2</sub>O SPECIFICATION PPM WT</u>
ACETONITRILE	8900
ACRYLONITRILE	6900
T-BUTANOL	4900
ETHANOL	7900
MEK	4900
METHYL METHACRYLATE	3700
IPA	6100
BINYL ACETATE	4200