

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310058

研究課題名（和文） 多孔質PTFE膜を用いた真空蒸発による除去液中VOCの迅速・効率的な分離回収技術

研究課題名（英文） A Rapid and Efficient Separation Technology of VOC from Solvents by Vacuum Evaporation with Porous PTFE Membrane.

研究代表者

田中 茂 (TANAKA SHIGERU)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：10137987

研究成果の概要（和文）：

生産活動で排出されたVOC除去した溶剤の多くは、産業廃棄物となり処理されている。廃溶剤を再生しリサイクルすることは、コスト的にも環境負荷を低減するうえでも重要な課題である。そこで、空気流動真空蒸発法を用いて、廃溶剤中のVOCを蒸発分離し廃溶剤をリアルタイムで効率よく再生する技術を実用化した。

研究成果の概要（英文）：

The recycle of the waste solvent removed VOC is necessary to reduce its treatment cost and environmental load. A new technology of the recycle of the waste solvent was developed by Vacuum Evaporation with Air Flow to evaporate efficiently VOC from the waste solvent in real time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：VOC(揮発性有機化合物)・排気ガス・VOC除去処理技術・除去液・除去液再生技術・DEHA(アジピン酸ジⁿ-2-エチルヘキシル)・空気流動真空蒸発法

1. 研究開始当初の背景

廃溶剤の多くは、燃焼して焼却処分されている。燃焼処分すれば、二酸化炭素を排出し温暖化対策で問題となるばかりか、エネルギー・コスト面でも問題となる。3Rの観点から、廃溶剤量を減らすには、廃溶剤を再生し再利用することが必要不可欠である。従来、廃溶剤の再生には加熱蒸留方式が用いられてきたが、廃溶剤の再生処理能力、エネルギー・コスト面で充分とは言えず、特に、高沸点の溶剤の場合、加熱温度が高くなり引火等の安

全面でも問題であり、廃溶剤の再生は一部に限定されているのが実状であった。

2. 研究の目的

本研究で検討する「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤の再生技術は、加熱蒸留法とは異なり、真空蒸留法に基づくので比較的低温で溶剤を蒸発できる。更に、真空容器内をリークして空気を導入して、溶剤の蒸発の場である真空容器内に空気を流動させることで従来の高分子膜を用いた真空蒸発法と

比較して、2桁以上高い蒸発速度が得られる。従って、エネルギー・コスト面で合理的な革新的な廃溶剤の再生技術を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 従来の高分子膜を用いた真空蒸発法

真空蒸発による膜分離（パーバレーション（PV））法は、気液の境界面となる膜の透過側の圧力を液供給側に対して小さくすることで、膜の両端で膜透過成分の濃度差を作り出し、膜に対する透過性の高いガスを分離するものである。このPV法を用いて、VOCを吸収したアジピン酸2エチルヘキシル（DEHA）からのVOCの揮発分離を行った。DEHAは、VOCガスの溶解性が高く、沸点が335℃と高温であり常温ではほとんど蒸発しないので、VOCガスの吸収後のVOC蒸発分離を簡単にできる優れた溶剤である。¹⁾

PV法は、膜への浸透性の相違を利用して分離する利点を有するが、VOCガスが膜を透過する際に抵抗が生じ、単位時間当たりの分離処理量が小さいことが問題となる。その問題を解決する為に、シリコン膜の代わりに、VOCガスが抵抗なく透過できる多孔質PTFE膜（気孔率85%、気孔径0.2μm、膜厚30μm）を使い、DEHAからTolueneの蒸発分離を行った。

試料液としてはDEHA中Toluene濃度を10g/Lに設定し、真空容器内の圧力が数十Paと高真空に達し定常状態になった段階で、シリコン膜モジュール、多孔質PTFE膜セルユニットに導入流量0.1L/minで試料液をそれぞれ流した。図1の左図に示されるシリコン膜モジュールの場合、真空ポンプから排気された排気ガス中Toluene濃度は急激に増加し200ppm程度となったが、10分後平衡に達した際のToluene濃度は15Paの高真空において約70ppmとなった。蒸発したToluene濃度から、試料液から蒸発・回収されたTolueneの回収率は0.03%と低く、試料液を流した状況でのリアルタイムでのTolueneの分離回収は困難であった。

一方、シリコン膜とは異なり試料液から蒸発するTolueneの分離膜への透過抵抗が極めて低いと考えられる多孔質PTFE膜を用いた実験結果を図1の右図に示した。シリコン膜とは異なり、多孔質PTFE膜の場合、当初は10,000ppmに達する高濃度のTolueneが除去液から蒸発したが、その後急激に減少し、蒸発してくるToluene濃度は30Paの高真空において200ppmで安定した。Tolueneの回収率は0.08%と従来のシリコン膜を用いた倍に比べて3倍近く向上したが、リアルタイムでの試料液からのTolueneの分離回収は困難であった。

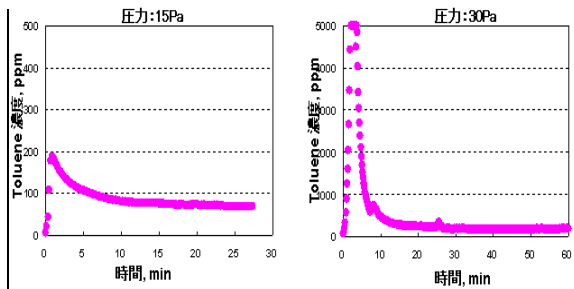


図1 真空蒸発法による従来法（シリコン膜）と本法（多孔質PTFE膜）を用いた除去液からのトルエンの蒸発濃度

(2) 空気流動真空蒸発法

分離膜への透過抵抗が極めて低いと考えられる多孔質PTFE膜を使用してもDEHA試料液から蒸発するTolueneは予想に反して小さかった。そこで、DEHA試料液から蒸発するToluene濃度と真空容器内の圧力との関係を図2に示した。図2から明らかな様に、多孔質PTFE膜の場合、DEHA試料液から蒸発するTolueneは、数十Paと言った高真空領域ではなく、1000~2000Paと言った比較的低真空の領域で、高真空領域の2桁以上高い最大値を取る興味深い知見が認められた。

シリコン膜を使用した従来のパーバレーション（PV）法では、試料液からのTolueneの蒸発は、分離膜への透過抵抗が律則となるので、気相側を数十Paの高真空にした法が有利であることが常識であった。一方、分離膜の透過抵抗の少ない多孔質PTFE膜の場合、数十Paの高真空の領域ではなく、意図的に真空をリークして、1000~2000Paの比較的低真空の状態、真空容器内に空気を流すことによって、試料液から大量のTolueneを蒸発できること「空気流動真空蒸発法」が見出された。

図3に、従来の「真空蒸発法」と本研究で検討する「空気流動真空蒸発法」の概念を示し比較した。多孔質PTFE膜を使用する場合、従来の「真空蒸発法」の数十Paの高真空では、当初、大量のTolueneが蒸発するが、真空容器内での空気の流動はなく、除去液から蒸発したTolueneは、多孔質PTFE膜の表面に留まったままとなり、それ以上除去液からの蒸発が起きにくくなる。一方、「空気流動真空蒸発法」では、1000~2000Paの比較的低真空で、空気をリークして真空容器内に空気の流動を起こすことで、試料液から蒸発した多孔質PTFE膜表面でのTolueneは空気の流れによりぬぐわれ、試料液からTolueneが次々と蒸発することが考えられる。

実際に、多孔質PTFE膜セル1枚を使用して、「空気流動真空蒸発法」により真空容器内をリークし空気を真空容器内に流動し、試料液からのTolueneを蒸発させ、多孔質PTFE膜によるTolueneの蒸発回収実験を行った。その結果を図4に示した。真空容器内の圧力

1500Pa とし、DEHA 中 Toluene 濃度を 10g/L、導入流量 0.01L/min で試料液を多孔質 PTFE 膜セル 1 枚に導入した。試料液から蒸発した Toluene 濃度は 3600ppm で安定し、Toluene の試料液からの蒸発回収率は 69% と大幅の向上し、試料液を流した状態でのリアルタイムの試料液からの Toluene の蒸発回収が可能となった。

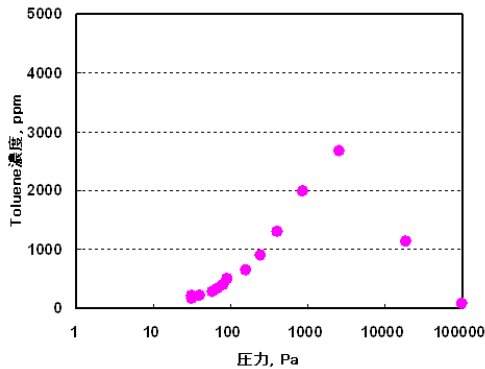


図 2 真空蒸発実験の減圧過程における除去液 (DEHA) から蒸発した Toluene 濃度

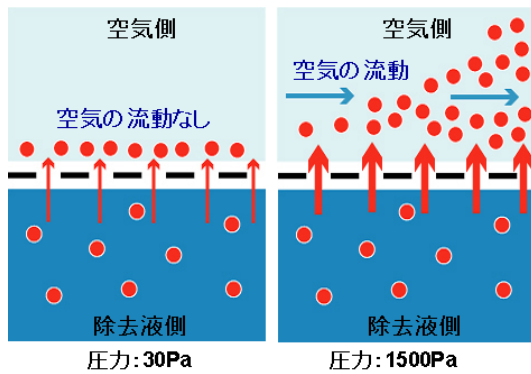


図 3 真空蒸発法 (左) と空気流動蒸発法 (右) との比較

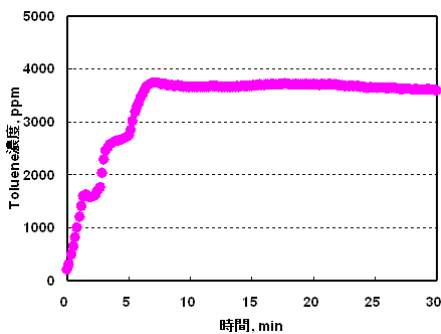


図 4 空気流動真空蒸発法による除去液 (DEHA) 中 Toluene 蒸発濃度

多孔質 PTFE 膜セル 1 枚
Toluene/DEHA : 10g/L
除去液流量 : 0.01L/min
排気ガス流量 : 5L/min
圧力 : 1500Pa

(3) 空気流動真空蒸発法による除去液からの Toluene 理論的回収率の算出

(1) 式に示したアントワンの式より、温度による Toluene の飽和蒸気圧 (P_{sat}) を算出することができる。これより 25°C における Toluene の飽和蒸気圧は 3792 Pa (28.45 mmHg) と算出される。²⁾

$$\log(P_{sat}[\text{mmHg}]) = A - \frac{B}{c + (T[^\circ\text{C}])} \dots (1)$$

P_{sat} [mmHg] : Toluene 飽和蒸気圧

A、B、C : Antoine 係数、T [°C] : 温度

A : 6.95464、B : 1344.800、C : 219.482

本研究において、Toluene ガスを吸収する除去液には DEHA を用いていた。Toluene/DEHA が理想溶液と仮定すれば、25°C で 1 g/L の Toluene が溶解している DEHA 溶液と平衡な気相の全圧 Π は、(2) 式のラウールの法則に従う。これより Toluene/DEHA 溶液の理論平衡濃度は Toluene の分圧のみ考慮することで算出できる。

$$\Pi = X_T \times P_{sat} + X_D \times P_D \dots (2)$$

X_T : Toluene モル分率、 X_D : DEHA モル分率、

P_{sat} : Toluene 飽和蒸気圧、 P_D : DEHA 飽和蒸気圧

Toluene/DEHA は非理想溶液であるので、Toluene のモル分率 (X_T)、活量係数 (γ)、温度を考慮することで Toluene の理論平衡蒸気圧 (P_T) を (3) 式によって算出できる。

$$P_T = P_{sat} \times \gamma \times X_T \dots (3)$$

P_T [Pa] : 理論平衡蒸気圧、 P_{sat} [Pa] : 飽和蒸気圧、 γ : 活量係数、 X_T : モル分率

Toluene/DEHA 溶液 (1 g/L) の Toluene のモル分率は 0.0041 (Toluene 分子量 92、DEHA 分子量 351) であり、25°C における活量係数 (γ) を 0.52 とすると³⁾、Toluene の平衡蒸気圧 (P_T) は、8.1 Pa と算出される。本装置での任意の圧力における 25°C での Toluene の理論平衡濃度 (C_T) は (4) 式で表される。

$$C_T = \frac{P_T}{P} \times 10^6 = \frac{P_{sat} \times \gamma \times X_T}{P} \times 10^6 = \frac{8.1[\text{Pa}]}{P[\text{Pa}]} \times$$

$$10^6[\text{ppm}] \dots (4)$$

C_T [ppm] : 理論平衡濃度、 P_T [Pa] : 理論平衡蒸気圧、 P [Pa] : 圧力

図 5 に空気流動真空蒸発法の概略を示す。真空容器内における Toluene の最大蒸発量 (M) は、容器内の Toluene 理論平衡濃度 (C_T) と導入空気流量 (v) との積となり (5) 式で表される。又、Toluene 理論平衡濃度 (C_T) は (4)

式で表されるので、25°Cでの真空容器内における Toluene の最大蒸発量 (M) は(6)式で表される。

$$M[g/min] = \frac{C_T[ppm] \times 10^{-6} \times v[L/min] \times 92[g/mol]}{24.45[L/mol]} \dots (5)$$

$$M[g/min] = \frac{P_T[Pa] \times 92[g/mol]}{24.45[L/mol]} \times \frac{v[L/min]}{P[Pa]} \dots (6)$$

M [g/min] : Toluene 最大蒸発量、
 P_T [Pa] : Toluene 理論平衡蒸気圧、
 P [Pa] : 圧力
 v [L/min] : 導入空気流量

一方、除去液からの Toluene 回収率 (y) は、(7)式によって表される。(7)式に(6)式を代入すると 25°Cにおける除去液からの Toluene 理論回収率 (y) は(8)式で表される。

$$y[\%] = \frac{M[g/min]}{c[g/L] \times m[L/min]} \times 100 \dots (7)$$

y [%] : Toluene 理論回収率、
 c [g/L] : 除去液中 Toluene 濃度、
 m [L/min] : 除去液流量

$$y[\%] = \frac{P_T[Pa] \times 92[g/mol]}{24.45[L/mol] \times 1[g/L]} \times \frac{v[L/min]}{P[Pa]} \times \frac{100}{m[L/min]} \dots (8)$$

(8)式より、除去液からの Toluene 理論回収率 (y) は、平衡蒸気圧 (P_T)、導入空気流量 (v) に比例し、容器内の圧力 (P) と除去液流量 (m) に反比例する。そして、平衡蒸気圧 (P_T) は、蒸発温度に依存し、導入空気流量 (v) と容器内の圧力 (P) は、使用する真空ポンプによって決定される。

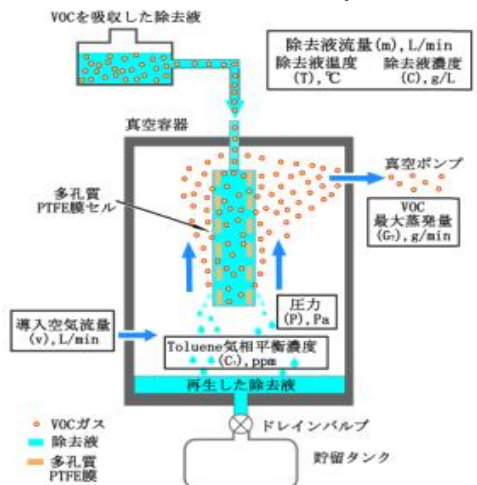


図5 空気流動真空蒸発法による除去液中 VOC の蒸発回収の概略図

4. 研究成果

(1) 空気流動真空蒸発法による除去液中 VOC の回収実験

図6に、空気流動真空蒸発法による除去液 (DEHA) 中 Toluene 蒸発回収の実験装置の概要を示した。ステンレス製真空容器 (45 L) 内にセットした多孔質 PTFE 膜セル 10 枚には、ガラス製の分注器を利用して Toluene を溶け込ませた除去液 (DEHA) を均等に導入した。真空容器内をスクリー型ドライ真空ポンプ TDA-051 (大晃機械工業株式会社製、排気速度 700 L/min) で減圧し、多孔質 PTFE 膜を境界面として、除去液 (DEHA) からの Toluene 蒸発濃度の測定を行った。また、除去液が真空ポンプに入るのを防ぐためにオイルトラップを設置した。Toluene の測定方法は、真空ポンプから排気された試料ガスを TVOC 計 PID VX500 (Industrial Scientific Corporation 製) を用いて行った。

図7に、本実験装置による除去液 (DEHA) 中 Ethyl Acetate の回収率と除去液流量との関係を示した。除去液流量が 50 mL/min 程度 (多孔質 PTFE 膜セル 1 枚当たり除去液流量 5 mL/min) であれば、除去液からの Ethyl Acetate の回収率は 60% と高く、リアルタイムでの除去液の再生が可能であった。しかしながら、除去液流量 400 mL/min (多孔質 PTFE 膜セル 1 枚当たり除去液流量 40 mL/min) と大きくなると回収率は 20% 程度に低下し、多孔質 PTFE 膜セル内の除去液から Ethyl Acetate の蒸発が除去液流量の増加と共に大きくなっていくことが判った。この結果から、多孔質 PTFE 膜セルを用いて除去液中 Ethyl Acetate を蒸発回収する最適な除去液流量は、多孔質 PTFE 膜セル 1 枚 (長さ 20cm × 幅 8cm、蒸発表面積 320 cm²) 当たり除去液流量 5 mL/min であり、除去液流量を大きくするには、除去液流量に応じて多孔質 PTFE 膜セル数を増やす必要がある。

そこで、除去液流量の拡大を図るために、除去液をステンレス製真空容器 (45 L) 内で噴霧する方法を検討した。その結果、図7に示されている様に、除去液流量 400 mL/min においても除去液中 Ethyl Acetate の回収率は 90% 以上となり、多孔質 PTFE 膜セル 10 枚の場合と比較して、リアルタイムで処理できる除去液流量を 1 桁近く拡大できることが判った。これは、除去液を噴霧することで、除去液は 50 μm 程度の微小なミストとなり、除去液 1L 当たり蒸発表面積が 60 m² と拡大したためである。

(2) 除去液噴霧による除去液中 VOC 回収実験

空気流動真空蒸発法において、除去液中 VOC の蒸発を効率良く行うには、真空容器内に多孔質 PTFE 膜セルを設置して使用するより、除去液を真空容器内で噴霧することが有利であることが判った。

ステンレス製真空容器(45 L)の上板に噴霧ノズル(株いけうち製、KB023)を取り付け、真空容器の上部には噴霧された除去液が真空ポンプに入らない様に、ブロックとして PUF (ポリウレタンフォーム) を設置し、下部にも PUF を設置して噴霧された除去液 (DEHA) を回収する。真空容器内をスクロール型ドライ真空ポンプ GVS-500 (アネスト岩田(株)製、排気速度:846 L/min)で減圧し、除去液からの VOC 分離回収実験を行った。除去液が真空ポンプに入るのを防ぐために EV (エバポレーション) トラップを設置した。Toluene の測定方法は、真空ポンプから排気された試料ガスを TVOC 計 PID VX500 (Industrial Scientific Corporation 製)を用いて行った。また、排気された試料ガスは、テドラーバックにも採取し、GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)によって VOC 濃度の測定を行った。

空気流動真空蒸発法による Toluene 理論回収率 (y) は、(8)式に記されている様に、導入空気流量と圧力の比 (v/P) に比例し、除去液流量 (m) に反比例する。ここで、v/P は真空ポンプの性能に依存する値であり、v/P が大きいほど回収率も大きくなる。

実験結果を表 1 に記す。除去液中 Toluene 濃度 1 g/L、除去液流量 0.4 L/min の場合、導入空気流量 10 L/min、圧力 1400 Pa で 53.1% の Toluene 回収率が得られ、空気流動真空蒸発法を用いることで、除去液中 Toluene のリアルタイムでの分離回収を行うことが可能となった。

また、実験結果を基に、Toluene 回収率と導入空気流量と圧力の比 (v/P) とを図 8 にプロットした。(8)式に示される様に、Toluene 回収率と導入空気流量と圧力の比 (v/P) との間には直線関係が得られ、v/P が大きいほど回収率も大きくなることが確認できた。また、Toluene 回収率の実験値は、(8)式より算出した理論的 Toluene 回収率とほぼ一致し、(8)式により、本法の Toluene 回収率 (y) を推定することは可能と言える。

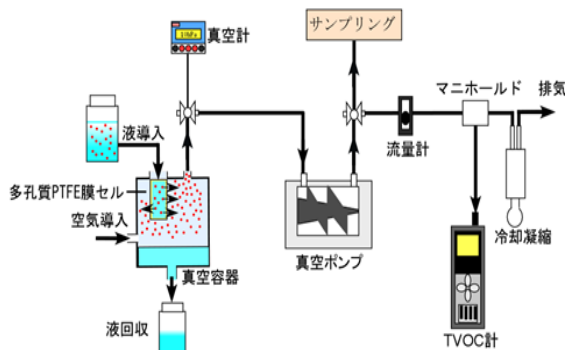


図 6 空気流動真空蒸発法での多孔質 PTFE 膜セルを用いた除去液中 VOC 蒸発回収の実験装置

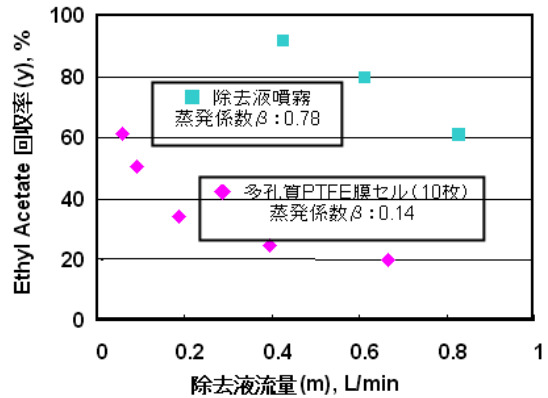


図 7 多孔質 PTFE 膜と除去液噴霧による除去液中 Ethyl Acetate 回収率と除去液流量との関係

測定装置 : PID VX500 (Industrial Scientific Corporation 製)
スクロール型ドライ真空ポンプ : TDA-051 (大晃機械工業(株)製、排気速度:700L/min)
Ethyl Acetate/DEHA : 0.5g/L
*v/P : 1.7×10^{-3}
導入空気温度 : 26.8°C 湿度 : 83%
** v/P : 2.2×10^{-3}
導入空気温度 : 28.9°C 湿度 : 66%

表 1 空気流動真空蒸発法による除去液中 Toluene の蒸発回収の実験結果

導入空気流量 v, L/min	圧力 P, Pa	v/P	排気ガス中 Toluene 濃度 C, ppm	理論気相平衡濃度 CT, ppm	Toluene 回収率 y, %
2	390	5.13E-03	17240	21873	32.5
4	620	6.45E-03	12280	13759	46.3
6	860	6.98E-03	8560	9919	48.4
10	1400	7.14E-03	5640	6093	53.1

除去液導入 : 噴霧ノズルを用いた除去液噴霧
スクロール型ドライ真空ポンプ : GVS-500 (アネスト岩田(株)製、排気速度:846L/min)
測定装置 : PID VX500 (Industrial Scientific Corporation 製)
Toluene/DEHA : 1g/L 除去液流量 : 0.4L/min
導入空気温度 : 25.2°C 湿度 : 11%
真空容器内温度 : 27.8°C

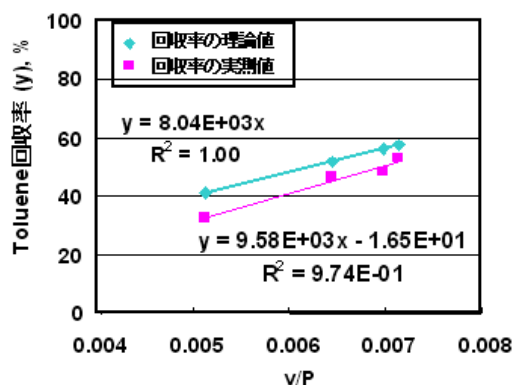


図8 除去液中 Toluene 回収率と
導入空気流量/圧力 (v/P) との関係

除去液導入 : 噴霧ノズルを用いた除去液噴霧

測定装置 : PID VX500 (Industrial Scientific Corporation 製)

Toluene/DEHA = 1g/L

除去液流量 : 0.4L/min

導入空気温度 : 25.2°C 湿度 : 11%

真空容器内温度 : 27.8°C

参考文献

- 1) Frederic H. et al., Membrane Sci., Vol. 284, No. 1-2, (2006), 145-154
- 2) 日本化学会、改訂 5 版 化学便覧基礎編、第 2 巻、丸善 (1999) 185
- 3) Frederic H. et al., Chemical engineering journal, Vol. 115, No. 3, (2006), 225-231

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 田中茂、空気流動を用いた真空蒸発法による VOC ガスを除去した廃溶剤の新たな再生技術、クリーンテクノロジー、査読無、Vol. 21, No. 12, 2011、28-32

[学会発表] (計 7 件)

- ① 大久保瞳、田中茂、多孔質 PTFE 膜パネルを用いた平行板型拡散スクラバーによる塗装・印刷工場から排出される VOC 除去処理技術の開発、第 28 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2011 年 7 月 5 日、東京
- ② 勝丸啓太、田中茂、空気流動真空蒸発法による VOC ガスを吸収した除去液再生技術の開発、第 28 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2011 年 7 月 5 日、東京
- ③ 加藤諒、田中茂、ポリウレタンフォーム (PUF) を用いた気液接触方式による塗装・印刷工場からの排気ガス中 VOC 除去処理技術の開発、第 28 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2011 年 7 月 5 日、東京

- ④ 田中茂、空気流動真空蒸発法による VOC ガスを吸収した除去液再生技術の開発、Keio Techno Mall 2010、2010 年 12 月 10 日、東京

- ⑤ 勝丸啓太、田中茂、空気流動真空蒸発法による VOC ガスを吸収した除去液再生技術の開発、プレ ISCC2010 空気清浄とコンタミネーションコントロール大会、2010 年 6 月 9 日、東京

- ⑥ 田中茂、有害ガスの循環効率的な除去処理技術—排気ガス中 VOC 除去後の除去液、活性炭繊維シート of 再生技術—、Keio Techno Mall 2009、2009 年 12 月 11 日、東京

- ⑦ 田中茂、拡散スクラバー法を用いた VOC 除去処理と再生技術、有機溶剤 (VOC) 等の回収・処理技術セミナー、2009 年 11 月 18 日、東京

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称 : 真空蒸発式 VOC 回収装置及び方法

発明者 : 田中 茂、藤岡 完

権利者 : 学校法人慶應義塾、アネスト岩田(株)

種類 : 特許

番号 : 特願 2011-018538

出願年月日 : 2011 年 1 月 31 日

国内外の別 : 国内、米国、フランス

名称 : VOC 除去液再生・回収装置及び再生・回収方法

発明者 : 田中 茂

権利者 : 学校法人慶應義塾

種類 : 特許

番号 : 特願 2010-096720

出願年月日 : 2010 年 4 月 20 日

国内外の別 : 国内

[その他]

ホームページ等

①化学工業日報、2011 年 1 月 12 日

②日経産業新聞、2011 年 12 月 27 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 茂 (TANAKA SHIGERU)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号 : 10137987

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし