

人工皮革製造における溶剤DMF回収プロセスの諸問題

Some Engineering Problems of DMF Recovery in Man-made Leather Production

(1990年4月9日受理)

藤原恒昭

Tsuneaki Fujiwara

Key words: Recovery of Dimethylformamide, Vacuum Distillation, Decomposition of Dimethylformamide

Abstract

In man-made leather production, DMF plays an important part as a solvent of polyurethane, and then it is discharged as aqueous solution. It is necessary to recover it efficiently from the viewpoint of process economy. In this paper, the recovery process of DMF in man-made leather production will be fully discussed.

DMF was recovered by distillation, but because of a rapid decrease of over-all heat transfer coefficient due to deposit of such materials as polyurethane and additions inside the reboiler, the feed method was changed from a liquid phase to a vapour one, and furthermore, because of the corrosion of the distillation tower caused by the formation of formic acid (decomposition of DMF), the distilling operation was changed from an atmospheric condition to a vacuum.

1. 緒 言

人工皮革生産プロセスにおいては、¹⁾凝固工程から排出されるDMF水溶液から溶剤DMFを回収する必要がある。溶剤回収は全工程から見れば、製品を直接つくる主工程ではないがプロセス経済上極めて重要である。筆者らは人工皮革製造に必要なDMF回収プロセスの研究を行ない商業化プロセスを開発した。以下に、この開発研究の過程で得られた技術的成果について技術的な面で何等かの役に立つのではないかと考えて報告する。尚、人工皮革の開発が開始されたのは1963年(昭和38年)であり、ここで報告するのはこの開発時のものである。回収プロセスについては、石油ショックにより消エネの新しいプロセスが発表されている。²⁾

2. DMFの物性と気液平衡データ

DMF (Dimethylformamide) は現在有機溶剤として汎用されている。これを回収する際に必要な物性と気液平衡関係のデータを示す。先ずTable 1にDMFの基本物性を、また圧力101.325kPa, 26.664kPaにおける(Water-DMF)系の気液平衡をFig. 1 (a), (b)³⁾に示す。Fig. 1においてx [-], y [-]は水の液相, 気相におけるモル分率を示す。

3. 既往のDMF回収

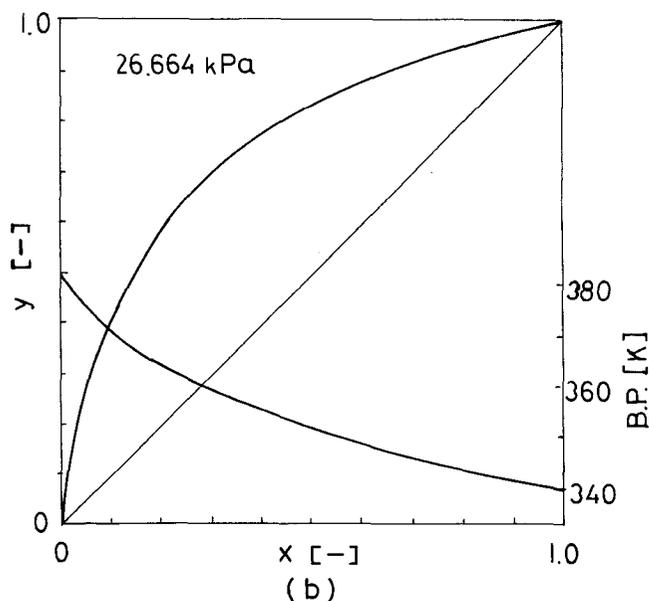
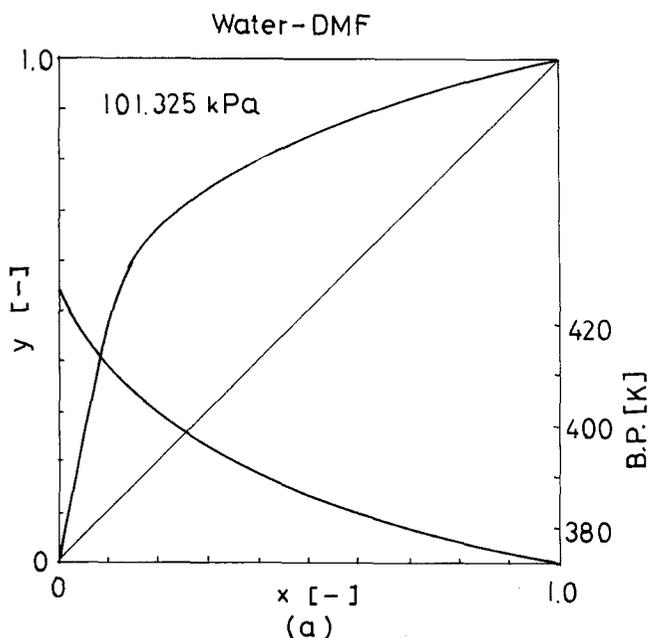


Fig. 1 Water-DMF vapour liquid equilibriums

DMFは、もともとポリアクリルニトリルの溶剤として開発⁴⁾されたものであるが、Wulffプロセス^{5),6)}では炭化水素の熱分解ガスからのアセチレン吸収溶剤としても使用されていた。その他筆者らの人工皮革製造以前におけるDMFの使用例としては、まずナフサ熱分解によるアセチレン、エチレン製造プロセス開発において⁷⁾、分解ガスからのアセチレン、エチレンの濃縮溶剤として使用した例がある。これはDMFを使用した最初の工業的実績で、まだDMFの国産品が無かった時代のことである。その次はスパンデックスヤーン（弾性糸）の紡糸溶剤としてである。

分解ガスからのアセチレン、エチレン濃縮では、DMFを溶剤として、数本の吸収塔、追出し塔の組合せで、アセチレン、エチレンの濃縮を行なう。Fig. 2に吸収塔の例を示す。約1115kPaに加圧された分解ガスは吸収塔（棚段または充填塔）の塔底にフィードされ、塔頂からのDMF（常温またはそれ以下）と向流に接触する。この時、吸収塔から出て来るガスに同伴されるDMFを回収するために塔上部に水洗浄塔が取り付けられている。この水洗浄塔から出て来るDMF水溶液からDMFは蒸留で回収された。

この経験が既にあったため、人工皮革の開発が決定された時に凝固工程から出

て来る水溶液からのDMF回収に就いては単純に蒸留法を採用することにした。DMFと水の混合物から蒸留でDMFを回収することは蒸気で水を蒸発することになり熱経済の点からは良い方法ではない。このため石油ショック時、塩化メチレンでの抽出による回収も検討したが、第三成分による液液平衡にずれが生じてうまく分離回収できず検討を中止した。最初にDMF回収が計画された時点で、研究担当者から設備担当者に示された条件は、DMFと水の混合物というのみで、DMFの濃度、処理されるべき水溶液の量、後に問題となったポリウレタン、添加物等の第三成分が示されていたわけではない。理

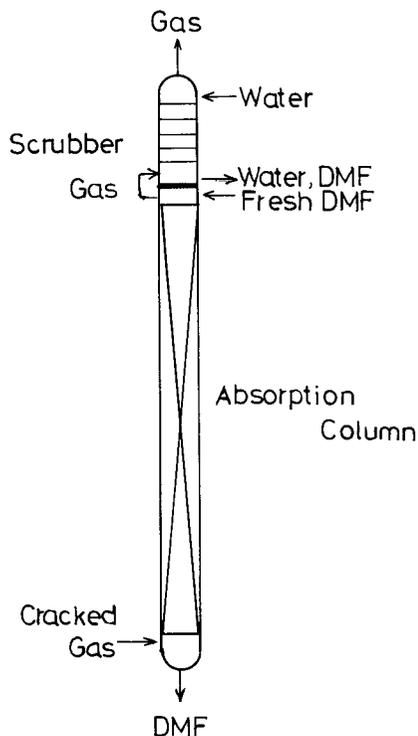


Fig. 2 Gas absorption column

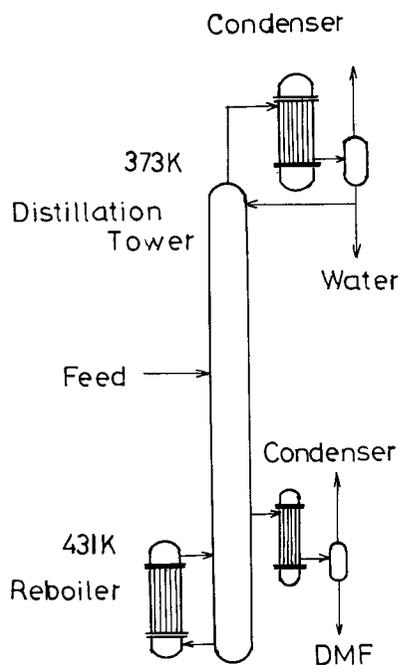


Fig. 3 Liquid feed system

由は0.3m角のサンプルを実験室で試作していた時に、そこまで目が届かないためである。これら共存成分データは開発の進展に伴って変化するのは当然のことではあるが、設備担当者としてはプロセス組立、及び機器仕様決定のため極力入手したいデータである。

4. 液相フィード

蒸留法による回収は決定したが、設備担当者として決定すべきことは、処理すべき水溶液の量と塔へのフィード方法であった。研究担当者から示された循環する溶剤を含む水溶液の量は、プロセスが安定

Table 1 Physical properties of DMF

Molecular Weight		73.09
Boiling point	101.325kPa	426.15K
Specific gravity	298.15/277.15K	0.9445
Viscosity	300.15K	$0.802 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$
Specific heat	liquid 293.15K	$2.052 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Heat of vaporization	298.15K	$650.3 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
Vapor pressure	363.15K	13.332kPa
	382.15K	26.664kPa

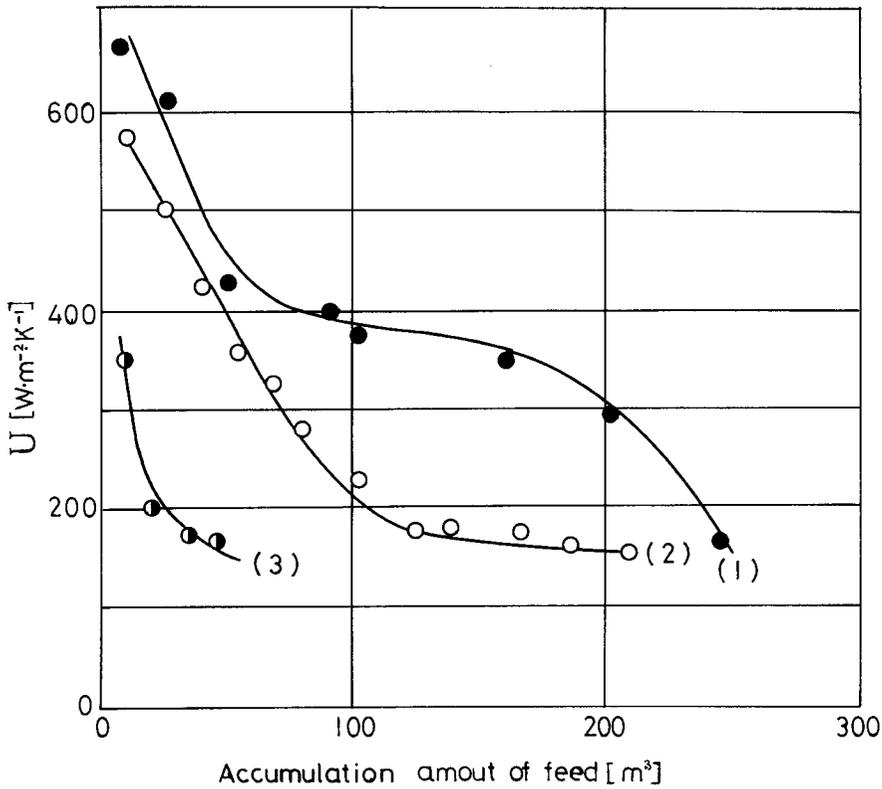


Fig. 4 Over-all heat transfer coefficient inside the reboiler

した時点で見ると、その時の値より相当大きくなるか、小さくなるのが普通である。大きい方にずれるか、小さい方にずれるかはプロセスの特性による。ポリウレタン凝固の場合は、凝固槽が実験室よりも大型になると判断し、示された値より相当大きく見つかった。フィード方法は余り考えることなく機器構成の最も簡単な液相フィード方式を採用したが、後にトラブルの原因となった。Fig. 3に液相フィードの系統図及び温度条件を示す。蒸留塔はFig. 1の気液平衡関係と操作条件から理論段数は九段の棚段塔とし、再沸器、凝縮器は縦型多管式のものとした。常圧運転であるから、Table 1から塔頂温度は373K、塔底は431Kになる。再沸器は蒸気加熱であるから圧力としては約910kPa程度が必要である。最

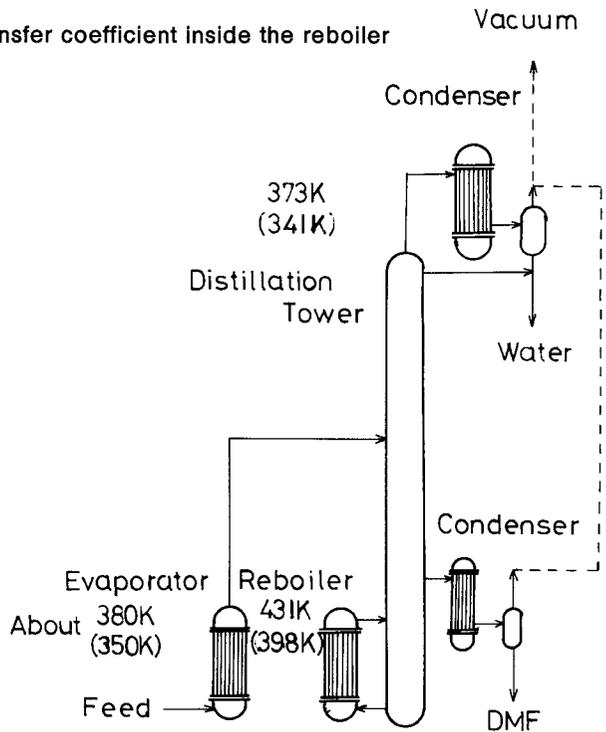


Fig. 5 Vapour feed system

初の計画は凝固工程からの水溶液は単純にDMF、水系と想定して設備を計画したが実際に設備が稼働を開始すると、この液に不揮発性のポリウレタン、添加物等の第三成分が含まれており、これが塔にそのまま供給され再沸器に付着、熱貫流率が急速に低下し連続運転が維持出来なくなる状態が発生した。Fig. 4に熱貫流率 U [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]の低下の様子を示す。Fig. 4では曲線(1), (2), (3)の順番に原液中の第三成分の濃度が増加している。正常運転ならばこの再沸器は平均温度差約 $\Delta T=20K$ で運転される。横軸は運転開始後のフィード液量の累計値 [m^3]が取ってある。熱貫流率の低下の様子は同じではなく、第三成分の濃度により変化している。この様な状況から判断する限り液相フィードによる運転は不可能と判断せざるを得ない。ポリウレタン、添加物等の第三成分を塔に持ち込まない方法として予めDMF水溶液を蒸発させる気相フィード方式に変更することにした。

5. 気相フィード

気相フィードの系統図及び温度条件を Fig. 5 に示す（点線及び括弧の値は後に説明する減圧蒸留のケースである）。尚、蒸発缶は縦型多管式である。

この方法を採用した狙いは次の二点にある。

- (1) 蒸留塔の前に蒸発缶を設置、蒸留塔に気相フィードすることにより不揮発性ポリウレタン、添加物等の第三成分を予め分離して蒸留塔付設、再沸器の付着トラブルを無くする。
- (2) 再沸器温度よりも蒸発缶温度が低く（DMF濃度が低下するため）、また加熱蒸気圧力も再沸器の場合より低下させることが出来るため不揮発性物質の第三成分に起因する熱貫流率の低下は、再沸器に比較、蒸発缶では緩やかにすることが出来る。

常圧気相フィードにすると再沸器温度は、液相フィード方式と変りないが、蒸発缶温度は、再沸器の温度より約50K程低下する。こうなると加熱温度の低下により、第三成分の伝熱面への付着は緩やかになり、また加熱に使用する蒸気も約300kPaの圧力で充分であり操業上有利である。

事実、この方法により蒸留塔の運転は前記条件で安定した。ポリウレタン、添加物等の第三成分は蒸発缶の伝熱面（伝熱管内部）に付着するが、その量は少なくこれはギムネ（木工用ドリルの一種）により定期的に除去すれば安定操業が可能である。

気相フィードにより運転の安定化は実現したが、運転開始後約一年で顕在化したのはDMFの分解で発生する蟻酸による設備腐蝕問題である。機器は軟鋼で製作されていた。

6. 気相フィード・減圧蒸留

DMFの分解により設備腐蝕が発生するとなるとこれを押えるためには液の蒸発温度を低下させてDMF分解反応の速度を落さなければならない。このために蒸留を減圧で行なうこととした。⁸⁾ 常圧を減圧蒸留に変更するに当っては、設備的には塔の能力の低下及び、塔の強度問題を検討しておく必要がある。実施したプロセスの系統図及び温度条件を Fig. 5 に示す（塔頂圧力28kPa）。温度は常圧運転に比較し大巾に低下、DMFの分解速度は大巾に緩和する事が予想される。温度の低下は蒸発缶における第三成分の付着をさらに緩和し、また使用蒸気の内容もさらに緩和される。Table 2に一つの塔で常圧運転と減圧運転をした時の塔の能力及び留出DMF中の蟻酸濃度の比較を示す。減圧蒸留の採用により設備の

Table 2 Comparison between atmospheric distillation and vacuum one

	Tower Capacity [-]	HCOOH in DMF [-]
Atmospheric distillation	1.0	1.0
Vacuum distillation	0.6~0.7	0.1~0.2

腐蝕の問題は解決された。

減圧蒸留により塔の腐蝕の問題が解決されたといっても、蟻酸の発生が零になる訳ではない。発生する蟻酸はDMFに混ざって蒸留塔より取り出される。このDMF中の蟻酸は建築材料として使用される寒水石（細粒の石灰石）で除去することにした。⁸⁾

7. 結 言

人工皮革製造プロセス開発で遭遇したDMF・水の凝固液からのDMF回収の際の技術的諸問題の検討経過に就いて記述した。発生した問題の対策は次の通りである。

- (1) 液相フィード方式による再沸器伝熱面への不揮発性ポリウレタン等の第三成分の付着による熱貫流率低下に就いては蒸発缶設置により常圧気相フィード方式で解決した。
- (2) 常圧運転における蟻酸発生による塔の腐蝕問題は減圧蒸留により操作温度を下げることで解決した問題の解決に要した時間は足掛け約三年である。溶剤循環を含むプロセスの確立には最低一年を必要とするといわれているが、それを実証する例となったと考えられる。

〔謝辞〕 本報文は筆者が(株)クラレ勤務時代に行なった仕事を整理し、まとめ直したものである。DMF回収プロセス開発を担当された諸氏と、発表を許可された会社当局に感謝致します。また、本報文作成にあたり有益な御助言と御指導を頂いた岡山大学工学部高橋照男教授に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 藤原恒昭：化学工学, **53**, 843(1989)
- 2) 若松成男：化学装置, **26**, 11, 35(1984)
- 3) Susarev, M. P. : J. Appl. Chem., USSR, **34**, 394(1961)
- 4) 井本 稔：「化学繊維」, P.178(1957), 岩波書店
- 5) Bixler, G. H. and C. W. Coberly : Ind. & Eng. Chem., **45**, 2596(1953)
- 6) Wever, T. : Chem. Eng. Progr., **49**, 35(1953)
- 7) 有沢広巳(編)：「現代日本産業講座」, 第4巻, P.295(1959), 岩波書店
- 8) 大熊研介：表面, **10**, 669(1972)