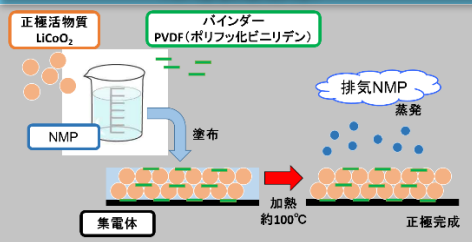




Liイオン電池製造での排気ガス中NMPの冷却凝縮による回収・精製技術の開発

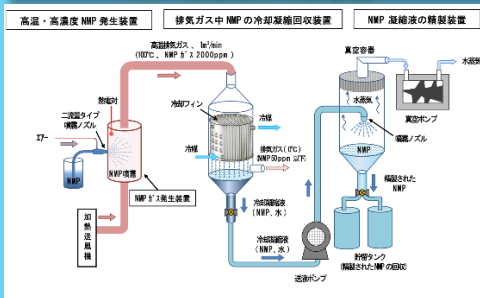
慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)の用途 (正極製造過程)



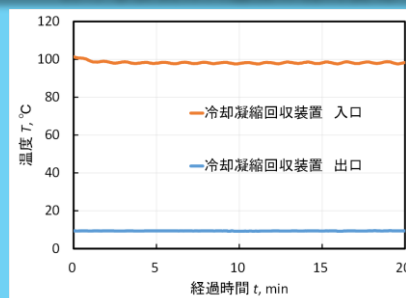
NMPはLiイオン電池の正極材料である、正極活物質とバインダーを溶解させる溶剤であり、集電体に塗布された後に、加熱処理が行われ、蒸発、排気される

排気ガス中NMPの冷却凝縮回収装置およびNMP凝縮液の精製装置



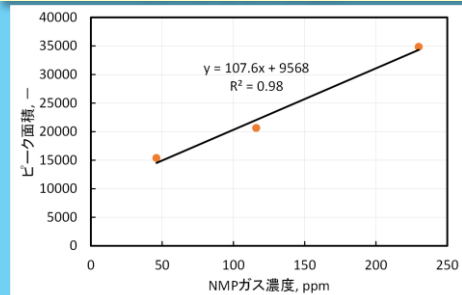
本装置では排気ガス中NMPを冷却凝縮回収装置にて液体として回収し、空気流動真空蒸発法を用いて精製を行う

排気ガス中NMPの冷却凝縮回収装置における排気ガス温度の経時変化



NMPガス発生条件:送風量 1.0m³/min、加熱送風温度 175°C、噴霧流量 16.7mL/min
冷却凝縮回収装置入口、出口温度:98.3±0.6°C、9.4±0.1°C (n=1200)
排気ガス温度を98.3°Cより9.4°Cまで低下できた

NMP水溶液より作製したNMP標準ガスによるGC-FID分析の検量線



分析装置:GC2014 (SHIMADZU) 標準ガス濃度:46, 114, 228ppm
NMP標準ガス(114ppm)繰り返し精度:6.9%

R²=0.98と高い直線性のある検量線を得られた

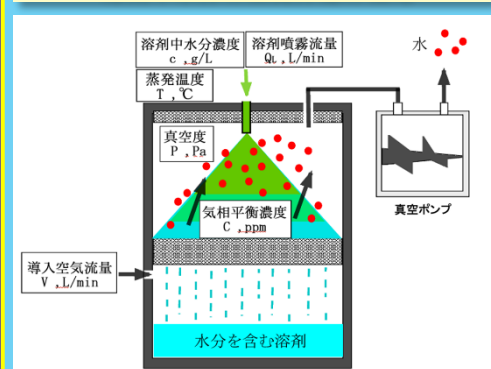
冷却凝縮回収装置における排気ガス中NMPの回収率

サンプリング時間 t, min	NMPガス濃度 C, ppm		回収率, %
	冷却凝縮装置 入口	冷却凝縮装置 出口	
	(98.3±0.6°C)	(9.4±0.1°C)	
5	2020	146	92.8
10	1878	197	89.5
15	2523	109	95.7
20	1800	79	95.6
Ave.	2055	133	93.4
S.D.	281	44	-

分析装置:GC-2014 (SHIMADZU)
NMPガス発生条件:送風量 1.0m³/min、加熱送風温度 175°C、噴霧流量 16.7mL/min
冷却凝縮回収装置入口、出口温度:98.3±0.6°C、9.4±0.1°C (n=1200)

排気ガス中NMPを93%以上回収できた

空気流動真空蒸発法を用いた溶剤中水分の蒸発分離の概略



溶剤中水分の回収率式に対する気液平衡関係からの考察

$$y(\%) = P_{sat} \times \beta \times x \times \frac{V_0}{P} \times \frac{18}{24.45} \times \frac{100}{Q_L \times c}$$

P_{sat} [Pa]: 飽和蒸気圧、 β [-]: 補正係数、 x [-]: 溶剤中水分モル分率
 P [Pa]: 真空容器内圧力、 V_0 [L/min]: 導入空気流量
 Q_L [L/min]: 溶剤噴霧流量、 c [g/L]: 溶剤中水分濃度

●今回用いる溶質においては理論蒸発濃度と実測蒸発濃度の比

●理想溶液と実在溶液の乖離具合を示している。

気液平衡

ヘンリー則

ラウール則

β 活量係数

ヘンリー定数(H)を導入した理論回収率式

$$y(\%) = H \times V \times \frac{100}{24.45 \times Q_L \times 10^3}$$

V [L/min]: 真空ポンプ排気速度、 H [cm³/mol]: ヘンリー定数
 Q_L [L/min]: 溶剤噴霧流量

ヘンリー定数(H)、真空ポンプ性能(V)に比例

溶剤噴霧流量(Q_L)に反比例する

以上3つの値を定めることで回収率を算出できる。

ヘンリー定数(H)と温度(T)および回収率の関係

ヘンリー定数(H)と温度(T)の間には以下の式が成り立つ

$$\ln H = A \times \frac{1}{T} + B \quad H: \text{ヘンリー定数} \quad T: \text{温度[K]} \\ A: \text{定数[-]} \quad B: \text{定数[-]}$$

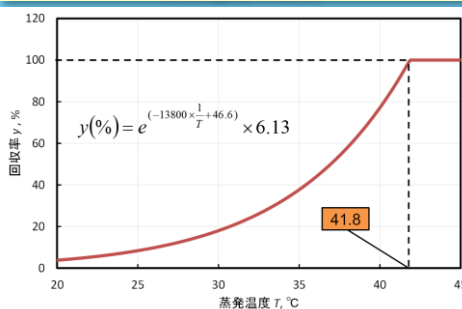
$$H = e^{(A \times \frac{1}{T} + B)} = e^{(-13800 \times \frac{1}{T} + 46.6)}$$

※水の溶剤NMPIに対するヘンリー定数(H)実測値より、 $A=-13800$ 、 $B=46.6$ である

$$y(\%) = H \times 6.13 = e^{(-13800 \times \frac{1}{T} + 46.6)} \times 6.13$$

※研究室内装置性能
真空ポンプ性能(V) 600 L/min、溶剤噴霧流量(Q_L) 0.4 L/min

溶剤(NMP)中水分蒸発分離における蒸発温度の設定



回収率式より、蒸発温度を41.8°C以上にする事で回収率は100%となると考えられる。

溶剤(NMP)中水分蒸発分離実験における水分の実測回収率と理論回収率の比較

No.	蒸発温度 T, °C	蒸発分離前 水分濃度 c, g/L	蒸発分離後 水分濃度 c, g/L	回収率 %	理論回収率 %
1	25.1 ± 0.1 (n=1680)	1.37 ± 0.03 (n=8)	1.31 ± 0.05 (n=8)	4.4	5.4
2	25.5 ± 0.1 (n=1680)	9.83 ± 0.14 (n=8)	9.03 ± 0.14 (n=8)	8.1	6.5
3	40.4 ± 1.6 (n=1860)	10.3 ± 0.02 (n=5)	6.60 ± 0.01 (n=5)	35.9	100

噴霧流量(上から順に): 0.71, 0.74, 0.90 L/min
真空度: 3000, 3000, 1000 Pa、空気流量: 20, 20, 47 L/min

室温における実験では水分の十分な回収率を得ることができず、40°C以上の加熱が必要である

まとめ

- 排気ガス中NMPの冷却凝縮回収装置を用いることで、98.3°Cの排気ガスを9.4°Cまで低下させることができ、NMPガス濃度を2055ppmより133ppmまで減少し、排気ガス中NMPを93%回収できた。
- 理論回収率式にヘンリー定数(H)を導入することで、回収率はヘンリー定数(H)、真空ポンプ性能(V)、溶剤噴霧流量(Q_L)に依存することが確認できた。
- また、ヘンリー定数(H)と温度(T)の関係より、溶剤に含まれる水分をすべて蒸発させるために必要な蒸発温度(H)を定めることができる。
- 室温における蒸発分離実験では水分の十分な回収率を得ることができず、40°C以上の加熱が必要である。
- 蒸発分離実験における水分の実測回収率と理論回収率には差があり、今後、実験条件の検討を行う必要がある。