

CO/Ar 混合ガスからのアルゴン回収技術

Argon Gas Recovery Technology from CO/Ar Mixed Gas

足立 貴義* 富岡 孝文*** 橋本 幸恵** 竹谷 究***
 ADACHI Takayoshi TOMIOKA Takafumi HASHIMOTO Sachie TAKEYA Kiwamu

1. はじめに

近年、高機能材料の製造や製品の高品質化のため、熱処理炉の雰囲気ガスにアルゴンを利用する試みが始まっているが、アルゴンが高価な為その利用はなかなか進んでいない。

そこで、熱処理炉の排気アルゴンを回収・精製・再利用してガスコストを抑え、アルゴン利用を促進する取り組みが必要であり、本開発を行った。

本開発成果概要

- (1) 高濃度 CO 存在下での触媒温度コントロールによる、H₂ の選択酸化方法を確立
- (2) Li-X 型ゼオライトを使用した VPSA 法により、CO と N₂ の効率的な同時除去方法を開発
- (3) シミュレーター開発により、VPSA 装置の大型化に対応する設計方法を確立

2. 熱処理炉の排気アルゴンの精製

熱処理炉から排出されるアルゴンは、炉内で発生する CO が多く含まれ、少量の H₂、H₂O、CO₂ が含まれている。また、空気由来の N₂ の混入が認められる場合もあるが、O₂ は CO との反応で消費されるため検出されない。そこで、排気アルゴンの組成を下表のように想定し、各不純物の精製方法の開発を行った。

表 1 熱処理炉排気アルゴン中の不純物

成分	CO	N ₂	H ₂	H ₂ O
濃度	5 ~ 50%	1 ~ 2%	0 ~ 1%	露点 -13℃

2.1 高濃度 CO 中の H₂ 除去方法

H₂ は触媒燃焼方式により除去可能であるが、CO も同時に反応する。同時除去という点では効率的にも思えるが、(1) 高濃度の CO ガスを酸化するには大量の O₂ が必要となりコストが高くなる。(2) 発熱量が大き

* 開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 吸着技術研究室
 現) 開発・エンジニアリング本部 技術サポートセンター 機器技術部
 ** 開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 吸着技術研究室
 *** 開発・エンジニアリング本部 技術サポートセンター 機器技術部

くなり、現実的な設計ができない。(3) 酸素添加の制御が困難である。という様々な課題が出てくる。

そこで、高濃度 CO ガス中の H₂ を選択的に酸化することで H₂O に転換し、H₂O と CO は後段の VPSA 装置で除去する方法を採った。

本テストでは、Ar ガス中に 0.1% H₂、5% CO、0.1% O₂ を添加して、触媒塔に通気しながら触媒を昇温した時の H₂ と CO の濃度変化を図 1 に示す。触媒温度が 130 ~ 200℃ の範囲において、H₂ が優先的に酸化されているのが確認される。

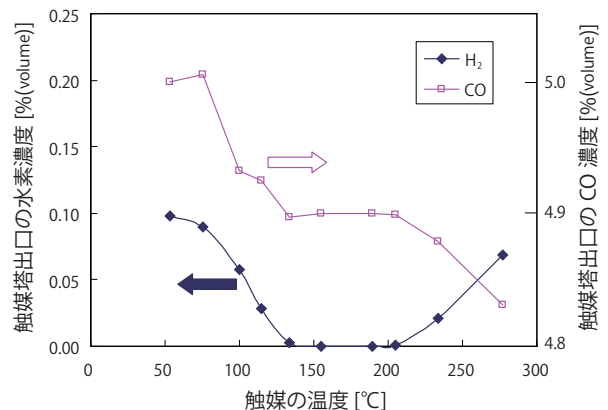


図 1 触媒上での H₂、CO の酸化反応挙動

このように、触媒温度をコントロールすることで H₂ を選択的に酸化し、後段の VPSA で CO や N₂ と同時に除去することが可能で、効果的な精製が可能となる。

2.2 VPSA 法による CO、N₂ の除去方法

Ar 回収技術において Ar 回収率は重要な要素であり、回収率が低いと回収 Ar のコスト低減は困難となる。

このため、Ar 中の CO と N₂ を除去する方法は、真空再生型の VPSA 法を用いた。また、吸着剤は CO と共に N₂ 吸着能力の大きなものが望まれるため、N₂ 吸着量を重視して、Li イオン交換されたフォージャサイト型ゼオライト (Li-X) を選定した。

前記ゼオライトを充填した塔に 10%CO、5%N₂ を添加した Ar ガスを通気し、出口ガス中の CO、N₂ 濃度

の変化を測定した(図2)。N₂はCOに押し出される置換脱離が観られ、N₂の濃縮吸着が観測されている。このためN₂破過時間は、CO共存の有無にかかわらず同じ時間となり(図2[N₂ only]との比較)、N₂とCOの同時除去が効率的に行える事がわかった。

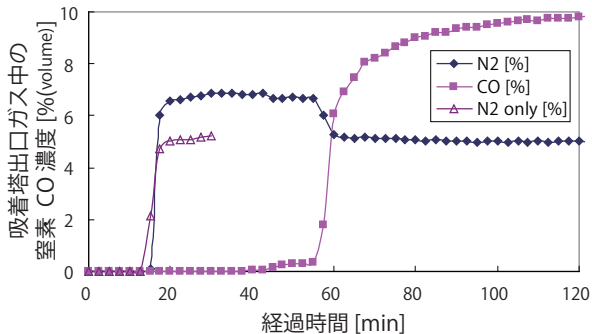


図2 Ar中CO, N₂の吸着破過曲線

上記の吸着破過曲線よりVPSA装置の条件を決定し、ベンチスケールVPSA装置の運転試験を行い、その結果を図3に示す。原料Arガス中の不純物として、COを7~50%, N₂を1~2%を添加して、VPSAによる除去試験を行い、製品ガス(VPSA出口ガス)中のCO, N₂濃度とそのときのArの回収率の関係を示してある。

原料ガス中CO濃度が20%以下のとき、製品ガス中のCO濃度を2%以下、N₂濃度を原料の1/2~1/4程度に低減する条件であれば(特定の熱処理炉の回収条件)、Ar回収率として80%以上を得ることが出来た。

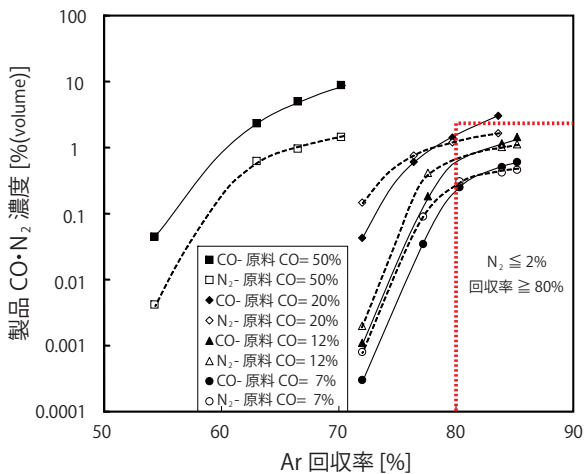


図3 Ar中CO, N₂の吸着破過曲線

3. CO除去 Ar-VPSA装置のシミュレーション

VPSA装置の開発において、不純物の除去挙動はベ

ンチスケールのVPSA装置で確認することが可能である。しかし、実際の装置の規模が大きい場合は、吸着塔内が断熱状態になるため、VPSA性能が悪くなる傾向がある。このためAr VPSA装置のシミュレーターを製作し、装置の大型化に伴う性能低下を検討した。

ベンチVPSA装置でAr中のCO除去実験を行った時の吸着塔と製品バッファタンクの圧力変化の一例を図4に示す。実測値のプロットとシミュレーション結果の実線が、ほぼ一致していることが確認できる。

このシミュレーターでベンチ試験の200倍規模のVPSA装置の運転状態をシミュレーションしたところ、大型化に伴う性能低下が少ないことが確認された。

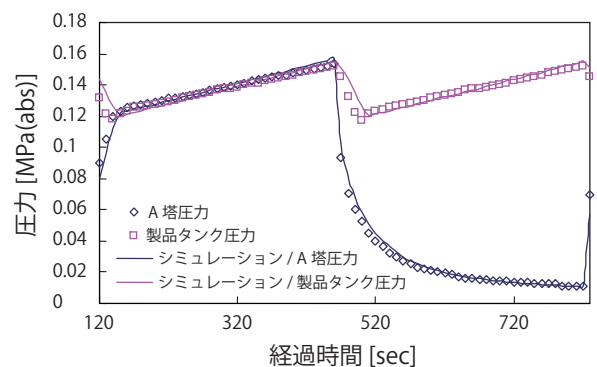


図4 Ar-VPSA装置のシミュレーション結果

4. まとめ

以上の実験結果を基に、特定の熱処理炉のAr回収装置を検討した結果を図5に示す。

Arガス回収装置により、熱処理炉で使用するArガスの80%を再利用することが可能となり、Arコストを削減することが可能になった。

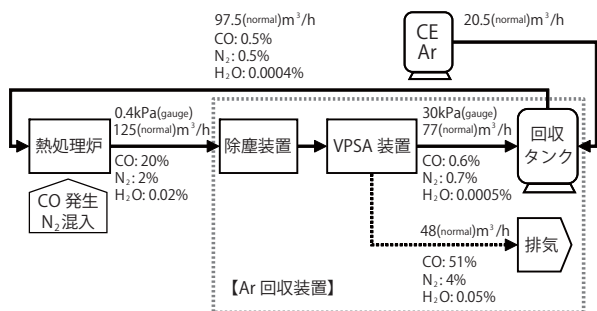


図5 Arガス回収装置の構成例と物質収支