

4. 3. ガスの冷却

4. 3. 1 熱交換器とエンタルピー (Q - T 線図)

空気のような気体（ガス）を冷却して液化を行うためには、低温の状態を作らなければならないため、ガスの冷凍サイクルが必要となる。最初に必要なのは熱交換器である。

熱力学の法則によって、熱は温度の高い方から低い方にしか流れない。逆方向の流れを作るには「ポンプ」が必要である。

熱い流体と冷たい流体が壁を隔てて接し、温度差によって伝熱（熱伝達、heat transfer）が起これば、熱い流体の温度は下がり、冷たい流体の温度は上がる。これはポンプを必要とせず、自然に起こる現象であって、熱交換器(heat exchanger)は動力を必要とせず温度差によって熱を伝える装置である。伝熱は、温度差という推進力によって起こる現象である。英語の論文でただ単にexchangerとだけ書かれていれば、たいていは、熱交換器を意味している。

熱交換器は、流体間で熱を交換することによって流体の温度を所定の温度に上げたり、下げたりすることができる。目標とされる温度を達成するために熱を交換するが、熱の流れる方向が決まっているため、どんな温度でも自由に作り出すということではできない。

深冷空気分離装置のように、気体と液体を取り扱う装置では、熱収支(heat balance)を記述するのに「エンタルピー」(enthalpy)を用いる。

エンタルピーは次式で定義される熱力学の関数（状態量）である。

$$H = U + pV$$

ここで、 H はエンタルピー、 U は内部エネルギー、 p は圧力、 V は容積である。式からも分かるようにエンタルピーはエネルギーと同じ次元を持っており、物性値として、比エンタルピー（単位モル当たりあるいは単位質量当たりのエネルギー）が用いられる。右辺の第二項には、特に物理的な意味はないが、与えた熱が内部エネルギーと仕事になったと考えると定義式の意味がみえてくる。（エンタルピーの物理的な意味については第2章を参照）

エンタルピーの絶対値は、意味を持たないが、その変化量には意味があり、熱交換による熱収支をエンタルピー収支で示すことができる。

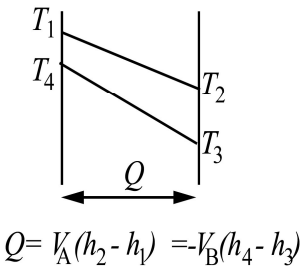
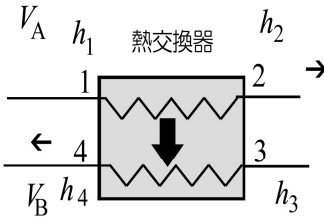


図 4-3-1 (1) -熱交換器と Q-T 線図

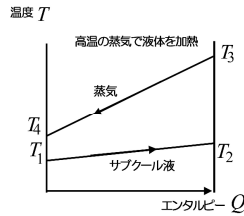


図 4-3-1 (2) Q-T 線図の例

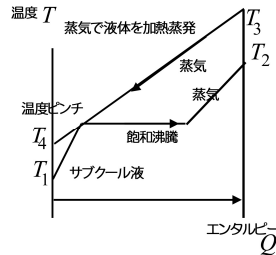


図 4-3-1 (3) Q-T 線図の例

簡単な熱交換器とその熱収支（エンタルピー収支）を図 4-3-1 に示す。

高温（温度 T_1 ）の A 流体（流量 V_A ）と低温（温度 T_3 ）の B 流体（流量 V_B ）が熱交換器で熱交換を行う様子を示しており、比エンタルピーは、記号 h で表し、これに流量をかけたエンタルピーを記号 Q で表し、横軸をエンタルピー、縦軸を温度とするグラフを Q - T 線図と呼ぶ。

グラフの横幅は、エンタルピー変化量を表しているので、この図から、A 流体が失ったエンタルピーと B 流体が受け取ったエンタルピーは等しいということが示される。実際の熱交換器では、途中で物性が大きく変化したり、分岐や合流があったり、多流体であったりと、より複雑になるが、基本的には、この Q - T 線図で表すことができる。

エンタルピーは、純物質の気体だけでなく、混合物の液体でも気体でも定義できるので、気体と液体の熱交換、空気分離装置のように途中で組成が変化する場合、液化や蒸発といった相変化が起こる場合でも、エンタルピーを用いて熱収支を表すことができる。

図 4-3-1 (2) は、温度の高い蒸気がサブクールの液体を加熱する熱交換器

の例を示している。同じエンタルピー変化でも液体の比熱と気体の比熱が異なると温度差は一定にならない。

図 4-3-1 (3) は、一方の流体が相変化を起こす場合を示している。物性が大きく変化したり、相変化がある場合には、 $Q-T$ 線は、図 4-3-1 (1) のような簡単な直線にはならず、熱交換器の両端（温度が高い方を温端、低い方を冷端と呼ぶ）では、成立しているようにみえるプロセスでも、熱交換器の途中で流体間の温度差が接近しすぎて寸法が過大となり実質上熱交換ができなかったり、あるいは、 $Q-T$ 線が交差して温度が逆転し、実際は成立していなかったりすることがある。温度の接近や交差は、熱交換器を設計する時に $Q-T$ 線図上で確認することができる。（ $Q-T$ 線図の横軸は熱交換器の長さではないことに注意）

$Q-T$ 線図は、二流体の熱交換器における簡単な熱交換の確認に用いることができるが、多流体の場合は、このように簡単な計算はできないため、共通壁温度仮定（熱交換器の長さ方向の同じ位置における壁の温度は一様であり、各流路の流体は壁との間の温度差で伝熱する）というモデルによって、熱交換器各点における熱移動の式を解いて、熱交換器の設計が行われる。

このように、エンタルピーは、液体、気体、純物質、混合物などで、様々な条件で値が得られ、特に定常状態の化学プロセス計算では、エンタルピー収支式は、エネルギーの保存を表すことができるため、様々なプロセス計算に用いられる。熱交換器もまさしくエンタルピー交換器なのであるが、呼び方は熱交換器（heat exchanger）である。組成や温度・圧力に応じた正確な比エンタルピーを推算できることが条件であるが、熱収支はエンタルピーを用いて非常に簡単に記述でき、実用的な設計が可能となる。

なお、エンタルピーは変化量に意味があり、比エンタルピーの基準点は任意に定めることができるので、物質によって異なった物性データベースを用いる時には、エンタルピーの基準点に注意が必要である。

空気を蒸留分離するためには、熱交換器で空気の温度を下げなければならないが、目的とする空気の温度よりも低い温度の冷媒を用意することは容易ではない。空気や酸素、窒素などを低温にするために、より低温の水素やヘリウムを用いるのは非効率で全く現実的ではない。気体の液化に挑戦した先人たちは、気体の状態変化を利用して、気体がそれ自体で温度を下げる冷凍サイクルを発明してきた。实在気体の状態を表わし冷却の仕組みを考えるために熱力学線図を用いる。

4. 3. 2 温度-エントロピー線図 ($T-s$ 線図)

熱力学線図は、化学装置のプロセスを考える時に用いられ、P-V 線図（圧力-容積）、P-T 線図（圧力-温度）などを用いた状態図などが知られている。気体の冷却を考える時には、 $T-s$ 線図（ティーエス線図、温度-エントロピー線図）が使いやすい。

熱力学におけるエントロピーは不可逆性を示す重要な状態量であるが、簡単に説明することは難しいので、ここでは、エントロピーの説明は省略して、 $T-s$ 線図の読み方を解説する。酸素や窒素などの代表的な気体の $T-s$ 線図の形を示す。

横軸は比エントロピー s （単位は $J/(mol \cdot K)$ あるいは $J/(kg \cdot K)$ ）、縦軸は、熱力学温度 T （単位は K ）である。

特に軸の値は示していないが、図の右上が室温、大気圧付近である。

図の下の方にある点が、臨界点であり、この点を中心に左右に飽和液線と飽和蒸気線が示される。この上に凸になっている飽和線の内側（臨界点より下の部分）が、気液共存領域、外側の部分が気体である。

$T-s$ 線図では、垂直線が等エントロピー線、水平線が等温線であるが、図中には、2つの等高線、等圧線と等エンタルピー線が曲線で示されている。

$T-s$ 線図から、実在気体や液体の性質、プロセスについて、様々なことを読み取ることができる。

たとえば、熱交換器の中で流体が冷却されて温度が下がる場合、図中のある点から、等圧線に沿って温度が下がっていくので（厳密には圧力損失によって圧力が低下する）、出発点と終了点の比エンタルピーを読み取り、流量を掛けると、必要な交換熱量を知ることができる。

熱交換器により気体を等圧で冷却して液化するプロセスを図 4-3-3 上に示す。点1の気体が熱交換器によって冷却され、等圧線に沿って温度が下がり、

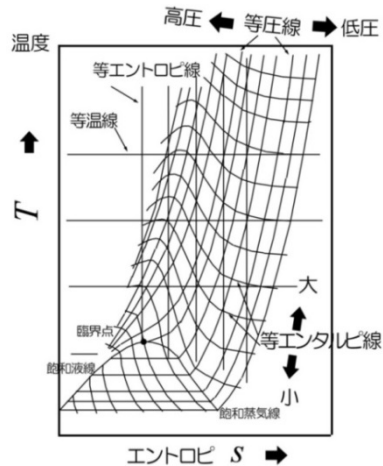


図 4-3-2- $T-s$ 線図

点2のところで飽和蒸気となり、液化が始まる。この点を「露点」と呼ぶ。露点は圧力によって異なり、圧力が低いほど低くなる。点2から、さらに冷却して熱を奪うと、温度は変化せず（等圧線が水平）に液化が進み、点3のところで全て液体（飽和液体）になり、この点を「沸点」と呼ぶ。純物質では、露点と沸点は同じ温度であり、気液二相が共存する間、温度は変わらない。飽和液体をさらに冷却して温度が下がると、飽和温度よりも低温のサブクール液体となる。

点4のサブクール液体から逆に加熱していくと、点3の飽和液体となり、沸騰が始まり、点2の点で全て蒸気になり、点1の気体になる。4→3→2→1と加熱蒸発していく、こちらの方が分かりやすいかも知れないが、冷却・液化は1→2→3→4と逆の過程となる。

なお、サブクール（subcool）液体がさらに冷却され凝固点以下の温度になっても固화가起こらない状態を過冷却（supercool）と呼び、そのような液体を過冷却液体と呼ぶ。飽和温度よりも冷却され露点以下の温度になっても液化が起こらない過冷却気体、あるいは沸点よりも温度が高くなって沸騰しない過熱液体（superheat）などと同様に、これらの状態は非平衡状態であり、この熱力学線図上に示すことはできない。過熱蒸気は、水蒸気の状態を表す時に用いられるが、これは飽和温度以上の温度の蒸気であって普通の気体である。

T - s 線図からは、圧力が高くなると、露点が高くなり、臨界点よりもさらに上の圧力の気体は、等圧線に沿って、温度を下げていっても液化しない（臨界圧力よりも高い気体は熱交換器で冷却するだけでは液化しない）ことが分かる。

図は、酸素や窒素のような純物質の T - s 線図であるが、混合物である空気にも

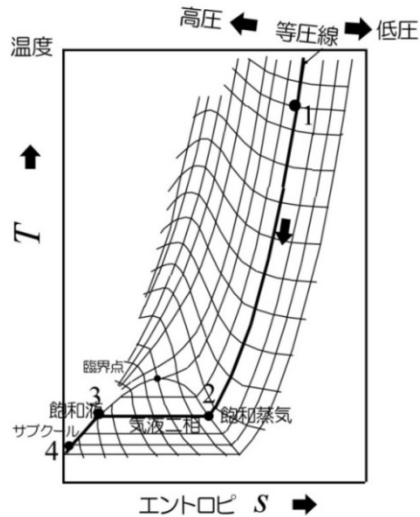


図 4-3-3-等圧の冷却による気体の液化

も $T-s$ 線図がある。この場合は、同じ組成の液体の沸点と気体の露点は温度が異なり、気液二相領域の等圧線は水平にならない。実際には、液化が始まると液相と気相の組成は大きく変わるので、組成を（原料）空気と同じに固定した線図を作っても全く実用的ではないが、混合物では、露点と沸点の温度が異なることが読み取れる。

実際の装置の設計では、精度の問題もあるが $T-s$ 線図を用いて値を読み取ることはないので使用できない。したがって、混合物の線図は教育用に用いられることはあるが、実務には使用されることはない。実際の露点や沸点の計算は、物性推算プログラムとプロセスシミュレータを用いた気液平衡の計算によって行われる。

表 4-3-1-沸点、露点に関する用語

用語	英語	意味	例
飽和液体	saturated liquid	飽和温度に達している液体	沸点の液体
沸点	Boiling point	飽和蒸気圧が外圧に等しい	沸騰温度
飽和蒸気	saturated vapour	飽和蒸気圧に達している蒸気	露点の蒸気、湿度100%
露点	dew point	凝結（液化）が始まる点	露点の蒸気
霜点	frost point	凝結（固化）が始まる点	
サブクール	subcool	飽和温度以下の液体	サブクーラー、サブクール液体
過冷却液体	supercool	凝固点以下で固化していない液体（非平衡、準安定）	過冷却器、過冷却水
過冷却蒸気	supercool	露点以下で液化していない蒸気（非平衡、準安定）	
過熱蒸気	superheat	液化しない蒸気	気体、気相
過熱	overheat	加熱しすぎた状態	
過冷	supercooling undercooling	冷却しすぎた状態	

4. 3. 3 ジュール=トムソン膨張

バルブを介して気体が噴出し、断熱自由膨張する時、気体の圧力は等エンタルピー線に沿って下がり、等エンタルピー膨張と呼ばれる。

図 4-3-2 に示すように、等エンタルピー線は、複雑な曲線になっており、圧力が下がると温度も変化していることが分かる。

この変化は、ジュール=トムソン膨張（JT 膨張）あるいはジュール=トムソン効果（JT 効果）として知られている。ジュール=トムソン係数 μ を式で表すと次のようになる。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{V}{c_p} (\alpha T - 1)$$

ここで、 c_p は定圧比熱、 α は体積膨張率であり、添字の h は等エンタルピー変化を表している。

JT 効果は、圧力が低下する時に、分子の距離が広がり、分子間力に対して仕事をするために起こる。理想気体では $\alpha = 1/T$ であるから、この式からも理想気体には JT 効果がないことが分かる。膨張は、 $dP < 0$ であるから、 μ が正の時、 $dT < 0$ となり温度が下がり、負の時は温度が上がる。

図 4-3-2 をみると、「等エンタルピー線」には頂点があり、そこで等エンタルピー線の傾き（すなわち JT 係数 μ の符号）が変わっていることが読み取れる。この時の温度を「反転温度（inversion temperature）」あるいは「逆転温度」と呼び、反転温度の圧力変化は、反転曲線（ P - T 線）で確認することができる。

代表的なガスの「最高反転温度」は、酸素 761K、窒素 623K、水素 202K、ヘリウム 43K などとなっている。すなわち、室温付近（300K）で高圧ガス容器からガスを取り出して膨張させると、酸素や窒素の場合は反転温度がこれよりかなり高いため、膨張によって温度が低下する。ヘリウムや水素では反転温度が低いため、膨張によって温度が上昇する。したがって、ヘリウムの温度を JT 膨張で下げようとする、予め（膨張前に）43K よりもかなり低温にしておかなければならない。

常温・常圧付近では、気体を理想気体として取り扱うことが多い。しかし、理想気体には JT 効果がなく（温度が変化しない）、図で言えば、等エンタルピー線が水平になるということである。 T - s 線図の右上の方にいくと、次第に

理想気体に近づくということが読み取れるが、その領域はわずかである。液化や、JT 膨張を考える時、 T - s 線図上では、理想気体とみなせる範囲は非常に狭く、何かと便利な理想気体の状態方程式（ポイル＝シャルルの法則、アヴォガドロの法則）はほとんど使えないことが分かる。

ジュールとトムソンは、1852年にJT効果を発見、1861年にこれを理論化、50年後に、空気やヘリウム液化に利用された。熱力学の偉大な業績は今日の様々な科学技術の基礎になっており、理論だけでなく実用性も高い。しかし熱力学の先駆者の業績の多くが、ノーベル賞（第1回は1901年）よりも少し古いので、受賞は少ない。熱力学関連での受賞は、浸透圧を発見したファン・トホッフ、気体・液体の状態方程式を作ったファン・デル・ワールス、ヘリウムを液化したオンネスなどが知られるだけである。ジュールとトムソンは、それぞれ非常に重要な単位と重要な効果にその名前を残している。

次節で、熱交換器と等エンタルピー膨張（JT膨張）を用いた空気の冷却方法を説明する。

補足 4-4：JT 係数の変形

JT 係数の定義から

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

これを変形して、等エンタルピーの条件から

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

したがって、JT 係数は次のように変形される

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

ここで、

$$dU = dS - PdV$$

であるから、 $dH = dU + d(PV)$ を使って

$$TdS = dH - VdP$$

また、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

と書くこともできるから、これを上式に代入して、 P 、 T で微分して、エントロピーを消去して次式を得る。

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T + \frac{V}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

これを(1)式に代入して $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ を消去すると

$$\mu = \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T - V \right] / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ と書くと

$$\mu = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]$$

膨張係数 α を用いて、次式を得る。

$$\mu = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1) = \frac{VT}{C_P} \left(\alpha - \frac{1}{T} \right)$$

4. 3. 4 リンデの空気液化サイクル

リンデの空気液化装置を示す。圧縮機、熱交換器、膨張弁からなる液体空気発生装置であり、圧縮された空気1は、等圧線に沿って熱交換器で冷却される(1→2)。膨張弁で等エンタルピー膨張し、温度が低下、一部が液化し液体空気ができる。(2→3)。戻りの空気は熱交換器で温度が上昇し再び圧縮機に入る。(4→6)。

このサイクルは、圧縮機と膨張弁による非常にシンプルな液化サイクルで、液体空気が生成される様子を示しており、系外からの浸入熱を無視すると、圧縮機の動力によって空気が液化されていることが分かる。(2→3)の等エンタルピー膨張は、断熱自由膨張であり外部との熱の出入りがなく、右下の方へ移動しているのでエントロピーが増大しており、不可逆過程であることが分かる。膨張によって、空気がそれ自体で温度が下がり液化が起こり、その戻りのガスで供給される空気を冷却しているので空気以外の温度の低い冷媒を必要としていない。このようなプロセスを示す

と最初は液体空気がないので、成立しないのではないかと疑問に思われるかも知れないが、装置を起動したあと、徐々に温度が下がり、時間をかけて定常状態に近づきプロセスが成立する。

なお、図4-3-5では6→1の間は、等温で圧縮しているように示されているが、圧縮された空気はかなりの高温となるので、図4-3-4に示すように圧縮機の後にアフタークーラー(水や外気で圧縮空気を冷却する熱交換器)があり、圧縮熱を除去している。また、1段で圧縮すると高温になり過ぎるため、実際の圧縮機では、数段に分けて圧縮が行われ、その都度インタークーラーによって冷却され、圧縮熱が除去されている。

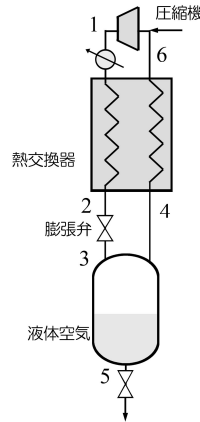


図 4-3-4-リンデの空気液化装置

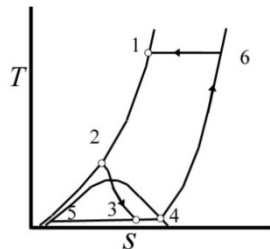


図 4-3-5-リンデの空気液化サイクル

4. 3. 5 クロードの空気液化サイクル

リンデの液化サイクルは圧縮機と膨張弁で低温状態を作り出しているが、基本的には外部に（熱力学的な）仕事をしていない。水は高いところから低いところへ流れるが、水ポンプがあれば高いところへも送れる、熱も、熱ポンプがあれば温度の高いところへ熱を汲み出すことができるが、膨張弁だけでは、熱ポンプにならないため、寒冷は発生せず、原理的には液体空気を外に取り出すことができない。

これに対して、図に示すクロードの空気液化装置は、膨張機を用いて外部へ仕事を行い、熱を外に汲み出すことによって、大きな寒冷を発生し、効率よく液体空気を作り出すことができるようになっている。

空気1が、熱交換器で冷やされ、膨張弁で膨張して一部が液化するところはリンデの液化装置と同じであるが、途中、一部の空気を抜き出して膨張機で膨張させ、外部仕事によって熱を系外に取り出している。

膨張機における変化（断熱膨張）は、等エントロピー変化（2→8）に近いが、等エントロピー膨張より効率が低く、（2→8'）のようなエントロピーが増大する不可逆過程となる。

しかし、これでも、膨張弁による方法に比べると、非常に大きな「寒冷」を発生する（熱を外に汲み出すポンプの働き）ことができ、より多くの空気を液化することができる。

ジョルジュ・クロード（1870～1960年、フランス）は、1902年に空気の液化に成功、ネオンやヘリウムを分離している。

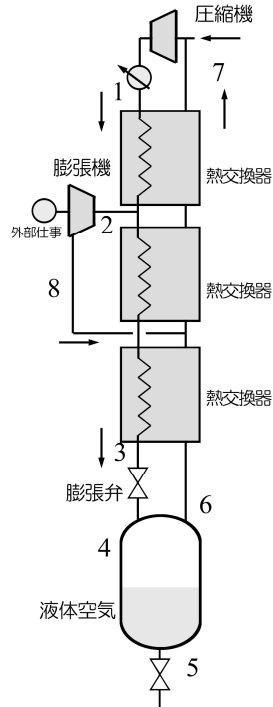


図 4-3-6-クロードの空気液化装置

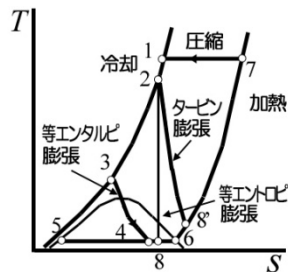


図 4-3-7-クロードの空気液化サイクル

クロードが創業したエア・リキード社は、リンデ社と並ぶ最も大きな産業ガスメーカーのひとつである。

クロードは、1898年にラムゼーが発見した新元素ネオンをガラス管内に封入して放電、非常に明るい照明器具を発明した。クロードネオン社のネオン管が広まり、ネオンサインは広告塔の代名詞になった。クロード社が開発した「アクアラング」も空気呼吸器の代名詞のように使われている。空気分離プロセスを発明し、産業ガスの礎を築いたクロードであるが、第二次世界大戦後には、連合軍に捕らえられナチス・コロボの罪によって終身刑となったが、海洋温度差発電などの研究功績が認められて釈放されている。

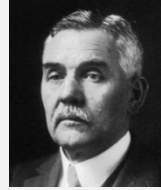


図 4-3-8-シヨルジ
ユ・クロード (1870
~1960 年)
Wikipedia

クロードの時代の膨張機は、レシプロの膨張エンジンであったが、ピョートル・カピッツァ (1894~1984 年、ソ連) が、膨張タービンによる空気分離装置を実用化 (1939 年) した。現在の深冷空気分離装置の主流は、遠心式の膨張タービンを用いており、深冷空気分離装置で膨張機といえは全て膨張タービンを表わす。は、ソ連 (カピッツァ) で基本形が完成した。

なお、断熱自由膨張 (等エンタルピー膨張) と断熱膨張 (等エントロピー膨張) が言葉として似ており紛らわしいこともあり、前者を JT 膨張、後者をタービン膨張と呼ぶこともある。現実的なプロセスでは、厳密な等エントロピー膨張は達成できないため、等エントロピー膨張に近いタービン膨張という用語が用いられる。膨張機と膨張タービンは同じ機械ではないが、サイクルの行程としては同じ意味があり、「等エントロピー膨張におけるエンタルピー変化」に対する「実際の膨張機のエンタルピー変化」の比を「タービン効率」と呼び、現実的な機械の効率となる。(図中もタービン膨張と記述した)

タービンが行う外部仕事は、発電制動 (回生制御) やガスの圧縮などで行われることが多く、液化装置や空気分離装置の中で消費され、圧力エネルギーを回収しつつ寒冷を発生させるシステムとなっている。

深冷空気分離装置は、ハンブソン (英国)、リンデ (ドイツ)、クロード (フランス) によって 100 年前に発明された空気の液化サイクルがベースとなり、カピッツァ (ソ連) によって現在の基本形が完成した。産業の近代化に伴って、様々な改良がなされ、熱交換器、蒸留塔、膨張弁、膨張タービンが組み合わせた洗練されたシステムになっているが、基本は 100 年前と変わらない。