

4. 5 棚段蒸留塔

4. 5. 1 カスケード分離と棚段蒸留

一般的な深冷空気分離装置で製造される工業用酸素は、酸素濃度がおよそ99.6%、工業用窒素は窒素濃度がおよそ99.99~99.999%である。空気の気液平衡によって、気相中に窒素、液相中に酸素が濃縮するが、1回の気液平衡では、純ガスとはならないため、気液平衡を利用した蒸留操作（蒸留分離による濃縮）が必要である。

蒸留分離には何種類かの呼び名があり、蒸留、蒸溜（distillation）、分留、分別蒸溜（fractionation, fractional distillation）あるいは精留、精溜（rectification）などが知られている。主に、蒸留酒では「蒸溜」、石油精製では「分留」「精留」、空気分離では「精留」が使われ、それぞれの業界で歴史のある技術用語である。しかし、これらの用語は、定義がはっきりせず、説明が難しい。古い事典を調べると、揮発度の差を利用した分離（蒸留）に対して、工業装置では精留（気液の交流接触による連続蒸留）が用いられといった説明もみられる。しかし、現在では、これらの用語を区別し使い分けるといった理由は見当たらず、化学工学のテキストの表題の多くが「蒸留工学」であるから、ここでは「蒸留」を用いることにする。

蒸留装置には「蒸留塔」が用いられることが多い。蒸留塔を用いない蒸留装置には、酒の蒸留に用いられるポットスチル（蒸溜釜）、純水（蒸留水）製造用のスチル、遠心式薄膜蒸留機、流下液膜式蒸留器などがあるが、多くの化学プラントでは、蒸留装置に蒸留塔が用いられている。

一般的な蒸留装置は、円筒形の圧力容器になっており、英語では、distillation column あるいは distillation tower と呼ばれるので、蒸留カラムや精留筒などと書かれることもあるが、化学工学事典では、カラムやタワーを表わす日本語は「塔」に統一されているので、ここでは「蒸留塔」とする。なお、蒸留塔ではないが、ガスクロマトグラフのように分離装置が非常に小さい場合は、カラムを塔にすると、日本語のイメージが合わないので、「分離カラム」とカタカナのまま用いられる。

気液平衡を利用して、目的成分を濃縮するには、2種類の方法があり、ひとつは気液平衡を何度も繰り返して徐々に濃縮していくカスケード分離（cascade process）による方法、もう一つは気体と液体を連続的に向流接触（counter current contact）させて気液界面における気液平衡と気液界面を通し

た物質移動・熱移動によって濃縮する方法である。使用される装置の構造から、前者は「棚段(たなだん)蒸留塔」、後者は「充填(じゅうてん)蒸留塔」と呼ばれる。

表 4-5-1 蒸留を表わす用語

用語	英語	意味など
蒸留、蒸溜	distillation	気液平衡を利用した分離
蒸留器	distiller	
蒸留塔	distillation column	蒸留を連続的に行う塔
蒸留装置	distillation equipment	
蒸留がま	distillation still	蒸留塔底部の釜
分留	fractionation	主に石油精製など
分別蒸溜	fractional distillation	
分留塔	fractionator	
精留、精溜	rectification	主に空気分離など
精留塔	fractionator	
精留塔	rectifying column	

棚段蒸留塔には、インターナル(内部構造物)として棚段状にトレイ(tray)が設置された「段塔」、「棚段塔」あるいは「トレイ塔」(tray tower または plate column)が用いられ、充填蒸留塔には、インターナルとして充填物(packaging)が充填された「充填塔」(packed column)が用いられる。

深冷空気分離装置では、最初に充填蒸留塔があり、次に棚段蒸留塔の時代となり、その後、充填蒸留塔と棚段蒸留塔の両方が使われるようになった。初期の充填蒸留塔は、不規則充填物を用いた小型の不規則充填塔(packed column with random packing)であり、あまり性能がよくなく、大型化も難しかったようで、間もなく棚段蒸留塔が主流となり、この時代が長く続いた。近年になって高性能の規則充填物が開発され、1990年頃からは、これを用いた規則充填塔(packed column with structured packing)が、深冷空気分離装置にも利用されるようになり、充填蒸留塔が復活した。

棚段蒸留塔と充填蒸留塔は、構造だけではなく、気液平衡の利用方法、分離の仕組みが大きく異なる。棚段蒸留塔の仕組みから説明する。

図 4-5-1 に、カスケード分離(カスケード理論)による濃縮の仕組みを簡単に示す。分離技術(分離工学)では、「分離ユニット(濃縮装置あるいは分離器)」を多段に組み合わせて分離を行うプロセスを、カスケード分離と呼び、1段の分離では十分な濃縮が得られない場合に多段に分離ユニットをつないで目的の製品を得ている。各段の分離ユニットには、流体の入口、出口が、

それぞれ2ヶ所あり、流入流体は分離操作を受けて、濃縮(enrichment)したものと、減損(depletion)したものが、それぞれ次の段に流出して同じ分離操作が連続的に何度も繰返されることによって目的の濃度の製品が得られる(入口前で合流し入口1ヶ所とする図もある)。

分離ユニットとしては、遠心分離機、吸着装置、気液平衡装置、膜分離装置、抽出装置、熱拡散装置などがあり、分離ユニットが、気液平衡装置の場合、平衡関係にない気体と液体が流入し、気液平衡となって「1段の濃縮」が行われ、これが多段に組み合わされて棚段蒸留装置となる。

一般的なカスケード分離では、各段は、規模(ユニットの個数あるいは処理量)を変えて接続され、エネルギー消費と内部の貯留量(inventory)が最小になるように理想カスケード(ideal cascade)を目指して計画されるが、棚段蒸留装置の場合は、

複数の分離ユニットを1本の塔にまとめた棚段蒸留塔となるため、各段の流量を自在には決めることができない線形カスケード(方形カスケードあるいはステップカスケードともいう)となる。

そのため、棚段蒸留は、理想カスケードに比べてエネルギー消費と貯留量が増えるが、段と段の間(段間)の接続や機器の構

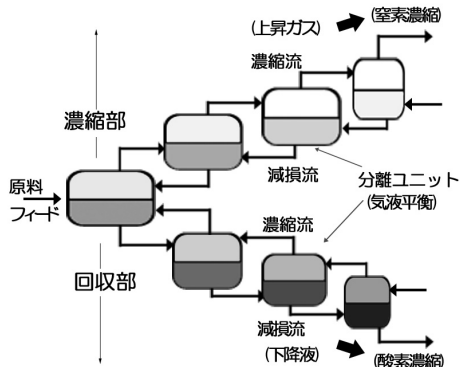


図 4-5-1-カスケード分離による濃縮
(カッコ内は棚段蒸留塔による空気分離)

成が非常に簡単になるという大きな利点がある。深冷空気分離装置の場合、アルゴンを製造するために必要なカスケードの段数は合計200段ほどであるが、数十段の分離ユニットがそれぞれひとつの棚段蒸留塔にまとめられ、蒸留装置全体は、3~4塔の蒸留塔で構成される。棚段蒸留塔は、塔が垂直に設置され、段は上下に配置され、段間の流体の移動には圧縮機やポンプは使用されず、気体(気相)の移動は圧力差、液体(液相)の移動は重力によって行われ、気体は上昇ガス(蒸気)、液体は下降液(還流液)となる。

一般的な蒸留装置の構成を示す。原料は、原油(精製前の石油)や醸造酒

(蒸留酒の原料)など、通常は液体である。これを蒸留塔に供給(フィード、feed)すると、蒸留塔の中の気液接触装置で気液平衡となった気相が上昇ガス、液相が下降液となる。

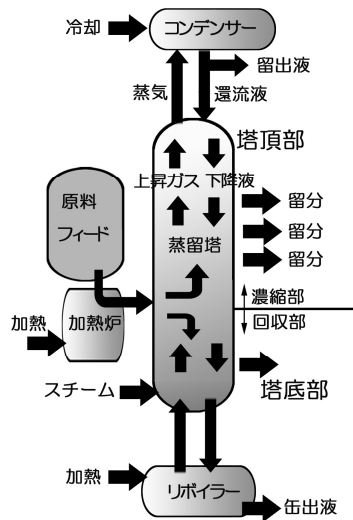


図 4-5-2 によく知られる一般的な蒸留装置の構成を示す。蒸留塔の一番

図 4-5-2 一般的な蒸留装置の構成

上を「塔頂部」と呼び、原料中の蒸発しやすい成分（低沸成分）が濃縮され、塔頂製品（留出液、distillate）となる。上昇ガス（蒸気）は、凝縮器（コンデンサー）で冷却液化され還流液（reflux）となり、製品を取り出した残りの液体が再び蒸留塔へ戻され、蒸留塔の下降液となる。一般的に、純物質における標準沸点が低い物質は、混合物中でも蒸発しやすい傾向があり、低沸成分と呼ばれる。

なお、蒸発しやすいというのは、（結果的に）蒸発が速い（蒸発速度が大きい）とか沸騰が早い（加熱すると先に沸騰する）ということではなく、平衡関係にある混合物の気液二相において気相中の濃度が高くなる、という意味であり、純物質における沸点が低いからといって必ずしも混合物中で同じ挙動を示すということではないため、塔頂部で濃縮されるというのも一般的な傾向に過ぎない。一方、原料投入部（フィード段）より下では蒸発しにくい成分（高沸成分）が濃縮し、蒸留塔の一番下、「塔底部」で「缶出液（waste または residual）」となる。缶出液は、塔底部の下に置かれた加熱器で蒸発され、蒸留塔の上昇ガスとなる。水を加熱して蒸気や温水を作る装置は、ボイラー（boiler）と呼ばれるが、このような蒸留塔の上昇ガスを作る蒸気発生装置はリボイラー（再沸器、reboiler）と呼ばれる。

石油精製の常圧蒸留では、特定の成分が単品で生産されることはなく、原油に含まれる留分に応じて様々な製品が連産される。塔頂部付近で濃縮される LP ガスから、塔底部へ向かって、ナフサ（ガソリン、プラスチック原料）、灯油、ジェット燃料、DFO（留出燃料油、軽油）などの低沸成分が生産され、塔底部では、重油、RFO（残渣燃料油）、アスファルトなどの高沸成分が生産される。

蒸留工学では一般的に、低沸成分が濃縮されるフィード段より上の部分を、濃縮部（enriching section）と呼び、低沸成分が抜けて高沸成分が残る下の部分を回収部（stripping section）と呼ぶ。一般の化学プラントでは、低沸成分や軽成分の濃縮を主目的としたものが多いためである。

深冷空気分離装置では、低沸成分である窒素と高沸成分である酸素は同等の製品であるため、濃縮部、回収部という考え方や区別がない。低沸成分＝製品、高沸成分＝廃棄物のようなイメージでは考えることはできない。

実際の石油精製の主蒸留装置は、リボイラーではなく原料加熱炉とスチー

ムを使って上昇ガスを生成しているため図 4-5-2の構成とは少し異なるが、基本的には、原料供給部の上に濃縮部、下に回収部を持ち、塔頂部のコンデンサーで還流液を作るといった一般的な蒸留装置であり、回収部は 350℃、濃縮部の塔頂部では 35℃ほどに、各部の温度を制御することによって製品が取り出されている。

これに対して、深冷空気分離装置では、塔頂部の窒素を液化できる適当な外部冷媒がないため、低圧空気や酸素を使って高圧窒素を液化する独特のプロセスとなっており、蒸留塔の中間部に原料をフィードするという一般的な蒸留装置とはかなり異なった構成になっている。空気の組成は非常にシンプルで、製品の取り出しは基本的に塔頂と塔底から行われ、蒸留塔の温度制御によって中間段から留分を取り出すといった制御は行われていないため、蒸留塔の温度は組成と圧力によって決まっている。

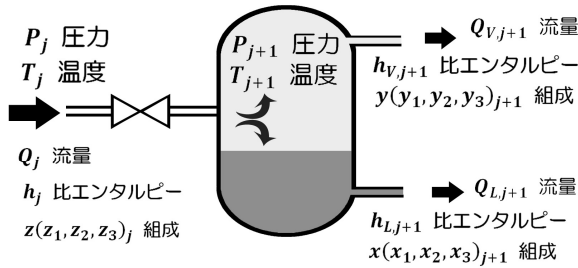
4. 5. 2 気液平衡操作（平衡フラッシュ計算）

深冷空気分離装置のプロセスの前に、蒸留分離の分離ユニットとなる、気液平衡操作（平衡フラッシュ計算）と蒸留計算について説明する。

図 4-5-3 は、圧力 P_j 温度 T_j の状態の組成 z_j の流体が、流量 Q_j でバルブを介して気液平衡装置（ここではフラッシュボトルと呼ぶ）に流入し、気液平衡状態となり、圧力 P_{j+1} 、温度 T_{j+1} の気相と液相に分かれた時の様子を示している。

空気を 3 成分系（ternary）とし、フラッシュボトルに流入する流体の組成を、 $z(z_1, z_2, z_3)$ 、（添字は、窒素=1、アルゴン=2、酸素=3）とする。蒸留の基本は、2 成分系（binary）で説明されることが多いが、空気分離は、第三成分であるアルゴンの量が多く、無視することができないので、複雑にならない範囲で 3 成分系で記述することにする。

蒸留では、慣例として、液相中の濃度を x 、気相中の濃度を y の記号で示し、気相・液相のいずれかを問わない場合の濃度には z の記号を用いる。



物質収支 $Q_j = Q_{V,j+1} + Q_{L,j+1}$
 $Q_j z_i = Q_{V,j+1} y_{i,j+1} + Q_{L,j+1} x_{i,j+1} \quad i = 1, 2, 3$
 熱収支 $Q_j h_j = Q_{V,j+1} h_{V,j+1} + Q_{L,j+1} h_{L,j+1}$
 気液平衡 $y_{i,j+1} = K_{i,j+1} x_{i,j+1} \quad i = 1, 2, 3$
 その他 $\sum_{i=1}^3 z_{i,j} = 1 \quad \sum_{i=1}^3 y_{i,j+1} = 1 \quad \sum_{i=1}^3 x_{i,j+1} = 1$

図 4-5-3-気液平衡操作（平衡フラッシュ計算）

気液平衡関係は、成分 i について、それぞれ $y_i = K_i x_i$ と示される。

ここで、 K_i は液相中の濃度と気相中の濃度の比、平衡比（ K 値または K バリュー）で、温度、圧力、組成から決まる。

図 4-5-4 に窒素-酸素 2 成分系の気液平衡線、 x - y 線図を示す。横軸は液相中の窒素の濃度、縦軸は気相中の窒素の濃度である。

ここで、「窒素-アルゴン-酸素 3 成分系」において、窒素は常に、 $K_1 > 1$ 、酸素は常に、 $K_3 < 1$ 、となるので、最も分かりやすい「窒素-酸素系」で説明をする。ただし、実際の深冷空気分離では、近似的に 2 成分系とみなせる部分は、「窒素-アルゴン系」あるいは「アルゴン-酸素系」だけであって、窒素-酸素系に近い部分はない

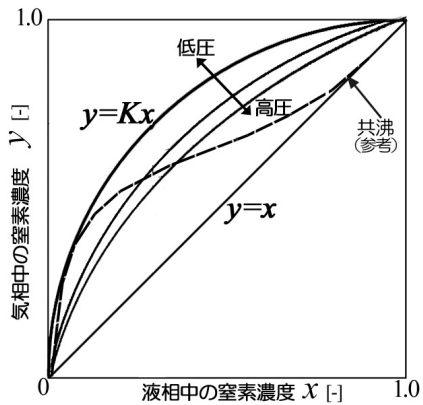


図 4-5-4- x - y 線図

ので、あくまで説明のためのものである。図の横軸は液相中の窒素の濃度、図の縦軸が気相中の窒素の濃度を表わしており、それぞれの軸を逆向きに読んだ値が酸素の濃度である。

図中に実線で示しているのが気液平衡線であり、圧力が低いほど対角線から離れ、分離しやすく、高圧ほど対角線に近づくので、高圧ほど分離しにくいことが示されている。図中の破線は、参考のために示した共沸混合物（azeotrope）の気液平衡線で、このように気液平衡線が対角線と重なる場合は、気液平衡では分離ができないという例を示している。共沸は、水・エタノール系などで起こることが知られているが、空気系では起こらない。

図 4-5-5 に、圧力が 101.325kPa (1atm) の時の、窒素－酸素 2 成分系の気液平衡を $T - xy$ 線図で示す。

横軸は、液相中の窒素濃度 x 、および気相中の窒素濃度 y 、縦軸は温度である。ある窒素濃度の気体の露点と同じ窒素濃度の液体の沸点は異なるため平衡線は 2 本となり、それぞれ沸点曲線、露点曲線と呼ばれる。

気液平衡状態では、気相と液相の温度と圧力が等しいので、等温線（図中の破線）が沸点曲線と露点曲線と交差する交点の横軸の値が、気液平衡に

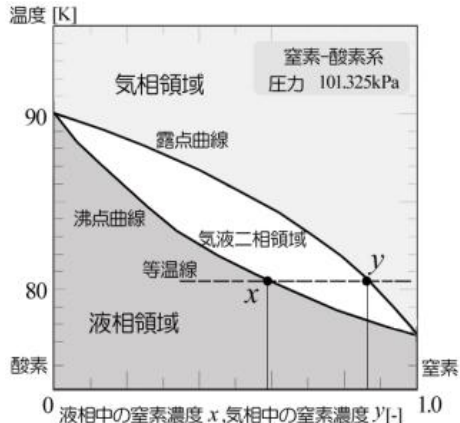


図 4-5-5- $T-xy$ 線図

における気相と液相のそれぞれの組成を示している。横軸は窒素濃度であるから、常に気相中の濃度 y の方が液相中の濃度 x より大きく、露点曲線が沸点曲線の右側にある。グラフの右端は、酸素を含まない純粋な窒素であるから、温度は窒素の沸点・露点（約 77K）、左端は窒素を含まない純粋な酸素であるから、温度は酸素の沸点・露点（約 90K）となる。図 4-5-2-3 から、窒素と酸素の沸点、混合物の露点曲線、沸点曲線の関係などが読み取れ、低沸成分である窒素が気相に濃縮されることがよく分かる。

ここで、図 4-5-4 のような気液平衡計算では、 x と y の関係を直接表わす平衡比が使いやすいが、図 4-5-5 から分かるように平衡比は組成によって大き

く変わるため、分離の難易度が分かりにくい。これに対して、次に示す分離係数は、圧力が同じであれば、組成が変わっても、大きくは変わらないため、分離の難易度の指標として用いられることが多い。混合物中のある2つの成分の間の気液平衡関係から分離係数 α_{ij} が次のように定義される。

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1}, K_3 = \frac{y_3}{x_3}, \alpha_{13} = \frac{K_1}{K_3} = \frac{y_1/x_1}{y_3/x_3}$$

α_{13} を、窒素－酸素の分離係数と呼び、蒸留の場合は、酸素に対する窒素の相対揮発度（または比揮発度、relative volatility）とも呼ぶ。窒素の平衡比 K_1 と酸素の平衡比 K_3 の比が分離の難易度 α_{13} を表す。 α_{ij} は、蒸留以外の分離操作でも分離係数の記号として使用されるため、「分離係数・アルファ」と呼ばれることも多い。

空気3成分系では $K_3 < 1$ 、 $K_1 > 1$ であるから、 $\alpha_{13} > 1$ となり、深冷空気分離装置の運転圧力の範囲では、 α_{13} は、およそ2.5から3.5の範囲の値をとる。 α_{31} は、 α_{13} の逆数となる。

分離係数は、1から離れて大きい場合と1から離れて小さい場合は、分離がしやすく、1に近づくにしたがって分離が難しくなるが、アルゴンと酸素は、純物質の沸点が近いことから予想される通り、比較的分離が難しい系となっており、 α_{23} は、1.2～1.5程度である。表4-5-1に空気系の分離係数と他の蒸留分離の分離係数を比較して示す。

表 4-5-2-蒸留分離の分離係数の例
(運転圧力における概略値)

系	分離係数	目的
窒素－酸素	2.5～3.5	空気分離（深冷分離）
窒素－アルゴン	2.0～2.5	空気分離（深冷分離）
ベンゼン－トルエン	2.5	BTX 分離
H ₂ －HT	1.8～2.4	水素同位体分離（深冷分離）
アルゴン－酸素	1.2～1.5	空気分離（深冷分離）
H ₂ O－HTO	1.04～1.1	水素同位体分離（水蒸留）
pキシレン－ mキシレン	1.02	異性体分離（mキシレンの標準沸点の方が1℃高い）

$\text{H}_2^{16}\text{O}-\text{H}_2^{18}\text{O}$	1.006	酸素同位体分離（水蒸留・温度 350K）
$^{16}\text{O}_2-^{18}\text{O}_2$	1.006	酸素同位体分離（酸素蒸留・温度 90K） （ $^{16}\text{O}_2$ の標準沸点の方が0.1K高い）

分離係数は、圧力で変わるが、分離装置の運転圧力における概略の値を示している。

ここで、図 4-5-2 のフラッシュボトルに供給される流体は、液体か気体かは示されず、組成も記号 z で示された。この場合、流体が持っているエンタルピーの値が重要であって、計算上は、入口側の流体が液体か気体かは特に問題ではない。エンタルピーは、内部エネルギーと圧力から求まる熱力学関数で定義されたが、液体と気体を同時に取り扱う系では、非常に便利で、このフラッシュ計算の場合も、外部との熱の出入りがなければ、定常状態ではエンタルピーが保存され（等エンタルピー変化）、図 4-5-1 に示す熱収支式が成り立つ。

フラッシュボトルにおける気液平衡計算は、入口流体の条件と出口の条件（圧力など）を与えて、気液平衡データ（平衡比 K の推算式）、比エンタルピーなどの物性データと等エンタルピー変化の条件（熱収支）、物質収支から出口の気体と液体の状態（気液の流量比、組成、平衡温度など）を求める計算であり、棚段蒸留塔の分離ユニットとなる。

ここで、液体と気体のエンタルピーを用いて次の値を定義する。

$$q = \frac{h - h_L}{h_G - h_L}$$

ここで、 h は任意の流体が持つ比エンタルピー、 h_L は飽和液体の比エンタルピー、 h_G は飽和蒸気の比エンタルピーである。通常物質では、気体のエンタルピーの方が液体のエンタルピーより大きいので、 $h_G > h_L$

流体が飽和液体の時 ($h = h_L$) は、 $q = 0$ 、飽和蒸気の時 ($h = h_G$) は、 $q = 1$ となり、気体の場合は $q > 1$ 、サブクール液体の場合は $q < 0$ となる。気液が共存している場合 q は、ゼロと 1 の間の値をとり、気化率を表す指標となる。液化率は、 $(1 - q)$ となる。

q は、飽和液体の比エンタルピーを起点として、飽和蒸気と飽和液体の比エンタルピーの差を尺度にして無次元化した値であり、一般的な気液二相流で

は、これを熱平衡クオリティ（記号 x ）としている。蒸留では、 q 値と呼び、供給される流体の状態を表わすのに用いられる。（蒸留工学では、記号 x を液相の組成に用いるが、機械工学では熱平衡クオリティに用いるので注意）

なお、過冷却流体（過飽和蒸気、過冷却液体）や過熱液体は平衡状態でないため、熱平衡クオリティ x や q 値で表わすことはできない。

4. 5. 3 気液平衡計算（棚段塔の蒸留計算）

棚段塔における蒸留の計算方法は、化学工学・蒸留工学のテキストに詳しいので、ここでは詳細を省いて概要だけを示す。

（1）蒸留塔の段数計算（設計型の蒸留計算）

蒸留塔の蒸留計算（段数計算）を行うマッケーブシール法（McCabe-Thiele diagram）というよく知られる図解法がある。蒸留塔の操作条件と物質収支から得られる操作線（operating line）と呼ばれる 2 本の線を先ほどの気液平衡線（ x - y 線、平衡曲線）の上に描いて、所定の濃度を得るのに必要な段数を求める方法である。

図 4-5-6 に代表的なマッケーブシール法による蒸留計算(段数計算)を示す。

フィードの位置に原料（組成 z_F 、状態 q ）が供給され、濃縮部の物質収支式から得られる濃縮部操作線と回収部の物質収支式から得られる回収部操作線と気液平衡線を用いて階段状に各段の濃度を求める図解法である。操作線を求める時に原料や製品の条件、蒸留塔の運転条件を与えるので、解は必要段数である。 q 線は、二つの操作線の交点の軌跡であり、原料の組成 z_F と q 値から原料の気液の組成が求められるので、ここから階段状に作図を行う。 q 線の傾きは、

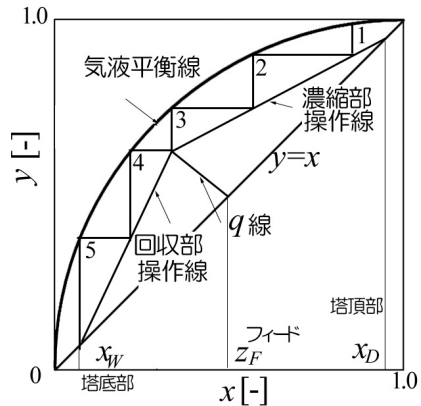


図 4-5-6-マッケーブシール法

$q/(q-1)$ であり、図 4-5-6 の例では気液二相 $0 < q < 1$ で原料が供給されて

いる。

マッケーブシール法は、気液平衡線、操作線などを求めるのに少々手間がかかるが、具体的な演習問題を解くことによって蒸留の仕組みを体験できる。たとえば、製品を採取せずに蒸留を行うと、全還流条件（total reflux）となり操作線は対角線に等しくなり、目的の濃度を得るのに最小限必要な段数（最小理論段数）を得る。還流量を減らし製品量を多くしていくと、分離可能限界の最小還流比を得る。設計条件や運転条件を変えると操作線や気液平衡線が変わり、蒸留塔がどのようになるのか、基本的なことを学ぶことができる。

しかし、このような図解法で蒸留計算を行うためには、途中で分離係数などの物性が変化しない、モル潜熱が等しく流量が途中で変化しない、などの仮定が必要であり、これは、実際の空気分離とはかけ離れている。また、アルゴンを含む3成分系以上の多成分系では、この図解法は使えないので、逐次段計算による蒸留計算（段数計算）が行われる。

これは、図解法と同様に原料、製品、還流量やリボイル量などを決め、各段の気液平衡計算と物質収支を計算し、目的の製品組成が得られるまで計算を続け、必要な棚段蒸留塔の段数が求める方法である。この方法であれば2成分系に限らず計算ができるが、通常は、目的の濃度に等しい製品の解が得られないので、近似値が得られるようトライ＆エラーの計算を行う必要がある。しかし、正解があるとは限らない。段数は整数であるが、計算条件として与えた製品濃度にピタリとはならず、図4-5-3-1の例では、塔頂部の組成が、階段状の作図とは一致しておらず、式が成立していない。

段数計算は、操作線を得るために、先に原料と製品の仕様を与えて、計算によって必要な段数を求めるという方法であり、少々無理を感じるが、電卓や計算機の入手が困難な時代には重要な設計手法であった。

（2）操作型の蒸留計算

段数を求める計算では、1回では正解が得られず作業効率がよくない、高い精度が得られないなどの問題があり、1970年頃からは、先に段数を決めておいて、製品の組成を求めるという操作型の蒸留計算が行われるようになった。現在の言葉では、シミュレーションによる設計ということになる。先に設計を行って（段数を決めて）蒸留計算を行うため、計算結果が目的の製品にならない場合は、設計条件や操作条件を変えて再度計算を行うことになる

が、収支式は成立しているので、逐次段計算のようにつじつまが合わないということはない。

図 4-5-7 に棚段蒸留塔の気液平衡計算の概略を示す。流量は V （上昇蒸気）と L （流下液）で表わしている。棚段蒸留塔は、このように着目する段と前後の段の3つ段の変数を用いて、各段の平衡フラッシュ計算と物質収支、熱収支を代数方程式として記述することができる。添え字の j は段数で、通常は塔頂から順番に一つずつ数える。添え字の i は、組成の成分で、通常は低沸成分から標準沸点の順に数える。

液体は、 $j - 1$ 段目から j 段目に流下し、蒸気は、 $j + 1$ 段目から j 段目に上昇する。この気液が気液接触装置で十分に混合された流体は、気液平衡となつて、液相は、 $j + 1$ 段目へ、気相は、 $j - 1$ 段目にそれぞれ送られ、同様の操作が続けて行われる。

図 4-5-7 に示すように、着目する段は、上下の段とだけ直接つながっているので、基本的に3段が1セットになって収支式が記述される。これを塔の段数分、繰り返すことによって、蒸留塔全体が記述されるため、基本的には、対角3要素の係数行列を持つ行列式（3項方程式）として示すことができ、

トリダイアゴナル法と呼ばれる。逐次段計算であれば、数個の変数が次々に計算（いわゆる手計算）をすることができるが、各段を記述する連立方程式では、対角要素だけでも、同時に数百以上の変数を取り扱うこととなり、かつては計算機センターなどに設置された大型計算機が必要であったが、操作型の蒸留計算は、逐次段計算による段数計算型の蒸留計算に比べて、はるかに精度が高く、計算の効率も高いため、計算機の発達に伴って主流となっていった。

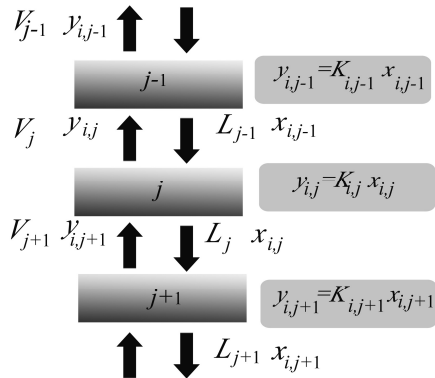


図 4-5-7-気液平衡計算（棚段蒸留塔）

(3) 深冷空気分離装置の棚段蒸留塔

図 4-5-8 に棚段蒸留塔の模式図を示す。

蒸留塔は 100K ほどの温度で運転されるため、通常は、外部からの熱ロス(浸入熱)を防ぐために断熱材で覆われている。

棚段蒸留塔には、トレイ (tray) またはプレート (plate) と呼ばれる段 (stage) があり、ここで気液が接触し気液平衡となる。トレイは皿であるが、相当する日本語がない (蒸留板、精留板、蒸留皿などが事典にない) ため、トレイまたはトレーとカタカナで表記される。

図 4-5-9 に簡単な棚段蒸留塔の構造を示す。気液の流動様式はいくつかあるが、これは、液体が内塔のまわりを通ってトレイ上をまわりながら次の段へと流下していくサーキュラーフロー・トレイ型のもので、比較的、小型の蒸

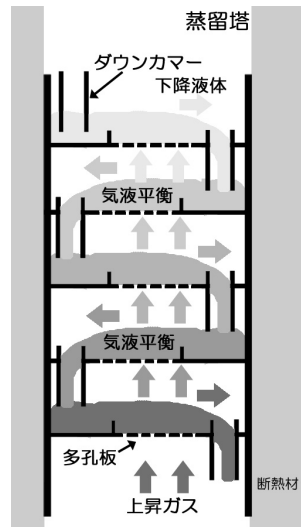


図 4-5-8-棚段塔

留塔に用いられる。

大型の蒸留塔では、塔径（蒸留塔の直径）が3~4m以上と大きくなるため、面積効率がよくない内塔を使わずに、液体のパスを直線状に配置した直行流型トレイが使用される。トレイ上の流れや移動現象（物質移動、熱交換）の取扱いは、トレイダイナミクスと呼ばれ、空気分離に使用される蒸留塔も、昔から様々な研究や開発が行われてきたが、原料の組成が同じで製品もあまり変わらないこと、操作される温度や圧力がほぼ決まってい極端な負荷の変動がないこと、蒸留塔内部が汚れることがないため経年劣化がないこと、などから、ほぼトレイの形が出来上がっている。

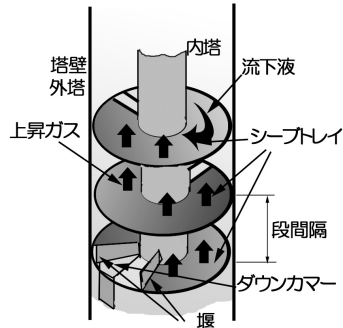


図 4-5-9-棚段蒸留塔

トレイは、金属の板に無数の孔の空いた多孔板（たこうばん、perforated plate）で作られており、シートレイ（sieve tray）、シートプレートとも呼ばれる。蒸留工学のテキストには、バブルキャップトレイ、各種バルブレイをはじめ10種類を超える様々な型式のトレイが示されているが、深冷空気分離装置では、ほとんどが専用設計の多孔板である。

トレイが専用設計となるのは、他の化成品と空気の物性が大きく異なるためである。たとえば、表面張力は、水-空気系の約73mN/m（20℃）、エタノールの23mN/mに対して、液体窒素は4~8mN/m、液体酸素は10~15mN/mとかなり小さい。したがって、孔から直接液体が下の段に漏れて蒸留の効率が著しく低下するウィーピング現象が起こりやすく、これを防ぐために多孔板の孔の直径はかなり小さくなっている。多孔板は、パーフォレイティド・プレートの名前の通り、針で金属板にパーフォレーション（切手のミシン目）を穿孔して製作され、蒸留工学ハンドブック（1965年発行）に示される代表的な深冷空気分離装置用多孔板は、孔の口径、0.9mm、孔のピッチ3.25mmとなっている。

一方、上昇ガスがこの小さな孔を通過する時に圧力損失があり、上昇ガスの速度が過大であると、トレイ上の液体が飛沫となって上の段に到達するエントレインメント量が多くなり効率が低下する。さらに速度が増すとトレイ上の液体や泡沫層が上の段との段間を埋めてしまうトレイ・フラッディング

現象を起こし蒸留塔の運転ができなくなる。トレイ上の気液接触様式は、基本的に「泡立ち」であるが、組成、物性、負荷によって、バブル、フロス、フォームなど様々な泡があり、効率や運転操作範囲に影響する。したがって、孔の数（孔と孔の距離やピッチ、孔の配列）や板材の配置、開口率などが、ウィーピング現象、フラッディング現象、蒸留塔の効率、気液の負荷範囲、圧力損失などを考慮して決定される。

流下液は、ダウンカマーと呼ばれる管状あるいはダクト状の下降管を通して下の段に送られ、ダウンカマーの入口部には、トレイ上に一定の液体を溜めておくための堰（せき）が設けられる。蒸留塔のダウンカマーは、発電炉のダウンカマーのような配管群ではなく、耐圧性が不要のない蒸留塔内部構造物であり通常はトレイと同じ材質の金属板を板金加工して作られており、流下液を下のトレイに送ることと、上昇ガスがダウンカマーを通してバイパスしないように液体シールをする役割を持つ。ダウンカマー部分は、上昇ガスの通過面積ではなく、気液接触部とならないため、面積が小さい方がよいが、あまり小さいとダウンカマー内の液柱が高くなり、液体が上のトレイ上にあふれるダウンカマー・フラッディングを起こすので、適切な形状・寸法的设计が行われる。

トレイ上では垂直に上昇する気体と水平に流れる液体が、「十字流」に接触し気液平衡となるが、深冷空気分離装置の場合、トレイ上の液体の量（液深・えきしん）は非常に少なく、前述のハンドブックの例では液深 6~16mm で設計されている。これは1段当たりの濃度変化、温度変化（圧力変化）が小さく、気液平衡となるための気液接触時間を長くは必要としていないこと、組成によっては大きな泡沫層が発生しないため比較的フラッディング現象が起こりにくいことなど、空気分離の特性によるところが大きい。また必要な段数が多いため、塔をあまり高くしないように、段間隔をできるだけ小さくし、1段当たりの圧力損失もできる限り小さくしたいという設計上の要請もあり、段間隔は非常に小さく、1mほどの高さの間に数段から10段前後のトレイが設置されている。その結果、蒸留塔などを格納する保冷箱（コールドボックス）の高さは、蒸留塔の配置の工夫もあって、ほぼ50m以下に納まっている。このように段間隔が小さいため、開放点検でトレイの間に人が立ち入ることはできないが、基本的に内部は汚れず、可動部もないので、製作後の蒸留塔の内部を洗浄したり分解したりすることはなく、トレイを交換することもない。

また、コールドボックス内に空気が入ると液体空気が発生し危険であるから、蒸留塔と内部の機器類、断熱材は常に乾燥した窒素ガスで封入されている。深冷空気分離装置の場合、経年劣化が起こるのは、コールドボックスの外側、常温で空気や湿気に曝されているところと可動部だけである。蒸留塔や熱交換器のようなコールドボックス内機器は、非常にクリーンで低温の状態に置かれるため、内部も外部も（数十年にわたって）ほとんど劣化することがない。

（4） より高度な蒸留計算

マッケーブシール法のような図解法は、教育用のツールではあるが、実際の空気分離の蒸留計算には使えず、3成分系の逐次段計算もアルゴンの挙動を正しくつかむことはできないため、実際の設計では、操作型の蒸留計算が行われる。

方程式の解法も、単なる反復計算から多次元のニュートン法による数値計算へと収束計算の手法も進化していったが、少ない計算資源を駆使した、計算のテクニックやノウハウがあって、蒸留計算は非常に手間のかかるものであった。後述するダブルカラム・プロセスやアルゴンを製造するプロセスでは、蒸留塔の中間部の配管接続位置や、熱交換器などの機器と蒸留塔の組み合わせなどのプロセスの変更があれば、その都度プログラムの改造や修正が必要となり、大きな労力を必要とした。特に、アルゴン蒸留塔を含む複数の蒸留塔による群塔計算は、解くべき行列式も複雑で高精度の計算は容易ではなかった。

1990年代になって、計算機の性能が著しく向上し、プロセス計算用の方程式ソルバーが開発されたため、蒸留計算を取り巻く環境は大きく変わった。信頼できる物性のパッケージと蒸留や伝熱の基本的な知見があれば、蒸留塔内部の物理モデルを数式化して、プロセスを組み立てれば、あとはコンピュータ（プロセスシミュレータ）が方程式を解くようになり、設計者は、コンピュータの制約や解法テクニックなどに煩わされることなく、プロセス設計そのものに集中できるようになった。

現在のプロセス計算は、蒸留塔の気液平衡だけでなくトレイダイナミクスや、熱交換器などの周辺機器を数学モデルで記述、これらを組み合わせることによって、深冷空気分離装置全体の問題を同時に解くようになり、特に蒸留塔だけを切り離した蒸留計算という呼び方もしなくなった。

ただし、簡単に計算できるようになったとはいえ、深冷空気分離装置の蒸留塔の段数は多く、蒸留塔間の接続も複雑であり、製品中の不純物の量が非常に少ないため、高い計算精度が要求される。非常に多くのノウハウが必要であるが、特に物性推算は設計の精度に大きく影響する重要データである。

4. 5. 4 窒素製造プロセス（窒素製造装置のプロセス）

図 4-5-10 に窒素製造装置のプロセスの例を示す。蒸留塔の塔頂部は窒素となるから塔頂部から液体窒素を還流液として供給しなければならないが、大気圧であれば、窒素の露点（沸点）は 77K であり、この温度以下の冷媒で冷やさなければならず、そのような冷媒を用意することはかなり難しい。

標準沸点が窒素の標準沸点よりも低い物質は、ヘリウム、水素、ネオンくらいしかない。窒素の液化のためにそのような低温流体を用意することはできないので、蒸留塔の圧力をあげて、窒素の露点を上げようを考える。

図より 862kPa の窒素の露点は 101K であり、塔底部の液体空気を膨張させると、これよりも低温の 90K の空気が得られるので、この空気で冷却するコンデンサーで窒素を液化することができる。

一般的な蒸留塔は、コンデンサー・蒸留塔・リボイラーの順に並んでいるが、このプロセスは、コンデンサーと蒸留塔だけの簡単な構成である。リボイラーがないのは原料が気体の空気であり、これが蒸留塔の上昇ガスになっているためである。

コンデンサーの冷媒（寒冷源）に利用した空気は、製品とならずに廃棄されるため、このプロセスでは、窒素だけが製品となり、酸素と窒素を同時に製品とする装置に比べると、効率はよくないが、非常に簡単なプロセスで窒素が製造できることが分かる。

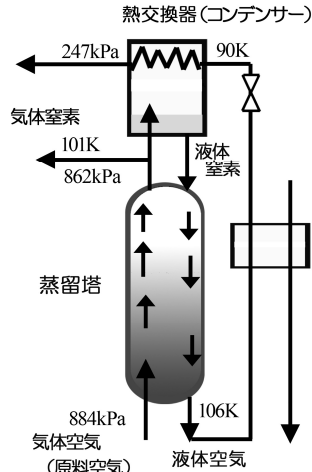


図 4-5-10-窒素製造装置のプロセス