

#### 4. 5. 5 ダブルカラム・プロセス

空気を蒸留分離して酸素と窒素を製造するダブルカラム・プロセスは1910年にリンデ（カール・フォン・リンデとフリードリッヒ・リンデ）によって発明された。

図4-5-11に窒素、アルゴン、酸素の沸点と圧力の関係を示す。圧力を高くすると沸点（純物質であるから露点も同じ）が上昇するので、液化するための冷媒を探しやすくなる。図から、圧力の低い酸素の沸点が、圧力の高い窒素の露点よりも低くなる場合があり、飽和温度の液体酸素で飽和温度の窒素ガスを冷却して液化することができる。

前述の窒素製造プロセスの例では、窒素の液化を液体空気で行ったが、ダブルカラム・プロセスでは窒素の液化を液体酸素で行う。

図4-5-12に空気分離のダブルカラム・プロセスの概略を示す。図の左側に蒸留塔などの機器、右側に同じ位置での各部の温度を示す。

主な機器は、高圧蒸留塔、低圧蒸留塔と主凝縮器である。図のように低圧蒸留塔と高圧蒸留塔が上下に配置されることが多いため、高圧蒸留塔は下塔(lower column)、低圧蒸留塔は上塔(upper column)と示されることも

あるが、大型装置では、レイアウト上、塔が横に配置(side-by-side arrangement)されることもあり、上塔/下塔という呼称は必ずしも正確ではない。

高圧蒸留塔は、窒素製造プロセスとコンデンサーの部分を除いてほぼ同じ構成となっており、塔底部から気体の空気が供給され、塔頂部から流下する還流液と接触し蒸留が行われる。

①原料空気は、戻りのガスとの熱交換で予め冷却されて飽和（露点）からわずかに液化している状態で蒸留塔に入り上昇ガスとなる。高圧蒸留塔の塔頂部から流出する流体は③窒素ガス、塔底部から流出する流体は②液体空気である。

ここで、はじめて液体空気が現れる。蒸留塔に入る原料は、ほぼ気体の低

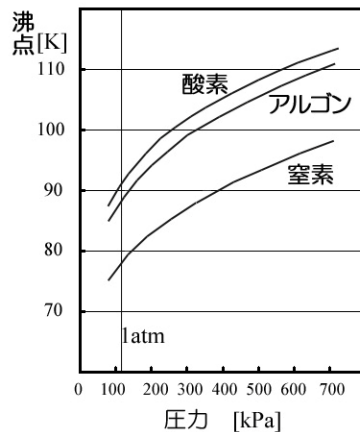


図4-5-11-窒素・アルゴン・酸素の沸点

温空気であり、高圧蒸留塔にはリボイラーがない。

塔頂部の窒素は「主凝縮器」で液化され、一部は高圧蒸留塔の還流液（④液体窒素）となり、残りは低圧蒸留塔の還流液（⑤液体窒素）となる。液体窒素は非常に高純度（ほとんど不純物がない窒素）となっているので、原料中に含まれていたアルゴンと酸素の、ほとんどは、高圧蒸留塔塔底部の②液体空気の中にある。したがって、この液体空気は、原料空気から低圧蒸留塔への⑤液体窒素の分だけ窒素が少なくなっており、アルゴンと酸素が濃縮された「酸素富化液体空気」（酸素濃度はおよそ 38%）となっている。原料空気と同じ組成の、いわゆる空気を全て液化した「液体空気原料」というものは存在せず、はじめから液体空気中の酸素濃度は高い。

高圧蒸留塔は、原料空気を液体窒素と液体空気に分離し、低圧蒸留塔に送るための蒸留塔であり、場合によって、高圧蒸留塔の窒素ガスを一部製品とすることもあがるが、基本的には、製品は低圧蒸留塔で製造される。

低圧蒸留塔では、塔頂部から液体窒素還流液（⑤液体窒素）が供給され、塔の中間部に液体空気が供給され、塔底部に⑥液体酸素ができる。⑥液体酸素は、主凝縮器で蒸発して低圧蒸留塔の上昇ガス（⑦酸素ガス）と製品酸素ガス（⑧酸素ガス）になる。

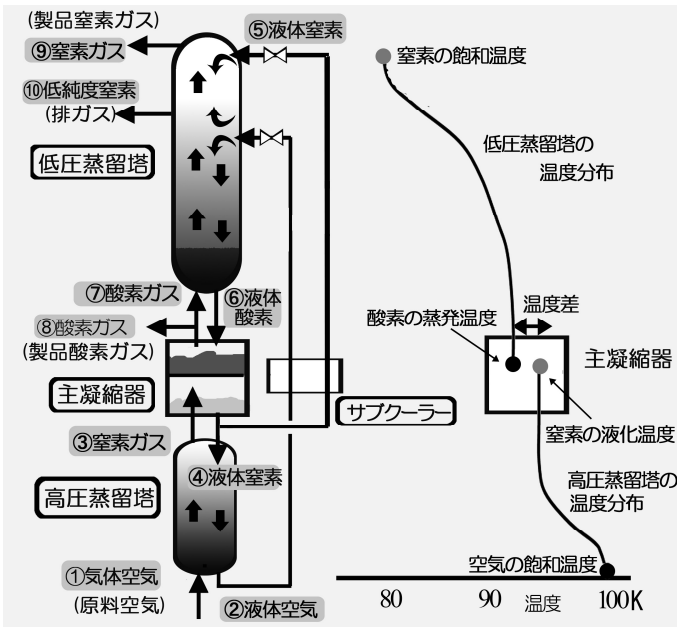


図 4-5-12-ダブルカラム・プロセス

高圧蒸留塔の底部にはリボイラーがないが、低圧蒸留塔の塔頂部にはコンデンサーがない。いずれの蒸留塔も「コンデンサー—蒸留塔—リボイラー」という配置にはなっておらず、2つの蒸留塔の間にある主凝縮器が重要な役割を果たしている。

主凝縮器では、低圧蒸留塔の（温度の低い）液体酸素が高圧蒸留塔の（温度の高い）窒素ガスを液化している。酸素からみると、低圧蒸留塔の蒸発器、窒素からみると、高圧蒸留塔の凝縮器となるので、正確な名称は、少々長いですが、コンデンサー／リボイラー（condenser/reboiler）あるいはコンデンサー／エバポレータ（condenser/evaporator）である。古い文献では、main-condenser と書かれることもあったため、日本語では、主凝縮器（主コン）と呼ばれることもある。

ダブルカラム・プロセスは、高圧蒸留塔はリボイラーを持たず、低圧蒸留塔はコンデンサーを持たず、その二つの蒸留塔の中間部に置かれた主凝縮器で熱交換が行われるという独特の蒸留装置となっており、蒸留装置で最もエネルギーを消費するコンデンサーの冷却源とリボイラーの加熱源がヒートリンク（熱的接続）されている。

なお、図に示されているサブクーラーは、高圧蒸留塔から低圧蒸留塔へ送られる液体空気と液体窒素を冷却する熱交換器である。液体が上昇配管を通過して低圧塔に送られる時に、液柱（液ヘッド）が減少し圧力損失によって圧力が低下するため、最初に飽和であれば配管の途中で気泡が発生して流れを妨げてしまう。これを防ぐために飽和よりもさらに温度の低いサブクール度の大きな液体となるように製品ガスなどによって冷却が行われる（図では冷却側の流体は省略してある）。

古い深冷空気分離装置では、高圧型、中圧型、全低圧型という名称が使われたが、これは、蒸留塔へ至る前の圧縮空気のプロセスによる違いであって、ダブルカラム・プロセスの蒸留塔の圧力のことを指しているのではない。原料空気中の水分や二酸化炭素の除去や寒冷の発生のための冷凍システムのために、当初は原料空気圧力が 15MPa ほどの高圧型深冷空気分離装置があったが、膨張タービンや周辺機器の開発、プロセスの改善などによって原料空気の圧力は低減され、現在では、高圧蒸留塔と原料空気の圧力がほぼ等しい全低圧型が多い。

#### 4. 5. 6 ダブルカラム・プロセスと原料空気の圧力

圧力を変えれば、このように窒素の露点を酸素の沸点をより高くでき、ダブルカラム・プロセスが成立するが、あまり圧力を高くすると、原料空気の圧縮に多くの動力を必要とするので、省エネのためには、できるだけ原料空気の圧力を低くしたい。原料空気の圧力は次のようにして決まる。

図の右側に蒸留塔と熱交換器の温度を示す。棚段蒸留塔の各段は気液平衡となっているので、この温度は、圧力と組成から決まる各段の液体と気体の飽和温度である（ここの温度はトレイ各段の飽和温度であるから実際は階段状になるが、図では各段の温度をつないでいる）。

深冷空気分離装置に関して比較的多い質問に、蒸留塔の温度をどのように制御しているのかというのがある。石油精製の蒸留装置では、トレイ各段の温度を制御して分留が行われるが、深冷空気分離装置の場合は、塔頂や塔底の圧力が決まると、各段の温度は、圧力と組成に応じて自動的に飽和温度となるため、蒸留塔各段の温度を直接制御していない。空気分離の応用技術である酸素同位体の深冷分離では、酸素同位体間の標準沸点の違いが0.1Kほどしかないので、本当にこのような小さな温度差を作れるのかと質問を受けることがあるが、沸点差で分離されるという誤解や、気液平衡の温度、圧力、組成の関係がうまく伝えられていないために、このような疑問をもたれるようである。酸素同位体分離装置の蒸留塔は棚段蒸留塔ではないが、深冷空気分離装置同様に蒸留塔の温度の制御は行われていない。

深冷空気分離装置の蒸留塔で、最も低い圧力は、低圧蒸留塔の塔頂部の⑨窒素ガスである。この窒素は熱交換器などを経て製品として外部に取り出されるので、少なくとも大気圧に配管や機器における圧力損失分を加えた圧力よりも高くなければならない。原理的には、大気圧以下の減圧蒸留も可能であるが、製品の取り出し（気体の製品を客先へパイピングで圧送しなければならないため、製品の圧力が低いと圧縮動力が増える）、経済性、安全管理（外部の空気が混入すると汚染や水分凍結が起こる）などを考えると、大気圧以上が好ましい。

低圧蒸留塔の中では、塔底部に向かって圧力が高くなる。これは上昇ガスがトレイを通過するたびに圧力損失が生じるためである。塔頂部からの圧力損失を累積していくと、塔底部の圧力が決まり、主凝縮器の酸素の圧力、酸素（⑥液体酸素）の沸点が決まる。

次にこの酸素と熱交換を行うために、高圧蒸留塔の窒素（③窒素ガス）の

温度が決まり、高圧蒸留塔の塔頂部の圧力が決まる。この圧力はできるだけ低い方がよいので、主凝縮器の仕様にもよるが、通常は主凝縮器の頂部における流体間温度差は1Kほどになる。

高圧蒸留塔も、低圧蒸留塔と同様に圧力損失から塔底部の圧力（①気体空気）が決まる。供給される原料空気は、熱交換器やその他の機器における圧力損失があり、これを高圧蒸留塔底部の圧力に加えて、最終的に必要な原料空気の圧力が決まる。

低圧蒸留塔の塔頂部から塔底部、主凝縮器、高圧塔の塔頂部の圧力から塔底部、熱交換器などの機器と順番に圧力が決まり、最終的に原料空気圧縮機の圧力が決まり、深冷空気分離装置の消費エネルギーが決まる。

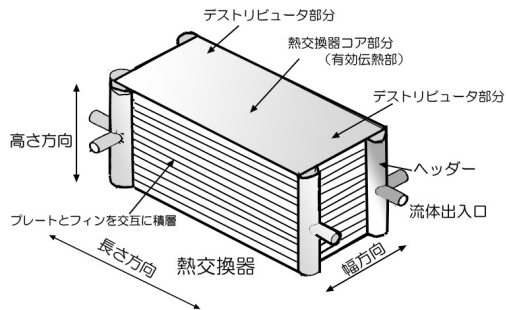


図 4-5-13-プレート・フィン熱交換器

したがって、蒸留塔の圧力損失と主凝縮器の性能が、深冷空気分離装置の消費エネルギーを決める大きな要因となる。

主凝縮器は、流体間の温度差をできる限り小さくしたいので、大きな伝熱面積を持つプレート・フィン熱交換器

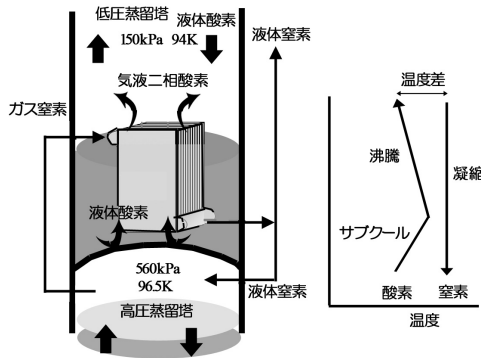


図 4-5-14-主凝縮器

(plate-fin heat exchanger)が使用されている（プレート熱交換器は、名称が似ているが、プレート・フィン熱交換器とは構造が異なる別のタイプの熱交換器であるから注意）。

図 4-5-13 に深冷空気分離装置に使用されるプレート・フィン熱交換器（brazed aluminum plate-fin exchanger）を示す。アルミニウムの板材（プレー

ト)とフィン(波型の板材)を交互に積層して、ブレージング炉で接合して作られる角型の熱交換器である。フィンの形式には、波板のコルゲーションの形状が異なる、ブレンフィン、パーフォレイティドフィン、セレーティドフィンなどがある。流路は、高さ方向(積層する時の積み高さ)に多段になっており2流体だけでなく多流体にも対応でき、最も特徴的なのは容積に対して大きな伝熱面積( $1\text{m}^3$ の容積で $1000\sim 2000\text{m}^2$ ほど)を持つことである。

図4-5-14にプレート・フィン熱交換器を用いた主凝縮器を示す。この型式のものは液体酸素がサーモサイフォン駆動で循環するためサーモサイフォン主凝縮器あるいはサーモサイフォン・コンデンサー・リボイラーと呼ばれる。

主凝縮器は、長さ方向を垂直にして窒素と酸素の流路が向流(counter current)に配置される。図は、低圧蒸留塔の底部が、上部に液体酸素の自由表面があるスイミングプール型の液体酸素溜になっており、その液体酸素の中に主凝縮器が、どぶ漬けして設置されている標準的な型式のものであるが、この他にも、主凝縮器を蒸留塔の外に置く型式のものや、液体酸素溜めを蒸留塔とは別の圧力容器として主凝縮器を格納する型式のものもある。

窒素は主凝縮器の頂部から入り、液化して底部から流出する。途中は環状流となり、底部では流路全部を埋める全液となり、温度はほとんど変化しない。

酸素は主凝縮器の底部から入り、蒸発して気液二相流のまま頂部から流出する。蒸発に伴って液柱(液ヘッド圧力)が減少するため、これが熱交換器周囲(液体酸素溜)の液体酸素とのヘッド差(圧力差)を生じ、サーモサイフォン循環が起こり、流量は蒸発量の10倍程度となる。

主凝縮器流路内では、相変化があり、流動様式や圧力変化による物性の変化も伴うため、流動・伝熱は複雑であり、気液二相流の詳細な研究がかかせない。酸素側は、上昇二相流の液ヘッドが低減するため、流路内で圧力が低下し、沸騰開始点以降は、温度が下降しながら沸騰が進むという特徴的な温度分布を示し、熱交換器内部は端部よりも温度差が小さい。主凝縮器の流体間の温度差はこのように流路に沿って変化しているが、温度差はおよそ1Kと非常に小さい。

現在は、液体酸素を下降流で蒸発させる流下液膜式(ダウンフロー型)主凝縮器も開発されている。液体酸素に液ヘッドがかからないためサブクール領域が縮小される。サーモサイフォン型では沸騰開始点までの領域が伝熱面積として不利になり、沸騰開始点での温度差が最も小さな温度差になるため、

出入り口での温度差を縮めることにも制約がある。これに対してダウンフロー型ではすぐに蒸発が始まり、より小温度差の熱交換器とすることができる。

主凝縮器の流体間温度差を小さくすれば、原料空気の圧力が低減し、より省エネの深冷空気分離装置が実現できるが、現実的な熱交換器のサイズ・コストとエネルギー単位のトレードオフによって具体的なプロセスが決定される。

リンデやクロードが、深冷空気分離装置を発明したころは、プレート・フィン熱交換器のような伝熱面積の大きいコンパクトな熱交換器がなく、直管式（垂直多管式）の熱交換器が用いられていた。アルミニウムも使われていなかったため銅製の材料をロー付けして製作されていたようである。古い教科書にある深冷空気分離装置の図では、主凝縮器の部分が蒸留塔よりもかなり幅広く大きく描かれているが、これは、プレート・フィン熱交換器以前の熱交換器が非常に大きかったためである。

なお、図 4-5-12 に示す温度分布は、蒸留塔内の飽和温度であるから、トレイの圧力損失を小さくできれば、蒸留塔の温度分布を平らにすることができ、原料空気の圧力を下げることができ、主凝縮器の温度差低減による省エネ効果と同様の効果が得られる。これは、トレイの圧力損失によって失われるエネルギーを減らすということではなく、ダブルカラム・プロセスの温度分布を図の左の方にずらすことによるが、棚段蒸留塔ではこれ以上の圧力損失低減は難しいため、後述する充填蒸留塔によって実現されている。