

4. 5. 7 アルゴンの濃縮

ダブルカラム・プロセスで、アルゴンはどこに行ったのであろうか。高圧蒸留塔の窒素（図 4-5-12④⑤）は、高純度なので、原料空気中のほとんどの酸素とアルゴンは、液体空気（②、酸素濃度 38%程度の酸素富化液体空気）の中に含まれ、低圧蒸留塔に送られる。

低圧蒸留塔の中で、酸素は塔底部に濃縮され、窒素は塔頂部に濃縮されるが、アルゴンはどちらにも濃縮されない。

図 4-5-12-の低圧蒸留塔には、出口として、製品窒素、製品酸素、排ガス（廃ガス）が示されている。原料空気の量を 100 とし、製品酸素を 20、窒素を 40 採ると、残り 40 が排ガスとなる。排ガスは、熱交換器で寒冷（冷熱）を回収し、前処理装置の吸着材の再生（原料空気中の水と二酸化炭素を吸着除去する吸着材の脱着再生）などに使用され、原料空気の冷却などに使用された後、空気中に廃棄されている。排ガス（exhaust）を廃ガス（waste）と書くことも多いが、原料空気から製品酸素と製品窒素を採取した残りであるから 97%が窒素（アルゴン濃度は 2%ほど）であり、化学反応は行われていないから排ガス・廃ガスといっても空気を汚染する物質は含まれていない。水や二酸化炭素も排出されるが、これも元々空気中にあったものである。原料空気中にあった 9300ppm のアルゴンは、製品酸素中に 3000ppm、製品窒素中に 20ppm ほどが不純物として含まれ、大半（アルゴンの 90%）は排ガスとして廃棄される。

図 4-5-15 に低圧蒸留塔の濃度分布の例を示す。3 成分系で各段の気相と液相の組成を示すと 6 つの濃度分布になるが、グラフが煩雑になるので、ここでは気相の組成のみを示す。また縦軸は段数で、組成は各段の飛び飛びの値であるから、本来は階段状のグラフになるが、連続した線をつないでいる。低圧蒸留塔に入る流体は塔頂の液体窒素（A）、塔底の酸素ガス（E）、中間部の空気（C）であり、低圧蒸留塔から出ていく流体は、製品窒素（A）、塔底の液体酸素（E）、排ガス（B）である。製品酸素ガスは、主凝縮器で液体酸素が蒸発して取り出され、残りの酸素ガス（E）が低圧蒸留塔の上昇ガスになっている。（D）点からガスを抜き出し、アルゴン蒸留塔の塔底部に送り、ここで蒸留分離を行うと塔頂部に窒素とアルゴンが濃縮され、塔底部に酸素が濃縮され、塔底部の液体酸素は、低圧蒸留塔の（D）点に戻される。

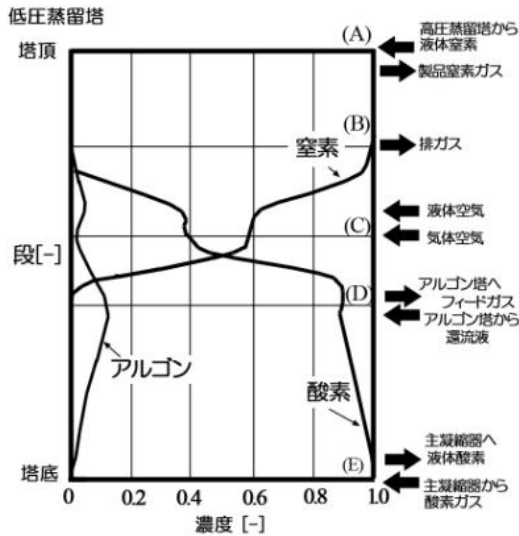


図 4-5-15-ダブルカラム・プロセスの
 低压塔内の濃度分布

気液平衡のところでも説明したように、アルゴン-酸素系は分離しにくい系でありアルゴン蒸留塔は段数が多く、製品の量に対して塔内を流れる流量が多い（還流比が大きい）ため大きな蒸留塔になる。アルゴンは、原料中の濃度も製品の量も酸素の約 20 分の 1 であるが、アルゴン蒸留塔は、低压蒸留塔や高压蒸留塔と同等の大きさになる。

塔頂部に向かって窒素が濃縮し、塔底部に向かって酸素が濃縮しているが、アルゴンは、原料空気中よりも濃度が高いピークができるものの、最も濃度が高いところでも主成分は酸素であり、図に示されるほどの濃度(10%~20%)では、このまま取り出してもアルゴンとして製品にはならず、溶接ガスにも使えない。

そこで、図 4-5-16 に示すようにダブルカラム・プロセスにアルゴン蒸留塔を加えてアルゴンを製造する空気分離プロセスが考案された。

アルゴン蒸留塔に送るガスを、「フィードアルゴン」と呼んでいる。フィードアルゴンはおよそ 10%のアルゴンを含む酸素で、わずかに窒素も含んでいる。

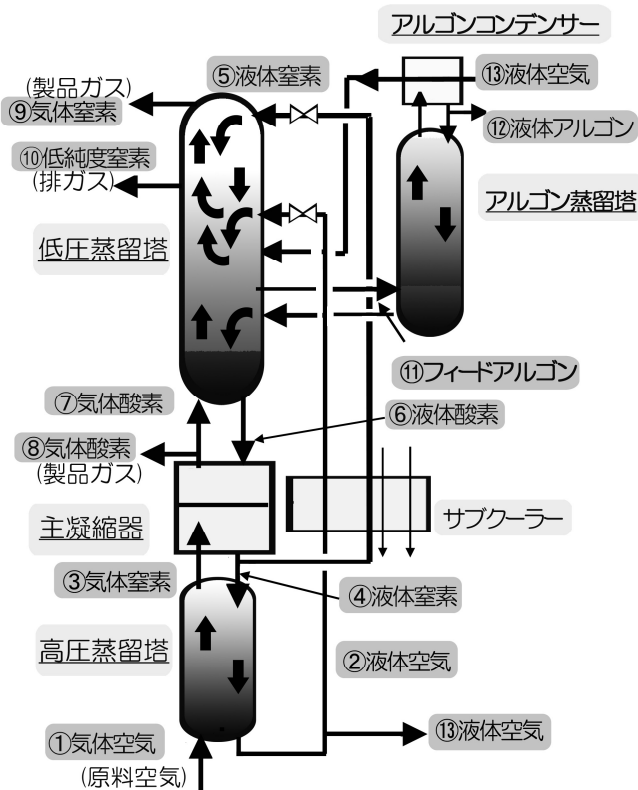


図 4-5-16-ダブルカラムとアルゴンカラムによるアルゴン製造プロセス

アルゴン塔の塔頂部で窒素が濃縮するので、フィードアルゴン中の窒素濃度は低い方が望ましく、アルゴン濃度は高い方がよい。バランスのよい「ちょうどよい場所」を見つけてフィードアルゴンを抜き出せばよいが、フィードアルゴンを抜き出すことによって低圧蒸留塔の濃度分布も影響を受け、低圧蒸留塔とアルゴン蒸留塔、熱交換器が相互に影響しているため正確な計算が必要である。計算が未発達の場合は、試行錯誤的な設計とならざるを得ず、適切な位置からフィードアルゴンを抜き出して高効率・高収率にアルゴンを製造することは難しかった。

図4-5-17にアルゴン蒸留塔の濃度分布の例を示す。アルゴン蒸留塔の塔頂部でアルゴンが濃縮されるが、通常は、数%の酸素と窒素が含まれるので、これを「粗アルゴン (crude argon)」と呼び、このアルゴン蒸留塔を「粗アルゴン塔」と呼ぶこともある。粗アルゴン塔の塔頂部の粗アルゴンガスを液化して還流液を作るためにコンデンサーが必要であるが、冷媒には、

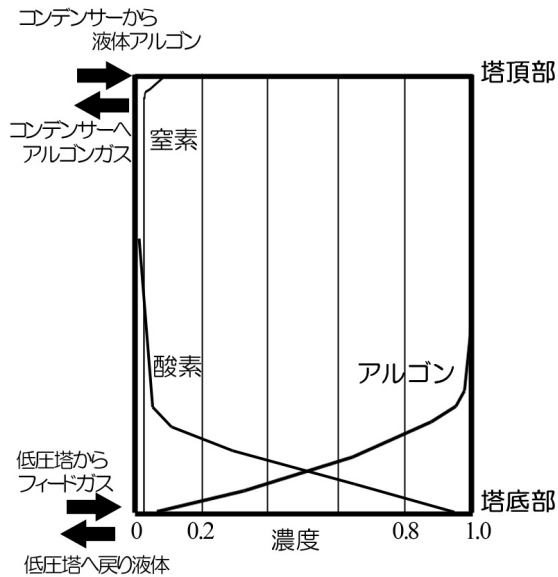


図 4-5-17-アルゴン塔の濃度分布

高圧蒸留塔の液体空気が用いられる。高圧蒸留塔の②液体空気は、低圧蒸留塔にフィードされるが、一部の⑬液体空気は、アルゴンコンデンサーに送られ、ここで冷媒として粗アルゴン塔のアルゴンの液化に使用されたあと、低圧蒸留塔にフィードされる。高圧蒸留塔と低圧蒸留塔は主凝縮器を通して熱的にリンクされていたが、粗アルゴン塔は低圧蒸留塔と直接つながっており、高圧蒸留塔、低圧蒸留塔とコンデンサーで熱的につながっている。

したがって、高圧蒸留塔からの液体空気（②と⑬）の量の配分を変えると粗アルゴン塔へのフィードアルゴン量に変化し、それが低圧蒸留塔へ影響を与え、3つの蒸留塔と2つの熱交換器は密接につながっている。たとえば、アルゴンコンデンサーへの液体空気の量を増やすと、フィードアルゴンの流量が多くなり、それに伴って低圧蒸留塔の濃度分布が変わり、アルゴンのピーク濃度が上昇するが、窒素の濃度も高くなり、粗アルゴン塔の塔頂部の窒素の濃度が上昇し、窒素の濃度が高くなり過ぎると、露点が低下しアルゴンコンデンサーで凝縮ができなくなり、蒸留塔が停止してしまう。アルゴンを

製造しない深冷空気分離装置に比べてアルゴンを製造する深冷空気分離装置の方が、プロセスの設計も装置の運転も難度が高い。

粗アルゴンをそのまま製品とすることもあるが、さらに高純度のアルゴンを製造するためのプロセスが2つある。

ひとつは、酸素を2~3%程度含む粗アルゴンを熱交換器で加熱、常温に戻し、水素を添加、触媒反応によって酸素を水に変換し、生成した水を除去して、再度冷却して、余剰の水素を除去し、ほとんど酸素を含まない窒素-アルゴンの2成分系のガスを作り、これを高純度アルゴン蒸留塔で蒸留し、窒素を除去して高純度アルゴンを製造する方法で、比較的採用例が多い。

もうひとつは、粗アルゴン塔を非常に長くして脱酸素塔とし、塔頂部で酸素をほとんど含まないようにして窒素-アルゴン2成分とし、これを高純度アルゴン蒸留塔に送る方法である。水素供給設備や触媒装置などが省略できるが、蒸留塔が大きく装置コストがかかる。

酸素を除去した後の高純度アルゴン蒸留塔は、窒素-アルゴンの2成分分離であり、分離がしやすく製品量も少ないため、3つの蒸留塔(高圧蒸留塔、低圧蒸留塔、粗アルゴン蒸留塔)に比べて非常に小さい。コンデンサーの冷媒には窒素が用いられるが、アルゴンの融点が高い(83.8K)ため、運転操作によってはアルゴンが固化することがある。

4. 5. 8 空気分離装置におけるヘリウム

空気中のヘリウム（濃度 5.2ppm）は、深冷空気分離装置では、次のように考慮されている。

ダブルカラム・プロセスの主凝縮器では、高圧蒸留塔塔頂部の窒素ガスは、液化されて低圧蒸留塔と高圧蒸留塔への還流液（液体窒素）となる。この時、原料空気中に含まれていたヘリウムは窒素に対して低沸成分であるため、ヘリウムを「非凝縮性成分」と考え、熱交換器にガスだまりができないように、ガス抜き（通称「ヘリウム抜き」と呼ぶ）が行われている。

純ヘリウムの露点（沸点）があまりにも低いため、混合ガス中のヘリウムは液化しない「非凝縮性ガス」と勘違いされることがある。しかし、窒素とヘリウムの混合ガスには気液平衡関係があり、冷却した時、混合ガス中の窒素だけが選択的に液化してヘリウムは液化しないということはない。ヘリウム原子とヘリウム原子の間には非常に小さな分子間力（量子力学的なロンドン力）しか働かないため、ヘリウムは非常に低温にしなければ液化しないが、窒素分子とヘリウム原子の間には、それよりも大きな分子間力が働き、窒素－ヘリウムの混合ガスは、純ヘリウムの液化温度よりも高い温度で液化する。

天然ガスからヘリウムが分離される時、長期間地下貯蔵される「粗ヘリウムガス」は、窒素－ヘリウム混合ガスとして生産・貯蔵されている。純粋なヘリウムガスとして生産する時には、ヘリウムと窒素を分離・精製しなければならないが、その時に蒸留分離が行われている。ヘリウムが非凝縮性ガスであるならば、蒸留塔は必要なく窒素の液化装置と気液分離装置だけで分離が可能であるが、実際は蒸留が必要である。

深冷空気分離装置の主凝縮器に入る窒素ガスは、基本的には、全量が液化され低圧蒸留塔と高圧蒸留塔の塔頂部還流液になるため、ヘリウムの一部は低圧蒸留塔から放出され、一部は高圧蒸留塔と主凝縮器の中を循環する。したがって、ヘリウムがどこかにたまることはない。

懸念されるのは、窒素中に微量に存在するヘリウムが徐々に濃縮、窒素の露点が低下し、熱交換器の温度差が広がり、高圧蒸留塔の圧力が上昇、深冷空気分離装置の性能が低下するというものである。しかし原料空気中に含まれるヘリウムの濃度は非常に低く、混合ガスの露点低下はわずかで、これによって主凝縮器での液化が妨げられることはない。

「ヘリウム抜き」が行われた理由は、初期の深冷空気分離装置の構造によるところが大きい。

発明された当初の深冷空気分離装置の主凝縮器は、垂直・直管式の熱交換器である。凝縮側流路（高圧側の窒素ガス流路）が、液体酸素中に垂直に設置され、（外部副コンデンサーがない場合は）、上方（先端）が閉じられていた。昔の教科書にはキノコのような形状の大きな主凝縮器が図示されていたが、キノコの頭の部分は窒素の流路が行き止まりになっている。このような構造（窒素ガス流路が行き止まりになっている構造）では、熱交換器は、デフレグメータ（dephlegmator）と呼ばれる熱交換器と蒸留塔を組み合わせたような働きをし、熱交換器の壁面を液化・流下する液体と管の中心を上昇するガスの中で、ぬれ壁蒸留塔と同様の蒸留が起こる。

したがって、このような構造の主凝縮器では、気相中にネオンやヘリウムの濃縮が起こり、頂部が行き止まりなので、長期間運転を続けているとヘリウム、ネオン、水素など、原料空気に含まれる低沸成分が濃縮し、ガス溜りとなって、窒素の液化が阻害される。このガスを抜くために「ヘリウム抜き」の配管や弁が設置されガス抜きが実施されていた。

現在の主凝縮器は、プレート・フィン型であり、凝縮流路の流れは、ワンス・スルー型である（窒素の流れが1方向で全量液化される）から、直管式熱交換器のような行き止まりの流れではなく、濃縮・蓄積はない。短期間で、ガスだまりが発生し熱交換器の性能が低下するおそれはないが、過去の習慣から主凝縮器にはヘリウム抜きの小さな放出管が設けられている。

4. 6. 充填蒸留塔

4. 6. 1 棚段蒸留塔の効率

棚段蒸留塔は、棚段（トレイ）上で気液が接触、混合し気液平衡となった気相と液相が次の段に移動して濃縮が進むカスケード分離法である。前述のように、棚段蒸留塔における現象は、基本的にトレイ上で下降液と上昇ガスが混合し、完全に気液平衡となる「平衡段」モデルで記述される。しかし、実際の装置は、空間的な広がりがあり、組成は一様とはならずトレイ上の気液接触が十分に行われずに気液平衡に達していない場合があり、その他の機械装置同様、蒸留塔にも「効率」がある。

蒸留工学では、蒸留塔の効率を点効率（トレイ上の局所でどの程度平衡に近いかという効率）、あるいは段効率（各段での効率、定義方法は複数ある）として取り扱う研究が行われてきた。点効率や段効率はトレイダイナミクスや物質移動の研究に基づき、高性能の蒸留塔の開発に利用されるが、通常の工業装置のプロセス設計では、塔効率が利用されることが多い。

塔効率は、蒸留塔のセクション（フィード位置や取り出し位置に挟まれた出入りのない区間）における必要理論段数（平衡段による計算値）に対する実際の段数の比であり、経験的に積み上げられた値が用いられる。たとえば、ある区間の理論段数が 50 段と計算され、塔効率が 90%であれば実際の装置の段数を 56 段とする方法で、理論的根拠はないが、経験に基づいた値が用いられ、運転操作変更時における性能維持や製作上の安全率や設計上の裕度（マージン）などを含めたノウハウと考えることができる。深冷空気分離装置の場合、必要段数（理論段数）が多いため、あまり多くのマージンを取ることはできないが、これまでの経験をもとにした塔効率（セクション効率）によって実際の段数が設定されている。

棚段蒸留塔の設計は、「理論段+効率」で行われるが、基本は、各段における気液平衡（平衡段）に基づくカスケード分離である。それに対してこれから述べる充填蒸留塔は、気液平衡の利用方法が棚段蒸留塔とは全く異なるため、蒸留計算のモデルも全く異なる。

4. 6. 2 充填塔

充填塔というのは、文字通り充填物が充填された塔である。

棚段塔は、主に蒸留塔や吸収塔のような気液接触装置として用いられるが、充填塔は、気液接触装置だけでなく、より幅広く流体処理装置として利用されている。最もよく知られる充填塔は、吸着塔や触媒反応塔で、内部に充填された固体の吸着材（吸着剤）や触媒と流体が接触して分離・精製や反応が行われる。洗浄塔（スクラバ）や吸収塔では液体と気体の反応が行われ、冷却塔、蓄冷・蓄熱装置などでは気液の接触によって熱交換が行われ、ガスクロマトグラフ（GC）や液体クロマトグラフでは充填材（充填剤）・分離カラムが利用され、分析用検知管では充填物中の反応や拡散が利用される。表4-6-1に棚段塔を含む主な流体接触装置・反応装置を示す。

表 4-6-1-主な流体接触装置

装置	主な用途	接触機構 (流体・反応)	棚段塔 tray	充填塔 packed column		
				不規則 充填塔	規則 充填塔	濡れ壁塔 スプレー塔
蒸留塔	分離・精製	気-液	●○	●△	●○	●
吸収塔	反応・除害	気-液/気-固	●	●△	●	●
洗浄塔	反応・除害	気-液	●	●○	●	●
冷却塔	熱交換	気-液	●	●○	●	●
蓄熱器	熱交換	気-固/液-固		●△		
抽出塔	反応	液-液	●			
		液-固		●		
吸着塔	分離・精製	気-固/液-固		●○		
触媒塔	反応・除害	気-固/液-固		●○	●	
クロマト グラフ	分離・分析 ・検知	気-固/液-固		●		

●印は、一般的な化学装置に用いられる装置（実験装置含む）

○印は、現在の深冷空気分離装置で使用されている装置

△印は、かつて深冷空気分離装置で使用されていた装置

表は、例外的な特殊な用途は除き、一般的な使用方法で分類し、濡れ壁塔、スプレー塔には、充填物が充填されていないが、気液の接触機構が、段接触ではなく充填塔と同じ向流接触であるため充填塔の中を含めた。

(1) 深冷空気分離装置の前処理

充填塔は様々な装置に利用されており、深冷空気分離装置では、蒸留塔以外にも多くの充填塔が用いられている。

深冷空気分離装置で蒸留分離を行う前の処理として、原料空気の吸入、ごみの除去、圧縮、圧縮熱の除去、水（ドレン水）の分離などの一連の操作があるが、通常、この後の水（水蒸気）とCO₂の除去を「深冷空気分離装置の前処理」と呼んでいる。

原料空気中の水と二酸化炭素（CO₂）は、蒸留が行われる温度では、固化し装置を閉塞させるため蒸留装置に入る前に除去する必要がある。深冷空気分離が発明された当初よりその必要性は分かっていたため、苛性ソーダ吸収法によるCO₂除去などが行われたが、その後発明された「蓄冷器（regenerator）」によるプロセスが用いられた期間が長い。

原料空気を冷却する蓄冷器は、「石（充填物、蓄冷材）」が充填された充填塔であり直接接触式熱交換器である。充填された低温の石の表面には、原料空気中の二酸化炭素が昇華（固化）し、除去され空気が蒸留塔に送られる。蓄冷器は、二酸化炭素が一定量蓄積した後、複数ある別の蓄冷器と切り替えられて、蒸留塔からの戻りのガスで、二酸化炭素が昇華（気化）排出され、再び冷却されて再生され、これが繰り返えされて再使用される。原料空気の冷却と前処理を行う蓄冷器は、その後、プレート・フィン型の可逆式熱交換器（reversing exchanger、リバーシング熱交換器、通称リベックスとも呼ぶ）に置き換えられたが、二酸化炭素を冷却除去する仕組みは蓄冷器と同じである。

1980年頃に、合成ゼオライトや活性アルミナなどを充填した常温の吸着装置（TSA, Thermal Swing Adsorption、加熱再生方式吸着）による前処理が開発された。合成ゼオライトは、分子ふるい（molecular sieve）ゼオライトとも呼ばれ、当初は、高価な吸着材・触媒であったが、広く普及し、ガス分離用の吸着材として使用されるようになり、深冷空気分離装置の前処理にも採用できるようになった。

蓄冷器やリバーシング熱交換器は、数分おきに切り替え再生されるため、切り替えによるガスのロスが大きく、製品収率に制限があったが、TSA方式の前処理では、切り替え時間が数時間に伸びたため、再生ロスが低減され製品収率が大きく向上した。蓄冷器では、水と二酸化炭素の平衡蒸気圧以下には精製できず、再生ガスも大量に必要としたが、TSA方式では、吸着材によ

って、水、二酸化炭素をより低濃度まで前処理することができ、再生ガスの量も低減できるようになり、装置の信頼性、製品の収率向上など様々なメリットが生じた。

現在は、高性能の吸着材やプロセスが開発されることにより、水や二酸化炭素、その他の空気中の不純物の除去性能が向上している。吸着材の再生工程では、吸着成分の脱着（desorption）のための熱が必要となり、通常は、深冷空気分離装置の排ガスを電気加熱して行われているので、この「再生エネルギー」を低減するための技術開発が行われている。

現在は、全ての前処理が吸着方式になっており、「MS 吸着装置（器）」と呼ばれることもあるが、MS という略語は、もとはモレキュラーシーブスという商品名からきており、短い略語であるため、あまりにも多くの意味があり（一般の科学技術だけでも、質量分析計、ミリ秒、マイクロソフトなど多数）、初めて聞くと何のことか見当がつかないので、あまり使わない方がよい。

深冷空気分離装置の前処理で二酸化炭素を除去しているのに、その技術やプロセスを環境問題の二酸化炭素排出抑制に利用できないのかという質問を受けることがある。酸素や窒素の原料が空気であり、産業ガス業界では大量の原料空気を使用するので、このように思われるようである。しかし、前処理装置で吸着された二酸化炭素は再生時に連続して高濃度で排出されるのではなく、回収・貯留は技術的に難しく、一旦吸着された二酸化炭素は再生工程で再び空気に戻している。

また、産業ガスビジネスが取り扱う原料空気中とそこに含まれる二酸化炭素の量は非常に少ない。

日本の年間の酸素生産量を 100 億 Nm^3 として（参考：2014 年の経済産業省・化学工業統計年報では 120 億 Nm^3 、JIMGA 集計の販売量では 20.6 億 Nm^3 ）、処理空気量 500 億 Nm^3 、空気中の二酸化炭素濃度 400ppm とすると、原料空気に含まれる二酸化炭素の量は 0.2 億 Nm^3 、二酸化炭素の密度 1.977 kg/Nm^3 から、0.00040 億トンと見積もられる。この量は、日本の二酸化炭素年間排出量、11.64 億トン（世界資源研究所 CAIT データベース、2010 年）、自家用自動車からの排出量、1.09 億トン（国土交通省、2013 年）に対して、それぞれ 0.003%、0.04%ということになる。日本の乗用車の燃費規制の目標値が 2005 年から 2015 年までの間で 23.5%改善となっていることと比べると、この 0.04%という数字はあまり小さい。ひとたび、空気中に排出されてしまった二酸化炭素は、増えているとはいってもわずか 400ppm であり、人為的に

回収するというのは極めて難しい。植物による固定化、排出量そのものの抑制、大量発生源（燃焼排ガス）などでの回収技術など取り組みが求められている。

（2）コールドボックス

深冷空気分離装置では、この他にも、原料空気の予冷却に用いられる水洗式冷却塔や粗アルゴン中の酸素を除去する触媒塔などに充填塔が用いられる。また、蒸留塔や熱交換器などの低温装置を収納する保冷箱（コールドボックス）は「塔」ではないが、粉末の充填物による断熱が行われている。

保冷・断熱は、低温装置に欠かせないキーテクノロジーであるが、深冷空気分離装置にはコールドボックスが必須である。小型の装置では真空断熱方式もあるが大型装置のほとんどが常圧方式で、パーライト（Perlite）発泡体を充填する「常圧パーライト断熱方式」が採用されている。箱とは呼ぶが、高さは50～60mほど、外部には、配管貫通部、バルブ取付け部があり、点検用の歩廊や昇降用の階段がある構築物であり、空気分離装置そのものをコールドボックスと呼ぶこともある。

パーライト発泡体は、パーライト（岩石）や珪藻土から作られる発泡粉末で、保水性向上などを目的とした土壌改良材や園芸用資材としてよく知られている。農業用以外にも、成型品や粉末状のものが、建築用耐火モルタル、コンクリート、製鉄用保温除滓（スラグ除去）材、断熱材などに用いられている。

粉末状のパーライトの熱伝導率は、充填方法にもよるが、常圧で、 $0.02 \sim 0.04 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ほどで、これは、乾燥空気やグラスウール（ガラス繊維）、ロックウール（スラグと石灰が原料）、プラスチック系断熱材（発泡プラスチック）などと同程度である。充填密度は $50 \sim 250 \text{ kg}/\text{m}^3$ （砂の $1/10 \sim 1/20$ ）と非常に軽く、同じく低温用断熱材に用いられるロックウールの $1/4$ 程度である。組成は、主成分が、 SiO_2 、他に Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、などが含まれ、無機質・不燃性である。

真珠岩系パーライトから作られるものは吸水性、給油性、吸音性があるが、黒曜石系パーライトから作られるものは、逆に排水性があり、コールドボックスには、撥水性のある低温保冷用粉末パーライトが用いられている。

なお、鋼のパーライト組織（pearlite）もパーライト石（perlite）も真珠（pearl）に由来し、発音が同じなので紛らわしいが、英語の綴りは異なる。

コールドボックス内部の機器や配管は低温になっているため、空気が混入すると表面に液体空気が発生したり、水分が凍結して断熱性能が低下したりするので、これを防ぐために、内部は窒素ガスでシールされている。シールガスは、コールドボックスがわずかに陽圧になるように供給し、コールドボックスの中間部や頂部などから逆止弁を通して空気中へ放出されているが、熱を持ち込むことになるので供給量は微量である。また、深冷空気分離装置の長期の使用では、充填されたパーライトが沈下するので、上部の配管がパーライトの上に出てしまうことがある。パーライトを適宜補給（増し充填）して、機器や配管が確実に断熱材の中にあるように操業・管理が行われている。

LNGタンカーなどの低温液化ガス輸送船は、内部の機器は低温に耐える材質で製作されるが、それを収納する船体は鉄で作られるため、低温脆性破壊によって船体に亀裂が生じることがないように工夫がされている。深冷空気分離装置でも同様に、機器や配管は低温に耐えるアルミ合金やステンレス鋼で製作されているが、コールドボックス本体は鉄製であり、低温脆性による破壊を防ぐ設計がなされている。深冷空気分離装置は、非常に気密性が高く製作されており液体酸素や液体窒素が漏洩することは滅多にないが、万が一漏洩や液体空気の発生が起こった場合は、コールドボックスの圧力上昇、その他の測定値の変化、外観（コールドボックスの着霜）などから検知され、液化ガスの放出などの対応がとられる。

「空気分離装置は、液体酸素を大量に保有しているので、停電などで急激に圧力が上昇すると危険ではないのか」という質問を受けることがある。コールドボックスの外は常温であるから機器との温度差は 200K 以上あり、断熱を行っていても侵入熱（熱ロス）は避けられず、通常は、タービン冷凍サイクルによる「寒冷補給」が行われている。停電や機器の故障があると、原料空気の供給も停止するが、製品ガスの取り出しや冷凍サイクルが停止するので、質問にあるように、外部からの侵入熱によって、内部の液体空気や液体酸素が蒸発して圧力が上昇する。

しかし、低温の機器類はコールドボックスの中のパーライトの中に格納されているため、いきなり爆発的に圧力が上昇することはなく、非常にゆっくりと蒸発が進む。装置を長期間停止する場合は、内部の液体を放出するので、設計圧力以上になることはなく、高圧ガス保安法に基づいて備えられている安全弁やラプチャディスクなどの安全装置は、電源とは関係なく作動するの

で、耐圧圧力を越えて機器類が破裂することもない。また、装置が停止して、蒸留塔内の流体が混ざっても反応熱で暴走することはなく、原料が空気であるから、環境を汚染することないので、内部の流体をそのまま放出できる。一時に大量の液体を放出する時は、一旦、放出液溜めや防液堤で受けて自然蒸発によって空気に戻している。

工業地帯、大学などの研究機関、大きな病院などで比較的好くみかける低温液化ガス貯槽は、液化ガスを蒸発させてガスを供給する目的で使われることが多いため、貯槽そのものを「コールド・エバポレータ (CE、低温蒸発装置)」と呼ぶ。貯槽なのにエバポレータと呼ぶのは奇異な感じがするが、通常は、ガスの圧送用の液化ガス蒸発装置 (蒸発器) を併設しており、法令でも「定置式低温貯槽」を CE と呼ぶ。液体のまま供給する設備の場合も貯槽を CE と呼ぶ。

CE もコールドボックスと同様にパーライト断熱が行われているが、大型の深冷空気分離装置のような冷凍サイクルを持たないため、より侵入熱を抑制するようになっている。容器は二重の構造とし、内槽 (ないそう) は、ステンレス鋼板、外槽 (がいそう) は、一般構造用圧延鋼板とし、その中間に充填されたパーライト充填層を真空引きすることによって断熱性能を高めている。真空にするため、形状は箱型ではなく円筒形である。真空パーライト断熱では、真空槽の圧力が 1Pa (約 10-2mmHg) の時に、熱伝導率はおおよそ $0.001\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ まで低下し、冷凍サイクルなしに一定期間、液体窒素や液体アルゴンなどの貯蔵が可能となっている。さすがに LNG 受入れ基地のような巨大な貯槽では真空断熱方式は難しいが、小型の LNG サテライト基地では LNG の小型貯槽 (温度 110K) に CE が使用され、液化炭酸ガス (温度 250K、圧力 2MPa) の貯蔵など、セパレートガス以外の低温ガスの貯蔵にも広く用いられている。

図 4-6-1 は大型の深冷空気分離装置のコールドボックスである (大陽日酸(株)の Web サイトより)。蒸留塔や熱交換器などの主な機器はコールドボックスの中に入っていて全く見ることができないので、化学プラントといっても概観は非常にあっさりしている。側面に見える昇降用



図 4-6-1-コールドボックス (深冷空気分離装置)

階段からおよその大きさがイメージできる。

図 4-6-2 は CE である（大陽日酸(株)の Web サイトより）。CE の前にある車両は、液化ガス輸送用タンクローリー（タンクトラック）で、積載する貯槽は横型、CE と同じ二重構造のパーライト真空断熱型が多い。高圧ガス用のタンクローリーには、混載がなく、窒素、アルゴン、酸素の専用車となっており、積載物名称は混載看板ではなく、貯槽に直接ペイントされている。法令では液体酸素を「液化酸素」と呼び、「液化酸素」、「液化アルゴン」、「液化窒素」などとペイントされる。

タンクローリーの後部には、低温液化ガスポンプやバルブなどが設置され、貯槽は二重構造、法令上も安全上も満タンにはできないことなどから、外観から想像するよりは積載量が少ない。取引量の計量は、流量ではなく、トラックスケール（台貫）あるいは車載重量計で測った重量で行われる。液体窒素の密度は 809kg/m^3 （1atm）、液体アルゴンの密度は 1398kg/m^3 と積載物によって重量はかなり異なる。



図 4-6-2-CE（コールドエバポレーター、低温液化ガス貯槽）とタンクローリー

4. 6. 3 規則充填物を用いた充填蒸留塔

蒸留装置に用いられる充填物は、大きく2種類に分けられ、ひとつは「不規則充填物 (random packing)」と呼ばれる小さな粒状のもので、塔の中にランダムに充填される。リング状、ペレット状のものなど多くの種類の不規則充填物が市販されている。

もうひとつは、「規則充填物 (structured packing)」と呼ばれるもので、一定の形状が連続して組み立てられた充填物が、塔の中に規則正しく充填される。英語を直訳すると「構造化された充填物」であるが、日本語では、不規則充填物に対して規則充填物と言われる。

充填物と似た用語に、充填材があり、モルタル、パテなど穴や隙間を埋める材料や詰め物（コーキングまたはシーリング材）として用いられるが、規則充填物は、蒸留塔の中を充填材で埋めるのではなく、むしろ隙間を大きく開けて流体の接触や通過が容易になるように作られている。充填 (packing) が詰め物の意味を持ち、蒸留塔に充填物が充填された状態が、ぎっしりと詰め込まれているように見えるので何となく誤解されやすいが、一般的な充填物の空隙率は90%前後であり、内部は空間だけである。充填材 (filler) と充填物 (packing) は、用語が似ていて紛らわしいが目的は正反対である。表4-6-1に充填物と類似の用語をまとめる。

規則充填物を用いた蒸留塔は、packed column with structured packing for distillation と少々長い表現となるが、規則充填蒸留塔あるいは規則充填塔で概ね通じる。

蒸留に用いられる不規則充填物は、リング状のものやサドル状のものが多く、長さ、直径が数mm程度の金属やセラミックスなどのリングやサドルが、蒸留塔内に充填されて使用される。長さや直径が等しいパイプ状のラッシュヒリングという充填物がよく知られている。

下降液は、この充填物が詰められた充填層 (packed bed) の上から充填物の隙間を通して、主に充填物表面に沿って流下、上昇ガスはこの下降液の間を通して充填層の上に抜けていく。この時、気液の界面で気液平衡による濃縮（気相側に低沸成分、液相側に高沸成分が濃縮）が起こり、蒸留分離が行われる。棚段塔では各段で気液が混合され平衡となってカスケードで蒸留が行われるのに対して、充填塔では上昇ガスと下降液がすれ違いざまに界面で気液平衡となり、物質移動によって蒸留が行われるので、同じ蒸留塔であっても分離の機構は基本的に異なる。

不規則充填塔における大きな課題に、蒸留塔の断面に均一に気液接触を行わせることが比較的難しく、気液の偏流 (mal-distribution) が起こりやすいということがある。液体が偏って流下すると、気体は、液体の量が少なく流れやすい部分を通り過ぎて上昇しやすく、気液接触が十分に行われないため効率が低下する。不規則充填塔では、構造的に大きな偏流が起こりやすい。

初期の深冷空気分離装置は規模が非常に小さく、生産量は現在の装置の1000分の1程度、要求される製品純度も低かったため、蒸留塔には小さな不規則充填塔を使用することができた。蒸留塔が小さすぎて、むしろ棚段塔を製作することの方が難しかったと想像される。

表 4-6-1-充填物と類似の用語

分野	日本語表記	英語表記	用途・特徴など
充填物	不規則充填物	random packing	気液の接触 空隙が大きい
	規則充填物	structured packing	
	充填層	packed bed	吸着塔、蒸留塔
	充填塔	packed column	蒸留塔
充填剤	カラム充填剤 補強剤	filler	流体の分離 流通抵抗が大きい
充填材	コーキング材 シーリング材	filler	空隙を埋める 防水、気密
	パッキン	packing、 seal	シール、ガスケット
	充填	ガス充填	gas filling
包装		gas filling package	ガス充填包装
梱包	パッキング材	packaging filler、 packing tray	梱包、包装、パッキングトレイ
棚段	シーブトレイ、 キャップトレイ等	tray	気液の接触

しかし、工業の近代化とともに産業ガスの消費量が拡大、深冷空気分離装置が大型化していったため、不規則充填塔は、すぐに棚段蒸留塔にとって代わられることになった。大型の深冷空気分離装置では蒸留塔の塔径（直径）が4～5m程度となり、全ての蒸留塔が棚段塔であった。

1960年代になって金網を用いた規則充填物が開発され、1970年代には、高性能規則充填物が化学産業で普及し始めた(22)。規則充填物は不規則充填物に比べて製作コストがかかるものの、均一な液の分配が可能で、大規模な偏流が起こりにくく、圧力損失が小さいなどの特長があり大型化にも適していたため、既設の蒸留塔の充填物の交換や新設の蒸留塔への採用が進んだ。し

かし、深冷空気分離装置の蒸留塔は棚段塔の段数が多いため、規則充填物の適用は容易ではなかった。また、酸素富化空気や酸素を使用するため、金網の充填物では安全性に問題があった。そこで、比表面積（単位容積あたりの充填物の表面積、単位は m^2/m^3 ）の大きな規則充填物が、板材を用いて製作されるようになり、1990年頃から深冷空気分離装置にも規則充填物が使用できるようになってきた。

規則充填物は、インターナルの交換や蒸留塔の置き換え（リプレース）に際して化学プラントを高性能化することを目的に開発され、新設の蒸留塔に採用する場合は、塔が低くなることが期待された。しかし、深冷空気分離装置の場合、もともと棚段塔であるからインターナルだけの入れ替えという方法はとれず、蒸留塔は新設となり、また、棚段塔の段間隔が非常に小さく、段数も多いため、比表面積の大きな規則充填物があっても、充填高さは棚段塔よりもかなり高くなる。充填高さが高く蒸留塔が高いと、装置の製作コストに与える影響が大きく、規則充填塔を採用する理由や必要性はほとんどないように思えた。しかし、圧力損失が棚段塔よりもかなり小さくでき、ダブルコラムでは、省エネルギー型のプロセスに非常に有利であることから、デメリットや課題を克服しつつ採用されるようになってきた。

図 4-6-3 に深冷空気分離装置に使用される規則充填物を示す。図 4-6-4 はその充填物を構成する板材で、2枚の金属の波板が重なっている様子を示している。この板材を交互に何枚も重ねて図 4-6-5 のようなブロックに成型、蒸留塔の中に規則正しく配置して充填層が構成される。各社から様々なタイプの規則充填物が発売されているが、基本的には、図に示すような構造のものが多い。

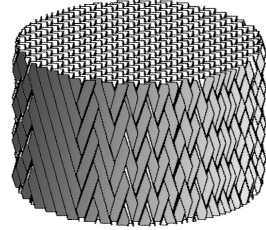


図 4-6-3-規則充填物のブロック

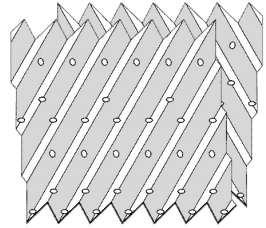


図 4-6-4-規則充填物の板材



図 4-6-5-規則充填物のセグメント（英語版 WIKIPEDIA "packed bed"）

図 4-6-5 は、充填される前の分割型セグメントで、このような規則充填物セグメントが多数、蒸留塔の中に組み込まれて規則充填塔が製作される。

規則充填物（規則充填塔）の一般的な特長として、圧力損失が小さい、不規則充填物よりも運転操作範囲が広い、棚段塔よりも塔径が小さい、分離性能がよい、という点が挙げられる。デメリットとしては、コストがかかる、製作に時間がかかる、汚れる系に不向き、棚段塔に比べて運転操作範囲が狭い、などの特徴がある。

表 4-6-2 に蒸留塔の型式と一般的な課題を示す。

表 4-6-2-蒸留塔の型式と一般的な課題（深冷空気分離装置の場合）

	インターナル	その他のインターナル	課題
棚段塔	トレイ	下降管（ダウンカマ） 堰（ウエア）	圧力損失が大きい。 運転操作範囲が狭い（シーブトレイ）。 大型装置では塔径が大きくなる。 液流パスの設計が必要。
充填塔	不規則充填物	液体分配器（液体ディストリビュータ） 液体捕集器（液体コレクタ） 液体再分配器（液体リディストリビュータ）	偏流が起こりやすい。 均一分配が難しく大型化が難しい。 液保有量が大きい。
	規則充填物	充填物固定金物（サポートグリッド）	製作コストがかかる。 偏流が起こることがある。 充填高さが棚段塔よりも高い。

蒸留塔の充填物には、次の機能が必要である。

- ①液体が均一に広がり、液膜が充填物表面を覆い、その表面を気体が均一に流れること。

充填層内では、気液接触は、充填物の表面を流下する液膜と上昇ガスの間で起こるため、液膜が途切れることなく広がることが重要である。たとえば、負荷が小さ過ぎるなどの理由で液膜が十分に広がらず、液膜が途切れるようなところがあると、液体と接触せずに蒸留に寄与しない気体そのまま上昇してしまうため、蒸留塔の効率が低下する。深冷空気分離装置では、液体空気や液体窒素は表面張力が小さく液膜が広がりやすいが、充填物の比表面積が大きいため負荷が小さくなりやすい。液体

が均一に広がるように充填物の表面形状にも工夫が必要である。負荷が大きくなると液体は広がるが圧力損失が過大になり、液が流下しなくなるフラッティング現象が起り、蒸留塔の運転ができなくなる。適正な運転操作範囲がある。

規則充填物は不規則充填物に対して偏流が起りにくく大型化も容易とされているが、液体の均一分配は、蒸留塔の性能に大きな影響があるため、充填層に液体を供給する液体ディストリビュータの開発や充填層内部の流れの研究が重要となっている。

②気液の接触面積が十分に大きいこと。

蒸留は、気液が接触する気液界面を通して行われるため、接触面積が小さいと、必要な充填層の容積が増え、充填層が高くなる。深冷空気分離装置の棚段蒸留塔は多くの段数を必要としているため、充填蒸留塔に置き換えた場合、必要な充填層が長くなり、蒸留塔が高くなる。そこで、一般的な化学産業では、比表面積が $100\sim 250\text{m}^2/\text{m}^3$ のものが使用されるのに対して、 $350\sim 750\text{m}^2/\text{m}^3$ のものが使用されるが、それでも、なお充填蒸留塔の方が高い。

充填高さの抑制のために、比表面積を極端に大きくすると、圧力損失が過大になる、液体の保有量が増大する、均一分配が困難となり運転操作範囲が狭くなる、などのデメリットが大きくなるため、規則充填物の選定や比表面積の設定は、エンジニアリング上のバランスに配慮して決められる。したがって、全ての蒸留塔が最新型の充填塔に置き換えられるのではなく、従来型の棚段塔が採用されることも多い。

③圧力損失が小さいこと。

棚段塔の圧力損失は、上昇ガスが孔を通過する時のオリフィス抵抗、トレイ上の液体の液柱（液ヘッド）、孔から液体が流下しないために表面張力で支える力に抗する圧力損失などに起因する。できる限り圧力損失が低くなる設計を行っても、トレイ上には最小限の液体が必要であり、上昇ガスは必ずそこを通過しなければならないため、圧力損失の低減には限界がある。それに対して、規則充填物では、上昇ガスが液体の中を通過しないため、ほとんどの規則充填塔で大幅に圧力損失を小さくすることができる。特に低圧蒸留塔の圧力損失が小さいとダブルカラム・プロセス全体の圧力を低減できるので省エネに大きな効果がある。

④充填物が酸素中でも十分に安全であること。

充填物表面は基本的に液膜で覆われているが、もし液膜が途切れて酸素富化空気や酸素ガスと充填物が直接接触するような状況があっても、発火、延焼しないような設計が必要である。一般的に充填物は、液体と充填物の濡れ性をよくするために、金網材が用いられることが多いが、深冷空気分離装置の場合、酸素中の燃焼性に対して安全性が高い金属板材が使用されている。また、充填物の板材の肉厚は薄い方が、空隙を大きくでき、重量・材料の低減にもつながるが、安全に配慮した適切な板厚が設定されている（材質や使用場所にもよるが、板厚は0.2mm程度）。規則充填塔も棚段塔も使用環境（温度、圧力、濃度）は同じであるから、深冷空気分離装置のメーカーが持つ、高濃度酸素中で金属を安全に使用するための対策技術や長年の経験・実績が利用できる。しかし、規則充填塔は、金属の表面積が大きい、液体の保有量が少なくガス相が大きく乾き面が出来やすい、トレイに比べると板厚が薄い、など条件が異なるところがあるため、新たな安全確保のための研究が行われている。たとえば、機器や計器類の禁油処理・管理には従来から細心の注意が払われてきた、さらに、充填物表面の残留油分量の検査・管理方法が新たに取り入れられた。「禁油」は、液体酸素や液体空気を取り扱う深冷空気分離装置の重要なキーワードである。また、高圧ガス製造設備では、定期的に「定修」（ていしゅう、装置を停止しての検査・修理）が行われるが、コールドボックス内部の機器の検査では、液体を放出し、「全加熱、ぜんかねつ」（乾燥空気を送って内部を常温に戻す）という操作が行われる。このような加熱冷却が繰り返しされると、非常に微量な油分でも移動して局所に濃縮する可能性もあるため、その機構の検討や安全を確認する研究なども行われ安全が確保されている。