

#### 4. 6. 4 充填層内の移動現象と蒸留の速度論モデル

深冷空気分離装置では、長く棚段蒸留塔を用いてきており、多くの経験やノウハウが積み上げられてきたが、新たに規則充填物を用いた充填蒸留塔を開発するに際して、次の点に注意する必要がある。

- (1) 充填塔と棚段塔は、蒸留に関して全く別のものである。充填塔と棚段塔では気液接触の方法が異なり、気液平衡の利用方法が異なるため、棚段塔の計算法を充填塔で使用することはできない。
- (2) 充填塔と棚段塔は、ハードウェアが、基本的に異なる。効率の考え方や設計・製作のノウハウが大きく異なる。運転操作可能範囲、圧力損失の推算方法など多くの設計が変わる。
- (3) 拡散移動と物質移動は同じではなく、熱と物質の同時移動現象による取扱いが必要である。

伝熱において、熱伝導と熱伝達が同じではないことにはよく注意が払われるが、物質移動では、拡散移動と物質移動が混同され、物質移動が濃度差（濃度推進力）に比例するといった取扱いがなされることがある。充填蒸留塔では、気液界面を通した潜熱の交換、温度差による顕熱の移動、さらに系外からの侵入熱（熱ロス）といった熱の移動があり、濃度差による拡散移動だけでなく、こうした熱移動に伴う物質移動が大きい。

充填層における気液の接触様式は、図 4-6-6 に示すように、気液がすれ違い、充填物の表面を液体が流下、気体は充填物の隙間を通して液体と接触しながら上昇していく。図の左側は、下降液と上昇ガスが接触する様子を示したもので、下降液は充填物表面に沿って液膜となって流下、ガスはその液膜と接触しながら上昇する。図の右側は、充填物—液膜—ガス間の移動現象を模式している。

上昇ガス（蒸気相）と流下液（液相）の主流（bulk）の間では、気液界面を通して物質移動と熱移動が起こる。棚段蒸留塔ではトレイ上で気液が混合し、トレイを去る気液は平衡関係にあったが、充填蒸留塔では、蒸気主流（上昇ガス）と液膜主流（下降液）は、直接は接しておらず、液体の主流と気体の主流は、気液平衡関係にないため、棚段蒸留塔のような「(理論)平衡段モデル+段効率あるいは塔効率」といった設計を行うことはできない。

しかし、これまでの充填蒸留塔の取り扱いには、しばしば「平衡段モデル」によるアプローチが行われてきた。棚段塔の計算を用いて充填塔の計算を代

用する方法である。これは、「理論段1段あたりに相当する充填層の高さ」を H.E.T.P (height equivalent to a theoretical plate, HETP と書かれる) と定義し、この HETP を実験結果などから推定して、棚段塔の計算結果から充填層の高さを決めて充填塔の設計を行うというものであり、広く用いられてきた。しかし、図から分かるように、実際の充填蒸留塔における現象と平衡段モデルは機構が全く異なり、HETP には、理論的根拠がないため、棚段塔は充填塔の近似にはならない。

実際の現象とは異なるモデルを用いて実測値や経験値をあてはめる設計は、一般的には、かなり乱暴な方法に見えるが、厳密なモデルで記述しても、具体的な計算手段が手に入らない時代には、他に方法がなく広く利用されていた。しかし、平衡段モデルで理論段計算を行い、必要段数に HETP を乗じた値が設計上の充填高さになるという方法は、非常に簡便なため、現代のように計算機や計算手法が発達した時代になっても、しばしば、充填蒸留塔の設計や充填物の性能評価に用いられることがある。多くの実験データを採取すれば、大きくは外れない範囲で利用されることがある。

しかし、深冷空気分離装置は、棚段蒸留塔の理論段が多く、この方法では、信頼性・再現性だけでなく、設計精度にも大きな問題がある。たとえば、ある条件で HETP を 200mm とする。充填層高さ 200mm で棚段塔1段分の蒸留が行われるとみなすのである。この時と理論段100段の計算に対して必要な充填高さは 20m となる。

しかし、運転条件の違いなど、何らかの要因によって、これが 300mm になったとすると、必要な充填高さは 30m となってしまう。段数が少ない系であ

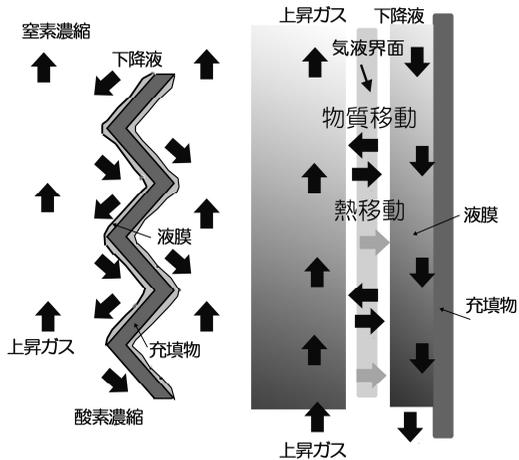


図 4-6-6-充填層内での気液の接触の様子

って、2mが3mになるのであれば、安全率として許容できる範囲かも知れないが、20mと30mは非常に大きい。段数が多い深冷空気分離装置では、このような大きな差は許容しづらい。そうすると、予測が外れないように数多くの実験データ（あるいは実装置の経験値）を集めることになり、充填物の種類、流量、組成、物性など様々な要因で変化する HETP を実験的に求めることは、かなり非効率である。特に、低温の実験は、実験装置と実験そのものに非常に多くの時間と費用が掛かることも大きな問題である。

分離係数が異なると HETP は大きく異なる。われわれが、開発した酸素同位体 ( $^{18}\text{O}$ ) 分離装置は深冷空気分離装置の技術を発展させたものであり、酸素を蒸留する充填蒸留塔をカスケード接続した独特のシステムで構成されている。酸素同位体分離は6成分系であり、HETP を利用するということがそのものが困難であるが、実績値から概略求めた各成分の HETP の値は、深冷空気分離装置とは全く異なっていた。

酸素同位体は、深冷空気分離装置と類似の物性を持つ流体で、同様の温度、圧力、流量で、同じ充填物を使用しているが、分離係数が異なるため空気分離の実験データを HETP として利用することはできないことが分かった。

この装置に関しては、「蒸留塔の段数は何段か」と質問されることが非常に多い。棚段塔ではなく充填塔を使用していることを明らかにしているが、それでも段数を質問されるのは、それだけ、HETP を用いた計算手法が広く浸透していることの表れである。充填層の実際の長さよりも、2000~3000 段に相当するという説明の方が、分離の難易度を理解されやすいようである。段数にすると、その数が多いということは伝わるが、この数字で蒸留塔を設計することはできない。

多くの化学工学の研究者が蒸留や吸収における物質移動の取り扱いを「理論段モデル」に求めたが、浅野康一（東京工業大学）らは、理論的に正しい速度論的によって取り扱う研究を1970年代から行っていた。しかし、まだ計算機の性能は十分ではなく、彼らの研究は空気系の蒸留を念頭においたものではなかったため、空気分離プロセスが「速度論モデル」で解かれてはいなかった。非常に高い精度が求められる深冷空気分離装置の設計に対して、理論的なアプローチは十分ではなく、実験データに頼らざるを得ないというのが実状であったが、理論的に誤ったモデルでは実験データの再現性、信頼性にも問題があった。

しかし、深冷空気分離装置に使用できる高比表面積の規則充填物（比表面

積は  $350 \sim 750 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) が普及し始めた 1990 年代は、コンピュータの発達や計算手法の進歩によって化学工学の計算も高速化・高度化してきた時期でもある。充填蒸留塔の計算に「理論段モデル+HETP」ではない「速度論モデル」を適用できる計算環境や研究開発環境が整いつつあった。

われわれは、深冷空気分離装置に充填蒸留塔を採用するに際して、これらの研究成果が空気系に適用できるという確証を得ていなかったため、基礎実験を行い、速度論的取扱いが可能であることを確認し、規則充填物を用いた新型の深冷空気分離装置の開発を行うことができた。

充填蒸留塔における蒸留操作を「熱と物質の同時移動現象」として取り扱う方法について説明する。理論のより厳密・専門的な解説は、浅野のテキストに詳しく、空気分離への応用については江越の論文に詳細に記されているが、ここでは、深冷空気分離装置に関係する部分の大まかな紹介にとどめる。

(参考①浅野康一、『物質移動論』、共立出版、エンジニアリング・サイエンス講座、1976年、参考②浅野康一、『物質移動の基礎と応用 Fick の法則から多成分蒸留まで』、丸善(株)、2004年、参考③Asano K, "Mass Transfer", Wiley-VCH, 2006 (Chapter 10.5, Cryogenic Distillation of Air on Packed Columns)、参考④江越信明、『規則充填物を用いた充填蒸留塔による空気分離』、宇都宮大学大学院工学研究科博士学位論文、2001年)

物質移動における拡散とは、濃度差（濃度推進力）によって起こる現象であり、拡散に関するフィックの法則（Fick's law、1855年）として知られる。これは温度差によって熱伝導が起こるフーリエの法則（Fourier's law、1822年「熱伝導による熱流束は温度勾配に比例する」）によく似ており「拡散移動流束は濃度勾配に比例する」ことが経験的に示されている。フィックの法則（定常状態第1法則）を式で表すと、 $J = -D \text{grad } c$  となる。 $J$  は拡散流束、 $c$  は濃度、 $D$  は拡散係数である。

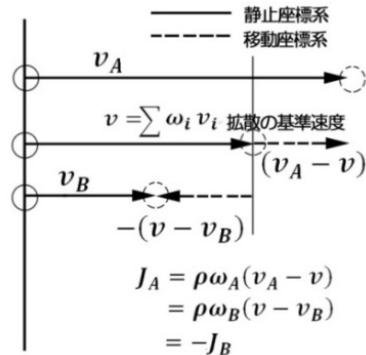


図 4-6-7-物質移動と拡散移動

熱伝導と拡散の間に相似性があるように、伝熱（熱伝達）と物質移動には共通性が多く、熱流束 = (熱伝達係数) × (温度差)、 $q = k\Delta T$ と同様の定義が、物質移動流束 = (物質移動係数) × (濃度推進力)、 $N = k\Delta c$ としてよく知られる。しかし、蒸留のように気液界面において質量の移動が起こる系では、物質移動流束をこのように簡単に濃度推進力と関係づけて表すことができない。拡散流束は濃度推進力に比例するが、物質移動流束は比例するとは限らないからである。

図 4-6-7 に 2 成分系の拡散の基準速度と拡散流束の関係を示す。拡散は重心に対して起こる現象であり、静止系の座標（実験室系）で観測すると、物質移動は重心の移動、すなわち基準速度に拡散速度を加えたものになっている。

ここで、記号  $\omega$  は各成分の濃度を質量分率（記号、 $\omega_L$ 、 $\omega_G$ ）で表したもので、モル分率（記号、 $x$ 、 $y$ ）ではない。

ガスの濃度、気液平衡、物性値など非常に広い範囲でモル分率が使用されるため、質量分率を使用すると変数の換算に手間がかかるが、それでも物質移動の記述にはこちらの方が都合がよい。なお、拡散流束は、モル基準でも質量基準でもフィックの法則に従う。

拡散流束が濃度差（濃度勾配）に比例するというフィックの法則は、いわゆるラグランジュ系（ラグランジュ的記述、 $D/Dt$ ）では、理解しやすい現象であるが、実験者が実験装置や実際の装置で観測するオイラー系（古典力学の質点系、オイラー的記述、 $d/dt$ ）では説明が難しい。拡散現象は、外から見ていては分かりにくく、拡散に関する図 4-6-7 の関係が非常に重要である。

化学工学の単位操作の中には、液体へのガス吸収（静止溶媒中の 2 成分系の 1 方向拡散）のように近似的に物質移動流束が濃度差に比例するとみなせるものもあるが、蒸留における物質移動では、基本的に物質移動流束は、拡散流束とは等しくなく、濃度差に比例しない。

蒸留では、気液界面を通して大きな熱移動があり、対流項  $\rho v$  は、ゼロとならない。これは、主に各成分のモル潜熱が異なることによって起こる。空気の場合、1 モルの窒素が蒸発した時に、これに熱的に釣り合うように酸素が凝縮したとすると、モル蒸発潜熱は、酸素 (213kJ/kg=6.82kJ/mol) の方が窒素 (199kJ/kg=5.51kJ/mol) よりも大きいので、凝縮量は 1 モル以下となる。気液界面では、局所平衡を仮定するため気液平衡が成立するが、同時に定常状態では熱収支が成り立つ（そうでなければ、界面が膨張あるいは縮小

し定常とならない)ので、気液界面を通した蒸発量は凝縮量より多い。

厳密には、気液はそれぞれ混合液体、混合気体であるから、蒸発潜熱やエンタルピー収支は、混合熱あるいは部分モル量を考慮しなければならず、潜熱交換だけでなく顕熱輸送もあるので、実際の熱収支はもう少し複雑であるが、基本的に窒素と酸素の間では、等モルの蒸発・凝縮とはならず蒸発が多い。したがって、深冷空気分離装置では、気液界面において、液相側から気相側への対流項があり、蒸留塔の塔頂へ向かって流量が増えていく。

なお、棚段蒸留塔の場合でも、各段(平衡段)の気液平衡、熱平衡から、蒸発量の方が凝縮量より多くなるため、充填蒸留塔と同様に塔頂に向かって流量が増える。

実験室や実際の装置では、実験者・運転者は、静止座標系における物質移動の観測値を得るが、これは、このような潜熱交換による物質移動や濃度差による拡散移動だけを表しているのではなく、さらに装置特有の値を含んでいる。たとえば、小さな実験装置では相対的に侵入熱が大きいため、内部還流量が増大するが、外部から熱を受けて蒸留塔の壁面からの蒸発量が増えても、小さな実験装置では、塔頂部のコンデンサーでその分を補償してしまうため内部の流量が増加していることに気づきにくい。そのため、分離性能が過大に評価されることがある。実験結果をそのまま適用して大型の商業装置の設計を行うと、充填層の長さが不足し、性能未達(仕様に対して性能不足のために製品量が足りなくなるなどの性能未達成の状態)となるおそれがある。

蒸留の基礎実験には、原料を追加投入せず製品を採取しない「全還流操作」があり、この時、蒸留塔内の流量をリボイラーへ与えた熱量から推定するという実験手法がある。しかし、これでは、実際の流量との間に大きな差が生じてしまう。実験結果から得られる物質移動流束は、対流項と拡散項を合わせたものであり、装置の特性や実験の条件によって様々に変化する侵入熱の影響を受けているから、熱量から求めた流量と実際の流量は大きく異なることになる。少々手間と費用をかけても塔頂部と塔底部の流量を正確に測定しておかなければならない。

物質移動を伴わない伝熱の場合は、熱伝達が温度差に比例するとみなせ、熱交換器では、境界膜伝熱係数あるいは総括伝熱係数に温度差を掛けて熱流束とし伝熱面積(伝面)を掛けて、交換熱量とする設計法が用いられており( $Q = UA\Delta T$ )、多くの有用な伝熱係数の実験式が得られている。

一方、気液界面を通じた物質移動は、対流項 (convective term) と拡散項 (diffusion term) に分けて取り扱う必要があるため、このような形式で物質移動量を物質移動係数と濃度差から求めることができない。

対流項と拡散項を正しく分離して、拡散と濃度推進力の普遍的な関係を現象として捉えておけば、装置の大きさや設計によって異なる要素を別途考慮することによって、より正確な設計が可能となるが、実際の物質移動は気液界面近傍の小さな領域の現象であり、熱移動と物質移動が相互に影響しあう非常に複雑な問題を含むため、厳密な表現は難しい。

より実用的な記述方法が必要である。浅野らは、蒸留の実験を行う時は、塔頂と塔底の流量を精度よく測定し、実験結果から対流項を分離して拡散項を求める必要があると指摘、研究論文には、その具体的方法が示されており、拡散項を無次元化したものを用いれば、実験結果を整理できる場合が多いことを示した。

伝熱におけるヌセルト数 ( $Nu_H$  熱伝達、Nusselt 数、無次元伝熱速度) と等価な (相似の) 無次元数として物質移動では、シャーウッド数 ( $Sh$ 、Sherwood 数、または物質移動のヌセルト数  $Nu_M$ 、無次元物質移動速度) が用いられ、実験式が得られることが多い。これに対して、浅野らは、シャーウッド数ではなく無次元化した拡散流束で整理すべきと提案している。筆者らは、実際に空気系の基礎実験を行って、彼らの理論が空気系でも適用できることを確認し、深冷空気分離に拡張して設計を行うこととした。無次元拡散流束については次の節に示す。

少し話が細かくなってしまったが、無次元物質移動係数の代わりに無次元拡散流束で実験結果を整理することによって、現象を正しく記述でき、これを用いて蒸留計算を行えば、基本的な現象と装置特有の問題を分離できるので、大幅なスケールアップも可能となる。手間がかかり、細かすぎるように見えるかも知れないが、開発のリスクや費用を考えると、このようなアプローチを行うことによるメリットは非常に大きい。

われわれの経験では、内径 20mm ほどの濡れ壁蒸留塔の実験結果から、塔径 500mm ほどの小型の規則充填塔を用いた実験装置 (パイロットプラント) を設計、塔径 3000mm ほどの大型商業装置まで、ほぼ 2 段階で実用化することができた。当然のことながら、実際の充填物の性能評価や大型化した時にはじめて経験する製作上の課題など、スケールアップに伴う解決すべき課題は存在したが、蒸留計算に関しては、莫大なコストをかけて大量の HETP デ

ータを採取するという手法をとらずに済んだため、開発のコストと期間を低減できた。また、このような速度論的な取扱いは、理論的矛盾がない（self-consistency がある）ので他の系への応用も比較的容易であり、半導体材料ガスなど初めて取り扱う系の蒸留装置の設計、空気分離技術を発展させた酸素の同位体分離装置の設計、その他の軽元素の同位体分離の検討などが可能となっており、新規の系でも簡単な基礎実験を行って現象の確認ができれば、応用が可能である。

4. 6. 5 速度論を用いた蒸留計算

図 4-6-8 に充填蒸留塔における気液界面を通した熱と物質の同時移動現象の様子を示す。

棚段塔では物質収支や熱収支が各段で成立し、算術式で示すことができたが、充填蒸留塔では連続的に気液が接触するため、収支式は微分方程式として記述される。塔断面での値が均一である場合、充填層の長さ方向に関する物質収支は、次のようになる。

$$\frac{d\Gamma_L}{dz} = \frac{d\Gamma_G}{dz} = \rho_{Gs}v_{Gs}a_e$$

$$\frac{d(\Gamma_L\omega_{Li})}{dz} = \frac{d(\Gamma_G\omega_{Gi})}{dz} = (J_{Gsi} + \rho_{Gs}v_{Gs}\omega_{Gsi})a_e$$

棚段塔の理論段の計算では、 $z$  を組成の記号としたが、ここでは充填層の長さ方向(蒸留塔の充填高さ方向)の座標軸の記号に使用している。

棚段蒸留塔には高さという概念がなく、独立変数には段数(整数)が用いられたが、充填蒸留塔では連続する充填高さが独立変数となる。

記号  $\Gamma$  は、「濡れ淵長さ(perimeter)当たりの流量(peri-flowrate)」である。

通常、流量は質量流束で表わされるが、充填蒸留塔の場合は、充填物表面の液膜を通して物質移動や熱移動が起こると考えられるので、充填物の比表面積を基準とした方が、数学的記述が容易となり、充填物に対する負荷としても理解しやすく便利である。

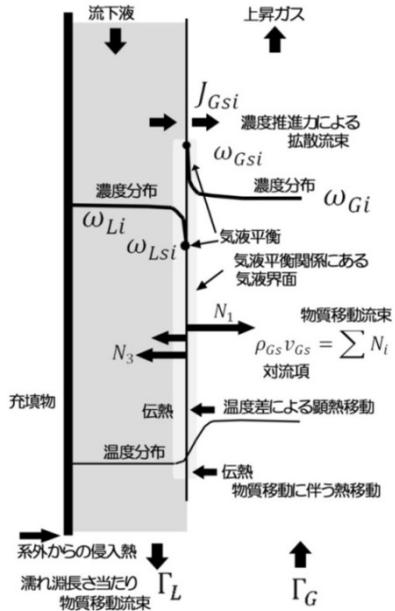


図 4-6-8-気液界面を通した熱と物質の同時移動現象

濡れ淵長さあたり流量＝質量流束／比表面積＝流量／単位濡れ淵長さ)  
 $(\text{kg}/\text{m}^2\text{s})/(\text{m}^2/\text{m}^3)=\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ となる。ここで、上式の比表面積には有効面積  $a_e$  を用いているが、これは実際の物質移動が起こる面積で、液体の均一分配や液膜の広がりなど充填塔の性能によって決まる。したがって、有効面積と充填物の幾何学面積の比を実際の充填塔の効率と考えることができる。

気液平衡は、界面で、 $\omega_{Gsi}$ と $\omega_{Lsi}$ の間で成立する。(ただし、前述の  $K$  値に関する平衡の式は、モル分率  $x, y$  の間で成立しているのもので、変換した記述が必要)。

図の左側に液相、右側に気相を示し、濃度分布は、窒素  $i = 1$  の挙動を示している。界面では、気液平衡によって気相の濃度が大きくなり、濃度分布が不連続となっている。液相中と気相中の濃度分布は気液界面で不連続となり、全体として図の左側から右側へ移動し、窒素が気相中に濃縮されている様子が示されている。

図にはアルゴンと酸素の濃度分布は示していないが、酸素の濃度分布の形は窒素とは正反対となり移動方向も逆になる。アルゴンは、蒸留塔の位置によって濃度分布の形が異なり移動方向も異なる。

この物質移動に伴って、界面を通して、潜熱の交換と顕熱の移動が起こるので物質収支と同様に熱収支式も微分方程式で表わされる。

物質移動と熱移動は、相互に影響を与えており、同じ場所で同時に起こっている。熱と物質の同時移動現象 (simultaneous heat and mass transfer phenomena) として取り扱われることになる。

浅野らは、次の変数 (無次元化した拡散流束) を用いて、蒸留塔などにおける拡散移動現象の実験結果が整理できることを示した。

$$\text{Sh}_{Gsi} \left( \frac{J_{Gsi}}{N_i} \right) = \frac{J_{Gsi} D}{\rho_{Gs} \mathcal{D}_{Gsi} \Delta \omega_{Gsi}}$$

ここで、 $D$  は流路の代表長さ、 $N_i$  は物質移動流束、 $J_{Gsi}$  は拡散移動流束、 $\text{Sh}_{Gsi}$  はシャーウッド数 (Sherwood) 数、 $\text{Sh}_{Gsi} = N_i D / (\rho_{Gs} \mathcal{D}_{Gsi} \Delta \omega_{Gsi})$ 、 $\Delta \omega_{Gsi}$  は濃度推進力 (通常は界面の濃度と主流の濃度の差)、 $\mathcal{D}_{Gsi}$  は気相中の拡散係数である。

なお、物質移動の抵抗は主に蒸気相側にあり、液膜側は完全混合に近いとして、以下の説明は気相律速として行う。(液相中の物質移動を考慮したモデルについては省略する)

流路の代表長さは、規則充填物の場合、蒸気相レイノルズ数の定義に都合がよい「空隙の相当直径」 $D = 4 \times (1/a - t/2)$ を用いる。 $a$  は比表面積、 $t$  は板厚。液膜の厚さは、通常 0.1mm 以下であるが、ここでは考慮しない。

式の形から分かるように、この無次元数は、よく知られるシャーウッド数の定義式の物質移動流束を気液界面における拡散流束に置き換えたものになっており、無次元拡散流束と呼ぶこともできる。なお、シャーウッド数は質量濃度基準であり、モル濃度基準ではないことに注意が必要である。物質移動では、各成分の分子量が異なるためモル平均速度と質量平均速度が異なり、流束や速度に関する無次元数が濃度の基準によって異なるという問題があり、ここでは質量濃度基準を用いている。

機械工学や化学工学では、次元一致の定理により、基礎式を無次元化したリ、実験結果を無次元数で整理したりする手法がよく用いられる。たとえば、強制対流伝熱では、 $Nu = f(Re, Pr)$ 、自然対流伝熱では、 $Nu = f(Ra, Pr)$  の形で整理されることが多い。物質移動でも、相似形として、 $Sh = f(Re, Sc)$  で示されることが多いが、濃度推進力に直接関係しているのは、拡散現象であるから、浅野が示したように、 $Sh(J/N) = f(Re, Sc)$  といった整理の方が理にかなっている。

ここで、 $Re$  はレイノルズ数、 $Ra$  はレイリー数、 $Pr$  はプラントル数で速度境界層に対する温度境界層の大きさ（熱伝導と運動量の比）、 $Sc$  はシュミット数で速度境界層に対する濃度境界層の大きさ（拡散と運動量の比）を示す。

ここで、多成分系の拡散係数の取扱いが問題となる。2成分系の場合、2成分系相互拡散係数の実測値が多く発表されており、拡散に関する分子間ポテンシャルパラメータ、分子間距離などから衝突積分を用いて容易に計算を行うことも可能である。シュミット数の定義も容易である。これは2成分系の場合、各成分の移動流束がそれ自身の推進力に基づくためである。

しかし多成分系の場合、様々な種類のカップリングがあるため、各成分の流束の推進力依存性が非常に複雑になり、空気のような3成分系では、拡散係数の定義やそこから定義されるシュミット数の取扱いが難しい。この場合、拡散現象そのものがテンソルとなるため、拡散係数も単純なスカラー量として取り扱うことができず、極めて複雑な記述となる。直接、比較はできないかも知れないが、力学における古典的な二体問題は厳密に解くことができるのに対して、三体以上の多体問題は解析的には解けないように、拡散現象においても取扱いが容易な2成分系に比べて3成分系は極めて複雑である。解

く以前に記述そのものが難しい。何らかの実用的な手法が必要となる。

複雑な多成分系の拡散を現実的に取り扱うための様々な試みが（主に 1950 年代から 1960 年代にかけて）なされたが、大きく分けると、修正された推進力を用いるか、有効拡散係数を定義するかという2つの方法となる。浅野らの提案の中にあるウィルキー（Fairbanks & Wilke）の有効拡散係数は、簡単な式で多成分の拡散係数を定義し、2成分系とのアナロジーが認められれば、そのままスカラー量の物性値として使用できるという非常に実用的な方法であるが、空気系では検証されていなかったため、空気系の実験データの整理に用いて確認することとした。

この場合、3成分系の拡散のデータ（文献公表値）は、ほとんど存在しないので、多成分の拡散実験を行うのではなく、実際に蒸留実験を行ってデータが整理できるかどうかを検証するのが、容易で確実な確認方法である。

空気3成分系の有効拡散係数 $D_{mi}$ は、2成分拡散係数 $D_{ik}$ を用いて次式で定義される。

$$D_{mi} = (1 - y_i) \left/ \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^3 \frac{y_k}{D_{ik}} \right.$$

空気系の蒸留実験（濡れ壁塔における全還流蒸留実験）から得られた物質移動流束から拡散流束を分離し、無次元拡散流束を、レイノルズ数と多成分系シュミット数（ウィルキーの有効拡散係数基準）で整理したところ、再現性のある実験式  $Sh(J/N) = f(Re, Sc) = A_1 Re^{A_2} Sc_m^{A_3}$  が得られ、深冷空気分離装置の広い範囲で適用でき（実験式の係数は、充填物によってわずかに異なる）、これによって有効拡散係数が使えることと無次元拡散流束による実験式が見出された。シャーウッド数では、実験結果はバラバラになり整理ができなかったが、浅野らが提案した無次元拡散流束で整理するとこのような実験式で記述できたことは、非常に重要な結果であるが、空気3成分系がこのような整理に対して素直な系であったことも要因のひとつと考えられる。

なお、蒸気相レイノルズ数を定義する時の速度には、蒸留塔に対するガスの上昇速度（主流の速度）ではなく、ガスの速度と液膜の速度の相対速度を用いる方が、結果をよく表わし、異なる圧力における実験結果でも同じ式で表わせることが分かった。液膜の厚さと表面速度は、充填物の傾斜角とヌセルトのモデルから求められる値が使用可能である。

充填蒸留塔における蒸留計算は、物質収支式、熱収支式などの基礎式を、気液平衡を含む熱力学物性値、棚段蒸留塔の計算には必要がなかった新たに追加した輸送物性値（拡散係数、粘度、熱伝導率など）、構成方程式（無次元拡散流束の式や伝熱の速度式）と合わせて解くことによって行われる。

棚段蒸留塔のようなカスケード分離では、基礎式が代数方程式（算術計算）であるのに対して、充填蒸留塔では基礎式が微分方程式となるが、変数や式の数が多く、直接解法は不可能である。したがって、現実的には微分方程式を離散化してコンピュータを用いて数値的に解くことになる。離散化の手法は様々であるが、深冷空気分離装置に要求される精度・信頼性を維持しようとすると、実際に解くべき方程式の数はかなり増える。棚段蒸留塔では3000ほどであった変数の数（＝数式の数）が、同規模の充填蒸留塔では、30000ほどと、10倍くらいになっている。

なお、現代の方程式ソルバーは、独立変数、従属変数、境界条件の関係を特に意識して区別する必要はないので、境界条件は、比較的自由に与えることができる。通常は、配管の接続方法や充填層高さ、充填物の諸元など、仕様や運転条件を設計者が与え、濃度、温度、圧力などを解として求めるという使い方が多い。「理論段＋HETP」による方法に代わるこのような速度論的取扱いは、空気系の基礎実験の結果が再現性良く整理できたこと、コンピュータの性能向上、プロセス計算用のソルバーの発達によって可能となった。

ここでも、アルゴンの挙動が気になるところであるが、アルゴンの $K$ 値は、棚段塔と同じように1より大きい部分や1より小さい部分がある。値が飛び飛びになる棚段塔とは異なり、充填層の長さ方向にちょうど1のところがあり、気液界面において気相中の濃度と液相中の濃度が等しくなる点を通する。

この点では、気液平衡では濃縮しないが、物質移動流束はゼロにはならず、気液も上下にすれ違うため、アルゴンの蒸留分離は継続され、濃度のピーク（極大値）が生じる。図4-5-15、図4-5-17に棚段塔の低圧蒸留塔、粗アルゴン塔の濃度分布を示したが、低圧蒸留塔に充填蒸留塔を用いた場合もこれと似たような濃度分布が得られる。ただし座標軸は、段数ではなく充填高さとなるので、濃度分布は、階段状ではなく連続した曲線となる（座標軸も濃度も異なるので棚段塔と充填塔では、濃度分布は何となく似ているだけである）。表4-6-3に蒸留計算の方法を簡単にまとめる。

表 4-6-3-蒸留計算方法（アプローチ）の比較

蒸留塔	理論値	実際の装置	実績など
棚段蒸留塔	平衡段モデル	段効率または塔効率から実際の段数を決める	塔効率の経験値が有効
充填蒸留塔	平衡段モデル	HETP から充填高さを決める。 HETP の推定は難しい。	実際の装置と計算の間に理論的根拠がないため、条件によって大きく外れる可能性があり、信頼性が問題。 実験と実績中心の設計となるためコストがかかりリスクも大きい。
	速度論モデル	有効面積、充填層内の流量分布などから実際の充填高さを決める	速度式を実験的に求める必要があるが適用範囲が広い。 過去に採用例が少ない。 計算量が多い

#### 4. 6. 6 規則充填塔の空気分離装置への適用

標準的なダブルカラム・プロセス+粗アルゴン塔（アルゴン蒸留塔）に規則充填塔を使用する例が増えている。充填蒸留塔をどこに採用しているのかという質問を受けることが多いが、基本的には低圧蒸留塔あるいは粗アルゴン塔およびその両方に用いることが多い。高圧蒸留塔は圧力が高くガス流速が遅いため（低圧蒸留塔のガス密度は、約  $6\text{kg/m}^3$ 、高圧蒸留塔のガス密度は、約  $30\text{kg/m}^3$  と大きな開きがある）、圧力損失の低減効果はそれほど大きくないが、低圧塔ではかなり効果的である。

棚段蒸留塔の説明のところで、ダブルカラムでは、低圧蒸留塔の圧力を低減することによって、主凝縮器を通じて原料空気の低圧化、消費エネルギーの削減に貢献できることを示した。

シーブトレイでは、どうしても各段を通過する毎の圧力損失が必要で、段数も多いため、低圧蒸留塔における圧力損失は  $20\text{kPa}$  ほどが機械的な限界である。これに対して、規則充填塔では、液体の中をガスが通過しないため、圧力損失を数  $\text{kPa}$  ほどに小さくすることができる。この差は、圧力損失によるエネルギー損失としてみると効果は小さいが、ダブルカラムの特性上、原料空気の圧縮圧力低減に非常に効果的である。

規則充填塔を用いる場合の課題のひとつに、液体の分配機構が性能に与える影響が大きいのことがある。大型の蒸留塔では、充填層内の液体の均一分配の確保が重要である。規則充填物の流路は、液体が流下するにつれて、次第に分散し均一に分配されるように設計・製作されているが、初期分配が性能に与える影響が大きく、大型装置の塔径（蒸留塔の直径）は  $3\text{m}$  ほどあるから、均一分配のための高性能液体ディストリビュータが必要である。

流下液は、規則充填物表面を流れながら、均一に広がっていくが、完全に均一という訳にはいかない。たとえば、充填物の最外周には金属板のカラー（ウォールワイパー）が設置され、充填物が塔壁に密着するようにするとともに、壁流（壁に集まった液体）を塔内に戻す機能を有している。図 4-6-3-2 のように板材は斜めになっており、液体は壁で反射したり壁流となったりする。壁の存在や充填物の製作上の不均一性から、全く均一に断面に一樣に流れるということはない。

また、連続した充填層がかなり長くなると、均一分配とは逆に偏流が発生する可能性もある。そこで、充填層の中には、一定の距離（充填高さ）毎に、再分配装置（液体コレクタと再ディストリビュータ）が設置されている。塔

径が大きくなると、両端の液体はほとんど混じることがなく、ひとたび偏流が起こって効率が低下すると自発的には直らないため、液体コレクタで流下液を一旦集め、これを再度分配しなおすことによって、蒸留塔断面の液体の濃度、流量を均一にして、蒸留性能を維持するようにしている。

深冷空気分離装置の場合、規則充填蒸留塔を用いると棚段蒸留塔よりも充填層が高くなるが、これら再分配装置を設置するとさらに蒸留塔が高くなってしまうという問題がある。液体の初期分配や再分配は性能維持のために重要な機器であるが、蒸留塔の高さを抑えるためにコンパクトで高性能なコレクタ・ディストリビュータが必要で、できるだけ再分配を必要としない（必要な再分配の回数を減らすことができる）高性能の充填物が望まれる。

アルゴンの製造には、粗アルゴン蒸留塔＋水素添加触媒装置による脱酸素装置＋高純アルゴン蒸留塔という組み合わせの効率がよく、広く用いられてきたが、水素供給設備の設置を避けたいというニーズもあり、この場合はアルゴン塔を非常に長くして蒸留塔だけで脱酸素を行うことが可能である（水素レス・アルゴン製造法）。この場合、棚段蒸留塔であれば、非常に段数が多く、圧力損失が過大となり、空気分離装置全体の圧力が上がってしまうため、プロセスが成立しにくい。水素レス・アルゴンプロセスでは、アルゴン塔には規則充填塔が用いられる。

深冷空気分離装置には複数の蒸留塔が必要であるが、現在は、棚段蒸留塔と規則充填蒸留塔が単独あるいは組み合わせられて使用されており、装置の性能、装置の価格、製造されるガスのトータルコストを考えてプロセスが組み立てられている。