深冷分離装置の最近の進歩*

外山 昭**・富阪 泰**

1. 緒言

1895年, Linde および Claude により, 初めて空気の液化分離の工業的装置が考案されてから,すでに70年を経過, この間に数多くの発明, 改良が加えられる一方, 深冷分離により生産される製品の需要も近年, 益々著しい増加を示し, 特にLD転炉による製鋼の普及に伴い酸素の需要は急増し, これに伴い装置も, より大形, 高性能なものが要求されるようになった。

このような周囲の状況は, 必然的に深冷分離装置のプロセスにも, また, これを構成する機器類にも, いくつかの大きな進歩を促すことになった。

深冷分離装置は大別して, 空気を原料として酸素, 窒素, アルゴンおよびその他の希ガスを分離する空気分離装置と, 空気以外のガスを原料として水素, メタン, エタン, エチレン, 一酸化炭素などを得る深冷ガス分離装置にわけられる。本稿では, これら深冷分離装置の最近の進歩, 問題点などについて, 空気分離装置を中心に簡単に述べる。

2. 空気分離装置

空気分離装置には, その主製品である酸素または窒素をガス状で取出す, いわゆるガス酸(ガス窒素)装置と液状で取出す液酸(液体窒素)装置があり, そのプロセスには大きな相違がある。

2.1 ガス酸(ガス窒素)装置

ガス酸装置として代表的なプロセスは, 原料空気を液化温度付近まで冷却するための主熱交換器として蓄冷器を使用した全低圧式プロセスであり, 1956年, わが国で初めて稼動したが, その後建設された大形装置には, ほとんどこの方式が採用されている。

このプロセスは,

- 1) 原料空気中に含まれる水蒸気, 炭酸ガスなどの不純物が蓄冷器内で連続的に除去, 再生される。
- 2) 原料空気の所要圧力も $5\sim6\text{ kg/cm}^2\cdot\text{g}$ と低く, 回転式の圧縮機で容易に昇圧できる。
- 3) 空気の冷却, 液化に必要な寒冷は, 冷凍設備などの補助

的な設備を必要とせず, すべて原料空気の一部を低温域で膨張タービンを通して, 断熱膨張させることによって得られる。

などの, 大形装置としてはきわめて有利な特徴を有している。

この全低圧式ガス酸装置の最近の進歩としては, 蓄冷器にかわり, アルミニウムろう付け熱交換器を使用した Reversing Exchanger の採用を挙げることができる。Reversing Exchanger は, 第2次大戦中, アメリカにおいて, Collins, Trumpler らにより空気分離装置の主熱交換器として開発された, きわめて特異な熱交換器である。蓄冷器は, その名の由来するとおり, 1対の, 内部に蓄冷用充てん物の充てんされた容器よりなり, その一方に低温ガスを流し, その寒冷を一時, 充てん物にたくわえ, 他方には冷却すべき高温ガス(原料空気)を流し, たくわえられていた寒冷を放出させながら空気を冷却し, 一定時間後に, 互いに切換えて, 同様の熱交換をさせ, これを繰り返すことにより連続的な熱交換を行なわしめるものである。したがって, この寒冷の蓄積のために, 内部にばく大な熱容量を有する充てん物を必要とし, 非常に大きな容積と重量を有するものとなる。

これに対し, Reversing Exchanger は, 空気ともどりガスが相隣接する流路を向流に流れながら, 直接熱交換するため充てん物を必要とせず, 非常に小形, 軽量となる。また, 原料空気中の水蒸気および炭酸ガスなどの不純物は, 原料空気が冷却される過程において, 伝熱面上に凝結, 除去されるが, この再生は蓄冷器と同様に, 空気ともどりガスの流路を切り換えることによって行なわれる。

このように Reversing Exchanger は, 不純物の連続的除去, 再生という長所と, 小形, 軽量という長所を兼ね備えた熱交換器で, 蓄冷器を使用した場合に比較し, 著しく小形, 軽量となる。

特に, アルミニウムろう付け熱交換器が開発されるにおよび, これがその構造上, Reversing Exchanger として, 非常に適しているところから欧米ではかなり以前から使用されていたが, わが国でも1965年, 大形のアルミニウムろう付け熱交換器が開発されると, たちまち Reversing Exchanger として採用され, すでに数台の装置が稼動している。

* 昭和42年6月10日受理

** Akira Toyama and Yasushi Tomisaka 株式会社 神戸製鋼所 第3設計部低温機課

図1 Reversing Exchanger を用いた全低圧式空気分離装置

図1は、Reversing Exchanger を用いた全低圧式空気分離装置のフローシートの一例を示したものである。

2.2 液酸（液体窒素）装置

液酸装置の場合、ガス酸装置に比較して、その製品を液状で取り出すため、その冷却、液化に必要な寒冷も非常に大きく、したがってそのプロセスもガス酸装置とは著しく異なっている。

液酸装置の代表的なプロセスは、リンデ式液酸装置であるが、このプロセスは原料空気を約 $200 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{g}$ まで圧縮し、その一部を低温域で膨張機を通して断熱膨張させて所要寒冷を得るが、その寒冷所要量が著しく大きいため、空気の圧力も高く、したがって圧縮機も往復式となり、また空気中の不純物、とくに炭酸ガスは空気が装置に入る前に完全に除去する必要があるが、これらのことは運転上、保守上いろいろ問題があり、特に大形装置では不利となる。

最近の装置の大形化と回転式圧縮機の中高圧分野への発展は、このような問題をすべて解決する画期的な液酸装置が現われた。

このプロセスは、いわば全低圧式ガス酸装置に、空気または窒素を冷媒とする循環冷凍サイクルを組み合わせた形式であり、原料空気は全低圧式とおなじく約 $5 \sim 6 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{g}$ まで圧縮され、Reversing Exchanger を通って精留塔下塔へ入り、一方原料空気の約2.5倍程度の容量を要する循環空気または窒素は、約 25 kg/cm^2 まで圧縮され、その一部は低温域で、膨張タービンを通して $5 \sim 6 \text{ kg/cm}^2$ まで断熱膨張され、残部のガスは膨張したガス

と熱交換して液化され、精留塔下塔へ入り、製品を液状で取り出すために必要な寒冷を供給し、一方、液化して下塔へ入った液量に相当するガスが下塔より取り出され前述の膨張ガスと混合されて再び加熱され、圧縮機に還る。

したがって、この形式のプロセスでは原料空気中の不純物の除去のための前処理を必要とせず、しかも原料空気および循環ガスの圧力も比較的低いため、回転式圧縮機により容易に昇圧でき、さらに特別の高圧容器などを必要とせず、アルミニウムろう付け熱交換器が使用できるため小形、軽量となる。

今後、液酸装置も急速に大形化することが予想されるが、この場合、この形式の装置がますます有利になるものと思われる。図2は、この形式の液酸装置のフローシートの一例である。

3. 深冷ガス分離装置

空気以外のガスを深冷分離する装置は、その取り扱い原料ガスが、多種多様であり、したがって、そのプロセスも多様であるが、最近特に注目されているのは、エチレン分離装置と天然ガス液化装置である。

エチレンは石油化学工業における重要な中間原料であり、近年その需要は著しく増加した。従来は、コークス炉ガスなどの分離精製の際の副産物として得られていたものが、エチレン製造を主目的として、石油分解ガス、ナフサなどから製造されるようになってきた。それに伴

図2 空気循環サイクルと Reversing Exchanger を組合せた液酸装置

い、エチレンの深冷分離装置も種々のプロセスが開発され、実用化されているが、これらの方法については、すでに数多くの文献に詳細に紹介されているので、本稿では省略する。

天然ガスは、その主成分はメタンであり、そのエネルギー資源としての開発が、現在急速に進められつつあるが、その推進力となっているのは、ひとつには低温技術の発展に伴い、そのガスを冷却液化し、安価に海上を輸送することが可能となったことが挙げられる。液化装置のプロセスも、初期にはプロパン、エタン、メタンを冷媒として、徐々に天然ガスの温度をさげて液化するカスケード方式と、断熱膨張による温度降下を利用する方法が採用されていたが、最近では設備費の点で有利な混合冷媒ガスを使用したユニークなプロセスが考案され、実用化されている。

4. 圧縮機および膨張機

深冷分離装置では、その寒冷発生の方法が、ガスの圧縮および断熱または自由膨張によるところから、圧縮機は不可欠な要素といえる。したがって、圧縮機の進歩が

直接深冷分離装置の進歩にも結びつくことはすでに述べた通りである。

圧縮機の進歩で、深冷分離装置に関連したものとしては、まず、等温遠心圧縮機の開発をあげることができる。遠心圧縮機の最近の進歩はめざましく、圧力に関しては、より高圧へ、容量に関しては、大小両面にその使用範囲を広げてきたが、特に等温遠心圧縮機は、圧縮の各段ごとに、きわめて効率の良い中間冷却器をケーシング内に内蔵した遠心圧縮機であり、その等温効率率は74~76%にも達し、また中間冷却器を内蔵しているため、配管抵抗などによる損失も少なく、空気分離装置のようにその製品の製造原価の大半が圧縮機の動力費であるような場合には最適のものといえる。

往復式圧縮機の進歩は、酸素圧縮機分野でみるべきものがある。酸素圧縮機には、可燃性である通常の潤滑油は危険であるため使用できず、初期には水を潤滑剤とした圧縮機が使用されていたが、この場合、必然的に圧縮酸素中には水分が含まれるという欠点があった。この問題を解決するため、まず無潤滑のラビリンス圧縮機が現われた。これはピストンとシリンダーの間をラビリンスシールしたもので、この場合、シリンダーとラビリンス

スの間の漏洩のため多少効率が悪くなる。ついで、テフロン[®]の摩擦抵抗がきわめて低いことから、これをピストンリングとして使用した圧縮機が開発された。この圧縮機は無潤滑で、しかも効率も良いため、現在では、この形式が主として使用されている。

膨張機は圧縮ガスを断熱膨張させて必要な寒冷を得るものであるが、この分野では、輻流反動タービンが開発された。このタービンは、断熱効率 83~85% と、それまでの衝動形タービンに比較して著しく高く、さらに可変ノズルが開発されてからは、その高効率を流量の広い範囲にわたって維持できるようになった。このことは前に述べた液酸装置などの場合、製品を液、ガス任意の割合で効率よく取り出すことができ、非常に有利となる。

5. アルミニウムろう付け熱交換器

アルミニウムろう付け熱交換器は、欧米ではかなり以前から深冷分離装置用の熱交換器として使用されてきたが、わが国でも大型の熱交換器が製作されるようになり、数年前より急速にこの分野にも普及してきた。

アルミニウムろう付け熱交換器の基本的構造は、図 3 に示す通りである。すなわち、2 枚の平板の間に波形のフィンをはさみ、さらにその両側をサイドバーでシールしたもので、このような層を数多く積み重ねることにより、ひとつの熱交換部が形成され、この熱交換部は、浸漬ろう付けにより完全に一体となるよう接合されている。

この熱交換器は、単位面積当りの伝熱面積が $1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ にも達し、したがって、従来の銅管などを用いたシェル・コイル形の熱交換器に比較して著しく小形、軽量となる。表 1 は、その比較の一例であり、容積で 15%、重量で 20% 程度になっている。

また、この熱交換器はその構造上、流路が狭く、固形物がつまりやすいという欠点があるが、このことは、熱交換と同時に、水蒸気や炭酸ガスなどの不純物を、その伝熱面上で凝結除去する働きをもつリパーシング熱交換器の場合には、より完全にこれらの不純物が除去できることを意味する。一方、その他の低温で働く熱交換器で

は、ほとんどの場合その流体中に固形物を含まないため、アルミニウムろう付け熱交換器は深冷分離装置のほとんどの熱交換器に適用できる。さらに、この熱交換器を通常のガス酸装置に使用した場合、従来の装置に比較して、重量で 30%、据付面積で 70% となる。

このように、アルミニウムろう付け熱交換器の開発は、深冷分離装置の軽量化、小形化に著しい貢献をなしたが、同時に、装置の大形化に伴う輸送上の問題をも解決することとなった。

写真 1 は、Reversing Exchanger 用のアルミニウムろう付け熱交換器を示したものである。

6. その他の技術的進歩

以上述べた以外にも、いくつかの進歩発展が各分野に見られるが、そのおもなものは精留技術、吸着技術および低温材料などであり、つぎに、これらについて簡単にふれてみる。

6.1 精 留

精留における物質移動、並びに水力学的研究が進みより高い効率と大きな処理能力を有する精留塔が製作されるようになった。特に、装置の大形化に伴い、精留塔のスケールアップの問題と、輸送上の困難を生ぜしめたが、

図 3 アルミニウムろう付け熱交換器基本構造図

写真 1 アルミニウムろう付け熱交換器

表 1 シェル・コイル形熱交換器とアルミニウムろう付け熱交換器との比較

種 類	流 体	伝熱面積 [m ²]	総括伝熱係数 [kcal/m ² ・h・°C]	圧損失 [mmAq]	容 積 [m ³]	重 量 [kg]
シェル・コイル形熱交換器	窒 素	105	45	150	1.2	コイル 650
	液体空気	89		—		TOTAL 1,200
アルミニウムろう付け熱交換器	窒 素	50	90	57	0.16 (CORE のみ 0.067)	CORE 70
	液体空気	23.2		—		TOTAL 260

(注) 本表は空気分離装置用、液体空気冷却器として従来使用されているシェル・コイル形熱交換器をアルミニウムろう付け熱交換器に置きかえた場合の比較である。

現在では、1200ST/D (約 32000Nm³/h) の酸素を製造する空気分離装置で、精留塔径 12ft と、スケールアップの問題を解決し、さらに同一塔径に対し従来の倍近い処理能力を有する精留塔も報告されている。

6・2 吸着

空気分離装置では、空気中の微量炭化水素、とくにアセチレンの低温部での蓄積が、装置の爆発事故の主要原因の一つと考えられてきたが、このアセチレンをシリカゲルなどを用いて低温域で吸着除去することは、かなり以前から行なわれ、これにより、装置の安全性は著しく高まった。

また、合成ゼオライトが吸着剤として開発されてから、常温で炭酸ガスを吸着除去することも可能となり、すでに液酸装置などの場合には実用化されている。

さらに、不純物の除去ばかりでなく、ネオン、クリプトンなどの希ガス留分の分離、精製にも応用されるようになった。

6・3 低温材料

低温で使用する構造用材料としては、従来、銅、銅合金およびオーステナイト系ステンレス鋼が使用されてきたが、溶接技術の進歩により、銅、銅合金にかわり、より軽量で、安価なアルミニウム合金の使用が可能となり、低温における鋼材の機械的性質、とくにぜい性破壊に関する研究の進歩は、オーステナイト系ステンレス鋼にかわり、より安価なアルミキルド鋼、3.5% ニッケル鋼、9% ニッケル鋼などの低温用鋼材を生みだした。これらの低温用鋼材は、それぞれ限られた温度領域でのみ安全に使用できるわけであるが、JIS「火ナシ圧力容器の構造」(JIS B 8243)によれば、アルミキルド鋼 -45°C、3.5% ニッケル鋼 -100°C、9% ニッケル鋼で -200°C 以上とそれぞれ規定されている。

7. 大容量装置の問題点

関連設備が大規模になるのに伴い、深冷分離装置も大形化されてきたが、とくに、LD 転炉の大形化により、空気分離装置は超大形となり、また、この装置は長期間の連続運転が可能であるため、予備装置を持つことも一般には行なわれていない。このため、ひとたび故障などのため装置が停止した場合の影響は甚大なものがある。とくに、低温部の故障は、その嚴重な保冷のため、修復に相当の時間を要するのが通例であり、この期間中、酸素を外部から購入供給することも、装置が大容量であるため供給余力の限界を越え、関連設備の休止という事態も起こりかねない。

この対策として、最近では、製品ガスの一部を液状で取り出し、巨大なタンクに貯蔵して、故障に備えるというような方法も計画されている。

結 言

以上、深冷分離装置の最近の進歩について、過去 10 年ほどを対象に簡単にふれたが、いまさらながら、その技術革新のめざましさに驚歎する思いである。その中には、ラビリンス圧縮機のように、開発されてから、わずかの間に他の圧縮機にとって替われ、かえりみられなくなったものや、アンモニア合成工業における窒素洗浄装置のように、一時は隆盛をきわめながら、全く他の分野での新技術の開発のため、その地位を追われ、しかも将来、状況の変化によっては、再び陽の目をみるかもしれないというようなものもある。

このような変転を経ながら、わが国の深冷分離技術も着実に進歩し、現在では世界各国に、多数の装置を輸出するまでに成長してきている。