空気分離装置アルゴン塔の特性解析†

加藤 洋明*・三河 広治*

Steady State Characteristics of Argon Column for Air Separation Plant

Yomei KATO* and Hiroji MIKAWA*

This paper presents a dynamic simulation model and the relation between operating condition and argon concentration of product gas for an air separation plant.

The conclusion drawn by the analysis are as follows:

- (1) Even if the number of tray for argon column increases or decreases, concentration distribution near the top and the bottom is kept constant.
- (2) The maximum concentration of argon is influenced considerably by nitrogen concentration of feed gas which is provided to the argon column.
- (3) The argon concentration in the top portion of the argon column increases when a small amount of gas is discharged from there.
- (4) The argon concentration of product gas decreases when argon flow rate from middle portion of the argon column increases.

Keyword: air separation plant, rectifying column, plant dynamics, process control, simulation model

1. 緒 言

空気中にはアルゴンが 0.93 Vol % 含まれているがこれを分離、濃縮するのに深冷分離を用いた空気分離装置がある。空気分離装置の主要部は精留塔であり、精留塔は窒素と酸素の分離およびアルゴンを予備濃縮する複式精留塔と 複式精留塔で濃縮されたアルゴンを精製するア

ルゴン塔で構成されている。アルゴンは、沸点が窒素と酸素の中間にあるため、複式精留塔の中央部に濃縮されるが、空気中の濃度が低いため複式精留塔の運転条件がわずかに変化してもアルゴン濃度は大きく変わり、その結果、アルゴン塔への供給ガス組成が大きく変動する。このような変動に対するアルゴン塔の特性を詳細に解析した例はなく、アルゴン塔の設計、運転は従来経験的に行われていた。そこで、先に開発した空気分離装置特性解析シミュレータ¹⁾にアルゴン塔を組み込み、複式精留塔およびアルゴン塔の操作条件と塔内濃度分布の関係を解析し、製品アルゴン濃度を上昇させるための運転方法を明らかにすることにした。

本論文では、アルゴン塔のシミュレーションモデルについて述べ、つぎに、アルゴン塔への供給ガス組成およびアルゴン塔の操作条件と製品アルゴン濃度の関係について述べる。

2. 空気分離装置の構成

窒素、酸素およびアルゴンを製品として送出する空気分離装置の代表的な構成図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Principle flow sheet of air separation plant

† 第 15 回自動制御連合講演会で一部発表 (昭 47・11)

* (株)日立製作所 エネルギー研究所 日立市森山町 1168

* Energy Research Laboratory, Hitachi Ltd, Hitachi

(Received November 19, 1981)

(Revised May 10, 1983)

空気は圧縮機で約 $5 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ {約 500 kPa } まで圧縮され、可逆式熱交換器で飽和温度近くまで冷却される。冷却された空気の一部は膨張タービンで断熱膨張によりさらに低温になって複式精留塔の上塔部に供給され、残りの空気は下塔塔底部に供給される。下塔塔頂部の凝縮器と上塔塔底部の蒸発器は一体化されており、下塔部へ供給した空気の凝縮熱で上塔部の蒸気を発生させている。精留塔下塔部で分離された空気は上塔部に送られ、ここで精製されて塔頂より窒素、塔底より酸素、塔頂に近い棚段より窒素を多く含んだガスを取り出す。アルゴンは上塔中部に濃縮されるので、蒸気の一部をアルゴン塔に供給し、ここで精製する。アルゴン塔の塔頂部には凝縮器が設けてあり、複式精留塔下塔部よりの液体窒素あるいは液体空気で冷却されている。凝縮液はアルゴン塔を落下し、複式精留塔に戻される。精製されたアルゴンは、アルゴン塔の塔頂近傍より取り出す。なお、今回の解析の対象とした複式精留塔およびアルゴン塔の棚段位置を Fig. 1 に示しておいた。

複式精留塔の出口ガスは、 $-180 \sim -193^\circ\text{C}$ と低温のため、可逆式熱交換器で空気と熱交換し、常温のガスとして送出する。制御系は Fig. 1 が基本となっており、シミュレーションモデルでもこの構成とした。

3. アルゴン塔のシミュレーションモデル

アルゴン塔のモデルは各棚段の非定常時の物質収支方程式が基本となっており、Fig. 2 の棚段モデルでは次式のようになる¹⁾。

$$\begin{aligned}
 H_i = \frac{dx_{i,j}}{dt} = & L_{i+1} \cdot (x_{i+1,j} - x_{i,j}) \\
 & + V_{i-1} \cdot (y_{i-1,j} - x_{i,j}) \\
 & - V_i \cdot (y_{i,j} - x_{i,j}) \\
 & - V_p \cdot (y_{i-1,j} - x_{i,j}) \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで、 x ：液組成（モル分率）

y ：蒸気組成（モル分率）

H ：棚段上の液量（mol）

L ：液流量（mol/s）

Fig. 2 Mass balance model of tray

Fig. 3 Computing flow chart of air separation plant transient response

V ：蒸気流量（mol/s）

V_p ：拔出し蒸気流量（mol/s）

添字 $i, i-1, i+1$ ：棚段番号

添字 j ：成分番号

製品アルゴンなどの拔出しのない棚段では(1)式右辺第4項が0となる。また、凝縮器での蒸気と液の接触を考慮して、棚段1段分の精留効果を加えた。(1)式で H, L, V, V_p はアルゴン塔の運転条件で定まり、 y は液濃度と蒸気分圧より求めることができる²⁾。

Fig. 3 にアルゴン塔を含む空気分離装置の動特性計算フロー線図の概略を示す。

4. 計算結果

4.1 アルゴン塔への供給ガス組成

複式精留塔の運転条件が変化すると、上塔部の濃度分布が変化し、アルゴン塔への供給ガス組成が変動する。Fig. 4 は Table 1 の条件のうち、複式精留塔下塔部への空気供給量をパラメータとして上塔部の濃度分布を計算した例である。空気中の窒素、酸素、アルゴンの濃度は Table 2 の値を用いた³⁾。下塔部への空気供給量を減少させると下塔上部凝縮器での凝縮量が少なくなる。このため、上塔部の蒸気流量が減少して低沸点成分である窒素が塔底部に移行する。

以下の解析では、アルゴン塔供給ガスの組成を Fig. 4 のアルゴン塔との接続段(38段)の値、Table 3 を用いることにした。

Fig. 4 Concentration distribution of the upper column (Saturated air flow rate change in lower column)

Table 1 Calculating conditions of air separation plant

Item	Condition
Air flow rate (total)	10,000 (Nm³/h)
Air flow rate (lower column)	8,000 (Nm³/h)
Air flow rate (upper column)	2,000 (Nm³/h)
Reflux flow rate of pure N ₂	600 (Nm³/h)
Reflux flow rate of impure N ₂	3,800 (Nm³/h)
Reflux flow rate of liquid air	3,600 (Nm³/h)
Nitrogen gas flow rate	600 (Nm³/h)
Oxygen gas flow rate	1,600 (Nm³/h)
Waste gas flow rate	7,750 (Nm³/h)
Pressure in lower column	600 (k Pa)
Pressure in upper column	150 (k Pa)
Feed flow rate into argon column	2,000 (Nm³/h)
Argon gas flow rate	40 (Nm³/h)
Purge gas flow rate	10 (Nm³/h)
Pressure in argon column	150 (k Pa)

4.2 棚段数と濃度分布

アルゴン塔供給ガス中のアルゴン濃度は、Table 3 に示すように約 7% と低いため、アルゴン塔の理論段数は多くなると予想される。アルゴンの沸点は酸素の沸点に近いので、理論段数はアルゴンと酸素の濃度で定まる。このため、供給ガスの組成をアルゴン濃度の低い値 (Table 3 のコンディション 1) に設定し、棚段数を変化させて塔内の濃度分布を計算した。計算結果を Fig. 5 に示す。塔頂部への窒素の濃縮を防ぐ目的で、塔頂より少量のガスを放出させている。製品アルゴンの取出し棚段は、塔頂部の窒素混入を防ぐため、塔頂より 10 段下方に設定した。Fig. 5 では、製品アルゴンの流

Table 2 Composition of air

Composition	Concentration
Nitrogen	78.117
Oxygen	20.95
Argon	0.933

Table 3 Calculating conditions of feed gas concentration for argon column

Condition	1	2	3
Concentration			
Nitrogen (mol %)	0.1	1.0	3.0
Oxygen (mol %)	93.2	91.0	89.6
Argon (mol %)	6.7	7.2	7.4

量は 0 としている。

計算結果より、棚段数を変化させても塔底から 30 段までと、塔頂近傍の濃度分布はほとんど変わらないことがわかる。これは、窒素—アルゴン—酸素の 3 成分系であるにもかかわらず、低沸点成分である窒素が少ないため、塔底から 30 段まではアルゴン—酸素系となり、塔頂近傍では窒素—アルゴン系になるためと考えられる。

Fig. 5 より理論段数は (c) の 35 段と考えられるが、操作条件変更時の濃度分布変化を考えて余裕を 10 段加え、以下の解析では 45 段 (Fig. 5(b)) のアルゴン塔を対象とした。

4.3 供給ガス組成と濃度分布

アルゴン塔供給ガスの組成を Table 3 のように変えて、塔内濃度分布に及ぼす供給ガス組成の影響を調べた。結果を Fig. 6 に示す。塔頂よりのガス放出量は供給ガス流量の 2%、製品アルゴンの流量は 0 としている。供給ガス中の窒素濃度が高くなると、塔頂部に窒素が濃縮され、特に、窒素濃度 3% (コンディション 3 の場合には、塔頂窒素濃度は 90% に達している。

Fig. 5 Concentration distribution of the argon column

Fig. 6 Concentration distribution of the argon column (Feed gas composition change)

Fig. 7 Nitrogen concentration of feed gas vs. nitrogen concentration of purge gas and argon maximum concentration in column

これは、供給ガス中の窒素量 $60 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (供給ガス流量 $2,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の 3%) に比べて塔頂よりのガス放出量が $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($2,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の 2%) と少ないため、窒素が塔頂部に濃縮されたものである。この影響で塔頂部のアルゴン濃度は急激に低下し、また、20～35段のアルゴン濃度も低下する。

Fig. 7 は供給ガス中の窒素濃度と塔頂放出国中の窒素濃度およびアルゴン濃度最大値の関係をまとめたものである。アルゴンの濃度を高くするには、供給ガス中に窒素が混入しないことが必要である。たとえば、濃度 99% のアルゴンを得るためには、供給ガス中の窒素濃度は 0.8% 未満に低減させる必要がある。

複式精留塔下塔部への空気供給量を変化させた場合の上塔部の濃度分布は Fig. 4 に示したが、アルゴン塔供給ガスの窒素濃度に注目して整理した結果を Fig. 8 に示す。下塔部への空気供給量と上塔部よりの酸素排出量の比 (空気比) を大きくすると、上塔部

Fig. 8 Nitrogen concentration of feed gas for argon column

Fig. 9 Concentration distribution of the argon column (Purge gas flow rate change)

の蒸気流量が増加し、低沸点の窒素が塔頂部に移動するため、供給ガス中の窒素濃度は低下する。空気比が 4.8 以上なら窒素濃度を 0.8 以下に保持できるので、アルゴン塔の塔頂部アルゴン濃度を 99% 以上にするには、複式精留塔の空気比を 4.8 以上に保つことが必要である。

4.4 塔頂よりの放出ガス流量の影響

供給ガス中の窒素は、酸素やアルゴンより沸点が低いのでアルゴン塔の塔頂部に蓄積され、凝縮器の性能を低下させるばかりでなく、アルゴン濃度を低下させる要因となる。この対策として、塔頂より少量のガスを放出することにより窒素の蓄積を防止させる方法がある。供給ガスの組成を Table 3 コンディション 1、35 段より抽出する製品アルゴンの流量を供給ガス流量の 2% に設定し、塔頂よりの放出ガス流量を変化させて塔内濃度分布を計算した。計算結果を Fig. 9 に示す。塔頂よりの放出ガス流量を増加させると、35 段よ

Fig. 10 Purge gas flow rate vs. argon concentration of purge gas

Fig. 11 Concentration distribution of the argon column (Product gas flow rate change)

Fig. 12 Product gas flow rate vs. argon concentration of product gas (Product out: tray No. 35)

り上方の棚段では窒素濃度が低下してアルゴン濃度は上昇する。しかし、放出ガス流量が多くなると、35段より下方の棚段で酸素濃度が上昇し、製品アルゴンガス中に酸素が混入するので、多量に放出するのは好まし

くない。

塔頂よりの放出ガス流量と、放出ガスのアルゴン濃度の関係は Fig. 10 のようになる。放出ガス流量の増加に従がい、アルゴン濃度は上昇し、供給ガス流量の 0.5% 放出時のアルゴン濃度は 80% となる。放出ガス流量を多くすると、せっかく濃縮したアルゴンを流出させることにもなるため、塔頂部へ窒素が蓄積されない程度に調整することが必要である。Fig. 9 の濃度分布および Fig. 10 の結果より、放出ガス流量は供給ガス流量の 0.5% 程度にするのが望ましいといえる。

4.5 製品アルゴンガス流量の影響

供給ガス組成を Table 3 コンディション 1、塔頂放出ガス流量を供給ガス流量の 0.5% に設定し、35 段よりの製品アルゴンガス流量を変化させて、塔内濃度分布を計算した。計算結果を Fig. 11 に示す。製品アルゴンガス流量を増加させると、塔底～40 段の酸素濃度が上昇し、アルゴン濃度は低下する。この現象は、塔頂よりの放出ガス流量を増加させた場合 (Fig. 9) と同一である。塔頂～40 段の濃度はほとんど変化していない。Fig. 11 の濃度分布より判断すると製品アルゴンの抜出棚段は 35 段より 40 段のほうが望ましく思える。しかし、アルゴ濃度が最大になる段数は、供給ガス組成、塔頂放出ガス流量などにより Fig. 6, Fig. 9 のように変化するため、実際のプラントでは製品アルゴンガスの取だし棚段を複数個所設けている。

Fig. 12 は製品アルゴンガスの流量と濃度の関係を示したものである。製品アルゴンガス流量が供給ガス流量の 1.5～2% 以下なら、濃度 99% 以上のアルゴンを得ることができる。

製品アルゴン濃度を上昇させるためには、供給ガス中の窒素濃度を低下させ、塔頂より少量のガスを放出させて、抜出しアルゴンの流量を供給ガス流量の 1.5～2% 以下にすることである。

5. 結 言

以上に、空気分離装置用アルゴン塔のシミュレーションモデル、および、製品アルゴン濃度の上昇方法について述べたが、これをまとめるとつぎのようになる。

(1) 棚段数を増減しても塔頂および塔底近傍の組成分布はほとんど変化せず、ある段数以上の余裕はアルゴン濃度を上昇させるうえでは意味をなさない。

(2) 濃度 99% 以上のアルゴンを得るためには、供給ガス中の窒素濃度を 0.8% 未満にする必要があり、複設精留塔下塔部への空気供給量と上塔部酸素抜

出量の比（空気比）を4.8以上にする必要がある。

（3）塔頂部への窒素蓄積を防止するには、塔頂より少量のガスを放出するのが効果的であり、放出流量は供給ガス流量の0.5%程度が望ましい。

（4）製品アルゴン流量が供給ガス流量の1.5～2%以下なら、製品アルゴンの濃度は99%以上となる。

終りに臨み、本研究の遂行に当って、ご指導、ご助言をいただいた（株）日立製作所エネルギー研究所谷口薫所長、笠戸工場斉藤章氏を初め関係者各位に厚く謝

意を表します。

参考文献

- 1) 加藤：精留塔の動特性モデル，計測と制御，**19**-7, 33/37 (1980)
- 2) R. E. Latimer: Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen-Argon-Oxygen Mixtures, A. I. ch. E. Journal, **3**-1, 75/82 (1957)
- 3) Y. Mori: On a Chart of Air at Low Temperatures and Low Pressures, Journal of the Scientific Research Institute, **46**-1276, 77/77 (1952)