

粗アルゴン塔へのフィードガス中の窒素モニターの開発

Development of a Monitor for Nitrogen in Feedstream to Crude Argon Column

馬場直歩*
BABA Naoho

関 哲也*
SEKI Tetsuya

湯澤 茂**
YUZAWA Shigeru

空気分離装置では、アルゴン収率を高く維持する一方で、ガスユーザーの酸素製造量の増減要求に対しても的確かつ迅速に装置を制御するために、粗アルゴン塔へのフィードガス（アルゴン10%、酸素90%、窒素 数百 ppm 程度）中の窒素濃度はきわめて有効な情報である。そこで装置制御に有効なツールとして、このフィードガス中の窒素濃度を測定するモニターを開発した。高感度、かつ連続計測が可能で、小型化が容易な方式として、放電発光方式による測定方法について検討を行い、試料ガス中の ppm レベルの窒素濃度を長期に渡り安定して測定可能な初のモニターを完成させることができた。

Nitrogen concentration of feedstream to crude argon column is very useful information to control an air separation unit adequately and promptly maintaining the high yield of argon when the oxygen production amount is changed according to the customer requirement. Thus, a nitrogen monitor in the feedstream was developed as an effective tool to control the plant. We examined the electrical discharge emission spectroscopy which could be a high sensitive, compact and continuous monitor, and succeeded in making the first monitor to be able to measure the nitrogen concentration at ppm level in the feedstream to crude argon column for a long term with enough high stability.

1. はじめに

アルゴンを併産する空気分離装置は、低圧塔中部からアルゴンに富んだガス（アルゴン10%、酸素90%、窒素数百 ppm 程度、以下フィードアルゴン又は FAR という）を粗アルゴン塔へ供給し、この塔でアルゴン濃度97%程度の粗アルゴンガスを分離している。FAR 中には数 ppm ～数百 ppm の窒素が含まれており、この窒素濃度が過度に高くなると装置の安定運転ができなくなり、逆に低くなるとアルゴン収率が低下するので、空気分離装置の運転では FAR 中の窒素濃度を最適な範囲に調整することが重要である。

従来の空気分離装置には、この目的で FAR 中のアルゴン濃度（または酸素濃度）を制御するフィードバック制御系が設けられていることが多い。これは FAR 中の窒素濃度を連続測定できる適切な計測器がな

いことによるが、FAR 中のアルゴン濃度と FAR 中の窒素濃度の関係は精留条件に依存して変わるため、特に自動増減量が要求されるような空気分離装置の場合には、このようなフィードバック制御では FAR 中の窒素濃度を最適な範囲に調整することは困難である。このため、一般的な空気分離装置の自動増減量システムでは、粗アルゴン塔の安定運転を確保することに重点を置き、FAR 中の窒素濃度を低くした、即ち FAR 中のアルゴン濃度設定値を下げた状態で運転を行っているが、この結果アルゴン収率は最適運転の収率より若干低くなるのが普通である。

アルゴン収率を高く維持した状態で自動増減量運転を行うには、直接 FAR 中の窒素濃度を測定し、これを制御することが有効である。そこで、自動増減量システムを備えた空気分離装置の安定運転とアルゴン収率を現状より向上させることを主な目的に、FAR 中の窒素濃度を連続測定できるモニターを開発したので報告する。

* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

** オンサイト・プラント事業本部プラント事業部プラント・エンジニアリングセンター

2. 窒素モニターの開発

空気分離装置制御に有効な FAR 中の窒素のモニターに求められる要求仕様を Table 1 に示す。モニターは高濃度の酸素を主成分とする FAR 中窒素を ppm レベルまで連続的に測定する必要がある。また、最高の応答速度を確保するためにコールドボックスの直近に設置することも想定でき、その場合に周辺温度の影響を排除しなければならない。しかし、これらの条件を満たすモニターは市販されておらず、今回、このモニターの開発に着手した。

Table 1 Target specification of nitrogen monitor in FAR.

Measurement range	0 ~ 5000 ppm
Sensitivity	10 ppm
Accuracy	± 20 % of reading
Response time	< 30s (90 % of a step change)
Calibration cycle	> 2 weeks

2.1 測定方式の検討

ガスクロマトグラフィー (GC) は汎用性の高いガス分析方法であり、FAR 中の窒素の測定も可能である。しかし、連続分析法ではなく、断続的に測定結果を出力するバッチ式分析法であって、高速応答の GC でも、1 回あたり約 1 分の分析時間を要するため目標仕様に適さない。また、質量分析法は、イオン化した分子を質量電荷比に応じて分離・検出するため、酸素やアルゴンの干渉を受けずに窒素を連続分析することができる。しかし、比較的高価であるほか、イオン化法として一般に用いられているフィラメントは FAR のような酸素が主成分のガス中で長期使用することが難しい。

一方、放電発光法は、測定対象分子をガス放電により、励起状態に遷移させ、基底状態へ戻るときの発光を検出する方法である¹⁾。この原理を利用したアルゴン中の窒素をサブ ppm レベルで連続測定する分析計が市販されており²⁾、応答速度も極めて早いことが確認されている。また、装置構成も比較的単純であるため、装置単価は比較的安価になり得る。しかしながら、市販のアルゴン中窒素の分析計は FAR のような酸素が主成分であるガス中の窒素測定に使用することは想定されていない上、仮に何らかの応答を示したとしても、2.3 節に述べるように、酸素濃度によって窒素感度が変化するという問題があるため適用は困難である。

以上から、この問題を解決した放電発光法の FAR 中窒素モニターを検討することにした。

2.2 測定波長の検討

放電発光法では、測定対象分子に特有の発光波長光のみを抽出する必要がある。そこで、窒素特有の発光波長を特定するため、電極をつけた石英ガラスセルに FAR 組成のガスを流しながら、電極間に高電圧を印加し、ガス放電が生じた際の発光を分光測定した。Fig.1 に示す結果より、337 nm が窒素に特有の発光であると確認された。

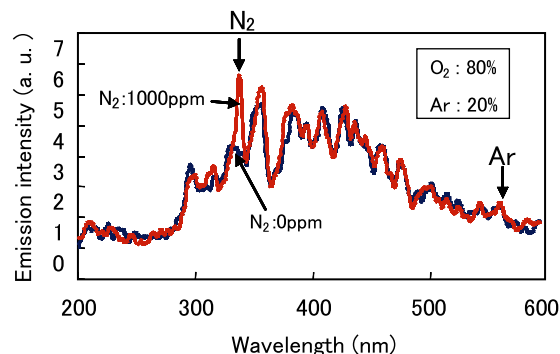


Fig. 1 Emission spectra of FAR.

2.3 検量線

Fig.2 に示す実験装置に FAR 組成のガスに窒素を任意に添加したものを流して、作成した窒素の検量線を Fig.3 に示す。なお、窒素特有の発光を測定する際に主成分ガスの酸素が影響を与えるが、この影響は圧

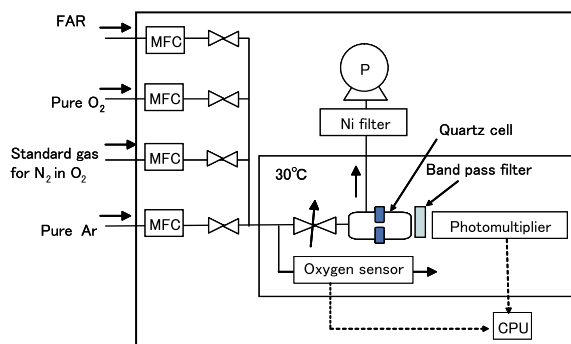


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus for measuring nitrogen in FAR.

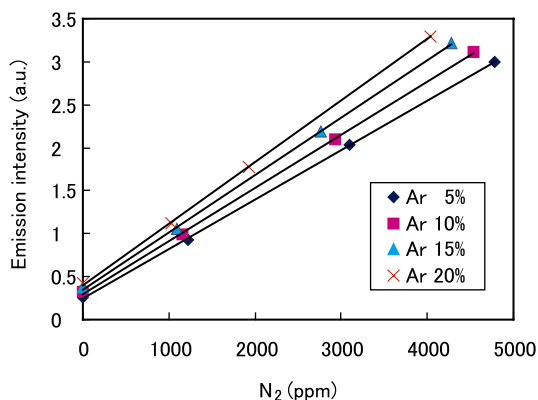


Fig. 3 Working curves of nitrogen in FAR.

力依存性があることが分かったため、真空ポンプを設け、セル内を減圧に制御して影響を低減した。アルゴン濃度が一定の場合、0～5000 ppm の窒素濃度範囲で窒素濃度と発光強度は良好な直線関係を示した。アルゴン濃度を FAR 組成である 5～20 % の間で変化させると、各アルゴン濃度における窒素の検量線の切片（窒素濃度がゼロのときの発光強度）と傾き（単位窒素濃度当たりの発光強度）が、アルゴン濃度の増加に伴い直線的に増加することが分かった。すなわち、酸素とアルゴンの組成比が分かれば、窒素の分析値を補正できることが分かった。このことから、試料ガス中の酸素濃度を酸素センサーで測定して、リアルタイムに発光強度の補正を行うことで窒素濃度を算出できるようにした。また、窒素の感度は 10 ppm 以下であった。さらに、各窒素濃度における相対標準偏差 (RSD) は 10 % 未満であり、目標仕様を満たした。

2.4 応答速度

FAR 中の窒素濃度の応答は FAR 中のアルゴン濃度や酸素濃度に比べて非常に速いので、これを制御するために使われる窒素モニターにも速い応答速度が要求される。今回、試料ガス中の酸素濃度を測定して、リアルタイムに発光強度の補正を行い、窒素濃度を算出することで 90 % 応答時間は 30 秒以下にすることができた。

2.5 共存不純物の影響

FAR の主成分ガスである酸素が窒素特有の発光に干渉するため、他の共存不純物も干渉しないか調査した。実際の FAR 中に含まれることが予想される不純物成分を FAR 組成のガスに添加したときの窒素の相対感度を Table 2 に示す。この結果より、窒素の発光強度への不純物の干渉はほとんど無視できることがわかった。

Table 2 Nitrogen sensitivity vs coexistence impurities.

Impurity	Amount (ppm)	Relative nitrogen sensitivity (a.u.)
None	—	1.00
H ₂ O	0.1	0.99
CO ₂	0.1	1.01
CH ₄	1	0.99
CO	0.05	1.00
H ₂	0.1	1.01
All impurities	—	0.99

2.6 環境温度の影響

空気分離装置から、モニターを設置する分析室までの距離が長い場合には、試料ガスがモニターに到達するまでに時間を要し、応答性が損なわれる。その場合

には、モニターを屋外のコールドボックス直近に設置するため、環境温度変化の影響が懸念される。そこで、石英セルや光電子増倍管等のセル周辺部品やガス系部の温度調節の有無による環境温度の窒素感度への影響を調べた。Fig.4 に示す通り、温度調節を行わない場合、環境温度に窒素の相対感度が大きく影響されるのに対し、温度調節した場合には、環境温度の影響をほとんど受けないことが分かり、その有効性が確認できた。酸素センサーについては、40℃の温度差で約 2 % の出力変化が見られたが、窒素濃度補正用のセンサーとしては十分安定であることが確認できた。

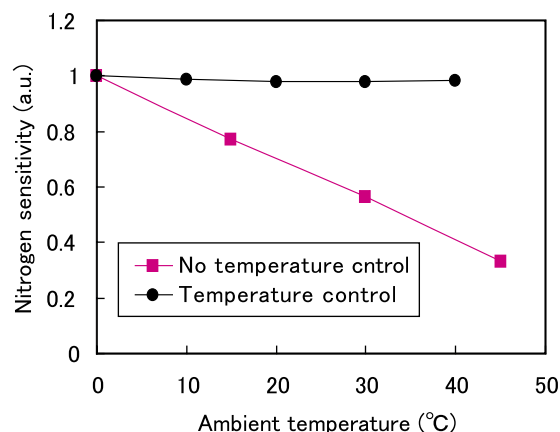


Fig. 4 Influence of ambient temperature on nitrogen sensitivity.

2.7 試作機の製作とフィールド試験

Fig.2の構成によるモニターを試作した。設計には以下を配慮した。

- (1) 純酸素、酸素バランス窒素、純アルゴンをマスフローコントローラー (MFC) により混合し、酸素濃度 85, 90, 95 % で窒素の検量線を作成し、酸素濃度における窒素検量線の傾きと切片の補正係数を算出する (モニターの校正)。
- (2) 連続的に酸素濃度を測定し、窒素濃度を補正する。
- (3) 恒温はペルチェ素子により加熱・冷却を行う。
- (4) 軽量化のため、オイルフリーのダイアフラムポンプを使用する。
- (5) 石英セル内の放電により、発生したオゾン分解させるためニッケル (Ni) 製のフィルターを取り付ける。

製作した FAR モニター試作機の耐久性、校正期間を検討するため、JFE サンソセンター(株)福山工場 (JFESC 福山) の FAR についてフィールド試験を行った。標準ガスを定期的に導入し、モニターを校正したときの窒素および酸素感度の経時変化を Fig.5 に示す。窒素の相対感度は 10 % 程度の増減が見られたが、

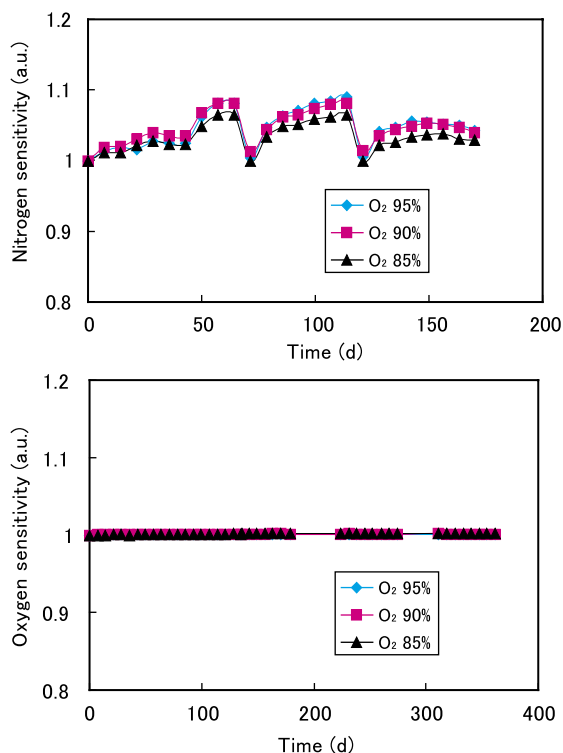


Fig. 5 Long term stability of sensitivity for nitrogen and oxygen.

±20%以内の変化であった。なお、約70日及び約120日の校正で増減が大きかったのは、空気分離装置停止に伴いモニターを停止したためと考えられる。また、酸素センサーの感度は12ヶ月間で±0.2%以内の変動で安定していた(酸素濃度の180~200日, 280~300日は空気分離装置が長時間停止したため、データ採取ができなかった)。以上より、モニターの校正周期は2週間以上に設定することができ、装置も高い耐久性があることがわかった。

3. 窒素モニターによる空気分離装置の制御の効果

3.1 空気分離装置の概要

深冷空気分離装置は低温での蒸留操作により、空気をその成分である酸素・窒素・アルゴンなどに分離する装置で、一般的な装置フローをFig.6に示す。

粗アルゴン塔は、低圧塔中間部より抜き出したアルゴンに富んだガス(FAR)を、塔頂部の粗アルゴンガスと塔底部のアルゴンに富んだ液体酸素に分離する。酸素とアルゴンは揮発度が近いために、製品として抜きだせる粗アルゴンガス流量はFAR流量の3%程度で、残りは粗アルゴン凝縮器を通して液体空気と熱交換することによって凝縮され、粗アルゴン塔の還流液となる。FARには数ppm~数百ppmの窒素が含まれており、この窒素の大部分は粗アルゴン塔で濃縮され粗アルゴンガスとともに粗アルゴン塔より抜き出さ

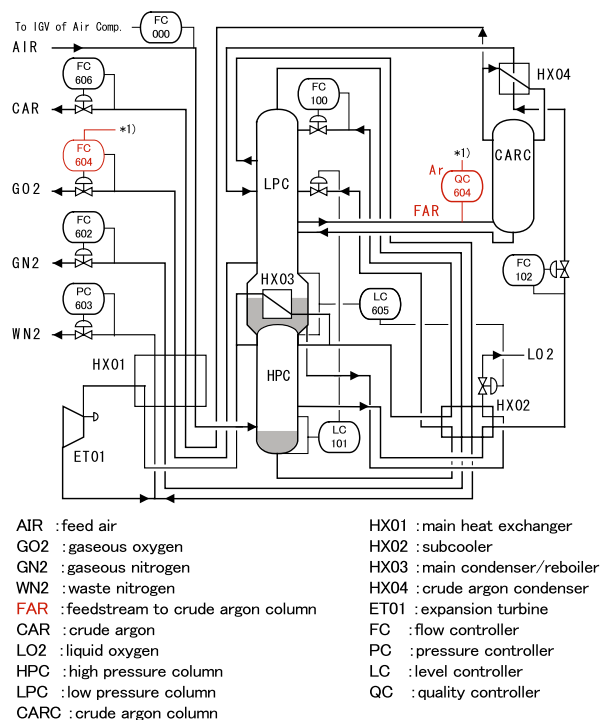


Fig. 6 Flow sheet of air separation unit.

れる。

FAR中の窒素濃度が高くなると、粗アルゴン中の窒素濃度も高くなり、粗アルゴン塔の塔頂温度が低下する。粗アルゴン中の窒素濃度が過度に高くなると、粗アルゴンガスの凝縮が難しくなり、粗アルゴン塔の上昇ガスが減少して、棚段に液を維持できなくなり(粗アルゴン塔のダンピング)、装置の安定運転ができなくなる。一方、FAR中の窒素濃度を低くすると、FAR中のアルゴン濃度が低くなるので、粗アルゴン塔より抜き出せる粗アルゴンガスが少なくなり、アルゴン収率が低下する。

従来の空気分離装置には、FAR中のアルゴン濃度が定められた濃度になるように酸素ガス流量調節計(FC604)の設定値を変更するフィードバック制御(QC604)が設けられている。しかし、FAR中のアルゴン濃度とFAR中の窒素濃度との関係は精留条件に依存して変化し、FAR中のアルゴン濃度が低くても窒素濃度は増えたり、その逆も生じる。この傾向は増減量運転中に顕著に現れるので、このような制御では自動増減量中にFAR中の窒素濃度が大きく変化し、粗アルゴン塔のダンピングの可能性も生じる。多くの場合、FAR中の窒素濃度を下げる目的で、FAR中のアルゴン濃度の設定値を最適値より低く設定する結果、安定運転は得られるがアルゴン収率は低くなる。

高いアルゴン収率と安定した増減量運転という相反する要求を満足するには、直接FAR中の窒素濃度を測定しこれを制御することが有効であり、このような

制御によりアルゴン収率の向上と安定な制御を両立することができる。次節に FAR 中の窒素濃度を直接制御する効果をシミュレーション例で示す。

3.2 代表的なシミュレーション例

操作量を酸素ガス流量調節計 (FC604) の設定値として FAR 中のアルゴン濃度を制御した場合 (Case1) と FAR 中の窒素濃度を制御した場合 (Case2) の2ケースについて、製品量を70%から100%に増量したシミュレーションを行った。両ケース共に原料空気の増量スピードは1%/minとする。全ての調節計設定値は、自動増減量システム³⁾によって、増量開始と同時に定められた速度で70%運転時の設定値から100%運転時の設定値まで変更される。ただし、酸素ガス流量設定値は、自動増減量システムからの出力値をQC604からの出力値で補正される。

(1) FAR 中のアルゴン濃度を制御した場合 (Case1)

シミュレーション結果を Fig.7(a) ~ (c) に示す。原料空気の増量開始時刻は30分で増量終了時刻は60分である。100%運転時と70%運転時の FAR 中のアルゴン濃度の設定値は、FAR 中の窒素濃度が定常時で約250ppm になるようにそれぞれ設定されている。

70%運転は100%運転に比べて粗アルゴン塔のアルゴンのホールドアップは少ないので、増量運転を開始すると、粗アルゴン塔内にアルゴンが蓄積され、粗アルゴン塔から上部塔へ戻る液体酸素中のアルゴン濃度は低くなる。粗アルゴン塔内のアルゴンの蓄積速度は非常に遅いため、増量運転終了後も粗アルゴン塔から上部塔へ戻る液体酸素中のアルゴン濃度は少ない状態が続き、FAR 中の窒素濃度が低下しなくても FAR 中のアルゴン濃度は増量完了後も低い状態が続く。このように粗アルゴン塔を増量すると、FAR 中のアルゴン濃度と窒素濃度との関係は定常時と大きく異なってしまうので、FAR 中のアルゴン濃度を定常運転時の値にしようとする、FAR 中の窒素濃度が増加する (Fig.7(b))。これに伴って粗アルゴン中の窒素濃度も急激に増加し (約10%)、場合によっては粗アルゴン塔のダンピングにいたることもある (Fig.7(c))。FAR 中の窒素濃度の過度な増加を防ぐには FAR 中の窒素濃度を予め下げておく必要がある。

次に FAR 中の窒素濃度が100ppm になるように FAR 中のアルゴン濃度の設定値を下げた状態で行ったシミュレーションの結果を Fig.8(a) ~ (c) に示す。FAR 中のアルゴン濃度の設定値を下げるにより FAR 中の窒素濃度のピークは劇的に小さくなり、粗アルゴン塔のダンピングの可能性はなくなっている。しかし、この場合、FAR 中のアルゴン濃度の設定値

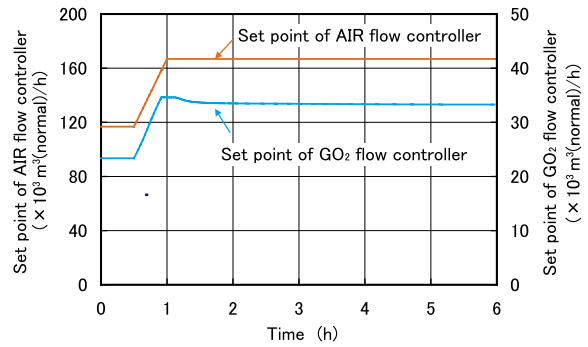


Fig. 7(a) Set point of air flow controller and GO₂ flow controller (Case 1).

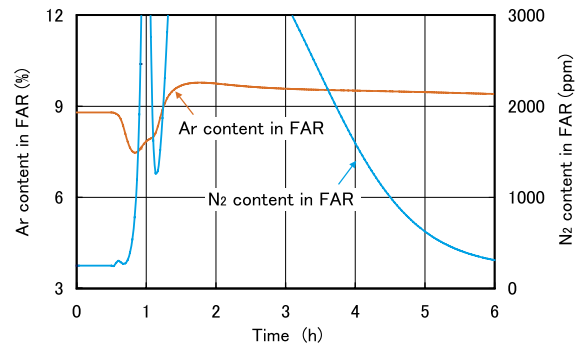


Fig. 7(b) Argon content in FAR and nitrogen content in FAR (Case 1).

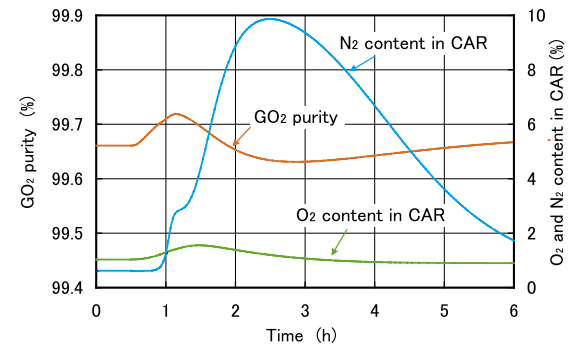


Fig. 7(c) GO₂ purity, oxygen content in CAR and nitrogen content in CAR (Case 1).

を下げたので粗アルゴン塔より抜き出す粗アルゴンガス流量は100%運転で約5%,70%運転で約10%少なくなる。

(2) FAR 中の窒素濃度を制御した場合 (Case2)

FAR の濃度調節計 QC604 を窒素濃度調節計に変更し、その窒素濃度設定値を250ppm にした状態で増量シミュレーションを行った。シミュレーション結果を Fig.9(a) ~ (c) に示す。

この例では、FAR 中の窒素濃度を直接制御しているためアルゴン収率を高く維持した状態でも、FAR 中の窒素濃度はほとんど変化ない。また、Case1では増量運転を終了してから FAR 中の窒素濃度が十分低下するまで約1時間要していたが (Fig.8(b)), FAR 中

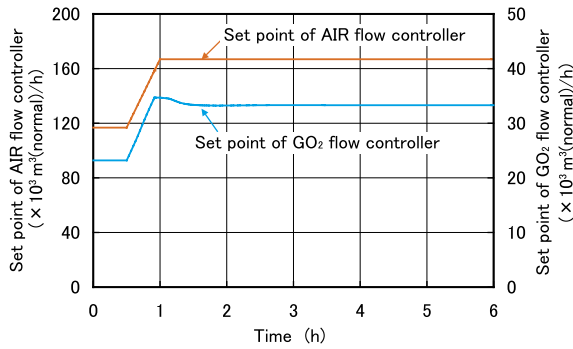


Fig. 8(a) Set point of air flow controller and GO₂ flow controller (Case 1).

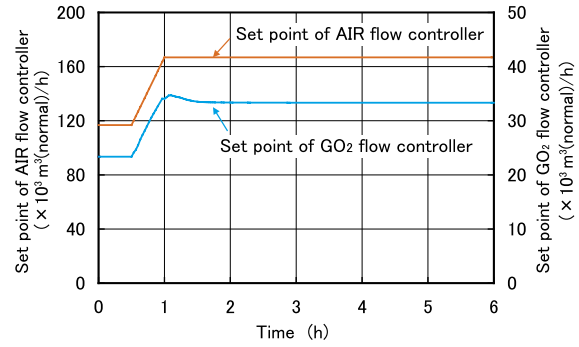


Fig. 9(a) Set point of air flow controller and GO₂ flow controller (Case 2).

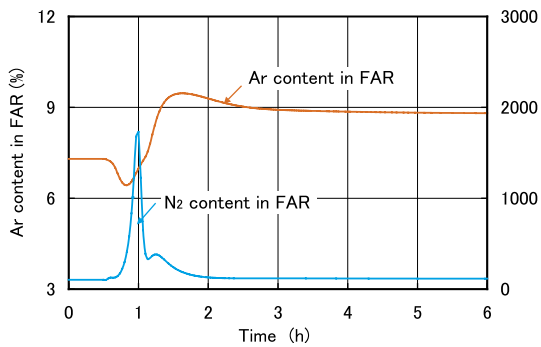


Fig. 8(b) Argon content in FAR and nitrogen content in FAR (Case 1).

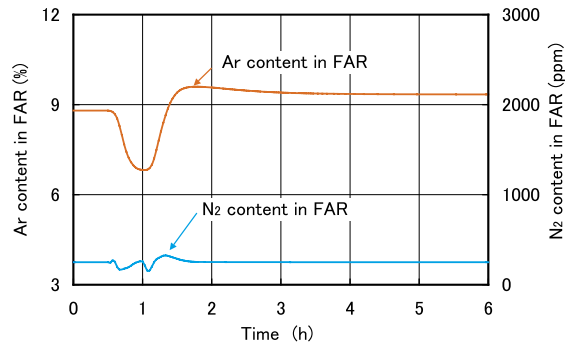


Fig. 9(b) Argon content in FAR and nitrogen content in FAR (Case 2).

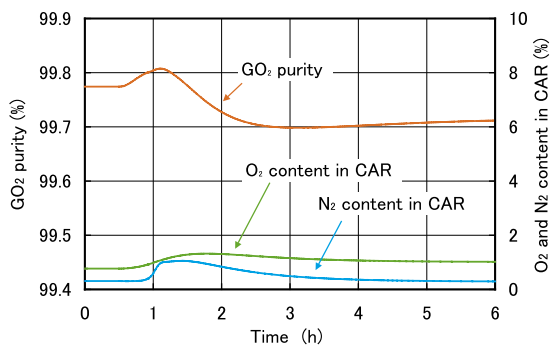


Fig. 8(c) GO₂ purity, oxygen content in CAR and nitrogen content in CAR (Case 1).

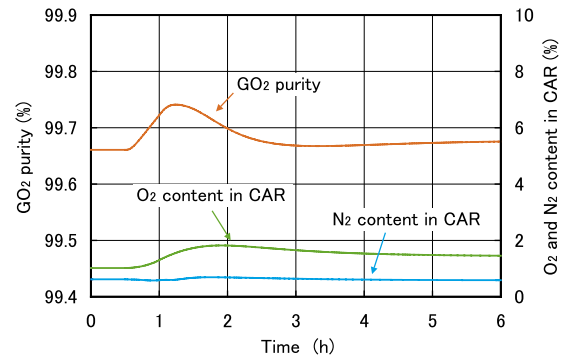


Fig. 9(c) GO₂ purity, oxygen content in CAR and nitrogen content in CAR (Case 2).

の窒素濃度を制御した場合は、FAR中の窒素濃度は速やかに安定するので次の増減量の要求にも対処できる。

以上より、FAR中の窒素濃度を制御すれば、増減運転の頻度が高くなった場合でも、高いアルゴン収率と安定した増減量運転を両立できることがわかる。

4. おわりに

空気分離装置のアルゴン製造プロセスの制御に有効なFAR中の窒素をリアルタイムで測定できる新規モ

ニターを開発した。今後は、実際の空気分離装置の運転制御に用いて有用性の実証を目指すとともに、当社空気分離装置競争力の向上のために活用していく。

参考文献

- 1) Homer, F.; Paul, H. Analytical Chemistry. 34, 10 (1962).
- 2) Ogino, H.; Seki, T. Analytical Chemistry. 69 (17), 3636-3640 (1997).
- 3) 石瑛, 湯沢茂. 日本酸素技報. (18), 12-17 (1999).