

シミュレーションによる深冷空気分離装置用 前処理吸着器の操作条件の最適化

Optimization of Operating Condition of Pre-purification Adsorber for Cryogenic Air Separation Unit by Simulation

中村 守光*

NAKAMURA Morimitsu

当社では、深冷空気分離装置の加熱再生式前処理吸着器に対応したシミュレータを開発している。本シミュレータを用いて、(1) 原料空気温度の上昇による装置停止を回避できる方法、(2) 冷却ステップを高温で完了できる条件があること、(3) 吸着器が長期間停止しても、単独再生の必要がない場合があること、を見出した。本シミュレータを活用することで、実際の操業で起こる問題に対して最適な対処方法を求めることができる。

We have a simulator of pre-purification adsorber (temperature swing adsorption process) for cryogenic air separation unit based on the adsorption data and the theoretical model. With this simulator, we found a method for avoiding to stop adsorber in the rise in temperature of the feed air, a condition for completion of the cooling step at high temperature and a condition for the need of initial regeneration of adsorber in the long stopping of the adsorber. It was proved that this simulator was effective in the problem solving in the commercial plant operation.

1. はじめに

空気を液化し酸素、窒素、アルゴンに分離する深冷空気分離装置では、低温部で固化し配管を閉塞させる水分 (H₂O) と二酸化炭素 (CO₂) を予め除去する空気精製工程が必要である。この工程は前処理と呼ばれ、加熱再生吸着 (Temperature Swing Adsorption : TSA) 方式の前処理吸着器で行われている。当社の吸着器は、H₂O 除去に活性アルミナ、CO₂ 除去にゼオライトの順で積層充填した2塔式であり、一方が空気を精製する吸着工程、他方が再生工程を交互に切り替えるよう操作される。Table 1 に一般的な操作を示す。

Table 1 Cycle of TSA Operation.

Bed 1	Adsorption			
Bed 2	Depress.	Heating	Cooling	Repress.

吸着器の設計では、深冷空気分離装置の仕様により処理する量や温度等の空気条件、吸着剤の充填量、再生工程での加熱や冷却条件などが決められる。

実際の操業では環境変化に伴い、運転条件が変動す

* 開発・エンジニアリング本部山梨研究所吸着技術研究室

る。予想を超えた変動が起きた場合は、不純物が吸着器から流出する危険があるため、運転を停止する必要がある。しかし、このような操業上で起こる状況への対処法に関しては、理論的裏づけのある検討がされていなかった。

当社では、詳細な基礎検討と共に吸着モデルに基づく設計手法を構築している。現在、この結果を組み込んだシミュレータ¹⁾で吸着器の設計を行っている。前処理では、活性アルミナ層で H₂O 吸着熱による急激な温度変化や H₂O と CO₂ の置換吸着、ゼオライト層で窒素と CO₂ の共吸着など複雑な現象が起きている。そこで本シミュレータでは、吸着平衡だけでなく吸着速度にも温度や濃度変化の影響を考慮した計算モデルを採用している。これにより、広い条件範囲で精度良く吸着器の挙動を再現でき、既存装置においても条件変動の検討やガスの流れがない停止状態を再現できる。

本稿では、このシミュレータを活用して、実機の操業で重要な環境温度変化に伴う事項への対応や吸着器の再起動について述べる。

2. 原料空気温度の上昇の影響

原料である空気は、圧縮機で所定圧力まで圧縮された後、水循環冷却器等でほぼ大気温度まで冷却される。したがって、季節変動により循環水温度が変わると、原料空気の冷却温度も変動する。これに対応するため、吸着器は夏季温度を想定して設計される。しかし、時に想定した温度を超えることがある。

圧縮された原料空気中の水分は常に飽和であるため、高温になるほど水分量は増加する。さらに、吸着剤の持つ吸着量は高温になるほど減少するので、設計条件以上の温度になると、H₂Oが活性アルミナ層から、またCO₂がゼオライト層から流出する。H₂Oの流出は、下流にあるゼオライト層の吸着性能を低下させ、CO₂が流出する原因になる。この状況では、運転を停止しなければならない。

このような状況下で吸着器の停止を回避するためには、負荷を低減する必要がある。ここでは、吸着工程と再生工程の切り替え時間を短縮して、吸着工程での負荷を低減する方法について述べる。

まず、温度毎にH₂OまたはCO₂を除去するために必要な各吸着剤の量から、温度が上昇した時の吸着剤の増加率を求めた。この結果、H₂O吸着剤の増加率がCO₂吸着剤の増加率よりも大きいことがわかった。

次に、最高温度44℃で設計された既存の吸着器を基準として、温度が44℃以上の場合についてシミュレーションを行った。先に述べたように、高温になるに従い吸着量は減少するので、44℃以上になると基準の充填量では除去できずに各吸着剤層よりH₂OとCO₂が流出する。そこで、温度の上昇に対応して切り替え時間を短縮し負荷を低減して、各温度でのH₂OおよびCO₂吸着剤の必要量がともに基準とした量以下となる、つまり、基準量で除去できる切り替え時間を探索した。特に温度の上昇でCO₂よりも高い増加率を示したH₂O吸着剤に着目し実施した。

Fig. 1に、各温度で必要となる各吸着剤の量および切り替え時間の関係を示す。なお、各温度において必要となるH₂O吸着剤の量が、基準の吸着剤の量と一致する吸着時間を切り替え時間としCO₂吸着剤の量を求めた結果である。各吸着剤の量および切り替え時間は、基準とした吸着器の値で無次元化して示した。

図より基準量でH₂O除去ができる切り替え時間を選択すると、各温度でのCO₂吸着剤の必要量は常に基準の吸着剤の量以下となることがわかる。また、高温ほどCO₂除去に必要な量の基準量に対する比率は小さくなる。

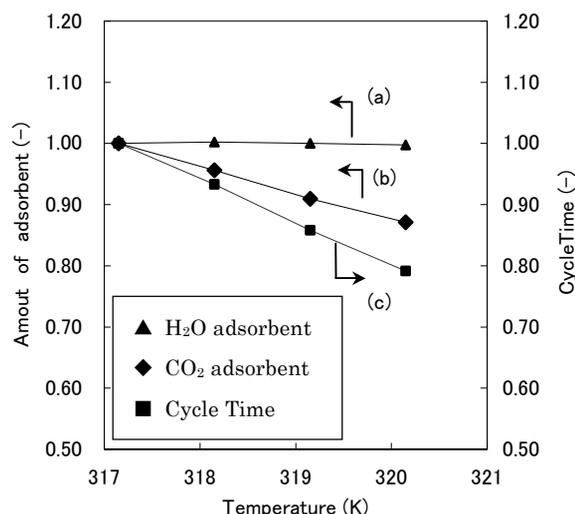


Fig. 1 (a), (b) Relation between amount of each adsorbent and temperature. (c) Relation between cycle time and temperature.

このように既存吸着器の温度上昇に対しては、H₂Oの負荷低減に着目し、充填されているH₂O吸着剤量で除去が可能となる切り替え時間を選択すれば、CO₂の除去も行え、運転の停止を回避できることがわかった。

3. 冷却完了時の温度が吸着工程に及ぼす影響

再生工程は、減圧ステップ、空気分離装置から排出された再生ガス（製品を採取した残ガス）を加熱して吸着器に導入する加熱ステップ、再生ガスを常温で導入する冷却ステップ、精製された空気の一部を導入する加圧ステップの順で行われる。これまで冷却ステップでは、吸着工程での空気温度まで冷却することが必要とされていた。しかし、冷却温度に関する検討として「再生ガス量を減らして高い温度で冷却を完了しても、吸着器の性能に影響はない」との報告²⁾がある。再生ガス量の低減は、製品の採取率の向上につながる。そこで冷却を高い温度で完了した場合、吸着器の内部でどのような現象が生じるかをシミュレーションで予測した。

Fig. 2に通常運転での再生工程と、切り替え後の吸着工程での吸着塔ガス出入り部の温度変化を示す。なお、吸着工程と再生工程では、ガスの流れ方向が逆である。吸着工程は塔下部がガス入口であり上部が出口、再生工程は塔上部がガス入口であり下部が出口となる。吸着工程での出口温度は、加圧ステップで導入された精製空気の吸着熱により開始直後は高いものの、吸着塔内が十分冷却されているために徐々に低下する。これに対し、高温（約95℃）で冷却を終了した例をFig. 3に示す。吸着工程での出口温度は若干低下

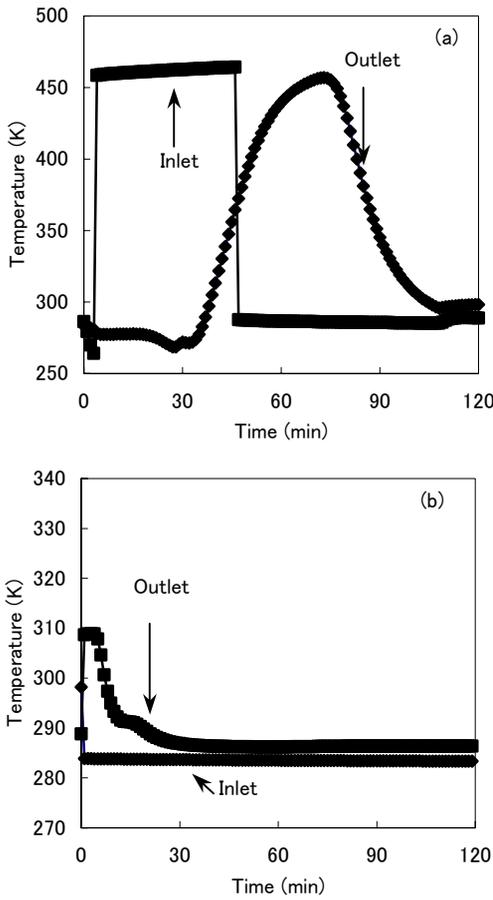


Fig. 2 Temperature changes at the inlet and outlet of adsorbent layer. (a) regeneration, (b) adsorption, temperature at the end of colling step : 293K

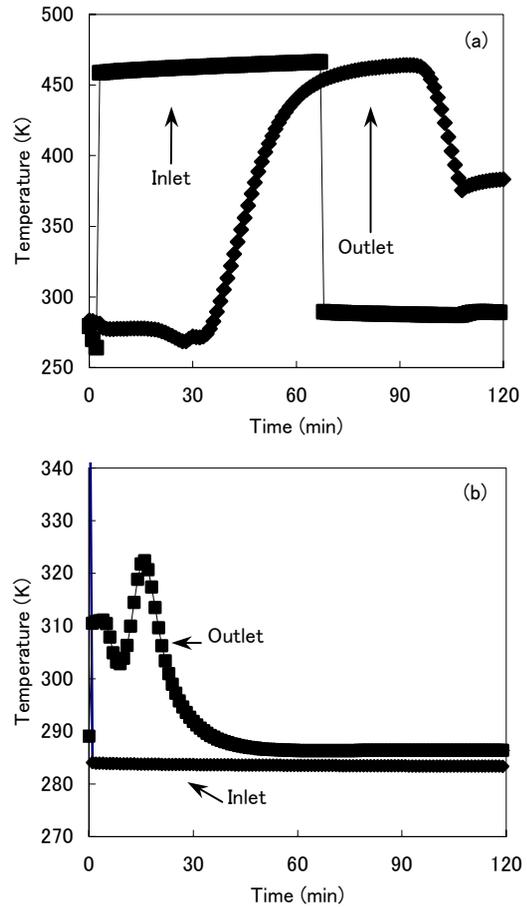


Fig. 3 Temperature changes at the inlet and outlet of adsorbent layer. (a) regeneration, (b) adsorption, temperature at the end of colling step : 368K

した後に上昇し、再び低下する特異的な変化を示している。

Fig. 4に、95℃で冷却を終了して吸着工程に切り替えた時の塔内温度の時間変化を示す。吸着工程の開始当初は塔下部に高温領域が存在していたこと、またこの領域が時間経過とともに原料空気の流に乗ってガス出口方向である層上部に移動することがわかる。

Fig. 5と Fig. 6に通常運転時と95℃で冷却を完了した時の吸着工程における塔内 H₂O 濃度の分布を示す。なお、濃度 (C) を処理する空気中に含まれる H₂O 濃度 (C₀) で無次元化して示した。通常運転では、吸着工程1分から30分経過時点まで H₂O 物質移動帯の先端の位置が層高0.1mで変わらない。これは、開始直後の温度が高かったためである。その後、120分経過時点で約0.2 mに達することがわかる。

これに対して95℃で冷却を終了した場合は、吸着工程を開始して1分後に物質移動帯の先端が0.35mに達している。また、2分後に0.2mの位置に濃度ピークが現れ、時間経過とともにピークは低下するが、物質移動帯の先端は4分経過時点で4.5 mに達する。

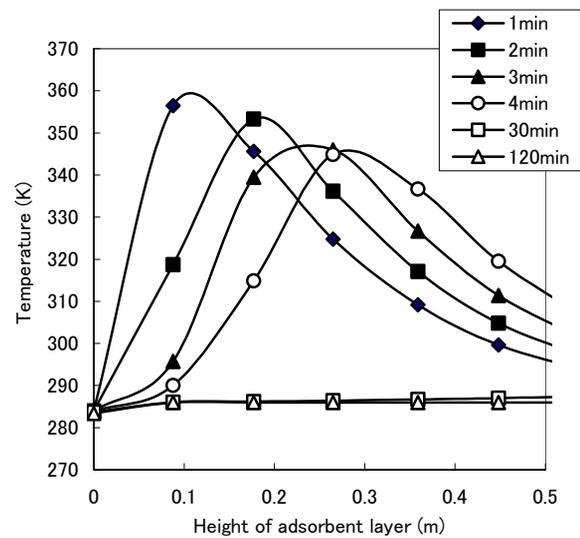


Fig. 4 Temperature profiles during adsorption step, temperature at the end of cooling step : 368K.

120分経過した時点では、物質移動帯の先端が0.2 m 近傍にあり、通常通り冷却した場合と同等の状態になる。塔内の温度変化から、当初この領域が高温であり吸着が阻害されていたが、時間とともに冷却されるの

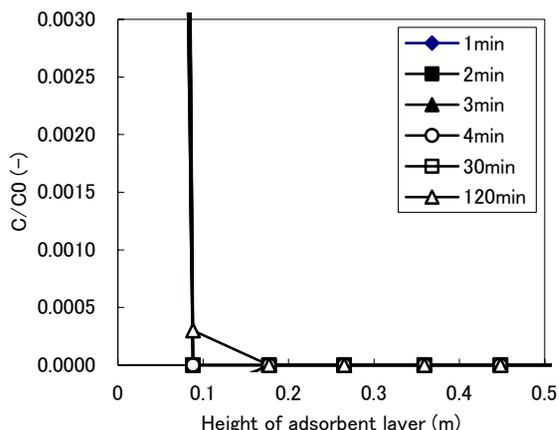


Fig. 5 H₂O concentration profiles during adsorption, temperature at the end of cooling step : 293 K.

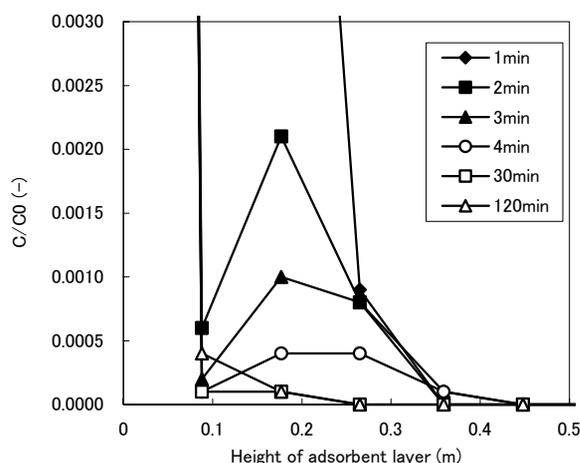


Fig. 6 H₂O concentration profiles during adsorption, temperature at the end of cooling step : 368 K.

で、一時的に物質移動帯の先端が通常の場合よりも上部に達したと考えられる。

したがって、吸着剤を通常の2倍以上充填した吸着器として設計すれば、95℃で冷却ステップを完了しても支障はないことがわかる。

このように吸着塔内の濃度分布の時間変化を考慮して吸着剤の充填量を決めれば、再生ガスを低減して高温で冷却ステップを完了できることがわかった。

4. 吸着器の再起動方法

何らかの原因により吸着器が緊急停止する場合がある。当然の事ながら、緊急停止では予めどの時間帯で停止するかわからない。また、実装置では停止期間中の塔内の濃度と温度分布変化を把握することは困難であり、そのまま通常運転を再開すると不純物が流出する危険がある。そこで単独再生と呼ばれる、小さい空気負荷で工程の切り替えを数回繰り返して、吸着器を初期状態に戻した後に通常の運転を再開する方法が用

いられている。単独再生の間、製品ガスの採取は行えない。

当社のシミュレータに採用している物質と熱収支式は、停止中のようにガスの出入りのない状況で起こる物質および熱の拡散を考慮できる。そこで、吸着器の停止期間中および運転再開後の塔内の状態を解析するため、再起動のシミュレーションを行った。

なお、再起動では吸着工程側と再生工程側で状態が異なるため、それぞれに分けて実施した後に組み合わせて、不都合が起らないようにする必要がある。

4.1 吸着工程で停止した塔

経験的に、停止した後もそのまま塔内の圧力を保持すれば塔内の状態が乱れず、単独再生の回数を少なくできると考えられていた。しかし、シミュレーションで確認したところ、圧力を保持しても塔内に大きな状態変化が起きていることがわかった。また実装置で、長期間圧力を一定に保つことは困難である。

そこで、停止した時点で大気圧まで減圧する方法について詳細な検討を行った。

吸着工程にある吸着塔を停止し、塔内を減圧して停止状態を継続した時の塔内温度の変化を Fig. 7 に示す。減圧により弱く吸着していた成分の脱着が起こり、温度が低下する領域がある。また、停止している期間が長くなるほど、塔内の温度が低くかつ平滑化していくことがわかる。

引き続き、停止期間中は減圧状態を保持した状態から、単独再生を実施せずに、停止したポイントから吸着工程を再開した。

Fig. 8 に吸着工程終了時の塔内の CO₂ 濃度分布を示す。停止せずに通常の運転 (Sd adsorption step) および停止期間の異なる場合を示した。同じ層高で比較すると、停止後に再開した場合の濃度は、通常運転の濃度よりも低いことがわかる。また、停止期間が長いほ

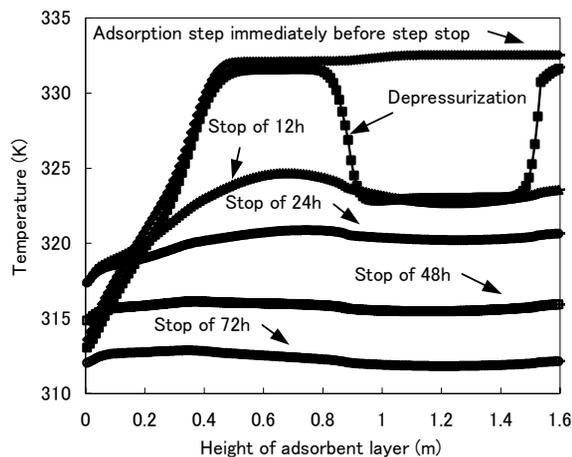


Fig. 7 Temperature profiles while adsorber is stopping.

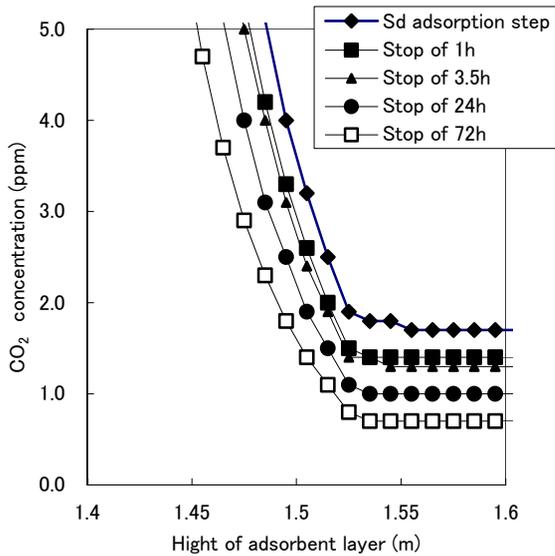


Fig. 8 CO₂ concentration profiles at the end of adsorption step without stop time (Sd adsorption step) and with stop times between 1 h to 72 h.

ど低くなることわかる。先の Fig. 7 に示した塔内温度の低下で吸着量が増加して、停止期間中に濃度分布の先端部が層上部へ移動することを防いだためと考えられる。この結果、停止後に運転を再開しても不純物は流出しないことがわかった。

これより吸着工程で停止した塔は、塔内を減圧保持することで、長期間停止した場合でも停止ポイントから運転を再開できることが明らかとなった。

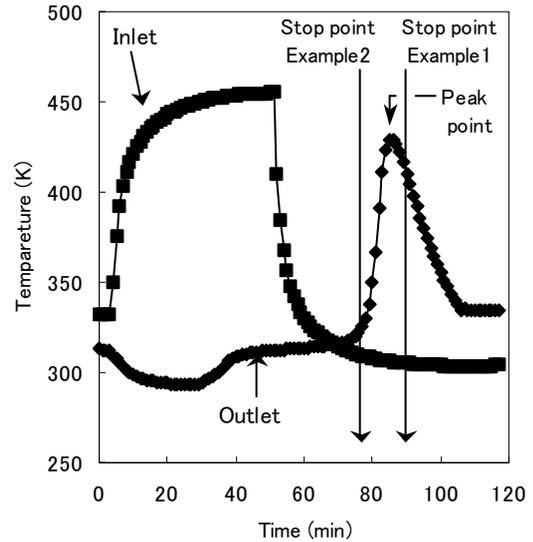
4.2 再生工程で停止した塔

停止したポイントから再生工程を再開しても、通常運転と同等に再生できる条件があるかを探索するため、停止ポイントを変えて、再生工程を再開した後に吸着工程に切り替えるシミュレーションを行い、塔内の状態変化を予測した。

Fig. 9 に停止せず通常通り再生工程を行った吸着塔のガス入口と出口の温度変化を示す。ここでは図中の Example1 および Example2 のポイントで停止した例を説明する。各例で、停止したポイントから再生工程を開始して、吸着工程に切り替えた。吸着工程での空気負荷は、通常運転と同じにした。

再開後の吸着工程終了時の塔内 CO₂ 濃度分布を Fig. 10 に示す。図には、停止しない通常運転 (Sd adsorption step) での分布も示した。

停止しない通常運転の CO₂ 濃度分布と、Example1 から再開した場合の CO₂ 濃度分布は一致している。しかし、Example 2 では同じ層高での濃度は増加している。Example 2 から再生工程を再開すると、通常通りの不純物を十分脱着した再生状態にならないことが



PFig. 9 Temperature changes at the inlet and outlet of adsorbent layer during regeneration.

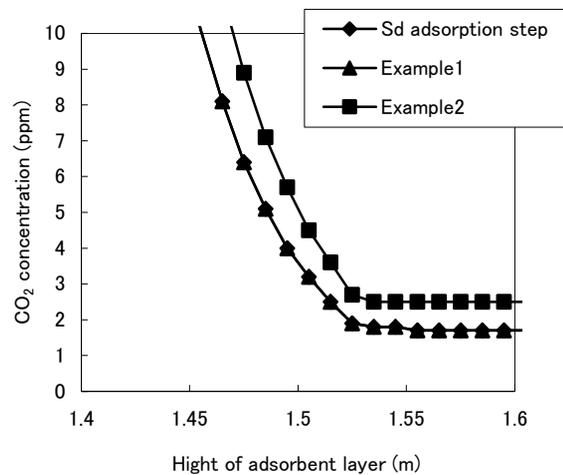


Fig. 10 CO₂ concentration profiles at the end of adsorption step.

わかる。通常通りの再生状態にするには、再開後の吸着工程を小さい負荷で行った後に再度再生工程を行うこと、つまり単独再生を行う必要がある。この結果、Example 1 では単独再生は不用、Example 2 では単独再生が必要と判断される。

このように停止ポイントを変えて、工程を再開したシミュレーションの結果から、Fig. 9 に示した出口温度のピークポイントが現れた後に停止した場合は、単独再生を行う必要がないことがわかった。

以上のように、シミュレーションを用いることで吸着工程および再生工程について停止ポイントや停止期間中の状態を詳細に調べることが可能である。その結果に基づいて、単独再生の要不要条件、短期間で通常運転が開始できる再起動方法を求めることができる。

5. まとめ

実際の操業運転で起こり得る問題への対応は、過去の実績や経験によるところが大きいですが、吸着平衡、吸着速度といった吸着剤に関する基礎的な成果を基に構築されたシミュレーションを活用することで、運転状態を解析して理論的に裏づけることができる。

本稿では2層積みの前処理 TSA 装置において、

- (1) 既存吸着器の原料空気温度上昇による装置の停止は、 H_2O 除去のみに着目して操作すれば回避できる。 H_2O 吸着剤の充填量で H_2O 除去ができるように切り替え時間を短縮して負荷を低減すれば、 CO_2 も充填されている CO_2 吸着剤量で除去できることを示した。

- (2) 再生工程における冷却ステップ完了時の温度は、吸着器の性能に影響する。しかし、再生ガスを減らすために当初よりこの影響を考慮して吸着剤の充填量を決めておけば、冷却ステップを高温で完了することが可能であることを示した。
- (3) 吸着器の再起動について、吸着塔内の状態を解析することで、長期間停止しても単独再生を必要としない場合があることを明らかにした。

参考文献

- 1) 浦上達司, 長坂徹, 中村守光. 日本酸素技報. (22), 1-7 (2003).
- 2) ジョルジュ クラウス, パトリック ルボー, リヤン・ミンソン. レール・リキード. 特開2001-137639. 2001-5-22.