

カスケード型凝縮器における N₂O の濃縮と蓄積 Concentration and Accumulation of Nitrous Oxide in a Cascade Condenser-Reboiler

高柳 翔太*
TAKAYANAGI Shota

江越 信明*
EGOSHI Nobuaki

1. はじめに

深冷空気分離装置 (ASU) の構成機器である主凝縮器では、蒸発する液体酸素中に原料空気中の揮発性の低い不純物 (CO₂, N₂O, CH₄ や C₂H₆ 等の炭化水素) が濃縮する。濃縮した可燃性の炭化水素が酸素と反応すると、主凝縮器の材料であるアルミニウムの燃焼を引き起こし、ASU 内部の圧力が急激に上昇する恐れがある。1997 年、流下液膜式主凝縮器 (DFR, 図 1) を用いた ASU で大規模な爆発事故が発生した¹⁾。DFR では液体酸素が蒸発通路の伝熱面を流下しながら蒸発するが、この事故は、閉塞性物質である N₂O により蒸発通路での流れが妨げられ不均一となり、一部の通路では液体酸素が完全に蒸発し、その中に含まれる可燃性炭化水素が過度に濃縮したために生じたと推察されている。またその後の N₂O 蓄積実験で、DFR は伝熱面に局所的な乾きが生じ、N₂O が蓄積しやすいことが報告されている²⁾。DFR を用いた ASU はこれらの知見を基に運用・管理がなされているが、伝熱面の乾きを防止するために大容量の循環ポンプの設置等が必要であり、これらのエネルギー削減が課題となっている。

一方、カスケード型凝縮器 (図 1) は、長年の実績により N₂O が蓄積しにくいことが確認されている浸漬式凝縮器 (図 1) と同様に、液体酸素が自然循環で蒸発通路の伝熱面を上昇しながら蒸発する。そのため、DFR と比較して十分な液量が確保されることで、N₂O の蓄積が生じにくく、蓄積を防止するためのエネルギー削減が期待できる。しかし、上昇している蒸発流体を凝縮器側面から取り出すためのディストリビュータが流れに影響を及ぼすため、ディストリビュータ寸法や出口液面等に乾きを防止するための設計上の工夫が必要となっている。

本稿では、カスケード型凝縮器の安全な設計・運転を行うための基準策定を目的として、試験体を設計、製作し、熱交換における蒸発側の N₂O 挙動を測定した。また、濃縮と蓄積のダイナミックシミュレーションを行ったので報告する。

2. パイロットスケール装置による N₂O 蓄積

図 2 はパイロットスケール装置の概略を示したものである。装置は主にカスケード型凝縮器試験体：ブロック R63 (幅 250 mm, 積み高さ 426 mm, 長さ 4800 mm), 外筒 R64 (径 900 mm, 長さ 6690 mm)

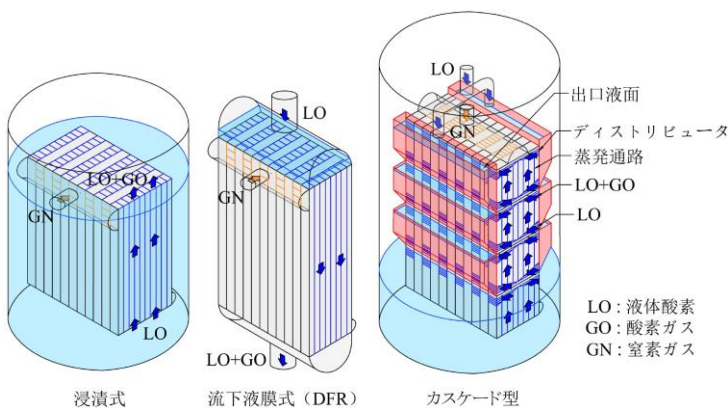


図 1 主凝縮器の概略

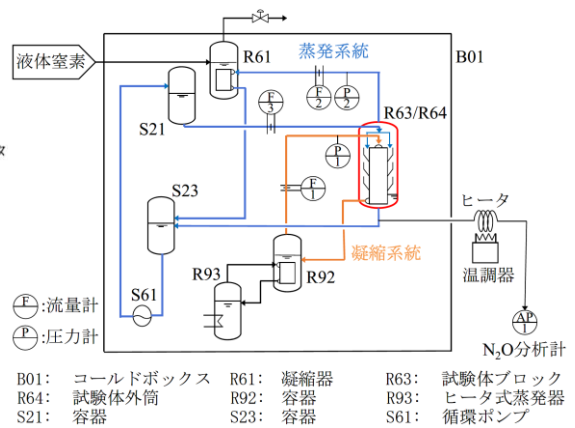


図 2 パイロットスケール装置の概略

* 技術開発ユニット つくば開発センター 深冷分離開発部

及び凝縮系統と蒸発系統から構成されている。凝縮系統では、ヒータ式蒸発器 R93 によって容器 R92(内容積 2.2 m³) の液体窒素を蒸発させ、発生した窒素ガス(加熱ガス)を試験体 R63 に供給する。蒸発系統では、容器 S23(内容積 0.8 m³) の液体窒素をポンプ S61 で容器 S21(内容積 1.3 m³) に汲み上げて、液ヘッドにより試験体 R64 に供給する。

実験条件は、表 1 に示す範囲で行った。試験体 R64 での N₂O の濃縮度 ($x_{out,2}/x_{in,2}$) は、加熱ガス流量 (F-1) によって制御される蒸発流量 (F-2) 及び供給液体流量 (F-3) を変更することで調整した。溶解度比 (試験体出口の N₂O 濃度と溶解度³⁾ の比) は N₂O の初期濃度と蒸発系統の圧力 (P-2) を変更することで調整した。

N₂O 蓄積実験では、蒸発系統に N₂O を溶解させて液循環運転を行い、N₂O 濃度を一定にした後、試験体 R63 に加熱ガスを供給して熱交換を開始し、試験体 R64 の出口 N₂O 濃度 (AP-1) を追跡した。N₂O の分析系統は、シーヒータを巻き付けたコイル部、ヒータの温調器及び N₂O 分析計 (日本サーモ, MODEL461) から構成されており、試験体 R64 の出口から一部の液体窒素を連続的に抜き出し、コイル部で瞬時に蒸発させて N₂O 分析計に供給した。

3. シミュレーションモデル

実験結果の妥当性を検証するために、表 2 に示すカスケード型凝縮器の N₂O 蓄積モデルを用いて、実験系統全体のダイナミックシミュレーションを行った。蓄積モデルは主に、試験体 R64 の物質収支と熱収支、蓄積速度式 (7) からなり、蓄積は溶解度比 ($x_{out,2}/x_s$) と蓄積限界比 r_{limit} との差を推進力として速度係数 K で生じるとした。シミュレーションには gPROMS ModelBuilder® (シーメンス PSE 社) を使用した。gPROMS ModelBuilder®は、モデル化された各機器 (MODEL) をポートにより接続し、プロセス全体を計算するプロセスシミュレーターで、MODEL はユーザー自身が作成できる。

4. N₂O 蓄積評価

4.1 実験結果

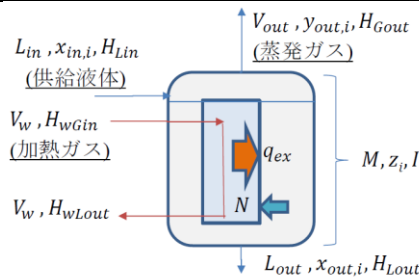
図 3, 図 4 は測定した N₂O 濃度の時間変化を示したものである。左縦軸は N₂O 濃度で右縦軸は蒸発流量、横軸は測定時間である。青線は出口 N₂O 濃度、橙線は蒸発流量を示し、それぞれの実線が実測値、破線がシミュレーションによる計算値である。また、緑破線は試験体 R64 の入口 N₂O 濃度の計算値であ

表 1 実験条件

F-1 加熱ガス流量	[Nm ³ /h]	916 ~ 1711
F-3 供給液体流量	[Nm ³ /h]	1520 ~ 2397
溶解度比 ($x_{out,2}/x_s$)	[-]	0.08 ~ 0.96

表 2 シミュレーションモデルの基礎式

基礎式	
物質収支	$\frac{dM}{dt} = L_{in} - V_{out} - L_{out} - N$ (1)
成分収支	$\frac{dMz_i}{dt} = L_{in}x_{in,i} - V_{out}y_{out,i} - L_{out}x_{out,i} - N$ ($i = 1,2$) (2)
	$z_i = Ry_{out,i} + (1 - R)x_{out,i}$ (3)
熱収支	$\frac{dI}{dt} = L_{in}H_{in} - V_{out}H_{Gout} - L_{out}H_{Lout} + q_{ex} + q_{leak}$ (4)
蒸発量	$q_{ex} = V_{out}(H_{Gout} - H_{Lout}) = V_w(H_{wGin} - H_{wLout})$ (5)
蒸発組成	$y_{out,1} = 1 \quad y_{out,2} = 0$ (6)
蓄積速度	$N = KACx_s \left(\frac{x_{out,2}}{x_s} - r_{limit} \right)$ (7)



る。

液循環運転で N₂O 濃度が安定したことを確認後、熱交換を開始すると、液体窒素の一部が蒸発し (右縦軸)、揮発性の極めて低い N₂O は液 (出口) 側に濃縮し、それに伴い入口 N₂O 濃度は減少する。

図 3 では、熱交換開始後、N₂O 濃度が 90ppm から 120ppm まで上昇し一定値となった。これは蒸発系統の液体窒素に溶解している N₂O の総量が変化しておらず、試験体に N₂O が蓄積していないことを示しており、計算値と一致した。

図 4 は、圧力を下げて、より溶解度が低い条件で同様の実験を行った結果である。N₂O 濃度が 80ppm で安定後、熱交換を開始すると出口 N₂O 濃度が 108ppm まで上昇し、その後減少した (図中の点線は蓄積が無いとした場合の計算値)。これは試験体に N₂O が析出、蓄積することで、溶解している N₂O の総量が減少したためであると考えられる。

また、N₂O 濃度が減少後 98ppm で安定し、この濃度以下で蓄積が進まなかったことがわかった。この結果より、蓄積速度式の K と r_{limit} が得られ、本モデルにより N₂O の蓄積挙動を再現できることを確認し

た。本条件では 56 g の蓄積が生じたことが推算された（全伝熱面に均一に蓄積すると厚さ 0.16 μm ）。なお、図 4 において溶解度（113ppm）より低い濃度で蓄積が生じているのは、実際の伝熱面での N_2O 濃度が試験体出口よりも高いためと考えられる。

4.2 考察

図 3 と図 4 を比較すると、図 4 の方が N_2O 濃度が低いにも関わらず蓄積が起こっている。これは、より圧力の低い図 4 の条件では N_2O 溶解度が小さいためと考えられる。そこで、蓄積が起こる条件を調べるために、図 5 に縦軸を溶解度比として全データをプロットした。また、図には蒸発通路へ入る液流量と蒸発量の比である循環倍率（小さいほど蒸発通路内での N_2O の濃縮度が高い⁴⁾）も示した。

図 5 から、蓄積は溶解度比が最も大きい run5 で生じていることがわかった。一方、溶解度比 0.84 (run4) では蓄積は起こらず、また溶解度比が 0.76 と若干小さいが循環倍率が 3 倍と小さな条件 (run6) でも蓄積は生じなかった。なお、DFR では溶解度比 0.001 で蓄積が生じることが報告されている²⁾。

以上の結果から、カスケード型凝縮器を用いた空気分離装置の N_2O 蓄積を防止するための N_2O 濃度管理値及び循環倍率の設計基準を得た。

5. おわりに

ASU の安全な設計・運転を行うため、カスケード型凝縮器での N_2O の濃縮・蓄積挙動を調べた。その結果、蓄積が生じる濃度は DFR よりも高く、運転時に許容できる最大濃度が溶解度と同程度として定められた浸漬式凝縮器と同様の濃度管理値で運用できることがわかった。また、設計での循環倍率の基準値策定にあたっての重要な知見を得ることができた。これらの結果から、蓄積を防止するための大容量の循環ポンプが不要となり、ASU への入熱量が減少することで液製品収率が改善され、エネルギー削減が期待できる。

当社は、今回紹介した安全及び最適化のための凝縮器の設計技術を駆使して、多様化する市場ニーズに応じて、コンパクトで省エネルギー、かつ安全な ASU を提案可能である。

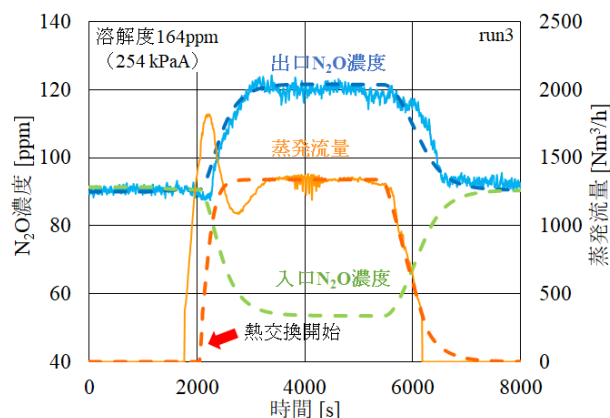


図 3 N_2O 挙動（蓄積なし）

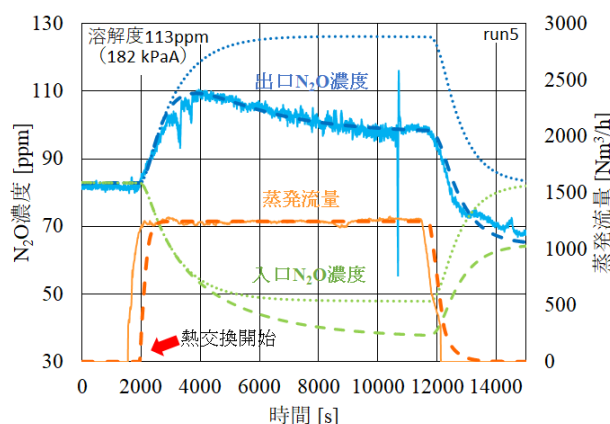


図 4 N_2O 挙動（蓄積あり）

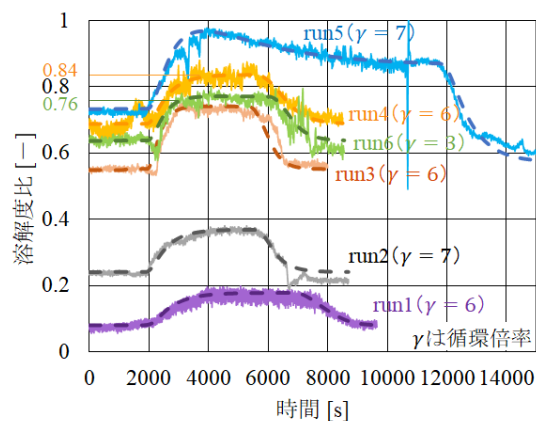


図 5 N_2O 挙動の比較

使用記号

A	有効幾何伝面	[m ²]
C	モル密度	[mol/m ³]
H	モルエンタルピー	[kJ/mol]
I	総エンタルピー	[kJ]
K	速度係数	[m/s]
L	液流量	[mol/s]
M	総物質質量	[mol]
N	蓄積量	[mol/s]
q_{ex}	交換熱量	[kW]
q_{leak}	侵入熱	[kW]
R	ガス化率	[-]
r_{limit}	蓄積限界比	[-]
t	時間	[s]
V	蒸気流量	[mol/s]
x	液組成	[-]
y	蒸気組成	[-]
z	(3)式で定義	[-]
γ	循環倍率	[-]
添字		
G	蒸気	
i	i 番の成分	
1	窒素	
2	N ₂ O	
in	入口	
L	液	
out	出口	
s	N ₂ O 溶解度	
w	加熱ガス側	

参考文献

- 1) Van Hardeveld R. M., M. J. Groeneveld, J. -Y. Lehman, D. C. Bull; "Investigation of an air separation unit explosion," *J. Loss prev. Process Lind*, 2001, 14, p167-180.
- 2) Houghton P. A., S. Sunder, A. O. Weist, T. P. Trexler; "Trace Component Accumulation in Downflow Reboilers," *Cryogenic Process Safety and Contaminations*, proceedings of 12th Intersociety Cryogenic Symposium, AIChE 2000 Spring meeting, Atlanta, 2000, p26-33.
- 3) Miller E.J., S.R.Auvil, N.F.Gates, G.M.Gates; "The Solubility of Nitrous Oxide As a Pure Solute and in Mixtures with Carbon Dioxide in Air Separation Liquids," *Cryogenic Process Safety and Contaminations*, proceedings of 12th Intersociety Cryogenic Symposium, AIChE 2000 Spring meeting, Atlanta, 2000, p18-25.
- 4) JIMGA; 空気分離装置におけるリボイラ/コンデンサの安全な運転管理指針, 改定第2版, JIMGA, 2014.