水分吸着性能を有した充填材を含む蒸留塔における同位体分離係数の予測

Estimation of Isotope Separation Factor for Distillation Tower Packed with Adsorbent Showing Water Adsorption Performance

*深田　智
九州大学

水蒸留塔に水吸着性能を持つ充填材を充填したときの蒸留塔の段分離係数を、表面更新説を使って解析し，段分離係数への各種操作変数の依存性について考察した。

キーワード：水蒸留塔、吸着剤、同位体分離係数、表面更新説、還流比

水蒸留法は，単純な分離操作で重水やトリチウム水の分離・濃縮が可能であるが，H_2O-HTO 間の 100°C での同位体分離係数が 1.03、60°C の真空蒸留操作で 1.06 程度であり、他の LPCE 等の同位体交換法に比べて小さく、最小還流比以上の条件で分離する必要が有ること，蒸発のための潜熱供給が多く必要であると予想されることから、大規模操作に向いていないと考えられて来た。他方水分吸着性材料のアルミナ、シリカ、ゼオライト等の吸着材は、水素、重水素、トリチウム水の吸着・脱離のプロセスにおいて同位体効果を有する。特に細孔内メソポーラス部に高い吸着性能を強く持つゼオライト吸着剤に比較的大きな同位体効果がある事が報告されている。そこで、従来からある水蒸留塔に吸脱着同位体効果がある吸着剤を充填した分離操作に新たに着目し，この同位体分離プロセス操作で生じると考えられるいくつかの現象について実験と解析で考察して来た。今回は 1 段あたりの同位体分離係数の操作条件に伴う変化について考察する。

蒸留塔内で、図 1 の様に上昇する蒸気流が凝縮し気液平衡が各段で生じるとともに，一部が吸着し上の段に上昇するとともに，下降する凝縮液と脱着交換し，下降流と混ざり下の段に降りる。この場合，定常状態の段分離係数αは、凝縮の効果α_{con}と吸着の効果α_{ad}を考慮し気液接触確率 p を使って，$\alpha = p\alpha_{con} + (1-p)\alpha_{ad}$ で表されるとする。p と操作変数の蒸気流量，凝縮液流量，段高さ等の関係を求めると、αが予測できる。

従来からの Lewis 二重境膜説で蒸気–凝縮液–吸着剤間の同位体分離係数の変化を予測する事は難しい。これは二重境膜説では蒸気側と凝縮液側とも定常状態濃度分布を設定し、吸脱着が定常状態に達し、蒸気凝縮液界面で平衡状態に達した後では水蒸気の濃度変化を取り込む事ができないからである。しかし、気液向流接触塔では，蒸気流と凝縮液流が向流で対向して流れ，吸着剤（充填材）表面で常に吸着と脱離が不規則に繰返される。そこで、Higbie の浸透説あるいは Danckwerts の表面更新説は、このミクロ非定常性を拡散式に取り込む事で，蒸留塔においても充填材間の気液物質移動を表現できるのではないかと考えた。表面更新説に従って，分離係数に吸着同位体効果や各操作因子がどのように関与するかを以下に解析する。

吸着剤に接触する液膜内の物質移動を A 成分モル分率 x_A の非定常拡散式 $\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2}$ で考え、初期に吸着剤が直接蒸気に接触する状態から凝縮が進み，凝縮液を通して拡散移動すると考える。$t = 0$: $x_A = x_{A,ad}$ の初期条件と$x = 0$: $x_A = x_{A,con}$ 、$x = \infty$: $x_A = x_{A,ad}$ の境界条件を設定すると，液膜表面での拡散束は，表面更新説より、$j_A = -D_L \left.\frac{\partial x_A}{\partial x}\right]_{x=0} = \sqrt{\frac{D_L}{\pi t}}\left(x_{A,con} - x_{A,ad}\right)$ と求められる。従って，蒸気–液膜–吸着剤の全平均移動束 $j_{A,m}$ は，$j_{A,m} = \left(\alpha_{con}y_{A,b} - \alpha_{ad}y_{A,ad}\right)/\left({}^{\alpha_{con}}/_{h_V} + \sqrt{{}^{\pi t}/_{D_L}}\right)$ となる。表面更新分布関数を$f(t) = e^{-st}$で表すと、同様に全平均移動束は，$j_{A,m} = \left(\alpha_{con}y_{A,b} - \alpha_{ad}y_{A,ad}\right)\Big/\left({}^{\alpha_{con}}/_{h_V} + {}^{1}/_{\sqrt{D_L s}}\right)$と求められる。

こ結果から推察される段分離係数αと蒸留操作条件（蒸気流量、還流比）との関係は，次の様になる。

(1) 段分離係数は，吸着剤を充填材にすると凝縮のみのときから変化する。この効果は，接触確率が高くなるにつれて大きくなる。
(2) (1)の効果は，蒸気–凝縮液–吸着剤間の接触確率とともに変化する。
(3) 表面更新の時間が短くなると（s が大きくなることに相当)、分離係数は凝縮の場合に近づくと考えられる。
(4) (3)の効果は，段分離係数が，HETP と同様に，還流比とともに変化する事を予測する。

現在 HTO 蒸留分離実験を実施し、各影響を測定している。

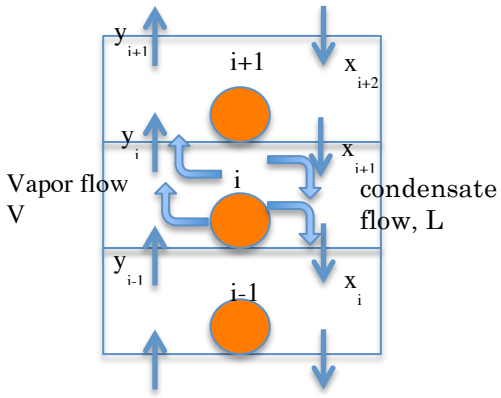


図 1　吸着と凝縮が同時に生じる蒸留塔の解析

*Satoshi Fukada
Kyushu University