

気相吸着法による窒素同位体濃縮プロセスの評価
—プロセスシミュレーションによる検討—
(核燃料サイクル開発機構業務委託報告書)



2002年3月

三菱重工業株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

2002年3月

気相吸着法による窒素同位体濃縮プロセスの評価 (核燃料サイクル開発機構業務委託報告書)

國嶋 茂* 波多野 守*
泉 順** 安武 昭典** 葛谷 博之** 朝長 成之**

要 旨

FBR 燃料サイクルにおける燃料の候補の一つとして窒化物燃料がある。窒化物燃料の実用化にあたっては、窒素-14 からの炭素-14 の生成を最小限に抑えるため、窒素-15 を高純度に濃縮した窒素ガス原料の利用が期待される。現状の高純度窒素-15 ガスは極めて高価であり、製造コストの低減に向けた同位体分離の開発研究が進められている。窒素同位体分離技術には複数種類あるが、気相吸着法の1種である圧カスイング法 (PSA) も有望な技術候補として期待されている。

本研究では、過去の PSA による窒素同位体分離実験結果をもとに、吸着剤性能として吸着平衡定数、吸着速度定数を決定し、これを入力データとして窒素-15 濃縮プロセスプロセスの第1段 PSA ユニットの窒素-15 / 窒素-14 分離のシミュレーションを行った。本シミュレーションにより窒素-15 / 窒素-14 分離における第1段 PSA の操作条件、物質収支、消費電力、吸着剤使用量等を予想し、技術的妥当性の確認及び実機概念の構築を行った。

本報告書は、三菱重工業株式会社が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：大洗工学センター システム技術開発部 核燃料工学グループ

* 三菱重工業株式会社 原子力事業本部 原子力技術センター 燃料サイクル技術課

**三菱重工業株式会社 技術本部 長崎研究所

March, 2002

Evaluation on Nitrogen Isotope Separation Process Using Pressure Swing Adsorption Technique

Shigeru KUNISHIMA*, Mamoru HATANO*, Jun IZUMI**,
Akinori YASUTAKE**, Hroyuki TSUTAYA**, and Nariyuki TOMONAGA**

Abstract

Nitride fuel is one of candidates for the fast breeder reactor fuel cycle. For a realization of nitride fuel, high purity nitrogen-15 is expected to be used as a starting nitrogen gas to minimize the transmutation of nitrogen-14 to carbon-14. As the cost of high purity nitrogen-15 is extremely expensive at the present status, R&D programs on the isotope separation to reduce the nitrogen-15 cost has been undertaken. Since several nitrogen-15 enrichment processes were developed, the pressure swing adsorption process (PSA), which is a kind of gas adsorption processes, is also expected as a feasible candidate.

In this study, the adsorption equilibrium constant and the adsorption gas rate constant of nitrogen-14 and -15 on the adsorbent were determined, using the previous results of PSA-nitrogen isotope separation.

The simulation of PSA nitrogen-15 and -14 separation at the first stage of nitrogen-15 enrichment process was undertaken, using the above mentioned adsorption property.

With the simulation result, the operational conditions, the mass balance, the electric power consumption, and, the adsorbent loading at the first stage for the nitrogen-15 and -14 separation were evaluated. An actual process concept was established with a process performance.

This work was performed by Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Nuclear Fuel Research Group, System Engineering Technology Division, O-arai Engineering Center

* Fuel Cycle Engineering Section, Nuclear System Engineering Department, Nuclear Energy Systems Engineering Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

** Nagasaki Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

目 次

1. はじめに	1
2. 窒素-15 濃縮プロセスのプロセス計算コードによる評価	2
2.1 評価の手順と手法	2
2.2 一塔操作 PSA シミュレーション(Single Column Operation)	2
2.2.1 モデル	3
(1) 平衡吸着量	3
(2) 吸着塔のモデル化	3
(3) 基礎式	4
(4) 計算の手順	4
(5) 計算に用いた入力データ	5
(a) 吸着速度定数	5
(b) 吸着平衡定数	5
2.2.2 一塔操作 PSA シミュレーション計算	5
2.2.3 結果と考察	6
(1) 吸着温度 298K における $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能	6
(2) 吸着温度 273K における $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能	7
(3) 吸着温度 323K, 373K における $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能	7
2.3 還流操作を伴う PSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離のシミュレーションによる性能予想	8
2.3.1 還流操作を伴う PSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ の単段モデル	8
(1) 基本プロセスフロー	8
(2) 物質収支	8
(3) 必要吸着剤量	10
(4) 回転機械の容量決定	10
(a) オフガス圧縮機	10
(b) 真空ポンプ	11
2.3.2 還流操作を伴う PSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離シミュレーション計算条件	11
2.3.3 結果と考察	12
(1) シミュレーション結果と物質収支	12
(2) 空塔速度と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能	12
(3) サイクル時間と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能	12
(4) 吸着温度と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能	13
(5) 並流パーシ率と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能	13
3. 窒素-15 濃縮プロセスの概念検討	15
(1) 吸着剤使用量	15
(2) 電力原単位	15
4. まとめ	16
5. 今後の課題	17
6. 参考文献	18

表・図 目次

表-2.1	$^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能推算の入力条件	18
表-2.2	Na-K-A の $^{14}\text{NH}_3-^{15}\text{NH}_3$ 2成分系における吸着物性値	19
表-2.3	単段1塔式PSAのシミュレーション条件	20
表-2.4	PSA- ^{15}N アンモニア濃縮シーケンス	21
表-2.5	単段PSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離シミュレーション計算条件	22
表-2.6a)	単段 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮シミュレーション物質収支(流量)	23
表-2.6a)	単段 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮シミュレーション物質収支(流量)(続き)	24
表-2.6b)	単段 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮シミュレーション物質収支(濃度)	25
表-2.6b)	単段 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮シミュレーション物質収支(濃度)(続き)	26
表-2.6c)	単段 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮シミュレーション物質収支($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 分離性能)	27
表-2.6c)	単段 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮シミュレーション物質収支($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 分離性能)(続き)	27
表-3.1	単段ベンチスケール機変更点	28
図-2.1	1塔式PSAシミュレーションの基本操作	29
図-2.2	1塔PSAフローシート	30
図-2.3	小型ガム試験データとPSAシミュレーションのパラメタフィッティングによる $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$ 吸着平衡定数, 吸着速度定数の決定	31
図-2.4	NH_3 物理吸着量吸着等温	32
図-2.5a)	吸着時間と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	33
図-2.5b)	層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	34
図-2.6a)	吸着時間と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	35
図-2.6b)	層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	36
図-2.7a)	吸着時間と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	37
図-2.7b)	層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	38
図-2.8a)	吸着時間と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	39
図-2.8b)	層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	40
図-2.9a)	吸着時間と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	41
図-2.9b)	層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	42
図-2.10a)	吸着時間と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	43
図-2.10b)	層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率	44
図-2.11	PSA- ^{15}N アンモニア濃縮装置	45
図-2.12	PSA- ^{15}N アンモニアシーケンス	46
図-2.13a)	空塔速度と ^{15}N 回収率, ^{15}N 濃縮率	47
図-2.13b)	空塔速度と吸着負荷, ^{15}N 電力原単位	48
図-2.14a)	^{14}N 流過率と ^{15}N 回収率, ^{15}N 濃縮率	49
図-2.14b)	^{14}N 流過率と吸着負荷, ^{15}N 電力原単位	50
図-2.15a)	吸着温度と ^{15}N 回収率, ^{15}N 濃縮率	51
図-2.15b)	吸着温度と吸着負荷, ^{15}N 電力原単位	52
図-2.16a)	並流 H^+ - Z 率と ^{15}N 回収率, ^{15}N 濃縮率	53
図-2.16b)	並流 H^+ - Z 率と吸着負荷, ^{15}N 電力原単位	54

1. はじめに

FBR 燃料サイクルにおける燃料の候補の一つとして、窒化物燃料がある。窒化物燃料の実用化にあたっては、窒素-14 からの炭素-14 の生成を最小限に抑えるため、窒素-15 を高濃度に濃縮した窒素ガス原料の利用が期待される。現状の高濃縮度窒素ガスは極めて高価であり、製造コストの低減に向けた同位体分離技術評価が進められている。窒素同位体分離技術には複数種類あるが、平成 12 年度までの試験研究により、気相吸着法（PSA 法*）が有望な技術候補として抽出されている。

* PSA 法：圧カスウィング法

本研究では、過去の気相吸着法による窒素同位体分離実験結果等をもとに、同位体分離プロセスのシミュレーション評価により高濃縮度窒素-15 を実用化規模で製造する場合のプロセス概念を構築した。

2. 窒素-15 濃縮プロセスのプロセス計算コードによる評価

2.1 評価の手順と手法

化学、熱処理を行った Na-A(Na-K-A)は、速度分離型吸着剤として $^{14}\text{NH}_3$ - $^{15}\text{NH}_3$ 2成分系において $^{14}\text{NH}_3$ 選択性を発現することが小型カラム試験 (5~20g の吸着剤を充填し PSA 条件で $^{15}\text{NH}_3$ / $^{14}\text{NH}_3$ 分離を行う) により確認されている。更にこの吸着剤を使用した PSA により NO 深冷法等の従来法に比べて遙かに小さな電力原単位での NH_3 からの $^{15}\text{NH}_3$ / $^{14}\text{NH}_3$ 分離の可能なことが示唆され、その性能は 1kg/塔程度にスケールアップしたベンチスケール試験装置による検証が必要である。しかしこの吸着剤の $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 吸着量、 $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 吸着速度は吸着剤の化学、熱処理条件及び PSA の操作条件により大きく変化するため、ベンチスケール試験のみによる最適条件の確認は非常に煩雑なものとなる。これを補うものとして、吸着塔を軸方向に任意のボックス数に分割して、吸着、脱着工程に於ける微少時間での物質移動についての差分計算を繰り返すことにより、定常状態での吸着塔軸方向及び、時間方向の塔内 $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃度、 $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 吸着量分布を求めて、 $^{15}\text{NH}_3$ / $^{14}\text{NH}_3$ 分離性能を予想する PSA シミュレーションにより迅速に評価することが考えられる。本 PSA シミュレーションでは、鈴木及び迫田が速度分離型吸着剤のシミュレーションのために作成したものを (QUICK BASIC で記述⁽¹⁾、これを当社で FORTRAN に再記述) を使用して、1 塔式 PSA の分離性能を定量的に求め、このデータを基に優れた $^{15}\text{NH}_3$ 回収性能が期待される高還流運転を行う 3 塔式 PSA (これは実機として想定される多段カスケード式分離装置の第 1 段 PSA- ^{15}N 濃縮装置に使用予定である。) による $^{15}\text{NH}_3$ / $^{14}\text{NH}_3$ 分離のシミュレーションを行う事とした。

2.2 一塔操作 PSA シミュレーション(Single Column Operation)

PSA-シミュレーションでは、吸着塔を軸方向に任意のボックス数に分割して、吸着、脱着工程に於ける微少時間での物質、熱移動についての差分計算を繰り返すことにより、定常状態での吸着塔軸方向及び、時間方向の塔内 $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃度、 $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 吸着量、温度分布等を求め、 $^{15}\text{NH}_3$ / $^{14}\text{NH}_3$ 分離性能を迅速に予想することができる。

本 PSA シミュレーションに用いたプログラムは、鈴木及び迫田が窒素吸着剤を用いた低温 PSA による空気からの酸素製造のシミュレーションのために作成したものを (QUICK BASIC で記述⁽¹⁾) を、当社で FORTRAN で再記述することによりボックス数、成分数の制限を無くし又計算速度の向上を図ったものである。

2.2.1 モデル

(1) 平衡吸着量

Na-K-A 型ゼオライトの $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$ の吸着平衡定数 β_1 , β_2 は $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$ の吸着量を q_1 , q_2 (mol/g), 気相濃度を C_1 , C_2 (mol/L) とすると, 簡易には式(2.1)で表される。

$$\beta_i = q_i / C_i \quad (2.1)$$

($i=1: ^{14}\text{NH}_3$, $i=2: ^{15}\text{NH}_3$)

しかし NH_3 のような強吸着性ガスの場合には濃度の上昇と共に飽和する傾向が見られ, 一般には式(2.1')に示される Langmuir 吸着等温式が用いられ, 本研究でも同式を採用する。

$$q_i = a_i C_i / (1 + b_i C_i) \quad (2.1')$$

($i=1: ^{14}\text{NH}_3$, $i=2: ^{15}\text{NH}_3$)

ここで式(2.2)は分圧で表記した吸着等温式であり, 式(2.3)は吸着平衡定数の温度依存性を示したものである。

$$q_i = q_{oi} a_i (P_i / RT) / (1 + b_i (P_i / RT)) \quad (2.2)$$

$$q_{oi} = q_{00i} \exp(Q_{st} i / RT) \quad (2.3)$$

(P : 気相分圧(kPa), Q_{st} : 吸着熱(J/mol), R : ガス定数(L/mol/K, J/mol/K))

(2) 吸着塔のモデル化

シミュレーションの対象としては, PSA 操作の中で最も単純な 1 塔式吸着塔による吸-脱着を繰り返して $^{14}\text{NH}_3$ から $^{15}\text{NH}_3$ を分離する工程 (single column operation) とした。

このモデルにおいては, PSA に於ける塔間均圧等の各種操作による他塔の影響を受けないため, 吸着剤の物性値と PSA 分離性能の関係を容易に把握できる。本シミュレーションでは, Langmuir 吸着平衡定数 a, b , 吸着速度定数 K_{fav} , 吸着圧力 P_a , 再生圧力 P_d , 入口ガス量 G , 吸着時間 t_a , 再生時間 t_d , 吸着温度 T を変更して本吸着剤 (Na-K-A) の PSA を用いた吸着工程での $^{15}\text{NH}_3$ の濃縮性能を予想することとした。ここでモデルを簡略化するために行った仮定は以下の 3 点である。

- ① 吸着塔は図-2.1 に示すように n 段に区分されており各段の気相, 吸着相の各々は均一混合系である。

(段数に制限はないがコンピュータの容量に依存し, 本計算では吸着塔を 8 段に分割している。)

- ② $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$ の吸着量は気相の各成分に対する Langmuir 吸着等温式で近似

し、また他の成分の分圧の影響を受けないものとしている。

③ 吸着速度は総括吸着速度定数 K_{fav} を使い線形推進力(LDF)近似によって記述されている。

(3) 基礎式

前項の仮定及び近似に基づいて基礎式を下記のように記述した。

n 番目の区分の i 成分の吸着速度は式(2.4)で記述される。

$$\gamma \frac{dq_{i,n}}{dt} = (K_{fav})_{i,n} (C_{i,n} - C^*_{i,n}) \quad (2.4)$$

ここで γ は充填密度、 C^* は吸着量と平衡な気相濃度、 K_{fav} は総括物質移動係数である。なお、本検討に使用した K_{fav} は H10 年度に実施した小型カラム試験に於ける $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 吸着量の経時変化から求めたものである。

n 区分に於ける i 成分の物質収支は、式(2.5)で表される。ここで、 G は流量、 V は区分の容積、 m は区分数である。

$$G_{n-1} \left(\frac{P_{i,n-1}}{RT_{n-1}} \right) = \left(\frac{\varepsilon V}{m} \right) \frac{d}{dt} \left(\frac{P_{i,n}}{RT_n} \right) + \left(\frac{\gamma V}{m} \right) \frac{dp_{i,n}}{dt} + G_n \left(\frac{P_{i,n}}{RT_n} \right) \quad (2.5)$$

ここで、 n 区分に於けるガス側の物質収支は流量 G_{n-1} と G_n により式(2.6)のように表される。

$$G_{n-1} \left(\frac{P_{i,n-1}}{RT_{n-1}} \right) = \frac{\gamma V}{m} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{dp_{i,n}}{dt} \right) + G_n \left(\frac{P_{i,n}}{RT_n} \right) \quad (2.6)$$

(4) 計算の手順

昇圧工程：

昇圧工程に於ける物質収支計算は、 n 番目の区分から 1 番目の区分の方向に計算を進めた。 n 番目の区分の物質収支は $n-1$ 番目の区分により与えられるので、逐次計算により入口ガス量 G_0 及び塔内圧力の上昇分 ΔP が与えられることとなる。一方、入口ガス量 G_0 は初期条件として与えられているので、繰り返し計算を行い入口ガス量が初期条件と一致するまで繰り返すことにより昇圧に必要な供給空気量、塔内圧力が判る。

吸着工程：

塔内圧力が吸着圧力 P_a に達すると吸着工程に移りここでの物質収支計算は1番目の区分から n 番目の区分の方向に進められ、 n 番目の区分から流過する $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ が求められる。

減圧工程：

減圧工程の物質収支計算は n 番目の区分から1番目の区分の方向に進められる。脱着工程では吸着圧力から大気圧までの減圧では吸着量を保持したまま気相圧力のみが瞬時に低下し、その後大気圧から再生圧力 P_d までは時間 t_d をかけて低下するとした。

以上の[昇圧] - [吸着] - [減圧] から構成される PSA による $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 分離プロセスのシミュレーション計算のフローシートを図-2.2 に示す。

(5) 計算に用いた入力データ

(a) 吸着速度定数

Na-K-A の $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ 吸着量の経時変化は、バルクのガス濃度を C_b 、表面濃度を C_s とすると式(2.7)で表される。

$$\frac{dq(t)_i}{dt} = K_{favi}(C_b - C_s) \quad (2.7)$$

式(2.7)の微分方程式を解くと、式(2.8)が得られる。

$$q_i(t) = q_{0i} a_i C_i / (1 + b_i C_i) (1 - \exp(-K_{favi} \cdot t / \beta)) \quad (2.8)$$

従って、時間 t に於ける吸着量 $q_i(t)$ を式(2.8)に代入することにより K_{favi} を求めることができる。本章では実測した吸着量 $q_{i,exp}$ と K_{favi} に基づく推算値 $q_{i,calc}$ の自乗差 $\Delta(\sum(q_{i,exp}^2 - q_{i,calc}^2))$ が最小になるように K_{favi} を最小自乗法で求めた。図-2.3 に当社において実施した小型カラム試験の結果と良く一致する K_{favi} を求めた例を示す。

(b) 吸着平衡定数

Na-K-A の $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ の吸着平衡定数は $q_{14\text{NH}_3} = q_{15\text{NH}_3}$ として別途流通法により求めた。得られた吸着温度 273~373K における吸着等温線を図-2.4 に示す。

2.2.2 一塔操作 PSA シミュレーション計算

以上の条件に基づいて、Na-K-A による PSA を使用した $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離の一塔操作 PSA シミュレーションを実施した。本シミュレーションでは PSA の実験変数である a) 吸着温度、b) 入口 (又は出口) ガス量、c) 吸着圧力、d) 再生圧力等を変更して物質収支を推算してベンチスケール試験条件を設定するとともに、ベンチスケール試験終

了後には実験結果とシミュレーションを比較することにより、今後のスケールアップの指針を得ることを目指す。

表-2.1 に $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能推算における入力条件を、表-2.2 に Na-K-A の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 吸着物性値を、表-2.3 に分離性能推算における PSA 操作条件を示す

2.2.3 結果と考察

(1) 吸着温度 298K における $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能

吸着温度 298K, 空塔速度 25cm/sec における 1 塔 PSA 操作における吸着塔出口の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 濃度, $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の経時変化を、図-2.5a)に示す。ここで、吸着塔を入口から出口まで 8 段に分割し、入口から NH_3 濃度 10vol% (残ガス He) [$^{15}\text{NH}_3/(^{14}\text{NH}_3+^{15}\text{NH}_3)$ 比 0.365%] で供給したときの塔内の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 濃度の経時変化を推算したものである。吸着開始の初期には出口には $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ とも現れないが、先ず $^{15}\text{NH}_3$ が現れ、やや遅れて $^{14}\text{NH}_3$ が現れる。これは $^{15}\text{NH}_3$ の吸着速度が $^{14}\text{NH}_3$ の吸着速度よりも小さいためである。この為 $^{15}\text{NH}_3$ が塔出口に現れた初期には $^{14}\text{NH}_3$ が塔出口に到達していないため $^{15}\text{NH}_3$ 濃度は非常に高い。ただこの時期には $^{15}\text{NH}_3$ の回収率も低いためある程度の時間の $^{15}\text{NH}_3$ 回収を続ける必要がある。 $^{15}\text{NH}_3$ 回収率の比較的大きな吸着時間 40sec における軸方向 $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 濃度, $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率分布を図-2.5b)に示す。塔入口近傍では $^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ とも飽和しているが、Z=20cm 付近から $^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ の濃度は低下し吸着帯が形成される。ただし $^{15}\text{NH}_3$ の勾配は $^{14}\text{NH}_3$ よりも緩やかなため塔後方に行くに従い $^{15}\text{NH}_3$ の濃縮が進行する。以上 1 塔 PSA シミュレーションにより $^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ の分離の可能性が示された。

次に吸着温度 298K, 空塔速度 12.5cm/sec における 1 塔 PSA 操作における吸着塔出口の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 濃度, $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の経時変化を、図-2.6a)に示し、吸着時間 120sec における軸方向 $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 濃度, $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率分布を図-2.6b)に示す。空塔速度の低下に伴い $^{15}\text{NH}_3$ の出口への到達は 60 秒を要しており、一方 $^{14}\text{NH}_3$ との出口への到達時間は広がっていない。これは吸着速度の差による分離のため吸着塔内の滞留時間が伸びると $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮には不利となるためである。

次に吸着温度 298K, 空塔速度 50cm/sec における 1 塔 PSA 操作における吸着塔出口の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 濃度, $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の経時変化を、図-2.7a)に示し、吸着時間 20sec における軸方向 $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 濃度, $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率分布を図-2.7b)に示す。空塔速度の上昇に伴い $^{15}\text{NH}_3$ の出口への到達は 20 秒と短縮しているが、 $^{14}\text{NH}_3$ との出口への到達時間は広がっていない。これは吸着速度の差による分離には有利であるが空塔速度の

上昇に伴い吸着帯の勾配が緩やかとなり $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮には不利となるためである。この為 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮に最適な吸着時間（空塔速度，層高）を設定する必要がある。化学工学的には平衡分離型吸着剤としては層高を大きくすることで2成分間の分離を進める事が出来るが，速度型分離では層高を大きくしすぎると滞留時間も伸びるため $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ の分離は進行しないこととなる。この最適条件の設定法は現在のところ確立されていない。

(2) 吸着温度 273K における $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能

吸着温度 273K，空塔速度 25cm/sec における1塔 PSA 操作における吸着塔出口の $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 濃度， $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の経時変化を，図-2.8a)に示し，吸着時間 60sec における軸方向 $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 濃度， $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率分布を図-2.8b)に示す。

$^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ の吸着帯は近接しており $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 分離は充分ではない。これは Na-K-A の 273K における $^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ の吸着速度定数に大きな差がないためである。

(3) 吸着温度 323K，373K における $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能

吸着温度 323K，373K，空塔速度 25cm/sec における1塔 PSA 操作における吸着塔出口の $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 濃度， $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の経時変化を，図-2.9a)，図-2.10a)に示し，吸着時間 50sec における軸方向 $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 濃度， $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率分布を図-2.9b)，同じく吸着時間 35sec おける軸方向 $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 濃度， $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率分布を図-2.10b)に示す。

$^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ の吸着帯は近接しており $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 分離は充分ではない。これは Na-K-A の 323K，373K における $^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ の吸着速度定数に大きな差がないためである。従って 298K 近傍で最大の $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 分離係数を与えそれよりも低温でも高温でも $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 分離が充分に進行しないことが判る。これは低温では $^{15}\text{NH}_3$ だけではなく $^{14}\text{NH}_3$ 分離の Na-K-A 窓部における立体障害が現れたためと思われる。一方高温では $^{15}\text{NH}_3$ の立体障害が低下するため $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ とも吸着されるためと思われる。

以上1塔 PSA シミュレーションにより $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ の分離過程を定量的に把握できる事が判った。このため次節の還流操作を伴う PSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離で最も重要な実験変数となる吸着開始時の $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 吸着量と吸着終了時の $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 吸着量の吸着量差である動的 $^{15}\text{NH}_3$ ， $^{14}\text{NH}_3$ 吸着量 $\Delta q^{15}\text{NH}_3$ ， $\Delta q^{14}\text{NH}_3$ を求めることが可能となった。

2.3 還流操作を伴う PSA-¹⁵NH₃/¹⁴NH₃分離のシミュレーションによる性能予想

2.3.1 還流操作を伴う PSA-¹⁵NH₃/¹⁴NH₃の単段モデル

前項では吸-脱着のみを行う1塔PSAの性能予想を検討したが、実機においては、塔間均圧、並流パーズ等の操作により濃縮効率を極力高めるような工夫がなされている。これらの操作を1塔PSA操作のシミュレーションに組み込んで数値解析を行うことは現在のPSAシミュレーション技術では困難である。これは吸着-脱着間の圧力差が大きく塔間の非定常流れを予想することが難しく、これに吸着時（及びこれに伴う吸着熱の発生）の物質移動が伴うためである。

本項ではこれらの問題を回避するため1塔PSAのデータ（動的吸着量）に基づくPSAモデルを設定しPSA-¹⁵NH₃/¹⁴NH₃分離プロセスの検討を行った。

(1) 基本プロセスフロー

PSA-¹⁵NH₃/¹⁴NH₃分離については多様な方式が想定されるが、選定した吸着剤(Na-K-A)の特性及び当社の実績、経験により図-2.11に示す基本プロセスフローを選定した。そのシーケンスを図-2.12及び表-2.4に示す。

主な構成は次の通りである。

- ① PSA-¹⁵NH₃/¹⁴NH₃分離に関しては、3塔式PSAによる循環濃縮法を採用している。従来のPSAにおける濃縮率は分離係数 $\alpha=1.1$ において1段で最高1.05倍程度であるが、本方式の採用し、吸着工程で回収した¹⁵NH₃リッチガス、及び脱着した¹⁴NH₃リッチガスを入り口に還流することにより、1段で10倍以上の濃縮が期待できる。
- ② 同じく回収工程については、通常のプロセスでは吸着工程で回収される¹⁵NH₃（最大25%程度）以外は全て脱着工程から廃棄されるが、本プロセスでは脱着工程からの¹⁴NH₃（¹⁵NH₃を含む）の還流操作により80%以上の¹⁵NH₃の回収が期待できる。

尚、本フローはあくまでもカスケード式多段濃縮プロセスの第1段であり、2段以降の物質収支については、次段階の研究で検討することとする。

(2) 物質収支

図-2.11のフローに基づいて、物質収支を設定することとする。収支計算は表-2.2に示した平衡吸着定数(Langmuir型)、吸着速度定数に基づいて実施した1塔PSAシミュレーションによりえられた動的吸着量 Δq を用いて行った。

ここで第1段3塔式PSAの物質収支の計算法を示す。

各成分の動的吸着量 $\Delta q^{15}\text{NH}_3$ 、 $\Delta q^{14}\text{NH}_3$ 、 Δq_{He} 、...は吸着圧力Pa、再生圧力Pd、サイクルタイムt、入口各成分濃度C₀、吸着温度Ta、向流パーズ率R₁、並流パーズ率

R_2 等で表される。

$\Delta q^{15}\text{NH}_3$, $\Delta q^{14}\text{NH}_3$, $\Delta q\text{He}$ は、前項で述べた1塔 PSA シミュレーションにより求められた示唆吸着量を、操作変数（吸着圧力、再生圧力、吸着時間、吸着温度...）に基づき関数化したものであり、 $f^{15}\text{NH}_3$, $f^{14}\text{NH}_3$, $f\text{He}$ 等で表される。今回の PSA では、脱着工程の $^{14}\text{NH}_3$ リッチガスに随伴して流過する $^{15}\text{NH}_3$ の損失を回避するため、図-2.12 の PSA シーケンスに示すように、一旦回収した製品を吸着塔の入口から出口にかけてパージする並流パージが用いられる。

また、図-2.12 に示した向流パージは PSA 操作の基本とも言うべきものであり、吸着工程から流過する難吸着成分の一部を減圧条件下で塔頂から塔底に向かって向流にパージして吸着成分の脱着を円滑に行うものである。この時の必要パージガス量 G_p は PSA の提唱者である Skarstrom により $G_p=R_1 \cdot G_0 \cdot Pd/Pa$ で推算できるとされている。（ここで R_1 は向流パージ率であり理論必要量と実績の比である。）

このため、これらについては他プロセスに於ける実績を基に $g^{15}\text{NH}_3(R_2)$, $g^{14}\text{NH}_3(R_2)$, $g\text{He}(R_2)$... 等で表記し、実機に於ける動的吸着量を式(3.1), (3.2), (3.3)で表すこととした。

$$\Delta q^{15}\text{NH}_3=f^{15}\text{NH}_3(Pa, Pd, T, t, C_0^{15}\text{NH}_3, R_1, Kkfav^{15}\text{NH}_3) \cdot g^{15}\text{NH}_3(R_2) \cdot g^{15}\text{NH}_3(R_3) \quad (3.1)$$

$$\Delta q^{14}\text{NH}_3=f^{14}\text{NH}_3(Pa, Pd, T, t, C_0^{14}\text{NH}_3, R_1, Kkfav^{14}\text{NH}_3) \cdot g^{14}\text{NH}_3(R_2) \cdot g^{15}\text{NH}_3(R_3) \quad (3.2)$$

$$\Delta q\text{He}=f\text{He}(Pa, Pd, T, t, C_0\text{He}, R_1, Kkfav\text{He}) \cdot g\text{He}(R_2) \cdot g\text{He}(R_3) \quad (3.3)$$

ここで吸着塔内の死容積(dead volume)のガス量を $G_{dv}^{15}\text{NH}_3$, $G_{dv}^{14}\text{NH}_3$, $G_{dv}\text{He}$ とし、1塔に充填する吸着剤量を $w(\text{kg})$ すると、脱着工程の1サイクルの各成分ガス量 $G_2^{15}\text{NH}_3(\text{m}^3\text{N}/\text{cycle})$, $G_2^{14}\text{NH}_3$, $G_2\text{He}$ は、式(3.4), (3.5), (3.6)で表される。

$$G_2^{15}\text{NH}_3=\Delta q^{15}\text{NH}_3 \cdot w+G_{dv}^{15}\text{NH}_3 \quad (3.4)$$

$$G_2^{14}\text{NH}_3=\Delta q^{14}\text{NH}_3 \cdot w+G_{dv}^{14}\text{NH}_3 \quad (3.5)$$

$$G_{2\text{total}}=G_2^{15}\text{NH}_3+G_2^{14}\text{NH}_3+G_2\text{He} \quad (3.6)$$

G_2 が求められると、入口ガス量を G_{0i} , 出口ガス量を G_{1i} とすると $G_{2i}=G_{0i}-G_{1i}$ から G_{0i} と G_{1i} を求めることが出来る。ここで $G_0^{15}\text{NH}_3$ と $G_2^{15}\text{NH}_3$ の間には

$$G_2^{15}\text{NH}_3>0.8G_0^{15}\text{NH}_3$$

とのシステム検討の前提条件が有るので、この要求を満たすように吸着剤充填量 w を

調整することとなる。これにより、1 サイクルの各成分の入口ガス量 $G_0^{15}\text{NH}_3$, $G_0^{14}\text{NH}_3$, $G_0\text{He}$, $G_0\text{total}$, 出口ガス量 $G_1^{15}\text{NH}_3$, $G_1^{14}\text{NH}_3$, $G_1\text{He}$, $G_1\text{total}$ が求められる。

なお、1 時間当たりの流量 $G_0^{15}\text{NH}_3'$, $G_0^{14}\text{NH}_3' \dots G_1^{15}\text{NH}_3'$, $G_1^{14}\text{NH}_3' \dots G_2^{15}\text{NH}_3'$, $G_2^{14}\text{NH}_3' \dots$ については1 サイクルの所要時間を t (分)とすると式(3.7), (3.8), (3.9), (3.10), (3.11), (3.12)で表される。

$$G_0^{15}\text{NH}_3' = 60/t \cdot G_0^{15}\text{NH}_3 \quad (3.7)$$

$$G_0^{14}\text{NH}_3' = 60/t \cdot G_0^{14}\text{NH}_3 \quad (3.8)$$

$$G_1^{15}\text{NH}_3' = 60/t \cdot G_1^{15}\text{NH}_3 \quad (3.9)$$

$$G_1^{14}\text{NH}_3' = 60/t \cdot G_1^{14}\text{NH}_3 \quad (3.10)$$

$$G_2^{15}\text{NH}_3' = 60/t \cdot G_2^{15}\text{NH}_3 \quad (3.11)$$

$$G_2^{14}\text{NH}_3' = 60/t \cdot G_2^{14}\text{NH}_3 \quad (3.12)$$

ここでは第 1 段吸着塔を例に物質収支の設定法を述べたが、実際には本プロセスはカスケード型の濃縮装置となっており、下流側から上流への還流操作がなされるため、次段階の研究では各吸着塔及びユニット（熱交、冷凍機、凝縮器）を数値モデル化して最適条件を見つけることとなる。

以上の手順により本装置の各種操作条件に於ける物質収支及び各段の吸着塔の必要吸着剤量を予想することができる。

(3) 必要吸着剤量

吸着剤の必要量については前述の物質収支計算により求めた。吸着剤の使用量は吸着剤 w (ton)使用したユニットでの1時間に処理可能な入口ガス量 G_0 の比で求めた。これを吸着負荷 L ($\text{m}^3\text{N}/\text{h}/\text{ton}$) とよび触媒反応器のSV値と同様に式(3.13)で示される。

$$L = G_0/W \quad (3.13)$$

(4) 回転機械の容量決定

(a) オフガス圧縮機

図-2.11 に示す様に、各段の入口には圧縮機が設置される。基本的には系外へのリーク量を最小とするため、大気圧吸着-真空再生を想定してブローレベルの圧縮機を考える。

(b) 真空ポンプ

図-2.11 に示す様に脱着工程には真空ポンプが設置される。前述した様に、大気圧

吸着-真空再生を想定しているので消費電力の80%以上を真空ポンプが消費することとなり、設備費においても大きな比重を占めると思われ慎重な選定が必要である。真空ポンプではオフガス圧縮機と違い再生工程の間に圧力が変動し、これに伴い質量流量も変動することとなる。(実流量 $S(\text{m}^3/\text{h})$ は、ほぼ一定。)

吸着塔内の再生工程の塔内圧力を $P(t)$ とすると概略、式(3.14)で表される。また、実風量を $S(\text{m}^3/\text{h})$ とすると質量流量 $G(t)$ は式(3.15)で表され、この時の真空ポンプの消費電力 $W(t)$ は式(9)で表される。

$$P(t) = P_0 \cdot \exp(-St/v) \quad (3.14)$$

ここで P_0 は脱着開始の塔内圧力、 S は真空ポンプの実風量、 v は吸着塔の相当容積で有る。

$$G(t) = S \cdot P(t) \cdot 273 / (273 + T) \quad (3.15)$$

$$W(t) = 0.0965 G(t) \cdot ((P(t)^{0.285} - 1)) / k_{\text{eff}} \quad (3.16)$$

従って真空ポンプの消費電力 $W(\text{kw})$ は式(3.17)で表される。

$$\text{Wave} = \int W(t) dt / \int dt \quad (3.17)$$

2.3.2 還流操作を伴う $\text{PSA-}^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離シミュレーション計算条件

以上の条件に基づいて、Na-K-Aによる還流操作を伴う $\text{PSA-}^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離シミュレーション計算を実施した。本シミュレーションではPSAの実験変数である a) 吸着圧力、b) 再生圧力、c) サイクルタイム、d) バッチ数、e) 空塔速度、f) 向流パーセント率、g) 並流パーセント率、h) 吸着温度を変更して物質収支の推算を実施した。

表-2.5に 還流操作を伴う $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能推算における入力条件を示す。表-2.5においてRUN-1が当社が採用している標準のPSA操作条件であり、RUN-2,3では1batchのガス量を一定に保ってサイクル時間を変更しておりRUN-1,2,3より空塔速度(滞留時間)と物質収支の関係が把握できる。RUN-4,5では空塔速度一定条件下サイクル時間を変更しており $^{15}\text{NH}_3$ 、 $^{14}\text{NH}_3$ の出口/入口濃度比が変化する。RUN-1,4,5より空塔速度と物質収支の関係が把握できる。RUN-4,5では空塔速度一定条件下サイクル時間を変更しており $^{15}\text{NH}_3$ 、 $^{14}\text{NH}_3$ の出口/入口濃度比が変化する。RUN-1,4,5より空塔速度と物質収支の関係が把握できる。RUN-6,7では空塔速度一定条件下吸着温度を変更している。RUN-1,6,7より吸着温度と物質収支の関係が把握できる。RUN1,7までは還流操作を伴わない $^{15}\text{NH}_3$ 、 $^{14}\text{NH}_3$ 分離であったがこれはベンチスケール試験以降で採用を予定している還流操作時の動的吸着量(Δ負荷とも言う)を予測するための予備検討の意味もある。RUN-8,9では空塔速度一定条件下で並流パーセント率 R_2 を変更している。並流パ

ージは本来高濃度領域の脱着濃度の向上のために用いられるが、ここではパージ出口ガスを全て原料ラインに戻しているため主として①並流パージ工程における $^{15}\text{NH}_3$ 、 $^{14}\text{NH}_3$ 分離と②難吸着成分($^{15}\text{NH}_3$)の回収を目的としている。RUN-1,8,9より吸着温度と物質収支の関係が把握できる。

2.3.3 結果と考察

(1) シミュレーション結果と物質収支

表-2.5に記載した計算条件で還流操作を伴うPSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離単段の $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能を推算した。RUN1~9の計算結果を表-2.6a(流量)、表-2.6b(濃度)、表-2.6c($^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能)に示す。

(2) 空塔速度と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能

RUN-1,2,3に対応して空塔速度を12.5~50cm/secに変更した時の、 $^{15}\text{NH}_3$ 回収率($^{15}\text{NH}_3$ 入口/出口流量比)、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率($^{15}\text{NH}_3$ 入口/出口同位体比)の変化傾向を図-2.13a)に示す。空塔速度12.5cm/secにおいて $^{15}\text{NH}_3$ 回収率は1.2%程度であるが、空塔速度の増大に伴い $^{15}\text{NH}_3$ 回収率は増大し50cm/secでは5%に達する。一方、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率は空塔速度12.5cm/secでは40倍程度であるが、50cm/secでは12倍程度に低下している。これは1塔PSAの結果がそのまま反映しており、 $^{15}\text{NH}_3$ 回収率と $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率はトレードオフの関係にあることが判る。

次に空塔速度と吸着負荷及び $^{15}\text{NH}_3$ 電力原単位を図-2.13b)に示す。空塔速度の増大に伴い吸着負荷は増大しており、一方電力原単位は低下する。 $^{15}\text{NH}_3$ 電力原単位の低下は、 $^{15}\text{NH}_3$ の回収率の増大に起因しているが、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率は低下しており最終的にはこの点を反映した評価が必要である。ここで、 $^{15}\text{NH}_3$ 回収率、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の観点から最適と思われた空塔速度25cm/secにおいて電力原単位が8kWh/g-15Nを示しており従来法に比べて十分に低い値ではあるが、電力コストを10円/kWhとすると80円/g-15Nとなりコストの低減が必要と考えられる。

(3) サイクル時間と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能

RUN-1,4,5に対応してサイクル時間を1.5~2.5分に変更するとした時の $^{14}\text{NH}_3$ 流過率($^{14}\text{NH}_3$ 出口/入口比)は、 $7.8 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-3}$ の間で変化する。ここでは、 $^{14}\text{NH}_3$ 流過率と $^{15}\text{NH}_3$ 回収率、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の関係を図-2.14a)に示す。 $^{14}\text{NH}_3$ 流過率 7.8×10^{-5} (サイクル時間1.5分)において $^{15}\text{NH}_3$ 回収率は0.75%と低値であるが流過率の増大に伴い $^{15}\text{NH}_3$ 回収率は増大し 1.2×10^{-3} (サイクル時間2.5分)では2.3%に達する。一方 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率は 7.8×10^{-5} (サイクル時間1.5分)では70倍に達するが 1.2×10^{-3}

(サイクル時間 2.5 分) では 20 倍程度に低下している。

$^{14}\text{NH}_3$ 流過率 (サイクル時間) と吸着負荷及び $^{15}\text{NH}_3$ 電力原単位 の関係を図-2.14b) に示す。 $^{14}\text{NH}_3$ 流過率の増大に伴い吸着負荷は減少しており、電力原単位も低下する。 $^{15}\text{NH}_3$ 電力原単位を低減するためには吸着剤の使用量を増大する必要のあることが示唆される。

(4) 吸着温度と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能

RUN-1,6,7 に対応して吸着温度を 273~323K で変更した時の吸着温度と $^{15}\text{NH}_3$ 回収率と $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の関係を図-2.15a) に示す。吸着温度 298K において $^{15}\text{NH}_3$ 回収率、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率とも最大値を示しこれよりも低温でも高温でも減少する。これは本吸着剤の吸着物性のうちの $^{14}\text{NH}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_3$ の吸着速度定数比 $K_{\text{fav}^{14}\text{NH}_3}/K_{\text{fav}^{15}\text{NH}_3}$ が 298K で最大値を示すためである。但しこの値は Na-K-A の K 交換率、熱処理温度、熱処理時間等による窓径の変化に依存しており吸着剤の母集団が変わると変化する可能性がある。

吸着温度と吸着負荷及び $^{15}\text{NH}_3$ 電力原単位 の関係を図-2.15b) に示す。吸着温度 298K 近傍で吸着負荷は最大値を示し、電力原単位は最小値を示す。これも吸着速度定数比 $K_{\text{fav}^{14}\text{NH}_3}/K_{\text{fav}^{15}\text{NH}_3}$ が 298K で最大値を示すためである。

(5) 並流パーシ率と $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能

RUN1~7 では通常の PSA 条件で運転したため吸着工程における $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮は良好に進行するものの $^{15}\text{NH}_3$ での回収率は 5%以下に留まり多量の NH_3 原料の必要なことが判った。アンモニアプラントのオンサイトで本装置を運転する場合はそれほど問題とはならないが、独立した運転では廃 $^{14}\text{NH}_3$ の処理が負担となる。この為 RUN-8,9 では脱着ガスを吸着工程終了後の塔に入口から導き塔内に残留する $^{15}\text{NH}_3$ を塔後方から掃気してこれを入口に戻す還流操作を検討した。

ここで並流パーシ率 R_2 は脱着ガス量を G_2 、パーシガス量を G_4 とすると式(3.19)で定義される。なお脱着工程で系外に取り出される $^{14}\text{NH}_3$ リッチガスの流量 G_3 は式(3.20)で表される。

$$R_2 = G_4/G_2 \quad (3.19)$$

$$G_3 = G_2 - G_4 \quad (3.20)$$

並流パーシ率を 0~99% で変更した時の $^{15}\text{NH}_3$ 回収率、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率との関係を図-2.16a) に示す。並流パーシ率 99% において $^{15}\text{NH}_3$ 回収率は 25% に達し、並流パーシ率 0% の時の回収率 1% に比べ著しい改善である。また、 $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮率の低下も並流パーシ率 0% の時の 90% 程度に留まり、並流パーシが同位体分離のような小さな分離係数における分離操作にとって極めて重要な事が判る。なお表-3.3b) に示す様に並流パーシ率

の増大に伴い脱着ガス中の $^{15}\text{NH}_3 / (^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NH}_3)$ 同位体比は低下しており 99%では 0.003 に低下することが予想される。

並流パーセント率と吸着負荷及び $^{15}\text{NH}_3$ 電力原単位を関係を図-2.16b)に示す。並流パーセント率の増大に伴い電力原単位は減少し並流パーセント率無しの 8.5kWh/g-15N から並流パーセント率 99%の 1kWh/g-15N へと激減し本操作の省エネルギー効果は顕著になることが予想される。一方吸着負荷は並流パーセント率無しの 300m³N/h/ton から並流パーセント率 99%の 40m³N/h/ton へと減少し並流パーセント率 99%では並流パーセント率無しの 7.5 倍の吸着剤が必要となる。但し 99%の吸着負荷 40m³N/ton は最新型の PSA-酸素の吸着負荷と同程度でありそれほど経済的に大きな負担になるとは考えにくい。この為ベンチスケール試験においては並流パーセント率を主要な $^{15}\text{NH}_3$ 濃縮技術とする検討を行うこととなる。

3. 窒素-15 濃縮プロセスの概念検討

以上の結果に基づき実規模の PSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ の機器構成を検討した。

今回の検討は多段カスケード式の PSA- $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ の第1段のみであり全体の把握は次研究となるが、全装置の設備費、変動費とも 50%以上を第1段が占めることからその経済性は重要である。

(1) 吸着剤使用量

並流パーシ率 99%において吸着負荷は $40\text{m}^3\text{N/h/ton}$ である。このことから 1ton の吸着剤 (1/3ton/塔, 3塔式) で ^{15}N を 2.5g/h 製造することとなり、年産 20kg- ^{15}N となる。

これは年産 1ton に対し 50ton の Na-K-A を必要とすることとなり従来想定した吸着剤使用量の 10 倍となる。これは従来 10 秒程度の高速 PSA を想定していたがスケールアップに伴いサイクルタイムを延長せざるを得ないこと、Na-K-A の吸着物性値として比較的分離係数の小さい値で評価したこと、並流パーシ率について最適化を行っていないこと (90%では吸着剤使用量は 99%の 1/3 となる) 等が考えられる。

(2) 電力原単位

並流パーシ率 99%において ^{15}N の電力原単位は $1\text{kWh/g-}^{15}\text{N}$ と評価されこれは従来予想した値を下回る。

以上気相吸着法を利用した $^{15}\text{NH}_3$ は吸着剤使用量で当初予想を上回り、電力原単位では当初予想を若干下回ることが予想された。次段階のベンチスケール試験装置は入口ガス量 120IN/h , 吸着剤充填量 1kg/塔 (3塔式), 装置スペース $2\times 2\times 2\text{mH}$ 程度が予想される。従来の想定と今回の検討結果に基づく変更点を表-3.1 に示す。

将来のスケールアップのためには吸着負荷の向上 (並流パーシ率の最適化) が課題となる。

4. まとめ

- ① Na-K-A の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ の吸着物性値を当社既研究で実施した小型カラム試験結果を求め、吸着温度 273~373K における吸着平衡定数 (Langmuir 型)、吸着速度定数を求めた。
- ② 従来 Henry 型吸着等温線のみ適用可能であった 1 塔式 PSA シミュレーションコードを Langmuir 型に拡張し、Na-K-A の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{H}_3$ の分離性能解析を行い各種 PSA 操作と $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ の動的吸着量の関係を求めた。
- ③ 1 塔 PSA-シミュレーションにより得られた $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ 動的吸着量に基づき還流操作 (並流パージ) を伴う 3 塔式 PSA シミュレーションを行った。並流パージ率 99% において $^{15}\text{NH}_3$ 回収率は 25%、電力原単位 1kWh/g-15N 高度な還流操作の有効が期待された。
- ④ 一方 1ton の吸着剤による $^{15}\text{NH}_3$ の年産量は 20kg 程度でありこれは従来想定した吸着剤使用量を大きく上回り吸着負荷の向上 (吸着剤使用量の削減) が今後の課題となる。

5. 今後の課題

Na-K-A の $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ の吸着物性値 (吸着平衡定数 (Langmuir 型), 吸着速度定数) 及び PSA 操作条件を入力条件として, 還流操作 (並流パージ) を伴う単段 3 塔式 PSA シミュレーションを実施し, 本プロセスによる高効率な $^{15}\text{NH}_3$ の濃縮の可能性が期待された。

この結果に基づく実用化に至る今後の課題を以下に記す。

- ①今回実施した単段 3 塔式 PSA シミュレーションに対応する単段ベンチスケール試験を実施して, シミュレーションで予想された性能の確認及び実験結果に基づく設定モデルの修正を行う。
- ②多段カスケード PSA シミュレーションにより, 実機の装置仕様及び性能の予想を行う。
- ③多段カスケード PSA シミュレーションに対応する多段ベンチスケール試験を実施し, シミュレーションで予想された性能の確認及び実験結果に基づく設定モデルの修正を行う。
- ④本プロセスの最重要技術要素である Na-K-A の $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能の工業製品としての品質管理技術の確立と分離性能の安定性を計る。
- ⑤本プロセスの経済試算を行う。
- ⑥本プロセスの成立性には直接結びつかないが, 今後の効率的な改良の指針を得るため分子シミュレーションを含めた Na-K-A の $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離機構の解明を行う。

6. 参考文献

- (1) Sakoda, A., Suzuki M., Separations Technoloy, vol.1 p73(1991c)

表-2.1 $^{15}\text{NH}_3/^{14}\text{NH}_3$ 分離性能推算の入力条件

項 目	条 件
Na-K-A ペレット直径(mm)	1.6/0.5
吸着熱(J/g/K)	0.836
ガス定圧比熱(J/mol/K)	29.2
高密度(g/L-bed)	700
吸着塔空隙率(-)	0.4
吸着平衡定数(cm^3/g) $^{14}\text{NH}_3$ $^{15}\text{NH}_3$	表-2.2 参照
吸着速度定数(sec^{-1}) $^{14}\text{NH}_3$ (1.6mm ϕ ペレット) $^{15}\text{NH}_3$ (1.6mm ϕ ペレット)	表-2.2 参照

表-2.2 Na-K-Aの $^{14}\text{NH}_3$ - $^{15}\text{NH}_3$ 2成分系における吸着物性値

温度	[K]	273	298	323	373
NH_3 Langmuir係数a	[-]	1692.79	1410.65	1007.37	576.88
NH_3 Langmuir係数b	[-]	4.47214	4.47214	2.91845	1.83662
$K_{\text{fav}}^{14}\text{NH}_3$	[1/sec]	12	12	12	12
$K_{\text{fav}}^{15}\text{NH}_3$	[1/sec]	10	5	7	9

表-2.3 単段1塔式PSAのシミュレーション条件

評価条件	吸着圧力 ; 120kPa		
	再生圧力 ; 1 kPa		
	向流パーセント ; 200%		
	吸着剤 ; Na-K-A		
	層高 ; 100cm		
評価ケース	空塔速度 (cm/sec)	吸着時間 (sec)	吸着温度 (K)
RUN 1	12.5—50	10 — 120	273
RUN 2	25	10 — 120	298
RUN 3	25	10 — 120	323
RUN 4	25	10 — 120	373

表-2.4 PSA-¹⁵Nアンモニア濃縮シーケンス

ステップ 吸着塔	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A塔	吸着	吸着	吸着	減圧	向流パージ	昇圧	並流パージ	並流パージ	並流パージ
B塔	並流パージ	並流パージ	並流パージ	吸着	吸着	吸着	減圧	向流パージ	昇圧
C塔	減圧	向流パージ	昇圧	並流パージ	並流パージ	並流パージ	吸着	吸着	吸着

表-2.5 単段PSA-¹⁵NH₃/¹⁴NH₃分離シミュレーション計算条件

RUN		1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸着圧力	[atm]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
再生圧力	[atm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
サイクルタイム	[min]	2	6	1	1.5	2.5	3	2.5	2	2
バッチ数	[batch/h]	90	30	180	120	72	60	72	90	90
塔数	[塔]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
吸着剤充填量	[ton/塔]	1	1	1	1	1	1	1	1	1
空塔速度	[cm/sec]	25	50	12.5	25	25	25	25	25	25
向流パーセント率 (R1)	[-]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
並流パーセント率 (R2)	[-]	0	0	0	0	0	0	0	0.9	0.99
吸着温度	[K]	298	298	298	298	298	273	323	298	298

表-2.6a) 単段¹⁵NH₃濃縮シミュレーション物質収支(流量)

RUN			1	2	3	4	5
吸着圧力	[atm]		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
再生圧力	[atm]		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
サイクルタイム	[min]		2	6	1	1.5	2.5
バッチ数	[batch/h]		90	30	180	120	72
塔数	[塔]		3	3	3	3	3
吸着剤充填量	[ton/塔]		1	1	1	1	1
空塔速度	[cm/sec]		25	50	12.5	25	25
向流パーセント R1	[-]		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
並流パーセント R2	[-]		0	0	0	0	0
吸着温度	[K]		298	298	298	298	298
[流量]							
原料 [00]	G00N14	[m ³ N/batch]	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
	G00N15	[m ³ N/batch]	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03
	G00HE	[m ³ N/batch]	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00
	G00T	[m ³ N/batch]	1.00E+01	1.00E+01	1.00E+01	1.00E+01	1.00E+01
吸着塔入口 [10]	G10N14	[m ³ N/batch]	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
	G10N15	[m ³ N/batch]	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03
	G10HE	[m ³ N/batch]	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00
	G10T	[m ³ N/batch]	1.00E+01	1.45E+00	1.00E+01	1.00E+01	1.00E+01
吸着塔出口 [11]	G11N14	[m ³ N/batch]	3.15E-04	2.35E-04	4.00E-03	7.41E-05	1.17E-03
	G11N15	[m ³ N/batch]	5.04E-05	4.18E-05	1.91E-04	2.60E-05	8.50E-05
	G11HE	[m ³ N/batch]	8.55E+00	8.55E+00	8.55E+00	8.55E+00	8.55E+00
	G11T	[m ³ N/batch]	8.55E+00	8.55E+00	8.55E+00	8.55E+00	8.55E+00
向流パーセント[P]	GPT(=GPHE)	[m ³ N/batch]	1.25E-01	1.25E-01	1.25E-01	1.25E-01	1.25E-01
脱着 [12]	G12N14	[m ³ N/batch]	1.00E+00	1.00E+00	9.96E-01	1.00E+00	9.99E-01
	G12N15	[m ³ N/batch]	3.55E-03	3.56E-03	3.41E-03	3.57E-03	3.52E-03
	G12HE	[m ³ N/batch]	4.50E-01	4.50E-01	4.50E-01	4.50E-01	4.50E-01
	G12T	[m ³ N/batch]	1.45E+00	1.45E+00	1.45E+00	1.45E+00	1.45E+00
¹⁴ Nリッチガス回収 [13]	G13N14	[m ³ N/batch]	1.00E+00	1.00E+00	9.96E-01	1.00E+00	9.99E-01
	G13N15	[m ³ N/batch]	3.55E-03	3.56E-03	3.41E-03	3.57E-03	3.52E-03
	G13HE	[m ³ N/batch]	4.50E-01	4.50E-01	4.50E-01	4.50E-01	4.50E-01
	G13T	[m ³ N/batch]	1.45E+00	1.45E+00	1.45E+00	1.45E+00	1.45E+00
並流パーセント入口 [14]	G14N14	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	G14N15	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	G14HE	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	G14T	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
並流パーセント出口 [15]	G15N14	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	G15N15	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	G15HE	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	G15T	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

表-2.6a) 単段¹⁵NH₃濃縮シミュレーション物質収支(流量)(続き)

RUN		6	7	8	9	
吸着圧力	[atm]	1.2	1.2	1.2	1.2	
再生圧力	[atm]	0.05	0.05	0.05	0.05	
サイクルタイム	[min]	3	2.5	2	2	
バッチ数	[batch/h]	60	72	90	90	
塔数	[塔]	3	3	3	3	
吸着剤充填量	[ton/塔]	1	1	1	1	
空塔速度	[cm/sec]	25	25	25	25	
向流パーセント R1	[-]	1.5	1.5	1.5	1.5	
並流パーセント R2	[-]	0	0	0.9	0.99	
吸着温度	[K]	273	323	298	298	
[流量]						
原料 [00]	G00N14	[m ³ N/batch]	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
	G00N15	[m ³ N/batch]	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03	3.60E-03
	G00HE	[m ³ N/batch]	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00	9.00E+00
	G00T	[m ³ N/batch]	1.00E+01	1.00E+01	1.00E+01	1.00E+01
吸着塔入口 [10]	G10N14	[m ³ N/batch]	1.00E+00	1.00E+00	5.01E+00	2.27E+01
	G10N15	[m ³ N/batch]	3.60E-03	3.60E-03	1.74E-02	6.90E-02
	G10HE	[m ³ N/batch]	9.00E+00	9.00E+00	9.46E+00	9.47E+00
	G10T	[m ³ N/batch]	1.00E+01	1.00E+01	2.36E+01	7.52E+01
吸着塔出口 [11]	G11N14	[m ³ N/batch]	6.48E-03	5.24E-03	1.58E-03	7.14E-03
	G11N15	[m ³ N/batch]	4.50E-05	3.85E-05	2.44E-04	9.66E-04
	G11HE	[m ³ N/batch]	8.55E+00	8.55E+00	8.99E+00	9.00E+00
	G11T	[m ³ N/batch]	8.55E+00	8.55E+00	1.81E+01	5.20E+01
向流パーセント[P]	GPT(=GPHE)	[m ³ N/batch]	1.25E-01	1.25E-01	2.95E-01	9.40E-01
脱着 [12]	G12N14	[m ³ N/batch]	9.94E-01	9.95E-01	9.97E+00	4.51E+01
	G12N15	[m ³ N/batch]	3.56E-03	3.56E-03	3.35E-02	1.33E-01
	G12HE	[m ³ N/batch]	4.50E-01	4.50E-01	4.73E-02	4.73E-02
	G12T	[m ³ N/batch]	1.45E+00	1.45E+00	1.01E+01	4.53E+01
¹⁴ Nリッチガス回収 [13]	G13N14	[m ³ N/batch]	9.94E-01	9.95E-01	9.97E-01	4.51E-01
	G13N15	[m ³ N/batch]	3.56E-03	3.56E-03	3.35E-03	1.33E-03
	G13HE	[m ³ N/batch]	4.50E-01	4.50E-01	4.73E-03	4.73E-04
	G13T	[m ³ N/batch]	1.45E+00	1.45E+00	1.01E+00	4.53E-01
並流パーセント入口 [14]	G14N14	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	8.97E+00	4.46E+01
	G14N15	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	3.02E-02	1.31E-01
	G14HE	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	4.26E-02	4.69E-02
	G14T	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	9.05E+00	4.48E+01
並流パーセント出口 [15]	G15N14	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	4.01E+00	2.22E+01
	G15N15	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	1.38E-02	6.67E-02
	G15HE	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	4.69E-01	4.73E-01
	G15T	[m ³ N/batch]	0.00E+00	0.00E+00	1.36E+01	6.69E+01

表-2.6b) 単段¹⁵NH₃濃縮シミュレーション物質収支(濃度)

RUN		1	2	3	4	5	
吸着圧力	[atm]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
再生圧力	[atm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
サイクルタイム	[min]	2	6	1	1.5	2.5	
ハッチ数	[batch/h]	90	30	180	120	72	
塔数	[塔]	3	3	3	3	3	
吸着剤充填量	[ton/塔]	1	1	1	1	1	
空塔速度	[cm/sec]	25	50	12.5	25	25	
向流パーセント R1	[-]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
並流パーセント R2	[-]	0	0	0	0	0	
吸着温度	[K]	298	298	298	298	298	
[濃度]							
原料 [00]	COON14	[-]	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-01
	COON15	[-]	3.60E-04	3.60E-04	3.60E-04	3.60E-04	3.60E-04
	COOHE	[-]	9.00E-01	9.00E-01	9.00E-01	9.00E-01	9.00E-01
	COON15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03
吸着塔入口 [10]	C10N14	[-]	1.00E-01	6.88E-01	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-01
	C10N15	[-]	3.60E-04	2.48E-03	3.60E-04	3.60E-04	3.60E-04
	C10HE	[-]	9.00E-01	6.19E+00	9.00E-01	9.00E-01	9.00E-01
	C10N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03
吸着塔出口 [11]	C11N14	[-]	3.69E-05	2.75E-05	4.68E-04	8.67E-06	1.37E-04
	C11N15	[-]	5.90E-06	4.89E-06	2.23E-05	3.04E-06	9.94E-06
	C11HE	[-]	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
	C11N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	1.38E-01	1.51E-01	4.55E-02	2.59E-01	6.77E-02
脱着 [12]	C12N14	[-]	6.88E-01	6.88E-01	6.87E-01	6.88E-01	6.88E-01
	C12N15	[-]	2.44E-03	2.45E-03	2.35E-03	2.46E-03	2.42E-03
	C12HE	[-]	3.10E-01	3.10E-01	3.10E-01	3.10E-01	3.10E-01
	C12N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.54E-03	3.55E-03	3.41E-03	3.56E-03	3.51E-03
¹⁴ Nリッチガス回収 [13]	C13N14	[-]	6.88E-01	6.88E-01	6.87E-01	6.88E-01	6.88E-01
	C13N15	[-]	2.44E-03	2.45E-03	2.35E-03	2.46E-03	2.42E-03
	C13HE	[-]	3.10E-01	3.10E-01	3.10E-01	3.10E-01	3.10E-01
	C13N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.54E-03	3.55E-03	3.41E-03	3.56E-03	3.51E-03
並流パーセント入口 [14]	C14N14	[-]					
	C14N15	[-]					
	C14HE	[-]					
	C14N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]					
並流パーセント出口 [15]	C15N14	[-]					
	C15N15	[-]					
	C15HE	[-]					
	C15N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]					

表-2.6b) 単段¹⁵NH₃濃縮シミュレーション物質収支(濃度)(続き)

RUN		6	7	8	9	
吸着圧力	[atm]	1.2	1.2	1.2	1.2	
再生圧力	[atm]	0.05	0.05	0.05	0.05	
サイクルタイム	[min]	3	2.5	2	2	
バッチ数	[batch/h]	60	72	90	90	
塔数	[塔]	3	3	3	3	
吸着剤充填量	[ton/塔]	1	1	1	1	
空塔速度	[cm/sec]	25	25	25	25	
向流パーセント R1	[-]	1.5	1.5	1.5	1.5	
並流パーセント R2	[-]	0	0	0.9	0.99	
吸着温度	[K]	273	323	298	298	
[濃度]						
原料 [00]	C00N14	[-]	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-01
	C00N15	[-]	3.60E-04	3.60E-04	3.60E-04	3.60E-04
	C00HE	[-]	9.00E-01	9.00E-01	9.00E-01	9.00E-01
	C00N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03	3.59E-03
吸着塔入口 [10]	C10N14	[-]	1.00E-01	1.00E-01	2.12E-01	3.01E-01
	C10N15	[-]	3.60E-04	3.60E-04	7.39E-04	9.17E-04
	C10HE	[-]	9.00E-01	9.00E-01	4.01E-01	1.26E-01
	C10N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.59E-03	3.59E-03	3.47E-03	3.04E-03
吸着塔出口 [11]	C11N14	[-]	7.58E-04	6.13E-04	8.73E-05	1.37E-04
	C11N15	[-]	5.26E-06	4.50E-06	1.35E-05	1.86E-05
	C11HE	[-]	9.99E-01	9.99E-01	4.97E-01	1.73E-01
	C11N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	6.90E-03	7.30E-03	1.34E-01	1.19E-01
脱着 [12]	C12N14	[-]	6.87E-01	6.87E-01	9.92E-01	9.96E-01
	C12N15	[-]	2.46E-03	2.46E-03	3.33E-03	2.93E-03
	C12HE	[-]	3.11E-01	3.11E-01	4.71E-03	1.05E-03
	C12N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.57E-03	3.57E-03	3.35E-03	2.94E-03
¹⁴ Nリッチガス回収 [13]	C13N14	[-]	6.87E-01	6.87E-01	9.92E-01	9.96E-01
	C13N15	[-]	2.46E-03	2.46E-03	3.33E-03	2.93E-03
	C13HE	[-]	3.11E-01	3.11E-01	4.71E-03	1.05E-03
	C13N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]	3.57E-03	3.57E-03	3.35E-03	2.94E-03
並流パーセント入口 [14]	C14N14	[-]			9.92E-01	9.96E-01
	C14N15	[-]			3.33E-03	2.93E-03
	C14HE	[-]			4.71E-03	1.05E-03
	C14N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]			3.35E-03	2.94E-03
並流パーセント出口 [15]	C15N14	[-]			2.95E-01	3.32E-01
	C15N15	[-]			1.02E-03	9.98E-04
	C15HE	[-]			3.45E-02	7.07E-03
	C15N15/(¹⁵ N+ ¹⁴ N)	[-]			3.44E-03	3.00E-03

表-2.6c) 単段¹⁵NH₃濃縮シミュレーション物質収支(¹⁴N/¹⁵N分離性能)

RUN		1	2	3	4	5
吸着圧力	[atm]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
再生圧力	[atm]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
サイクルタイム	[min]	2	6	1	1.5	2.5
バッチ数	[batch/h]	90	30	180	120	72
塔数	[塔]	3	3	3	3	3
吸着剤充填量	[ton/塔]	1	1	1	1	1
空塔速度	[cm/sec]	25	50	12.5	25	25
向流パーセント R1	[-]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
並流パーセント R2	[-]	0	0	0	0	0
吸着温度	[K]	298	298	298	298	298
N15回収率	[-]	1.40E-02	1.16E-02	5.30E-02	7.21E-03	2.36E-02
N15濃縮率	[-]	3.85E+01	4.21E+01	1.27E+01	7.23E+01	1.89E+01
吸着負荷	[m ³ N/h/ton]	300	100	600	400	240
ブロー原単位	[kWh/m ³ N]	6.86E-03	6.86E-03	6.86E-03	6.86E-03	6.86E-03
ブロー電力	[kW]	6.86E-02	9.97E-03	6.86E-02	6.86E-02	6.86E-02
真空ポンプ原単位	[kWh/m ³ N]	2.00E-01	2.00E-01	2.00E-01	2.00E-01	2.00E-01
真空ポンプ電力	[kW]	2.91E-01	2.91E-01	2.90E-01	2.91E-01	2.91E-01
合計電力	[kW]	2.69E-01	2.10E-01	2.69E-01	2.69E-01	2.69E-01
N15原単位	[kWh/m ³ N]	5333.881	5032.925	1408.95	10357.05	3164.166
N15原単位	[kWh/g-N15]	7.965262	7.515835	2.104031	15.46653	4.725155

表-2.6c) 単段¹⁵NH₃濃縮シミュレーション物質収支(¹⁴N/¹⁵N分離性能)(続き)

RUN		6	7	8	9
吸着圧力	[atm]	1.2	1.2	1.2	1.2
再生圧力	[atm]	0.05	0.05	0.05	0.05
サイクルタイム	[min]	3	2.5	2	2
バッチ数	[batch/h]	60	72	90	90
塔数	[塔]	3	3	3	3
吸着剤充填量	[ton/塔]	1	1	1	1
空塔速度	[cm/sec]	25	25	25	25
向流パーセント R1	[-]	1.5	1.5	1.5	1.5
並流パーセント R2	[-]	0	0	0.9	0.99
吸着温度	[K]	273	323	298	298
N15回収率	[-]	1.25E-02	1.07E-02	6.78E-02	2.68E-01
N15濃縮率	[-]	1.92E+00	2.03E+00	3.73E+01	3.32E+01
吸着負荷	[m ³ N/h/ton]	200	240	127	40
ブロー原単位	[kWh/m ³ N]	6.86E-03	6.86E-03	6.86E-03	6.86E-03
ブロー電力	[kW]	6.86E-02	6.86E-02	1.62E-01	5.16E-01
真空ポンプ原単位	[kWh/m ³ N]	2.00E-01	2.00E-01	2.00E-01	2.00E-01
真空ポンプ電力	[kW]	2.90E-01	2.90E-01	2.01E+00	9.06E+00
合計電力	[kW]	2.69E-01	2.69E-01	3.62E-01	7.17E-01
N15原単位	[kWh/m ³ N]	5973.946	6978.909	1483.461	741.4124
N15原単位	[kWh/g-N15]	8.921093	10.42184	2.215302	1.107176

表-3.1 単段ベンチスケール機変更点

	従来想定	本検討結果
吸着塔数 (塔)	2	3
吸着剤粒径 (mmφ)	1.6	1.6
向流パーシ率 R1 (-)	1.5	1.5
並流パーシ率 R2 (-)	0	0~0.9
吸着時間(sec/batch)	10~480	30~180

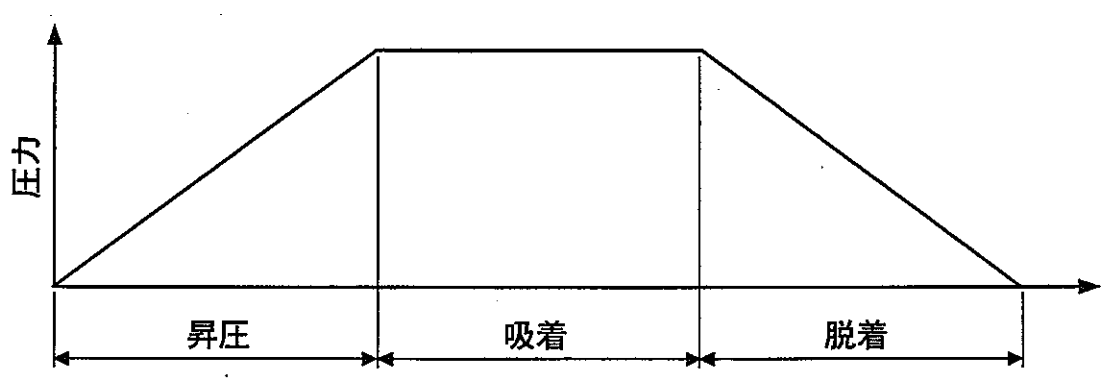
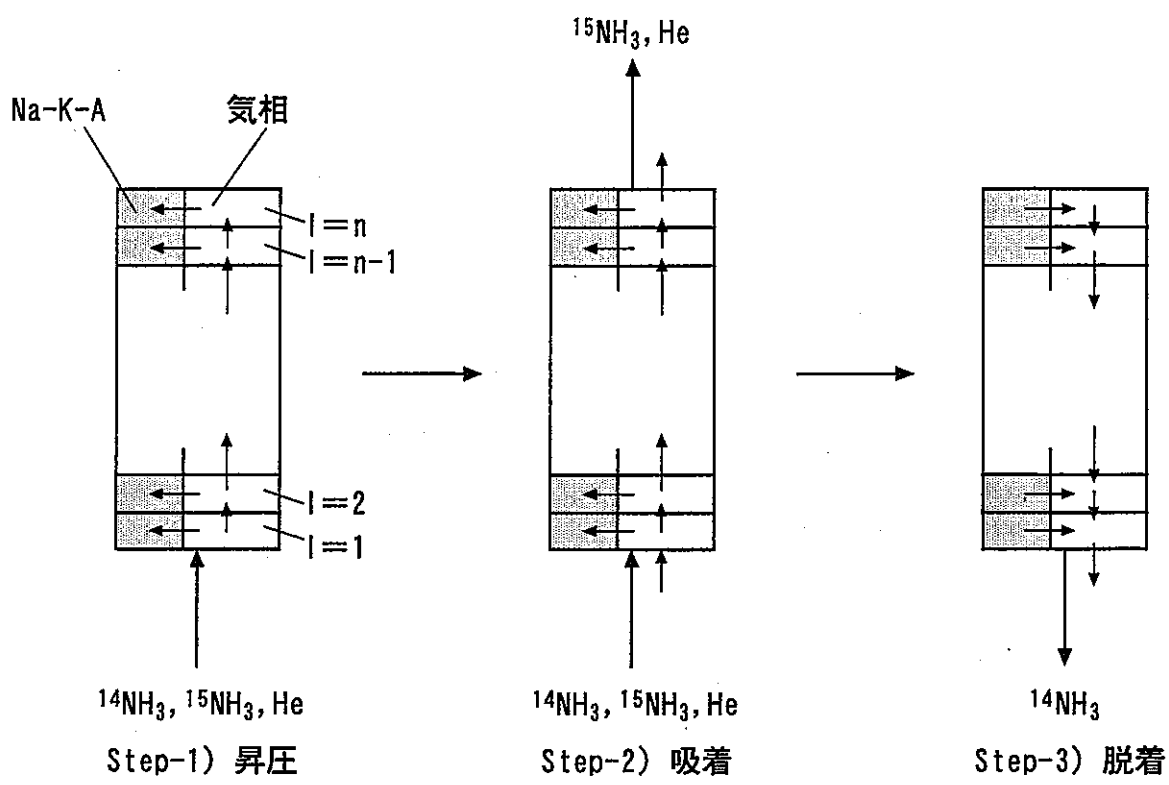


図-2.1 1塔式 PSA シミュレーションの基本操作

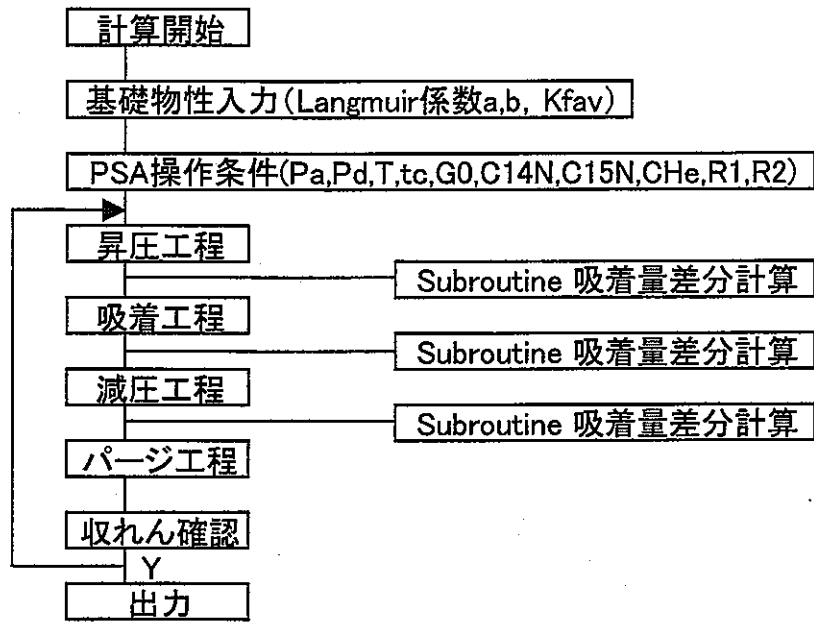


図-2.2 1塔 PSA フローシート

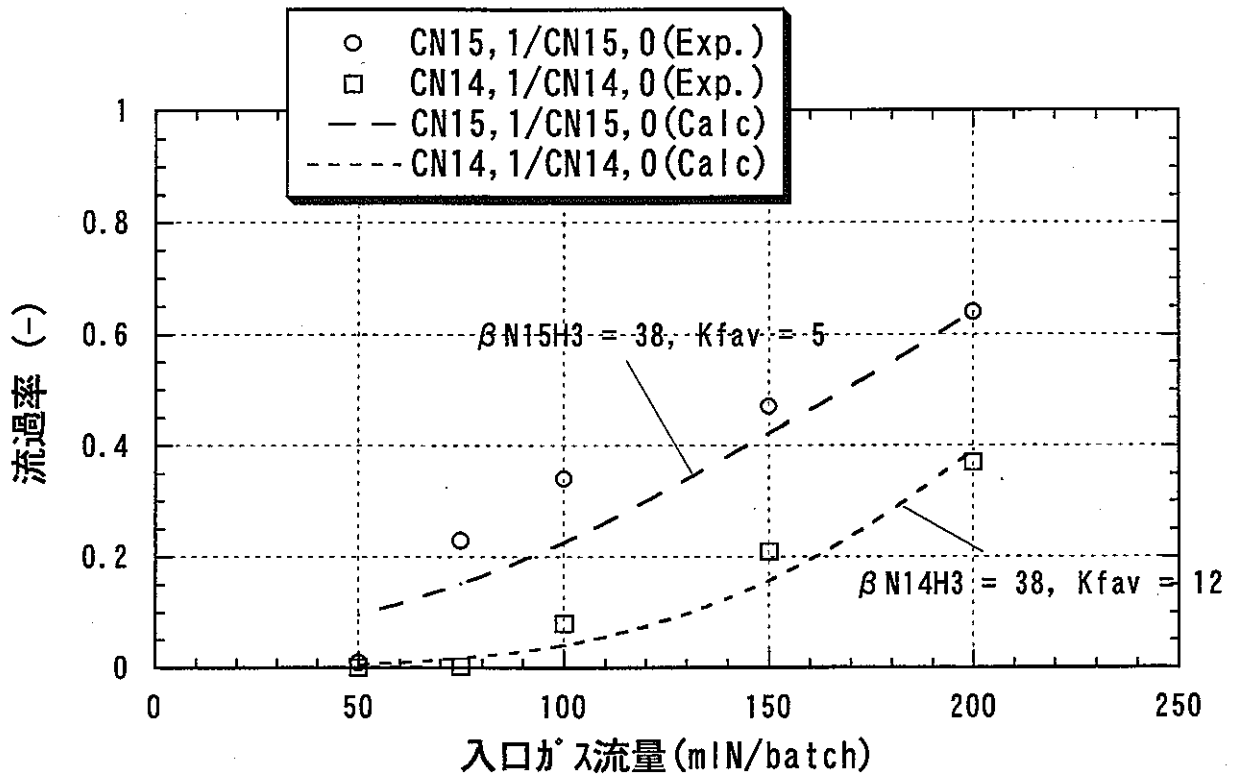


図-2.3 小型カラム試験データとPSAシミュレーションのパラメータフィッティングによる¹⁴NH₃ and ¹⁵NH₃吸着平衡定数, 吸着速度定数の決定
 (温度; 298 K, 空塔速度; 6cm/sec, 吸着時間; 10-40 seconds, 吸着剤; Na-K-A)
 * Na-K-AのN14H3 吸着平衡定数は N15H3よりも大きい可能性が残っている。
 ($\beta_{N14H3} > \beta_{N15H3}$)

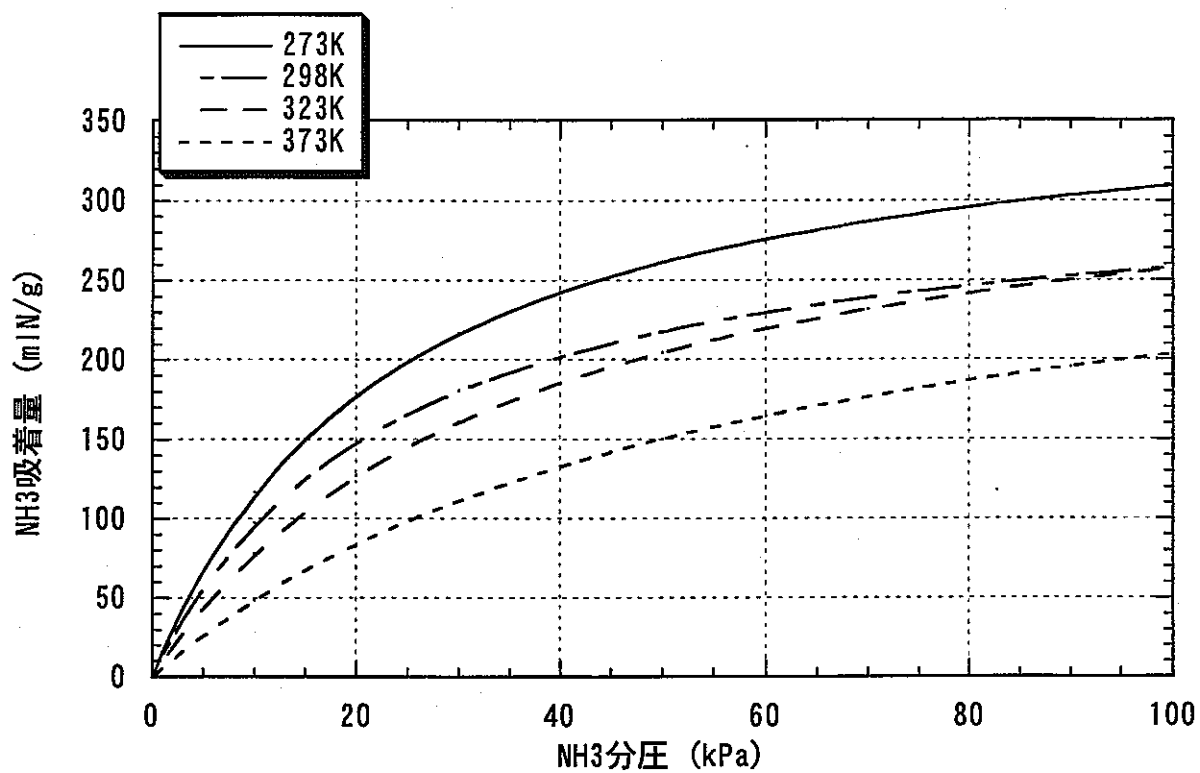


图-2.4 NH₃物理吸着量吸着等温线
吸着剂 Na-K-A

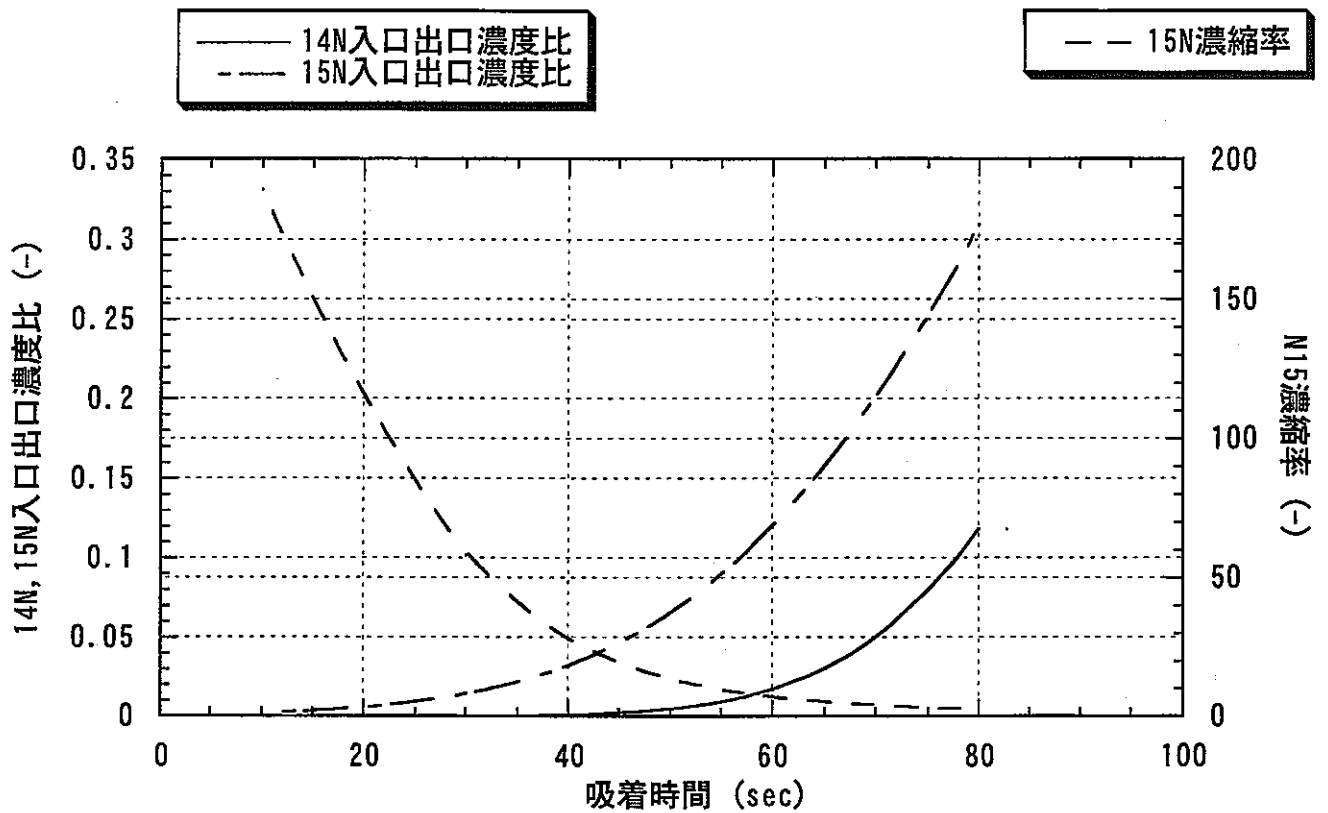


図-2.5a) 吸着時間と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 層高 100cm, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 298K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

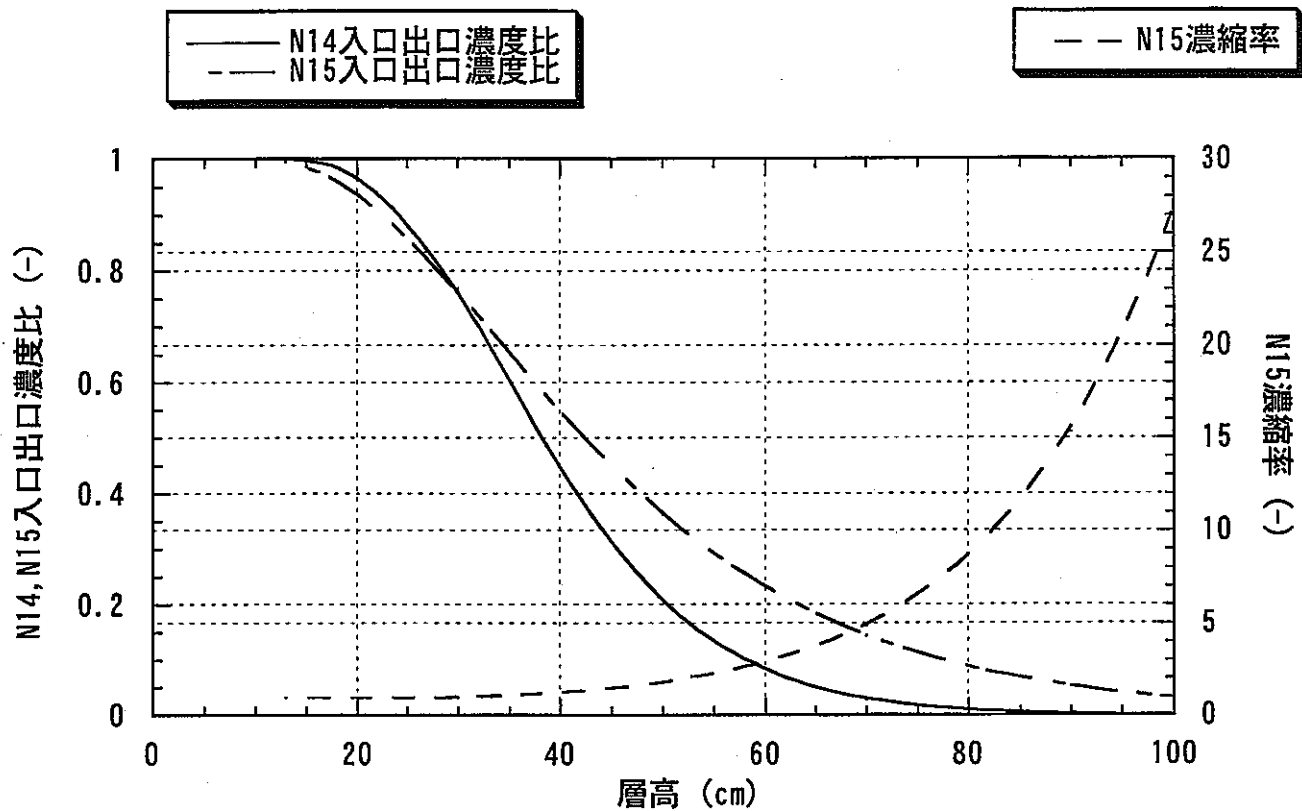


図-2.5b) 層高と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 吸着時間 40sec, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 298K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口N15/(N14+N15)濃度比 0.0036

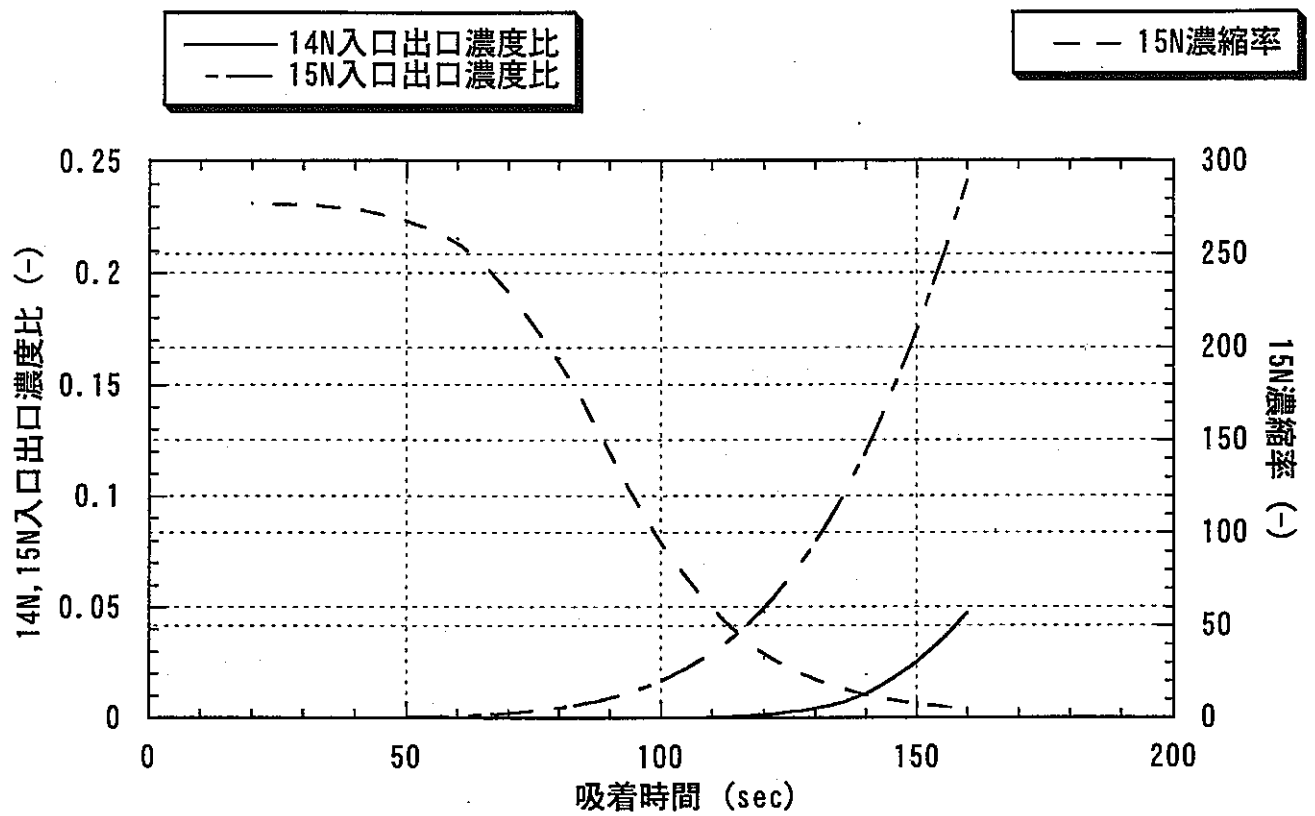


图-2.6a) 吸着時間と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 層高 100cm, 空塔速度 12.5cm/sec, 吸着温度 298K
 吸着剂 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

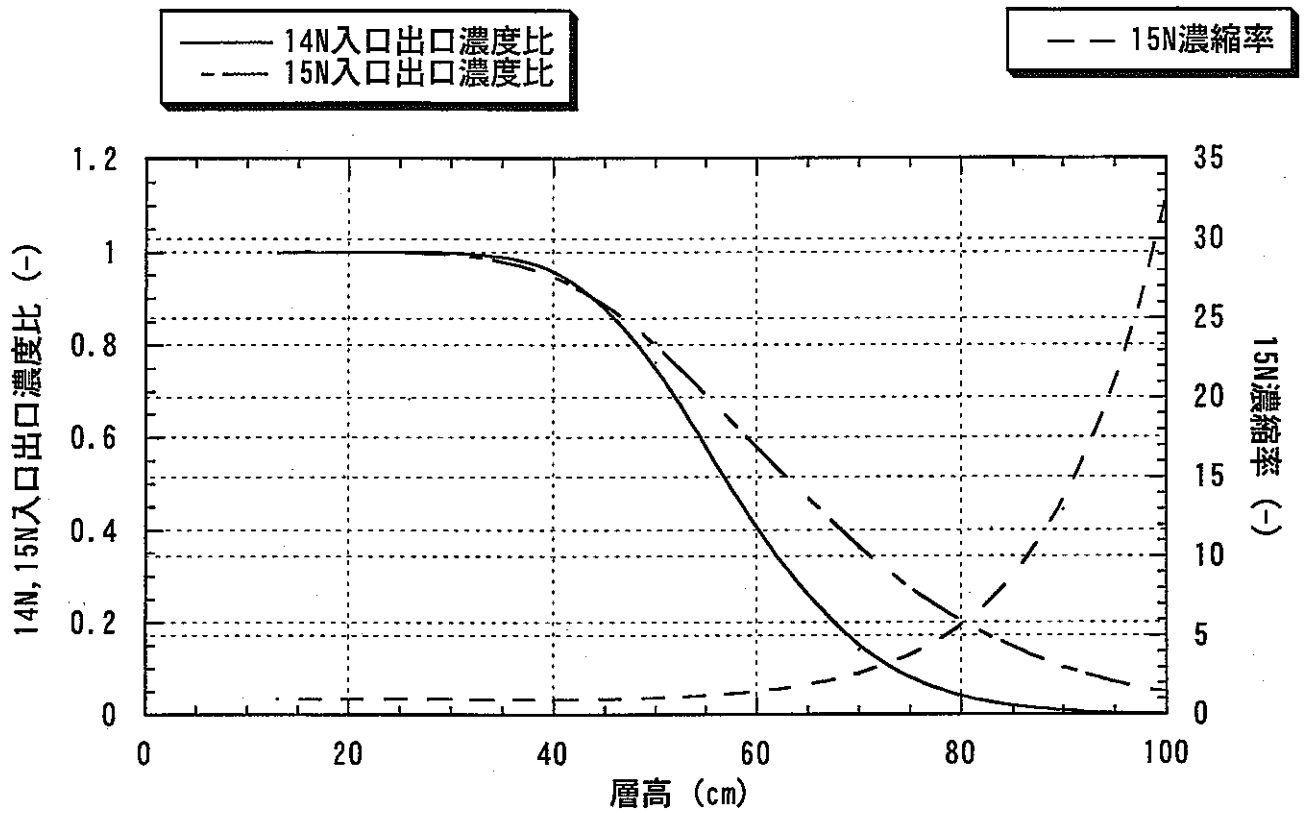


図-2.6b) 層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率
 吸着時間 120sec, 空塔速度 12.5cm/sec, 吸着温度 298K
 吸着剤 Na-K-A, 入口 NH_3 濃度 10vol%, He 90vol%
 入口 $^{15}\text{N}/(^{14}\text{N}+^{15}\text{N})$ 濃度比 0.0036

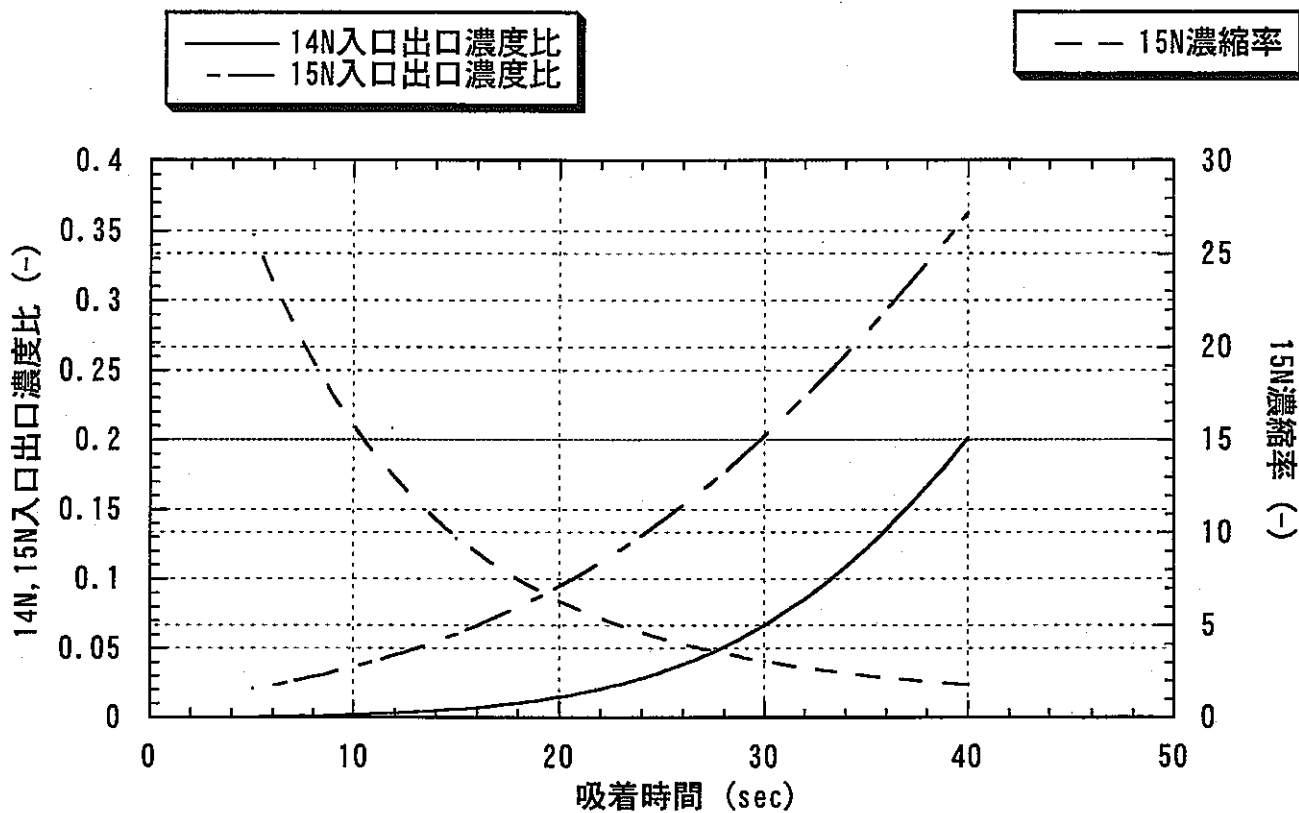


図-2.7a) 吸着時間と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 層高 100cm, 空塔速度 50cm/sec, 吸着温度 298K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

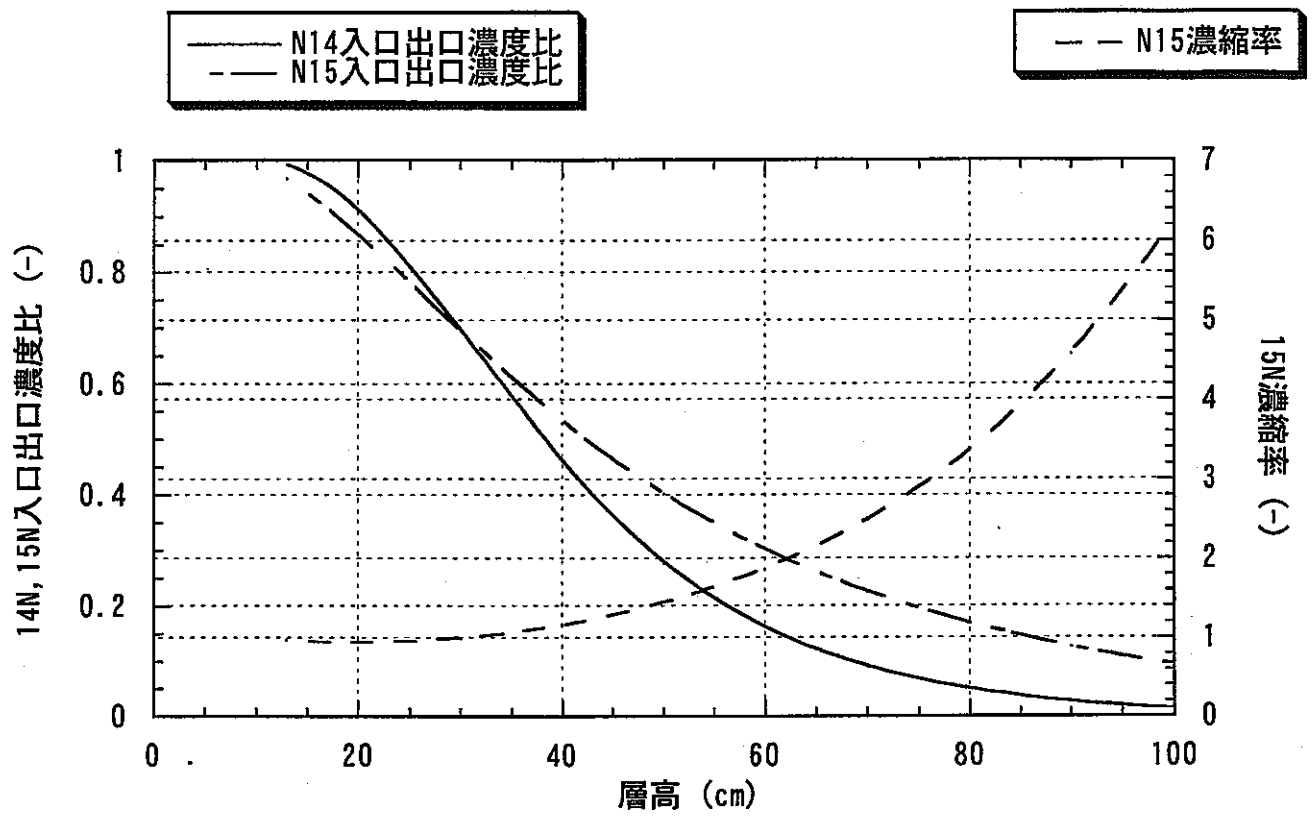


圖-2.7b) 層高と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 吸着時間 20sec, 空塔速度 50cm/sec, 吸着温度 298K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

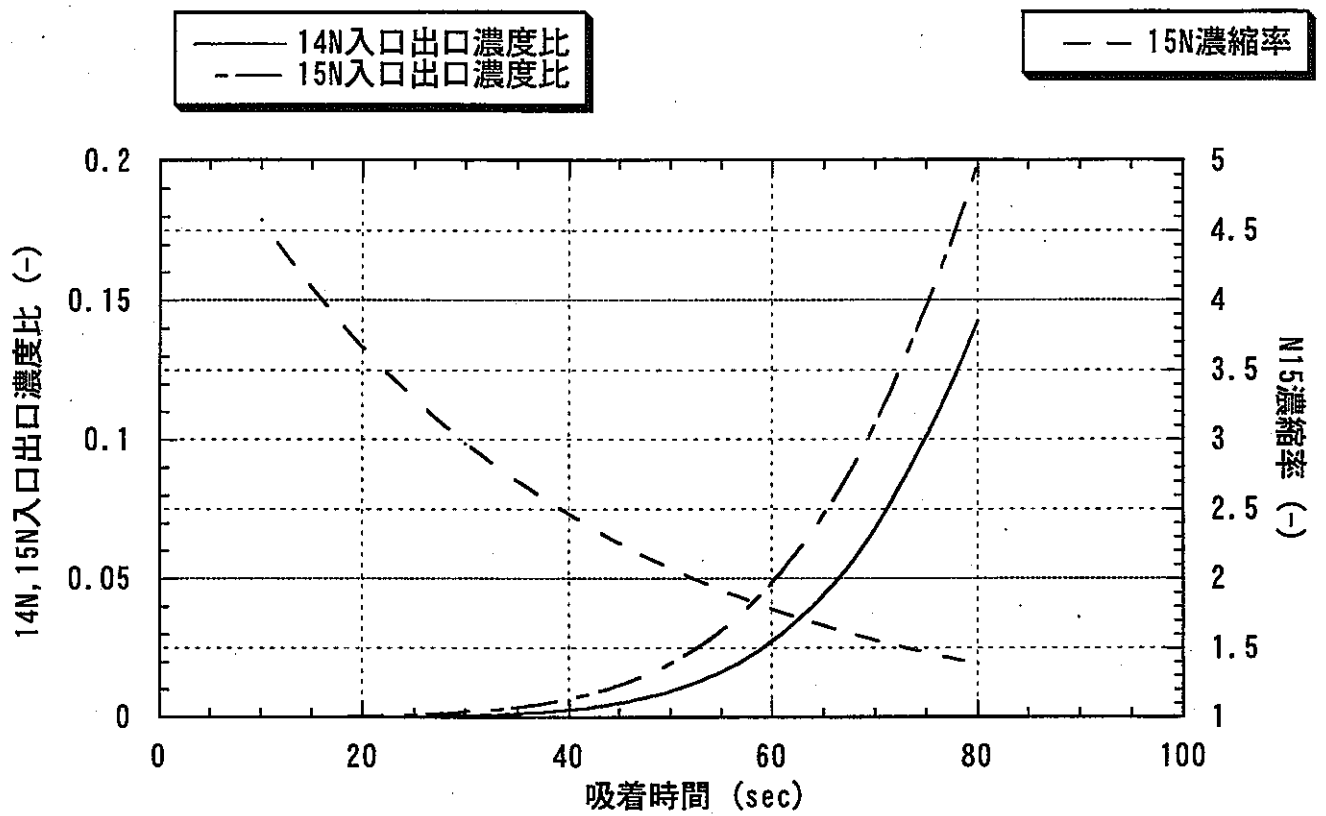


図-2.8a) 吸着時間と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 層高 100cm, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 273K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

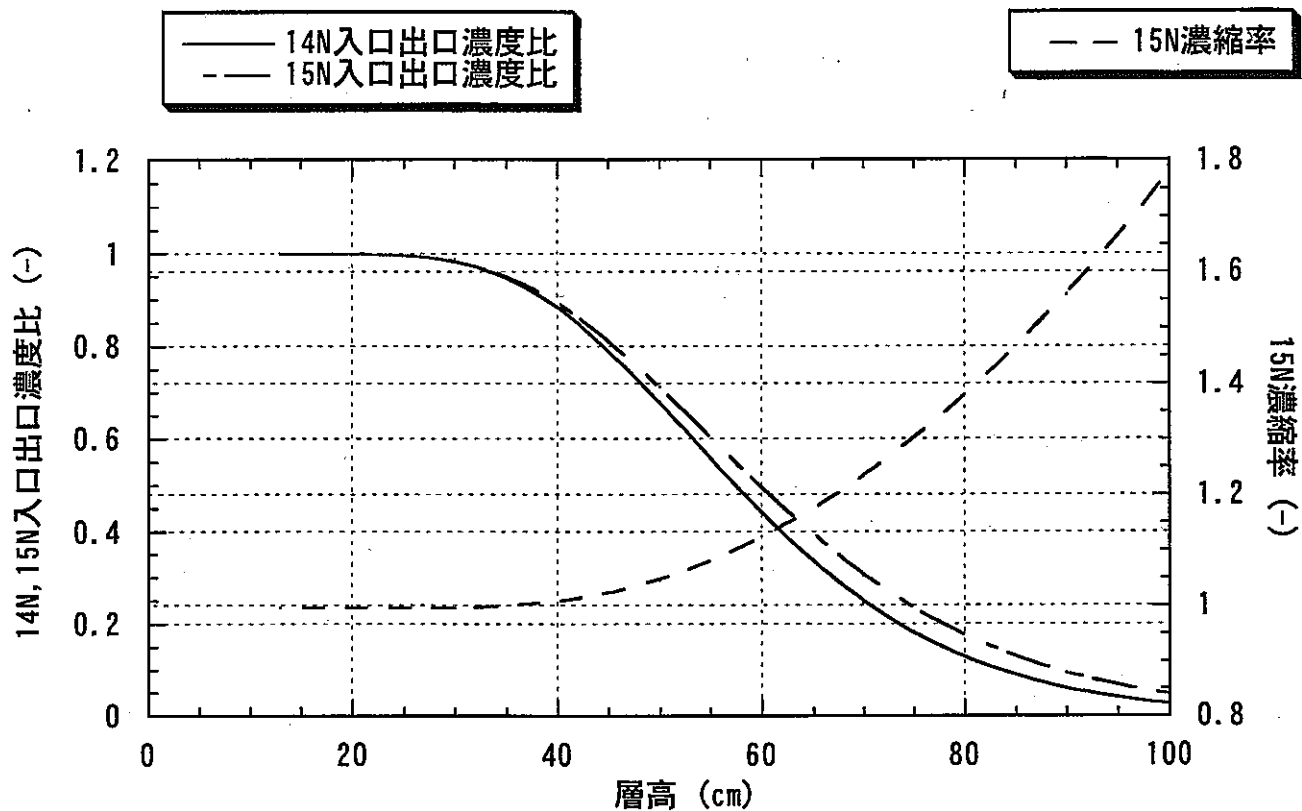


図-2.8b) 層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率
 吸着時間 60sec, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 273K
 吸着剤 Na-K-A, 入口 NH_3 濃度 10vol%, He 90vol%
 入口 $^{15}\text{N}/(^{14}\text{N}+^{15}\text{N})$ 濃度比 0.0036

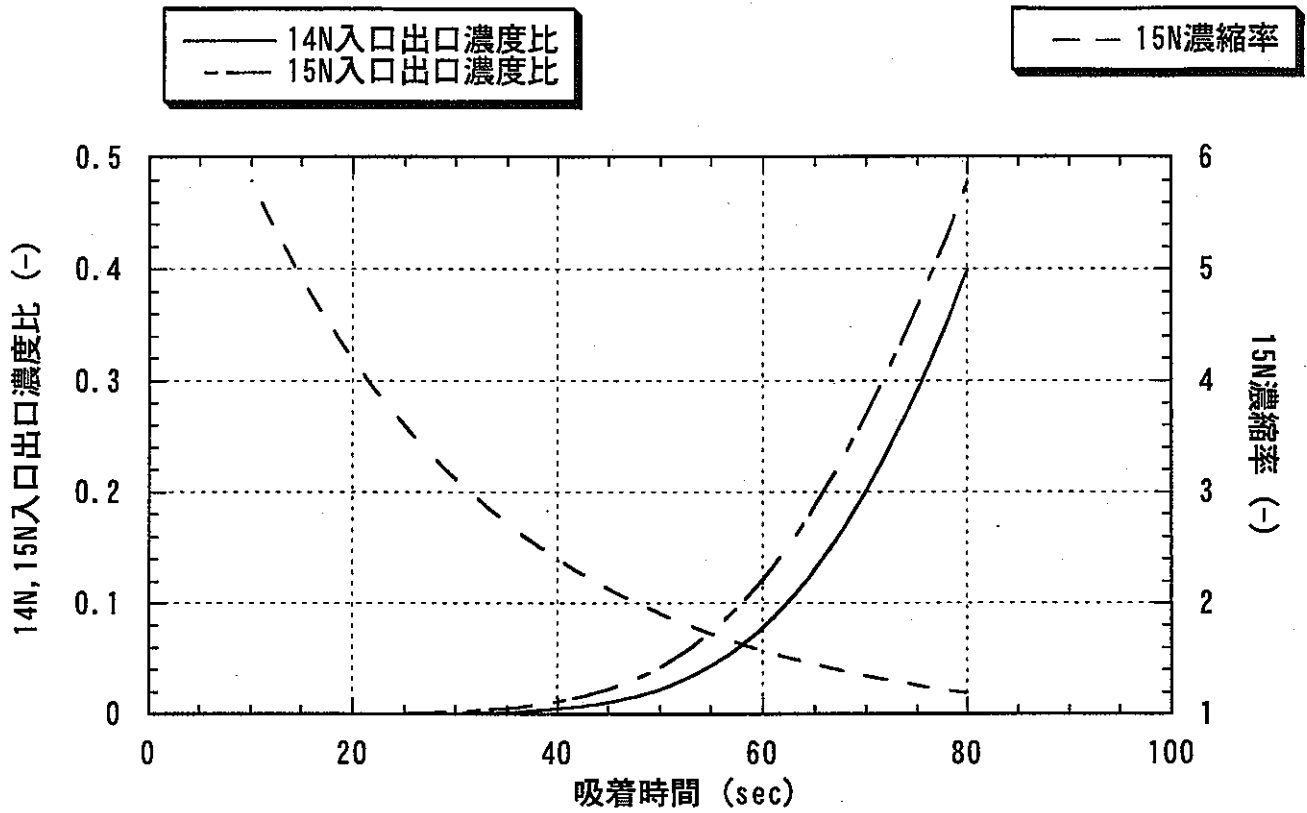


図-2.9a) 吸着時間と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 層高 100cm, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 323K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

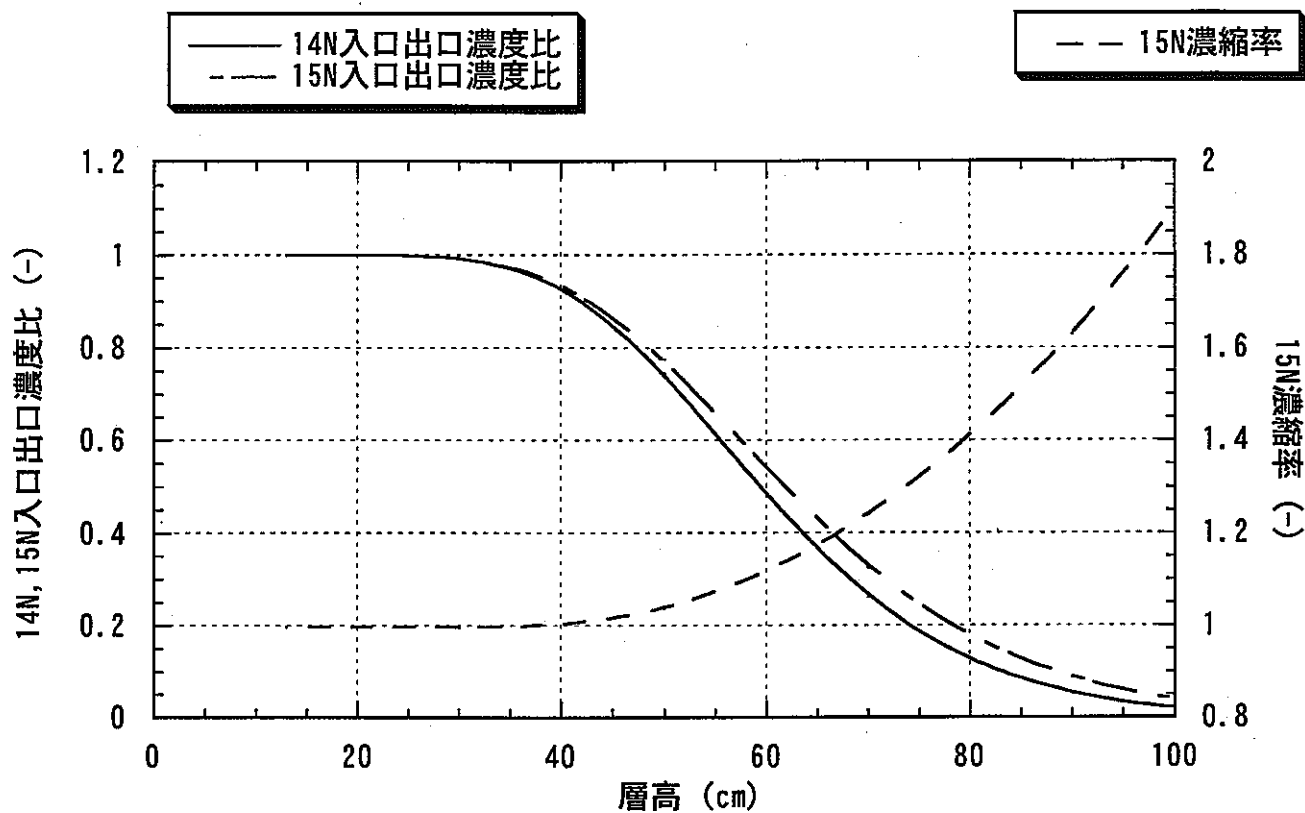


図-2.9b) 層高と塔出口 ^{14}N , ^{15}N 入口出口比, ^{15}N 濃縮率
 吸着時間 50sec, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 323K
 吸着剤 Na-K-A, 入口 NH_3 濃度 10vol%, He 90vol%
 入口 $^{15}\text{N}/(^{14}\text{N}+^{15}\text{N})$ 濃度比 0.0036

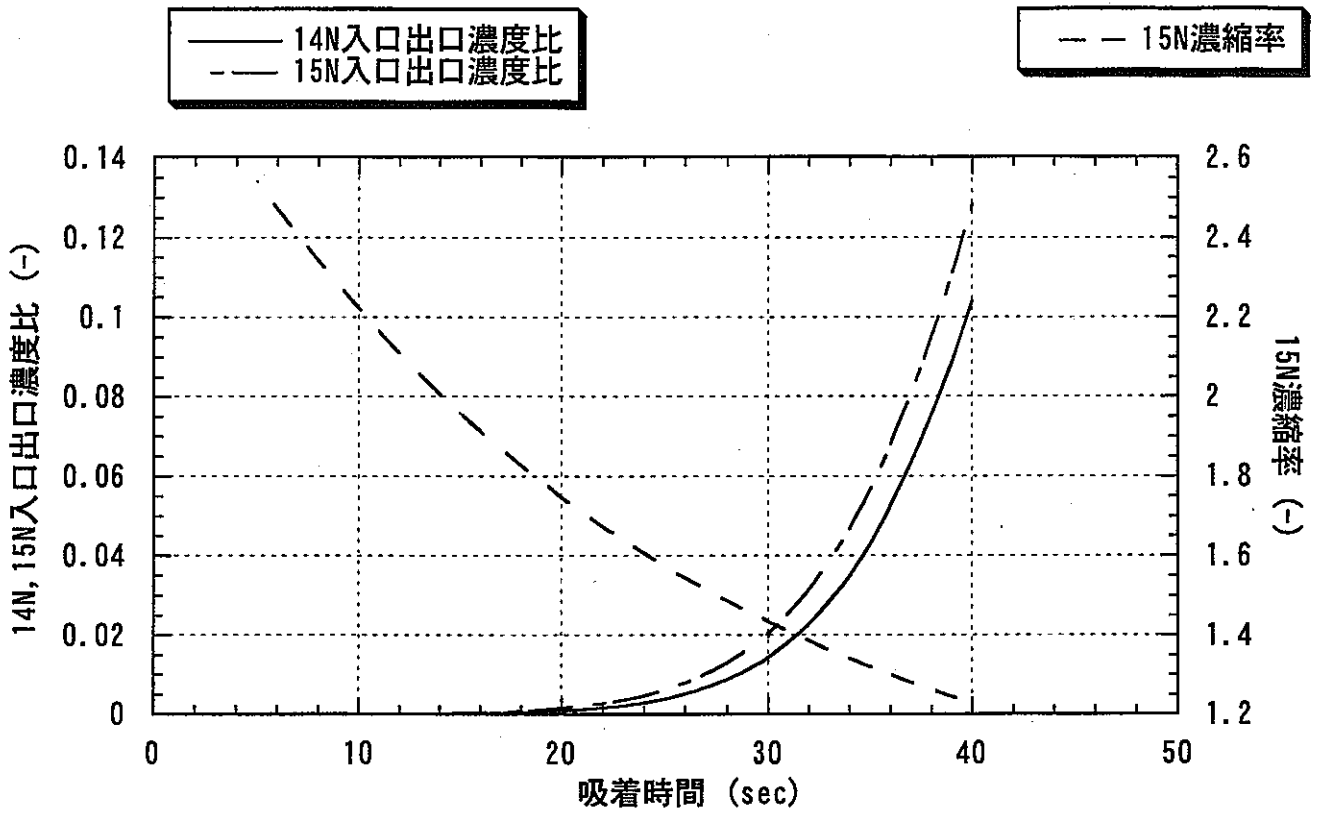


図-2.10a) 吸着時間と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 層高 100cm, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 373K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

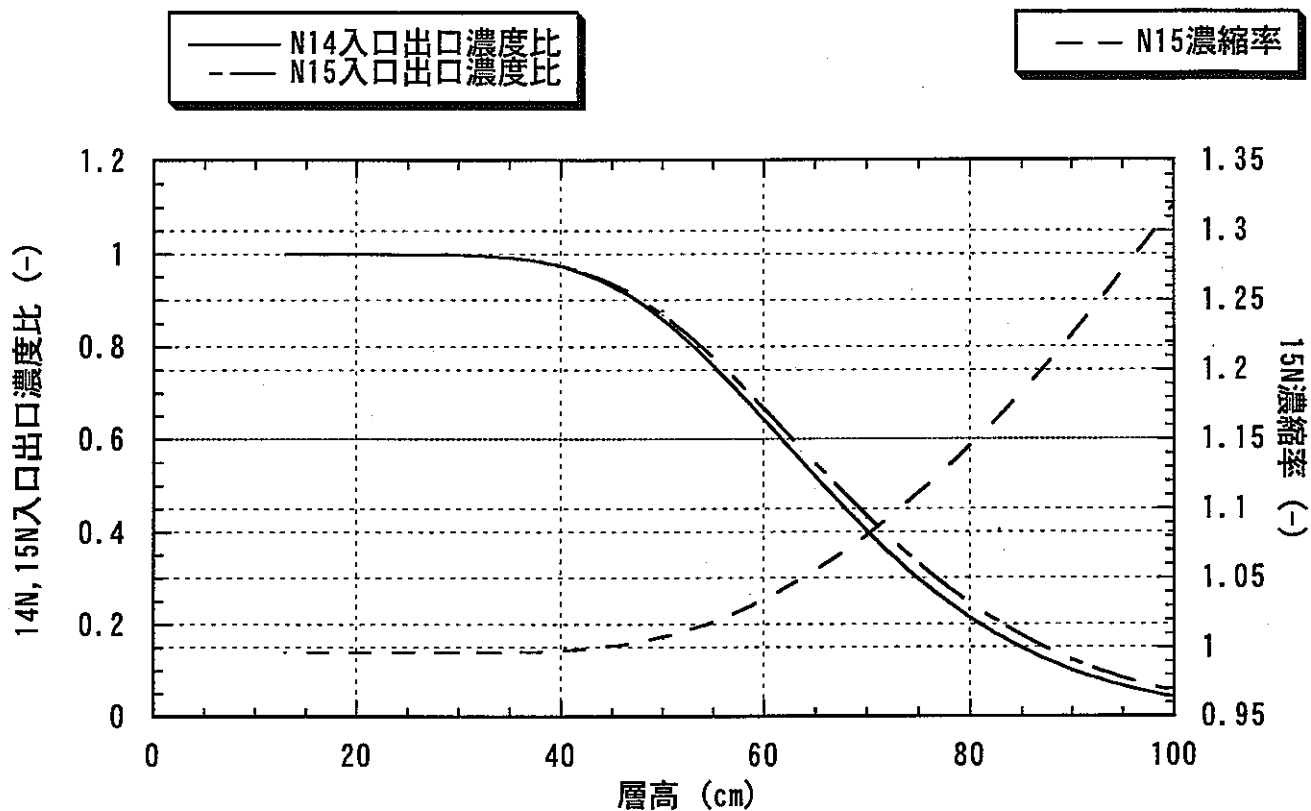


圖-2.10b) 層高と塔出口¹⁴N, ¹⁵N入口出口比, ¹⁵N濃縮率
 吸着時間 35sec, 空塔速度 25cm/sec, 吸着温度 373K
 吸着剤 Na-K-A, 入口NH₃濃度 10vol%, He 90vol%
 入口¹⁵N/(¹⁴N+¹⁵N)濃度比 0.0036

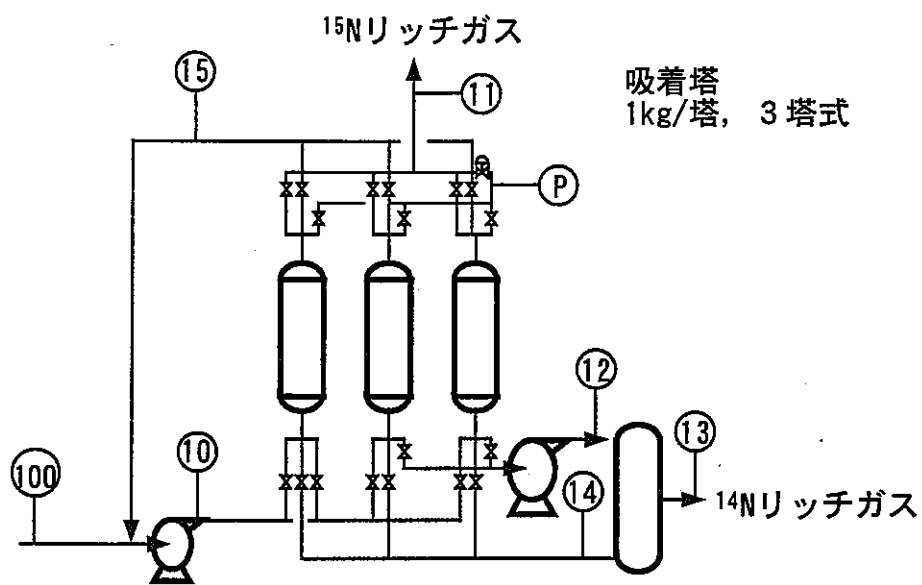
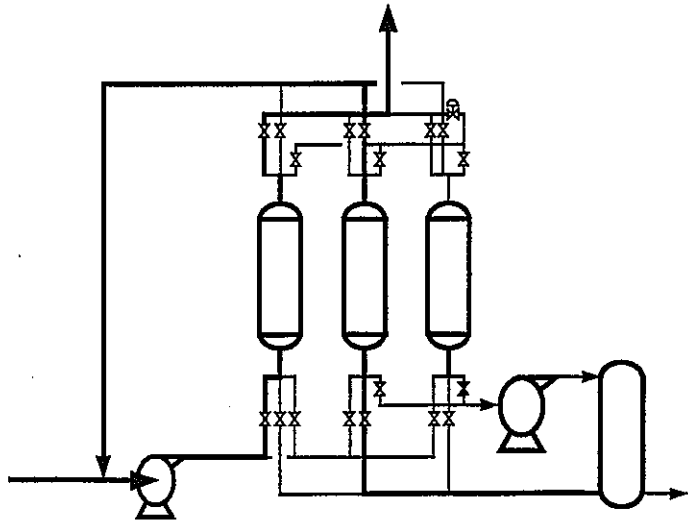


図-2.11 PSA-¹⁵N アンモニア濃縮装置

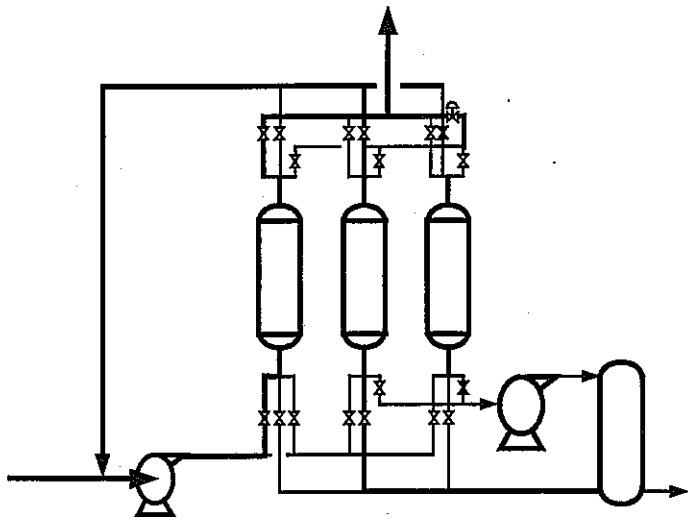
ステップ1

A塔 吸着
B塔 並流パージ
C塔 減圧



ステップ2

A塔 吸着
B塔 並流パージ
C塔 向流パージ



ステップ3

A塔 吸着
B塔 並流パージ
C塔 昇圧

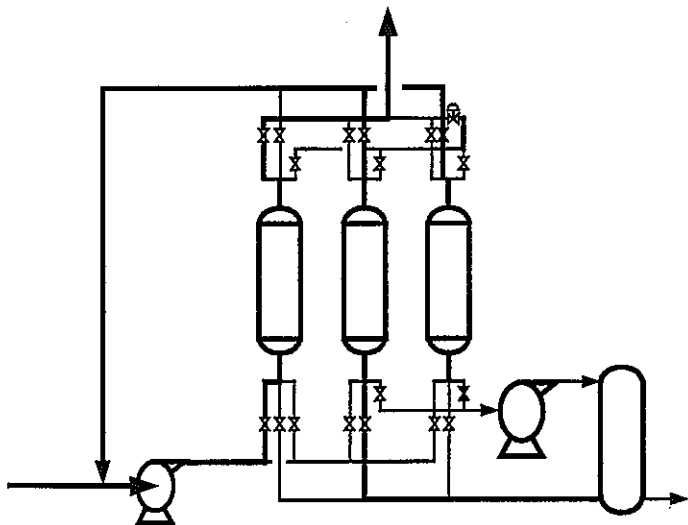


図-2.12 PSA-¹⁵N アンモニアシーケンス

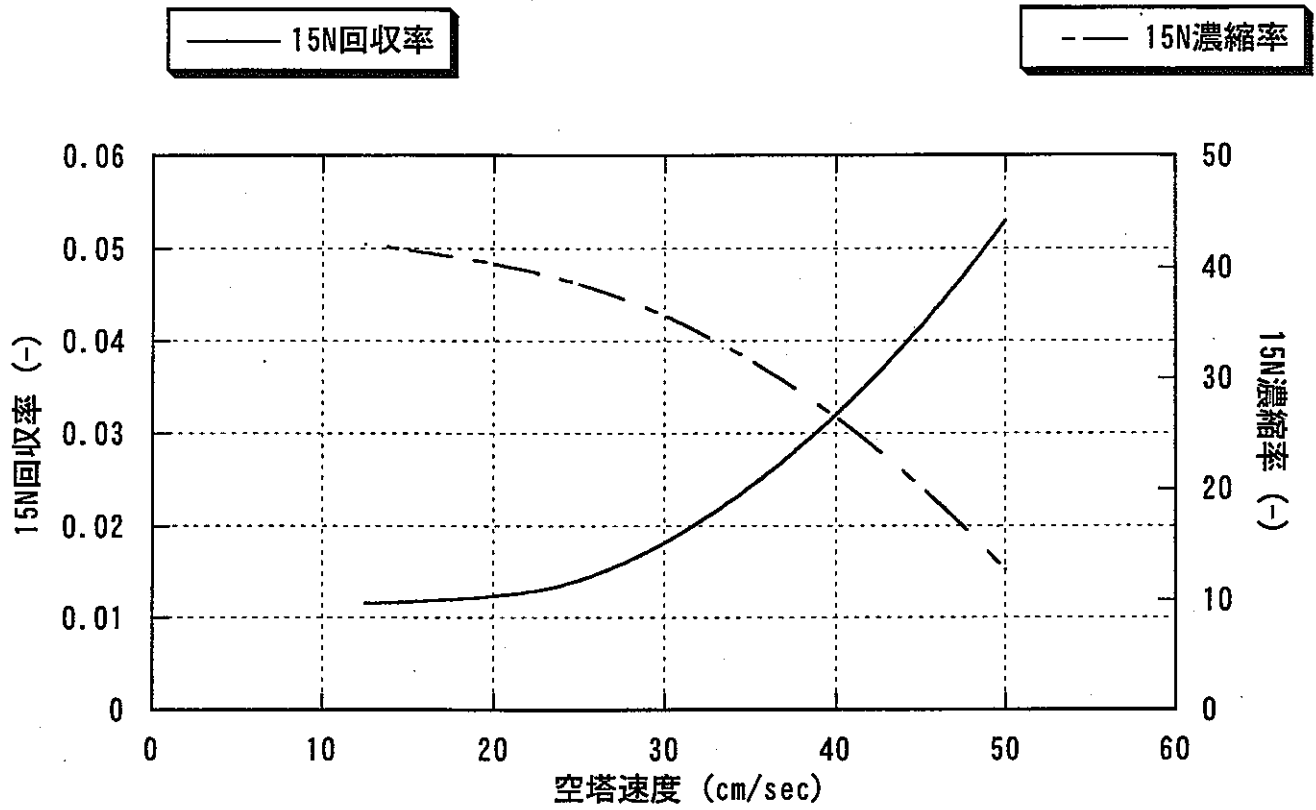


図-2.13a) 空塔速度と¹⁵N回收率, ¹⁵N濃縮率
 吸着剤 Na-K-A, 吸着温度 298K, 層高 100cm

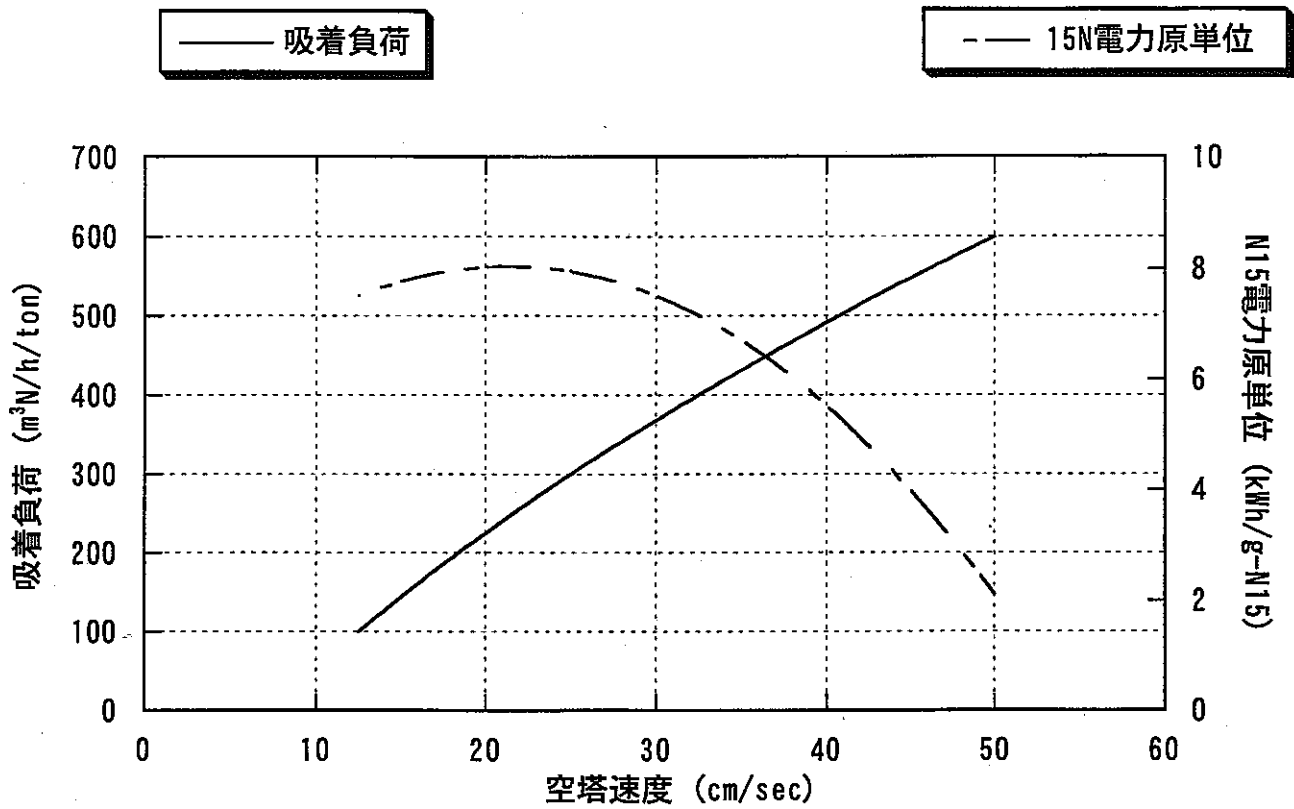


図-2.13b) 空塔速度と吸着負荷, ¹⁵N電力原単位
 吸着剤 Na-K-A, 層高 100cm, 吸着温度 298K,
 並流パーセント率 0, 向流パーセント率 1.5

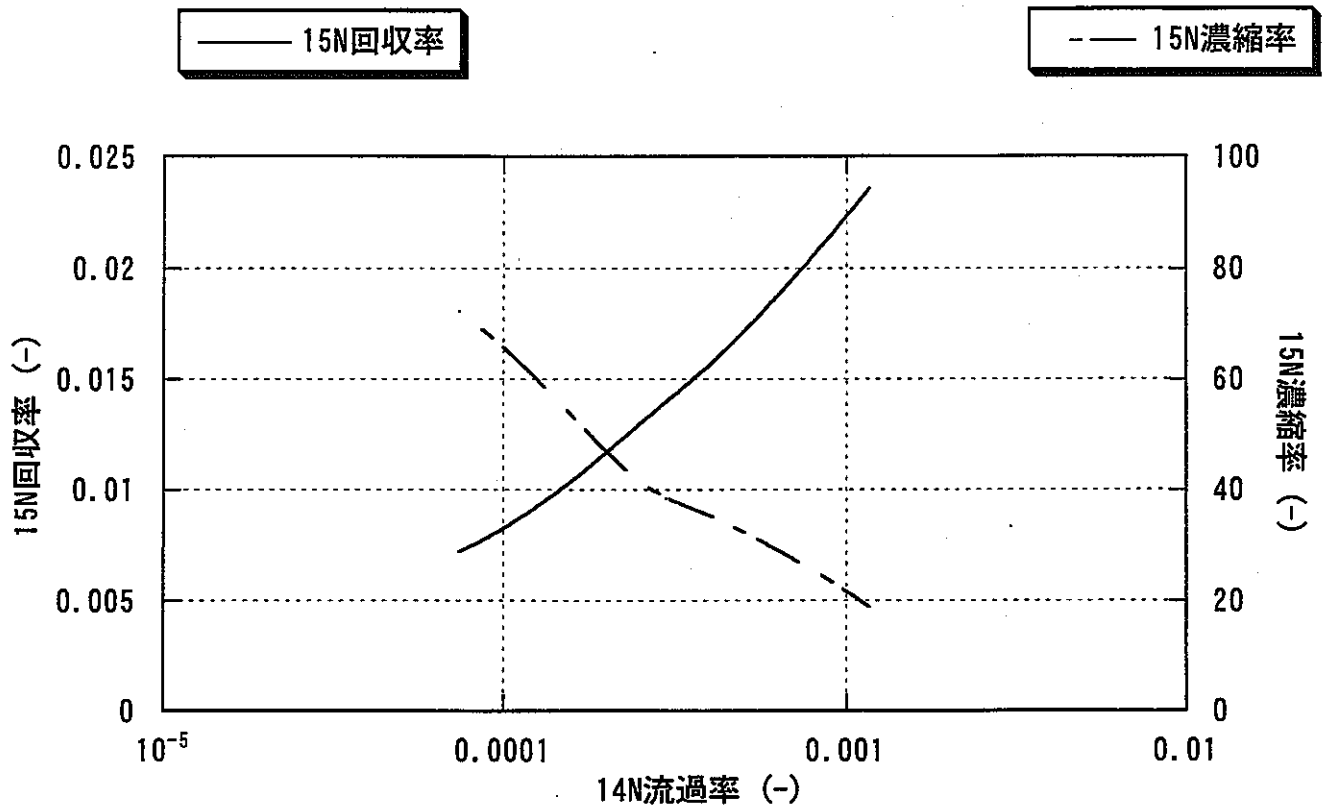


図-2.14a) ^{14}N 流過率と ^{15}N 回収率, ^{15}N 濃縮率
 吸着剤 Na-K-A, 吸着温度 298K, 層高 100cm
 空塔速度 25cm/sec

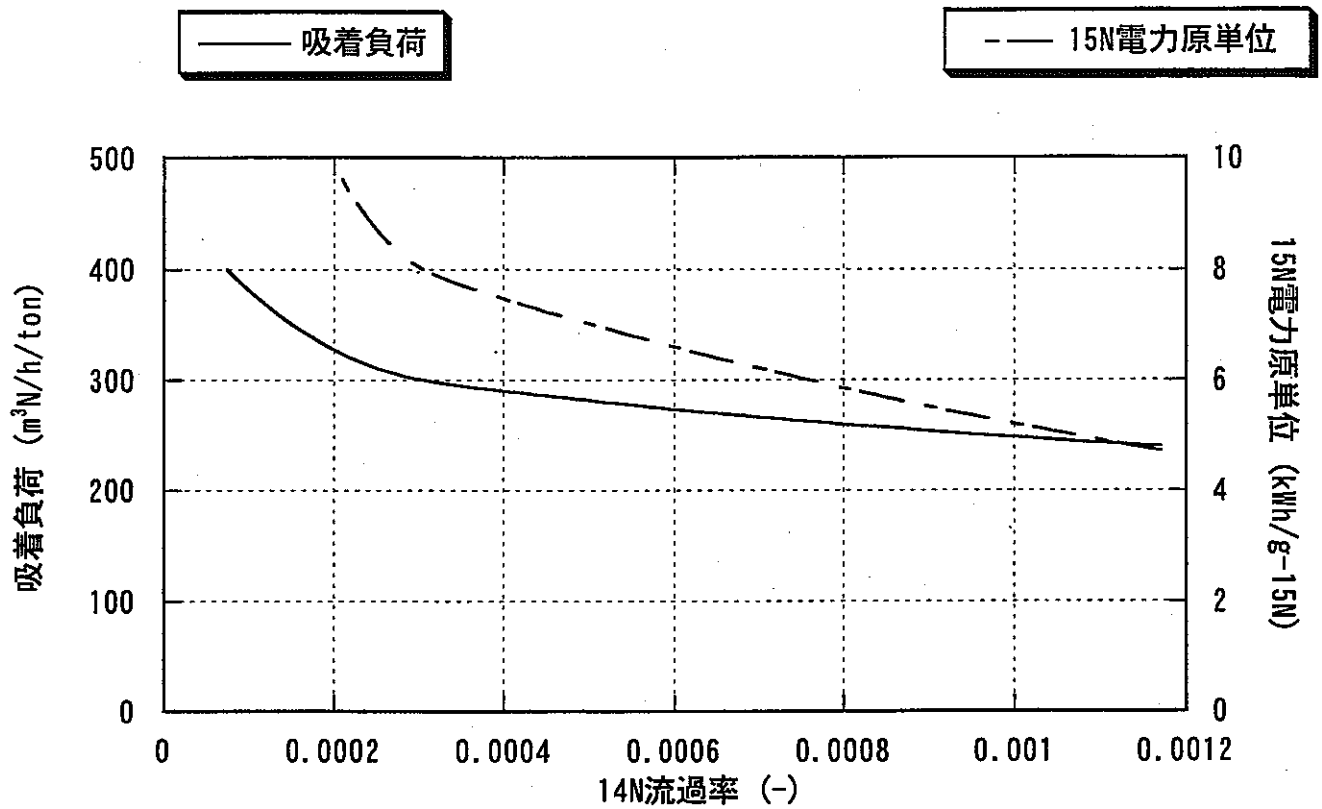


図-2.14b) ^{14}N 流過率と吸着負荷, ^{15}N 電力原単位
 吸着剤 Na-K-A, 層高 100cm, 吸着温度 298K,
 空塔速度 25cm/sec, 並流 β - γ 率 0, 向流 β - γ 率 1.5

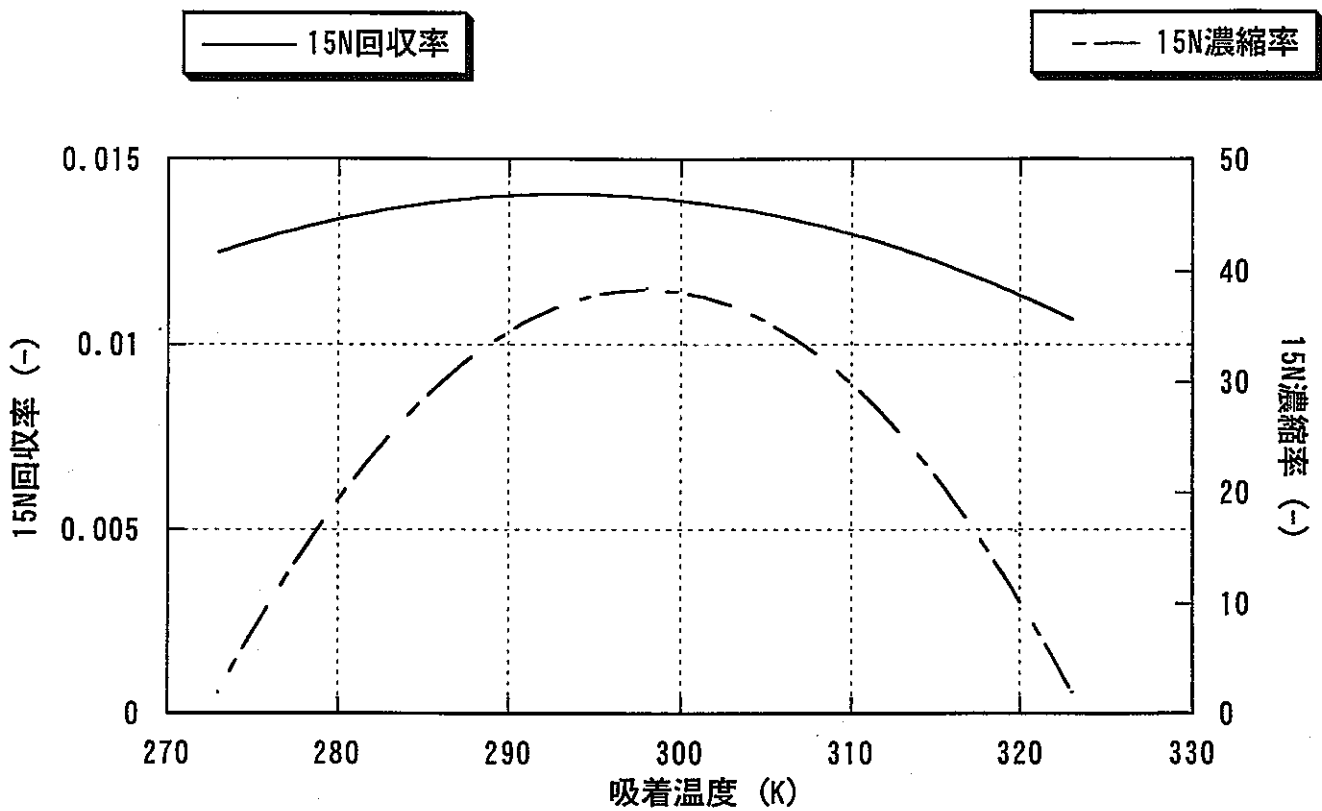


図-2.15a) 吸着温度と¹⁵N回収率, ¹⁵N濃縮率
 吸着剤 Na-K-A, 層高 100cm, 空塔速度 25cm/sec,
 並流 Λ - ζ 率 0, 向流 Λ - ζ 率 1.5

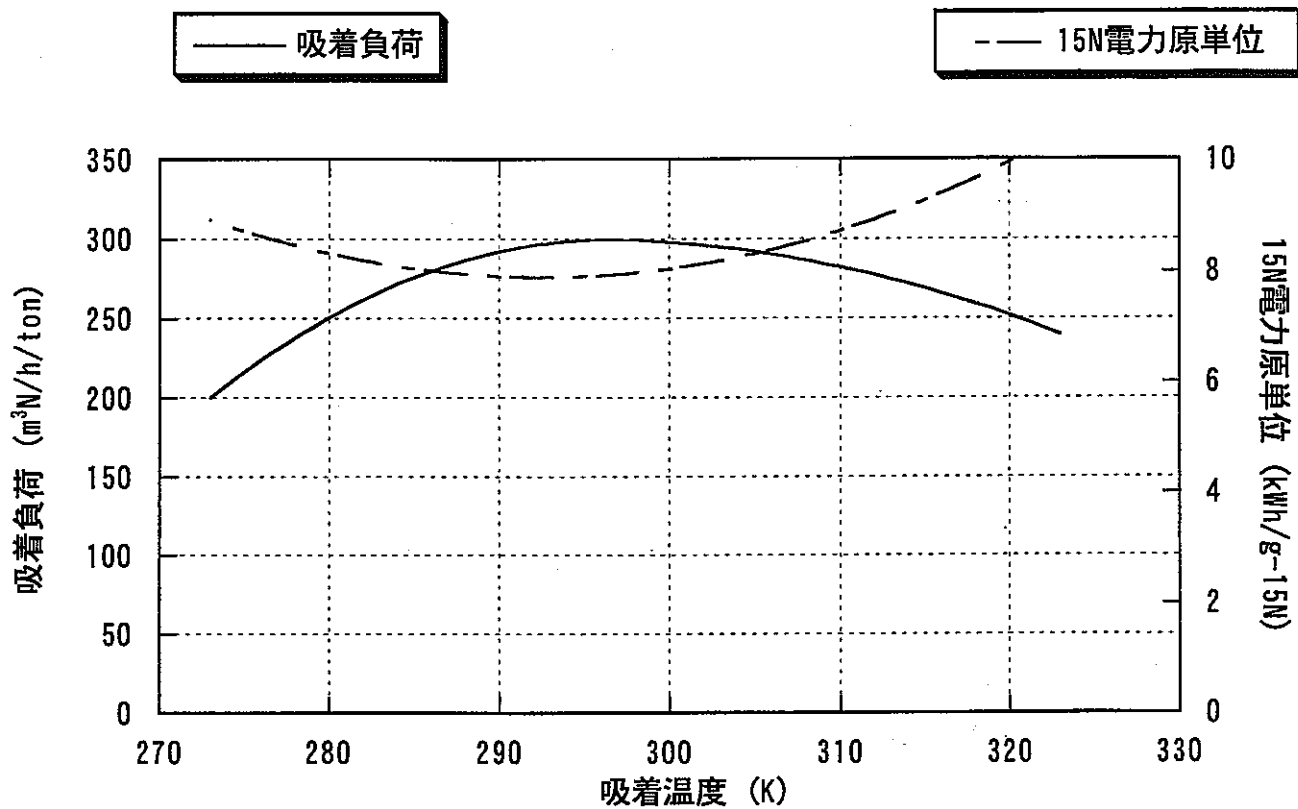


図-2.15b) 吸着温度と吸着負荷, ¹⁵N電力原単位
 吸着剤 Na-K-A, 層高 100cm, 空塔速度 25cm/sec,
 並流パーセント率 0, 向流パーセント率 1.5

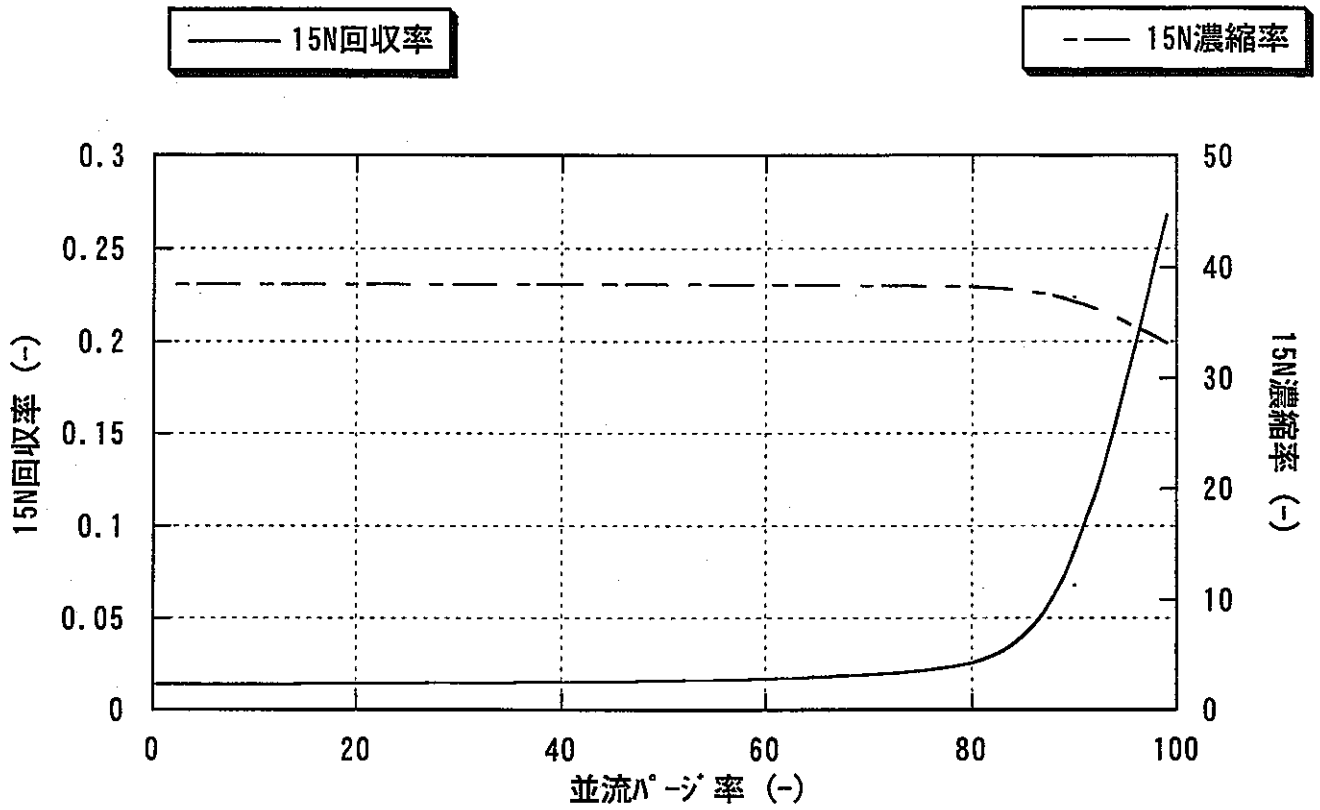


図-2.16a) 並流 Λ -ジ率と ^{15}N 回収率, ^{15}N 濃縮率
 吸着剤 Na-K-A, 層高 100cm, 吸着温度 298K,
 空塔速度 25cm/sec, 向流 Λ -ジ率 1.5

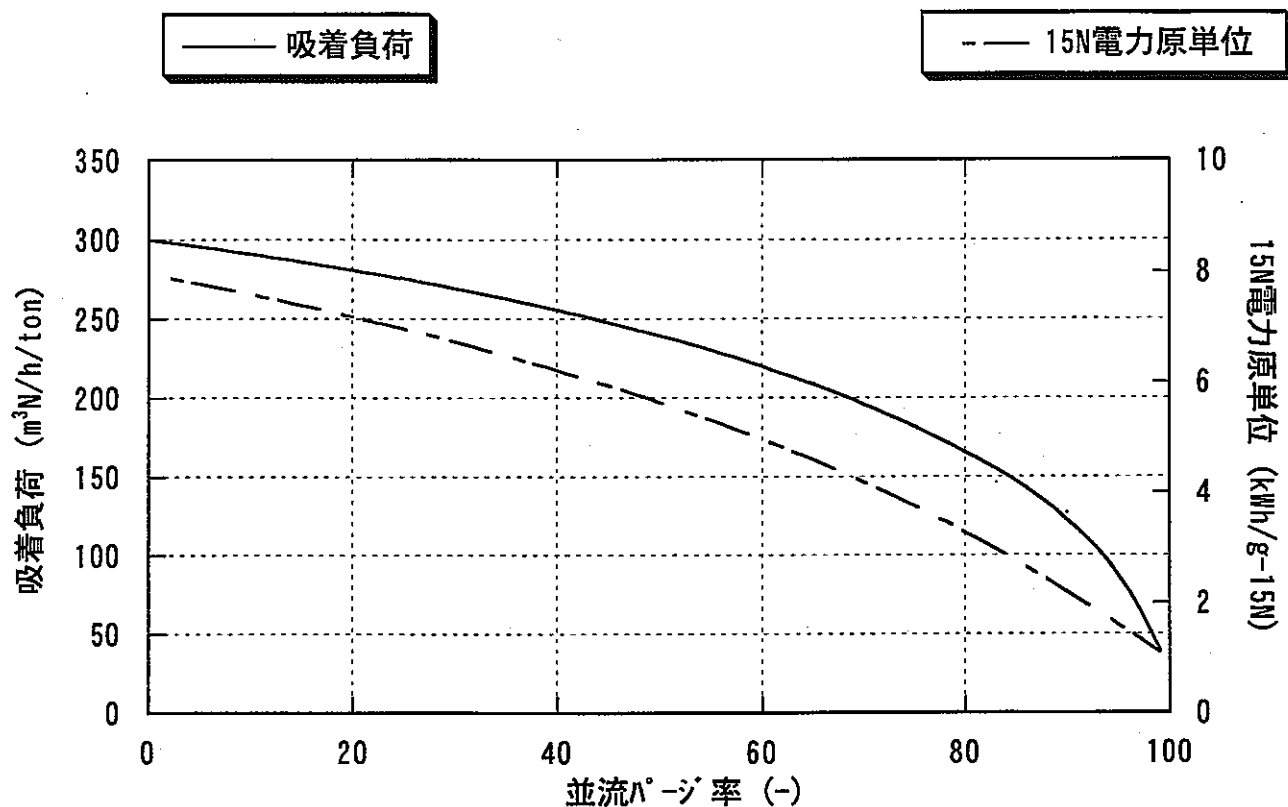


図-2.16b) 並流パーセントと吸着負荷, ¹⁵N電力原単位
 吸着剤 Na-K-A, 層高 100cm, 吸着温度 298K,
 空塔速度 25cm/sec, 向流パーセント 1.5