

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420894

研究課題名(和文)大量トリチウム水濃縮処理の実現に向けた規則充填型疎水性触媒の創製に関する研究

研究課題名(英文) Research on successful development of a structured hydrophobic catalyst for efficient enrichment of a large volume of tritiated water

研究代表者

岩井 保則 (Iwai, Yasunori)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門 六ヶ所核融合研究所・研究主幹

研究者番号：70354610

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：核融合炉で発生する大量トリチウム水を濃縮し、トリチウムをリサイクル処理するシステムの実現に向けた課題であった疎水性触媒の新規製造法の開発に成功した。無機物質をベースに疎水化処理を施す新たな触媒製法により、耐放射線性の目安となる530kGyの放射線照射に対して性能劣化がないこと、また通常使用される温度の70℃を大きく上回る600℃超の耐熱性確保にも成功し、従来触媒の技術的課題を解決した。さらに、本方法で作製した触媒は、従来の約1.3倍に相当する高い交換効率を達成することも確認した。この技術を基にメタル規則充填物を疎水性触媒化することで良好な水分散性能と高い交換効率が両立可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A new method of manufacturing platinum catalysts involving hydrophobic processing for efficient enrichment of a large volume of tritiated water produced in nuclear fusion reactors has been successfully developed. Previous technological issues were able to be solved with the development of a catalyst that exhibited no performance degradation in response to radiation application of 530kGy, a standard for radiation resistance, and maintenance of thermal stability at over 873K, which is much higher than the 373K temperature that is normally used. The catalyst was confirmed to have achieved the highest exchange efficiency, equivalent to 1.3 times the previously most powerful efficiency. The application of this catalyst to the liquid phase catalytic exchange process is expected to overcome significant technological hurdles. A structured hydrophobic platinum catalyst manufactured with the developed method showed both high efficiency and good water distribution profile.

研究分野：トリチウム理工学, 水素同位体分離

キーワード：核融合 トリチウム トリチウム水 触媒・化学プロセス 化学工学 原子力エネルギー 同位体分離
同位体交換

1. 研究開始当初の背景

核融合プラントで発生する大量の高濃度の水形トリチウム(トリチウム水)の処理技術の開発は核融合プラントの燃料循環システムの確立とトリチウム安全性確保の観点から必須の課題に挙げられている。核融合炉で発生するトリチウム水は図1に示すトリチウム水処理システムにて疎水性貴金属触媒を充填した液相化学交換塔内にて同位体交換反応を用いてトリチウム水を濃縮したのち、濃縮トリチウム水を電解にてガス化する。得られたトリチウムガスは水素同位体分離システムでトリチウムを高度濃縮して燃料として再利用する。一見、技術的に確立しているように映るトリチウム除去・分離システムであるが、国際熱核融合実験炉(ITER)以降の大規模な施設にて極めて大量のトリチウムを常時使用する時代において、トリチウム水処理システムに以下に示す課題が顕在化しており、技術的解決を必要とする状況であった。

(1) 図2に示すトリチウム水処理システムの液相化学交換塔において、70 飽和水蒸気下で触媒を失活させずに水素と水蒸気同位体交換を行わせるには触媒の疎水化が不可欠である。現在唯一実用化しているスチレンジビニルベンゼン系疎水性貴金属触媒は製造工程が複雑で極めて高価である。また小粒径しか技術的に製造できないので、ITER 以降の大量トリチウム水処理システムへの適用は困難。また疎水性白金触媒を用いて高濃度トリチウム水を濃縮処理する触媒充填塔の大型化は、粒状の疎水性白金触媒を充填した触媒塔では塔内の均一な水分散が図れない為、現時点で見通せていない。また高分子が母材のため触媒自体が可燃性であることが安全上憂慮されている。

(2) トリチウム水処理システムの液相化学交換塔の大型化には塔内の均一な液分散が不可欠。液分散を均一化する塔内充填物は市販で存在するため、大型水分散用塔内規則充填物を疎水性処理した後触媒化させる新たな

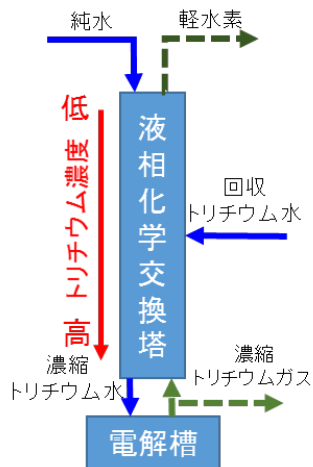
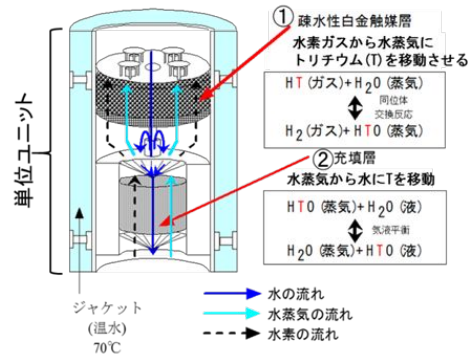


図1 トリチウム水処理システムの構成

な疎水性貴金属触媒技術の開発により、大型化の目処が得られるとの見通しがある。



単位ユニットを積み重ね、①→②→①→②→...と連続的に反応させることでトリチウム水を濃縮させる

図2 液相化学交換塔の単位ユニット構造例

2. 研究の目的

本研究の目的は研究開始当初の背景に記載した技術的課題を克服するために、複雑な形状の市販充填物を均一に疎水化させる技術と、その後に貴金属を均一に担持させたのち疎水化を阻害することなく活性化処理を行う触媒技術を開発し、開発した疎水性触媒の有効性につきトリチウムを用いた試験を通じて実証することであった。

3. 研究の方法

複雑な形状の水分散用塔内規則充填物表面を均一に疎水化させる手法に関する研究、疎水化処理後の規則充填物を触媒化させる疎水性貴金属触媒作成技術に関する研究、トリチウムを用いた疎水性触媒化させた規則充填物の水-水素間同位体交換反応性能の実験的検証を従来型の粒状触媒との性能比較評価を含めて実施した。

4. 研究成果

4.1. 複雑な形状の水分散用塔内規則充填物表面を均一に疎水化させる手法に関する研究

触媒の母材を疎水化する化学修飾剤はシラン系各化合物を中心に精査した。図3に化学修飾剤をもちいた疎水性白金触媒の製造プロセスの概略を示す。トリチウム水濃縮処

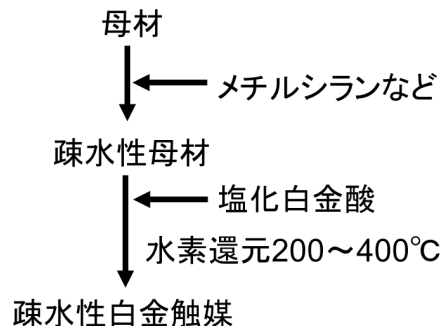


図3 化学修飾剤をもちいた疎水性白金触媒の製造プロセス

理の使用環境である高濃度水蒸気存在雰囲気下では化学修飾剤による疎水化が施された触媒では水蒸気との親和性を示す白金表面の水蒸気被覆の度合いに反応が支配される。化学修飾剤の変更による疎水度の度合いが触媒性能に与える影響は、触媒活性に与える影響は疎水度が高まると触媒性能は向上するが、疎水化剤の違いによる触媒性能の変化は小さいとの結果を得た。触媒母材をシラン系化合物等で疎水化する場合、疎水性の強度と母材と疎水基との結合強度はトレードオフの関係となる。長期間・高濃度のトリチウム水にさらされる触媒はその性能を長期間維持するために疎水性の強度

よりも母材と疎水基との結合強度を重視することが最善との結論を得た。無機物以外を触媒の母材とした場合の疎水性触媒の製造法につき、充填物表面と親和して剥離等が生じずに表面に微細な細孔を形成しつつ、均一に覆うことを目標にしたウォッシュコート形成法を確立し、良好な水分散性を持つ金属ハニカムや炭化ケイ素などのセラミックを母材としても疎水性触媒が作成できることを示した。

4.2 疎水化処理後の規則充填物を触媒化させる疎水性貴金属触媒作成技術に関する研究

トリチウム水処理システムの液相化学交換塔で使用する疎水性触媒は 70 飽和水蒸気雰囲気下での水蒸気による触媒活性の低下を抑制させる必要がある。触媒の母材自体を疎水化する場合においても触媒活性を示す白金は水蒸気との親和性を有するため、水蒸気の影響を受けない白金粒子のあり方に

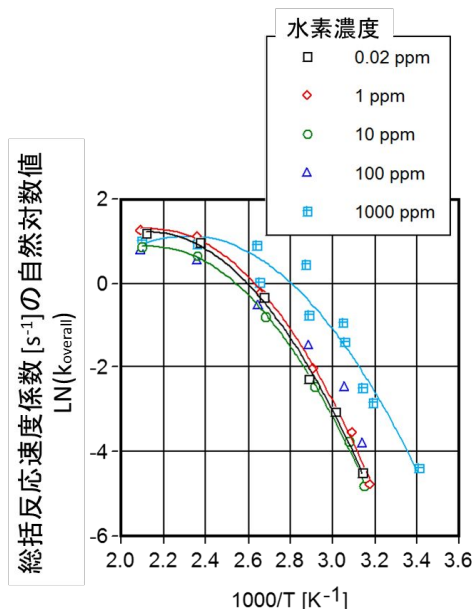


図4 触媒活性の水素濃度・温度依存性
水蒸気濃度: 22000ppm, 平均白金粒子径 2nm,
触媒充填量: 20cm³, ガス流量: 1.6NL/min

つき、触媒の作成工程で制御できる白金粒子径の影響を中心に実験的に精査した。触媒表面に担持する白金粒子径が水素酸化活性に与える影響の実験的精査では粒子径を数ナノメートルに微細化した場合、活性を示す有効表面積の増加により触媒活性は向上するが、水蒸気存在下において水蒸気による反応阻害の影響を顕著に受けやすくなることを明確とした。トリチウム水濃縮処理には白金粒子径を数十ナノメートル程度とした触媒が最適であるとの結論を得た。

多孔性母材を用いてトリチウム水処理システム用疎水性触媒を作成する場合、触媒性能の最適化に向けて細孔径の精査を要する。70 という温度は表面反応律速と拡散律速の遷移域であるが、細孔径影響は明確に存在した。細孔径が小さい場合、有効表面積の増加の反面、水蒸気の拡散を阻害する半面、細孔径が過度に大きい場合は有効表面積の低下を招いた。

触媒の粒子径の影響は拡散律速下である場合、反応速度は表面積に比例し、体積に反比例する。よって触媒が球形の場合は粒子径に反比例する。70 という温度は表面反応律速と拡散律速の遷移域であるので、粒子径影響は複雑となるが、粒子が小さいほど性能が高い半面、流体の流通に対する圧力損失が高くなった。

4.3 トリチウムを用いた図疎水性触媒化させた規則充填物の水 - 水素間同位体交換反応性能の実験的検証を従来型の粒状触媒との性能比較評価

トリチウム水濃縮処理を模擬する実験設備の整備を実施し、前述の無機物質をベースに疎水化処理を施すという新たな触媒作製法をベースにトリチウム水処理に向けた触媒製造パラメータの最適化を進めた。その結果、粒子径などのパラメータを最適化した粒状疎水性白金触媒は、新型転換炉ふげんの重水精製設備に使用された高分子系疎水性白金触媒の約 1.3 倍に相当する高い交換効率を達成することを確認した。また新たな触媒作製法をベースに作成した触媒は核融合トリチウム水処理システムの目標の耐放射線性の目安となる 530kGy の放射線照射に対して性能劣化がないこと、また通常使用される温度の 70 を大きく上回る 600 超の耐熱性確保にも成功した。これまでの放射線対



図5 粒状疎水性白金触媒 (粒径 3mm)
TKK-JADE (市販開始品)

する脆化や耐熱性に関する従来の高分子を母材とする疎水性触媒が有していた技術課題を解決した。この結果は2015年1月にプレス発表を行い茨城新聞の1面トップ記事になるなど9媒体に掲載されるとともに、一般化学雑誌3誌に研究成果の特集が組まれた。

良好な水分散性能を有する規則充填物をまるごと疎水性触媒化する技術をもとに作成した規則充填型疎水性触媒のトリチウムを用いた性能試験では、所定の性能を達成することを確認した。しかし規則充填型疎水性触媒は構造的な問題から触媒の単位容積あたりの充填密度が粒状疎水性触媒より低下することから試験を通じて高濃度トリチウム水を効率よく濃縮処理するためには新たな性能向上法を模索する必要性を確認した。



図6 規則成形型疎水性白金触媒（試作品）

4.4. ハロゲン添加による触媒性能の向上に関する検討

上述の通り規則充填型疎水性触媒は構造的な問題から触媒の単位容積あたりの充填密度が粒状疎水性触媒より低下することから高濃度トリチウム水を効率よく濃縮処理するためにはさらに性能を向上させる必要性があった。研究過程において、図7に示すとおり、高分子を母材とする疎水性触媒を放射線照射した際に触媒性能が大幅に向上することを見出した。この事実は空気雰囲気中で高分子触媒を線や電子線放射した際にラジカル反応が生じ、酸素と結びつき高分子末端にカルボン酸を生じることに由来し、母材表面の酸性度の変化が触媒性能に大きく影響していることが予見された。ただし規則充填型疎水性触媒などの無機母材や金属母材の触媒を放射線照射した場合は同様の効果が見込めないため、触媒母材表面の酸性度を化学的に制御する方法として塩素と水素を触媒下で反応させることで母材を腐食させることなく化学的に触媒母材表面の酸性度を向上させた。このような触媒の性能は大幅に向上することを確認した。酸性度の向上の効果は1週間程度の連続運転では効果が持続しつづけることを確認し、規則充填型疎水性触媒の性能を向上できる見通しを得た。

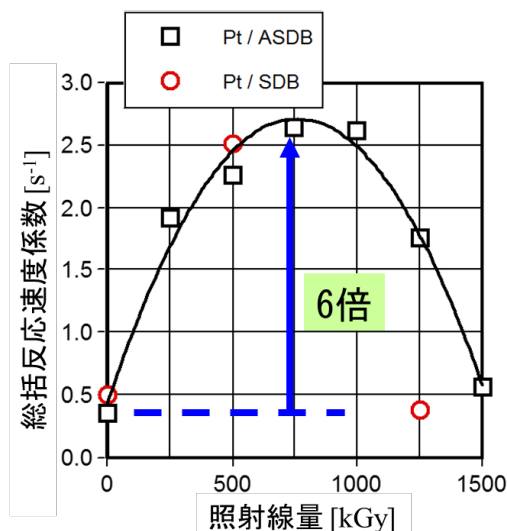


図7 高分子を母材とした疎水性触媒を放射線照射した場合の触媒性能の変化

Pt/ASDB: ターシャルブチルスチレンジビニルベンゼン白金触媒; Pt/SDB: スチレンジビニルベンゼン白金触媒, トリチウム 0.02ppm の酸化性能変化, ガス流量:1.6 NK/min, 充填触媒量: 20cm³

今後の課題

規則充填型疎水性触媒の実用化に向けては酸性度制御の最適化と年レベルでの連続運転による性能の維持確認試験が必要であり、本研究終了後の課題であると考えている。また水分散性能は塔内径 100mm 以上でその良悪が特に明確化するため、実験装置を大型化した検証を実施する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

Yasunori IWAI, Hitoshi KUBO, Yusuke OHSHIMA, Hiroshi NOGUCHI, Junichi TANIUCHI, Recent activities on water detritiation technology on JAEA, Fusion Eng. Des., 査読有, 2016, in press.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.12.001>

久保仁志, 大嶋優輔, 岩井保則, 田中貴 金属工業の触媒技術, JETI, 査読無, 63, 2015, 33-36.

岩井保則, 久保仁志, 大嶋優輔, 核融合炉におけるトリチウムの効率回収に向けた疎水性白金触媒の開発, Isotope News, 査読無, 736, 2015, 12-17.

http://www.jrias.or.jp/books/pdf/201508_TENBO_IWAI.pdf

岩井保則, 久保仁志, 大嶋優輔, トリチウムを安全に扱うための触媒開発-核融

合の実用化に近づく大きな一歩-, 化学, 査読無, 70, 2015, 35-40.

Yasunori IWAI, Hitoshi KUBO, Yusuke OHSHIMA, Hiroshi NOGUCHI, Yuki EDAO, Junichi TANIUCHI, hydrophobic platinum honeycomb catalyst to be used for tritium oxidation reactors, Fusion Sci. Technol., 査読有, 68, 2015, 596-600.

<http://dx.doi.org/10.13182/FST14-921>

Yasunori IWAI, Upgrade in catalytic activity of hydrophobic platinum catalysts by irradiation with electron beams, Fusion Eng. Des., 査読有, 90, 2015, 1796-1799.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.03.024>

Yasunori IWAI, Hitoshi KUBO, Katsumi SATO, Yusuke OHSHIMA, Hiroshi NOGUCHI, Junichi TANIUCHI, Hydrophobic Pt catalyst for combustion of hydrogen isotopes at low temperatures, Proceeding of 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT-7), 査読無, USB Flash Drive, 2014, GP3119.

Yasunori IWAI, Katsumi SATO, Toshihiko YAMANISHI, Honeycomb palladium catalyst for the oxidation of tritiated hydrocarbons produced in tritium facilities, Fusion Sci. Technol., 査読有, 65, 2014, 214-220. <http://dx.doi.org/10.13182/FST13-725>

〔学会発表〕(計 10 件)

岩井保則, 近藤亜貴子, 枝尾祐希, 佐藤克美, 久保仁志, 大嶋優輔, トリチウム除去システムのハロゲン影響に関する研究, 日本原子力学会「2016 春の年会」, 2016年3月26-28日, 東北大学 川内キャンパス(宮城県・仙台市)

Yasunori IWAI, Yuki EDAO, Hiroo ASAHARA, Takumi HAYASHI, Development of hydrophobic platinum catalyst for oxidation of tritium in JAEA, 17th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-17), 2015年10月11-16日, Aachen (Germany)

Yasunori IWAI, Hitoshi KUBO, Yusuke OHSHIMA, Hiroshi NOGUCHI, Junichi TANIUCHI, Recent activities on water detritiation technology on JAEA, 12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-12), 2015年9月14-18日, Jeju (Korea)

岩井保則, 久保仁志, 大嶋優輔, 核融合トリチウム水処理システム機器の耐放射線性に関する研究, 日本原子力学会「2015 秋の大会」, 2015年9月9-11日, 静岡大学 静岡キャンパス(静岡県・静岡市)

岡市)

Yasunori IWAI, Hitoshi KUBO, Yusuke OHSHIMA, Hiroshi NOGUCHI, Yuki EDAO, Junichi TANIUCHI, hydrophobic platinum honeycomb catalyst to be used for tritium oxidation reactors, 21st Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy (TOFE2014), 2014年11月9-13日, Anaheim (U.S.A.)

Yasunori IWAI, Upgrade in catalytic activity of hydrophobic platinum catalysts by irradiation with electron beams, 28th Symposium on Fusion Technology (SOFT2014), 2014年9月29日-10月3日, San Sebastian (Spain)

岩井保則, 疎水性白金触媒の電子線照射によるトリチウム酸化活性の向上, 日本原子力学会「2014 春秋の大会」, 2014年9月8-10日, 京都大学 吉田キャンパス(京都府・京都市)

Yasunori IWAI, Hitoshi KUBO, Katsumi SATO, Yusuke OHSHIMA, Hiroshi NOGUCHI, Junichi TANIUCHI, Hydrophobic Pt catalyst for combustion of hydrogen isotopes at low temperatures, 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT-7), 2014年6月1-6日, Kyoto (Japan)

岩井保則, 佐藤克美, 久保仁志, 大嶋優輔, 野口宏史, 谷内淳一, 室温トリチウム酸化処理実現に向けた疎水性白金触媒 KNOITS の開発, 日本原子力学会「2014 春の年会」, 2014年3月26-28日, 東京都世田谷キャンパス(東京都・世田谷区)

岩井保則, 佐藤克美, 久保仁志, 大嶋優輔, 野口宏史, 谷内淳一, 疎水化した白金規則触媒によるトリチウム酸化性能評価, 日本原子力学会「2013 秋の大会」, 2013年9月3-5日, 八戸工業大学(青森県・八戸市)

〔産業財産権〕

出願状況(計 4 件)

名称: 水-水素交換反应用触媒及びその製造方法、並びに、水-水素交換反応装置

発明者: 岩井 保則、その他 4 名

権利者: 岩井 保則、その他 4 名

種類: 特許

番号: PCT/JP2011/074606

出願年月日: 2015年8月31日

国内外の別: 国外

名称: 水素燃焼触媒及びその製造方法並びに水素燃焼方法

発明者: 岩井 保則、その他 5 名

権利者: 岩井 保則、その他 5 名

種類：特許
番号：PCT/JP2011/058787
出願年月日：2015年3月23日
国内外の別：国外

名称：水-水素交換反応用触媒及びその製造方法、並びに、水-水素交換反応装置
発明者：岩井 保則、その他4名
権利者：岩井 保則、その他4名
種類：特許
番号：特願 2014-180755
出願年月日：2014年9月5日
国内外の別：国内

名称：水素燃焼触媒及びその製造方法並びに水素燃焼方法
発明者：岩井 保則、その他5名
権利者：岩井 保則、その他5名
種類：特許
番号：特願 2014-072923
出願年月日：2014年3月31日
国内外の別：国内

取得状況（計 1 件）

名称：水素燃焼触媒及びその製造方法並びに水素燃焼方法
発明者：岩井 保則、その他5名
権利者：岩井 保則、その他5名
種類：特許
番号：5780536
取得年月日：2015年7月24日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等
核融合炉でトリチウムを効率的に回収するための新たな触媒の開発に成功
<http://www.jaea.go.jp/02/press2014/p15010801/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
岩井 保則 (Iwai Yasunori)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門 六ヶ所核融合研究所・研究主幹
研究者番号：70354610