

平成 22 年 6 月 24 日現在

研究種目：基盤研究 B
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360416
 研究課題名（和文） 先進的なハニカム型の触媒、吸着材を用いたトリチウム回収システムの開発と研究
 研究課題名（英文） Development of detritiation system with advanced honeycomb catalyst and adsorbent
 研究代表者
 宗像健三（MUNAKATA KENZO）
 秋田大学・工学資源学部・教授
 研究者番号：70264067

研究成果の概要（和文）：

ハニカム触媒、吸着材の試作をおこない、それらの性能テストを行った。この中から、有望なハニカム触媒と吸着材を選定した。ハニカム触媒については、重水素、トリチウム実験を実施し、同位体効果を定量化した。また、水蒸気が触媒酸化速度に与える影響についても検討を行った。有望な吸着材については、水蒸気の吸着特性を詳細に調べ、吸着平衡ならびに吸着速度の定量化を行った。

研究成果の概要（英文）：

Test fabrication of honeycomb catalyst and adsorbent was attempted, of which performance was experimentally investigated. Promising catalyst and adsorbent were found. With regard to promising catalysts, isotope effects were examined using deuterium and tritium. The effect of coexistent water vapor on catalytic activity was investigated as well. In terms of promising adsorbents, adsorption characteristics were thoroughly examined.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
20 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
21 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	10,800,000	3,240,000	14,040,000

研究分野：核融合工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：核融合、トリチウム、触媒、吸着、安全

1. 研究開始当初の背景

気体からのトリチウムの除去・回収は、トリチウムを含む水素ガス、メタンなどの炭化水素を酸化してトリチウム水とし、吸着材に吸着捕集する方法が最も信頼性があると考え

られている。トリチウムの環境への漏洩を極力抑えるためには、漏洩事故発生後（例えば、国際熱核融合実験炉 ITER では、10000m³の空間に最大 100g のトリチウムが漏洩する事故が想定されている）、回収システムによ

る大風量・高除染処理を迅速に開始し、その処理を部屋のトリチウム濃度が許容濃度以下に減衰するまで維持する必要がある。さらに、回収システムに許容される建屋内の容積に制限があることから、システムの小型化・簡素化、触媒や吸着材の加熱や冷却の効率化、触媒や吸着材の性能劣化が小さい等の面も重要になる。しかし、従来型の粒子状の触媒や吸着材を充填した塔からなる回収システムでは、圧力損失が大きいことから、ガスを流通させるために大きなポンプ能力が要求され、これがシステムの大規模化につながる。さらに、充填不良部があると、流通ガスの偏流により、触媒によるトリチウムを含む水素やメタンの酸化、吸着材によるトリチウム水の吸着が不十分になる危険性がある。また、充填の不均一性は、触媒塔や吸着塔の加熱時に温度の不均一をもたらす、これが低温部での不十分な触媒酸化処理や過度な加熱による触媒活性や吸着材の劣化につながる。このような事例は、石油精製に使用される触媒装置等で報告されている。

2. 研究の目的

重水素とトリチウムを燃料とするD-T核融合の研究はエネルギーを取り出す実験炉を具体化する段階にある。トリチウムを取り扱う施設では、多重の閉じ込めと除去・回収系の組み合わせにより、被爆や環境への排出を極力抑える方法がとられる。3次閉じこめ系（作業空間）の外壁は、環境へのトリチウム放出に対する最後のバリアであるため、ここに設置されるトリチウム回収システムは迅速かつ確実に、事故時に漏洩したトリチウムを回収するべく構成される必要がある。本研究は、先進的なハニカム型の触媒や吸着材を用いることにより、より小型で信頼性の高いトリチウム回収システムを開発することを目的とする。また、このような触媒や吸着材における水素同位体の酸化速度ならびに水蒸気の触媒活性への影響、水蒸気の吸着挙動、吸着材や触媒の担体における同位体交換反応容量やその反応速度を調べ、トリチウム回収システムの設計に寄与できるデータベースを作成し、それを基盤にしたトリチウムの挙動の解析を可能にする数値計算モデルの構築することも目的とする。

3. 研究の方法

まず、ハニカム型触媒と吸着材の製作を行う。長峰製作所（研究協力者）の協力を得て、代表者（宗像）と分担者（宇田）が綿密な打ち合わせのもとに、本研究に適する触媒と吸着材を試作、製造する。ハニカム担体には、NAハニカムをはじめとする、各種ハニカム担体を使用する。また、モレキュラシーブ5

Aや天然モルデナイト等の候補吸着材のハニカム化の検討も行う。試作、製造されたハニカム型触媒や吸着材を、以下に示すガス流通式の実験装置により検討していくとともに、九州大学分析センターに設置されているエックス線回折分析装置、走査型電子顕微鏡により、微視的な構造の分析を行い、その結果をハニカム型触媒や吸着材の試作、製造に反映させる。上記の触媒以外に排ガス処理において有望視されているペロブスカイト型触媒のハニカム化や金属型のハニカムにおける触媒金属の高分散担持に関しても検討を進めていく。

上記の検討と平行して、代表者（宗像）は実験に使用するガス流通式の実験装置を作成する。この装置の母体には現有のガス流通式実験装置（吸着実験に使用）を使用し、適宜、流量制御装置、温度制御装置、分析装置を付加することで、本研究の目的に適する装置に改良する。ガス流通式の実験装置は、ガス導入系、反応系、分析系からなる。ガス導入系には種々のガスボンベが繋がれ、窒素あるいはアルゴンをキャリアガスとする水素同位体、水蒸気、酸素、炭化水素等を含む各種混合ガスが流量制御装置を通じて反応管に導入される。水蒸気は水素を含むガスを酸化銅に導入することにより発生させる。反応管には、ハニカム型の触媒あるいは吸着材が充填される。反応系の出口における着目成分の濃度は今回購入予定の四重極質量分析型プロセスガス測定システムを用いる。本プロセスガス測定システムは、短時間で多数の分子の気流中濃度を測定できること、特にガスクロマトグラフなどでは不可能な水素同位体の短時間間隔での分離測定が可能であることから、反応管出口での着目同位体成分の経時変化を測定する必要のある本研究には不可欠である。

分担者（宇田）は、試作、製造された触媒における、水素やメタンの基本的な酸化特性を調べ、候補ハニカム型触媒のスクリーニングテストを行い、有効な触媒の絞り込みを行う。この実験には、核融合研究所に設置されているガス流通式の実験装置を用いる。実験では、同一の空間速度（触媒充填体積をガスの体積流量で除したもの）の条件において、触媒の温度を変化させつつ水素やメタンの酸化による水や二酸化炭素への反応率を調べていく。

このようにして、選ばれた触媒について、代表者（宗像）が上記のガス流通式の実験装置を用い、候補ハニカム型触媒の水素同位体（水素、重水素）やメタンの詳細な酸化特性を調べる。実験では、触媒の温度、触媒に導入するガスの流量、ガス中の水素同位体、メタン、酸素の濃度を変化させる。これにより、種々の実験条件下で得られた水素同位体や

メタンの反応率から酸化反応の速度解析を行う。また、酸化反応には、ガス中の水蒸気が大きく影響し、水素同位体やメタンの酸化速度が大きく低下することが予想されるため、水蒸気を同伴させたガスを用いて酸化特性の検討も行う。この実験では、ガスに同伴させる水蒸気濃度を変化させ、その酸化速度に対する影響を調べる。この検討を行うためには、流通ガス中の水素同位体やメタンと水蒸気濃度の経時変化を同時測定する必要があり、四重極質量分析型プロセスガス測定システムが有効な分析手段となる。加えて、触媒のハニカム体（以後、ハニカム型触媒の担体あるいはハニカム型吸着材をハニカム体と総称する）は水蒸気を吸着するため、水蒸気の吸着平衡、吸着速度の検討も必要となる。これらの検討を総合し、水素同位体やメタンの酸化速度と吸着水量の関係を定量化していく。

さらに、代表者（宗像）は試作、製造されたハニカム型吸着材についても上記の流通式実験装置を用いて、水蒸気の吸着特性を調べていく。吸着実験においては、触媒における検討と同様に、吸着材の温度、吸着材に導入するガスの流量、ガス中の水蒸気濃度を变化させる。この実験で得られる吸着破過曲線を解析し、水蒸気吸着における平衡関係、吸着速度の定量化を行っていく。

ハニカム型の触媒や吸着材における水素同位体やメタンの酸化速度、水蒸気の吸着速度の解析には、粒子状の触媒や吸着材について代表者が開発してきた数値シミュレーションコードをハニカム用に適宜改良したものをを用いる。これにより、ガス流通式の実験装置で得られた実験結果から、水素やメタンの酸化における反応速度定数の定量化を行う。また、吸着平衡に関しても、種々の吸着モデルを用いて、吸着平衡関係の定量化を行う。これに関しては、過去の研究で開発している最小自乗法に基づく数値計算コードを用い、最適な吸着平衡モデルを選定していく。また、選定された吸着モデルに基づいて、先に述べたシミュレーションコードを用い、吸着速度の定量化を行う。ハニカム型の触媒担体や吸着材中の物質移動モデルには、ポア拡散や表面拡散を考慮する。

さらに、より詳細な反応速度解析のために、代表者が開発している乱流モデル（低レイノルズ数型の $k-\epsilon$ モデル）に基づく流れ解析のシミュレーションコードを用い、ハニカム体内の流れ解析を行い境膜における物質移動抵抗や流れ方向の拡散の影響を検討していく予定である。

ハニカム型の触媒や吸着材の試作、製造を続けるとともに、前に示したガス流通式の実験装置を用い、水素同位体やメタンの酸化反応、水蒸気の吸着に関する検討を継続する。

触媒におけるトリチウムの挙動を把握するためには、同位体交換反応の検討も重要になる。触媒によって酸化されたトリチウムはガス中にトリチウム水として存在することになるが、これらはハニカム体に同位体交換反応により取り込まれる。このようにして取り込まれるトリチウムの交換反応の速度、容量は、触媒や吸着材におけるトリチウムの挙動を把握するうえで重要になる。したがって、ハニカム体と水蒸気間の同位体交換反応についても検討を行う。この検討では、やはりガス流通式実験装置を用いて、非正常実験を行う。水や重水の水蒸気を含むガスをハニカム体が充填された反応管に導入し、反応管出口におけるガス中の水蒸気や重水の水蒸気の濃度の経時変化を測定する。この結果を適切なモデルを用いて解析し、ハニカム体の同位体交換容量、水蒸気とハニカム体間の同位体交換反応速度の定量化を行う。この検討にも先に述べた数値シミュレーションコードを用いる。

本研究の目的は、事故時に漏洩したトリチウムの回収システムの確立であるので、最終的にはトリチウムを用いた実験で、ハニカム型の触媒や吸着材の有効性を確かめる必要がある。したがって、九州大学トリチウム実験室におけるトリチウムを用いた実験を予定している。これに関しては、これまでのトリチウム実験に関する知見、経験を生かし、定量性の高い実験を行うことが可能である。この段階では、九州大学工学部トリチウム実験室の技術専門職員の竹石（トリチウム実験に多くの経験、知見を有する）が研究協力者として、本研究に参加する。トリチウム実験により、触媒酸化における同位体効果を定量化すると同時に、同位体交換反応に関するモデルの検証を行う。

4. 研究成果

ハニカム触媒、吸着材の試作をおこない、それらの性能テストを行った。この中から、有望なハニカム触媒と吸着材を選定した。

有望なハニカム触媒については、重水素、トリチウム実験を実施し、同位体効果を定量化した。また、水蒸気が触媒酸化速度に与える影響についても、詳細な検討を行い、水分吸着量と酸化速度の関係を定量化した。

有望な吸着材については、水蒸気の吸着特性を詳細に調べ、吸着平衡ならびに吸着速度の定量化を行った。

上記の結果をもとに、数値シミュレーションコードのプロトタイプを作成した。

さらに、日本原子力開発機構の CATS と呼ばれる実験装置を用い、部屋に放出されたトリチウムの放出、回収試験を実施した。得られた結果を代表者が開発している乱流モデ

ル(低レイノルズ数型の $k-\varepsilon$ モデル)に基づく流れ解析のシミュレーションコードを用いて解析した。トリチウムの除線特性は、定性的には、実験結果と一致することがわかった。

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 13 件)

1. K. Munakata, S. Beloglazov, N. Bekris, M. Glugla, R. Wagner and E. Fanghänel, "Experimental and Simulation Study on Adsorption of Hydrogen Isotopes on MS5A at 77K", Fusion Engineering and Design, Vol. 82, p. 2303-2310, 2007.
2. K. Munakata, "Vacancy Solution Model Formulated by the NRTL Equation for Correlation of Adsorption Equilibria", Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol 40, p. 398-409, 2007.
3. K. Munakata, H. Kawamura and M. Uchida, "Kinetics of Reaction with Water Vapor and ab initio study of Titanium Beryllide", Journal of Nuclear Materials, Vol. 367-370, p 1057-1062, 2007.
4. K. Munakata, T. Shinozaki, K. Inoue, S. Kajii, Y. Shinozaki, R Knitter, N. Bekris, T. Fujii, H. Yamana, K. Okuno, "Tritium Release from Lithium Silicate Pebbles Produced from Lithium Hydroxide", Fusion Engineering and Design, Vol. 83, p 1317-1320, 2008.
5. K. Munakata and A. Koga, "Selective Recovery of Radioactive Carbon Dioxide Released from Nuclear Off-gas by Adsorption", Journal of Power and Energy Systems, Vol. 2, p 178-185, 2008.
6. K. Munakata, T. Shinozaki and H. Okabe, "Adsorption of Krypton on Adsorbents at Cryogenic Temperatures", Journal of Power and Energy Systems, Vol. 2, p. 171-177, 2008.
7. T. Uda, M. Tanaka, K. Munakata, "Characteristics of Honeycomb Catalysts for Oxidation of Tritiated Hydrogen and Methane Gases", Fusion Engineering and Design, Vol. 83, p. 1715-1720, 2008
8. T. Uda, M. Tanaka, T. Sugiyama, T. Yamaguchi, N. Momoshima, "The background levels of atmospheric tritium concentration in the environment at NIFS Toki site of Japan", Fusion Science and Technology, Vol. 54, p. 281-284, 2008.
9. M. Tanaka, Y. Asakura, T. Uda, "Experimental study on electrochemical hydrogen pump of SrZrO₃-based oxide", Fusion Science and Technology, Vol. 54, p. 479-482, 2008.
10. K. Munakata, T. Takeishi, S. Kajii, T. Wajima, Y. Kawamura, "Adsorption of Hydrogen Isotopes on Various Adsorbents at Cryogenic Temperature", Fusion Science and Technology, Vo. 56, p. 153-157, 2009.

11. K. Munakata, T. Shinozaki, K. Inoue, S. Kajii, Y. Shinozaki, R Knitter, N. Bekris, T. Fujii, H. Yamana, K. Okuno, "Tritium Release from Lithium Orthosilicate Pebbles Deposited with Palladium", Journal of Nuclear Materials, Vol. 386-388, p. 1091-1094, 2009.
12. Y. Kawamura, Y. Iwai, T. Hayashi, T. Yamanishi, K. Munakata, "Adsorption Capacity of Tritium on Mordenite at Low Temperature", Fusion Science and Technology", Vol. 56, p. 168-172, 2009.
13. M. Tanaka, T. Uda, Y. Shinozaki, K. Munakata, "Hydrogen and Methane Oxidation Performances of Hybrid Honeycomb Catalyst for A Tritium Removal System", Fusion Engineering and Design, Vol. 84, p. 1818-1822, 2009.

[学会発表] (計 10 件)

1. Wajima, T., Katekari, K., Munakata, K., Takeishi, T., Hara, K., Wada, K., Inoue, K., Shinozaki, Y., Mochizuki, K., Tanaka, M., and Uta, T. (2009): Adsorption Characteristics of Water Vapor on Honeycomb Adsorbent, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-14), (Sapporo, Japan), P3-147
2. Mochizuki, K., Munakata, K., Wada, K., Wajima, T., Hara, K., Shinozaki, T., Takeishi, T., Knitter, R., Bekris, N., Fujii, T., Yamana, H., and Okuno, K. (2009): Tritium release from ceramic breeder materials deposited with noble metals, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-14), (Sapporo, Japan), P1-078
3. Munakata, K., Wajima, T., Hara, K., Wada, K., Shinozaki, Y., Katekari, K., Mochizuki, K., Tanaka, M., and Uta, T. (2009): Oxidation of Hydrogen Isotopes over Honeycomb Catalysts, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-14), P3-149
4. Wajima, T., Katekari, K., Munakata, K., Takeishi, T., Hara, K., Wada, K., Inoue, K., Shinozaki, Y., Mochizuki, K., Tanaka, M., and Uta, T. (2009): Adsorption Characteristics of Water Vapor on Honeycomb Adsorbent, 9th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-9), 03-039
5. Mochizuki, K., Munakata, K., Hara, K., Wajima, T., Wada, K., Shinozaki, T., Takeishi, T., Knitter, R., Bekris, N., Fujii, T., Yamana, H., and Okuno, K. (2009): Study of Isotope Exchange Reactions on Ceramic Breeder Materials Deposited with Nobel Metal, 9th International Symposium on

Fusion Nuclear Technology (ISFNT-9),
02-024

6. **Munakata, K.**, Wajima, T., Hara, K., Wada, K., Takeishi, T., Shinozaki, Y., Mochizuki, K., Katekari, K., Kobayashi, K., Iwai, Y., Hayashi, T., and Yamanishi, T. (2009): Tritium Release Experiments with CATS and Numerical Simulation, 9th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-9), 03-036

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宗像健三 (MUNAKATA KENZO)

秋田大学・工学資源学部・教授

研究者番号：70264067

(2) 研究分担者

宇田達彦 (UDA TATSUHIKO)

核融合科学研究所・安全管理センター・教授

研究者番号：50282590

田中将裕 (TANAKA MASAHIRO)

核融合科学研究所・安全管理センター・助教

研究者番号：00435520

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：