

平成22年 6月 1日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760591
 研究課題名 (和文) 分子レーザー法と蒸留法を融合した新規同位体分離法「分子レーザー蒸留法」の開発
 研究課題名 (英文) Development of the Novel Isotope Separation Method Combining the Molecular Laser Isotope Separation and Distillation
 研究代表者
 森 伸介 (MORI SHINSUKE)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：80345389

研究成果の概要 (和文)：ギ酸・ドライアイス・メタノール冷媒およびギ酸メチル・液体窒素冷媒のシステムを用いて分子レーザー蒸留法による同位体分離実験を行った。CO₂ レーザー照射により収率が上昇し、下流部で回収された作業ガスの炭素同位体組成を測定した結果、同位体の濃縮が観察された。また、分離過程の分子動力学計算を行った結果、凝縮層は液相であるよりも固相となるような温度の方が、分子交換現象による分離係数の低下を防げるため、分離性能が向上するという知見が得られた。

研究成果の概要 (英文)：In this study, we propose a new isotope separation method which utilizes the condensation process of excited molecules under the action of a laser irradiation. The concept of this separation method is based on the difference in the condensation probability between excited molecules and unexcited ones. In the experimental study, formic acid and methyl formate are irradiated by the CO₂ laser and pass through the condenser. The uncondensed gases are collected and their isotopic contents were measured. We could observe the carbon and oxygen isotope enrichment in the uncondensed gas. The features of this method are theoretically investigated using molecular dynamics simulation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：同位体分離、化学工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：同位体分離、酸素同位体、炭素同位体、分子レーザー法、蒸留法、赤外レーザー、CO₂ レーザー、分子レーザー蒸留法

1. 研究開始当初の背景

現在、酸素・炭素の同位体の工業的分離には蒸留法が用いられている。近年になって、

これら実際のプラントが稼動するに至った背景には、LNG 輸入プラントにおける冷熱・低温 CH₄ および深冷空気蒸留プラントにおけ

る冷熱・低温 O_2 が分離コストに含まれていない特殊な状況があるためであり、一般的には蒸留法は同位体分離係数が非常に小さく巨大な深冷の蒸留塔を必要とし分離コストが高いため、工業化の実績は十分であるがコスト競争力は低い。一方、研究室規模では分子レーザー法が 1970 年代から多くのグループによって研究が行われてきた。しかし、分子レーザー法は、単段での分離係数は非常に大きい、作業ガスの化学形態が複雑で、また化学反応を起こすことで同位体を分離するため、同位体の濃縮した反応生成物を再び作業ガスに戻すプロセスが複雑化してしまい、多段カスケード化に向かず、未だ実用化に至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、赤外レーザーで選択励起した振動励起分子の凝縮過程を用いて同位体を分離することで、蒸留法と分子レーザー法の欠点が補完され利点が活かされた、まったく新しい画期的な同位体分離法の開発を行う。すなわち、蒸留法の欠点である低い分離係数が分子レーザー法の利点である高い分離係数によって補完され、また分子レーザー法の欠点である作業ガスの化学形態の変化に起因する多段化の困難さが蒸留法の利点である相変化のみの利用による多段化の容易さによって補完されている。

3. 研究の方法

(1) 分子の凝縮過程の分子動力学計算：

分子の凝縮過程の分子動力学計算を行い、分子レーザー蒸留法に最適な凝縮相の温度および入射分子のエネルギーに関する考察を行った。具体的には、1 個の単原子分子が冷却壁表面に配置した 60 個の分子に衝突する際の挙動を、入射粒子のエネルギーと冷却壁温度をパラメータとして MD 法によってシミュレートした。

分子間ポテンシャルは以下の Lennard-Jones 12-6 モデルで与えた。

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで、 σ は粒子直径であり ε は分子間力の強さに対応するパラメータである。ここでは直感的物理量との比較のためにアルゴン分子を想定して $\sigma = 0.3405 \text{ nm}$, $\varepsilon = 119.8 \text{ K}$ とした。計算の時間ステップは 2.14 fs とし 10000 ステップ程度の計算を行った。Fig.1 はその計算結果の一例を示している。図中の●は入射粒子を、○は凝縮相の分子を表している。(a) は付着過程、(b) は反射過程、(c) は分子交換過程を表す計算結果となっている。ここで、 T_s , T_c はそれぞれ凝縮相の分子温度および衝突粒子の温度である。

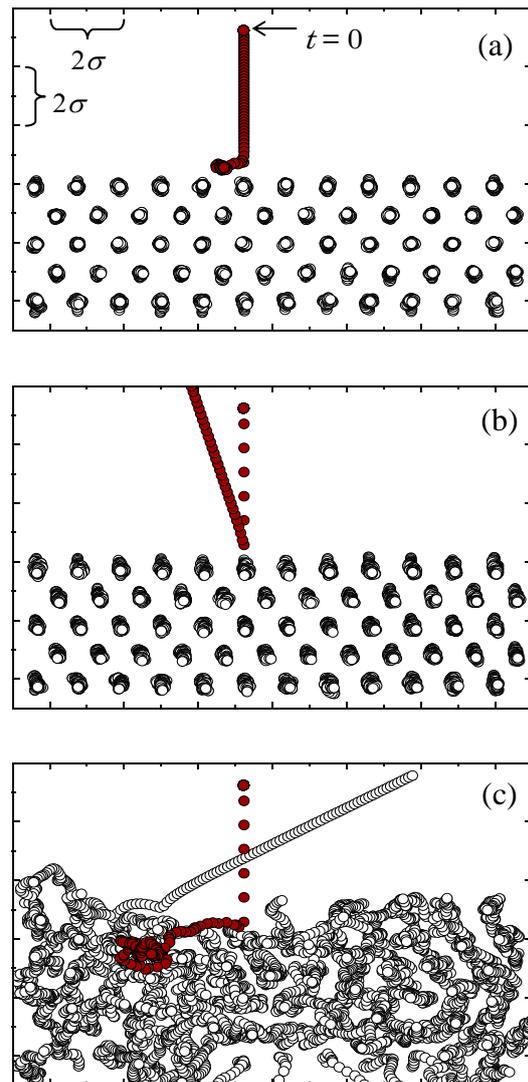


Fig.1 Sequential snapshots of a colliding molecule (●) and surface molecules (○). (a) $T_s = 0.1\varepsilon$, $T_c = 1.0\varepsilon$, (b) $T_s = 0.1\varepsilon$, $T_c = 70\varepsilon$, (c) $T_s = 0.5\varepsilon$, $T_c = 70\varepsilon$. T_s and T_c are the temperatures of surface and colliding molecules, respectively.

(2) CO レーザーとギ酸、ギ酸メチルを用いた酸素・炭素同位体の分子レーザー蒸留法による分離実験：

分離セル内に CO レーザーを照射した状態でギ酸を流通させ、分離セル内で凝縮せずに下流部で回収されたギ酸の炭素および酸素同位体組成を質量分析計で測定した。Fig.2 に実験装置図を示す。系内を排気した後に、液体窒素で冷却されたセパレーター内にギ酸、またはギ酸メチルを所定の圧力で流通させ、CO レーザーを照射した。セパレーターの内径は 5 mm 、長さは $2.5 \sim 10 \text{ cm}$ 、流量は $0.1 \sim 10 \text{ sccm}$ とした。

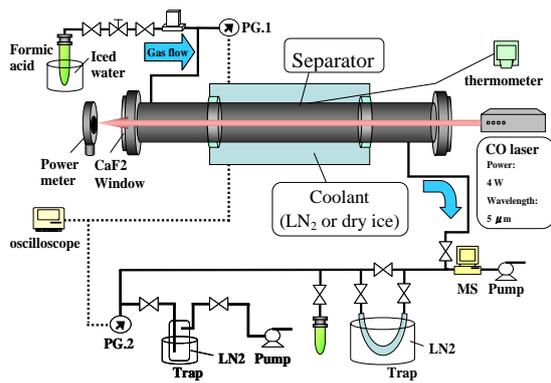


Fig. 2 Experimental set-up

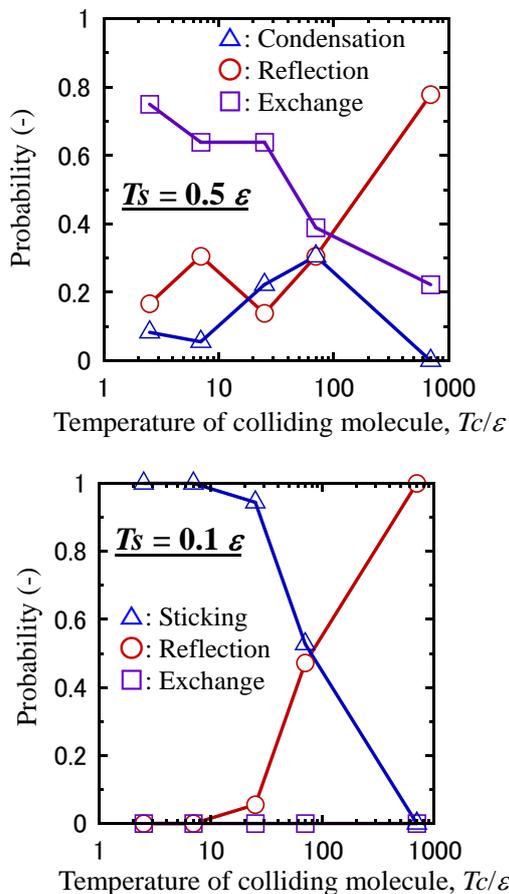


Fig. 3 Calculated probability of the collisional processes between colliding molecule and surface molecules.

4. 研究成果

(1) 分子の凝縮過程の分子動力学計算：

分離過程の分子動力学計算を行った結果、凝縮層は液相であるよりも固相となるような温度の方が、分子交換現象による分離係数の低下が防げることがわかった。また、入射

粒子のエネルギーは可視レーザー励起による電子励起状態よりも赤外レーザー励起による振動励起程度のエネルギーが分子レーザー蒸留法には最適であることがわかった。また、凝縮相の分子層が薄いほど分子交換現象による分離係数の低下が防げるため、分離性能が上がることをわかった。

Fig.3 は計算結果の一例であり、凝縮相の分子温度が 0.1ϵ から 0.5ϵ に増加すると、分子交換反応の確率が増加していることがわかる。

(2) CO レーザーとギ酸、ギ酸メチルを用いた酸素・炭素同位体の分子レーザー蒸留法による分離実験：

まず、文献調査と FT-IR による吸収波長測定を行い、カルボニル基を有する化合物に関して CO レーザーの発振波長と、吸収波長が一致する化合物の選定を行った。その結果、ギ酸とギ酸メチルが最適であるとの結論が得られた。更に、レーザー照射セルとパワーモニターを用いて CO レーザーの吸収実験を行った。その結果、ギ酸およびギ酸メチルにおいて十分な CO レーザーの吸収が観察された。これらの結果を基に、ギ酸・ドライアイス・メタノール冷媒およびギ酸メチル・液体窒素冷媒のシステムを用いて分子レーザー蒸留法による同位体分離実験を行った。

ギ酸メチル・液体窒素冷媒のシステムを用いた場合に、CO レーザー照射による収率(分離セル内で凝縮せずに下流に流れ込む分子の割合)の有意な上昇が確認できた。そして、下流部で回収されたギ酸メチルの炭素同位体組成を質量分析計で測定を行った結果、同位体の濃縮が観察された。その結果を Fig.4 に示す。ここで、Cut はセパレーターでトラップされずに下流まで流れ去ったギ酸メチルの流量を、供給したギ酸メチルの流量で割った値として定義した。また、分離係数は CO レーザーの発振帯域と ^{12}C ギ酸メチルの吸収波長が一致していた為、セパレーターを通り抜けたギ酸メチル中の $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比を、供給したギ酸メチル中の $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比で割った値とした。供給流量の減少に伴い Cut と分離係数が共に増加するという妥当な結果が得られた。Fig.4 に示すように、分離係数の最大値は 1.033 であった。

ギ酸・ドライアイス・メタノール冷媒のシステムの場合、酸素同位体に対する分離係数として 1.06 という値が得られた。また、炭素同位体分離係数は 0.96 であった。これは、炭素 13 が凝縮相側に濃縮していたことを表している。

また、数値計算の知見をもとに、液相の生成を出来る限り抑制するために、分離セル内に多孔性の吸着剤を吸収壁として配置し、同位体分離実験を行った。まず、ギ酸を作業物質、モレキュラーシーブ 5A を吸着剤として

用いて実験を行った。分離セルで吸着されずに流れ去り下流部で回収されたギ酸の炭素および酸素同位体組成を質量分析計で測定した。その結果、炭素の同位体分離係数はほぼ1であったが、酸素の同位体分離係数1.06が得られ、吸着剤を併用することで分離性能が向上するという知見が得られた。

以上のように、本研究を通して得られた分離係数は、気液平衡定数から算出される分離係数よりも十分に大きな値であり、本手法の有効性を実験的に証明することができた。

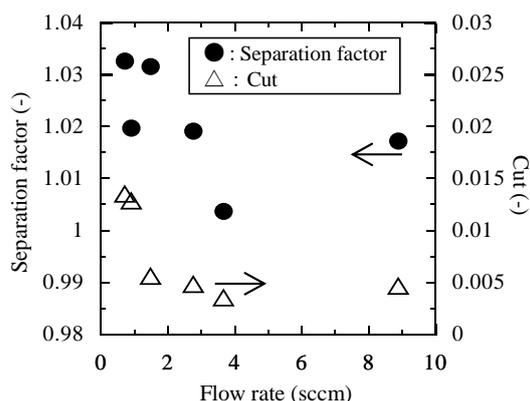


Fig. 4 Separation factor and cut as a function of flow rates.

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)

[学会発表] (計4件)

① Nga Thi Anh Nguyen, Toyoaki Hayakawa, Shinsuke Mori and Masaaki Suzuki,
 “Isotope separation by condensation of vibrationally excited gas”,
 Proceedings of 16th ASEAN Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2009) (Manila, Philippines, December 1-2, 2009) 3Pro-DOIPC16.

② 森 伸介、早川豊晃、Nguyen Thi Anh Nga、鈴木 正昭、
 “赤外レーザーの吸収で生成した振動励起分子の相転移過程を用いた同位体分離法の開発”、
 化学工学会米沢大会 2009、山形大学、2009年8月10日～11日、研究発表講演要旨集 C120.

③ Toyoaki Hayakawa, Shinsuke Mori, Nga Thi Anh Nguyen, Masaaki Suzuki,
 “Carbon and Oxygen Isotope Separation using Selective Excitation of Carbonyl Group by CO Laser”、

Book of Abstracts of the 2nd Thammasat University International Conference on Chemical, Environmental and Energy Engineering (TUChEEE2009) (Bangkok, Thailand, Mar. 3-4, 2009) pp.183-184.

④ Shinsuke Mori, Toyoaki Hayakawa, Masaaki Suzuki,

“A Theoretical Study on the Distillation Intensified by Selective Laser Excitation”,
 Extended Abstracts on International Workshop on Process Intensification 2008 (IWPI2008) (Tokyo, Japan, Oct. 15-18, 2008) pp.136-137.

6. 研究組織

(1)研究代表者

森 伸介 (MORI SHINSUKE)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：80345389

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし