

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760699

研究課題名(和文) 水蒸気親和性制御手法を用いた室温駆動トリチウム除去技術に関する研究

研究課題名(英文) Study on Room Temperature Detritiation Technology using a Chemical Control of Affinity with Water Vapor

研究代表者

岩井 保則 (IWAI YASUNORI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究副主幹

研究者番号：70354610

研究成果の概要(和文)：

核融合施設におけるトリチウム安全性を向上させる室温駆動トリチウム除去技術を開発した。トリチウムを酸化してトリチウム水にする触媒では、疎水化した無機担体を白金触媒化する技術を開発した。この触媒は水蒸気濃度に影響されず室温でトリチウムを酸化させることができる。トリチウム水吸着剤ではシリカアルミナ比の制御により良好なトリチウム除去性能と室温でのトリチウム水脱着が両立する合成ゼオライトの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：

Room temperature detritiation technology has been researched and developed to enhance the tritium safety of fusion facilities. The inorganic-based hydrophobic Pt-catalyst has been developed for efficient oxidation of hydrogen isotopes at room temperature, even in the presence of saturated water vapor. The zeolite which framework SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio is controlled to be 10 is suitable for water absorbent of room temperature dryer due to excellent detritiation and dehydration performance at room temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	1,800,000	540,000	2,340,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：核融合学

キーワード：核融合、トリチウム、触媒、総括反応速度係数、疎水化、ゼオライト、水蒸気、細孔制御

## 1. 研究開始当初の背景

水素の同位体であり、弱いβ線を放出する放射性物質トリチウム(三重水素)は重水炉、核燃料再処理施設等で副生成物として取り扱われているなど原子力によるエネルギーの生産に密接に関わる物質である。将来のエネルギー源として有望視されている核融合炉では重水素とともに燃料として用いられるなど、将来においてその重要度は高まるとともに、取り扱い量や取り扱い濃度は飛躍的

に高まっていく。対して、トリチウムは他の放射性物質と比して、透過しやすい、空間内の拡散速度が速い、様々の化学形に変化し得るなど、閉じ込めに注意を要する核種である。トリチウムを安全に取り扱う上での技術的要点は従事者のトリチウム被ばく及び周辺環境へのトリチウム放出の抑制技術の確立・実証にある。核融合炉ではトリチウムを燃料として一般の原子炉施設の十万倍から百万倍もの大きな量を使用し、かつ通常運転時においても多様な化学形にて広範囲の機

器・施設にトリチウムが分布するという特徴がある。以上のことから核融合炉は専用のトリチウム除去システムを用いてトリチウムを回収し、施設外に漏洩のないように取り扱わなければならない。

世界的に大量トリチウム取扱い施設のトリチウム除去システムは多くの実績の基づく長期信頼性から図1に示す触媒酸化-吸着除去方式を採用している。本方式では200℃にて作動する貴金属触媒(Pt担持αアルミナ触媒など)を充填した触媒反応器と合成ゼオライト(モレキュラーシーブ)水分吸着剤を充填した水分吸着塔を組み合わせ、高いトリチウム除染係数(処理前トリチウム濃度/処理後トリチウム濃度>10,000)が実証されている。一見、技術的に確立しているように映る触媒酸化-吸着除去方式トリチウム除去システムであるが、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は同方式の適用を想定した場合、以下に示す欠点が顕在化する。

- (1) 建家区画用などにおいて大量の水蒸気を含むトリチウム含有ガスを触媒酸化塔にて処理する場合、トリチウム酸化触媒自体の失活が懸念される。
- (2) トリチウムの触媒酸化塔の作動温度が200℃という高温を必要とするため、常に加熱設備の健全性が求められる。
- (3) 建家区画用など大規模な除去設備に同方式を適用する場合、処理ガスの増大と、対象区画空間の湿度分の大量水分処理の必要性から設備が極めて大型化する。

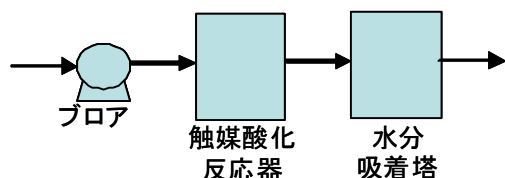


図1 触媒酸化-吸着除去方式トリチウム除去システム

## 2. 研究の目的

本研究の目的は触媒酸化-吸着除去方式トリチウム除去システムの長所を残しつつ、上記(1)-(3)に記した既存システムの弱点を克服する技術を開発し、その有効性を実証することにあった。具体的には触媒酸化塔、水分吸着塔両方の室温運転を可能とする室温駆動トリチウム除去技術の開発を目指した。触媒技術では水蒸気親和性制御手法を用いた疎水性貴金属触媒の創製とその触媒の水素・トリチウム酸化性能の検証及び総括反応速度係数の評価を実施し、吸着剤の開発では機能

性ゼオライトの水蒸気親和性制御技術を用いた大量水分吸着容量を有しかつ常温にて容易に脱水できる水分吸着剤を創製し、トリチウム水を用いた性能評価を実施した。

## 3. 研究の方法

研究目的に従い、疎水性貴金属触媒の創製とその性能評価、吸着剤の創製とその性能評価を実施した。詳細は以下の通り。

### (1) 新規疎水性貴金属触媒の創製と性能の評価

スチレンジビニルベンゼンをベースに疎水基を化学修飾により高疎水化処理を施した担体を白金触媒化した疎水性白金触媒を放射線照射し、架橋により細孔制御した触媒を開発した。また高シリカ無機担体をベースにさらに化学修飾により高疎水化処理を施した担体を白金触媒化した疎水性白金触媒を考案した。触媒酸化反応器の設計に必要なのはトリチウム酸化反応における総括反応速度係数である。トリチウムを使用した実験であること、また大容量のトリチウム容器が必要なことからトリチウム酸化反応における総括反応速度係数の実験による系統的測定は世界的に極めて例が少なく、既存触媒においても触媒酸化反応器の設計に必要なデータは限られていた。申請者は研究室が有する容量12m<sup>3</sup>の建家内トリチウム挙動測定装置を大容量トリチウム取扱い容器として援用して、開発した疎水性水素酸化触媒のトリチウム酸化反応における総括反応速度係数を実験により系統的に取得することを着想した。図2に示す実験装置を作成し、考案触媒の水素・トリチウム酸化における総括反応速度係数を水素(トリチウム)濃度0.02~10000ppm、触媒温度15~200℃、空間速度(規格化流量)500~7200(h<sup>-1</sup>)、水蒸気濃度(露点)-20以下~20度の範囲で評価し、既存の白金担持アルミナ触媒の総括反応速度係数と比較した。

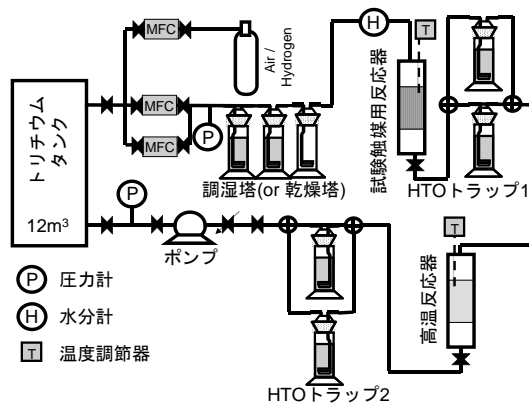


図2 疎水性貴金属触媒の性能検証装置

(2) 機能性ゼオライトの水蒸気親和性制御を用いた水分吸着剤の創製と性能の評価  
ゼオライトを形成する  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  構成比を 2.0~10.0 の間で調整したフォジャサイト型ゼオライトを作成し、有効吸着表面積、室温における吸着容量の水蒸気圧依存性を測定した。また図3に示す実験装置を作成し、室温における吸着水分の脱離挙動のバージガス流量、脱着時圧力依存性をトリチウムトレーサー法 (*J. Nucl. Sci. Tech.*, 45, 532-540 (2008)に掲載) を用いて精査した。

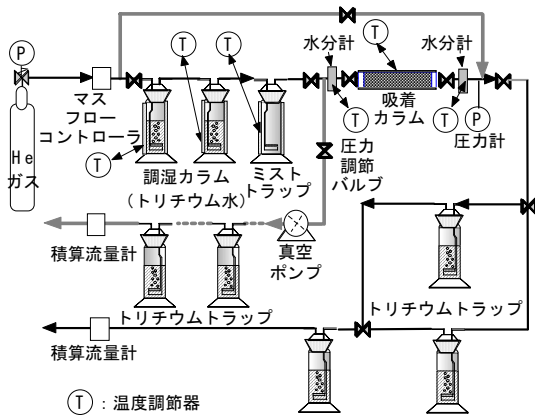


図3 カラム試験による水分吸脱着測定装置

#### 4. 研究成果

建屋内に漏洩した水素（トリチウム）の酸化処理に使用する従来の触媒は、室温においては建屋雰囲気中の水蒸気または水素酸化反応により生じる水蒸気が白金表面を水被覆してしまい酸化反応を阻害してしまう。よって被覆する水の膜を除去するために 200°C 程度の高温で使用しなければならなかった。室温で水素を酸化処理できる触媒の実現には白金触媒を疎水化処理し、水の吸着を抑制することが必要と判断した。水吸着の抑制方法として、(1) 疎水性高分子を担体とする、(2) 疎水性無機担体に化学修飾により疎水性の皮膜を形成する、両方の有効性を検証した。(1) の触媒としてはトリチウム水の濃縮システムにおいて水素と水蒸気間の同位体交換反応用触媒であるスチレンジビニルベンゼン白金触媒が知られている。本研究ではスチレンジビニルベンゼンをパーシャルブチル化した高疎水性球形母材を担体とした白金触媒 (Pt/ASDBC 触媒) を新たに考案するとともに、これら触媒を放射線照射することで架橋させることによる細孔制御手法の有効性について検証した。

Pt/ASDBC 触媒は容積あたりの必要白金担持量は既存のスチレンジビニルベンゼン白金触媒の半分までに低減が可能である。図4に示すとおり既存のアルミナ白金触媒等で

は水素酸化活性が見込めない条件である室温・飽和水蒸気雰囲気下において 10000ppm の水素ガスを用いた Pt/ASDBC 触媒の水素酸化試験では空塔速度 320 から 3300h<sup>-1</sup> の範囲で 99%を超える水素酸化活性を確認した。触媒を用いた水素酸化反応の律速段階が細孔拡散であるので、放射線照射技術を用いた水素拡散特性を向上させる触媒内細孔制御を試みた。その結果、電子線照射した触媒の水素酸化活性は未照射に比べ向上することを確認した。

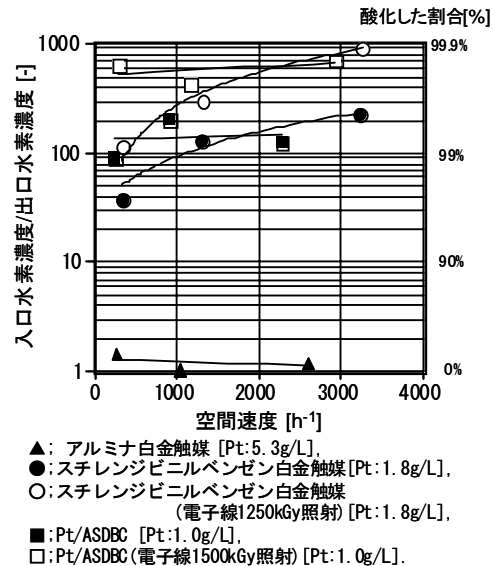


図4 水素酸化性能の比較

また従来では存在しなかった非高分子を母材とした疎水性白金触媒 (H1P 触媒) を開発した。本触媒は先の Pt/ASDBC 触媒と同等以上の高い水素酸化活性を示し、その製造方法等を特許出願した。水吸着を抑制する疎水化の方法として、ゼオライト系無機材料のシリカ比を変化させることによる疎水化と、表面の水酸基の水素部分をシラン剤にてアルキル基を有する官能基にて置換する処理、この二つの疎水化技術を組み合わせて合成した単体に白金を担持した触媒が最善であることを見出した。またアルキル基の炭素数は疎水性能と共に耐熱性に影響すること、アルキル化処理に用いるシラン剤が置換アルキル基の化学的安定性に強く寄与することを見出し、アルキル基の炭素数として3を、シラン剤はトリメチルメトキシシランが最適な組み合わせであることを実験的に明らかにし、最適化を行った。更に、細孔径制御技術を用いて細孔表面積を意図的に大きく制御することで、触媒性能の向上を同時に目指した。開発に成功した触媒は、既存のアルミナ触媒が酸化性能を失う室温・水蒸気共存雰囲気下においても高い酸化性能を維持することが実証できた。図5に従来の触媒と同一条件

件にて酸化性能を比較した一例を示す。飽和水蒸気雰囲気下で使用した場合の疎水性水素酸化触媒の総括反応速度係数は、本触媒の優れた疎水性により乾燥条件下と比較して微小な低下に留まり、意図的に大きくした細孔表面積が反応効率の向上に寄与していることを確認した。本結果から本研究にて考案した触媒を用いることで室温駆動水素酸化反応器が実現する見通しを得た。また、Pt/ASDBC 触媒の細孔制御結果と同じく、室温における水素酸化性能向上には単位体積あたりの白金担持表面積が大きくなるのが重要との結論を得た。

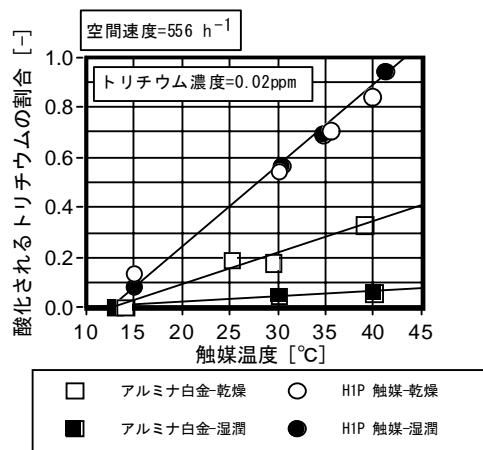


図5 トリチウム酸化性能評価の一例  
アルミナ白金触媒と H1P 触媒

触媒反応器の設計に必要な総括反応速度係数につき、温度、空間速度、水蒸気濃度依存性を定量的に評価した。また水素（トリチウム）濃度については微量トリチウムを使用して、0.02 から 10000ppm と極めて幅広い範囲において総括反応速度係数の濃度依存性を精査した。結果の一例として図6に Pt/ASDBC 触媒を用いた場合の総括反応速度

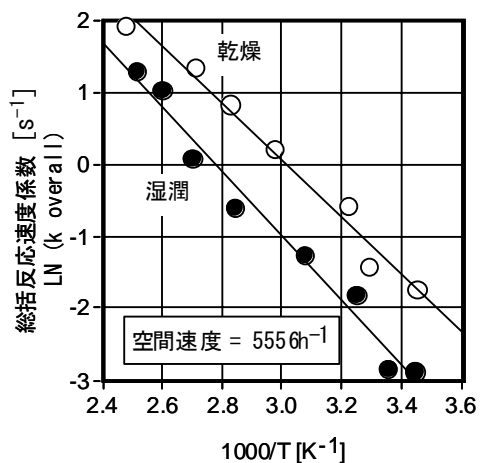


図6 Pt/ASDBC 触媒を用いた場合の  
総括反応速度係数の温度依存性

係数の温度依存性を、図7に H1P 触媒を用いた場合の総括反応速度係数の温度・水素濃度依存性を示す。

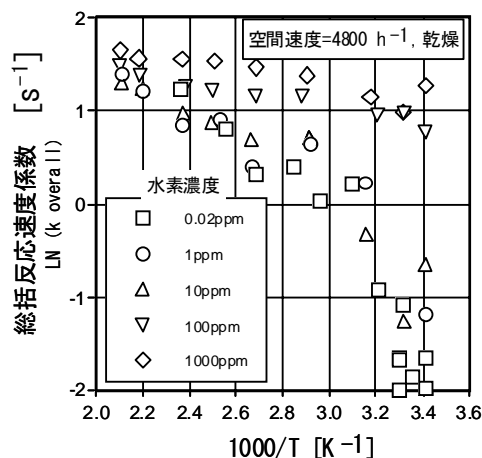


図7 H1P 触媒を用いた場合の  
総括反応速度係数の温度・水素濃度依存性

触媒反応器の後段に配置される水分吸着塔の常温駆動の実現には、従来の吸着剤を用いた場合の水分吸着剤の再生操作における高温加熱の必要性を廃す必要がある。本研究ではゼオライトからの水分の常温脱離の実現のために、合成ゼオライトの構成成分が水分脱離性能に与える影響に着目した。試験では合成ゼオライトの種類の中で水分吸着容量が大きいフォジャサイト型ゼオライトを用い、室温再生を可能とするために合成ゼオライトの構成成分であるシリカ/アルミナ比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比) 及びカチオン種に着目し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比を 2.0, 5.0, 7.0, 10.0 に、カチオン種に Na, K, Ca に変化させた場合の水分吸着・水分脱離に与える影響を精査した。その結果、カチオン種にカルシウムを選択したフォジャサイト型合成ゼオライトが低水蒸気分圧下における水分吸着量において優れた特性を示すことを明らかとした。また、シリカ/アルミナ比が 2.0 から 7.0 の間に調整した場合、低相対湿度領域から高い水分吸着量を示すのに対し、10.0 にすると水分吸着量が急激に小さくなることを見出した(図8)。一方、室温での水分脱離性能が向上し、単位ゼオライト重量あたり脱離することのできる水分量の値はシリカ/アルミナ比 2.0 の同型ゼオライトの 4 倍の値を示した。また吸着操作時には大きな同位体分離効果が得られることを見出した。水分吸着量の減少は欠点であるが、この水分脱着性能の向上は、それをはるかに上廻る長所を生み出す。つまり、本吸着材を用いることにより、従来のモレキュラーシーブを用いるシステムで必須であった水分脱離時の加熱・冷却工程を不要としたシステム構築が可能である。

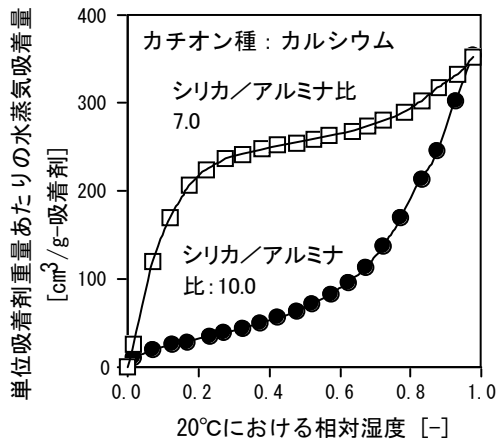


図8 フォジャサイト型合成ゼオライト水分吸着等温線のシリカ/アルミナ比による水蒸気吸着特性の変化例

次に、トリチウム水除去システムの性能指標としてトリチウム除去係数に着目した。トリチウム除去係数はトリチウム水を含む水蒸気を吸着剤に吸着させる際の吸着塔入口トリチウム水蒸気濃度を吸着塔出口トリチウム水蒸気濃度で割った値で定義される。図9に、繰り返しトリチウム水蒸気吸脱着操作を行った合成ゼオライトが示すトリチウム除去係数を示す。「繰り返しトリチウム水蒸気吸脱着操作を行った合成ゼオライトが示すトリチウム除去係数」は残留トリチウム水の影響により、未吸着の合成ゼオライトが示すトリチウム除去係数より低下している(図9中の中空と塗潰の差)。またシリカ/アルミナ比が大きなフォジャサイト型合成ゼオライト(図9中の■)では、トリチウム除去係数にガス流速依存性が生じたが、吸着時のガ

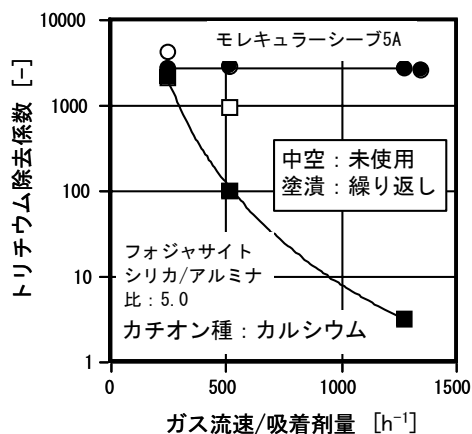


図9 「繰り返しトリチウム水蒸気吸脱着操作を行った合成ゼオライトが示すトリチウム除去係数」のガス流速依存性の一例

ス流速を小さく設定すれば、高い繰り返しトリチウム除去係数を確保しつつ、水分脱離時には室温での水分脱離性能が大幅に向上したトリチウム水除去システムが構築できることを明らかにした。

#### 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7件)

- ① Yasunori IWAI, Toshihiko YAMANISHI, Isotopic Distribution Coefficient of Tritiated Water Adsorbed on Faujasite-Type Zeolite, Fusion Sci. Technol., 査読有, 56, 2009, 158-162.
- ② Yasunori IWAI, Nobuki OKA, Toshihiko YAMANISHI, Influence of Framework Silica-to-Alumina Ratio on the Water Adsorption and Desorption Characteristics of MFI-CaX/CaY zeolite, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 査読有, 70, 2009, 881-888.
- ③ Yasunori IWAI, Toshihiko YAMANISHI, Development of tritiated vapor absorbent applicable to the atmospheric detritiation system in a nuclear facility, Applied Radiation and Isotopes, 査読有, 68, 2010, 1648-1655.
- ④ Yasunori IWAI, Katsumi SATO, Toshihiko YAMANISHI, Development of Pt/ASDBC Catalyst Applicable for Hydrogen Oxidation in the Presence of Saturated Water Vapor at Room Temperature, J. Plasma Fusion Res. Series, 査読有, 9, 2010, 332-337.
- ⑤ Yasunori IWAI, Katsumi SATO, Toshihiko YAMANISHI, Development of Pt/ASDBC Catalyst for Room Temperature Recombiner of Atmosphere Detritiation System, Fusion Eng. Des., 査読有, 2011, 印刷中.
- ⑥ Yasunori IWAI, Toshihiko YAMANISHI, Effect of Residual Tritiated Water on Air Detritiation Dryer Packed with Silica Gel, Fusion Sci. Technol., 査読有, 2011, 印刷中.
- ⑦ Yasunori IWAI, Katsumi SATO, Junichi TANIUCHI, 他5名, Room Temperature Reactor Packed with Hydrophobic Catalysts for the Oxidation of Hydrogen Isotopes Released in a Nuclear Facility, J. Nucl. Sci. Technol., 査読有, 2011, 印刷中.

[学会発表] (計6件)

- ① Yasunori IWAI, Hydrophobic barriers to

reduce HTO contamination on construction materials, 14<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-14), 2009年9月9日, 札幌コンベンションセンター (札幌市)

- ② 岩井 保則, トリチウム除去システムの水分吸着剤へのCaY フォジヤサイト型ゼオライトの適用可能性, 日本原子力学会「2009年秋の大会」, 2009年9月16日, 東北大学 (仙台市)
- ③ Yasunori IWAI, Development of Pt/ASDBC Catalyst Applicable for Hydrogen Oxidation in the Presence of Saturated Water Vapor at Room Temperature, 7<sup>th</sup> General Scientific Assembly of the Asia Plasma and Fusion Association (APFA 2009), 2009年10月27日, AUGA (青森市)
- ④ 岩井 保則, 室温酸化反応塔の実現に向け新規開発した疎水性白金触媒のトリチウム酸化性能評価, 日本原子力学会「2010秋の大会」, 2010年9月15日, 北海道大学 (札幌)
- ⑤ Yasunori IWAI, Development of Pt/ASDBC Catalyst for Room Temperature Recombiner of Atmosphere Detritiation System, 26th Symposium on Fusion Technology (SOFT26), 2010年9月27日, Alandega Conference Center, ポルト (ポルトガル)
- ⑥ Yasunori IWAI, Multi cycle performance of air detritiation dryer packed with silica gel, 19th Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy (TOFE19), 2010年11月7日, Riviera Hotel & Casino, ラスベガス (アメリカ合衆国)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

①

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4名

権利者: 岩井 保則、その他4名

種類: 特許

番号: 特願 2010-002025

出願年月日: 2010年1月7日

国内外の別: 国内

②

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4名

権利者: 岩井 保則、その他4名

種類: 特許

番号: PCT/JP2011/050150

出願年月日: 2011年1月7日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩井 保則 (IWAI YASUNORI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

核融合研究開発部門・研究副主幹

研究者番号: 70354610