

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23561008

研究課題名(和文)多孔質吸着材の化学的改質による新規交換触媒の創成

研究課題名(英文)Creation of new catalysis for hydrogen isotope exchange by chemical reforming of porous adsorbent

研究代表者

河村 繕範(Kawamura, Yoshinori)

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 六ヶ所核融合研究所・研究主幹

研究者番号：10354614

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、核融合炉固体増殖ブランケットのトリチウム回収システムのうち、水蒸気成分を回収する乾燥塔に触媒機能をもたせた際の回収効率評価を目的とし、親水性交換触媒の適用を検討する。触媒担体に用いられる合成ゼオライトはカチオン交換により性質が変わる。本研究ではカチオン交換したモルデナイト型ゼオライトを触媒担体とし、交換反応速度に現れる影響について調べた。現状、水素同位体交換反応触媒としては貴金属を担持せざるを得ず、PdよりもPt担持触媒が高い触媒活性を示した。その傾向は、1族のイオンで置換した担体の方が2族のイオンで置換した担体のものより高く、各々比表面積の大きさに依存する傾向が見られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, to evaluate tritium recovery efficiency when catalytic function is added to the dryer of tritium recovery system for solid breeder blanket of nuclear fusion reactor, application of hydrophilic catalyst instead of adsorbent is discussed. Synthetic zeolite used as a carrier of catalyst changes its property by replacing its cation to other one. In this work, influence on isotopic exchange reaction has been investigated when mordenite type zeolite (MOR) having exchanged cation is used as a carrier of catalyst. Presently, use of noble metal cannot be avoided for hydrogen isotopic exchange catalysis. Activity of Pt-catalyst became larger than Pd-catalyst. And, the tendency that the activity of the Pt-catalyst whose carrier is cation-exchanged MOR with group 1 ion becomes larger than MOR with group 2 ion has been observed. And, it seems that the catalytic activity depends on the order of BET surface area of the carrier.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：燃料・ブランケット 同位体交換

1. 研究開始当初の背景

核融合炉固体増殖ブランケットでは、同位体交換反応を利用することで、トリチウムインベントリの低減、放出の促進、燃料として加工しやすい化学形態への転換をはかるため、スイープガスに水素を添加することが提案されている。この場合、放出されるトリチウムの化学形態は単純には水蒸気とガス分子状水素の2種類となる。これらを単一プロセスで分離回収することは難しく、原理上可能とされている電気化学水素ポンプやメンブレンリアクターでも、実際には別々に処理しているのと同様、または別々に処理しなければ機能しないのが現状である。つまり、水蒸気とガス分子状水素を別のプロセスで処理する方が一般的で、ITER のテストブランケットモジュールでは、水蒸気成分を乾燥塔、ガス分子状成分を低温吸着塔で回収するシステムが提案されている。このうち、ガス分子状成分の処理については低温吸着塔の他水素吸蔵金属粒子充填塔、パラジウム拡散器といった方法が検討されているが、水蒸気成分の処理については吸着分離以外あまり検討されていない。スイープガスに水素を添加しても、低温域ではトリチウム水素成分への移行が進みにくいこと、高温域では添加する水素と増殖材中の酸素との反応で水分が生じるため、全体としては水蒸気成分として放出されるトリチウムの量は少なくはない。乾燥塔は単純に水蒸気成分を吸着分離するだけであるが、これを親水性交換触媒に置き換えた場合、水蒸気成分の吸着分離とともに、ガス分子状トリチウムの化学形の転換が期待できるので、回収効率の向上につながる可能性がある。そこで親水性交換触媒塔の適用について検討しようと考えた。親水性触媒の適用検討はこれまでも行われているが、水蒸気成分と水素成分を単一プロセスにより処理することを想定して、捕捉量の議論が主体であり、交換容量や交換反応速度と材料の関係にまで踏み込んだ評価はされていない。

2. 研究の目的

本研究は、水蒸気成分と水素成分の両方を同時に捕捉し、水素成分処理のためのサブシステムを省略しようとするものではなく、あくまでも乾燥塔への機能付加を前提とするものである。よって、化学形の転換すなわち交換反応速度に着目する。親水性交換触媒の担体には多孔性吸着材が用いられる。良く知られているのは活性アルミナや合成ゼオライトであるが、特に合成ゼオライトはイオン交換能を持ち、カチオンの交換が容易であると同時に、カチオン交換により細孔径の分布が変わることが知られている。そこで、触媒担体に合成ゼオライトを用い、カチオン交換により生じる担体の変化と水素同位体や水蒸気の吸着、同位体交換反応に現れる影響を調べ、相関性を明らかにすることができれば、効果的な触媒の作成に資することができる

と考えた。

3. 研究の方法

(1) 試料の調整

担体の出発物質として合成ゼオライトであるモルデナイト(東ソー製ハイシリカゼオライト HSZ-642NAA) を選択した。化学式としては $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と記述され、交換カチオンは Na であり、以後 Na-MOR と記述する。この Na-MOR を目的物質を含む硝酸塩、酢酸塩等の水溶液中で攪拌してカチオンの交換を行い、洗浄、乾燥、成型、焼成、粉碎、分粒して試料とする。交換カチオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属から Li, Mg, K, Ca を、遷移金属からは Mn, Fe, Ni, Cu, Pd, Ag を選択した。周期律表上の位置関係を図 1 に示す。

group																		
1																	13	14
1	2											5	6					
H	He											B	C					
3	4											11	12					
Li	Be											Al	Si					
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14					
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge					
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge					
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn					
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb					

図 1 交換カチオン一覧

(2) 試料の分析

作成した試料について、外観の観察並びに交換カチオン比率の同定を走査型電子顕微鏡(SEM)とそれに付帯するエネルギー分散型 X 線分析装置(EDXA)で、結晶構造変化を X 線回折装置(XRD)にて観察する。また、ガス吸着法にて BET 比表面積並びに細孔径分布を調べる一方で、吸着ガスを水素並びに水蒸気とし、各々の平衡吸着量を測定した。更に、吸着水の熱脱離スペクトル(TDS)の測定を実施して、吸着水の吸着形態を推定した。

(3) 同位体交換反応実験

同位体交換反応実験に用いた充填層流通式実験装置概略図を図 2 に示す。粒子径 0.5-1.0mm の試料を 0.05-0.5g 充填した試料充填層(内径 4.35mm、層高さ 5-39mm)を一定温度(30-80)に保持し、所定濃度の水素(0.1-10%)を含む水素/ヘリウム混合ガスをトリチウム水(0.03-0.65MBq/g)中を通気させることでトリチウムを含む水蒸気(217-887Pa)を保持させて導入する。吸着平衡に達した後、充填層出口から流出するガスを各種トラップ(精製水の入ったガス洗淨瓶)に導入し、HTO 成分は HTO トラップで、HT 成分は酸化銅ベッドで酸化した後 HT トラップで捕集する。各トラップの水を採取し、液体シンチレーションカウンタにてトリチウム量を測定する。流量を変数として定常状態での充填層出口のトリチウムの組成の変化を調べ、総括反応を仮定して解析を行い、

反応速度の比較基準となる反応速度定数を求める。

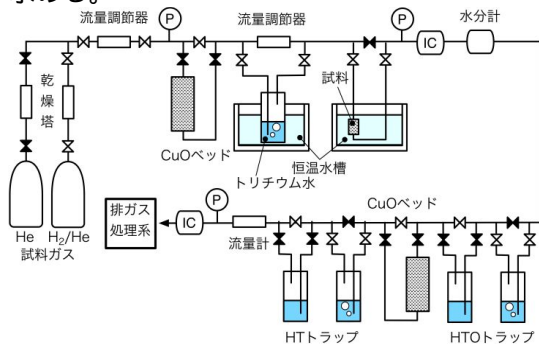


図2 実験装置概略図

4. 研究成果

(1) カチオン交換試料の作成と分析

カチオン交換比率の同定については、一部の試料を溶解して誘導結合プラズマ発光分析(ICP)を行い、その結果をEDXAと比較した。両者に殆ど差がなかったことから、以後簡便なEDXAで同定することとした。K-MORとAg-MORについてはNaの残留が非常に少なく、ほぼカチオンの交換が完了したと見なせる。その他の試料については最大で27%程度のNaが残留していた。一方、XRDによる結晶構造変化の観察では明確な差が認められなかった。これは結晶構造の破壊が起きていないことを意味するが、交換カチオンがNaと置換している証拠にはならない。窒素ガス吸着によるBET比表面積の測定では、K-MORとAg-MORに面積の縮小傾向が、Ca-MORには拡大傾向が見られた。細孔径分布についてはK-MORに細孔径縮小の傾向が現れたものの、その他の試料では出発物質であるNa-MORとの明確な差は認められなかった。

(2) 水素及び水蒸気平衡吸着量並びに熱脱離挙動

カチオン交換した試料の物性の差異についてある程度の知見を得た上で、これらが水素及び水蒸気に対して及ぼす相互作用の影響を観察するため、水素平衡吸着量、水蒸気平衡吸着量、吸着水の熱脱離スペクトルの観察を実施した。図3に遷移金属カチオン交換型モルデナイトにおける77Kでの水素同位体の平衡吸着量を示す。上が水素、下が重水素の平衡吸着量で、一点鎖線及び破線は各々K-MORとCa-MORの平衡吸着量を示す。また、Ag-nは合成ゼオライトではなく自然に産出するモルデナイトを出発物質として作成したAg-MORのデータを示している。77Kという温度は乾燥塔の使用温度域でなく低温吸着塔の使用温度域であるので本研究で目標としている環境とは直接比較できないが、カチオンの交換により、水素との相互作用に影響が現れることが確認できる。最も大きな吸着量を示したAg-MORは前述のように表面積が小さい試料であることがわかっている。また、Pd-MORは最も表面積の小さいK-MORよりも吸着量が下回るなど、単純に表面積で吸着量が決まっている訳ではないことが示唆された。

吸着量に現れる同位体効果については表

面積が大きく吸着量の大きなCa-MORの同位体効果が大きいのにに対して、表面積は小さいが吸着量の大きなAg-MORは吸着量において同位体効果が殆どないことがわかった。

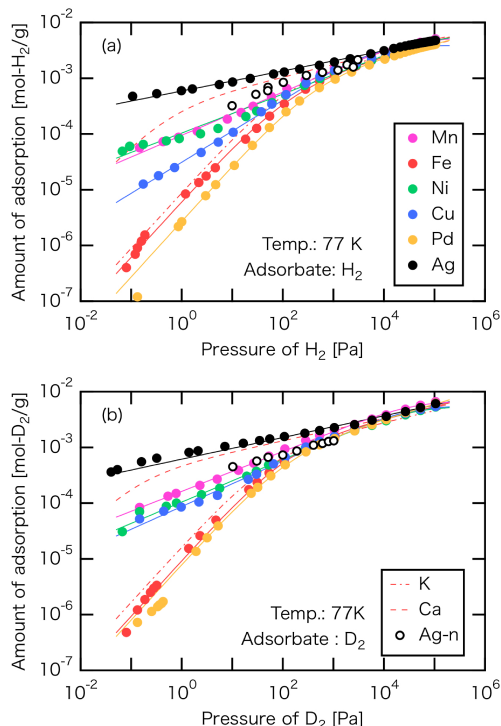


図3 遷移金属交換型モルデナイトの水素平衡吸着量(77K).

水蒸気の平衡吸着量については25℃でのデータを得た。K-MORの吸着量が明らかに小さくなる傾向を示した。また、吸着量が出発物質のNa-MORより大きくなる傾向が見られたのはMg-MORやMn-MORであった。これらについてもK-MOR以外では表面積や細孔径に明確に依存している傾向は認められなかった。水素吸着でも水蒸気吸着でもK-MORのみが、表面積や細孔径と連動した変化を示していることから、K-MOR以外ではNaのサイトに目的カチオンが必ずしも収まっておらず、その状態が要因となって吸着量に影響が出ている可能性があるかと推定した。

水分の熱脱離スペクトル観察では、焼成、粉碎、分粒後、空気雰囲気中で保管状態にあった試料を用い、試料部をヘリウムガス50cm³/minで通気しながら3K/minの速度で昇温し、水分濃度の変化を観察した。カチオン交換型モルデナイトの吸着水はほとんどが500Kに到達するまでに放出されており、物理吸着水が主体である事がわかった。これは500K以上の温度域で明らかな放出ピークをもつ活性アルミナやモレキュラーシーブ5Aとは異なる傾向である。しかし、Li-MORについては、ブロードではあるものの500K以上で放出ピークが観測されたことから、他のカチオン交換型MORと比較して、多くの化学吸着水が存在していると考えられる。また、TDS測定を実施した試料を空气中に放置し、再度TDSを調べたところ、Li-MORの500K以上のピークが再現された。乾燥塔に吸着材とし

て使用される合成ゼオライトは、廃棄の際のトリチウムインベントリが問題となる。その主要因は化学吸着水や構造水である。今回得られた結果は、カチオンを操作する事でインベントリ-の抑制が可能である事を示唆している。

(3) 同位体交換反応速度の定量

最初に、担体となるカチオン交換型ゼオライト単独の交換反応活性を調べた。図4は各種カチオン交換型 MOR での水素-水蒸気間の交換反応の未反応率（充填層出口の HTO 濃度と充填層入口での HTO 濃度の比）を空間時間に対してプロットしたものである。Pd-MOR 以外では試料を充填していない状態（blank）と有意な差が生じておらず、交換反応活性はほとんどない事がわかった。

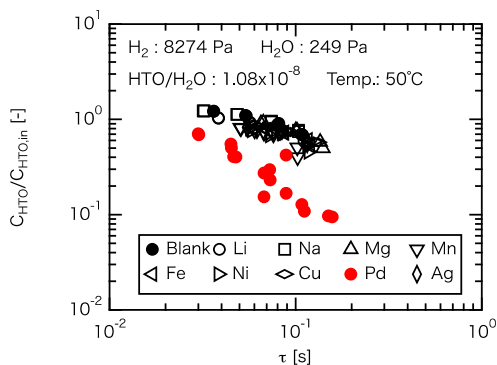


図4 カチオン交換型モルデナイトの同位体交換反応活性。

反応速度定数の推定にあたっては、次のような2次可逆反応を仮定した。



ここで、正反応の反応速度定数を k_1 [m³/mol/s]、逆反応を k_2 [m³/mol/s]、平衡定数 $K=k_1/k_2$ として定常状態近似を用いると未反応率の式を導出できる。実際の実験では平衡状態に達するまで観察できるとは限らないので、逆反応を考慮せずに k_1 のみを求めた結果、実験結果との比較で次式を得た。

$$k_1 = 2.93 \times 10^6 \exp(-34730/RT) \quad (2)$$

ここで R はガス定数 [J/mol/K] である。

上記試験において反応活性を示さなかった試料については含浸法で白金担持試料を調整して同様の試験を実施した。

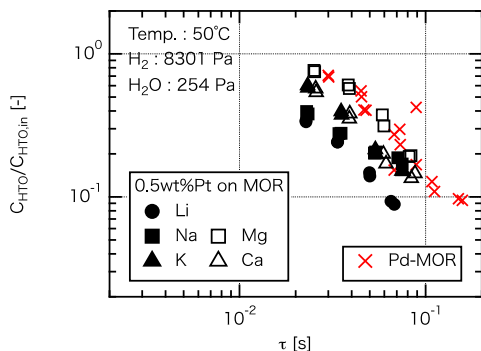


図5 白金担持触媒の交換反応活性の比較。
図5はアルカリ金属及びアルカリ土類金属でカチオン交換したモルデナイトを担体とし

た白金担持触媒の未反応率と空間時間の関係を示したものである。白金を担持する事によって Pd-MOR よりも更に交換反応活性が高くなる事がわかる。この事から、現状では水素同位体交換触媒には貴金属の担持が必要である事がわかった。また、白金担持触媒の中でも1価のイオンで交換した担体の方が2価のイオンで交換した担体より反応活性が高い傾向が見られた。1価のイオンでは $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ 、2価のイオンでは $\text{Ca} > \text{Mg}$ の順になっており、これは各々の表面積の大小関係と一致している事がわかった。

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 5件)

Yoshinori Kawamura, Yasunori Iwai, Kenzo Munakata, Toshihiko Yamanishi, Effect of cation exchange on hydrogen adsorption property of mordenite for isotope separation, J.Nucl.Mater., 442 (2013) S455-S460. 査読有

DOI:10.1016/j.jnucmat.2012.11.003

Yoshinori Kawamura, Yuki Edao, Toshihiko Yamanishi, Adsorption Rate of Hydrogen Isotopes on Ca-Mordenite, Fusion Eng. Des., 88 (2013) 2255-2258. 査読有

DOI:10.1016/j.fusengdes.2013.05.021

Yoshinori Kawamura, Yuki Edao, Yasunori Iwai, Takumi Hayashi, Toshihiko Yamanishi, Hydrogen and water vapor adsorption properties on cation-exchanged mordenite for use to a tritium recovery system, Fusion Eng. Des., in press. 査読有

DOI:10.1016/j.fusengdes.2014.01.064

[学会発表](計 8件)

河村繕範、カリウム交換型モルデナイトの水素同位体吸着速度、日本原子力学会2012年秋の大会、2012年9月19日-21日、広島大学

Yoshinori Kawamura, Adsorption Rate of Hydrogen Isotopes on Ca-Mordenite, 27th Symposium on Fusion Technology (SOFT-2012), Sep.24-28, 2012, Liege (Belgium.)

Yoshinori Kawamura, Hydrogen and water vapor adsorption properties on cation-exchanged mordenite for use to a tritium recovery system, 11th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-11), Sep.16-20, 2013, Barcelona (Spain)

河村繕範、カチオン交換型モルデナイトにおける水素-水蒸気間の化学交換反応、日本原子力学会2014年春の年会、2014

年3月26日-28日、東京都市大学
宗像健三、水素同位体のカルシウム置換
型モルデナイト吸着材に関する吸着平
衡の反応性空孔溶液理論による相関、日
本原子力学会 2014 年春の年会
2014 年3月26日-28日
東京都市大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 繕範 (KAWAMURA, Yoshinori)
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・六ヶ所核融合研究所・
研究主幹
研究者番号：10354614

(2) 連携研究者

宗像 健三 (MUNAKATA, Kenzo)
国立大学法人秋田大学・工学資源学部・
教授
研究者番号：70264067