

パラジウム充填層を用いた1, 2, 3, 4塔システムによる 水素同位体分離の実験的比較

藤原, 裕史
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

深田, 智
九州大学大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻

サムスン, バハリン・モハマド
九州大学大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻

西川, 正史
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16602>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 22 (3), pp.289-295, 2000-12. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：

パラジウム充填層を用いた1, 2, 3, 4塔システム による水素同位体分離の実験的比較

藤原 裕史*・深田 智**

サムスン・バハリン・モハマド***・西川 正史****

(平成12年8月30日 受理)

Experimental Comparison of Hydrogen Isotope Separation by 1, 2, 3, 4-column System with Pd Particle Bed

Hiroshi FUJIWARA, Satoshi FUKADA, SAMSUN Baharin Bin Mohamad and
Masabumi NISHIKAWA

Pd has a large isotope effect in the amount or rate of hydrogen absorption. Hydrogen isotope separation is carried out using a bed packed with palladium particles. In the present study, systems composed of one, two, three or four columns are investigated in order to attain high separation performance. Especially, deuterium of low concentration is efficiently separated by the 4-column simulated moving-bed system. When the gas mixtures are passed through sixteen columns, the maximum deuterium atomic molar fraction is 0.728 for the $H_2(0.990)-D_2(0.00996)$ mixture feed. Therefore it was found that the industrial separation of deuterium from natural hydrogen is possible by the present system.

1. 緒 言

水素の同位体である重水素は、天然存在比が150ppmであり、海水中に無尽蔵と云ってよいほどの量が存在している。現在わが国では重水素の製造はおこなわれておらず、すべてカナダ・アメリカ・フランスからの輸入に依存している。重水素は、試験研究においてガス状で使われる他、ラベル化合物として医薬業界において使用されている。また、核融合の燃料としても使用される。このような天然に存在する重水素を工業的に分離・濃縮できれば、これらの分野に安価に供給することができ、有用である。

現在おこなわれている水素同位体分離法には、低温液化蒸留法、レーザー法、気液化学交換法、熱拡散法等がある¹⁾。これらの方法はいずれも補器類を含む装置が大型であるかあるいは、分離をおこなうために大きな運転エネルギーが必要である。水素エネルギー分野で広く研究されている水素吸蔵金属・合金の中には、水素同位体分離効果を有するものがあり、この金属・合金を使用して水素同位体を分離・回収する研究も一部おこなわれている。

著者らは、この金属・合金の吸蔵平衡や拡散の同位体効果に着目し、金属粒子充填層システムを構築することにより、小規模で効率の高い分離装置を検討してきた。

本論文では、著者らが研究した1, 2, 3, 4塔のパラジウム充填層を使用した水素同位体分離システムの概要について報告する。

2. 金属粒子充填層を用いた水素同位体分離法

金属粒子充填層を用いた水素同位体分離法は、**Table 1**に示す3種類に分類することができる²⁾。第1類はクロマトグラフィックな分離法である。被分離ガスやパージガスの供給方法の違いから、溶離・先端・置換クロマトグラフィーに更に細分化できる³⁾⁻⁵⁾。これらの方法は、シンプルな構造で回分分離ではあるが手軽に同位体を分離することが可能である。第2類は圧力スウィング法や温度スウィング法など2塔以上のカラムの吸蔵・脱離プロセスを系統的に作動させる方法である⁶⁾⁻⁷⁾。第3類は金属粒子充填層と水素同位体混合ガスとの間に向流プロセスを作り出し、塔内に定常的な濃度分布を形成させることで分離する方法である⁸⁾⁻⁹⁾。実用化には連続分離ができる第2類および第3類の方法が適している。TCAP¹⁰⁾ (Thermal Cycling Absorption Process) が半連続的な分離に成

*先端エネルギー理工学専攻博士課程

**大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻

***大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻修士課程

****先端エネルギー理工学専攻

Table 1 Characteristics of hydrogen isotope separation system using metal particle bed²⁾

分類	第一類	第二類	第三類
プロセス	溶離・先端・置換 クロマトグラフィー	圧力・温度スウィング	間欠向流型充填層 向流型移動層 疑似移動層
方式	回分分離	連続分離	連続分離
特徴	少量で高濃度の分離が可能	大量の分離が可能	中小規模システム 高濃縮が可能
欠点	処理量が少ない	分離度と回収率が低い 高温・高圧での操作が必要	不純物の混入の可能性有り

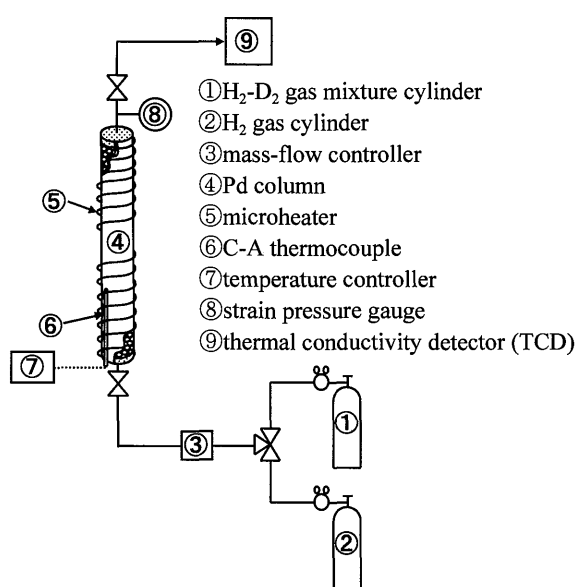


Fig. 1 A schematic diagram of the experimental apparatus for single Pd column chromatography.

功しているが、この方法の難点は、金属の持つ分離能を十分に活用するに至っていないことと、定常運転まで多くの予備操作が必要なことである。金属の有する特徴を十分に活用することができれば、より高度な分離システムの構築が可能であると考えられる。

3. クロマトグラフィーによる水素同位体分離実験

3.1 実験装置

充填剤として Pd 粒子を用いた。Pd を選定したのは、貴金属であり高価であるが入手しやすく、H と D 間の同位体分離係数 (α_{H-D}) が、20℃において $\alpha_{H-D} = 2.0^{(1)}$ と大きくまた、水素の吸蔵を室温で、脱着を200℃でおこなう事ができるので操作が容易であるためである。

実験装置を **Fig. 1** に示す。この装置は、各種バルブ、カラム、圧力調整器、マスフローコントローラー、ヒーター、温度調節器、C-A 熱電対、圧力計、熱伝

導度検出器から構成されている。実験カラムは内径 3 mm のステンレス管を使用し、純度99.99wt%、平均粒径350 μ m の Pd 粉末10.0gを充填高さ700mmで充填した。実験前に活性化のためカラムを573K に昇温し真空排気をおこなった。試料ガスは重水素濃度（原子モル分率）の異なる4種類の混合ガス(1) H₂(0.451)-D₂(0.549), (2) H₂(0.950)-D₂(0.050), (3) H₂(0.990)-D₂(0.00996), (4) D₂(0.00015) を含む市販水素ガスを使用した。水素ガスは、純度99.9999vol%のものを使用した。

3.2 実験手順

先端クロマトグラフィー実験

1. 大気圧下497Kにてカラムを再生した後、カラム両端のバルブを閉め、303Kまで冷却する。
2. カラムの下端のバルブを開け、マスフローコントローラーにより流量を一定に制御した試料ガスを供給する。
3. カラム圧力が供給圧力に達した時、カラム上端のバルブを開け試料ガスを抜き出し、流出ガス中の重水素濃度を熱伝導度検出器により測定する。

水素置換クロマトグラフィー実験

1. 大気圧下497Kにてカラムを再生した後、両端のバルブを閉め、303Kまで冷却する。
2. カラムの下端のバルブを開け、マスフローコントローラーにより流量を一定に制御した試料ガスを約390ml供給する。
3. 供給ガスを試料ガスから水素ガスに変更し、マスフローコントローラーにより流量を一定に制御した水素ガスを供給する。
4. カラム圧力が供給圧力に達した時、カラム上端のバルブを開け試料ガスを抜き出し、流出ガス中の重水素濃度を熱伝導度検出器により測定する。

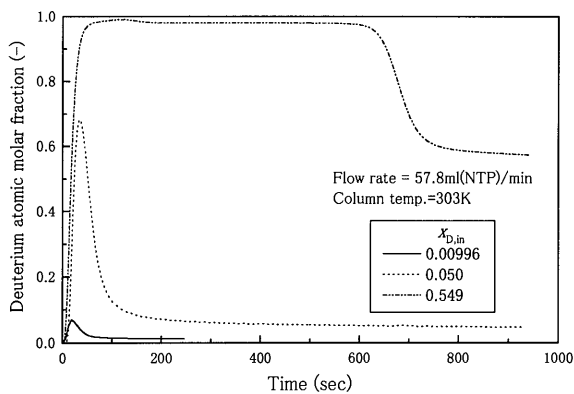
3.3 結果と考察

Fig. 2 に先端クロマトグラフィー実験と水素置換クロマトグラフィー実験で得られた重水素濃度曲線を示す。この重水素濃度曲線から重水素濃縮領域が、水素よりも早く流出することが分かる。そして最大重水素

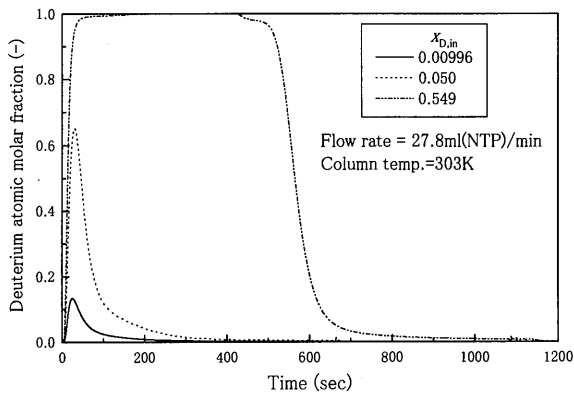
濃度は、比較的早い時間に現れる。Table 2 にサイクル数 (n) に対する最大重水素濃度 ($(x_{D,out})_{max}$), 最大重水素濃縮率 ($(x_{D,out})_{max}/x_{D,in}$), 回収率 (R_D) を示す。 R_D は、供給した重水素量と重水素濃縮曲線の(1)式で示された濃度の積算値から計算した回収重水素量の比とした。

$$\frac{x_{D,out} - x_{D,in}}{(x_{D,out})_{max}} > 0.05 \quad (1)$$

先端クロマトグラフィーと水素置換クロマトグラ



(a) Frontal chromatography



(b) Hydrogen-displacement chromatography

Fig. 2 Separation of hydrogen-deuterium gas mixtures using a single Pd column.

フィーとは回収率を除いて、ほぼ同じ結果が得られている。水素置換クロマトグラフィーでは、水素ガスにより置換をおこなうため高い回収率が得られる。 $H_2(0.950) - D_2(0.050)$ を使用した場合、最大重水素濃度、最大重水素濃縮率、回収率は、先端クロマトグラフィーの場合0.683, 13.66, 0.417であり、水素置換クロマトグラフィーの場合0.652, 13.04, 0.837であった。

この様に、単一塔を用いたクロマトグラフィーでは容易に重水素を濃縮できるが、低濃度の重水素を高い濃度で得るには、カラム長を十分に長くする必要があるが、その様な充填剤を均一に充填し、均一に温度を加えることのできる長いカラムを製作することは困難である。また、この方式の問題点是非連続であると言うことに尽きる。システムを工夫し連続化できるかが、工業的な金属水素化物による同位体濃縮のカギとなる。

4. 自己置換クロマトグラフィーによる水素同位体分離実験

先端クロマトグラフィーや水素置換クロマトグラフィーでは、分離するのに大量の試料ガスあるいは水素ガスが必要になる。このため、少量の試料ガスの分離に対しては適しておらずまた、置換ガスである水素ガスが無い場合分離操作ができない。ここで提案する自己置換クロマトグラフィーは Hoy らの実験²⁾と同様の操作により置換ガスを用いず、外部ポンプを使用することなく、カラム間の圧力差で試料ガスを移動させることにより分離をおこなう方法である。

4.1 実験装置

Fig. 3 に実験装置を示す。この装置は、各種バルブ、2本のカラム、圧力調整器、マスフローコントローラー、ヒーター、温度調節器、C-A 熱電対、圧力計、熱伝導度検出器から構成されている。実験カラムは、クロマトグラフィー実験と同様である。

試料ガスは、 $H_2(0.451) - D_2(0.549)$, $H_2(0.950) - D_2(0.050)$, $H_2(0.990) - D_2(0.00996)$ 3種の混合ガスを使

Table 2 Variation of $(x_{D,out})_{max}$, $(x_{D,out})_{max}/x_{D,in}$ and R_D of various chromatographic methods.

	供給流量 (ml (NTP) / min)	試料ガス中の 重水素濃度 $x_{D,in}$ (-)	製品ガス中の 最大水素濃度 $(x_{D,out})_{max}$ (-)	製品ガスの 最大濃縮率 $(x_{D,out})_{max}/x_{D,in}$ (-)	回収率 R_D (-)
先端クロマトグラフィー	57.8	0.00996	0.0716	7.19	0.314
	57.8	0.050	0.683	13.66	0.417
	57.8	0.549	0.992	1.81	0.772
水素置換クロマトグラフィー	28.7	0.00996	0.134	13.05	0.825
	28.7	0.050	0.652	13.04	0.837
	28.7	0.549	1.0	1.82	≒1.0

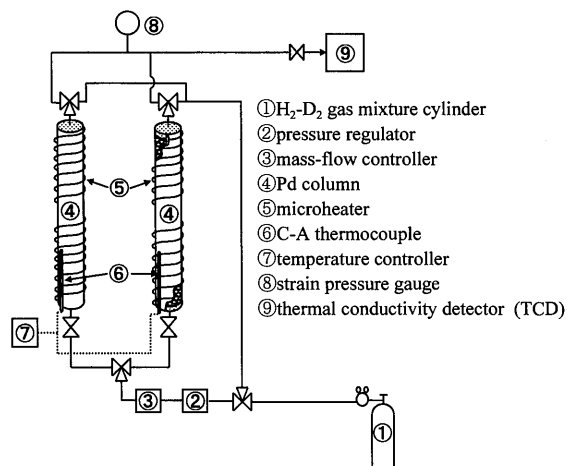


Fig. 3 A schematic diagram of the experimental apparatus for self-displacement chromatography using twin Pd columns 12).

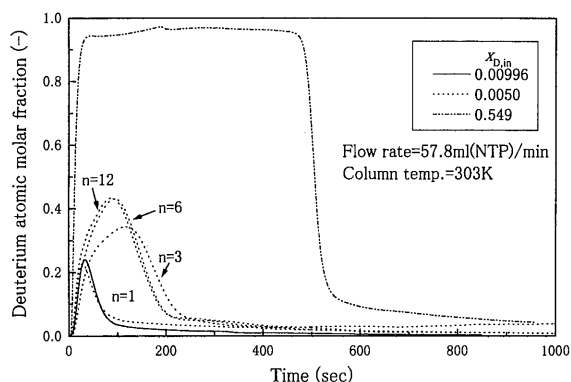


Fig. 4 Self-displacement chromatography of hydrogen-deuterium gas mixtures using twin Pd columns. n = number of heating/cooling cycles.

用した。

4.2 実験手順

1. カラム (C1,C2) は、大気圧下497Kにて再生した後両端のバルブを閉め封じ込めておく。

2. C1 下端のバルブを開け、マスフローコントローラーにより流量を一定に制御した試料ガス約720mlを供給する。供給後、C1 下端のバルブを閉める。

3. ヒーターによってC1を493Kに昇温する。C1の上端のバルブとC2の下端バルブを開け、C1から脱離した試料ガスを圧力調整器とマスフローコントローラーで制御しながらC2へ移送する。C1からC2への流れが止まった後、C1, C2それぞれのバルブを閉め、C1の温度を303Kまで冷却する。

4. C2に移送された試料ガスを同様の操作によってC2からC1へ移送する。

この加熱/冷却サイクルにより外部ポンプを使うことなく試料ガスを2塔間で循環させることができる。このサイクルを必要回数繰返し、試料ガス中の重水素

の濃縮をおこなう。濃縮操作終了後、カラム上端のバルブを開けガスを抜き出し、流出ガス中の重水素濃度を熱伝導度検出器により測定する。

4.3 結果と考察

Fig. 4に加熱/冷却サイクル終了後の流出ガス中の重水素濃度曲線を示す。時間軸上の0は、試料ガスの抜出開始時間である。n=6までの最大重水素濃度はサイクル数の増加と共に増加している。しかし、n=12の濃度曲線はn=6と一致している。このことからn>6において最大重水素濃度あるいは濃度曲線は、漸近値あるいは漸近曲線をとることが分かった。これは、脱離ガスの混合による希釈効果とパラジウムによる濃縮効果がバランスしたためである。n=6の時、最大重水素濃度、濃縮率、回収率はそれぞれ、0.431, 8.62, 0.737であった。試料ガス濃度を変化させた場合においても重水素の濃縮がおこなわれており、低濃度に対しても有効なシステムであると言える。

このシステムは、小型化できるため、トリチウム実験室の排気ガスからトリチウムを分離する装置として応用することが考えられる。

5. 4塔式擬似移動層による水素同位体分離実験

分離の重畳をさらに高め、市販水素中の重水素の工業的濃縮を目指し、4塔からなる擬似移動層システムを検討した。このシステムは、従来おこなわれてきた固定層反応を移動層反応として、高い濃縮率を達成しようとするものである。バルブを開閉させることで再生された吸蔵材が水素同位体混合ガスに対し充填層ごと順次移動するプロセスであり、疑似移動層と呼べるシステムとなっている。最終塔内において、常に未吸蔵状態から吸蔵状態への変化が起こることがこのシステムのプロセス上の特徴である。

5.1 実験装置

Fig. 5に実験装置を示す。疑似移動層システムは、各種バルブ、4本のカラム、圧力調整器、マスフローコントローラー、ヒーター、温度調節器、C-A熱電対、圧力計、熱伝導度検出器から構成されている。実験カラムは、クロマトグラフィー実験と同様である。試料ガスにはH₂(0.990)-D₂(0.00996)とD₂(0.00015)を含む市販水素ガスを使用した。

5.2 実験手順

1. カラム (C1, C2, C3, C4) は、再生した後両端のバルブを閉め封じ込めておく。

2. C1 下端のバルブ、C2の両端のバルブ、C3の下端のバルブを開け、マスフローコントローラーにより流量を一定に制御した試料ガスをC1→C2→C3の順に供給する。

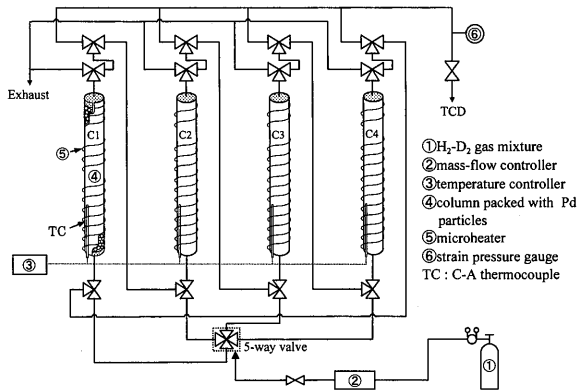


Fig. 5 A schematic diagram of the experimental apparatus for 4-column simulated moving-bed system¹³⁾

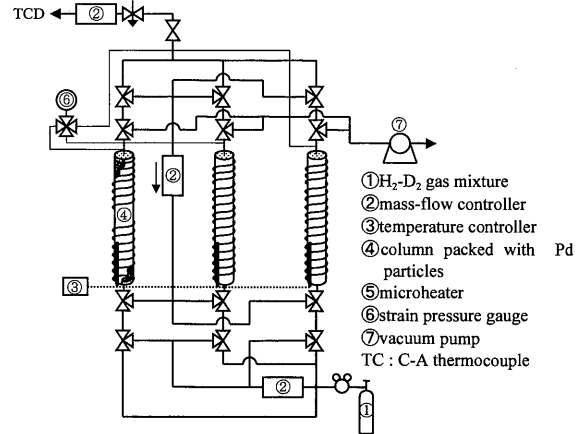


Fig. 7 A schematic diagram of the experimental apparatus for 3-column PTSA.

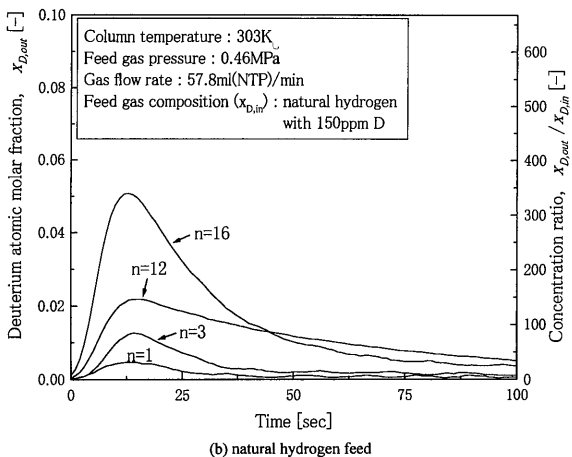
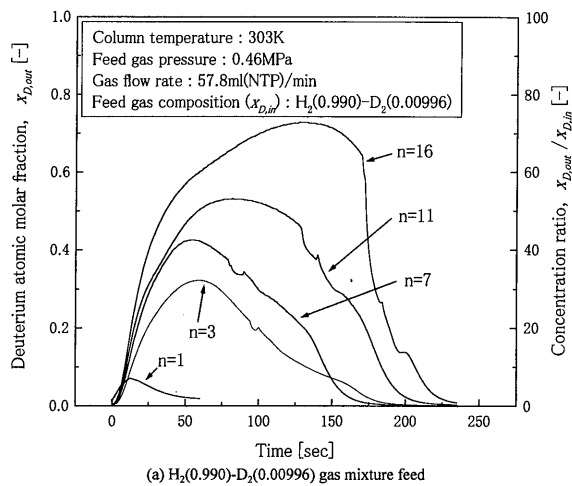


Fig. 6 Variations of elution curves with number of passed columns for deuterium-hydrogen gas mixture¹³⁾. n = number of passed columns.

3. C3 圧力が供給圧力に達した時, C1 の両端のバルブを閉め切離す. 試料ガス供給口を C2 下端に切替え, C3 上端と C4 下端のバルブを開け, 試料ガスを C2→C3→C4 の順に供給する. 切離された C1 はヒーターにより大気圧下 493K に昇温し, Pd に吸蔵されている水素を脱気させる. 脱気後両端のバルブを閉め,

303K まで冷却する.

4. C4 圧力が供給圧力に達した時, C2 の両端のバルブを閉め切離す. 試料ガス供給口を C3 下端に切替え, C4 上端と C1 下端のバルブを開け, 試料ガスを C3→C4→C1 の順に供給する.

5. 同様の操作で C4→C1→C2 の順に供給する.

この操作を必要回数繰返し, 試料ガス中の重水素の濃縮をおこなう. 濃縮操作終了後, カラム上端のバルブを開けガスを抜き出し, 流出ガス中の重水素濃度を熱伝導度検出器により測定する.

5.3 結果と考察

Fig. 6 にそれぞれの試料に対する濃縮操作終了後の流出ガス中の重水素濃度曲線を示す. 時間軸上の 0 は, 試料ガスの抜出開始時間である. 重水素は, 濃縮カラムを通過するガス流の先端領域で濃縮し, 最大重水素濃度および濃度曲線の幅は, 通過カラム数の増加と共に増加していくことが分かった. この様な濃縮曲線の形であれば, 実装置を作った場合, 製品として重水素を容易に取出すことができる. カラム通過数 (n) = 16 に対する最大重水素濃度, 重水素濃縮率, 回収率は, H₂(0.990)-D₂(0.00996) では, 0.728, 73, 0.46 であり, D₂(0.00015) を含む市販水素ガスではそれぞれ, 0.0508, 367, 0.48 であった.

このように, 4 塔式擬似移動層システムにより低濃度の重水素を高い濃縮率で濃縮することができた. 通過カラム数をさらに増やすことにより H₂(0.990)-D₂(0.00996) の混合ガスでは重水素濃度=1 の製品が得られるであろう. また, カラム再生時に排気される脱気ガスは水素ガスであるため, これを回収すれば通常の工業原料の水素として利用することが可能である. 現在稼動している水素製造工場にこのシステムを付帯設備として設置することで市販水素から重水素を分離する重水素製造の工業化が可能になると考える.

Table 3 Step chart of 3-column PTSA system.

	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Step 5	Step 6
C1	加 圧	製品取出	原料戻し	降 圧	脱 気	回 収
C2	脱 気	回 収	加 圧	製品取出	原料戻し	降 圧
C3	原料戻し	降 圧	脱 気	回 収	加 圧	製品取出

6. 3塔式 PTSA システムによる水素同位体分離実験

これまで示してきた水素同位体分離システムはバッチ式あるいは、半連続式であった。このため、連続システムを目指し、PSA (Pressure Swing Absorption) あるいは TSA (Temperature Swing Absorption) プロセスを用いた水素同位体分離システムを検討した。水素吸蔵合金の持つ同位体効果は、水素同位体間の金属への吸蔵速度・拡散速度の差であることから、カラム再生時にどれだけ多くの水素を金属から脱離できるかがこのプロセスのポイントになる。このため、本実験では3塔式の PSA と TSA を組み合わせた PTSA システムによる実験をおこなった。

6.1 実験装置と手順

Fig. 7 に実験装置を示す。装置は、各種バルブ、3本のカラム、マスフローコントローラー、ヒーター、温度調節器、C-A 熱電対、圧力計、熱伝導度検出器から構成されている。実験カラムは、クロマトグラフィー実験と同様である。試料ガスは $H_2(0.950)-D_2(0.050)$ を使用した。

Table 3 に本システムのステップチャートを示す。システムの操作は、加圧、製品抽出、原料戻し、降圧、回収、脱気の6つのステップからなっている。

1. 加圧ステップ：脱離状態にあるカラムに試料ガスを供給しカラム圧力を供給圧力まで加圧する。

2. 製品取出ステップ：カラムから供給圧力で流出してくるガスから濃縮された重水素を製品として回収する。

3. 原料戻しステップ：製品を取出した後カラムから供給圧力で流出してくるガスを原料へ戻す。

4. 降圧ステップ：供給圧力から大気圧までカラム圧力を降圧する。

5. 回収ステップ：降圧ステップで放出されたガスを他のカラムに回収する。

6. 脱気ステップ：真空下473K、で Pd に吸蔵している水素を脱離する。

これらのステップをバルブの開閉操作とヒーターの操作により実施する。

6.2 結果と考察

Fig. 8 にカラムからの流出ガス中の重水素濃度曲

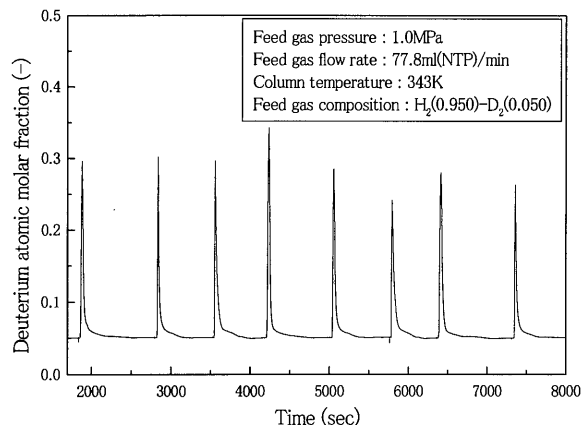


Fig. 8 Elution curve of $H_2(0.950)-D_2(0.050)$ gas mixture using 3-columns PTSA

線を示す。このように本システムでは連続プロセスにて水素同位体の分離をおこなう事ができた。カラムの違いにより若干のバラツキはあるが得られた製品中の最大重水素濃度は約0.30であった。本システムは、通常 PSA で使われるスカトロームサイクルにおける減圧ステップで系外に放出される排ガスを待機しているカラムに回収するところに特徴がある。これはこの排ガスを上部から抽出した場合、排ガス中に濃縮された重水素が含まれるためであり、この操作を行なうことで濃縮の効率をより高め、回収率を向上させる事ができるためである。この操作を加えることで最大濃縮率で約1.5倍の効果が得られた。

7. 結 言

水素吸蔵合金は、水素エネルギー工学分野において水素貯蔵能力に関心を集めてきたが、水素同位体分離という側面に関しても、うまくシステムを構築する事ができれば実用化できる可能性がある。

水素吸蔵合金を使った金属粒子充填層による同位体分離装置を実用化するために、単一塔によるクロマトグラフィー、2塔式による自己置換クロマトグラフィー、4塔式擬似移動層システムさらに、3塔式 PTSA システムの実験をおこなった。それぞれのシステムにおいて重水素を効率よく高い濃縮率で分離することができた。これらのシステムはそれぞれに特徴を有しているため、どのシステムを選択するかは求めら

れる場面に応じて使い分ければ良い。特に4塔式擬似移動層システムは、市販水素から工業規模で重水素を分離できる可能性を十分に有しており、将来的に有望である。

参 考 文 献

- 1) 中根良平他編. “重水素およびトリチウムの分離”, 学会出版センター (1982) p.274.
- 2) 深田 智, “水素吸蔵合金による水素同位体の分離技術”, NTS (2000) p.14.
- 3) E. Glueckauf and G.P. Kitt, Proc. Symp. on Isotope Separation in Amsterdam, 1957, 210-226.
- 4) S. Fukada and H. Fujiwara, Sep. Sci. Technol., 34, 2235-2242 (1999)..
- 5) K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi and W. M. Shu, Fus. Eng. Des., 39-40, 1001-1008 (1998)..
- 6) K. Weaver and C.E. Hamrin, jr., Chem. Eng. Sci., 29, 1873-1882 (1974)..
- 7) F.B. Hill, Y.W. Wong, Y.N.I. Chain, AIChE J., 28, 1-6 (1982)..
- 8) H. Fujiwara, S. Fukada and Y. Yamaguchi, Int. J. Hydrogen Energy, 25, 127-132 (2000)..
- 9) S. Fukada, H. Fujiwara and Y. Yamaguchi, Proceedings of 6th workshop on Separation Phenomena in Liquids and gases, 1998, 457-465.
- 10) A.S. Horen and N.W. Lee : Fusion Technology, 21, 282-286, (1992).
- 11) S. Fukada, H. Fuchinoue and M. Nishikawa, J. Nucl. Mater., 226, 311-318 (1995).
- 12) H. Fujiwara et al., J. Nucl. Sci. Technol., 37, 724-726, (2000).
- 13) H. Fujiwara, S. Fukada and M. Nishikawa, Sep. Sci. Technol., in printing.