

## 論文

# 室温作動自己展開型ガスクロマトグラフ法 による水素同位体分離

小林 徹<sup>1</sup>・松山政夫<sup>2</sup>・渡辺国昭<sup>2</sup>・田口 茂<sup>1</sup>

1 富山大学・理学部

2 富山大学・水素同位体機能研究センター

〒930 富山市五福 3190

## Hydrogen Isotope Separation by Self-Developing Replacement Chromatography Working near Room Temperature

Tohru KOBAYASHI<sup>1</sup>, Masao MATSUYAMA<sup>2</sup>,  
Kuniaki WATANABE<sup>2</sup>, Shigeru TAGUCHI<sup>1</sup>

1 Faculty of Science, Toyama University

2 Hydrogen Isotope Reserch Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received October 13, 1995 ; accepted December 22, 1995)

### Abstract

To improve hydrogen isotope separation by chromatography, a study was carried out to develop a new type of replacement chromatography working near room temperature. For this purpose, a Pd-Pt alloy was selected. It was revealed that it could separate a 50% H<sub>2</sub> - 50% D<sub>2</sub> mixture gas to H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> near room temperature without bringing in any replacement gas. This was then denominated as "self-developing replacement chromatography". The separation efficiency, however, was varied with operating conditions such as temperature and flow rate, but did not depend very much on the amount of sample gas. Factors affecting the separation efficiency were discussed.

### 1. はじめに

近年、核融合炉内でのトリチウム取扱い技術の開発・研究のみならず、トリチウムの物

理的、化学的研究のためにも多量のトリチウムが使用されるようになってきている。これらの開発・研究においてトリチウムの回収、精製・分離は最重要課題である。この問題に対処するために、これまでに各種の回収及び精製法とともに様々な水素同位体分離法が開発されてきた<sup>1)</sup>。核融合炉システム用の同位体分離に関しては、現在深冷分離法及び深冷壁熱拡散法などが有望視されているが、ガスクロマトグラフ法(GC法)も捨てがたい特性を備えている。即ち、深冷分離法は分離能も良く、大量及び連続処理できるという利点を有するが、液体ヘリウムを用い、極低温で操作するために装置が複雑になり、コストも高くなる<sup>1)</sup>。深冷壁熱拡散法では、操作温度が高温壁で1273K、低温壁で77Kと厳しい上にエネルギー効率が悪いという問題がある<sup>1)</sup>。これらに対し、GC法はバッチ処理のため大量処理に不向きとされているが改善の余地が残されているうえに、原理・装置が非常に単純で小型化が容易であり、かつ大きな分離性能を有し、インベントリーも小さい等の特長を有する<sup>1)</sup>。

ただし、従来のGC法による水素同位体の分離は、(1)液体窒素温度における吸着・脱離の同位体効果を利用するもの<sup>2)</sup>、(2)Pd水素化物生成の同位体効果を利用するもの(置換GC法)<sup>3)-7)</sup>であった。しかし、前者では液体窒素を用いるために周辺の装置や操作が複雑になり、後者では室温以上で操作可能であるが、カラムに注入した水素がPdと安定な水素化物を生成し、そのままでは流出しないために置換ガスと呼ばれる別のガスで押し出す必要があるといった問題点がある。

著者らはこの様な問題点を解決するために、室温付近で機能し、かつ置換ガスを必要とせず水素自身で展開・流出するといった特長を有する自己展開型GC法の可能性を検討した。その際、通常の置換GC法で用いられているPdに変えて水素の溶解熱がより小さいPd-Pt(Pt 8%)合金<sup>8)</sup>を用いることにより、室温付近で作動する自己展開型GCが可能であることを見出した。本報では、カラム温度、キャリアーガス圧力、試料ガス量等の操作条件が分離能に及ぼす影響について報告する。

## 2. 実 験

### 2. 1. 試料及びガス

アルゴンアーク溶解で作製したPd-Pt(Pt 8%)合金板をやすりでけずり、ふるいにかけて100mesh以下とした。この粉末1.4gを、40~80meshのCu粉末62gとよく混合し、これを内径3mm、長さ4mのステンレス製カラムに窒素パージしながら密に充填した。試料ガスとして使用した50% $H_2$ -50% $D_2$ 混合ガス及びキャリアーガスArは、日本酸素(株)から購入した。 $H_2$ - $D_2$ 混合ガス及びArの純度は、それぞれ99.9%及び99.9995%である。

### 2. 2. 装置及び操作

装置の概略図をFig. 1に示した。この装置は主に、分離カラム部、温度制御部、及び分

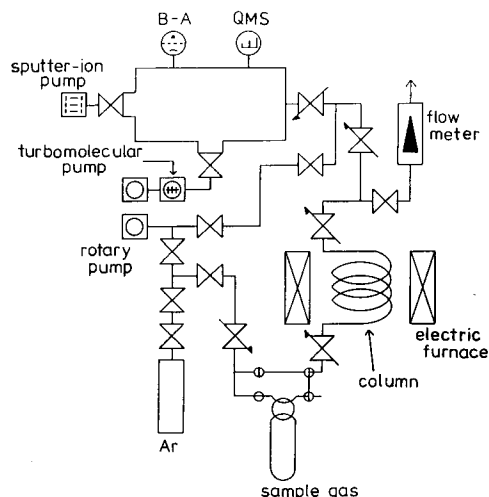


Fig. 1 Schematic diagram of gas chromatograph for hydrogen isotope separation.

その後分析部の圧力が安定したところで試料ガスをカラムに注入した。なお、カラム温度は274K~297K、キャリアーガス圧力及び流量は、それぞれ1.3atm~3.0atm及び10cm<sup>3</sup>/min、試料ガス量は7~57cm<sup>3</sup>(STP)とした。用いたQMSのH<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>に対する検量線及び相対感度は予め測定した。

析部からなり、それぞれステンレス管で接続されている。カラムから流出したガスの一部をリークバルブより四重極質量分析(QMS)用高真空装置に導入し、ガス分析を行なった。

実験は次のような手順で行なった。まず、充填した材料表面に存在する吸着水その他を取り除くため、カラムを523Kに加熱し2時間Arを流した後、カラム温度を所定の温度に設定した。なお、この際の温度制御の精度は±0.5Kである。次いで、Arキャリアーガスの流量を10cm<sup>3</sup>/minに設定し、リークバルブを調節して、分析部にカラムからの流出気体を真空チャンバーの圧力が1.6×10<sup>-6</sup>Torrになるように導入した。そ

### 3. 結果と考察

#### 3. 1. 分離能のカラム温度依存性

Fig. 2(a)にPd-Pt(Pt8%)を用いて50%H<sub>2</sub>-50%D<sub>2</sub>混合ガスの分離を行なった結果の一例を示した。カラム温度は297K、キャリアーガスの圧力及び流量は、それぞれ2.0atm及び10cm<sup>3</sup>/min、試料ガスの量は57cm<sup>3</sup>(STP)であった。図で縦軸はQMSより求めた流出気体中のH<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>の分圧、横軸は試料注入時を0としたときの経過時間である。注入したH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>混合ガスは、前報で報告したPdの場合と同様にD<sub>2</sub>, HD, H<sub>2</sub>の順に流出した。他方、Pdを用いた場合には、同様の条件では注入気体はほとんどすべてPdに捕獲され水素同位体はそのままでは流出せず、操作温度を323Kとすることで始めてFig. 2(a)に類似のクロマトグラムが得られた。この室温で水素が流出した点がPd-Pt合金を用いた効果の一つである。両者の違いは水素吸収熱の相違にあると考えられる。即ち、Maeladら<sup>8)</sup>によればPdでの水素溶解熱は-9.5kcal/mol(H<sub>2</sub>), -8.5kcal/mol(D<sub>2</sub>)である。一方、Pd-Pt(Pt5.73%)合金での水素同位体の溶解熱は、-7.4kcal/mol(H<sub>2</sub>), -6.8kcal/mol(D<sub>2</sub>)である<sup>8)</sup>。即ち今回試料とした合金の方が水素の溶解熱は小さく、従ってPdに比べ吸収水素が脱離し易く、室温付近でカラム内を速やかに展開したためと考えられる。ま

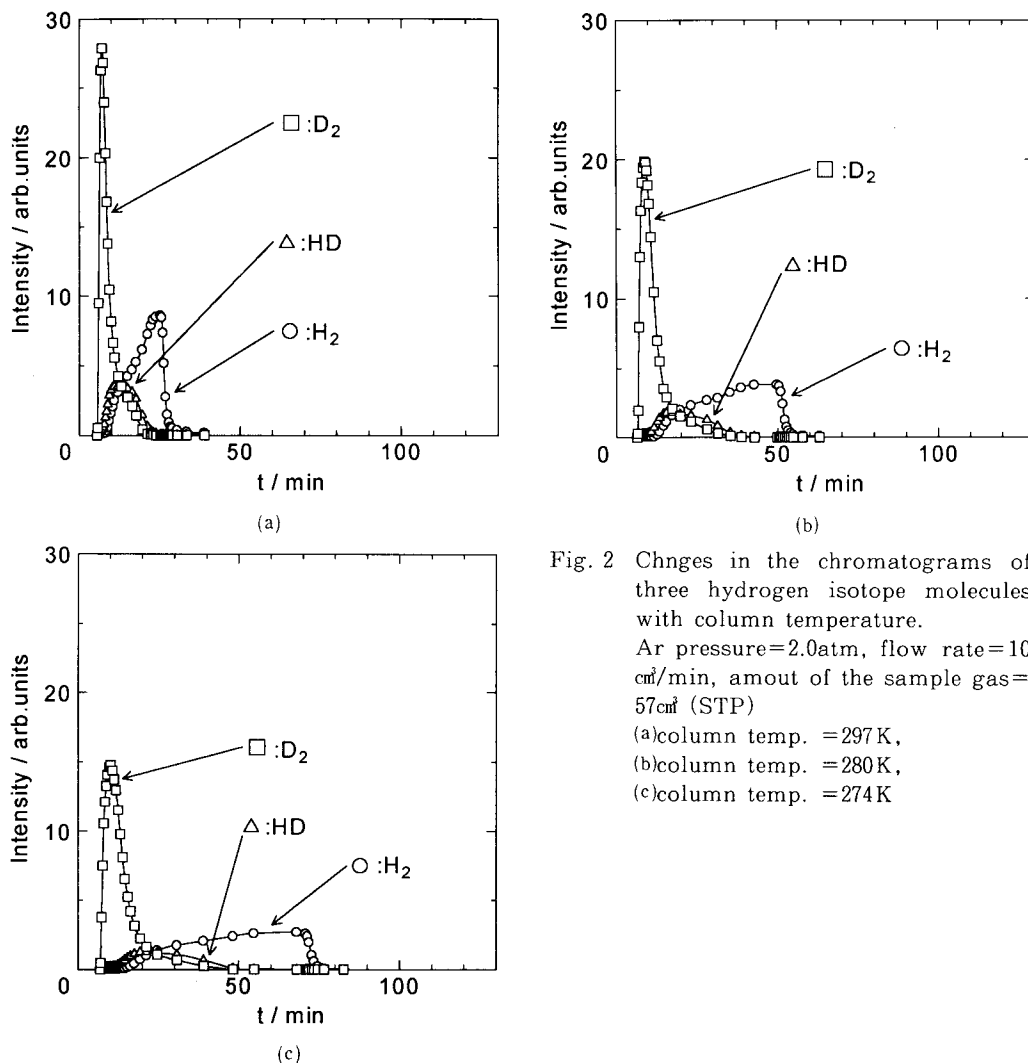


Fig. 2 Changes in the chromatograms of three hydrogen isotope molecules with column temperature. Ar pressure=2.0atm, flow rate=10  $cm^3/min$ , amount of the sample gas=57  $cm^3$  (STP)  
 (a)column temp. =297 K,  
 (b)column temp. =280 K,  
 (c)column temp. =274 K

た、同位体の流出順序に関しては、Pd及びPd-Pt合金とも軽水素に対してより大きな吸収熱を示すため、軽い同位体ほど吸収されやすく<sup>8)</sup>、吸収され難い重水素がカラム中を速やかに通過するためであると結論される。

ここで注目すべきは、 $D_2$ ピークの先端は100%重水素であり、 $H_2$ ピークの後端は100%軽水素であること、及び試料注入後5~8 minでは純度99%の重水素が、12min以後は純度99%の軽水素が流出したことである。ちなみに、Fig. 2 (a)の実験で得られた全体としての水素の回収率は90%以上であり、前報<sup>9)</sup>に述べた343 KでのPdの結果、80%以上に比べて回収率も向上している。実験終了後カラムを523 Kに加熱してカラムに溜まっている水素を放出させてみたところ、軽水素が1~4  $cm^3$  (STP) 流出した。このことは注入した軽水素の85%以上がこの操作条件下で流出していることを示している。他方、重水素はほとんど検出されず、注入試料中の重水素はほぼ100%流出していることが確認された。こ

の様に室温で置換ガスを用いることなく分離できたことは、前回報告したPdカラムでは認められなかったことであり、Pd-Pt合金が本研究の目的に有効であることを示している。

ところで、Fig. 2 (a)でD<sub>2</sub>ピークはシャープでピークが高いのに対し、H<sub>2</sub>ピークはブロードでピークは低い。また、H<sub>2</sub>ピークにはショルダーがあって単一ピークではなく複数のピークが重なったように見える。吸着・脱離によるピークや内部溶解・脱離によるピークといった機構の異なるものが重なったものと考えられる。

Fig. 2 (a)では同位体分離の兆候はあるもののまだ分離は良好とは言えない。分離能を左右する重要な要因はカラム温度である。そこでカラム温度を変えて分離能がどう変化するか検討した。Fig. 2 (b)及びFig. 2 (c)はそれぞれカラム温度を280 K及び274 Kとしたときの結果である。その他の条件はFig. 2 (a)と同じである。クロマトグラムの縦軸及び横軸はどの図においても同じスケールであり、ピーク面積から流出量の相互比較ができる。Fig. 2 (a), 2 (b), 2 (c)とカラム温度を下げるにしたがって、ピーク高は低く、流出時間は遅く、またピーク幅は広がった。H<sub>2</sub>に注目すると、ピークの高さは297 K (Fig. 2 (a)) で28 (arb. units), 280 K (Fig. 2 (b)) で20, 274 K (Fig. 2 (c)) で15と温度を下げるごとに低くなったが、ピーク幅は温度が低いほど広く、また、H<sub>2</sub>ピークの頂点の出現時間は297 Kで30min, 280 Kで50min, 273 Kで70minと遅くなった。ただし、ピーク面積は変わらない。これらの原因は水素の溶解あるいは脱離速度の低下のためであると考えられるが、操作温度の低下とともに分離能が向上することがわかる。これは同位体効果が低温ほど大きくなるためである。さらに、試料ガス中にはほとんどHDは含まれていなかった(2~3%以下)が、流出ガスのH<sub>2</sub>:HD:D<sub>2</sub>比は297 Kで1:0.37:1.03, 280 Kで1:0.30:1.04, 274 Kで1:0.27:1.03で、HDの分率がかなり増加しており、さらに温度が高いほどHDの割合は大きくなった。これはH<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>=2 HDの平衡化反応が進行していること、即ち、水素同位体がカラム内で一度は原子状に解離していることを示している。なお温度が高いほどこの反応は進行しやすい。

Fig. 3は上の実験結果を整理したもので、縦軸に重水素の純度、横軸に重水素の回収率をとり、分離能を評価したものである。なお、この縦軸及び横軸は次のようにして求めた。まず、ある時間 $t_1$ minにおいて、0~ $t_1$ minの間に流出したH<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>の量からHとDの量( $H = 2 \times H_2 + HD$ ,  $D = 2 \times D_2 + HD$ )を求め、その時点までに流出した水素同位体中の重水素分率( $D\text{-purity} = D / (H + D)$ )を評価する。これが縦軸の値である。また、その時点までのD流出量とカラムに注入したDの全量に対する比を求める。これが横軸に対応する量である。軽水素でも同様の図が作れるが、本報では簡便のため省略した。この図から、例えば注入した重水素の50%を回収したときには、重水素の純度が99%であるといった情報が得られる。軽水素と重水素が完全に分離できた場合は、図の点線のようになる。Fig. 5にはカラム温度274 K~297 Kの場合の結果を示した。重水素回収率が50%以下の領域では、操作温度によらず重水素の純度は99%以上でほぼ一定値を示したが、重水素

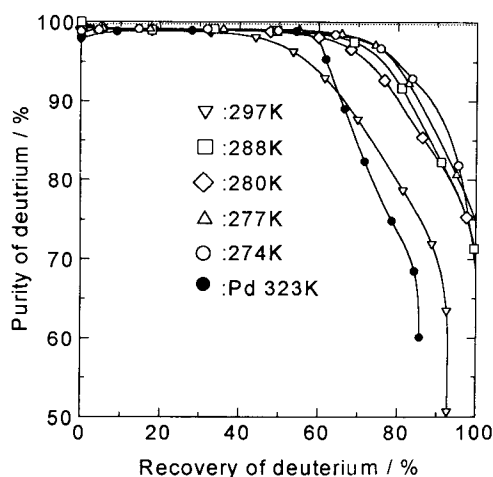


Fig. 3 Changes in the separation efficiency with column temperature.

えられる。Fig. 3には比較のためPdの場合で得られた最良の結果も併せて示したが、Pdに比べて本実験のいずれの条件でもPd-Pt合金がより大きな分離能を有することが明らかである。

### 3. 2. 分離能のキャリアーガス圧力依存性

前項で分離能を左右する要因の一つとしてカラム温度について述べた。さらに分離能を向上させるためにガス圧に注目した。即ち、カラムに試料気体を注入すると水素同位体はカラム中を流れていくうちに流れの前後方向に拡散し分布が広がると共に、同位体の分圧は低下する。その結果、分離能は全体として低下すると考えられる。逆に圧力を高くすれば、分離能は向上するものと期待される。

Fig. 4(a)及びFig. 4(b)にそれぞれキャリアーガス圧1.3atm及び3.0atmとした場合の結果を示した。その他の条件はFig. 2(c)と同じである。Fig. 4(a), 2(c), 4(b)を比較すると、キャリアーガス圧が高くなるにつれてピーク高は低く、ピーク幅は広くなり、分離能が向上することがわかる。これはカラム温度を下げた時に見られたのと同様の現象である。但し、この場合の $H_2 : HD : D_2$ 比は1.3atmで1 : 0.26 : 1.03, 2.0atmで1 : 0.27 : 1.03, 3.0atmで1 : 0.26 : 1.03であり、 $H_2 : HD : D_2$ 比はキャリアーガス圧にはよらなかった。ここでキャリアーガス圧を高くすると、同じ $10\text{cm}^3/\text{min}$ の流量（カラムの後側で測った流量）でもカラム内の流速は圧力の高いほど遅くなっていることに注意する必要がある。従って圧力増加に伴う流出時間の遅れは、カラム内流速の低下に起因するものと考えられるが、分離能向上に対する圧力、流速それぞれの寄与は現在のところ明らかでなく、今後の検討課題である。

回収率がそれ以上の領域では、温度が低いほど分離が良くなる。ちなみに重水素を80%回収するとその純度は、297Kでは80%だが、274Kでは95%であった。全体的な傾向として温度が低いほど分離能は良くなったが、曲線が収束していく現象が見出された。従ってこれ以上温度を下げてあまり効果がないものと考えられる。この理由は現在のところ明らかになっていないが、通常温度が低いほど同位体効果が大きくなり分離が良くなると考えられるので、同位体効果の大きさを決めている材料の性質よりは、むしろカラム内での試料ガスの流れの状態が重要な役割を果たしているものと考えられる。

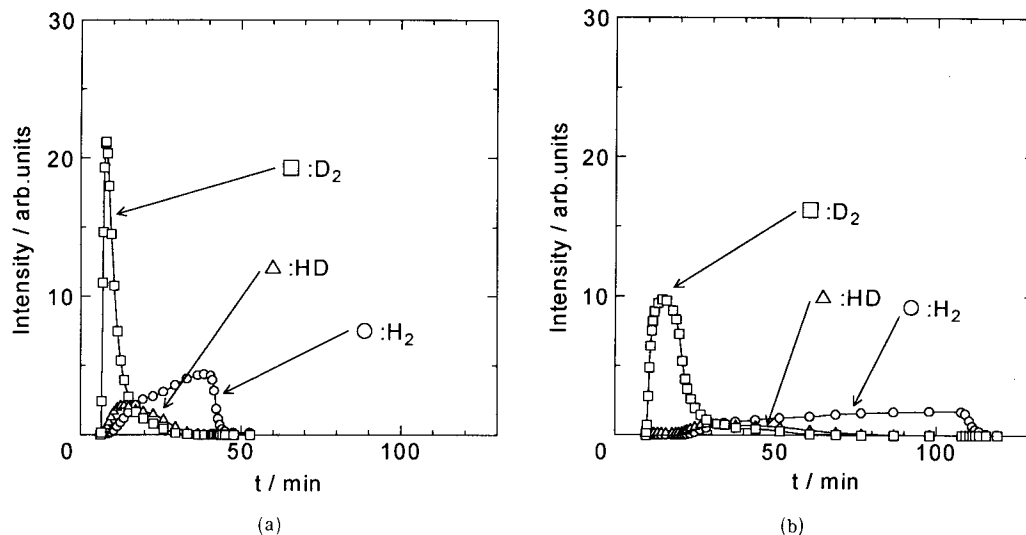


Fig. 4 Changes in the chromatograms of three hydrogen isotope molecules with carrier gas pressure :  
column temp. =274K, flow rate=10cm<sup>3</sup>/min, amount of the sample gas=57cm<sup>3</sup> (STP)  
(a)Ar pressure=1.3atm, (b)Ar pressure=3.0atm

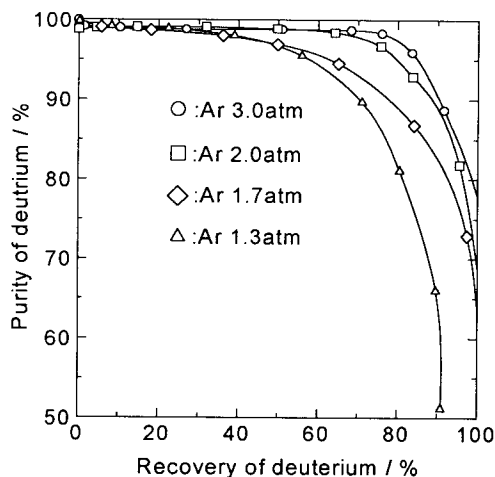


Fig. 5 Changes in the separation efficiency with carrier gas pressure.

Fig. 5はその分離能の評価の図である。キャリアーガス圧1.3atm~3.0atmについて示した。水素回収率が40%以下の領域においてはキャリアーガス圧依存性は小さいが、それ以上の領域では大きな依存性を示し、キャリアーガス圧が高いほど完全分離に近づいている。ちなみに重水素回収率80%の場合のその純度は1.3atmでは82%, 3.0atmでは97.5%であった。この場合カラム温度の効果と同様に、分離効率曲線は一定のところに漸近し、ある圧力以上では大きな効果はなくなるものと考えられる。

### 3. 3. 分離能の試料ガス量依存性

Fig. 6に試料ガス量7cm<sup>3</sup>(STP)とした場合の結果を示した。その他の条件はFig. 2(c)と同じである。Fig. 2(c)は試料ガス量

57cm<sup>3</sup> (STP) である。この二つを見比べると、H<sub>2</sub>ピークの形が著しく異なることがわかる。57cm<sup>3</sup> (STP) の場合はショルダーを持ち、複数のピークが重なった様な形をしているのに対して、7 cm<sup>3</sup> (STP) の場合にはこのショルダーは明確ではなく、単一ピーク状である。この原因は現在のところ明らかではないが、吸着、溶解あるいは水素化物生成等の異なる現象が関与しているためと考えられる。また、両者のH<sub>2</sub>:HD:D<sub>2</sub>比を比べると、57cm<sup>3</sup> (STP) で1:0.27:1.03, 7 cm<sup>3</sup> (STP) で1:0.61:2.61となり、7 cm<sup>3</sup> (STP) の場合明らかに重水素が多い、即ち軽水素が少ない(ピーク面積D<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>)。この原因を明らかにするために、測定終了後カラムを523Kに昇温し、脱離ガス成分とその量を測定したところ、カラム内には1~4 cm<sup>3</sup> (STP) の水素同位体が残留し、かつその大部分は軽水素であることが知られた。もし試料ガス注入量の多少にかかわらず2 cm<sup>3</sup> (STP) の水素がカラムに捕獲されたものとする、57 cm<sup>3</sup> (STP) のうちの2 cm<sup>3</sup> (STP) ではわずか3.6%にすぎないが、7 cm<sup>3</sup> (STP) のうちの2 cm<sup>3</sup> (STP) は28%になる。しかもその28%のすべてが軽水素であれば流出ガスのH:D比は1:2.3となる。本実験で試料ガス量が7 cm<sup>3</sup> (STP) の場合H:Dの比は1:2.2であったが、これは2 cm<sup>3</sup> (STP) 弱がカラムに捕獲された場合の流出量の比に一致する。このことがショルダーの消失に関係していることもあり得る。

Fig. 7 に分離能の評価の図を示したが、57cm<sup>3</sup> (STP), 7 cm<sup>3</sup> (STP) とともに分離能に大きな差はなかった。しかし7 cm<sup>3</sup> (STP)

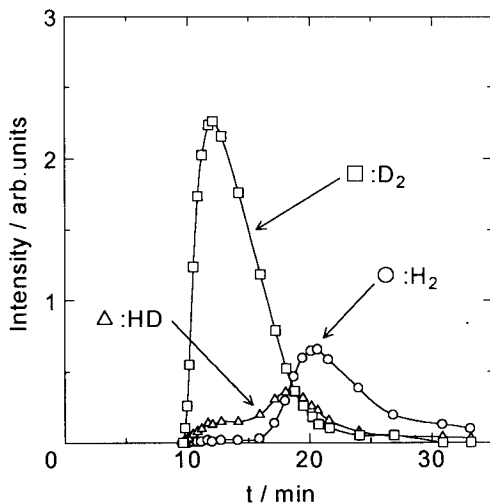


Fig. 6 Self-developing gas chromatographic separation of hydrogen isotopes by Pd-Pt/Cu: column temperature = 274k, Ar pressure = 2.0atm, flow rate = 10cm<sup>3</sup>/min, amount of the sample gas = 7 cm<sup>3</sup> (STP)

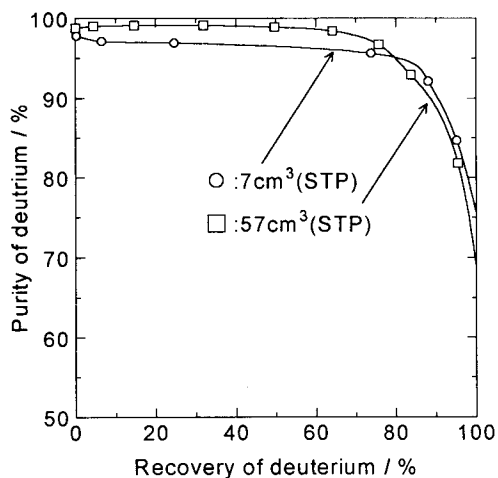


Fig. 7 Changes in the separation efficiency with amount of the sample gas.



では、回収率0～50%あたりまでの重水素の純度が97%であり、57cm<sup>3</sup> (STP) の場合の99%に比べて低くなっている。これは、流出初期 (7 cm<sup>3</sup> (STP) では10～16min, 57cm<sup>3</sup> (STP) では8～14min) におけるD<sub>2</sub>の量は当然57cm<sup>3</sup> (STP) の方が多いが、HDの量は両者ほぼ同じであったため、即ち7 cm<sup>3</sup> (STP) の場合初期に流出した軽水素の量が多かったためである。しかしその詳細は今後の課題である。

#### 4. 結 論

従来の置換GC法では試料ガスをカラムに注入した後、試料をカラムから流出させるための置換ガスを必要とした。しかし本法では充填材にPdよりも水素の溶解熱の小さなPd-Pt (Pt 8%) 合金を用いることにより、置換ガスを必要としない自己展開型GC法が可能となり、かつ室温付近で簡便な操作で水素同位体を分離することができた。

本法における分離能に対し、カラム温度、キャリアーガス圧、及び試料ガス量の影響について検討した結果、今回検討した範囲においては、カラム温度は274K、キャリアーガス圧は3.0atmで分離能が最も良く、この条件下では試料ガス量については著しい依存性のないことを見出した。

現象の詳細な解析は今後に残された課題であるが、本法は実験室規模のトリチウム取扱い装置に有用であるのみならず、スケールアップ化を図ることにより大規模化も可能であり、核融合実験装置用同位体分離システムの簡素化に有用である。

#### 文 献

- 1) R. Nakane, S. Isomura, and M. Shimizu, "Separation of Deuterium and Tritium", Gakkai Shuppan Center, (in Japanese).
- 2) T. Schober and C. Dieker, Rev. Sci. Instrum, **58**, (1987) 1116.
- 3) E. Glueckauf and G. P. Kitt, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, (1957), p.210.
- 4) F. Botter, J. Menes, S. Tistchenko and G. Dirian, Ball. Soc. Chem. France, **11**, (1965) 3374.
- 5) M. C. Embury, R. E. Ellefson, H. B. Melk and W. M. Ratherford, Fusion Technol. **21**, (1922) 960.
- 6) A. S. Horen and M. W. Lee, Fusion Technol., **21**, (1922) 232.
- 7) F. Botter, J. Gowman, J. L. Hemmerich, B. Hircq, R. Lasser, D. Leger, S. Tistchenko, and M. Tschundin, Fusion Technol., **14**, (1988) 562.
- 8) A. Maeland and T. D. Flanagan, J. Phys. Chem., **68**, (1964) 1419.
- 9) T. Kobayashi, M. Matsuyama, K. Watanabe and K. Goto, Ann. Rept of Hydrogen Isotope Reserch Center, **14**, (1994) 97.