

金属錯体を使って室温で水素同位体を 分離する

東北大学 大学院理学研究科 化学専攻
准教授 高石 慎也

2022年11月18日

水素同位体分離の現状

重水素(D)

天然存在比0.015%(海水中)

利用例

- ・NMR溶媒
- ・生体反応のトレーサー
- ・中性子の減速材
- ・薬
- ・シリコン半導体の表面終端
- ・ポリマー光ファイバー
- ・核融合発電の燃料(未実現)

三重水素(T)

天然にわずかに存在

β 崩壊(半減期12年)して ^3He に壊変

利用例

- ・核融合発電の燃料(未実現)
- ・原発における廃棄物

水素同位体の分離濃縮は今後の産業における重要技術

従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、液体水素による深冷蒸留法等があるが、

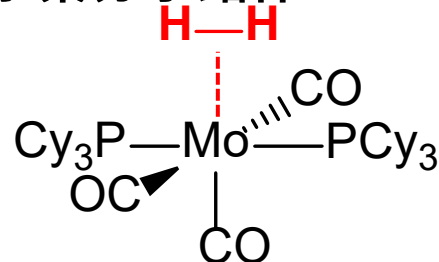
水素の液化に多くのエネルギーを要する

(水素の燃焼熱の約1/3)

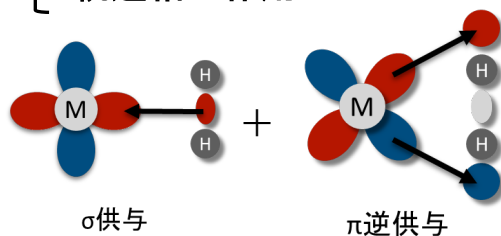
等の問題があり、より簡便かつ省エネルギーの分離法が求められている。

水素分子錯体の特徴

水素分子錯体



- ・オープンメタルサイト
- ・軌道相互作用



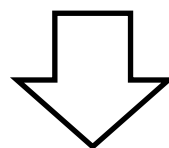
G. J. Kubas *et al.*,
J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 451.

- ・M-H₂化学結合が存在(化学吸着)

➡ 適度な吸着エネルギー(常温吸着)
 $|\Delta H| = 30 - 60 \text{ kJmol}^{-1}$

- ・H-H結合が解離しない(物理吸着)

➡ 小さい活性化障壁(速い吸脱着速度)



化学吸着と物理吸着の
いいとこ取り

目的

常温での水素同位体のクロマトグラフィー分離

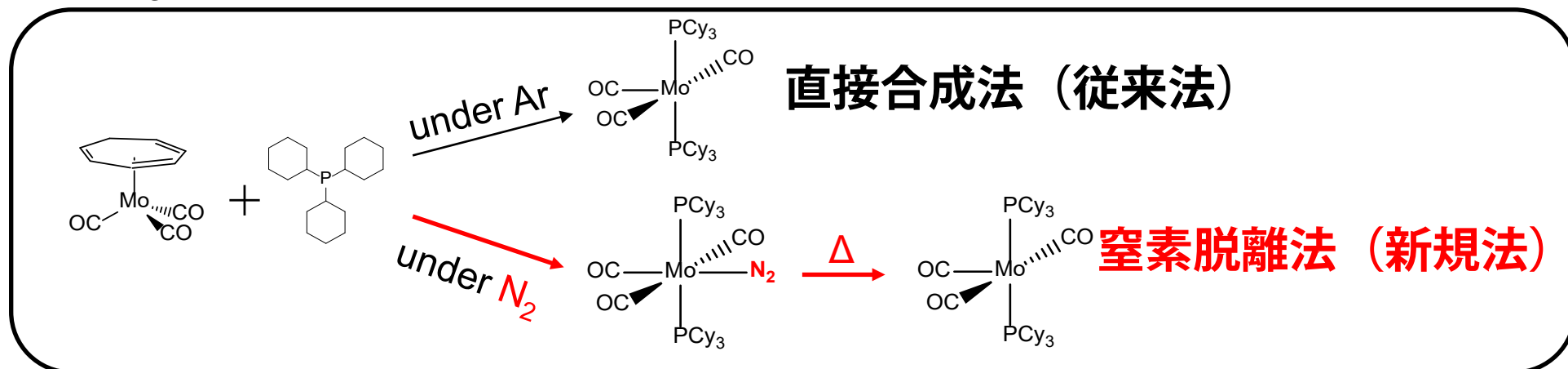
- ・溶液中での研究がほとんどであり、固相での吸着挙動は未知



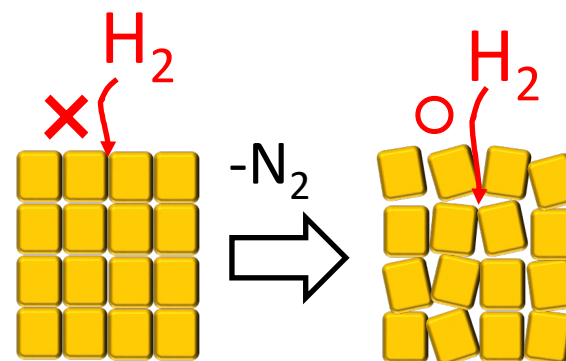
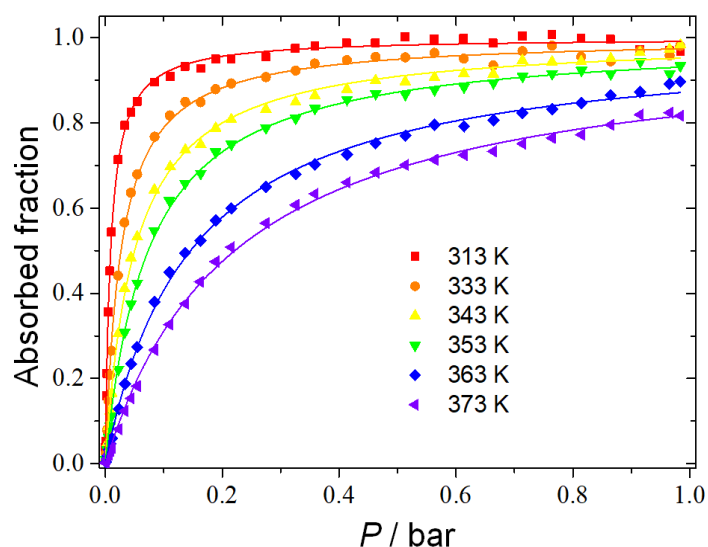
固相の水素分子錯体は水素を吸着するのか？

窒素脱離法の開発

[Mo(PCy₃)₂(CO)₂]の合成法によるH₂ 吸着挙動の違い



窒素脱離法試料のH₂吸着等温線

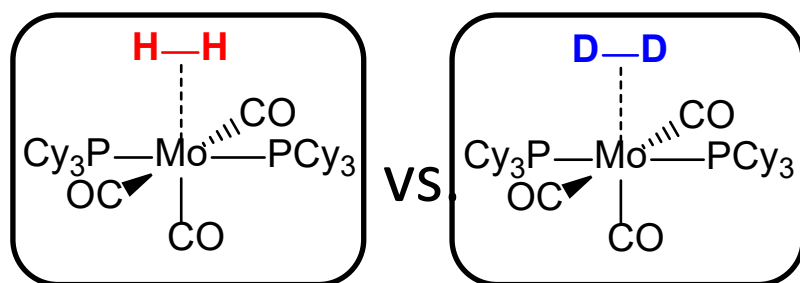


窒素が脱離する際に分子間をかき分けて
できたスペースを利用可能

常温での可逆な水素吸着 (Langmuir型)

固相の水素分子錯体は優れたH₂/D₂分離能を有する

Mo(PCy₃)₂(CO)₃における水素同位体の吸着平衡定数(K)の違い

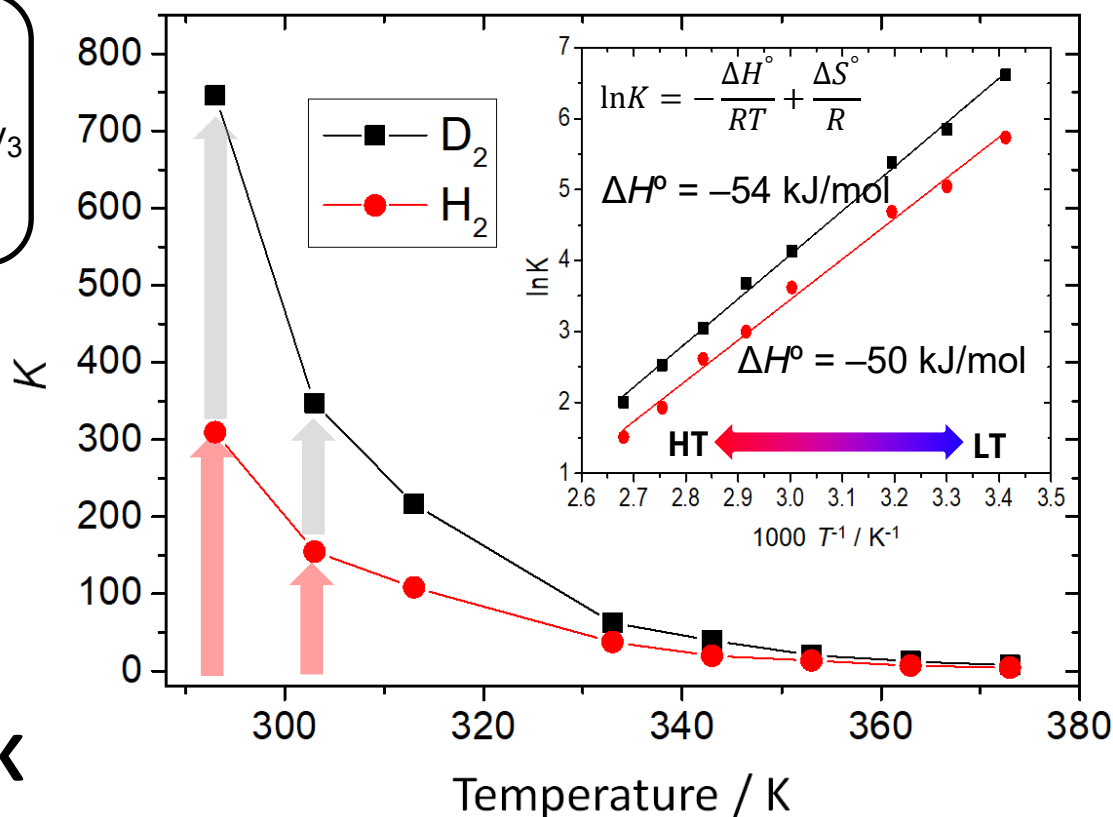


分離係数($\equiv K_{D_2}/K_{H_2}$)

$$K_{D_2}/K_{H_2} = 2.0 \pm 0.2 @ 293K$$

cf. $K_{D_2}/K_{H_2} = 1.5 @ 24K$
(深冷蒸留)

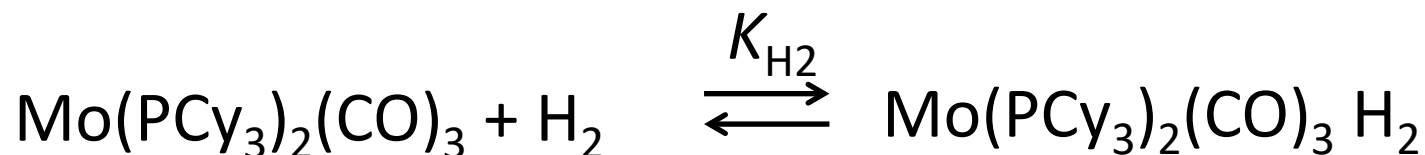
$K_{D_2}/K_{H_2} = 1.6 @ 260K$
(CAQS of Cu-MFU-4l)



優れた水素同位体分離能

すべての水素同位体分子に適用可能

量子化学計算によるその他の水素同位体分離係数



	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	$K/K_{\text{H}_2}@ 298\text{K}$
H ₂	-45.70	-5.36	1
HD	-47.50	-6.21	1.41
D ₂	-49.03	-6.85	1.83
HT	-48.27	-6.55	1.61
DT	-49.68	-7.09	2.01
T ₂	-50.26	-7.28	2.17

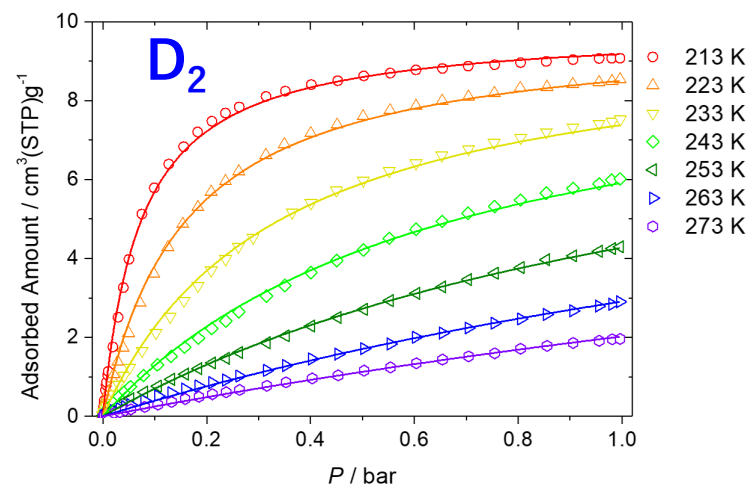
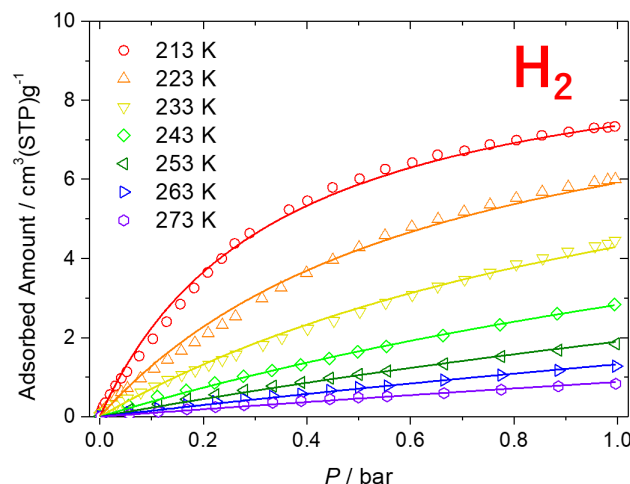
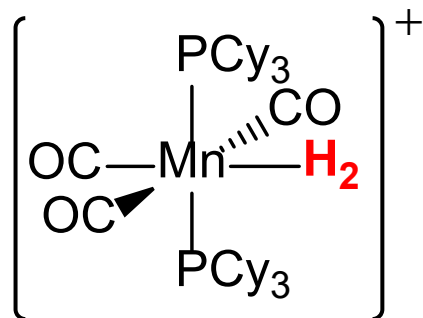
B3LYP / Dihydrogen(aug-cc-pVDZ), others(LANL2DZ)

吸着の強さ: H₂ < HD < HT < D₂ < DT < T₂

すべての水素同位体分子に適用可能

あらゆる物質中で最高の分離能を持つMn錯体

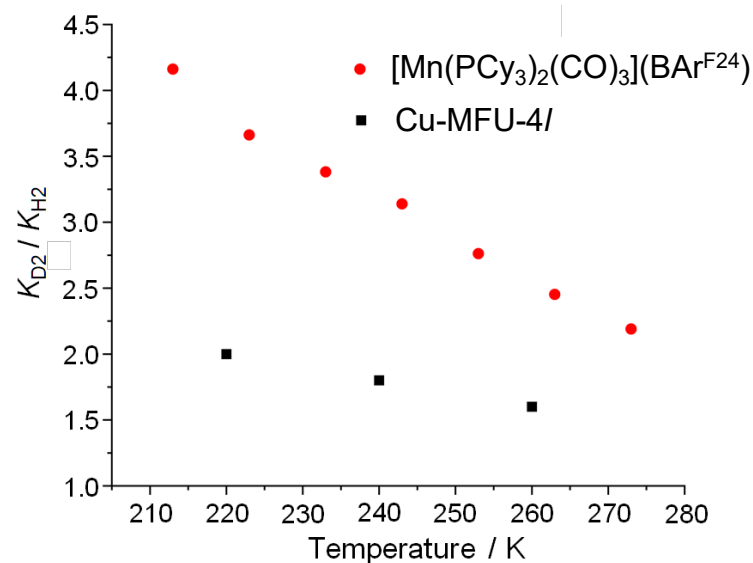
$[\text{Mn}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_3](\text{BAR}^{\text{F}24})$ における H_2 および D_2 吸着



	H_2	D_2
$\Delta H^\circ / \text{kJ/mol}$	-27.0	-32.0
$\Delta S^\circ / \text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$	-117.0	-128.6

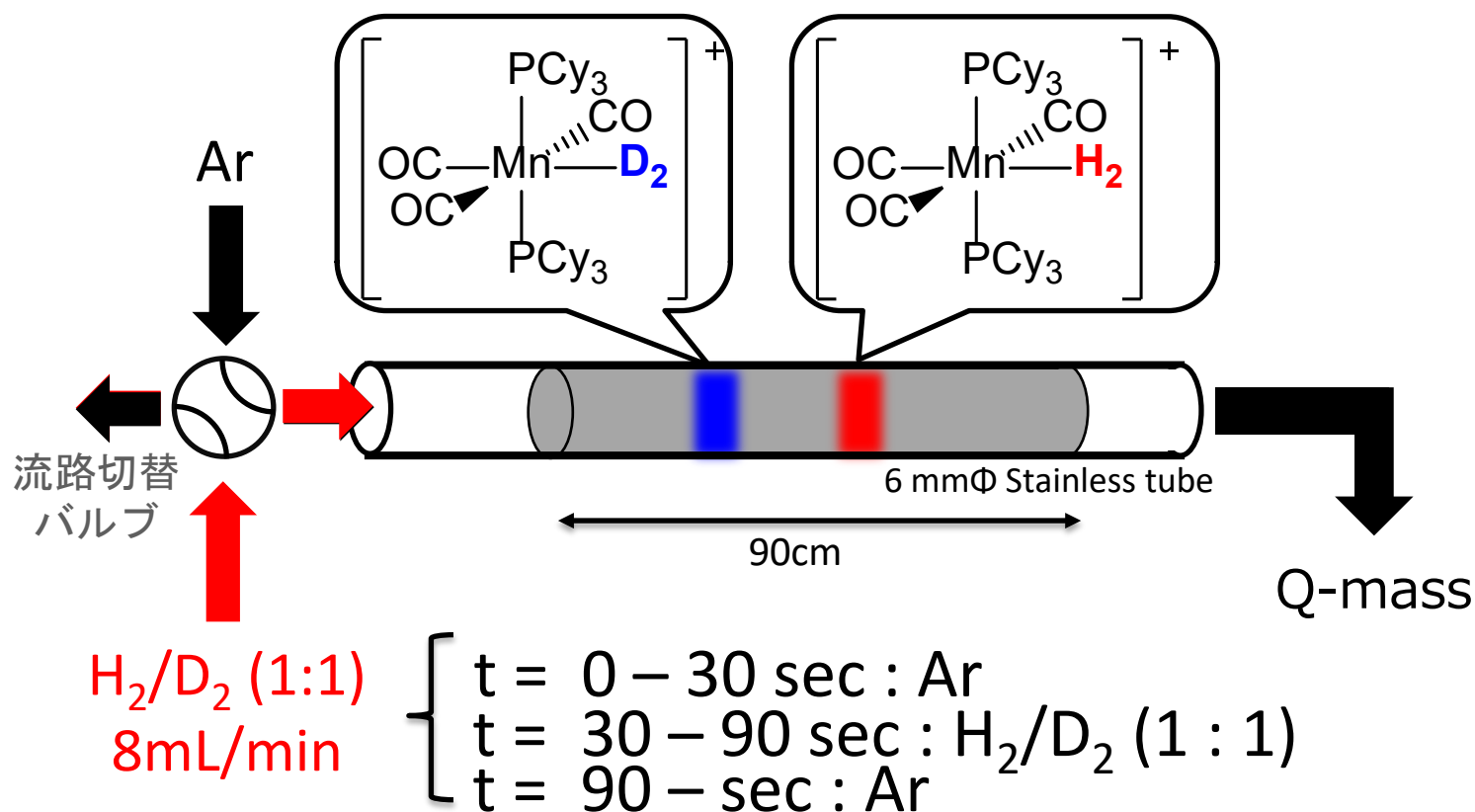
$\Delta(\Delta H^\circ) = 5.0 \text{ kJ/mol}$

あらゆる物質中で最大値



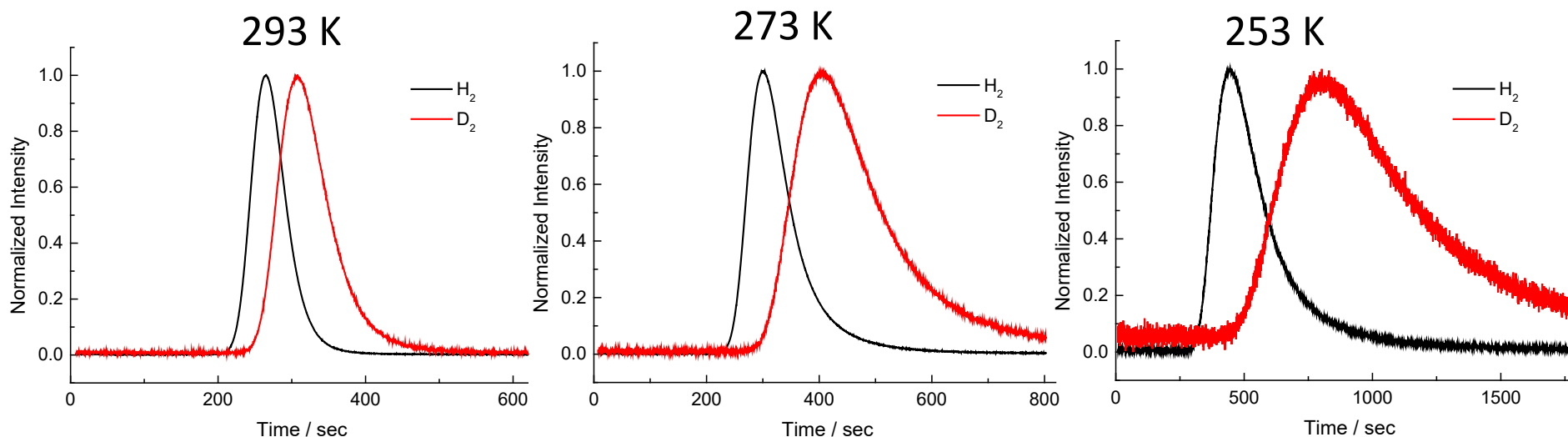
クロマトグラフィーによるH₂/D₂分離

世界最高の分離能を示すMn錯体によるクロマトグラフィー分離



常温で水素同位体のクロマトグラフィー分離に成功(60sパルス)

[Mn(PCy₃)₂CO₃](BArF²⁴)によるH₂/D₂クロマトグラフ



水素同位体のクロマトグラフィー分離に成功

出願番号 : PCT/JP2022/010068

タイトル : 重水素含有ガスの製造方法、及びガス分離装置

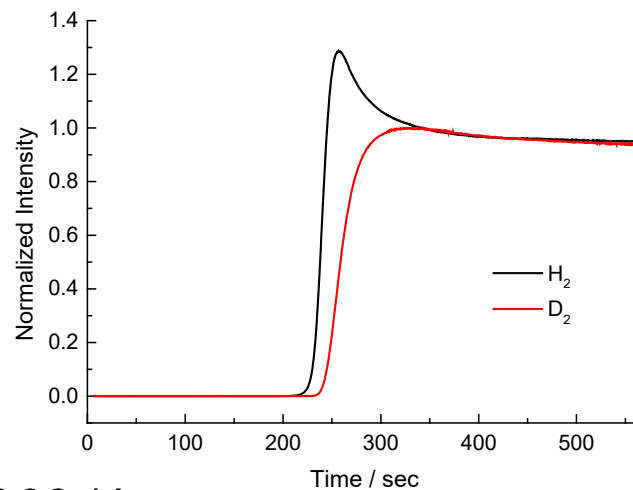
- ・低温ほど分離能が向上
- ・低温ではピークがブロードニング(吸脱着速度の低下)



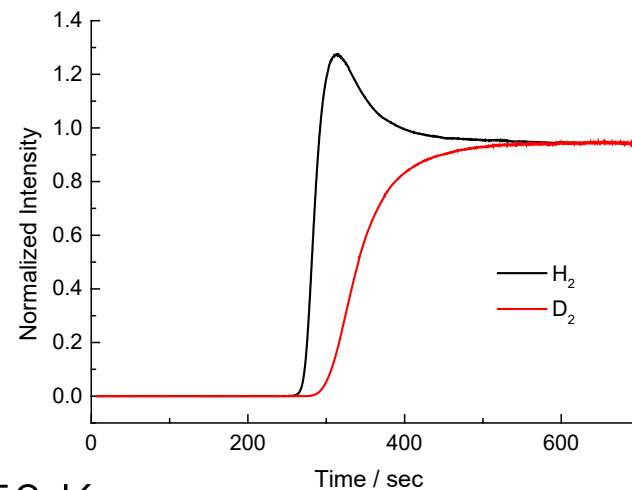
今後の課題: 分離能 & 吸脱着速度の両立

常温で水素同位体のクロマトグラフィー分離に成功(連続)

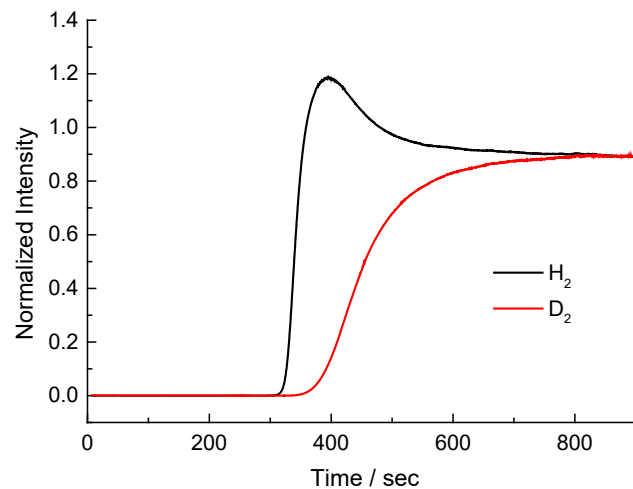
293 K



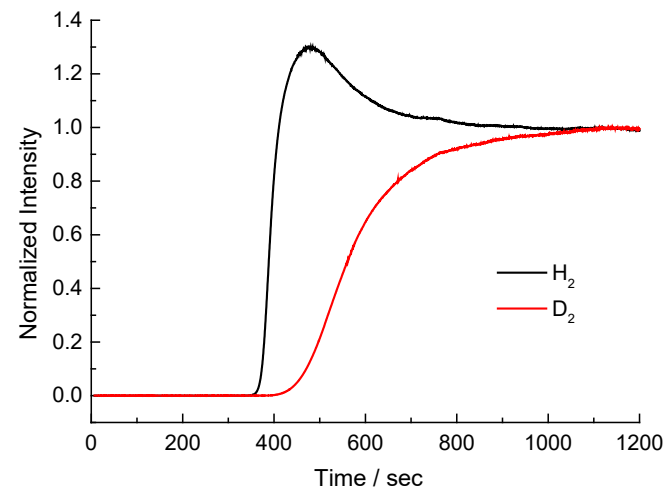
273 K



263 K

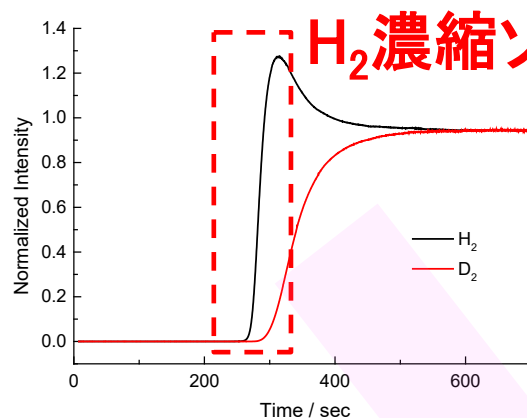


253 K



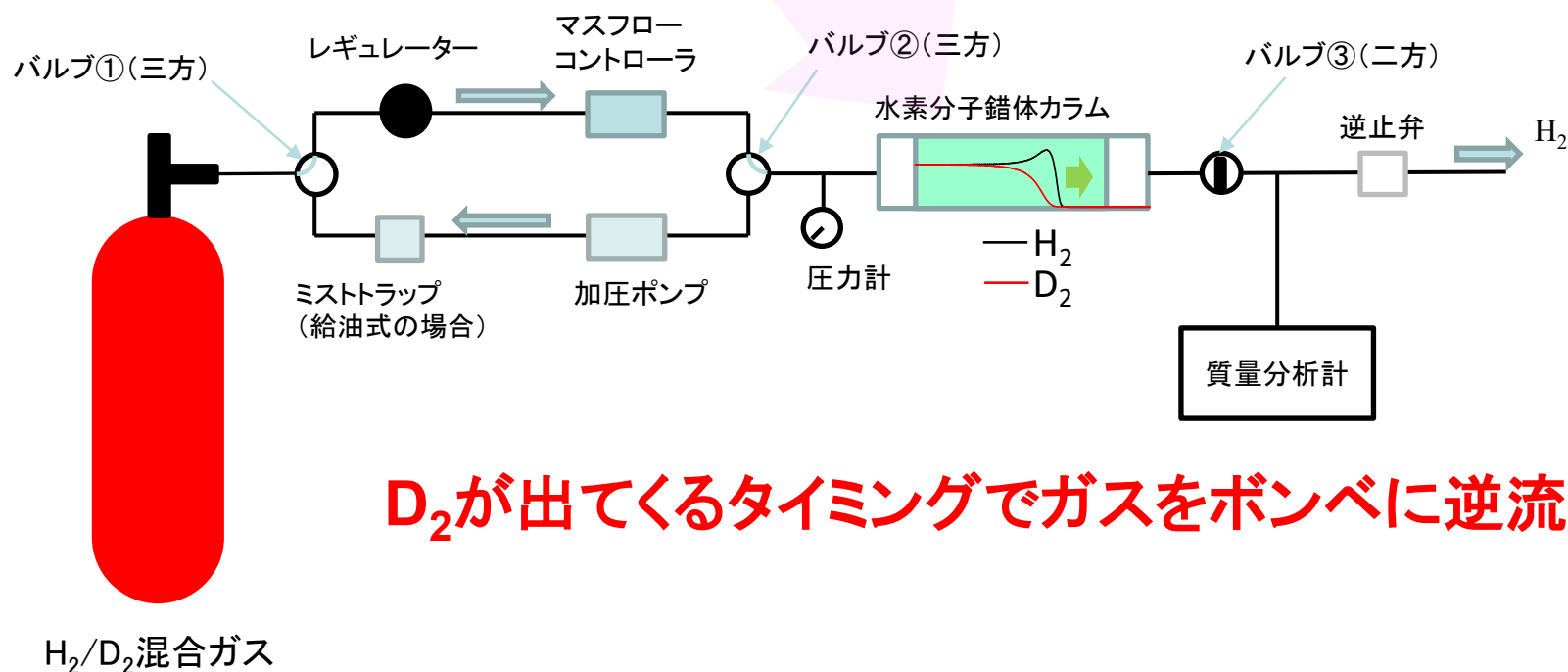
分離装置の概要

$[\text{Mn}(\text{PCy}_3)_2\text{CO}_3](\text{BARF}^{24})$ による
 H_2/D_2 破過曲線(273 K)



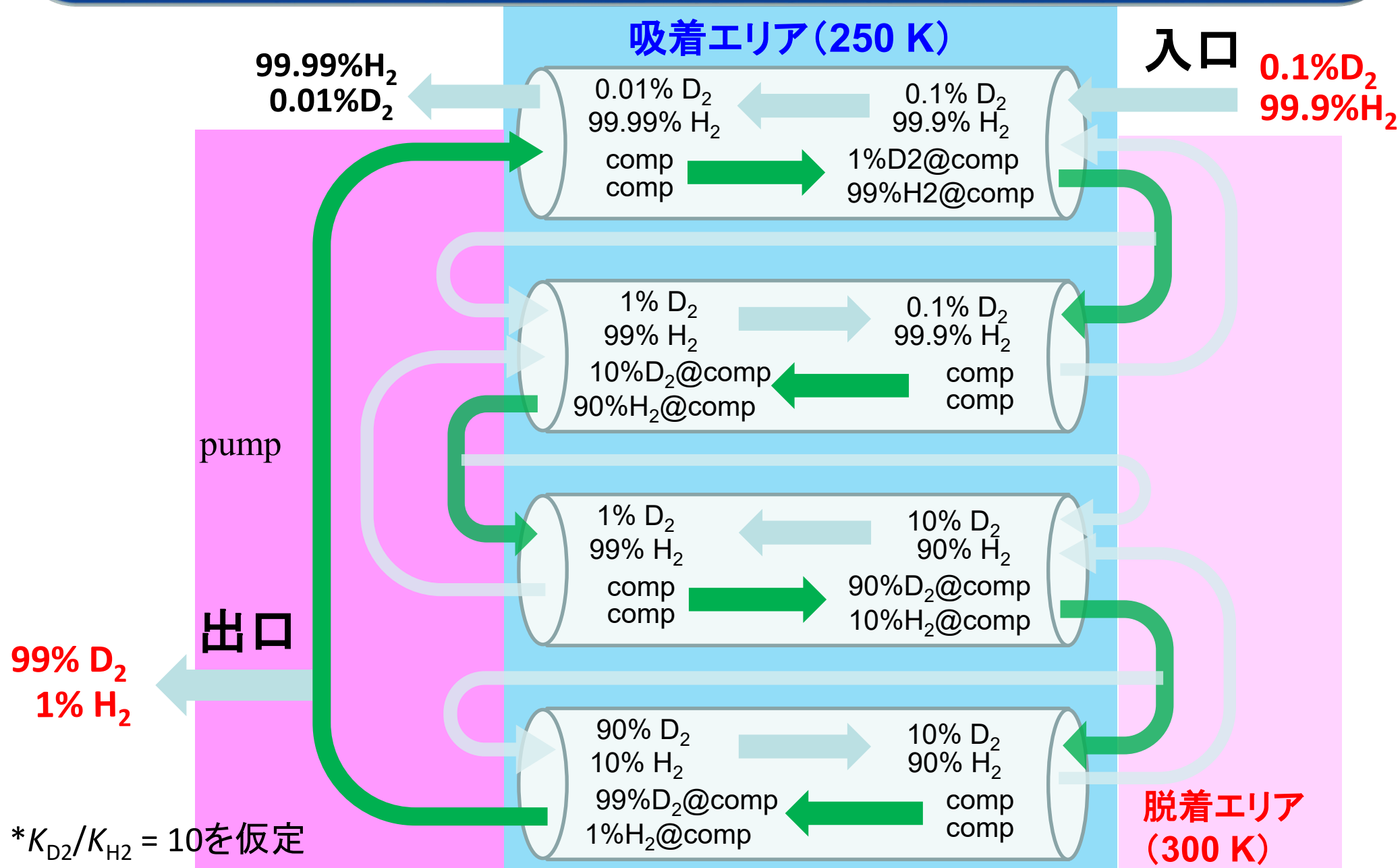
H_2 濃縮ゾーン

分離能が高いほど H_2 濃縮ゾーンが
広がる。



D_2 が出てくるタイミングでガスをボンベに逆流

流通式D₂濃縮システムの構築



分離係数が高いほど少ない分離回数で分離可能

競争吸着の理論式

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

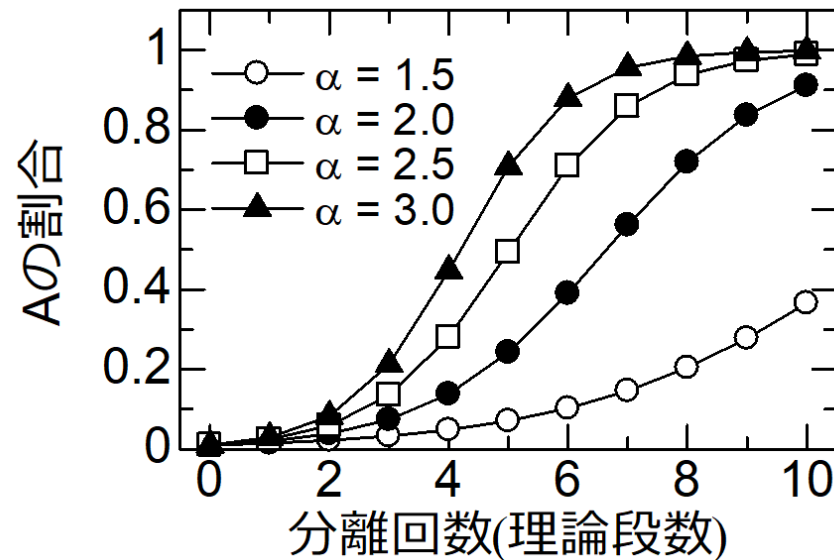
(θ : 吸着サイトの被覆率)

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A p_A}{K_B p_B}$$

分離係数(α)

初期濃度

$$p_A : p_B = 1 : 99$$



触媒化学 基礎から応用まで 田中庸裕 山下弘巳 編著 講談社

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、分離係数の低さを改良することに成功した。
- 従来は分離係数が低く200K以下での使用に限られていたが、分離係数が向上できたため、常温で 사용할ことが可能となった。
- 本技術の適用により、水素同位体分離が常温でできるため、コストが削減されることが期待される。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、圧カスイング吸着(PSA)法による分離法が可能。
- 上記以外に、溶液やスラリー状にすることで、流通法による分離も可能

実用化に向けた課題

- 現在、常温で H_2/D_2 分離が可能なところまで開発済み。
- 今後、分離係数と吸脱着速度の両立に向けて物質開発を行っていく予定。
- 実用化に向けて、繰り返し耐久性をテストする必要あり。

企業への期待

- 物質開発(分離係数向上)および同位体分離システムの構築にむけて二人三脚で進めていきたい (NEDOなどを利用した共同研究提案なども積極的に進めたい)。
- 高圧ガス取り扱いの資格、ノウハウを企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : 重水素含有ガスの製造方法、
及びガス分離装置
- 出願番号 : PCT/JP2022/010068
- ・ 出願人 : 東北大学、北海道大学
- ・ 発明者 : 高石慎也、岸本直樹、内田海路
野呂真一郎

お問い合わせ先

株式会社東北テクノアーチ

TEL 022-222-3049

FAX 022-222-3419

e-mail tta@t-technoarch.co.jp