

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月10日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/035737 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 31/28 (2006.01) C01B 4/00 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01) C01B 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074606
- (22) 国際出願日: 2015年8月31日(31.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-180755 2014年9月5日(05.09.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3191184 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1 Ibaraki (JP). 田中貴金属工業株式会社(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野口 宏史(NOGUCHI, Hiroshi); 〒3004247 茨城県つくば市和台22番地 田中貴金属工業

株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 大嶋 優輔(OHSHIMA, Yuusuke); 〒3004247 茨城県つくば市和台22番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 久保 仁志(KUBO, Hitoshi); 〒3004247 茨城県つくば市和台22番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 谷内 淳一(TANIUCHI, Junichi); 〒3004247 茨城県つくば市和台22番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 岩井 保則(IWAI, Yasunori); 〒3191195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所内 Ibaraki (JP).

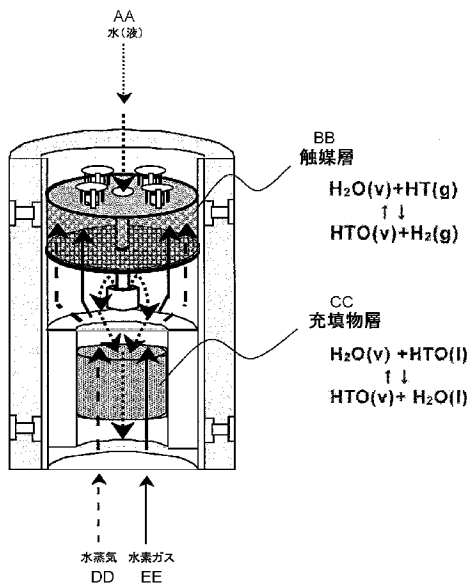
- (74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷3丁目30番10号 本郷K&Kビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR WATER-HYDROGEN EXCHANGE REACTION, METHOD FOR PRODUCING SAME AND APPARATUS FOR WATER-HYDROGEN EXCHANGE REACTION

(54) 発明の名称: 水-水素交換反应用触媒及びその製造方法、並びに、水-水素交換反応装置

[図1]



AA... WATER (LIQUID)
BB... CATALYST LAYER
CC... FILLER LAYER
DD... WATER VAPOR
EE... HYDROGEN GAS

(57) Abstract: The present invention is a catalyst for water-hydrogen exchange reaction, which is obtained by having a carrier that is formed of an inorganic oxide support a catalyst metal, and which is characterized in that: the carrier is formed of an inorganic oxide that is imparted with hydrophobicity by having a surface to which a hydrophobic compound is bonded; and the catalyst metal is a metal that contains platinum as an essential component. In this connection, the hydrophobic compound bonded to the surface of the inorganic oxide is preferably an organosilane compound or a fluororesin compound. The catalyst according to the present invention is free from the risk of combustion or breakage of the carrier, and exhibits high activity.

(57) 要約: 本発明は、無機酸化物からなる担体に触媒金属が担持されてなる水-水素交換反应用触媒において、前記担体は、その表面に疎水性化合物が結合され疎水性が付与された無機酸化物からなり、前記触媒金属は必須成分として白金を含む金属であることを特徴とする水-水素交換反应用触媒である。ここで、無機酸化物表面に結合する疎水性化合物は、有機シラン化合物、フッ素樹脂化合物が好ましい。本発明の触媒は、担体の燃焼や損傷のおそれがなく、高活性を発揮する。

WO 2016/035737 A1



FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

水－水素交換反応用触媒及びその製造方法、並びに、水－水素交換反応装置

技術分野

[0001] 本発明は、水分と水素との反応であって、少なくとも一方が水素同位体を含む水分と水素とを反応させることで水素同位体交換を促進させる水－水素交換反応用の触媒に関する。また、その触媒の製造方法及び水－水素交換反応装置に関する。

背景技術

[0002] 水素同位体（重水素（ 2H ）、トリチウム（ 3H ））を含む水や水素より、水素同位体を分離する方法として水－水素交換反応（水－水素同位体交換反応）を利用した反応プロセスが知られている。水－水素交換反応によれば、触媒を利用することで比較的低温で同位体分離が可能となる。この利点は、水蒸留反応や二重温度交換法といった、その他の水素同位体分離技術と比べて、設備規模の縮小や、消費エネルギーの削減を実現しやすい。また、水－水素交換反応を電解反応と組み合わせることで、高濃度のトリチウムを取扱うことも可能となる。例えば、原子力発電所から放出され、環境放出基準を超えた高濃度の放射性物質を含む水の中で、水素同位体含有水はその処理が特に困難とされている。水－水素交換反応を利用した水素同位体分離技術は、このような、原子力発電所からの排水処理にも適応可能であり、その有効性が期待されている。

[0003] ここで、水－水素交換反応用の触媒に関する問題点として、水分との接触が不可避である点が挙げられる。触媒は水分と接触することで活性低下が生じることがあるからである。そこで、水分との接触による活性低下に対する問題解決の手法として、触媒に疎水性を付与する技術が検討されている。例えば、特許文献1には、ポリフルオロエチレン等の基質内に分散したカーボ

ン担体上にクロム又はチタンを含む白金を担持した触媒が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-000912号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1の触媒はその構成成分に関して、その用途との関係から実使用上の問題がある。即ち、この先行技術の触媒は、基質（触媒担体）という触媒において大部分を占める部材が樹脂（有機物）で構成されている。有機物を主要構成とする触媒は、反応熱により触媒層内に局所的加熱が生じた場合等において着火危険性の問題を有する。また、樹脂は放射線劣化の恐れもあり、トリチウム等の放射性物質により損傷し触媒金属を支持するための構造体として機能できなくなるという問題も有する。

[0006] また、触媒の開発においては、常に活性向上という本来的な要求があり、水-水素交換反応用の触媒もこの要求から逃れることはできない。この点、特許文献1の触媒は、ある程度の触媒活性は認められるが、十分に水素同位体を分離できるものではなかった。

[0007] そこで本発明は、水-水素交換反応用触媒について、担体の燃焼や損傷のおそれがない上に、従来技術では得られなかった高い活性を発揮し得るもの、その製造方法及び水-水素交換反応装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明は、水素同位体を含む水分と水素含有ガスとを接触させて、前記水分中の水素同位体と前記水素含有ガス中の水素原子との交換反応を促進するための水-水素交換反応用触媒において、無機酸化物からなる担体に触媒金属が担持されてなり、前記担体は、その表面に疎水性化合物が結合され疎水性が付与された無機酸化物からなり、前記触媒金属は必須成分として白金を含む金属であることを特徴とする水-水素交換反応用触

媒に関する。

- [0009] 本発明に係る水-水素交換反応用触媒は、担体として無機酸化物を使用しつつその表面に疎水性化合物を結合させて疎水化したものを適用する。担体として無機酸化物を適用するのは、触媒層内で反応熱による局所的加熱が生じた場合でも着火の危険性がなく、また、放射性物質による放射線損傷のおそれがないからである。但し、無機酸化物は、水に対して親和性が高く容易に水分を吸着する。そこで、所定の疎水性化合物により無機酸化物に疎水性を付与し、水分吸着による活性低下を抑制する。
- [0010] また、本発明に係る水-水素交換反応用触媒は、触媒金属としての白金（Pt）の存在を必須の構成とする。本発明者等の検討によれば、疎水化された無機酸化物担体との組合せにおいて、水-水素交換反応に対して満足し得る活性を発揮するのは、白金を含む触媒金属のみである。
- [0011] 以下、本発明の各構成についてより詳細に説明する。まず、担体に関して、無機酸化物を適用する理由は上記の通りである。無機酸化物としては、好ましいものとしては、アルミナ、シリカ、ゼオライト、ジルコニア、チタニアの少なくともいずれかを含むものが挙げられる。シリカーアルミナ等の混合無機酸化物も適用できる。これらの無機酸化物は、他の反応の触媒担体としても知られており、担体として要求される多孔性を有すると共に耐熱性に優れたものである。この無機酸化物に関しては、特に好ましくは細孔径が所定範囲にあることである。無機酸化物担体の細孔径は、6 nm以上200 nm以下とするのが好ましい。
- [0012] 尚、担体の形状については特に限定はない。円筒形、球形のペレット状に成形されたものが一般的であるが、この他、ハニカム、網等の適宜の支持体にこれら無機酸化物をコーティングし、このコーティング層が担体となることもある。
- [0013] そして、本発明では上記無機酸化物について、疎水性化合物により疎水化した状態のものを担体として適用する。疎水性化合物による疎水化は、無機酸化物表面にある親水基である水酸基（OH基）を疎水性化合物で修飾する

ことにより達成される。

[0014] 本発明に係る触媒において、無機酸化物と結合する疎水性化合物としては、有機シラン化合物、フッ素樹脂化合物が挙げられる。これらは疎水性を有し、無機酸化物との結合性も良好である。本発明において、有機シラン化合物は、炭素-ケイ素結合を有する有機化合物であり、炭素、水素、酸素、塩素、フッ素のいずれか、又はこれらのいくつかを含む鎖状、環状、分枝構造の官能基を有する。そして、有機シラン化合物はケイ素を介して無機酸化物担体と共有結合している。一方、フッ素樹脂化合物としては、フッ素原子数と炭素原子数との比（F/C）が1.0以上である繰り返し単位を少なくとも1種有する重合体からなるフッ素含有樹脂である。フッ素樹脂は、無機酸化物上に分子間力により固定された状態にある。

[0015] 以上のように疎水化処理された無機酸化物担体に、触媒金属として白金が必須的に担持される。触媒金属の構成金属として白金を必須とするのは、水-水素交換反応に対する活性を確保する上、白金のない触媒では十分な活性を発揮しないからである。一般に、触媒金属として活性を有する金属としては、白金以外にも多くの貴金属（パラジウム、ルテニウム等）が知られているが、水-水素交換反応に関してはこれらの貴金属は十分な活性を発揮しない。本発明において触媒金属は、白金のみからなるものでも良いが、白金を含んでいれば他の金属を含んでいても良い。例えば、白金とパラジウムとを合金化した触媒金属は、本発明の触媒として機能し得る。

[0016] ここで、白金の担持量は、触媒全体の質量（官能基により修飾された状態の無機酸化物と触媒金属との合計質量）を基準に0.3質量%以上とすることが好ましい。0.3質量%以上の白金で十分な活性を有するからである。白金合金からなる触媒金属を適用する場合でも、白金の担持量は0.3質量%以上とする。白金担持量の上限については、シンタリングによる活性低下の理由から15.0質量%以下にするのが好ましい。

[0017] そして、本発明に係る触媒は、一定範囲の塩素を含むものがより好ましい。通常、塩素は、触媒が適用される反応系によっては触媒毒として忌避され

ることが多いが、水-水素交換反応においては、本発明者等の検討から、むしろある程度存在していることが好ましい。具体的には、白金担持量1質量%あたりの塩素含有量が25 ppm以上1000 ppm以下であることが好ましい。塩素含有量が白金担持量1質量%あたり25 ppm未満である場合、水素同位体の分離能が向上しにくい。一方、塩素含有量が白金担持量1質量%あたり1000 ppmを超えると、塩素は一般的な触媒毒として作用し、この場合も触媒活性が低下する。尚、本発明において塩素含有量とは、塩素原子としての含有量であり触媒全体の質量基準の含有量を示す。また、「白金担持量1質量%」と表記したように、本発明に係る触媒における好適な塩素含有量の実際の含有量（測定値）の範囲は、白金担持量に応じて変化する。例えば、白金担持量が0.3質量%（白金担持量について好適範囲の下限値）である触媒は、7.5 ppm以上300 ppm以下の範囲で塩素を含むものが好ましい。

[0018] 次に、本発明に係る触媒の製造方法について説明する。本発明に係る触媒製造方法は、(a)担体となる無機酸化物と、疎水性化合物を含む溶液とを接触させることで、前記無機酸化物表面に疎水性化合物を結合させて疎水化処理する工程、(b)疎水化処理した前記担体に、少なくとも白金化合物を含む金属化合物溶液を接触させ、少なくとも白金イオンを担持する担持工程、(c)前記担持工程後の担体を熱処理して白金イオンを還元する熱処理工程の各工程で構成される。

[0019] 担体の疎水化工程（(a)工程）は、無機酸化物担体に疎水性化合物を含む溶液を接触させて、担体表面に疎水性化合物を結合させる工程である。ここで、疎水化処理のための疎水性化合物溶液に含まれる疎水性化合物としては、その構成に応じて区別すると、機能性シラン剤、シリル化剤、シランカップリング剤、フッ素樹脂剤の少なくともいずれかで構成される。

[0020] 機能性シラン剤及びシリル化剤としては、アルコキシシラン、シラザン、シロキサンといったシラン剤が適用できる。具体的には、メチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、エチルジ

メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルクロロシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリプロピルクロロシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

[0021] シランカップリング剤は、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-m3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル

) イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0022] フッ素樹脂剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロジオキソール共重合体(TFE/PDD)等のフッ素樹脂化合物が挙げられる。

[0023] ここで、疎水性化合物を含む溶液とは、溶媒中に疎水性化合物が溶解又は分散した溶液であり、疎水性化合物が完全に溶解した均一溶液に限らない。フッ素樹脂等は化学的に安定であり、均一溶液ではなく分散溶液の適用例が多くなる。溶媒の選択は疎水性化合物の種類に応じて任意に選択できる。シラン剤(機能性シラン剤、シリル化剤、シランカップリング剤)は、有機溶媒に溶解できるものが多いが、有機溶媒のみで処理溶液を調整しても良いし、有機溶媒と水との混合溶媒を使用しても良い。

[0024] 疎水化処理溶液の疎水性化合物の含有量については、シラン剤の溶液については、シラン化合物の含有量が、シラン化合物とその溶媒を含む疎水化処理溶液全体の重量に対して9%重量以上66%重量以下とするのが好ましい。また、フッ素樹脂の溶液は、フッ素樹脂の含有量が、フッ素樹脂とその分散溶媒を含む疎水化処理溶液全体の重量に対して0.5重量%以上10重量%以下とするのが好ましい。かかる濃度の溶液を使用することで、好適な疎水化処理ができる。尚、これら疎水化処理溶液の使用量は、無機酸化物100gに対して、100g以上500g以下とするのが好ましく、110g以上300g以下がより好ましい。

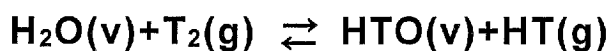
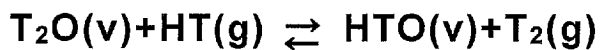
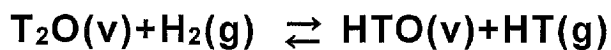
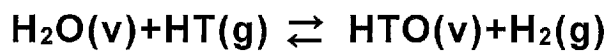
- [0025] 担体への疎水化処理の具体的な方法としては、上記疎水性化合物を含む溶液に担体を浸漬し、その後担体を溶液から取り出し、適宜に洗浄、乾燥を行う。溶液の液温は常温で行うことができる。
- [0026] 疎水化された無機酸化物担体については、次に、触媒金属を担持する工程に供される。この工程は、基本的には一般的な触媒金属の担持法を基本とする。即ち、担体と触媒金属の金属化合物の溶液とを接触させ、その後、熱処理により原子状金属を生成する方法である。
- [0027] ここで、上記の通り、本発明に係る触媒について好適な塩素含有量が存在する。この塩素含有量の好適範囲を考慮した触媒の製造方法としては、原料として塩素成分を含むものを適用しても良い。また、塩素フリーの原料を使用しつつ製造工程中に含有量を調整しつつ塩素成分を添加しても良い。
- [0028] 好ましくは、塩素成分を含む金属化合物を原料として使用する。原料段階から塩素成分を含むものを使用することで、簡潔に触媒に塩素を導入させることができ、均一に分散させることができる。そして、塩素成分を含む原料としては、塩素を構成元素とする金属化合物を適用するのが好ましい。
- [0029] 本発明で好適に使用される金属化合物としては、白金の塩化物としては、塩化白金酸、テトラアンミン白金ジクロライド、ヘキサアンミン白金テトラクロライド、塩化白金酸カリウム、塩化白金等の白金化合物が好ましい。これらの白金化合物は、溶液状態で担体に接触（吸着）させる。溶液の化合物濃度は、触媒金属の担持量に応じて調整される。また、白金と同時に他の金属（例えば、パラジウム、ルテニウム等）を担持する場合も、当該金属の塩化物（塩化パラジウム、塩化ルテニウム）の使用が好ましい。
- [0030] また、本発明では、塩素を構成元素としない塩化物以外の金属化合物も原料として使用可能である。つまり、ジニトロジアミン白金硝酸塩、テトラアンミン白金水酸塩のような塩化物ではない金属化合物であっても、その溶液中に塩素を含むものを原料として使用することができる。例えば、ジニトロジアミン白金硝酸溶液であっても、塩酸などの塩素源が液中に塩素換算で50ppm以上あるものは塩化物の溶液と同様の作用効果が期待できる。

- [0031] 金属化合物の溶液の溶媒について、本発明では担体が疎水性を有していることから、化合物溶液の溶媒としてはアルコール等の極性有機溶媒を適用することが好ましいが、水と極性有機溶媒との混合溶媒でも良い。混合溶媒は、水／極性有機溶媒の体積比で5以上90以下としたものが好ましく、40以上85以下がより好ましい。
- [0032] 疎水化処理した担体に金属化合物溶液を接触させることで、担体上に金属化合物を吸着させる。溶液の吸着の方法は、溶液に担体を浸漬しても良いし、担体に溶液を滴下しても良い。吸着後、適宜に乾燥を行い熱処理することで、各イオンは還元され原子状の白金や金属が生成する。また、この熱処理の過程で白金原子等の再配列が生じ近接担持等の好適な担持状態が発現する。そして、本発明では熱処理条件を調整することで、触媒中の塩素の含有量を制御できる。熱処理による加熱は、原料段階で導入した塩素を揮発させることとなり、過度に熱処理すると塩素が規定含有量を下回ることとなる。
- [0033] この熱処理条件について特に重要なのが熱処理温度の設定である。熱処理温度が高いと塩素の過剰な揮発により、塩素の含有量の低い触媒となる。一方、熱処理温度が低い場合、白金の還元及び好適な担持状態が進行し難くなる。本発明者等の検討では、この還元と塩素含有量確保とのバランスを確保する熱処理温度として150℃以上280℃以下が設定される。この温度範囲を超えた場合、塩素の消失が激しくなり、塩素含有量を所定範囲にすることが困難となる。尚、塩素含有量の調節のためには、熱処理温度を150℃以上250℃以下とするのが特に好ましい。
- [0034] また、この熱処理は適切な還元雰囲気の下で行うことが必要である。好適な熱処理雰囲気としては、水素濃度3体積%以上100体積%以下のガス雰囲気が挙げられる。この雰囲気ガス中、水素以外の残部としては、不活性ガス（窒素、アルゴン等）が好適である。尚、熱処理時間としては、0.5時間以上10時間以下とするのが好ましい。0.5時間未満では十分な触媒金属の生成がなされず、10時間を超えると上記の熱処理温度でも塩素の含有量が低くなる。

[0035] 以上説明した本発明に係る触媒は、水-水素交換反応の反応促進に有用である。ここで、本発明が適用される水-水素交換反応（水-水素同位体交換反応）としては、下記式で例示される反応が挙げられる。これらの反応は、水（水蒸気）と水素ガスとの反応であって、少なくともいずれか一方が水素同位体（トリチウム、重水素）を含むものであり、両者の間で同位体水素を交換する反応である。尚、下記式において、Hは水素を示し、Tはトリチウムを示し、Dは重水素を示す。また、Vは蒸気（vapor）、gはガス（gass）、lは液体（liquid）の意義である。

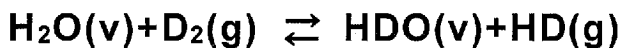
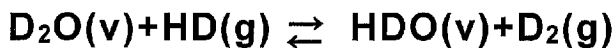
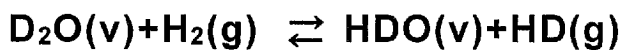
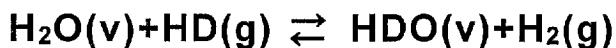
[0036] [化1]

(H-T系)



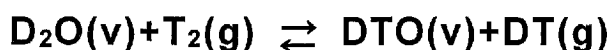
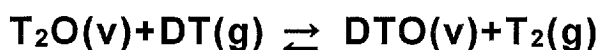
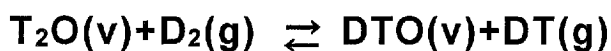
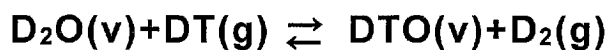
[0037] [化2]

(H-D系)



[0038] [化3]

(D-T系)



[0039] 上記式からわかるように、本発明の対象となる水-水素交換反応は平衡反応（可逆反応）である点において、燃焼反応のような不可逆反応と相違する。例えば、上記の化1の式の最上段の反応式では、水素同位体を含む水素ガス（HT）と水蒸気（H₂O）との反応（水素ガス中の水素同位体と水蒸気中の水素原子とを交換する反応）と、水素同位体を含む水蒸気（HTO）と水素ガス（H₂）との反応（水蒸気中の水素同位体と水素ガス中の水素原子とを交換する反応）との平衡反応である。よって本発明は、水素同位体を含む水分からの水素同位体分離にも有用であるし、水素同位体を含む水素ガスからの水素同位体分離にも適用できる。本発明に係る触媒は、水-水素交換反応という平衡反応に対して、平衡反応率（限界反応率）を目指した反応の進行に寄与することができる。この同位体交換反応の反応温度は、比較的低温で進行させることができ、25℃以上95℃以下での反応も可能となる。

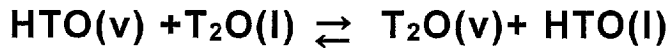
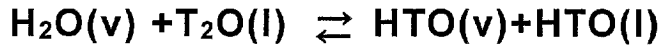
[0040] また、化2、化3の反応式に基づく具体的事例としては、化2の反応式（H-D系）は、水中の重水素成分を濃縮又は分離する際に適用される。また、化3の反応式（D-T系）は、重水からトリチウムを除去する際に適用でき、例えば、重水炉（重水減速重水冷却圧力管型炉（CANDU炉）等）で使用される重水中で副生成するトリチウムを除去する際に適用される反応である。更に、上記化1～化3の反応式は2成分系の反応式を例示するものであるが、3成分系に対しても本発明は有用である。

[0041] 尚、本発明における水-水素交換反応において、反応系内で生じる反応としては、水素同位体の交換反応（上記化1～化3で例示された反応のいずれか）以外の反応が生じていても良い。例えば、同位体交換反応により水素同位体が濃縮されたトリチウム水（蒸気）を液体状態で濃縮・回収するための反応として下記反応を生じさせることがある。このような相変化のための反応（液体-蒸気間の平衡反応）は、本発明に係る触媒が作用して進行するものではないが、かかる補完的な反応を本発明の反応と共に生じさせても良い。

[0042]

[化4]

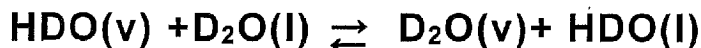
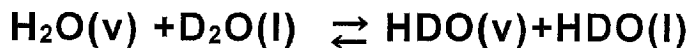
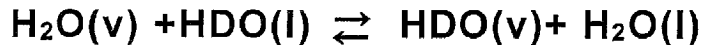
(H-T系)



[0043] そして、化2、化3の同位体交換反応に関しても、以下のような補完的反応が生じていても良い。

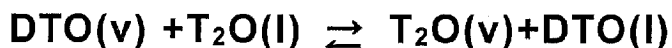
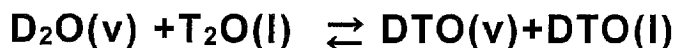
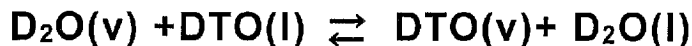
[0044] [化5]

(H-D系)



[0045] [化6]

(D-T系)



[0046] 本発明に係る水-水素交換反応用触媒を適用する反応方法について、反応物（水分と水素）の接触形態は特に限定されない。一般に流体の反応においては、反応させる流体を対向させて流通させて反応させる向流と、同一方向で流通させて反応させる並流とがあるが、本発明ではいずれかに限定されることはない。また、反応流体の流通方向も水平方向でも良いし垂直方向でも良い。

[0047] そして、本発明の触媒は、水-水素交換反応のための処理装置を構成することができる。水-水素交換反応装置は、その反応部として本発明に係る水-水素交換反応用触媒を備える。この反応部では、導入された水分と水素と

触媒の存在下で接触反応させるものであり、水素同位体交換後の反応物を放出する。

[0048] 本発明の水-水素交換反応装置の構成に関しては、本発明に係る触媒を備える反応部を備えること以外、限定される事項はない。また、反応部の構成についても、本発明の疎水化白金触媒を備えていることを必須とし、その他は特に制限されない。本発明に係る触媒を適宜の収容体に充填して反応部を形成しても良い。また、適宜の支持体（セラミックハニカム、金属ハニカム等）を本発明に係る触媒でコーティングした触媒構造物を反応部に組み込んでも良い。前者については、固定床型や流動床型の反応部が適用できる。また、後者の形態の触媒構造物は、支持体を担体である無機酸化物でコーティングした後、白金を担持して製造するのが好ましい。

[0049] 本発明の水-水素交換反応装置における反応部の数に関してもとくに制限はない。単一の反応部で構成しても良いが、反応部を複数段備え、それらを配列したものがより好ましい。単一の反応部で水素同位体の交換率は不十分となることが多い。その際、反応部の容量を増大するよりも、多段化して複数の反応部で順次流体を処理した方が結果的に効率的である。

[0050] 本発明に係る処理装置では、本発明に係る触媒の他、適宜の充填物を併用することができる。特に、上記した補完的反応（化4～化6の相変化を目的とした反応）を生じさせ、水素同位体の分離・抽出を効率的にする上で充填物の使用が好ましい。充填物とは、気液接触の際の体積当たりの接触面積を拡大するためにハニカム状・網状・リング状等に成形・加工された固体物質である。充填物としては、ハニカム等の規則充填物や金網成形体やリング等の不規則充填物があり、いずれも使用可能である。尚、不規則充填物としては、精蒸留用充填物として知られている、金網成形体（ディクソンパッキング、マクマホンパッキング等）やリング状充填物（ラッシヒリング、ポールリング、クロスリング等）が適用できる。充填物の構成材料については、ステンレス等の金属製のものから樹脂、セラミック等からなるものがある。

[0051] また、上記した充填物を使用する場合、充填物を反応部内に触媒と共に充

填しても良い（トリクルベット型反応器）。また、充填物による充填層を形成し、反応部（触媒層）と触媒層とを別々に配しても良い。反応部（触媒層）と充填物層との配置に関しては両者を直列に配置しても良く、また、二重管構造の装置を形成し外管、内管のそれぞれに触媒層、充填物層を配置しても良い。

[0052] 尚、多段式の反応部で装置を構成するとき、反応部の段数は水素同位体含有水の処理装置の装置寸法にそのまま影響を及ぼす。本発明に係る触媒は、活性向上により従来の触媒を適用する場合よりも反応部の段数を低減することができる。これにより処理装置のダウンサイズを図ることができ、その建設コストを抑制することができる。

[0053] 図1は、本発明の水-水素交換反応装置の一態様として提示される、トリチウム含有水の処理装置に関する図面である。この図面では、触媒層（反応部）と充填物層とで組み合わせられて1つのユニットを構成する。水-水素交換反応装置（トリチウム含有水処理装置）に関する図1の処理ユニットでは、上方から処理対象となる水（トリチウム含有水）がフィードされ、下方から水素ガスがフィードされる。

[0054] 図1において、触媒層における反応（水素交換反応）は、水蒸気が反応物質であるので、フィードされた水は、一旦、充填物層にて蒸気となってから水素ガスと共に触媒層に到達し反応する。そして、触媒層における水素同位体交換反応と充填物層における水蒸気-水間の相平衡反応とを交互に繰り返すことで、トリチウム水を濃縮する。トリチウム水処理装置は、図1のユニットを複数段重ねて構成され、各ユニットで順次繰返し反応することでトリチウムを効果的に濃縮・分離させることができる。

[0055] また、図2はこのトリチウム含有水処理装置を含むトリチウム水の処理プラントのプロセスフローを概略示すものである。図2において、(2)の「液相化学交換塔が図1のユニットを含むトリチウム含有水処理装置である。この処理プラントでは、前処理系統(1)にてトリチウム水中の不純物をイオン吸着塔などで前処理し取り除いた後、(2)の液相化学交換塔にて上記

で説明したように、トリチウム水を濃縮する。尚、このフローでは、処理するトリチウム含有水を塔の中段で供給している。そして、塔頂から水（天然水）を供給している。これは、塔から排気される水素、水蒸気中のトリチウムを低減させるためである。

[0056] 液相化学交換塔（２）で濃縮したトリチウム水は、電解系統（３）で電気分解する。濃縮したトリチウム含有水を電気分解すると、トリチウムを含む水素状のトリチウムガスと酸素が生成する。このプロセスでは、酸素は不要であるため排気することとしているが、酸素中にトリチウムを含む水蒸気が同伴しているため、これを取り除くため酸素精製系統（４）で処理され、ガス処理系へ排気される。一方、電解系統（３）で生成した水素状トリチウムガスは、一部をトリチウム－水素精製系統（５）に送り、残りを液相化学交換塔（２）に戻す。

[0057] 電解系統（３）で生成した水素状トリチウムガスは、最終的には水素同位体分離系で純トリチウムガスとトリチウムを含まない水素に分離される。ここで、トリチウム－水素精製系統（５）は、水素同位体分離系が極低温で運転されるため、水素同位体分離系に送る水素ガス中に水蒸気等の不純物を含まないように、それらを分離する役割を担う。トリチウム－水素精製系統（５）では、水素のみを選択的に透過させることができるパラジウム金属膜が用いられる。

[0058] 尚、液相化学交換塔（２）においてトリチウム濃度を低減させた水素は排気系から放出されるが、排気系統（６）で排気前に爆発の危険性を回避するため窒素等で排ガスを希釈する。そして、万が一の爆発の危険性を考慮し、火災が大量の水素を取り扱う液相化学交換塔に伝搬しないようにフレームアラスターを備える。更に、図２のプロセスでは、メンテナンスを考慮して、システム内のトリチウム水を抜いて一時貯留しておくドレン系統（７）も備える。

[0059] また、このプロセスは、高濃度のトリチウムを取扱う機器を複数有する。主要装置である液相化学交換塔（２）は勿論であるが、その他にもトリチウ

ムの微量漏洩が懸念される部分がある。そこで、このプロセスでは電解系統（３）、酸素精製系統（４）、トリチウム－水素精製系統（５）について、その設備を覆うケイシング（換気機能付きが好ましい）を設置して二次封じ込めがなされている。

発明の効果

[0060] 以上で説明したように、本発明の水－水素交換反応用触媒は、好適に疎水化処理された無機酸化物担体を適用するものであり、担体損傷の心配なく長時間の使用継続が可能な触媒である。この触媒は、従来の水－水素交換反応用触媒と比較しても良好な活性を発揮し、水素同位体である重水素（D）やトリチウム（T）の分離能が高い。

[0061] 本発明による水－水素交換反応用触媒の応用が期待できる用途としては、原子炉設備等において発生する水素同位体（重水素、トリチウム）を含む放射性物質含有水の浄化処理、重水製造装置における重水精製等といった用途が考えられる。本発明により高効率でこれらの排水を処理する処理装置を構成することができる。

図面の簡単な説明

[0062] [図1]本発明の一態様であるトリチウム含有水処理装置の反応部と充填物層とで構成される反応ユニットの構成を示す図。

[図2]本発明の一態様であるトリチウム含有水処理装置を含むトリチウム含有水処理プラントのプロセスフローを説明する図。

[図3]本実施形態の試験N o. 5の細孔分布を示す図。

発明を実施するための形態

[0063] 以下、本発明における最良の実施形態について説明する。本実施形態では、各種無機酸化物担体を用意し、様々な条件で担体の疎水化、触媒金属の担持を行い複数の触媒を製造した。そして、それらの活性評価を行った。

[0064] [担体の疎水化処理]

本実施形態では、無機酸化物担体として、シリカ（細孔径：3 nm、6 nm、10 nm、30 nm、50 nm、100 nm、200 nm、250 nm

の9種類)、アルミナ(細孔径10nm)、ジルコニア(細孔径9nm)、チタニア(細孔径7nm)を用意した。これらの無機酸化物担体は、ペレット状(寸法:約2~4mm)である。

[0065] 尚、無機酸化物担体の細孔径は、窒素ガス吸着法により測定した。無機酸化物担体をメノウ乳鉢にて粉碎したサンプル粉末を測定用ガラス管に0.06g採取した。次に、自動比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル株式会社BELSORP-mini)のガラス管内に、ヘリウムガスを供給する為のステンレスチューブを入れ、ヘリウムガスが直接、サンプル粉末に接する様にした。ヘリウムガスは30ml/minで流し込み、305℃、2時間の前処理を行った。前処理を行ったサンプル粉末はガラス管に入れたまま、サンプル質量を測定した後、装置に取り付け、液体窒素温度で細孔分布を測定し、平均細孔径を細孔径として規定した。この方法は一般的にBET法による比表面積と言われる。得られた吸脱着等温線データとサンプル重量から、比表面積と細孔分布のグラフを得た。図3は、後述する表1における試験No.5の細孔分布を示す図である。

[0066] 上記の無機酸化物担体100gを用意し、これに各種の疎水性化合物の含有溶液で処理した。疎水性化合物は、17種類のシラン系薬剤(機能性シラン剤、シランカップリング剤)、9種類のフッ素樹脂を使用した。処理溶液は、シラン系化合物については、無機酸化物担体100gに対して、シラン系化合物20gとエタノール50gと純水50gとを混合した混合溶液を用いた。また、フッ素樹脂については、無機酸化物担体100gに対して、フッ素樹脂10gとフッ素溶媒(ヘプタコサフルオロトリブチルアミン)100gとを混合した分散溶液を用いた。

[0067] 疎水化処理においては、無機酸化物担体を純水で洗浄・乾燥した後、担体を疎水性化合物含有溶液に浸漬した。浸漬は12時間行い、室温で処理した。その後、担体を取り出し、純水にて洗浄後、200℃で乾燥した。

[0068] [触媒金属の担持]

次に、疎水化処理を施した担体に触媒金属を担持した。本実施形態では触

媒金属として、白金、パラジウム、ルテニウムに加えて白金-ルテニウム合金 ($Pt : Ru = 5 : 5$)、白金-パラジウム合金 ($Pt : Pd = 3 : 7$ 、 $5 : 5$ 、 $7 : 3$ の3種)を担持した。これらの触媒金属の金属化合物溶液としては、塩化白金酸エタノール溶液、塩化ルテニウム溶液(溶媒エタノール)、塩化パラジウム溶液(溶媒エタノール)を用いた。触媒金属の担持は前記金属化合物溶液に、疎水化処理を施した担体を浸漬した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を蒸発させた後、熱処理した。

[0069] 触媒金属の担持にあたっては、金属化合物溶液の濃度調節を行って白金担持量を変化させた触媒を複数製造した。また、合金触媒の製造は、各金属の金属化合物溶液を混合しつつ濃度調整した。

[0070] 熱処理温度は 150°C 、 250°C 、 280°C 、 300°C 、 350°C に設定した。また、熱処理雰囲気として、 100 体積%水素、 3 体積%水素、 10 体積%水素、 30 体積%水素、 70 体積%水素(いずれも窒素バランス)、 100 %窒素を適用した。この熱処理においては、担体を上記温度に加熱しつつ2時間還流した。

[0071] 製造した各種触媒については、触媒粒子の平均粒径、 D_{20} 粒径、 D_{90} 粒径の測定、塩素含有量の測定を行った。触媒粒子の粒子径測定は、TEM写真から任意の 50 個の粒子について長径と短径を測定して平均化する方法で行った。塩素含有量の測定は、クーロメトリー塩素分析装置(三菱アナリティック社製TOX-2100H)にて測定した。各触媒をメノウ乳鉢で十分に粉砕し粉末化し、これを 15mg 量り取り、 $Ar/O_2(1:1)$ 混合ガス気流中で 1000°C まで昇温し、発生した塩素含有ガス中の塩素量を定量した。この測定を3回行った結果の平均値を、触媒金属 1 質量%あたりの数値に変換した。例えば、白金 1 質量%の触媒から 500ppm の塩素が測定されれば、 500ppm であるが、白金 3 質量%の触媒から 600ppm の塩素が測定されれば、 600ppm を 3 で割って、 1 質量%あたり 200ppm となる。

[0072] そして、各触媒について触媒活性を評価した。この活性評価試験は、トリ

トリチウム水を処理対象とするものである。試験では、まず調湿塔内でトリチウム水（濃度：約50000Bq/cc）とトリチウムを含まない軽水素ガス（H₂）毎分1NLとを接触させて飽和水蒸気とした。そして、これを5ccの触媒を含む反応器（内径20mm）にて70℃にて並流反応させ、水蒸気から水素へのトリチウムの移行率を同位体交換能力（触媒活性）として評価した。

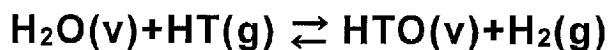
[0073] 移行率は、反応器入口のトリチウム水蒸気濃度を（HTO）_{in}、出口のトリチウム水蒸気濃度を（HTO）_{out}とした場合、以下の式にて算出した。

[0074] [数1]

$$\text{移行率（活性）} = ((\text{HTO})_{\text{in}} - (\text{HTO})_{\text{out}}) / (\text{HTO})_{\text{in}}$$

[0075] ここで、本実施形態において主目的とする水-水素同位体交換反応は、次式の反応である（化1の最上段の反応式である）。この反応も平衡反応であるが、本発明者等によれば、この反応について今回の試験装置・試験条件における平衡反応率は約40%程度であると推定している。また、本実施形態の触媒の活性評価にあたっては、予め、疎水性高分子担体を使用する従来の白金触媒（商品名 Kogel、昭光通商製）について同一条件での活性評価を行っている。この従来例の活性は24.5%であった。各触媒についての物性測定結果及び触媒活性評価結果を表1、表2に示す。

[0076] [化7]



[0077]

[表1]

Test No.	担体		触媒金属		疎水化処理	熱処理条件		触媒金属			塩素濃度 (ppm)	活性 (%)
	種類	細孔径 (nm)	種類	担持量 (wt%)	疎水性化合物	雰囲気	温度 (°C)	平均粒径 (nm)	D ₂₀ (nm)	D ₉₀ (nm)		
1	SiO ₂	100	Pt	1	メチルトリメトキシシラン	100%H ₂	200	13	6	18	360	34
2	Al ₂ O ₃	10						8	1	14	540	34
3	ZrO ₂	9						7	3	13	280	32
4	TiO ₂	7						7	2	12	340	33
5	SiO ₂	8	Pt	1	メチルトリメトキシシラン	100%H ₂	200	7	4	10	390	30
6		10						7	4	11	310	31
7		30						9	4	13	290	35
8		50						10	5	16	330	38
9		100						12	5	17	300	40
10		200						13	6	18	360	34
11	SiO ₂	80	Pt-Ru(5:5)	1	メチルトリメトキシシラン	100%H ₂	200	9	5	14	500	33
12			Pt-Pd(3:7)					8	5	15	300	30
13			Pt-Pd(5:5)					9	4	14	350	34
14			Pt-Pd(3:7)					8	3	15	430	35
15			Pd					11	6	20	440	10
16			Ru					5	3	17	550	7
17	SiO ₂	80	Pt	0.1	メチルトリメトキシシラン	100%H ₂	200	4	3	7	200	5
18				0.3				9	3	10	240	30
19				5				13	4	19	320	39
20				10				18	5	20	340	40

[0078]

[表2]

Test No.	担体		触媒金属		疎水化処理 疎水性化合物	熱処理条件		触媒金属			活性 (%)		
	種類	細孔径 (nm)	種類	担持量 (wt%)		雰囲気	温度 (°C)	平均粒径 (nm)	D ₂₀ (nm)	D ₉₀ (nm)		塩素濃度 (ppm)	
21	SiO ₂	80	Pt	1	疎水化処理無	100%H ₂	200	7	2	16	400	3	
22					メチルトリメトキシシラン+ジメチルジメトキシシラン			8	4	15	380	38	
23					ジメチルジメトキシシラン			10	3	17	330	37	
24					メチルトリエトキシシラン			8	3	19	340	39	
25					フェニルトリメトキシシラン			9	4	18	300	35	
26					ヘキシルトリメトキシシラン			10	2	20	430	33	
27					ヘキサメチルジシラザン			7	3	19	330	34	
28					ピニルトリエトキシシラン			8	2	19	320	38	
29					2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン			10	3	18	300	39	
30					3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン			8	4	16	360	38	
31					γ-ブチロキシプロピルメチルジメトキシシラン			8	2	17	370	38	
32					3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン			7	4	15	360	32	
33					3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン			9	3	17	330	35	
34					N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン			7	2	17	290	37	
35					トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート			7	3	19	430	39	
36					3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン			9	3	16	330	35	
37					3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン			9	3	15	200	38	
38					ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド			10	4	16	450	39	
39					3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン			8	2	15	400	38	
40					PTFE			8	3	16	300	35	
41					PCTFE			7	3	17	440	32	
42					PVDF			10	2	19	500	34	
43					PVF			9	3	19	430	33	
44					PFA共重合体			7	4	17	360	36	
45					FEP共重合体			7	4	15	370	32	
46					ETFE共重合体			7	3	17	330	32	
47					ECTFE共重合体			9	2	16	400	39	
48					TFE/PDD共重合体			9	3	17	200	35	
49	SiO ₂	80	Pt	1	メチルトリメトキシシラン	100%H ₂	200	N ₂	7	3	13	1500	18
50								3%H ₂	8	3	15	800	35
51								10%H ₂	10	4	16	650	36
52								30%H ₂	9	4	14	350	39
53								70%H ₂	10	5	15	330	38
54								100%H ₂	12	5	19	300	40
55	SiO ₂	80	Pt	1	メチルトリメトキシシラン	100%H ₂	150	6	3	13	1300	20	
56							250	13	6	20	290	39	
57							280	14	7	20	150	31	
58							300	14	7	20	20	26	
59							350	15	8	21	10	20	

[0079] 表1、表2から、本実施形態において、無機酸化物担体に適切な疎水化処理を行い、白金を担持した触媒は、好適な活性を有することがわかる。この結果について、より詳細に検討すると以下のことが確認できる。

[0080] 担体となる無機酸化物に関しては、その種類に限定はなく、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアのいずれにおいても有効な触媒を製造することができる(試験No. 1~4)。また、無機酸化物担体の細孔径については

、今回の試験範囲（6 nm以上200 nm以下）ではいずれも好適な活性の触媒であった（試験No. 5～10）。

[0081] 担持する触媒金属については、白金の存在が必須であることが確認される。試験No. 15、16ではパラジウムのみ、ルテニウムのみを担持した触媒を製造したが、これらは十分な活性を発揮しない。これらの触媒は、塩素濃度は好適範囲にあるが、にもかかわらず活性は不十分であり、水-水素交換反応においては触媒金属の金属種も大きな要素であることがわかる。但し、白金が存在していれば良く、パラジウム及びルテニウムも白金と合金化した場合には良好な活性が見られる（試験No. 11～14）。また、白金の担持量については、0.3質量%以上の担持が好適である（試験No. 18～20）。

[0082] 疎水化処理における疎水性化合物に関しては、広範な化合物を利用できることがわかる（試験No. 22～48）。有機シラン系化合物もメチルメトキシシランのような低分子量のものから、比較的分子量の大きいシラン化合物も有効である。2種のシラン化合物の混合物を使用しても良い（試験No. 22）。また、フッ素樹脂のような高分子体であっても触媒に疎水性を付与し活性の良好な触媒とすることができる。そして、この疎水化処理は、水-水素交換反応用の触媒担体に対して必須の処理であり、それがない触媒はほとんど活性がない（試験No. 21）。

[0083] 更に、本実施形態において、触媒活性は触媒中の塩素含有量により影響を受けること、この塩素含有量は触媒製造工程における熱処理条件により変化することがわかる。この触媒製造工程における熱処理は還元処理であり、試験No. 49～59の結果から、水素を含む適切な還元雰囲気にて熱処理を行わない場合、及び、熱処理温度が低い場合、原料由来の塩素が大量に残留する（試験No. 49、55）。また、熱処理温度が300℃以上と高くなると、塩素が必要以上に除去され塩素含有量が低くなる（試験No. 58、59）。これらの触媒は、活性に劣ることが確認されており、水-水素交換反応用の触媒に関しては塩素含有量を好適にすることが好ましいことがわか

る。

[0084] ところで、本実施形態において疎水化処理した触媒（試験No. 21の触媒を除く触媒）は、いずれも水に入れると浮かぶものであった。これは疎水化の効果によるものといえる。そこで、本発明者等は、疎水化処理の条件により、疎水化の程度及び触媒活性に相違が生じるか否かを検討した。

[0085] この補完的な試験検討は、まず、試験No. 10において、同様の担体を使用しつつ疎水化処理の際のメチルトリメトキシシラン溶液の濃度を変更して疎水化処理を行い、その後試験No. 10と同じ条件で触媒金属を担持し熱処理して触媒を製造した。

[0086] そして、触媒製造後、水に対する接触角の測定を行った。接触角の測定は、各触媒をメノウ乳鉢で粉砕し、触媒粉末の粒度が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下となるように篩い分けを行い、これをX線回折で使用するガラスセル（ 2cm □、深さ 0.2mm ）に堆積させた後、他のガラス板で押し付け平面にした。この粉砕した触媒粉末のガラスセルへの堆積・充填はJIS K 0131：1996（X線回折分析通則）に従うものである。そして、この平面化された触媒粉末に純水 $0.35\mu\text{L}$ を滴下し、水滴の接触角を測定した。接触角の測定後、上記と同様にして活性評価を行った。

[0087] 尚、上記の本実施形態で行った接触角の測定方法については、触媒という、本来、微粉末状態にある物体の接触角を測定するという特異な要求のために本発明者等が導入した方法である。この接触角の測定方法についての好適条件範囲は、粉末化の目安として触媒粉末の粒度が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下となるようにし、これを平坦化して水を滴下する。また、平面化の際には、ガラスセルと粉末部の面に段差が生じないように、軽く押し付け余分な粉末を除去しながら平滑にした。

[0088] また、本実施形態で測定される触媒の接触角は、疎水性化合物（シラン）の使用量に加えて、疎水化処理を受ける無機酸化物担体の物性の影響も受けると考えられる。そこで、試験No. 5～10の細孔径の相違するシリカを使用した触媒についても同様にして接触角の測定を行った。これらの測定結

果を表3に示す。表3は、疎水化処理をしていない試験No. 21の触媒の測定結果も合わせて示した。

[0089] [表3]

Test No.	細孔径 (nm)	疎水化処理		接触角	活性 (%)
		疎水性化合物	溶解量 ^{*1*2}		
60	200	メチルトリメトキシシラン	10g	40°	29
61			20g	55°	34
10			40g	90°	38
62			100g	150°	39
63			200g	155°	38
5	6	メチルトリメトキシシラン	40g	150°	30
6	10			160°	31
7	30			170°	35
8	50			150°	38
9	100			90°	40
10	200			55°	34
21	200	疎水化処理無	-	0°	3

*1: シリカ100gに対する溶解量

*2: エタノール50g+水50gの溶媒に溶解

[0090] この検討で製造した触媒（試験No. 60～63）も、水に浮くものであったが、上記のように粉碎した状態の水との接触角には差異が生じる。疎水化に関してより厳密な状態評価ができることが確認された。

[0091] 試験No. 10、60～63についての測定結果から、疎水性化合物の溶解量により接触角は変化する。また、試験No. 5～10の触媒についてみると、細孔径が小さい方が接触角は大きくなるようである。但し、今回評価した触媒は、活性の観点からはいずれも良好というべき活性を示す。これらの中では、試験No. 60（接触角40°）が最も低い活性を示すが他の差はわずかである。尚、試験No. 21の触媒は接触角が0°としたが、これは平坦化した触媒に滴下した水が触媒に浸み込んでしまったことによる。

[0092] 表3における評価結果を基に考察するに、疎水化は必須の処理であり、接

触角は疎水化の程度に関連するものと推定できる。しかし、最終的な目的である活性を判断基準とするならば、触媒の構成を規定するためには、接触角は上記した塩素含有量ほどの重要性はないと本発明者等は考える。但し、接触角についての好適範囲を設定するのであれば、好ましくは 50° 以上 170° 以下とし、 55° 以上 170° 以下とするのがより好ましい。

[0093] 以上検討した本実施形態で製造した触媒の活性評価について検討すると、疎水化処理を施した無機酸化物担体を用い、必須的に白金を担持した好適な触媒の活性は、ほとんどが30%を超えるものであった。また、製造条件によっては、活性40%と平衡反応率にはほぼ近似できる活性を示すものもあった。これに対して、従来の疎水性高分子担体を使用する白金触媒(Kogel)の活性は、上記したように24.5%であった。従って、本実施形態に係る触媒は、従来技術よりも5%以上の高活性を示すといえる。

[0094] 従来技術との活性の差について、これを「数%程度」と低評価にすることは軽率である。本発明の対象となる水-水素交換反応の処理装置(例えば、トリチウム含有水からのトリチウム分離処理装置)は、触媒を備える反応部を多段化することが想定されている。多段化による同位体分離効果は、段数が指数となって作用する。単純な計算例として、活性30%の触媒反応部を30段構成で形成した処理装置に対して、活性25%の触媒反応部を使用して同等の処理能力の装置を構成するためには37段以上の段数が必要となる。ここで、放射性物質であるトリチウム含有水を取り扱う装置には、放射能を考慮した堅牢性が要求されるため高スペックの構成材料や建築構造が要求され、約7段の増加であっても装置コストは飛躍的に上昇することとなる。このような現実的側面からも本発明に係る触媒の優位性が推認される。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明に係る水-水素交換反应用触媒は、長時間使用を継続した場合における触媒性能の低下が抑制されたものである。また、本発明の触媒は、原子力発電所から放出される排水中のトリチウム(3H)を分離除去する際に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 無機酸化物からなる担体に触媒金属が担持されてなる水-水素交換反应用触媒において、
前記担体は、その表面に疎水性化合物が結合され疎水性が付与された無機酸化物からなり、
前記触媒金属は必須成分として白金を含む金属であることを特徴とする水-水素交換反应用触媒。
- [請求項2] 無機酸化物表面に結合する疎水性化合物は、有機シラン化合物、フッ素樹脂化合物の少なくともいずれかを含む疎水性化合物である請求項1記載の水-水素交換反应用触媒。
- [請求項3] 無機酸化物表面に結合する有機シラン化合物は、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基の少なくとも1種を有するシランカップリング剤である請求項2記載の水-水素交換反应用触媒。
- [請求項4] 無機酸化物表面に結合するフッ素樹脂化合物は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロジオキソール共重合体（TFE/PDD）の少なくとも1種である請求項2記載の水-水素交換反应用触媒。
- [請求項5] 白金担持量が、触媒全体質量基準で0.3質量%以上である請求項1～請求項4のいずれかに記載の水-水素交換反应用触媒。
- [請求項6] 白金担持量1質量%あたりの塩素含有量が、触媒全体質量基準で2

5 ppm以上1000 ppm以下である請求項1～請求項5のいずれかに記載の水-水素交換反应用触媒。

[請求項7] 担体を構成する無機酸化物は、アルミナ、シリカ、ゼオライト、ジルコニア、チタニアの少なくともいずれかを含むものである請求項1～請求項6のいずれかに記載の水-水素交換反应用触媒。

[請求項8] 請求項1～請求項7のいずれかに記載の水-水素交換反应用触媒の製造方法であって、下記の(a)～(c)の工程を含み、

(a) 担体となる無機酸化物と、疎水性化合物を含む溶液とを接触させることで、前記無機酸化物表面に疎水性化合物を結合させて疎水化処理する工程。

(b) 疎水化処理した前記担体に、少なくとも白金化合物を含む金属化合物溶液を接触させ、少なくとも白金イオンを担持する担持工程。

(c) 前記担持工程後の担体を熱処理して白金イオンを還元する熱処理工程。

前記(b)の担持工程における白金化合物溶液として白金の塩化物を使用し、

更に、前記(c)の熱処理工程は、還元性雰囲気中、150℃以上280℃以下の温度で担体を加熱するものである水-水素交換反应用触媒の製造方法。

[請求項9] 疎水性化合物は、機能性シラン剤、シリル化剤、シランカップリング剤、フッ素樹脂剤の少なくともいずれかよりなる請求項8記載の水-水素交換反应用触媒の製造方法。

[請求項10] 機能性シラン剤又はシリル化剤は、アルコキシシラン、シラザン、シロキサンの少なくとも1種を含むものである請求項9記載の水-水素交換反应用触媒の製造方法。

[請求項11] シランカップリング剤は、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基を有するシラン

カップリング剤の少なくとも1種を含むものである請求項9記載の水-水素交換反应用触媒の製造方法。

[請求項12] フッ素樹脂剤は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロジオキソール共重合体の少なくとも1種を含むものである請求項9記載の水-水素交換反应用触媒の製造方法。

[請求項13] 熱処理工程の還元性雰囲気は、水素濃度3体積%以上100体積%以下の還元性ガスである請求項8～請求項12のいずれかに記載の水-水素交換反应用触媒の製造方法。

[請求項14] 水分と水素との反応であって、少なくとも一方が水素同位体を含む水分と水素とを反応させて、水素同位体交換を生ぜしめる水-水素交換反応方法であって、

請求項1～請求項7のいずれかに記載の水-水素交換反应用触媒の存在下で前記水分と前記水素とを反応させる水-水素交換反応方法。

[請求項15] 水分と水素との反応であって、少なくとも一方が水素同位体を含む水分と水素とを反応させて、水素同位体交換を生ぜしめる水-水素交換反応のための装置であって、

前記水-水素交換を進行させるための水-水素交換反应用触媒を含む反応部を備え、

前記反応部の水-水素交換反应用触媒は、無機酸化物からなる担体に触媒金属が担持されてなり、

前記担体は、その表面に疎水性化合物が結合され疎水性が付与された無機酸化物からなり、

前記触媒金属は必須成分として白金を含む金属である、水-水素交

換反応用触媒であることを特徴とする水-水素交換反応装置。

[請求項16] 水-水素交換反応用触媒の無機酸化物表面に結合する疎水性化合物は、有機シラン化合物、フッ素樹脂化合物の少なくともいずれかである請求項15記載の水-水素交換反応装置。

[請求項17] 水-水素交換反応用触媒の無機酸化物表面に結合する有機シラン化合物は、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基の少なくとも1種を有するシランカップリング剤である請求項16記載の水-水素交換反応装置。

[請求項18] 水-水素交換反応用触媒の無機酸化物表面に結合するフッ素樹脂化合物は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロジオキソール共重合体 (TFE/PDD) の少なくとも1種である請求項16記載の水-水素交換反応装置。

[請求項19] 水-水素交換反応用触媒の白金担持量が、触媒全体質量基準で0.3質量%以上である請求項15～請求項18のいずれかに記載の水-水素交換反応装置。

[請求項20] 水-水素交換反応用触媒の白金担持量1質量%あたりの塩素含有量が、触媒全体質量基準で25ppm以上1000ppm以下である請求項15～請求項19のいずれかに記載の水-水素交換反応装置。

[請求項21] 水-水素交換反応用触媒の担体を構成する無機酸化物は、アルミナ、シリカ、ゼオライト、ジルコニア、チタニアの少なくともいずれかを含むものである請求項15～請求項20のいずれかに記載の水-水

素交換反応装置。

[請求項22]

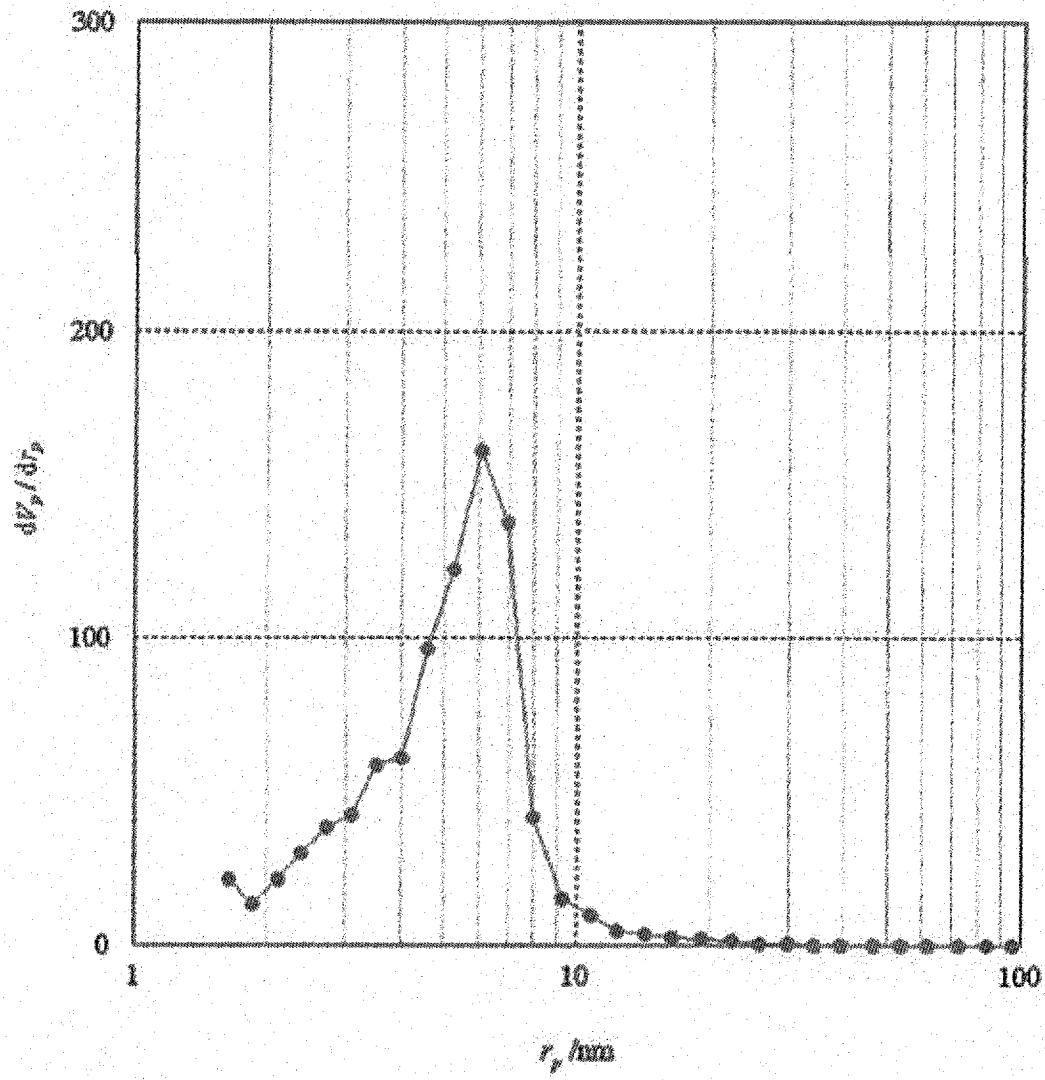
複数段の反応部を有し、

前記複数段の反応部を配列してなる請求項15～請求項21のいずれかに記載の水－水素交換反応装置。

[請求項23]

反応部の内部又は外部に充填物を備える請求項15～請求項22のいずれかに記載の水－水素交換反応装置。

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/074606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J31/28(2006.01)i, B01J37/18(2006.01)i, C01B4/00(2006.01)i, C01B5/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J31/28, B01J37/18, C01B4/00, C01B5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2015</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2015</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2015</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-89845 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 21 July 1981 (21.07.1981), claims 1, 2, 4, 13; page 6, upper left column, lines 1 to 7; page 6, lower right column, lines 9 to 20; examples 1, 6 (Family: none)	1-3, 5-11, 13-17, 19-21, 23
Y	claims 1, 2, 4, 13; page 6, upper left column, lines 1 to 7; page 6, lower right column, lines 9 to 20; examples 1, 6 (Family: none)	4, 12, 18, 22, 23
Y	JP 54-11069 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 26 January 1979 (26.01.1979), page 2, upper right column, lines 2 to 14 (Family: none)	23

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 October 2015 (28.10.15)	Date of mailing of the international search report 10 November 2015 (10.11.15)
-----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 53-8389 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 January 1978 (25.01.1978), claims 1, 3 (Family: none)	4, 12, 18
Y	JP 60-94142 A (Atomic Energy of Canada Ltd.), 27 May 1985 (27.05.1985), claims 1, 12; page 2, lower right column, lines 5 to 8 & US 4536488 A claim 1; page 2, right column, line 57 to page 3, left column, line 10 & CA 1200540 A	4, 12, 18
Y	JP 56-7647 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 26 January 1981 (26.01.1981), page 1, right column, line 18 to page 2, upper left column, line 1; page 3, right column, lines 2 to 5 (Family: none)	22
A	JP 2011-139991 A (Japan Atomic Energy Agency), 21 July 2011 (21.07.2011), claims 1, 7; paragraphs [0001], [0012] & US 2012/0263636 A1 claims 1, 7; paragraphs [0001], [0012] & EP 2514526 A1 & CN 102740973 A & KR 10-2012-0105506 A	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J31/28(2006.01)i, B01J37/18(2006.01)i, C01B4/00(2006.01)i, C01B5/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J31/28, B01J37/18, C01B4/00, C01B5/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 56-89845 A (理化学研究所) 1981.07.21, 特許請求の範囲(1)、(2)、(4)、(13)、第6頁左上欄第1-7行、右下欄第9-20行、実施例1、実施例6 (ファミリーなし)	1-3, 5-11, 13-17, 19-21, 23
Y		4, 12, 18, 22, 23
Y	JP 54-11069 A (理化学研究所) 1979.01.26, 第2頁右上欄第2-14行 (ファミリーなし)	23
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.10.2015		国際調査報告の発送日 10.11.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
		4G 5371

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 53-8389 A (住友電気工業株式会社) 1978. 01. 25, 特許請求の範囲(1)、(3) (ファミリーなし)	4, 12, 18
Y	JP 60-94142 A (アトミック エナジー オブ カナダ リミテッド) 1985. 05. 27, 特許請求の範囲(1)、(12)、第2頁右下欄第5-8行 & US 4536488 A, 請求項1, 第2頁右欄第57行-第3頁左欄第10行, & CA 1200540 A	4, 12, 18
Y	JP 56-7647 A (理化学研究所) 1981. 01. 26, 第1頁右欄第18行-第2頁左上欄第1行、第3頁右欄第2-5行 (ファミリーなし)	22
A	JP 2011-139991 A (独立行政法人 日本原子力研究開発機構) 2011. 07. 21, 請求項1、請求項7、[0001]、[0012] & US 2012/0263636 A1, claim1, claim7, [0001], [0012] & EP 2514526 A1 & CN 102740973 A & KR 10-2012-0105506 A	1-23