

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5116274号
(P5116274)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.			F I		
B O 1 D	59/34	(2006.01)	B O 1 D	59/34	A
C O 1 B	13/00	(2006.01)	C O 1 B	13/00	
F 2 5 J	3/02	(2006.01)	F 2 5 J	3/02	A

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-260894 (P2006-260894)	(73) 特許権者	000231235
(22) 出願日	平成18年9月26日 (2006. 9. 26)		大陽日酸株式会社
(65) 公開番号	特開2008-80200 (P2008-80200A)		東京都品川区小山一丁目3番26号
(43) 公開日	平成20年4月10日 (2008. 4. 10)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成21年7月13日 (2009. 7. 13)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素同位体重成分の濃縮方法および濃縮装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

蒸留によって酸素同位体重成分を濃縮する方法であって、

(a) オゾナイザにより発生したオゾンと酸素とを希釈ガスが充填された蒸留塔に供給して、酸素とオゾンおよび希釈ガスとに分離する第1蒸留工程と、

(b) 前記蒸留塔の塔頂から酸素を排出する工程と、

(c) 前記蒸留塔を減圧する工程と、

(d) 前記蒸留塔の塔底から減圧状態のオゾンを導出して光反応セルに導入しレーザ光を照射して、酸素同位体重成分を含むオゾンを選択的に分解する光分解工程と、

(e) 工程(d)で得られた酸素同位体重成分を含む酸素と未分解のオゾンとを、前記蒸留塔に戻して酸素とオゾンおよび希釈ガスとに分離する第2蒸留工程と、

(f) 酸素同位体重成分を含む酸素を前記蒸留塔の塔頂に設けたコンデンサで液化し、液体製品酸素として取り出す工程と、

(g) 未分解のオゾンを前記蒸留塔から導出し、オゾン分解装置で酸素に分解した後、再び前記蒸留塔内に戻す工程と、

(h) 酸素と希釈ガスとを分離する第3蒸留工程と

(i) 工程(h)で分離された酸素を系外に排出する工程

とを含み、第1ないし第3蒸留工程を同一の蒸留塔において実施することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法。

【請求項2】

10

20

前記工程(c)を、前記コンデンサの運転条件を変更することにより、コンデンサへの冷熱量を増加させて行うことを特徴とする請求項1記載の酸素同位体重量成分の濃縮方法。

【請求項3】

前記工程(d)における前記蒸留塔へのガスを戻すための推進力を、蒸留塔底部の液ヘッドによる圧力差で得ることを特徴とする請求項1記載の酸素同位体重量成分の濃縮方法。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれかに記載の酸素同位体重量成分の濃縮方法を実施するための装置であって、

少なくとも、酸素からオゾンが発生させるオゾナイザと、3つの前記工程(a)(e)(h)を実施する1基の蒸留塔と、酸素同位体重量成分を含むオゾンを選択的に分解する光反応セルと、オゾン分解装置とを備えたことを特徴とする酸素同位体重量成分の濃縮装置。

10

【請求項5】

前記蒸留塔の塔底部の内径を他部分の内径より小さくしたことを特徴とする請求項4記載の酸素同位体重量成分の濃縮装置。

【請求項6】

前記蒸留塔の塔底部に、気液分離部を設けたことを特徴とする請求項4または5記載の酸素同位体重量成分の濃縮装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、酸素同位体重量成分の濃縮方法および濃縮装置に関し、詳しくは、レーザー光によるオゾンの光分解反応を利用して存在比が極めて小さな酸素の同位体重量成分である ^{17}O や ^{18}O を選択的に濃縮する方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

酸素同位体重量成分である ^{17}O や ^{18}O は、成人病の診断等でトレーサーとして利用されている。酸素同位体重量成分は自然界における存在比が極めて小さいので、例えば、以下のような手段で濃縮してから使用される。

酸素同位体重量成分の濃縮方法には、酸素を分子状態で蒸留し、目的の酸素同位体を含む酸素を濃縮する方法がある(特許文献1参照)。同文献には、蒸留による同位体濃縮の効率を上げるため、蒸留に同位体スクランプリングを組み合わせる方法が記載されている。

30

【0003】

この同位体スクランプリングを組み合わせる方法の応用として、例えば、特許文献2および特許文献3には、目的の同位体を含むオゾンの選択的分解による濃縮方法が開示されている。詳しくは、オゾナイザで発生させたオゾンにレーザー光を照射し、分子中に目的の酸素同位体重量成分(^{17}O もしくは ^{18}O)を含むオゾンを、選択的に分解した後、生成した酸素を未分解のオゾンから分離し、蒸留によって、目的の酸素同位体を、酸素分子($^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$)として濃縮する方法である。

【0004】

また、特許文献3には、レーザー光を照射する際に、ターゲットとなるオゾンを安定的に分解するため、オゾンにクリプトン、キセノンもしくはラドン等の希ガスを混合し、レーザー光を照射する方法を開示している。

40

レーザー光の照射による酸素同位体重量成分を濃縮する方法は、例えば図3に示す通りである。

【0005】

図3の構成では、希釈ガスの回収を含め、少なくとも3つの蒸留塔からなる分離手段を有する。

原料酸素をオゾナイザ1に供給し、オゾナイザ1で発生させたオゾンと未反応の酸素の混合ガスは、希釈ガスとともに第1蒸留塔2に導入され、酸素とオゾンおよび希釈ガスとに分離され、酸素は塔頂から、オゾンおよび希釈ガスは塔底から導出される。

50

第1蒸留塔2で分離されたオゾンおよび希釈ガスは光反応セル3に導入される。光反応セル3において特定の波長のレーザー光を照射することにより、目的の酸素同位体重量成分（ ^{17}O および/もしくは ^{18}O ）を含むオゾンを選択的に分解し、これらを含む酸素とする。

【0006】

分子中に目的の酸素同位体重量成分を含む酸素、未分解のオゾンおよび希釈ガスは、液化昇圧器4で液化、加圧後に第2蒸留塔5に導入され、目的とする製品酸素とオゾンおよび希釈ガスとに分離され、製品酸素は塔頂から導出される。分離されたオゾンと希釈ガスの混合ガスは、塔底から抜き出され、オゾン分解装置6に導入され、ここでオゾンは酸素に分解される。オゾン分解装置6から導出された混合ガスは、第3蒸留塔7で希釈ガスと酸素とに分離される。酸素は系外に排出し、希釈ガスは第1蒸留塔2へ戻して再利用される。

10

【特許文献1】国際公開W000-27509号

【特許文献2】特開2004-261776号公報

【特許文献3】特開2005-40668号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

図3に示す従来技術においては、少なくとも3基の蒸留塔を用い、それらを工程順に直列的に接続した形態を取っている。

20

一般に、蒸留においては、蒸留塔内に液体を保持すること（ホールドアップ）が必要である。蒸留塔を上述のように直列的に接続していると、各塔を同時に起動することができないので、製品が得られるまでに長期間かかるという問題があった。

【0008】

特に、光反応セル3から得られる単位時間あたりのガス量は少ないので、第2蒸留塔5へのフィードが小流量となることが予想される。低温蒸留では、十分な循環ガス量が確保できないと蒸留塔内が冷えず、定常運転に至るまでに時間がかかる。ガス量を増やすために、光反応セル3を大型化することも考えられるが、設備が大型化しコストもかかるので、あまり望ましくない。

【0009】

30

他の問題として、光反応セル3でのオゾンの光分解は減圧下で行われるため、光反応セル3と第2蒸留塔5との間には、液化昇圧装置4を設ける工夫が必要となる。しかし、液化したオゾンをポンプなどで機械的に圧縮することは、安全性の問題からあまり好ましくない。

また、このような蒸留塔の直列的な接続は、系全体において、低流量のガスを減圧下の環境で制御する必要があり、計測やバルブ操作が非常に難しく、安定した運転制御が難しいことが予想される。

【0010】

よって、本発明における課題は、酸素同位体重量成分の濃縮において、装置全体をコンパクトにして設備費用を低減できるようにし、運転操作が安全で、かつ安定した操業ができるようにすることにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

かかる課題を解決するため、

請求項1にかかる発明は、蒸留によって酸素同位体重量成分を濃縮する方法であって、
 (a) オゾナイザにより発生したオゾンと酸素とを希釈ガスが充填された蒸留塔に供給して、酸素とオゾンおよび希釈ガスとに分離する第1蒸留工程と、

(b) 前記蒸留塔の塔頂から酸素を排出する工程と、

(c) 前記蒸留塔を減圧する工程と、

(d) 前記蒸留塔の塔底から減圧状態のオゾンを導出して光反応セルに導入しレーザー光を

50

照射して、酸素同位体重成分を含むオゾンを選択的に分解する光分解工程と、
 (e) 工程 (d) で得られた酸素同位体重成分を含む酸素と未分解のオゾンとを、前記蒸留塔に戻して酸素とオゾンおよび希釈ガスとに分離する第 2 蒸留工程と、
 (f) 酸素同位体重成分を含む酸素を前記蒸留塔の塔頂に設けたコンデンサで液化し、液体製品酸素として取り出す工程と、
 (g) 未分解のオゾンの前記蒸留塔から導出し、オゾン分解装置で酸素に分解した後、再び前記蒸留塔内に戻す工程と、
 (h) 酸素と希釈ガスとを分離する第 3 蒸留工程と
 (i) 工程 (h) で分離された酸素を系外に排出する工程
 とを含み、第 1 ないし第 3 蒸留工程を同一の蒸留塔において実施することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

10

【 0 0 1 2 】

請求項 2 にかかる発明は、前記工程 (c) を、前記コンデンサの運転条件を変更することにより、コンデンサへの冷熱量を増加させて行うことを特徴とする請求項 1 記載の酸素同位体重成分の濃縮方法である。

請求項 3 にかかる前記工程 (d) における前記蒸留塔へのガスを戻すための推進力を、蒸留塔底部の液ヘッドによる圧力差で得ることを特徴とする請求項 1 記載の酸素同位体重成分の濃縮方法である。

【 0 0 1 3 】

請求項 4 にかかる発明は、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の酸素同位体重成分の濃縮方法を実施するための装置であって、
 少なくとも、酸素からオゾンが発生させるオゾナイザと、3 つの前記工程 (a) (e) (h) を実施する 1 基の蒸留塔と、酸素同位体重成分を含むオゾンを選択的に分解する光反応セルと、オゾン分解装置とを備えたことを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮装置である。

20

【 0 0 1 4 】

請求項 5 にかかる発明は、前記蒸留塔の塔底部の内径を他部分の内径より小さくしたことを特徴とする請求項 4 記載の酸素同位体重成分の濃縮装置である。

請求項 6 にかかる発明は、前記蒸留塔の塔底部に、気液分離部を設けたことを特徴とする請求項 4 または 5 記載の酸素同位体重成分の濃縮装置である。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、1 基の蒸留塔によって 3 回の蒸留工程を順次行うようにしているので、装置全体をコンパクトにすることができる。また、安定した蒸留を行うために使用する希釈ガス量も、1 / 3 程度に少なくすることができる。

また、蒸留塔において液ヘッドによる差圧を生じさせ、光反応セルにガスが循環できるようにしたので、機械的圧縮手段が不要となって安全性が高いものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

図 1 は、本発明の濃縮方法を実施するための濃縮装置の一例を示すものである。

40

図 1 に示した酸素同位体重成分の濃縮装置は、圧縮機 1 1、オゾナイザ 1 2、1 基の蒸留塔 1 3、光反応セル 1 4、オゾン分解装置 1 5 から概略構成されている。蒸留塔 1 3 には、塔頂にコンデンサ 1 6 が塔底にリボイラ 1 7 が設けられている。

本発明では、3 つの蒸留工程を 1 基の蒸留塔 1 3 で実施することを特徴としている。

第 1 蒸留工程ではオゾン濃縮し、第 2 蒸留工程では目的の同位体を濃縮し、第 3 蒸留工程では目的の同位体が含まれていない酸素と希釈ガスとを分離する。

【 0 0 1 7 】

(第 1 蒸留工程：オゾン濃縮)

原料の酸素を圧縮機 1 1 で圧縮し、オゾナイザ 1 2 に導入してオゾン発生させる。

オゾンと未反応の酸素との混合ガスを、蒸留塔 1 3 にフィードする。このとき蒸留塔 1

50

3には、蒸留の安全性と安定性を保つため、希釈ガス（クリプトン、キセノン、あるいはフロン類）を予め導入しておく。コンデンサ16とリボイラ17に適切な温度条件の流体（例えば液化窒素）を流すことで、蒸留塔13内に下降液と上昇ガスを発生させる。

【0018】

蒸留塔13の塔頂に酸素が濃縮されてきたら、塔頂の酸素ガスを徐々に排出する。導出した酸素は系外に排出しても良いが、オゾナイザ12に循環させると収率が上がる。

蒸留塔13の塔底のオゾン濃度が所定の濃度（数%～10%程度）になったら、オゾナイザ12からの混合ガスの蒸留塔13へのフィードを停止する。

蒸留を続けながら蒸留塔13内に残った酸素ガスを系外に排出していく。排出ガス中には、徐々に希釈ガスが含まれてくる。希釈ガスがオゾナイザ12中で反応することを防ぐために、このときの排出ガスは、オゾナイザ12へ循環しない。ただし、この排出ガスを系外に貯めておき、第1蒸留工程の初期段階で蒸留塔13に直接フィードしてもよい。このような方法で、酸素と希釈ガスを有効利用することができる。

【0019】

蒸留塔13の塔頂のガス濃度を測定し、塔頂に酸素がなくなるまで第1蒸留工程を続ける。塔内に酸素が残留していると、第2蒸留工程において製品酸素が希釈されてしまうので、できる限り酸素を排出する。

酸素が十分に排出されれば、蒸留塔13の塔頂は希釈ガスリッチの状態となる。

【0020】

（第2蒸留工程：製品酸素の採取）

酸素を排出し終わったら、コンデンサ16への冷却流体（液化窒素）の温度を低下させ、コンデンサ16への冷熱量を増加させて蒸留塔13内を減圧にする。このとき塔内は全流とする。

蒸留塔13内が所定の圧力まで減圧されたら、リボイラ17からの上昇ガス（オゾンと希釈ガスの混合ガス）の一部を光反応セル14に導入する。光反応セル14では、レーザー装置18からの特定波長のレーザー光を照射し、目的の酸素同位体重量成分（例えば ^{18}O ）を含む同位体オゾン（例えば、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ など）のみを分解し、目的の同位体を酸素分子として濃縮する。

このときの光反応セル14内の圧力は、オゾンの分子衝突を抑えるため、13kPa以下にすることが好ましい。

【0021】

リボイラ17からの上昇ガスの残部は、バイパスバルブ19を通過して蒸留塔13に戻される。

光反応後のガス（酸素と未分解のオゾンの混合ガス）を光反応セル14から蒸留塔13に戻す。蒸留塔13への戻す位置は、特に限定されないが、塔下部であることが望ましい。

リボイラ17からの上昇ガスの光反応セル14への供給と蒸留塔13への返送ならびに光反応セル14からの反応後のガスの蒸留塔13への返送を連続的に行いながら、第2蒸留工程を行う。この工程の進行に伴って、蒸留塔13の塔頂には酸素同位体重量成分の含有量が高い酸素が徐々に溜まっていく。この酸素は、コンデンサ16において冷却され、還流液として蒸留塔13に戻され、循環する。

【0022】

ここで、蒸留塔13と光反応セル14との間のガス循環は、蒸留塔13の塔底部に溜めた下降液の液ヘッド（液頭圧）を利用して行うことが好ましい。液ポンプや圧縮機による送ガスは、オゾンを分解させる可能性もあるので、好ましくない。このとき、塔底部の内径を、蒸留塔13の他の部分の内径よりも小さくしておくこと、少量の液で圧力差を生じさせることが可能となる。

また、リボイラ17にサーモサイフォン式を用いる場合、気液分離部が必要となる。塔底部の液溜め部の内径を小さくした場合、図2に示すように、気液分離器21を蒸留塔13の底部に設けることもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

第2蒸留工程において、コンデンサ16で液化された還流液の酸素濃度が高純度になってきたら、還流液の一部を製品液化貯槽20へ貯める。製品液化貯槽20を省略した場合は、コンデンサ16を貯槽と兼用し、液体酸素を直接、抜き出してもよい。

製品液化貯槽20に、目的の酸素同位体重量成分が濃縮された酸素（製品酸素）が溜まったら、製品液化貯槽20へのラインを閉じる。製品液化貯槽20を加温して製品酸素ガスを取り出す。

このとき、蒸留塔13内は、塔頂部が希釈ガスリッチである。

【 0 0 2 4 】

（第3蒸留工程：酸素と希釈ガスの分離）

第2蒸留工程で蒸留塔13内に残ったオゾンは、目的の酸素同位体重量成分が減少したものである。したがって、塔底部に濃縮されたオゾンを酸素に分解して系外に排出する第3蒸留工程に入る。

第2蒸留工程で、製品液化貯槽20へのラインが閉じられたら、光反応セル14へのガス供給を止め、バイパスバルブ19を閉じ、リボイラ17からの上昇ガスの全量をオゾン分解装置15に導入する。オゾンを非選択的に酸素へと分解し、得られた酸素を蒸留塔13に戻して上昇ガスとする。

【 0 0 2 5 】

第3蒸留工程では、塔頂に酸素が濃縮され、塔底に希釈ガスが濃縮される。塔頂で濃縮された酸素は、廃棄酸素として系外に排出される。

酸素が排出されると、やがて蒸留塔13内は希釈ガスのみとなるので、第1蒸留工程に戻る。

希釈ガスとして使用する希ガス（クリプトンまたはキセノン）またはフロン類は、高価であり、またフロン類については大気放出が環境保護の面でも問題となるため、繰り返し使用することが望ましい。

【 0 0 2 6 】

上述の実施形態では、蒸留塔13の分離性能を低下させないように、蒸留塔13と光反応セル14との間の循環ガスラインと別にガス量を調整可能なバイパスライン（バイパスバルブ19）を設け、蒸留に必要な上昇ガス量を保持することができる。このため、光反応セル14の反応量に合わせ、光反応セル14に流すガス流量を変化させることができ、効率的にかつ安定した蒸留ができる。

なお、この発明の方法では、第2蒸留工程においてのみ製品酸素が得られるバッチ処理となるが、1基の蒸留塔で済み、設備コストを安価に抑えることができるだけでなく、希釈ガス使用量を約1/3にすることもできる。また、蒸留塔の冷却に要する時間が短縮され、起動時間が大幅に短縮できる。

【 0 0 2 7 】

（実施例）

図1に示す構成の濃縮装置を使用して¹⁷Oを濃縮し、年間0.5kg（H₂O換算）製造するプロセスを計算した。原料酸素は、天然存在比（¹⁶O = 99.759%（原子%、以下同様）、¹⁷O = 0.037%、¹⁸O = 0.204%）のものを使用するとした。

光反応セルで分解する目的のオゾンの同位体（isotopomer）は¹⁶O¹⁶O¹⁷Oを選択した。このオゾンの同位体を分解するためのレーザ光の波長は992nmを使用するものとした。レーザの出力は3W、吸収断面積は3.0 × 10⁻²³cm²とした。光反応セルの圧力は13kPa、温度は200K、光路長は30m、セル内の滞留時間は1800秒、光の利用効率は0.05、目的のオゾンの同位体の分解と同時に発生する他のオゾンの同位体の選択的分解量は、目的の同位体1に対し3.3であるとした。

このとき製品酸素中に濃縮される¹⁷Oは、7.8atom%となった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

【 図 1 】 本発明の濃縮装置の一例を示す概略構成図である。

10

20

30

40

50

【図2】本発明の濃縮装置の他の例を示す概略構成図である。

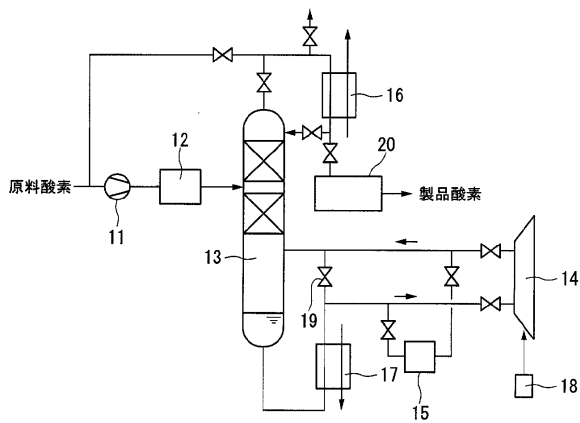
【図3】従来の濃縮装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

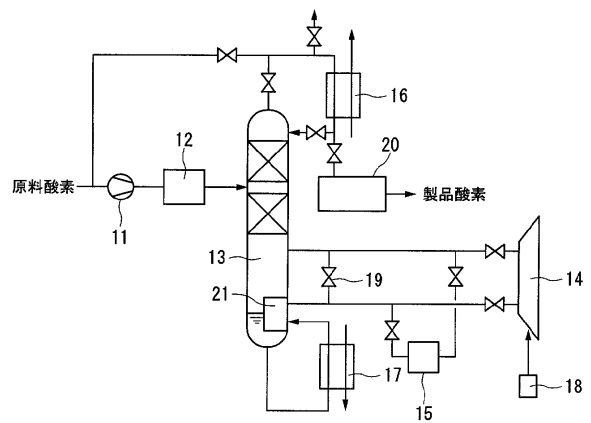
【0029】

11・・・圧縮機、12・・・オゾナイザ、13・・・蒸留塔、14・・・光反応セル、15・・・オゾン分解装置、16・・・コンデンサ、17・・・リボイラ、18・・・レーザ装置、19・・・パイパスバルブ、20・・・製品液化貯槽、21・・・気液分離器

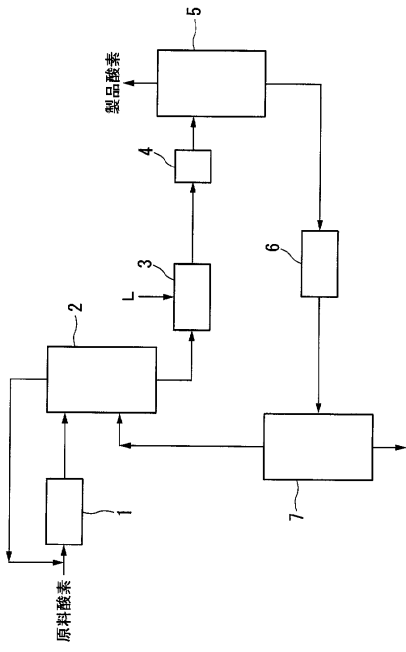
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 神邊 貴史
東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内
- (72)発明者 木原 均
東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内
- (72)発明者 奈良 範久
東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内
- (72)発明者 川上 浩
東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内

審査官 神田 和輝

- (56)参考文献 特開昭62-298402(JP,A)
特開2000-271450(JP,A)
国際公開第2004/078325(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 59/00 - 59/50
C01B 13/00 - 13/12
F25J 3/02