

4. 7 深冷分離による軽元素の同位体分離

安定同位体には、産業用、医療用の材料として有用なものがあるが、天然存在比とは異なる濃度（同位体比）の同位体を濃縮・製造することは容易ではない。同じ元素の異なる同位体は、基本的に同じ原子であるため、化学的な特性がほぼ等しく、質量の異なる原子核によってわずかに物性を利用して分離や分析が行われる。

軽元素の場合、異なる同位体からなる分子の物性の違いで最も利用しやすいのが、気液平衡の違い、蒸留である。軽い元素の場合、同位体間の質量比が比較的大きいため、わずかな分子間力の違い、蒸発や液化の違いが利用しやすい。たとえば、軽水素 H_2 と重水素、HD、 D_2 の間の質量比は、2:3:4 とかなり大きく、蒸留による分離が容易である。ここで容易というのは、同位体分離の中のことであって、他の系（同位体分離ではないその他の分離系）と比べると、同位体の分離はどのような方法であっても、はるかに難しい。

表 4-7-1-主な軽元素の天然存在比

核種	存在比	質量比	
1H	0.999885		
2H (D)	0.000115	2	水素源によって値が変動する。大量生産が可能
^{12}C	0.9893		
^{13}C	0.0107	1.08	比較的、存在比が大きく、分離しやすい。
^{14}N	0.99636		
^{15}N	0.00364	1.07	窒素中存在比が酸素中の ^{18}O の場合と同程度
^{16}O	0.99757		
^{17}O	0.00038	1.06	非常に存在比が小さく、分離、大量生産が難しい
^{18}O	0.00205	1.13	存在比が小さく、大量生産が難しい

表は代表的な軽元素の同位体の天然存在比である。質量比は最も存在比の多い核種に対する質量の比であり、一般的には、数字が1より離れているほど分離が容易で1に近づくほど分離がしにくくなる。

実際に分離を行う時には、原子ではなく、作業物質となる分子の物性の違い（同位体効果）を利用することになるため、この数字だけで比較することはできないが、およそ、質量比が分離の難易度の目安となり、存在比が、工業化（大量生産）の難易度の目安になっている。

4. 7. 1 酸素の同位体分離

ガス屋の多くが、もともとは酸素会社から出発しているが、酸素の同位体を取り扱っていなかった。非常に高純度の酸素を製造することはできていたが、同位体の純度にまでは着目しておらず、本当の意味での高純度酸素（同位体としてピュアな物質）までは作っていなかった。前述の PET 診断法（「3.5.2 ベータ崩壊（ β^+ 崩壊）と PET 診断」）がまだ広く普及していなかった時、原材料 H_2^{18}O の供給は、試薬の生産と工業生産の中間規模で行われていた。しかし、近年、PET 診断法が普及し、各国で保険診療に加えられるようになってからは、より多くの供給が必要となり、ガス屋、酸素屋であるわれわれも、酸素同位体の製造・供給を行うことにした。酸素の同位体分離にはいくつかの方法があるが、われわれは、深冷空気分離装置の技術を多く活用できる、酸素の深冷分離法を用いることにした。表に、酸素同位体の蒸留分離プロセスの比較を示す。従来法は水蒸留法、NO 蒸留法である。

表 4-7-2 酸素同位体の蒸留分離プロセスの比較

プロセス	酸素蒸留	水蒸留	NO 蒸留
作業流体	酸素	水	一酸化窒素
圧力	100kPa	40kPa	100kPa
温度	90K	350K	120K
相対揮発度	1.006	1.006	1.037
	$^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}$
蒸発潜熱	7kJ/mol	42kJ/mol	14kJ/mol
取扱い注意点	支燃性、 酸素二原子分子 ^{※1}	重水素の濃縮 ^{※2}	支燃性、毒性、腐食性 ^{※3}
大型化	可能	可能	安全上の問題

※1：酸素が二原子分子であるため、最も ^{18}O を多く含む $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ をいくら濃縮しても同位体濃度は最大 50% である。※2：水素の中の重水素の存在比が大きいため HD^{18}O や D_2^{18}O の濃縮が起こる。いずれも解決方法がある。

※3：大量の NO を液体で保有することには安全上の課題が大きい。装置から漏洩した場合は、大掛かりな除害装置や、封じ込めるための液体窒素の補給が必要（NO の沸点は窒素に近い）

水蒸留の問題は、分離比を大きくするために低圧（負圧）で操作すること、水を蒸発・凝縮させるための交換熱量が大きいこと、超純水であっても長期間の運転においては、腐蝕や劣化のトラブルが想定されること、などがある。実際には解決可能な課題であるが、そのノウハウは一般的なガス屋の技術には含まれていない。一方、酸素蒸留の場合、基本的には深冷空気分離装置と

同じような使用環境であるため、長期間（数十年）にわたって腐蝕や劣化の恐れがないこと、運転操作条件も空気分離装置に近いこと（大気圧よりやや高めの高圧）、安全対策や日常のメンテナンスにノウハウがあること、蒸発や凝縮の交換熱量が小さいことなどのメリットが大きい。当然空気分離とはプロセスの基本が異なるため、同位体分離のカスケード理論、起動濃縮のためのダイナミックシミュレーション、二原子分子の濃縮限界を解決するための同位体スクランブラーの開発など、新たな開発項目も多いが、ガス屋、酸素プラントメーカーの利点を活かせる部分が多い。

4. 7. 2 酸素同位体の蒸留分離

プラントを設計する場合の条件は、次のようなものである。

原料：工業用の酸素、酸素濃度 99.6%、 ^{18}O の天然存在比 2040ppm

製品：PET 診断に供給する H_2^{18}O 、 ^{18}O の濃度 96%以上、製品量は販売要請によるが、1 装置あたり、およそ 100kg/年～300kg/年

工業用の酸素に含まれる不純物はアルゴンと窒素であるが、これは蒸留によってナインナイン（99.999999%）程度の酸素にすることが可能である。液体酸素中に溶けやすい炭化水素や重希ガスなどもこの時に除去することができる。

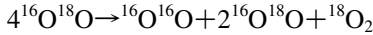
超高純度の酸素は、ランダムな組み合わせで分子を作っており（結合の同位体効果がない）、同位体分離装置に送られる原料酸素の濃度は表のようになる。

分子式	分子量	濃度 ppm
$^{16}\text{O}_2$	32	995,000
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	33	758
$^{17}\text{O}_2$	34	100
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	34	4,090
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	35	1.6
$^{18}\text{O}_2$	36	4.2

ほぼ分子量の順番に蒸留塔の上から下に向かって各成分が濃縮されるが、目的の成分である ^{18}O を含む分子は、3 種類（ $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}_2$ ）である。しかし、現実的には $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ だけが濃縮可能で、残りの二つの成分を濃縮する蒸留塔は、非現実的な大きさになる。

そこで第一段階の蒸留では、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ を濃縮、これがある濃度に達したところで蒸留塔から酸素を一旦取り出し、酸素分子中の原子のシャッフル（同位体スクランブル）を行う。

正確な表現ではないが、4 個の酸素分子 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ をシャッフルすると



という組換えが起こる。左辺にはなかった $^{18}\text{O}_2$ が右辺に現われ、同位体スクランブルによって高い濃度 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の 1/4) の $^{18}\text{O}_2$ が生成される。実際のプロセスでは、左辺は 100% の $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ではなく、 $^{18}\text{O}_2$ も含まれているため、少し異なった結果になるが、同位体スクランブルによって $^{18}\text{O}_2$ は増える。どの組成のところかでスクランブルを行うかは、様々な条件によって最適な位置が決まる。

原料酸素中には 4ppm ほどしか存在しなかった $^{18}\text{O}_2$ が実際のプロセスでは、30%程度にまで濃縮されるので、この次に 2 段階目の蒸留分離を行うと蒸留塔の塔底部に向かって高濃度の $^{18}\text{O}_2$ が濃縮、製品が採取される。実際に顧客に提供されるのは水であるから、製品の酸素 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}_2$) に水素を添加して反応させ、 H_2^{18}O を製造する。

図 4-7-1 は、酸素同位体 ^{18}O 製造プラントのプロセスの例を簡単に示したものである。

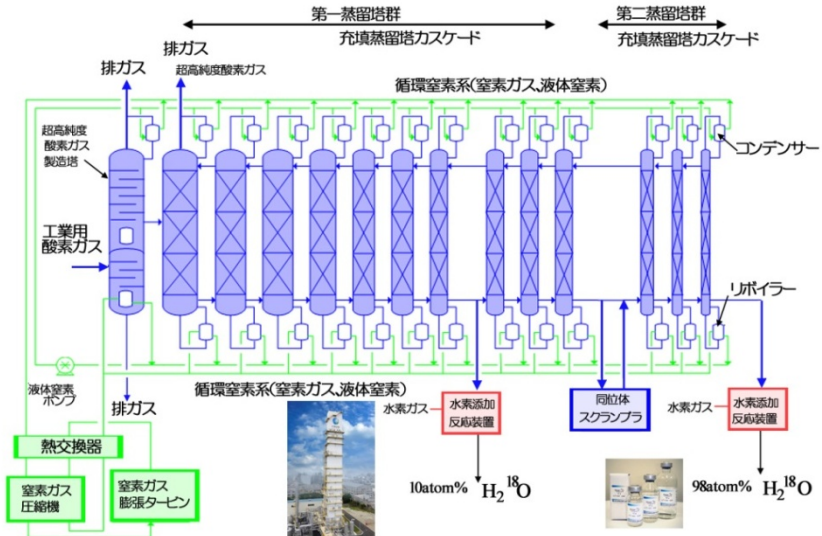


図 4-7-1-酸素 18 同位体分離装置のプロセスの例

工業用の酸素を超高純度酸素ガス製造塔（ダブルカラム蒸留塔）で精製、超高純度酸素ガスを第一番目の同位体分離蒸留塔群（蒸留塔を多段に組んだカスケード）に送り、主に $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ を濃縮、同位体スクランブラで $^{18}\text{O}_2$ を増やして二番目の同位体分離蒸留塔群に送り、ここで $^{18}\text{O}_2$ などを所定の濃度まで濃縮している。ここでは、顧客のニーズに合わせて同位体の濃度 10%と 98% の二種類の製品を採取している。

図 4-7-2 は、蒸留塔内の酸素の濃度分布の一例を示したものである。

同位体分離装置の起動には長時間を要する（この例では 180 日程度）ため、同位体スクランブラは、随時最適な位置に配置され、スクランブラの前後で $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度が不連続となり、蒸留塔の後半で $^{18}\text{O}_2$ の濃度が上昇する。図中の ^{18}O 原子組成は、3 つの分子 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}_2$ に含まれる ^{18}O 原子を合計して全体の原子の量で割ったものである。

ここで、蒸留による同位体分離には、液体が保有する同位体の量が多い（液体の方が気体よりもホールドアップが大きい）ため、起動時間が非常に長くなる、という問題がある。同位体を蒸留で濃縮しようとする場合、蒸留塔内に濃度分布を形成するために必要な時間は非常に長い。蒸留分離そのものには、全く時間を必要としないため、いわゆるリテンションタイムのようなものはないが、塔内に図のような濃度分布ができるためには、大量の原料を供給し続けなければならないからである。一般的には、天然存在比が 1% 以下の同位体を濃縮しようとする、設計にもよるが、数年単位の起動時間が必要とされる。最初の製品が採れるまでに年単位の時間を要するという事は、ガスビジ

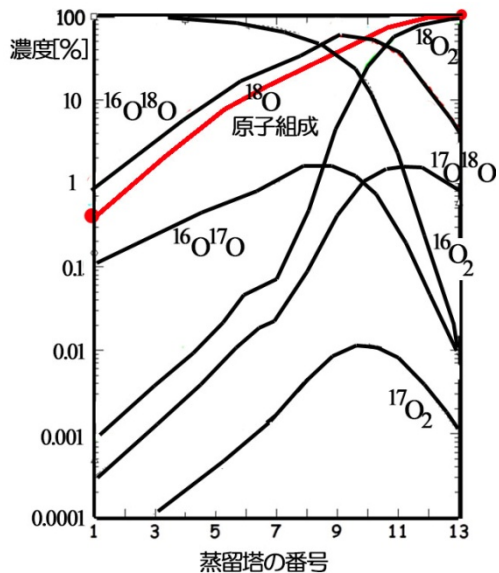


図 4-7-2-酸素 18 同位体分離装置の濃度分布の例

ネスにとって非常に重大な問題となる。

液体のホールドアップを最小限にする設計や、起動運転の方法などに様々な工夫やノウハウが必要である。蒸留塔だけでなく、配管や熱交換器など様々な機器の設計に起動時間短縮のための配慮が必要である。

また、同位体分離装置では、装置の大きさに対して製品量が非常に少ないということも重要である。系内を流れる流量が数百～数千 Nm^3/h 程度であっても、製品として採取されるのは数 Nm^3/h のオーダーである。したがって、深冷空気分離装置では、計測器類などの継手などの「かに泡」とよばれる微小な漏れがあっても、全く大きな問題とはならないが、同位体分離装置では、その量が製品量に重大な影響を与える。蒸留塔の数、長さも通常の深冷空気分離装置よりもはるかに多く、接続される配管も長いいため、製作、現場での施工、検査などに特別な注意が必要である。

現在、われわれが、開発、設計、製作、運営している酸素 18 同位体分離装置は 3 基が稼動している。非常に複雑に見える装置も、基本は深冷空気分離装置の技術であり、長い間の基礎研究と設計製作のノウハウが活かされている。