

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5953548号
(P5953548)

(45) 発行日 平成28年7月20日 (2016.7.20)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016.6.24)

(51) Int.Cl.		F 1	
G 2 1 G	4/08	(2006.01)	G 2 1 G 4/08 T
B 0 1 J	20/26	(2006.01)	B 0 1 J 20/26 E
B 0 1 J	20/34	(2006.01)	B 0 1 J 20/34 G
G 2 1 G	1/06	(2006.01)	G 2 1 G 1/06

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2012-81241 (P2012-81241)	(73) 特許権者	505374783 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(22) 出願日	平成24年3月30日 (2012.3.30)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1
(65) 公開番号	特開2013-210309 (P2013-210309A)	(73) 特許権者	503032588 株式会社アート科学
(43) 公開日	平成25年10月10日 (2013.10.10)		茨城県那珂郡東海村村松3135-20
審査請求日	平成27年3月18日 (2015.3.18)	(73) 特許権者	391033517 太陽鋳工株式会社
			兵庫県神戸市中央区磯辺通1丁目1番39号
		(74) 代理人	100176164 弁理士 江口 州志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モリブデンのサイクルシステム及び当該サイクルシステムに使用されるモリブデン吸着剤の再生方法

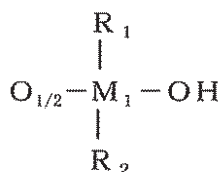
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モリブデン又は三酸化モリブデンペレットに中性子照射して得られるモリブデン99を含有するモリブデン又は三酸化モリブデンを溶解してモリブデン吸着剤に吸着する工程（吸着工程）、前記のモリブデン吸着剤から成るジェネレータからテクネチウム99mを抽出した後の使用済みモリブデン吸着剤を用いて、該使用済みモリブデン吸着剤からモリブデンを脱着する工程（脱着工程）、前記モリブデン脱着後のモリブデン吸着剤にモリブデン99含有のモリブデンを再吸着する工程（再吸着工程）、及び前記の脱着工程によって回収される三酸化モリブデンを前記のペレットとして再利用する工程を含むモリブデンのサイクルシステムであって、

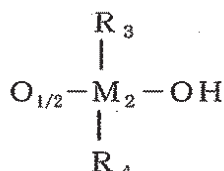
前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、下記の化1、化2、及び化3で表される繰返し単位の少なくとも何れか1つを含有する骨格構造と、再吸着されるモリブデン吸着量が前記のモリブデン吸着剤の1gに対して150mg以上となるように高濃度の水酸基とを有し、且つ、前記の脱着工程及び再吸着工程は1回以上繰り返されることを特徴とするモリブデンのサイクルシステム。

【化 1】



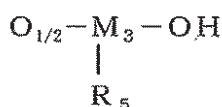
〔 M_1 はジルコニウムであり、 R_1 及び R_2 は塩素、アルコキシ基、水酸基又は $O_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_1 及び R_2 は同じ基であってもよい。〕

【化 2】



〔 M_2 はチタン、ジルコニウム及びシリコンの少なくとも何れか 1 種であり、 R_3 及び R_4 はアルコキシ基、1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子、水酸基又は $O_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_3 及び R_4 は同じ基であってもよい。〕

【化 3】



〔 M_3 はアルミニウムであり、 R_5 はアルコキシ基、1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する炭化水素基、水酸基及び $O_{1/2}$ から選ばれる何れか 1 つである。〕

【請求項 2】

請求項 1 に記載のサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の化 1 で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有することを特徴とするモリブデンのサイクルシステム。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の化 2 若しくは前記の化 3 で表される繰返し単位を含有する骨格構造、又は前記の化 2 及び前記の化 3 で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有することを特徴とするモリブデンのリサイクルシステム。

【請求項 4】

請求項 1 又は 3 に記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記のアルコキシ基及び 1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子は、1～8 の炭素数を有するものであることを特徴とするモリブデンのサイクルシステム。

【請求項 5】

請求項 1～4 の何れかに記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の再吸着工程が開始されるまで水中又はアルコールを含む水中で保存されることを特徴とするモリブデンのサイクルシステム。

【請求項 6】

請求項 1～5 の何れかに記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程は、pH が 6 以下に調整されたモリブデン 99 を含有する溶液を用いて行われることを特徴とするモリブデンのサイクルシステム。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記のモリブデン 99 を含有する溶液は pH が 1～5 に調整されることを特徴とするモリブデンのサイクルシステム

10

20

30

40

50

。

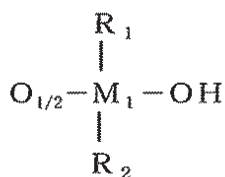
【請求項 8】

請求項 1～7 の何れかに記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記のモリブデン吸着量は、前記のモリブデン吸着剤の 1 g に対して 200 mg 以上であることを特徴とするモリブデンのサイクルシステム。

【請求項 9】

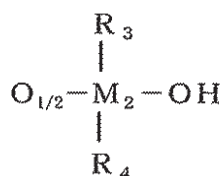
モリブデン又は三酸化モリブデンペレットに中性子照射して得られるモリブデン 99 を含有するモリブデン又は三酸化モリブデンを溶解してモリブデン吸着剤に吸着する工程（吸着工程）、前記のモリブデン吸着剤から成るジェネレータからテクネチウム 99 m を抽出した後の使用済みモリブデン吸着剤を用いて、該使用済みモリブデン吸着剤からモリブデンを脱着する工程（脱着工程）、前記モリブデン脱着後のモリブデン吸着剤にモリブデン 99 含有のモリブデンを再吸着する工程（再吸着工程）、及び前記の脱着工程によって回収される三酸化モリブデンを前記のペレットとして再利用する工程を含み、前記の脱着工程及び吸着工程が 1 回以上繰り返されるモリブデンのサイクルシステムにおいて使用されるモリブデン吸着剤の再生方法であって、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、下記の化 4、化 5、及び化 6 で表される繰返し単位の少なくとも何れか 1 つを含有する骨格構造と、再吸着されるモリブデン吸着量が前記のモリブデン吸着剤の 1 g に対して 150 mg 以上となるように高濃度の水酸基とを有するものに再生することを特徴とするモリブデン吸着剤の再生方法。

【化 4】



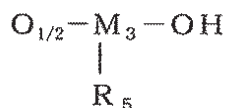
[M_1 はジルコニウムであり、 R_1 及び R_2 は塩素、アルコキシ基、水酸基又は $O_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_1 及び R_2 は同じ基であってもよい。]

【化 5】



[M_2 はチタン、ジルコニウム及びシリコンの少なくとも何れか 1 種であり、 R_3 及び R_4 はアルコキシ基、1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子、水酸基又は $O_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_3 及び R_4 は同じ基であってもよい。]

【化 6】



[M_3 はアルミニウムであり、 R_5 はアルコキシ基、1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する炭化水素基、水酸基及び $O_{1/2}$ から選ばれる何れか 1 つである。]

【請求項 10】

前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の化 4 で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有することを特徴とする請求項 9 に記載のモリブデン吸着剤の再生方法。

【請求項 11】

前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の化5若しくは前記の化6で表される繰返し単位を含有する骨格構造、又は前記の化5及び前記の化6で表される繰返し単位を含有する骨格構造、を有することを特徴とする請求項9に記載のモリブデン吸着剤の再生方法。

【請求項12】

前記のアルコキシ基及び1分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子は、1～8の炭素数を有するものであることを特徴とする請求項9又は11に記載のモリブデン吸着剤の再生方法。

【請求項13】

前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の再吸着工程が開始されるまで水中又はアルコールを含む水中で保存されることを特徴とする請求項9～12の何れかに記載のモリブデン吸着剤の再生方法。

10

【請求項14】

前記のモリブデン吸着量が、前記のモリブデン吸着剤の1gに対して200mg以上であるように再生することを特徴とする請求項9～13の何れかに記載のモリブデン吸着剤の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、医療用画像診断用としてテクネチウム99mジェネレータを適用するとき実施するモリブデンのサイクルシステム及び当該サイクルシステムに使用されるモリブデン吸着剤の再生方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

テクネチウム99mジェネレータは、原子炉で天然モリブデンを中性子照射して生産したモリブデン99(^{99}Mo)をPZC(Poly-Zirconium Compound:高分子ジルコニウム化合物)又はチタン、ジルコニウム、シリコン等の金属アルコキシドの加水分解縮合物による吸着剤で吸着し、がんや心筋梗塞等の画像診断に使用する、核医学診断用のテクネチウム99mを生産するためのジェネレーターである。

【0003】

30

がんや心筋梗塞をはじめとする疾病の画像診断においては、放射性同位元素であるテクネチウム99m($^{99\text{m}}\text{Tc}$)が使用されている。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を得るためには、半減期が約66時間の ^{99}Mo が崩壊して $^{99\text{m}}\text{Tc}$ になることを利用した $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータ(以下、単にテクネチウム99mジェネレータという)が使用されている。

【0004】

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ の親核種である ^{99}Mo は、濃縮ウランを核分裂させる(n, f)法、及び ^{98}Mo をターゲットとした(n, γ)法 $\{^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}\}$ により製造される。(n, f)法は、約 10^5Ci/g という比放射能の高い ^{99}Mo を用いて、ジェネレータの小型軽量化を図り、製品化されている。しかし、 ^{235}U の核分裂反応を利用するために、各種の核分裂生成物から複雑な工程を経て ^{99}Mo を取り出さなければならず、加えて多量の放射性廃棄物が生成されるという問題がある。それに対して、(n, γ)法は、天然モリブデンを含む固体(三酸化モリブデンのペレット等)をターゲットとして原子炉で中性子照射して、 ^{98}Mo の中性子捕獲($^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ 反応)によって ^{99}Mo を生成する方法である。

40

【0005】

(n, γ)法は、(n, f)法が有する上記の問題を解決できるだけでなく、製造コストを安価にできる点で有利である。しかし、 ^{98}Mo の天然存在比が24.1%と低いため、得られる ^{99}Mo の比放射能が 2Ci/g 前後と低く、ジェネレータとして必要な約 500mCi の ^{99}Mo を得るためにはMo吸着能の高い吸着剤が必要である。特許文献1～3には、Mo吸着能の高い吸着剤として無機高分子ジルコニウム化合物(PZC)が

50

提案されている。また、前記のP Z C以外の化合物にも、本発明者等はチタン、ジルコニウム又はシリコン等の金属アルコキシドの加水分解縮合物を提案した（特願2010-263801号）。

【0006】

^{99}Mo の吸着特性及び $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の溶離率等において優れた性能を有する吸着剤はテクネチウム $^{99\text{m}}$ ジェネレータとして期待される。前記のテクネチウム $^{99\text{m}}$ ジェネレータは、病院において患者の疾病の画像診断のために生理食塩水を流して $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が取り出されて使用済みとなった後に、放射性廃棄物として廃棄処分される。

【0007】

上記で述べたように、 ^{98}Mo の天然存在比は24.1%と低いために、(n, γ)法においては、 ^{98}Mo の存在比を高めるために、 ^{98}Mo の濃縮や再利用等が検討されている。例えば、特許文献4には、これまで放射性廃棄物として廃棄処分されていた ^{98}Mo の抽出再利用技術が提案されている。この技術は、使用済みのテクネチウム $^{99\text{m}}$ ジェネレータの吸着剤には、(n, γ)反応で生成した ^{99}Mo のみならず、未反応の ^{98}Mo 等も吸着していることに着目したものであり、Mo資源の有効利用の観点から使用済みMoを効率よく回収して放射性廃棄物の減容を可能にすることができる。また、前記の特許文献4には、使用済みのP Z C吸着剤を再利用できるサイクルシステムが開示されている。さらに、Moを吸着したP Z C等の吸着剤は、Moの脱着を行った後、再度 ^{99}Mo の吸着剤として使用可能であることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平8-309182号公報

【特許文献2】特開平10-30027号公報

【特許文献3】特開2004-150977号公報

【特許文献4】特開2012-13617号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このように、(n, γ)法においては、Moの効率的な回収や使用済み吸着剤の再利用を行うだけでなく、P Z C等の吸着剤の再生方法を確立することが必要である。特に、 ^{99}Mo の吸着剤の再利用を2回以上行うことができる再生方法を確立することができれば、前記のMo吸着剤の製造コストを大幅に低減でき、Moの効率的な回収を低コストで行うことができるモリブデンのサイクルシステムを構築できる。しかしながら、前記の特許文献4には、Moを脱着した後の吸着剤は、再度、 ^{99}Mo の吸着剤として使用可能であると記載されているだけで、具体的な吸着剤の再生方法については開示されておらず、再生を2回以上行っても初期と同等の吸着量を安定的に確保できるか否かについては全く不明である。

【0010】

また、前記の特許文献4には、Moを脱着した後の吸着剤を用いて、再度、 ^{99}Mo を吸着するための最適な方法や条件については、実施例3において一例が記載されているだけで、詳細が不明である。加えて、前記特許文献4の実施例3に記載されているP Z C吸着剤へのMo吸着量（P Z C吸着剤1gに対するMo吸着量148mg）は、(n, γ)法に使用する吸着剤において一般的に望まれるMo吸着量である150mg以上には達しておらず、さらに改善が必要である。

【0011】

本発明は、係る問題を解決するためになされたものであり、P Z C又は金属アルコキシドの加水分解縮合物等の ^{99}Mo 吸着剤を再生する際に、 ^{99}Mo の吸着と脱着特性及び $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の溶離率等の優れた性能を初期と比べてほぼ同等に維持できる再生方法の確立を行うとともに、前記の再生した ^{99}Mo 吸着剤への ^{99}Mo の再吸着条件を最適化する

ことによって、 ^{99}Mo の効率的な回収を低コストで行うことができるモリブデンのサイクルシステム及び該サイクルシステムに使用されるモリブデン吸着剤の再生方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、 ^{99}Mo の吸着剤から $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を脱着した後、再生する際に、 ^{99}Mo の吸着サイトとなる官能基を明らかにするとともに、その官能基を有する構造を形成できるような ^{99}Mo 吸着剤の再生方法を確立すること、並びに再生した前記の吸着剤に ^{99}Mo を再吸着させる際に、 ^{99}Mo を含有する溶液のpHが再吸着性能を決める大きな因子であることに着目して、該溶液のpHを最適化することによって上記の課題を解決でき

10

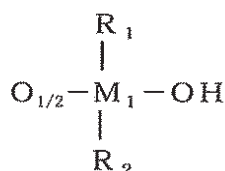
【0013】

すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

[1] 本発明は、モリブデン又は三酸化モリブデンペレットに中性子照射して得られるモリブデン 99 を含有するモリブデン又は三酸化モリブデンを溶解してモリブデン吸着剤に吸着する工程（吸着工程）、前記のモリブデン吸着剤から成るジェネレータからテクネチウム $^{99\text{m}}$ を抽出した後の使用済みモリブデン吸着剤を用いて、該使用済みモリブデン吸着剤からモリブデンを脱着する工程（脱着工程）、前記モリブデン脱着後のモリブデン吸着剤にモリブデン 99 含有のモリブデンを再吸着する工程（再吸着工程）、及び前記の脱着工程によって回収される三酸化モリブデンを前記のペレットとして再利用する工程を含むモリブデンのサイクルシステムであって、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、下記の化7、化8、及び化9で表される繰返し単位の少なくとも何れか1つを含有する骨格構造と、再吸着されるモリブデン吸着量が前記のモリブデン吸着剤の1gに対して150mg以上となるように高濃度の水酸基とを有し、且つ、前記の脱着工程及び再吸着工程は1回以上繰り返されることを特徴とするモリブデンのサイクルシステムを提供する。

20

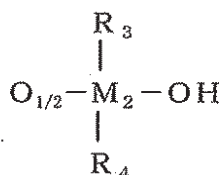
【化7】



30

[M_1 はジルコニウムであり、 R_1 及び R_2 は塩素、アルコキシ基、水酸基又は $\text{O}_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_1 及び R_2 は同じ基であってもよい。]

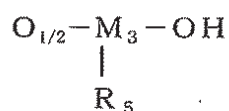
【化8】



40

[M_2 はチタン、ジルコニウム及びシリコンの少なくとも何れか1種であり、 R_3 及び R_4 はアルコキシ基、1分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子、水酸基又は $\text{O}_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_3 及び R_4 は同じ基であってもよい。]

【化9】



50

[M₃ はアルミニウムであり、R₅ はアルコキシ基、1分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する炭化水素基、水酸基及びO_{1/2}から選ばれる何れか1つである。]

[2] 本発明は、前記 [1] に記載のサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の化7で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有することを特徴とするモリブデンのサイクルシステムを提供する。

[3] 本発明は、前記 [1] に記載のサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の化8若しくは前記の化9で表される繰返し単位を含有する骨格構造、又は前記の化8及び前記の化9で表される繰返し単位を含有する骨格構造、を有することを特徴とするモリブデンのリサイクルシステムを提供する。

[4] 本発明は、前記 [1] 又は [3] に記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記のアルコキシ基及び1分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子は、1～8の炭素数を有するものであることを特徴とするモリブデンのサイクルシステムを提供する。

[5] 本発明は、前記 [1] ～ [4] の何れかに記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の再吸着工程が開始されるまで水中又はアルコールを含む水中で保存されることを特徴とするモリブデンのサイクルシステムを提供する。

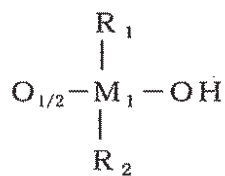
[6] 本発明は、前記 [1] ～ [5] の何れかに記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記の再吸着工程は、pHが6以下に調整されたモリブデン99を含有する溶液を用いて行われることを特徴とするモリブデンのサイクルシステムを提供する。

[7] 本発明は、前記 [6] に記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記のモリブデン99を含有する溶液はpHが1～5に調整されることを特徴とするモリブデンのサイクルシステムを提供する。

[8] 本発明は、前記 [1] ～ [7] の何れかに記載のモリブデンのサイクルシステムにおいて、前記のモリブデン吸着量は、前記のモリブデン吸着剤の1gに対して200mg以上であることを特徴とするモリブデンのサイクルシステムを提供する。

[9] 本発明は、モリブデン又は三酸化モリブデンペレットに中性子照射して得られるモリブデン99を含有するモリブデン又は三酸化モリブデンを溶解してモリブデン吸着剤に吸着する工程（吸着工程）、前記のモリブデン吸着剤から成るジェネレータからテクネチウム99mを抽出した後の使用済みモリブデン吸着剤を用いて、該使用済みモリブデン吸着剤からモリブデンを脱着する工程（脱着工程）、前記モリブデン脱着後のモリブデン吸着剤にモリブデン99含有のモリブデンを再吸着する工程（再吸着工程）、及び前記の脱着工程によって回収される三酸化モリブデンを前記のペレットとして再利用する工程を含み、前記の脱着工程及び際吸着工程が1回以上繰り返されるモリブデンのサイクルシステムにおいて使用されるモリブデン吸着剤の再生方法であって、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、下記の化10、化11、及び化12で表される繰返し単位の少なくとも何れか1つを含有する骨格構造と、再吸着されるモリブデン吸着量が前記のモリブデン吸着剤の1gに対して150mg以上となるように高濃度の水酸基とを有するものに再生することを特徴とするモリブデン吸着剤の再生方法を提供する。

【化10】



[M₁ はジルコニウムであり、R₁ 及びR₂ は塩素、アルコキシ基、水酸基又はO_{1/2}から選ばれる何れか一つであり、R₁ 及びR₂ は同じ基であってもよい。]

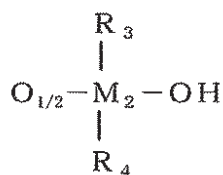
10

20

30

40

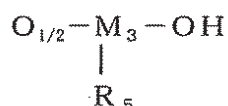
【化 1 1】



〔M₂ はチタン、ジルコニウム及びシリコンの少なくとも何れか 1 種であり、R₃ 及び R₄ はアルコキシ基、1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子、水酸基又は O_{1/2} から選ばれる何れか一つであり、R₃ 及び R₄ は同じ基であってもよい。〕

10

【化 1 2】



〔M₃ はアルミニウムであり、R₅ はアルコキシ基、1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する炭化水素基、水酸基及び O_{1/2} から選ばれる何れか 1 つである。〕

〔1 0〕本発明は、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤が、前記の化 1 0 で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有することを特徴とする前記〔9〕に記載のモリブデン吸着剤の再生方法を提供する。

20

〔1 1〕本発明は、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤が、前記の化 1 1 若しくは前記の化 1 2 で表される繰返し単位を含有する骨格構造、又は前記の化 1 1 及び前記の化 1 2 で表される繰返し単位を含有する骨格構造、を有することを特徴とする前記〔9〕に記載のモリブデン吸着剤の再生方法を提供する。

〔1 2〕本発明は、前記のアルコキシ基及び 1 分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する有機配位子は、1～8 の炭素数を有するものであることを特徴とする前記〔9〕又は〔1 1〕に記載のモリブデン吸着剤の再生方法を提供する。

〔1 3〕本発明は、前記の再吸着工程で使用されるモリブデン吸着剤は、前記の再吸着工程が開始されるまで水中又はアルコールを含む水中で保存されることを特徴とする前記〔9〕～〔1 2〕の何れかに記載のモリブデン吸着剤の再生方法を提供する。

30

〔1 4〕本発明は、前記のモリブデン吸着量が、前記のモリブデン吸着剤の 1 g に対して 200 mg 以上であるように再生することを特徴とする前記〔9〕～〔1 3〕の何れかに記載のモリブデン吸着剤の再生方法を提供する。

〔発明の効果〕

【発明の効果】

【0 0 1 4】

本発明によれば、再生した M_o 吸着剤が、繰返し単位の構造中に⁹⁹M_o の吸着サイトとして機能する OH 基を少なくとも 1 つ有するために、⁹⁹M_o の吸着と脱着特性及び^{99m}Tc の溶離率等の優れた性能が初期と比べてほぼ同等に維持され、且つ安定的に保持される。M_o 吸着剤への OH 基の積極的な導入は、⁹⁹M_o の吸着量を従来よりも大幅に向上できるという効果を奏する。また、M_o 吸着剤は、再生の度に、繰返し単位の構造中に OH 基を少なくとも 1 つ含有するように再生されるため、再生の回数が 1 回だけに限定されず、2 回以上、さらに 10 回以上と増やすことができる。加えて、M_o 吸着剤が構成単位の構造中に OH 基を少なくとも 1 つ含有するように再生する方法は、M_o 吸着剤を脱着後の再吸着工程が開始されるまで水中又はアルコールを含む水中で保存するという簡便な方法で行うことができる。

40

【0 0 1 5】

本発明によれば、再生した M_o 吸着剤に⁹⁹M_o を再吸着させる際、⁹⁹M_o を含有する溶液の pH を中性から酸性域で最適化することによって、⁹⁹M_o の吸着と脱着特性及び^{99m}Tc の溶離率等の性能を大幅に向上することができる。それによって、⁹⁹M_o

50

吸着剤の再生は1回だけに限定されず、2回以上行っても、Moの吸着量を前記の吸着剤1gに対して、(n, γ)法に使用する吸着剤で一般的に望まれている150mg以上、好ましくは200mg以上を達成することができる。そして、その吸着量は複数回の再生中でも維持することができる。

【0016】

さらに、本発明のモリブデン(^{99}Mo)吸着剤の再生方法は、今後、Mo吸着剤として広範囲な使用が期待されるPZC又はチタン、ジルコニウム、シリコン等の金属アルコキシドの加水分解縮合物に適用することが可能であり、適用範囲が極めて広い。このように、本発明によれば、吸着剤の製造コストを大幅に低減でき、モリブデンの効率的な回収を低コストで行うことができるモリブデンのサイクルシステムを構築できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明によるモリブデンのサイクルシステムの概略フロー図である。

【図2】本発明の再生されたPZC系Mo吸着剤について、Moの吸着及び脱着の推定メカニズムを示す図である。

【図3】再吸着時のMo溶液のpHと本発明によるPZC系Mo吸着剤へのMoの再吸着量との関係を示す図である。

【図4】再吸着時のMo溶液のpHと本発明によるPZC系Mo吸着剤からのMoの脱離量との関係を示す図である。

【図5】Mo再吸着PZC系Mo吸着剤からのMoの脱離率を示す図である。

20

【図6】本発明の再生されたPZC系Mo吸着剤の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図7】本発明の再生されたPTC系Mo吸着剤の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図8】本発明のPTC系Mo吸着剤について、Moの吸着推定メカニズムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明によるモリブデンのサイクルシステムを図1を用いて説明する。図1に示す本発明のモリブデンのサイクルシステムの概略フロー図において、まず工程S1で、モリブデン(Mo)又は三酸化モリブデン(MoO_3)の粉末を焼き固めてペレット状にする。S2の工程において、Mo又は MoO_3 含有ペレットを原子炉内で照射し、ペレット中にある ^{98}Mo の中性子捕獲反応から ^{99}Mo を得る{(n, γ)法}。次に、S3の工程で、照射済みのMo又は MoO_3 含有ペレットを水酸化ナトリウム溶液で溶解し、 $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ を含むモリブデン溶液とする。引き続き、S4の工程において、この ^{99}Mo を含むモリブデン溶液にMo吸着剤を添加し、 $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ を吸着させる。これによって、テクネチウム99mジェネレータが作製される。

30

【0019】

このようにして作製されたテクネチウム99mジェネレータは、特殊な溶液に入れられて搬送され、病院等において、生理食塩水を流して $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が取り出される。取り出された $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は他の薬品と混合された後、例えば注射器で患者の体内に送り込み、がんや心筋梗塞等の疾病の画像診断に使用される。

40

【0020】

図1に示すS5の工程は、病院等で使用済みとなったMo吸着剤を再生処理施設に回収する工程である。S5の工程で回収された使用済みMo吸着剤は、S6の工程で溶離法等を用いて処理され、Moが脱着及び抽出が行われる。S6の工程では、Mo吸着剤に含まれるMoがアルカリ溶液中でモリブデン酸陰イオンとして溶離回収され、この溶液を例えば塩酸等の酸で処理することによってモリブデン酸として固形物で回収される。このモリブデン酸の固形物を加熱酸化させて、S1の工程で行われるペレット製造に供する MoO_3 を得ることができる。

【0021】

一方、S6の工程においてMoが脱着及び抽出された後のMo吸着剤は、S7の再生工

50

程へ移される。S7の工程で再生されたMo吸着剤は、再利用されて、S4と同じ工程を経て⁹⁹Mo/Moの再吸着が行われる。ここで、S7の工程で行われる再生は、使用済みMo吸着剤を再吸着工程が開始されるまで水中又はアルコールを含む水中あるいは水蒸気雰囲気中に保存することによって行われる。本発明は、S7の工程で再生されたMo吸着剤が有する特徴的な構造を有し、この構造が再利用時の⁹⁹Moの吸着と脱着特性及び^{99m}Tcの溶離率等の性能に大きな影響を与えることを見出すことによってなされたものである。すなわち、Mo吸着剤の構成単位として⁹⁹Moの吸着サイトとなるOH基を有する構造を形成することが本発明の特徴である。本発明のMo吸着剤の構造の詳細については後述する。

【0022】

10

図1において本発明の特徴となる工程は、Mo吸着剤への⁹⁹Mo/Moの吸着工程S4、^{99m}Tcを抽出した後の使用済みMo吸着剤を得る工程S5、使用済みMo吸着剤からMoの脱着及び抽出の工程S6、及びMoが脱着及び抽出された後のMo吸着剤の再生工程S7から構成される。本発明におけるS4～S7の工程は、Mo吸着剤の再利用において1回以上繰り返される。本発明では、4回以上、さらに10回以上の再利用を行っても、吸着剤としての性能の低下は初期と比べてほとんど見られない。

【0023】

図1のS4～S7の工程によって再生及び再利用を繰り返し、最終的に再生不可能と判断されたMo吸着剤は、別の処理フローに移され、S8の工程において昇華法等を用いた処理が行われる。S8の工程では、Mo吸着剤に含まれるMoは、大気中で加熱することによりMoO₃となる。このMoO₃は、900℃以上の高温に加熱することにより昇華する。昇華したMo又はMoO₃は、S9の工程で同じ系内の低温部で抽出して回収され、図1のS1の工程でペレット製造に使用される。一方、高温で加熱されたMo吸着剤は、Zr、Ti、Si又はAl等の金属酸化物となって減容化される。

20

【0024】

次に、本発明で使用するMo吸着剤について説明する。

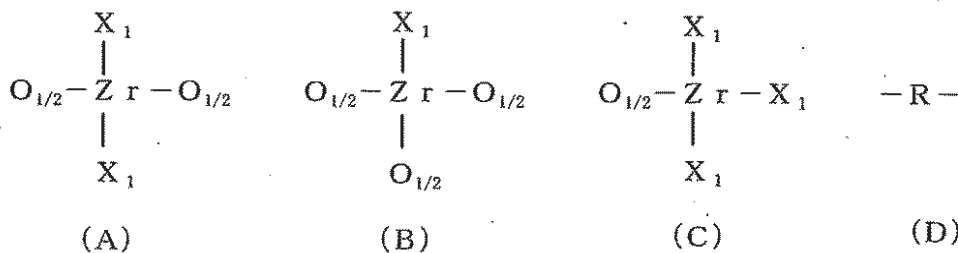
【0025】

本発明のMo吸着剤は、⁹⁹Moの吸着と脱着特性及び^{99m}Tcの溶離率等において優れた性能を有するものを使用する。Mo吸着能に高いMo吸着剤としては、例えば、特開平8-309182号公報及び特開平10-30027号公報に開示されているPZC系を使用することができる。具体的には、下記の化13で表される繰り返し単位から主として成る骨格構造を有するMo吸着剤である。

30

【0026】

【化13】



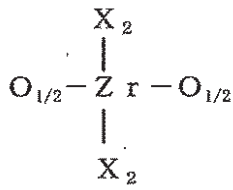
40

ここで、X₁は塩素、1個から8個までの炭素原子を有するアルコキシ基の何れかで、10%以上のX₁が塩素であり、Rは1個から8個までの炭素原子を有するアルキレン、ポリメチレンあるいは不飽和結合を有する炭素鎖であり、繰り返し単位(D)は繰り返し(A)、(B)、(C)の何れかに結合し、繰り返し単位(A)、(B)、(C)の含有量により分岐構造が制御される。

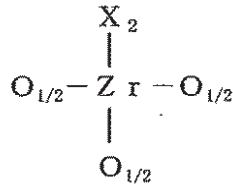
【0027】

また、次の化14；

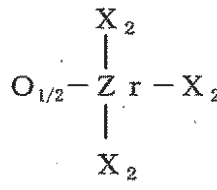
【化 1 4】



(E)



(F)

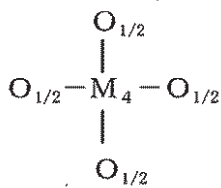


(G)

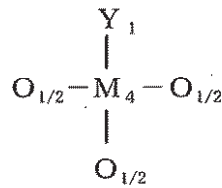
(式中、 X_2 は塩素、アルコキシ基及び水酸基から成る群より選ばれる 1 種で、10%以上の X_2 が塩素を示す) で表される繰返し単位から主としてなる骨格構造を有し、繰返し単位 (E)、(F)、(G) の含有量により分岐構造が制御されたブロック (I) と、次の化 1 5 ;

10

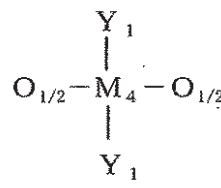
【化 1 5】



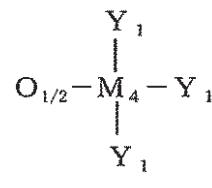
(H)



(I)



(J)



(K)

20

(式中 M_4 はシリコン又はチタン、 Y_1 は塩素、アルコキシ基及び水酸基から成る群より選ばれる 1 種を示す) で表される繰返し単位から主として骨格構造を有するメタシロキサンプロック (II) から成る M_0 吸着剤である。

【0028】

上記の化 1 3、化 1 4 及び化 1 5 において X_1 、 X_2 及び Y_1 として記載されているアルコキシ基は、炭素数が 1~8 個の範囲にあることが好ましい。炭素数が 9 以上であると、疎水性が大きくなり、水溶液中の浸漬、又は M_0 吸着剤の粒子内に M_0 水溶液の浸透が困難になるだけでなく、アルコールの除去が難しくなり、加水分解反応を制御することができない。本発明は、炭素数が 1~8 個のアルコキシ基の中で、 M_0 水溶液の浸透性と加水分解反応の制御の点から炭素数が 2~6 個のアルコキシ基がより好ましく、具体的にはエトキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基及びヘキシルオキシ基が挙げられる。

30

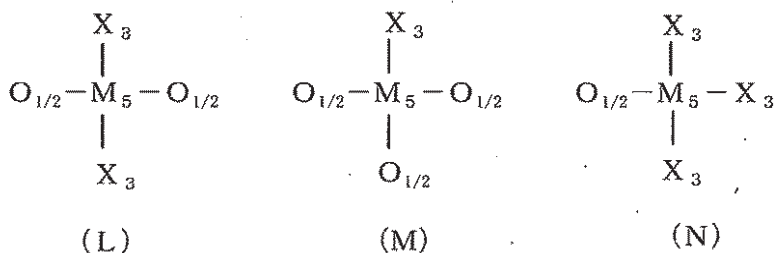
【0029】

さらに、本発明においては、4 価の金属を含むアルコキシド、好ましくはチタン、ジルコニウム、シリコンのアルコキシドの加水分解縮合物からなる M_0 吸着剤を使用することができる。これらの M_0 吸着剤は、塩素を全く含まないという点で、上記の化 1 3 又は化 1 4 と化 1 5 で表される繰返し単位から主として成る骨格構造を有する M_0 吸着剤よりも取扱い性に優れ、環境に対して優しい吸着剤である。具体的には、次の化 1 6 に示す (L)、(M) 及び (N) で表される繰返し単位から主として成る骨格構造を有する M_0 吸着剤を使用することができる。

40

【0030】

【化 1 6】



[M₅ が 4 価の金属、好ましくはチタン、ジルコニウム及びシリコンの少なくとも何れか 1 種であり、X₃ が炭素数 1～8 のアルコキシ基又は 1 分子中に水酸基とカルボキシ基を有する炭素数 1～8 の有機配位子の何れかである。]

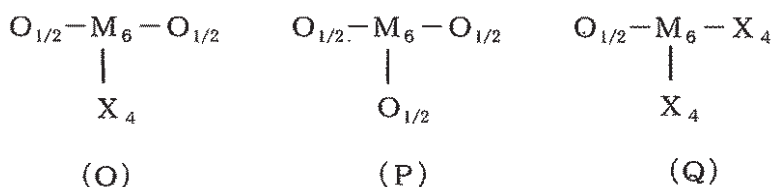
10

【0 0 3 1】

また、本発明においては、上記の他に、3 価の金属を含むアルコキシド、好ましくはアルミニウムアルコキシドの加水分解縮合物からなる M_o 吸着剤を使用することができる。具体的には、次の化 1 7 に示す (O)、(P) 及び (Q) で表される繰返し単位から主として成る骨格構造を有する M_o 吸着剤である。

【0 0 3 2】

【化 1 7】



20

[M₆ が 3 価の金属、好ましくはアルミニウムであり、X₄ が炭素数 1～8 のアルコキシ基又は 1 分子中に水酸基とカルボキシ基を有する炭素数 1～8 の有機配位子の何れかである。]

【0 0 3 3】

上記の化 1 6 に示す X₃、又は化 1 7 に示す X₄ は、炭素数 1～8 のアルコキシ基又は 1 分子中に水酸基とカルボキシ基を有する炭素数 1～8 の有機配位子の何れかであることが好ましい。炭素数が 9 以上であると、疎水性が大きくなり、水溶液中の浸漬、又は M_o 吸着剤の粒子内に M_o 水溶液の浸透が困難になる。また、アルコキシ基の場合、アルコールの除去が難しくなり、加水分解反応を制御することができない。本発明は、炭素数 1～8 のアルコキシ基の中で、M_o 水溶液の浸透性と加水分解反応の制御の点から炭素数が 2～6 個のアルコキシ基がより好ましく、具体的にはエトキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基及びヘキシルオキシ基が挙げられる。水酸基とカルボキシ基を有する炭素数 1～8 の有機配位子としては、例えば、3-オキソブタン酸エチルを使用することがより好ましい。

30

40

【0 0 3 4】

本発明においては、上記の化 1 6 で表される繰返し単位から主としてなる骨格構造を有し、繰返し単位 (L)、(M)、(N) の含有量により分岐構造が制御されたブロック (III) と、上記の化 1 7 で表される繰返し単位から主としてなる骨格構造を有し、繰返し単位 (O)、(P)、(Q) の含有量により分岐構造が制御されたブロック (IV) から構成される加水分解縮合物を M_o 吸着剤として使用しても良い。

【0 0 3 5】

次に、図 1 に示す S 7 の工程で再生された M_o 吸着剤の構造について説明する。

【0 0 3 6】

本発明において、S 5 の工程で得られる使用済み M_o 吸着剤は、S 6 の工程で M_o の脱

50

着及び抽出が行われた後、再吸着工程が開始されるまで、S7の工程で水中又はアルコールを含む水中あるいは水蒸気雰囲気中に保存することによって再生される。その方法によって再生したMo吸着剤は、Moの吸着性能が高く、 ^{99}Mo の吸着と脱着特性及び $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の溶離率等の性能を初期と比べてほぼ同じに維持できることを見出した。また、再生は処理を1回だけでなく2回以上の多数回行った場合でも、再利用時に懸念される性能の低下がほとんど見られず、安定した品質を有することが分かった。

【0037】

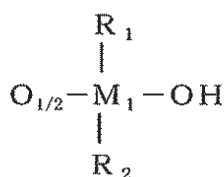
それに対して、前記の使用済みMo吸着剤をそのまま大気中又は乾燥した状態で保管する場合は、Mo吸着剤の再利用において、 ^{99}Mo の吸着と脱着特性及び $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の溶離率等の性能が低下した。また、製造ロットごとの性能に大きなバラツキが発生して、作製したテクネチウム $^{99\text{m}}$ ジェネレータは品質が安定しないという問題が発生した。例えば、Mo吸着剤として上記の化13又は化14と化15で表される骨格構造を有するPZCは、前記の特開平8-309182号公報、特開平10-30027号公報及び特開2004-150977号公報にも記載されているように、Moの吸着剤サイトがZr-C1結合であり、PZCを完全加水分解型にするとMoの吸着量は小さくなる。そのため、この吸着剤の再生を行っても、Mo吸着剤中のZr-C1結合の濃度は初期と比べて低下することしか考えられず、再生は困難であると予想されていた。また、上記の4価又は3価の金属を含むアルコキシドの加水分解による縮合物であり、上記の化16又は化17で表される骨格構造を有するMo吸着剤においても、再利用時のMoの吸着サイトについては明確に特定することができず、再生が可能か否かについては全く不明であった。

【0038】

そこで、本発明によって再生したMo吸着剤の構造をフーリエ変換型赤外分光(FTIR)法によって解析した。測定条件は、波数 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 及び積算回数300回であり、透過測定で行った。その結果、再生したMo吸着剤には、 $1650\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ と $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ においてOH基に起因するピークが再生前のものと比べて大きくなっていることが分かった。すなわち、本発明によって再生したMo吸着剤は、Moの吸着サイトがOH基であることが確認された。したがって、本発明において、再生によって再利用されるMo吸着剤は、繰返し単位中に少なくとも1つのOH基を有することが必須の構成である。具体的には、次の化18、化19、及び化20で表される繰返し単位の少なくとも何れか1つを含有する骨格構造を有する構成であり、この構成によって本発明の目的と効果を達成することができる。

【0039】

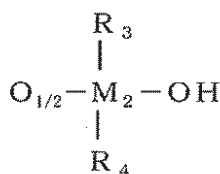
【化18】



[M_1 は4価の金属であり、 R_1 及び R_2 は塩素、アルコキシ基、水酸基又は $\text{O}_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_1 及び R_2 は同じ基であってもよい。]

【0040】

【化19】

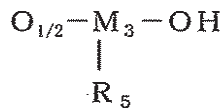


[M_2 は4価の金属であり、 R_3 及び R_4 はアルコキシ基、1分子中に水酸基とカルボキ

シル基とを有する有機配位子、水酸基又は $O_{1/2}$ から選ばれる何れか一つであり、 R_3 及び R_4 は同じ基であってもよい。]

【0041】

【化20】



[M_3 は3価の金属であり、 R_5 はアルコキシ基、1分子中に水酸基とカルボキシル基とを有する炭化水素基、水酸基及び $O_{1/2}$ から選ばれる何れか1つである。]

10

【0042】

上記の化18、化19、又は化20で表される繰返し単位は、 M_o 吸着剤の種類に応じて導入される単位が異なる。上記の化13又は化14と化15で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有する M_o 吸着剤は、図1に示すS7の工程において上記の化18で表される繰返し単位を含有する骨格構造に再生される。また、上記の化16及び／又は化17で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有する M_o 吸着剤は、S7の工程において、上記の化19及び／又は化20で表される繰返し単位を含有する骨格構造に再生される。なお、本発明で使用する M_o 吸着剤としては、上記の化18、化19、又は化20で表される繰返し単位に加えて、例えば、 $M(O_{1/2})_4$ 等（ここで、 M は上記の M_1 、 M_2 又は M_3 を意味する）の繰返し単位を含有するものも含まれる。

20

【0043】

本発明において、上記の化18、化19及び化20で表される繰返し単位中に含有されるOH基の数は、 M_o の吸着性能を支配する因子である。繰返し単位中に含有されるOH基の数が多くなって M_o 吸着剤中のOH基の濃度が高くなれば、 M_o の吸着性能は高くなる。 M_o 吸着剤中のOH濃度は、水中又はアルコールを含む水中あるいは水蒸気雰囲気中の保管において、保管温度、保管時間又は水蒸気圧によって調整することができる。これらの条件は、再生された後の M_o 吸着剤を用いて、例えばFT-IR法等によってOH濃度を検量することによって最適化して決めることができる。それによって所望の性能と特性に再生された M_o 吸着剤を得ることができる。

30

【0044】

本発明において、 M_o の脱着及び抽出が行われた後の使用済み M_o 吸着剤を、再吸着工程が開始されるまで水中に保存する場合は、水単独だけではなく、アルコールを含む水を使用することができる。本発明の再生方法は、 M_o 吸着剤において、 M_o を吸着した後の $M-OH$ を減少させないで保存できる方法であれば、水中、アルコールを含む水又は水蒸気雰囲気中の保存には限定されない。しかし、図1のS7に示す再生工程を簡便に低コストで行い、且つ確実な再生を行うためには、水中又はアルコールを含む水中あるいは水蒸気雰囲気（飽和水蒸気雰囲気も含む）中で行うことが好適である。その中で、水蒸気雰囲気中で保管する方法は飽和水蒸気雰囲気中が好ましいが水蒸気圧の管理が難しく、また、湿度が低い場合はOH基の量を減少させる傾向にあるため好ましくない。そのため、本発明の再生は、水中又はアルコールを含む水中で保管する方法がより好ましい。

40

【0045】

本発明による再生されたPZC系の M_o 吸着剤について、⁹⁹ M_o の吸着及び脱着の推定メカニズムを図2に示す。図2に示すように、 $Zr-C1$ 結合が $Zr-OH$ 結合に変換されたPZC系の M_o 吸着剤は、 M_o を溶解したアルカリ水溶液の浸漬によって、 $Zr-OH$ に M_o が吸着する。このようにして M_o 吸着剤に吸着した M_o は、アルカリ溶液中で脱着してモリブデン酸陰イオンとして溶離回収される。一方、金属アルコキシドの加水分解縮合物による M_o 吸着剤については、 $Zr-C1$ 結合の代わりに、上記の $M-OR$ 結合が $M-OH$ 結合に変換されるだけで、図2に示すものと同じようなメカニズムによって M_o の吸着と脱着が行われるものと考えている。

50

【0046】

次に、図1に示すS7の工程で再生されたMo吸着剤を用いて、S4の工程と同じ処理によってMoの再吸着が行われる際の再吸着条件について説明する。本発明では、上記で説明したMo吸着剤の再生方法だけではなく、Moの再吸着条件を最適化することによって、 ^{99}Mo の吸着と脱着特性及び $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の溶離率等の優れた性能を初期と比べてほぼ同等に維持でき、且つ、多数回の再利用においても性能の低下とバラツキの少ない再生方法の確立することができる。

【0047】

Moの再吸着は、再生したMo吸着剤を $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ を溶解したアルカリ溶液に浸漬して行われる。このとき、 $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ の再吸着量に影響を与える因子としては、 $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ を含む溶液の濃度、温度、浸漬時間及びpHだけではなく、Mo吸着剤の粒子径又は攪拌条件等の様々なものが考えられる。しかし、前記の特開2012-13617号公報に記載されているモリブデン回収方法では、実施例3において、Moの再吸着を50℃の恒温槽中で3時間浸漬すると記載されているだけで、再吸着の最適条件については記載も示唆もされておらず、従来技術においては検討がほとんど行われていなかった。本発明は、これらの条件の中で、特に、 $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ を含む溶液のpHがMoの再吸着量を支配する主な因子であることを見出して、前記のpHを酸性～中性域の間で最適化することによって本発明の目的と効果が達成できる点に特徴がある。

【0048】

また、Moの再吸着量の低減は、Moの脱着性能に対しても影響を与える。詳細は不明であるが、再吸着の回数に応じてMoの吸着量の連続的な低下がみられる場合は、Moの脱着能力も低下する傾向にある。そのため、Moの再吸着条件は、Moの再吸着性能だけではなく、結果的にMoの脱着性能に対しても影響を与える。

【0049】

本発明において、Moの再吸着は、 $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ を含む溶液のpHが6以下において、Moの再吸着量と脱着による脱離量が増えるようになり、pHが小さいほどその量は大きくなる。このpH域では、Mo吸着剤を2回以上の複数回で再生しても、性能の低下はほとんど見られない。前記の溶液のpHが6を超えると、Moの再吸着量と脱着による脱離量は大幅に低下して、図1のS7に示す工程で再生したMo吸着剤を使用しても、本発明の目的と効果を達成することが困難である。本発明では、前記の溶液のpHが5以下において、Moの再吸着量と脱着による脱着量が大幅に増え、Moの再吸着量はMo吸着剤1gに対して、(n, γ)法に使用するMo吸着剤で一般的に望まれる150mg以上、さらには200mg以上にすることができる。しかし、前記の溶液のpHが1未満になると、Mo吸着剤を該溶液添加後に溶液が青色に変化するようになり、Mo吸着剤の性能だけでなく、モリブデンのサイクルシステムに対しても何らかの悪影響を与える恐れがある。そのため、本発明においては、 $^{99}\text{Mo}/\text{Mo}$ を含む溶液はpHを1～5に調整することがより好ましい。

【0050】

本発明を実施例によって説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】

[実施例1]

図1に示すモリブデンのサイクルシステムの概略フロー図において、本発明に特徴的なS4～S7の工程に従って、Mo吸着剤の再生技術を検討する。

【0052】

<PZC系Mo吸着剤の合成>

合成は、窒素ガスを導入したロータリーエバポレーターを用いて行う。まず第1工程において、 ZrCl_4 120gに対してジ-n-ブチルエーテル48gと2-プロパノール62.4gの混合溶液を室温でガス導入管の途中から20～30分かけて添加した。次に、オイルバスにより50℃に加熱し1時間反応させた。第2工程ではガス導入管の途中から

10

20

30

40

50

ジ-n-ブチルエーテル 2.4 g と水 9.1 g の混合溶液を 5～10 分間で添加した。添加終了後から 50、70、90、110、130、150℃において、それぞれ1時間反応させた。その後、150℃で減圧し残っている溶媒を除去した。最終的に第3工程において、窒素雰囲気下 150～160℃の温度範囲で 0.5～2 時間加熱処理をすることによって、Mo 吸着剤（以下、P Z C 系 Mo 吸着剤と略す）を合成した。

【0053】

<Mo 吸着>

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を精製水に溶解し、Mo - 15 mg/ml 溶液を調製する。Mo 溶液を pH 7 の中性領域に調整した。この Mo 溶液 10 ml に、上記で作製した P Z C 系 Mo 吸着剤を 0.5 g 添加し、90℃で時々軽く攪拌しながら1時間加温する。放冷後、デカンテーションにより吸着剤と溶液を固液分離して、Mo の吸着を行った。

10

【0054】

<Mo 脱着>

デカンテーションにより吸着剤と溶液を分離後、Mo 吸着済みの P Z C 系 Mo 吸着剤に対して、1 M の NaOH 10 ml を添加し、90℃で時々軽く攪拌しながら3時間加温して、Mo の脱着を行った。

【0055】

<Mo 吸着剤の再生>

Mo を脱着した後の再生 P Z C 系 Mo 吸着剤を、水中に室温で2日間保存して得た。

【0056】

<Mo の再吸着>

Mo を脱着した、再生 P Z C 系 Mo 吸着剤へ再度 Mo の吸着を行った。再吸着は、15 mg - Mo/ml の Mo 溶液を pH 1～9 の範囲で調整したものを 10 ml 添加して 90℃、3 時間加温した。脱離と再吸着を 4 回繰り返し行った。脱離は、上記で述べた初回の条件と同じように、1 M の NaOH を添加して 90℃、1 時間加温して行った。また、再生 Mo 吸着剤は、4 回ともそれぞれ水中に室温で2日間保存した。Mo 吸着特性は、Mo の吸着量を後述の方法で求めることによって評価した。図 3 に、再吸着時の Mo 溶液の pH と本実施例の P Z C 系 Mo 吸着剤への Mo の再吸着量との関係を示す。また、図 4 に、再吸着時の Mo 溶液の pH と本実施例の P Z C 系 Mo 吸着剤からの Mo の脱離量との関係を示す。

20

30

【0057】

<Mo の吸着量の評価>

分離した P Z C 系 Mo 吸着剤を所定量の精製水で洗浄し、90℃で乾燥後質量を測り、質量変化評価用試料と比較した質量増加分で Mo 吸着量を評価した。使用した Mo 溶液中の Mo 吸着量の評価は、吸着処理後の Mo 溶液及び洗浄液中の Mo 量を誘導結合プラズマ発行分析装置 (ICP-AES) を用いて測定し、Mo 吸着剤への Mo 吸着量を推定して行った。

【0058】

図 3 に示すように、Mo の溶液は pH が 6 以下になると、再吸着量が増え始めて、pH が 5 以下では、再吸着量は Mo 吸着剤 1 g に対して 100 mg 以上である。Mo の溶液は pH 2 以下になると再吸着量は 200 mg 以上となり、初回の吸着量 (205 mg) に近い値となる。初期の Mo の溶液だけではなく、実際に再吸着を行っている時の溶液の pH を測定すると酸性になっており、溶液の pH が低いほど、Mo 再吸着量が多くなる。また、本実施例の P Z C 系 Mo 吸着剤は、脱着と再吸着を 4 回繰り返し行っても、初回とほぼ同じ Mo 再吸着量を有することが確認できた。本実施例の P Z C 系 Mo 吸着剤は、脱着と再吸着を 10 回繰り返し行っても、Mo 再吸着量の低下はほとんど見られないことを確認している。なお、前記の溶液は pH が 1 未満になると、Mo 再吸着量は多くなるものの、Mo 吸着剤を該溶液添加後に溶液が青色に変化したため、Mo 再吸着処理の不均一化が懸念される。

40

【0059】

50

また、本実施例の再生 P Z C 系 M o 吸着剤からの M o の脱離量については、図 4 に示すように、M o の溶液の p H が 6 以下になると、脱離量が増え始めて、p H が 5 以下では、脱離量は M o 吸着剤 1 g に対して 1 0 0 m g 以上となる。図 4 に示す関係は、図 3 に示す関係とほぼ同じような傾向を示しており、M o の再吸着条件は、M o の再吸着性能だけではなく、結果的に M o の脱着性能に対しても影響を与えていることが分かる。

【0060】

図 3 と図 4 に示す結果から求めた脱離率を図 5 に示す。図 5 に示すように、再吸着時の使用する M o の溶液は p H が 5 以下の条件において 8 0 % 以上が脱離しており、この p H 範囲において高効率で安定的な吸着、脱着処理を行うことができる。

【0061】

以上の評価結果から、本実施例の再生 P Z C 系 M o 吸着剤は、再利用が 1 回だけに限定されることなく、2 回以上の複数回の再利用においても、M o の再吸着量の低下はほとんど見られず、加えて、高い遊離率を有することから、優れたモリブデンのサイクルシステムを構築することができる。また、本実施例の再生 P Z C 系 M o 吸着剤への M o 再吸着を安定的に繰り返して行うためには、M o の溶液は p H を 6 以下にすることが好ましく、さらに p H を 1 ~ 5 の範囲に規定することがより好ましい。

【0062】

[実施例 2]

実施例 1 において M o 吸着剤の再生工程として採用された水中保存の方法に代えて、エタノールを 1 0 体積% 含む水中での保存とした以外は、実施例 1 と同様の方法によって脱着と再吸着を 4 回行い、それぞれの回数で M o の再吸着量及び脱離量を評価した。得られた評価結果は、図 3 及び図 4 に示すものとほぼ同じような関係と傾向を示した。このように、本発明の M o 吸着剤の再生工程においては、水中保存だけではなく、アルコールを含む水中での保存による再生方法も採用することができる。

【0063】

[比較例 1]

実施例 1 の M o 吸着剤の再生工程において、P Z C 系 M o 吸着剤を水中に保存する代わりに、湿度 5 0 % の大気中で 2 日間放置した後に、M o の再吸着を行って、実施例 1 と同じように脱離と再吸着を 4 回繰り返し行った。M o の再吸着及び脱離は、実施例 1 と同じ条件で行ったが、M o 吸着剤の再生は、4 回ともそれぞれ湿度 5 0 % の大気中で 2 日間放置して行った。M o の溶液の p H が 2 のときの M o の再吸着量を、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果、M o の再吸着量は、1 回目で M o 吸着剤 1 g に対して 1 0 0 m g 以下となり、脱着と再吸着を順次繰り返す度に、M o の再吸着量の低下が見られた。最終的に 4 回目の処理では、M o の再吸着量は 5 0 m g を下回る結果となった。

【0064】

[参考例 1]

< P Z C 系 M o 吸着剤の M o 吸着メカニズム >

実施例 1 において、1 回目に再生した P Z C 系 M o 吸着剤を自然乾燥した試料 1 及びこの試料 1 をさらに 1 1 0 ° C で乾燥した後の試料 2 を用いて、フーリエ変換型赤外分光 (F T - I R) 法によって構造解析を行った。測定条件は、波数 4 0 0 ~ 4 0 0 0 c m ⁻¹ 及び積算回数 3 0 0 回であり、透過測定で行った。F T - I R 法によって測定した赤外分光スペクトルを図 6 に示す。図 6 において、実線は試料 1 の赤外吸収スペクトルであり、破線は試料 2 の赤外吸収スペクトルである。

【0065】

図 6 で示すように、実施例 1 において再生した P Z C 系 M o 吸着剤である試料 1 には、1 6 5 0 ~ 1 7 5 0 c m ⁻¹ と 3 0 0 0 ~ 3 5 0 0 c m ⁻¹ において O H 基に起因するピークが観測されている。また、図 6 に示す実線 (試料 1) と破線 (試料 2) を対比すると、波数 5 0 0 c m ⁻¹ の吸収ピーク強度を基準として、それとの相対的なピーク強度比で比較した場合、O H 基に起因するピーク (3 0 0 0 ~ 3 5 0 0 c m ⁻¹) は実線の方が大きく、再生 P Z C 系 M o 吸着剤である試料 1 は、1 1 0 ° C で乾燥した試料 2 と比べて官能

10

20

30

40

50

基であるOH基の量が圧倒的に多い。したがって、再生P Z C系M o吸着剤において、M oの吸着サイトはOH基であることが分かる。

【0066】

以上のことから、図2に示すM oの吸着メカニズムが推定され、実施例1の再生P Z C系M o吸着剤は上記の化18で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有するものであることが容易に理解できる。したがって、本発明の目的と効果を達成するためには、M o吸着剤が置換基として少なくとも1個のOH基を結合した繰返し単位を含有する骨格構造を有することが必須の構成である。

【0067】

また、図6の破線で示す赤外吸収スペクトルには、矢印(↓)で示す2箇所非常にわずかではあるが吸収ピークのショルダーが観測されている。2600-2800 cm^{-1} で観測されるピークはC-Hに、また、1050-1250 cm^{-1} で観測されるピークはC-O、C-Hに、それぞれ起因するものであることから、矢印(↓)で示す箇所の吸収ピークは、P Z C系M o吸着剤中に結合しているアルコキシ基の一部に起因するものと考えられる。構造中に含有される微量のアルコキシ基は、上記の再生P Z C系M o吸着剤を乾燥することによって、赤外吸収スペクトル測定の際に相対的に観測できるようになったものと推定される。このことは、上記の式18で表される繰返し単位において、置換基R₁及びR₂の少なくともどちらかはアルコキシ基を含む場合もあることを示している。

【0068】

[実施例3]

<P T C系M o吸着剤の合成>

まず第1工程において、チタニウムテトライソプロポキシドを原料として、チタニウムテトライソプロポキシド1モルに対してブタノールを1.8モル加えて、少なくとも一つのイソプロポキシ基を、ブチル基に置換させる。次の第2工程において、水(H₂O)を2.1モル加えて、残ったイソプロポキシ基又は置換されたブトキシ基を優先的に加水分解縮合させて高分子ポリマーを合成した。詳細には、易加水分解性有機基を選択的に少しずつ加水分解させながら、優先的に鎖状ポリマーを合成した。このとき、急激な加水分解を防ぐために、2-プロパノールで2倍以上に希釈して加えた。この工程では、さらに、0.1~0.01モルの塩酸を加えることによって、加水分解の速度を制御し遅くした。最後の第3工程において、縮合を促進させながら溶媒を除去した。詳細には、45℃の温度で、エバポレーターを用いて減圧下で加熱しながら、溶媒の除去とともに、縮合を促進させた。その後、篩分けしてチタン系M o吸着剤(以下、P T C系M o吸着剤と略す)を得た。

【0069】

このようにして合成したP T C系M o吸着剤を用いて、実施例1と同じ方法によってM oの吸着を行った結果、M oの吸着量は、P T C系M o吸着剤1gに対して207mgであった。

【0070】

さらに、M o脱着、M o吸着及びM o再吸着の工程は、M o吸着工程で使用するM o溶液のpHを7に代えて4に調整する以外は、実施例1と同じ方法で行い、脱着と再吸着を4回繰り返した。M oの再吸着工程は、どの処理回数においても、15mg-M o/mlのM o溶液を用いて、該溶液のpHをpH2に調整して処理を行った。各回数ごとのM o再吸着量は、実施例1と同じ方法で求めた。

【0071】

M oの再吸着量は、1回目でP T C系M o吸着剤1gに対して204mgとなり、脱離と再吸着を4回まで繰り返しても、M oの再吸着量の低下はほとんど見られなかった。最終的に4回目の処理では、M oの再吸着量は200mgを上回っていた。本実施例においては、脱離と再吸着をさらに10回まで行ったが、10回目の処理後でもM oの再吸着量は200mgを上回っており、優れたM o吸着特性を有することが確認できた。

【0072】

10

20

30

40

50

[参考例 2]

< P T C系 M o 吸着剤の M o 吸着メカニズム >

P T C系 M o 吸着剤の M o 吸着メカニズムを明らかにするために、実施例 3 の P T C系 M o 吸着剤を自然乾燥した試料を用いて、参考例 1 と同じ条件で F T - I R 測定を行った。測定した赤外吸収スペクトルを図 7 に示す。

【 0 0 7 3 】

図 7 に示すように、実施例 3 において再生した P Z C系 M o 吸着剤には、 $1650 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ と $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ において O H 基に起因するピークが観測されており、実施例 1 の P Z C系 M o 吸着剤と場合と同じように、M o の吸着サイトは O H 基であることが分かる。

10

【 0 0 7 4 】

この結果から、図 8 の (a) に示すように、P T C系 M o 吸着剤では、加水分解で生成した O H 基が M o 吸着サイトとなり、化学的に M o が吸着する吸着メカニズムが推定できる。したがって、実施例 3 の再生 P T C系 M o 吸着剤は、上記の化 1 9 及び / 又は化 2 0 で表される繰返し単位を含有する骨格構造を有するものであり、本発明の目的と効果を達成するためには、置換基として少なくとも 1 個の O H 基を結合した繰返し単位を含有する骨格構造を有することが必須の構成である。

【 0 0 7 5 】

再生 P T C系 M o 吸着剤を乾燥大気中や高温加熱状態に保存しておくこと、図 8 の (b) 又は (c) に示すように O H 基同士又は O H 基とアルコキシ基との加水分解反応による O - 結合の形成によって強固な三次元構造が形成されやすくなり、結果的に M o の吸着量が少なくなる傾向にある。これらの反応を抑制して構造中に所定量の O H 基を残すためにも、M o 吸着剤を水中又はアルコールを含む水中で保存するという本発明の再生方法は極めて有効である。

20

【 0 0 7 6 】

[実施例 4 ~ 6]

< P T C系 M o 吸着剤の作製方法を用いた他の金属系 M o 吸着剤の合成 >

実施例 3 の P T C系 M o 吸着剤の合成方法と同じ方法を用いてジルコニウム (Z r) 、シリコン (S i) 及びアルミニウム (A l) を含有する M o 吸着剤を合成して、M o の脱着と再吸着を 4 回繰り返すたびに、それぞれの再生 M o 吸着剤について M o 再吸着量を測定した。M o の脱着と再吸着の条件及び M o 再吸着量の測定方法と条件は、実施例 3 と同じ方法である。

30

【 0 0 7 7 】

Z r 系 M o 吸着剤は、ジルコニウムテトラブトキシドを用いて側鎖にブトキシ基を残し、残りを加水分解することで合成した (以下、P Z C B u 系 M o 吸着剤と略す)。S i 系 M o 吸着剤は、テトラエトキシシランを用いて側鎖にエトキシ基を残し、残りを加水分解することで合成した (以下 P S i C 系 M o 吸着剤と略す)。A l 系 M o 吸着剤は、側鎖にエチルアセトアセテート (3 - オキソブタン酸エチル) を残し、残りを加水分解することで合成した (以下、P A l C 系 M o 吸着剤と略す)。合成条件は下記の表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

このようにして合成した各種金属系 M o 吸着剤を用いて、実施例 3 と同じ方法によって M o の吸着を行った。その結果を、下記の表 1 に合わせて示す。また、表 1 には、再生を行う前の上記の各種金属系 M o 吸着剤に M o を再吸着させたときの M o 再吸着量、及び 4 回目の再生処理後の M o 再吸着量の測定結果についても示している。

40

【 0 0 7 9 】

【表 1】

実施例	Mo 吸着剤	合成に用いた H ₂ O量 (モル)	最終合成温度 (℃)	再生前のMo 吸着量 (mg/g)	4回目のMo 吸着量 (mg/g)
4	PZCBu	2.1	45	163	160
5	PSiC	2.1	45	33	30
6	PAiC	2.1	45	145	143

10

【0080】

表1に示すように、実施例4～6のMo吸着剤は、実施例3のPTC系Mo吸着剤と比べて、Mo吸着量は少ないものの、脱着と再吸着を4回まで繰り返しても、Moの再吸着量の低下はほとんど見られなかった。このように、本発明におけるMo吸着剤の再生方法は、Moの吸着特性をほとんど低下させないという効果を有することが分かる。

【0081】

[実施例7～9]

<複数の金属でハイブリッド化したMo吸着剤の合成>

金属アルコキシドの加水分解縮合物をMo吸着剤として使用する場合は、複数の金属によるハイブリッド化の方法によって、Mo吸着剤の機械的強度や耐久性を向上することが可能である。そのために、実施例3のPTC系Mo吸着剤において、TiとTi以外の金属とのハイブリッド化を検討した。

20

【0082】

実施例3のPTC系Mo吸着剤の合成方法は、加水分解の速度を制御するために、0.1～0.01モルの塩酸を加えたが、本実施例では、塩酸を加えないでハイブリッド化したMo吸着剤の合成を行った。合成の際に、Tiの側鎖には1-ブタノールを付加させた。Alとのハイブリッド化においては、原料としてアルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレートを用いる。この化合物は、3価の側鎖の2つにイソプロポキシ基を有し、1つにエチルアセトアセテート(3-オキソブタン酸エチル)を有する。Alのプロポキシ基とTiのプロポキシ基が鎖状構造を形成する形で分子設計を行い、残ったエチルアセトアセテートをMo吸着サイトとした(合成品は、以下、PTC:Alと略す)。Siとのハイブリッド化においては、原料としてシリコンテトラエトキシドを用いた。この化合物は、4価の側鎖のそれぞれにエトキシ基を有する。Siのエトキシ基とTiのプロポキシ基が鎖状構造を形成する形で加水分解縮合させ、残りをMo吸着サイトとした(合成品は、以下、PTC:Siと略す)。また、Zrとのハイブリッド化では、原料としてジルコニウムテトライソプロトキシドを用いた。この化合物は、4価の側鎖のそれぞれにブトキシ基を有する。Zrのブトキシ基とTiのプロポキシ基を鎖状構造を形成する形で加水分解縮合させ、残りをMo吸着サイトとした(合成品は、以下、PTC:Zrと略す)。なお、Zrとのハイブリッド化したMo吸着剤だけは、合成において加水分解反応を遅く制御する必要があったため、塩酸を0.01モル混合した水を使用した。合成条件は下記の表2に示す。

30

40

【0083】

このようにして合成したTiを各種金属とハイブリッド化した系Mo吸着剤を用いて、実施例3と同じ方法によってMoの吸着を行った。その結果を下記の表2に示す。また、表2には、再生を行う前の上記ハイブリッド化したMo吸着剤にMoを再吸着させたときのMo再吸着量、及び4回目の再生処理後のMo再吸着量の測定結果を合わせて示している。

【0084】

【表 2】

実施例	Mo 吸着剤	他の金属の配合率 (%)	合成に用いたH ₂ O量 (モル)	最終合成温度 (°C)	再生前のMo 吸着量 (mg/g)	4回目のMo 吸着量 (mg/g)
7	PTC:Al	50	2.1	53	201	196
8	PTC:Si	50	2.1	53	128	125
9	PTC:Zr	50	2.1	53	215	210

10

【0085】

表2に示すように、実施例7～9のMo吸着剤は、Tiとハイブリッド化する金属の種類に応じて異なるが、実施例7と9では、再生前においてMoの再吸着量がPTC系Mo吸着剤1gに対して200mg以上となった。また、表2に示すMo吸着剤は、脱着と再吸着を4回まで繰り返しても、Mo再吸着量の低下はほとんど見られなかった。さらに、実施例7と9は4回の処理後でも、Mo再吸着量が150mg以上であり、特に、実施例9は200mg以上を確保することができる。実施例9については、脱着と再吸着をさらに10回まで行ったが、10回目の処理後でもMoの再吸着量は200mgを上回ることを確認している。このように、本発明におけるMo吸着剤の再生方法は、優れたMo吸着特性を示すだけでなく、Mo吸着特性をほとんど低下させないという効果を有することが分かる。

20

【0086】

[比較例2]

実施例3のMo吸着剤の再生工程において、PTC系Mo吸着剤を水中に保存する代わりに、湿度50%の大気中で2日間放置した後に、Moの再吸着を行って、実施例3と同じように脱離と再吸着を4回繰り返し行った。Moの再吸着及び脱離は、実施例3と同じ条件で行ったが、Mo吸着剤の再生は、4回ともそれぞれ湿度50%の大気中で2日間放置して行った。Moの溶液のpHが2のときのMoの再吸着量を、実施例3と同じ方法で求めた。その結果、Moの再吸着量は、1回目でMo吸着剤1gに対して約130mg以下となり、脱離と再吸着を順次繰り返す度に、Moの再吸着量の低下が見られた。最終的に4回目の処理後では、Moの再吸着量は80mgを下回る結果となった。

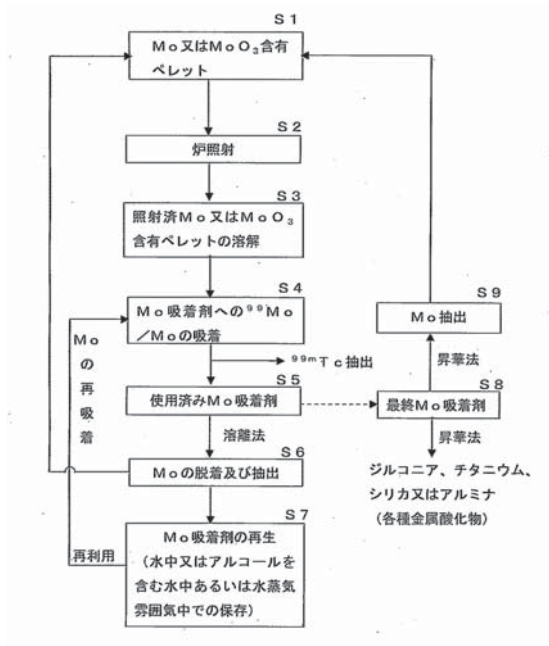
30

【0087】

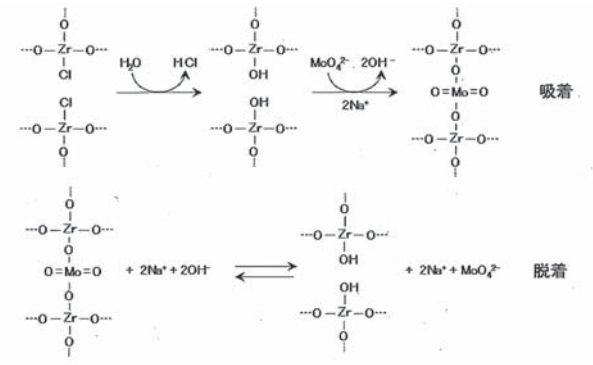
以上のように、本発明によるモリブデン吸着剤の再生方法は、水中又はアルコールを含む水中で保存するという簡便な方法で行うことができ、繰り返し単位中に少なくとも1つのOH基を有する構造を積極的に導入することによって、Moの再吸着及び脱着の操作を1回だけに限定しないで、4回以上、さらに10回以上行っても、Moの再吸着量と脱着による脱着量が初期と比べてほぼ同等の値に維持され、再生Mo吸着剤の性能低下を防止できる。さらに、再生したMo吸着剤にMoを再吸着させる際に、Moを含有する溶液のpHを酸性域に最適化することによって、Moの再吸着特性を大幅に向上できる。それによって、Mo吸着剤1g当たりのMo再吸着量を、(n、γ)法に使用する高性能Mo吸着剤として望まれる150mg以上、さらに200mg以上にすることができる。したがって、本発明のモリブデン吸着剤の再生方法を適用することによって、Moの効率的な回収を低コストで行うことができるモリブデンのサイクルシステムを構築することが可能となる。

40

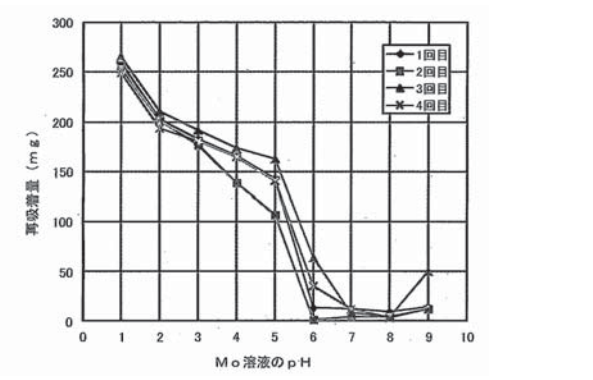
【図1】



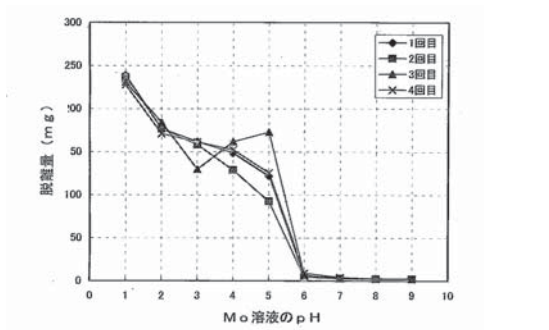
【図2】



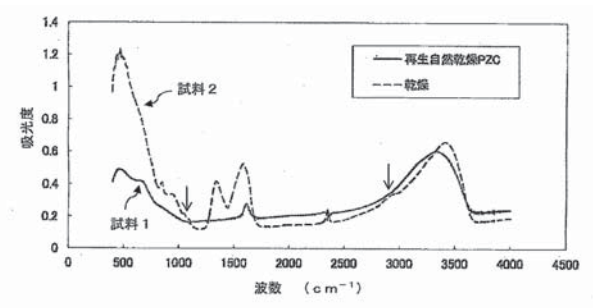
【図3】



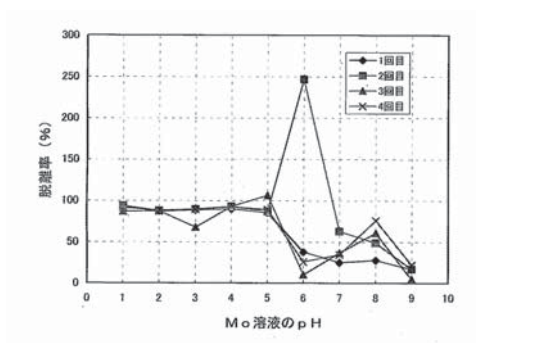
【図4】



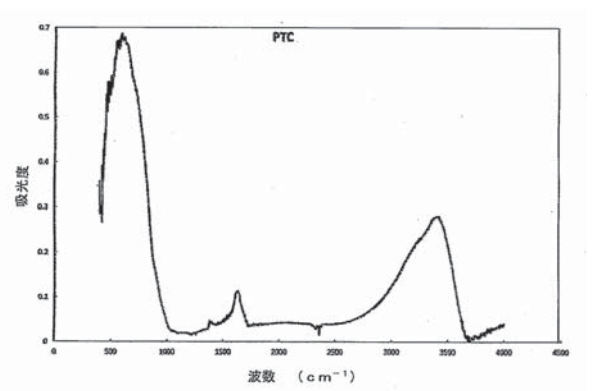
【図6】



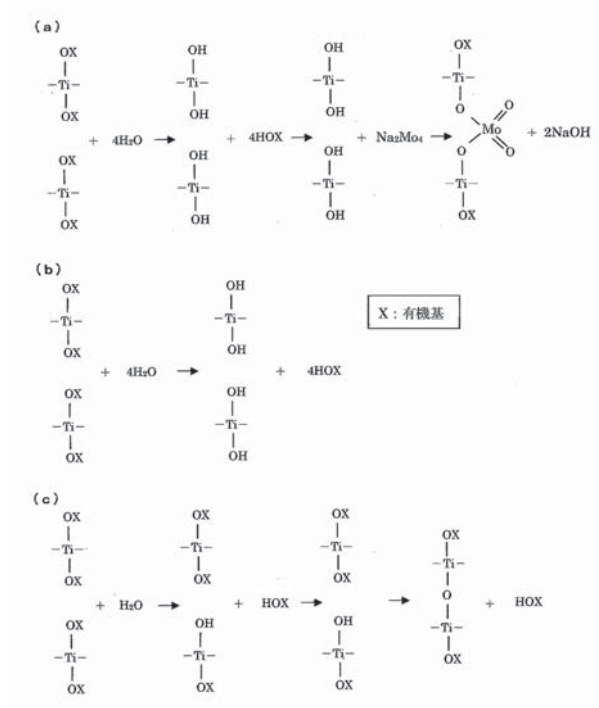
【図5】



【図7】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 谷本 政隆
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 木村 明博
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 西方 香緒里
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 土谷 邦彦
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 長谷川 良雄
茨城県那珂郡東海村村松3135-20
株式会社アート科学内
- (72)発明者 菱沼 行男
茨城県那珂郡東海村村松3135-20
株式会社アート科学内
- (72)発明者 新関 智丈
茨城県那珂郡東海村村松3135-20
株式会社アート科学内
- (72)発明者 鈴木 将
茨城県那珂郡東海村村松3135-20
株式会社アート科学内
- (72)発明者 永山 紗智子
茨城県那珂郡東海村村松3135-20
株式会社アート科学内
- (72)発明者 吉永 英雄
兵庫県赤穂市中広字東沖1603番の1
太陽鋳工株式会社赤穂研究所内
- (72)発明者 掛井 貞紀
兵庫県赤穂市中広字東沖1603番の1
太陽鋳工株式会社赤穂研究所内

審査官 鳥居 祐樹

- (56)参考文献 特開2012-013617 (JP, A)
特開2012-112881 (JP, A)
特表2014-525038 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21C 1/06
G21C 4/08
B01J 20/00-20/281
B01J 20/30-20/34