

酸素同位体 ^{18}O 分離装置 — 商業化実証装置の開発 —

Development of Oxygen-18 Separation Unit by Oxygen Distillation

神 辺 貴 史* 木 原 均* 林 田 茂** 川 上 浩*
KAMBE Takashi KIHARA Hitoshi HAYASHIDA Shigeru KAWAKAMI Hiroshi

酸素同位体 ^{18}O を酸素蒸留法により分離する工業規模のプラントを開発した。このほど製品の生産を開始し、製品の同位体濃度97 atom%、生産量100 kg/年を達成した。通常、同位体分離プラントの起動運転時間は1年以上の長期間となることが多いが、本プラントでは約180日間にすることができた。また、起動運転におけるプラント内の各成分濃度の変化を予測するダイナミックシミュレータを開発し、起動運転時の測定結果とよく一致することを確認した。

An industrial-scale unit for separating oxygen-18 by oxygen distillation has been developed. On completion of the start-up operation, it was verified that the unit attained the ^{18}O isotopic purity of ≥ 97 atom% and the production capacity of 100 kg/year as designed. It took 180 days to reach the given performance from the start-up, while it usually takes more than a year for conventional isotope distillation units. A dynamic process simulator was also developed in order to predict instantaneous concentration profiles of each isotope component in the unit. Calculated data by the simulator showed good agreement with observed ones during the start-up time.

1. はじめに

^{18}F FDG (2-fluoro- ^{18}F -2-deoxyglucose) を用いたポジトロン断層撮影 (Positron emission tomography, 以下 PET) は、従来のガン診断と比べ、腫瘍の早期発見や良性悪性の判断が可能で、さらに一度の撮影で全身像が得られ、転移の有無の確認が可能であるなど優れた診断法である。米国では「PET-First」、すなわち、腫瘍が疑われた場合、まず PET で診断するとの考え方で普及が進んでいる¹⁾。日本では2002年に ^{18}F FDG-PETが保険適用となり、 ^{18}F FDG-PET設備を所有する医療機関も増加し、普及も進みつつある。

全世界での ^{18}F FDG-PETの普及とともに診断薬の原料となる酸素18安定同位体標識水(以下 Water- ^{18}O)の需要も急増しており、数年後の世界需要は数百 kg に達するものと予想されている。

当社はこれまで Water- ^{18}O を米国から輸入して販売を行っていたが、需要の急増に対応し、国内外の需要家に安定的に供給するため、自社プラントによる

Water- ^{18}O の大量生産を計画した。

従来 ^{18}O の分離濃縮は水蒸留法あるいは一酸化窒素蒸留法により行われていたが、今回、酸素蒸留法により行うことにした。この方法は他の方法と比べ、エネルギー消費や安全性の点で有利である²⁾。

酸素蒸留法による商業規模のプラントの前例はないが、以下の理由によりプラントの開発は十分可能と判断した。

- (1) 物性の調査や実験により、酸素の蒸留による分離が可能であることが判明したこと。
- (2) これまで深冷空気分離装置で蓄積された技術を利用することが可能であること。
- (3) 深冷空気分離装置を所有する工場にプラントを建設することで、酸素ガスや窒素ガスといったユーティリティが常時供給可能であり、運転管理においても24時間監視が可能であること。

このプラントにより Water- ^{18}O が安全にまた大量・安価に生産することが可能となる。

本報では今回開発した ^{18}O 分離装置について、基本設計やプラントの構成機器、さらに起動運転結果について報告する。

* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分離技術研究室

** 開発・エンジニアリング本部山梨研究所安全・物性研究室

2. 装置の基本設計

2.1 同位体分離装置の特徴

一般に、同位体分離において原料中の同位体濃度は非常に低く、蒸気圧比も非常に小さいため、1回の分離操作での分離効果が非常に小さい。このため、同位体分離装置は以下に示す特徴を持つ。

- (1) 蒸留塔の長さが長く、数百 m に及ぶ。
- (2) 起動運転時間が長い。
- (3) 生産量が少なく、製品が高価で貴重。

このため、同位体分離には多段装置を用い、分離操作を繰り返すカスケードプロセス³⁾が用いられる。

今回の同位体分離装置は、蒸留塔の長さが数百 m となるため多数の蒸留塔で構成し、蒸留塔の塔径を後段に行くにつれて小さくするステップカスケードを採用した。

2.2 装置の基本設計

同位体分離装置の基本設計では前例のない酸素蒸留による¹⁸Oの分離であるとともに、起動運転時間をい

かに短くすることができるかが重要であった。

同位体分離装置は一般に起動運転時間が長く、水蒸留による酸素同位体の濃縮において Water-¹⁸Oの生産規模6 kg/年で約480日との報告がある⁴⁾。起動運転時間短縮のため、以下の項目について検討した。

- (1) パイロットスケールの蒸留塔の実験結果およびシミュレーションの結果により詳細な設計を行い、設計マージンを極力排すること。
- (2) 多数の蒸留塔の接続を確実にすること。
- (3) ホールドアップ(蒸留装置内目的成分のガス量と液体量の合計)を最少とすること。
- (4) 製品が少量であるのでリークやロスがないこと。
- (5) ダイナミックシミュレータを開発し、濃縮の度合いにあわせ運転条件を最適化すること。

実験およびシミュレーションの結果によりプロセスを決定し、各機器の基本仕様を決定した。さらに起動時間短縮のための検討を行い、詳細設計を実施し、製作および建設を行った。プラントの系統図を Fig. 1 に、写真を Fig. 2 に示す。また、プラントの仕様を Table 1 に示す。

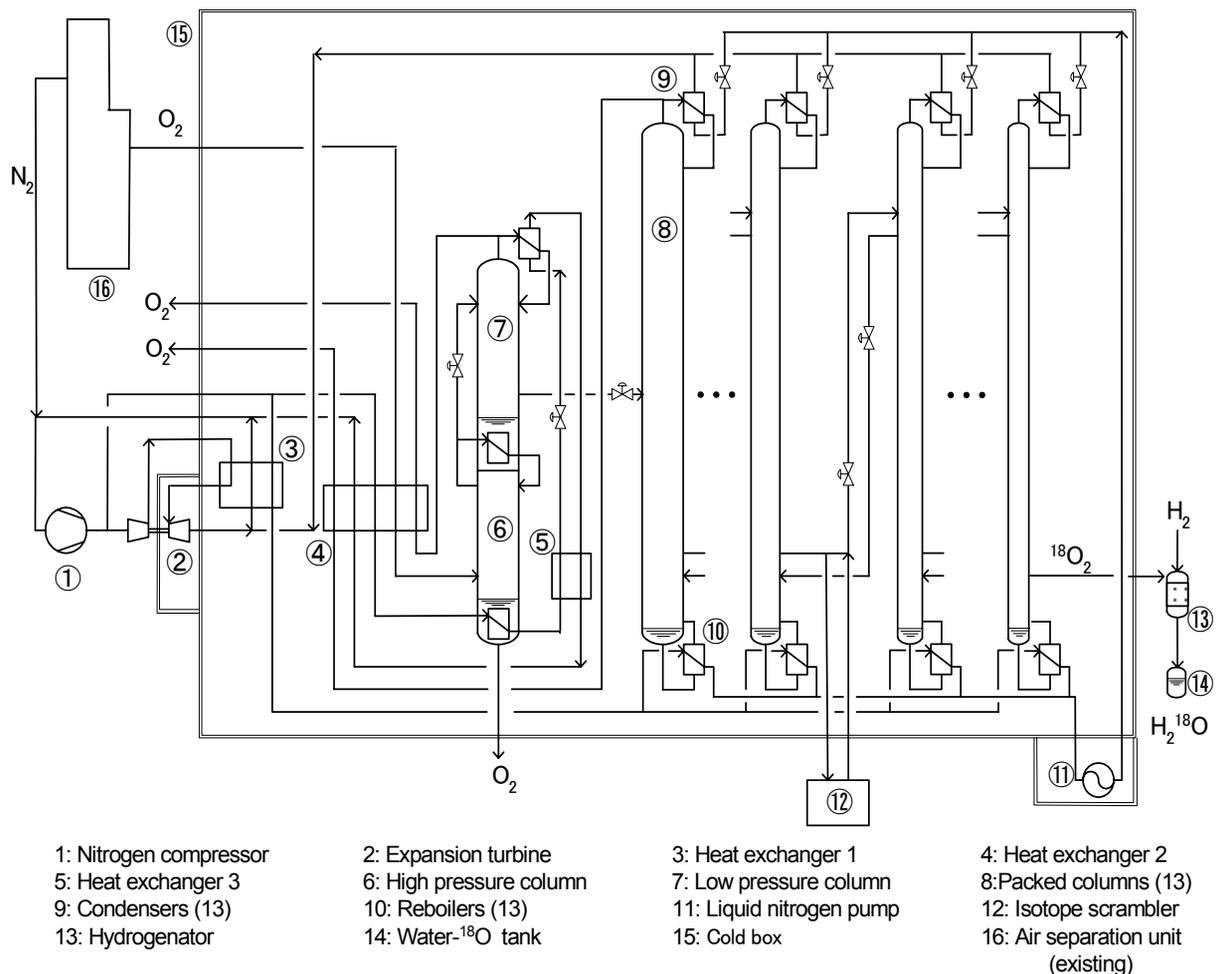


Fig. 1 Flowsheet of oxygen-18 separation unit.



Fig. 2 Oxygen-18 separation unit (right) and existing air separation unit (left).

Table 1 Specification of oxygen-18 separation unit.

Product	Water- ¹⁸ O
Quantity	100 kg/year
Isotopic purity	¹⁸ O ≥ 97 atom%
Start-up time	180 days
Dimension	L7 × W7 × H70m
Insulation	Pearlite
Number of distillation columns	2 + 13

プラントは、ユーティリティや運転管理の理由から、千葉サンソセンター五井工場に設置した。

酸素ガスから、超高純度酸素塔で不純物を除去し超高純度酸素を製造した後、同位体蒸留部で¹⁸Oを濃縮し、最終塔から製品となる97 atom%以上の¹⁸O₂ガスを抜き出し、それに水素ガスを反応させてWater-¹⁸Oとする。

3. プラントの構成機器

3.1 窒素循環系統 (窒素圧縮機, 膨張タービン, 液体窒素ポンプ)

蒸留塔のリボイラの熱源に窒素ガスが、コンデンサの寒冷源に液体窒素が使用される。系内の窒素を循環するために窒素圧縮機と液体窒素ポンプが用意されている。また、装置を低温に維持するのに必要な寒冷の発生には膨張タービンが使用される。

3.2 超高純度酸素塔

超高純度酸素塔は棚段式蒸留塔で、高压塔と低压塔

からなる複式蒸留塔である。

深冷空気分離装置で生産された酸素ガスが高压塔にフィードされ炭化水素類が除去され、低压塔ではアルゴンが除去され超高純度酸素が製造される。超高純度酸素の純度は99.999999%以上である。

3.3 酸素同位体蒸留塔

酸素同位体蒸留において、1本の蒸留塔で¹⁸Oを濃縮するには非常に長い蒸留塔が必要であり、建設する上で現実的でない。このため多数の蒸留塔を用意し、蒸留塔の塔頂と塔底を接続する必要がある。多塔をカスケードに接続することで蒸留塔の塔径を徐々に細くすることが可能となり、ホールドアップ量を小さくすることができる。さらに多塔で構成することにより、装置停止の際に起きる同位体の混合を細かく分割することができ、停止前の状態へ復帰するまでの時間を短くすることができる。

酸素同位体蒸留塔は、規則充填物が充填された蒸留塔 (以下、規則充填塔) と不規則充填物が充填された蒸留塔 (以下、不規則充填塔) からなる。各塔はカスケード接続配管で接続される。

同位体蒸留塔の塔頂にコンデンサを設置することで各塔の塔頂の圧力をそろえ、後段の蒸留塔の圧力が上昇しないようになっている。リボイラの熱源となる窒素ガスの圧力を低くするためと、塔の圧力が上昇すると酸素同位体間の蒸気圧比が小さくなり分離しにくくなるためである。

3.3.1 規則充填塔

規則充填物は、当社で深冷空気分離装置に使用しているものを使用することとし、深冷空気分離装置ですでに得られている分離性能や圧力損失といったエンジニアリングデータから塔径と充填高さを決定し設計を行った。

3.3.2 不規則充填塔

不規則充填塔は、規則充填塔が適用できない細い塔径の蒸留塔に適用された。充填物は実験で使用した不規則充填物を使用することとし、実験で得られたデータから塔径と充填高さを決定した。

3.3.3 カスケード接続配管

カスケード接続配管は、圧縮機を使用せずにカスケード接続ができるように設計した。Fig. 3にカスケード接続の概要を示す。

図に示すように、蒸留塔は塔頂より塔底の方が圧力が高いので、その圧力差を利用して次の塔へフィードガスを送ることができる。

これに対して、前塔への戻りについては塔頂の圧力が塔底の圧力より低いいため、このままつないでも逆流

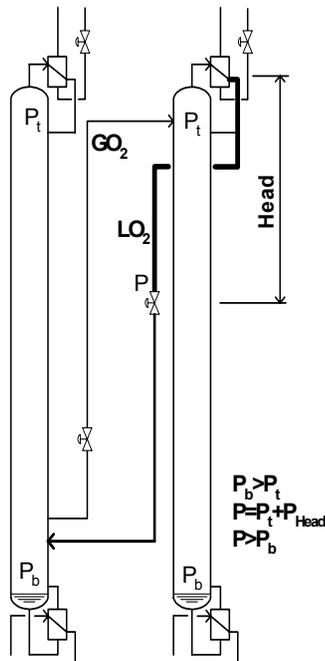


Fig. 3 Cascade connection.

してしまい前塔に戻ることができない。これを解決するため、戻り配管に塔頂のコンデンサで液化した液体酸素を貯め、液ヘッドにより圧力を発生させ前塔に戻すことにした。

Fig. 4にコールドボックス内のカスケード接続部の写真を示す。

この液ヘッドの高さについてもあまり高すぎると液ホールドアップが大きくなり、起動時間が長くなるので管径や液ヘッドの高さについて実験と計算の結果により設計した。

接続配管の蒸留塔への接続位置については、塔へフィードされるガスと液がよく混合されるよう設計した。

3.4 リボイラ／コンデンサ

リボイラおよびコンデンサは深冷空気分離装置と同



Fig. 4 Cascade connection (inside of the cold box).

じく、プレートフィン式熱交換器を使用している。

リボイラについては、液体ホールドアップを低減するため、安定した運転が可能な範囲で液体量が少ない熱交換器設計およびその周辺の配管設計を行った。

3.5 同位体スクランブラ

同位体スクランブラは濃縮された $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ から $^{18}\text{O}_2$ を製造する装置である。

$^{18}\text{O}_2$ をなるべく効率よく生産するため、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度のピークとなる位置で同位体スクランブラに導入可能なよう、蒸留塔から同位体スクランブラへの接続配管を起動運転期間中に変更できるようにした。

3.6 水素化反応装置

水素化反応装置は $^{18}\text{O}_2$ ガスと超高純度水素ガスを反応させてWater- ^{18}O を製造する装置である。水素濃度が危険な濃度とならないようアルゴンガスで希釈している。 $^{18}\text{O}_2$ ガスが貴重なため、未反応の $^{18}\text{O}_2$ ガスがないように水素過剰とし、反応後の水素濃度が一定となるよう水素供給量を自動制御している。

3.7 コールドボックス⁵⁾

コールドボックスは高さ70mとなり、深冷空気分離装置のコールドボックスに比べかなり細長い形状となった。特に風の影響について詳細な検討が行われ、風洞実験によりその安全性を確認した。

コールドボックスは、工場一度組み立てられてから6分割して輸送し、現地再度組み立てられた。

コールドボックス内に設置される蒸留塔の垂直度は、深冷空気分離装置と同じ精度で設計・製作されている。

コールドボックスの断熱方法は、深冷空気分離装置と同じく常圧パーライト方式とした。

3.8 同位体濃度の測定

各塔および製品の同位体濃度は四重極質量分析計を使用して測定した。ロスを最小限とするため、少量のサンプルで測定できるように測定手順を決定した。

酸素の同位体は質量数32から36に現れるが、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{17}\text{O}_2$ が質量数34に重なる。 $^{17}\text{O}_2$ の量が非常に少ないのですべて質量数34は $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ とした。

4. 起動運転

プラントの建設完了後、各機器が正常に動作することを確認したのち、超高純度酸素塔の起動、酸素同位体蒸留塔の超高純度酸素によるパージ、冷却、貯液、全還流を実施した。次にカスケード接続を行って同位体濃縮を行う起動運転を開始した。起動運転中は製品を取り出さず製品濃度まで濃縮する。したがってフィードされた酸素は、塔頂部より放出され、塔内の

同位体濃度が徐々に増加する。

起動運転開始(各塔のカスケード接続が完了)から31日後, 93日後と製品生を産開始した後となる220日後の各塔塔底の同位体濃度をFig. 5に示す。

起動運転中, 数回インターロック作動により装置が停止したが, 大きな影響なく運転を再開した。

この装置停止の際に蒸留塔内の液体ホールドアップを測定したが, その量は計画値とほぼ一致し, 液体ホールドアップの低減が計画どおりにできたことを確認した。

同位体蒸留塔内の炭化水素類の濃縮については, 超高純度酸素塔の出口において設計値で10ppb以下であり, 以降の蒸留塔での濃縮はない設計となっているが, さらに高い安全を考えて, 第1塔の塔底での炭化水素類の濃縮については常時測定を行っている。第13塔についても起動運転中にサンプリングを行った。第1塔, 第13塔ともに炭化水素類は0.1ppm以下であり, 濃縮は確認されなかった。

第13塔の塔底 ^{18}O 濃度が製品濃度に到達したのち, $^{18}\text{O}_2$ ガスの抜き出しを開始し, 水素と反応させてWater- ^{18}O を製造した。第13塔からの抜き出し量は, 仕様の100kg/年相当量とし, 抜き出したガスの同位体濃度の変化を測定して, ^{18}O 濃度が97atom%を下回らないことを確認した。水素と反応させて製造されたWater- ^{18}O についても同位体濃度, 製品量を確認した。

起動運転時間は207日であった。なお, この起動運転時間は途中での装置停止時間を含んでいる。

装置計画の際に行った定常シミュレーションから得られた各塔の濃度と測定値はほぼ一致した。

5. 起動時間とダイナミックシミュレーション

Fig. 6に $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃縮の経過を示す。実線および点線はシミュレーション結果でプロットは測定結果である。

$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度ピークは第13塔に現れた後, 徐々に前方の塔に移っていくことがシミュレーション結果と測定値ともに示されており, シミュレーション結果と測定結果はよく一致することがわかる。

Fig. 7に $^{18}\text{O}_2$ の各塔のシミュレーション結果と測定結果の比較を示す。また, Fig. 8に第13塔のシミュレーション結果と測定結果の比較を示す。シミュレーション結果と測定結果はよく一致することがわかる。

以上のことから, 起動運転時間は, 途中の装置停止を除くと仕様の180日をほぼ達成したと考えられる。

また, 他の微量成分である $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ や $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ についてもシミュレーション結果と測定結果が一致することも確認した。今回の同位体濃縮において時間に対する

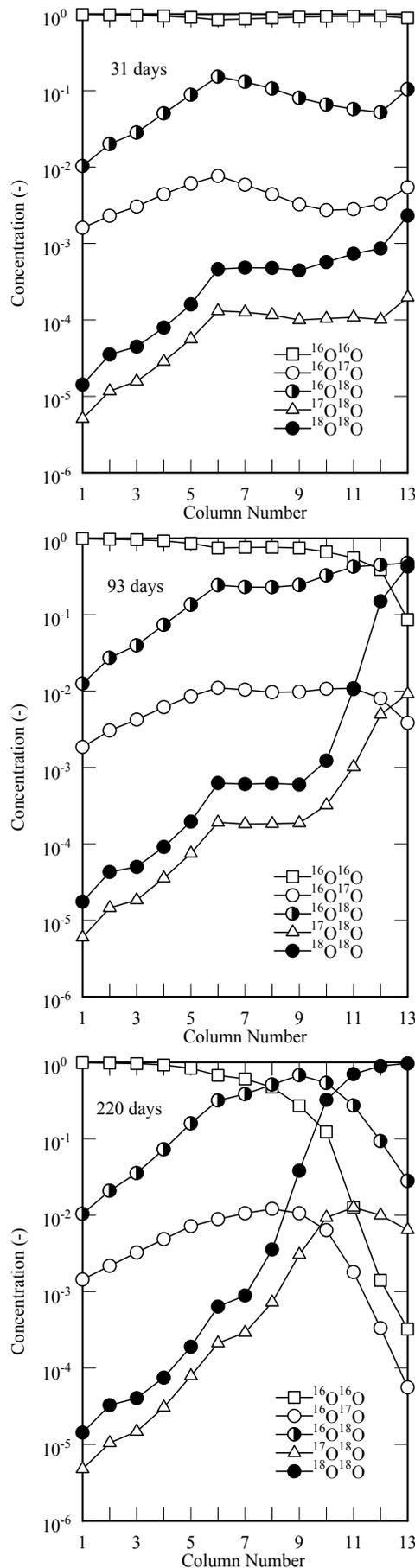


Fig. 5 Oxygen isotope concentration in each column.

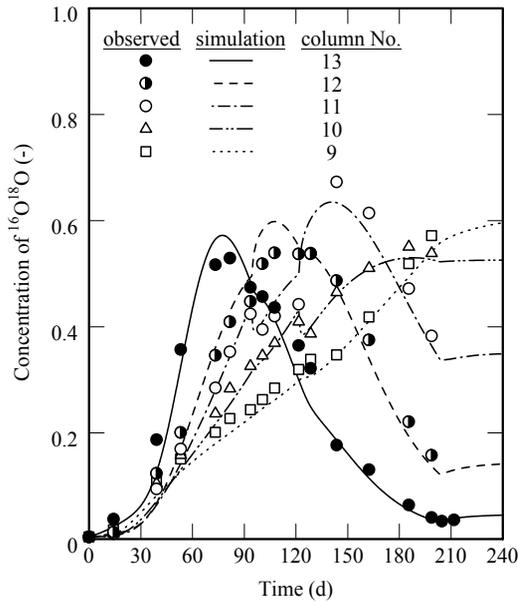


Fig. 6 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ concentration in each column vs. time.

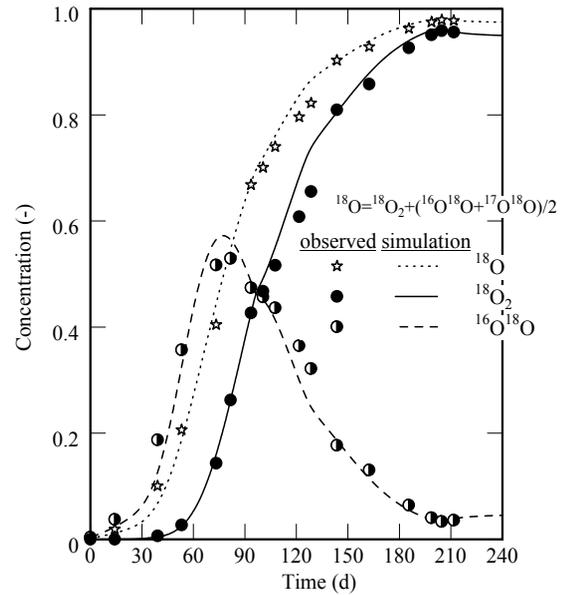


Fig. 8 Oxygen-isotope concentration in column No. 13 vs. time.

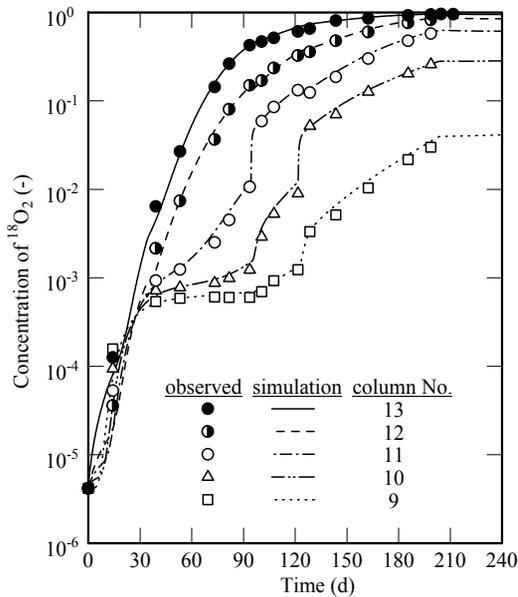


Fig. 7 $^{18}\text{O}_2$ concentration in each column vs. time.

濃度変化のシミュレーションが可能であることが確認された。

起動運転の初期の段階でシミュレーション結果と測定結果が一致し、シミュレータが有効であることがわかったため、シミュレーション結果と測定結果を参照して同位体スクランブラへ導入する塔の選定など、装置の運転条件の最適化を図った。

製品採取開始後についても濃度の変化はシミュレーション結果とほぼ一致しており、今後生産量や運転条件の変更にも対応できる。

6. おわりに

酸素を蒸留して Water- ^{18}O を生産するプラントを開

発し、製品の生産を開始した。同位体濃度および生産量とも仕様を満足することを確認した。

起動運転時間は、途中の装置停止があったが、その影響を除くと、仕様の180日をほぼ達成したと考えられる。

起動運転中の各塔の同位体濃度変化について、開発したダイナミックシミュレータにより予測した結果と測定結果はよく一致した。

ダイナミックシミュレータにより、今後のプラントの運転条件の変更等に役立てることができる。

本開発は独立行政法人科学技術振興機構の委託開発事業として実施された。

謝 辞

本装置開発におきまして、ご指導をいただきました東京工業大学・浅野康一名誉教授に謝意を表します。

また、装置運転におきまして多大なご協力をいただきました株式会社千葉サンソセンター殿に謝意を表します。

参考文献

- 1) 川渕孝一, 山田里奈, 仙田純子. 社会保険旬報. (2136), 6-13 (2002).
- 2) 木原均, 神辺貴史, 林田茂, 川上浩. 大陽日酸技報. (23), 14-19 (2004).
- 3) 山本寛. 原子力化学工学. 日刊工業新聞社, 1976.
- 4) Dostrovsky, I.; Epstein, M. Analytical Chemistry Symposia Series. 693-702 (1982).
- 5) 石川孝則, 岡村信宏, 市川泰司, 浅野道. 大陽日酸技報. (23), 26-30 (2004).