



CF₄蒸留法による炭素-13 同位体濃縮プロセス

Carbon-13 isotope enrichment process by CF₄ distillation

櫻井 勇斗*

SAKURAI Hayato

五十嵐 健大*

IGARASHI Takehiro

神邊 貴史**

KAMBE Takashi

1. はじめに

炭素安定同位体 ¹³C は、自然界に 1%程度存在し、胃がんなどの原因となる *Helicobacter pylori* の非侵襲的検査法である尿素呼気検査の診断薬原料として利用されている¹⁾。検査の需要はアジア圏で拡大しており、市場規模は数十億円になると言われている。

当社は長年に渡り培ってきた深冷空気分離技術に応用した、世界初の酸素蒸留法による酸素安定同位体の分離技術を開発し、3 基の製造プラントを保有している^{2,3,4)}。当社は国内最大の安定同位体サプライヤーであり、自社で製造する同位体核種の拡充を図るために、この技術を ¹³C 分離に適用した製造プラントの検討を行った。

¹³C の分離方法で既に実用化されているものの一つに一酸化炭素蒸留法（以下、CO 蒸留法）がある。ただし、CO は可燃性・毒性があり、安全対策や法対応のため設備コストが大きくなる。そこで、不活性ガスによる ¹³C の分離方法として、四フッ化炭素蒸留法（以下、CF₄ 蒸留法）を検討した。

本報では、¹³C 分離性能評価のための CF₄ 蒸留試験を実施し、濃縮プロセスの設計を行ったので報告する。

2. 炭素同位体 ¹³C 蒸留分離技術

¹³C 分離方法には、CO 蒸留法の他に過去に実用化されたものにメタン蒸留法（以下、CH₄ 蒸留法）がある（Table 1）。

CO 蒸留法は他の蒸留法と比較して分離係数が大きいというメリットがあるが、可燃性・毒性といったデメリットがある。CH₄ 蒸留法については毒性はないが、可燃性ガスであるため同様の安全対策が必要となる。一方で CF₄ 蒸留法の場合、CF₄ が不活性なガスであり、他の方法と比較して安全性が高いプラントを低コストで実現可能と考えられる。しかし、分離係数のデータが乏しく、CF₄ 90 K 下での実験

データのみ入手可能であったため、実運転圧力下における蒸留試験を実施し、分離係数を取得した。

Table 1 Comparison of ¹³C separation method by isotope distillation

| Material | CO | CH ₄ | CF ₄ |
|------------------------|---|--|---|
| Standard boiling point | 82 K | 112 K | 145 K |
| Separation factor | 1.0068 at 82 K ⁵⁾ (¹² C ¹⁶ O- ¹³ C ¹⁶ O) | 1.0028 at 118 K ⁶⁾ (¹² CH ₄ - ¹³ CH ₄) | 1.0045 at 90 K ⁷⁾ (¹³ CF ₄ - ¹² CF ₄) |
| Handling | Flammable Toxic | Flammable | Inert |
| *GWP | - | 25 | 7,390 |

*GWP: Global Warming Potential

3. 蒸留試験

蒸留試験は当社保有の蒸留試験設備にて行った。真空断熱容器内に蒸留塔・リボイラ・コンデンサを有する設備でありフロー図を Fig. 1 に示す。原料は大陽日酸 JFP 社製高純度 CF₄ ガスを用いた。CF₄ をコンデンサで液化させリボイラに貯留後、塔頂圧力を 20 kPaG に設定して全還流運転を行った。リボイラ熱源には電気ヒータ、コンデンサ寒冷源には液化窒素を使用した。塔頂と塔底の ¹³C 濃度が一定となるまで、実験開始後 6~12 時間の間隔で塔頂と塔底からガスサンプリングを行い、質量分析計により同位体組成を測定した。

Figure 2 に実験で得られた ¹³CF₄ の塔底と塔頂の濃度変化を示す。時間 0 h におけるプロットは事前に質量分析計により高純度 CF₄ ガスの同位体組成を測定した結果である。塔内の濃度分布は凡そ 24 時間で定常状態に達し、塔頂の ¹³CF₄ 濃度は 1.0~1.1%と

* 技術開発ユニット つくば開発センター 深冷分離開発部 SI 開発課

** 技術開発ユニット つくば開発センター

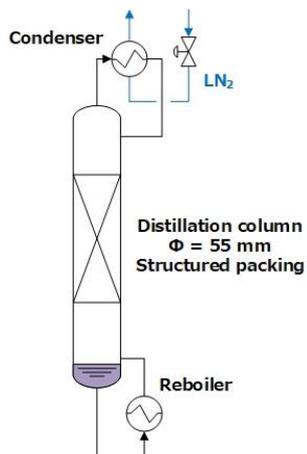


Fig. 1 Flowsheet of CF₄ distillation test

なった。使用した規則充填物の空気系における理論段相当高さの実績をもとに計算上の分離係数を算出したところ、 $\alpha(^{13}\text{CF}_4/^{12}\text{CF}_4) = 1.0047$ であった。COの分離係数より小さいものの、十分に分離可能な値と判断し、上記結果をもとにCF₄同位体2成分系蒸留計算プログラムを構築した。

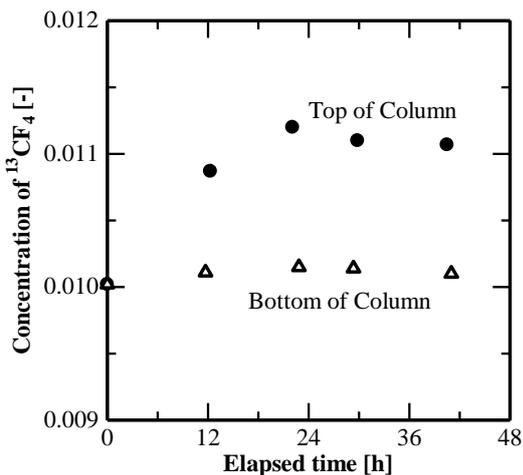


Fig. 2 Transition of ¹³CF₄ enrichment

4. プロセスの基本設計

4.1 プロセス計算

CF₄同位体2成分系蒸留計算プログラムを用いて¹³C濃縮プロセスを検討した。原料CF₄ガス流量を4 Nm³/h、製品仕様は同位体濃度>99 atom%¹³C・生産量200 kg/y¹³Cとした。製品同位体濃度は一般流通している¹³C製品と同様の仕様である。蒸留塔1本あたりの高さは、酸素安定同位体製造プラントの実績をもとに決定した。

同位体蒸留分離プラントにおいて、濃縮対象の同位体天然存在比が小さい場合、原料フィードの量とほぼ同量の排ガスが発生する。Table 1に示した通りCF₄はGWP値の大きなガスであり、排出は好ましく

ない。そのため、原料フィード量を小さくするために回収部を設け、¹³C収率90%のプロセスとした。仮に回収部を設けずに¹³C収率30%のプロセスとした場合には原料・排ガス量はいずれも約3倍になる。

計算の結果、回収部と濃縮部合計で蒸留塔17本からなる蒸留プロセスとなった。Figure 3に蒸留塔内の同位体組成分布を示す。高収率プロセスとしているため、第1塔の¹²CF₄濃度は約99.9%となっている。必要に応じて、小塔径の蒸留塔を追加することで¹²C製品(¹²C>99.998%)の製造も可能である。

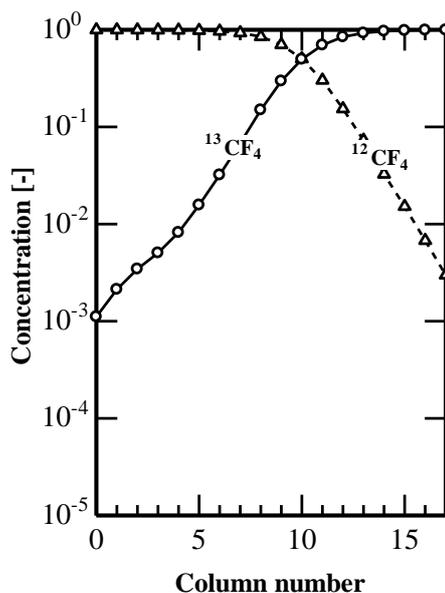


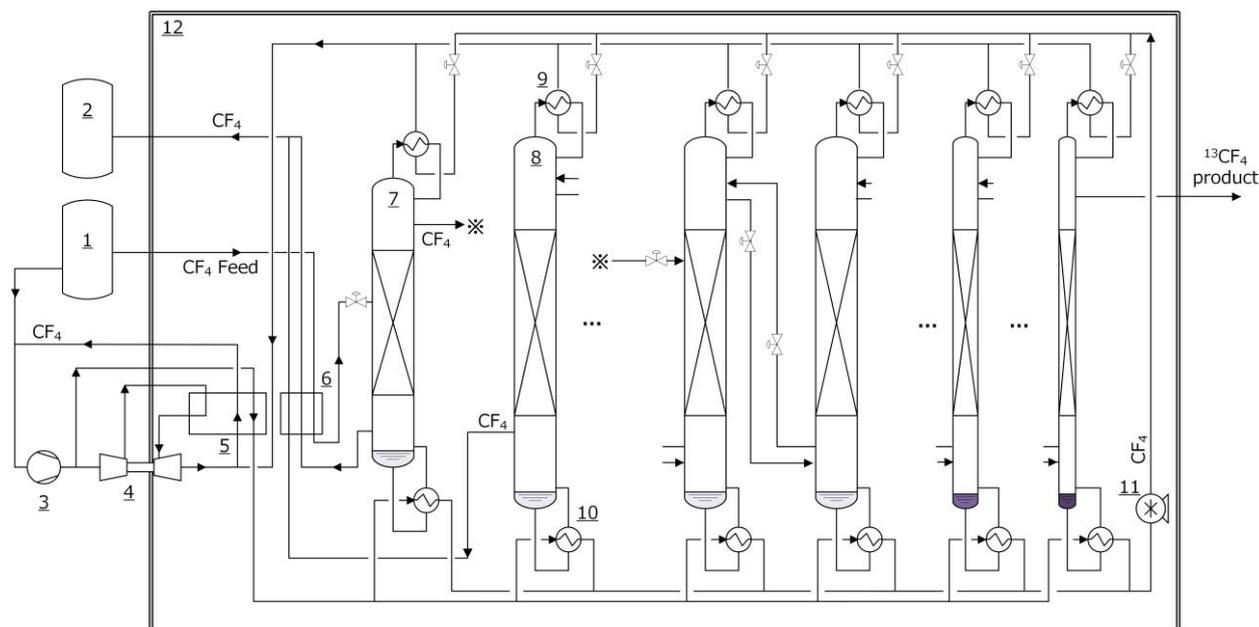
Fig. 3 Concentration profile of isotopic carbon tetrafluoride

4.2 プロセス仕様

上記の基本設計に基づき検討したCF₄蒸留による¹³C製造プラントフローの一例をFig.4に示す。基本的な構成は、酸素安定同位体製造プラントと同様である³⁾。異なる点として、N₂とCF₄の沸点が大きく異なるため、循環系統の流体をN₂ではなくCF₄としている。この循環系統はリークタイトな圧縮機を選定する必要がある。また、超高純度CF₄蒸留塔は供給ガス純度に応じた設計を要する。なお、製品形態は¹³CF₄ガスとなるが、ガス種を変換する設備の導入により、例えば、現状の¹³Cの主要な供給形態である¹³COガスでの提供も可能である。

4.3 プロセスのポイント

本プロセスの実現にあたり、同位体製造プラントから排出される排CF₄ガスを大気に放出しないことが必要である。既に述べたようにCF₄のGWP値が大きいためである。この排CF₄ガスは同位体組成が天然存在比と異なるものの、超高純度のCF₄ガスで



- | | | |
|--|--|--|
| 1 : CF ₄ feed tank | 2 : CF ₄ reserver tank | 3 : CF ₄ recycle compressor |
| 4 : Expantion turbine | 5 : Heat exchanger 1 | 6 : Heat exchanger 2 |
| 7 : Ultra pure CF ₄ distillation column | 8 : CF ₄ isotope distillation columns | 9 : Condensers |
| 10 : Reboilers | 11 : Liquid CF ₄ pump | 12 : Cold box |

Fig. 4 Flowsheet of CF₄ isotope distillation unit

あり、半導体産業向けの利用が可能と考えられる。例えば、既存の CF₄ 製造設備に隣接する形で本プラントを設置することが考えられる (Fig.4 では一例として CF₄ ガスの供給源と回収先をいずれもタンクとして図示)。その場合、既設備から供給される CF₄ ガスを原料として精製・同位体濃縮し、排ガスは純度が高められた状態で製造設備側に返送する形態を取ることができる。また、もう一つの CF₄ ガスを排出しない方策として、運転コストの増加が伴うが、CF₄ ガスをリサイクルする方法がある。排 CF₄ ガスは ¹³C 濃度が低下しているため、そのまま再度フィードすることはできないが、別のカーボンソースと同位体交換反応をさせることで CF₄ ガス中の ¹³C 濃度を天然存在比と同程度に戻すことで再度原料としての利用が可能となる。上記の方法は開発を実施し特許出願中である⁸⁾。

5. おわりに

CF₄ 蒸留法による炭素安定同位体 ¹³C 濃縮プロセスを考案し検討した⁹⁾。CF₄ 蒸留試験を実施し、取得したデータより CF₄ 同位体の分離係数を算出した。この結果をもとに蒸留プロセス計算を実施し、商業装置規模の安全性の高い ¹³C 濃縮プロセスの基本設計を完了した。

当社は国内最大の安定同位体メーカーであり、取り扱う同位体核種のラインナップ拡充及びより安価な安定同位体の供給実現に向けて取り組んでいる。今後も本報で紹介したような新たな同位体分離プロセスの開発を進める所存である。

参考文献

- 加藤智恵子, 杉山敏郎, *Helicobacter pylori* の感染診断と除菌判定, 日消誌, 2015, 112, 994-999.
- 木原均, 神辺貴史, 林田茂, 川上浩. 酸素同位体 ¹⁸O 分離装置-プロセスの開発-. 大陽日酸技報, 2004, 23, p14-19.
- 神辺貴史, 木原均, 林田茂, 川上浩. 酸素同位体 ¹⁸O 分離装置-商業化実証装置の開発-. 大陽日酸技報, 2004, 23, p20-25.
- 石井政輝, 木原均. PET ガン診断薬原料「水-¹⁸O」製造プラント 3 号機. 大陽日酸技報, 2016, 35, p13-14.
- T. F. Johns In: *Proc. Int. Symp. Isotope Separation*, Amsterdam, North-Holland Pub. Co., 1958, 74.
- K. Haga, H. Soh, In: *5th Int. Symp. on the Synthesis and Application of Isotopes and isotopically labelled compounds.*, Strasbourg, France, June 20-24, 1994, PA 026, 144.
- V. I. Ustinov, M. V. Petropavlov: Isotope effect in the vapour pressure of Carbon Tetrafluoride, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1973, 47(12), p1697-1699.
- 大陽日酸株式会社, 安定同位体濃縮装置及び安定同位体の濃縮方法, 特開 2022-100535 (出願中)
- 大陽日酸株式会社, 炭素安定同位体濃縮方法, 特開 2022-038037