

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 1 部門第 2 区分

【発行日】平成25年11月7日(2013.11.7)

【公表番号】特表2011-508642(P2011-508642A)

【公表日】平成23年3月17日(2011.3.17)

【年通号数】公開・登録公報2011-011

【出願番号】特願2010-541035(P2010-541035)

【国際特許分類】

A 6 1 M 16/10 (2006.01)

B 0 1 J 20/20 (2006.01)

B 0 1 J 20/18 (2006.01)

B 0 1 D 53/04 (2006.01)

【F I】

A 6 1 M 16/10 Z

B 0 1 J 20/20 B

B 0 1 J 20/18 B

B 0 1 D 53/04 E

【誤訳訂正書】

【提出日】平成25年9月19日(2013.9.19)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水蒸気をキャリアとして使用して呼気から吸入麻酔剤のためのハロゲン化炭化水素を回収するにあたり、ハロゲン化炭化水素は呼気から除去され、収着フィルターで貯蔵され、再度放出される方法において、前記収着フィルターは、第 1 の収着剤として疎水性モレキュラーシーブ炭を有する第 1 の収着剤床及び第 2 の収着剤として疎水性ゼオライトを有する第 2 の収着剤床から構成され、前記第 1 の収着剤床は前記第 2 の収着剤床の前に空間的に連続して接続しており、その際水蒸気と混合した呼気又は水蒸気は常圧で 90 ～ 100 のガス温度を有することを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記疎水性モレキュラーシーブ炭が 1000 ～ 1400 m<sup>2</sup>/g の内部表面積及び平均孔径 0.5 ～ 1 nm を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記疎水性ゼオライトが 800 ～ 1000 m<sup>2</sup>/g の内部表面積及び平均孔径 0.6 ～ 0.8 nm を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

ゼオライトがフォージャサイトタイプであり、かつ水吸収能 2 質量%未満を有することを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

さらに収着剤の再生を行い、収着剤の再生のための温度を圧力低下により低下させることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

再生の際に、呼気の速度が 0.2 ～ 0.3 m/s であり、流下断面に対して水蒸気速度が 0.4 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>h) までであることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

## 【請求項 7】

第 1 の収着剤として疎水性モレキュラーシーブ炭を有する第 1 の収着剤床及び第 2 の収着剤として疎水性ゼオライトを有する第 2 の収着剤床から構成され、前記第 1 の収着剤床は前記第 2 の収着剤床の前に空間的に連続して接続していることを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法の実施のための収着フィルター。

## 【請求項 8】

両方の収着剤の負荷比及び量比がその破過のための相応する時間に対してそれぞれのフィルター床により調整されていることを特徴とする請求項 7 記載の収着フィルター。

## 【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】ハロゲン化炭化水素の回収方法

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化炭化水素、特に吸入麻酔剤の回収のための方法及びこのためのフィルターに関する。

【0002】

技術水準

収着プロセスはしばしばガスの分離、精製及び乾燥のために適用される。低沸性ハロゲン化炭化水素（HKW）で負荷された排気のためにはこの場合に、環境学的な要請が課せられている要求が存在する。

【0003】

しばしば医薬実務上使用される容易に蒸発可能な麻酔剤、例えばエンフルラン、イソフルラン、セボフルラン及びデスフルランは、フッ素及び塩素で置換された炭化水素又はエーテルであり、これは通常は麻酔処理の間又は後に完全に周囲に放出され、患者、例えば医学的 personnel を害する可能性がある。更にこれは「オゾンホール」又は「温室効果」に寄与する。EU の加盟国に対する評価は、1995 年単独で約 700 t の吸入麻酔剤での環境の負荷が生じたことを明らかにする。この量は、0.25% の二酸化炭素での周囲の更なる負荷に相当する [Zeitschr. Anaesthesiologie u. Intensivmed. 6 (39), 301-306, 1998]。生産的加工でもまた同様に HKW の排気からの、特に吸入麻酔剤で負荷した患者呼気からの回収でも、収着フィルターの経済的に有利な態様及びこれに属する方法を獲得することに努めようという関心が存在する。

【0004】

一段階フィルター配置

比較的作用のある活性炭は既にプロセスガス又は排気の精製のために適する（DE 37 13 346、DE 39 35 094 及び DE 40 03 668）。最適な再生能と関連した高い収着能力のための前提はこのために既に刊行物 DD 239 947、DE 36 28 858 及び DE 37 31 688 中に説明されている。HKW の回収は、高温及び低圧での脱着により高い回収度でもって行うことができる。しかしながら熱処理の結果において収着剤の構造的損傷もまた同様に HKW のハロゲン化含有分解生成物の形成も生じる。

【0005】

DE 37 13 346 及び DE 195 49 271、DE 42 33 577 には、ゼオライトを使用する HKW の除去が記載されている。吸入麻酔剤の収着のためにはゼオライトは高い熱安定性及び毒性生成物の形成に関する少ない触媒活性を有する。最近ではアルミニウムが少ない及び脱アルミ化したゼオライトを収着剤として使用している（DE 195 32 500）。

【0006】

公知法によれば、活性炭フィルター及びゼオライトフィルターに対する吸入麻酔剤の分離及び回収後に更なる随伴ガスは単に後燃焼されていた（DE 42 08 521）。したがって、フィルターから回収可能な作用物質が不可逆的に除去される。幅広い孔スペクトルを有する活性炭中ではこの狭い孔中に H K W がこれに対して持続的に吸着される。吸入麻酔剤の回収の際（DE 43 08 940 及び DE 195 49 271）には高い収着温度が医学的に憂慮すべき作用をする副生成物を導く。

#### 【 0 0 0 7 】

H K W の回収のためには狭い孔分布を有する疎水性ゼオライト性モレキュラーシーブが使用される（EP 0 284 227）。この脱着は 1 5 0 未満で行われる。吸入麻酔剤は凝縮され、再度獲得される。ここでは分解生成物はまだなお排除されることができない。

#### 【 0 0 0 8 】

既に有利であるのは収着剤としてこの方法に適合させた脱アルミ化したゼオライトを使用することである（DE 197 49 963）。この収着された H K W は加熱により脱着され、凝縮され、再度獲得される。この麻酔剤の高蒸気圧のために、この凝縮は 2 ～ 8 の範囲内で行わなくてはならない。イソフルランの脱着は真空下（約 1 0 m b a r ）及び同時の約 1 0 0 ～ 1 6 0 への加熱により行われる。この最大の脱着温度はこれにより、活性炭のためのものに比較して約 6 0 だけより低い。デスフルランは 9 0 ～ 1 3 0 の間で脱着する。

#### 【 0 0 0 9 】

DE 101 18 768 には、フィルターカートリッジのために水蒸気キャリアを用いた配慮した再生が記載される。改変及び / 又は脱アルミ化されたゼオライトは 2 質量 % 未満の少ない水吸収でもって収着剤及び収着物の配慮した脱着温度の低下を引き起こす。有利には常圧での飽和蒸気温度が 1 0 0 に調整される。このガスの凝縮は、層状に前もって分離された液状混合物の発生を生じる。この相対的により軽い水層は蒸発過程に返送され、この一方でこの吸入麻酔剤のより重い層は後精製される。しかしながら、可能な分解生成物は水層中で濃縮する。

#### 【 0 0 1 0 】

ゼオライトを有する従来のフィルター配置は吸着及び脱着に関して吸入麻酔剤とは異なるそのパラメーターの特性を有し、これは流のための条件及び温度に本質的に依存する。時間的な遅れ無しに（ヒステリシス）再生の際のプロセス実施の容易化を達成するためには、例えばフィルターカートリッジのために様々なエネルギー供給が引き起こされ、その際このカートリッジの内部からは吸着された麻酔剤が狙いを定めて再度放出されることができる（EP 0 611 174、EP 1 222 940）。組み合わせにおける、異なって作用する収着剤はまだ使用されていない。呼吸ガスのためのフィルターエレメント（Filtereinsatz）の特別に形成された態様もまた、充填材をより高い流速でも同程度に消費し（DE 36 12 924）、かつ局所的な破過をフィルター層を通じて回避するために通常のことである。

#### 【 0 0 1 1 】

その作用が複雑なフィルターシステムは見通しがきかず、その時間的な経過のためには最良値の可能な算出が作業の経験上の長期かつ経験的な利益にのみ基づいて可能になる。問題なのは、特に複数の収着床中の配置であり、その際特に医学技術において取り扱われるフィルターにより、正確に決定可能な時間と共に破過曲線の急な特性を有するものであることである。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 多段階フィルター配置

ガス流の精製での収着床の負荷度を高める試験は不足していない。DE 43 19 327 では、粗ガス流を相次いで 2 個の収着床を通じて導通させる。プロセスの終了後にこの最初の収着床を再生し、流方向を反転させ、これにより第 2 の床を最初に貫流させる。しかしながらこの場合に手間をかけて、消費された収着剤を新規に再生したものにより交換する。

#### 【 0 0 1 3 】

DE 198 26 684 によればガス混合物をより高圧で収着剤と接触させ、この場合にこの混

合物の成分を第1の作業段階で有利には収着させ、第2の段階で減圧下で脱着させる。両方の領域は相互に分離されており、このため収着された成分のみが第2の領域中に移行する。低沸性ガス成分の精留と圧力交換吸着 (Druckwechseladsorption) とを組み合わせる。このための機械的な装置は複雑に構成されていて、単純なフィルター配置に関する要求に適合しない。

#### 【0014】

改善が収着的分離において物理的相違点により、例えば孔径における相違点により、及び、収着床での変更によってですら可能になることも技術水準である。等しくないガス成分では、例えばこれはDE 197 06 806において笑気及び麻酔剤蒸気の混合物含分を形成するが、この選択的分離は様々な種類のモレキュラーシープ種類により行われることができる。これは相互に混合して使用されるか又は2個の相互に異なる収着床中にまとめられることができる。この場合にこれは異なる孔径を有し、これは収着プロセスの時間的に異なる経過をも生じることができる。孔径のそれぞれ異なる領域0.8~1 nm及び0.3~0.5 nmを有する2種のモルシープ領域が予定され、これは空間的に相次いで貫流される。つまり、両方のガスのために良好な吸着特性が必要とされ、しかしながらこれは純粹に立体的かつしたがって静的な影響を基礎として収着平衡の調整の際に可能にされる。キャリアガス又はキャリア蒸気を使用した回収はまだなお考慮されていない。特に、ゼオライト性モレキュラーシープで存在するものよりもより高い収着能では、例えばモレキュラーシープ炭 (Molekularsiebkohle) では特別に動的な影響が生じ、これは収着特性もまた同様に再生による麻酔剤の回収も水蒸気により更に改善することは、含まれていない。

#### 【0015】

HKWフィルターに対するプロセス実施：

これまでのフィルター配置においてはこのプロセス実施は実質的に巨視的に確認できる条件により、例えば幾何学パラメーター及び運転パラメーターにより相当支配される。これに対して収着による物質分離での分離度は微視的パラメーターにより決定されることが必要である。収着剤の空間的格子構造における分子大きさの点での相違は、静的シープ作用並びに格子貫通 (Gitterdurchtritt) の場合の遮断を条件付ける。これとは異なり、この分離過程の時間的な経過は属するフィルター中で、複雑化しかつ動的に作用する運動により顕著な非理想性 (Nichtidealitaet) でもって規定される。

#### 【0016】

収着的な物質分離の改善はプロセス実施の変更により予定されることができる。モノグラフィー、"Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung" Sontheimer, Frick, Fettig, Hoerner, Hubele及びZimmer著、DVGW Forschungsstelle am EnglerBunte Institut der TH Karlsruhe, カールスルーエ、1985においては少なくとも2段階の運転様式が直流において相次いで配置された収着床のために提案され、その算出は第1の又は更なる収着床後の終濃度の可能な限り最良な値に導き、そして所定の全質量での複数の収着床での同じ種類の収着剤の質量の有利な分布を可能にする。この認識は調節された収着平衡に基づき、HKWのためのフィルター配置に転用される。吸入麻酔剤の収着に適した炭モレキュラーシープはしばしばゼオライトよりもより高い負荷を有することが特に公知であった。しかしながら炭モレキュラーシープはゼオライトとは対照的に、このフィルターの能力を十分に利用しない場合には、破過挙動によって不利となる傾向にある。活性炭での脱着曲線は好ましくないことにフラットになるが、その収着能は有利なことにより高くなる。

#### 【0017】

ゼオライトはハロゲン化炭化水素のために既に高い負荷値を有する。しかしながら活性炭は低い脱着温度でより高い物質変換率を示し、この排気はより良好に精製できる。

#### 【0018】

フィルター配置での破過時間の測定の際に破過曲線からは、ゼオライトを有するフィルターの脱着では破過のより短い時間がこの曲線の急な経過で調整されることが明らかになる。これに対してモレキュラーシープ炭の使用下ではより長い破過時間が破過曲線の平坦な経過の際に観察される。この個々の、静的なまた同様に動的な影響の大きさは、HKW

のためのフィルター及び吸入麻酔剤では相互に分離することが極めて困難であり、したがってほとんど相互に独立して検査されることができない。したがって、最適化無しに異なる有効性の収着剤の使用の個々の利点を利用することは困難である。したがって、フィルター配置の少なくとも2の収着剤床の目的に応じた共通の接続 (Verschaltung) を定めることが切迫した関心事である。

【0019】

疎水性ゼオライトと活性炭との組み合わせが吸入麻酔剤のためのフィルターの少なくとも2の収着床における含分の最良値の算出に目的に適っていることはいまだ見出されていない。

【0020】

本発明の課題

技術水準に記載の欠点を取り除くことができる方法を開発することが課題である。

【0021】

特異的解決策の特徴：

この課題は特許請求の範囲の特徴部により解決される。本発明により2段階のフィルター配置のために、様々に収着可能な物質量の空間的に分離された収着が時間的な影響により基礎付けられる方法が提供される。

【0022】

これにより、疎水性モレキュラーシーブ炭を有する第1の収着床が疎水性ゼオライトを有する第2の収着床の前に列になって（相前後して）接続されることが達成される。両者はそれぞれ1のプロセス段階を提示し、収着的に空間的に相次いで貫流される。両者の工程は共通するスループットパラメーターを、キャリアガス、特に空気のためにまた同様に再生の場合再生剤、水蒸気のために有する。このプロセスの大きさは当然、ガス圧に及び温度に並びにキャリアガスのガス量流に依存する。このフィルター配置は製造装置又はガス精製装置において連続的に作用するか、又は、再生可能かつ目的に適って脱気可能なフィルターカートリッジとしても構成されていることができる。キャリアガスからの収着、特にキャリアガス中への脱着が、そして飽和蒸気を用いる蒸留が相互に組み合わせられる。この場合に常圧下でこの温度は再生のために10℃にまで低下し、並びに、この収着剤は収着物と同様に熱的に配慮される。真空印加のための圧力低下により再生のための温度を付加的に減少させることが可能である。相次ぐ段階の貫流の際の呼気の速度は0.2～0.3 m/sであり、この流下断面に対する蒸気速度は再生の場合に0.4 m<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> h) までであり、この場合にこの破過曲線を取りたてて変形することはない。炭フィルター床の不利な破過曲線は、フィルター配置中の更なるゼオライト床により有利に変換される。

【0023】

有利には800～1000 m<sup>2</sup> / gの内部表面積を有し、約0.8 nmの平均孔径を有するゼオライトが使用される。特に有利には脱アルミ化されたゼオライト及びフォージャサイトタイプのものの使用である。モレキュラーシーブ炭としては有利には1000～1400 m<sup>2</sup> / gの内部表面積及び0.5～1 nmの平均孔径を有する物質が考慮される。

【0024】

本発明は2つの表を有する実施例に基づきより詳細に説明され、この場合に本発明は実施例に限定されることはない。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】唯一属する図は以下のことを示す：2個の収着床を有するフィルター配置及び特徴的な破過曲線及びこれに属する最適化手順：

【数 1】

最適化：

$$m_T = m_1 + m_2 = \frac{V_1}{q_1} \int_0^\infty [c_0 - c_1(t)] dt + \frac{V_2}{q_2} \int_0^\infty [c_1(t) - c_2(t)] dt$$

$$\frac{dm_T}{dc_1} = 0 \dots \Rightarrow \frac{q_1}{q_2} = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \left[ 1 + n_1 \int_0^\infty \left( \frac{c_0}{c_1(t)} - 1 \right) dt \right]$$

$$\dots \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{t_1}{t_2 - t_1} \frac{q_2}{q_1} \int_0^\infty \left( \frac{c_0}{c_1(t)} - 1 \right) dt$$

$$c_2 \rightarrow 0; q_i = K_i c_i^{n_i}; t_i = \frac{V_i}{\dot{V}} \quad i = 1, 2$$

【0026】

実施例

実施例 1：

吸入麻酔剤は 20 - 30 の穏やかな条件下及び常圧下で活性炭床及びゼオライトからなる床を有する組み合わせたフィルターを貫流する。フィルター床上の断面に対する貫流速度は第 1 表により約 0.05 m/s でもって調節され、この結果この両方の段階内にほぼ収着平衡が収着剤及び麻酔剤の間に存在する。

【0027】

第 1 表：2 段階の収着の最適化パラメーター

【表 1】

パラメーター	段階番号	値	大きさ
入口濃度	1	5,0	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	2	1,2	
出口濃度	1	1,2	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	2	0,05	
修正した床体積	1	1,5	l
	2	0,5	
フロイントリッヒ等温式の定数	1	3,0	$\text{mol}^{1-n}\cdot\text{l}^n\cdot\text{kg}^{-1}$
	2	2,0	
フロイントリッヒ等温式の指数	1	0,5	--
	2	0,2	
I収着剤の負荷	1	3,3	$\text{kg}/\text{kg}$ 収着剤
	2	1,9	
収着剤の量	1	1,7	kg
	2	0,3	

## 【0028】

実施例 2：

それぞれ 50 g の収着剤を装入し、セボフルランを用いて貫流させ、これは 28 で空気 1.5 % を含有している。第 2 表によれば、モレキュラーシーブ炭及びゼオライトのために次のものが決定される：

- 最大負荷  $q_{\max}$ ；
- 平均破過時間  $t_B$ 、5 % の破過開始及び 95 % の破過終了の基礎を有する、
- 破過時間のための平均的な時間的半値幅  $t_B$ ；
- このための相対的な時間的半値幅  $t_B / t_B$ ；
- 質量移行区域 (Massenuebergangszone)  $MTZ = 2 \cdot w_B \cdot t_B$ 、床長さ  $Z$  に対する：この場合に流下断面に対する速度  $w_B = 0.2 \text{ m/s}$  である、
- 及び破過曲線の定量的経過。

## 【0029】

第 2 表：モレキュラーシーブ炭及びゼオライトに対する破過曲線の経過

【表 2】

収着剤	タイプ	$q_{\max}$ , kg / kg	$t_B$ , min	$\Delta t_B$ , min	$\Delta t_B / t_B$ , --	MTZ / Z, --	DBK- 経過
モルシーブ炭	タイプ 1	0,35	120	22	0,18	7,2	平坦
	タイプ 2	0,78	270	45	0,17	2,4	適度に平坦
ゼオライト	Z-700, 微細	0,21	62	5	0,08	1,2	急
	Z-700	0,26	74	8	0,11	1,8	急
	TZF	0,26	91	12	0,13	2,0	急

## 【 0 0 3 0 】

モレキュラーシーブ炭はその高い容量に基づいて、ゼオライトはそのより急な破過曲線に基づいて優れた利点を有する。

## 【 0 0 3 1 】

符号一覧

c 濃度

D B K 破過 曲線

K 定数 (フロイントリッヒ等温式)

m 質量

M T Z 質量破過 区域

n 指数 (フロイントリッヒ等温式)

q 負荷

t 時間

V 体積

・

$\dot{V}$

体積流

W 速度 ; 断面に対する

Z 床高さ

## 【 0 0 3 2 】

インデックス

B 収着床に対する

i 段階数

m a x 最大

T total ; 全体

0 段階入口

1 第 1 段階

2 第 2 段階