

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-522079

(P2006-522079A)

(43) 公表日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
<b>C07C</b>	<b>7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	7/12	4 H O O 6
<b>C07C</b>	<b>7/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	7/04	
<b>C07C</b>	<b>11/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	11/24	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-505854 (P2006-505854) (86) (22) 出願日 平成16年3月17日 (2004.3.17) (85) 翻訳文提出日 平成17年12月5日 (2005.12.5) (86) 国際出願番号 PCT/FR2004/050112 (87) 国際公開番号 W02004/089859 (87) 国際公開日 平成16年10月21日 (2004.10.21) (31) 優先権主張番号 0304192 (32) 優先日 平成15年4月4日 (2003.4.4) (33) 優先権主張国 フランス (FR)	(71) 出願人 591036572 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ ドゥ・スールペイランス・プール・レテュ ード・エ・レクスプロワタシオン・デ・ブ ロセデ・ジョルジュ・クロード フランス国、7 5 3 2 1 パリ・セデクス O 7、カイ・ドルセイ 7 5 (74) 代理人 100058479 弁理士 鈴江 武彦 (74) 代理人 100091351 弁理士 河野 哲 (74) 代理人 100088683 弁理士 中村 誠 <div style="text-align: right;">最終頁に続く</div>
---	---

(54) 【発明の名称】 アセチレンに含まれる溶媒の除去方法及び前記方法を実施するための装置

## (57) 【要約】

本発明は、溶媒中または溶媒混合物中に溶液の形態で、容器に圧力下で貯蔵されるアセチレンの精製方法に関し、ゼロでない量の液体不純物を含むガス状アセチレンの流れを提供するために、容器からの取り出しでアセチレンを減圧する少なくとも1つの工程 (a) と、工程 (a) で生成された前記流れから前記液体不純物を分離する少なくとも1つの工程 (b) と、固体担体に残留液体不純物を吸着させることにより、工程 (b) からのガスの前記流れを精製する少なくとも1つの工程 (c) とを含むことを特徴とする。本発明はさらに、前記方法を実施するためのプラントに関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶媒中に溶液の形態で、容器に圧力下で貯蔵されるアセチレンを精製するために、ゼロでない量の液体不純物を含むガス状のアセチレン流を生成するために、前記容器の出口において、前記アセチレンの圧力を低下させる少なくとも 1 つの段階 (a) と、

段階 (a) で生じた圧力低下された前記ガス流から前記液体不純物の液滴を分離する少なくとも 1 つの段階 (b) と、

固体担体に前記残留液体不純物を吸着させることにより、段階 (b) で生じた前記ガス流を精製する少なくとも 1 つの段階 (c) と、

を含むことを特徴とするプロセス。

10

## 【請求項 2】

分離の段階 (b) は、段階 (a) で生じた前記ガス流を、前記溶媒または前記溶媒の混合物が液化する温度以下の温度まで冷却することにより、前記溶媒を凝縮する段階である請求項 1 記載のプロセス。

## 【請求項 3】

段階 (c) の前記固体担体は、活性炭の吸着床である請求項 1 および 2 のいずれか一方記載のプロセス。

## 【請求項 4】

段階 (b) の間に凝縮された前記溶媒を回収する請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のプロセス。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載のプロセスを利用することができ、

その出口において、 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $10 \text{ bar}$ ) 未満、より好ましくは  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $5 \text{ bar}$ ) 以下の圧力でアセチレンを送給することができる圧力低下手段と、

その下流側において、 $-70$  から  $15$  までの間の温度にまで冷却されたガス流を送給することができる熱交換手段と、

冷却された前記ガス流から前記残留液体不純物を分離することができる粒子の吸着床、より好ましくは活性炭の吸着床に吸着させることにより精製する手段と、

前記圧力低下ガスを、前記圧力低下手段の出口から前記熱交換手段の入口へとその中を流すために配置された第 1 の連結パイプと、

30

冷却された前記ガスを、前記熱交換手段の出口から粒子の吸着床での吸着により精製するための前記手段の入口へとその中を流すために配置された第 2 の連結パイプと、

を具備するアセチレンの製造のためのプラント。

## 【請求項 6】

凝縮された前記溶媒の液滴を回収するための手段をさらに具備する請求項 5 記載のプラント。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の対象事項は、アセチレンの精製のためのプロセスである。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

工業上、アセチレンは、多孔質材料に固定されたアセトンまたはジメチルホルムアミド (DMF) のような溶媒または溶媒の混合物中に溶質の形態で、容器中に圧力下で貯蔵される。15 において、容器内の圧力は、約  $15 \times 10^5 \text{ Pa}$  から  $20 \times 10^5 \text{ Pa}$  までの間である。

## 【0003】

溶媒中に溶液の形態で貯蔵する場合、アセチレンは、容器の出口において、通常の不純物に加えて、酸素、窒素、水あるいはホスフィン、本質的に貯蔵圧力および貯蔵温度に依存する含有量で有意量の溶媒を含む。

50

## 【 0 0 0 4 】

アセトンが含まれる場合には、アセチレンは、一般的に、アセトンを 1 % v / v から 1 0 % v / v までの間だけ含む。

## 【 0 0 0 5 】

溶媒は、時として、液体の形態でアセチレンに飛沫同伴することがあり、このことは、アセチレンを利用するこの適用のユーザーにとっては困り事である。

## 【 0 0 0 6 】

現在提供されている解決策の 1 つは、溶媒の非存在下に充填されたアセチレンをユーザーに入手可能にすることにある。しかしながら、同量の容器では、貯蔵されるアセチレンの量がずっと少なく、このことはアセチレンの価格を上昇させる。これは、アセチレンが、 $2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  以下の圧力において、ガス状態でしか貯蔵することができないためである。

## 【 0 0 0 7 】

他の解決策は、溶媒中での貯蔵を避けるために、ユーザーの現場でアセチレンを生成することにある。炭化水素のクラッキングによるプロセスは高い元手コストを伴うため、この解決策は、工業的には、必ずしも可能ではない。このプロセスは、ユーザーによるアセチレンの高い消費量によってのみコストを効率的にすることができる。同じことが、炭化カルシウムの加水分解によるプロセスに関してもあてはまる。

## 【 0 0 0 8 】

このため、本出願人である会社は、残留溶媒の濃度を減少させると同時に、最終的なユーザーに送達されるアセチレンの品質を改善することを可能にする簡単な方法を開発しようと探求してきた。

## 【 発明の開示 】

## 【 0 0 0 9 】

このため、第 1 の側面に従えば、本発明の対象事項は、溶媒中に溶液の形態で、容器に圧力下で貯蔵されるアセチレンを精製するためのプロセスであり、

ゼロでない量の液体不純物を含むガス状アセチレンの流れを生成するために、容器の出口において、アセチレンの圧力を低下させる少なくとも 1 つの段階 ( a ) と、

段階 ( a ) で生じた圧力低下ガスの流れから液体不純物の液滴を分離する少なくとも 1 つの段階 ( b ) と、

固体担体に残留液体不純物を吸着させることにより、段階 ( b ) で生じた前記ガスの流れを精製する少なくとも 1 つの段階 ( c ) と、  
を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 1 0 】

前述したプロセスにおいて、段階 ( a ) の結果として得られるアセチレンは、アセチレンが液化するのを防ぐのに十分な温度で、かつ前記ガスの分解が起こる温度  $T_{dec}$  よりも低い温度になければならない。この温度は、特に、ガスの作業圧力に依存する。

## 【 0 0 1 1 】

一般的に、前述したプロセスは、大気圧 ( 約  $10^5 \text{ Pa}$  ) よりも高い、一般的には  $10 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( 10 bar ) よりも低い、特には  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( 5 bar ) 以下のガス状のアセチレンの作業圧力で行われる。

## 【 0 0 1 2 】

この圧力範囲内では、アセチレンのガス流の温度は、 $-70$  から  $15$  までの間に保持される。

## 【 0 0 1 3 】

用語「分離する少なくとも 1 つの段階」とは、このプロセスが、分離するための段階を 1 つまたはそれ以上含み得ることを意味する。

## 【 0 0 1 4 】

分離するための段階 ( b ) の一例は、段階 ( a ) で生じたガス流を、溶媒または溶媒の混合物が液化する温度以下の温度まで冷却することにより、溶媒を凝縮する段階である。

## 【 0 0 1 5 】

精製するための段階 ( c ) としては、特には、ガス状のアセチレン流を、活性炭の吸着床を通して循環させる。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の対象事項であるプロセスで利用される活性炭は、以下の性質を有する。すなわち、

ダストの形成を避けるために非常に硬いこと、

アルミニウム、銅、水銀または銀のようなアセチレンと不相溶の生成物の含有量が低いこと、

液体溶媒を選択的に吸着すること、である。

10

## 【 0 0 1 7 】

優れた吸着作用を得るために、活性炭の吸着床にガス流を循環させる速度は、1 c m / 秒から 1 m / 秒までの間であり、好ましくは、5 c m / 秒から 5 0 c m / 秒までの間である。

## 【 0 0 1 8 】

特有な代替の形態に従えば、容器の出口においてアセチレンを、 $2.5 \times 10^5$  P a ( 2 . 5 b a r ) 以下の圧力まで圧力を低下させ、- 1 5 以下の温度まで冷却する。

## 【 0 0 1 9 】

前述したプロセスの特有な側面に従えば、段階 ( b ) の間に凝縮された溶媒を、再利用するために回収する。

20

## 【 0 0 2 0 】

前述したプロセスおよびその代替の形態の他の特有な側面に従えば、そのプロセスは、吸着剤の吸着床を再生させる段階を含む。

## 【 0 0 2 1 】

この特有な側面に従えば、再生ガス、吸着されたガス留分 ( a d s o r b e d g a s f r a c t i o n ) のいずれに関せよ、アセチレンを不安定にさせない圧力および温度制限内で、例えば、窒素あるいはアセチレンのような熱ガスを用いて吸着床を再生させる。この再生をアセチレンを用いて行う場合には、アセチレンが、前述したプロセスの段階 ( b ) およびその後の段階 ( c ) に再度供されることが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

前述したプロセスの他の特有な側面に従えば、このプロセスは、吸着により溶媒を分離する段階 ( c ) の前に、アセチレン流中の酸素レベルをモニターする段階 ( d ) を含む。

30

## 【 0 0 2 3 】

最後に、本発明の対象事項は、前述したプロセスを利用することができるアセチレンの製造のためのプラントであり、

その出口において、 $10 \times 10^5$  P a ( 1 0 b a r ) 未満、より好ましくは  $5 \times 10^5$  P a ( 5 b a r ) 以下の圧力でアセチレンを送給することができる圧力低下手段と、

その下流側において、- 7 0 から 1 5 までの間の温度にまで冷却されたガスの流れを送給することができる熱交換手段と、

冷却されたガス流から残留液体不純物を分離することができる粒子の吸着床、より好ましくは活性炭の吸着床に吸着させることにより精製する手段と、

40

圧力低下ガスを、前記圧力低下手段の出口から前記熱交換手段の入口へとその中を流すために配置された第 1 の連結パイプと、

冷却されたガスを、前記熱交換手段の出口から粒子の吸着床での吸着により精製するための前記手段の入口へとその中を流すために配置された第 2 の連結パイプと、を具備する。

## 【 0 0 2 4 】

特に、タンク中の内部ガス圧力に依存して、圧力低下手段は、1 つまたは連続して連結された 2 つ以上の減圧弁 ( p r e s s u r e r e d u c e r ) で構成することができる。

50

## 【 0 0 2 5 】

タンクの出口におけるガスの温度に依存して、熱交換手段は、冷却されるガス流の対向流方向 ( c o u n t e r c u r r e n t w i s e ) に循環するガスの温度よりも低い温度を有する熱交換流体が供給される1つの交換器、または、互いに連続してあるいは並行に連結された2つ以上の交換器から構成することができる。

## 【 0 0 2 6 】

本プラントの特有な形態に従えば、このプラントは、凝縮された溶媒の液滴を回収するための手段を具備する。

## 【 0 0 2 7 】

ガス流の冷却の間に凝縮された溶媒の液滴を回収するための手段の一例は、その低い部分に凝縮物を排出させるためにブリード ( b l e e d ) が備えられたパッキンリングを具備する設備である。 10

## 【 0 0 2 8 】

前述したプラントの特に特有な形態に従えば、液滴を回収するための手段は、熱交換手段に必要である。

## 【 0 0 2 9 】

特に、ユーザーに必要とされるガス流速に依存して、吸着により分離するための手段は、1つまたはそれ以上の粒子の吸着床から構成することができる。

## 【 0 0 3 0 】

前述したプラントは、より詳細には、以下の改良点のうちの1つまたは他の、あるいは 20 全てを含む。すなわち、

このプラントは、前記第1の連結パイプを除いて、外部の環境と熱エネルギーが移動するのを制限するために、その全体が断熱される。

## 【 0 0 3 1 】

前記第1の連結パイプは、減圧弁の上流のアセチレンの冷却を防ぐために十分な長さを有する。

## 【 0 0 3 2 】

このプラントは、吸着剤の吸着床を再生するために使用された熱ガスをその中に流すために前記吸着床の出口に配置され、かつ残留アセチレン中にホットスポットが生じないように十分な長さを有する断熱されていない第3のパイプを具備する。 30

## 【 0 0 3 3 】

本発明の対象事項であるこのプロセスおよびプラントは、以下の利点を発揮する。すなわち、

このプロセスおよびプラントは、残留溶媒の含有量が非常に低い、多くの場合 5 0 0 p p m 未満であるアセチレンをユーザーに容易に提供可能にする。

## 【 0 0 3 4 】

このプロセスが吸着剤の吸着床を通る流路を含む場合には、このプロセスおよびプラントは、不純物レベルが 1 0 0 p p b 未満のガスを得ることを可能にする。

## 【 0 0 3 5 】

このプロセスおよびプラントは、また、アセチレン中に存在する水を除去することも可 40 能にする。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR2004/050112		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C7/09 C07C11/24 C07C7/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
	Relevant to claim No.	
A	US 4 863 493 A (KOTANI YASUO ET AL) 5 September 1989 (1989-09-05) claims 1-6,13,14	1,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0121, no. 81 (C-499), 27 May 1988 (1988-05-27) & JP 62 285988 A (NICHIGOU ASECHIREN KK), 11 December 1987 (1987-12-11) abstract	1,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0111, no. 93 (C-430), 20 June 1987 (1987-06-20) & JP 62 019539 A (NICHIGOU ASECHIREN KK), 28 January 1987 (1987-01-28) abstract	1,5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
27 September 2004	20/10/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Delanghe, P	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050112

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4863493	A	05-09-1989	JP 1046098 A	20-02-1989
			JP 4019426 B	30-03-1992
JP 62285988	A	11-12-1987	NONE	
JP 62019539	A	28-01-1987	JP 1913955 C	23-03-1995
			JP 6002682 B	12-01-1994

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/050112

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C07C7/09 C07C11/24 C07C7/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 863 493 A (KOTANI YASUO ET AL) 5 septembre 1989 (1989-09-05) revendications 1-6,13,14	1,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0121, no. 81 (C-499), 27 mai 1988 (1988-05-27) & JP 62 285988 A (NICHIGOU ASECHIREN KK), 11 décembre 1987 (1987-12-11) abrégé	1,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0111, no. 93 (C-430), 20 juin 1987 (1987-06-20) & JP 62 019539 A (NICHIGOU ASECHIREN KK), 28 janvier 1987 (1987-01-28) abrégé	1,5
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 septembre 2004		20/10/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Delanghe, P

Exemplaire des Documents de la Recherche Internationale / Janvier 2004



**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/050112

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4863493	A	05-09-1989	JP 1046098 A JP 4019426 B	20-02-1989 30-03-1992
JP 62285988	A	11-12-1987	AUCUN	
JP 62019539	A	28-01-1987	JP 1913955 C JP 6002682 B	23-03-1995 12-01-1994

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100108855  
弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100075672  
弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100109830  
弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100095441  
弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618  
弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034  
弁理士 野河 信久

(74)代理人 100092196  
弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952  
弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 デルコルソ、ファブリス  
フランス国、7 8 3 5 0 ジュイ - アン - ジョサ、パルク・ドゥ・ディアン 2  
Fターム(参考) 4H006 AA02 AD11 AD17 BC51 BC52 BD60