

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2013/094281 A1

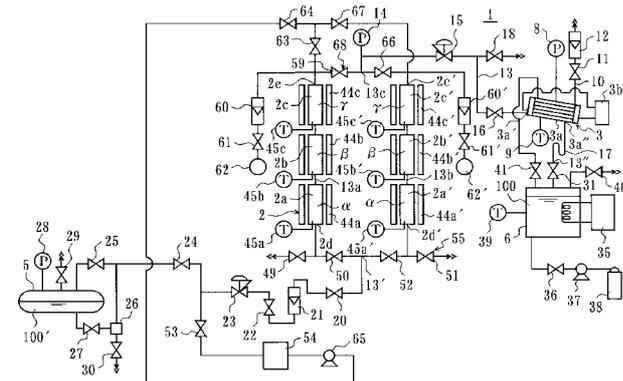
(43) 国際公開日

2013年6月27日 (27.06.2013)

W P O | P C T

- (51) 国際特許分類 : C07C 7/12 (2006.01) C07C 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2012/075646
- (22) 国際出願日 : 2012年10月3日 (03.10.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ : 特願 2011-27803 12011年12月20日 (20.12.2011) JP
- (71) 出願人 : 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者 : 川上 純一 (KAWAKAMI Junichi); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 田井 慎一 (TAI Shinichi); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 田中 沙織 (TANAKA Saori); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人 根本 進 (NEMOTO Susumu); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町3丁目1番25号クレール大手前ソリスト401号根本国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可権): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可権): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING PROPANE, AND PURIFICATION SYSTEM
 (54) 発明の名称 : プロパンの精製方法および精製システム



(57) Abstract: [Problem] To provide a simple, highly energy efficient, industrially advantageous method and system for obtaining high-purity propane from low-purity propane. [Solution] At least one of water, carbon dioxide, ethane, and propylene and at least one of isobutane and n-butane in gas-phase low-purity propane are adsorbed with: a molecular sieve zeolite that adsorbs water and carbon dioxide with higher priority than propane; molecular sieve activated carbon that adsorbs ethane and propylene with higher priority than propane; and activated carbon that adsorbs isobutane and n-butane with higher priority than propane. By introducing the gas-phase low-purity propane into a dephlegmator, propane is condensed in a state where nitrogen and oxygen are kept in the gas phase. Nitrogen and oxygen in the gas phase are removed from the dephlegmator.

(57) 要約 : 【課題】低純度プロパンから高純度プロパンを得るための、簡便でエネルギー効率に優れた工業的に有利な方法とシステムを提供する。【解決手段】水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して吸着する分子篩ゼオライトと、エタン及びプロピレンをプロパンよりも優先して吸着する分子篩活性炭と、イソブタン及びノルマルブタンをプロパンよりも優先して吸着する活性炭により、気相の低純度プロパンにおける水、二酸化炭素、エタン及びプロピレンの中の少なくとも一方、イソブタン及びノルマルブタンの中の少なくとも一方を吸着する。分縮器に気相の低純度プロパンを導入することにより、窒素および酸素を気相に維持した状態でプロパンを凝縮させる。分縮器から気相の窒素および酸素を取り出す。

W 2013/094281 A1

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

明 細 書

発明の名称 : プロパンの精製方法および精製システム

技術分野

[0001] 本発明は、エタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方、イソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素を、不純物として含む低純度プロパンの精製方法および精製システムに関し、低純度プロパンを例えば 99.99 vol % 以上に高純度化するのに適する。

背景技術

[0002] 液化石油ガス (LPG) や火力発電用燃料等に使用されるプロパンは、一般に原料である石油を分留することで工業的に精製されている。そのため、一般に普及しているプロパンは、エタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方、イソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素を不純物として含有し、その純度は低く 98.5 vol % 程度でバラツキがある。

[0003] 一方、近年においては、不純物濃度の低い高純度プロパンの必要性が高まっている。例えば、高耐圧炭化珪素 (SiC) 半導体の原料としてプロパンの需要が高まっている。そのような炭化珪素の高耐圧性を実現するため、プロパンの不純物それぞれの濃度を 1 vol ppm 未満にすることが求められ、特に窒素濃度は 0.1 vol ppm 未満にすることが要求されている。

[0004] そこで、一般に普及している純度 98.5 vol % 程度の低純度プロパンを、蒸留することで高純度プロパンに精製することが考えられる。しかし、低純度プロパンを蒸留することで高純度プロパンを精製する場合、設備が大規模となって多大なエネルギーを要する。特にプロピレンを不純物として含む場合、プロパンとプロピレンとの沸点差が小さいため、蒸留での精製がより困難になる。なお、オレフィンであるプロピレンをパラフィンであるプロパンから分離させるため、硝酸銀を含む水溶液にプロピレンを選択的に吸収

させる方法は公知である（特許文献 1 参照）。しかし、この方法ではバラフィンであるプロパン、エタン、イソブタン、ノルマルブタンを互いに分離できないため、この方法を採用しても高純度プロパンに精製できない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1 : 国際公開 2009/110492 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の精製技術では、低純度プロパンに含まれる不純物であるエタン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素は、精密蒸留技術を利用しなければ極微量とすることができない。そのため、高純度プロパンを得るには設備が大規模化し、エネルギーコストが増大するという問題がある。本発明は、このような従来技術の問題を解決できるプロパンの精製方法および精製システム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

[0007] 本件発明者は、低純度プロパンを構成するプロパン、エタン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、窒素、酸素、水、および二酸化炭素それぞれの特性に着目し、分子篩ゼオライト、分子篩活性炭、活性炭を用いた吸着操作と、分縮器を用いた分縮操作とを組み合わせることで、低純度プロパンから不純物を分離して高純度化できることを見出し、本発明を想到した。

すなわち本発明方法は、エタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方、イソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素を、不純物として含む低純度プロパンの精製方法であって、水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して吸着する分子篩ゼオライトにより、気相の低純度プロパンにおける水と二酸化炭素を吸着する吸着工程と、エタンおよびプロピレンをプロパンよりも優先して吸着する分子篩活性炭により、気相の低純度プロパンにおけるエタンおよびプロピレンの中の少

なくとも一方を吸着する吸着工程と、イソブタンおよびノルマルブタンをプロパンよりも優先して吸着する活性炭により、気相の低純度プロパンにおけるイソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方を吸着する吸着工程と、分縮器に気相の低純度プロパンを導入することにより、窒素および酸素を気相に維持した状態でプロパンを凝縮させる分縮工程と、前記分縮器から気相の窒素および酸素を、凝縮されたプロパンとは別に取り出す排気工程とを備え、前記吸着工程それぞれと、前記分縮工程と、前記排気工程とにより、低純度プロパンから不純物を分離することを特徴とする。

[0008] 本発明は以下の知見に基づく。

分子篩の細孔の有効孔径を、細孔内にイソブタン、ノルマルブタンの分子を入り込ませる値に設定すると、プロパン分子も細孔内に入り込んでしまうため、分子篩のみで不純物をプロパンから分離させることはできない。一方、エタン、プロピレン、水分、二酸化炭素は、イソブタン、ノルマルブタンに比べて活性炭に吸着し難いことから、分子篩機能のない活性炭のみで不純物を吸着した場合、吸着剤にイソブタン、ノルマルブタンが優先して吸着され、エタン、プロピレン、水分、二酸化炭素の吸着が阻まれる。このため、活性炭のみで不純物をプロパンから分離させることもできない。特にエタンは、イソブタン、ノルマルブタンに比べて分子量が小さく活性炭への吸着力が弱いことから、活性炭のみでプロパンから分離させるのは困難である。さらに、窒素、酸素は他の不純物と比較して吸着剤への吸着力が著しく低いいため、分子篩や活性炭により吸着するのは困難である。

本発明方法によれば、イソブタン、ノルマルブタンに比べて活性炭に吸着し難いエタン、プロピレン、水、および二酸化炭素を、分子篩ゼオライトと分子篩活性炭によってプロパンから分離させることができる。ここで、極性分子との親和性が強い親水性の分子篩ゼオライトによれば、二酸化炭素と水を効果的に吸着できる。また、エタン及びプロピレンの吸着速度が速い疎水性の分子篩活性炭によれば、エタンとプロピレンを効果的に吸着できる。また、イソブタンおよびノルマルブタンはプロパンよりも分子量が大きく、フ

アンデルワールス法が大きいこと、活性炭への吸着力が強いことから、イソブタンおよびノルマルブタンを活性炭によってプロパンから分離させることができる。さらに、窒素および酸素はプロパンに対する溶解度が著しく低いことから、分縮によってプロパンから分離させることができる。これにより、低純度プロパンを不純物の分離により高純度化できる。

[0009] 本発明における吸着工程それぞれの順序は限定されない。分子篩ゼオライトによる吸着後に分子篩活性炭による吸着を行い、しかる後に活性炭による吸着を行うのが、プロパンの回収率を向上する上で好ましい。分縮工程は、全ての吸着工程の前あるいは後に行ってもよいし、何れかの吸着工程の間に行ってもよい。分縮工程を全ての吸着工程の後に行なうことで、分縮器において凝縮されたプロパンを気化することなく液相の高純度プロパンとして回収できる。

[001 0] 本発明方法により、低純度プロパンを純度 99.995% 以上に高純度化するのが、得られた高純度プロパンを炭化珪素半導体の原料として用いる上で好ましく、純度 99.999% 以上に高純度化するのがより好ましい。本発明方法によれば、このような高純度化を容易に行うことができる。

[001 1] 本発明システムは、エタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方、イソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素を不純物として含む低純度プロパンの精製システムであって、水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して吸着する分子篩ゼオライトが充填された第 1 の吸着部と、エタンおよびプロピレンをプロパンよりも優先して吸着する分子篩活性炭が充填された第 2 の吸着部と、イソブタンおよびノルマルブタンをプロパンよりも優先して吸着する活性炭が充填された第 3 の吸着部と、分縮器とを備え、前記第 1 の吸着部、前記第 2 の吸着部、前記第 3 の吸着部、および前記分縮器は、プロパン流路を形成するように直列に接続され、前記プロパン流路の一端に、低純度プロパンの供給源が接続され、前記プロパン流路の他端に、高純度化されたプロパンの回収容器が接続され、前記第 1 の吸着部、前記第 2 の吸着部、前記第 3 の吸着部、および前記

分縮器に、気相の低純度プロパンが導入されるように、前記プロパン流路の圧力を調整する圧力調整手段が設けられ、前記分縮器において窒素および酸素が気相に維持された状態でプロパンが凝縮されるように、前記分縮器は低純度プロパンの冷却手段を有し、前記分縮器から気相の窒素および酸素を取り出すための排気流路が設けられていることを特徴とする。

本発明システムによれば、プロパン流路の圧力は、低純度プロパンが気相状態で各吸着部と分縮器に導入されるように調整される。これにより、気相の低純度プロパンはプロパン流路の一端を介して各吸着部と分縮器に導入される。各吸着部においては、大気圧を超える圧力下で、水および二酸化炭素を分子篩ゼオライトにより吸着し、エタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方を分子篩活性炭により吸着し、イソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方を活性炭により吸着できる。分縮器に導入された低純度プロパンは冷却され、窒素および酸素が気相に維持された状態でプロパンが凝縮される。分縮器から気相の窒素および酸素が、凝縮されたプロパンとは別に排気流路から取り出される。プロパン流路の他端から高純度化されたプロパンが流出し、回収容器に回収される。

本発明システムによれば本発明方法を実施できる。

[001 2] 前記分子篩ゼオライトは4 A型であるのが好ましい。さらに、前記分子篩活性炭は4 A型であるのが好ましい。これにより、汎用されている分子篩を用いることができる。

[001 3] 本発明システムにおいて、前記プロパン流路は、互いに並列に接続される複数の分岐流路を有し、前記分岐流路それぞれにおいて、前記第1の吸着部、前記第2の吸着部、および前記第3の吸着部が直列に接続され、前記第1の吸着部、前記第2の吸着部、および前記第3の吸着部における内部温度を調整する温度調整手段が設けられ、前記分岐流路それぞれの一端を、前記低純度プロパンの供給源への接続状態と、大気圧領域への接続状態とに切替可能な第1接続切替機構が設けられ、前記分岐流路それぞれの他端を、前記回収容器への接続状態と、再生用ガスの供給源への接続状態と、閉鎖状態とに

切替可能な第2接続切替機構が設けられているのが好ましい。

この構成により、何れかの分岐流路における吸着部により不純物の吸着を行っている間に、残りの分岐流路における吸着部の吸着剤である分子篩ゼオライト、分子篩活性炭、および活性炭を再生できる。

すなわち、何れかの分岐流路における吸着部により不純物を吸着する際は、その分岐流路の一端を低純度プロパンの供給源への接続状態とし、他端を回収容器への接続状態とする。何れかの分岐流路における吸着部の吸着剤を再生する際は、分岐流路の一端を大気圧領域への接続状態とし、他端を閉鎖状態とし、吸着部の内部に残存するガスを大気圧領域に排気する。次に、吸着部の内部温度を上昇させ、吸着剤から不純物を脱着させる。また、分岐流路の他端を再生用ガスの供給源への接続状態とし、再生用ガスを分岐流路の一端へ向かい流し、脱着された不純物を大気圧領域へ排出する。これにより、不純物の吸着を連続的に行うことができる。

[0014] 本発明システムにおいて、前記分岐流路それぞれの他端に接続される吸入口を有する圧縮機が設けられ、前記圧縮機の出口に接続される一時保存容器が設けられ、前記第1接続切替機構は、前記分岐流路それぞれの一端を、閉鎖状態と、前記一時保持容器への接続状態とに切替可能とされ、前記第2接続切替機構は、前記分岐流路それぞれの他端を、前記圧縮機の吸入口への接続状態と、大気圧領域への接続状態とに切替可能とされているのが好ましい。

この構成により、吸着工程の後に再生を行う前に、吸着部に残存するプロパンを回収できる。その回収したプロパンは、吸着工程の再開当初において吸着部に残存する再生用ガスを排出させるのに利用できる。

すなわち、分岐流路における吸着部での吸着工程の終了後に、分岐流路の一端を閉鎖状態と、他端を圧縮機への接続状態とする。これにより、吸着部に残存するプロパンを吸引して一時保存容器に保存できる。次に、吸着部での吸着剤の再生を行った後であって、吸着工程を開始する前に、分岐流路の一端を一時保存容器への接続状態とし、他端を大気圧領域への接続状態とす

る。これにより、吸着部に残存する再生用ガスを、一時保存容器に保存されたプロパンの流れにより大気圧領域へ排出できる。しかる後に、分岐流路の一端を低純度プロパンの供給源への接続状態とし、他端を回収容器への接続状態とすることで、低純度プロパンの精製を行うことができる。

発明の効果

[001 5] 本発明によれば、低純度プロパンから高純度プロパンを得るための、簡便でエネルギー効率に優れた工業的に有利な方法とシステムを提供でき、得られた高純度プロパンを例えば炭化珪素半導体の原料として用いることができる。

図面の簡単な説明

[001 6] [図1]本発明の第1実施形態に係るプロパンの精製システムの構成説明図
[図2]本発明の第2実施形態に係るプロパンの精製システムの構成説明図

発明を実施するための形態

[001 7] 図1に示す第1実施形態に係るプロパンの精製システム1は吸着器2と分縮器3を備え、供給源5から供給される低純度プロパン100'を高純度化し、回収容器6に高純度プロパン100を回収するために用いられる。

[001 8] 精製システム1により精製される低純度プロパン100'は、エタン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素を不純物として含む。精製される低純度プロパン100'の純度は特に限定されないが、95~99vol%とするのが好ましく、一般的に石油を分留することで工業的に精製される純度98.5vol%以下の低純度プロパンを用いることができる。本精製システム1により得られる高純度プロパン100の純度は99.99vol%以上であり、通常は99.995vol%以上にでき、99.999vol%以上にすることもできる。すなわち、炭化珪素半導体の原料として用いるのに適した高純度プロパンを容易に得ることができる。

[001 9] 吸着器2は、第1の吸着部として2つの第1吸着塔2a、2a'を有し、第2の吸着部として2つの第2吸着塔2b、2b'を有し、第3の吸着部と

して2つの第3吸着塔2c、2c'を有する。第1吸着塔2a、2a'に、水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して吸着する分子篩ゼオライト α が充填される。第2吸着塔2b、2b'に、エタンおよびプロピレンをプロパンよりも優先して吸着する分子篩活性炭 β が充填される。第3吸着塔2c、2c'に、イソブタンおよびノルマルブタンをプロパンよりも優先して吸着する活性炭 γ が充填される。

[0020] 第1吸着塔2a、2a'に充填される分子篩ゼオライト α の細孔の有効孔径は、細孔内に水分子および二酸化炭素分子を入り込ませると共に、プロパン分子を入り込ませない値に設定される。

[0021] 第2吸着塔2b、2b'に充填される分子篩活性炭 β の細孔の有効孔径は、細孔内にエタン分子およびプロピレン分子を入り込ませると共に、プロパン分子を入り込ませない値に設定される。

[0022] 本実施形態の分子篩ゼオライト α と分子篩活性炭 β は、それぞれ4A型とされる。これにより、分子篩ゼオライト α と分子篩活性炭 β それぞれの細孔の有効孔径は0.4nm(4A)とされている。分子篩ゼオライト α は親水性で極性分子との親和性が強く、一方、分子篩活性炭 β は疎水性でエタン及びプロピレンの吸着速度が速い。これにより、分子篩ゼオライト α により水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して効果的に吸着でき、また、分子篩活性炭 β によりエタンとプロピレンをプロパンよりも優先して効果的に吸着できる。なお、分子篩ゼオライト α と分子篩活性炭 β の形態は特に限定されず、例えば粒状やペレット状とすることができる。

[0023] 分子篩ゼオライト α において、細孔の有効孔径が0.3nmになると二酸化炭素分子を入り込ませることができず、0.5nmになるとイソブタン分子とノルマルブタン分子も入り込ませてしまう。分子篩活性炭 β において、細孔の有効孔径が0.3nmになるとエタン分子を入り込ませることができず、0.5nmになるとイソブタン分子とノルマルブタン分子も入り込ませてしまう。このため、分子篩ゼオライト α および分子篩活性炭 β として4A型以外のものを用いる場合、分子を寸法に応じて選別する分子篩機能を奏す

ることができるように、細孔の有効孔径は0.3 nm~0.5 nmの間の均一化された値に設定すればよい。これにより、分子篩ゼオライト α に水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して細孔に入り込ませることができ、分子篩活性炭 β にエタン分子およびプロピレン分子をプロパン分子に優先して細孔に入り込ませることができ、イソブタン分子とノルマルブタン分子が入り込むのを防ぐことができる。なお、低純度プロパン100'にエタンとプロピレンの中の一方のみが不純物として含有される場合、分子篩活性炭 β の細孔の有効孔径は、その一方の分子を細孔に入り込ませると共に、プロパン分子に入り込ませない均一化された値に設定すればよいが、0.4 nmとすることで4 A型の分子篩活性炭 β を用いることができる。

[0024] 第3吸着塔2c、2c'に充填される活性炭Aは、イソブタンとノルマルブタンをプロパンよりも優先して吸着させる特性を有するものであればよい。活性炭Aとしては、細孔径が均一化されておらず分子篩機能がなく、細孔の平均有効孔径が0.5 nm以上であるものが好ましい。

[0025] 分子篩機能がない通常の活性炭は、その細孔の平均有効孔径が0.5 nm以上であり、イソブタンとノルマルブタンの分子を細孔内に入り込ませることができる。また、高純度プロパンへの不純物の混入を防ぐため、活性炭Aとしては酸、アルカリ等の薬品が添着されていないものを用いるのが好ましい。例えば、ヤシ殻活性炭や石炭系活性炭を用いることができる。活性炭Aの形態は特に限定されず、例えば粒状やペレット状とすることができる。なお、活性炭Aは、エタン、プロピレン、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、水、および二酸化炭素に対して分子篩機能がなければ、その細孔径は均一化されていてもよく、その場合の細孔の有効孔径はイソブタン及びノルマルブタンの各分子が細孔に入り込むことができるように0.5 nm以上とするのが好ましい。

[0026] 分縮器3は、低純度プロパン100'を冷却手段により冷却することで、窒素および酸素を気相に維持した状態でプロパンを凝縮できるものであればよく、工業用に使用される一般的なものを用いることができる。本実施形態

の分縮器 3 は、シェルアンドチューブ式熱交換器 3 a と、冷却手段として機能する恒温流体循環装置 3 b を有する。恒温流体循環装置 3 b により循環される恒温流体が、熱交換器 3 a のシェル内を流動し、分縮器 3 のプロパン入口 3 a' から熱交換器 3 a のチューブに導入される低純度プロパン 100' を冷却する。その恒温流体は、例えば水とエタノールの混合液により構成される。これにより凝縮されたプロパンが、分縮器 3 のプロパン出口 3 a'' に向かい流動するように、そのチューブの軸方向は水平方向に対して例えば 1 度〜5 度傾けられる。なお、分縮器 3 においてプロパンが凝縮される領域の圧力と温度を測定するため、圧力計 8 と温度計 9 が設けられている。

[0027] 分縮器 3 から気相の窒素および酸素を取り出すための排気流路 10 が設けられている。すなわち排気流路 10 は、分縮器 25 におけるプロパンの流路から分岐し、開閉弁 11 と流量調整器 12 を介して大気圧領域に接続される。これにより、分縮器 3 から気相の窒素および酸素を大気圧領域に排出できる。

[0028] 一方の第 1 吸着塔 2 a、一方の第 2 吸着塔 2 b、および一方の第 3 吸着塔 2 c は、配管を介して直列に接続されることで第 1 分岐流路 13 a を形成する。また、他方の第 1 吸着塔 2 a'、他方の第 2 吸着塔 2 b'、および他方の第 3 吸着塔 2 c' は、配管を介して直列に接続されることで第 2 分岐流路 13 b を形成する。両分岐流路 13 a、13 b は、配管を介して互いに並列に接続され、また、配管を介して分縮器 3 に直列に接続される。これにより、第 1 の吸着部、第 2 の吸着部、第 3 の吸着部、および分縮器 3 は直列に接続され、プロパン流路 13 を形成する。

[0029] 第 1 分岐流路 13 a の一端である一方の第 1 吸着塔 2 a の入口 2 d と、第 2 分岐流路 13 b の一端である他方の第 1 吸着塔 2 a' の入口 2 d' との接続部が、プロパン流路 13 の一端 13' とされる。

[0030] 第 1 分岐流路 13 a の他端である一方の第 3 吸着塔 2 c の出口 2 e と、第 2 分岐流路 13 b の他端である他方の第 3 吸着塔 2 c' の出口 2 e' との接続部 13 c は、圧力計 14、圧力調整弁 15、開閉弁 16 を介し、分縮器 3

のプロパン入口 3 a' に接続される。分縮器 3 のプロパン出口 3 a'' に接続されるトラップ配管 17 の先端が、プロパン流路 13 の他端 13'' とされる。また、接続部 13 c は、圧力計 14、圧力調整弁 15、開閉弁 18 を介し、大気圧領域に接続される。

[0031] プロパン流路 13 の一端 13' は、低純度プロパン 100' の供給源 5 に接続される。すなわち、プロパン流路 13 の一端 13' に、開閉弁 20、流量調整器 21、開閉弁 22、圧力調整弁 23、開閉弁 24 が直列に接続される。開閉弁 24 は、供給源 5 を構成するタンクの上部空間に開閉弁 25 を介して接続されると共に、そのタンクの下部空間に気化器 26 および開閉弁 27 を介して接続される。開閉弁 24 から供給源 5 の上部空間への流路と、開閉弁 24 から供給源 5 の下部空間への流路とは並列とされる。プロパン流路 13 の一端 13' は、開閉弁 25、27 の開閉により、供給源 5 の上部空間と下部空間とに択一的に接続可能とされている。

[0032] 本実施形態の供給源 5 は、液相の低純度プロパン 100' を貯留する。よって、供給源 5 の下部空間に貯留された低純度プロパン 100' を、液相状態で開閉弁 27 を介して流出させた後に気化することも、供給源 5 の上部空間で気化させた後に開閉弁 25 を介して流出させることもできる。なお、供給源 5 の内圧測定用の圧力計 28 が接続され、供給源 5 の上部空間は開閉弁 29 を介して大気圧領域に接続され、気化器 26 にドレンバルブ 30 が接続される。開閉弁 29 は通常時は閉鎖されている。

[0033] プロパン流路 13 の他端 13'' は、開閉弁 31 を介し、高純度化されたプロパンを貯留する回収容器 6 に接続される。回収容器 6 に回収された液相の高純度プロパン 100 は、恒温流体循環装置 35 により冷却される。高純度プロパン 100 は、開閉弁 36、圧縮機 37 を介して回収容器 6 から充填容器 38 に充填される。回収容器 6 の温度を測定する温度計 39 が設けられ、温度計 39 の測定温度に応じて恒温流体循環装置 35 により高純度プロパン 100 が冷却される。回収容器 6 の上部空間は、開閉弁 40 を介して大気圧領域に接続され、開閉弁 41 を介して分縮器 3 におけるプロパンの流路に接

続されている。開閉弁40、41は通常時は閉鎖されている。

[0034] 圧力調整弁23は、プロパン流路13に導入される低純度プロパン100'の圧力を、供給源5における圧力よりも低減するように調整する。圧力調整弁15は、吸着部である吸着塔2a、2a'、2b、2b'、2c、2c'の背圧を、圧力調整弁23により調整される低純度プロパン100'の圧力よりも低くなるように調整する。これにより圧力調整弁15、23は、プロパン流路13の圧力を調整する圧力調整手段として機能する。プロパン流路13の圧力を調整することで、吸着塔2a、2a'、2b、2b'、2c、2c'それぞれ及び分縮器3に、気相の低純度プロパンを導入することができる。

[0035] 吸着塔2a、2a'、2b、2b'、2c、2c'それぞれの内部温度を調整するための温度調整手段として、電気ヒーター44a、44b、44c、44a'、44b'、44c'が設けられている。吸着塔2a、2a'、2b、2b'、2c、2c'それぞれの内部温度を測定するため、温度計45a、45b、45c、45a'、45b'、45c'、が設けられている。

[0036] 第1分岐流路13aの一端である一方の第1吸着塔2aの入口2dは、開閉弁49を介して大気圧領域に接続され、開閉弁50を介してプロパン流路13の一端13'に接続される。第2分岐流路13bの一端である他方の第1吸着塔2a'の入口2d'は、開閉弁51を介して大気圧領域に接続され、開閉弁52を介してプロパン流路13の一端13'に接続される。プロパン流路13の一端13'は、上記のように低純度プロパン100'の供給源5に接続され、また、圧力調整弁23の入口に接続される開閉弁53を介して一時保存容器54に接続される。これによつて、分岐流路13a、13bそれぞれの一端を、低純度プロパン100'の供給源5への接続状態と、大気圧領域への接続状態と、閉鎖状態と、一時保持容器54への接続状態とに切替可能な第1接続切替機構55が設けられている。

[0037] 第1分岐流路13aの他端である一方の第3吸着塔2cの出口2eは、開

開閉弁 59 を介して接続部 13c に接続され、流量調整器 60 および開閉弁 61 を介して再生用ガス供給源 62 に接続され、開閉弁 63、開閉弁 64 を介して圧縮機 65 の吸入口に接続される。圧縮機 65 の出口は一時保存容器 54 に接続される。第 2 分岐流路 13b の他端である他方の第 3 吸着塔 2c' の出口 2e' は、開閉弁 66 を介して接続部 13c に接続され、流量調整器 60' および開閉弁 61' を介して再生用ガス供給源 62' に接続され、開閉弁 67、開閉弁 64 を介して圧縮機 65 の吸入口に接続される。上記のように接続部 13c は、開閉弁 16 を介し回収容器 6 に接続され、開閉弁 18 を介し大気圧領域に接続される。これにより、分岐流路 13a、13b それぞれの他端を、回収容器 6 への接続状態と、再生用ガスの供給源 62、62' への接続状態と、圧縮機 65 の吸入口への接続状態と、大気圧領域への接続状態とに切替可能な第 2 接続切替機構 68 が構成されている。

[0038] 上記精製システム 1 による低純度プロパン 100' の精製手順を以下に述べる。ここでは、第 1 分岐流路 13a の吸着部である吸着塔 2a、2b、2c を用いた精製手順を述べるが、第 2 分岐流路 13b の吸着部である吸着塔 2a'、2b'、2c' を用いた精製手順も同様である。

[0039] まず、初期吸着工程を行うことで、吸着塔 2a、2b、2c 内の圧力を低純度プロパンの導入により所定値とし、かつ、後述の再生工程で使用した再生用ガスを吸着塔 2a、2b、2c 内から追い出す。

[0040] 初期吸着工程においては、第 1 分岐流路 13a の一端を一時保存容器 54 へ接続するため、開閉弁 50、開閉弁 20、開閉弁 22、および開閉弁 53 を開く。また、第 1 分岐流路 13a の他端を大気圧領域へ接続するため、開閉弁 59 および開閉弁 18 を開く。開閉弁 16、開閉弁 24、開閉弁 49、開閉弁 52、開閉弁 61、開閉弁 63、および開閉弁 66 は閉鎖する。この際、一時保存容器 54 から流出する低純度プロパン 100' の流量は流量調整器 21 により調整し、圧力は圧力調整弁 23 により調整する。また、吸着塔 2a、2b、2c 内の圧力は圧力調整弁 15 により吸着圧力に調整し、吸着塔 2a、2b、2c 内の温度は室温に調整する。圧力調整弁 23 により調

整される低純度プロパンの圧力は、圧力調整弁 15 により設定される吸着器 2 内の吸着圧力よりも高くする。吸着圧力は、吸着剤である分子篩ゼオライト α 、分子篩活性炭 β 、および活性炭 γ の吸着容量を有効活用するため、大気圧を超えると共に常温下においてプロパンが液化しない圧力に調整される。吸着圧力は、例えばゲージ圧で 0.5 ~ 0.6 MPa 程度に調整されるのが好ましい。これにより、吸着塔 2 a、2 b、2 c 内の再生用ガスは、一時保存容器 54 から供給される気相の低純度プロパン 100' により大気圧領域に追い出され、また、低純度プロパン 100' の不純物は吸着剤 α 、 β 、 γ により吸着される。この初期吸着工程により、吸着塔 2 a、2 b、2 c 内を、再生用ガス濃度が 100 v o l p p m 以下で残りが低純度プロパン 100' で満たされるようにするのが望ましい。その吸着塔 2 a、2 b、2 c 内の再生用ガスは、後の吸着工程において分縮器 3 でプロパンから分離されるため、再生用ガスを分離する工程は不要である。

[0041] なお、システムの運転を開始する当初においては、一時保存容器 54 に低純度プロパン 100' が保存されておらず、再生工程も行われていない。この場合、吸着塔 2 a、2 b、2 c 内に予め再生用ガスを充填した後、開閉弁 24 を開き、開閉弁 53 を閉じ、開閉弁 25 と開閉弁 27 の中の一方を開くことで、一時保存容器 54 内の低純度プロパン 100' に代えて、供給源 5 から供給される低純度プロパン 100' を用いて初期吸着工程を行えばよい。

[0042] 初期吸着工程の後に吸着工程を行う。すなわち、第 1 分岐流路 13 a の一端を低純度プロパン 100' の供給源 5 へ接続するため、開閉弁 50、開閉弁 20、開閉弁 22、開閉弁 24、開閉弁 25 と開閉弁 27 の中の一方を開く。また、第 1 分岐流路 13 a の他端を回収容器 6 へ接続するため、開閉弁 59、開閉弁 16、および開閉弁 31 を開く。開閉弁 18、開閉弁 25 と開閉弁 27 の中の他方、開閉弁 49、開閉弁 52、開閉弁 53、開閉弁 61、開閉弁 63、および開閉弁 66 は閉鎖する。

[0043] これにより、低純度プロパン 100' が第 1 分岐流路 13 a の各吸着塔 2

a、2 b、2 c に気相で導入される。低純度プロパン 100' の流量は流量調整器 21 により適宜調整される。第 1 吸着塔 2 a においては、分子篩ゼオライト α により、気相の低純度プロパンにおける水と二酸化炭素を吸着する吸着工程が行われる。第 2 吸着塔 2 b においては、分子篩活性炭 β により、気相の低純度プロパンにおけるエタンおよびプロピレンを吸着する吸着工程が行われる。第 3 吸着塔 2 c においては、活性炭 α により、気相の低純度プロパンにおけるイソブタンおよびノルマルブタンを吸着する吸着工程が行われる。各吸着工程での吸着圧力、低純度プロパン 100' の流量、吸着塔 2 a、2 b、2 c 内の温度は、初期吸着工程と同様に調整される。

[0044] 低純度プロパン 100' は、第 1 分岐流路 13 a を通過した後に分縮器 3 に気相で導入される。これにより、分縮器 3 において、窒素および酸素を気相に維持した状態でプロパンを凝縮させる分縮工程が行われる。この際、分縮器 3 の恒温流体循環装置 3 b により循環される恒温流体の温度を調節することで、温度計 9 により計測される分縮器 3 のチューブ内の温度設定が行われる。この温度設定は、圧力計 8 により計測される圧力が圧力計 14 により計測される吸着部の圧力よりも低くなり、その圧力下で低純度プロパン 100' の窒素および酸素が気相に維持された状態でプロパンが凝縮されるように行えばよし。

[0045] 分縮器 3 における気相の窒素および酸素が、排気流路 10 から大気圧領域に排気される。これにより、分縮器 3 から気相の窒素および酸素を、凝縮されたプロパンから分離して取り出す排気工程が行われる。上記吸着工程それぞれと、上記分縮工程と、上記排気工程とにより、低純度プロパン 100' から不純物が分離される。これにより、分縮器 3 において凝縮されたプロパンは、液相の高純度プロパンとして回収容器 6 に回収される。流量調整器 12 により調整される排気流路 10 からの排気流量は、回収容器 6 に回収される高純度プロパンにおける酸素濃度と窒素濃度が所望の値になるように設定すればよい。例えば、第 3 吸着塔 2 c、2 c' の出口での窒素濃度が 10 ppm であれば、流量調整器 21 による調整流量に対して、流量調整器 12 に

よる調整流量を5～10vol%程度とすることで、回収容器6における高純度プロパンの窒素濃度を1ppm以下にできる。吸着工程は、吸着塔2a、2b、2cにおいて吸着剤 α 、 β 、 γ が所望の吸着機能を喪失して破過が開始する前に終了する。その破過開始までの時間は実験により予め求めればよい。

[0046] 吸着工程の後に一時保存工程を行う。すなわち、第1分岐流路13aの一端を閉鎖するため開閉弁50を閉鎖し、第1分岐流路13aの他端を圧縮機65の吸入口に接続するため、開閉弁59を閉鎖すると共に開閉弁63、開閉弁64を開く。しかる後に、吸着塔2a、2b、2c内に残留する低純度プロパン100'を、圧縮機65により吸引して一時保存容器54内に保存する。一時保存容器54に保存される低純度プロパン100'は、供給部を通過しているので、その純度は供給源5における低純度プロパン100'の純度よりも高くなる。よって、初期吸着工程において吸着剤 α 、 β 、 γ に吸着される不純物を少なくできる。圧縮機65による低純度プロパン100'の吸引は、例えば吸着塔2a、2b、2cの圧力が大気圧程度になるまで行なう。

[0047] 一時保存工程の後に再生工程を行う。すなわち、第1分岐流路13aの一端を大気圧領域に接続し、第1分岐流路13aの他端を再生用ガスの供給源62に接続するため、開閉弁50、開閉弁59を閉鎖し、開閉弁49、開閉弁61を開く。この状態で、電気ヒーター44a、44b、44cにより吸着塔2a、2b、2cの内部温度を温度計45a、45b、45cにより確認しつつ上昇させる。また、供給源62からの再生用ガスを、流量調整器60で流量調整しつつ、第1分岐流路13aの他端から吸着塔2a、2b、2cに導入し、第1分岐流路13aの一端から大気圧領域に排出させる。その温度上昇により吸着塔2a、2b、2cにおける吸着剤 α 、 β 、 γ から不純物が脱着され、脱着された不純物は再生用ガスと共に大気圧領域に排出される。これにより、吸着工程における低純度プロパン100'の流動方向とは逆方向に、吸着塔2a、2b、2c内で再生用ガスを流通させる再生工程が

行われる。

[0048] 再生工程における吸着器 2 内の温度は 200℃～300℃が好ましく、250℃程度とするのがより好ましい。その温度が200℃未満では再生時間が長くなり、300℃を超えるとエネルギーコストが上昇すると共に分子篩ゼオライト α 、分子篩活性炭 β 、および活性炭 A の粉化が進行するおそれがある。第1分岐流路13aの一端から排出される再生用ガスに含まれる不純物それぞれの濃度を50ppm以下にすれば、分子篩ゼオライト α 、分子篩活性炭 β 、および活性炭 A の初期吸着容量の90%以上にまで吸着容量を回復可能である。そのように吸着容量が回復するまでの再生時間は、再生用ガスの流量、不純物の吸着量、吸着塔2a、2b、2c内の温度によって変動するため、実験的に求めるのがよい。なお、再生用ガスとしては、再生工程において接するプロパン、分子篩ゼオライト α 、分子篩活性炭 β 、および活性炭 A 、精製システム1の構造材等に対して活性の無いガス、例えばヘリウムやアルゴン等の不活性ガスを用いるのが好ましい。再生工程が終了すれば、上記初期吸着工程に戻る。

[0049] 第1分岐流路13aの吸着塔2a、2b、2cおよび第2分岐流路13bの吸着塔2a'、2b'、2c'の中の一方において、初期吸着工程および吸着工程を行う間に、他方において一時保存工程と再生工程を行うことができる。これにより、低純度プロパン100'からの不純物の吸着を連続して行うことができる。

[0050] 図2は第2実施形態に係るプロパンの精製システム1aを示し、第1実施形態と同様部分は同一符号で示す。第2実施形態の精製システム1aは、第1分岐流路13aにおける第1吸着塔2aと第2吸着塔2bとの間に設けられる第3接続切替機構83と、第2分岐流路13bにおける第1吸着塔2a'と第2吸着塔2b'との間に設けられる第4接続切替機構84を備える。

[0051] 第3接続切替機構83は、第1吸着塔2aの出口と第2吸着塔2bの入口との間の流路に設けられる2つの開閉弁85、86と、第1吸着塔2aの出口と開閉弁85との間に接続される開閉弁87と、第2吸着塔2bの入口と

開閉弁 86 との間に接続される開閉弁 88 とを有する。開閉弁 87 に、流量調整器 89 を介して再生用ガス供給源 62a が接続される。開閉弁 88 は大気圧領域に接続される。これにより、開閉弁 85、86 を開き、開閉弁 87、88 を閉じることで、第 1 吸着塔 2a の出口と第 2 吸着塔 2b の入口を接続する状態に切り替えられ、開閉弁 85、86 を閉じ、開閉弁 87、88 を開くことで、第 1 吸着塔 2a の出口を再生用ガス供給源 62a に接続し、第 2 吸着塔の入口 2b を大気圧領域に接続する状態に切り替えられ、開閉弁 85、86、87、88 を閉じることで、第 1 吸着塔 2a の出口と第 2 吸着塔 2b の入口を閉鎖する状態に切り替えられる。

[0052] 第 4 接続切替機構 84 は、第 1 吸着塔 2a' の出口と第 2 吸着塔 2b' の入口との間の流路に設けられる 2 つの開閉弁 90、91 と、第 1 吸着塔 2a' の出口と開閉弁 90 との間に接続される開閉弁 92 と、第 2 吸着塔 2b' の入口と開閉弁 91 との間に接続される開閉弁 93 とを有する。開閉弁 92 に、流量調整器 94 を介して再生用ガス供給源 62a' が接続される。開閉弁 93 は大気圧領域に接続される。これにより、開閉弁 90、91 を開き、開閉弁 92、93 を閉じることで、第 1 吸着塔 2a' の出口と第 2 吸着塔 2b' の入口を接続する状態に切り替えられ、開閉弁 90、91 を閉じ、開閉弁 92、93 を開くことで、第 1 吸着塔 2a' の出口を再生用ガス供給源 62a' に接続し、第 2 吸着塔の入口 2b' を大気圧領域に接続する状態に切り替えられ、開閉弁 90、91、92、93 を閉じることで、第 1 吸着塔 2a' の出口と第 2 吸着塔 2b' の入口を閉鎖する状態に切り替えられる。

他の構成は第 1 実施形態と同様とされる。

[0053] 第 2 実施形態の一時保存工程においては、第 1 吸着塔 2a の出口と第 2 吸着塔 2b の入口を閉鎖する。これにより、第 2 吸着塔 2b、2b' 内と第 3 吸着塔 2c、2c' 内に残留する低純度プロパン 100' は、第 1 実施形態と同様に圧縮機 65 により吸引して一時保存容器 54 内に保存する。一方、第 1 吸着塔 2a、2a' 内に残留する低純度プロパン 100' は、第 1 吸着塔 2a、2a' の入口 2d、2d' を大気圧領域に接続することで廃棄する

。これは、第1吸着塔2 a、2 a' 内に残存する低純度プロパン100' の純度が、第2、第3吸着塔2 b、2 b'、2 c、2 c' 内に残存する低純度プロパン100' よりも低いことによる。

[0054] また、第2実施形態の再生工程においては、第1吸着塔2 a、2 a' の出口を再生用ガス供給源62 a、62 a' に接続し、第2吸着塔2 b、2 b' の入口を大気圧領域に接続する。これにより、供給源62、62' からの再生用ガスは第2、第3吸着塔2 b、2 b'、2 c、2 c' に供給され、再生用ガス供給源62 a、62 a' からの再生用ガスは第1吸着塔2 a、2 a' に供給される。

[0055] 第2実施形態の初期吸着工程および吸着工程は、第1吸着塔2 a、2 a' の出口と第2吸着塔2 b、2 b' の入口が接続されることで、第1実施形態と同様に行われる。

[0056] 上記各実施形態によれば、低純度プロパンに含まれる不純物の中で、イソブタン、ノルマルブタンに比べて活性炭に吸着しにくい水、二酸化炭素、エタン及びプロピレンを、分子篩ゼオライト α と分子篩活性炭 β によってプロパンから分離させることができる。また、イソブタン及びノルマルブタンを、活性炭 α によってプロパンから分離させることができる。さらに、分縮器3における分縮により酸素および窒素をプロパンから分離することができる。これにより、低純度プロパンを不純物の分離により高純度化できる。その分子篩ゼオライト α および分子篩活性炭 β は4A型とされているので、汎用されているものを用いることができる。また、大気圧を超える圧力下で不純物を吸着することで吸着効率を向上でき、さらに、吸着剤 α 、 β 、 α は吸着能力が低下した場合に再生することができる。

実施例 1

[0057] 第1実施形態の精製システム1を用い、以下の条件下で低純度プロパンを精製した。

第1吸着塔2 aは直径42.6 mm、高さ1500 mmの円管状とし、分子篩ゼオライト α を充填した。分子篩ゼオライト α として直径3.0 mm

の粒状で4 A型のもの（東ソー製、MS—4 A）を用いた。第2吸着塔2 bは直径95.6 mm、高さ1930 mmの円管状とし、分子篩活性炭 β を充填した。分子篩活性炭 β として直径2.3 mmの粒状で4 A型のもの（日本エンバイロケミカルズ製、CMS—4 A—B）を用いた。第3吸着塔2 c'は直径28.4 mm、高さ1800 mmの円管状とし、活性炭 α を充填した。活性炭 α として粒度が10~20メッシュのヤシ殻破碎炭（クラレケミカル製、クラレコールGG）を用いた。

初期工程として、窒素2 vol ppm、酸素0.1 vol ppm未満、二酸化炭素0.2 vol ppm、水2 vol ppm、エタン4595 vol ppm、プロピレン3 vol ppm、イソブタン484 vol ppm、ノルマルブタン15 vol ppmを含有する低純度プロパンを、供給源5から吸着器2に導入した。これにより、初期工程前に大気圧とされた吸着器2内に充填されていた再生用ガスであるヘリウムを低純度プロパンと置換し、ガスクロマトグラフ熱伝導度型検出器（GC—TCD）により測定したヘリウム濃度を1 vol %以下とした。また、圧力調整弁15により吸着塔2 a、2 b、2 c内の吸着圧力をゲージ圧で0.5 MPaに設定した。吸着圧力までの蓄圧に要した時間は252分であった。

次に、窒素2 vol ppm、酸素に1 vol ppm未満、二酸化炭素0.2 vol ppm、水2 vol ppm、エタン4595 vol ppm、プロピレン3 vol ppm、イソブタン484 vol ppm、ノルマルブタン15 vol ppmを含有する気相の低純度プロパンを吸着塔2 a、2 b、2 cおよび分縮器3に導入し、高純度プロパンを回収容器6に回収した。この際、圧力調整弁23の設定圧をゲージ圧で0.53 MPa、流量調整器21の設定流量を標準状態で5 L/min、分縮器3のプロパン凝縮領域における圧力を0.1 MPa G、流量調整器12の設定流量を0.15 L/min、各吸着塔2 a、2 b、2 c内の温度を室温、恒温流体循環装置3 bにより循環される恒温流体の温度を -30°C 、精製時間を195分とした。この場合の高純度プロパンの取得量は2241 g、収率は53.2 wt %であった。

プロパン純度と、エタン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタンの濃度は、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化型検出器 (GC-FID)、酸素、窒素、二酸化炭素はガスクロマトグラフパルス放電光イオン化検出器 (GC-PDD)、水については静電容量式露点計により測定した。

各不純物濃度の測定値が 1 v o l p p m に達した時点を、各不純物についての吸着剤 α 、 β 、 γ それぞれの破過時点であるとした場合、精製開始から 190 分後にイソブタンが破過した。

以下の表 1 に、精製開始から 190 分後の各吸着塔 2 a、2 b、2 c の出口と回収容器 6 での不純物濃度を示す。

[0058] 実施例 1 によれば、精製時間を 190 分とすれば、窒素 0.1 v o l p p m 未満、酸素に 1 v o l p p m 未満、二酸化炭素 0.1 v o l p p m 未満、水 0.3 v o l p p m 未満、エタン 0.1 v o l p p m、プロピレン 0.1 v o l p p m 未満、イソブタン 0.1 v o l p p m、ノルマルブタン 0.1 v o l p p m 未満を含有する純度 99.999 v o l % 以上の高純度プロパンを精製できることを確認できた。

[0059]

[表 1]

(濃度単位：ppm)

	窒素	酸素	二酸化炭素	水	エタン	プロピレン	イソブタン	ノルマルブタン
プロパンの供給源	2	<0.1	0.2	2	4595	2.5	484	15
第1吸着塔出口	2	<0.1	<0.1	<0.3	4597	2.5	486	15
第2吸着塔出口	2	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	486	15
第3吸着塔出口	2	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
回収容器	<0.1	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

[0060] 本発明は上記実施形態や実施例に限定されない。例えば、本発明により精製される低純度プロパンは、不純物濃度にばらつきがあることから、エタン

及びプロピレンについては両者の中の少なくとも一方を不純物として含有していればよく、イソブタン及びノルマルブタンについては両者の中の少なくとも一方を不純物として含有していればよく、また、窒素、酸素、水、二酸化炭素、エタン、プロピレン、イソブタン、及びノルマルブタン以外の不純物を含有していてもよい。

[0061] 上記実施形態では、プロパン流路 13 において上流側から第 1 吸着塔 2 a、2 a'、第 2 吸着塔 2 b、2 b'、第 3 吸着塔 2 c、2 c'、分縮器 3 の順序で配置したが、配置順序は限定されず任意に変更できる。すなわち、分子篩ゼオライト α による吸着と、分子篩活性炭 β による吸着と、活性炭 A による吸着と、分縮器 3 による分縮の順序は限定されない。例えば、分子篩ゼオライト α による吸着の後に分縮器 3 による分縮を行い、次に活性炭 A による吸着を行い、しかる後に分子篩活性炭 β による吸着を行ってもよい。

[0062] 上記実施形態では分子篩ゼオライト α 、分子篩活性炭 β 、及び活性炭 A を、互いに異なる吸着塔に充填したが、単一の吸着塔に充填してもよい。この場合、単一の吸着塔内で分子篩ゼオライト α 、分子篩活性炭 β 、及び活性炭 γ を、混合することなく層状に積み重ねればよい。

[0063] 上記実施形態のプロパン流路 13 は 2 つの分岐流路 13 a、13 b を有するが、分岐流路の数は限定されず、3 つ以上の分岐流路それぞれにおいて、第 1 の吸着部、第 2 の吸着部、および第 3 の吸着部を直列に接続してもよい。

[0064] プロパン流路が分岐流路を有することは必須ではなく、分岐流路を有さないプロパン流路において、第 1 の吸着部、第 2 の吸着部、第 3 の吸着部、および分縮器を直列に接続してもよい。

[0065] 上記実施形態では吸着工程の後に、吸着器 2 に残存する低純度プロパン 100' を圧縮機 65 と一時保存容器 54 を用いて回収する一時保存工程を行ったが、一時保存工程や、そのための圧縮機 65 や一時保存容器 54 は必須ではない。一時保存工程に代えて、吸着工程の後に吸着器 2 を大気圧領域に接続することで、吸着器 2 に残存する低純度プロパン 100' を大気圧領域

に廃棄してもよい。この場合、初期吸着工程においては、供給源 5 の低純度プロパン 100' により吸着器 2 内から再生用ガスを追い出せばよい。

符号の説明

[0066] 1、1_a…精製システム、2…吸着器、2 a、2 a'…第 1 吸着塔 (第 1 の吸着部)、2 b、2 b'…第 2 吸着塔 (第 2 の吸着部)、2 c、2 c'…第 3 吸着塔 (第 3 の吸着部)、3…分縮器、3 b…恒温流体循環装置 (冷却手段)、5…低純度プロパン供給源、6…高純度プロパン回収容器、1 の…排気流路、13…プロパン流路、13 a…第 1 分岐流路、13 b…第 2 分岐流路、15、23…圧力調整弁 (圧力調整手段)、44 a、44 b、44 c、44 a'、44 b'、44 c'…ヒーター (温度調整手段)、54…一時保存容器、55…第 1 接続切替機構、62、62'、62 a、62 a'…再生用ガス供給源、65…圧縮機、68…第 2 接続切替機構

請求の範囲

[請求項 1]

エタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方、イソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素を、不純物として含む低純度プロパンの精製方法であって、

水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して吸着する分子篩ゼオライトにより、気相の低純度プロパンにおける水と二酸化炭素を吸着する吸着工程と、

エタンおよびプロピレンをプロパンよりも優先して吸着する分子篩活性炭により、気相の低純度プロパンにおけるエタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方を吸着する吸着工程と、

イソブタンおよびノルマルブタンをプロパンよりも優先して吸着する活性炭により、気相の低純度プロパンにおけるイソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方を吸着する吸着工程と、

分縮器に気相の低純度プロパンを導入することにより、窒素および酸素を気相に維持した状態でプロパンを凝縮させる分縮工程と、

前記分縮器から気相の窒素および酸素を、凝縮されたプロパンとは別に取り出す排気工程とを備え、

前記吸着工程それぞれと、前記分縮工程と、前記排気工程とにより、低純度プロパンから不純物を分離することを特徴とするプロパンの精製方法。

[請求項 2]

低純度プロパンを純度 99.995% 以上に高純度化する請求項 1 に記載のプロパンの精製システム。

[請求項 3]

エタンおよびプロピレンの中の少なくとも一方、イソブタンおよびノルマルブタンの中の少なくとも一方、水、窒素、酸素、並びに二酸化炭素を不純物として含む低純度プロパンの精製システムであって、

水および二酸化炭素をプロパンよりも優先して吸着する分子篩ゼオライトが充填された第 1 の吸着部と、

エタンおよびプロピレンをプロパンよりも優先して吸着する分子篩

活性炭が充填された第2の吸着部と、

イソブタンおよびノルマルブタンをプロパンよりも優先して吸着する活性炭が充填された第3の吸着部と、

分縮器とを備え、

前記第1の吸着部、前記第2の吸着部、前記第3の吸着部、および前記分縮器は、プロパン流路を形成するように直列に接続され、

前記プロパン流路の一端に、低純度プロパンの供給源が接続され、

前記プロパン流路の他端に、高純度化されたプロパンの回収容器が接続され、

前記第1の吸着部、前記第2の吸着部、前記第3の吸着部、および前記分縮器に、気相の低純度プロパンが導入されるように、前記プロパン流路の圧力を調整する圧力調整手段が設けられ、

前記分縮器において窒素および酸素が気相に維持された状態でプロパンが凝縮されるように、前記分縮器は低純度プロパンの冷却手段を有し、

前記分縮器から気相の窒素および酸素を取り出すための排気流路が設けられていることを特徴とするプロパンの精製システム。

[請求項4] 前記分子篩ゼオライトは4A型である請求項3に記載のプロパンの精製システム。

[請求項5] 前記分子篩活性炭は4A型である請求項3又は4に記載のプロパンの精製システム。

[請求項6] 前記プロパン流路は、互いに並列に接続される複数の分岐流路を有し、

前記分岐流路それぞれにおいて、前記第1の吸着部、前記第2の吸着部、および前記第3の吸着部が直列に接続され、

前記第1の吸着部、前記第2の吸着部、および前記第3の吸着部における内部温度を調整する温度調整手段が設けられ、

前記分岐流路それぞれの一端を、前記低純度プロパンの供給源への

接続状態と、大気圧領域への接続状態とに切替可能な第1接続切替機構が設けられ、

前記分岐流路それぞれの他端を、前記回収容器への接続状態と、再生用ガスの供給源への接続状態と、閉鎖状態とに切替可能な第2接続切替機構が設けられている請求項5に記載のプロパンの精製システム。

[請求項7]

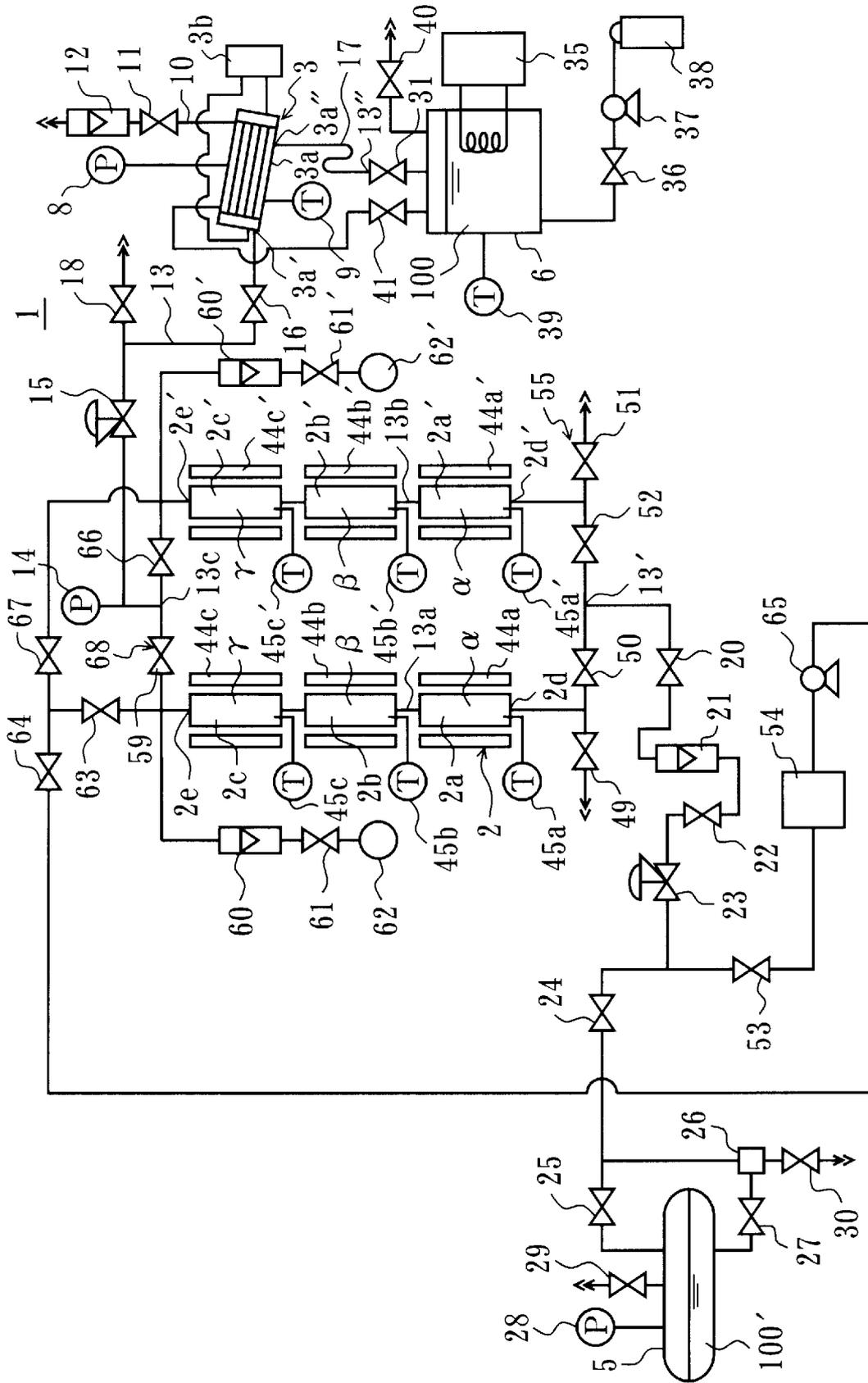
前記分岐流路それぞれの他端に接続される吸入口を有する圧縮機が設けられ、

前記圧縮機の出口に接続される一時保存容器が設けられ、

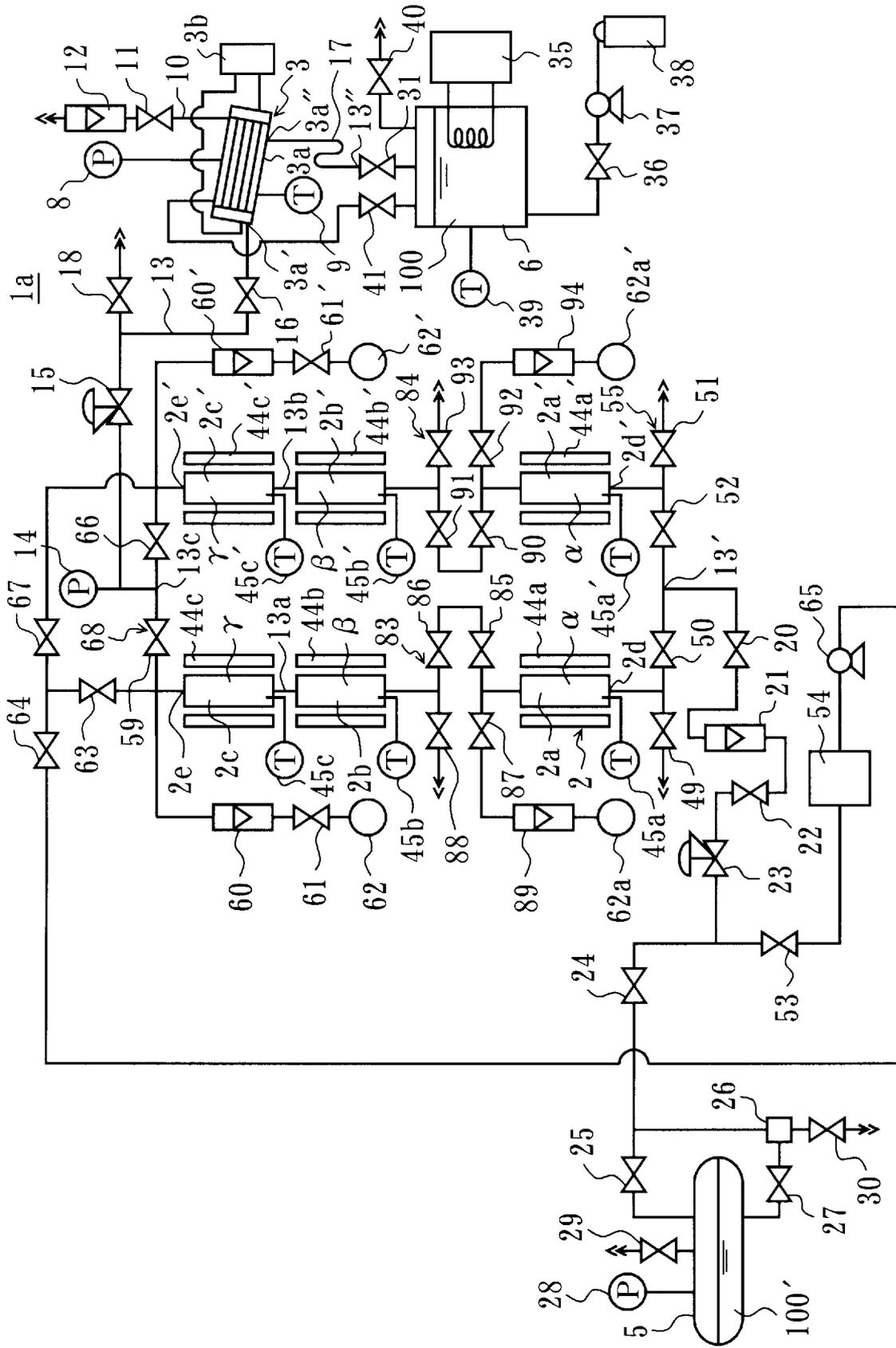
前記第1接続切替機構は、前記分岐流路それぞれの一端を、閉鎖状態と、前記一時保持容器への接続状態とに切替可能とされ、

前記第2接続切替機構は、前記分岐流路それぞれの他端を、前記圧縮機の吸入口への接続状態と、大気圧領域への接続状態とに切替可能とされている請求項6に記載のプロパンの精製システム。

[図1]



[圖2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C7/12(2006.01)i, C07C9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C7/12, C07C9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1375900 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICAL INC.), 27 November 1974 (27.11.1974), page 1, lines 43 to 51; examples (Family: none)	1-7
Y	US 4935580 A (UOP), 19 June 1990 (19.06.1990), column 1, lines 7 to 15; examples & EP 453669 A I	1-7
Y	HERDEN, H. et al., Adsorption of hydrocarbons on activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science, 144 (2), 1991, p. 477-482 (particularly, page 478, fig. 1)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

"I" 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

06 December, 2012 (06.12.12)

Date of mailing of the international search report

18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075646

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DO, H. D. et al., Surface diffusion and adsorption of hydrocarbons in activated carbon, AIChE Journal, 47(11), 2001, p.2515-2525 (particularly, page 2522, fig. 9)	1-7
Y	HABGOOD, H. W. and HANLAN, J. F., A gas chromatographic study of the adsorptive properties of a series of activated charcoal, CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 37, 1959, p.843-855 (particularly, page 846, 2nd line from the bottom to page 847, line 1, fig. 2)	1-7
A	JP 2008-513194 A (Consiglio Superiore di Investigazioni Scientifiche), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; paragraph [0013]; examples & US 2007/0261995 A1 & EP 1825901 A1	1-7
A	WANG, K. and DO, D. D., Multicomponent adsorption, desorption and displacement kinetics of hydrocarbons on activated carbon - dual diffusion and finite kinetics model, Separation and Purification Technology, 17, 1999, p.131-146	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C7/12 (2006.01) i, C07C9/08 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C7/12, C07C9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-
 日本国公開実用新案公報 1971-2
 日本国実用新案登録公報 1996-
 日本国登録実用新案公報 1994-2

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	GB 1375900 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICAL INC.) 1974. 11. 27, 第1頁第43行〜同頁第51行、実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	US 4935580 A (UOP) 1990. 06. 19, 第1f欄第7f行〜第15f行、実施例 & EP 453669 A1	1-7
Y	HERDJE H. et al., Adsorption of hydrocarbons on activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science, 144 (2), 1991, p. 477-482 (特に、第478頁; Fig. 1)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
- IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- IP 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- T 「国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- X 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- I& 「同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06.12.2012

国際調査報告の発送日
18.12.2012

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA / JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 品川 陽子
 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	DO, H. ú. et a ¹ , surface diffusion and adsorption of hydrocarbons in activated carbon, AIChE Journal, 47 (11) , 2001, p. 2515-2525 (特に、第 2 5 2 2 頁 ; F i g u r e 9)	1-7
Y	HABG00D, H. W. and 誦 LAN, J. F. , A gas chromatographic study of the adsorptive properties of a series of activated charcoals, CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 37 , 1959 , p. 843-855 (特に、第 8 4 6 頁下から第 2 行〜第 8 4 7 頁第 1 行、 F i g . 2)	1-7
A	JP 2008-513194 A (コンセホ・スペリオール・デ・インベスティガシオネス・シエンティフィカス) 2008. 05. 01, 特許請求の範囲、段落【0013】、実施例 & US 2007/0261995 A1 & EP 1825901 A1	1-7
A	WANG, K. and DO, D. D. , Multicomponent adsorption, desorption and displacement kinetics of hydrocarbons on activated carbon - dual diffusion and finite kinetics model, Separation and Purification Technology, 17 , 1999 , p. 131—146	1-7