

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 7 C	7/11	(2006.01)	C 0 7 C	7/11	4 H 0 0 6
C 0 7 C	11/06	(2006.01)	C 0 7 C	11/06	
C 0 7 C	11/04	(2006.01)	C 0 7 C	11/04	
C 0 7 C	11/08	(2006.01)	C 0 7 C	11/08	
C 0 7 C	11/107	(2006.01)	C 0 7 C	11/107	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全21頁)

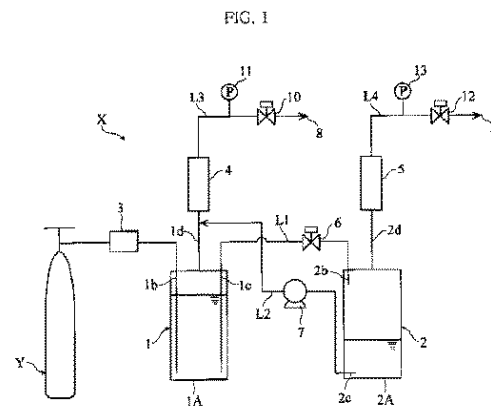
出願番号	特願2010-501927(P2010-501927)	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1
(21)国際出願番号	PCT/JP2009/054031	(74)代理人	100086380 弁理士 吉田 稔
(22)国際出願日	平成21年3月4日(2009.3.4)	(74)代理人	100103078 弁理士 田中 達也
(31)優先権主張番号	特願2008-57862(P2008-57862)	(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内
(32)優先日	平成20年3月7日(2008.3.7)	(72)発明者	田井 慎一 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内
(33)優先権主張国	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2008-224743(P2008-224743)		
(32)優先日	平成20年9月2日(2008.9.2)		
(33)優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの精製方法および精製装置

(57) 【要約】

オレフィンの精製方法によれば、炭素数2～6のオレフィンおよび炭素数2～6のパラフィンを含む原料からオレフィンを精製するための方法であって、吸収塔(1)において、所定の温度および圧力下で銀イオン含有溶液(吸収液)に原料を接触させて、吸収液に原料中のオレフィンを優先的に吸収させつつ当該吸収液に吸収されなかった非吸収ガスを排出する第1工程が行われる。放散塔(2)において、所定の温度および圧力下で上記第1工程を経た吸収液からガス成分を放散させて回収する第2工程が行われる。吸収液は上記第1工程と上記第2工程との間で循環させられ、上記第1工程と上記第2工程とが並行して連続的に行われる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素数 2 ~ 6 のオレフィンおよび炭素数 2 ~ 6 のパラフィンを含む原料からオレフィンを精製するための方法であって、

第 1 の温度および第 1 の圧力下において、銀イオンを含有する吸収液に上記原料を接触させて、上記吸収液に上記原料中のオレフィンを優先的に吸収させつつ当該吸収液に吸収されなかった非吸収ガスを排出する第 1 工程と、

第 2 の温度および第 2 の圧力下において、上記第 1 工程を経た上記吸収液からガス成分を放散させて回収する第 2 工程と、を含み、

上記吸収液を上記第 1 工程と上記第 2 工程との間で循環させながら、上記第 1 工程と上記第 2 工程とを並行して連続的に行う、オレフィンの精製方法。 10

## 【請求項 2】

上記吸収液は、硝酸銀水溶液である、請求項 1 に記載のオレフィンの精製方法。

## 【請求項 3】

上記第 2 の圧力は、上記第 1 の圧力よりも低くされる、請求項 1 に記載のオレフィンの精製方法。

## 【請求項 4】

上記第 2 の温度は、上記第 1 の温度よりも高くされる、請求項 1 に記載のオレフィンの精製方法。

## 【請求項 5】

上記第 2 の圧力は、上記第 1 の圧力よりも低く、上記第 2 の温度は、上記第 1 の温度よりも高くされる、請求項 1 に記載のオレフィンの精製方法。 20

## 【請求項 6】

上記第 1 工程における上記原料と上記吸収液との接触は、向流接触により行う、請求項 1 に記載のオレフィンの精製方法。

## 【請求項 7】

上記第 1 工程において、上記原料のうち 1 ~ 20 モル%が上記吸収液に吸収されることなく非吸収ガスとして排出される、請求項 1 に記載のオレフィンの精製方法。

## 【請求項 8】

上記オレフィンがプロピレンであり、上記パラフィンがプロパンである、請求項 1 に記載のオレフィンの精製方法。 30

## 【請求項 9】

炭素数 2 ~ 6 のオレフィンおよび炭素数 2 ~ 6 のパラフィンを含む原料からオレフィンを精製するための装置であって、

第 1 の温度および第 1 の圧力下において、銀イオンを含有する吸収液に上記原料を接触させて、上記吸収液に上記原料中のオレフィンを優先的に吸収させつつ当該吸収液に吸収されなかった非吸収ガスを排出するための吸収塔と、

第 2 の温度および第 2 の圧力下において、オレフィンを吸収した上記吸収液からガス成分を放散させて回収するための放散塔と、

上記吸収液を上記吸収塔と上記放散塔との間で循環させるための循環手段と、を備える、オレフィンの精製装置。 40

## 【請求項 10】

上記オレフィンがプロピレンであり、上記パラフィンがプロパンである、請求項 9 に記載のオレフィンの精製装置。

## 【請求項 11】

上記吸収塔は上記原料を導入するためのガス導入管を備えた気泡塔であり、当該気泡塔はその上部から循環された上記吸収液が導入されるように構成されており、上記ガス導入管は上記気泡塔の下部にて開放している、請求項 9 に記載のオレフィンの精製装置。

## 【請求項 12】

上記吸収塔は上記原料を導入するためのガス導入管を備えた充填塔であり、当該充填塔 50

はその上部に充填物が詰められているとともに、当該上部にて循環された上記吸収液が導入されるように構成されており、上記ガス導入管は上記充填物の下方にて開放している、請求項 9 に記載のオレフィンの精製装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレンなどの低級オレフィン（炭素数 2 ~ 6 のオレフィン）を主成分とする原料からオレフィンを濃縮精製するための方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

低級オレフィンの一例であるプロピレンは、ポリプロピレン、アクリロニトリルなどの合成樹脂製品、合成ゴム製品の原料として知られているが、半導体などの電子材料分野でも利用される場合がある。かかる用途については、プロピレンはより高純度であることが要求される。

【0003】

高純度化の原料として用いるプロピレンを主成分とする原料ガスには、不純物として例えばプロパンが含まれている。この原料ガスからプロピレンガスを精製する方法としては、例えば、蒸留、膜分離、吸着分離、あるいは吸収分離が知られている。

【0004】

蒸留による方法では、プロピレンとプロパンの沸点が近いため（沸点差 4 . 9 ）、その分離に多段階で蒸留を繰り返す必要がある。したがって、大規模な設備と精密な蒸留条件の設定が必要であり、実用化するうえで多大な障壁となっている。また、炭素数が同一の低級オレフィンと低級パラフィンを蒸留分離する場合についても同様である。

【0005】

膜分離による方法においては、ワンパスでの精製効率が悪い。これに対し、膜分離を複数回繰り返すことにより高純度プロピレンを得ることが可能であるが、純度の高いプロピレンの回収率は低くなる（例えば、特許文献 1 を参照）。

【0006】

吸着分離では種々の方法が試みられている。たとえば、硝酸銀を添着したシリカゲルを吸着剤として用いる方法（下記非特許文献 1 を参照）、A l P O - 1 4 吸着剤を用いる方法（下記非特許文献 2 を参照）、ゼオライト 4 A を吸着剤として用いる方法（下記非特許文献 3 を参照）などがあり、今日でも多くの研究がなされている。しかしながら、吸着を用いる方法では、硝酸銀添着シリカゲル吸着剤は、硝酸銀が添着されていない部位において、不純物であるプロパンの非特異的吸着が起こる結果、一回の吸着で高純度のプロピレンを得ることは難しい。A l P O - 1 4 吸着剤を用いる場合も、硝酸銀添着シリカゲルの場合とほぼ同様の結果となっている。ゼオライト 4 A 吸着剤では高純度のプロピレンを得ることが可能であるが、条件を最適化しても回収率はきわめて低い。

【0007】

このように、原料ガスから高純度プロピレンを得る方法については多くの検討がなされているが、原料ガスに対するプロピレンの回収率と、得られるプロピレンの純度との間には、トレードオフの関係がある。

【0008】

【特許文献 1】特表 2 0 0 6 - 5 0 8 1 7 6 号公報

【非特許文献 1】論文 New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via  $\pi$ -complexation: synthesis and effects of substrates, Joel Padin, Ralph T. Yang, Chemical Engineering Science 55(2000)2607-2616

【非特許文献 2】論文 Propane/propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparison and multiplicity of cyclic steady states, Salil U.Rege, Ralph T. Yang, Chemical Engineering Science 57(2002)1139-1149

【非特許文献 3】論文 Molecular sieve sorbents for kinetic separation of propane/p

10

20

30

40

50

ropylene, Joel Padin, Salil U.Rege, Ralph T. Yang, Linda S. Cheng, Chemical Engineering Science 55(2000)4525-4535

【発明の概要】

【0009】

本発明は、このような事情の下で考え出されたものであり、プロピレンなどの炭素数2～6のオレフィンおよびプロパンなどの炭素数2～6のパラフィンを含む原料からオレフィンを精製するにあたり、得られるオレフィンについて純度を高くし、かつ回収率を高めることを目的としている。

【0010】

本発明の第1の側面によれば、炭素数2～6のオレフィンおよび炭素数2～6のパラフィンを含む原料からオレフィンを精製するための方法であって、第1の温度および第1の圧力下において、銀イオンを含有する吸収液に上記原料を接触させて、上記吸収液に上記原料中のオレフィンを優先的に吸収させつつ当該吸収液に吸収されなかった非吸収ガスを排出する第1工程と、第2の温度および第2の圧力下において、上記第1工程を経た上記吸収液からガス成分を放散させて回収する第2工程と、を含み、上記吸収液を上記第1工程と上記第2工程との間で循環させながら、上記第1工程と上記第2工程とを並行して連続的に行う、オレフィンの精製方法が提供される。

【0011】

従来から、二重結合を有するオレフィンは銀イオンと錯体を形成するが、パラフィンは銀イオンに対して錯体を形成しないことが知られている。この化学的性質により、一定条件の下では、銀イオンを含む吸収液（例えば硝酸銀水溶液）に対するオレフィン（エチレン、プロピレン）の溶解度が当該吸収液に対するパラフィン（エタン、プロパン）の溶解度よりも相対的に大きいことも知られている。本発明者は、銀イオンを含有する吸収液に対するオレフィンおよびパラフィンの溶解度差を利用して、低級オレフィン（例えば炭素数2～6のオレフィン）および低級パラフィン（例えば炭素数2～6のパラフィン）を含む原料ガスから高純度オレフィンを高回収率で得る方法について鋭意検討した。その結果、吸収液に混合ガスを吸収させる操作（第1工程）と、当該吸収液から溶存ガスを放散させて回収する操作（第2工程）とを並行して連続的に行うことにより、当該回収ガスにおいてオレフィンが高純度でかつ高回収率で得られることを見出して本発明を完成させるに至った。炭素数2～6のオレフィンおよび炭素数2～6のパラフィンは、水より沸点が低いことから、吸収液と上記オレフィンおよびパラフィンとを混合した際に上記オレフィンおよびパラフィンが優先して沸騰してガス状態になりうる。

【0012】

好ましくは、上記吸収液は、硝酸銀水溶液である。

【0013】

好ましくは、上記第2の圧力は、上記第1の圧力よりも低くされる。

【0014】

好ましくは、上記第2の温度は、上記第1の温度よりも高くされる。

【0015】

好ましくは、上記第1工程における上記原料ガスと上記吸収液との接触は、向流接触により行う。

【0016】

好ましくは、上記第1工程において、上記原料のうち1～20モル%が上記吸収液に吸収されることなく非吸収ガスとして排出される。

【0017】

上記炭素数2～6のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、シクロプロペン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、シクロブテン、1-メチルシクロプロペン、2-メチルシクロプロペン、メチリデンシクロプロパン、イソブチレン、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、シクロペンテン、2-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、1,4-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、シク

ロペンテン、メチレンシクロブタン、ビニルシクロプロパン、3 - メチル - 1 , 2 - ブタジエン、1 , 2 - ペンタジエン、イソブレン、2 , 3 - ペンタジエン、1 - ヘキセン、2 - ヘキセン、3 - ヘキセン、4 - メチル - 2 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 , 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 - メチル - ペンテン、2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 , 3 - ジメチル - 2 - ブテン、2 - メチル - 2 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 2 - ペンテン、3 - メチル - 2 - ペンテン、4 - メチル - 2 - ペンテン、2 - エチル - 1 - ブテン、1 , 5 - ヘキサジエン、1 , 4 - ヘキサジエン、2 , 4 - ヘキサジエン、2 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、2 - メチル - 1 , 4 - ペンタジエン、3 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、4 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、シクロヘキセン、1 , 3 - ヘキサジエン、2 , 4 - ヘキサジエン、1 - メチル - 1 - シクロペンテン、3 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、3 - メチル - 1 , 4 - ペンタジエン、メチレンシクロペンタンなどが挙げられる。本発明は、このうちプロピレンを主成分として含み、プロパンを不純物として含む原料ガスからプロピレン精製する場合に特に効果的である。

10

## 【 0 0 1 8 】

本発明の第2の側面によれば、炭素数2～6のオレフィンおよび炭素数2～6のパラフィンを含む原料からオレフィンを精製するための装置であって、第1の温度および第1の圧力下において、銀イオンを含有する吸収液に上記原料を接触させて、上記吸収液に上記原料中のオレフィンを優先的に吸収させつつ当該吸収液に吸収されなかった非吸収ガスを排出するための吸収塔と、第2の温度および第2の圧力下において、オレフィンを吸収した上記吸収液からガス成分を放散させて回収するための放散塔と、上記吸収液を上記吸収塔と上記放散塔との間で循環させるための循環手段と、を備える、オレフィンの精製装置が提供される。

20

## 【 0 0 1 9 】

好ましくは、上記オレフィンがプロピレンであり、上記パラフィンがプロパンである。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の第2の側面の好適な実施形態によれば、上記吸収塔は上記原料を導入するためのガス導入管を備えた気泡塔であり、当該気泡塔はその上部から循環された上記吸収液が導入されるように構成されており、上記ガス導入管は上記気泡塔の下部にて開放している。

30

## 【 0 0 2 1 】

本発明の第2の側面の別の好適な実施形態によれば、上記吸収塔は上記原料を導入するためのガス導入管を備えた充填塔であり、当該充填塔はその上部に充填物が詰められているとともに、当該上部にて循環された上記吸収液が導入されるように構成されており、上記ガス導入管は上記充填物の下方にて開放している。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の第2の側面に係るオレフィンの精製装置を用いれば、第1の側面に係る精製方法を効果的に実施することができる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照して以下に行う詳細な説明によつて、より明らかとなる。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 本発明に係るオレフィン精製装置の概略構成図である。

【 図 2 】 本発明に係る吸収塔の概略構成図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 5 】

以下、本発明の好ましい実施の形態として、オレフィンおよびパラフィンを含む原料ガスからオレフィンを濃縮精製する方法について、図面を参照して具体的に説明する。

## 【 0 0 2 6 】

50

図 1 は、本発明に係るオレフィン精製装置 X の概略構成図である。オレフィン精製装置 X は、ポンベ Y から供給される粗オレフィンを本発明に係るオレフィンの精製方法によって精製可能に構成されたものであり、吸収塔 1 と、放散塔 2 と、流量調整器 3 と、ミス除去器 4、5 と、流量制御弁 6 と、ポンプ 7 と、ガス排出口 8 と、ガス回収口 9 と、これら要素を連結する配管とを備える。

【 0 0 2 7 】

ポンベ Y は、粗オレフィンを原料ガスとしてオレフィン精製装置 X に供給するためのものであり、高圧条件で粗オレフィンが封入されている。オレフィンがプロピレンである場合、当該粗オレフィンは、例えば主成分としてプロピレンを含み、不純物としてプロパンを含む。以下においては、主としてオレフィンがプロピレンである場合について説明を行

10

【 0 0 2 8 】

吸収塔 1 は、塔本体 1 A、ガス導入管 1 b、吸収液導出管 1 c、およびガス導出管 1 d を有しており、原料ガスを吸収液に接触させる。塔本体 1 A は密閉容器であり、その内部には銀イオン含有溶液からなる吸収液が受容されている。この吸収液は、例えば所定の濃度に調製された硝酸銀水溶液である。ガス導入管 1 b は、その端部が例えば塔本体 1 A の下部において吸収液中で開放しており、ポンベ Y から供給された原料ガスを塔本体 1 A 内部に導入する。ガス導入管 1 b の開放端部は、例えば単一の開口部を備えていてもよいし、あるいは散気するために複数の開口部を備えていてもよい。吸収液導出管 1 c は、その端部が塔本体 1 A の下部において吸収液中で開放しており、吸収塔 1 内の吸収液を塔外へ

20

【 0 0 2 9 】

以上の構成を有する吸収塔 1 としては、例えば、公知の気泡塔、充填塔、濡れ壁塔、スプレー塔、スクラバー、棚段塔などを採用することができる。また、吸収塔 1 には、塔本体 1 A 内の吸収液を所望の温度に維持するための温度調整装置（図示せず）が取り付けられている。温度調整装置は、例えば、気体または液体からなる温調媒体を塔本体 1 A の周囲に設けられたジャケットに通流させる。

【 0 0 3 0 】

放散塔 2 は、塔本体 2 A、吸収液導入管 2 b、吸収液導出管 2 c、およびガス導出管 2 d を有しており、吸収塔 1 内において吸収液に吸収されたガス成分を放散させる。塔本体 2 A は密閉容器であり、その内部には所定量の上記吸収液を受容可能である。吸収液導入管 2 b は、その端部が塔本体 2 A 内の上部空間において開放しており、吸収塔 1 から導出される吸収液を塔本体 2 A 内に導入する。また、吸収液導入管 2 b は、配管 L 1 および流量制御弁 6 を介して吸収塔 1 の吸収液導出管 1 c に連結されている。

30

【 0 0 3 1 】

吸収液導出管 2 c は、その端部が吸収液中の下部において開放しており、放散塔 2 内の吸収液を塔外へ導出する。また、吸収液導出管 2 c は、配管 L 2 およびポンプ 7 を介して吸収塔 1 のガス導出管 1 d の中間に連結されている。ポンプ 7 は、放散塔 2 内の吸収液をガス導出管 1 d 側に送出する。吸収液導出管 1 c、配管 L 1、流量制御弁 6、吸収液導入管 2 b、吸収液導出管 2 c、配管 L 2、ポンプ 7、およびガス導出管 1 d は、循環手段を構成する。ガス導出管 2 d は、放散塔 2 の上部に連結されており、吸収液から放散された放散ガスを放散塔 2 外へ導出す。このような構成を有する放散塔 2 としては、吸収液が液分散させられる構成のものが好適であり、例えば公知の充填塔、スプレー塔などが挙げられる。また、放散塔 2 には、塔本体 2 A 内の吸収液を所望の温度に維持するための温度調整装置（図示せず）が取り付けられている。

40

【 0 0 3 2 】

流量調整器 3 は、ポンベ Y から供給された原料ガスを所定の流量に制御する。

【 0 0 3 3 】

ミス除去器 4 は、吸収塔 1 のガス導出管 1 d に連結されており、ガス導出管 1 d を介

50

して導出される非吸収ガスに含まれるミストを分離する。ミスト除去器4には、当該ミスト除去器4を通過したガスをガス排出口8に導くための配管L3が連結されている。配管L3には、背圧弁10および圧力計11が設けられている。背圧弁10は、吸収塔1の内部が所定の圧力となるように開度が制御される。

【0034】

ミスト除去器5は、放散塔2のガス導出管2dに連結されており、ガス導出管2dを介して導出される放散ガスに含まれるミストを分離する。ミスト除去器5には、当該ミスト除去器5を通過したガスをガス回収口9に導くための配管L4が連結されている。配管L4には、背圧弁12および圧力計13が設けられている。背圧弁12は、放散塔2の内部が所定の圧力となるように開度が制御される。

10

【0035】

以上の構成を有するオレフィン精製装置Xを使用して本発明のオレフィン精製方法を実行する際には、ポンペYから流量調整器3およびガス導入管1bを介して吸収塔1の塔本体1A内に原料ガスを連続的に供給する。

【0036】

原料ガスは、オレフィンがプロピレンの場合には、上述のように主成分としてプロピレンを含み且つ不純物としてプロパンを含む。ポンペYから供給される原料ガスのプロピレン濃度は、例えば98~99.5モル%であり、プロパン濃度は、例えば0.5~2.0モル%である。吸収塔1への原料ガスの供給量は、例えば塔断面積 $1\text{ m}^2$ あたり $1\sim 100\text{ dm}^3/\text{s}$ であり、実験室規模であれば、例えば $40\sim 4000\text{ cm}^3/\text{min}$ である。

20

【0037】

吸収塔1の塔本体1A内では、ガス導入管1bの端部から原料ガスが放出されると、当該原料ガスは、吸収液と接触することにより、順次吸収液に吸収される。ここで、吸収液(例えば硝酸銀水溶液)に対するオレフィン(プロピレン)の溶解度がパラフィン(プロパン)の溶解度に比べて相当に大きいので、原料ガス中のオレフィン(プロピレン)が優先的に吸収液に吸収される。このため、原料ガスが吸収されながら吸収液中を上昇するにつれて、当該ガス中においてはオレフィン濃度(プロピレン濃度)が低下する一方、パラフィン濃度(プロパン濃度)は上昇する。

【0038】

その一方、塔本体1A内の吸収液については、吸収塔1内で原料ガスを吸収した吸収液が塔本体1Aの下部から吸収液導出管1cを介して所定流量で吸収塔1外へ流出しつつ、放散塔2内でガス成分を放散した吸収液がポンプ7およびガス導出管1dを通じて塔本体1Aの上部から塔内へ流入する。これにより、塔本体1A内の吸収液(液浴)においては、下向きの流れが生じている。したがって、ガス導入管1bから放出された原料ガスは、吸収液と向流接触させられ、当該接触により吸収されなかった非吸収ガスが塔本体1Aの上部空間へ吹き抜ける。当該非吸収ガスは、ガス導出管1dを介してミスト除去器4に送られ、液成分が分離除去されたうえで、配管L3およびガス排出口8を通じて系外へオフガスとして排出される。一方、ミスト除去器4によって分離された液成分は、液滴となってガス導出管1dを通じて落下し、吸収塔1内に戻る。

30

【0039】

吸収塔1内の吸収液(例えば硝酸銀水溶液)については、濃度が高いほうが単位体積・単位時間あたりのオレフィンの吸収量が多くなるので好ましい。実用上の観点から、オレフィンがプロピレンの場合、硝酸銀水溶液の濃度は、例えば $1\sim 6\text{ mol}/\text{dm}^3$ の範囲とされ、より好ましくは $3\sim 5\text{ mol}/\text{dm}^3$ とされる。硝酸銀水溶液の温度については、低温であるほうがプロピレンの吸収量が多くなるので有利であり、例えば $0\sim 60$ の範囲とされ、より好ましくは $0\sim 40$ とされる。塔本体1Aの内部圧力については、一定範囲では高圧であるほうがプロピレンの吸収量が多くなるので好ましい。実用上の観点から、塔本体1Aの内部圧力は、例えば $0.1\sim 0.8\text{ MPa}$ (ゲージ圧:以下「G」と表記する)とされる。

40

【0040】

50

このようにして、吸収塔 1 では、連続的に供給される原料ガスが吸収液と接触することにより当該原料ガス中のオレフィン（プロピレン）が優先的に吸収液に吸収される一方、非吸収ガスが塔外へ排出される。

【 0 0 4 1 】

吸収塔 1 内で原料ガスを吸収した吸収液は、吸収塔 1 の内部圧力と放散塔 2 の内部圧力との圧力差によって、吸収液導出管 1 c、配管 L 1、流量制御弁 6、吸収液導入管 2 b を介して放散塔 2 の塔本体 2 A へ流入する。なお、上記圧力差が小さい場合は、ポンプを用いて吸収液を移送してもよい。このとき塔本体 2 A 内への吸収液の流入量は流量制御弁 6 によって調整され、例えば塔断面積  $1 \text{ m}^2$  あたり  $0.1 \sim 10 \text{ dm}^3 / \text{s}$  であり、実験室規模であれば、例えば  $5 \sim 500 \text{ cm}^3 / \text{min}$  とされる。

10

【 0 0 4 2 】

塔本体 2 A 内においては、吸収液中のガス成分が放散する。当該ガス成分を効率よく放散させる観点から、塔本体 2 A の内部温度は吸収塔 1 に比べて高くされていることが好ましく、内部圧力は吸収塔 1 に比べて低くされていることが好ましい。塔本体 2 A 内の吸収液の温度は、オレフィンがプロピレンの場合、例えば  $10 \sim 70$  が好ましく、 $20 \sim 70$  がより好ましい。塔本体 2 A の内部圧力は、オレフィンがプロピレンの場合、例えば  $0.09 \sim 0.3 \text{ MPa (G)}$  が好ましく、 $0 \sim 0.3 \text{ MPa (G)}$  がより好ましい。ここで、吸収液から放散された放散ガスは、ガス導出管 2 d を介してミスト除去器 5 に送られ、液成分が除去されたうえで、配管 L 4 およびガス回収口 9 を通じて精製ガスとして回収される。なお、ミスト除去器 5 によって分離された液成分は、液滴となってガス導出管 2 d を通じて落下し、放散塔 2 内に戻る。

20

【 0 0 4 3 】

ガス成分が放散した吸収液は、吸収液導出管 2 c を通じてポンプ 7 によってガス導出管 1 d へと送出され、その後、吸収塔 1 の塔本体 1 A 内に落下する。このとき、ポンプ 7 によって送出される吸収液の流量は、吸収塔 1 から流量制御弁 6 を経て放散塔 2 へ流入する吸収液の流量と同程度とされている。これにより、吸収塔 1 内の吸収液と放散塔 2 内の吸収液とは、相互にバランスして循環する（循環工程）。

【 0 0 4 4 】

このようにして、放散塔 2 では、所定流量で流入し続ける吸収液のガス成分が放散するとともに放散ガスが塔外に回収される。当該放散ガスは、原料ガス中のオレフィン（プロピレン）が優先的に吸収された吸収液から放散したものであるため、原料ガスよりもオレフィン濃度（プロピレン濃度）が高まっている。

30

【 0 0 4 5 】

以上のようにして、例えば、不純物としてプロパンを含む粗プロピレンガス（原料ガス）を精製して高純度プロピレンを得ることができる。

【 0 0 4 6 】

硝酸銀水溶液に対するプロピレンの溶解度は、文献（論文 Solubility of Propylene in Aqueous Silver Nitrate, I.H. Cho, D.L. Cho, H.K. Yasuda, and T. R. Marrero, J. Chem. Eng. Data 1995, 40, 102-106）に詳細に示されている。この文献中には、硝酸銀水溶液に対するプロパンの溶解度が小さいことも示されている。この文献に示されたデータに従うと高純度プロピレン（純度  $99.99\%$  以上）を得るためには、以下に示すように理論的にはプロピレンの回収率が低下することになる。

40

【 0 0 4 7 】

上記文献に示されているデータに基づくと、密閉された系内では、圧力範囲が  $0 \sim 0.6 \text{ MPa (G)}$ 、温度範囲が  $10 \sim 40$  の場合、硝酸銀水溶液に対するプロピレンとプロパンの気液平衡定数が約 150 である。すなわち、（気相プロパン濃度 / 気相プロピレン濃度） / （液相プロパン濃度 / 液相プロピレン濃度） = 150 である。この気液平衡定数を用いてプロピレンガス精製のシミュレーションをしてみると次のようになる。

【 0 0 4 8 】

不純物としてプロパンが 1 モル % 含まれる粗プロピレンガスを硝酸銀水溶液に吸収させ

50



、その吸収されたガス成分を放散させて高純度プロピレンを得ると考える。まず、原料ガスに含まれるプロピレンの95%を硝酸銀水溶液に吸収させると仮定した場合には、液相中のプロパン/(プロピレン+プロパン)は、0.11モル%となり、最初のプロパン濃度1モル%が約十分の一となる。このときの気相中のプロパン濃度は、15.21モル%となり、不純物であるプロパンが濃縮されている。しかし、液相中のプロピレン濃度は99.89モル%になり、この条件では目的としている純度99.99モル%以上の高純度プロピレンを得ることは難しい。

**【 0 0 4 9 】**

そこで、原料ガスに含まれるプロピレンの30モル%を硝酸銀水溶液に吸収させると仮定して上記の気液平衡定数を用いて同様の計算を行うと、液相中のプロピレン濃度は99.99モル%、気相中のプロピレン濃度は98.58モル%となり、この段階で液相中のプロピレン純度は目的とする値に到達する。すなわち、粗プロピレンガスから高純度プロピレンが30モル%しか回収できないことになる。

**【 0 0 5 0 】**

この方法の応用として、バッチ式で実際に精製を試みた。5mol/dm<sup>3</sup>の硝酸銀水溶液にプロパンが1モル%含まれる純度99モル%の粗プロピレンガスを温度25、圧力0.6MPa(G)で平衡状態となるまで溶解させた。この際の気相部/液相部の体積比は0.56であった。次いで、まず圧力を0.6MPa(G)から0.2MPa(G)まで下げることで硝酸銀水溶液からガス成分を徐々に放散させ、その後昇温速度0.5/minで吸収塔の温度を25から40まで加温することで残りのガス成分を再生させた。放散初期における放散ガスには高い濃度でプロパンが含まれるが、放散が進むにつれてプロパン濃度が低くなる。吸収された粗プロピレンガスの約35モル%を放散させたときに、当該放散ガスのプロピレンの純度は99.99モル%となった。このことからわかるように、バッチ式においては、高純度のプロピレンガスを得るためにはプロピレンガスの回収率を低下させなければならず、純度と回収率との間にはトレードオフの関係が成り立っている。

**【 0 0 5 1 】**

これに対し、本発明者は、本実施形態のように吸収液(例えば硝酸銀水溶液)に対する原料ガス(粗プロピレンガス)の吸収および放散を連続的に並行して行う連続式の場合において、塔内の温度、圧力、原料ガス供給態様、吸収液の態様(濃度、使用量、循環流量)などの条件を整えれば、高純度プロピレンを高回収率で得ることができることを見出した。

**【 0 0 5 2 】**

本実施形態によれば、吸収塔1において吸収液に吸収されずに吹き抜けて廃棄される非吸収ガス量の比率は、原料ガスのプロピレンガス純度および精製後の所望とするプロピレンガス純度によるが、原料ガスに対して例えば1~20モル%の範囲で調整することにより、純度99.99モル%の高純度プロピレンを得ることができる。非吸収ガス量の調整は、例えば、原料ガスの供給量、吸収液の濃度、吸収液の塔本体1A内での滞留時間、塔本体1A内の温度、圧力などを調整することにより実現可能である。原料ガスにおける不純物プロパンの濃度が高い場合には、非吸収ガスの量を多くする必要があるものの、例えば純度99.0モル%の粗プロピレンガス(プロパン濃度1.0モル%)を精製すると、非吸収ガス量が5モル%で純度99.99モル%の高純度プロピレンを得ることができる。その一方、原料ガスにおける不純物プロパンの濃度が低い場合には、例えば純度99.9モル%の粗プロピレンガス(プロパン濃度0.1モル%)を精製すると、非吸収ガス量の比率を1モル%程度に抑えても純度99.99モル%の高純度プロピレンを得ることができる。このように、連続式の場合には、廃棄する非吸収ガスの量を減らして回収率を高めても、高純度プロピレン(純度99.99モル%)を得ることができる。この結果は、上記した気液平衡定数に基づく理論計算から想定できないことではある。以上の効果が得られる理由は明確ではないが、例えば、吸収液に原料ガスを吸収させた状態に着目すると、バッチ式では気液共に静的な平衡状態にあるのに対し、連続式では気液接触によって動

的な状態であることと関連しているものと考えられる。また、プロパンガスが吸収液に溶解する速度よりも、プロピレンと銀イオンが錯体を形成することによって、プロピレンガスが吸収液に溶解する速度の方が速いため、連続式の場合には、優先的にプロピレンガスが吸収され、放散塔にて純度の高いプロピレンガスが放散されていることも上記効果が得られる一つの要因となっているかも知れない。

**【 0 0 5 3 】**

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明の範囲は上記した実施形態に限定されるものではない。本発明に係るオレフィンの精製装置、および本発明に係るオレフィンの精製方法の具体的な構成は、発明の思想から逸脱しない範囲で種々に変更が可能である。

**【 0 0 5 4 】**

吸収塔 1 における原料ガスと吸収液との接触方法については、必ずしも向流接触にする必要がなく、例えば、吸収液導出管 1 c を吸収液の液浴の上部において開放するようにしてもよい。この場合、吸収液と原料ガスが向流で接触する部分は、吸収液導出管 1 c の端部より上位にある僅かな範囲となるが、この場合でも高純度のオレフィンガス（高純度プロピレン）を高回収率で得ることができる。

**【 0 0 5 5 】**

上記実施形態においては、オレフィンがプロピレンである場合を適宜例示したが、本発明でいうオレフィンとしては、炭素数 2 ~ 6 のオレフィンであればよい。なお、上記オレフィンには、不純物として、沸点が近いパラフィンが含まれる。沸点が近いオレフィンおよびパラフィンとしては、例えば、炭素数が同一であるものが挙げられる。二重結合を有するオレフィンは、プロピレンと同様に銀イオンと錯体を形成することから、プロピレンについて上述したのと同様の効果を得ることができる。

**【 0 0 5 6 】**

また、炭素数が 5 または 6 のオレフィンおよびパラフィンは、炭素数が 2 ~ 4 のオレフィンおよびパラフィンに比べて沸点が高く（例えば、C 6 の 1 - ヘキセン：63 . 5、n - ヘキサン：68 . 7；C 5 の 1 - ペンテン：30 . 1、n - ペンタン：36 . 0）、常温においては液体である。この場合、原料は液体のまま吸収塔 1 の塔本体 1 A 内に導入してもよいし、加温してガス状で導入してもよい。塔本体 1 A 内の温度を対象となるオレフィンが優先的に吸収液に吸収され、対象となるパラフィンの沸点以上の温度に維持しておくことにより、吸収塔 1 A 内で当該パラフィンがガス化して排出され、当該オレフィンが優先的に吸収液に吸収される。また、放散塔 2 の塔本体 2 A 内は、吸収液に吸収された当該オレフィンが放散する温度、圧力とされる。例えば、塔本体 1 A 内と塔本体 2 A 内が同じ圧力の場合では、塔本体 2 A 内の温度は、塔本体 1 A 内の温度より高くされる。

**【 0 0 5 7 】**

一例として、原料に 1 - ヘキセンと n - ヘキサンを含む場合、塔本体 1 A 内の温度は、n - ヘキサンの沸点（68 . 7）以上にすることがあり、例えば 75 とする。不純物である n - ヘキサンは大半が吸収されずガス状で吸収塔 1 から非吸収ガスとして放出される。1 - ヘキセンは塔本体 1 A 内では沸点以上であるが銀錯体となっているため、大半は吸収液に吸収されており、一部はガス状として吸収塔 1 から排出される。1 - ヘキセンを溶解した吸収液は放散塔 2 に送られる。放散塔 2 の塔本体 2 A 内は、吸収塔 1 の塔本体 1 A 内より高温（例えば 85）とし、1 - ヘキセンがガスとして放出され、高純度の 1 - ヘキセンとして回収することができる。

**【 0 0 5 8 】**

次に、本発明の有用性を実施例および比較例により説明する。

**【 実施例 1 】****【 0 0 5 9 】**

本実施例においては、図 1 に示したオレフィン精製装置 X を使用し、原料ガスを粗プロピレンガスとして、原料ガスからプロピレンを精製した。

**【 0 0 6 0 】**

10

20

30

40

50

本実施例では、吸収塔 1 の塔本体 1 A (気泡塔)および放散塔 2 の塔本体 2 A として、それぞれ、ステンレス製の円筒管 (内径 54.9 mm × 高さ 500 mm : 容積 1185 cm<sup>3</sup>) を用いた。吸収液として、塔本体 1 A 内に 5 mol / dm<sup>3</sup> の硝酸銀水溶液を 735 cm<sup>3</sup> (水深 310 mm) 受容させ、塔本体 2 A 内に同濃度の硝酸銀水溶液を 355 cm<sup>3</sup> (水深 150 mm) 受容させた。吸収塔 1 における条件としては、塔本体 1 A の内部圧力が 0.5 MPa (G)、内部温度が 25 となるように調整された。放散塔 2 における条件としては、塔本体 2 A の内部圧力が 0.1 MPa (G)、内部温度が 25 となるように調整された。塔本体 1 A, 2 A 内に受容された硝酸銀水溶液は、25 cm<sup>3</sup> / min の流量で塔本体 1 A, 2 A 間を循環させた。吸収塔 1 に供給される原料ガスとしては、プロピレン濃度が 99.5 モル%、プロパン濃度が 0.5 モル% のものを用いた。原料ガスの供給量は、663 cm<sup>3</sup> / min の流量であった。 10

**【 0 0 6 1 】**

定常稼動時における放散塔 2 からの精製ガスと吸収塔 1 からの非吸収ガスを分析した結果を表 1 に示す。本実施例では、放散塔 2 からは精製ガスとして純度 99.99 モル% の高純度プロピレンガス (プロパン濃度 56 ppm) が 637 cm<sup>3</sup> / min、回収率 96.1 モル% で得られた。また、吸収塔 1 からは非吸収ガスが 26 cm<sup>3</sup> / min で排出され、排出率は 3.9 モル% であった。

**【 実施例 2 】****【 0 0 6 2 】**

本実施例においては、実施例 1 と同一のオレフィン精製装置 X を使用し、実施例 1 とは異なる条件で、原料ガスからプロピレンを精製した。 20

**【 0 0 6 3 】**

本実施例では、吸収液として、塔本体 1 A 内に 3 mol / dm<sup>3</sup> の硝酸銀水溶液を 735 cm<sup>3</sup> (水深 310 mm) 受容させ、塔本体 2 A 内に同濃度の硝酸銀水溶液を 355 cm<sup>3</sup> (水深 150 mm) 受容させた。吸収塔 1 における条件としては、塔本体 1 A の内部圧力が 0.3 MPa (G)、内部温度が 15 となるように調整された。放散塔 2 における条件としては、塔本体 2 A の内部圧力が 0.3 MPa (G)、内部温度が 40 となるように調整された。塔本体 1 A, 2 A 内に受容された硝酸銀水溶液は、25 cm<sup>3</sup> / min の流量で塔本体 1 A, 2 A 間を循環させた。吸収塔 1 に供給される原料ガスとしては、プロピレン濃度が 99.5 モル%、プロパン濃度が 0.5 モル% のものを用いた。原料ガスの供給量は、718 cm<sup>3</sup> / min の流量であった。 30

**【 0 0 6 4 】**

定常稼動時における放散塔 2 からの精製ガスと吸収塔 1 からの非吸収ガスを分析した結果を表 1 に示す。本実施例では、放散塔 2 からは精製ガスとして純度 99.99 モル% の高純度プロピレンガス (プロパン濃度 48 ppm) が 681 cm<sup>3</sup> / min、回収率 94.8 % で得られた。また、吸収塔 1 からは非吸収ガスが 37 cm<sup>3</sup> / min で排出され、排出率は 5.2 % であった。

**【 実施例 3 】****【 0 0 6 5 】**

本実施例では、実施例 1 と同一のオレフィン精製装置 X を使用し、実施例 1 および 2 と異なる条件で、原料ガスからプロピレンを精製した。 40

**【 0 0 6 6 】**

本実施例においては、吸収液として、塔本体 1 A 内に 3 mol / dm<sup>3</sup> の硝酸銀水溶液を 735 cm<sup>3</sup> (水深 310 mm) 受容させ、塔本体 2 A 内に同濃度の硝酸銀水溶液を 355 cm<sup>3</sup> (水深 150 mm) 受容させた。吸収塔 1 における条件としては、塔本体 1 A の内部圧力が 0.5 MPa (G)、内部温度が 15 となるように調整された。放散塔 2 における条件としては、塔本体 2 A の内部圧力が 0.1 MPa (G)、内部温度が 40 となるように調整された。塔本体 1 A, 2 A 内に受容された硝酸銀水溶液は、25 cm<sup>3</sup> / min の流量で塔本体 1 A, 2 A 間を循環させた。吸収塔 1 に供給される原料ガスとしては、プロピレン濃度が 99.5 モル%、プロパン濃度が 0.5 モル% のものを用いた。 50

原料ガスの供給量は、 $1104\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量であった。

【 0 0 6 7 】

定常稼動時における放散塔 2 からの精製ガスと吸収塔 1 からの非吸収ガスとを分析した結果を表 1 に示す。本実施例では、放散塔 2 からは精製ガスとして純度 99.99 モル%の高純度プロピレンガス（プロパン濃度 43 ppm）が  $1057\text{ cm}^3/\text{min}$ 、回収率 95.8% で得られた。また、吸収塔 1 からは非吸収ガスが  $46\text{ cm}^3/\text{min}$  で排出され、排出率は 4.2% であった。

【 実施例 4 】

【 0 0 6 8 】

本実施例では、実施例 1 と同一のオレフィン精製装置 X を使用し、実施例 1 ~ 3 とは異なる条件で、原料ガスからプロピレンを精製した。 10

【 0 0 6 9 】

本実施例においては、吸収液として、塔本体 1 A 内に  $3\text{ mol}/\text{dm}^3$  の硝酸銀水溶液を  $735\text{ cm}^3$ （水深 310 mm）受容させ、塔本体 2 A 内に同濃度の硝酸銀水溶液を  $355\text{ cm}^3$ （水深 150 mm）受容させた。吸収塔 1 における条件としては、塔本体 1 A の内部圧力が 0.5 MPa（G）、内部温度が 25 となるように調整された。放散塔 2 における条件としては、塔本体 2 A の内部圧力が 0.1 MPa（G）、内部温度が 40 となるように調整された。塔本体 1 A、2 A 内に受容された硝酸銀水溶液は、 $25\text{ cm}^3/\text{min}$  の流量で塔本体 1 A、2 A 間を相互に循環させた。吸収塔 1 に供給される原料ガスとしては、プロピレン濃度が 99.5 モル%、プロパン濃度が 0.5 モル%のものを 20  
用いた。原料ガスの供給量は、 $910\text{ cm}^3/\text{min}$  の流量であった。

【 0 0 7 0 】

定常稼動時における放散塔 2 からの精製ガスと吸収塔 1 からの非吸収ガスとを分析した結果を表 1 に示す。本実施例では、放散塔 2 からは精製ガスとして純度 99.99 モル%の高純度プロピレンガス（プロパン濃度 42 ppm）が  $877\text{ cm}^3/\text{min}$ 、回収率 96.4% で得られた。また、吸収塔 1 からは非吸収ガスが  $33\text{ cm}^3/\text{min}$  で排出され、排出率は 3.6% であった。

【 実施例 5 】

【 0 0 7 1 】

本実施例においては、上記実施形態に係るオレフィン精製装置 X における吸収塔 1 につ 30  
いて、塔本体 1 A（気泡塔）に代えて、図 2 に概略構成を示す塔本体 1 B（充填塔）を用いた。同図に示すように、塔本体 1 B においては、塔内の上部寄りに充填物 F が詰め込まれており、放散塔 2 から送出される吸収液を塔内に導入するための配管 L 2 は、充填物 F の上部において開放している。ガス導入管 1 b の端部は、塔内の中央空間において開放している。塔本体 1 B 内においてガス導入管 1 b の端部から原料ガスが放出されると、当該原料ガスは、配管 L 2 を介して導入される吸収液と充填物 F の表面において効率よく向流接触し、順次吸収液に吸収される。

【 0 0 7 2 】

本実施例では、吸収塔 1 の塔本体 1 B としてステンレス製の円筒管（内径 28.4 mm × 高さ 1000 mm：容積  $633\text{ cm}^3$ ）を用い、塔内部には充填物 F としてラシヒリン 40  
グ 6 mm × 6 mm を  $947\text{ cc}$ （充填高さ 400 mm）充填した。塔本体 1 B 内に  $3\text{ mol}/\text{dm}^3$  の硝酸銀水溶液を  $237\text{ cm}^3$ （水深 100 mm）受容させ、塔本体 2 A 内に同濃度の硝酸銀水溶液を  $355\text{ cm}^3$ （水深 150 mm）受容させた。吸収塔 1 における条件としては、塔本体 1 B の内部圧力が 0.5 MPa（G）、内部温度が 25 となるように調整された。放散塔 2 における条件としては、塔本体 2 A の内部圧力が 0.1 MPa（G）、内部温度が 40 となるように調整された。塔本体 1 B、2 A 内に受容された硝酸銀水溶液は、 $25\text{ cm}^3/\text{min}$  の流量で塔本体 1 B、2 A 間を循環させた。吸収塔 1 に供給される原料ガスとしては、プロピレン濃度が 99.5 モル%、プロパン濃度が 0.5 モル%のものを 50  
用いた。原料ガスの供給量は、 $930\text{ cm}^3/\text{min}$  の流量であった。

## 【 0 0 7 3 】

定常稼働時における放散塔 2 からの精製ガスと吸収塔 1 からの非吸収ガスとを分析した結果を表 1 に示す。本実施例では、放散塔 2 からは精製ガスとして純度 99.99 モル%の高純度プロピレンガス（プロパン濃度 35 ppm）が  $895 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、回収率 96.2% で得られた。また、吸収塔 1 からは非吸収ガスが  $35 \text{ cm}^3/\text{min}$  で排出され、排出率は 3.8% であった。

## 【 比較例 1 】

## 【 0 0 7 4 】

本比較例では、バッチ式での吸収放散実験を行った。ステンレス製の吸収塔（容積  $700 \text{ cm}^3$ ）に吸収液として  $5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  の硝酸銀水溶液を  $445 \text{ cm}^3$  受容させた。吸収条件としては、塔内圧力を  $0.5 \text{ MPa (G)}$ 、塔内温度を  $25$  とし、原料ガス（プロピレン濃度が 99.5 モル%、プロパン濃度が 0.5 モル%のもの）を 38 分吹き込み吸収させた。この後、吸収液からガス成分が  $100 \sim 200 \text{ cm}^3/\text{min}$  の範囲で放散するように、まず塔内圧力を  $0.5 \text{ MPa (G)}$  から  $0.1 \text{ MPa (G)}$  まで徐々に下げ、引き続き塔内温度を  $0.5 / \text{min}$  で昇温し  $40$  まで加温した。放散したガス量の初期 35 モル% をオフガスとして排出し、残り 65 モル% を精製ガスとして取得した。精製ガスの純度は 99.99 モル%（プロパン濃度 80 ppm）であった。

## 【 0 0 7 5 】

## 【 表 1 】

	硝酸銀 濃度 [mol/dm <sup>3</sup> ]	吸収条件		再生条件		排出ガス 排出率 [%]	精製ガス	
		圧力 [MPaG]	温度 [°C]	圧力 [MPaG]	温度 [°C]		プロピレン 純度 [%]	プロパン 濃度 [ppm]
実施例 1	5	0.5	25	0.1	25	3.9	99.99	56
実施例 2	3	0.3	15	0.3	40	5.2	99.99	48
実施例 3	3	0.5	15	0.1	40	4.2	99.99	43
実施例 4	3	0.5	25	0.1	40	3.6	99.99	42
実施例 5	3	0.5	25	0.1	40	3.8	99.99	35
比較例 1	5	0.5	25	0.1	40	35	99.99	80

## 【 0 0 7 6 】

表 1 に示す実施例 1 ~ 5 および比較例 1 を対比すると理解できるように、硝酸銀水溶液（吸収液）に粗プロピレンガスを連続的に吸収させ、かつ得られた吸収液からガス成分を連続的に放散させると、高い回収率で高純度プロピレンを得ることが可能となった。

## 【 実施例 6 】

## 【 0 0 7 7 】

本実施例においては、実施例 5 と同一のオレフィン精製装置 X を使用し、原料ガスをエチレンとして精製した。

## 【 0 0 7 8 】

本実施例では、吸収液として、塔本体 1 B 内に  $3 \text{ mol}/\text{dm}^3$  の硝酸銀水溶液を  $237 \text{ cm}^3$ （水深  $100 \text{ mm}$ ）受容させ、塔本体 2 A 内に同濃度の硝酸銀水溶液を  $355 \text{ cm}^3$ （水深  $150 \text{ mm}$ ）受容させた。吸収塔 1 における条件としては、塔本体 1 B の内部圧力が  $0.5 \text{ MPa (G)}$ 、内部温度が  $25$  となるように調整された。放散塔 2 における条件としては、塔本体 2 A の内部圧力が  $0.1 \text{ MPa (G)}$ 、内部温度が  $40$  となるように調整された。塔本体 1 B、2 A 内に受容された硝酸銀水溶液は、 $25 \text{ cm}^3/\text{min}$  の流量で塔本体 1 B、2 A 間を循環させた。吸収塔 1 に供給される原料ガスとしては、

エチレン濃度が99.4モル%、エタン濃度が0.6モル%のものを用いた。原料ガスの供給量は、 $800\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量であった。

【0079】

定常稼動時における放散塔2からの精製ガスと吸収塔1からの非吸収ガスとを分析した結果を表2に示す。本実施例では、放散塔2からは精製ガスとして純度99.99モル%の高純度エチレンガス(エタン濃度33ppm)が $760\text{ cm}^3/\text{min}$ 、回収率95.0%で得られた。また、吸収塔1からは非吸収のエチレンガスが $40\text{ cm}^3/\text{min}$ 、廃棄率5.0%で排出した。

【実施例7】

【0080】

本実施例では、実施例5と同一のオレフィン精製装置Xを使用し、原料ガスを1-ブテンとして精製した。

【0081】

本実施例においては、吸収液として、塔本体1B内に $3\text{ mol}/\text{dm}^3$ の硝酸銀水溶液を $237\text{ cm}^3$ (水深100mm)受容させ、塔本体2A内に同濃度の硝酸銀水溶液を $355\text{ cm}^3$ (水深150mm)受容させた。吸収塔1における条件としては、塔本体1Bの内部圧力が $0.15\text{ MPa (G)}$ 、内部温度が25となるように調整された。放散塔2における条件としては、塔本体2Aの内部圧力が $0.1\text{ MPa (G)}$ 、内部温度が40となるように調整された。塔本体1B, 2A内に受容された硝酸銀水溶液は、 $25\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で塔本体1B, 2A間を循環させた。吸収塔1に供給される原料ガスとしては、1-ブテン濃度が99.7モル%、ブタン濃度が0.3モル%のものを用いた。原料ガスの供給量は、 $300\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量であった。

【0082】

定常稼動時における放散塔2からの精製ガスと吸収塔1からの非吸収ガスとを分析した結果を表2に示す。本実施例では、放散塔2からは精製ガスとして純度99.99モル%の高純度1-ブテンガス(ブタン濃度30ppm)が $285\text{ cm}^3/\text{min}$ 、回収率95.0%で得られた。また、吸収塔1からは非吸収の1-ブテンガスが $15\text{ cm}^3/\text{min}$ 、廃棄率5.0%で排出した。

【実施例8】

【0083】

本実施例では、実施例5と同一の精製装置Xを使用し、原料ガスをイソブテンとして精製した。

【0084】

本実施例においては、吸収液として、塔本体1B内に $3\text{ mol}/\text{dm}^3$ の硝酸銀水溶液を $237\text{ cm}^3$ (水深100mm)受容させ、塔本体2A内に同濃度の硝酸銀水溶液を $355\text{ cm}^3$ (水深150mm)受容させた。吸収塔1における条件としては、塔本体1Bの内部圧力が $0.15\text{ MPa (G)}$ 、内部温度が25となるように調整された。放散塔2における条件としては、塔本体2Aの内部圧力が $0.1\text{ MPa (G)}$ 、内部温度が40となるように調整された。塔本体1B, 2A内に受容された硝酸銀水溶液は、 $25\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で塔本体1B, 2A間を循環させた。吸収塔1に供給される原料ガスとしては、イソブテン濃度が99.5モル%、ブタン濃度が0.5モル%のものを用いた。原料ガスの供給量は、 $300\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量であった。

【0085】

定常稼動時における放散塔2からの精製ガスと吸収塔1からの非吸収ガスとを分析した結果を表2に示す。本実施例では、放散塔2からは精製ガスとして純度99.99モル%の高純度イソブテンガス(ブタン濃度40ppm)が $284\text{ cm}^3/\text{min}$ 、回収率94.7%で得られた。また、吸収塔1からは非吸収のイソブテンガスが $16\text{ cm}^3/\text{min}$ 、廃棄率5.3%で排出した。

【0086】

10

20

30

40

【表 2】

実施例	原料ガス	硝酸銀濃度 [mol/dm <sup>3</sup> ]	吸収条件		再生条件		精製ガス			
			圧力 [MPaG]	温度 [°C]	圧力 [MPaG]	温度 [°C]	回収率 [%]	純度 [%]	不純物濃度 [ppm]	精製量 [ml/min]
6	エチレン	3	0.5	25	0.1	40	95	99.99	(エタン)33	760
7	1-ブテン	3	0.15	25	0.1	40	95	99.99	(ブタン)30	285
8	イブテン	3	0.15	25	0.1	40	94.7	99.99	(ブタン)40	284

10

## 【実施例 9】

## 【0087】

本実施例では、実施例 5 と同一の精製装置 X を使用し、原料液を 1 - ヘキセンとして精製した。

## 【0088】

本実施例においては、吸収液として、塔本体 1 B 内に 5 mol / dm<sup>3</sup> の硝酸銀水溶液を 237 cm<sup>3</sup> (水深 100 mm) 受容させ、塔本体 2 A 内に同濃度の硝酸銀水溶液を 355 cm<sup>3</sup> (水深 150 mm) 受容させた。吸収塔 1 における条件としては、塔本体 1 B の内部圧力が 0.0 MPa (G)、内部温度が 75 となるように調整された。放散塔 2 20 における条件としては、塔本体 2 A の内部圧力が 0.0 MPa (G)、内部温度が 85 となるように調整された。塔本体 1 B, 2 A 内に受容された硝酸銀水溶液は、25 cm<sup>3</sup> / min の流量で塔本体 1 B, 2 A 間を循環させた。吸収塔 1 に供給される原料ガスとしては、原料液を加温してガス化し、1 - ヘキセン濃度が 99.5 モル%、ヘキサン濃度が 0.5 モル% のものを用いた。原料ガスの供給量は、679 cm<sup>3</sup> / min (75 ) の流量であった。

## 【0089】

定常稼動時における放散塔 2 からの精製液と吸収塔 1 からの非吸収成分とを分析した結果を表 3 に示す。本実施例では、放散塔 2 からは精製ガスとして純度 99.99 モル% の高純度 1 - ヘキセン (ヘキサン濃度 30 ppm) が 663 cm<sup>3</sup> / min (85 )、回 30 収率 95.0 % で得られた。また、吸収塔 1 からは非吸収の 1 - ヘキセンガスが 34 cm<sup>3</sup> / min (75 )、廃棄率 5.0 % で排出した。

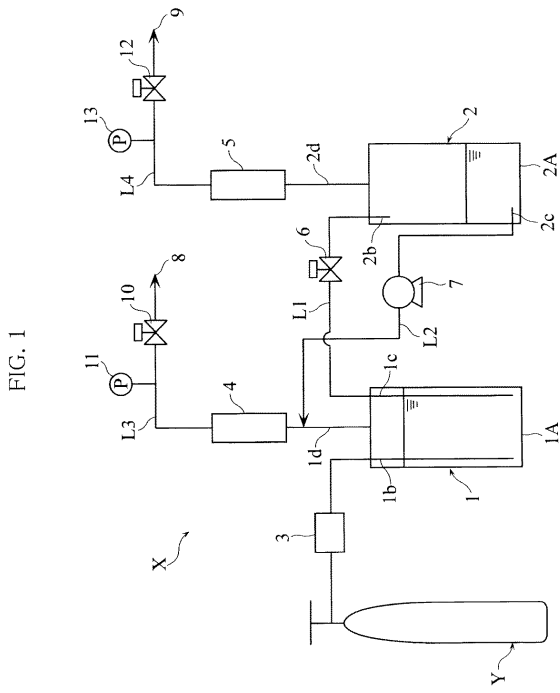
## 【0090】

## 【表 3】

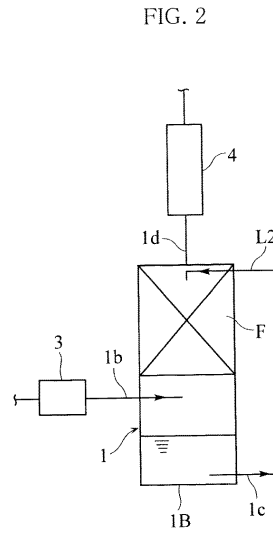
実施例	原料ガス	硝酸銀濃度 [mol/dm <sup>3</sup> ]	吸収条件		再生条件		精製ガス			
			圧力 [MPaG]	温度 [°C]	圧力 [MPaG]	温度 [°C]	回収率 [%]	純度 [%]	不純物濃度 [ppm]	精製量 [ml/min]
9	1-ヘキセン	5	0.0	75	0.0	85	95	99.99	30 (ヘキサン)	663

40

【 図 1 】



【 図 2 】





## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C7/11(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C11/08(2006.01)i, C07C11/107(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) C07C7/11, B01D53/14, C07C11/04, C07C11/06, C07C11/08, C07C11/107		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 55-7283 A (Union Carbide Corp.), 19 January, 1980 (19.01.80), Claims 1 to 3 & US 4174353 A & GB 2032452 A & DE 2925771 A & FR 2429766 A & CA 1118457 A	1-12
A	JP 59-172427 A (Hidefumi HIRAI), 29 September, 1984 (29.09.84), Claims (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 31 March, 2009 (31.03.09)		Date of mailing of the international search report 07 April, 2009 (07.04.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/054031

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-519104 A (B.P Chemicals Ltd.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims 30, 31 & US 2005/0148791 A1 & EP 1480928 A & WO 2003/074454 A1 & CN 1639092 A & RU 2330004 C	1-12
A	CI. H. Cho, et al., Solubility of Propylene in Aqueous Silver Nitrate, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol.40, No.1, 1995, p.102-106	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 4 0 3 1	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C7/11(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C11/08(2006.01)i, C07C11/107(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. C07C7/11, B01D53/14, C07C11/04, C07C11/06, C07C11/08, C07C11/107			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009年			
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)			
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	
X	JP 55-7283 A (ユニオン・カーバイド・コーポレーション) 1980.01.19, 請求項 1-3 等 & US 4174353 A & GB 2032452 A & DE 2925771 A & FR 2429766 A & CA 1118457 A	1-12	
A	JP 59-172427 A (平井英史) 1984.09.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12	
A	JP 2005-519104 A (ピーピー ケミカルズ リミテッド) 2005.06.30, 請求項 30, 31 等 & US 2005/0148791 A1 & EP 1480928 A & WO 2003/074454 A1 & CN 1639092 A & RU 2330004 C	1-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」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 「L」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) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」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 「Y」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 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 31.03.2009		国際調査報告の発送日 07.04.2009	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 宮田 和彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 3971

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 4 0 3 1

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
A	CI. H. Cho, et al., Solubility of Propylene in Aqueous Silver Nitrate, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 40, No. 1, 1995, p. 102-106	1 - 1 2

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 森本 茂

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

(72)発明者 名子 宏昌

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

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AD18 BB31 BC51 BC52 BD53 BD82

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。