

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 21/24 (2006.01)	C 0 1 B 21/24 Z	4 D 0 7 6
C 0 1 B 21/22 (2006.01)	C 0 1 B 21/22	
B 0 1 D 3/00 (2006.01)	B 0 1 D 3/00 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全19頁)

出願番号	特願2007-531020(P2007-531020)	(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/JP2006/316153	(74)代理人	100086380 弁理士 吉田 稔
(22)国際出願日	平成18年8月17日(2006.8.17)	(74)代理人	100103078 弁理士 田中 達也
(31)優先権主張番号	特願2005-238510(P2005-238510)	(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17年8月19日(2005.8.19)	(72)発明者	濱田 健児 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)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物精製方法および窒素酸化物精製装置

(57) 【要約】

窒素酸化物精製装置は、液化N₂O₄を含んでNOを吸収するための吸収液を受容し且つ原料ガスを受け入れて当該原料ガスおよび吸収液の温度および/または圧力を変化させることが可能な、ガス吸収槽(1)と、ガス吸収槽(1)からのガスを受け入れて当該ガスの温度および/または圧力を変化させることが可能な凝縮器(6)とを備える。ガス吸収槽(1)では、例えば、NOを含む原料ガスに液化N₂O₄を含む吸収液を作用させてNOを当該吸収液に吸収させる。その後、吸収液を昇温および/または降圧させて相対的に多量のNOおよび相対的に少量のNO₂を含む中間ガスを当該吸収液から発生させる。凝縮器(6)では、中間ガスを降温および/または昇圧させて凝縮N₂O₃および/または凝縮N₂O₄を生じさせる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一酸化窒素および二酸化窒素を含む原料ガスを降温および/または昇圧させて凝縮三酸化二窒素および/または凝縮四酸化二窒素を生じさせるための凝縮分離工程を含む、窒素酸化物精製方法。

【請求項 2】

前記原料ガスにおいて、前記一酸化窒素は前記二酸化窒素より多く含まれている、請求項 1 に記載の窒素酸化物精製方法。

【請求項 3】

前記原料ガスにおいて、前記二酸化窒素は前記一酸化窒素より多く含まれている、請求項 1 に記載の窒素酸化物精製方法。 10

【請求項 4】

前記原料ガスは、更に亜酸化窒素を含む、請求項 1 に記載の窒素酸化物精製方法。

【請求項 5】

前記原料ガスにおける前記一酸化窒素および前記二酸化窒素の濃度を調整するための濃度調整工程を、前記凝縮分離工程の前に含む、請求項 1 に記載の窒素酸化物精製方法。

【請求項 6】

一酸化窒素を含む原料ガスに、液化四酸化二窒素を含む吸収液を作用させて、一酸化窒素を当該吸収液に吸収させるための初期の吸収工程と、

前記吸収工程の後に前記吸収液を昇温および/または降圧させて、相対的に多い一酸化窒素および相対的に少ない二酸化窒素を含む中間ガスを当該吸収液から発生させるための、再気化工程と、 20

前記中間ガスを降温および/または昇圧させて凝縮三酸化二窒素および/または凝縮四酸化二窒素を生じさせるための凝縮分離工程と、を含む、窒素酸化物精製方法。

【請求項 7】

前記吸収工程にて前記吸収液に吸収されない非吸収ガスに対して液化四酸化二窒素を含む吸収液を作用させて、当該非吸収ガス中の一酸化窒素を当該吸収液に吸収させるための追加の吸収工程を、前記初期の吸収工程と併行して行う、請求項 6 に記載の窒素酸化物精製方法。

【請求項 8】

前記再気化工程にて発生する前記中間ガスに対して液化四酸化二窒素を含む吸収液を作用させて、当該中間ガス中の一酸化窒素および二酸化窒素を当該吸収液に吸収させるための追加の吸収工程を、前記再気化工程と併行して行う、請求項 6 に記載の窒素酸化物精製方法。 30

【請求項 9】

前記原料ガスは、更に亜酸化窒素を含む、請求項 6 に記載の窒素酸化物精製方法。

【請求項 10】

前記吸収工程にて前記吸収液に吸収されない非吸収ガスは、少なくとも亜酸化窒素および不純物一酸化窒素を含み、

前記非吸収ガスに二酸化窒素を加える組成調整工程と、 40

前記組成調整工程を経た非吸収ガスを降温および/または昇圧させて凝縮三酸化二窒素および/または凝縮四酸化二窒素を生じさせるための凝縮分離工程と、を更に含む、請求項 9 に記載の窒素酸化物精製方法。

【請求項 11】

液化四酸化二窒素を含んで一酸化窒素を吸収するための吸収液を受容することが可能で、且つ、原料ガスを受け入れて当該原料ガスおよび前記吸収液の温度および/または圧力を変化させることが可能な、ガス吸収槽と、

前記ガス吸収槽からのガスを受け入れて当該ガスの温度および/または圧力を変化させることが可能な凝縮器と、を備える、窒素酸化物精製装置。

【請求項 12】

前記ガス吸収槽から前記凝縮器までのガス流路内に配された中間吸収部を更に備え、前記ガス流路内ではガス通流方向とは逆の方向に前記吸収液が流れるように、前記ガス吸収槽および前記中間吸収部の間で前記吸収液が循環可能に構成されている、請求項 1 に記載の窒素酸化物精製装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒素酸化物である一酸化窒素や、二酸化窒素、亜酸化窒素を精製するための方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

窒素元素のとり得る原子価は 1 価から 5 価までと広く、亜酸化窒素 (N_2O)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2) など窒素酸化物 (常温・常圧では通常は気体) の種類は多い。また、窒素酸化物どうしの反応により、新たな窒素酸化物が容易に生成する場合がある。そのため、窒素酸化物を含む系は、存在する窒素酸化物の種類や量について複雑になりやすい。例えば、一般的な工業的 NO 製造方法であるアンモニア酸化法により NO を製造する場合、目的とする NO に加え、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 が副生し、これらは不純物として NO ガスに混入してしまう。

【0003】

窒素酸化物を高純度化ないし精製するための手法としては、蒸留が採用される場合がある。しかしながら、 N_2O と NO の沸点が相当程度に低温であることなどから (N_2O の沸点 - 89 °C、 NO の沸点 - 152 °C)、窒素酸化物の蒸留では、多くの場合、極低温でのプロセスを実行しなければならない。窒素酸化物はいわゆる吸熱化合物であるので、そのような極低温プロセスでは、条件によっては、凝縮した窒素酸化物が衝撃を受けて爆発に至ることが知られており、安全面で問題がある。特に、液化 NO が爆発に至る衝撃感度はニトログリセリンのそれに匹敵するので、蒸留による NO の精製は安全面で問題が大きい。

【0004】

一方、窒素酸化物の精製方法としては、ゼオライトなどの吸着剤が充填されたカラムに所定条件で窒素酸化物の粗ガス (原料ガス) を通流する手法が知られている。この手法によると、原料ガス中の所定成分が、吸着剤に吸着され、非吸着成分と分離される。ゼオライト吸着剤を用いた N_2O と NO の分離技術については、例えば下記の特許文献 1 に記載されている。しかしながら、ゼオライト吸着剤を用いた分離技術では、目的とする窒素酸化物を精製するにあたり、原料ガス中の窒素酸化物種が多いほど、必要とされるゼオライト吸着剤の種類は多くなり且つカラムの本数も増大する傾向にあるので、精製過程が煩雑となる。このような手法では、窒素酸化物 (精製前には多成分系で存在する場合が多い) を効率よく精製することができない場合が多い。

【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 10391 号公報発明の開示

【0006】

本発明の目的は、安全性が高く且つ効率よく窒素酸化物を精製するのに適した窒素酸化物精製方法を提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的は、安全性が高く且つ効率よく窒素酸化物を精製するのに適した窒素酸化物精製装置を提供することにある。

【0008】

本発明の第 1 の側面によると窒素酸化物精製方法が提供される。この方法は、一酸化窒素 (NO) および二酸化窒素 (NO_2) を含む原料ガスを降温および / または昇圧させて凝縮三酸化二窒素 (凝縮 N_2O_3) および / または凝縮四酸化二窒素 (凝縮 N_2O_4) を生じさせるための凝縮分離工程を含む。凝縮 N_2O_3 とは、液化または固化した N_2O_3 であり、

10

20

30

40

50

凝縮 N_2O_4 とは、液化または固化した N_2O_4 である。凝縮 N_2O_4 および凝縮 N_2O_3 は、衝撃を受けても爆発には至らない。

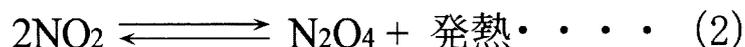
【 0 0 0 9 】

気体状態においては、下記式 (1) で表されるように、 NO および NO_2 は N_2O_3 と平衡状態に至り、且つ、下記式 (2) で表されるように、 NO_2 は N_2O_4 と平衡状態に至る。これら平衡状態は速やかに達成される。 NO と NO_2 から N_2O_3 を生ずる反応は発熱反応であり且つ分子数が減少する反応であるので、冷却や加圧により、式 (1) の平衡は右側にずれる。 NO_2 から N_2O_4 を生ずる反応も発熱反応であり且つ分子数が減少する反応であるので、冷却や加圧により、式 (2) の平衡も右側にずれる。

【 0 0 1 0 】

10

【 化 1 】



【 0 0 1 1 】

一方、各種窒素酸化物の融点および沸点を図 1 の表にまとめる。 N_2O_3 は、沸点以上では殆どが分解して NO と NO_2 となる。また、 NO_2 と N_2O_4 は、常圧において広い温度範囲で平衡状態にあり、当該平衡系における NO_2 の存在率は、 N_2O_4 の融点 (- 9) で約 0.01%、 N_2O_4 の沸点 (21) で約 0.1%、100 で約 90%、140 以上で略 100% である。

20

【 表 1 】

	分子式	融点 (°C)	沸点 (°C)
一酸化窒素	NO	-164	-152
亜酸化窒素	N ₂ O	-91	-89
三酸化二窒素	N ₂ O ₃	-102	4
四酸化二窒素	N ₂ O ₄	-9	21

30

【 0 0 1 2 】

上述の第 1 の側面の窒素酸化物精製方法では、凝縮分離工程に付される前の原料ガスには、 NO と、 NO_2 と、これらと平衡状態にある N_2O_3 と N_2O_4 とが、気体の状態で含まれている。そして、凝縮分離工程では、このような原料ガス中の N_2O_3 および N_2O_4 が凝縮して気相から除かれる条件となるように、当該原料ガスが降温および/または昇圧される。 N_2O_3 と N_2O_4 が凝縮して気相から除かれると、当該気相では、存在する場合には NO と NO_2 から、式 (1) および式 (2) に従って平衡状態を充たすように速やかに N_2O_3 および N_2O_4 が生じ、生じた N_2O_3 および N_2O_4 は直ちに凝縮して気相から除かれることとなる。

40

【 0 0 1 3 】

したがって、原料ガスにおいて NO が NO_2 より多く含まれている場合には、原料ガス中の NO_2 が十分に除去されるまで上述の凝縮分離工程を継続することにより、原料ガス中の NO を高純度化することが可能である。また、原料ガスにおいて NO_2 が NO より多く含まれている場合には、原料ガス中の NO が十分に除去されるまで上述の凝縮分離工程を継続することにより、原料ガス中の NO_2 を高純度化することが可能である。このよう

50

な第1の側面の方法によると、NOおよびNO₂を含み従ってN₂O₃とN₂O₄も含む、窒素酸化物多成分系の原料ガスから、単一のプロセス（凝縮分離工程）にてNOまたはNO₂を効率よく精製することができる。加えて、第1の側面の方法では、NOまたはNO₂を高純度化するにあたり、NOを凝縮ないし液化する必要はないので（即ち、NOの沸点 - 152 以下の極低温プロセスを経る必要はないので）、安全性高くNOまたはNO₂を精製することができる。

【 0 0 1 4 】

一方、第1の側面において原料ガスにN₂Oが含まれている場合、原料ガス中のNOおよび/またはNO₂が十分に除去されるまで上述の凝縮分離工程を継続することにより、原料ガス中のN₂Oを高純度化することが可能である。原料ガスにN₂Oが含まれている場合には、好ましくは、原料ガスにおけるNOおよびNO₂の濃度を調整するための濃度調整工程を、凝縮分離工程の前に行う。濃度調整工程にて原料ガス中のNOおよびNO₂の濃度を適切に設定することにより、凝縮分離工程にて、原料ガス中のNOおよびNO₂を共に十分に除去することが可能である。好ましくは、濃度調整工程で達成される、NO濃度とNO₂濃度の比率は、モル比でNO₂/NO 1である。このように、第1の側面の方法によると、原料ガスがNOおよびNO₂を含み従ってN₂O₃とN₂O₄も含み、更にN₂Oを含む場合において、当該窒素酸化物多成分系の原料ガスから、単一のプロセス（凝縮分離工程）にてN₂Oを効率よく精製することができる。加えて、第1の側面の方法では、原料ガス中にN₂Oを含む場合にN₂Oを高純度化するにあたり、N₂O自体を凝縮ないし液化する必要はないので（即ち、N₂Oの沸点 - 89 以下の極低温プロセスを経る必要はないので）、安全性高くN₂Oを精製することができる。

【 0 0 1 5 】

以上のように、本発明の第1の側面に係る窒素酸化物精製方法は、安全性が高く、且つ、効率よく窒素酸化物（NO、NO₂、またはN₂O）を精製するのに適しているのである。

【 0 0 1 6 】

本発明の第2の側面によると第1の側面とは別の窒素酸化物精製方法が提供される。この方法は、吸収工程と、再気化工程と、凝縮分離工程とを含む。吸収工程では、NOを含む原料ガスに、液化N₂O₄を含む吸収液を作用させて、NOを当該吸収液に吸収させる（第1の吸収工程）。再気化工程では、吸収工程の後に吸収液を昇温および/または降圧させて、相対的に多いNOおよび相対的に少ないNO₂を含む中間ガスを当該吸収液から発生させる。凝縮分離工程では、中間ガスを降温および/または昇圧させて凝縮N₂O₃および/または凝縮N₂O₄を生じさせる。

【 0 0 1 7 】

NOは、液化N₂O₄とは下記の式（3）の可逆反応に従ってN₂O₃を生成し、所定温度以下では、生成したN₂O₃は液化N₂O₄に吸収される。第2の側面における吸収工程では、このような特性を利用して、NOを含む原料ガスに、液化N₂O₄を含む吸収液を作用させて、実質的にNOを当該吸収液に吸収させるのである。原料ガスにNO₂が含まれている場合、吸収工程では、このNO₂は、液化N₂O₄を含む吸収液に液化N₂O₄として吸収される。また、原料ガスに例えばN₂やCO₂が含まれている場合、吸収工程では、これらN₂やCO₂は、液化N₂O₄を含む吸収液に実質的には吸収されずにNOから分離される。

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



【 0 0 1 9 】

再気化工程では、N₂O₃が吸収されている吸収液を昇温および/または降圧させ、これにより吸収液中のN₂O₃の気化が促進される。気化したN₂O₃の殆どは直ちにNOおよびNO₂に分解し、こうして生じたNOおよびNO₂から、上記の式（1）および式（2）に

従ってNO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄間で平衡状態に至った中間ガスが発生することとなる。また、この中間ガスは、等量のNOおよびNO₂から式(1), (2)に従ってNO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄間の平衡状態に至ったものであるため、NO₂より多くのNOを含むこととなる。

【 0 0 2 0 】

凝縮分離工程では、このような中間ガス中のN₂O₃およびN₂O₄が凝縮して気相から除かれる条件となるように、当該中間ガスが降温および/または昇圧される。N₂O₃とN₂O₄が凝縮して気相から除かれると、当該気相では、残存するNOとNO₂から式(1)および式(2)に従って平衡状態を充たすように速やかにN₂O₃およびN₂O₄が生じ、生じたN₂O₃およびN₂O₄は直ちに凝縮して気相から除かれることとなる。したがって、中間ガス中のNO₂が十分に除去されるまで当該凝縮分離工程を継続することにより、中間ガス中のNOを高純度化することが可能である。

10

【 0 0 2 1 】

このように、第2の側面の方法によると、原料ガスがNO, NO₂, N₂, CO₂を含む多成分系ガスの場合であっても、最終的には凝縮分離工程にてNOを分離して、当該原料ガスからNOを効率よく精製することができる。加えて、第2の側面の方法では、NOを高純度化するにあたり、NO自体を凝縮ないし液化する必要はないので(即ち、NOの沸点-152以下の極低温プロセスを経る必要はないので)、安全性高くNOを精製することができる。以上のように、本発明の第2の側面に係る窒素酸化物精製方法は、安全性が高く、且つ、効率よく窒素酸化物(NO)を精製するのに適しているのである。

20

【 0 0 2 2 】

第2の側面の窒素酸化物精製方法では、好ましくは、吸収工程にて吸収液に吸収されない非吸収ガスに対して液化N₂O₄を含む吸収液を作用させて、当該非吸収ガス中のNOを当該吸収液に吸収させるための吸収工程(第2の吸収工程)を、上述の第1の吸収工程と併行して行う。2段階の吸収工程は、吸収液に対するNOの正味の吸収量ないし吸収率を向上するのに好適であり、従って、NOの収率を向上するのに好適である。

【 0 0 2 3 】

一方、第2の側面の窒素酸化物精製方法においては、原料ガスにN₂Oが含まれていてもよい。この場合、上述の第1の吸収工程では、当該N₂Oの殆どは、液化N₂O₄を含む吸収液に吸収されずにNOから分離されるが、温度条件や圧力条件によっては、原料ガス中のN₂Oの一部が、吸収液に溶解吸収される場合がある。この場合、上述の再気化工程では、吸収液中にN₂Oが存在する限りにおいて、当該吸収液から発生する中間ガスには、NOおよびNO₂に加えてN₂Oも含まれることとなる。したがって、原料ガスにN₂Oが含まれている場合には特に、再気化工程にて発生する中間ガスに対して液化N₂O₄を含む吸収液を作用させて、当該中間ガス中のNOおよびNO₂を当該吸収液に吸収させるための吸収工程(第3の吸収工程)を、上述の再気化工程と併行して行うのが好ましい。再気化工程と併行して第3の吸収工程を実行することにより、吸収液に対するNOおよびN₂Oの実質的吸収率の差(相当程度に大きい)を利用して、中間ガス中のN₂Oを効率よくNOから分離することが可能である。また、このような第3の吸収工程を採用する場合、当該第3の吸収工程は、再気化工程の途中で終了され、第3の吸収工程を伴わない再気化工程では、十分にN₂Oが除去されて吸収液中にNOが濃縮された状態において、NOおよびNO₂を含む中間ガスを吸収液から発生させる。

30

40

【 0 0 2 4 】

第2の側面の窒素酸化物精製方法において、上述の少なくとも何れか一つの吸収工程にて吸収液に吸収されない非吸収ガスが、少なくともN₂Oおよび不純物NOを含む場合、非吸収ガスにNO₂を加える組成調整工程と、組成調整工程を経た非吸収ガスを降温および/または昇圧させて凝縮N₂O₃および/または凝縮N₂O₄を生じさせるための凝縮分離工程と、を更に実行してもよい。これにより、第2の側面の方法において、NOを精製するのに加えてN₂Oも精製することができる。当該N₂O精製手法については、具体的には、第1の側面の方法において原料ガスにN₂Oが含まれている場合と同様である。

50

【 0 0 2 5 】

本発明の第3の側面によると窒素酸化物精製装置が提供される。この装置は、ガス吸収槽および凝縮器を備える。ガス吸収槽は、液化 N_2O_4 を含んで NO を吸収するための吸収液を受容することが可能で、且つ、原料ガスを受け入れて当該原料ガスおよび吸収液の温度および/または圧力を変化させることが可能に構成されたものである。凝縮器は、ガス吸収槽からのガスを受け入れて当該ガスの温度および/または圧力を変化させることが可能に構成されたものである。このような構成を有する装置は、上述の第2の側面に係る窒素酸化物精製方法を実行するうえで好適である。

【 0 0 2 6 】

第3の側面の装置は、好ましくは、ガス吸収槽から凝縮器までのガス流路内に配された、気液接触を可能ならしめる中間吸収部を更に備え、且つ、ガス流路内ではガス通流方向とは逆の方向に吸収液が流れるように、ガス吸収槽および中間吸収部の間で吸収液が循環可能に構成されている。この中間吸収部には、例えば、充填剤を詰めたカラムや泡鐘塔などの吸収塔が好適に用いられる。このような構成は、上述の第2の側面に係る窒素酸化物精製方法を実行するうえで、好適である。

【 0 0 2 7 】

本発明のその他の目的、特徴および利点は、以下に添付図面に基づき説明する実施形態から明らかとなる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

【 図 1 】 本発明の窒素酸化物精製方法を実施するために用いられる凝縮器を示す概略構成図である。

【 図 2 】 本発明の窒素酸化物精製方法を実施するために用いられる精製装置を示す概略構成図である。

【 図 3 】 本発明の窒素酸化物精製方法を実施するために用いられる別の精製装置を示す概略構成図である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 9 】

図1は、本発明の第1の実施形態に係る NO 精製方法を実行するのに使用することのできる凝縮器 X を表す。凝縮器 X は、これに導入される原料ガスに含まれる所定の成分を凝縮（液化または固化）させるためのものであり、その内部温度および内部圧力を可変制御可能に構成されている。凝縮器 X の内部温度可変域は例えば $-160 \sim 30$ であり、内部圧力可変域は例えば $0.01 \sim 6 MPa$ である。

【 0 0 3 0 】

第1の実施形態の NO 精製方法では、主成分としての NO と、これより少量の NO_2 と、これらと平衡状態にある N_2O_3 と N_2O_4 とが含まれる原料ガスを、凝縮器 X にて所定の凝縮分離工程に付す。具体的には、当該原料ガスを凝縮器 X に導入し、導入前よりも原料ガスを降温および/または昇圧して当該原料ガスから凝縮 N_2O_3 や凝縮 N_2O_4 が生じるように、凝縮器 X の内部温度および/または内部圧力を制御する。そして、このような凝縮分離工程を経たガスを精製ガスとして分取する。

【 0 0 3 1 】

凝縮分離工程においては、凝縮器 X 内で N_2O_3 と N_2O_4 が凝縮して気相から除かれる。しかしながら、当該気相に NO_2 が残存する限り、上記の式(1)および式(2)に従って平衡状態を充たすように速やかに N_2O_3 および N_2O_4 が生じ、生じた N_2O_3 および N_2O_4 は直ちに凝縮して気相から除かれることとなる。したがって、原料ガス中の NO_2 が十分に除去されるまで凝縮分離工程を継続することにより、原料ガス中の NO を高純度化することが可能である。

【 0 0 3 2 】

このように、第1の実施形態では、主成分としての NO と、これより少量の NO_2 と、 N_2O_3 と、 N_2O_4 とを含む、窒素酸化物多成分系の原料ガスから、単一のプロセス（凝縮

10

20

30

40

50

分離工程)にてNOを効率よく精製することができる。加えて、本実施形態では、NOを高純度化するにあたり、NO自体を凝縮ないし液化する必要はないので、安全性高くNOを精製することができる。

【 0 0 3 3 】

凝縮器Xは、本発明の第2の実施形態に係るNO₂精製方法を実行するのにも使用することができる。第2の実施形態のNO₂精製方法では、主成分としてのNO₂と、これより少量のNOと、これらと平衡状態にあるN₂O₃とN₂O₄とが含まれる原料ガスを、凝縮器Xにて所定の凝縮分離工程に付す。具体的には、当該原料ガスを凝縮器Xに導入し、導入前よりも原料ガスを降温および/または昇圧して当該原料ガスから凝縮N₂O₃や凝縮N₂O₄が生じるように、凝縮器Xの内部温度および/または内部圧力を制御する。そして、
10

【 0 0 3 4 】

凝縮分離工程においては、凝縮器X内でN₂O₃とN₂O₄が凝縮して気相から除かれる。しかしながら、当該気相にNOが残存する限り、上記の式(1)に従って平衡状態を充たすように速やかにN₂O₃が生じ、生じたN₂O₃は直ちに凝縮して気相から除かれることとなる。したがって、原料ガス中のNOが十分に除去されるまで凝縮分離工程を継続することにより、原料ガス中のNO₂を高純度化することが可能である。

【 0 0 3 5 】

このように、第2の実施形態では、主成分としてのNO₂と、これより少量のNOと、N₂O₃と、N₂O₄とを含む、窒素酸化物多成分系の原料ガスから、単一のプロセス(凝縮
20

【 0 0 3 6 】

凝縮器Xは、本発明の第3の実施形態に係るN₂O精製方法を実行するのにも使用することができる。第3の実施形態のN₂O精製方法では、主成分としてのN₂Oと、これより少量のNOおよびNO₂と、当該NOおよびNO₂と平衡状態にあるN₂O₃とN₂O₄とが含まれる原料ガスを、凝縮器Xにて所定の凝縮分離工程に付す。具体的には、当該原料ガスを凝縮器Xに導入し、導入前よりも原料ガスを降温および/または昇圧して当該原料ガス
30

【 0 0 3 7 】

凝縮分離工程においては、凝縮器X内でN₂O₃とN₂O₄が凝縮して気相から除かれる。しかしながら、当該気相にNOやNO₂が残存する限り、上記の式(1)および式(2)に従って平衡状態を充たすように速やかにN₂O₃およびN₂O₄が生じ、生じたN₂O₃およびN₂O₄は直ちに凝縮して気相から除かれることとなる。したがって、原料ガス中のNO
および/またはNO₂が十分に除去されるまで凝縮分離工程を継続することにより、原料
ガス中のN₂Oを高純度化することが可能である。

【 0 0 3 8 】

第3の実施形態では、好ましくは、原料ガスにおけるNOおよびNO₂の濃度を調整す
40

【 0 0 3 9 】

このように、第3の実施形態では、主成分としてのN₂Oと、これより少量のNOと、NO₂と、N₂O₃と、N₂O₄と含む窒素酸化物多成分系の原料ガスから、単一のプロセス
(凝縮分離工程)にてN₂Oを効率よく精製することができる。加えて、本実施形態では、NOおよびNO₂を分離してN₂Oを高純度化するにあたり、N₂O自体を凝縮ないし液
50

ができる。

【 0 0 4 0 】

図 2 は、本発明の第 4 の実施形態に係る精製装置 Y を模式的に表した図であり、当該装置は、上記何れの目的窒素酸化物 (NO または N_2O または NO_2) を精製する場合にも使用することができる。図示の精製装置 Y は、ガス吸収槽 1 と、温度調節部 2 と、吸収塔 3 と、温度調節部 4 と、循環ポンプ 5 a , 5 b と、凝縮器 6 と、導入ライン 7 a , 7 b と、循環ライン 7 c と、移送ライン 7 d , 7 e と、導出ライン 7 f と、圧力調整弁 8 a , 8 b とを備えている。

【 0 0 4 1 】

ガス吸収槽 1 は、吸収液を受容するためのものであり、その内部温度および内部圧力を可変制御するように構成されている。ガス吸収槽 1 の内部温度可変域は例えば - 8 0 ~ 3 0 であり、内部圧力可変域は例えば 0 . 0 1 ~ 6 M P a である。ガス吸収槽 1 には、導入ライン 7 a を介して吸収液や原料ガスが導入される。ガス吸収槽 1 に受容される吸収液は、純液化 N_2O_4 または M O N (Mixed Oxides of Nitrogen) である。M O N は、液化 N_2O_3 と液化 N_2O_4 の混合物であり、ロケット燃料用液体酸化剤としての用途がある。

【 0 0 4 2 】

温度調節部 2 は、槽外からの加熱または冷却によりガス吸収槽 1 の内部温度を可変制御するためのものである。

【 0 0 4 3 】

吸収塔 3 は、中間吸収部として機能するものであり、その内部においてガス相と液相が接触可能な構造を有する。吸収塔 3 としては、例えば、充填剤を詰めたカラムや泡鐘塔などが好適に用いられる。吸収塔 3 の内部温度可変域は例えば - 8 0 ~ 3 0 であり、内部圧力可変域は例えば 0 . 0 1 ~ 6 M P a である。温度調節部 4 は、吸収塔 3 の外部からの加熱または冷却により吸収塔 3 の内部温度を可変制御する。

【 0 0 4 4 】

循環ポンプ 5 a は、ガス吸収槽 1 から循環ライン 7 c を介して吸収塔 3 の上部へ吸収液を順次移送するためのものである。循環ポンプ 5 a の稼働により、吸収塔 3 からガス吸収槽 1 へと、ガス通流方向とは逆の方向に吸収液が流れ、ガス吸収槽 1 および吸収塔 3 の間で吸収液が循環することとなる。

【 0 0 4 5 】

凝縮器 6 は、吸収塔 3 から移送ライン 7 d を介して送られてくるガスに含まれる所定の成分を凝縮 (液化または固化) させるためのものであり、その内部温度および内部圧力を可変制御可能に構成されている。凝縮器 6 の内部温度可変域は例えば - 1 2 0 ~ 0 であり、内部圧力可変域は例えば 0 . 1 ~ 6 M P a である。移送ライン 7 d を介して凝縮器 6 に導入されるガスについては、導入ライン 7 b を介して所望のガス成分を添加することにより、組成調整が可能である。また、凝縮器 6 にて凝縮分離された成分は、循環ポンプ 5 b の稼働により、凝縮器 6 から移送ライン 7 e を介して吸収塔 3 に戻され得る。また、凝縮されずに凝縮器 6 を通過したガスは、導出ライン 7 f を介して装置外に導出される。

【 0 0 4 6 】

精製装置 Y におけるガス吸収槽 1 、吸収塔 3 および凝縮器 6 の内部圧力は、移送ライン 7 d に設けた圧力調整弁 8 a および導出ライン 7 f に設けた圧力調整弁 8 b を適宜調整することにより任意に設定することができる。その内部圧力は、ガス吸収槽 1 内の吸収液の組成および温度、並びに凝縮器 6 内の凝縮液の組成および温度に依存する。必要に応じ、凝縮器 6 の内部圧力をガス吸収槽 1 および吸収塔 3 の内部圧力とは異なる圧力に設定してもよい。

【 0 0 4 7 】

精製装置 Y を用いて窒素酸化物を精製するには、まず、導入ライン 7 a を介してガス吸収槽 1 内に吸収液を導入する。吸収液の導入量は、例えば 1 0 0 ~ 1 0 0 0 $d m^3$ である。この後、導入ライン 7 a を介してガス吸収槽 1 内に原料ガスを導入して吸収工程 (第 1 の吸収工程) を実行する。本実施形態では、原料ガスには、主成分としての NO と、NO

2 と、 N_2O と、 NO および NO_2 に対して平衡状態にある N_2O_3 および N_2O_4 と、 N_2 と、 CO_2 とが含まれる。原料ガスの導入量は、吸収液 1 dm^3 に対して例えば $1 \sim 2000 \text{ N dm}^3 / \text{h}$ である。また、吸収工程におけるガス吸収槽 1 の内部温度は例えば $-40 \sim 30$ であり、内部圧力は例えば $0.1 \sim 6 \text{ MPa}$ である。

【 0 0 4 8 】

上述したように、 NO は、液化 N_2O_4 とは上記の式 (3) の可逆反応に従って N_2O_3 を生成し、所定温度以下では、生成した N_2O_3 は液化 N_2O_4 に吸収される。ガス吸収槽 1 での吸収工程では、このような特性を利用して、 NO を含む原料ガスに、液化 N_2O_4 を含む吸収液を作用させて、 NO を当該吸収液に反応吸収させるのである。また、当該吸収工程では、原料ガス中の NO_2 は、液化 N_2O_4 を含む吸収液に液化 N_2O_3 あるいは液化 N_2O_4 として吸収される。吸収液に対する NO および NO_2 の吸収効率を向上させる観点からは、吸収液はより低温で且つより高圧であることが望ましい。これは、上記の式 (1) および式 (2) の可逆反応において平衡を右にずらして N_2O_3 および N_2O_4 の生成および凝縮を促すためである。原料ガス中の N_2O は、液化 N_2O_4 を含む吸収液に対して殆ど吸収されないが、吸収工程の温度条件や圧力条件によっては、当該 N_2O の一部は、液化 N_2O_4 に対して溶解吸収される場合がある。原料ガス中の N_2 や CO_2 は、吸収液に対しては N_2O よりも更に吸収されにくい。

【 0 0 4 9 】

このような吸収工程 (第 1 の吸収工程) の実行中、第 1 の吸収工程にて吸収液に吸収されない非吸収ガスに対して更に吸収液を作用させる追加の吸収工程 (第 2 の吸収工程) を実行してもよい。第 2 の吸収工程を実行するためには、循環ポンプ 5 a を稼働させることにより、ガス吸収槽 1 および吸収塔 3 の間で上述のように吸収液を循環させる。これにより、第 1 の吸収工程にて吸収液に吸収されない非吸収ガス (NO , NO_2 , N_2O , N_2 , CO_2 などを含む) は、ガス吸収槽 1 から吸収塔 3 に移動して吸収塔 3 内を上昇中に、循環吸収液と気液接触することとなる。この気液接触により、非吸収ガス中の NO および NO_2 は、第 1 の吸収工程と同様に、優先的に循環吸収液に反応吸収される (即ち、非吸収ガス中の他成分から分離される) 。以上の 2 段階の吸収工程 (第 1 および第 2 の吸収工程) は、吸収液に対する NO の正味の吸収量ないし吸収率を向上するのに好適であり、従って、 NO の収率を向上するのに好適である。

【 0 0 5 0 】

吸収工程 (第 1 の吸収工程や第 2 の吸収工程) にて吸収液に吸収されない非吸収ガスは、ガス吸収槽 1 から吸収塔 3 および移送ライン 7 d を経て凝縮器 6 に至る。この非吸収ガスからは、第 3 の実施形態と同様に、 N_2O を高純度化することができる。高純度化された N_2O は導出ライン 7 f を介して装置外に導出され、精製ガスとして分取することができる。 N_2O の高純度化にあたり、凝縮器 6 にて凝縮分離工程を実行する前に、 NO および NO_2 の濃度を調整するには、移送ライン 7 d を流れるガスに対し、導入ライン 7 b を介して NO や NO_2 を添加する。

【 0 0 5 1 】

吸収工程 (第 1 の吸収工程や第 2 の吸収工程) の後、ガス吸収槽 1 および吸収塔 3 にて再気化工程を実行する。具体的には、温度調節部 2 , 4 の制御や、必要に応じた圧力調整弁 8 a , 8 b の制御により、ガス吸収槽 1 内および吸収塔 3 内の吸収液を昇温および / または降圧させる。吸収液の昇温および / または降圧により、吸収液中の N_2O_3 の気化が促進される。気化した N_2O_3 の殆どは直ちに NO および NO_2 に分解し、こうして生じた NO および NO_2 から、上記の式 (1) および式 (2) に従って NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 間で平衡状態に至った中間ガスが発生することとなる。この中間ガスは、等量の NO および NO_2 から式 (1) , (2) に従って NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 間の平衡状態に至ったものであるため、 NO_2 より多くの NO を含むこととなる。

【 0 0 5 2 】

このような再気化工程の初期段階では、発生する中間ガスに対して再び吸収液を作用させる追加の吸収工程 (第 3 の吸収工程) を実行してもよい。第 3 の吸収工程を実行するた

10

20

30

40

50

めには、第2の吸収工程と同様に、循環ポンプ5aを稼働させることにより、ガス吸収槽1および吸収塔3の間で上述のように吸収液を循環させる。この際、第3の吸収工程は第2の吸収工程に引き続き実行するのが好ましい。再気化工程の初期段階においては、吸収液に吸収されていた微量の N_2O や極微量の N_2 、 CO_2 などが NO および NO_2 に較べて優先的に気化してくるので、当該初期段階の中間ガスには N_2O 、 N_2 、 CO_2 などが比較的多く含まれる(NO および NO_2 も含まれるが)。第3の吸収工程を実行すると、このような初期段階の中間ガスは、吸収塔3内を上昇中に、循環吸収液と気液接触し、この気液接触において、中間ガス中の NO および NO_2 は、第1の吸収工程と同様に、優先的に循環吸収液に反応吸収されることとなる。そのため、再気化工程と併行して第3の吸収工程を実行することにより、吸収液に対するガス成分間の吸収率の差を利用して、中間ガス中の N_2O 、 N_2 、 CO_2 などを効率よく NO から分離することが可能である。また、このような第3の吸収工程を採用する場合、当該第3の吸収工程は、再気化工程の途中で終了され、第3の吸収工程を伴わない再気化工程では、 N_2O 、 N_2 、 CO_2 などが十分に除去されて吸収液中に NO が濃縮された状態において、 NO および NO_2 を含む中間ガスを吸収液から発生させることが可能となる。

【 0 0 5 3 】

再気化工程中に吸収塔3を抜け出る中間ガスは、移送ライン7dを介して凝縮器6に至り、凝縮器6にて凝縮分離工程に付される。また、当該中間ガスは、必要に応じて、圧力調整弁8aと凝縮器6との間に設けられた導入ライン7bを介して供給される NO_2 と共に凝縮器6に至り、凝縮器6にて凝縮分離工程に付される。具体的には、凝縮器6では、中間ガス中の N_2O_3 および N_2O_4 が液化して気相から除かれる条件となるように、当該中間ガスが降温および/または昇圧される。 N_2O_3 と N_2O_4 が液化して気相から除かれると、当該気相に残存する NO と NO_2 から、式(1)および式(2)に従って平衡状態を充たすように速やかに N_2O_3 および N_2O_4 が生じ、新たに生じた N_2O_3 および N_2O_4 は直ちに液化して気相から除かれることとなる。したがって、中間ガス中の NO_2 が十分に除去されるまで当該凝縮分離工程を継続することにより、中間ガス中の NO を高純度化することが可能である。高純度化された NO は導出ライン7fを介して装置外に導出され、精製ガスとして分取することができる。また、循環ポンプ5bの稼働により、液化 N_2O_3 および液化 N_2O_4 は、移送ライン7eを介して吸収塔3の上部に戻される。凝縮分離工程実行中の凝縮器6の内部温度は例えば-9以下であって、好ましくは-102~-50であり、内部圧力は例えば0.01~6MPaである。

【 0 0 5 4 】

凝縮分離工程の後、温度調節部2,4の制御や、必要に応じた圧力調整弁8a,8bの制御により、ガス吸収槽1内および吸収塔3内の吸収液を昇温および/または降圧させて N_2O_4 の気化を促進させると、 N_2O_4 から高純度の NO_2 が生ずる。この NO_2 は、移送ライン7d、凝縮器6、および導出ライン7fを介して装置外に導出され、精製ガスとして分取することができる。

【 0 0 5 5 】

以上のように、第4の実施形態に係る精製装置Yを用いることにより、原料ガスが NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O 、 N_2 、 CO_2 を含む多成分系ガスの場合であっても、当該原料ガスから N_2O 、 NO 、 NO_2 を順次効率よく精製することができる。加えて、本実施形態では、当該精製プロセスにおいて NO や N_2O を凝縮ないし液化する必要はないので、安全性高く窒素酸化物を精製することができる。

【 0 0 5 6 】

図3は、図2に示した精製装置Yを簡略化した変形例に係る精製装置Y1を示す。同図に示す精製装置Y1は、図2に示す精製装置Yのうちの、吸収塔3と、温度調節部4と、循環ポンプ5aと、循環ライン7cと、圧力調整弁8a,8bとを省略したものであり、凝縮器6からの凝縮液を循環ポンプ5bおよび移送ライン7eを介して吸収槽1に直接戻すように構成されている。このため、原料ガスからの所定成分の吸収は吸収槽1のみで行われ、上記式(1)~(3)に示す平衡反応の調整は温度調整と導入ライン7bを介して

実行される組成調整によってのみ行われる。

実施例

【 0 0 5 7 】

次に、本発明の実施例について説明する。

【実施例 1】

【 0 0 5 8 】

実施例 1 では、図 1 に示した凝縮器 X を用いて NO 精製方法を行った。本実施例では、凝縮器 X として、 -80 に冷却したガラス製トラップ (500 cm^3) を用い、原料ガスとして、 5000 ppm の NO_2 を含む粗 NO ガスを用い、当該原料ガスを 100 cm^3 / 分の速度で凝縮器 X に通流した (凝縮分離工程)。その結果、原料ガス中の NO および NO_2 から生じた N_2O_3 および N_2O_4 が凝縮器 X 内に凝縮され、凝縮器 X から導出された精製 NO ガスにおける NO_2 濃度は 80 ppm であった。

【実施例 2】

【 0 0 5 9 】

実施例 2 では、図 1 に示した凝縮器 X を用いて N_2O 精製方法を行った。本実施例では、凝縮器 X として、 -80 に冷却したガラス製トラップ (500 cm^3) を用い、原料ガスとして、 2000 ppm の NO を含む粗 N_2O ガスを用いた。本実施例では、まず、当該原料ガスに、 2000 ppm の最終濃度となるように NO_2 を加えた (濃度調整工程)。次に、このようにして濃度調整がなされた原料ガスを、 100 cm^3 / 分の速度で凝縮器 X に通流した (凝縮分離工程)。その結果、原料ガス中の NO および NO_2 から生じた N_2O_3 および N_2O_4 が凝縮器 X 内に凝縮され、凝縮器 X から導出された精製 N_2O ガスにおける NO 濃度は 50 ppm であり且つ NO_2 濃度は 30 ppm であった。

【実施例 3】

【 0 0 6 0 】

実施例 3 では、図 3 に示した凝縮器 Y 1 を用いて NO 精製方法を行った。本実施例では、ガス吸収槽 1 として、 -10 に冷却した容器 (500 cm^3) を用い、凝縮器 6 として、 -70 に冷却したガラス製トラップ (500 cm^3) を用い、吸収液として液化 N_2O_4 (90 g) を用い、原料ガスとして、 1000 ppm の N_2 と 1000 ppm の N_2O と含む粗 NO ガスを用いた。

【 0 0 6 1 】

本実施例では、ガス吸収槽 1 での吸収工程および再気化工程、並びに凝縮器 6 での凝縮分離工程を行った。吸収工程では、常圧で、液化 N_2O_4 (90 g , -10) に対して 32 g の原料ガスを吸収させた。再気化工程では、ガス吸収槽 1 の内部温度を -10 から 2 まで徐々に上げた。凝縮分離工程では、再気化工程にて気化したガスを凝縮器 6 に通流し、ガス中の NO および NO_2 から生じた N_2O_3 および N_2O_4 が凝縮器 6 内に凝縮された。凝縮器 6 から導出される精製 NO ガスの経時的な組成変化を調べたところ、導出開始からの 2 g のガス中には N_2 が検出されたが、その後導出された 27 g のガス中には N_2 は検出されなかった。一方、導出ガス中の N_2O 濃度は経時的に漸減し、導出終了時に分取したガスにおける N_2O 濃度は 80 ppm であった。

【実施例 4】

【 0 0 6 2 】

実施例 4 では、図 2 に示した凝縮器 Y を用いて N_2O および NO の精製方法を行った。本実施例では、ガス吸収槽 1 および吸収塔 3 での第 1 ~ 第 3 の吸収工程および再気化工程を行い、並びに凝縮器 6 での凝縮分離工程を行った。

【 0 0 6 3 】

ガス吸収槽 1 として、 3 dm^3 の容器を用い、その上部に吸収塔 3 として、 3 mm のガラスビーズを充填したカラム (直径 5 cm , 長さ 20 cm) を取り付けた。また、圧力調整弁 8 b は用いず、凝縮器 6 としては、ガラス製トラップ (500 cm^3) を用いた。

【 0 0 6 4 】

ガス吸収槽 1 の内部温度を -5 に冷却した後、当該ガス吸収槽 1 に NO_2 を導入し、

700 g の液化 N_2O_4 をガス吸収槽 1 内に仕込んだ。引き続き、ガス吸収槽 1 の内部温度を -5 に維持しながら、 N_2O (400 g)、 NO (300 g)、および NO_2 (460 g) からなる原料ガスを 2 時間かけて導入した (第 1 の吸収工程)。この期間中、循環ポンプ 5 a を稼働させ、ガス吸収槽 1 の吸収液を $60 \text{ cm}^3/\text{分}$ の速度で吸収塔 3 の上部に送液した (第 2 の吸収工程)。当該吸収工程実行中における吸収塔 3 からの出口ガス圧力は圧力調整弁 8 a を用いて 1 MPa に制御した。そして、圧力調整弁 8 a から導出されるガス (N_2O を主成分とし、それより少ない NO を含むガス) に、導入ライン 7 b を通じて NO_2 を 20 g/時間 の速度で加えて、 -80 に冷却された凝縮器 6 に導入した。このとき、凝縮器 6 から導出された精製 N_2O ガスの純度は 99.99% 以上であり、回収量は 378 g 、回収率は 95% であった。

10

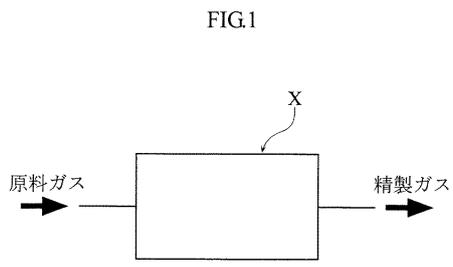
【 0 0 6 5 】

次に、導入ライン 7 b からの NO_2 の添加を止め、循環ポンプ 5 a を稼働させたまま、系内の圧力を 1 MPa に保持しつつ、ガス吸収槽 1 および吸収塔 3 の内部温度を徐々に 30 まで昇温することにより、 N_2O が比較的多く含まれる中間ガスを発生させた (再気化工程, 第 3 の吸収工程)。この中間ガスに含まれる NO と NO_2 は、吸収塔 3 にて優先的に循環吸収液に反応吸収され、系内の N_2O を効率よく抜き出すことができた。

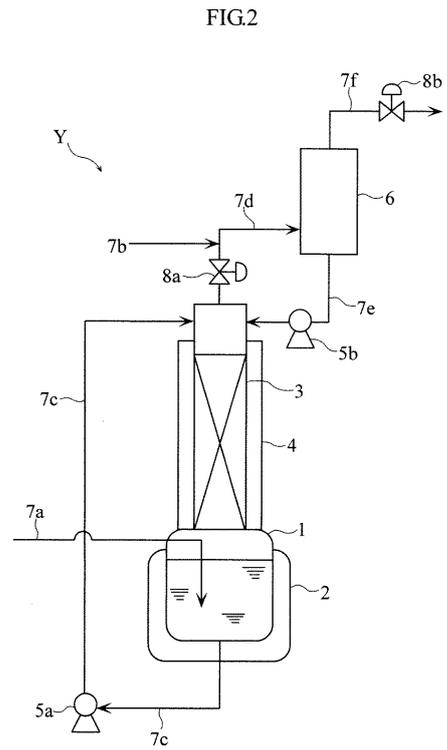
【 0 0 6 6 】

その後、循環ポンプ 5 a を停止し、凝縮器 6 の内部温度を -90 に更に低下させたいう
えで、圧力調整弁 8 a の設定値を 1 MPa から 0.7 MPa まで連続的に変化させること
により、ガス吸収槽 1 内および吸収塔 3 内の吸収液中の N_2O_3 の気化を促進させつつ中間
ガスを発生させた (再気化工程)。気化した N_2O_3 の殆どは直ちに NO および NO_2 に分
20
解し、等量の NO および NO_2 から式 (1), (2) に従って NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4
間の平衡状態に至ることから、当該中間ガスは NO_2 より多くの NO を含んでいる。こ
の中間ガスを凝縮器 6 に導入して、 NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 を凝縮させ (凝縮分離工程)
、導出ライン 7 f を介して導出されるガスを精製 NO ガスとして回収した。このとき、圧
力調整弁 8 a から順次導出される、 NO を主成分とするガスには、回収当初は約 1% の
 NO_2 が、回収終了時には約 4% の NO_2 が含まれていた。そして、回収された精製 NO ガス
の純度は 99.99% 以上であり、回収量は 280 g 、回収率は 93% であった。

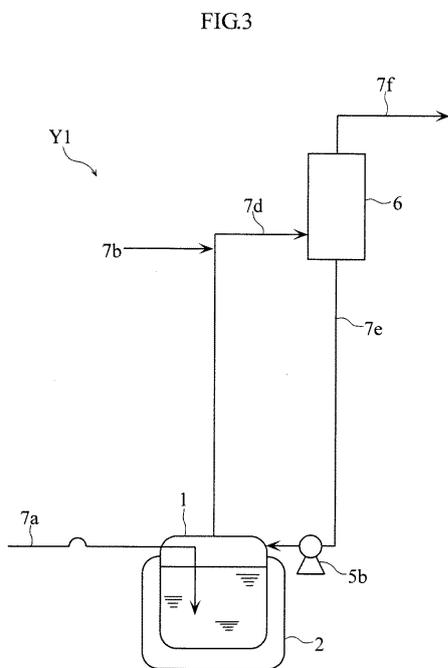
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B21/24(2006.01)i, C01B21/22(2006.01)i, C01B21/36(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) C01B21/24, C01B21/22, C01B21/36		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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 A	JP 2572646 B2 (Ube Industries, Ltd.), 16 January, 1997 (16.01.97), Claim 1; column of "Detailed Explanation of respective requirements of the present invention"; examples; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 11 3, 6-10, 12
X A	JP 9-175804 A (The BOC Group, Inc.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims 1, 5; Par. No. [0020]; Fig. 1 & US 5670127 A & EP 788999 A2	1, 2 3-12
<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 21 November, 2006 (21.11.06)		Date of mailing of the international search report 05 December, 2006 (05.12.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316153

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 2001-114504 A (L'Air Liquide, Societe Anonyme pour L'Etude et L'Exploitation des Procedes Georges Claud), 24 April, 2001 (24.04.01), & US 6370911 B1 & US 6387161 B1 & US 2002/0056289 A1 & EP 1076217 A2	1-12
A	JP 54-20994 A (Bayer AG.), 16 February, 1979 (16.02.79), & US 4177645 A & EP 000391 A1	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 6 1 5 3									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B21/24(2006.01)i, C01B21/22(2006.01)i, C01B21/36(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. C01B21/24, C01B21/22, C01B21/36											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
X A	J P 2 5 7 2 6 4 6 B 2 (宇部興産株式会社) 1 9 9 7 . 0 1 . 1 6 請求項1, 本発明の各要件の詳しい説明の欄、実施例, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 11 3, 6-10, 12									
X A	J P 9 - 1 7 5 8 0 4 A (サ・ビー・オー・シー・グループ・インコーポレーテッド) 1 9 9 7 . 0 7 . 0 8 請求項1, 5, 【0020】, 図1 &US 5 6 7 0 1 2 7 A &EP 7 8 8 9 9 9 A 2	1, 2 3-12									
<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 2 1 . 1 1 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 0 5 . 1 2 . 2 0 0 6									
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) 後藤 政博	4G 8926								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3416								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 6 1 5 3

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 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 1 - 1 1 4 5 0 4 A (レール・リキート・リシエ・アノニム・プール・レテ ユート・エ・レクスプ ロリタシオン・テ・プ ロセテ・シヨルジ ユ・クロート) 2 0 0 1 . 0 4 . 2 4 &US 6 3 7 0 9 1 1 B 1 &US 6 3 8 7 1 6 1 B 1 &US 2 0 0 2 / 0 0 5 6 2 8 9 A 1 &EP 1 0 7 6 2 1 7 A 2	1-12
A	J P 5 4 - 2 0 9 9 4 A (ハ イエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1 9 7 9 . 0 2 . 1 6 &US 4 1 7 7 6 4 5 A &EP 0 0 0 3 9 1 A 1	1-12

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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 田井 慎一

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) 4D076 AA16 AA22 BB01 BC01 BC30 FA02 FA15 JA02

(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。