

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4680511号
(P4680511)

(45) 発行日 平成23年5月11日(2011.5.11)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int.Cl.

C01B 31/20 (2006.01)

F 1

C01B 31/20

B

請求項の数 25 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-569553 (P2003-569553)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月19日 (2003.2.19)
 (65) 公表番号 特表2005-517623 (P2005-517623A)
 (43) 公表日 平成17年6月16日 (2005.6.16)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/005174
 (87) 國際公開番号 WO2003/070635
 (87) 國際公開日 平成15年8月28日 (2003.8.28)
 審査請求日 平成18年1月26日 (2006.1.26)
 (31) 優先権主張番号 60/358,065
 (32) 優先日 平成14年2月19日 (2002.2.19)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 392032409
 プラクスエア・テクノロジー・インコーポ
 レイテッド
 アメリカ合衆国 O 6 8 1 0 - 5 1 1 3 コネ
 ティカット州ダンパリー、オールド・リッ
 ジバリー・ロード 39
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100109265
 弁理士 小池 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガスから汚染物を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

精製二酸化炭素を適用例に送達する方法であって、
 a) 適用例における前記精製二酸化炭素の使用が、許容される製品をもたらすように、精
 製二酸化炭素中の不揮発性有機残留物の許容レベルを求めるステップ、
 b) 前記精製二酸化炭素を生成するように制御された温度で、二酸化炭素を少なくとも 1
 種の触媒に曝露するステップであって、前記精製二酸化炭素を生成するように制御された
 温度は 93 ~ 288 であり、前記精製二酸化炭素が、10 ppb 未満の不揮発性有機残
 留物濃度を有するステップ、及び
 c) 前記精製二酸化炭素を前記適用例に送るステップを含み、

しかも、前記二酸化炭素を前記触媒に曝露する前に、前記二酸化炭素に水を添加することを含み、

前記適用例が、半導体処理である方法。

【請求項 2】

前記二酸化炭素を前記触媒に曝露する前に、酸化剤を前記二酸化炭素と混合するステッ
 プをさらに含む方法であって、前記酸化剤が、酸素、空気、及び酸素富化空気から選択さ
 れた群の少なくとも 1 つである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記二酸化炭素を前記触媒に曝露する前に、前記二酸化炭素を加熱するステップをさら
 に含む請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記二酸化炭素が、前記触媒に曝露されるとき蒸気状態である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記精製二酸化炭素を前記適用例に送る前記ステップ c) の前で前記ステップ b) の後に、前記精製二酸化炭素を冷却するステップをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記精製二酸化炭素を前記適用例に送るとき、前記精製二酸化炭素が液体状態である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記精製二酸化炭素を前記適用例に送る前記ステップ c) の前で前記ステップ b) の後
10 に、前記精製二酸化炭素を貯蔵容器の上に位置するコンデンサに送る請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記精製二酸化炭素を前記適用例に送る前記ステップ c) の前で前記ステップ b) の後
に、前記精製二酸化炭素を加圧するステップをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記二酸化炭素を前記触媒に曝露する前に、前記二酸化炭素を加圧するステップをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記精製二酸化炭素を前記適用例に送る前記ステップ c) の前で前記ステップ b) の後
20 に、前記精製二酸化炭素を少なくとも 1 つの精製ユニットに送るステップをさらに含む方法であって、前記精製ユニットが、フィルタ、コアレッシングフィルタ、吸着床、吸収床、蒸留ユニット、反応器、及びスクラビングユニットからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記精製二酸化炭素の前記温度が、前記精製ユニットの分離性能が最適化されるように選択される請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記二酸化炭素を少なくとも 1 種の触媒に曝露する前に、前記二酸化炭素を少なくとも 1 つのコアレッシングフィルタに送るステップをさらに含む請求項 1 に記載の方法。
30

【請求項 13】

前記精製二酸化炭素を前記適用例に送る前記ステップ c) の前に、前記精製二酸化炭素の少なくとも一部を、光散乱分析器及び单一粒子計数器からなる群から選択された少なくとも 1 つの分析器ユニットに送るステップをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記精製二酸化炭素が、標準温度及び圧力で測定したとき、それそれが 0 . 1 ミクロン (0 . 1 μm) 超の直径を有する不揮発性有機残留物の粒子を 1 立方フィート (0 . 0 2 8 m^3) 当たり 1 0 0 0 0 未満含有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記適用例に用いた前記精製二酸化炭素の少なくとも一部を再利用するステップ、及び前記再利用部分を前記触媒に曝露するステップをさらに含む請求項 1 に記載の方法。
40

【請求項 16】

二酸化炭素を精製する方法であって、

- a) 二酸化炭素を少なくとも 1 種の触媒に曝露するステップであって、前記二酸化炭素が、臨界、及び超臨界からなる群から選択された状態であるステップ、及び
- b) 汚染物の少なくとも一部を酸化し、それによって精製二酸化炭素を形成するステップを含み、

しかも、前記二酸化炭素を前記触媒に曝露する前に、前記二酸化炭素に水を添加することを含む、方法。

【請求項 17】

50

前記精製二酸化炭素を適用例に送るステップをさらに含み、前記適用例が、半導体処理である請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記二酸化炭素を前記触媒に曝露する前に、酸化剤を前記二酸化炭素と混合するステップをさらに含む方法であって、前記酸化剤が、酸素、空気、及び酸素富化空気から選択された群の少なくとも 1 つである請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記二酸化炭素を前記触媒に曝露する前に、超臨界二酸化炭素が生成されるように前記二酸化炭素の状態を変更する請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記二酸化炭素を前記触媒に曝露した後に、前記精製二酸化炭素を冷却するステップをさらに含む請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記精製二酸化炭素を、フィルタ、コアレッシングフィルタ、吸着床、蒸留塔、吸收／蒸留ユニット、反応器、スクラビングユニット、及び吸収床からなる群から選択された少なくとも 1 つの精製ユニットに送るステップをさらに含む請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記精製二酸化炭素の温度が、前記精製ユニットの分離性能が最適化されるように選択される請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記精製二酸化炭素を適用例に送る前記ステップの前に、前記精製二酸化炭素の少なくとも一部を、光散乱分析器及び单一粒子計数器からなる群から選択された少なくとも 1 つの分析器ユニットに送るステップをさらに含む請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記精製二酸化炭素が、標準温度及び圧力で測定したとき、それぞれが 0 . 1 ミクロン (0 . 1 μm) 超の直径を有する不揮発性有機残留物の粒子を 1 立方フィート (0 . 0 2 8 m^3) 当たり 1 0 0 0 0 0 個未満含有する請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記精製二酸化炭素の少なくとも一部を再利用するステップ、及びそれを前記触媒に曝露するステップをさらに含む請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 0 2 年 2 月 1 9 日出願の米国特許仮出願番号第 6 0 / 3 5 8 0 6 5 号の利益を主張するものである。上記出願の全教示を参照により本明細書の一部とする。

【背景技術】

【0 0 0 2】

食品及び飲料の消費者に供給される二酸化炭素は、通常、強化成分等級 (Enhanced Ingredient Grade) (E I G) として知られる純度規格を満たす。この純度の二酸化炭素は、食品及び飲料における使用に充分であり、ほとんどの工場はそれを生産することができる。

【0 0 0 3】

一部の適用例は、E I G より高い純度の二酸化炭素を必要とする。たとえば、超臨界流体抽出及び超臨界流体クロマトグラフィは、少量の高純度二酸化炭素を必要とする。高純度二酸化炭素の種類の例には、超臨界流体抽出 (Supercritical Fluid Extraction) (S F E) 等級及び超臨界流体クロマトグラフィ (Supercritical Fluid Chromatography) (S F C) 等級が含まれる。これらの等級の二酸化炭素は、一般にシリンダで供給される。

【0 0 0 4】

高純度及び超高純度 (U H P) 二酸化炭素を必要とするさらなる適用例が、最近開発されている。これらの適用例には、薬剤処理、半導体処理 (たとえばフォトレジスト除去及

10

20

30

40

50

びウェハ洗浄)、微小電気機械システム(MEMS)乾燥、及び金属ターゲット洗浄が含まれる。

【0005】

二酸化炭素を精製するためのこれまでの方法には、蒸留が含まれる。1段階蒸留は一般に用いられる技法であり、この技法ではバルクタンク又はシリンドラから二酸化炭素蒸気を取り、凝縮ユニットを通すが、二酸化炭素蒸気はここで部分的に凝縮される。重い汚染物は、結果として生じる液相に濃縮される。生じた精製蒸気相が、その適用例に送られる。この蒸気空間から引き出すことによって、汚染物の濃度は、送達された液体中の濃度に比べて約1桁低下する。このアプローチの有効性は、凝縮圧によって決まる。この圧力が増大するほど、蒸気相の重い成分の濃度は増大する。したがって、低圧においてより良好な分離が達成される。残念ながら、二酸化炭素は低圧で液体として存在せず、そのような圧力の場合1段階蒸留は無効となる。1段階蒸留が有効である圧力では、この汚染物除去の程度は、高純度及びUHP二酸化炭素を必要とする適用例に許容されない。さらに、蒸気がシリンドラから除去されるとき、圧力は降下する。圧力が急速に降下する場合、液体の沸騰は著しい乱流を引き起こす。この乱流は、蒸気空間に微細な小滴を射出し得る。高レベルの汚染物を含有するこれらの小滴が、蒸気と共に引き出される。

10

【0006】

二酸化炭素から汚染物を除去するための別のアプローチは吸着である。活性炭などの吸着性材料を含有する床に、二酸化炭素を通す。汚染物はその材料に吸着され、二酸化炭素はより少ない汚染物と共に床から流出する。

20

【0007】

米国特許第5470154号は、汚染物を除去し、99.999%二酸化炭素を生成するため2つの吸着床を使用することを開示している。一方の床は分子ふるい又はアルミナを含有し、他方は活性炭を含有する。この精製は、大気圧近くで行われ、ある種の汚染物の除去には無効である可能性が高い。

【0008】

R.Zito「光学レンズのCO₂スノー洗浄(CO₂Snow Cleaning of Optics)」、Proceedings of SPIE、Vol. 4096(2000)は、二酸化炭素スノー(ドライアイス)を用いる光学レンズ精密洗浄用のUHP二酸化炭素を提供する問題を解決するための、吸着床を用いる手段を開示している。

30

【0009】

米国特許第6099619号は、精製のために二酸化炭素を1つ又は複数の吸着床に通すことによって高純度二酸化炭素蒸気を生成するためのポイントオブユース精製装置を開示している。この吸着床は、必要とされる二酸化炭素の量及び質に応じて大きさが決定される。

【0010】

吸着床は、二酸化炭素を清浄するために用いられるとき、いくつかの欠点を有する。第1に、ほとんどの吸着剤は二酸化炭素と汚染物の両方に強い親和性を有するので、吸着床は二酸化炭素からある種の汚染物を除去するのに有効でない。それにより、吸着部位の競合、及び吸着能の低下がもたらされる。第2に、吸着床は、二酸化炭素からある種の大きさの汚染物を除去するのに有効でない。汚染物は、大きさ及び組成の両方に関して広範な分子を含むことがあり、二酸化炭素が所要の純度に達するように、そのようなすべての分子を捕獲する吸着列を設計することは困難である。

40

【0011】

液体吸収精製では、汚染物含有二酸化炭素蒸気を、清浄な二酸化炭素液体に接触させる。二酸化炭素蒸気中の汚染物は一般にある程度液体二酸化炭素に移動し、それにより二酸化炭素蒸気は精製される。精製の効率は、気体中の固体粒子及びエアロゾル小滴と液体二酸化炭素とを効果的に接触させる系の能力によって決まる。同様に、蒸気及び液体二酸化炭素に対する汚染物の相対的親和性も、この精製方法の能力に影響を及ぼす。したがって、このアプローチは一般に、液相の二酸化炭素にほとんど又はまったく相対的親和性を持

50

たない汚染物を除去するには有効でない。

【0012】

二酸化炭素から汚染物を除去するために、微粒子フィルタを用いることができる。米国特許第4972677号は、液体二酸化炭素を気化した後に、精製のために微粒子フィルタを通すことを開示している。その後、得られた精製蒸気を再凝縮する。フィルタの下流で、二酸化炭素は、電解研磨又は化学研磨によって清浄された超平滑内面を有する装置を通過する。一般に微粒子フィルタは、固体汚染物を除去することができるが、液体又は蒸気相の汚染物の除去には有効でない。液体エアロゾルの小滴がフィルタの孔径より大きい場合であっても、小滴はフィルタの孔を通り抜け、フィルタの下流気体に再び取り込まれることができる。

10

【0013】

米国特許第4759782号は、圧縮気体ストリームから、水及び油などの液体汚染物粒子を除去するために、コアレッシングフィルタを使用することを開示している。コアレッシングフィルタは、微粒子フィルタとは異なる。液滴はコアレッシングフィルタエレメント上に集まり、合体してより大きな液滴を形成する。最終的に、合体した液滴は充分に大きくなり、コアレッシングフィルタハウジングの底部に落ち、そこで除去されることができる。コアレッシングフィルタは固体及び液体粒子の除去に有効であるが、蒸気分子はコアレッシングフィルタを通過する。コアレッサを離れるストリームは、固体又は液体粒子が低減しているが、蒸気相汚染物で飽和している傾向にある。さらに、固体の量が多いとき、コアレッシングフィルタは詰まりを防ぐために微粒子フィルタで保護しなければならない。

20

【0014】

米国特許第6327872号は、高純度二酸化炭素を必要とする適用例に有用であることを目的とした送達系を開示している。フィルタ（コアレッシング及び／又は吸着フィルタ）を用いて、二酸化炭素蒸気の純度を上げる。次いで、この蒸気をコンデンサで凝縮し、比較的低圧で2つのタンクに送る。タンクの加熱によって、圧力が上昇する。2つのタンクを用いることによって、コンプレッサ又はポンプを用いることなく、一定流量の液体を送達することができる。この方法は一般に、蒸気相の汚染物及び／又は吸着フィルタによって除去されない汚染物を除去することができない。

30

【0015】

米国特許第5976221号は、圧縮空気から油を除去するための、コアレッシングフィルタの使用、それに続くマクロポーラスポリマー材料を含有する吸着床の使用を開示している。コアレッサを用いて、コンプレッサから生じる空気中の液体油含量を、5から10重量ppmから1ppm未満に低減する。マクロポーラス吸着剤を用いて、液体油及び油蒸気の量を、1ppm未満から10ppb未満に低減する。

【0016】

熱触媒酸化は、酸素などの酸化剤との反応によってガスから炭化水素を除去して、二酸化炭素及び水を形成するプロセスである。Kohl及びNielsen「ガス精製(Gas Purification)」、第5版、Gulf Publishing Company, Houston(1997)は、空気のストリームから揮発性有機化合物(VOC)を除去するときに用いる一般的な熱触媒酸化系を開示している。この熱触媒酸化系は3つのユニット操作を有し、熱交換器、バーナー、及び触媒床である。精製される空気は最初に、熱交換器の片側を通過し、ここで触媒床を離れる高温ガスとの間接的な接触によって加熱される。次いで、予熱空気は触媒床に流れ、バーナーからの高温燃焼ガスとの混合によって、その温度はさらに上昇する。この高温空気は触媒を流れ、ここでVOCは酸素と反応して、二酸化炭素及び水を形成する。この反応によって熱が放出され、空気ストリームの温度は上昇する。高温精製空気は触媒床を出て、熱交換器に流れ、ここで流入空気との間接的な接触によって冷却される。この触媒は、アルミナ担体に担持された白金族金属を含む。担体は、充填反応床に配置されたペレット形態、又はその通路が触媒材料で被覆されているモノリシック構造の形態である。旧式の設計ではペレット触媒を排他的に用いたが、より

40

50

近代的な系では多くの場合モノリスを用いる。低分子量炭化水素（たとえばメタン、エタン）の分解には多量のエネルギーを必要とするので、Koh1及びNielsenに教示されている系は、非常に高温で行わなければならない。

【0017】

米国特許第5612011号は、固相重縮合反応装置を離れる不活性ガスを精製する方法を記載している。不活性ガスを酸素含有ガスと混合し、熱触媒酸化系に送る。この熱触媒酸化系は、250から600°Cの温度で動作する白金又は白金ベース触媒床を含む。触媒床を離れる精製ガスは、酸化過程で形成された水を除去するために、固相重縮合反応装置に送られる。

【0018】

米国特許第5738835号は、縮重合体の熱固相処理から生じるガスを精製する方法を記載している。このガスを酸素含有ガスと混合し、熱触媒酸化系に添加する。この酸化含有ガスは、熱触媒酸化系を離れるストリームの一酸化炭素レベルが30から100 ppmに維持されるように添加する。

【0019】

'011号及び'835号特許は共に、流出物中の一酸化炭素含量に基づいて、熱触媒酸化ユニットの温度を制御する。しかしながら、このアプローチは、ある種の汚染物のレベルを制御するには適切でない。

【0020】

米国特許第5914091号は、半導体製造プロセスユニットを離れるガス廃棄物ストリームを処理するための、ポイントオブユース熱触媒酸化系を記載している。廃棄物ストリームをファン又は送風機を用いて加圧し、次いで、熱交換器及び補助加熱器によって熱触媒酸化ユニット操作温度に加温する。その後、ストリームは、熱触媒酸化ユニットに入る。得られた精製ストリームを、熱交換器で周囲温度近くまで冷却し、その後通気する。熱交換器及び補助加熱器は、ガス廃棄物ストリームに含まれるVOCの自熱触媒酸化が起こるように配置する。定義により、VOCはメタン及びエタンなどの物質を含む。結果として、この熱触媒酸化ユニットは、VOCの酸化を確実なものにするために、非常に高温で操作しなければならない。

【0021】

WO02/085528 A2は、濃厚相適用例に用いられる二酸化炭素を処理する方法を記載している。未処理二酸化炭素をコアレッシングフィルタに送り、総炭化水素不純物を除去する。次いで、膜フィルタに送り、水を除去する。最後に、光触媒又は熱触媒処理ユニットに送り、亜臨界圧で軽質炭化水素を除去する。得られた精製二酸化炭素をフィルタに送り、残存する不純物を除去する。WO02/085528 A2は、その熱触媒酸化ユニットの目的が、すべての炭化水素の除去であることを述べており、特に揮発性炭化水素を除去することを述べている。したがって、これは非常に高温で操作しなければならない。さらに、完全な揮発性炭化水素の除去を測定するために炭化水素分析器を用いるが、これはある種の汚染物の除去には適切でない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

したがって、上記の問題を低減又は最小限にする方法及び系が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0023】

新しい適用例は多くの場合、これまでの方法によって求められていたレベルより低い汚染物レベルを有する超高純度二酸化炭素を必要とする。本発明は、高圧下において、UHPがしばしば溶解した汚染物を含むことを認識する。条件の変化によって、溶解汚染物が沈殿し、ガス二酸化炭素のエアロゾル及び懸濁汚染物粒子が形成され得る。この懸濁汚染物粒子は、二酸化炭素の適用を妨げる可能性がある。本発明は一般に、触媒酸化の使用による二酸化炭素の精製に関する。本発明は、懸濁粒子が二酸化炭素の適用を妨げないよう

10

20

30

40

50

に、N V O R の可溶性及び不溶性部分を効果的に除去する方法を提供する。

【0024】

一実施形態において、本発明は、精製二酸化炭素を適用例に送達する方法を対象とし、a) 適用例における精製二酸化炭素の使用が、許容される製品をもたらすように、精製二酸化炭素中の不揮発性有機残留物の許容レベルを求めるステップ、b) 精製二酸化炭素を生成するように制御された温度で、二酸化炭素を少なくとも1種の触媒に曝露するステップ、及びc) 精製二酸化炭素を適用例に送るステップを含む。

【0025】

他の実施形態において、本発明は、二酸化炭素を精製する方法を対象とし、a) 二酸化炭素を少なくとも1種の触媒に曝露するステップであって、その二酸化炭素が、近臨界、臨界、及び超臨界からなる群から選択された状態であるステップ、及びb) 汚染物の少なくとも一部を酸化し、それによって精製二酸化炭素を形成するステップを含む。

10

【0026】

本発明の他の実施形態は、適用例に精製二酸化炭素を送達する方法を含み、a) 最低酸化温度を求めるステップであって、精製二酸化炭素を適用例に用いるとき、許容される品質を有する製品を生成する精製二酸化炭素が、その最低酸化温度での二酸化炭素の触媒への曝露によってもたらされるステップ、b) 実質的に最低酸化温度を超えない温度で、二酸化炭素を少なくとも1種の触媒に曝露し、それによって精製二酸化炭素を生成するステップ、及びc) 精製二酸化炭素の少なくとも一部を適用例に送るステップを含む。

【0027】

20

本発明はいくつかの利点を有する。本発明は、蒸気相及び液相両方の汚染物レベルを効果的に数桁低減することのできる熱触媒酸化（「catox」）手段を提供する。本発明を実施することによって、溶液から沈殿し、二酸化炭素ガスのエアロゾル及び汚染物粒子を形成する汚染物が除去される。本発明の使用者は、許容されない量の汚染物粒子が製品中又は製品上に沈殿することなく、二酸化炭素を適用例に用いることができるよう、充分な量の汚染物を酸化することができる。

【0028】

30

本発明は、いくつかの適用例に関して、メタン及びエタンなどの揮発性炭化水素は沈殿せず、二酸化炭素適用中に満足な結果を得るためにそれらを除去する必要のないことを認識する。さらに本発明は、沈殿する高分子の汚染物は、二酸化炭素適用中に溶液から沈殿しない形態であればよく、完全に酸化させる必要のないことを認識する。本発明は、沈殿する汚染物は酸化されるが、軽質炭化水素は酸化されない熱触媒酸化ユニット温度の同定を可能にする。これは、低い操作温度及び低いエネルギー消費で本発明が実施されることを可能にする。

【0029】

本発明の方法は、近臨界、臨界、又は超臨界二酸化炭素で行うことができ、それによって触媒ユニット下流のさらなる圧縮の必要性が排除され、二酸化炭素に汚染物を導入する可能性のあるポンプ及び／又は圧縮ユニットなどの関連装置を省略することができる。二酸化炭素が近臨界、臨界、又は超臨界状態にありながら、汚染物を酸化することは、通常、汚染物の酸化は蒸気相に汚染物のフラクションを増大させて、反応器における汚染物の分解に関して利点を有する。

40

【0030】

本発明は、少ない流量を必要とする適用例のための二酸化炭素の精製を可能にする。本発明はさらに、一連のシリンダから送達されたものなど、既存の二酸化炭素流ストリームに付加することのできる系を可能にする。本発明は、市販の液体二酸化炭素を用いるストリームを含む、任意の二酸化炭素ストリームを精製するために用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

本発明の前述及び他の目的、特徴、及び利点は、添付の図面に例示した、以下の本発明の好ましい実施形態のより詳細な説明から明らかとなるであろうが、これらの図面におい

50

て同じ引用符号は異なる図を通じて同じ部分を指す。図面は必ずしも一定の縮尺ではなく、本発明の原理の例示に重点が置かれている。

【0032】

本発明は一般に、二酸化炭素を用いる適用例に関する。好ましくは、適用例は、約 10000 p s i a (69 M P a) 未満の圧力で二酸化炭素を用いる。より好ましくは、適用例は、約 4000 p s i a (28 M P a) 未満の圧力で二酸化炭素を用いる。本発明は特に、超臨界、臨界、又は亜臨界相の二酸化炭素を用いる適用例に適している。二酸化炭素は、臨界温度が 31 °C、臨界圧が 1070 p s i a (約 7377.4 k P a)、3 重点圧力及び温度がそれぞれ 75 p s i a (約 517.1 k P a) 及び -57 °C であり、周囲圧力での昇華温度が -78 °C である。

10

【0033】

本発明は特に、高純度二酸化炭素を必要とする適用例、好ましくは超高純度二酸化炭素 (U H P) を必要とする適用例に適している。本明細書では、「超高純度」という用語は、約 10 重量 p p b (1×10^{-6} 重量 %) の濃度で汚染物を含有する二酸化炭素を指す。超高純度二酸化炭素を用いる適用例の例には、M E M S 洗浄及び乾燥、高品質光学装置の製造、薬剤生産及び他の薬剤適用例、ウェハ洗浄などが含まれる。

【0034】

二酸化炭素ストリームの汚染物には、二酸化炭素適用例において用いられる機械によって脱落した金属の小片（たとえば顕微鏡的小片）などの固体粒子が含まれ得る。一般に、固体汚染物は、高圧又は超臨界二酸化炭素に溶解しない。

20

【0035】

汚染物にはさらに、不揮発性残留物 (N V R) が含まれる。本明細書では、「不揮発性残留物」という用語は、室温及び圧力において二酸化炭素の昇華又は蒸発後に残留する汚染物の部分を指す。この N V R の一部分は典型的に固体粒子からなり、たとえば上述のように処理中に金属表面から脱落した可能性のある固体粒子などである。N V R の別の部分は典型的に不揮発性有機残留物 (N V O R) からなる。本明細書では、「不揮発性有機残留物」という用語は、ある圧力及び温度において二酸化炭素に可溶性である N V R の部分を指す。N V O R の正確な化学組成は多くの場合未知であるが、その例には、重い有機物 (C₁₀₊)、たとえば脂肪族炭化水素ベースの重油、ハロカーボン、及びある条件下で二酸化炭素に可溶性であるが、他の圧力及び温度条件、たとえば周囲圧力及び室温で第 2 の相を形成し得る粒子状物質などが含まれる。N V O R の供給源には、コンプレッサオイル、並びに液体二酸化炭素にいくらかの可溶性を有し、一般にガスケット及びバルブシート材料に見出されるエラストマー材料が含まれる。清浄な分配系において、存在する N V R の大部分は N V O R の形態である。

30

【0036】

二酸化炭素中の N V O R 汚染物の可溶性は密度と強く相関しており、同様に密度は温度及び圧力と相関している。高圧において、溶媒和の相関性は単純ではないが、一般に高圧及び高温は、二酸化炭素中の N V O R の溶解性に有利に働く。温度及び圧力の低下に伴って、二酸化炭素中の N V O R の溶解性は典型的に低下する。たとえば、周囲温度及び圧力において、N V O R は一般に二酸化炭素から沈殿し、ガス二酸化炭素のエアロゾル及び懸濁粒子状汚染物を形成する。この懸濁 N V O R 粒子は、ほとんどは液滴の形態であると考えられている。

40

【0037】

二酸化炭素を用いる適用例の例には、フォトレジストトリッピング及び析出などのエレクトロニクス適用例、ナノ粒子形成などの薬剤適用例、及び微小電気機械システム (M E M S) の処理が含まれる。エレクトロニクス適用例のさらなる例には、超臨界二酸化炭素をベースとするウェハ洗浄適用例が含まれる。それらのプロセスでは、ウェハ洗浄ツールに注入する前又は後に、二酸化炭素を、臨界点（約 7377.4 a t m で 31 °C）を超える温度及び圧力にする。この流体が臨界点を超える条件下にあっても、N V O R は溶液に残留し、ウェハに析出しない傾向にある。しかしながら、ツールが減圧されるにつれて

50

、このN V O Rは二酸化炭素に不溶性となり、粒子としてウェハに析出し、汚染されたウェハが産出される。

【0038】

いくつかの適用例は、ウェハを洗浄するために、二酸化炭素スノー（ドライアイス）を用いる。それらの適用例では、液体二酸化炭素は、典型的に周囲圧力に拡大され、二酸化炭素スノー（ドライアイス）及び蒸気の混合物を生じる。液体二酸化炭素に関連する圧力が低下すると、その温度も低下する。低下した圧力及び温度は、N V O Rを沈殿させ、エアロゾルの形成をもたらす可能性がある。このエアロゾルの大部分は、約0.1から約0.6ミクロン（約0.1から約0.6 μm）の範囲の大きさである。

【0039】

10

液体又は超臨界二酸化炭素を用いるプロセスにおいて、二酸化炭素の処理条件は典型的に変化する。これらの条件の変化によって、N V O Rはその溶解限度を超える、二酸化炭素から沈殿する可能性がある。

【0040】

これらの沈殿したN V O R粒子又は小滴は、製品を腐食するか、又は製品に取り込まれ、表面に析出し、プロセスの正常な完了、及び、たとえば材料又は薬剤粉末などの製品の品質を妨げる可能性がある。

【0041】

粒子の析出は、非常に高い清浄度要件を有するプロセスの場合、特に懸念される。たとえば、洗浄プロセスのある時点において、通常は洗浄された製品を取り出すために、洗浄チャンバを開ける。多くの場合、これはチャンバ環境が周囲圧力に減圧されることを必要とする。洗浄チャンバ内に依然として存在する二酸化炭素は圧力が低下し、溶解汚染物が二酸化炭素から沈殿し、それまでは清潔であった製品を腐食するか、製品に析出する。プロセスが半導体洗浄適用例であり、製品がウェハである場合、このウェハは精巧な表面上に腐食沈殿した粒子により汚され得る。その結果として、低い関連収率（ウェハの使用可能部分）を有する汚染ウェハが生じる。

20

【0042】

吸入によって送達される薬剤として用いることができる微粉末など、製薬業界の微粉末の製造においては、粉末は多くの場合、二酸化炭素の蒸発の後に形成される。ここでも、N V O Rは、結果として生じる製品を汚染し得る。粉末の重量は、元の溶液中の二酸化炭素の重量に比べて小さいので、最終製品中の混入のレベルは顕著である可能性がある。

30

【0043】

エアロゾル小滴及び溶解汚染物は、仮に濾過されたとしても、二酸化炭素から有効に濾過されることはできない。二酸化炭素に溶解しない固体粒子は、適用例に到達する前に濾過され得るので、それほど問題ではない。

【0044】

本発明は、これらの適用例のための二酸化炭素からのN V O R除去を認識し、それに対処する。本発明の一実施形態は、適用例に精製二酸化炭素を送達するための方法である。この方法は、系2の概略を例示する図1に関して説明する。系2は、精製される二酸化炭素を含有するタンク4を含む。好ましくは、タンク4は、約100-500 psig（約689.5-3447.4 kPa）の液体二酸化炭素、より好ましくは約200-350 psig（約1379-2413.2 kPa）の液体二酸化炭素を含有する。一般に、液体二酸化炭素は、約10重量ppm以下のN V O R、好ましくは約5重量ppm以下のN V O Rを含有する。

40

【0045】

二酸化炭素をタンク4から引き出し、熱交換器6でサブクールし、その後、ストリーム8としてポンプ10に送る。キャビテーションを防ぐために、ストリーム8の二酸化炭素が熱交換器6によってサブクールされる程度は、ポンプ10の要件によって決まる。二酸化炭素のさらなるN V O R混入を防ぐために、ポンプ10は、好ましくはエラストマー製の接液部分を持たないダイヤフラム型である。ポンプ10を離れる二酸化炭素の圧力は、

50

たとえば約 800 から約 5000 psia (約 5516 - 34473 kPa) の範囲であり得る。好ましくは、この範囲は、約 900 から約 3000 psia (約 6205 - 20684 kPa) 、たとえば 1000 psig (約 6895 kPa) である。

【 0046 】

ポンプ 10 からの加圧二酸化炭素を、次いで、加熱器 12 で気化又は加熱する。加熱器 12 は、電気抵抗性加熱を用いることができる。二酸化炭素の圧力がその臨界圧 (約 7253 kPa) を超える場合、加熱器 12 は、ポンプ 10 からの加圧二酸化炭素を単純に加熱し、気化しない。超臨界圧では、加熱器 12 は省略できる。

【 0047 】

二酸化炭素はストリーム 14 (蒸気又は超臨界相) として加熱器 12 を離れ、次いで、それを酸化剤ストリーム 16 と混合して、ストリーム 18 を形成する。酸化剤ストリーム 16 は、好ましくは、空気又は酸素富化空気などの、酸素又は酸素含有ガスである。もっとも好ましくは、酸化剤ストリーム 16 は酸素である。他の酸化剤、たとえば過酸化水素、オゾン、亜酸化窒素、二酸化塩素、及び / 又は過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸塩も用いることができる。酸化剤ストリーム 16 は、水分などの他の反応剤を含有することができ、それらは後に、二酸化炭素ストリーム 14 中の高分子量汚染物の分解を促進するために用いられる。酸化剤ストリーム 16 の流量は、バルブ 20 、又は質量流量コントローラを用いて制御する。酸化剤ストリーム 16 の流量は、所望量の酸化が促進されるのに充分な酸化剤がストリーム 18 に存在するように選択することができる。二酸化炭素ストリーム 14 がすでに N V O R を酸化するのに充分な酸素を含有する場合、酸化剤ストリーム 16 は省略できる。

【 0048 】

次いで、ストリーム 18 を、コアレッサ 22 に送る。コアレッサ 22 は、金属表面の脱落に起因する可能性のある固体微粒子、及び二酸化炭素に溶解したが、二酸化炭素が熱交換器 6 及び / 又は加熱器 12 を通過したときに溶液から出現した重い汚染物を含む、エアロゾル汚染物を低減するために用いられる。コアレッサ 22 は、液滴の凝集のために大きな表面積を提示し、固体又は沈殿相の汚染物部分を約 0.05 重量 ppm 以下に低減することができる、微細纖維マットを含有するカートリッジ型などの 1 つ又は複数の高性能コアレッシングフィルタを含むことができる。好ましくは、構成材料は、二酸化炭素のエラストマー材料への曝露が最小となる又は低減されるものである。二酸化炭素が臨界相又は超臨界相にある場合、コアレッサ 22 は省略できる。

【 0049 】

次いで、二酸化炭素をストリーム 24 としてコアレッサ 22 から送る。ストリーム 24 は、二酸化炭素を復熱交換器 26 に向ける。復熱交換器 26 は、加熱器 28 に入る前に、ストリーム 24 の二酸化炭素を加温する。復熱交換器 26 は加熱器 28 と共に、触媒反応器 32 の操作温度が、所望量の汚染物が必ず酸化されるのに充分であることを確実にする。

【 0050 】

二酸化炭素はストリーム 30 として加熱器 28 を離れ、触媒反応器 32 に送られる。触媒反応器 32 に入る二酸化炭素は、気体、液体、臨界流体、超臨界流体、又は近臨界流体であることができる。本明細書では、「近臨界」流体は、臨界温度 (Tc) 未満であるが、約 0.75 の臨界温度に対する材料の実際温度の比である換算温度 (Tr) を超える温度にある流体を指す。臨界点に近いことから、近臨界流体は、臨界点をはるかに下回るほとんどの液体とは対照的に、相当量の圧縮性を示す液体様状態である。一般に近臨界液体の溶媒特性は、通常はほとんどの超臨界流体ほどではないが、圧力に強く依存する。

【 0051 】

触媒反応器 32 は、低分子量を有する酸化生成物への混合物分子の酸化を増進する少なくとも 1 種の触媒を含有する。低分子量を有する N V R は、高分子量を有する N V R に比べて、二酸化炭素から沈殿する可能性が低いと考えられている。本明細書では、「酸化」は、完全酸化、部分酸化、又は別の方法で分子内結合を切断して、低分子量を有する生成

10

20

30

40

50

物を生ずることを含む。たとえば、炭化水素の完全酸化は、二酸化炭素及び／又は水などの酸化生成物を生じることができ、炭化水素の部分酸化は、1つ又は複数のより小さな炭化水素、二酸化炭素、及び／又は水を含む酸化生成物を生じることができる。ハロカーボンの完全酸化は、二酸化炭素及び／又はハロゲン酸ガスを含む酸化生成物を生じることができ、同じハロカーボンの部分酸化は、1つ又は複数のより小さなハロカーボン、二酸化炭素、ハロゲン酸、及び／又は水を生じることができる。

【0052】

触媒は、ペレット、モノリス、又は他の形状であることができる。触媒には、炭素-炭素、窒素-炭素、炭素-ハロゲン、及び炭素-酸素結合などの、有機化合物に見出される化学結合の酸化を触媒する貴金属及び非貴金属を含むことができる。適切な触媒の例には、白金、白金アルミナ、パラジウム、パラジウムアルミナ、イリジウム、鉄、ロジウム、ルテニウム、ニッケルなどが含まれる。好ましくは、触媒は、白金又はパラジウムを含有する。

【0053】

触媒反応器32の操作温度は一般に、二酸化炭素の純度要件、流入するストリームの純度、用いる触媒の種類、及び他の考慮すべき事柄によって決まる。一般に、操作温度は、得られた精製二酸化炭素が適用例68に用いられるとき、製品70に析出する又は取り込まれる粒子の量が許容範囲にあるように、充分なNVRが酸化されるのに充分な温度である。これは必ずしも完全な炭化水素分解を必要としないので、この温度は、完全にVOCを酸化するのに要する温度より低い温度であり得る。いくつかの適用例の場合、粒子析出又は取り込みの量は、溶解汚染物の一部のみが酸化される場合に、許容範囲とされ得る。たとえば、低分子汚染物は溶液に長く残存し、製品に析出しない、又は製品に取り込まれないので、いくつかの適用例は、比較的高い分子量を有する汚染物がより低い分子量に酸化されることのみを必要とする可能性がある。好ましくは、操作温度は、メタンを酸化するために触媒に必要とされる温度より低い温度である。一般に、触媒反応器32は、約200から約550°F(約93~288)の範囲、より好ましくは約350から約550°F(約177~288)の範囲の温度で操作される。

【0054】

一実施形態において、二酸化炭素中のNVRを酸化して、所与の適用例の許容量を超えないNVRレベルを有する精製二酸化炭素を生じるのに充分な温度を実質的に超えない温度で、二酸化炭素は触媒に曝露される。本明細書では、NVRを酸化するのに充分な温度を「実質的に超える」温度とは、同じ触媒を用いて二酸化炭素中の本質的にすべてのメタンが酸化される温度である。二酸化炭素中の「許容される」NVRレベルは、許容される品質を有する製品が生産されるように、その二酸化炭素が適用例において用いられることを可能にするレベルである。

【0055】

触媒反応器32における二酸化炭素の空間速度は一般に、用いられる触媒材料、触媒の形態、操作温度、及び他の考慮すべき事柄によって決まる。350°F(約177)で操作される白金アルミナモノリス触媒の場合、空間速度は、好ましくは約500000s⁻¹fm⁻²(触媒1立方メートル当たり1時間当たり500000標準立法メートル)未満、より好ましくは約200000s⁻¹fm⁻²(触媒1立方メートル当たり1時間当たり200000標準立法メートル)未満である。

【0056】

精製された二酸化炭素は、ストリーム34として触媒反応器32を出る。分析器36は、熱電対などの温度測定装置を用いてストリーム34の温度を測定する。分析器36が既定値と異なる温度を測定する場合、分析器36は加熱器28をオン又はオフにすることができます。このような方法で、分析器36は、触媒反応器32内部の温度が所望量の酸化を促進するのに充分であるように、ストリーム30が適切な温度であることを確実にする。

【0057】

次いで、ストリーム34は復熱交換器26に送られ、ここで冷却される。復熱交換器2

10

20

30

40

50

6において、ストリーム24及びストリーム34は、向流、並流、パイプインパイプ、又はクロスフロー配置であることができ、好ましくは向流配置である。精製二酸化炭素は、ストリーム38として復熱交換器26を離れる。

【0058】

好ましい実施形態において、ポンプ10は、圧力分析器40によって作動され、圧力分析器40は、復熱交換器26を出るストリーム38の圧力を測定する。圧力分析器40は、既定値未満の圧力を測定したとき、ポンプ10を作動する。

【0059】

さらなる精製を行うことなく、二酸化炭素ストリーム38のNVR量は、標準立法フィート(0.028 m^3)当たり約1000沈殿粒子(標準立法メートル当たり約35000粒子)であることができ、粒子は標準温度及び標準圧力(NTP)で測定したとき、 0.1 ミクロン ($0.1\text{ }\mu\text{m}$)超の直径を有する。より高い純度が所望である場合、NVRを含む他の汚染物を除去するために、ストリーム38を追加の精製ユニットに通すことができる。追加の精製ユニットは、凝集、吸着、吸收/蒸留、蒸留、化学吸着、化学反応(たとえば他の触媒反応器)、及び/又は乾燥スクラビングなどの技法を用いることができる。これらの技法は、好ましくは、触媒反応器内で有效地に除去されない分子を除去することを目的とする。一実施形態において、ストリーム38は、酸化反応中に形成された水分を除去するために、1つ又は複数の手段に向けられる。

【0060】

二酸化炭素ストリーム38の温度は、復熱交換器26の大きさ及び/又は流れの配置を変更することによって操作できる。或いは、復熱交換器26の下流に冷却器又は加熱器を設置することもできる。追加の精製手段が用いられる場合、二酸化炭素ストリーム38の温度を調節して、そのような手段の分離性能を最適化することができる。

【0061】

一例において、ストリーム38は精製床42に送られ、精製床42は吸着によって、燃焼生成物及び/又は他のNVRなどの汚染物を除去する。精製床42は、分子ふるい、シリカゲル、活性炭、又は他の適切な吸着剤などの吸着材料を用いることができる。平均的な精製床は、約40%のボイド率を有する。汚染物粒子が約0.1から約0.6ミクロン(約0.1から約0.6 μm)の範囲の粒径である場合、吸着剤粒子に影響を与えることなく精製床を通過することができる。約 0.1 ミクロン ($0.1\text{ }\mu\text{m}$)より小さい蒸気相汚染物分子及び小滴は、よりブラウン運動性の動きを示し、吸着剤と接触する可能性が高い。

【0062】

二酸化炭素はストリーム44として精製床42を離れる。次いで、ストリーム44は、固体粒子を除去するためにフィルタ46に送られる。この目的のためのフィルタは、蒸気相二酸化炭素から直径約0.003ミクロン($0.003\text{ }\mu\text{m}$)超の粒子を除去し、臨界及び超臨界二酸化炭素から直径約 0.1 ミクロン ($0.1\text{ }\mu\text{m}$)超の粒子を除去する。好ましくは、フィルタ46は、全金属、焼結金属、エレクトロニクス等級フィルタである。

【0063】

二酸化炭素はストリーム48としてフィルタ46を離れ、コンデンサ50に送られる。コンデンサ50は、冷却ストリーム52を用いてストリーム48から熱を除去することにより、二酸化炭素ガスを凝縮して液体を生成し、冷却ストリーム52も同様に冷蔵器54によって冷却される。酸化剤ストリーム16によって導入される可能性のある軽い不純物(たとえば窒素、アルゴン、水素、及びヘリウム)は、コンデンサ50の凝縮を妨げる可能性がある。これらの軽い不純物は、バルブ58によって制御される排出ストリーム56を通して除去することができる。

【0064】

他の実施形態において、冷却ストリームは、たとえば冷却水のような当分野で知られている他の手段によって提供することができる。たとえば、二酸化炭素操作圧力は、約1000psig(約6895kPa)であり、二酸化炭素の凝縮温度は約81°F(約27.2)であるので、一般に冷却水は充分に冷たい。ストリーム48が臨界又は超臨界相

10

20

30

40

50

にある場合、凝縮することなく、好都合な任意の貯蔵温度に冷却又は加熱することができる。

【0065】

液体二酸化炭素はストリーム60としてコンデンサ50を出て、タンク62に進む。タンク62は、必要に応じて引き出すことのできる精製二酸化炭素の供給を保持する。タンク62は、連続又はバッチ様式で精製二酸化炭素を供給するのに充分な大きさであることができる。

【0066】

コンデンサ50は、タンク62に対して高い位置に配置することもできる。このような方法では、引き出し量の少ない期間に、凝縮表面が覆われるまで、コンデンサ50及びタンク62に液体が蓄積する。これは凝縮プロセスを効果的に停止する。液体がタンク62から引き出されるとき、凝縮領域が曝露され、二酸化炭素蒸気が再び凝縮し、回路の圧力を低減し、ポンプ10を作動してタンク4からさらなる二酸化炭素を引き出し、それによって送達系を制御する。この配置は、引き出しがバッチ式の方法で行われる場合の条件に特によく適している。ストリーム48が臨界又は超臨界相である場合、「コンデンサ」内部の流体は、液体ではなく濃厚相流体である。

【0067】

バルブ64は、タンク62からストリーム66として引き出される精製二酸化炭素の流量を制御し、その後、ストリーム66は適用例68に向けられる。酸化反応及び他の任意の分離方法が用いられた後、ストリーム66は、好ましくは、二酸化炭素標準立法フィート(0.028 m^3)当たり約100000以下の粒子(標準立法メートル当たり約3500000粒子)を有する二酸化炭素を含有し、粒子はNTPで測定したとき、 0.1 ミクロン ($0.1\text{ }\mu\text{m}$)超の直径を有する。より好ましくは、二酸化炭素は、約1000以下の粒子(標準立法メートル当たり約350000粒子)を含有する。もっとも好ましくは、二酸化炭素は、約100以下の粒子(標準立法メートル当たり約35000粒子)を含有する。ストリーム66中の二酸化炭素は、気体、臨界ガス、超臨界ガス、液体、又は固体、及び蒸気相(スノーウ洗浄適用例に用いられる場合など)などの、その適用例に必要とされる状態であることができる。任意選択で、二酸化炭素は、適用例68に送達する前に、たとえば溶媒のような1つ又は複数の成分と合わせることができる。

【0068】

適用例68は製品70を調製するが、精製二酸化炭素を必要とする任意のプロセスであることができる。たとえば、適用例68は、フォトレジストトリッピング及び析出などのエレクトロニクス適用例、ナノ粒子形成などの薬剤適用例、MEMSの処理、又はスノーウ洗浄適用例であることができる。適用例68はウェハ洗浄ツールでき、製品70はウェハであることができる。

【0069】

適用例68に用いられる二酸化炭素の純度は、許容される品質を有する製品が得られるように選択される。許容される品質は、所与の適用例の種類及び目的によって異なる。たとえば、許容される品質は、あるレベルの純度であることができ、たとえば最終薬剤材料があるレベル未満の汚染物濃度を有さなければならない場合に薬剤適用例において必要とされるレベルなどである。製品70がウェハである場合、許容される品質は、最大値以下の析出汚染物粒子数であることができる。

【0070】

製品70が許容される品質を有するかどうかを判定する方法は、所与の適用例によって異なる。その製品をモニターして、適用例に向けて送られる二酸化炭素中のNVRの許容レベルを求めることができる。半導体適用例の場合、たとえば、製品の品質は、当分野で知られている光散乱法によって求めることができる。いくつかの光散乱法は、固体表面において約 0.1 ミクロン ($0.1\text{ }\mu\text{m}$)超の有効な直径を有する粒子を測定することができる。適切な方法は、Diaz、R.E.等の「汚染物を含まない半導体及び他の精密製品の製造におけるオンウェハ粒子測定(On-Wafer Measurement of Particles in Conta

10

20

30

40

50

mination-Free Manufacturing for Semiconductors and other Precision Products)」、汚染物を含まない半導体及び他の精密製品の製造(Contamination-Free Manufacturing for Semiconductors and other Precision Products)、R. P. Donovan 編(Marcell Dekker)、79頁(2001)に記載されている。薬剤適用例では、製品(たとえば粉末)を評価して、製品上又は製品中に許容レベル以下のNVORが捕捉されているかどうかを判定することができる。他の場合には、所与の適用例に関するNVORの許容レベルは、既存のデータ、チャート、又は業界標準に基づいて求めることができる。

【0071】

任意選択で、適用例68に入る、又は適用例68を離れる二酸化炭素の純度をモニターすることができる。このモニタリングは、適用例68に用いられる(又は用いられた)二酸化炭素が許容される品質を有する加工中製品又は製品をもたらすかどうかを判定するために有用である可能性がある。たとえば図1において、送達された二酸化炭素の純度は、分析器80で測定される。この配置では、精製二酸化炭素の少なくとも一部を引き出し、加熱器84で加温した粒子フィルタ82に通し、減圧装置86を通して圧力を低減して、その圧力で二酸化炭素の昇華温度より高く、より好ましくは周囲温度に近い低圧ガストリームを得る。分析器80の測定値に基づいて、確実に純度規格を満たすように、酸化ストリーム16の流量及び/又は触媒反応器32の操作温度を変更することができる。好ましくは、規格は、標準温度及び標準圧力において1立法フィート(0.028 m^3)当たり約1000000以下の粒子(1立法メートル当たり約3500000粒子)であり、粒子は0.1ミクロン($0.1\mu\text{m}$)超の直径を有する。より好ましくは、規格は、約10000以下の粒子(1立法メートル当たり約350000粒子)である。もっとも好ましくは、規格は、約1000以下の粒子(1立法メートル当たり約35000粒子)である。

【0072】

分析器80は、様々な種類の分析器であることができる。好ましくは、分析器80は、整理番号3011.1006-001(D-21187)であり、「二酸化炭素中の不純物を分析する方法(Method for Analyzing Impurities in Carbon Dioxide)」という名称の2003年1月22日に出願された米国特許出願第10/350307号に記載されている分析器などの、光散乱技法又は単一粒子計数器に基づく粒子分析器である。この出願の教示は、その全体を参照により本明細書の一部とする。二酸化炭素が許容される結果をもたらすかどうかを判定するために、汚染物の少なくとも一部が沈殿形態であるように二酸化炭素の状態を変更する。次いで、光散乱粒子計数器又は単一粒子計数器などの粒子検出器に汚染物を通す。一般に、光散乱粒子計数器は、粒子の光ビームとの相互作用によって粒子を検出する。単一粒子計数器は、単一粒子の相互作用を検出するのに充分な感度を有する。

【0073】

許容される品質を有する製品を生じるストリームの純度がひとたび決定されたら、精製二酸化炭素ストリームが確実に適用例68の許容NVORレベルを有するように、触媒反応器32の温度を制御することができる。

【0074】

製品70が充分に処理されたとき、二酸化炭素、及び取り込まれ且つ/又は溶解した任意の汚染物は、排出ストリーム72によって適用例68を離れる。所望であれば、排出ストリーム72を相分離器74に送り、ストリーム72に含有される任意の蒸気、液体、及び固体を分離することができる。液体及び/又は固体は、ストリーム76として相分離器74を出るが、ストリーム76は、廃棄又は再生のために回収することができる。蒸気はストリーム78として分離器74を離れ、さらなる使用のために通気又は再循環することができる。

【0075】

好ましくは、系2の構成に用いられる材料は、二酸化炭素に汚染物を浸出する可能性のあるエラストマー材料への二酸化炭素の曝露を最小限に抑えるように選択される。UHP

10

20

30

40

50

構築技法（たとえば電解研磨表面の使用、円周溶接）も特に触媒反応器 3 2 の下流で好ましい。

【0076】

図 2 は、系 100 を示す。系 100 内でポンプは用いない。系 100 の二酸化炭素の圧力は、実質的にタンク 4 の圧力と同じである。タンク 4 の液体又は蒸気二酸化炭素を、二酸化炭素のほぼ蒸気圧で引き出す。たとえば、タンク 4 が室温（約 21.1 ℃）である場合、二酸化炭素蒸気は、ほぼ飽和圧力（約 5861 kPa）となる。タンク 4 内部で必要な圧力を維持するために、熱源 102 は小量の熱をタンク 4 の二酸化炭素に加えることができる。

【0077】

10 使用率に応じて、単一シリンダ、又は分岐したシリンダ列を用いることができる。系 100 において、系 2（図 1）に示したコアレッサ 22 及び復熱交換器 26 は省略される。加熱器 28 は、タンク 4 を離れる二酸化炭素の温度を、触媒反応器 32 の内部で必要とされる温度に上昇させる。さらに、精製床 42（図 1）は省略され、コンデンサ 50（図 1）は熱交換器 104 に置き換えられた。バルブ 58 を開けることによって、ライン 56 は、熱交換器 104 から軽い不純物を通気できる。

【0078】

系 100 は、少ない流量の精製二酸化炭素を必要とする適用例、又は一連のシリンダから送達された二酸化炭素を用いる適用例に特に適している。

【0079】

20 図 3 は、適用例 68 での使用後に、二酸化炭素の少なくとも一部が再利用される系 200 を例示する。ストリーム 78 の二酸化炭素の少なくとも一部が再利用される。所望であれば、再利用部分は、任意の精製手段 202 に送ることができ、精製手段 202 は、ハロゲン化合物などの、触媒反応器 32 において触媒を汚染する可能性のある汚染物を除去することができる。任意の精製手段 202 には、吸着、化学吸着、化学反応、相分離、吸収、蒸留、濾過、並びに当分野で知られている他の分離技法を含むことができる。次いで、本質的に上述のとおり、ストリーム 204 の再利用二酸化炭素をストリーム 14 及び酸化剤ストリーム 16 と混合し、その後、触媒反応器 32 に送る。

【0080】

30 図 4 は、触媒反応器 32 がタンク 4 の供給圧以下の圧力で操作される系 300 を例示する。流量制御装置 302 は、タンク 4 からの二酸化炭素の流量を制御する。流量制御装置 302 は、たとえばフローオリフィス、又は流量制御バルブであることができる。ストリーム 60 のサブクール液体二酸化炭素を、ポンプ 304 によってタンク 62 に送る。差圧分析器 306 は、タンク 62 の静水頭に基づいてポンプ 304 を作動することができる。或いは、ポンプ 304 は、タンク 62 の重量に基づいて作動される。

【実施例 1】

【0081】

40 図 1 に例示した系 2 に類似の系で、二酸化炭素を精製した。SFE 等級の二酸化炭素を含有する二酸化炭素シリンダの蒸気空間から二酸化炭素を引き出した。このシリンダは、周囲温度及び約 820 psi（約 5654 kPa）の圧力で飽和液体を含有した。次いでその蒸気を、シリンダ圧で機能するコアレッシングフィルタに通した。このストリームを減圧し、固体粒子を除去するために、0.003 ミクロン（ $0.003 \mu\text{m}$ ）エレクトロニクス等級粒子フィルタに通した。下流の粒子分析器に入る二酸化炭素がほぼ周囲温度であることを確実にするために、減圧装置の上流に熱を加えた。図 5 は、ストリームの低減した圧力の関数として粒子数を示す。もっとも高い圧力において、圧力の低減は小さく、粒子数の低減も小さい。このことは高性能のコアレッサの使用と矛盾しない。しかしながら、圧力がさらに低減されると、多数のサブミクロンの小滴が形成される。これは、二酸化炭素中の重い汚染物の溶解性が、圧力の低減につれて実際に低下することを示唆している。減圧手段から脱落する固体粒子は、測定されたレベルと比較してごくわずかであることが示され、粒子の圧倒的多数は二酸化炭素中の汚染物の溶解性の低下によって生じた

ものであるという事実が支持された。

【実施例 2】

【0082】

300 psig (約 2068 kPa) の EIG 二酸化炭素液体をバルクタンクから引き出し、蒸発させ、熱触媒反応器に通した。この触媒反応器は、Sud-Chemie Prototech Inc. (Needham, MA) の 3 種の PRO* VOC10 触媒を含んだ。PRO* VOC10 触媒は、セラミックフォーム上の白金ベース金属である。反応器を周囲温度 (約 21.1) から 315.6 まで種々の温度で操作した。すべての試験において、空間速度は 44000 scfh / ft³ (触媒量 1 立方メートル当たり 1 時間当たり 44000 標準立法メートル) であった。反応器の上流で二酸化炭素に酸素を添加し、混合物中に 600 体積 ppm の酸素を得た。
10

【0083】

図 6 は反応温度の関数として粒度分布を示すが、これらの粒子は、周囲温度及び反応器とほぼ同じ圧力で、反応器の下流で測定した。反応器が本質的に室温であったとき、測定された粒子数は非常に多い。しかしながら、触媒が 300 °F (約 148.9) 以上で操作されたとき、測定された粒子数は劇的に減少した。350 °F (約 176.6) を超える温度での操作は、非常に低い NVR レベルを生じた。

【0084】

反応器の下流で固体粒子フィルタを用いなかったことに留意されたい。したがって、測定された粒子レベルは固体粒子、たとえば触媒によって脱落した可能性のある固体粒子などを含む。
20

【0085】

反応器温度の関数のエアロゾル総濃度として、同じデータを図 7 に示す。エアロゾル濃度を算出するために、いくつかの仮説を立てた。第 1 に、典型的な粒子は、所与の各範囲において最小であると考えられる。たとえば、0.2 ~ 0.3 ミクロン (0.2 ~ 0.3 μm) の粒径範囲において、その粒径は 0.2 ミクロン (0.2 μm) であると考えられる。第 2 に、混合物粒子の比重は 0.8 であると推定した。

【0086】

図 7 は、反応温度と NVR 除去との間には強い相関があり、温度と共にエアロゾル濃度が劇的に低減することを実証する。このデータは、触媒及び / 又は分配管から生じた固体粒子の寄与のために測定されたエアロゾル濃度が低いとき、NVR 除去に対する温度の影響をマスクしている可能性がある。
30

【実施例 3】

【0087】

反応器の前に凝集は行わず、実施例 2 に記載のとおり 3 種の PRO* VOC10 触媒 (セラミックフォーム上の Pt ベース金属) を含有する触媒反応器に、再び EIG 二酸化炭素を通した。反応器の温度は 600 °F (315.5) であり、過剰酸素 (約 600 体積 ppm) をストリームに添加した。これらの条件下で、反応器圧及び周囲温度における粒子計数は、粒子の本質的に完全な消滅を示した。

【0088】

図 8 は、周囲温度及び圧力近くで操作される低圧粒子分析器のストリームの 2 つの空間速度における同時分析を示す。触媒系に供給された蒸気の粒子数は、標準温度及び圧力で測定したとき、1 立方フィート当たり 10^7 超 (1 立方メートル当たり 353×10^6 粒子) である。反応器の下流では、空間速度 140000 及び 70000 scfh / ft³ (それぞれ触媒量 1 立方メートル当たり 1 時間当たり 140000 及び 70000 標準立法メートル) において、粒子数は NTP で測定したとき、それぞれ 1 立方フィート当たり約 600 及び 100 粒子 (それぞれ 1 立方メートル当たり 21000 及び 3500 粒子) に低減される。

【実施例 4】

【0089】

10

20

30

40

50

実施例 2 に記載のとおり、3種の PRO^{*} VOC 10 触媒（セラミックフォーム上の Pt ベース金属）を含有する触媒反応器に、EIG 二酸化炭素を通した。バルクタンク源から供給される二酸化炭素に、追加の酸素は添加しなかった。反応器は、約 700°F（約 371°C）及び空間速度約 140000 scfh / ft³（触媒 1 立方メートル当たり 1 時間当たり約 140000 標準立法メートル）で操作した。パラジウム触媒で被覆された金属モノリスを反応器内で用いた。周囲温度及び圧力で粒子分析を行った。この場合も、系に供給される二酸化炭素は、NTPにおいて 1 立方フィート当たり 10⁷ 超の粒子（1 立方メートル当たり約 353 × 10⁶ 粒子）を有する。

【0090】

図 9 は、NTP で測定された、反応器を離れる粒子の粒度分布を示す。10 反応器を離れる二酸化炭素は、1 立方フィート当たり 50 未満の粒子（1 立方メートル当たり約 1765 粒子）を有する。粒子数の減少（ほぼ NTP で測定した、系を離れる粒子に対する系に入る粒子の比）は約 6 极である。汚染物の少ないストリームでは、粒度分布は粒度の小さい粒子にシフトするので、汚染物の重量に関する相対的低減はさらに大きい。この場合、追加の反応剤を二酸化炭素と混合する、又は反応器の上流で凝集を行う必要なしに、優れた性能が得られた。これは、反応剤の二酸化炭素との混合は、良好な精製を達成するために必要でない可能性のあることを示した。追加反応剤の必要性は、重い汚染物のレベル、並びに流入する二酸化炭素に存在する酸素及び水分の量に依存する。

【0091】

本発明を特にその好ましい実施形態に関して示し、説明したが、添付の請求の範囲によって包含される本発明の範囲から逸脱することなく、形態及び詳細に様々な変更を加えられることを当分野の技術者は理解するであろう。20

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図 1】本発明の方法の一実施形態を行う系の概略を例示する図である。

【図 2】少ない流量の精製二酸化炭素を必要とする適用例、又は一連のシリンドから送達された二酸化炭素を用いる適用例に特に適している系の概略図を例示する図である。

【図 3】二酸化炭素の少なくとも一部が適用例での使用後に再利用される、本発明の方法の一実施形態を行うための系を例示する図である。

【図 4】触媒反応器が二酸化炭素の供給圧以下の圧力で操作される、本発明の方法の一実施形態を行うための系を例示する図である。30

【図 5】二酸化炭素の圧力が様々な量で低減したときに沈殿する粒子の粒度分布を例示する図である。

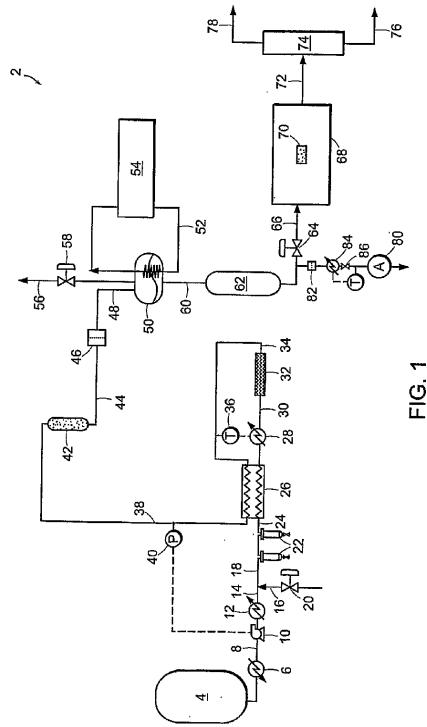
【図 6】様々な温度で触媒反応器を通した二酸化炭素から沈殿する粒子の粒度分布を例示する図である。

【図 7】精製効率に対する温度の影響を例示する図である。

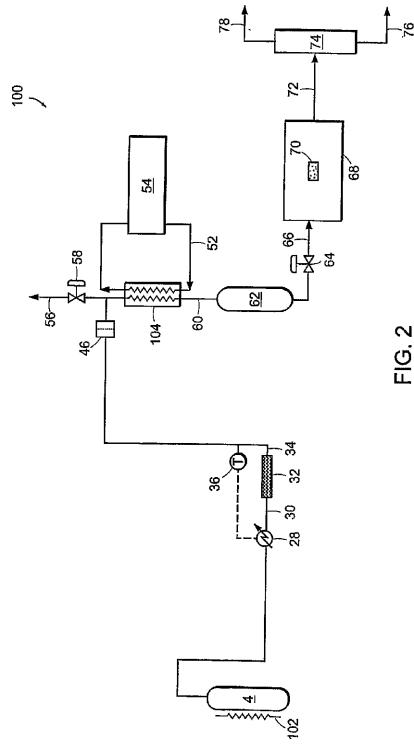
【図 8】精製効率に対する空間速度の影響を例示する図である。

【図 9】反応器を離れる粒子の粒度分布を例示する図である。

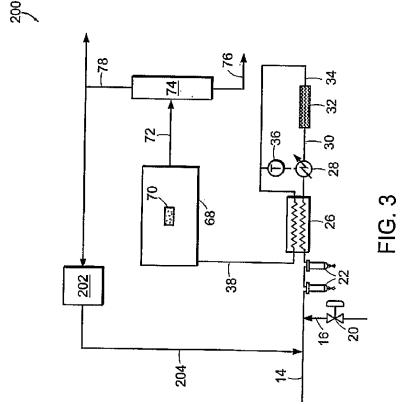
【図1】



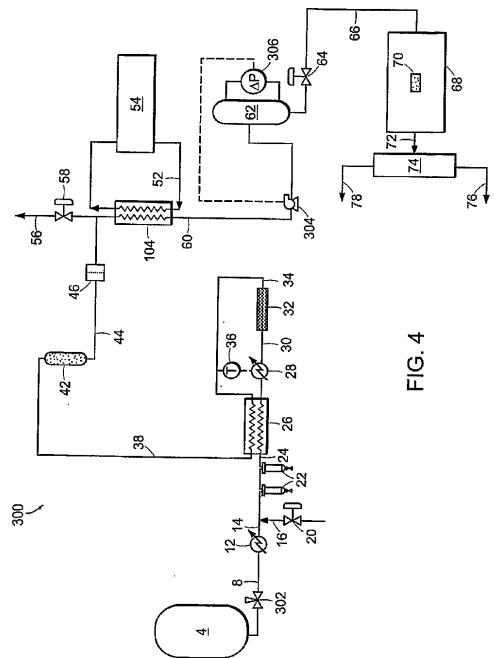
【図2】



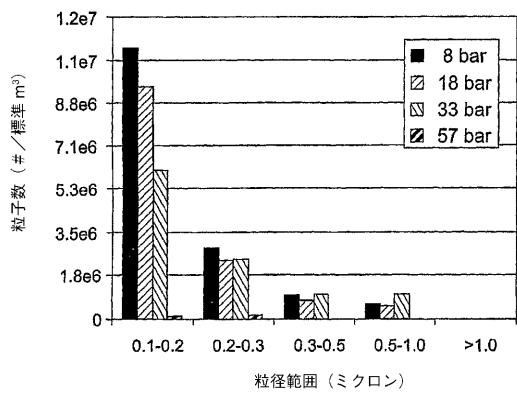
【図3】



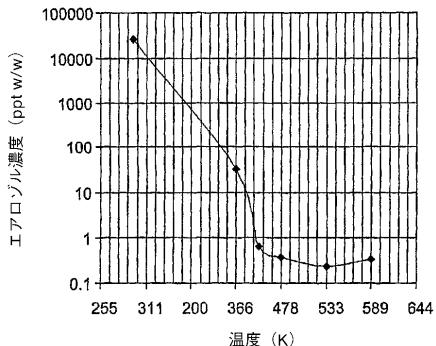
【図4】



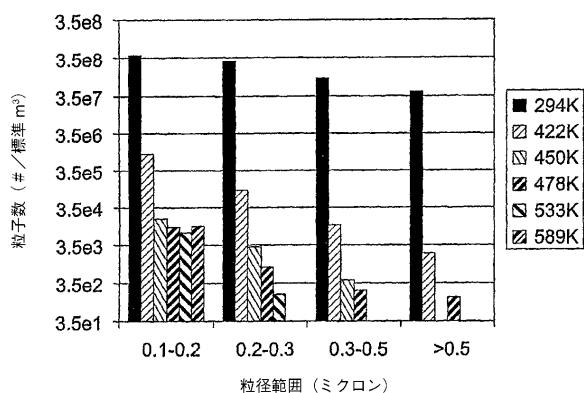
【図5】



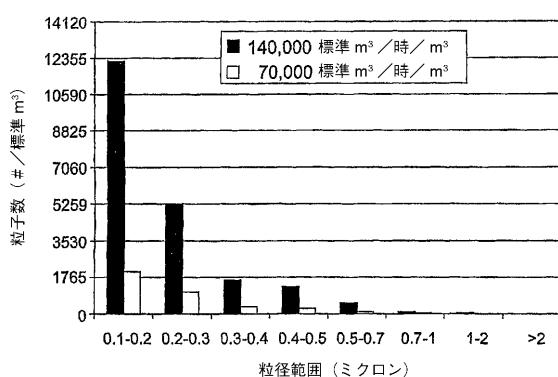
【図7】



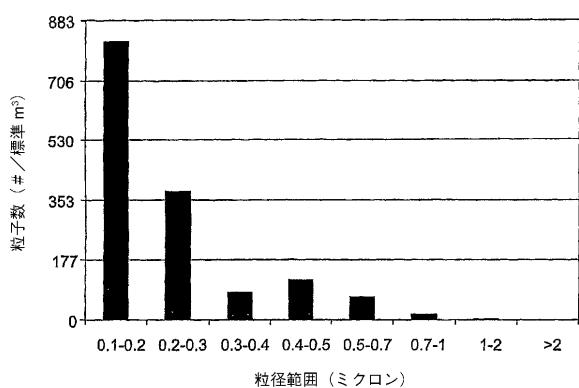
【図6】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジョンソン、マイケル、クリントン
アメリカ合衆国、ニューヨーク、グランド アイルンド、 ジェームズタウン ロード 66
- (72)発明者 ヘイム、カール、ジョセフ
アメリカ合衆国、ニューヨーク、アマースト、 トナワンダ クリーク ロード 3365
- (72)発明者 ビリンガム、ジョン、フレドリック
アメリカ合衆国、ニューヨーク、ゲッツヴィル、 ダヴェン ロード 19

審査官 壱内 信吾

- (56)参考文献 特開2001-261320(JP, A)
米国特許第03317278(US, A)
特開昭61-127613(JP, A)
欧州特許出願公開第00952111(EP, A1)
欧州特許出願公開第00410845(EP, A1)
米国特許第02999008(US, A)
米国特許第06224843(US, B1)
米国特許第04460395(US, A)
米国特許第04344486(US, A)
米国特許第04521387(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36