

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4987467号  
(P4987467)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F I  
B O I D 53/22 (2006.01) B O I D 53/22

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-502853 (P2006-502853)	(73) 特許権者	301014041
(86) (22) 出願日	平成16年1月16日 (2004.1.16)		シー・エム・エス・テクノロジーズ・ホールディングス・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2006-517146 (P2006-517146A)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1980
(43) 公表日	平成18年7月20日 (2006.7.20)		4 ニューポート ウォーター・ストリート 335
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/001119	(74) 代理人	100088214
(87) 国際公開番号	W02004/067133		弁理士 生田 哲郎
(87) 国際公開日	平成16年8月12日 (2004.8.12)	(72) 発明者	ジョン・パウザー
審査請求日	平成19年1月15日 (2007.1.15)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1971
審査番号	不服2009-20049 (P2009-20049/J1)		1 ニューアーク メドウ・ウィンド・サークル 4
審査請求日	平成21年10月19日 (2009.10.19)		
(31) 優先権主張番号	60/442, 291		
(32) 優先日	平成15年1月24日 (2003.1.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	10/350, 867		
(32) 優先日	平成15年1月24日 (2003.1.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 循環型膜分離プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

より優先的に透過性のガス成分をそれほど優先的に透過性でないガス成分から分離するための、かかる成分より成る原料ガス混合物のガスが流動している期間とガス流が停止している期間から構成されるサイクルを複数有することを特徴とするサイクル型ガス分離プロセスにおいて、

(a) より優先的に透過性のガス成分とそれほど優先的に透過性でないガス成分に対する選択的ガス透過性膜であって、前記原料ガス混合物に対して不活性な選択的ガス透過性膜を持つ膜モジュールを用意する工程、

(b) 原料ガス混合物のガスが流動している期間中、同時に、(i) 該膜モジュールに原料ガス混合物を供給し、原料ガス混合物を膜の第1面に接触させ、(ii) 膜の第2面と流体連通する膜モジュールの空間から、より優先的に透過性のガス成分を富化した透過ガス混合物を排出し、(iii) 膜の第1面と流体連通する膜モジュールの空間から、それほど優先的に透過性でないガス成分を富化した残留ガス混合物を抜き取る工程、

(c) 原料ガス混合物のガスが流動している期間の終了に後続するガス流が停止している期間の始めに、第1面へガス原料混合物を供給するのを停止し、透過ガス混合物の排出を停止し、残留ガス混合物の抜き取りを停止する工程であって、そのことにより、膜モジュール内に残留ガス混合物と透過ガス混合物が残留ガスとして残留することを特徴とする工程、

(d) 工程(c)の後、該停止状態の期間の間に、膜モジュールに希釈ガスを供給する工

程であって、そのことにより、前記供給、排出、及び抜き取りの停止時に膜モジュール内に存在していた残留ガスの一部が膜モジュールから取り除かれることを特徴とする工程、

( e ) 希釈ガスを膜モジュールに供給することを停止する工程、および

( f ) 工程 ( b ) - ( e ) のサイクルを繰り返すことを含むプロセス。

【請求項 2】

より優先的に透過性のガス成分をそれほど優先的に透過性でないガス成分から分離するための、かかる成分より成る原料ガス混合物のガスが流動している期間とガス流が停止している期間から構成されるサイクルを複数有することを特徴とするサイクル型ガス分離プロセスにおいて、

( a ) より優先的に透過性のガス成分とそれほど優先的に透過性でないガス成分に対する選択的ガス透過性膜であって、前記原料ガス混合物に対して不活性な選択的ガス透過性膜を持つ膜モジュールを用意する工程、

( b ) 原料ガス混合物のガスが流動している期間中、同時に、( i ) 該膜モジュールに原料ガス混合物を供給し、原料ガス混合物を膜の第 1 面に接触させ、( i i ) 膜の第 2 面と流体連通する膜モジュールから、より優先的に透過性のガス成分を富化した透過ガス混合物を排出し、( i i i ) 膜の第 1 面と流体連通する膜モジュールから、それほど優先的に透過性でないガス成分を富化した残留ガス混合物を抜き取る工程、

( c ) 原料ガス混合物のガスが流動している期間に後続するガス流が停止している期間中、第 1 面へガス原料混合物を供給するのを停止し、透過ガス混合物の排出を停止し、残留ガス混合物の第 1 面からの抜き取りを停止する工程であって、そのことにより前記膜モジュールの中に透過ガス混合物と残留ガス混合物が残留ガスとして残留することを特徴とする工程、

( d ) 工程 ( c ) の後、前記供給、排出、及び抜き取りの停止時に膜モジュール内に存在していた残余ガスの一部を膜モジュールから取り除くのに有効な程度の真空で膜モジュールを吸引する工程、

( e ) 真空で膜モジュールを吸引することを停止する工程、および、

( f ) 工程 ( b ) - ( e ) のサイクルを繰り返すことを含むプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、選択的ガス透過性膜を用いてガス混合物から成分を分離する循環型プロセスに関する。更に、詳細には、選択的ガス透過性膜ポリマーからなる膜を利用して、貯留タンクから排出する揮発性有機化合物の回収に役立つ膜分離プロセスに関する。本プロセスは膜を通してガスの流動と停止間を反復・循環することを含む。

【背景技術】

【0002】

液体の揮発性有機化合物（「VOC（揮発性有機化合物）」）は貯留されてタンクから給油される。ごく一般的な例は、ガソリンのような内燃エンジン燃料を自動車や航空機のエンジンに給油する流通の分野である。貯留タンクは通常大容量を持っており、供給元から燃料のバルク出荷を受け取り、ガソリン・スタンド（サービス・ステーション）で少量ずつ何度も、例えば個々の自動車のタンクを満たす給油を行う。タンク内の液体上部にあるガスの空間は、タンクの「アレージ」（“ullage”空槽部容積）と呼ぶことがある。通常、燃料貯留タンクのアレージには高濃度のVOC（揮発性有機化合物）が存在する。

【0003】

VOC（揮発性有機化合物）排出による大気汚染が環境保護問題化する以前、貯留タンクの排出制限は主として火災と爆発の危険予防に向けられてきた。大量貯留タンクから燃料の給油およびタンクに燃料を貯留する際に起こるVOC（揮発性有機化合物）の排出のような漏洩排出の抑制を目指すものはあまりなかった。

【0004】

10

20

30

40

50

もっと最近になって、VOC（揮発性有機化合物）の貯留及び給油に起因する漏洩排出を減少させる必要が強く認識されるようになった。その結果、より高度なVOC（揮発性有機化合物）蒸気回収システムを採用するようになった。例えば、自動車及び他のタイプの給油の間のVOC（揮発性有機化合物）蒸気環境排出を減少させるのに、燃料供給元と流通業者が給油ステーションに蒸気回収システムを取り付け始めるようになった。そのようなシステムは、通常、燃料を移送する際に存在するVOC（揮発性有機化合物）蒸気および空気を大量貯留タンクのアレージに引き戻す吸入装置を給油ノズルに備えている。戻りガス混合物は、給油された液体が出て行くときにできるタンク内空間に流入する。

【0005】

従来の方針は、ただ、貯留タンクにP/Vバルブ（圧力 - 真空弁）を備え、タンクを僅かに正圧及び負圧の範囲、つまり水圧数インチ（約10数cm）以内に保持するようにすることであった。給油操作からでる戻りガス混合物は、他の要因もあり、アレージ内圧力を時間の経過と共に高めた。もちろん、タンク圧力がP/Vバルブの上限を超過した時には、VOC（揮発性有機化合物）を含む余分のガスは環境に排出された。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ある高度なVOC（揮発性有機化合物）の漏洩排出制御システムは、大量貯留タンクのアレージ内を僅かに負圧で操作するように設計されている。即ち、タンクは外気に対して真空下にある。そのようなシステムのもつ長所は、どんな漏れが生じて、蒸気を大気中に逃がさないで外気が蒸気回収システムへ流れるようにすることである。前述したガスの蓄積に加えて、空気の漏入は、タンク内の圧力上昇につながる。液体燃料は、流入して来る新鮮な空気中に蒸発し、蒸発した燃料の量と一定のアレージ容積内の空気の量ため、圧力があがる。ガスが時々環境に排気される限り、負圧をこのように維持できる。しかし、排気ガスからVOC（揮発性有機化合物）の全部または一部を除く必要がある。そうでなければ、排気ガス中のVOC（揮発性有機化合物）は、汚染制御システムの趣旨にそぐわなくなる。

【0007】

大気以下の減圧で作動する大量貯留タンクからVOC（揮発性有機化合物）排出物を除くのに様々な技術が提案されている。産業界で採用中の方法は、選択的ガス透過性膜を使用し、アレージ混合物の良好な空気成分からVOC（揮発性有機化合物）成分を分離することである。主として窒素と酸素から成る非VOC（揮発性有機化合物）成分は、膜に優先的に透過性があり、本質的にVOC（揮発性有機化合物）成分を含まないで大気に排出される。VOC（揮発性有機化合物）はそれほど透過性でなく、大部分は膜を通過せずに、貯留タンクに戻される。

【0008】

膜分離蒸気回収システムは、循環作動し、かつ大気中に断続的に排出するよう意図されている。タンク圧力があらかじめ選択した高圧限度を越える場合に限って、排出が行われる。そうでない場合は、膜を通る流れは停止する。例えば、主として非VOC（揮発性有機化合物）成分ガスが外気に排出された結果、タンク圧力が高圧限界より下るとする。あらかじめ選んだ低圧限界で、排出が停止する。これらの場合に、蒸気は分離膜モジュールおよびモジュールに近接する上流および下流ガス移送ラインに停滞する。分離膜は選択的に酸素と窒素を透過させるが、絶対にVOC（揮発性有機化合物）化合物を通さないわけではない。従って、膜を透過し、環境に排出されるガスは幾らかVOC（揮発性有機化合物）蒸気を含むが、膜を使用しなかった場合より少ない。排気サイクルの開始時、つまり、上昇中のタンク圧力で膜を通る流れが始まり、停滞期間の終わりに排気を開始した直後に、膜モジュールからかなり高濃度のVOC（揮発性有機化合物）蒸気のパルスが排出することが見出されている。しばらくして、透過/排気ガス中のVOC（揮発性有機化合物）の濃度は予期通り、定常状態値に減少していく。このサイクルのガス排気部分が停止する時点までにかかなりの量のVOC（揮発性有機化合物）蒸気が大気に排出している。

10

20

30

40

50

その結果、VOC（揮発性有機化合物）化合物の時間平均大気排出量は、まだ許容しがたい程高い。

【0009】

VOC（揮発性有機化合物）化合物の全面的な排出量を従来の分離膜による燃料タンク蒸気回収システムによる結果より減らすことが望ましい。

【0010】

【特許文献1】米国特許第5,051,114号 明細書

【特許文献2】米国特許第5,084,073号 明細書

【特許文献3】米国特許第5,281,255号 明細書

【特許文献4】米国特許第5,571,310号 明細書

【特許文献5】米国特許第5,611,841号 明細書

【特許文献6】米国特許第5,676,736号 明細書

【特許文献7】米国特許第5,843,209号 明細書

【特許文献8】米国特許第5,985,002号 明細書

【特許文献9】米国特許第6,174,351号 明細書

【特許文献10】米国特許第6,221,131号 明細書

【特許文献11】米国特許出願第2002/0062733号 公開公報

【特許文献12】米国特許第6,478,852号 明細書

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

図1の概略フローチャートを参照すれば、従来の液体燃料を給油システムが在庫の液体燃料2を含む大量燃料貯留タンク1を含むことが分かる。液面3より上のタンクの容積は、アレイ4として知られている。液体燃料は通常、高揮発性有機化合物（「VOC（揮発性有機化合物）」）であり、したがって、アレイは、高濃度のVOC（揮発性有機化合物）蒸気のガス組成物が占めている。自動車のタンクにガソリンを補給するように適応した典型的な燃料給油操作において、液体ガソリンは、ポンプ・ステーション6に連結している移送ライン5経由で貯留タンクから抜き取られる。ガソリンは、燃料給油ポンプ7でホース8を経て、ノズル9、給油管11を通り、自動車10内の移動タンクに給油される。

【0012】

現代の従来型の燃料給油システムは、さらに通常蒸気捕捉装置12を備えている。通常、蒸気捕捉装置12は燃料給油ノズルの一部である。捕捉装置12は、燃料が給油管へ流れ込むにつれて漏出・排出したVOC（揮発性有機化合物）蒸気を、蒸気移送ライン13中に吸引するよう設計されている。この蒸気は、タンクに流入する間に蒸発する少量の揮発性液体燃料、および入って来る液体燃料で置換された自動車タンク中のVOC（揮発性有機化合物）蒸気から発生したものである。蒸気捕捉装置は、蒸気捕捉装置と給油管間のシールの隙間を通して漏れた程度の空気を吸引することもある。

【0013】

好ましくは、どんな漏れがあってもタンク内に蒸気を吸引するように、大量貯留タンクのアレイおよび蒸気移送ライン13は、大気より減圧に保持する。これにより、圧力が大気圧に比べて正（高圧）になった場合、VOC（揮発性有機化合物）蒸気が漏出して引き起こすかもしれない環境汚染が防げる。給油システムのデザインの中には、蒸気移送ライン13に真空ポンプ（図示せず）を用いたものがある。これは、ノズルで漏出する排気ガスを捕捉するように、貯留タンクの低圧による真空駆動力を補助する。ただ一基の給油ステーションだけを図示したが、多くの個別に操作する給油ステーションを大量貯留タンクに接続することができる。多数の貯留タンクを備えた設備では、共通の蒸気移送ラインを用いることが多い。

【0014】

大量貯留タンクは、要素28、15、23、24その他、および接続する移送ラインを含む蒸気回収システム20を装備している。回収システム20は、主にアレイ4内を減

10

20

30

40

50

圧にするように働く。アレージ内のガスはガス搬送機 28 で吸引され、膜モジュール 15 中に噴出される。その後、ガスはベントライン 25 を通って大気に排気される。別のガス搬送機 23 は、さらに、排気されたガスの除去を補助する。

#### 【0015】

蒸気回収システム 20 は、各々二つの順次に作動するセグメント付の反復サイクルとして操作する。普通は、アレージ内圧力を下限真空値と上限真空値間の真空に維持する必要に応じて、システム操作がセグメント間を循環する。燃料をステーション 6 で給油するにつれて、蒸気はライン 13 を通ってアレージ中 4 中に供給され続け、アレージ内の圧力は、アレージに戻されたガスと給油された燃料との容積比に依り、増加したり減少したりすることがあるが、通常増加する。「タンク」内部への漏入で、タンクの内部圧力が徐々に上昇する。貯留タンク内の圧力は、さらに、タンク自身の燃料補給、液体の温度変化あるいは時間の経過に伴う蒸発の結果でも、増加可能である。圧力が上限真空値に上昇すると、第 1 セグメント [操作] が始まり、ガス搬送機 28 および 23 が作動を開始する。この第 1 セグメント操作が進むとともに、ガス搬送機の操作を継続することで、ガスは、ベントから脱気され、タンク内の圧力が低下する。圧力が下限圧力値より低下すると、第 2 セグメントが開始し、ガス搬送機は運転を停止する。これによって、蒸気回収システム 20 を通るガスの移動が止まる。その後、圧力の上昇が再び始まり、サイクルが繰り返される。

10

#### 【0016】

詳しくは、蒸気回収システムは選択的ガス透過性分離膜 16 を備えた膜モジュール 15 に連結する取り出し蒸気ライン 14 を含む。膜では、モジュールの内部が原料 - 残留ガス室 17 および透過ガス室 18 に分割されており、各室はそれぞれ膜の反対側の面に接している。膜材料は、アレージから得られたガス混合物の諸成分を透過し、他の成分を通さない能力を持っている。典型的には、酸素、窒素および他の空気中の低濃度の低分子量ガス成分、例えばアルゴン、オゾン、二酸化炭素、などが膜を透過する。透過する他成分と比較して、VOC (揮発性有機化合物) 蒸気分子は、透過が非常におそい。従って、原料 - 残留ガス室は、VOC (揮発性有機化合物) 蒸気で富化され、該蒸気は戻りライン 19 を通して大量貯留タンク 1 に戻される。真空ポンプ、送風機、ファンや類似の機器のような空気搬送機 28 で VOC (揮発性有機化合物) - 富化ガスを戻りライン 19 を通して戻す。

20

30

#### 【0017】

選択的透過の結果、透過ガス室 18 のガスは、タンクのアレージ中のガスより VOC (揮発性有機化合物) の濃度が低くなる。しかし、透過ガスは、少量の VOC (揮発性有機化合物) を若干含むことがあり、大抵は含んでいる。通常、VOC (揮発性有機化合物) による汚染が減少し、精製された空気は、透過ガス室から空気搬送機 23 を用い、ライン 22 を通して吸引する。その後、この空気は大気に排出できる。蒸気回収システムを通して外気が貯留タンクへ逆流し、タンク内圧力を上昇するのを防ぐのに、逆止め弁 24 あるいは同様の従来のフロー・コントロール装置が使用できる。蒸気回収システムの主な目的は実行できる限り少量の VOC (揮発性有機化合物) を環境に排出することである。

#### 【0018】

40

この発明のプロセスおよび装置が従来の VOC (揮発性有機化合物) の蒸気回収技術と異なるのは、主として循環型プロセスの第 2 セグメントの少なくとも一部で、希釈ガスをいくらか膜モジュール 15 に供給することである。希釈剤が流入する間、蒸気回収システムのバルブを調節して、希釈剤が以下に詳述する通りに流れるようにすることである。希釈ガスは、膜を透過しない成分、つま、VOC (揮発性有機化合物)、を含有していなければ、どんなガス組成物でもよい。希釈ガスは、さらに、蒸気回収システムの現存の条件下で VOC (揮発性有機化合物) と反応性があってはならない。適切な希釈ガス組成の例は空気、二酸化炭素、水素、ヘリウム、窒素およびこれらの混合物を含む。好ましくは、希釈ガスは空気である。

#### 【0019】

50

各サイクルの第2セグメントで膜モジュールに希釈ガスを導入する有利な結果としては、蒸気回収システムから1サイクル当たり環境に排出されるVOC（揮発性有機化合物）の量が減少することである。各サイクルの第2セグメント中、空気を意図的にモジュールに供給するとVOC（揮発性有機化合物）排出物が減少することを見出したが、この減少の正確な理由は、現在分かっていない。ある特定の理論に拘束されたくないが、この減少は2つの現象に基づくと考えられる。第一に、図1に図示するように、従来の蒸気回収システムの操作の間、VOC（揮発性有機化合物）は、各第1セグメントの終わりにモジュール中に存在する。原料室のガス濃度は貯留タンクのアレージの濃度と同じである。各サイクルの第2セグメントは、典型的には約30分続き、第1セグメントよりはるかに長い。この期間に、膜の両面上のVOC（揮発性有機化合物）の濃度は平衡に達している。したがって、比較的大量のVOC（揮発性有機化合物）が透過ガス室へ移動する。次のサイクルの第1セグメントの始めでは、透過ガス室に存在する量のVOC（揮発性有機化合物）は、ベント移送ラインに前進し、最終的に外の環境に進む。しかし、この新規のプロセスによれば、第1セグメントの終わりにモジュール内にあるVOC（揮発性有機化合物）のかなりの部分を、次のサイクルの第1セグメントが開始する前に希釈ガスで貯留タンクに移動させる。したがって、各最初のセグメントの操業開始にあたり、モジュールを進んで進み、ベントラインを通過して排気されるVOC（揮発性有機化合物）の量は減少するのである。

10

#### 【0020】

第二に、希釈ガスは、選択的ガス透過性膜の自由体積をパージする傾向がある。これに比べて、従来のプロセスでは、第2セグメントの間、膜が高濃度のVOC（揮発性有機化合物）に接触すると、モジュール中に存在するVOC（揮発性有機化合物）が膜組成の自由体積を占める程度が高くなる。用語（膜の）「可塑化」をこの状態を呼ぶのに使用する。可塑化された膜は、各サイクルの第1セグメント中、非VOC（揮発性有機化合物）成分を選択的に透過させるのに最適の状態ではない。より詳細には、膜がVOC（揮発性有機化合物）で可塑化されると、可塑化されないものより多量のVOC（揮発性有機化合物）を透過させると予想される。この新規のプロセスでは、希釈ガスで膜の表面上か内部を掃気（スイープ）する。これで自由体積から少なくともある量のVOC（揮発性有機化合物）が抜き取られるので、膜は、次のサイクルの第1セグメントの間ガス混合成分を選択的に透過させるのによりよい状態になる。

20

30

#### 【0021】

この新規なプロセスおよびシステムは、最初のセグメントの操業開始時に従来存在していたはずのVOC（揮発性有機化合物）を、好ましくは、少なくとも約5%除去するように改良してある。より好ましくは、除去する量は少なくとも約10%であり、更に好ましくは、少なくとも約25%である。VOC（揮発性有機化合物）排出量は、第2セグメント中、モジュールに希釈ガスを加えなかった場合より少なくなる。好ましくは、VOC（揮発性有機化合物）排出量は10%以上少なくなる。

#### 【0022】

この新規な蒸気回収システムの有効性は図2を参照して説明できる。

曲線Aは、図1に図示したような従来の蒸気回収システムを使用した大量燃料貯留タンクの1つのサイクルで予期される典型的な性能を表す。これは、ベントライン25のVOC（揮発性有機化合物）含有濃度を、仮想システムから排出するガスの容積%としてプロットしたものである。燃料給油操作から貯留タンク1に戻るガスの蓄積および漏入で、貯留タンク内の圧力が上限真空値を越える圧力まで上昇する。これで、蒸気回収システムの起動が起こる。第1セグメント・操作がガス搬送機28および23の作動開始で始まる（点、A1）。短時間で、通常約数秒後（点、A2）、ベントライン25のセンサーがVOC（揮発性有機化合物）濃度の増加を検知する。回収システムの第1セグメント・操作が継続するにつれ、アレージガスが選択的に、膜を透過し、透過ガス室の最初高かった濃度のVOC（揮発性有機化合物）ガスをベントに移動する。これで、貯留タンク内の圧力が低下し、さらにベントラインのVOC（揮発性有機化合物）濃度が急上昇する（点A3）

40

50

。膜が作動してもVOC（揮発性有機化合物）を通さないで、それに従って、排出ガス中のVOC（揮発性有機化合物）の濃度がピークに達し、低下（点A4）始める。その後、VOC（揮発性有機化合物）濃度は、徐々に低下し（点A5）、定常状態値に接近し始める。点A1とA6の間に経過した時間は比較的短く、通常約30秒から約3分間続く。貯留タンク内圧力を下限真空値（点A6）以下に下げるために、ガスをシステムから十分な量排出していた場合、第2セグメントが始まるにつれ、自動制御システムがガス搬送機28および23の作動を停止する。第1セグメントと比較して、第2セグメントは通常長い間持続する。珍しいことではないが、持続時間は少なくとも約15分であるが、貯留タンクおよびアレイジのガス容積の大きさ並びに漏入の割合によっては、約30分から約1-3時間までの範囲に達したり、あるいはさらに長いこともある。図2の横軸と曲線中の切れ目は、経過時間が長かったことを示している。ベントライン25のセンサーは、通常モジュールから遠く離れており、第2セグメントの間、[ガス]の流れが止められるので、VOC（揮発性有機化合物）の濃度は値VOC<sub>0</sub>に留まる。この値はかなり0をこえているが、これはVOC（揮発性有機化合物）がいくらか第1セグメントの間に膜を透過し、排出ガス中に存在するからである。次のサイクルの第1セグメントは点A1'から始まる。

10

#### 【0023】

図2は、また同様のVOC（揮発性有機化合物）燃料を給油するユニットについて本発明により蒸気回収システムを操作した場合のVOC（揮発性有機化合物）濃度対時間実績の曲線Bを示す。このサイクルで起きる事柄は既述の場合と同時に生じている。すなわち、第1セグメントは、点B1とB6の間に起きる。第2セグメントの期間はB6から点B1'である。しかし、第2セグメント操作中に外気を若干膜モジュールに供給する。空気を供給したために、ピーク濃度（点B4）は、従来のプロセスのピーク濃度より低い。さらに、モジュールをVOC（揮発性有機化合物）を含まない希釈ガスでパージするので、ベントラインガスのVOC（揮発性有機化合物）濃度は、次の第1セグメント（点B1'）の開始時で究極的には、約0にまで減少する。第2セグメント（つまり、点B6とB1の間で）でのVOC（揮発性有機化合物）濃度の減少率は、ある特定のシステムの形状構造および希釈ガス導入位置に対するセンサーの位置に依存する。要するに、1つのサイクル当たりの環境に排出された合計量のVOC（揮発性有機化合物）を表わす第1セグメント（つまり点B1とB6の間）中の曲線Bの下の累積面積は、従来の方法で発生する量より少ない。

20

30

#### 【0024】

さて、この新規のプロセスおよびシステムの様々な態様について、図3を参照して記述することとする。異なる図で、類似の部分には、共通の参照番号が付けてある。

#### 【0025】

発明の一態様例では、希釈ガスをモジュールの透過ガス室と流体連通する位置で膜モジュールに供給する。従って、本発明の一態様では、蒸気回収システムを修正して、希釈ガス供給ライン35に自動締め切りバルブ36を組み込む。操作中、サイクルの第2セグメントの間、バルブ36をある期間開ける。これによって希釈ガス、好ましくは外気の、供給分が、透過ガス室に流入できる。そのときアレイジ4の真空条件に基づく圧力の推進力下で、空気は膜中を逆流し、原料-残留ガス室中に透過する。

40

#### 【0026】

このように、新鮮な空気は、透過ガス室のVOC（揮発性有機化合物）を希釈して、膜材料の自由体積から、可塑化を起こすVOC（揮発性有機化合物）をパージすると思われる。設定時間間隔、システム内VOC（揮発性有機化合物）の検出濃度、あるいはシステム内圧力によって定まる時間に、アレイジ内への逆流を停止する。これで、貯留タンク内圧力がさらに上昇するのを防ぐ。逆流を止めるには、バルブ32および33を閉じるか、あるいは代わりにバルブ36を閉じればよい。次の蒸気回収サイクルの第1セグメントが開始する前に、バルブ32、33および36はそれぞれ、開、開、閉状態にリセットする。

50

## 【 0 0 2 7 】

バルブ 3 2 の位置は重要ではない。アレージ 4 と原料 - 残留ガス室の間で、原料ガス移送ライン 1 4、2 1 のどの場所に配置してよい。希釈ガスがアレージの方へ移動する際遭遇するデッドスペースの容積が減少するので、バルブを原料 - 残留ガス室の入口付近に配置するのが好ましい。同様に、バルブ 3 3 は、貯留タンクと膜モジュールの間の残留ガスラインのどの場所に設置してもよいが、原料 - 残留ガス室付近が好ましい。同様に、希釈空気供給ライン 3 5 は、ガス搬送機 2 3 の下流に設置してよい。当然、これは、ガス搬送機 2 3 および空気導入点からモジュールの透過ガス室へ達する透過ガス排出ラインに介在する他のすべての装置がガスの逆流を著しく妨害しないと仮定している。忘れてならないことは、蒸気回収操作の第 2 セグメントの間に希釈空気を供給することによって、この間、ガス搬送機 2 8 および 2 3 を停止する。

10

## 【 0 0 2 8 】

上記の態様の他のバリエーションも考慮されている。例えば、ライン 3 5 は、直接に透過ガス室へ供給してもよい。その代わりに、該機の停止時に、空気搬送機 2 3 を通して空気が逆流可能ならば、バルブ 3 6 の機能は、バルブ 3 7 に取り替え、あるいは逆止め弁 2 4 を双方向バルブと取り替えてもよい。例えば、逆止め弁 2 4 は、圧力真空（「P/V」）バルブと取り替えてもよい。このバルブは、第 2 セグメントの間、P/Vバルブ間の圧力勾配が予め選択した最小値以下に降下するまで、透過ガス室に希釈空気を入れることになる。

## 【 0 0 2 9 】

別の態様例では、希釈ガスをモジュールの原料 - 残留ガス室と流体連通する位置で膜モジュールに供給する。例えば、希釈剤空気を 3 5 a ラインを通して供給し、バルブ 3 6 a で制御することになる。操作中、適切な時に締め切り弁 3 2 を閉鎖するが、その一方、空気はバルブ 3 6 a を通して流入する。アレージは流入する希釈ガスに対して負の圧力であるので、ガスは原料 - 残留ガス室を通して移動し、ライン 1 9 経由でアレージに戻るようになる。

20

## 【 0 0 3 0 】

もっとよい結果、つまり VOC（揮発性有機化合物）排出を低下させるには、希釈ガスを、膜 1 6 の原料 - 残留側の面に沿って掃気させるべきである。注意すべきことは、大部分のガスが膜表面との接触を迂回しないことを確実にするように、流入する希釈ガスのライン 3 5 a の位置を設定することである。これは、多くの場合、原料 - 残留ガス室に対して反対側の両端に供給ライン 3 5 a と戻りライン 1 9 を設置することで達成出来る。

30

## 【 0 0 3 1 】

他に考慮したバリエーションでは、希釈ガス供給ラインをモジュール供給ラインの異なる位置に設置することである。例えば、ライン 3 5 a は、移送ライン 1 4 で、ガス搬送機 2 8 の上流に位置させることができる。ライン 3 5 a がこの位置では、バルブ 3 8 は、第 2 セグメントの間閉鎖すべきで、空気を原料 - 残留ガス室を通して押し出すのに、任意にガス搬送機 2 8 を使用できる。もし逆止め弁 2 4 が流出ガスの漏れが起こりうるのを防げなければ、この目的のために透過ガスベントラインに任意の締め切り弁 3 7 を含めるとよい。

40

## 【 0 0 3 2 】

別の可能性のあるバリエーションでは、ライン 3 5 a をバルブ 3 3 と原料 - 残留ガス室の間のライン 1 9 に配置できる。

## 【 0 0 3 3 】

前述のように、この新規の蒸気回収システムの主な目的は、常圧より減圧下の貯留タンクのアレージと流体連通する蒸気 [ 回収 ] システムを操作する際、VOC（揮発性有機化合物）蒸気的环境排出を減らすことを可能にすることである。各蒸気回収操作・サイクルの第 2 セグメントの少なくとも一部の間、希釈ガスを膜モジュールに加えると、[ 蒸気 ] 排出が低下する。これを実施するためのあるコントロール・プロトコル（手順）を考慮した。

50



## 【0034】

そのような一プロトコルによれば、システムのあらかじめ選ばれた位置の圧力が前もって設定した圧力範囲内にある間に、希釈ガスをモジュールに供給する。ここで再び認められる事は、蒸気回収サイクルの第2セグメントの開始時の特徴として、蒸気処理システムが低い圧力にあることである。モジュールに希釈ガスを供給すると、システム圧力は上昇する。このコントロール・プロトコルでは、システム圧力が前に設定した上限圧力値に上るまで希釈ガスがモジュールに流入するように規定されている。このプロトコルは様々な方法で実施できる。例えば、電子圧力センサーを使って希釈ガス導入のコントロールを引き起こすことができる。別の代表的な例では、前述のように、コントロールは、機械的に、例えば位置24(図4)でP/Vバルブを使用することで達成できる。

10

## 【0035】

異なった操作を行うプロトコルでは、モジュールあるいは接続配管中の位置で特定濃度に達するのに有効な期間、希釈ガスを供給する必要がある。すなわち、VOC(揮発性有機化合物)濃度アナライザー用のセンサーは、原料-残留ガス室あるいは透過ガス室と流体連通するように設置できる。アナライザーは、VOC(揮発性有機化合物)濃度をリアルタイム(即時応答)で分析し、自動制御システムへの入力信号を生成できなければならない。

コントロールシステムは入力信号に応じてバルブ36あるいは36aを操作するよう適応させてある。そのようなアナライザーおよびコントロールシステムは公知である。そのようなコントロールシステムの一例は、オムロン・エレクトロニクス有限会社(Omron Electronics LLC, One East Commerce Drive, Schaumburg, IL, 60173.)から入手できるプログラム可能なロジック・コントローラー(PLCの)のC-シリーズである。適切なアナライザーの例は、ノバ・アナリティカル・システムズ(LTD)(Nova Analytical Systems, LTD., 270 Sherman Ave. N., Hamilton, ON, CA, L8L 6N5.)製の非分散型赤外線炭化水素センサーモデル317WP(model 317WP nondispersive infrared hydrocarbon sensor)である。第2セグメントの開始時のモジュール、或いは、管中の蒸気は、VOC(揮発性有機化合物)の初期濃度が比較的高いはずである。希釈ガスの導入に伴って、VOC(揮発性有機化合物)濃度は減少するであろう。このプロトコルは、センサー位置でのVOC(揮発性有機化合物)濃度が前もって設定した下限濃度値より以下に下るまで、希釈ガスがモジュールへ流入することと規定している。

20

30

## 【0036】

別の操作プロトコルでは、前もって設定した時間の間、希釈ガスを供給することとする。すなわち、第2セグメントの開始後、ある時間経過してから、ガス希釈用供給バルブを開口し、希釈ガスのモジュール流入を可能にする。バルブは、前もって設定した時間の間だけ開口続ける。制限時間終了時に、希釈ガス供給バルブを閉じる。好ましくは、希釈ガス供給期間は第2セグメントの開始と同時に始まる。希釈ガスの流速は、VOC(揮発性有機化合物)排出物の削減を最適化するために調節できるもう一つの変数である。例えば、前もって設定したガス供給の間、流速を固定値に保持できる。排出結果は一つ以上続くサイクルで観察できる。希釈ガス・流速、希釈ガス供給時間、あるいは流速と時間の組み合わせを変えたサイクルで変更可能で、それによりどの設定(セッティング)が最適の排出性能を与えるか決定できる。別に考慮された態様では、希釈ガスの流速は前もって設定したプログラムで調節できる。すなわち、希釈ガス・バルブが開いている間、最良の結果を得るのに、流速を増加したり、減少したり、あるいは、さもなければ調節したりできる。

40

## 【0037】

上記のコントロール・プロトコルを2つ以上のどんな組み合わせでも実施できると理解すべきである。この開示の教示を見れば、当業者は、必要以上の実験をしなくても、コン

50

トロール変数を操作して、VOC（揮発性有機化合物）の排出を最低にし得るはずである。

【0038】

この新規のプロセスおよびシステムは、選択的ガス透過性膜を含むモジュールを組み込んでいる。VOC（揮発性有機化合物）に対して空気成分により選択性があるどんな膜組成物も使用できる。通常、膜はポリマー組成物である。VOC（揮発性有機化合物）が多くのポリマーの溶剤であることが知られている。したがって、膜の組成はVOC（揮発性有機化合物）に不活性でなければならない。

【0039】

好ましくは、膜は、選択的に透過性で自由体積が大きく、非多孔性のポリマーの薄い層を含んでいなければならない。非多孔性の層は、中空繊維のような多孔性の基板の上に支持できる。代表的なポリマーはポリトリメチルシリルプロピン（polytrimethylsilylpropyne）、ポリ過フロロ（アリルビニルエーテル）（polyperfluoro-allylvinylether）、2,2,4-トリフロロ-5-トリフロロメトキシ-1,3-ジオキソール（2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole）と4フッ化エチレン（tetrafluoroethylene）（TFE）の共重合体、および、ある種の過フロロ-2,2-ジメチル-1,3ジオキソール（perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole（“PDD”））の非晶性（無定形）共重合体である。PDDの共重合体は様々なガス混合物用の優れた透過性および選択性の独特な組み合わせを持つので、特に好まれる。特に、TFE、フッ化ビニリデン、過フロロメチルビニルエーテル、ヘキサフロロプロピレン、クロロトリフロロエチレンおよびこれらの混合物のようなフッ化モノマーとPDDの共重合体が好ましい。PDDを含むガス分離膜は、米国特許5,051,114（Nemserら）に開示されており、その開示全体を参照によってここに組込む。

【0040】

膜モジュールの構造は決定的なことではない。平板、ひだつき、螺旋状に巻いたもの、リボン・チューブおよび中空繊維膜が使用できる。中空繊維膜が好ましい。多数の中空繊維膜をいわゆる中空繊維膜モジュール内に組み立てることができる。中空繊維膜モジュールの構造および方法は公知の技術である。例えば、米国特許3,339,341（Maxwellら）および米国特許5,985,002（Grantham）を参照の事。これらの開示全体を参照によってここに組込む。

【0041】

上記の開示は、主にこの発明の選択的ガス透過性膜のポリマー成分が、いわゆるガラス質の重合体の状態で利用されている態様に関する。非晶性のポリマーおよび結晶性ポリマーの非晶性部分がガラス転移温度（「Tg」）で定義される二次相転移を有することは、ポリマー物理化学の分野でよく分かっている。Tgよりずっと低い温度では、これらのポリマーは必ずしも脆くならないが、硬く、剛性があり、ガラス質になる。Tg付近の温度帯で、ポリマーは皮革状（強靱）になるが、Tgよりかなり高温では、ゴム状になる。

【0042】

選択的ガス透過性ポリマー膜の性能は、ポリマーがガラス質かゴム状かどうかで影響を受ける。例えば、外気に通常存在する大気ガス類、つまり酸素、窒素、アルゴン、二酸化炭素などとVOC（揮発性有機化合物）の蒸気種の間選択性は、以下のように、ガラス質の選択的ポリマーがVOC（揮発性有機化合物）種に対して、優先的に大気ガス類を透過させる。反対に、ゴム状の選択的ポリマーは、大気ガス類に対するより、優先的にVOC（揮発性有機化合物）に透過性を示す。図1と図3に示す蒸気回収システムは、大気に透過物組成を排出するように設計されている。したがって、これらのシステムは、アレイジ・ガスを空気で富化し、VOC（揮発性有機化合物）蒸気を減らした透過ガスに分離するガラス質のポリマー膜を利用する。VOC（揮発性有機化合物）蒸気を富化した残留ガスは、貯留タンクに戻される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

VOC（揮発性有機化合物）の排出を減少させるための、この新規のプロセスをゴム状ポリマーを利用する蒸気回収システムに適用できると考えている。ごく基本的に述べれば、ガラス質のポリマー膜システムと異なり、このようなシステムは、前者の〔ゴム状ポリマー〕場合の残留ガス組成が大気に排出され、透過ガス組成物は貯留タンクのアレージに戻される。このタイプのガス回収システムはNanajiの米国特許5,571,310に開示されている。その開示全体を参照によってここに組込む。

## 【 0 0 4 4 】

図4は、ゴム状ポリマー・ガス選択膜16rを利用するこの発明の新規な蒸気回収システムのフローチャート略図を図示する。循環型操作の第1セグメントの間、アレージ・ガスは、アレージ4から移送ライン14と21を経て、モジュール15の原料・残留ガス室17に流入する。原料ガス搬送機28は、原料ガスを昇圧し、膜16rによる分離を促進し、かつ清浄な残留ガスを排気移送ラインを通じて、ベント弁24に流出させる。VOC（揮発性有機化合物）成分は、優先的に膜を移動して透過ガス室18に移り、このVOC（揮発性有機化合物）富化の組成は移送ライン19を経てアレージに戻る。真空ポンプ42は、膜を通して透過物を抜き取るのを補助する。

## 【 0 0 4 5 】

上述の如く適時に、第2セグメントの操作が始まる。真空ポンプ42およびガス搬送機28を止め、33を閉じる。第2セグメント操作中、バルブ36を開け、希釈ガス、好ましくは、空気をライン35から原料・残留ガス室17内へ導入する。ライン35は、希釈ガスを室17へ直接、あるいは間接に図示のように移送ライン25経由で導入するように形成することができる。バルブ32および38、ならびにライン14および21の他のシステム要素は、残留ガス室からパーズされたガスがアレージ4に逆流できるように適応させてある。代わりに、任意のバイパス・戻りライン46が設けられている。したがって、装置28などのどんなシステム要素でも、逆流が妨げられる場合に、バルブ44を開けることができ、原料・残留ガス室17からパーズされたガスがバイパス・戻りライン46を通過してアレージ4へ流動できる。

## 【 0 0 4 6 】

次のサイクルの第1セグメントを開始するに先立ち、室17からVOC（揮発性有機化合物）類をよく除去するように、希釈ガスを原料・残留ガス室へ導入すべきである。好ましくは、希釈ガスは、パーズ効果を最大にするために、該室中を通過して流すべきである。したがって、ライン35a経由で希釈ガスをモジュールの上流、例えば、移送ライン21に導入するのはあまり好ましくない。

## 【 0 0 4 7 】

原料・残留ガス室17は、モジュールの透過ガス室18へ希釈ガスを導入してパーズするべきではない。特定の理論に拘束されたくないが、VOC（揮発性有機化合物）を高度に吸収するポリマーを通り抜けて、VOC（揮発性有機化合物）類が、優先的にゴム状ポリマー選択的膜を通して移動すると思われる。万一希釈ガスが原料・残留ガス室をパーズするように、ゴム状ポリマー膜を通過して透過ガス室から逆流すれば、膜ポリマーもVOC（揮発性有機化合物）をパーズ除去すると思われる。これが起きれば、次のサイクルの第1セグメントを開始するや否や、膜のVOC（揮発性有機化合物）透過効果が低下することになるでしょう。

## 【 0 0 4 8 】

理論上、ある特定の非晶性のポリマー製膜を選択し、ポリマーがゴム状になるTg以上か、或いはポリマーがガラス質になるTg未満の温度で作動することになるとする。そうすれば、適切な、つまり図3あるいは図4の配置を蒸気回収システム用に選択することになる。しかし、實際上、性能、機械的・物理的特性の最適な組み合わせを持つポリマーを選ぶと予想される。すなわち、分離される物質についての選択性および透過性ならびにポリマーを加工して希望の形に丈夫な膜へ作り上げ得る能力、および蒸気回収プロセスに適合する温度で膜を操作できる能力をすべて考慮すべきである。これらの要因を全部併せて

10

20

30

40

50

、ポリマーが分離条件でガラス質かゴム状かどうか並びにどのフロー配置を使用しなければならぬかを定めることになる。

【0049】

選択的ガス透過性膜がガラス質のポリマーからなる、新規の蒸気回収システムの考察に戻ると、さて、ここでは便宜上時には「真空法」と呼ぶ発明のもう一つの態様について論ずる。この態様は図5を参照すれば理解できる。

【0050】

上に開示された態様に対して、VOC（揮発性有機化合物）排出物を減少させるための真空法の主要な特徴は、サイクルの第2セグメントの間、希釈ガスを膜へ供給しないことである。

10

【0051】

代わりに、VOC（揮発性有機化合物）成分をパーズするのに、膜モジュールの透過ガス室をより強く吸引する、つまりより低い絶対圧を課すのである。一般的には、前記のように、プロセスを操作するが、第2サイクル中に、バルブ32および53を閉じ、透過ガス室或いは原料-残留ガス室を吸引する。この吸引操作は膜モジュールと流体連通の吸引ポートを備えたもう一つの真空ポンプ（図示せず）で行う。図5で図示した真空法の好ましい態様では、第2ガス搬送機23は膜モジュールの内容物を吸引するように作動する。これは透過ガス室の内容物を取り除くだけでなく、原料-残留ガス室から膜を通してガスを引き抜く。1つの操作モードで、モジュールからの蒸気は、バルブ54を開くことで逆止め弁24でベントを通して大気に排気される。更に好ましい操作モードで、真空リターン移送ライン50は締め切り弁52を備える。バルブ33を開放したまま、（バルブ54は閉鎖）、第2空気搬送機23から排出するガスは、アレイジ4に戻ることができる。次のサイクルの第1セグメントを開始する前に、バルブ52は閉じる。

20

【0052】

真空法を操作する上述モードのうちの一つは、吸引装置（真空ポンプまたは装置23）は、第2セグメントの間、連続的に作動させることができる。代わりに、バルブ37を閉めることができ、吸引装置は、予め設定したコントロール・プロトコルにより第2セグメントの終了以前に停止可能である。例えば、あらかじめ選択した期間後、膜モジュール内圧力があらかじめ選択した真空限界値に降下後、あるいは膜モジュール内の参照位置でのVOC（揮発性有機化合物）濃度が、あらかじめ選択した値に到達後、吸引を停止してもよい。好ましくは、モジュール中の絶対圧が約0.5気圧未満になるように吸引する。このように真空法が、システムに希釈ガスをかなり加えないでサイクルの第1セグメントの終了時に、膜モジュールに存在するVOC（揮発性有機化合物）を有利に捕捉することが分かる

30

【実施例】

【0053】

この発明を代表的な態様の実施例で説明するが、特記しない限り、部、比率、および%はすべて容積による。もともと国際単位で測定していない重量と寸法の単位は、すべて、国際単位に変換した。

【0054】

実施例1-5および比較例1-5

一定期間継続プロトコル・蒸気回収システム操作

実験は、図3に示す配置を備えた蒸気プロセッサ・システムを使用して、操業中の小売りガソリン・サービス・ステーションの現場で実施した。サービス・ステーションは、流体連通したアレイジ・スペースを備えた3基の地下ガソリン貯留タンクを備えていた。

40

【0055】

この場所に全部で、15の温度で液体ガソリンを50327リットルおよびアレイジ容積の合計58901リットルが保持されていた。VOC（揮発性有機化合物）濃度は、NDIR（非分散型赤外線）の原理に基づいて作動するように改造済のノバの分析システム・モデル7204FS炭化水素アナライザー（Nova Analytical Sy

50

systems Model 7204FS hydrocarbon analyzer) を用いベント気流中で測定した。

【0056】

一連の蒸気回収サイクルを上述の装置で操作した。テスト・サイクルの第2セグメントの間に、外気原料を膜モジュールに導入しなかったか、透過ガス室膜側のモジュールに導入したか、あるいは、膜の原料 - 残留ガス室側のモジュールに導入した。適用可能な場合、空気は第2セグメントの始めに導入した。第2セグメントの間、システムのバルブは、下記表1に示すように設定した：

【0057】

【表1】

10

バルブ 番号	空気導入なし	原料ガス室 空気導入	透過ガス室 空気導入
32	開	開	開
33	開	閉	開
36	閉	閉	開
36a	閉	閉	閉
37	開	開	開
38	開	閉	開
39	閉	開	閉

20

【0058】

原料室空気の導入の間、送風機であるガス搬送機28は、毎分820リットルの速さで原料 - 残留ガス室を通して空気を移動させるように作動した。

【0059】

排気筒から出るガスのVOC（揮発性有機化合物）濃度（VOC%）は、第1セグメント部の直後に測定した。濃度値を各サイクルについて3回測定した。これらは（i）第1セグメントの開始時の最初のVOC（揮発性有機化合物）濃度、つまり（点A2（図2））、膜分離の開始時、（ii）ピークVOC（揮発性有機化合物）濃度、つまり（点A4（図2））、最高排気物濃度、および（iii）膜分離の停止時の最終のVOC（揮発性有機化合物）濃度（点A6（図2））であった。これらの測定値から、ピーク高さとしサイクル終了値間の差、（P - E）を計算した。空気導入条件および分析結果を表2に示す。

30

【0060】

【表 2】

	試料 番号	第 2 セグメント空気供給		A2	A4	A6	A4-A6
		場所	期間	初期	ピーク	終期	P-E
				VOC %	VOC %	VOC %	VOC %
比較例. 1	0939	-	なし	1.9	9.3	4.9	4.4
比較例. 2	0959	-	なし	1.4	9.1	5.1	4.0
比較例. 3	1025	-	なし	1.7	9.1	5.0	4.1
実施例. 1	1040	透過ガス室	10 分	2.9	4.9	3.8	1.1
実施例. 2	1051	透過ガス室	約 1 秒	2.4	7.3	4.5	2.8
比較例. 4	1105	-	なし	2.0	9.2	5.3	3.9
実施例. 3	1117	原料ガス室	10 秒	3.4	4.7	4.1	0.6
実施例. 4	1125	原料ガス室	3 秒	2.8	5.7	4.4	1.3
実施例. 5	1135	透過ガス室	5 分	3.3	5.0	4.2	0.8
比較例. 5	1146	-	なし	1.7	9.5	5.4	4.1

10

20

## 【0061】

データは、空気をモジュールに添加した時に、新規のプロセスでピーク濃度が実質的により低くなったことを示す（4.7 - 7.3% 対 9.1 - 9.5%）。さらに、本発明では、終了時のVOC（揮発性有機化合物）値（定常状態で運転条件を表わす）が比較例（3.8 - 4.5% 対 4.9 - 5.4%）より低かった。従来のプロセスにおけるP-E値は一貫して約4%台であった。一方、実施例では2.8%台を超過しなかった。一般に、空気導入時間を長くすると、サイクル中に排出された空気中のVOC（揮発性有機化合物）濃度は全面的に低下した。実施例2は、発明の有効性を実証したが、VOC（揮発性有機化合物）排出の減少量は、空気の供給期間がほんの瞬間的だったため、中間的結果であった。実施例2の結果を除外すれば、実施例は、ピークおよび定常状態VOC（揮発性有機化合物）排出の両方について、この発明を実行すれば非常に改善されるという事実をくっきり示している。

30

## 【0062】

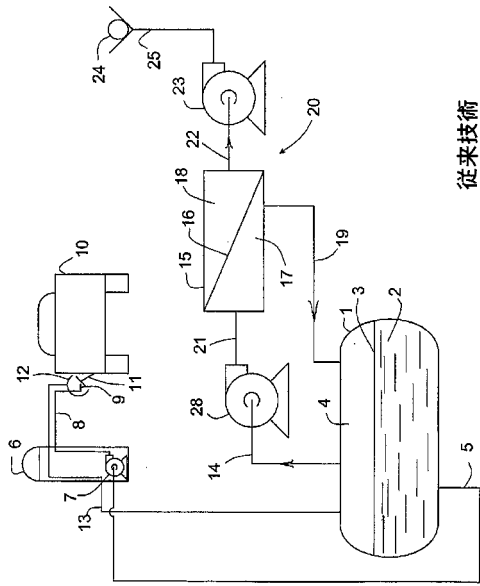
発明の特定の形式のものを図面の説明に選び、関連技術の当業者に発明のこれらの形式について完全にかつ十分に記述する目的で、以上の記述を特定の用語で記したが、実質的に等価か、優れた結果および/または性能を、得る様々な置換および修正が、次の請求項の範囲および精神に含まれると見なされることを理解すべきである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0063】

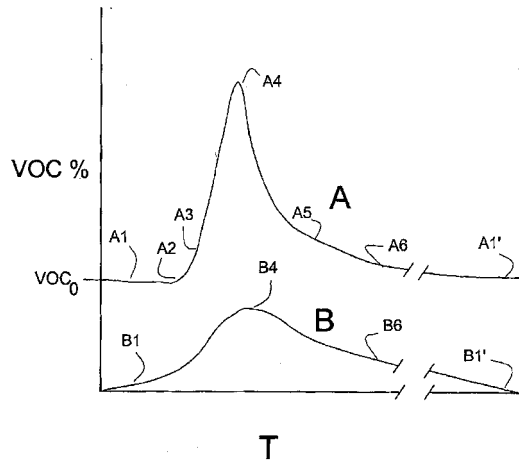
40

【図1】

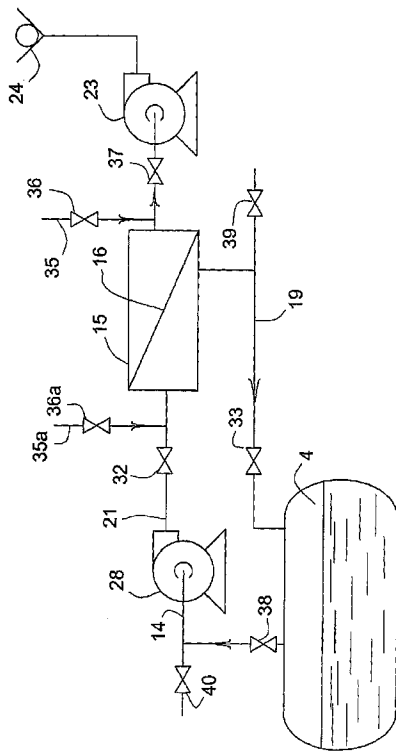


従来技術

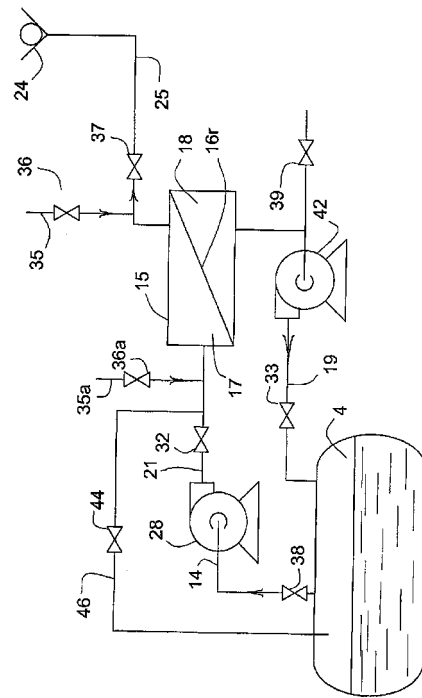
【図2】



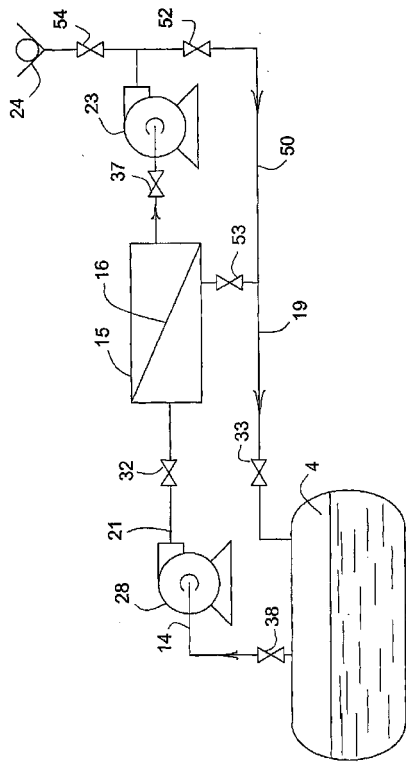
【図3】



【図4】



【 図 5 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 スチュアート・ネムサー  
アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン ハンプトン・ロード 325

合議体

審判長 北村 明弘

審判官 加藤 友也

審判官 田中 永一

(56)参考文献 特表平9 - 511202 (JP, A)  
特開昭64 - 70124 (JP, A)  
特開昭62 - 17001 (JP, A)  
特開2001 - 118594 (JP, A)  
特開2002 - 191927 (JP, A)  
特開平8 - 71354 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D53/22