



(10) 授权公告号 CN 113874300 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 28

(21) 申请号 202180003498.5

(22) 申请日 2021.02.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113874300 A

(43) 申请公布日 2021.12.31

(30) 优先权数据
2020-040137 2020.03.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/005912 2021.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/182045 JA 2021.09.16

(73) 专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 谷本阳祐 栗原秀行

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 王潇悦 段承恩

(51) Int.Cl.
B65D 90/00 (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 110040691 A, 2019.07.23
CN 102774814 A, 2012.11.14
CN 109311667 A, 2019.02.05
CN 108290734 A, 2018.07.17
CN 108290734 A, 2018.07.17
JP 2012066962 A, 2012.04.05
JP 2012066962 A, 2012.04.05
JP 2007197262 A, 2007.08.09

审查员 刘琴

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称
二氧化硫混合物及其制造方法以及填充容器

(57) 摘要
提供不易腐蚀金属的二氧化硫混合物。二氧化硫混合物含有二氧化硫和水。而且，二氧化硫混合物以气相和液相存在的方式被填充到填充容器内，气相的水分浓度为0.005摩尔ppm以上且小于5000摩尔ppm。

1. 一种二氧化硫混合物, 是作为半导体的制造工序中的蚀刻气体使用的含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物,

以气相和液相存在的方式被填充到填充容器内, 所述气相的水分浓度为0.005摩尔ppm以上且小于5000摩尔ppm。

2. 根据权利要求1所述的二氧化硫混合物,

所述填充容器的内容积 V 相对于在所述填充容器中填充的所述二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 之比 V/G_0 为0.80以上且2.00以下,

其中, 内容积 V 的单位为L, 初始填充量 G_0 的单位为kg。

3. 一种二氧化硫混合物, 是作为半导体的制造工序中的蚀刻气体使用的含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物,

以气相和液相存在的方式被填充到填充容器内, 所述液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm。

4. 根据权利要求3所述的二氧化硫混合物,

所述填充容器的内容积 V 相对于在所述填充容器中填充的所述二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 之比 V/G_0 为0.80以上且2.00以下,

其中, 内容积 V 的单位为L, 初始填充量 G_0 的单位为kg。

5. 一种二氧化硫混合物的制造方法, 是制造作为半导体的制造工序中的蚀刻气体使用的含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物的方法, 具备脱水工序和填充工序,

所述脱水工序使水分浓度为500摩尔ppm以上的二氧化硫混合物与水分吸附剂接触, 从而使水分浓度小于50摩尔ppm,

所述填充工序将通过所述脱水工序得到的二氧化硫混合物以气相和液相存在、并且填充结束时的液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm的方式填充到填充容器中。

6. 根据权利要求5所述的二氧化硫混合物的制造方法,

所述填充容器的至少一部分由不锈钢构成。

7. 根据权利要求5或6所述的二氧化硫混合物的制造方法,

所述填充容器的内容积 V 相对于所述填充工序中的所述二氧化硫混合物在所述填充容器中填充的填充量 G_1 之比 V/G_1 为0.80以上且1.15以下,

其中, 内容积 V 的单位为L, 填充量 G_1 的单位为kg。

8. 一种填充容器, 是填充有作为半导体的制造工序中的蚀刻气体使用的含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物的填充容器,

以形成气相和液相的方式填充所述二氧化硫混合物, 所述气相的水分浓度为0.005摩尔ppm以上且小于5000摩尔ppm。

9. 根据权利要求8所述的填充容器,

所述填充容器的内容积 V 相对于所述二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 之比 V/G_0 为0.80以上且2.00以下,

其中, 内容积 V 的单位为L, 初始填充量 G_0 的单位为kg。

10. 根据权利要求8或9所述的填充容器,

其容量为1L以上且2000L以下。

11. 根据权利要求8或9所述的填充容器，
其至少一部分由不锈钢构成。

12. 根据权利要求10所述的填充容器，
其至少一部分由不锈钢构成。

13. 一种填充容器，是填充有作为半导体的制造工序中的蚀刻气体使用的含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物的填充容器，

以形成气相和液相的方式填充所述二氧化硫混合物，所述液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm。

14. 根据权利要求13所述的填充容器，

所述填充容器的内容积 V 相对于所述二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 之比 V/G_0 为0.80以上且2.00以下，

其中，内容积 V 的单位为L，初始填充量 G_0 的单位为kg。

15. 根据权利要求13或14所述的填充容器，
其容量为1L以上且2000L以下。

16. 根据权利要求13或14所述的填充容器，
其至少一部分由不锈钢构成。

17. 根据权利要求15所述的填充容器，
其至少一部分由不锈钢构成。

二氧化硫混合物及其制造方法以及填充容器

技术领域

[0001] 本发明涉及二氧化硫混合物及其制造方法以及填充容器。

背景技术

[0002] 二氧化硫(SO₂)一直以来被用于食品添加剂、工业药品的原料、医药品的原料等各种用途,但近年来在半导体的微加工用途中的使用正在增加。半导体的微加工用途中,需要高纯度的二氧化硫,提高其品质的要求不断加强。

[0003] 但是,填充到填充容器中的液化二氧化硫存在如下问题。即,二氧化硫中包含制造工序中难以除去的微量水分,由于水分会在填充容器内浓缩,所以即使在水分浓度足够低的高纯度二氧化硫被填充到填充容器中的情况下,恐怕也会有水分浓度降低不充分的二氧化硫气体从填充容器放出。以下对该问题详细说明。

[0004] 从填充容器放出气化了了的二氧化硫气体时,在填充容器内为了保持气液平衡,作为液相的液化二氧化硫蒸发。此时,气液平衡常数约0.5左右的水分与二氧化硫相比蒸发量少,所以容易残留在液相侧,随着二氧化硫气体的放出,水分在填充容器内被浓缩起来。因此,在开始放出的初期,与二氧化硫气体相伴的水分量是微量的,二氧化硫气体的水分浓度充分低,但随着蒸发引起的液相减少的推进,与二氧化硫气体相伴的水分量逐渐上升,二氧化硫气体的水分浓度提高起来。

[0005] 例如,一般被称为高纯度品的二氧化硫,在向填充容器填充结束时的液相的水分浓度约为500摩尔ppm,但随着二氧化硫气体从填充容器放出,水分向液相侧浓缩,在最终液化二氧化硫的总量气化了的状态下,气相的水分浓度上升到50000摩尔ppm。水分浓度更低的产品也在市场上流通,但即便如此,向填充容器填充结束时的液相的水分浓度也约为60摩尔ppm,最终液化二氧化硫的总量气化了的状态下的气相的水分浓度为6000摩尔ppm。

[0006] 二氧化硫气体的水分浓度高时,水分容易附着在二氧化硫气体流动的配管的内壁上。由于二氧化硫被该水分吸收而成为亚硫酸、和/或进一步被氧化而成为硫酸,所以配管被腐蚀而劣化,维修费恐怕会增加。另外,配管的劣化推进,对人体有害的二氧化硫气体泄漏时,可能导致灾害事故。而且,配管大多由不锈钢制成,但在因腐蚀而从配管中溶出的镍、铬、铁等重金属与二氧化硫气体相伴时,例如在使用二氧化硫气体作为半导体晶片的蚀刻气体的情况下,该重金属可能附着在晶片表面而污染晶片。

[0007] 为了解决该问题,例如专利文献1公开了一种方法,其通过使含有杂质的二氧化硫气体与具有温度差的硫酸溶液接触,来除去二氧化硫气体中的水分。并且,在专利文献1的实施例中,制造了水分浓度为1mg/kg (3.6体积ppm)的二氧化硫气体。

[0008] 但是,专利文献1中没有公开抑制金属腐蚀所必需的二氧化硫气体的水分浓度,因此在专利文献1所公开的技术中,难以在以气相和液相存在的方式将其填充到填充容器内的形式下提供能够抑制金属腐蚀的二氧化硫。

[0009] 在先技术文献

[0010] 专利文献1:日本专利公开公报2012年第66962号

发明内容

[0011] 因此,本发明的课题是解决如上所述的现有技术所存在的问题,提供不易腐蚀金属的二氧化硫混合物及其制造方法。另外,本发明的课题还包括提供一种填充容器,其中填充有不易腐蚀金属的二氧化硫混合物。

[0012] 为了解决前述课题,本发明一方式如以下的[1]~[11]所示。

[0013] [1]一种二氧化硫混合物,含有二氧化硫和水,以气相和液相存在的方式被填充到填充容器内,所述气相的水分浓度为0.005摩尔ppm以上且小于5000摩尔ppm。

[0014] [2]一种二氧化硫混合物,含有二氧化硫和水,以气相和液相存在的方式被填充到填充容器内,所述液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm。

[0015] [3]根据[1]或[2]所述的二氧化硫混合物,所述填充容器的内容积 V (单位:L)相对于在所述填充容器中填充的所述二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 (单位:kg)之比 V/G_0 为0.80以上且2.00以下。

[0016] [4]一种二氧化硫混合物的制造方法,是制造含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物的方法,具备脱水工序和填充工序,

[0017] 所述脱水工序使水分浓度为500摩尔ppm以上的二氧化硫混合物与水分吸附剂接触,从而使水分浓度小于50摩尔ppm,

[0018] 所述填充工序将通过所述脱水工序得到的二氧化硫混合物以气相和液相存在、并且填充结束时的液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm的方式填充到填充容器中。

[0019] [5]根据[4]所述的二氧化硫混合物的制造方法,所述填充容器的至少一部分由不锈钢构成。

[0020] [6]根据[4]或[5]所述的二氧化硫混合物的制造方法,所述填充容器的内容积 V (单位:L)相对于所述填充工序中的所述二氧化硫混合物在所述填充容器中填充的填充量 G_1 (单位:kg)之比 V/G_1 为0.80以上且115以下。

[0021] [7]一种填充容器,是填充有含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物的填充容器,以形成气相和液相的方式填充所述二氧化硫混合物,所述气相的水分浓度为0.005摩尔ppm以上且小于5000摩尔ppm。

[0022] [8]一种填充容器,是填充有含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物的填充容器,以形成气相和液相的方式填充所述二氧化硫混合物,所述液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm。

[0023] [9]根据[7]或[8]所述的填充容器,所述填充容器的内容积 V (单位:L)相对于所述二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 (单位:kg)之比 V/G_0 为0.80以上且2.00以下。

[0024] [10]根据[7]~[9]中任一项所述的填充容器,其容量为1L以上且2000L以下。

[0025] [11]根据[7]~[10]中任一项所述的填充容器,其至少一部分由不锈钢构成。

[0026] 根据本发明,能够提供不易腐蚀金属的二氧化硫混合物。

具体实施方式

[0027] 为了抑制二氧化硫造成的金属腐蚀,本发明规定了二氧化硫混合物中的水分浓度。对于二氧化硫造成的金属腐蚀,一般已知的是其受到水分浓度的强烈影响,但是,对于

ppm水平的水分浓度的影响尚不清楚。

[0028] 因此,本发明人对于二氧化硫中的微量水分造成的金属腐蚀进行了深入研究,结果令人惊讶地发现,当水分浓度在ppm水平下足够低时,金属的腐蚀得到显著抑制,从而完成了本发明。以下,对本发明一实施方式详细说明。

[0029] 本实施方式的二氧化硫混合物含有二氧化硫和水。另外,本实施方式的填充容器是填充有所述二氧化硫混合物的填充容器。而且,二氧化硫混合物以形成气相和液相的方式被填充到填充容器内,气相的水分浓度为0.005摩尔ppm以上且小于5000摩尔ppm。

[0030] 通过设为上述范围的气相的水分浓度,能够抑制配管等所使用的金属的腐蚀。而且,通过使二氧化硫混合物在填充容器中填充结束的时间点的液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm,能够保持上述范围的气相的水分浓度。如果在填充容器中填充结束的时间点的二氧化硫混合物的液相的水分浓度在上述范围,则即使液相的水分浓度随着填充容器内的二氧化硫混合物气体的放出而上升,也容易将气相的水分浓度保持在上述范围,能够抑制所述金属的腐蚀。

[0031] 即,由填充容器和二氧化硫混合物构成制造物,该二氧化硫混合物含有二氧化硫和水。二氧化硫混合物以形成气相和液相的方式被填充到填充容器中,气相的水分浓度为0.005摩尔ppm以上且小于5000摩尔ppm,用于实现该目的的填充结束时的液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm。另外,填充容器的至少一部分可以由不锈钢制成。

[0032] 上述气相的水分浓度是从将二氧化硫混合物填充到填充容器中时起到填充容器内的二氧化硫混合物的大致总量放出的时间点为止期间的水分浓度。在此期间,通过二氧化硫混合物气体的放出,填充容器内的二氧化硫混合物的气相的水分浓度在上述范围内逐渐上升。

[0033] 再者,当气相和液相共存的二氧化硫混合物的气相的水分浓度小于0.01摩尔ppm的情况下,难以直接测定水分浓度,因此将液相的水分浓度的1/2视为气相的水分浓度。这是基于由本发明人通过实验确认了气相和液相共存的二氧化硫混合物中的水分浓度为气相的水分浓度:液相的水分浓度=1:2。

[0034] 这样的二氧化硫混合物,向填充容器的填充结束时的液相的水分浓度极低,因此,即使水分随着气化的二氧化硫混合物气体从填充容器放出而向液相侧浓缩,液相的水分浓度也保持在足够低的状态直到填充容器内的液化二氧化硫混合物的总量气化为止。因而,从填充容器放出的二氧化硫混合物气体的水分浓度从放出初期到放出末期(填充容器内的液化二氧化硫混合物的总量气化的时期)为止都充分低。因此,能够直到放出末期为止显著地抑制从填充容器放出的二氧化硫混合物气体造成的金属腐蚀。

[0035] 向填充容器的填充结束时的液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm,优选为0.01摩尔ppm以上且10摩尔ppm以下,更优选为0.01摩尔ppm以上且3.5摩尔ppm以下,进一步优选为0.01摩尔ppm以上且1.0摩尔ppm以下。

[0036] 而且,气相和液相共存的二氧化硫混合物中的水分浓度,若基于气相的水分浓度:液相的水分浓度=1:2,则向填充容器的填充结束时的气相的水分浓度优选小于25摩尔ppm,更优选为5摩尔ppm以下,进一步优选为1.7摩尔ppm以下,最优选为0.5摩尔ppm以下。

[0037] 如果液相的水分浓度小于50摩尔ppm,则即使水分随着二氧化硫混合物气体从填充容器放出而向液相侧浓缩,从填充容器放出的二氧化硫混合物气体的水分浓度也被保持

在金属腐蚀得到抑制的水平(例如小于5000摩尔ppm)直到放出结束为止。再者,对于低于0.01摩尔ppm的水分浓度难以确认。

[0038] 填充容器内的二氧化硫混合物、以及从填充容器放出的二氧化硫混合物气体,如上所述水分浓度低,不易腐蚀金属。因而,在填充容器内的二氧化硫混合物和从填充容器放出的二氧化硫混合物气体接触的部分,不需要使用HASTELLOY(注册商标、哈氏合金)等高价的耐蚀性合金,可以使用不锈钢等金属。例如,二氧化硫混合物的填充容器、配管、制造装置、供给装置、输送装置、反应装置等中与二氧化硫混合物接触的部分可以由不锈钢等金属制成。可以使用的不锈钢的种类没有特别限定,可举出SUS316、SUS316L、SUS304、SUS304L等。

[0039] 另外,二氧化硫混合物向填充容器的初始填充量 G_0 (单位:kg)是填充工序结束时的填充量,没有特别限定,可以是根据由高压气体保安法第48条第4款和容器安保规则第22条规定的填充容器的内容积 V 计算出的质量的上限值的40%以上且100%以下。换言之,对于填充容器的内容积 V (单位:L)相对于在填充容器中填充的二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 (单位:kg)之比 V/G_0 没有特别限定,可以为0.80以上且2.00以下。

[0040] 如果比 V/G_0 为0.80以上(即,如果二氧化硫混合物向填充容器填充的初始填充量 G_0 是根据填充容器的内容积 V 计算出的质量的上限值的100%以下),则二氧化硫混合物向填充容器的填充不会变为过度填充,所以是安全的。另一方面,如果比 V/G_0 为2.00以下(即,如果二氧化硫混合物向填充容器的初始填充量 G_0 是根据填充容器的内容积 V 计算出的质量的上限值的40%以上),则二氧化硫混合物的初始填充量 G_0 相对于填充容器的内容积 V 为足够量,所以通过填充容器运输二氧化硫混合物的效率高。

[0041] 再者,填充容器的内容积 V (单位:L)相对于二氧化硫混合物向填充容器填充的初始填充量 G_0 (单位:kg)之比 V/G_0 更优选为1.00以上且1.90以下,进一步优选为1.10以上且1.80以下。

[0042] 接着,对如上所述的二氧化硫混合物的制造方法的一实施方式进行说明。首先,从水分浓度为500摩尔ppm以上的二氧化硫混合物气体中,通过脱水工序除去水分,得到水分浓度小于50摩尔ppm的二氧化硫混合物气体。脱水工序中,使水分浓度为500摩尔ppm以上的二氧化硫混合物气体与水分吸附剂接触而脱水,使水分浓度小于50摩尔ppm以下。

[0043] 如果二氧化硫混合物气体的水分浓度能够小于50摩尔ppm,则水分吸附剂的种类没有特别限定,例如可举出沸石、活性炭、硅胶、五氧化二磷。另外,沸石的种类没有特别限定,沸石中所含有的二氧化硅和氧化铝的比和细孔孔径也没有特别限定,但优选对二氧化硫具有耐性的沸石,例如可举出3A分子筛、高硅沸石。

[0044] 通过脱水工序而使水分浓度小于50摩尔ppm的二氧化硫混合物气体在填充工序中被压缩,其一部分液化,例如填充到容量1L以上且2000L以下的填充容器中。此时,二氧化硫混合物气体的一部分成为液体,并且以填充结束时的液相的水分浓度为0.01摩尔ppm以上且小于50摩尔ppm的方式压缩二氧化硫混合物气体进行填充。

[0045] 压缩二氧化硫混合物气体并填充到填充容器中的方法没有限定,例如,可举出用压缩机将二氧化硫混合物气体升压液化,使用蒸馏塔除去低沸点成分和高沸点成分,然后贮存在制品罐中,并从制品罐转移到填充容器中进行填充的方法。

[0046] 填充容器的容量可以为1L以上且2000L以下,优选为2L以上且1800L以下,更优选

为3L以上且1500L以下。如果填充容器的容量为1L以上,则可使用的二氧化硫混合物的量多,所以效率优良。另一方面,如果填充容器的容量为2000L以下,则填充容器的制作和运输容易。

[0047] 另外,在将二氧化硫混合物填充到填充容器中时,填充容器的温度没有特别限定,可以预先将填充容器冷却到-90℃以上且0℃以下。此外,如果水分残存在填充容器内,则填充的二氧化硫混合物的水分浓度会上升,所以,可以预先实施加热减压处理以使得填充容器内的残存水分量为0.1摩尔ppm以下。

[0048] 此外,填充容器的内容积 V (单位:L)相对于填充工序中的二氧化硫混合物在填充容器中填充的填充量 G_1 (单位:kg)之比 V/G_1 没有特别限定,可以为0.80以上且115以下。如果比 V/G_1 为0.80以上,则二氧化硫混合物向填充容器的填充不会变为过度填充,所以是安全的。另一方面,如果比 V/G_1 为115以下,则二氧化硫混合物容易液化。

[0049] 再者,填充容器的内容积 V (单位:L)相对于填充工序中的二氧化硫混合物在填充容器中填充的填充量 G_1 (单位:kg)之比 V/G_1 更优选为1.00以上且1.90以下,进一步优选为1.10以上且1.80以下。

[0050] 另外,在本实施方式的二氧化硫混合物的制造方法的各工序(脱水工序、填充工序)中,测定二氧化硫混合物的水分浓度的方法只要是能够准确测定到0.01摩尔ppm左右的方法,就没有特别限定。例如,可举出使用镜面冷却式露点计、傅立叶变换红外分光光度计(FT-IR:Fourier transform infrared spectrometer)、五氧化磷式水分计等的方法、光腔衰荡光谱法(CRDS:cavity ring-down spectroscopy)。

[0051] 再者,本发明中的水分浓度是在气相的情况下从填充容器的气相部分取出样品,采用光腔衰荡光谱法测定的。另一方面,在液相的情况下,从填充容器的液相部分取出样品后气化,与气相的情况同样地采用光腔衰荡光谱法测定。

[0052] 根据这样的本实施方式的二氧化硫混合物的制造方法,能够用简便的设备制造水分浓度极低、不易引起不锈钢等金属腐蚀的二氧化硫混合物。采用本实施方式的二氧化硫混合物的制造方法制造出的二氧化硫混合物,可以作为向半导体或薄膜晶体管的制造工序中的蚀刻中使用的蚀刻气体的添加气体或界面处理用气体使用。

[0053] 此外,采用本实施方式的二氧化硫混合物的制造方法得到的二氧化硫混合物,也可以用于医药品、染料中间体等各种化学药品的制造。

[0054] 再者,本实施方式示出本发明的一例,本发明并不限于本实施方式。另外,在本实施方式中可以施加各种变更或改良,那样的施加了变更或改良的方式也可以包含在本发明中。

[0055] 实施例

[0056] 以下,示出实施例和比较例,更详细地说明本发明。

[0057] (实施例1)

[0058] 将含有二氧化硫和水的二氧化硫混合物30kg,在0.23MPaG的压力(表压)下以一部分成为液体的方式填充到容量47L的填充容器内。此时,填充容器的内容积 V 相对于在填充容器中填充的初始填充量 G_0 之比 V/G_0 为1.57。填充容器内的二氧化硫混合物分为气相和液相,填充结束时的液相的水分浓度为40摩尔ppm。

[0059] 从该填充容器中,以2L/分钟的放出速度放出气相,直到填充容器内的二氧化硫混

合物的余量达到0.4kg为止。在该状态下,填充容器内的液相消失,二氧化硫混合物的总量气化,填充容器内的二氧化硫混合物气体的水分浓度为4000摩尔ppm。即,可以认为所述二氧化硫混合物的一部分为液相期间的二氧化硫混合物的气相的水分浓度为4000摩尔ppm以下。

[0060] 准备长方形(宽10mm、长50mm、厚1mm)的SUS316L制测试件,测定质量后,使用特氟隆(注册商标)制的绳吊在耐压容器内。向该耐压容器内导入上述水分浓度4000摩尔ppm的二氧化硫混合物气体,使内压为0.15MPaG(表压)。

[0061] 在将该耐压容器加热到100℃的状态下放置5天,然后用N₂气体充分净化,确认二氧化硫浓度小于0.1摩尔ppm后,打开耐压容器,取出测试件。将取出的测试件用超纯水和10质量%硝酸水溶液分别进行10分钟的超声波清洗,干燥后,测定质量,根据其质量变化算出腐蚀速度。其结果,腐蚀速度为0.93μm/y。这样,即使在放出初始填充量G₀的98%的状态下,由残留的二氧化硫混合物气体造成的腐蚀推进也非常缓慢。

[0062] (实施例2)

[0063] 向填充容器中的填充结束时的液相的水分浓度为9.5摩尔ppm,除此以外,进行与实施例1同样的操作,放出气相直到填充容器内的二氧化硫混合物的液相消失为止、即直到余量达到0.4kg为止,之后得到气相的水分浓度为950摩尔ppm的二氧化硫混合物气体。除了使用该二氧化硫混合物气体这点以外,进行与实施例1同样的操作,测定测试件的腐蚀速度,结果为0.72μm/y。

[0064] (实施例3~4、比较例1~2)

[0065] 作为实施例3~4和比较例1~2,将“填充结束时的液相的水分浓度”和“气相排出直到余量达到0.4kg后的气相的水分浓度”设为表1所示值,除此以外,进行与实施例2同样的操作,测定测试件的腐蚀速度。将结果示于表1。

[0066] 由这些结果(参照表1)可知,如果向填充容器的填充结束时的液相的水分浓度小于50摩尔ppm,则从填充容器放出的二氧化硫混合物气体的水分浓度直到放出末期(填充容器内的液化二氧化硫混合物的总量气化的时期)都足够低,所以金属的腐蚀得到显著抑制。

[0067]

表1

| | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 比较例1 | 比较例2 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 填充结束时的液相的水分浓度(摩尔ppm) | 40 | 9.5 | 2.5 | 0.15 | 50 | 90 |
| 气相排出直到余量达到0.4kg后的气相的水分浓度(摩尔ppm) | 4000 | 950 | 250 | 15 | 5000 | 9000 |
| 腐蚀速度($\mu\text{m}/\text{y}$) | 0.93 | 0.72 | 0.54 | 0.44 | 8.6 | 51 |

[0068] (实施例5)

[0069] 接着,表示液相的水分浓度小于50摩尔ppm的二氧化硫混合物的制造方法的实施例。将水分浓度为500摩尔ppm的粗二氧化硫混合物气体30kg,以320m³/h的流量送入水分吸附塔(容量320L),使其与填充到水分吸附塔内的水分吸附剂(UNION SHOWA K.K.的分子筛3A) 260kg接触而脱水。

[0070] 所述粗二氧化硫混合物气体的流通速度是线速度LV(Linear Velocity)为10m/分

钟,空间速度SV (Space Velocity) 为1000/h。水分吸附塔出口的二氧化硫混合物气体的水分浓度为4.2摩尔ppm。

[0071] 用泵将该水分浓度为4.2摩尔ppm的二氧化硫混合物气体30kg升压到0.23MPaG (表压) 左右,并且填充到容量47L的填充容器中。填充容器内的液化二氧化硫混合物 (液相) 的水分浓度为5.8摩尔ppm。