

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 11 月 3 日(03.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/136002 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/22 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058891
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-101386 2010 年 4 月 26 日(26.04.2010) JP
特願 2010-101385 2010 年 4 月 26 日(26.04.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大陽日酸株式会社(TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮澤 譲(MIYAZAWA Yuzuru) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 青村 洋子(AOMURA Yoko)

[JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 小林芳彦(KOBAYASHI Yoshihiko) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 原谷 賢治(HARAYA Kenji) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 吉宗 美紀(YOSHIMUNE Miki) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).

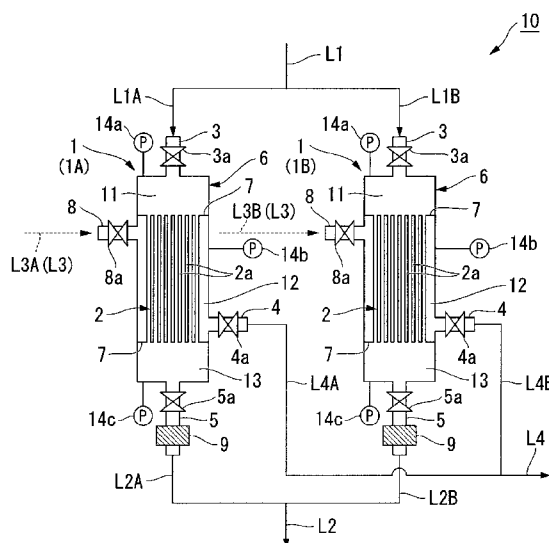
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR OPERATING GAS SEPARATION DEVICE

(54) 発明の名称: 気体分離装置の運転方法

[図1]



(57) Abstract: A method for operating a gas separation device is characterized as follows. Two or more separation membrane modules are connected in parallel. An operation cycle is continuously and repeatedly operated, comprising: a first process for filling one separation membrane module with pressure by supplying a mixed gas into the tightly closed container; a second process for, when a predetermined time has elapsed or a predetermined pressure has been reached, stopping the supply of the mixed gas and retaining the supplied mixed gas; a third process for, when a predetermined time has elapsed or a predetermined pressure has been reached, recovering the mixed gas from a non-permeated gas outlet; and a fourth process for, when a predetermined time has elapsed or a predetermined pressure has been reached, closing the non-permeated gas outlet. The other separation membrane modules are operated at operation cycles shifted by respective predetermined intervals.

(57) 要約: 2 以上の分離膜モジュールを並列に接続し、1 つの分離膜モジュールを、密閉容器内に混合ガスを供給し、充圧する第 1 の過程と、所定時間が経過したとき又は所定圧力に到達したときに、混合ガスの供給を停止し、保持する第 2 の過程と、所定時間が経過したとき又は所定圧力に到達したときに、未透過

ガス排出口から混合ガスを回収する第 3 の過程と、所定時間が経過したとき又は所定圧力に到達したときに、未透過ガス排出口を閉止する第 4 の過程と、からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転し、他の分離膜モジュールを所定の間隔ずつずらした運転サイクルで運転することを特徴とする気体分離膜装置の運転方法。

WO 2011/136002 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 気体分離装置の運転方法

技術分野

[0001] 本発明は、気体分離装置の運転方法及びそれを用いた残存ガスの回収方法に関するものである。本願は、２０１０年４月２６日に日本に出願された特願２０１０－１０１３８５号及び特願２０１０－１０１３８６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 現在、半導体分野に用いられる特殊ガスには、モノシラン、モノゲルマン、アルシン、ホスフィン、セレン化水素等の水素化物系ガスを代表として様々なガスが存在する。これらのガスのうち、モノシラン、モノゲルマン、アルシン、ホスフィン、セレン化水素等は、毒性、可燃性が強く、非常に取り扱いが難しいガスである。

[0003] 特に、水素化物系ガスは、それ自身で高純度ガスとして用いられるが、水素、ヘリウム等のガスで希釈された混合ガスとしても広く用いられている。

[0004] ここで、例えば、水素等で希釈された混合ガスは、その混合ガスを使用する設備の直近で水素と特殊ガスとに分離し、特殊ガスのみをガス使用設備に送ることで安全に利用できることが知られている。

[0005] 一般に、特殊ガスはボンベ（シリンダー）に充填されるが、特殊ガスの種類によっては、希釈されない純ガスよりも希釈混合ガスの方が、特殊ガス自身の充填量が多い場合があることが知られている。

[0006] 希釈混合ガスが充填された使用済みのシリンダーを返却する場合には、残存ガスとしてシリンダー内に多少のガスを残したまま返却されることが一般的である。この残存ガスを希釈するガスと特殊ガスとに分離して回収することで、高価な特殊ガスを再利用することができるし、残存ガスの処理費用も低減することができる。

[0007] 一方分離回収しない場合は、シリンダーに残ったまま返却された残存ガス

は、全て適切な除害処理を行なった後、大気に放出されている。

残存ガスの処理としては、例えば、国内で生産していないキセノン、クリプトン等のガスは希釈して大気放出されている。モノシラン、モノゲルマン、アルシン、ホスフィン、セレン化水素に代表されるような毒性、可燃性のあるガスも適切な除害処理を行い、希釈して大気放出されている。

[0008] ここで、昨今の環境問題の関心の高まりから希少な特殊ガスはリサイクルし、毒性、可燃性の強い特殊ガスは安全に除害処理することが企業の社会的責任として求められている。

[0009] 例えば、日本国内で生産していないような希少なガスであるキセノン、クリプトンといったこれらの準純ガスの場合には、比較的簡単にその残ガスを回収することができる。ヘリウム等で希釈混合されているガスの場合には、希釈ガスと特殊ガスとに分離処理する手間を考えると、回収が行われていないのが現状である。

[0010] モノシラン、モノゲルマンなどの水素化物系のガスの場合も同様な問題がある。また、分離回収をせずに、安全かつ適切に除害処理を行う場合においても、特に水素で希釈混合されたガスの場合には、これらのガスを燃焼除害装置、乾式除害装置等で除害処理を行うと、水素の影響により燃焼熱、反応熱が多く発生し、除害装置の負担になるだけでなく、安全性に不安、コストもかかるといった問題もあった。

[0011] シリンダーに残ったまま返却された残存ガスの分離回収しない処理としては、残存ガス放出及び真空引きの作業に要する人手を多幅に減らすために自動化した設備（特許文献 1 1 参照）、常温で液化であるガスの残存ガスを放出処理する設備（特許文献 1 2, 1 3 参照）などが挙げられる。

[0012] また、ガス使用設備にて使用したガスを回収処理する方法としては、この使用したガスを一旦ガスバックなどに貯めて、それを回収処理設備のある場所に輸送し、そこで回収処理する設備及び方法（特許文献 1 4 参照）、もしくはガス使用設備の直近にガス回収処理設備を設置し、そこで使用したガスを回収処理する設備及び方法（特許文献 1 4 ～ 1 7 参照）などが挙げられる。

- 。
- [0013] さらに、分離膜を用いた混合ガスを分離する方法としては、ポリイミド膜、ポリアラミド膜、ポリスルホン膜などを用いて水素化物系ガスと水素、ヘリウムなどとに分離する方法（特許文献 18～20 参照）などが挙げられる。
- 。
- [0014] 現在、膜分離技術は、優れた省エネ効果のある分離技術として、とりわけ水処理の分野において注目を浴びている。
- [0015] この膜分離技術は、基本的な動力が昇圧を行うための圧縮機程度であり、ガスの分離においてもその省エネ性は P S A や精留と比較しても期待できるものである。さらに、膜分離技術は、膜の透過側を真空に引くことで分離操作を行うことができるため、十分な供給圧力を得難い低蒸気圧ガスにも対応できるし、自然発火性ガスや自己分解性ガスに対しても安全に分離操作が可能であるという利点、金属の触媒作用により分解しやすいガス、金属と反応しやすいガスでも対応が可能であるという利点、駆動機器が少なくトラブルフリーでメンテナンスが不要であるという利点、高濃度の不純物の分離も再生などの運転を追加する必要がないという利点等を有している。
- [0016] 分離膜（一部、水処理の運転方法も含まれる）の運転方法としては、膜の高圧側の圧力や流量、あるいは膜の低圧側の圧力や流量を計測し、調整することで、目的ガスの流量や濃度、回収率を制御する運転方法が開示されている（特許文献 1～3 を参照）。
- [0017] また、分離膜を複数段直列に連結し、かつ上述した制御を加えて目的ガスの流量や濃度、回収率を制御する運転方法が開示されている（特許文献 4～7 を参照）。
- [0018] さらに、分離膜を複数段並列に連結し、分離膜への供給流量や供給圧力、膜の数を制御することで、目的ガスの流量や濃度、回収率を制御する運転方法が開示されている（特許文献 8、9 を参照）。
- [0019] 更にまた、分離膜を複数段並列に連結し、一方の分離膜を使用中に、それ以外の分離膜を洗浄再生し、これを繰り返し切り替えることで長期間安定に

運用する運転方法（特許文献10を参照）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0020] 特許文献1：特許第3951569号公報
特許文献2：特開2008-104949号公報
特許文献3：特開2009-61418号公報
特許文献4：特開2008-238099号公報
特許文献5：特許第4005733号公報
特許文献6：特開2002-166121号公報
特許文献7：特開平6-205924号公報
特許文献8：特開2002-37612号公報
特許文献9：特許3598912号公報
特許文献10：特開2002-28456号公報
特許文献11：特許第3188502号公報
特許文献12：特開平6-201097号公報
特許文献13：特開2007-24300号公報
特許文献14：特許3925365号公報
特許文献15：特開2001-353420号公報
特許文献16：特許4112659号公報
特許文献17：特開2000-325732号公報
特許文献18：特開平7-171330号公報
特許文献19：特開2002-308608号公報
特許文献20：特許2615265号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0021] しかしながら、上述した先行技術には、特にシリンダーガスに残ったまま返却された混合ガスの残存ガスを回収する方法については何ら開示されてい

なかった。

また、開示された上記技術では、特に目的ガスの濃度をより高濃度化させるためには、分離膜モジュールを複数段直列に連結することが必要となり、多くの分離膜を必要とするという課題があった。また、ガスの処理量を向上させるためには、さらに多くの分離膜を必要とするという課題があった。

[0022] 本発明では、シリンダーに残存する混合ガスを効率良く分離回収することで、より適切な除害処理やリサイクルを行うことが可能な残存ガスの回収方法を提供することを目的とする。特に、水素化物ガスが水素やヘリウム等で希釈混合された混合ガスの分離回収を安全かつ簡便に行うことを目的とする。

さらに、本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、膜面積が小さくても、あるいは分離膜モジュール数が少なくても、高い分離能力及び処理量を持ってガス分離を行うことが可能な気体分離装置の運転方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0023] 上記課題を解決するために、第1の発明は、気体分離膜を備える分離膜モジュールを2以上用いて、分子径が小さなガス成分を、それ以外の分子径の大きなガス成分が含まれる混合ガスから分離する気体分離装置の運転方法であって、

2以上の前記分離膜モジュールを並列に接続し、

1つの分離膜モジュールを、

前記気体分離膜が収納された密閉容器の、前記気体分離膜の未透過側の空間と連通するように設けられた未透過ガス排出口を閉止し、前記気体分離膜の透過側の空間と連通するように設けられた透過ガス排出口を開放した状態で、ガス供給口を開放して前記密閉容器内に分子径が小さなガス成分と分子径が大きなガス成分とが含まれる混合ガスを供給し、充圧する第1の過程と、

前記混合ガスの供給開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内

が所定の圧力に到達したときに、前記ガス供給口を閉止して前記混合ガスの供給を停止し、前記状態を保持する第 2 の過程と、

前記保持状態の開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を開放して前記未透過ガス排出口から前記分子径の大きなガス成分を含む混合ガスを回収する第 3 の過程と、

前記回収開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を閉止する第 4 の過程と、からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転し、

他の分離膜モジュールを、1つの前記分離膜モジュールの前記運転サイクルに対して所定の間隔ずつずらした運転サイクルでそれぞれ運転することを特徴とする気体分離装置の運転方法である。

[0024] 第 2 の発明は、前記気体分離膜が、シリカ膜、ゼオライト膜、炭素膜のいずれかであることを特徴とすることを特徴とする前記第 1 の発明の気体分離装置の運転方法である。

[0025] 第 3 の発明は、前記第 3 の過程において、前記密閉容器内の未透過側の圧力の低下が停止したときに、分子径が小さなガス成分の分離が完了したと判断することを特徴とする前記第 1 又は第 2 の発明の気体分離装置の運転方法である。

[0026] 第 4 の発明は、並列に接続された 2 以上の前記分離膜モジュールの前段に分離膜モジュールを直列に接続し、

前段に設けられた前記分離膜モジュールに前記混合ガスを連続的に供給して、前記混合ガスから分子径が小さなガス成分を粗分離処理することを特徴とする第 1 乃至 3 の発明のいずれかの気体分離装置の運転方法である。

[0027] 第 5 の発明は、分離膜モジュールを並列に接続する個数が、前記運転サイクルの所要時間を前記第 1 の過程の所要時間で除した値以上で、かつ、整数で表されることを特徴とする第 1 乃至 3 の発明のいずれかの気体分離装置の運転方法である。

[0028] 第6の発明は、シリンダーに残存する混合ガスを、分子ふるい作用を有する気体分離膜を備える分離膜モジュールに連続的に供給し、前記混合ガスを分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分とに分離した後、前記分子径の小さなガス成分と前記分子径が大きなガス成分とをそれぞれ回収することを特徴とする残存ガスの回収方法である。

[0029] 第7の発明は、シリンダーに残存する混合ガスを、分子ふるい作用を有する気体分離膜を備える分離膜モジュールに供給し、前記混合ガスを分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分とに分離した後、前記分子径の小さなガス成分と前記分子径が大きなガス成分とをそれぞれ回収する残存ガスの回収方法であって、

前記分離膜モジュールが、

前記気体分離膜が収納された密閉容器の、前記気体分離膜の未透過側の空間と連通するように設けられた未透過ガス排出口を閉止し、前記気体分離膜の透過側の空間と連通するように設けられた透過ガス排出口を開放した状態で、ガス供給口を開放して前記密閉容器内に分子径が小さなガス成分と分子径が大きなガス成分とが含まれる混合ガスを供給し、充圧する第1の過程と、

前記混合ガスの供給開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記ガス供給口を閉止して前記混合ガスの供給を停止し、前記状態を保持する第2の過程と、

前記保持状態の開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を開放して前記未透過ガス排出口から前記分子径の大きなガス成分を含む混合ガスを回収する第3の過程と、

前記回収開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を閉止する第4の過程と、からなる運転サイクルを連続的に繰り返すことを特徴とする残存ガスの回収方法である。

[0030] 第 8 の発明は、シリンダーに残存する混合ガスを、分子ふるい作用を有する気体分離膜を備える分離膜モジュールに供給し、前記混合ガスを分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分とに分離した後、前記分子径の小さなガス成分と前記分子径が大きなガス成分とをそれぞれ回収する残存ガスの回収方法であって、

2 以上の前記分離膜モジュールを並列に接続し、

1 つの分離膜モジュールを、

前記気体分離膜が収納された密閉容器の、前記気体分離膜の未透過側の空間と連通するように設けられた未透過ガス排出口を閉止し、前記気体分離膜の透過側の空間と連通するように設けられた透過ガス排出口を開放した状態で、ガス供給口を開放して前記密閉容器内に分子径が小さなガス成分と分子径が大きなガス成分とが含まれる混合ガスを供給し、充圧する第 1 の過程と、

前記混合ガスの供給開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記ガス供給口を閉止して前記混合ガスの供給を停止し、前記状態を保持する第 2 の過程と、

前記保持状態の開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を開放して前記未透過ガス排出口から前記分子径の大きなガス成分を含む混合ガスを回収する第 3 の過程と、

前記回収開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を閉止する第 4 の過程と、からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転し、

他の分離膜モジュールを、1 つの前記分離膜モジュールの前記運転サイクルに対して所定の間隔ずつずらした運転サイクルでそれぞれ運転することを特徴とする残存ガスの回収方法である。

[0031] 第 9 の発明は、前記気体分離膜が、シリカ膜、ゼオライト膜、炭素膜のいずれかであることを特徴とする第 6 乃至 8 の発明のいずれかの残存ガスの回

収方法である。

[0032] 第10の発明は、前記分子径の小さなガス成分が、水素、ヘリウム、いずれか一つ又は2以上の混合物であることを特徴とする第6乃至9の発明のいずれかの残存ガスの回収方法である。

[0033] 第11の発明は、前記分子径の大きなガス成分が、アルシン、ホスフィン、セレン化水素、モノシラン、モノゲルマンからなる水素化物系ガス及びキセノン、クリプトンからなる希ガスのうち、いずれか一つ又は2以上の混合物であることを特徴とする第6乃至10の発明のいずれかの残存ガスの回収方法である。

発明の効果

[0034] 本発明の気体分離装置の運転方法によれば、分子径の大きなガス成分と分子径の小さなガス成分とを分離する際、少ない分離膜モジュール数で高いガス分離性能及び処理能力を持ってガス分離を行うことができる。また、必要な数の気体分離膜を並列に接続して所定の間隔ずつずらして運転するため、系全体としては連続的な分離操作を行うことが可能となる。

本発明の残存ガスの回収方法によれば、返却されたシリンダーに残存する混合ガスを、効率良く分離回収することができる。これにより、適切な除害処理やリサイクルを簡便に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の気体分離装置の運転方法に用いる気体分離装置の一例を示す系統図である。

[図2A]本発明の気体分離装置の運転方法における回分操作のタイミングチャートの一例（モジュール：2コ並列、操作：回分の場合）を示す図である。

[図2B]本発明の気体分離装置の運転方法における回分操作のタイミングチャートの一例（モジュール：2コ並列、操作：回分の場合）を示す図である。

[図3]本発明の気体分離装置の運転方法に用いる気体分離装置の他の例を示す系統図である。

[図4A]気体分離装置の運転方法における連続操作のタイミングチャートの一

例（モジュール：２コ直列、操作：連続の場合）を示す図である。

[図4B] 気体分離装置の運転方法における連続操作のタイミングチャートの一例（モジュール：２コ直列、操作：連続の場合）を示す図である。

[図5A] 気体分離装置の運転方法における連続操作のタイミングチャートの一例（モジュール：２コ並列、操作：連続の場合）を示す図である。

[図5B] 気体分離装置の運転方法における連続操作のタイミングチャートの一例（モジュール：２コ並列、操作：連続の場合）を示す図である。

[図6] 本発明の第２の実施形態である残存ガスの回収方法に用いる回収装置の一例を示す系統図である。

[図7] 本発明の第２の実施形態の回収装置に用いる分離膜モジュールの拡大断面図である。

[図8] 本発明の第３の実施形態である残存ガスの回収方法に用いる回収装置の一例を示す系統図である。

[図9] 本発明の第３の実施形態の回収装置に用いる分離膜モジュールの拡大断面図である。

[図10] 本発明の第４の実施形態である残存ガスの回収方法に用いる回収装置の一例を示す系統図である。

[図11] 本発明の実施例Ｂ１において、残ガス圧力（≡背圧）と各流量挙動および各ガス中のモノシラン（ SiH_4 ）濃度の関係を示す図である。

[図12] 本発明の実施例Ｂ２において、残ガス圧力（≡充填圧）が 0.2 MPa 時の回分操作におけるタイミングチャートの一例を示す図である。

[図13] 本発明の実施例Ｂ２において、残ガス圧力（≡充填圧）が 0.05 MPa 時の回分操作におけるタイミングチャートの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0036] <第１の実施形態>

以下、本発明を実施する形態の一例について、図面を参照しながら詳細に説明する。

本発明の気体分離装置の運転方法に用いられる気体分離装置の一例を、図

1 及び図 2 に示す。なお、この気体分離装置の例では、分離膜モジュールの一例として炭素膜モジュールが用いられている。また、この炭素膜モジュールでは、気体分離膜として炭素膜が用いられている。

[0037] 図 1 において、符号 10 は気体分離装置を、符号 1 (1A, 1B) は炭素膜モジュールを示す。この気体分離装置 10 は、2 つの炭素膜モジュール 1A、1B が経路 L1 ~ L4 によって並列に接続されて概略構成されている。

また、この炭素膜モジュール 1 (1A, 1B) は、密閉容器 6 とこの密閉容器 6 内に設けられた炭素膜ユニット 2 とから概ね構成されている。

[0038] 密閉容器 6 は、中空円筒状であって、内部の空間に炭素膜ユニット 2 が収納されている。また、密閉容器 6 の長手方向の一方の端部にはガス供給口 3 が設けられ、他方の端部には未透過ガス排出口 5 が設けられている。さらに、密閉容器 6 の周面には、透過ガス排出口 4 と掃引ガス供給口 8 とが設けられている。

[0039] 炭素膜ユニット 2 は、気体分離膜である多数本の中空糸状炭素膜 2a …と、これら中空糸状炭素膜 2a …の両端部をそれぞれ束ねて固定する一対の樹脂壁 7 とから構成されている。樹脂壁 7 は、接着剤などを使用して密閉容器 6 の内壁に密封固着されている。また、一対の樹脂壁 7 には、中空糸状炭素膜 2a …の開口部がそれぞれ形成されている。

[0040] 密閉容器 6 内は、一対の樹脂壁 7 によって第 1 の空間 11、第 2 の空間 12、第 3 の空間 13 の 3 つの空間に分割されている。第 1 の空間 11 は、ガス供給口 3 が設けられた密閉容器 6 の一方の端部と樹脂壁 7 との間の空間であり、第 2 の空間 12 は密閉容器 6 の周面と一対の樹脂壁 7 との間の空間であり、第 3 の空間 13 は未透過ガス排出口 5 が設けられた他方の端部と樹脂壁 7 との間の空間である。

また、第 1 の空間 11 には圧力計 14a が、第 2 の空間 12 には圧力計 14b が、第 3 の空間 13 には圧力計 14c がそれぞれ設けられており、内部の圧力を計測可能とされている。

[0041] ガス供給口 3 は、密閉容器 6 内の第 1 の空間 11 と連通するように設けら

れている。また、ガス供給口 3 には、開閉バルブ 3 a が設けられている。そして、開閉バルブ 3 a を開放することにより、混合ガス供給経路 L 1 (L 1 A, L 1 B) からガス供給口 3 を介して第 1 の空間 1 1 内に混合ガスを供給可能とされている。

[0042] 未透過ガス排出口 5 は、密閉容器 6 内の第 3 の空間 1 3 と連通するように設けられている。また、未透過ガス排出口 5 には、開閉バルブ 5 a が設けられている。そして、開閉バルブ 5 a を開放することにより、未透過ガス排出口 5 を介して第 3 の空間 1 3 から未透過ガス排出経路 L 2 (L 2 A, L 2 B) に未透過ガスを排出可能とされている。

[0043] 透過ガス排出口 4 及び掃引ガス供給口 8 は、密閉容器 6 内の第 2 の空間 1 2 と連通するように設けられている。また、透過ガス排出口 4 には開閉バルブ 4 a が、掃引ガス供給口 8 には開閉バルブ 8 a がそれぞれ設けられている。そして、開閉バルブ 4 a を開放することにより、透過ガス排出口 4 を介して第 2 の空間 1 2 から透過ガス排出経路 L 4 (L 4 A, L 4 B) に透過ガスを排出可能とされている。一方、開閉バルブ 8 a を開放することにより、掃引ガス供給経路 L 3 (L 3 A, L 3 B) から掃引ガス供給口 8 を介して第 2 の空間 1 2 に掃引ガスを供給可能とされている。

[0044] 中空系状炭素膜 2 a …の一端は、一方の樹脂壁 7 に固定されるとともに開口し、他端は他方の樹脂壁 7 に固定されるとともに開口している。これにより、中空系状炭素膜 2 a …が一方の樹脂壁 7 で固定される部分において、中空系状炭素膜 2 a …の一方の開口部は、第 1 の空間 1 1 と通じており、他方の開口部は第 3 の空間 1 3 と通じている。これにより、第 1 の空間 1 1 と第 3 の空間 1 3 とは、中空系状炭素膜 2 a …の内部空間を介して連通される。これに対して、第 1 の空間 1 1 と第 2 の空間 1 2 とは炭素膜ユニット 2 を介して連通される。

[0045] 中空系状炭素膜 2 a …は、有機高分子膜を形成した後、焼結することで作製される。例えば、有機高分子であるポリイミドを任意の溶媒に溶かし製膜原液を作製し、また、この製膜原液の溶媒とは混合するがポリイミドに対し

ては非溶解性の溶媒を用意する。ついで、二重管構造の中空糸紡糸ノズルの周縁部環状口から前記製膜原液を、同紡糸ノズルの中央部円状口から前記溶媒を、それぞれ同時に凝固液中に押し出し、中空糸状に成形し、有機高分子膜を製造する。次に、得られた有機高分子膜を不融化処理後に炭化させて炭素膜とする。

[0046] 本発明の気体分離膜の一例である炭素膜は、炭素膜のみで使用されること以外に、多孔質支持体に塗布されたもの、炭素膜以外の気体分離膜に塗布されたものなど、最適な形態を選んで使用される。多孔質支持体には、セラミック系のアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、ゼオライト、金属系のフィルタなどがあげられる。支持体に塗布することは、機械的強度の向上、炭素膜製造の簡素化などの効果がある。

[0047] 特に本発明では、通常は定常状態で分離操作を行う気体分離膜を、後述するPSAのように圧カスイングさせて使用する。そのため、気体分離膜としては、圧カスイングに対して良好な安定性を持つ、すなわち機械強度が従来よりも優れていることが求められる。したがって、本発明では、一般的な高分子膜の気体分離膜よりは、シリカ膜、ゼオライト膜、炭素膜のような無機膜の気体分離膜を用いることが好ましい。

[0048] なお、炭素膜の原料となる有機高分子には、ポリイミド（芳香族ポリイミド）、ポリフェニレンオキサイド（PPO）、ポリアミド（芳香族ポリアミド）、ポリプロピレン、ポリフルフリルアルコール、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、フェノール樹脂、セルロース、リグニン、ポリエーテルイミド、酢酸セルロースなどがあげられる。

[0049] 以上の炭素膜の原料のうち、ポリイミド（芳香族ポリイミド）、酢酸セルロース、ポリフェニレンオキサイド（PPO）については、中空糸状である炭素膜の成形が容易である。特に高い分離性能を有するのは、ポリイミド（芳香族ポリイミド）、ポリフェニレンオキサイド（PPO）である。さらには、ポリフェニレンオキサイド（PPO）はポリイミド（芳香族ポリイミド）に比べ安価である。

[0050] 次に、図 1 に示す気体分離装置 10 の運転方法について説明する。

本発明の気体分離装置 10 の運転方法は、2 以上の気体分離膜を備える分離膜モジュールを並列に接続し、分子径が小さなガス成分を、それ以外の分子径の大きなガス成分が含まれる混合ガスから分離する方法である。本例では、分離膜モジュールを、分子ふるい作用を有する炭素膜を用いた炭素膜モジュールとし、分離対象となる混合ガスを希釈ガスと水素化物系ガスとの混合ガスとした場合について説明する。ここで、分子ふるい作用とは、ガスの分子径と分離膜の細孔径の大きさにより、分子径の小さいガスと分子径の大きいガスとが分離される作用である。

[0051] 分離濃縮の対象となる混合ガスは、分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分との 2 種以上の混合物である。これらガス成分の間に分子径の差があればどんなガス成分の組み合わせでも良い。これらの分子径の差が大きければ大きいほど分離操作にかかる処理時間を短くすることができる。

[0052] 混合ガス中の希釈ガスは、分子径の小さなガス成分であることが多く、例えば、水素、ヘリウムのような分子径が 3 Å 以下のようなガス成分を用いることが好ましい。これに対して、混合ガス中の水素化物系ガスは、分子径の大きなガス成分であることが多く、例えば、アルシン、ホスフィン、セレン化水素、モノシラン、モノゲルマンのような分子径が 3 Å よりも大きい、好ましくは 4 Å 以上、さらに好ましくは 5 Å 以上のガス成分である。

[0053] 混合ガスとしては、2 成分系に限られず、複数のガス成分を混合したものでもよいが、各ガス成分を分離膜の透過側、未透過側どちらかに十分に分離するためには、分子径の大きなガス成分群と分子径の小さなガス成分群とに大きく分類されることが好ましい。そして、炭素膜の細孔径が分子径の大きなガス成分群の分子径と分子径の小さなガス成分群の分子径との間にあればよい。なお、炭素膜の細孔径は、炭化時の焼成温度を変えることで調整することができる。

[0054] 本発明の気体分離装置 10 の運転方法では、先ず、並列に接続された炭素膜モジュールのいずれか 1 つ、例えば炭素膜モジュール 1 A について、以下の

第 1 ～ 第 4 の過程からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転する。

[0055] (第 1 の過程)

先ず、第 1 の過程である供給過程では、炭素膜ユニット 2 が収納された密閉容器 6 の、第 3 の空間 1 3 (気体分離膜の未透過側の空間) と連通するように設けられた未透過ガス排出口 5 の開閉バルブ 5 a を閉止し、第 2 の空間 1 2 (気体分離膜の透過側の空間) と連通するように設けられた透過ガス排出口 4 の開閉バルブ 4 a を開放した状態で、ガス供給口 3 の開閉バルブ 3 a を開放して混合ガス供給経路 L 1 A から密閉容器 6 内に混合ガスを供給して充圧する。

[0056] 図 2 A に示すように、第 1 の過程では、ガス供給口 3 から密閉容器 6 内へ混合ガスが一定の流量で供給される。ここで、密閉容器 6 の未透過側である未透過ガス排出口 5 が閉止されているため、一定流量で混合ガスを供給すると第 1 の空間 1 1 の圧力 (供給圧力) が上昇する。これに連れて、密閉容器 6 内の炭素膜ユニット 2 の未透過側である第 3 の空間 1 3 内の圧力 (未透過圧力) も上昇する。

これに対して、密閉容器 6 の透過側である透過ガス排出口 4 は開放されているため、第 2 の空間 1 2 の圧力 (透過圧力) は変化しない。また、混合ガス中の希釈ガスが炭素膜ユニット 2 を透過して第 2 の空間 1 2 に移動し、透過ガス排出口 4 から透過ガス排出経路 L 4 A へと排出されるため、透過流量は一時的に増加した後一定となる。

なお、上記供給圧力は圧力計 1 4 a で、未透過圧力は圧力計 1 4 c で、透過圧力は圧力計 1 4 b で、それぞれ計測する。

[0057] なお、第 1 の過程の所要時間 (T_1) は、特に限定されるものではなく、密閉容器 6 の体積 (V)、炭素膜ユニット 2 の性能 (P 、 S)、混合ガスの供給流量 (F) 及び充填圧 (A) 等の各条件に応じて適宜選択することができる。

[0058] 密閉容器の 6 の体積 (V) が大きくなると、密閉容器 6 に供給する混合ガス量が増え、かつ、混合ガスの供給流量が変わらなければ、第 1 の過程の所

要時間が長くなる。また、供給する混合ガス量が増えるため、分離後の回収量が増加する。

- [0059] 充填圧（A）を高くすると、密閉容器6に供給する混合ガス量が増え、かつ、混合ガスの供給流量が変わらなければ、第1の過程の所要時間は長くなる。また、供給する混合ガス量が増えるため、分離後の回収量が増加する。但し、充填圧が高すぎると炭素膜ユニット2に破損等のダメージを与える恐れがあるため、1 MP a G以下であることが好ましい。さらに、本発明の分離対象物である水素化物ガスの場合には、あまり圧力を上げないことが安全面に関して好ましいため、0. 5 MP a G以下とすることがより好ましく、0. 2 MP a G以下とすることがさらに好ましい。

充填圧の下限は、透過側が大気圧の場合には、0. 0 5 MP a G以上とすることが好ましく、0. 1 MP a G以上とすることがさらに好ましい。

透過側を真空にする場合には、充填圧は0～0. 0 5 MP a Gの範囲であることが好ましい。

- [0060] 炭素膜ユニット2の性能（透過成分の透過速度）（P）は、炭素膜2 aを透過する成分の透過速度を表す。例えば透過成分が水素の場合には、水素の透過速度が大きければ所要時間が長くなる。これは、充圧と同時に水素が抜けていくため、未透過成分であるモノシランで充圧しなければならないからである。

- [0061] 炭素膜ユニット2の性能（分離性能）（S）は、炭素膜2 aを透過する成分と透過しない成分（残留成分）とに分離する性能を表す。例えば透過成分が水素、残留成分がモノシランの場合には、水素とモノシランとに対する分離性能が優れていれば所要時間は短くなる。これは、モノシランが炭素膜2 aを透過せずに残留するため、すなわちモノシランの透過速度が小さいことになるため、それだけ早く充圧されることによる。

- [0062] 混合ガスの供給流量（F）が大きければ所要時間は短くなるが、炭素膜ユニット2に破損等のダメージを与える恐れがあるため、線速度：1 0 cm／s e c以下で供給することが好ましく、線速度：1 cm／s e c以下とする

ことがより好ましい。但し、炭素膜 2 a に対してガス流れが直接当たらないように抵抗板や拡散板などを導入した場合には、この限りではない。

[0063] 以上説明した各条件から第 1 の過程の所要時間 (T_1) は下記式 (1) のように関係づけられる。

$$T_1 \propto (V \times A \times P) / (S \times F) \quad \cdots (1)$$

[0064] 例えば、後述する実施例に示した膜面積 1114 cm^2 (膜性能: 水素の透過速度 $= 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 、(水素/モノシランの分離係数) ≈ 5000) の炭素膜ユニットが十分に密に備わった密閉容器の場合であれば、モノシラン 10%、水素 90% の混合ガスを流量 150 sccm で供給した場合には、約 7 分間で充填圧が 0.2 MPaG に達することとなる。

[0065] (第 2 の過程)

次に、第 2 の過程である分離過程では、混合ガスの供給開始から所定時間 T_1 が経過したとき又は密閉容器 6 内の圧力 (供給圧力あるいは未透過圧力) が所定の圧力 (充填圧 A) に到達したときに、ガス供給口 3 の開閉バルブ 3 a を閉止して混合ガスの供給を停止し、この状態を保持する。

これにより、炭素膜ユニット 2 の未透過側 (第 1 及び第 3 の空間 11, 13) に供給された混合ガスから、分子径の小さなガス成分である希釈ガスのみを選択的・優先的に炭素膜の低圧側 (第 2 の空間 12) に透過させるとともに、分子径の大きなガス成分である水素化物系ガスを未透過側に残留させることが可能となる。

[0066] 図 2 A に示すように、第 2 の過程では、ガス供給口 3 から密閉容器 6 内への混合ガスの供給が停止されるため、供給流量は 0 となる。このとき、密閉容器 6 の未透過側であるガス供給口 3 及び未透過ガス排出口 5 の開閉バルブ 3 a, 5 a を閉止しているが、透過ガス排出口 4 は開放されており、混合ガス中の希釈ガスが炭素膜ユニット 2 を透過して透過ガス排出口 4 から透過ガス排出経路 L 4 A へと排出されるため、供給圧力及び未透過圧力が徐々に低下する。

一方、密閉容器 6 の透過側である透過ガス排出口 4 は開放されており、第 2 の空間 12 の圧力（透過圧力）には変化がない。しかしながら、透過ガス排出口 4 から透過ガス排出経路 L4A へと排出される希釈ガスの透過流量は徐々に低下する。

[0067] なお、第 2 の過程の所要時間（ T_2 ）は、特に限定されるものではなく、密閉容器 6 の体積（ V ）、充填圧（ A ）、分離終了の所定の圧力（排出圧ともいう、 B ）、炭素膜ユニット 2 の性能（ P 、 S ）及び供給ガスの組成（ Z ）に応じて適宜選択することができる。

[0068] ここで、密閉容器の 6 の体積（ V ）、充填圧（ A ）、炭素膜ユニット 2 の性能（分離性能）（ S ）については、第 1 の過程で説明した通りである。

炭素膜ユニット 2 の性能（透過成分の透過速度）（ P ）は、例えば透過成分が水素の場合には、透過速度が大きければ所要時間が短くなる。これは、水素が早く抜けていくためである。

[0069] 排出圧（ B ）が高ければ第 2 の過程の所要時間が短くなる。但し、理想的な排出圧に比べて高い圧力であると十分に分離されず、回収ガスの純度が高純度なもの又は高濃度に濃縮されたものにはならない。

[0070] 供給ガスの組成（ Z ）はガス組成を表す指標で、透過ガス成分量／残留ガス成分量である。

[0071] 以上説明した各条件から第 2 の過程の所要時間（ T_2 ）は下記式（2）のように関係付けられる。

$$T_2 \propto (V \times A) / (B \times P \times S) \quad \dots (2)$$

[0072] さらに、排出圧（ B ）は、下記式（3）のように関係付けられる。

$$\text{排出圧} (B) = 1 / (F \times Z) \quad \dots (3)$$

[0073] ここで、混合ガスの供給流量（ F ）が大きければ、式（3）より排出圧（ B ）が小さくなる。これは、混合ガスの供給流量（ F ）が大きければ、より早く充填圧に達するため第 1 の過程で分離される割合が小さくなり、第 2 の過程でほとんどが分離されることを意味する。

一方、混合ガスの供給流量（ F ）が小さければ、排出圧（ B ）が大きくな

る。これは、混合ガスの供給流量（F）が小さいことで、第1の過程で十分に分離されるとともに、残留ガス成分でほぼ充填圧に達するので、充填圧（A）と排出圧（B）との差が小さくなることを意味する。

[0074] 供給ガスの組成（Z）が大きい場合には、透過ガス成分の分圧が小さいため、排出圧（B）が小さくなる。

[0075] 例えば、後述する実施例に示した膜面積 1114 cm^2 （膜性能：水素の透過速度 $= 5 \times 10^{-5}\text{ cm}^3\text{ (STP)} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 、（水素／モノシランの分離係数） ≈ 5000 ）の炭素膜ユニットが十分に密に備わった密閉容器に、充填圧 0.2 MPaG でモノシラン 10% 、水素 90% の混合ガスが充圧された場合には、約5分間で排出圧 0.12 MPaG に達することとなる。

[0076] （第3の過程）

次に、第3の過程である排出過程では、保持状態の開始から所定時間（ T_2 ）が経過したとき又は密閉容器6内（すなわち未透過側である第1の空間11及び第3の空間13）が所定の圧力に到達したときに、未透過ガス排出口5の開閉バルブ5aを開放して前記未透過ガス排出口5から水素化物系ガスを含む混合ガスを排出して回収する。

これにより、炭素膜モジュール1に供給した混合ガス中の水素化物系ガス濃度よりも濃縮された（高純度化された）水素化物系ガスを含む混合ガスが得られることになる。

[0077] ここで、密閉容器6内（すなわち未透過側である第1の空間11及び第3の空間13）が所定の圧力に到達したときとは、高圧側である供給圧力及び未透過圧力の低下が止まったことを示す。すなわち、高圧側に供給された混合ガスのうち、希釈ガスが全て炭素膜2aを透過して水素化物系ガスが濃縮された混合ガスのみが高圧側に保持されたことを示す。

したがって、第3の過程において、密閉容器6内の未透過側の圧力の低下が停止したときに、希釈ガスのような分子径が小さなガス成分の分離が完了したと判断することができる。

[0078] 図2Aに示すように、第3の過程では、未透過ガス排出口5の開閉バルブ5aの開放と同時に、未透過ガスの流量が上昇する。それと同時に、未透過側の空間である第1及び第3の空間11, 13の供給圧力及び未透過圧力が徐々に低下する。

一方、第2の空間12の圧力（透過圧力）には変化がなく、透過ガス排出口4からの希釈ガスの透過流量の値は非常に小さい。

[0079] なお、第3の過程の所要時間（ T_3 ）は、特に限定されるものではなく、密閉容器6の体積（ V ）、排出圧（ B ）及び排出ガスの流量（排出流量ともいう、 G ）に応じて適宜選択することができる。

ここで、密閉容器6の体積（ V ）については第1の過程で説明した通りである。

排出圧（ B ）が高ければ第3の過程の所要時間が長くなる。これは、残留ガス成分量が増えているためである。

[0080] 排出流量（ G ）が大きければ第3の過程の所要時間が短くなるが炭素膜ユニット2に破損等のダメージを与える恐れがある。線速度：10 cm/sec以下で供給することが好ましく、線速度：1 cm/sec以下とすることがより好ましい。但し、炭素膜2aに対してガス流れが直接当たらないように抵抗板や拡散板などを導入した場合には、この限りではない。

[0081] 以上説明した各条件から、第3の過程の所要時間（ T_3 ）は、下記式（4）のように関係づけられる。

$$T_3 \propto (V \times B) / (G) \quad \dots (4)$$

[0082] 例えば、後述する実施例に示した膜面積1114 cm²（膜性能：水素の透過速度＝ 5×10^{-5} cm³（STP）/cm²/sec/cmHg、（水素／モノシランの分離係数）＝約5000）の炭素膜ユニットが十分に密に備わった密閉容器に、排出圧0.12 MPaGから約100 secで排出する場合には、約2分間で0 MPaGに達することとなる。

[0083] （第4の過程）

次に、水素化物系ガスを含む混合ガスの回収開始から所定時間（ T_3 ）が経

過したとき又は密閉容器 6 内（すなわち未透過側である第 1 の空間 1 1 及び第 3 の空間 1 3）が所定の圧力に到達したときに、未透過ガス排出口 5 の開閉バルブ 5 a を閉止する。これにより、第 1 の過程の開始直前の状態に戻る事となる。

したがって、上記所定の圧力とは、初期状態（第 1 過程の開始直前の状態）の圧力であることを示す。供給側は 0 MP a G であることが好ましく、未透過側は 0 MP a G 又は真空であることが好ましい。

[0084] なお、本発明の気体分離装置の運転方法における運転サイクルの所要時間（ T ）を、上述した各過程の所要時間によって表現すると下記式（5）のように表すことができる。

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \cdots (5)$$

[0085] 本発明の気体分離装置の運転方法では、先ず、並列に接続されたいずれか 1 つの炭素膜モジュール 1 A を、このような第 1 ～第 4 の過程の分離操作（以下、「回分操作」という）からなる運転サイクルを連続的に繰り返す（このような方式を「回分式」という）ことを特徴としている。

このような回分操作により、分子径の大きな水素化物系ガスは、第 1 及び第 2 の過程において炭素膜モジュール 1（分離膜）の高圧側（炭素膜ユニット 2 の未透過側）に濃縮分離され、第 3 の過程で回収される。一方、分子径の小さな水素、ヘリウム等の希釈ガスは、炭素膜モジュール 1（分離膜）の低圧側（炭素膜ユニット 2 の透過側）から第 1 ～第 4 の過程において連続的に回収される。

[0086] 次に、並列に接続されたその他の炭素膜モジュール 1 B を、上記炭素膜モジュール 1 A の運転サイクルに対して所定の間隔だけずらした同一の運転サイクルで運転する。

具体的には、2 つの炭素膜モジュールを並列に接続する場合には、図 2 B に示すように、炭素膜モジュール 1 B の運転サイクルの位相を炭素膜モジュール 1 A に対して $1/2$ 周期ずらすことが好ましい。これにより、気体分離装置 1 0 全体としては連続的な分離操作を行うことが可能となる。

さらに、2つの炭素膜モジュールを並列に接続し、運転サイクルを $1/2$ 周期ずらして運転する場合には、上記式(5)において、 $T_1 = 1/2 T$ 、すなわち、 $T_1 = T_2 + T_3$ の関係とすることが好ましい。

[0087] ところで、従来の気体分離膜を用いたガス分離方法では、例えば、気体分離膜として炭素膜に連続的に分子径の小さな水素90%、分子径の大きなモノシラン10%の混合ガスを連続供給した場合、透過側では水素がほぼ100%となり、未透過側ではモノシランが約60%（水素40%）の分離性能であった。

[0088] これに対して、回分式のガス分離方法を適用した本発明の気体分離装置の運転方法によれば、透過側において水素がほぼ100%、未透過側においてモノシランが約90%以上（水素10%以下）の分離性能で分離操作を行うことができる。

[0089] また、気体分離膜として通常の高分子膜を用いた場合では、分子径が4 Å程度以上であってもある程度の透過が生じてしまう。しかし、本発明に用いる炭素膜の場合であれば分子径が4 Å程度以上ではほとんど透過せず、さらに分子径が大きくなればさらに透過しない。このように、高分子膜よりも炭素膜のほうが、分子ふるい作用の効果が期待できる。

加えて、炭素膜は、他の分子ふるい作用を持つゼオライト膜、シリカ膜と比べても耐薬品性が優れており、腐食性の強い半導体分野に用いられる特殊ガスの分離に適している。

さらに、炭素膜を中空糸状に成形することで、平膜状、螺旋巻状と比べて、膜モジュールコンパクトに設計することができる。

[0090] 次に、本発明を実施する形態の他の例について、図3を用いて詳細に説明する。

図3において、符号20は気体分離装置を示す。この例の気体分離装置20は、並列に接続された2つの炭素膜モジュール1A、1Bの前段に分離膜モジュール1Cが直列に接続されて概略構成されている。

また、この炭素膜モジュール1Cは、流量計9に換えて背圧弁15が設け

られている以外は、炭素膜モジュール 1 A, 1 B と同一の構成となっている。

[0091] 本例の気体分離装置 20 の運転方法では、先ず、前段に設けられた炭素膜モジュール 1 C に混合ガスを連続的に供給して、前記混合ガスから希釈ガス（分子径が小さなガス成分）を粗分離処理する。

[0092] 具体的には、図 3 に示すように、分離膜モジュール 1 C の高压側（未透過側）にあたる未透過ガス排出口 5 に設置された背圧弁（減圧弁）15 の設定値を、混合ガスの供給圧力よりも低い圧力に設定し、開閉バルブ 3 a, 5 a を開放して混合ガスを連続供給する。このとき、低压側（透過側）の掃引ガス供給口 8 の開閉バルブ 8 a は閉止し、出口側である透過ガス排出口 4 の開閉バルブ 4 a は開放しておく。

[0093] これにより、高压側と低压側との間の圧力差に応じて、未透過側に供給された混合ガス中から分子径の小さなガス成分である希釈ガスのみを選択的、優先的に炭素膜ユニット 2 の低压側に透過させ、分子径の大きなガス成分である水素化物系ガスを含む混合ガスを未透過ガス排出口 5 から連続的に排出する。

[0094] このように、本例の気体分離装置の運転方法によれば、前段の炭素膜モジュール 1 C で混合ガスの粗精製を行なった後、後段の並列に接続された 2 つの炭素膜モジュール 1 A, 1 B によって上述した連続的な回分処理を行うため、後段の炭素膜モジュール 1 A, 1 B に水素化物系ガスが濃縮された混合ガスを供給することができる。これにより、後段に配設された炭素膜モジュールの負担を低減（分離時間の短縮、分離能力の向上）が可能となる。

[0095] また、後段の炭素膜モジュール 1 A, 1 B に水素化物系ガスが濃縮された混合ガスを供給することができるため、前段に炭素膜モジュール 1 C を配置しない場合と同じ供給流量とした場合に、炭素膜モジュール 1 A, 1 B の運転サイクルを短縮することができる。これは、供給ガス中の水素化物系ガスの濃度が高まっているため、前段の炭素膜モジュール 1 C を設けない場合と比較して短時間で 0.2 MPa G に達するためである。

[0096] また、第3の過程を開始する際の供給圧力、未透過圧力を高く保持することができる。

これは、供給ガス中の希釈ガスである水素濃度が低いため、第2の過程において高い圧力値でガス分離が完了するためである。このように、未透過側の保持圧力が高いため、未透過ガスを大きい流量で取り出すこともができる。

[0097] なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、上述の実施形態の例では、2つの炭素膜モジュールを並列に接続しているが、特に限定されるものではなく、3つ以上の炭素膜モジュールを並列に接続してもよい。また、2つ以上の炭素膜モジュールを直列に接続して中ユニットを形成し、これを2以上並列に接続した形態としてもよい。

[0098] 同じ性能の炭素膜モジュールを直列に接続した場合は、回分式で分離操作することはなく、連続式で分離操作するのみである。図4A、図4Bは、炭素膜モジュールを2個直列に接続して、連続式で分離操作する場合のタイミングチャートである。

連続式で分離操作するので、供給圧力、未透過圧力、透過圧力については、1段目（図4Aを参照）と2段目（図4Bを参照）との差異はほとんどないが、供給流量、未透過流量、透過流量については、1段目の排出ガスが2段目の供給ガスになるため全体的に少ない値となる。

[0099] 一方、同じ性能の炭素膜モジュールを並列に接続した場合は、回分式で分離操作する以外に、連続式で分離操作することも可能である。図5A、図5Bは、炭素膜モジュールを2個並列に接続して、連続式で分離操作する場合のタイミングチャートである。

連続式で分離操作するので、供給圧力、未透過圧力、供給流量、透過流量、未透過流量、透過圧力いずれについても、並列された一方（図5Aを参照）と並列されたもう一方（図5Bを参照）との差異はない。

[0100] また、複数個の炭素膜モジュールを並列に接続した気体分離膜装置の前段及び／又は後段に、適宜、精製手段を設けてもよい。図3の気体分離装置2

Oでは、粗分離処理するために炭素膜モジュール1Cを前段に設けた。ここで精製手段とは、吸着筒、触媒筒を用いたTSA、PSA、蒸留精製、低温精製、湿式スクラバー等があげられる。特に前段の精製手段としては、並列に接続された複数個の炭素膜モジュールに連続的に混合ガスが供給され、気体分離膜装置の回分式で分離操作すること（処理時間、サイクル工程等の設定）に影響を与えないことが好ましい。

[0101] 前段及び／又は後段に、別途生成手段を設けるメリットは以下の通りである。

（１）気体分離膜装置に影響を与える不純物を除去することで、気体分離膜装置の寿命を上げる。

（２）気体分離膜装置では分離できない不純物を除去することで、気体分離膜装置から回収されるガスの純度をより高めることができる。

（３）気体分離膜装置に入る前に粗精製を行うことで、気体分離膜装置での負担を低減（分離膜時間の短縮、分離能力の向上）が可能となる。

[0102] さらに、上述の実施形態の例では、並列に接続した2つの炭素膜モジュールの運転サイクルを1／2周期ずらしているが、これ以外の値としてもよいし、周期をずらさなくてもよい。

[0103] 複数の炭素膜モジュールを並列に接続して、回分式により連続的な分離操作を行う際には、1サイクルの所要時間（T）を第1の過程の所要時間（ T_1 ）で除した値以上の整数値（N）が必要な炭素膜モジュールの数が必要である。

$$N \geq T / T_1 \quad \cdots (6)$$

[0104] 複数の炭素膜モジュールを並列に接続して、回分式により連続的な分離操作を行う際には、 $T_1 = 1 / 2 T$ にできない場合もある。

この場合、第3の過程の所要時間（ T_3 ）は、未透過ガス排出口から混合ガスを回収する過程に必要な時間に、気体分離膜装置が回分方式により連続的な分離操作を行えるための調整時間を加えることによる。

[0105] 前記調整時間は以下のようにして決定する。

例えば、 $T_1=3$ 、 $T_2=20$ 、 $T_3=5$ 、 $T=28$ の場合、式(6)より $N \geq 9.333 \dots$ であり、炭素膜モジュール数は10となる。

[0106] 1番目の炭素膜モジュールで第1の過程が終了すると、順次、2番目、3番目 $\dots$ の炭素膜モジュールで第1の過程が開始する。最後の10番目の炭素膜モジュールで第1の過程が開始して1分後に、1番目の炭素膜モジュールの1サイクルが終了する。ここで、10番目の炭素膜モジュールはまだ第1の過程の途中なので、1番目の炭素膜モジュールの T_3 に調整時間(待機時間)を2分設けることで、気体分離膜装置が回分方式により連続的な分離操作が行える。

2番目以降の炭素膜モジュールも1番目の炭素膜モジュールと同様に調整時間を加味する。

[0107] 本発明の気体分離装置の運転方法において、上記分離操作を行う温度(操作温度)は特に限定されるものではなく、分離膜の分離性能に応じて適宜設定することが可能である。

ここでいう操作温度は、各炭素膜モジュールの周辺温度を想定しており、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が適切とされる。操作温度を高くすると、透過流量を増大させることができるとともに、回分操作の処理時間を短くすることも可能となる。

[0108] 本発明で用いる回分式によるガス分離方法において、(炭素膜ユニット2の高圧側の)圧力(操作圧力)は特に限定されるものではなく、分離膜の分離性能に応じて適宜設定することが可能である。具体的には、炭素膜モジュール1(1A, 1B)へ供給されるガスの圧力は、支持体を使用すれば1 MPa G以上に設定することが可能であり、通常は0.5 MPa G程度の圧力が保持される。この支持体は中空系状炭素膜2a $\dots$ が圧壊しないようにする部材である。操作圧力を高くすれば透過流量を増大させることができ、回分操作の処理時間を短くすることも可能となる。

[0109] 操作圧力を制御するために、従来の連続式のガス分離方法では、未透過ガス排出口に背圧弁等を設置する。

これに対して、本発明で用いる回分式によるガス分離方法では、操作圧力を制御するために背圧弁を特に設ける必要がない。図 1 に示した例では、未透過ガス排出口 5 の開閉バルブ 5 a を閉じることにより、操作圧力を制御することができる。未透過側に保持された未透過ガスを取り出すとき、未透過ガス排出口 5 の開閉バルブ 5 a を一気（一度に）に開放してしまうと分離膜に大きな損傷を与える可能性がある。このため、未透過ガス排出口 5 に流量計 9 等を設けて、一定流量で未透過ガスを取り出すことが好ましい。

[0110] また、図 1 に示す炭素膜モジュール 1 において、炭素膜ユニット 2 の低压側（透過側）である第 2 の空間 1 2 は、真空に引くことが好ましい。第 2 の空間 1 2 を真空に引くことは、炭素膜ユニット 2 の高压側（未透過側）と炭素膜ユニット 2 の低压側（透過側）との圧力差を大きくする効果もあるが、炭素膜ユニット 2 の高压側（未透過側）と炭素膜ユニット 2 の低压側（透過側）との圧力比を特に大きくすることができる。なお、分離膜による分離性能には、圧力差、圧力比、どちらも大きいことが好ましいが、分離性能に対しては圧力比のほうが影響を与える。

[0111] また、図 1 に示す炭素膜モジュール 1 において、炭素膜ユニット 2 の低压側（透過側）に掃引ガスを流すことも、真空に引くのと同様な効果が得られる。掃引ガス供給口 8 の開閉バルブを開放して、第 2 の空間 1 2 内に掃引ガスを所定の流量で供給する。

なお、掃引ガスは、透過ガスと同じ成分（すなわち、混合ガスの希釈成分）とすることで透過側のガスも効率良く回収することができる。また、掃引ガスとして、透過ガス排出口 4 から回収した透過したガスの一部を利用してよい。

[0112] 本発明で用いる回分式によるガス分離方法において、混合ガスの炭素膜モジュール 1 への供給形態としては、例えば上記のような中空系状の場合には、中空系状の分離膜の中に高压のガスを供給する場合（芯側供給）と、中空系状の分離膜の周りに高压のガスを供給する場合（外側供給）の二通りのパターンが考えられるが、図 1 に示すように芯側供給の方が分離性能を向上さ

せて運転することができるために好ましい。

[0113] 本発明で用いる回分式によるガス分離方法において、１個の炭素膜モジュールあたりのガス処理量を増やすためには膜面積を増やす（中空糸状の分離膜の場合には本数を増やす）、空間第２の空間１２の容積を減らすなどの方法がある。後者の場合、ガスと分離膜とを十分に接触させるために、空間内の構造を工夫したりミキサーを加えたりする必要がある。

[0114] <第２の実施形態>

以下、本発明を適用した第２の実施形態について、図６及び図７を用いて詳細に説明する。

本発明を適用した第２の実施形態である残存ガスの回収方法に用いられる回収装置の一例を図６に示す。なお、この回収装置の例では、分離膜モジュールの一例として炭素膜モジュールが用いられている。また、この炭素膜モジュールでは、気体分離膜として炭素膜が用いられている。

[0115] 図６に示すように、本実施形態の回収装置３１は、分離回収対象となる混合ガスが残存するシリンダー２１と、混合ガスを分離する炭素膜モジュール２２０と、分離されたガス成分を回収する回収設備２４、２５とを備えて概略構成されている。

[0116] 具体的には、シリンダー２１と炭素膜モジュール２２０に設けられた供給口３とは、混合ガス供給経路Ｌ１によって接続されている。この混合ガス供給経路Ｌ１には、減圧弁２２と流量計２３とが配設されている。これにより、シリンダー２１内に残存する混合ガスを、圧力及び流量を制御しながら炭素膜モジュール２２０に供給可能とされている。

[0117] また、炭素膜モジュール２２０に設けられた透過ガス排出口４と回収設備２４とは、透過ガス排出経路（透過ガス回収経路）Ｌ４によって接続されている。これにより、炭素膜モジュール２２０によって分離された透過ガス成分を回収設備２４に回収することができる。

[0118] また、炭素膜モジュール２２０に設けられた未透過ガス排出口５と回収設備２５とは、未透過ガス経路（未透過ガス回収経路）Ｌ２によって接続され

ている。これにより、炭素膜モジュール 220 によって分離された未透過ガス成分を回収設備 25 に回収することができる。

[0119] さらに、炭素膜モジュール 220 に設けられた掃引ガス供給口 8 は、図示略の掃引ガス供給源と接続されている。これにより、炭素膜モジュール内に掃引ガスを供給可能とされている。

[0120] 図 7 に示すように、炭素膜モジュール 220 は、密閉容器 6 とこの密閉容器 6 内に設けられた炭素膜ユニット（気体分離膜）2 とから概ね構成されている。本実施形態の炭素膜モジュールについては、第 1 の実施形態と同一の構成部分については同じ符号を付すると共に説明を省略する。

[0121] 次に、図 6 に示す回収装置 31 を用いた、本実施形態の残存ガスの回収方法について説明する。

本実施形態の残存ガスの回収方法は、シリンダー 21 に残存する混合ガスを、分子ふるい作用を有する分離膜を備える分離膜モジュールに連続的に供給し、混合ガスを分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分とに分離した後、分子径の小さなガス成分と分子径が大きなガス成分とをそれぞれ回収設備 24, 25 に回収する方法である。本実施形態では、分離膜モジュールを、分子ふるい作用を有する炭素膜モジュール 220 とし、分離対象となる混合ガスを希釈ガスと水素化物系ガスとの混合ガスとした場合について説明する。ここで、分子ふるい作用とは、ガスの分子径と分離膜の細孔径の大きさにより、混合ガスが分子径の小さいガスと分子径の大きいガスとに分離される作用である。

[0122] 本実施形態の分離回収の対象とするガスは、モノシラン、モノゲルマン、アルシン、ホスフィン、セレン化水素などの水素化物系ガス、あるいはキセノン、クリプトンなどの希ガスに代表されるような特殊ガスのうち、これらが水素やヘリウム等の希釈ガスによって希釈混合された混合ガスである。

[0123] ここで、水素やヘリウム等の希釈ガスは、比較的分子径の小さなガス成分であり、モノシラン、モノゲルマン等の水素化物系ガスやキセノン、クリプトン等の希ガスは、比較的分子径の大きなガス成分に分類することができる

- 。
- [0124] すなわち、分離回収の対象となる混合ガスは、分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分との2以上の混合物である。これらの間に分子径の差があればどんなガス成分の組み合わせでも良い。これらの分子径の差が大きければ大きいほど分離操作にかかる処理時間を短くすることができる。
- [0125] 混合ガス中の分子径の小さなガス成分としては、分子径が3 Å以下のようなガス成分を用いることが好ましい。これに対して、混合ガス中の分子径の大きなガス成分には、分子径が3 Åよりも大きい、好ましくは4 Å以上、さらに好ましくは5 Å以上のガス成分がよい。
- [0126] 混合ガスは2成分系に限られず、複数のガス成分を混合したものでもよい。各ガス成分を分離膜の透過側、未透過側どちらかに十分に分離するためには、分子径の大きなガス成分群と分子径の小さなガス成分群とに大きく分類されることが好ましい。そして、炭素膜の細孔径が分子径の大きなガス成分群の分子径と分子径の小さなガス成分群の分子径との間にあればよい。なお、炭素膜の細孔径は炭化時の焼成温度を変えることで調整することができる。
- 。
- [0127] また、シリンダー21中に残存する残存ガスは、通常1 MPa以下であることが多い。本実施形態の残存ガスの回収方法では、この残存ガスを炭素膜ユニット2に供給するとともに、炭素膜モジュール220の後段に設置された背圧弁15により適切な分離回収圧力に保持し、炭素膜モジュール220の未透過側と透過側との圧力差をガス成分の分子が移動する駆動源として利用することで分子ふるい作用がなされて、混合ガスの分離を行う。
- [0128] 次に、図7に示す炭素膜モジュール220を用いたガス分離操作について説明する。

具体的には、図7に示すように、先ず、炭素膜の高圧側（未透過側）にあたる未透過ガス排出口5に設けられた開閉バルブ5aを開放し、背圧弁15を調整圧力に設定する。そして、混合ガス供給口3の開閉バルブ3aを開放して、低圧状態から所定の圧力に達するまで混合ガスを炭素膜モジュール2

20内に供給・充圧する。この際、炭素膜モジュール220の低圧側（透過側）の掃引ガス供給口8の開閉バルブは閉止し、透過ガス排出口4の開放バルブ4aは開放する。これにより、未透過側（第1の空間11）に供給された混合ガスから分子径の小さなガス成分のみを選択・優先的に炭素膜モジュール220の低圧側（第2の空間12）に透過させて透過ガス排出口4より排出することができる。一方、分子径の大きなガス成分を多く含む混合ガスは、未透過ガス排出口5から排出することができる。

[0129] ここで、シリンダー21から炭素膜モジュール220に混合ガスを供給していくと、シリンダー21の圧力が低下する。この場合には、必要に応じて炭素膜モジュール220の透過側を真空に引く、もしくは掃引ガス供給口8から掃引ガスを供給することによって、供給側（未透過側）の圧力が大気圧近くになっても効率よく分離回収を行うことができる。

[0130] このような炭素膜モジュール220を用いた分離濃縮操作により、分子径の大きなガス成分、例えばモノシラン等の水素化物系ガスやキセノン等の希ガスは分離膜の未透過側に濃縮分離される。一方、分子径の小さなガス成分、例えば水素やヘリウム等の希釈ガス成分は分離膜の透過側から連続的に回収される。

[0131] 濃縮分離されたモノシランやキセノン等のガス成分は、後段に設置された回収設備25に導入される。そして、ガスの性質に応じて、そのまま容器に回収、冷却して液化回収、圧縮機等を使用したガス回収等によって適切に回収される。

[0132] 一方、透過側の回収設備24に回収される水素やヘリウム等のガス成分についても同様に、適切な回収方法によって回収される。

[0133] なお、回収設備24に回収されたガス、回収設備25に回収されたガスは、それぞれの目的に応じて除害処理やリサイクルが行われる。

[0134] 以上説明したように、本実施形態の残存ガスの回収方法によれば、返却されたシリンダー21に残存する混合ガスを、効率良く分離回収することができる。これにより、適切な除害処理やリサイクルを簡便に行うことができる。

。

[0135] また、本実施形態では、シリンダー 21 から炭素膜モジュール 220 に連続的に残存ガスを供給する構成であるため、非常に簡便な操作によって残存ガスを分離回収することが可能となる。

[0136] <第 3 の実施形態>

次に、本発明を適用した第 3 の実施形態について説明する。本実施形態では、第 2 の実施形態の残存ガスの回収方法とは異なる構成となっている。このため、図 8、図 9 を用いて本実施形態の残存ガスの回収方法について説明する。本実施形態の残存ガスの回収に用いる回収装置及び炭素膜モジュールについては、第 2 の実施形態と同一の構成部分については同じ符号を付すると共に説明を省略する。

[0137] 図 8 に示す本実施形態の残存ガスの回収方法に用いる回収装置 32 は、図 6 に示す第 2 の実施形態における回収装置 31 とは、炭素膜モジュール 1 を用いる点が異なっている。

また、図 9 に示すように、本実施形態に用いる炭素膜モジュール 1 は、第 2 実施形態における炭素膜モジュール 220 において、未透過ガス排出口 5 の後段に設ける背圧弁 15 に換えて、流量計 9 を設置する点で異なっている。

。

[0138] ここで、分離膜に係る圧力制御の方法として、第 2 の実施形態の残存ガスの回収方法のように連続的に膜分離を行う場合には、分離膜の未透過側の出口に背圧弁 15 等を設置することでそれを行うことが一般的である。

[0139] これに対して、本実施形態では、後述するように回分式によるガス分離を行なうため、分離膜の圧力制御のために背圧弁を特に設ける必要がない。図 8 に示すように、本実施形態の炭素膜モジュール 1 では、未透過ガス排出口 5 の開閉バルブ 5a を閉じることにより、気体分離膜（炭素膜ユニット 2）の圧力制御を行なうことができる。

気体分離膜の未透過側に保持された未透過ガスを取り出す場合、未透過ガス排出口 5 に流量計 9 等を設けて、適切な一定流量で未透過ガスを取り出す

ことが好ましい。未透過ガス排出口 5 の開閉バルブ 5 a を一気（一度）に開放して、未透過ガス流量を制御せずに未透過ガスを取り出してしまうと、分離膜に大きな損傷を与える可能性がある。

[0140] 次に、図 8 に示す回収装置 3 2 を用いた、本実施形態の残存ガスの回収方法について説明する。

本実施形態の残存ガスの回収方法は、シリンダー 2 1 から炭素膜モジュール 2 2 0 に連続的に混合ガスを供給する第 2 の実施形態とは異なる方法によってガス分離を行なうものである。

[0141] 本実施形態の残存ガスの回収方法では、炭素膜モジュール 1 について、上述の第 1 実施形態において説明した第 1 ～第 4 の過程からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転する。

[0142] ところで、上述の第 2 の実施形態の残存ガスの回収方法において、例えば、分離膜である炭素膜に分子径の小さな水素 9 0 %、分子径の大きなモノシラン 1 0 % の混合ガスを連続的に供給した場合（連続式のガス分離方法）、透過側では水素がほぼ 1 0 0 % となり、未透過側ではモノシランが約 6 0 %（水素 4 0 %）の分離性能であった。

[0143] これに対して、回分式のガス分離方法を用いた本実施形態の残存ガスの回収方法によれば、透過側において水素がほぼ 1 0 0 %、未透過側においてモノシランが約 9 0 % 以上（水素 1 0 % 以下）の分離性能で分離操作を行うことができる。

[0144] 以上説明したように、本実施形態の残存ガスの回収方法によれば、上述した第 2 の実施形態と同様の効果を得ることができる。

また、本実施形態では、回分式のガス分離方法を用いた構成となっているため、第 2 の実施形態よりも少ない膜面積で十分な分離性能を持って操作を行うことが可能となる。

[0145] <第 4 の実施形態>

次に、本発明を適用した第 4 の実施形態について説明する。本実施形態では、第 2 及び第 3 の実施形態の残存ガスの回収方法とは一部が異なる構成と

なっている。本実施形態の残存ガスの回収に用いる回収装置及び炭素膜モジュールについては、第2及び第3の実施形態と同一の構成部分については同じ符号を付すると共に説明を省略する。

[0146] 第2及び第3の実施形態の回収装置31、32が炭素膜モジュールを単独で使用しているのに対して、本実施形態の残存ガスの回収方法に用いる回収装置33は、図10に示すように2つの炭素膜モジュール1A、1Bからなる気体分離装置（炭素膜モジュールユニット）10を用いる点で異なっている。また、第2及び第3の実施形態の回収装置31、32がシリンダー21を一つ接続しているのに対して、第4の実施形態の回収装置33は2つ接続している点で異なっている。

[0147] 図1に示すように、本実施形態に用いる炭素膜モジュールは、2つの炭素膜モジュール1A、1Bが経路L1～L4から分岐された経路L1A～L4A及び経路L1B～L4Bによって並列に接続された炭素膜モジュールユニット10を構成している。

[0148] 次に、上述の炭素膜モジュールユニット10を備えた回収装置33を用いた、本実施形態の残存ガスの回収方法について説明する。

本実施形態の残存ガスの回収方法では、先ず、並列に接続された炭素膜モジュールのうち、例えば炭素膜モジュール1Aについて、上述の第3実施形態において説明した第1～第4の過程からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転する。

[0149] 次に、並列に接続された他方の炭素膜モジュール1Bを、一方の炭素膜モジュール1Aの運転サイクルに対して所定の間隔だけずらした同一の運転サイクルで運転する。

具体的には、2つの炭素膜モジュールを並列に接続する場合には、炭素膜モジュール1Bの運転サイクルの位相を炭素膜モジュール1Aに対して1/2周期ずらすことが好ましい。

さらに、2つの炭素膜モジュールを並列に接続し、運転サイクルを1/2周期ずらして運転する場合には、上記式（5）において、 $T_1 = 1/2 T$ 、す

なわち、 $T_1 = T_2 + T_3$ の関係とすることが好ましい。

[0150] なお、シリンダー 2 1 A から先に炭素膜モジュールユニット 1 0 に混合ガスを供給し、このシリンダー 2 1 A の残圧が少なくなったら、シリンダー 2 1 B へと切り替えることにより、混合ガスを連続的に炭素膜モジュールユニット 1 0 へと供給することができる。また、回収が完了したシリンダー 2 1 A を取り外して、次のシリンダーを取り付けることができる。

[0151] 以上説明したように、本実施形態の残存ガスの回収方法によれば、上述した第 3 の実施形態と同様の効果を得ることができる。

また、本実施形態では、2つの炭素膜モジュールを並列に接続した炭素膜モジュールユニットを用いた構成となっているため、回収装置 3 3 全体として連続的な分離操作を行うことが可能となる。

[0152] なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、上述の第 4 実施形態の回収装置 3 3 では、2つの炭素膜モジュールを並列に接続しているが、特に限定されるものではなく、3つ以上の炭素膜モジュールを並列に接続してもよい。また、2つ以上の炭素膜モジュールを直列に接続して中ユニットを形成し、これを 2 以上並列に接続した形態としてもよい。

複数の炭素膜モジュールを並列に接続して、回分式により連続的な分離操作を行う際における必要な分離膜モジュールの数及び調整時間については第 1 の実施形態で説明した通りである。

[0153] 希釈混合ガスが充填された使用済みのシリンダーを返却する場合には、残ガスとしてシリンダー内に多少のガスを残したまま返却されることが一般的である。返却されたときのシリンダー圧力（残存ガス圧力）は、希釈混合ガスの使用用途、希釈ガス、希釈されるガス種類によってまちまちである。高くても 1 MP a G、通常 0. 5 MP a G 程度の残ガス圧力であることが一般である。

[0154] 本実施形態の残存ガスの回収方法は、残存ガス圧力そのものが分離膜にて

分離するための操作圧力となる。このため、残存ガス圧力が高い時には非常に効率よく分離すること、優れた分離性能で分離することが可能である。しかし、残存ガス圧力が低下してくると効率よく分離することができにくくなり、分離性能の低下をもたらす。

[0155] 残存ガス圧力の観点から連続式のガス分離方法と回分式のガス分離方法とを比較すれば、後者より前者のほうが残存ガス圧力の影響を大きく受ける。後者にも少なからず影響があるが、全行程に対して第2の工程が占める割合を大きくする（第2の工程の所要時間をある程度長くなるようにする）ことで、分離性能を維持することができる。

前者は大きく影響を受けるものの、流量計9を使って、背圧の低下に応じて供給ガス（未透過ガス）流量を減少させることで、分離性能をなるべく維持するようにすることは可能である。

[0156] 本発明の残存ガスの回収方法において、炭素膜モジュールの上記分離操作を行う温度（操作温度）、及び圧力については第1の実施形態で説明した通りである。

[0157] また、上述の第3及び第4の実施形態では、図9に示す炭素膜モジュール1において、炭素膜ユニット2の低圧側（透過側）である第2の空間12は、真空に引くことが好ましい。第2の空間12を真空に引くことは、炭素膜ユニット2の高圧側（未透過側）と炭素膜ユニット2の低圧側（透過側）との圧力差を大きくする効果もあるが、炭素膜ユニット2の高圧側（未透過側）と分離膜ユニット2の低圧側（透過側）との圧力比を特に大きくすることができる。なお、分離膜による分離性能には、圧力差、圧力比、どちらも大きいことが好ましいが、分離性能に対しては圧力比のほうが影響を与える。

[0158] また、図9に示す炭素膜モジュール1において、炭素膜ユニット2の低圧側（透過側）に掃引ガスを流すことも、真空に引くのと同様な効果が得られる。掃引ガス供給口8の開閉バルブを開放して、第2の空間12内に掃引ガスを所定の流量で供給する。

なお、掃引ガスは、透過ガスと同じ成分（すなわち、混合ガスの希釈成分

）とすることで透過側のガスも効率良く回収することができる。また、掃引ガスとして、透過ガス排出口 4 から回収した透過したガスの一部を利用してよい。

[0159] 本発明の残存ガスの回収方法において、混合ガスの炭素膜モジュール 1, 220 への供給形態としては、例えば上記のような中空系状の場合には、中空系状の分離膜の中に高圧のガスを供給する場合（芯側供給）と、中空系状の分離膜の周りに高圧のガスを供給する場合（外側供給）の二通りのパターンが考えられるが、図 7 及び図 9 に示すように芯側供給の方が分離性能を向上させて運転することができるために好ましい。

[0160] 本発明の残存ガスの回収方法において、1 つの炭素膜モジュール 1 あたりのガス処理量を増やすためには膜面積を増やす（中空系状の炭素膜の場合には本数を増やす）、第 2 の空間 12 の容積を減らす等方法がある。後者の場合、ガスと分離膜とを十分に接触させるために、空間内の構造を工夫したりミキサーを加えたりする必要がある。

[0161] 以下、具体例を示す。ただし、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0162] （実施例 A 1）

図 1 に示す分離膜モジュールを用いて、回分式のガス分離を行なった。なお、2 個の分離膜モジュールは同等な仕様のものを用い、それらの性能についても特に個体差はなかった。

[0163] 下記のような条件で分離膜モジュールに混合ガスを回分式で供給して、3 サイクル行った。その結果、排出圧が 0.12 MPa G となった。1 サイクルの所要時間の内訳は、第 1 の過程（供給過程）約 7 分間、第 2 の過程（分離過程）約 5 分間、第 3 の過程（排出過程）約 2 分間となった。また、未透過側及び透過側のガス組成をそれぞれ測定した。なお、体積濃度測定は、熱伝導度検出器を備えるガスクロマトグラフィー（GC-TCD）を使用した。結果を表 1 に示す。

（分離膜モジュール）

- ・中空糸状炭素膜チューブ

- ・前記チューブの総表面積：1114 cm²

- ・25℃に保持

(混合ガス)

- ・混合ガス組成：モノシラン 10.3 体積%

：水素 89.7 体積%

(操作条件)

- ・供給ガス流量：前記混合ガスを約150 sccm

- ・充填圧：0.2 MPaG

- ・透過側圧力：-0.088 MPaG (真空ポンプやバキュームジェネレーター等を利用)

- ・排出ガス流量：約100 sccm

[0164] (比較例 A 1)

図1に示す分離膜モジュールを用いて、連続式のガス分離を行なった。なお、2個の分離膜モジュールは同等な仕様のもを用い、それらの性能についても特に個体差はなかった。

[0165] 下記のような条件で分離膜モジュールに混合ガスを連続的に供給した。また、未透過側及び透過側のガス組成をそれぞれ測定した。なお、体積濃度測定は、熱伝導度検出器を備えるガスクロマトグラフィー (GC-TCD) を使用した。結果を表1に示す。

(分離膜モジュール)

- ・中空糸状炭素膜チューブ

- ・前記チューブの総表面積：1114 cm²

- ・25℃に保持

(混合ガス)

- ・混合ガス組成：モノシラン 10.3 体積%

：水素 89.7 体積%

(操作条件)

- ・供給ガス流量：前記混合ガスを約 150 sccm
1 個の炭素膜モジュールには約 75 sccm
- ・排出圧：0.2 MPaG（流量計 9 ではなく背圧弁を使用）
- ・透過側圧力：-0.088 MPaG（真空ポンプやバキュームジェネレーター等を利用）

[0166] （比較例 A 2）

2 個の分離膜モジュールを直列に接続して、連続式のガス分離を行なった。なお、2 個の分離膜モジュールは同等な仕様のもを用い、それらの性能についても特に個体差はなかった。

[0167] 下記のような条件で分離膜モジュールに混合ガスを連続的に供給した。また、未透過側及び透過側のガス組成をそれぞれ測定した。なお、体積濃度測定は、熱伝導度検出器を備えるガスクロマトグラフィー（GC-TCD）を使用した。結果を表 1 に示す。

（分離膜モジュール）

- ・中空糸状炭素膜チューブ
- ・前記チューブの総表面積：1114 cm²
- ・25℃に保持

（混合ガス）

- ・混合ガス組成：モノシラン 10.3 体積%
：水素 89.7 体積%

（操作条件）

- ・供給ガス流量：前記混合ガスを約 150 sccm
1 番目の炭素膜モジュールに約 150 sccm に供給して、
2 番目の炭素膜モジュールに 1 番目の炭素膜モジュールの未透過側より排出された混合ガスが供給される。

- ・排出圧：0.2 MPaG（流量計 9 ではなく背圧弁を使用）
- ・透過側圧力：-0.088 MPaG（真空ポンプやバキュームジェネレーター等を利用）

タ一等を利用)

[0168]

[表1]

	供給方法	未透過ガス組成(体積%)		透過ガス組成(体積%)		1サイクル(14分間) での総排出量
		水素	モノシラン	水素	モノシラン	
実施例A1	並列回分式	0.125	0.875	0.998以上	0.002未満	91.7
比較例A1	並列連続式	0.347	0.653	0.998以上	0.002未満	345.8
比較例A2	直列連続式	0.187	0.813	0.998以上	0.002未満	280

[0169] 表 1 に示すように、並列回分式のガス分離を行なった実施例 A 1 では、並列連続式のガス分離を行なった比較例 A 1 よりも未透過ガス組成中のモノシラン濃度を大きく向上させることができた。

[0170] 1 サイクル（14 分間）での総排出量は並列回分式のガス分離を行なった実施例 A 1 が最も少ない結果となった。

並列連続式のガス分離を行った比較例 A 1 もしくは直列連続式のガス分離を行った比較例 A 2 では、供給過程で常に 0.2 MPa G で供給を行っているが、並列回分式のガス分離を行なった実施例 A 1 では 1 サイクル毎 0 MPa G から 0.2 MPa G まで各圧力で供給を行っているため、混合ガスの供給量の違いが排出量の違いとして生じた。

[0171] 並列回分式のガス分離を行った実施例 A 1、並列連続式のガス分離を行った比較例 A 1、直列連続式のガス分離を行った比較例 A 2 の炭素膜の総表面積はすべて同じである。

膜面積が同じであれば、並列回分式のガス分離を行った実施例 A 1 が水素化物系ガス（モノシラン）を最も高い濃度に濃縮できた。

一方、並列回分式のガス分離、並列連続式のガス分離、直列連続式のガス分離で、同じの濃度に濃縮するのであれば、並列回分式のガス分離を行うほうが最も少ない炭素膜の総表面積で運転が行える。

[0172] （実施例 B 1）

図 7 に示す分離膜モジュールを用いて、残存ガスの回収（連続式のガス分離）を行なった。

[0173] 下記のような条件で分離膜モジュールに混合ガスを連続的に供給した。また、未透過側及び透過側のガス組成をそれぞれ測定した。なお、体積濃度測定は、熱伝導度検出器を備えるガスクロマトグラフィー（GC-TCD）を使用した。結果を表 2 に示す。

[0174] （分離膜モジュール）

- ・中空糸状炭素膜チューブ
- ・前記チューブの総表面積：1114 cm²

- ・ 25℃に保持

(混合ガス)

- ・ 混合ガス組成：モノシラン 10.3体積%

：水素 89.7体積%

(操作条件)

- ・ 供給ガス流量：前記混合ガスを約150sccm

- ・ 残存ガス初期圧力：0.2MPaG

- ・ 透過側圧力：-0.088MPaG（真空ポンプやバキュームジェネレーター等を利用）

- ・ 背圧弁：残存ガス圧力に応じてその圧力と同等もしくはそれよりは若干低い値に設定。

[0175] 図11に示すように、残存ガス圧力が十分にある初期（0.2MPaG）の時は、未透過ガス中のモノシラン（ SiH_4 ）濃度を約60vol.%まで濃縮できた。一方、残存ガス圧力が0.05MPaGの時は、未透過ガス中のモノシラン（ SiH_4 ）濃度は30vol.%の濃縮となった。

[0176] （実施例B2）

図9に示す分離膜モジュールを用いて、残存ガスの回収（回分式のガス分離）を行なった。

[0177] 下記のような条件で分離膜モジュールに混合ガスを回分式で供給して、3サイクル行った。その結果、残存ガス圧力（充填圧）0.2MPaGの場合、排出圧0.12MPaGとなり、1サイクルの所要時間の内訳は、第1の過程（供給過程）約7分間、第2の過程（分離過程）約5分間、第3の過程（排出過程）約2分間となった。

また、残存ガス圧力（充填圧）0.05MPaGの場合、排出圧0.02MPaGとなり、1サイクルの所要時間としては、第1の過程（供給過程）約2分間、第2の過程（分離過程）約5分間、第3の過程（排出過程）約1分間となった。

[0178] また、未透過側及び透過側のガス組成をそれぞれ測定した。なお、体積濃

度測定は、熱伝導度検出器を備えるガスクロマトグラフィー（GC-TCD）を使用した。結果を表2に示す。

[0179] （分離膜モジュール）

- ・中空糸状炭素膜チューブ

- ・前記チューブの総表面積：1114 cm²

- ・25℃に保持

（混合ガス）

- ・混合ガス組成：モノシラン 10.3体積%

- ・水素 89.7体積%

（操作条件）

- ・供給ガス流量：前記混合ガスを約150 sccm

- ・残ガス初期圧力：0.2 MPaG

- ・透過側圧力：-0.088 MPaG（真空ポンプやバキュームジェネレーター等を利用）

- ・背圧弁：残存ガス圧力に応じてその圧力と同等もしくはそれよりは若干低い値に設定。

- ・排出ガス流量：約100 sccmもしくはそれ以下

[0180] 図12に示すように、残存ガス圧力が十分にある初期（0.2 MPaG）の時は、未透過ガス中のモノシラン（SiH₄）濃度を約87.5 vol.%まで濃縮できた。一方、図13に示すように、残存ガス圧力がほぼ0である（0.05 MPaG）時は、未透過ガス中のモノシラン（SiH₄）濃度は78.6 vol.%の濃縮となった。

[0181] 全所要時間は、残存ガス圧力0.2 MPaGの時は14分間、残存ガス圧力0.05 MPaGの時は8分間であった。

[0182] 回収量は、残存ガス圧力が0.2 MPaGの時は91.7 cc、残存ガス圧力が0.05 MPaGの時は22 ccであった。

[0183]

[表2]

	シリンダー残存ガス圧力 (分離の操作圧力) (MPaG)	未透過ガス中 モノシラン濃度 (%)	1サイクル 所要時間 (min)	1サイクルもしくは 8分間当たり 総排出流量(cc)
実施例 B1	0.2	56.9	–	201.6
	0.05	30	–	560
実施例 B2	0.2	87.5	14	91.7
	0.05	78.6	8	22

[0184] 表2に示すように、実施例B1と実施例B2とを比較する。回分式のガス分離を行なった実施例B2では、連続式のガス分離を行なった実施例B1よりも未透過ガス組成中のモノシラン濃度を大きく向上させることができた。

[0185] また、特にシリンダー残圧が低下した場合でも、実施例B2の回分式であれば、未透過ガス組成中のモノシラン濃度を大きく高めることができた。

[0186] 一方、総排出流量（モノシラン量としては総排出量×未透過ガス中モノシラン濃度）が実施例B2の場合は少ない。総排出量を維持したい場合は、分離膜モジュールを複数並列接続して分離回収を行えばよい。時間はかかるが回分式のガス分離を連続的に行うことで総排出量を維持することが可能である。

産業上の利用可能性

[0187] 本発明は、少ない膜面積、少ない分離膜モジュール数でも高い気体分離性能を発揮してガス分離を行うことが可能な気体分離装置の運転方法に関するものである。特に、分子径の大きなガス成分（モノシラン等）と分子径の小さなガス成分（水素、ヘリウム等）を分離する場合に非常に利用可能性がある。

符号の説明

- [0188] 1（1A, 1B, 1C）、220 炭素膜モジュール（分離膜モジュール）
- 2 炭素膜ユニット（分離膜ユニット）
- 2a 中空糸状炭素膜（気体分離膜）
- 3 ガス供給口

- 3 a 開閉バルブ
- 4 透過ガス排出口
- 4 a 開閉バルブ
- 5 未透過ガス排出口
- 5 a 開閉バルブ
- 6 密閉容器
- 7 樹脂壁
- 8 掃引ガス供給口
- 8 a 開閉バルブ
- 9 流量計
- 10, 20 気体分離装置（炭素膜モジュールユニット）
- 11 第1の空間
- 12 第2の空間
- 13 第3の空間
- 14 a, 14 b, 14 c 圧力計
- 15 背圧弁（減圧弁）
- 31, 32, 33 回収装置

請求の範囲

[請求項1]

気体分離膜を備える分離膜モジュールを2以上用いて、分子径が小さなガス成分を、それ以外の分子径の大きなガス成分が含まれる混合ガスから分離する気体分離装置の運転方法であって、

2以上の前記分離膜モジュールを並列に接続し、

1つの分離膜モジュールを、

前記気体分離膜が収納された密閉容器の、前記気体分離膜の未透過側の空間と連通するように設けられた未透過ガス排出口を閉止し、前記気体分離膜の透過側の空間と連通するように設けられた透過ガス排出口を開放した状態で、ガス供給口を開放して前記密閉容器内に分子径が小さなガス成分と分子径が大きなガス成分とが含まれる混合ガスを供給し、充圧する第1の過程と、

前記混合ガスの供給開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記ガス供給口を閉止して前記混合ガスの供給を停止し、前記状態を保持する第2の過程と、

前記保持状態の開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を開放して前記未透過ガス排出口から前記分子径の大きなガス成分を含む混合ガスを回収する第3の過程と、

前記回収開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を閉止する第4の過程と、からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転し、

他の分離膜モジュールを、1つの前記分離膜モジュールの前記運転サイクルに対して所定の間隔ずつずらした運転サイクルでそれぞれ運転することを特徴とする気体分離装置の運転方法。

[請求項2]

前記気体分離膜が、シリカ膜、ゼオライト膜、炭素膜のいずれかであることを特徴とすることを特徴とする請求項1に記載の気体分離装置の運転方法。

- [請求項3] 前記第3の過程において、前記密閉容器内の未透過側の圧力の低下が停止したときに、分子径が小さなガス成分の分離が完了したと判断することを特徴とする請求項1又は2に記載の気体分離装置の運転方法。
- [請求項4] 並列に接続された2以上の前記分離膜モジュールの前段に分離膜モジュールを直列に接続し、
前段に設けられた前記分離膜モジュールに前記混合ガスを連続的に供給して、前記混合ガスから分子径が小さなガス成分を粗分離処理することを特徴とする請求項1又は2に記載の気体分離装置の運転方法。
- [請求項5] 分離膜モジュールを並列に接続する個数が、前記運転サイクルの所要時間を前記第1の過程の所要時間で除した値以上で、かつ、整数で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の気体分離装置の運転方法。
- [請求項6] シリンダーに残存する混合ガスを、分子ふるい作用を有する気体分離膜を備える分離膜モジュールに連続的に供給し、前記混合ガスを分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分とに分離した後、前記分子径の小さなガス成分と前記分子径が大きなガス成分とをそれぞれ回収することを特徴とする残存ガスの回収方法。
- [請求項7] シリンダーに残存する混合ガスを、分子ふるい作用を有する気体分離膜を備える分離膜モジュールに供給し、前記混合ガスを分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分とに分離した後、前記分子径の小さなガス成分と前記分子径が大きなガス成分とをそれぞれ回収する残存ガスの回収方法であって、
前記分離膜モジュールが、
前記気体分離膜が収納された密閉容器の、前記気体分離膜の未透過側の空間と連通するように設けられた未透過ガス排出口を閉止し、前記気体分離膜の透過側の空間と連通するように設けられた透過ガス排

出口を開放した状態で、ガス供給口を開放して前記密閉容器内に分子径が小さなガス成分と分子径が大きなガス成分とが含まれる混合ガスを供給し、充圧する第1の過程と、

前記混合ガスの供給開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記ガス供給口を閉止して前記混合ガスの供給を停止し、前記状態を保持する第2の過程と、

前記保持状態の開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を開放して前記未透過ガス排出口から前記分子径の大きなガス成分を含む混合ガスを回収する第3の過程と、

前記回収開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を閉止する第4の過程と、からなる運転サイクルを連続的に繰り返すことを特徴とする残存ガスの回収方法。

[請求項8]

シリンダーに残存する混合ガスを、分子ふるい作用を有する気体分離膜を備える分離膜モジュールに供給し、前記混合ガスを分子径の小さなガス成分と分子径の大きなガス成分とに分離した後、前記分子径の小さなガス成分と前記分子径が大きなガス成分とをそれぞれ回収する残存ガスの回収方法であって、

2以上の前記分離膜モジュールを並列に接続し、

1つの分離膜モジュールを、

前記気体分離膜が収納された密閉容器の、前記気体分離膜の未透過側の空間と連通するように設けられた未透過ガス排出口を閉止し、前記気体分離膜の透過側の空間と連通するように設けられた透過ガス排出口を開放した状態で、ガス供給口を開放して前記密閉容器内に分子径が小さなガス成分と分子径が大きなガス成分とが含まれる混合ガスを供給し、充圧する第1の過程と、

前記混合ガスの供給開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉

容器内が所定の圧力に到達したときに、前記ガス供給口を閉止して前記混合ガスの供給を停止し、前記状態を保持する第2の過程と、

前記保持状態の開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を開放して前記未透過ガス排出口から前記分子径の大きなガス成分を含む混合ガスを回収する第3の過程と、

前記回収開始から所定時間が経過したとき又は前記密閉容器内が所定の圧力に到達したときに、前記未透過ガス排出口を閉止する第4の過程と、からなる運転サイクルを連続的に繰り返して運転し、

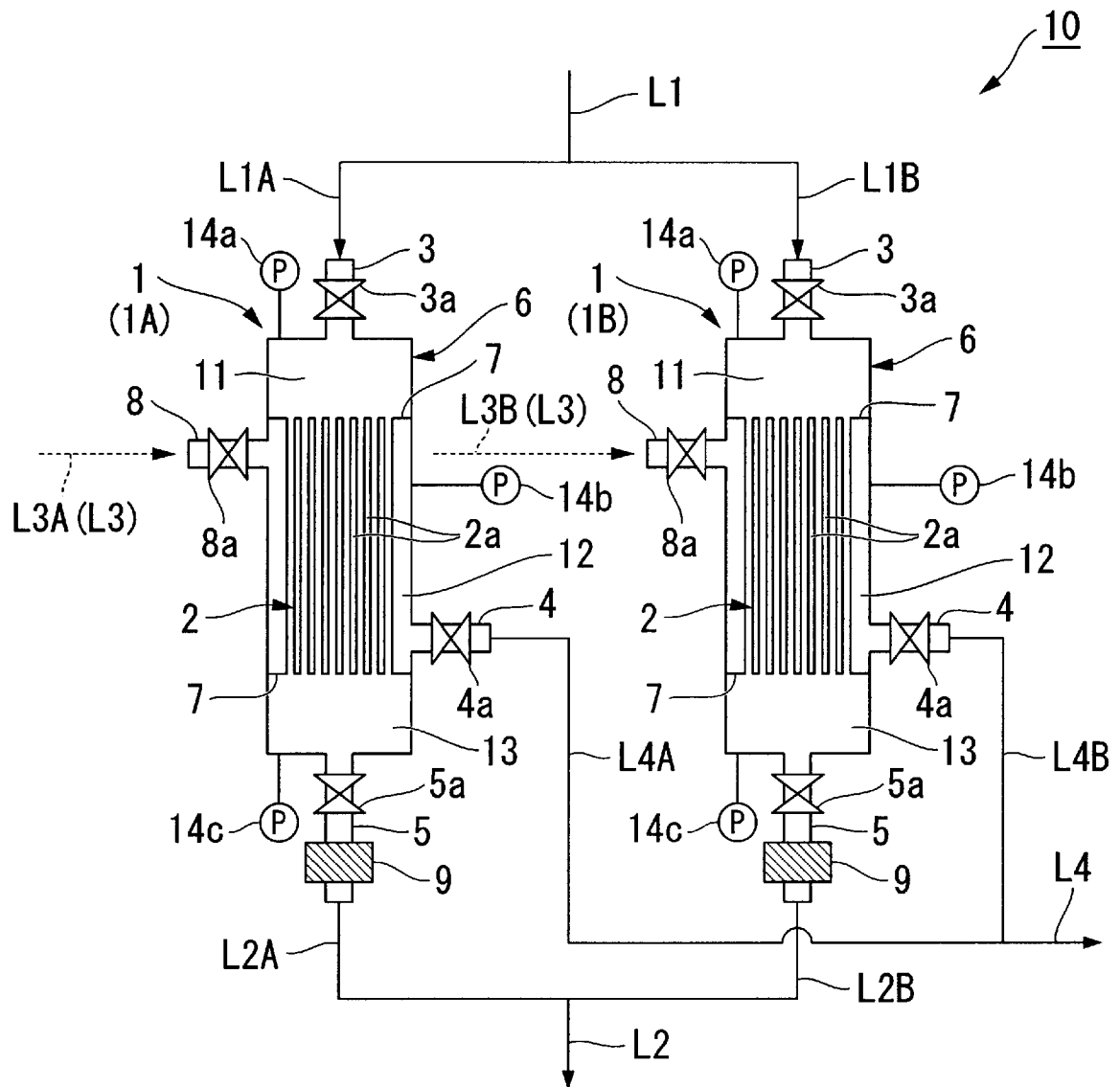
他の分離膜モジュールを、1つの前記分離膜モジュールの前記運転サイクルに対して所定の間隔ずつずらした運転サイクルでそれぞれ運転することを特徴とする残存ガスの回収方法。

[請求項9] 前記気体分離膜が、シリカ膜、ゼオライト膜、炭素膜のいずれかであることを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の残存ガスの回収方法。

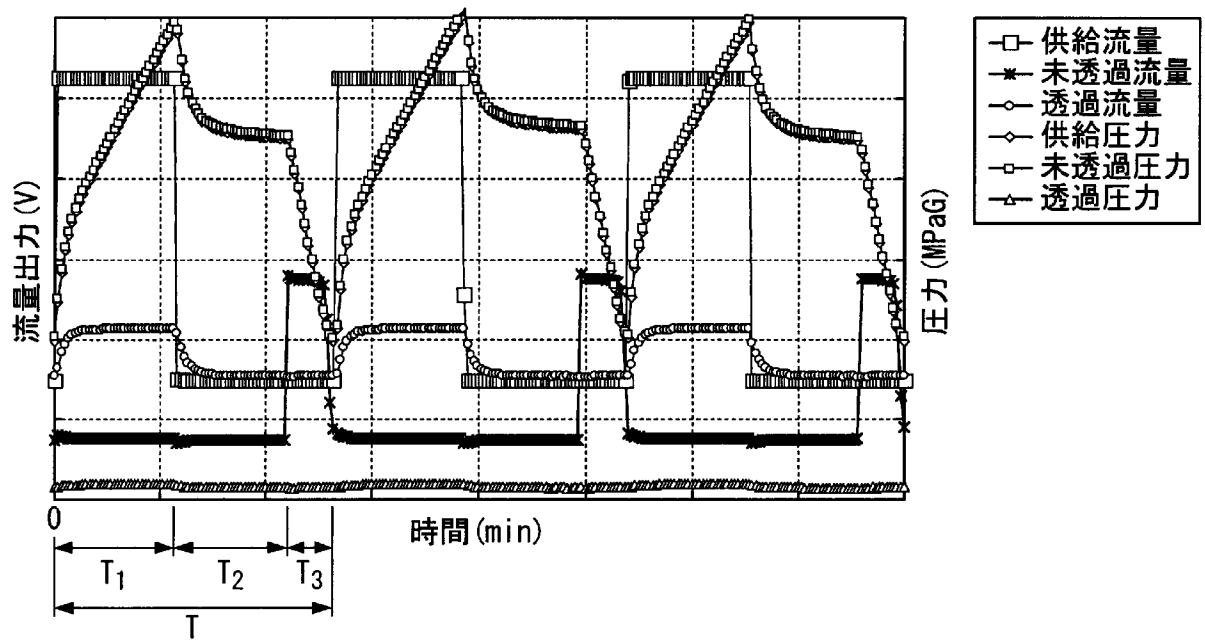
[請求項10] 前記分子径の小さなガス成分が、水素、ヘリウム of のいずれか一つ又は2以上の混合物であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の残存ガスの回収方法。

[請求項11] 前記分子径の大きなガス成分が、アルシン、ホスフィン、セレン化水素、モノシラン、モノゲルマンからなる水素化物系ガス及びキセノン、クリプトンからなる希ガスのうち、いずれか一つ又は2以上の混合物であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の残存ガスの回収方法。

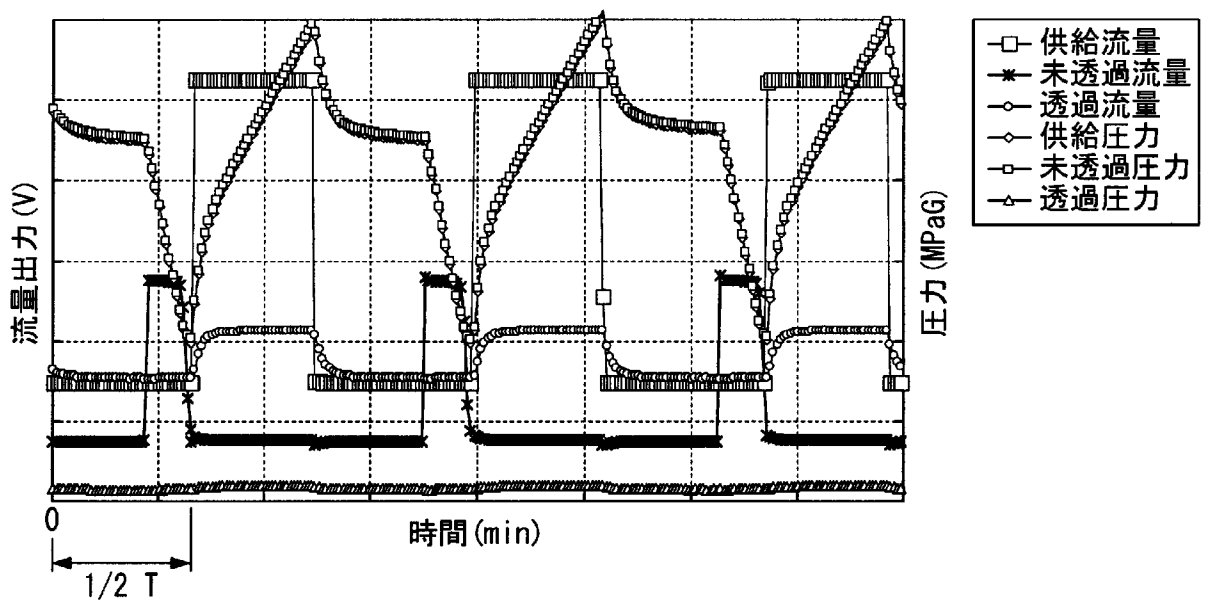
[図1]



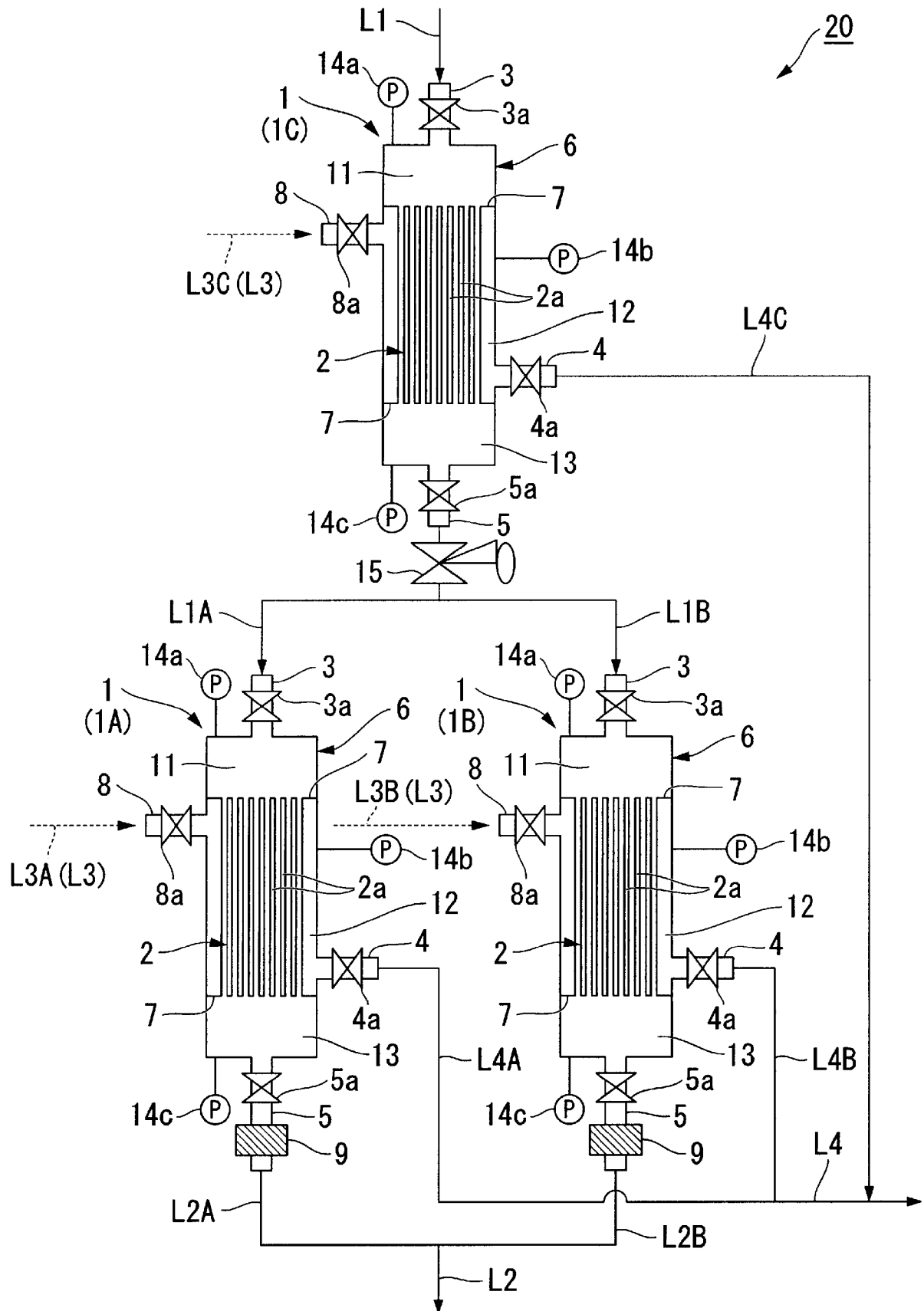
[図2A]



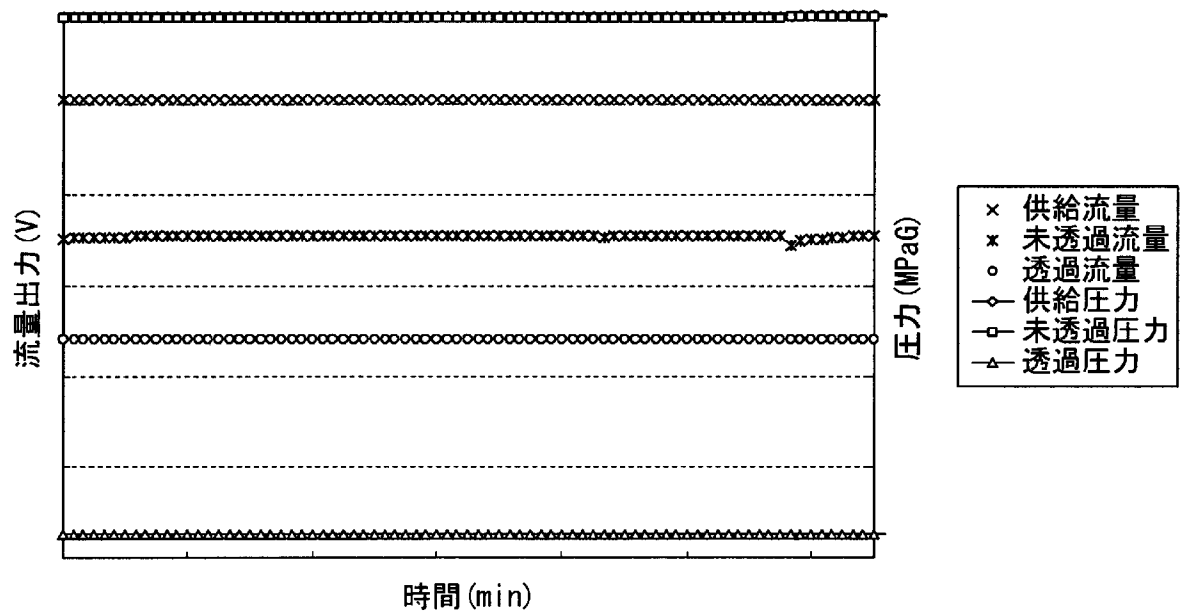
[図2B]



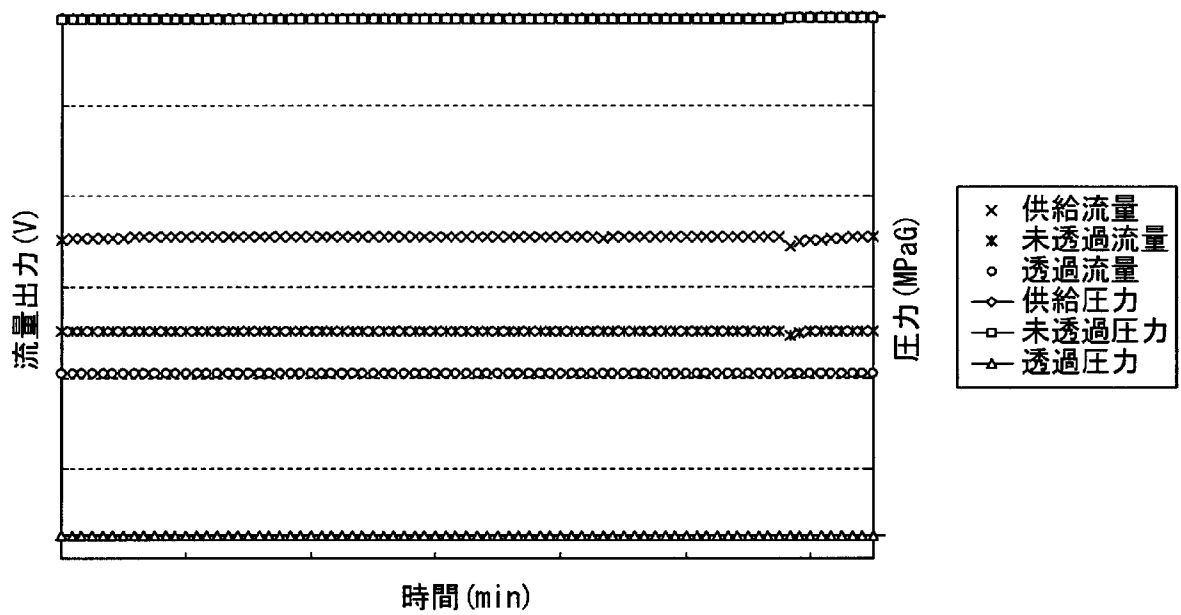
[図3]



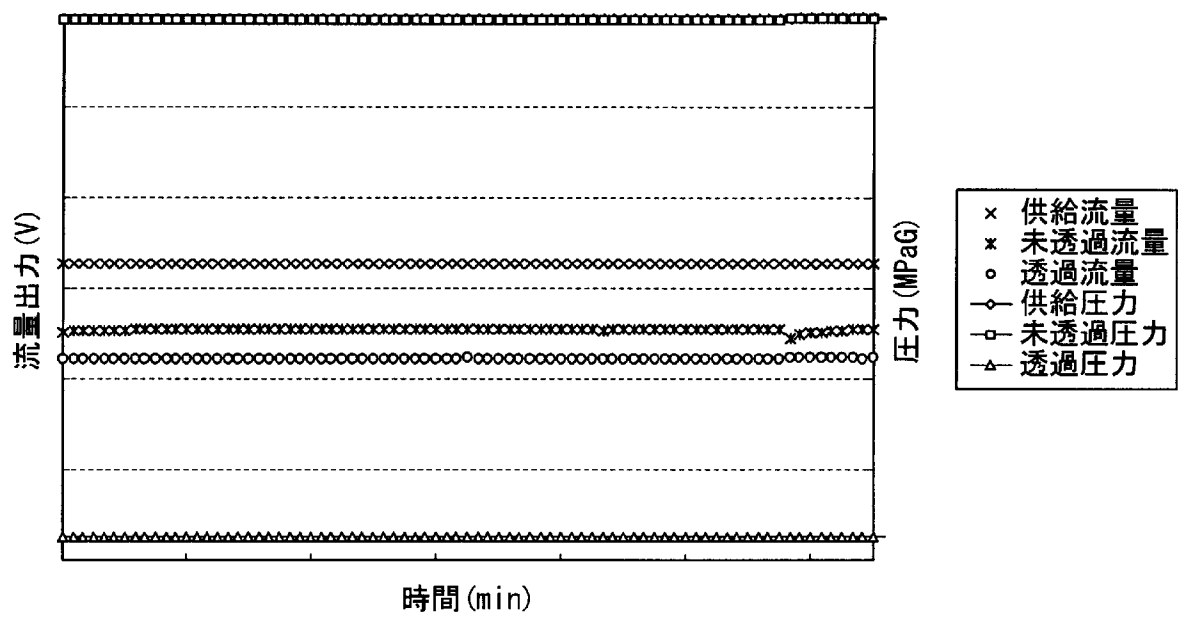
[図4A]



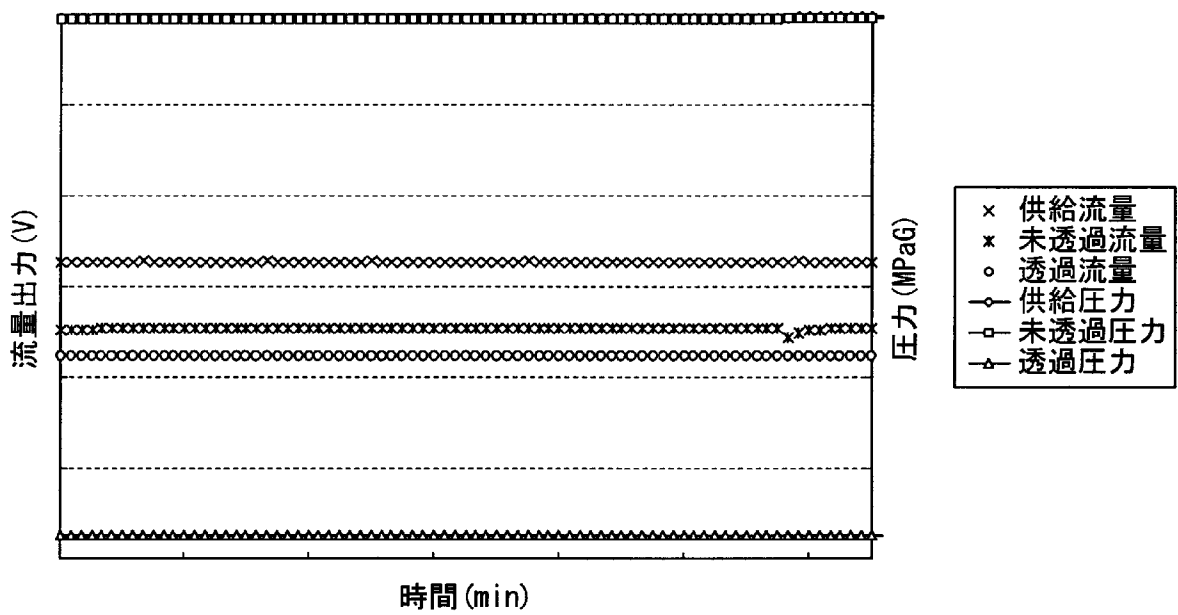
[図4B]



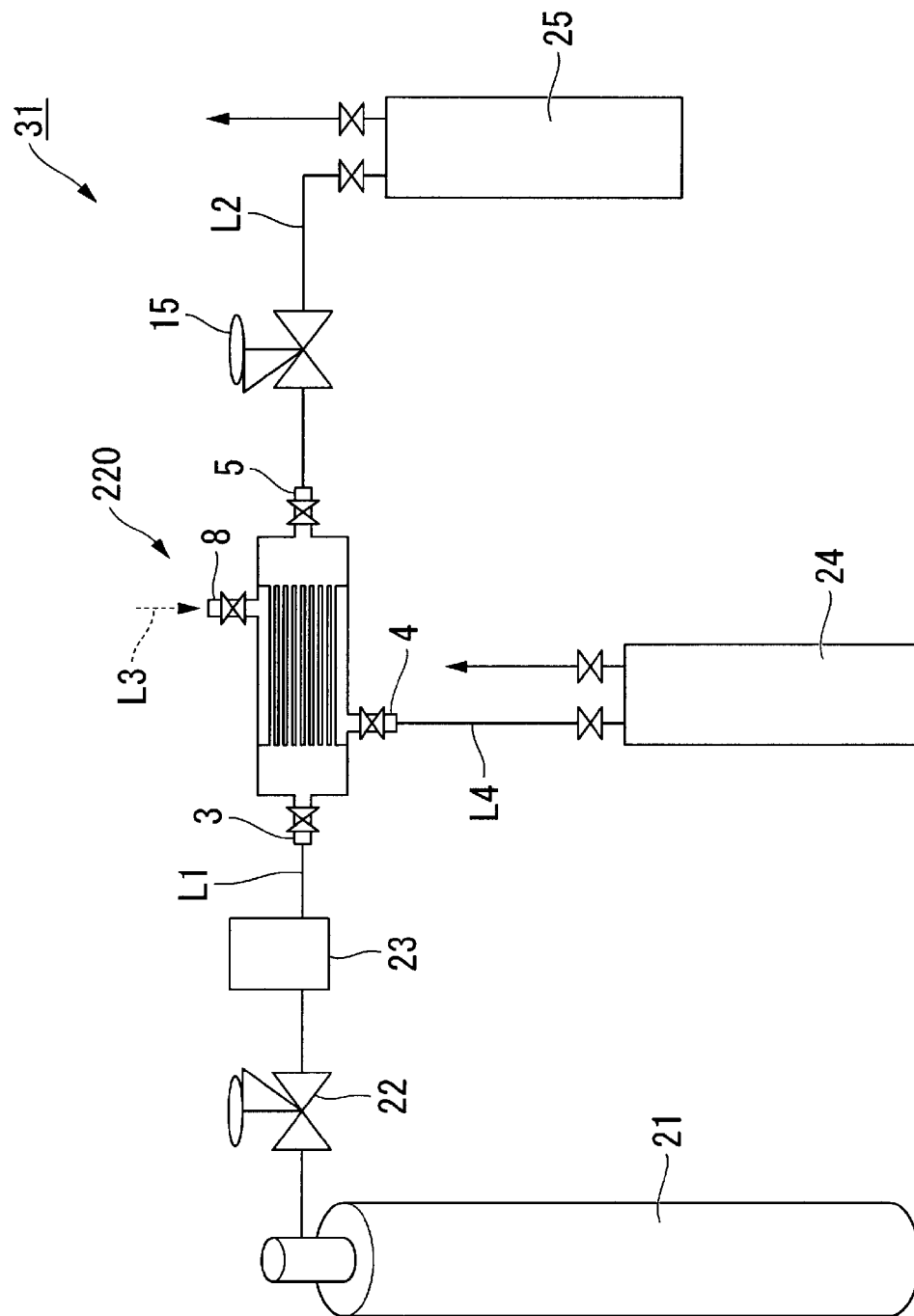
[図5A]



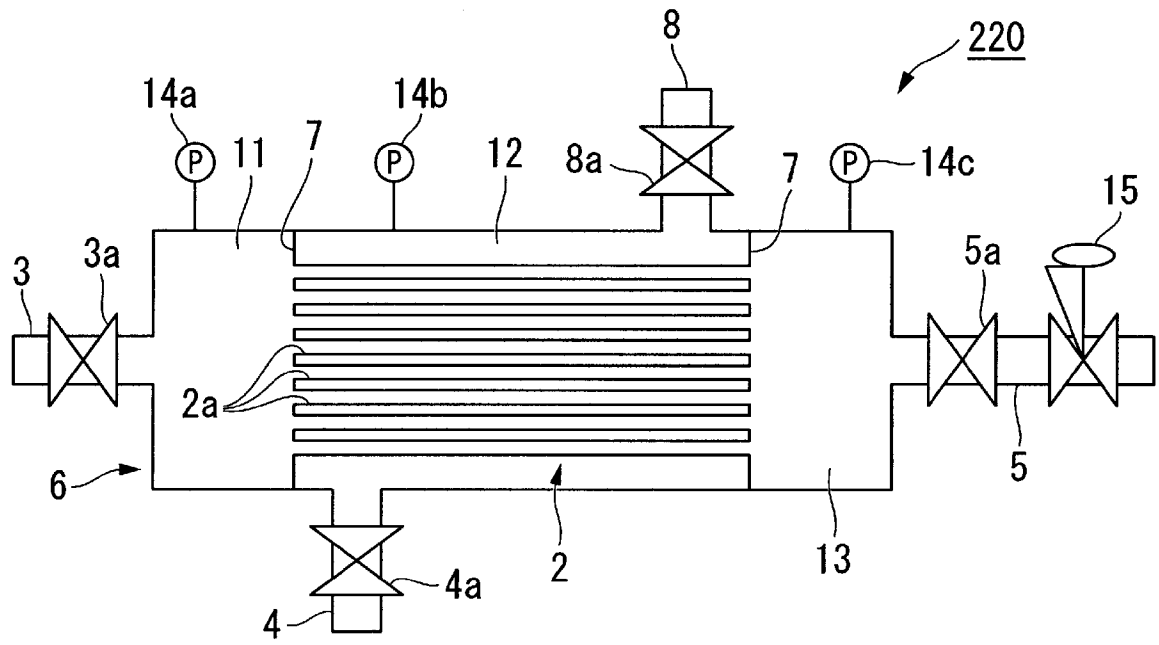
[図5B]



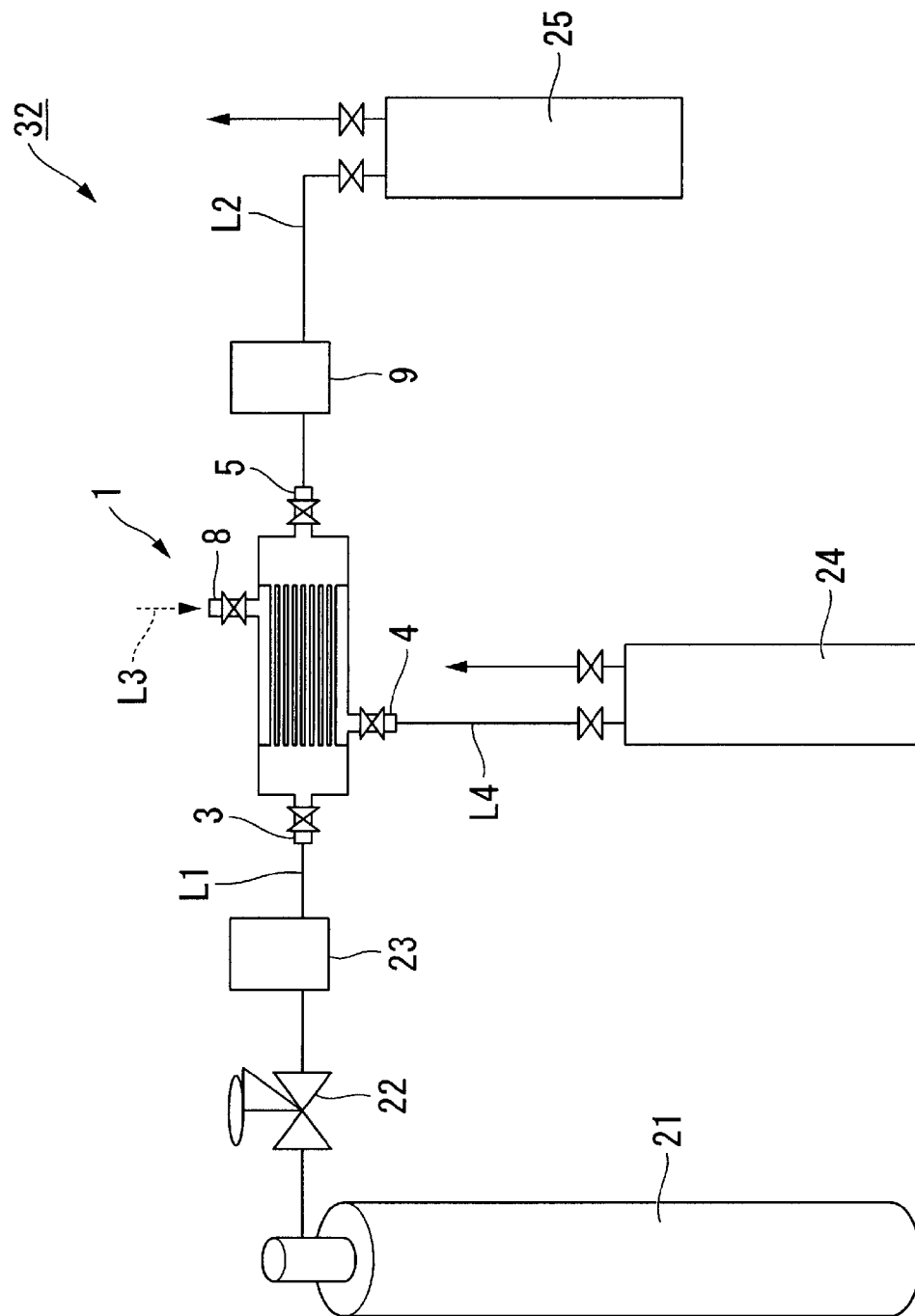
[図6]



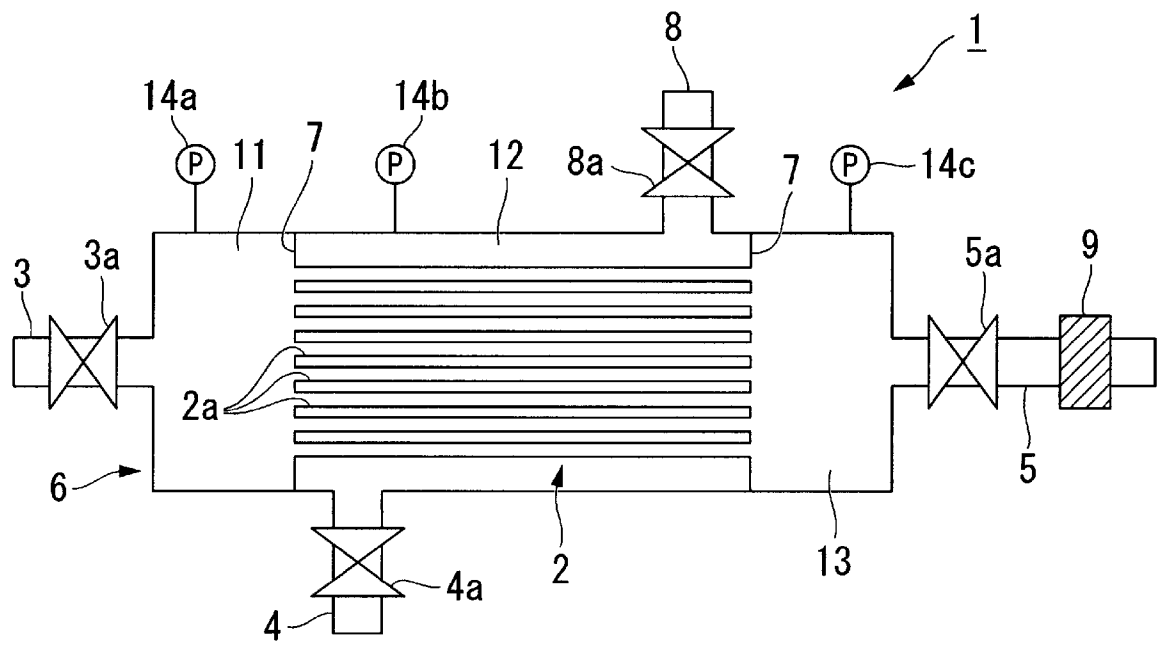
[図7]



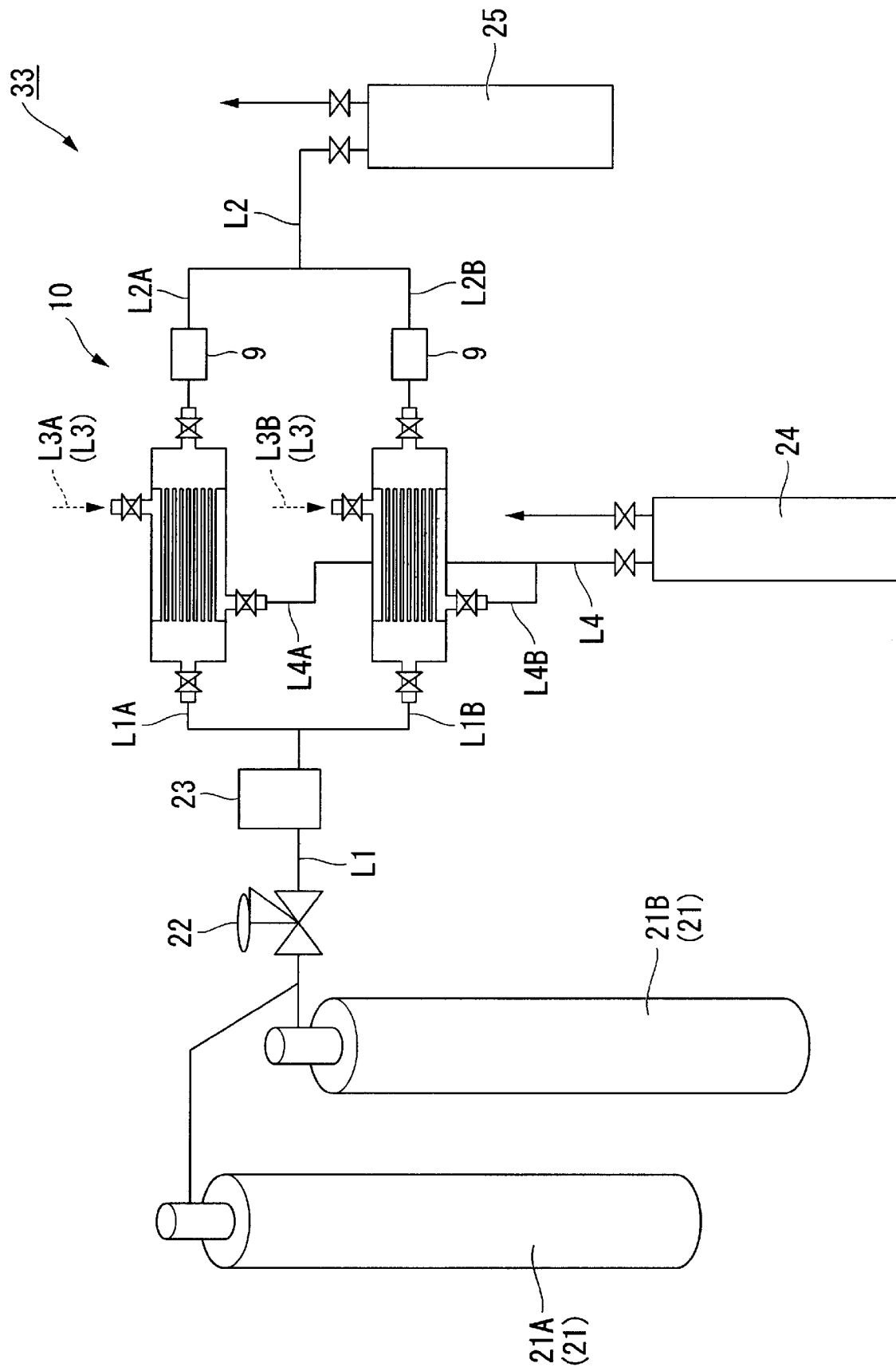
[図8]



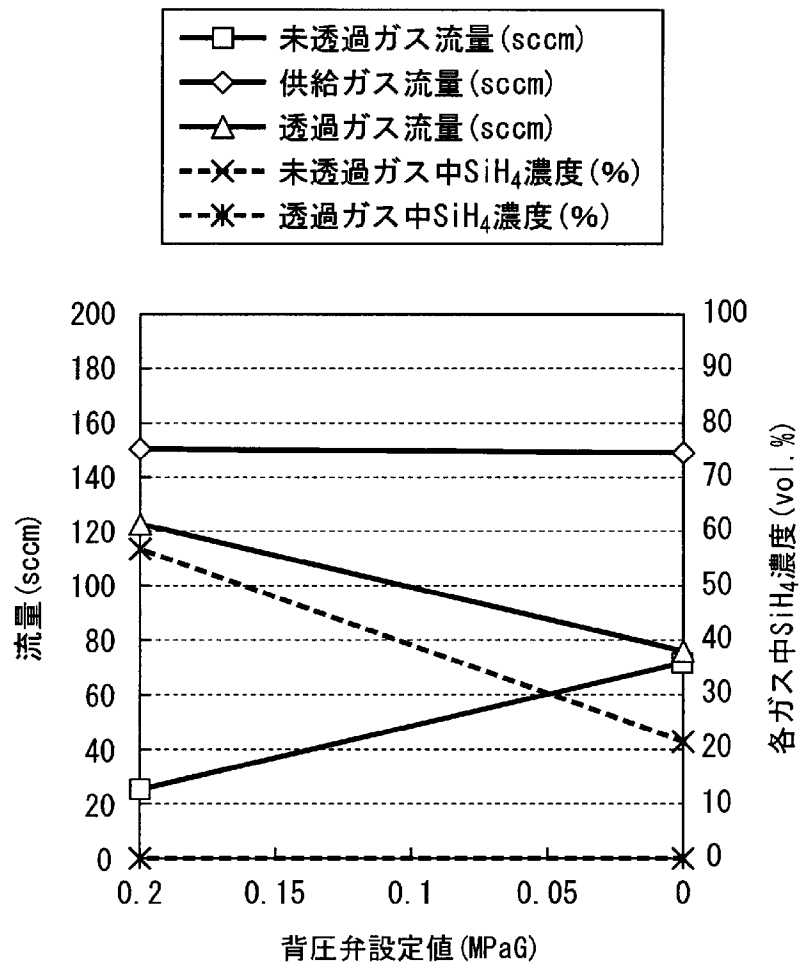
[図9]



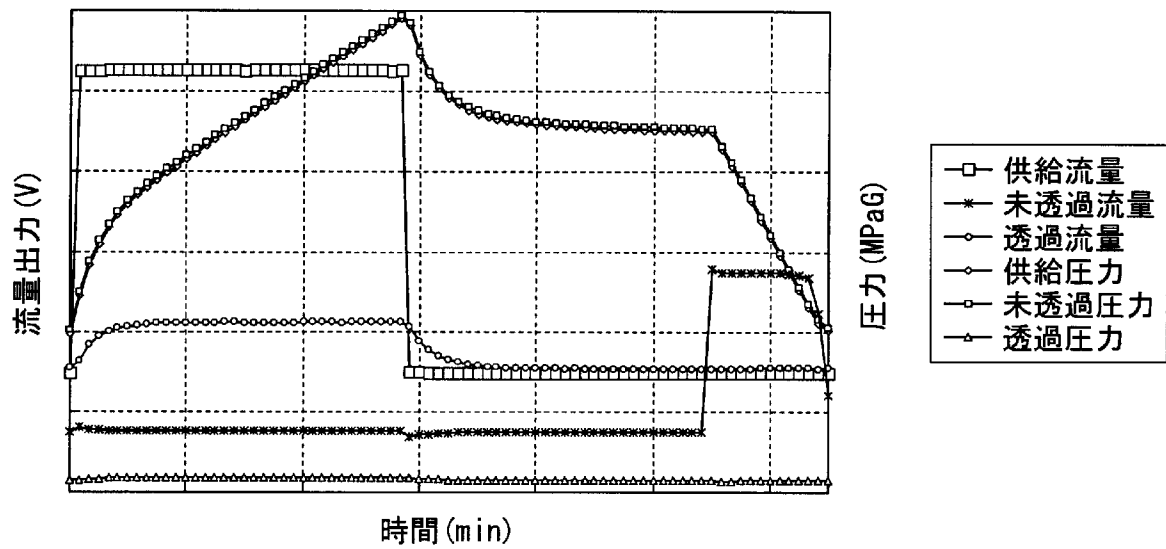
[図10]



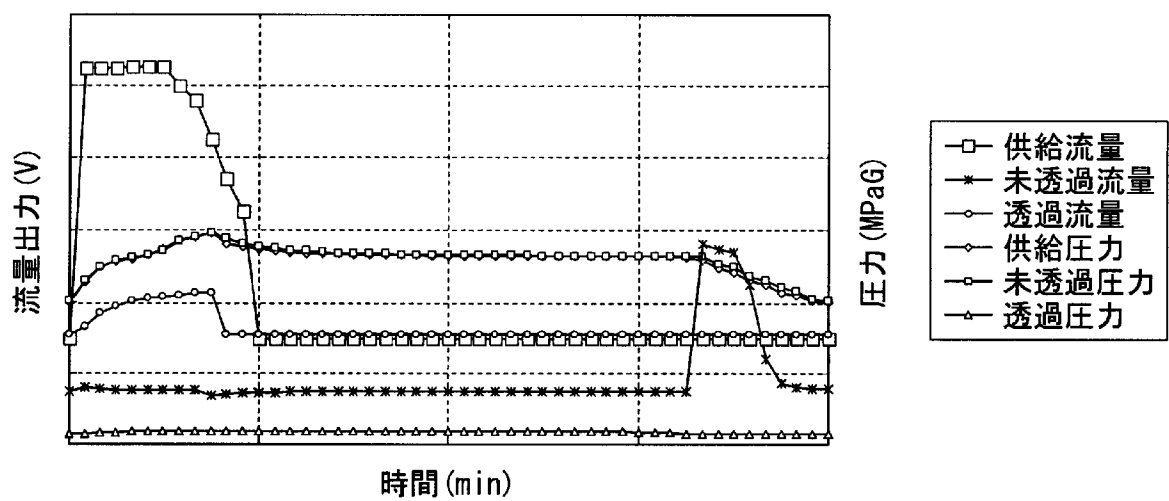
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C01B3/56(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)

B01D53/22, B01D71/02, C01B3/56

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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	WO 2009/048114 A1 (Taiyo Nippon Sanso Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text; all drawings & US 2010/0206164 A1 & EP 2208522 A1 & CN 101820971 A & KR 10-2010-0056553 A	6, 9-11
A	JP 2-90914 A (Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 30 March 1990 (30.03.1990), claims (Family: none)	1-11
A	WO 2007/026656 A1 (Eiji YOSHIDA), 08 March 2007 (08.03.2007), claims 1 to 39; fig. 1 to 28 & JP 2007-90310 A & JP 2007-90334 A & US 2009/0078115 A1 & EP 1930066 A1 & KR 10-2008-0041139 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 May, 2011 (06.05.11)Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058891

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 2003-205219 A (Japan Air Gases Co.), 22 July 2003 (22.07.2003), claims 1 to 4; fig. 1 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/22 (2006.01)i, B01D71/02 (2006.01)i, C01B3/56 (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（I P C））

Int.Cl. B01D53/22, B01D71/02, C01B3/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/048114 A1（大陽日酸株式会社）2009.04.16, 全文、全図 & US 2010/0206164 A1 & EP 2208522 A1 & CN 101820971 A & KR 10-2010-0056553 A	6, 9-11
A	JP 2-90914 A（製鉄化学工業株式会社）1990.03.30, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

0 6 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

富永 正史

4 D

8 6 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/026656 A1 (吉田英治) 2007.03.08, 請求項 1 - 39、図 1 - 28 & JP 2007-90310 A & JP 2007-90334 A & US 2009/0078115 A1 & EP 1930066 A1 & KR 10-2008-0041139 A	1-11
A	JP 2003-205219 A (ジャパン・エア・ガシズ株式会社) 2003.07.22, 請求項 1 - 4、図 1 (ファミリーなし)	1-11