

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/134301 A1

PCT

(43) 国際公開日

2010年11月25日(25.11.2010)

- (51) 国際特許分類:
B01D 3/42 (2006.01) F25J 3/02 (2006.01)
F17C 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003251
- (22) 国際出願日: 2010年5月13日(13.05.2010)
- (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 2009-123069 2009年5月21日(21.05.2009) 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26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): 清水秀治 (SHIMIZU, Hideharu) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 有村忠信 (ARIMURA, Tadanobu) [JP/

JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 細井勇, 外 (HOSOI, Isamu et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座8-19-3銀座竹葉亭ビル8階 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, JP, 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.

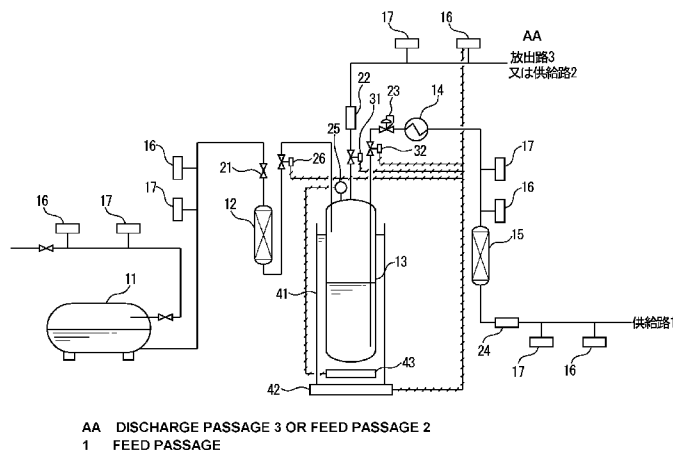
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SUPPLYING REFINED LIQUEFIED GAS

(54) 発明の名称: 精製液化ガスの供給方法

[図1]



AA DISCHARGE PASSAGE 3 OR FEED PASSAGE 2
1 FEED PASSAGE

(57) Abstract: A method for supplying a refined liquefied gas, in which prior to the supply of a liquefied gas stored in a container, the liquefied gas is refined by discharging the gas constituting a gas phase part within the storage container. The method for supplying a refined liquefied gas is characterized in that a raw liquefied gas in a refinement tank, the raw liquefied gas containing highly volatile impurities, is refined by implementing the following operations and is then supplied to a receiver. (1) An operation in which the concentrations of the impurities in the gas phase are determined, then the concentration of each impurity in the liquid phase is estimated from the ratio between the liquid-phase concentration and the gas-phase concentration of the impurity (gas-liquid equilibrium constant (K_n)), and the amount of the gas to be discharged from the gas phase part within the refinement tank in order to refine the liquefied gas is assumed, (2) an operation in which the gas is discharged from the gas phase part to thereby refine the liquefied gas constituting the liquid phase, (3) an operation in which after completion of the discharge, the gas phase is sampled and the quality of the refined liquefied gas is ascertained, and (4) an operation in which after the quality of the refined liquefied gas is ascertained, the refined liquefied gas is supplied to a receiver from the refinement tank.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/134301 A1



NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF), 添付公開書類:

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
SN, TD, TG).

容器内に貯蔵された液化ガスを供給するに際して、予め貯蔵容器内気相部のガスを放出して精製する、精製液化ガスの供給方法を提供する。易揮発性の不純物成分を含む、精製槽内の原料液化ガスを下記操作を行うことによりを精製して、供給先に供給することを特徴とする、精製液化ガスの供給方法。(1) 気相の各不純物成分の濃度を測定した後、各成分の液相と気相の各成分濃度比(気液平衡定数(K_n))から液相中の各不純物成分濃度を推定して、液化ガスを精製するのに必要な精製槽内の気相部からのガスの放出量の想定を行う操作、(2) 気相部からガスの放出を行うことにより、液相中の液化ガスの精製を行う操作、(3) 放出終了後に、気相から試料を採取して精製液化ガスの品質確認を行う操作、(4) 前記精製液化ガスの品質確認後、精製槽から供給先に精製液化ガスを供給する操作。

明 細 書

発明の名称： 精製液化ガスの供給方法

技術分野

[0001] 本発明は、精製槽内に貯蔵された、主成分の液化ガスより易揮発性の不純物成分を1成分以上含む原料液化ガスを精製し、精製された液化ガスを供給先に供給する、精製液化ガスの供給方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に半導体製造プロセス等に用いられる液化ガスとしては、例えば純度99.999（vol%）以上の高純度が要求されるが、従来、液化ガスを高純度化するための精製には液化ガス製造工場において多段の精留や各種吸着剤などを用いて不純物除去を行う精製操作が行われていた。また、近年のウェハの大口径化や生産量の増大に伴って液化ガスの使用量が増加した結果、例えば半導体製造工場で使用するアンモニア液化ガス容器は従来の25Kg入ボンベ等の供給から500Kg入り、1000Kg入り容器等の大型容器を用いての集中供給化が進んでいる。

[0003] さらに液化ガスの比較的高い蒸気圧を利用した気相供給では気化量が使用量に追いつかない場合もあるため、特許文献1に開示されているような容器の加熱により液化ガスの蒸気圧を維持して使用量に対応する提案もなされている一方、液体でパイプラインを経由した後に気化器で気化させて気体（ガス状）での供給も積極的に行われるようになってきている。

ところで、大型容器での大量かつ集中供給においては液化ガス中に含まれる不純物が多数の半導体製造装置および製品に影響を及ぼしかねないため、不純物の除去および濃度管理は極めて重要な課題となっている。そのため、液化ガス製造メーカーで液化ガスを精製して高純度化することも行われている。

[0004] 液化ガスを気体（ガス状）で供給する場合には、原理的に容器からの使用開始初期に気相中に偏在した易揮発性不純物（液化アンモニアの場合には酸

素ガスやメタンガスなど）が該ガスに同伴されることや、液化ガスの供給により容器内の液化ガス残量が少なくなると液相中に難揮発性不純物（液化アンモニアの場合には水）が濃縮されてくる結果、供給するガス中の難揮発性不純物が増加する、といった問題が必然的に生じてくる。このような不純物成分の影響を避けるために、供給先の液化ガス容器からユースポイントの間にガス精製手段を設けて不純物を低減する操作が行われている例もある。

一方、液化ガスを液体（液状）で供給する場合には、気体供給に比べて原理的に易揮発性不純物成分濃度が気相に比べて低いが、難揮発性不純物成分濃度は相対的に高くなるため、前記気体供給の場合と同様に主に難揮発性不純物を除去するための例えば特許文献2に開示されているような水分除去による精製手段が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-032610号公報

特許文献2：特許第4062710号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 高純度液化ガスの製造には、前述の通り、精留装置が用いられるのが一般的であるが、精留装置は一般に大型でその製造コストも嵩む上、操作が複雑である。さらに低温でのプロセスになるため、精留塔を冷却するためのエネルギーコストも大きい。その結果、例えば高純度アンモニアガスは、低純度の工業用無水アンモニアに比べ非常に高価になっている。

[0007] また、半導体製造メーカーのユースポイントにおいて、工業用無水アンモニアを原料として精留する場合であっても、前述の精留における製造コストおよびエネルギーコストの増大、操作の煩雑さが問題点として残されている。

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、簡便な装置を使用して、簡便な分析手段と精製操作により原料液化ガスを精製して、

精製された液化ガスを供給先に供給する、精製液化ガスの供給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

[0008] 本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、原料液化ガスが貯蔵されている容器内の気相中の易揮発性不純物成分濃度を測定して、該濃度と気液平衡定数から液相中の不純物成分濃度を推定すると共に、原料液化ガスを精製するのに必要な容器気相部からのガスの放出量を想定し、次に該ガスの放出量を放出する液化ガスの精製操作後、容器内気相部の不純物成分濃度の測定から液相中の不純物成分濃度を推定して、精製液化ガスの液相部の品質確認を行うことにより、高純度に精製された液化ガスを供給先に供給できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち本発明は、以下の〔1〕～〔9〕に記載する発明を要旨とする。

〔1〕主成分である液化ガスよりも易揮発性の不純物成分（ I_n ）を1成分以上含む、精製槽内に貯蔵された原料液化ガス（R）、

又は、貯蔵容器から精製槽に移送された原料液化ガス（R）を

少なくとも下記操作1ないし操作4により、精製槽内の気相部からのガス放出による精製を行って精製された精製液化ガス（P）を供給先に供給することを特徴とする、精製液化ガスの供給方法。

〈1〉原料液化ガス（R）が一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ ）に保持されて気液平衡状態にある精製槽内の気相部から試料を採取して該気相部の各不純物成分（ I_n ）の濃度（ C_{Rv_n} ）を測定した後、得られた各濃度（ C_{Rv_n} ）と、前記一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ ）における各成分の液相と気相の各不純物成分濃度比（気液平衡定数（ K_n ））からそれぞれ下記（1）式により、該精製槽内の液相中の各不純物成分濃度（ C_{Rl_n} ）を推定して、

該気相と液相中のそれぞれの不純物成分濃度（（ C_{Rv_n} ）及び（ C_{Rl_n} ））とホールド量から、精製槽内気相部に濃縮されている易揮発性の不純物成分（ I_n ）と、精製槽内で液相中の液化ガスを気化させると液相から気相中に

濃縮してくる不純物成分 (I_n) とを除去して、原料液化ガス (R) を精製するのに必要な精製槽内の気相部からのガス放出量 (W) の想定を行う操作 (操作 1)、

$$\text{液相中の不純物成分濃度 } (C_{R \mid n}) = K_n \times \text{気相中の不純物成分濃度 } (C_{R \vee n}) \cdots (1)$$

〈2〉精製槽内の気相部から前記ガス放出量 (W) を連続的又は断続的に放出路に放出することにより、気相部に濃縮されていた易揮発性の不純物成分 (I_n) と、液化ガスを気化させることにより液相から気相中に濃縮してくる不純物成分 (I_n) とを除去し、液相中の液化ガスの精製を行う操作 (操作 2)、

〈3〉前記放出段階、及び／又は放出終了後に、一定温度 ($t^{\circ}\text{C}$) 又は一定圧力 ($p \text{ Pa}$) に保持されて気液平衡状態にある精製槽内の気相部から採取した試料の各不純物成分 (I_n) の濃度を測定した後、得られた各濃度 ($C_{P \vee n}$) と、前記気液平衡定数 (K_n) から該液相中の不純物成分濃度 ($C_{P \mid n}$) の推定を行い、精製液化ガス (P) の品質確認を行う操作 (操作 3)、

〈4〉前記精製液化ガス (P) の品質確認後、精製槽から供給路を介して供給先に精製液化ガス (P) を供給する操作 (操作 4)

[0010] [2] 前記操作 2 において、ガスクロマトグラフにより測定された気相部不純物濃度 ($C_{R \vee n}$) の検出信号を、放出路に設けられたマスフローコントローラにフィードバックして該コントローラの開度を制御すること、

又は、操作 4 において、精製槽の重量計、もしくはガスクロマトグラフにより測定された気相部不純物濃度 ($C_{P \vee n}$) の検出信号を供給路に設けられたマスフローコントローラにフィードバックして該コントローラの開度を制御することを含む、前記 [1] に記載の精製液化ガスの供給方法。

[3] 前記操作 1 において、原料液化ガス (R) の貯蔵容器から精製槽への移送が油分分離装置を経由して、油分が除去された原料液化ガスの精製槽への移送であることを特徴とする、前記 [1] 又は [2] に記載の精製液化ガスの供給方法。

〔４〕前記操作４が精製槽の液相部から減圧弁、気化器、及び水分除去筒を経て供給先に精製液化ガス（Ｐ）を供給する操作であることを特徴とする、前記〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

〔５〕前記操作４が精製槽の液相部から減圧弁、気化器、水分除去筒、及び金属除去フィルターを経て供給先に精製液化ガス（Ｐ）を供給する操作であることを特徴とする、前記〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

[0011] 〔６〕前記操作４が精製槽の液相部から、油分分離装置、減圧弁、気化器、及び水分除去筒を経て供給先に精製液化ガス（Ｐ）を供給する操作であることを特徴とする、前記〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

〔７〕前記操作４が精製槽の液相部から、油分分離装置、減圧弁、気化器、水分除去筒及び金属除去フィルターを経て供給先に精製液化ガス（Ｐ）を供給する操作であることを特徴とする、前記〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

〔８〕前記気液平衡定数（ K_n ）が一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）で液化ガスが貯蔵されている精製槽内の、気液平衡状態にある液相と気相部からそれぞれ試料を採取して定量分析により求められる実測値 K_m 、

又は、不純物成分の臨界温度、臨界圧力、及び分極率を含む物性値から、一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）で気相中に含まれる不純物成分量と液相中に含まれる不純物成分量の関係を示す、ソアブ・レドリッヒ・クウオン（Soave-Redlich-Kwong）状態方程式（SRK状態方程式）と指数型混合則から求められる計算値 K_c であることを特徴とする、前記〔１〕から〔７〕のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

〔９〕前記液化ガスが液化アンモニアであり、液相中の不純物成分が少なくともメタン、及び／又は酸素であることを特徴とする、前記〔１〕から〔８〕のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

発明の効果

[0012] 本発明の精製液化ガスの供給方法により、簡便な装置を使用して、簡便な分析手段と精製操作により不純物を多く含む（純度の低い）原料液化ガス（R）を精製して、品質確認された精製液化ガス（P）を供給先に供給することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図1は、本発明の精製液化ガスの供給方法において、原料液化ガス（R）を貯蔵容器から精製槽に移送後、精製して精製液化ガス（P）を供給先に供給する、フローの例である。

[図2] 図2は、本発明の精製液化ガスの供給方法において、原料液化ガス（R）を精製槽内で精製して精製液化ガス（P）を供給先に供給する、フローの他の例である。

[図3] 図3は、液化アンモニア容器内において気液平衡状態にある、液相中と気相中のメタン濃度の実測値と計算値との対応を示す説明図である。

[図4] 図4は、液化アンモニア容器内において気液平衡状態にある、液相中と気相中の酸素濃度の実測値と計算値との対応を示す説明図である。

[図5] 図5は、容器内液化ガスの気相部からのガス放出により、液相中の液化ガスを高純度化する際の放出ガス量の推算方法を示す説明図である。

[図6] 図6は、精製槽内に貯蔵された液化アンモニアの気相部からのガス放出量と、気相及び液相中のメタン濃度の減少との関係を示す図である。

[図7] 図7は、精製槽内に貯蔵された液化アンモニアの気相部ガス放出量と、気相及び液相中の酸素濃度の減少との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の「精製液化ガスの供給方法」について説明する。

本発明の精製液化ガスの供給方法は、主成分である液化ガスよりも易揮発性の不純物成分（ I_n ）を1成分以上含む、精製槽内に貯蔵された原料液化ガス（R）、

又は、貯蔵容器から精製槽に移送された原料液化ガス（R）を

少なくとも下記操作1ないし操作4により、精製槽内の気相部からのガス

放出による精製を行って精製された精製液化ガス（P）を供給先に供給することを特徴とする。

〈1〉原料液化ガス（R）が一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ （パスカル））に保持されて気液平衡状態にある精製槽内の気相部から試料を採取して該気相部の各不純物成分（ I_n ）の濃度（ C_{Rv_n} ）を測定した後、得られた各濃度（ C_{Rv_n} ）と、前記一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ ）における各成分の液相と気相の各不純物成分濃度比（気液平衡定数（ K_n ））からそれぞれ下記（1）式により、該精製槽内の液相中の各不純物成分濃度（ C_{Rl_n} ）を推定して、

該気相と液相中のそれぞれの不純物成分濃度（ C_{Rv_n} ）及び（ C_{Rl_n} ）とホールド量から、精製槽内気相部に濃縮されている易揮発性の不純物成分（ I_n ）と、精製槽内で液相中の液化ガスを気化させると液相から気相中に濃縮してくる不純物成分（ I_n ）とを除去して、原料液化ガス（R）を精製するのに必要な精製槽内の気相部からのガス放出量（W）の想定を行う操作（操作1）、

$$\text{液相中の不純物成分濃度 } (C_{Rl_n}) = K_n \times \text{気相中の不純物成分濃度 } (C_{Rv_n}) \cdots (1)$$

〈2〉精製槽内の気相部から前記ガス放出量（W）を連続的又は断続的に放出路に放出することにより、気相部に濃縮されていた易揮発性の不純物成分（ I_n ）と、液化ガスを気化させることにより液相から気相中に濃縮してくる不純物成分（ I_n ）とを除去し、液相中の液化ガスの精製を行う操作（操作2）、

〈3〉前記放出段階、及び／又は放出終了後に、一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ ）に保持されて気液平衡状態にある精製槽内の気相部から採取した試料の各不純物成分（ I_n ）の濃度を測定した後、得られた各濃度（ C_{Pv_n} ）と、前記気液平衡定数（ K_n ）から該液相中の不純物成分濃度（ C_{Pl_n} ）の推定を行い、精製液化ガス（P）の品質確認を行う操作（操作3）、

〈4〉前記精製液化ガス（P）の品質確認後、精製槽から供給路を介して供

給先に精製液化ガス（P）を供給する操作（操作4）

[0015] 図1は、本発明の「精製液化ガスの供給方法」のフローの例（以下、第1の態様ということがある。）である。図1において、原料液化ガス（R）を貯蔵容器（11）から液相取出し弁（21）を経て精製槽（13）に、又は貯蔵容器（11）から液相取出し弁（21）と油分離装置（12）を経由して精製槽（13）に必要量だけ移送する。移送後、一定温度で気液平衡状態に達した後、放出路3に液化ガスを流通させて精製槽（13）内の気相部の不純物成分濃度（ C_{v_n} ）を放出路3に配設されたガスクロマトグラフ（16）により分析して、該不純物成分濃度（ C_{v_n} ）と気液平衡定数から液相中の不純物成分濃度（ C_{l_n} ）を推定する。

次に、精製槽内気相部に濃縮されている易揮発性の不純物成分（ I_n ）と、精製槽内で液相中の液化ガスを気化させると液相から気相中に濃縮してくる不純物成分（ I_n ）とを除去して、液化ガスを精製するのに必要な精製槽内の気相部からのガスの放出量（W）を想定する。その後、精製槽内気相部から不純物成分（ I_n ）が濃縮されたガスを放出路3から、精製槽内の液化ガスを前記一定温度に維持しながら前記放出量（W）を放出する精製操作を行う。該放出量（W）は、例えば図1に示す重量計（42）等により確認可能である。ガスの放出期間中、精製槽内をほぼ一定温度に保つために、例えば、図1に示すように、精製槽（41）をヒータ（43）が設置された恒温槽（41）内に配設する等の手段を採用することができる。

[0016] 次に、精製槽気相部の不純物成分濃度（ C_{v_n} ）を測定して、前記と同様に液相中の不純物成分濃度（ C_{l_n} ）の推定をして精製液化ガスの品質確認を行う。精製液化ガスの品質が確認されたら、精製槽（13）内の液相部から精製した精製液化ガス（P）を減圧弁（23）、気化器（14）、水分除去用の水分除去筒（15）、マスフローコントローラ（24）を経由して、供給路1から供給先に供給する。尚、第1の態様において、精製操作終了後に精製槽（13）内の気相部から気化した液化ガスをマスフローコントローラ（22）を経由して供給路2から供給先に供給することも可能である。

減圧弁、気化器の配置には様々なものが知られており、減圧後に気化する様式もあれば、気化後に減圧する様式もあり、本発明においては減圧弁、気化器の順番は特に限定されない。

又、図 1 に示すフローの例において、原料液化ガス（R）、精製液化ガス（P）、及び中間の工程における液化ガスの不純物成分の分析が可能なように、必要に応じて図 1 に示す箇所にガスクロマトグラフ（16）と水分計（17）を設置することができる。

[0017] 図 2 は、本発明の「精製液化ガスの供給方法」のフローの他の例（以下、第 2 の態様ということがある。）である。前述の精製槽（13）の場合と同様に、精製槽（34）内の原料液化ガス（R）が一定温度で気液平衡状態に達した後に精製槽（34）の放出路 3 等にガスを流通させてガスクロマトグラフ（16）により精製槽（34）内の気相部の不純物成分濃度（ C_{v_n} ）を分析して、該不純物成分濃度（ C_{v_n} ）と気液平衡定数から液相中の不純物成分濃度（ C_{l_n} ）を推定する。次に、精製槽内気相部に濃縮されている易揮発性の不純物成分（ I_n ）と、精製槽内で液相中の液化ガスを気化させると液相から気相中に濃縮してくる不純物成分（ I_n ）とを除去して、原料液化ガス（R）を精製するのに必要な精製槽内の気相部からのガスの放出量（W）を想定する。

精製槽内気相部から不純物成分（ I_n ）が濃縮されたガスを放出路 3 から、精製槽内の液化ガスを前記一定温度に維持しながら放出量（W）を放出する精製操作を行う。該放出量（W）は、例えば図 2 に示す重量計（42）等により確認可能である。ガスの放出期間中、精製槽内をほぼ一定温度に保つために、例えば、図 2 に示すように、精製槽（34）をヒータ（43）が設置された恒温槽（41）内に配設する等の手段を採用することができる。

[0018] 次に、放出路 3 に配設されているガスクロマトグラフ（16）等により気相の不純物成分の濃度（ C_{v_n} ）を測定して、前記と同様に液相中の不純物成分濃度（ C_{l_n} ）の推定により精製液化ガスの品質確認を行う。精製液化ガスの品質が確認されたら、精製槽（34）内の液相部から精製した精製液化ガ

ス（P）を、液相取出し弁（32）、油分分離装置（35）、減圧弁（36）、及び気化器（37）を経た後、水分除去用の水分除去筒（38）、マスフローコントローラ（39）を経由して、供給路1から供給先に供給する。尚、第2の態様においても、精製操作終了後に精製槽（34）内の気相部から気化した液化ガスを気相取出し弁（32）、マスフローコントローラ（33）を経由して供給路2から供給先に供給することも可能である。

図2において、精製槽（34）への原料液化ガス（R）は気相取出し弁（31）の上流側、又は液相取出し弁（32）の下流側から供給することができる。

又、図2に示すフローの例においても、図1の場合と同様に、原料液化ガス（R）、精製液化ガス（P）、及び中間の工程における液化ガスの不純物成分の分析が可能なように、必要に応じて図2に示す箇所にガスクロマトグラフ（16）と水分計（17）を設置することができる。

[0019] [1] 原料液化ガス（R）と不純物成分（ I_n ）

本発明の精製液化ガスの供給方法に適用できる原料液化ガス（R）としては、半導体製造プロセス等に使用可能な液化アンモニア、塩素、三塩化ホウ素、セレン化水素、プロパン等が例示できる。又、不純物成分（ I_n ）は、各原料液化ガス（R）の製造プロセス等により異なるものとなる。

（1）液化アンモニア

アンモニアは沸点が -33.34°C で、特有の強い刺激臭を持つ、常温常圧では無色の気体である。一般に天然ガス、ナフサ等から水蒸気改質によって製造される工業用液化アンモニア中には、該アンモニアより易揮発性の不純物成分（ I_n ）として、メタン、窒素、水素、二酸化炭素、及び一酸化炭素が含有され、また難揮発性の不純物成分として水が含有されている。

これらの不純物成分のうち実用上、又は工業上除去が必要なのは通常、易揮発性成分のメタンと酸素、及び難揮発性成分の水である。

[0020] （2）液化塩素（ Cl_2 ）

塩素は沸点が -34.1°C であり、半導体の分野でエッチング用等に使用

されている。

工業用の液化塩素ガス中には、易揮発性の微量不純物成分として、例えば酸素、水素等が含まれている。

(3) 液化三塩化ホウ素 (BCl_3)

三塩化ホウ素は、沸点が 12.5°C で半導体、液晶等のアルミニウム配線のドライエッチングに使用されている。工業用の液化三塩化ホウ素には、易揮発性の微量不純物成分として、例えば酸素、塩素が含まれている。

(4) 液化セレン化水素 (H_2Se)

セレン化水素は、沸点： -41.2°C であり、半導体用に使用されている。

工業用の液化セレン化水素には、易揮発性の微量不純物成分として、例えば水素が含まれている。

(5) 液化プロパン

高純度のプロパンはパワー半導体素子の有望な材料である炭化ケイ素デバイスの製造原料として近年注目されている。工業用や一般燃料用の液化プロパンガスは、一般に易揮発性の不純物成分として炭素原子数 1 ~ 2 の炭化水素を多く含んでいる。

上記 (1) から (5) に例示した液化ガス等において、精製槽に貯蔵された、該液化ガスよりも易揮発性の不純物成分を液相中に含む液化ガスを該精製槽の気相部からのガス放出により精製した液化ガスは、高純度半導体材料ガスとして半導体製造装置に好適に利用することができる。

[0021] [2] 精製槽

精製槽 (13)、及び精製槽 (34) は、原料液化ガス (R) 中の不純物成分 (I_n) の濃度を減少させて、精製液化ガス (P) を得る目的と、原料液化ガス (R) のストックポイント的な貯蔵容器としても使用される容器であり、図 1 に精製槽 (13)、図 2 に精製槽 (34) の概念図の例が示されている。特に精製槽 (13) は、市場に広く流通しているボンベと同様に使用することが可能である。

精製槽（１３）、及び精製槽（３４）は一定温度で気液平衡状態にある気相中の不純物成分の濃度分析と、該温度での気液平衡定数から液相の不純物成分の推定が可能のように、加熱及び／又は冷却手段等の恒温設備が設けられているか、恒温槽（４１）中に設置されていることが望ましい。尚、貯蔵容器（１１）は、比較的大容量の原料液化ガス（Ｒ）を貯蔵する容器である。

[0022] 〔３〕原料液化ガス（Ｒ）の貯蔵容器から精製槽への移送

第１の態様における、精製槽（１３）中の原料液化ガス（Ｒ）は、図１に示すように貯蔵容器（１１）から受け入れられる。第１の態様では、品質規格に適合する精製液化ガス（Ｐ）を製造するために、原料液化ガス（Ｒ）が貯蔵されている大型の貯蔵容器（１１）から精製槽（１３）に必要な量だけ、一端貯蔵され、該精製槽（１３）において、所望の品質規格に適合するように原料液化ガス（Ｒ）の精製が行われる。

尚、原料液化ガス（Ｒ）中に除去が必要な油分が不純物成分として含まれている場合には図１に示す油分除去装置（１２）を設け、該油分除去装置（１２）経由で受け入れることにより、油分を除去することが可能である。油分除去手段としては、例えば油分除去装置（１２）に活性炭を充填することが挙げられる。

第２の態様において、原料液化ガス（Ｒ）は、図２に例示するフローのように油分除去装置（１２）を経由することなく、直接精製槽（３４）に供給されている点を除いては、第１の態様と同様である。尚、精製槽（３４）へは製造プラントから直接供給を受けてもよく、タンクローリー等からの受け入れでもよく、このような受入れ元は特に制限されるものではない。又、図１に示すように、精製槽（１３）に原料液化ガス（Ｒ）を受け入れる際に、精製槽（１３）の重量を測定する重量計（４２）からの信号で液相受入弁（２６）の開閉を制御することもできる。

[0023] 〔４〕操作１から４

以下に操作１ないし操作４について説明する。

〔４－１〕 操作１

操作１は、原料液化ガス（Ｒ）が一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ ）に保持されて気液平衡状態にある精製槽内の気相部から試料を採取して該気相部の各不純物成分（ I_n ）の濃度（ C_{Rv_n} ）を測定した後、得られた各濃度（ C_{Rv_n} ）と、前記一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ ）における各成分の液相と気相の各不純物成分濃度比（気液平衡定数（ K_n ））からそれぞれ下記（１）式により、該精製槽内の液相中の各不純物成分濃度（ C_{Rl_n} ）を推定して、

該気相と液相中のそれぞれの不純物成分濃度（ C_{Rv_n} ）及び（ C_{Rl_n} ）とホールド量から、精製槽内気相部に濃縮されている易揮発性の不純物成分（ I_n ）と、精製槽内で液相中の液化ガスを気化させると液相から気相中に濃縮してくる不純物成分（ I_n ）とを除去して、原料液化ガス（Ｒ）を精製するのに必要な精製槽内の気相部からのガス放出量（ W ）の想定を行う操作である。

液相中の不純物成分濃度（ C_{Rl_n} ）＝ $K_n \times$ 気相中の不純物成分濃度（ C_{Rv_n} ）・・・（１）

尚、液化ガスにおいては、精製槽内の圧力すなわち蒸気圧は液化ガスの温度により一義的に決まるので、温度制御と圧力制御は同時に行われることになる。

以後、原料液化ガス（Ｒ）であるか、精製液化ガス（Ｐ）であるかにかかわらず、容器内液化ガスの気相中の不純物成分濃度を不純物成分濃度（ C_{v_n} ）ということがあり、容器内液化ガスの液相中の不純物成分濃度を不純物成分濃度（ C_{l_n} ）ということがある。

[0024] （１）気相の各成分濃度（ C_{v_n} ）と気液平衡定数（ K_n ）とから、液相の各不純物成分濃度（ C_{l_n} ）の推定

（１－１）精製槽内における気相中の不純物成分濃度（ C_{v_n} ）と、液相中の不純物濃度（ C_{l_n} ）の測定

液化ガスが貯蔵されている精製槽（１３又は３４）の気相部から測定用試

料の採取の際に、該精製槽内は一定温度（例えば 25℃）で気液平衡状態になるように、容器内の液相部と気相部の温度がほぼ一定温度になるまで所定の時間（例えば少なくとも 1 時間）保持されていることが好ましい。

精製槽（13 又は 34）内の気相部からの測定用試料の採取は、その採取環境温度は前記容器温度以上の雰囲気中として、採取した試料の一部が液化しない条件下にて行う必要がある。また、測定環境温度も同様である。

気相中の各不純物成分の濃度（ C_{v_n} ）の測定は、ガスクロマトグラフを用いて行うことができる。ガスクロマトグラフとしては例えば、GLサイエンス社製、型式：パルス放電式検出器付ガスクロマトグラフ（以下、「パルス放電式検出器付ガスクロマトグラフ」を GC-PDD ということがある）が使用可能であり、また、水素炎イオン検出器付きガスクロマトグラフ（以下、GC-FID ということがある）を用いても、同様に測定を行うこともできる。

尚、液相中の不純物濃度（ C_{l_n} ）の測定は、前記各容器内の液相から試料を採取して、この液相を気化器にて気化させて均質化して、前記 GC-PDD、GC-FID 等を用いて行うことができる。

[0025] （1-2）気液平衡定数（ K_n ）

気液平衡定数（ K_n ）は、前記（1）式より、（液相中の不純物成分濃度（ C_{l_n} ）／気相中の該不純物成分濃度（ C_{v_n} ））から算出される。

原料液化ガス（R）中に、該液化ガスよりも易揮発性の 1 以上の不純物成分（ I_1 、 I_2 、 I_3 、・・・）が複数含まれている場合には、精製槽内において一定温度で気液平衡状態にある気相中の不純物成分の濃度（ C_{v_1} 、 C_{v_2} 、 C_{v_3} 、・・・）を測定した後、前記温度における各成分の液相と気相の各成分濃度比（気液平衡定数 K_1 、 K_2 、 K_3 、・・・）から前記（1）式により、該精製槽内において気液平衡状態にある液相中のこれらの不純物成分のそれぞれの濃度（ C_{l_1} 、 C_{l_2} 、 C_{l_3} 、・・・）を下記（2）式から推定することができる。

$$C_{l_1} = K_1 \times C_{v_1}, \quad C_{l_2} = K_2 \times C_{v_2}, \quad C_{l_3} = K_3 \times C_{v_3}, \quad \dots$$

・ (2)

このような気液平衡定数 (K_n) は、後述する実測値、理論式からの計算値によりそれぞれ求めることができる。以後、実測値から求められる気液平衡定数を K_m 、理論式からの計算により求められる気液平衡定数を K_c ということがある。

[0026] (1-2-1) 気液平衡定数の実測値 K_m の求め方

一定温度で気液平衡状態にある対象物質について、液相中の不純物成分濃度 ($C_{l,n}$) と、気相中の該不純物成分濃度 ($C_{v,n}$) とを複数回測定して、気液平衡データを作成し、各々について K_m を決定することができる。また、その都度測定しなくとも、実験に基づくデータを文献やデータ集等から求めることも可能である。

気液平衡データとは混合物の気相と液相との間の平衡状態のデータであり温度、圧力、気相組成、液相組成のことをいい、相平衡データの種類である。

[0027] (1-2-2) 気液平衡定数の計算値 K_c の求め方

一定温度 (t °C) で気相中に含まれる不純物成分量と液相中に含まれる不純物成分量の関係は、状態方程式として、ソアブ・レドリッヒ・クワン (Soave-Redlich-Kwong) 状態方程式 (SRK 状態方程式)、BWR 状態方程式等を用いることができ、複数からなる成分系には混合則を適用する必要がある、該混合則として指数型混合則、簡易型混合則、PSRK 混合則等を用いることができ、状態方程式と混合則の組み合わせは特に制限されるものではない。

実用上、混合系においては、SRK 状態方程式と指数型混合則を用いて、気液平衡定数の計算値 K_c を求める方法が好ましく、以下に該方法について説明する。

尚、SRK 状態方程式と指数型混合則については、それぞれ下記非特許文献 1～4 で説明されている。

(a) 非特許文献 1 (状態方程式についての文献)

高松洋、外 1 名、“九州大学大学院総合理工学研究科 機能物質科学研究
所 報告”第 4 巻、第 1 号、1990 年 p. 39-46

(b) 非特許文献 2 (指数型混合則についての文献)

小淵茂寿、外 2 名、“分離技術”第 38 巻、第 6 号、2008 年 p. 3
87-393

(c) 非特許文献 3 (状態方程式についての文献)

Sandarusi et al. “Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.”, 25, 1986 P
. 957-963

(d) 非特許文献 4 (指数型混合則についての文献)

Haruki.M et al. “J. Chem. Eng. Jpn.”, 32, 1999 P. 535-539

以下に、気液平衡定数の計算値 K_c の求め方について記載する。

[0028] 気液平衡データが公知の文献やデータ集に掲載されていない成分系につ
いて、物理学、化学、物理化学等の理論に基づいて K_c を計算により求めるこ
とが可能である。

また、すべてを理論的に推算する場合だけでなく、実測値を用いて半理論
値を算出する方法もある。このような方法として、例えば UNIFAC とい
った原子団寄与法、状態方程式中のパラメータを実験値から決定する方法な
どをあげることができる。

状態方程式を用いた混合物の物性の推算は、状態方程式と混合則とに基づ
いて、相平衡（気液平衡）の計算より行うことができる。この場合、単物質
各々の臨界定数や蒸気圧、異種の分子間相互作用パラメータ等が必要となる
。このような異種の分子間相互作用パラメータは、経験的パラメータとして
、気液平衡データを相当の精度で表すことが可能であり、かつ有用であるこ
とは一般に知られている。

気液平衡定数の計算値 K_c を理論的に推算する場合、前記異種の分子間相
互作用パラメータを決定する際に、一度は実測に基づく気液平衡データを利用
することで、より精度が向上した推算が可能になる。

[0029] [1] S R K 状態方程式に指数型混合則を適用した方法

以下に状態方程式としてS R K状態方程式を、混合則として指数型混合則を用いた場合の平衡定数の計算値 K_c の求め方を説明する。

S R K状態方程式は下記式(3)で表され(非特許文献1、40頁参照)、3変数対応状態原理に基づいているので、 T_c 、 P_c 、 ω を与えれば物性値を計算することができる。

$$P = [RT / (v - b)] + [a / (v(v + b))] \quad \dots (3)$$

上記式中、 P は圧力(atm)、 R は一般ガス定数(atm・l/(mol・K))、 T は絶対温度(K)、 v はモル体積(l/mol)である。

上記式中、 a はReadlich-Kwong式(RK式)の引力項の係数、 b は排除体積であるが、純物質の場合にこれらの値は、下記式より求められる。尚、 a_c はエネルギーパラメータ α の温度補正係数、 T_c は臨界温度、 P_c は臨界圧力、 ω は分子の球形分子からの偏倚を表す偏心係数であり、 Ω_a 及び Ω_b は臨界点の条件より与えられる数値である。

a 及び b は、定数であってもよいが、温度と物質に依存する関数としてもよい。

[0030] [数1]

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \equiv a_c \alpha(T) \text{ とすれば、}$$

$$\alpha(T) = \left(1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

ただし、 $\kappa = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$

$\Omega_a = 0.4274802327$

$\Omega_b = 0.086640350$

[0031] 一方、混合系の場合には、混合則を適用する必要があり、混合則として指数型混合則を使用すると、 a 、 b はそれぞれ以下の式(4)、(5)等となる。

[数2]

$$a = \sum_{i,j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (4)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (i \neq j)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i(T)$$

$$b = \sum_{i,j=1}^n (x_i x_j)^\beta b_{ij} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (5)$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2}$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

[0032] 下添字 i または j は各成分を意味し、 n は成分の最大数である。

x_i 、 x_j は i 、 j 成分の濃度、 k_{ij} 、 l_{ij} 、 β は異種の分子間相互作用を表すパラメータであり、 k_{ij} は分子間の引力の補正項、 β は標準状態から高温高压状態に至る程度の補正項、 l_{ij} は物質の状態を示す補正項（純物質の場合には偏心係数から求められる）である。以上、 k_{ij} 、 l_{ij} 、 β の値が決定されれば、純物質の定数（ T_c 、 P_c 、 ω ）を用いて混合物の物性が計算できることになる。

[0033] 気液平衡計算を行う場合、気液系における相平衡の熱力学的条件は、温度、圧力一定で両相における各成分のフガシティが等しいことである。

液相中の i 成分のフガシティ f_i = 気相中の i 成分のフガシティ f_i

ここで、 f はフガシティを表す。

[0034] [2] 気液平衡定数の計算値 K_c の計算手順

平衡定数 K_c は、 i 成分と j 成分からなる 2 成分系において、例えば下記手順により求めることができる。

[2-1] 先ず、異種の分子間相互パラメータを決定する。気液平衡データから、異種分子間相互作用を表すパラメータ k_{ij} 、 l_{ij} 、 β を決める必要があ

る。

尚、後述するように、 k_{ij} と β はデータ集等から容易に決めることができるが、 l_{ij} は一義的に決定することは出来ない場合に、仮定値を用いて計算を行い、液相中の成分のフガシティと、液相中の該成分のフガシティが等しくなるときに得られる気液平衡定数の計算値 K_c を、気液平衡定数の実測値 K_m でその妥当性をチェックする試行錯誤の計算を行うことにより、 l_{ij} を決定することができる。

[2-2] 上記異種分子間相互作用を表すパラメータを指数型混合則等に適用して、 a 、 a_{ij} 、 b 、 b_{ij} をそれぞれ求める。

a 、 a_{ij} は上記式(4)等に k_{ij} 等をあてはめて求めることができる。

b 、 b_{ij} は上記式(5)等に l_{ij} 、 β 等をあてはめて求めることができる。

[0035] [2-3] 下記式(6)のSRK状態方程式から、気相、液相の各フガシティを求める。

[数3]

$$\ln(f_i/x_i P) = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,i \neq j} - \frac{RT}{V} \right\} dV - \ln\left(\frac{Pv}{RT}\right) \quad \dots (6)$$

大文字 V : 相の体積

小文字 v : 相のモル体積

n : モル数

[0036] 具体的には、上記式に混合則(指数型混合則)を適用すると非特許文献1の41頁に(22)式として記載されている、下記式(7)から気相、液相の各フガシティ f_i を求めることが可能である。

[数4]

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = -\ln\left[\frac{P(v-b)}{RT}\right] + \frac{b_i}{b} \left[\frac{b}{v-b} - \frac{1}{RT} \frac{a}{v+b} \right] \\ - \frac{1}{RT} \frac{a}{b} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad \dots\dots (7)$$

[0037] 尚、純物質の場合には同様に、非特許文献1の41頁に(24)式として記載されている、下記式(8)から気相、液相のフガシティを求めることが可能である。

[数5]

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{Pv}{RT} - 1 - \ln\frac{P(v-b)}{RT} - \frac{a}{bRT} \ln\frac{v+b}{v} \quad \dots\dots (8)$$

[0038] 気液平衡の条件は、液相部の温度(T_l)と気相部の温度(T_v)、液相の圧力(P_l)と気相の圧力(P_v)、成分*i*について液相のフガシティ(f_l)と気相のフガシティ(f_i)、及び成分*j*について液相のフガシティ(f_j)と気相のフガシティ(f_j)について、それぞれ以下の4つの式が成立することである。尚、下記式中、 T と P は式(6)～(8)において T および P がそれぞれ液相、気相で同じ値であることを示すために記載した。

$$T_l = T_v = T$$

$$P_l = P_v = P$$

成分*i*について、液相のフガシティ(f_l) = 気相のフガシティ(f_i)

成分*j*について、液相のフガシティ(f_j) = 気相のフガシティ(f_j)

また、気液両層の組成は定義により、成分*i*、成分*j*について

液相中の、*i*成分の濃度(x_i) + *j*成分の濃度(x_j) = 1、

及び、気相中の、*i*成分の濃度(x_i) + *j*成分の濃度(x_j) = 1

の関係にあるので、上式から、例えば*j*成分については

[液相中の*j*成分の濃度(x_j)] / [気相中の*j*成分の濃度(x_j)] から気液平衡定数 K_c を求めることができる。

[0039] [2-4] 気液平衡定数の計算値 K_c が実測値 K_m と比較して、等しくない場合には、

I_{ij} の仮定値を変更して気液平衡定数の計算値 K_c が実測値 K_m と等しくなるまで繰り返し気液平衡計算を行う。

計算値 K_c が実測値 K_m と等しくなったとき、上記仮定値 I_{ij} は、 i 成分と j 成分からなる 2 成分系における気液平衡データとして使用することが可能になる。

このように、 i 成分と j 成分からなる 2 成分系においては、一度は気液平衡定数の実測値 K_m を求めておく必要があるが、上記試行錯誤の計算から、気液平衡定数の計算値 K_c が実測値 K_c と等しくなる「 I_{12} 」が求められたら、以後、同じ混合系での気液平衡定数の計算に各「 I_{12} 」を使用することができるので、その都度「 I_{12} 」を求める必要はなくなる。

尚、共沸組成を形成しない系においては、上述の通り気液平衡定数の計算値 K_c 又は実測値 K_m を利用して、気相中の不純物成分濃度 (C_{v_n}) から液相中の不純物成分濃度 (C_{l_n}) を推定することが可能である。また、共沸組成を形成する系においても、共沸組成を形成しない系と同様に、一定温度 ($t^\circ\text{C}$) で気液平衡状態にある該液化ガス液相中と気相中における各不純物成分 (I_n) の濃度比を利用して、気相中の不純物成分濃度 (C_{v_n}) から液相中の不純物成分濃度 (C_{l_n}) を推定することが可能である。

[0040] [3] 状態方程式と混合則の適用について

上記では、気液平衡定数の計算値 K_c を求めるのに、SRK 状態方程式に混合則として指数型混合則を適用したが、前述した通り、SRK 状態方程式に混合則として簡易型混合則（例えば、下記非特許文献 6 参照）を適用してもよいし、SRK 状態方程式に混合則として PSRK 混合則（例えば、下記非特許文献 7 参照）を用いることができ、さらには、状態方程式も SRK 状態方程式に限らず BWR 状態方程式（例えば、下記非特許文献 5 参照）等を用いることもできる。

(a) 非特許文献 5 (BWR 状態方程式についての文献)

高松洋、池上康之、九州大学大学院総合理工学研究科、機能物質科学研究
所報告、第4巻、第1号、1990年、p. 23-37

(b) 非特許文献6 (簡易型混合則についての文献)

三島健司、外5名、福岡大学工学集報、第59巻、1997年、p. 125
- 129

(c) 非特許文献7 (PSRK状態方程式についての文献)

春木将司、東秀憲、高圧力の科学と技術、第16巻、2006年、p. 26
0

[0041] (1-3) アンモニア-メタン系の気液平衡定数の実測値 K_m と計算値 K_c
の求め方の例

液化アンモニア中に不純物成分としてメタンが含まれている場合の気液
平衡定数の実測値 K_m と計算値 K_c の求め方の例を以下に示す。

(1-3-1) 気液平衡定数の実測値 K_m の求め方の例

液化アンモニア中のメタン含有濃度の異なる、表1に示す試料1-1~9
を、それぞれ容器内に供給して、25℃、0.898MPaに維持された状
態で該容器内の気相中のメタン濃度と液相中のメタン濃度を測定した。

前記容器中の気相部からの試料を採取する際、その採取環境温度は前記容
器温度以上の雰囲気中として、採取した試料の一部が液化しない条件下にて
行った。また、測定環境温度も同様である。

気相部から採取した試料中のメタン濃度を、ガスクロマトグラフGC-P
DD (GLサイエンス社製、型式：パルス放電式検出器付ガスクロマトグラ
フ) により測定した。

また、液相中のメタン濃度の測定を行った。前記各容器内の液相から試料
を採取して、この液相を気化器にて気化させて均質化して、前記GC-P
DDを用いて測定を行った。

前記気相中のメタン濃度と液相中のメタン濃度の測定値を表1にまとめて
示す。

試料1-1~9についてそれぞれ気液平衡定数の測定値 K_m (液相中のメ

タン濃度／気相中のメタン濃度)を求めた結果を表1に示す。各試料の該測定値 K_m はいずれも0.003の近傍にあり、その平均値は0.0031であった。

[0042] [表1]

試料No.	気相中のメタン濃度 [実測値]	液相中のメタン濃度 [実測値]	気液平衡定数 K_m [実測値]
	(vol. ppb)	(vol. ppb)	—
試料1-1	2203	7	0.003177
試料1-2	2600	8	0.003077
試料1-3	3554	11	0.003095
試料1-4	4662	14	0.003003
試料1-5	5612	17	0.003029
試料1-6	11000	33	0.003000
試料1-7	14093	43	0.003051
試料1-8	18741	59	0.003148
試料1-9	74318	244	0.003283
			(平均値 0.0031)

[0043] (1-3-2) 気液平衡定数の計算値 K_c の求め方の例

アンモニア-メタン系からなる混合系の25℃、0.898MPaにおける計算例である。

下添字「1」はアンモニア、下添字「2」はメタンを示すものとする。

[1] アンモニア

アンモニアについての公知の気液平衡データを以下に記載する。

$$T_{c1} = 132.5^{\circ}\text{C}$$

$$P_{c1} = 11.33\text{ MPa}$$

$$\omega_1 = 0.25$$

$$\alpha_1 = 1.26$$

[2] メタン

メタンについての公知の気液平衡データを以下に記載する。

$$T_{c2} = -82.4^{\circ}\text{C}$$

$$P_{c2} = 4.63\text{ MPa}$$

$$\omega_2 = 0.008$$

$$\alpha_2 = 1.77$$

[3] 異種分子間相互作用パラメータ k_{12} 、 l_{12} 、 β について

k_{12} : アンモニア-メタン間に作用する引力は非常に小さいので、 $k_{12} = 0$ とした。

β : 高温高圧下を想定しない範囲内で適用できる β の値である、 $\beta = 1$ とした。

l_{12} : 仮定値をそれぞれ下記 $l_{12} = 0$ 、 $l_{12} = -0.6$ として計算を行った。

[0044] [4] 液相のフガシティ f_2 、と気相のフガシティ f_2 の計算

具体的には、アンモニア液相中のメタン濃度が 240 vol. ppb のとき、アンモニア気相中のメタン濃度 74000 vol. ppb (これは比較的アンモニア中のメタン濃度が高い場合に相当する) から以下の手順で決定した。

〈1〉 l_{12} を 0 と仮定したとき

〈1-1〉 $l_{12} = 0$ と仮定して、液相のフガシティ f_2 、と気相のフガシティ f_2 を前記式 (7) から計算した。

〈1-2〉 液相のフガシティ $f_2 =$ 気相のフガシティ f_2 となるときの液相中のメタン濃度と気相中のメタン濃度を算出した。

〈1-3〉 上記 〈1-2〉 の計算から求められる、液相中のメタン濃度と気相中のメタン濃度から得られる気液平衡定数の計算値 K_c と、実測値 K_m ($0.0032 = 240 / 74000$) とを比較評価する。

〈1-4〉 上記 〈1-3〉 の結果、計算値 K_c は実測値 K_m から乖離していたので、次の再計算を行った。

〈2〉 l_{12} を -0.6 と仮定したとき

〈2-1〉 $l_{12} = -0.6$ と仮定して、上記 〈1〉 に記載したと同様に前記式 (7) から計算を行った。

〈2-2〉 計算から求められる、液相中のメタン濃度と気相中のメタン濃度

から得られる気液平衡定数の計算値 K_c と、実測値 K_m (0.0032)とがほぼ同じ値となった。

〈3〉このようにして、異種の分子間相互作用パラメータ k_{12} 、 l_{12} 、 β が決定されたので、以後、これらの気液平衡データを用いてアンモニア-メタン系の気液平衡定数等を求めることができる。

[0045] (1-3-3) 気液平衡定数の実測値 K_m と計算値 K_c の対応

図3に、表1のアンモニア液相中及び気相中のメタンの濃度実測値をプロットして示した。このプロットを結んで得られる仮想線の傾きから気液平衡定数の実測値 K_m (0.0031)が求められる。

また、図3に、SRK状態方程式と指数型混合則から上記計算により得られた、気液平衡定数の計算値 K_c ($[240/74000] = 0.0032$)を実線で示す。

図3の実測値 K_m と、理論式からの計算値 K_c は良い対応関係にあり、気液平衡定数を理論計算による求めることが有効であることが確認できた。

上記から、気相中のメタン濃度(測定値)と、気液平衡定数の実測値 K_m 又は計算値 K_c から、液相中のメタン濃度を推定することが可能である。

[0046] (1-4) アンモニア-酸素系の気液平衡定数の実測値 K_m と計算値 K_c の求め方の例

(1-4-1) 気液平衡定数の実測値 K_m の求め方の例

前記アンモニア-メタン系の場合と同様に、液化アンモニア中の酸素含有濃度の異なる、表2に示す試料2-1~9を、それぞれ容器内に供給して、25℃、0.898MPaに維持された状態で該容器内の気相中の酸素濃度と液相中の酸素濃度をGC-PDDにより測定した。その測定値をまとめて表2に示す。

試料2-1~9についてそれぞれ気液平衡定数の実測値 K_m (液相中の酸素濃度/気相中の酸素濃度)を求めた。その結果を表2に示す。各試料の気液平衡定数の実測値 K_m はいずれも0.007の近傍にあり、その平均値は0.0072であった。

[0047] [表2]

試料No.	気相中の酸素濃度 [実測値]	液相中の酸素濃度 [実測値]	気液平衡定数 K_m [実測値]
	(vol. ppb)	(vol. ppb)	—
試料2-1	244	1.8	0.007377
試料2-2	261	1.8	0.006897
試料2-3	275	1.8	0.006545
試料2-4	311	2.1	0.006752
試料2-5	352	2.5	0.007102
試料2-6	838	5.5	0.006563
試料2-7	830	5.8	0.006988
試料2-8	1162	9.9	0.008520
試料2-9	1324	10.1	0.007628
			(平均値 0.0072)

[0048] (1-4-2) 気液平衡定数の計算値 K_c の求め方の例

容器内に、不純物成分として酸素を含有する液化アンモニアが、 25°C 、 0.898 MPa に維持されている場合の計算例である。

下添字「1」はアンモニアを、下添字「2」は酸素を示すとする。

[1] アンモニア

アンモニアについての公知の気液平衡データを以下に記載する。

$$T_{c1} = 132.5^{\circ}\text{C}$$

$$P_{c1} = 11.33\text{ MPa}$$

$$\omega_1 = 0.25$$

$$\alpha_1 = 1.26$$

[2] 酸素

酸素についての公知の気液平衡データを以下に記載する。

$$T_{c2} = -118.57^{\circ}\text{C}$$

$$P_{c2} = 5.05\text{ MPa}$$

$$\omega_2 = 0.292$$

$$\alpha_2 = 1.77$$

[3] 異種分子間相互作用パラメータ k_{12} 、 l_{12} 、 β について

k_{12} : アンモニア-酸素間に作用する引力は非常に小さいので、 $k_{12} = 0$ とした。

β : 高温高圧下を想定しない範囲内で適用できる β の値である、 $\beta = 1$ とした。

l_{12} : 仮定値をそれぞれ下記 $l_{12} = 0$ 、 $l_{12} = -1.1$ として計算を行った。

[0049] 具体的には、アンモニア液相中の酸素濃度 1300 vol. ppb の時、アンモニア気相中の酸素濃度 10 vol. ppb (これは比較的アンモニア中の酸素濃度が高い場合に相当する) から以下の手順で決定した。

〈1〉 l_{12} を 0 と仮定したとき

〈1-1〉 $l_{12} = 0$ と仮定して、液相のフガシティ f_2 、と気相のフガシティ f_2 を前記式 (7) から計算した。

〈1-2〉 液相のフガシティ $f_2 =$ 気相のフガシティ f_2 となるときの液相中のメタン濃度と気相中のメタン濃度を算出した。

〈1-3〉 上記 〈1-2〉 の計算から求められる、液相中のメタン濃度と気相中のメタン濃度から得られる気液平衡定数の計算値 K_c と、実測値 K_m ($0.0077 = 10 / 1300$) とを比較評価する。

〈1-4〉 上記 〈1-3〉 の結果、計算値 K_c は実測値 K_m から乖離していたので、次に再計算を行った。

〈2〉 l_{12} を -1.1 と仮定したとき

〈2-1〉 $l_{12} = -1.1$ と仮定して、上記 〈1〉 に記載したと同様に前記式 (7) から計算を行った。

〈2-2〉 計算から求められる、液相中のメタン濃度と気相中のメタン濃度から得られる気液平衡定数の計算値 K_c (0.0077) と、実測値 K_m (0.0072) とがほぼ同じ値となった。

〈3〉 このようにして、異種の分子間相互作用パラメータ k_{12} 、 l_{12} 、 β が決定されたので、以後、これらの気液平衡データを用いてアンモニア-酸素系の気液平衡定数等を求めることができる。

[0050] (1-4-3) 気液平衡定数の実測値 K_m と計算値 K_c の対応

図4に、表2のアンモニア液相中及び気相中の酸素の濃度実測値をプロットして示した。このプロットを結んで得られる仮想線の傾きから気液平衡定数の実測値 K_m (0.0072) が求められる。

また、図4に、SRK状態方程式と指数型混合則から上記計算により得られた、気液平衡定数の計算値 K_c ($[10/1300]=0.0076$ を実線で示す。

図4の実測値 K_m と、理論式からの計算値 K_c は良い対応関係にあり、気液平衡定数を理論計算による求めることが有効であることが確認できた。

上記から、気相中の酸素濃度(測定値)と、気液平衡定数の実測値 K_m 又は計算値 K_c から、液相中の酸素濃度を推定することが可能である。

[0051] (2) 不純物成分濃度(C_{v_n} 及び C_{l_n})からガス放出量(W)の想定

前記容器内気相中の各不純物成分濃度(C_{v_n})と気液平衡定数(K_n)から、液相の各不純物成分濃度(C_{l_n})を推定し、目的の精製された液化ガスを得るために、精製槽内の気相部からの気化された液化ガスのガス放出量(W)を想定することができる。

各不純物成分濃度($C_{v_{1\sim n}}$ 及び $C_{l_{1\sim n}}$)についてそれぞれ必要なガス放出量(W)を求めて、これらの放出量のうちもっとも放出量の大きい各不純物成分についての放出量を採用することが望ましい。

放出量(W)の想定は、精製槽内の液化ガスの液相部と気相部のホールド量と、不純物成分濃度(C_{Rv_n} 及び C_{Rl_n})から、各不純物成分(I_n)の蒸発計算により原料液化ガス(R)を気相部から放出するガス放出量(W)の想定が可能である。尚、実用上、気相部のホールド量が少なく無視し得る場合には、精製槽内の液化ガスの液相部のホールド量と、不純物成分濃度(C_{l_n})から計算によりガス放出量(W)を想定することもできる。

又、ガス放出量(W)は、計算により求めることも可能であるが、予め精製する原料液化ガス(R)を精製槽に移送して、前記ガス放出する温度でおおよそ気液平衡状態を維持すると共に、放出されるガスの不純物成分濃度(

$C_{v_{1\sim n}}$) を適宜分析しながらガス放出を行い、後述する図5に示す、ガス放出量 (W) と、不純物成分濃度 ($C_{v_{1\sim n}}$ 及び $C_{l_{1\sim n}}$) の関係を実測から求めておけば、以降は同じ原料液化ガス (R) を精製槽を使用して精製する際に該実測値を使用して原料液化ガス (R) の精製を行うことができる。

[0052] 図5は、実測値に基づく、精製槽内液化ガスの気相部からのガス放出による、液相中の液化ガスを精製する際の放出ガス量 (W) の推算方法を示す説明図である。図5中の縦軸は対数軸であって、不純物成分濃度を示している。

例えば、図5において、精製槽内に、不純物成分 a が含有されている原料液化ガス (R) が一定温度で貯蔵されている場合、液相中の液化ガス量に対するガス放出量 (質量%) と、気相と液相が平衡状態にある気相中の不純物成分濃度 (C_{v_a}) との関係は、測定値又は経験値等から f_1 のラインで示される。 f_1 は精製槽の形状などによらず指数関数的に変化する。

一方、該不純物濃度 (C_{v_a}) と気液平衡定数 K_a から求められる、液相中の不純物濃度 (C_{l_a}) との関係は、 f_2 のラインで示される。 f_2 は精製槽の形状などによらず指数関数的に変化する。

精製槽内の液化ガスの液相不純物成分 a の濃度を図5中の C 点で示す濃度以下とする場合 ($C_{p_l_a}$ 以下) にはガス放出量を W_B 以上とすればよく、このときの気相中の不純物成分 a の濃度は、 $C_{p_v_a}$ 以下となる。

また、精製槽内の液化ガスの気相不純物成分 a の濃度を図5中の C 点で示す濃度以下とする場合 ($C_{p_v_a}'$ 以下) には、ガス放出量は W_C 以上とすればよい。

[0053] 同様に、図5において、不純物成分 b が含有されている原料液化ガス (R) が一定温度で貯蔵されて、液相中の液化ガス量に対するガス放出量 (質量%) と、気液平衡状態にある気相中の不純物成分濃度 (C_{v_b}) との関係は、測定値又は経験値等から f_3 のラインで示される。一方、該不純物濃度 (C_{v_b}) と気液平衡定数 K_b から求められる、液相中の不純物濃度 (C_{l_b}) との関係は、 f_4 のラインで示される。この場合に液相又は気相中の不純物成分

bの濃度を図5中のC点で示す濃度以下としたい場合には前記不純物成分aを含有する場合と同様に考えることができる。また、f3およびf4は精製槽の形状などによらず指数関数的に変化する。

このように、ガス放出量（質量%）に対応する液相中と気相中の各不純物成分濃度を測定又は推定した図を作成しておけば、精製槽内の原料液化ガス（R）気相中の各不純物成分濃度を測定すれば、精製のためのガス放出量（質量%）を容易に想定することが可能になる。更に、精製後に一定温度で貯蔵されて、気液平衡状態にある精製液化ガス（P）の気相中の該不純物成分濃度を測定すれば、液相中の該不純物成分濃度が推定できて、精製液化ガス中の不純物成分濃度管理を容易に行うことが可能になる。

[0054] [4-2] 操作2

操作2は、精製槽内の気相部から前記ガス放出量（W）を連続的又は断続的に放出することにより、気相中に濃縮されていた易揮発性の不純物成分（ I_n ）と、液化ガスを気化させることにより液相から気相中に濃縮してくる不純物成分（ I_n ）を除去し、液相中の液化ガスの精製を行う操作である。

図1、2において、気化された液化ガスは放出路3から放出される。この場合、放出は連続的又は断続的に行うことができるが、該放出は、一定流量条件で行われることが望ましい。該放出先は、燃焼炉、吸収塔、吸着塔等の除外設備で処理しても良く、低純度の液化ガスでも使用可能な供給先に供給路2から供給することもできる。

精製槽から気化された液化ガスの放出量は、精製槽の重量測定、放出路に配設されたマスフローコントローラの積算値、又は放出路もしくは供給路に設けられたガスクロマトグラフの不純物濃度（ C_{v_n} ）の分析値から知ることができるので、予めプロセス制御システム等を用いて、予め放出量を設定しておくことにより、放出量を容易に制御することが可能である。

また、操作2において、ガスクロマトグラフ（16）により測定された気相部不純物濃度（ C_{Rv_n} ）の検出信号を、放出路に設けられたマスフローコントローラ（22）にフィードバックして該コントローラの開度を制御する

ことができる。

[0055] 尚、精製槽内で液化ガスが気化されていくと、液相中の液化ガスは蒸発潜熱を奪われて温度が低下する傾向にあるので、急激な温度低下を避けることと、液相と気相が平衡に近い状態を維持した方が易揮発性の不純物成分を気相中に濃縮できるので、精製槽内を一定温度に保持するために、該精製槽を温度調節機能を有する恒温槽中に設置する、精製槽の外周部に温度調節機能を有するジャケットを設ける、放出を断続的に行って平衡状態を回復させる等の手段を採用することができる。これらの手段の中でも、精製槽を前記恒温槽中に設置することが好ましい。この場合、図1に示すように恒温槽（41）にヒータ（43）を設けておいて、圧力計（25）からの信号により該ヒータの加熱を制御することもできる。

[0056] 尚、液化ガスと不純物成分（ I_n ）の種類、液化ガス中に含まれる易揮発性の不純物成分（ I_n ）濃度、気液平衡定数（ K_n ）等から好ましい精製槽内の気相部、液相部のそれぞれの容積、液面の表面積等を一概に決定することは出来ないが、容器の気相部からのガスの放出が円滑に行われて不純物成分（ I_n ）が効率よく除去できるように精製槽内の気相部、液相部のそれぞれの容積、液面の表面積等を考慮することが望ましい。

[0057] [4-3] 操作3

操作3は、前記ガスの放出段階、放出終了直前、又は放出終了後に、一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）又は一定圧力（ $p\text{ Pa}$ ）に保持されて、気液平衡状態にある精製槽内の気相部、放出路、又は供給路から採取してガスコロマトグラフ等により測定された気相中の不純物成分（ C_{v_n} ）の濃度と、前記気液平衡定数（ K_n ）から該液相中の不純物成分濃度（ C_{l_n} ）の推定を行い、精製液化ガスの品質確認を行う操作である。精製槽（13又は34）内には図1、2には示されていないが、温度検出部、試料採取部を設けられていることが望ましい。

精製槽内の気相部から採取した試料中の不純物成分の濃度（気相中の不純物成分濃度）と、前記気液平衡定数（ K_n ）から該液相中の不純物成分濃度の

推定を行う操作は、操作 1 に記載したのと同様である。

[0058] [4 - 4] 操作 4

操作 4 は、前記精製液化ガス（P）の品質確認後、精製槽から供給先に精製液化ガスを供給する操作である。操作 2 で所定のガス放出を行い、操作 3 で、精製槽内の液化ガスの製品純度が確認されたら、供給路 1 又は供給路 2 から供給先に液化ガスを供給する。

図 1 に示すように、供給路 1 又は供給路 2 から供給先に液化ガスを供給する際に、重量計（42）、供給路 2 に設置されたガスクロマトグラフ（16）より測定された不純物成分（ C_{v_n} ）の濃度等からの信号により、気相取出し弁（31）、液相取出し弁（32）等の開閉を制御することもできる。

図 1 又は 2 に示す、供給路 1 から精製液化ガス（P）を供給先に供給する場合、供給路 1 に、減圧弁（23）、気化器（14）、水分除去筒（15又は38）、マスフローコントローラ（24）等を設けることができ、更に該水分除去筒（15又は38）の後段等に金属除去フィルター（図示せず）、を設置することもできる。

また、図 1 又は 2 に示す、供給路 1 から精製液化ガス（P）を供給先に供給する場合、油分除去装置（35）、減圧弁（23）、気化器（14）、水分除去筒（15又は38）、マスフローコントローラ（24）等を設けることができ、更に該水分除去筒（15又は38）の後段等に金属除去フィルター（図示せず）、を設置することもできる。

油分除去装置（35）は、前記油分除去装置（12）と同様に装置内に活性炭等を充填したものを使用でき、減圧弁（23）は公知のものを使用でき、気化器（14）は加熱源として熱媒、電熱ヒータ等を用いた間接加熱を採用でき、水分除去筒（15又は38）には公知のゼオライト、シリカゲル等の脱水剤を使用することができ、マスフローコントローラ（24）には公知のものを用いることができる。

尚、脱水剤によっては脱水剤がろ過材の役目を果たすことで水分以外にも粒子状の金属不純物も十分に吸着除去可能であるが、より高純度のろ過が必

要であれば水分除去筒の後段に金属除去フィルターを設けて供給することも可能である。該金属除去フィルターとしては例えば市販の中空糸フィルターや焼結フィルター等を使用することができる。

実施例

[0059] 次に、実施例により本発明をより具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例 1]

実施例 1 において、図 1 のフロー図に示す型式の精製槽（13）を用いて原料液化アンモニアの精製を行う際の前記図 5 に示すような放出ガス量と、気相不純物濃度及び液相不純物濃度の低下との関係を求めた。

精製槽（13）内の気相成分に含まれる不純物メタン濃度は、ガスクロマトグラフ GC-PDD（GLサイエンス社製、型式：パルス放電式検出器付きガスクロマトグラフ）により測定し、液相成分に含まれる不純物メタン濃度は、液相から試料を採取して、該試料を気化器にて気化させて均質化して、前記ガスクロマトグラフを用いて測定した。

[0060] （1）精製装置

精製槽（13）の内容積は 20 リットル（内径 220 mm、高さ 525 mm）である。

精製装置は、図 1 に示すように、貯蔵容器（11）から油分除去装置（12）を經由して精製槽（13）に液化ガスが充填可能なように配管で接続され、放出路 3 には、気相成分に含まれる不純物成分濃度測定用のガスクロマトグラフ（16）が接続され、供給路 1 には、減圧弁（23）、及び気化器（14）を經由して、水分除去が可能な吸着剤を充填した水分除去筒（15）が接続され、水分除去筒前後の水分量が測定できるように、水分計（17）（キャビティリングダウン分光分析（CRDS）型水分計）が接続されている。油分除去装置には油分除去剤として活性炭が充填され、水分除去装置にはモレキュラーシーブが充填されている。

[0061] （2）精製操作

(2-1) 操作 1

図 1 に示す貯蔵容器 (11) から油分除去装置 (12) を経由して精製槽 (13) に精製槽体積の 80% に相当する 16 リットルの原料液化アンモニア (10Kg) を移充填した。

移送後 1 時間以上静置して精製槽内が 25℃、0.898MPa に維持された状態で放出路 3 から精製槽の気相成分に含まれる不純物成分を測定したところ、表 3 中の左列欄に記載の分析結果が得られた。

気相の不純物濃度 (C_{v_n})、該 C_{v_n} から求めた液相不純物濃度 (C_{l_n})、及び、気相部と液相部の容量から、ガス放出量 (W) と不純物成分濃度との関係を計算すると、図 6 に示す気相中と液相中のメタン濃度、図 7 に示す気相中と液相中の酸素濃度の推定値 (図 6、7 中に破線と実線でそれぞれ示す) が求められた。

図 6、7 にそれぞれ示されるメタンと酸素についての各濃度とガス放出量からは、アンモニア純度を 99.999 (vol. %) 以上とするために、充填量の 6 質量% に相当する 600g のガス量を放出すればよいことが想定された。

[0062] (2-2) 操作 2、3

精製槽に取り付けられた気相排気口から放出路 3 に、充填量の 6 質量% に相当する 600g を 10slm (standard liter / min.) の流量で、精製槽内を約 25℃ に維持しながらおよそ 80 分かけて放出した。該放出終了の際に放出路で不純物成分 (精製槽気相中に含まれる不純物成分に相当する) を検出したところ表 3 中の右列欄に示すように易揮発性不純物成分が除去された液化アンモニアを得た。

次に前記放出操作により、精製槽に取り付けられた液相取出し弁 (32) から精製された液化ガスの液相を減圧弁 (23) を経由して、気化器 (14) に供給した。気化した液化ガス中に含まれる水分を測定したところ、水分除去筒 (15) の上流側の水分濃度は 200ppm であり、その下流側の水分濃度は定量下限界である 10vol. ppb 以下に低減した。該水分除去

筒（１５）の下流側でガスクロマトグラフGC-PDDにより精製液化アンモニアの純度を測定したところ、純度９９．９９９（vol. %）以上の精製液化アンモニアであった。

図６に前記ガス放出前の精製槽内の液層と気相中の不純物成分であるメタン濃度、１．５質量％ガス放出時の液相中のメタン濃度、ガス放出終了時の精製槽内気相中のメタン濃度の測定値を示す。

また、図７に前記ガス放出前の精製槽内の液層と気相中の不純物成分である酸素濃度、ガス放出終了時の精製槽内の気相中の酸素濃度と、気液平衡定数から求められた液相中の不純物酸素濃度を示す。

[0063] [表3]

実施例１

	原料液化アンモニア		ガス放出後の 精製アンモニア	
	気相成分濃度 (測定値)	液相成分濃度 (測定値)	気相成分濃度 (測定値)	液相成分濃度 (推定値)
アンモニア純度	>99.9 (vol. %)		>99.97 (vol. %)	
不純物成分濃度				
(1) 窒素	800 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(2) 酸素	1300 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(3) 水素	300 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(4) 一酸化炭素	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(5) メタン	20 (vol. ppm)	80 (vol. ppb)	10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(6) 水分	15 (vol. ppm)	200 (vol. ppm)	15 (vol. ppm)	200 (vol. ppm)

* 水分除去筒出口の水分濃度は10 (vol. ppb)未満であった。

水分除去筒出口のアンモニア純度は99.999 (vol. %)以上であった。

実施例１で得られた結果から、実施例１で使用したとほぼ同様の易揮発性不純物成分を含む原料液化アンモニアを使用して精製する場合、図６、７を使用すれば、原料液化アンモニアの精製に必要なガス放出量を想定することが可能になる。

[0064] [実施例２]

液化アンモニア中の易揮発性不純物の濃度が実施例１で用いたと同様の原料液化アンモニアを精製槽内に移充填して気相部からのガス放出を行うことにより、液化アンモニアの精製を行った。

(１) 精製装置

精製槽（１３）の内容積は２０リットル（内径２２０mm、高さ５２５mm）である。

精製装置は、実施例１で使用したのと同様の装置を使用した。

図１に示すように、貯蔵容器（１１）から油分除去装置（１２）を経由して精製槽（１３）に液化ガスが充填可能なように配管が接続され、放出路３には気相成分に含まれる不純物成分濃度測定用のガスクロマトグラフ（１６）が接続され、供給路１には減圧弁（２３）、及び気化器（１４）を経由して、水分除去することが可能な吸着剤を充填した水分除去筒（１５）が接続され、水分除去筒前後の水分量が測定できるように、水分計（１７）（キャビティリングダウン分光分析（CRDS）型水分計）が接続されている。精製槽の液化ガスの残量モニターとして重量計（４２）が設けられている。重量計からの残存量を示す信号を受けて液相受入弁（２６）が開閉する。精製槽の重量計（４２）のモニター信号を受けて気相取出し弁（３１）および液相取出し弁（３２）が開閉する。精製槽（１３）は熱媒体等を蓄えた恒温槽（４１）内に配置されており、恒温槽（４１）には圧力計（２５）からの信号を受けて温度制御可能なヒータ（４３）が設置されている。油分除去装置（１２）には油分除去剤として活性炭が充填され、水分除去筒（１５）にはモレキュラーシーブが充填されている。

[0065] （２）精製操作

（２－１）操作１

貯蔵容器（１１）から油分除去装置（１２）を経由して精製槽（１３）に精製槽体積の８０％に相当する１６リットルの原料液化アンモニア（１０Kg）を移充填した。

移送後１時間以上静置して精製槽内が２５℃、０．８９８MPaに維持された状態で放出路３から精製槽の気相成分に含まれる不純物成分を測定したところ、表４中の左列欄に記載の分析結果が得られた。

前記実施例１で得られた、原料液化アンモニアを精製する際の放出ガス量と、気相不純物濃度及び液相不純物濃度の低下との関係を示す、図６、７を

参考にすると、アンモニア純度：99.999（vol. %）以上とするには、充填量の6質量%に相当する600 gのガス量を放出すればよいことが想定された。

[0066] （2-2）操作2、3

精製槽に取り付けられた気相取出し弁（31）から放出路3に、10slm（standard liter / min.）の流量でガスが放出された。この間、放出路中の不純物濃度はガスクロマトグラフ（16）でモニターされ、精製槽内を約25℃に維持しながらおよそ80分かけて充填量の6質量%に相当する600 gのガスを放出した時点で、表4中の右列欄に示すように易揮発性不純物成分が除去された精製液化ガスが得られたことが確認され、それによりガスクロマトグラフ（16）からの信号で気相取出し弁（31）が自動的に閉止されるとともに、液相取出し弁（32）を開とする信号が送られた。

（2-3）操作4

その後、精製槽（13）から、液相取出し弁（32）、減圧弁（23）、気化器（14）を経由した供給が自動的に開始された。気化した液化ガス中に含まれる水分濃度を測定したところ、水分除去筒（15）の上流側の水分濃度は200ppmであり、その下流側の水分濃度は定量下限界である10vol. ppb以下に低減したことが確認できた。該水分除去筒（15）の下流側でガスクロマトグラフGC-PDDにより精製液化アンモニアの純度を測定したところ、純度99.999（vol. %）以上の精製液化アンモニアであった。

液化ガスの供給を続け、精製槽の液化ガスの残量が10%以下になったことが計量計（42）で検知されて、供給は自動的に停止されるとともに、貯蔵容器（11）から液相受入弁（26）を経て原料液化アンモニアの移充填が自動的に開始された。

精製槽の充填量が10kgとなったところで、計量計（42）からの信号で液相受入弁（26）が閉じられて移充填は自動的に停止された。移送後、約1時間静置して精製槽内を約25℃、0.898Mに維持した。その後該

温度に維持しながら気相取出し弁（３１）から放出路３に、１０ｓ／ｍの流量で放出が開始された。およそ８０分かけて充填量の６質量％に相当する６００ｇのガスを放出したところで、前記放出後と同様に易揮発性不純物の除去が確認された。気相取出し弁（３１）が閉じられて気相部からの放出は自動的に停止された。その後、貯蔵容器（１１）から液相受入弁（２６）を経て原料液化アンモニアが再度移充填された。

[0067] [表４]

実施例２

	原料液化アンモニア		ガス放出後の 精製アンモニア	
	気相成分濃度 (測定値)	液相成分濃度 (測定値)	気相成分濃度 (測定値)	液相成分濃度 (推定値)
アンモニア純度	>99.9 (vol. %)		>99.97 (vol. %)	
不純物成分濃度				
(1) 窒素	800 (vol.ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol.ppb)
(2) 酸素	1300 (vol.ppb)	<10 (vol. ppb)	10 (vol. ppb)	<10 (vol.ppb)
(3) 水素	300 (vol.ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol.ppb)
(4) 一酸化炭素	<10 (vol.ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol.ppb)
(5) メタン	25 (vol.ppm)	80 (vol. ppb)	10 (vol. ppb)	<10 (vol.ppb)
(6) 水分	15 (vol.ppm)	200 (vol. ppm)	15 (vol. ppm)	200 (vol.ppm)

* 水分除去筒出口の水分濃度は10 (vol. ppb)未満であった。

水分除去筒出口のアンモニア純度は99.999 (vol. %)以上であった。

[0068] [実施例３]

液化アンモニア中の易揮発性不純物の濃度が実施例１で用いたとほぼ同様である原料液化アンモニアを精製槽内に移充填して気相部からのガス放出を行うことにより、液化アンモニアの精製を行った。

(１) 精製装置

精製装置として、図２に示すようなサイフォン管式精製槽（３４）（内容積：１００リットル、内径：３５０mm、高さ：１０００mm）を使用した。

精製槽（３４）には、実施例１で使用したとほぼ同じ原料液化アンモニアが５０kg、２５℃、０．８９８MPaに維持された状態で貯蔵されている。

精製槽（３４）には、液相取出し弁（３２）から油分除去装置（３５）、

減圧弁（３６）、及び気化器（３７）を経由して、水分除去可能な吸着剤を充填した水分除去筒（３８）が接続されている。又、水分除去筒前後の水分量が測定できるように供給路１に至る移送経路にはＣＲＤＳ型水分計（１７）が接続されている。精製槽（１３）の気相取出し弁（３１）の下流側の放出路３にはガスクロマトグラフ（１６）が接続されている。

[0069] （２）精製操作

（２－１）操作１

精製槽（３４）内が２５℃、０．８９８ＭＰａに維持された状態で放出路３に設置されたガスクロマトグラフ（１６）により気相成分に含まれる不純物成分を測定したところ、表５中の左列欄に記載の分析結果が得られた。

前記実施例１で得られた、原料液化アンモニアを精製する際の放出ガス量と、気相不純物濃度及び液相不純物濃度の低下との関係を示す、図６、７を参考とすると、アンモニア純度：９９．９９９（ｖｏｌ．％）以上とするには、充填量の６質量％に相当する３０００ｇのガス量を放出すればよいことが想定された。

（２－２）操作２、３

精製槽に取り付けられた気相取出し弁（３１）から放出路３に、マスフローコントローラ（３３）で１０ｓｌｍ（standard liter / min.）の流量に制御して、充填量の６質量％に相当する３０００ｇを、精製槽内を約２５℃に維持しながらおよそ４００分かけて放出した。

該放出終了の際に放出路３で気相中の不純物成分（精製槽気相に含まれる不純物成分に相当する）を検出したところ表５の右列欄に示す、易揮発性不純物成分が除去されたアンモニアを得た。

次に精製後の液化アンモニアの液相を液相取出し弁（３２）から油分除去装置（３５）、減圧弁（３６）を経由して気化器（３７）で気化した液化アンモニア中に含まれる水分濃度を水分計（１７）で測定したところ、２００ｐｐｍであった。次に水分除去筒（３８）で水分除去後の気化した液化ガス中に含まれる水分濃度は定量下限界である１０ｖｏｌ．ｐｐｂ以下に低減し

た。水分除去筒（３８）の下流側に設置されたガスクロマトグラフ（１６）による分析した結果、精製アンモニア純度は９９．９９９（vol. %）以上であった。

[0070] [表5]

実施例3

	原料液化アンモニア		ガス放出後の 精製アンモニア	
	気相成分濃度 (測定値)	液相成分濃度 (測定値)	気相成分濃度 (推定値)	液相成分濃度 (推定値)
アンモニア純度	>99.9 (vol. %)		>99.97 (vol. %)	
不純物成分濃度				
(1) 窒素	800 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(2) 酸素	1300 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(3) 水素	300 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(4) 一酸化炭素	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(5) メタン	20 (vol. ppm)	66 (vol. ppm)	<10 (vol. ppb)	<10 (vol. ppb)
(6) 水分	15 (vol. ppm)	200 (vol. ppm)	15 (vol. ppm)	200 (vol. ppm)

* 水分除去筒出口の水分濃度は10 (vol. ppb)未満であった。

水分除去筒出口のアンモニア純度は99.999 (vol. %)以上であった。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明の精製液化ガスの供給方法により、半導体製造装置に高純度に半導体材料ガスを供給でき、該半導体製造装置で形成される製造物がより良質なものとなる。

符号の説明

[0072] 1 1 貯蔵容器
 1 2 油分除去装置
 1 3 精製槽
 1 4 気化器
 1 5 水分除去筒
 1 6 ガスクロマトグラフ
 1 7 水分計
 2 1 液相取出し弁
 2 2 マスフローコントローラ
 2 3 減圧弁

- 2 4 マスフローコントローラ
- 2 6 液相受入弁
- 3 1 気相取出し弁
- 3 2 液相取出し弁
- 3 3 マスフローコントローラ
- 3 4 精製槽
- 3 5 油分除去装置
- 3 6 減圧弁
- 3 7 気化器
- 3 8 水分除去筒
- 3 9 マスフローコントローラ
- 4 1 恒温槽
- 4 2 重量計
- 4 3 ヒータ

請求の範囲

[請求項1]

主成分である液化ガスよりも易揮発性の不純物成分 (I_n) を1成分以上含む、精製槽内に貯蔵された原料液化ガス (R)、

又は、貯蔵容器から精製槽に移送された原料液化ガス (R) を

少なくとも下記操作1ないし操作4により、精製槽内の気相部からのガス放出による精製を行って精製された精製液化ガス (P) を供給先に供給することを特徴とする、精製液化ガスの供給方法。

〈1〉原料液化ガス (R) が一定温度 ($t^{\circ}\text{C}$) 又は一定圧力 ($p\text{ Pa}$) に保持されて気液平衡状態にある精製槽内の気相部から試料を採取して該気相部の各不純物成分 (I_n) の濃度 (C_{Rv_n}) を測定した後、得られた各濃度 (C_{Rv_n}) と、前記一定温度 ($t^{\circ}\text{C}$) 又は一定圧力 ($p\text{ Pa}$) における各成分の液相と気相の各不純物成分濃度比 (気液平衡定数 (K_n)) からそれぞれ下記 (1) 式により、該精製槽内の液相中の各不純物成分濃度 (C_{Rl_n}) を推定して、

該気相と液相中のそれぞれの不純物成分濃度 (C_{Rv_n}) 及び (C_{Rl_n}) とホールド量から、精製槽内気相部に濃縮されている易揮発性の不純物成分 (I_n) と、精製槽内で液相中の液化ガスを気化させると液相から気相中に濃縮してくる不純物成分 (I_n) とを除去して、原料液化ガス (R) を精製するのに必要な精製槽内の気相部からのガス放出量 (W) の想定を行う操作 (操作1)、

液相中の不純物成分濃度 (C_{Rl_n}) = $K_n \times$ 気相中の不純物成分濃度 (C_{Rv_n}) $\cdots$ (1)

〈2〉精製槽内の気相部から前記ガス放出量 (W) を連続的又は断続的に放出路に放出することにより、気相部に濃縮されていた易揮発性の不純物成分 (I_n) と、液化ガスを気化させることにより液相から気相中に濃縮してくる不純物成分 (I_n) とを除去し、液相中の液化ガスの精製を行う操作 (操作2)、

〈3〉前記放出段階、及び／又は放出終了後に、一定温度 ($t^{\circ}\text{C}$) 又

は一定圧力 (p_{Pa}) に保持されて気液平衡状態にある精製槽内の気相部から採取した試料の各不純物成分 (I_n) の濃度を測定した後、得られた各濃度 (C_{Pv_n}) と、前記気液平衡定数 (K_n) から該液相中の不純物成分濃度 (C_{Pl_n}) の推定を行い、精製液化ガス (P) の品質確認を行う操作 (操作3)、

〈4〉前記精製液化ガス (P) の品質確認後、精製槽から供給路を介して供給先に精製液化ガス (P) を供給する操作 (操作4)

[請求項2] 前記操作2において、ガスクロマトグラフにより測定された気相部不純物濃度 (C_{Rv_n}) の検出信号を、放出路に設けられたマスフローコントローラにフィードバックして該コントローラの開度を制御すること、

又は、操作4において、精製槽の重量計、もしくはガスクロマトグラフにより測定された気相部不純物濃度 (C_{Pv_n}) の検出信号を供給路に設けられたマスフローコントローラにフィードバックして該コントローラの開度を制御することを含む、請求項1に記載の精製液化ガスの供給方法。

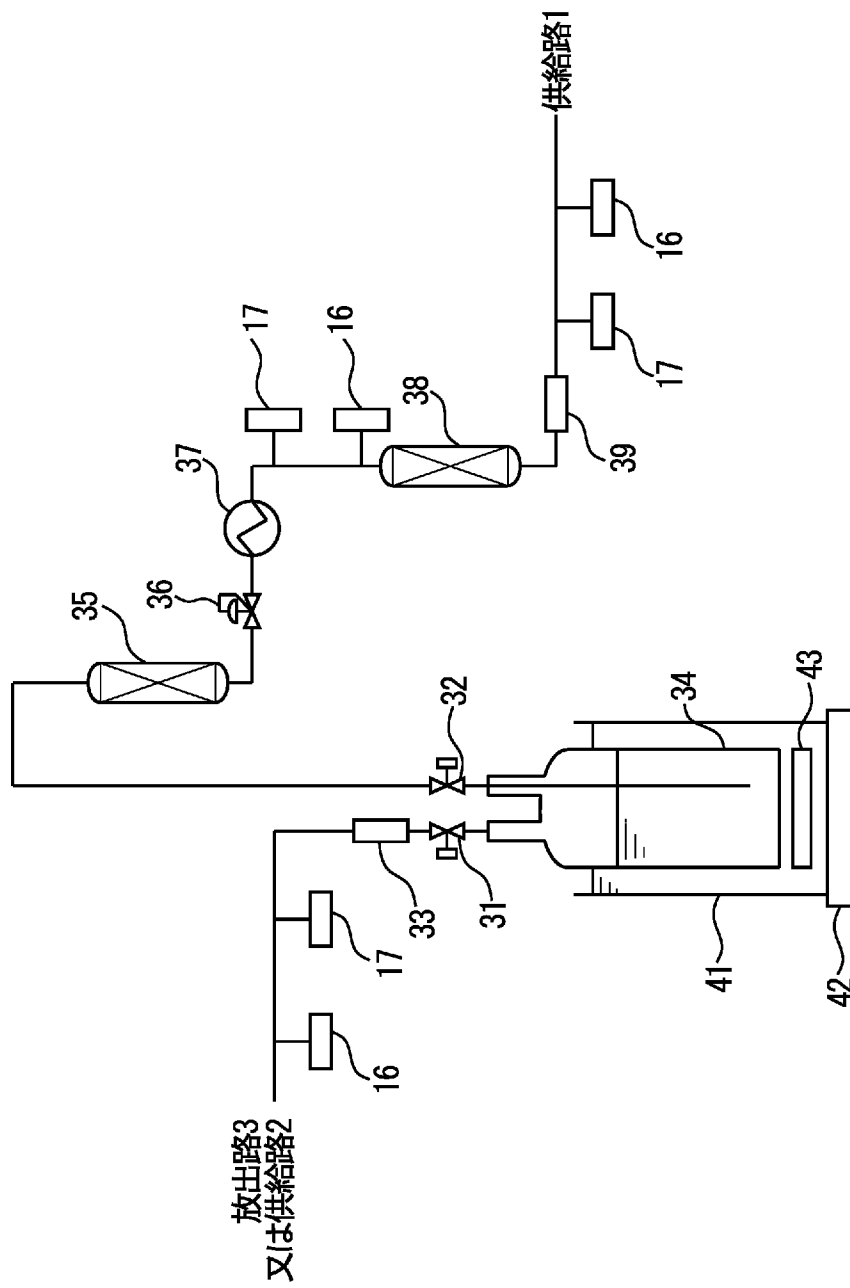
[請求項3] 前記操作1において、原料液化ガス (R) の貯蔵容器から精製槽への移送が油分分離装置を経由して、油分が除去された原料液化ガスの精製槽への移送であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の精製液化ガスの供給方法。

[請求項4] 前記操作4が精製槽の液相部から減圧弁、気化器、及び水分除去筒を経て供給先に精製液化ガス (P) を供給する操作であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

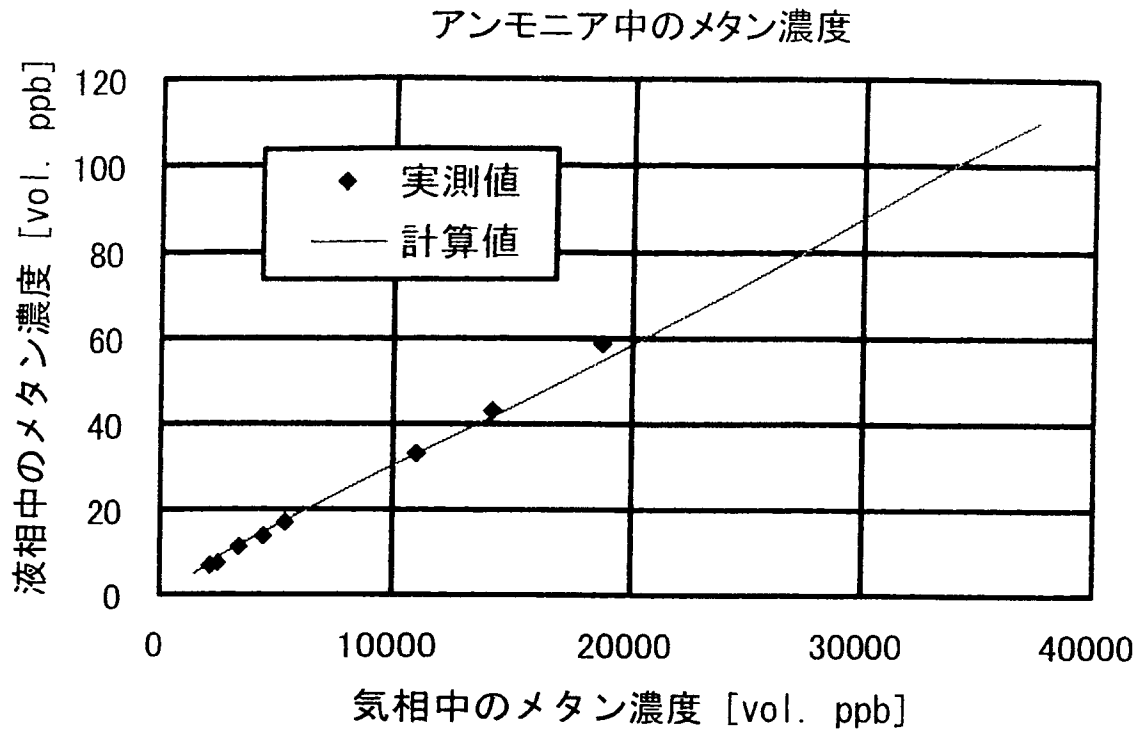
[請求項5] 前記操作4が精製槽の液相部から減圧弁、気化器、水分除去筒、及び金属除去フィルターを経て供給先に精製液化ガス (P) を供給する操作であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

- [請求項6] 前記操作4が精製槽の液相部から、油分分離装置、減圧弁、気化器、及び水分除去筒を経て供給先に精製液化ガス（P）を供給する操作であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。
- [請求項7] 前記操作4が精製槽の液相部から、油分分離装置、減圧弁、気化器、水分除去筒及び金属除去フィルターを経て供給先に精製液化ガス（P）を供給する操作であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。
- [請求項8] 前記気液平衡定数（ K_n ）が一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）で液化ガスが貯蔵されている精製槽内の、気液平衡状態にある液相と気相部からそれぞれ試料を採取して定量分析により求められる実測値 K_m 、
- 又は、不純物成分の臨界温度、臨界圧力、及び分極率を含む物性値から、一定温度（ $t^{\circ}\text{C}$ ）で気相中に含まれる不純物成分量と液相中に含まれる不純物成分量の関係を示す、ソアブ・レドリッヒ・クワン（Soave-Redlich-Kwong）状態方程式（SRK状態方程式）と指数型混合則から求められる計算値 K_c であることを特徴とする、請求項1から7のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。
- [請求項9] 前記液化ガスが液化アンモニアであり、液相中の不純物成分が少なくともメタン、及び／又は酸素であることを特徴とする、請求項1から8のいずれかに記載の精製液化ガスの供給方法。

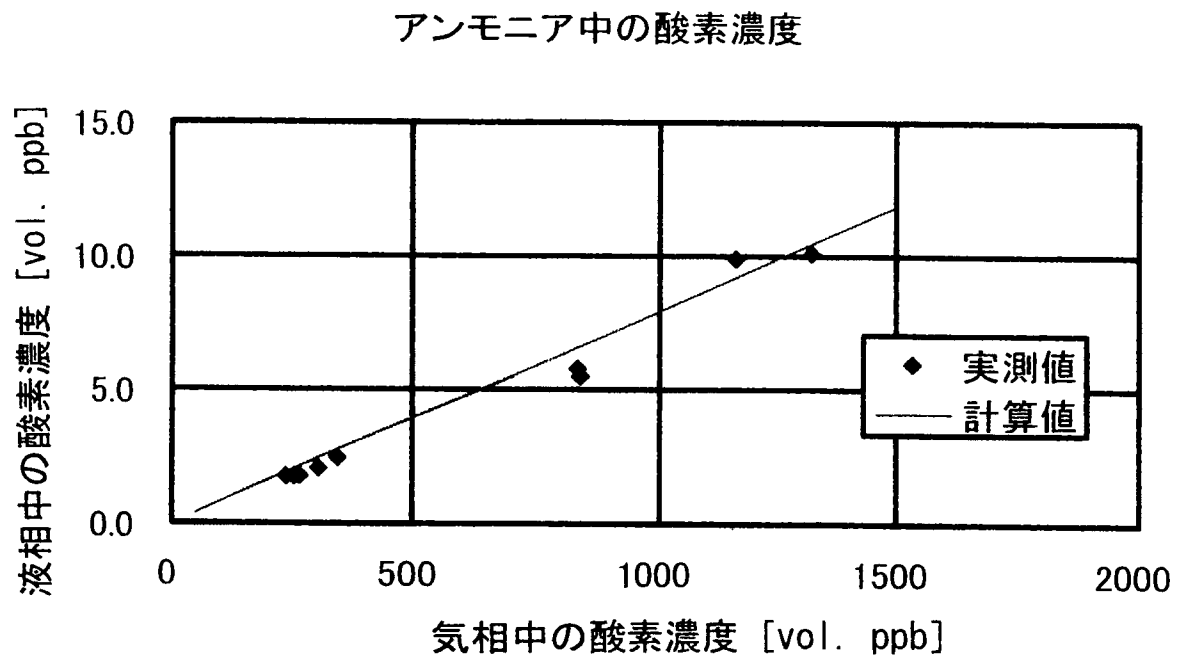
[図2]



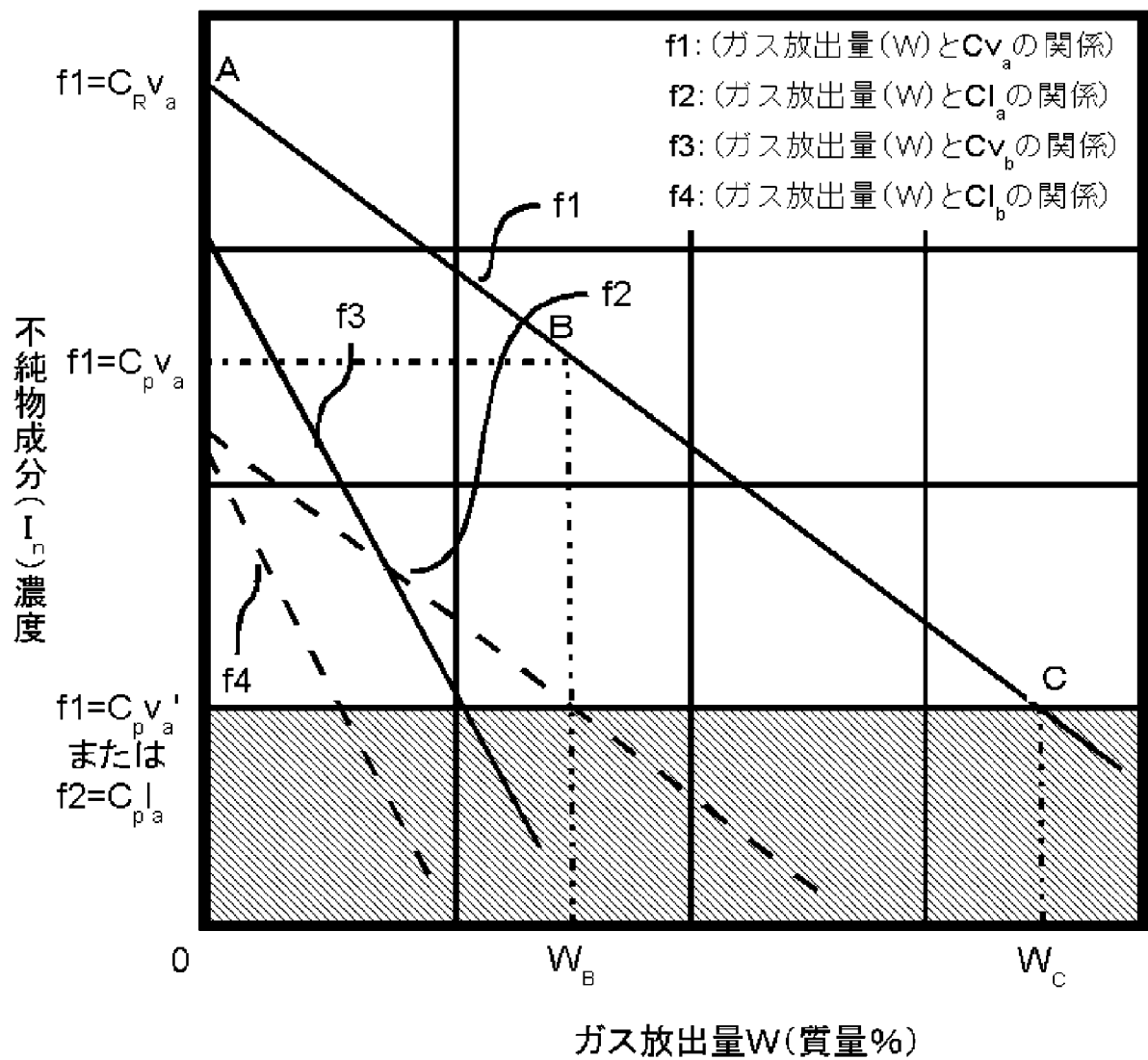
[図3]



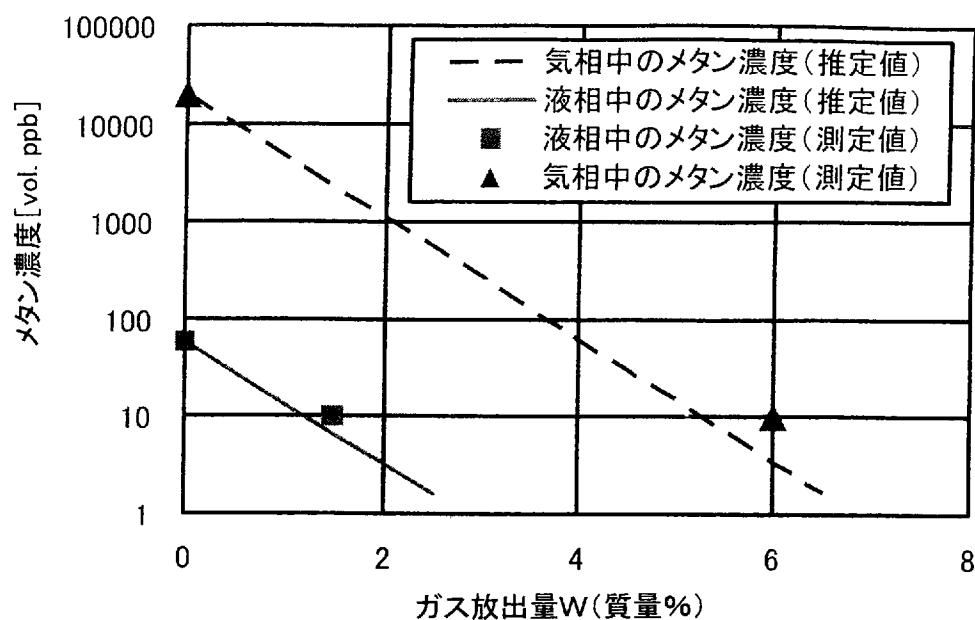
[図4]



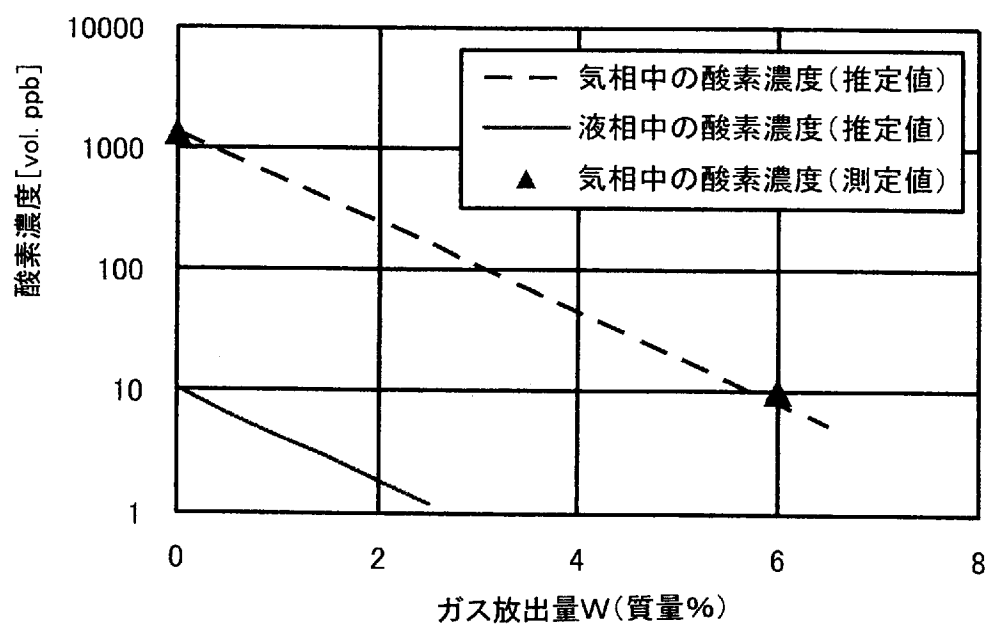
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D3/42(2006.01)i, F17C9/00(2006.01)i, F25J3/02(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)

B01D3/00-3/42, B01J4/00, C01C1/00-1/16, F17C1/00-13/12, F25J1/00-5/00, G01N1/00-1/34, G05D7/00-7/06

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2000-097399 A (Air Products and Chemicals Inc.), 04 April 2000 (04.04.2000), claims; entire text; fig. 1 & US 6085548 A & EP 0992735 A2	1-9
A	JP 2003-128412 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 May 2003 (08.05.2003), claims; entire text; fig. 1, 2 (Family: none)	1-9
A	JP 2004-035346 A (Kobe Steel, Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), claims; entire text; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-9



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
05 July, 2010 (05.07.10)

Date of mailing of the international search report
20 July, 2010 (20.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003251

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 2007-032610 A (Japan Air Gases Co.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; entire text; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-9
A	WO 2007/008900 A2 (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.), 18 January 2007 (18.01.2007), all text; fig. 1, 2 & JP 2009/500866 A & US 2007/0007879 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D3/42(2006.01)i, F17C9/00(2006.01)i, F25J3/02(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. B01D3/00-3/42, B01J4/00, C01C1/00-1/16, F17C1/00-13/12, F25J1/00-5/00, G01N1/00-1/34, G05D7/00-7/06

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2000-097399 A (エアー. プロダクツ. アンド. ケミカルス. インコーポレーテッド) 2000.04.04, 特許請求の範囲, 全文, 図 1 & US 6085548 A & EP 0992735 A2	1-9
A	JP 2003-128412 A (三井化学株式会社) 2003.05.08, 特許請求の範囲, 全文, 図 1、2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-035346 A (株式会社神戸製鋼所) 2004.02.05, 特許請求の範囲, 全文, 図 1 - 7 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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 5 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 7 . 2 0 1 0

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)

神田 和輝

4 Q

3 4 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

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	JP 2007-032610 A (ジャパン・エア・ガシズ株式会社) 2007.02.08, 特許請求の範囲, 全文, 図1-6 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2007/008900 A2 (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 2007.01.18, all text, FIG.1,2 & JP 2009/500866 A & US 2007/0007879 A1	1-9