(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C01B 23/00
C01B 21/04
B01D 53/04

(45) 공고일자 1996년02월13일
(11) 공고번호 특1996-0002190

(21) 출원번호	특1992-0009309	(65) 공개번호	특1992-0021442
(22) 출원일자	1992년05월29일	(43) 공개일자	1992년12월18일

(30) 우선권주장 710,190 1991년05월30일 미국(US)

(71) 출원인 더 비오씨 그룹, 인코포레이티드 로버트 아이. 펄만
미합중국 뉴저지 07974 뉴프로비던스 머레이 힐 마운틴 애비뉴 575

(72) 발명자 라비 자인
미합중국 뉴저지 08854 피스캐터웨이 켄터베리 코트 48
새티쉬 에스. 탐행커
미합중국 뉴저지 07076, 스콧치 플레인지 알곤퀸 드라이브 2111
알베르토 아이. 라카바
미합중국 뉴저지 07080 사우쓰 프레인필드 오챠드 드라이브 2201

(74) 대리인 김창세, 김영, 장성구

심사관 : 임창수 (책자공보 제4333호)

(54) 불활성 기체의 정제 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

불활성 기체의 정제방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 하나의 실시태양의 개략도이며 압력-가변식 또는 온도-가변식 조작을 이용하여 고정제기체를 제조하기 위한 연속 공정을 나타낸다.

제2도는 제1도에 나타난 실시태양을 변화시킨 개략도이며 저온 증류 시스템에서 고 정제기체 생성물의 후속 처리방법을 나타낸다.

제3도는 제1도에서 입증된 실시태양의 또다른 변화를 보여주는 개략도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산소를 함유한 기류를 정제하는 방법 및 장치에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 산소가 거의 없는 불활성 기류(예 : 산소가 없는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

1990년 1월 19일자 출원된 통상 양도한 특허원 제07/467,673 호에는 기류로부터 일산화탄소, 수소, 이산화탄소 및 물을 제거하기 위한 삼층(bed)시스템(이 시스템은 제1흡착층, 촉매 산화층 및 제2흡착층을 포함하고 있다)의 용도가 기재되어 있다.

아르곤 질소등과 같은 불활성기체는 쉴드 아아크 용접, 반도체 제조, 금속 정제, 전구 제작 및 불활성 기체-블랭킷트식 화학공정과 같은 산업 공정에 널리 이용되고 있다. 많은 산업 공정에서, 불활성 기체 중의 불순물인 산소의 존재는 원하지 않는 결과를 종종 야기시킨다(예 : 공정중에 처리되는 물질의 산화물 생성). 따라서, 이들 공정에 사용된 불활성 기체는 실질적으로 산소가 거의 없는 것이 종종 필요하다.

저온 또는 비저온 수단에 의해 공기로부터 분리된 조불활성 기체(예 : 아르곤 및 질소)는 보통 산소

를 몇 부피%까지 포함한다. 예를들어, 저온 증류에 의해 공기로부터 제조된 아르곤은 보편적으로 3% 까지의 산소를 포함한다. 이런 현상은 아르곤과 산소의 끓는점이 거의 비슷하므로 저온 증류에 의해 아르곤과 산소를 완전히 분리하기 어렵기 때문에 일어난다. 공기와 같은 산소를 함유한 공급원으로부터 산소가 거의 없는 아르곤을 생산하고자 할 때에는 일반적으로 저온 증류와는 다른 정제방법에 의존할 필요가 있다. 산소가 없는 고 순도의 아르곤과 기타 고순도의 불활성 기체를 제조하는 방법에는 분자체에 의한 흡착, 및 산소 및 수소를 함유한 기류의 촉매 산화와 개터(getter)물질에 의한 산소의 화학 흡착과 같은 촉매 탈산소화(산소제거) 방법이 있다. 촉매 방법은 보다 우수한 결과를 제공하고 조작비도 저렴하기 때문에 일반적으로 흡착방법에 비해 바람직하다.

기류에서 산소를 제거하는 바람직한 촉매 방법에는 기류에 수소를 첨가하고 연속해서 기류와 산화촉매, 예를들면 백금 또는 팔라듐과 같은 귀금속 촉매를 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매는 산소와 수소를 물로 전환시키며, 물은 후속적으로 제거될 수 있다. 이러한 방법은 먼저 멤브레인 분리법 또는 압력가변식 흡착법에 의해 공기로부터 질소를 분리한 다음, 정제된 수소를 기류에 도입시키고 귀금속 또는 귀금속들의 결합물과 같은 산화촉매와 상기 기류를 접촉시켜 기류중의 산소와 수소를 결합시켜 물을 형성시킴으로써 상기 질소 생성물로부터 잔류산소를 제거하는 것을 포함하는, 공기로부터 고순도 질소의 제조방법을 교시하고 있는 미합중국 특허 제4,960,579호에 기재되어 있다. 산소 및 수소를 함유한 기류와 탄산소화 촉매를 접촉시키는 것을 기재한 기타 특허문헌들은 미합중국 특허 제3,535,074호, 제4,579,723호 및 제4,713,224호이다.

상기 설명된 촉매 탈산소화 방법은 새로운 촉매로 만족스럽게 수행된다. 그러나, 생성물 중의 산소 불순물 농도는 시간이 경과함에 따라 증가한다. 촉매는 연속 사용함에 따라 점차 퇴화되는 것으로 나타났다. 촉매의 퇴화는 처리되어야 할 기류에 존재하는 촉매독에 의해 일어나는 것으로 이론화 되어 있다. 이러한 불순물들은 여러가지 공급원으로부터 유래할 수 있다. 불순물 공급원중의 하나는 정제시스템에 도입되는 기류이다. 이러한 기류는 황화합물과 같은 기체 불순물 미량을 포함한다. 또 다른 불순물 공급원은 상기 방법과 관련하여 통상 사용되는 공급기체 압축기를 냉각시키는데 사용되는 물이다. 냉각수는 초기에 물중에 존재하거나 수처리 조작중에 첨가되는 염소 또는 염소화합물, 인 및 몰리브덴과 같은 화합물 또는 원소를 포함한다. 상기 불순물들은 공지된 촉매독들이다. 촉매독들이 극히 저농도로 기류중에 존재할지라도, 그들에게 탈산소화 촉매를 장기간 노출시키면 서서히 촉매가 독성화될 것이다. 촉매독 이외에, 기류중에 수분의 존재는 촉매의 산화작용을 감소시킨다.

산소가 없는 불활성 기체의 제조에 사용되는 탈산소화 촉매에 끼친 독의 역영향을 제거하거나 감소시키는 개량방법도 끊임없이 연구되어지고 있다. 본 발명은 이러한 개선방법을 제공한다.

본 발명은 일반적으로 산소를 함유한 공급류로부터 산소가 거의없는 기체 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 방법은 공급 기류가 초기에 물의 형성에 의해 기류로부터 거의 모든 산소를 제거하는데 충분한 수소를 함유하지 않으며, 공급류에 수소를 첨가하고 ; 본 발명에 사용된 산화촉매에 유해한 물질들(예, 증기 또는 소적형태의 물 및 물 소적에 용해되어 있거나 분산되어 있는 촉매독)을 상기 공급류로부터 제거하고 ; 공급류에 존재하는 거의 모든 산소와 수소를 결합시켜 수증기를 형성시키기 위해 수분이 없는 공급류와 산화촉매를 접촉시키고 ; 상기 공급류로부터 탈산소화 단계중에 생성된 수증기를 제거시키는 것을 포함한다. 생성된 기체 생성물에는 산소와 수증기가 거의 없다. 즉, 그것은 일반적으로 이들 각 불순물을 약 1부피 ppm이하로 함유한다.

본 발명에 따라서, 기체 공급물은 일련의 3개의 결합 대역, 즉, 제1흡착대역, 촉매작용 대역 및 제2흡착대역에서 처리된다. 제1 및 제2흡착대역은 산화촉매에 해로운 수분 및 기타 다른 기체 불순물에 대한 한개 이상의 합착제층을 포함한다.

흡착제들은 물 및 전술한 기체 불순물을 흡착하는 물질들이다. 바람직한 흡착제로는 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 촉매 작용 대역은 산소 및 수소를 물로 전화시키는데 촉매 작용을 하는 한개 이상의 촉매를 포함한다. 목적하는 반응을 수행하는 촉매 어떠한 것이라도 사용할 수 있다. 바람직한 산화 촉매는 지지된 팔라듐 및 팔라듐과 백금의 지지된 혼합물이다.

흡착층 및 촉매층의 상대적인 두께는 본 발명에 부합되는 조건들에 따라 변한다. 공급 기체가 저농도의 산소 및 비교적 고농도의 수분 또는 기타 기체 불순물을 포함하는 것과 같은 몇몇 경우에는, 제1흡착층이 제2흡착층에 비해 큰 것이 바람직하다. 그 이유는 공급 기체가 극소량의 산소를 함유할 때, 촉매 작용 대역에서 소량의 물이 발생하기 때문이다. 다른 한편으로, 공급 기체에 상당한 양의 산소 및 극소량의 수분과 기타 불순물이 포함되어 있을 때에는 제1흡착층이 작고 촉매 작용층 및 제2흡착층은 큰 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에서 사용되는 각종 층들의 크기는 선택사항들이다.

본 발명은 회분식 또는 연속식으로 실행될 수 있다. 어느 경우에나, 2개의 흡착대역 및 촉매작용 대역을 포함하는 처리영역은 주기적으로 정제에 의해 축적된 흡착 불순물들을 제거함으로써 재생된다. 회분식 시스템에서, 공급 기체의 정제는 처리영역의 재생도중에는 중단되어야 한다. 바람직한 실시태양인 연속 시스템에서는 적어도 하나의 처리영역이 정제기체를 생성하면 적어도 하나의 다른 처리영역은 재생작용을 하는 다수의 처리영역을 사용한다. 처리영역의 재생은 압력 가변 방식에서는 공급 온도 근처에서 또는 온도-가변방식에서는 승온에서 적당한 기체로 정화함으로써 수행된다.

생성 기체가 처리영역에서 배추된후에, 미반응된 수소는 저온 증류와 같은 분리처리법에 의해 생성기체로부터 제거될 수 있다. 공급 기체가 소량의 질소를 함유한 아르곤일때(그것은 일반적으로 저온 공기 분리에 의해 생성된 조아르곤을 가지고 있는 경우이다), 잔류 질소는 또한 본 발명의 방법에 의해 처리된 다음, 수소 제거에 사용된 저온 증류에 의해 제거될 수 있다.

바람직한 실시태양에서, 공급 기체는 세개의 연속 부분, 즉, 제1수분 흡착부분, 촉매작용 부분 및

제2수분 흡착부분을 포함하는 단열용기에서 정제된다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 공급 기체는 실질적으로 한개 이상의 불활성 기체로 구성되어 있고 약 500부피 ppm(vpm)이하의 산소를 함유한다. 가장 바람직한 공급 기체는 조 아르곤 및 조 질소이다.

본 발명의 방법은 선행기술 방법에 비해 많은 잇점을 제공한다. 공급 기체와 탈산소화 촉매를 접촉시키기 전에 흡착층을 통해 공급기체를 통과시키면 촉매에 역효과를 미치는 경향이 있는 물질이 기체로부터 제거되며, 이로인해 촉매의 수명이 연장된다. 산소와 수분이 거의 없는 기체로 흡착부분 및 촉매 작용 부분을 정화시키면 이들층들이 재생되어, 촉매가 고효율로 수행하는 것을 가능하게 해준다. 바람직한 실시태양에서와 같이, 공급 기체가 약 500vmp 이하의 산소를 포함할 때, 본 방법은 저온에서도 수행될 수 있으며, 그것에 의해 흡착층이 뜻하지 않게 탈착되는 경우를 최소화한다. 연속층을 갖는 단일 용기에서 본 발명의 방법을 실행하면 간단한 작동 및 투자 비용을 줄여주는 이점이 있다.

하기 첨부된 도면은 본 발명의 각종 실시태양을 예시하고 있으며, 도면에서 유사한 부분들을 표시하기 위해 다양한 도면 부호로 유사한 기술특성을 나타내고 있다.

본 발명의 방법은 임의의 기류로부터 산소 및 물을 제거하는데 유용하지만, 특히 아르곤 및/또는 질소로 실질적으로 이루어진 것들과 같은 불활성 기류로부터 소량의 산소를 제거하는데 적합하다. 본 발명은 기류로부터 약 3부피%(30,000vppm)까지의 산소를 제거하는데 효과적이며, 흡착층에서 온도의 증가 없이도 이들층에서 포획되는 수분이 저절로 탈착되는 정도로 단일 용기 정제시스템에서 상기 기류들을 효율적으로 정제할 수 있기 때문에, 특히, 약 500vppm 이하의 산소를 함유한 기류를 정제하는 잇점이 있다.

도면에 관해, 특히 제1도에서는 정제기체의 제조를 위한 연속 공정을 나타내고 있으며, 여기서 재생되는 처리영역은 승온(온도-가변 방식 조작) 또는 유입되는 공급 기체 온도와 유사한 온도(압력-가변 방식 조작)에서 기체로 정화된다.

온도-가변 방식 조작에 있어서, 50 내지 150psig의 압력에 공급 기류는 라인(6)을 통해 시스템으로 유입된다. 공급 기체는 소량의 산소 및 포화량까지의 물을 제거하는 기체일 수도 있지만, 아르곤, 질소, 헬륨, 네온 또는 이들의 혼합물과 같은 불활성 기체가 바람직하다. 공급 기체는 산소 및 불순물이외에도 수소를 함유할 수도 있다. 라인(6)중의 공급 기류는 열교환기(8)(선택적임)로 보내지며, 여기서 상기 기류는 냉각되고, 라인(10)을 통해 수분리기(12)(선택적임)내로 도입되어 물이 제거된다. 라인(14)을 통해 처리영역으로 유입되는 기체공급물은 일반적으로 약 5℃ 내지 약 70℃, 바람직하게는 10℃ 내지 약 50℃의 온도에 있다. 열교환기(8) 및 수분리기(12)는, 유입 기류가 상다한 양의 수증기를 함유한 경우에 사용하는 것이 바람직하다. 분리기(12)에서 공급류로부터 수분의 일부를 제거하는 것은 제1흡착대역의 부하량을 덜어준다.

산소와 수소는 함께 결합하여 물을 형성하기 때문에, 공급기체가 기류중의 모든 산소를 소모하기에 충분한 수소를 함유하지 않으면, 라인(13)을 통해 공급 기류내로 부가적인 수소를 주입시킬 수 있다. 기류내에 주입되는 수소량은 기류에 존재하는 산소 및 수소량에 의존한다. 수소량은 기류중의 수소 총량이 공급류에 존재하는 거의 모든 산소를 물로 전환시키는데 필요한 최소한의 화학 양론적 양이 되도록 첨가한다. 공급류에 존재한는 모든 산소를 소모하도록 화학양론적 양보다 과량의 수소를 가하는 것이 바람직하다.

그다음, 수소를 함유한 공급 기류는 처리영역(29) 또는 처리영역(31)로 유입된다. 공급 기체가 유입되는 특정 영역은 그 시스템에 속해있는 조작 사이클의 단계에 의존한다. 본 시스템의 조작은 처리영역(29)이 기체 정제방식으로 되어 있고 처리영역(31)이 재생방식으로 되어 있는 시스템의 단계로 시작된다.

정제방식의 용기(30) 및 재생 방식의 용기(32)를 갖는 제1도에 나타난 온도-가변식 실시태양에 있어서, 용기(30)는 정제공정을 시작하기 전에, 보편적으로 공급 기체로 서서히 가압된다. 밸브(16)는 용기(30)를 가압시키기 위해 개방된다. 용기(30)의 가압후, 가압된 공급 기체는 라인(14), 밸브(16) 및 라인(20)을 통해, 용기(30)를 포함하고 있는 처리영역(29)로 유입된다. 용기(30)는 세개의 연속 부분, 즉, 제1흡착부분(34), 촉매착용 부분(38) 및 제2흡착부분(42)을 포함한다. 처리영역(30)안에 있는 세부분의 물리적 분리를 본 기술 분야에서 널리 알려진 수단에 의해 수행된다. 예를 들어, 촉매 작용 부분(38)은 스테인레스강 스크린에 의해 흡착부분(34 및 42)로 분리될 수도 있다.

제1흡착부분(34)는 물, 및 기류내에 함유된 기타 촉매독 불순물 모두들 흡착시킬 수 있는 흡착제물질 적어도 하나의 층을 포함한다. 적합한 흡착제로는 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트 및 그들의 결합물을 들 수 있다. 바람직하게, 흡착부분(34)은 활성 알루미나 또는 실리카겔의 우세층 및 제올라이트층(예를들어, 제올라이트 13X 또는 5A)을 포함한다. 물 및 기타 촉매독들은 촉매 작용부분(38)에 포함된 산화 촉매의 탈활성화를 방지하기 위해 기류로부터 제거된다. 본 방법을 저온에서 실행하는 경우에는 특히 수분이 촉매층과 접촉하는 것을 방지하는 것이 중요한데, 그 이유는 촉매가 수분과 접촉하면, 수분이 촉매위에 침적하는 경향이 있으며, 이로 인해 촉매에 대한 장벽이 형성되어 산소 및 수소반응물이 촉매와 접촉하는 것을 막기 때문이다.

그 다음, 기류는 처리용기(30)의 촉매작용부분(38)을 통과한다. 촉매 작용부분(38)은 수소와 산소를 물로 변환시키기 위한 촉매를 함유한다. 본 발명에 사용된 촉매는 물을 형성하기 위해 수소 및 산소를 접촉반응시키는 임의의 원소 또는 화합물, 또는 원소들 또는 화합물들의 혼합물일 수도 있다. 바람직한 산화 촉매들은 백금, 팔라듐, 로듐 및 이들이 혼합물과 같은 귀금속을 단독으로 또는 다른 금속들과 결합하여 함유한 촉매이다. 촉매는 알루미나와 같은 불활성 지지체 상에 지지되는 것이 바람직하다.

촉매 작용 부분(38)에서 배출된 기체는 부분(38)에서 생성된 수증기를 제거하기 위해 제2흡착부분(42)으로 유입된다. 제2흡착부분(42)에 사용되는 흡착제는 흡착부분(34)에서 사용된 것과 동일한 흡착제, 즉, 활성알루미나, 실리카겔, 제올라이트 또는 그들의 결합물일 수 있다.

일반적으로 약 1ppm 이하의 산소 및 약 1ppm 이하의 수분을 함유하고 있는 정제기체는 라인(46) 및 밸브(58)를 거쳐 처리용기(30)로부터 라인(62)으로 방출되고, 이때 상기 기체는 저장 또는 저온 증류와 같은 추가의 공정처리를 받기 위해 이동된다.

처리영역(29)가 기체 공급물을 정제시킴과 동시에, 처리영역(31)은 축적된 기재 불순물을 탈착하기 위해 재생된다. 처리 용기(32)는 처리용기(30)와 근본적으로 동일하고, 상응하는 제1흡착부분(36), 촉매작용 부분(40) 및 제2흡착부분(44)을 포함한다. 부분(36, 39 및 44)의 구조 및 그 속에 함유된 물질은 각각 상기 기재된 부분(34, 38 및 42)와 동일하다.

일정기간 동안 공급 기체를 정제한 후, 각각의 제1 및 제2흡착부분(36 및 44)은 물 및 기타 불순물로 오염된다. 촉매 작용 부분(40)은 소량의 수분 및 수소를 동시에 축적할 수 있다. 기체 불순물들은 촉매에 역효과를 주지않고 용기(32)로부터 제거되어야 할 불순물 및 산소가 없는 기체로 용기(32)를 정화시킴으로써 층으로부터 제거된다. 초 고순도 아르곤을 본 발명의 방법에 의해 생성시킬 경우, 재생된 용기는 정제된 아르곤 생성물의 손실을 최소화하기 위해 초기에 질소로 정화된 다음, 정제아르곤으로 연속적으로 정화될 수 있다. 적합한 정화 기체는 정제된 기체생성물이다. 인 및 몰리브덴 화합물과 같은 비기체 불순물들은 제1흡착제층상에 체류된다. 이들은 상기 층이 대체되기 전에 상당한 시기동안 상기 층에 축적하는 것이 허용될 수 있다.

정화기체를 도입시키기전에, 용기(32)는 그속의 압력을 대기압 가까이로 감소시키기 위해 배기된다. 이것은 밸브(26)를 개방시켜 라인(22 및 28)을 통해 용기를 배기시킴으로써 수행된다. 제1도와 더욱 관련되어, 독립적인 공급원(나타나있지 않음)으로부터 수득된 정화기체(예 : 라인(62)로부터의 부류(Side stream) 또는 불순물이 없는 다른 류)는 바람직하게는 약 1 내지 5psig의 압력에서 라인(70)을 경유하여 시스템으로 도입된다. 임의의 송풍기(68)는, 필요에 따라서, 정화 기체의 압력을 올리기 위해 정화 기체 공급 라인내에 포함될 수도 있다.

라인(70)을 통해 시스템에 유입되는 정화 기체의 온도는 일반적으로 공급기체의 온도와 유사하다. 그러므로, 온도 가변식 실시태양에 있어서, 정화 기체는 바람직하게 약 80 내지 250℃의 온도로 가열기(64)에서 가열된다. 이때, 가열된 재생기체는 라인(54), 밸브(52) 및 라인(48)을 경유하여 용기(52)로 유입된다. 용기(32)를 정화시킨후, 정화기체는 밸브(26) 및 라인(28)을 통해 시스템으로부터 배출되고, 이로인해 이미 흡착되어 있는 불순물들을 시스템으로부터 제거할 수 있다.

정화 기체에 의해 용기(32)에 공급되는 열은 그속에 함유된 불순물을 탈착하기에 충분하기만 하면된다. 따라서, 충분한 열을 용기(32)에 도입시켜 상기 용기를 만족스럽게 정화한 후에는 가열기(64)를 끄는 것이 바람직하다. 주어진 용기에 필요한 열량은 일상적인 방식으로 결정될 수 있다. 정화기체는, 다음 정제단계에 대한 준비로 용기(32)를 냉각시키기 위해 가열기(64)를 끈 후 용기(32)를 통해 흐름을 계속해서 유입시킨다. 용기(32)가 충분히 내악된 후, 그것은 개방 밸브(18) 및 라인(22)를 통해 공급 기체를 용기(32)내로 유입시킴으로써 서서히 재가압된다. 용기(30)는 이 기간동안 공급기체를 지속적으로 정제한다. 용기(32)의 재가압 후, 공급 기체는 상기 용기에서 정제되는 반면에 용기(30)는 용기(32)에 대해 전술한 바와같이, 배기, 정화 기체와 함께 가열 및 냉각 단계를 거친다. 본 방법은 이러한 방식으로 연속해서 실행될 수 있다. 제2도에 설명한 온도-가변식 실시태양에 대한 완전한 사이클 시간은 정상적으로 약 8 내지 24시간이다. 온도-가변식 실시태양으로 작동되는 2개의 총 공정에 대한 완전한 사이클은 하기 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

단 계	밸브개방	전형적인 시간 (hr)
a. 공급물로 용기(30)을 가압하고, 용기(32)를 사용하여 정제함.	16, 18, 60	0.25
b. 용기(30)을 이용해 정제하고, 용기(32)를 대기로 배기시킴.	16, 26, 58	0.25
c. 용기(30)을 이용해 정제하고, 용기(32)를 고온 정화기체로 재생함.	16, 26, 52, 58	2.5
d. 용기(30)을 이용해 정제하고, 용기(32)를 정화 기체로 냉각시킴.	16, 26, 52, 58	5.0
e. 용기(30)을 이용해 정제하고, 용기(32)를 공급물로 가압함.	16, 18, 58	0.25
f. 용기(32)를 이용해 정제하고, 용기(30)을 대기로 배기함.	18, 24, 60	0.25
g. 용기(32)를 이용해 정제하고, 용기(30)을 고온정화 기체로 재생함.	18, 24, 50, 60	2.5
h. 용기(32)를 이용해 정제하고, 용기(30)을 정화 기체로 냉각함.	18, 24, 50, 60	5.0
	전체 시간	8.0

상기 기재된 바와같이, 사용된 정화기체는 시스템에 의해 제거될 불순물(즉, 산소와 수분)이 없어야 하고, 처리 용기안에 있는 세개의 부분에서 상기 물질에 역영향을 미치는 성분을 함유하지 않아야 한다.

정화 기체가 공급 기체와 거의 같은 온도에 있는 압력-가변식 실시태양에 따른 조작 방법은 온도-가변식 실시태양에 따른 시스템의 조작 방법과 유사하다. 라인(14)를 거쳐 처리영역(29 및 31)에 유입되는 공급 기체의 온도는 일반적으로 약 5℃ 내지 약 90℃의 범위, 바람직하게는 약 10℃ 내지 약 50℃의 범위에 있다. 정화기체는 라인(70)에서 시스템으로 유입되고, 필요하다면, 그의 압력은 임의의 송풍기(68)를 사용해 상승된다. 가열기(64)는 압력-가변식 조작에서는 필요없다. 용기(32)가 재생을 받는다면 정화기체는 라인(54), 개방 밸브(52) 및 라인(48)을 경유하여 용기(32)로 유입되고 개방밸브(26) 및 라인(28)을 경유하여 용기(32)로부터 배출된다. 용기(30)에 대한 재생 절차는 용기(32)의 재생절차와 동일하다.

본 발명의 압력-가변식 실시태양에서 완전한 사이클을 이루는 시간은 전형적으로 약 6 내지 40분이다. 제1도에 기재된 2개의 용기 공정에 대한 사이클은 하기 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

단 계	밸브개방	전형적인 시간 (hr)
a. 용기(30)을 공급물로 가압하고, 용기(32)를 이용해 정제함.	16, 18, 60	60
b. 용기(30)을 이용해 정제하고, 용기(32)를 대기로 배기시킴.	16, 26, 58	30
c. 용기(30)을 이용해 정제하고, 용기(32)를 용기(30)의 생성물로 정화함.	16, 26, 52, 58	510
d. 용기(32)를 공급물로 가압하고, 용기(30)을 이용해 정제함.	16, 18, 58	60
e. 용기(32)를 이용해 정제하고, 용기(30)을 대기로 배기시킴.	18, 24, 60	30
f. 용기(32)를 이용해 정제하고, 용기(30)을 용기(32)의 생성물로 정화함.	18, 24, 50, 60	510
	전체 시간	20분

정제기체를 저온 증류 시스템으로 전달하는 시스템은 제2도에 나타나 있다. 라인(62)를 통해 시스템으로부터 배출된 정제기류는 라인(78 및 86)안에 있는 회수한 생성물류 및 라인(80)안에 있는 정화기류에 대하여 열교환기(76)에서 냉각된다. 라인(72 및 74)에서 가온된 생성물류는 저온 분리에 의한 생성물이다. 교환기(76)를 나온 라인(80)중의 냉각 공급기류는 터보팽창기(82)에서 추가로 냉각되어 라인(86)을 거쳐 저온 증류관(88)내로 유입되는 류를 생성한다. 생성물은 라인(78 및 84)을 통해 상기관(88)로부터 배출된다. 아르곤을 정제하는 경우, 라인(62)를 통해 저온 부분으로 유입되는 정제기체는 불순물로서 질소와 수소를 함유한다. 약간의 아르곤과 함께 이들 불순물은 라인(74)를 통해 시스템으로부터 제거된다. 순수한 아르곤으로서 수득된 기부의 생성물은 라인(72)을 통해 시스템으로부터 배출된다. 변형된 저온 중류 시스템도 본 발명의 범위내에 있다.

제3도는 본 발명의 방법의 또다른 바람직한 실시태양을 나타내고 있다. 제3도에 나타난 실시태양에서, 불활성 기체 또는 0.5 내지 2.0%의 산소를 함유한 불활성 기체 혼합물은 압축기(2)에서 압축되고, 화학 양론학적 과량의 수소와 혼합되고, 라인(4)을 통해 시스템으로 도입된다. 수소와 산소는 불활성 지지체상의 귀금속과 같은 적당한 산화촉매를 포함한 반응기(5)에서 반응하여 물을 형성한다. 불활성 기체, 미반응된 산소 및 수소를 포함한 기체 혼합물, 및 반응에서 형성된 물은 라인(6)에서 반응기(5)로부터 배출되고, 후냉각기(8)에서 냉각되어 과량의 물을 제거한다. 비밀동반된 수액은 분리기(12)에서 기류로부터 제거된다. 제3도 밑에 있는 분리기(12)의 조작방법은 제1도의 시스템에서 수행되는 방법과 동일하다.

본 발명은 다음과 같은 실시예에서 더욱 자세히 설명된다. 특별한 언급한, 부, % 및 비율은 부피를 기준으로 한다.

[실시예 1]

제1도에 나타난 단위장치와 유사한 시험공장 규모의 단위장치의 제1흡착부분에 활성 알루미나 20lb를 충전시키고, 단위장치중의 촉매작용 부분에는 산화 촉매(알루미나 상의 팔라듐 0.5중량%) 5lb를 충전시키고, 단위장치의 제2흡착부분에는 활성 알루미나 2lb를 충전시켰다. 세 부분의 단위장치를, 약 3시간동안 5.0표준 ft^3/분의 유속으로 약 150℃의 온도로 가열된, 산소와 수분이 없는 질소를 이용해 미리 재생한 다음, 단위장치를 약 38℃의 온도로 냉각했다. 재생 단계의 완결후, 약 38°F의 온도 및 약 70psia의 압력에서 수-포화된 질소류(이것은 1.5부피% 의 수소 및 1.0vpm의 산소를 함유함)를 12표준 ft^3/분의 유속으로 단위장치를 통해 통과시켰다.

하기 표 3에 나타난 사이클에 따라서 단위장치를 조작했다.

[표 3]

단 계	시간(hr)
용기 가압	0.1
공급물 정제	3.0
용기 배기	0.1
불순물이 없는 질소로 가열	1.6
불순물이 없는 질소로 냉각	1.2
합 계	6.0

실험을 몇개의 6시간 사이클로 지속적으로 수행하였다. 사이클의 정제단계도중에, 단위장치로부터 배출된 기체를 산소와 수분함량에 대해 연속적으로 분석하였다. 상기 절차를 15.0, 30.0, 60.0 및 90.0vpm의 산소를 함유한 수-포화 질소기류를 이용해 반복했다. 이 실험들의 결과를 하기 표 4에 만들었다.

[표 4]

실 험	공급기체중의 O_2 농도, vpm	생성기체중의 O_2 농도, vpm	생성기체중의 H_2O 농도, vpm
1	1.0	<0.1	<0.1
2	15.0	<0.1	<0.1
3	30.0	<0.1	<0.1
4	60.0	<0.1	<0.1
5	90.0	<0.1	<0.1

[실시예 2]

(비교용)

다음과 같은 실시예는 산화 촉매에 대한 수분의 역효과를 나타냈다. 실시예 1에 기재된 시험 공간 단위장치를 실시예 1에 기재된 방식으로 미리 재생시켰다. 38℃의 온도와 70psig 압력을 가지며 1.2 부피%의 수소와 30vpm의 산소를 함유한 수 포화된 질소류를 12표준 ft^3/분의 유속으로 단위장치를 통해 통과시켰다.

기류를 몇시간동안 단위장치를 통해 흐르게 하였다. 정제단계의 처음 4시간동안, 생성물류 중의 산소와 물의 농도를 0.1vpm 이하였다. 그러나, 생성물중의 물과 산소의 농도는 정제4시간후에 증가하기 시작했고, 8시간 말기에는 생성물류중의 산소와 물의 농도가 각각 2vpm 및 수백 vpm 이었다.

상기 실시예들은 본 발명의 이점을 입증하고 있다. 기류가 촉매작용 부분으로 도입되기전에 기류로부터 수분을 연속적으로 제거함으로써 촉매층을 거의 무수상태로 유지시킨 실시예 1에 있어서는 0.1vpm 미만의 산소, 0.1vpm 미만의 물을 함유한 기체 생성물이 연속적으로 생성되었다. 다른 한편으로는, 촉매층이 무수상태로 유지되지 않은 실시예 2의 방법에서는 촉매층의 효율이 점점 떨어졌다.

본 발명이 특정 실시예를 참고로 설명되었지만, 본 발명은 이에 제한되지 않고 각종 변법들도 수행할 수 있음을 알아야 한다. 예를들어, 본 발명의 방법에서는 귀금속 촉매와는 다른 산화 촉매들도 사용할 수 있고 알루미나와는 다른 합착제들도 사용할 수 있다. 본 발명의 범위는 첨부된 특허 청구

범위로 제한된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 공급 기류중의 수소의 총농도가 적어도 공급 기류중의 산소를 모두 물로 전환시키는데 충분하게 되도록 하는데 필요한 정도까지 수소를 공급 기류내에 도입시키고; (b) 제1흡착대역에서 수소를 함유한 기류와 흡착제를 접촉시켜 거의 모든 물 및 기체 산화 촉매독을 기류로부터 제거시키고; (c) 촉매 작용 대역에서, 상기 제1흡착대역으로부터 거의 무수상태의 유출물을 산화 촉매와 접촉시킴으로써 그속에 함유된 산소와 수소를 결합시켜 물을 생성시키고; 및 (d) 제2흡착대역에서, 촉매 작용 대역으로부터의 기체 유출물을 흡착제와 접촉시켜 약 1vpm 이하의 산호 약 1vpm 이하의 물을 함유한 기류를 생성시키는 것을 포함하는, 공급기류로부터 산소를 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기류가 초기에 수소를 함유하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 기류내에 초기에 존재하는 수소가 공급 기류중의 거의 모든 산소를 물로 전환시키는데 충분한 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기류가 초기에 수소를 거의 함유하지 않는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 공급 기류내에 존재하는 산소 농도가 약 500vpm 이하인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 기류가 주로 불활성 기체로 이루어진 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 불활성 기체가 아르곤, 질소 및 그들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 불활성 기체가 아르곤인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 불활성 기체가 아르곤과 질소의 혼합물인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 제2흡착대역으로부터의 기체 유출물을, 거의 순수한 아르곤류를 회수하기 위해 저온 증류하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 흡착대역을 통해 산소 및 수분이 거의없는 기류를 통과시켜 상기 흡착대역으로부터 물을 제거함으로써 상기 흡착대역을 재생시키는 (e)단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 (b)단계 내지 (e)단계를, 적어도 한개의 처리영역이 상기 공급 기체로부터 상기 산소 및 물을 제거하는데 사용되는 것과 동시에 적어도 한개의 다른 처리영역이 그속에 함유된 물을 제거하도록 재생되는 다수의 처리영역내에서 실행하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 촉매작용 대역에서의 촉매가 지지된 백금 그룹 금속인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2흡착대역에서의 흡착제들이 독립적으로 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트 및 그들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 15

a) 공급기류가 적어도 상기 기류중의 산소를 모두 물로 전환시키기에 충분한 수소를 함유하는데 필요한 정도로 수소를 공급 기류내에 도입시키고; b) 제1촉매 작용 대역에서 상기 기류와 산화 촉매를 접촉시킴으로써 상기 기류중의 실질적인 산소량과 수소를 결합시켜 물을 형성시키고; c) 상기 제1촉매작용 대역으로부터의 기체 유출물을 냉각시키고; d) 제1흡착대역에서, 냉각된 기체 유출물과 흡착제를 접촉시켜, 냉각 기체 유출물중에 함유된 물을 거의 모두 제거하고; e) 제2촉매 작용 대역에서, 상기 제1흡착대역으로부터의 거의 무수 상태의 유출물을 산화 촉매와 접촉시킴으로써 거의 무수상태의 상기 유출물중의 거의 모든 산소를 수소와 결합시켜 물을 생성시키고; f) 제2흡착대역에서, 상기

제2촉매 작용 대역으로부터의 기체 유출물을 흡착제와 접촉시켜 약 1vpm 이하의 산소와 약 1vpm 이하의 물을 함유한 기류를 생성시키는 것을 포함하는, 약 3부피% 이하의 산소를 함유한 공급 기류로부터 산소를 제거하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기류가 초기에 수소를 함유하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 기류 중에 초기에 존재하는 수소가 공급 기류중의 거의 모든 산소를 물로 전환시키는데 충분한 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 기류가 초기에 수소를 거의 함유하지 않는 방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 제1촉매 작용 대역으로부터의 기체 유출물중에 존재하는 산소의 농도가 약 500vpm 이하인 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 기류가 주로 불활성 기체로 이루어진 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 불활성 기체가 아르곤, 질소 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 불활성 기체가 아르곤인 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 불활성 기체가 아르곤과 질소의 혼합물인 방법.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 제2흡착대역으로부터의 기체 유출물을, 거의 순수한 아르곤류를 회수하기 위해 저온으로 증류하는 방법.

청구항 25

제15항에 있어서, 상기 흡착대역을 통해 산소 및 수분이 거의 없는 기류를 통과시켜 상기 흡착대역으로부터 물을 제거함으로써 상기 흡착대역을 재생시키는 (g)단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 (d)단계 내지 (g)단계를, 적어도 한개의 처리영역이 상기 공급 기체로부터 상기 산소 및 물을 제거하는데 사용되는 것과 동시에 적어도 한개의 다른 처리영역이 그속에 함유된 물을 제거하도록 재생되는 다수의 처리영역내에서 실행하는 방법.

청구항 27

제15항에 있어서, 상기 촉매 작용 대역에서의 촉매가 지지된 백금그룹 금속인 방법.

청구항 28

제15항에 있어서, 상기 제1 및 제2흡착대역에서의 흡착제들이 독립적으로 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트 또는 그들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 29

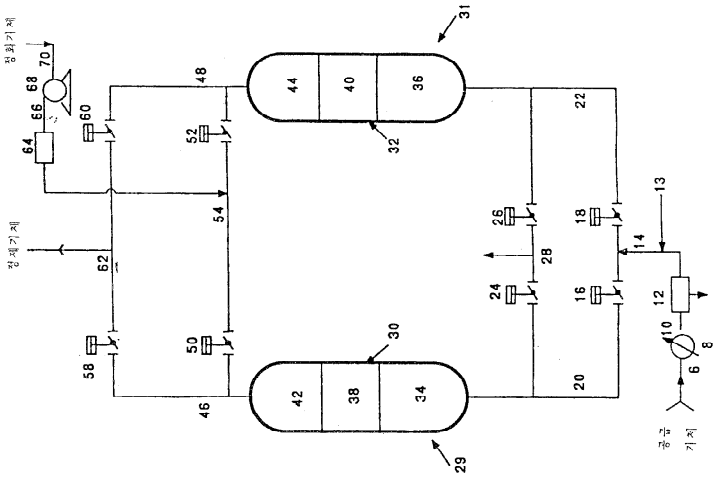
제15항에 있어서, 지지된 귀금속 촉매가 알루미나 기재상에 지지된 팔라듐인 방법.

청구항 30

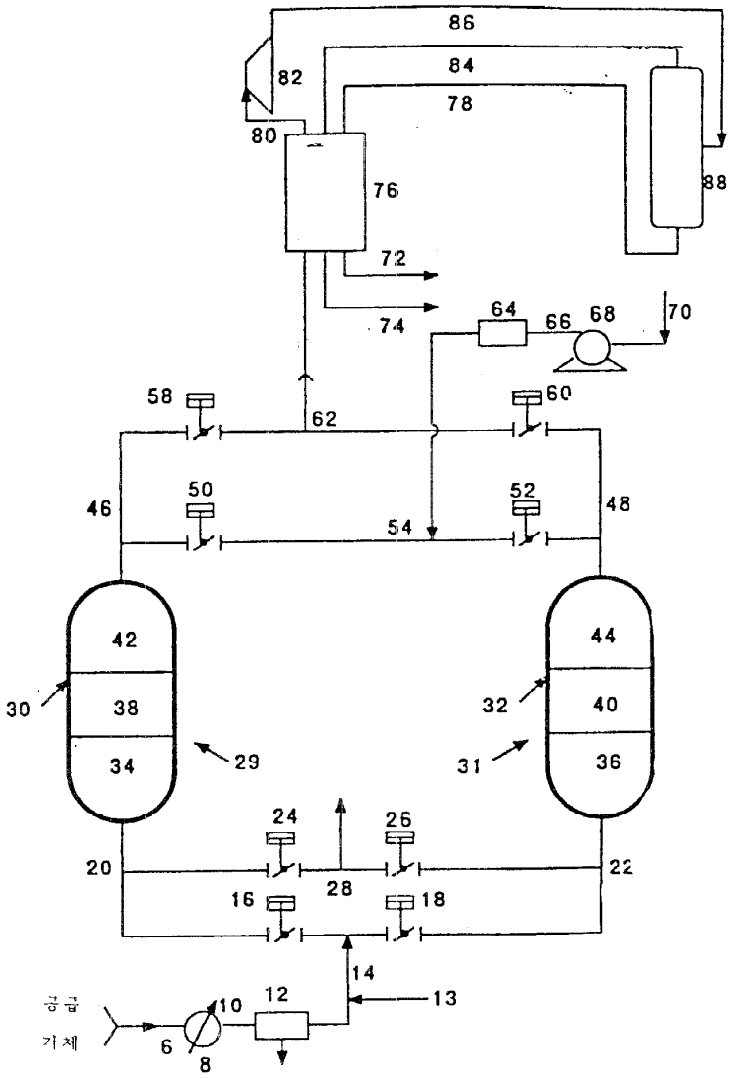
제16항에 있어서, 상기 제1층에서의 촉매가 알루미나 기재상에 지지된 백금 또는 백금과 팔라듐의 혼합물인 방법.

도면

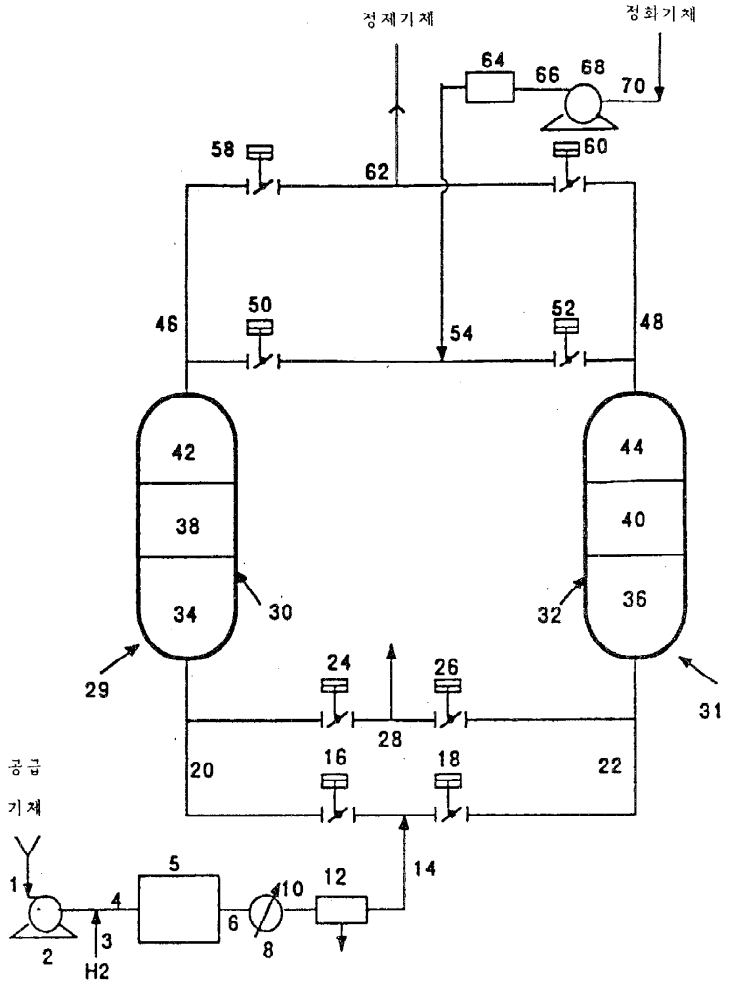
도면1



도면2



도면3


정제기체
정화기체
64
66
68
70
58
62
60
50
46
54
52
48
42
38
34
30
44
40
36
32
29
24
26
28
31
20
16
18
22
공급
기체
1
5
4
10
12
14
2
3
6
8
H2