



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0000412
(43) 공개일자 2013년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/22 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7027516
(22) 출원일자(국제) 2011년04월08일
심사청구일자 2012년10월22일
(85) 번역문제출일자 2012년10월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/058891
(87) 국제공개번호 WO 2011/136002
국제공개일자 2011년11월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-101385 2010년04월26일 일본(JP)
JP-P-2010-101386 2010년04월26일 일본(JP)

(71) 출원인
독립행정법인 산업기술종합연구소
일본국 도쿄도 100-8921 치요다꾸 가스미가세키
1쵸메 3-1
타이요 닛폰 산소 가부시기가이샤
일본국 도쿄 시나가와-쿠 코야마 1-쵸메 3-26
(72) 발명자
미야자와 유즈루
일본국 142-8558 도쿄 시나가와-쿠 코야마 1-쵸메
3-26 타이요 닛폰 산소 가부시기가이샤
아오무라 요코
일본국 142-8558 도쿄 시나가와-쿠 코야마 1-쵸메
3-26 타이요 닛폰 산소 가부시기가이샤
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박상수

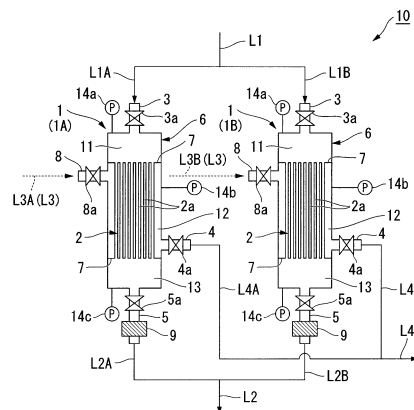
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 기체 분리 장치의 운전 방법

(57) 요약

2 이상의 분리막 모듈을 병렬로 접속하고, 1 개의 분리막 모듈을, 밀폐 용기 내로 혼합 가스를 공급하고, 충압하는 제 1 과정과, 소정 시간이 경과한 때 또는 소정 압력에 도달한 때에, 혼합 가스의 공급을 정지하고, 유지하는 제 2 과정과, 소정 시간이 경과한 때 또는 소정 압력에 도달한 때에, 미투과 가스 배출구로부터 혼합 가스를 회수하는 제 3 과정과, 소정 시간이 경과한 때 또는 소정 압력에 도달한 때에, 미투과 가스 배출구를 닫는 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하여 운전하고, 다른 분리막 모듈을 소정의 간격씩 늦춘 운전주기로 운전하는 것을 특징으로 하는 기체 분리막 장치의 운전방법.

대표도 - 도1



(72) 발명자

코바야시 요시히코

일본국 142-8558 도쿄 시나가와-구 코야마 1-쵸메
3-26 타이요 닛폰 산소 가부시키키가이사

하라야 켄지

일본국 305-8565 이바라키 츠쿠바-시 히가시 1-쵸
메 1-1 츠쿠바 센트랄 5 독립행정법인 산업기술중
합연구소

요시무네 미키

일본국 305-8565 이바라키 츠쿠바-시 히가시 1-쵸
메 1-1 츠쿠바 센트랄 5 독립행정법인 산업기술중
합연구소

특허청구의 범위

청구항 1

기체 분리막을 구비하는 분리막 모듈을 2 이상 사용하여 분자 지름이 작은 가스 성분을, 그 이외의 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스에서 분리하는 기체 분리 장치의 운전 방법이며,

2 이상의 상기 분리막 모듈을 병렬로 연결하고,

1 개의 분리막 모듈을,

상기 기체 분리막이 수납된 밀폐 용기의 상기 기체 분리막의 미투과 측의 공간과 연통하도록 마련된 미투과 가스 배출구를 닫고, 상기 기체 분리막의 투과 측의 공간과 연통하도록 마련된 투과 가스 배출구를 개방한 상태에서 가스 공급구를 개방하여 상기 밀폐 용기 내로 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스를 공급하고, 충압하는 제 1 과정과,

상기 혼합 가스의 공급 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 가스 공급구를 닫아서 상기 혼합 가스의 공급을 중지하고, 상기 상태를 유지하는 제 2의 과정과,

상기 유지 상태의 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 개방하여 상기 미투과 가스 배출구로부터 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 포함하는 혼합 가스를 회수하는 제 3 의 과정과,

상기 회수 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 닫는 제 4의 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복 운전하고,

다른 분리막 모듈을, 1 개의 상기 분리막 모듈의 상기 운전주기에 대해서 소정의 간격씩 늦춘 운전주기로 각각 운전하는 것을 특징으로 하는 기체 분리 장치의 운전 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기체 분리막이 실리카 막, 제올라이트 막, 탄소 막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 기체 분리 장치의 운전 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 3의 과정에서, 상기 밀폐 용기 내의 미투과 측의 압력 저하가 정지한 때에, 분자 지름이 작은 가스 성분의 분리가 완료된 것으로 판단하는 것을 특징으로 하는 기체 분리 장치의 운전 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

병렬로 접속된 2 이상의 상기 분리막 모듈의 앞단에 분리막 모듈을 직렬로 접속하고, 앞단에 설치된 상기 분리막 모듈로 상기 혼합 가스를 연속적으로 공급하여 상기 혼합 가스에서 분자 지름이 작은 가스 성분을 대부분 분리 처리하는 것을 특징으로 하는 기체 분리 장치의 운전 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

분리막 모듈을 병렬로 연결하는 개수가, 상기 운전주기의 소요시간을 상기 제 1 과정의 소요시간으로 나눈 값 이상이고, 또한, 정수로 표시되는 것을 특징으로 하는 기체 분리 장치의 운전 방법.

청구항 6

실린더에 잔존하는 혼합 가스를, 분자체 작용을 가진 기체 분리막을 구비하는 분리막 모듈로 연속적으로 공급하고, 상기 혼합 가스를 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분으로 분리 한 후, 상기 분자 지름이 작은 가스 성분과 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 각각 회수하는 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법.

청구항 7

실린더에 잔존하는 혼합 가스를 분자체 작용을 가진 기체 분리막을 구비하는 분리막 모듈로 공급하고, 상기 혼합 가스를 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분으로 분리한 후, 상기 분자 지름이 작은 가스 성분과 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 각각 회수하는 잔존 가스 회수 방법이며,

상기 분리막 모듈이,

상기 기체 분리막이 수납된 밀폐 용기의 상기 기체 분리막의 미투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 미투과 가스 배출구를 닫고, 상기 기체 분리막의 투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 투과 가스 배출구를 개방한 상태에서 가스 공급구를 개방하여 상기 밀폐 용기 내로 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스를 공급하고, 충압하는 제 1 과정과,

상기 혼합 가스 공급 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 가스 공급구를 닫아서 상기 혼합 가스의 공급을 중지하고, 상기 상태를 유지하는 제 2 과정과,

상기 유지 상태의 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달할 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 개방하여 상기 미투과 가스 배출구로부터 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 포함하는 혼합 가스를 회수하는 제 3 과정과,

상기 회수 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 닫는 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하는 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법.

청구항 8

실린더에 잔존하는 혼합 가스를 분자체 작용을 가진 기체 분리막을 갖춘 분리막 모듈로 공급하고, 상기 혼합 가스를 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분으로 분리한 후, 상기 분자 지름이 작은 가스 성분과 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 각각 회수하는 잔존 가스의 회수 방법이며,

2 이상의 상기 분리막 모듈을 병렬로 연결하여,

1 개의 분리막 모듈을,

상기 기체 분리막이 수납된 밀폐 용기의 상기 기체 분리막의 미투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 미투과 가스 배출구를 닫고, 상기 기체 분리막의 투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 투과 가스 배출구를 개방한 상태에서, 가스 공급구를 개방하여 상기 밀폐 용기 내로 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스를 공급하고, 충압하는 제 1 과정과,

상기 혼합 가스의 공급 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 가스 공급구를 닫아서 상기 혼합 가스의 공급을 중지하고, 상기 상태를 유지하는 제 2 과정과,

상기 유지 상태의 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 개방하여 상기 미투과 가스 배출구에서 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 포함하는 혼합 가스를 회수하는 제 3 과정과,

상기 회수 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 닫는 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복 운전하고,

다른 분리막 모듈을 하나의 상기 분리막 모듈의 상기 운전주기에 대해 소정의 간격씩 늦춘 운전주기로 각각 운전하는 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기체 분리막이 실리카 막, 제올라이트 막, 탄소 막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법.

청구항 10

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분자 지름이 작은 가스 성분이 수소, 헬륨 중의 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법.

청구항 11

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분자 지름이 큰 가스 성분이, 아르신, 포스핀, 셀렌화 수소, 모노 실란, 모노 게르만으로 이루어진 수소화물계 가스 및 크세논, 크립톤으로 이루어진 희소 가스 중 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기체 분리 장치의 운전 방법 및 그것을 이용한 잔존 가스의 회수 방법에 관한 것이다. 본 출원은 2010년 4월 26일에 일본에 출원된 특허출원 제2010-101385호 및 특허출원 제2010-101386호를 기초로 우선권을 주장하고 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0002] 현재, 반도체 분야에 사용되는 특수 가스에는 모노 실란, 모노 게르만, 아르신, 포스핀, 셀렌화 수소 등의 수소화물 계(系)의 가스를 대표로 하여 다양한 가스가 존재한다. 이러한 가스 중, 모노 실란, 모노 게르만, 아르신, 포스핀, 셀렌화 수소 등은 독성, 가연성이 강하고, 대단히 취급이 어려운 가스이다.

[0003] 특히, 수소화물 계의 가스는 그 자체가 고순도 가스로서 사용되지만, 수소, 헬륨 등의 가스로 희석된 혼합 가스로서도 널리 사용되고 있다.

[0004] 여기서, 예를 들면, 수소 등으로 희석된 혼합 가스는 그 혼합 가스를 사용하는 설비의 바로 옆에서 수소와 특수 가스로 분리하고, 특수 가스만을 가스 사용 설비에 보내는 것으로 안전하게 이용할 수 있는 것이 알려져 있다.

[0005] 일반적으로, 특수 가스는 봄베(실린더)에 충전되지만, 특수 가스의 종류에 따라서는 희석되지 않은 순수 가스보다도 희석 혼합 가스 쪽이 특수 가스 자체의 충전량이 많은 경우가 있는 것이 알려져 있다.

[0006] 희석 혼합 가스가 충전되었다가 사용을 마친 실린더를 반환하는 경우에는 잔존 가스로서 실린더 내에 약간의 가스를 남은 채 반환되는 것이 일반적이다. 이 잔존 가스를 희석하는 gas와 특수 가스로 분리하여 회수하는 것으로, 고가인 특수 가스를 재사용할 수 있고, 잔존 가스 처리 비용도 절감할 수 있다.

[0007] 한편 분리 회수하지 않은 경우는 실린더에 남은 채로 반환된 잔존 가스는 전부 적절한 제해(除害) 처리를 행한 후 대기(大氣)로 방출되고 있다.

[0008] 잔존 가스의 처리로서는, 예를 들어, 국내에서 생산하고 있지 않은 크세논, 크립톤 등의 가스는 희석하여 대기로 방출되고 있다. 모노 실란, 모노 게르만, 아르신, 포스핀, 셀렌화 수소로 대표되는 바와 같은 독성, 가연성 있는 가스도 적절한 제해 처리를 실시하고 희석하여 대기로 방출되고 있다.

[0009] 여기서, 최근 환경 문제에 관심이 높아지기 때문에 희소(稀少)한 특수 가스는 재활용하고, 독성, 인화성이 강한 특수 가스는 안전하게 제해 처리하는 것이 기업의 사회적 책임으로 요구되고 있다.

[0010] 예를 들어, 일본 국내에서 생산하지 않는 희소한 가스인 크세논, 크립톤이라는 이러한 순수 가스의 경우에는 비교적 간단하게 그 잔존 가스를 회수할 수 있다. 헬륨 등으로 희석 혼합되어 있는 가스의 경우에는 희석 gas와 특수 가스로 분리 처리하는 수고를 생각하면 회수가 이루어지고 있지 않은 것이 현실이다.

[0011] 모노 실란, 모노 게르만 등의 수소화물 계의 가스의 경우도 같은 문제가 있다. 또한, 분리 수거를 하지 않고 안

전하고 적절하게 제해 처리할 경우에 있어서도 특별히 수소로 희석 혼합된 가스의 경우에는 이러한 가스를 연소 제해 장치, 건식 제해 장치 등으로 제해 처리하면 수소의 영향으로 연소열, 반응열이 많이 발생하여 제해 장치의 부담이 될 뿐만 아니라, 안전성의 불안, 비용도 든다는 문제도 있었다.

- [0012] 실린더에 남은 채로 반환된 잔존 가스의 분리 회수하지 않은 처리로서는, 잔존 가스 방출 및 진공 흡입 작업에 필요한 인력을 대폭으로 줄이기 위해 자동화된 설비(특허문헌 11 참조), 상온에서 액화(液化)인 가스의 잔존 가스를 방출 처리하는 설비(특허문헌 12, 13 참조) 등을 들 수 있다.
- [0013] 또한, 가스 사용 설비에서 사용한 가스를 회수 처리하는 방법으로는, 이 사용된 가스를 일단 가스 백(gas bag) 등에 저장하고, 그것을 회수 처리 설비가 있는 장소로 수송하여 거기에서 회수 처리하는 설비 및 방법(특허문헌 14 참조), 또는 가스 사용 설비의 바로 옆에 가스 회수 처리 설비를 설치하고, 거기서 사용한 가스를 회수 처리하는 설비 및 방법(특허문헌 14 ~ 17 참조) 등을 들 수 있다.
- [0014] 또한, 분리막을 이용한 혼합 가스를 분리하는 방법으로는, 폴리이미드 막, 폴리아라미드 막, 폴리술폰 막 등을 이용해 수소화물 계 gas와 수소, 헬륨 등으로 분리하는 방법(특허문헌 18 ~ 20 참조) 등을 들 수 있다.
- [0015] 현재, 막 분리 기술은 우수한 에너지 절약 효과가 있는 분리 기술로, 특히 수(水) 처리 분야에서 주목을 받고 있다.
- [0016] 이 막 분리 기술은, 기본적인 동력이 승압(昇壓)을 실시하기 위한 압축기 정도이고, 가스의 분리에서도 그 에너지 절약은 PSA나 정류와 비교하여도 기대할 수 있는 것이다. 또한, 막 분리 기술은, 막의 투과 측을 진공으로 흡인하는 것으로 분리 조작을 실시할 수 있기 때문에 충분한 공급 압력을 얻기 어려운 낮은 증기압 가스에도 대응할 수 있고, 자연 발화성 가스나 자기 분해성 gas에 대해서도 안전하게 분리 조작이 가능하다는 이점, 금속의 촉매 작용에 의해 분해하기 쉬운 가스, 금속과 반응하기 쉬운 가스에도 대응이 가능하다는 이점, 구동 기기가 적은 트리플 프리로 유지 보수가 불필요하다는 이점, 고농도의 불순물의 분리도 재생 등의 운전을 추가할 필요가 없다는 이점 등을 가지고 있다.
- [0017] 분리막(일부, 수 처리의 운전 방법도 포함된다)의 운전 방법으로는, 막의 고압 측의 압력이나 유량, 또는 막의 저압 측의 압력이나 유량을 측정하고 조정하는 것으로, 목적하는 가스의 유량과 농도, 회수율을 제어하는 운전 방법이 개시되어 있다(특허문헌 1 ~ 3 참조).
- [0018] 또한, 분리막을 복수단 직렬로 연결하고, 또한 상술한 제어를 가하여 목적하는 가스의 유량과 농도, 회수율을 제어하는 운전 방법이 개시되어 있다(특허문헌 4 ~ 7 참조).
- [0019] 또한, 분리막을 복수단 병렬로 연결하고, 분리막으로 공급 유량과 공급 압력, 막의 수를 제어하는 것으로, 목적하는 가스의 유량이나 농도, 회수율을 제어하는 운전 방법이 개시되어 있다(특허문헌 8, 9 참조).
- [0020] 또한, 분리막을 복수단 병렬로 연결하고, 한쪽의 분리막을 사용하는 동안에, 그 이외의 분리막을 세정 재생하고, 이것을 반복 전환하는 것으로 장기간 안정적으로 운용하는 운전 방법(특허문헌 10을 참조)이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0021] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본특허 제3951569호 공보
- (특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본특허공개 제2008-104949호 공보
- (특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본특허공개 제2009-61418호 공보
- (특허문헌 0004) [특허문헌 4] 일본특허공개 제2008-238099호 공보
- (특허문헌 0005) [특허문헌 5] 일본특허 제4005733호 공보
- (특허문헌 0006) [특허문헌 6] 일본특허공개 제2002-166121호 공보
- (특허문헌 0007) [특허문헌 7] 일본특허공개 평6-205924호 공보
- (특허문헌 0008) [특허문헌 8] 일본특허공개 제2002-37612호 공보

(특허문헌 0009) [특허문헌 9] 일본특허 제3598912호 공보
 (특허문헌 0010) [특허문헌 10] 일본특허공개 제2002-28456호 공보
 (특허문헌 0011) [특허문헌 11] 일본특허 제3188502호 공보
 (특허문헌 0012) [특허문헌 12] 일본특허공개 평6-201097호 공보
 (특허문헌 0013) [특허문헌 13] 일본특허공개 제2007-24300호 공보
 (특허문헌 0014) [특허문헌 14] 일본특허 제3925365호 공보
 (특허문헌 0015) [특허문헌 15] 일본특허공개 제2001-353420호 공보
 (특허문헌 0016) [특허문헌 16] 일본특허 제4112659호 공보
 (특허문헌 0017) [특허문헌 17] 일본특허공개 제2000-325732호 공보
 (특허문헌 0018) [특허문헌 18] 일본특허공개 평7-171330호 공보
 (특허문헌 0019) [특허문헌 19] 일본특허공개 제2002-308608호 공보
 (특허문헌 0020) [특허문헌 20] 일본특허 제2615265호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 그러나, 위에서 언급한 선행 기술에는 특히 실린더 가스로 남은 채 반환된 혼합 가스의 잔존 가스를 회수하는 방법에 대해서는 어떠한 것도 개시되어 있지 않다.
- [0023] 또한, 개시된 상기 기술에서는 특히 목적 가스의 농도를 보다 고농도화 시키기 위해서는 분리막 모듈을 복수단 직렬로 연결하는 것이 필요하게 되고, 많은 분리막을 필요로 한다는 문제가 있었다. 또한, 가스의 처리량을 향상시키기 위해서는 더 많은 분리막을 필요로 한다는 과제가 있었다.
- [0024] 본 발명에서는 실린더에 잔존하는 혼합 가스를 효율적으로 분리 회수하는 것으로, 보다 적절한 제해 처리나 재 활용을 할 수 있는 잔존 가스의 회수 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 수소화물 가스가 수소나 헬륨 등으로 희석 혼합된 혼합 가스의 분리 회수를 안전하고 편리하게 실시하는 것을 목적으로 한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 과제에 감안하여 이루어진 것이며, 막 면적이 작아도 또는 분리막 모듈 수가 적어도 높은 분리 능력 및 처리량을 갖고 가스 분리를 실시할 수 있는 기체 분리 장치의 운전 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0026] 상기 과제를 해결하기 위해 제 1의 발명은, 기체 분리막을 구비하는 분리막 모듈을 2 이상 사용하여 분자 지름이 작은 가스 성분을, 그 이외의 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스에서 분리하는 기체 분리 장치의 운전 방법이며,
- [0027] 2 이상의 상기 분리막 모듈을 병렬로 접속하고,
- [0028] 1 개의 분리막 모듈을,
- [0029] 상기 기체 분리막이 수납된 밀폐 용기의 상기 기체 분리막의 미투과(未透過) 측의 공간과 연통하도록 설치된 미투과 가스 배출구를 닫고(폐지; 閉止), 상기 기체 분리막의 투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 투과 가스 배출구를 개방한 상태에서 가스 공급구를 개방하여 상기 밀폐 용기 내로 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스를 공급하고, 충압(充壓)하는 제 1 과정과,
- [0030] 상기 혼합 가스의 공급 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 가스 공급구를 닫아서 상기 혼합 가스의 공급을 정지하고, 상기 상태를 유지하는 제 2 과정과,
- [0031] 상기 유지 상태의 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에,

상기 미투과 가스 배출구를 개방하여 상기 미투과 가스 배출구로부터 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 포함하는 혼합 가스를 회수하는 제 3 과정과,

- [0032] 상기 회수 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 닫는 제 4 과정으로 이루어진 운전주기(cycle)를 연속으로 반복하여 운전하고,
- [0033] 다른 분리막 모듈을 1 개의 상기 분리막 모듈의 상기 운전주기에 대하여 소정의 간격씩 늦춘 운전주기로 각각 운전하는 것을 특징으로 하는 기체 분리 장치의 운전 방법이다.
- [0034] 제 2의 발명은, 상기 기체 분리막이 실리카 막, 제올라이트 막, 탄소 막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 제 1 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법이다.
- [0035] 제 3의 발명은, 상기 제 3 과정에서 상기 밀폐 용기 내의 미투과 측의 압력의 저하가 정지한 때에, 분자 지름이 작은 가스 성분의 분리를 완료했다고 판단하는 것을 특징으로 하는 상기 제 1 또는 제 2 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법이다.
- [0036] 제 4의 발명은, 병렬로 접속된 2 이상의 상기 분리막 모듈의 앞단(前段)에 분리막 모듈을 직렬로 접속하고,
- [0037] 앞단에 설치된 상기 분리막 모듈로 상기 혼합 가스를 연속적으로 공급하여 상기 혼합 가스로부터 분자 지름이 작은 가스 성분을 대부분 분리 처리하는 것을 특징으로 하는 제 1 내지 제 3의 발명 중 어느 하나인 기체 분리 장치의 운전 방법이다.
- [0038] 제 5의 발명은, 분리막 모듈을 병렬로 접속하는 개수가, 상기 운전주기의 소요시간을 상기 제 1 과정의 소요시간으로 나눈 값 이상이고, 또한, 정수로 표시되는 것을 특징으로 하는 제 1 내지 3의 발명 중 어느 하나인 기체 분리 장치의 운전 방법이다.
- [0039] 제 6의 발명은, 실린더에 잔존하는 혼합 가스를 분자체 작용을 가진 기체 분리막을 구비하는 분리막 모듈로 연속적으로 공급하고, 상기 혼합 가스를 분자 지름의 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분으로 분리한 후, 상기 분자 지름의 작은 가스 성분과 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 각각 회수하는 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법이다.
- [0040] 제 7의 발명은, 실린더에 잔존하는 혼합 가스를 분자체 작용을 가진 기체 분리막을 구비하는 분리막 모듈로 공급하고, 상기 혼합 가스를 분자 지름의 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분으로 분리한 후, 상기 분자 지름의 작은 가스 성분과 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 각각 회수하는 잔존 가스 회수 방법이며,
- [0041] 상기 분리막 모듈이,
- [0042] 상기 기체 분리막이 수납된 밀폐 용기의 상기 기체 분리막의 미투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 미투과 가스 배출구를 닫고, 상기 기체 분리막의 투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 투과 가스 배출구를 개방한 상태에서 가스 공급구를 개방하여 상기 밀폐 용기 내로 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스를 공급하고, 충압하는 제 1 과정과,
- [0043] 상기 혼합 가스의 공급개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 가스 공급구를 닫아서 상기 혼합 가스의 공급을 정지하고, 상기 상태를 유지하는 제 2 과정과,
- [0044] 상기 유지 상태의 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 개방하여 상기 미투과 가스 배출구로부터 상기 분자지름이 큰 가스 성분을 포함하는 혼합 가스를 회수하는 제 3 과정과,
- [0045] 상기 회수 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 닫는 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하는 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법이다.
- [0046] 제 8의 발명은, 실린더에 잔존하는 혼합 가스를 분자체 작용을 가진 기체 분리막을 구비하는 분리막 모듈로 공급하고, 상기 혼합 가스를 분자 지름의 작은 가스 성분과 분자 지름의 큰 가스 성분으로 분리한 후, 상기 분자 지름의 작은 가스 성분과 상기 분자 지름이 큰 가스 성분을 각각 회수하는 잔존 가스 회수 방법이며,
- [0047] 2 이상의 상기 분리막 모듈을 병렬로 접속하고,
- [0048] 1 개의 분리막 모듈을,

- [0049] 상기 기체 분리막이 수납된 밀폐 용기의 상기 기체 분리막의 미투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 미투과 가스 배출구를 닫고, 상기 기체 분리막의 투과 측의 공간과 연통하도록 설치된 투과 가스 배출구를 개방한 상태에서 가스 공급구를 개방하여 상기 밀폐 용기 내로 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스를 공급하고, 충압하는 제 1 과정과,
- [0050] 상기 혼합 가스 공급 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 가스 공급구를 닫아서 상기 혼합 가스의 공급을 정지하고, 상기 상태를 유지하는 제 2 과정과,
- [0051] 상기 유지 상태의 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 개방하여 상기 미투과 가스 배출구로부터 상기 분자 지름의 큰 가스 성분을 포함하는 혼합 가스를 회수하는 제 3 과정과,
- [0052] 상기 회수 개시로부터 소정 시간이 경과 한 때 또는 상기 밀폐 용기 내가 소정의 압력에 도달한 때에, 상기 미투과 가스 배출구를 닫는 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하여 운전하고,
- [0053] 다른 분리막 모듈을 1 개의 상기 분리막 모듈의 상기 운전주기에 대하여 소정의 간격씩 늦춘 운전주기로 각각 운전하는 것을 특징으로 하는 잔존 가스의 회수 방법이다.
- [0054] 제 9의 발명은, 상기 기체 분리막이 실리카 막, 제올라이트 막, 탄소 막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 제 6 내지 8의 발명 중 어느 하나인 잔존 가스의 회수 방법이다.
- [0055] 제 10의 발명은, 상기 분자 지름의 작은 가스 성분이 수소, 헬륨 중의 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제 6 내지 9 발명 중 어느 하나인 잔존가스의 회수 방법이다.
- [0056] 제 11의 발명은, 상기 분자 지름의 큰 가스 성분이, 아르신, 포스핀, 셀렌 화 수소, 모노 실란, 모노 게르만으로 이루어진 수소화물 계 가스 및 크세논, 크립톤으로 이루어진 불활성 가스(noble gas) 중 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제 6 내지 10의 발명 중 어느 하나인 잔존 가스의 회수 방법이다.

발명의 효과

- [0057] 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에 의하면, 분자 지름의 큰 가스 성분과 분자 지름의 작은 가스 성분을 분리할 때, 적은 분리막 모듈 수로 높은 가스 분리 성능 및 처리능력을 가지고 가스 분리를 실시할 수 있다. 또한, 필요한 수의 기체 분리막을 병렬로 접속하여 소정의 간격씩 늦추어 운전하기 때문에 계(系) 전체로서는 연속적인 분리 조작을 실시할 수 있게 된다.
- [0058] 본 발명의 잔존 가스의 회수 방법에 의하면, 반환된 실린더에 잔존하는 혼합 가스를 효율 좋게 분리 회수할 수 있다. 이에 따라, 적절한 제해 처리와 재활용을 간편하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0059] 도 1은 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에 사용하는 기체 분리 장치의 일 예를 나타내는 계통도이다.
- 도 2a는 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에서의 회분(回分) 조작의 타이밍 차트의 일 예(모듈: 2개 병렬, 조작: 회분의 경우)를 나타내는 도이다.
- 도 2b는 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에서의 회분 조작의 타이밍 차트의 일 예(모듈: 2개 병렬, 조작: 회분의 경우)를 나타내는 도이다.
- 도 3은 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에 사용되는 기체 분리 장치의 다른 예를 나타내는 계통도이다.
- 도 4a는 기체 분리 장치의 운전 방법에서의 연속 조작의 타이밍 차트의 일 예(모듈: 2개 직렬, 조작: 연속의 경우)를 나타내는 도이다.
- 도 4b는 기체 분리 장치의 운전 방법에서의 연속 조작의 타이밍 차트의 일 예(모듈 2개 직렬, 조작: 연속의 경우)를 나타내는 도이다.
- 도 5a는 기체 분리 장치의 운전 방법에서의 연속 조작의 타이밍 차트의 일 예(모듈: 2개 병렬, 조작: 연속의 경우)를 나타내는 도이다.
- 도 5b는 기체 분리 장치의 운전 방법에서의 연속 조작의 타이밍 차트의 일 예(모듈: 2개 병렬, 조작: 연속의 경우)를 나타내는 도이다.

도 6은 본 발명의 제 2 실시형태인 잔존 가스의 회수 방법에 사용하는 회수 장치의 일 예를 나타낸 계통도이다.

도 7은 본 발명의 제 2 실시형태의 회수 장치에 사용하는 분리막 모듈의 확대 단면도이다.

도 8은 본 발명의 제 3 실시형태인 잔존 가스의 회수 방법에 사용하는 회수 장치의 일 예를 나타낸 계통도이다.

도 9는 본 발명의 제 3 실시형태인 회수 장치에 사용하는 분리막 모듈의 확대 단면도이다.

도 10은 본 발명의 제 4 실시형태인 잔존 가스의 회수 방법에 사용하는 회수 장치의 일 예를 나타낸 계통도이다.

도 11은 본 발명의 실시 예 B1에서, 잔존가스 압력(≒ 배압)과 각 유량 거동(舉動) 및 각 가스 내의 모노 실란(SiH_4) 농도의 관계를 나타내는 도이다.

도 12는 본 발명의 실시 예 B2에서, 잔존가스 압력(≒ 충전 압력)이 0.2 MPaG인 때의 회분 조작에서의 타이밍 차트의 예를 나타내는 도이다.

도 13은 본 발명의 실시 예 B2에서, 잔존가스 압력(≒ 충전 압력)이 0.05 MPaG인 때의 회분 조작에서의 타이밍 차트의 일 예를 나타내는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] <제 1 실시형태>

[0061] 이하, 본 발명을 실시하는 형태의 일 예에 대하여 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0062] 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에 사용되는 기체 분리 장치의 예를 도 1 및 도 2에 나타낸다. 또한, 이 기체 분리 장치의 예에서는 분리막 모듈의 일 예로서 탄소 막 모듈이 사용되고 있다. 또한, 이 탄소 막 모듈에서는 기체 분리막으로서 탄소 막이 사용되고 있다.

[0063] 도 1에서, 부호 10은 기체 분리 장치를, 부호 1(1A, 1B)은 탄소 막 모듈을 나타낸다. 이 기체 분리 장치(10)는 2개의 탄소 막 모듈(1A, 1B)이 경로(L1 ~ L4)에 의해 병렬로 접속되어 개략적으로 구성되어 있다.

[0064] 또한, 이 탄소 막 모듈(1; 1A, 1B)은, 밀폐 용기(6)와 이 밀폐 용기(6) 내에 설치된 탄소 막 유닛(2)으로 개략적으로 구성되어 있다.

[0065] 밀폐 용기(6)는, 중공의 원통형상이고, 내부의 공간에 탄소 막 유닛(2)이 수납되어 있다. 또한, 밀폐 용기(6)의 길이방향의 한쪽 끝단부에는 가스 공급구(3)가 설치되며, 다른쪽 끝단부에는 미투과 가스 배출구(5)가 설치되어 있다. 또한, 밀폐 용기(6)의 둘레에는 투과 가스 배출구(4)와 소인(掃引) 가스 공급구(8)가 설치되어 있다.

[0066] 탄소 막 유닛(2)은, 기체 분리막인 다수 개의 중공사상(中空絲狀; 속이 빈 실 형상)의 탄소 막(2a ...)과, 이들 중공사상의 탄소 막(2a ...)의 양단부를 각각 묶어서 고정하는 한 쌍의 수지 벽(7)으로 구성되어 있다. 수지 벽(7)은, 접착제 등을 사용하여 밀폐 용기(6)의 내벽에 밀봉 고정(固着)되어 있다. 또한, 한 쌍의 수지 벽(7)에는 중공사상의 탄소 막(2a ...)의 개구부가 각각 형성되어 있다.

[0067] 밀폐 용기(6) 내부는, 한 쌍의 수지 벽(7)에 의해 제 1 공간(11), 제 2 공간(12), 제 3 공간(13)의 3개의 공간으로 분할되어 있다. 제 1 공간(11)은 가스 공급구(3)가 설치된 밀폐 용기(6)의 한쪽 끝단부와 수지 벽(7)과의 사이의 공간이며, 제 2 공간(12)은 밀폐 용기(6)의 원주면과 한 쌍의 수지 벽(7)과의 사이의 공간이고, 제 3 공간(13)은 미투과 가스 배출구(5)가 설치된 다른쪽의 끝단부와 수지 벽(7)과의 사이의 공간이다.

[0068] 또한, 제 1 공간(11)에는 압력계(14a)가, 제 2 공간(12)에는 압력계(14b)가, 제 3 공간(13)에는 압력계(14c)가 각각 설치되어 있어 내부의 압력을 계측 가능하도록 되어 있다.

[0069] 가스 공급구(3)는, 밀폐 용기(6) 내의 제 1 공간(11)과 연통하도록 설치되어 있다. 또한, 가스 공급구(3)에는 개폐 밸브(3a)가 설치되어 있다. 그리고, 개폐 밸브(3a)를 개방하는 것에 의해, 혼합 가스 공급 경로(L1; L1A, L1B)에서 가스 공급 구(3)를 통해 제 1 공간(11) 내로 혼합 가스를 공급 가능하도록 되어 있다.

[0070] 미투과 가스 배출구(5)는, 밀폐 용기(6) 내의 제 3 공간(13)과 연통하도록 설치되어 있다. 또한, 미투과 가스 배출구(5)에는 개폐 밸브(5a)가 설치되어 있다. 그리고, 개폐 밸브(5a)를 개방함으로써 미투과 가스 배출구(5)를 통해 제 3 공간(13)에서 미투과 가스 배출 경로(L2; L2A, L2B)로 미투과 가스를 배출 가능하도록 되어 있다.

[0071] 투과 가스 배출구(4) 및 소인 가스 공급구(8)는 밀폐 용기(6) 내의 제 2 공간(12)과 연통하도록 설치되어 있다.

또한, 투과 가스 배출구(4)에는 개폐 밸브(4a)가, 소인 가스 공급구(8)에는 개폐 밸브(8a)가 각각 설치되어 있다. 그리고, 개폐 밸브(4a)를 개방함에 따라 투과 가스 배출구(4)를 통해 제 2 공간(12)에서 투과 가스 배출 경로(L4; L4A, L4B)에 투과 가스를 배출 가능하도록 되어 있다. 한편, 개폐 밸브(8a)를 개방함에 따라 소인 가스 공급 경로(L3; L3A, L3B)에서 소인 가스 공급 구(8)를 통해 제 2 공간(12)으로 소인 가스를 공급 가능하도록 되어 있다.

[0072] 중공사상 탄소 막(2a ...)의 한쪽 끝단은 한쪽의 수지 벽(7)에 고정됨과 동시에 개방하고, 다른쪽 끝단은 다른쪽의 수지 벽(7)에 고정됨과 동시에 개방하고 있다. 따라서, 중공사상의 탄소 막(2a ...)이 한쪽의 수지 벽(7)에 고정되는 부분에서 중공사상의 탄소 막(2a ...)의 한쪽의 개구부는 제 1 공간(11)과 통하고 있고, 다른쪽의 개구부는 제 3 공간(13)과 통하고 있다. 따라서, 제 1 공간(11)과 제 3 공간(13)과는 중공사상의 탄소 막(2a ...)의 내부 공간을 통해 연통 된다. 이것에 대해서, 제 1 공간(11)과 제 2 공간(12)과는 탄소 막 유닛(2)을 통해 연통된다. 중공사상의 탄소 막(2a ...)은 유기 고분자 막을 형성한 후, 소결하는 것으로 제조된다. 예를 들면, 유기 고분자인 폴리이미드를 임의의 용매에 녹여 제막(製膜) 원액을 제작하고, 또한, 이 제막 원액 용매와는 혼합하지만 폴리이미드에 대해서는 비용해성의 용매를 준비한다. 이어, 이중관 구조의 중공 사방사(絲紡絲) 노즐의 주변부(周緣部) 환상구(環狀口)에서 상기 제막 원액을, 상기 방사 노즐의 중앙부 원형구(円狀口)에서 상기 용매를, 각각 동시에 응고 액체 속으로 압출(押出)하고 중공사상으로 성형하여 유기 고분자 막을 제조한다. 이어서, 얻어진 유기 고분자 막을 불용화(不融化) 처리 후에 탄화시켜 탄소 막으로 한다.

[0073] 본 발명의 기체 분리막의 일 예인 탄소 막은, 탄소 막만으로 사용되는 것 외에 다공성 지지체에 도포 된 것, 탄소 막 이외의 기체 분리막에 도포 된 것 등, 최적의 형태를 선택하여 사용된다. 다공질 지지체에는 세라믹 계의 알루미나, 실리카, 지르코니아, 마그네슘, 제올라이트, 금속 계의 필터 등을 들 수 있다. 지지체에 도포하는 것은 기계적 강도의 향상, 탄소 막 제조의 간소화 등의 효과가 있다.

[0074] 특히, 본 발명에서는 통상적으로는 정상 상태에서 분리 조작을 실시하는 기체 분리막을 후술하는 PSA 처럼 압력 스위칭시켜 사용한다. 그래서, 기체 분리막으로는 압력 스위칭에 양호한 안정성을 가진, 즉 기계 강도가 종래보다 우수한 것이 요구된다. 따라서, 본 발명에서는 일반적인 고분자막의 기체 분리막보다는 실리카 막, 제올라이트 막, 탄소 막과 같은 무기 막의 기체 분리막을 사용하는 것이 바람직하다.

[0075] 또한, 탄소 막의 원료로 되는 유기 고분자에는 폴리이미드(방향족 폴리이미드), 폴리페닐렌 옥사이드(PP0), 폴리아미드(방향족 폴리아미드), 폴리프로필렌, 폴리푸르피릴 알코올, 폴리염화비닐 리텐(PVDC), 페놀 수지, 셀룰로오스, 리그닌, 폴리에테르 이미드, 초산 셀룰로오스 등을 들 수 있다.

[0076] 이상의 탄소 막 원료 중, 폴리이미드(방향족 폴리이미드), 초산 셀룰로오스, 폴리페닐렌 옥사이드(PP0)에 대해서는 중공사상인 탄소 막의 성형이 용이하다. 특히 높은 분리 성능을 가진 것은 폴리이미드(방향족 폴리이미드), 폴리페닐렌 옥사이드(PP0)이다. 또한, 폴리페닐렌 옥사이드(PP0)는 폴리이미드(방향족 폴리이미드)에 비해 염가이다.

[0077] 다음으로, 도 1에 나타난 기체 분리 장치(10)의 운전 방법에 대해 설명한다.

[0078] 본 발명의 기체 분리 장치(10)의 운전 방법은, 2 이상의 기체 분리막을 구비한 분리막 모듈을 병렬로 접속하여 분자 지름이 작은 가스 성분을, 그 이외의 분자 지름이 큰 가스 성분이 포함된 혼합 가스에서 분리하는 방법이다. 본 예에서는 분리막 모듈을 분자체 작용을 가진 탄소 막을 사용한 탄소 막 모듈로 하고, 분리 대상이 되는 혼합 가스를 회석 가스와 수소화물 계 가스와의 혼합 가스로 한 경우에 대해 설명한다. 여기서 분자체 작용이란, 가스의 분자 지름과 분리막의 아주 작은 구멍 지름(細孔徑)의 크기에 의해 분자 지름이 작은 가스와 분자 지름이 큰 가스가 분리되는 작용이다.

[0079] 분리 농축의 대상이 되는 혼합 가스는, 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분과의 2 종류 이상의 혼합물이다. 이러한 가스 성분의 사이에 분자 지름의 차이가 있으면 어떤 가스 성분의 조합도 좋다. 이러한 분자 지름의 차이가 크면 분리 조작에 걸리는 처리 시간을 단축할 수 있다.

[0080] 혼합 가스 중의 회석 가스는 분자 지름이 작은 가스 성분인 것이 많고, 예를 들면, 수소, 헬륨 같은 분자 지름이 3 Å 이하와 같은 가스 성분을 이용하는 것이 바람직하다. 이것에 대해, 혼합 가스 중의 수소화물 계 가스는 분자 지름이 큰 가스 성분인 것이 많고, 예를 들어, 아르신, 포스핀, 셀렌화 수소, 모노 실란, 모노 게르만과 같은 분자 지름이 3 Å보다도 큰, 바람직하게는 4 Å 이상, 더 바람직하게는 5 Å 이상의 가스 성분이다.

[0081] 혼합 가스로는 2 성분 계에 한정하지 않고, 복수의 가스 성분을 혼합한 것이어도 좋지만, 각 가스 성분을 분리막의 투과 측, 미투과 측 어느 쪽이든 충분히 분리하기 위해서는 분자 지름이 큰 가스 성분 군(群)과 분자 지름

이 작은 가스 성분 군으로 크게 분류되는 것이 바람직하다. 그리고, 탄소 막의 아주 작은 구멍 지름이 분자 지름이 큰 가스 성분 군의 분자 지름과 분자 지름이 작은 가스 성분 군의 분자 지름과의 사이에 있으면 좋다. 또한, 탄소 막의 아주 작은 구멍 지름은 탄화시의 소성 온도를 변화시키는 것으로 조절할 수 있다.

[0082] 본 발명의 기체 분리 장치(10)의 운전 방법에서는, 우선, 병렬로 접속된 탄소 막 모듈 중 어느 하나, 예를 들어 탄소 막 모듈(1A) 대해서, 이하의 제 1 ~ 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하여 운전한다.

[0083] (제 1 과정)

[0084] 우선, 제 1 과정인 공급 과정에서는, 탄소 막 유닛(2)이 수납된 밀폐 용기(6)의 제 3 공간(13; 기체 분리막의 미투과 측의 공간)과 연통하도록 설치된 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)를 닫고, 제 2 공간(12; 기체 분리막의 투과 측의 공간)과 연통하도록 설치된 투과 가스 배출구(4)의 개폐 밸브(4a)를 개방한 상태에서 가스 공급구(3)의 개폐 밸브(3a)를 개방하여 혼합 가스 공급 경로(L1A)에서 밀폐 용기(6) 내로 혼합 가스를 공급하여 충압한다.

[0085] 도 2a에 나타낸 바와 같이, 제 1 과정에서는 가스 공급구(3)에서 밀폐 용기(6) 내로 혼합 가스가 일정한 유량으로 공급된다. 여기서, 밀폐 용기(6)의 미투과 측인 미투과 가스 배출구(5)가 닫혀 있기 때문에 일정한 유량으로 혼합 가스를 공급하면 제 1 공간(11)의 압력(공급 압력)이 상승한다. 이에 따라서, 밀폐 용기(6) 내의 탄소 막 유닛(2)의 미투과 측인 제 3 공간(13) 내의 압력(미투과 압력)도 상승한다.

[0086] 이것에 대해, 밀폐 용기(6)의 투과 측인 투과 가스 배출구(4)는 개방되어 있기 때문에 제 2 공간(12)의 압력(투과 압력)은 변화하지 않는다. 또한, 혼합 가스 중의 회석 가스가 탄소 막 유닛(2)을 투과하여 제 2 공간(12)으로 이동하고, 투과 가스 배출구(4)에서 투과 가스 배출 경로(L4A)로 배출되기 때문에 투과 유량은 일시적으로 증가한 후에 일정하게 된다.

[0087] 또한, 상기 공급 압력은 압력계(14a)에서, 미투과 압력은 압력계(14c)에서, 투과 압력은 압력계(14b)에서 각각 측정한다.

[0088] 또한, 제 1 과정의 소요시간(T_1)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 밀폐 용기(6)의 체적(V), 탄소 막 유닛(2)의 성능(P, S), 혼합 가스의 공급 유량(F) 및 충전 압력(A) 등의 각 조건에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0089] 밀폐 용기(6)의 체적(V)이 커지면, 밀폐 용기(6)로 공급하는 혼합 가스량이 증가하고, 또한, 혼합 가스의 공급 유량이 변하지 않으면 제 1 과정의 소요시간이 길어진다. 또한, 공급하는 혼합 가스량이 증가하기 때문에 분리 후의 회수량이 증가한다.

[0090] 충전 압력(A)을 높게 하면, 밀폐 용기(6)로 공급하는 혼합 가스량이 증가하고, 또한, 혼합 가스의 공급 유량이 변하지 않으면, 제 1 과정의 소요시간은 길어진다. 또한, 공급하는 혼합 가스량이 증가하기 때문에 분리 후의 회수량이 증가한다. 그러나, 충전 압력이 너무 높으면 탄소 막 유닛(2)에 파손 등의 피해를 줄 우려가 있기 때문에 1 MPaG 이하인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 분리 대상물인 수소화물 가스의 경우에는 너무 압력을 올리지 않는 것이 안전 면에서 바람직하기 때문에 0.5 MPaG 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.2 MPaG 이하로 하는 것이 더 바람직하다.

[0091] 충전 압력의 하한(下限)은, 투과 측이 대기압의 경우에는 0.05 MPaG 이상으로 하는 것이 바람직하며, 0.1 MPaG 이상으로 하는 것이 더 바람직하다.

[0092] 투과 측을 진공으로 하는 경우에는, 충전 압력은 0 ~ 0.05 MPaG의 범위인 것이 바람직하다.

[0093] 탄소 막 유닛(2)의 성능(투과 성분의 투과 속도) (P)은, 탄소 막(2a)을 투과하는 성분의 투과 속도를 나타낸다. 예를 들어 투과 성분이 수소의 경우에는 수소의 투과 속도가 크면 소요시간이 길어진다. 이것은 충압과 동시에 수소가 빠져나가기 때문에 미투과 성분인 모노 실란으로 충압해야 하기 때문이다.

[0094] 탄소 막 유닛(2)의 성능(분리 성능) (S)은, 탄소 막(2a)을 투과하는 성분과 투과하지 않는 성분(잔류 성분)으로 분리하는 성능을 나타낸다. 예를 들어 투과 성분이 수소, 잔류 성분이 모노 실란의 경우에는, 수소와 모노 실란에 대한 분리 성능이 좋다면 소요시간은 짧아진다. 이것은 모노 실란이 탄소 막(2a)을 투과하지 않고 잔류하기 때문에, 즉 모노 실란의 투과 속도가 작게 되기 때문에 그만큼 빨리 충압되는데 따른 것이다.

[0095] 혼합 가스의 공급 유량(F)이 크면 소요시간은 짧아지지만, 탄소 막 유닛(2)에 파손 등의 피해를 줄 우려가 있기 때문에, 선(線)속도: 10 cm/sec 이하로 공급하는 것이 바람직하고, 선속도: 1 cm/sec 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 그러나, 탄소 막(2a)에 대해서 가스 흐름이 직접 닿지 않도록 저항판이나 확산판 등을 도입한 경우에는

이에 한정하지 않는다.

[0096] 이상 설명한 각 조건에서 제 1 과정의 소요시간(T_1)은 하기식 (1)과 같이 관계지을 수 있다.

[0097] $T_1 \propto (V \times A \times P) / (S \times F) \cdots (1)$

[0098] 예를 들어, 후술하는 실시 예에 나타난 막 면적 1114 cm^2 (막 성능: 수소의 투과 속도 = $5 \times 10^{-5} \text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$, (수소 / 모노 실란의 분리 계수) = 약 5000)의 탄소 막 유닛이 충분히 조밀하게 갖춘 밀폐 용기의 경우라면, 모노 실란 10 %, 수소 90 %의 혼합 가스를 유량 150 sccm으로 공급한 경우에는, 약 7 분간으로 충전 압력이 0.2 MPaG에 도달하게 된다.

[0099] (제 2 과정)

[0100] 다음에, 제 2 과정인 분리 과정에서는, 혼합 가스의 공급 개시로부터 소정 시간(T_1)이 경과 한 때 또는 밀폐 용기(6) 내의 압력(공급 압력 또는 미투과 압력)이 소정의 압력(충전 압력 A)에 도달한 때에 가스 공급구(3)의 개폐 밸브(3a)를 닫아서 혼합 가스의 공급을 정지하고, 이 상태를 유지한다.

[0101] 이에 따라, 탄소 막 유닛(2)의 미투과 측(제 1 및 제 3 공간; 11, 13)에 공급된 혼합 가스에서 분자 지름이 작은 가스 성분인 희석 가스만을 선택적·우선적으로 탄소 막의 저압 측(제 2 공간; 12)에 투과시키는 동시에, 분자 지름이 큰 가스 성분인 수소화물 계 가스를 미투과 측에 잔류시키는 것이 가능하게 된다.

[0102] 도 2a에 나타난 바와 같이, 제 2 과정에서는 가스 공급구(3)에서 밀폐 용기(6) 내로 혼합 가스의 공급이 정지되기 때문에 공급 유량은 0으로 된다. 이때, 밀폐 용기(6)의 미투과 측인 가스 공급구(3) 및 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(3a, 5a)를 닫고 있지만, 투과 가스 배출구(4)는 개방되어 있고, 혼합 가스 중의 희석 가스가 탄소 막 유닛(2)을 투과하여 투과 가스 배출구(4)에서 투과 가스 배출 경로(L4A)로 배출되기 때문에 공급 압력 및 미투과 압력이 서서히 저하한다.

[0103] 한편, 밀폐 용기(6)의 투과 측인 투과 가스 배출구(4)는 개방되어 있고, 제 2 공간(12)의 압력(투과 압력)에는 변화가 없다. 그렇지만, 투과 가스 배출구(4)에서 투과 가스 배출 경로(L4A)로 배출되는 희석 가스의 투과 유량은 서서히 저하한다.

[0104] 또한, 제 2 과정의 소요시간(T_2)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 밀폐 용기(6)의 체적(V), 충전 압력(A), 분리 종료의 소정의 압력(배출 압력이라고도 함, B), 탄소 막 유닛(2)의 성능(P, S) 및 공급 가스의 조성(Z)에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0105] 여기서, 밀폐 용기(6)의 체적(V), 충전 압력(A), 탄소 막 유닛(2)의 성능(분리 성능) (S)에 대해서는 제 1 과정에서 설명한 바와 같다.

[0106] 탄소 막 유닛(2)의 성능(투과 성분의 투과 속도) (P)는, 예를 들어 투과 성분이 수소의 경우에는 투과 속도가 크면 소요시간이 짧아진다. 이것은 수소가 빨리 빠져나가기 때문이다.

[0107] 배출 압력(B)이 높으면 제 2 과정의 소요시간이 짧아진다. 그러나, 이상적인 배출 압력에 비해 높은 압력이면 충분히 분리되지 않고, 회수 가스의 순도가 고순도인 것 또는 고농도로 농축된 것은 아니다.

[0108] 공급 가스의 조성(Z)은 가스 조성을 표시하는 지표로, 투과 가스 성분량 / 잔류 가스 성분량이다.

[0109] 이상 설명한 각 조건에서 제 2 과정의 소요시간(T_2)는 하기식 (2)와 같이 관계지을 수 있다.

[0110] $T_2 \propto (V \times A) / (B \times P \times S) \cdots (2)$

[0111] 또한, 배출 압력(B)은 하기식 (3)과 같이 관계지을 수 있다.

[0112] $\text{배출 압력}(B) = 1 / (F \times Z) \cdots (3)$

[0113] 여기서, 혼합 가스의 공급 유량(F)이 크면 식 (3)보다 배출 압력(B)이 작아진다. 이것은 혼합 가스의 공급 유량(F)이 크면, 더 빨리 충전 압력에 도달하기 때문에 제 1 과정에서 분리되는 비율이 줄어들고 제 2 과정에서 대부분이 분리되는 것을 의미한다.

[0114] 한편, 혼합 가스의 공급 유량(F)이 작으면 배출 압력(B)이 커진다. 이것은 혼합 가스의 공급 유량(F)이 작을 것으로, 제 1 과정에서 충분히 분리되는 동시에 잔류 가스 성분으로 거의 충전 압력에 도달하기 때문에 충전 압력

(A)와 배출 압력(B)과의 차이가 작아지는 것을 의미한다.

[0115] 공급 가스의 조성(Z)이 큰 경우에는 투과 가스 성분의 분압이 작기 때문에 배출 압력(B)이 작아진다.

[0116] 예를 들어, 후술하는 실시 예에 나타난 막 면적 1114 cm² (막 성능: 수소의 투과 속도 = 5×10^{-5} cm³ (STP)/cm² /sec/cmHg, (수소 / 모노 실란의 분리 계수) = 약 5000)의 탄소 막 유닛이 충분히 조밀하게 갖춘 밀폐 용기에 충전 압력 0.2 MPaG에서 모노 실란 10 %, 수소 90 %의 혼합 가스가 충압된 경우에는 약 5 분간으로 배출 압력 0.12 MPaG에 도달하게 된다.

[0117] (제 3 과정)

[0118] 다음에, 제 3 과정인 배출 과정에서는 유지 상태의 개시로부터 소정 시간(T₂)이 경과 한 때 또는 밀폐 용기(6) 내(즉 미투과 측인 제 1 공간 11 및 제 3 공간 13)가 소정 압력에 도달한 때에 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)를 개방하여 상기 미투과 가스 배출구(5)에서 수소화물 계 가스를 포함한 혼합 가스를 배출하여 회수한다.

[0119] 이에 따라, 탄소 막 모듈(1)에 공급한 혼합 가스 내의 수소화물 계 가스 농도보다도 농축된(고순도화 된) 수소화물 계 가스를 포함한 혼합 가스를 얻을 수 있게 된다.

[0120] 여기서, 밀폐 용기(6) 내(즉 미투과 측인 제 1 공간 11 및 제 3 공간 13)가 소정 압력에 도달한 때란, 고압 측인 공급 압력 및 미투과 압력의 저하가 멈춘 것을 나타낸다. 즉, 고압 측에 공급된 혼합 가스 중, 회석 가스가 전부 탄소 막(2a)을 투과하여 수소화물 계 가스가 농축된 혼합 가스만이 고압 측에 유지된 것을 나타낸다.

[0121] 따라서, 제 3 과정에서 밀폐 용기(6) 내의 미투과 측의 압력 저하가 정지한 때에, 회석 가스와 같은 분자 지름이 작은 가스 성분의 분리가 완료되었다고 판단할 수 있다.

[0122] 도 2a에 나타난 바와 같이, 제 3 과정에서는 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)의 개방과 동시에 미투과 가스의 유량이 상승한다. 그와 동시에 미투과 측의 공간인 제 1 및 제 3 공간(11, 13)의 공급 압력 및 미투과 압력이 서서히 저하한다.

[0123] 한편, 제 2 공간(12)의 압력(투과 압력)에는 변화가 없고, 투과 가스 배출구(4)에서의 회석 가스의 투과 유량 값은 매우 작다.

[0124] 또한, 제 3 과정의 소요시간(T₃)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 밀폐 용기(6)의 체적(V), 배출 압력(B) 및 배출 가스의 유량(배출 유량이라고도 함, G)에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0125] 여기서, 밀폐 용기(6)의 체적(V)은 제 1 과정에서 설명한 바와 같다.

[0126] 배출 압력(B)이 높으면 제 3 과정의 소요시간이 길어진다. 이것은 잔류 가스 성분량이 증가하고 있기 때문이다.

[0127] 배출 유량(G)이 크면 제 3 과정의 소요시간이 짧아지지만, 탄소 막 유닛(2)에 파손 등의 피해를 줄 우려가 있다. 선속도: 10 cm/sec 이하로 공급하는 것이 바람직하고, 선속도: 1 cm/sec 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 그러나, 탄소 막(2a)에 대해서 가스 흐름이 직접 닿지 않도록 저항판이나 확산판 등을 도입한 경우에는 이에 한정하지 않는다.

[0128] 이상 설명한 각 조건에서 제 3의 과정의 소요시간 (T₃)는 하기식 (4)와 같이 관계지을 수 있다.

[0129] $T_3 \propto (V \times B) / (G) \cdots (4)$

[0130] 예를 들어, 후술하는 실시 예에 나타난 막 면적 1114 cm² (막 성능: 수소의 투과 속도 = 5×10^{-5} cm³ (STP)/cm² /sec/cmHg, (수소 / 모노 실란의 분리 계수) = 약 5000)의 탄소 막 유닛이 충분히 조밀하게 갖춘 밀폐 용기에 배출 압력 0.12 MPaG에서 약 100 sccm으로 배출하는 경우에는 약 2 분간으로 0 MPaG에 도달하게 된다.

[0131] (제 4 과정)

[0132] 다음에, 수소화물 계 가스를 포함한 혼합 가스의 회수 시작부터 소정 시간(T₃)이 경과 한 때 또는 밀폐 용기(6) 내(즉 미투과 측인 제 1 공간 11 및 제 3 공간 13)가 소정의 압력에 도달한 때에, 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)를 닫는다. 이에 따라, 제 1 과정의 개시 직전의 상태로 돌아가게 된다.

[0133] 따라서, 상기 소정의 압력이란, 초기 상태(제 1 과정의 개시 직전의 상태)의 압력인 것을 나타낸다. 공급 측은

0 MPaG인 것이 바람직하고, 미투과 측은 0 MPaG 또는 진공인 것이 바람직하다.

- [0134] 또한, 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에서의 운전주기의 소요시간(T)을 상술한 각 과정의 소요시간에 의해서 표현하면 하기식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.
- [0135]
$$T = T_1 + T_2 + T_3 \cdot \cdot \cdot (5)$$
- [0136] 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에서는, 우선, 병렬로 접속된 어느 하나의 탄소 막 모듈(1A)을, 이러한 제 1 ~ 제 4 과정의 분리 조작(이하 "회분 조작"이라 한다)으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하는(이러한 방식을 "회분식"이라 한다) 것을 특징으로 하고 있다.
- [0137] 이러한 회분 조작에 의해 분자 지름이 큰 수소화물 계 가스는 제 1 및 제 2의 과정에서 탄소 막 모듈(1; 분리막)의 고압 측(탄소 막 유닛(2)의 미투과 측)에 농축 분리되어 제 3 과정에서 회수된다. 한편, 분자 지름이 작은 수소, 헬륨 등의 회석 가스는 탄소 막 모듈(1; 분리막)의 저압 측(탄소 막 유닛(2)의 투과 측)으로부터 제 1 ~ 제 4 과정에서 연속적으로 회수된다.
- [0138] 다음으로, 병렬로 접속된 다른 탄소 막 모듈(1B)을 상기 탄소 막 모듈(1A)의 운전주기에 대해 소정의 간격만큼 늦춘 동일한 운전주기로 운전한다.
- [0139] 구체적으로는, 2 개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하는 경우에는 도 2b에 나타낸 바와 같이 탄소 막 모듈(1B)의 운전주기의 위상을 탄소 막 모듈(1A)에 대해 1/2 주기 늦추는 것이 바람직하다. 이에 따라, 기체 분리 장치(10) 전체로서는 연속적인 분리 조작을 수행하는 것이 가능하게 된다.
- [0140] 또한, 2 개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하여 운전주기를 1/2 주기 늦추어 운전하는 경우에는, 상기 식 (5)에서, $T_1 = 1/2T$, 즉 $T_1 = T_2 + T_3$ 의 관계로 하는 것이 바람직하다.
- [0141] 그런데, 종래의 기체 분리막을 이용한 가스 분리 방법에서는, 예를 들면, 기체 분리막으로 탄소 막에 연속적으로 분자 지름이 작은 수소 90 %, 분자 지름이 큰 모노 실란 10 %의 혼합 가스를 연속 공급한 경우, 투과 측에서는 수소가 거의 100 %로 되고, 미투과 측에서는 모노 실란이 약 60 %(수소 40 %)의 분리 성능이었다.
- [0142] 이에 대해, 회분식의 가스 분리 방법을 적용한 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에 의하면, 투과 측에서 수소가 거의 100 %, 미투과 측에서 모노 실란이 약 90 % 이상(수소 10 % 이하)의 분리 성능으로 분리 조작을 실시할 수 있다.
- [0143] 또한, 기체 분리막으로서 통상의 고분자막을 이용한 경우에는, 분자 지름이 4 Å 정도 이상이어도 어느 정도의 투과가 생겨 버린다. 그러나, 본 발명에 사용하는 탄소 막의 경우이면 분자 지름이 4 Å 정도 이상에서는 거의 투과하지 않고, 또한 분자 지름이 커지면 더욱 투과하지 않는다. 이와 같이, 고분자막보다도 탄소 막 쪽이 분자체 작용의 효과를 기대할 수 있다.
- [0144] 더하여, 탄소 막은 다른 분자체 작용을 가진 제올라이트 막, 실리카 막과 비교하여도 내약품성이 우수하고, 부식성이 강한 반도체 분야에 사용되는 특수 가스의 분리에 적합하다.
- [0145] 또한, 탄소 막을 중공사상으로 성형한 것으로, 평탄한 막 형상, 나선으로 감은 형상과 비교해서 막 모듈을 콤팩트하게 설계할 수 있다.
- [0146] 다음으로, 본 발명을 실시하는 형태의 다른 예에 대해, 도 3을 이용하여 상세하게 설명한다.
- [0147] 도 3에서 부호 20은 기체 분리 장치를 나타낸다. 이 예의 기체 분리 장치(20)는 병렬로 접속된 2 개의 탄소 막 모듈(1A, 1B)의 앞단에 분리막 모듈(1C)이 직렬로 접속되어 개략적으로 구성되어 있다.
- [0148] 또한, 이 탄소 막 모듈(1C)은 유량계(9)로 대체하여 배압 밸브(15)가 설치되어 있는 이외는 탄소 막 모듈(1A, 1B)과 동일한 구성으로 되어 있다.
- [0149] 본 예의 기체 분리 장치(20)의 운전 방법에서는, 우선, 앞단에 설치된 탄소 막 모듈(1C)에 혼합 가스를 연속적으로 공급하여 상기 혼합 가스에서 회석 가스(분자 지름이 작은 가스 성분)를 대부분 분리 처리한다.
- [0150] 구체적으로는, 도 3에 나타낸 바와 같이, 분리막 모듈(1C)의 고압 측(미투과 측)에 해당되는 미투과 가스 배출구(5)에 설치된 배압 밸브(감압 밸브; 15)의 설정 값을 혼합 가스의 공급 압력보다 낮은 압력으로 설정하고, 개폐 밸브(3a, 5a)를 개방하여 혼합 가스를 연속 공급한다. 이때, 저압 측(투과 측)의 소인 가스 공급구(8)의 개폐 밸브(8a)는 닫고, 출구 측인 투과 가스 배출구(4)의 개폐 밸브(4a)는 개방해 둔다.

- [0151] 이에 따라, 고압 측과 저압 측과의 사이의 압력 차에 따라서 미투과 측에 공급된 혼합 가스 중에서 분자 지름이 작은 가스 성분인 회석 가스만을 선택적, 우선적으로 탄소 막 유닛(2)의 저압 측에 투과시키고, 분자 지름이 큰 가스 성분인 수소화물 계 가스를 포함한 혼합 가스를 미투과 가스 배출구(5)에서 연속적으로 배출한다.
- [0152] 이와 같이, 본 예의 기체 분리 장치의 운전 방법에 의하면, 앞단의 탄소 막 모듈(1C)에서 혼합 가스의 대부분 정제를 한 후, 후단의 병렬로 접속된 2 개의 탄소 막 모듈(1A, 1B)에 의해서 상술한 연속적인 회분 처리를 실시하기 때문에 후단의 탄소 막 모듈(1A, 1B)에 수소화물 계 가스가 농축된 혼합 가스를 공급할 수 있다. 이에 따라, 후단에 배치된 탄소 막 모듈의 부담을 저감(분리 시간의 단축, 분리 능력의 향상)이 가능하게 된다.
- [0153] 또한, 후단의 탄소 막(모듈 1A, 1B)에 수소화물 계 가스가 농축된 혼합 가스를 공급할 수 있기 때문에 앞단에 탄소 막 모듈(1C)을 배치하지 않는 경우와 같은 공급 유량으로 한 경우에, 탄소 막 모듈(1A, 1B)의 운전주기를 단축할 수 있다. 이것은 공급 가스 중의 수소화물 계 가스의 농도가 높아져 있기 때문에 앞단의 탄소 막 모듈(1C)을 설치하지 않는 경우와 비교하여 단시간으로 0.2 MPaG에 도달하기 때문이다.
- [0154] 또한, 제 3 과정을 개시할 때의 공급 압력, 미투과 압력을 높게 유지할 수 있다.
- [0155] 이것은, 공급 가스 중의 회석 가스인 수소 농도가 낮기 때문에 제 2 과정에서 높은 압력 값으로 가스 분리가 완료되기 때문이다. 이와 같이, 미투과 측의 유지 압력이 높기 때문에 미투과 가스를 큰 유량으로 빼낼 수도 있다.
- [0156] 또한, 본 발명의 기술 범위는 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경을 가하는 것이 가능하다. 예를 들어, 상술한 실시형태의 예에서는 2 개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하고 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니고, 3 개 이상의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하여도 좋다. 또한, 2 개 이상의 탄소 막 모듈을 직렬로 접속하여 중간(中) 유닛을 형성하고, 이것을 2 이상 병렬로 접속한 형태로 하여도 좋다.
- [0157] 같은 성능의 탄소 막 모듈을 직렬로 접속한 경우는, 회분식으로 분리 조작하는 것은 아니고, 연속식으로 분리 조작할 뿐이다. 도 4a, 도 4b는 탄소 막 모듈을 2 개 직렬로 접속하여 연속식으로 분리 조작하는 경우의 타이밍 차트이다.
- [0158] 연속식으로 분리 조작하기 때문에 공급 압력, 미투과 압력, 투과 압력에 있어서는, 1 단계(도 4a를 참조)와 2 단계(도 4b를 참조)와의 차이는 거의 없지만, 공급 유량, 미투과 유량, 투과 유량에 따라서 1 단계의 배출 가스가 2 단계의 공급 가스로 되기 위해 전체적으로 적은 값이 된다.
- [0159] 한편, 같은 성능의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속한 경우는, 회분식으로 분리 조작하는 이외에 연속식으로 분리 조작하는 것도 가능하다. 도 5a, 도 5b는 탄소 막 모듈을 2 개 병렬로 접속하여 연속식으로 분리 조작하는 경우의 타이밍 차트이다.
- [0160] 연속식으로 분리 조작하기 때문에 공급 압력, 미투과 압력, 공급 유량, 투과 유량, 미투과 유량, 투과 압력 어느 경우에서도 병렬로 접속된 한쪽(도 5a를 참조)과 병렬로 접속된 또 다른 한쪽(도 5b를 참조)과의 차이는 없다.
- [0161] 또한, 복수개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속한 기체 분리막 장치의 앞단 및/또는 후단에 적절하게 정제 수단을 설치하여도 좋다. 도 3의 기체 분리 장치(20)에서는 대부분 분리 처리하기 위해서 탄소 막 모듈(1C)을 앞단에 설치했다. 여기서 정제 수단으로는, 흡착통, 촉매통을 이용한 TSA, PSA, 증류 정제, 저온 정제, 습식 스크러버 등을 들 수 있다. 특히 앞단의 정제 수단으로서는 병렬로 접속된 복수개의 탄소 막 모듈에 연속적으로 혼합 가스가 공급되어 기체 분리막 장치의 회분식으로 분리 조작하는 것(처리 시간, 주기 공정 등의 설정)에 영향을 주지 않는 것이 바람직하다.
- [0162] 앞단 및/또는 후단에 별도 생성 수단을 설치하는 장점은 아래와 같다.
- [0163] (1) 기체 분리막 장치에 영향을 주는 불순물을 제거하는 것으로, 기체 분리막 장치의 수명을 늘린다.
- [0164] (2) 기체 분리막 장치에서는 분리할 수 없는 불순물을 제거하는 것으로, 기체 분리막 장치로부터 회수되는 가스의 순도를 더 높일 수 있다.
- [0165] (3) 기체 분리막 장치로 들어가기 전에 대부분 정제를 하는 것으로, 기체 분리막 장치에서의 부담을 저감(분리막 시간의 단축, 분리 능력의 향상)이 가능해진다.

- [0166] 또한, 상술한 실시형태의 예에서는, 병렬로 접속된 2 개의 탄소 막 모듈의 운전주기를 1/2 주기 늦추고 있지만, 이 이외의 다른 값으로 하여도 좋고, 주기를 늦추지 않아도 좋다.
- [0167] 복수의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하여 회분식에 의해 연속적인 분리 조작을 할 때에는, 1 주기의 소요시간(T)을 제 1 과정의 소요시간(T_1)으로 나눈 값 이상의 정수 값(N)이 필요한 탄소 막 모듈의 수(數)로 필요하다.
- [0168]
$$N \geq T / T_1 \cdot \cdot \cdot (6)$$
- [0169] 복수의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하여 회분식에 의해 연속적인 분리 조작을 실시할 때에는, $T_1 = 1/2T$ 로 할 수 없는 경우도 있다.
- [0170] 이 경우, 제 3 과정의 소요시간(T_3)은 미투과 가스 배출구에서 혼합 가스를 회수하는 과정에 필요한 시간에, 기체 분리막 장치가 회분 방식에 의해 연속적인 분리 조작을 실시할 수 있도록 조정 시간을 추가하는 것에 따른다.
- [0171] 상기 조정 시간은 다음과 같이 결정한다.
- [0172] 예를 들어, $T_1 = 3$, $T_2 = 20$, $T_3 = 5$, $T = 28$ 의 경우, 식 (6)에서 $N = 9.333 \cdot \cdot \cdot$ 이고, 탄소 막 모듈 수는 10 이 된다.
- [0173] 1 번째의 탄소 막 모듈에서 제 1 과정이 종료되면, 순차적으로 2 번째, 3 번째 $\cdot \cdot \cdot$ 의 탄소 막 모듈에서 제 1 과정이 개시된다. 최후의 10 번째 탄소 막 모듈에서 제 1 과정이 개시하여 1 분 후에, 1 번째의 탄소 막 모듈의 1 주기가 종료된다. 여기서, 10 번째 탄소 막 모듈은 아직 제 1 과정의 도중(途中)이기 때문에 1 번째의 탄소 막 모듈의 T_3 에 조정 시간(대기 시간)을 2 분 설정하는 것으로, 기체 분리막 장치가 회분 방식에 의해 연속적인 분리 조작을 실시할 수 있다.
- [0174] 2 번째 이후의 탄소 막 모듈도 1 번째의 탄소 막 모듈과 마찬가지로 조정 시간을 가미한다.
- [0175] 본 발명의 기체 분리 장치의 운전 방법에서, 상기 분리 조작을 실시하는 온도(조작 온도)는 특별히 한정되는 것은 아니고, 분리막의 분리 성능에 따라 적절히 설정하는 것이 가능하다.
- [0176] 여기서 말하는 조작 온도는, 각 탄소 막 모듈의 주변 온도를 상정(想定)하고 있고, $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위가 적절하게 된다. 조작 온도를 높이면 투과 유량을 증대시킬 수 있음과 동시에, 회분 조작의 처리 시간을 단축하는 것도 가능하다.
- [0177] 본 발명에서 사용하는 회분식에 의한 가스 분리 방법에서,(탄소 막 유닛(2)의 고압 측의) 압력(조작 압력)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 분리막의 분리 성능에 따라 적절히 설정하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 탄소 막 모듈 1(1A, 1B)로 공급되는 가스의 압력은, 지지체를 사용하면 1 MPaG 이상으로 설정하는 것이 가능하고, 통상은 0.5 MPaG 정도의 압력이 유지된다. 이 지지체는 중공사상의 탄소 막(2a) $\cdot \cdot \cdot$ 이 눌러 부서지지 않도록 하는 부재이다. 조작 압력을 높이면 투과 유량을 증대시킬 수 있고, 회분 조작의 처리 시간을 단축하는 것도 가능하다.
- [0178] 조작 압력을 제어하기 위해 종래의 연속식의 가스 분리 방법에서는 미투과 가스 배출구에 배압 밸브 등을 설치한다.
- [0179] 이것에 대해, 본 발명에서 사용하는 회분식에 의한 가스 분리 방법에서는 조작 압력을 제어하기 위해 배압 밸브를 특별히 설치할 필요가 없다. 도 1에 나타난 예에서는 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)를 단음으로써 조작 압력을 제어할 수 있다. 미투과 측에 유지된 미투과 가스를 빼낼 때, 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)를 단숨(한번에)에 개방해 버리면 분리막에 큰 손상을 줄 가능성이 있다. 이 때문에 미투과 가스 배출구(5)에 유량계(9) 등을 설치하여 일정 유량으로 미투과 가스를 빼내는 것이 바람직하다.
- [0180] 또한, 도 1에 나타난 탄소 막 모듈(1)에서 탄소 막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)인 제 2 공간(12)은 진공으로 끌어당기는 것이 바람직하다. 제 2 공간(12)을 진공으로 끌어당기는 것은 탄소 막 유닛(2)의 고압 측(미투과 측)과 탄소 막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)과의 압력 차를 크게 하는 효과도 있지만, 탄소 막 유닛(2)의 고압 측(미투과 측)과 탄소 막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)과의 압력 비율을 특히 크게 할 수 있다. 또한, 분리막에 의한 분리 성능에는 압력 차, 압력 비율, 모두 큰 것이 바람직하지만, 분리 성능에 대해서는 압력 비율 쪽이 영향을 미친다.

- [0181] 또한, 도 1에 나타난 탄소 막 모듈(1)에서, 탄소 막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)에 소인 가스를 흘리는 것도 진공으로 끌어당기는 것과 같은 효과를 얻을 수 있다. 소인 가스 공급구(8)의 개폐 밸브를 개방하여 제 2 공간(12) 내에 소인 가스를 소정의 유량으로 공급한다.
- [0182] 또한, 소인 가스는, 투과 gas와 같은 성분(즉, 혼합 가스의 회석 성분)으로 하는 것으로 투과 측의 가스도 효율적으로 회수할 수 있다. 또한, 소인 gas로서 투과 가스 배출구(4)에서 회수한 투과된 가스의 일부를 이용하여도 좋다.
- [0183] 본 발명에서 사용하는 회분식에 의한 가스 분리 방법에서, 혼합 가스의 탄소 막 모듈(1)에서의 공급 형태로서는, 예를 들어 상기와 같은 중공사상의 경우에는, 중공사상의 분리막 내에 고압 가스를 공급하는 경우(심지(芯) 측 공급)와 중공사상의 분리막의 주위에 고압의 가스를 공급하는 경우(외측 공급)의 두 가지 패턴을 생각할 수 있지만, 도 1과 같이 심지 측 공급 쪽이 분리 성능을 향상시켜서 운전할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0184] 본 발명에서 사용하는 회분식에 의한 가스 분리 방법에서, 1 개의 탄소 막 모듈당 가스 처리량을 늘리기 위해서는 막 면적을 늘리고(중공사상의 분리막의 경우에는 개수(本數)를 늘린다), 공간 제 2 공간(12)의 용적을 줄이는 등의 방법이 있다. 후자의 경우, gas와 분리막 과를 충분히 접촉시키기 위해, 공간 내의 구조를 연구하거나 믹싱(mixing)을 가할 필요가 있다.
- [0185] <제 2 실시형태>
- [0186] 이하, 본 발명을 적용한 제 2 실시형태에 대해서 도 6 및 도 7을 이용하여 상세하게 설명한다.
- [0187] 본 발명을 적용한 제 2 실시형태인 잔존 가스의 회수 방법에 사용되는 회수장치의 일례를 도 6에 나타낸다. 또한, 이 회수 장치의 예에서는 분리막 모듈의 일 예로서 탄소 막 모듈이 사용되고 있다. 또한, 이 탄소 막 모듈에서는 기체 분리막으로서 탄소 막이 사용되고 있다.
- [0188] 도 6에 나타난 바와 같이, 본 실시형태의 회수 장치(31)는 분리 회수 대상이 되는 혼합 gas가 잔존하는 실린더(21)와, 혼합 가스를 분리하는 탄소 막 모듈(220)과, 분리된 가스 성분을 회수하는 회수 설비(24, 25)를 구비하여 개략적으로 구성되어 있다.
- [0189] 구체적으로는, 실린더(21)와 탄소 막 모듈(220)에 설치된 공급구(3)는 혼합 가스 공급 경로(L1)에 의해 접속되어 있다. 이 혼합 가스 공급 경로(L1)에는 감압 밸브(22)와 유량계(23)가 배설되어 있다. 이에 따라, 실린더(21) 내에 잔존하는 혼합 가스를 압력 및 유량을 제어하면서 탄소 막 모듈(220)에 공급 가능하도록 되어 있다.
- [0190] 또한, 탄소 막 모듈(220)에 설치된 투과 가스 배출구(4)와 회수 설비(24)는 투과 가스 배출 경로(투과 가스 회수 경로; L4)에 의해서 접속되어 있다. 이에 따라, 탄소 막 모듈(220)에 의해서 분리된 투과 가스 성분을 회수 설비(24)로 회수할 수 있다.
- [0191] 또한, 탄소 막 모듈(220)에 설치된 미투과 가스 배출구(5)와 회수 설비(25)는 미투과 가스 경로(미투과 가스 회수 경로; L2)에 의해 접속되어 있다. 이에 따라, 탄소 막 모듈(220)에 의해서 분리된 미투과 가스 성분을 회수 설비(25)로 회수할 수 있다.
- [0192] 또한, 탄소 막 모듈(220)에 설치된 소인 가스 공급구(8)는 도시하지 않은 소인 가스 공급원과 접속되어 있다. 이에 따라, 탄소 막 모듈 내에 소인 가스를 공급 가능하게 되어 있다.
- [0193] 도 7에 나타난 바와 같이, 탄소 막 모듈(220)은 밀폐 용기(6)와 이 밀폐 용기(6) 내에 설치된 탄소 막 유닛(기체 분리막; 2)으로 개략적으로 구성되어 있다. 본 실시형태의 탄소 막 모듈에 대해서는 제 1 실시형태와 동일한 구성 부분에 대해서는 동일 부호를 붙임과 동시에 설명을 생략한다.
- [0194] 다음으로, 도 6에 나타난 회수 장치(31)를 이용한 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에 대해서 설명한다.
- [0195] 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법은, 실린더(21)에 잔존하는 혼합 가스를 분자체 작용을 가진 분리막을 구비한 분리막 모듈에 연속적으로 공급하고, 혼합 가스를 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분으로 분리한 후, 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분을 각각 회수 설비(24, 25)로 회수하는 방법이다. 본 실시형태에서는 분리막 모듈을 분자체 작용을 가진 탄소 막 모듈(220)로 하고, 분리 대상이 되는 혼합 가스를 회석 gas와 수소화물 계 gas와의 혼합 gas로 한 경우에 대해서 설명한다. 여기서, 분자체 작용이란, gas의 분자 지름과 분리막의 아주 작은 구멍 지름의 크기에 따라 혼합 gas가 분자 지름이 작은 gas와 분자 지름이 큰 gas로 분리되는 작용이다.

- [0196] 본 실시형태의 분리 회수의 대상으로 하는 가스는, 모노 실란, 모노 게르만, 아르신, 포스핀, 셀렌화 수소 등의 수소화물 계 가스, 또는 크세논, 크립톤 등의 희소 가스로 대표되는 특수 가스 중, 이들이 수소나 헬륨 등의 희석 가스에 의해서 희석 혼합된 혼합 가스이다.
- [0197] 여기서, 수소나 헬륨 등의 희석 가스는 비교적 분자 지름이 작은 가스 성분이며, 모노 실란, 모노 게르만 등의 수소화물 계 가스나 크세논, 크립톤 등의 희소 가스는 비교적 분자 지름이 큰 가스 성분으로 분류할 수 있다.
- [0198] 즉, 분리 회수의 대상이 되는 혼합 가스는, 분자 지름이 작은 가스 성분과 분자 지름이 큰 가스 성분과의 2 이상의 혼합물이다. 이들 사이에 분자 지름의 차이가 있으면 어떤 가스 성분의 조합도 좋다. 이러한 분자 지름의 차이가 크면 클수록 분리 조작에 걸리는 처리 시간을 단축할 수 있다.
- [0199] 혼합 가스 중의 분자 지름이 작은 가스 성분으로는, 분자 지름이 3 Å 이하와 같은 가스 성분을 이용하는 것이 바람직하다. 이것에 대해, 혼합 가스 중의 분자 지름이 큰 가스 성분에는 분자 지름이 3 Å 보다 큰, 바람직하게는 4 Å 이상, 더 바람직하게는 5 Å 이상의 가스 성분이 좋다.
- [0200] 혼합 가스는 2 성분 계에 한하지 않고, 복수의 가스 성분을 혼합한 것이어도 좋다. 각 가스 성분을 분리막의 투과 측, 미투과 측 어느 쪽이든 충분히 분리하기 위해서는 분자 지름이 큰 가스 성분 군과 분자 지름이 작은 가스 성분 군으로 크게 분류되는 것이 바람직하다. 그리고, 탄소 막의 아주 작은 구멍 지름이 큰 가스 성분 군의 분자 지름과 분자 지름이 작은 가스 성분 군의 분자 지름과의 사이에 있으면 좋다. 또한, 탄소 막의 아주 작은 구멍 지름은 탄화 시의 소성 온도를 변화시키는 것으로 조정할 수 있다.
- [0201] 또한, 실린더(21) 내에 잔존하는 잔존 가스는 일반적 1 MPaG 이하인 경우가 많다. 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에서는, 이 잔존 가스를 탄소 막 유닛(2)에 공급함과 동시에 탄소 막 모듈(220)의 후단에 설치된 배압 밸브(15)에 의해 적절한 분리 회수 압력으로 유지하고, 탄소 막 모듈(220)의 미투과 측과 투과 측과의 압력 차를 가스 성분의 분자가 이동하는 구동원으로 이용함으로써 분자체 작용이 이루어지고, 혼합 가스의 분리를 실시한다.
- [0202] 다음으로, 도 7에 나타낸 탄소 막 모듈(220)을 이용한 가스 분리 조작에 대해서 설명한다.
- [0203] 구체적으로는 도 7에 나타낸 바와 같이, 우선, 탄소 막의 고압 측(미투과 측)에 해당되는 미투과 가스 배출구(5)에 설치된 개폐 밸브(5a)를 개방하고, 배압 밸브(15)를 조정 압력으로 설정한다. 그리고, 혼합 가스 공급구(3)의 개폐 밸브(3a)를 개방하여 저압 상태에서 소정의 압력에 도달할 때까지 혼합 가스를 탄소 막 모듈(220) 내로 공급·충압한다. 이때, 탄소 막 모듈(220)의 저압 측(투과 측)의 소인 가스 공급구(8)의 개폐 밸브는 닫고, 투과 가스 배출구(4)의 개폐 밸브(4a)는 개방한다. 이에 따라, 미투과 측(제 1 공간(11))에 공급된 혼합 가스에서 분자 지름이 작은 가스 성분만을 선택·우선적으로 탄소 막 모듈(220)의 저압 측(제 2 공간(12))에 투과시켜서 투과 가스 배출구(4)에서 배출할 수 있다. 한편, 분자 지름이 큰 가스 성분을 많이 포함하는 혼합 가스는 미투과 가스 배출구(5)에서 배출할 수 있다.
- [0204] 여기서, 실린더(21)로부터 탄소 막 모듈(220)로 혼합 가스를 공급해 가면, 실린더(21)의 압력이 저하한다. 이 경우에는 필요에 따라 탄소 막 모듈(220)의 투과 측을 진공으로 끌어당기고, 또는 소인 가스 공급구(8)에서 소인 가스를 공급함으로써 공급 측(미투과 측)의 압력이 대기압 근처로 되어도 효율적으로 분리 회수를 할 수 있다.
- [0205] 이러한 탄소 막 모듈(220)을 이용한 분리 농축 조작에 의해, 분자 지름이 큰 가스 성분, 예를 들면 모노 실란 등의 수소화물 계 가스나 크세논 등의 희소 가스는 분리막의 미투과 측에 농축 분리된다. 한편, 분자 지름이 작은 가스 성분, 예를 들어 수소나 헬륨 등의 희석 가스 성분은 분리막의 투과 측에서 연속적으로 회수된다.
- [0206] 농축 분리된 모노 실란이나 크세논 등의 가스 성분은 후단에 설치된 회수 설비(25)로 도입된다. 그리고, 가스의 성질에 따라서 그대로 용기에 회수, 냉각하여 액화 회수, 압축기 등을 사용한 가스 회수 등에 의해서 적절하게 회수된다.
- [0207] 한편, 투과 측의 회수 설비(24)로 회수되는 수소나 헬륨 등의 가스 성분에 대해서도 동일 형태로 적절한 회수 방법에 의해서 회수된다.
- [0208] 또한, 회수 설비(24)로 회수된 가스, 회수 설비(25)로 회수된 가스는 각각의 목적에 따라 제해 처리 및 재활용이 실시된다.
- [0209] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에 의하면, 반환된 실린더(21)에 잔존하는 혼합

가스를 효율적으로 분리 회수할 수 있다. 이에 따라, 적절한 제해 처리나 재활용을 간편하게 실시할 수 있다.

- [0210] 또한, 본 실시형태에서는 실린더(21)에서 탄소 막 모듈(220)로 연속적으로 잔존 가스를 공급하는 구성이기 때문에 매우 간편한 조작에 의해서 잔존 가스를 분리 회수하는 것이 가능하게 된다.
- [0211] <제 3 실시형태>
- [0212] 다음으로, 본 발명을 적용한 제 3 실시형태에 대해서 설명한다. 본 실시형태에서는, 제 2 실시형태의 잔존 가스 회수 방법과는 다른 구성으로 되어 있다. 따라서, 도 8, 도 9를 이용하여 본 실시형태의 잔존 가스 회수 방법에 대해서 설명한다. 본 실시형태의 잔존 가스 회수에 이용하는 회수 장치 및 탄소 막 모듈에 대해서는 제 2의 실시형태와 동일 구성 부분에 대해서는 동일 부호를 붙임과 동시에 설명을 생략한다.
- [0213] 도 8에 나타난 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에 이용하는 회수 장치(32)는 도 6에 나타난 제 2 실시형태에 있어서의 회수 장치(31)와는 탄소 막 모듈(1)을 이용하는 점이 다르다.
- [0214] 또한, 도 9에 나타난 바와 같이, 본 실시형태에 이용하는 탄소 막 모듈(1)은, 제 2 실시형태에서의 탄소 막 모듈(220)에서 미투과 가스 배출구(5)의 후단에 설치된 배압 밸브(15)로 교체하고, 유량계(9)를 설치하는 점에서 다르다.
- [0215] 여기서, 분리막에 관한 압력 제어 방법으로서, 제 2 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법과 같이 연속적으로 막 분리를 할 경우에는 분리막의 미투과 측의 출구에 배압 밸브(15) 등을 설치하여 그것을 실시하는 것이 일반적이다.
- [0216] 이에 대해, 본 실시형태에서는 후술하는 바와 같이 회분식에 의한 가스 분리를 실시하기 때문에, 분리막의 압력 제어를 위해 배압 밸브를 특별히 설치할 필요가 없다. 도 8에 나타난 바와 같이, 본 실시형태의 탄소 막 모듈(1)에서는 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)를 닫는 것에 의해, 기체 분리막(탄소 막 유닛(2))의 압력 제어를 할 수 있다.
- [0217] 기체 분리막의 미투과 측에 유지된 미투과 가스를 빼낼 경우, 미투과 가스 배출구(5)에 유량계(9) 등을 설치하여 적절한 일정 유량으로 미투과 가스를 빼내는 것이 바람직하다. 미투과 가스 배출구(5)의 개폐 밸브(5a)를 닫음(한번)에 개방하여 미투과 가스 유량을 제어하지 않고 미투과 가스를 빼내 버리면 분리막에 큰 손상을 줄 가능성이 있다.
- [0218] 다음으로, 도 8에 나타난 회수 장치(32)를 이용한 본 실시형태의 잔존 가스 회수 방법에 대해서 설명한다.
- [0219] 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법은 실린더(21)에서 탄소 막 모듈(220)로 연속적으로 혼합 가스를 공급하는 제 2 실시형태와는 다른 방법에 의해서 가스 분리를 실시하는 것이다.
- [0220] 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에서는, 탄소 막 모듈(1)에 대해 상기 제 1 실시형태에서 설명한 제 1 ~ 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하여 운전한다.
- [0221] 그런데, 상술한 제 2 실시형태의 잔존 가스 회수 방법에서, 예를 들면, 분리 막인 탄소 막에 분자 지름이 작은 수소 90 %, 분자 지름이 큰 모노 실란 10 %의 혼합 가스를 연속적으로 공급 한 경우(연속식의 가스 분리 방법), 투과 측에서는 수소가 거의 100 %로 되고, 미투과 측에서는 모노 실란이 약 60 %(수소 40 %)의 분리 성능이었다.
- [0222] 이것에 대해, 회분식의 가스 분리 방법을 이용한 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에 의하면, 투과 측에서 수소가 거의 100 %, 미투과 측에서 모노 실란이 약 90 % 이상(수소 10 % 이하)의 분리 성능으로 분리 조작을 실시할 수 있다.
- [0223] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에 의하면, 상술한 제 2 실시형태와 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- [0224] 또한, 본 실시형태에서는 회분식의 가스 분리 방법을 이용한 구성으로 되어 있기 때문에 제 2 실시형태보다도 적은 막 면적으로 충분한 분리 성능을 가지고 조작을 실시할 수 있게 된다.
- [0225] <제 4 실시형태>
- [0226] 다음으로, 본 발명을 적용한 제 4 실시예에 대해서 설명한다. 본 실시형태에서는, 제 2 및 제 3 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법과는 일부가 다른 구성으로 되어 있다. 본 실시형태의 잔존 가스 회수에 이용하는 회수 장치 및 탄소 막 모듈에 대해서는, 제 2 및 제 3 실시형태와 동일한 구성 부분에 대해서는 동일 부호를 붙임과 동시에

에 설명을 생략한다.

- [0227] 제 2 및 제 3의 실시형태의 회수 장치(31, 32)가 탄소 막 모듈을 단독으로 사용하고 있는 데 대해서 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에 이용하는 회수 장치(33)는 도 10에 나타낸 바와 같이 2 개의 탄소 막 모듈(1A, 1B)로 이루어진 기체 분리 장치(탄소 막 모듈 유닛; 10)를 이용하는 점에서 다르다. 또한, 제 2 및 제 3 실시형태의 회수 장치(31, 32)가 실린더(21)를 1 개 접속하고 있는 반면, 제 4 실시형태의 회수 장치(33)는 2 개 접속하고 있는 점에서 다르다.
- [0228] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 실시형태에 이용하는 탄소 막 모듈은 2 개의 탄소 막 모듈(1A, 1B)이 경로(L1 ~ L4)에서 분기된 경로(L1A ~ L4A) 및 경로(L1B ~ L4B)에 의해서 병렬로 접속된 탄소 막 모듈 유닛(10)을 구성하고 있다.
- [0229] 다음으로, 상술한 탄소 막 모듈 유닛(10)을 구비한 회수 장치(33)를 이용한 본 실시형태의 잔존 가스 회수 방법에 대해서 설명한다.
- [0230] 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에서는 우선, 병렬로 접속된 탄소 막 모듈 중, 예를 들어 탄소 막 모듈(1A)에 대해, 상술한 제 3 실시형태에서 설명한 제1 ~ 제 4 과정으로 이루어진 운전주기를 연속적으로 반복하여 운전한다.
- [0231] 다음으로, 병렬로 접속된 다른쪽 탄소 막 모듈(1B)을 한쪽의 탄소 막 모듈(1A)의 운전주기에 대해 소정의 간격만큼 늦춘 동일한 운전주기로 운전한다.
- [0232] 구체적으로는, 2 개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속할 경우에는, 탄소 막 모듈(1B)의 운전주기의 위상을 탄소 막 모듈(1A)에 대해 1/2 주기 늦추는 것이 바람직하다.
- [0233] 또한, 2 개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하고 운전주기를 1/2 주기 늦추어 운전하는 경우에는 상기 식 (5)에서 $T_1 = 1/2T$, 즉 $T_1 = T_2 + T_3$ 의 관계로 하는 것이 바람직하다.
- [0234] 또한, 실린더(21A)에서 먼저 탄소 막 모듈 유닛(10)으로 혼합 가스를 공급하고, 이 실린더(21A)의 잔압(殘壓)이 적게 되면, 실린더(21B)로 전환하는 것에 의해 혼합 가스를 연속적으로 탄소 막 모듈 유닛(10)로 공급할 수 있다. 또한, 회수가 완료된 실린더(21A)를 빼어내어 다음의 실린더를 설치할 수 있다.
- [0235] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법에 의하면, 상술한 제 3 실시형태와 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- [0236] 또한, 본 실시형태에서는 2 개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속한 탄소 막 모듈 유닛을 이용한 구성으로 되어 있기 때문에 회수 장치(33) 전체로서 연속적인 분리 조작을 실시하는 것이 가능하게 된다.
- [0237] 또한, 본 발명의 기술 범위는 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경을 가하는 것이 가능하다. 예를 들어, 상술한 제 4 실시형태의 회수 장치(33)에서는 2 개의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하고 있지만, 특별히 한정되는 것도 아니고, 3 개 이상의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하여도 좋다. 또한, 2 개 이상의 탄소 막 모듈을 직렬로 연결하여 중간 유닛을 형성하고, 이것을 2 이상 병렬로 연결한 형태로 하여도 좋다.
- [0238] 복수의 탄소 막 모듈을 병렬로 접속하여 회분식에 의해 연속적인 분리 조작을 실시할 때의 필요한 분리막 모듈의 수 및 조정 시간에 대해서는 제 1 실시형태에서 설명한 대로이다.
- [0239] 회석 혼합 가스가 충전된 사용완료 실린더를 반환하는 경우에는 잔류 가스로서 실린더 내에 다소의 가스를 남긴 채 반환되는 것이 일반적이다. 반환된 때의 실린더 압력(잔존 가스 압력)은 회석 혼합 가스의 사용 용도, 회석 가스, 회석되는 가스 종류에 따라 제각각이다. 높아도 1 MPaG, 통상 0.5 MPaG 정도의 남은 가스 압력인 것이 일반적이다.
- [0240] 본 실시형태의 잔존 가스의 회수 방법은, 잔존 가스 압력 그 자체가 분리막으로 분리하는 작업 압력이 된다. 따라서, 잔존 가스 압력이 높을 때에는 매우 효율적으로 분리하는 것, 우수한 분리 성능으로 분리하는 것이 가능하다. 그러나, 잔존 가스 압력이 낮아지면 효율적으로 분리하는 것이 어렵게 되어 분리 성능의 저하를 초래한다.
- [0241] 잔존 가스 압력의 관점에서 연속식의 가스 분리 방법과 회분식의 가스 분리 방법과 비교하면, 후자보다 전자 쪽이 잔존 가스 압력의 영향을 크게 받는다. 후자에도 적지 않은 영향이 있지만, 전 과정에 대해서 제 2 공정

차지하는 비율을 크게 하는(제 2 공정의 소요시간을 어느 정도 길어지도록 하는) 것으로 분리 성능을 유지하도록 하는 것은 가능하다.

- [0242] 전자는 크게 영향을 받지만, 유량계(9)를 사용하여 배압의 저하에 따라서 공급 가스(미투과 가스) 유량을 감소시키는 것으로, 분리 성능을 될 수 있는 대로 유지하도록 하는 것은 가능하다.
- [0243] 본 발명의 잔존 가스 회수 방법에서, 탄소 막 모듈의 상기 분리 조작을 실시하는 온도(조작 온도) 및 압력에 대해서는 제 1 실시형태에서 설명한 대로이다.
- [0244] 또한, 상술한 제 3 및 제 4 실시형태에서는, 도 9에 나타낸 탄소 막 모듈(1)에서 탄소 막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)인 제 2 공간(12)을 진공으로 끌어당기는 것이 바람직하다. 제 2 공간(12)을 진공으로 끌어당기는 것은 탄소 막 유닛(2)의 고압 측(미투과 측)과 탄소 막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)과의 압력 차를 크게 하는 효과도 있지만, 탄소 막 유닛(2)의 고압 측(미투과 측)과 분리막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)과의 압력 비율을 특히 크게 할 수 있다. 또한, 분리막에 의한 분리 성능은 압력 차, 압력비율, 모두 큰 것이 바람직하지만, 분리 성능에 대해서는 압력비율 쪽이 영향을 준다.
- [0245] 또한, 도 9에 나타낸 탄소 막 모듈(1)에서 탄소 막 유닛(2)의 저압 측(투과 측)에 소인 가스를 흘리는 것도 진공으로 끌어당기는 것과 동일한 효과를 얻을 수 있다. 소인 가스 공급구(8)의 개폐 밸브를 개방하여 제 2 공간(12) 내로 소인 가스를 소정의 유량으로 공급한다.
- [0246] 또한, 소인 가스는 투과 가스와 같은 성분(즉, 혼합 가스의 희석 성분)으로 하는 것으로 투과 측의 가스도 효율적으로 회수할 수 있다. 또한 소인 가스로 투과 가스 배출구(4)에서 회수한 투과된 가스의 일부를 이용하여도 좋다.
- [0247] 본 발명의 잔존 가스 회수 방법에서 혼합 가스의 탄소 막 모듈(1, 220)로의 공급 형태로서는, 예를 들어 상기와 같은 중공사상의 경우에는, 중공사상의 분리 막내에 고압 가스를 공급하는 경우(심지 측 공급)와, 중공사상의 분리막의 주위에 고압 가스를 공급하는 경우(외측 공급)의 두 가지 패턴을 생각할 수 있지만, 도 7 및 도 9에서와 같이 심지 측 공급 쪽이 분리 성능을 향상시켜서 운전할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0248] 본 발명의 잔존 가스 회수 방법에서 1 개의 탄소 막 모듈당 가스 처리량을 늘리기 위해서는 막 면적을 늘리고(중공사상의 탄소 막의 경우는 개수를 늘린다), 제 2 공간(12)의 용적을 줄이는 등의 방법이 있다. 후자의 경우, 가스와 분리막을 충분히 접촉시키기 위해 공간 내의 구조를 연구하거나 믹싱을 가하거나 할 필요가 있다.
- [0249] 이하, 구체적인 예를 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이하의 실시 예에 의해서 아무런 한정이 되는 것은 아니다.
- [0250] (실시 예 A1)
- [0251] 도 1에 나타낸 분리막 모듈을 이용하여 회분식의 가스 분리를 실시했다. 또한, 2 개의 분리막 모듈은 동등한 사양의 것을 사용하고, 그들의 성능에 대해서도 특별히 개체 차이는 없었다.
- [0252] 하기와 같은 조건에서 분리막 모듈에 혼합 가스를 회분식으로 공급하여 3 주기 실시했다. 그 결과, 배출 압력이 0.12 MPaG이 되었다. 1 주기의 소요시간의 내역은 제 1 과정(공급 과정) 약 7 분간, 제 2 과정(분리 과정) 약 5 분간, 제 3 과정(배출 과정) 약 2 분간이었다. 또한, 미투과 측 및 투과 측의 가스 조성을 각각 측정했다. 또한, 체적 농도 측정은 열전도도 검출기를 구비한 가스 크로마토그래피(GC-TCD)를 사용했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0253] (분리막 모듈)
- [0254] · 중공사상 탄소 막 튜브
- [0255] · 상기 튜브의 총 표면적 : 1114 cm²
- [0256] · 25 ℃로 유지
- [0257] (혼합 가스)
- [0258] · 혼합 가스 조성 : 모노 실란 10.3 체적%
- [0259] : 수소 89.7 체적%
- [0260] (조작 조건)

- [0261] · 공급 가스 유량 : 상기 혼합 가스를 약 150 sccm
- [0262] · 충전 압력 : 0.2 MPaG
- [0263] · 투과 측 압력 : -0.088 MPaG (진공 펌프 및 진공 발생기 등을 이용)
- [0264] · 배출 가스 유량 : 약 100 sccm
- [0265] (비교 예 A1)
- [0266] 도 1에 나타낸 분리막 모듈을 이용하여 연속식의 가스 분리를 실시했다. 또한, 2 개의 분리막 모듈은 동일한 사양의 것을 사용하고, 그들의 성능에 대해서도 특별히 개체 차이는 없었다.
- [0267] 하기와 같은 조건에서 분리막 모듈에 혼합 가스를 연속적으로 공급했다. 또한, 미투과 측 및 투과 측의 가스 조성을 각각 측정했다. 또한, 체적 농도 측정은 열전도도 검출기를 구비한 가스 크로마토그래피(GC-TCD)를 사용했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0268] (분리막 모듈)
- [0269] · 중공사상 탄소 막 튜브
- [0270] · 상기 튜브의 총 표면적 : 1114 cm²
- [0271] · 25 ℃로 유지
- [0272] (혼합 가스)
- [0273] · 혼합 가스 조성 : 모노 실란 10.3 체적%
- [0274] : 수소 89.7 체적%
- [0275] (조작 조건)
- [0276] · 공급 가스 유량 : 상기 혼합 가스를 약 150 sccm
- [0277] 1 개의 탄소 막 모듈에는 약 75 sccm
- [0278] · 배출 압력 : 0.2 MPaG (유량계(9)가 아닌 배압 밸브를 사용)
- [0279] · 투과 측 압력 : -0.088 MPaG (진공 펌프 및 진공 발생기 등을 이용)
- [0280] (비교 예 A2)
- [0281] 2 개의 분리막 모듈을 직렬로 접속하여 연속식의 가스 분리를 실시했다. 또한, 2 개의 분리막 모듈은 동등한 사양의 것을 사용하고, 그들의 성능에 대해서도 특별히 개체 차이는 없었다.
- [0282] 하기와 같은 조건에서 분리막 모듈에 혼합 가스를 연속적으로 공급했다. 또한 미투과 측 및 투과 측의 가스 조성을 각각 측정했다. 또한, 체적 농도 측정은 열전도도 검출기를 구비한 가스 크로마토그래피(GC-TCD)를 사용했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0283] (분리막 모듈)
- [0284] · 중공사상 탄소 막 튜브
- [0285] · 상기 튜브의 총 표면적 : 1114 cm²
- [0286] · 25 ℃로 유지
- [0287] (혼합 가스)
- [0288] · 혼합 가스 조성 : 모노 실란 10.3 체적%
- [0289] : 수소 89.7 체적%
- [0290] (조작 조건)
- [0291] · 공급 가스 유량 : 상기 혼합 가스를 약 150 sccm

[0292] 1 번째 탄소 막 모듈에 약 150 sccm로 공급하여,

[0293] 2 번째 탄소 막 모듈에 1 번째 탄소 막 모듈의 미투과 측에서 배출된 혼합 가스가 공급된다.

[0294] · 배출 압력 : 0.2 MPaG (유량계(9)가 아닌 배압 밸브를 사용)

[0295] · 투과 측 압력 : -0.088 MPaG (진공 펌프 및 진공 발생기 등을 이용)

표 1

	공급 방법	미투과 가스 조성(체적%)		투과 가스 조성(체적%)		1 주기(14 분간)에서의 총 배출량
		수소	모노 실란	수소	모노 실란	
실시예 A1	병렬 회분식	0.125	0.875	0.998 이상	0.002 미만	91.7
비교예 A1	병렬 연속식	0.347	0.653	0.998 이상	0.002 미만	345.8
비교예 A2	직렬 연속식	0.187	0.813	0.998 이상	0.002 미만	280

[0297] 표 1에 나타난 바와 같이, 병렬 회분식 가스 분리를 실시한 실시 예 A1에서는 병렬 연속식 가스 분리를 실시한 비교 예 A1보다도 미투과 가스 조성중인 모노 실란 농도를 크게 향상시킬 수 있었다..

[0298] 1 주기(14 분간)에서의 총 배출량은 병렬 회분식의 가스 분리를 실시한 실시 예 A1이 가장 적은 결과가 되었다.

[0299] 병렬 연속식의 가스 분리를 실시한 비교 예 A1 또는 직렬 연속식 가스 분리를 실시한 비교 예 A2에서는 공급 과정에서 항상 0.2 MPaG로 공급을 하고 있지만, 병렬 회분식 가스 분리를 실시한 실시 예 A1에서는 1 주기마다 0 MPaG에서 0.2 MPaG까지 각 압력으로 공급하고 있기 때문에 혼합 가스의 공급량의 차이가 배출량의 차이로 나타났다.

[0300] 병렬 회분식 가스 분리를 실시한 실시 예 A1, 병렬 연속식 가스 분리를 실시한 비교 예 A1, 직렬 연속식 가스 분리를 실시한 비교 예 A2의 탄소 막의 총 표면적은 모두 같다.

[0301] 막 면적이 같으면, 병렬 회분식의 가스 분리를 실시한 실시 예 A1이 수소화물 계 가스(모노 실란)를 가장 높은 농도로 농축할 수 있었다.

[0302] 한편, 병렬 회분식의 가스 분리, 병렬 연속식의 가스 분리, 직렬 연속식의 가스 분리에서 동일한 농도로 농축하는 것이면, 병렬 회분식의 가스 분리를 하는 것이 가장 적은 탄소 막의 총 표면적으로 운전이 가능하다.

[0303] (실시 예 B1)

[0304] 도 7에 나타난 분리막 모듈을 이용하여 잔존 가스의 회수(연속식의 가스 분리)를 실시했다.

[0305] 하기와 같은 조건에서 분리막 모듈에 혼합 가스를 연속적으로 공급했다. 또한, 미투과 측 및 투과 측의 가스 조성을 각각 측정했다. 또한, 체적 농도 측정은 열전도도 검출기를 구비한 가스 크로마토그래피(GC-TCD)를 사용했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0306] (분리막 모듈)

[0307] · 중공사상 탄소 막 튜브

[0308] · 상기 튜브의 총 표면적 : 1114 cm²

[0309] · 25 °C로 유지

[0310] (혼합 가스)

[0311] · 혼합 가스 조성 : 모노 실란 10.3 체적%

[0312] : 수소 89.7 체적%

[0313] (조작 조건)

[0314] · 공급 가스 유량 : 상기 혼합 가스를 약 150 sccm

[0315] · 잔존 가스 초기 압력 : 0.2 MPaG

- [0316] · 투과 측 압력 : -0.088 MPaG (진공 펌프 및 진공 발생기 등을 이용)
- [0317] · 배압 밸브 : 잔존 가스 압력에 따라 그 압력과 동등 또는 그보다는 약간
- [0318] 낮은 값으로 설정.
- [0319] 도 11에 나타낸 바와 같이, 잔존 가스 압력이 충분한 초기(0.2 MPaG) 때는 미투과 가스 중의 모노 실란(SiH_4) 농도를 약 60 vol. %까지 농축할 수 있었다. 한편, 잔존 가스 압력이 0.05 MPaG 때는 미투과 가스 중의 모노 실란(SiH_4) 농도는 30 vol. %로 농축되었다.
- [0320] (실시 예 B2)
- [0321] 도 9에 나타낸 분리막 모듈을 이용하여 잔존 가스의 회수(회분식의 가스 분리)를 실시했다.
- [0322] 하기와 같은 조건에서 분리막 모듈에 혼합 가스를 회분식으로 공급하여 3 주기 실시했다. 그 결과, 잔존 가스 압력(충전 압력) 0.2 MPaG 의 경우, 배출 압력 0.12 MPaG 로 되고, 1 주기의 소요시간의 내역은, 제 1 과정(공급 과정) 약 7 분간, 제 2 과정(분리 과정) 약 5 분간, 제 3 과정(배출 과정) 약 2 분간이 되었다.
- [0323] 또한, 잔존 가스 압력(충전 압력) 0.05 MPaG 의 경우, 배출 압력 0.02 MPaG 로 되고, 1 주기의 소요시간으로는 제 1 과정(공급 과정) 약 2 분간, 제 2 과정(분리 과정) 약 5 분간, 제 3 과정(배출 과정) 약 1 분간으로 되었다.
- [0324] 또한, 미투과 측과 투과 측의 가스 조성을 각각 측정했다. 또한, 체적 농도 측정은 열전도도 검출기를 구비한 가스 크로마토그래피(GC-TCD)를 사용했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0325] (분리막 모듈)
- [0326] · 중공사상 탄소 막 튜브
- [0327] · 상기 튜브의 총 표면적 : 1114 cm^2
- [0328] · $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지
- [0329] (혼합 가스)
- [0330] · 혼합 가스 조성 : 모노 실란 10.3 체적%
- [0331] : 수소 89.7 체적%
- [0332] (조작 조건)
- [0333] · 공급 가스 유량 : 상기 혼합 가스를 약 150 sccm
- [0334] · 잔류 가스 초기 압력 : 0.2 MPaG
- [0335] · 투과 측 압력 : -0.088 MPaG (진공 펌프 및 진공 발생기 등을 이용)
- [0336] · 배압 밸브 : 잔존 가스 압력에 따라 그 압력과 동등 또는 그보다는 약간
- [0337] 낮은 값으로 설정.
- [0338] · 배출 가스 유량 : 약 100 sccm 또는 그 이하
- [0339] 도 12에 나타낸 바와 같이, 잔존 가스 압력이 충분한 초기(0.2 MPaG) 때는 미 투과 가스 중의 모노 실란(SiH_4) 농도를 약 87.5 vol. %까지 농축할 수 있었다. 한편, 도 13에 나타낸 바와 같이, 잔존 가스 압력이 거의 0인(0.05 MPaG) 때는 미투과 가스 중의 모노 실란(SiH_4) 농도는 78.6 vol. %로 농축되었다.
- [0340] 전체 소요시간은 잔존 가스 압력 0.2 MPaG 인 때는 14 분간, 잔존 가스 압력 0.05 MPaG 인 때는 8 분간이었다.
- [0341] 회수량은 잔존 가스 압력이 0.2 MPaG 인 때는 91.7 cc, 잔존 가스 압력이 0.05 MPaG 인 때는 22 cc였다.

표 2

	실린더-잔존가스압력 (분리 조작압력) (MPaG)	미투과 가스 중 모노 실란 농도 (%)	1 주기 소요시간 (min)	1 주기 또는 8분간 당 총 배출 유량(cc)
실시 예 B1	0.2	56.9	-	201.6
	0.05	30	-	560
실시 예 B2	0.2	87.5	14	91.7
	0.05	78.6	8	22

[0343] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시 예 B1과 실시 예 B2와를 비교한다. 회분식의 가스 분리를 실시한 실시 예 B2에 서는 연속식 가스 분리를 실시한 실시 예 B1보다도 미투과 가스 조성중인 모노 실란 농도를 크게 향상시킬 수 있었다.

[0344] 또한, 특히 실린더 잔압이 저하된 경우에도 실시 예 B2의 회분식이면, 미투과 가스 조성중인 모노 실란 농도를 크게 높일 수 있었다.

[0345] 한편, 총 배출 유량(모노 실란 양으로서는 총 배출량 × 미투과 가스 중 모노 실란 농도)이 실시 예 B2의 경우 는 적다. 총 배출량을 유지하고 싶은 경우는 분리막 모듈을 복수 병렬 접속하여 분리 회수를 실시하면 좋다. 시 간은 걸리지만 회분식의 가스 분리를 연속적으로 실시하는 것으로 총 배출량을 유지하는 것이 가능하다.

산업상 이용가능성

[0346] 본 발명은 적은 막 면적, 적은 분리막 모듈 수로도 높은 기체 분리 성능을 발휘하여 가스 분리를 할 수 있는 기 체 분리 장치의 운전 방법에 관한 것이다. 특히, 분자 지름이 큰 가스 성분(모노 실란 등)과 분자 지름이 작은 가스 성분(수소, 헬륨 등)을 분리하는 경우에 매우 이용가능성이 있다.

부호의 설명

[0347] 1 (1A, 1B, 1C), 220 : 탄소 막 모듈 (분리막 모듈)

2 : 탄소 막 유닛(분리막 유닛)

2a : 중공사상 탄소 막(기체 분리막)

3 : 가스 공급구

3a : 개폐 밸브

4 : 투과 가스 배출구

4a : 개폐 밸브

5 : 미투과 가스 배출구

5a : 개폐 밸브

6 : 밀폐 용기

7 : 수지 벽

8 : 소인 가스 공급구

8a : 개폐 밸브

9 : 유량계

10, 20 : 기체 분리 장치(탄소 막 모듈 유닛)

11 : 제 1 공간

12 : 제 2 공간

13 : 제 3 공간

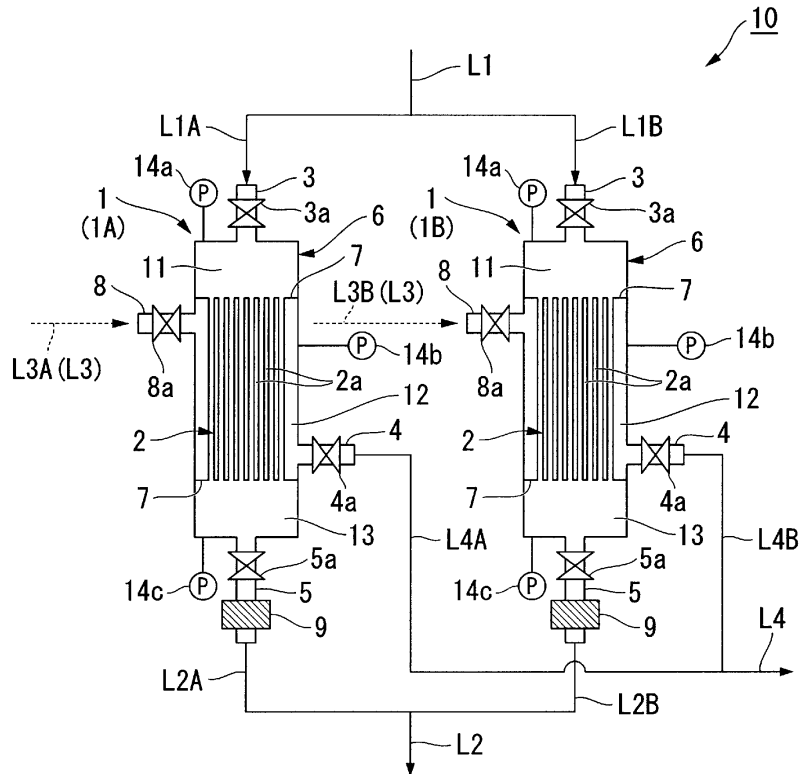
14a, 14b, 14c : 압력계

15 : 배압 밸브(감압 밸브)

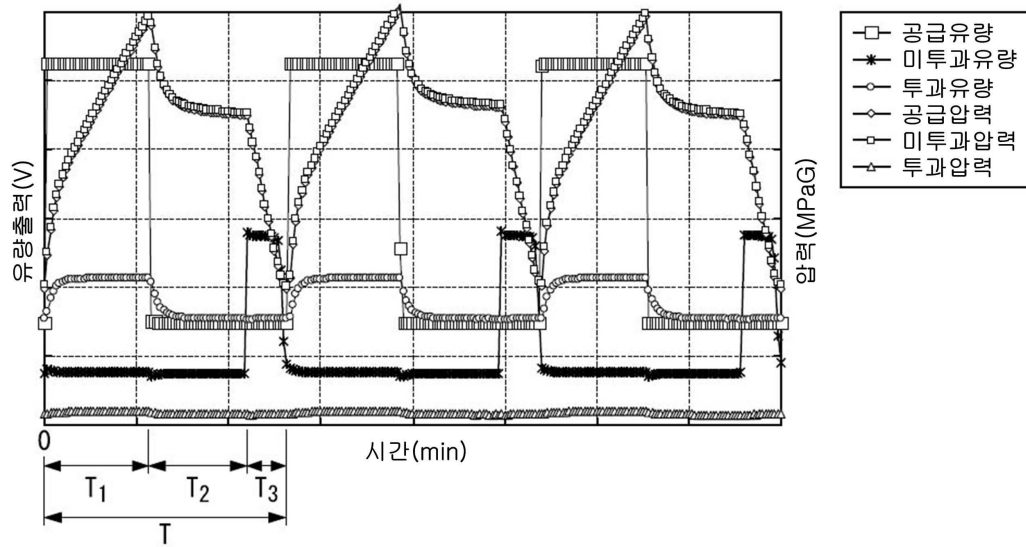
31, 32, 33 : 회수 장치

도면

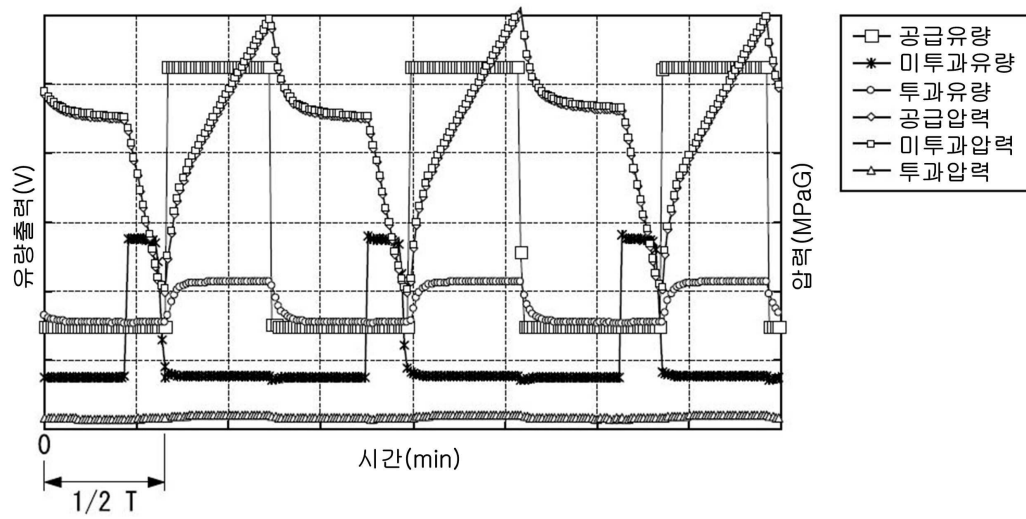
도면1



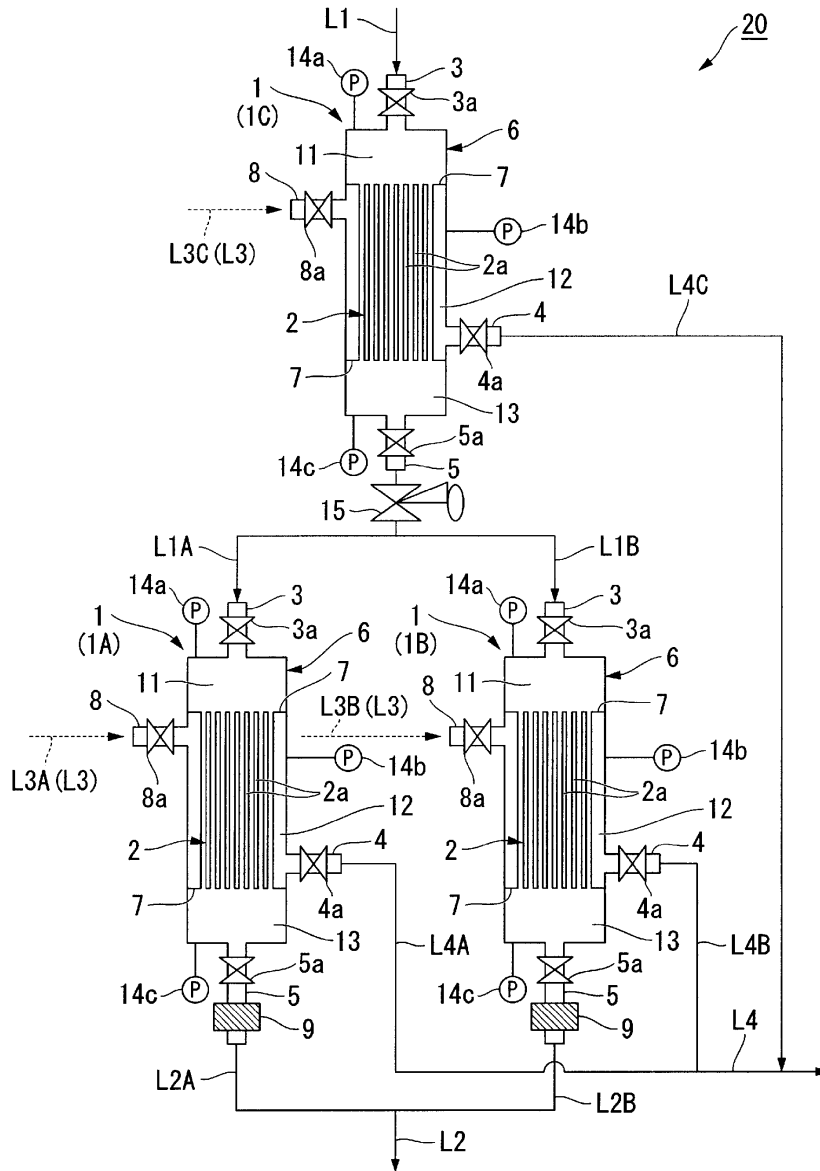
도면2a



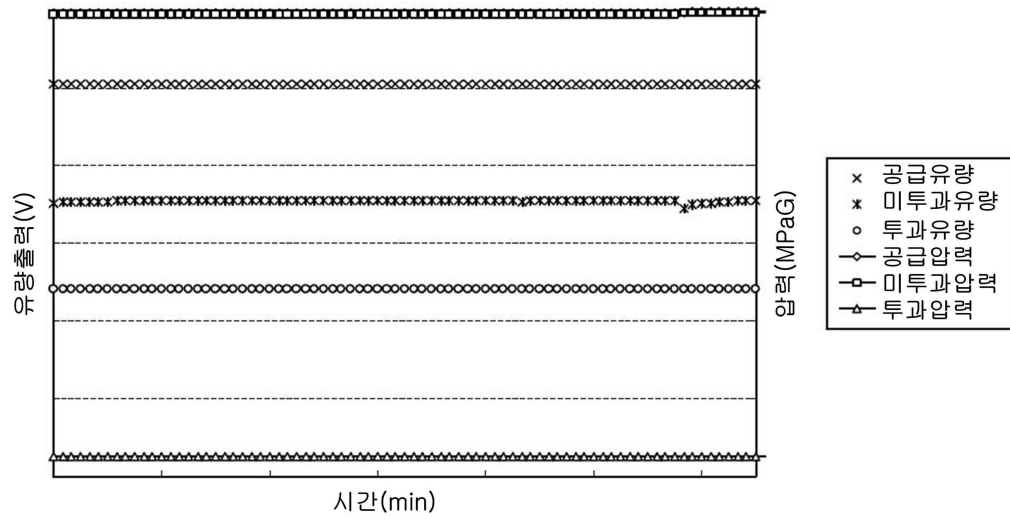
도면2b



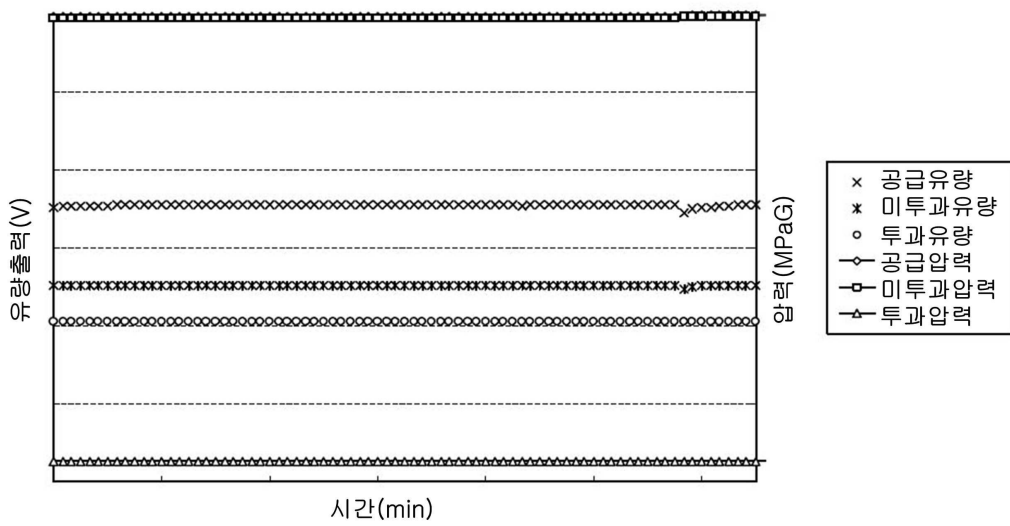
도면3



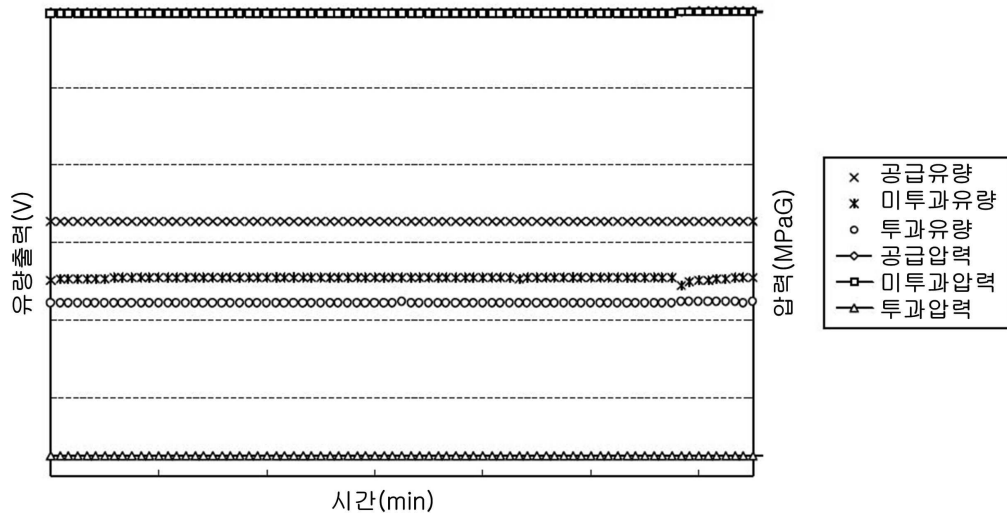
도면4a



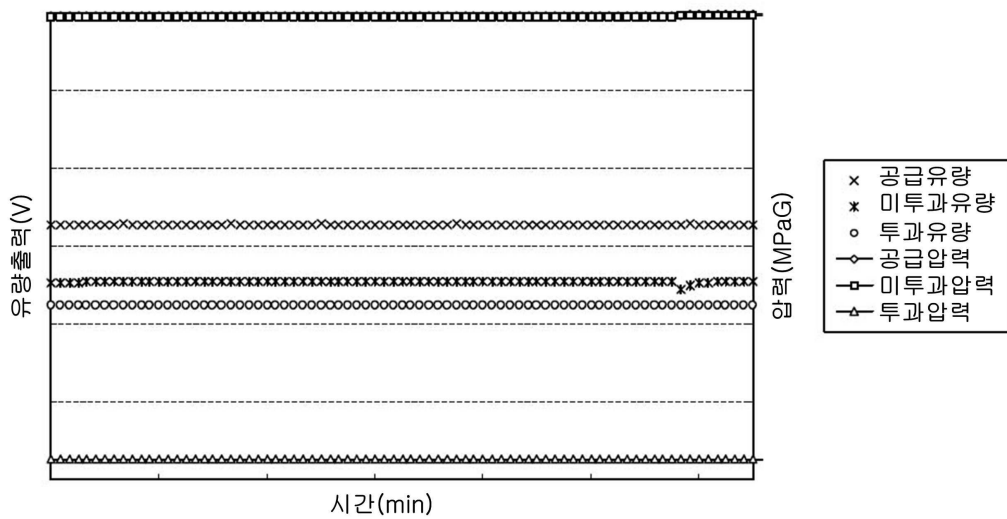
도면4b



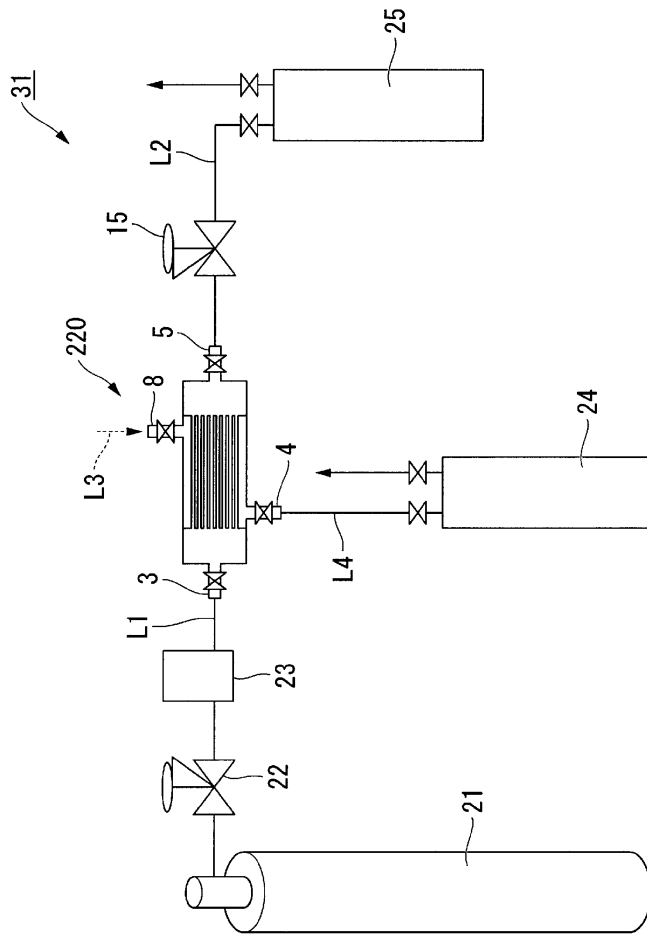
도면5a



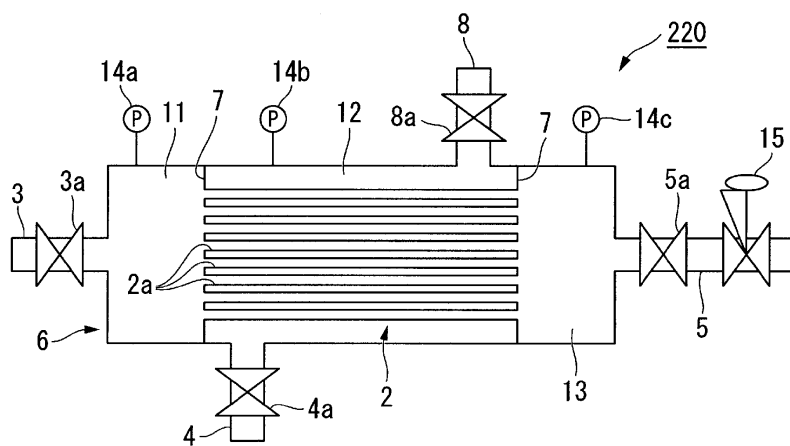
도면5b



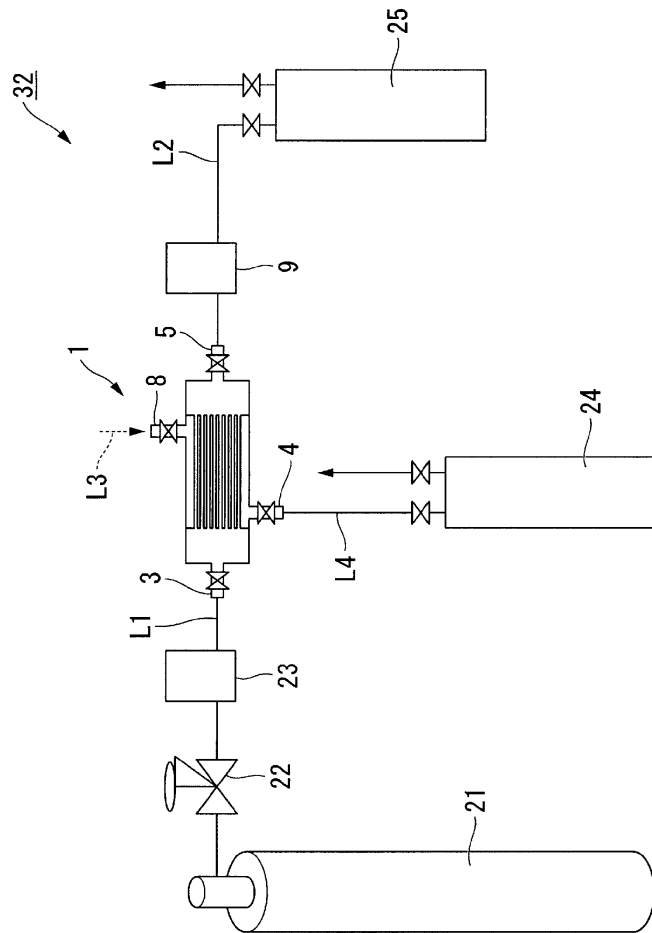
도면6



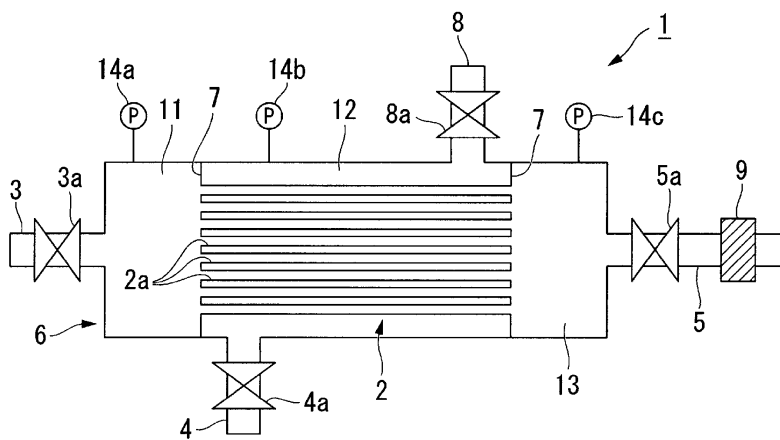
도면7



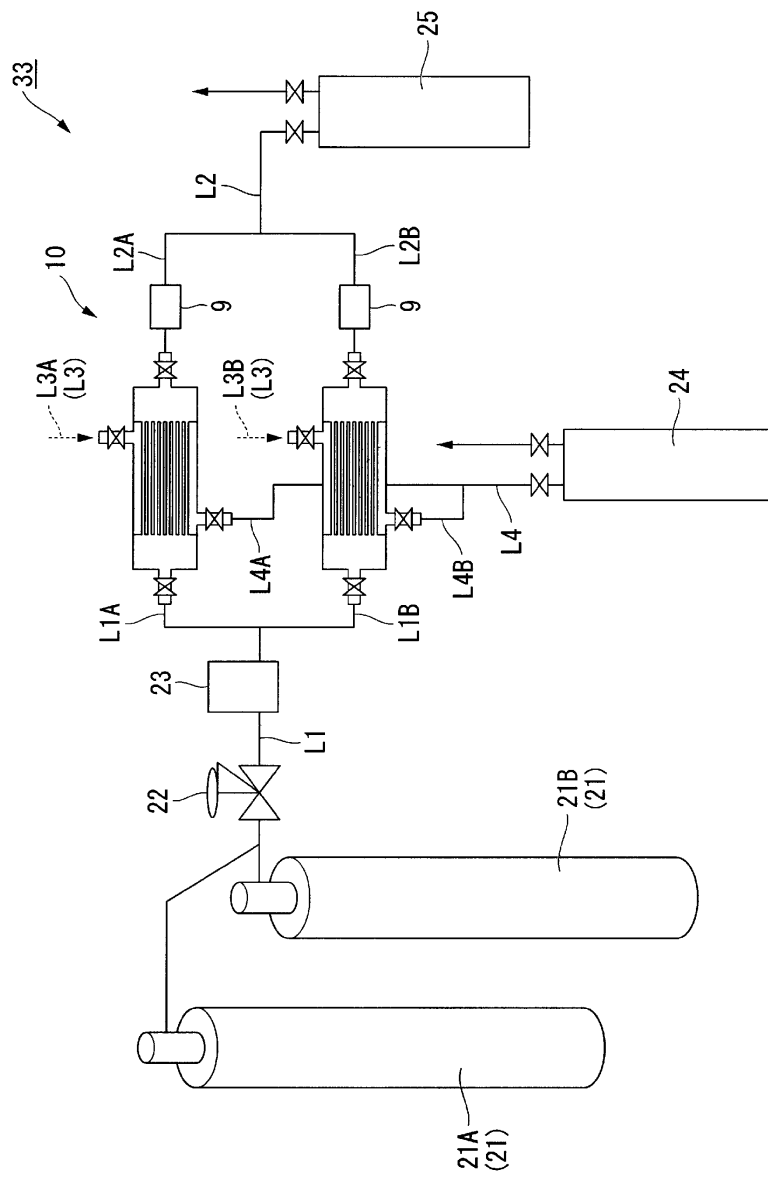
도면8



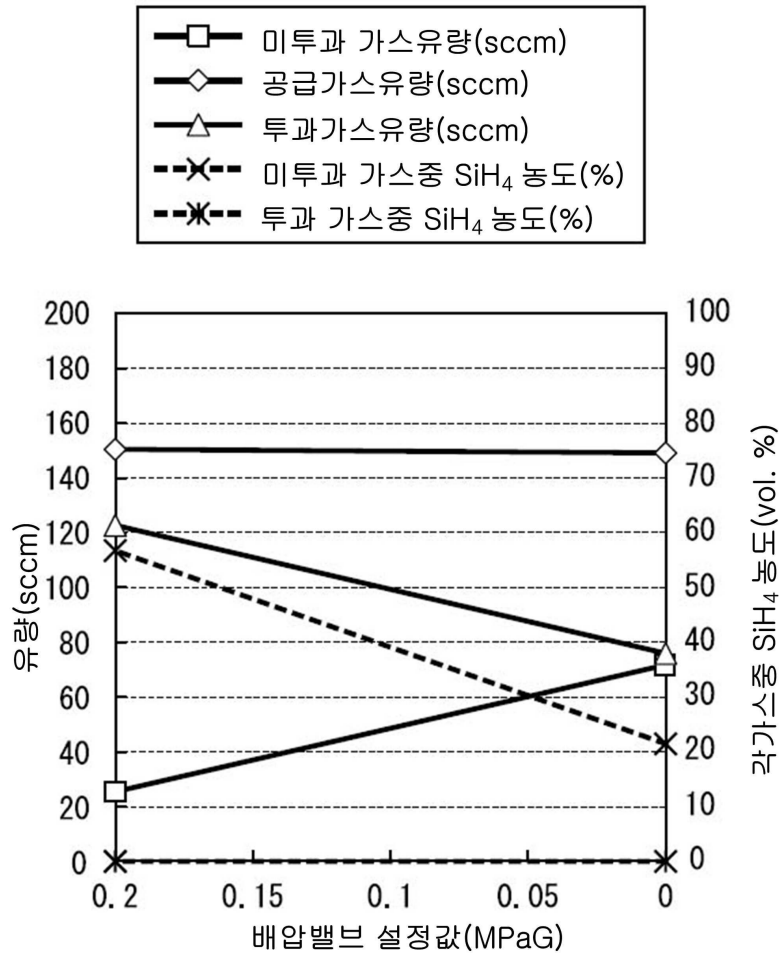
도면9



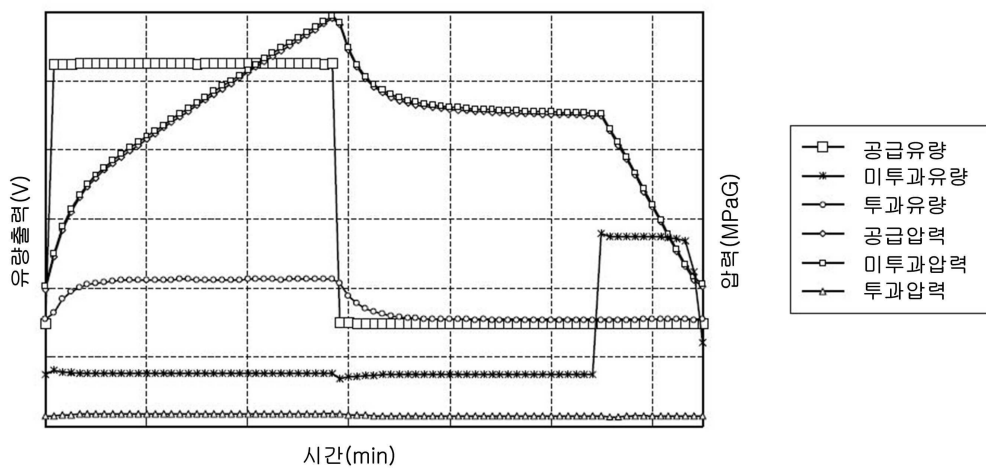
도면10



도면11



도면12



도면13

