(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C01B 3/56

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0180946
(24) 등록일자 1998년12월04일

(21) 출원번호	특1994-704625	(65) 공개번호	특1995-704185
(22) 출원일자	1994년12월15일	(43) 공개일자	1995년11월17일
번역문제출일자	1994년12월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/IT 93/00053	(87) 국제공개번호	WO 94/25395
(86) 국제출원일자	1993년05월24일	(87) 국제공개일자	1994년11월10일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 러시아		
(30) 우선권주장	MI93A000851 1993년04월29일 이탈리아(IT)		

(73) 특허권자 사에스 게터스 에스.페.아. 파올로 델라 포타
이탈리아공화국 아이-20151 밀라노 비아 갈라라테 215
(72) 발명자 마르코 수찌
이탈리아공화국 아이-20131 밀라노 비아 로모나코 9
캐롤리나 솔시아
이탈리아공화국 아이-20056 그레짜고 비아 라찌오 7
로리메르 다르씨
미합중국 93401 캘리포니아 샐 루이스 오비스포 산타 페 로우드 4175 사에스 퓨어 개스 인코포레이티드
(74) 대리인 남상선

심사관 : 정훈

(54) 수소흐름으로부터 기체상태 불순물을 제거하는 방법

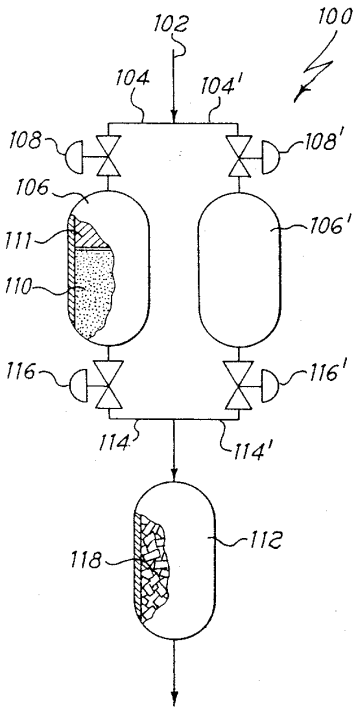
요약

본 발명은, CO_x와 같은 더 쉽게 제거할 수 있는 불순물의 제1부류 및 질소 및 메탄으로 구성되는 더 어렵게 제거할 수 있는 제2부류를 함유하는 수소흐름으로부터 기체상태의 불순물을 제거하기 위한 다음 단계;

A. 상기 흐름을 첫 번째로 상기의 더 쉽게 제거될 수 있는 불순물이 필수적으로 완전하게 제거될 때 까지 니켈의 전체량중의 적어도 1중량% 이상(바람직하게는 5%)이 환원된 (원소) 형태로 존재하는 니켈 및/또는 니켈 화합물 및 임의의 담체를 함유하는 입자화된 물질의 하나 또는 그 이상의 층과 5°-50℃에서 접촉시키고;

B. 필수적으로 상기의 더 쉽게 제거될 수 있는 불순물이 없으나, 아직도 상기의 더 어렵게 제거될 수 있는 질소 및 메탄을 함유하는 단계 A로부터 배출되는 흐름을 높은 온도에서 비-증발성 게터물질의 하나 또는 그 이상의 층과 접촉시킴을 특징으로 하는 수소흐름으로부터 기체상태의 불순물을 제거하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

수소흐름으로부터 기체상태 불순물을 제거하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 잔류하는 소량의 메탄없이, 그리고 새로운 메탄의 어떤 형성을 유발시킴없이 수소흐름으로부터 기체상태의 불순물을 제거하기 위한 개선된 방법에 관한 것으로, 50ppb 이하, 바람직하게는 20ppb, 즉 10^9 부피부 당 20부의 메탄을 함유하는 정제된 수소의 장시간 지속되는 제조공정에 특히 적합하다.

반도체 산업에 있어, 라인 밀도가 더욱 증가된 직접회로가 개발됨으로써, 관련된 제조공정에 사용된 재료들의 순도를 더욱 증가시키도록 요구되었다. 수소는 이러한 공정에 사용되는 기체중의 하나로서, 이들의 불순물 함량은 가능한한 낮게 유지시키는 것이 필수적이다. 시판용 수소중의 주요 기체상태 불순물로는 수분(수증기), 산소, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO_2), 및 이것들의 혼합물(CO_x) 뿐만 아니라 질소 및 메탄이 있으며, 이중에서 질소, 특히 메탄은 극히 제거하기 어렵다.

오랜시간동안, 수소정제를 위한 한가지 방법으로 팔라듐 또는 팔라듐 합금을 통해 수소를 선택적으로 확산시키는 방법이 사용되어 왔다. 그러나, 확산속도는 Pd 격벽의 대향측면사이의 압력강하에 따라 증가되며; 더욱이 Pd상의 정제된 수소의 경제적 처리를 위한 조작온도는 매우 높다. 또한, 수소 불순물을 Pd 격벽에 의해 차단시키는 것과 같은 제거장치 또는 수단이 미합중국 특허 제3,368,329호에 설명되어 있고, 확산막에 의한 다른 형태의 수소정제법이 미합중국 특허 제3,534,531호에 기재되어 있다.

그러나, 상기 확산격벽은 효율이 높은 반면에 여러 가지 단점이 있다. 정제된 수소의 높은 처리량을 보장하기 위해 격벽이 충분히 얇아야 하지만, 기계적 손상으로 인해 불순한 수소가 정제된 기체내로 누출되는 바람직하지 못한 결과가 초래된다. 이러한 단점은 격벽의 두 측면사이의 높은 압력강하로 인해 더욱더 증가된다. 기계적 손상을 피하기 위해 격벽두께를 증가시키면, 정제된 기체의 높은 처리량을 보장하기 위해 지나치게 높은 온도가 사용되어야만 한다. 수소 존재하에서의 고온은 폭발성 수소-산소(또는 공기) 혼합물의 잠재적인 존재 때문에 매우 위험하므로, 지나치게 높은 온도는 규제되어야 하고 증가된 격벽두께는 값비싼 팔라듐의 사용을 증가시킬 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 선행기술의 하나이상의 단점을 제거한 개선된 수소정제 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 팔라듐 또는 팔라듐 합금을 통해 확산시킬 필요가 없는 개선된 수소정제 방법을 제공하는데 있다.

본 발명은 또다른 목적은 높은 압력강하없이 수소를 정제하는 개선된 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 추가의 목적은 새로운 메탄을 전혀 형성시키지 않으면서, 메탄이 전혀 존재하지 않는 고도로 정제된 수소를 제조하기 위한 장시간 지속되는 개선된 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 상기의 장점 및 다른 장점은 이하의 설명 및 첨부된 도면을 참조로 당해 기술분야의 숙련자들

에게 더욱 명확해질 것이다.

가장 넓은 관점에 있어, 본 발명은 CO_x로 구성되는 제거하기 쉬운 제1부류의 불순물, 및 주로 질소 및 메탄으로 구성되는 제거하기 어려운 제2부류의 불순물을 함유하는 수소흐름으로부터 기체상태의 불순물을 제거하는 개선된 방법에 관한 것으로서는, 근본적으로는, A. 상기 수소흐름을, 5-50℃에서, 상기 제거하기 쉬운 불순물이 완전히 제거될때까지 니켈의 총량의 1중량% 이상(바람직하게는 5%)이 환원된(원소) 형태로 존재하는 니켈 및/또는 니켈화합물 및 임의의 담체를 함유하는 입자상 물질의 하나이상의 층과 접촉시키는 단계; 및 B. 상기 제거하기 쉬운 불순물을 함유하지 않지만, 상기 제거하기 어려운 질소 및 메탄을 함유하는 단계 A로부터의 흐름을 고온에서 비-증발성 게터물질의 하나이상의 층과 접촉시키는 단계로 이루어진다.

상기 수소흐름은 적합하게는 1 내지 20바의 압력을 가지며, 단계 B의 온도는 적합하게는 400 내지 600℃, 바람직하게는 500 내지 600℃이다.

수소흐름의 (질량) 공간속도는 일반적으로 게터물질의 그램당 0.5 내지 50노르말 ㎤/분이고, 바람직하지 못한 메탄의 양은 일반적으로 5ppm(5000ppb) 이하이다.

본 발명에 따른 2-단계 공정에서 제1단계(A)에 사용된 원소 니켈 및 니켈화합물(즉, 산화물)은 미합중국 특허 제4,713,224호에 제시된 것처럼 100㎡/g 또는 그 이상(바람직하게는 100-200㎡/g)의 효율적인 표면적을 갖는 바람직하게는 실리칼리트, 티탄-실리칼리트, 건조겔(참조 유럽 특허 제537,851호) 또는 실리카로 구성되는 담체상에 적절히 지지되고, 니켈을 함유하는 층은 예를 들면 천연 또는 합성 제올라이트, 실리칼리트 또는 티탄 실리칼리트와 같은 천연 또는 합성 분자체로 구성되는 제2흡수층에 후속 또는 (바람직하게는) 선행될 수 있다.

본 발명에 다른 방법을 위한 게터물질로 적당한 것은, a) 니켈의 50중량%가 철 및/또는 망간, 및/또는 테트테늄 및/또는 레늄으로 치환될 수 있는 Ti-Ni 또는 Zr-Ni 합금 및 바람직하게는 50 내지 80중량%의 티탄 또는 지르코늄(나머지=니켈)을 함유하는 합금; b) 미합중국 특허 제4,457,891호에 설명된 고망간 Ti-V 합금(이하, HM 합금으로 표기함); 또는 c) 저망간 Ti-V 합금(이하, LM 합금으로 표기함)으로부터 선택된 게터합금이다.

상기 HM 합금의 조성은 다음과 같다(중량%):

- 티탄 : 25-30.9%

- 바나듐 : 10-42%

- 망간 : 27.1-65.1%

(여기서, 티탄원자당 2.2개의 다른 원자가 존재한다)

바람직하게는, 상기 HM 합금주에서, 바나듐 원자의 약 40% 이하가 철원자로 치환될 수 있고, 바나듐 원자의 10% 이하가 알루미늄 원자로 치환될 수 있으나, 바나듐 원자의 총량의 40중량% 이하가 상기 철 및 알루미늄 원자로 치환된다.

더욱이, 상기 HM 합금에 있어, 조성물은 다음과 같이 임의로 변경될 수 있다:

i) 티탄원자의 약 20% 이하가 Ca, Y, La, 미세메탈 또는 이것들의 혼합물로 치환될 수 있고, ii) (티탄원자당) 0.2 원자 이하의 Cr이 상응하는 수의 망간 및/또는 바나듐 원자로 치환될 수 있고, iii) (티탄원자당) 0.1 원자 이하의 Ni 및/또는 0.05 원자 이하의 Cu가 합금원자중에 존재될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 원자 이하의 니켈 및 구리가 상응하는 수의 망간 및/또는 바나듐 원자로 치환될 수 있다.

상기 LM(저-망간) 합금의 조성은 다음과 같다(중량%):

- 티탄 : 25-65%

- 바나듐 : 10-52%

여기서, 바나듐의 40중량% 이하가 철로 치환될 수 있고, 티탄의 20중량% 이하가 망간으로 치환될 수 있다.

게터물질은 1 내지 500㎛, 바람직하게는 1 내지 250㎛, 더욱 바람직하게는 1 내지 128㎛의 평균 입자크기를 갖는 푸석푸석한 분말의 형태로 사용될 수 있으나, 이러한 분말은 사용전에 일정형태(펠릿, 정제, 링, 안장형 등)로 임의로 형상화될 수 있다. 형상화는 압축 또는 소결에 의해 수행될 수 있고; 상기 소결은 만족할 만한 수준의 다공성을 얻기 위해 영국 특허 제2,077,487호에 설명된 것처럼 단순 가열 또는 제2분말의 존재하에서의 가열에 의해 수행될 수 있다. 상기 형체의 평균 크기는 일반적으로 수 ㎛(0.5-5㎜)이다.

수소의 상기 흐름과 접촉하여 상기 불순물 흡수 합금을 함유하는 장치의 표면은 오염을 최소화하기 위해 균일한 다듬질 방식으로 철저히 연마되어야 한다. 상기 표면의 원하는 정도의 평활도는 수소와 접촉하게 되는 내부벽 표면의 거칠기에 의해 표현될 수 있고; 본 발명의 바람직한 구현에 따른 상기 거칠기는 중심선 평균 높이(Ra)의 관점에서 0.50㎛ 이하, 바람직하게는 0.25㎛이다. 이 값은 절대적이지 않지만, 믿을만한 안전한 조건으로서 추천되고 있다.

제1도에는, 파이프(104,104')를 통해 예비정제 챔버(106,106')와 흐름소통되는 기체 유입구(102)를 갖는, 불순물-함유 수소흐름으로부터 불순물을 제거하기 위한 정제기(100)가 도시되어 있다. 밸브(108,108')는 지지된 니켈을 기초로된 입자상 물질(110)의 층을 함유하는 제1 또는 제2의 예비정제 챔버(106,106')를 통해 불순물-함유 기체가 통과할 수 있도록 교대로 개폐되고, 이로써 상기 층은 비교적 저온에서 제거하기 쉬운 불순물(CO_x 등)을 제거한다. 챔버(106,106')는 이산화탄소의 제거를 신속하게 하기 위해 천연 또는 합성 분자체(111)를 추가로 함유할 수 있거나, 대안으로는 분리된 분자체가 제공될 수 있다. 또한 상

기 챔버(106,106')는 수분을 소량 수준이하로 제거할 수 있으나, 질소 및 메탄을 제거하지 못한다.

그 결과 질소 및 메탄으로 이루어진 제2부류의 불순물만을 함유하는 부분적으로 정제된 수소를 얻을 수 있다. 부분적으로 정제된 기체는 파이프(114,114')와 흐름소통되는 챔버(106,106')를 빠져나와 고온으로 유지되는 최종 정제 챔버(112)로 유입된다. 밸브(116,116')는 제1예비정제 챔버(106,106')중의 어느 하나로부터의 부분적으로 정제된 기체의 흐름을 조절하여, 예비정제 챔버(106,106')중의 어는 하나가 가동되는 동안에 다른 하나의 챔버에서 니켈을 재생시킨다. 상기 최정 정제 챔버(112)에서, 부분적으로 정제된 수소는 비-증발성 게터물질의 층(118)과 접촉한다.

본 발명은 다음의 실시예를 참조로 더욱 잘 이해될 수 있고, 모든 부 및 백분율은 다른 제한이 없으면 부피기준이고; 이러한 실시예들은 단지 예시를 목적으로 기재하였고, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[실시예 1]

5ppm(부피)의 메탄(5000ppb) 뿐만 아니라 소량의 질소와 CO_x를 함유하는 수소흐름을 흡수물질의 2개층을 갖는 제1예비챔버(106)를 통해 실온(40℃ 이하) 및 4바의 압력하에 100 노르말 ㎤/분의 유속으로 통과시킨다; 상류에는 분자체(합성 제올라이트)로 구성되는 층(111)이 있고, 하류에는 엔겔하드사 제품의 상품명 Ni 0104T의 100㎡/g 보다 약간 큰 표면적을 갖는 실리카 담체상에 지지된 58중량%의 니켈(주로, 산화니켈의 형태)을 함유하는 약 20g의 물질을 함유하는 다른 층(110)이 있다. 상기 니켈중에서 적어도 5중량%는 환원된 상태이다.

상기 예비챔버의 출구에서는 소량의 CO_x도 회수할 수 없었다. 그 다음에 기체흐름을 62% Ti, 및 38% Ni로 구성되는 1-150㎛의 평균 입자크기를 갖는 푸석푸석한 분말 형태로 비-증발성 Ti_2Ni 게터합금 40g으로 채워진 제2(마감) 챔버로 흘러보낸다. 상기 게터합금의 온도는 시험내내 500℃로 유지시켰다.

잔류 메탄농도의 수준은 메탄 5ppb의 감도한계를 갖는 헬륨 이온화 검출기로 작동되는 VALCO 기체-크로마토그래피에 의해 상기의 제2챔버의 출구에서 측정하였다.

초기에, 새로운 게터합금은 모든 메탄을 완벽하게 흡수하였으며, 소량의 잔류 메탄도 상기 제2챔버의 출구에서 검출되지 않았다. 그 다음, 게터합금은 감지할 수 있을 정도로 포화되기 시작하였으며, 시험은 잔류 메탄의 농도가 50ppb의 규모에 도달할 때까지 계속하였다. 경과된 시간으로부터 1.36토르×리터/g 보다 더 많은 메탄의 총량이 흡수된 것으로 계산되었으며, 그 결과를 하기의 표 1에 흡수력으로서 나타내었다.

[실시예 2 및 3]

특정 게터합금 대신 본 발명에 따른 하기 조성(중량%)을 갖는 다른 두 종류의 게터합금을 사용하여 실시예 1을 반복실시하였다:

[실시예 2]

-56.7%의 Ti; 30.2%의 V; 6.6%의 Fe; 6.5%의 Mn(LM 합금);

[실시예 3]

-301%의 Ti; 14.4%의 V; 10.5%의 Fe; 44.9%의 Mn(HM 합금).

데이터 및 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	메탄흡수물질	Mn (%)	흡수력(토르x리터/g)
1	Ti_2Ni	0	>1.36
2	LM 합금	6.5	>0.96
3	HM 합금	44.9	>1.22

(57) 청구의 범위

청구항 1

CO_x로 구성되는 제거하기 쉬운 제1부류의 불순물, 및 주로 질소 및 메탄으로 구성되는 제거하기 어려운 제2부류의 불순물을 함유하는 수소흐름으로부터 기체상태의 불순물을 제거하는 방법으로서, A. 상기 수소흐름을, 상기 제거하기 쉬운 불순물이 완전히 제거될 때까지, 5-50℃에서, 니켈 또는 니켈화합물들로부터 선택되는 1종 이상의 성분이 함유되어 있고 니켈 총량의 1%b.w. 이상이 환원된 형태로 존재하는 상태의 입자상 물질로 이루어진 하나 이상의 층과 접촉시키는 단계; 및 B. 상기 제거하기 쉬운 불순물이 함유되지 않고, 상기 제거하기 어려운 질소 및 메탄이 함유되어 있는 상기 단계 A로부터의 흐름을, 비-증발성 게터물질로 이루어진 하나 이상의 층과 고온에서 접촉시키는 단계로 이루어지는, 수소흐름으로부터 기체상태 불순물을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 니켈 또는 니켈 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 성분이 100㎡/g 이상의 유효 표면적을 갖는 실리칼라이트, 티타늄-실리칼라이트, 건조 겔 또는 실리카로 구성되는 담체상에 지지됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 니켈함유층이, 천연 또는 합성의 제올라이트, 실리칼라이트 또는 티타늄-실리칼라이트로 이루어진 하나 이상의 천연 또는 합성의 분자체로 구성되는 제2흡수층에 선행배치됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 게터물질이, (a) 니켈의 50%b.w., 이하가 철, 망간, 테크테튬 또는 레늄, 또는 이들의 혼합물로 치환될 수 있는 Ti-Ni 또는 Zr-Ni 합금; b) 고망간 Ti-V 합금(HM 합금); 또는 c) 저망간 Ti-V 합금(LM 합금)으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 HM 합금이 티타늄 25-30.9중량%, 바나듐10-42중량% 및 망간 27.1-65.1중량%로 조성되며, 티탄 원자 당 2 내지 2.2개의 다른 원자가 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 HM 합금에 있어서, 바나듐 원자의 40% 이하가 철 원자로 치환되고, 바나듐 원자의 10% 이하가 알루미늄 원자로 치환되지만, 상기 철 및 알루미늄 원자로 치환되는 바나듐 원자의 총량이 40% 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 HM 합금에 있어, i) 티타늄원자의 20% 이하가 Ca, Y, La, 미시메탈 또는 이것들의 혼합물로 치환될 수 있고, ii) 크롬 원자의 수가 티타늄 원자수의 20%를 초과하지 않는 경우, 망간 또는 바나듐 원자가 같은 수의 크롬 원자로 치환될 수 있고, iii) 니켈 및 구리의 총 원자수가 티타늄 원자수의 10%를 초과하지 않는 경우, 망간 또는 바나듐 원자가 같은 수의 니켈 또는 구리 원자로 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 LM(저망간) 합금이, 티타늄 25-65중량%, 바나듐 10-52중량%의 조성을 가지며, 바나듐의 40중량% 이하가 철로 치환될 수 있고, 티탄의 20중량% 이하가 망간으로 치환될 수 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

CO_x로 구성되는 제거하기 쉬운 제1부류의 불순물, 및 주로 질소 및 메탄으로 구성되는 제거하기 어려운 제2부류의 불순물을 함유하는 수소흐름으로부터 기체상태의 불순물을 제거하기 위한 장치로서, A) 파이프(104,104')를 통해 예비정제 챔버(106,106') 뿐만 아니라, 지지된 니켈을 기초로 된 입자상 물질의 층(11)을 함유하며 천연 또는 합성 분자체 물질의 제2층(111)을 함유하는 제1 또는 제2의 예비정제 챔버(106,106')를 통해 불순물-함유 수소가 통과할 수 있도록 교대로 개폐될 수 있는 밸브(108,108')와 흐름소통되는 기체 유입구(102); 및 B) 예비정제 챔버(106,106')중의 어는 하나로부터 부분적으로 정제된 수소흐름을 조절하는 파이프(114,114') 및 밸브(116,116')를 통해, 챔버 중의 하나에서 니켈이 재생될 동안 다른 챔버가 작동되도록 되어 있는 예비챔버(106,106')와 흐름소통되며, 비-증발성 게터물질의 층(118)을 함유하는 최종 정제 챔버(112)로 구성되는, 수소흐름으로부터 기체상태 불순물을 제거하기 위한 장치.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 Ti-Ni 또는 Zr-Ni 합금이 50 내지 80중량%의 티타늄 또는 지르코늄을 함유(나머지=니켈)하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 니켈 함유층이, 천연 또는 합성의 제올라이트, 실리칼라이트 또는 티타늄-실리칼라이트로 이루어진 하나 이상의 천연 또는 합성의 분자체로 구성되는 제2흡수층에 후속배치됨을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1

