(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

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

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0168899
(24) 등록일자 1998년10월08일

(21) 출원번호	특1994-704624	(65) 공개번호	특1995-702171
(22) 출원일자	1994년12월15일	(43) 공개일자	1995년06월19일
(86) 국제출원번호	PCT/IT 93/00052	(87) 국제공개번호	WO 94/25394
(86) 국제출원일자	1993년05월24일	(87) 국제공개일자	1994년11월10일
(81) 지정국	EA EURASIAN특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 러시아		
(30) 우선권주장	MI93A000850 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
로리메르 다르씨
미합중국 93401 캘리포니아 샐 루이스 오비스포 산타 페 로우드 4175 사에스 퓨어 개스 인코포레이티드
(74) 대리인 남상선

심사관 : 박용순

(54) 수소 스트림으로 부터 기체 불순물을 제거하는 방법

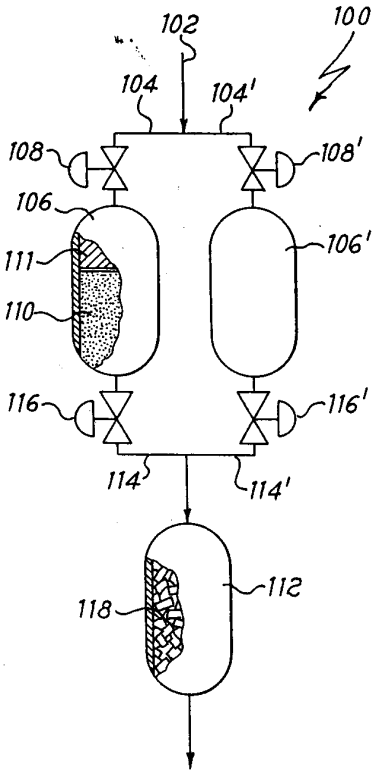
요약

본 발명은, CO_x와 같은 더쉽게 제거할 수 제1부류의 불순물, 및 질소와 메탄으로 주로 구성되는 더 어렵게 제거할 수 있는 제2부류의 불순물을 함유하는 수소 스트림으로 부터 기체불순물을 제거하기 위한 방법으로서, 다음 단계들로 이루어지는 수소 스트림으로 부터 기체 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

A. 우선, 5-50℃에서 상기 수소 스트림을, 총량 1중량 % 이상(바람직하게는 5%)의 니켈이 환원된(원소) 형태로 존재하는, 니켈 및/또는 니켈 화합물을 함유하는 입자상 재료로 이루어진 1개 이상의 베드와 접촉시켜서, 수소 스트림내에서 보다 제거시키기 쉬운 불순물을 기본적으로 완전한 방법으로 제거시키는 단계 ;

B. 상기 A단계에서 생성된, 제거시키기가 보다 용이한 불순물은 존재하지 않고 제거시키기가 조금 어려운 불순물을 여전히 함유하고 있는 스트림을 비증발성 게터 재로로 이루어진 1개 이상의 베드와 함께 보다 높은 온도로 접촉시키는 단계 :

대표도



명세서

[발명의 명칭]

수소 스트림으로부터 기체 불순물을 제거하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수소 스트림으로부터 기체 불순물을 제거하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 미량의 메탄도 잔류시키지 않고 새로 메탄을 전혀 형성시키지 않으면서 메탄을 50ppb 미만, 바람직하게는 20ppb 미만, 즉 10^9 부 당 20부(부피) 미만 함유하는 정제된 수소를 장기간 지속적으로 제조하기에 적합한 방법에 관한 것이다.

반도체 산업은 현재 선밀도가 점차로 증가하는 집적 회로를 개발하는 중이며, 따라서 관련 제조 공정에 사용되는 물질들에 대해서는 순도가 증가하는 것을 필요로 하게 되었다. 수소는 상기 제조 공정에 사용되는 기체들 중의 하나이기 때문에 수소 기체의 불순물 함량을 가능한 한 낮게 유지시키는 것을 확고히 할 필요가 있다. 시판되는 수소내의 주된 기체 불순물은 수분(수증기), 산소, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO_2) 및 이들의 혼합물, 뿐만 아니라 질소와 메탄이며, 그 중에서도 질소와 메탄(N_2 및 CH_4)은 제거시키기가 매우 어렵다.

오래전부터 수소의 정제에 사용되어온 한가지 방법은 팔라듐 또는 팔라듐 합금을 통해 수소를 선택적으로 확산시키는 방법이었다. 그러나, 확산 속도는 Pd 격막의 양면 사이에서의 압력 강하에 따라 증가하였고, 또한 Pd 상에서 정제된 수소를 경제적으로 생산하는데 요구되는 작업 온도가 매우 높았다. 또한, 수소 불순물이 Pd 격막에 의해 차단되기 때문에, 이를 제거 장치나 제거 수단이 제공되어야 하는데, 미국 특허 제3,368,329호에는 위와 같은 장치들 중 하나를 기재하고 있으며, 미국 특허 제3,534,531호에는 확산막에 의한 다른 형태의 수소 정제 방법이 기재되어 있다.

그러나, 이러한 확산막은 매우 효율적이기는 하지만 몇가지 결점을 안고 있다. 격막이 많은 정제된 수소가 생산되도록 충분히 얇은 경우, 불순물 함유 수소가 정제된 기체내로 원치 않게 누출되는 기계의 결함이 일어날 수 있다. 이러한 결점은 격막의 양쪽면 사이에 일어나는 심한 압력 강하로 인하여 더욱 심각해진다. 기계적 결함을 피하려고 격막의 두께를 두껍게 하면, 정제된 기체를 대량으로 생산하는데 과도하게 높은 온도를 사용해야 한다. 수소가 존재하는 상황에서 고온을 사용하는 것은, 폭발성 수소-산소(또는 공기) 혼합물이 존재하게 할 수 있기 때문에 매우 위험하며, 과도한 고온에 직면하게 되면 두께가 증가된 격막에 더많은 양의 값비싼 팔라듐을 사용하게 된다.

광범위하게 다양한 기체들의 정제에 다른 수착 물질을 사용하는 방법도 당해 기술분야에 널리 공지되어 있다. 예컨대 영국 특허 출원 제2,177,079호 및 제2,177,080호에서는 각각 아르곤과 질소의 2단계 정제 방법이 기재되어 있다.

엠.에이. 조오지(M.A. George), 제이.에이치. 키퍼(J.H. Kiefer) 및 제이.피. 헤슬러(J.P. Hessler)의 논

문 Removal of simple hydrocarbons from a rare gas by a 70%-25% V - 5% Fe getter [Gas Separation and Purification, 1989, Vol. 3, pp. 50-55]에는 아르곤으로부터 메탄을 20ppb 미만까지 효율적으로 제거하는 2-영역 정제 장치가 기재되어 왔다. 그러나 이 논문에서는 수소의 정제 방법에 관해서는 언급한 바 없다.

에이치. 하임바흐(H. Heimbach), 에이치. 알. 이일레(H.R. Ihle) 및 씨. 에이치. 뷰(C.H. Wu)의 논문 Removal of nitrogen and methane from hydrogen by metal getters [Proceedings of the 13th Symposium on Fusion Technology(SOFT), Varese, September 24-28, 1984, pp. 421-426]에서는 수소로부터 메탄을 제거하는 방법을 언급하고 있으나, CH_4 의 측정가능한 감소에는 과도한 고온을 필요로하고, Zr_3Al_2 나 $Zr(V_{0.83}Fe_{0.17})_2$를 불순물 제거용 게터(getter)로서 사용할 때 CH_4의 인식할 수 있는 고갈은 약 600℃에서 일어난다는 것을 발견하게 되었다. 그러나 여기에서는 일산화탄소(및/또는) 이산화탄소)와 수소가 동시에 존재할 경우에 문제점이 있는 것을 교시한 바가 전혀 없다.

에이치. 알브레히트(H. Albrecht), 유. 쿠우네스(U. Kuhnes) 및 더블유. 아셀(W. Asel)의 논문 Application of SAES and HWT gas purifiers for the removal of impurities from helium-hydrogen gas mixtures [the Journal of Less-Common Metals, Vol. 172-174 (1991) pp.1157-1167]에서는 트리튬으로부터 다양한 불순물을 동시에 제거하는 효과를 기재하고 있다. 제1165면에는, CH_4(불순물)에 대하여, 200℃의 게터 온도가 측정가능한 정도의 수착 효과를 일으키기에는 너무 낮은 것이 명백하다. 그러나, 300℃에서는 놀라운 효과가 발견되는데, 이는 예상대로 농도가 감소되는 것이 아니라 증가되는 것이다. 이러한 현상은, 게터를 통과하는 동안에 일산화탄소와 수소의 상호작용에 의한 추가의 메탄의 형성에 의해 설명될 수 있다.라고 되어 있다. 이 효과는 공보의 제7도에 도시되어 있다. 상기 논문에서는 더 나아가, 2개의 게터 베드를 사용할 것을 제안하고 있다. 제1베드는 200-250℃ 범위에서 작동되어 CO와 H_2의 농도를 감소시키고 제2베드는 400℃ 이상에서 작동되어 CH_4와 N_2를 모두 효과적으로 제거한다. 그러나, 수소(트리튬이 아님)를 정제시켜야 할 때, 수소는 절대로 감소되거나 제거되어서는 안된다. 다른 방법으로서, 알브렉트(Albrect)는 예비 정제 단계에서 확산된 Pd-Ag를 사용하여 분자형태의 수소 동위 원소를 분리시키는 방법을 제안하였다. 그러나, 상기의 방법은 앞에서 제기한 팔라듐 확산기의 모든 결점을 재도입하고 수소(및 트리튬)의 정제 문제에 관한 해결책을 전혀 제공해주지 않는다.

그러므로, 본 발명의 목적은 종래의 기술을 결점들 중의 한가지 이상을 해결한 개선된 수소 정제 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 팔라듐이나 Pd 합금을 통한 확산을 요하지 않는 개선된 수소의 정제 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 높은 압력 강하가 배제된 수소의 개선된 정제 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 새로이 메탄을 형성하지 않으면서 메탄이 전혀 존재하지 않는 수소를 장기간 지속적으로 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가 목적은 질소 및 메탄 등의 불순물을 함유하고 있는 수소 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위한 수소 정제 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 및 추가 장점들은 이하에 첨부된 도면을 참조로 명세서의 설명에 의해 당업자에게 자명한 내용으로 인식될 것이다.

가장 광의의 일면에서, 본 발명은 수소 스트림으로부터 예컨대 CO_X와 같이 쉽게 제거할 수 있는 제1류의 불순물, 그리고 주로 질소 및/또는 메탄으로 이루어진 제거하기 어려운 제2류의 불순물을 함유하는 기체 불순물을 제거하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 방법은 다음과 같은 단계들로 이루어진다 :

(A) 우선, 5-50℃에서 상기 수소 스트림을, 니켈 전체량의 1중량% 이상(바람직하게는 5%)이 니켈이 환원된 (원소) 형태로 존재하는, 니켈 및/또는 니켈 화합물을 함유하는 입자상 물질로 이루어진 1개 이상의 베드와 접촉시켜서, 수소 스트림내에서 제거시키기 쉬운 불순물을 기본적으로 완전히 제거시키는 단계;

(B) 고온에서 (A) 단계에서 생성된, 쉽게 제거할 수 있는 불순물은 존재하지 않지만 제거시키기가 어려운 불순물을 여전히 함유하고 있는 스트림을 비증발성 게터 물질로 이루어진 1개 이상의 베드와 접촉시키는 단계. 상기 수소 스트림은 1 내지 20 bar의 압력을 갖는 것이 적합하고 (B) 단계의 온도는 200 내지 600℃가 적합하다.

본 발명은 또한 CO_X, O_2 또는 H_2O를 포함하는 쉽게 제거할 수 있는 제1부류의 불순물과 질소의 메탄을 포함하는 제거하기 어려운 제2부류의 불순물을 함유하는 수소 스트림으로부터 기체 불순물을 제거하는 장치에 관한 것으로, 이 장치는 하기를 포함한다:

(A) 니켈을 기초로 한 입자상 물질의 베드(110)를 함유하는 제1 또는 제2예비 정제 챔버(106,106'), 및 교대식으로 개폐되어 불순물 함유 수소가 상기 제1 또는 제2예비 정제 챔버를 통과할 수 있도록 하는 밸브(108,108')를 구비하고 있으며 파이프(104,104')를 통해 유체를 전달하는 기체 유입부(102); 및

(B) 예비 챔버(106, 106')로부터 파이프(114,114')에 의해 유체가 전달되도록 연결되어 있고, 밸브(116, 116')는 상기 예비 챔버(106,106') 중의 하나가 작동되는 동안 다른 챔버에서는 니켈을 재생시켜 예비 정제 챔버의 어느 하나로부터 부분 정제된 수소의 스트림을 조절하도록 되어 있는, 비증발성 게터 물질로 이루어진 베드(118)를 함유함을 특징으로 하는 최종 정제 챔버(112).

수소 공급 스트림에 메탄이 없는 경우에는, (B) 단계의 온도는 300℃ 내지 350℃ 사이인 것이 유리하다. 반대로, 만일 수소 공급 스트림에 메탄 불순물이 상당량 함유되어 있는 경우, 상기 온도는 400℃-600℃ 범위 이내인 것이 바람직하다.

수소 스트림의 (질량) 공간 속도는 일반적으로 게터 물질 g당 0.5 내지 50 노르말 ㎤/분이고, 원치 않는

메탄의 양은 5ppm(500ppb) 이하이다.

본 발명에 따른 2단계 방법의 제1단계(A)에 사용된 니켈 원소 및 니켈 화합물(예를 들어, 산화물)은, 바람직하게는 실리칼라이트(silicalite), 티탄-실리칼라이트, 건조겔(xerogel, EP-A-537851 호 참조), 또는 미국 특허 제4,713,224호에 설명된 바와 같이 유효 표면적이 100㎡/g 이상 (바람직하게는 100-200㎡/g)인 실리카로 이루어진 담체상에 지지되어 있는 것이 적합하고, 니켈 함유 베드는 예컨대 천연 또는 합성 제올라이트, 실리칼라이트 또는 티탄-실리칼라이트와 같은 천연 또는 합성 분자체로 이루어진 제2수착 베드 뒤에 오거나 (바람직하게는) 앞에 올 수도 있다.

본 발명에 따른 방법에 사용된 게터 물질은, 3원 도표상에 도시해 보았을 때 자체의 조성이 모서리에 다음과 같이 정의된 점들을 갖는 다각형이내에 드는 Zr-V-Fe 게터 합금이다 (단위: 중량%):

(a) 75% Zr - 20% V - 5% Fe

(b) 45% Zr - 20% V - 35% Fe

(c) 45% Zr - 50% V - 5% Fe

바람직한 합금은 게터 물질이 3원 도표상에 도시해 보았을 때 자체의 조성이 모서리에 다음과 같이 정의된 점들을 갖는 다각형이내에 드는 비증발성 3원 Zr-V-Fe 게터 합금이다:

(d) 70% Zr - 25% V - 5% Fe

(e) 70% Zr - 24% V - 6% Fe

(f) 66% Zr - 24% V - 10% Fe

(g) 47% Zr - 43% V - 10% Fe

(h) 47% Zr - 45% V - 8% Fe

(i) 50% Zr - 45% V - 5% Fe

더욱 바람직한 것은, 70 중량% Zr - 24.6 중량% V - 5.4 중량% Fe를 함유하고 있는 합금이다. 모든 합금들에 대해서는 동일 출원인명의 미국 특허 4,312,699 호를 참조하기로 한다.

사실상 정제 특성을 변경시키지 않으면서 소량의 기타 금속들을 사용할 수 있다. 예를 들어, 철이나 바나듐은 부분적으로 니켈, 코발트 또는 망간으로 대체될 수 있고 바나듐은 부분적으로 니오븀으로 대체될 수 있다. 기본 3원 합금의 주 수착 능력을 사실상 변경시키지 않으면서 일부의 지르코늄을 티탄으로 대체시키는 것이 유리할 수 있다. 치환은 동시에 1번 이상 일어날 수 있다.

다른 방법에 있어서, Zr-Mn-Fe 합금을 사용할 수 있는데, 이때에는 0.8 원자 이하의 지르코늄을 티탄으로 교체할 수 있다.

게터 물질은 평균 입경이 1 내지 500㎛, 바람직하게는 1 내지 250㎛, 더욱 바람직하게는 1 내지 128㎛인 치밀하지 않은 분말 형태로 사용될 수 있으나, 상기 분말은 임의로 사용하기 전에 형성체(펠릿, 정제, 링, 새들 등)의 형태로 형상화될 수도 있다. 형상화는 압축 또는 소결(sintering)에 의해 수행될 수 있는데, 다시 말하자면, 상기 소결 공정은 단순 가열에 의해서나, 가열 및 예컨대 만족할만한 수준의 다공성에 도달하기 위해 영국 특허 제2,077,487호에 기재된 바와같이 제2분말의 존재를 모두 이용함으로써 수행할 수 있다. 상기 형성체의 평균 크기는 몇 ㎜(0.5-5㎜)일 수 있다.

상기 수소 스트림과 접촉하여, 상기 불순물 흡착 합금을 함유하는 장치의 표면은 오염을 최소화할 수 있도록 균일하고 평탄한 방식으로 매우 완전하게 광택을 가진 상태여야 한다. 상기 표면의 원하는 평탄도는 수소 기체와 접촉을 하게 될 내벽면의 거칠기로 표시할 수 있는데, 다시 말하면, 본 발명의 바람직한 구체예에 따른 거칠기는 중심선의 평균 높이(R_a)의 견지에서 0.50㎛ 이하 및 바람직하게는 0.25㎛ 이하여야 한다. 이 값은 결정적인 것은 아닐지라도, 신뢰할만한 안전 조건으로서 제시되는 것이다.

제1도는 불순물 함유 수소 스트림으로부터 불순물을 제거시키기 위한, 본 발명에 따른 정제 장치의 부분 파단 정면도이다.

제2도는 순수한 수소에 있어서, 가로축상의 시간에 대한 함수로서 세로축상에 상이한 게터 물질에 의해 생성된 메탄의 양을 나타낸 그래프이다.

제3도는 가로축상의 기체의 유속(단위: ℓ/분)에 대한 함수로서 세로축에 나타낸 70% Zr - 24.6% V - 5.4% Fe 합금에 의해 생성된 메탄의 양을 나타낸 그래프이다.

제1도에는 불순물 함유 수소 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위한 정제기(100)가 제시되어 있는데, 이 정제기는 파이프(104,104)를 통해 유체를 전달하는 기체 유입부(102)와 함께 예비 정제 챔버(106,106')를 구비하고 있다. 밸브(108,108')는 교대로 개폐되어, 지지된 니켈을 기초로 한, 입자상 물질(110)의 베드를 함유하는 제1 또는 제2의 예비 정제 챔버(106,106')를 통해 불순물 함유 기체를 통과시키며, 그로 인해 상기 층은 비교적 낮은 온도에서 쉽게 제거될 수 있는 불순물(CO_X 등)을 제거한다. 챔버(106,106')은 추가로 천연 또는 합성 분자체(111)를 함유하여 이산화탄소의 제거를 촉진시킬 수 있거나, 대안적으로 분리된 분자체가 제공될 수 있다. 또한, 상기 챔버(106,106')은 수분을 소량 제거할 수 있거나 질소 및 메탄을 제거하지 못한다.

이와 같이 본질적으로 질소 및 메탄으로 이루어진 제2부류의 불순물을 함유하는 부분적으로 정제된 수소를 얻는 것이 가능하다. 그러므로 부분적으로 정제된 기체는 파이프(114,114')에 의해 유체 전달이 이루어지는 예비 정제 챔버(106,106')를 빠져나와, 고온으로 유지되는 최종 정제 챔버(112)로 유입된다. 밸브(116,116')는 예비 정제 챔버 중의 어느 하나가 가동될 동안, 다른 하나의 챔버에서 니켈이 재생되는 제1예비 정제 챔버(106,106') 중의 어느 하나로부터 부분적으로 정제된 기체의 스트림을 조절한다. 상기

최종 정제 챔버(112)에서 부분적으로 정제된 수소는 비증발성 게터 물질(118)의 층과 접촉한다.

본 발명은 다음 실시예를 참고로 더 잘 이해할 수 있고, 모든 부 및 퍼센트는 다른 제한이 없는한 부피 기준이고; 이러한 실시예들은 단지 설명할 목적으로 기재하였고, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[실시예 1]

5ppm(부피)의 메탄(5000ppb) 뿐만 아니라 소량의 질소와 CO_X를 함유하는 수소 스트림을 2층의 흡수 물질을 함유하는 제1예비 챔버(106)을 통해 실온(40℃ 미만)에서 4bar의 압력하에 100 노르말 ㎤/분의 유속으로 통과시켰으며; 상류에는 분자체(합성 제올라이트)로 구성되는 층(111)이 있고, 하류에는 표면적이 100㎡/g 보다 약간 큰 엔겔하드사 제품인 상품명 Ni0104T의, 실리카 담체상에 지지된 58 중량%의 니켈(주로, 산화니켈의 형태)를 함유하는 물질을 대략 20g 함유하는 다른 층(110)이 있다. 상기 니켈 중에서 5 중량% 이상은 환원된(원소) 상태이다.

이러한 예비 챔버의 출구에서 어떤 소량의 CO_X를 회수하는 것은 가능하지 않다. 그 후 기체 스트림은 직경이 3㎜이고 높이가 4㎜인 펠릿의 형태인 비증발성 Zr-V-Fe 게터 합금(실시예 2의 Zr-V-Fe 합금) 40g으로 채워진 제2(마감)챔버로 흘려보냈다. 상기 게터 합금 온도는 시험을 내내 550℃로 유지시켰다.

잔류 메탄 농도의 수준을 메탄에 대해서 5ppb의 감도 한계를 갖는 헬륨 이온화 검출기로 작동되는 VALCO 기체-크로마트그래프에 의해, 상기의 제2챔버의 출구에서 측정한다. 측정을 시작할 때, 새로운 게터 합금은 모든 메탄을 완벽하게 흡착하였고, 상기 제2챔버의 출구에서는 잔류하는 메탄을 전혀 검출할 수 없었고, 그 후 게터 합금은 감지할 수 있을 정도로 포화되기 시작하였고, 시험은 잔류 메탄의 농도가 50ppb의 수준에 도달할 때까지 계속하였다. 경과된 시간으로부터, 0.20torr × 리터/g의 메탄의 전체양이 흡착된 것으로 계산되었다.

[실시예 2-8]

이하의 실시예들은 예비 (냉각) 정제 실내의 니켈의 사용의 중요성을 나타내기 위해 제공된다.

챔버를 1bar(3bar) 보다 약간 높은 압력에서 수소로부터 일산화탄소와 이산화탄소(CO_X)의 제거 및 (원치않는) 메탄의 동시적 생성에 대해 시험하게 될 물질 50g으로 채웠다. 각각의 실험 전에, 모든 물질들을 유속이 200 노르말 ㎤/분인 순수한 수소 스트림내에서 400℃에서 4시간 동안 활성화시키되, 실시예 7 및 8에서는 각각 350℃와 200℃의 온도를 사용하였다.

그 후 상기 물질을 실온까지 냉각시킨 다음, 일산화탄소 5ppm (5000ppb) 및 메탄 5ppb 이하를 함유한 수소 스트림을 실온에서 500 노르말 ㎤/분의 속도로 상기 챔버내로 흐르게 하고, 일산화탄소와 메탄의 불순물 수준을 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였다(크로마토그래프 감도 = 30ppb의 CO).

결과를 표 1에 요약하였다.

[표 1]

실시예	물질	형태	일산화탄소 제거율	메탄 형성률
2	70% Zr 24.6% V 5.4% Fe	3㎜×4㎜ 환약	100%	25%
3	Zr_2Fe	3㎜×4㎜ 환약	100%	34-40%
4	84%Zr-16%Al	분말 <200㎛	100%	50%
5	ZrMnFe	6㎜×4㎜ 환약	100%	2-7%
6	$Zr_{0.2}$ $Ti_{0.8}$ $Mn_{0.8}$ $Fe_{1.5}$	분말 < 200㎛	100%	1-2%
7	BaCu	과립 < 1.4㎜	0%	0%
8	니켈	3㎜×4㎜ 환약	100%	0%

메탄의 형성은 제거된 일산화탄소에 대한 부피 백분율로 표시한다.

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 메탄이 전혀 생성되지 않은 수소로부터 일산화탄소가 100% 제거된 물질은 실시예 8의 니켈뿐이었다.

[실시예 9]

본 실시예에서는 고온 및 1bar(3bar) 보다 약간 큰 압력하에 순수한 수소를 수착시키는 경우 일산화탄소의 수착을 동반하지 않고 Ni 베드를 통한 차거운 예비 냉각 통과가 이어지지 않은, 70% Zr - 24.6% V - 5.4% Fe 게터 물질상에서의 메탄의 (원치 않는) 생성을 보여준다.

챔버(112)를 순수 수소를 수착시키는 경우 메탄의 생성에 대하여 시험하게 될 게터 물질 50g으로 채웠다. 최대의 메탄 함량이 5ppb 이하이고 일산화탄소의 최대 함량이 5ppb 미만인 수소 스트림을 0.1 노르말 ℓ/분의 속도로 상기 챔버내로 흐르게 하였다. 게터 물질의 샘플을 400℃로 가열하고, 게터에 의해 생성된 메탄을 실시예 2-8에서와 같이 출구에서 측정하였다. 결과를 제2도에서 라인 1로 나타내었다.

제2도에서 보는 바와 같이, 실시예 10 및 11의 합금에는, 실시예 9의 합금과 비교하여, 제조, 저장, 또는 수송 동안에 대기로부터 부분적으로 들어오는 대량의 C 함유 화합물이 함유되어 있는 것으로 보인다(사실상, 새로운 메탄이나 새로운 CO가 실제로는 절대로 자발적으로 공급 스트림내로 도입되지 않는다). 이는 실시예 10 및 11의 상기 합금들이 상기 C 함유 화합물들에 대해 더 반응성이 크다는 것을 입증하는 것이므로, 정제시킬 수소가 제거하기 어려운 메탄을 상당량 함유하는 경우 실시예 10 및 11의 합금을 사용하는 것이 유리하다 (반면에, 실시예 9의 합금은 불순한 수소가 본질적으로 메탄 불순물을 함유하지 않고 있는 경우 사용하는 것이 더욱 유리하다).

[실시예 10]

실시예 9와 같은 방법을 반복하되, 게터 물질은 실시예 5의 ZrMnFe 합금으로 하였다. 결과는 제2도의 그래프에서 라인 2로 표시하였다.

[실시예 11]

실시예 9를 반복하되, 게터 물질은 ZrTiMnFe로 하였다. 결과를 제2도의 그래프에 라인 3으로 표시하였다.

[실시예 12]

실시예 9를 반복하되, 시험 기체는 서로 다른 속도로 흐르게 하였다. 결과를 제3도의 그래프에 라인 1로

표시하였다.

[실시예 13]

[온도 시험]

실시예 12를 반복하되, 온도를 350℃로 낮추었다. 결과를 제3도에 라인 2로 나타내었다.

[실시예 14]

실시예 12를 반복하되, 온도를 300℃로 낮추었다. 결과를 제3도에 라인 3으로 나타내었다.

[실시예 15]

[질소 시험]

챔버(112)를 70% Zr - 24.6% V - 5.4% Fe를 함유하는 합금 50g으로 채우고, 200 노르말 ㎤/분의 순수 수소 스트림내에서 4시간 동안 400℃에서 활성화시켰다. 온도를 350℃로 낮추고, 50ppm의 질소를 함유한 수소 시료를 200 노르말 ㎤/분의 속도로 흐르게 하였다. 8 ℓ × torr/g의 질소가 수착될 때까지 시험을 계속하였다. 질소 감도가 30ppb인 준안정 헬륨 이온화 검출기가 제공된 ANTEK 기체 크로마토그래프에서 측정한 바, 출구에서는 질소가 전혀 검출되지 않았다.

[실시예 16]

실시예 15를 반복하되, 온도를 300℃로 낮추었다. 8ℓ × torr/g의 질소가 수착될 때까지 시험을 계속하였다. 실시예 15의 기체 크로마토그래프 상에서 측정한 바, 출구에서는 질소가 전혀 검출되지 않았다.

제2도는, Zr-V-Fe 합금의 존재하에 메탄이 매우 낮은 정도로 생성되는 것을 나타내고, 제3도는 300℃ 내지 350℃에서 생성된 메탄이 20ppb 미만임을 나타낸다. 또한, 상기 온도에서(300-350℃), 실시예 15 및 16은 질소 수착 용량이 여전히 매우 높음을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

CO_X, O_2 또는 H_2O를 포함하는 쉽게 제거할 수 있는 제1부류의 불순물과 질소와 메탄을 포함하는 제거하기 어려운 제2부류의 불순물을 함유하는 수소스트림으로부터 기체 불순물을 제거하는 방법으로서, (A) 우선, 5-50℃에서 상기 수소 스트림을, 니켈 전체량의 1 중량% 이상이 환원된 원소 형태로 존재하는, 니켈 및 니켈 화합물중의 1가지 이상을 함유하는 입자상 물질로 이루어진 1개 이상의 베드와 접촉시켜서, 수소 스트림내에서 제거시키기 쉬운 불순물을 완전한 방식으로 제거시키는 단계 ; (B) 400 내지 600℃의 고온에서 (A) 단계에서 생성된, 쉽게 제거할 수 있는 불순물은 존재하지 않지만 제거시키기가 어려운 불순물을 여전히 함유하고 있는 스트림을 비증발성 게터 물질로 이루어진 1개 이상의 베드와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 니켈 함유 베드 다음에, 천연 또는 합성 제올라이트, 실리칼라이트 또는 티탄-실리칼라이트와 같은 하나 이상의 천연 또는 합성 분자 시브로 구성되는 제2흡수 베드에 의해 공정이 진행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

CO_X, O_2 또는 H_2O를 포함하는 쉽게 제거할 수 있는 제1부류의 불순물과 질소와 메탄을 포함하는 제거하기 어려운 제2부류의 불순물을 함유하는 수소 스트림으로부터 기체 불순물을 제거하는 장치로서, (A) 니켈을 기초로 한 입자상 물질의 베드(110)를 함유하는 제1 또는 제2예비 정제 챔버(106,106'), 및 교대식으로 개폐되어 불순물 함유 수소가 상기 제1 또는 제2예비 정제 챔버를 통과할 수 있도록 하는 밸브(108,108')를 구비하고 있으며 파이프(104,104')를 통해 유체를 전달하는 기체 유입부(102); 및 (B) 예비 챔버(106, 106')로부터 파이프(114,114')에 의해 유체가 전달되도록 연결되어 있고, 밸브(116, 116')는 상기 예비 챔버(106,106') 중의 하나가 작동되는 동안 다른 챔버에서는 니켈을 재생시켜 예비 정제 챔버의 어느 하나로부터 부분 정제된 수소의 스트림을 조절하도록 되어 있는, 비증발성 게터 물질로 이루어진 베드(118)를 함유함을 특징으로 하는 최종 정제 챔버(112)를 포함하는 장치.

청구항 4

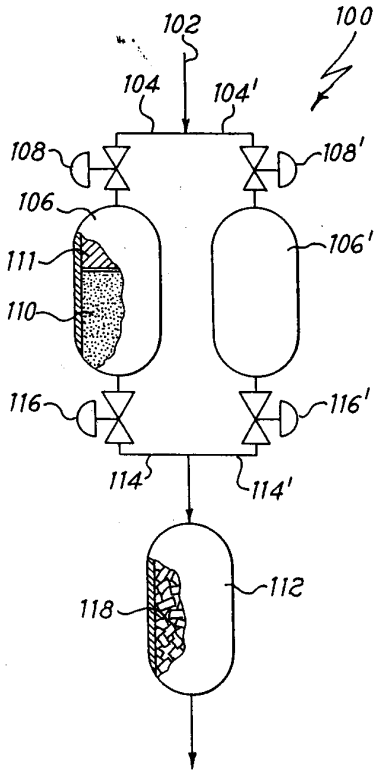
제1항에 있어서, 니켈 및 니켈 화합물 중의 한가지 이상을 함유하는 입자상 물질에 담체가 포함됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

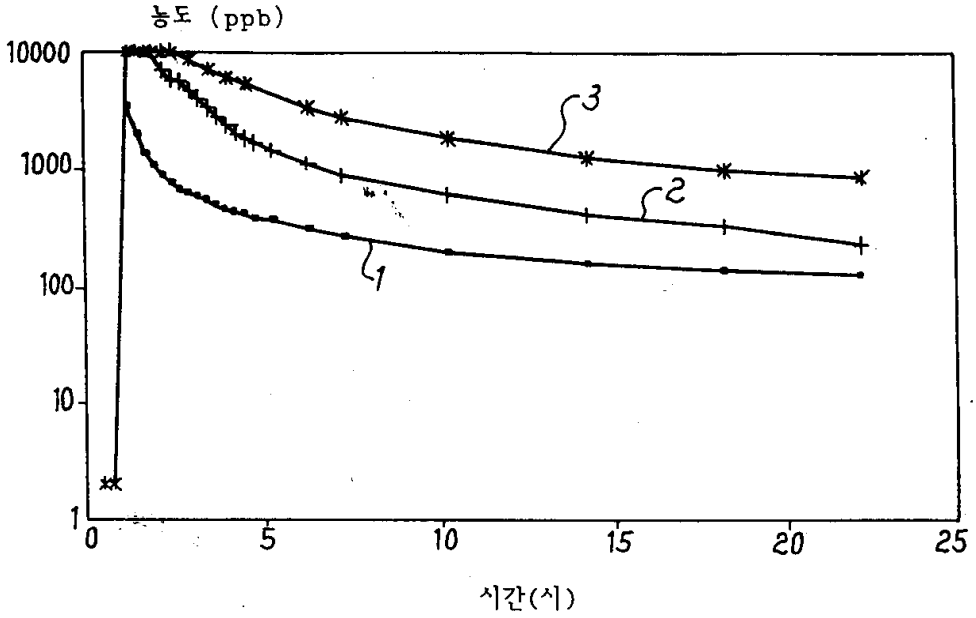
제3항에 있어서, 상기 제1 또는 제2의 예비 정제 챔버(106,106')에 천연 또는 합성의 분자 시브 물질(111)이 포함됨을 특징으로 하는 장치.

도면

도면1


102
100
104
104'
108
108'
106
106'
111
110
116
116'
114
114'
112
118

도면2


농도 (ppb)
10000
1000
100
10
1
0
5
10
15
20
25
시간(시)
1
2
3

도면3

