



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월09일  
(11) 등록번호 10-1284395  
(24) 등록일자 2013년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 31/20 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-7025767(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2003년02월19일  
심사청구일자 2011년11월28일  
(85) 번역문제출일자 2011년10월28일  
(65) 공개번호 10-2011-0126187  
(43) 공개일자 2011년11월22일  
(62) 원출원 특허 10-2004-7012793  
원출원일자(국제) 2003년02월19일  
심사청구일자 2008년02월19일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/005174  
(87) 국제공개번호 WO 2003/070635  
국제공개일자 2003년08월28일  
(30) 우선권주장  
60/358,065 2002년02월19일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2001261320 A\*  
KR1019990083426 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
프랙스에어 테크놀로지, 인코포레이티드  
미국 06810-5113 코네티컷 데인베리 올드 리지베리 로드 39  
(72) 발명자  
존슨, 마이클, 클린톤  
미국 14072 뉴욕주 그랜드 아일랜드 제임스타운 로드 66  
헤임, 칼, 조셉  
미국 11228 뉴욕주 앰허스트 토나완다 크릭 로드 3365  
빌링햄, 존, 프레드릭  
미국 14068 뉴욕주 게즈빌 데이븐 로드 19  
(74) 대리인  
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 27 항

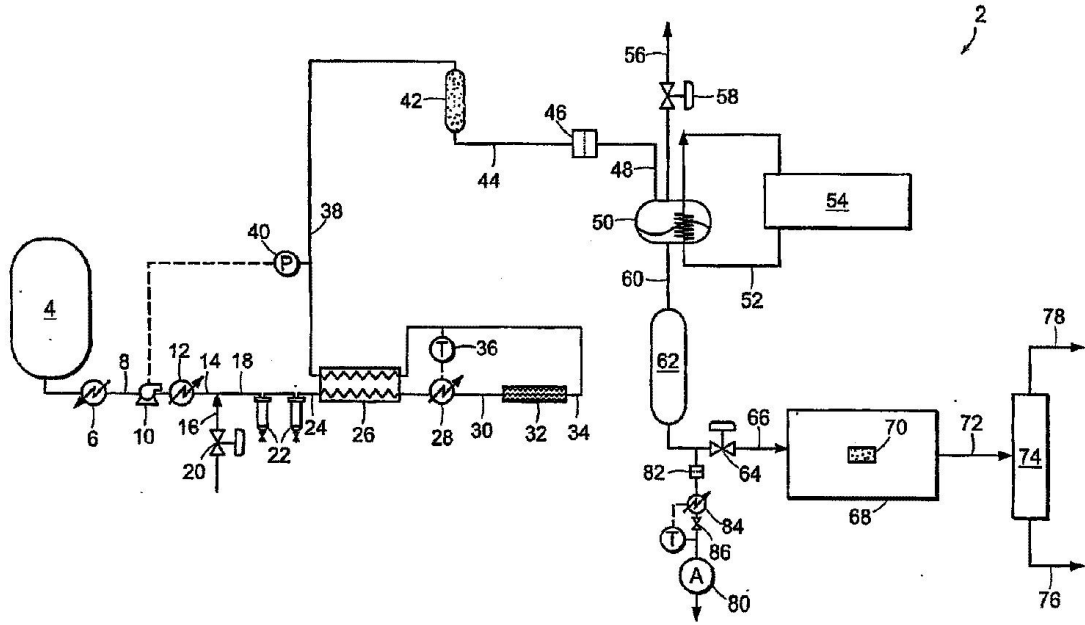
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 기체로부터 오염물질을 제거하는 방법

(57) 요약

촉매 산화를 사용하여 이산화탄소를 정제한다. 이산화탄소를 하나 이상의 촉매에 노출시키고, 비휘발성 유기 잔사의 일부 이상을 산화하여, 적용부로 보내지는 정제된 이산화탄소를 형성한다. 근임계, 임계 또는 초임계 상태인 이산화탄소를 촉매에 노출시킬 수 있다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 정제된 이산화탄소 내 비휘발성 유기 잔사의 허용가능한 수준을 결정하는 단계;
- b) 근임계, 임계 및 초임계의 군으로부터 선택되는 상태인 이산화탄소를 제어된 온도에서 적어도 하나의 촉매에 노출시켜, 비휘발성 유기 잔사의 농도가 10 ppb 미만인 정제된 이산화탄소를 생성하는 단계; 및
- c) 정제된 이산화탄소를 적용부로 보내는 단계를 포함하는, 적용부에 정제 이산화탄소를 전달하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 이산화탄소를 촉매에 노출시키기 전에, 이산화탄소와 산화제를 혼합하는 단계를 추가로 포함하고, 산화제는 산소, 공기 및 산소 강화 공기로부터 선택된 군 중 적어도 하나인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 적용부가 반도체 공정인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 이산화탄소를 촉매에 노출시키기 전에 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 정제된 이산화탄소를 적용부로 보내기 전에 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 정제된 이산화탄소가 적용부로 보내질 때 액체 상태인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 정제된 이산화탄소를 적용부로 보내기 전에 가압하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 이산화탄소를 촉매에 노출시키기 전에 가압하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 정제 이산화탄소를 적용부로 보내기 전에 적어도 하나의 정제 장치로 보내는 단계를 추가로 포함하고, 정제 장치는 필터, 유착 필터, 흡착성 베드(bed), 흡수성 베드, 반응기 및 세정(scrubbing) 장치로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 정제된 이산화탄소의 온도가 정제 장치의 분리능을 최적화하도록 선택되는 방법.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 이산화탄소를 적어도 하나의 촉매에 노출시키기 전에 적어도 하나의 유착 필터로 보내는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 정제된 이산화탄소의 전부 또는 일부를 광산란 분석기 및 단일입자 계수기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 분석기 장치로 보내는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 정제된 이산화탄소가 표준 온도 및 압력에서 측정하였을 때 1ft<sup>3</sup> 당 비휘발성 유기 잔사 입자 100,000개 미만을 함유하고, 이들 입자 각각은 직경이 0.1 미크론 초과인 방법.

### 청구항 14

제1항에 있어서, 이산화탄소를 촉매에 노출시키기 전에 이산화탄소에 물을 첨가하는 방법.

### 청구항 15

제1항에 있어서, 적용부에 사용된 정제된 이산화탄소의 전부 또는 일부를 재순환시키고, 재순환된 부분을 촉매에 노출시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 16

a) 근입계, 입계 및 초입계로 이루어진 군으로부터 선택되는 상태인 이산화탄소를 제어된 온도에서 적어도 하나의 촉매에 노출시켜, 비휘발성 유기 잔사의 농도가 10 ppb 미만인 정제된 이산화탄소를 생성하는 단계; 및

b) 오염물질의 전부 또는 일부를 산화하여 정제된 이산화탄소를 형성하는 단계

를 포함하는, 이산화탄소를 정제하는 방법.

### 청구항 17

제16항에 있어서, 정제된 이산화탄소를 적용부로 보내는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 18

제17항에 있어서, 적용부가 반도체 공정인 방법.

### 청구항 19

제17항에 있어서, 이산화탄소를 촉매에 노출시키기 전에 산화제를 이산화탄소와 혼합하는 단계를 추가로 포함하고, 산화제는 산소, 공기 및 산소 강화 공기로부터 선택된 군 중 적어도 하나인 방법.

### 청구항 20

제16항에 있어서, 이산화탄소를 촉매에 노출시키기 전에 초입계 이산화탄소를 생성하도록 이산화탄소의 상태를 변경시키는 방법.

### 청구항 21

제16항에 있어서, 정제된 이산화탄소를 촉매에 노출시킨 후에 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 22

제16항에 있어서, 정제된 이산화탄소를 필터, 유착 필터, 흡착성 베드, 증류탑, 흡수/증류 장치, 반응기, 세정 장치 및 흡수성 베드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 정제 장치로 보내는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 23

제22항에 있어서, 정제된 이산화탄소의 온도가 정제 장치의 분리능을 최적화하도록 선택되는 방법.

### 청구항 24

제16항에 있어서, 정제된 이산화탄소의 전부 또는 일부를 광산란 분석기 및 단일 입자 계수기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 분석기 장치로 보내는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 25

제16항에 있어서, 정제된 이산화탄소가 표준 온도 및 압력에서 측정하였을 때 1ft<sup>3</sup>당 비휘발성 유기 잔사 입자 100,000개 미만을 함유하고, 이들 입자 각각은 직경이 0.1 마이크론 초과인 방법.

#### 청구항 26

제16항에 있어서, 정제된 이산화탄소의 전부 또는 일부를 재순환시키고, 촉매에 노출시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 27

- a) 근임계, 임계 및 초임계의 군으로부터 선택되는 상태인 이산화탄소를 촉매에 노출시킬 경우 비휘발성 유기 잔사의 농도가 10 ppb 미만인 정제된 이산화탄소가 얻어지게 하는 최소 산화 온도를 결정하는 단계;
- b) 상기 상태 중 하나인 이산화탄소를 최소 산화 온도에서 촉매에 노출시켜 정제된 이산화탄소를 생성하는 단계; 및
- c) 정제된 이산화탄소의 전부 또는 일부를 적용부로 보내는 단계를 포함하는, 정제된 이산화탄소를 적용부에 전달하는 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 출원은 2002년 2월 19일자로 출원된 미국 가출원 제60/358,065호를 우선권 주장한다. 이 출원의 전 교시내용은 본원에 참조로 인용된다.

#### 배경기술

[0002] 식품 및 음료 소비자에게 공급되는 이산화탄소는 일반적으로 강화 성분 등급(Enhanced Ingredient Grade, EIG)으로서 알려진 순도 사양을 충족시킨다. 이러한 순도의 이산화탄소는 식품 및 음료에 사용하기에 충분하며, 대부분의 식물은 이를 생성할 수 있다.

[0003] 일부 용도는 EIG보다 높은 순도의 이산화탄소를 필요로 한다. 예를 들어, 초임계 유체 추출 및 초임계 유체 크로마토그래피는 소량의 더 고순도의 이산화탄소를 필요로 한다. 더 고순도의 이산화탄소 유형의 예로는 초임계 유체 추출(Supercritical Fluid Extraction, SFE) 및 초임계 유체 크로마토그래피(Supercritical Fluid Chromatography, SFC) 등급이 있다. 통상적으로, 이들 등급의 이산화탄소는 실린더에서 생성된다.

[0004] 고순도 및 초고순도(UHP)의 이산화탄소를 필요로 하는 추가의 용도가 최근 개발되었다. 이들은 약학 가공, 반도체 가공(예컨대, 포토레지스트 제거 및 웨이퍼 세정), 초소형 전자기계 시스템(micro-electro-mechanical system, MEMS) 건조 및 금속 표적 세정을 포함한다.

[0005] 이산화탄소를 정제하는 이전의 방법은 증류를 포함한다. 1단계 증류가 일반적으로 사용되는 기법으로서, 대형 탱크 또는 실린더로부터 이산화탄소 증기를 취해 응축 장치로 통과시키고, 여기서 일부 응축된다. 증질의 오염물질은 생성된 액체상에 농축된다. 생성된 정제 증기상을 적용부로 보낸다. 증기 공간으로부터 인출함으로써, 오염물질의 농도는 전달된 액체내 농도에 비하여 약 10배 정도 감소된다. 이러한 방법의 효력은 응축 압력에 의존한다. 이 압력이 증가하면, 증기상내 증질 성분의 농도가 증가한다. 따라서, 더 낮은 압력에서 더 나은 분리가 달성된다. 불행하게도, 이산화탄소는 낮은 압력에서 액체로서 존재하지 않으므로, 그러한 압력의 경우 1단계 증류가 비효과적으로 된다. 1단계 증류가 효과적인 압력에서, 오염물질 제거 정도는 고순도 및 UHP 이산화탄소를 필요로 하는 용도에 대하여 기준에 맞지 않는다. 또한, 증기가 실린더로부터 제거됨에 따라 압력이 강해진다. 압력이 급속히 강해지면, 액체 비등에 의해 상당한 난류가 일어날 것이다. 이 난류는 증기 공간으로 미세 액적을 발사할 수 있다. 증가된 수준의 오염물질을 함유하는 이들 액적은 증기와 함께 회수된다.

[0006] 이산화탄소로부터 오염물질을 제거하는 다른 방법은 흡착이다. 이산화탄소를 흡착물질(예: 활성탄)을 함유하는 베드(bed)로 통과시킨다. 오염물질은 물질에 흡착되고, 이산화탄소는 오염물질이 거의 없이 베드밖으로 흘러나간다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 미국 특허 제5,470,154호에는 두 흡착성 베드를 사용하여 오염물질을 제거하고 99.999%의 이산화탄소를 생성함이 개시되어 있다. 하나의 베드는 분자체 또는 알루미늄을 함유하고, 다른 하나는 활성탄을 함유한다. 이러한 정제는 대기압 근처에서 행해지며, 임의의 유형의 오염물질을 제거하기에 비효과적일 가능성이 있다.
- [0008] 지토(R. Zito)의 문헌["CO<sub>2</sub> Snow Cleaning of Optics", Proceedings of SPIE, Vol. 4096 (2000)]에는 드라이아이스를 사용하여 렌즈를 정밀 세정하는데 UHP 이산화탄소를 제공하는 문제를 해결하기 위하여 흡착성 베드를 사용하는 방법이 개시되어 있다.
- [0009] 미국 특허 제6,099,619호에는 정제를 위한 흡착성 베드 또는 베드들로 이산화탄소를 통과시킴으로써 고순도의 이산화탄소 증기를 생성하기 위한 사용시점(point-of-use) 정제기가 개시되어 있다. 흡착성 베드는 필요한 이산화탄소의 양 및 질에 따라 크기가 다르다.
- [0010] 흡착성 베드는 이산화탄소를 세정하기 위해 사용될 때 몇가지 단점을 갖는다. 첫째, 대부분의 흡착제는 이산화탄소와 오염물질 모두에 강한 친화성을 갖기 때문에 흡착성 베드는 이산화탄소로부터 임의의 유형의 오염물질을 제거하기에 효과적이지 않다. 이로 인해 흡착 부위에 대한 경합이 일어나고, 흡착능이 감소된다. 둘째, 흡착성 베드는 이산화탄소로부터 임의의 크기의 오염물질을 제거하기에 효과적이지 않다. 오염물질은 크기 및 조성의 면에서 광범위한 분자를 포함할 수 있으며, 이산화탄소가 요구되는 순도에 도달하도록 모든 그러한 분자를 포획할 흡착 트레인(train)을 고안하기란 어렵다.
- [0011] 액체 흡수 정제에서, 오염물질을 함유하는 이산화탄소 증기를 깨끗한 이산화탄소 액체와 접촉시킨다. 이산화탄소 증기내 오염물질은 일반적으로 어느 정도 액체 이산화탄소로 이동하여, 이산화탄소 증기가 정제된다. 정제의 효율은 기체내 고체 입자 및 에어로졸 액적을 액체 이산화탄소와 효과적으로 접촉시키는 시스템의 능력에 의존한다. 또한, 증기 및 액체 이산화탄소에 대한 오염물질의 상대적 친화성은 이 정제 방법의 능력에 영향을 줄 것이다. 따라서, 이 방법은 일반적으로 액상의 이산화탄소에 대한 상대적 친화성이 거의 없거나 전혀 없는 오염물질을 제거하기에 비효과적이다.
- [0012] 이산화탄소로부터 오염물질을 제거하기 위해 입자 필터를 사용할 수 있다. 미국 특허 제4,972,677호에는 액체 이산화탄소를 정제를 위해 입자 필터를 통과시키기 전에 기화함이 개시되어 있다. 그 다음, 생성된 정제 기체를 재응축시킨다. 필터의 하류에서, 이산화탄소는 전기 또는 화학 연마에 의해 세정된 초평활 내면을 갖는 설비를 통해 유동한다. 일반적으로, 입자 필터는 고체 오염물질을 제거할 수 있지만, 액상 또는 증기상내 오염물질을 제거하기에는 비효율적이다. 액체 에어로졸 액적이 필터의 기공 크기보다 크더라도, 액적은 필터의 기공내로 들어가 필터의 기체 하류에 재연행될 수 있다.
- [0013] 미국 특허 제4,759,782호에는 압축 기체 스트림으로부터 액체 오염물질 입자(예: 물 및 오일)를 제거하기 위해 유착(coalescing) 필터를 사용함이 개시되어 있다. 유착 필터는 입자 필터와는 다르다. 액체 액적은 유착 필터 요소에 모여서 융합하여 더 큰 액적을 형성한다. 결국, 융합된 액적은 이들을 제거할 수 있는 유착 필터를 저부로 떨어지기에 충분히 크게 된다. 유착 필터는 고체 및 액체 입자의 제거에 효과적이지만, 증기 분자는 그를 통과한다. 유착기를 나온 스트림은 감소된 고체 또는 액체 입자를 갖지만, 기상 오염물질로 포화되는 경향이 있다. 또한, 고체량이 많을 때, 유착 필터는 막히지 않도록 입자 필터로 보호되어야 한다.
- [0014] 미국 특허 제6,327,872호에는 고순도의 이산화탄소를 필요로 하는 써빙(serving) 용도를 목적으로 하는 전달 시스템이 개시되어 있다. 필터(유착 및(또는) 흡착 필터)를 사용하여 이산화탄소 증기의 순도를 증가시킨다. 그 다음, 증기를 응축기에서 응축시키고, 비교적 낮은 압력의 두 탱크로 보낸다. 탱크를 가열하면 압력이 증가된다. 2개의 탱크를 사용함으로써, 압축기 또는 펌프를 사용하지 않고 일정한 흐름의 액체가 전달될 수 있다. 이 방법은 일반적으로 증기상에 있고(있거나) 흡착 필터에 의해 제거되지 않는 오염물질을 제거할 수 없다.
- [0015] 미국 특허 제5,976,221호에는 압축 공기로부터 오일을 제거하기 위하여, 유착 필터에 이어서, 거대기공성 중합체 물질을 함유하는 흡착성 베드를 사용함이 개시되어 있다. 유착기를 사용하여 압축기로부터 들어오는 공기내 액체 오일 함량을 5 내지 10중량ppm으로부터 1중량ppm 미만으로 감소시킨다. 거대기공성 흡착제를 사용하여 액체 오일 및 오일 증기의 양을 1ppm 미만으로부터 10ppb 미만으로 감소시킨다.
- [0016] 가열 촉매 산화는 산소와 같은 산화제와의 반응에 의해 이산화탄소 및 물을 형성함으로써 기체로부터 탄화수소

를 제거하는 방법이다. 콜(Kohl) 및 닐센(Nielsen)의 문헌["Gas Purification", 5th Ed., Gulf Publishing Company, Houston(1997)]에는 공기 스트림으로부터 휘발성 유기 화합물(VOC)을 제거하는데 사용하기 위한 일반적인 가열 촉매 산화 시스템이 개시되어 있다. 가열 촉매 산화 시스템은 3가지의 단위조작을 갖는다: 열교환기, 버너(burner) 및 촉매 베드. 정제된 공기는 먼저 열교환기의 한쪽을 통과하는데, 여기에서 촉매 베드를 나오는 고온 기체와의 간접 접촉에 의해 가열된다. 그 다음, 예열된 공기는 촉매 베드로 유동하는데, 여기에서 공기의 온도는 버너로부터의 고온 연소 기체와 혼합함으로써 더 올라간다. 고온 공기는 촉매를 가로질러 유동하고, 이때 VOC는 산소와 반응하여 이산화탄소 및 물을 형성한다. 이 반응에 의해 열이 방출되고, 공기 스트림의 온도는 상승한다. 고온의 정제 공기는 촉매 베드를 나와서 열교환기로 유동하고, 여기에서 유입 공기와의 간접 접촉에 의해 냉각된다. 촉매는 알루미늄 지지체에 침착된 백금군 금속을 포함한다. 지지체는 충전 반응기 베드, 또는 통로가 촉매 물질로 코팅된 단일체(monolithic) 구조의 형태로 배열된 펠렛 형태이다. 구식 디자인은 전적으로 펠렛 촉매만을 사용하였지만, 더 현대적인 시스템은 종종 단일체를 사용한다. 저분자량의 탄화수소(예컨대, 메탄, 에탄)의 분해는 다량의 에너지를 필요로 하기 때문에, 콜 및 닐센의 문헌에 교시된 시스템은 매우 높은 온도에서 작동되어야 한다.

[0017] 미국 특허 제5,612,011호에는 고상 중축합 반응기를 나오는 불활성 기체를 정제하는 방법이 기술되어 있다. 불활성 기체를 산소 함유 기체와 혼합하고 가열 촉매 산화 시스템으로 보낸다. 가열 촉매 산화 시스템은 250 내지 600℃의 온도에서 작동되는 백금 또는 백금-기체 촉매 베드를 포함한다. 베드를 나오는 정제된 기체는 고상 중축합 반응기로 보내져 산화 과정동안 형성된 물을 제거한다.

[0018] 미국 특허 제5,738,835호에는 축합 중합체의 가열 고상 처리로부터 기체를 정제하는 방법이 기술되어 있다. 이 기체를 산소 함유 기체와 혼합하여 가열 촉매 산화 시스템에 첨가한다. 산소 함유 기체는 가열 촉매 산화 시스템을 나오는 스트림내 일산화탄소의 수준이 30 내지 100체적/백만으로 유지되도록 첨가된다.

[0019] 상기 미국 특허 제5,612,011호 및 제5,738,835호는 유출액내 일산화탄소 함량을 기준으로 가열 촉매 산화 장치의 온도를 제어한다. 그러나, 이 방법은 일부 유형의 오염물질의 수준을 제어하기에는 적당치 않다.

[0020] 미국 특허 제5,914,091호에는 반도체 제조 공정 장치를 나오는 기상 페스트림의 처리를 위한 사용시점 가열 촉매 산화 시스템이 기술되어 있다. 페스트림을 선풍기 또는 취입기를 사용하여 가압한 다음, 열교환기 및 보조 가열기에 의해 가열 촉매 산화 장치 작동 온도로 가온한다. 그 다음, 가열 촉매 산화 장치로 들어간다. 생성된 정제 스트림을 열교환기내에서 주위 온도 근처로 냉각시킨 후 배기시킨다. 열교환기 및 보조 가열기는 기상 페스트림에 함유된 VOC의 자동가열 촉매 산화가 이루어지도록 배열된다. 정의에 의하면, VOC는 메탄 및 에탄과 같은 물질을 포함한다. 그 결과, VOC의 산화를 확보하도록 가열 촉매 산화 장치는 매우 높은 온도에서 작동되어야 한다.

[0021] WO 02/085528 A2호에는 치밀한 상 용도에 사용되는 이산화탄소의 처리 방법이 기술되어 있다. 처리되지 않은 이산화탄소를 유착 필터로 보내어 총 탄화수소 불순물을 제거한다. 그 다음, 막 필터로 보내어 물을 제거한다. 마지막으로, 광- 또는 가열-촉매 처리 장치로 보내어 임계미만의 압력에서 경질 탄화수소를 제거한다. 생성된 정제 탄화수소를 필터로 보내어 임의의 잔여 불순물을 제거한다. WO 02/085528 A2호에는 가열 촉매 산화 장치의 목적이 모든 탄화수소를 제거하는 것임이 기술되어 있고, 특히 휘발성 탄화수소가 제거됨이 기술되어 있다. 따라서, 매우 높은 온도에서 작동하여야 한다. 또한, 탄화수소 분석기를 사용하여 완전한 휘발성 탄화수소 제거를 측정하는데, 이는 일부 유형의 오염물질의 제거에는 적당치 않다.

[0022] 따라서, 상기 언급된 문제를 감소시키거나 최소화하는 방법 및 시스템이 필요하다.

## 과제의 해결 수단

### 발명의 요약

[0024] 최근의 용도는 종종 이전의 방법이 요구했던 것보다 낮은 오염물질 수준을 갖는 초순도의 이산화탄소를 필요로 한다. 본 발명은 높은 압력에서, UHP 이산화탄소가 종종 용해된 오염물질을 포함함을 인지한다. 조건 변화는 용해된 오염물질을 침전시켜, 기상 이산화탄소의 에어로졸 및 부유된 오염물질 입자를 형성한다. 부유된 오염물질 입자는 이산화탄소 적용을 방해할 수 있다. 본 발명은 일반적으로 촉매 산화의 사용에 의해 이산화탄소를 정제하는 것에 관한 것이다. 본 발명은 부유 입자가 이산화탄소 적용을 방해하지 않도록 NVOR의 가용성 및 불용성 부분을 효과적으로 제거하는 방법을 제공한다.

[0025] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 a) 적용부에 정제된 이산화탄소를 사용하여 허용가능한 제품을 생성하도록 정



제된 이산화탄소내 비휘발성 유기 잔사의 허용가능한 수준을 결정하는 단계; b) 제어된 온도에서 이산화탄소를 하나 이상의 촉매에 노출시켜 정제된 이산화탄소를 생성하는 단계; 및 c) 정제된 이산화탄소를 적용부로 보내는 단계를 포함하는, 정제된 이산화탄소를 적용부에 전달하는 방법에 관한 것이다.

[0026] 다른 실시양태에서, 본 발명은 a) 근임계, 임계 및 초임계로 이루어진 군에서 선택되는 상태인 이산화탄소를 하나 이상의 촉매에 노출시키는 단계; 및 b) 오염물질의 일부 이상을 산화하여 정제된 이산화탄소를 형성하는 단계를 포함하는, 이산화탄소를 정제하는 방법에 관한 것이다.

[0027] 본 발명의 추가의 실시양태는 a) 이산화탄소를 최소 산화 온도에서 촉매에 노출시킴으로써, 정제된 이산화탄소가 적용부에서 사용될 때 허용가능한 품질의 제품을 생성하는 정제된 이산화탄소가 얻어질 최소 산화 온도를 결정하는 단계; b) 최소 산화 온도보다 실질적으로 높지 않은 온도에서 이산화탄소를 하나 이상의 촉매에 노출시켜 정제된 이산화탄소를 생성하는 단계; c) 정제된 이산화탄소의 일부 이상을 적용부로 보내는 단계를 포함하는, 정제된 이산화탄소를 적용부에 전달하는 방법을 포함한다.

### 발명의 효과

[0028] 본 발명의 몇가지 이점이 있다. 본 발명은 증기상 및 액상 오염물질 수준을 효과적으로 몇 자리수 감소시킬 수 있는 가열 촉매 산화("catox") 방법을 제공한다. 본 발명을 실시하면, 오염물질이 용액으로부터 침전하여 이산화탄소 기체 및 오염물질 입자의 에어로졸을 형성함으로써 제거된다. 본 발명의 사용자는 오염물질의 상당 부분을 산화하여, 제품에 허용되지 않는 양의 오염물질 입자를 침착시키지 않고 이산화탄소를 적용부에서 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명은 몇몇 용도에 있어서 휘발성 탄화수소(예: 메탄 및 에탄)가 침전하지 않고, 이산화탄소를 적용하는 동안 만족스러운 결과를 얻기 위해 제거될 필요가 없음을 인지한다.

[0030] 또한, 본 발명은 침전될 더 고중량의 오염물질은 완전히 산화될 필요가 없지만, 이산화탄소를 적용하는 동안 용액으로부터 침전되지 않는 형태로 될 뿐임을 인지한다. 본 발명은 침전될 오염물질은 산화되지만 경질의 탄화수소는 산화되지 않는 가열 촉매 산화 장치 온도를 밝힌다. 이로써 본 발명은 더 낮은 작동 온도에서 에너지 소비를 감소시키면서 실시될 수 있다.

[0031] 본 발명의 발명은 근임계, 임계 또는 초임계 이산화탄소를 가지고 수행함으로써, 촉매 장치의 추가 압축 하류가 필요 없어지고, 이산화탄소로 오염물질을 도입할 수 있는 펌프 및(또는) 압축 장치와 같은 관련 설비가 생략될 수 있다. 이산화탄소가 근임계, 임계 또는 초임계 상태인 동안 오염물질을 산화하는 것은 반응기내에서 오염물질을 파괴하는 이점이 있는데, 이는 일반적으로 증기상내 오염물질의 분율을 증가시킬 것이기 때문이다.

[0032] 본 발명은 작은 유량을 필요로 하는 적용을 위한 이산화탄소의 정제를 가능하게 한다. 본 발명은 또한 기존의 이산화탄소 유동 스트림, 예를 들어 일련의 실린더로부터 전달되는 것에 결합될 수 있는 시스템을 허용한다. 본 발명은 상업적으로 생산된 액상 이산화탄소를 사용하는 스트림을 포함한 임의의 이산화탄소 스트림을 정제하는데 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 방법의 하나의 실시양태를 수행하기 위한 시스템의 개략도이다.

도 2는 작은 유량의 정제된 이산화탄소를 필요로 하는 적용 또는 일련의 실린더로부터 전달된 이산화탄소를 사용하는 적용에 특히 적합한 시스템의 개략도이다.

도 3은 일부 이상의 이산화탄소가 적용부에서 사용된 후 재순환되는, 본 발명의 방법의 하나의 실시양태를 수행하기 위한 시스템을 나타낸다.

도 4는 촉매 반응기가 이산화탄소의 공급 압력과 같거나 그보다 낮은 압력에서 작동되는, 본 발명의 방법의 하나의 실시양태를 수행하기 위한 시스템을 나타낸다.

도 5는 이산화탄소의 압력이 양을 변화시킴으로써 감소될 때 침전되는 입자의 입도 분포를 나타낸다.

도 6은 다양한 온도에서 촉매 반응기를 통해 보내진 이산화탄소로부터 침전되는 입자의 입도 분포를 나타낸다.

도 7은 정제 효율에 대한 온도의 영향을 나타낸다.

도 8은 정제 효율에 대한 공간 속도의 영향을 나타낸다.



도 9는 반응기를 나오는 입자의 입도 분포를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명의 상기 목적 및 그밖의 목적, 특징 및 이점은 첨부된 도면에 설명된 바와 같이 본 발명의 바람직한 실시양태의 더 구체적인 하기 기술로부터 분명해질 것이며, 도면에서 같은 도면 부호는 상이한 도면에 걸쳐 동일한 부품을 가리킨다. 도면은 일정한 비율로 만들 필요는 없으며, 대신에 본 발명의 요지를 설명할 때 강조된다.
- [0035] 본 발명은 일반적으로 이산화탄소를 사용하는 적용부에 관한 것이다. 바람직하게는, 적용부는 약 10,000psia 미만의 압력의 이산화탄소를 사용한다. 더 바람직하게는, 적용부는 약 4,000psia 미만의 압력의 이산화탄소를 사용한다. 본 발명은 초임계, 임계 또는 임계미만 상태의 이산화탄소를 사용하는 적용부에 특히 매우 적합하다. 이산화탄소는 임계 온도가 31℃이고, 임계 압력이 1070psia(~7377.4kPa)이고, 삼중점 압력 및 온도가 각각 75psia(~517.1kPa) 및 -57℃이고, 대기압에서의 승화점이 약 -78℃이다.
- [0036] 본 발명은 고순도의 이산화탄소를 필요로 하는 적용부, 바람직하게는 초고순도의 이산화탄소를 필요로 하는 적용에 특히 적합하다. 본원에 사용된 바와 같이, "초고순도"란 용어는 오염물질을 약 10중량ppb( $1 \times 10^{-6}$  중량%)의 농도로 함유하는 이산화탄소를 가리킨다. 초고순도의 이산화탄소 적용을 사용하는 적용의 예로는 MEMS 세정 및 건조, 고품질 광학 장치의 제조, 약물 제조 및 그밖의 약학 용도, 웨이퍼 세정 등이 있다.
- [0037] 이산화탄소 스트림내 오염물질은 이산화탄소 적용에 사용된 기계에 의해 떨어진 작은(예컨대, 미시적) 조각의 금속과 같은 고체 입자를 포함할 수 있다. 일반적으로, 고체 오염물질은 고압 또는 초임계 이산화탄소에 용해되지 않는다.
- [0038] 오염물질은 또한 비휘발성 잔사(NVR)를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "비휘발성 잔사"란 용어는 실온 및 실압에서 이산화탄소의 승화 또는 증발 후에 잔류하는 오염 물질의 부분을 가리킨다. 이 NVR의 부분은 전형적으로 전술한 바와 같은 가공중에 금속 표면으로부터 떨어질 수 있는 것과 같은 고체 입자로 이루어질 것이다. NVR의 추가의 부분은 전형적으로 비휘발성 유기 잔사(NVOR)로 이루어진다. 본원에 사용된 바와 같이, "비휘발성 유기 잔사"란 용어는 임의의 압력 및 온도에서 이산화탄소에 가용성인 NVR의 부분을 가리킨다. NVOR의 정확한 화학 조성은 알려져 있지 않지만, 그 예로는 지방족 탄화수소계 중질유와 같은 중질 유기물질( $C_{10+}$ ), 할로탄소, 및 임의의 조건하에서 이산화탄소에 가용성이지만 다른 압력 및 온도 조건(예컨대, 대기압 및 실온)에서는 또 다른 상을 형성할 수 있는 입자 물질이 있다. NVOR의 공급원은 액체 이산화탄소에 약간의 용해도를 나타내고 일반적으로 가스킷(gasket) 및 밸브 밀폐재에 존재하는 압축기 오일 및 엘라스토머성 물질을 포함한다. 깨끗한 분배 시스템에서, 존재하는 대부분의 NVR은 일반적으로 NVOR의 형태이다.
- [0039] 이산화탄소내 NVOR 오염물질의 용해도는 밀도의 강한 함수이며, 밀도는 다시 온도 및 압력의 함수이다. 높은 압력에서, 용매화 관능성은 간단하지 않지만, 일반적으로 높은 압력 및 온도는 이산화탄소내 NVOR의 용해도에 유리하다. 온도 및 압력이 감소함에 따라, 이산화탄소내 NVOR의 용해도는 전형적으로 감소한다. 예를 들어, 주위 온도 및 압력에서, NVOR은 일반적으로 이산화탄소로부터 침전되어 기상 이산화탄소의 에어로졸 및 부유 입자 오염물질을 형성한다. 부유 NVOR 입자는 대부분 액체 액적의 형태일 것으로 생각된다.
- [0040] 이산화탄소를 사용하는 적용의 예로는 전자공학 적용(예: 포토레지스트 소거 및 침착); 약학 적용(예: 나노입자 형성); 및 초소형 전자기계 시스템(MEMS)의 가공이 있다. 전자공학 적용의 추가의 예로는 초임계 이산화탄소를 기본으로 하는 웨이퍼 세정 적용이 있다. 이들 공정에서, 이산화탄소는 웨이퍼-세정 도구내로 주입되기 전 또는 후에, 임계점(31℃, ~7377.4atm)을 초과하는 온도 및 압력으로 된다. 이 유체는 임계점을 초과하는 상태에 있지만, NVOR은 용액에 잔류하고 웨이퍼상에 침착하지 않는 경향이 있다. 그러나, 도구가 감압됨에 따라, 이 NVOR은 이산화탄소에 불용성으로 되고, 웨이퍼상에 입자로서 침착하여, 오염된 웨이퍼가 생성된다.
- [0041] 일부 적용은 웨이퍼를 세정하기 위하여 드라이아이스를 사용한다. 이들 적용에서, 액체 이산화탄소는 전형적으로 주위 압력으로 팽창하여 드라이아이스와 이산화탄소 증기의 혼합물을 생성한다. 액체 이산화탄소와 관련된 압력이 감소함에 따라, 온도도 또한 떨어진다. 이러한 감소된 압력 및 온도는 NVOR를 침전시켜, 에어로졸을 형성시킨다. 이 에어로졸의 상당한 부분은 입도 범위가 약 0.1 내지 약 0.6미크론이다.
- [0042] 액체 또는 초임계 이산화탄소를 사용하는 공정에서, 이산화탄소의 공정 조건은 전형적으로 변할 것이다. 이러한 조건 변화는 NVOR을 그 용해도를 초과시키고 이산화탄소로부터 침전시킬 수 있다.

- [0043] 이러한 침전된 NVOR 입자 또는 액적은 제품에 충돌하거나 또는 흡수되고 표면에 침착되어, 공정 및 품질(예컨대, 워크피스(workpiece) 또는 약제용 분말)의 성공적인 완성을 방해할 수 있다.
- [0044] 입자의 침착은 매우 높은 세정성 요건을 갖는 공정의 경우 특히 중요하다. 예를 들어, 세정 공정의 일부 지점에서, 세정 챔버는 일반적으로 세정되는 제품을 꺼내기 위하여 개방된다. 이로 인해 종종, 챔버 환경은 대기압으로 감압되지 않을 수 없게 된다. 여전히 세정 챔버내에 있는 임의의 이산화탄소는 압력 강하되어, 용해된 오염물질이 이산화탄소로부터 침전되어 이미 세정된 제품에 충돌하거나 침착될 것이다. 공정이 반도체 세정 적용이고 제품이 웨이퍼라면, 웨이퍼는 미세 표면에 충돌 침전된 입자에 의해 오염될 수 있다. 그 결과는 낮은 관련 수율(웨이퍼의 사용가능한 부분)을 갖는 오염된 웨이퍼이다.
- [0045] 흡입을 통해 투약되는 약물에 사용될 수 있는 것과 같은, 약학 산업을 위한 미세 분말의 제조에서, 분말은 종종 이산화탄소의 증발 후에 형성된다. 다시, NVOR은 얻어진 제품을 오염시킬 수 있다. 분말의 중량은 원래 용액내의 이산화탄소의 중량에 비하여 작기 때문에, 최종 제품내의 오염 정도는 상당할 수 있다.
- [0046] 에어로졸 액적 및 용해된 오염물질은 이산화탄소로부터 효과적으로 여과될 수 없다. 이산화탄소에 용해되지 않는 고체 입자는 덜 중요한데, 이들은 적용부에 도달하기 전에 이산화탄소로부터 여과될 수 있기 때문이다.
- [0047] 본 발명은 이러한 적용을 위한 이산화탄소로부터의 NVOR 제거를 인지하고 다룬다. 본 발명의 하나의 실시양태는 정제된 이산화탄소를 적용부에 전달하기 위한 방법이다. 이 방법은 시스템(2)의 개략도를 설명하는 도 1에 관하여 기술된다. 시스템(2)은 정제된 이산화탄소를 함유하는 탱크(4)를 포함한다. 바람직하게는, 탱크(4)는 약 100 내지 500psig(약 689.5-3,447.4kPa)의 이산화탄소 액체, 더 바람직하게는 약 200 내지 350psig(약 1,379-2,413.2kPa)의 이산화탄소 액체를 함유한다. 일반적으로, 액체 이산화탄소는 NVOR 약 10중량ppm 이하, 바람직하게는 약 5중량ppm 이하를 함유한다.
- [0048] 이산화탄소는 탱크(4)로부터 인출되어, 열교환기(6)에서 하부냉각된 다음, 스트림(8)으로서 펌프(10)로 보내진다. 스트림(8)내 이산화탄소가 열교환기(6)에 의해 하부냉각되는 정도는 공동현상을 방지하기 위한 펌프(10)의 요건에 의존한다. 이산화탄소의 추가의 NVOR 오염을 방지하기 위하여, 펌프(10)는 바람직하게는 엘라스토머로 만들어진 습윤된 부품이 없는 가로막 변형물이다. 펌프(10)를 나온 이산화탄소의 압력은, 예를 들어 약 800 내지 약 5,000psia(~5,516-34,473kPa)일 수 있다. 바람직하게는, 그 범위는 약 900 내지 약 3,000psia(~6,205-20,684kPa), 예컨대 1,000psig(~6895kPa)일 것이다.
- [0049] 그 다음, 펌프(10)로부터 나온 가압된 이산화탄소는 가열기(12)에서 기화되거나 가열된다. 가열기(12)는 전기 저항성 가열을 사용할 수 있다. 이산화탄소의 압력이 그의 임계 압력(~7253kPa)을 초과하면, 가열기(12)는 펌프(10)로부터 가압된 이산화탄소를 단지 가열하고 기화시키지는 않을 것이다. 초임계 압력에서, 가열기(12)는 생략될 수 있다.
- [0050] 이산화탄소는 스트림(14)(증기 또는 초임계 상태)으로서 가열기(12)를 나온 다음, 산화제 스트림(16)과 혼합되어 스트림(18)을 형성한다. 산화제 스트림(16)은 바람직하게는 산소 또는 산소 함유 기체(예: 공기 또는 산소 강화 공기)이다. 가장 바람직하게는, 산화제 스트림(16)은 산소이다. 과산화수소, 오존, 산화질소, 이산화염소 및(또는) 과망간산염(예: 과망간산칼륨)과 같은 다른 산화제도 또한 사용될 수 있다. 산화제 스트림(16)은 나중에 이산화탄소 스트림(14)내에서 큰 분자량의 오염물질의 파괴를 촉진하는데 사용되는, 수분과 같은 다른 반응물을 함유할 수 있다. 산화제 스트림(16)의 유량은 밸브(20) 또는 질량 유동 제어기를 사용하여 제어된다. 산화제 스트림(16)의 유량은 생성 스트림(18)내에 산화제가 원하는 정도의 산화를 촉진하기에 충분히 있도록 선택될 수 있다. 이산화탄소 스트림(14)이 이미 NVOR을 산화시키기에 충분한 산소를 함유하고 있다면, 산화제 스트림(16)은 생략될 수 있다.
- [0051] 그 다음, 스트림(18)은 유착기(22)로 보내진다. 유착기(22)는 금속 표면으로부터 떨어져서 생성될 수 있는 미세 고체 입자, 및 이산화탄소에 용해되어 있지만 이산화탄소가 열교환기(6) 및(또는) 가열기(12)를 통과할 때 용액으로부터 나오는 중질 오염물질을 포함한 에어로졸 오염물질을 감소시키는데 사용된다. 유착기(22)는 하나 이상의 고효율 유착 필터, 예를 들어 액적의 유착을 위한 다량의 표면적을 제공하고 고체 또는 침전 상인 오염물질의 부분을 약 0.05중량ppm 이하로 감소시킬 수 있는 미세섬유 매트(를 함유하는 카트리지(cartridge)형을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 구성 물질은 엘라스토머 물질에 대한 이산화탄소의 노출을 최소화하거나 감소시키는 것일 것이다. 이산화탄소가 임계 또는 초임계 상태이면, 유착기(22)는 생략될 수 있다.
- [0052] 그 다음, 이산화탄소는 스트림(24)으로서 유착기(22)로 보내진다. 스트림(24)은 이산화탄소를 열회수식 열교환기(26)로 보낸다. 열회수식 열교환기(26)는 스트림(24)내의 이산화탄소를 가열기(28)로 들어가기 전에 가온시

킨다. 열회수식 열교환기(26)는 가열기(28)와 함께, 촉매 반응기(32)의 작동 온도가 바람직한 정도의 오염물질의 산화를 확실히 하기에 충분하도록 보장한다.

[0053] 이산화탄소는 스트림(30)으로서 가열기(28)를 나와서 촉매 반응기(32)로 보내진다. 촉매 반응기(32)로 들어가는 이산화탄소는 기체, 액체, 임계유체, 초임계 유체 또는 근임계 유체일 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, "근임계" 유체란 그의 임계점( $T_c$ ) 미만이지만, 물질의 실제 온도 대 그의 임계점의 비가 약 0.75인 감소 온도( $T_r$ )보다 높은 온도에 있는 유체를 가리킨다. 그의 임계점에 근사함으로 인해, 근임계 유체는 임계점보다 훨씬 아래인 대부분의 액체에 비하여 큰 압축성을 나타내는 액체와 같은 상태이다. 일반적으로, 근임계 액체의 용매 특성은 압력에 매우 의존하지만, 일반적으로 가장 초임계성인 유체보다는 적은 정도로 의존한다.

[0054] 촉매 반응기(32)는 오염물질 분자를 더 작은 분자량의 산화 생성물로의 산화를 증진시키는 하나 이상의 촉매를 함유한다. 더 적은 분자량의 NVR은 더 큰 분자량의 것보다 이산화탄소로부터 침전되는 가능성이 덜하다고 생각된다. 본원에 사용되는 바와 같이, "산화"란 완전 산화, 부분 산화, 또는 달리 분자의 분자간 결합을 파괴하여 더 작은 분자량의 생성물을 생성함을 포함한다. 예를 들어, 탄화수소의 완전 산화는 이산화탄소 및(또는) 물과 같은 산화 생성물을 생성할 수 있지만, 탄화수소의 부분 산화는 하나 이상의 더 작은 탄화수소, 이산화탄소 및(또는) 물을 포함하는 산화 생성물을 생성할 수 있다. 할로탄소의 완전 산화는 이산화탄소 및(또는) 할로젠산 기체를 포함하는 산화 생성물을 생성할 수 있지만, 동일한 할로탄소의 부분 산화는 하나 이상의 더 작은 탄화수소 또는 할로탄소, 이산화탄소, 할로젠산 기체 및(또는) 물을 생성할 수 있다.

[0055] 촉매는 펠렛, 단일체 또는 다른 모양의 형태일 수 있다. 촉매는 유기 화합물에서 발견되는 화학 결합, 예를 들어 탄소-탄소, 질소-탄소, 탄소-할로젠 및 탄소-산소 결합의 산화를 촉진할 귀금속 및 비금속을 포함할 수 있다. 적합한 촉매의 예로는 백금, 알루미늄나트륨 백금, 팔라듐, 알루미늄나트륨 팔라듐, 이리듐, 철, 로듐, 루테튬, 니켈 등이 있다. 바람직하게는, 촉매는 백금 또는 팔라듐을 함유한다.

[0056] 촉매 반응기(32)의 작동 온도는 일반적으로 이산화탄소의 순도 요건, 유입 스트림의 순도, 사용된 촉매의 유형 및 다른 고려사항에 의존한다. 일반적으로, 작동 온도는 생성된 정제 이산화탄소가 적용부(68)에 사용될 때, 제품(70)에 대한 입자 침착 정도 또는 혼입 정도가 허용가능하도록 충분히 NVOR을 산화시키기에 충분하다. 이는 반드시 완전한 탄화수소 파괴를 필요로 하지 않으므로, 온도는 VOC를 완전 산화시키는데 필요한 것보다 낮을 수 있다. 일부 적용의 경우, 입자 침착 또는 혼입 정도는 용해된 오염물질의 일부만이 산화된다면 허용될 수 있다. 예를 들어, 일부 적용은 비교적 고분자량의 오염물질을 저분자량으로 산화시키는 것만을 필요로 할 수 있는데, 더 작은 분자 오염물질은 용액내에 더 오랫동안 잔류하고 제품에 침착되거나 혼입되지 않을 것이기 때문이다. 바람직하게는, 작동 온도는 촉매가 메탄을 산화하는데 필요한 것보다 낮다. 일반적으로, 촉매 반응기(32)는 약 200 내지 약 550°F(~93-288°C)의 온도 범위, 더 바람직하게는 약 350 내지 약 550°F(~177-288°C)의 범위에서 작동된다.

[0057] 하나의 실시양태에서, 이산화탄소는 이산화탄소내 NVOR을 산화시켜 주어진 적용에 허용되는 수준보다 크지 않은 NVOR 수준을 갖는 정제 이산화탄소를 생성하기에 충분한 온도보다 실질적으로 높지 않은 온도에서 촉매에 노출된다. 본원에 사용되는 바와 같이, NVOR을 산화하기에 충분한 온도보다 "실질적으로 높은" 온도는 동일한 촉매를 사용하여 이산화탄소내 본질적으로 모든 메탄이 또한 산화되는 온도이다. 이산화탄소내 NVOR의 "허용가능한" 수준은 이산화탄소를 적용부에 사용하게 하여 허용가능한 품질을 갖는 제품이 생성되게 하는 수준이다.

[0058] 촉매 반응기(32)내 이산화탄소의 공간 속도는 일반적으로 사용된 촉매 물질, 촉매의 형태, 작동 온도 및 기타 고려사항에 의존한다. 350°F(~177°C)에서 작동되는 알루미늄나트륨 백금 단일체 촉매의 경우, 공간 속도는 바람직하게는 약 500,000scfh/ft<sup>3</sup>(촉매 1m<sup>3</sup>당 1시간당 500,000 표준 m<sup>3</sup>) 미만, 더 바람직하게는 약 200,000scfh/ft<sup>3</sup>(촉매 1m<sup>3</sup>당 1시간당 200,000 표준 m<sup>3</sup>) 미만이다.

[0059] 정제 이산화탄소는 스트림(34)으로서 촉매 반응기(32)를 나온다. 분석기(36)는 온도 측정 장치(예: 열전쌍)로 스트림(34)의 온도를 측정한다. 분석기(36)가 소정의 값으로부터 변하는 온도를 측정하면, 분석기는 가열기(28)를 켜거나 끌 수 있다. 이러한 방식으로, 분석기(36)는 촉매 반응기(32)의 내부 온도가 원하는 정도의 산화를 촉진하기에 충분하도록 스트림(30)이 적당한 온도임을 확실히 한다.

[0060] 그 다음, 스트림(34)은 열회수식 열교환기(26)를 통해 보내지고, 여기에서 냉각된다. 열회수식 열교환기(26)에서, 스트림(24) 및 스트림(34)은 역류, 병류 파이프-인-파이프(pipe-in-pipe) 또는 교류 형태로 유동할 수 있고, 바람직하게는 역류 형태로 유동할 수 있다. 정제 이산화탄소는 스트림(38)으로서 열회수식 열교환기(2

6)를 나온다.

- [0061] 바람직한 실시양태에서, 펌프(10)는 열회수식 열교환기(26)를 나오는 스트림(38)의 압력을 측정하는 압력 분석기(40)에 의해 활성화된다. 압력 분석기(40)는 소정의 값 미만의 압력을 측정할 때 펌프(10)를 활성화한다.
- [0062] 임의의 추가 정제 없이, 이산화탄소 스트림(38)내 NVOR의 양은 표준 1ft<sup>3</sup>당 침전 입자 약 1,000개(표준 1m<sup>3</sup>당 입자 ~35,000개) 이하일 수 있고, 이때 입자는 표준 온도 및 압력(NTP)에서 측정하였을 때 0.1미크론보다 큰 직경을 갖는다. 더 고순도가 바람직한 경우, 스트림(38)을 추가의 정제 장치로 통과시켜, NVR을 포함하는 그밖의 오염물질을 제거할 수 있다. 추가의 정제 장치는 유착, 흡착, 흡수/증류, 증류, 화학흡착, 화학 반응(예컨대, 다른 촉매 반응기) 및(또는) 건진세정(dry scrubbing)과 같은 기법을 사용할 수 있다. 이들 기법은 바람직하게는 촉매 반응기내에서 효과적으로 제거되지 않는 분자를 제거하는 목적을 갖는다. 하나의 실시양태에서, 스트림(38)은 산화 반응동안 형성된 수분을 제거하기 위한 하나 이상의 수단으로 보내진다.
- [0063] 이산화탄소 스트림(38)의 온도는 열회수식 열교환기(26)의 크기 및(또는) 유동 형태를 변화시킴으로써 조작될 수 있다. 또 다르게는, 열회수식 열교환기(26)의 하류에 냉각기 또는 가열기가 설치될 수 있다. 이산화탄소 스트림(38)의 온도는 추가 정제 수단(이러한 수단이 사용되는 경우)의 분리 성능을 최적화하도록 조절될 수 있다.
- [0064] 하나의 예로, 스트림(38)은 흡착을 통해 연소 생성물 및(또는) 다른 NVR과 같은 오염물질을 제거하는 정제기 베드(42)로 보내진다. 정제기 베드(42)는 분자체, 실리카겔, 활성탄 또는 기타 적합한 흡착제와 같은 흡착 물질을 사용할 수 있다. 평균 베드는 공극율이 약 40%이다. 오염물질 입자의 입도 범위가 약 0.1 내지 약 0.6미크론이면, 오염물질 입자는 흡착제 입자와 충돌하지 않고 베드내를 이동할 수 있다. 약 0.1미크론보다 작은 증기상 오염물질 분자 및 액적은 더 많은 브라운 운동(Brownian motion)을 나타내고, 흡착제와 접촉하기 더 쉽다.
- [0065] 이산화탄소는 스트림(44)으로서 정제기 베드(42)를 나온다. 그 다음, 스트림(44)은 필터(46)로 보내져 고체 입자를 제거한다. 이를 위하여 필터는 증기상 이산화탄소로부터 직경이 약 0.003미크론보다 큰 입자, 및 임계 및 초임계 이산화탄소로부터 직경이 약 0.1미크론보다 큰 입자를 제거한다. 바람직하게는, 필터(46)는 전체가 금속인, 소결 금속, 전자공학급 필터이다.
- [0066] 이산화탄소는 스트림(48)으로서 필터(46)를 나와서 응축기(50)로 보내진다. 응축기(50)는 임의의 이산화탄소 기체를 응축하여, 냉동기(54)에 의해 냉각되는 냉각 스트림(52)을 사용하여 스트림(48)으로부터 열을 제거함으로써 액체를 생성한다. 산화제 스트림(16)과 함께 도입될 수 있는 경질 불순물(예컨대, 질소, 아르곤, 수소 및 헬륨)은 응축기(50)에서의 응축을 방해할 수 있다. 이들 경질 불순물은 밸브(58)에 의해 제어되는 배기 스트림(56)을 통해 제거될 수 있다.
- [0067] 다른 실시양태에서, 냉각 스트림은 당업계에 공지된 다른 수단, 예컨대 냉각수에 의해 제공될 수 있다. 예를 들어, 이산화탄소 작동 압력이 약 1,000psig(~6,895kPa)이면, 이산화탄소의 응축점이 약 81°F(~27.2°C)일 것이므로 일반적으로 냉각수는 매우 차갑다. 스트림(48)이 임계 또는 초임계 상태이면, 응축없이도 가열기에 의해 임의의 편리한 저장 온도로 냉각되거나 가열될 수 있다.
- [0068] 액체 이산화탄소는 스트림(60)으로서 응축기(50)를 나와서 탱크(62)로 통과한다. 탱크(62)는 필요에 따라 회수될 수 있는 정제 이산화탄소의 공급물을 수용한다. 탱크(62)는 연속식 또는 배치식으로 정제 이산화탄소를 공급하기에 충분한 크기일 수 있다.
- [0069] 응축기(50)는 또한 탱크(62)에 대하여 상승된 위치에 위치할 수 있다. 이러한 식으로, 낮은 인출 속도의 기간에서, 액체는 응축기(50) 및 탱크(62)내에 응축 표면이 덮일 때까지 축적될 것이다. 이는 응축 과정을 효과적으로 중지시킬 것이다. 액체가 탱크(62)로부터 회수되면, 응축 면적이 노출되고, 이산화탄소 증기는 다시 응축되어 회로내 압력이 떨어지고, 펌프(10)가 활성화되어 탱크(4)로부터 더 많은 이산화탄소가 인출되어 전달 시스템을 제어한다. 이러한 배열은 회수가 배치식으로 이루어지는 상황에 특히 매우 적합하다. 스트림(48)이 임계 또는 초임계 상태이면, "응축기"내의 유체는 액체라기 보다는 치밀한 상태의 유체이다.
- [0070] 밸브(64)는 적용부(68)로 보내지는 스트림(66)으로서 탱크(62)로부터 회수되는 정제 이산화탄소의 유동을 제어한다. 산화 반응 및 임의의 다른 분리 공정이 사용된 후, 스트림(66)은 바람직하게는 표준 1ft<sup>3</sup>당 입자 약 100,000개 이하(표준 1m<sup>3</sup>당 입자 ~3,500,000개)의 이산화탄소를 함유하고, 이때 입자는 NTP에서 측정하였을 때 직경이 0.1미크론보다 크다. 더 바람직하게는, 이산화탄소는 약 10,000개 이하의 입자(표준 1m<sup>3</sup>당 입자 ~350,000개)를 함유한다. 가장 바람직하게는, 이산화탄소는 약 1,000개 이하의 입자(표준 1m<sup>3</sup>당 입자 ~35,000



개)를 함유한다. 스트림(66)내 이산화탄소는 적용부에서 필요로 하는 상태, 예를 들어 기체, 임계 기체, 초임계 기체, 액체, 또는 고체 및 증기 상태(드라이아이스 세정 적용부에 사용된 것과 같은)일 수 있다. 임의로는, 이산화탄소는 적용부(68)에 전달되기 전에, 하나 이상의 성분, 예컨대 용매와 혼합될 수 있다.

[0071] 적용부(68)는 제품(70)을 제조하며, 정제 이산화탄소를 필요로 하는 임의의 공정일 수 있다. 예를 들어, 적용부(68)는 전자공학 적용(예: 포토레지스트 소거 및 침착); 약학 적용(예: 나노입자 형성); MEMS의 가공, 또는 드라이아이스 세정 적용일 수 있다. 적용부(68)는 웨이퍼-세정 도구일 수 있고, 제품(70)은 웨이퍼일 수 있다.

[0072] 적용부(68)에 사용되는 이산화탄소의 순도는 허용가능한 품질을 갖는 제품을 생성하도록 선택된다. 허용가능한 품질은 주어진 적용의 유형 및 목표에 따라 변할 것이다. 예를 들어, 허용가능한 품질은 최종 약물 물질이 임의값 미만의 오염물질 농도를 가져야 하는 약학 적용에서 필요할 수 있는 것과 같은 임의의 순도 수준일 수 있다. 제품(70)이 웨이퍼인 경우, 허용가능한 품질은 최대값과 같거나 그보다 작은 침착된 오염물질 입자의 수일 수 있다.

[0073] 제품(70)이 허용가능한 품질을 갖는지를 결정하기 위한 방법은 주어진 적용에 따라 변할 것이다. 적용부에 보내지는 이산화탄소내 NVOR의 허용가능한 수준을 결정하기 위하여 제품을 모니터링할 수 있다. 반도체 적용에 있어서, 예를 들어 제품의 품질은 당업계에서 공지된 광산란 방법에 의해 결정될 수 있다. 일부 광산란 방법은 고체 표면에 약 0.1미크론보다 큰 유효 직경을 갖는 입자를 측정할 수 있다. 적합한 방법은 디아즈(Diaz, R. E.) 등의 문헌["On-Wafer Measurement of Particles in Contamination-Free Manufacturing for Semiconductors and other Precision Products", *Contamination-Free Manufacturing for Semiconductors and other Precision Products*, edited by R. P. Donovan(Marcell Dekker), p.79(2001)]에 기술되어 있다. 약학 적용에서, 제품(예컨대, 분말)을 평가하여 제품에 포획된 임의의 NVOR이 허용가능한 수준인지 또는 그 미만인지를 결정할 수 있다. 다른 경우에서, 주어진 적용에 있어서 NVOR의 허용가능한 수준은 주어진 적용의 기준의 데이터, 차트 또는 산업 규격을 기본으로 결정될 수 있다.

[0074] 임의로, 적용부(68)에 들어가거나 나오는 이산화탄소의 순도를 모니터링할 수 있다. 이러한 모니터링은 적용부(68)에 사용될(또는 사용된) 이산화탄소가 허용가능한 품질을 갖는 워크피스 또는 제품을 생성할지를 결정하는데 유용할 수 있다. 예를 들어 도 1에서, 전달된 이산화탄소의 순도는 분석기(80)에서 측정된다. 이러한 형태에서, 정제 이산화탄소의 일부 이상이 회수되어 입자 필터(82)를 통과하고, 가열기(84)에서 가온된 다음, 감압 장치(86)를 통해 압력 강하되어 그 압력에서 이산화탄소의 기화점보다 높고, 더 바람직하게는 주위 온도에 가까운 더 낮은 압력의 기체 스트림이 생성된다. 분석기(80)의 판독값을 기본으로, 산화제 스트림(16)의 유량 및(또는) 촉매 반응기(32)의 작동 온도를 변경하여 순도 사양이 확실히 충족되도록 할 수 있다. 바람직하게는, 사양은 표준 온도 및 압력에서, 1ft<sup>3</sup>당 입자 약 100,000개(1m<sup>3</sup>당 입자 ~3,500,000개) 이하일 것이고, 이때 입자의 직경은 0.1미크론보다 크다. 더 바람직하게는, 사양은 1ft<sup>3</sup>당 입자 약 10,000개(1m<sup>3</sup>당 입자 ~350,000개) 이하일 것이다. 가장 바람직하게는, 사양은 1ft<sup>3</sup>당 입자 약 1,000개(1m<sup>3</sup>당 입자 ~35,000개) 이하일 것이다.

[0075] 분석기(80)는 다양한 유형의 분석기일 수 있다. 바람직하게는, 분석기(80)는 광산란 기법 또는 단일입자 계수기를 기본으로 하는 입자 분석기, 예를 들어 2003년 1월 22일자로 출원된(대리인 서류 번호 제3011.1006-001호(D-21187)), 발명의 명칭이 "이산화탄소내 불순물을 분석하기 위한 방법(Method for Analyzing Impurities in Carbon Dioxide)"인 미국 특허출원 제10/350,307호에 기술된 것이다. 이 출원의 교시내용은 본원에 참조로 인용된다. 이산화탄소가 허용가능한 결과를 가져올 것인가를 결정하기 위하여, 오염물질의 일부 이상을 침전된 형태이도록 이산화탄소의 상태를 변경한다. 그 다음, 오염물질을 입자 검출기(예: 광산란 입자 계수기 또는 단일입자 계수기)를 통과시킨다. 일반적으로, 광산란 입자 계수기는 입자와 광선의 상호반응을 통해 입자를 검출한다. 단일입자 계수기는 단일 입자의 상호반응을 검출하기에 충분히 민감하다.

[0076] 스트림 순도가 허용가능한 품질의 제품을 생성하는 것으로 결정되면, 정제 이산화탄소 스트림이 적용부(68)를 위한 허용가능한 수준의 NVOR을 확실히 갖도록 촉매 반응기(32)의 온도를 조절할 수 있다.

[0077] 제품(70)이 충분히 가공되었을 때, 이산화탄소 및 임의의 연행되고(연행되거나) 용해된 오염물질은 배기 스트림(72)을 통해 적용부(68)를 나온다. 경우에 따라, 배기 스트림(72)은 상 분리기(74)로 보내져 스트림(72)에 함유된 임의의 증기, 액체 및 고체를 분리할 수 있다. 액체 및(또는) 고체는 폐기 또는 교정을 위해 모아질 수 있는 스트림(76)으로서 상 분리기(74)를 나온다. 증기는 스트림(78)으로서 분리기(74)를 나오고, 배기되거나 또는 추가 사용을 위해 재순환될 수 있다.

- [0078] 바람직하게는, 구성 시스템(2)에 사용되는 물질은 이산화탄소내로 오염물질을 거를 수 있는 엘라스토머성 물질에 대한 이산화탄소의 노출을 최소화하도록 선택된다. UHP 구성 기법(예컨대, 전해연마 표면, 오비탈 용접의 사용)도 또한 바람직하고, 특히 촉매 반응기(32)의 하류에서 바람직하다.
- [0079] 도 2는 시스템(100)을 도시한다. 시스템(100)에는 펌프가 사용되지 않는다. 시스템(100)내 이산화탄소의 압력은 탱크(4)내 압력과 거의 같다. 탱크(4)내 이산화탄소 액체 또는 증기는 이산화탄소의 증기압 근처에서 회수된다. 예를 들어, 탱크(4)가 실온이면( $\sim 21.1^{\circ}\text{C}$ )이면, 이산화탄소 증기는 약 포화 압력( $\sim 5,861\text{kPa}$ )일 것이다. 탱크(4)내의 필요 입력을 유지하기 위하여, 열원(102)은 탱크(4)내 이산화탄소에 소량의 열을 부가할 수 있다.
- [0080] 사용율에 따라, 단일 실린더 또는 다중 बैं크(bank)의 실린더를 사용할 수 있다. 시스템(100)에서, 시스템(2)(도 1)에 도시된 유착기(22) 및 열회수식 열교환기(26)는 생략된다. 가열기(28)는 탱크(4)를 나오는 이산화탄소의 온도를 촉매 반응기(32)의 내부에 필요한 온도로 상승시킨다. 또한, 정제 베드(42)(도 1)가 생략되었고, 응축기(50)(도 1)가 열교환기(104)로 대체되었다. 밸브(58)를 개방함으로써, 라인(56)은 열교환기(104)로부터 경질 불순물을 배기할 수 있다.
- [0081] 시스템(100)은 적은 유량의 정제 이산화탄소를 필요로 하는 적용 또는 일련의 실린더로부터 전달된 이산화탄소를 사용하는 적용에 특히 적합하다.
- [0082] 도 3은 이산화탄소의 일부 이상이 적용부(68)에 사용된 후 재순환되는 시스템(200)을 설명한다. 스트림(78)내의 이산화탄소의 일부 이상이 재순환된다. 경우에 따라, 재순환된 부분은 촉매 반응기(32)내 촉매에 유해할 수 있는 오염물질(예: 할로젠화 화합물)을 제거할 수 있는 임의의 정제 수단(202)을 통해 보내질 수 있다. 임의의 정제 수단(202)은 흡착, 화학흡착, 화학 반응, 상 분리, 흡수, 증류, 여과 및 당업계에 공지된 그밖의 분리 기법을 포함할 수 있다. 그 다음, 스트림(204)내 재순환된 이산화탄소는 스트림(14) 및 산화제 스트림(16)과 혼합된 다음, 본질적으로 전술한 바와 같이 촉매 반응기(32)로 보내진다.
- [0083] 도 4는 촉매 반응기(32)가 탱크(4)의 공급 압력과 동일하거나 그보다 낮은 압력에서 수행되는 시스템(300)을 설명한다. 유동 제어 장치(302)는 탱크(4)로부터의 이산화탄소의 유량을 제어한다. 유동 제어 장치(302)는, 예를 들어 유동 오리피스 또는 유동 제어 밸브일 수 있다. 스트림(60)내 하부냉각된 액체 이산화탄소를 펌프(304)에 의해 탱크(62)로 펌핑한다. 차압 분석기(306)는 탱크(62)내 정력학 높이압을 기본으로 펌프(304)를 활성화할 수 있다. 또 다르게는, 펌프(304)는 탱크(62)의 중량을 기본으로 활성화될 수 있었다.
- [0084] <실시예>
- [0085] 실시예 1
- [0086] 도 1에 설명된 시스템(2)와 유사한 시스템에서 이산화탄소를 정제하였다. 이산화탄소는 SFE급 이산화탄소를 함유하는 이산화탄소 실린더의 증기 공간으로부터 인출하였다. 실린더는 주위 온도의 포화 액체 및 약  $820\text{psia}$ ( $\sim 5654\text{kPa}$ )의 압력을 함유하였다. 그 다음, 증기를 실린더 압력에서 작동되는 유착 필터로 통과시켰다. 이 스트림을 감압시키고 고체 입자의 제거를 위하여  $0.003\text{미크론}$  전자공학급 입자 필터로 통과시켰다. 감압 장치의 상류에 열을 가하여 입자 분석기의 하류로 들어가는 이산화탄소가 확실히 대략 주위 온도가 되게 하였다. 도 5는 스트림이 감압된 압력의 함수로서 입자 계수를 나타낸다. 최고 압력에서, 압력 감소는 작은 편이고, 입자 수도 그러하다. 이는 고효율 유착기의 사용과 일치한다. 그러나, 압력이 더 감소하면,  $1\text{미크론}$  미만의 액적들이 다수 형성된다. 이는 이산화탄소내 중질 오염물질의 용해도는 압력이 감소함에 따라 실제로 줄어듦을 나타낸다. 감압으로부터 멀어지는 고체 입자는 측정된 수준에 비하여 무시할만 것으로 보이는데, 이는 입자의 대다수가 이산화탄소내 오염물질의 용해도 손실로 인해 생긴다는 점을 지지한다.
- [0087] 실시예 2
- [0088] 대형 탱크로부터  $300\text{psig}$ ( $\sim 2068\text{kPa}$ )의 EIG 이산화탄소 액체를 인출하여, 기화하고, 가열 촉매 반응기로 통과시켰다. 촉매 반응기는 슈트-케미 프로토테흐 인코포레이티드(Sud-Chemie Prototech, Inc.)(미국 매사추세츠주 니드햄 소재)의 3가지 프로\*보크(PRO\*VOC) 10 촉매를 포함하였다. 프로\*보크 10 촉매는 세라믹 발포체상의 백금-기체 금속이다. 반응기는 주위 온도( $\sim 21.1^{\circ}\text{C}$ ) 내지  $315.6^{\circ}\text{C}$ 의 다양한 온도에서 작동되었다. 모든 시험에서 공간 속도는  $44,000\text{scft/ft}^3$ (촉매 체적  $\text{m}^3$ 당 1시간당  $44,000$  표준  $\text{m}^3$ )이었다. 산소를 반응기의 하류에서 이산화탄소에 첨가하여 혼합물내에  $600\text{체적ppm}$ 의 산소를 얻었다.
- [0089] 도 6은 입도 분포를 반응기 온도의 함수로서 나타내는데, 이때, 입자는 주위 온도 및 반응기와 대략 같은 압력에서 반응기의 하류에서 측정하였다. 반응기가 본질적으로 실온일 때 측정된 입자의 수가 매우 높다. 그러나,



측정된 입자의 수는 촉매를 300°F(~148.9℃) 이상의 온도에서 작동하였을 때 급격히 감소하였다. 350°F(~176.6℃)보다 높은 온도에서 작동하면 매우 작은 NVOR 수준이 얻어졌다.

[0090] 반응기의 하류에 고체 입자 필터가 사용되지 않았음에 주의한다. 따라서, 측정된 입자 수준은 촉매에서 떨어질 수 있는 것과 같은 고체 입자를 포함한다.

[0091] 동일한 데이터가 도 7에 반응기 온도의 함수로서의 총 에어로졸 농도로서 나타나 있다. 에어로졸 농도를 계산하기 위하여, 몇가지 가정하였다. 첫째, 전형적인 입자는 각각의 주어진 범위에서 가장 작은 것으로 가정한다. 예를 들어, 0.2 내지 0.3미크론 입도 범위에서 입도는 0.2미크론인 것으로 가정한다. 둘째, 오염물질 입자의 비중은 0.8인 것으로 가정하였다.

[0092] 도 7은 반응 온도와 NVOR 제거 사이에 강한 상관관계가 있으며, 온도에 따라 에어로졸 농도가 급격히 감소함을 나타낸다. 이 데이터는 촉매로부터 생성된 고체 입자의 기여 및(또는) 분포 배관으로 인하여 측정된 에어로졸 농도가 낮을 때 NVOR의 제거에 대한 온도의 영향을 가릴 수 있다.

[0093] 실시예 3

[0094] EIG 이산화탄소를 실시예 2에 기술된 것과 같은 3가지의 프로\*보크 10 촉매(세라믹 발포체상의 Pt-기체 금속)를 함유하는 촉매 반응기로 통과시켰는데, 반응기 이전에 유착은 없었다. 반응기의 온도는 600°F(315.5℃)이었고, 스트림에 과량의 산소(~600체중ppm)를 첨가하였다. 이러한 조건하에, 반응기 압력 및 주위 온도에서의 입자 계수한 결과, 입자는 본질적으로 완전히 없어졌다.

[0095] 도 8은 두가지 공간 속도에서, 주위 온도 및 압력 근처에서 작동되는 저압 입자 분석기에서의 스트림의 동시 분석을 나타낸다. 촉매 시스템에 공급되는 증기내의 입자 계수는 표준 온도 및 압력에서 측정하였을 때  $10^7/\text{ft}^3$  (1 m<sup>3</sup>당 입자 약 353백만개)를 초과한다. NTP에서 140,000 및 70,000scfh/ft<sup>3</sup> (각각 촉매 체적 1m<sup>3</sup>당 1시간당 140,000 및 70,000 표준 m<sup>3</sup>)에서 측정하였을 때, 반응기의 하류에서 입자 계수는 각각 1ft<sup>3</sup>당 입자 약 600 및 100개(각각 1m<sup>3</sup>당 입자 21,000 및 3,500개)로 감소하였다.

[0096] 실시예 4

[0097] EIG 이산화탄소를 실시예 2에 기술된 것과 같은 3가지의 프로\*보크 10 촉매(세라믹 발포체상의 Pt-기체 금속)를 함유하는 촉매 반응기로 통과시켰다. 대형 탱크 공급원으로부터 공급되는 이산화탄소에 추가의 산소를 첨가하지 않았다. 반응기는 약 700°F(~371℃) 및 약 140,000scfh/ft<sup>3</sup> (촉매 1m<sup>3</sup>당 1시간당 ~140,000 표준 m<sup>3</sup>)의 공간 속도에서 작동하였다. 팔라듐 촉매 코팅된 금속 단일체를 반응기에 사용하였다. 입자 분석은 주위 온도 및 압력에서 행하였다. 다시, 시스템으로 공급되는 이산화탄소는 NTP에서 1ft<sup>3</sup>당  $10^7$ 개의 입자를 초과하는 것으로 알려져 있다(1m<sup>3</sup>당 입자 약 353백만개).

[0098] 도 9는 NTP에서 측정하였을 때, 반응기를 나오는 입도 분포를 나타낸다. 반응기를 나오는 이산화탄소는 1ft<sup>3</sup>당 입자 50개 미만이었다(1m<sup>3</sup>당 입자 약 1,765개). 입자 계수의 감소(대략 NTP에서 측정된, 시스템으로 들어가는 입자 대 시스템을 나오는 입자의 비)는 약  $10^6$ 배이다. 덜 오염된 스트림내 입자의 입도 분포는 더 작은 크기의 입자쪽으로 향하기 때문에 중량에 대한 오염물질의 상대적 감소는 더욱 더 크다. 이러한 경우에, 추가의 반응물을 이산화탄소 또는 반응기의 유착 상류와 혼합할 필요없이 우수한 성능이 얻어졌다. 이는 우수한 정제를 달성하기 위하여 반응물을 이산화탄소와 혼합할 필요가 없을 수 있음을 나타내었다. 추가 반응물에 대한 필요는 중질 오염의 수준 및 유입 이산화탄소내에 존재하는 산소 및 수분의 양에 의존한다.

[0099] 균등물

[0100] 본 발명을 그의 바람직한 실시양태를 참조하여 구체적으로 나타내고 기술하였지만, 당업자라면 첨부된 청구의 범위에 의해 포함되는 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 형태 및 상세에 있어서 다양한 변화가 이루어질 수 있음을 알 것이다.

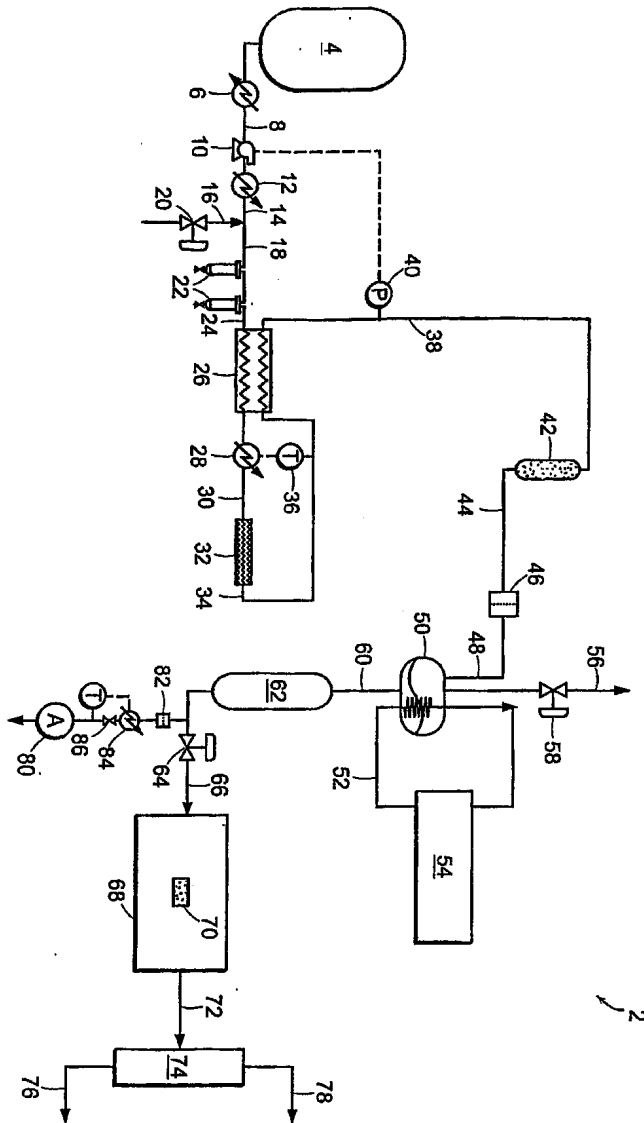
## 부호의 설명

[0101] 2: 시스템, 4: 탱크, 6: 열교환기, 8: 스트림, 10:펌프, 12: 가열기, 14: 이산화탄소 스트림, 16: 산화제 스트림, 18: 스트림, 20: 밸브 22: 유착기, 24: 스트림, 26: 열회수식 열교환기, 28:가열기, 30: 스트림, 32: 촉매

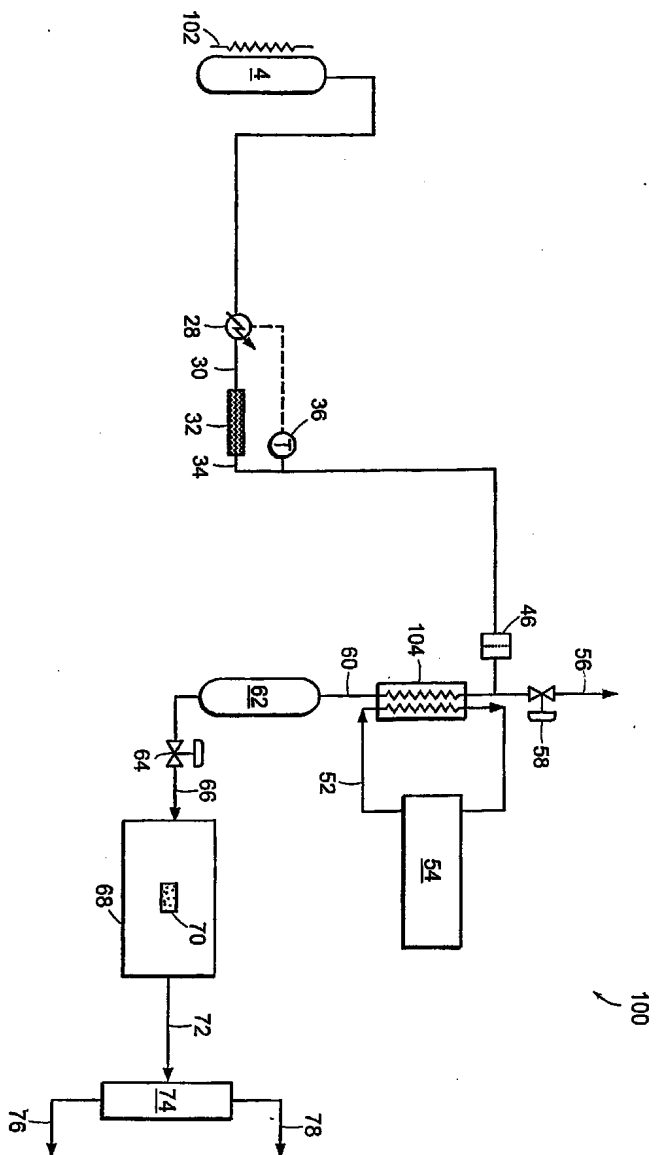
반응기, 34: 스트림, 36: 분석기, 38: 이산화탄소 스트림, 40: 압력 분석기, 42: 정제기 베드, 44: 스트림, 46: 필터, 48: 스트림, 50: 응축기, 52: 냉각 스트림, 54: 냉동기, 56: 배기 스트림, 58: 밸브, 60: 스트림, 62: 탱크, 64: 밸브, 66: 스트림, 68: 적용부, 70: 제품, 72: 배기 스트림, 74: 분리기, 76: 스트림, 78: 스트림, 80: 분석기, 82: 입자필터, 84: 가열기, 86: 감압 장치

도면

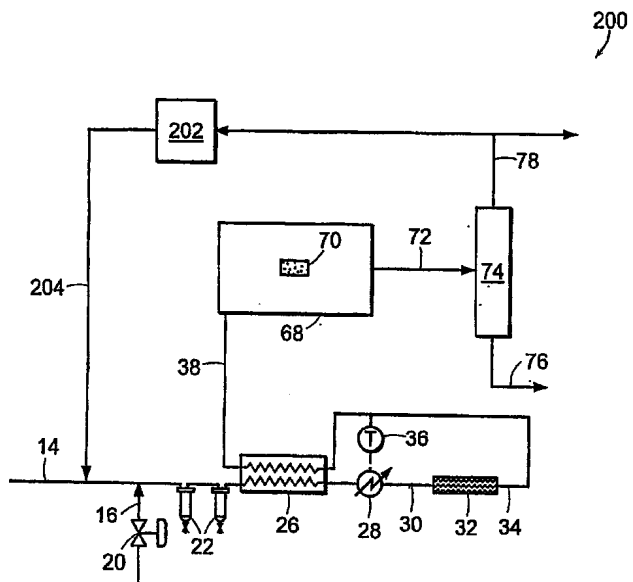
도면1



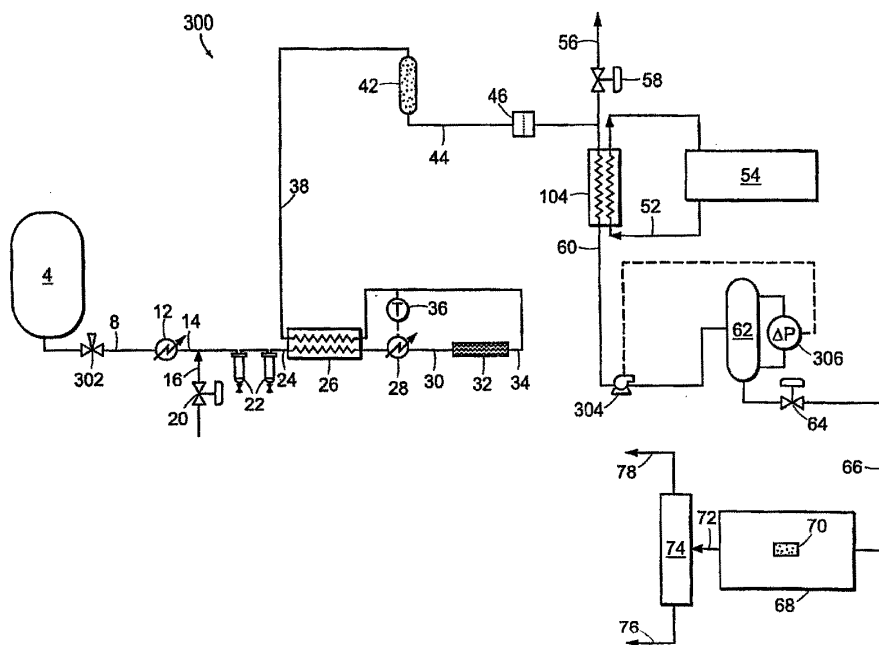
도면2



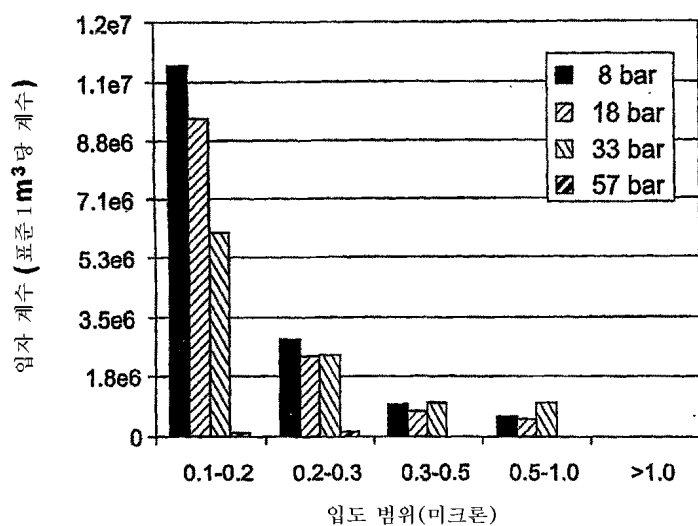
도면3



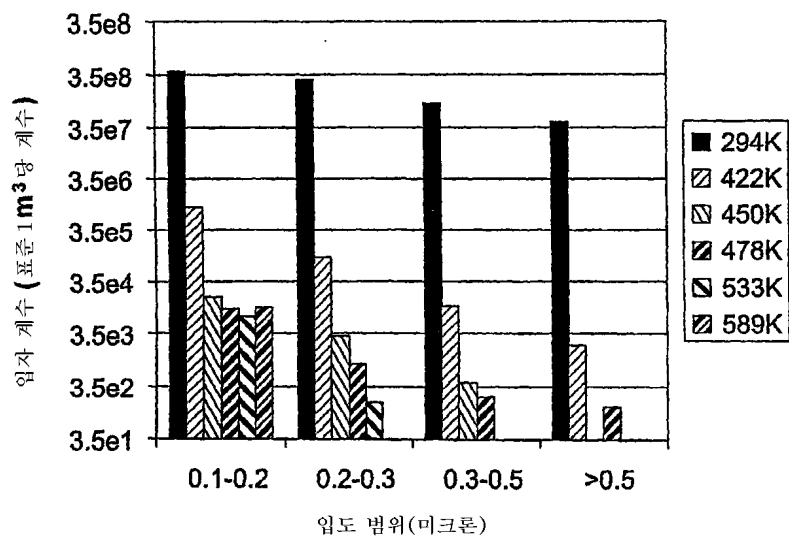
도면4



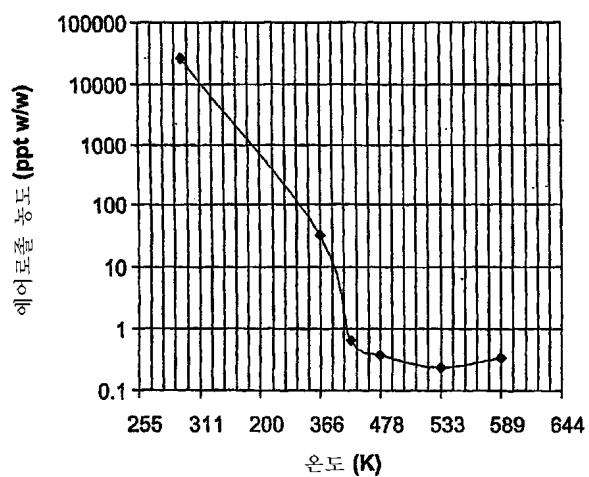
도면5



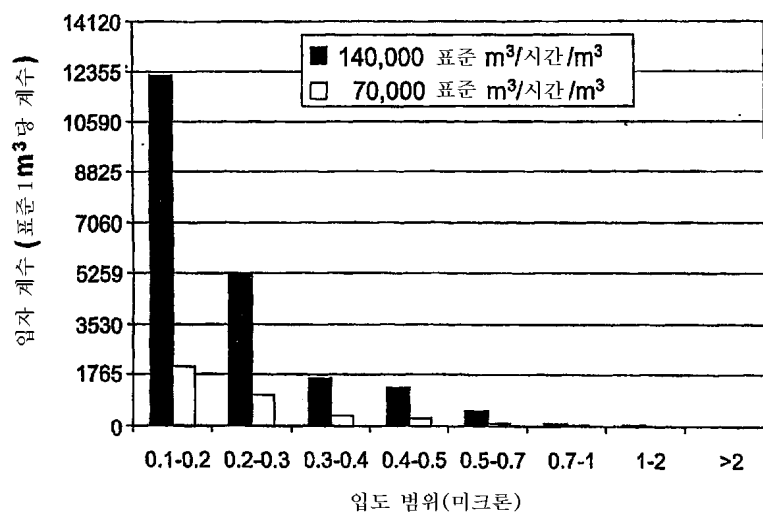
도면6



도면7



도면8



도면9

