(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0114193
(43) 공개일자 2017년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/78 (2006.01) *B01D 47/00* (2006.01)
B01D 53/68 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/78 (2013.01)
B01D 47/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0041751
(22) 출원일자 2016년04월05일
심사청구일자 2016년04월05일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
서용원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김은애
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
고결
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 28 항

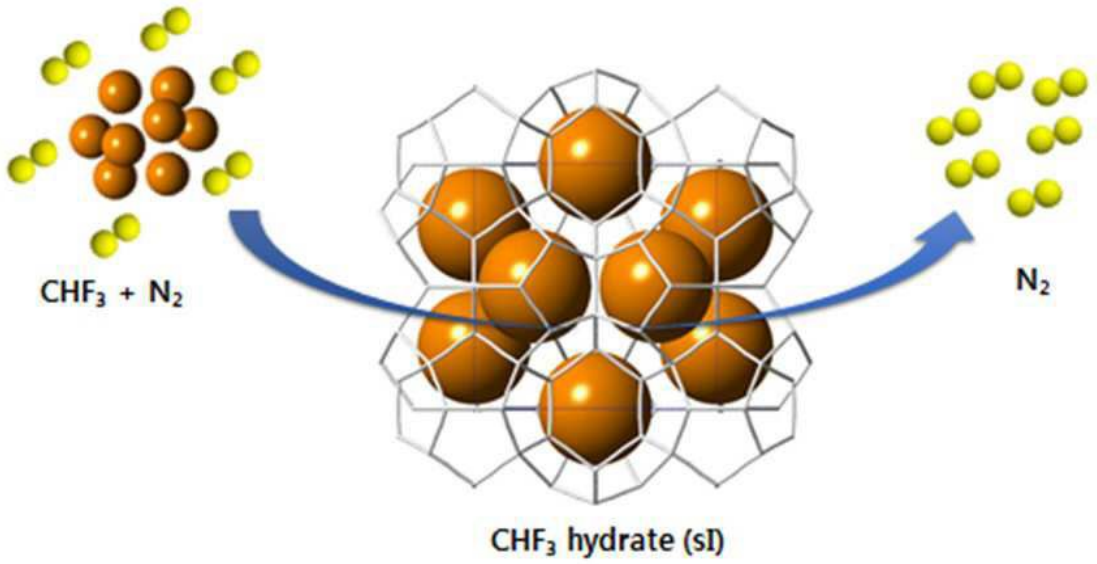
(54) 발명의 명칭 **가스 하이드레이트 형성을 이용한 불소 가스의 회수 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 구현예에서는, 불소 가스와 이종 가스가 혼합된 가스를 물과 반응시켜, 불소 가스가 선택적으로 포집된 가스 하이드레이트를 형성함으로써, 불소 가스를 회수하는 방법을 제공한다.

아울러, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 반도체 공정, 냉각 공정 등의 산업 공정에서 발생하는 불소 함유 가스를 가스 하이드레이트로 전환하여, 불소 가스를 선택적으로 회수하는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 53/68 (2013.01)
B01D 2257/2027 (2013.01)
Y02C 20/30 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 반응시켜, 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 원료 가스 내 불소 가스는, CHF_3 가스, C_2F_6 가스, 또는 이들의 혼합 가스를 포함하고,

상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;에서, 상기 원료 가스 중 일부가 상기 가스 하이드레이트 내 포집되고,

상기 가스 하이드레이트 내 포집된 전체 가스는, 불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 상기 원료 가스보다 높은 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;는,

(a) 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 혼합하는 단계;

(b) 상기 물의 수소결합에 의해, 하이드레이트 결정 구조가 형성되는 단계; 및

(c) 상기 하이드레이트 결정 구조 내 상기 원료 가스 중 일부가 포집되는 단계;를 포함하며,

상기 (a), 상기 (b), 및 상기 (c)가 동시에 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이종 가스는,

질소 가스(N_2 gas)를 포함하는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;는,

274K 내지 287K의 온도 범위에서 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;는,

1.2MPa 내지 11.5MPa의 압력 범위에서 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 원료 가스는,

불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 10/90 내지 20/80인 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가스 하이드레이트 내 포집된 전체 가스는,

불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 60/40 이상인 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계; 이후에,

상기 가스 하이레이트를 승온시켜, 상기 가스 하이레이트에 포집된 가스와 물을 분리하는 단계; 및

상기 분리된 가스 내 불소 가스를 회수하는 단계;를 포함하는,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 가스 하이레이트를 승온시켜, 상기 가스 하이레이트에 포집된 가스와 물을 분리하는 단계; 이후에,

상기 분리된 가스를 상기 원료 가스로 재사용하는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 분리된 가스를 상기 원료 가스로 재사용하여 형성되는 가스 하이트레이트는,

불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 80/20 이상인 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 분리된 가스 내 불소 가스를 회수하는 단계;는,

상기 분리된 가스를 4.4MPa 이상 또는 2.8MPa 이상의 압력으로 가압하여, 상기 분리된 가스 내 불소 가스를 선택적으로 액화시키는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 분리된 가스 내 불소 가스를 회수하는 단계; 이후에,

상기 회수된 불소 가스를 반도체 제조 공정 또는 냉각 공정에 사용하는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 반응시켜, 가스 하이드레이트를 형성하는 단계; 이전에,

상기 원료 가스를 농축하는 단계;를 더 포함하는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 원료 가스를 농축하는 단계;는,

분리막 (membrane) 또는 흡착(adsorption)을 이용하여 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 원료 가스는,

반도체 공정 또는 냉각 공정에서 발생된 폐가스인 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 16

산업 공정에서 발생하는 불소 및 불순물을 포함하는 가스를 회수하는 단계;

상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및

상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;를 포함하고,

상기 불소 가스는, CHF_3 가스, C_2F_6 가스, 또는 이들의 혼합 가스를 포함하는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;는,

적어도 2회 반복되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;는,

상기 가스를 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제1 하이드레이트 형성 단계;

상기 제1 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제1 분리 단계;

상기 제1 분리 단계에서 분리된 가스를, 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제2 하이드레이트 형성 단계; 및

상기 제2 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제2 분리 단계;를 포함하는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제1 하이드레이트 형성 단계는,

274K 내지 287K의 온도 범위에서 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 제1 하이드레이트 형성 단계는,

1.2MPa 내지 11.5MPa의 압력 범위에서 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 제1 하이드레이트 형성 단계에서 전환된 슬러리 내 불소의 함량은, 전환 전 가스 내 불소의 함량 대비 2배 이상인 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 제2 하이드레이트 형성 단계는,

274K 내지 284K의 온도 범위에서 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 제2 하이드레이트 형성 단계는,

0.5MPa 내지 5.5MPa의 압력 범위에서 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 24

제18항에 있어서,

상기 제2 하이드레이트 형성 단계에서 전환된 슬러리 내 불소의 함량은, 전환 전 가스 내 불소의 함량 대비 1.3배 이상인 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 25

제18항에 있어서,

상기 제1 분리 단계 및 상기 제2 분리 단계는 각각, 서로 독립적으로,

상온 및 상압에서 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 26

제18항에 있어서,

상기 가스를 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제1 하이드레이트 형성 단계; 이전에,

상기 가스를 농축하는 단계;를 더 포함하는것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 27

제18항에 있어서,

상기 가스를 농축하는 단계;는,

분리막 (membrane) 또는 흡착(adsorption)을 이용하여 수행되는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

청구항 28

제18항에 있어서,

상기 제2 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제2 분리 단계; 이후에,

상기 제2 분리 단계에서 분리된 가스를 액화시켜, 선택적으로 불소를 회수하는 단계;를 더 포함하는 것인,

불소 가스의 회수 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 불소 가스의 회수 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 불소 가스(fluorinated gas)는 인공적으로 합성된(man-made) 가스의 일종으로, 에너지 효율 및 안정성이 우수하여, 반도체(semiconductor) 산업 및 냉각(refrigeration) 산업에 널리 사용되고 있다.

[0004] 한편, 불소 가스는 지구 온난화 지수(global warming potential, GWP)가 높으면서도, 대기 중 라이프타임(life-time)이 길어, 기후, 생태계 등에 변화를 유발할 수 있는 물질로 분류된다.

[0005] 이에, 우리 나라를 비롯한 전세계에서는, 산업 공정에서 발생하는 불소 가스의 관리, 회수, 처리 등을 의무화하고 있다. 특히, 불소 가스를 회수하는 방법으로는, 분리막 (membrane), 흡착(adsorption), 액화(liquefaction) 등이 있다.

[0006] 그러나, 현재까지 알려진 회수 방법들은 에너지 효율과 불소 가스 회수율 면에서 그 한계가 있다. 따라서, 높은 공정 효율을 가지는 다양한 불소 가스 분리 기술 연구의 필요성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 앞서 지적된 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 구현예에서는, 불소 가스와 이종 가스가 혼합된 가스를 물과 반응시켜, 불소 가스가 선택적으로 포집된 가스 하이드레이트를 형성함으로써, 불소 가스를 회수하는 방법을 제공한다.

[0009] 아울러, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 반도체 공정, 냉각 공정 등의 산업 공정에서 발생하는 불소 함유 가스를 가스 하이드레이트로 전환하여, 불소 가스를 선택적으로 회수하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 반응시켜, 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;를 포함하는 불소 가스의 회수 방법을 제공한다.

[0012] 여기서, 상기 원료 가스 내 불소 가스는, CHF_3 가스, C_2F_6 가스, 또는 이들의 혼합 가스를 포함하는 것이다.

[0013] 한편, 상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;에서는, 상기 원료 가스 중 일부가 상기 가스 하이드레이트 내 포집된다.

[0014] 이때, 상기 가스 하이드레이트 내 포집된 전체 가스는, 불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 상기 원료 가스보다 높은 것이다.

[0015] 구체적으로, 상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;는, (a) 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 혼합하는 단계; (b) 상기 물의 수소결합에 의해, 하이드레이트 결정 구조가 형성되는 단계; 및 (c) 상기 하이드레이트 결정 구조 내 상기 원료 가스 중 일부가 포집되는 단계;를 포함하며, 상기 (a), 상기 (b), 및 상기 (c)가 동시에 수행되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 이종 가스는, 질소 가스(N_2 gas)를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 원료 가스는, 불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 10/90 내지 20/80인 것일 수 있다.

[0018] 이때, 상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;는, 274K 내지 289K의 온도 범위, 및 0.6MPa 내지 11.5MPa 의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0019] 상기 가스 하이드레이트 내 포집된 가스는, 불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 50/50 이상일 수 있다.

[0020] 상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계; 이후에, 상기 가스 하이레이트를 승온시켜, 상기 가스 하이레이트에 포집된 가스와 물을 분리하는 단계; 및 상기 분리된 가스 내 불소 가스를 회수하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 가스 하이레이트를 승온시켜, 상기 가스 하이레이트에 포집된 가스와 물을 분리하는 단계; 이후에, 상기 분리된 가스를 상기 원료 가스로 재사용할 수 있다.

[0022] 상기 분리된 가스를 상기 원료 가스로 재사용하여 형성되는 가스 하이트레이트는, 불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 80/20 이상일 수 있다.

[0023] 한편, 상기 분리된 가스 내 불소 가스를 회수하는 단계;는, 상기 분리된 가스를 가압하여, 상기 분리된 가스 내 불소 가스를 선택적으로 액화시키는 것일 수 있다. 이때, CHF_3의 경우 4.4MPa 이상의 압력을 가하고, C_2F_6의 경우 2.8MPa 이상의 압력을 가하여 선택적으로 액화시킬 수 있다.

[0024] 상기 분리된 가스 내 불소 가스를 회수하는 단계; 이후에, 상기 회수된 불소 가스를 반도체 제조 공정 또는 냉각 공정에 사용할 수 있다.

[0025] 다른 한편, 상기 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 반응시켜, 가스 하이드레이트를 형성하는 단계; 이전에, 상기 원료 가스를 농축하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0026] 상기 원료 가스를 농축하는 단계;는, 분리막(membrane) 또는 흡착(adsorption)을 이용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 원료 가스는, 반도체 제조 공정 또는 냉각 공정에서 발생된 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 산업 공정에서 발생하는 불소 및 불순물을 포함하는 가스를 회수하는 단계; 상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;를 포함하는 불소 가스의 회수 방법을 제공한다.

[0030] 여기서, 상기 불소 가스는, CHF_3 가스, C_2F_6 가스, 또는, 이들의 혼합 가스를 포함하는 것이다.

[0031] 구체적으로, 상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택

적으로 회수하는 단계;는, 적어도 2회 반복될 수 있다.

[0032] 보다 구체적으로, 상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;는, 상기 가스를 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제1 하이드레이트 형성 단계; 상기 제1 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제1 분리 단계; 상기 제1 분리 단계에서 분리된 가스를, 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제2 하이드레이트 형성 단계; 및 상기 제2 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제2 분리 단계;를 포함할 수 있다.

[0033] 이 경우, 상기 제1 하이드레이트 형성 단계는, 274K 내지 289K의 온도 범위, 및 0.6MPa 내지 11.5MPa 의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0034] 보다 구체적으로, CHF_3를 10 내지 20 부피% 포함하고, 잔부로 불순물을 포함하는 가스를 원료로 사용할 경우(이하, "CHF_3 혼합 가스"라 함), 상기 제1 하이드레이트 형성 단계는 276K 내지 287K의 온도 범위 및 2.2MPa 내지 11.5MPa의 압력 범위에서 수행될 수 있다.

[0035] 이와 달리, C_2F_6를 10 내지 20 부피% 포함하고, 잔부로 불순물을 포함하는 가스를 원료로 사용할 경우(이하, "C_2F_6 혼합 가스"라 함), 274K 내지 285K의 온도 범위 및 1.2MPa 내지 6.3MPa의 압력 범위에서 수행될 수 있다.

[0036] 이에 따라, 상기 제1 하이드레이트 형성 단계에서 전환된 슬러리 내 불소의 함량은, 전환 전 가스 내 불소의 함량 대비 2배 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 CHF_3 혼합 가스의 경우 3.5 배 이상, 예를 들어 7 배 이상, 상기 C_2F_6 혼합 가스의 경우는 2 배 이상, 예를 들어 5 배 이상일 수 있다.

[0037] 또한, 상기 제1 분리 단계에서 분리된 가스는, 불소를 40 내지 80 부피% 포함하고, 잔부로 불순물을 포함할 수 있다.

[0038] 이후, 상기 제2 하이드레이트 형성 단계는, 상기 CHF_{-3} 혼합 가스의 경우 277K 내지 284K의 온도 범위 및 0.6MPa 내지 5.7MPa의 압력 범위에서 수행되고, 상기 C_2F_6 혼합 가스의 경우 274K 내지 284K의 온도 범위 및 0.5MPa 내지 4.2 MPa의 압력 범위에서 수행될 수 있다.

[0039] 상기 제2 하이드레이트 형성 단계에서 전환된 슬러리 내 불소의 함량은, 전환 전 가스 내 불소의 함량 대비 1.3 배 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 CHF_3 혼합 가스의 경우 1.5배 이상, 예를 들어, 배 이상, 2 배 이상 일 수 있고, 상기 C_2F_6 혼합 가스의 경우 1.3 배 이상, 예를 들어, 1.6 배 이상일 수 있다.

[0040] 한편, 상기 제2 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제2 분리 단계; 이후에, 상기 제2 분리 단계에서 분리된 가스를 액화시켜, 선택적으로 불소를 회수하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0041] 다른 한편, 상기 가스를 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제1 하이드레이트 형성 단계; 이전에, 상기 가스를 농축하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0042] 상기 가스를 농축하는 단계;는, 분리막(membrane), 또는 흡착 (adsorption)을 이용하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 불소 가스와 이종 가스가 혼합된 가스로부터, 불소 가스가 선택적으로 포집된 가스 하이드레이트를 형성할 수 있다.

[0045] 아울러, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 반도체 공정, 냉각 공정 등의 산업 공정에서 발생하는 불소 함유 가스를 가스 하이드레이트로 전환함으로써, 효율적으로 불소 가스를 선택적으로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은, CHF_3 가스 및 질소 가스를 포함하는 원료 가스로부터 가스 하이드레이트를 형성하여 CHF_3 가스를 선택적으로 포집하는 기술 개념을 도시한 것이다.

도 2는, C_2F_6 가스 및 질소 가스를 포함하는 원료 가스로부터 가스 하이드레이트를 형성하여 C_2F_6 가스를 선택적으로 포집하는 기술 개념을 도시한 것이다.

도 3은, 순수한 CHF_3 가스와, CHF_3 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대한, 가스 하이드레이트 상평형 그래프를 나타낸 것이다.

도 4는, 순수한 C_2F_6 가스와, C_2F_6 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대한, 가스 하이드레이트 상평형 그래프를 나타낸 것이다.

283K 및 279K에서, CHF_3 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대해, 가스 하이드레이트를 형성하기 위한 압력 조건, 및 이에 따라 형성되는 가스 하이드레이트 내 포집된 CHF_3 가스의 함량을 분석하고, 이를 도 5(283K 조건) 및 도 6(279K 조건)에 나타내었다.

283K 및 279K에서, C_2F_6 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대해, 가스 하이드레이트를 형성하기 위한 압력 조건, 및 이에 따라 형성되는 가스 하이드레이트 내 포집된 C_2F_6 가스의 함량을 분석하고, 이를 도 7(283K 조건) 및 도 8(279K 조건)에 나타내었다.

도 9는, 본 발명의 일 구현예에서 사용되는 불소가스 회수 공정을 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 이하, 본 발명의 일 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술 할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0049] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0051] 불소 가스의 회수 방법과 관련하여, 에너지 효율 및 불소 가스 회수율의 측면에서, 현재 널리 사용되고 있는 분리막 (membrane), 흡착(adsorption), 액화(liquefaction) 등의 한계를 극복하기 위해, 본 발명의 구현예들이 도출되었다.

[0052] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 불소 가스와 이종 가스가 혼합된 가스를 물과 반응시켜, 불소 가스가 선택적으로 포집된 가스 하이드레이트를 형성함으로써, 불소 가스의 선택적 회수 가능성을 확인한다.

[0053] 이를 기초로, 본 발명의 일 구현예에서는. 반도체 공정, 냉각 공정 등의 산업 공정에서 발생하는 불소 함유 가스를 가스 하이드레이트로 전환하여, 효율적으로 불소 가스를 선택적으로 회수하는 방법을 제시한다.

[0054] 이하에서는, 본 발명의 구현예들이 도출된 과정을 상세히 설명한다.

[0056] 일반적으로, 가스 하이드레이트란, 저온 및 고압의 조건에서, 주체 분자(host molecule)의 수소 결합에 의해 형성된 고체상 격자(hydrogen-bonded solid lattice) 내 객체 분자(guest molecule)인 가스가 포집되어 형성된, 고체상(solid) 결합체를 의미한다.

[0057] 이때, 고체상 격자의 결정 구조(crystal structure)는, 분자 간 수소 결합에 의해 형성된 다면체(polyhedral) 및 그 내부 동공(cavity)을 포함하는 구조이며, sI 구조, sII 구조, sH 구조 등으로 분류되는 다양한 구조가 알려져 있다.

[0058] 이러한 고체상 격자의 결정 구조는, 그 내부 동공에 포집되는 가스, 즉 객체 분자의 크기에 의해 결정된다. 대표적인 예로, 메탄(methane) 하이드레이트, 이산화탄소(carbon dioxide) 하이드레이트 등은 sI 구조이며, 질소(nitrogen) 하이드레이트는 sII 구조이다.

[0059] 한편, 고체상 격자의 결정 구조와 독립적으로, 가스의 종류에 따라 가스 하이드레이트가 형성되는 온도 및 압력

조건이 상이하다. 이는 곧, 여러 종류의 가스가 혼합된 상태에서, 온도 및 압력 조건을 적절히 제어함으로써, 특정 가스가 선택적으로 포집된 가스 하이드레이트가 형성될 가능성을 의미한다. 여기서, 본 발명의 일 구현예에 대한 아이디어가 도출되었다.

[0060] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 반응시켜, 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;를 포함하는 불소 가스의 회수 방법을 제공한다.

[0061] 특히, 본 발명의 일 구현예에서는 CHF_3 가스 및 C_2F_6 가스를 주목한 바, 이들은 반도체 공정, 냉각 공정 등의 산업 공정에서 널리 사용되는 물질이다.

[0062] 다만, CHF_3의 경우, 공기 중 270 년 동안 그 라이프타임(life-time)이 지속되는 것으로 알려져 있고, 지구 온난화 지수(global warming potential, GWP)는 14,800이다. 한편, C_2F_6의 경우, 공기 중 10,000 년 동안 그 라이프타임이 지속되는 것으로 알려져 있고, 지구 온난화 지수(global warming potential, GWP)는 12,200이다.

[0063] 이에, 산업 공정에서 발생하는 폐가스 중 CHF_3가스 및 C_2F_6 를 분리하여 회수함으로써, 기후, 생태계 등의 변화를 억제하고, 이들을 다시 산업 공정에서 유용하게 사용할 필요가 있다.

[0064] 이와 관련하여 본 발명의 일 구현예는, 실제 산업 공정에 적용하기 전 실험 단계로, 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 임의의 원료 가스로부터 불소 가스가 선택적으로 포집된 가스 하이드레이트를 형성함으로써, 불소 가스의 선택적 회수 가능성을 확인한 것이다.

[0065] 여기서, 상기 원료 가스 내 불소 가스는, CHF_3 가스, C_2F_6 가스를 포함하는 것이다.

[0067] **I. 불소 가스 및 질소 가스가 혼합된 가스의 하이드레이트화**

[0068] 상기 이종 가스로 질소 가스를 이용하고, 불소 가스 및 질소 가스가 혼합된 가스를 하이드레이트화함으로써, 불소 가스의 선택적 분리가 가능한지 확인해볼 수 있따.

[0069] 여기서 질소 가스는, CHF_3 가스 및 C_2F_6 가스보다 저온, 고압의 환경에서 가스 하이드레이트로 형성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 상평형의 열역학적 차이에 의해, 불소 가스와 이종 가스가 혼합된 가스로부터, 불소 가스가 선택적으로 포집된 가스 하이드레이트를 형성할 수 있다.

[0070] 예를 들어, 도 1 및 2 에 나타낸 바와 같이, (a) 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 반응시킬 때, (b) 불소 가스의 종류에 따라 특정 결정 구조를 가진 하이드레이트가 형성되고, (c) 이러한 하이드레이트의 결정 구조 내 상기 원료 가스 중 일부가 포집되는데, 불소 가스가 상대적으로 쉽게 포집되며, 질소 가스는 포집되지 못하고 배출되게끔 할 수 있다.

[0071] 이에 따라, 상기 원료 가스 내 불소 가스/이종 가스의 부피 비율에 비해, 기 가스 하이드레이트 내 포집된 전체 가스에서의 불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 높아질 수 있다.

[0072] 구체적으로, 불소 가스 및 이종 가스가 각각 하이드레이트화되는 조건의 중간 조건을 부과하면, 그 결과 형성되는 가스 하이드레이트에는 이종 가스보다 상대적으로 많은 양의 불소 가스가 포집될 수 있는 것이다.

[0073] 이를 확인하기 위해, 상기 불소 가스로 CHF_3 가스 및 C_2F_6 가스 중 1종을 사용하고, 상기 이종 가스로 질소 가스를 사용하여, 이하의 실험을 진행하였다.

[0075] (1) 상평형 그래프

[0076] 우선, 순수한 CHF_3 가스와, CHF_3 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대해, 물과 반응시켜 가스 하이드레이트를 형성하였다. 이때 반응 온도 및 압력 조건을 다양하게 제어하여, 도 3의 상평형 그래프를 얻었다.

[0077] 도 3을 참고하면, CHF_3 가스 및 질소 가스를 포함하는 원료 가스 내 질소 가스의 함량이 상대적으로 증가할수록, 가스 하이드레이트가 형성되는 조건이 고온 및 저압으로 이동한다.

[0078] 한편, 순수한 C_2F_6 가스와, C_2F_6 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대해, 물과 반응시켜 가스 하이드레이트를 형성하였다. 이 경우에도 반응 온도 및 압력 조건을 다양하게 제어하여, 도 4의 상평형 그래프를 얻었다.

[0079] 도 4를 참고하면, CHF_3 가스의 경우와 달리, C_2F_6 가스의 경우에는 1.6MPa의 압력 이하의 저압 부분에서 가스 농도에 따른 상평형 곡선의 역전 현상이 나타나는데, 이는 특정 구간에서 C_2F_6 가스와 질소 가스가 공비 혼합물(azeotrope)을 형성하기 때문이며, 이는 기체 분자간의 특성 차이에 의한 것이다.

[0080]

[0081] (2) CHF_3 가스의 포집률 분석

[0082] 283 K 및 279K에서, CHF_3 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대해, 가스 하이드레이트를 형성하기 위한 압력 조건 및 이에 따라 형성되는 가스 하이드레이트 내 포집된 CHF_3 가스의 함량을 분석하고, 이를 도 5(283 K 조건) 및 도 6(279K 조건)에 나타내었다.

[0083] 구체적으로, 도 5 및 6에서, 기상(gas phase)로 표시된 것으로부터, 원료 가스 100 부피% 중 CHF_3 가스의 함량(부피%, x축), 이를 가스 하이드레이트를 형성하기 위한 압력 조건(MPa, y축)를 알 수 있다.

[0084] 또한, 각 도면에서 하이드레이트 상(hydrate phase)로 표시된 것으로부터, 형성된 가스 하이드레이트 내 포집된 전체 가스 100 부피% 중 CHF_3 가스의 함량(부피%, x축)을 알 수 있다.

[0085] 예를 들어, 283K에서 CHF_3 가스의 함량이 50 부피%인 원료 가스에 대해 2.3 MPa의 압력을 가하면서 물과 반응시키면, 원료 가스 중 일부가 가스 하이드레이트 내 포집되고, 포집된 전체 가스 100 부피%에는 88 부피%의 CHF_3 가스 및 잔부의 질소 가스가 포함된다(도 5).

[0086] 또한, 279K에서 CHF_3 가스의 함량이 50 부피%인 원료 가스에 대해 1.4MPa 압력을 가하면서 물과 반응시키면, 원료 가스 중 일부가 가스 하이드레이트 내 포집되고, 포집된 전체 가스 100 부피%에는 90 부피%의 CHF_3 가스 및 잔부의 질소 가스가 포함된다(도 6).

[0087] 이를 통해, 동일 온도 조건에서, 원료 가스 내 CHF_3 가스의 함량이 높을수록 낮은 압력을 가하여도 가스 하이드레이트가 형성되며, 형성된 가스 하이드레이트 내 CHF_3 가스의 포집률이 높아짐을 알 수 있다.

[0088] 이러한 경향을 고려하여, 불소 가스 및 이종 가스가 혼합된 원료 가스로부터 가스 하이드레이트를 형성하고, 이때 형성된 가스 하이드레이트 내 포집된 가스를 분리하여 다시 가스 하이드레이트를 형성하는 과정을 반복하면, 최종적으로 수득되는 가스 하이드레이트 내 불소 가스의 포집률을 높일 수 있다.

[0089] 또한 원료 가스 내 CHF_3 가스의 함량이 동일할 때, 283 내지 279K의 범위 내에서 온도가 낮아질수록, 낮은 압력을 가하여도 가스 하이드레이트가 형성되며, 형성된 가스 하이드레이트 내 CHF_3 가스의 포집률이 높아짐을 알 수 있다.

[0091] (3) C_2F_6 가스의 포집률 분석

[0092] 279K 및 275K에서, C_2F_6 가스 및 질소 가스가 다양한 부피비로 혼합된 원료 가스에 대해, 가스 하이드레이트를 형성하기 위한 압력 조건, 및 이에 따라 형성되는 가스 하이드레이트 내 포집된 C_2F_6 가스의 함량을 분석하고, 이를 도 7(279 K 조건) 및 도 8(275K 조건)에 나타내었다.

[0093] 도 7 및 8에서도, 기상(gas phase)로 표시된 것으로부터, 원료 가스 100 부피% 중 C_2F_6 가스의 함량(부피%, x축), 이를 가스 하이드레이트를 형성하기 위한 압력 조건(MPa, y축)를 알 수 있다.

[0094] C_2F_6의 경우, CHF_3 와 동일 조건일 때, 형성된 가스 하이드레이트 내 불소 가스의 포집률이 낮은 것으로 확인된다.

[0095] 다만, 10 내지 20 부피%의 C_2F_6 가스가 포함된 원료 가스로부터, 최종적으로 수득되는 가스 하이드레이트 내 40 내지 50 부피%의 불소 가스가 포함되도록 포집하는 것은 가능한 것으로 보인다.

[0097] (4) 종합

[0098] 본 발명의 일 구현예에 따른 불소 가스의 회수 방법은, 앞서 살펴본 실험 결과를 종합하여 제시한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 일 구현예는, 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 반응시켜, 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 원료 가스 내 불소 가스가 CHF_3 가스, C_2F_6 가스, 또는 이들의 혼합 가스를 포함할 때, 상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;에서 상기 원료 가스 중 일부가 상기 가스 하이드레이트 내 포집되고, 상기 가스 하이드레이트 내 포집된 전체 가스는 불소 가스/이종 가스의 부피 비율이 상기 원료 가스보다 높은 것인, 불소 가스의 회수 방법이다.

[0099] 구체적으로, 상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;는, (a) 불소 가스 및 이종 가스를 포함하는 원료 가스를 물과 혼합하는 단계; (b) 상기 물의 수소결합에 의해, 하이드레이트 결정 구조가 형성되는 단계; 및 (c) 상기 하이드레이트 결정 구조 내 상기 원료 가스 중 일부가 포집되는 단계;를 포함하며, 상기 (a), 상기 (b), 및 상기 (c)가 동시에 수행되는 것일 수 있다.

[0100] 이때, 불소 가스 및 이종 가스가 각각 하이드레이트화되는 조건의 중간 조건을 부과하면, 그 결과 형성되는 가스 하이드레이트에는 질소 가스보다 상대적으로 많은 양의 불소 가스가 포집될 수 있음을 실험적으로 확인하였다.

[0101] 보다 구체적으로, 상기 이종 가스가 질소 가스(N_2 gas)를 포함하는 것일 때, 질소 가스 하이드레이트가 형성되는 조건과 불소 가스 하이드레이트가 형성되는 조건의 중간 조건을 부과할 수 있다.

[0102] 이때, CHF_3 가스, C_2F_6 가스 등의 불소 가스는 275K 내지 292K의 온도 범위, 및 0.5MPa 내지 4.0MPa의 압력 범위에서 가스 하이드레이트로 형성될 수 있다.

[0103] 구체적으로, CHF_3 가스 하이드레이트의 형성 조건은, 282K 내지 292K의 온도 범위, 및 1.0MPa 내지 4.0MPa의 압력 범위이다. 또한, C_2F_6 가스 하이드레이트의 형성 조건은, 275K 내지 279K의 온도 범위, 및 0.5MPa 내지 2.0MPa의 압력 범위이다. 이와 같은 각 불소 가스의 하이드레이트화 조건은, 앞서 실험적으로 확인한 것과, 기존 연구에서 보고된 것으로부터 뒷받침된다.

[0104] 한편, 질소 가스는 272K 내지 290K의 온도 범위, 및 14MPa 내지 90MPa의 압력 범위에서 가스 하이드레이트를 형성된다.

[0105] 이에 따라, 상기 가스 하이드레이트를 형성하는 단계;는, 불소 가스 및 이종 가스가 각각 하이드레이트화되는 조건의 중간 조건으로, 274K 내지 289K의 온도 범위, 및 0.6MPa 내지 11.5MPa 의 압력 범위에서 수행될 수 있다.

[0106] 예를 들어, 상기 원료 가스가 CHF_3 가스 및 질소 가스의 혼합 가스일 경우, 275K 내지 289K의 온도 범위, 및 0.6MPa 내지 11.5MPa의 압력 범위에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 원료 가스가 C_2F_6 가스 및 질소 가스의 혼합 가스일 경우, 274K 내지 285K의 온도 범위, 및 0.6MPa 내지 6.4MPa 의 압력 범위에서 수행될 수 있다.

[0107] 이때, 상기 불소 가스의 종류와 무관하게, 274K 내지 279K의 범위 내에서 상기 반응 온도가 낮아질수록, 낮은 압력을 가하여도 가스 하이드레이트가 형성되며, 형성된 가스 하이드레이트 내 불소 가스의 포집률이 높아질 수 있다.

[0108] 또한, 동일 온도 조건에서, 원료 가스 내 불소 가스의 함량이 높을수록 낮은 압력을 가하여도 가스 하이드레이트가 형성되며, 형성된 가스 하이드레이트 내 불소 가스의 포집률을 높일 수 있다.

[0109] 이러한 경향을 고려하여, 불소 가스 및 이종 가스가 혼합된 원료 가스로부터 가스 하이드레이트를 형성하고, 이때 형성된 가스 하이드레이트 내 포집된 가스를 분리하여 다시 가스 하이드레이트를 형성하는 과정을 반복하면, 최종적으로 수득되는 가스 하이드레이트 내 불소 가스의 포집률을 높일 수 있다.

[0110] 예를 들어, 277K 내지 284K에서, 불소 가스(CHF_3 가스)/이종 가스(질소 가스)의 부피 비율이 10/90 내지 20/80이 되도록 배합한 원료 가스를 사용할 경우, 이를 물과 반응시켜 형성된 가스 하이드레이트 내 포집된 불소 가스(CHF_3 가스)/이종 가스(질소 가스)의 부피 비율이 60/40 이상, 구체적으로 75/25 이상이 될 수 있다.

[0111] 이때 형성된 가스 하이드레이트를 승온시켜 물과 분리된 가스 성분을 얻고,이를 다시 하이드레이트화 하면, 최종적으로 수득되는 가스 하이드레이트 내 포집된 불소 가스(CHF_3 가스)/이종 가스(질소 가스)의 부피 비율이 80/20 이상, 구체적으로 95/5 이상이 될 수 있다.

[0112] 최종적으로 수득되는 가스 하이드레이트를 승온시켜 물과 분리된 가스 성분을 얻고, 상기 분리된 가스를 4.4MPa 이상의 압력으로 가압하면, 상기 분리된 가스 내 불소 가스를 선택적으로 액화시킬 수 있다. 이에 따라, 거의 100% 순도의 불소 가스(CHF_3 가스)를 얻을 수 있다.

[0113] 여기서 CHF_3 가스를 예로 들었지만, C_2F_6 가스 또한 동일한 공정을 적용할 수 있다. 다만, C_2F_6 가스는 특정영역에서 공비혼합물(azeotrope) 형성으로, CHF_3 가스 보다 상대적으로 포집률이 낮을 수 있다. 그럼에도 불구하고, 10 내지 20 부피%의 C_2F_6 가스가 포함된 원료 가스로부터, 최종적으로 최종적으로 수득되는 가스 하이드레이트 내 40 내지 50 부피%의 불소 가스가 포함되도록 포집하는 것은 가능한 것으로 보인다.

[0114] 한편, 상기 원료 가스는 반도체 공정 또는 냉각 공정에서 발생한 폐가스를 사용할 수 있고, 이러한 폐가스에는 전체 부피 100 부피% 중 1 내지 2 부피%의 불소 가스 및 잔부의 불순물 가스가 포함될 수 있다.

[0115] 이와 같은 폐가스를 바로 상기 원료 가스로 사용할 수도 있지만, 분리막(membrane) 또는 흡착(adsorption)을 이용하여 농축함으로써 불소 가스의 함량을 10 내지 20 부피%로 높여 상기 원료 가스로 사용할 수 있다.

[0116] 이와 관련하여, 본 발명의 다른 일 구현예가 도출되었고, 그 상세한 내용을 이하에서 설명한다,

[0118] **II. 산업 공정에서 발생하는 폐가스의 하이드레이트화**

[0119] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 산업 공정에서 발생하는 불소 및 불순물을 포함하는 가스를 회수하는 단계; 상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;를 포함하는 불소 가스의 회수 방법을 제공한다.

[0120] 여기서, 상기 불소 가스는, CHF_3 가스, C_2F_6 가스, 또는 이들의 혼합 가스를 포함하는 것이며, 일반적으로 반도체 공정에서 발생하는 불소 이외의 불순물 가스(예를 들어, 질소 가스)보다, 상대적으로 고온 및 저압의 조건에서 하이드레이트화 되는 것이다.

[0121] 이에 따라, 상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계;에서 상기 불소 가스와 상기 불순물 가스가 각각 하이드레이트화되는 조건의 중간 조건을 부과함으로써, 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수할 수 있다.

[0123] 상기 불소 가스의 회수율을 높이기 위해, 상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;는, 적어도 2회 반복될 수 있다.

[0124] 이 경우, 상기 가스를 가스 하이드레이트로 전환하는 단계; 및 상기 가스 하이드레이트 내 불소 가스를 선택적으로 회수하는 단계;는, 상기 가스를 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제1 하이드레이트 형성 단계; 상기 제1 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제1 분리 단계; 상기 제1 분리 단계에서 분리된 가스를, 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제2 하이드레이트 형성 단계; 및 상기 제2 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제2 분리 단계;를 포함할 수 있다.

[0125] 선택적으로, 상기 가스를 가스 하이드레이트 슬러리로 전환하는 제1 하이드레이트 형성 단계; 이전에, 상기 가스를 농축하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0126] 한편, 상기 제2 하이드레이트 형성 단계의 슬러리를 회수하여, 가스 및 물로 분리하는 제2 분리 단계; 이후에는, 상기 제2 분리 단계에서 분리된 가스를 액화시켜, 선택적으로 불소를 회수하는 단계;를 더 포함할 수

있다.

[0127] 이러한 일련의 공정은, 도 9 에 도시된 장치를 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0129] 이하, 도 9를 참고하여 일련의 공정을 설명한다.

[0130] 앞서 설명한 바와 같이, 반도체 공정 또는 냉각 공정에서 발생한 폐가스에는 전체 부피 100 부피% 중 1 내지 2 부피%의 불소 가스 및 잔부의 불순물 가스가 포함될 수 있다. 이와 같은 폐가스를 바로 상기 원료 가스로 사용할 수도 있지만, 분리막 (membrane) 또는 흡착(adsorption)을 이용하여 농축함으로써 불소 가스의 함량을 10 내지 20 부피%로 높여 상기 원료 가스로 사용할 수 있다.

[0131] 이러한 농축 장치는 도 9에 도시되지 않았지만, 불소 가스의 함량이 10 내지 20 부피%인 폐가스를 가스 저장 장치(gas reservoir)에 저장할 수 있다.

[0132] 상기 가스 저장 장치에 저장된 폐가스를 상기 제1 하이드레이트 형성 장치(hydrator 1)로 이동시킨 다음, 물과 반응시켜 가스 하이드레이트 슬러리로 전환할 수 있다.

[0133] 이러한 제1 하이드레이트 형성 단계는, 274K 내지 287K의 온도 범위 및 1.2MPa 내지 11.5MPa의 압력 범위에서 수행될 수 있다. 여기서, 회수를 목적하는 불소 가스의 종류에 따라서도 상기 제1 하이드레이트 형성 조건을 달리할 수 있다.

[0134] 예를 들어, CHF_3를 10 내지 20 부피% 포함하고, 잔부로 불순물을 포함하는 가스를 원료로 사용할 경우(이하, "CHF_3 혼합 가스"라 함), CHF_3 가스를 선택적으로 회수하기 위해, 276K 내지 287K의 온도 범위 및 2.2MPa 내지 11.5MPa의 압력 범위의 조건으로, 상기 제1 하이드레이트 형성 단계가 수행될 수 있다.

[0135] 이와 달리, C_2F_6를 10 내지 20 부피% 포함하고, 잔부로 불순물을 포함하는 가스를 원료로 사용할 경우(이하, "C_2F_6 혼합 가스"라 함), C_2F_6 가스를 선택적으로 회수하기 위해, 274K 내지 285K의 온도 범위 및 1.2MPa 내지 6.3MPa의 압력 범위의 조건으로, 상기 제1 하이드레이트 형성 단계가 수행될 수 있다.

[0136] 이에 따라, 상기 제1 하이드레이트 형성 단계에서 전환된 슬러리 내 불소의 함량은, 전환 전 가스 내 불소의 함량 대비 2 배 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 CHF_3 혼합 가스의 경우 3.5 배 이상, 예를 들어 7 배 이상, 상기 C_2F_6 혼합 가스의 경우는 2 배 이상, 예를 들어 5배 이상일 수 있다.

[0137] 또한, 상기 제1 분리 단계에서 분리된 가스는, 불소를 40 내지 80 부피% 포함하고, 잔부로 불순물을 포함할 수 있다.

[0138] 이후, 상기 제1 하이드레이트 형성 장치의 슬러리를 제1 분리 장치로 이동시켜, 상압 및 상온 조건에서, 가스 및 물로 분리할 수 있다. 이때 분리된 물은 상기 제1 하이드레이트 형성 장치로 이동시켜 재활용할 수 있다.

[0139] 한편, 상기 제1 분리 장치에서 분리된 가스를 제2 하이드레이트 형성 장치(hydrator 2)로 이동시킨 다음, 물과 반응시켜 가스 하이드레이트 슬러리로 전환할 수 있다.

[0140] 이러한 제2 하이드레이트 형성 단계는, 274K 내지 284K의 온도 범위 및 0.5MPa내지 5.7MPa의 압력 범위에서 수행될 수 있다. 여기서, 압력 조건이 상기 제1 하이드레이트 형성 단계보다 낮은데, 상기 제1 하이드레이트 형성 단계에서 불소 가스가 농축되었기 때문이다.

[0141] 예를 들어, 상기 CHF_{-3} 혼합 가스의 경우, 277K 내지 284K의 온도 범위 및 0.6MPa 내지 5.7MPa의 압력 범위의 조건으로, 제2 하이드레이트 형성 단계가 수행될 수 있다.

[0142] 이와 달리, 상기 C_2F_6 혼합 가스의 경우, 274K 내지 284K의 온도 범위 및 0.5MPa 내지 4.2 MPa의 압력 범위의 조건으로, 제2 하이드레이트 형성 단계가 수행될 수 있다.

[0143] 상기 제2 하이드레이트 형성 단계에서 전환된 슬러리 내 불소의 함량은, 전환 전 가스 내 불소의 함량 대비 1.3 배 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 CHF_3 혼합 가스의 경우 1.5배 이상, 예를 들어, 2배 이상 일 수 있고, 상기 C_2F_6 혼합 가스의 경우 1.3배 이상, 예를 들어, 1.6배 이상일 수 있다.

[0144] 상기 제2 하이드레이트 형성 장치의 슬러리를 제2 분리 장치로 이동시켜, 상압 및 상온 조건에서, 가스 및 물로 분리할 수 있다. 이때 분리된 물은 상기 제2 하이드레이트 형성 장치로 이동시켜 재활용할 수 있다.

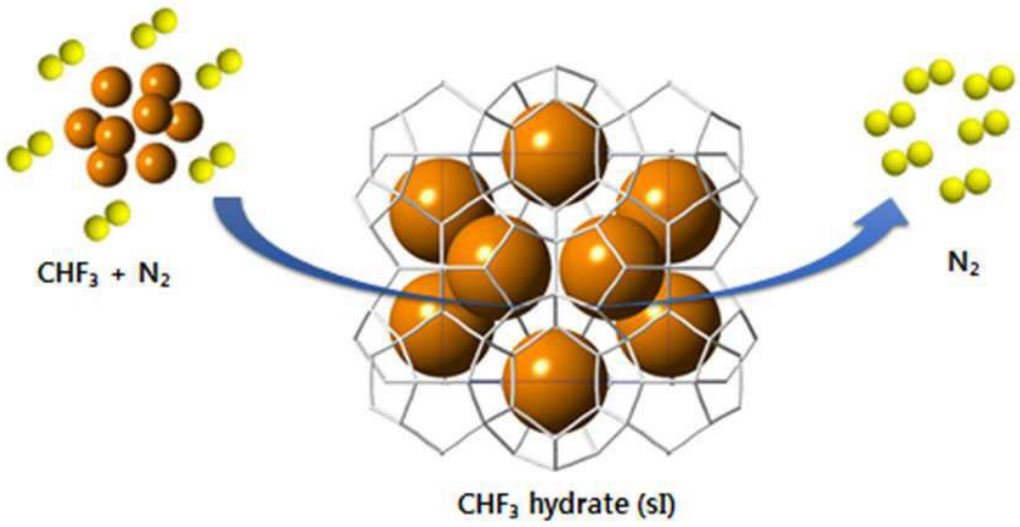
[0145] 한편, 상기 제2 분리 장치에서 분리된 가스를 액화 장치(Liquefactor)로 이동시켜, 특정 범위의 압력을 가함으로써 불소 가스를 선택적으로 액화시킬 수 있다. 이때, CHF_3의 경우 4.4MPa 이상의 압력을 가하고, C_2F_6의 경우 2.8MPa 이상의 압력을 가하여 선택적으로 액화시킬 수 있다.

[0146] 이는, 가스 종류에 따라 액화되는 압력 조건이 다름을 이용한 것이며, 결과적으로 순도 100%에 가까운 불소 가스를 회수할 수 있다.

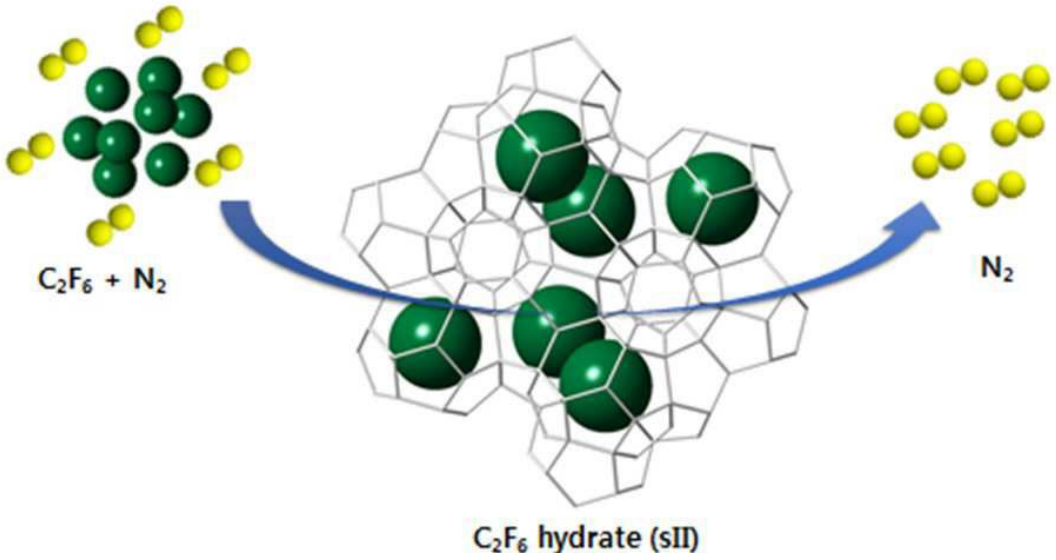
[0148] 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

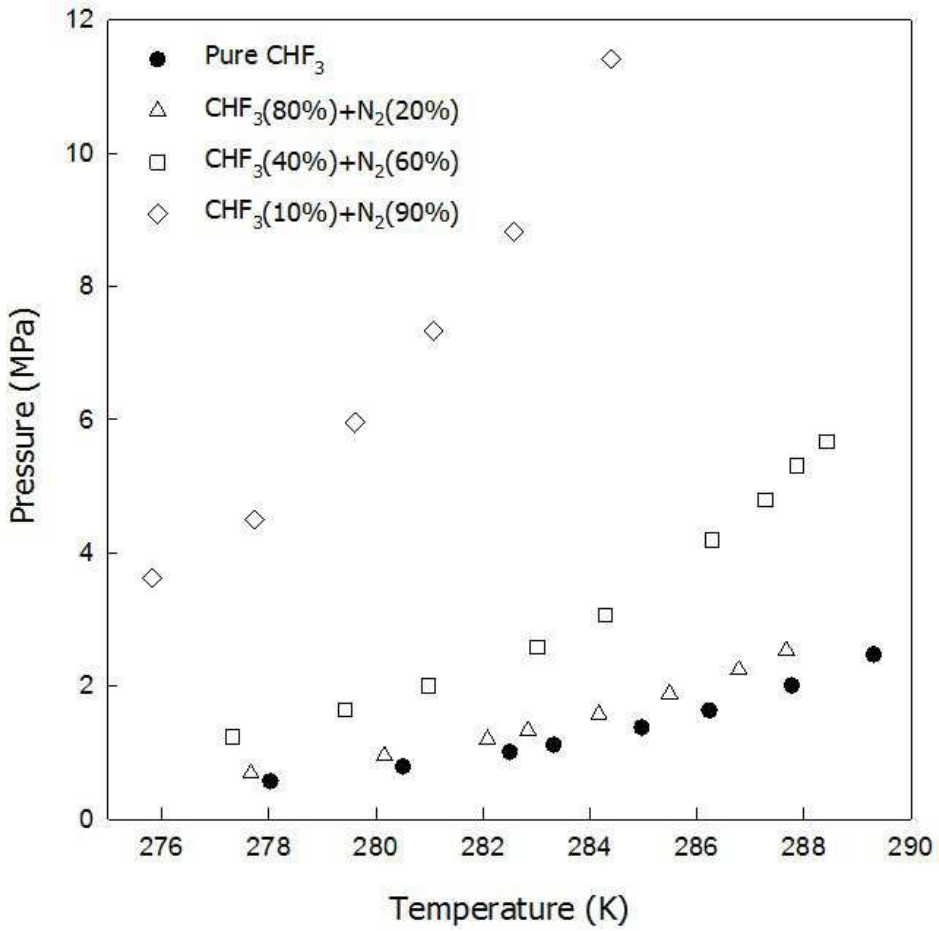
도면1



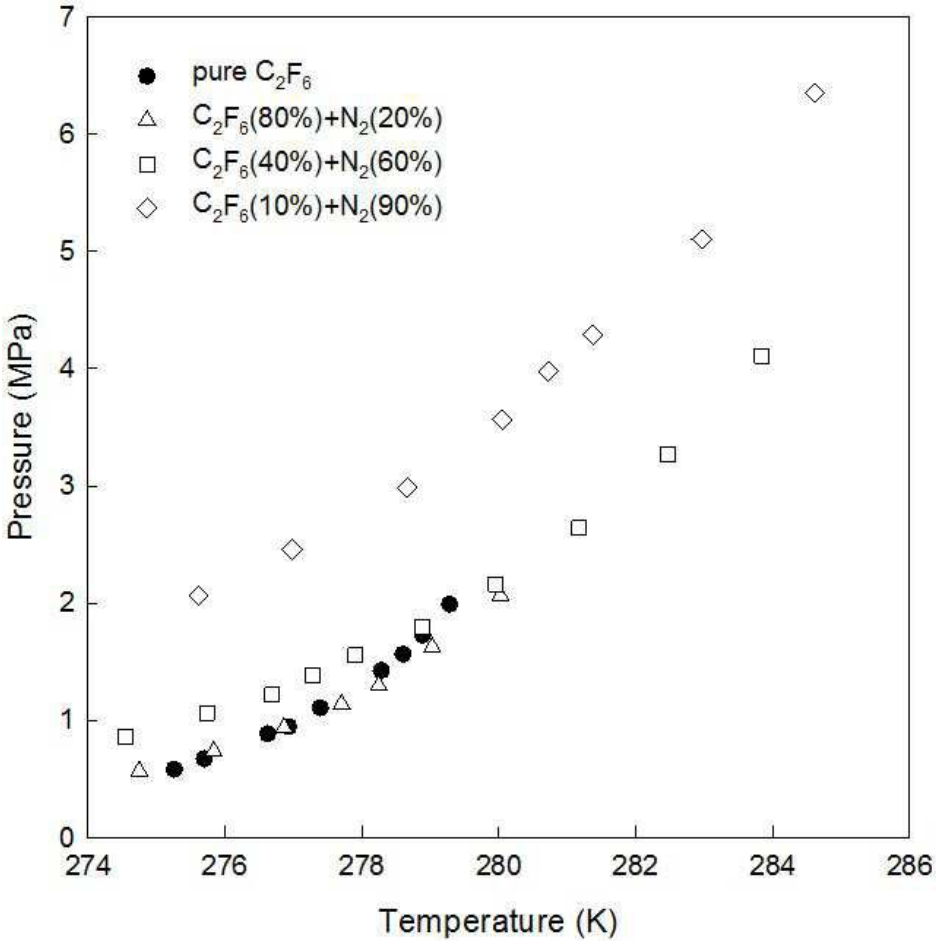
도면2


C_2F_6 + N_2
N_2
C_2F_6 hydrate (sII)

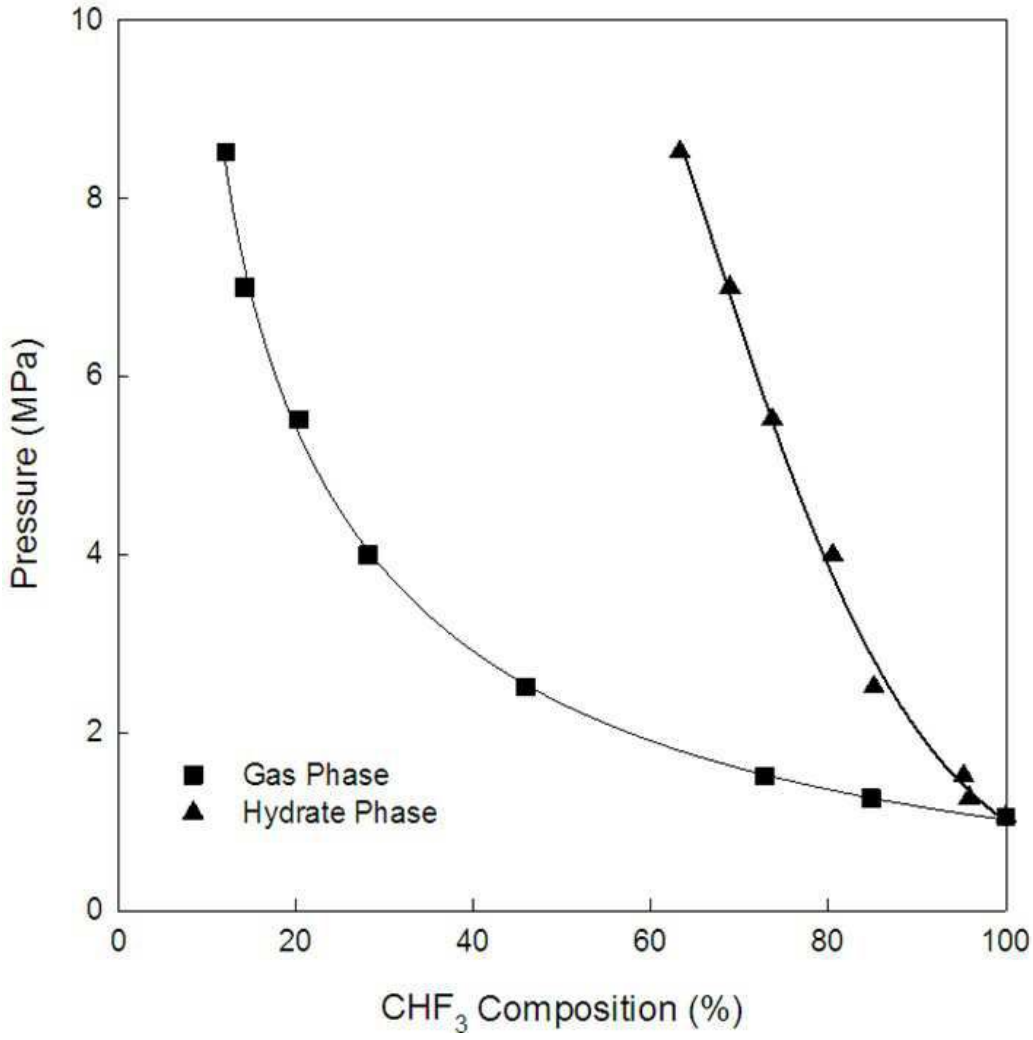
도면3


Pure CHF_3
CHF_3(80%)+N_2(20%)
CHF_3(40%)+N_2(60%)
CHF_3(10%)+N_2(90%)
Pressure (MPa)
Temperature (K)
0
2
4
6
8
10
12
276
278
280
282
284
286
288
290

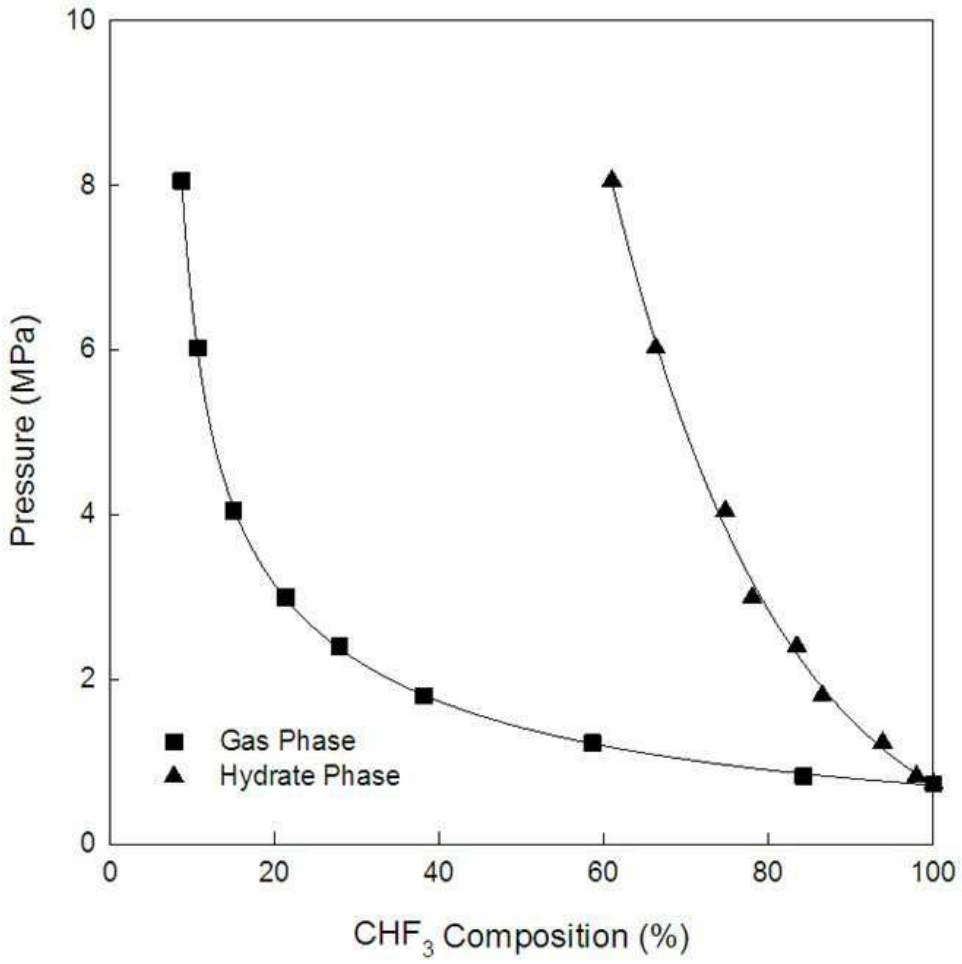
도면4


pure C_2F_6
C_2F_6(80%)+N_2(20%)
C_2F_6(40%)+N_2(60%)
C_2F_6(10%)+N_2(90%)
Pressure (MPa)
Temperature (K)
0
1
2
3
4
5
6
7
274
276
278
280
282
284
286

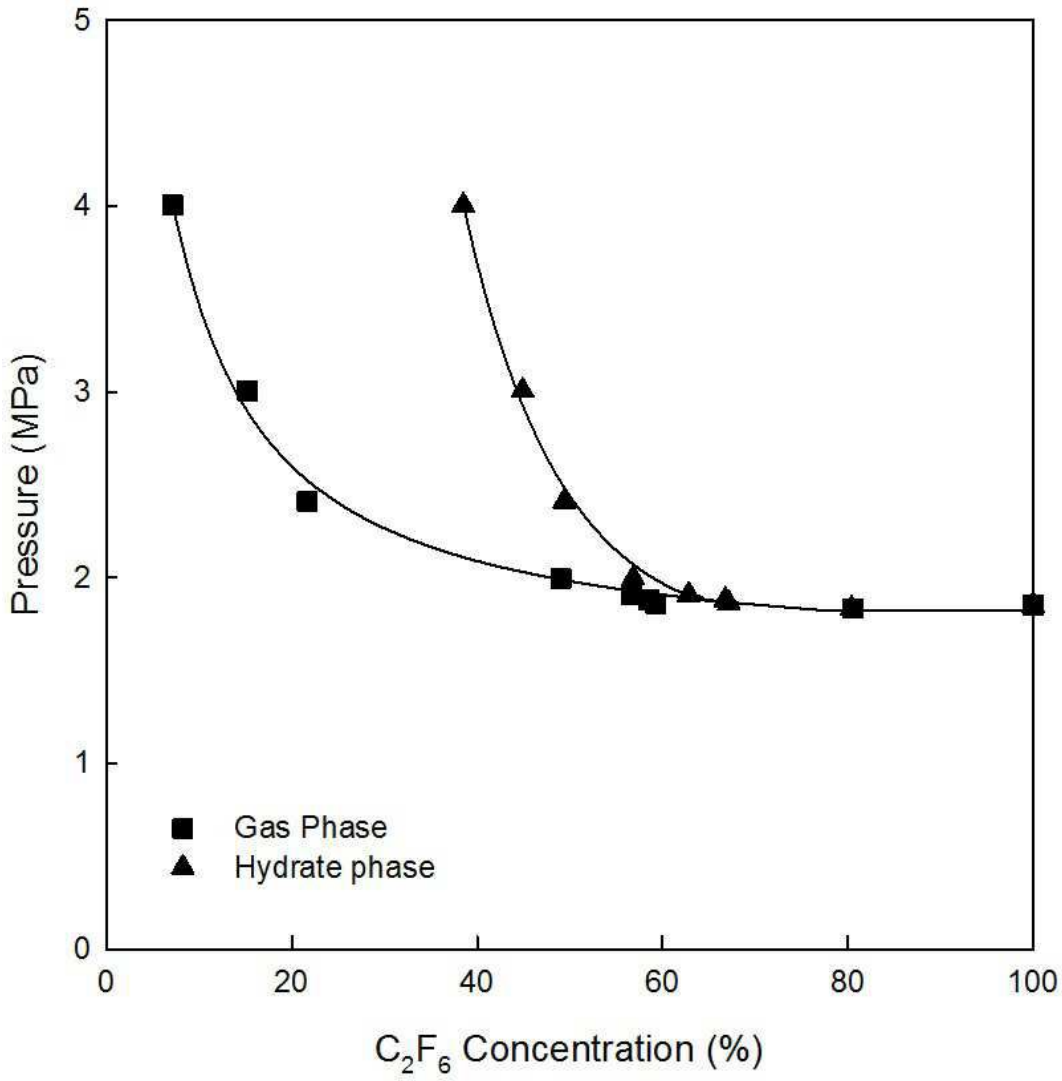
도면5


10
8
6
4
2
0
Pressure (MPa)
0
20
40
60
80
100
CHF3 Composition (%)
Gas Phase
Hydrate Phase

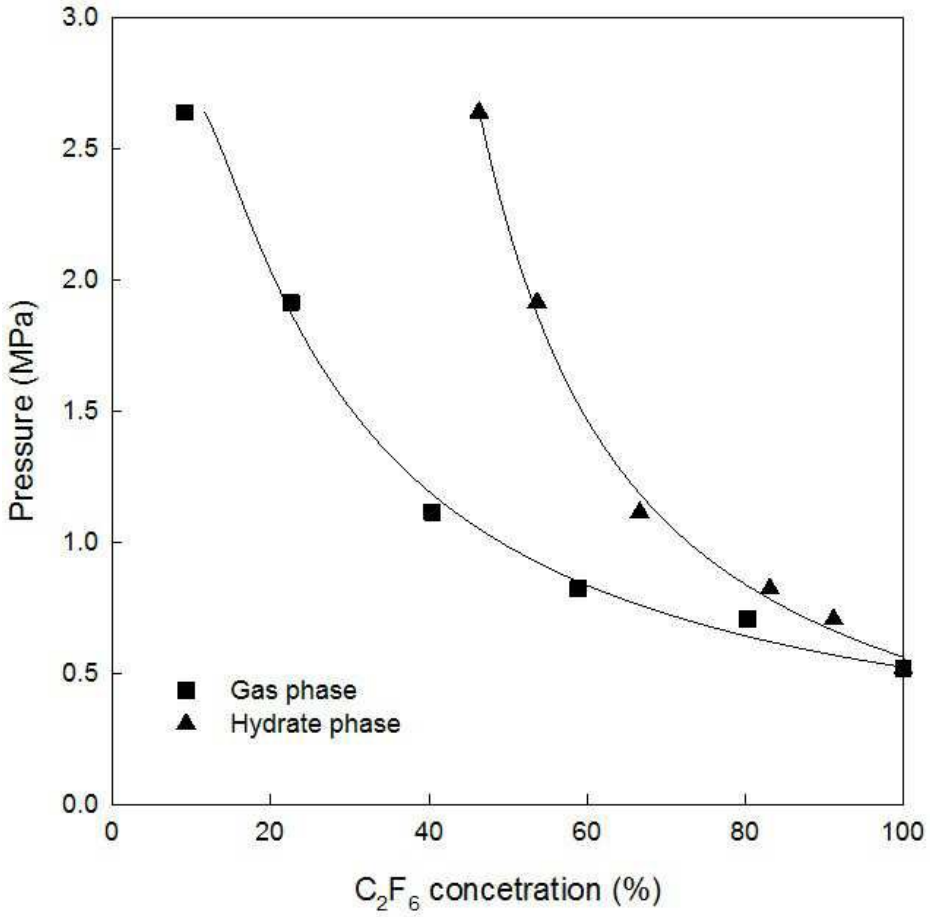
도면6


10
8
6
4
2
0
Pressure (MPa)
0
20
40
60
80
100
CHF3 Composition (%)
Gas Phase
Hydrate Phase

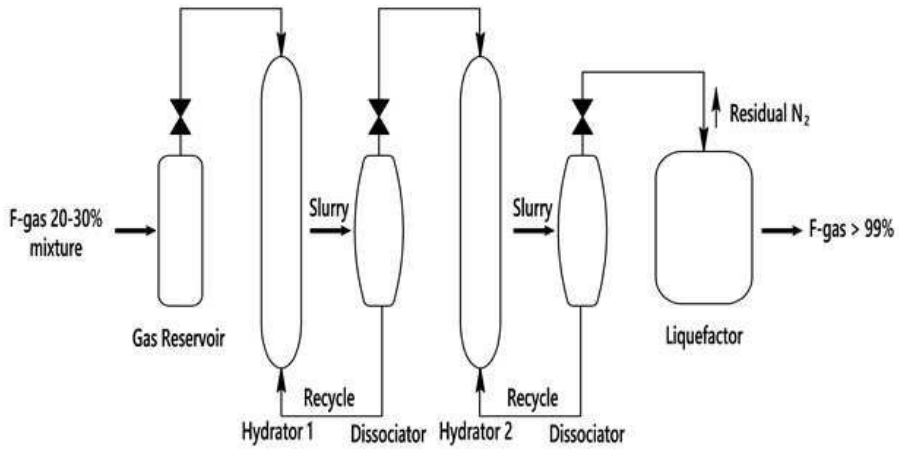
도면7


Pressure (MPa)
0
1
2
3
4
5
0
20
40
60
80
100
Gas Phase
Hydrate phase
C_2F_6 Concentration (%)

도면8


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Pressure (MPa)
0
20
40
60
80
100
C_2F_6 concetration (%)
Gas phase
Hydrate phase

도면9


F-gas 20-30% mixture
Gas Reservoir
Hydrator 1
Recycle
Slurry
Dissociator
Hydrator 2
Recycle
Slurry
Dissociator
Residual N_2
Liquefactor
F-gas > 99%