(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
B01D 53/86

(11) 공개번호 특2002-0002243
(43) 공개일자 2002년01월09일

(21) 출원번호 10-2001-0036888
(22) 출원일자 2001년06월27일

(30) 우선권주장 09/606,886 2000년06월29일 미국(US)

(71) 출원인 더 비오씨 그룹 인코포레이티드
페이스 살바토르 피
미합중국 뉴우저어지주 07974 뉴우 프로비던스시 머레이 힐 마운틴 아바뉴 575

(72) 발명자 쿠마르라비
미국펜실베니아주18103앨런타운노스트릴라인드라이브991
덩슈구앙
미국뉴저지주08844힐즈바로우노스트랜드로드110

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 가스 정화법

요약

본 발명은 불순물을 함유하는 기상 공급물로부터 정화된 기상 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법에 따라 수소, 수증기, 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 불순물이 흡착제 및 산화 촉매의 층을 갖는 용기 중에서 기상 공급물로부터 제거된다. 기상 공급 스트림으로부터 이산화탄소를 제거시킨 후 수증기 촉매에 대해 수소를 위치시키는 경우 가스 정화 시스템의 성능을 개선시킬 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 유리하다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 양태에 따르는 고도로 정화된 가스를 제조하는 공정을 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 온도 스윙 흡착 예비정화 단위(temperature swing adsorption pre-purification unit)에서 공급 가스 스트림으로부터 기상 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 공기와 같은 가스 공급 스트림으로부터 H_2, H_2O, CO, CO_2 및, 추가로, 탄화수소 및 질소 산화물을 제거하는 방법을 제공한다.

집적 회로 제조시 선밀도를 증가시키는 칩의 결함을 방지하기 위해서는 ppm(part per million) 수준 보다 상당히 적은 양으로 존재하는 불순물을 함유하는 질소와 같은 고순도 가스가 요구된다. 고순도 질소 가스를 생성하기 위해서는 전형적으로 극저온 증류법이 사용된다.

고순도 질소 가스를 생성하기 위해서는 극저온 증류용 공급 가스로부터 불순물을 제거시키는 것이 요구된다. 공급 가스로서 공기가 사용되는 경우 H_2O 및 CO_2와 같은 불순물을 제거하여 플랜트의 저온 구역에서의 동결을 방지하여야 하는 동시에 H_2 및 CO와 같은 다른 불순물을 제거하여 질소 생성물의 오염을 방지하여야 한다.

질소 생산 공정에서 상기 불순물들을 제거하기 위해 2단계 공정이 사용되어 왔다. 제1 단계에서는 압축된 공급 가스를 150 내지 250℃의 온도로 가열시킨 다음 촉매와 접촉시켜 CO를 CO_2로 그리고 H_2를 H_2O로 산화시킨다. 상기 산화 단계에서는 전형적으로는 백금을 기본으로 하는 귀금속 촉매가 통상적으로 사용된다. 제2 단계에서는 산화 생성물인 CO_2 및 H_2O를 온도 스윙 또는 압력 스윙 흡착방법으로 압축된 가스 스트림으로부터 제거시킨다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 상기 방법들은 효과적이기는 하지만 높은 조업 비용으로 인해 특히 질소 가스와 같은 고도의 정화 가스를 상업적인 규모로 제조하는데는 불리하다. 이와 같은 높은 조업 비용은 고가의 귀금속 촉매를 다량 사용할 것이 요구되기 때문이다. 또한, 접촉 처리단계 및 흡착 단계로 불순물을 제거하기 위해서는 별도의 용기가 사용되어야 한다. 촉매 용기를 통과하는 가스를 가열시키고 이로부터의 유출물을 냉각시키기 위해서는 열교환기가 요구된다. 따라서, 이러한 공정은 장치 및 에너지 측면에서 추가의 비용을 수반하게 된다.

불활성 가스 스트림으로부터 ppm 수준의 불순물을 제거하기 위한 저온 공정 또한 당해 분야에 공지되어 있다.

본 발명자들은 기상 불순물을 H_2 촉매와 접촉시키기 전에 미량 불순물, 기본적으로는 CO_2가 제거되는 다층 베드를 사용하는 경우 H_2 촉매의 성능을 개선시킴을 밝혀냈다. 상기 다층 베드를 사용하는 경우 총괄 성능뿐만 아니라 공정에 필요한 H_2 촉매량을 감소시키기도 한다.

발명의 요약

본 발명은 a) 불순물을 함유하는 기상 공급 스트림으로부터 수증기를 제거하는 단계; b) 상기 기상 공급 스트림을 산화 촉매와 접촉시켜 CO를 CO_2로 전환시키는 단계; c) 단계 (a) 및 (b)의 기상 공급 스트림으로부터 CO_2를 제거하는 단계; d) 단계 (c)의 기상 공급 스트림을 산화 촉매와 접촉시켜 H_2를 H_2O로 전환시키는 단계; 및 e) 단계 (d)의 기상 공급 스트림으로부터 H_2O를 제거함으로써 실질적으로 정화된 기상 생성물을 수득하는 단계를 포함하는, 불순물로부터 실질적으로 정화된 기상 생성물을 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

임의로는, 단계 (c)와 단계 (d) 사이에 기상 공급 스트림으로부터 탄화수소 및 질소 산화물을 제거하는 추가의 단계가 부가될 수 있다.

본 발명의 또다른 양태에 있어서, a) 불순물을 함유하는 기상 공급 스트림으로부터 수증기를 제거하는 단계; b) 단계 (a)의 기상 공급 스트림으로부터 CO_2를 제거하는 단계; c) 단계 (b)의 기상 스트림을 산화 촉매와 접촉시켜 CO를 CO_2로 전환시키는 단계; d) 단계 (c)의 기상 공급 스트림을 산화 촉매와 접촉시켜 H_2를 H_2O로 전환시키는 단계; 및 단계 (c) 및 (d)의 기상 공급 스트림으로부터 H_2O 및 CO_2를 제거함으로써 실질적으로 정화된 기상 생성물을 수득하는 단계를 포함하는 방법에 의해 불순물로부터 실질적으로 정화된 기상 생성물이 수득된다.

임의로는, 기상 공급 스트림으로부터 탄화수소 및 질소 산화물을 제거하는 추가의 단계가 단계 (b)와 단계 (c) 사이에 부가될 수 있다.

전형적으로, 수득된 기상 생성물은 공기를 공기 분리 단위(ASU) 중의 극저온 증류 단위로 급송하기 전의 온도 스윙 흡착(TSA) 공정에서는 공기이다. 전형적인 TSA 공정에 사용된 재생 가스에는 H_2, CO, CO_2, H_2O, 질소 산화물 및 탄화수소가 유리될 것을 요구한다.

기상 공급 스트림은 단일 처리 영역, 두 곳의 촉매 대역 및 세 곳의 흡착 대역을 포함하는 단일 용기에서 처리된다. 제1 대역은 하나 이상의 탈수 흡착 베드 예를 들어 활성화된 알루미나, 실리카 겔, 제올라이트, 또는 이들의 조합물을 함유한다. CO를 CO_2로 전환시키기 위한 제1 접촉층은 망간 및 구리 산화물 또는 니켈 산화물의 혼합물일 수 있다.

제2 흡착 대역은 기상 공급 스트림으로부터 CO_2를 제거하기 위한 흡착제를 함유한다. 이러한 흡착제는 제올라이트, 활성화된 알루미나, 실리카 겔 및 이들의 조합물일 수 있다.

H_2를 H_2O로 전환시키기 위해 사용되는 용기의 대역은 산화 촉매를 함유한다. 상기 촉매는 바람직하게는 지지된 팔라듐과 같은 귀금속이다. 마지막 층은 물 및 이산화탄소를 제거하기 위한 흡착제를 함유하며, 이러한 흡착제는 제올라이트, 활성화된 알루미나, 실리카 겔 및 이들의 조합물일 수 있다.

첨부된 도면은 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 정화된 기상 생성물을 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다. 제거 대상 불순물은 H_2O, H_2, CO 및 CO_2이다. 본 발명의 임의의 양태에 있어서, 끝처리된 기상 생성물로부터 질소 산화물 및 미량 탄화수소 또한 제거된다.

도면, 구체적으로 도 1에는 정화 가스의 제조공정이 도시되어 있다. 공급 가스 스트림 예를 들어 대기 공기를 라인(2)를 경유 압축기(4)로 통과시켜 가스를 약 50 내지 300psig로 압축시킨다. 압축된 가스 스트림을 라인(6)을 경유 열교환기(8)로 급송시켜 이를 라인(10)을 경유 수 분리기(12)로 도입하기 전에 냉각시켜 액체 상태인 물을 제거시킨다. 수 분리기(12)로부터의 유출물의 온도는 약 5 내지 약 70℃, 바람직하게는 약 20 내지 약 45℃이다.

가스를 라인(14)를 경유 밸브(16) 및 라인(20)을 통해 제1 흡착영역(32), 제1 접촉영역(34), 제2 흡착영역(36), 제2 접촉영역(38) 및 제3 흡착영역(40)을 보유하는 단일 용기(30) 내부의 처리 영역으로 급송시킨다. 또다른 양태에 있어서, 제2 흡착영역이 제1 흡착영역 다음에 위치하도록 영역(34) 및 (36)을 스위칭시킨다.

제1 흡착영역(32)은 예를 들어 활성화된 알루미나, 실리카 겔, 제올라이트 및/또는 이들의 조합물을 포함하는 하나 이상의 탈수 흡착제 베드를 보유한다. 후속 접촉층의 불활성화를 방지하기 위해서는 압축 가스 중에 존재하는 수증기의 대부분이 제거되어야 하며 흡착영역(32)는 바람직하게는 활성화된 알루미나 또는 실리카 겔 층 및 제올라이트 13X 또는 5A(제조원: UOP, Inc.)과 같은 제올라이트 층을 포함한다.

이어서, 가스 스트림을 제1 접촉영역(34)로 도입시켜 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시킨다. 바람직하게는 촉매 물질은 금속 산화물 예를 들어 니켈 산화물 또는 망간 및 구리 산화물의 혼합물이다. 가장 바람직하게는 Carulite-300(제조원: Carus)과 같은 합캘라이트형 촉매(hopcalite-type catalyst)가 사용된다.

이와 같이 처리된 가스를 제2 흡착층(36)으로 도입시켜 가스 스트림으로부터 CO_2를 제거시킨다. 흡착제는 활성화된 알루미나, 실리카 겔, 제올라이트 및/또는 이들의 조합물로부터 선택된다. 바람직하게는 처리된 가스는 약 1.0ppm 이하의 이산화탄소를 함유한다. 이렇게 처리한 가스를 제2 접촉영역으로 도입시켜 가스 중에 존재하는 수소를 수증기로 전환시킨다. 상기 층에 유용한 촉매는 지지된 팔라듐 및 당해 분야에 공지되어 있는 다른 귀금속 촉매를 포함한다. 이러한 촉매의 예로는 바람직하게는 엔겔하르트(Engelhard)에서 시판하는 달걀껍질형 Pd 촉매가 있다.

마지막 층(40)은 처리된 가스 스트림으로부터 수증기가 제거되는 제3 흡착영역을 포함한다. 층(34) 및 (36)이 교환되는 양태에서도 층(40)에 존재하는 이산화탄소 흡착제를 보유할 것이 요구된다. 따라서, 흡착제는 활성화된 알루미나, 실리카 겔, 제올라이트 및/또는 이의 혼합물일 수 있다.

또다른 양태에 있어서, 이산화탄소 흡착 단계 후에 추가의 흡착층이 부가될 수 있다. 이러한 층은 예를 들어 제올라이트와 같은 흡착제일 수 있다.

이와 같이 처리된 가스는 라인(42) 및 밸브(44)를 경유 처리 용기를 빠져 나와 라인(46)을 경유하거나 라인(48)를 통해 저장조로 급송되거나 추가의 처리를 위해 라인(48)을 통해 극저온 증류 단위에 의해 열교환기(50)으로 급송된 다음 전형적인 공급물을 유도하는 라인(51)을 통해 극저온 증류 단위로 공급된다.

본 발명은 후술하는 특정한 실시예를 참조로 하여 기술되지만, 이것이 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다.

실시예

실시예 1: CO_2 무수 공기 공급물을 이용한 H_2 돌파(breakthrough) 실험(수행 번호 1)

13X/Pd-AA/Carulite/AA가 (상부에서 하부로) 팩킹된 내경 1in의 용기를 이용하여 Pd/AA 촉매의 H_2 제거 성능을 평가한다. 먼저, H_2, CO 및 CO_2 유리 무수 공기 스트림을 사용하여 200℃에서 흡착제 및 촉매를 재생시킨 다음, 동일한 재생 가스 스트림을 갖는 주위 온도로 냉각시킨다. 이어서, H_2 3186ppb 및 CO 232ppb를 함유하는 무수 공기 공급 스트림을 18℃ 및 180psia에서 베드의 하부로부터 반응기로 도입시킨다. Pd/AA 촉매 층을 빠져 나오는 H_2 및 CO 농도를 RGA-5 분석기로 측정하여 H_2 및 CO 둘 다에 대한 돌파 시간을 측정한다.

실시예 2: CO_2 함유 무수 공기 공급물을 사용한 H_2 돌파 실험(수행 번호 2)

공급물로서 CO_2 함유 무수 공기를 사용하여 실시예 1에서 기술한 바와 유사한 H_2 돌파 실험을 실시하여 촉매 성능에 대한 CO_2 효과를 평가한다. 공급 공기 스트림은 CO_2 400ppm, H_2 3128ppb 및 CO 214ppb를 함유한다. 유사한 H_2 및 CO 돌파 곡선이 측정된다. 상기 두 실험에서 수득한 결과가 하기 표 1에 요약되어 있다.

H

	수행번호 1	수행번호 2
공급물 압력(psia)	180	180
공급물 온도(℃)	18	18
공급물 속도(ft/s)	0.47	0.47
공급물 중의 H_2O 농도(ppm)	<5	<5
공급물 중의 CO 농도(ppb)	214	232
공급물 중의 H_2 농도(ppb)	3128	3186
공급물 중의 CO_2 농도(ppm)	400	<0.1
H_2에 대한 분석기 LDL(ppb)	2	2
H_2 돌파 시간(min)	75	400

상기 표 1에서 평가된 바대로 수소 돌파 시간은 이산화탄소가 공급 가스로부터 제거되는 경우보다 훨씬 더 길다.

본 발명이 특정한 양태에 대해 기술되었지만, 본 발명의 다수의 다른 형태 및 변형태가 가능함은 당해 분야의 숙련가들에게 명백하다. 첨부된 청구범위 및 본 발명은 일반적으로는 본 발명의 진정한 정신 및 범주내의 가능한 모든 형태 및 변형태를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

발명의 효과

본 발명에 따라 기상 공급 스트림으로부터 이산화탄소를 제거시킨 후 수증기 촉매에 대해 수소를 위치시키는 경우 가스 정화 시스템의 성능을 개선시킬 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 유리하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 불순물을 함유하는 기상 공급 스트림으로부터 수증기를 제거하는 단계;

b) 상기 기상 공급 스트림을 산화 촉매와 접촉시켜 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시키는 단계;

c) 단계 (a) 및 (b)의 기상 공급 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하는 단계;

d) 단계 (c)의 기상 공급 스트림을 산화 촉매와 접촉시켜 수소를 수증기로 전환시키는 단계; 및

e) 단계 (d)의 기상 공급 스트림으로부터 수증기를 제거함으로써 실질적으로 정화된 기상 생성물을 수득하는 단계를 포함하는, 불순물로부터 실질적으로 정화된 기상 생성물을 제조하는 방법

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

기상 공급 스트림이 공기인 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

불순물이 수소, 수증기, 일산화탄소 및 이산화탄소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

온도 스윙 흡착 시스템인 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

단계 (a)가 기상 공급 스트림을, 활성화된 알루미나, 실리카 겔, 제올라이트 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수증기 제거 흡착제와 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

단계 (b)의 산화 촉매가 망간 및 구리 산화물의 혼합물인 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

단계 (c)가 기상 공급 스트림을, 제올라이트, 활성화된 알루미나, 실리카 겔 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수증기 제거 흡착제와 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

단계 (d)의 산화 촉매가 지지된 팔라듐 귀금속 촉매인 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

단계 (e)가 기상 공급 스트림을, 활성화된 알루미나, 실리카 겔, 제올라이트 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수증기 제거 흡착제와 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 10.

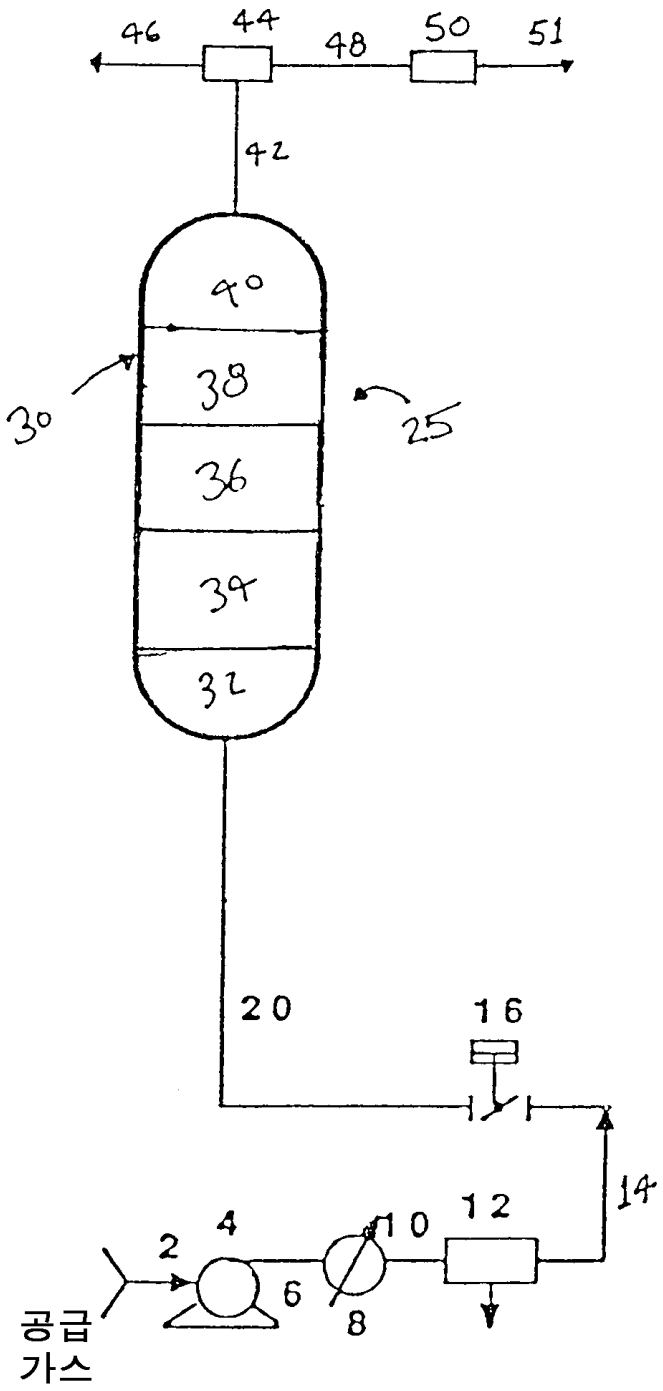
제 1 항에 있어서,

기상 공급 스트림을 흡착제와 접촉시켜 탄화수소 및 질소 산화물을 제거시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

단계 (e)의 성분을 극저온 분리시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

도면

도면 1