



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월13일
(11) 등록번호 10-1263494
(24) 등록일자 2013년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/04 (2006.01) B01J 20/06 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7006556
(22) 출원일자(국제) 2003년10월16일
심사청구일자 2008년10월08일
(85) 번역문제출일자 2005년04월15일
(65) 공개번호 10-2005-0055766
(43) 공개일자 2005년06월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/033006
(87) 국제공개번호 WO 2004/035178
국제공개일자 2004년04월29일
(30) 우선권주장
60/419,390 2002년10월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP05277362 A*
JP61151013 A*
KR1019990083426 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엔테그리스, 아이엔씨.
미국 01821-4600 매사추세츠주 빌리리카 콩코드
로드 129
(72) 발명자
알바레즈, 다니엘, 주니어.
미국 92126 캘리포니아주 샌디에고 블랙 마운틴
로드 #1 10908
스피에겔만, 제프리, 제이.
미국 92130 캘리포니아주 샌디에고 매도우즈 델
마르 5289
홀메스, 루셀, 제이.
미국 92071 캘리포니아주 산티 린슨 드라이브
8437
(74) 대리인
주성민, 장수길

전체 청구항 수 : 총 16 항

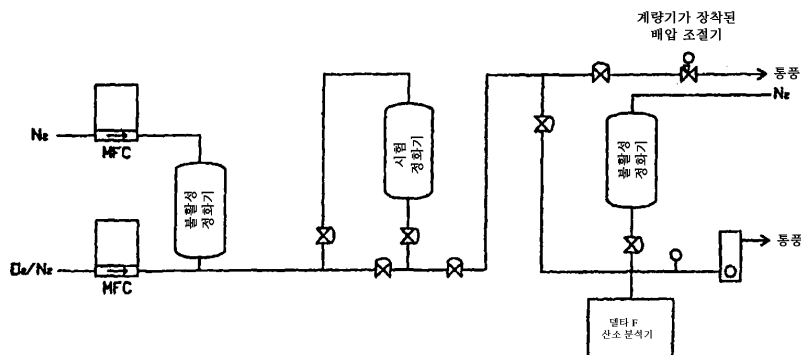
심사관 : 이근완

(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 정화 방법

(57) 요약

본 발명은 CO₂가 반도체 산업에 사용될 수 있을 만큼 충분한 수준의 순도에 이르게 될 때까지 CO₂로부터 오염물질을 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 오염물질 제거에 적절한 조건하에서 유체 CO₂를 여러 금속 상태의 1종 이상의 금속에 노출시키는 단계를 포함한다. 이어서, 상기 흡착제는 오염제거/활성화되어 흡착제가 혼합 산화 상태로 돌아가고, 그 다음 주기의 오염제거가 가능하다. 흡착제는 상호 상보적이어서 여러가지 오염물질들을 우선적으로 흡착하도록 선택한다. 추가로, 흡착제는 차별적 환원이 일어나서 재생 후에는 상기 금속의 오직 일부분만이 환원되어 흡착제가 본질적으로는 그의 원래 상태로 돌아가도록 선택한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

반도체 산업용으로 사용되는 순도의 이산화탄소 (CO_2)를 생성하도록 이산화탄소 스트림의 오염물질을 제거하는 방법이며, 이산화탄소 (CO_2) 스트림의 오염물질 함유량을 단일 단계로 저하시키기 위해서, CO_2 스트림을 1종 이상의 재생 가능한 혼합 산화금속 흡착제로 구성된 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하며,

상기 혼합 산화금속 흡착제는 산화 상태가 상이한, 동일하거나 상이한 금속들이고,

상기 혼합 산화금속이 철 (Fe) 및 망간 산화물 (MnO_x); 니켈 산화물 (NiO) 및 티타늄 산화물 (TiO_x); 팔라듐 산화물 (PdO_x) 및 세륨 산화물 (CeO_x); 바나듐 산화물들 (VO_x); 구리 (Cu) 및 아연 산화물 (ZnO); 또는 니켈 (Ni) 및 니켈 산화물 (NiO)로 구성된 군에서 선택되고, 상기 오염물질은 산화 가능한 오염물질 및 환원 가능한 오염물질인, CO_2 스트림으로부터 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 오염물질 함유량이 100 ppb (parts per billion) 이하로 저하되는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 오염물질 함유량이 10 ppb 이하로 저하되는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 오염물질 함유량이 1 ppb 이하로 저하되는 것인 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

반도체 산업용으로 사용되는 순도의 이산화탄소 (CO_2) 정화용으로 사용 가능한 1종 이상의 혼합 산화금속 흡착제로 구성된 혼합물을 생성하기 위하여, 1종 이상의 재생 가능한 이산화탄소 (CO_2) 정화용 혼합 산화금속 흡착제로 구성된 혼합물을 제1 온도로 가열하여 그에 흡착된 오염물질을 방출시키는 단계,

가열된 혼합 산화금속 흡착제를 산화제에 노출시켜 혼합 산화금속 흡착제를 산화시키는 단계,

혼합 산화금속 흡착제를 제2 온도로 냉각시키는 단계 및

냉각된 혼합 산화금속 흡착제를 환원제에 노출시켜 혼합 산화금속 흡착제를 환원하는 단계를 포함하며,

상기 혼합 산화금속 흡착제로 구성된 혼합물은 산화 상태가 상이한, 동일하거나 상이한 금속들이고,

상기 혼합 산화금속이 철 (Fe) 및 망간 산화물 (MnO_x); 니켈 산화물 (NiO) 및 티타늄 산화물 (TiO_x); 팔라듐 산화물 (PdO_x) 및 세륨 산화물 (CeO_x); 바나듐 산화물들 (VO_x); 구리 (Cu) 및 아연 산화물 (ZnO); 또는 니켈 (Ni) 및 니켈 산화물 (NiO)로 구성된 군에서 선택되는, 반도체 산업용으로 사용되는 순도의 CO_2 정화용 혼합 산화금속 흡착제들의 혼합물의 활성화 및 재생 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 제1 온도가 $300^{\circ}C$ 내지 $550^{\circ}C$ 인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제1 온도가 $400^{\circ}C$ 인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 산화제가 산소 (O_2)를 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 제2 온도가 $100^{\circ}C$ 내지 $250^{\circ}C$ 인 방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 환원제가 수소 (H_2) 및 불활성 기체의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 수소 기체가 상기 혼합물 부피의 1% 내지 5%를 구성하는 것인 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 불활성 기체가 질소 (N_2), 아르곤 및 이들의 배합물로 구성된 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

이중 층 정화기 장치의 제1층에서 제1항의 방법으로 이산화탄소 (CO_2)를 정화하는 단계,

상기 단계에서 CO_2 를 정화하는 동안 이와 동시에 이중 층 정화기 장치의 제2층에서 제11항의 방법으로 흡착제를 재생시키는 단계,

이어서, 제11항의 방법에 따른 흡착제 재생이 완료된 후에 상기 제2층에서 제1항의 방법으로 CO_2 를 정화하면서 이와 동시에 제11항의 방법으로 제1층의 흡착제를 재생시키는 단계 및

반도체 산업용으로 사용되는 순도의 CO_2 의 연속 정화를 위해서 상기 단계들을 반복하는 단계를 포함하는, 반도체 산업용으로 사용되는 순도의 CO_2 의 연속 정화 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 오염물질은 산소 (O_2) 및 황 함유 오염물질인 방법.

청구항 23

반도체 산업용으로 사용되는 순도의 이산화탄소 (CO_2)를 생성하도록 이산화탄소 스트림의 황 함유 오염물질을 제거하는 방법이며, 상기 스트림의 오염물질 함유량을 단일 단계로 저하시키기 위해서, CO_2 스트림을 1종 이상의 재생 가능한 혼합 산화금속 흡착제로 구성된 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하며,

상기 혼합 산화금속 흡착제는 산화 상태가 상이한, 동일하거나 상이한 금속들이고,

상기 혼합 산화금속이 철 (Fe) 및 망간 산화물 (MnO_x); 니켈 산화물 (NiO) 및 티타늄 산화물 (TiO_x); 팔라듐 산화물 (PdO_x) 및 세륨 산화물 (CeO_x); 바나듐 산화물들 (VO_x); 또는 니켈 (Ni) 및 니켈 산화물 (NiO)로 구성된 군에서 선택되고, 상기 오염물질은 황 함유 오염물질인, CO_2 스트림으로부터 황 함유 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 니켈 및 니켈 산화물에 대하여, 니켈 금속은 금속 전체에 걸쳐 다른 산화 상태를 갖는 것인 방법.

명세서

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2002년 10월 17일자로 출원된 미국 가출원 제60/419,390호를 우선권 주장하며, 상기 문헌은 본원에 그 전문이 참고로 도입된다. 본 출원은 2002년 10월 17일자로 출원된 미국 특허 출원 제10/_____호 (발명의 명칭: "METHOD OF RESTRICTED CARBON DIOXIDE PURIFICATION")와 관련이 있으며, 상기 문헌은 본원에 그 전문이 참고로 도입된다.

배경 기술

[0003] 이산화탄소 (CO_2)는 음료의 탄산화 생성물로부터 반도체 생산에 이르는 광범위하게 다양한 산업 공정에 이용된다. CO_2 의 산업적 용도로는 웨이퍼 세정, 잔류 포토레지스트의 제거, K가 낮은 유전체의 어닐링 및 세정, 레이저 기체로의 사용, 입자 제거 및 플라즈마 생성 등이 있다. 이와 같이 초고순도로의 이용시에 오염물질이 존재하면, 반도체 용도의 경우에 있어서는 사용할 수 없는 생성물이 생길 수 있고 또는 다른 관련 용도에서는 렌즈 및 레이저에 손상을 줄 수 있다. CO_2 는 용도에 따라 액체, 기체 및 초임계의 다양한 상으로 사용된다.

[0004] CO_2 는 본래가 습윤성이기 때문에 CO_2 를 고수준으로 정화하는 것은 어려운 일이다. 99.999% 이상 순수한 (오염물질 ≤ 10 ppm (parts per million); 초고순도) 기체는 쉽게 수득할 수 있다. 그러나, 현행 반도체 산업 관련 지침을 충족시키기 위해서는 기체를 오염물질이 5 ppb (parts per billion) 이하가 되도록 더욱 정화시킬 필요가 있다. 앞으로는 오염물질이 1 ppb 이하, 바람직하게는 0.1 ppb 이하가 되도록 하는 것이 요구될 것이다. 반도체 산업에서 관심을 갖는 오염물질로는 수분, 탄화수소, 미립자 및 금속 등이 있다. 기타 오염물질로는 산소-, 질소-, 황- 및 인-함유 화합물, 예를 들어 O_2 , NO_x , SO_x , COS 및 PO_x (여기서, $x \leq 3$) 및 상응하는 유기해테로원자 유도체 (여기서, 해테로원자는 산소, 질소, 황, 포스페이트 및 규소 등을 포함하나 이에 제한되지 않음) 등이 있다.

[0005] CO_2 가 초임계 상태로 사용되는 경우에는 CO_2 를 고수준으로 정화하는 것이 훨씬 더욱 필수적이다. 초임계 유체는 기체 상과 액체 상이 단일 매질에 용해되고 밀도가 상 전이 없이 광범위하게 달라질 수 있는 임계 온도 및 임계 압력 초과로 존재하는 유체이다. 이는, 예를 들어 통상적으로는 주로 무기 또는 극성 물질에 대한 용매로서 작용하는 물질이 유기 또는 비극성 물질에 대해서도 효율적인 용매가 되도록 한다. CO_2 의 초임계 상태는

31.3℃, (88.3 °F) 및 74 barr (1070 psi)의 임계점에서 비교적 온화한 조건하에 도달될 수 있다.

[0006] 초임계 CO₂는 기관 표면상의 작은 틈새(feature) 및 다공성 내부 표면으로 들어가서 기관으로부터 오염물질, 에칭된 포토레지스트 및 기타 바람직하지 않은 물질을 제거할 수 있기 때문에 세정제로서 유용하다. 그러나, 이러한 성질은 웨이퍼 및 기타 고순도 기관을 CO₂ 스트림 중에 존재하는 오염물질로 함침시키는 결과를 초래할 수도 있다. 추가로, 상기 유체의 고압 및 고온으로 인해 몇가지 오염물질이 더욱 유해해질 수도 있다. 예를 들어, 초임계 CO₂ 중의 물 및 산소가 고도로 부식성이 되어 웨이퍼상의 원하는 구조적 특징이 파괴될 수 있다.

[0007] 반도체 산업에 사용되는 장치가 오염물질의 공급원으로 작용할 수도 있다. 스테인레스 강 성분은 철, 크롬 및 니켈 등을 비롯한 금속을 금속 착물 또는 금속 이온으로 침출시킬 수 있다. 침출된 금속은 ppb 내지 ppt (parts per trillion) 단위의 저농도에서 휘발성이고 기체 상 중에 쉽게 포획되어 규소 웨이퍼 또는 기타 고순도 생성물에 잠재적인 오염을 일으킨다. 따라서, 반도체 제조 공정에 사용되는 모든 장치는 잠재적인 표면 오염물질이 제거될 만큼 철저히 세정되어야만 한다.

[0008] 문헌 [Spiegelman et al., 미국 특허 제6,361,696호] (본원에 참고로 도입됨)은 이중 층 장치에서 CO₂를 연속 정화하는데 있어서 고규산형 제올라이트(high silica zeolite)를 사용할 것을 교시한다. 고규산형 제올라이트는 CO₂로부터 중탄화수소를 효율적으로 제거할 수 있지만, 기타 오염물질의 제거는 제한된다. 문헌 [Lansbarkis et al., 미국 특허 제6,511,528호]은 CO₂로부터 반도체 산업에 사용되는 모든 재료에 이르기까지 이들로부터 일련의 오염물질들을 제거하기 위해서 일련의 물질들을 사용할 것을 교시한다. 상기 물질들은 단일 또는 다중 용기에 위치시킬 수 있다. 어떠한 배치로도 시스템이 복잡해진다. 상기 물질들을 단일 용기에 넣는 경우, 가장 덜 안정한 정화 물질이 파괴된 후에는 용기를 폐기해야 한다. 다중 용기를 사용하는 경우, CO₂의 전체 순도를 보장하기 위해서는 복잡한 교체 스케줄을 시행해야 한다.

[0009] 발명의 요약

[0010] 본 발명은 CO₂를 반도체 산업에 사용될 만큼 충분한 순도가 달성되도록 정화하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 CO₂ 스트림, 기체, 액체 또는 초임계 유체를 2가지 이상의 산화 상태로 존재하는 1종 이상의 금속 또는 화학적 성질이 상이하고 비교적 높은 유사 산화 상태로 존재하는 2종의 금속을 포함하는 소정량의 1종 이상의 혼합 산화금속과 접촉시키는 단계를 포함한다. 본 발명은 상기 물질들의 단일 혼합물을 사용하여 몇가지 오염물질들의 수준 저하를 달성하는 것을 포함한다. CO₂의 오염제거는 층 및 캐니스터 장치 둘다를 비롯한 임의의 몇가지 정화 장치에서 수행할 수 있다. 1차적으로 관심이 있는 오염물질은 O₂, 물, 금속, 황 함유 오염물질, 특히 COS, 인 함유 오염물질, 규소 함유 오염물질 및 비-메탄 탄화수소 (NMHC; Non-Methane HydroCarbons)이다. 2차적으로 관심이 있는 오염물질은 질소 함유 오염물질, 특히 NH₃ 및 NO_x (여기서, 1 ≤ x ≤ 2임) 및 기타 무기 화합물이다. 본 발명의 방법을 이용하면 전체 오염물질 수준이 100 ppb 미만으로 저하된다.

[0011] 본 발명은 CO₂로부터 광범위한 범위의 오염물질을 제거할 수 있게 한다. 산화가능한 오염물질은 본 발명의 물질 중 산화 상태가 높은 부위에 흡착되고, 환원가능한 오염물질은 본 발명의 물질 중 산화 상태가 낮은 부위에 흡착된다. 금속의 선별 및 비율은 오염제거될 CO₂의 공급원 및 제거될 오염물질에 따라 달라진다.

[0012] 추가로, 본 발명은 산화금속을 활성화 및 재생시켜, 각종 오염물질이 제거되도록 하는 다중 산화 상태의 흡착제를 제공하는 방법에 관한 것이다. 활성화 및 재생은 흡착제를 비교적 고온에서 상기 금속을 거의 완전히 산화시킬 만큼의 시간 기간 동안 산소에 노출시키는 단계를 포함한다. 이어서, 흡착제를 냉각시키고 질소(N₂) 또는 아르곤(Ar) 등과 같은 불활성 기체 중 1 내지 5% 수소(H₂)와 같은 환원제에 충분한 시간 기간 동안 노출시켜 흡착제를 부분적으로 환원시킨다. 활성화 및 재생 단계는 혼합 산화금속을 생성할 뿐 아니라 흡착제로부터 오염물질을 퍼징(purging)한다. 정확한 활성화 및 재생 방법은 층의 유형, 사용된 흡착제 및 CO₂ 중의 주요 오염물질에 따라 달라진다.

발명의 상세한 설명

[0015] 본 발명은 오염물질을 100 ppb 미만, 바람직하게는 10 ppb 미만, 가장 바람직하게는 1 ppb 미만으로 함유하는, 고도로 정화된 반도체 산업용 CO₂를 생성하는 방법에 관한 것이다. 1차적으로 관심이 있는 오염물질은 O₂, 물,

금속, 황 함유 오염물질, 특히 COS, 인- 및 규소-함유 오염물질 및 비-메탄 탄화수소 (NMHC)이다. 2차적으로 관심이 있는 오염물질은 질소 함유 화합물, 특히 NH_3 및 NO_x 및 기타 유기 화합물이다.

[0016] CO_2 는 전형적으로 대부분의 흡착성 물질 (예를 들어 산화금속)과 반응하여 상기 물질을 불활성화시키기 때문에, CO_2 의 정화는 유난히 어렵다. 사실, CO_2 는 고도로 활성인 환원된 금속을 운반하기 전에 안전상의 목적으로 이를 부동태화시키는데 통상적으로 이용된다. 본 발명은, 화학적 성질이 전혀 상이한 혼합 금속 배합물을 사용하고 하기에 기재한 활성화 공정을 적당히 선택함으로써 CO_2 의 까다로운 성질을 극복한다.

[0017] 본 발명은 다중 산화 상태로 존재하는 1종 이상의 금속을 흡착제로서 사용하는 것을 포함한다. 다중 산화 상태는 다음과 같이 정의된다:

[0018] $\text{M}^0 + \text{M}^n$ (여기서, $1 \leq n \leq 8$ 이고, M은 금속임).

[0019] 상기 흡착제는 산화 상태가 높은 금속과 산화 상태가 낮은 금속 둘다의 성질이 조합되어 있다. 본 발명의 문맥 상, 혼합 산화금속은 다중 산화 상태의 1종 이상의 금속 또는 전기음성도 또는 배위 환경 등과 같은 화학적 성질이 전혀 상이하고 비교적 높은 유사 산화 상태로 존재하는 2종 이상의 금속을 함유하는 조성물로 정의된다. 본 발명의 문맥상, 혼합 산화금속의 성분 중 하나는 금속 상태로 존재하는 것 (예를 들어 Ni/NiO)일 수 있다. 본 발명의 혼합 산화금속의 배합물을 예시하는 몇가지 예를 제공할 것이다. 몇가지 물질에 대한 작용 메카니즘을 제안할 것이지만, 본 발명이 이러한 제안된 메카니즘에 얽매이는 것이 아니고 이것으로 제한되는 것도 아니다.

[0020] 우선, 산화 상태가 상이한 2종 이상의 금속을 배합할 수 있다 (예를 들어 Cu/ZnO, Fe/MnO_x). 둘째, 성질이 충분히 상이하고 유사 산화 상태로 존재하는 2종 이상의 금속을 배합할 수 있다 (예를 들어 NiO/TiO_x, PdO/CeO_x). 셋째, 금속 전체에 걸쳐 산화 상태가 다른 단일 금속을 사용할 수 있다 (예를 들어 Ni/NiO, V_yO_x (여기서, $1 \leq y \leq 5$)). x로 가능한 수치는 화합물에 따라 달라지며, 정수일 수도 있고 아닐 수도 있다. 당업자라면, 각 경우에 있어서 x로 가능한 수치를 알 것이다. 적절한 흡착제(들)을 선택하는데 있어서 고려할 사항에 대해서는 하기에서 논의한다.

[0021] 본 발명의 물질은 안정하며, 실질적인 용매 성질을 갖는 액체 및 초임계 CO_2 에 노출된다고 이들의 흡착성이 비효율적으로 되지는 않는다. 추가로, 적어도 약 10,000 psi까지의 압력 및 적어도 약 60°C까지의 온도를 포함하는 표준 정화 조건은 본 발명에 따른 물질의 안정성 또는 흡착성을 변경시키지 않는다. 상기 물질의 안정성은, CO_2 의 오염제거가 6개월 이상의 시간 기간 동안 원하는 수준으로 유지된다는 것으로서 입증된다.

[0022] 본 발명의 물질은 따로 제조하여 혼합한 후에 정화기 캐니스터 또는 층에 넣을 수 있다. 상기 물질은 함침, 공동침전, 승화 또는 기타 관련 기술로 제조된, 치밀하게 한데 섞인 혼합물일 수 있다. 상기 물질은, 표면적을 증가시키거나 구조적 일체성(integrity)을 향상시키거나 유속을 개선시키거나 또는 기타 물리적 및 기계적 고려사항을 순응시키기 위해서 실리카, 알루미늄 또는 제올라이트 등을 포함하나 이에 제한되지 않는 무기 산화물상에 지지시키거나 이들과 혼합시킬 수 있다. 또한, 지지체는 정화, 특히 물의 제거에 있어서 보조 역할을 할 수도 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 흡착제는 표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고, CO_2 의 모든 3가지 유체 상과 관련된 고압을 견뎌낼 수 있어야 하며, 유체 스트림에 혼입된다거나 유체 스트림에 추가의 오염물질을 도입해서는 안된다. 상기 물질의 표면적은, 전형적으로 고도로 다공성인 흡착제의 특징인 내부 및 외부 표면 둘다를 고려해야 한다. 한데 섞인 (즉, 치밀하게 혼합된) 흡착제를 사용함으로써, 여러가지 층 또는 용기를 사용하는 다단계 오염제거를 수행하는 것이 아니라 각종 오염물질을 단일 단계로 제거할 수 있다.

[0023] 각종 정화 장치는 캐니스터 및 다중 및 단일 층 장치를 포함하는 것으로 공지되어 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법은 이중 층 장치를 사용하여 수행된다. 정화는 흡착제 물질을 CO_2 스트림과 충분한 시간 동안 접촉시켜 원하는 수준으로 오염제거하는 단계를 포함한다. 시간, 압력, 유속 및 온도 등과 같이 오염제거의 고려사항은 당업자가 쉽게 결정할 수 있으며, 전형적으로는 각각의 흡착제에 따라 매 경우마다 달리 고려된다.

[0024] CO_2 의 오염제거와 흡착제 물질의 재생은 교대로 수행된다. 바람직하게는 이러한 사이클을 여러회 반복하여, CO_2 정화의 단위 비용을 최소화한다. 흡착제 물질의 재생 빈도 및 기간은 흡착제 표면적의 크기, 기체 공급원의 오

염 수준 및 당업자에게 공지된 몇가지 기타 인자에 따라 달라진다. 재생은, 황 함유 오염물질 및 기타 오염물질 흡착용 물질을 제조하기 위한 산화 및 산소 흡착용 물질을 제조하기 위한 환원을 포함한다. 정확한 재생 공정은 사용된 흡착제 및 CO₂로부터 제거된 오염물질에 따라 달라진다. 이러한 고려사항에 대해서는 하기에서 논의한다.

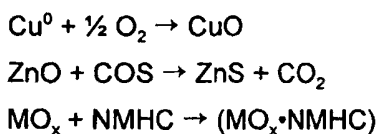
[0025] 혼합 산화 상태 달성을 위한 흡착제의 활성화 및 재생은 본 발명의 중요한 측면이다. 흡착제의 교체가 아닌 재생은, 비용을 절감시키고 본 발명에 따른 방법의 이용을 용이하게 한다. 금속 및 금속 상태의 배합물은 여러가지 오염제거 성질을 갖도록 선택되기 때문에, 이들은 또한 산소와 함께 가열 또는 냉각시킨 후에 흡착제의 오직 일부만이 환원되도록 하는 특별한 조건하에 환원시키면 모든 오염물질이 흡착제로부터 퍼질 수 있게끔 여러가지 활성화/재생 성질을 갖도록 선택된다.

[0026] 활성화/재생 프로토콜의 일례는 우선 상기 물질을 모든 산화가능한 오염물질이 제거될 만큼 충분한 시간 동안 충분한 온도에서 산화성 재생 기체 (예를 들어 O₂, 공기, O₂/CO₂ 혼합물, O₂/불활성 기체 혼합물)와 접촉시키는 것이다. 이러한 산화 단계는 약 300 내지 550℃, 바람직하게는 약 400℃의 비교적 고온에서 약 12 내지 24시간 동안 수행한다. 산화 후에는 흡착제를 약 100 내지 250℃로 냉각시키고 N₂ 또는 Ar 또는 H₂/CO₂ 혼합물과 같은 불활성 기체 중에 약 1 내지 5% H₂를 함유하는 환원 기체에 충분한 시간 동안, 전형적으로는 약 12 내지 24시간 동안 노출시켜 상기 물질이 부분적으로 환원되도록 하여 혼합 산화 상태가 달성되도록 한다. 바람직한 실시양태에서, 재생 및 퍼징 기체는 둘다 CO₂를 기체로 하는데, 즉 산화의 경우에는 O₂/CO₂ 혼합물이고 환원의 경우에는 H₂/CO₂ 혼합물이다.

[0027] 본 발명의 흡착제 및 공정은 CO₂ 중의 오염물질 수준을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 본 발명자들은 본 발명에 따른 공정의 기초가 되는 화학적 메커니즘에 대하여 어떠한 특정 이론에도 얽매이고 싶지 않지만, 하기 반응이 상기 공정에 유의하다고 생각한다.

[0028] 본 발명의 제1 실시양태에서, 흡착제는 산화 상태가 상이한 2종 이상의 금속을 함유할 수 있다. Cu/ZnO 및 Fe/MnO_x는 이러한 배합물의 예이다. 바람직한 물질은, 물질 중 산화 상태가 더 높은 부위는 특정 오염물질에 반응성이 있는 (예를 들어 CO₂가 생성되는 상호교환 반응에서 COS를 제거함) 반면에 물질 중 산화 상태가 더 낮은 부위는 특정 다른 오염물질에 반응성이 있는 (예를 들어 산소, 수소, 또는 일산화탄소를 흡착함) 것이다. 이러한 반응이 불활성 기체의 존재하에서 일어난다는 것은 공지되어 있지만, 상기 반응이 CO₂의 존재하에서 일어난다는 것은 놀라운 일이다. 특히 유리한 물질은 산소가 상기 물질의 산소 결핍 부위에 쉽게 결합 (예를 들어 열역학적 이유로 인해)한 후에 물질 중 우선적으로 산소를 결합 (예를 들어 열역학적 이유로 인해)하는 한데 섞인 부위로 확산된다. 흡착제의 상호 비율은 제거될 오염물질 뿐만이 아니라 당업자에게 공지된 기타 파라미터에 따라 광범위하게 달라질 수 있다.

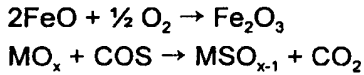
[0029] Cu/ZnO는 Cu가 실질적으로 환원 상태로 존재하는 금속성 구리 및 아연 산화물의 배합물로서 존재한다고 공지되어 있다. 상기 물질은 상기 기재한 바와 같이 알루미늄 산화물과 같은 무기 산화물상에 지지될 수 있다. ZnO는 완전 산화된 안정한 Zn^{II}이고 산화금속은 NMHC를 흡착한다. 반응은 CO₂ 정화 공정 동안 다음과 같이 진행될 수 있다:



[0030]

[0031] 따라서, NMHC가 CO₂ 스트림으로부터 제거된다. Cu/ZnO가 CO₂로부터 O₂, SO₂, COS, 톨루엔 및 물을 제거한다는 것은 입증된 바 있다.

[0032] 광범위하게 다양한 산화 상태로 존재하는 철 및 망간 산화물이 혼합되어 있으며 실질적으로 금속 철의 성질을 갖는 물질인 Fe/MnO_x를 사용한 유사 반응이 가능하다. 산소-결핍 Fe는 O₂와 반응하고, Fe 및 망간 산화물은 CO₂ 스트림으로부터 황 함유 오염물질을 제거한다.

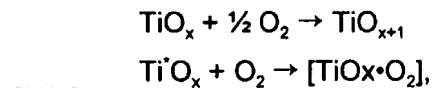


[0033]

[0034] Fe/MnO의 배합물은 비-메탄 탄화수소 (NMHC)의 제거에 이상적이고, 화학흡착된 산소 및 황을 Fe로부터 벌크 (bulk) Mn 산화물로 이동시키는데 특히 적합하다. MnO₂/Fe가 액체 및 기체 CO₂ 둘다로부터 COS를 제거한다는 것은 입증된 바 있다.

[0035] 본 발명의 제2 실시양태에서, 상기 흡착제는 2종 이상의 금속을 함유할 수 있으며, 이때 상기 금속은 상응하는 금속의 비교적 높은 유사 산화 상태로 존재하지만 화학적 성질면에서 유의하게 다르다. NiO/TiO_x 및 PdO/CeO_x는 이러한 배합물의 예이다. 물질의 2개 부위가 상이한 상보적 흡착성 (예를 들어 상이한 배위 환경)을 갖는다는 앞서 언급한 흡착성은 이러한 물질에도 관련이 있다. 배위 환경은 금속 주변의 전자 환경으로서, 배위 수 및 리간드 유형에 있어서의 선호도를 부여한다. 상이한 흡착 성능은, 차별적인 산화 상태를 갖는 유사 금속에 의해 달성되는 것이 아니라 물질의 상이한 부위가 비교적 높은 유사 산화 상태로 존재함으로써 달성된다. 상이한 흡착성은 대단히 상이한 금속의 존재로 인한 것이다. 예로는 후기 전이 산화금속과 초기 전이 산화금속의 혼합물이 있다. 이전의 경우에서와 같이, 특히 유리한 물질은 물질의 어느 한 부위에서 흡착된 오염물질이 상기 물질의 또다른 부위로 확산됨으로써 어느 정도 자가-재생이 일어나는 물질이다. 다시, 이러한 반응이 불활성 기체의 존재하에서 일어난다는 것은 공지되어 있지만, 상기 반응이 CO₂의 존재하에서 일어난다는 것은 놀라운 일이다. 흡착제의 상호 비율은 제거될 오염물질 뿐만이 아니라 당업자에게 공지된 기타 파라미터에 따라 광범위하게 달라질 수 있다.

[0036] TiO_x는 산소 빈격자점(vacancy)을 가질 수 있고 또는 노출된 금속 활성 부위상에서 산소를 흡착할 수 있는 경우도 있다. 반응은 CO₂ 정화 공정 동안 다음과 같이 진행될 수 있다:



[0037]

[0038] (여기서, *는 Ti가 금속 착물로 존재함을 나타냄)

[0039] 이러한 형태는 부분적으로 환원된 티타니아 표면상에서 산화환원 반응이 일어나는 것이 아니라 리간드로서 작용하는 이산소를 가교하는 것을 포함한다.

[0040] 또한, NiO는 완전하게 또는 부분적으로 Ni⁰로 환원될 수도 있으며, 이러한 경우의 산화환원 화학은 물질의 Ni-함유 부위를 포함하여 발생할 수 있다. 추가로, NiO는 하기 반응에 나타낸 바와 같이 황 스캐빈지 작용 (scavenging)에 관여할 수 있다:



[0041]

[0042] 니켈 황화물/산화물은 하기에 나타낸 반응과 같은 추가의 불균등화 반응이 일어나는 것으로 공지되어 있다:



[0043]

[0044] 이로 인해 더욱 환원된 니켈 활성 부위가 생성될 수 있다.

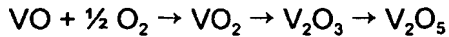


[0045]

[0046] CeO_x의 산소-결핍 산화물의 각종 산화 상태는 공지되어 있고, 이들의 반응성은 상기 나타낸 바와 같이 TiO_x 및 TiO₂와 유사하다고 여겨진다. 산화세륨상에서의 Pd 및 PdO 거동은 공지되어 있고, 각종 오염물질에 대한 이들의 반응성은 주기율표의 동일 족에 속한 Ni와 유사한 방식으로 나타난다. 이러한 예에서 물질들의 배합물은 흡착 및 재생 성질이 상이하게 되는 여러가지 반응성을 제공하여 앞서의 예와 유사하게 기능한다. Ni/NiO는 CO₂로부터 물, O₂, 니켈, 알루미늄, 철, 크롬, 아연 및 마그네슘 등을 비롯한 금속; 황-함유 화합물, 및 크고 작은 몇가지 NMHC 등을 비롯한 광범위하게 다양한 오염물질을 제거한다는 것이 입증된 바 있다.

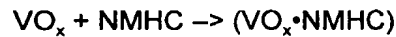
[0047] 본 발명의 제3 실시양태에서, 흡착제는 금속 전체에 걸쳐 금속 산화 상태가 다른 단일 산화금속을 함유할 수 있다. V_yO_x 는 몇가지 산화 상태로 존재하며, 이러한 금속의 예이다. 물질의 2개 부위가 상이한 상보적 흡착성(즉, 상이한 산화 상태)을 갖는다는 앞서 언급한 흡착성은 이러한 물질에도 관련이 있다. 물질 내에서 상이한 산화 상태로 존재하는 동일 금속은 상이한 흡착 성능을 수행한다. 예를 들어, 물질 중 산화 상태가 낮은 부위는 산소를 흡착할 수 있는 반면에 산화 상태가 더 높은 부위는 NMHC 또는 황 함유 오염물질을 우선적으로 흡착할 수 있다.

[0048] 바나듐이 여러가지 증가분의 산화 상태로 존재하는 바나디아 기재의 물질은 공지되어 있다. 예를 들면 다음과 같다:



[0049]

[0050] 바나듐 산화물과 유사한 바나듐 황화물도 가능하다. 바나디아의 양전성 표면은 티타니아와 유사하지만 산화 특성이 상이하여, NMHC의 흡착을 위한 다음의 반응이 가능하다:



[0051]

[0052] 바나듐의 산화 수준은 본 발명의 재생 공정 동안 제어될 수 있다.

[0053] 철은 0 내지 +4의 몇가지 산화 상태를 갖는 것으로 알려져 있고, 바나듐과 유사한 몇가지 산화 상태로 존재할 수 있다. Fe_xO_y 는 톨루엔, H_2S , COS, 벤젠, 아세트알데히드 및 물 등을 비롯한 몇가지 오염물질을 제거하는 것으로 밝혀진 바 있다.

[0054] 본원에서 언급한 모든 참조문헌은 그 전문이 본원에 참고로 도입된다. 모든 백분율(%)은 달리 언급하지 않는 한은 중량에 관한 것이다. 오염물질의 부는 부피에 관한 것이다.

실시예

[0055] Ni/NiO의 예비산화된 혼합물 등을 실리카 지지체상에 대략 60 중량%로 함유하고 공기에 수일 동안 노출시킨 흡착 매질로 시험 정화기를 충전하였다. 5% H_2 /95% Ar 퍼징 기체를 0 psig (pounds/square inch gauge)에서 1 slm (standard liter/minute)로 사용하여, 상기 정화기를 29시간 동안 상온에서 활성화시켰다. 이어서, 상기 정화기를 에로넥스(Aeronex) SS-500-KF-A-4R 정화기로 정화시킨 기체 CO_2 로 퍼징하였다. 온도를 모니터링하여, 각 매질과 CO_2 의 반응이 종료하는 시기를 알아내었다.

[0056] 도 1은 실험 셋업(setup)을 예시한다. MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 944 ppm O_2 표준 및 정화된 질소(N_2)의 유속을 유지하여, 15 ppm의 O_2 를 함유하는 유입(challenge) 기체를 달성하였다. 시험 매니폴드의 퍼징 동안 배압 조절기를 사용하여 통풍시키고 압력을 유지하였다. 나노트레이스(Nanotrace) 산소 분석기(델타-F)를 사용하여 O_2 농도를 측정하였다. 산소 분석기의 검출 한계 하한은 0.2 ppb $\pm$ 0.5 ppb였다. 제2의 정화된 N_2 라인을 사용하여 기기를 퍼징하였다. 유량계를 사용하여 산소 분석기로 유동하는 기체의 압력을 유지하였다. 정화기에 1 ppm의 O_2 를 포함하는 유입 기체를 30 psig로 상온에서 3 slm로 주입하였다. 정화기에서 배출된 기체 중의 산소 수준을 분석하고, 매질의 산소 제거 용량을 측정하여 도 2에 나타내었다. 상기 용량은 1 ppb를 넘기 이전에는 매질 1 리터 당 산소 8.10 내지 8.76 리터(L/L)이고, 10 ppb를 넘기 이전에는 11 L/L 초과인 것으로 나타났다.

[0057] 본 발명의 예시적 실시양태에 관하여 단지 예로써 기술하였지만, 당업자는 하기하는 청구의 범위에서 한정되는 본 발명의 범위에서 벗어나지 않고도 상기 개시된 실시양태에 변형을 가할 수 있음을 이해할 것이다.

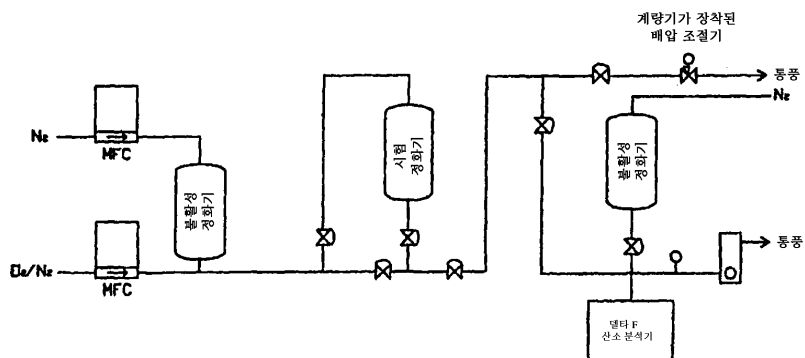
도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 O_2 제거 시험용 매니폴드이다.

[0014] 도 2는 본 발명에 따른 Ni/NiO 매질의 산소 제거 용량에 관한 그래프이다.

도면

도면1



도면2

