

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 979**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05765888 .2**

96 Fecha de presentación: **07.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1778387**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **Procedimiento para refinar gas trifluoruro de nitrógeno usando zeolita sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo**

30 Prioridad:

08.07.2004 KR 2004053044

08.07.2004 KR 2004053047

08.07.2004 KR 2004053049

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

17.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

17.12.2012

73 Titular/es:

HYOSUNG CORPORATION (100.0%)

450, GONGDEOK-DONG

MAPO-GU, SEOUL 121-020, KR

72 Inventor/es:

PARK, YONG-CHUL;

JEONG, WOO-SIK;

HYUN, KWANG-CHUL;

LEE, JANG-WON y

KWON, IK-HYEON

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 392 979 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para refinar gas trifluoruro de nitrógeno usando zeolita sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere, en general, al refinamiento del gas trifluoruro de nitrógeno (NF₃) y, más particularmente, a un procedimiento para refinar gas trifluoruro de nitrógeno mediante la eliminación de tetrafluoruro de carbono (CF₄) del mismo.

Técnica anterior

- 10 En la industria de los semiconductores, el trifluoruro de nitrógeno tiene una diversidad de aplicaciones, incluidas una fuente de flúor para grabado por plasma, un agente de limpieza para reactores CVD y un agente de grabado seco para semiconductores. Además, el trifluoruro de nitrógeno es útil como un combustible de cohetes. Con el desarrollo de la industria de los semiconductores, el gas trifluoruro de nitrógeno ha tenido una gran demanda. La demanda creciente de un gas sin ninguna polución ambiental incrementó la demanda de gas fluoruro de nitrógeno en progresión geométrica. Comúnmente, se requiere que el gas trifluoruro de nitrógeno para su uso en estas aplicaciones sea de gran pureza.

El trifluoruro de nitrógeno se puede preparar por diversos procedimientos, incluidos la fluoración de amoníaco directa, el uso de plasma para hacer reaccionar amoníaco con flúor y la electrolisis de sales fundidas para electrolizar NH₄xHF(x:1,8-2,1) usando fluoruro de amonio o fluoruro de hidrógeno como material.

- 20 En la mayoría de los casos, cuando se usan estos procedimientos se producen concurrentemente en grandes cantidades impurezas tales como óxido nitroso (N₂O), dióxido de carbono (CO₂), tetrafluoruro de carbono (CF₄), difluoro de dinitrógeno (N₂F₂), etc., de tal forma que la purificación es necesaria para obtener gas NF₃ muy puro adecuado para su uso en la industria de los semiconductores.

- 25 Particularmente, el CF₄, producido como impureza tras la producción de NF₃, es difícil de eliminar del NF₃ por procedimientos generales tales como destilación, adsorción en masa, etc., debido a las similitudes entre los mismos en punto de ebullición, tamaño molecular y calor de adsorción. Por otra parte, el tetrafluoruro de carbono, incluso si está presente en una cantidad traza, causa problemas en el grabado de semiconductores debido a que forma residuos sólidos tales como carbono o carburo de silicio.

- 30 La patente de Estados Unidos N.º: 5.069.887, cedida a Takashi y col., revela un procedimiento para refinar gas trifluoruro de nitrógeno usando zeolita sintética en la eliminación de tetrafluoruro de carbono. En este procedimiento, la zeolita 5A que contiene del 1 al 10 % en peso de agua de cristalización se usa como adsorbente para dar trifluoruro de nitrógeno con un contenido en tetrafluoruro de carbono de 10 ppm o inferior, que cumple los requerimientos de la industria electrónica. Este procedimiento, sin embargo, tiene la desventaja de que el contenido de agua de la zeolita sintética debe ajustarse dentro de un intervalo predeterminado y el intervalo de temperatura de adsorción es muy estrecho.

- 35 Otro procedimiento de refinamiento usando zeolita sintética se puede encontrar en la patente de Estados Unidos N.º: 5.069.690, cedido a Philip y col., que divulga la cromatografía de gas-sólido cinética. En este procedimiento, la zeolita tratada hidrotérmicamente que tiene una cierta porosidad se usa como adsorbente y los pulsos discretos de una mezcla de gases se hacen pasar por un lecho de adsorbente poroso que adsorbe cinéticamente un gas más fácilmente que los otros gases, dando como resultado la separación selectiva de gas NF₃. Sin embargo, el pretratamiento hidrotérmico para controlar la porosidad de la zeolita es difícil de realizar. Además, el periodo de tiempo disponible de la zeolita, es decir, el periodo de tiempo de saturación, es demasiado corto para aplicar el procedimiento de zeolita en la purificación en masa comercializada de trifluoruro de nitrógeno.

Descripción de la invención

Problema técnico

- 45 Con respecto a la presente invención, la investigación intensiva y concienzuda del refinamiento de NF₃, realizada por los autores de la presente invención, dio como resultado el hallazgo de que cuando se somete a intercambio iónico y se impregna con un metal alcalinotérreo, la zeolita 3A, 4A o 5A puede ser eficaz como tamiz molecular para adsorber selectivamente NF₃ a partir de una mezcla de NF₃ y CF₄.

Solución técnica

- 50 La presente invención se refiere a un procedimiento para refinar gas NF₃ usando zeolita 3A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo y a la zeolita 3A, 4A o 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo usada para realizar el mismo, incluyendo el metal alcalinotérreo magnesio, estroncio, bario.

Las zeolitas 3A, 4A y 5A comercialmente disponibles no se pueden usar por sí mismas para purificar NF₃ debido a que

no pueden discriminar entre NF₃ y CF₄ en adsorción. Tanto la zeolita 3A como la zeolita 4A tienen tamaños de poro pequeños de tal forma que no adsorben ni NF₃ ni CF₄ suficientemente, mientras que el tamaño de poro de la zeolita 5A es lo suficientemente grande para adsorber tanto NF₃ como CF₄. En consecuencia, la adsorción selectiva solamente de NF₃ requiere que el adsorbente tenga un tamaño de poro menor que el tamaño molecular de CF₄ pero mayor que el tamaño molecular de NF₃.

Se puede lograr el cambio del tamaño de poro de la zeolita usando intercambio iónico o impregnación con cationes metálicos. La presente invención divulga el intercambio iónico y la impregnación de zeolita 3A, 4A o 5A con una cantidad apropiada de metal alcalinotérreo para modificar el tamaño de poro de la zeolita. Es decir, el tamaño de poro de zeolita 3A, 4A o 5A se ajusta mediante intercambio iónico con un metal alcalinotérreo a un tamaño predeterminado y después se controla con precisión mediante impregnación con metal.

Generalmente, el intercambio iónico, usado en la presente invención, se usa ampliamente para cargar componentes metálicos en un soporte tal como sílice, alúmina de sílice, zeolita, etc. En particular, la idoneidad de zeolita para intercambio catiónico es útil para la carga de iones metálicos en la misma. Los cationes de zeolita se pueden intercambiar con otros cationes según las clases de los iones y las concentraciones en solución. Además de ser útil en la separación de iones metálicos, la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita es una medida para controlar la acidez de la zeolita e introducir iones metálicos en la misma. Típicamente, la zeolita tipo A se sintetiza usando iones sodio como cationes. La zeolita tipo A con iones de sodio que sirven como cationes tiene un tamaño de poro eficaz de aproximadamente 0,4 nm (tipo 4A). El tamaño de poro eficaz se cambia a 0,3 nm (tipo 3A) cuando sirven como cationes iones de potasio y a 0,5 nm (tipo 5A) cuando sirven como cationes iones de calcio. En zeolita, los cationes se pueden intercambiar con otros tipos según las clases de cationes y las concentraciones de las soluciones. Cuando se cargan por intercambio iónico, los materiales activos pueden distribuirse muy homogéneamente sobre el soporte.

La impregnación es un procedimiento de carga de un componente activo sobre un soporte poniendo en contacto el soporte con una solución que contiene el componente activo. De acuerdo con las técnicas de contacto, existen procedimientos de adsorción, pulverización, secado evaporativo y procedimientos a humedad incipiente. En un procedimiento de adsorción, un soporte se sumerge en una solución que contiene un componente activo de tal manera que el componente activo se adsorba en la superficie del soporte. Un procedimiento de secado evaporativo se lleva a cabo generalmente sumergiendo un soporte en una solución que contiene un componente activo y evaporando la solución para fijar el componente activo en el soporte. Se debe tomar precaución cuando se usa este procedimiento debido a que una cantidad impregnada grande del componente activo puede atascar los poros finos del soporte. Con respecto a un procedimiento de pulverización, es una clase de procedimiento de secado evaporativo y comprende pulverizar una solución que contiene un componente activo sobre un soporte que se está agitando o removiendo en un evaporador. Mediante el procedimiento de pulverización, el componente activo se impregna más en superficies del soporte que en los poros del soporte. Según un procedimiento de humedad incipiente, una solución de un componente activo en un disolvente que tiene el mismo volumen que los poros de un soporte se adsorbe en el soporte, seguido por la eliminación del disolvente mediante secado.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para refinar trifluoruro de nitrógeno mediante la eliminación selectiva del CF₄ del mismo, en el que una mezcla de tetrafluoruro de carbono y trifluoruro de nitrógeno se introduce en una columna cargada con zeolita sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo de tal forma que el trifluoruro de nitrógeno se adsorbe selectivamente en, y se desorbe de, la zeolita mientras que se hace pasar tetrafluoruro de carbono a través de la columna.

Efectos ventajosos

El procedimiento según la presente invención puede producir eficazmente trifluoruro de nitrógeno de alta pureza mediante la eliminación de CF₄.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación, se dará una descripción detallada de la presente invención.

La zeolita usada en la presente invención es Zeolita 3A, 4A o 5A. Con el fin de hacer sus tamaños de poros adecuados para la filtración selectiva solamente de NF₃, la zeolita se somete a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo y después se somete a impregnación con un metal alcalinotérreo. A este respecto, el metal alcalinotérreo para el intercambio iónico y para la impregnación puede ser el mismo o diferente, preferentemente el mismo.

El metal alcalinotérreo adecuado para el intercambio iónico y la impregnación de la zeolita es uno o varios entre magnesio (Mg), estroncio (Sr) o bario (Ba). Para su uso para el intercambio iónico según la presente invención, los precursores del metal alcalinotérreo deben ser solubles en agua; preferentemente los precursores son nitrato (NO₃), carbonato (CO₃), cloruro (Cl), hidróxido (OH) y sulfato (SO₄) del metal alcalinotérreo o de sus hidratos.

Ejemplos de precursores de magnesio adecuados incluyen hexahidrato de nitrato de magnesio Mg(NO₃)₂·6H₂O), pentahidrato de hidróxido de carbonato de magnesio (MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O), cloruro de magnesio (MgCl₂), hexahidrato de cloruro de magnesio (MgCl₂·6H₂O), hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), sulfato de magnesio (MgSO₄), monohidrato de sulfato de magnesio (MgSO₄·H₂O), heptahidrato de sulfato de magnesio (MgSO₄·7H₂O), etc., dando

preferencia al hexahidrato de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Los precursores de estroncio adecuados pueden ejemplificarse por nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), carbonato de estroncio (SrCO_3), cloruro de estroncio (SrCl_2), hidrato de cloruro de estroncio ($\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de estroncio ($\text{Sr}(\text{OH})_2$), octahidrato de hidróxido de estroncio ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de estroncio (SrSO_4), siendo preferente el hidrato de cloruro de estroncio ($\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Los precursores de bario adecuados incluyen nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), carbonato de bario (BaCO_3), cloruro de bario (BaCl_2), dihidrato de cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), monohidrato de hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), octahidrato de hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), sulfato de bario (BaSO_4), etc., dando preferencia al dihidrato de cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Para su uso para la preparación de zeolita sometida a intercambio iónico e impregnada, una solución acuosa contiene un precursor del metal que se va a someter a intercambio iónico en una concentración de 0,01 a 3 M, preferentemente en una concentración de 0,5 a 1,5 M. Por ejemplo, cuando la solución acuosa que contiene el metal que se va a someter a intercambio iónico está por debajo de 0,01 M, no se puede realizar suficiente intercambio iónico. Por otra parte, cuando la concentración de la solución acuosa excede de 3 M, la zeolita no aumenta adicionalmente su capacidad de intercambio iónico con el incremento de la concentración.

En la solución acuosa, la zeolita se somete a intercambio iónico con el metal a 35 a 100 °C y preferentemente a 50 a 80 °C, durante 0,5 a 24 horas, preferentemente 2 a 12 horas, mientras que se agita a una velocidad de 5 a 100 rpm, preferentemente a una velocidad de 10 a 50 rpm. Después del intercambio iónico, la zeolita contiene un metal alcalinotérreo en su interior, preferentemente en una cantidad del 20 al 95 % en peso del metal total de la zeolita.

Además del intercambio iónico con un metal alcalinotérreo, se lleva a cabo la impregnación de la zeolita con un metal alcalinotérreo. Para este propósito, se prepara usando el precursor anterior una solución acuosa que contiene una cantidad deseada de un metal alcalinotérreo que va a impregnarse. Después, la zeolita sometida a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo se sumerge en la solución acuosa anterior y se deja reposar a temperatura ambiente, seguido por el secado de la zeolita durante 0,5 a 24 horas, preferentemente durante 2 a 10 horas, en un evaporador. Esta impregnación puede ajustar el tamaño de poro de la zeolita 3A a un tamaño deseado. La cantidad del metal alcalino impregnado es preferentemente del orden del 0,1 al 5 % en peso sobre la base del peso total de la zeolita.

La zeolita usada en la presente invención es esférica con un tamaño de partícula que varía desde 4 hasta 100 de malla y preferentemente desde 8 hasta 40 de malla. Después de someterse a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo, la zeolita que tiene tales tamaños de partículas se trata térmicamente a 150 a 600 °C, preferentemente a 200 a 500 °C, durante 0,5 a 100 horas, preferentemente 2 a 50 horas y más preferentemente 4 a 20 horas.

El tratamiento térmico en ese intervalo de temperaturas hace a la zeolita útil como un absorbente que tiene una capacidad de adsorción suficiente para lograr el objeto de la presente invención. Por ejemplo, si el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 150 °C, la zeolita, incluso si se trata durante un periodo de tiempo largo, disminuye abruptamente su capacidad de adsorción inmediatamente después de la operación y, así, tiene una muy pequeña cantidad de trifluoruro de nitrógeno adsorbido en la misma. Esto se cree que se atribuye al hecho de que, tras tratamiento a una temperatura por debajo de 150 °C, las gotas de humedad dentro de la zeolita ocupan la mayoría de las posiciones en las que se pueden adsorber moléculas de trifluoruro de nitrógeno, deteriorando la capacidad de absorción de NF_3 por unidad de volumen de zeolita. Con el fin de deshidratar sustancialmente la zeolita, en consecuencia, el tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura superior a 150 °C.

Por otra parte, una temperatura superior a 600 °C da lugar a un cambio en la estructura cristalina de zeolita o rompe los poros de la zeolita, deteriorando fuertemente la capacidad de adsorción de la zeolita. Como resultado, la zeolita sufre el problema de ser incapaz de adsorber trifluoruro de nitrógeno o de alcanzar la saturación de adsorción dentro de un tiempo corto después de permeación de gas.

Preferentemente, el tratamiento térmico de zeolita se lleva a cabo en presencia de un flujo de gas inerte que está sustancialmente exento de humedad, tal como nitrógeno, helio, neón, argón, xenón, etc. Además, el tratamiento térmico se puede llevar a cabo a presión reducida con succión del gas inerte.

Un procedimiento para el tratamiento térmico, en detalle, es que las partículas de zeolita que tienen una distribución de tamaño deseada se colocan en una capa fina en el fondo de una secadora y se calientan y se hace pasar un flujo un gas inerte sobre la capa de partículas de zeolita. Sin embargo, es preferente que el tratamiento térmico y la adsorción y purificación de trifluoruro de nitrógeno se lleven a cabo en un recipiente. Es decir, el procedimiento más preferente es que después de formarse en un recipiente o columna, un lecho de partículas de zeolita que tienen una distribución de tamaño apropiada se trate térmicamente con un flujo de gas inerte a través del mismo, después la zeolita se enfría sin retirarse del recipiente o columna y una mezcla de gases que incluye trifluoruro de nitrógeno se introduce dentro del lecho de partículas de zeolita. El recipiente o columna puede estar hecho de un material convencional, tal como acero inoxidable, cobre, níquel, hierro, etc.

Tal como se describe anteriormente, la zeolita, después de la finalización del tratamiento térmico, se deja enfriar espontáneamente o se somete a enfriamiento forzoso hasta temperatura ambiente (25 °C) o inferior. Tras el

enfriamiento, debe evitarse la incorporación de humedad en las partículas de zeolita.

Según la presente invención, el refinamiento de trifluoruro de nitrógeno se logra en las siguientes cuatro etapas usando la zeolita sintética pretratada.

5 Primero, un gas de mezcla de trifluoruro de nitrógeno y tetrafluoruro de carbono se introduce en una columna cargada con zeolita 3A, 4A o 5A pretratada térmicamente sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo con el fin de adsorber NF₃ sobre el tamiz molecular de zeolita.

10 Tras la permeación de la mezcla gaseosa que incluye trifluoruro de nitrógeno, la columna está preferentemente en un intervalo de temperaturas de -100 a 50 °C, preferentemente de -50 a 30 °C. Las temperaturas más preferentes para la permeación del gas son las más bajas, pero dado que la operación práctica es imposible a una temperatura inferior a -129 °C, la temperatura de ebullición de NF₃, el refinamiento se lleva a cabo a -100 °C o a temperatura superior. A temperatura superior a 50 °C, se requiere suministro de calor innecesario.

15 Para la permeación del gas de mezcla que incluye trifluoruro de nitrógeno, puede servir como vehículo un gas inerte. Se puede usar cualquier gas, en la medida en que no reaccione con NF₃ o zeolita. Los ejemplos del gas inerte que puede usarse junto con el gas de mezcla objetivo incluyen nitrógeno, helio, neón, argón y xenón. El gas inerte se usa preferentemente en una cantidad del 20 al 80 % en volumen sobre la base del volumen total de NF₃, CF₄ y el gas inerte introducido.

20 Con respecto al lecho de zeolita, tiene preferentemente un diámetro de 1 a 50 cm y una altura de 5 a 200 cm. Tras la permeación de la mezcla gaseosa por el lecho de zeolita, la mezcla gaseosa preferentemente fluye a una velocidad de 1 a 25 g/cm² · hora a una presión de 1 a 10 kg/cm². Según la presente invención, el gas NF₃ obtenido por el procedimiento de refinamiento tiene un contenido de CF₄ de 0 a 30 ppm.

25 Segundo, el NF₃ adsorbido selectivamente se recoge usando un procedimiento de purga. La zeolita se purga con gas inerte. Para este fin, se hace pasar gas inerte a través del lecho de zeolita a un caudal másico de 1 a 100 g/cm² · hora y preferentemente a un caudal másico de 30 a 60 g/cm² · hora. Se puede usar cualquier gas, siempre que no sea reactivo con NF₃ y zeolita, para la recogida de NF₃, ejemplificado por nitrógeno, helio, neón, argón y xenón. El caudal másico se define como velocidad lineal multiplicada por densidad de fluido (velocidad lineal X densidad de fluido). Es conveniente un camino con un área transversal constante particularmente cuando se trata gas debido a que el caudal másico se mantiene constante incluso si la velocidad lineal varía tras calentar/enfriar durante el procedimiento de purga.

30 En el procedimiento de purga, la zeolita se mantiene preferentemente a una temperatura de -30 a 50 °C, preferentemente de 20 a 30 °C. Si la temperatura es demasiado baja, se tarda demasiado tiempo en completar el procedimiento de purga. Por otra parte, una temperatura demasiado alta permite a las impurezas unirse químicamente al adsorbente, de tal forma que pueden desadsorberse del mismo durante el procedimiento de purga y deteriorar la pureza del gas NF₃ resultante.

35 Tercero, el adsorbente se regenera mediante una elevación de la temperatura y un procedimiento de desorción en el que las impurezas que permanecen en una cantidad pequeña en el adsorbente se eliminan completamente. Si los procedimientos de adsorción-purga se repiten sin la elevación de la temperatura y la desorción, el adsorbente disminuye adicionalmente su capacidad de adsorción cada ciclo de adsorción. Por lo tanto, la elevación de temperatura y el procedimiento de desorción son esenciales.

40 La elevación de temperatura se lleva a cabo a una velocidad de 0,1 a 20 °C/min y preferentemente a una velocidad de 1 a 5 °C/min, hasta 500 °C, y preferentemente 200 °C, usando un flujo de aire o gas inerte.

Finalmente, si se mide que el gas NF₃ obtenido después del procedimiento de recogida tiene un contenido de impurezas más alto que un estándar predeterminado, las etapas primera a tercera se repiten.

Modo de la invención

45 Se puede obtener una mejor comprensión de la presente invención a través de los siguientes ejemplos, que se exponen para ilustrar, pero no deben interpretarse como límite de la presente invención.

[Ejemplo de preparación 1]

50 Se añadió lentamente zeolita 3A (comercialmente disponible a partir de Aldrich. Inc., tamaño de partículas de 8-12 de malla, esféricas) a una solución 1 M de un precursor de un metal alcalinotérreo en agua destilada y se mezcló. La suspensión se dejó reaccionar durante 6 horas a 80 °C con agitación lenta, seguida por la recuperación de la zeolita 3A por filtración. Después, la zeolita 3A se secó a 130 °C durante 6 horas en un horno y después se horneó a 500 °C durante 12 horas proporcionando zeolita 3A cuyo metal se sometió a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo en una cantidad del 50 % en peso. A una solución acuosa del mismo precursor del metal alcalinotérreo se añadió lentamente la zeolita sometida a intercambio iónico con el metal alcalinotérreo y se dejó reposar después a temperatura ambiente durante 4 horas. El contenido de precursor de metal alcalinotérreo en la solución acuosa se controló de tal forma que el metal alcalinotérreo se impregnara en la zeolita en una cantidad del 1 % en peso sobre la

55

base del peso total de la zeolita. Después de la evaporación del disolvente remanente mediante calentamiento, la zeolita resultante se secó a 130 °C durante 6 horas y después se horneó a 500 °C durante 12 horas. La zeolita 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo se analizó para determinar su contenido en metales. Los resultados se dan en la Tabla 1, presentada más adelante.

5 [Ejemplo de preparación 2]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de preparación 1, con la excepción de que se usó zeolita 4A en vez de zeolita 3A. La zeolita 4A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo se analizó para determinar su contenido en metales. Los resultados se dan en la Tabla 2, presentada más adelante.

[Ejemplo de preparación 3]

- 10 La zeolita 4A que se sometió a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo en una cantidad del 50 % en peso en el Ejemplo de preparación 2 se impregnó con el mismo metal alcalinotérreo. A este respecto, se prepararon soluciones de un precursor del metal alcalinotérreo de tal forma que las cantidades impregnadas del metal alcalinotérreo fueron del 0,1, 0,5 y 1,5 % en peso sobre la base del peso total de la zeolita. Mediante la impregnación con las soluciones se obtuvo la zeolita 4A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo. Los resultados se dan en la Tabla 2, presentada más adelante.
- 15

[Ejemplo de preparación 4]

La zeolita 4A que se sometió a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo en una cantidad del 80 %, en peso se impregnó con el mismo metal alcalinotérreo en cantidades del 0,1, 0,5, 1 y 1,5 % en peso, respectivamente, de una manera similar a la del ejemplo de preparación 1. Los resultados se dan en la tabla 3, presentada más adelante.

20 [Ejemplo de preparación 5]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de preparación 1 con la excepción de que se usó zeolita 5A en vez de zeolita 3A, proporcionando zeolita 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo. Los resultados se dan en la Tabla 4, presentada más adelante.

[Ejemplo de preparación 6]

- 25 La misma zeolita 5A que se sometió a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo en una cantidad del 50 % en peso en el Ejemplo de preparación 5 se impregnó con el mismo metal alcalinotérreo. A este respecto, se prepararon soluciones de un precursor del metal alcalinotérreo de tal forma que las cantidades impregnadas del metal alcalinotérreo fueron del 0,1, 0,5 y 1,5 % en peso sobre la base del peso total de la zeolita. Mediante la impregnación con las soluciones, se obtuvo la zeolita 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo. Los resultados se dan en la Tabla 4, presentada más adelante.
- 30

[Ejemplo de preparación 7]

- La zeolita 5A que se sometió a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo en una cantidad del 80 % en peso se impregnó con el mismo metal alcalinotérreo en cantidades del 0,1, 0,5, 1 y 1,5 % en peso, respectivamente, de una manera similar a la del Ejemplo de preparación 1. Las propiedades de la zeolita 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo obtenida de este modo se dan en la Tabla 5, presentada más adelante.
- 35

[Ejemplo I]

- Después de cargarse hasta una altura de 400 mm en una columna de acero inoxidable que tiene un diámetro interno de 10 mm, la zeolita 3A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo en el Ejemplo de preparación 1 se trató térmicamente durante 6 horas a 300 °C en una atmósfera de gas inerte. A continuación, el lecho de partículas de zeolita se enfrió hasta -20 °C y se permitió que una mezcla gaseosa de gas inerte, NF₃ y CF₄ (gas inerte al 50 % en volumen, NF₃ al 49,75 % en volumen, CF₄ al 0,25 % en volumen) se permeara a través del lecho de zeolita a un caudal en peso de 22,5 (g/cm²· hora) hasta que el NF₃ se adsorbió suficientemente en el mismo (aproximadamente 3 horas). Subsiguientemente, se enfrió a una velocidad de 5 °C/min hasta que alcanzaron 30 °C, el lecho de zeolita se purgó con gas inerte con el fin de recoger solamente NF₃, que se analizó cuantitativamente después mediante cromatografía de gases. La cantidad del gas NF₃ refinado se representó en cc por g de adsorbente usado. Los resultados de acuerdo con la clase de zeolita 3A usada se dan en la Tabla 1, presentada más adelante.
- 40
- 45

[Ejemplo comparativo I]

- Para comparación, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 usando una zeolita 3A típica (fabricada por Aldrich. Inc., tamaño de partícula 8~12 de malla, esférica), que ni se sometió a intercambio iónico ni se impregnó con un metal alcalinotérreo. Los resultados se dan en la Tabla 1, presentada más adelante.
- 50

Tabla 1

Capacidad de adsorción de zeolita 3A según las clases de ion del metal alcalinotérreo intercambiado e impregnado (metal alcalinotérreo sometido a intercambio iónico en zeolita 3A: al 50 % en peso).					
	[Ejemplo comparativo I]	Número de ejemplo I (2 es comparativo)			
		1	2	3	4
Metal impregnado	-	Mg	Ca	Sr	Ba
Contenido impregnado (% en peso)	-	1	1	1	1
Contenido de CF422 (ppm)	22	191	245	311	191
Eliminación de CF4 (%)	99,6	96,2	95,1	93,8	96,2
	Ejemplo comparativo I	Número de ejemplo I (2 es comparativo)			
		1	2	3	4
NF3 adsorbido (cm ³ /g)	1,1	15,7	14,5	12,0	19,7

[Ejemplo II]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, salvo porque se usó la zeolita 4A sometida a intercambio iónico e impregnada con el metal alcalinotérreo de los Ejemplos de preparación 2 y 3. Los resultados se dan en la Tabla 2, presentada más adelante.

5

[Ejemplo comparativo II]

Usando una zeolita 4A típica (fabricada por Aldrich. Inc., tamaño de partícula 8-12 de malla, esférica), que ni se sometió a intercambio iónico ni se impregnó con un metal alcalinotérreo, se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo I. Los resultados se dan en la Tabla 2, presentada más adelante.

Tabla 2

Capacidad de absorción de zeolita 4A de acuerdo con tipos y concentración de ion de metal alcalinotérreo intercambiado e impregnado (ion de metal alcalinotérreo sometido a intercambio iónico en zeolita 4A: al 50 % en peso) (l)																	
Metal Impregnado	Compuesto de ejemplo II	Número de Ejemplo II (5-8 son comparativos)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
		Mg				Ca				Sr				Ba			
Contenido impregnado	0	0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5
Contenido de CF4 (ppm)	22	258	221	197	291	285	272	241	366	261	255	242	312	210	191	181	124
Retirada de CF4 (%)	99,6	94,8	95,8	96,1	94,2	94,3	94,6	95,2	92,7	94,8	94,9	95,2	93,8	95,8	96,2	96,4	97,5
NiF3 adsorbido (cm ³ /g)	0,4	21,6	22,3	25,1	12,1	20,1	21,8	23,5	18,2	18,7	19,1	20,0	13,8	26,0	26,1	27,5	21,0

[Ejemplo III]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, con la excepción de que se usó la zeolita 4A sometida a intercambio iónico e impregnada con el metal alcalinotérreo del Ejemplo de preparación 4. Los resultados se dan en la Tabla 3, presentada más adelante.

Tabla 3

Capacidad de absorción de zeolita 4A, de acuerdo con tipos y concentración de ion de metal alcalinotérreo intercambiado e impregnado (ion de metal alcalinotérreo sometido a intercambio iónico en zeolita 4A: al 80 % en peso) (II)																
Número de Ejemplo III (5-8 son comparativos)																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Metal Impregnado	Mg															
	Ca															
	Sr															
	Ba															
Contenido impregnado	0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5
Contenido de CF4 (ppm)	29,4	25,3	22,7	33,0	31,3	30,9	24,8	24,8	29,1	28,0	24,4	37,1	24,0	22,1	20,9	18,4
Retirada de CF4 (%)	94,1	94,9	95,5	93,4	93,7	93,8	95,0	91,8	94,2	94,4	95,1	92,6	95,2	95,6	95,8	96,3
NF3 adsorbido (cm ³ /g)	19,4	20,0	22,6	10,9	18,3	19,0	21,1	16,4	16,8	17,2	18,1	12,4	23,2	23,5	24,8	18,9

[Ejemplo IV]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, con la excepción de que se usó la zeolita 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo de los Ejemplos de preparación 5 y 6. Los resultados se dan en la Tabla 4, presentada más adelante.

5 [Ejemplo comparativo III]

Usando una zeolita 5A típica (fabricada por Aldrich, Inc., tamaño de partícula 8-12 de malla, esférica), que ni se sometió a intercambio iónico ni se impregnó con un metal alcalinotérreo, se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo I. Los resultados se dan en la Tabla 4, presentada más adelante.

10 La zeolita 5A que ni se sometió a intercambio iónico ni se impregnó con metales alcalinos se encontró que adsorbía tanto CF₄ como NF₃ en la misma, siendo incapaz de este modo de separar NF₃.

Tabla 4

Capacidad de absorción de zeolita 4A de acuerdo con tipos y concentración de ion de metal alcalinotérreo intercambiado e impregnado (ion de metal alcalinotérreo sometido a intercambio iónico en zeolita 5A: al 50 % en peso) (l)		Número de Ejemplo VI (5-8 son comparativos)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Compuesto de ejemplo III																	
Metal Impregnado	Mg																
Contenido impregnado		0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5
Contenido de CF4 (ppm)		251	181	167	337	294	212	236	380	255	191	180	379	180	148	144	291
Retirada de CF4 (%)		95,0	96,4	96,7	93,3	94,1	95,8	95,3	92,4	94,9	96,2	96,4	92,4	96,4	97,0	97,1	94,2
NF3 adsorbido (cm ³ /g)		18,0	19,7	20,4	12,5	18,5	20,8	21,1	15,4	20,6	21,8	23,0	18,6	20,8	22,9	24,5	21,7

[Ejemplo V]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, con la excepción de que se usó la zeolita 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo del Ejemplo de preparación 7. Los resultados se dan en la Tabla 5, presentada más adelante.

5

Tabla 5

Capacidad de absorción de zeolita 5A de acuerdo con tipos y concentración de ion de metal alcalinotérreo intercambiado e impregnado (ion de metal alcalinotérreo sometido a intercambio iónico en zeolita 5A: al 80 % en peso) (II)																
Número de Ejemplo III (5-8 son comparativos)																
Metal Impregnado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Mg				Ca				Sr				Ba			
Contenido impregnado	0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5	0,1	0,5	1,0	1,5
Contenido de CF4 (ppm)	288	220	185	391	348	260	245	470	250	228	234	470	191	172	168	301
Retirada de CF4 (%)	94,2	95,6	96,3	92,2	93,0	94,8	95,1	90,6	95,0	95,4	95,3	90,6	96,2	96,6	96,6	94,0
NF3 adsorbido (cm ³ /g)	16,7	17,9	18,7	12,0	16,8	18,9	19,0	13,9	18,6	19,7	20,8	16,7	18,9	20,4	22,0	19,1

[Ejemplo VI]

5 Con el fin de producir NF3 de pureza ultraalta, el gas NF3 que contiene CF4, obtenido en el Ejemplo II, se permeó de nuevo a través de un lecho de zeolita 4A sometida a intercambio iónico e impregnada con un metal alcalinotérreo. Es decir, el gas NF3 con un contenido de CF4 de 226 ppm, producido mediante el refinamiento principal del Ejemplo II, se dejó pasar a través de un tanque de almacenamiento de nitrógeno líquido para recoger una cantidad predeterminada de un gas NF3 exento de gas inerte que contenía una cantidad traza de CF4. Por separado, la zeolita 4A preparada en el Ejemplo de preparación 2 se cargó hasta una altura de 400 mm en una columna de acero inoxidable que tenía un diámetro interno de 10 mm y se enfrió a -20 °C. El gas NF3 con un contenido de CF4 de 226 ppm, en una mezcla de un volumen igual de gas inerte, se permeó a través del lecho de zeolita 4A a un caudal en peso de 22,5 (g/cm² · hora) durante un periodo de tiempo (aproximadamente 3 horas) suficiente adsorbiendo tanto NF3 como CF4 sobre el lecho. Después, mientras que el lecho del adsorbente se calentaba a una velocidad de elevación de 1 °C/min hasta 400 °C, el NF3 que se desorbió del lecho se analizó cuantitativamente. La cromatografía de gases mostró que CF4 se eliminó a una velocidad superior al 99,3 % sobre la base del contenido antes del refinamiento principal. Los resultados se dan en la Tabla 6, presentada más adelante.

15 Tabla 6

Resultado después de dos rondas de adsorción (zeolita 4A, sometida a intercambio iónico al 50 % en peso, impregnada al 1 % en peso)				
	N.ºs de Ejemplo VI (2 es comparativo)			
	1	2	3	4
Metal intercambiado	Mg	Ca	Sr	Ba
Temperatura del lecho en la adsorción (°C)	-20	-20	-20	-20
Contenido de CF4 (ppm)	23	17	16	20
Retirada de CF4 (%)	99,54	99,66	99,68	99,60
NF3 adsorbido (cm ³ /g)	19,1	20,4	22,6	21,0

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para refinar gas trifluoruro de nitrógeno, que comprende:

5 introducir una mezcla gaseosa de trifluoruro de nitrógeno (NF_3) y tetrafluoruro de carbono (CF_4) en un lecho de zeolita 3A, 4A o 5A para adsorber selectivamente trifluoruro de nitrógeno en el lecho, haciéndose pasar tetrafluoruro de carbono a través del lecho, estando sometida dicha zeolita 3A, 4A o 5A a intercambio iónico con un metal alcalinotérreo seleccionado de magnesio, estroncio y bario de tal forma que la zeolita contiene el metal alcalinotérreo sometido a intercambio iónico en una cantidad del 20 % al 95 % en peso sobre la base del peso total de metal contenido en la zeolita y estando impregnada adicionalmente con un metal alcalinotérreo seleccionado de magnesio, estroncio y bario de tal forma que la zeolita contiene el metal alcalinotérreo impregnado en una cantidad del 0,1 al 5 %
10 en peso sobre la base del peso total de la zeolita y estando tratada térmicamente dicha zeolita 3A, 4A o 5A a 150-600 °C durante 0,5-100 horas después del intercambio iónico; y recuperar el trifluoruro de nitrógeno del lecho.

2. El procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que la mezcla gaseosa de NF_3 y CF_4 se introduce en el lecho a una temperatura de -100 a 50 °C.

15 3. El procedimiento según se define en la reivindicación 1 en el que la mezcla gaseosa de NF_3 y CF_4 se introduce en el lecho en combinación con un gas inerte, suponiendo dicho gas inerte del 20 al 80 % en volumen sobre la base del volumen total de NF_3 , CF_4 y el gas inerte introducido.

4. El procedimiento según se define en la reivindicación 3, en el que el gas inerte se selecciona del grupo que consiste en argón, helio y nitrógeno.

20 5. El procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que la etapa de introducción de trifluoruro de nitrógeno (NF_3) absorbido en la zeolita 3A, 4A o 5A sometida a intercambio iónico e impregnada con el metal alcalinotérreo y la etapa de recuperación del trifluoruro de nitrógeno de la zeolita se llevan a cabo secuencialmente dos o más veces.