

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 981**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05780121 .9**

96 Fecha de presentación: **07.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1765485**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Procedimiento para refinar gas de trifluoruro de nitrógeno usando zeolita intercambiada iónicamente con un metal alcalinotérreo**

30 Prioridad:

08.07.2004 KR 2004053046

08.07.2004 KR 2004053049

08.07.2004 KR 2004053042

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 KONGDUK-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 2 392 981 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 de trifluoruro de nitrógeno usando zeolita intercambiada iónicamente con un metal alcalinotérreo

Campo técnico

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

Técnica antecedente

- 10 En la industria de semiconductores, el trifluoruro de nitrógeno tiene diversas aplicaciones, incluyendo su uso como fuente de flúor para grabado por ácido de plasma, como agente de limpieza para reactores de CVD y como agente de grabado por ácido en seco para semiconductores. Además, el trifluoruro de nitrógeno es útil como combustible de cohetes. Con el desarrollo de la industria de semiconductores, el gas de trifluoruro de nitrógeno ha tenido una gran demanda. La creciente demanda de un gas sin ninguna contaminación ambiental aumentó la demanda del gas de trifluoruro de nitrógeno en progresión geométrica. Una cuestión importante es que el gas de trifluoruro de nitrógeno para uso en estas aplicaciones se requiere que sea de alta pureza.

15 El trifluoruro de nitrógeno se puede preparar mediante diversos procedimientos, incluyendo la fluoración directa de amoníaco, el uso de plasma para hacer reaccionar el amoníaco con flúor y la electrolisis de sal fundida para electrolizar NH₄·xHF(x:1,8 ~ 2,1) con fluoruro de amonio o fluoruro de hidrógeno usado como material.

- 20 En la mayoría de los casos, cuando se usan estos procedimientos, se producen de manera simultánea impurezas, tales como óxido nitroso (N₂O), dióxido de carbono (CO₂), tetrafluoruro de carbono (CF₄), difluoruro de dinitrógeno (N₂F₂), etc., en grandes cantidades, de manera que es necesaria la purificación para obtener NF₃ de gran pureza.

- 25 Particularmente, el CF₄, producido como una impureza tras la producción de NF₃, es difícil de retirar de NF₃ mediante procedimientos generales tales como destilación, adsorción volumétrica, etc., debido a la similitud entre ellos en el punto de ebullición (NF₃: -129 °C, CF₄: -128 °C), tamaño molecular (NF₃: 4,5 Å, CF₄: 8 Å), y calor de adsorción (Momento Dipolar: NF₃: 0,235 D, CF₄: 0 D). De acuerdo con lo anterior, el refinado de NF₃ en general requiere el uso de adsorbentes, y el carbono activo, la alúmina activa y la zeolita sintética son bien conocidos como adsorbentes. Sin embargo, el carbono activo y la alúmina activa son altamente desventajosos en términos de trabajo y coste debido a que se deben cambiar frecuentemente por adsorbente fresco o regenerarse debido a su escasa capacidad de absorber impurezas, que da como resultado una pérdida inevitable de gas de NF₃.

- 30 La Patente de Estados Unidos N° 5.069.887, concedida a Takashi et al., desvela un procedimiento de refinado de gas de trifluoruro de nitrógeno, en el que se usa zeolita sintética, que tienen una cierta porosidad y contenido de agua, como un adsorbente a temperatura predeterminada y condiciones de velocidad de flujo de manera que el gas de NF₃ se adsorbe en ella y después se desorbe de ella. Sin embargo, este procedimiento no es ventajoso ya que se debe llevar a cabo un procedimiento de desorción adicional y el contenido de agua de la zeolita sintética se debe ajustar para que esté dentro de un intervalo predeterminado. Además, el gas de NF₃ refinado mediante este procedimiento tiene una pureza del 93 % o menos de manera que no se puede aplicar directamente a los campos que requieren alta pureza.

- 35 Otro procedimiento de refinado que usa zeolita sintética se puede encontrar en la Patente de Estados Unidos N° 5.069.690, concedida a Philip et al., que desvela la separación cinética de mezcla de gas usando cromatografía gas-sólido. En este procedimiento, la zeolita tratada hidrotérmicamente que tiene una cierta porosidad se usa como adsorbente y se pasan pulsos discretos de una mezcla de gases a través de un lecho del adsorbente poroso que absorbe cinéticamente un gas más fácilmente que los otros gases, dando como resultado la separación selectiva de gas de NF₃. Sin embargo, el tratamiento previo hidrotérmico para controlar la porosidad de la zeolita es difícil de llevar a cabo. Además, el período de tiempo disponible de la zeolita, esto es, el período de tiempo de saturación, es demasiado corto para aplicar el procedimiento de la zeolita en la purificación de masa comercializada de trifluoruro de nitrógeno.

Divulgación de la invención

Problema técnico

- 50 Con relación a la presente invención, la investigación intensiva y concienzuda en el refinado de NF₃ usando zeolita sintética, llevada a cabo por los presentes inventores, dio como resultado que cuando se usa intercambio iónico con un metal alcalinotérreo, la zeolita 3A, 4A o 5A puede adsorber de manera selectiva NF₃ de una mezcla de NF₃ y CF₄.

Solución técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de refinado de gas de NF₃ usando intercambio iónico de una zeolita 3A, 4A o 5A con un metal alcalinotérreo seleccionado entre magnesio, estroncio y bario.

- 5 Las propias zeolitas 3A, 4A y 5A disponibles comercialmente no se pueden usar para purificar el NF₃ debido a que no se pueden diferenciar entre NF₃ y CF₄ en adsorción. Tanto la zeolita 3A como 4A tienen tamaños de poro pequeños de manera que no pueden adsorber NF₃ ni CF₄, aunque el tamaño de poro de la zeolita 5A es suficientemente grande para adsorber tanto NF₃ como CF₄. De acuerdo con lo anterior, la adsorción selectiva de NF₃ requiere que el adsorbente tenga un tamaño de poro más pequeño que el tamaño molecular de CF₄ pero mayor que el tamaño molecular de NF₃.
- 10 El cambio de tamaño de poro de la zeolita se puede lograr mediante intercambio iónico o impregnación con cationes metálicos. La presente invención presenta el intercambio iónico de zeolita 3A, 4A o 5A con una cantidad apropiada de metal alcalinotérreo para modificar el tamaño de poro de la zeolita. Esto es, el tamaño de poro de la zeolita 3A, 4A o 5A se modifica de manera que pueda adsorber de manera selectiva solamente NF₃, por lo tanto se puede recuperar el CF₄ excluido.
- 15 En general, intercambio iónico, usado en la presente invención, se usa de manera amplia para cargar componentes metálicos sobre un soporte, tal como, sílice, sílice-alúmina, zeolita, etc. En particular, la idoneidad de zeolita para intercambio catiónico es útil para la carga de iones metálicos sobre ella. Los cationes de zeolita se pueden intercambiar con otros cationes de acuerdo con los tipos de ion y concentraciones de 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 ella. Normalmente, zeolita tipo A se sintetiza con iones de sodio empleados como cationes. Zeolita tipo A con iones sodio que sirven como cationes tiene un tamaño de poro eficaz de aproximadamente 0,4 nm (tipo 4A). El tamaño de poro eficaz es 0,3 nm (tipo 3A) cuando los iones de potasio sirven como cationes y es 0,5 nm (tipo 5A) cuando los iones de calcio sirven como cationes. Sobre la zeolita, se pueden intercambiar cationes con otros tipos de acuerdo con las clases de cationes y la concentración de las soluciones. Cuando se cargan mediante intercambio iónico, los materiales activos se pueden distribuir muy homogéneamente sobre el soporte.
- 20
- 25

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para refinar trifluoruro de nitrógeno mediante la eliminación de manera selectiva de CF₄ del mismo, en el que una mezcla de tetrafluoruro de carbono y trifluoruro de nitrógeno se introduce en una columna cargada con zeolita intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo de manera que el trifluoruro de nitrógeno se adsorbe de manera selectiva sobre la zeolita y se resorbe de la misma mientras que el tetrafluoruro de carbono pasa a través de la columna.

30

Efectos ventajosos

El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede producir de manera eficaz trifluoruro de nitrógeno de alta pureza, mediante la eliminación de CF₄.

35 Mejor modo de llevar a cabo la invención

Más adelante se proporcionará 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 los tamaños de poro más pequeños o grandes para filtrar de manera selectiva el NF₃, la zeolita tiene que ser de intercambio iónico con metal alcalinotérreo.

- 40 El metal alcalinotérreo adecuado para el intercambio iónico para la zeolita es uno o más de magnesio (Mg), estroncio (Sr) y bario (Ba). Para usar para el intercambio iónico de acuerdo con la presente invención, los precursores del metal alcalinotérreo deben ser solubles en agua, preferiblemente los precursores son sales de ácido nítrico (NO₃), ácido carbónico (CO₃), cloruro (Cl), hidróxido (OH) y ácido sulfúrico (SO₄) del metal alcalinotérreo o sus hidratos.
- 45 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. con una preferencia para hexahidrato de cloruro de magnesio (MgCl₂·6H₂O).
- 50 Precursores de estroncio adecuados incluyen nitrato de estroncio (Sr(NO₃)₂), carbonato de estroncio (SrCO₃), cloruro de estroncio (SrCl₂), hidrato de cloruro de estroncio (SrCl₂·xH₂O), hidróxido de estroncio (Sr(OH)₂), octahidrato de hidróxido de estroncio (Sr(OH)₂·8H₂O), y sulfato de estroncio (SrSO₄), siendo preferido hidrato de cloruro de estroncio (SrCl₂·xH₂O).

Ejemplos de 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., con una preferencia para dihidrato de cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

5 Para usar en la preparación de zeolita de intercambio iónico, una solución acuosa debe contener un precursor del metal que va a ser intercambiado de manera iónica en una concentración de 0,01 a 3 M, preferiblemente en una concentración de 0,5 a 1,5 M. Por ejemplo, cuando la concentración de la solución acuosa que contiene el metal para ser intercambiado de manera iónica 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 incrementa de
10 manera adicional la capacidad de intercambio iónico con el incremento de la concentración.

En la solución acuosa, zeolita se intercambia iónicamente con el metal a 35 a 100 °C, preferiblemente a 50 a 80 °C, durante 0.5 a 24 horas, preferiblemente 2 a 12 horas, con agitación a una velocidad de 5 a 100 rpm, preferiblemente a una velocidad de 10 a 50 rpm. Mediante el intercambio iónico, el tamaño de poro de la zeolita se establece en un intervalo entre los tamaños moleculares de NF_3 y CF_4 de manera que la zeolita pueda adsorber solamente NF_3
15 sobre ella, pero no CF_4 . Si es necesario, el intercambio iónico se puede llevar a cabo dos o más veces para ajustar el tamaño de poro adecuado para la adsorción selectiva de trifluoruro de nitrógeno.

Después del intercambio iónico, el metal alcalinotérreo en una zeolita está en una cantidad del 20 % al 95 % en peso basándose en el peso total del contenido de metal de la zeolita. Por ejemplo, cuando el contenido de metal alcalinotérreo es inferior al 20 % en peso, el metal intercambiado dentro de la zeolita es demasiado pequeño para establecer los poros de zeolita en un tamaño adecuado para la adsorción exclusivamente para NF_3 . Por otra parte, dicho contenido mayor del 95 % en peso no puede controlar el tamaño de poro de manera apropiada, y la adsorción de NF_3 llega a ser escasa.
20

La zeolita para usar en la presente invención debe tener forma esférica con un tamaño de partícula variando preferiblemente entre mallas de 4 y 100, y más preferiblemente de mallas de 8 a 40. Después de intercambio iónico con metal alcalinotérreo, la zeolita que tiene tales tamaños de partícula se trata térmicamente a 150 a 600 °C, y preferiblemente a 200 a 500 °C, para 0,5 a 100 horas, preferiblemente 2 a 50 horas, y más preferiblemente 4 a 20 horas.
25

El tratamiento térmico es tal que el intervalo de temperatura puede hacer que la zeolita sea útil como adsorbente 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 inferior a 150 °C, la zeolita, incluso si se trata durante un largo período de tiempo, drásticamente disminuye en capacidad de adsorción inmediatamente después de la operación, y de este modo, tiene una muy pequeña cantidad de trifluoruro de nitrógeno adsorbido sobre ella. Esto se cree que se atribuye al hecho de que, tras el tratamiento a una temperatura inferior a 150 °C, las moléculas húmedas dentro de la zeolita ocupan la mayoría de las posiciones sobre las que las moléculas de trifluoruro de nitrógeno se adsorberán, deteriorando la capacidad de adsorción de NF_3 por unidad de volumen de zeolita. Con el fin de deshidratar sustancialmente la zeolita, de acuerdo con lo anterior, el tratamiento térmico preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura mayor de 150 °C.
30
35

Por otra parte, una temperatura de tratamiento térmico mayor de 600 °C da lugar a un cambio en la estructura cristalina de la zeolita o rompe los poros de la zeolita, deteriorando en gran medida la capacidad de adsorción de la zeolita. Como resultado, la zeolita sufre el problema de ser incapaz de adsorber trifluoruro de nitrógeno o mostrar saturación de adsorción dentro de un corto tiempo después de la permeación del gas.
40

Preferiblemente, el tratamiento térmico de zeolita se lleva a cabo en la presencia de flujo de gas inerte, tal como, nitrógeno, helio, neón, argón, xenón, etc., que están sustancialmente sin humedad. También, el tratamiento térmico se puede llevar a cabo a presión reducida con succión del gas inerte.

45 Un procedimiento para el tratamiento térmico es que las partículas de zeolita que tienen una distribución de tamaño deseada estén puestas en una capa delgada en la parte inferior de un secadero y se calienten con un gas inerte que fluye sobre la capa fina de partículas de zeolita. Sin embargo, se prefiere que el tratamiento térmico y la adsorción y purificación de gas de trifluoruro de nitrógeno se realice en un recipiente. Esto es, el procedimiento más preferible es el que después de formarse en un recipiente o columna, un lecho de partículas de zeolita que tiene una distribución de tamaño apropiada se trata térmicamente con un flujo de gas inerte a través de ella, después la zeolita se enfría sin retirarse del recipiente o columna, y una mezcla de gas incluyendo trifluoruro de nitrógeno se introduce en el lecho de partículas de zeolita. El recipiente o columna se puede fabricar de un material convencional, tal como acero inoxidable, cobre, níquel, hierro, etc.
50

Como se ha descrito anteriormente, la zeolita, después de la finalización del tratamiento térmico, se deja que se enfríe de manera espontánea o se somete a enfriamiento energético a temperatura ambiente (25 °C) o inferior. Tras el enfriamiento, se debe evitar la incorporación de humedad en las partículas de zeolita.
55

De acuerdo con la presente invención, el refinado de trifluoruro de nitrógeno se logra en las siguientes cuatro etapas usando la zeolita sintética tratada previamente de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente.

Primero, una mezcla gas de trifluoruro de nitrógeno y tetrafluoruro de carbono se introduce en una columna tratada previamente cargada con zeolita 3A, 4A o 5A intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo de manera que adsorba NF₃ sobre el tamiz molecular de la zeolita.

5 Tras la permeación de la mezcla de gas que incluye trifluoruro de nitrógeno, la columna está preferiblemente en un intervalo de temperatura entre -100 y 50 °C y preferiblemente entre - 50 y 30 °C. Las temperaturas inferiores son más preferibles para la permeación de gas pero debido a que su operación práctica es imposible a una temperatura inferior a -129 °C, el punto de ebullición de NF₃, el refinado se lleva a cabo a -100 °C o mayor. A una temperatura mayor de 50 °C, se requiere un innecesario suministro de calor.

10 Para la permeación del gas de mezcla que incluye trifluoruro de nitrógeno, gas inerte puede servir como vehículo. Se puede usar cualquier gas, inactivo a NF₃ y zeolita. Los ejemplos del gas inerte que se pueden usar junto con el gas de mezcla diana incluyen nitrógeno, helio, neón, argón, y xenón. El gas inerte preferiblemente se usa en una cantidad del 20 al 80 % en volumen basándose en el volumen total de NF₃, CF₄ y el gas inerte introducido.

15 En cuanto al lecho de zeolita, preferiblemente tiene un diámetro entre 1 y 50 cm y una altura entre 5 y 200 cm. Tras la permeación de la mezcla de gas a través del lecho de zeolita, la mezcla de gas preferiblemente fluye a una velocidad de 1 a 25 g/cm²·hr a una presión de 1 to 10 kg/cm². De acuerdo con la presente invención, el gas de NF₃ obtenido mediante el procedimiento de refinado tiene un contenido de CF₄ de 0 a 30 ppm.

Segundo, el NF₃ adsorbido de manera selectiva se recoge usando un procedimiento de purga.

20 La zeolita se purga con gas inerte. A este respecto, se pasa un gas inerte a través del lecho de zeolita a un caudal de masa de 1 a 100g/cm²·hr y preferiblemente a un caudal de masa de 30 a 60g/cm²·hr. Cualquier gas, mientras no sea reactivo con NF₃ y zeolita, se puede usar para la recogida de NF₃, preferiblemente nitrógeno, helio, neón, argón y xenón. El caudal de masa se define como la velocidad lineal multiplicada por la densidad de fluido (velocidad lineal X densidad de fluido). Un camino que tenga un área de sección transversal constante es particularmente conveniente cuando se trata gas debido a que se mantiene el caudal de gas constante incluso si la velocidad lineal varía tras el calentamiento /enfriamiento durante el proceso de purga.

25 En el proceso de purga, la zeolita se debe mantener a una temperatura de -30 a 50 °C y, preferiblemente, de 20 a 30 °C. Si la temperatura es demasiado baja, lleva mucho más tiempo completar el proceso de purga. Por otra parte, una temperatura demasiado alta puede permitir que las impurezas se unan químicamente al adsorbente, por lo tanto deteriora la pureza del gas de NF₃ resultante.

30 Tercero, el adsorbente se regenera mediante un procedimiento de elevación de temperatura y de desorción en el que las impurezas que permanecen en una pequeña cantidad dentro del adsorbente se eliminan completamente. Si los procesos de adsorción-purga se repiten sin la elevación de temperatura y la desorción, el adsorbente disminuye además la capacidad de adsorción en cada ronda de adsorción. Por lo tanto, el procedimiento de elevación de temperatura y de desorción es esencial.

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

Finalmente, cuando el contenido de impurezas medido en gas de NF₃ obtenido después del procedimiento de recogida es mayor que un estándar predeterminado, se repiten de la primera a la tercera etapa.

Modo para la invención

40 Un mejor entendimiento de la presente invención se puede obtener mediante los siguientes ejemplos que se establecen para ilustrar, pero no se consideran como limitantes de la presente invención.

[Ejemplo de preparación 1]

45 Zeolita 3A (comercialmente disponible de Aldrich. Inc., tamaño de partícula malla de 8 ~ 12, esférica) se añadió lentamente a una solución 1M de un precursor de metal alcalinotérreo en agua destilada y se mezcló. La suspensión se dejó reaccionar durante 6 horas a 80 °C con agitación lenta, seguido de recuperación de la zeolita 3A mediante filtración. Después de esto, la zeolita 3A se secó a 130 °C durante 6 horas en un horno y después se coció a 500 °C durante 12 horas proporcionando una zeolita 3A intercambiada iónicamente con un metal alcalinotérreo en una cantidad de 50 % en peso. Se usó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) para medir el contenido del metal alcalinotérreo en comparación con el metal total presente dentro de la zeolita. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1, más adelante.

50 [Ejemplo de preparación 2]

Una zeolita 3A intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo se preparó de una manera similar a la del Ejemplo de preparación 1, con la excepción de una diferencia en el tipo y la concentración de la solución del precursor del metal alcalinotérreo, y la temperatura y el período de tiempo de la agitación. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1, más adelante.

[Ejemplo de preparación 3]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el Ejemplo de preparación 1, con la excepción de que la zeolita 4A se usó en lugar de zeolita 3A produciendo una zeolita 4A, esto es intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2, más adelante.

5 **[Ejemplo de preparación 4]**

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el Ejemplo de preparación 1, con la excepción de diferencias en el tipo, la concentración de la solución del precursor del metal alcalinotérreo, y la temperatura y el período de tiempo de la agitación, para producir una zeolita 4A intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2, más adelante.

10 **[Ejemplo de preparación 5]**

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el Ejemplo de preparación 1, con la excepción que la zeolita 5A se usó en lugar de zeolita 3A, produciendo una zeolita 5A intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3, más adelante.

[Ejemplo de preparación 6]

15 Una zeolita 5A intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo se preparó en el mismo procedimiento que el Ejemplo de preparación 1, excepto que habían diferencias en el tipo y la concentración de la solución del precursor del metal alcalinotérreo, y la temperatura y / o el período de tiempo de agitación. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3, más adelante.

[Ejemplo I]

20 Después de haber cargado a una altura de 400 mm en una columna de acero inoxidable que tiene un diámetro interno de 10 mm, la zeolita 3A intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo preparada en los Ejemplos de preparación 1 y 2 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 una mezcla de gas inerte, NF₃ y CF₄ (gas inerte 50 % en volumen, NF₃ 49,75 % en volumen, CF₄ 0,25 % en volumen) se dejó permear a través de ella a un caudal de 22,5 (g/cm²·hr) hasta que se adsorbió suficientemente el NF₃ sobre el lecho de zeolita (aproximadamente 3 horas).
25 Posteriormente, mientras se calienta a una velocidad de elevación de 5 °C/min hasta 30 °C, el lecho de zeolita se purgó con gas inerte solamente de manera que se recoja NF₃ que después se analizó cuantitativamente usando cromatografía de gas. Los resultados de acuerdo con los tipos de la zeolita 3A usados se proporcionan en la Tabla 1, más adelante.

30 **[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., mallas de tamaño de partícula de 8 ~ 12, esférica), que no está intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1, a continuación.

35

40

45

Tabla 1

| Capacidad de adsorción de Zeolita 3A Intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo de acuerdo con los Tipos y Concentración de Catión | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ej. | Comp. I | Número de Ejemplo I (5 - 8 son comparativos) | | | | | | | | Sr | Ba | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | | | | | | | 9 |
| Metal intercambiado | | Mg | | | | | | | | Ca | | | | | | | |
| 0 | | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 |
| Contenido de metal intercambiado (% en peso) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | | 452 | 241 | 295 | 308 | 368 | 231 | 275 | 287 | 356 | 222 | 267 | 268 | 257 | 205 | 250 | 255 |
| Contenido de CF4 (ppm) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 99,6 | | 91,0 | 95,2 | 94,1 | 93,8 | 92,6 | 95,4 | 94,5 | 94,3 | 92,9 | 95,6 | 94,7 | 94,6 | 94,9 | 95,6 | 95,0 | 94,9 |
| Eliminación de CF4 (%) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1,1 | | 9,8 | 14,3 | 12,1 | 10,7 | 8,7 | 11,4 | 10,1 | 9,5 | 8,9 | 10,9 | 10,1 | 9,2 | 12,0 | 17,1 | 15,8 | 14,1 |
| NF3 adsorbido (cm ³ /g) | | | | | | | | | | | | | | | | | |

[Ejemplo II]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, excepto que se usó la zeolita 4A intercambiada iónicamente con el metal alcalinotérreo preparada en los Ejemplos de preparación 3 y 4. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2, más adelante.

5 **[Ejemplo comparativo II]**

Usando una zeolita 4A típica (fabricada por Aldrich. Inc., mallas de tamaño de partícula 8 ~ 12, esférica), que no estaba intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo, se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo I. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2, a continuación.

10

15

(Continúa en pág. siguiente)

20

25

30

35

Tabla 2

| Capacidad de adsorción de Zeolita 4A Intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo de acuerdo con los Tipos y Concentración de Catión | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ej. | Comp. 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 | | | | |
| Metal intercambiado | | Mg | | | | | Ca | | | | | Sr | | | | | Ba | | | | |
| Contenido de metal intercambiado (% en peso) | 0 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 |
| Contenido de CF4 (ppm) | 22 | 275 | 231 | 245 | 246 | 290 | 235 | 238 | 231 | 275 | 231 | 238 | 231 | 275 | 231 | 225 | 227 | 285 | 210 | 215 | 214 |
| Eliminación de CF4 (%) | 99,6 | 94,5 | 95,4 | 95,1 | 95,1 | 94,2 | 95,3 | 95,2 | 95,4 | 94,5 | 95,4 | 95,2 | 95,4 | 94,5 | 95,4 | 95,5 | 95,5 | 94,3 | 95,8 | 95,7 | 95,7 |
| NF3 adsorbido (cm ³ /g) | 0,4 | 16,9 | 18,7 | 14,8 | 13,1 | 14,1 | 17,6 | 15,0 | 13,5 | 15,8 | 16,8 | 14,6 | 12,5 | 14,1 | 15,3 | 14,7 | 14,2 | 15,3 | 14,7 | 14,7 | 14,2 |

[Ejemplo III]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, con la excepción de usar la zeolita 5A intercambiada iónicamente con el metal alcalinotérreo preparada en los Ejemplos de preparación 5 y 6. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3, más adelante.

5 **[Ejemplo comparativo III]**

Usando una zeolita 5A típica (fabricada por Aldrich. Inc., mallas de tamaño de partícula 8 ~ 12, esférica), que no estaba intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo, se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo I. ó. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3, a continuación.

10 La zeolita 5A que no estaba intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo se encontró que adsorbe tanto CF₄ como NF₃ sobre ella, y de este modo, era incapaz de separar NF₃.

15 (Continúa en pág. siguiente)

20

25

30

35

Tabla 3

| Capacidad de adsorción de Zeolita 5A Intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo de acuerdo con los Tipos y Concentración de Catión | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ej. | Comp. II | Número de Ejemplo III (5 - 8 son comparativos) | | | | | | | | Sr | Ba | 13 | 14 | 15 | 16 | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | | | | | | | |
| Metal intercambiado | | Mg | | | | Ca | | | | Ba | | | | | | | |
| Contenido de metal intercambiado (% en peso) | 0 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 | 20 | 50 | 80 | 95 |
| Contenido de CF4 (ppm) | 3572 | 305 | 226 | 241 | 245 | 328 | 224 | 263 | 276 | 245 | 224 | 263 | 276 | 236 | 171 | 183 | 198 |
| Eliminación de CF4 (%) | 28,6 | 93,9 | 95,5 | 95,2 | 95,1 | 93,4 | 95,5 | 94,7 | 94,5 | 95,1 | 95,5 | 95,0 | 94,8 | 95,3 | 96,6 | 96,3 | 96,0 |
| NF3 adsorbido (cm ³ /g) | 49,1 | 15,8 | 18,4 | 19,4 | 20,5 | 13,7 | 18,2 | 19,6 | 21,8 | 14,8 | 21,6 | 19,9 | 20,8 | 20,7 | 22,2 | 22,1 | 21,8 |

[Ejemplo IV]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, con la excepción de que el lecho de las partículas de zeolita se mantuvo a -50, 0 y 30 °C tras la adsorción de gas, y las cantidades adsorbidas de CF4 y gas de NF3 se analizaron de acuerdo con los cambios de temperatura. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4, a continuación.

5

Tabla 4

| Capacidad de adsorción de Zeolita 4A Intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo (50 % en peso de contenido) de acuerdo con las temperaturas del lecho adsorbente | | | | | | | | | | | | |
|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Número de Ejemplo IV (4 - 6 son comparativos) | | | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Metal intercambiado | Mg | | | Ca | | | Sr | | | Ba | | |
| Temperatura de adsorción | -50 | 0 | 30 | -50 | 0 | 30 | -50 | 0 | 30 | -50 | 0 | 30 |
| Contenido de CF4 (ppm) | 241 | 240 | 276 | 201 | 300 | 341 | 240 | 278 | 306 | 223 | 247 | 283 |
| Eliminación de CF4 (%) | 95,2 | 95,2 | 94,5 | 96,0 | 94,5 | 93,2 | 95,2 | 94,4 | 93,9 | 96,5 | 95,1 | 94,3 |
| NF3 adsorbido (cm ³ /g) | 20,5 | 17,1 | 14,7 | 19,8 | 16,2 | 11,4 | 19,1 | 16,2 | 14,1 | 18,7 | 12,4 | 9,0 |

[Ejemplo V]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, con la excepción de que se usó He, N2 o Ar como un gas vehículo para el gas de NF3 en las cantidades del 20 % en volumen, el 40 % en volumen y el 80 % en volumen, basándose en el volumen total del gas empleado. Las cantidades adsorbidas de CF4 y NF3 se analizaron de acuerdo con las clases y concentraciones del gas inerte. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5 y Tabla 6, a continuación.

10

15

20

25

Tabla 5

| Capacidad de adsorción de Zeolita 5A Intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo (50 % en peso de contenido) De acuerdo con el Tipo y Concentración de gas vehículo | | Número de Ejemplo V (10 - 18 son comparativos) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Metal intercambiado | Ca | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gas inerte | 20 | 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| % en volumen | 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Clase | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He |
| Contenido de CF4 (ppm) | 330 | 402 | 432 | 236 | 344 | 417 | 283 | 421 | 518 | 293 | 367 | 441 | 245 | 305 | 377 | 278 | 439 | 521 | 89,6 |
| Eliminación de CF4 (%) | 93,4 | 92,0 | 91,4 | 95,3 | 93,1 | 91,7 | 94,3 | 91,6 | 89,6 | 94,1 | 92,7 | 91,2 | 95,1 | 93,9 | 92,5 | 94,4 | 91,2 | 89,6 | 89,6 |
| NF3 adsorbido (cm ³ /g) | 13,2 | 11,4 | 10,5 | 17,2 | 16,4 | 14,1 | 10,1 | 9,5 | 8,8 | 12,7 | 10,2 | 9,3 | 20,2 | 16,9 | 14,1 | 11,1 | 10,7 | 8,9 | 8,9 |

Tabla 6

| Continuación de la Tabla 5 | | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | | |
|----------------------------|------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|----|----|
| | | Número de Ejemplo V | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Metal intercambiado | Clase | Sr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Ba | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gas inerte | % en volumen | 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Contenido de CF4 (ppm) | Eliminación de CF4 (%) | 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 | Ar | He | N2 |
| | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | | 295 | 371 | 447 | 244 | 294 | 277 | 297 | 346 | 337 | 293 | 407 | 467 | 205 | 246 | 297 | 278 | 341 | 432 | | |
| | | 94,1 | 92,6 | 91,1 | 95,1 | 94,1 | 94,5 | 94,1 | 93,1 | 93,3 | 94,1 | 91,9 | 90,7 | 95,9 | 95,1 | 94,1 | 94,4 | 93,2 | 914 | | |
| | | 16,1 | 14,2 | 12,9 | 20,1 | 18,2 | 16,4 | 11,6 | 10,0 | 9,1 | 14,1 | 12,0 | 11,1 | 20,6 | 18,4 | 15,0 | 7,4 | 6,6 | 59 | | |

[Ejemplo VI]

Con el fin de producir NF₃ de pureza ultra alta, el gas de NF₃ que contenía CF₄, obtenido en el Ejemplo III-2, se perneó de nuevo a través de un lecho de la zeolita 5A intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo. En resumen, el gas de NF₃ con un contenido de CF₄ de 226 ppm, producido mediante el procedimiento de refinado primario del Ejemplo III-2, se dejó pasar a través de un tanque de almacenamiento de nitrógeno líquido para recoger una cantidad predeterminada de un gas inerte sin gas de NF₃ que contiene una cantidad pequeña de CF₄. De forma separada, la zeolita 5A preparada en el Ejemplo de preparación 5 se cargo hasta una altura de 400 mm en una columna de acero inoxidable que tiene un diámetro interno de 10 mm y se enfrió hasta -20 °C. El gas de NF₃ con un contenido de CF₄ de 226 ppm en una mezcla de un volumen igual de un gas inerte se perneó a través del lecho de la zeolita 5A a un caudal en peso de 22,5 (g/cm²·hr) durante un período de tiempo (aproximadamente 3 horas) suficiente para adsorber tanto NF₃ como CF₄ sobre el lecho. Después de esto, mientras el lecho del adsorbente se calentaba a una velocidad creciente de 1 °C/min hasta 400 °C, se analizó cuantitativamente el NF₃ que se desorbió del lecho. La cromatografía de gas mostró que CF₄ se eliminó a una velocidad mayor del 99,3 % basándose en el contenido antes del refinado primario. Los resultados se proporcionan en la Tabla 7, a continuación.

15

Tabla 7

| Capacidad de adsorción de Zeolita 5A Intercambiada iónicamente con metal alcalinotérreo (50 % en peso de contenido) después de dos rondas de adsorción | | | | |
|--|---|-------|-------|-------|
| | Número 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 CF ₄ (ppm) | 24 | 29 | 31 | 33 |
| Eliminación de CF ₄ (%) | 99,52 | 99,42 | 99,38 | 99,34 |
| NF ₃ adsorbido (cm ³ /g) | 18,4 | 18,2 | 21,6 | 22,2 |

20

25

30

REIVINDICACIONES

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

5 introducir una mezcla de gas de trifluoruro de nitrógeno (NF_3) y tetrafluoruro de carbono (CF_4) en un lecho de zeolita 3A, 4A o 5A para adsorber de manera selectiva trifluoruro de nitrógeno sobre el lecho, pasando el tetrafluoruro de carbono a través del lecho, estando dicha zeolita 3A, 4A o 5A intercambiada iónicamente con un metal alcalinotérreo seleccionado entre magnesio, estroncio y bario de manera que la zeolita contiene el metal alcalinotérreo intercambiada iónicamente en una cantidad del 20 % al 95 % en peso basándose en el peso total de metal dentro de la zeolita, y siendo dicha zeolita 3A, 4A o 5A térmicamente tratada a 150 - 600 °C durante 0,5 - 100 horas después del intercambio iónico;

10 y recuperar el trifluoruro de nitrógeno del lecho.

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

15 3. El procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que la mezcla de gas de NF_3 y CF_4 se introduce en combinación con un gas inerte en el lecho, sumando dicho gas inerte hasta el 20 al 80 % en volumen basándose en el volumen total de NF_3 , CF_4 y el gas inerte introducido.

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

20 5. El procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que la etapa de introducción de la adsorción de trifluoruro de nitrógeno (NF_3) sobre la zeolita 3A, 4A o 5A intercambiada iónicamente con el metal alcalinotérreo y la etapa de recuperación de trifluoruro de nitrógeno desde la zeolita se llevan a cabo secuencialmente dos o más veces.