

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01D 3/14

B01D 53/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98116091.3

[43]公开日 1999 年 3 月 31 日

[11]公开号 CN 1212171A

[22]申请日 98.7.17 [21]申请号 98116091.3

[30]优先权

[32]97.8.20 [33]US[31]914,788

[71]申请人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 T·F·菲舍尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

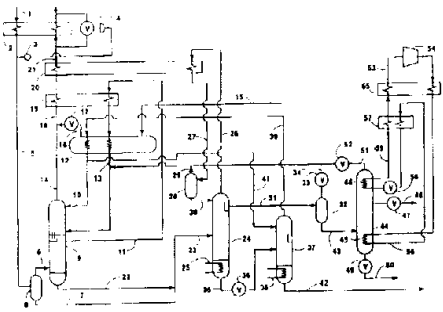
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 回收氟化合物的低温精馏系统

[57]摘要

用于回收来自包括三个低温精馏塔和传质接触装置的半导体设备载气流如流出 物流中氟化合物的低温系统。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 回收氟化合物的方法, 该法包括:

(A)使含有载气和高挥发性氟化合物的气体进料进入传质接触装置, 并使洗液进入传质接触装置;

5 (B)使高挥发性氟化合物进入传质接触装置内的洗液中产生含载气的蒸汽和含高挥发性氟化合物的洗液;

(C)使含有高挥发性氟化合物的洗液作为第一塔的进料送入第一精馏塔, 和把第一塔进料在所述第一精馏塔内通过低温精馏分离成为含高挥发性氟化合物的顶部流体和第一塔底部流体;

10 (D)使含有低挥发性氟化合物的第一塔底部流体作为第二塔进料进入第二精馏塔, 通过低温精馏把第二塔进料分离成为第二塔顶部流体和第二塔底部流体, 并且使第二塔顶部流体作为洗液进入传质接触装置;

15 (E)使含有高挥发性氟化合物的顶部流体作为第三塔进料进入第三精馏塔并通过低温精馏分离第三塔进料成为第三塔顶部蒸汽和高挥发性氟化合物产品; 和

(F)从第三精馏塔回收高挥发性氟化合物。

2. 权利要求1的方法, 还包括使来自第一精馏塔的顶部流体进入传质接触装置。

20 3. 权利要求1的方法, 还包括使第三塔顶部蒸汽进入传质接触装置。

4. 权利要求1的方法, 其中气体进料还附加含有低挥发性氟化合物, 该法还包括回收含低挥发性氟化合物的第二塔底部流体。

5. 回收氟化合物的设备, 包括:

25 (A)传质接触装置和用于使含氟化合物进料进入传质接触装置的装置;

(B)第一精馏塔和用于使来自传质接触装置的流体进入第一精馏塔的装置;

30 (C)第二精馏塔和用于使来自第一精馏塔下部的流体进入第二精馏塔的装置;

(D)用于使来自第二塔上部的流体进入传质接触装置的装置;

(E)第三精馏塔和用于使来自第一精馏塔上部的流体进入第三精

馏塔的装置；和

(F) 用于回收来自第三精馏塔上部的氟化合物产品的装置。

6. 权利要求 5 的设备, 还包括使来自第一精馏塔上部的流体进入传质接触装置。

5 7. 权利要求 5 的设备, 还包括使来自第三精馏塔上部的流体进入传质接触装置。

8. 权利要求 5 的设备, 还包括回收来自第二精馏塔下部的流体。

说明书

回收氟化化合物的低温精馏系统

- 5 本发明涉及使用低温精馏法回收氟化合物。尤其用于从半导体生产装置的流出物中回收氟化合物。

在许多制造工艺过程中都使用氟化合物。更具体地说，在半导体制造中广泛使用氟化合物。氟化合物属于制造工艺中所用化学产品较普通也是较贵之列，并且，还属于这类化学产品对环境上损害较重之列。因此，存在着对回收用于制造工艺中的氟化合物的需求，以便氟化合物不再引起环境问题并且还因此使氟化合物能得到重复利用。

10 目前工业使用的能保证氟化合物不向环境释放的一种方法，是涉及含于流出液流中氟化合物的燃烧。尽管这种方法能有效地破坏氟化合物，因而防止了环境的污染，但是该法同样不能回用氟化合物。因为产生废气，如氟化氢和氮氧化物，它们要求进一步处理，所以这种方法是15 有缺点的。此外，燃烧法需要供操作用的燃料和氧化剂，这给制造生产增加了另外的操作和投资费用。

20 目前为工业使用的另外一种回收氟化合物的方法是吸附法，其中氟化合物在高压下吸附到吸附剂上，再于真空下从吸附剂上解吸下来。这种方法的缺点在于为了进行必不可少的加压和减压，需要非常高的能耗。况且来自解吸的氟化合物混合物在该混合物的成分重复使用前，通常要求进一步的提纯。况且，吸附法不具备处理氟化合物浓度和流量方面惊人变化的适应性，而这正是如半导体制造工厂排出的制造流出液流25 的特征。

近来在氟化合物回收领域内的显著进步在Jin等人的US 5, 502, 969中已公开并请求保护。在该系统中，在低温精馏系统下使用洗液系统去分离载气中的氟化合物。尽管这个系统非常有效，但它需要使用大量的洗液和有高水平的能耗。此外，它仅能提供少量氟化合物供直接回收。30 如果要求单独回收大量不同的氟化合物，则需要进一步加工处理。

因此，本发明的目的是提供一种改进的使用低温精馏法的氟化合物回收系统。

上述和其它目的对所属技术领域内一般技术人员来说，依据阅读本说明书的公开将变得更加清楚，它们可以通过本发明下列方面来达到，所述方面为：

5 一种回收氟化合物的方法，该法包括：

 （A）使包括载气和高挥发性氟化合物的气体进料送入传质接触装置，并使洗液也进入传质接触装置；

 （B）使高挥发性氟化合物进入传质接触装置内的洗液中，以产生包含载气的蒸汽和包含高挥发性氟化合物的洗液；

10 （C）使含有高挥发性氟化合物的洗液作为第一塔进料送入第一精馏塔，并且在所述第一精馏塔内通过低温精馏分离第一塔进料成为含有高挥发性氟化合物的塔顶流体和第一塔底流体；

 （D）使第一塔底部流体作为第二塔进料送入第二精馏塔，第二塔进料通过低温精馏分离成为第二塔顶流体和第二塔底流体，并且使第二
15 塔顶流体作为洗液进入传质接触装置；

 （E）使含有高挥发性氟化合物的塔顶流体作为第三塔进料进入第三精馏塔，并且使第三塔进料通过低温精馏分离成第三塔顶蒸汽和高挥发性氟化合物产品；和

 （F）从第三精馏塔回收高挥发性氟化合物。

20 本发明的另一方面是：

 用于回收氟化合物的设备，包括：

 （A）传质接触装置和用于使含氟化合物的进料送入传质接触装置的装置；

25 （B）第一精馏塔和用于使来自传质接触装置的流体进入第一精馏塔的装置；

 （C）第二精馏塔和用于使来自第一精馏塔下部的流体进入第二精馏塔的装置；

 （D）用于使来自第二塔上部的流体进入传质接触装置的装置；

30 （E）第三精馏塔和用于使来自第一精馏塔上部的流体进入第三精馏塔的装置；和

 （F）用于回收来自第三精馏塔上部的氟化合物产品的装置。

 用于本文的术语“氟化合物”意指含氟的一种或多种化合物。

用于本文的术语“高挥发性氟化合物”意指具有低于洗液沸点的标准的，大气压沸点的一种或多种氟化合物。在优选的洗液情况下，该温度为 236.5 K。实例包括四氟化碳（ CF_4 ）、三氟化氮（ NF_3 ）、六氟乙烷（ C_2F_6 ）、三氟甲烷（ CHF_3 ）、氟代甲烷（ CF_3F ）、五氟乙烷（ C_2HF_5 ）和六氟化硫（ SF_6 ）。

用于本文中的术语“低挥发性氟化合物”意指不是高挥发性氟化合物的一种或多种氟化合物。实例包括八氟环丁烷（ C_4F_8 ）。低挥发性氟化合物当其成分存在于进料液流中时，可包含过量的洗液流体。

用于本文中的术语“洗涤塔”意指盘式塔或填料塔，为了择优溶解气体的一种或多种成分以提供其在液体中的溶液，气体混合物在塔中与液体接触。如同气体吸附，该操作同样是已知的。

用于本文中的术语“精馏塔”意指蒸馏或分馏塔或区，即接触塔或区，其中液相和汽相逆流接触以便进行流体混合物的分离，例如，通过汽相和液相在一系列配置在塔内的直立、有间距的盘或板上和/或填料单元上如结构的或无规的填料上相互接触。为了进一步讨论精馏塔，可参见化学工程师手册（*Chemical Engineer's Handbook*），第 5 版，由 R. H. Perry 和 C. H. Chilton 编辑，McGraw - Hill 图书公司，纽约，第 13 节，连续蒸馏法（*The Continuous Distillation Process*）。

汽相和液相接触分离法取决于各成分蒸气压的不同。高蒸气压（或易挥发或低沸点）的成分倾向于在汽相中富集而低蒸气压（或不易挥发或高沸点）的成分倾向在液相中富集。部分冷凝是分离过程，借此蒸汽混合物的冷却可用于挥发成分（多种）在汽相中的富集而在液相中挥发成分（多种）贫化。精馏，或连续蒸馏，是同时兼有按逆流处理蒸汽和液相时所得到的连续部分气化和部分冷凝的分离过程。蒸汽与液相的逆流接触通常是绝热的而且在两相之间包含积分（分步的）或微分（连续的）接触。利用分离混合物的精馏原理，分离工艺过程设备通常可互换地称为精馏塔、蒸馏塔、或分馏塔。低温精馏是指至少部分是在开尔文温度 150 度或以下进行的精馏过程。

用于本发明的术语“间接热交换”意指使两股液流进行热交换但彼此之间没有物理接触或流体的混合。

用于本发明中的塔“上部”和“下部”意指相应各为塔中点以上和以下塔的那些部分。

图 1 是本发明氟化合物回收系统优选实施方案的示意图。

图 2 是本发明采用来自外源的附加热输入和致冷供给的氟化合物回收系统另一实施方案示意图。

5

参照附图将详细地对本发明进行说明。

现参照图 1，已经过加压至每平方英寸至少 18，优选至少 20 磅绝对压力 (psia) 和已经过处理除去颗粒物和化学活性杂质如氟化氢、硅烷、二氧化碳和水的气体进料 1，含有载气氮和高挥发性氟化合物。气体进料 1 还可含有低挥发性的氟化合物。参考此实施方案将详细地描述本发明，其中气体进料 1 含有低挥发性的氟化合物。气体进料的载气除了氮或取代氮以外，还可含有另外的气体如氧、氩、氦和/或氢。进料 1 在热交换器 2 中通过与返回从洗涤塔取出的含载气的顶部蒸汽进行间接热交换，被冷却到接近一些氟化合物开始冷凝的温度，或作为固体或作为液体。通常所述温度在 190 - 130°K 的范围内。温度控制器 3 控制着阀 4 以保证冷却过的进料 5 的温度在预定的范围内。

允许冷却过的进料 5 出现稍微的冷凝，但条件是不得使进料 5 的任何成分固化。然后该气流在相分离器 8 中分离成气体馏分 6 和液体馏分 7。冷却过的气体进料或进料馏分 6 进入洗涤塔 9 的下部。洗涤液 10 进入洗涤塔 9 的上部。洗液 10 在进入洗涤塔 9 时，其凝固点低于气体进料的温度并且在该温度下其蒸气压低于 1.0 mmHg，优选低于 0.01 mmHg。优选洗液是全氟丙烷 (C₃F₈)。其它可作为洗液 10 使用的流体包括丙烷、乙烷及其混合物。

气体进料沿洗涤塔 9 向上流动而洗液顺洗涤塔 9 而下流动，在过程中来自气体进料的高挥发性的氟化合物和如果存在还有低挥发性氟化合物流入下流的洗液，结果产生含载气的顶部蒸汽和含高挥发性和低挥发性氟化合物的洗液。在用图 1 所说明的实施方案中，已被部分提出氟化合物的上流气体，作为气流 11 从洗涤塔 9 分离出来并用热交换器 12 通常间接热交换冷却。可含有一些液体的得到的冷却气流 13 流入洗涤塔 9。该气体以与下行的洗液逆流接触的形式继续顺洗涤塔而上，以便持续进行氟化合物进入洗液的上述传质。含载气的蒸汽作为气流 14 从洗涤塔 9 的上部抽出。

液体冷冻剂如液氮 15 供给热交换器 12，在那里它被蒸发以便提供其它工艺气流的冷却。所得到的气体氮流 16 流过阀 17，然后与气流 14 合并构成气流 18，气流 18 再流过热交换器 19 和 20。使所生成的气流 21 至少部分流过热交换器 2，以便进行上述气体进料 1 的冷却然后再流出系统。另一种方案是，使气流 14 和 16 保持成单独的气流，各自流过热交换器 19 和 20，然后至少部分流过热交换器 2 后，再流出系统。含有高和低挥发性的氟化合物以及一些溶解的载气的洗液作为液流 22 从洗涤塔 9 的下部排出，再与冷却的进料液体馏分 7（即使有的话）结合构成液流 23。合并的液流作为塔的进料供给第一精馏塔 24 的中部，经热输入管道 25 通过外热输入进行驱动。

在第一精馏塔 24 内，第一塔进料通过低温精馏被分离成为含高挥发性氟化合物和载气的顶部流体，和第一塔的底部流体。如果在第一塔进料 23 中存在着低挥发性的氟化合物，则第一塔底部流体含低挥发性氟化合物。一些顶部流体作为气流 26 从第一精馏塔 24 的上部被排出再流经热交换器 20。所得到的部分冷凝气流 27 再进入相分离器 28。主要由载气组成的蒸汽，以气流 29 从相分离器 28 中流出，再与气流 13 合并然后进入洗涤塔 9。作为液流 30 的液体从相分离器 28 分离，再作为回流液流入第一精馏塔 24 的上部。

含有高挥发性氟化合物的顶部流体的另一部分作为液流 31 从第一精馏塔 24 塔进料点以上的部分排除，优选从稍低于顶部蒸汽流 26 的位点排除，并流入间歇式储槽 32，在该处储存为的是随后在第三塔 44 中分批加工处理。槽 32 的使用在气体进料中氟化合物浓度和/或气体进料流速存在着相当大变化时是有利的。在槽 32 中蒸发的任何液体都可能经管 34 中的阀 33 从槽 32 中流出再与第一塔进料气流 13 合并然后进入塔 9。

可能含有低挥发性氟化合物的部分再生洗液或第一塔底部液体以液流 35 经阀 36 从第一精馏塔 24 的底部排除，并且作为第二塔的进料进入第二精馏塔 37，该塔经热输入管道 38 通过外部热输入被驱动。在第二精馏塔 37 中，第二塔进料通过精馏分离成为净化洗液的第二塔顶部蒸汽和可能含有低挥发性氟化合物的第二塔底部液流。

第二塔顶部蒸汽作为气流 39 从第二精馏塔 37 分离并且流入热交换器 12，在那里它被冷凝并且与蒸发液体致冷剂流 15 进行间接热交换被

过冷至低于 100 K 并且优选 91 - 93 K 之间的温度。在另一实施方案中，气流 39 在热交换器 12 中过冷之前先流经热交换器 2 而被冷凝。所得到的液流 40 分成两股，一股作为回流液 41 流到第二精馏塔 37 的顶部，而另一股构成洗液流 10，流入洗涤塔 9 的上部。

5 可能含有低挥发性氟化合物的第二塔底部液体作为液流 42 从第二精馏塔 37 的底部排除，再从系统流出，如需要，可进行回收。这股液流为了分离成精制的成分，可以进一步加工处理。

10 含有高挥发性氟化合物的液体可以经管道 43 从间歇式储槽 32 周期性地输送到第三或间歇塔 44 的贮液槽中，该塔通过向再沸器热交换器 45 输入热而被驱动，并且从冷凝器热交换器 46 排除热。为了把高挥发性氟化合物混合物分离成为一种或多种精制产品馏分，对间歇塔进行操作。当一种以上的氟化合物成为回收的精制产品时，在某些情况下，接近沸点液体混合物按次序经由阀 47 和管道 48 作为蒸气或液体馏分除去。从最易挥发的氟化合物开始至加工处理具有较低挥发性的化合物，
15 有几股液流，作为产品除去或送入适于进一步加工的系统。

 阀 49 在大多数分批操作程序的过程中都保持关闭。从塔的顶部除去所要求的产品流后，少量的残液可经阀 49 和管道 50 排除，借此排出系统。装置管道 51 和阀 52 是为了使具有混合氟化合物成分的第三塔顶部蒸气馏分循环到洗涤塔，如果在任何部分的间歇塔操作过程中，这样
20 是有好处的。在间歇塔 44 操作期间，向再沸器 45 供热，再通过密闭循环蒸气再压缩热泵送系统从冷凝器 46 除热。低压气流 53，包括市售的致冷剂，在压缩机 54 中压缩，流经热交换器 55，再于热交换器 45 中冷凝，以便供给间歇塔 44 的再沸器热量需要。所得到的液化致冷剂流 56 在热交换器 57 中过冷，然后流经阀 58 进入热交换器 46，在该处致
25 冷剂液流蒸发以便除去间歇塔中冷凝器的热量。使所得到的气流 59 流经热交换器 57 和 55。加热过的气流重新组成气流 53。

 图 2 说明本发明的另外实施方案，其中供热和从精馏塔除热都是利用附加外源。对于共同组件来说，图 2 的数字相应于图 1 的数字而且这些共同组件也没有再次详细说明。在图 2 所说明的实施方案中，在第二
30 精馏塔 37 的顶部上面的热量是经由管道 100 到冷凝器热交换器 101 通过外部致冷剂的供给除去的。这一点导致塔 37 顶部上的蒸气全部冷凝。所得到的一些液体作为回流液顺塔而下。一部分液体经管道 102 从塔顶

部排除流到收集槽 103，从该槽顺序流向泵 104 而后热交换器 12，在那里至少过冷到 100 K，再作为洗液流 10 流至洗涤塔 9。

就间歇式塔 44 而言，向再沸器 45 供应的热量是经外部热输入管道 105 借助外部热输入进行的。同样地，除去冷凝器热交换器 46 的热量是
5 经致冷输入管道 106 借助外部致冷输入进行的。

所属技术领域的技术人员将会认识到洗涤塔可作为传质设备用分馏塔代替。

通过采用洗液循环使用本发明的低温氟化合物回收系统，人们能可行地和有效地回收氟化合物，使用的能耗低并且洗液需要量对比现行系
10 统所需要的少得多。尽管是参考某些实施方案对本发明进行了详细地说明，但本技术领域的技术人员将认识到在权利要求书的精神和范围内，本发明还有其它的实施方案。

说明书附图

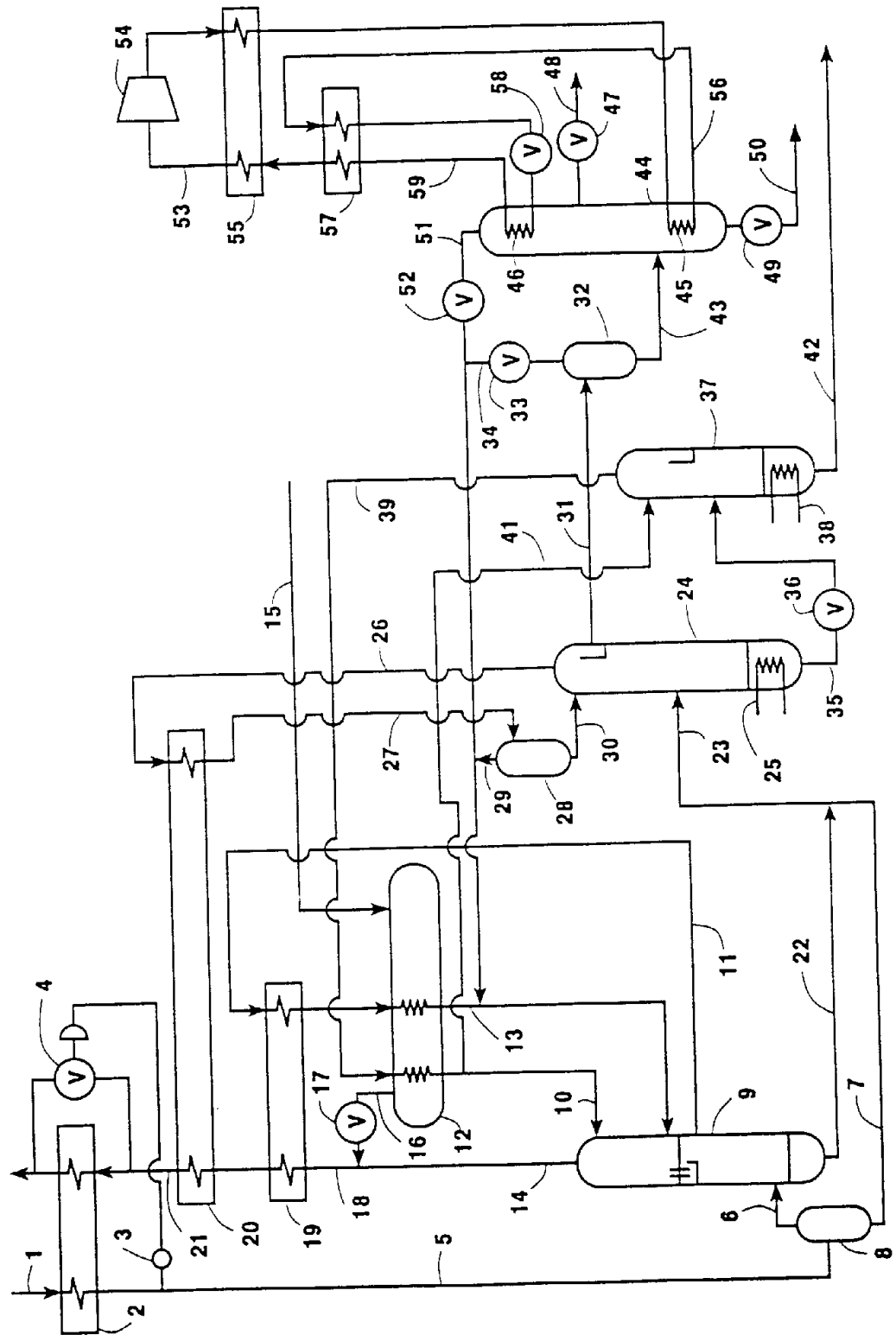


图 1

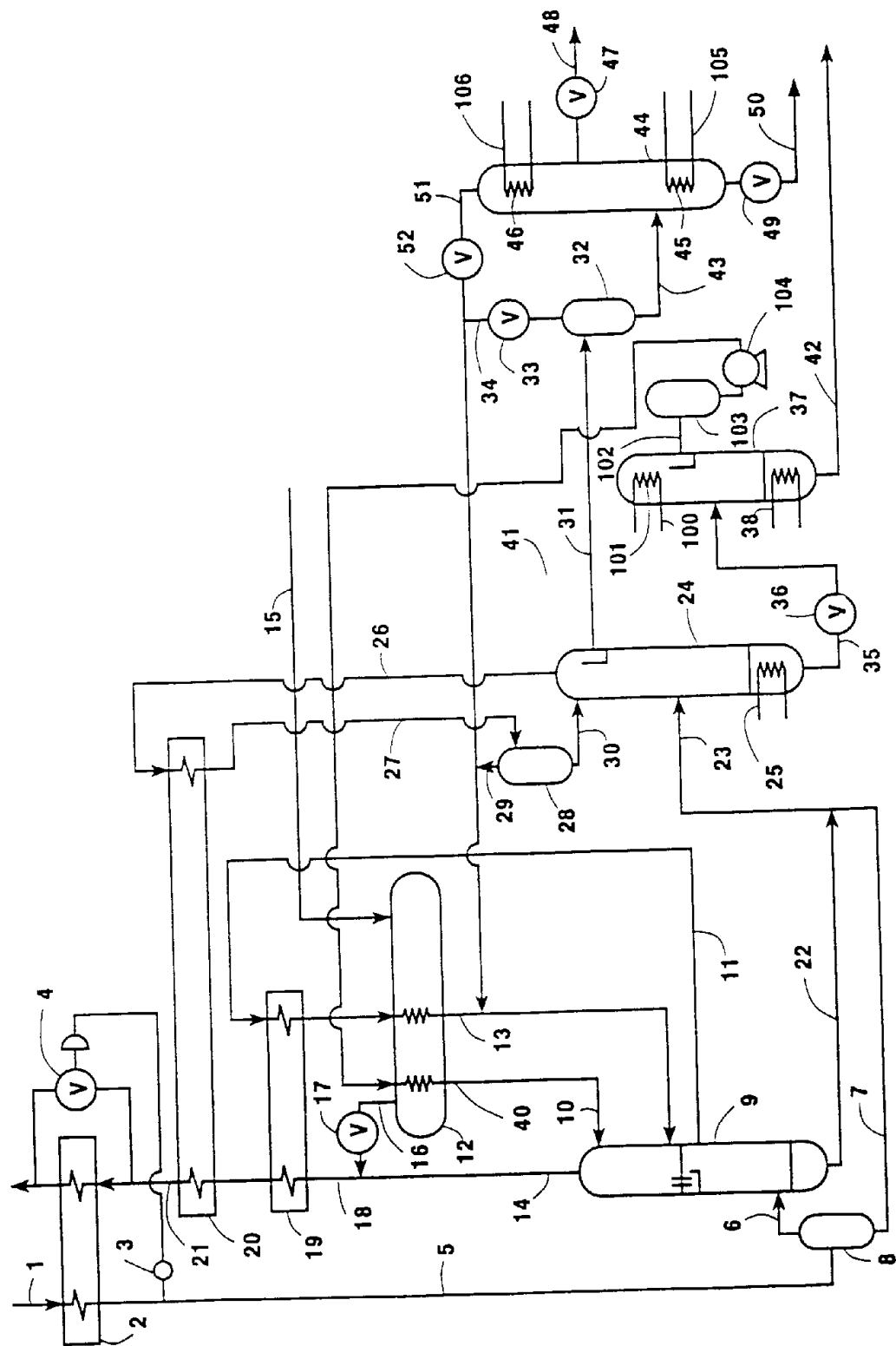


图 2