

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년06월13일
C01B 21/083 (2006.01) (11) 등록번호 10-0588025
(24) 등록일자 2006년06월01일

(21) 출원번호	10-2000-7005058	(65) 공개번호	10-2001-0031951
(22) 출원일자	2000년05월10일	(43) 공개일자	2001년04월16일
번역문 제출일자	2000년05월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/023965	(87) 국제공개번호	WO 1999/24358
국제출원일자	1998년11월10일	국제공개일자	1999년05월20일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 리투아니아, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	60/064,993	1997년11월10일	미국(US)
	60/086,146	1998년05월20일	미국(US)
	09/189,322	1998년11월09일	미국(US)

(73) 특허권자 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 말러,배리,아쉬
미국19342펜실바니아주글렌밀즈카터웨이104

 밀러,칼프,뉴튼
미국19711델라웨어주뉴워크힐스트림로우드39

 카오,체인-핑,샤이
미국19711델라웨어주뉴워크케네쓰코어트194

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 신상훈

(54) 과불화 생성물을 정제하는 방법

요약

10 ppm-물 미만의 불순물, 예를 들어 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 함유하는 삼불화질소(NF_3)가 개시된다. 서로로부터 그리고 다른 전자산업물질을 가진 혼합물로부터 NF_3 및 PFC-14를 분리하기 위해 공비 첨가제를 사용하는 공비 증류법 또는 추출증류법이 개시된다.

대표도

도 1

색인어

공비증류법, 추출증류법, 테트라플루오로메탄, 삼불화질소.

명세서

관련 출원에 대한 상호 참조문헌

이 출원은 1997. 11. 10일 출원된 미국 가출원 60/064993 및 1998. 5. 20일 출원된 미국 가출원 60/086146을 우선권 청구하는 것이다.

기술분야

본 발명은 고순도의 과불화 생성물을 얻기 위하여, 공비 증류법 및 추출 증류법을 사용하여 여러가지 화합물이 함유된 출발 혼합물로부터 과불화 생성물을 분리 및 정제하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

여러가지 기체상 불소 함유 화합물은 반도체 소자를 제조하기 위하여 실리콘 계 물질을 플라즈마 에칭하는 제조 방법에 이용된다. 테트라플루오로메탄(CF_4 또는 PFC-14)의 주요한 용도는 반도체 소자 제조과정 동안 플라즈마 에칭에 이용되는 것이다. 플라즈마 에칭제는 집적 회로 웨이퍼의 표면과 상호 작용하고, 그 표면을 변형하여 전기 통로를 형성하고, 집적 표면을 정의하는 표면 기능성을 부여하는 것이다. 삼불화질소(NF_3)의 주요한 용도는 반도체 소자 제조에 있어서 "화학 증착"(CVD) 챔버 클리닝 기체로서 작용하는 것이다. CVD 챔버 클리닝 기체는 반도체 제조 장치의 내부표면과 서로 작용하여 시간에 따라 축적된 각종 침전물을 제거하는 플라즈마를 형성하는데 이용된다.

반도체 제조 장치에 있어 에칭제 또는 클리닝 기체로서 사용되는 PFC-14 및 NF_3 와 같은 과불화 화학물질은 더 일반적으로 전자기체로서 표현된다. 고순도를 갖는 전자기체는 이와 같은 반도체 소자 제조의 응용분야에 있어 중요하다. 반도체 소자 제조 기구에 들어가는 아주 미세한 양의 불순물이라 하더라도 넓은 선폴을 야기할 수 있고 그 결과 소자 당 정보가 더 적게 된다는 것이 발견되었다. 나아가, 플라즈마 에칭제 또는 클리닝 기체중의 이들 불순물(여기에서 불순물에는 입자, 금속, 수분 및 다른 할로카본이 있으나, 이들에 한정되는 것은 아님)의 존재는, 설사 ppm 단위로 존재할지라도 고밀도 집적 회로의 생산에 있어 결함율을 증가시킨다. 따라서 고순도의 에칭제 및 클리닝 기체에 대한 요구가 점차 증대되어 왔고, 소정의 순도를 갖는 물질에 대한 시장 가치가 점차 증대되어 왔다. 이들 불필요한 성분의 식별 및 이들의 제거 방법은 결과적으로 이들 응용분야에서 불소 함유 화합물의 제조의 중요한 측면이 된다.

이들 에칭제 및 클리닝 기체는 반도체 제조 공정에서 완전히 소비되는 것은 아니나, 전형적으로 한정된 농도로 집적 회로 제조 장치를 벗어나게 된다. 이들 제조 장치 배기 기류는 다양한 양의 미반응 과불화 에칭제 및 클리닝 기체를 함유할 뿐만 아니라, 여러가지 반응 생성물 및 공기 성분(이에는 불화수소(HF), 테트라플루오로에틸렌(C_2F_4 또는 PFC-1114), 메틸 플루오라이드(CH_3F 또는 HFC-41), 트리플루오로메탄(CHF_3 또는 HFC-23), 클로로트리플루오로메탄($CClF_3$ 또는 CFC-13), 질소, 산소, 이산화탄소, 물, 메탄, 에탄, 프로판 및 아산화질소(N_2O)가 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아님)을 함유한다. 헥사플루오로에탄(C_2F_6 또는 PFC-116), 옥타플루오로시클로부탄(고리 C_4F_8 또는 PFC-C318), 옥타플루오로프로판(C_3F_8 또는 PFC-218), 육불화황(SF_6), 펜타플루오로에탄(C_2HF_5 또는 HFC-125), 트리플루오로메탄(CH_3F 또는 HFC-23), 테트라플루오로에탄($C_2H_2F_4$ 또는 HFC-134a 또는 HFC-134) 및 디플루오로메탄(CH_2F_2 또는 HFC-32)을 포함하여 여러가지 다른 불화화합물이 또한 반도체 제조 응용분야에서 사용되고, 이들 공정중에 발생하는 배기 기류는 종종 PFC-14 및 NF_3 공정으로부터의 배기 기류와 혼합된다. 생성되는 혼합 배기 기류는 결과적으로 광범위한 화합물 및 농도를 함유할 수 있다.

이와 같은 장치 배기 기류에 존재하는 불화 화합물을 포획하기 위한 수단 및 방법과 그 처리방법을 개발하기 위한 상당한 노력이 진행중이다. 바람직한 처리 방법은 재사용을 위해 특정의 불화 성분을 이들 기류에서 재정제하는 것이다. 이들 몇몇 가지있는 불화화합물의 분리는 소정의 제조 위치로부터의 혼합된 배기가스 기류에 존재할 수 있는 다양한 불화화합물 및 이들 몇몇 화합물 사이에 존재하는 비이상적인 상호작용 때문에 곤란하다. 예를 들어, 이들 몇몇 화합물은 이들 기류에서 다른 화합물과 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성하고, 불가능한 것은 아니나 적어도 통상적인 증류에 의한 분리를 곤란하게 한다.

본 발명은 정제된 PFC-14 및(또는) NF_3 생성물을 생산하기 위해 PFC-14 및 NF_3 중 적어도 하나를 포함하는 불순한 기류에서 불화 불순물을 제거하기 위한 조성물 및 증류방법을 제공한다. 본 발명방법은 실시하기에 간단하고 고순도 및 높은 회수율로 이들 두 화합물 중 하나를 제조하는데 효과적이다.

발명의 간단한 설명

본 발명은 실질적으로 불순물이 없는, 즉 10 ppm 몰 미만의 불순물을 함유하는 NF_3 을 포함한다. 나아가 본 발명은 10 ppm 몰 미만의 PFC-14를 함유하는 NF_3 을 포함한다.

또한 본 발명은 실질적으로 NF_3 및 PFC-14, 염화수소 및 PFC-14, NF_3 및 염화수소, 아산화질소 및 트리플루오로메탄, 그리고 아산화질소 및 염화수소로 구성되는 공비 조성물을 포함한다.

더 나아가 본 발명은 적어도 하나의 공비 첨가제(entraining agent)를 제1 혼합물과 접촉시켜 제2 혼합물을 형성하는 단계, 제2 혼합물을 증류하는 단계, 실질적으로 제1 혼합물의 다른 불화 성분 중 적어도 하나가 없는 PFC-14 및 NF_3 중 적어도 하나를 회수하는 단계를 포함하는, PFC-14, NF_3 및 임의로 다른 불화화합물을 포함하는 제1 혼합물로부터 PFC-14 및 NF_3 중 적어도 하나를 분리하는 방법을 포함한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일면을 실시하는데 사용될 수 있는 증류계의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일면을 실시하는데 사용될 수 있는 증류계의 개략도이다.

도 3은 약 $-70^{\circ}C$ 에서 실질적으로 PFC-14 및 NF_3 로 구성된 공비 및 유사 공비 조성물의 그래프도이다.

도 4는 약 $-76^{\circ}C$ 에서 실질적으로 PFC-14 및 HCl로 구성된 공비 및 유사 공비 조성물의 그래프도이다.

도 5는 약 $-78^{\circ}C$ 에서 실질적으로 NF_3 및 HCl로 구성된 공비 및 유사 공비 조성물의 그래프도이다.

도 6는 약 -70°C 에서 실질적으로 N_2O 및 HFC-23로 구성된 공비 및 유사 공비 조성물의 그래프도이다.

도 7은 약 -30°C 에서 실질적으로 HCl 및 N_2O 로 구성된 공비 및 유사 공비 조성물의 그래프도이다.

발명의 상세한 설명

PFC-14 및 NF_3 은 분리 및 순수한 상태에서 집적회로 제조에 대한 가치있는 성질을 나타내고, 전형적으로 여러 관련 제조 단계에서 사용된다. 집적회로 제조과정중 이와 같은 화합물이 갖는 효과의 정밀함 및 일관성에 대한 요구로 인해 이와 같은 응용분야에서 극히 높은 순도가 중요하였다. PFC-14 또는 NF_3 중에 임의의 다른 화합물이 존재하면 대부분의 의도한 용도에 대해 부적절하다. PFC-14 및 NF_3 중 하나는 만약 이들 화합물중 하나가 다른 생성물 기류에 존재한다면 그 자체로 불순물로 인식될 수 있어야 한다. 예를 들어, NF_3 이 클리닝제 생성물로서 판매될 경우, NF_3 중 1 ppm 몰 농도의 PFC-14도 불순물로 간주될 것이다. 유사하게, PFC-14가 에칭제 생성물로서 판매될 경우, PFC-14 중 1 ppm 몰 농도의 NF_3 도 불순물로 간주될 것이다. 순도가 약 99.999 몰%에 근접하는 PFC-14 또는 NF_3 생성물의 제조를 가능하게 하는 방법이 바람직하나, 전자기체 응용분야에서는 적어도 99.9999 몰%의 순도를 제공하는 방법이 바람직하다. PFC-14 및 NF_3 중의 이와 같은 저농도의 불순물을 평가하는 분석법이 이용 가능하다. 예를 들어, NF_3 생성물중의 저농도의 PFC-14 및 다른 불순물을 분석하는 방법은 문헌(1995 SEMI standards, pages 149-153, SEMI C3.39.91-Standard for Nitrogen Trifluoride)에 개시되어있다. 별법으로, PFC-116중 저농도에서의 PFC-14 및 다른 불순물 농도의 분석 기술(이 기술은 또한 PFC-14 및 NF_3 생성물의 분석에도 적용할 수 있음)은 문헌("Examining Purification and Certification Strategies for High-Purity C_2F_6 Process Gas", Micro Magazine, April 1998, page 35)에 개시되어있다. 상기 2가지 참고문헌의 개시내용은 본 명세서에 참고문헌으로서 채택된다.

NF_3 을 제조하는 통상적인 방법은 종종 NF_3 생성물 기류중에 PFC-14 성분을 생성한다. 통상적인 방법은 NF_3 생성물에서 PFC-14를 분리할 수 없기 때문에, 상기 NF_3 생성물중에 저농도의 PFC-14가 바람직하더라도 약 10 ppm-몰 미만의 PFC-14 함유 NF_3 생성물은 이용가능 하지 않다.

나아가, 집적회로 제조방법에서 이들의 사용시, PFC-14와 NF_3 전자 기체는 완전히 소모되지 않고, 이들 화합물중 적어도 일부량이 제조공정 장치 배기 기류에 남아있다. 이 배기 기류는 부산물, 염화수소(HCl), 불화수소(HF) 및 다른 불순물 중에서 여러가지 불화화합물과 같은 각종 부가적인 불순물을 함유할 수 있다. 전형적인 제조설비에서, 각종의 PFC-14 및 NF_3 장치로부터의 배기 기류는 서로 혼합될 수 있을 뿐 만 아니라, 각종 다른 플루오로카본 화합물질을 사용하는 장치로부터의 배기 기류와 혼합될 수 있다. 그 결과, 전형적으로 광범위한 농도로 광범위한 PFC-14, NF_3 및 기타 다른 불화 불순물을 함유하는 기류가 발생한다. 전형적으로 이 배기 기류는 또한 비교적 높은 부피농도, 전형적으로는 50 부피% 보다 큰 공기, 헬륨 또는 질소와 같은 불활성 담체 기체를 함유한다.

이와 같은 물질의 가능한 환경적인 영향에 대한 우려 및 이들 물질의 높은 사용가치는 이와 같은 공정의 상기 배기 기류로부터 PFC-14 또는 NF_3 를 회수하는 방법에 대한 연구를 촉진시켰다. 이와 같은 기류에서 성분을 회수하는 통상적인 방법은 전형적으로 배기 기류를 물세척하여 HF 및 HCl을 제거한 다음, 이어서 각종 방법을 사용하여 기류를 건조시키는 것을 포함한다. 높은 농도의 불활성 담체 기체로부터 불화화합물을 분리 및 회수하는 통상적인 방법은 반투과성 멤브레인의 사용 또는 불화화합물의 액상 용매로의 흡착을 포함한다. 그러나, 광범위한 불화 유기 및 무기 화합물은 전형적으로 여전히 그와 같은 제조 단계후 포획된 기류에 남아있어, 그 안에 함유된 PFC-14 또는 NF_3 이 전자기체로서 재사용되는 것을 부적절하게 한다.

실질적으로 PFC-14 및 기타 다른 불화 불순물이 없는(특히 바람직하게는 상기 NF_3 중의 PFC-14 농도가 3 ppm-몰 미만인 경우, 더욱 바람직하게는 1 ppm-몰 미만인 경우) NF_3 생성물을 분리 및 회수할 수 있는 능력은 상업적 관심사이다. 실질적으로 불화 불순물이 없는 PFC-14 생성물을 분리 및 회수할 수 있는 능력은 또한 상업적 관심사이다.

반도체 제조과정에서 사용되거나 또는 생성되는 불화 화합물중의 상당수는 이들의 분리 및 순수 상태에서 극히 유사한 비등점을 보이거나, 그렇지 않으면 이들의 상대 휘발도가 PFC-14 또는 NF_3 중 하나와 비교시 1.0에 근접하거나 심지어 1.0인 비이상적인 거동을 보인다. 상대 휘발도가 PFC-14 또는 NF_3 과 비교시 1.0에 근접하거나 1.0인 화합물은 통상적인 증류방법을 사용하여 상기 PFC-14 또는 NF_3 으로부터 이들을 분리하는 것을 곤란하게 만든다. 이와 같은 혼합물의 분리는 회수된 PFC-14 또는 NF_3 생성물에 실질적으로 다른 불화화합물이 함유되지 않을 것이 요구되거나 PFC-14 및 NF_3 생성물이 높은 회수율로 제1 혼합물로부터 회수될 필요가 있는 경우 특히 문제시된다.

본 발명자들은 상기 PFC-14 또는 NF_3 의 회수율이 높으면서 실질적으로 다른 불화화합물이 없이 상기 PFC-14 또는 NF_3 이 회수될 수 있을 정도로, 그리고 비이상적 방식으로 혼합물과 상호작용하는 공비 첨가제의 존재하에서 PFC-14 및 NF_3 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 증류함으로써 경제적으로 분리가 수행하는 정도로 각종 불화화합물로부터 그리고 서로로부터 PFC-14 및 NF_3 를 분리할 수 있다는 사실을 발견하였다. 공비 첨가제는 불화 불순물에 비해 PFC-14 또는 NF_3 의 휘발도를 증가 또는 감소시키는 방식으로 거동한다. 따라서 이는 실질적으로 불화 불순물이 없는 PFC-14 또는 NF_3 생성물이 증류를 통하여 PFC-14 또는 NF_3 을 포함하는 초기 혼합물로부터 분리 및 회수될 수 있게 한다.

본 발명의 일면에서는, 유효량의 공비 첨가제를 PFC-14 또는 NF_3 함유 혼합물이 공급되는 위치와 동일한 위치 또는 더 높은 위치에서 증류탑에 공급한다. 공비 첨가제는 목적하는 PFC-14 또는 NF_3 생성물 및 그들 각각의 불화 불순물 사이의 상대 휘발도가 증가될 정도로, PFC-14, NF_3 중 적어도 하나 또는 그들 각각의 불화 불순물과 비이상적 방식으로 작용한다. 혼합물을 증류함으로써, 불화불순물을 목적하는 PFC-14 또는 NF_3 생성물로부터 분리할 수 있다.

삭제

유효량의 공비 첨가제라 함은 목적하는 생성물 및 불화불순물의 존재하에서, 목적하는 생성물로부터 불순물을 증류하여 분리를 가능하게 할 정도로 충분하게, 목적하는 생성물에 비해 불화 불순물의 휘발도를 증가 또는 감소시키는 1종 이상의 공비 첨가제의 양을 말한다. 나아가, 유효량의 공비 첨가제란 목적하는 생성물 및 불화 불순물의 존재하에서 더 낮게 또는 더 높게 비등하는 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성하게 하거나, 또는 그렇지 않으면 목적 생성물로부터 불순물을 증류하여 분리를 가능하게 할 정도로 충분하게 목적 생성물에 비해 불화 불순물의 휘발도를 증가 또는 감소시키는 양을 의미한다. 이 정의에는 공비 또는 유사 공비 조성물 또는 상대 휘발도에서의 변화가 지속적으로 존재하는 한, 유효량은 조성물에 적용되는 압력에 따라 변할 수 있다는 것이 포함된다.

본 발명의 하나의 실시태양에서, 유효량의 공비 첨가제를 PFC-14 또는 NF_3 함유 혼합물에 첨가하고, 결과 혼합물을 공비 또는 유사 공비 조성물이 형성될 정도의 조건하에서 증류한다. 공비 첨가제는 목적하는 PFC-14 또는 NF_3 생성물 및 그들 각각의 불순물 사이의 상대 휘발도가 증가될 정도로 PFC-14, NF_3 중 적어도 하나, 또는 그들 각각의 불화 불순물과 비이상적으로 작용한다. 혼합물을 증류함으로써 불화 불순물을 목적하는 PFC-14 또는 NF_3 생성물로부터 분리할 수 있다.

예를 들어 PFC-14 및 NF_3 중 어느 하나와 적어도 하나의 다른 화합물을 포함하는 혼합물의 상대 휘발도가 1.0에 근접할 경우 즉, 예를 들어 상대 휘발도가 0.98 또는 1.02일 경우, 그것이 계가 유사 공비 조성물을 형성했음을 보여준다는 것이 또한 당업계에 인식된다. 상대 휘발도가 1.0인 경우, 계가 공비물을 형성했음을 보여준다.

임의의 주어진 두 화합물의 상대 휘발도를 정하기 위하여, PTx 방법으로서 알려진 방법이 사용된다. 이 방법에서는, 항온에서 두 화합물의 각종 조성비에 대하여 알려진 부피의 셀에서의 총괄 절대압을 측정한다. PTx법의 용법은 참고문헌으로서 본 명세서에 채택된 문헌("Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, written by Harold R. Null, on pages 124 to 126)에 상세히 기술되어있다.

이들 측정법은 액상 비이상성을 표현하기 위하여 비랜덤, 2 액상(NRTL)식과 같은 활성도 계수식 모델을 사용하여 PTx 셀 내의 평형 증기와 액상 조성비로 전환될 수 있다. NRTL식과 같은 활성도 계수식의 용법은 문헌("The Properties of

Gases and Liquids," 4th edition, published McGraw Hill, written by Reid, Prausnitz and Poling, on pages 241 to 387 및 "Phase Equilibria in Chemical Engineering," published by Butterworth Publishers, 1985, written by Stanley M. Walas, pages 165 to 244)에 상세히 개시되어 있다. 상기 두 문헌은 참고문헌으로서 본 명세서에 채택된다.

이론이나 해석에 구애받길 원하지는 않지만, PTx 셀 데이터와 함께 NRTL식은 PFC-14, NF₃ 및 다른 화합물, 및 그의 조합물과 혼합물의 상대 휘발도를 충분히 예측할 수 있게 하고, 따라서 증류탑과 같은 다단계 분리장치에서의 PFC-14, NF₃ 및 다른 화합물 및 혼합물의 거동을 예측할 수 있게 하는 것으로 생각된다.

통상적인 증류라 함은 분리하고자 하는 혼합물의 성분의 상대 휘발도만이 성분을 분리하기 위해 사용된다는 것을 뜻한다.

"실질적으로 없는 또는 실질적으로 순수한"이란 문구는 각각의 PFC-14 또는 NF₃ 생성물중에 PFC-14 또는 NF₃ 이외의 다른 임의의 소정의 불화 화합물이 부피비로 백만분의 10부(10 ppm-부피) 또는 몰비로 백만분의 10부(10 ppm-몰) 미만인 경우, 더욱 바람직하게는 1-ppm 부피 또는 1 ppm-몰 미만인 경우, 가장 바람직하게는 부피비로 10억분의 100부(100 ppbv) 또는 몰비로 10억분의 100부(100 ppb-몰) 미만인 경우를 말한다. 이와는 달리, "실질적으로 없는 또는 실질적으로 순수한"이란 문구는 각각의 PFC-14 또는 NF₃ 생성물중에 PFC-14 또는 NF₃ 이외의 다른 임의의 소정의 불화 화합물이 중량비로 백만분의 10부(10 ppm-중량) 미만인 경우, 더욱 바람직하게는 1 ppm-중량 미만인 경우, 가장 바람직하게는 중량비로 10억분의 100부(100 ppb-중량) 미만인 경우를 말한다.

고회수율이란 제1 혼합물중 90% 이상, 가장 전형적으로는 95% 이상의 PFC-14 또는 NF₃ 가 실질적으로 특정 불화 불순물이 없는 생성물로서 회수되는 것을 말한다.

불순물이란 각각의 PFC-14 또는 NF₃ 생성물에 존재할 수 있는 PFC-14 또는 NF₃ 이외의 다른 임의의 불화 화합물을 말한다.

"공비 또는 공비물 조성물"이란 단일 물질처럼 거동하는 2이상의 물질의 항비등 혼합물을 말한다. 공비 조성물을 특징짓는 한가지 방법은 액체의 부분 증발 또는 증류에 의해 생성되는 증기가 증발 또는 증류되는 액체와 동일한 조성을 갖는 것 즉, 혼합물이 조성상의 변화없이 증류/환류되는 것이다. 항비등 조성물은 동일한 성분의 비공비 혼합물과 비교시 최고 또는 최저의 비등점을 나타내기 때문에 공비의 특성을 보인다. 공비 조성물은 또한 항온에서의 조성의 함수로서 PTx 셀 내의 순수한 성분의 증기압과 비교시 증기압 측정에서 최대 또는 최소값을 갖는 특징이 있다.

공비물-유사란 항비등 성질, 또는 비등 또는 증발로 분별되지 않는 경향을 갖는 조성물을 말한다. 따라서, 형성되는 증기의 조성은 원액체의 조성과 동일하거나 실질적으로 동일하다. 비등 또는 증발중에, 액체 조성비는 설사 변할지라도 극미량이거나 무시할 정도의 양만큼만 변한다. 공비물-유사 조성물은 또한 소정 온도에서의 조성물 증기압을 조성물내의 성분의 몰 분율의 함수로써 플롯할 경우 최대 또는 최소 증기압에 인접하는 면적에 의해 특징지워질 수 있다. 원래의 조성물의 약 50 중량%가 증발 또는 비등되어 나머지 조성물을 생성한 후에 원래의 조성물과 나머지 조성물 사이의 변화가 원래의 조성물에 비해 전형적으로 약 6 중량% 미만, 보통은 전형적으로 약 3 중량% 미만인 경우에, 조성물은 공비물-유사 조성물이다.

고-비등 공비물란 공비 또는 공비물-유사 조성물이 이를 구성하는 화합물중 어느 화합물과 비교하여 소정의 압력에서 독립하여 비등하는 것보다 같은 압력에서 더 높은 온도에서 비등한다는 것을 의미한다. 다르게는, 고-비등 공비물이란 공비 또는 공비물-유사 조성물을 구성하는 화합물중 어느 화합물과 비교하여 소정의 온도에서 독립적으로 갖는 증기압 보다 같은 압력에서 더 낮은 증기압을 갖는 공비 또는 공비-유사 조성물을 말한다.

저-비등 공비물이란 공비 또는 공비물-유사 조성물이 이를 구성하는 화합물중 어느 화합물과 비교하여 소정의 압력에서 독립적으로 비등하는 것보다 같은 압력에서 더 낮은 온도에서 비등한다는 것을 의미한다. 다르게는, 저-비등 공비물이란 공비물을 구성하는 화합물중 어느 화합물과 비교하여 소정의 온도에서 독립하여 갖는 증기압보다 같은 온도에서 더 높은 증기압을 갖는 공비 또는 공비물-유사 조성물을 말한다.

공비 또는 공비물-유사 조성물을 다음의 몇몇 기준 중 선택되는 조건에 따라 여러 외관으로 나타낼 수 있는 실질적으로 항-비등 혼합물로서 특징짓는 것이 가능하다.

* 조성물은 두 화합물의 공비물로서 정의될 수 있는데, 그 이유는 "공비물"이라는 용어가 규정적인 동시에 제한적이며, 일정하게 비등하는 조성물일 수 있는 이러한 독특한 물질의 조성물이기 위해 유효량의 이들 둘 이상의 화합물을 필요로 하기 때문이다.

* 상이한 압력에서, 소정의 공비물 또는 공비물-유사 조성물의 조성은 비등점 온도와 마찬가지로 최소한 어느 정도는 변할 것이라는 사실은 당업자에게 공지된 사실이다. 따라서, 두 화합물의 공비 또는 공비물-유사 조성물은 독특한 유형의 관계를 나타내고, 온도 및(또는) 압력에 좌우되는 가변 조성을 나타낸다. 따라서, 고정된 조성보다는 조성 범위가 공비물 및 공비물-유사 조성물을 정의하는데 사용된다.

* 두 화합물의 공비물 또는 공비물-유사 조성물은 소정의 압력에서의 비등점으로 특징지움으로써 조성물을 한정하여 특징지을 수 있으며, 따라서 이용가능한 분석 장비에 의해 제한되고 그 정도로만 정확한 특정 수치 조성에 의해 본 발명의 범위를 부당하게 제한하지 않으면서 특성을 확인할 수 있다.

공비물 또는 공비물-유사 액체 조성물이 상이한 압력에서 비등될 경우, 공비 조성물의 각각의 성분의 비등점 및 증량(또는 물) %가 변할 수 있다는 것이 인식된다. 따라서, 공비 또는 공비물-유사 조성물은 성분간에 존재하는 독특한 관계, 또는 특정 압력에서 고정된 비등점에 의해 특징지워지는 조성물의 각각의 성분의 정확한 증량(또는 물) %로 정의할 수 있다.

"공비 첨가제"는 1차 혼합물에 첨가될 경우, 1차 혼합물중의 성분들과 상호작용하여 제1 혼합물중의 성분들의 상대 휘발도를 변경시키고, 이어서 이들 성분이 증류를 통해 제거될 수 있는 특정 화합물을 말한다.

"공비 증류"란 증류탑이 공비 또는 공비물-유사 조성물이 형성될 수 있는 조건하에서 운전되고, 그의 형성으로 인하여 성분들이 증류에 의해 분리될 수 있도록 서로에 대한 성분간의 상대 휘발도를 변화시키는 방법을 말한다. 공비 증류는 분리하고자 하는 혼합물의 성분만이 증류되거나, 또는 공비 첨가제가 첨가되어 최초 혼합물 중의 1 이상의 성분과 공비물을 형성하는 경우 발생할 수 있다. 이러한 방식으로 거동하는 즉, 분리하고자 하는 혼합물의 1이상의 성분과 공비물을 형성하여 증류에 의한 이들 성분들의 분리를 용이하게 하는 공비 첨가제는 보통 공비제 또는 공비 첨가 용제로 불린다.

"추출 증류"란 공비 첨가제가 증류탑 상부의 공급점에서 도입되고, 반면에 분리를 요하는 혼합물은 공비 첨가제와 동일하거나 바람직하게는 공비 첨가제보다 상대적으로 낮은 공급점에서 도입되는 방법을 말한다. 공비 첨가제는 탑에 위치한 트레이 또는 팩킹을 거쳐 아래로 이송되고, 분리하고자 하는 혼합물의 1 이상의 성분과 함께 탑저를 빠져나온다. 공비 첨가제가 존재할 경우, 분리하고자 하는 성분중 적어도 한 성분은 혼합물의 다른 불화 화합물(들)에 비해 상대적으로 휘발성이 커지게 되고, 초기 혼합물중 휘발성이 더 큰 불화성분은 탑정을 빠져나간다. 분리하고자 하는 혼합물과 동일한 위치 또는 더 높은 위치에서 증류탑에 공급되고, 탑을 거쳐 이송되어 증류에 의한 분리를 가능하게 하는 공비 첨가제는 보통 추출제라 불린다.

통상의 증류, 공비 증류 또는 추출 증류에서는, 탑에서 나오는 탑정 또는 증류물 기류는 통상적인 환류 응축기를 사용하여 응축될 수 있다. 이 응축기류의 적어도 일부는 환류로서 탑의 상층부로 복귀될 수 있고, 나머지는 생성물로서 회수되거나 임의의 공정을 위해 회수될 수 있다. 증류물로서 제거되는 물질에 대한 환류로서 탑의 상층부에 복귀되는 응축 물질의 비를 보통 환류비로 지칭한다. 이어서 증류물 또는 증류탑저 기류로서 탑에서 나오는 화합물 및 공비 첨가제는 통상적인 증류법을 사용하여 분리를 위해 스트립퍼 또는 제2 증류탑으로 이송될 수 있거나, 또는 다른 방법에 의해 분리될 수 있다. 원한다면, 이어서 공비 첨가제는 재사용을 위해 제1 증류탑으로 다시 재순환될 수 있다.

본 발명을 실시하기 위하여 사용될 수 있는 특정 조건은 다른 조건중에서 특히 증류탑 지름, 공급 위치, 탑내의 분리 단계 수와 같은 다수의 변수에 좌우된다. 증류계의 운전 압력은 약 15 내지 500 psia, 보통 약 50 내지 400 psia의 범위일 수 있다. 전형적으로는, 분리하고자 하는 혼합물의 공급률에 비해 추출제 또는 공비제 공급율이 증가하면, 제거되는 화합물(들)에 대해 회수되는 생성물의 순도도 증가하게 된다. 보통은, 환류비가 증가하면 증류물 기류 순도도 증가하나, 일반적으로는 환류비는 1/1 내지 200/1 사이의 범위이다. 탑정 근처에 위치한 응축기의 온도는 탑정으로부터 나오는 증류물을 실질적으로 완전히 응축시키기에 충분하거나, 또는 부분 응축에 의해 소정의 환류비를 얻기위해 필요한 온도이다.

통상적인 증류법과 관련된 문제점은 공비 첨가제를 사용하여 증류함으로써 해결할 수 있다. 이 방법은 혼합물의 성분이 통상적인 증류방법으로는 성분의 효과적인 분리를 가능하지 않게 하는 상대 휘발도를 갖는 경우 사용할 수 있다. 공비 첨가제를 사용한 증류법에서는, 공비 첨가제가 첨가되어 상대 휘발도가 성분의 분리를 충분히 가능하게 할 정도로 출발 혼합물 내의 성분의 상대 휘발도를 변경시킨다. 이 방법을 적용하는데 있어 난점은 어느 화합물이 효과적인 공비 첨가제인가 예측할 수 있는 공지 방법이 전무하고 실험이 부족하다는 점이다.

제1 혼합물은 PFC-14 및 NF_3 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 생성하거나 또는 발생시키는 임의의 적합한 제조 방법 또는 원료(source)로부터 제조할 수 있다. 예를 들어, PFC-14는 클로로카본 또는 클로로플루오로카본을 HF와 반응시켜 생산할 수 있고, NF_3 는 암모니아(NH_3)를 원소 불소(F_2)와 반응시켜 생산할 수 있다. 별법으로, 제1 혼합물은 PFC-14 또는 NF_3 중 어느 하나를 사용하고, 상기방법으로부터 상기 PFC-14 또는 NF_3 를 회수하는 것을 의도하는 적합한 제조 공정으로부터 얻을 수 있다. 이어서 통상의 증류법과 같은 방법은 불활성 담체 기체를 제거하거나 다른 불화 불순물의 초기량을 감소시키는데 이용할 수 있다. 이어서 PFC-14 또는 NF_3 함유 기류는 PFC-14 또는 NF_3 의 회수 및 정제를 위한 본 발명 방법에 따라 처리될 수 있다.

분리 및 순수 상태에서 NF_3 및 PFC-14은 -129.1 및 -128.1°C 의 정상 비등점을 가진다. 이들 두 화합물간의 유사한 비등점으로 인하여 통상적인 증류법으로는 NF_3 및 PFC-14의 효과적인 분리가 아주 곤란할 것이다. 하지만, NF_3 및 PFC-14의 혼합물은 또한 통상적인 증류법으로는 이들 두 화합물의 완전한 분리를 불가능하게 만드는 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성한다.

실질적으로 다른 불화성분이 없는 NF_3 및 PFC-14 각각의 분리된 생성물 기류를 정제 및 회수하는 것이 바람직하다. 본 발명자들은 NF_3 및 PFC-14가 일정 온도 및 압력범위에서 공비 또는 공비물-유사 조성물을 형성하고, 상기 NF_3 /PFC-14 공비 및 공비-유사 조성물을 사용하여 NF_3 및 PFC-14를 부분적으로 정제할 수 있다는 사실을 최초로 발견하였다. 예를 들어, 통상적인 증류탑은 공비 또는 공비물-유사 저성물을 형성할 수 있는 압력 및 온도에서 운전될 수 있다. 만약 공비 또는 공비물-유사 조성물 중에서보다 탑내에서 NF_3 의 양이 PFC-14의 양보다 더 많다면, 초기에 증류탑에 공급되거나 또는 채워진 NF_3 /PFC-14 함유 혼합물중의 PFC-14 농도와 비교시 PFC-114 농도가 감소된 NF_3 생성물이 탑저로부터 분리될 수 있고, 반면에 공비 또는 공비물-유사 조성물은 탑정으로부터 제거된다. 역으로, 만약 공비 또는 공비물-유사 조성물 중에서보다 탑내에서 PFC-14의 양이 NF_3 의 양보다 더 많다면, 초기에 증류탑에 공급되거나 또는 채워진 NF_3 /PFC-14 함유 혼합물중의 NF_3 농도와 비교시 NF_3 농도가 감소된 PFC-14 생성물이 탑저로부터 분리될 수 있고, 반면에 공비 또는 공비물-유사 조성물은 탑정으로부터 제거된다. 단일 증류에서 PFC-14 함유 1 혼합물과 비교시 PFC-14의 농도가 감소된 NF_3 생성물 기류를 얻거나, 또는 NF_3 함유 제1 혼합물과 비교시 NF_3 의 농도가 감소된 PFC-14 생성물 기류를 얻기 위해서는 공비물보다 각각 NF_3 또는 PFC-14가 더 높은 조성으로 출발할 필요가 있으나, NF_3 또는 PFC-14 각각의 일부분이 NF_3 /PFC-14 공비물로서 반드시 남을 것이다.

NF_3 은 압력에 의해 발생하는 NF_3 /PFC-14 공비 조성물중의 변화를 이용하여 통상적인 증류탑내의 저-비등, 고-압력 공비물 또는 공비물 유사 NF_3 및 PFC-14 조성물을 형성하는 것을 포함하는, 택일적으로 더 높거나 또는 더 낮은 압력에서 수행되는 일련의 다단계 증류를 사용하여 PFC-14로부터 부분적으로 분리할 수 있다. 한 성분이 공비물에 과량이도록 하는 조건하에서 운전되는 탑으로부터 탑정 증류물을 취하고(1차 증류), 이어서 다른 성분이 공비물에 과량이도록 하는 조건하에서 운전되는 탑에 그 증류물을 공급하고(2차 증류), 이어서 2차 증류로부터의 증류물을 동일한 과정을 반복하는 즉, 다음 탑이 다시 제 1 성분이 과량인 조건하에서 운전되는 탑으로 공급함으로써, 1차 증류로부터의 NF_3 및 2차 증류로부터의 PFC-14의 탑저 생성물을 각각 NF_3 및 PFC-14를 포함하는 제 1 혼합물과 비교하여 다른 성분이 감소된 농도로 생산하는 것이 가능하다. "압력-스윙(swing)" 증류에 의한 이 분리는 오로지 압력 또는 온도에 따른 공비물의 비정상적인 조성 변화에 기인하여 가능하다.

그러나, 공비물에 과량으로 존재하는 NF_3 또는 PFC-14와 비교한 NF_3 /PFC-14 공비물의 상대 휘발도만이 이들 화합물의 분리를 위한 원리로서 사용된 경우, 그와 같은 분리를 위해서는 높고 고가인 증류탑이 필요할 것이며, 또한 NF_3 /PFC-14 함유 출발 혼합물로부터 실질적으로 순수한 NF_3 또는 PFC-14 생성물을 생산하는 것은 여전히 불가능할 것이다.

본 발명자들은 공비 증류법에서 공비 첨가제를 사용하여 각종 불화 화합물로부터 PFC-14을 분리하여 실질적으로 순수한 NF_3 을 생산할 수 있다는 사실을 발견하였다. 예를 들어, 공비 첨가제로서 HCl을 제1 혼합물에 첨가하고, 제2 혼합물을 형성하고, NF_3 및 PFC-14을 포함하는 공비 또는 공비물-유사 조성물을 형성할 수 있는 조건하에서 이 2차 혼합물을 증류하고, 또한 탑으로부터 PFC-14 및 HCl 공비 조성물을 탑정으로 증류함으로써, PFC-14를 NF_3 으로부터 효과적으로 분리할

수 있다. 이어서 임의로, 증류물중의 PFC-14은 예를 들어 물세척 또는 PFC-14에 비하여 HCl을 우선적으로 투과시키는 반투과성 멤브레인을 사용하거나 또는 다른 통상적인 공지기술을 사용하여 HCl로부터 분리할 수 있고, 실질적으로 순수한 생성물인 PFC-14를 회수할 수 있다.

HCl은 집적 제조 공정에서 얻어지는 배기 가스에서 전형적으로 발견되는 상당수의 불화화합물과 함께 공비 또는 공비물 유사 조성물을 형성한다. HCl과 이들 불화 화합물사이에서 형성될 수 있는 공비 또는 공비물-유사 조성물의 예는 표 1에 나타내었다. 표 1에서, 화합물 A 및 화합물 B를 포함하는 혼합물은 특정 물의 화합물 A 및 특정 물의 화합물 B를 포함하고, 소정의 온도에서 특정 압력을 갖는 저-비등 공비 또는 공비물-유사 조성물을 형성한다.

[표 1]

화합물 "A"	물 "A"	화합물 "B"	물 "B"	온도 °C	압력 psia
HCl	9.6	PFC-14	90.4	-65	
311					
HCl	6.8	NF ₃	93.2	-78	
196					
HCl	63.5	PFC-116	36.5	-20	
321					
HCl	89.4	PFC-218	10.6	-20	
226					
HCl	3.2	CO ₂	96.8	-15	
332					
HCl	70.4	SF ₆	29.6	-15	
321					
HCl	17.3	N ₂ O	82.7	-20	
263					
HCl	52.6	에탄	47.4	-25	
244					
HCl	68.3	CF ₂ =CF ₂	31.7	-20	
261					

본 발명자들은 HCl 및 PFC-14가 특정 온도 및 압력범위에 걸쳐 공비 또는 공비물-유사 조성물을 형성한다는 사실을 발견하였다. 놀랍게도, HCl/PFC-14 공비 또는 공비물-유사 조성물은 소정의 압력에서 가장 낮은 비등점 온도를 가지며, 소정의 온도에서 HCl 및 표 1에 나타난 순수한 성분을 포함하는 순수한 성분 또는 공비 조성물의 가장 높은 증기압을 가진다. HCl의 존재하에서 PFC-14을 포함하는 혼합물을 증류하고, PFC-14/HCl 공비물을 형성할 수 있을 조건하에서 증류함으로써 HCl/PFC-14 공비 또는 공비물-유사 조성물은 실질적으로 다른 화합물이 없는 탑정 추출물로서 회수될 수 있고, 다른 화합물은 탑저로부터 회수될 수 있다. 이어서 임의로, HCl은 예를 들어, 물세척 또는 반투과성 멤브레인의 사용 또는 다른 통상의 공지기술에 의해 PFC-14로부터 분리될 수 있고, PFC-14는 회수된다.

본 발명의 특정 면은 도 1을 참조하여 더 잘 이해할 수 있다. 도 1은 본 발명의 증류법의 일면을 수행하는데 사용될 수 있는 계의 개략도이다. NF₃ 및 PFC-14를 포함하는 제1 혼합물은 관 (1)을 거쳐 증류탑 (2)로 급송된다. 적어도 하나의 공비제, 예를 들어 HCl은 관 (3)을 거쳐 증류탑 (2)로 급송된다. 별법으로 공비 첨가제가 증류탑에 급송되기 이전에 NF₃ 및 PFC-14 함유 혼합물과 혼합될 수 있고, 동시에 관 (1)을 거쳐 증류탑에 공급된다. 탑은 PFC-14 및 공비제 사이에 저-비등 공비 또는 공비물-유사 혼합물이 형성될 수 있는 조건하에서 운전된다. 실질적으로 PFC-14가 없는 NF₃은 관 (4)를 거쳐 증류탑저에서 회수된다. PFC-14 및 공비제를 포함하는 탑으로부터의 증류물은 관 (5)를 거쳐 빠져 나옴, 탑 응축기 (6)으로 공급된다. 응축 증류물의 일부는 관 (7)을 거쳐 환류로서 증류탑에 복귀된다. PFC-14 및 공비제를 포함하는 나머지 응축 증류물은 회수될 수 있거나, 또는 임의로 각각 PFC-14 및 공비제를 회수하기 위해 분리될 수 있다.

예를 들어, HCl이 이 방법에서 공비제로 사용된 경우, HCl은 물세척, 이어서 PFC-14 기류의 건조에 의해서 PFC-14로부터 제거될 수 있고, 따라서 실질적으로 NF₃ 또는 HCl이 없는 PFC-14를 회수할 수 있다. 별법으로, HCl이 이 방법에서 공비제로 사용된 경우, HCl 및 PFC-14가 포함된 공비 또는 공비물-유사 조성물을 포함하는 기류는 관 (8)을 거쳐 냉각기 (9), 이어서 적합한 분리 유닛 (10), 예를 들어 멤브레인 분리 유닛(여기에서는, HCl 함유 혼합물은 두 기류 즉, 탑 (2) 증류물 혼합물과 비교시 HCl 농도가 더 높은(HCl-풍부) 기류 (11) 및 HCl 농도가 더 낮은(HCl-고갈) 기류 (12)로 분리됨)로

이송될 수 있다. HCl-풍부 기류 (11)은 관 (13)을 거쳐 증류탑 (2)로 다시 순환되어 원료와 혼합될 수 있다. HCl-고갈 기류 (12)는 관 (15)를 거쳐 HCl 및 PFC-14를 포함하는 공비물을 형성할 수 있는 조건하에서 운전되는 증류탑 (14)로 이송될 수 있다. 이 2차 증류탑으로 이송되는 HCl 및 PFC-14 함유 기류에서는, HCl 및 PFC-14의 공비 또는 공비물-유사 혼합물이 형성될 수 있는 조건하에서 탑을 운전함으로써 HCl 및 PFC-14 공비물에 비해 PFC-14의 농도가 더 높기 때문에 실질적으로 HCl이 없는 PFC-14가 관 (16)을 거쳐 탑저를 빠져 나올 것이다. HCl 및 PFC-14를 포함하는 탑 증류물은 탑 (14) 위로 빠져나가고, 관 (17)을 거쳐 응축기 (18)로 공급된다. 액체 응축물중 적어도 일부는 관 (19)를 거쳐 환류로서 탑으로 복귀되고, 나머지는 관 (20)을 거쳐 재순환되어 분리기 (10)으로 공급되는 기류와 혼합된다.

도 1에서는, 별법으로 HCl-풍부 기류 (11)이 관 (22)를 거쳐 HCl 및 PFC-14를 포함하는 공비물을 형성할 수 있는 조건하에서 운전되는 증류탑 (21)로 공급될 수 있다. HCl 및 PFC-14의 공비 또는 공비물-유사 혼합물이 형성될 조건하에서 탑을 운전함으로써 이 2차 증류탑에 공급되는 HCl 및 PFC-14 함유 기류는 HCl 및 PFC-14 공비 또는 공비물-유사 조성물에 비해 HCl 농도가 더 높기 때문에 실질적으로 PFC-14가 없는 HCl이 관 (23)을 거쳐 탑저를 빠져나갈 것이다. HCl 및 PFC-14를 포함하는 탑 증류물은 탑 (21) 위로 빠져나가고, 관 (24)를 거쳐 응축기 (25)로 공급된다. 액상 응축물중 적어도 일부는 관 (26)을 거쳐 환류로서 탑에 복귀되고, 나머지는 관 (27)을 거쳐 분리기 (10)으로 재순환되어 원료 기류와 혼합된다.

본 발명의 다른 면에서, 본 발명자들은 추출 증류법에서 공비 첨가제를 사용함으로써 NF_3 및 PFC-14는 서로로부터 그리고 다른 불화 불순물로부터 분리될 수 있다는 사실을 발견하였다. NF_3 및 PFC-14 분리를 위해 사용될 수 있는 적합한 공비 첨가제에는 탄화수소, 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 히드로클로로카본, 염화수소 및 유기와 무기 산화물을 포함한다. 공비 첨가제는 약 -110°C 내지 약 -25°C 사이의 표준 비등점을 갖는다. 탄화수소에는 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌 등을 포함한다. 히드로플루오로카본은 메틸 플루오라이드(HFC-41), 디플루오로 메탄(HFC-32), 1,1,1-트리플루오로에탄(PFC-143a), 펜타플루오로에탄(HFC-125) 및 플루오로에탄(HFC-161)을 포함한다. 히드로클로로플루오로카본은 클로로디플루오로메탄(HCFC-22)을 포함한다. 히드로클로로카본은 메틸 클로라이드(HCC-40)를 포함한다. 산화물은 아산화질소(N_2O), 이산화탄소(CO_2), 카르보닐 플루오라이드(COF_2) 및 퍼플루오로아세틸 플루오라이드(CF_3COF)를 포함한다.

삭제

추출증류법에 의해 NF_3 및 PFC-14를 분리하는데 바람직한 단일 성분 공비 첨가제는 아산화질소(N_2O), 클로로디플루오로메탄(HCFC-22), 디플루오로메탄(HFC-32), 플루오로에탄(HFC-161) 및 메틸 플루오라이드(HFC-41)를 포함한다. 아산화질소 및 HCFC-22가 분리용 추출제로서 가장 바람직하다. 비록 HFC-32, HFC-161 및 HFC-41 각각은 NF_3 생성물 기류중 PFC-14의 등가환원을 수행하기 위해 아산화질소 또는 HCFC-22보다 더 적은 이론상의 증류탑 단계, 더 낮은 추출제 유속 또는 이 둘 모두를 요하나, 아산화질소 및 HCFC-22는 HFC-32, HFC-161 및 HFC-41보다 혼합물에서 NF_3 과 덜 반응하려는 경향이 있다는 사실이 발견되었다.

이들 단일 성분 공비 첨가제는 상기 분리용 추출제로서 단독으로 또는 서로 조합되어 사용할 수 있다. 예를 들어, N_2O 는 HFC-23 및 HCl 각각과 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성한다. 각각 N_2O /HFC-23 및 N_2O /HCl의 공비 또는 유사 공비 조성물은 NF_3 및 PFC-14 분리용 추출제로서 각각 사용될 수 있다.

도 2는 본 발명의 추출 증류법의 일면을 수행하는데 사용될 수 있는 계의 개략도이다. NF_3 및 PFC-14를 포함하는 제1 혼합물은 관 (28)을 거쳐 증류탑 (29)로 급송된다. 적어도 하나의 추출제, 예를 들어 에탄은 분리하고자 하는 혼합물, 예를 들어 NF_3 및 PFC-14의 공급점보다 탑내의 더 높은 공급점에서 관 (30)을 거쳐 증류탑 (29)로 급송된다. 탑으로부터의 탑정 증류물은 관 (31)을 거쳐 응축기 (32)로 공급된다. 응축 증류물 기류중 적어도 일부는 관 (33)을 거쳐 환류로서 탑 (29)로 복귀된다. 응축 증류물중 나머지는 실질적으로 NF_3 및 에탄이 없는 PFC-14 생성물로서 관 (34)를 거쳐 복귀된다. 실질적으로 PFC-14가 없는 에탄 및 NF_3 을 포함하는 기류는 관 (35)를 거쳐 탑 (29)의 탑저로부터 제거되고, 생성물로서 회수될 수 있다. 별법으로, 탑저 기류 (35)는 임의의 냉각기 (36)으로 급송될 수 있고, 거기에서 공비 첨가제로부터 공비 첨가제 이외의 다른 화합물을 제거할 수 있게 운전되는 증류탑 (37)로 급송된다. 탑 (37)로부터의 증류물은 관 (38)을 거쳐 응축기 (39)로 공급될 수 있다. 응축기 (39)로부터, 응축 증류물중 일부량은 관 (40)을 거쳐 환류로서 탑 (37)로 복귀될 수 있는 반면, 나머지는 생성물로서, 예를 들어 실질적으로 PFC-14 및 추출제가 없는 NF_3 로서 관 (41)을 거쳐 회수될 수 있다. 기류

(35)내의 농도와 비교하여 비-에탄 화합물의 농도가 감소된 추출제, 예를 들어, 에탄은 증류탑저 (42)로서 얻어진다. 임의로 기류 (42)는 냉각기 (43)으로 공급될 수 있고, 이어서 추출제 공급물로서 증류탑 (29)로 복귀될 수 있고, 분리하고자 하는 혼합물 예를 들어 NF_3 및 PFC-14의 공급점보다 탑내의 더 높은 공급점에서 탑에 공급될 수 있거나, 또는 임의로 기류 (30)과 혼합될 수 있다.

실시예

하기 실시예는 본 발명의 특정 측면을 나타내기 위하여 제공된 것이고, 본 발명의 범위를 한정하기 위한 의도는 아니다. 하기 실시예는 상기 NRTL식을 사용한다. 하기 실시예에서, 각각의 단계는 100% 운전 또는 성능효율에 기초한다. 전체 단계는 응축기 및 리보일러를 포함하고, 응축기는 단계 No.1로서 간주된다. 하기 실시예에서, 유속은 시간당 파운드(또는 중량)(pph) 또는 시간당 파운드-몰 (mph)로 주어지고, 온도는 섭씨(°C)로 표현되고, 압력은 평방 인치당 절대 파운드 (psia)로 표현되고, 기류 농도는 중량비로 백만분의 부(ppmw 또는 ppm-중량) 또는 몰비로 백만분의 부(ppmm 또는 ppm-중량)으로 표현되고, 응축기로 제거되거나 또는 증류탑의 리보일러로 이동하는 열 유속은 pcu/hour 또는 pcu/hr로 표현된다.

비교예 1

본 비교예에서는, NF_3 및 PFC-14를 포함하는 원료 공급기류를 각각의 탑에서 나타난 증류 결과와 함께, 표 2에 나타난 5 세트의 조건(사례)하에서 운전되는 증류탑으로 공급했다. 이들 각각의 사례에서 증류탑은 탑정 증류물로서의 PFC-14 생성물 및 탑저 생성물로서의 NF_3 생성물을 탑으로부터 제거하기 위하여 운전했다.

본 비교예의 사례 1에서는, 10,000 ppm-중량의 PFC-14 함유 100 pph NF_3 원료공급기류를 증류탑에 공급했다. 탑은 200단계로 이루어진다. 환류비는 약 5000:1였다. 이 사례에서 알 수 있듯이, 탑에 공급되는 NF_3 원료중 20%가 탑정으로 추출된 경우라 하더라도, NF_3 탑저 생성물중 PFC-14의 농도는 211 ppm-중량까지만 감소했다.

사례 1에 비해서 본 비교예의 사례 2에서는, 탑에 공급되는 NF_3 원료기류중 PFC-14 농도는 1,000 ppm-중량 미만으로 감소하였고, 환류비는 500,000 pph 까지 증가하였고, 증류물 제거율은 0.5 pph로 감소하였고, 탑저 제거율은 99.5 까지 증가하였다. 이 사례에서 알 수 있듯이, NF_3 탑저 생성물중 PFC-14의 농도는 여전히 484 ppm-중량 미만으로 감소할 뿐이었다.

사례 2에 비해서 본 비교예의 사례 3에서는, 탑정 증류율은 5.0 ppb 까지 증가하였고, 탑저 제거율은 95.0 pph 까지 감소하였다. 이 사례에서 알 수 있듯이, 비록 NF_3 공급의 5%가 탑정 증류에 의해서 제거될지라도, NF_3 탑저 제거 생성물은 여전히 65 ppm-중량의 PFC-14를 함유했다.

본 비교예의 사례 4에서는, 증류탑에의 공급물은 대체로 -75°C 에서 NF_3 및 PFC-14에 의해 형성된 공비 또는 유사 공비 조성물을 포함하는, 60/40 몰비의 NF_3 /PFC-14 이다. 비록 공급된 NF_3 중 50% 이상이 증류물에서 탑정으로 제거될 지라도, 원료 공급기류의 조성에 비해서 증류물 또는 탑저 생성물 조성에는 실질적으로 아무런 변화가 없었다.

본 비교예의 사례 5에서는, 사례 4에서의 탑단계 수가 2배로 증가되고, 환류비가 증가하였다. 이에도 불구하고 원료 공급기류의 조성과 비교하여 증류물 또는 탑저 생성물 조성에는 아무런 실질적인 변화가 없었다.

본 비교예의 각각의 사례에서는, 비록 상당수의 증류탑 단계 및 극히 높은 환류비를 사용할지라도, 통상적인 증류법에 의해 NF_3 및 PFC-14를 포함하는 제1 혼합물로부터 실질적으로 PFC-14가 없이 고회수율로 NF_3 생성물을 회수하는 것은 불가능했다. 이와 같은 증류법에서 NF_3 생성물 순도 및 회수율은 제한적인데, 그 이유는 공비 또는 유사 공비 조성물이 NF_3 및 PFC-14 사이에서 형성되기 때문이다.

그러나, 본 비교예중 사례 1, 2 및 3은, NF_3 및 PFC-14의 공비 또는 유사 공비 조성물이 형성되고, 상기 NF_3 /PFC-14 공비 또는 유사 공비 조성물이 제1 혼합물에서의 NF_3 /PFC-14 농도보다 PFC-14 농도가 더 높게되는 조건하에서 증류탑을 운전함으로써, PFC-14가 제1 혼합물의 NF_3 로부터 제거될 수 있음을 보여주었다. 탑정 증류물로서 형성된 NF_3 /PFC-14

공비 또는 유사 공비 조성물을 증류함으로써, NF_3 생성물은 상기 NF_3 생성물중 PFC-14의 농도가 제1 혼합물에 비해 감소된 증류탑저 생성물로서 회수될 수 있었다. 그러나, 제1 혼합중 NF_3 의 일부가 반드시 증류물에서 제거되는 PFC-14와 함께 남아있기 때문에 제1 혼합물에 공급된 NF_3 을 제한적으로만 회수할 수 있었다.

실시예 1

본 실시예의 각각의 사례에서, NF_3 및 PFC-14를 포함하는 NF_3 원료공급 기류를 증류탑에 공급했다. HCl 또한 증류탑에 첨가했다. 증류탑은 탑으로부터 탑정 증류물로서 PFC-14 생성물을 회수할 수 있도록 운전했고, 반면 NF_3 생성물은 탑저 생성물로서 회수했다. 각각의 사례에 대한 증류 조건 및 결과는 표 3에 나타나 있다.

사례 1에서, NF_3 원료공급 기류는 1000 ppm-중량의 PFC-14 함유 NF_3 을 포함하고, 원료기류 공급률은 100 pph이었다. 1 pph의 HCl은 공비 첨가제로서 탑에 공급했다. 탑은 122 단계를 가지며, 환류율은 5000:1이었다. 증류물은 10 pph이고, 따라서 원료공급 기류중 NF_3 의 약 10%가 PFC-14 증류 생성물과 함께 탑정으로 빠져나갔다. 이 증류 결과, 85 ppm-중량 PFC-14를 함유하는 NF_3 탑저 생성물이 얻어졌다.

사례 2에서는, 탑 단계 수가 244로 증가했다. 이 증류 결과, 1.2 ppm-중량의 PFC-14 함유 NF_3 탑저 생성물이 얻어졌다.

사례 3에서, NF_3 원료공급 기류는 대신 100 ppm-중량의 PFC-14를 함유하고, 환류율은 22,000 pph이었다. 이 증류 결과, 약 10 ppm-중량의 PFC-14 함유 NF_3 탑저 생성물이 얻어졌다.

사례 4에서, 증류물 제거율을 20 pph로 변화시켰다. 이 증류 결과, 약 5 ppm-중량의 PFC-14 함유 NF_3 탑저 생성물을 얻었다.

본 실시예의 각각의 사례는, NF_3 및 PFC-14를 포함하는 혼합물에 HCl이 존재하거나 상기 혼합물에 HCl을 첨가하고, 이어서 PFC-14/HCl 공비물을 형성하기에 충분한 조건하에서 혼합물을 증류함으로써, PFC-14가 NF_3 로부터 분리될 수 있음을 보여주었다. PFC-14는 증류물에서 HCl/PFC-14 공비물로서 회수되었고, NF_3 생성물은 실질적으로 PFC-14 없이 NF_3 의 고회수율로 탑저 생성물로서 회수될 수 있었다.

실시예 2

본 실시예의 각각의 사례에서, NF_3 및 PFC-14를 포함하는 NF_3 원료공급 기류는 표 4에 나타난 조건하에서 운전되는 증류탑내로 공급되었다. 공급 기류중의 PFC-14의 농도는 10,000 ppm-몰이었다. 각각의 사례에서 상이한 화합물이 추출제로서 탑내로 공급되었다. 이들 각각의 사례에서 탑은 탑으로부터 PFC-14를 탑정 증류물로서 제거하고, 반면 NF_3 생성물을 탑저 생성물로서 회수할 수 있도록 작동했다. 증류 결과는 표 4에 나타나 있다. 이들 실시예에서, 각각의 탑저 기류중의 NF_3 및 PFC-14의 농도는 오로지 상기 기류내에 존재하는 NF_3 및 PFC-14의 총 중량 또는 총 몰에 대하여 계산했고, 존재하는 추출제의 중량 또는 몰은 무시했다.

표 4에서, PFC-218은 퍼플루오로프로판 또는 옥타플루오로프로판(C_8F_{18})이고, PFC-116은 퍼플루오로에탄 또는 헥사플루오로에탄(C_6F_{14})이고, CFC-13은 클로로트리플루오로메탄(CClF_3)이고, CFC-115는 클로로펜타플루오로에탄(C_2ClF_5)이고, HFC-125는 펜타플루오로에탄(C_2HF_5)이고, CO_2 는 이산화탄소이고, HFC-143a는 트리플루오로에탄($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$)이고, HFC-23은 트리플루오로메탄(CHF_3)이고, N_2O 는 아산화질소이고, C_2H_6 는 에탄이고, HFC-41은 플루오로메탄(CHF_3)이고, HCl은 염화수소이고, HCC-40은 클로로메탄(CH_3Cl)이고, HCFC-22는 클로로디플루오로메탄(CHClF_2)이고, HFC-32는 디플루오로메탄(CH_2F_2)이고, HFC-161은 플루오로에탄($\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$)이었다.

삭제

사례 1 및 2에서, PFC-218 및 PFC-116이 각각 추출제로서 공급되는 경우, NF_3 탑저 생성물중의 PFC-14 농도는 실질적으로 원료공급 기류의 농도에서 변하지 않았다. 예를 들어, 사례 1 및 2는 원료공급 기류중 PFC-14 농도는 10,000 ppm-물이었고, 반면 탑저 생성물중 PFC-14 농도는 추출제로서 PFC-116과 함께 10,100 ppm-물이었고, 추출제로서 PFC-218과 함께 9,110 ppm-물임을 보여준다. 사례 1 및 2는 PFC-218 및 PFC-116과 같은 완전 불화된 화합물이 NF_3 로부터 PFC-14를 분리하기 위한 추출제로서 효과적이지 않다는 것을 보여주는 비교 사례이다.

반대로, 사례 3 내지 16은 각각의 추출제가 NF_3 로부터 PFC-14를 분리하기에 효과적이고, 따라서 원료공급 기류에 비해 PFC-14 농도가 상당히 감소된 NF_3 가 증류탑저로부터 NF_3 생성물로서 회수될 수 있음을 보여주었다.

NF_3 생성물 탑저 기류중 적게 잔류하는 PFC-14 농도는 사례 3 내지 8에서 얻어지고, NF_3 탑저 생성물중 동일한 잔류 PFC-14 농도를 얻기 위해서는 사례 9 내지 16에서 물에 기초한 더 낮은 추출제 유속이 요구된다는 사실에서 알 수 있듯이, 추출제의 효율은 일반적으로 사례 3에서 사례 16으로 갈수록 증가했다. 따라서, 사례 9 내지 사례 16의 N_2O , C_2H_6 , HFC-41, HCl, HCC-40, HCFC-22, HFC-32 및 HFC-161은 각각, 사례 3 내지 5의 CFC-13, CFC-115 및 HFC-125보다 더 효과적인 사례 6 내지 8의 CO_2 , HFC-143a 및 HFC-23보다 더 효과적이었다. 사례 9 내지 사례 16에서의 추출제는 분리, 약 0.1 ppm-물의 PFC-14 또는 약 0.13 ppm-중량 미만의 PFC-14를 함유한 NF_3 생성물의 생성 및 원료공급기류로부터 99% 이상의 회수율로 상기 NF_3 생성물의 회수에 있어서 특히 효과적이었다.

임의로, 상기 추출제는 증류 또는 본 명세서에 개시된 다른 방법을 사용하여 추출 증류탑저로부터 분리될 수 있고, 실질적으로 PFC-14 및 추출제가 없는 NF_3 생성물이 회수될 수 있었다.

실시예 3

본 실시예의 각각의 사례에서, 99.19 pph의 PFC-14 및 0.81 pph의 NF_3 을 포함하는 원료공급 기류가 증류탑에 공급되었다. 각각의 사례에서 상이한 공비 첨가제가 추출제로서 탑에 공급되었다. 이들 각각의 사례에서 탑은 PFC-14 생성물을 탑으로부터 탑정 증류물로서 회수하고, 반면 탑저에서 NF_3 을 제거할 수 있도록 운전되었다. 사용된 추출제 및 증류 결과는 표 5에 나타나있다.

이들 실시예로부터의 각각의 사례는 실질적으로 NF_3 가 없는 PFC-14 생성물을 고회수율로서 회수할 수 있을 정도로, 본 발명의 추출제는 또한 NF_3 및 PFC-14를 포함하는 기류로부터 NF_3 을 제거하기에 효과적이라는 사실을 보여준다.

실시예 4

이 실시예의 4가지 사례에서, 45 pph의 NF_3 및 55 pph의 PFC-14를 포함하는 원료공급기류가 같은 수의 단계를 가지고, 같은 압력에서 운전되며, 목적하는 분리를 수행하기 위해 선택된 추출제 유속 및 탑에서의 공급점을 가지고 증류탑에 공급했다. 모든 사례에서, 증류는 NF_3 생성물이 증류탑저 생성물로서 회수되고, PFC-14 생성물은 탑정 증류물로서 제거될 수 있도록 운전했다. N_2O 는 사례 1 및 3에서 추출제로서 공급했고, HCFC-22는 사례 2 및 4에서 추출제로서 공급했다. 이들 증류의 결과는 표 6에서 보여진다.

표 6에서 알 수 있듯이, 사례 1 및 2는 기류중 NF_3 에 비해 PFC-14 농도는 0.1 ppm-물이고, 초기에 공급된 NF_3 중 96%가 회수된 NF_3 탑저 생성물 기류를 회수했다. 사례 3 및 4는 기류중 PFC-14에 비해 NF_3 농도가 0.1 ppm-물이고, 초기에 공급된 PFC-14 중 약 98%가 회수된 PFC-14 탑정 증류물 생성기류를 회수했다.

이 실시예는 본 추출증류 발명의 유연성, 즉 상기 공급기류가 제거될 필요가 있는 높은 농도의 성분을 함유할지라도, 각각 고회수율로서 동일한 공급 기류로부터 실질적으로 NF_3 이 없는 PFC-14를 생산하거나 또는 실질적으로 PFC-14가 없는 NF_3 을 생산할 수 있도록 사용될 수 있다는 것을 보여준다. 단지 탑상의 원료공급 및 추출제 공급점을 변화시키고, 고순도의 NF_3 생성물을 회수하기 위해 원료공급 및 추출제의 공급점을 높이며, 고순도의 PFC-14 생성물을 회수하기 위해 공급

및 추출제의 공급점을 낮추고, 또한 99.9999% 또는 그 이상의 생성물 순도를 얻는데 필요한 만큼 환류율, 추출제 공급율 및 원료 공급율을 조정함으로써, 생성물로서 고순도의 NF_3 또는 고순도의 PFC-14를 회수할 수 있게 탑의 운전법을 변경할 수 있다.

실시예 5

본 실시예의 각각의 사례에서, 98.76 pph의 NF_3 및 1.24 pph의 PFC-14를 포함하는 원료공급 기류를 1 이상의 증류탑에 공급했다. 조건 및 증류 결과는 표 7(통상적인 증류법) 및 표 8(추출 증류법)에 나타나있다.

표 8의 사례 5는 도 2에 나타난 바와 같이 추출탑, 제거탑 및 추출제 공급 냉각기를 포함하는 완전 추출증류법을 보여준다. N_2O 는 추출제로서 사용했다. 사례 5는 N_2O 를 또한 추출제로서 사용한 사례 9, 표 4와 유사하다. 본 실시예의 사례 5에서는, 적은양의 NF_3 및 PFC-14를 함유한 제거탑 꼬리 기류가 추출탑정으로 재순환했다. 표 8에서 알 수 있듯이, 사례 9에서 그러했던 것처럼 추출탑저 기류는 NF_3 에 비해 0.1 ppm-몰의 PFC-14를 함유했다. 증류탑저 기류를 NF_3 생성물이 여전히 0.1 ppm-몰의 PFC-14 및 검출될 수 없는 양의 추출제 NO_2 를 함유한 증류물 기류에서 탑정으로 제거되는 제거탑으로 공급했다. 이 실시예는 제거탑의 작동을 나타내고, 또한 실질적으로 다른 모든 불순물이 없는 NF_3 생성물(NF_3 순도 99.9999% 또는 그 이상)을 획득할 수 있다는 것을 보여준다.

표 7의 사례 1에서는 195 단계를 갖는 단일의 증류탑을 사용했고, 이는 표 8의 사례 5에서의 결합된 추출 및 제거탑의 결합을 위한 단계의 총 수와 동일했다. 공비 첨가제는 첨가하지 않았다. 표 7의 사례 1에서는, 총 응축기 냉동량은 -97500 pcu/시간이었고, 이는 표 8의 사례 5에서의 추출 및 제거탑 응축기와 재순환 추출제 냉각기에 대한 총 결합 냉동 냉각량과 동일했다. 사례 1에서는, 탑은 탑정 증류물에서 PFC-14 및 탑저 생성물로서 NF_3 생성물을 제거할 수 있도록 운전했다. 증류에 의해 원료 탑 공급 기류중의 PFC-14 농도(10000 ppm-몰)에 대해 약간 감소된 PFC-14 농도, 7289 ppm-몰을 함유한 NF_3 생성물을 생산했다. 사례 2에서는, 조건은 사례 1과 유사했으나, 증류물 제거율은 10배 증가했다. 그러나 사례 2에서는, NF_3 탑저 생성물은 사례 1과 비교시 PFC-14 농도가 7298 ppm-몰로부터 1969 ppm-몰로 약간 감소될 뿐이었다. 사례 3에서는, 조건은 사례 1과 유사했으나, 환류 응축기 효율이 10배 증가했다. 사례 3에서, NF_3 탑저 생성물중 PFC의 농도는 사례 1과 비교시 7298 ppm-몰로부터 6253 ppm-몰로 역시 약간만 감소했다. 사례 4에서는, 환류 응축기 효율 및 증류율이 각각 사례 1과 비교시 10배 증가했다. 그러나, NF_3 탑저 생성물은 아직 287 ppm-몰의 PFC-14를 함유했다.

본 실시예의 사례 1 내지 4는 실질적으로 PFC-14가 없는 NF_3 생성물 기류를 생성하는데 통상적인 증류법이 비효과적이라는 것을 보여주는 비교예이다. 추출 증류법을 사용하는 사례 5는, 통상적인 기술에 비해 본 발명이 고순도의 NF_3 생성물을 생산한다는 중요한 향상을 보여준다.

실시예 6

본 실시예에서는, 98.76 pph의 NF_3 및 1.24 pph의 PFC-14를 포함하는 원료공급 기류를, HCl을 추출제로서 사용하는 추출 증류법에서 2개의 증류탑에 공급했다. 조건 및 증류 결과는 표 9의 사례 1에서 나타나 있다. 이 사례는 추출제로서 또한 HCl을 사용하는 표 4의 사례 12와 유사하다. 이 사례는 도 2에서 보인바와 같이 추출탑, 제거탑 및 추출제 공급 냉각기를 포함하는 완전 추출 증류법을 보여주고, 또한 NF_3 정제법에서의 HCl/ NF_3 공비물의 용도를 나타낸다.

이 실시예에서, 증류탑은 표 4의 사례 12에서와 동일한 조건하에서 운전했다. 증류탑저 기류는 HCl/ NF_3 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성할 수 있는 조건하에서 제거탑에 공급했다. 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성함으로써, NF_3 생성물을 제거탑으로부터 탑정 증류물로서 제거할 수 있고, 탑 공급 기류에 비해 실질적으로 감소된 NF_3 농도를 갖는 HCl 생성물이 제거탑저로부터 회수될 수 있었다. NF_3 농도가 이와 같이 감소되고, 이어서 HCl 생성물 기류는 추출제로서 증류탑으로 재순환될 수 있었다. 나아가, 이는 마치 HCl이 표 4의 사례 12의 증류탑저 기류에 대해 그러했던 것처럼, 물세척에 의해 NF_3 으로부터 제거되는 것과 같은 다른 통상적인 방법에 의해 제거되었다면 제거되었을 HCl의 부피를 감소시킨다.

이 실시예를 HCl 대신 N_2O 를 추출제로 사용한 표 8의 사례 5와 비교해보면, 더 작은 수의 전체 탭단계(152 대 195)를 가지고 또한 추출 및 제거탑과 재순환 냉각기에 대한 더 낮은 총 냉동 효율(-41200 pcu/hr 대 -97500 pcu/hr)을 가지고, HCl을 사용하여 등가 NF_3 생성물 순도(> 99.9999%)를 얻었다는 것을 알 수 있다. 나아가, 이는 NF_3 를 정제하는데 HCl/ NF_3 공비물이 효과적임을 보여준다.

실시예 7

본 실시예는 실질적으로 PFC-14와 NF_3 , PFC-14와 HCl, NF_3 과 HCl, N_2O 와 HFC-23 및 HCl과 N_2O 로 구성된 이성분쌍 혼합물사이의 공비 또는 유사 공비 조성물의 존재를 보여준다.

각각의 이성분쌍의 상대 휘발도를 측정하기 위하여 PTx법을 사용하였다. 이 방법에서, 각각의 이성분쌍에 대해 소정 부피의 PTx 셀내에서의 총괄 절대압을, 항온에서 다양한 공지 이성분 조성물에 대해 측정하였다. 이어서 이들 측정 결과들을 NRTL 방정식을 사용하여 평형 증기 및 액상 조성물로 환원시켰다.

이들 이성분계에 대해 PTx 셀내의 조성물에 대해 측정한 증기압은 도 3 내지 7 각각에 나타내었다. 실험데이터는 각각의 도에서 검은점으로 나타나고, 실선은 NRTL식을 사용하여 계산된 데이터를 기초로 그었다.

도 3을 보면, 도 3은 이 온도에서 조성범위에 걸쳐 최고압력을 갖는 36 몰%의 PFC-14 및 64 몰%의 NF_3 의 혼합물에 의해 나타난 바와 같이, -70.1℃에서 실질적으로 PFC-14 및 NF_3 로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물의 형성을 도식적으로 보여준다. 이들 발견을 근거로, 약 20 몰%의 PFC-14 및 80 몰%의 NF_3 의 공비 또는 유사 공비 조성물이 -110℃ 및 47 psia에서 형성되고, 55 몰%의 PFC-14 및 45 몰%의 NF_3 의 공비 또는 유사 공비 조성물이 -40℃ 및 645 psia에서 형성된다는 것이 산출되었다. 따라서, 본 발명은 실질적으로 약 20 내지 약 55 몰%의 PFC-14 및 약 80 내지 약 45몰%의 NF_3 로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 47 psia에서 약 -110℃ 내지 645 psia에서 약 -40℃의 비등점을 가진다.

도 4를 보면, 도 4는 하기 온도에서 조성범위에 걸쳐 최고압력을 갖는 91 몰%의 PFC-14 및 9 몰%의 HCl의 혼합물에 의해 나타난 바와 같이, -76℃에서 실질적으로 PFC-14 및 HCl로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물의 형성을 도식적으로 보여준다. 이들 발견을 근거로, 약 93 몰%의 PFC-14 및 7 몰%의 HCl의 공비 또는 유사 공비 조성물이 -100℃ 및 77 psia에서 형성되고, 91 몰%의 PFC-14 및 9 몰%의 HCl의 공비 또는 유사 공비 조성물이 -50℃ 및 497 psia에서 형성된다는 것이 산출되었다. 따라서, 본 발명은 실질적으로 약 93 내지 약 91몰%의 PFC-14 및 약 7 내지 약 9몰%의 HCl로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 77 psia에서 약 -100℃ 내지 497 psia에서 약 -50℃의 비등점을 가진다.

도 5을 보면, 도 5는 하기 온도에서 조성범위에 걸쳐 최고압력을 갖는 93 몰%의 NF_3 및 7 몰%의 HCl의 혼합물에 의해 나타난 바와 같이, -78℃에서 실질적으로 NF_3 및 HCl로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물의 형성을 도식적으로 보여준다. 이들 발견을 근거로, 약 94 몰%의 NF_3 및 6 몰%의 HCl의 공비 또는 유사 공비 조성물이 -100℃ 및 79 psia에서 형성되고, 약 93 몰%의 NF_3 및 7 몰%의 HCl의 공비 또는 유사 공비 조성물이 -50℃ 및 487 psia에서 형성된다는 것이 산출되었다. 따라서, 본 발명은 약 94 내지 약 93몰%의 NF_3 및 약 6 내지 약 7 몰%의 HCl로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 79 psia에서 약 -100℃ 내지 487 psia에서 약 -50℃의 비등점을 가진다.

도 6을 보면, 도 6은 하기 온도에서 조성범위에 걸쳐 최고압력을 갖는 약 94 몰%의 N_2O 및 6 몰%의 HFC-23의 혼합물에 의해 나타난 바와 같이, -70℃에서 실질적으로 N_2O 및 HFC-23으로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물의 형성을 도식적으로 보여준다. 이들 발견을 근거로, 약 95 몰%의 N_2O 및 5 몰%의 HFC-23의 공비 또는 유사 공비 조성물이 -90℃ 및 13 psia에서 형성되고, 약 90 몰%의 N_2O 및 10 몰%의 HFC-23의 공비 또는 유사 공비 조성물이 25℃ 및 824 psia에서 형성된다는 것이 산출되었다. 따라서, 본 발명은 실질적으로 약 95 내지 약 90몰%의 N_2O 및 약 5 내지 약 10몰%의 HFC-23으로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 13 psia에서 약 -90℃ 내지 824 psia에서 약 25℃의 비등점을 가진다.

도 7을 보면, 도 7은 하기 온도에서 조성범위에 걸쳐 최고압력을 갖는 약 82 몰%의 N_2O 및 18 몰%의 HCl 의 혼합물에 의해 나타난 바와 같이, $-30.3^{\circ}C$ 에서 실질적으로 N_2O 및 HCl 로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물의 형성을 도식적으로 보여준다. 이들 발견을 근거로, 약 76 몰%의 N_2O 및 24 몰%의 HCl 의 공비 또는 유사 공비 조성물이 $-90^{\circ}C$ 및 14 psia에서 형성되고, 약 83 몰%의 N_2O 및 17 몰%의 HCl 의 공비 또는 유사 공비 조성물이 $25^{\circ}C$ 및 828 psia에서 형성된다는 것이 산출되었다. 따라서, 본 발명은 실질적으로 약 76 내지 약 83몰%의 N_2O 및 약 24 내지 약 17몰%의 HCl 로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 14 psia에서 약 $-90^{\circ}C$ 내지 828 psia에서 약 $25^{\circ}C$ 의 비등점을 가진다.

[표 2]

사례 번호	1	2	3	4	5
단계 번호	200	200	200	122	244
원료 공급 단계	100	100	100	61	122
타점 온도 ($^{\circ}C$)	-75	-75	-75	-75	-75
환류 온도 ($^{\circ}C$)	-75	-75	-75	-75	-75
증류 온도 ($^{\circ}C$)	-75	-75	-75	-75	-75
타점 온도 ($^{\circ}C$)	-74	-74	-74	-75	-75
원료 공급 온도 ($^{\circ}C$)	-75	-75	-75	-75	-75
타점 압력 (psia)	215	215	215	215	215
응축기 압력 (psia)	215	215	215	215	215
타점 압력 (psia)	220	220	220	220	220
원료 공급률 (pph)	100	100	100	100	100
증류물 제거율 (pph)	20	0.5	5	50	50
타점 제거율 (pph)	80	99.5	95	50	50
환류율 (pph)	100000	500000	500000	3500	14000
증류물					
PFC-14 (pph)	0.98	0.05	0.09	21.75	21.33
타점으로 제거되는 NF_3 (pph)	19.02	0.45	4.91	28.25	28.67
타점으로 제거되는 공급물 중 NF_3 (%)	19.2	0.45	4.9	51.6	52.4
타점으로의 공급물					
NF_3 (ppmw)	990000	999000	999000	547552	547552
PFC-14 (ppmw)	10000	1000	1000	452448	452448
NF_3 (ppmm)	991916	999193	999193	600000	600000
PFC-14 (ppmm)	8084	807	807	400000	400000
타점으로부터의 증류물					
NF_3 (ppmw)	950843	896360	981229	564949	573322
PFC-14 (ppmw)	49157	103640	18771	435051	426678
NF_3 (ppmm)	959960	914675	984800	616792	624830
PFC-14 (ppmm)	40040	85325	15200	383208	375170
타점으로부터의 타점 생성물					
NF_3 (ppmw)	999789	999516	999935	530155	521781
PFC-14 (ppmw)	211	484	65	469845	478219
NF_3 (ppmm)	999830	999609	999948	583084	574897
PFC-14 (ppmm)	170	391	52	416916	425103
NF_3 회수율 (%)	81	99.5	95	48.4	47.6

[표 3]

사례 번호	1	2	3	4
단계 번호	122	244	122	122
원료 공급 단계	60	122	60	60
HCl 공급 단계	20	20	20	20
타점 온도 (°C)	-92	-92	-92	-92
환류 온도 (°C)	-92	-92	-92	-92
증류 온도 (°C)	-92	-92	-92	-92
타저 온도 (°C)	-90	-90	-90	-90
원료 공급 온도 (°C)	-91	-91	-91	-91
타점 압력 (psia)	115	115	115	115
응축기 압력 (psia)	115	115	115	115
타저 압력 (psia)	120	120	120	120
원료 공급률 (pph)	100	100	100	100
증류물 제거율 (pph)	10	10	10	20
타저 제거율 (pph)	91	91	91	81
환류율 (pph)	50000	50000	22000	22000
HCl 공급률 (pph)	1.00	1.00	1.00	1.00
증류물 중 HCl (pph)	0.32	0.32	0.32	0.64
타저 생성물 중 HCl (pph)	0.68	0.68	0.68	0.36
타점으로의 원료 공급				
NF ₃ (ppmw)	999000	999000	999900	999900
PFC-14 (ppmw)	1000	1000	100	100
NF ₃ (ppmm)	999193	999193	999919	999919
PFC-14 (ppmm)	807	807	81	81
증류물 (*)				
PFC-14 (pph)	0.09	0.10	0.01	0.01
NF ₃ (pph)	9.59	9.58	9.67	19.35
타점으로 제거되는 공급물 중 NF ₃ (%)	9.60	9.59	9.67	19.35
NF ₃ (ppmw)	990461	989680	999054	999505
PFC-14 (ppmw)	9539	10320	946	495
NF ₃ (ppmm)	992290	991657	999237	999601
PFC-14 (ppmm)	7710	8343	763	399
타저 생성물 (*)				
NF ₃ (ppmw)	999915	999999	999991	999995
PFC-14 (ppmw)	85	1.2	9.4	5
NF ₃ (ppmm)	999931	999999	999992	999996
PFC-14 (ppmm)	69	1	7.6	4
NF ₃ 회수율 (%)	90	90	90	80

*농도(ppmw 및 ppmm)는 오직 NF₃ + PFC-14에 기초한다(HCl은 제외됨).

[표 4a]

사례 번호	1	2	3	4	5	6	7	8
추출제	PFC-218	PFC-116	CFC-13	CFC-115	HFC-125	CO ₂	HFC-143a	HFC-23
단계 번호	120	120	120	120	120	120	120	120
추출제 공급 단계	10	10	10	10	10	10	10	10
원료 공급 단계	20	20	20	20	20	70	20	20
타정 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82	-82	-63	-82	-82
환류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82	-82	-63	-82	-82
증류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82	-82	-63	-82	-82
타저 온도 (°C)	32	-18	-21	31	15	-19	19	-28
추출제 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80	-80	-55	-80	-80
원료 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80
타정 압력 (psia)	165	165	165	165	165	318	165	165
응축기 압력 (psia)	165	165	165	165	165	318	165	165
타저 압력 (psia)	168	168	168	168	168	321	168	168
증류물 제거율 (pph)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
환류율 (pph)	300	300	300	300	300	1000	300	300
타저 제거율 (pph)	18900.5	13899.7	10544.4	15545.2	12100.7	4499.5	8502.6	7099.9
추출제 공급율	18802.0	13801.2	10445.9	15446.7	12002.2	4401.0	8404.1	7001.4

[표 4b]

(pph)								
원료 공급								
NF ₃ (pph)	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76
PFC-14 (pph)	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
NF ₃ 공급물 중의 PFC-14 농도 (ppmm)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
중류물								
NF ₃ (pph)	1.37	1.49	0.49	0.47	0.40	0.25	0.26	0.26
PFC-14 (pph)	0.127	0.0069	1.01	1.04	1.10	1.23	1.24	1.24
추출제 (pph)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.02	<0.001	<0.001
탑지								
NF ₃ (pph)	97.39	97.27	98.28	98.30	98.36	98.51	98.50	98.50
PFC-14 (pph)	1.11	1.23	0.22	0.20	0.14	0.01	<0.001	<0.001
추출제 (pph)	18802.0	13801.2	10445.9	15446.7	12002.2	4401.0	8404.1	7001.4
NF ₃ 중의 PFC-14 농도 (ppmw)	11266	12488	2255	2044	1425	62.8	1.6	0.4
NF ₃ 중의 PFC-14 농도 (ppmm)	9110	10100	1820	1650	1150	50.7	1.3	0.3
NF ₃ 회수율 (%)	98.6	98.5	99.5	99.5	99.6	99.7	99.7	99.7

[표 4c]

사례 번호	9	10	11	12	13	14	15	16
추출제	N ₂ O	C ₂ H ₆	HFC-41	HCl	HCC-40	HCFC-22	HFC-32	HFC-161
단계 번호	120	120	120	120	120	120	120	120
추출제 공급 단계	10	10	10	10	10	10	10	10
원료 공급 단계	20	20	20	20	60	20	20	20
타정 온도 (°C)	-82	-82	-82	-83	-82	-82	-82	-82
환류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-83	-82	-82	-82	-82
증류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-83	-82	-82	-82	-82
타저 온도 (°C)	-39	-36	-32	-65	-75	-8	-50	-64
추출제 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80
원료 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80
타정 압력 (psia)	165	165	165	165	165	165	165	165
응축기 압력 (psia)	165	165	165	165	165	165	165	165
타저 압력 (psia)	168	168	168	168	168	168	168	168
증류물 제거율 (pph)	1.50	1.50	1.50	2.00	1.50	1.50	1.50	1.50
환류율 (pph)	300	300	300	300	300	300	300	300
타저 제거율 (pph)	2198.2	1052.2	1048.8	940.2	1083.8	1774.0	782.7	388.1
추출제 공급율	2099.7	953.7	950.3	842.2	985.3	1675.5	684.2	289.6

[표 4d]

(pph)								
원료 공급								
NF ₃ (pph)	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76	98.76
PFC-14 (pph)	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
NF ₃ 공급물 중의 PFC-14 농도 (ppmm)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
증류물								
NF ₃ (pph)	0.26	0.26	0.25	0.69	0.26	0.26	0.26	0.26
PFC-14 (pph)	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
추출제 (pph)	<0.01	<0.01	0.01	0.07	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
탈지								
NF ₃ (pph)	98.50	98.50	98.51	98.07	98.50	98.50	98.50	98.50
PFC-14 (pph)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
추출제 (pph)	2099.7	953.7	950.3	842.1	985.3	1675.5	684.2	289.6
NF ₃ 중의 PFC-14 농도 (ppmw)	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13
NF ₃ 중의 PFC-14 농도 (ppm m)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NF ₃ 회수율 (%)	99.7	99.7	99.7	99.3	99.7	99.7	99.7	99.7

[표 5a]

사례 번호	1	2	3	4
추출제	N ₂ O	HFC-32	HCFC-22	HFC-161
단계 번호	120	120	120	120
추출제 공급 단계	42	25	15	15
원료 공급 단계	90	90	90	90
타정 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82
환류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82
증류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82
타저 온도 (°C)	-34	10	28	31
추출제 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80
원료 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80
타정 압력 (psia)	165	165	165	165
응축기 압력 (psia)	165	165	165	165
타저 압력 (psia)	168	168	168	168
증류물 제거율 (pph)	98.5	98.5	98.5	98.5
환류율 (pph)	1500.0	500.0	300.0	300.0
타저 제거율	2156.5	776.4	1279.9	364.5
추출제 공급율 (pph)	2155.0	774.9	1278.4	363.0
원료 공급				
PFC-14 (pph)	99.19	99.19	99.19	99.19
NF ₃ (pph)	0.81	0.81	0.81	0.81
PFC-14 공급물 중의 NF ₃ 농도 (ppmm)	10000	10000	10000	10000
증류물				
PFC-14 (pph)	98.50	98.50	98.50	98.50
NF ₃ (pph)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
추출제 (pph)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
증류물 중 PFC-14 농도 (Mole %)	99.99998	99.99999	99.99999	99.99999
증류물 중 NF ₃ 농도 (ppmm)	0.10	0.10	0.10	0.10

[표 5b]

증류물 중의 추출제 농도 (ppmm)	<0.1	<0.001	<0.001	<0.001
PFC-14 회수율 (%)	99.3	99.3	99.3	99.3
타저				
PFC-14 (pph)	0.69	0.69	0.69	0.69
NF ₃ (pph)	0.81	0.81	0.81	0.81
추출제 (pph)	2155.0	774.9	1278.4	363.0

[표 6a]

사례 번호	1	2	3	4
추출제	N ₂ O	HCFC-22	N ₂ O	HCFC-22
단계 번호	120	120	120	120
추출제 공급 단계	15	10	42	15
원료 공급 단계	25	20	90	90
타정 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82
환류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82
증류 온도 (°C)	-82	-82	-82	-82
타저 온도 (°C)	-38	9	-35	2
추출제 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80
원료 공급 온도 (°C)	-80	-80	-80	-80
타정 압력 (psia)	165	165	165	165
응축기 압력 (psia)	165	165	165	165
타저 압력 (psia)	168	168	168	168
증류물 제거율 (pph)	57	57	54	54
환류율 (pph)	600	300	1500	300
타저 제거율 (pph)	1273	1503	4489	1176
추출제 공급율 (pph)	1230	1460	4443	1130
원료 공급				
NF ₃ (pph)	44.7	44.7	44.7	44.7
PFC-14 (pph)	55.3	55.3	55.3	55.3
NF ₃ 공급물 중의 PFC-14 농도 (ppmm)	500000	500000		
PFC-14 공급물 중의 NF ₃ 농도 (ppmm)			500000	500000
증류물				
NF ₃ (pph)	1.63	1.65	<0.001	<0.001
PFC-14 (pph)	55.3	55.3	54.0	54.0
추출제 (pph)	<0.1	<0.001	<0.001	<0.001
증류물 중 NF ₃ 농도 (ppmm)			0.1	0.1
증류물 중 추출제 농도 (ppmm)			<0.1	<0.001
회수율			97.6	97.6

[표 6b]

PFC-14 회수율 (%)				
타저				
NF ₃ (pph)	43.0	43.0	44.7	44.7
PFC-14 (pph)	<0.001	<0.001	1.35	1.35
추출제 (pph)	1230	1460	4443	1130
NF ₃ 중의 PFC-14 농도 (ppmm)	0.1	0.1		
NF ₃ 회수율 (%)	96.2	96.2		

[표 7]

사례번호	1	2	3	4
단계 #	195	195	195	195
원료공급단계	100	100	100	100
담점온도(℃)	-82	-82	-82	-82
환류온도(℃)	-82	-82	-82	-82
증류온도(℃)	-82	-82	-82	-82
담적온도(℃)	-82	-82--	-82	-82
원료공급온도(℃)	-80	-80	-80	-80
담적압력(psia)	165	165	165	165
응축기압력(psia)	165	165	165	165
담적압력(psia)	168	168	168	168
증류물제거율(pph)	1.5	15	1.5	15
환류율(pph)	3430	3313	34952	33207
담적제거율(pph)	98.5	85	98.5	85
응축기효율(pcu/hr)	-97500	-97500	-975000	-975000
리보일러효율(pcu/hr)	97495	97892	974995	975391
원료공급기류				
NF ₃ (pph)	98.76	98.76	98.76	98.76
PFC-14(pph)	1.24	1.24	1.24	1.24
NF ₃ 원료중 PFC-14 농도(ppmm)	10000	10000	10000	10000
증류물				
NF ₃ (pph)	1.15	13.97	1.03	13.79
PFC-14(pph)	0.35	1.03	0.47	1.21
담적				
NF ₃ (pph)	97.61	84.79	97.74	84.97
PFC-14(pph)	0.89	0.21	0.76	0.03
NF ₃ 중 PFC-14 농도(ppmm)	7298	1969	6253	287
NF ₃ 회수율(%)	98.8	85.9	99.0	86.0

[표 8]

사례번호	5	사례번호	5
작동	주출탑	작동	제거탑
단계 #	120	단계 #	75
N ₂ O 주출제 공급단계	10	주출제/NF ₃ 공급단계	46
원료공급단계	20		
탑정온도(℃)	-82	탑정온도(℃)	-82
환류온도(℃)	-82	환류온도(℃)	-82
증류온도(℃)	-82	증류온도(℃)	-82
탑저온도(℃)	-39	탑저온도(℃)	-34
주출제 공급온도(℃)	-80	주출제/NF ₃ 공급온도(℃)	-38
원료공급온도(℃)	-80		
탑정압력(psia)	165	탑정압력(psia)	165
응축기압력(psia)	165	응축기압력(psia)	165
탑저압력(psia)	168	탑저압력(psia)	167
증류율(pph)	1.5	증류율(pph)	98.5
환류율(pph)	300	환류율(pph)	1600
탑저율(pph)	2203.7	탑저율(pph)	2105.2
주출제율(pph)	2105.2		
응축기효율(pcu/hr)	-7415	응축기효율(pcu/hr)	-47752
리보일리효율(pcu/hr)	46133	리보일리효율(pcu/hr)	52592
공급물냉각기효율(pcu/hr)	-42287		
원료공급기류		주출제/NF ₃ 공급기류	
NF ₃ (pph)	98.76	NF ₃ (pph)	98.7
PFC-14(pph)	1.24	PFC-14(pph)	<0.001
주출제(pph)	0.0	주출제(pph)	2105
NF ₃ 원료중 PFC-14 농도(ppmm)	10000	증류물(NF ₃ 생성물)	
증류물			
NF ₃ (pph)	0.26	NF ₃ (pph)	98.5
PFC-14(pph)	1.24	PFC-14(pph)	<0.001
주출제(pph)	<0.01	주출제(pph)	<0.001
		NF ₃ 중의 혼합된 PFC-14 + 주출제 농도	0.1
탑저		증류 생성물(ppmm)	
		총 NF ₃ 회수율(%)	99.7
		탑저	
NF ₃ (pph)	98.7	NF ₃ (pph)	0.20
PFC-14(pph)	<0.001	PFC-14(pph)	<0.001
주출제(pph)	2105	주출제(pph)	2105
NF ₃ 중PFC-14농도(ppmm)	0.1		

[표 9]

사례번호	1	사례번호	1
작동	추출탑	작동	제거탑
단계 #	120	단계 #	32
HCl 추출제 공급단계	10	추출제/NF ₃ 공급단계	16
원료공급단계	20		
타점온도(℃)	-83	타점온도(℃)	-83
환류온도(℃)	-83	환류온도(℃)	-83
증류온도(℃)	-83	증류온도(℃)	-83
타저온도(℃)	-65	타저온도(℃)	-28
추출제 공급온도(℃)	-80	추출제/NF ₃ 공급온도(℃)	-64
원료공급온도(℃)	-80		
타점압력(psia)	165	타점압력(psia)	165
응축기압력(psia)	165	응축기압력(psia)	165
타저압력(psia)	168	타저압력(psia)	167
증류율(pph)	2.0	증류율(pph)	101.8
환류율(pph)	300	환류율(pph)	400
타저율(pph)	939.7	타저율(pph)	837.9
추출제율(pph)	841.7		
응축기 효율(pcu/hr)	-8602	응축기 효율(pcu/hr)	-13101
리보일러 효율(pcu/hr)	14431	리보일러 효율(pcu/hr)	29289
공급물냉각기 효율(pcu/hr)	-19494		
원료공급기류		추출제/NF ₃ 공급기류	
NF ₃ (pph)	98.76	NF ₃ (pph)	98.1
PFC-14(pph)	1.24	PFC-14(pph)	<0.001
추출제(pph)	0.0	추출제(pph)	841.6
NF ₃ 원료중 PFC-14 농도(ppmm)	10000	증류물(NF ₃ 생성물)	
증류물			
NF ₃ (pph)	0.69	NF ₃ (pph)	98.1
PFC-14(pph)	1.24	PFC-14(pph)	<0.001
추출제(pph)	0.07	추출제(pph)	3.8
		증류물중의 NF ₃ 에 대한 PFC-14 농도(ppmm)	0.1
타저		종 NF ₃ 회수율(%)	99.3
		타저	
NF ₃ (pph)	98.1	NF ₃ (pph)	<0.001
PFC-14(pph)	<0.001	PFC-14(pph)	<0.001
추출제(pph)	841.6	추출제(pph)	837.9
NF ₃ 중 PFC-14 농도(ppmm)	0.1		

(57) 청구의 범위

청구항 1.

공비 첨가제(entraining agent)의 존재하에서 삼불화질소(NF₃) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 포함하는 혼합물을 증류하는 것을 포함하는, 삼불화질소(NF₃)로부터 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 분리하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 공비 첨가제의 존재하에서 상기 테트라플루오로메탄(PFC-14) 또는 상기 삼불화질소(NF₃)의 휘발도가 서로에 대해 상대적으로 증가되는 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

- a) 삼불화질소(NF_3) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 포함하는 상기 혼합물을 상기 공비 첨가제와 접촉시켜 제2 혼합물을 형성하는 단계,
- b) 제2 혼합물을 증류하는 단계, 및
- c) 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 증류탑정 기류로서 회수하고, 공비 첨가제 및 삼불화질소(NF_3)를 증류탑저 기류로서 회수하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 삼불화질소(NF_3) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 포함하는 상기 혼합물이 삼불화질소(NF_3) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 공비 또는 유사 공비 조성물인 방법.

청구항 5.

제 3항에 있어서, 상기 공비 첨가제가 실질적으로 95 내지 90 몰%의 아산화질소(N_2O) 및 5 내지 10 몰%의 트리플루오로메탄(HFC-23)으로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물이고, 상기 조성물이 13 psia에서 -90°C 내지 824 psia에서 25°C 의 비등점을 갖는 것인 방법.

청구항 6.

제 3항에 있어서, 상기 공비 첨가제가 실질적으로 76 내지 83 몰%의 아산화질소(N_2O) 및 24 내지 17 몰%의 염화수소(HCl)로 구성된 공비 또는 유사 공비 조성물이고, 상기 조성물이 14 psia에서 -90°C 내지 828 psia에서 25°C 의 비등점을 갖는 것인 방법.

청구항 7.

제 3항에 있어서, 상기 공비 첨가제가 탄화수소, 히드로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 히드로클로로카본, 염화수소 및 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 상기 탄화수소가 에탄, 에틸렌, 프로판 및 프로필렌으로 구성된 군으로부터 선택되고, 상기 히드로플루오로카본이 메틸 플루오라이드(HFC-41), 디플루오로메탄(HFC-32), 1,1,1-트리플루오로에탄(HFC-143a), 펜타플루오로에탄(HFC-125) 및 플루오로에탄(HFC-161)으로부터 선택되고, 상기 히드로클로로플루오로카본이 클로로디플루오로메탄(HCFC-22)이고, 상기 히드로클로로카본이 메틸 클로라이드(HCC-40)이고, 상기 산화물이 이산화탄소(CO_2) 및 아산화질소(N_2O)로 구성된 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 테트라플루오로메탄(PFC-14) 및 삼불화질소(NF₃)를 포함하는 상기 혼합물이,

a) 상기 혼합물을 공비 첨가제로서 염화수소(HCl)와 접촉시켜 제2 혼합물을 형성하고,

b) 제2 혼합물을 증류하고,

c) 증류탑정 기류로서 염화수소(HCl) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 공비 또는 유사 공비 조성물을 회수하고, 증류탑저 기류로서 10 ppm-몰 미만의 불순물을 함유하는 삼불화질소(NF₃)를 회수함으로써 분리되는 방법.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 상기 공비 또는 유사 공비 조성물이 실질적으로 7 내지 9 몰%의 염화수소(HCl) 및 93 내지 91 몰%의 테트라플루오로메탄(PFC-14)으로 구성되고, 상기 조성물이 77 psia에서 -100℃ 내지 497 psia에서 -50℃의 비등점을 갖는 것인 방법.

청구항 11.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 10 ppm-몰 미만의 불순물을 함유하는 삼불화질소(NF₃) 또는 테트라플루오로메탄(PFC-14)이 회수되는 방법.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 10 ppm-몰 미만의 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 함유하는 삼불화질소(NF₃)가 회수되는 방법.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제 13항에 있어서, 3 ppm-몰 미만의 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 함유하는 상기 삼불화질소(NF₃)가 회수되는 방법.

청구항 16.

제 13항에 있어서, 1 ppm-몰 미만의 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 함유하는 상기 삼불화질소(NF₃)가 회수되는 방법.

청구항 17.

테트라플루오로메탄(PFC-14) 및 삼불화질소(NF₃)로 구성된 군으로부터 선택되는 불화 화합물과 기타 화합물을 포함하는 제1 혼합물에서 상기 불화 화합물을 분리하는 방법으로서, 이 방법은

- a) 상기 제1 혼합물을 공비 첨가제로서 염화수소(HCl)와 접촉시켜 제2 혼합물을 형성하는 단계,
- b) 제2 혼합물을 증류하여 상기 불화화합물 및 염화수소(HCl)의 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성하는 단계, 및
- c) 증류탑정 기류에서 상기 불화화합물 및 염화수소(HCl)의 공비 또는 유사 공비 조성물을 회수하고, 증류탑저 기류에서 상기 기타 화합물을 회수하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 18.

제 17항에 있어서, 상기 불화화합물이 삼불화질소(NF₃)이고, 상기 공비 또는 유사 공비 조성물이 실질적으로 94 내지 93 몰%의 삼불화질소(NF₃) 및 6 내지 7 몰%의 염화수소(HCl)로 구성되고, 상기 조성물이 79 psia에서 -100℃ 내지 487 psia에서 -50℃의 비등점을 갖는 것인 방법.

청구항 19.

제 17항에 있어서, 상기 기타 화합물이 헥사플루오로에탄(PFC-116), 옥타플루오로프로판(PFC-218), 이산화탄소(CO₂), 육불화황(SF₆), 아산화질소(N₂O), 에탄(C₂H₆) 및 테트라플루오로에틸렌(C₂F₄)으로 구성된 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 20.

제 17항에 있어서, 10 ppm-몰 미만의 상기 기타 화합물을 함유하는 불화화합물이 회수되는 방법.

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삼불화질소(NF₃) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 제1 혼합물에서 삼불화질소(NF₃)를 분리하는 방법으로서, 상기 제1 혼합물 중의 삼불화질소(NF₃)의 양이 삼불화질소(NF₃) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 공비 또는 유사 공비 조성물 중의 삼불화질소(NF₃)의 양보다 많고, 상기 방법은

- a) 상기 제1 혼합물을 증류하여 제2 혼합물로서 삼불화질소(NF₃) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성하는 단계, 및
- b) 상기 제2 혼합물을 증류탑정 기류로서 회수하고, 삼불화질소(NF₃)를 증류탑저 기류로서 회수하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 23.

삼불화질소(NF₃) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 제1 혼합물에서 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 분리하는 방법으로서, 상기 제1 혼합물 중의 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 양이 삼불화질소(NF₃) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 포함하는 공비 또는 유사 공비 조성물 중의 테트라플루오로메탄(PFC-14)의 양보다 많고, 상기 방법은

상기 제1 혼합물을 증류하여 제2 혼합물로서 삼불화질소(NF_3) 및 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 포함하는 공비 또는 유사 공비 조성물을 형성하는 단계, 및

상기 증류탑정 기류로서 제2 혼합물을 회수하고, 증류탑저 기류로서 테트라플루오로메탄(PFC-14)을 회수하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 24.

제 22항 또는 제 23항에 있어서, 상기 공비 또는 유사 공비 조성물이 실질적으로 20 내지 55 몰%의 테트라플루오로메탄(PFC-14) 및 80 내지 45 몰%의 삼불화질소(NF_3)로 구성되고, 상기 조성물이 47 psia에서 -110°C 내지 645 psia에서 -40°C 의 비등점을 갖는 것인 방법.

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

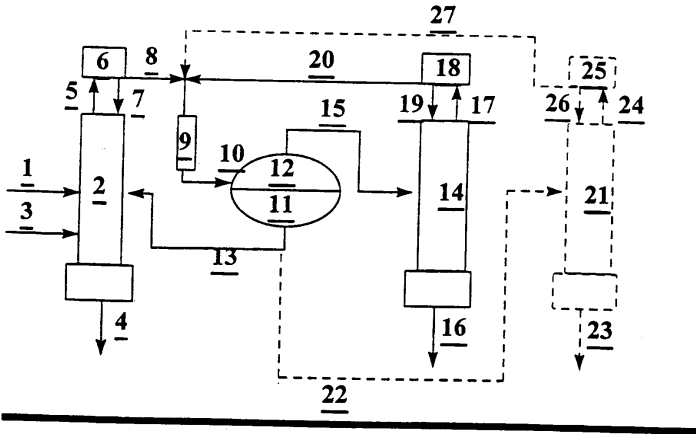
삭제

청구항 28.

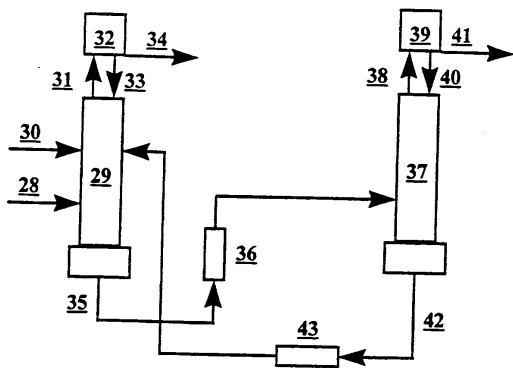
삭제

도면

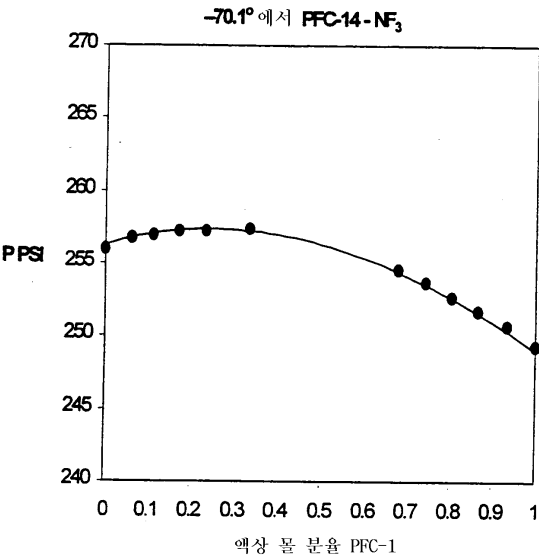
도면1



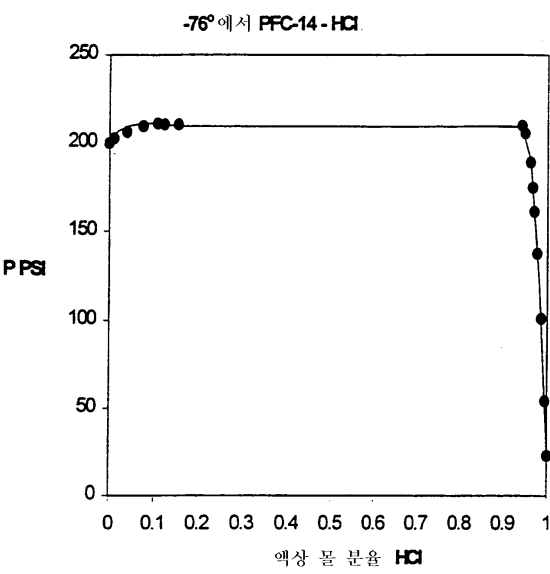
도면2



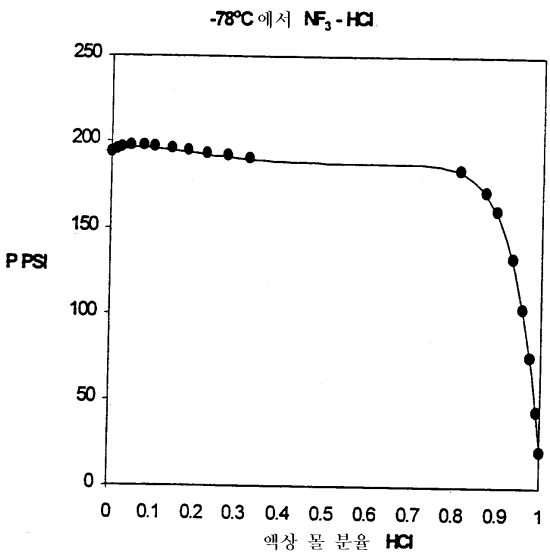
도면3



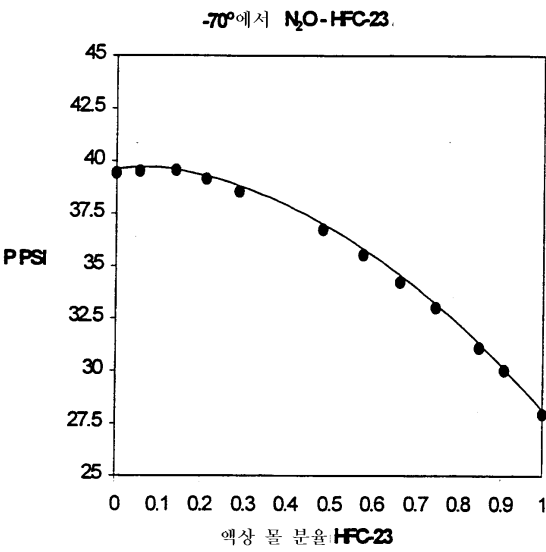
도면4



도면5



도면6



도면7

