

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 53/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813800. X

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100340321C

[22] 申请日 2003.6.11 [21] 申请号 03813800. X

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 14 [33] US [31] 10/173,335

[86] 国际申请 PCT/US2003/018432 2003. 6. 11

[87] 国际公布 WO2003/105995 英 2003. 12. 24

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 14

[73] 专利权人 安格斯公司

地址 美国明尼苏达

[72] 发明人 杰弗里·J·施皮格elman

小丹尼尔·阿尔瓦雷斯

乔舒亚·T·库克

[56] 参考文献

US5013335A 1991. 5. 7

US5968232A 1999. 10. 19

CN85106271B 1988. 2. 24

US5676737A 1997. 10. 14

CN1038908C 1998. 7. 1

US5540757A 1996. 7. 30

US5160512A 1992. 11. 3

US6221132B1 2001. 4. 24

审查员 李晋东

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

快速活化或预处理多孔气体净化基质的方法

[57] 摘要

本发明描述了通过对预处理或活化气体进行强制对流,使其通过基质孔隙,从而快速经济地对气体净化基质进行活化和/或预处理的方法。将气体泵入装有基质的容器并升至高压,在该高压下维持短的预定时间,随后排出容器内容物。再次用清洗气体将容器升至高压,并将高压维持短的预定时间,然后排空容器。按照需要或希望的次数重复该循环。与扩散预处理和活化方法相比,能够以短得多的时间和少得多的气体完成活化和/或预处理。该方法特别适用于预处理和活化能够将气体净化至污染物含量 $\leq 1\text{ppm}$ 的气体净化基质。

1、对容器内的气体净化基质进行预处理、活化或者预处理和活化的方法，包括：

a. 用清洗气体填充装有所述基质的所述容器，并将所述容器内的所述清洗气体升至高压；

b. 将所述清洗气体在所述高压下保持 10 秒至 10 分钟；

c. 将所述容器内容物排放至气压低于所述高压的环境内，从而将所述容器内的高压降低至排放压力，并将大量所述清洗气体从所述容器中排出；和

d. 重复步骤 a、b 和 c 至少一次，

从而对所述容器内的所述基质进行预处理或活化或预处理和活化，以用于随后的污染气体净化。

2、如权利要求 1 所述方法，其中所述清洗气体与随后待净化的气体相同，或者与随后待净化的气体混合物的主要组分相同。

3、如权利要求 1 所述方法，其中所述高压与所述排放压力之间的压差与所述排放压力的比值至少为 2。

4、如权利要求 3 所述方法，其中所述比值至少为 5。

5、如权利要求 3 所述方法，其中所述比值在 2 至 10^{10} 之间。

6、如权利要求 5 所述方法，其中当所述排放压力低于大气压时，所述比值高达 10^8 ，或者当所述排放压力为大气压时，所述比值高达 10^4 。

7、如权利要求 1 所述方法，其中所述步骤 a、b 和 c 重复 2—200 次。

8、如权利要求 7 所述方法，其中所述步骤 a、b 和 c 重复 10—100 次。

9、如权利要求 1 所述方法，其中所述清洗气体是至少两种气体的混合物。

10、如权利要求 9 所述方法，其中所述至少两种气体中的一种在所述混合物中的浓度以体积计为所述混合物的 5ppm 至 5%。

11、如权利要求 9 所述方法，其中在所述方法的操作过程中所述至少两种气体在所述混合物中的相对浓度不变。

12、如权利要求 1 所述方法，其中所述清洗气体是大宗气体、特种气体或气体混合物。

13、如权利要求 12 所述方法，其中所述清洗气体包括氢气、氧气、氮气、氩气、氯化氢、氨气、空气、二氧化碳、氦气、硅烷、锆烷、乙硼烷、磷化氢、砷化氢或它们的混合物。

14、如权利要求 1 所述方法，其中随后对所述污染气体的净化处理包括将污染物浓度降低至不高于 1 体积 ppm。

15、如权利要求 14 所述方法，其中随后对所述污染气体的净化处理包括将污染物浓度降低至 1-10 体积 ppb。

16、如权利要求 15 所述方法，其中随后对所述污染气体的净化处理包括将污染物浓度降低至 1-100 体积 ppt。

17、如权利要求 1 所述方法，其中所述基质是多孔的。

18、如权利要求 17 所述方法，其中所述基质的表面积至少为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

19、如权利要求 17 所述的方法，其中其还包括从所述基质内排出由化学反应产生的气体副产物。

20、如权利要求 1 所述方法，其中重复所述步骤 a、b 和 c 直至所述容器内的温度经过最大值并降低至恒定的平衡温度。

21、如权利要求 1 所述方法，其包括通过除去所述气体净化基质中的污染物以再生所述气体净化基质。

快速活化或预处理多孔气体净化基质的方法

技术领域

本发明涉及多孔气体净化基质的活化或预处理(preconditioning), 或者活化和预处理。尤其涉及使用较少的气体来快速地活化或预处理所述基质。

背景技术

多种气体的净化(去污染)是将污染气体或气体混合物通过容器内的多孔基质进行的。气体中的污染物被捕集在基质表面的活性位上, 并且从容器中出来的气体, 其污染物浓度大大降低。这种气体净化通常用于降低制造工艺气体的污染物浓度, 所述制造工艺气体随后被用于制造高纯度材料如半导体晶片材料和修复手术装置。这种净化方法中, 气体的污染物浓度往往被降至或低于 1ppm, 并且许多方法能够降低到十亿分率(ppb)范围内, 甚至有时降至兆分率(ppt)范围内。

所述基质可以是平板或弯板形, 小的成型物如环、球、鞍或类似物, 或者是微粒或颗粒材料。尽管基质的实际形状往往根据诸如可接受的通过容器气压降等因素来选择, 但是由于从气体中除去污染物实质上是一个表面现象, 因此基质通常必须是高孔隙的, 以使之具有高的表面积。许多多孔性基质的表面积在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的数量级。

当新基质材料刚放入气体净化容器中时, 基质的孔隙被填充气体充满, 所述填充气体实际就是基质原来被暴露于的环境气体。通常是空气或惰性气体。由于孔隙中填充气体的存在阻碍了污染气体到达基质表面上的许多活性除去位, 因此必须在开始净化操作前, 采用清洗并使基质饱和的方法, 除去填充气体(通常使用与待净化气体相同的

气体或其组分)。在容器停产排气(例如为了维修)并再次开始操作时,同样需要除去原始气体。这种除去和置换方法通常称作基质的“预处理”。

有些预处理方法中,还发生化学反应,产生水蒸气或其它气体副产物。预处理气体的流动还必须持续进行直至反应停止并从系统中排出气体副产物。

当基质上的活性位开始仅仅具有有限的净化活性时,还使用另一种处理。必须通过将这些活性位与活性气体接触对其进行“活化”,以增强它们的净化活性。对于本发明来说,活化机理并不重要。然而,重要的是,为了活化,活性气体必须与基质表面活性位接触。因此,活化过程中,必须迫使清洗气体尽可能多地接触活性位。有时一个基质可能既需要活化又需要预处理,它们可以同时进行或者先后进行,并且可以用不同气体或者用相同气体完成。

显然,对于预处理或活化处理来说,重要的是将填充气体从基质表面的所有面积上除去,并且所有要活化的位置都必须与活性气体接触。尽管对于流动预处理或活化气体容易到达的那些表面位置和部位(如基质板、物体或颗粒的外表面),这是容易实现,但是对于深处基质孔隙中的那些基质面积将变得非常困难。

在已往的气体净化方法中,活化和预处理气体流过容器并穿过基质,通过传质/分子扩散到达基质孔隙。由于这种扩散进行缓慢,尤其是当气体横穿入更深的孔隙时,因此需要非常长的活化或预处理周期。对于通过流动产生的传质/分子扩散而实现的整个基质的令人满意的活化或预处理来说,需要24至28小时是非常普遍的。另外,这种扩散不能提供彻底的活化或预处理,这是由于当孔隙沿其长度逐渐变窄时,通过它的清洗或活化气体的扩散阻力就更大,结果需要活化的许多位置或者需要清洗填充气体的许多面积不能在合理的时间内,简单地通过气体的缓慢扩散来到达。在所需要的延长的预处理或活化

时间内，基质内通常产生过多的放热。为了避免这种放热（它将破坏基质），经常需要限制清洗气体通过容器的流速，这样就降低了清洗气体进入孔隙的扩散速率，并延长了活化或预处理的时间。

在有些化工厂和石油厂，使用强制对流清洗设备，但是它针对的是大规模工艺，即仅仅需要较粗略的和有限的除去填充气体或有限地活化活性位。这对于必须达到超高纯度（ $\leq 1\text{ppm}$ ）的气体净化反应器和容器来说，以前是不知道的或者认为是不可行的。

发明简介

本发明克服了现有气体净化系统中的活化和预处理问题，并明显提高了活化和预处理速度，通常避免了过量放热的可能性，并使基质能够被活化和预处理气体更彻底地饱和。本发明是通过穿过基质孔隙的预处理或活化气体的强制对流来完成的。（本发明中为了简洁，预处理和/或活化气体有时一起或分开称作“清洗”气体。）本发明方法中，将用于预处理或活化的清洗气体或气体混合物泵入装有基质的容器，其中容器上的所有出口都被封闭。所用的气体量要足以使气压升高至几个“大气压”。将高压维持短的预定时间，然后打开容器出口舱，并使容器内容物排出至大气压。这将包括清洗气体和加压过程中置换的填充气体。随后，迅速关闭出口舱，再次将容器用清洗气体增压至高压，并将高压维持短的预定时间，随后再次使容器排气。按照需要重复该循环。

我们发现，当这种增压和排气循环重复至少两次，优选至少四次，更优选至少十次时，即便不是所有的位置都得到净化并且基质和容器中的所有填充气体（如果发生化学反应的话，还包括任何可能的气体副产物）都被清洗掉，绝大部分位置都得到了净化并且绝大部分的填充气体也都被清洗掉。本方法的强制对流使得清洗气体被迫基本上通过多孔基质的所有最窄部分，结果事实上以比清洗气体扩散更快速、

更彻底的方式，使清洗气体到达了所有的活化位和含气体的凹陷处。这不但实现了更快速完全的活化或预处理，而且与用于扩散活化或预处理的长期流动相比所需要的清洗气体要少的多。

附图简介

图 1 表示在采用现有预处理方法（采用气流产生的传质/分子扩散）的氨气净化容器中，所用清洗气体的量与所达到温度的关系。

图 2 表示在使用本发明的强制对流方法作为预处理方法的氨气净化容器中，所用清洗气体的量与所达到温度的关系。

图 3 是图 1 和图 2 的组合，给出本发明的强制对流数据（图左边，三角）与现有扩散方法数据（整个图，圆点）的直接比较。

发明详述和优选实施方案

本发明包括利用清洗气体的强制对流，活化整个孔隙的活性位和基质表面和/或从基质中清洗填充气体，与以前通过扩散来预处理或活化相比，所有这一切都在很短的时间内完成，并且所需要的清洗气体（以及排放的废气）也少了很多。

本发明方法中，将清洗气体（可能是活化气体、预处理气体或者具有两种功能的气体）泵入装有基质的容器，升高压力并在该压力下保持短的预定时间，随后将容器内容物排入大气或者排放至“大气压”收集容器。随后，迅速将更多的清洗气体泵入装有基质的容器并升高压力，在该高压下维持短的预定时间，随后将容器内容物排入大气或者排放至大气压容器。多次重复该循环，直至基质活化点达到所需活化度和/或基本上除去基质内所有填充气体。如果预处理过程中，还发生产生水气和/或另一种气体副产物的化学反应，还必须继续该循环直至化学反应完全并且所有产生的副产物都从系统中驱赶出来。

我们发现，增压一排气循环通常重复至少两次，优选至少四次，

更优选至少十次。循环次数没有绝对最大值，但是实际上 200 次循环被预期为足以活化或预处理几乎所有基质，并且在很多情况下少得多的循环次数（如 10—100）就足够了。增压优选将气压升至并维持在至少两倍于“大气压”，优选至少五倍于大气压。通常，每次循环都恢复至相同的高压，但是这不是必需的。“大气压”表示环境压力，在完成循环的增压过程后，容器中的气体被排入该大气压中，并且所述大气压环境通常是开放的周围环境或捕获容器。然而优选地是，排入低于大气压的环境，尤其是低至 10^{-7} torr (1.33×10^{-5} Pa) 的高真空环境。重要的选择标准是增压过程的高压与排气时的压力之间的压差应当至少两倍于，优选至少五倍于排放压力。所述压差没有绝对最大值，据信高至 10^{10} 倍的压差都是可行的。典型地， 10^8 的真空排气压差是合适的，对于大气排气来说，压差更经常在 10^4 的级别。目标是使增压过程中具有足够高的压力，以迫使清洗气体进入并基本上贯串包括孔隙最窄部分的所有基质部分，并进入孔隙内的所有小凹陷，然后排气时具有足够高的压差，以便在排气过程中快速彻底地抽空容器内的大部分内容物。被排出的容器内容物不但含有大量清洗气体，而且含有大量填充气体或者清洗气体在该循环的增压过程中置换出的其它气体。

每个循环较短。高压下的停留时间一般为 10 秒至 10 分钟。额外的停留时间通常是不利的，这是因为对于本发明的强制对流机理而言，通过多次重复循环比在每个循环内延长时间更有效。较短的循环时间还显著限制了任何单个循环过程中过量放热反应的发生。如图 2 和图 3 所示，通常在开始的几个循环过程中出现少量放热，但是这种放热通常在处理过程的早期随着大多数填充气体被除去并且大部分位置被预处理或活化而快速散去。

本发明可用于制备用在多种气体净化工艺中的基质，所述净化工艺包括用于大宗气体(bulk gas)和特种气体的净化工艺。可以采用本发

明方法来提供初期活化和/或预处理的大宗气体是氢气、氧气、氮气、氩气、氯化氢、氨气、空气、二氧化碳和氦气。特种气体包括硅烷、锗烷、乙硼烷、磷化氢和砷化氢。所有这些气体还可以是上述气体的混合物或上述气体与其它气体的混合物，如特种气体与作为载气的氢气、氮气或氩气的混合物，尤其是其中掺杂（非载体）气体浓度为混合物的 50ppm 至 5%。优选地是，要净化的气体或气体混合物与清洗时用于预处理或活化的气体或气体混合物相同，但是本发明还考虑了，如果清洗气体在清洗或活化后的继续存在不会对污染气体的净化带来负面影响，那么清洗中也可以使用不同气体。因此例如，当要净化的气体是与少量掺杂气体的混合物，那么理想地是单独使用混合物的主组分（即该情况下的载气）来进行预处理，只要在随后的净化过程中基质不会降低混合物中的掺杂气的浓度就行。

本发明在预处理和/或活化用于气体净化的基质和下述设备中有着十分重要的应用，在所述设备中处理后的气体或气体混合物被净化成低至污染物含量不高于 1ppm，优选污染物含量低至 1-10ppb，最优选污染物含量低至约 1-100ppt。

图 1、2 和 3 说明了本发明的优越性，这些图描述的是用氨气对氨气净化基质进行预处理以清除其中的填充气体（氮气）。实际中，通常通过监视容器内部的温度来确定预处理的完成。放热发生在预处理工艺的早期随着填充气体的置换而发生。随着填充气体浓度的降低，放热消失，容器内部达到平衡温度（对于氨气来说，该温度约为 20°C [68°F]），这表明极少或者少量填充气体仍然存在并正在被清除。当达到平衡温度并保持足以向操作员证实其存在的时间时，则意味着完成了预处理工艺。然后开始污染气体的流动，并开始净化处理。

图 1 表示的是采用现有技术的方法，用氨气对基质进行预处理，使连续气流流过容器以产生氨气在整个基质的孔隙中的传质/分子扩散。可以看出，在放热达到平衡温度之前，需要从容器中流过大约

1200 升氨气/升基质, 并且还必须再使用 200—400 升氨气以确保平衡温度的出现的确标志预处理工艺的结束。在图 1 所示的方法中需要 9.5 小时才初步达到平衡温度, 并再经过 2.5 小时操作员才能够合理地推断平衡温度实际上已经达到。

然而, 在本发明中, 如图 2 所示, 在达到平衡温度前, 系统循环 10—11 次(每个数据点), 并且再经过约 5 次左右的循环才可确认平衡温度的到达, 共计仅仅使用了 60—80 升氨气/升基质, 其用量是图 1 的现有扩散系统的 1/20。还有, 所达到的放热量 (43-45 °C [110°F-113°F]) 不比现有技术的扩散预处理方法所达到的高。与图 1 的现有技术扩散预处理方法所需要的时间相比, 本发明的优越性也很明显, 即达到初始平衡温度并确认这一点所需要的时间降低至现有技术的 1/5。

图 3 中图 1 和图 2 被表示在同一网格中。该图清楚地显示了所用氨气 (以及预处理时间) 的剧烈减少。可以看出, 与扩散清洗方法相比, 本发明的强制对流清洗方法完成整个预处理 (包括确认达到平衡温度所需要的时间) 所用的氨气和时间, 均比在扩散清洗方法的第一阶段 (达到放热峰) 所用的氨气和时间还要少。因此, 与现有技术中的扩散预处理方法相比, 本发明方法能够用更少的时间和更少的气体来完成预处理。

图中没有直接表示但却能清楚看出的是, 本发明在费用方面的重要改进。已知用于预处理的气体不能回收用作净化的制造工艺气体, 这是由于当离开容器时, 该气体被来自容器内的从基质内置换出来的填充气体或其它物质所污染。在预处理工艺完成之前, 无法从所述气体净化器得到有用的制造工艺气体。由于通常在预处理中所使用的气体 (或气体混合物) 与在随后的净化操作中使用的相同进行, 预处理过程中所用的气体量直接表示系统操作的经济损失。因此, 图中所示的实施例中, 在扩散预处理方法的操作中损失了约 1200 升或更

多的氨气，而本发明的强制对流预处理方法的操作却仅仅损失了60-80升氨气。即使对于常规气体如氨气来说，经济价值的差别也是巨大的，而且，显然当所用气体是昂贵的混合物或特种气体时，其差别就更大了。

气体净化容器的性能并不重要，基质的性能同样不重要。它们都可以通过待净化气体的物理化学性能进行确定，因为在本发明的优选实施方案中待净化气体也是活化和/或预处理气体，所以在本发明的强制对流预处理和/或活化中不会产生任何不相容性或负面影响。用于各种气体和气体混合物的各种不同气体净化容器和/或基质都能商购获得，包括从本发明和专利申请的受让人 Aeronex 公司 (San Diego, California) 处得到的那些。

显然，本发明还有大量的实施方案，上面没有明确地描述但是显然在本发明的范围和精神内。因此，上面的描述仅仅想作为举例说明，本发明的实际范围要根据后面的权利要求进行确定。

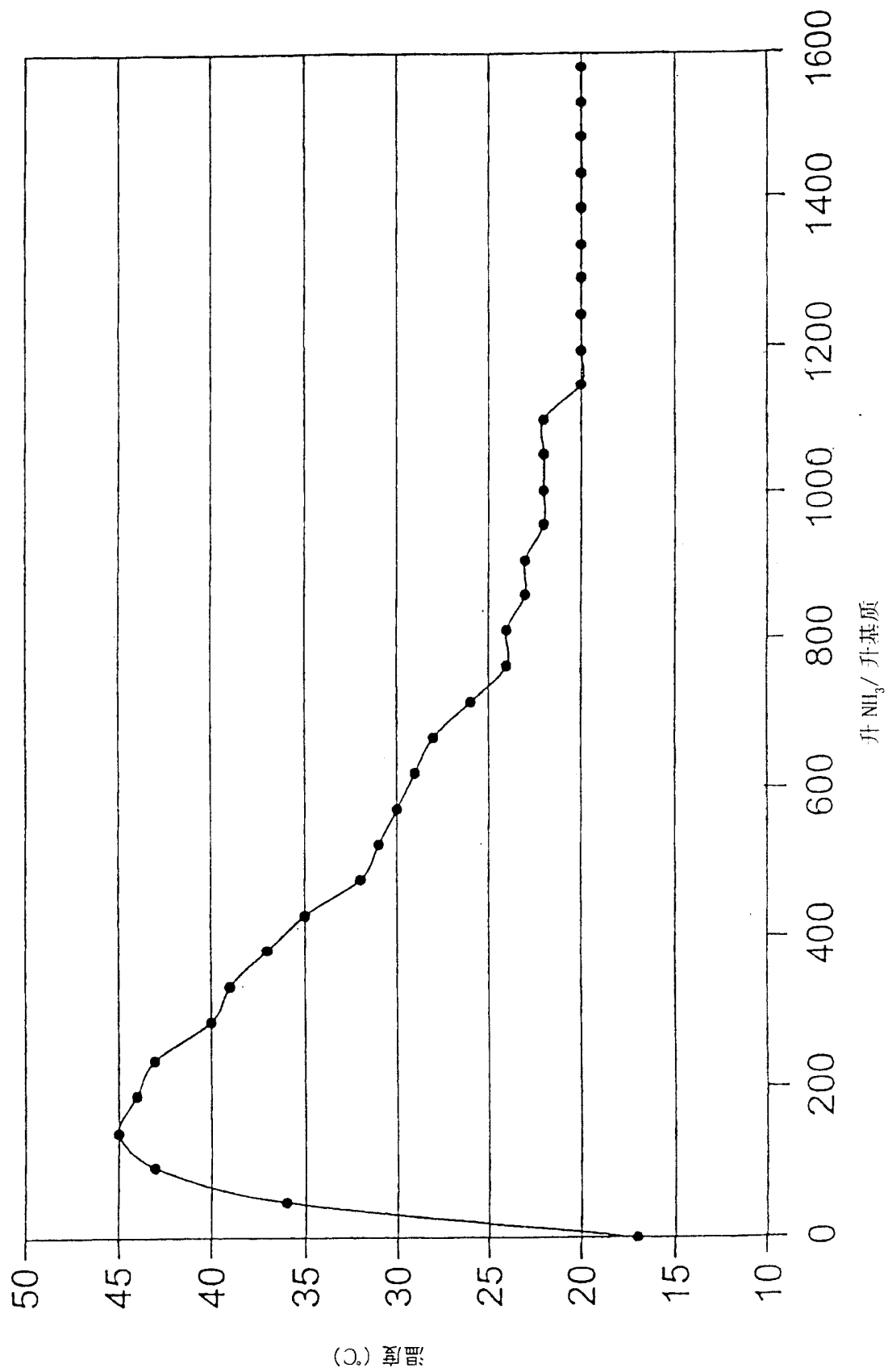


图1
现有技术

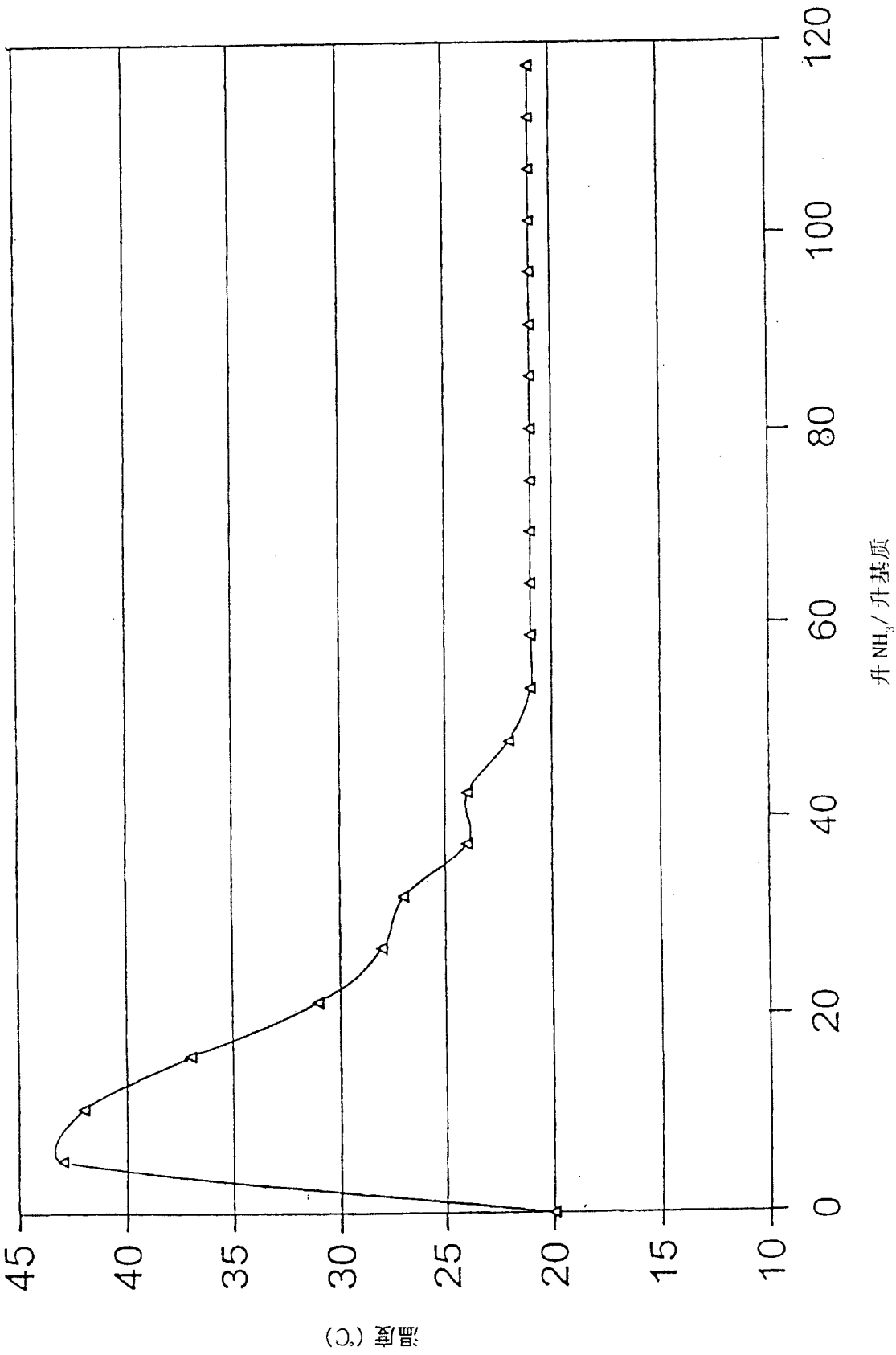


图2

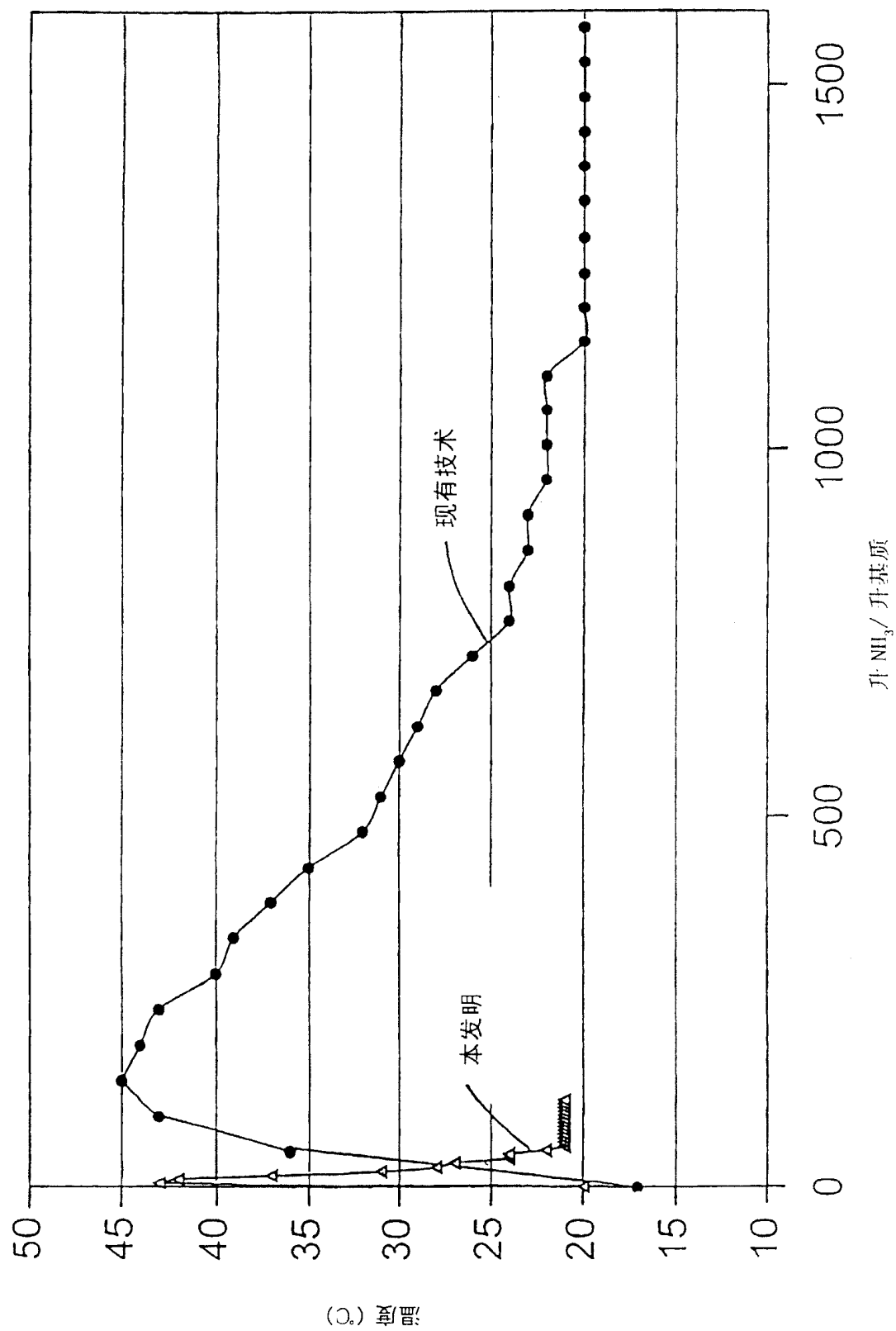


图3