(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113905979 B
(45)授权公告日 2024.06.18

(21)申请号 202080040439.0

(22)申请日 2020.09.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113905979 A

(43)申请公布日 2022.01.07

(30)优先权数据
2019-184782 2019.10.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/034334 2020.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/070550 JA 2021.04.15

(73)专利权人 株式会社力森诺科
地址 日本东京都

(72)发明人 松井一真

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 王潇悦 段承恩

(51)Int.Cl.
*C01B 7/24*(2006.01)

(56)对比文件

JP 2017197390 A,2017.11.02

NIPPON KAGAKU ZASSHI.Reaction between bromine and fluorine.《JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN》.1961,36-39页.

Harris E. Kluksdahl等.The Reaction of Bromine Trifluoride and Fluorine to Form Bromine Pentafluoride.《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》.1959,5285-5296页.

The Reaction of Bromine Trifluoride and Fluorine to Form Bromine Pentafluoride.《Chemistry & Industry》.1967,545-546页.

Harris E. Kluksdahl等.The Reaction of Bromine Trifluoride and Fluorine to Form Bromine Pentafluoride.《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》.1959,5285-5296页.

NIPPON KAGAKU ZASSHI.Reaction between bromine and fluorine.《JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN》.1961,36-39页.

审查员 万鹏程

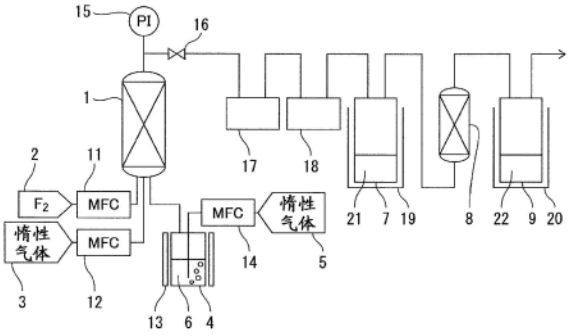
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

# 五氟化溴的制造方法

(57)摘要

提供一种五氟化溴的制造方法,能够制造残存的未反应的氟气量少且高纯度的五氟化溴。一种五氟化溴的制造方法,具有反应工序和分离工序,反应工序以氟原子和溴原子的摩尔比F/Br为3.0以上且4.7以下的方式向反应器(1)内供给含溴化合物和氟气,进行含溴化合物和氟气的反应,从而得到反应混合物,含溴化合物是溴气和三氟化溴中的至少一者,反应混合物含有五氟化溴和三氟化溴,分离工序将反应混合物中的五氟化溴和三氟化溴分离。




CN 113905979 B

1.一种五氟化溴的制造方法,具有反应工序和分离工序,

所述反应工序以氟原子和溴原子的摩尔比F/Br为3.0以上且4.7以下的方式向反应器内供给包含含溴化合物和氟气的原料化合物的气体,进行所述含溴化合物和所述氟气的反应,从而得到反应混合物,所述含溴化合物是溴气,所述反应混合物含有五氟化溴和三氟化溴,

所述分离工序将所述反应混合物中的五氟化溴和三氟化溴分离,

进而,基于下式计算出的氟气的转化率为40%以上,

氟气的转化率=[原料化合物的气体中的氟气的浓度-反应混合物中的氟气的浓度]/原料化合物的气体中的氟气的浓度×100,

其中,氟气的转化率的单位是%,氟气的浓度的单位均是体积%,

在所述反应工序中,将惰性气体与所述含溴化合物和所述氟气一起供给到所述反应器内进行所述反应,将所述惰性气体的供给量设为所述含溴化合物、所述氟气和所述惰性气体的合计气体的总体积的50体积%以上,

所述分离工序具有第一冷却步骤、吸附步骤和第二冷却步骤,

在所述第一冷却步骤中,将所述反应混合物冷却到-20℃以上且三氟化溴熔点以下的温度,分离成含有五氟化溴和惰性气体的气体成分和含有三氟化溴的液固体成分,

在所述吸附步骤中,使经所述第一冷却步骤得到的所述含有五氟化溴和惰性气体的气体成分在20℃以上且70℃以下的范围与吸附剂接触,使混入到所述含有五氟化溴和惰性气体的气体成分中的三氟化溴吸附于所述吸附剂上,并且,所述吸附剂是氟化钠,

在所述第二冷却步骤中,将经所述吸附工序得到的所述含有五氟化溴和惰性气体的气体成分冷却到-80℃以上且五氟化溴熔点以下的温度。

2.根据权利要求1所述的五氟化溴的制造方法,在0.1MPa以上且0.5MPa以下的压力下进行所述反应。

3.根据权利要求1或2所述的五氟化溴的制造方法,在100℃以上且400℃以下的温度下进行所述反应。

4.根据权利要求1或2所述的五氟化溴的制造方法,将金属的氧化物和金属的氟化物中的至少一者作为催化剂配置在所述反应器内进行所述反应,所述金属是属于周期表的第3周期元素和第4周期元素的金属中的至少一种。

5.根据权利要求4所述的五氟化溴的制造方法,所述催化剂是选自$Al_2O_3$、$NiF_2$、$FeF_3$、$CoF_2$和$AlF_3$中的至少一种。

6.根据权利要求1或2所述的五氟化溴的制造方法,所述反应器为镍制光亮退火管。

# 五氟化溴的制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及五氟化溴的制造方法。

## 背景技术

[0002] 五氟化溴($BrF_5$)一般是通过使含溴化合物与氟气($F_2$)反应而制造的,含溴化合物是溴气($Br_2$)和三氟化溴($BrF_3$)中的至少一者。

[0003] 例如,专利文献1公开了向填充有氟化镍($NiF_2$)的反应器内以氟原子和溴原子的摩尔比F/Br为5以上的方式供给溴气或三氟化溴和氟气并使其反应,从而得到五氟化溴的方法。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献1:日本专利公开公报2017年第197390号

## 发明内容

[0006] 在专利文献1公开的五氟化溴的制造方法中,为了收率良好地制造五氟化溴,向反应体系供给反应当量以上的氟气进行反应。但是,如果向反应体系供给过量的氟气,则恐怕会残存大量未反应的氟气,因此需要通过回收或除害来处理残存的氟气。

[0007] 本发明的课题是提供一种五氟化溴的制造方法,其能够制造残存的未反应的氟气量少且纯度高的五氟化溴。

[0008] 为了解决上述课题,本发明一方式如下[1]~[11]所示。

[0009] [1]一种五氟化溴的制造方法,具有反应工序和分离工序,

[0010] 所述反应工序以氟原子和溴原子的摩尔比F/Br为3.0以上且4.7以下的方式向反应器内供给含溴化合物和氟气,进行所述含溴化合物和所述氟气的反应,得到反应混合物,所述含溴化合物是溴气和三氟化溴中的至少一者,所述反应混合物含有五氟化溴和三氟化溴,

[0011] 所述分离工序将所述反应混合物中的五氟化溴和三氟化溴分离。

[0012] [2]根据[1]所述的五氟化溴的制造方法,在所述反应工序中,将惰性气体与所述含溴化合物和所述氟气一起供给到所述反应器内进行所述反应,将所述惰性气体的供给量设为所述含溴化合物、所述氟气和所述惰性气体的合计气体的总体积的50体积%以上。

[0013] [3]根据[1]或[2]所述的五氟化溴的制造方法,在0.1MPa以上且0.5MPa以下的压力下进行所述反应。

[0014] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的五氟化溴的制造方法,在100℃以上且400℃以下的温度下进行所述反应。

[0015] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的五氟化溴的制造方法,将金属的氧化物和金属的氟化物中的至少一者作为催化剂配置在所述反应器内进行所述反应,所述金属是属于周期表的第3周期元素和第4周期元素的金属中的至少一种。

[0016] [6]根据[5]所述的五氟化溴的制造方法,所述催化剂是选自$Al_2O_3$、$NiF_2$、$FeF_3$、$CoF_2$

和$AlF_3$中的至少一种。

[0017] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的五氟化溴的制造方法,所述反应器为镍制光亮退火管。

[0018] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的五氟化溴的制造方法,所述分离工序具有冷却步骤,所述冷却步骤将所述反应混合物冷却,分离成含有五氟化溴的气体成分和含有三氟化溴的液固体成分。

[0019] [9]根据[8]所述的五氟化溴的制造方法,所述分离工序还具备吸附步骤,所述吸附步骤使由所述冷却步骤得到的所述含有五氟化溴的气体成分与吸附剂接触,使混入到所述含有五氟化溴的气体成分中的三氟化溴吸附在所述吸附剂上。

[0020] [10]根据[9]所述的五氟化溴的制造方法,所述吸附剂是属于周期表的第1族元素和第2族元素的金属中的至少一种的氟化物。

[0021] [11]根据[9]所述的五氟化溴的制造方法,所述吸附剂是选自LiF、NaF、KF、RbF、CsF、$MgF_2$和$CaF_2$中的至少一种。

[0022] 根据本发明的五氟化溴的制造方法,能够制造残存的未反应的氟气量少、并且纯度高的五氟化溴。

## 附图说明

[0023] 图1是说明本发明一实施方式的五氟化溴的制造方法的五氟化溴制造装置的示意概略图。

[0024] 图2是表示图1的五氟化溴制造装置的变形例的示意概略图。

## 具体实施方式

[0025] 对本发明一实施方式进行说明。再者,本实施方式表示本发明的一例,本发明并不限定于本实施方式。另外,可以对本实施方式施加各种变更或改良,这样的施加了变更或改良后的方式也包含在本发明中。例如,本实施方式中例示的材料、尺寸等仅是一例,本发明不限定于此,可以在发挥本发明效果的范围内适当变更地实施。

[0026] 本实施方式的五氟化溴的制造方法具有反应工序和分离工序。反应工序是进行含溴化合物与氟气的反应,得到反应混合物的工序,含溴化合物是溴气和三氟化溴中的至少一者,反应混合物含有五氟化溴和三氟化溴。在该反应工序中,以氟原子和溴原子的摩尔比F/Br成为3.0以上且4.7以下的方式,将含溴化合物和氟气供给到反应器内,在反应器内进行含溴化合物和氟气的反应。另外,分离工序是将由反应工序得到的反应混合物中的五氟化溴和三氟化溴进行分离的工序。

[0027] 若采用本实施方式的方法制造五氟化溴,则由于使用的氟气量小于反应当量,所以未反应的氟气完全没有残存、或者即使残存也为少量。因此,能够将采用回收、除害等方法处理残存的氟气的工艺减少或简化。另外,由于使用的氟气量少,所以能够抑制氟气使用量,并且能够抑制从反应器排出的氟气排出量。

[0028] 此外,由于本实施方式的五氟化溴的制造方法具有将五氟化溴和三氟化溴分离的分离工序,所以能够制造高纯度(例如90%以上的纯度)的五氟化溴。也就是说,分离工序中,能够有效地除去氟气和五氟化溴以外的反应混合物的成分,所以反应混合物中残留的

氟气少的本实施方式的五氟化溴的制造方法,有利于得到高纯度的五氟化溴。

[0029] 得到的五氟化溴可以在有机合成领域、无机合成领域、原子能领域、半导体制造领域等中用作蚀刻气体、清洁气体、氟化剂等。

[0030] 以下,对本实施方式的五氟化溴的制造方法进行更详细的说明。

[0031] [1]生成五氟化溴的反应

[0032] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中,在含溴化合物为溴气($Br_2$)的情况下,作为原料化合物的氟气和溴气如以下所示的化学反应式(1)那样反应,由此制造作为目标生成物的五氟化溴。

[0033] $5F_2+Br_2\rightarrow 2BrF_5$ (1)

[0034] 另外,在含溴化合物为溴气($Br_2$)的情况下,作为原料化合物的氟气和溴气,通过如下所示的化学反应式(2)、(3)所示的2个阶段进行反应,由此制造作为目标生成物的五氟化溴。

[0035] $5F_2+Br_2\rightarrow 2BrF_3+2F_2$ (2)

[0036] $F_2+BrF_3\rightarrow BrF_5$ (3)

[0037] 此外,在含溴化合物为三氟化溴的情况下,作为原料化合物的氟气和三氟化溴气体通过如下所示的化学反应式(3)所示的反应,由此制造作为目标生成物的五氟化溴。

[0038] $F_2+BrF_3\rightarrow BrF_5$ (3)

[0039] [2]原料化合物向反应器的供给方法

[0040] 本实施方式的五氟化溴的制造方法中的氟气向反应器的供给方法没有特别限定,例如,可举出在压缩填充有氟气的容器或压缩填充有氟气和惰性气体的混合气体的容器上连接气体供给机构,在通过气体供给机构控制流量的同时向反应器供给氟气或混合气体的方法。向反应器供给时的氟气和混合气体的温度,只要是能够进行气体供给机构工作的温度,就没有特别限定。

[0041] 再者,上述气体供给机构只要具备能够控制气体流量的机构就没有特别限定,但从易获得性的观点出发,优选使用质量流量控制器、流量计等。以下,作为气体供给机构的一例,示出使用质量流量控制器时的方式。

[0042] 本实施方式的五氟化溴的制造方法中的含溴化合物(例如溴气、三氟化溴)向反应器的供给方法没有特别限定,例如,可举出在连接有质量流量控制器的气化器内加热含溴化合物使其气化,用质量流量控制器控制流量的同时向反应器供给含溴化合物的气体的方法。

[0043] 或者,也可以采用利用惰性气体使含溴化合物气化的方法。即,该方法在压缩填充有惰性气体的容器上连接质量流量控制器,在通过质量流量控制器控制流量的同时向收纳有含溴化合物的气化器供给惰性气体,在气化器内使含溴化合物气化,向反应器供给流量被控制的含溴化合物和惰性气体的混合气体。在向气化器供给惰性气体的情况下,可以向液状的含溴化合物中吹入惰性气体,也可以向气化器内的气相部供给惰性气体。

[0044] 使含溴化合物气化后向反应器供给时的气化器内的温度可以根据含溴化合物向反应器的供给速度而适当地变化。含溴化合物为溴气($Br_2$)的情况下,气化器内的温度优选为10℃以上且60℃以下,含溴化合物为三氟化溴的情况下,气化器内的温度优选为30℃以上且130℃以下。如果气化器内的温度在上述温度范围内,则含溴化合物的蒸气压达到足够

的高度,因此五氟化溴的生产率优异,此外,不易产生含溴化合物对气化器、配管、反应器等的腐蚀。

[0045] [3]氟原子和溴原子的摩尔比F/Br

[0046] 采用本实施方式的五氟化溴的制造方法,为了将氟气的转化率提高到40%以上,需要以氟原子和溴原子的摩尔比F/Br成为3.0以上且4.7以下的方式,向反应器内供给含溴化合物和氟气,进行含溴化合物和氟气的反应。

[0047] 氟原子和溴原子的摩尔比F/Br若为3.0以上且4.7以下,则未反应的含溴化合物的量变少,所以,能够在降低未反应的氟气量的同时提高五氟化溴的生产率,而且在分离工序中,能够容易地分离反应混合物中的五氟化溴和三氟化溴以及氟气。为了更高地发挥这种作用效果,氟原子和溴原子的摩尔比F/Br优选为3.3以上且4.5以下。

[0048] 再者,如果氟原子和溴原子的摩尔比F/Br为3.0以上且4.7以下,并且原料化合物的气体滞留在反应器内的时间为5秒以上,则能够使反应中的氟气的转化率为40%以上。关于原料化合物的气体滞留在反应器内的时间,稍后详细说明。

[0049] [4]稀释原料化合物的稀释气体

[0050] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法的反应工序中,可以与作为原料化合物的含溴化合物的气体和氟气一起,向反应器内供给稀释原料化合物的稀释气体进行反应。即,可以在含溴化合物的气体和氟气中混合了稀释气体进行稀释的状态下,进行含溴化合物和氟气的反应。

[0051] 作为稀释气体,可以使用与作为原料化合物的含溴化合物和氟气、作为目标生成物的五氟化溴、以及作为中间体或副产物的三氟化溴不发生反应的惰性气体。

[0052] 惰性气体的种类没有特别限定,例如可举出氮气、氩气、氦气。在这些惰性气体中,从易获得性和廉价的观点出发,优选氮气作为稀释气体。

[0053] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法的反应工序中,通过在含溴化合物的气体和氟气中混合稀释气体进行稀释的状态下进行反应,能够抑制局部产生过剩的发热,容易控制反应,所以能够抑制反应的失控和反应器的腐蚀。

[0054] 在使用溴气和氟气作为原料化合物的情况下,进行上述化学反应式(1)、(2)和(3)所示的反应,但由于溴气和氟气的反应激烈地进行,所以恐怕会发生局部反应和/或失控反应。为了防止这种不良情况发生,稀释气体的使用是有效的。

[0055] 另一方面,在使用三氟化溴气体和氟气作为原料化合物的情况下,进行上述化学反应式(3)所示的反应,但由于三氟化溴气体和氟气的反应比较平稳地进行,所以不需要将大量的稀释气体混合到原料化合物中。不过,由于使用稀释气体能够降低发生局部反应和失控反应的风险,因此优选使用稀释气体。

[0056] 与原料化合物一起向反应器内供给的稀释气体的供给量没有特别限定,但优选为反应器内的含溴化合物的气体、氟气和稀释气体的合计气体的总体积的30体积%以上,更优选为50体积%以上。若为30体积%以上,则能够充分降低发生局部反应和失控反应的风险,因此能够更安全地制造五氟化溴。

[0057] 另外,在分离工序中,为了提高目标生成物的分离效率,与原料化合物一起向反应器内供给的稀释气体的供给量优选为反应器内的含溴化合物的气体、氟气和稀释气体的合计气体的总体积的99体积%以下,更优选为90体积%以下。

[0058] [5]反应器内的温度

[0059] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中,优选在100℃以上且400℃以下的温度下进行含溴化合物和氟气的反应。温度若为100℃以上且400℃以下,则含溴化合物与氟气的反应顺畅地进行,能够使氟气的转化率为40%以上。因此,由于残存的未反应的氟气量变得更少,所以能够大大削减或简化采用回收、除害等方法处理残存的未反应的氟气的工艺。

[0060] 另外,温度若为100℃以上且400℃以下,则原料化合物(氟气、含溴化合物)或目标生成物(五氟化溴)不易产生反应器内部的腐蚀,所以作为反应器的材质不需要使用铂等高价的材质。

[0061] 此外,温度若为100℃以上且400℃以下,则化学反应式(3)的逆反应不易进行,所以在反应中不易发生作为目标生成物的五氟化溴的分解。

[0062] 在100℃以上且400℃以下的温度下进行含溴化合物和氟气的反应的方法没有特别限定,例如可举出在将反应器内的温度调整到100℃以上且400℃以下的状态下,向反应器内供给含溴化合物的气体和氟气的方法。

[0063] 将反应器内的温度调整为100℃以上且400℃以下的方法没有特别限定,例如,可举出通过利用电加热器、蒸汽等加热单元加热反应器,或者根据情况通过使冷介质流入的夹套进行冷却,来调整反应器内的温度的方法。

[0064] 再者,在将催化剂配置在反应器内的状态下进行含溴化合物和氟气的反应的情况下,可以在将催化剂配置在反应器内的状态下加热反应器,将反应器和催化剂调整到预期温度后,向反应器内供给含溴化合物的气体和氟气。催化剂的温度高时,氟气的转化率提高。

[0065] [6]反应器内的压力

[0066] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中,反应时的反应器内的压力可以根据含溴化合物的分离、回收方法或作为目标生成物的五氟化溴的回收方法任意设定。

[0067] 但是,如果在加压条件下进行含溴化合物和氟气的反应,则反应的平衡向生成五氟化溴的方向倾斜,因此将反应器内设为高压能够提高五氟化溴的生产率。另一方面,为了降低具有毒性和腐蚀性的氟气、溴气、三氟化溴气体、五氟化溴气体的泄漏风险,反应时的反应器内的压力优选不要高出必要以上。

[0068] 考虑到这些点,优选在0.05mPa以上且0.5mPa以下的压力下进行含溴化合物和氟气的反应,更优选在0.1mPa以上且0.5mPa以下的压力下进行,进一步优选在0.1mPa以上且0.2mPa以下的压力下进行。再者,只要没有特别说明,本发明中的压力就是指绝对压力。

[0069] [7]原料化合物的气体滞留在反应器内的时间

[0070] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中,向反应器内供给的原料化合物的气体滞留在反应器内的时间(以下有时记为“滞留时间”)可以考虑五氟化溴的收率和生产率而适当设定。

[0071] 如果是五氟化溴分解为三氟化溴和氟气的逆反应不显著的反应温度,则随着滞留时间的增加,氟气的转化率提高。不过,随着滞留时间的增加,产生需要增大反应器的容积的必要性,所以,考虑到五氟化溴的生产率,优选滞留时间短,反应器的容积小。

[0072] 考虑到这些情况,在100℃以上且400℃以下的温度条件下进行含溴化合物和氟气的反应的情况下,优选使滞留时间为5秒以上,这样,能够使氟气的转化率为40%以上。

[0073] [8]催化剂

[0074] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中,为了控制得到五氟化溴的反应,可以在反应器内配置催化剂,在反应时使其与含溴化合物、氟气等原料化合物共存,进行含溴化合物和氟气的反应。

[0075] 催化剂优选与含溴化合物、氟气、五氟化溴的反应性低,作为用作催化剂的化合物,可举出金属的氧化物和金属的氟化物中的至少一者。该金属是属于周期表的第3周期元素和第4周期元素的金属中的至少一种。

[0076] 作为具体例,作为金属的氟化物,可举出氟化铝($AlF_3$)、氟化钙($CaF_2$)、氟化铁(III)($FeF_3$)、氟化钴(II)($CoF_2$)、氟化镍(II)($NiF_2$)、氟化铜(I)(CuF)、氟化钾(KF)、氟化镁($MgF_2$)、氟化钠(NaF)等,作为金属的氧化物,可举出氧化铝(α-$Al_2O_3$等$Al_2O_3$)、氧化镍(II)(NiO)、氧化铁(III)($Fe_2O_3$)、氧化钴(II)(CoO)等。考虑到与含溴化合物、氟气、五氟化溴的反应性低和易获得性,更优选$AlF_3$、$FeF_3$、$CoF_2$、$NiF_2$、α-$Al_2O_3$。

[0077] 另外,催化剂优选不含水分。如果使用含有水分的催化剂,则在五氟化溴的制造中氟气、溴气、三氟化溴、五氟化溴与水分反应,生成氟化氢(HF)、溴化氢(HBr),可能出现在作为目标生成物的五氟化溴中混入氟化氢、溴化氢的问题,和/或促进反应器和配管腐蚀的问题等。在使用含有水分的催化剂的情况下,优选通过惰性气体流通下的加热干燥或真空干燥等手段,进行使催化剂脱水的预处理。

[0078] 只要在反应器内流通的氟气、溴气、三氟化溴气能够有效地接触,这些气体在反应器内不堵塞,催化剂的形状就没有特别限定。

[0079] 若举具体例,则可以将使氟气、三氟化氯气($ClF_3$)、七氟化碘气体($IF_7$)或五氟化溴气体在高温下与金属制多孔体或金属制网接触等,使金属表面氟化而生成金属氟化物的物质作为催化剂使用。或者,可以直接使用将市售的金属氟化物或金属氧化物的粉末成型为颗粒的产品、或市售的金属氟化物或金属氧化物的成型品。

[0080] 但是,从气体和金属表面的单位体积的接触面积大、制造五氟化溴的反应有效进行的观点出发,催化剂的形状优选为多孔体、网状等。特别是从容易得到的观点出发,更优选孔径为0.3mm以上且3.2mm以下、比表面积为500$m^2/m^3$以上且10000$m^2/m^3$以下的多孔体和线径为0.04mm以上且0.8mm以下、网眼开口为0.04mm以上且0.98mm以下的网孔。

[0081] [9]反应器的结构

[0082] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中使用的反应器,优选具有作为原料化合物的含溴化合物的气体和氟气能够与催化剂接触的结构,可以使用流通式反应器或间歇式反应器。另外,反应器的形状既可以是管型,也可以是槽型,另外,作为管型,既可以是单一管型,也可以是多管型,催化剂填充形态既可以是流化床,也可以是固定床。反应器的形状优选的是单管型或多管型,作为催化剂填充形式优选的是固定床。

[0083] 在使用流通式反应器的情况下,需要同时向流通式反应器内供给作为原料化合物的含溴化合物的气体和氟气。在使用间歇式反应器的情况下,可以预先混合含溴化合物的气体和氟气,导入间歇式反应器中,也可以将含溴化合物的气体和氟气分别供给到间歇式反应器内。在分别向间歇式反应器内供给含溴化合物的气体和氟气的情况下,向反应器内供给这些原料化合物的顺序没有特别限定,可以同时向反应器内供给含溴化合物的气体和氟气,也可以依次向反应器内供给。

[0084] 但是,在本实施方式的五氟化溴的制造方法中,如果考虑连续地得到五氟化溴,则优选使用流通式的管型反应器作为反应器。只要可以流通含溴化合物的气体和氟气等,流通式的管型反应器的形状就没有特别限定,在反应器内配置$NiF_2$等催化剂的情况下,优选具有空腔,以便能够收纳催化剂,并且,能够在收纳催化剂的状态下流通气体。

[0085] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中使用管型反应器的情况下,如果管型反应器的内表面粗糙,则气体在管型反应器内流通时会产生阻力,发生气体滞留、压力损失增大、局部反应造成的异常发热等,恐怕会使反应控制变得困难。因此,管型反应器的内表面优选平滑。具体而言,优选使用通过具有在惰性气体、真空等非氧化性气氛中加热急冷的工序的方法制造出的、内表面平滑的光亮退火管作为管型反应器。

[0086] [10]反应器的材质

[0087] 在本实施方式的五氟化溴的制造方法中使用的反应器,需要由对氟气和含溴化合物的气体具有耐蚀性的材质形成。具体而言,可以例示镍、镍基合金、铝、不锈钢、铂等金属或氧化铝等陶瓷。作为镍基合金的具体例,可举出Inconel(注册商标)、HASTELLOY(注册商标)、Monel(注册商标)等。

[0088] 在反应器内的温度为150℃以上的情况下,在上述材质之中,优选选择耐蚀性特别优异的镍、镍基合金、铂、氧化铝,特别优选容易得到且比较便宜的镍、镍基合金。再者,也可以将作为催化剂使用的金属氧化物、金属氟化物作为反应器的材质。

[0089] 作为在本实施方式的五氟化溴的制造方法中使用的反应器,优选使用镍制的光亮退火管。镍对于本实施方式的五氟化溴的制造方法中使用的高温的氟气、溴气、三氟化溴气和五氟化溴气体的耐蚀性优异,此外由于光亮退火管的表面平滑,所以能够将上述的气体与金属残存物的异常反应和反应器损伤的风险控制在最小限度。

[0090] 如果使用镍制反应器实施本实施方式的五氟化溴的制造方法,则反应器的内表面可被氟气、三氟化溴气体、五氟化溴气体氟化,变化为$NiF_2$。但是,在本实施方式的五氟化溴的制造方法中,从可以使用$NiF_2$作为催化剂可知,反应器的内表面也可以变化为$NiF_2$。同样地,即使在反应器的材质是上述例示的金属的情况下,可以通过该金属与氟气、三氟化溴气体、五氟化溴气的反应,来使反应器的内表面氟化。

[0091] 作为光亮退火管的材料,除了镍以外,还可以使用镍的含量在50质量%以上且含有铁、铜、铬、钼等的镍基合金(例如Inconel(注册商标)、HASTELLOY(注册商标)、Monel(注册商标))或$NiF_2$。

[0092] [11]冷却收集容器

[0093] 本实施方式的五氟化溴的制造方法具有分离工序,在分离工序中将由反应工序得到的反应混合物中的五氟化溴和三氟化溴分离。分离工序可以具有冷却反应混合物而将其分离成含有五氟化溴的气体成分和含有三氟化溴的液固体成分的冷却步骤。

[0094] 在反应混合物的冷却中,例如可以使用冷却收集容器。将反应工序中得到的反应混合物供给到冷却收集容器中,在冷却到三氟化溴固化或液化且五氟化溴不固化和液化的温度时,能够将三氟化溴和五氟化溴分离。例如,在冷却到0℃时,三氟化溴的大部分成为固体,被冷却收集容器(以下,也有时称为“用于收集三氟化溴的冷却收集容器”)收集,但五氟化溴的大部分保持气态态通过冷却收集容器。

[0095] 再者,三氟化溴的大部分在冷却收集容器中成为固体,但也存在一部分液体或气

体的三氟化溴，也有时通过冷却收集容器，所以优选进一步进行从通过冷却收集容器的气体中分离三氟化溴的操作。关于该操作，在[12]项中详细说明。另外，在反应工序中使用氮气等稀释气体的情况下，由于在反应混合物中伴有稀释气体，所以五氟化溴的一部分以液体形式被收集到冷却收集容器中，但五氟化溴的大部分容易以气体形式通过冷却收集容器。

[0096] 冷却收集容器中的反应混合物的冷却温度优选为-20℃以上且30℃以下的范围，更优选为-10℃以上且20℃以下的范围。若在该温度范围内，则能够高效率地收集三氟化溴，并且由于被收集的五氟化溴少，所以五氟化溴和三氟化溴的分离效率高。再者，如果在三氟化溴的熔点以下的温度下进行收集，则三氟化溴可能在与冷却收集容器连接的配管内固化而产生配管的堵塞，但若在反应工序中使用稀释气体并在反应混合物中伴有稀释气体，则能够抑制因三氟化溴的固化而导致的配管堵塞。再者，在此的冷却收集容器内部的压力优选为0.05mPa以上且0.5mPa以下，更优选为0.1mPa以上且0.3mPa以下。

[0097] 通过冷却收集容器的五氟化溴向其他冷却收集容器(以下也有时称为“用于收集五氟化溴的冷却收集容器”)供给，在冷却到五氟化溴固化或液化的温度时，能够在其他冷却收集容器中收集五氟化溴。只要是低于五氟化溴的沸点的温度，用于收集五氟化溴的冷却收集容器中的冷却温度就没有特别限定。不过，为了提高五氟化溴的收集效率，优选冷却到五氟化溴的蒸气压足够低的温度。具体而言，用于收集五氟化溴的冷却收集容器中的冷却温度优选为-100℃以上且0℃以下的范围，更优选为-80℃以上且-20℃以下的范围。

[0098] 再者，如果在五氟化溴的熔点以下的温度下进行收集，则五氟化溴可能在与用于收集五氟化溴的冷却收集容器连接的配管内固化而产生配管堵塞，但若在反应工序中使用稀释气体，在反应混合物中伴有稀释气体，则能够抑制因五氟化溴的固化造成的管道堵塞。再者，在此的冷却收集容器内部的压力优选为0.05mPa以上且0.5mPa以下，更优选为0.1mPa以上且0.3mPa以下。

[0099] 用于收集三氟化溴的冷却收集容器和用于收集五氟化溴的冷却收集容器，需要由对于氟气、溴气、三氟化溴气体、五氟化溴气体难以反应且具有耐蚀性的材质形成。具体而言，可以例示镍、镍基合金、铝、不锈钢、铂等金属或氧化铝等陶瓷。作为镍基合金的具体例，可举出Inconel(注册商标)、HASTELLOY(注册商标)、Monel(注册商标)等。另外，在由上述金属形成的冷却收集容器的表面中与氟气等接触的内表面也可以被氟化。其中，特别优选容易获得且比较便宜的Monel(注册商标)、铝、氧化铝、不锈钢。

[0100] [12]吸附塔

[0101] 如前所述，本实施方式的五氟化溴的制造方法具有分离工序，在分离工序将由反应工序得到的反应混合物中的五氟化溴和三氟化溴分离。分离工序可以具有冷却步骤以及吸附步骤，冷却步骤将反应混合物冷却，分离成含有五氟化溴的气体成分和含有三氟化溴的液固体成分，吸附步骤使由冷却步骤得到的含有五氟化溴的气体成分与吸附剂接触，将混入含有五氟化溴的气体成分中的三氟化溴吸附于吸附剂上。对于三氟化溴的吸附，例如可以使用吸附塔。

[0102] 只要不易吸附五氟化溴且能够吸附三氟化溴，填充到吸附塔中的吸附剂的种类就没有特别限定，可以使用属于周期表的第1族元素和第2族元素的金属中的至少1种的氟化物。这些金属的氟化物如化学反应式(4)所示，与三氟化溴反应而形成盐，另一方面，不与五

氟化溴反应而不形成盐,所以可以进行三氟化溴的选择性分离。再者,化学反应式(4)中的M表示金属,x表示1或2。

[0103] $BrF_3+MF_x \rightarrow MBrF_{x+3}$ (4)

[0104] 这些金属的氟化物之中,优选选自氟化锂(LiF)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟化铷(RbF)、氟化铯(CsF)、氟化镁($MgF_2$)和氟化钙($CaF_2$)中的至少一种,从易获得性的观点出发,更优选选自LiF、NaF、KF、$MgF_2$、$CaF_2$中的至少一种。

[0105] 三氟化溴的吸附温度,即,使由冷却步骤得到的含有五氟化溴的气体成分与吸附塔内的吸附剂接触时的吸附塔内的温度,优选为0℃以上且100℃以下的范围,更优选为20℃以上且70℃以下的范围。若在该温度范围内,则不易产生三氟化溴的固化和五氟化溴的液化,所以,不易发生吸附塔或与吸附塔连接的配管的堵塞,而且不易引起三氟化溴从吸附剂的脱嵌,所以,能够充分地分离三氟化溴。再者,吸附塔内部的压力优选为0.05mPa以上且0.5mPa以下,更优选为0.1mPa以上且0.3mPa以下。

[0106] 吸附塔需要由对于氟气、溴气、三氟化溴气体、五氟化溴气体难以反应且具有耐蚀性的材质形成。具体而言,可以例示镍、镍基合金、铝、不锈钢、铂等金属或氧化铝等陶瓷。作为镍基合金的具体例,可举出Inconel(注册商标)、HASTELLOY(注册商标)、Monel(注册商标)等。另外,在由上述金属形成的吸附塔的表面中与氟气等接触的内表面也可以被氟化。

[0107] [13]五氟化溴制造装置的例子

[0108] 本实施方式的五氟化溴的制造方法可以在图1所示的五氟化溴制造装置中实施。图1所示的五氟化溴制造装置具备反应器1、氟气供给装置2、质量流量控制器11、惰性气体供给装置3、质量流量控制器12和气化器4,反应器1进行含溴化合物的气体和氟气的反应,含溴化合物是溴和三氟化溴中的至少一者,氟气供给装置2向反应器1供给氟气,质量流量控制器11对从氟气供给装置2向反应器1供给的氟气的流量进行控制,惰性气体供给装置3向反应器1供给惰性气体,质量流量控制器12对从惰性气体供给装置3向反应器1供给的惰性气体的流量进行控制,气化器4收纳含溴化合物6,使液态的含溴化合物6气化并向反应器1供给,含溴化合物6是液态的溴和液态的三氟化溴中的至少一者。

[0109] 在反应器1内配置有作为催化剂的金属(未图示)。另外,反应器1具备电炉等加热装置(未图示),能够将反应器1内的温度控制为任意温度。

[0110] 气化器4具备惰性气体供给装置5、质量流量控制器14和加热装置13,惰性气体供给装置5向气化器4内的液态的含溴化合物6吹入惰性气体,质量流量控制器14对从惰性气体供给装置5向气化器4供给的惰性气体的流量进行控制,加热装置13对气化器4内的液态的含溴化合物6进行加热。

[0111] 另外,图1所示的五氟化溴制造装置还具备压力计15、第一冷却收集容器7(相当于上述“用于收集三氟化溴的冷却收集容器”)、吸附塔8和第二冷却收集容器9(相当于上述“用于收集五氟化溴的冷却收集容器”),压力计15对反应器1内的压力进行测定,第一冷却收集容器7将含有五氟化溴和三氟化溴的反应混合物冷却,收集三氟化溴并使五氟化溴通过,由此分离五氟化溴和三氟化溴,吸附塔8填充有金属氟化物作为吸附剂,第二冷却收集容器9将通过了吸附塔8的五氟化溴进行冷却并收集。

[0112] 第一冷却收集容器7具备冷却槽19,能够通过冷却槽19来控制第一冷却收集容器7内的温度。同样地,第二冷却收集容器9具备冷却槽20,能够通过冷却槽20来控制第二冷却

收集容器9内的温度。

[0113] 反应器1、第一冷却收集容器7、吸附塔8、第二冷却收集容器9按照该记载顺序串联排列,各自之间由配管连接。

[0114] 在将反应器1和第一冷却收集容器7连接的配管上,设置有压力调整阀16、傅立叶变换红外分光光度计17、紫外可见分光光度计18,压力调整阀16、傅立叶变换红外分光光度计17、紫外可见分光光度计18从反应器1侧按该记载顺序串联排列。

[0115] 接着,说明使用图1所示五氟化溴制造装置制造五氟化溴的方法的一例。

[0116] 通过加热装置13将气化器4内的液态的含溴化合物6加热,使含溴化合物6气化。由此,气化器4内存在液态的含溴化合物6和含溴化合物6的气体。一边通过质量流量控制器14控制流量,一边从惰性气体供给装置5向气化器4内的液态的含溴化合物6吹入惰性气体。通过吹入惰性气体,使含溴化合物6的气体被惰性气体稀释,同时从气化器4供给到反应器1。

[0117] 另一方面,一边通过质量流量控制器11控制流量,一边从氟气供给装置2向反应器1供给氟气,并且一边通过质量流量控制器12控制流量,一边从惰性气体供给装置3向反应器1供给惰性气体。此时,能够通过质量流量控制器11、12来控制供给到反应器1的氟气的浓度。

[0118] 即,若仅供给氟气而不供给惰性气体,则能够向反应器1供给浓度100%的氟气。另外,若供给氟气和惰性气体两者,则能够向反应器1供给用惰性气体稀释到任意浓度的氟气。

[0119] 再者,此后,将用惰性气体稀释为x体积%的氟气记为“x体积%氟气”。例如,用惰性气体稀释为20体积%的氟气记为“20体积%氟气”,用惰性气体稀释为50体积%的氟气记为“50体积%氟气”,未用惰性气体稀释的氟气记为“100体积%氟气”。

[0120] 向反应器1供给含溴化合物的气体和氟气,进行含溴化合物的气体和氟气的反应,以氟原子和溴原子的摩尔比F/Br为3.0以上且4.7以下的方式供给含溴化合物的气体和氟气进行反应。在反应时,由压力计15测定反应器1内的压力。反应的结果,可得到含有五氟化溴和三氟化溴的气态反应混合物。在向反应器1中与含溴化合物的气体和氟气一起供给惰性气体的情况下,可得到含有五氟化溴、三氟化溴和惰性气体的气态反应混合物。不过,反应混合物中有时含有未反应的氟气、溴气或作为副产物的一氟化溴(BrF)。

[0121] 对于得到的反应混合物,通过压力调整阀16将其压力调整到0.1~0.2mPa左右并送至傅立叶变换红外分光光度计17和紫外可见分光光度计18,通过傅立叶变换红外分光分析和紫外可见分光分析来对反应混合物的成分进行定量后,送至第一冷却收集容器7。第一冷却收集容器7内的温度由冷却槽19控制为预定温度,因此反应混合物被分离成含有五氟化溴的气体成分和含有三氟化溴的液固体成分。

[0122] 详细而言,在第一冷却收集容器7内,反应混合物中的三氟化溴的大部分固化,被第一冷却收集容器7收集。图1中的符号21表示固化了的三氟化溴。在反应混合物中含有未反应的溴气的情况下,未反应的溴气也在第一冷却收集容器7内固化并被收集。另一方面,反应混合物中的五氟化溴虽然一部分液化而被收集,但大部分是气态的,所以含有气态的五氟化溴、以及未反应的氟气和惰性气体中的至少一者的混合气体从第一冷却收集容器7排出并被送至吸附塔8。

[0123] 在通过了第一冷却收集容器7的混合气体中混入少量的三氟化溴,由于该三氟化

溴与填充到吸附塔8中的金属氟化物形成络合盐,所以通过吸附塔8从混合气体中选择性地吸附分离三氟化溴。因而,通过了吸附塔8的混合气体中几乎不含有三氟化溴。

[0124] 含有通过了吸附塔8的五氟化溴的混合气体被供给到第二冷却收集容器9。由于第二冷却收集容器9内的温度由冷却槽20控制为预定温度,所以混合气体中的五氟化溴固化或液化,从而被收集。图1中的符号22表示固化或液化了的五氟化溴。在此得到的五氟化溴,例如是90%以上的高纯度。

[0125] 混合气体中的未反应的氟气和惰性气体中的至少一者在第二冷却收集容器9中也未被收集,从五氟化溴制造装置排出。

[0126] 再者,作为图1的五氟化溴制造装置的变形例的图2的五氟化溴制造装置,不具备吸附塔8,第一冷却收集容器7和第二冷却收集容器9用配管直接连接。即使在使用这种结构的图2的五氟化溴制造装置的情况下,也能够与图1的五氟化溴制造装置同样地制造五氟化溴。

[0127] 实施例

[0128] 以下,示出实施例和比较例,更具体地说明本发明。

[0129] [催化剂的调制例1]

[0130] 将纯度99%的镍制多孔体(株式会社Nilaco制、孔径0.5mm、比表面积7500$m^2/m^3$、质量30g(0.51mol))配置在具备电加热器及压力计的镍制光亮退火管(内径25.4mm、长度300mm)内。通过电加热器加热光亮退火管,使镍制多孔体的温度为300℃。

[0131] 再者,该镍制光亮退火管是用JIS H4552:2000的“镍及镍合金无缝管”标准化的Ni201(镍纯度99.7质量%以上)制的光亮退火管。

[0132] 接着,以200sccm的流量从光亮退火管的一端(以下记为“入口”)导入50体积%的氟气,从另一端(以下记为“出口”)排出。由此,构成镍制多孔体的镍与氟气反应,成为$NiF_2$制的多孔体。此时,光亮退火管内的压力为0.1mPa。在此,“sccm”是在0℃且1个大气压的条件下标准化的每分钟的体积流量($cm^3$)。

[0133] 通过镍和氟气的反应生成$NiF_2$的反应的完成,采用以下方法进行确认。将从光亮退火管的出口排出的排气在浓度10质量%的碘化钾(KI)水溶液中流通5分钟,使用0.1规定的硫代硫酸钠水溶液进行使排气流通的碘化钾水溶液的氧化还原滴定。通过该氧化还原滴定,对从光亮退火管的出口排出的氟气浓度进行定量。如果从光亮退火管的出口排出的氟气浓度与从光亮退火管的入口供给的氟气浓度变得相等了,则判断为镍和氟气的反应结束。

[0134] 再者,氧化还原滴定是在将50体积%的氟气在光亮退火管中流通3小时的时间点进行的,由此确认了反应结束。然后,用以下的仪器和条件进行离子色谱和电感耦合等离子体发射光谱分析,确认了$NiF_2$的生成。

[0135] (离子色谱)

[0136] 将约50mg的试料放入容量50mL的容器中称量后,加入40mL纯水并搅拌,再加入纯水,定容50mL,制成试料液。用纯水将该试料液进一步稀释为100倍,在下述条件下对该稀释后的试料液进行离子色谱。

[0137] • 测定装置:日本戴安株式会社制的DIONEX ICS-2000

[0138] • 洗脱液:氢氧化钾水溶液(浓度4-40mM的梯度洗脱)

[0139] • 流速:1.0mL/分钟

[0140] • 柱:日本戴安株式会社制的DIONEX AG18/AS18

[0141] • 柱的内径:4mm

[0142] • 柱的温度:30℃

[0143] • 样品注入量:25μL

[0144] • 检测器:电导率检测器

[0145] (电感耦合等离子体发射光谱分析)

[0146] 用稀硝酸将与离子色谱法相同的试料液进一步稀释为100倍,对于该稀释后的试料液,使用株式会社日立高科技科学(日立ハイテクサイエンス)制的电感耦合等离子体发射分光分析装置Vista-PRO进行电感耦合等离子体发射分光分析。

[0147] 将如上所述得到的$NiF_2$制多孔体(质量48g(0.5mol))作为催化剂,将该$NiF_2$制多孔体配置在内部的光亮退火管作为用于制造五氟化溴的反应器。

[0148] [催化剂的调制例2]

[0149] 将镍制多孔体变更为纯度99%的铁制多孔体(太盛工业株式会社制、孔径0.8mm、比表面积5700$m^2/m^3$、质量27.9g(0.5mol)),除此以外,与催化剂的调制例1同样地进行催化剂($FeF_3$制多孔体)的调制和分析。

[0150] [催化剂的调制例3]

[0151] 将镍制多孔体变更为纯度99%的钴制多孔体(株式会社Nilaco制、孔径2.0mm、比表面积6200$m^2/m^3$、质量29.5g(0.5mol)),除此以外,与催化剂的调制例1同样地进行催化剂($CoF_2$制多孔体)的调制和分析。

[0152] [催化剂的调制例4]

[0153] 将镍制多孔体变更为纯度99%的铝制多孔体(太盛工业株式会社制、孔径0.5mm、比表面积7000$m^2/m^3$、质量27.9g(0.5mol)),除此以外,与催化剂的调制例1同样地进行催化剂($AlF_3$制多孔体)的调制和分析。

[0154] [实施例1]

[0155] 使用与图1所示五氟化溴制造装置大致相同的装置,进行五氟化溴的制造。在电炉中加热光亮退火管(反应器),该光亮退火管(反应器)具备48g在催化剂的调制例1中调制出的催化剂($NiF_2$制多孔体),将光亮退火管内的温度(即反应温度)设为280℃。因此,催化剂的温度也为280℃。

[0156] 接着,将收纳液态三氟化溴作为含溴化合物的气化器加热至90℃后,向液态三氟化溴吹入氮气,由此得到三氟化溴气体,供给于光亮退火管。吹入液态三氟化溴的氮气的流量在0℃且换算为101kPa为300sccm,供给于光亮退火管的三氟化溴气体的流量为102sccm。

[0157] 在向光亮退火管供给三氟化溴气体的同时,以76sccm的流量向光亮退火管供给100体积%的氟气,并且以732sccm的流量向光亮退火管供给作为稀释气体的氮气。也就是说,向光亮退火管供给原料化合物的气体,该原料化合物在以整体为100时的组成比(体积比)为三氟化溴:氟气:氮气=11.2:8.4:80.4。因此,原料化合物的气体所具有的氟原子与溴原子的摩尔比F/Br为4.5。此时,光亮退火管内的压力为0.1mPa。另外,原料化合物的气体滞留在光亮退火管内的时间为5秒。

[0158] 在这样的条件下,使原料化合物的气体在光亮退火管中流通1小时,连续地进行由

氟气和三氟化溴得到五氟化溴的反应。然后,对从光亮退火管排出的气态反应混合物进行傅立叶变换红外光谱分析和紫外可见光谱分析,测定反应混合物的组成(氟气、三氟化溴、五氟化溴等的浓度)。此时,使氮气的量没有变化,算出反应混合物的组成和氟气的转化率。

[0159] 傅立叶变换红外分光分析使用Thermo Fisher Scientific公司制的傅立叶变换红外分光光度计Nicolet iS5进行,通过该分析测定三氟化溴和五氟化溴的浓度。另外,紫外可见分光分析使用株式会社日立高科技科学制的紫外可见分光光度计双光束分光光度计U-2900进行,通过该分析测定溴气和氟气的浓度。

[0160] 将反应条件、原料化合物的气体组成、反应混合物的组成以及氟气的转化率示于表1。再者,原料化合物中的氟原子和溴原子的摩尔比F/Br可以通过将原料化合物中的氟气、溴气、三氟化溴气体的浓度(体积%)代入下式来计算。

[0161] F/Br=[3×三氟化溴气体的浓度(体积%)+2×氟气的浓度(体积%)]/[三氟化溴气体的浓度(体积%)+2×溴气的浓度(体积%)]

[0162] 另外,氟气的转化率(收率)可以通过将原料化合物的气体中的氟气的浓度(体积%)和反应混合物中的氟气的浓度(体积%)代入下式来计算。

[0163] 转化率(%)=[原料化合物的气体中的氟气的浓度(体积%)-反应混合物中的氟气的浓度(体积%)]/原料化合物的气体中的氟气的浓度(体积%)

[0164]

表1

| | 催化剂 | 反应温度(℃) | 反应压力(MPa) | 原料化合物的气体组成(体积%) | | | | F/Br | 反应混合物的组成(体积%) | | | | | $F_2$的转化率(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Br_2$ | $BrF_3$ | $F_2$ | $N_2$ | | $Br_2$ | $BrF_3$ | $F_2$ | $BrF_5$ | $N_2$ | |
| 实施例1 | $NiF_2$ | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 3.1 | 低于0.1 | 9.2 | 87.8 | 超过99 |
| 实施例2 | $NiF_2$ | 280 | 0.1 | 2.0 | — | 9.0 | 89.0 | 4.5 | 低于0.1 | 2.7 | 低于0.1 | 8.3 | 89.0 | 超过99 |
| 实施例3 | $NiF_2$ | 150 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 8.3 | 3.3 | 5.4 | 83.1 | 62 |
| 实施例4 | $NiF_2$ | 150 | 0.2 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 9.2 | 2.2 | 6.4 | 82.2 | 74 |
| 实施例5 | $NiF_2$ | 120 | 0.1 | 2.0 | — | 9.0 | 89.0 | 4.5 | 低于0.1 | 3.0 | 1.9 | 1.3 | 93.9 | 80 |
| 实施例6 | $NiF_2$ | 280 | 0.1 | — | 16.8 | 8.4 | 74.8 | 4.0 | — | 9.2 | 低于0.1 | 9.2 | 81.7 | 超过99 |
| 实施例7 | $FeF_3$ | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 6.4 | 3.5 | 5.4 | 84.7 | 61 |
| 实施例8 | $CoF_2$ | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 4.2 | 1.2 | 7.9 | 86.7 | 87 |
| 实施例9 | $AlF_3$ | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 5.2 | 2.2 | 6.7 | 85.8 | 75 |
| 实施例10 | $Al_2O_3$ | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 5.7 | 2.8 | 6.2 | 85.3 | 69 |
| 实施例11 | $NiF_2$ | 280 | 0.1 | 2.0 | 5.6 | 13.2 | 79.2 | 4.5 | 低于0.1 | 2.7 | 低于0.1 | 8.1 | 89.2 | 超过99 |
| 实施例12 | $NiF_2$ | 280 | 0.1 | — | 25.6 | 19.2 | 55.2 | 4.5 | — | 7.9 | 低于0.1 | 23.8 | 68.3 | 超过99 |
| 实施例13 | $NiF_2$颗粒 | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 7.8 | 4.9 | 3.8 | 83.5 | 44 |
| 实施例14 | $NiF_2$ | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 3.1 | 低于0.1 | 9.2 | 87.8 | 超过99 |
| 实施例15 | $NiF_2$ | 280 | 0.1 | — | 11.2 | 1.8 | 87.0 | 3.3 | — | 9.6 | 0.0 | 1.8 | 88.6 | 超过99 |
| 实施例16 | $NiF_2$ | 150 | 0.5 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 4.5 | — | 3.7 | 0.8 | 7.6 | 87.8 | 90 |
| 实施例17 | $NiF_2$ | 400 | 0.1 | — | 11.2 | 8.4 | 80.4 | 3.3 | — | 3.4 | 0.6 | 7.9 | 88.1 | 93 |
| 比较例1 | $NiF_2$颗粒 | 270 | 0.1 | — | 9.0 | 45.5 | 45.5 | 13.0 | — | 0.4 | 80.1 | 19.5 | — | 4 |

[0165] 接着,将从光亮退火管排出的气态反应混合物在压力0.1MPa的条件下供给到冷却至0℃的不锈钢制的第一冷却收集容器(容量500mL)中进行冷却,收集三氟化溴。第一冷却收集容器内收集的收集物的组成通过傅立叶变换红外光谱分析及紫外可见光谱分析测定。将结果示于表2。

[0166] 接着,将通过了第一冷却收集容器的气态反应混合物流通到填充有作为吸附剂的氟化钠(纯度99%、质量30g(0.7mol))的不锈钢制管(内径12.7mm、长度100mm)中,使反应混合物中的三氟化溴在温度35℃的条件下吸附于吸附剂上。然后,将通过了不锈钢制管的气态反应混合物供给到冷却至-80℃的不锈钢制的第二冷却收集容器(容量500mL)中进行冷却,收集五氟化溴。第二冷却收集容器内收集的收集物的组成通过傅立叶变换红外光谱分析及紫外可见光谱分析测定。将结果示于表2。

[0167] 表2

| | 第一冷却收集容器的收集物(体积%) | | | | 第二冷却收集容器的收集物(体积%) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Br_2$ | $BrF_3$ | $F_2$ | $BrF_5$ | $Br_2$ | $BrF_3$ | $F_2$ | $BrF_5$ |
| 实施例1 | — | 71.0 | 低于0.1 | 29.0 | — | 低于0.1 | 低于0.1 | 超过99 |
| 实施例2 | 低于0.1 | 65.0 | 低于0.1 | 35.0 | 低于0.1 | 低于0.1 | 低于0.1 | 超过99 |
| 实施例3 | — | 88.7 | 0.3 | 11.0 | — | 低于0.1 | 1.0 | 99.0 |
| 实施例4 | — | 77.5 | 0.5 | 22.0 | — | 低于0.1 | 1.0 | 99.0 |
| 实施例5 | 低于0.1 | 90.0 | 0.6 | 9.4 | 低于0.1 | 低于0.1 | 1.2 | 98.8 |
| 实施例6 | — | 92.0 | 低于0.1 | 8.0 | — | 低于0.1 | 低于0.1 | 超过99 |
| 实施例7 | — | 87.5 | 0.5 | 12.0 | — | 低于0.1 | 1.5 | 98.5 |
| 实施例8 | — | 76.8 | 0.2 | 23.0 | — | 低于0.1 | 1.3 | 98.7 |
| 实施例9 | — | 71.6 | 0.4 | 28.0 | — | 低于0.1 | 1.2 | 98.8 |
| 实施例10 | — | 75.2 | 0.8 | 24.0 | — | 低于0.1 | 1.0 | 99.0 |
| 实施例11 | 低于0.1 | 73.0 | 低于0.1 | 27.0 | 低于0.1 | 低于0.1 | 低于0.1 | 超过99 |
| 实施例12 | — | 72.0 | 低于0.1 | 28.0 | — | 低于0.1 | 低于0.1 | 超过99 |
| 实施例13 | — | 83.3 | 0.7 | 16.0 | — | 低于0.1 | 1.0 | 99.0 |
| 实施例14 | — | 71.0 | 低于0.1 | 29.0 | — | 4.0 | 低于0.1 | 96.0 |
| 实施例15 | — | 90.0 | 低于0.1 | 10.0 | — | 低于0.1 | 低于0.1 | 超过99 |
| 实施例16 | — | 78.2 | 0.3 | 22.5 | — | 低于0.1 | 1.4 | 98.6 |
| 实施例17 | — | 77.6 | 0.3 | 22.1 | — | 低于0.1 | 1.5 | 98.5 |

[0168] [实施例2]

[0169] 使用溴气作为含溴化合物,并且向光亮退火管供给的原料化合物的气体的组成比(体积比)为溴气:氟气:氮气=2.0:9.0:89.0,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0170] [实施例3]

[0171] 使反应温度(催化剂的温度)为150℃,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0172] [实施例4]

[0173] 使反应温度为150℃并使反应压力(光亮退火管内的压力)为0.2mPa,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0174] [实施例5]

[0175] 使反应温度为120℃,除此以外,与实施例2同样地进行反应和分析。将结果示于表

1、2。

[0176] [实施例6]

[0177] 向光亮退火管供给的原料化合物的气体的组成比(体积比)为三氟化溴气体:氟气:氮气=16.8:8.4:74.8,F/Br为4.0,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0178] [实施例7]

[0179] 将催化剂变更为催化剂的调制例2中调制出的催化剂($FeF_3$制多孔体),除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0180] [实施例8]

[0181] 将催化剂变更为催化剂的调制例3中调制出的催化剂($CoF_2$制多孔体),除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0182] [实施例9]

[0183] 将催化剂变更为催化剂的调制例4中调制出的催化剂($AlF_3$制多孔体),除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0184] [实施例10]

[0185] 将催化剂变更为α-$Al_2O_3$,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0186] [实施例11]

[0187] 作为含溴化合物使用三氟化溴和溴气,并且向光亮退火管供给的原料化合物的气体的组成比(体积比)为溴气:三氟化溴气体:氟气:氮气=2.0:5.6:13.2:79.2,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0188] [实施例12]

[0189] 向光亮退火管供给的原料化合物的气体的组成比(体积比)为三氟化溴气体:氟气:氮气=25.6:19.2:55.2,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0190] [实施例13]

[0191] 使用$NiF_2$粉末(Aldrich公司制、纯度99%)加压成型而制成的直径3mm、长5mm的颗粒(质量48g(0.5mol))作为催化剂,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0192] [实施例14]

[0193] 不使通过了第一冷却收集容器的气态反应混合物在填充有氟化钠的不锈钢制管中流通,而供给到第二冷却收集容器,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0194] [实施例15]

[0195] 向光亮退火管供给的原料化合物的气体的组成比(体积比)为三氟化溴气体:氟气:氮气=11.2:1.8:87.0,且F/Br为3.3,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0196] [实施例16]

[0197] 使反应温度为150℃,并使反应压力(光亮退火管内的压力)为0.5mPa,除此以外,

与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0198] [实施例17]

[0199] 使反应温度为400℃,除此以外,与实施例1同样地进行反应和分析。将结果示于表1、2。

[0200] [比较例1]

[0201] 除了以下说明的点以外,与实施例1同样地进行反应和分析。作为催化剂,使用将$NiF_2$粉末加压成型而制成的颗粒(质量85g(0.88mol))。反应温度为270℃。向光亮退火管供给的原料化合物的气体的组成比(体积比)为三氟化溴气体:氟气:氮气=9.0:45.5:45.5。为了使原料化合物的气体滞留在光亮退火管内的时间为10秒,使供给到光亮退火管的原料化合物的气体流量在0℃且101kPa下为1151$cm^3$/分钟。没有进行由第一冷却收集容器和第二冷却收集容器进行的收集以及由吸附剂进行的吸附。将结果示于表1。

[0202] 在比较例1的情况下,由表1可知,从光亮退火管排出的反应混合物的组成中,三氟化溴为0.4体积%、氟气为80.1体积%、且五氟化溴为19.5体积%,反应混合物中含有大量未反应的氟气。因此,需要用于通过回收或除害来处理残存的氟气的大型设备。

[0203] 与此相对,由实施例1、2的结果可知,在作为催化剂使用$NiF_2$制多孔体、且F/Br为4.5的情况下,作为含溴化合物,无论使用溴气还是三氟化溴,氟气都被定量地消耗,以99%以上的纯度得到五氟化溴。

[0204] 另外,由实施例3~5和实施例16的结果可知,反应温度为120℃或150℃时,虽然残留少量氟气,但通过将反应压力升压至0.2MPa或0.5MPa,氟气的转化率提高。实施例3~5中,从第一冷却收集容器和第二冷却收集容器中检测出1%左右的氟气。

[0205] 由实施例6和实施例15的结果可知,即使F/Br为4.0或3.3,反应也没有问题地进行,以99%以上的纯度得到五氟化溴。

[0206] 由实施例7~10的结果可知,在作为催化剂使用$FeF_3$制多孔体、$CoF_2$制多孔体、$AlF_3$制多孔体或α-$Al_2O_3$的情况下,虽然氟气的转化率稍微降低,但可得到高纯度的五氟化溴。

[0207] 由实施例11的结果可知,即使在同时流通溴气和三氟化溴气体的条件下,氟气的转化也顺利进行,以99%以上的纯度得到五氟化溴。

[0208] 由实施例12的结果可知,即使将稀释的氮气的浓度降低到55.2%,氟气的转化也定量地进行,以99%以上的纯度得到五氟化溴。

[0209] 由实施例13的结果可知,在使用$NiF_2$颗粒作为催化剂的情况下,虽然氟气的转化率降低,但可得到高纯度的五氟化溴。

[0210] 由实施例14的结果可知,如果不对通过了第一冷却收集容器的气态反应混合物由吸附剂进行吸附,则在第二冷却收集容器中仅收集少量三氟化溴。

[0211] 由实施例17的结果,当反应温度为400℃时,残留少量氟气。认为这是由于在高温条件下进行了五氟化溴的分解反应的缘故。

[0212] [实施例20]

[0213] 将200g在实施例1中被第一冷却收集容器收集了的收集物(三氟化溴和五氟化溴的混合物)回收。然后,将回收了的收集物作为原料化合物使用,也就是将回收了的收集物作为气化器中的含溴化合物使用,除此以外,采用与实施例1同样的方法,向具备催化剂的光亮退火管(反应器)供给三氟化溴、氟气、五氟化溴、氮气,在表3所示反应条件(原料化合

物的气体的组成和F/Br)下,连续进行由氟气和三氟化溴得到五氟化溴的反应。

[0214] 表3

[0215]

| | 原料化合物的气体组成(体积%) | | | | F/Br | 反应混合物的组成(体积%) | | | | $F_2$的转化率(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $BrF_3$ | $F_2$ | $BrF_5$ | $N_2$ | | $BrF_3$ | $F_2$ | $BrF_5$ | $N_2$ | |
| 实施例20 | 8.4 | 6.3 | 4.6 | 80.7 | 4.5 | 6.0 | 低于0.1 | 18.2 | 80.7 | 超过99 |

[0216] 将通过反应得到的反应混合物的组成、以及第一冷却收集容器和第二冷却收集容器的收集物的组成示于表3、4。由表3、4可知,氟气的转化率超过99%,在第二冷却收集容器中收集了纯度99%以上的五氟化溴。

[0217] 表4

[0218]

| | 第一冷却收集容器的收集物(体积%) | | | 第二冷却收集容器的收集物(体积%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $BrF_3$ | $F_2$ | $BrF_5$ | $BrF_3$ | $F_2$ | $BrF_5$ |
| 实施例20 | 71.0 | 低于0.1 | 29.0 | 低于0.1 | 低于0.1 | 超过99 |

[0219] 附图标记说明

[0220] 1…反应器

[0221] 2…氟气供给装置

[0222] 3、5…惰性气体供给装置

[0223] 4…气化器

[0224] 6…含溴化合物

[0225] 7…第一冷却收集容器

[0226] 8…吸附塔

[0227] 9…第二冷却收集容器

[0228] 11、12、14…质量流量控制器

[0229] 13…加热装置

[0230] 15…压力计

[0231] 16…压力调整阀

[0232] 17…傅立叶变换红外分光光度计

[0233] 18…紫外可见分光光度计

[0234] 19、20…冷却槽

[0235] 21…三氟化溴

[0236] 22…五氟化溴

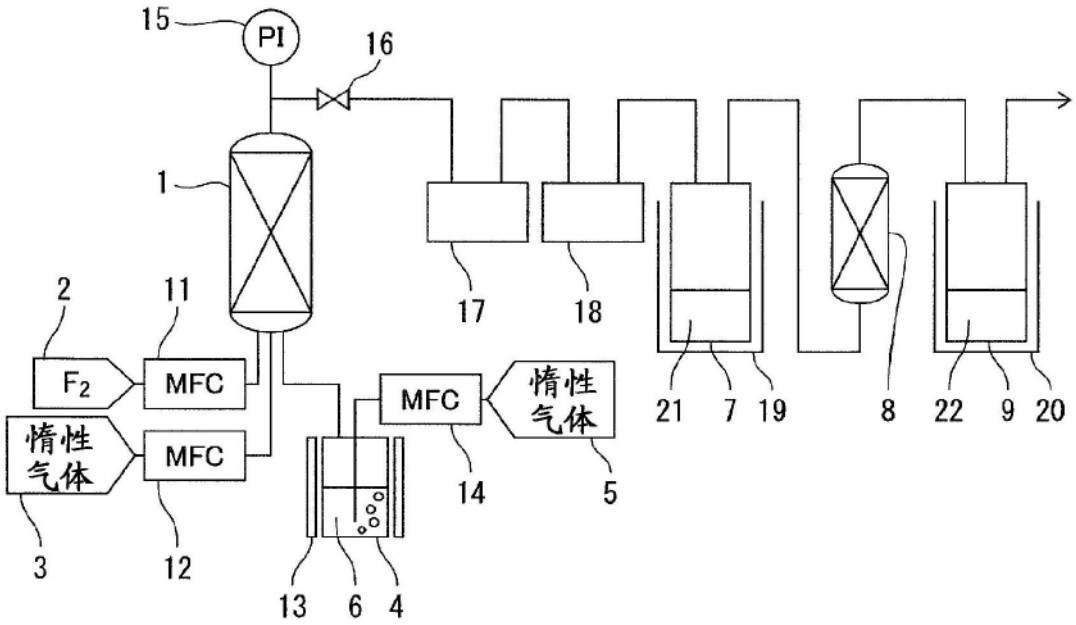

15
PI
16
1
2
11
F2
MFC
惰性气体
MFC
惰性气体
MFC
惰性气体
3
12
13
6
4
14
5
17
18
21
7
19
8
22
9
20

图1

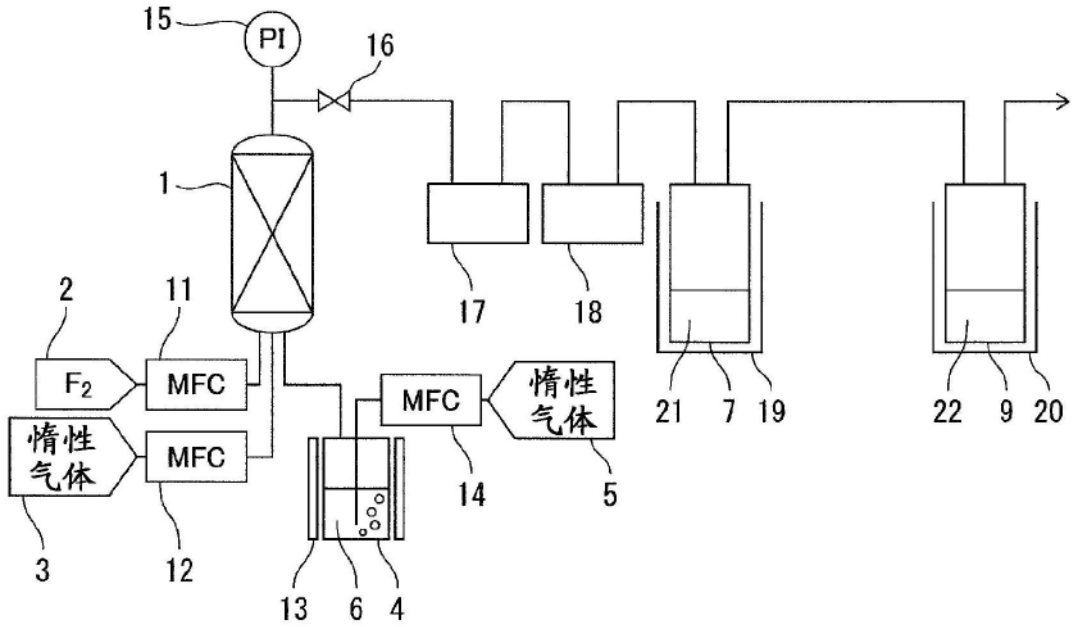

15
PI
16
1
2
11
F2
MFC
惰性气体
MFC
惰性气体
MFC
惰性气体
3
12
13
6
4
14
5
17
18
21
7
19
22
9
20

图2