

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 19/08

C07C 17/383

C01B 21/083



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03131464.3

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1219739C

[22] 申请日 1998.11.10 [21] 申请号 03131464.3

分案原申请号 98810964.6

[30] 优先权

[32] 1997.11.10 [33] US [31] 60/064993

[32] 1998.5.20 [33] US [31] 60/086146

[32] 1998.11.9 [33] US [31] 09/189322

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 B·A·马勒 R·N·米勒

C·-P·C·考

审查员 白 帆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

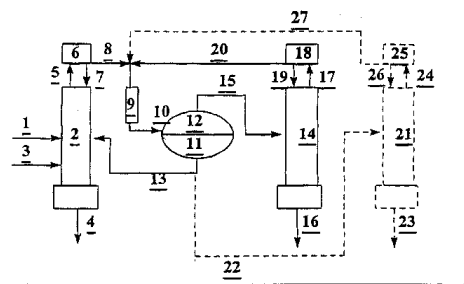
代理人 徐雁漪

权利要求书 1 页 说明书 36 页 附图 7 页

[54] 发明名称 全氟化产物的纯化方法

[57] 摘要

本发明公开了含有小于约 10ppm(摩尔)以下杂质(例如四氟甲烷(PFC-14))的三氟化氮(NF₃)。公开了使用夹带剂的共沸与萃取蒸馏方法,该方法用于将 NF₃和 PFC-14 彼此分离和从含其他电子工业材料的混合物中分离。



1、一种从由氟化物和其它化合物组成的第一混合物中分离选自四氟甲烷和三氟化氮的氟化物的方法，它包括：

- 5 a) 使第一混合物与氯化氢夹带剂接触，以生成第二混合物，
 b) 蒸馏第二混合物，以生成所述氟化物和氯化氢的共沸或类共沸组合物，和
 c) 以蒸馏塔塔顶物流回收该氟化物和氯化氢的共沸和类共沸组合物，以蒸馏塔塔底物流回收其它化合物。

10 2、权利要求 1 的方法，其中所述氟化物是三氟化氮，所述共沸或类共沸组合物基本上由 94 - 93 % 摩尔的三氟化氮和 6 - 7 % 摩尔的氯化氢组成，该组合物的沸点从 540KPa 绝对压力下的-100℃到 3360KPa 绝对压力下的-50℃。

 3、权利要求 1 的方法，其中所述其它化合物选自六氟乙烷、八氟丙烷、二氧化碳、六氟化硫、氧化亚氮、乙烷和四氟乙烯。

15 4、权利要求 1 的方法，其中回收的氟化物含有小于 10ppm 摩尔的其它化合物。

 5、权利要求 1 的方法，其中三氟化氮被回收，其含有小于 10 ppm 摩尔的其它化合物。

全氟化产物的纯化方法

- 5 本申请系申请日为1998年11月10日，申请号为98810964.6，发明名称与本发明相同的申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及采用共沸与萃取蒸馏方法分离与纯化来自含有各种化合物的起始混合物的全氟产物的方法，这样得到高纯度全氟产品。

10 背景技术

- 为了制造半导体装置，在等离子体-蚀刻硅-型材料的加工方法中使用各种气态含氟化合物。四氟甲烷(CF_4 或PFC-14)主要应用是在半导体装置生产时等离子体蚀刻。等离子体蚀刻剂与集成电路晶片表面相互作用，改善其表面以便制造电路，并为该表面提供确定集成表面的功能性。三氟化氮(NF_3)主要应用是在半导体装置生产中作为“化学蒸汽沉积”(CVD)室的清洁气体。CVD室的清洁气体用于生成等离子体，它与半导体生产设备的内表面相互作用，除去随着时间而积累的各种沉积物。

- 在半导体生产应用中，作为蚀刻剂或清洁气体使用的如PFC-14和
20 NF_3 之类的全氟化化学品较普遍地称之“电子气体”。高纯度的电子气体对于这样的半导体装置的生产应用是很关键的。曾发现，在这些气体中的甚至非常少量杂质进入半导体装置生产工具都可能造成宽的线宽，因此每个装置信息少。此外，在等离子体蚀刻或清洁气体中，这些杂质，包括但不限于微粒、金属、湿气、和其它卤烃的存在，甚至
25 存在量仅为ppm级，在生产这些高密度集成电路时都会增加次品率。因此，日益不断增加需要高纯度蚀刻剂和清洁气体，和不断增加的具有所要求纯度材料的市场价。鉴定有害组分及其除去方法因此是制备用于这些应用的含氟化合物的主要方面。

- 这些蚀刻剂和清洁气体没有被半导体生产过程完全消耗掉，而它们从集成生产设备中还以有限的浓度排出。这些生产设备的废气流不仅含有不同量的未反应的全氟化蚀刻剂和清洁气体，而且还可能含有

各种不同的反应产物和空气组分，它们包括但不限于氟化氢（HF）、四氟乙烯（ C_2F_4 或 PFC-1114）、氟甲烷（ CH_3F 或 HFC-41）、三氟甲烷（ CHF_3 或 HFC-23）、氯三氟甲烷（ $CClF_3$ 或 CFC-13）、氮、氧、二氧化碳、水、甲烷、乙烷、丙烷和氧化亚氮（ N_2O ）。在半导体生产应用中还使用各种其它的氟化化合物，其中包括六氟乙烷（ C_2F_6 或 PFC-116）、八氟环丁烷（环 C_4F_8 或 PFC-C318）、八氟丙烷（ C_3F_8 或 PFC-C218）、六氟化硫（ SF_6 ）、五氟乙烷（ C_2HF_5 或 HFC-125）、三氟甲烷（ CHF_3 或 HFC-23）、四氟乙烷（ $C_2H_2F_4$ 或 HFC-134a 或 HFC-134）和二氟甲烷（ CH_2F_2 或 HFC-32），经常将由这些方法出来的废气流与来自 PFC-14 和 NF_3 方法的废气流合并。得到的合并废气流因此含有各种各样的化合物，浓度也很不一样。

大量工作是正在进行研制捕获在这样设备排出的废气流中存在的氟化化合物的途径和办法，和研究处理这些化合物的选择方案。一种优选的处理选择方案是使这些气流中的某些氟化组分进行再纯化，以便再使用它们。由这些有价值的氟化化合物的分离很困难，这是由于在来自任何给定的生产点的合并废气流中可能存在各种各样的氟化化合物，还由于在这些化合物中有几种彼此会发生不理想的相互作用。例如，在这些化合物中，几种化合物与这些气流中的其它化合物生成共沸的或类共沸的组合物，如果不是不可能的话，也使得采用常规蒸馏方法进行分离变得至少很困难。

本发明提供了从含有至少一些 PFC-14 和 NF_3 杂质的气流除去氟化杂质的组合物和蒸馏方法，以便生产出纯化的 PFC-14 和/或 NF_3 产品。这些方法实施很简单，可有效地得到纯度高，回收率也高的这两种化合物。

25 发明内容

本发明包括基本无杂质，含有 10 ppm（摩尔）以下的杂质的 NF_3 。本发明还包括含有 10 ppm（摩尔）以下 PFC-14 的 NF_3 。

本发明还包括共沸组合物，这些组合物基本组成如下： NF_3 和 PFC-14；氟化氢和 PFC-14； NF_3 和氟化氢；氧化亚氮和三氟甲烷；和氧化亚氮和氟化氢。

本发明还包括一种分离方法，该方法是从含有 PFC-14、 NF_3 和任

选地其它氟化化合物的第一种混合物中分离出 PFC-14 和 NF_3 中的至少一种氟化化合物，该方法包括下述步骤：

让至少一种夹带剂与第一种混合物接触，以生成第二种混合物，
蒸馏第二种混合物，和

- 5 回收 PFC-14 和 NF_3 中的至少一种氟化化合物，该化合物基本上不含第一种混合物中的至少一种其它氟化组分。

附图说明

图 1 是蒸馏系统示意图，该系统可用于实施本方法的一个方面。

图 2 是蒸馏系统示意图，该系统可用于实施本方法的一个方面。

- 10 图 3 是在温度约 -70°C 下共沸与类共沸组合物图示，该组合物基本上由 PFC-14 和 NF_3 组成。

图 4 是在温度约 -76°C 下共沸与类共沸组合物图示，该组合物基本上由 PFC-14 和 HCl 组成。

- 15 图 5 是在温度约 -78°C 下共沸与类共沸组合物图示，该组合物基本上由 NF_3 和 HCl 组成。

图 6 是在温度约 -70°C 下共沸与类共沸组合物图示，该组合物基本上由 N_2O 和 HFC-23 组成。

图 7 是在温度约 -30°C 下共沸与类共沸组合物图示，该组合物基本上由 HCl 和 N_2O 组成。

- 20 具体实施方式

分离的纯态 PFC-14 和 NF_3 具有的性质对集成电路生产是重要的，并且这些性质典型地用于多个相关的生产步骤。这样一些化合物在集成电路生产中具有要求的更高精度和效果的一致性，对于这样一些应用来说，其极高的纯度变得至关重要。对于大多数预期应用来说，在
25 PFC-14 或 NF_3 中存在任何其它的化合物都是不适合的。应该知道，PFC-14 或 NF_3 本身中的任何一种如果存在于其它产物流中都可能被认为是杂质。例如，在作为清洁剂产品出售的 NF_3 中，甚至 1 ppm 摩尔浓度 PFC-14 都被认为是杂质。同样地，在作为蚀刻剂产品出售的 PFC-14 中，甚至 1 ppm 摩尔浓度 NF_3 也被认为是杂质。希望有一些生产纯度
30 达到 99.999%（摩尔）的 PFC-14 或 NF_3 产品的方法，但为电子气体应用，优选提供纯度至少 99.9999%（摩尔）的方法。测定 PFC-14 和 NF_3

产品中如此低浓度杂质的分析方法是可得到的。例如，在 1995《SEMI 标准》，第 149-153 页，SEMI C3. 39. 91-三氟化氮的标准中，公开了 NF_3 产品中低浓度 PFC-14 和其他杂质的分析方法。另外，在“高纯度 C_2F_6 工艺气体纯化和证明策略的研究”，《微量杂志》(Micro Magazine)，
5 1998 年 4 月，第 35 页中，公开了在 PFC-116 中低浓度 PFC-14 和其它杂质浓度的分析技术，而这些分析技术也可应用于分析 NF_3 和 PFC-14 产品。以前两篇文献公开内容作为参考文献列于本文。

生产 NF_3 的常规方法常常生产出 PFC-14，它在 NF_3 产物流中作为一种组分。因为常规方法不能将 PFC-14 从 NF_3 产物中分离出来，尽管
10 期望在所述 NF_3 产物中具有较低浓度的 PFC-14，但是含有约 10 ppm-摩尔以下 PFC-14 的 NF_3 产物是不可得到的。

另外，在集成电路生产方法中使用 PFC-14 和 NF_3 时，无论 PFC-14 还是 NF_3 电子气体都没有完全消耗完，这些化合物中至少一些仍留在生产过程设备的废流出物中。这种废流出物可能含有多种附加杂质，
15 例如副产物氯化氢 (HCl)、氟化氢 (HF)，和其中还含有多种氟化化合物。在代表性的生产设施中，从各种 PFC-14 和 NF_3 生产设备排出的废物流物不仅彼此混合，而且还与从使用各种其它碳氟化合物化学品的设备排出的废物流物混合。典型地，这样造成流出物含有大量 PFC-14、 NF_3 和其它氟化杂质，其浓度范围也很宽。典型地，这种废物流物
20 还含有相当高体积浓度的惰性载体气体，如空气、氦气或氮气，通常，其浓度高于 50% (体积)。

考虑到这样一些物质可能对环境造成的影响以及这些物质高利用价值，促使人们寻求从所述这些方法的废物流物中回收 PFC-14 或 NF_3 的方法。从这类流出物中回收这些组分的常规方法典型地包括水洗废
25 流出物，以除去 HF 和 HCl，然后采用各种方法干燥其流出物。从高浓度惰性载体气体中分离与回收氟化化合物的常规方法包括使用半-渗透膜或将氟化化合物吸附进液体溶剂中。但是，大量的氟化化合物和无机化合物在经过这样的加工步骤之后通常还留在已捕获的流出物中，使得任何含有 PFC-14 或 NF_3 的流出物仍然不适合作为电子气体再
30 使用。

分离和回收基本上无 PFC-14 和其它氟化杂质的 NF_3 产品的能力，具体地，其中在所述 NF_3 产品中 PFC-14 浓度优选地小于 3，更优选地

小于 1 ppm-摩尔，具有很大的商业价值。分离和回收基本上无氟化杂质的 PFC-14 产品的能力也具有很大的商业价值。

在半导体工艺操作中使用或产生的许多氟化化合物，在分离与纯态时，其沸点极为接近，换句话说，它们具有如此非-理想的性质，以致与 PFC-14 或 NF_3 中任何一种相比，它们的相对挥发度接近或甚至变成 1.0。与 PFC-14 或 NF_3 相比，其相对挥发度接近或等于 1.0 的化合物，使得采用常规的蒸馏方法将它们与所述的 PFC-14 或 NF_3 分离变得很困难。这样一些混合物的分离特别疑难，其中希望回收的 PFC-14 或 NF_3 产品基本上无其它氟化混合物，并且 PFC-14 或 NF_3 产品需要以高回收率从第一种混合物中得到回收。

本发明人已发现，PFC-14 和 NF_3 可以与各种氟化化合物分离和彼此分离，以致 PFC-14 或 NF_3 能够以所述的 PFC-14 或 NF_3 高回收率回收，并且基本上不含其它氟化化合物，以致在以非理想方式与该混合物相互作用的夹带剂存在下，通过蒸馏含有至少一种 PFC-14 和 NF_3 的混合物，经济地实现分离。夹带剂以提高或降低 PFC-14 或 NF_3 挥发度（与氟化杂质相比）的方式发挥作用。因此，这些夹带剂允许采用蒸馏从含有 PFC-14 或 NF_3 的起始混合物中分离与回收基本不含氟化杂质的 PFC-14 或 NF_3 产品。

本发明的一个方面，将有效量的夹带剂加到蒸馏塔中，其加入点与加入含有 PFC-14 或 NF_3 混合物的点等高或更高些。夹带剂以非理想方式与 PFC-14 或 NF_3 中的至少一种，或者与它们各自的氟化杂质作用，以致提高了所需要 PFC-14 或 NF_3 产品与它们的各自的氟化杂质之间的相对挥发性。通过蒸馏该混合物，氟化杂质可以与所需要的 PFC-14 或 NF_3 产品分离。

夹带剂的有效量是指至少一种夹带剂的量，在所需要产品和氟化杂质的存在下，该量导致氟化杂质的挥发性增加或降低（与所需要产品相比）足以可以通过蒸馏使杂质与所需要的产品分离。另外，夹带剂的有效量是指一种量，在所需要产品和氟化杂质的存在下，该量导致生成较高-或较低沸腾的共沸或类共沸组合物，换句话说，导致氟化杂质的挥发性增加或降低（与所需要产品相比）足以可以通过蒸馏使杂质与所需要的产品分离。这种定义包括有效量可以改变的情况，而这种改变取决于施加到组合物的压力，只要共沸或类共沸组合物或

相对挥发性变化继续存在。

在一种本发明具体实施方案中，将有效量的夹带剂加到含有混合物的 PFC-14 或 NF_3 ，得到的混合物在生成共沸或类共沸组合物的条件下进行蒸馏。夹带剂以非理想方式与 PFC-14 或 NF_3 中的至少一种，或者与它们各自的氟化杂质作用，以致提高了所需要 PFC-14 或 NF_3 产品与它们的各自的氟化杂质之间的相对挥发性。通过蒸馏该混合物，氟化杂质可以与所需要 PFC-14 或 NF_3 产品分离。

由该技术还知道，当一个系统，例如含有 PFC-14 或 NF_3 中的任何一种和至少一种其它化合物的混合物系统的相对挥发性接近 1.0，即例如当相对挥发性是 0.98 或 1.02 时，这时将该系统定义为生成类共沸混合物。当相对挥发性等于 1.0，这时将该系统定义为生成共沸混合物。

为测定任何给定两种化合物的相对挥发性，可以使用如 PTx 方法之类的已知方法。在这种方法中，对于两种化合物的各种组合物，在恒定温度下测定在已知体积的容器中总绝对压力。在 Harold R. Null 撰写的《工艺设计中的相平衡》（Phase Equilibrium in Process Design），Wiley-Interscience Publisher，1970 年，第 124-126 页中，详细地描述了 PTx 方法的应用，该文作为参考文献列于本说明书中。

采用活度系数方程式模型，例如非随机的，两种 - 液体方程式（NRTL），将这些测定结果转化成在 PTx 容器中的平衡蒸汽和液体组成，以表示液相的非理想性。在由 Reid, Prausnitz 和 Poling 撰写的《气体与液体性质》，第 4 版，McGraw Hill 出版，第 241-387 页中，与在由 Stanley M. Walas 撰写的《化学工程中的相平衡》，Butterworth Publishers，1985 年，第 165-244 页中更详细地描述了活度系数方程式的应用，如 NRTL 方程式的应用。上述两篇文献作为参考文献列于本说明书中。

不希望以任何理论或解释所束缚，认为 NRTL 方程式与 PTx 容器数据一起足可以预计 PFC-14、 NF_3 和其它化合物，以及它们的组合与混合物的相对挥发性，因此可预计 PFC-14、 NF_3 和其它化合物，以及它们的混合物在多级分离设备（如蒸馏塔）中的行为。

采用常规蒸馏是指仅利用被分离混合物组分的相对挥发性来分离这些组分。

基本上不含或基本上纯的是指在 PFC-14 或 NF_3 各自产品中，除

- PFC-14 或 NF_3 外，任何给定的氟化化合物都小于以体积计 10ppm (ppm (体积)) 或以摩尔计 10 ppm (ppm (摩尔))，优选地小于 1ppm (体积) 或 1 ppm (摩尔)，更优选地以体积计 100ppb (ppb (体积)) 或以摩尔计 100 ppb (ppb (摩尔))。换句话说，基本上不含或基本上纯的是指在 PFC-14 或 NF_3 各自产品中，除 PFC-14 或 NF_3 外，任何给定的氟化化合物都小于以重量计 10 ppm (ppm (重量))，优选地小于 1 ppm (重量)，更优选地以重量计 100 ppb (ppb (重量))。

高回收率是指在第一种混合物中，90% 以上，更典型地 95% 以上 PFC-14 或 NF_3 作为基本上不含特定氟化杂质的产品回收。

- 10 杂质是指除 PFC-14 或 NF_3 之外的任何氟化化合物，该化合物可能存在于 PFC-14 或 NF_3 各自产品中。

- 共沸的或共沸组合物是指两种或两种以上物质的恒-沸混合物，该混合物表现为单一物质。一种表征共沸组合物的方法是，通过部分蒸发或蒸馏液体产生的蒸汽具有与被蒸发或蒸馏液体的组成相同，即无组成变化的蒸馏物/回流物混合物。恒-沸组合物表征为共沸的，因为与具有相同组成的非共沸混合物相比，它们或者具有最大或最小的沸点。共沸组合物还可以表征为，在恒定温度下，在 PTx 容器中相对于纯组分蒸汽压的蒸汽压测定中最小或最大值随组成而变化。

- 20 类共沸是指在沸腾或蒸发时具有恒-沸特征或不易于分馏的组合物。因此，生成的蒸汽组成与原液相组成相同或基本相同。在沸腾或蒸发时，如果液相组成多少有一点变化的话，这种组成只是变化得很小或变化程度可忽略不计。类共沸组合物还可用一个面积表征，该面积是在给定温度下，在组合物蒸汽压与该组合物中组分摩尔分数函数图中靠近最大或最小蒸汽压的面积。若组合物是类共沸的，在蒸去或
25 沸腾掉约 50% (重量) 原组合物后得到余下组合物，与原组合物相比，原组合物与余下组合物之间的变化，典型地不大于约 6% (重量)，优选地不大于约 3% (重量) 或 3% (重量) 以下。

- 30 高沸的共沸混合物是指，在任何给定的压力下，共沸组合物或类共沸组合物在较高的温度下沸腾，该温度比该组合物含有的任何一种化合物在该压力下各自沸腾的温度要高。换句话说，高沸的共沸混合物是指，在任何给定的温度下，任何共沸的或类共沸组合物具有较低的蒸汽压，该蒸汽压比该组合物含有的任何一种化合物在该温度下各

自具有的蒸汽压要低。

低沸的共沸混合物是指，在任何给定的压力下，共沸组合物或类共沸组合物在较低的温度下沸腾，该温度比该组合物含有的任何一种化合物在该压力下各自沸腾温度要低。换句话说，低沸的共沸混合物是指，在任何给定的温度下，任何共沸的或类共沸组合物具有较高的蒸汽压，该蒸汽压比该组合物含有的任何一种化合物在该温度下各自具有的蒸汽压要高。

采用以下标准将共沸或类共沸组合物表征为可以几种方式表现的基本恒沸的混合物，这取决于所选择的条件：

10 *该组合物可以定义为两种化合物的共沸混合物，因为术语“共沸混合物”同时是确定的和有限的，对于可能是恒沸组合物的这种唯一的物质组成，该组合物需要有效量的这两种或两种以上的化合物。

 *本技术领域的技术人员熟知，如同沸点温度会变化一样，在不同压力下，给定的共沸或类共沸组合物的组成至少会有一定程度的变化。因此，两种化合物的共沸或类共沸组合物具有独特类型的关系，但是其组成是可变的，这取决于温度和/或压力。因此，常用组成范围，而不是固定组成来定义共沸或类共沸组合物。

20 *两种化合物的共沸或类共沸组合物可用限定组合物表征，而该组合物用给定压力下的沸点表征，因此给出一致的特征，而不由具体数目的组合物来过分限定本发明的范围，具体数目的组合物受使用分析设备的制约，并且其精确度只是随使用的分析设备而改变。

 在现有技术中知道，在让共沸和类共沸液体组合物在不同压力下沸腾时，沸点和共沸组合物中每种组分的重量百分数（或摩尔）两者都可能变化。因此，共沸和类共沸组合物可以根据组分之间存在的独特关系确定，或根据在特定压力下通过固定沸点表征的组合物的每种组分的严格重量百分数（或摩尔）确定。

 夹带剂是指任何的化合物，当将其加入到第一种混合物中时，与第一种混合物中的组分发生相互作用，使第一种混合物组分彼此的相对挥发性发生变化，以致可采用蒸馏方法分离这些组分。

30 共沸蒸馏是指一种方法，该方法中蒸馏塔在导致生成共沸或类共沸组合物的条件下操作，生成的共沸或类共沸组合物改变了组分彼此的相对挥发性，以致可采用蒸馏方法分离这些组分。只是蒸馏待分离

混合物的组分时，或加入夹带剂，它与起始混合物中的一种或多种组分生成共沸混合物时才可发生共沸蒸馏。夹带剂以这种方式起作用，即与待分离混合物多种组分中的一种组分生成共沸混合物，以有利于采用蒸馏方法分离这些组分，夹带剂更普遍地称之共沸剂或共沸夹带剂。

- 5 萃取蒸馏是指一种方法，其中将夹带剂在蒸馏塔上加料点加入，而需要分离混合物的加料点与夹带剂的相同，或最好相对低些。夹带剂向下通过塔中的塔板或填料，与一种或多种分离混合物的组分从塔底排出。有夹带剂时，至少一种待分离组分的与混合物中一种或多种其它氟化化合物相比变得更易挥发，而起始混合物中较大挥发性的氟化组分从塔顶排出。夹带剂在与待分离混合物同样的或比其较高的加料点加入蒸馏塔，并且向下通过塔，因此能够采用蒸馏方法分离，因此，更普遍地将夹带剂称之提取剂或萃取剂。

- 15 在常规的、共沸的或萃取蒸馏中，塔顶流出物，即从塔排出的馏出物物流可以采用常规的回流冷凝器进行冷凝。至少一部分这种冷凝物流可以作为回流物返回到塔顶，余下部分作为产物回收，或用于选择性处理。作为回流物返回到塔顶的冷凝物与作为馏出物除去的物质之比通常称之回流比。作为馏出物或蒸馏塔底物流排出塔的化合物和夹带剂，然后通过汽提塔，或通过第二个蒸馏塔进行常规蒸馏分离，或可以采用其它方法进行分离。如果希望的话，夹带剂可以循环到第一个蒸馏塔再使用。

- 25 实施本发明可以使用的具体条件取决于许多参数，其中如蒸馏塔的直径、加料点、塔的分离级数。蒸馏体系的操作压力可以是约 100-3500KPa (15 - 500 磅/英寸²) (绝对压力)，通常地 350-2800KPa (50 - 400 磅/英寸²) (绝对压力)。典型地，萃取剂或共沸剂加料速度与待分离混合物加料速度之比增加导致在那些被除去化合物中待回收产物纯度的增加。通常地，回流比增加导致提高馏出物物流的纯度，但是，一般地回流比是 1/1 至 200/1。靠近塔顶的冷凝器的温度通常足以使从塔顶流出的馏出物基本全部冷凝，或者其温度是通过部分冷凝达到所要求回流比所需要的温度。

- 30 采用蒸馏方法，使用夹带剂可以解决与常规蒸馏方法相关的一些问题。当混合物的组分具有的相对挥发性而不允许采用常规蒸馏方法有效分离这些组分时，可以使用这种方法。使用夹带剂蒸馏，加入一

种夹带剂可使起始混合物的组分的相对挥发性如此改变，以致相对挥发性变得足以允许进行分离这些组分。应用这种方法的困难是没有任何已知的方法，缺少实验，不能预料何种混合物是有效的夹带剂。

由任何适合的生产方法或生产或产生含有至少一种 PFC-14 和 NF_3 的混合物的源可以得到第一种混合物。例如，PFC-14 可以通过氯代碳或氯氟碳与 HF 反应得到； NF_3 可以通过氨 (NH_3) 与元素氟 (F_2) 反应得到。换句话说，可以由任何适合的生产方法得到第一种混合物，该方法使用任何一种 PFC-14 和 NF_3 ，并希望从所述方法回收所述的 PFC-14 和 NF_3 。如使用常规蒸馏之类的方法除去惰性载气，并降低的其它氟化杂质起始量。含有 PFC-14 和 NF_3 的物流可以按照本发明的方法进行处理，回收与纯化 PFC-14 和 NF_3 。

分离态与纯态的 PFC-14 和 NF_3 标准沸点是 -129°C 和 -128°C 。这些接近的沸点只会使采用常规蒸馏方法有效分离 PFC-14 和 NF_3 变得极其困难。然而，PFC-14 和 NF_3 混合物还生成共沸或类共沸组合物，这样不可能采用常规蒸馏方法将它们完全分离。

希望纯化和回收 PFC-14 和 NF_3 的每种分离的产物流，它们基本上不含其它氟化的组分。本发明人发现，PFC-14 和 NF_3 在很宽的温度与压力范围内生成共沸或类共沸组合物，还发现采用所述的 PFC-14/ NF_3 共沸或类共沸组合物，可以部分地纯化 PFC-14 和 NF_3 。例如，常规蒸馏塔可以在导致生成共沸或类共沸组合物的压力与温度下进行操作。如果塔中 NF_3 对 PFC-14 的量高于在共沸或类共沸组合物中的量，则 NF_3 产物可以从塔底排出，其中 PFC-14 浓度与开始加入或装载到蒸馏塔的含有 PFC-14 和 NF_3 的混合物中 PFC-14 浓度相比降低了，而共沸或类共沸组合物从塔顶除去。相反地，如果塔中 PFC-14 对 NF_3 的量高于在共沸或类共沸组合物中的量，PFC-14 产物可以从塔底排出，其中 NF_3 浓度与开始加入或装载到蒸馏塔的含有 PFC-14 和 NF_3 的混合物中 NF_3 浓度相比降低了，而共沸或类共沸组合物从塔顶除去。单次蒸馏中，得到 NF_3 产品流，其中 PFC-14 浓度与含有 PFC-14 的第一混合物相比降低，或得到 PFC-14 产品流，其中 NF_3 浓度与含有 NF_3 的第一混合物相比降低，这应要求使用 NF_3 或 PFC-14 浓度分别比共沸混合物更高的组合物开始，但是，一部分 NF_3 或 PFC-14 将分别作为 NF_3 /PFC-14 共沸混合物留下也是必定的。

采用一组在交替的较高和较低压力下运行的多级蒸馏可以将 NF_3 部分地与 PFC-14 分离，这组蒸馏包括利用随压力而出现的 $\text{NF}_3/\text{PFC-14}$ 共沸组合物的变化，在常规蒸馏塔中生成这些含有低-沸腾，高-压力共沸或类共沸 NF_3 和 PFC-14 的组合物。通过从塔取出塔顶馏出物，该塔在如此条件下操作，以致一种组分过量于共沸混合物（第一次蒸馏），然后，将那种馏出物加到一个塔中，该塔在如此条件下运行，以致其它组分过量于共沸混合物（第二次蒸馏），再将第二次蒸馏的馏出物加到我们重复该顺序的塔中，即下一个塔又是在如此条件下操作，以致第一种组分是过量的，可能的是一次蒸馏生产出 NF_3 塔底产物，第二次蒸馏生产出 PFC-14 塔底产物，与含有 NF_3 和 PFC-14 的第一种混合物相比，它们每一种含有其它组分的浓度降低了。这种采用“变压”蒸馏仅仅由于共沸混合物随压力或温度非正常组成变化才是可能的。

但是，在这些情况下，与过量于共沸混合物存在的 NF_3 或 PFC-14 相比，仅 $\text{NF}_3/\text{PFC-14}$ 共沸混合物相对挥发性可用作它们分离的基础，这样的分离应该需要高而费钱的蒸馏塔，还不可能由含有 NF_3 或 PFC-14 的起始混合物生产出基本纯的 NF_3 或 PFC-14 产物。

本发明人发现，在共沸蒸馏方法中，使用夹带剂可以将 PFC-14 与各种氟化化合物分离，生产出基本纯的 NF_3 。例如，将 HCl 作为夹带剂加到第一种混合物，生成第二种混合物，在生成含有 HCl 和 PFC-14 的共沸或类共沸组合物的条件下，蒸馏第二种混合物，再蒸馏来自塔顶的 PFC-14 和 HCl 共沸组合物，可以将 PFC-14 有效地与 NF_3 分离。然后，该馏出物中的 PFC-14 还可与 HCl 分离，例如采用水洗或采用半渗透膜，其半渗透膜允许 HCl 比 PFC-14 容易通过，或采用其它普遍已知的技术进行分离，而 PFC-14 作为基本纯的产品回收。

HCl 与在集成电路生产所得到的废气中通常见到的许多氟化合物生成共沸或类共沸组合物。在 HCl 与这些氟化化合物生成共沸或类共沸组合物的实例示于表 1。表 1 中，含有化合物“A”和化合物“B”的混合物生成低沸腾的共沸或类共沸组合物，该组合物含有特定摩尔的化合物“A”和特定摩尔的化合物“B”，在指明的温度下具有特定的压力。

表 1

化合物 “A”	摩尔 “A”	化合物 “B”	摩尔 “B”	温度, ℃	压力, KPa (绝对压力)
HCl 311	9.6	PFC-14	90.4	-65	
HCl 196	6.8	NF ₃	93.2	-78	
HCl 321	63.5	PFC-116	36.5	-20	
HCl 226	89.4	PFC-218	10.6	-20	
HCl 332	3.2	CO ₂	96.8	-15	
HCl 321	70.4	SF ₆	29.6	-15	
HCl 263	17.3	N ₂ O	82.7	-20	
HCl 244	52.6	乙烷	47.4	-25	
HCl 261	68.3	CF ₂ =CF ₂	31.7	-20	

5

本发明人还发现，在很宽的温度与压力的范围内，HCl 与 PFC-14 生成共沸或类共沸组合物。令人惊奇地，HCl/PFC-14 共沸或类共沸组合物在任何给定的压力下都具有最低的沸点，在任何给定的温度下，具有或者纯组分，或者含有 HCl 和纯组分的共沸组合物的最高蒸汽压，这示于表 1 中。通过在 HCl 存在下蒸馏含有 PFC-14 的混合物，在生成 PFC-14/HCl 共沸混合物的条件下蒸馏，HCl/PFC-14 共沸或类共沸组合物可作为塔顶馏出物加以回收，这种馏出物基本上不含其它化合物，

10

而其它的化合物从塔底回收。HCl 还可与 PFC-14 分离，例如采用水洗或采用半渗透膜或其它普遍已知的技术进行分离，并回收 PFC-14。

可通过图 1 将会更好地理解本发明的某些方面。图 1 图示说明了一个体系，可以使用该体系实施本发明蒸馏方法的一个方面。含有 NF_3 和 PFC-14 的第一种混合物通过管道 1 加到蒸馏塔 2。至少一种共沸剂（例如 HCl）通过管道 3 加到蒸馏塔 2。该夹带剂在送到蒸馏塔之前另一方法是可以与含有 NF_3 和 PFC-14 的混合物混合，并同时通过管道 1 加入。该塔在如此条件下操作，以致 PFC-14 与共沸剂之间生成较低沸腾的共沸或类共沸混合物。通过管道 4 从蒸馏塔底排出回收基本不含 PFC-14 的 NF_3 。从塔出来的含有 PFC-14 和共沸剂的馏出物通过管道 5 流出加到塔式冷凝器 6 中。部分的冷凝馏出物作为回流物通过管道 7 返回到蒸馏塔。余下含有 PFC-14 和共沸剂的冷凝馏出物可以回收，或还可被分离以分别回收 PFC-14 和共沸剂。

例如，如 HCl 用作该方法的共沸剂，可以采用水洗从 PFC-14 蒸馏产物除去 HCl，然后干燥 PFC-14 流，因此，回收得到基本上不含 NF_3 或 HCl 的 PFC-14。另一方案是，如 HCl 用作该方法的共沸剂，含有 HCl 和 PFC-14 的共沸或类共沸组合物的物流可以通过管道 8 送到冷却器 9，然后送到合适的分离设备 10，例如膜分离设备，其中含有 HCl 的混合物分离成两种物流，与塔 2 蒸馏混合物相比，一种是 HCl 浓度较高（富含 HCl）11，另一种是 HCl 浓度较低（贫含 HCl）12。富含 HCl 物流 11 通过管道 13 循环返回，与加到蒸馏塔 2 的物料混合。贫含 HCl 物流 12 通过管道 15 送到蒸馏塔 14，该塔 14 在生成含有 HCl 和 PFC-14 的共沸混合物的条件下操作。因为加到这第二次蒸馏的含有 HCl 和 PFC-14 的物流，其 PFC-14 浓度比 HCl 和 PFC-14 共沸混合物的高，通过在如此条件下操作该塔，以致生成了共沸或类共沸的 HCl 和 PFC-14 混合物，基本上不含 HCl 的 PFC-14 通过管道 16 排出塔底。含有 HCl 和 PFC-14 的塔馏出物从塔顶 14 出来，通过管道 17 加到冷凝器 18。至少一部分液体冷凝物通过管道 19 作为回流物返回到该塔，而余下部分通过管道 20 循环与加到分离器 10 的物流混合。

在图 1 中，富含 HCl 的物流 11 还可以通过管道 22 送到蒸馏塔 21，其中塔 21 在生成含有 HCl 和 PFC-14 的共沸混合物的条件下操作。因为加到这第二次蒸馏的含有 HCl 和 PFC-14 的物流，其 HCl 浓度比 HCl

和 PFC-14 共沸或类共沸组合物的高，通过在如此条件下操作该塔，以致生成了共沸或类共沸的 HCl 和 PFC-14 混合物，基本上不含 PFC-14 的 HCl 通过管道 23 排出塔底。含有 HCl 和 PFC-14 的塔馏出物从塔顶 21 出来，通过管道 24 加到冷凝器 25。至少一部分液体冷凝物通过管道 26 作为回流物返回到该塔，而余下部分通过管道 27 循环与加到分离器 10 的物流混合。

在本方面另一方面，我们发现了，在萃取蒸馏方法中，使用夹带剂可以将 NF_3 和 PFC-14 彼此分离，还与其它氟化化合物杂质分离。可以用作将 NF_3 与 PFC-14 分离的萃取剂的合适的夹带剂包括：烃、氢氟碳、氢氟氟碳、氢氟碳、氯化氢和有机或无机氧化物。夹带剂的正常沸点是约 -110°C 至 -25°C 。烃包括乙烷、乙烯、丙烷和丙烯。氢氟碳包括氟甲烷 (HFC-41)、二氟甲烷 (HFC-32)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)、五氟乙烷 (HFC-125) 和氟代乙烷 (HFC-161)。氢氟氟碳包括氯二氟甲烷 (HCFC-22)。氢氟碳包括氯甲烷 (HCC-40)。氧化物包括氧化亚氮 (N_2O)、二氧化碳 (CO_2)、碳酰化氟 (COF_2) 和全氟乙酰化氟 (CF_3COF)。

采用萃取蒸馏分离 PFC-14 和 NF_3 的优选单组分夹带剂包括氧化亚氮 (N_2O)、氯二氟甲烷 (HCFC-22)、二氟甲烷 (HFC-32)、氟代乙烷 (HFC-161) 和氟甲烷 (HFC-41)。更优选的是氧化亚氮和 HCFC-22 作为这种分离的萃取剂。尽管 HFC-32、HFC-161 和 HFC-41 每种比氧化亚氮或 HCFC-22 需要较少的理论蒸馏塔板数、较低的萃取剂流量，或这两者，以在 NF_3 产物物流中实现 PFC-14 的相等降低，但发现了氧化亚氮和 HCFC-22 比 HFC-32、HFC-161 和 HFC-41 更不可能在混合物中与 NF_3 进行反应。

这些单个组分的夹带剂可以单独或彼此组合作为这种分离的萃取剂使用。例如， N_2O 与 HFC-23 和 HCl 中每一种形成共沸或类共沸组合物。各自的 N_2O /HFC-23 和 N_2O /HCl 共沸或类共沸组合物每个都可用作分离 NF_3 与 PFC-14 的萃取剂。

图 2 图示说明了一个系统，该系统可以用于实施本发明的萃取蒸馏方法。含有 PFC-14 和 NF_3 的第一种混合物通过管道 28 加到蒸馏塔 29。至少一种萃取剂（例如乙烷）通过管道 30 供给蒸馏塔 29，其塔的加料点高于待分离混合物（例如 PFC-14 和 NF_3 ）的加料点。塔顶馏出

物通过管道 31 送到冷凝器 32。至少部分的冷凝馏出物物流作为回流物通过管道 33 返回到塔 29。余下的冷凝馏出物作为基本不含 NF_3 和乙烷的 PFC-14 产品通过管道 34 回收。含有乙烷和 NF_3 而基本不含 PFC-14 的物流通过管道 35 从塔 29 底除去，还可作为产品回收。或另一方案，
5 塔底物流 35 可以送到任选的冷却器 36，由此加到蒸馏塔 37，操作该塔以从夹带剂中反萃除夹带剂之外的化合物。从塔 37 出来的馏出物可以通过管道 38 加到冷凝器 39。从冷凝器 39 中一些量的冷凝馏出物作为回流物通过管道 40 返回到塔 37，而余下的部分作为产品（例如作为基本不含 PFC-14 和萃取剂的产品）通过管道 41 回收。以蒸馏塔底物 42
10 得到萃取剂（例如乙烷），与物流 35 中非-乙烷化合物浓度相比，该萃取剂中这些化合物的浓度降低。物流 42 还可以加到冷却器 43，然后作为萃取剂原料返回到蒸馏塔 29，其在塔中的加料点高于待分离混合物（例如 PFC-14 和 NF_3 ）的加料点，或还可以与物流 30 混合。

实施例

15 提供下述实施例说明本发明的某些方面，而不打算限制本发明的范围。下述实施例使用上面确定的 NRTL 方程式。在下述实施例中，每级基于 100% 操作效率或性能效率。总级包括冷凝器和再沸器，冷凝器计为级 No.1。在下面的实施例中，流量以每小时磅（重量）（pph）或每小时磅摩尔（mph）给出；温度以摄氏度表示；压力以千帕绝对压力(KPa)表示；物流浓度以 ppm（重量）（ppmw 或 ppm-重量）或 ppm
20 （摩尔）（ppmm-ppm 摩尔）表示；采用冷凝器除去的热流量或送到蒸馏塔再沸器的热流量以磅-卡/小时(pcu/hr)表示。

对比实施例 1

在这个对比实施例中，含有 NF_3 和 PFC-14 的粗原料物流加到蒸馏
25 塔，该塔以表 2 列出的 5 组条件（案例）操作，蒸馏结果示于相应栏中。在这些情况下操作蒸馏塔，以便以塔顶馏出物从塔排出 PFC-14 产品，以塔底物排出 NF_3 产品。

在这个对比实施例的案例 1 中，粗的 100 pph NF_3 原料物流含有 10000 ppm（重量）PFC-14，将此物流加到蒸馏塔。该塔有 200 级。回
30 流比约 5000: 1。如在该实例中看到的，甚至当 20% 加到该塔的 NF_3 料从塔顶馏出物时，在 NF_3 塔底产物中 PFC-14 浓度仅降低到 211 ppm（重量）。

与案例 1 比较, 该对比实施例的案例 2 中, 加到该塔的粗 NF_3 物流中 PFC-14 浓度降低到 1000 ppm (重量), 回流量增加到 500000 pph, 馏出物流出流量降低到 0.5 pph, 塔底物流出流量增加到 99.5pph。如在该实例中见到的, 在 NF_3 塔底产物中 PFC-14 浓度仍仅降低到 484 ppm (重量)。

与案例 2 比较, 该对比实施例的案例 3 中, 塔顶馏出物流量增加到 5.0pph, 塔底物流出流量降低到 95.0 pph。如在该实例中见到的, 在 NF_3 塔底流出产物中仍含有 65 ppm (重量) PFC-14, 尽管塔顶馏出物中损失了 5% 的 NF_3 料。

在该对比实施例的案例 4 中, 加到蒸馏塔的原料是 60/40 (摩尔) 比的 NF_3 /PFC-14, 它含有约在 -75°C 由 NF_3 和 PFC-14 生成的共沸或类共沸的组合物。尽管让 50% 以上的 NF_3 料在塔顶馏出物中被排出, 与粗原料物流组成相比, 在馏出物或塔底产物组合物中实际上没有任何变化。

在该对比实施例的案例 5 中, 塔级数为案例 4 的一倍, 回流量增加。尽管如此, 与粗原料物流的组成相比, 在馏出物或塔底产物组合物中实际上没有任何变化。

在这个对比实施例的所有案例表明, 甚至使用许多蒸馏塔级数和极高的回流比, 采用常规的蒸馏方法从含 NF_3 和 PFC-14 的第一种混合物回收 NF_3 产物, 其中所述回收的 NF_3 产物基本不含 PFC-14, 而且回收率很高是不可能的。在这种蒸馏中, NF_3 产物纯度和回收率是有限的, 因为在 NF_3 与 PFC-14 之间生成了共沸或类共沸组合物。

但是, 这个对比实施例的案例 1、2 和 3 确实表明, 在如此条件下操作蒸馏塔, 以致生成了 NF_3 与 PFC-14 共沸或类共沸组合物, 其中所述的 NF_3 /PFC-14 共沸或类共沸组合物的 PFC-14 浓度高于在第一种混合物中 NF_3 /PFC-14 浓度, PFC-14 可以从第一种混合物的 NF_3 除去。通过蒸馏生成塔顶馏出物的 NF_3 /PFC-14 共沸或类共沸组合物, NF_3 产物可以蒸馏塔底物回收, 其中在所述 NF_3 产物中的 PFC-14 浓度与第一种混合物相比降低了。但是, 在第一种混合物中的一些部分的 NF_3 必定仍随在馏出物中被排出的 PFC-14 在一起, 加入第一种混合物中的 NF_3 仅仅可能达到有限的回收率。

实施例 1

在这个实施例的每种案例中，将含有 NF_3 与 PFC-14 的粗 NF_3 原料物流加到蒸馏塔中。还将 HCl 加到该蒸馏塔中。操作蒸馏塔，以塔顶馏出物从塔回收 PFC-14 产品而以塔底物回收 NF_3 。每种案例的蒸馏条件与结果列于表 3。

5 在案例 1 中，粗 NF_3 原料物流含有 NF_3 ，它含有 1000 ppm（重量）PFC-14，粗原料物流加料流量是 100 pph。1 pph HCl 作为夹带剂加到塔中。该塔 122 级，回流比是 5000: 1。馏出物流量是 10 pph，这样粗原料物流中的约 10% NF_3 随 PFC-14 馏出物产物由塔顶馏排出。由于这种蒸馏，得到含有 85 ppm（重量）PFC-14 的 NF_3 塔底产品。

10 在案例 2 中，塔的级数增加到 244。由于这种蒸馏，得到含有 1.2ppm（重量）PFC-14 的 NF_3 塔底产品。

在案例 3 中，粗 NF_3 原料物流含有 100 ppm（重量）PFC-14，回流流量是 22000 pph。由于这种蒸馏，得到含有 10 ppm（重量）PFC-14 的 NF_3 塔底产品。

15 在案例 4 中，馏出物流出流量改变到 20 pph。由于这种蒸馏，得到含有 5 ppm（重量）PFC-14 的 NF_3 塔底产品。

这个实施例的这些案例表明，在含有 NF_3 与 PFC-14 的混合物中加入或有 HCl，然后在足以生成 PFC-14 / NF_3 共沸混合物的条件下蒸馏所述混合物，PFC-14 可以与 NF_3 分离。PFC-14 在馏出物中以 HCl/PFC-14 共沸混合物回收，而 NF_3 产品可以作为基本不含 PFC-14 的塔底物回收， NF_3 的回收率高。

实施例 2

在这个实施例的每种案例中，将含有 NF_3 与 PFC-14 的粗 NF_3 原料物流加到蒸馏塔中，其塔操作条件列于表 4。在原料物流中 PFC-14 浓度是 10000 ppm（摩尔）。在每种案例中，作为萃取剂的不同化合物加到塔中。在这些案例中操作蒸馏塔，以塔顶馏出物从塔排出 PFC-14，而以塔底物回收 NF_3 产物。蒸馏结果列于表 4。在这个实施例中，仅仅以塔底物流中 PFC-14 和 NF_3 总重量或总摩尔量计算出在每个塔底物流中显示出的 PFC-14 和 NF_3 浓度，忽略不计存在的任何萃取剂的重量或摩尔量。

在表 4 中，PFC-218 是全氟丙烷或八氟丙烷 (C_3F_8)；PFC-116 是全氟乙烷或六氟乙烷 (C_2F_6)，CFC-13 是氯三氟甲烷 (CClF_3)，CFC-115

是氯五氟乙烷 (C_2ClF_5)，HFC-125 是五氟乙烷 (C_2HF_5)， CO_2 是二氧化碳，HFC-143a 是三氟乙烷 ($C_2H_3F_3$)，HFC-23 是三氟甲烷 (CHF_3)， N_2O 是氧化亚氮， C_2H_6 是乙烷，HFC-41 是氟代甲烷 (CH_3F)，HCl 是氯化氢，HCC-40 是氯代甲烷 (CH_3Cl)，HCFC-22 是氯二氟甲烷 ($CHClF_2$)，HFC-32 是二氟甲烷 (CH_2F_2)，HFC-161 是氟代乙烷 (C_2H_5F)。

在案例 1 和 2 中，其中 PFC-218 和 PFC-116 分别作为萃取剂加入，在 NF_3 塔底产物中 PFC-14 浓度与粗原料物流基本没有差别。例如，案例 1 和 2 表明粗原料物流中，PFC-14 浓度为 10000 ppm (摩尔)，而 PFC-116 作为萃取剂时，在塔底物中 PFC-14 浓度为 10100 ppm (摩尔)，PFC-218 作为萃取剂时，在塔底物流中 PFC-14 浓度为 9110 ppm (摩尔)。案例 1 和 2 是对比案例，这些案例表明，如 PFC-218 和 PFC-116 之类的全氟化化合物作为用于将 PFC-14 与 NF_3 分离的萃取剂是无效的。

相反地，案例 3 至 16 表明它们各自的萃取剂用于将 PFC-14 与 NF_3 分离都是有效的，与粗原料物流相比，PFC-14 浓度已大大降低的 NF_3 可以作为 NF_3 产品从蒸馏塔底回收。

萃取剂的有效性从案例 3 到案例 16 通常是增加的，如下述事实所表明的：从案例 3 到 8，在 NF_3 产物塔底物流中残留 PFC-14 浓度较低，为达到在 NF_3 塔底物产物中相同的残留 PFC-14 浓度，案例 9 至 16 中需要以摩尔计较低的萃取剂流量。因此，案例 9 至 16 各自用 N_2O 、 C_2H_6 、HFC-41、HCl、HCC-40、HCFC-22、HFC-32 和 HFC-161，比案例 6 至 8 各自用 CO_2 、HFC-143a 和 HFC-23 更有效，反过来，后者比实例 3 至 5 各自用 CFC-13、CFC-115 和 HFC-125 更有效。案例 9 至 16 的萃取剂在这种分离中是特别有效的，得到的 NF_3 产品含有约 0.1 ppm (摩尔) PFC-14 或 0.13 ppm (重量) 以下 PFC-14，从粗原料物流回收所述 NF_3 产品的回收率高于 99%。

可以采用蒸馏或在本说明书中公开的方法，还可将所提到的萃取剂与萃取蒸馏塔底物分离，还可以回收基本不含 PFC-14 和提取剂的 NF_3 产品。

实施例 3

在这个实施例的案例中，将含有 99.19 pph 的 PFC-14 和 0.81 pph 的 NF_3 的粗原料物流加到蒸馏塔中。在每个案例中，将不同的夹带剂作为

萃取剂加到蒸馏塔中。操作这些实例塔，以塔顶馏出物从塔回收 PFC-14 产物，而以塔底物排出 NF_3 。使用的萃取剂和这些蒸馏结果示于表 5。

这个实施例的案例表明，本发明的提取剂对从含有 PFC-14 和 NF_3 的物流除去 NF_3 也是很有效的，以高回收率回收基本不含 NF_3 的 PFC-14 产物。

实施例 4

在该实施例的四种案例中，将含有 45pph 的 NF_3 和 55pph 的 PFC-14 的粗原料物流加到多个蒸馏塔中，这些蒸馏塔的级数相同，操作压力相同，选择萃取剂流量和塔中加料点以达到所要求的分离。在所有实例中，蒸馏如此操作，以致 NF_3 产物以蒸馏塔底物回收，而 PFC-14 产物以塔顶馏出物排出。案例 1 和 3 中， N_2O 作为萃取剂加入，在案例 2 和 4 中，HCFC-22 作为萃取剂加入。这些蒸馏结果列于表 6。

正如所看到的，案例 1 和 2 回收的 NF_3 塔底产物物流，与物流中 NF_3 相比，PFC-14 浓度是 0.1 ppm（摩尔）， NF_3 回收率是原加入 NF_3 的约 96%。案例 3 和 4 回收的 PFC-14 塔顶馏出物产物物流，与物流中 PFC-14 相比， NF_3 浓度是 0.1 ppm（摩尔），PFC-14 回收率是原加入 PFC-14 的约 98%。

这个实施例表明即时萃取蒸馏发明的多功能性，其中可以使用同一蒸馏塔生产出基本不含 NF_3 的 PFC-14，或者生产出基本不含 PFC-14 的 NF_3 ，使用同样的原料物流，每种方法的回收率都高，甚至当所述原料物流含有高浓度的需要除去的组分时也是如此。如必需达到 99.9999% 或更高的产品纯度，可简单地通过改变粗原料和萃取剂在塔中的加料点，对于回收高纯度 NF_3 产品，提高原料和萃取剂加料点，对于回收高纯度 PFC-14 产品，降低原料和提取剂加料点，以及通过调整回流速度，萃取剂加料流量和粗原料加料流量，达到改变塔的操作，以便交替回收较高纯度 NF_3 或较高纯度 PFC-14 产物。

实施例 5

在这个实施例的案例中，将含有 98.76 pph 的 NF_3 和 1.24 pph 的 PFC-14 的粗原料物流加到一个或多个蒸馏塔中。蒸馏的条件与结果列于表 7（常规蒸馏）和表 8（萃取蒸馏）中。

表 8 示出的案例 5 说明了完全萃取蒸馏方法，其中包括如图 2 所

示的萃取塔，反萃塔和萃取剂原料冷却器。使用 N_2O 作为萃取剂。案例 5 与表 4 的案例 9 类似，该案例也用 N_2O 作为萃提取剂。在这个实施例中，案例 5 的反萃塔尾部物流含有少量 PFC-14 和 NF_3 ，它循环返回到萃取塔顶。如表 8 所看到的，如同表 4 案例 9 的情况，以 NF_3 计，萃取塔底物物流含有 0.1 ppm（摩尔）PFC-14。将萃取塔底物物流加到反萃塔，在此塔塔顶排出的馏出物物流中的 NF_3 产物，仍含有 0.1 ppm（摩尔）PFC-14 和不可检测量的萃取剂 N_2O 。这个实施例说明了反萃塔的操作，证明了有可能生产出 NF_3 产品，该产品基本不含任何其它杂质（ NF_3 纯度为 99.9999% 或更高）。

表 7 中案例 1 使用有 195 级的单蒸馏塔，它与表 8 案例 5 中组合的萃取与反萃塔的总级数相同。未加夹带剂。表 7 案例 1 的总冷凝致冷功率为 -97500 磅-卡/小时，这与表 8 案例 5 中萃取和反萃塔冷凝器加循环萃取剂冷却器的总组合致冷功率相同。在案例 1 中，操作塔在塔顶馏出物中排出 PFC-14 和以塔底物排出 NF_3 产物。这种蒸馏得到的 NF_3 产物，以粗的塔原料物流中 PFC-14 浓度（10000 ppm（摩尔））计，其产物含有稍微降低 PFC-14 浓度，7298 ppm（摩尔）。在案例 2 中，其条件与案例 1 相同，但是馏出物流出流量增加十倍。但是，案例 2 中 NF_3 底物产物的 PFC-14 浓度与案例 1 相比稍微降低，从 7298 ppm（摩尔）降低到 1969 ppm（摩尔）。在案例 3 中，其条件与案例 1 相同，但是回流冷凝器致冷功率降低十倍。在案例 3 中， NF_3 塔底产物的 PFC-14 浓度与案例 1 相比也只是轻微降低，从 7298 ppm（摩尔）降低到 6253 ppm（摩尔）。在案例 4 中，与案例 1 相比，回流冷凝器功率和蒸馏速率各增加十倍。但是， NF_3 底物产物仍含有 287 ppm（摩尔）PFC-14。

这个实施例的案例 1-4 是对比实施例，该实施例表明常规蒸馏对于生产基本不含 PFC-14 的 NF_3 产物物流是无效的。采用萃取蒸馏的案例 5 清楚地表明，与常规的技术相比，在生产高纯度 NF_3 时，采用本发明可获得明显改进。

实施例 6

在这个实施例中，将含有 98.76 pph 的 NF_3 和 1.24 pph 的 PFC-14 的粗原料物流加到萃取蒸馏方法的二个蒸馏塔中，该方法使用 HCl 作为萃取剂。蒸馏条件示于表 9 案例 1 中。该案例与表 4 案例 12 相同，这个案例也使用 HCl 作为萃取剂。这个案例说明了完全的萃取蒸馏方

法,其中包括如图2所示的萃取塔,反萃塔和萃取剂原料冷却器。还说明了在 NF_3 纯化方法中使用 HCl/NF_3 共沸混合物。

在这个实施例中,萃取塔在与表4案例12相同的条件下操作。将萃取塔底物物流加到反萃塔,该塔在生成 HCl/NF_3 共沸或类共沸组合物的条件下操作。生成的共沸或类共沸组合物可让 NF_3 以塔顶馏出物从反萃塔排出,以致从反萃塔底物回收 HCl 产物,其中所述 HCl 产物中的 NF_3 浓度与塔原料物流相比大大降低。由于这种 NF_3 浓度降低,这种 HCl 产物物流然后可以作为萃取剂循环到萃取塔。再者,这样降低了可能会损失的 HCl 体积,如果采用其它常规方法,例如如果采用水洗从 NF_3 除去 HCl ,如表4案例12用萃取塔底物物流所进行的, HCl 会损失掉。

这个实施例与表8案例5相比,在该案例中使用 N_2O 而不是 HCl 作为萃取剂,可以看到使用 HCl 得到同样的 NF_3 产品纯度(>99.9999%),而总塔级数较少(152对195),萃取塔、反萃塔和循环冷却器总致冷功率较低(-41200磅-卡/小时对-97500磅-卡/小时)。这还说明了 HCl/NF_3 共沸混合物在纯化 NF_3 中的有效性。

实施例7

这个实施例证明了在基本上由 PFC-14 和 NF_3 ; PFC-14 和 HCl ; NF_3 和 HCl ; N_2O 和 HFC-23 ; HCl 和 N_2O 组成的二元混合物之间存在共沸或类共沸组合物。

为了测定每个二元混合物的相对挥发性,采用了 PTx 法。在这种方法中,对于各种已知二元组合物,在恒定温度下测定已知体积 PTx 容器中每种二元混合物的总绝对压力。然后,采用 NRTL 方程式,将这些测定结果还原到平衡的蒸汽与液体组成。

这些二元体系的测定蒸汽压与 PTx 容器中的组成的关系绝对压力分别列于图3-7。在每个图上用实点表示试验数据点,而由用 NRTL 方程式计算的数据绘出实线。

参看图3,图3图示说明了生成共沸或类共沸组合物,该组合物在 -70.1°C 基本上由 PFC-14 和 NF_3 组成,如由约36%(摩尔) PFC-14 和64%(摩尔) NF_3 混合物所表明的,该混合物在这个温度下在组合物范围内具有最高的压力。基于这些发现,已计算出在 -110°C 和绝对压力320KPa(47磅/英寸²)条件下,生成了约20%(摩尔) PFC-14 和80%(摩

尔) NF_3 的共沸或类共沸组合物, 在 -40°C 和绝对压力 4440KPa (645 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 55% (摩尔) PFC-14 和 45% (摩尔) NF_3 的共沸或类共沸组合物。因此, 本发明提供了一种共沸或类共沸组合物, 该组合物基本上由约 20 - 55% (摩尔) PFC-14 和约 80 - 45% (摩尔) NF_3 组成, 所述组合物的沸点是从在绝对压力 320KPa (47 磅/英寸²) 下为 -110°C 至在绝对压力 4440KPa (645 磅/英寸²) 下为 -40°C 。

参看图 4, 图 4 图示说明了生成共沸或类共沸组合物, 该组合物在 -76°C 基本上由 PFC-14 和 HCl 组成, 如由约 91% (摩尔) PFC-14 和 9% (摩尔) HCl 混合物所表明的, 该混合物在这个温度下在组合物范围内具有最高的压力。基于这些发现, 已计算出在 -100°C 和绝对压力 530KPa (77 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 93% (摩尔) PFC-14 和 7% (摩尔) HCl 的共沸或类共沸组合物, 在 -50°C 和绝对压力 3420KPa (497 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 91% (摩尔) PFC-14 和 9% (摩尔) HCl 的共沸或类共沸组合物。因此, 本发明提供了一种共沸或类共沸组合物, 该组合物基本上由约 93 - 91% (摩尔) PFC-14 和约 7-9% (摩尔) HCl 组成, 所述组合物的沸点是从在绝对压力 530KPa (77 磅/英寸²) 下为 -100°C 至在绝对压力 3420KPa (497 磅/英寸²) 为 -50°C 。

参看图 5, 图 5 图示说明了生成共沸或类共沸组合物, 该组合物在 -78°C 基本上由 NF_3 和 HCl 组成, 如由约 93% (摩尔) NF_3 和 7% (摩尔) HCl 混合物所表明的, 该混合物在这个温度下在组合物范围内具有最高的压力。基于这些发现, 已计算出在 -100°C 和绝对压力 540KPa (79 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 94% (摩尔) NF_3 和 6% (摩尔) HCl 的共沸或类共沸组合物, 在 -50°C 和绝对压力 3360KPa (487 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 93% (摩尔) NF_3 和 7% (摩尔) HCl 的共沸或类共沸组合物。因此, 本发明提供了一种共沸或类共沸组合物, 该组合物基本上由约 94 - 93% (摩尔) NF_3 和约 6 - 7% (摩尔) HCl 组成, 所述组合物的沸点是从在绝对压力 540KPa (79 磅/英寸²) 下为 -100°C 至在绝对压力 3360KPa (487 磅/英寸²) 为 -50°C 。

参看图 6, 图 6 图示说明了生成共沸或类共沸组合物, 该组合物在 -70°C 基本上由 N_2O 和 HFC-23 组成, 如由约 94% (摩尔) N_2O 和 6% (摩尔) HFC-23 混合物所表明的, 该混合物在这个温度下在组合物范围内具有最高的压力。基于这些发现, 已计算出在 -90°C 和绝对压力

90KPa (13 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 95 % (摩尔) N₂O 和 5 % (摩尔) HFC-23 的共沸或类共沸组合物, 在 25℃ 和绝对压力 5680KPa (824 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 90 % (摩尔) N₂O 和 10 % (摩尔) HFC-23 的共沸或类共沸组合物。因此, 本发明提供了一种共沸或类共沸组合物, 该组合物基本上由约 95-90 % (摩尔) N₂O 和约 5-10 % (摩尔) HFC-23 组成, 所述组合物的沸点是从在绝对压力 90KPa (13 磅/英寸²) 下为 -90℃ 至在绝对压力 5680KPa (824 磅/英寸²) 下为 25℃。

参看图 7, 图 7 图示说明了生成共沸或类共沸组合物, 该组合物在 -30.3℃ 基本上由 N₂O 和 HCl 组成, 如由约 82 % (摩尔) N₂O 和 18 % (摩尔) HCl 混合物所表明的, 该混合物在这个温度下在组合物范围内具有最高的压力。基于这些发现, 已计算出在 -90℃ 和绝对压力 97KPa (14 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 76 % (摩尔) N₂O 和 24 % (摩尔) HCl 的共沸或类共沸组合物, 在 25℃ 和绝对压力 5700KPa (828 磅/英寸²) 条件下, 生成了约 83 % (摩尔) N₂O 和 17 % (摩尔) HCl 的共沸或类共沸组合物。因此, 本发明提供了一种共沸或类共沸组合物, 该组合物基本上由约 76 - 83 % (摩尔) N₂O 和约 24 - 17 % (摩尔) HCl 组成, 所述组合物的沸点是从在绝对压力 97KPa (14 磅/英寸²) 下为 -90℃ 至在绝对压力 5700KPa (828 磅/英寸²) 下为 25℃。

表 2

案例号	1	2	3	4	5
级数	200	200	200	122	244
粗料进料级	100	100	100	61	122
塔顶温度, °C	-75	-75	-75	-75	-75
回流温度, °C	-75	-75	-75	-75	-75
馏出物温度, °C	-75	-75	-75	-75	-75
塔底物温度, °C	-74	-74	-74	-75	-745
粗原料温度, °C	-75	-75	-75	-75	-75
塔顶压力, KPa	1480	1480	1480	1480	1480
冷凝器压力, KPa	1480	1480	1480	1480	1480
塔底压力, KPa	1520	1520	1520	1520	1520
粗原料流量, pph	100	100	100	100	100
馏出物流出流量, pph	20	0.5	5	50	50
塔底物流出流量, pph	80	99.5	95	50	50
回流流量, pph	100000	500000	500000	3500	1400
<u>馏出物</u>					
PFC-14, pph	0.98	0.05	0.09	21.75	21.33
塔顶 NF ₃ 损失, pph	19.02	0.45	4.91	28.25	28.67
在塔顶损失的原料中的 NF ₃ , %	19.2	0.45	4.9	51.6	52.4
<u>塔加料</u>					
NF ₃ , ppm (重量)	990000	999000	999000	547552	547552
PFC-14, ppm (重量)	10000	1000	1000	452448	452448

NF ₃ , ppm (摩尔)	991916	999193	999193	600000	600000
PFC-14, ppm (摩尔)	8084	807	807	400000	400000
<u>塔的馏出物</u>					
NF ₃ , ppm (重量)	950843	896360	981229	564949	573322
PFC-14, ppm (重量)	49157	103640	18771	435051	426678
NF ₃ , ppm (摩尔)	959960	914675	984800	616792	624830
PFC-14, ppm (摩尔)	40040	85325	15200	383208	375170
<u>塔的底物</u>					
NF ₃ , ppm (重量)	999789	999516	999935	530155	521781
PFC-14, ppm (重量)	211	484	65	469845	478219
NF ₃ , ppm (摩尔)	999830	999609	999948	583084	574897
PFC-14, ppm (摩尔)	170	391	52	416916	425103
NF ₃ 回收率, %	81	99.5	95	48.4	47.6

表 3

案例号	1	2	3	4
级数	122	244	122	122
粗料进料级	60	122	60	60
HCl 进料级	20	20	20	20
塔顶温度, °C	-92	-92	-92	-92
回流温度, °C	-92	-92	-92	-92
馏出物温度, °C	-92	-92	-92	-92
塔底物温度, °C	-90	-90	-90	-90
粗原料温度, °C	-91	-91	-91	-91
塔顶压力, KPa	792	792	792	792
冷凝器压力, KPa	792	792	792	792
塔底压力, KPa	827	827	827	827
粗原料流量, pph	100	100	100	100
馏出物流出流量, pph	10	10	10	20
塔底物流出流量, pph	91	91	91	81
回流流量, pph	50000	50000	22000	22000
HCl 加料流量, pph	1.00	1.00	1.00	1.00
馏出物中 HCl, pph	0.32	0.32	0.32	0.64
塔底物中 HCl, pph	0.68	0.68	0.68	0.36
<u>塔的粗料加料</u>				
NF ₃ , ppm (重量)	999000	999000	999900	999900
PFC-14, ppm (重量)	1000	1000	100	100
NF ₃ , ppm (摩尔)	999193	999193	999919	999919
PFC-14, ppm (摩尔)	807	807	81	81

<u>馏出物 (*)</u>				
PFC-14, pph	0.09	0.10	0.01	0.01
NF ₃ , pph	9.59	9.58	9.67	19.35
在塔顶损失的原料中的 NF ₃ , %	9.60	9.59	9.67	19.35
NF ₃ , ppm (重量)	990461	989680	999054	999505
PFC-14, ppm (重量)	9539	10320	946	495
NF ₃ , ppm (摩尔)	992290	991657	999237	999601
PFC-14, ppm (摩尔)	7710	8343	763	399
<u>塔底物 (*)</u>				
NF ₃ , ppm (重量)	999915	999999	999991	999995
PFC-14, ppm (重量)	85	1.2	9.4	5
NF ₃ , ppm (摩尔)	999931	999999	999992	999996
PFC-14, ppm (摩尔)	69	1	7.6	4
NF ₃ 回收率, %	90	90	90	80

*浓度 (ppm (重量) 或 ppm (摩尔)) 是仅以 NF₃+PFC-14 计 (HCl 不包括)。

表 4

案例号	1	2	3	4	5	6	7	8
萃取剂	PFC-218	PFC-116	CFC-13	CFC-115	HFC-125	CO ₂	HFC-143a	HFC-23
级数	120	120	120	120	120	120	120	120
萃取剂加料级	10	10	10	10	10	10	10	10
粗料进料级	20	20	20	20	20	70	20	20
塔顶温度, °C	-82	-82	-82	-82	-82	-63	-82	-82
回流温度, °C	-82	-82	-82	-82	-82	-63	-82	-82
馏出物温度, °C	-82	-82	-82	-82	-82	-63	-82	-82
塔底物温度, °C	32	-18	-21	31	15	-19	19	-28
萃取剂料温度, °C	-80	-80	-80	-80	-80	-55	-80	-80
粗原料温度, °C	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80
塔顶压力, KPa	1140	1140	1140	1140	1140	2190	1140	1140
冷凝器压力, KPa	1140	1140	1140	1140	1140	2190	1140	1140
塔底压力, KPa	1160	1160	1160	1160	1160	2210	1160	1160
馏出物流出流量, pph	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
回流流量, pph	300	300	300	300	300	1000	300	300
塔底物流出流量, pph	18900.5	13899.7	10544.4	15545.2	12100.7	4499.5	8502.6	7099.9
萃取剂加料流量, pph	18802.0	13801.2	10445.9	15446.7	12002.2	4401.0	8404.1	7001.4
<u>粗原料</u>								
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
在 NF ₃ 原料中 PFC-14 浓度, ppm (重量)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
<u>馏出物</u>								
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
萃取剂, pph	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.02	<0.001	<0.001
<u>塔底物</u>								
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
萃取剂, pph	18802.0	13801.2	10445.9	15446.7	12002.2	4401.0	8404.1	7001.4
在 NF ₃ 中 PFC-14 浓度, ppm (重量)	11266	12488	2255	2044	1425	62.8	1.6	0.4
在 NF ₃ 中 PFC-14 浓度, ppm (摩尔)	9110	10100	1820	1650	1150	50.7	1.3	0.3
NF ₃ 回收率, %	98.6	98.5	99.5	99.5	99.6	99.7	99.7	99.7

表 4 (续)

案例号	9	10	11	12	13	14	15	16
萃取剂	N ₂ O	C ₂ H ₆	HFC-41	HCl	HCC-40	HCFC-22	HFC-32	HFC-161
级数	120	120	120	120	120	120	120	120
萃取剂进料级	10	10	10	10	10	10	10	10
粗料进料级	20	20	20	20	60	20	20	20
塔顶温度, °C	-82	-82	-82	-83	-82	-82	-82	-82
回流温度, °C	-82	-82	-82	-83	-82	-82	-82	-82
馏出物温度, °C	-82	-82	-82	-83	-82	-82	-82	-82
塔底物温度, °C	-39	-36	-32	-65	-75	-8	-50	-64
萃取剂料温度, °C	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80
粗原料温度, °C	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80	-80
塔顶压力, KPa	1140	1140	1140	1140	1140	1140	1140	1140
冷凝器压力, KPa	1140	1140	1140	1140	1140	1140	1140	1140
塔底压力, KPa	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1160
馏出物流出流量, pph	1.50	1.50	1.50	2.00	1.50	1.50	1.50	1.50
回流流量, pph	300	300	300	300	300	300	300	300
塔底物流出流量, pph	2198.2	1052.2	1048.8	940.2	1083.8	1774.0	782.7	388.1
萃取剂加料流量, pph	2099.7	953.7	950.3	842.2	985.3	1675.5	684.2	289.6
<u>粗原料</u>								
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
在 NF ₃ 原料中 PFC-14 浓度, ppm (重量)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
<u>馏出物</u>								
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
萃取剂, pph	<0.01	<0.01	0.01	0.07	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
<u>塔底物</u>								
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
萃取剂, pph	2099.7	953.7	950.3	842.1	985.3	1675.5	684.2	289.6
在 NF ₃ 中 PFC-14 浓度, ppm (重量)	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13
在 NF ₃ 中 PFC-14 浓度, ppm (摩尔)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NF ₃ 回收率, %	99.7	99.7	99.7	99.3	99.7	99.7	99.7	99.7

表 5

案例号	1	2	3	4
萃取剂	N ₂ O	HFC-32	HCFC-22	HFC-161
级数	120	120	120	120
萃取剂进料级	42	25	15	15
粗料进料级	90	90	90	90
塔顶温度, °C	- 82	- 82	- 82	- 82
回流温度, °C	- 82	- 82	- 82	- 82
馏出物温度, °C	- 82	- 82	- 82	- 82
塔底温度, °C	- 34	10	28	31
萃取剂料温度, °C	- 80	- 80	- 80	- 80
粗物流进料温度, °C	- 80	- 80	- 80	- 80
塔顶压力, KPa	1140	1140	1140	1140
冷凝器压力, KPa	1140	1140	1140	1140
塔底压力, KPa	1160	1160	1160	1160
馏出物流出流量, pph	98.5	98.5	98.5	98.5
回流流量, pph	1500.0	500.0	300.0	300.0
塔底物流出流量, pph	2156.5	776.4	1279.9	364.5
萃取剂加料流量, pph	2155.0	774.9	1278.4	363.0
<u>粗原料物流</u>				
PFC-14, pph	99.19	99.19	99.19	99.19
NF ₃ , pph	0.81	0.81	0.81	0.81
在 PFC-14 原料中 NF ₃ 浓度, ppm(摩尔)	10000	10000	10000	10000
<u>馏出物</u>				
PFC-14, pph	98.50	98.50	98.50	98.50
NF ₃ , pph	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
萃取剂, pph	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
在馏出物中 PFC-14 浓度(%(摩尔))	99.99998	99.99999	99.99999	99.99999
在馏出物中 NF ₃ 浓度, ppm(摩尔)	0.1	0.1	0.1	0.1
在馏出物中萃取剂浓度, ppm(摩尔)	<0.1	<0.001	<0.001	<0.001
PFC-14 回收率, %	99.3	99.3	99.3	99.3
<u>塔底物</u>				
PFC-14, pph	0.69	0.69	0.69	0.69
NF ₃ , pph	0.81	0.81	0.81	0.81
萃取剂, pph	2155.0	774.9	1278.4	363.0

表 6

案例号	1	2	3	4
萃取剂	N ₂ O	HCFC-22	N ₂ O	HCFC-22
级数	120	120	120	120
萃取剂进料级	15	10	42	15
粗料进料级	25	20	90	90
塔顶温度, °C	-82	-82	-82	-82
回流温度, °C	-82	-82	-82	-82
馏出物温度, °C	-82	-82	-82	-82
塔底温度, °C	-38	9	-35	2
萃取剂料温度, °C	-80	-80	-80	-80
粗物流原料温度, °C	-80	-80	-80	-80
塔顶压力, KPa	1140	1140	1140	1140
冷凝器压力 KPa	1140	1140	1140	1140
塔底压力, KPa	1160	1160	1160	1160
馏出物流出流量, pph	57	57	54	54
回流流量, pph	600	300	1500	300
塔底物流出流量, pph	1273	1503	4489	1176
萃取剂加料流量, pph	1230	1460	4443	1130
<u>粗原料物流</u>				
NF ₃ , pph	44.7	44.7	44.7	44.7
PFC-14, pph	55.3	55.3	55.3	55.3
在NF ₃ 原料中 PFC-14 浓度, ppm(摩尔)	500000	500000		
在PFC-14 原料中 NF ₃ 浓度, ppm(摩尔)			500000	500000
<u>馏出物</u>				
NF ₃ , pph	1.63	1.65	<0.001	<0.001
PFC-14, pph	55.3	55.3	54.0	54.0
萃取剂, pph	<0.1	<0.001	<0.001	<0.001
在馏出物中 NF ₃ 浓度, ppm(摩尔)			0.1	0.1
在馏出物中萃取剂浓度, ppm(摩尔)			<0.1	<0.001
PFC-14 回收率, %			97.6	97.6
<u>塔底物</u>				
NF ₃ , pph	43.0	43.0	44.7	44.7
PFC-14, pph	<0.001	<0.001	1.35	1.35
萃取剂, pph	1230	1460	4443	1130
在NF ₃ 中 PFC-14 浓度, ppm(摩尔)	0.1	0.1		
NF ₃ 回收率, %	96.2	96.2		

表 7

案例号	1	2	3	4
级数	195	195	195	195
粗料进料级	100	100	100	100
塔顶温度, °C	-82	-82	-82	-82
回流温度, °C	-82	-82	-82	-82
馏出物温度, °C	-82	-82	-82	-82
塔底温度, °C	-82	-82	-82	-82
粗原料温度, °C	-80	-80	-80	-80
塔顶压力, KPa	1140	1140	1140	1140
冷凝器压力, KPa	1140	1140	1140	1140
塔底压力, KPa	1160	1160	1160	1160
馏出物流出流量, pph	1.5	15	1.5	15
回流流量, pph	3430	3313	34952	33207
塔底物流出流量, pph	98.5	85	98.5	85
冷凝器致冷功率, 磅-卡/小时	-97500	-97500	-97500	-97500
再沸器功率, 磅-卡/小时	97495	97892	974995	975391
<u>粗原料物流</u>				
NF ₃ , pph	98.76	98.76	98.76	98.76
PFC-14, pph	1.24	1.24	1.24	1.24
在 NF ₃ 原料中 PFC-14 浓度, ppm(摩尔)	10000	10000	10000	10000
<u>馏出物</u>				
NF ₃ , pph	1.15	13.97	1.03	13.79
PFC-14, pph	0.35	1.03	0.47	1.21
<u>塔底物</u>				
NF ₃ , pph	97.61	84.79	97.74	84.97
PFC-14, pph	0.89	0.21	0.76	0.03
在 NF ₃ 中 PFC-14 浓度, ppm(摩尔)	7298	1969	6253	287
NF ₃ 回收率, %	98.8	85.9	99.0	86.0

表 8

案例号	5	案例号	5
操作	萃取塔	操作	反萃塔
级数	120	级数	75
N ₂ O 萃取剂进料级	10	萃取剂/NF ₃ 进料级	46
粗料进料级	20		
塔顶温度, °C	-82	塔顶温度, °C	-82
回流温度, °C	-82	回流温度, °C	-82
馏出物温度, °C	-82	馏出物温度, °C	-82
塔底温度, °C	-39	塔底温度, °C	-34
萃取剂料温度, °C	-80	萃取剂/NF ₃ 料温度, °C	-38
粗原料温度, °C	-80		
塔顶压力, KPa	1140	塔顶压力, KPa	1140
冷凝器压力, KPa	1140	冷凝器压力, KPa	1140
塔底压力, KPa	1160	塔底压力, KPa	1150
馏出物流量, pph	1.5	馏出物流量, pph	98.5
回流流量, pph	300	回流流量, pph	1600
塔底物流量, pph	2203.7	塔底物流量, pph	2105.2
萃取剂流量, pph	2105.2		
冷凝器功率, 磅-卡/小时	-7415	冷凝器功率, 磅-卡/小时	-47752
再沸器功率, 磅-卡/小时	46133	再沸器功率, 磅-卡/小时	52592
原料冷却器功率, 磅-卡/小时	-42287		
粗原料物流		萃取剂/NF ₃ 原料物流	
NF ₃ , pph	98.76	NF ₃ , pph	98.7
PFC-14, pph	1.24	PFC-14, pph	<0.001
萃取剂, pph	0.0	萃取剂, pph	2105

在 NF_3 原料中 PFC-14 浓度, ppm (摩尔)	10000		
<u>馏出物</u>		<u>馏出物 (NF_3 产物)</u>	
NF_3 , ppb	0.26	NF_3 , ppb	98.5
PFC-14, ppb	1.24	PFC-14, ppb	<0.001
萃取剂, ppb	<0.01	萃取剂, ppb	<0.001
		在 NF_3 中 PFC-14+提取剂组合浓度	0.1
		馏出物产物, ppm (摩尔)	
		总 NF_3 回收率, %	99.7
<u>塔底物</u>		<u>塔底物</u>	
NF_3 , ppb	98.7	NF_3 , ppb	0.20
PFC-14, ppb	<0.001	PFC-14, ppb	<0.001
萃取剂, ppb	2105	萃取剂, ppb	2105
在 NF_3 中 PFC-14 浓度, ppm (摩尔)	0.1		

表 9

案例号	1	案例号	1
操作	萃取塔	操作	反萃塔
级数	120	级数	32
HCl 萃取剂进料级	10	提取剂/NF ₃ 进料级	16
粗料进料级	20		
塔顶温度, °C	-83	塔顶温度, °C	-83
回流温度, °C	-83	回流温度, °C	-83
馏出物温度, °C	-83	馏出物温度, °C	-83
塔底温度, °C	-65	塔底温度, °C	-28
萃取剂料温度, °C	-80	萃取剂/NF ₃ 料温度, °C	-64
粗原料温度, °C	-80		
塔顶压力, KPa	1140	塔顶压力, KPa	1140
冷凝器压力, KPa	1140	冷凝器压力, KPa	1140
塔底压力, KPa	1160	塔底压力, KPa	1150
馏出物流量, pph	2.0	馏出物流量, pph	101.8
回流流量, pph	300	回流流量, pph	400
塔底物流量, pph	939.7	塔底物流量, pph	837.9
萃取剂流量, pph	841.7		
冷凝器功率, 磅-卡/小时	-8602	冷凝器功率, 磅-卡/小时	-13101
再沸器功率, 磅-卡/小时	14431	再沸器功率, 磅-卡/小时	29289
原料冷却器功率, 磅-卡/小时	-19494		
粗原料物流		萃取剂/NF ₃ 原料物流	
NF ₃ , pph	98.76	NF ₃ , pph	98.1
PFC-14, pph	1.24	PFC-14, pph	<0.001
萃取剂, pph	0.0	萃取剂, pph	841.6

在 NF_3 原料中 PFC-14 浓度, ppm (摩尔)	10000		
<u>馏出物</u>		<u>馏出物</u>	
NF_3 , pph	0.69	NF_3 , pph	98.1
PFC-14, pph	1.24	PFC-14, pph	<0.001
萃取剂, pph	0.07	萃取剂, pph	3.8
		在馏出物中 PFC-14 对 NF_3 的浓度, ppm (摩尔)	0.1
		总 NF_3 回收率, %	99.3
<u>塔底物</u>		<u>塔底物</u>	
NF_3 , pph	98.1	NF_3 , pph	<0.001
PFC-14, pph	<0.001	PFC-14, pph	<0.001
萃取剂, pph	841.6	萃取剂, pph	837.9
PFC-14 对 NF_3 的浓度, ppm (摩尔)	0.1		

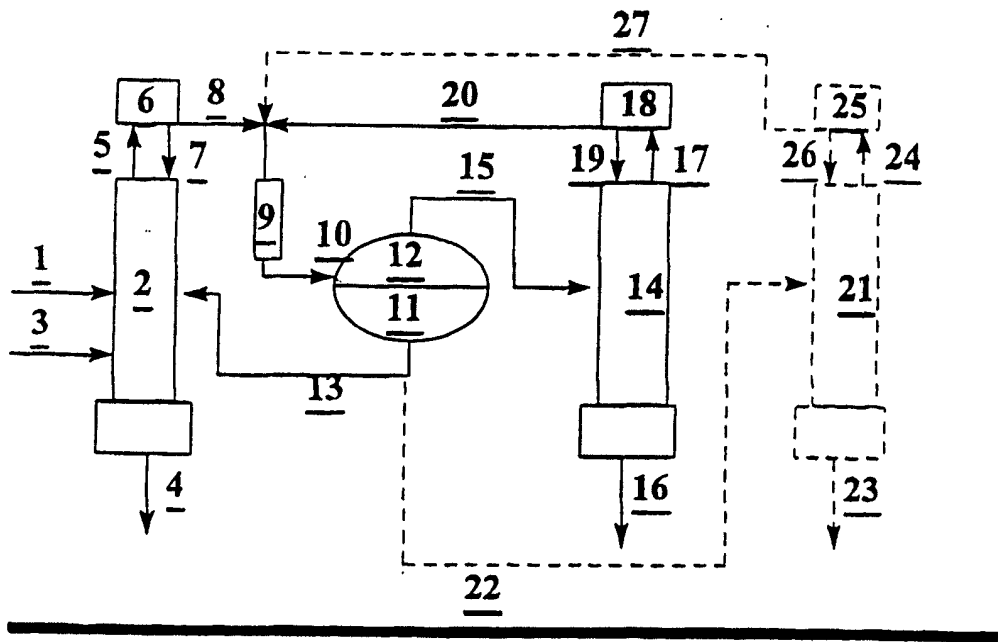


图 1

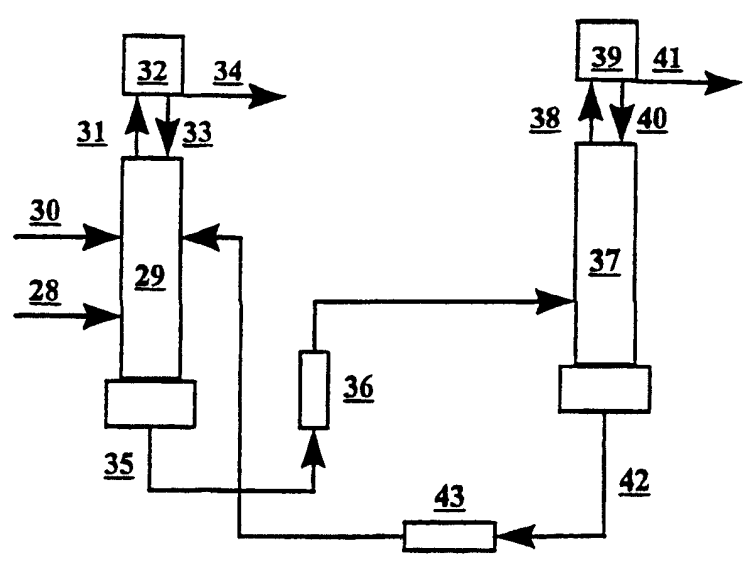
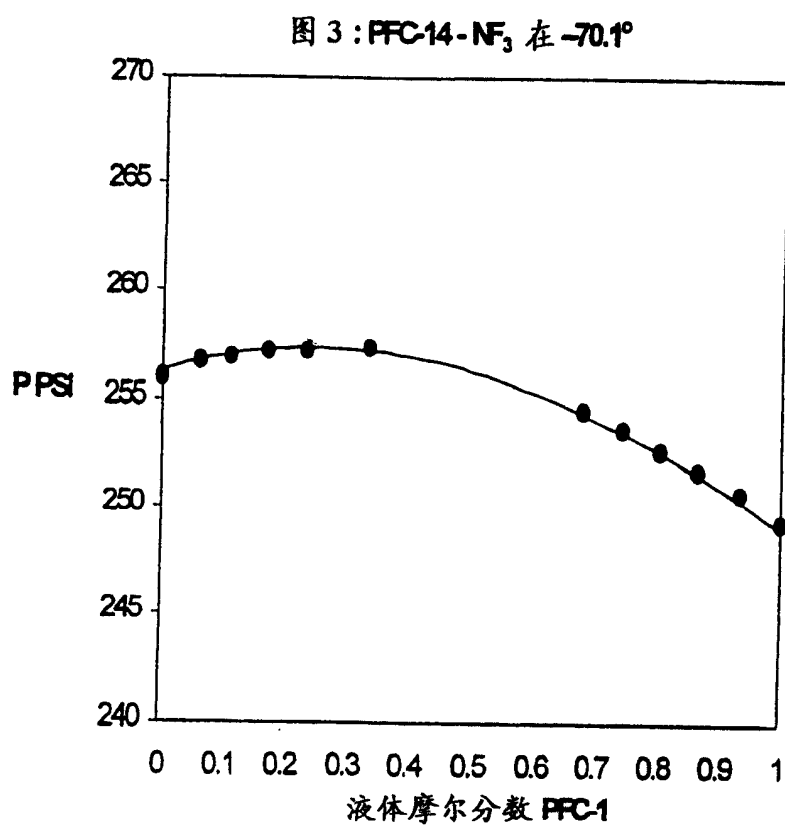
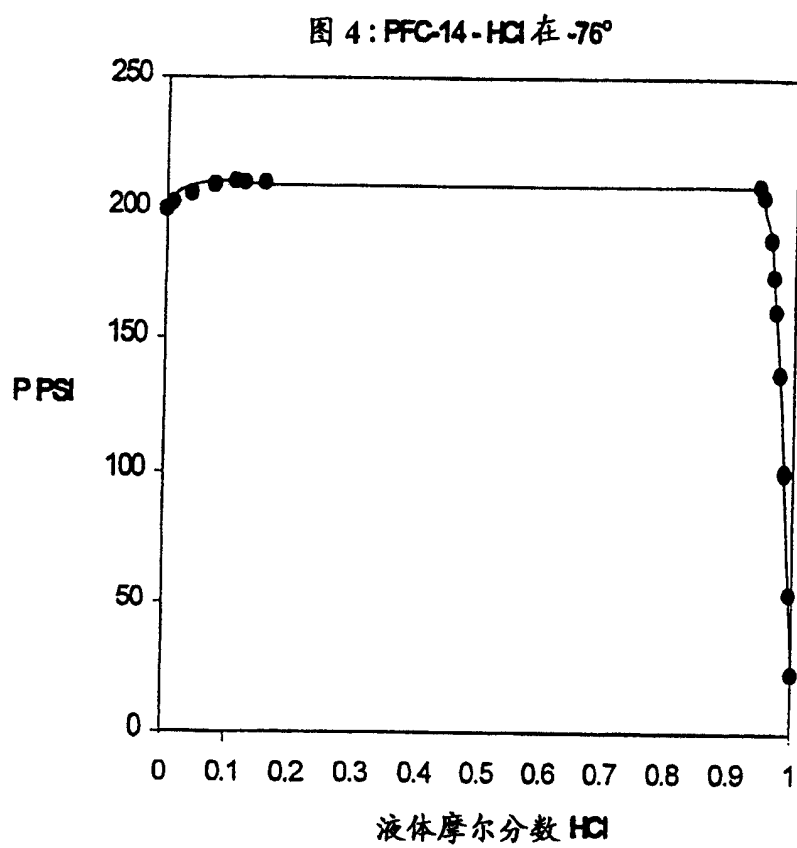
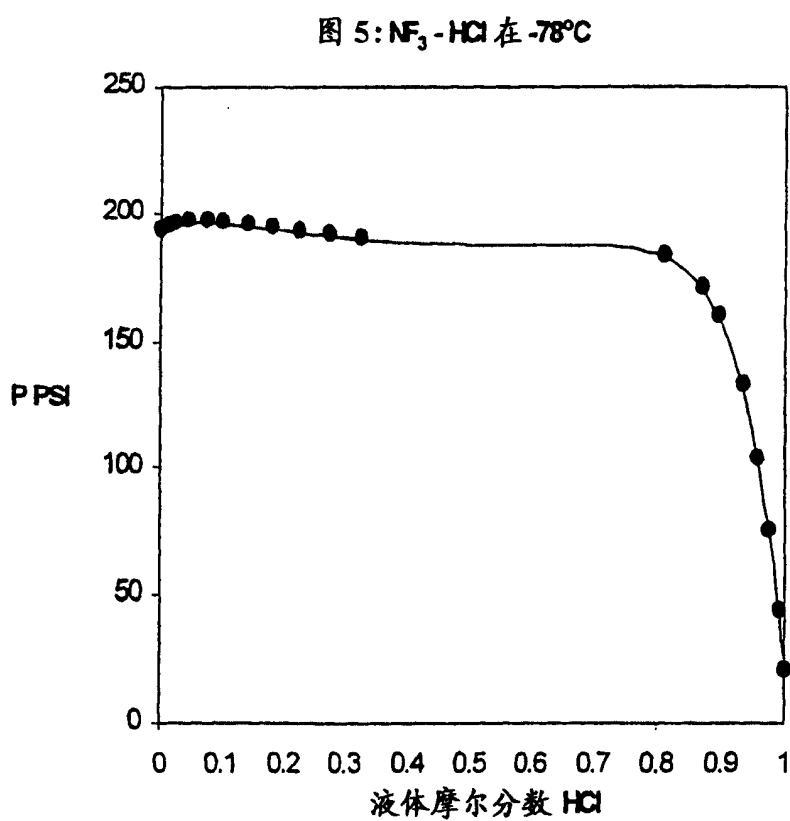


图 2







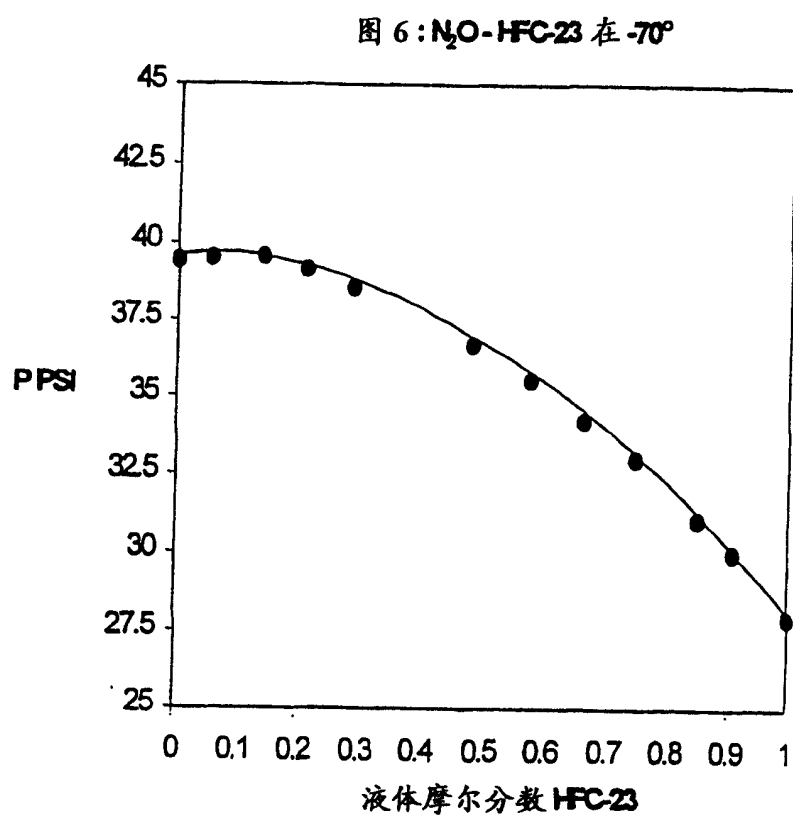


图 7: $\text{HCl}-\text{N}_2\text{O}$ 在 -30.3°C 