



(21) 申请号 202111236883.2

(22) 申请日 2021.10.24

(71) 申请人 会昌宏氟高新材料有限公司

地址 342600 江西省赣州市会昌县筠门岭
镇九二工业基地

(72) 发明人 曹斌 蔡元礼 宋文 张虎

吕福禄 周振伦

(51) Int.Cl.

C01B 25/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

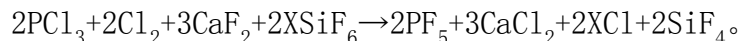
(54) 发明名称

一种五氟化磷合成工艺

(57) 摘要

本发明提供了一种五氟化磷合成工艺,属于化工领域。该合成工艺先在液相三氯化磷中加入含氟废渣粉制成悬浮液;然后悬浮液送入抽真空后的反应釜中,向反应釜中通入干燥氯气,悬浮液至糊状后再加热升温,反应生成五氟化磷粗品,经冷凝除去杂质,最终得到高纯度的五氟化磷。本发明合成工艺将含氟废弃物进行再利用合成五氟化磷,可减少环境污染,提高资源利用率,降低生产成本;该工艺的原料廉价易得,生产过程相对简单,反应效率及产品得率高。

1. 一种五氟化磷合成工艺, 其特征在于, 在液相三氯化磷中加入含氟废渣粉制成悬浮液; 悬浮液送入抽真空后的反应釜中, 然后向反应釜中通入干燥氯气, 悬浮液至糊状后加热升温, 反应生成五氟化磷粗品, 经冷凝除去杂质, 得到高纯度的五氟化磷; 其反应式如下:



2. 根据权利要求1所述五氟化磷合成工艺, 其特征在于: 所述含氟废渣粉主要来源于光伏产业、玻璃蚀刻、冶金工业领域的含氟废酸与氢氧化钙中和后经干燥粉碎得到的, 含氟废渣粉中主要含氟化钙和氟硅酸盐, 其中氟化钙含量 $\geq 20\%$, 水分含量 $\leq 100\text{ppm}$, 粒度 $D_{50} \leq 10.0\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述五氟化磷合成工艺, 其特征在于: 所述悬浮液采用搅拌、超声、高速分散中的任意一种或几种方式制成。

4. 根据权利要求1所述五氟化磷合成工艺, 其特征在于: 所述氯气通入悬浮液中反应的温度为 $-10 \sim 30^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述五氟化磷合成工艺, 其特征在于: 加热升温至 $300-500^\circ\text{C}$, 反应时间为 $3-5\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述五氟化磷合成工艺, 其特征在于: 悬浮液中液相三氯化磷与含氟废渣粉质量比例为 $4-10:1$ 。

一种五氟化磷合成工艺

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,尤其涉及一种五氟化磷合成工艺。

背景技术

[0002] 五氟化磷(PF₅)在常温常压下为无色恶臭气体,其对皮肤、眼睛、粘膜有强烈刺激性。是活性极大的化合物,在潮湿空气中会剧烈水解产生有毒和腐蚀性的氟化氢白色烟雾。PF₅广泛应用于电子工业、电池制造、高分子材料和催化剂等领域。

[0003] 锂电池目前广泛应用于电动汽车、手提电脑、移动电话等领域。以PF₅为原料合成的LiPF₆是锂电池的主要电解质锂盐,它具有电化学稳定性强、组成的电解质的电导率高等优点。

[0004] 在半导体集成电路生产制造过程中产生了大量的含氟废弃物,含氟废弃物处理不当,就会对环境产生造成污染及危害人体健康。现有的含氟废渣多数先经过生化处理或焚烧,其次产生的二次污染物液态达标排放或固态填埋,中间环节处理不当将产生连带的次生污染、进而对环境产生更加严重的破坏。故如何对含氟废物进行无污染处理,减少其不必要的排放带来的环境污染和生态破坏,降低其可能对动植物及人体的不良影响就显的极为重要。

[0005] 现有技术中,PF₅常用的制备方法有:(1)以五氯化磷和氟化氢为原料,在有机溶剂中合成五氟化磷,该方法中五氯化磷易堵塞管道,且产物中氯化氢不易分离;(2)以五氧化二磷与氟气反应制备,该方法反应剧烈放热,难以控制,副产物多,需使用昂贵的氟气,成本较高;(3)以红磷或黄磷和氟气为原料生成五氟化磷,该方法也需使用昂贵的氟气,成本较高;(4)以氟化钙、磷酸、三氧化硫为原料反应合成,该方法的原料利用率较低;(5)以氟磺酸处理磷矿石制备五氟化磷及磷酸,该方法中氟磺酸腐蚀性强,对设备要求高。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种五氟化磷合成工艺,该工艺过程相对简单,原料成本低,采用的原料之一为含氟废弃物,经回收再利用于五氟化磷合成,降低环境污染,提高资源利用率。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种五氟化磷合成工艺,步骤包括:

[0009] (1)在液相三氯化磷中加入含氟废渣粉制成悬浮液;

[0010] (2)悬浮液送入抽真空后的反应釜中,然后向反应釜中通入干燥氯气,进行反应;

[0011] (3)悬浮液至糊状后加热升温,反应生成五氟化磷粗品,经冷凝除去杂质,得到高纯度的五氟化磷;

[0012] 该合成工艺的反应式如下:

[0013] $2\text{PCl}_3 + 2\text{Cl}_2 + 3\text{CaF}_2 + 2\text{XSiF}_6 \rightarrow 2\text{PF}_5 + 3\text{CaCl}_2 + 2\text{XCl} + 2\text{SiF}_4$ 。

[0014] 进一步地,在本发明的一些优选具体实施方案中,所述含氟废渣粉主要来源于光

伏产业、玻璃蚀刻、冶金工业领域的含氟废酸与氢氧化钙中和后经干燥粉碎得到的,含氟废渣粉中主要含氟化钙和氟硅酸盐,其中氟化钙含量 $\geq 20\%$,水分含量 $\leq 100\text{ppm}$,粒度 $D_{50} \leq 10.0\mu\text{m}$ 。

[0015] 进一步地,在本发明的一些优选具体实施方案中,所述悬浮液采用搅拌、超声、高速分散中的任意一种或几种方式制成。

[0016] 进一步地,在本发明的一些优选具体实施方案中,所述氯气通入悬浮液中反应的温度为 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

[0017] 进一步地,在本发明的一些优选具体实施方案中,加热升温至 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $3\sim 5\text{h}$ 。

[0018] 进一步地,在本发明的一些优选具体实施方案中,悬浮液中液相三氯化磷与含氟废渣粉质量比例为 $4\sim 10:1$ 。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益技术效果是:将含氟废弃物进行再利用合成五氟化磷,可减少环境污染,提高资源利用率,降低生产成本;该工艺的原料廉价易得,生产过程相对简单,反应效率及产品得率高。

具体实施方式

[0020] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0021] 实施例1

[0022] 将干燥粉碎后的 5kg 含氟废渣粉(氟化钙含量 30% ,氟硅酸盐含量 40% , D_{50} 为 $4.4\mu\text{m}$)加入 24kg 液相三氯化磷中,超声处理得到悬浮液;启动真空泵将反应釜抽真空至 -0.09MPa ,悬浮液导入反应釜,缓慢通入干燥氯气,在 10°C 下进行反应 2h ,加热至 350°C ,反应 3h ,生成五氟化磷粗品,经冷凝除去杂质,得到高纯度的五氟化磷;反应式如下:



[0024] 纯化后的五氟化磷气体取样测试纯度为 99.9% ,其余气体采用 1mol/L 氢氧化钠溶液吸收处理。

[0025] 本实施例中,超声处理过程中液相三氯化磷均匀散布含氟废渣粉表面,并向粉末内部渗透,随着氯气通入,会生成五氯化磷,在氟废渣粉表面及内部附着有大量五氯化磷,经加热后含氟废渣粉表面及内部的五氯化磷与含氟废渣粉所含 CaF_2 、 2XSiF_6 直接反应,生成五氟化磷气体粗品。五氟化磷气体粗品可通过深冷、压缩、精馏、洗涤中的一种或多种方法的结合进行纯化。

[0026] 实施例2

[0027] 将干燥粉碎后的 5kg 含氟废渣粉(氟化钙含量 50% ,氟硅酸盐含量 30% , D_{50} 为 $5.6\mu\text{m}$)加入 30kg 液相三氯化磷中,搅拌处理得到悬浮液;启动真空泵将反应釜抽真空至 -0.09MPa ,悬浮液导入反应釜,缓慢通入干燥氯气,在室温下进行反应 2.5h ,加热至 500°C ,反应 2.5h ,生成五氟化磷粗品,经冷凝、精馏分离除去杂质,得到高纯度的五氟化磷;反应式如下:



[0029] 纯化后的五氟化磷气体取样测试纯度为99.9%，其余尾气采用2mol/L氢氧化钠溶液吸收处理。

[0030] 实施例3

[0031] 将干燥粉碎后的5kg含氟废渣粉(氟化钙含量65%，氟硅酸盐含量20%，D50为7.3μm)加入45kg液相三氯化磷中，超声处理得到悬浮液；启动真空泵将反应釜抽真空至-0.09MPa，悬浮液导入反应釜，缓慢通入干燥氯气，在室温下进行反应3h，加热至400℃，反应3h，生成五氟化磷粗品，经冷凝、精馏分离除去杂质，得到高纯度的五氟化磷；反应式如下：



[0033] 纯化后的五氟化磷气体取样测试纯度为99.9%，其余尾气采用2mol/L氢氧化钠溶液吸收处理。

[0034] 实施例4

[0035] 将干燥粉碎后的5kg含氟废渣粉(氟化钙含量70%，氟硅酸盐含量10%，D50为6.3μm)加入36kg液相三氯化磷中，超声处理得到悬浮液；启动真空泵将反应釜抽真空至-0.09MPa，悬浮液导入反应釜，缓慢通入干燥氯气，在室温下进行反应2.7h，加热至400℃，反应3h，生成五氟化磷粗品，经冷凝、精馏分离除去杂质，得到高纯度的五氟化磷；反应式如下：



[0037] 纯化后的五氟化磷气体取样测试纯度为99.9%，其余尾气采用2mol/L氢氧化钠溶液吸收处理。

[0038] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；基于本发明中的实施例，本领域的普通技术人员没有做出创造性劳动前提下可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；但这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明技术方案的精神和范围，都属于本发明保护的范围。