公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：P213656P

※ 申請日期：92-12-25　　※IPC 分類：C01B21/083 (2006.01)

壹、發明名稱：（中文/英文）

NF_3生產反應器

NF_3 PRODUCTION REACTOR

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商BOC集團公司

THE BOC GROUP, INC.

代表人：（中文/英文）

詹姆士　P　布萊克

BLAKE, JAMES P.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國紐澤西州莫瑞山新恩賜市高山大道575號

575 MOUNTAIN AVENUE, MURRAY HILL, NEW PROVIDENCE, NEW JERSEY 07974, U. S. A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

參、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

多納德　P　塞屈爾　二世

SATCHELL, JR., DONALD P.

住居所地址：（中文/英文）

美國紐澤西州雀特翰市河路835號

835 RIVER ROAD, CHATHAM, NEW JERSEY 07928, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☑ **本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：**

1.美國；2002年12月23日；60/436,070

2.美國；2003年12月12日；10/735,158

3.

4.

5.

☑ **主張國際優先權(專利法第二十四條)：**

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002年12月23日；60/436,070

2.美國；2003年12月12日；10/735,158

3.

4.

5.

☐ **主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：**

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ **主張專利法第二十六條微生物：**

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係三氟化氮，且更特定言之，係由氨、氟元素和液態酸氟化銨生產三氟化氮的反應器系統和方法。

【先前技術】

吾人已應用三氟化氮(NF_3)該等產物為高能液體及固體推進劑和當做半導體設備生產之氟來源。氟化氮能以多種方法製備，例如揭露在美國專利號：4,091,081和5,637,285及美國專利出版號：2002/0127167中，每一在此併供參照。三氟化氮的生產一般導源於如下述之一系列反應，其中氨和氟氣與液態酸氟化銨中間產物結合。

反應1顯示所欲之NF_3生產反應。反應2為最快速不受歡迎的副反應。反應3顯示不反應的氟氣。

反應1：$$3c_1F_2(g)+\left[\frac{x+4}{x+1}\right]NH_3(g)+\alpha c_1/3NH_4F(HF)_x(l)\rightarrow$$
$$c_1NF_3+c_1\left[\frac{\alpha}{3}+\frac{3}{x+1}\right]NH_4F(HF)_x(l)$$

反應2：$$3c_2F_2(g)+c_2\left[\frac{8+2x}{x+1}\right]NH_3(g)+c_2\alpha/3NH_4F(HF)_x(l)\rightarrow$$
$$c_2N_2+c_2\left[\frac{\alpha}{3}+\frac{6}{x+1}\right]NH_4F(HF)_x(l)$$

反應3：$c_3F_2\ (g)\rightarrow c_3F_2\ (g)$

此簡化的表達法假設反應1、反應2、反應3為唯一消耗氟的反應($c_1+c_2+c_3=1$)，而忽略較慢但是重要的產生N_2F_2和N_2F_4、OF_2和其他雜質的氟反應。c_1和c_2數值為估計氟進料個別地反應而產生所需NF_3產物和不受歡迎N_2副產物的部份。c_3部份顯示不反應的氟氣。在熔質$NH_4F(HF)_x$中熔酸度

x數值是氟化氫對氨的莫耳比減一。α數值是實際液態酸氟化氨熔質[$NH_4F(HF)_x$]進料率對最小化學計量$NH_4F(HF)_x$進料率的比。反應區的溫度使用額外之$NH_4F(HF)_x$調節。此簡化方法的表示法忽略其他因素，舉例來說在粗NF_3蒸汽產物中小部份的HF。然而不論這些限制，反應1、反應2、反應3提供一個討論NF_3生產最新科技水準及其關聯問題的良好架構如下述。

吾人已努力進行增加F_2到NF_3的轉化率。美國專利號4,091,081揭露將氟和氨噴入液態酸氟化銨之內以生產NF_3。美國專利號5,637,285揭露同時增加酸氟化銨熔質的氟化氫含量而且增大混合強度而增加F_2-到-NF_3轉化率。特別地，增加$NH_4F(HF)_x$熔質酸度"x"數值減少反應2相對於反應1的速率，其傾向增加全體NF_3之產率。然而，對給定介面表面面積而言，較高的$NH_4F(HF)_x$熔質酸度"x"數值亦或多或少減少NF_3經由反應1生產的速率。

雖然美國專利號5,637,285達成在NF_3產率上的進步，但是仍保持一些重要的問題。首先，高度放熱的NF_3反應在動葉輪尖端最快速，其造成區域性過熱，加速在動葉輪尖端的腐蝕，和機械可靠性問題。其次，吾人不能為了增加氣體滯留時間而加深溶液深度，而不會不增加混合軸的長度，也增加了機械可靠性問題。

美國專利申請出版號 US/2002/0127167 A1應用如美國專利5,637,285號所揭露較高混合強度的優點和較高環流速率以增加有效α數值而減少區域性過熱、增大F_2-到-NF_3轉

化率(c_1)，而且減少動葉輪腐蝕。然而，這個進展並未述及關於動葉輪軸長度或高混合速率結合高氟濃度的問題。此外，$NH_4F(HF)_x$熔質再循環速率受到氣體產物流率和氣-液分離的限制。

因此提供具較優產率之NF_3生產系統，而沒有因為氟氣反應物腐蝕性質和高剪率等而產生混合組件(舉例來說動葉輪)與腐蝕相關聯的問題，將為技藝中重要的優點。

【發明內容】

本發明一般係指將氟氣、氨氣和液態酸氟化銨反應以生產NF_3。本發明提供之方法，其中低能輸入提供在較高濃度腐蝕反應物氟氣的周圍，而較高能量輸入提供在較低濃度氟的周圍。本發明最終提供具有較優NF_3產率之NF_3的生產系統，而無過度腐蝕混合組件。能量輸入及氟濃度的平衡產生較不易於腐蝕的反應環境。特定言之，選定反應區的闊高比及提供反應區的能量輸入而組成反應區，其中容易引起腐蝕的條件(舉例來說：高剪率、高能輸入和高濃度氟氣)與容易傾向低腐蝕的條件(低剪率，低能輸入和低濃度氟氣)達到平衡。

本方法在二個反應區中進行，其中第一反應區特徵為較高闊高比及較低能量輸入，該區用來在較高濃度下反應氟氣。第二反應區讓方法能夠以較低闊高比和較高能量輸入進行，其中因為一些氟氣已經反應了，所以氟氣濃度較低。

在本發明一個特定方面上，其中提供：

一種生產NF_3的方法，其包含：

a)在較低能量環境第一反應區中，將啟始濃度氟氣與液態酸氟化銨反應而產生包含NF_3和至少一些未反應氟氣的第一反應產物；和

b)在較高能量環境的第二反應區中將包括未反應氟氣的第一反應產物予以反應以產生第二反應產物，其中在第一反應區的較低能量環境中及在第二反應區較高能量環境中實質上將氟氣轉化成NF_3，其方式為實質上至少減少在第一和第二反應區中，導因於氟氣腐蝕性質的腐蝕。

在本發明較優具體化實例中，當產生NF_3的方法一部分形成雜質，其至少含有N_2F_4和$NH_4(HF)_x$的雜質，其在增溫下與氟氣反應以轉化至少某些NF_3的雜質，並且本質上完全地移除雜質。

【實施方式】

本發明係指由包含氟氣和液態酸氟化銨的反應混合物生產三氟化氮的方法。如將在以下描述，反應在雙反應區中進行，其特徵為具有不同的能量環境。在氟氣濃度較高的第一反應區中的能量環境其特徵為較低能量環境。在氟氣濃度少於第一反應區的第二反應區(也就是因為至少部分一些氟氣已經在第一反應區中反應)中的能量環境其特徵為較高能量環境。

所謂"較高能量環境"意謂比起在較低能量環境所展現而言，該反應區其反應區的反應條件及/或特徵為選定在氟氣反應物所在位置提供較多的能量。例示反應狀態及/或結構條件包含但是不限於：提供到反應區的能量輸入和反應區

的闊高比。一般而言，較高的能量輸入和較低的闊高比有利於較高能量環境，而較低的能量輸入和較高的闊高比有利於低能量環境。

在本發明特定方面，二個反應區特徵為具有不同的能量輸入和不同的闊高比。在第一反應區的啟始之低能量環境中，當混合在較低能量輸入進行的時候，闊高比是比較高的，例如在靜態混合結構化組件存在下，應用氟氣進料的壓力以混合氟氣和其他反應物時，混合在沒有移動零件下完成。在第二反應區的高能量輸入反應環境中，反應區的闊高比降低了而且能量輸入提高了，而使用來混合反應物的混合組件典型地包括動葉輪。本方法的效果為克服由反應獲得所需產物(NF_3)有效產率的困難，該反應特徵為高度放熱，涉及腐蝕性反應物和典型地應用產生高剪力的混合組件。特別地，氟氣和液態酸氟化銨熔質的反應以及氨氣和液態酸氟化銨的反應在系統中進行，該系統之設計為極小化氣態氨和氟之間的反應，而且典型地包括含有動葉輪的混合組件。典型地從反應產生的高熱腐蝕性反應物和高剪率損壞在動葉輪上任何的保護層(舉例來說氟化物層)。與方法組件相關聯的高熱、腐蝕反應物和高剪率的結合快速地腐蝕動葉輪，引起方法組件的停機而損失了替換動葉輪的生產時間。

本發明指出動葉輪損壞的問題，由降低及/或消除動葉輪損害的狀態及方式之下進行方法。

此處使用所謂"闊高比"表示反應區的長度對反應區的寬

度之比率。因此舉例來說，具有闊高比為2的圓筒形容器組成的反應區將會具有寬度兩倍大的長度。相反地，0.5闊高比的反應區表示具有長度為寬度的一半。對導管或溝流或溝流組件所組成的反應區而言，反應區闊高比的定義為溝流長度對溝流水力直徑的比率。溝流或溝流組件的水力直徑的定義為四倍溝流橫斷面積除以每單位長度溝流壁的面積。

所謂"能量輸入"表示進入任一反應區的機械能量輸入，而非反應區之間轉移的能量。典型地，運用混合器、泵或壓縮氣體將能量輸入到任一反應區。能量輸入之衡估方式為在第一及第二反應區中總$NH_4F(HF)_x$熔質體積為分母，而單位為瓦特/每立方米。依照本發明特定方面提供二個反應區，第一個具有較高的闊高比(也就是反應區的長度超過寬度)和較低能量輸入(舉例來說：適壓氣進料)。提供第二反應區的條件本質上為第一反應區的相反，其中第二反應區具有較低闊高比和較高能量輸入。

參見圖1，其中顯示三氟化氮生產系統2，其具有第一反應區4和第二反應區6。依照本發明，第一反應區4典型的形式為一或多的導管或溝流，其具有較高的闊高比，典型地介於由約5到150的範圍中，較優由約10到100。第二反應區典型地具有較低的闊高比可大至5，典型地約1。第一反應區4具有較低能量輸入典型地少於約1000瓦特/每立方米$NH_4F(HF)_x$，較優少於500瓦特/每立方米，且利用靜態方式混合反應物，經過以編碼14辨識的靜態混合元件予以混

合，而且在導管40中包括靜態混合元件。靜態混合元件包括熱交換器，其由凱密(Chemineer)公司出品，商標名為可尼(Kenics)。第一反應區4中$NH_4F(HF)_x$流量典型範圍由30到300立方公分/平方公分/秒，較優由50到200立方公分/平方公分/秒。

更多能量輸入至第二個反應區6之內，並且足以操作動態混合組件8。動態混合組件8的作用包含降低在第一反應區4產物流10中氣泡的大小，將第一反應區4產物流10的部分經由流38再循環至第一反應區，將第一反應區4產物流10的部分傳送到第二反應區的混合槽中以回流三氟化氮產物，而且將具較低$NH_4F(HF)_x$熔質x數值和較低氣體濃度的$NH_4F(HF)_x$熔質的部分從第二反應區混合槽經由流38傳送到第一反應區4。所有這些功能可由包含在動態混合組件8裡面的動葉輪執行。加添的動葉輪12可用來增加在第二反應區混合槽中的混合。動態混合組件8也提供較少量的能量輸入至在第一反應區4中的靜態混合元件14。

第二反應區6較優形式為封閉直立圓筒槽，其除了動態混合組件8以外，再包含由第一反應區4來的進料流10。

第二反應區6也包含一個粗三氟化氮氣體產物出口16，從第二反應區6獲得的粗三氟化氮氣體產物經過該出口16再送出做進一步的處理，如以下描述，其為本發明可選擇的方面。

出口16使氣溶酸氟化銨熔質副產物能夠移經導管18至選擇性容器20，該容器較優配上適合的加熱套筒22以協助由

粗NF_3產物26中分離出$NH_4F(HF)_x$副產物。粗三氟化氮產物26中夾帶$NH_4F(HF)_x$的顯著部分可有利地使用傳統除霧器28移走，而生產實質上不含酸氟化銨的粗三氟化氮產物30。

第二反應區6也包含形式為導管的進口32，用來將啟始物質氨由來源(未顯示)傳送至第二反應區6。氟氣由來源(未顯示)經過導管34進入氣體多孔管分布器36之內以提供給三氟化氮生產系統2。在氟氣進入第一反應區4的位置，酸氟化銨的速度為足以保證本質上所有的氟氣經由進料流10離開第一反應區4。

第二反應區6提供出口38能讓可循環酸氟化銨離開第二反應區6且再循環進入第一反應區4之內，而且最後經由進料流10回到第二反應區6。再循環酸氟化銨的移動路徑為經過導管40，其具有一或多冷卻套筒42及冷卻液進口44和出口46以移去大量的反應熱而且控制反應器溫度。第一和第二反應區兩者的溫度典型地介於110和150℃之間，更優介於120和140℃之間。

只要當第二反應區6在較高能量環境中操作的時候，第一反應區4在較低能量環境中操作，則三氟化氮生產系統2能在多種狀態下操作，因此提供的操作條件對生產NF_3的狀態而言是最有益，而且沒有過度的腐蝕。在實行三氟化氮的生產方面，需要在第一反應區4中，至少35%的氟氣轉化成包含有三氟化氮的第一反應產物。較優地，氟氣至第一反應產物的轉化率至少45%，最優至少65%。在第一反應區4中氟氣的反應減少在第二反應區6中氟氣的濃度，而能在其

中使用較高能量環境，包括舉例來說，反應區較低的闊高比和較高的能量輸入足以操作混合組件而無不適當的腐蝕。

需要應用液態$NH_4F(HF)_x$熔質的酸度x的數值範圍介於體積比由約1.2-2.2中，較優由約1.4-2.0，且最優在1.6-1.8，分別地等於酸氟化銨氟化氫對氨的比率範圍為2.2-3.2:1、2.4-3.0:1及2.6-2.8:1。

從出口16獲得的粗三氟化氮產物典型地在壓力約0.5到5巴(絕對壓力)，較優0.75到3巴(絕對壓力)且最優由約1到2巴(絕對壓力)。

如上述，本發明比起先前技藝具有一些優勢。本發明避免因結合高氟濃度及高剪率而關聯的加速腐蝕，其在先前技藝方法中為典型的。因為氟進料在具有較低能量環境(舉例來說較低能量輸入及較高闊高比)的第一反應區中首先與液態酸氟化銨接觸，故第一反應區本質上避免腐蝕，同時顯著量的氟轉化成所需三氟化氮產物(也就是轉化率典型地大於35%)。不管氟分壓下降，第二反應區能用來維持氟氣的轉化率而無過度的腐蝕率。在第二反應區6中之動態混合組件8混合因而夾帶包含氟氣及三氟化氮氣體的氣泡之顯著部份能有利地再循環到第一反應區4，而實質上增加氣體滯留時間而不須實質上修改動葉輪，例如增加其長度。

在本發明進一步方面，從出口30獲得的粗三氟化氮氣體可進一步處理以移除其中的雜質氣體，其典型地獨自包含N_2F_4和$NH_4F(HF)_x$熔質或結合N_2F_2。來自出口30的雜質氣體

在具有金屬堆積(較優為鎳堆積)的容器48中與氟氣一起反應。反應溫度典型地介於由200到400℃的範圍中，而氣體滯留時間約為一秒鐘。這些操作狀態本質上移去所有次氟化雜質[N_2F_4，N_2F_2，和$NH_4F(HF)_x$]而且生產一些三氟化氮。

前述具體化實例為舉例說明本發明，而本發明的修改和擴充為介於熟諳技藝者常技中，其包含於本申請書中。

【圖式簡單說明】

下列圖式為本發明一個具體化實例之說明，並非想要用來限定本發明如形成本申請書部分的申請專利範圍所包含者。

圖1為本發明一個具體化實例的示意圖，其顯示一個雙反應區系統及可選擇的組件用來處理雜質氣體，其具有氟氣處理組件。

【圖式代表符號說明】

2	三氟化氮生產系統
4	第一反應區
6	第二反應區
8	動態混合組件
10	第一反應區產物流/第二反應區進料流
12	加添動葉輪
14	靜態混合元件
16	粗三氟化氮氣體產物出口導管
18	導管
20	選擇性容器

22	加熱套筒
24	熱源
26	粗NF_3產物出口導管
28	傳統除霧器
30	無酸氟化銨的粗三氟化氮產物出口導管
32	進口
34	導管
36	氣體多孔管分布器
38	出口流
40	導管
42	冷卻套筒
44	冷卻液進口
46	冷卻液出口
48	具有金屬堆積的容器

伍、中文發明摘要：

一種生產三氟化氮的方法，其在具較低能量輸入之第一反應區中將氟氣與液態酸氟化氨反應，然後在具較高能量輸入之第二反應區處理形成的反應產物。形成的粗三氟化氮產物可更進一步在增溫下以氟氣處理而改良所需產物之產率。

陸、英文發明摘要：

A process for the production of nitrogen trifluoride by reacting fluorine gas and liquid ammonia acid fluoride in a first reaction zone having a relatively low energy input followed by treatment of the resulting reaction product in a second reaction zone having a relatively high energy input. The resulting crude nitrogen trifluoride product may be further treated with fluorine gas under elevated temperatures to improve yield of the desired product.

拾、申請專利範圍：

1. 一種生產NF_3的方法，其包含：

a)在較低能量環境的第一反應區中將啟始濃度的氟氣與液態酸氟化銨反應而產生包含NF_3和至少一些未反應氟氣的第一反應產物;和

b)在較高能量環境的第二反應區中將包括未反應氟氣的第一反應產物予以反應以產生第二反應產物，其中在第一反應區的低能量環境及第二反應區的高能量環境實質上將氟氣轉化成NF_3，其方式為至少實質上減少在第一和第二反應區中由於氟氣腐蝕性質的腐蝕。

2. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中第一反應區具有第一能量輸入及第一閾高比，而第二反應區具有高於第一能量輸入的第二能量輸入和低於第一閾高比的第二閾高比。

3. 根據申請專利範圍第1項的方法，其進一步包含由第二反應產物中分離NF_3。

4. 根據申請專利範圍第2項的方法，其中第一閾高比為由約5到150。

5. 根據申請專利範圍第4項的方法，其中第一閾高比為由約10到100。

6. 根據申請專利範圍第2項的方法，其中反應區中第一能量輸入少於約1,000瓦特/每一立方米$NH_4F(HF)_x$。

7. 根據申請專利範圍第6項的方法，其中第一反應區中第一能量輸入少於約500瓦特/每一立方米$NH_4F(HF)_x$。

8. 根據申請專利範圍第2項的方法，其中第二閥高比為最高到約5。

9. 根據申請專利範圍第8項的方法，其中第二閥高比為約1。

10. 根據申請專利範圍第2項的方法，其中第二反應區中第二能量輸入至少5,000瓦特/每一立方米$NH_4F(HF)_x$。

11. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中在第一反應區中氟氣的反應至少將35%的氟氣轉化成第一反應產物。

12. 根據申請專利範圍第11項的方法，其中在第一反應區中氟氣的反應至少將45%的氟氣轉化成第一反應產物。

13. 根據申請專利範圍第12項的方法，其中在第一反應區中氟氣的反應至少將65%的氟氣轉化成第一反應產物。

14. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中第一反應區中第一能量輸入部份為將氟氣導入第一反應區而獲得。

15. 根據申請專利範圍第1項的方法，其包含在由約110到150℃溫度下的第一和第二反應區中進行反應。

16. 根據申請專利範圍第15項的方法，其包含在由約120到140℃溫度下的第一和第二反應區中進行反應。

17. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中液態$NH_4F(HF)_x$熔質酸度x的數值為由約1.2-2.2。

18. 根據申請專利範圍第17項的方法，其中熔質酸度x的數值為由約1.4-2.0。

19. 根據申請專利範圍第18項的方法，其中熔質酸度x的數值為由約1.6-1.8。

20. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中第一反應產物包括

雜質氣體，該氣體包含N_2F_4，該方法進一步包含在增溫下將雜質氣體與氟氣反應以將至少一些雜質氣體轉化成NF_3。

21. 根據申請專利範圍第20項的方法，其中雜質氣體包含N_2F_4和N_2F_2。

22. 根據申請專利範圍第20項的方法，其包含在200到400℃溫度下將雜質氣體與氟氣反應。

23. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中第一反應區包含靜態混合元件。

24. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中第二反應區包含一個動態混合組件。

25. 一種生產NF_3的裝置，其包含：

a)將啟始濃度氟氣與液態酸氟化銨進行反應的第一反應區；

b)提供較低能量環境給第一反應區以產生包括NF_3和至少一些未反應氟氣的第一反應產物之裝置；

c)接收第一反應產物且在其中將未反應氟氣予以反應的第二反應區；和

d)提供高能量環境給第二反應區以將氟氣轉化成NF_3的裝置，其方式為實質上減少在第一和第二反應區中由於氟氣腐蝕性質的腐蝕。

拾壹、圖式：

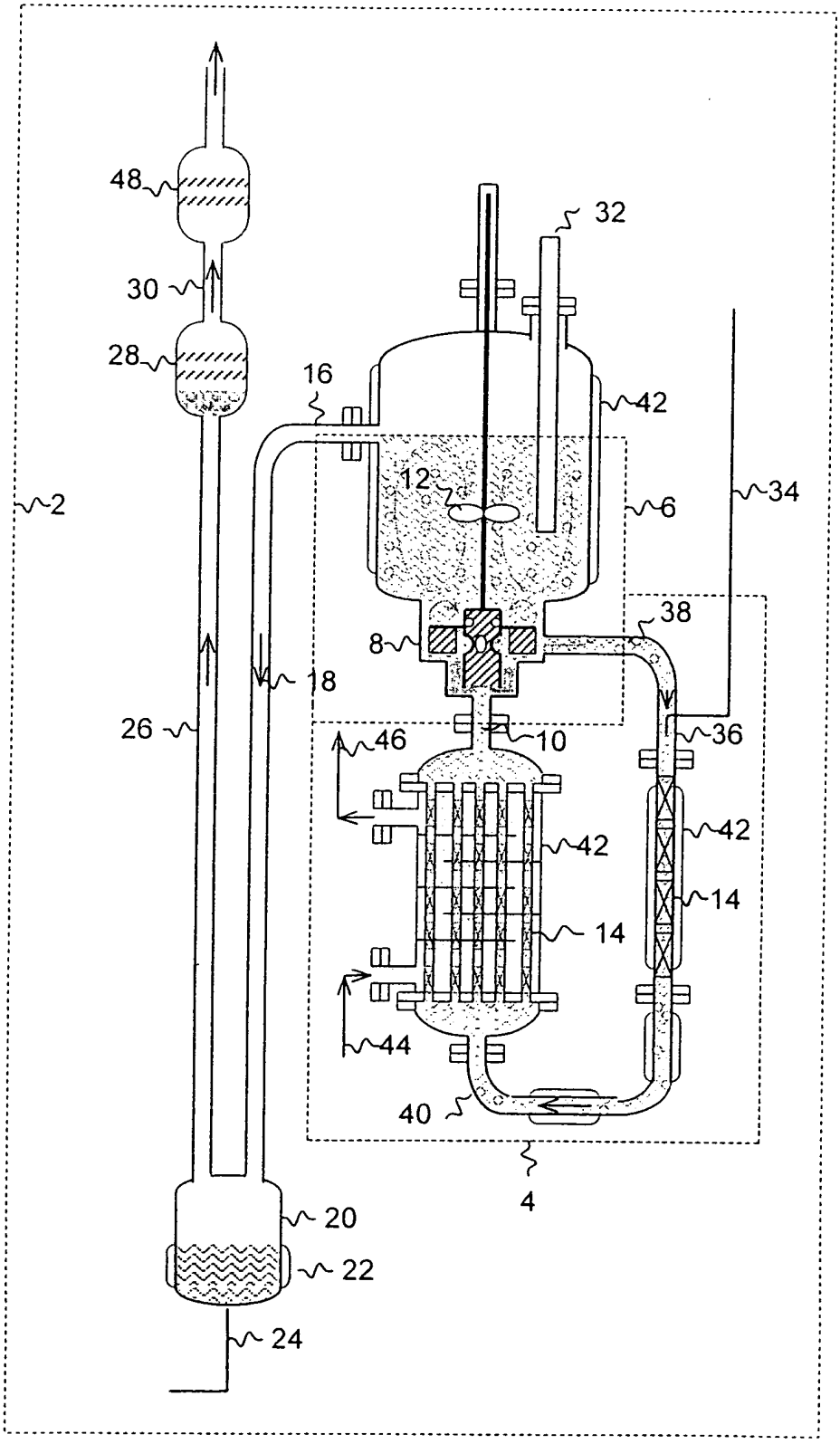

48
30
28
16
32
42
2
12
6
34
38
8
18
26
46
10
36
42
42
14
14
44
40
4
20
22
24

圖1

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

2 三氟化氮生產系統

4 第一反應區

6 第二反應區

8 動態混合組件

10 第一反應區產物流/第二反應區進料流

12 加添動葉輪

14 靜態混合元件

16 粗三氟化氮氣體產物出口導管

18 導管

20 選擇性容器

22 加熱套筒

24 熱源

26 粗NF_3產物出口導管

28 傳統除霧器

30 無酸氟化銨的粗三氟化氮產物出口導管

32 進口

34 導管

36 氣體多孔管分布器

38 出口流

40 導管

42 冷卻套筒

44　冷卻液進口

46　冷卻液出口

48　具有金屬堆積的容器

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）