

公告本

發明專利說明書

593131

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92106110 ※IPC分類：C01B 21/083

※申請日期：92 3 19

壹、發明名稱

(中文) 在三氟化氮的製造降低或除去 NH_3/HF 副產物的方法

(英文) Process for the Reduction or Elimination of NH_3/HF Byproduct in the Manufacture of Nitrogen Trifluoride

貳、發明人 (共 4 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 亞瑟納西歐斯·濟魯奇斯

(英文) Athanasios Tsiрукis

住居所地址：(中文) 美國賓州艾倫鎮·巴塞得廣場 988 號

(英文)

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 氣體產品及化學品股份公司

(英文) Air Products and Chemicals, Inc.

住居所或營業所地址：(中文) 美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

(英文) 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

代表人：(中文) 威廉·F·馬許

(英文) William F. Marsh

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 約翰·狄奧多爾·里雷克

(英文) John Theodore Lileck

住居所地址：(中文) 美國賓州塔馬跨·霍恩鎮大道 29 號

(英文)

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 小荷華·保羅·威瑟

(英文) Howard Paul Withers, JR.

住居所地址：(中文) 美國賓州柏瑞尼斯維爾·克林米路 1441 號

(英文)

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 4

姓名：(中文) 肯尼斯·E·費格利

(英文) Kenneth E. Fegley

住居所地址：(中文) 美國賓州利海頓·福雷斯特街 3275 號

(英文)

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 6

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

捌、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：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2002/3/20；10/102488

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2002/3/20；10/102488

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 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】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

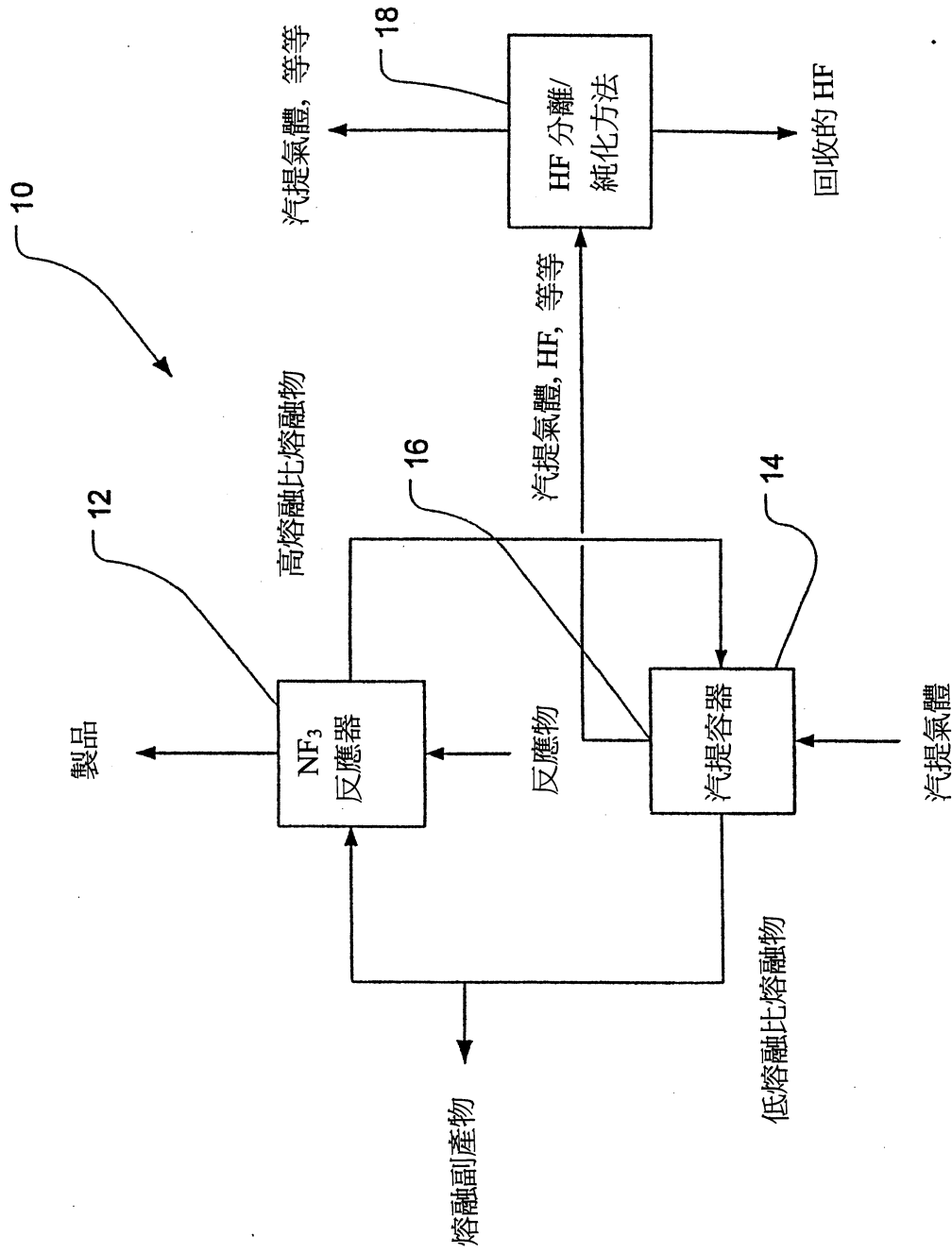
☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第 1 圖

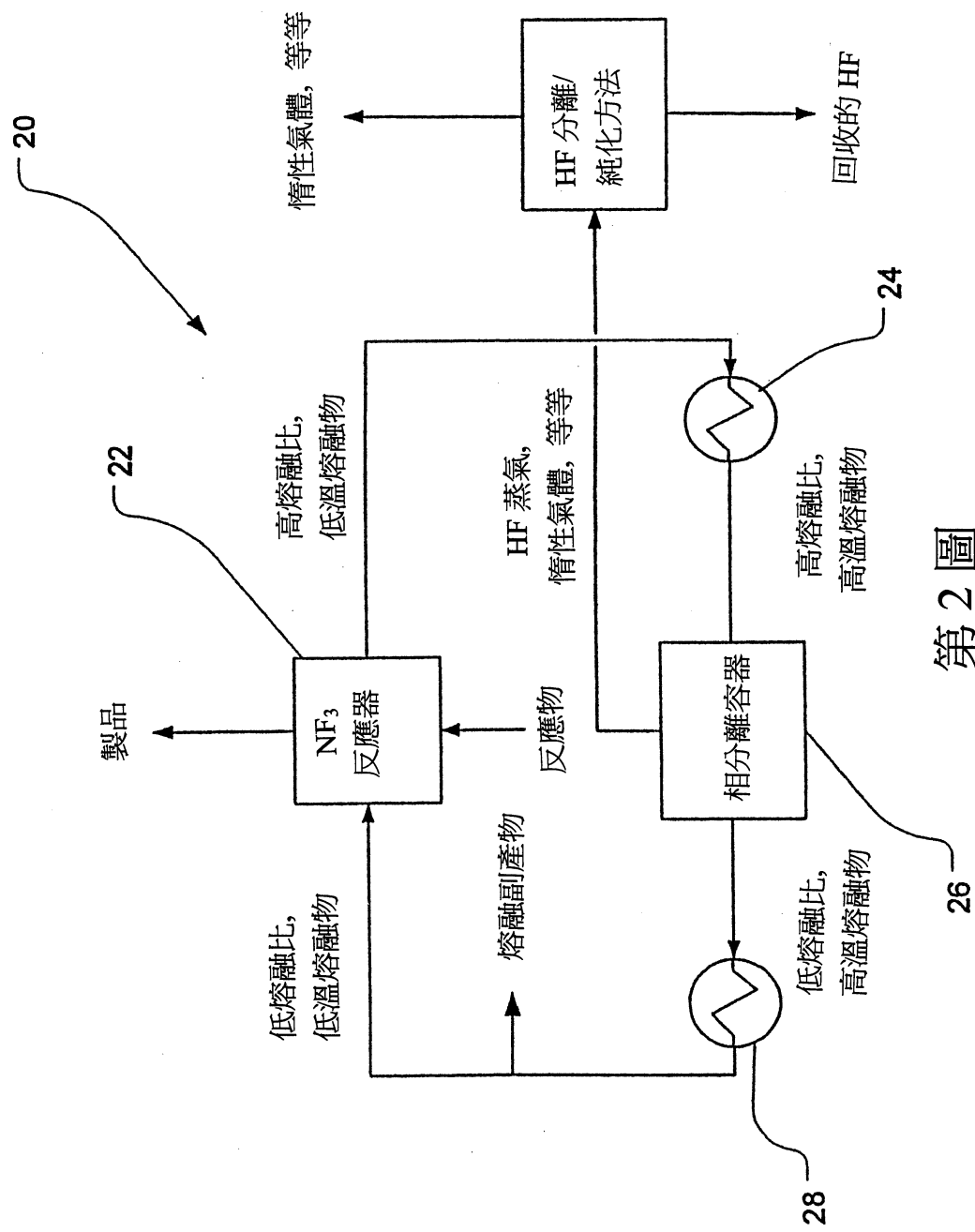
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

12.. NF_3 反應器 14..汽提容器

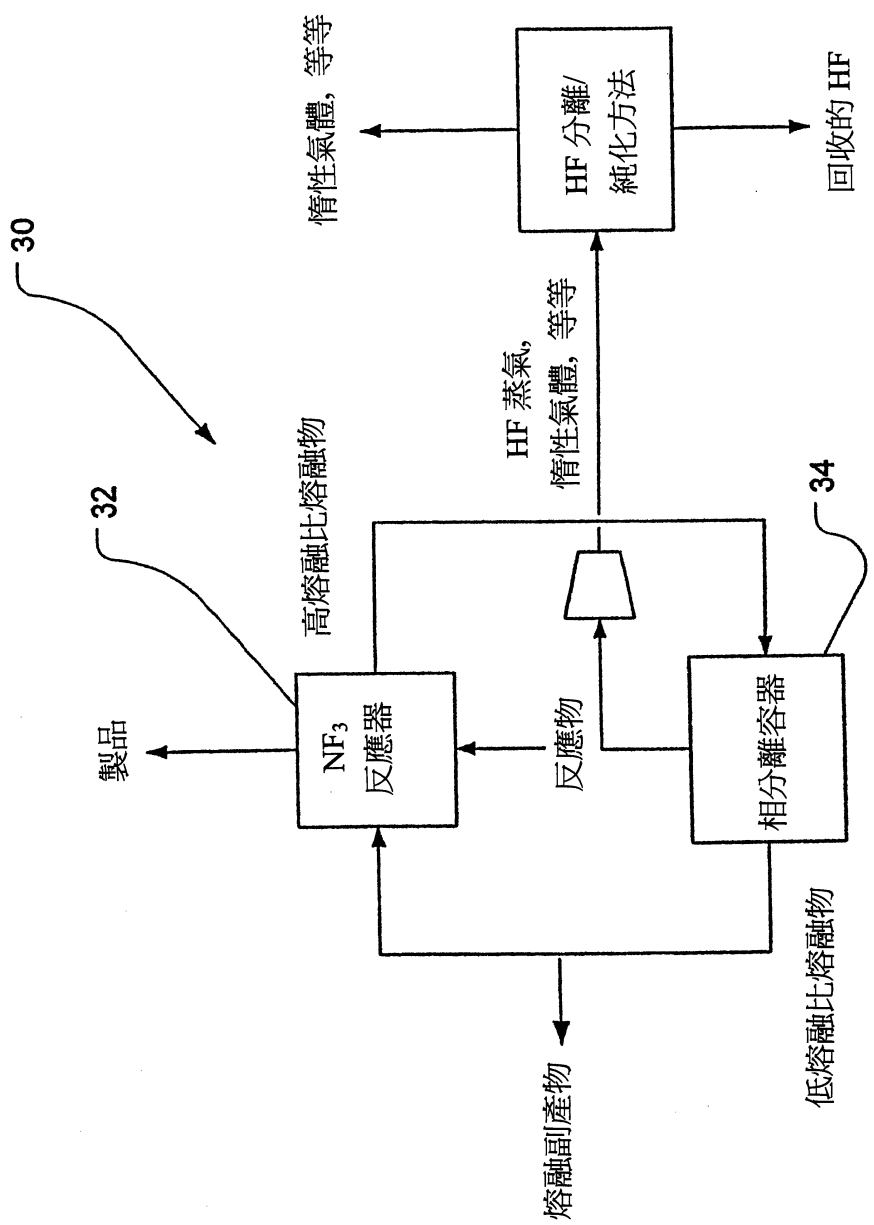
柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



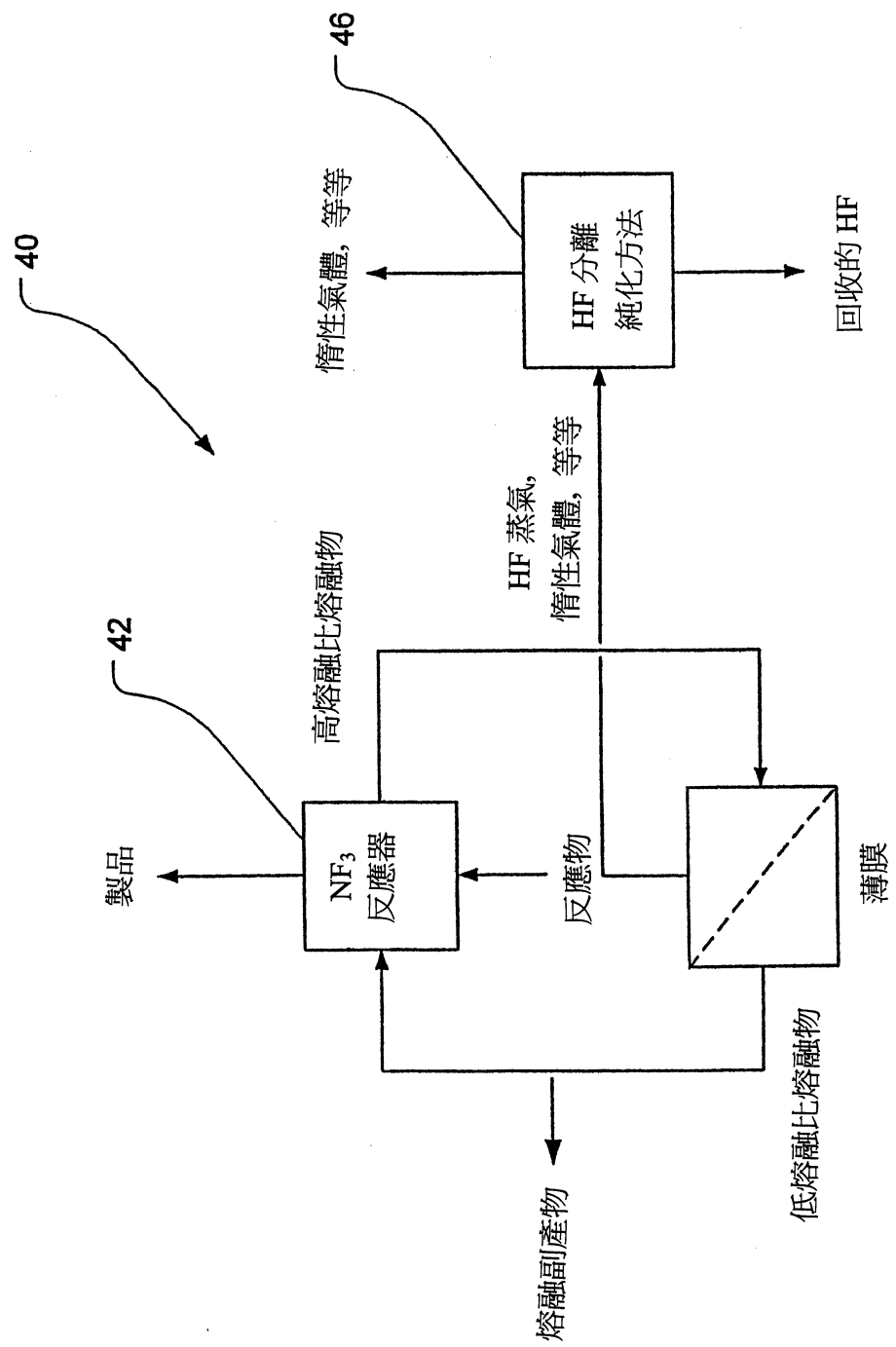
第 1 圖



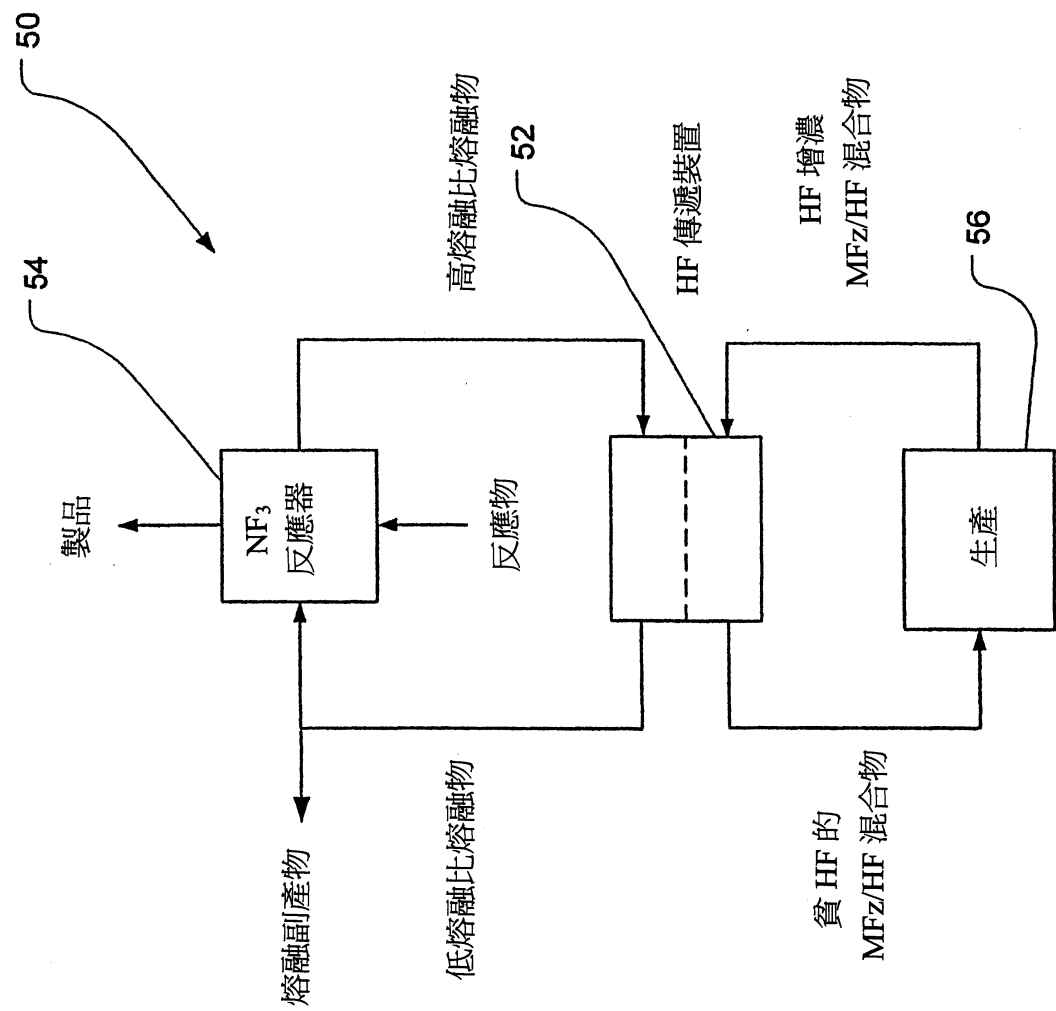
第 2 圖



第3圖



第4圖



第 5 圖

(2004 年 4 月修正)

玖、發明說明

發明所屬之技術領域

[0001] 本發明係關於三氟化氮 (NF_3) 製品。特別地是，本發明係關於在三氟化氮製造中降低或除去液態 NH_3/HF 副產物的方法。

先前技術

[0002] 氟 (F_2) 與液態 NH_3/HF 混合物 (或 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MF}_z$ 混合物，其中 M 係定義如下) 之反應將形成三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，以及液態 NH_3/HF 混合物 (或 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MF}_z$ 混合物) 之廢副產物 (液態廢熔融物)。本發明之目的在於提供一種除去反應器反應所形成之液態廢熔融物的方法。每單位三氟化氮產物所產生的廢料隨反應條件而改變，亦即壓力、溫度及氫氟酸對氨的莫耳比例 (熔融物比例)。

[0003] 美國專利第 5,637,285 號 (Coronell 等人) 係關於一種用於由元素氟與氨源在包含 $3\text{F}_2 + \text{NH}_4\text{H}_{(x-1)}$

$\text{F}_x \rightarrow \text{NF}_3 + (3+x)\text{HF}$ 的氣態-液態反應中合成三氟化氮的方法，其中化學式中所示的熔融物比例 (氫氟酸/氨) 至少為 2.55，且反應液體係以混合設備而在每立方公尺 1000 瓦或更大功率下進行攪拌或混合。該方法得有 70% 或更高的三氟化氮良率。根據該專利中的表 6，生產每磅三氟化氮所產生的廢熔融物數量 (以磅計) 可為少至 1.47 或高達 3.5。

[0004] 現有的技術並未提供控制或除去液態廢熔融物產

生的方法。至今，液態廢熔融物若非廢棄，便是作為劣質氟源出售。

[0005] 如上所示，氟與液態 NH_3/HF (或 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$) 混合物的反應會產生三氟化氮、氮氣、氟化氮及氫氟酸等副產物。部分的副產物氫氟酸會與氣相產物一同逸出；而其餘則與液相中的液態廢熔融物結合，並堆積於反應器中。與氣相產物一同逸出的氫氟酸數量及堆積於液相中的氫氟酸數量係為熔融物上方之氫氟酸蒸氣壓的函數。

Filliaudeau 與 Picard, "Temperature Dependence of the Vapor Pressure and Electrochemical Windows of the NH_4HF_2 -HF mixture," *Materials Science Forum* 73, 669

(1991) 提供描述熔融物氫氟酸蒸氣壓為溫度與熔融物比例之函數的關係式。美國專利第 5,637,285 號 (見上述) 建議控制反應器製程條件 (亦即，攪拌、壓力、溫度、蒸氣與液體組成物 (包含熔融物比例))，以使氟轉化與三氟化氮生產良率最佳化。

[0006] 為補償堆積於液相中的副產物氫氟酸數量，以及為在反應器中獲得固定的熔融物比例，一般作法係添加過量的氨於熔融物中，其高於三氟化氮反應的化學計量所需的氨。過量的氨會與堆積於液相中的副產物氫氟酸結合，而形成過量的液態廢熔融物，該液態廢熔融物必須被移除。

[0007] 在 Euler 與 Westrum, "Phase Behavior and thermal Properties of the System NH_4F -HF, *J. Phys. Chem*, 65, 1291 (1961) 中， NH_4F -HF 系統的研究侷限於 NH_4F 與 HF 之間的

(2004 年 4 月修正)

熱分析。Euler 與 Westrum 證實氨與氫氟酸分子強烈地交互作用，而產生在稍高於任一純化合物沸點之溫度下為液體的混合物。如下所述，該性質使得全蒸發成為根據本發明二個較佳實施例之由熔融物分離純氫氟酸的可行方法。

發明內容

[0008] 所提供為用於在三氟化氮製造中降低或除去 NH_3/HF 或 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MF}_z$ 液態廢熔融物的方法。所有的較佳實施例皆包含提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 NH_3/HF 或 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MF}_z$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，以及液態 NH_3/HF 或 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MF}_z$ 混合物之液態廢熔融物。為達成本發明的目的， $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MF}_z$ 混合物為鉍錯合物，並選自由 $\text{NH}_4\text{H}_{(x-1)}\text{F}_x$ ， $(\text{NH}_4)_y\text{MF}_z \cdot n\text{HF}$ 及其混合物所組成之族群，其中 x 等於或大於 2.55， y 為 1-4， z 為 2-8， n 在反應條件下足以將鉍錯合物實質地維持在液態，以及 M 選自元素週期表之 IA 至 VA 族，IB 至 VIIB 族與 VIII 族的元素族群。此外，為達成本發明之目的，混合物 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MF}_z$ 可僅包含 NH_3/HF 的混合物。氫氟酸由液態廢熔融物傳遞至氣態、液態或固態介質中，藉此可分離出氫氟酸，而產生實質地汽提氫氟酸的液態廢熔融物。將經汽提的液態廢熔融物傳送回反應器。較佳方式係將氫氟酸分離、純化，並得以再使用於氟生產方法中。

[0009] 在第一個實施例中，汽提氣體係可控地加諸於液

態廢熔融物，而產生充滿氫氟酸的飽和汽提氣體混合物（氫氟酸係由液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢混合物移除）及經汽提的液態廢熔融物。定量供應汽提氣體，以使汽提氣體由液態廢熔融物移除的氫氟酸數量為受控制的。較佳方式係汽提氣體可為氮氣或三氟化氮，或可為氫氣、氬氣、氖氣、氮氣與三氟化氮及類似物，但不可包含添加氨或氫氟酸。該方法可包含在添加汽提氣體的步驟之前，將液態廢熔融物輸送至輔助汽提容器中的步驟；以及亦可包含由汽提容器排出汽提氣體的步驟，因而使汽提氣體充滿氫氟酸。氫氟酸可由飽和汽提氣體混合物分離，並進行純化與用於氟生產。純化可藉由諸如凝結、蒸餾、吸附、吸收、薄膜分離等方式完成。亦可包含有將經汽提的液態廢熔融物由汽提容器送回三氟化氮反應器的步驟。

〔0010〕在第二個實施例中，液態廢熔融物可由三氟化氮反應器輸送至熱交換器，其中熱係加諸於該液態廢熔融物。將經加熱的液態廢熔融物輸送至相分離容器中，其中該相分離容器會將液態廢熔融物分離成液相產物與氣相產物。該液相產物係於冷卻器中冷卻並返回反應器。該氣相產物由高百分比的氫氟酸組成。該氫氟酸的氣相產物可進行純化而產生實質的純氫氟酸，並用於氟生產。純化氣相產物的步驟可藉由諸如凝結、蒸餾、吸附、吸收、薄膜分離等方式完成。

〔0011〕在第三個實施例中，液態廢熔融物可由三氟化氮反應器輸送至可控壓的容器中，其中容器內的壓力係經控

制，以使該液態廢熔融物得以分離成液相產物與氣相產物。該液相產物可返回反應器，因而使氣相產物由高百分比的氫氟酸所組成。該方法可包含有純化氫氟酸氣相產物而產生實質純氫氟酸的步驟。經純化的氫氟酸可用於氟生產。純化氣相產物的步驟可藉由諸如凝結、蒸餾、吸附、吸收、薄膜分離等方式完成。

〔0012〕在第四個實施例中，液態廢熔融物可被迫穿經薄膜，而選擇性地允許氫氟酸（非 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 錯合物）通過，其中未穿經薄膜的液體係返回三氟化氮反應器，而穿經薄膜的液體則為實質的純氫氟酸。可包含將已穿經薄膜的氫氟酸進一步純化的步驟。該方法亦可包含將經純化的氫氟酸用於氟生產的步驟。將已穿經薄膜的氫氟酸進一步純化的步驟可藉由諸如凝結、蒸餾、吸附、吸收、薄膜分離等方式完成。

〔0013〕在第五個實施例中，該方法包含使用吸收介質而由液態廢熔融物吸收氫氟酸的步驟。該方法亦可包含由吸收介質萃取並純化氫氟酸。純化氫氟酸的步驟可藉由諸如凝結、蒸餾、吸附、吸收、薄膜分離等方式完成。吸收介質可為諸如金屬氟化物/氫氟酸錯合物（ MFz/HF ）。使用吸收介質而由液態廢熔融物吸收氫氟酸的步驟可包含提供氫氟酸傳遞裝置，其中液態廢熔融物的廢熔融物蒸氣係由三氟化氮反應器輸送至氫氟酸傳遞裝置中，且其中吸收介質的吸收介質蒸氣係輸入氫氟酸傳遞裝置中，其中維持該二種蒸氣的溫度，以使廢熔融物蒸氣的蒸氣壓大於吸收介質

(2004 年 4 月修正)

蒸氣的蒸氣壓。氫氟酸將由廢熔融物蒸氣傳遞至吸收介質蒸氣中，而形成吸收介質混合物蒸氣。該吸收介質混合物蒸氣可使用於氟生產。可將經汽提的液態廢熔融物蒸氣返回反應器。該氫氟酸傳遞裝置可包含諸如蒸氣空間相連的二個儲槽。或者，該氫氟酸傳遞裝置可包含諸如薄膜，其允許氫氟酸（非 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ ）通過。

〔0014〕最後，本發明的第六個實施例可使用前揭五個實施例組合成的最佳化系統。可將第一個至第五個實施例組合、最佳化及操作，以便將氫氟酸由液態廢熔融物傳遞至固態、液態或氣態介質，藉此便可輕易地將氫氟酸回收、純化與得以再使用於氟生產設備中。

實施方式

〔0020〕三氟化氮製造係基於氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應而形成。該反應產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相副產物及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物。本發明係藉由提供降低或除去該過量 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢料之產生的方法而改良現今的三氟化氮製法。再者，為達成本發明之目的， $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物為選自由 $\text{NH}_4\text{H}_{(x-1)}\text{F}_x$ ， $(\text{NH}_4)_y\text{MFz} \cdot n\text{HF}$ 及其混合物所組成之族群的銨錯合物，其中 x 等於或大於 2.55， y 為 1-4， z 為 2-8， n 在反應條件下足以將銨錯合物實質地維持在液態，以及 M 選自元素週期表之 IA 至 VA 族，IB 至 VIIB 族與 VIII 族的元素族群。此外，為達成本發明之目的，混合物 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 可僅包

含 NH_3/HF 的混合物。

〔0021〕本發明提供一種用於以可控方式降低或甚至除去過量 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢料（亦即，液態廢熔融物）產生的方法。該方法係以將氫氟酸由液態廢熔融物連續或間歇輸送至任何其他氣態、液態或固態介質為基礎，藉此便可輕易地將氫氟酸分離、純化及得以再使用於氟生產設備中。該輸送可以任何可行的單元操作完成，數種單元操作建議如下。在本發明中，較佳方式係藉由將液態廢熔融物在反應器與處理容器之間進行連續或批式再循環，而將氫氟酸輸送至三氟化氮生產反應器外部的適當處理容器中。此乃為確保反應器的製程條件（亦即，攪拌、壓力、溫度、蒸氣與液體組成物（包含熔融物比例），該製程條件係設定以使三氟化氮生產反應最佳化）不為降低液態廢熔融物而做的努力所影響。此外，液態廢熔融物再循環提供將所需的一些原料輸入液態廢熔融物中，以及用於在反應器外部冷卻混合物，因而降低反應器冷卻系統所承受的冷卻負載。

〔0022〕由液態廢熔融物所移除的氫氟酸數量（亦即所汽提的氫氟酸）可小於、等於或大於堆積於液態廢熔融物中之反應副產物氫氟酸的數量。完全除去液態廢熔融物的數量為所希冀，該方法可經控制，以使所汽提的氫氟酸數量等於氫氟酸副產物的數量。無須過量的氨（或金屬氟化物（ MFz ））來維持反應器中的固定熔融物比例。或者，降低（但非完全除去）液態廢料的數量可為所希冀，以便提供可能堆積於液態廢熔融物中之有害雜質的排出口。該方法

(2004 年 4 月修正)

可經控制，以使所汽提的氫氟酸數量隨意地小於氫氟酸副產物的數量。在該狀況中，氫氟酸將堆積於液相中，且超過三氟化氮反應化學計量需要量的氨（與金屬氟化物，若適當地話）將用於在反應器中維持固定的熔融物比例。倘若所汽提的氫氟酸數量大於氫氟酸副產物數量，則必須添加額外的氫氟酸於液態廢熔融物中，而在反應器中維持固定的熔融物比例。

〔0023〕以下將提出多數個不同的單元操作，其可用於將氫氟酸由液態廢熔融物輸送至另一個氣態、液態或固態化合物，藉此便可輕易地將氫氟酸分離、純化及得以再使用於氟生產設備中。

〔0024〕根據本發明之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法 10 的第一個實施例係使用汽提氣體（stripping gas）而將氫氟酸由液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢混合物移除。在第 1 圖所述的方法中，液態廢熔融物係由反應器 12 輸送至輔助汽提容器 14 中，除了氨或氫氟酸以外的氣體（亦即汽提氣體）係添加於該輔助汽提容器 14 中。雖然諸如氫氣、氮氣、氬氣及類似物等不與液態廢熔融物、氟、三氟化氮或其他氟化反應副產物產生反應的任何氣體皆可作用為汽提氣體，但是較佳的汽提氣體為氮氣與三氟化氮。充滿氫氟酸的汽提氣體係由汽提容器出口排出。藉由控制汽提容器 14 中之液態熔融物所添加的汽提氣體流量，便可控制使用汽提氣體而由液態廢熔融物所移除的氫氟酸數量。氫氟酸可分離自汽提氣體混合物（亦即充

(2004 年 4 月修正)

滿氫氟酸的汽提氣體)，以及可接著在方法 18 中藉由多種單元操作（諸如凝結、蒸餾、吸附、吸收、薄膜分離等）而純化，並得以再使用於氟生產方法中。經汽提的液態廢熔融物係由汽提容器 14 送回反應器 12。

[0025] 根據本發明之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法 20 的第二個實施例包含有操控溫度，而將氫氟酸由液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物移除。

Filliaudeau 與 Picard（見上述）證實就特定的熔融物比例而言，熔融物的氫氟酸蒸氣壓隨溫度而增加。就特定的壓力與熔融物比例而言，存在有氫氟酸蒸氣壓等於總壓的熔融物氫氟酸沸點溫度。倘若熔融物溫度維持在熔融物氫氟酸沸點，則供應至熔融物中之任何額外的熱將產生氫氟酸蒸氣。因此，藉由控制供應至液態廢熔融物的熱量，本發明人便可控制由液態廢熔融物所蒸發的氫氟酸數量。方法 20 示於第 2 圖中。液態廢熔融物由反應器 22 輸送至熱交換器 24，其中適量的熱係加諸於該液態廢熔融物。其次，將經加熱的液態廢熔融物輸送至輔助相分離容器 26，其中該液態廢熔融物得以分離成液相與氣相之二種相。該液相的熔融物比例較液態廢熔融物為低，且該液相係於冷卻器 28 中冷卻並返回反應器 22。該氣相主要由氫氟酸組成，並可進行進一步處理、純化與回收用於氟生產，如前揭第一個方法 10 所述。

[0026] 根據本發明之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法 30 的第三個實施例包含有操

(2004 年 4 月修正)

控壓力，而將氫氟酸由液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物移除。

Filliaudeau 與 Picard (見上述) 證實熔融氫氟酸的蒸氣壓為溫度與熔融物比例的函數。就特定的溫度與熔融物比例而言，倘若液態廢熔融物上方的總壓維持在小於或等於液態廢熔融物的氫氟酸蒸氣壓，則可將氫氟酸由該熔融物蒸發。因此，藉由控制液態廢熔融物上方的總壓便可控制由液態廢熔融物所蒸發的氫氟酸數量。方法 30 示於第 3 圖中。液態廢熔融物由反應器 32 輸送至輔助容器 34 中，其中壓力控制在適當的水平。該液態廢熔融物得以分離成液相與氣相之二種相。該液相的熔融物比例較液態廢熔融物為低，且該液相係返回反應器 32。該氣相主要由氫氟酸組成，並可進行進一步處理、純化與回收用於氟生產。

[0027] 根據本發明之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法 40 的第四個實施例係使用全蒸發，而將氫氟酸由液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物移除。Euler 與 Westrum (見上述) 證實氮與氫氟酸分子有強交互作用，而產生在稍高於任一純化合物沸點之溫度下為液體的混合物。該性質使得全蒸發成為由液態廢熔融物分離純氫氟酸的可行方法。方法 40 示於第 4 圖中。液態廢熔融物離開三氟化氮反應器 42，並被強迫穿經適當設計的薄膜 44，而選擇性地允許氫氟酸（非 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 錯合物）通過。未穿經薄膜 44 的液體（留存物）離開該模組並回收於三氟化氮反應器中，而穿經薄膜 44 的液體（滲透物）為純氫氟酸並蒸發。該滲透物可在方法 46 中進行分離與純化（如前揭所

(2004 年 4 月修正)

述)，並得以在氟生產方法中再使用。

[0028] 根據本發明之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法 50 的第五個實施例係使用吸收，而將氫氟酸由液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物移除。倘若將液態廢熔融物與適當的液態或固態介質（吸收介質）接觸，且該液態或固態介質的氫氟酸蒸氣壓較液態廢熔融物為低，則氫氟酸將由液態廢熔融物傳遞至吸收介質，藉此便可將氫氟酸再回收，並得以再使用於氟生產設備。該介質的實例為諸如使用於氟之電化學生產的適當金屬氟化物/氫氟酸錯合物（ MFz/HF ），例如氟化鈉/氫氟酸、氟化鉀/氫氟酸混合物（ MFz/HF 混合物，其中再次強調 M 係選自元素週期表之 IA 至 VA 族，IB 至 VIIB 族與 VIII 族的元素族群）。該方法的實例示於第 5 圖。

[0029] 第 5 圖之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法 50 中的中央單元操作為氫氟酸傳遞裝置 52，其可使用得以將氫氟酸由液態廢熔融物傳遞至 MFz/HF 混合物而未混合二種蒸氣的任何方法。該單元操作的二個實例為：(i) 類似於第 4 圖之方法 40 中所使用的薄膜，其允許氫氟酸（非 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 或 MFz/HF 錯合物）通過，以及 (ii) 蒸氣空間相連的二個簡易儲槽。液態廢熔融物由三氟化氮反應器輸送至氫氟酸傳遞裝置 52。在氫氟酸傳遞裝置的另一端輸入用於氟電解生產的 MFz/HF 混合物。倘若維持該二種液體蒸氣的溫度，以使液態廢熔融物的蒸氣壓大於 MFz/HF 混合物的蒸氣壓，則

(2004 年 4 月修正)

氫氟酸將由液態廢熔融物傳遞至 MFz/HF 混合物中。其次，可將經汽提的液態廢熔融物返回三氟化氮反應器 54，並可將充滿氫氟酸的 MFz/HF 混合物返回氟生產設備 56 中。

[0030] 根據本發明之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法的第六個實施例係使用前揭五個實施例組合成的最佳化系統。可將第一個至第五個實施例組合、最佳化及操作，以便將氫氟酸由三氟化氮反應器的液態廢熔融物傳遞至固態、液態或氣態介質，藉此便可輕易地將氫氟酸回收、純化與得以再使用於氟生產設備中。

[0031] 所提出的方法可明顯地降低或除去三氟化氮生產反應器所產出的液態廢熔融物，因而降低原料（若適當地話為 NH_3 、HF 與 MFz）的消耗，並提高三氟化氮的生產經濟。同時，該方法除去對環境有害的廢料源。

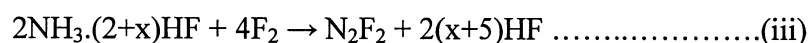
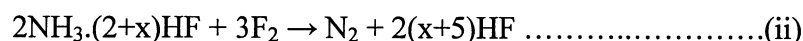
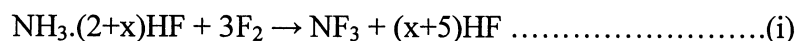
實施例

數個實驗被設計並進行，以顯示將 HF 以蒸氣型態加予回收，而不保留在反應器造成液態熔融物中化學計量的過量，於是本發明穩定了反應熔融物中的比值且所有的副產物 HF 幾乎全部被回收。以蒸氣型態離開反應器的 HF 於一乾冰/鹵化碳油的冷阱中被冷凝，而殘留的 HF 則於氟化鈉 (NaF) 阱中被收集。被捕獲的 HF 通過稱重該冷阱及 NaF 阱而以每日為單位被測量，並且與通過 F_2 總消耗量、轉化

(2004 年 4 月修正)

率及選擇率計算出來的 HF 質量加予比較。該熔融物以每日為單位在實驗前及後被滴定。

HF 的形成係通過下列三化學反應：



吾人以下列步驟計算所形成(被捕獲)的 HF 量：

- 1) 對於一給定的熔融物比值吾人知道上述反應(i-iii)的 x 值。每隔 30 分鐘間隔從 GC 組成物測量值吾人計算出選擇率及轉化率，並且使用選擇計算出反應掉每莫耳 F_2 所產生的 HF 量。如此，吾人計算出每一個時間間隔的 HF 產生(及捕獲)量。
- 2) 吾人使用 F_2 流量及計算得到的轉化率決定出反應掉的 F_2 的總量，及計算出 HF 的形成量。吾人假設該熔融物中的比值不變，而計算出每一個 30 分鐘間隔的 HF 產生量，及加予計總而得到所產生的 HF 的累積量。於零廢熔融物狀態，所計算得到的 HF 累積產量將等於從冷阱及 NaF 阱中捕獲的總量。
- 3) 在非零廢熔融物狀態，熔融物中的比值並非固定而無法正確計算出所產的 HF 量。然而，吾人仍然可以使用前述步驟及配合該熔融物組成成份的測量(滴定)而結算出該系統中的 HF 的質量平衡。

使用兩不同熔融物中的比值及三個不同溫度所得到

(2004 年 4 月修正)

的結果被列於表 1。氟的轉化率在這些例子中從 5% (MR=4.0, 溫度=60°C, F₂ 流量=50 sccm) 至 85% (MR=3.0, 溫度=144°C, F₂ 流量=25 sccm)。所形成的 HF 的總量等於在該兩阱中(冷阱及 NaF 阱)所收集(測量)得到的加上累積於該反應器內的量的和。於表 1 中比較此和與計算值。除了一個例子外其餘的例子的質量平衡誤差小於 ±15% 內。以下結果亦顯示出在零廢熔融狀態下(累積於反應器內的 HF 量為零)的例子, 其熔融物中的比值近乎不變。而在非零廢熔融物狀態下的例子(除了 F₂ 轉化率低於 10% (MR=4.0, 溫度=60°C) 的例子), 其熔融物中的比值的變化較大。

表 1

溫度 °C	起初 MR	最終 MR	轉化率範圍	HF (g) 形成/累積			HF 形成 (計算值)	誤差 %
				反應器內	測量的	總和		
144.0	3.02		79.2-80.4	0.00	22.3	22.30	22.9	2.5
144.0	3.04	3.07	82.2-84.7	1.95	8.1	10.05	12.4	23.2
144.0	3.07		80.6-81.5	0.00	15.5	15.50	17.0	9.7
96.0	3.04	3.18	53.2-57.4	9.40	1.4	10.80	11.6	7.1
144.0	3.08	3.06	74.8-82.5	-1.24	32.3	31.06	35.2	13.2
60.0	3.98	3.97	4.3-10.1	-0.55	2.2	1.65	1.5	-6.6
96.0	4.00	3.97	40.3-41.4	0.00	20.9	20.90	21.8	4.2

從以上表 1 的數據可以瞭解到當反應器內的 H 累積量為零(零廢熔融物狀態)時可以穩定反應熔融物中的比值且所有的副產物 HF 幾乎全部被回收。

[0032] 雖然在此係參考具體實施例做舉例與說明, 但是本發明並不希冀受限於所示的細節。相反地, 可在不離開

(2004 年 4 月修正)

本發明精神的情況下，在與申請專利範圍相當的範疇與範圍中對於細節進行各種修改。

圖式簡單說明

〔0015〕第 1 圖為根據本發明第一個較佳實施例之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法的示意圖。

〔0016〕第 2 圖為根據本發明第二個較佳實施例之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法的示意圖。

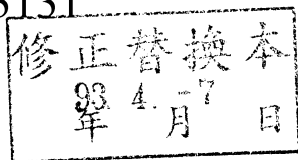
〔0017〕第 3 圖為根據本發明第三個較佳實施例之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法的示意圖。

〔0018〕第 4 圖為根據本發明第四個較佳實施例之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法的示意圖。

〔0019〕第 5 圖為根據本發明第五個較佳實施例之用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物之方法的示意圖。

主要元件之圖號說明

12, 22, 32, 42.. NF_3 反應器	14..汽提容器
24..熱交換器	26..相分離容器 26
	28..冷卻器
34..輔助容器	44..薄膜
	52..氫氟酸傳遞裝置
56..氟生產設備	

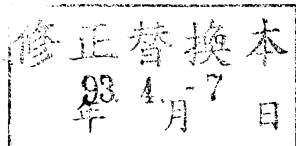


肆、中文發明摘要

所提供為一種用於在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，其包含有提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物之液態廢熔融物。該方法更提供用於降低或除去反應器所生成之液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 廢熔融物。

伍、英文發明摘要

A process for reducing or eliminating $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ liquid waste melt in the manufacture of NF_3 is provided which includes the steps of providing an NF_3 reactor for a reaction of F_2 with a liquid $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ mixture that produces NF_3 , HF , N_2 and other nitrogen fluorides as gaseous products and a liquid $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ mixture as the liquid waste melt. The process further provides for reduction or elimination of the liquid $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ waste melt produced by the reactor.



(2004 年 4 月修正)

申請專利範圍

1. 一種在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物之液態廢熔融物；該方法更包含有將氫氟酸由該液態廢熔融物傳遞至氣態、液態或固態介質中，藉此可分離出氫氟酸，而產生經汽提的液態廢熔融物，以及將經汽提的液態廢熔融物傳送回反應器。
2. 如申請專利範圍第 1 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有純化經分離之氫氟酸的步驟。
3. 一種在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物之液態廢熔融物；該方法更包含有將汽提氣體可控地加諸於該液態廢熔融物，將氫氟酸由該液態廢熔融物移出，而產生充滿氫氟酸的飽和汽提氣體混合物及經汽提的液態廢熔融

(2004 年 4 月修正)

物，藉由定量供應該汽提氣體，以使該汽提氣體由該液態廢熔融物移除的氫氟酸數量為受控制的。

- 4.如申請專利範圍第 3 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，其中該添加汽提氣體的步驟包含添加氮氣。
- 5.如申請專利範圍第 3 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，其中該添加汽提氣體的步驟包含添加三氟化氮。
- 6.如申請專利範圍第 3 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含在添加汽提氣體的步驟之前，將該液態廢熔融物輸送至輔助汽提容器中的步驟；以及包含當該汽提氣體充滿氫氟酸時，由該汽提容器排出該汽提氣體的步驟。
- 7.如申請專利範圍第 3 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF} / \text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含將氫氟酸由該飽和汽提氣體混合物分離的步驟。
- 8.如申請專利範圍第 7 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含純化該經分離之氫氟酸的步驟。

(2004 年 4 月修正)

9. 如申請專利範圍第 8 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含使用該經純化之氫氟酸於氟生產的步驟。
10. 如申請專利範圍第 3 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有將該經汽提的液態廢熔融物由該汽提容器送回該三氟化氮反應器的步驟。
11. 一種在三氟化氮製造中降低或除去之 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物之液態廢熔融物；該方法更包含有將該液態廢熔融物由該三氟化氮反應器輸送至熱交換器中，將熱加諸於該液態廢熔融物而加熱該熱交換器中的該液態廢熔融物，將該經加熱的液態廢熔融物輸送至相分離容器中，在該相分離容器中將該液態廢熔融物分離成液相產物與氣相產物，將該液相產物於冷卻器中進行冷卻，以及將該液相產物送回該反應器，因而使該氣相產物由高百分比的氫氟酸組成。
12. 如申請專利範圍第 11 項之在三氟化氮製造中降低或除

(2004 年 4 月修正)

去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含純化該氫氟酸氣相產物而產生實質純氫氟酸的步驟。

13. 如申請專利範圍第 12 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含使用該經純化之氫氟酸於氟生產的步驟。

14. 一種在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物之液態廢熔融物；該方法更包含有將該液態廢熔融物由該三氟化氮反應器輸送至可控壓的容器中，控制該容器內的壓力而使該液態廢熔融物得以分離成液相產物與氣相產物，以及將該液相產物送回該反應器，因而使該氣相產物由高百分比的氫氟酸所組成。

15. 如申請專利範圍第 14 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含純化該氫氟酸氣相產物而產生實質純氫氟酸的步驟。

16. 如申請專利範圍第 15 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含使用該經純

(2004 年 4 月修正)

化之氫氟酸於氟生產的步驟。

17. 一種在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化氮之氣相產物，及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物之液態廢熔融物；該方法更包含有迫使該液態廢熔融物穿經薄膜以選擇性地允許氫氟酸通過但 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 錯合物不能通過，其中未穿經該薄膜的液體係返回該三氟化氮反應器，而穿經該薄膜的液體則為實質的純氫氟酸。

18. 如申請專利範圍第 17 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含將已穿經該薄膜的氫氟酸進一步純化的步驟。

19. 如申請專利範圍第 18 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含使用該經純化的氫氟酸於氟生產的步驟。

20. 一種在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有提供三氟化氮反應器的步驟，該三氟化氮反應器用於進行氟與液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物的反應，並產生三氟化氮、氫氟酸、氮氣與其他氟化

(2004 年 4 月修正)

氮之氣相產物，及液態 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 混合物之液態廢熔融物；該方法更包含有使用吸收介質而由該液態廢熔融物吸收氫氟酸的步驟。

21. 如申請專利範圍第 20 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有由該吸收介質萃取並純化氫氟酸的步驟。

22. 如申請專利範圍第 21 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，包含有使用該經萃取與純化的氫氟酸於氟生產的步驟。

23. 如申請專利範圍第 20 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，其中使用吸收介質的步驟包含有使用基本上由金屬氟化物/氫氟酸錯合物 (MFz/HF) 組成之族群的吸收介質。

24. 如申請專利範圍第 20 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，其中使用吸收介質而由該液態廢熔融物吸收氫氟酸的步驟包含提供氫氟酸傳遞裝置，其中液態廢熔融物的液態廢熔融物蒸氣係由該三氟化氮反應器輸送至該氫氟酸傳遞裝置中，且其中吸收介質的吸收介質蒸氣係輸入該氫氟酸傳遞裝置中，其中維持該二種蒸氣的溫度，以使該液態廢熔融物

(2004 年 4 月修正)

蒸氣的蒸氣壓大於該吸收介質蒸氣的蒸氣壓，而使得氫氟酸將由該液態廢熔融物蒸氣傳遞至吸收介質蒸氣中，而形成吸收介質混合物蒸氣。

25. 如申請專利範圍第 24 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，其中提供該氫氟酸傳遞裝置的步驟包含有提供蒸氣空間相連的二個儲槽。

26. 如申請專利範圍第 24 項之在三氟化氮製造中降低或除去 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 液態廢熔融物的方法，其中提供該氫氟酸傳遞裝置的步驟包含有提供薄膜，該薄膜允許氫氟酸（非 $\text{NH}_3/\text{HF}/\text{MFz}$ 或 NH_3/HF 錯合物）通過。