

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 21/083 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03120687.5

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1261349C

[22] 申请日 2003.2.8 [21] 申请号 03120687.5
[30] 优先权
[32] 2002. 2. 8 [33] US [31] 10/071, 114
[71] 专利权人 波克股份有限公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 D·P·小萨切尔 V·R·莫汉
审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称
生产三氟化氮的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种生产三氟化氮的方法和装置。 本发明涉及使工作流体流过热机循环体系，并利用工作流体产生的机械能，在三氟化氮反应器内产生足够的混合强度。 该方法利用工作流体蒸汽射流，如氟化氢蒸汽射流，向反应器的混合区提供足够的能量，以便将气态氟分散在液态氟化氢铵熔体中。 将气态反应产物流从反应器中取出，该反应产物流中含有三氟化氮和工作流体蒸汽。 而后工作流体与三氟化氮分开并再循环以便在该工艺中再利用，由此完成了热机循环。

1. 生产三氟化氮的方法，包括：
提供反应器，它包括混合区和与混合区流体连通的反应区；
5 将气态氟供入反应器的混合区；
将液态氟化氢铵供入反应器的混合区；
将工作流体蒸汽射流供入反应器的混合区，其中工作流体蒸汽射流将动能传递到混合区，该动能使将气态氟分散在液态氟化氢铵中；
使液态氟化氢铵与分散在其中的氟反应，在液态氟化氢铵和氟流经反应器的反应
10 区时形成三氟化氮；以及
将气态反应产物流从反应器中取出，该反应产物流含有三氟化氮和工作流体蒸汽；
其中氟化氢铵具有 $\text{NH}_m\text{F}_z(\text{HF})_x$ 的酸碱化学计量，其中M是选自周期表IA～VA族，IB～VIIB族和VIII族的金属元素或其混合物；y为0～12；z为1～12；并且x为熔体酸度值，液态氟化氢铵的熔体酸度值为1.2～2.4，液态氟化氢铵的温度为100～200℃，液态氟
15 化氢铵的压力为50～400kPa，反应区体积与气态氟和液态氟化氢铵的体积流速总和的比至少为0.5秒，工作流体蒸汽射流与气态氟的摩尔比大于1:1，液态氟化氢铵与气态氟的摩尔比大于2000:1。
2. 根据权利要求1的方法，其中工作流体是卤化氢。
3. 根据权利要求1的方法，其中工作流体是氟化氢。
- 20 4. 根据权利要求1的方法，还包括将气态反应产物流分成气态三氟化氮产物流和液态工作流体流。
5. 根据权利要求4的方法，还包括：
将液态工作流体流压缩至压力为250～1600kPa；
蒸发该压缩的液态工作流体流以形成工作流体蒸汽；以及
25 将工作流体蒸汽供入喷嘴以形成工作流体蒸汽射流。

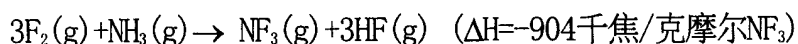
生产三氟化氮的方法

5 技术领域

本发明涉及一种利用氟化氢铵熔体中间体由氨和元素氟生产三氟化氮的方法和装置。

背景技术

- 10 由氨和气态元素氟的气相反应可以生产三氟化氮。反应1说明了制备NF₃所需的气相反应。



反应1

- 其中(g)代表气相。通常使用固体催化剂降低所需的反应温度，并提高NF₃的产率。
15 但是，由于反应1的高放热特性，控制反应器的温度非常困难。其结果是，气相氨和氟反应产生大量的HF、N₂、N₂F₂和NH₄F，而NF₃的产率通常低于10%。

- US4091081公开了一种方法，该方法使熔融的氟化氢铵[NH₄F(HF)_x]与气态的[F₂]和氨[NH₃]接触，实现了三氟化氮[NF₃]的较高产率(约60%)。在Coronell等人的US5637285中描述了一种类似的方法，其中通过输入大量的机械能来混合反应物以及使用HF/NH₃的摩尔比大于2.55的氟化氢铵熔体，使F₂向NF₃的转化率进一步提高到大于90%。在
20 Coronell专利中描述了，提高NF₃产率的方法通过输入高于1000瓦特/米³，优选等于或高于5000瓦特/米³，最优选等于或高于35000瓦特/米³的机械能来获得。Coronell专利利用搅拌机或涡轮机，如平叶片涡轮机来输入机械能。

- 但是，用搅拌机或涡轮机输入如此大的动力带来反应器可靠性的问题。通常，用
25 于此类用途的混合涡轮机由涂覆有金属氟化物钝化层的金属诸如蒙乃尔合金或镍制成。钝化层通常通过使金属涡轮机与富氟气氛相接触形成。该钝化层明显削弱涡轮机基体的氧化。但是，Coronell专利中建议的高动力输入产生高剪切速率，这将使钝化层被除去并使下面的涡轮机基体暴露于氟中，从而加速腐蚀，特别是在混合叶轮的尖端。因此，腐蚀导致混合机轴的过度振动并过早使混合机轴密封失效。即使在操作中非

常频繁地进行维护,基本上防止轴的振动,高速旋转密封与腐蚀性氟和氟化氢气氛的结合也将导致可靠性问题。另外,将高机械能通过平叶片涡轮机输入到反应器中,在基本上均一的操作条件下,可导致反应体积的高度逆混。在此种情况下,没有机会使局部反应器操作条件最佳化。因此,本领域中需要一种能够有效并可靠地使气态氟与

5 NH₄F (HF),溶液反应生产三氟化氮的方法和装置。

发明内容

本发明将热机循环与NF₃反应器相结合,以便省去或大幅度减少对搅拌机或涡轮机的机械能输入的需求,同时保证高的F₂一向NF₃的转化率。本发明使用诸如氟化氢

10 的工作流体,以蒸汽射流的形式向NF₃反应器的混合区提供动能,从而使氟反应物与氟化氢铵熔体紧密接触,以获得高的F₂一向NF₃的转化率。而后,可以将工作流体与气态NF₃产物分离并再循环以便在热机循环中连续使用。与现有技术中的方法相反,本发明提供了一种NF₃反应器,该反应器可充分地混合反应物,而无需靠搅拌机或涡轮机输入的高机械能。因此,本发明避免了与使用机械混合设备的系统相关的许多腐

15 蚀问题。

在一方面,本发明提供了一种生产三氟化氮的方法。该方法包括提供一种反应器,它包括混合区和与混合区流体相通的反应区。将用于生产三氟化氮的两种反应物,气态氟和液态氟化氢铵供入反应器的混合区。还将诸如氟化氢蒸汽射流的工作流体蒸汽射流供入反应器的混合区中。该工作流体蒸汽射流将动能传输给混合区,该动能使

20 气态氟在液态氟化氢铵中分散开。当反应混物流经反应器的反应区时,该液态氟化氢铵和分散在其中的氟发生反应从而生成三氟化氮。从反应器中取出气态反应产物物流,该反应产物物流含有三氟化氮和工作流体蒸汽。

而后,可将气态产物物流分为气态三氟化氮产物物流和液态工作流体流。然后,将该工作流体流再循环,以便作为工作流体蒸汽射流再次使用。例如,液态工作流体流可被

25 压缩到约250~约1600kPa的压力,然后蒸发形成工作流体蒸汽。此后,可使工作流体蒸汽穿过喷嘴再次形成工作流体蒸汽射流。以此种方式,工作流体流过整个热机循环并提供一种在三氟化氮反应器中产生混合强度的有效方法。

在另一方面,本发明提供一种生产三氟化氮的装置。该装置包括反应器,它包括混合区和与该混合区流体相通的反应区。该反应器还包括产物出口。该装置包括与反

5 反应器的混合区流体相通的气态氟供料和液态氟化氢铵供料管路。另外，工作流体蒸汽供料管路与反应器的混合区是流体相通的。至少一个喷嘴可操作地设置在反应器混合区的上游且与工作流体蒸汽供料管路流体相通，以便使工作流体蒸汽穿过喷嘴，形成蒸汽射流。该装置还可包括与反应器的产物出口流体相连或相通的隔板。该隔板可操作地设置，以将液态工作流体流与气态三氟化氮流分开。工作流体蒸汽供料管路可包括液态工作流体供料管路和与液态工作流体供料管路流体连通的热交换器。该热交换器应当能够传递足够的热能，以使液态工作流体蒸发，由此形成工作流体蒸汽。在一个实施方案中，热交换器利用在三氟化氮反应器中产生的反应热作为热源，来蒸发液态工作流体。例如，热交换器本身可以设置在反应器内部。

10

附图说明

已经按照一般的要求描述了本发明，现在将参考附图进行说明，附图未按比例绘制，其中：

15 图1是用于在内部产生机械能以混合 F_2 与 $NH_4F(HF)_x$ 熔体反应物从而生产 NF_3 的联锁型 HF 和 $NH_4F(HF)_x$ 热机循环的定性压力-体积图；

图2说明了使用如图1所示的动力循环生产 NF_3 的上流反应器结构；并且

图3说明了使用如图1所示的动力循环生产 NF_3 的下流反应器结构。

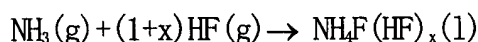
具体实施方式

20 现在将参考附图在下文中更为详细地描述本发明，其中示出了本发明优选的实施方案。但是，本发明可以采取许多不同的形式，并且不应将本发明解释为限制在本文所列举的实施方案内；而是提供这些实施方案以使本发明更为完整和完善，并对本领域的熟练人员来说完全覆盖本发明的范围。全文中相同的数字代表相同的部件。

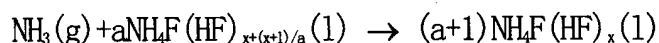
25 本文中使用的术语“氟化氢铵”包括所有多氟化氢铵（ammonium poly(hydrogen fluoride)）络合物和多氟化氢氟化金属酸铵（ammounium fluorometallate poly(hydrogen fluoride)）络合物。氟化氢铵的组成通常可用 $NH_4M_zF_y(HF)_x$ 的酸碱化学计量来描述，其中M是选自元素周期表IA~VA族、IB~VIIB族和VIII族的金属或其混合物；y通常是0—12；z通常是1—12并对其进行选择以使络合物保持电中性；并且x是熔体的酸度值。在优选的实施方案中，y接近于0并且z接近于1，从而产生具有

$\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 的酸碱化学计量的络合物。然而,在不脱离本发明范围的情况下,可以使用其它氟化氢铵络合物。

本发明涉及的 NF_3 生产方法的化学过程简单说明如下。氟化氢铵熔融中间体, $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ (x 是熔体的酸度值)通常通过使气态氨通过下述反应2与气态HF反应,或通过
5 下述反应3与 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体反应而形成。



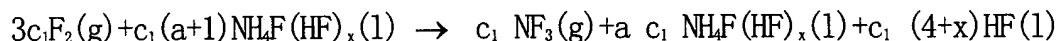
反应2



反应3

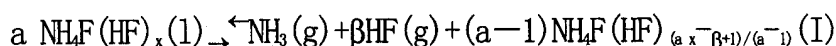
10 其中(1)代表液相物质。

反应2或3的氟化氢铵中间体产物可与气态氟供料反应,通过下述反应4生产所需三氟化氮产物。



反应4

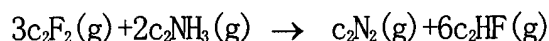
15 其中 c_1 是反应生成产物 NF_3 的 F_2 供料的分数,并且 a 是从质量传递和热量传递化学计量要求的角度考虑与 F_2 供料接触的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 的比例。最佳反应器性能需要 a 和 x 的高效值,从而控制在反应器中与氟气泡接触的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x(1)$ 的温度以及氨向氟气泡中的蒸发,如下述反应5所示。



20 反应5

其中 β 是从 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体转移到 F_2 气泡中的HF与 NH_3 之比。

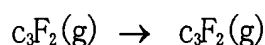
主要的竞争反应,反应6如下,产生 N_2 而不是 NF_3 。



反应6

25 其中 c_2 是反应生成 N_2 的 F_2 供料的分数。

另一方案是, F_2 可以通过 NF_3 反应器而发生不反应,如反应7所示。

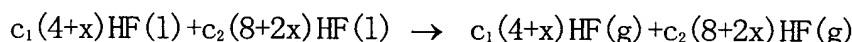


反应7

其中 c_2 是通过反应器而不发生反应的 F_2 供料的分数。反应4~7基本上描述了所有氟

反应 ($c_1+c_2+c_3=1$)。

副产物HF可以通过反应8的蒸发从 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体中除去。



反应8

- 5 本发明利用热机产生的机械能省去或大幅度减少了靠涡轮机或搅拌机产生的机械能的需求，从而在 NF_3 反应器中获得了高的 $\text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_3$ 的转化率（反应4中的 c_1 ）。对公知热机——卡诺循环的简单描述用来说明本发明的原理（参见Walter J. Moore, 物理化学, 第三版（1962）, Prentice-Hall, 第70页）。在热机系统和其环境中发生了热和能的转换。卡诺循环使用气体工作流体系统将从较高温度贮罐转移到其环境中的热部分
- 10 转化到在其环境中的分开的较低温度贮罐中, 以便将最大的机械能从工作流体系统传递到其环境中。在上下文中, 工作流体是经过一系列物理和/或化学循环转化的任何物质。卡诺循环可以用四个步骤来描述。在第一步中, 通过气体工作流体的等温可逆膨胀, 从高温贮罐放出热, 其中还向环境中传递机械能。其次, 绝热可逆膨胀的气体将机械能转化到环境中, 并使气体冷却。而后, 来自环境的功导致系统的等温（较低温度
- 15 贮罐的热）可逆压缩系统。最后, 绝热可逆压缩将气体工作流体返回到其初始温度和压力状态。该过程的净输出是最大净机械能, 它是基于热从该环境中的高温贮罐转移到该环境中的低温贮罐, 而使机械能从该系统中传递到其环境中的。

- 本发明使用热机在 NF_3 反应器中产生机械能, 从而在反应器中建立起所需的流型, 并使 F_2 与 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 反应物紧密混合, 从而高效地生产 NF_3 。优选的是, 反应热用作热机
- 20 所需的热能源。在优选的实施方案中, 本发明在联锁循环中使用两种工作流体[HF和 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$]产生机械功, 从而在 NF_3 反应器中混合和使流体流动。选择优选的工作流体是因为 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 是生产 NF_3 的反应物而HF是生产 NF_3 的产物, 并可帮助控制 NH_3 的蒸发（反应5）。尽管本发明说明书余下的部分指的是示范性的工作流体[HF和 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$], 但只要不偏离本发明也可使用其它工作流体。本文中使用的术语“工作流体”指的是能
- 25 够经受热机循环的循环压缩和膨胀步骤而不影响气态氟化物和液态氟化氢铵的反应。工作流体还应易于从 NF_3 反应产物中分离出来。例如, 可以使用其它的卤化氢, 如氯化氢。

图1提供了说明利用本发明的热机的各个步骤的定性HF压力—比容图。如图所示, HF和 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 工作流体的联锁循环包括将氟化氢液态工作流体11从相对低压区1转移

到相对高压区2中。而后，在高压区2中加热和蒸发较高压的HF工作流体12以产生中等速度、高压的氟化氢蒸汽工作流体4。使气态HF工作流体4膨胀，以产生较高速度中等压力的氟化氢蒸汽工作流体射流5。HF蒸汽射流5与气态氟反应物、 $\text{NHF}(\text{HF})$ 、熔体反应物或其任何混合物接触，形成高速、中压射流9。该动能形式的机械能从蒸汽射流9转移到反应器中，在反应器的中压反应区中，使气态氟反应物紧密混合并分散进入 $\text{NHF}(\text{HF})$ 、熔体反应物中。本文中使用的术语“蒸汽射流”指的是高速蒸汽流，如从小口径的开口或喷嘴强迫流出的蒸汽流。可以理解，动能是由于物体的运动而具有的能。如图1所示，随着HF蒸汽工作流体流经反应器的反应区，压力减少。所需的气态反应产物 NF_3 和HF蒸汽工作流体23从反应区转移并分为气态 NF_3 产物流和液态HF工作流体流11，该工作流体流可以再循环从而在循环重新开始时在热机中被再利用。

图2和3是说明本发明两个实施方案的流程图。在图2和3所示的两个实施方案的描述中，将参考图1中所示的各种工作流体的状态和上述描述进行。循环过程的描述将从图2和3中的相对低压的氟化氢液态工作流体11开始。通常，低压工作流体11的压力为约15~约250kPa。压力设备13用来将氟化氢液态工作流体的压力从低压区1增加到较高压区2。压力设备13可以是泵，如容积泵、热压力容器或气密容器。高压区2的压力通常在约250~1600kPa之间。优选的最高压(P_2)主要是高压氟化氢蒸汽工作流体4温度(T_4)的函数。等式1提供了对优选高压的实用估测。

$$P_2 = 1.5 \times 10^8 e^{-4300/T_4}$$

等式1

其中 P_2 是高压区2的压力，以kPa计，并且 T_4 是高压氟化氢蒸汽工作流体4的温度，以K计。

在高压区2中，加热高压氟化氢液态工作流体12以形成高压蒸汽工作流体4。如图2所示，蒸发可以通过使用 NF_3 反应器20外部的热源19来实现。另一种方式，蒸发所需的能量可通过反应3、4和6在 NF_3 反应器20中产生的热能来提供。在图2和3中以热交换器18说明了反应器20中产生的热能的利用。可以理解，热交换器18的设计和尺寸将由形成蒸汽工作流体4所需的能量决定。如图3所示，热交换器18可以设置在反应器20内，或者如图2所示，设置在反应器外侧。应该认识到，工作流体可以结合内部和外部热源来蒸发。

NF_3 反应器20优选在基本上等温的条件下工作。 NF_3 反应器20可在约100~约200℃的

温度范围内顺利地工作,更优选为在约120~约190℃之间,最优选为在约130~约180℃之间。提高反应器温度的主要目的是提高氟化氢蒸汽工作流体4的压力(P_2),以提高氟化氢蒸汽工作流体的摩尔热和压缩能。限制反应器温度的主要目的是考虑到腐蚀。用 NF_3 反应器的加热和冷却夹套35控制 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体7的温度。

5 蒸发后,氟化氢工作流体4流经高压喷嘴16,它将氟化氢蒸汽工作流体4的大部分压力和热能转化给高速氟化氢工作流体蒸汽射流5。在本文中术语“喷嘴”指的是当工作流体蒸汽从中流过时能够产生蒸汽射流的任何设备,包括孔。可以理解,可以用标准设计程序来设计高压喷嘴16(参见Robert Perry和Cecil Chilton(编辑),化学工程师手册,第五版,McGraw Hill Book(纽约),第5—29页)。如图2所示,氟化氢
10 工作流体蒸汽射流5开始可与 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7接触,或者如图3所示,可以与气态氟反应物6接触。另外,它可以同时与氟化氢工作流体蒸汽射流5和气态氟反应物6以及 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7接触。任选地,中压喷嘴17进一步限制了高压喷嘴16下游的蒸汽射流。氟料流6的供料点优选位于接近于高压喷嘴16处或者接近于中压喷嘴17处。

15 氟化氢工作流体蒸汽射流5与气态氟反应物6的摩尔比优选高于约1:1,更优选高于约3:1,最优选高于约5:1。 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7与气态氟反应物6的摩尔比优选高于约2000:1,更优选高于约5000:1,最优选高于约10000:1,以便使气态氟反应物6和 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7充分接触并保持基本上恒定的 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体酸度 x 值和温度。气态氟反应物流6除元素氟以外还可含有其它气态组分。例如,氟化氢可周期性地加入到
20 氟料流6中,以清除供料管路上可能产生的堵塞。

$\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7的 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体酸度 x 值优选在约1.2~约2.4之间,更优选在约1.4~约2.2之间,并且最优选在约1.6~约2.0之间。 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7的温度优选在约100~约200℃,更优选在约120~约190℃,并且最优选在约130~约180℃之间。 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7的压力优选在约50~约400kPa之间,更优选在约75~约
25 200kPa之间,并且最优选在约100~约200kPa之间。

在通过高压喷嘴16,以及任选地通过中压喷嘴17,并与一或多个 NF_3 反应物接触后,形成蒸汽射流9。蒸汽射流9进入高压喷嘴16下游的强制混合区22。从高速蒸汽射流9转移的机械能形成了紊流混合区22,导致气态氟6与液态氟化氢铵7的紧密混合。形成了在 $\text{NHLF}(\text{HF})$ 熔体反应物7中气态氟反应物6的细分散体。氟化氢蒸汽工作流体

以及氟与氟化氢铵的紧密混合物流入与混合区22流体连通的反应区10。反应区10应当在混合区22和NF₃反应器蒸汽—液体界面23之间留出足够的停留时间,以使微分散的气态氟反应物气泡与NH₄F(HF)_x熔体反应物反应,从而生产三氟化氮。尽管未示出,但可以用搅拌机或涡轮机提供的适度的机械动力输入来补充由工作流体蒸汽射流9提供的混合强度。

反应区10的流动模式可以是如图2所示的上流,或者可以是如图3所示的先下流而后上流。应当在反应区中为两种反应物紧密接触提供充足的停留时间,以便基本上完成F₂→NF₃的转化。反应区10的时空或停留时间优选大于0.5秒,更优选大于2秒,最优选大于3秒。时空(space time)是反应区10的体积与气态氟反应物6和NH₄F(HF)_x熔体反应物7的体积流速和之比。高压喷嘴16和蒸汽—液体界面23之间的距离优选大于约0.5米,更优选大于约2米,并且最优选大于约3米。

等式2提供了NH₄F(HF)_x液体温度(t, °C)、NH₄F(HF)_x熔体酸度x值、以及HF分压(P, kPa)之间的一般关系指南(参见D. Filliaudeau & G Picard, “NH₄FH₂-HF混合物的蒸汽压力和电化学视窗的温度关系”,材料科学论文集.第73—75卷,第669—676页(1991))。

$$P = \left[\frac{101.325}{760} \right] 10^{\frac{\left[\frac{x-1}{x} \right] - 0.5559 + 6.642 \times 10^{-3} t}{0.1620 + 1.147 \times 10^{-3} t}}$$

等式2

在NF₃反应器中的蒸汽—液体界面23处的HF分压优选在约5~约240kPa之间,更优选在约10~约170kPa之间,并且最优选在约20~约115kPa之间。在NF₃反应器中蒸汽—液体界面23和NH₄F(HF)_x熔体反应物7的高压喷嘴16或中压喷嘴17之间,利用如图3所示的NF₃反应器隔板25的壁建立起流通关系,或者在如图2所示的NF₃反应器隔板25的壁与NF₃反应器20的壁之间建立起流体连通,或者利用如图2所示的外部的NH₄F(HF)_x反应物再循环线26建立这种流动关系。

NH₃供料30优选加入到NF₃反应器蒸汽—液体界面23上面的蒸汽空间或加入到NF₃反应器蒸汽—液体界面23和高压喷嘴16或中压喷嘴17之间的再循环NH₄F(HF)_x熔体反应物7中。氨的供料速率设定为保持反应器20中所需的氟化氢铵7的存量为准。或者可用氟化氢铵供料管路代替氨供料管路30,以便保持反应器20中所需的氟化氢铵存量。

NF₃反应器20产生液体NH₄F(HF)_x副产物29流和NF₃反应器蒸汽产物27。NH₄F(HF)_x副产物29流的主要作用是控制NH₄F(HF)_x熔体反应物中的金属含量,即NH₄M_yF_z(HF)_x的y值。镍通常是最成问题的金属杂质。镍含量优选保持在低于NH₄M_yF_z(HF)_x熔体的约2重量%,更优选为低于NH₄M_yF_z(HF)_x熔体的约1重量%,最优选为低于NH₄M_yF_z(HF)_x熔体的约0.6重量5 %。

含有NF₃和HF蒸汽工作流体的NF₃反应器蒸汽产物27优选在常规的去雾器31中进行处理,该去雾器备有聚结夹带的NH₄F(HF)_x的冲击挡板32,因此它可以通过NF₃反应器蒸汽产物27管路再循环到NF₃反应器20中。基本上不含NH₄F(HF)_x的NF₃反应器蒸汽产物33用HF回收单元34处理,以产生低压氟化氢液体工作流体11, HF副产物流24和基本上不含10 HF的粗NF₃产物15。HF回收单元通常包括低温闪蒸器(flash)以从基本上不含NH₄F(HF)_x的NF₃反应器蒸汽产物33中除去大量的HF。从低温闪蒸器中得到的塔顶馏出物优选供入常规氟化钠HF捕集器中,以基本上除去所有残余的HF。任选并且常规的粗NF₃再循环鼓风机37可以用来调节NF₃反应器蒸汽—液体界面23处的压力,并将粗NF₃再循环流36引入NF₃反应器20的较低压HF汽提区14中,从而控制HF副产物流24的流速和低压氟化氢液态15 工作流体11的流速,并最终控制NH₄F(HF)_x熔体酸度x值。如图3所示,优选使用喷射环3来分布粗NF₃再循环流36。

下面的实施例用来说明本发明,但是不应认为是对本发明的限制。

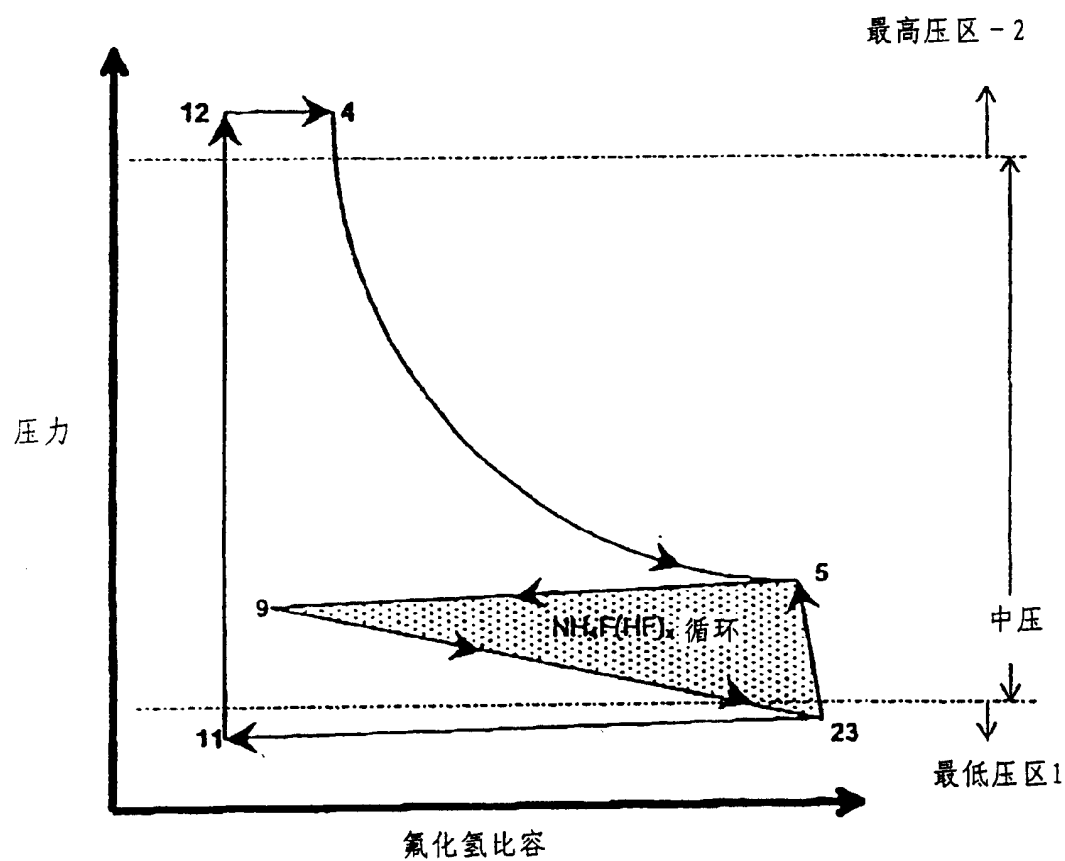
实施例

20 本实施例使用类似于图3的反应器结构。NF₃反应器用4米长,直径为12英寸的具有带凸缘的顶部和帽状端底的schedule40蒙乃尔合金管构成。螺旋状蒸汽加热水冷却蛇管用传热胶结剂与反应器的外部相连。NF₃反应器隔板是在NF₃反应器壁的底部和NF₃反应器隔板壁的底部之间具有20厘米间隙的同轴3.3米长的schedule10蒙乃尔合金管。反应器在低于顶部凸缘0.5米处安装有用于NH₄F(HF)_x副产物汽压升降器(seal leg)溢流25 管。氮气分布环位于距离顶部凸缘中心3米处的环形缝中,在NF₃反应器壁和NF₃反应器隔壁之间大致等间距。氮气的主要作用是建立起均匀的温度和适宜的NH₄F(HF)_x循环速率。

用氮气压缩头部空间的压力容器用于提供高压液态氟化氢物料。沿NF₃反应器隔壁轴、装配有蒙乃尔合金金属网的0.5英寸蒙乃尔合金管用来将HF物料蒸发到2mm的高压

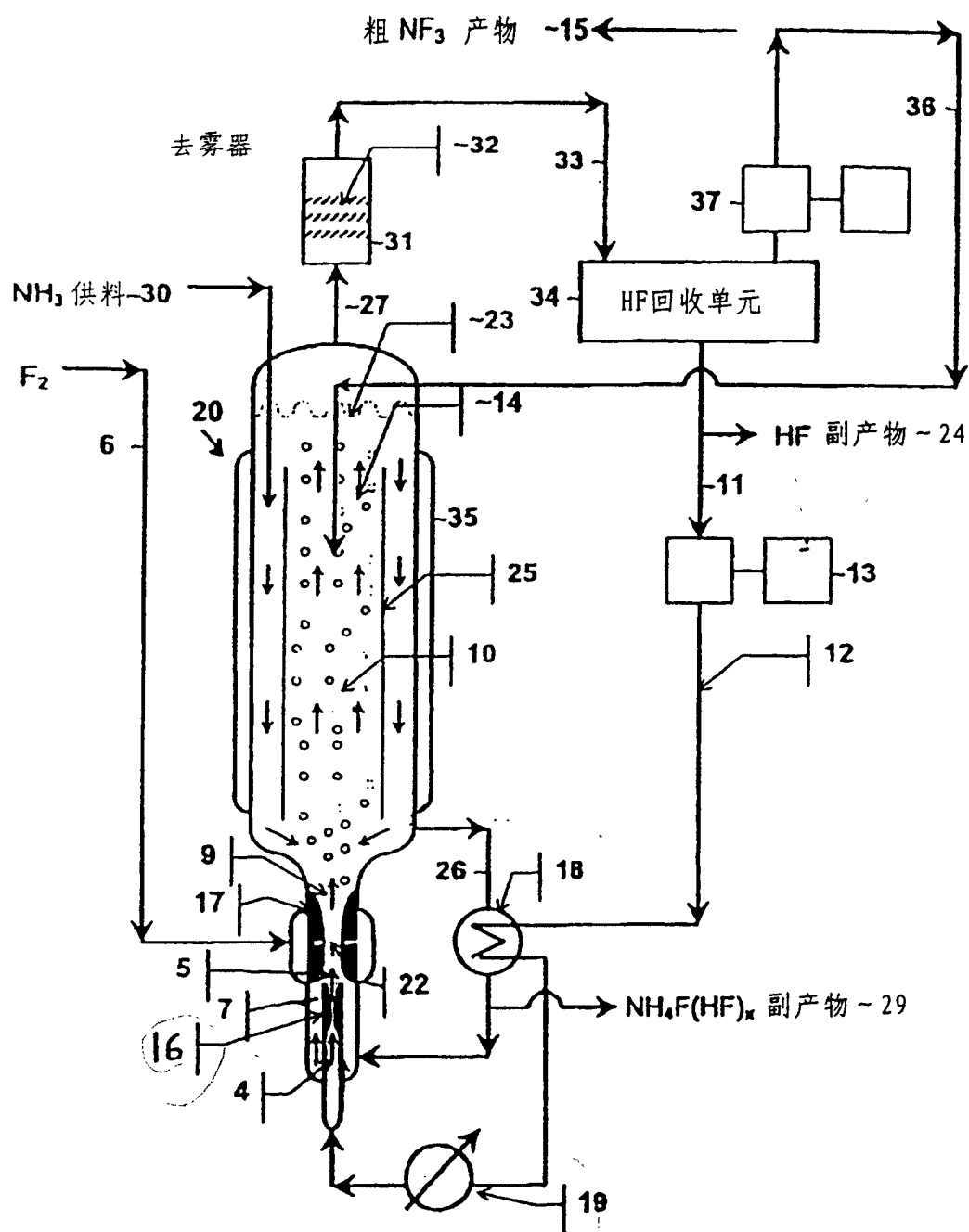
喷嘴中。NH₄F(HF)熔体酸度x值通过将气态氨供入NH₄F(HF)熔体中来控制。氟供入位于最高压喷嘴和5毫米中压喷嘴之间的直径为1厘米深为3厘米的空腔中。中压喷嘴出口设置在沿NF₃反应器隔壁的轴距顶部凸缘约3.5米处。首先,将NF₃反应器加热到所需温度,并且氮气的速率等于氟的供料速率。而后,将HF罐加压到所需压力,并供入氨以
5 保持所需NH₄F(HF)熔体的酸度x值。最后,逐渐增加氟物料,同时氮气的供料速率等摩尔地减少。当氟供料速率为60克/分钟时,氮气供料速率为零,HF供料压力为5巴,150℃,并且NH₄F(HF)熔体酸度x值为1.8,粗NF₃产物含有约76体积%NF₃,9体积%N₂和14体积%氟,基于无HF计算,这相当于c₁的值约为0.85。

本发明的许多改进和其它实施方案是本领域的熟练人员容易想到的,本发明具有
10 上述说明书和附图中描述的优点。因此,应当理解本发明不限于公开的具体实施方案,并且改进和其它实施方案也包含在所附的权利要求书的范围内。尽管本文中采用了具体的术语,但是它们仅用于一般性的描述,并不用于限制。



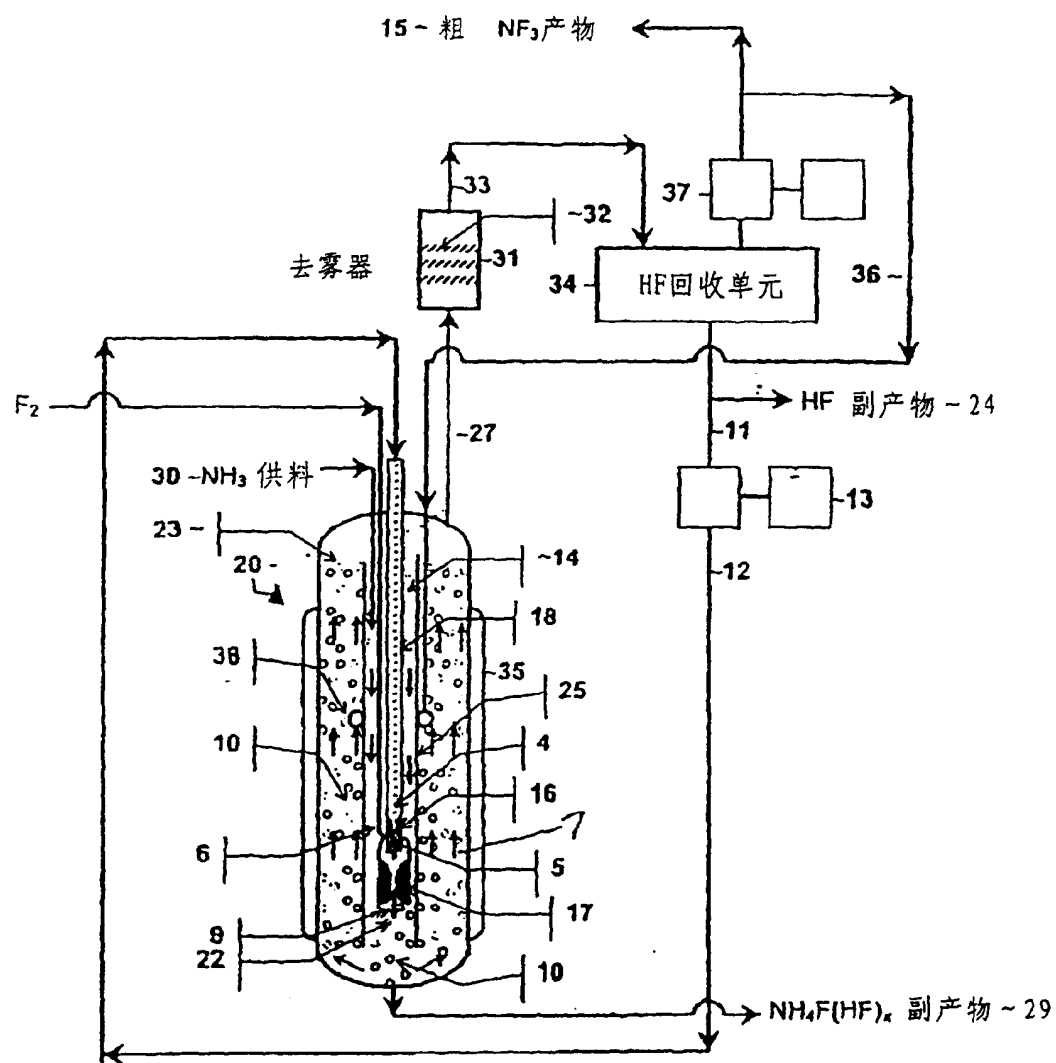
用于在内部产生机械能以混合 F_2 和 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体从而生产 NF_3 的联锁型 $\text{HF-NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 动力循环的定性压力-体积图

图 1



使用图1所示的动力循环生产 NF_3
的上流式反应器

图 2



使用图1所示的动力循环生产的
下流式反应器

图 3