

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 21/083 (2006.01)

C01B 9/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310117794.1

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312029C

[22] 申请日 2003.12.23

[21] 申请号 200310117794.1

[30] 优先权

[32] 2002.12.23 [33] US [31] 60/436,070

[32] 2003.12.12 [33] US [31] 10/735,158

[73] 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·小萨谢尔

[56] 参考文献

CN 1358665A 2002.7.17

EP 959040A 1999.11.24

WO 0185603A 2001.11.15

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

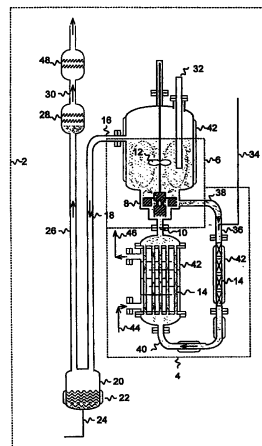
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

三氟化氮生产反应器

[57] 摘要

一种生产三氟化氮的方法，通过氟气和液态氟化氢铵在具有相对低能量输入的第一反应区中的反应，以及紧接着在具有相对高能量输入的第二反应区中处理所得产物。所得到的三氟化氮粗产品可以进一步在升高的温度下用氟气处理，以提高所需产物的产量。



1. 一种生产 NF_3 的方法，包括：

a) 第一反应区中，在相对低能量的环境中氟气以初始浓度与液态氟化氢铵反应，产生包括 NF_3 和至少一些未反应的氟气的第一反应产物；以及

b) 在第二反应区中，在相对高能量的环境中，使包括未反应氟气的第一反应产物与原料氨反应，产生第二反应产物，所述第二反应产物是粗制的三氟化氮气体，其中以至少充分地降低了在第一和第二反应区中由于氟气的腐蚀特性所引起的腐蚀的方式，在第一反应区中的低能量环境和第二反应区中的高能量环境下充分地将氟气转化为 NF_3 。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中第一反应区具有第一功率输入和第一长宽比，并且第二反应区具有高于第一功率输入的第二功率输入，和低于第一长宽比的第二长宽比。

3. 根据权利要求 1 的方法，进一步包括从第二个反应产物中分离 NF_3 。

4. 根据权利要求 2 的方法，其中第一长宽比为 5 至 150。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中第一长宽比为 10 至 100。

6. 根据权利要求 2 的方法，其中在反应区中的第一功率输入低于 1000 瓦特/每立方米的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中在第一反应区的第一功率输入低于 500 瓦特/每立方米的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 。

8. 根据权利要求 2 的方法，其中第二长宽比高至 5。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中第二长宽比为 1。

10. 根据权利要求 2 的方法，其中在第二反应区中的第二功率输入至少为 5000 瓦特/每立方米的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中在第一反应区中氟气反应，至少 35% 的氟气转化率第一个反应产物。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中在第一反应区中氟气反应，至少 45% 的氟气转化为第一个反应产物。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中在第一反应区中氟气反应，至少 65% 的氟气转化为第一个反应产物。

14. 根据权利要求 1 的方法，其中在第一反应区中的第一功率输入部分地

从氟气引入到第一反应区中获得。

15. 根据权利要求1的方法, 包括在第一和第二反应区中于 110 至 150°C 进行反应。

16. 根据权利要求15的方法, 包括在第一和第二反应区于温度 120 至 140 °C 进行反应。

17. 根据权利要求1的方法, 其中所述液态氟化氢铵是液态 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体, 其熔体酸度 x 值为 1.2—2.2。

18. 根据权利要求17的方法, 其中熔体酸度 x 值为 1.4—2.0。

19. 根据权利要求18的方法, 其中熔体酸度 x 值为 1.6—1.8。

20. 根据权利要求1的方法, 其中第一反应产物含有包含 N_2F_4 的杂质气体, 所述的方法进一步包括杂质气体与氟气在升高的温度下反应, 将至少部分杂质气体转化为至 NF_3 。

21. 根据权利要求20的方法, 其中杂质气体包括 N_2F_4 和 N_2F_2 。

22. 根据权利要求20的方法, 包含使杂质气体与氟气在 200 至 400°C 温度下的反应。

23. 根据权利要求1的方法, 其中第一反应区包括一个静态混合元件。

24. 根据权利要求1的方法, 其中第二反应区包括一个动力混合组件。

25. 生产 NF_3 的装置, 包括:

a) 第一反应区, 用于氟气在初始浓度下与液态氟化氢铵的反应;

b) 用于提供低能量环境到第一反应区的工具, 以生产包括 NF_3 和至少一些未反应的氟气的第一反应产物;

c) 第二反应区, 用于接收第一反应产物和在其中进行未反应的氟气的反应; 并且

d) 用于提供高能量环境到第二反应区的工具, 转化氟气至 NF_3 , 以充分地降低由于氟气的腐蚀特性引起的在第一和第二反应区的腐蚀的方式。

三氟化氮生产反应器

发明领域

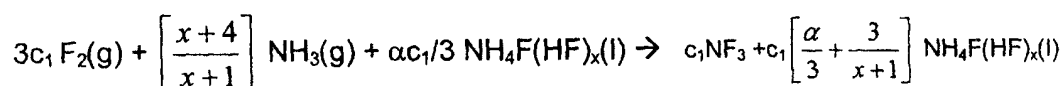
本发明通常涉及三氟化氮，并且尤其是涉及一种由氨、元素氟和液态氟化氢铵生产三氟化氮的反应器系统和方法。

发明背景

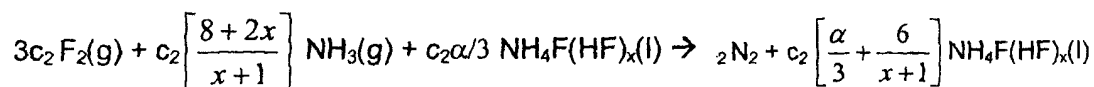
三氟化氮 (NF₃) 用于高能量的液体和固体推进剂这样的产品中，并且作为氟源用于半导体器件的产品中。三氟化氮可以通过多种方法制备，如在 U. S. 专利 Nos. 4, 091, 081 和 5, 637, 285，以及 U. S. 专利公开 No. 2002/0127167 中所公开的方法，上述的每一个方法在这里一并作为参考。三氟化氮的生产通常来自于一系列如下所描述的反应，即氨和氟气与液态氟化氢铵中间体结合。

反应 1 表示所需的 NF₃ 产品的反应。反应 2 是最迅速的不期望的副反应。反应 3 表示没有起反应的氟气。

反应 1:



反应 2:



反应 3: $C_3F_2(g) \rightarrow C_3F_2(g)$

这个简化的表达式假定反应 1、反应 2、反应 3 是仅有的氟消耗反应 ($c_1+c_2+c_3=1$)，并且忽视较慢的、但是重要的产生 N₂F₂ 和 N₂F₄, OF₂、以及其它杂质的氟反应。c₁ 和 c₂ 值是所估计的氟进料部分它们反应分别产生所需的 NF₃ 产物和不需要的 N₂ 副产物的。c₃ 部分代表没有起反应的氟气。NH₄F(HF)_x 熔体

酸度 x 值是在熔体中氟化氢与氨的摩尔比减去 1。 α 值是实际的液态氟化氢铵熔体 $[\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x]$ 进料速度与最小化学当量的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 进料速度的比率。通过使用过量 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 来调节反应区的温度。这个简化的方法表达式忽略了其它因素, 如在粗 NF_3 蒸汽产物中的小部分 HF 。即使有这些限制, 反应 1、反应 2、反应 3 提供了一个良好的框架来描述 NF_3 生产领域的情况和如下所讨论的相关问题。

人们已经尝试着提高 F_2 至 NF_3 的转化率。美国专利 No. 4, 091, 081 公开了通过向塔中的液态氟化氢铵喷射氟和氨而生产 NF_3 的方法。美国专利 NO. 5, 637, 285 公开了同时提高氟化氢铵熔体的氟化氢的含量和提高混合强度以提高 F_2 至 NF_3 的转化率。具体地, $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体酸度“ x ”值的提高降低了反应 2 相对于反应 1 的速率, 这有助于提高总的 NF_3 的产率。然而, 较高的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体酸度“ x ”值也稍微降低了对于一个给定界面的表面积的经反应 1 的 NF_3 生产率。

尽管美国专利 5, 637, 285 实现了 NF_3 产量的提高, 一些重要的问题仍然存在。首先, 在叶轮外缘高放热的 NF_3 反应是非常迅速的, 这导致了叶轮外缘的局部过热、加速腐蚀以及机械安全性的问题。其次, 由于没有增加混合轴长度, 不能增加溶液的深度, 来增加气体的停留时间, 这也增加了机械安全性的问题。

美国专利申请公开号 No. US/2002/0127167A1 利用了如在美国专利 No. 5, 637, 285 中公开的高混合强度的优点, 以及高循环率以提高有效 α 值, 从而降低局部过热, 提高 F_2 至 NF_3 的转化率 (c_1), 并且降低了叶轮腐蚀。然而, 该方法没有提出有关叶轮轴长度或高混合率与高氟浓度相结合的问题。此外, $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体再循环率受到气态产物流速和气-液分离的限制。

因此在本领域中这是一个重要的优点, 即提供具有提高产量又不存由于氟气反应物的腐蚀性能和高剪切速度所引起的混合组件(如叶轮)的腐蚀问题的 NF_3 生产系统。

发明概述

本发明通常涉及通过氟气、氨气和液态氟化氢铵反应而生产 NF_3 的方法。本发明提供一种方法, 该方法在邻近相对高浓度的腐蚀性氟反应气体处提供低能量输入, 并且在邻近相对低浓度的氟气处提供高能量输入。作为本发明

的结果是，提供了具有提高 NF_3 的产率而不过度腐蚀混合组件的 NF_3 生产系统。能量输入和氟浓度的平衡建立了一个不太助长腐蚀的反应环境。特别是，反应区的长宽比和提供给反应区的功率输入被选择用于构建反应区，在该反应区中，易于导致腐蚀（如高剪切速度、高能量输入和高浓度的氟气）的条件与趋向有利于低腐蚀（低剪切速度、低能量输入和低浓度的氟气）的条件平衡。

生产过程在两个反应区中进行，第一反应区是以相对高的长宽比和低的功率输入为特征的，该区域用于在相对高浓度下反应氟气。第二反应区使得生产过程在具有相对低的长宽比和高的功率输入下进行，由于部分氟气已经起反应了，该区域的氟气浓度相对较低。

在本发明的一个具体的方面，提供：

一种生产 NF_3 的方法，包括：

在第一反应区中，在相对低能量的环境中氟气以初始浓度和液态氟化氢铵反应，产生包括 NF_3 和至少部分未反应的氟气的第一个反应产物；以及

b) 在第二反应区中，在相对高能量的环境中包括未反应氟气的第一个反应产物反应，产生第二个反应产物，其中以至少充分地降低了在第一和第二反应区中由于氟气的腐蚀特性所引起的腐蚀的方式，在第一反应区中的低能量环境和第二反应区中的高能量环境下充分地将氟气转化至 NF_3 。

在一个优选的实施方式中，该方法进一步包括从第二个反应产物中分离 NF_3 。

在另一个优选的实施方式中，所述第一反应区具有第一功率输入和第一长宽比，并且第二反应区具有高于第一功率输入的第二功率输入，和低于第一长宽比的第二长宽比；在第二反应区中的第二功率输入至少为 5000 瓦特/每立方米的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 。

在另一个优选的实施方式中，在第一反应区中的第一功率输入部分地从氟气引入到第一反应区中获得。

在另一个优选的实施方式中，所述第一反应产物含有包含 N_2F_4 的杂质气体，所述的方法进一步包括杂质气体与氟气在升高的温度下反应，将至少部分杂质气体转化为至 NF_3 。

另一方面，本发明提供了一种生产 NF_3 的装置，包括：a) 第一反应区，用于氟气在初始浓度下与液态氟化氢铵的反应；b) 用于提供低能量环境到第一反应区的工具，以生产包括 NF_3 和至少一些未反应的氟气的第一个反应产物；c) 第

二反应区，用于接收第一反应产物和在其中进行未反应的氟气的反应；d) 用于提供高能量环境到第二反应区的工具，转化氟气至 NF_3 ，以充分地降低由于氟气的腐蚀特性引起的在第一和第二反应区的腐蚀的方式。

在本发明的一个优选实施方式中，至少包括杂质 N_2F_4 和 $\text{NH}_4(\text{HF})\text{X}$ 的作为生产 NF_3 过程中的一部分形成的杂质气体与氟气在升高的温度下反应，至少将部分杂质转化为 NF_3 ，并且基本上完全除去杂质。

附图简要说明

如下的附图是本发明一个实施方式的说明，但不意味着用形成本申请一部分的权利要求的范围限制本发明。

附图 1 是本发明一个实施方式的示意图，表示一个双重反应区系统和一个任选的部件，该部件用氟气处理部件处理杂质气体。

发明的详细描述

本发明涉及一个由包含氟气和液态氟化氢铵的反应混合物产生 NF_3 的方法。如下描述的，反应在具有以不同的能量环境为特征的两个反应区中进行。在氟气浓度相对高的第一反应区中的能量环境是以相对低能量环境为特征的。在氟气浓度低于第一反应区（即因为至少一部分氟气已在第一反应区中反应）的第二反应区中的能量环境是以相对高能量环境为特征的。

术语“相对高能量环境”意指一个反应区，其中选择反应条件和/或反应区的特征，以在氟气反应物的位置提供比出现在相对低能量环境中的更多的能量。示范性的反应条件和/或结构条件包括，但不受限于，提供给反应区的功率输入和反应区的长宽比。通常，较高能量输入和较低的长宽比有利于高能量环境，而较低功率输入和较高的长宽比有利于低能量环境。

在本发明的一个具体的方面，具有以不同的功率输入的不同长宽比为特征的两个反应区。在第一反应区的初始低能量环境中，长宽比相对高，而混合是在相对低能量输入下进行的，例如在缺乏移动部件时完成混合的静态结构的混合组件存在下，应用于氟气进料以混合氟气和其它反应物的压力。在第二反应区的高能量输入反应环境中，反应区的长宽比减小并且功率输入增加，以致于混合组件通常包括一个可用于混合反应物的叶轮。本方法的效果是克服从反应中获得所需产物（ NF_3 ）的有效产量的困难，该反应是以高放热为特征的、涉及

腐蚀性反应物并通常使用产生高剪切的混合组件。特别地，氟气与液态氟化氢铵熔体，以及氨气与液态氟化氢铵的反应是在这样的系统中进行的，即将该系统设计成将气态氨和氟之间的反应减到最小，并且包含一个一般包括叶轮的混合组件。高热量、腐蚀性反应物以及反应产生的高剪切速度通常会损害叶轮上的任何保护层（如氟化物层）。高热量、腐蚀性反应物和与工艺组件有关的高剪切速度的结合迅速腐蚀叶轮，导致工艺组件停止运转并且损失生产时间来替换叶轮。

本发明通过在以下条件下。以减少和/或消除叶轮损坏的方式实施这一方法，提出了叶轮损害问题。

本文中使用的术语“长宽比”指反应区的长度与反应区的宽度比例。例如，一个由圆柱形容器组成的具有长宽比为 2 的反应区的长度是其宽度的两倍。相反地，长宽比为 0.5 指反应区具有的长度是宽度的一半。对于由管道或通道或通道组件组成的反应区，反应区长宽比定义为通道的长度与通道的水力直径比例。通道或者通道组件的水力直径被定义为四倍的通道横截面积除以单位长度上的通道壁面积。

术语“功率输入”指到任一反应区的机械能量的输入，但在反应区之间没有能量传递。典型地，使用混合器、泵、或者压缩气体，用于输入功率到任一反应区。功率输入是根据在第一和第二反应区中， $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体总体积的每立方米所含瓦特数来测定的。根据本发明的一个具体的方面，提供两个反应区，第一个具有相对高的长宽比（即反应区的长度超过宽度）和低的功率输入（如中等压力的氟进料）。所提供的第二反应区基本上与第一反应区相反，因为第二反应区具有相对低的长宽比和相对高的功率输入。

参见附图 1，所示为三氟化氮生产系统 2，其具有第一反应区 4 和第二反应区 6。根据本发明，第一反应区 4 一般为具有相对高的长宽比的一个或多个管道或通道的形式，长宽比在约 5 至 150 范围内，优选约在 10 至 100。第二反应区一般具有最大为 5 的低长宽比，一般约为 1。第一反应区 4 具有相对低的功率输入，一般每立方米 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 低于约 1000 瓦特，优选低于 500 瓦特/ m^3 ，并且通过使用静态混合元件来静态混合反应物，该混合元件注以数字 14，并且包括管道 40 中的静态混合元件。包括热交换性能的静态混合组件可以从 Chemineer, Inc 以商标 Kenics 获得。在第一反应区 4 中的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 流量(flow flux) 一般在 30 至 300 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 的范围，优选地从 50 至 200 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 。

更多的功率被输入到第二反应区 6 中，并且足以运转动力混合组件 8。动力混合组件 8 的功能包括减小第一反应区 4 中产品流 10 的气泡大小，经由流 38 再循环部分第一反应区 4 中产品流 10 至第一反应区，转移一部分第一反应区 4 中产品流 10 至第二反应区的混合 中，以回收三氟化氮产物，并且经由流 38，从具有较低 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体 x 值和较低气体浓度的第二反应区混合 中转移部分 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体至第一反应区 4。所有的这些功能可以通过包含在动力混合组件 8 中的叶轮执行。可使用另外叶轮 12，用于促进在第二反应区混合 中的混合。动力混合组件 8 也提供较低量的能量输入到第一反应区 4 中的静态混合组件 14。

第二反应区 6 以关闭的、直立的圆柱形 的形式为宜，除动力混合组件 8 外还包括一个来自于第一反应区 4 的进料流 10。

第二反应区 6 也包括粗制的三氟化氮气体产物出口 16，通过该出口从第二反应区 6 所获得粗制的三氟化氮气体产物被送至进一步的处理，该处理如下文所描述的本发明的任选方面。

出口 16 使得充满气体的氟化氢铵熔体副产品通过管道 18 输送至任选的容器 20，该出口优选装有加热套 22 以帮助从粗制的 NF_3 产物 26 中分离 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 副产物。采用传统的去雾器 28 方便地除去从粗制的三氟化氮产品 26 带走的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 相当大部分以产生充分不含氟化氢铵的粗制三氟化氮产品 30。

第二反应区 6 也包括一个入口 32，该入口以管道的形式从来源处（未显示）输送原料氨至第二反应区 6。从来源处（未显示）提供氟气到三氟化氮生产系统 2，经由管道 34 进入到气体喷雾器 36。从这一点氟气进入到第一反应区 4，氟化氢铵的速率足以确保基本上所有的氟气经由进料流 10 离开第一反应区 4。

第二反应区 6 提供有出口 38，以使得再循环氟化氢铵离开第二反应区 6，并且再循环至第一反应区 4 中，最后经由进料流 10 返回到反应区 6 中。再循环的氟化氢铵的输送通过具有液体入口 44 和出口 46 的一个或多个冷却套 42 的管道 40，以除去大量反应热并且控制反应器温度。第一和第二反应区的温度一般在 110 和 150°C 之间运行，更优选在 120 和 140°C 之间。

三氟化氮生产系统 2 可以在各种条件下运行，只要第一反应区 4 在相对低能量环境下运转，同时第二反应区 6 在相对高能量环境下运转，因此提供的操作条件非常有利于 NF_3 的生产，而不引起过度的腐蚀。在进行三氟化氮的生产中，所需要的是在第一反应区 4 中，至少 35% 的氟气转化至含三氟化氮的第一

反应产物中。优选地，氟气转化为第一反应产物的转化率至少为 45%，最优选地至少 65%。在第一反应区 4 中氟气的反应降低了在第二反应区 6 中氟气的浓度，从而能够利用这里所包括的更高能量环境，例如，反应区的低长宽比和相对高的功率输入以足以运行混合组件而不过度地腐蚀。

所希望的是使用液态 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔体酸度 x 值在约 1.2—2.2 范围中，优选约 1.4—2.0 中，以及最优选体积比为 1.6—1.8，相当于氟化氢铵、氟化氢与氨的比例范围分别是 2.2—3.2: 1，2.4—3.0: 1 和 2.6—2.8: 1。

从出口 16 所获得三氟化氮粗产物一般压力约为 0.5 至 5 绝对巴，优选地 0.75 至 3 绝对巴和最优选地约 1 至 2 绝对巴。

如上所描述的本发明相比现有技术具有几个优点。本发明避免了加速腐蚀，该腐蚀与现有方法所特有的高氟浓度和高垂直速度的结合有关。由于氟进料是在具有相对低能量环境(如低功率输入和高长宽比)的第一反应区中首先与液态氟化氢铵接触，基本上避免在第一反应区的腐蚀，同时大量的氟转化至所需的三氟化氮产品中(即转化率典型地高于 35%)。即使氟部分压力的下降，第二反应区可被用于保持氟气转化，而无过度的腐蚀率。在第二反应区 6 中，通过动力混合组件 8 所引起的包含氟气和三氟化氮气的泡沫的相当大部分可以有利地再循环到第一反应区 4 中，以充分提高气体停留时间，而不必通过例如增加叶轮的长度来改变叶轮。

在本发明的另一方面中，来自出口 30 的粗制三氟化氮气体可以进一步地处理，以除去杂质气体，其中典型地包括 N_2F_4 和单独的或与 N_2F_2 的结合的 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$ 熔融体。来自出口 30 的杂质气体与氟气在容器 48 中反应，该容器装有金属填料，优选为镍填料。反应温度一般在 200 至 400℃ 范围，同时气体停留时间约 1 秒。这些操作条件基本上除去了所有的次氟化杂质 [N_2F_4 ， N_2F_2 ，和 $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_x$] 并且生产出一些三氟化氮。

上述实施方式用于说明本发明，并且在本领域常规技术内对本发明的改进和扩展也包含在本申请的范围之内。

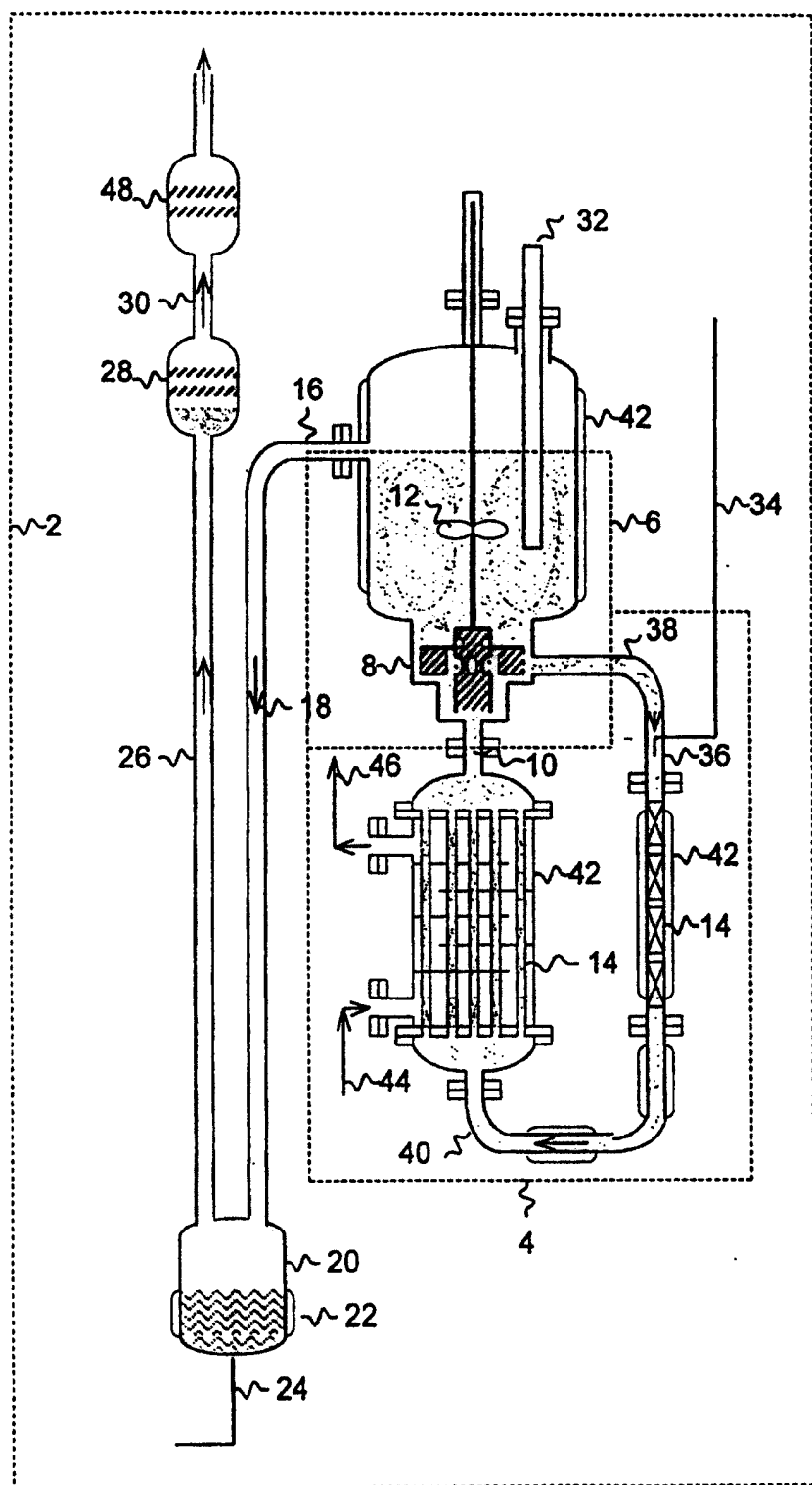


图 1