



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 182 556** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 01 B 21/083**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001126320/12, 28.09.2001
(24) Дата начала действия патента: 28.09.2001
(46) Дата публикации: 20.05.2002
(56) Ссылки: JP 3-232710, 16.10.1991. US 4543242 A, 24.09.1985. SU 196734 A, 30.06.1967. EP 0787684 A2, 29.01.1997. US 3961024 A, 01.06.1976. US 4091081 A, 23.05.1978.
(98) Адрес для переписки:
197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14, ЗАО "АСТОР-ЭЛЕКТРОНИКС"

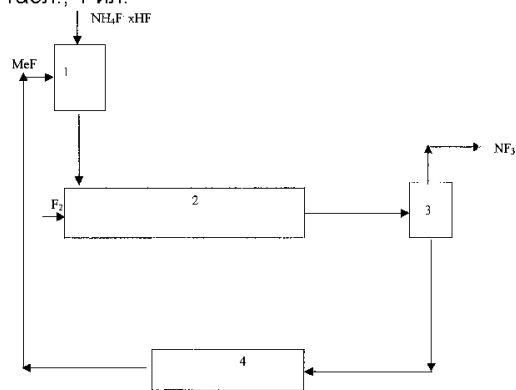
(71) Заявитель:
ЗАО "АСТОР-ЭЛЕКТРОНИКС"
(72) Изобретатель: Виноградов Д.В.,
Зайцев С.А., Кузнецов А.С., Львов
В.А., Меньшов В.С., Рабинович
Р.Л., Сапожников М.В., Туркин В.С.
(73) Патентообладатель:
ЗАО "АСТОР-ЭЛЕКТРОНИКС"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИФТОРИДА АЗОТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к способам получения трифторида азота. Трифторид азота применяется в химической промышленности как фторирующий агент и как окислитель для горючего. В электронной промышленности он используется в процессах сухого травления как газ, не оставляющий осадка; известно его применение и в аппаратах химического парофазного осаждения. Сущность способа: осуществляют фторирование находящейся в твердой фазе соли полифторида аммония формулы $NH_4F \cdot xHF$, где x более 0 до 1,3; причем x может быть равен 1,3; исходную соль применяют в смеси с сорбентом, способным сорбировать фтороводород, образующийся в результате синтеза, при этом сорбент представляет собой фториды металлов формулы MeF , где Me - металл I группы Периодической таблицы, предпочтительно NaF , KF , LiF . Могут использоваться также RbF и CsF , однако их

применение экономически нецелесообразно. Процесс получения трифторида азота проводят при 20 - 125 °С. Технический результат состоит в упрощении процесса, позволяющего осуществить полное использование исходной соли $NH_4F \cdot xHF$, отводить образующийся фтороводород, одновременно отводя тепло. 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.



RU 2 182 556 C1

RU 2 182 556 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 182 556** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01 B 21/083**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001126320/12, 28.09.2001

(24) Effective date for property rights: 28.09.2001

(46) Date of publication: 20.05.2002

(98) Mail address:
197198, Sankt-Peterburg, pr. Dobroljubova,
14, ZAO "ASTOR-EhLEKTRONIKS"

(71) Applicant:
ZAO "ASTOR-EhLEKTRONIKS"

(72) Inventor: Vinogradov D.V.,
Zajtsev S.A., Kuznetsov A.S., L'vov
V.A., Men'shov V.S., Rabinovich
R.L., Sapozhnikov M.V., Turkin V.S.

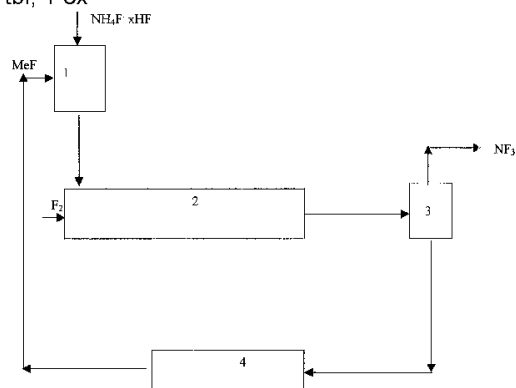
(73) Proprietor:
ZAO "ASTOR-EhLEKTRONIKS"

(54) **METHOD OF OBTAINING NITROGEN TRIFLUORIDE**

(57) Abstract:

FIELD: inorganic chemistry; method of obtaining nitrogen trifluoride. SUBSTANCE: nitrogen trifluoride is used chemical industry as fluorinating agent and as oxidant for fuel. In electronic industry, it is used as gas in dry etching processes which leaves no sediment; it is also used in vapor-phase settling chemical apparatus. Proposed method consists in fluorination of ammonium polyfluoride salt $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$, where "x" is more than 0-1.3 and may be equal to 1.3; starting salt is used in mixture with sorbent sorbing hydrogen fluoride formed in the course of synthesis; sorbent is just fluoride of metals MeF, where Me is metal of group I of periodic Table, preferably NaF, KF and LF. RbF and CsF may be also used because there is little point in using it from the economical standpoint. Process of obtaining nitrogen trifluoride is performed

at temperature of from 20 to 125 C. EFFECT: simplification of process; complete use of starting salt $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$; possibility of withdrawing hydrogen fluoride at simultaneous removal of heat. 5 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex



RU 2 1 8 2 5 5 6 C 1

RU 2 1 8 2 5 5 6 C 1

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к способам получения трифторида азота.

Трифторид азота применяется в химической промышленности как фторирующий агент и как окислитель для горючего. В электронной промышленности он используется в процессах сухого травления как газ, не оставляющий осадка; известно его применение и в аппаратах химического парофазного осаждения.

Известны 3 основные технологии получения трифторида азота:

1. Электролиз расплава бифторида аммония [пат. США 3235474, кл. 204/63, оп. 02.10.1961].

2. Жидкофазное фторирование расплава бифторида аммония при 130-160 °С и 0,2-0,4 МПа [пат. США 4091091, кл. 423/406, оп. 23.05.1978].

3. Фторирование твердых комплексных фторидов аммония и металлов. К этому направлению относится предлагаемое изобретение.

Известен способ фторирования твердых комплексных фторидов аммония и металлов общей формулы $(\text{NH}_4)_x\text{MF}_y$ и $(\text{NH}_4)_x\text{MM}^1\text{F}_y$, где $x=1-3$, $y=4-7$, $M=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti}$ и др. металлы, $M^1=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ [пат. США 4543242, С 01 В 21/83В, 24.09.1985].

Процесс может быть организован в непрерывном режиме, с подачей фтора, разбавленного инертным газом (азот, аргон). Комплексные фториды аммония применяют в виде частиц определенного размера, что обеспечивает стабильное протекание реакции. Выход реакции по фтору достигает 80-85%.

Недостатком способа является высокая стоимость исходных комплексных фторидов аммония и металлов, а также необходимость утилизации образующихся фторидов металлов.

Наиболее близким техническим решением является способ [пат. Японии 3232710, кл. С 01 В 21/083, заяв. 06.02.1990, оп. 16.10.1991]. По этому способу трифторид азота получают реакцией фтора со смесью фторидов металлов и солей аммония в массовом соотношении 2:1. Реакцию проводят при температуре 50-450 °С, с разбавлением азотом фтора, подаваемого в реактор.

В качестве фторида металла в этом изобретении могут использоваться, например, фториды $\text{K}, \text{Na}, \text{Cu}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ и другие, однако наилучший результат достигается при использовании $\text{NaF}, \text{CaF}_2, \text{FeF}_3$.

В качестве неорганической аммониевой соли в настоящем изобретении можно использовать $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_2, \text{NH}_4\text{F}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{Br}, \text{NH}_4\text{I}$ и другие.

Соотношение компонентов фторида металла и неорганической аммониевой соли может быть произвольным, однако желательно, чтобы реакция осуществлялась при избытке фторида металла, весовое соотношение фторида металла и неорганической аммониевой соли составляло примерно 2:1.

Температура реакции может быть близка к комнатной или выше нее. С точки зрения скорости реакции желательно, чтобы температура была более 50 °С. Для

предотвращения разложения образовавшегося NF_3 желательно, чтобы температура была менее 450 °С. Принимая во внимание ряд производственных факторов (скорость реакции, расход тепловой энергии и другие), желательно, чтобы температура реакции была 100-200 °С.

Недостатком способа получения является образование жидких полифторидов аммония, которые получают в результате взаимодействия солей аммония с фтористым водородом, образующимся в качестве побочного продукта. Образование жидкой фазы может привести к забивке реактора и повышенной коррозии оборудования. Высокие температуры проведения процесса резко увеличивают вклад побочных реакций, идущих с образованием азота, что существенно понижает выход целевого продукта - трифторида азота.

Задача, стоящая перед изобретением - разработка способа, позволяющего осуществлять полное использование исходной соли $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$, отводить образующийся фтороводород, одновременно отводя тепло реакции.

Решение этой задачи позволяет упростить процесс производства трифторида азота, достичь высокой эффективности его получения и в значительной мере облегчает решение проблемы утилизации побочных продуктов.

Данная задача решается путем проведения взаимодействия находящейся в твердой фазе кислой соли полифторида аммония формулы $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$, где x более 0 до 1,3, причем x может быть равен 1,3. Исходную соль применяют в смеси с сорбентом, способным сорбировать фтороводород, образующийся в результате синтеза. Сорбент представляет собой фториды металлов формулы MeF , где Me - металл I группы Периодической таблицы, предпочтительно $\text{NaF}, \text{KF}, \text{LiF}$. Могут использоваться также и RbF и CsF , однако их применение экономически нецелесообразно. Процесс получения трифторида азота проводят при 20 - 125 °С и массовом отношении сорбент : $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ от 2 до 100.

В составе твердой соли полифторида аммония x может принимать значения от величины, большей 0, до величины, меньшей или равной 1,3.

При фторировании находящихся в твердой фазе соединений формулы $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ на 1 моль целевого продукта реакции NF_3 образуется $(4+x)$ моль HF .

Образующийся фтороводород сорбируется фторидами металлов (преимущественно металлами I группы периодической таблицы, например, $\text{LiF}, \text{NaF}, \text{KF}$), и при этом образуются полигидрофториды соответствующих металлов. Сорбцию ведут до мольного соотношения фтороводород : фторид металла от 1:1 до 1:100, используя специально подготовленный фторид металла. Перед подачей в реактор фторид металла подвергают активации нагреванием до температуры около 350 °С, удаляя из него летучие примеси и влагу.

Фторид металла может использоваться в порошкообразном, таблетированном или гранулированном виде. Размер частиц, гранул

или таблеток не является принципиальным для проведения реакции.

Такой фторид металла допускает многократное проведение циклов сорбции-десорбции фтороводорода. Для проведения десорбции насыщенный сорбент помещают в десорбер и постепенно поднимают температуру со скоростью 25 - 100 °С/ч, доводя ее в итоге до 350 °С. Очень медленное поднятие температуры нецелесообразно технологически, а быстрое может вызвать разрушение структуры таблетированного или гранулированного материала. Образующийся в результате десорбции фтороводород может использоваться в синтезе фторсоединений.

Фтор можно подавать в зону реакции как разбавленным инертным газом (например, азотом, аргоном или гелием), так и без разбавления.

Процесс проводят на установке, изображенной на чертеже.

Установка состоит из смесителя 1, реактора 2, фазоразделителя 3 и десорбера 4.

В смеситель 1 подают исходную соль $NH_4F \cdot xHF$, где x более 0 до 1,3, причем x может быть равен 1,3, и предварительно активированный фторид металла I группы. Реагенты смешивают в заданном отношении до однородной массы, и из смесителя направляют в реактор 2 диаметром 40 мм, длиной 500 мм, изготовленный из никеля. В этот реактор подают газообразный фтор или смесь фтора с инертным газом. В реакторе при 20 - 125 °С происходит процесс фторирования. Из реактора реакционную смесь подают в фазоразделитель 3, где происходит разделение газообразных и твердых продуктов. Газообразные продукты собирают в приемник, затем оттуда их направляют на стадию разделения, где отделяют целевой продукт (на схеме не показано).

Твердые продукты, в основном представляющие собой фториды металлов, адсорбировавшие HF, направляются в десорбер 4, где проводят их десорбцию и/или активацию при 350 °С. Выделенный фтороводород конденсируют и собирают в приемнике (не показан), а фториды металлов возвращают на стадию смешения.

Процесс может быть организован как в периодическом, так и в непрерывном режиме. Приведенные примеры иллюстрируют, но не ограничивают объем данного изобретения.

Изобретение иллюстрируется примерами, представленными в таблице.

Пример 1. В смеситель 1 подают 70 г $NH_4F \cdot xHF$, где $x=0,01$, и 700 г NaF. Перед этим фторид натрия, не использовавшийся в процессе, предварительно активируют в десорбере 4, поднимая температуру на 25 °С в час. Доведя температуру до 350 °С, выдерживают фторид натрия при этой температуре в течение 5 ч. В смеситель указанные реагенты подают в отношении

$NaF:NH_4F \cdot xHF=10$, и смешивают их до однородной массы. Размер частиц твердых реагентов составлял около 200 мкм.

В реактор 2 из смесителя подают твердые реагенты со скоростью 385 г/ч, а газообразный фтор - со скоростью 110 г/ч. Температуру в реакторе поддерживают на уровне 80 °С. Полученную реакционную смесь из реактора выводят в фазоразделитель 3, где проводят отделение газообразных продуктов от твердых. Газообразные продукты пропускают через ловушку кислых примесей (не показана на схеме) и собирают в приемнике.

Хроматографический анализ газообразных продуктов показал следующий состав, об. %: NF_3 - 87%, N_2 - 11,0%, другие продукты (CF_4 , N_2F_2 , N_2F_4) - 2,0%.

Твердую фазу, состоящую из $NH_4F \cdot xHF$, где x меньше или равен 1, подают на стадию десорбции HF, которую проводят при 350 °С. Время десорбции составляет 30 ч. После десорбции NaF охлаждают до 20-60 °С и направляют в смеситель 1. Фтороводород конденсируют в ловушке (на схеме не показана) и направляют на нейтрализацию.

В остальных примерах (2-11) стадии активации и десорбции проводили, как описано в примере 1.

Примеры проведения других опытов приведены в таблице.

Проведение процесса в заявленных условиях позволяет осуществить полное использование исходной соли - полифторида аммония, рационально отводить фтороводород, одновременно отводя тепло реакции.

Формула изобретения:

1. Способ получения трифторида азота фторированием твердофазной соли аммония, отличающийся тем, что фторируют кислоту соль полифторида аммония формулы $NH_4F \cdot xHF$, где x превышает 0, но не превышает 1,3, причем процесс ведут в присутствии сорбента фтороводорода при массовом отношении сорбент: $NH_4F \cdot xHF$ от 2 до 100 и температуре 20 - 125 °С.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве сорбента фтороводорода используют соединения формулы MeF , где Me - металл 1 группы Периодической системы элементов или смесь этих металлов.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что в качестве сорбента предпочтительно использование NaF, LiF, KF или их смеси.

4. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что осуществляют рециркуляцию сорбента после проведения десорбции из него фтороводорода при температуре до 350 °С.

5. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что перед подачей в реактор проводят активацию сорбента ступенчатым нагреванием до 350 °С.

Таблица. Примеры проведения опытов

№ примера	Состав твердофазн. смеси			Масс. отнош MeF: NH ₄ F·XHF	Скорость подачи, г/час		Температура в реакторе °С	Состав газовой фазы, % об.			NF ₃ масс %
	NH ₄ F·XHF Значение X	Граммы	Значение MeF- граммы		Тверд. фаза	Фтор или смесь		N ₂	NF ₃	Другие при- меси, Σ	
1	0,01	70	NaF-700	10,0	385	110,0	80	11,0	87,0	2,0	93,9
2	1,0	82	NaF-620	7,6	350	75,0	40	21,1	77,2	1,7	89,5
3	1,0	82	NaF-620	7,6	350	75,0	80	20,0	78,1	1,9	90,1
4	1,0	82	NaF-620	7,6	350	75,0	125	22,0	76,2	1,8	87,3
5	1,0	160	NaF-640	4,0	400	150,0	80	20,0	78,0	2,0	90,1
6	0,01	70	NaF-400	5,7	235	105,0	80	19,0	79,2	1,8	91,5
7	0,5	60	NaF-900	15,0	480	68,0	60	20,5	77,7	1,8	89,8
8	0,01	7,0	NaF-700	100,0	350	10,5	20	19,8	79,0	1,2	90,8
9 ¹	0,01	7,0	NaF-700	100,0	350	21,0	20	19,9	79,0	1,1	90,8
10	1,0	70	LiF-140	2,0	105	65	60	21,0	78,0	1,0	90,5
11	1,0	70	KF700	10,0	385	65	80	20,8	78,0	1,2	90,4
12 ²	1,0	70	NaF + LiF+ KF 200+ 200+200 Всего 600г ²	8,6	335	65	80	20,0	78,1	1,9	90,1

¹ В графе «фтор или смесь» примера 9— смесь фтора и азота 10,5 +10,5гр. в графе «состав газовой фазы» введенный азот не учитывается

² - смесь фторидов NaF, LiF и KF в равном соотношении