



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110482518 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910253800.7

(22)申请日 2019.03.30

(71)申请人 天津市长芦化工新材料有限公司
地址 300000 天津市滨海新区经济技术开发区(南港工业区)港通路29号厂房10号

(72)发明人 陈会敏 李景旺 贺光瑞 李希仑

(74)专利代理机构 天津市三利专利商标代理有限公司 12107

代理人 杨欢

(51)Int.Cl.
C01B 32/00(2017.01)

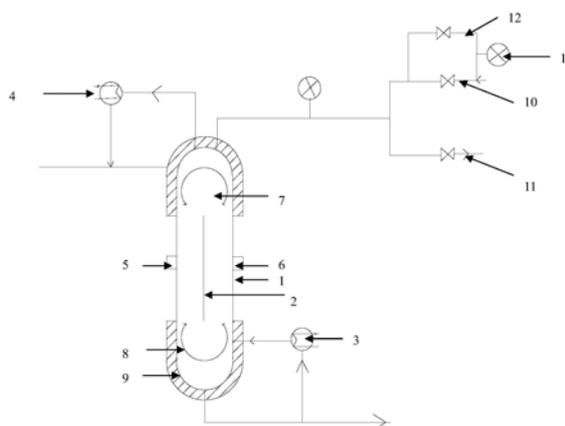
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法

(57)摘要

本发明属于氟化学领域,具体涉及一种利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,使用蒸馏塔进行精馏分离,所述的蒸馏塔的塔内操作的绝对压力为1~2Mpa,塔顶温度为-60℃~-30℃,塔底温度为-20℃~0℃。本发明提供了一种利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,所述纯化方法通过使用蒸馏塔,可实现一次精馏同时去除低沸点和高沸点杂质,纯化后碳酰氟的纯度>99%甚至更高,且工序设备简单易于工业化。



1. 一种利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,其特征在于,使用蒸馏塔进行精馏分离,所述的蒸馏塔的塔内操作的绝对压力为1~2Mpa,塔顶温度为-60℃~-30℃,塔底温度为-20℃~0℃。

2. 根据权利要求1所述的利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,其特征在于,所述的蒸馏塔包括蒸馏塔本体单元、温控单元以及压力单元;所述的蒸馏塔本体单元包括塔体以及沿塔高方向设置的隔板;所述的蒸馏塔的塔底设置有再沸器、塔顶设置有冷凝器;所述的蒸馏塔的左侧端设置有预分离产物入口,右侧端设置有分离产物出口;所述的隔板的上端与塔顶之间的区域为液体分配段;所述的隔板的下端与塔底之间的区域为气体分配段。

3. 根据权利要求2所述的利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,其特征在于,所述的温控单元包括设置分别设置在塔底和塔顶温控管;所述的温控管内流入温控介质对塔顶和塔底进行温度的控制。

4. 根据权利要求2所述的利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,其特征在于,所述的压力单元包括与所述的塔顶联通的补气管路以及泄压管路;所述补气管路以及泄压管路上分别设置有补压阀门以及泄压阀门;所述的塔顶设置有与控制中心连接的压力传感器;所述的控制中心与补压阀门以及泄压阀门连通;通过所述的压力传感器的指数控制补压阀门或者泄压阀门的开启和关闭。

5. 根据权利要求4所述的利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,其特征在于,还包括补气支路;所述的补气支路并联在补气管路上且所述的补气支路设置有支路阀门以及支路流量计;所述的补气支路持续向蒸馏塔内补充气体使蒸馏塔内的塔压维持在泄压阈值上下1KPa内。

6. 根据权利要求4所述的利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,其特征在于,所述的蒸馏塔为填料塔,填料选自铁、不锈钢、铜、镍、蒙耐尔合金、镍铬合金或聚四氟乙烯中的至少一种;填料类型为鲍尔环、矩鞍环或θ环中的至少一种;填料比表面积为100-2000m²/m³;填料采用散堆或规整方式;填料填装高度1000mm-20000mm。

利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法

技术领域

[0001] 本发明属于氟化学领域,具体涉及一种利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法。

背景技术

[0002] 碳酰氟(COF₂)由于具有非常低的全球变暖潜能(GWP)和优良的清洗特性,因此其可以替代传统的全氟化碳(PFC)和三氟化氮(NF₃)等常规的清洁气体和刻蚀气体,广泛应用于半导体制造业中。另外,由于碳酰氟遇水分解为二氧化碳,工业中残余的碳酰氟可直接水洗除去,不像其他刻蚀气体需要额外的尾气处理装置,从而减少了工业投入。除此之外,碳酰氟还是重要的有机化合物的氟化气和原料,以及有机合成的中间体、氟化剂,碳酰氟在液晶制造领域的应用也在逐步开发。但作为半导体制造业中的清洁气体和刻蚀气体,需要高纯度的碳酰氟。

[0003] 目前,碳酰氟的合成制备工艺已经比较成熟,有多篇专利和文献报道。其中,根据反应原料种类分类,碳酰氟的合成方法主要分成几种:1.以一氧化碳或二氧化碳为原料的合成方法;2.以碳酰氯为原料的合成方法;3.以三氟甲烷为原料的合成方法;4.以四氟乙烯为原料的合成方法;5.以全氟烷基碘为原料的合成方法;6.以六氟丙烯为原料的合成方法。通过上述方法制备的粗产品碳酰氟通常含有N₂、O₂、CO、CF₄等低沸点杂质,以及CO₂、HCl、HF、COCl₂、CF₃COF、CF₃OCOF、CF₃CF₂COF、CF₃OCF₂COF等高沸点杂质。

[0004] 但到目前为止,关于碳酰氟纯化的专利非常少。中国专利CN105967166A提供了一种采用纯化气体C₁F₃、C₁F₅或F₂中的任意一种或多种与碳酰氟粗产品中的杂质进行反应,反应结束后,再通过精馏等方式对碳酰氟进行纯化的方法。CN103303894介绍了一种将粗产品碳酰氟气体分别进行脱轻和脱重处理后,再进行二次精馏纯化,得到纯化气体的方法。

发明内容

[0005] 针对现有技术中碳酰氟粗产品气体中,杂质气体种类多、含量多,分离工序复杂难以工业化等缺陷,本发明提供了利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,所述纯化方法具有产品纯度高、工艺设备简单、能耗低以及易于工业化等优点。

[0006] 本发明为实现上述目的,采用以下技术方案:

[0007] 一种利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法,所述的蒸馏塔的塔内绝对压力为1~2Mpa,塔顶温度为-60℃~-30℃,塔底温度为-20℃~0℃。

[0008] 所述的蒸馏塔包括蒸馏塔本体单元、温控单元以及压力单元;所述的蒸馏塔本体单元包括塔体以及沿塔高方向设置的隔板;所述的蒸馏塔的塔底设置有再沸器、塔顶设置有冷凝器;所述的蒸馏塔的左侧端设置有预分离产物入口,右侧端设置有分离产物出口;所述的隔板的上端与塔顶之间的区域为液体分配段;所述的隔板的下端与塔底之间的区域为气体分配段。

[0009] 所述的温控单元包括设置分别设置在塔底和塔顶温控管;所述的温控管内流入温

控介质对塔顶和塔底进行温度的控制。

[0010] 所述的压力单元包括与所述的塔顶联通的补气管路以及泄压管路；所述补气管路以及泄压管路上分别设置有补压阀门以及泄压阀门；所述的塔顶设置有与控制中心连接的压力传感器；所述的控制中心与补压阀门以及泄压阀门连通；通过所述的压力传感器的指数控制补压阀门或者泄压阀门的开启和关闭。

[0011] 还包括补气支路；所述的补气支路并联在补气管路上且所述的补气支路设置有支路阀门以及支路流量计；所述的补气支路持续向蒸馏塔内补充气体使蒸馏塔内的塔压维持在泄压阈值上下1KPa内。

[0012] 所述的蒸馏塔为填料塔，填料选自铁、不锈钢、铜、镍、蒙耐尔合金、镍铬合金或聚四氟乙烯中的至少一种；填料类型为鲍尔环、矩鞍环或θ环中的至少一种；填料比表面积为 $100\text{--}2000\text{m}^2/\text{m}^3$ ；填料采用散堆或规整方式；填料填装高度1000mm-20000mm。

[0013] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：

[0014] 本发明提供了一种利用蒸馏塔纯化碳酰氟的方法，所述纯化方法通过使用蒸馏塔，可实现一次精馏同时去除低沸点和高沸点杂质，纯化后碳酰氟的纯度>99%甚至更高，且工序设备简单易于工业化。

附图说明

[0015] 图1为本发明碳酰氟的纯化装置的整体结构示意图；

具体实施方式

[0016] 为了使本技术领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案，下面结合附图和最佳实施例对本发明作进一步的详细说明。本申请中所述压力均为绝对压力；所述气体组分通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析气体组成，通过气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 确定碳酰氟纯度和收率。

[0017] 图1示出一种碳酰氟的纯化装置，包括蒸馏塔本体单元、温控单元以及压力单元；所述的蒸馏塔本体单元包括塔体1以及沿塔高方向设置的隔板2；所述的蒸馏塔的塔底设置有再沸器3、塔顶设置有冷凝器4；所述的蒸馏塔的左侧端设置有预分离产物入口5，右侧端设置有分离产物出口6；所述的隔板的上端与塔顶之间的区域为液体分配段7；所述的隔板的下端与塔底之间的区域为气体分配段8。所述的温控单元包括设置分别设置在塔底和塔顶温控管9；所述的温控管内流入温控介质对塔顶和塔底进行温度的控制。

[0018] 所述的压力单元包括与所述的塔顶联通的补气管路10以及泄压管路11；所述补气管路以及泄压管路上分别设置有补压阀门以及泄压阀门；所述的塔顶设置有与控制中心连接的压力传感器；所述的控制中心与补压阀门以及泄压阀门连通；通过所述的压力传感器的指数控制补压阀门或者泄压阀门的开启和关闭。

[0019] 还包括补气支路12；所述的补气支路并联在补气管路上且所述的补气支路设置有支路阀门以及支路流量计13；所述的补气支路持续向蒸馏塔内补充气体使蒸馏塔内的塔压维持在泄压阈值上下1KPa内。

[0020] 所述的蒸馏塔为填料塔，填料选自铁、不锈钢、铜、镍、蒙耐尔合金、镍铬合金或聚四氟乙烯中的至少一种；填料类型为鲍尔环、矩鞍环或θ环中的至少一种；填料比表面积为

100-2000m²/m³;填料采用散堆或规整方式;填料填装高度1000mm-20000mm。

[0021] 实施例1:

[0022] 本实施例中使用的纯化装置为上述的蒸馏塔,碳酰氟粗产品气体由预分离产物入口进入蒸馏塔,而产物(纯碳酰氟)以液体形式由分离产物出口取出,低沸点杂质从塔顶排出,高沸点杂质从塔底排出。所述蒸馏塔的各部分均由不锈钢SUS304制成,塔内直径为150mm,纵向隔板高5000mm,填料高为8000mm,填料为公称尺寸为5mm的材质为不锈钢SUS304的θ环,填料比表面积为1000 m²/m³。碳酰氟粗产品从所述蒸馏塔的预分离产物入口进入塔中进行纯化,粗产品具体组分见表1。塔内操作压力为1.5Mpa,塔顶温度为-50℃,塔底温度为-15℃。对纯化得到的气体组分及含量进行测试,测试结果见表1。

[0023] 表1

组分	纯化前气体含量	纯化后气体含量
[0024] COF ₂	>89%	>99.98%
N ₂	未检出	未检出
O ₂	<3%	<10ppm

[0025] CF ₄	<1%	<10ppm
CO ₂	<1%	<100ppm
CF ₃ COF	<4%	<10ppm
CF ₃ OCF ₂ COF	<1%	<10ppm
HF	<100ppm	<10ppm
其他	<1%	<10ppm

[0026] 实施例2

[0027] 本实施例中使用的纯化装置中塔内操作压力为1.5Mpa,塔顶温度为-30℃,塔底温度为0℃,其余同实施例1。碳酰氟粗产品从所述蒸馏塔的预分离产物入口进入塔中进行纯化,粗产品及纯化后的气体组分见表2。

[0028] 表2

[0029]

组分	纯化前气体含量	纯化后气体含量
COF ₂	>89%	>99.9%
N ₂	未检出	未检出
O ₂	<3%	<100ppm
CF ₄	<1%	<10ppm
CO ₂	<1%	<800ppm
CF ₃ COF	<4%	<10ppm
CF ₃ OCF ₂ COF	<1%	<10ppm
HF	<100ppm	<10ppm

其他	<1%	<10ppm
----	-----	--------

[0030] 实施例3

[0031] 本实施例中使用的纯化装置中塔内操作压力为0.5Mpa,塔顶温度为-50℃,塔底温度为-15℃,其余同实施例1。碳酰氟粗产品从所述蒸馏塔的预分离产物入口进入塔中进行纯化,粗产品及纯化后的气体组分见表3。

[0032] 表3

组分	纯化前气体含量	纯化后气体含量
[0033] COF ₂	>89%	>99%
N ₂	未检出	未检出

[0034] O ₂	<3%	<2000ppm
CF ₄	<1%	<100ppm
CO ₂	<1%	<5000ppm
CF ₃ COF	<4%	<10ppm
CF ₃ OCF ₂ COF	<1%	<10ppm
HF	<100ppm	<10ppm
其他	<1%	<1000ppm

[0035] 实施例4

[0036] 本实施例中使用的纯化装置中填料的高度为1000mm,其余同实施例1。碳酰氟粗产品从所述蒸馏塔的预分离产物入口进入塔中进行纯化,粗产品具体组分见表4。塔内操作压力为2Mpa,塔顶温度为-60℃,塔底温度为-20℃。对纯化得到的气体组分及含量进行测试,测试结果见表4。

[0037] 表4

[0038]

组分	纯化前气体含量	纯化后气体含量
COF ₂	>89%	>99.2%
N ₂	未检出	未检出
O ₂	<3%	<1000ppm
CF ₄	<1%	<100ppm
CO ₂	<1%	<4000ppm
CF ₃ COF	<4%	<10ppm
CF ₃ OCF ₂ COF	<1%	<10ppm
HF	<100ppm	<10ppm
其他	<1%	<1000ppm

[0039] 实施例5

[0040] 本实施例中使用的纯化装置中填料的比表面积为100m²/m³,其余同实施例 1。碳

酰氟粗产品从所述蒸馏塔的预分离产物入口进入塔中进行纯化,粗产品具体组分见表5。塔内操作压力为1Mpa,塔顶温度为-50℃,塔底温度为-15℃。对纯化得到的气体组分及含量进行测试,测试结果见表5。

[0041] 表5

[0042]

组分	纯化前气体含量	纯化后气体含量
COF ₂	>89%	>99.9%
N ₂	未检出	未检出
O ₂	<3%	<100ppm
CF ₄	<1%	<10ppm
CO ₂	<1%	<800ppm
CF ₃ COF	<4%	<10ppm
CF ₃ OCF ₂ COF	<1%	<10ppm
HF	<100ppm	<10ppm
其他	<1%	<10ppm

[0043] 实施例6

[0044] 本实施例中使用的纯化装置中填料的比表面积为2000m²/m³,其余同实施例1。碳酰氟粗产品从所述蒸馏塔的预分离产物入口进入塔中进行纯化,粗产品具体组分见表6。塔内操作压力为1.5Mpa,塔顶温度为-50℃,塔底温度为-15℃。对纯化得到的气体组分及含量进行测试,测试结果见表6。

[0045] 表6

[0046]

组分	纯化前气体含量	纯化后气体含量
COF ₂	>89%	>99.99%
N ₂	未检出	未检出
O ₂	<3%	<10ppm
CF ₄	<1%	<10ppm
CO ₂	<1%	<50ppm
CF ₃ COF	<4%	<10ppm
CF ₃ OCF ₂ COF	<1%	<10ppm
HF	<100ppm	<10ppm
其他	<1%	<10ppm

[0047] 以上内容仅为本发明的较佳实施例,对于本领域的普通技术人员,依据本发明的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

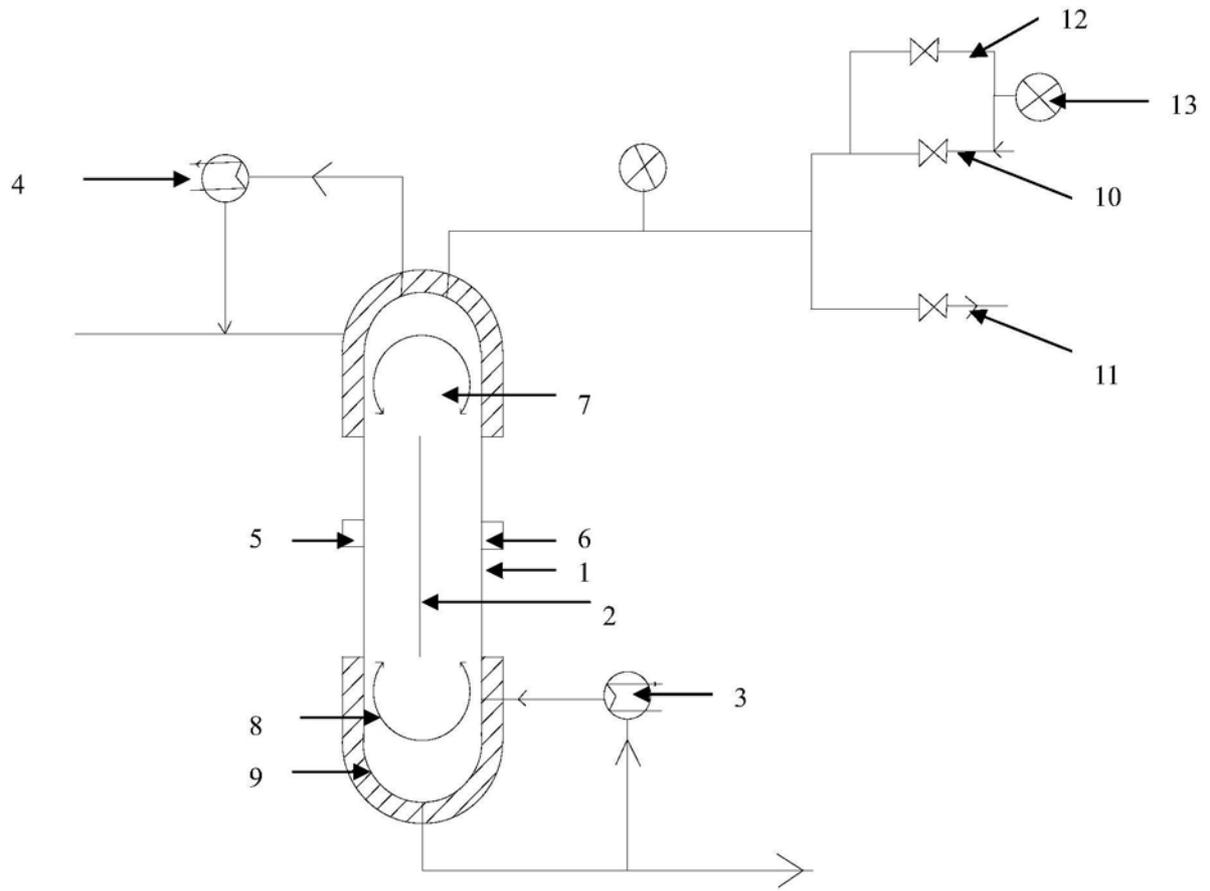


图1