

高纯六氟化钨的纯化工工艺研究

柳 彤, 王少波, 李绍波, 王占卫

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056027)

摘要:采用吸附-精馏-鼓泡联用纯化系统对 WF_6 进行纯化。通过吸附除去 WF_6 中的氟化氢杂质;设计精馏塔进行精馏实验除去其他轻组分杂质,并同时进行鼓泡纯化。研究表明吸附法对于 WF_6 中的 HF 有很好的去除效果,可将 WF_6 中 HF 的体积分数降到 1×10^{-6} 以下;精馏-鼓泡联用能将气相杂质的含量降到 1×10^{-6} 以下,经此纯化操作可以得到纯度为 99.999% 的 WF_6 。将精馏-鼓泡应用于 WF_6 的纯化有分离效果好、经济性好等优点,适用于工业化生产。

关键词:六氟化钨;吸附;精馏;鼓泡

中图分类号:TQ163.13

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)08-0069-04

Study on purification process of highly pure tungsten hexafluoride

LIU Tong, WANG Shao-bo, LI Shao-bo, WANG Zhan-wei

(The 718th Research Institute, CSIC, Handan 056027, China)

Abstract: The combination system of adsorption-distillation-bubbling is used for the purification of tungsten hexafluoride. HF can be removed from the tungsten hexafluoride by the adsorption process. Other impurities can be separated by the distillation-bubbling process. The experiment results indicate that the adsorption is an effective way for wiping off HF. The result of experiments also shows that the volume fraction of HF can be reduced to less than 1×10^{-6} in WF_6 . Combined with the distillation and bubbling process, the content of gaseous impurities in WF_6 can be reduced to less than 1×10^{-6} . Finally, highly pure WF_6 of 99.999% through this purification process can be acquired. The distillation-bubbling can be applied to the purification of WF_6 , which will get nice separation effect and good economic benefits, and it can be applied to industrial production.

Key words: tungsten hexafluoride; adsorption; distillation; bubbling purification

六氟化钨(WF_6)是一种有着广泛用途的气体,它主要用在电子工业中作为金属钨化学气相沉积(CVD)工艺的原材料,特别是用它制成的 WSi_2 可用作大规模集成电路(LSI)中的配线材料^[1],通过 CVD 工艺沉积的钨具有低电阻率、对电迁移的高抵抗力以及填充小通孔时优异的平整性等优点。通过混合金属的 CVD 工艺制得钨和铼的复合涂层,可用于 X 射线的发射电极和太阳能吸收器的制造。此外, WF_6 在电子行业中还主要用作半导体电极和导电浆糊等的原材料^[2-3]。

世界上 WF_6 的生产商主要集中在美国和日本。自 20 世纪 90 年代起,世界电子工业得到了飞速的发展, WF_6 的需求量日益扩大。在这种情况下,世界各大公司自 20 世纪 90 年代末纷纷扩大了 WF_6 的产能^[4]。国内目前只有邯郸净化设备研究所该产品的纯度可以达到 99.999%。同时 WF_6 是一种高附加值的产品,在国内早日实现有自主知识产权的规模

化生产有着较好的经济效益和良好的社会效益。

1 研究方案选择

本研究所用的粗品 WF_6 气体为邯郸净化设备研究所通过化学合成工艺制得,纯度为 99%。气体中所含杂质种类及物性数据如表 1 所示^[5]。

表 1 工业合成 WF_6 及其中主要杂质的物性数据

物质	熔点/°C	沸点/°C	临界温度/°C	临界压力/MPa
N_2	-209.9	-196.0	-147.0	3.394
CO	-205.1	-192.0	-140.3	7.376
NF_3	-206.8	-129.0	-39.4	4.528
CF_4	-186.8	-128.0	-45.6	3.739
SiF_4	-86.8	-94.8(升华)	-14.2	3.720
MoF_6	17.4	35.0	136.5	7.245
CO_2	-56.6	-78.5	31.1	7.376
SF_6	-50.7	-63.9(升华)	45.5	3.760
WF_6	2.3	17.1	195.4	4.680
HF	-83.2	19.5	187.9	6.485

收稿日期:2008-04-08

作者简介:柳彤(1981-),男,硕士生;王少波(1964-),男,硕士,研究员,研究方向为高纯电子气体的开发,通讯联系人,0310-7189314, LT19810505@163.com。

通过表 1 可以看出, WF_6 中的大部分杂质沸点与六氟化钨相差较大, 容易分离, 而 HF 的沸点与 WF_6 很接近, 一般通过吸附去除。

对于六氟化钨的纯化, 现有工艺大都采用吸附-冷凝抽真空或吸附-鼓泡法^[6-7]。其中吸附是以混合金属氟化物或活性氧化铝为吸附剂, 设立吸附塔除去 HF; 鼓泡法是在 WF_6 为液体时, 通入高纯惰性气体, 通过惰性气体的夹带将杂质从 WF_6 中分离出, 再通过排空除去杂质。以简单冷凝抽真空方法得到产品的纯度比较低, 鼓泡法得到产品的纯度高, 但缺点是产品的收率有一定损失, 生产成本较高, 在工业化生产中不够经济。

1.1 研究方案确定

本研究结合生产实际, 采用吸附-精馏-鼓泡联用的方法, 根据精馏理论同时考虑 WF_6 的物化性质, 设计精馏塔进行纯化, 并同时进行了鼓泡操作, 通过该纯化设备得到高纯度 WF_6 。

本研究采用的纯化流程如图 1 所示。



图 1 纯化流程示意图

粗品 WF_6 首先经过 HF 吸附塔进行吸附以除去 HF, 再进行精馏和鼓泡操作得到高纯产品。

1.2 杂质的分析检测

1.2.1 HF 的分析检测^[8]

WF_6 中 HF 的分析采用傅里叶红外变换分光光

度计, 使用时需配合使用 HF 专用气体池。该气体池内部有反射镜片, 红外光通过在气体池内部的多次反射可使光程达到数米, 长光程可保证 HF 的检测限在 1×10^{-6} 以下。

1.2.2 挥发性气体杂质的分析检测^[9]

对于表 1 中列出的挥发性气体杂质的分析采用双通道气相色谱, 根据保留时间的不同将杂质分为 2 组, 分别进行分析。因为六氟化钨具有腐蚀性, 为避免检测器被腐蚀, 特设计了 1 个六通阀-十通阀-预柱连用系统, 通过阀门间的转换来改变气路的方向以反吹 WF_6 , 只有杂质进入到检测器中。本实验采用氦离子检测器, 应用于六氟化钨时检测限为 1×10^{-6} , 要求在进行分析时必须所有杂质的含量都在仪器的检测限以下才能保证得到纯度为 99.999% 的气体。

2 实验部分

2.1 吸附实验

图 2 为 HF 吸附塔的示意图, WF_6 气体自下而上通过吸附塔, HF 在塔内被吸附。不同的吸附条件下对 HF 的去除效果差别很大, 只有在最佳的操作条件下操作才能获得好的去除率。为了得到最佳的吸附参数, 在不同的温度、压力、气体体积流量下进行吸附操作, 并分别检测 WF_6 通过吸附塔前后 HF 含量的变化得到吸附效率, 实验后使用方差分析法对各种条件下的实验结果进行分析^[10]。

(上接第 68 页)

3.3 贫溶剂酸化及分析

苯抽提装置采用环丁砜和助溶剂的复合溶剂体系, 循环使用。助溶剂具有很强的热稳定性和化学稳定性, 在操作过程中不发生变化。而主溶剂环丁砜长时间循环使用后, 可能发生降解和酸化, 系统 pH 下降(见表 7), 贫溶剂系统劣质化。造成环丁砜劣化的主要原因是系统中混入了活性氧。本装置开工前对系统进行了严格的气密性和抽真空试验, 结果都达到要求, 开工后系统操作正常, 溶剂质量保持良好, 再生系统一直未开。开工 9 个月后, 溶剂系统开始出现酸化现象, pH 由 7.8 逐步降到 6.0, 溶剂颜色变成深褐色, 并且杂质含量高, 经常造成贫溶剂泵隔离套泄漏。投用溶剂再生系统后, 溶剂质量好转, 颜色变浅, 贫溶剂泵的泄漏问题也得到解决。此外, 做好系统的隔氧工作并保持氮封正常对保持溶剂质量至关重要。

表 7 溶剂 pH 变化

开工运行时间/月	7	9	11	12	14	17	20
pH	8.2	8.0	7.5	7.5	6.5	6.3	6.0

4 结语

中国石化北京石油化工科学研究院开发的 SED 抽提蒸馏工艺, 在中国石化青岛石油化工股份有限公司 80 kt/a 苯抽提装置工业应用成功, 结果表明苯产品纯度 99.99%, 结晶点 5.5℃, 达到优质品质量要求, 苯回收率高达 99.8%, 中压蒸汽单耗 0.41 t/t, 装置能耗 1 700.68 MJ/t, 是重整汽油脱苯生成苯产品和无苯汽油调和组分的理想技术。同时应做好系统的气密和氮封工作, 降低氧对溶剂酸化的影响。还要控制好白土系统的操作条件, 并防止重组分进入溶剂系统。■

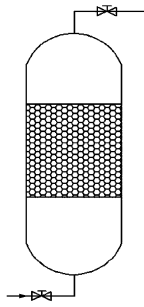


图2 HF吸附塔示意图

2.2 精馏实验

2.2.1 精馏塔的结构确定

填料塔具有结构简单、阻力小、便于使用耐腐蚀材料制造的特点,尤其适用于直径较小的塔^[11-12],所以本实验选用填料塔。结合WF₆的物化性质,设计了一个如图3所示结构的精馏塔。

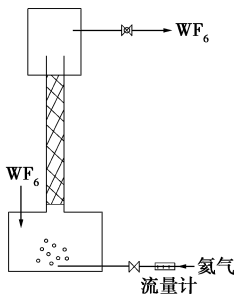


图3 精馏塔的结构图

该填料塔塔顶和塔釜都有温度控制系统,通过循环的乙二醇溶液来控制温度,中间精馏柱外有保温层。精馏时采用全回流操作,即WF₆进料结束后填料塔处于封闭状态,底部温度通过循环的乙二醇溶液控制在WF₆的沸点之上,上升蒸汽在塔顶冷凝器中冷凝(塔顶温度低于塔底温度)。当塔顶持液量达到一定体积后,冷凝的液体WF₆回流到精馏柱中,与塔釜自下而上的WF₆蒸汽接触,反复进行传质、传热,利用WF₆与杂质间挥发度的差别将其分离。

在精馏塔的塔釜还留有氮气入口,可在进行精馏操作的同时进行鼓泡纯化,2种方法结合进行以保证纯化效果。

2.2.2 填料塔各参数的确定^[13]

填料塔的塔高、塔径等参数都可直接查阅相关设计手册得到,而理论塔板数的确定较为复杂,全回流时的最少理论塔板数可由芬斯克(Fenske)方程求出^[14]:

$$N_{\min} + 1 = \frac{\lg\left[\left(\frac{x_D}{1-x_D}\right)\left(\frac{1-x_W}{x_W}\right)\right]}{\lg\alpha_m} \quad (1)$$

式(1)中 N_{\min} 为全回流时最少理论板层数; α_m 为全塔平均相对挥发度,当 α 变化不大时,取塔顶和塔底相对挥发度的几何平均值,相对挥发度可由2种物质饱和蒸汽压计算得到。

多组分系统的简化:在粗品WF₆中有多种杂质,属于多组分系统,其中HF与WF₆的熔、沸点最为接近,两者间的相对挥发度也最小,分离所需的理论塔板数也最多,所以可以将多组分系统简化为WF₆-HF两组分系统来计算相对挥发度,其中粗品WF₆中WF₆的含量为99%,HF杂质含量为1%,精馏的目标是得到纯度为99.999%的WF₆,HF的含量为0.001%。由以上简化可得到 X_D 、 X_W 的值分别为99.999%、99%。

由上面数据可计算最少理论板层数为:

$$N_{\min} = \frac{\lg\left[\left(\frac{x_D}{1-x_D}\right)\left(\frac{1-x_W}{x_W}\right)\right]}{\lg\alpha_m} - 1 = 47 \quad (2)$$

2.2.3 精馏条件的选择

从生产经济性方面考虑,精馏在常温、常压下进行最为理想,而WF₆的熔点为2.3℃,沸点为17.2℃,此温度范围为精馏温度选择的参考值。要实现精馏,塔顶冷凝器的温度要低于塔底的温度,塔顶与塔底之间的温度差过大或过小都会影响精馏效果。温差过大或温差过小,都会导致有效分离高度的减小,气液间的传热传质不够充分,达不到预期的分离效果。

本实验是在全回流的状态下进行的,精馏的过程中,WF₆不断在气态和液态间转换,在状态转变的同时进行传质、传热,杂质被分离。精馏时间会影响到杂质的分离效果。在精馏进行1h后测定精馏塔中WF₆的纯度,若杂质含量高,则进行鼓泡纯化。

2.3 鼓泡纯化

鼓泡实验在精馏塔釜内进行,每次实验使用相同质量的WF₆,使用的载气为超高纯度氮气,其纯度可达到99.9999%,为考察不同的条件下的鼓泡效果,每次鼓泡使用相同体积的氮气。通过在不同的载气流速、鼓泡压力、鼓泡温度下进行操作,以考察以上3个因素对纯化效果及产品收率的影响。

3 结果与讨论

3.1 吸附实验

通过对实验结果进行分析,得到如下结论:

(1)吸附温度在20℃时的吸附效率最高,在低于100℃时,温度对吸附的影响不明显,具体应用时

可根据实际情况来选择吸附温度；

(2) 吸附时塔内压力对吸附效率的影响不大, 吸附压强保持在 0.15 MPa 即可；

(3) 吸附流量对于吸附效率的影响很明显, 当吸附流量较低时的吸附效率较高, 随着吸附流量的增大, 吸附效率逐渐降低, 在吸附时应该在保证吸附效率的情况下选择高的流量, 并使吸附剂的比表面积尽可能大；

(4) 在最佳的吸附条件下, HF 几乎被完全吸附 (HF 的体积分数小于 1×10^{-6}), 说明使用吸附塔进行吸附操作对于 HF 有很好的去除效果。

3.2 精馏实验

在上述选定的温度范围内进行了 4 组实验, 实验结果表明: 塔顶温度范围为 3 ~ 6℃, 塔底温度范围为 23 ~ 26℃ 时的精馏效果较为理想, 进行一次精馏就能将气相杂质的体积分数降到 10×10^{-6} , 再进行短时间的鼓泡纯化, 就能将杂质的体积分数降到小于 1×10^{-6} 。

3.3 鼓泡实验

通过在不同的载气流速、鼓泡压力、鼓泡温度下进行多次实验, 得到以下结果:

(1) 产品收率随鼓泡温度的升高显著降低, 杂质去除率随温度的升高而增大。在 3 ~ 8℃ 时进行鼓泡操作, 产品的收率可以保持较高的水平, 同时能将杂质含量降到色谱的检测限以下。

(2) 载气流速较低时可将杂质的含量降到色谱的检测限以下, 载气流速增大时杂质的含量升高。

(3) 高的鼓泡压力能保证产品的收率较高。

4 结语

粗品 WF_6 经过吸附后能将 HF 杂质的体积分数降到 1×10^{-6} 以下, 再在适合的精馏温度下进行精馏操作, 可以将其余气相杂质的体积分数分别都降到 10×10^{-6} 以下。通过上述纯化操作可以得到纯

度为 99.99% 的高纯 WF_6 , 在此情况下再通过短时间鼓泡纯化能得到纯度为 99.999% 的产品。与只进行鼓泡操作相比, 精馏-鼓泡联用纯化在获得好的除杂效果的同时还能保证产品的收率。

将吸附-精馏-鼓泡联用纯化系统应用于 WF_6 的纯化有分离效果好、产品损失小、经济性好的特点, 适合于在工业化生产中应用。

参考文献

- [1] Miki N, Maruhashi K, Nakagawa Y. Fluorine passivation of stainless steel[J]. Corrosion Science, 1990, 31: 69.
- [2] Yuji Y, Takashi M, Junichi M. Surface reaction of alternately supplied WF_6 and SiH_4 gases[J]. Surface Science, 1998, 408: 190 - 194.
- [3] Ulmer L, Georges L, Veler J C. Effect of tungsten chemical vapor deposition nucleation step on via performance[J]. Microelectron Eng, 1997, 33(1/2/3/4): 121.
- [4] 于剑昆. 六氟化钨的合成与开发[J]. 无机盐工业, 2003, 35(4): 1 - 4.
- [5] 黄建彬. 工业气体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 231.
- [6] Praxis Technology, Inc. Method for making uhp tungsten hexafluoride: US, 6103212[P]. 2000 - 8 - 15.
- [7] Stella Chemifa Kabushiki Kaisha. Method for purification of tungsten hexafluoride: US, 6896866[P]. 2005 - 5 - 24.
- [8] 连陈舟, 吕子安, 徐旭常. 典型毒害气体的 FTIR 吸收光谱分析[J]. 中国环境检测, 2004, 20(2): 17 - 20.
- [9] Johannes B L, Johannes P D, John M S. Gas chromatographic analysis of trace gas impurities in tungsten hexafluoride[J]. Journal of chromatography A, 2001, 911: 107 - 112.
- [10] 相可风, 吴启光. 实验设计与数据分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 872 - 877.
- [11] 蒋维钧. 化工原理-化工分离过程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [12] 谭天恩, 窦梅, 周明华, 等. 化工原理: 下册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [13] 曲文海, 叶日新, 聂清德, 等. 压力容器与化工设备实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [14] 姚玉英, 陈常贵, 柴诚敬, 等. 化工原理: 下册[M]. 天津: 天津大学出版社, 2001. ■

生物炼制技术交流和产业化研讨大会征文通知

主办单位: 中国化工信息中心、厦门大学化学化工学院、中国科学院广州能源研究所生物质能研究中心、中国科学院过程工程研究所、中国科学院海洋研究所、教育部生物炼制工程研究中心、中国林业科学研究院林产化学工业研究所、中国农业科学院生物质能源研究中心、中国科学院青岛生物能源与过程研究所

承办单位: 《现代化工》

时 间: 2008 年 11 月 11—14 日 (11 日报到)

地 点: 厦门

配合本次会议, 将开展论文征集活动, 所征集的论文通

过审稿后, 将以《现代化工》(中文核心期刊) 增刊的形式正式出版, 其中部分优秀论文将安排在《现代化工》正刊刊出。欢迎有关专家、学者、科研设计人员和科研管理人员、大专院校的师生等投稿。

征文范围: 生物炼制总论, 农业生物质、林业生物质、海洋生物质及其他生物质资源利用等。

联系人: 童志勇

电 话: 010 - 64444095, tongzy@cheminfo.gov.cn

详情见现代化工网站 <http://www.xdhg.com.cn>