

文章编号:1005-0523(2005)02-0158-03

气相法合成氟化氢铵的研究

黄晓东

(华东交通大学 应用化学研究所, 江西 南昌 330013)

摘要:通过分析得出了氟化氢铵气相法合成的反应机理, 由此得到了具体优化的工艺条件. 通过实验得到了合格的无水氟化氢铵产品, 为进一步工业化奠定了基础.

关键词:氟化氢铵; 气相法; 合成

中图分类号:TP311.13

文献标识码:A

1 前言

我国属氟资源大国, 氟化工工业也一直是我国出口创汇的重点行业. 氟化氢铵 (Ammonium bifluoride) 是氟化工工业中一类应用广泛的化合物, 分子式 NH_4HF_2 , 分子量 57.04, 白色或无色透明正方晶系结晶, 通常为无臭化合物, 相对密度 1.52, mp 125.6°C, bp 239.5°C, 在空气中易吸潮, 极易溶于冷水^[1]. 氟化氢铵被大量用于化工、冶金、食品等方面, 高纯的电子级氟化氢铵还可用于半导体工业和医药工业. 其合成工艺可分为直接、间接两种方法, 前者又可分为液相法和气相法, 后者则是先制备氟化铵, 再通过加热等方式进一步合成氟化氢铵. 就直接合成方法而言, 液相法由于设备简单, 工艺条件温和及易于控制得到广泛运用, 目前国内普遍采用此法生产氟化氢铵. 但是液相法所得产品含水量高, 纯度低, 长期储藏会出现吸潮、结块等现象, 不能适应要求较高的电子工业、医药工业的需要; 不仅如此, 由于氟化氢铵加热易分解, 因而普通的干燥除水不适用. 气相法工艺则由于工艺过程不接触水, 产品含水量低, 纯度高, 颗粒粒度细, 能适应新领域的要求; 但是生产工艺要求密封性非常好, 在高温下设

备能耐腐蚀, 投资比较大. 由此可见, 为了提高产品质量, 开发出气相法合成工艺是很有必要的. 本文结合我们这几年的研究工作就气相法合成氟化氢铵工艺作一探讨.

2 反应机理及气相法工艺条件的确定^[2-3]

氟化氢与氨气在 250°C 下反应生成气态的氟化氢铵, 总反应式为



考虑到高温下氟化氢铵会分解成氟化铵, 二者在一定条件下可以相互转化, 结合我们研究, 气相法合成氟化氢铵可能的反应如下



首先讨论氟化氢铵、氟化铵随气相反应温度的分解规律.

可逆反应的平衡常数(K)和温度(T)的关系, 在热力学上可以用下式表示

收稿日期:2005-01-14

项目来源:华东交通大学校立课题.

作者简介:黄晓东(1964-), 男, 江西省临川人, 讲师.

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dt + \text{Const} \tag{6a}$$

由于这里讨论的温度范围较窄,不存在相变并且热容变化很小,可把热容视为定值;同时,当一个反应达到平衡时,反应物的转化率(α)可以通过平衡常数(K),用化学计算方法换算出来.故 α 和 K 实际上是具有同一性质的数值,即积分上式,可得

$$\alpha = Ae^{\frac{-B}{T}} \tag{6b}$$

其中 R 为气体常数,ΔH⁰ 为热焐,Const、A、B 均为常数.

把反应式(1)–(5)的热分解反应平衡转化率与温度 T 的关系作图,可以看出各种反应物质随温度的变化趋势.从图 1 中可知氟化氢铵按(1)式的热分解反应在 250℃ 以上迅速增强,而按(2)式的热分解作用则较弱,温度达到 300℃ 时平衡转化率仅为 0.2.按(3)式的热分解则随温度的升高而减弱,高于 200℃ 后逐渐趋向于零.同样可以看出(4)、(5)式的反应随着温度的升高而增强,表明在高温下氟化铵极易转化为氟化氢铵.由(3)式我们还可以看出 NH₃ 过量对生成氟化氢铵不利.

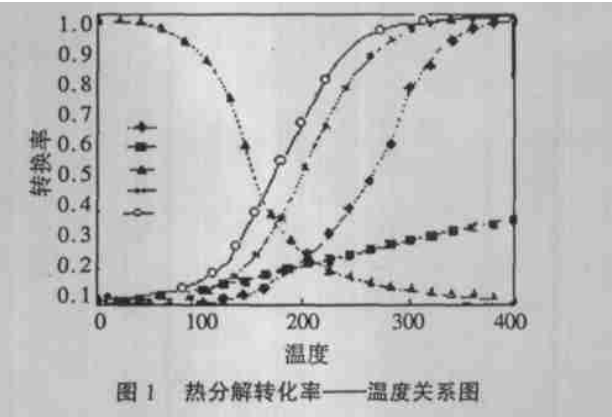
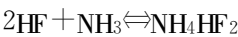


图 1 热分解转化率——温度关系图

通过前面的分析我们可以初步确定气相法合成工艺条件:

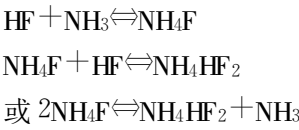
- 1) 高温对于生成氟化氢铵有利,同时考虑到氟化氢铵的沸点约为 240℃,反应温度控制在 240~250℃ 较为合适.
- 2) 气相法合成反应物的配比要按照 HF:NH₃=2:1(摩尔比)或 HF 稍过量,NH₃ 不能过量,否则对合成氟化氢铵不利.
- 3) 反应生成的气态氟化氢铵要迅速冷却至熔点以下,否则生成的氟化氢铵会有分解的可能.

氟化氢铵气相法合成的总反应式为:



根据气体反应的碰撞原理,三分子同时碰撞发生反应的几率很小,考虑到在高温下氟化铵极易转

化成氟化氢铵,推断本反应的反应机理为:



3 气相合成实验^[4]

3.1 样品表征

样品分析,包括样品外观及纯度.特别是其吸水性,样品外观一定程度上反映了样品的含水量.参照化学试剂国家标准分析方法进行,氟化氢铵含量采用滴定法测定,水份测定则采用卡尔费逊法.

3.2 工艺流程

实验阶段的工艺流程图如下所示

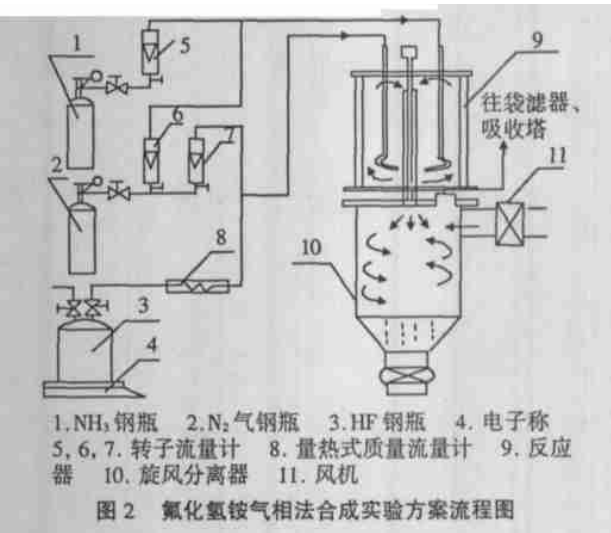


图 2 氟化氢铵气相法合成实验方案流程图

工艺介绍:由钢瓶出来的 NH₃ 气在经过流量计后与少量氮气汇合通入反应器 9 中,同时另一路的 HF 气体经过量热式流量计与 N₂ 汇合也通入到反应器中,两者在温度控制在 250℃ 左右的反应器中迅速反应,然后反应产物经喷嘴通入旋风分离器 10,在喷口处被切向吹来的干燥的冷却气迅速冷却至 126℃ 以下,经冷却得到的 NH₄HF₂ 气固混合物经旋风分离器分离,氟化氢铵固体在底部沉积;不凝性气体进入袋滤器经过除尘处理后进入到一个氨水吸收塔中,经过吸收后的气体放空.

3.3 结果分析与讨论

下面是实验室制备的氟化氢铵和市场上销售的液相法氟化氢铵产品质量的对照

	气相法产品	液相法产品
氟化氢铵含量	$>99.0\%$	$96.0-97.0\%$
含水量	≤ 0.1	$\geq 2.0\%$
干燥失重	<1.0	$<3.0\%$
外观	白色粉末	无色透明斜方晶体
相对密度	约 0.7	1.52

通过两种产品质量的对比,可以看出气相法合成的氟化氢铵无论是在纯度还是含水量上都要优于液相法产品,工艺流程是合理有效的.

4 结 论

通过实验摸索,成功地完成了氟化氢铵气相法合成工艺的开发.生成的氟化氢铵颗粒呈粉末状,含量达到要求.通过初步研究表明,气相法合成工艺具有如下优点:

- 1) 纯度高,水含量低.与目前工业上广泛采用

的液相法工艺相比,气相法合成不接触水,水含量更低.同时由于反应温度高,有利于氟化铵向氟化氢铵的转化.

- 2) 产品颗粒小,比表面积大,水溶性好,使用更为方便.

同时研究表明,本文所提出的气相法合成机理是符合实际结果的,对工业气相法合成氟化氢铵具有理论指导作用.

参考文献:

[1] 张文昭,于广时. NS 型防结块氟化氢铵的制备[J]. 无机盐工业,1997(1);28—31

[2] 余尧楚,胡和方,刘创新. 某些氟化物的升华提纯[J]. 无机材料学报,1994,9(3);343—350

[3] 陈丽涛,陈光巨. 氨及其氟取代物与氟化氢形成氢键络合物的系列理论研究[J]. 高等学校化学学报,1994,15(7);1038—1041.

Study on the Preparation of Ammonium Bifluoride in Gas Phase

HUANG Xiao-dong

(Institute of Applied Chemistry, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In this paper, the reactive mechanism on the preparation of Ammonium Bifluoride in gas phase is theoretically researched, as well as the optimal technology parameters. On the bases of an in-depth experiment, we got the powder product of high quality. All of these have paved the way for the industrialization of this process.

Key words: ammonium bifluoride; gas phase method; preparation.