

明 細 書

発明の名称：五フッ化臭素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は五フッ化臭素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 五フッ化臭素 (BrF_5) は、一般的には、臭素ガス (Br_2) 及び三フッ化臭素 (BrF_3) の少なくとも一方である含臭素化合物と、フッ素ガス (F_2) とを反応させることによって製造される。

例えば特許文献1には、フッ化ニッケル (NiF_2) が充填された反応器内に、臭素ガス又は三フッ化臭素とフッ素ガスとを、フッ素原子と臭素原子のモル比 F / Br が5以上となるように供給して反応させ、五フッ化臭素を得る方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報 2017年第197390号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に開示の五フッ化臭素の製造方法においては、五フッ化臭素を収率良く製造するために、反応当量以上のフッ素ガスを反応系に供給して反応を行っている。しかしながら、過剰量のフッ素ガスを反応系に供給すると、未反応のフッ素ガスが多量に残存するおそれがあるため、残存したフッ素ガスを回収や除害によって処理する必要があった。

本発明は、残存する未反応のフッ素ガスの量が少なく、且つ、高純度の五フッ化臭素を製造することが可能な五フッ化臭素の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の [1] ～ [11] の通

りである。

[1] 臭素ガス及び三フッ化臭素の少なくとも一方である含臭素化合物と、フッ素ガスとを、フッ素原子と臭素原子のモル比 F/B_r が 3.0 以上 4.7 以下となるように反応器内に供給して、前記含臭素化合物と前記フッ素ガスとの反応を行い、五フッ化臭素と三フッ化臭素を含有する反応混合物を得る反応工程と、

前記反応混合物中の五フッ化臭素と三フッ化臭素とを分離する分離工程と、
を有する五フッ化臭素の製造方法。

[0006] [2] 前記反応工程において、前記含臭素化合物及び前記フッ素ガスとともに不活性ガスを前記反応器内に供給して前記反応を行い、前記不活性ガスの供給量を、前記含臭素化合物と前記フッ素ガスと前記不活性ガスとを合わせたガスの総体積の 50 体積%以上とする [1] に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[3] 前記反応を 0.1 MPa 以上 0.5 MPa 以下の圧力下で行う [1] 又は [2] に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[0007] [4] 前記反応を 100℃ 以上 400℃ 以下の温度下で行う [1] ～ [3] のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[5] 金属の酸化物及び金属のフッ化物の少なくとも一方を、触媒として前記反応器内に配して前記反応を行い、前記金属は、周期表の第 3 周期元素及び第 4 周期元素に属する金属のうちの少なくとも 1 種である [1] ～ [4] のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[0008] [6] 前記触媒が、 Al_2O_3 、 NiF_2 、 FeF_3 、 CoF_2 、及び AlF_3 から選ばれる少なくとも 1 種である [5] に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[7] 前記反応器がニッケル製光輝焼鈍管である [1] ～ [6] のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[8] 前記分離工程は、前記反応混合物を冷却して、五フッ化臭素を含有する気体成分と三フッ化臭素を含有する液固体成分とに分離する冷却工程を

有する〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[0009] 〔９〕 前記分離工程は、前記冷却工程により得られた前記五フッ化臭素を含有する気体成分を吸着剤に接触させて、前記五フッ化臭素を含有する気体成分に混入している三フッ化臭素を前記吸着剤に吸着させる吸着工程をさらに有する〔８〕に記載の五フッ化臭素の製造方法。

〔１０〕 前記吸着剤が、周期表の第１族元素及び第２族元素に属する金属のうちの少なくとも１種のフッ化物である〔９〕に記載の五フッ化臭素の製造方法。

〔１１〕 前記吸着剤が、 LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 MgF_2 、及び CaF_2 から選ばれる少なくとも１種である〔９〕に記載の五フッ化臭素の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明に係る五フッ化臭素の製造方法によれば、残存する未反応のフッ素ガスの量が少なく、且つ、高純度の五フッ化臭素を製造することが可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図１]本発明の一実施形態に係る五フッ化臭素の製造方法を説明する五フッ化臭素製造装置の模式的概略図である。

[図２]図１の五フッ化臭素製造装置の変形例を示す模式的概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態について説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、そのような変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。例えば、本実施形態において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれに限定されるものではなく、本発明の効果が奏される範囲内で適宜変更して実施することが可能である。

[0013] 本実施形態の五フッ化臭素の製造方法は、反応工程と分離工程を有する。

反応工程は、臭素ガス及び三フッ化臭素の少なくとも一方である含臭素化合物と、フッ素ガスとの反応を行い、五フッ化臭素と三フッ化臭素を含有する反応混合物を得る工程である。この反応工程においては、フッ素原子と臭素原子のモル比 F/B_r が 3.0 以上 4.7 以下となるように、含臭素化合物とフッ素ガスとを反応器内に供給して、反応器内で含臭素化合物とフッ素ガスとの反応を行う。また、分離工程は、反応工程で得られた反応混合物中の五フッ化臭素と三フッ化臭素とを分離する工程である。

[0014] 本実施形態の方法によって五フッ化臭素を製造すれば、使用するフッ素ガスの量が反応当量未満であるため、未反応のフッ素ガスが全く残存しないか、残存したとしても少量である。そのため、残存したフッ素ガスを回収、除害等の方法によって処理するプロセスを削減又は簡略化することが可能である。また、使用するフッ素ガスの量が少ないため、フッ素ガスの使用量を抑えることができるとともに、反応器から排出されるフッ素ガスの排出量を抑えることができる。

[0015] さらに、本実施形態の五フッ化臭素の製造方法は、五フッ化臭素と三フッ化臭素とを分離する分離工程を有しているため、高純度（例えば 90% 以上の純度）の五フッ化臭素を製造することが可能である。つまり、分離工程では、フッ素ガスと五フッ化臭素以外の反応混合物の成分を効率的に除去することができるので、反応混合物中に残留するフッ素ガスが少ない本実施形態の五フッ化臭素の製造方法は、高純度の五フッ化臭素を得るのに有利である。

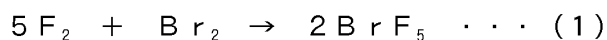
得られた五フッ化臭素は、有機合成分野、無機合成分野、原子力分野、半導体製造分野等においてエッチングガス、クリーニングガス、フッ素化剤等として利用することができる。

[0016] 以下に、本実施形態の五フッ化臭素の製造方法について、さらに詳細に説明する。

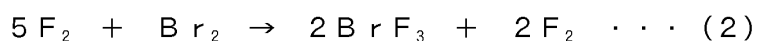
〔1〕五フッ化臭素を生成する反応

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法においては、含臭素化合物が臭素ガ

ス (Br_2) である場合には、原料化合物であるフッ素ガスと臭素ガスとが、以下に示す化学反応式 (1) のように反応することによって、目的生成物である五フッ化臭素が製造される。



[0017] また、含臭素化合物が臭素ガス (Br_2) である場合には、原料化合物であるフッ素ガスと臭素ガスとが、以下に示す化学反応式 (2)、(3) のように 2 段階で反応することによって、目的生成物である五フッ化臭素が製造される場合がある。



さらに、含臭素化合物が三フッ化臭素である場合には、原料化合物であるフッ素ガスと三フッ化臭素ガスとが、以下に示す化学反応式 (3) のように反応することによって、目的生成物である五フッ化臭素が製造される。



[0018] [2] 原料化合物の反応器への供給方法

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法におけるフッ素ガスの反応器への供給方法は、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素ガスが圧縮充填された容器又はフッ素ガスと不活性ガスの混合ガスが圧縮充填された容器にガス供給機構を接続して、ガス供給機構で流量を制御しつつフッ素ガス又は混合ガスを反応器に供給する方法が挙げられる。反応器に供給する際のフッ素ガス及び混合ガスの温度は、ガス供給機構の動作が可能な温度であれば、特に限定されるものではない。

[0019] なお、上記ガス供給機構は、ガスの流量が制御できる機構を備えているものであれば特に限定されるものではないが、入手容易性の観点から、マスフローコントローラー、フローメーター等を使用することが好ましい。以下、ガス供給機構の一例としてマスフローコントローラーを使用した場合の態様を示す。

[0020] 本実施形態の五フッ化臭素の製造方法における含臭素化合物（例えば、臭

素ガス、三フッ化臭素)の反応器への供給方法は、特に限定されるものではないが、例えば、マスフローコントローラーを接続した気化器内で含臭素化合物を加熱して気化させ、マスフローコントローラーで流量を制御しつつ含臭素化合物のガスを反応器に供給する方法が挙げられる。

[0021] あるいは、不活性ガスを利用して含臭素化合物を気化させる方法を用いることもできる。すなわち、不活性ガスが圧縮充填された容器にマスフローコントローラーを接続し、含臭素化合物が収容された気化器へ、マスフローコントローラーで流量を制御しながら不活性ガスを供給して、気化器内で含臭素化合物を気化させ、流量が制御された含臭素化合物と不活性ガスの混合ガスを反応器に供給する方法である。気化器へ不活性ガスを供給する場合は、液状の含臭素化合物中に不活性ガスを吹き込んでもよいし、気化器内の気相部に不活性ガスを供給してもよい。

[0022] 含臭素化合物を気化させて反応器へ供給する際の気化器内の温度は、含臭素化合物の反応器への供給速度によって適宜変化させることができる。含臭素化合物が臭素ガス (Br_2) である場合は、気化器内の温度は 10°C 以上 60°C 以下であることが好ましく、含臭素化合物が三フッ化臭素である場合は、気化器内の温度は 30°C 以上 130°C 以下であることが好ましい。気化器内の温度が上記の温度範囲内であれば、含臭素化合物の蒸気圧が十分な高さとなるため五フッ化臭素の生産性が優れていることに加えて、含臭素化合物による気化器、配管、反応器等の腐食が生じにくい。

[0023] [3] フッ素原子と臭素原子のモル比 F/Br

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法により、フッ素ガスの転化率を 40% 以上に高めるためには、フッ素原子と臭素原子のモル比 F/Br が 3.0 以上 4.7 以下となるように含臭素化合物とフッ素ガスを反応器内に供給して、含臭素化合物とフッ素ガスとの反応を行う必要がある。

[0024] フッ素原子と臭素原子のモル比 F/Br を 3.0 以上 4.7 以下とすれば、未反応の含臭素化合物の量が少なくなるので、未反応のフッ素ガスの量を低減しつつ五フッ化臭素の生産性が向上することに加えて、分離工程におい

て反応混合物中の五フッ化臭素と三フッ化臭素及びフッ素ガスとの分離を容易に行うことができる。このような作用効果がより高く奏されるようにするためには、フッ素原子と臭素原子のモル比 F / Br を 3.3 以上 4.5 以下とすることが好ましい。

[0025] なお、フッ素原子と臭素原子のモル比 F / Br を 3.0 以上 4.7 以下とし、且つ、原料化合物のガスが反応器内に滞留する時間を 5 秒以上とすれば、反応におけるフッ素ガスの転化率を 40% 以上とすることができる。原料化合物のガスが反応器内に滞留する時間については、後に詳述する。

[0026] [4] 原料化合物を希釈する希釈ガス

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法の反応工程においては、原料化合物である含臭素化合物のガスとフッ素ガスとともに、原料化合物を希釈する希釈ガスを反応器内に供給して反応を行ってもよい。すなわち、含臭素化合物のガスとフッ素ガスに希釈ガスを混合し希釈した状態で、含臭素化合物とフッ素ガスの反応を行ってもよい。

[0027] 希釈ガスとしては、原料化合物である含臭素化合物及びフッ素ガス、目的生成物である五フッ化臭素、中間体又は副生成物である三フッ化臭素と反応しない不活性ガスを用いてもよい。

不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、例えば、窒素ガス、アルゴン、ヘリウムが挙げられる。これらの不活性ガスの中では、入手容易性及び安価であるという観点から、窒素ガスが希釈ガスとして好ましい。

[0028] 本実施形態の五フッ化臭素の製造方法の反応工程においては、含臭素化合物のガスとフッ素ガスに希釈ガスを混合し希釈した状態で反応を行うことにより、局所的に過剰な発熱が生じることを抑えて反応を制御することが容易となるので、反応の暴走や反応器の腐食を抑制することができる。

[0029] 原料化合物として臭素ガスとフッ素ガスを用いる場合には、上記化学反応式 (1)、(2)、及び (3) に示す反応が進行するが、臭素ガスとフッ素ガスの反応は激しく進行するため、局所的な反応や暴走反応が起こるおそれがある。このような不都合が起こることを防ぐためには、希釈ガスの使用が

有効である。

[0030] 一方、原料化合物として三フッ化臭素ガスとフッ素ガスを用いる場合には、上記化学反応式(3)に示す反応が進行するが、三フッ化臭素ガスとフッ素ガスの反応は比較的穏やかに進行するため、多量の希釈ガスを原料化合物に混合する必要はない。ただし、希釈ガスの使用によって局所的な反応や暴走反応が起こるリスクを低減できるため、希釈ガスの使用は好ましい。

[0031] 原料化合物とともに反応器内に供給する希釈ガスの供給量は特に限定されるものではないが、反応器内の含臭素化合物のガスとフッ素ガスと希釈ガスを合わせたガスの総体積の30体積%以上とすることが好ましく、50体積%以上とすることがより好ましい。30体積%以上とすれば、局所的な反応や暴走反応が起こるリスクを十分に低減することができるので、より安全に五フッ化臭素を製造することができる。

[0032] また、分離工程において目的生成物の分離効率を高くするためには、原料化合物とともに反応器内に供給する希釈ガスの供給量は、反応器内の含臭素化合物のガスとフッ素ガスと希釈ガスを合わせたガスの総体積の99体積%以下とすることが好ましく、90体積%以下とすることがより好ましい。

[0033] [5] 反応器内の温度

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法においては、含臭素化合物とフッ素ガスの反応を100℃以上400℃以下の温度下で行うことが好ましい。100℃以上400℃以下の温度であれば、含臭素化合物とフッ素ガスの反応が円滑に進行し、フッ素ガスの転化率を40%以上とすることができる。そのため、残存する未反応のフッ素ガスの量がより少なくなるので、残存した未反応のフッ素ガスを回収、除害等の方法によって処理するプロセスを大きく削減又は簡略化することが可能である。

[0034] また、100℃以上400℃以下の温度であれば、原料化合物(フッ素ガス、含臭素化合物)や目的生成物(五フッ化臭素)による反応器の内部の腐食が生じにくいので、反応器の材質として白金等の高価な材質を用いる必要がない。

さらに、100℃以上400℃以下の温度であれば、化学反応式(3)の逆反応が進行しにくいので、反応中に目的生成物である五フッ化臭素の分解が起こりにくい。

[0035] 含臭素化合物とフッ素ガスの反応を100℃以上400℃以下の温度下で行う方法は、特に限定されるものではないが、例えば、反応器内の温度を100℃以上400℃以下に調整した状態で、含臭素化合物のガスとフッ素ガスを反応器内に供給する方法が挙げられる。

[0036] 反応器内の温度を100℃以上400℃以下に調整する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、電気ヒーター、蒸気等の加熱手段で反応器を加熱することにより、あるいは場合によっては冷媒を流入させたジャケットで冷却することにより、反応器内の温度を調整する方法が挙げられる。

[0037] なお、触媒を反応器内に配した状態で含臭素化合物とフッ素ガスの反応を行う場合には、触媒を反応器内に配した状態で反応器を加熱して、反応器及び触媒を所望の温度に調整した後に、含臭素化合物のガスとフッ素ガスを反応器内に供給するとよい。触媒の温度が高い方が、フッ素ガスの転化率は向上する。

[0038] [6] 反応器内の圧力

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法においては、反応時の反応器内の圧力は、含臭素化合物の分離、回収方法や、目的生成物である五フッ化臭素の回収方法に応じて任意に設定することができる。

[0039] ただし、含臭素化合物とフッ素ガスの反応を加圧条件下で行うと、反応の平衡が五フッ化臭素が生成する方向に傾くため、反応器内を高圧とした方が五フッ化臭素の生産性を向上させることができる。一方、毒性と腐食性を有するフッ素ガス、臭素ガス、三フッ化臭素ガス、五フッ化臭素ガスの漏洩リスクを低減するためには、反応時の反応器内の圧力は必要以上に高くしないことが好ましい。

[0040] これらの点を考慮すると、含臭素化合物とフッ素ガスの反応を0.05 MPa以上0.5 MPa以下の圧力下で行うことが好ましく、0.1 MPa以

上 0.5 MPa 以下の圧力下で行うことがより好ましく、0.1 MPa 以上 0.2 MPa 以下の圧力下で行うことがさらに好ましい。なお、本発明における圧力は、特に断りがない限り、絶対圧を意味する。

[0041] [7] 原料化合物のガスが反応器内に滞留する時間

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法においては、反応器内に供給された原料化合物のガスが反応器内に滞留する時間（以下、「滞留時間」と記すこともある。）は、五フッ化臭素の収率や生産性を考慮して、適宜設定することができる。

[0042] 五フッ化臭素が三フッ化臭素とフッ素ガスに分解する逆反応が顕著とならない反応温度であれば、滞留時間が増加するに従って、フッ素ガスの転化率が向上する。ただし、滞留時間の増加に伴って反応器の容積を大きくする必要性が生じるので、五フッ化臭素の生産性を考慮すると、滞留時間は短く反応器の容積は小さい方が好ましい。

これらのことを考慮すると、含臭素化合物とフッ素ガスの反応を 100℃ 以上 400℃ 以下の温度条件下で行う場合には、滞留時間を 5 秒以上とすることが好ましく、そうすればフッ素ガスの転化率を 40% 以上とすることができる。

[0043] [8] 触媒

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法においては、五フッ化臭素を得る反応を制御するために、触媒を反応器内に配し反応時に含臭素化合物、フッ素ガス等の原料化合物と共存させて、含臭素化合物とフッ素ガスの反応を行ってもよい。

[0044] 触媒は、含臭素化合物、フッ素ガス、五フッ化臭素との反応性が低いことが好ましく、触媒として使用される化合物としては、金属の酸化物及び金属のフッ化物の少なくとも一方が挙げられる。この金属は、周期表の第 3 周期元素及び第 4 周期元素に属する金属のうちの少なくとも 1 種である。

[0045] 具体例としては、金属のフッ化物としてはフッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化鉄 (III) (FeF_3)、フッ化コバ

ルト (II) (CoF_2)、フッ化ニッケル (II) (NiF_2)、フッ化銅 (I) (CuF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化ナトリウム (NaF) 等が挙げられ、金属の酸化物としては酸化アルミニウム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等の Al_2O_3)、酸化ニッケル (II) (NiO)、酸化鉄 (III) (Fe_2O_3)、酸化コバルト (II) (CoO) 等が挙げられる。含臭素化合物、フッ素ガス、五フッ化臭素との反応性の低さと入手容易性を考慮すると、 AlF_3 、 FeF_3 、 CoF_2 、 NiF_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ がより好ましい。

[0046] また、触媒は、水分を含有しないことが好ましい。水分を含有する触媒を用いると、五フッ化臭素の製造中にフッ素ガス、臭素ガス、三フッ化臭素、五フッ化臭素と水分が反応して、フッ化水素 (HF)、臭化水素 (HBr) が生成し、目的生成物である五フッ化臭素にフッ化水素、臭化水素が混入する問題や、反応器や配管の腐食が促進される問題等が生じるおそれがある。水分を含有する触媒を用いる場合には、不活性ガス流通下での加熱乾燥や真空乾燥等の手段によって、触媒を脱水するという前処理を行うことが好ましい。

触媒の形状は、反応器内に流通させるフッ素ガス、臭素ガス、三フッ化臭素ガスが効率よく接触することが可能であり、反応器内でこれらのガスが閉塞することがなければ、特に限定されない。

[0047] 具体例を挙げると、金属製多孔体や金属製メッシュに、フッ素ガス、三フッ化塩素ガス (ClF_3)、七フッ化ヨウ素ガス (IF_7)、又は五フッ化臭素ガスを高温で接触させるなどして、金属表面をフッ素化して金属フッ化物を生成させたものを、触媒として使用することができる。あるいは、市販の金属フッ化物又は金属酸化物の粉末をペレットに成型したものや、市販の金属フッ化物又は金属酸化物の成型品をそのまま使用することができる。

[0048] ただし、ガスと金属表面との単位体積当たりの接触面積が大きく、五フッ化臭素を製造する反応が効率的に進行するという観点から、触媒の形状は多孔体、メッシュ状等が好ましい。特に、入手の容易さの観点から、孔径が0

、3 mm以上3.2 mm以下、比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上 $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以下の多孔体と、線径が0.04 mm以上0.8 mm以下、目開きが0.04 mm以上0.98 mm以下のメッシュがより好ましい。

[0049] [9] 反応器の構造

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法において使用する反応器は、原料化合物である含臭素化合物のガスとフッ素ガスが触媒に接触することが可能な構造を有していることが好ましく、流通式反応器又は回分式反応器を使用することができる。また、反応器の形状は管型でも槽型でもよく、また管型としては単一管型でも多管型でもよく、触媒充填形態は流動床でも固定床でもよい。反応器の形状として好ましいのは、単一管型又は多管型であり、触媒充填形態として好ましいのは固定床である。

[0050] 流通式反応器を用いる場合は、原料化合物である含臭素化合物のガスとフッ素ガスを同時に流通式反応器内に供給する必要がある。回分式反応器を用いる場合は、含臭素化合物のガスとフッ素ガスを予め混合して回分式反応器に導入してもよいし、含臭素化合物のガスとフッ素ガスを別々に回分式反応器内に供給してもよい。含臭素化合物のガスとフッ素ガスを別々に回分式反応器内に供給する場合は、これら原料化合物を反応器内に供給する順番は特に限定されず、含臭素化合物のガスとフッ素ガスを同時に反応器内に供給してもよいし、反応器内に逐次供給してもよい。

[0051] ただし、本実施形態の五フッ化臭素の製造方法において、連続的に五フッ化臭素を得ることを考慮すれば、反応器として流通式の管型反応器を使用することが好ましい。流通式の管型反応器の形状は、含臭素化合物のガスやフッ素ガスなどを流通することができるならば、特に限定されるものではないが、反応器内に NiF_2 等の触媒を配する場合には、触媒を収容することが可能で、且つ、触媒を収容した状態でガスを流通することが可能なように、空洞を有することが好ましい。

[0052] 本実施形態の五フッ化臭素の製造方法に管型反応器を使用する場合は、管型反応器の内面が粗いと、ガスが管型反応器内を流通する際に抵抗が生じ、

ガスの滞留、圧力損失の増大、局所的な反応による異常発熱などが生じて、反応の制御が困難になるおそれがある。そのため、管型反応器の内面は平滑であることが好ましい。具体的には、不活性ガス、真空等の無酸化性雰囲気中で加熱急冷する工程を有する方法で製造した、内面が平滑である光輝焼鈍管を管型反応器として用いることが好ましい。

[0053] [10] 反応器の材質

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法において使用する反応器は、フッ素ガスや含臭素化合物のガスに対する耐腐食性を有する材質で形成されている必要がある。具体的には、ニッケル、ニッケル基合金、アルミニウム、ステンレス鋼、白金等の金属や、アルミナ等のセラミックを例示することができる。ニッケル基合金の具体例としては、インコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）、モネル（登録商標）等が挙げられる。

[0054] 反応器内の温度を150℃以上とする場合には、上記の材質の中でも特に耐腐食性に優れるニッケル、ニッケル基合金、白金、アルミナを選択することが好ましく、入手が容易で且つ比較的安価なニッケル、ニッケル基合金が特に好ましい。なお、触媒として使用する金属酸化物、金属フッ化物を反応器の材質とすることもできる。

[0055] 本実施形態の五フッ化臭素の製造方法において使用する反応器としては、ニッケル製の光輝焼鈍管を用いることが好ましい。ニッケルは、本実施形態の五フッ化臭素の製造方法において使用される高温のフッ素ガス、臭素ガス、三フッ化臭素ガス、及び五フッ化臭素ガスに対する耐食性に優れることに加えて、光輝焼鈍管は、表面が平滑であるため、前述のガスと金属残留物との異常反応や反応器の損傷のリスクを最小限に留めることができる。

[0056] 本実施形態の五フッ化臭素の製造方法をニッケル製の反応器を用いて実施すると、反応器の内面がフッ素ガス、三フッ化臭素ガス、五フッ化臭素ガスによりフッ素化されて、 NiF_2 に変化することがありえる。しかし、本実施形態の五フッ化臭素の製造方法においては触媒として NiF_2 を用いることができることから分かる通り、反応器の内面が NiF_2 に変化したとしても差

し支えない。同様に、反応器の材質が、上記に例示した金属である場合でも、該金属とフッ素ガス、三フッ化臭素ガス、五フッ化臭素ガスとの反応により、反応器の内面がフッ素化されても差し支えない。

光輝焼鈍管の素材としては、ニッケルの他、ニッケルの含有量が50質量%以上で且つ鉄、銅、クロム、モリブデン等を含有するニッケル基合金（例えばインコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）、モネル（登録商標））やNiF₂を用いることができる。

[0057] [11] 冷却捕集容器

本実施形態の五フッ化臭素の製造方法は分離工程を有しており、反応工程で得られた反応混合物中の五フッ化臭素と三フッ化臭素とを、分離工程において分離する。分離工程は、反応混合物を冷却して、五フッ化臭素を含有する気体成分と三フッ化臭素を含有する液固体成分とに分離する冷却工程を有してもよい。

[0058] 反応混合物の冷却には、例えば冷却捕集容器を用いることができる。反応工程で得られた反応混合物を冷却捕集容器に供給し、三フッ化臭素は固化又は液化し且つ五フッ化臭素は固化及び液化しない温度に冷却すると、三フッ化臭素と五フッ化臭素を分離することができる。例えば、0℃に冷却すると、三フッ化臭素の大部分は固体となり冷却捕集容器（以下、「三フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器」と記すこともある。）に捕集されるが、五フッ化臭素の大部分は気体のまま冷却捕集容器を通過する。

[0059] なお、三フッ化臭素の大部分は冷却捕集容器において固体となるが、液体や気体の三フッ化臭素も一部存在し、冷却捕集容器を通過する場合もあるので、冷却捕集容器を通過したガスから三フッ化臭素を分離する操作をさらに行うことが好ましい。この操作については、[12]項において詳述する。また、反応工程において窒素ガス等の希釈ガスが使用された場合には、反応混合物に希釈ガスが同伴されることから、五フッ化臭素の一部は液体として冷却捕集容器に捕集されるものの、五フッ化臭素の大部分は冷却捕集容器を気体として通過しやすい。

- [0060] 冷却捕集容器における反応混合物の冷却温度は、 -20°C 以上 30°C 以下の範囲が好ましく、 -10°C 以上 20°C 以下の範囲がより好ましい。この温度範囲内であれば、三フッ化臭素を高効率で捕集することができるとともに、捕集される五フッ化臭素が少ないため、五フッ化臭素と三フッ化臭素の分離効率が高い。なお、三フッ化臭素の融点以下の温度で捕集を行うと、冷却捕集容器に接続する配管内で三フッ化臭素が固化して配管の閉塞が生じる懸念があるが、反応工程において希釈ガスが使用され反応混合物に希釈ガスが同伴されていれば、三フッ化臭素の固化による配管の閉塞を抑制できる。なお、ここでの冷却捕集容器の内部の圧力は、 0.05 MPa 以上 0.5 MPa 以下が好ましく、 0.1 MPa 以上 0.3 MPa 以下がより好ましい。
- [0061] 冷却捕集容器を通過した五フッ化臭素を別の冷却捕集容器（以下、「五フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器」と記すこともある。）に供給して、五フッ化臭素が固化又は液化する温度に冷却すると、別の冷却捕集容器に五フッ化臭素を捕集することができる。五フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器における冷却温度は、五フッ化臭素の沸点未満の温度であれば特に限定されない。ただし、五フッ化臭素の捕集効率を向上させるために、五フッ化臭素の蒸気圧が十分低くなる温度に冷却することが好ましい。具体的には、五フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器における冷却温度は、 -100°C 以上 0°C 以下の範囲が好ましく、 -80°C 以上 -20°C 以下の範囲がより好ましい。
- [0062] なお、五フッ化臭素の融点以下の温度で捕集を行うと、五フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器に接続する配管内で五フッ化臭素が固化して配管の閉塞が生じる懸念があるが、反応工程において希釈ガスが使用され反応混合物に希釈ガスが同伴されていれば、五フッ化臭素の固化による配管の閉塞を抑制できる。なお、ここでの冷却捕集容器の内部の圧力は、 0.05 MPa 以上 0.5 MPa 以下が好ましく、 0.1 MPa 以上 0.3 MPa 以下がより好ましい。
- [0063] 三フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器及び五フッ化臭素を捕集する

ための冷却捕集容器は、フッ素ガス、臭素ガス、三フッ化臭素ガス、五フッ化臭素ガスに対して反応し難く耐腐食性を有する材質で形成されている必要がある。具体的には、ニッケル、ニッケル基合金、アルミニウム、ステンレス鋼、白金等の金属や、アルミナ等のセラミックを例示することができる。ニッケル基合金の具体例としては、インコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）、モネル（登録商標）等が挙げられる。また、上記金属で形成された冷却捕集容器の表面のうちフッ素ガス等と接触する内面は、フッ素化されていても差し支えない。これらの中では、入手が容易で且つ比較的安価なモネル（登録商標）、アルミニウム、アルミナ、ステンレス鋼が特に好ましい。

[0064] [12] 吸着塔

前述したように、本実施形態の五フッ化臭素の製造方法は分離工程を有しており、反応工程で得られた反応混合物中の五フッ化臭素と三フッ化臭素とを、分離工程において分離する。分離工程は、反応混合物を冷却して、五フッ化臭素を含有する気体成分と三フッ化臭素を含有する液固体成分とに分離する冷却工程を有するとともに、冷却工程により得られた五フッ化臭素を含有する気体成分を吸着剤に接触させて、五フッ化臭素を含有する気体成分に混入している三フッ化臭素を吸着剤に吸着させる吸着工程をさらに有していてもよい。三フッ化臭素の吸着には、例えば吸着塔を用いることができる。

[0065] 吸着塔に充填する吸着剤の種類は、五フッ化臭素を吸着しにくく且つ三フッ化臭素を吸着することができるならば特に限定されるものではないが、周期表の第1族元素及び第2族元素に属する金属のうちの少なくとも1種のフッ化物を使用することができる。これら金属のフッ化物は、化学反応式（4）に示すように三フッ化臭素と反応して塩を形成する一方で、五フッ化臭素とは反応せず塩を形成しないことから、三フッ化臭素の選択的な分離を行うことができる。なお、化学反応式（4）中のMは金属、xは1又は2を示す。



[0066] これら金属のフッ化物の中でも、フッ化リチウム (LiF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化ルビジウム (RbF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、及びフッ化カルシウム (CaF_2) から選ばれる少なくとも1種が好ましく、入手容易性の観点から、 LiF 、 NaF 、 KF 、 MgF_2 、 CaF_2 から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0067] 三フッ化臭素の吸着温度、すなわち、冷却工程により得られた五フッ化臭素を含有する気体成分を吸着塔内の吸着剤に接触させる際の吸着塔内の温度は、 0°C 以上 100°C 以下の範囲が好ましく、 20°C 以上 70°C 以下の範囲がより好ましい。この温度範囲内であれば、三フッ化臭素の固化や五フッ化臭素の液化が生じにくいので、吸着塔や吸着塔に接続された配管の閉塞が生じにくいことに加えて、吸着剤からの三フッ化臭素の脱着が起こりにくいので、三フッ化臭素を十分に分離することができる。なお、吸着塔の内部の圧力は、 0.05MPa 以上 0.5MPa 以下が好ましく、 0.1MPa 以上 0.3MPa 以下がより好ましい。

[0068] 吸着塔は、フッ素ガス、臭素ガス、三フッ化臭素ガス、五フッ化臭素ガスに対して反応し難く耐腐食性を有する材質で形成されている必要がある。具体的には、ニッケル、ニッケル基合金、アルミニウム、ステンレス鋼、白金等の金属や、アルミナ等のセラミックを例示することができる。ニッケル基合金の具体例としては、インコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）、モネル（登録商標）等が挙げられる。また、上記金属で形成された吸着塔の表面のうちフッ素ガス等と接触する内面は、フッ素化されていても差し支えない。

[0069] [13] 五フッ化臭素製造装置の例

本実施形態に係る五フッ化臭素の製造方法は、図1に示す五フッ化臭素製造装置において実施することができる。図1に示す五フッ化臭素製造装置は、臭素及び三フッ化臭素の少なくとも一方である含臭素化合物のガスとフッ素ガスとの反応を行う反応器1と、反応器1にフッ素ガスを供給するフッ素

ガス供給装置 2 と、フッ素ガス供給装置 2 から反応器 1 に供給されるフッ素ガスの流量を制御するマスフローコントローラー 11 と、反応器 1 に不活性ガスを供給する不活性ガス供給装置 3 と、不活性ガス供給装置 3 から反応器 1 に供給される不活性ガスの流量を制御するマスフローコントローラー 12 と、液体状の臭素及び液体状の三フッ化臭素の少なくとも一方である含臭素化合物 6 を収容し、液体状の含臭素化合物 6 を気化させて反応器 1 に供給する気化器 4 と、を備えている。

[0070] 反応器 1 内には、触媒である金属（図示せず）が配されている。また、反応器 1 は、電気炉等の加熱装置（図示せず）を備えており、反応器 1 内の温度を任意の温度に制御できるようになっている。

気化器 4 は、気化器 4 内の液体状の含臭素化合物 6 に不活性ガスを吹き込む不活性ガス供給装置 5 と、不活性ガス供給装置 5 から気化器 4 に供給される不活性ガスの流量を制御するマスフローコントローラー 14 と、気化器 4 内の液体状の含臭素化合物 6 を加熱する加熱装置 13 と、を備えている。

[0071] また、図 1 に示す五フッ化臭素製造装置は、反応器 1 内の圧力を測定する圧力計 15 と、五フッ化臭素と三フッ化臭素を含有する反応混合物を冷却し、三フッ化臭素を捕集して五フッ化臭素を通過させることにより五フッ化臭素と三フッ化臭素を分離する第一の冷却捕集容器 7（上記「三フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器」に相当する。）と、吸着剤として金属フッ化物が充填された吸着塔 8 と、吸着塔 8 を通過した五フッ化臭素を冷却して捕集する第二の冷却捕集容器 9（上記「五フッ化臭素を捕集するための冷却捕集容器」に相当する。）と、をさらに備えている。

[0072] 第一の冷却捕集容器 7 は冷却槽 19 を備えており、冷却槽 19 によって第一の冷却捕集容器 7 内の温度を制御できるようになっている。同様に、第二の冷却捕集容器 9 は冷却槽 20 を備えており、冷却槽 20 によって第二の冷却捕集容器 9 内の温度を制御できるようになっている。

[0073] 反応器 1、第一の冷却捕集容器 7、吸着塔 8、第二の冷却捕集容器 9 は、この記載順に直列に並んでおり、それぞれの間は配管により接続されている

。

反応器 1 と第一の冷却捕集容器 7 を接続する配管には、圧力調整弁 1 6、フーリエ変換赤外分光光度計 1 7、紫外可視分光光度計 1 8 が設置されており、圧力調整弁 1 6、フーリエ変換赤外分光光度計 1 7、紫外可視分光光度計 1 8 は、反応器 1 側からこの記載順に直列に並んでいる。

[0074] 次に、図 1 に示す五フッ化臭素製造装置を用いて五フッ化臭素を製造する方法の一例を説明する。

加熱装置 1 3 によって気化器 4 内の液体状の含臭素化合物 6 を加熱して、含臭素化合物 6 を気化させる。これにより、気化器 4 内には、液体状の含臭素化合物 6 と含臭素化合物 6 のガスとが存在することとなる。気化器 4 内の液体状の含臭素化合物 6 に、マスフローコントローラー 1 4 により流量を制御しつつ不活性ガス供給装置 5 から不活性ガスを吹き込む。不活性ガスを吹き込むことにより、含臭素化合物 6 のガスを不活性ガスで希釈しつつ気化器 4 から反応器 1 に供給する。

[0075] 一方、マスフローコントローラー 1 1 により流量を制御しつつフッ素ガス供給装置 2 から反応器 1 にフッ素ガスを供給するとともに、マスフローコントローラー 1 2 により流量を制御しつつ不活性ガス供給装置 3 から反応器 1 に不活性ガスを供給する。このとき、マスフローコントローラー 1 1、1 2 により、反応器 1 に供給するフッ素ガスの濃度を制御することができる。

[0076] すなわち、フッ素ガスのみを供給し不活性ガスを供給しなければ、濃度 100% のフッ素ガスを反応器 1 に供給することができる。また、フッ素ガスと不活性ガスの両方を供給すれば、不活性ガスで任意の濃度に希釈されたフッ素ガスを反応器 1 に供給することができる。

[0077] なお、これ以降は、不活性ガスで x 体積%に希釈されたフッ素ガスを「x 体積%フッ素ガス」と記す。例えば、不活性ガスで 20 体積%に希釈されたフッ素ガスは「20 体積%フッ素ガス」、不活性ガスで 50 体積%に希釈されたフッ素ガスは「50 体積%フッ素ガス」、不活性ガスで希釈していないフッ素ガスは「100 体積%フッ素ガス」と記す。

- [0078] 反応器 1 に含臭素化合物のガスとフッ素ガスを供給して含臭素化合物のガスとフッ素ガスとの反応を行うが、フッ素原子と臭素原子のモル比 F/B_r が 3.0 以上 4.7 以下となるように含臭素化合物のガスとフッ素ガスを供給して反応を行う。反応時には、圧力計 15 により反応器 1 内の圧力を測定する。反応の結果、五フッ化臭素と三フッ化臭素を含有する気体状の反応混合物が得られる。反応器 1 に含臭素化合物のガスとフッ素ガスとともに不活性ガスを供給した場合には、五フッ化臭素と三フッ化臭素と不活性ガスを含有する気体状の反応混合物が得られる。ただし、反応混合物には、未反応のフッ素ガス、臭素ガスや、副生成物である一フッ化臭素 (B_rF) が含有されている場合がある。
- [0079] 得られた反応混合物を、圧力調整弁 16 により 0.1 ~ 0.2 MPa 程度に圧力を調整しつつフーリエ変換赤外分光光度計 17 及び紫外可視分光光度計 18 に送り、フーリエ変換赤外分光分析及び紫外可視分光分析により反応混合物の成分の定量を行った後に、第一の冷却捕集容器 7 に送る。第一の冷却捕集容器 7 内の温度は、冷却槽 19 によって所定の温度に制御されているため、反応混合物は、五フッ化臭素を含有する気体成分と三フッ化臭素を含有する液固体成分とに分離される。
- [0080] 詳述すると、第一の冷却捕集容器 7 内で、反応混合物中の三フッ化臭素の大部分は固化し、第一の冷却捕集容器 7 に捕集される。図 1 中の符号 21 が、固化した三フッ化臭素を示す。反応混合物に未反応の臭素ガスが含有されていた場合には、未反応の臭素ガスも第一の冷却捕集容器 7 内で固化し捕集される。一方、反応混合物中の五フッ化臭素は、一部は液化して捕集されるものの、大部分は気体状であるので、気体状の五フッ化臭素と、未反応のフッ素ガス及び不活性ガスの少なくとも一方とを含有する混合ガスは、第一の冷却捕集容器 7 から排出され吸着塔 8 に送られる。
- [0081] 第一の冷却捕集容器 7 を通過した混合ガスには少量の三フッ化臭素が混入しているが、この三フッ化臭素は、吸着塔 8 に充填された金属フッ化物と錯塩を形成するため、吸着塔 8 によって混合ガスから三フッ化臭素が選択的に

吸着分離される。よって、吸着塔 8 を通過した混合ガスには、三フッ化臭素はほとんど含まれていない。

[0082] 吸着塔 8 を通過した五フッ化臭素を含有する混合ガスは、第二の冷却捕集容器 9 に供給される。第二の冷却捕集容器 9 内の温度は、冷却槽 20 によって所定の温度に制御されているため、混合ガス中の五フッ化臭素は固化又は液化し、捕集される。図 1 中の符号 22 が、固化又は液化した五フッ化臭素を示す。ここで得られた五フッ化臭素は、例えば 90% 以上の高純度である。

[0083] 混合ガス中の未反応のフッ素ガス及び不活性ガスの少なくとも一方は、第二の冷却捕集容器 9 においても捕集されず、五フッ化臭素製造装置から排出される。

なお、図 1 の五フッ化臭素製造装置の変形例である図 2 の五フッ化臭素製造装置は、吸着塔 8 を備えておらず、第一の冷却捕集容器 7 と第二の冷却捕集容器 9 が配管で直接的に接続されている。このような構造の図 2 の五フッ化臭素製造装置を用いた場合でも、図 1 の五フッ化臭素製造装置と同様に五フッ化臭素を製造することができる。

実施例

[0084] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔触媒の調製例 1〕

純度 99% のニッケル製多孔体（株式会社ニラコ製、孔径 0.5 mm、比表面積 $7500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、質量 30 g (0.51 mol)）を、電気ヒーター及び圧力計を備えたニッケル製光輝焼鈍管（内径 25.4 mm、長さ 300 mm）内に配した。電気ヒーターにより光輝焼鈍管を加熱し、ニッケル製多孔体の温度を 300°C とした。

なお、このニッケル製光輝焼鈍管は、JIS H4552:2000 の「ニッケル及びニッケル合金継目無管」で規格化される Ni201（ニッケル純度 99.7 質量% 以上）製の光輝焼鈍管である。

[0085] 次に、50 体積% フッ素ガスを流量 200 sccm で光輝焼鈍管の一端（

以下、「入口」と記す）から導入し、他端（以下、「出口」と記す）から排気した。これにより、ニッケル製多孔体を構成するニッケルとフッ素ガスが反応し、 NiF_2 製の多孔体となった。この際、光輝焼鈍管内の圧力は0.1 MPaとした。ここで、「sccm」は、0℃、1気圧の条件で規格化した1分間あたりの体積流量（ cm^3 ）である。

[0086] ニッケルとフッ素ガスとの反応により NiF_2 が生成する反応の完了は、以下の方法で確認した。光輝焼鈍管の出口から排出される排気ガスを濃度10質量%のヨウ化カリウム（KI）水溶液に5分間流通し、排気ガスを流通させたヨウ化カリウム水溶液の酸化還元滴定を、0.1規定のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて行った。この酸化還元滴定で、光輝焼鈍管の出口から排出されるフッ素ガスの濃度を定量した。光輝焼鈍管の出口から排出されるフッ素ガスの濃度が、光輝焼鈍管の入口から供給されたフッ素ガスの濃度と等しくなったら、ニッケルとフッ素ガスとの反応が完了したと判断した。

[0087] なお、酸化還元滴定は、50体積%フッ素ガスを光輝焼鈍管に3時間流通した時点で行い、それによって反応の完了を確認した。そして、以下の機器及び条件でイオンクロマトグラフィー及び誘導結合プラズマ発光分光分析を行って、 NiF_2 が生成していることを確認した。

[0088] （イオンクロマトグラフィー）

約50mgの試料を容量50mLの容器に入れて秤量した後に、40mLの純水を加え攪拌し、さらに純水を加えて50mL定容して試料液とした。この試料液を純水でさらに100倍に希釈し、この希釈した試料液について、下記の条件でイオンクロマトグラフィーを行った。

[0089] ・測定装置：日本ダイオネクス株式会社製のDIONEX ICS-2000

・溶離液：水酸化カリウム水溶液（濃度4－40mMのグラジエント溶離）

・流速：1.0mL/min

・カラム：日本ダイオネクス株式会社製のDIONEX AG18/A

S 1 8

- ・ カラムの内径：4 mm
- ・ カラムの温度：30℃
- ・ サンプル注入量：25 μ L
- ・ 検出器：電気伝導度検出器

[0090] (誘導結合プラズマ発光分光分析)

イオンクロマトグラフィーの場合と同じ試料液を希硝酸でさらに100倍に希釈し、この希釈した試料液について、株式会社日立ハイテクサイエンス製の誘導結合プラズマ発光分光分析装置Vista-PROを用いて誘導結合プラズマ発光分光分析を行った。

上記のようにして得られたNiF₂製多孔体(質量48g(0.5mol))を触媒とし、このNiF₂製多孔体を内部に配した光輝焼鈍管を、五フッ化臭素を製造するための反応器とする。

[0091] [触媒の調製例2]

ニッケル製多孔体を純度99%の鉄製多孔体(太盛工業株式会社製、孔径0.8mm、比表面積5700m²/m³、質量27.9g(0.5mol))に変更する点以外は、触媒の調製例1と同様にして、触媒(FeF₃製多孔体)の調製及び分析を行った。

[0092] [触媒の調製例3]

ニッケル製多孔体を純度99%のコバルト製多孔体(株式会社ニラコ製、孔径2.0mm、比表面積6200m²/m³、質量29.5g(0.5mol))に変更する点以外は、触媒の調製例1と同様にして、触媒(CoF₂製多孔体)の調製及び分析を行った。

[0093] [触媒の調製例4]

ニッケル製多孔体を純度99%のアルミニウム製多孔体(太盛工業株式会社製、孔径0.5mm、比表面積7000m²/m³、質量27.9g(0.5mol))に変更する点以外は、触媒の調製例1と同様にして、触媒(AlF₃製多孔体)の調製及び分析を行った。

[0094] 〔実施例 1〕

図 1 に示す五フッ化臭素製造装置とほぼ同様の装置を用いて、五フッ化臭素の製造を行った。触媒の調製例 1 で調製した触媒 (NiF_2 製多孔体) 48 g を備える光輝焼鈍管 (反応器) を電気炉で加熱し、光輝焼鈍管内の温度 (すなわち反応温度) を 280°C とした。したがって、触媒の温度も 280°C となっている。

[0095] 次に、液体状の三フッ化臭素を含臭素化合物として収容する気化器を 90°C に加温した後に、液体状の三フッ化臭素に窒素ガスを吹き込むことにより、三フッ化臭素ガスを得て、光輝焼鈍管に供給した。液体状の三フッ化臭素に吹き込む窒素ガスの流量は、 0°C 、 101 kPa 換算で 300 sccm とし、光輝焼鈍管に供給する三フッ化臭素ガスの流量は 102 sccm とした。

[0096] 三フッ化臭素ガスを光輝焼鈍管に供給すると同時に、 100 体積% フッ素ガスを流量 76 sccm で光輝焼鈍管へ供給するとともに、希釈ガスである窒素ガスを流量 732 sccm で光輝焼鈍管へ供給した。つまり、全体を 100 とした時の組成比 (体積比) が三フッ化臭素 : フッ素ガス : 窒素ガス = $11.2 : 8.4 : 80.4$ となる原料化合物のガスを、光輝焼鈍管へ供給した。したがって、原料化合物のガスが有するフッ素原子と臭素原子のモル比 F / Br は 4.5 となる。この際、光輝焼鈍管内の圧力を 0.1 MPa とした。また、原料化合物のガスが光輝焼鈍管内に滞留する時間は 5 秒である。

[0097] このような条件で原料化合物のガスを光輝焼鈍管に 1 時間流通させて、フッ素ガスと三フッ化臭素から五フッ化臭素を得る反応を連続的に行った。そして、光輝焼鈍管から排出された気体状の反応混合物について、フーリエ変換赤外分光分析及び紫外可視分光分析を行って、反応混合物の組成 (フッ素ガス、三フッ化臭素、五フッ化臭素等の濃度) を測定した。このとき、窒素ガスの量は変化しないものとして、反応混合物の組成及びフッ素ガスの転化率を算出した。

[0098] フーリエ変換赤外分光分析は、Thermo Fisher Scientific社製のフーリエ変換赤外分光光度計Nicolet iS5を用いて行い、該分析により三フッ化臭素と五フッ化臭素の濃度を測定した。また、紫外可視分光分析は、株式会社日立ハイテクサイエンス製の紫外可視分光光度計 ダブルビーム分光光度計U-2900を用いて行い、該分析により臭素ガスとフッ素ガスの濃度を測定した。

[0099] 反応条件、原料化合物のガスの組成、反応混合物の組成、及びフッ素ガスの転化率を、表1に示す。なお、原料化合物におけるフッ素原子と臭素原子のモル比 F/B_r は、原料化合物中のフッ素ガス、臭素ガス、三フッ化臭素ガスの濃度（体積％）を下記の式に代入することにより算出することができる。

$$F/B_r = [3 \times \text{三フッ化臭素ガスの濃度（体積％）} + 2 \times \text{フッ素ガスの濃度（体積％）}] / [\text{三フッ化臭素ガスの濃度（体積％）} + 2 \times \text{臭素ガスの濃度（体積％）}]$$

[0100] また、フッ素ガスの転化率（収率）は、原料化合物のガス中のフッ素ガスの濃度（体積％）と反応混合物中のフッ素ガスの濃度（体積％）を下記の式に代入することにより算出することができる。

$$\text{転化率（％）} = [\text{原料化合物のガス中のフッ素ガスの濃度（体積％）} - \text{反応混合物中のフッ素ガスの濃度（体積％）}] / \text{原料化合物のガス中のフッ素ガスの濃度（体積％）}$$

[0101]

[表1]

	触媒	反応温度 (°C)	反応圧力 (MPa)	原料化合物のガスの組成(体積%)				F/Br	反応混合物の組成(体積%)				F ₂ の転化率 (%)	
				Br ₂	BrF ₃	F ₂	N ₂		Br ₂	BrF ₃	F ₂	BrF ₅		N ₂
実施例1	NiF ₂	280	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	3.1	0.1未満	9.2	87.8	99超過
実施例2	NiF ₂	280	0.1	2.0	—	9.0	89.0	4.5	0.1未満	2.7	0.1未満	8.3	89.0	99超過
実施例3	NiF ₂	150	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	8.3	3.3	5.4	83.1	62
実施例4	NiF ₂	150	0.2	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	9.2	2.2	6.4	82.2	74
実施例5	NiF ₂	120	0.1	2.0	—	9.0	89.0	4.5	0.1未満	3.0	1.9	1.3	93.9	80
実施例6	NiF ₂	280	0.1	—	16.8	8.4	74.8	4.0	—	9.2	0.1未満	9.2	81.7	99超過
実施例7	FeF ₃	280	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	6.4	3.5	5.4	84.7	61
実施例8	CoF ₂	280	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	4.2	1.2	7.9	86.7	87
実施例9	AlF ₃	280	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	5.2	2.2	6.7	85.8	75
実施例10	Al ₂ O ₃	280	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	5.7	2.8	6.2	85.3	69
実施例11	NiF ₂	280	0.1	2.0	5.6	13.2	79.2	4.5	0.1未満	2.7	0.1未満	8.1	89.2	99超過
実施例12	NiF ₂	280	0.1	—	25.6	19.2	55.2	4.5	—	7.9	0.1未満	23.8	68.3	99超過
実施例13	NiF ₂ ベレット	280	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	7.8	4.9	3.8	83.5	44
実施例14	NiF ₂	280	0.1	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	3.1	0.1未満	9.2	87.8	99超過
実施例15	NiF ₂	280	0.1	—	11.2	1.8	87.0	3.3	—	9.6	0.0	1.8	88.6	99超過
実施例16	NiF ₂	150	0.5	—	11.2	8.4	80.4	4.5	—	3.7	0.8	7.6	87.8	90
実施例17	NiF ₂	400	0.1	—	11.2	8.4	80.4	3.3	—	3.4	0.6	7.9	88.1	93
比較例1	NiF ₂ ベレット	270	0.1	—	9.0	45.5	45.5	13.0	—	0.4	80.1	19.5	—	4

[0102] 次に、光輝焼鈍管から排出された気体状の反応混合物を、0℃に冷却した

ステンレス製の第一の冷却捕集容器（容量500 mL）に圧力0.1 MPaの条件で供給して冷却し、三フッ化臭素を捕集した。第一の冷却捕集容器内に捕集された捕集物の組成は、フーリエ変換赤外分光分析及び紫外可視分光分析により測定した。結果を表2に示す。

[0103] 次に、第一の冷却捕集容器を通過した気体状の反応混合物を、吸着剤としてフッ化ナトリウム（純度99%、質量30 g（0.7 mol））を充填したステンレス製チューブ（内径12.7 mm、長さ100 mm）に流通して、反応混合物中の三フッ化臭素を吸着剤に温度35℃の条件で吸着させた。そして、ステンレス製チューブを通過した気体状の反応混合物を、-80℃に冷却したステンレス製の第二の冷却捕集容器（容量500 mL）に供給して冷却し、五フッ化臭素を捕集した。第二の冷却捕集容器内に捕集された捕集物の組成は、フーリエ変換赤外分光分析及び紫外可視分光分析により測定した。結果を表2に示す。

[0104]

[表2]

	第一の冷却捕集容器の捕集物 (体積%)				第二の冷却捕集容器の捕集物 (体積%)			
	Br ₂	BrF ₃	F ₂	BrF ₅	Br ₂	BrF ₃	F ₂	BrF ₅
実施例1	—	71.0	0.1未満	29.0	—	0.1未満	0.1未満	99超過
実施例2	0.1未満	65.0	0.1未満	35.0	0.1未満	0.1未満	0.1未満	99超過
実施例3	—	88.7	0.3	11.0	—	0.1未満	1.0	99.0
実施例4	—	77.5	0.5	22.0	—	0.1未満	1.0	99.0
実施例5	0.1未満	90.0	0.6	9.4	0.1未満	0.1未満	1.2	98.8
実施例6	—	92.0	0.1未満	8.0	—	0.1未満	0.1未満	99超過
実施例7	—	87.5	0.5	12.0	—	0.1未満	1.5	98.5
実施例8	—	76.8	0.2	23.0	—	0.1未満	1.3	98.7
実施例9	—	71.6	0.4	28.0	—	0.1未満	1.2	98.8
実施例10	—	75.2	0.8	24.0	—	0.1未満	1.0	99.0
実施例11	0.1未満	73.0	0.1未満	27.0	0.1未満	0.1未満	0.1未満	99超過
実施例12	—	72.0	0.1未満	28.0	—	0.1未満	0.1未満	99超過
実施例13	—	83.3	0.7	16.0	—	0.1未満	1.0	99.0
実施例14	—	71.0	0.1未満	29.0	—	4.0	0.1未満	96.0
実施例15	—	90.0	0.1未満	10.0	—	0.1未満	0.1未満	99超過
実施例16	—	78.2	0.3	22.5	—	0.1未満	1.4	98.6
実施例17	—	77.6	0.3	22.1	—	0.1未満	1.5	98.5

[0105] [実施例2]

含臭素化合物として臭素ガスを用いる点と、光輝焼鈍管へ供給する原料化合物のガスの組成比（体積比）が臭素ガス：フッ素ガス：窒素ガス＝2.0：9.0：89.0である点とを除いては、実施例1と同様にして反応と分析を行った。結果を表1、2に示す。

[実施例3]

反応温度（触媒の温度）を150℃とする点を除いては、実施例1と同様にして反応と分析を行った。結果を表1、2に示す。

[0106] [実施例4]

反応温度を150℃とする点と、反応圧力（光輝焼鈍管内の圧力）を0.2MPaとする点を除いては、実施例1と同様にして反応と分析を行った。

結果を表 1、2 に示す。

〔実施例 5〕

反応温度を 120℃とする点を除いては、実施例 2 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0107] 〔実施例 6〕

光輝焼鈍管へ供給する原料化合物のガスの組成比（体積比）が三フッ化臭素ガス：フッ素ガス：窒素ガス＝16.8：8.4：74.8であり、F／Brが4.0である点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

〔実施例 7〕

触媒を、触媒の調製例 2 で調製したもの（FeF₃製多孔体）に変更する点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0108] 〔実施例 8〕

触媒を、触媒の調製例 3 で調製したもの（CoF₂製多孔体）に変更する点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

〔実施例 9〕

触媒を、触媒の調製例 4 で調製したもの（AlF₃製多孔体）に変更する点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0109] 〔実施例 10〕

触媒を α -Al₂O₃に変更する点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

〔実施例 11〕

含臭素化合物として三フッ化臭素及び臭素ガスを用いる点と、光輝焼鈍管へ供給する原料化合物のガスの組成比（体積比）が臭素ガス：三フッ化臭素ガス：フッ素ガス：窒素ガス＝2.0：5.6：13.2：79.2である

点とを除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0110] 〔実施例 1 2〕

光輝焼鈍管へ供給する原料化合物のガスの組成比（体積比）が三フッ化臭素ガス：フッ素ガス：窒素ガス＝25.6：19.2：55.2である点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

〔実施例 1 3〕

触媒として、 NiF_2 粉末（Aldrich社製、純度99%）を加圧成型して作製した直径3mm、長さ5mmのペレット（質量48g（0.5mol））を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0111] 〔実施例 1 4〕

第一の冷却捕集容器を通過した気体状の反応混合物を、フッ化ナトリウムを充填したステンレス製チューブに流通させず、第二の冷却捕集容器に供給する点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

〔実施例 1 5〕

光輝焼鈍管へ供給する原料化合物のガスの組成比（体積比）が三フッ化臭素ガス：フッ素ガス：窒素ガス＝11.2：1.8：87.0であり、 F/Br が3.3である点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0112] 〔実施例 1 6〕

反応温度を150℃とする点と、反応圧力（光輝焼鈍管内の圧力）を0.5MPaとする点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。結果を表 1、2 に示す。

〔実施例 1 7〕

反応温度を400℃とする点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分

析を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0113] 〔比較例 1〕

以下に説明する点を除いては、実施例 1 と同様にして反応と分析を行った。触媒として、 NiF_2 粉末を加圧成型して作製したペレット（質量 85 g（0.88 mol））を用いた。反応温度は 270℃である。光輝焼鈍管へ供給する原料化合物のガスの組成比（体積比）は、三フッ化臭素ガス：フッ素ガス：窒素ガス＝9.0：45.5：45.5である。原料化合物のガスが光輝焼鈍管内に滞留する時間が 10 秒となるように、光輝焼鈍管に供給する原料化合物のガスの流量を、0℃、101 kPa で $1151 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。第一の冷却捕集容器及び第二の冷却捕集容器による捕集と、吸着剤による吸着は行わなかった。結果を表 1 に示す。

[0114] 比較例 1 の場合は、表 1 から分かるように、光輝焼鈍管から排出された反応混合物の組成は、三フッ化臭素が 0.4 体積%、フッ素ガスが 80.1 体積%、五フッ化臭素が 19.5 体積%であり、反応混合物には未反応のフッ素ガスが多量に含有されていた。したがって、残存したフッ素ガスを回収や除害によって処理するための大掛かりな設備が必要である。

[0115] これに対して、実施例 1、2 の結果から、触媒として NiF_2 製多孔体を用い、 F/Br を 4.5 とした場合には、含臭素化合物として臭素ガスと三フッ化臭素のいずれを用いても、フッ素ガスが定量的に消費され、99%以上の純度で五フッ化臭素が得られることが分かる。

[0116] また、実施例 3～5 及び実施例 16 の結果から、反応温度を 120℃又は 150℃とすると、フッ素ガスが僅かに残留するものの、反応圧力を 0.2 MPa や 0.5 MPa へと昇圧することでフッ素ガスの転化率が向上することが分かる。実施例 3～5 では、第一の冷却捕集容器及び第二の冷却捕集容器から 1%程度のフッ素ガスが検出された。

[0117] 実施例 6 及び実施例 15 の結果から、 F/Br を 4.0 や 3.3 としても反応は問題なく進行し、99%以上の純度で五フッ化臭素が得られることが分かる。

実施例 7 ～ 10 の結果から、触媒として FeF_3 製多孔体、 CoF_2 製多孔体、 AlF_3 製多孔体、又は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合には、フッ素ガスの転化率は僅かに低下するものの、五フッ化臭素が高純度で得られることが分かる。

[0118] 実施例 11 の結果から、臭素ガスと三フッ化臭素ガスを同時に流通する条件でも、フッ素ガスの転化は順調に進行し、99%以上の純度で五フッ化臭素が得られることが分かる。

実施例 12 の結果から、希釈する窒素ガスの濃度を 55.2%まで低減しても、フッ素ガスの転化は定量的に進行し、99%以上の純度で五フッ化臭素が得られることが分かる。

[0119] 実施例 13 の結果から、触媒として NiF_2 ペレットを用いた場合には、フッ素ガスの転化率は低下するものの、五フッ化臭素が高純度で得られることが分かる。

実施例 14 の結果から、第一の冷却捕集容器を通過した気体状の反応混合物に対して吸着剤による吸着を行わないと、第二の冷却捕集容器に三フッ化臭素が僅かに捕集されることが分かる。

実施例 17 の結果から、反応温度を 400°C とすると、フッ素ガスが僅かに残留した。これは、高温条件で五フッ化臭素の分解反応が進行したためと考えられる。

[0120] [実施例 20]

実施例 1 において第一の冷却捕集容器に捕集された捕集物（三フッ化臭素と五フッ化臭素の混合物）200gを回収した。そして、回収した捕集物を原料化合物として用いること、つまり回収した捕集物を気化器中の含臭素化合物として用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法により、三フッ化臭素、フッ素ガス、五フッ化臭素、窒素ガスを、触媒を備える光輝焼鈍管（反応器）に供給し、表 3 に示す反応条件（原料化合物のガスの組成及び F/B r ）で、フッ素ガス及び三フッ化臭素から五フッ化臭素を得る反応を連続的に行った。

[0121]

[表3]

	原料化合物のガスの組成(体積%)				F/Br	反応混合物の組成(体積%)				F ₂ の転化率(%)
	BrF ₃	F ₂	BrF ₅	N ₂		BrF ₃	F ₂	BrF ₅	N ₂	
実施例20	8.4	6.3	4.6	80.7	4.5	6.0	0.1未満	18.2	80.7	99超過

[0122] 反応により得られた反応混合物の組成、並びに、第一の冷却捕集容器及び第二の冷却捕集容器の捕集物の組成を表3、4に示す。表3、4から分かるように、フッ素ガスの転化率は99%超過となり、第二の冷却捕集容器には純度99%以上の五フッ化臭素が捕集された。

[0123] [表4]

	第一の冷却捕集容器の捕集物(体積%)			第二の冷却捕集容器の捕集物(体積%)		
	BrF ₃	F ₂	BrF ₅	BrF ₃	F ₂	BrF ₅
実施例20	71.0	0.1未満	29.0	0.1未満	0.1未満	99超過

符号の説明

- [0124]
- 1・・・反応器
 - 2・・・フッ素ガス供給装置
 - 3、5・・・不活性ガス供給装置
 - 4・・・気化器
 - 6・・・含臭素化合物
 - 7・・・第一の冷却捕集容器
 - 8・・・吸着塔
 - 9・・・第二の冷却捕集容器
 - 11、12、14・・・マスフローコントローラー
 - 13・・・加熱装置
 - 15・・・圧力計
 - 16・・・圧力調整弁
 - 17・・・フーリエ変換赤外分光光度計
 - 18・・・紫外可視分光光度計
 - 19、20・・・冷却槽
 - 21・・・三フッ化臭素

2 2 . . . 五フッ化臭素

請求の範囲

- [請求項1] 臭素ガス及び三フッ化臭素の少なくとも一方である含臭素化合物と、フッ素ガスとを、フッ素原子と臭素原子のモル比 F/Br が 3.0 以上 4.7 以下となるように反応器内に供給して、前記含臭素化合物と前記フッ素ガスとの反応を行い、五フッ化臭素と三フッ化臭素を含有する反応混合物を得る反応工程と、
- 前記反応混合物中の五フッ化臭素と三フッ化臭素とを分離する分離工程と、
- を有する五フッ化臭素の製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程において、前記含臭素化合物及び前記フッ素ガスとともに不活性ガスを前記反応器内に供給して前記反応を行い、前記不活性ガスの供給量を、前記含臭素化合物と前記フッ素ガスと前記不活性ガスとを合わせたガスの総体積の 50 体積%以上とする請求項 1 に記載の五フッ化臭素の製造方法。
- [請求項3] 前記反応を 0.1 MPa 以上 0.5 MPa 以下の圧力下で行う請求項 1 又は請求項 2 に記載の五フッ化臭素の製造方法。
- [請求項4] 前記反応を 100℃ 以上 400℃ 以下の温度下で行う請求項 1～3 のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。
- [請求項5] 金属の酸化物及び金属のフッ化物の少なくとも一方を、触媒として前記反応器内に配して前記反応を行い、前記金属は、周期表の第 3 周期元素及び第 4 周期元素に属する金属のうちの少なくとも 1 種である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。
- [請求項6] 前記触媒が、 Al_2O_3 、 NiF_2 、 FeF_3 、 CoF_2 、及び AlF_3 から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の五フッ化臭素の製造方法。
- [請求項7] 前記反応器がニッケル製光輝焼鈍管である請求項 1～6 のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。
- [請求項8] 前記分離工程は、前記反応混合物を冷却して、五フッ化臭素を含有

する気体成分と三フッ化臭素を含有する液固体成分とに分離する冷却工程を有する請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[請求項9] 前記分離工程は、前記冷却工程により得られた前記五フッ化臭素を含有する気体成分を吸着剤に接触させて、前記五フッ化臭素を含有する気体成分に混入している三フッ化臭素を前記吸着剤に吸着させる吸着工程をさらに有する請求項 8 に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[請求項10] 前記吸着剤が、周期表の第 1 族元素及び第 2 族元素に属する金属のうちの少なくとも 1 種のフッ化物である請求項 9 に記載の五フッ化臭素の製造方法。

[請求項11] 前記吸着剤が、 LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 MgF_2 、及び CaF_2 から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 9 に記載の五フッ化臭素の製造方法。