



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92101899.1

[51] Int.Cl<sup>6</sup>

C04B 35 / 58

[43] 公开日 1992年10月21日

[22] 申请日 92.3.21

[30] 优先权

[32] 91.3.22 [33] US [31] 673,624

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 J·P·汉雷 D·A·顿恩

G·A·依斯蔓

V·O·艾德格白特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 徐汝英

C04B 35 / 56 C04B 35 / 64

说明书页数: 16

附图页数: 1

[54] 发明名称 碳热还原合成非氧化物陶瓷粉末的移  
动床工艺

[57] 摘要

在一个竖直自流的反应器中,碳热还原一种金属氧化物成为其相应的金属氮化物或金属磷化物粉末,将含有一种金属氧化物,一种可热分解的粘合剂材料,和碳或一种碳源的前体丸。直接送入反应器中的加热反应区中,这些丸构成了一个丸床。该床的上表面必须保持在加热反应区之内,粘合剂材料是小麦淀粉和玉米淀粉的混合物。粘合剂材料热分解成为碳质残余物。起着两个作用,一是作为附加的碳源,二是作为前体丸的粘合剂。

< 19 >

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种从相应的金属氧化物来制备金属氮化物或金属碳化物粉末的工艺，它包括：

在一个竖直的，自流的，碳热还原反应器中，以一种是以部分地，而不是全部地填满反应区的速率，将经煅烧的多孔前体丸直接送入该反应器的反应区中，形成一个前体丸的床，该床在逆流气体流动中，向下流过反应区；当加入前体丸时，前体丸的温度小于或等于用于煅烧前体的温度，前体丸含有至少一种金属氧化物，碳或一种碳源，以及一种粘合剂，保持反应区的温度，使之足以脱挥发所说的丸，并且碳热还原金属氧化物成为相应的金属氮化物或金属碳化物；

脱挥发前体丸，以确保基本上所有的挥发性组份从反应器中逸出，而不在反应器内表面凝结，也不在丸床内的其它丸上凝结；以及碳热还原金属氧化物成为相应的金属氮化物或金属碳化物。

2. 按照权利要求 1 的工艺，所说的金属氧化物是氧化铝，气体流动包括氮气，以及相应的金属氮化物是氮化铝。

3. 按照权利要求 1 的工艺，所说的金属氧化物是二氧化硅，气体流动包括氩气，以及相应的金属碳化物是碳化硅。

4. 按照权利要求 1 的工艺，所说的金属氧化物是二氧化硅，气体流动包括氮气，以及相应的金属氮化物是氮化硅。

5. 按照前述权利要求中的任何权利要求的工艺，所说的前体丸所含有的粘合剂的量，当前体丸被送入加热的反应区而暴露在热冲击之下时，足以使得这些丸保持其结构的完整性。

6. 按照前述权利要求中任何权利要求的工艺, 所说的粘合剂是小麦淀粉和玉米淀粉的混合物, 粘合剂的量占前体重量的 1%—20% (w t)。

7. 按照权利要求 6 的工艺, 所说的小麦淀粉和玉米淀粉的重量比, 为小麦淀粉比玉米淀粉在 1 : 10 至 10 : 1 的范围内。

8. 按照权利要求 1, 2, 5, 6 或 7 中任何一项权利要求的工艺, 所说的温度保持在 1500 °C—1800 °C 的范围内, 以生产氮化铝粉末。

9. 按照权利要求 1, 3, 5, 6 或 7 中任何一项权利要求的工艺, 所说的温度保持在 1200—1600 °C 的范围内, 以生产氮化硅粉末。

10. 按照权利要求 1, 4, 5, 6 或 7 中任何一项权利要求的工艺, 所说的温度保持在 1400 °C—2200 °C 的范围内, 以生产金属碳化物粉末。

11. 按照权利要求 1, 2, 5, 6, 7 或 8 中任何一项权利要求的工艺, 所说的氮化铝的氧含量为小于 1%。

12. 按照权利要求 1, 4, 5, 6, 7 或 10 中任何一项权利要求的工艺, 所说的氧含量为 0.2%—0.7%。

13. 按照上述权利要求中任何一项权利要求的工艺, 所说的经煅烧的丸的送入速率足以保持丸床的上表面为热区的 65%—95%。该热区的长度为 1.4 m, 直径为 11.4 cm。

14. 按照上述权利要求中任何一项权利要求的工艺, 所说的经煅烧的前体丸的破碎强度为 44 N—88 N。

# 说 明 书

## 碳热还原合成非氧化物陶瓷粉末 的移动床工艺

本发明涉及在碳的存在下，由相应的氧化物碳热还原形成象氮化铝或碳化硅这样的陶瓷材料。

美国专利 US 3, 032, 398 公开了一种连续生产氮化铝的工艺和炉子。由氧化铝，碳和一种铝酸钙粘合剂所组成的丸，连续地从预热区向下进入一个细长的，外加热的反应区中，该反应区处在气相氮气的逆流中，这些丸被均匀加热至不超过  $1750^{\circ}\text{C}$  的温度，于是在反应区形成了氮化铝。氮化铝连续地从反应区下面某处移出并被收回。反应气体向上逸出反应区进入膨胀区，该膨胀区保持在这样一个温度下，结果使得反应气体中所含的挥发性钙物质，在膨胀室中凝结并沉积。去除了钙组份的反应气体，从膨胀区顶端逸出。可定期地从膨胀区中除去含钙的沉积物，而不打断丸流通过炉子。

日本专利 JP 61-47435 公开了一种制造氮化铝粉末的方法，由氧化铝粉末和碳粉末所组成，并含有粘合剂的丸，送入一个竖直的炉中，并在含  $\text{N}_2$  的气氛中，在  $1400^{\circ}\text{C}$ — $1800^{\circ}\text{C}$  下烧结。这些丸的抗压强度为每丸 2—40 kg，并从炉子顶部送入。当炉子中装满丸后，在含  $\text{N}_2$  的气氛中烧结这些丸，以形成氮化铝。接着从炉子中移出氮化铝。优选的粘合剂是有机粘合剂，包括水溶性聚合物，例如聚乙烯醇；羟乙基纤维素；羧甲基纤维素；糖蜜；疏水粘合剂例如石油树脂，以及酚醛树脂。如果产品丸连续地从炉子底部移

出的话，原料丸可以连续地填入到炉子中。

本发明是一种从相应的金属氧化物来制备金属氮化物或金属碳化物粉末的工艺，该工艺包括，在一个竖直的、自流的、碳热还原反应器中，以一种足以部分地，而不是全部地填满反应区的速度，将经煅烧的多孔前体丸直接送入到该反应器的反应区中，形成一个前体丸的床，该床在逆流气体流动中，向下流过反应区；当加入前体丸时，前体丸的温度小于或等于用于煅烧前体的温度，前体丸含有至少一种金属氧化物，碳或一种碳源，以及一种粘合剂，保持反应区的温度，使之足以脱挥发所说的丸，并且碳热还原金属氧化物成为其相应的金属氮化物或金属碳化物；脱挥发前体丸以确保基本上所有的挥发性组份从反应器中逸出，而不在反应器内表面或者在丸床内的其它丸上凝结，并且碳热还原金属氧化物成为其相应的金属氮化物或金属碳化物。

前述工艺有几个优点。丸不经预热，而被直接送入到加热的反应区中时，这些经煅烧的丸能经得住热冲击。部分填满的加热的反应区避免了直接在反应区之上的相对较冷的丸的堆积。相对较冷的丸的温度低于反应区的温度，相对较冷的丸还提供了表面，逸出反应区的挥发性组份可以凝结其上。凝结后的挥发物会使丸粘结在一起。如果足够的丸粘在一起，它们则有效地构成了一个桥，阻碍丸流动进入加热的反应区。在这种情况下，反应器操作必须暂停足够长的时间以除去该阻塞。部分填满的加热的反应区也有助于除去挥发物，而不需要必须定期清除的分离的收集装置。部分填满的，加热的反应区进一步还使用了较简便的反应器，它既没有预热，又不需要预热的装置。

附图是一个炉装置的竖直的部分剖面图，该炉装置适用于本发明的工艺。

由参考号码 10 表示的炉子由一个竖直容器 11 和许多加热元件 30 所组成。竖直容器 11 包括一个冠以法兰盘 13 的上端 12 和一个与排出管 21 运转连接的下端 20。在排出管 21 内配置了一个排出控制阀 22。靠近上端 12 是一个气体和挥发物质排出管 17。排出管 17 也可以水平地配置，或者接近水平地配置。它与送入管 14 运转连接。在送入管 14 内配置了一个送入控制设备即阀 15。送入管 14 与一个前体丸的来源运转连接（未标明）。加热元件 30 组合在一起，构成了一个具有上端 32 和下端 33 的加热的反应区 31。参考号码 18 表明它也被看作是丸床 19 的上表面。

本发明涉及从其相应的金属氧化物经碳热还原制备金属氮化物或金属碳化物粉末。合适的金属氧化物选自 (a) 具有这样的热力学性质的金属氧化物，它们的碳热还原优选温度在  $1000^{\circ}\text{C}$  至  $2400^{\circ}\text{C}$  的范围内，以及 (b) 在所说的温度范围内，蒸气压小于或等于  $0.1$  个大气压。较低的大气压使得当引入含有氧化物的前体丸进入反应区时，通过挥发而损失的质量为最小。金属氧化物最好具有选自 Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ta, Mo, V 或 Cr 的金属部分，金属部分希望是 Al 或 Si。术语“相应的金属氧化物”指的是转化成为金属碳化物或金属氮化物的金属部分。举例来说，二氧化硅就是用于制备氮化硅或碳化硅的相应的金属氧化物。

本发明中适用的金属氧化物的基本粒径在  $0.05-20\mu\text{m}$  的范围内。该范围最好是  $0.2-2\mu\text{m}$ 。适用的金属氧化物的纯度大于约  $99.8\%$ 。该纯度希望是大于  $99.97\%$ 、 $99.99\%$  或更高的纯度可生产令人满意的产品，但是成本更高。据信前述纯度适用于电子工业应用。低至  $98\%$  或甚至  $96\%$  的纯度，也可生产用于

其它用途的可接受的金属氮化物或金属碳化物材料。

本发明的工艺开始于经煅烧的多孔的前体丸直接送入到竖直反应器的加热的细长反应区中。这些丸含有至少一种金属氧化物，碳或至少一种可提供碳的材料，以及至少一种粘合剂组合物。

合适的前体丸用四步工艺来制备。在步骤 1 中，丸组成，例如金属氧化物粉末，与足够的水相混合，以形成一种可挤压的组合物。一个低剪切混合装置，例如螺条混合器，使丸组成和水混合均匀，并没有明显的金属污染物。在步骤 2 中，挤压组合物通过一个挤压机以形成所希望的形状和尺寸的压出物。一种尺寸和形状的组合是 0.25 英寸 ( 0.62 Cm ) 的丸。一个单螺旋，单级，4 英寸 ( 10.2 Cm ) 挤压机，装有一个具有各种所希望的尺寸的洞的模具盘，可提供令人满意的结果，特别是与一个模具端面铣刀连同使用时更是如此。压出物在步骤 3 中干燥，使靶水份含量小于丸重量的约 2% ( wt )。靶水份含量最好是小于约 1% ( wt )。必须小心地避免这样的快速干燥，以至于在丸表面上形成硬壳。硬壳会妨碍水分从丸的内部除去。干燥通常在象压力空气炉这样的设备中进行，其温度不超过约 150 °C，时间足以达到靶水分含量，而不形成硬壳层。当温度为 150 °C 时，干燥时间为约 1.5 hr 可获得令人满意的结果。干燥时间希望短达 2 hr。对较低的干燥温度需要更长的干燥时间。在步骤 4 中，经干燥的丸被“煅烧”，这里所用的术语“煅烧”，指的是经干燥的丸被加热至某个温度，该温度足以使粘合剂组合物的组份分解成为碳质残余物，并且维持在该温度直至残余气体的放出有效地停止。煅烧温度通常在 250 °C—400 °C 的范围内。优选的煅烧温度是 300 °C—350 °C。优选地，在一个连续工艺中，把干燥和煅烧步

骤组合起来。特别有效的一种组合包括：加热至  $150^{\circ}\text{C}$  保温 2hr；在 1hr 的时间中升温至约  $330^{\circ}\text{C}$ ，在该温度下降温 6hr 或 7hr；然后在一段时间，例如 5—8 小时内，冷却至环境温度。

当丸不经预热，被送入到加热的反应区时，这些丸必须有足够的强度以经受温度的突然变化，所谓的“热冲击”。为了达到这一强度值，煅烧步骤不能被省略。若不煅烧，经干燥的丸趋于分裂成为很细的粉末或粉尘。由于固体组份很宽的尺寸分布，破碎的丸会造成桥接 ( bridging ) 问题。所说的固体组份包括丸，各种尺寸的破碎的丸和粉末。如果粉末和丸碎片充分地小，它们在床内可变成流化的，结果在保持精确的床高度方面和在保持固体反应物连续地流动通过加热的反应区方面造成问题。转变成粉尘也会造成原料的损失，因为粉尘被逆流气体流所携走，并被吹出反应器。来自被分解的粘合剂材料的碳质残余物，特别是淀粉，据信当丸暴露在上述的热冲击下时，一般可使这些丸保持其结构完整性。

丸破碎强度 ( 美国测试和材料协会 ( A S T M ) 测试方法 D 4 1 7 9—8 2 ) 据信是抗热冲击的一个指数。经煅烧的丸最好具有破碎强度为 10—20 磅力 ( lbf ) ( 44—88 N )，破碎强度小于约 10 lbf ( 44 N ) 的经煅烧的丸，当在加热的反应区中暴露在热冲击之中时，易发生破碎。经煅烧的丸可具有强度超过 20 lbf ( 88 N )，高达 100 lbf ( 449 N )。使用破碎强度超过 20 lbf ( 88 N ) 的丸，特别是那些接近 100 lbf ( 449 N ) 的丸，由于两个原因在经济上是不合算的。其一，必须花费时间和能量以破碎并磨细金属氮化物或金属碳化物产品丸。其二，破碎和磨细时，特别是对极抗破碎的材料，不可避免地会引入污染物，例如来自

研磨和磨细介质的金属。

丸也必须具有足够的孔隙，以利于气体的渗入，以及当加热时使挥发性物质逸出丸。对氮化物的情形，也必须有足够的孔隙，使得气态  $N_2$  渗入而发生氮化。合适的孔隙率为每克前体丸材料  $0.03—0.67\text{cm}^3$ 。这相当于有  $10\%—70\%$  的空洞体积。孔隙率的确定见 ASTM 测试方法 D—4641—87。

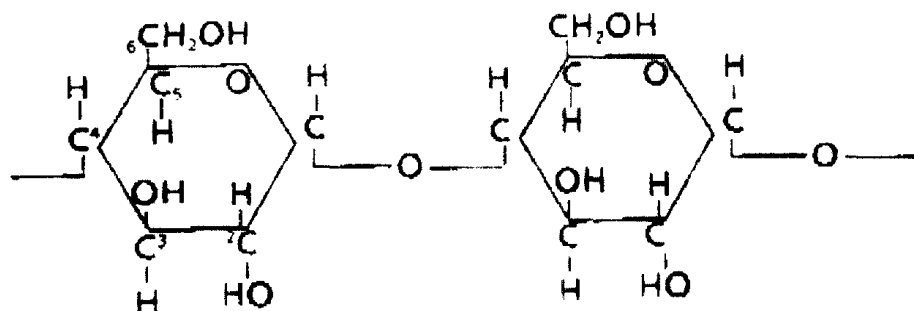
合适的碳是一种材料，选自乙炔黑，植物碳 ( plant carbon )，热黑 ( thermal black )，焦炭、碳黑和石墨。优选的材料是碳黑或石墨。

碳和金属氧化物原料不必是基本上纯的 ( 大于  $99\% (Wt)$  纯度 )。本发明的工艺至少除去了一部分污染物，例如铁和碱金属，它们在反应区温度下挥发了。换言之，当丸送入加热的反应区时，前体丸至少发生某种程度的纯化。举例来说，由本发明得到的碳热还原材料和相应的前体丸相比，含 Si 量少  $40\%—80\%$ ，含 Fe 量少  $60\%—90\%$ 。结果，本发明的一个优点在于可使用较低纯度的原料。例如，可使用纯度为  $99.9\%$  的氧化铝以取代纯度为  $99.99\%$  的氧化铝。

粘合剂组合物最好是小麦和玉米淀粉的混合物。合适的小麦淀粉是一种预胶凝的可溶于冷水的形态。由 Ogilvie Mills 供应，商标为 GEN·VIS 700™。淀粉的预胶凝化是一种工艺，将淀粉煮至其最大的膨胀态，然后在鼓式干燥器中干燥以除去水分。预胶凝化工艺打开了淀粉团粒，并使得发生快速的再胶凝化。合适的玉米淀粉是未变性的粉末状玉米淀粉，它不溶于冷水，在热水中是可分散。这里所用的“冷”指的是环境温度 ( 约  $25^\circ\text{C}$  )；“热”指的是

高达 80 °C 的温度，通常是 58 °C—72 °C。对各种淀粉，“热”温度是不同的，对玉米淀粉是 62 °C—72 °C，对小麦淀粉是 58 °C—64 °C。

这里所用的“淀粉”和“变性淀粉”的术语，其定义见 Condensed Chemical Dictionary，第 11 版，Van Nostrand Reinold 公司 Inc. (1987)，1089—90 页。淀粉 (CAS: 9005—84—9) 是具有下述重复单元的碳水化合物聚合物：



它由约 25% 的直链淀粉 (由葡萄糖或键连接的脱水吡喃型葡萄糖 (anhydroglucopyranose) 单元)，和 75% 的支链结构的胶淀粉。在热水中有不可逆的凝胶形成；在室温下，用诸如甲酰胺，甲酸，以及强碱和金属盐之类的化合物可诱使团粒的胀大。

变性淀粉是几种水溶性聚合物中的任何一种，它们是通过乙酰化，氯化，酸水或经酶的一作用由淀粉衍生而来的。这些反应得到了淀粉乙酸盐，酯和醚，以稳定的和流体溶液和薄膜的形式存在。

所用淀粉的量，最好占煅烧前的前体丸中所含的非淀粉固体的重量的 5%—15% (wt)。所用的量希望是 8%—12% (wt)。所用的量优选的是约 10% (wt)。小麦和玉米淀粉的合适用量均

落在这一范围内，即后煨烧前的前体丸中所含的非淀粉固体的重量的3%—12% (w t)。一个优选的组合是3% (w t)的玉米淀粉和7% (w t)的小麦淀粉。

其它已知的粘合剂材料也可以小麦和淀粉混合物共同使用，或者取代之，但是必须满足两个条件。第一，这些材料必须分解成为碳质残余物，其作用方式类似于来自淀粉混合物的残余物。其次，来自这样的粘合剂的残余物必须对最终的碳化物或氮化物材料的物理性质不造成有害影响。

以一种足以部分地，而不是完全地填满反应区的速率，将前体丸直接送入到加热的反应区中。这些丸构成了一个具有上表面18的移动床19，当更多的前体丸被送入到反应区中时，该移动床19被连续地更新。但是，上表面必定不能超过加热的反应区。如果发生这种情况的话，在加热区之外或之上的丸的温度将低于加热区中丸的温度。如果加热区外的丸的温度低于挥发物质凝结的温度，则床会被凝结的物质所堵塞。堵塞通常使反应器操作停止一段时间，以清除反应器表面并除去形成堵塞的物质。但是，反应区也必须足够地填满，为的是便在丸流出反应区之前，碳热还原反应基本上完成。

送入丸的速率应足以达到并保持移动床的上表面的高度，占1.4 m长的热区的65%—95%，热区的直径为11.4 cm。这里所用的“热区的百分比”，是从加热的反应区的下端测量的。这个范围希望是占热区的70%—90%，优选的是占热区的80%—85%。采用占热区82%的床高度可以获得特别令人满意的结果。将丸送入加热的反应区的实际速率，以及床在加热的反应区中的高度，与加热的反应区的高度，直径，配置和体积有关。如在加热的反

区中的停留时间是足够的话，占热区小于 65% 的高度能生产可接受的产品。但是，这样的高度不能有效地利用反应器空间。举例来说，对  $1.4 \text{ m} \times 11.4 \text{ Cm}$  的加热反应区，送入速率为  $1.4 \text{ kg} / \text{h}$ ，足以保持床高度占热区的 82%。一个更大的送入速率，例如， $2.7 \text{ kg} / \text{h}$  也可使床高度高达所要求的高度。以一个足以保持床高度的速率来移出产品丸。对  $1.4 \text{ m} \times 11.4 \text{ Cm}$  的加热反应区，产品移出速率为  $1.5 - 0.8 \text{ kg} / \text{h}$ ，可保持床高度占热区的 82%。对本领域内的熟练技术人员来说，对一个给定的加热反应区，合适的床高度，送入速率和产品移出速率是容易确定的。例如，当加热反应区的尺寸增加时，送入丸的速率和产品移出速率也相应增加。根据为了获得原料向产品的合乎要求的转化程度，而在加热反应区中所需要的停留时间，床的高度可以增加或者减小。

前述的加入速率，也使得当丸进入加热反应区的，可被脱挥发。反应区温度和丸送入速率的综合效果，使得丸的挥发性组份逸出反应器，而不在反应器的内表面上凝结，也不在丸床内的其它丸上凝结。如果没有消除的话，这也使反应器堵塞减小至最低程度。

根据要求的产品是金属氮化物或金属碳化物，逆流气体流动可以改变。如果所要求的产品是金属氮化物的话，气体流动可以包括  $\text{N}_2$ ，或者能够释放  $\text{N}_2$  的物质。由例如  $\text{Ar}$  或别的惰性气体所提供的中性气氛，有利于形成金属碳化物。气体流动必须以这样一个速率，它足够地高以促进碳热还原反应，而又足够地低以避免丸床的流化。满足要求的合适的气体流动速率的一个方法是作为最小流化速率， $U_{mf}$ ，的百分比。 $1/4$  英寸 ( $0.64 \text{ Cm}$ ) 的丸，可算出  $U_{mf}$  为  $6.4$  英尺/秒 ( $1.99 \text{ m} / \text{s}$ )  $\pm 15\%$  误差。对压力通过圆柱体

下降， $U_{mf}$  可以 Ergun 方程推算出。D. Kunii 和 O. Levenspiel 在 Fluidization Engineering，66—67 页和 72—73 页 (1969) 中，讨论了该推导。S. Ergun 在 “Fluid Flow Through Packed Columns”，Chemical Engineering Progress，第 48 卷，89—94 页 (1952) 中，解释了该方程。气体流动速率为 40%—90% 的  $U_{mf}$  时可获得有利的结果。气体流动速率希望是 60%—80% 的  $U_{mf}$ ，当流动速率接近  $U_{mf}$  时，丸床更趋于悬浮起来并分离，而不是自由地通过反应器。当反应速率近似于  $U_{mf}$  时，床中的丸开始产生沟槽 (Channel)，这导致未反应的丸通过反应器。

含  $N_2$  的气体基本上包括纯  $N_2$ ，含  $N_2$  的气体，以及象  $NH_3$  这样的物质，它在反应区温度下易转化为  $N_2$  气。从竖直反应器的底部连续地引入含  $N_2$  的气体，对着向下运动的丸形成逆流。供应含  $N_2$  气体的速率必须是以提供充足的  $N_2$  气，使得在丸离开反应区之前，前体丸得到基本上完全的还原氮化。当供应含  $N_2$  气体的速率是化学计量地完成碳热还原反应所需要的量 (下称化学计量量) 的 2—20 倍时，可获得合适的结果。所供应的含  $N_2$  气体最好是化学计量量的 4—16 倍。希望以化学计量量的约 6 倍来供应含  $N_2$  气体。

加热反应区的排出气中含有一定量的  $CO$ 。排出气中  $CO$  的分压小于约 10%，表明反应没有以最佳效率进行。 $CO$  的分压超过约 60%，则表明最终产品具有不合要求的高浓度的残余物即结合碳。希望在排出气中  $CO$  的分压为 10%—25%。

反应区的温度最好保持在适于各种材料生产的范围内。对氮化铝合适的温度范围是  $1500^\circ C$ — $1800^\circ C$ ，希望是  $1600^\circ C$ —

1750 °C。对碳化硅合适的温度范围是1400°C—2200°C。希望是1600°C—1900°C。对氮化硅合适的温度范围是1200—1600°C，希望是1300°C—1500°C。

用标准设备将经碳热还原的丸移出反应器，例如用锁定接受器 (lockhopper) 或者其它的固体移出装置。这些丸中所含的粗产品用常规方法回收。只举例来说，氮化铝产品中的游离碳，可以在空气和 N<sub>2</sub> 流动气流的存在下，在750°C—800°C的旋转炉中烧去即氧化掉。然后将烧过的丸粉碎，采用常规的设备，例如双辊破碎机，以及，如果必要的话，进行磨细，如在喷射式磨机中，以获得合适的产品颗粒尺寸。碳化硅的回收在烧去步骤之后，还包括另外的沥滤步骤，以除去未反应的或反应器后氧化的二氧化硅。

下述实施例用来说明本发明，而不在于限制本发明的范围。除非特殊说明，所有的份数及百分比均指重量。

### 实例 1

70磅 (lbs) (31.8 Rgs) 的氧化铝和 25 lbs (11.4 Rgs) 的碳，球磨4，在一个转速为30.5转/分一半充满了0.5英寸 (1.3 Cm) 球状研磨介质 (99.5%氧化铝) 的79加仑 (gal) (300升 (l)) 的球磨机中进行。氧化铝，可从美国 Aluminum Company 购得，商标为 A16-SG，表面积为 9.46 m<sup>2</sup> /g。氧化铝中的杂质含量，以每 P P m 中的份数计，如下：Ca—66；Si—53；Cr—小于10；以及 Fe—80。碳，从 Chevron Chemical Company 购得，商标为 Shawinigan<sup>™</sup> 乙炔黑，表面积为 67 m<sup>2</sup> /g。碳中的杂质含量，以 p p m 计，如下：Cu—15；Si—120；Cr—3；

以及 Fe—18。

180 lbs ( 81.8 kgs ) 的经球磨的材料, 转送至13立方英尺( 0.37 m<sup>3</sup> ) 的螺旋混合器中, 与18 lbs ( 8.2 kgs ) 的由小麦制得的可溶性淀粉一起, 干混合约15 min。当连续混合时, 以约3加仑( gal ) ( 11.4 l ) /分的速率, 向干混合的混合物中加入13加仑( gal ) ( 49 l ) 的水。混合再继续20分钟, 结果形成了湿混合材料的和易的即有塑性的团块。

将湿混合材料送入 Bonnot 中, 4英寸( 10.2 cm ), 单螺旋, 用填充螺旋钻( packing auger ) 形成挤压机。该挤压机装有模具盘, 其上有132个洞, 每个洞的直径为3/16英寸( 0.5 cm ), 以及驱动模具端面铣刀的马达, 生产正园柱体形态的挤压物, 长度为3/16英寸( 0.5 cm )。这些园柱体在30加仑( gal ) ( 114 l ) 的滚筒中滚动约1 hr, 使之变园成为球状的丸。在开始滚动步骤之前, 将约1 lb ( 0.4 kg ) 的径球磨的氧化铝/碳混合物送入滚筒中, 使湿园柱体粘在一起的倾向趋于最小。

将球状丸装载在料盘上, 深度为2英寸( 5.1 cm )。将料盘装入 N<sub>2</sub> 吹扫的炉中以煅烧这些丸。以150 °C/hr 的速率将炉温升至150 °C, 在该温度下保温15 hr, 然后以90 °C/hr 的速率将炉温升至330 °C, 在该温度下保温2 hr, 然后在6 hr 的时间内将温度降至60 °C。从炉中移出经煅烧的丸, 用装有 U. S. 标准18目筛的24英寸( 61 cm ) 旋转筛振动机来去除细粒。

将经过筛的丸送入竖直的, 管状反应器的进料斗中。反应器包括内径为4.5英寸( 11.4 cm ) 的石墨管, 热区长4.5英尺( 1.4 m )。通过控制流过石墨管的电流来加热之。在管的顶部和

底部有水冷的电连接件 ( Connections )。管子的顶部装有气体排出管系, 以及与可变速的, 3 英寸 ( 7. 6 Cm ) 旋转进料阀相连的进料管。依次地, 又从进料斗向进料阀供应丸。在管子的底部, 装有一个可变的, 3 英寸 ( 7. 6 Cm ) 的旋转阀, 以控制管中材料的高度。在旋转阀的上面安有连接件 ( Connectiono ), 用来供应气体  $N_2$ ,  $N_2$  通过管子中所置的丸床而向上流动, 经排出管后从管子的顶部排出。在这个阀的下面安装了一个锁定接受器 ( lockhopper ), 以帮助从反应器中移出产品。

反应器床的高度由一系列 5 个高温计来确定, 这 5 个高温计沿热区均匀分布。在反应器的顶部安装一个影象摄象机, 以提供与床深度相关的直观图象。

当向反应器中填入充分多的前已反应的丸, 建立起占热区 20% 的丸床高度之后, 反应器预热至  $1200^\circ\text{C}$  的温度。在预热过程中, 向反应器中供应气态  $N_2$ , 速率为每分钟 1 个标准立方英尺 ( Scfm ) ( 28. 3 标准升 / min ( Slm ) 即  $0. 283 \text{ m}^3 / \text{S}$  )。一旦达到这个温度, 经煅烧的丸以  $6 \text{ lbs ( 2. 7 kg ) / hr}$  的速率送入, 产品丸以  $1. 8 \text{ lbs ( 0. 8 kg ) / hr}$  的速率移出。持续这个送入和移出速率, 直至床高度即床的顶部达到热区的约 82%, 此时, 送入速率降至约  $3 \text{ lbs ( 1. 4 kg ) / hr}$ , 以保持床高度为或接近 82%。在提高床高度的同时, 温度在 2. 5 hr 的时间内升高至  $1700^\circ\text{C}$ 。另外, 在向反应器送入经煅烧的丸开始的同时, 将气态  $N_2$  的供应速率提高至  $1. 7 \text{ scfm ( 48. 1 slm )}$ 。

从反应器中出来的产品是浅灰色的丸, 其尺寸与经煅烧的丸的尺寸近似相同。X 射线衍射分析表明产品主要是氮化铝。用具有 HF—

400型炉子的LECO型IR-412来分析产品中的碳,表明碳含量为约3%。用具有EF-400型炉子的LECO型TC-436来分析产品中的氧,表明氧含量为约0.2%。该产品在旋转烧去炉中作进一步加工,该炉子为750°C,含有50/50体积比的空气和N<sub>2</sub>气,保温120 min,以除去过量的碳。进一步加工后的产品,主要是氮化硅,表面积为2.41 m<sup>2</sup>/g,含有下述杂质: O—0.70%; C—0.05%; Ca—每ppm中有21份; Si—66 ppm; Cr—9 ppm; 以及Fe—13 ppm。

### 实例 2

煅烧的丸的制备见实例1,不同之处在于使用4%由小麦制成的可溶性淀粉和6%由玉米制成的不溶性淀粉,而不用10%由小麦制成的可溶性淀粉。经煅烧的丸的破碎强度在6—9 lbf之间(26.9 N—40.4 N)。如实例1经煅烧的丸按实例1方法进行反应,但有一些工艺上的改变。这些改变是,气态N<sub>2</sub>流动速率为2.7 scfm(76 slm),而不是1.7 scfm(48.1 slm); 产品移出速率为1.2 lbs/hr—1.8 lbs/hr(0.5 kg/hr—0.8 kg/hr),而不是1.8 lbs/hr,经煅烧的丸的送入速率为2.0 lbs/hr—3.0 lbs/hr(0.9 kg/hr—1.4 kg/hr),而不是3.0 lbs/hr。

如实例1那样,在加工除去碳之后,产品主要是氮化铝,表面积为2.83 m<sup>2</sup>/g,并且有下述杂质: O—1.17%; C—0.08%; Ca—123 ppm; Si—83 ppm; Cr—小于10 ppm; 以及Fe—21 ppm。

### 比较实例 A

重复实例 1 的工艺，不同之处是送入经煅烧的丸，直至丸床的顶部比热区的顶部高出 6 英寸 ( 15.2 cm )。这相当于床高度为约 110%。那些在热区之上的丸的温度小于约 1000°C。一旦达到这种状态，床高度持续上升，即便也持续地从反应器中移出产品。这表明在反应器中丸床的某点存在着桥接 ( bridging ) 即堵塞。

关掉反应器之后，你可以看到，位于或接近丸床的顶部，经煅烧后的材料的丸粘结在一起。

### 比较实例 B

除了某些变化之外，重复实例 2 的步骤。这些变化包括反应器温度为 1600°C，产品移出速率为 2.0 lbs/hr ( 0.9 kg/hr )，以及 N<sub>2</sub> 流动速率为 1.8—2.75 scfm ( 51—78 slm )。在烧去碳之前，该产品的氧含量为 0.5%—0.9%。

当达到上述参数的稳定态后，不用经煅烧的丸，代之以类似方法制备的丸，不同之处在于没有在超过 150°C 的温度下煅烧。换言之，这些丸在 150°C 下干燥，但是不煅烧。影视摄象机所摄图象表明在反应器的顶部有粉尘之。

在两小时的操作之后，影视监视器上的图象表明，床的表面好象在沸涌，其方式类似于在流化床中观察的情形。该产品的氧含量为 5%—20%。氧含量的增加表明床含有细颗粒而不是丸，并且颗粒正在流体化。这也说明，通过反应器的送入材料的主要百分比中，只有小部分处在反应条件下。

### 实例 3

重复实例 2 的工艺，不同之处是使用 2 % 由小麦制成的可溶性淀粉和 8 % 的由玉米制成的不溶性淀粉的混合物，而不使用 4 % 的小麦制成的可溶性淀粉和 8 % 的由玉米制成的不溶性淀粉的混合物。经煅烧的丸具有破碎强度为 2 b f — 4 b f ( 9 . 0 N — 1 8 . 0 N )。

在影视监视器上可以看到相当量的粉尘。这说明一些送入的丸发生了分裂。产品尺寸的分析表明具有宽的范围，而不是象实例 2 中那些，丸具有近似相同的尺寸。产品的氧含量在 0 . 5 % — 0 . 9 % 的范围内变化。

使用 3 % 的由小麦制成的可溶性淀粉和 7 % 的由玉米制成的不溶性淀粉的混合物，获得了类似的结果。

实例 1 — 3 和比较实例 A 和 B 说明了两点，首先，由本发明的工艺所得到的产品，其固定的即结合碳含量和氧含量小于约 1 %。其次，如果粘合剂材料被煅烧的话，小麦淀粉，或者有着足够的小麦淀粉的小麦和玉米淀粉的混合物，也可用作粘合剂材料。因其它的材料，和改变的工艺，也可获得类似的结果。所有这些均在此公开。

图 1

