



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102317201 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 200980156839. 1

C01B 33/107(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/138, 158 2008. 12. 17 US

61/138, 160 2008. 12. 17 US

GB 1239646 A, 1971. 07. 21, 权利要求 1、2 和 15、说明书第 4 和 6 页、图 1-3.

GB 1239646 A, 1971. 07. 21, 权利要求 1、2 和 15、说明书第 4 和 6 页、图 1-3.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 16

CN 1079293 A, 1993. 12. 08, 摘要和权利要求 1.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/068103 2009. 12. 15

US 4753783 A, 1988. 06. 28, 图 1、图 3、摘要.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/077880 EN 2010. 07. 08

审查员 吕艳玲

(73) 专利权人 MEMC 电子材料有限公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 S·布萨拉普 P·古普塔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

(51) Int. Cl.

C01B 9/08(2006. 01)

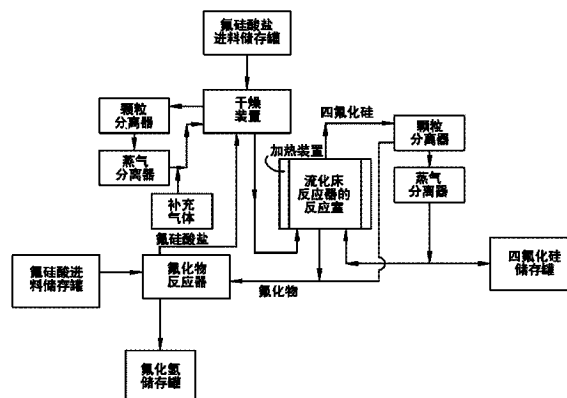
权利要求书3页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

用于在流化床反应器中由氟硅酸盐生产四氟化硅的方法和体系

(57) 摘要

用于通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐在流化床反应器中的热分解来生产四氟化硅的方法和体系。可以将分解反应中生成的一部分四氟化硅再循环到反应器并用作流化气体以使氟硅酸盐材料悬浮。可以将分解反应中生成的碱金属或碱土金属氟化物残留物从反应器中排出,并使其与氟硅酸反应以生产可以引入反应器用于进一步生成四氟化硅的碱金属或碱土金属氟硅酸盐。



1. 一种用于通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐在沸腾床型流化床反应器中的热分解来生产四氟化硅的方法,该流化床反应器包括反应室,该方法包括:

将氟硅酸盐和流体介质引入反应室;

使氟硅酸盐悬浮在反应室中的流体介质之内;

保持反应室温度为 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 以热分解氟硅酸盐和生产四氟化硅;和

将四氟化硅从反应室中排出。

2. 权利要求 1 的方法,其中该流体介质包含四氟化硅气体。

3. 权利要求 1 的方法,其中将一部分排出的四氟化硅引入反应室以使氟硅酸盐悬浮在反应室中。

4. 权利要求 1 的方法,其中氟硅酸盐分解以生产碱金属或碱土金属氟化物。

5. 权利要求 4 的方法,其中使反应室保持在低于碱金属或碱土金属氟化物的熔融温度下。

6. 权利要求 4 的方法,其中使反应室保持在低于碱金属或碱土金属氟化物和氟硅酸盐形成低共熔混合物时的温度下。

7. 权利要求 1 的方法,其中氟硅酸盐选自氟硅酸锂、氟硅酸钠、氟硅酸钾、氟硅酸镁、氟硅酸钡、氟硅酸钙及其混合物组成的组。

8. 权利要求 1 的方法,其中氟硅酸盐为氟硅酸钠。

9. 权利要求 1~8 中任一项的方法,其中使反应室保持在 $400^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 的温度下。

10. 权利要求 1~8 中任一项的方法,其中使反应室保持在 $500^{\circ}\text{C} \sim 695^{\circ}\text{C}$ 的温度下。

11. 权利要求 1~8 中任一项的方法,其中反应室包括侧壁,且其中通过将热施加到反应室侧壁使反应室温度保持在 $400^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

12. 权利要求 11 的方法,其中通过电阻加热器将热施加到侧壁。

13. 权利要求 11 的方法,其中通过使侧壁与燃烧的气体接触将热施加到侧壁。

14. 权利要求 11 的方法,其中通过用感应线圈诱导加热侧壁将热施加到侧壁。

15. 权利要求 1~8 中任一项的方法,其中通过加热一部分排出的四氟化硅并将加热的四氟化硅引入反应室使反应室温度保持在 $400^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

16. 权利要求 1~8 中任一项的方法,其中反应室包括侧壁,且其中通过 (1) 将热施加到反应室侧壁和 (2) 加热一部分排出的四氟化硅并将加热的四氟化硅引入反应室使反应室温度保持在 $400^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

17. 权利要求 1~8 中任一项的方法,其中氟硅酸盐为包含粉末颗粒的粉末。

18. 权利要求 17 的方法,其中颗粒的平均公称直径为 $25 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 。

19. 权利要求 17 的方法,其中氟硅酸盐粉末颗粒分解以生产四氟化硅气体和碱金属或碱土金属氟化物的固体残留物。

20. 权利要求 19 的方法,其中将氟化物残留物从反应室中排出。

21. 权利要求 20 的方法,其中引入氟硅酸盐粉末颗粒到反应室内与排出相应的氟化物残留物之间的平均时间间隔为 5 分钟~50 分钟。

22. 权利要求 20 的方法,其中引入氟硅酸盐粉末颗粒到反应室内与排出相应的氟化物残留物之间的平均时间间隔为 10 分钟~30 分钟。

23. 权利要求 19-22 中任一项的方法,其中将氟化物残留物与从反应室排出的四氟化

硅一起从反应室中排出,且其中将氟化物残留物与排出的四氟化硅在颗粒分离器中分离。

24. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其中使反应室保持在小于 1 巴的绝对压力下。

25. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其中使反应室保持在 0.001 巴 ~ 1 巴的绝对压力下。

26. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其中使反应室保持在 0.001 巴 ~ 0.1 巴的绝对压力下。

27. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其中使反应室保持在 0.001 巴 ~ 0.01 巴的绝对压力下。

28. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其中将氟硅酸盐在引入反应室之前进行干燥。

29. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其中氟硅酸盐分解以生产碱金属或碱土金属氟化物的固体残留物,且其中该方法进一步包括:

将氟化物残留物从反应室中排出;

使氟化物残留物与氟硅酸反应以生产碱金属或碱土金属氟硅酸盐;和

将碱金属或碱土金属氟硅酸盐引入反应室。

30. 一种用于通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐的热分解来制备四氟化硅的系统,该系统包括:

包括反应室的沸腾床型流化床反应器,用于氟硅酸盐热分解为四氟化硅气体和碱金属或碱土金属氟化物;

加热装置,其与反应室保持热相连;

用于处理从流化床反应器中排出的气体的排出气体处理系统,该排出气体处理系统包括与流化床反应器流体相连的颗粒分离器,用于从由流化床反应器中排出的气体中除去碱金属或碱土金属氟化物。

31. 权利要求 30 的系统,其中该系统包括干燥装置,用于从氟硅酸盐进料中除去湿气。

32. 权利要求 31 的系统,其中该系统包括流出气体处理系统,用于处理从干燥装置中排出的气体,该流出气体处理系统包括:

与干燥装置流体相连的颗粒分离器,用于从由干燥装置中排出的气体中分离氟硅酸盐粉尘;和

蒸气分离器,用于从由干燥装置中排出的气体中冷凝水蒸汽。

33. 权利要求 30 ~ 32 中任一项的系统,其中该排出气体处理体系包括蒸气分离器,用于从由流化床反应器中排出的气体中冷凝和除去水蒸汽。

34. 权利要求 30 ~ 32 中任一项的系统,其中该系统进一步包括氟硅酸盐进料储存系统。

35. 权利要求 34 的系统,其中该系统进一步包括输送装置,用于将氟硅酸盐进料从氟硅酸盐储存系统输送到用于从氟硅酸盐进料中除去湿气的干燥装置。

36. 权利要求 31、32 和 35 中任一项的系统,其中该系统进一步包括输送装置,用于将氟硅酸盐进料从干燥装置输送到流化床反应器。

37. 权利要求 30 ~ 32 和 35 中任一项的系统,其中该系统进一步包括四氟化硅产物储存系统。

38. 权利要求 30 ~ 32 和 35 中任一项的系统,其中该系统进一步包括四氟化硅输送装

置,用于将一部分从流化床反应器中排出的四氟化硅作为流化气体输送到流化床反应器。

39. 权利要求 30 ~ 32 和 35 中任一项的系统,其中该系统进一步包括氟化物处理系统,其包括用于使氟硅酸与从流化床反应器中排出的碱金属或碱土金属氟化物反应以生产碱金属或碱土金属氟硅酸盐的氟化物反应器。

40. 权利要求 39 的系统,其中该系统进一步包括输送装置,用于将从颗粒分离器中排出的碱金属或碱土金属氟化物输送到氟化物反应器。

41. 权利要求 39 的系统,其中该系统进一步包括输送装置,用于将从氟化物反应器中排出的氟硅酸盐输送到流化床反应器。

42. 权利要求 39 的系统,其中该系统进一步包括干燥装置,用于从由氟化物反应器中排出的氟硅酸盐中除去湿气。

43. 权利要求 42 的系统,其中该干燥装置也被配置为用于从氟硅酸盐进料中除去湿气。

44. 权利要求 42 或 43 的系统,其中该系统进一步包括输送装置,用于将从氟化物反应器中排出的氟硅酸盐输送到干燥装置。

用于在流化床反应器中由氟硅酸盐生产四氟化硅的方法和体系

[0001] 发明背景

[0002] 本发明领域一般地涉及四氟化硅的制备,且更特别地,在流化床反应器中碱金属或碱土金属氟硅酸盐热分解为四氟化硅和碱金属或碱土金属氟化物。

[0003] 四氟化硅是可以用作硅烷制备前体的多用途气体。硅烷是用于制备多晶硅的有价值的原料,多晶硅用于制备半导体和太阳能电池。四氟化硅还可以用于例如氟化二氧化硅的离子注入、等离子体沉积,和用作金属硅化物蚀刻。

[0004] 四氟化硅常规上通过热分解碱金属或碱土金属氟硅酸盐例如氟硅酸钠来制备。氟硅酸盐可以通过使氟硅酸与碱金属或碱土金属氢氧化物、碳酸盐或盐(例如 NaCl)反应来制备。氟硅酸可以作为磷酸盐肥料制备中的副产物,或者通过硫酸与六氟硅酸钡、磷灰石或萤石的反应来制备。

[0005] 一种制备四氟化硅气体的常规方法涉及氟硅酸盐的热分解,通过在窑炉中加热氟硅酸盐以生产四氟化硅气体和碱金属或碱土金属氟化物,如 US5,242,670 中所述。这种方法典型地提供了差的热传递到氟硅酸盐材料,导致多量的能量使用,且经常需要添加二氧化硅或三氧化铝以防止氟化物残留物聚积成大块固体残留物,如 JP 10-231114 中所述。硅或铝氧化物的使用使残留物在经济上不适于再循环,因为残留物成为未反应的二氧化硅或氧化铝和氟化物盐的混合物。残留物混合物中的杂质导致低得多的产率的再循环产物。由此,典型地通过填埋而非再循环来处理这样的残留物混合物。存在对于由氟硅酸盐生产四氟化硅的方法和系统的需求,其有效地将热量传递到氟硅酸盐材料且产生可以适宜地再循环的副产物。

[0006] 概述

[0007] 本发明的一方面涉及通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐在流化床反应器中的热分解来制备四氟化硅的方法。该流化床反应器包括反应室。将氟硅酸盐和流体介质引入反应室。使氟硅酸盐悬浮在反应室中的流体介质之内。保持至少一部分反应室的温度高于约 400°C 以热分解至少一部分或全部氟硅酸盐和生产四氟化硅。随后将四氟化硅从反应室中排出。

[0008] 本发明的另一方面涉及通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐在反应室中的热分解来制备四氟化硅的方法。将氟硅酸盐引入反应室,并保持至少一部分或全部反应室温度高于约 400°C 以热分解至少一部分或全部氟硅酸盐并生产四氟化硅。将四氟化硅从反应室中排出,并将一部分排出的四氟化硅引入反应室。

[0009] 本发明的另一方面涉及用于通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐的热分解来制备四氟化硅的系统。该系统包括具有反应室的流化床,用于氟硅酸盐热分解为四氟化硅气体和碱金属或碱土金属氟化物。加热装置与反应室保持热相连。排出气体处理系统处理从流化床反应器中排出的排出气体。该排出气体处理系统包括与流化床反应器保持流体相连的颗粒分离器,用于从由流化床反应器中排出的气体中除去碱金属或碱土金属氟化物。

[0010] 存在与本发明的上述方面相关地列出的特征的各种改进。也可以将其它特征也结

合到本发明的上述方面中。这些改进和额外特征可以单独地或者以任意组合形式存在。例如,下面关于任意举例说明的本发明实施方案所讨论的各种特征可以单独地或者以任意组合形式结合到本发明的任意上述方面中。

附图说明

[0011] 图 1 是包括进入和离开反应器的流动的流化床反应器示意图;

[0012] 图 2 是用于通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐的热分解来制备四氟化硅的系统的流程图,依据本发明的第一种实施方案;和

[0013] 图 3 是用于通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐的热分解来制备四氟化硅的系统的流程图,依据本发明的第二种实施方案。

[0014] 详细说明

[0015] 本发明的贡献包括用于通过碱金属或碱土金属氟硅酸盐在流化床反应器内的热分解来制备四氟化硅的方法。可以将分解反应中生成的一部分四氟化硅再循环到反应器并用于悬浮氟硅酸盐材料。分解反应中生成的碱金属或碱土金属氟化物残留可以从反应器中排出,并使其与氟硅酸反应以生产碱金属或碱土金属氟硅酸盐,可以将其引入反应器用于再次生成四氟化硅。

[0016] 碱金属或碱土金属氟硅酸盐如下热分解以生产四氟化硅和碱金属或碱土金属氟化物,

[0017]
$$M_xSiF_6 \rightarrow SiF_4 + xMF_{2/x}$$

[0018] 其中 M 为碱金属或碱土金属,且在 M 为碱金属时 x 为 2 和 M 为碱土金属时 x 为 1。本发明方法的实施方案包括将碱金属和 / 或碱土金属氟硅酸盐(下文中经常称作“氟硅酸盐”)和流体介质引入流化床反应器的反应室内。氟硅酸盐变成悬浮在反应室中的流体介质之中。使至少一部分反应室的温度保持高于氟硅酸盐分解时的温度,典型地高于约 400°C 的温度,以使氟硅酸盐热分解并生产四氟化硅气体以及碱金属和 / 或碱土金属氟化物。将四氟化硅从反应室中排出,且可以使其进行进一步的处理步骤,包括例如通过将一部分或全部排出的碱金属和 / 或碱土金属氟化物引入反应器而进行的四氟化硅再循环。再循环的四氟化硅作为氟硅酸盐悬浮于其中的流体介质。依据本发明的实施方案可以进行其它处理步骤,包括例如干燥氟硅酸盐原料以及从四氟化硅分解产物中除去颗粒和 / 或水蒸汽。

[0019] 氟硅酸盐进料

[0020] 优选地,氟硅酸盐进料为碱金属或碱土金属氟硅酸盐。适宜的碱金属或碱土金属氟硅酸盐包括例如氟硅酸锂、氟硅酸钠、氟硅酸钾、氟硅酸镁、氟硅酸钡、氟硅酸钙及其混合物。鉴于钠原料如苛性钠和苛性钾(其可以经济地与磷酸盐肥料制造中产生的副产物氟硅酸反应以生产氟硅酸钠)的广泛获得性,氟硅酸钠是特别优选的原料。

[0021] 依据本发明的实施方案,氟硅酸盐原料可以含有任意数量的杂质,只要该杂质典型地处于固相中且并不进入产物气体。一些实施方案中,氟硅酸盐原料包括小于约 2% 的杂质(基于干燥重量),即含有小于约 2 重量%的碱金属或碱土金属氟硅酸盐和湿气之外的化合物,但是可以使用含有任意数量的杂质的氟硅酸盐而不离开本发明的范围。在另一实施方案中,氟硅酸盐原料包括小于约 1% 的杂质(基于干燥重量)。如果期望的话,可以例如通过使氟硅酸盐材料与选择性吸收杂质的吸收剂接触,除去氟硅酸盐中一定数量的杂质。

[0022] 在一些实施方案中,氟硅酸盐颗粒的平均标称直径小于约 500 μm ,且在其它实施方案中为约 25 μm ~约 500 μm 且甚至为约 80 μm ~约 250 μm 。市售的氟硅酸盐典型地含有处于这些颗粒度范围内的氟硅酸盐颗粒,且典型地无需降低颗粒度。但是,如果使用具有更大颗粒度的原料,可以通过常规方法例如通过碾碎或研磨该氟硅酸盐来降低氟硅酸盐颗粒度。

[0023] 进料到流化床反应器的氟硅酸盐固体可以含有小于约 3 重量%的湿气,小于约 2 重量%的湿气,小于约 1 重量%的湿气且甚至小于约 0.1 重量%的湿气。虽然可以使用含有更高湿气浓度的氟硅酸盐而不离开本发明的范围,但是含有更高数量湿气的氟硅酸盐可能聚积成难以加热和分解且难以悬浮在反应器内的团块。四氟化硅产物可以进一步与湿气反应以产生不期望的氟化氢和氟二硅氧烷,其可能导致增强的反应室(其可以例如由耐热奥氏体不锈钢制成的)腐蚀。

[0024] 依据本发明的一些实施方案,可以通过在引入流化床反应器之前将氟硅酸盐材料引入干燥装置,从氟硅酸盐进料中除去湿气。干燥装置可以是间接干燥器,例如旋转干燥器或筒式干燥器,或者可以是直接干燥器,例如流化床干燥器、带式干燥器或真空干燥器。可以将干燥装置和流化床反应器结合到一个单元(即在该设备的同一空间中发生干燥和热分解)中,但是,优选在将氟硅酸盐材料引入流化床反应器之前进行氟硅酸盐材料的任意干燥,以改进对四氟化硅的工艺选择性以及减少四氟化硅产物气体中副产物数量。

[0025] 应当指出的是,在其中将干燥装置和流化床反应器结合到一个单元(即在该设备的同一空间中发生干燥和热分解)中的实施方案中,在整个该单元内的温度和/或周围气体可以变化,使得在该装置的一个或多个区域内的温度和/或周围气体有利于干燥氟硅酸盐,但是在其它区域内的温度和/或周围气体有利于氟硅酸盐分解。如果这样的多区域设计是经济上不可行的,可以使流化床反应器内的温度和/或周围气体切换为间歇模式,其中在不同温度和周围气体条件下在第一步中干燥氟硅酸盐进料。

[0026] 优选地,使包含惰性气体的周围气体经由干燥装置循环以除去蒸发的水蒸汽并有利于从氟硅酸盐原料中驱除湿气。适宜的惰性气体包括例如氮气、氦气和氩气。在一些实施方案中,使包括除去湿气的空气的周围气体经由干燥装置循环。例如可以利用冷却器装置从空气中除去水蒸汽。周围气体和水蒸汽可以通过再循环风扇或鼓风机经由干燥装置驱动或推动。优选地,将从干燥装置排出的水蒸汽和周围气体(统称“流出气体”)引入颗粒分离器,用于除去流出气体中夹带的颗粒、即氟硅酸盐粉尘。适宜的颗粒分离器包括例如袋式过滤器、旋风分离器和液体洗涤器。可以将氟硅酸盐粉尘再循环回干燥装置,或者更优选地再循环回流化床反应器。

[0027] 流出气体可以引入蒸气分离器,例如消雾器(mist eliminator)或液体洗涤器,以除去水蒸汽。液体洗涤器的一种实例是水蒸汽在其中被雾化的文丘里洗涤器。在一些实施方案中,颗粒分离器和蒸气分离器是一个单元(即在该装置中从流出气体中除去颗粒和水蒸汽)。在一些实施方案中,首先将流出气体中的水蒸汽雾化以产生冲击颗粒的水粒子。结合颗粒的水粒子可以在旋风分离器中除去。颗粒和水蒸汽可以以任意顺序从流出气体中除去而不离开本发明的范围。流出气体,优选地除去水蒸汽且除去颗粒的,可以再循环到干燥装置。

[0028] 流化床反应器

[0029] 将氟硅酸盐和流体介质引入流化床反应器以使氟硅酸盐悬浮在流体介质中,并使氟硅酸盐热分解以生产四氟化硅和氟化物残留物。现在参照图 1,适合依据本发明实施方案使用的流化床反应器通常指定为 1。反应器 1 包括反应室 10 和气体分布单元 2。反应室 10 典型地是流化床,通过流体介质、典型地流化气体在反应器中的向上流动将氟硅酸盐颗粒悬浮于其中。流化床反应器在分解的氟硅酸盐颗粒和气相之间提供高传质和传热速率,这样增强了氟硅酸盐颗粒的分解速率。

[0030] 流化床反应器 1 可以通过对于流化床操作而言可接受的多种布置来表征。在一些实施方案中,流化床反应器为沸腾床型反应器。在其它实施方案中,流化床反应器为其中将副产物固体和未反应的氟硅酸盐进料用四氟化硅气体从反应器中带出的循环床。在仍其它实施方案中,流化床反应器是运输反应器 (transport reactor)。无论以何种模式操作,流化床反应器可以一般地是圆柱形立式容器。所有反应器设计可以包括颗粒分离单元,例如旋风分离器,紧跟该床之后。反应器的具体尺寸将主要取决于系统设计因数而不离开本发明的范围,其可以是每个系统不一样,如期望的系统产出、传热效率和系统流体动力学。

[0031] 将流化气体 5 引入分布单元 2 以使流化气体均匀分布到反应室 10 的入口内。分布单元 2 有助于在整个反应器 10 内均匀分布流化气体,以使氟硅酸盐材料分解速率最大化。均匀流化还有助于防止氟硅酸盐进料聚积和熔融为副产物残留物。

[0032] 氟硅酸盐材料 8 可以由气动作用引入反应室 10,通过使用料斗和旋转气闸 (rotary airlock) 或者通过使用振动进料器。优选地,将氟硅酸盐材料连续地加入反应室 10 以保持该床良好混和,由此防止碱金属或碱土金属氟化物副产物聚积。良好混和的床还防止在反应室 10 内热点 (hot spot) 的形成。高于低共熔点 (eutectic point) 温度的热点可能导致氟硅酸盐和氟化物副产物的熔融液体膏料的低共熔物形成。这种低共熔混合物的形成可能导致分布单元和 / 或产物排放堵塞,需要将反应器停车并进行清洁。低共熔点可以随反应室内材料的组成而变化,且可以由本领域技术人员容易地确定。通常且依据本发明的一些实施方案,低共熔点为约 695℃。仍更高的热点温度可能导致氟化物副产物熔融,导致另外的不必要的反应器停工。在其它实施方案中,可以采用间歇系统,其中将氟硅酸盐进料引入一个或断续地引入多个反应室 10。依据设计考量,可以将氟硅酸盐材料 8 加到反应室 10 的顶部、底部或中间部分。

[0033] 在流化床反应器 1 的操作期间,使经由反应区的流化气体流速保持高于氟硅酸盐颗粒的最小流化速率。通常使在分布单元 2 附近经由反应室 10 的气体表观速率维持在流化床内流化颗粒所必需的最小流化速率约 1 倍到约 8 倍的速率下。在一些实施方案中,气体速率为在流化床内流化颗粒所必需的最小流化速率约 2 到约 5 倍,且在至少一种实施方案中为约 4 倍。最小流化速率依据所涉及的气体 and 颗粒的性质而变化。最小流化速率可以通过常规方式确定 (参见例如 Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第 7 版, 第 17-4 页, 将其引入本文中作为参考)。

[0034] 优选地对于在分布单元 2 附近存在的条件来计算最小流化速率。采用这些条件 (其包括通常比反应器其余部分更低的温度),能够确保所计算的最小流化速率足以流化整个床。在高于分布单元的升高的温度下,粘度和密度变量对热敏感,且可能导致不足以在下部床的更低温度下流化该床的最小流化速率。由此,通过基于更冷条件下计算的最小流化速率,能够确保计算出将流化整个床的最低流化速率。虽然本发明并不限于具体的最

小流化速率,但是适用于本发明的最小流化速率范围为约 0.1cm/sec 到约 20cm/sec,或者甚至为约 0.5cm/sec 到约 5cm/sec。

[0035] 经常期望比最小流化流动速率更高的气体速率以实现更高生产力。由于气体速率增大到高于最小流化速率,过量气体形成气泡,提高了床空隙度 (voidage)。该床可以看作由气泡和含有与氟硅酸盐颗粒接触的气体的‘乳液’组成。乳液品质非常类似于在最小流化条件下的床品质。乳液中的局部空隙度接近于最小流化床空隙度。由此,通过比实现最小流化所需量过量地引入的气体产生气泡。由于实际气体速率除以最小速率的比增加,气泡形成被强化。在比最小流化流动速率更高的气体速率下,颗粒快速地加热到分解反应温度且将四氟化硅气体快速地从反应室中排出。在颗粒附近的四氟化硅气体浓度实质上影响四氟化硅气体的形成速率。

[0036] 典型地,采用外来热量使氟硅酸盐颗粒的温度升高到它们分解的温度。加热方法包括例如电容加热 (capacitive heating)、感应线圈 (RF) 和电阻元件。在一些实施方案中,在引入反应室 10 之前将流化气体加热。在引入反应室 10 之后,流化气体将热量传递给颗粒,导致它们热分解。在一些实施方案中,同时采用外部添加热量和流化气体的预加热。

[0037] 优选地,使反应室 10 内的温度保持高于氟硅酸盐材料分解以产生四氟化硅和碱金属或碱土金属氟化物时的温度。可以使反应室 10 的温度保持高于约 400°C,典型地为约 400°C~约 800°C,约 400°C~约 750°C 和甚至约 500°C~约 695°C。优选地,使反应室 10 内的温度保持低于氟硅酸盐和氟化物残留物形成低共熔混合物时的温度 (经常为约 695°C),并且低于碱金属或碱土金属氟化物的熔融温度。

[0038] 由于分解反应是可逆反应且热分解程度部分地取决于反应室内的压力,可以优选地使反应室内的压力 (绝对值) (在排出气体 16 离开反应室的位置在反应室之上测量) 保持低于约 1 巴。在另一实施方案中,保持压力为约 0.001 巴~约 1 巴。在另一实施方案中,保持压力为约 0.001 巴~约 0.9 巴,约 0.001 巴~约 0.5 巴,约 0.001 巴~约 0.1 巴或者甚至约 0.001 巴~约 0.01 巴。

[0039] 碱金属或碱土金属氟硅酸盐材料分解以产生四氟化硅气体和碱金属或碱土金属氟化物残留物。残留物典型地为粉末,且可以通过在反应室底部的重力卸落装置 (gravity drop) (未显示)、通过副产物排出管 12 从反应室中排出,并排到氟化物残留物储存罐 15。在另一实施方案中,残留物与四氟化硅排出气体 16 一起离开反应室 10,并通过颗粒分离器例如旋风分离器与气体分离。优选地,将残留物连续地从反应室 10 中排出,但是,可以断续地排出残留物 (即分批方法) 而不离开本发明的范围。优选地,将氟硅酸盐颗粒引入反应室 10 与排出作为氟硅酸盐颗粒的热分解副产物产生的相应氟化物残留物之间的平均时间间隔为约 5 分钟到约 50 分钟,或者约 10 分钟到约 30 分钟。

[0040] 应当指出的是,可以使用能够执行上述过程的任意反应器而不离开本发明的范围。这些反应器通常描述为流化床反应器。另外,本发明方法可以在单个流化床反应器中进行该反应,或者可以结合串联和 / 或并联布置的一个或多个流化床反应器。

[0041] 排出气体处理

[0042] 流化气体和作为分解产物产生的四氟化硅气体 (统称“排出气体”) 16 离开反应器 10,且可以将其引入进一步处理单元 18。排出气体可以通过再循环风扇或鼓风机驱动或推动经过流化床。可以将排出气体引入颗粒分离器,用于除去排出气体中夹带的碱金属或碱

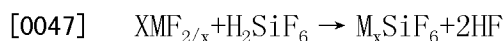
土金属氟化物或氟硅酸盐粉尘。适宜的颗粒分离器包括例如陶瓷和金属粉尘过滤器以及旋风分离器。从排出气体中除去的氟化物可以丢掉,或者如下更全面描述的那样再循环。在一些实施方案中,将从排出气体中除去的颗粒再循环回流化床反应器 1。

[0043] 可以将排出气体引入蒸气分离器例如冷凝井,其冷却排出气体并冷凝和除去气体中存在的任意水蒸汽和任意氟化物。颗粒和水蒸汽可以以任意顺序除去而不离开本发明的范围。排出气体、优选除去水蒸汽且除去颗粒的,可以作为产物气体从该系统中排出。可以将产物气体在液氮温度下作为固体或者作为加压气体储存。可以将一部分排出气体作为流化气体再循环到流化床反应器。

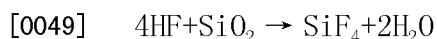
[0044] 优选地,流化床反应器中所用的流化气体是从反应器中排出的一部分四氟化硅气体。但是,可以使用其它流化气体如惰性气体,包括例如氮气、氦气和氩气而不离开本发明的范围。如果在反应室中使用四氟化硅之外的流化气体,优选地将排出气体中的四氟化硅与流化气体分离用于产物回收。分离技术包括例如吸附、膜分离和蒸馏。

[0045] 碱金属和碱土金属氟化物处理

[0046] 从反应器中排出的碱金属或碱土金属氟化物残留物可以作为产物收集,或者更优选地进一步处理并再循环到反应室 10。可以如下使氟化物残留物与氟硅酸反应以产生碱金属或碱土金属氟硅酸盐,



[0048] 其中 M 为碱金属或碱土金属,且在 M 为碱金属时 x 为 2 和 M 为碱土金属时 x 为 1。可以将碱金属或碱土金属氟化物直接加到液体氟硅酸中,由此制得含有氟化氢和未反应的碱金属或碱土金属氟化物和氟硅酸的上清液以及沉淀的氟硅酸盐。可以将沉淀的氟硅酸盐与上清液分离并引入流化床反应器 1 的反应室 10。优选地,将氟硅酸盐在引入流化床反应器 1 之前进行纯化和干燥。可以将氟硅酸盐材料引入用于干燥氟硅酸盐进料的干燥装置,如图 3 中所示。可以将氟化氢上清液纯化并作为产物收集,或者用于制备额外的四氟化硅。可以如下使氟化氢与二氧化硅反应以制备额外的四氟化硅。



[0050] 用于制备四氟化硅的系统

[0051] 本发明的方法可以在用于制备四氟化硅的系统中进行,例如如图 2 中所示的系统或图 3 中所示的系统。该系统包括碱金属或碱土金属进料储存罐(“氟硅酸盐进料储存罐”)。通过输送装置将氟硅酸盐进料输送到干燥装置,用于从氟硅酸盐进料中除去湿气。将来自干燥装置的含有从氟硅酸盐进料中除去的水蒸汽的流出气体引入包括颗粒分离器和蒸气分离器的流出气体处理系统。颗粒分离器将氟硅酸盐粉尘与在整个干燥装置内循环的流出气体分离。蒸气分离器除去在干燥装置中产生的水蒸汽。可以以任意顺序从流出气体中除去颗粒和水蒸汽而不离开本发明的范围。可以将包括惰性气体例如氮气、氦气和氩气,或者任选地除去湿气的空气的补充气体进料到流出气体处理系统。输送装置将氟硅酸盐进料从干燥装置输送到流化床反应器,该流化床反应器包括用于氟硅酸盐热分解为四氟化硅气体和碱金属或碱土金属氟化物的反应室。该系统包括与反应室保持热相连的加热装置。

[0052] 将流化床反应器中产生的排出气体引入包括与流化床反应器保持流体相连的颗粒分离器的排出气体处理系统,用于从由流化床反应器排出的气体中除去碱金属或碱土金属氟化物和 / 或氟硅酸盐粉尘。该排出气体处理系统还可以包括蒸气分离器,用于从由流

化床反应器排出的气体中冷凝和除去水蒸汽。可以以任意顺序从流出气体中除去颗粒和水蒸汽而不离开本发明的范围。该系统可以包括四氟化硅产物储存系统。输送装置将一部分从流化床反应器中排出的四氟化硅气体作为流化气体转移回流化床反应器。

[0053] 该系统可以包括含有氟化物反应器的氟化物处理系统。输送装置将从颗粒分离器排出的（或者替换地或者额外地从流化床反应器中排出的）碱金属或碱土金属氟化物输送到氟化物反应器。使氟硅酸与碱金属或碱土金属氟化物在氟化物反应器中反应以生产碱金属或碱土金属氟硅酸盐。可以通过输送装置将从氟化物反应器中排出的氟硅酸盐材料输送到流化床反应器。可以在引入流化床反应器之前，纯化（未显示）和 / 或在如图 2 中所示的干燥装置中干燥氟硅酸盐材料。该干燥装置可以与如图 3 中所示用于干燥氟硅酸盐进料的干燥装置相同。

[0054] 适宜的输送装置是常规的且是本领域众所周知的。适用于气体传送的输送装置包括例如再循环风扇或鼓风机，且适用于固体传送的输送装置包括例如拖曳装置、螺杆、传送带和气动传送器。

[0055] 优选地，在用于制备四氟化硅的系统中使用的所有设备是在包括暴露于酸性化合物，且更特别地暴露于含氟化合物（包括例如四氟化硅、碱金属或碱土金属氟化物、四氟化硅和氟化氢）的环境中耐腐蚀的。适宜的建筑材料是常规的和本发明领域中众所周知的，且包括例如奥氏体不锈钢、MONEL 合金、INCONEL 合金、HASTELLOY 合金和镍。

[0056] 在说明本发明及其优选实施方案的要素时，冠词“一个 (a、an)”、“这个 (the)”和“所述”旨在表示一个或多个该要素。术语“包括 (comprising)”、“包含 (including)”和“具有 (having)”是旨在包括边界的，且表示可以存在所列要素之外的额外要素。

[0057] 由于可以在上述装置和方法内进行各种改变而不离开本发明的范围，因此，上面描述中含有的和附图中所示的所有内容应解释为举例说明的且并非限定含义。

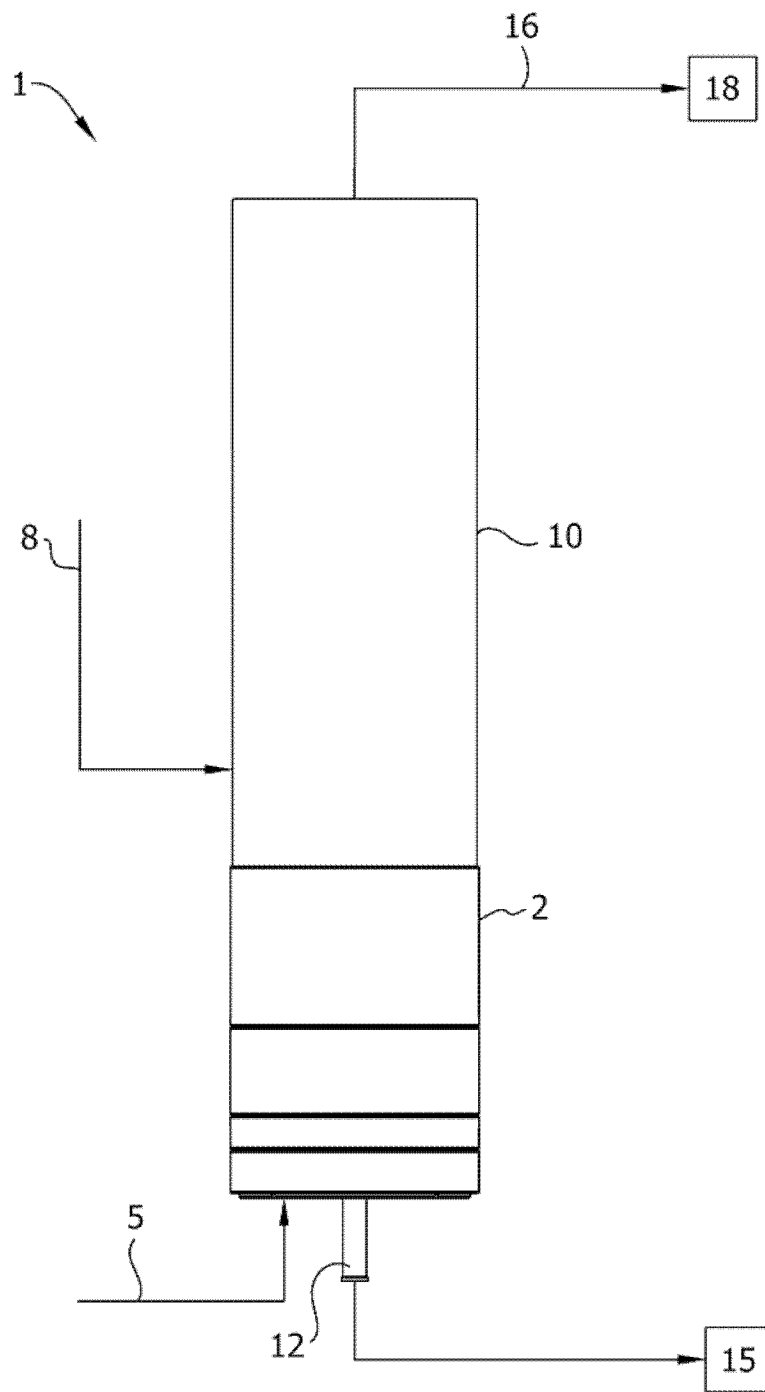


图 1

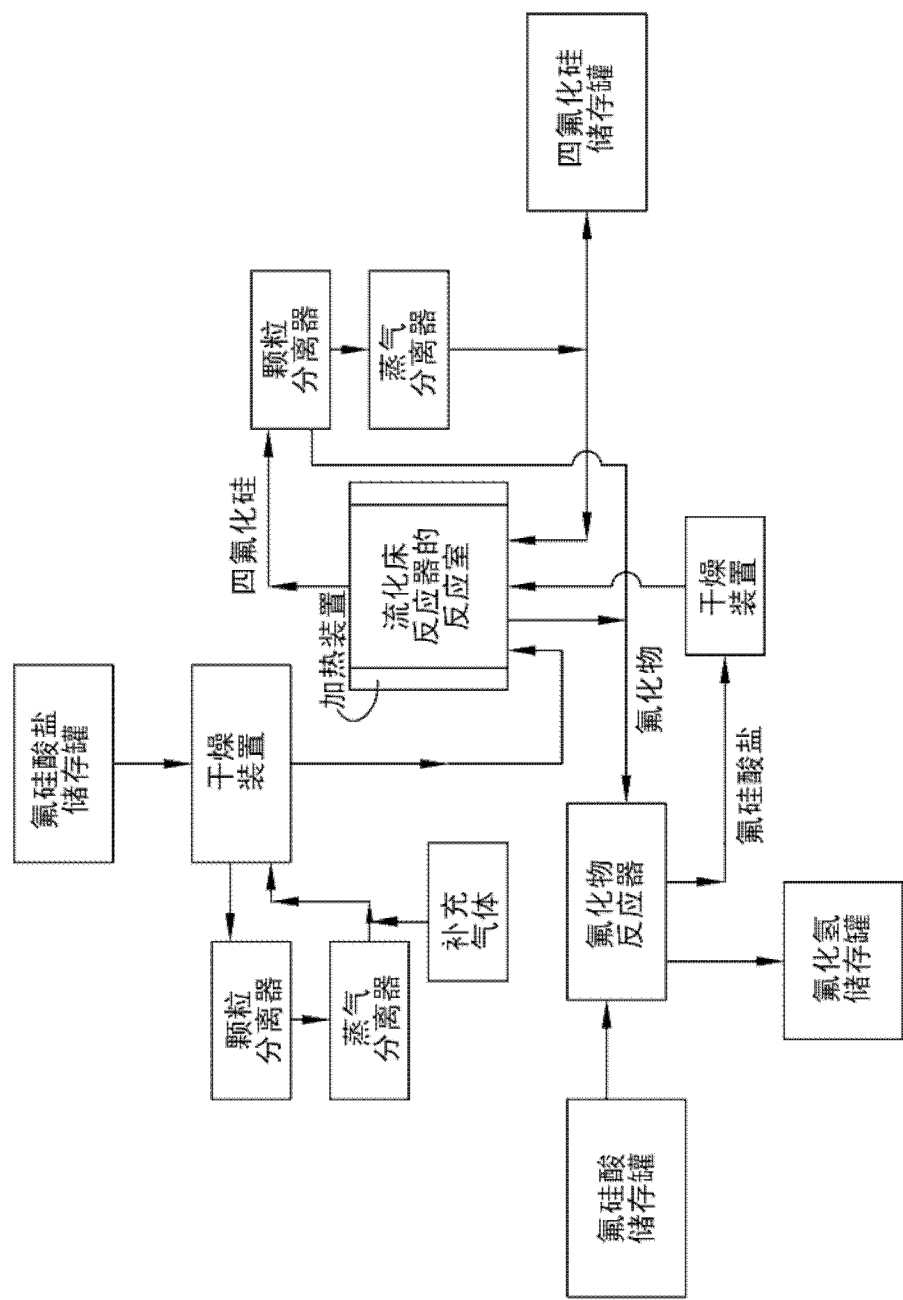


图 2

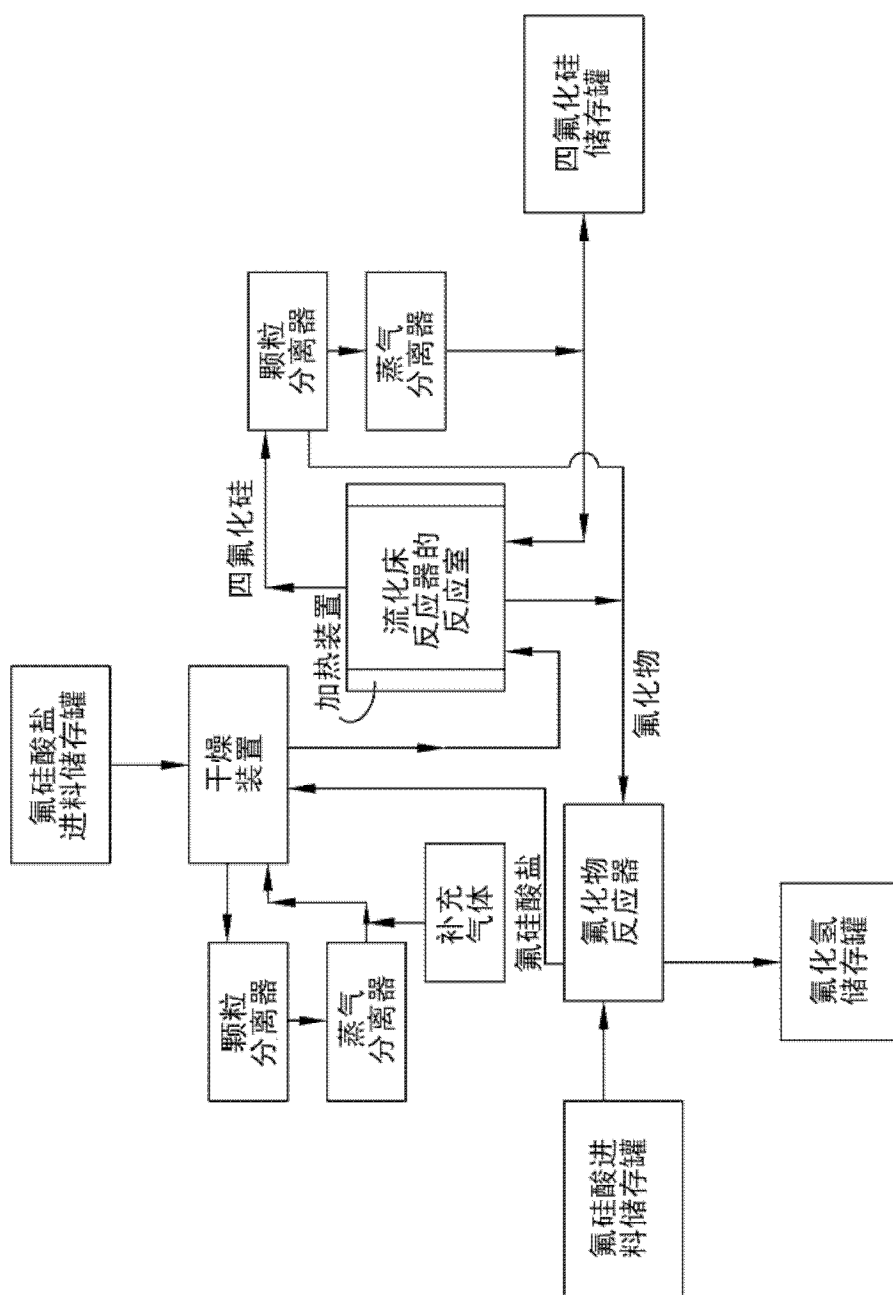


图 3