



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I511927 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：098143408

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : C01G1/06 (2006.01) B01J8/24 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/17 美國 61/138,158

2008/12/17 美國 61/138,160

(71)申請人：MEMC 電子材料公司 (美國) MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INC. (US)
美國(72)發明人：布沙拉普 薩堤區 BHUSARAPU, SATISH(IN)；古普塔 潘尼特 GUPTA, PUNEET
(IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

GB 1239646A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：47 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

於流化床反應器中自氟矽酸鹽製備四氟化矽之方法及系統

PROCESSES AND SYSTEMS FOR PRODUCING SILICON TETRAFLUORIDE FROM
FLUOROSILICATES IN A FLUIDIZED BED REACTOR

(57)摘要

本發明係關於一種於流化床反應器中藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之方法及系統。於該分解反應中所產生之一部分四氟化矽可再循環至該反應器中並用作流化氣體以使該氟矽酸鹽物質懸浮。於該分解反應所產生之鹼金屬或鹼土金屬氟化物殘留物可自該反應器中流出並與氟矽酸反應，以產生可引入該反應器中以進一步生成四氟化矽之鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽。

Processes and systems for preparing silicon tetrafluoride by the thermal decomposition of an alkali or alkaline earth-metal fluorosilicate in a fluidized bed reactor. A portion of silicon tetrafluoride that is generated in the decomposition reaction may be recycled to the reactor and used as a fluidizing gas to suspend the fluorosilicate material. Alkali or alkaline earth-metal fluoride residue generated in the decomposition reaction may be discharged from the reactor and reacted with fluorosilicic acid to produce an alkali or alkaline earth-metal fluorosilicate that may be introduced to the reactor for further generation of silicon tetrafluoride.

(無元件符號說明)

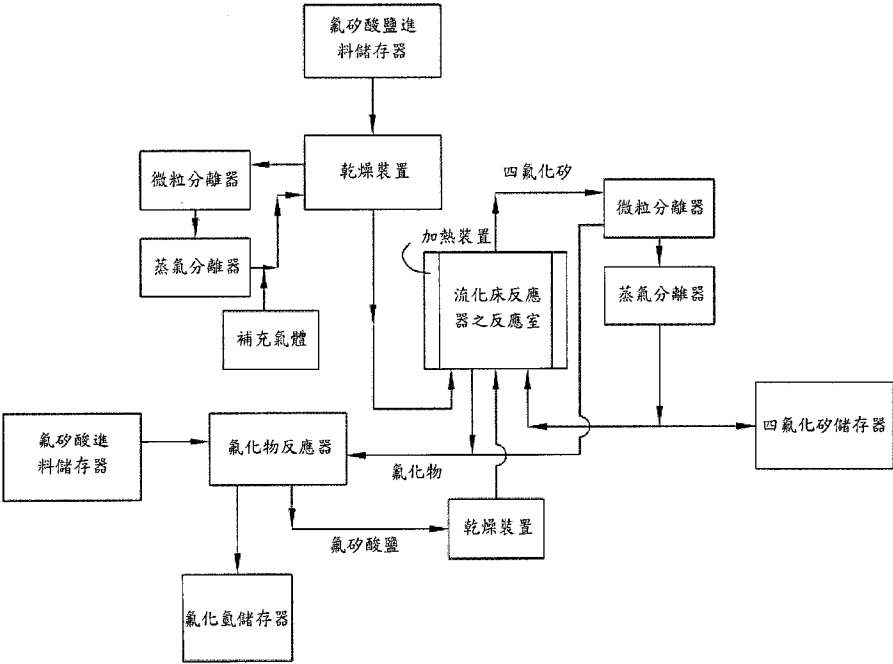


圖 2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98143408

※申請日：98.12.17

※IPC 分類：C01G 1/06 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

於流化床反應器中自氟矽酸鹽製備四氟化矽之方法及系統

PROCESSES AND SYSTEMS FOR PRODUCING SILICON

TETRAFLUORIDE FROM FLUOROSILICATES IN A FLUIDIZED

BED REACTOR

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種於流化床反應器中藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之方法及系統。於該分解反應中所產生之一部分四氟化矽可再循環至該反應器中並用作流化氣體以使該氟矽酸鹽物質懸浮。於該分解反應所產生之鹼金屬或鹼土金屬氟化物殘留物可自該反應器中流出並與氟矽酸反應，以產生可引入該反應器中以進一步生成四氟化矽之鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽。

三、英文發明摘要：

Processes and systems for preparing silicon tetrafluoride by the thermal decomposition of an alkali or alkaline earth-metal fluorosilicate in a fluidized bed reactor. A portion of silicon tetrafluoride that is generated in the decomposition reaction may be recycled to the reactor and used as a fluidizing gas to suspend the fluorosilicate material. Alkali or alkaline earth-metal fluoride residue generated in the decomposition reaction may be discharged from the reactor and reacted with fluorosilicic acid to produce an alkali or alkaline earth-metal fluorosilicate that may be introduced to the reactor for further generation of silicon tetrafluoride.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之領域一般係關於製備四氟化矽，及更特定言之，係於流化床反應器中鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽至四氟化矽及鹼金屬或鹼土金屬氟化物之熱分解。

【先前技術】

四氟化矽係一種可用作製造矽烷之前驅體之多功能氣體。矽烷係製造可用於製造半導體及太陽能電池之多晶矽之有價值的原料。四氟化矽亦可用於(例如)離子植入、氟化矽之電漿沉積及作為金屬矽化物蝕刻。

四氟化矽習知係藉由熱分解鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽，如(舉例而言)氟矽酸鈉製備。氟矽酸鹽可藉由氟矽酸與鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物、碳酸鹽或鹽(例如，NaCl)之反應製得。氟矽酸可以製造磷肥之副產物形式或藉由硫酸與六氟矽酸鋁、磷灰石或氟石之反應製得。

一種製備四氟化矽氣體之習知方法係涉及於窯中藉由加熱氟矽酸鹽之氟矽酸鹽熱分解以產生四氟化矽及鹼金屬或鹼土金屬氟化物，如描述於美國專利第5,242,670號中般。此等方法通常提供較差至該氟矽酸鹽物質之傳熱而導致過量能源之使用且經常需要添加二氧化矽或三氧化鋁以防止氟化物殘留物聚結成殘留物固體塊，如描述於JP 10-231114般。矽或鋁氧化物之使用致使該殘留物在商業上不適宜回收，因為該殘留物變成未反應矽氧化物或鋁氧化物與該氟化物鹽之混合物。殘留物混合物中之該等雜質導致

遠較低之回收產物產量。據此，此等殘留物混合物的處置方式通常係以填埋場應用而非回收。對自氟矽酸鹽製備四氟化矽之方法及系統存在需求，其可有效地傳熱至該氟矽酸鹽物質並產生適於回收之副產物。

【發明內容】

本發明之一態樣係針對一種於流化床反應器中藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之方法。該流化床反應器包括反應室。將氟矽酸鹽及流體介質引入該反應室中。在該反應室中，該氟矽酸鹽係懸浮於該流體介質內。至少一部分該反應室之溫度係維持在約400°C以上以熱分解至少一部分或所有該氟矽酸鹽並產生四氟化矽。隨後將該四氟化矽自該反應室排出。

本發明之另一態樣係針對一種於反應室中藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之方法。將氟矽酸鹽引入該反應室中且至少一部分或所有該反應室之溫度係維持在約400°C以上以熱分解至少一部分或所有該氟矽酸鹽並產生四氟化矽。將四氟化矽自該反應室排出並將一部分所排出的四氟化矽引入該反應室中。

本發明之另一態樣係針對一種藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之系統。該系統包括具有反應室之流化床反應器，其係用於熱分解氟矽酸鹽成四氟化矽及鹼金屬或鹼土金屬氟化物。加熱器裝置係與該反應室熱連接。廢氣處理系統處理自該流化床反應器排出之氣體。該廢氣處理系統包括與該流化床反應器流體連接之微 i 5 j

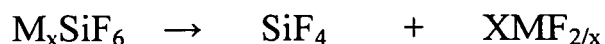
粒分離器，其係用於自該流化床反應器排出之氣體中移除鹼金屬或鹼土金屬氟化物。

就本發明上述態樣所指出之特徵係存在多種改良。亦可將其他特徵併入本發明上述態樣中。此等改良及額外的特徵可個別或以任何組合存在。例如，以下所討論任何本發明例示性實施例之多種特徵皆可個別或以任何組合併入本發明任何上述態樣中。

【實施方式】

本發明提供包括於流化床反應器中藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之方法。於該分解反應中所產生之一部分四氟化矽可再循環至該反應器中及用於懸浮該氟矽酸鹽物質。於該分解反應中所產生之鹼金屬或鹼土金屬氟化物殘留物可自該反應器中排出並與氟矽酸反應以產生可引入該反應器中以進一步生成四氟化矽之鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽。

鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽如下熱分解產生四氟化矽及鹼金屬或鹼土金屬氟化物：



其中M係鹼金屬或鹼土金屬及當M係鹼金屬時，x係2及當M係鹼土金屬時，x係1。本發明方法之實施例包括引入鹼金屬及/或鹼土金屬氟矽酸鹽(本文常稱其為「氟矽酸鹽」)及流體介質於流化床反應器之反應室中。在該反應室，該氟矽酸鹽變成懸浮於該流體介質內。至少一部分該反應室之溫度係維持在該氟矽酸鹽分解之溫度以上，通常為約

400°C 之溫度以上以熱分解該氟矽酸鹽及產生四氟化矽氣體及鹼金屬及/或鹼土金屬氟化物。將四氟化矽自該反應室中排出並可接受進一步處理步驟，包括(例如)藉由引入一部分或所有該所排出的鹼金屬及/或鹼土金屬氟化物至該反應室以回收四氟化矽。該所回收的四氟化矽於其中係作為使該氟矽酸鹽懸浮之流體介質。根據本發明實施例可進行之其他處理步驟包括(例如)乾燥該氟矽酸鹽進料及自該四氟化矽分解產物中移除顆粒及/或水蒸氣。

氟矽酸鹽進料

該氟矽酸鹽進料較佳係鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽。適宜的鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽包括(例如)氟矽酸鋰、氟矽酸鈉、氟矽酸鉀、氟矽酸鎂、氟矽酸鋇、氟矽酸鈣及其混合物。就鈉原料諸如可經濟地與氟矽酸(製造磷肥時所產生的副產物)反應以產生氟矽酸鈉之苛性鈉及鉀鹼的廣泛可利用性而言，氟矽酸鈉係尤其佳的原料。

根據本發明實施例，該氟矽酸鹽原料可含有任何量之雜質，因為該等雜質通常留在固相中並不進入該產物氣體中。在一些實施例中，該氟矽酸鹽原料包括低於約2重量%(以乾重計)之雜質，即含有低於約2重量%之除鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽與水分以外之化合物；然而在不偏離本發明之範圍下，可使用含有任何量雜質之氟矽酸鹽。在另一實施例中，該氟矽酸鹽原料包括低於約1重量%(以乾重計)之雜質。若需要，可藉由(例如)使選擇性吸收該等雜質之吸收劑與該氟矽酸鹽物質接觸而移除氟矽酸鹽中之雜質 [5]

量。

在一些實施例中，該等氟矽酸鹽顆粒之平均標稱直徑係小於約 500 μm 及在其他實施例中係約 25 μm 至約 500 μm 及甚至係約 80 μm 至約 250 μm 。市售氟矽酸鹽通常含有在此等粒度範圍內之氟矽酸鹽顆粒且通常不需要減小粒度。然而，如果使用具有較大粒度之原料，則可藉由習知方法如(例如)藉由研磨或碾磨該氟矽酸鹽來減小該氟矽酸鹽之粒度。

饋入該流化床反應器之氟矽酸鹽固體可含有低於約 3 重量%之水分、低於約 2 重量%之水分、低於約 1 重量%之水分及甚至低於約 0.1 重量%之水分。在不偏離本發明之範圍下，雖然可使用含有較高水分濃度之氟矽酸鹽，但是含有較高水分含量之氟矽酸鹽可聚結至團塊，其難以加熱及分解且難以懸浮於該反應器中。四氟化矽產物可與該水分進一步反應以產生非所需的氟化氫及氟二矽氧烷而可導致該反應室(其可由(例如)耐熱奧氏體不銹鋼製成)腐蝕增加。

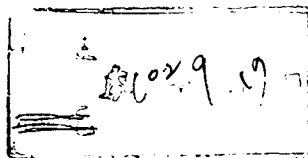
根據本發明一些實施例，可藉由引入至該流化床反應器之前引入該氟矽酸鹽物質至乾燥裝置而自該氟矽酸鹽進料中移除該水分。該乾燥裝置可係間接式乾燥機，如(舉例而言)旋轉乾燥機或鼓式乾燥機或可係直接乾燥機，如(舉例而言)流化床乾燥機、帶式乾燥機或真空乾燥機。該乾燥裝置及該流化床反應器可合併成一個單元(即，乾燥及熱分解發生於該設備之相同空間中)；然而，較佳在進行氟矽酸鹽物質之任何乾燥之後，才將該氟矽酸鹽物質引入

至該流化床反應器中以改善對四氟化矽之製程選擇性並減少該四氟化矽產物氣體中之副產物的量。

應注意在該乾燥裝置及該流化床反應器合併成一個單元(即，乾燥及熱分解發生於該設備之相同空間中)之實施例中，該溫度及/或周圍氣體在整個該單元中可不同而使該裝置之一或多個區域中之溫度及/或周圍氣體係有利於乾燥該氟矽酸鹽，而在其他區域中之溫度及/或周圍氣體係有利於分解該氟矽酸鹽。如果此多區域設計在商業上係不可行的，則可將該流化床反應器中之溫度及/或周圍氣體切換至批次模式，其中氟矽酸鹽進料係在第一步驟中於不同溫度及周圍氣體條件下乾燥。

較佳地，使包括惰性氣體之周圍氣體循環通過該乾燥裝置以移除已蒸發的水蒸氣及幫助推動自該氟矽酸鹽原料移除水分。適宜的惰性氣體包括(例如)氮氣、氬氣及氦氣。在一些實施例中，將包括耗乏水分之空體的之周圍氣體循環通過該乾燥裝置。可藉由(例如)利用冷卻器裝置自空氣中移除水蒸氣。可藉由循環風扇或鼓風機將該周圍氣體與水蒸氣推過或抽出該乾燥裝置。較佳地，將自該乾燥裝置排出的水蒸氣及該周圍氣體(統稱為「廢氣」)引入至用於移除微粒，即夾雜於該廢氣中之氟矽酸鹽粉塵之微粒分離器。適宜的微粒分離器包括(例如)袋式除塵器、旋風分離器及液體洗滌器。可將氟矽酸鹽粉塵再循環至該乾燥裝置或，更佳為至該流化床反應器中。

可將該廢氣引入蒸氣分離器，如(舉例而言)除霧器或液



體洗滌器中以移除水蒸氣。液體洗滌器之一實例係文氏管(venturi)洗滌器，水蒸氣於其中霧化。在一些實施例中，該微粒分離器及該水蒸氣分離器係一個單元(即，在該裝置中自該廢氣移除微粒及水蒸氣)。在一些實施例中，廢氣中之水蒸氣最先霧化產生影響該微粒之水顆粒。可在旋風分離器中移除該併入微粒之水顆粒。在不偏離本發明範圍下，可以任何順序自該廢氣中移除該微粒及水蒸氣。可再循環廢氣，較佳為耗乏水蒸氣及耗乏微粒之廢氣至該乾燥裝置中。

流化床反應器

將氟矽酸鹽進料及流體介質引入至流化床反應器中以懸浮該氟矽酸鹽於流體介質中並熱分解該氟矽酸鹽以產生四氟化矽及氟化物殘留物。現參考圖 1，適用於根據本發明實施例之流化床反應器一般定為 1。該反應器 1 包括一反應室 10 及一氣體分配單元 2。該反應室 10 通常係一流化床，其中氟矽酸鹽顆粒係藉由向上流動之流體介質，通常係一流化氣體而懸浮於該反應器中。流化床反應器提供分解氟矽酸鹽顆粒與該氣相之間的高質傳及熱傳速率，其加快該氟矽酸鹽顆粒之分解速率。

該流化床反應器 1 之特徵在於可為流化床操作接受的多種組態。在一些實施例中，該流化床反應器係氣泡床型反應器。在其他實施例中，該流化床反應器係循環床，其中將副產物固體及未反應的氟矽酸鹽進料與該四氟化矽氣體運出該反應器。又在其他實施例中，該流化床反應器係輸

送反應器。無論操作模式為何，該流化床反應器一般可為圓柱垂直槽。所有反應器設計可包括緊隨該床之後的微粒分離單元，如(例如)旋風分離器。在不偏離本發明範圍下，該反應器之特定尺寸將主要取決於可因系統不同而變化之系統設計因素，如所需系統輸出、熱傳效率及系統流體動力學。

將流化氣體5引入該分配單元2以使該流化氣體均勻分佈於該反應室10入口。該分配單元2幫助將該流化氣體均勻分配於整個該反應室10中以使氟矽酸鹽物質之分解速率達最大。均勻流化亦有助於避免聚結及該氟矽酸鹽進料融合至該副產物殘留物中。

可藉由漏斗及旋轉氣塞的使用或藉由振動饋料機的使用將氟矽酸鹽物質8以氣動方式引入該反應室10中。較佳係將該氟矽酸鹽物質連續添加至該反應室10中以保持該床充分混合而防止該鹼金屬或鹼土金屬氟化物副產物聚結。充分混合的床亦可避免該反應室10內之熱點的形成。高於共晶點溫度之熱點可導致氟矽酸鹽及該氟化物副產物之稠合液體漿之共晶形成。此共晶混合物之形成可導致該分配單元及/或該產物排出堵塞而需要將該反應器脫機及清洗之。該共晶點可隨該反應室中之物質組成而不同，且熟習此項技術者可容易確定。根據本發明一些實施例，該共晶點一般為約695°C。更高的熱點溫度可導致該氟化物副產物熔化，而導致額外不必要的反應器停機時間。在其他實施例中，可使用批次系統，其中將氟矽酸鹽進料物質間歇 [5]

地引入一或多個反應室10中。根據設計考慮而定，可將該氟矽酸鹽物質8添加至該反應室10之頂部、底部或中間部分。

在操作該流化床反應器1期間，通過該反應區之流化氣體速度係維持在該氟矽酸鹽顆粒之最低流化速度以上。通過該反應室10靠近該分配單元2之氣體表觀速度一般係保持在該流化床內流化該等顆粒所需之最小流化速度的約1至約8倍之速度。在一些實施例中，該氣體速度係該流化床內流化該等顆粒所需之最小流化速度的約2至約5倍，及在至少一實施例中係約4倍。該最小流化速度係依所涉及之氣體及顆粒的特性而變。可藉由習知方法(參見(例如)Perry's Chemical Engineers' Handbook，第七版第17-4頁，其將以引用方式併入本文中)確定該最小流化速度。

該最小流化速度較佳係在其存在於該分配單元2附近之條件下所算得。利用此等包括通常比反應器其他部分更冷的溫度之條件，有可能確保所算得的最小流化速度係足以流化整個床。在高於該分配單元之高溫下，黏度及密度變數係熱敏感且在該床較低部分之較冷溫度下可導致不足以流化該床之最小流化速度。因此，藉由計算基於該較冷條件之最小流化速度，可能確保該最低流化速度之計算，其將流化整個床。雖然本發明不限於特定最小流化速度，但適用於本發明之最小流化速度的範圍係約0.1 cm/sec至約20 cm/sec或甚至約0.5 cm/sec至約5 cm/sec。

常需要高於該最小流化流率之氣體速度以獲得較高產



率。隨著氣體速度增加超過該最小流化速度，過量氣體形成氣泡而增加該床之空隙率。該床可視為由氣泡及含有氣體與氟矽酸鹽顆粒接觸之「乳液」組成。該乳液之品質與在最小流化條件下該床之品質非常類似。該乳液中之最初空隙率係接近該最低流化床空隙率。因此，氣泡係藉由引入超過獲得該最小流化所需量之氣體所產生。隨著實際氣體速度除以該最低速度之比例增加而加劇該氣沫之形成。在高於該最小流化流率之氣體速度下，迅速加熱該等顆粒至該分解反應之溫度且自該反應室迅速移除四氟化矽氣體。在該等顆粒附近之四氟化矽氣體的濃度顯著影響四氟化矽氣體之形成速率。

多餘熱通常係用於引起該氟矽酸鹽顆粒之溫度增加至其分解點。加熱方法包括(例如)電容加熱，感應線圈(RF)及電阻元件。在一些實施例中，加熱該流化氣體，隨後將其引入至反應室10中。當引入至反應室10時，該流化氣體將熱傳送至該等顆粒而導致其熱分解。在一些實施例中，同時採用外部添加熱及預加熱該流化氣體。

該反應室10之溫度較佳為保持在該氟矽酸鹽物質分解產生四氟化矽及鹼金屬或鹼土金屬氟化物之溫度以上。該反應室10之溫度可保持在約400°C以上，通常約400°C至約800°C，約400°C至約750°C，及甚至約500°C至約695°C。該反應室10之溫度較佳為保持在該氟矽酸鹽及氟化物殘留物形成共晶混合物之溫度(通常約695°C)以下及該鹼金屬或鹼土金屬氟化物之熔化溫度以下。

[5]

因為該分解反應係可逆反應且熱分解之程度係部分視該反應器中之壓力而定，該反應器之壓力(絕對)(在廢氣16退出該反應室時，在該反應器上所量得)較佳可保持在約1 bar以下。在另一實施例中，該壓力係保持在約0.001 bar至約1 bar。在其他實施例中，該壓力係保持在約0.001 bar至約0.9 bar，約0.001 bar至約0.5 bar，約0.001 bar至約0.1 bar或甚至約0.001 bar至約0.01 bar。

該鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽物質分解以產生四氟化矽氣體及鹼金屬或鹼土金屬氟化物殘留物。該殘留物通常係粉末及可藉由該反應室基部之重力下降(沒有顯示)經由副產物抽取管12自該反應室抽取至氟化物殘留物儲存器15。在另一實施例中，殘留物隨該四氟化矽氣體16退出該反應室10且藉由微粒分離器如(舉例而言)旋風分離器自該氣體分離出。在不偏離本發明之範圍下，較佳自該反應室10連續移除該殘留物，然而可間歇地移除該殘留物(即，藉由批次方法)。在將氟矽酸鹽顆粒引入至該反應室10與排出以該氟矽酸鹽顆粒熱分解之副產物形式產生的相應氟化物殘留物之間的平均時間為約5分鐘至約50分鐘或約10分鐘至約30分鐘。

應注意在不偏離本發明之範圍下，可使用能進行上述方法之任何反應器。此等反應器一般描述為流化床反應器。此外，本發明方法可在單一流化床反應器中進行反應或可併入一或多個串聯及/或平行組態之流化床反應器。

廢氣處理

使流化氣體及以分解產物16(統稱為「廢氣」)形式產生之四氟化矽氣體排出該反應室10及可將其引入其他處理單元18中。可藉由循環風扇或鼓風機經由該流化床反應器推入或抽出該廢氣。可將廢氣引入用於移除夾雜於該廢氣中之鹼金屬或鹼土金屬氟化物或氟矽酸鹽粉塵之微粒分離器。適宜的微粒分離器包括(例如)陶瓷及金屬粉塵過濾器及旋風分離器。可如下更詳細描述般處置或再循環自該廢氣中移除之氟化物。在一些實施例中，將自該廢氣移除之微粒回收至該流化床反應器1中。

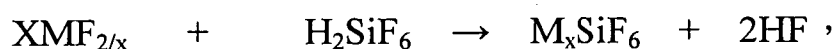
可將廢氣引入蒸氣分離器，如(舉例而言)冷卻該廢氣及凝結並移除存在於氣體中之任何水蒸氣及任何氟化氫之冷凝阱。在不偏離本發明之範圍下，可以任何順序移除該微粒及水蒸氣。廢氣(較佳為耗乏水蒸氣及耗乏微粒者)可以產物氣體形式自該系統抽出。該產物氣體可以液氮溫度下之固體形式或以加壓氣體形式儲存。可回收一部分該廢氣至該流化床反應器中作為該流化氣體。

用於該流化床反應器之流化氣體較佳係自該反應器排出一部分四氟化矽氣體。然而，在不偏離本發明之範圍下，可使用其他流化氣體，如惰性氣體，包括(例如)氮氣、氬氣及氫氣。如果在該反應室中使用除四氟化矽以外之流化氣體，則較佳自該流化氣體中分離出該廢氣中之四氟化矽以回收產物。分離技術包括(例如)吸附、膜分離及蒸餾。

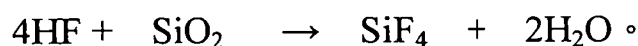
鹼金屬及鹼土金屬氟化物處理

[5]

可收集自該反應器抽出之該鹼金屬或鹼土金屬氟化物殘留物以作為產或，更佳係進一步處理之並回收至該反應室10中。該氟化物殘留物可如下與氟矽酸反應以產生鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽：



其中M係鹼金屬或鹼土金屬，及當M係鹼金屬時，x係2，及當M係鹼土金屬時，x係1。可將鹼金屬或鹼土金屬氟化物直接添加至液態氟矽酸中以產生含有氟化氫及未反應鹼金屬或鹼土金屬氟化物及氟矽酸之上清液及沉澱的氟矽酸鹽。可自該上清液分離出該沉澱的氟矽酸鹽並將其引入該流化床反應器1之反應室10中。較佳純化並乾燥該氟矽酸鹽，隨後將其引入至該流化床反應器1中。可將該氟矽酸鹽物質引入用於乾燥氟矽酸鹽進料物質之乾燥裝置中，如圖3顯示般。可純化該氟化氫上清液及收集之以作為產物或用於產生額外的四氟化矽。該氟化氫可如下與氧化矽反應以產生額外的四氟化矽：



製備四氟化矽之系統

本發明方法可在製備四氟化矽之系統，如(舉例而言)圖2所示之系統或圖3所示之系統中進行。該系統包括鹼金屬或鹼土金屬進料儲存器(「氟矽酸鹽進料儲存器」)。藉由一傳輸裝置將該氟矽酸鹽進料傳輸至一用於移除該氟矽酸鹽進料中之水分的乾燥裝置。將源自該乾燥裝置含有自該氟矽酸鹽進料移除之水蒸氣之排出氣體引入至一排出氣體

處理系統中，該系統包括一微粒分離器及一蒸氣分離器。該微粒分離器自再循環過整個該乾燥裝置之排出氣體中分離出氟矽酸鹽粉塵。蒸氣分離器移除該乾燥裝置中所產生之水蒸氣。在不偏離本發明之範圍下，可以任何順序自該排出氣體中移除該微粒及水蒸氣。可將包括惰性氣體(如(舉例而言)氮氣、氬氣及氦氣)之補充氣體，或視情況選用耗乏水分之空氣饋入至該排出氣體處理系統中。一傳輸裝置將氟矽酸鹽進料自乾燥裝置傳輸至流化床反應器中，其中該反應器包括用於將氟矽酸鹽熱分解成四氟化矽氣體及鹼金屬或鹼土金屬氟化物之反應室。該系統包括一與該反應室熱連接之加熱器裝置。

將該流化床反應器中所產生之廢氣引入至一廢氣處理系統中，該系統包括一與該流化床反應器流體連接之微粒分離器，該分離器係用於自由該流化床反應器排出之氣體中移除鹼金屬或鹼土金屬氟化物及/或氟矽酸鹽粉塵。該廢氣處理系統亦可包括一用於自由該流化床反應器排出之氣體凝結並移除水蒸氣之蒸氣分離器。在不偏離本發明之範圍下，可以任何順序自該排出氣體中移除該微粒及水蒸氣。該系統可包括一四氟化矽產物儲存系統。一傳輸裝置將自該流化床反應器排出之一部分該四氟化矽氣體移回至該流化床反應器中以作為流化氣體。

該系統可包括一包含氟化物反應器之氟化物處理系統。一傳輸裝置將自該微粒分離器排出(或替代地或另外地自該流化床反應器排出)之鹼金屬或鹼土金屬氟化物傳輸至 [5]

該氟化物反應器中。氟矽酸與鹼金屬或鹼土金屬氟化物於該氟化物反應器中反應以產生鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽。可將自該氟化物反應器中所排出之氟矽酸鹽物質藉由傳輸裝置傳輸至該流化床反應器中。該氟矽酸鹽物質可經純化(沒有顯示)及/或於乾燥裝置中乾燥，如圖2所示般，隨後將其引入該流化床反應器中。該乾燥裝置可係乾燥氟矽酸鹽進料物質所用相同之乾燥裝置，如圖3所示般。

適宜的傳輸裝置係習知且為技術界所熟知。適於轉移氣體之傳輸裝置包括(例如)再循環風扇或鼓風機及適於轉移固體之傳輸裝置包括(例如)鏈條、螺旋、帶式及氣動輸送器。

較佳地，於製備四氟化矽之系統中所用之所有設備在包括暴露於酸性化合物及更特定言之暴露於含氟化合物，包括(例如)四氟化矽、鹼金屬或鹼土金屬氟化物、四氟化矽及氟化氫之環境中皆係耐腐蝕的。適宜的結構物質係習知並為本發明領域所熟知，包括(例如)奧氏體不銹鋼、蒙乃爾(MONEL)合金、英高鎳(INCONEL)合金、赫史特(HASTELLOY)合金及鎳。

當引入本發明元件或其較佳實施例時，文中之「一」、「該」係欲指一或更多該等元件。術語「包含」、「包括」及「具有」希望係包容性的，並指除所列元件以外可能有其他元件存在。

在不偏離本發明之範圍下，可於上述裝置及方法中進行多種改變，希望上述說明中所含及所附圖式所示之所有

事物皆應視為說明性而非限制性。

【圖式簡單說明】

圖1係流化床反應器之示意圖，其包括進入及退出該反應器之流；

圖2係根據本發明第一項實施例藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之系統的流程圖；及

圖3係根據本發明第二項實施例藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之系統的流程圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 流化床反應器 |
| 2 | 氣體分配單元 |
| 5 | 流化氣體 |
| 8 | 氟矽酸鹽物質 |
| 10 | 反應室 |
| 12 | 副產物抽取管 |
| 15 | 氟化物殘留物儲存器 |
| 16 | 四氟化矽廢氣 |
| 18 | 其他處理單元 |

七、申請專利範圍：

1. 一種於氣泡床型之流化床反應器中藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之方法，該流化床反應器包括一反應室，該方法包括：
引入氟矽酸鹽及流體介質至該反應室中；
使該氟矽酸鹽懸浮於該反應室內之該流體介質中；
將該反應室之溫度保持在自 400℃ 至 800℃，以熱分解該氟矽酸鹽並產生四氟化矽；及
自該反應室排出四氟化矽。
2. 如請求項 1 之方法，其中該流體介質包括四氟化矽氣體。
3. 如請求項 1 之方法，其中將所排出之一部分四氟化矽引入至該反應室中，以使該氟矽酸鹽懸浮於該反應室中。
4. 如請求項 1 之方法，其中該氟矽酸鹽分解產生鹼金屬或鹼土金屬氟化物。
5. 如請求項 4 之方法，其中該反應室係保持在該鹼金屬或鹼土金屬氟化物之熔化溫度以下。
6. 如請求項 4 之方法，其中該反應室係保持在該鹼金屬或鹼土金屬氟化物及該氟矽酸鹽形成共晶混合物之溫度以下。
7. 如請求項 1 之方法，其中該氟矽酸鹽係選自由以下各者組成之群：氟矽酸鋰、氟矽酸鈉、氟矽酸鉀、氟矽酸鎂、氟矽酸鋇、氟矽酸鈣及其混合物。
8. 如請求項 1 之方法，其中該氟矽酸鹽係氟矽酸鈉。

9. 如請求項1之方法，其中該反應室係保持在400°C至750°C之溫度下。
10. 如請求項1之方法，其中該反應室係保持在500°C至695°C之溫度下。
11. 如請求項1之方法，其中該反應室包括一側壁，且其中該反應室之溫度係藉由將熱施加至該反應室側壁而保持在400°C至800°C。
12. 如請求項11之方法，其中熱係藉由電阻加熱器施加至該側壁。
13. 如請求項11之方法，其中該熱係藉由使該側壁與燃燒氣體接觸而施加至該側壁。
14. 如請求項11之方法，其中該熱係藉由以感應線圈感應加熱該側壁而施加至該側壁。
15. 如請求項1之方法，其中該反應室之溫度係藉由加熱一部分該排出的四氟化矽並將該經加熱的四氟化矽引入至該反應室中而保持在400°C至800°C。
16. 如請求項1之方法，其中該反應室包括一側壁，且其中該反應室之溫度係藉由以下操作保持在400°C至800°C：
(1)施加熱至該反應室側壁及(2)加熱一部分該排出的四氟化矽，並將該經加熱的四氟化矽引入至該反應室中。
17. 如請求項1之方法，其中該氟矽酸鹽係包括粉末顆粒之粉末。
18. 如請求項17之方法，其中該等顆粒具有25 μm至500 μm之平均標稱直徑。

19. 如請求項17之方法，其中該等氟矽酸鹽粉末顆粒分解產生四氟化矽氣體及鹼金屬或鹼土金屬氟化物之固體殘留物。
20. 如請求項19之方法，其中該氟化物殘留物係自該反應室中排出。
21. 如請求項20之方法，其中在將氟矽酸鹽粉末顆粒引入該反應室中與排出該相應氟化物殘留物之間的平均時間為5分鐘至50分鐘。
22. 如請求項20之方法，其中在將氟矽酸鹽粉末顆粒引入該反應室中與排出該相應氟化物殘留物之間的平均時間為10分鐘至30分鐘。
23. 如請求項19之方法，其中該氟化物殘留物係與自該反應室排出之四氟化矽一起自該反應室排出，且其中該氟化物殘留物係於一微粒分離器中自該所排出的四氟化矽中分離出。
24. 如請求項1之方法，其中該反應室係保持在低於1 bar之絕對壓力下。
25. 如請求項1之方法，其中該反應室係保持在0.001 bar至1 bar之絕對壓力下。
26. 如請求項1之方法，其中該反應室係保持在0.001 bar至0.1 bar之絕對壓力下。
27. 如請求項1之方法，其中該反應室係保持在0.001 bar至0.01 bar之絕對壓力下。
28. 如請求項1之方法，其中該氟矽酸鹽係在乾燥後被引入

至該反應室中。

29. 如請求項1之方法，其中該氟矽酸鹽分解產生鹼金屬或鹼土金屬氟化物之固體殘留物，且其中該方法另外包括：

自該反應室排出氟化物殘留物；

使該氟化物殘留物與氟矽酸反應以產生鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽；及

將該鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽引入至該反應室中。

30. 一種藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之系統，該系統包括：

一氣泡床型之流化床反應器，其包括用於懸浮氟矽酸鹽並將氟矽酸鹽熱分解成四氟化矽氣體及鹼金屬或鹼土金屬氟化物之反應室；

一與該反應室熱連接之加熱器裝置；及

一用於處理自該流化床反應器排出之氣體之廢氣處理系統，該廢氣處理系統包括一與該流化床反應器流體連接，用於自從該流化床反應器排出之氣體中移除鹼金屬或鹼土金屬氟化物之微粒分離器。

31. 如請求項30之系統，其中該系統包括一用於自氟矽酸鹽進料移除水分之乾燥裝置。

32. 如請求項30之系統，其中該系統包括一用於處理自該乾燥裝置排出之氣體之排出氣體處理系統，該排出氣體處理系統包括：

一與該乾燥裝置流體連接之微粒分離器，其係用於自

從該乾燥裝置排出之氣體中分離出氟矽酸鹽粉塵；及

一用於自從該乾燥裝置排出之氣體中凝結水蒸氣之蒸氣分離器。

33. 如請求項30之系統，其中該廢氣處理系統包括一用於自從該流化床反應器所排出之氣體凝結並移除水蒸氣之蒸氣分離器。

34. 如請求項30之系統，其中該系統另外包括一氟矽酸鹽進料儲存系統。

35. 如請求項34之系統，其中該系統另外包括一用於將氟矽酸鹽進料自該氟矽酸鹽進料儲存系統傳輸至一乾燥裝置之傳輸裝置以將水分自該氟矽酸鹽進料移除。

36. 如請求項31之系統，其中該系統另外包括一用於將氟矽酸鹽進料自該乾燥裝置傳輸至該流化床反應器之傳輸裝置。

37. 如請求項30之系統，其中該系統另外包括一四氟化矽產物儲存系統。

38. 如請求項30之系統，其中該系統另外包括一用於將自該流化床反應器排出之一部分四氟化矽移至該流化床反應器中作為流化氣體之四氟化矽傳輸裝置。

39. 如請求項30之系統，其中該系統另外包括一氟化物處理系統，其包括一用於使氟矽酸與自該流化床反應器排出之鹼金屬或鹼土金屬氟化物反應以產生鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之氟化物反應器。

40. 如請求項39之系統，其中該系統另外包括一用於將自該

微粒分離器排出之鹼金屬或鹼土金屬氟化物傳輸至該氟化物反應器之傳輸裝置。

41. 如請求項39之系統，其中該系統另外包括一用於將自該氟化物反應器排出之該氟矽酸鹽傳輸至該流化床反應器之傳輸裝置。

42. 如請求項39之系統，其中該系統另外包括一用於自從該氟化物反應器排出之該氟矽酸鹽中移除水分之乾燥裝置。

43. 如請求項42之系統，其中該乾燥裝置亦構建為用於自氟矽酸鹽進料中移除水分。

44. 如請求項42之系統，其中該系統另外包括一用於將自該氟化物反應器排出之該氟矽酸鹽傳輸至該乾燥裝置之傳輸裝置。

45. 一種藉由鹼金屬或鹼土金屬氟矽酸鹽之熱分解製備四氟化矽之系統，該系統包括：

一包括用於懸浮氟矽酸鹽並將氟矽酸鹽熱分解成四氟化矽氣體及鹼金屬或鹼土金屬氟化物之反應室之流化床反應器；

一與該反應室熱連接之加熱器裝置；及

一用於處理自該流化床反應器排出之氣體之廢氣處理系統，該廢氣處理系統包括：

一與該流化床反應器流體連接，用於自從該流化床反應器排出之氣體中移除鹼金屬或鹼土金屬氟化物之微粒分離器；以及

一用於自從該流化床反應器排出之氣體中凝結並
 移除水蒸氣之蒸氣分離器。

46. 如請求項45之系統，其中該流化床反應器進一步包括用
 於將氣體分配至該反應室中的一氣體分配單元。

47. 如請求項45之系統，其中該流化床反應器為氣泡床型、
 循環床型或輸送型流體化床反應器。

八、圖式：

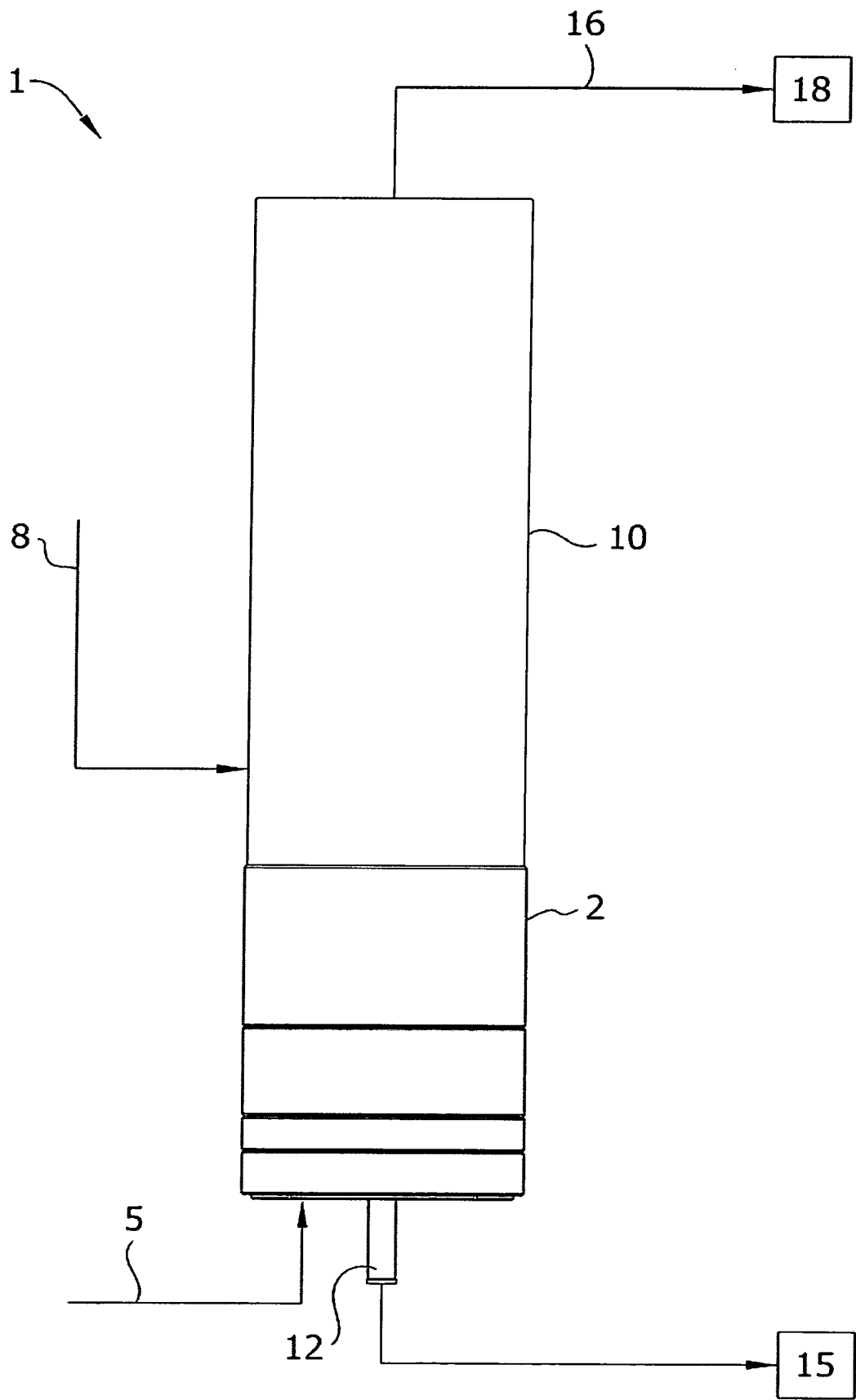


圖 1

151

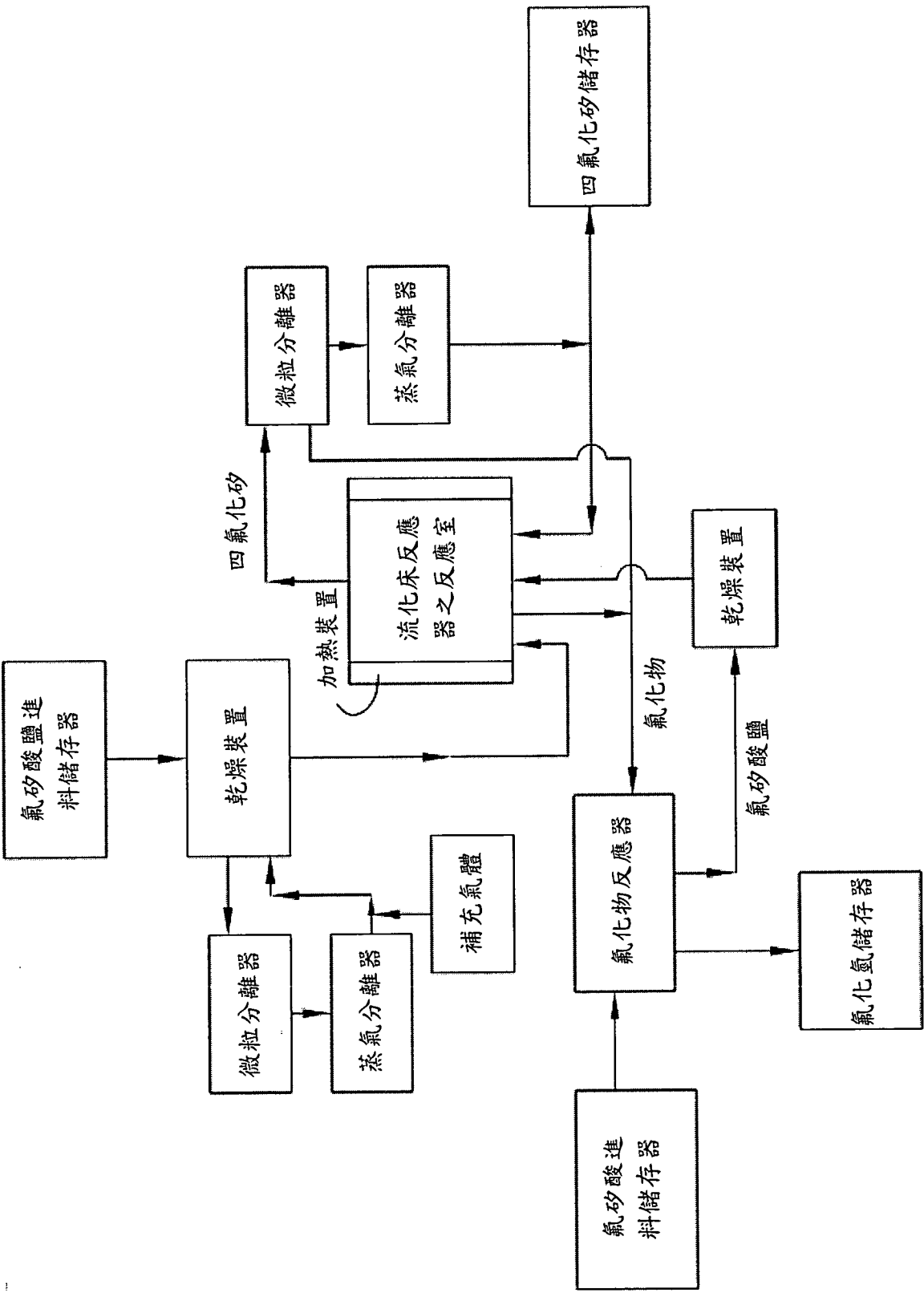


圖 2

