

R U 2 5 6 0 3 7 7 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11) 2 560 377<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК  
C01B 33/07 (2006.01)  
C01B 33/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012132438/05, 18.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.12.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
30.12.2009 US 61/291,149

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2014 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: CN 101544374 A, 30.09.2009. RU  
2046095 C1, 20.10.1995. RU 2348581 C2,  
10.03.2009. US 4632816 A, 30.12.1986

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 30.07.2012

(86) Заявка РСТ:  
IB 2010/055927 (18.12.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/080657 (07.07.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БХУСАРАПУ Сатиш (US),  
ГУПТА Пунит (US)

(73) Патентообладатель(и):

МЕМК ЭЛЕКТРОНИК МАТИРИАЛЗ,  
ИНК. (US)

(54) СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам  
производства фторидных соединений и, в  
частности, к способам производства  
тетрафторида кремния кислотным гидролизом  
фторидных солей щелочных металлов или  
щелочноземельных металлов и алюминия. Способ  
производства тетрафторида кремния включает  
контакт исходного фторалюмината,  
включающего фторидные соли щелочных или  
щелочноземельных металлов, и алюминия,  
газообразной кислоты и источника кремния для

получения тетрафторида кремния и, по меньшей  
мере, одного побочного продукта. Способ  
производства силана включает кислотный  
гидролиз побочных продуктов производства  
силана для получения тетрафторида кремния.  
Изобретение позволяет производить тетрафторид  
кремния, использовать отходы, образующиеся  
во время производства силана, и улучшить  
экономичность производства силана. 4 н. и 60 з.п.  
ф-лы, 1 табл.

R U 2 5 6 0 3 7 7 C 2

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012132438/05, 18.12.2010

(24) Effective date for property rights:  
18.12.2010

Priority:

(30) Convention priority:  
30.12.2009 US 61/291,149

(43) Application published: 10.02.2014 Bull. № 4

(45) Date of publication: 20.08.2015 Bull. № 23

(85) Commencement of national phase: 30.07.2012

(86) PCT application:  
IB 2010/055927 (18.12.2010)(87) PCT publication:  
WO 2011/080657 (07.07.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij Partnery"(72) Inventor(s):  
BKhUSARAPU Satish (US),  
GUPTA Punit (US)(73) Proprietor(s):  
MEMK EhLEKTRONIK MATIRIALZ, INK.  
(US)

RU 2560377 C2

RU 2560377 C2

## (54) METHOD OF SILICON TETRAFLUORIDE PRODUCTION

## (57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing fluoride compounds and, in particular, to methods of silicon tetrafluoride by acidic hydrolysis of fluoride salts of alkali metals or alkali earth metals and aluminium. Method of silicon tetrafluoride production includes contact of initial fluoroalumonate, which includes fluoride salts of alkali or alkali earth metals, and aluminium, gaseous acid and silicon source to

obtain silicon tetrafluoride and, at least, one byproduct. Method of silane production includes acidic hydrolysis of silane production byproducts to obtain silicon tetrafluoride.

EFFECT: invention makes it possible to produce silicon tetrafluoride, use waste products, formed in silane production, and improve silane production efficiency.

64 cl, 1 tbl

### Уровень техники

Настоящее изобретение относится к способам производства фторидных соединений и, в частности, к способам производства тетрафторида кремния кислотным гидролизом фторидных солей щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия.

Силан представляет собой универсальное соединение, которое используют во многих отраслях промышленности. В полупроводниковой промышленности силан можно использовать для осаждения эпитаксиального слоя кремния на полупроводниковых пластинах и для производства поликристаллического кремния. Поликристаллический кремний представляет собой необходимый исходный материал, используемый для производства многих промышленных изделий, включая, например, интегральные схемы и фотогальванические (т.е. солнечные) элементы, который можно получать термическим разложением силана на частицах кремния в реакторе с псевдоожженным слоем.

Силан можно получать в реакции тетрафторида кремния с гидроалюминатом щелочного или щелочноземельного металла, таким как тетрагидроалюминат натрия, как описано в патенте США № 4632816, который включен в настоящий документ посредством ссылки во всех соответствующих и имеющих отношение к делу целях. При производстве силана возможно образование нескольких побочных продуктов, таких как разнообразные фторидные соли щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия (например,  $NaAlF_4$ ,  $Na_5Al_3F_{14}$  и  $Na_3AlF_6$ ). Традиционно эти побочные продукты продают или подвергают захоронению на свалке.

Трифторид алюминия представляет собой универсальный материал, который можно использовать в качестве компонента в расплаве электролита для производства алюминия, и его можно использовать в разнообразных реакциях фторирования. Трифторид алюминия традиционно производят в реакции фтороводорода с относительно дорогостоящим оксидом алюминия или тригидратом оксида алюминия. Тетрафторид кремния также представляет собой универсальный материал, который можно использовать для получения силана или разнообразных галосиланов, и его можно использовать для внедрения ионов, плазменного осаждение фторированного диоксида кремния, производства чистого диоксида кремния или нитрида кремния, и его можно использовать для травления силицидов металлов.

Существует постоянная потребность в способах повторного использования отходов, образующихся во время производства силана, чтобы сократить количество материала, который подлежит захоронению на свалке или продаже по низким ценам, и чтобы улучшить экономичность производства силана и изготавливаемых промышленных изделий, например, фотогальванических элементов. Существует также потребность в способах производства ценных исходных материалов, таких как трифторид алюминия и тетрафторид кремния.

### Сущность изобретения

В одном аспекте настоящего изобретения способ производства тетрафторида кремния включает контакт исходного фторалюмината, кислоты и источника кремния для получения тетрафторида кремния и, по меньшей мере, одного побочного продукта. Исходный фторалюминат содержит, по меньшей мере, приблизительно 30 мас.% фторидных солей щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия.

В другом аспекте способ производства тетрафторида кремния включает контакт фторидной соли щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия, кислоты и источника кремния для получения тетрафторида кремния и, по меньшей мере, одного побочного продукта. Тетрафторид кремния отделяют от побочного продукта для получения тетрафторида кремния в качестве продукта.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к способу производства силана и тетрафторид кремния. Способ включает контакт тетрафторида кремния и тетрагидроалюмината щелочного или щелочноземельного металла для получения силана и исходящий поток. Исходящий поток содержит фторидную соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия. Исходящий поток, кислота и источник кремния вступают в контакт для получения тетрафторида кремния и, по меньшей мере, одного побочного продукта. Тетрафторид кремния отделяют от побочного продукта.

В следующем аспекте способ производства силана и тетрафторид кремния включает

контакт исходного фторалюмината, кислоты и источника кремния для получения тетрафторида кремния и, по меньшей мере, одного побочного продукта. Исходный фторалюминат содержит фторидную соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия. Тетрафторид кремния отделяют от побочного продукта.

Тетрафторид кремния реагирует с тетрагидроалюминатом щелочного или

щелочноземельного металла для получения силана.

Существуют разнообразные усовершенствования отличительных признаков, отмеченных в отношении вышеупомянутых аспектов настоящего изобретения.

Дополнительные отличительные признаки могут быть также включены в вышеупомянутые аспекты настоящего изобретения. Данные усовершенствования и

дополнительные отличительные признаки могут существовать индивидуально или в любом сочетании. Например, разнообразные отличительные признаки, обсуждаемые ниже в отношении каких-либо проиллюстрированных вариантов осуществления настоящего изобретения, можно включать в любые из описанных выше аспектов настоящего изобретения, индивидуально или в любом сочетании.

## 25 Подробное описание

Положения настоящего изобретения включают способы производства фторидов (например, трифторида алюминия или тетрафторида кремния) путем гидролиза фторидных солей щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия. Реакция гидролиза может происходить в водной среде или в практически безводной среде. Другие положения включают способы производства силана и фторалюмината в качестве побочных продуктов и использование таких побочных продуктов для производства исходного материала, выбранного из трифторида алюминия и тетрафторида кремния.

Как правило, реакция происходит при контакте фторидной соли щелочного металла

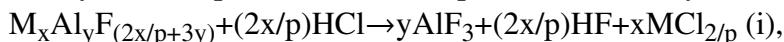
или щелочноземельного металла и алюминия с кислотой, выбранной из серной кислоты и хлористоводородной кислоты, для получения фторидного соединения (например, трифторида алюминия или тетрафторида кремния) и разнообразных побочных продуктов, таких как фтороводород и хлоридная или сульфатная соль щелочного или щелочноземельного металла. Реакция может происходить в присутствии источника кремния, и в таком случае образуется тетрафторид кремния. Если реакция происходит при отсутствии источника кремния, образуется трифторид алюминия.

Для целей настоящего изобретения «фторидные соли щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия» включают соединения общей формулы  $M_xAl_yF_z$ , где x, y и z представляют собой целые числа от 1 до 20 или даже от 1 до 10, и

45 M представляет собой щелочной металл или щелочноземельный металл. Фторидные соли можно также называть общим термином «фторидные соли алюминия», «фторалюминаты» или просто «соли», не выходя за пределы объема настоящего изобретения. Как правило, структура соли не имеет значения для настоящего

изобретения и можно использовать без ограничения любые соли, которые содержат атом фтора, атом алюминия и атом щелочного или щелочноземельного металла. В некоторых вариантах осуществления фторидная соль, используемая в соответствии с настоящим изобретением, включает соединения общей формулы  $M_xAl_yF_{(2x/p+3y)}$ , где  $M$  5 представляет собой щелочной или щелочноземельный металл, и  $p$  равно 2, когда  $M$  представляет собой щелочной металл, и  $p$  равно 1, когда  $M$  представляет собой щелочноземельный металл.

Без ограничения какой-либо определенной теорией считают, что реакцию, которая 10 происходит, когда фторалюминат и хлористоводородная кислота вступают в контакт при отсутствии кремния, можно представить следующим общим уравнением:



где  $M$  представляет собой щелочной или щелочноземельный металл и  $p$  равно 2, когда  $M$  представляет собой щелочной металл, и  $p$  равно 1, когда  $M$  представляет собой щелочноземельный металл. Например, когда фторидная соль алюминия представляет собой  $NaAlF_4$ , 15 реакция происходит следующим образом:



Когда соль представляет собой  $Na_5Al_3F_{14}$  (также известна как хиолит), реакция 20 происходит согласно уравнению (iii):



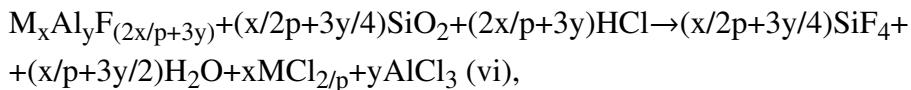
Когда соль представляет собой  $Na_3AlF_6$  (также известна как криолит), реакция 25 происходит согласно уравнению (iv):



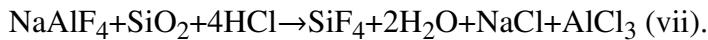
Когда соль представляет собой  $Ba_3Al_2F_{12}$ , реакция происходит согласно уравнению 30 (v):



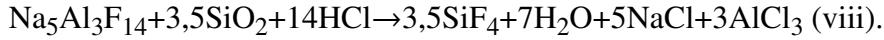
Когда фторалюминат вступает в контакт с кислотой в присутствии источника кремния (таким как  $SiO_2$ ), считают, что реакция происходит следующим образом:



где  $M$  и  $p$  определены выше. Например, когда фторидная соль алюминия представляет собой  $NaAlF_4$ , реакция происходит согласно уравнению (vii):



Когда соль представляет собой  $Na_5Al_3F_{14}$ , реакция происходит согласно уравнению 40 (viii):



Когда соль представляет собой  $Na_3AlF_6$ , реакция происходит согласно уравнению 45 (ix),



Когда соль представляет собой  $Ba_3Al_2F_{12}$ , реакция происходит согласно уравнению (x),



Хотя в приведенных выше реакциях используют  $HCl$  в качестве исходного материала, следует понимать, что можно использовать без ограничения и другие кислоты, такие как серная кислота. В данном отношении следует отметить, что приведенные выше

реакции представлены исключительно в целях иллюстрации, и их не следует рассматривать в ограничительном смысле.

Примерный вариант осуществления способов согласно настоящему изобретению включает введение фторалюмината и кислоты (например, HCl или серной кислоты) в 5 реакционный резервуар необязательно с источником кремния или без него. Получают фторидный продукт, такой как трифторид алюминия (AlF<sub>3</sub>) или тетрафторид кремния (SiF<sub>4</sub>), и несколько побочных продуктов. Фторидный продукт и побочные продукты, а также любые непрореагировавшие исходные материалы можно вводить в систему 10 очистки для отделения фторидного продукта и/или очистки и выделения побочных продуктов.

### Исходные материалы для реакций

В разнообразных вариантах осуществления исходный фторалюминатный материал (сионимично называемый «исходный фторалюминат» «исходящий фторалюминатный поток» или просто «исходящий поток») включает фторалюминат щелочного металла 15 или щелочноземельного металла. Подходящие фторалюминаты щелочных или щелочноземельных металлов включают фторалюминаты лития, фторалюминаты натрия, фторалюминаты калия, фторалюминаты магния, фторалюминаты бария, фторалюминаты кальция и их смеси. Учитывая широкую доступность содержащих 20 натрий исходных материалов, таких как каустическая сода и поташ, которые могут экономично реагировать с образованием гидроалюмината натрия, который, в свою очередь, может реагировать с тетрафторидом кремния для получения силана; фторалюминат может представлять собой фторалюминат натрия, получаемый в качестве побочного продукта производства силана. Более чем один фторалюминат можно 25 включать в исходный фторалюминат, не выходя за пределы объема настоящего изобретения. Исходный фторалюминат может включать, по меньшей мере, одно вещество из NaAlF<sub>4</sub>, Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, и в некоторых вариантах осуществления он включает смесь NaAlF<sub>4</sub>, Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

Чистота исходного фторалюмината не является принципиально важной, поскольку 30 непрореагировавшие примеси в исходном материале можно отделять во время последующей обработки. Исходный фторалюминат может включать массу тетрафторида кремния, фторида щелочного или щелочноземельного металла и/или хлоридной соли щелочных или щелочноземельных металлов и/или алюминий или другие примеси. В разнообразных вариантах осуществления исходный фторалюминат содержит менее 35 чем приблизительно 15 мас.% примеси или даже менее чем 10 мас.% примеси в расчете на сухую массу. Для целей настоящего изобретения термин «примеси» означают иные соединения, чем фторалюминаты, такие как, например, трифторид алюминия и фторидная соль (например, NaF).

Количество влаги в исходном фторалюминате не имеет существенного значения. 40 Как правило, исходный фторалюминат может быть твердым и/или сухим (т.е. обычно сыпучим); однако в некоторых вариантах осуществления исходный фторалюминат растворяют в растворителе. Как правило, если используют растворитель, неводный растворитель является предпочтительным вследствие низкой растворимости фторалюминатов в воде. Подходящие растворители могут быть неполярными и 45 включают, например, диметоксиэтан (DME) и толуол. Твердый исходный фторалюминат может содержать менее чем приблизительно 5%, менее чем приблизительно 1% или даже менее чем приблизительно 0,1 мас. % воды. Размер частиц исходного фторалюмината может быть относительно малым, что повышает реакционную

способность твердых веществ; однако исходный материал должен содержать достаточно крупные частицы, чтобы с ним можно было работать без значительных затруднений. В одном или нескольких вариантах осуществления размеры частиц исходного фторалюмината, в частности, их средний номинальный диаметр, могут составлять 5 менее чем приблизительно 500 мкм, и в других вариантах осуществления они могут составлять менее чем приблизительно 300 мкм, от приблизительно 100 мкм до приблизительно 500 мкм или от приблизительно 200 мкм до приблизительно 300 мкм. В некоторых вариантах осуществления фторалюминаты включены в водный раствор 10 для транспорта материала в реакционный резервуар (т.е. можно использовать систему типа шлюза).

Исходный фторалюминат можно получать любыми известными способами для 15 производства фторалюмината (или фторалюминатов, если используется несколько веществ), включая способы, в которых фторалюминат образуется в качестве побочного продукта. В некоторых вариантах осуществления исходный фторалюминат представляет 20 собой побочный продукт производства силана. Силан можно получать в реакции гидрида алюминия (например, в виде тетрагидроалюмината лития или натрия) с тетрафторидом кремния, как описано в разделе, озаглавленном «Производство силана и фторидного продукта», и в патенте США № 4632816, который включен в настоящий документ посредством ссылки во всех соответствующих и имеющих отношение к делу 25 целях. Как правило, такими способами получают жидкую реакционную среду, где образующие побочные продукты твердые вещества (растворенные или суспендированные) содержатся в реакционной среде. Образующие побочные продукты твердые вещества, как правило, включают большое количество фторалюминатов, и их можно использовать в качестве исходного фторалюмината согласно настоящему изобретению.

Количество фторалюминатов в исходном фторалюминате может составлять, по 25 меньшей мере, приблизительно 30 мас.% исходного фторалюмината в расчете на сухую массу, и в других вариантах осуществления оно составляет, по меньшей мере, приблизительно 50%, по меньшей мере, приблизительно 70%, по меньшей мере, приблизительно 80%, по меньшей мере, приблизительно 90%, от приблизительно 30% 30 до приблизительно 95% или от приблизительно 70% до приблизительно 95 мас.% фторалюминатов в расчете на сухую массу исходного материала.

Как правило, исходный фторалюминат реагирует с кислотой, присутствующей в исходном потоке кислоты, как далее описано более подробно. Подходящие кислоты включают HCl, серную кислоту или их смесь. В определенных вариантах осуществления, 35 исходный поток кислоты содержит HCl и может содержать HCl в качестве единственной кислоты, присутствующей в исходном потоке кислоты. В вариантах осуществления, где HCl содержится в водном растворе, концентрация HCl может составлять, по меньшей мере, приблизительно 2,5%, по меньшей мере, приблизительно 7,5%, по меньшей мере, приблизительно 9%, от приблизительно 3% до приблизительно 20% или от 40 приблизительно 3% до приблизительно 15% в расчете на массу водный раствор. В вариантах осуществления, где серная кислота содержится в водном растворе, концентрация серной кислоты может составлять, по меньшей мере, приблизительно 50%, по меньшей мере, приблизительно 75%, по меньшей мере, приблизительно 90% или от приблизительно 75% до приблизительно 99% в расчете на массу водного раствора.

45 В исходном потоке кислоты можно использовать смесь серной кислоты и HCl. Эта смесь может содержать, по меньшей мере, приблизительно 10% HCl в расчете на сухую массу, по меньшей мере, приблизительно 25%, по меньшей мере, приблизительно 50%, по меньшей мере, приблизительно 75% или даже, по меньшей мере, приблизительно

90% HCl в расчете на сухую массу. В определенных вариантах осуществления исходный поток кислоты содержит HCl, но не серную кислоту, или может содержать серную кислоту, но не HCl.

В других вариантах осуществления кислота представляет собой практически

5 безводный газовый поток. Термин «практически безводный» для целей настоящего изобретения, как правило, означает технологические потоки, которые содержат менее чем приблизительно 5 мас.% воды. В некоторых вариантах осуществления исходный поток кислоты содержит менее чем приблизительно 1 мас.% воды или даже менее чем приблизительно 0,1 мас.% воды.

10 Как отмечено выше, источник кремния может быть необязательно включен в реакционную смесь. Присутствие кремния определяет фторидный продукт (т.е. в присутствии кремния образуется  $SiF_4$ , в то время как  $AlF_3$  образуется при его отсутствии). Источники кремния включают песок (т.е.  $SiO_2$ ), кварц, кремень, диатомит, минеральные 15 силикаты, кремний metallurgической чистоты (т.е. поликристаллический кремний), высокодисперсный диоксид кремния, фторсиликаты и их смеси. Некоторое количество кремниевых примесей может присутствовать и в исходном фторалюминате (например, когда исходный фторалюминат представляет собой побочный продукт производства силана).

### 20 Условия реакций

Как правило, реакции согласно настоящему изобретению происходят при контакте исходного фторалюмината с исходным потоком кислоты в реакционном резервуаре, когда соответствующим образом образуется реакционная смесь. Реакции могут 25 происходить в водной или безводной среде, как далее описано более подробно.

Молярное соотношение кислоты и фторалюминатов, поступающих в реакционный 30 резервуар, может представлять собой приблизительно стехиометрическое соотношение, что зависит от исходного фторалюминатного материала и может определяться 35 реакциями (i)-(x), например, 5 моль кислоты вводят на моль хиолита согласно реакции (iii). В качестве альтернативы можно использовать молярный избыток кислоты (например, по меньшей мере, приблизительно 5% молярный избыток, по меньшей мере, приблизительно 10%, по меньшей мере, приблизительно 25%, по меньшей мере, приблизительно 50%, по меньшей мере, приблизительно 100%, по меньшей мере, приблизительно 250% или даже, по меньшей мере, приблизительно 500% молярный избыток кислоты). В разнообразных вариантах осуществления (и в зависимости от используемых фторалюминатных исходных материалов) молярное соотношение кислоты 40 (например, HCl или серной кислоты), поступающей в реакционный резервуар, и количества фторалюминатов, поступающих в реакционный резервуар (или соотношение скоростей их поступления в случае системы, работающей в непрерывном режиме), может составлять, по меньшей мере, приблизительно 1:1, по меньшей мере, приблизительно 2:1, по меньшей мере, приблизительно 3:1, по меньшей мере, приблизительно 10:1, по меньшей мере, приблизительно 25:1, по меньшей мере, приблизительно 50:1 или даже, по меньшей мере, приблизительно 100:1. В некоторых 45 вариантах осуществления данное соотношение составляет от приблизительно 1:1 до приблизительно 100:1, от приблизительно 1:1 до приблизительно 50:1 или от приблизительно 1:1 до приблизительно 25:1.

Источник кремния (например, песок) можно подавать в реакционный резервуар в таком соотношении к фторалюминатам, которое представляет собой почти стехиометрическое соотношение. Например, как показано выше в реакциях (vi)-(x), соотношение атомов кремния и атомов фтора, вводимых в реакционную смесь, может

составлять приблизительно 1:4. В качестве альтернативы кремний можно вводить в молярном избытке. Например, молярное соотношение кремния и фтора, поступающих в реакционный резервуар, может составлять более чем приблизительно 1:3,5, более чем приблизительно 1:3, более чем приблизительно 1:2 или даже, по меньшей мере,

- 5 приблизительно 1:1. В качестве альтернативы или дополнительно молярный избыток кремния может составлять, по меньшей мере, приблизительно 5%, по меньшей мере, приблизительно 10%, по меньшей мере, приблизительно 25%, по меньшей мере, приблизительно 50%, по меньшей мере, приблизительно 100%, по меньшей мере, приблизительно 250% или даже, по меньшей мере, приблизительно 500%. В данном 10 отношении следует отметить, что источник кремния можно вводить в иных количествах, чем перечислено выше. Кремний можно вводить в соотношении, составляющем менее чем приблизительно стехиометрическое, в результате чего продукт реакции одновременно содержит тетрафторид кремния и трифторид алюминия (т.е. в реакции образуется тетрафторид кремния, когда присутствует кремний, и образуется трифторид 15 алюминия, когда кремний расходуется и не присутствует). Кремний можно вводить в реакционный резервуар отдельно или его можно смешивать с исходным фторалюминатом перед введением в реакционный резервуар.

i. Водные реакционные системы

- В определенных вариантах осуществления в реакционной системе используют водный 20 раствор кислоты. Кислота может присутствовать в реакционном резервуаре, в который поступает фторалюминат. Кислота может непрерывно поступать в реакционный резервуар, как в непрерывном процессе, или может присутствовать определенное количество кислоты, как в периодическом процессе. Кислота может поступать в виде водного раствора кислоты или в виде газа, который содержится в водном растворе, 25 присутствующем в реакционном резервуаре.

В водных реакционных системах содержимое реакционного резервуара можно перемешивать непрерывно, используя, например, механическое перемешивание (например, под действием лопастного колеса или барботирования). В определенных вариантах осуществления с использованием водной реакционной системы температура 30 реакционного резервуара представляет собой температуру окружающей среды (от приблизительно 20°C до приблизительно 25°C), и в качестве альтернативы или дополнения температуру не обязательно регулировать во время реакции, т.е. в некоторых вариантах осуществления внешнее нагревание или охлаждение не используют. В других вариантах осуществления температуру реактора поддерживают на уровне, 35 составляющем, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, приблизительно 150°C, по меньшей мере, приблизительно 200°C, от температуры окружающей среды до приблизительно 300°C, от температуры окружающей среды до приблизительно 250°C или от приблизительно 100°C до приблизительно 250°C. Как правило, при увеличении концентрации кислоты уменьшается температура, при которой 40 следует выдерживать реакционный резервуар для завершения реакции.

Конструкция реакционного резервуара в водных системах, как правило, понятна обычному специалисту в данной области техники и может зависеть от желательных показателей производительности, конверсии, рабочей температуры и т.п. В определенных вариантах осуществления реакционный резервуар представляет собой 45 резервуар с мешалкой, и в других вариантах осуществления он представляет собой сусpenзионную барботажную колонну, как описано на с. 23-49 книги Perry «Справочник инженеров-химиков», 7 издание (1997 г.), которая включена в настоящий документ посредством ссылки во всех соответствующих и имеющих отношение к делу целях.

Суспензионная барботажная колонна может работать при непрерывном введении сверху или сбоку фторалюминатного материала (в виде порошка или суспензии) в водную реакционную смесь внутри колонны и барботировании кислоты (например, через барботер). Реакционная суспензия может выходить из нижней части колонны. В

5 качестве альтернативы суспензионная барботажная колонна может работать в периодическом режиме, в котором каждый поток поступает в реактор сверху или сбоку с кислым газом, который поступает через донный барботер. Реакция может происходить в течение желательного времени выдерживания, после чего реакционную смесь можно выводить из реактора.

10 Давление в реакционном резервуаре может представлять собой приблизительно атмосферное давление, или можно поддерживать давление на уровне, составляющем, по меньшей мере, приблизительно 5 бар (0,5 МПа), по меньшей мере, приблизительно 10 бар (1 МПа), по меньшей мере, приблизительно 15 бар (1,5 МПа), от приблизительно атмосферного (0,1 МПа) до приблизительно 20 бар (2 МПа), от приблизительно 15 атмосферного (0,1 МПа) до приблизительно 15 бар (1,5 МПа) или от приблизительно атмосферного (0,1 МПа) до приблизительно 10 бар (1 МПа).

15 Как правило, в периодических системах допускают протекание реакции в течение, по меньшей мере, приблизительно 10 минут, по меньшей мере, приблизительно 30 минут, по меньшей мере, приблизительно 60 минут, по меньшей мере, приблизительно 20 минут, от приблизительно 10 минут до приблизительно 120 минут или от приблизительно 15 минут до приблизительно 60 минут. В непрерывных системах время выдерживания в реакционном резервуаре может составлять от приблизительно 1 минуты до приблизительно 60 минут или даже от приблизительно 5 минут до приблизительно 30 минут.

20 25 ii. Безводные реакционные системы

В некоторых вариантах осуществления кислота, вступающая в контакт с фторалюминатом, представляет собой практически безводный газовый поток. Например, практически безводная кислота (например, практически безводная HCl или серная кислота) может поступать в реакционный резервуар, в котором сuspendedирован 30 фторалюминат и необязательно источник кремния, такой как, например, реактор с псевдоожиженным слоем.

35 Конструкция реакционного резервуара в безводных системах, как правило, понятна обычному специалисту в данной области техники и зависит от желательных показателей производительности, конверсии, рабочей температуры и т.п. Реакционная система может быть периодической, непрерывной или полупериодической без выхода за пределы объема настоящего изобретения. В вариантах осуществления, в которых реактор с псевдоожиженным слоем используют в качестве реакционного резервуара, реактор с псевдоожиженным слоем может, как правило, представлять собой цилиндрический вертикальный резервуар; однако можно использовать любую конфигурацию, которая 40 является приемлемой для работы в псевдоожиженном слое. Конкретные размеры резервуара будут зависеть, в первую очередь, от конструкционных факторов системы, которые могут изменяться при переходе от одной системы к другой, таких как желательная производительность системы, эффективность теплопередачи и гидроаэродинамика системы, не выходя за пределы объема настоящего изобретения.

45 Во время работы системы реактора скорость ожидаемого газа через реакционную зону реактора с псевдоожиженным слоем поддерживается выше минимальной скорости ожидания фторалюмината и необязательно источника кремния. Скорость газа через реактор с псевдоожиженным слоем, как правило, поддерживается на уровне,

составляющем от приблизительно однократной до приблизительно восьмикратной минимальной скорости ожижения, которая необходима, чтобы ожигать частицы в псевдоожиженном слое. В некоторых вариантах осуществления скорость газа составляет от приблизительно двукратной до приблизительно пятикратной и, по меньшей мере, 5 в одном варианте осуществления она представляет собой приблизительно четырехкратную минимальную скорость ожижения, которая необходима, чтобы ожигать частицы в псевдоожиженном слое. Минимальная скорость ожижения изменяется в зависимости от свойств рассматриваемых газов и частиц. Минимальную скорость ожижения можно определять традиционными способами (см., например, с. 10 17-4 книги Perry «Справочник инженеров-химиков», 7 издание, которая включена в настоящий документ посредством ссылки для всех соответствующих и согласованных целей). Хотя настоящее изобретение не ограничено определенными минимальными скоростями ожижения, полезные для настоящего изобретения скорости ожижения могут составлять от приблизительно 0,7 см/с до приблизительно 350 см/с или даже от 15 приблизительно 6 см/с до приблизительно 150 см/с.

Скорости газа, которые превышают минимальную скорость потока ожижения, часто являются желательными для достижения более высоких уровней производительности. Когда скорость газа увеличивается и превышает минимальную скорость ожижения, избыток газа образует пузырьки, увеличивая пористость слоя. Можно рассматривать 20 слой, состоящий из пузырьков и «эмulsionи», содержащей газ в контакте с частицами кремния. Качество эмульсии является совершенно аналогичным качеству слоя в условиях минимального ожижения. Местная пористость в эмульсии близка к пористости слоя при минимальном ожижении. Следовательно, пузырьки образуются газом, вводимым в избытке по сравнению с уровнем, который требуется для достижения минимального 25 ожижения. По мере увеличения соотношения фактической скорости газа и минимальной скорости более интенсивным становится образование пузырьков. При очень высоком соотношении в слое образуются большие скопления газа. Поскольку пористость слоя увеличивается вместе с полной скоростью потока газа, контакт между твердыми веществами и газами становится менее эффективным. Для данного объема слоя площадь 30 поверхности твердых веществ в контакте с реагирующими газами уменьшается при увеличении пористости слоя, в результате чего уменьшается конверсия во фторидный продукт. Соответственно, скорость газа следует регулировать, чтобы поддерживать конверсию в пределах приемлемых уровней.

Температуру реакционного резервуара (включая варианты осуществления, в которых 35 используют иной реакционный резервуар, чем реактор с псевдоожиженным слоем) можно поддерживать на уровне, составляющем, по меньшей мере, приблизительно 75°C, по меньшей мере, приблизительно 150°C, по меньшей мере, приблизительно 200°C, от приблизительно 75°C до приблизительно 300°C или от приблизительно 75°C до 40 приблизительно 200°C. Тепло, которое используют для поддержания реакционной зоны при таких температурах, могут обеспечивать традиционные нагревательные системы, такие как электрические резистивные нагреватели, установленные снаружи на стенке реакционного резервуара. Реакционный резервуар может работать при давлениях, составляющих от приблизительно 1 бар (0,1 МПа) до приблизительно 20 бар (2 МПа) или от приблизительно 1 бар (0,1 МПа) до приблизительно 10 бар (1 МПа). Время 45 выдерживания в реакторе может составлять менее чем приблизительно 10 минут, менее чем приблизительно 5 минут или даже менее чем приблизительно 1 минуту.

Как правило, в водных и безводных системах производства фторидного продукта конверсия фторалюмината во фторидный продукт может составлять, по меньшей мере,

приблизительно 50%, и, в других вариантах осуществления, по меньшей мере, приблизительно 60%, по меньшей мере, приблизительно 75%, по меньшей мере, приблизительно 90%, или даже, по меньшей мере, приблизительно 95% (например, от приблизительно 50% до приблизительно 98%, от приблизительно 60% до приблизительно 98% или от приблизительно 75% до приблизительно 98%).

Следует отметить, что можно использовать любой реактор, пригодный для осуществления описанных выше реакций, не выходя за пределы объема настоящего изобретения. Кроме того, процесс согласно вариантам осуществления настоящего изобретения можно проводить в непрерывных или периодических системах, и его можно осуществлять в одном реакционном резервуаре, или можно использовать один или несколько реакционных резервуаров, установленных в последовательной или параллельной конфигурации.

Извлечение фторидного продукта и переработка побочного продукта

Способы настоящего изобретения обычно включают производство фторидного

продукта (например, трифторида алюминия и/или тетрафторида кремния) вместе с одним или несколькими побочными продуктами. Разнообразные продукты и побочные продукты описанных выше реакций далее проиллюстрированы в таблице 1 и описаны более подробно. Как правило, устройства и способы для отделения и очистки фторидного продукта (например, трифторида алюминия или тетрафторида кремния) можно без ограничения выбирать из любых устройств и способов, которые известны и доступны обычному специалисту в данной области техники. Безводные системы, как правило, являются более простыми в эксплуатации, чем водные системы, потому что безводные системы не включают операции обработки суспензии; однако безводные системы могут включать регулируемое распределение по размерам для частиц исходного фторалюмината (и источника кремния, если он присутствует) и могут предусматривать более высокие технологические температуры.

Таблица 1  
Продукты и побочные продукты в безводных и водных системах в присутствии и при отсутствии кремния

	Водная система; кремний отсутствует	Водная система; кремний присутствует	Безводная система; кремний отсутствует	Безводная система; кремний присутствует
Фторидный продукт	$\text{AlF}_3$ (суспензия)	$\text{SiF}_4$ (газ)	$\text{AlF}_3$ (твердый)	$\text{SiF}_4$ (газ)
Твердые или суспендированные побочные продукты	Соль	Соль	Соль	Соль
Жидкие побочные продукты	HF (раствор) Соль (раствор)	HF (раствор) Соль (раствор)	-	-
Газообразные побочные продукты	$\text{HF}, \text{H}_2$	$\text{HF}, \text{F}_3\text{SiOSiF}_3$	$\text{HF}, \text{H}_2$	$\text{HF}$

В водных системах, которые не содержат источника кремния, после завершения реакции реакционная смесь содержит массу трифторида алюминия в качестве продукта, который суспендирован в реакционной смеси. Соль кислоты (например, хлорид или сульфат щелочного или щелочноземельного металла) обычно также присутствует в виде суспендированного твердого вещества и/или растворена в водной реакционной смеси. В реакции также может образовываться масса фтороводорода, который может растворяться в реакционной смеси, или его можно выводить из реакционной смеси в исходящем потоке газа. Этот исходящий поток газа может также содержать массу газообразного водорода и непрореагировавшей и испарившейся кислоты.

Жидкая реакционная смесь, содержащая суспендированный фторидный продукт, может поступать в блок разделения твердых веществ и жидкостей для получения твердой фракции, содержащей трифторид алюминия в качестве продукта и соль кислоты

(например, хлоридную и/или сульфатную соль), и жидкой фракции, содержащей фтороводород, соль кислоты и массу непрореагировавшей кислоты. Устройства для разделения твердых веществ и жидкостей являются общеизвестными в технике и включают, например, центрифуги, декантаторы, фильтры (например, ситовые сетки)

5 и т.п.

Чтобы отделить твердый продукт (трифторид алюминия) от соли, твердую фракцию можно направлять в один или более промывочных блоков. Как правило, соль является лучше растворимой в воде, чем основной продукт (трифторид алюминия). Промывочный блок обычно работает при контакте содержащей фторид и соль твердой фракции с

10 водой в течение достаточного количества времени, позволяющего соли раствориться в водной фазе. Обогащенную солью воду можно затем отделять от суспендированного продукта (трифторида алюминия) во втором блоке разделения твердых веществ и жидкостей для извлечения продукта. Этот второй блок разделения твердых веществ и жидкостей может сам составлять часть промывочного блока. Можно использовать

15 ряд промывочных блоков, и промывочные блоки можно устанавливать последовательно или параллельно без ограничения. Отработавшую промывочную воду можно обрабатывать (например, сушкой, такой как мгновенная сушка) для извлечения соли, которую можно продавать на рынке или дополнительно перерабатывать, как описано ниже.

20 Трифторид алюминия в качестве продукта можно сушить для удаления любых остатков воды при использовании внешнего тепла и/или уменьшении давления, чтобы отделить от продукта дополнительное количество воды и/или кислоты. Подходящие температуры сушки составляют, по меньшей мере, приблизительно 50°C, по меньшей мере, приблизительно 100°C, по меньшей мере, приблизительно 130°C, от приблизительно 25 50°C до приблизительно 150°C или от приблизительно 100°C до приблизительно 150°C.

В данном отношении следует отметить, что когда трифторид алюминия получают в качестве фторидного продукта, трифторид алюминия может присутствовать в нескольких гидратированных формах. Не ограничиваясь какой-либо определенной теорией, считают, что твердый трифторид алюминия (например, осадок на фильтре), 30 который обезвоживается в устройстве для разделения твердых веществ и жидкостей, существует в форме тригидрата  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, считают, что сушка приводит к обезвоживанию продукта и к образованию, по меньшей мере, одного вещества из моногидрата, полугидрата или даже безводного трифторида алюминия.

Жидкую фракцию, отделенную от твердой фракции в устройстве для разделения 35 твердых веществ и жидкостей, и исходящий поток газа, выводимый из реакционного резервуара, можно вводить в дистилляционную колонну, для вывода и отделения одного или более веществ из непрореагировавшей кислоты, фтороводорода и газообразного водорода. Конструкция и эксплуатация устройств для дистилляции являются общезвестными для обычного специалиста в данной области техники и зависят от 40 разнообразных факторов, включая состав исходного материала, желательные для получения продукты (продукт), желательный выход и т.п. В непрерывных системах непрореагировавшая кислота может рециркулировать обратно в реакционный резервуар.

В безводных системах, в которых кремний не присутствует, таких как, например, система с псевдоожженном слое, в которой газообразную безводную кислоту 45 барботируют через псевдоожженный слой фторалюминатного материала, продукт реакции представляет собой твердый трифторид алюминия, который можно извлекать из реактора. Частицы продукта могут включать массу соли в качестве твердого побочного продукта (например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHSO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), которую можно отделять,

как описано ниже. Фтороводород и газообразный водород могут образовываться в качестве газообразных побочных продуктов, которые выводят из реакционного резервуара с непрореагировавшей кислотой.

В таких безводных системах, в которых кремний не присутствует, частицы, которые

5 обычно включают трифторид алюминия в качестве продукта и соль, можно вводить в один или более промывочных блоков, чтобы отделять соль от продукта (трифторида алюминия). Промывочные блоки могут быть аналогичными промывочным блокам, которые описаны выше для водных систем. После промывки твердый продукт можно сушить, получая, по меньшей мере, частично дегидратированный фторидный продукт,

10 как описано выше. Отработавший газ, который выводят из реакционного резервуара, можно подвергать дистилляции, чтобы извлекать, по меньшей мере, одно из веществ, включая непрореагировавшую кислоту, фтороводород и газообразный водород.

Как в водных, так и в безводных системах, когда кремний присутствует в реакционном резервуаре и является доступным для реакции, газообразный тетрафторид кремния

15 образуется в качестве продукта. В водных системах соль кислоты можно суспендировать в реакционной смеси в качестве побочного продукта. В таких водных системах реакция также может производить массу фтороводорода, который можно растворять в реакционной смеси и/или можно выводить из реакционной смеси с газообразным

20 продуктом. Этот газообразный продукт может также содержать массу испарившейся кислоты и/или  $F_3SiOSiF_3$  в качестве побочного продукта.

В безводных системах, которые содержат источник кремния, твердый фторалюминат

разлагается, образуя мелкодисперсную соль (например,  $NaCl$ ,  $NaHSO_4$  или  $Na_2SO_4$ ) во

время реакции. Фтороводород может образовываться в качестве газообразного

25 побочного продукта, который выводится из реакционного резервуара вместе с любой непрореагировавшей кислотой и тетрафторидом кремния. Как в водных, так и в безводных системах, где образуется тетрафторид кремния в качестве газообразного

30 продукта, газообразный тетрафторид кремния можно отделять от других газов, используя дистилляцию, кислотные ванны (например, сернокислотную ванну для отделения непрореагировавшего  $HF$ ) и/или адсорбционные блоки (например, адсорбер на основе цинка для отделения кислоты), которые могут работать в любом сочетании и числе, и их можно устанавливать последовательно или параллельно без ограничения.

35 Тетрафторид кремния в качестве газообразного продукта можно конденсировать для хранения в виде жидкого продукта, и/или его можно подвергать дальнейшей переработке, например, в реакции с тетрагидроалюминатом щелочного или щелочноземельного металла для производства силана.

В определенных вариантах осуществления и независимо от использования водного раствора или безводной кислоты и независимо от того, происходит ли реакция в присутствии кремния, фтороводород в качестве побочного продукта может

40 соответствующим образом реагировать с источником кремния, образуя газообразный тетрафторид кремния. Фтороводород можно отделять от других газов в дистилляционной колонне. В данном отношении следует отметить, что отделение непрореагировавшей кислоты от фтороводорода не является обязательным, поскольку кислота не вмешивается в производство тетрафторида кремния. Фтороводород можно

45 вводить в реакционный резервуар, в котором присутствует источник кремния (например, песок), образуя, например, уплотненный слой или псевдоожиженный слой для получения тетрафторида кремния. Газообразный тетрафторид кремния можно промывать серной кислотой для дополнительного отделения побочных газообразных продуктов, и его можно вводить в адсорбер, предпочтительно со средой на основе цинка, чтобы отделять

любую непрореагировавшую кислоту.

Растворенные хлоридные или сульфатные соли (например, присутствующие в реакционном растворе и/или растворяющиеся во время промывочных операций) можно извлекать путем сушки. В таких операциях сушки, как правило, испаряется любая 5 непрореагировавшая кислота, присутствующая в растворе, что позволяет выделять кислоты для повторного использования. Полученный побочный продукт в виде хлоридных или сульфатных солей можно продавать на рынке, или они могут реагировать с кремнефтористоводородной кислотой, восстанавливая исходные кислоты (HCl или серную кислоту) и образуя фторсиликаты, которые можно использовать в качестве 10 исходных материалов для производства фторидных продуктов согласно настоящему изобретению (например, тетрафторида кремния). Например, фторсиликаты можно использовать в качестве источника кремния для получения тетрафторида кремния.

#### Производство силана и фторидного продукта

Описанные выше способы производства фторидов можно, как правило, включать

15 в процесс производства силана таким образом, что побочные продукты производства силана можно использовать для производства продуктов с добавочной стоимостью. В одном или нескольких примерных вариантах осуществления тетрафторид кремния вступает в контакт с тетрагидроалюминатом щелочного или щелочноземельного металла, образуя силан и исходящий поток, который содержит один или более 20 фторалюминатов. Как описано выше, фторалюминат может вступать в контакт с кислотой, образуя трифторид алюминия (при отсутствии кремния) или тетрафторид кремния (в присутствии кремния) и, по меньшей мере, один побочный продукт, который можно отделять от фторидного продукта.

Тетрафторид кремния в качестве исходного материала можно получать, испаряя

25 растворы кремнефтористоводородной кислоты. В качестве альтернативы или дополнения часть тетрафторида кремния, который реагирует с тетрагидроалюминатом для получения силана, можно получать способами, описанными выше.

Тетрагидроалюминатные соли щелочных или щелочноземельных металлов можно 30 получать в реакции соответствующих элементарных предшественников (Na, Al и H) при высоком давлении и температуре.

Общее описание производства силана представлено в патенте США № 4632816, который включен в настоящий документ посредством ссылки во всех соответствующих и имеющих отношение к делу целях. Газообразный тетрафторид кремния можно вводить в перемешиваемую жидкую реакционную среду, содержащую тетрагидроалюминатную

35 соль. Жидкая реакционная среда может включать растворители, в качестве которых выбирают простые полиэфиры (например, диглил, моноглил или диоксан), углеводороды (например, толуол или пентан) и их смеси. Реакционную смесь можно выдерживать при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 80°C, и можно использовать атмосферное давление. Реакционную смесь можно также

40 выдерживать при повышенных давлениях, таких как давления, составляющие до приблизительно 100 атм. (10 МПа). В некоторых вариантах осуществления реакционную среду поддерживают при давлении от приблизительно 1 до приблизительно 10 атм. (0,1-1 МПа).

Можно использовать стехиометрические количества тетрафторида кремния и

45 тетрагидроалюмината для получения силана; однако в некоторых вариантах осуществления используют молярный избыток тетрагидроалюминатов, чтобы подавить образование побочных продуктов. Реакцию можно проводить в периодическом или непрерывном режиме, используя, например, непрерывный реактор с обратным

перемешиванием или сусpenзионную барботажную колонну.

В реакции образуются газообразный силан и супензированная фторалюминатная соль. Фторалюминаты можно отделять от реакционной среды, используя общеизвестные технике способы, например, можно использовать устройства для разделения твердых веществ и жидкостей (центрифуги, декантаторы, фильтры и т.п.). После отделения фторалюминаты можно вводить в реакционный резервуар с кислотой, чтобы получать фторидный продукт (трифторид алюминия или тетрафторид кремния), как описано выше.

### Примеры

**Пример 1.** Производство трифторида алюминия путем гидролиза фторалюминатов хлористоводородной кислотой с непрерывным выведением образующегося газа

Смесь твердых веществ (15,7 г), включая тетрафторалюминат натрия ( $\text{NaAlF}_4$ ), хиолит ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) и криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) («фторалюминатная смесь»), перемешивали с диоксидом кремния (8 г). Затем смесь твердых веществ перемешивали в тефлоновом лабораторном стакане, содержащем водный раствор хлористоводородной кислоты (243 г, 36 мас.%). Исходное молярное соотношение хлористоводородной кислоты и фторалюминатной смеси составляло 20:1. Магнитную мешалку помещали на дно стакана для механического перемешивания смеси. Стакан находился окружающей среде при давлении 1 бар (0,1 МПа) и температуре 20°C. Порошок фторалюмината интенсивно реагировал с водным раствором хлористоводородной кислоты, образуя дым ( $\text{SiF}_4$ ), который выделялся непрерывно. Смесь перемешивали в течение 45 минут, когда сероватая супензия фторалюминатной смеси и водный раствор хлористоводородной кислоты полностью превращались в беловатую супензию. Жидкость в супензии декантировали, и полученную смесь твердых веществ сушили под лампой, получая 27,3 г твердых веществ. Анализ сухих твердых веществ показал, что молярная потеря фтора составляла 11%, что в расчете на массу было эквивалентно увеличению числа моль хлора. На основании стехиометрии оценили, что конверсия фторалюминатов в полугидрат трифторида алюминия и фтороводород составляла приблизительно 60%.

**Пример 2.** Производство трифторида алюминия путем гидролиза фторалюминатов хлористоводородной кислотой в замкнутом резервуаре

Фторалюминатную смесь (24,7 г) перемешивали с 36 мас.% хлористоводородной кислотой в замкнутом тефлоновом резервуаре для гидролиза. Резервуар и его содержимое нагревали до 150°C, и предохранительный клапан резервуара устанавливали на выпуск при манометрическом давлении 100 фунтов на кв. дюйм (0,69 МПа). После нагревания в течение 30 минут содержимое резервуара охлаждали до температуры окружающей среды и открывали предохранительный клапан. Потеря массы резервуара или масса выделившегося газа составляла 0,11 г. Жидкость в резервуаре для гидролиза декантировали, и смесь твердых веществ сушили под лампой. Выход твердых веществ после сушки составлял 28%. Полученные твердые вещества промывали водой и снова сушили. Выход твердых веществ после второй сушки составлял 64%. На основании стехиометрии оценили, что конверсия фторалюминатов в полугидрат трифторида алюминия составляла 93%.

Когда неопределенные артикли, определенный артикль и слово «указанный» предшествуют элементам настоящего изобретения или предпочтительному варианту (вариантам) его осуществления, они предназначены для определения того, что существует один или более данных элементов. Термины «содержащий», «включающий» и «имеющий» предназначены для определения включения и подразумевают, что

возможно существование дополнительных элементов помимо перечисленных элементов.

Поскольку в вышеуказанные устройства и способы можно вносить разнообразные изменения без выхода за пределы объема настоящего изобретения, подразумевается, что всю информацию, которая содержится в приведенном выше описании и

5 сопровождающих чертежах, следует истолковывать в иллюстративном, а не в ограничительном смысле.

#### Формула изобретения

1. Способ производства тетрафторида кремния, где способ включает:

10 контакт исходного фторалюмината, включающего, по меньшей мере, приблизительно 30 мас.% фторидных солей щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия, газообразной кислоты и источника кремния для получения тетрафторида кремния и, по меньшей мере, одного побочного продукта.

15 2. Способ по п. 1, в котором исходный материал представляет собой побочный продукт производства силана.

3. Способ по п. 1, в котором тетрафторид кремния отделяют от побочного продукта для получения тетрафторида кремния в качестве продукта.

4. Способ по п. 1, в котором исходный материал включает, по меньшей мере, приблизительно 70% мас. фторидных солей щелочных металлов или щелочноземельных 20 металлов и алюминия.

5. Способ по п. 1, в котором кислота выбрана из хлористоводородной кислоты, серной кислоты и их смесей.

6. Способ по п. 1, в котором кислота представляет собой хлористоводородную кислоту.

25 7. Способ по п. 1, в котором исходный материал включает  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

8. Способ по п. 7, в котором исходный материал также включает фторид алюминия и/или фторид натрия.

9. Способ производства тетрафторида кремния, где способ включает:

30 контакт фторидной соли щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия, хлористоводородной кислоты и источника кремния для получения тетрафторида кремния и фтороводорода; и

отделение тетрафторида кремния от фтороводорода для получения тетрафторида кремния в качестве продукта.

35 10. Способ по п. 9, в котором тетрафторид кремния конденсируется для хранения в качестве жидкого продукта.

11. Способ по п. 9, в котором фторидная соль представляет собой побочный продукт производства силана.

40 12. Способ по п. 9, в котором смесь  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  вступает в контакт с хлористоводородной кислотой.

13. Способ по п. 9, в котором смесь также включает фторид алюминия и/или фторид натрия.

14. Способ производства силана и тетрафторида кремния, где способ включает:

45 контакт тетрафторида кремния и тетрагидроалюмината щелочного или щелочноземельного металла для получения силана и исходящего потока, включающего фторидную соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия;

контакт исходящего потока, хлористоводородной кислоты и источника кремния для получения тетрафторида кремния и, по меньшей мере, одного побочного продукта;

и

отделение тетрафторида кремния от фтороводорода.

15. Способ по п. 14, в котором тетрафторид кремния барботируют через реакционный раствор, который содержит тетрагидроалюминат.

5 16. Способ по п. 14, в котором тетрафторид кремния и тетрагидроалюминат вступают в контакт в реакционной среде, которую поддерживают при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 80°C.

17. Способ по п. 16, в котором фторидную соль отделяют от реакционной среды в блоке разделения твердых веществ и жидкостей.

10 18. Способ по п. 14, в котором тетрафторид кремния, отделенный от фтороводорода, используют для получения дополнительного силана в реакции тетрафторида кремния с тетрагидроалюминатом щелочного или щелочноземельного металла.

19. Способ по п. 14, в котором тетрафторид кремния конденсируется для хранения в качестве жидкого продукта.

15 20. Способ по п. 14, в котором исходящий поток включает от приблизительно 30% до приблизительно 95 мас. % фторидных солей щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия в расчете на сухую массу материала.

21. Способ по п. 14, в котором исходящий поток включает от приблизительно 70% до приблизительно 95 мас. % фторидных солей щелочных металлов или

20 щелочноземельных металлов и алюминия в расчете на сухую массу материала.

22. Способ по п. 14, в котором исходящий поток включает  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

23. Способ по п. 22, в котором исходящий поток также включает фторид алюминия и/или фторид натрия.

25 24. Способ производства силана и тетрафторида кремния, где способ включает:

контакт исходного фторалюмината, включающего фторидную соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия, кислоты и источника кремния для получения тетрафторида кремния и, по меньшей мере, одного побочного продукта;

отделение тетрафторида кремния от побочного продукта; и

реакция тетрафторида кремния с тетрагидроалюминатом щелочного или щелочноземельного металла для получения силана.

26. Способ по п. 24, в котором тетрафторид кремния барботируют через реакционный раствор, который содержит тетрагидроалюминат.

35 27. Способ по п. 24, в котором тетрафторид кремния и соль тетрагидроалюмината со щелочным или щелочноземельным металлом реагируют в реакционной смеси, которую поддерживают при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 80°C.

28. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором источник кремния выбран из группы, которую составляют песок, кварц, кремень, диатомит, минеральные силикаты, кремний metallurgической чистоты, высокодисперсный диоксид кремния, фторсиликаты и их смеси.

40 29. Способ по п. 24, в котором исходный фторалюминат включает от приблизительно 30% до приблизительно 95 мас. % фторидных солей щелочных металлов или щелочноземельных металлов и алюминия в расчете на сухую массу исходного материала.

30. Способ по п. 24, в котором исходный фторалюминат включает от приблизительно 70% до приблизительно 95 мас. % фторидных солей щелочных металлов или

щелочноземельных металлов и алюминия в расчете на сухую массу исходного материала.

31. Способ по п. 24, в котором кислота выбрана из хлористоводородной кислоты, серной кислоты и их смесей.

32. Способ по п. 24, в котором кислота представляет собой хлористоводородную

5 кислоту.

33. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором щелочной или щелочноземельный металл выбран из лития, натрия, калия, магния, бария, кальция и их смесей.

34. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором фторидная соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия выбрана из группы, которую 10 составляют  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и их смеси.

35. Способ по п. 24, в котором исходный фторалюминат включает  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

36. Способ по п. 35, в котором исходный фторалюминат также включает фторид 15 алюминия и/или фторид натрия.

37. Способ по п. 1 или 24, в котором в качестве побочных продуктов образуются фтороводород и хлоридная или сульфатная соль щелочного или щелочноземельного металла.

38. Способ по п. 37, в котором хлоридная соль образуется в качестве побочного 20 продукта, где хлоридная соль выбрана из группы, которую составляют  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и их смеси.

39. Способ по п. 38, в котором хлоридная соль представляет собой  $\text{NaCl}$ .

40. Способ по п. 37, в котором фтороводород вступает в контакт с источником 25 кремния для получения тетрафторида кремния.

41. Способ по любому из пп. 9, 14 и 24, в котором фторидная соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия и источник кремния вступают в контакт с водным раствором кислоты.

42. Способ по п. 41, в котором фторидная соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия и источник кремния поступают в реакционный 30 резервуар, образуя газообразный продукт, включающий тетрафторид кремния, и суспензию, содержащую побочный продукт.

43. Способ по п. 42, в котором фторидная соль щелочного металла или щелочноземельного металла и алюминия и источник кремния непрерывно поступают в реакционный резервуар и суспензия и газообразный продукт непрерывно выходят 35 из реакционного резервуара.

44. Способ по п. 42, в котором газообразный продукт включает тетрафторид кремния и фтороводород.

45. Способ по п. 44, включающий разделение фтороводорода и тетрафторида кремния в дистилляционной колонне.

46. Способ по п. 42, в котором суспензия поступает в блок разделения твердых веществ и жидкостей, образуя твердую фракцию и жидкую фракцию, где твердая фракция содержит хлоридную или сульфатную соль щелочного металла или щелочноземельного металла, и жидкую фракцию содержит воду, фтороводород, непрореагировавшую кислоту и хлоридную или сульфатную соль щелочного металла или щелочноземельного металла.

47. Способ по п. 46, включающий отделение, по меньшей мере, одного из веществ, включая воду, фтороводород и непрореагировавшую кислоту, в дистилляционной колонне.

48. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором фторидная соль щелочного

металла или щелочноземельного металла и алюминия и источник кремния вступают в контакт с практически безводной кислотой.

49. Способ по п. 48, в котором фторидная соль и источник кремния поступают в реактор с псевдоожиженным слоем, содержит кислоту в качестве ожигающего газа.

5 50. Способ по п. 49, в котором газообразный продукт и мелкодисперсная хлоридная или сульфатная соль щелочного или щелочноземельного металла соль образуются в реакторе с псевдоожиженным слоем, где газообразный продукт включает тетрафторид кремния, фтороводород и непрореагировавшую кислоту.

51. Способ по п. 50, включающий отделение тетрафторида кремния, по меньшей

10 мере, от одного из других газов в дистилляционной колонне.

52. Способ по п. 1 или 24, в котором исходный фторалюминат, содержащий фторидные соли, содержит частицы, у которых средний номинальный диаметр составляет менее чем приблизительно 500 мкм.

53. Способ по п. 1 или 24, в котором исходный фторалюминат, содержащий

15 фторидные соли, содержит частицы, у которых средний номинальный диаметр составляет менее чем приблизительно 300 мкм.

54. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором кислота и фторидная соль поступают в реакционный резервуар в молярном соотношении, составляющем, по меньшей мере, приблизительно 1:1.

20 55. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором кислота и фторидная соль поступают в реакционный резервуар в молярном соотношении, составляющем, по меньшей мере, приблизительно 3:1.

56. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором кислота поступает в реакционный резервуар в молярном избытке, составляющем, по меньшей мере, приблизительно 5%

25 по отношению к фторидной соли, поступающей в реакционный резервуар.

57. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором кислота поступает в реакционный резервуар в молярном избытке, составляющем, по меньшей мере, приблизительно 50% по отношению к фторидной соли, поступающей в реакционный резервуар.

58. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором источник кремния и фторидная

30 соль поступают в реакционный резервуар в молярном соотношении, составляющем, в расчете на число атомов кремния и атомов фтора, по меньшей мере, приблизительно 1:1.

59. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором источник кремния и фторидная соль поступают в реакционный резервуар в молярном соотношении, составляющем в

35 расчете на число атомов кремния и атомов фтора более чем приблизительно 1:3.

60. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором источник кремния поступает в реакционный резервуар таким образом, что атомы кремния добавляются в молярном избытке, по меньшей мере, приблизительно 5%, по отношению к фторидной соли, поступающей в реакционный резервуар.

40 61. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором источник кремния поступает в реакционный резервуар таким образом, что атомы кремния добавляются в молярном избытке, по меньшей мере, приблизительно 100%, по отношению к фторидной соли, поступающей в реакционный резервуар.

62. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором конверсия фторидной соли в

45 тетрафторид кремния составляет, по меньшей мере, приблизительно 50%.

63. Способ по любому из пп. 1, 9, 14 и 24, в котором конверсия фторидной соли в тетрафторид кремния составляет, по меньшей мере, приблизительно 90%.

64. Способ по п. 9 или 14, в котором в качестве побочных продуктов образуются

фтороводород и хлоридная соль щелочного или щелочноземельного металла.

5

10

15

20

25

30

35

40

45