



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103508428 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201310472879. 5

1-4.

(22) 申请日 2013. 10. 11

US 4227907 A, 1980. 10. 14, 全文.

CN 1445161 A, 2003. 10. 01, 全文.

(73) 专利权人 应悦

地址 100036 北京市海淀区北京矿业大学学院路丁 11 号 2011 本

审查员 宋倩倩

(72) 发明人 应盛荣 姜战 应悦

(74) 专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11411

代理人 耿映曦

(51) Int. Cl.

C01B 21/068(2006. 01)

C01B 21/083(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 203529936 U, 2014. 04. 09, 权利要求

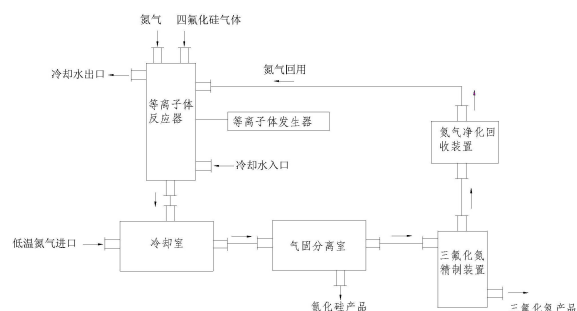
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备
及工艺

(57) 摘要

本发明公开了以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备和工艺,设备包括等离子体发生器、等离子体反应器、冷却室、气固分离室、三氟化氮精制装置;等离子体发生器与等离子体反应器相连通,等离子体反应器的出料口与冷却室的进料口相连通,冷却室还设有低温氮气输入口,冷却室的出料口与气固分离室的进料口相连通,气固分离室的气相出料口与三氟化氮精制装置的进料口相连通,气固分离室的固相出料口为氮化硅排出口,三氟化氮精制装置设有三氟化氮排出口和废气排出口。本发明工艺路线新颖、合理,装备要求低,反应安全、容易实现工业化的低能耗生产,生产的氮化硅和三氟化氮纯度高;实现废物的高附加值利用,具有环保和经济双重效益。



1. 以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备,其特征在于,包括等离子体发生器、等离子体反应器、冷却室、气固分离室、三氟化氮精制装置;所述等离子体发生器与等离子体反应器相连通,所述等离子体反应器的出料口与冷却室的进料口相连通,所述冷却室还设有低温氮气输入口,所述冷却室的出料口与气固分离室的进料口相连通,所述气固分离室的气相出料口与三氟化氮精制装置的进料口相连通,所述气固分离室的固相出料口为氮化硅排出口,所述三氟化氮精制装置设有三氟化氮排出口和废气排出口。

2. 根据权利要求1所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备,其特征在于,还包括氮气净化回收装置,所述氮气净化回收装置的进料口与三氟化氮精制装置的废气排出口相连通,所述氮气净化回收装置的出料口与等离子体反应器的进料口相连通。

3. 根据权利要求1所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备,其特征在于,还包括气封出料螺旋和高温结晶炉,所述气封出料螺旋的进料口与气固分离室的固相出料口相连接,所述气封出料螺旋的出料口与高温结晶炉的进料口相连接。

4. 根据权利要求1~3任一所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备,其特征在于,所述等离子体反应器外设有反应热冷却器。

5. 以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的工艺,其特征在于,包括以下步骤:

A. 将整个反应系统抽真空,然后通入氮气进行系统气流清洗,清洗后使整个反应系统充满氮气;

B. 开启等离子体发生器电源,等离子体反应器内产生氮气等离子体,然后向等离子体反应器内通入四氟化硅气体,四氟化硅气体与氮离子发生化学反应,生成氮化硅固体和三氟化氮气体;同时,也向等离子体反应器内通入氮气,补充反应过程中消耗掉的氮气;

C. 将低温氮气充入冷却室,然后将等离子体反应器内反应生成的氮化硅固体、三氟化氮气体以及未反应的原料气体一同排出至冷却室与低温氮气混合从而迅速降温;

D. 将步骤C中降温的氮化硅固体和包含三氟化氮气体、未反应原料气体和氮气的混合气体一起排出至气固分离室,将氮化硅固体分离,从气固分离室的固相出料口排出;将混合气体从气固分离室的气相出料口排出至三氟化氮精制装置;

E. 包含三氟化氮气体、未反应原料气体和氮气的混合气体在三氟化氮精制装置中,经过分离精制,三氟化氮气体从三氟化氮精制装置的三氟化氮排出口输出,其它混合气体从废气排出口排出。

6. 根据权利要求5所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的工艺,其特征在于,所述步骤D后还包括步骤D1:将从气固分离室的固相出料口排出的氮化硅经气封出料螺旋送入高温结晶炉中进行高温熔融结晶。

7. 根据权利要求5或6任一所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的工艺,其特征在于,所述步骤E后还包括步骤F:将三氟化氮精制装置的废气排出口排出的混合气体输出至氮气净化回收装置,将混合气体中的氮气分离回收,循环至等离子体反应器继续使用。

8. 根据权利要求5或6任一所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的工艺,其特征在于,所述步骤B中,通入的四氟化硅气体与氮气的摩尔比为1:4~1:16。

9. 根据权利要求5或6任一所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的工艺,其特征在于,所述步骤C中,低温氮气的温度为15℃~-35℃。

10. 根据权利要求 7 所述的以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的工艺,其特征
在于,所述步骤 B 中,通入的四氟化硅气体与氮气的摩尔比为 $1:4 \sim 1:16$;所述步骤 C 中,
低温氮气的温度为 $15^{\circ}\text{C} \sim -35^{\circ}\text{C}$ 。

以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备及工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域,特别涉及以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备及工艺。

背景技术

[0002] 氮化硅陶瓷具有高硬度、强度高、耐磨损、耐高温,热膨胀系数小、导热系数大、抗热震性好,密度低等一系列优点,在陶瓷发动机、机械加工、微电子学、空间科学和核动力工程等领域,具有极为广阔的应用前景,因而对高性能氮化硅粉的需求量也将日益增加。现有技术中常用的氮化硅粉体制备方法有以下几种:一、硅粉直接氮化法,该方法简便、成本低,因为硅与氮的反应为放热反应,为了使硅粉能充分反应,工艺控制比较复杂;同时由于原料本身纯度和氮化以后的磨细工序的掺杂,造成粉料的纯度不高。二、碳热还原二氧化硅法,此法利用自然界中十分丰富的二氧化硅为原料,加之较快的反应速率,特别适宜于大规模生产,但缺点是产物中含碳量较高。三、等离子体化学气相反应法,该方法利用硅的卤化物(SiCl_4 、 SiBr_4 ...等)或硅的氢卤化物(SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 ...等)与氨或者氮气加氢气发生化学气相反应,或硅烷(SiH_4)与氨或联氨(N_2H_4)发生化学气相反应,一般生成无定型氮化硅粉体;该无定型氮化硅粉体在氮气气氛下,经过热处理后可以得到 α 相含量大于95%的氮化硅粉体,但目前该技术主要局限于实验室研究,因其反应成本高,且反应危险难以控制而一直未能得到批量生产和实际应用;且制得粉体的氧含量大于2~3%,且残留氯含量较高,达到60ppm,最终会影响氮化硅陶瓷的性能。

[0003] 三氟化氮在常温下是无色、无臭、性质稳定的气体,沸点为 -129°C ,熔点为 -208°C 。另外,它还是一种强氧化剂。三氟化氮作为一种优良的等离子蚀刻气体,在离子蚀刻时具有优异的蚀刻速率和选择性,而且,在蚀刻物表面不留任何残留物,是非常良好的清洗剂,因此,在半导体和微电子行业有着非常广阔的前景,另外,其在高能激光领域也得到了广泛地应用。三氟化氮的制备方法通常有两种:即以用 NH_3 与 F_2 为原料制备三氟化氮为代表的化学合成法,由于 F_2 反应性非常高,且有较强的毒性和腐蚀性,因此该法反应危险性大且因为反应热高导致副产物多;以及以 $\text{NH}_4\text{F}-x\text{HF}$ 为原料通过电解槽制备三氟化氮的电解法。电解法的优点是生产运行较用 NH_3 与 F_2 为原料制备三氟化氮的化学合成法相对安全稳定、气体的纯度和产率都较高,因此,这一方法被很多企业较为广泛地采用,但其最大的缺点是生产过程成本太高,同时还是存在一定的危险性。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本发明提供一种以四氟化硅和氮气为原料生产氮化硅和三氟化氮的设备和工艺。本发明要解决的技术问题是:提供一种工艺路线新颖、合理,装备要求低,反应安全、容易实现工业化的低能耗生产高纯氮化硅和三氟化氮的方法和设备。为了实现上述技术目的,本发明的技术方案为:以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备,其特征在于,包括等离子体发生器、等离子体反应器、冷却室、气固分离室、三氟化氮精制装

置；所述等离子体发生器与等离子体反应器相连通，所述等离子体反应器的出料口与冷却室的进料口相连通，所述冷却室还设有低温氮气输入口，所述冷却室的出料口与气固分离室的进料口相连通，所述气固分离室的气相出料口与三氟化氮精制装置的进料口相连通，所述气固分离室的固相出料口为氮化硅排出口，所述三氟化氮精制装置设有三氟化氮排出口和废气排出口。

[0005] 上述方案中，还包括氮气净化回收装置，所述氮气净化回收装置的进料口与三氟化氮精制装置的废气排出口相连通，所述氮气净化回收装置的出料口与等离子体反应器的进料口相连通。

[0006] 上述方案中，还包括气封出料螺旋和高温结晶炉，所述气封出料螺旋的进料口与气固分离室的固相出料口相连接，所述气封出料螺旋的出料口与高温结晶炉的进料口相连接。

[0007] 上述方案中，所述等离子体反应器外设有反应热冷却器。

[0008] 其中，三氟化氮精制装置、氮气净化回收装置为混合气体的分离提纯装置，为现有技术，其具体结构和工艺过程在此不作赘述。

[0009] 本发明还公开了以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的工艺，包括以下步骤：

[0010] A. 将整个反应系统抽真空，然后通入氮气进行系统气流清洗，清洗后使整个反应系统充满氮气；

[0011] B. 开启等离子体发生器电源，等离子体反应器内产生氮气等离子体，然后向等离子体反应器内通入四氟化硅气体，四氟化硅气体与氮离子发生化学反应，生成氮化硅固体和三氟化氮气体；同时，也向等离子体反应器内通入氮气，补充反应过程中消耗掉的氮气；

[0012] C. 将低温氮气充入冷却室，然后将等离子体反应器内反应生成的氮化硅固体、三氟化氮气体以及未反应的原料气体一同排出至冷却室与低温氮气混合从而迅速降温；

[0013] D. 将步骤 C 中降温的氮化硅固体和包含三氟化氮气体、未反应原料气体和氮气的混合气体一起排出至气固分离室，将氮化硅固体分离，从气固分离室的固相出料口排出；将混合气体从气固分离室的气相出料口排出至三氟化氮精制装置；

[0014] E. 包含三氟化氮气体、未反应原料气体和氮气的混合气体在三氟化氮精制装置中，经过分离精制，三氟化氮气体从三氟化氮精制装置的三氟化氮排出口输出，其它混合气体从废气排出口排出。

[0015] 为了防止在等离子体反应器中生成的三氟化氮与氮化硅在高温下彼此反应，重新生成四氟化硅，因而在步骤 C 中，冷却室内通入低温氮气，以便迅速降低三氟化氮与氮化硅的温度至低于 25℃，三氟化氮与氮化硅则较难发生反应。

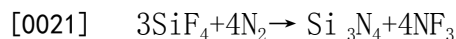
[0016] 上述方案中，所述步骤 D 后还包括步骤 D1：将从气固分离室的固相出料口排出的氮化硅经气封出料螺旋送入高温结晶炉中进行高温熔融结晶。

[0017] 上述方案中，所述步骤 E 后还包括步骤 F：将三氟化氮精制装置的废气排出口排出的混合气体输出至氮气净化回收装置，将混合气体中的氮气分离回收，循环至等离子体反应器继续使用。

[0018] 上述方案中，所述步骤 B 中，通入的四氟化硅气体与氮气的摩尔比为 1:4 ~ 1:16。

[0019] 上述方案中，所述步骤 C 中，低温氮气的温度为 15℃ ~ -35℃。

[0020] 四氟化硅与氮气反应,生成氮化硅和三氟化氮的反应式:



[0022] 本发明的优点和有益效果在于:本发明提供一种以四氟化硅和氮气为原料生产氮化硅和三氟化氮的设备和工艺。本发明的工艺路线新颖、合理,装备要求低,反应安全、容易实现工业化的低能耗生产,生产的氮化硅和三氟化氮纯度高;四氟化硅可来自磷肥生产企业的副产品,也可来自磷肥生产企业副产品氟硅酸的转化产物氟硅酸盐(例如氟硅酸钠),实现废物的高附加值利用,具有环保和经济双重效益。

附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0024] 图1为本发明的工艺原理图。

[0025] 图2为本发明实施例的结构示意图。

[0026] 图中:1、等离子体发生器 2、等离子体反应器 3、冷却室 4、气固分离室 5、三氟化氮精制装置 6、氮气净化分离装置 7、反应热冷却器 8、冷却室的低温氮气输入口 9、气封出料螺旋 10、高温结晶炉

具体实施方式

[0027] 下面结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0028] 如图2所示,本发明是一种以四氟化硅和氮气生产氮化硅和三氟化氮的设备。包括等离子体发生器1、等离子体反应器2、冷却室3、气固分离室4、三氟化氮精制装置5、氮气净化分离装置6;等离子体发生器1与等离子体反应器2相连通,等离子体反应器2外设有反应热冷却器7,等离子体反应器2的出料口与冷却室3的进料口相连通,冷却室3还设有低温氮气输入口8,冷却室3的出料口与气固分离室4的进料口相连通,气固分离室4的气相出料口与三氟化氮精制装置5的进料口相连通,气固分离室的固相出料口为氮化硅排出口,氮化硅排出口与气封出料螺旋9的进料口连接,气封出料螺旋9的出料口与高温结晶炉10的进料口相连接,三氟化氮精制装置5设有三氟化氮排出口和废气排出口。氮气净化回收装置6的进料口与三氟化氮精制装置5的废气排出口相连通,氮气净化回收装置6的出料口与等离子体反应器2的进料口相连通。

[0029] 实施例1

[0030] 将整个反应系统抽真空,然后通入氮气进行系统气流清洗,清洗后使整个反应系统充满氮气;开启等离子体发生器电源,使氮等离子体进入并充满等离子体反应器,本实施例中等离子体反应器的功率为10千瓦,然后向等离子体反应器内通入四氟化硅气体和氮气,通过流量计控制四氟化硅与氮气的摩尔比为1:4;四氟化硅气体与氮等离子体中的氮离子发生化学反应,生成氮化硅固体和三氟化氮气体;将-35℃的低温氮气充入冷却室,然后将等离子体反应器内反应生成的氮化硅固体、三氟化氮气体、未反应的原料气体一同排

出至冷却室与低温氮气混合从而迅速降温 ; 将降温后的氮化硅固体和混合气体一起排出至气固分离室, 在气固分离室内, 将氮化硅固体分离, 从气固分离室的固相出料口排出 ; 将包含三氟化氮气体、未反应的原料气体、氮气的混合气体从气固分离室的气相出料口排出至三氟化氮精制装置 ; 包含三氟化氮气体、未反应的原料气体、氮气的混合气体在三氟化氮精制装置中, 经过分离精制, 将三氟化氮气体从三氟化氮精制装置的三氟化氮排出口输出, 其它混合气体从废气排出口排出至氮气净化回收装置, 将混合气体中的氮气分离回收, 循环至等离子体反应器继续使用。

[0031] 反应时间 180 分钟后, 收集氮化硅固体 57kg, 三氟化氮气体 112.6kg。其中氮化硅固体为无定形氮化硅粉, 为了使产品具备更好的工业应用性, 将此无定形氮化硅通过气封出料螺旋 9 转运送入高温结晶炉 10 中进行高温熔融转相和结晶化处理, 得到高 α 相氮化硅粉体。

[0032] 实施例 2

[0033] 将整个反应系统抽真空, 然后通入氮气进行系统气流清洗, 清洗后使整个反应系统充满氮气 ; 开启等离子体发生器电源, 使氮等离子体进入并充满等离子体反应器, 本实施例中等离子体反应器的功率为 10 千瓦, 然后向等离子体反应器内通入四氟化硅气体和氮气, 通过流量计控制四氟化硅与氮气的摩尔比为 1:8 ; 四氟化硅气体与氮等离子体中的氮离子发生化学反应, 生成氮化硅固体和三氟化氮气体 ; 将 0℃ 的低温氮气充入冷却室, 然后将等离子体反应器内反应生成的氮化硅固体、三氟化氮气体、未反应的原料气体一同排出至冷却室与低温氮气混合从而迅速降温 ; 将降温后的氮化硅固体和混合气体一起排出至气固分离室, 在气固分离室内, 将氮化硅固体分离, 从气固分离室的固相出料口排出 ; 将包含三氟化氮气体、未反应的原料气体、氮气的混合气体从气固分离室的气相出料口排出至三氟化氮精制装置 ; 包含三氟化氮气体、未反应的原料气体、氮气的混合气体在三氟化氮精制装置中, 经过分离精制, 将三氟化氮气体从三氟化氮精制装置的三氟化氮排出口输出, 其它混合气体从废气排出口排出至氮气净化回收装置, 将混合气体中的氮气分离回收, 循环至等离子体反应器继续使用。

[0034] 反应时间 200 分钟后, 收集氮化硅固体 60kg, 三氟化氮气体 119.3kg。其中氮化硅固体为无定形氮化硅粉, 为了使产品具备更好的工业应用性, 将此无定形氮化硅通过气封出料螺旋 9 转运送入高温结晶炉 10 中进行高温熔融转相和结晶化处理, 得到高 α 相氮化硅粉体。

[0035] 实施例 3

[0036] 将整个反应系统抽真空, 然后通入氮气进行系统气流清洗, 清洗后使整个反应系统充满氮气 ; 开启等离子体发生器电源, 使氮等离子体进入并充满等离子体反应器, 本实施例中等离子体反应器的功率为 10 千瓦, 然后向等离子体反应器内通入四氟化硅气体和氮气, 通过流量计控制四氟化硅与氮气的摩尔比为 1:16 ; 四氟化硅气体与氮等离子体中的氮离子发生化学反应, 生成氮化硅固体和三氟化氮气体 ; 将 15℃ 的低温氮气充入冷却室, 然后将等离子体反应器内反应生成的氮化硅固体、三氟化氮气体、未反应的原料气体一同排出至冷却室与低温氮气混合从而迅速降温 ; 将降温后的氮化硅固体和混合气体一起排出至气固分离室, 在气固分离室内, 将氮化硅固体分离, 从气固分离室的固相出料口排出 ; 将包含三氟化氮气体、未反应的原料气体、氮气的混合气体从气固分离室的气相出料口排出至

三氟化氮精制装置 ;包含三氟化氮气体、未反应的原料气体、氮气的混合气体在三氟化氮精制装置中,经过分离精制,将三氟化氮气体从三氟化氮精制装置的三氟化氮排出口输出,其它混合气体从废气排出口排出至氮气净化回收装置,将混合气体中的氮气分离回收,循环至等离子体反应器继续使用。

[0037] 反应时间 185 分钟后,收集氮化硅固体 56.5kg,三氟化氮气体 107.1kg。其中氮化硅固体为无定形氮化硅粉,为了使产品具备更好的工业应用性,将此无定形氮化硅通过气封出料螺旋 9 转运送入高温结晶炉 10 中进行高温熔融转相和结晶化处理,得到高 α 相氮化硅粉体。

[0038] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

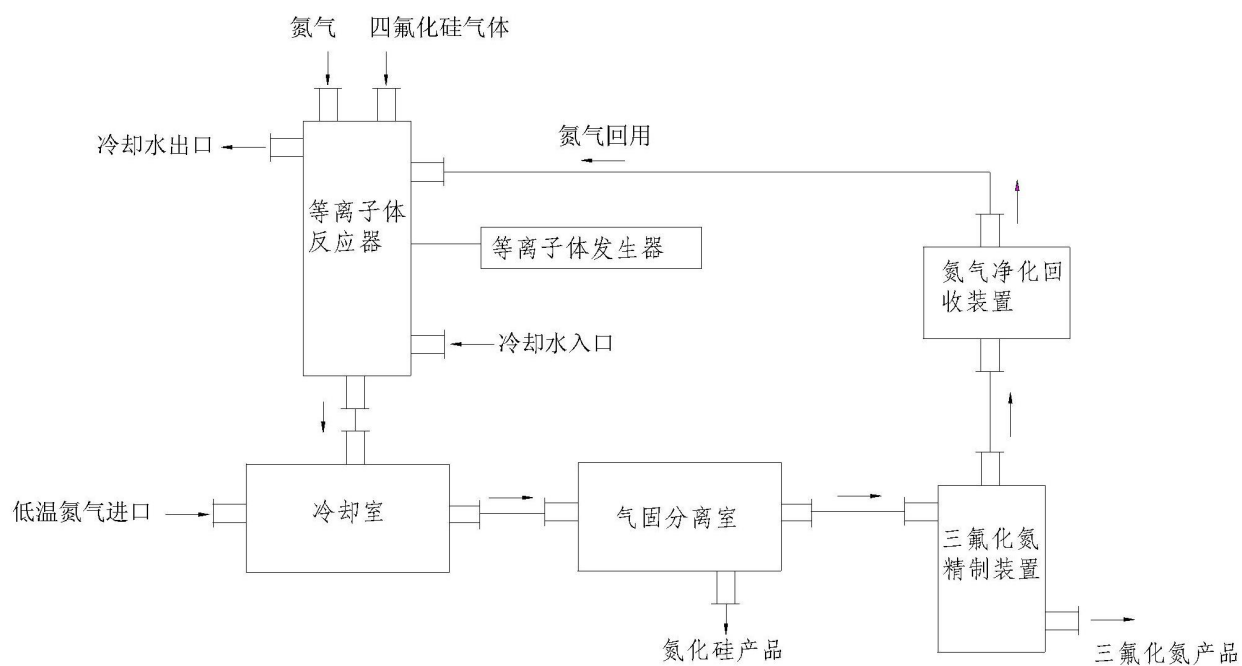


图 1

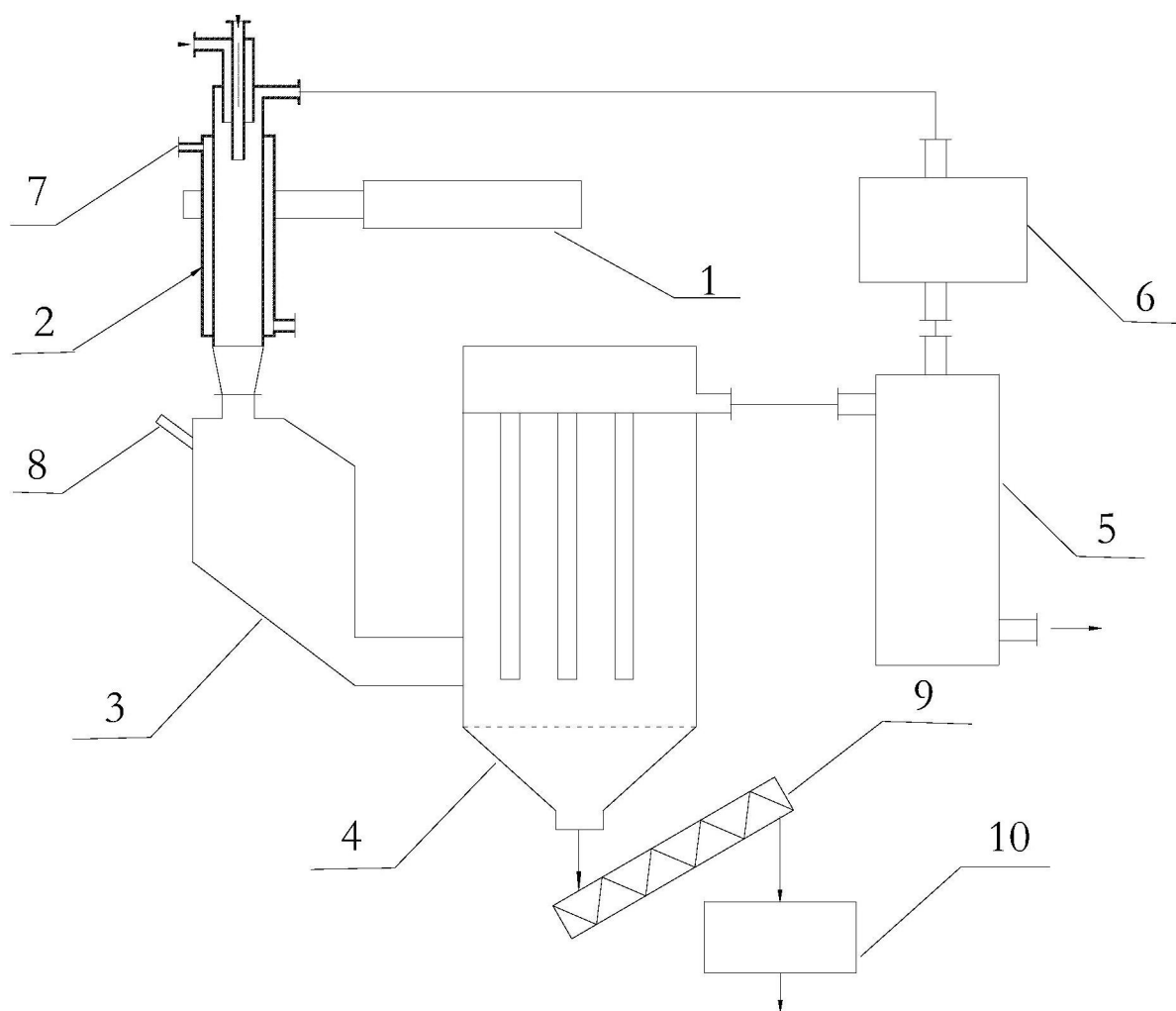


图 2