



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78152 (13) C2

(51) МПК

C01B 33/04 (2007.01)

C01B 33/107 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОНОСИЛАНУ

1

(21) а200509399

(22) 06.10.2005

(24) 15.02.2007

(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.

(72) Петрик Адольф Гаврилович, Шварцман Леонід Якович, Касаткін Юрій Александрович, RU, Жу-ренко Євгеній Михайлович

(73) Касаткін Юрій Александрович, RU

(56) UA, 72597, C2, 15.03.2005

RU, 2152902, C2, 20.07.2000

DE, 19860146, A1, 29.06.2000

EP, 0093640, A1, 09.11.1983

WO, 0248035, A1, 20.06.2002

US, 3968199, 06.07.1976

(57) Спосіб одержання моносилану, що включає каталітичне диспропорціювання трихлорсилану з утворенням моносилану, тетрахлориду кремнію і

2

хлорсиланів у протитечійному реакторі з каталізатором, ступінчасту конденсацію продуктів реакції диспропорціювання для відділення моносилану з поверненням сконденсованої фази в реакційну зону реактора через шар каталізатора у випарник протитечією потоку парів хлорсиланів, який підіймають з випарника, виведення рідкого продукту з випарника для використання після додаткового очищення у виробництві діоксиду кремнію та очищення моносилану на ректифікаційній колоні, який відрізняється тим, що каталізатор у протитечійному реакторі розміщують у трубчастих елементах, трихлорсилан попередньо нагрівають потоком рідкого продукту, що відбирають з випарника, а рідкий продукт потім направляють у міктрубний простір протитечійного реактора з виведенням його з верхньої частини реактора.

Винахід, що заявляється, відноситься до хімічних технологій, а саме до одержання моносилану, який використовують у виробництві «сонячно-го» кремнію.

Найбільш близьким за технічною суттю і технічним результатом, який досягається, до способу, що заявляється, є спосіб одержання моносилану [див. п. Німеччини №19860146, МПК⁶ C01B33/04, 301B33/107, заявл. 24.12.98р., опубл. 29.06.2000р.], який включає каталітичне диспропорціювання трихлорсилану з утворенням моносилану, тетрахлориду кремнію і хлорсиланів у протитечійному реакторі з каталізатором, ступінчасту конденсацію продуктів реакції диспропорціювання для відділення газоподібного моносилану з поверненням сконденсованої фази в реакційну зону реактора через шар каталізатора у випарник протитечією потоку парів хлорсиланів, який підіймається з випарника, виведення рідкого продукту з випарника для використання після додаткового очищення у виробництві діоксиду кремнію та очищення моносилану на ректифікаційній колоні.

У відомому способі трихлорсилан подають у реакційну зону каталітичного протитечійного реактора. У реакційній зоні в результаті диспропорціювання трихлорсилану утворюється парогазова суміш, яка містить моносилан, проміжні хлорсила-

ни і тетрахлорид кремнію, який конденсується і стікає у випарник протитечією потоку парів хлорсиланів, який підіймається з випарника. Парогазова суміш продуктів реакції диспропорціювання надходить у проміжний конденсатор, розміщений у протитечійному реакторі, на конденсацію в інтервалі температур від (-25)°C до 50°C, переважно (-5)°C-40°C, для відділення газоподібної силанвмісної фази. Сконденсована фаза повертається в шар каталізатора протитечією потоку парів хлорсиланів, який підіймається з випарника. У випарнику в результаті нагрівання хлорсиланів переходять у пароподібний стан і надходять у протитечійний реактор на каталітичне диспропорціювання, а рідкий продукт, що представляє собою в основному тетрахлорид кремнію, виводиться з випарника і після додаткового очищення направляється на виробництво діоксиду кремнію.

Несконденсовані продукти реакції диспропорціювання трихлорсилану виводять з верхньої частини протитечійного реактора і конденсують в основному конденсаторі при температурі нижче (-40)°C, переважно нижче (-60)°C, і тиску від 1 до 50атм, переважно від 1 до 10атм. Частину отриманого конденсату повертають у верхню частину протитечійного реактора в зону, що передують основній конденсації. Решту конденсату і несконденсо-

(13) C2

(11) 78152

(19) UA

вану газоподібну фазу після попереднього стиску насосом направляють на очищення в ректифікаційну колону. У результаті ректифікаційного очищення одержують сконденсований моносилан зі ступенем чистоти 98%, а відділені хлорсилани рециркулюють у протитечійний реактор у зону каталітичного диспропорціювання.

Недоліком відомого способу одержання моносилану є недостатньо високий ступінь вилучення кремнію в придатну продукцію, а також недостатньо високий ступінь чистоти моносилану і високі енерговитрати на виробництво одиниці готової продукції. Це пояснюється таким чином. Відомі умови реалізації способу одержання моносилану обумовлюють одержання на виході з протитечійного реактора парогазової суміші з недостатньо високим вмістом моносилану. Повернення частини конденсату після основної конденсації у верхню частину протитечійного реактора дозволяє трохи підвищити вміст моносилану в парогазовій суміші. Однак, постійна рециркуляція частини конденсату в реактор обумовлює недостатньо високий ступінь вилучення кремнію в готовий продукт і високі енерговитрати на одержання моносилану. На подальше очищення в ректифікаційну колону надходить моносилан, який містить значні кількості хлорсиланів (не менше 10%), що обумовлює недостатньо високий ступінь чистоти моносилану і високі енерговитрати на виробництво одиниці продукції.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу одержання моносилану, у якому за рахунок проведення додаткових операцій і нових умов виконання відомих операцій забезпечують оптимізацію температурного режиму процесу диспропорціювання та інтенсифікацію основних технологічних процесів, що дозволяє збільшити ступінь вилучення кремнію в придатну продукцію при одночасному забезпеченні високої якості одержаного моносилану з мінімальними енергетичними і матеріальними витратами.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі одержання моносилану, який включає каталітичне диспропорціювання трихлорсилану з утворенням моносилану, тетрахлориду кремнію і хлорсиланів у протитечійному реакторі з каталізатором, ступінчасту конденсацію продуктів реакції диспропорціювання для відділення газоподібного моносилану з поверненням сконденсованої фази в реакційну зону реактора через шар каталізатора у випарник протитечійного потоку парів хлорсиланів, який підіймається з випарника, виведення рідкого продукту з випарника для використання після додаткового очищення у виробництві діоксиду кремнію та очищення моносилану на ректифікаційній колоні, новим, відповідно до винаходу, є те, що каталізатор у протитечійному реакторі розміщують у трубчастих елементах, трихлорсилан попередньо нагрівають потоком рідкого продукту, що відбирається з випарника, а рідкий продукт потім направляють у міжтрубний простір протитечійного реактора з виведенням його з верхньої частини реактора.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю суттєвих ознак винаходу, що заявляється, і технічним результатом, що досягається, полягає в та-

кому.

Проведення додаткових операцій і нові умови виконання відомих операцій, а саме:

- розміщення каталізатора в протитечійному реакторі в трубчастих елементах;

- попереднє нагрівання трихлорсилану потоком рідкого продукту, що відбирається з випарника;

- подача рідкого продукту в міжтрубний простір протитечійного реактора з виведенням його з верхньої частини реактора,

у сукупності з відомими ознаками винаходу забезпечують оптимізацію температурного режиму процесу диспропорціювання та інтенсифікацію основних технологічних процесів, що дозволяє збільшити ступінь вилучення кремнію в придатну продукцію при одночасному забезпеченні високої якості одержаного моносилану з мінімальними енергетичними і матеріальними витратами.

Розміщення каталізатора в протитечійному реакторі в трубчастих елементах дозволяє здійснити нагрівання каталізатора до температур, необхідних і оптимальних для здійснення реакції диспропорціювання, використовуючи для цього тепло рідкого продукту, що відбирається з випарника. З цією метою потік рідкого продукту подають у міжтрубний простір протитечійного реактора. Попередньо рідким продуктом, що відбирається з випарника, нагрівають трихлорсилан. Це дозволяє оптимізувати температурний режим процесу диспропорціювання і утилізувати тепло рідкого продукту, що обумовлює підвищення ступеня вилучення кремнію в придатну продукцію і зниження енерговитрат на одержання моносилану. Проведення реакції диспропорціювання при оптимальному температурному режимі обумовлює інтенсифікацію основних технологічних процесів, дозволяє більш ефективно провести подальші ступені конденсації та одержати перед енергоємним ректифікаційним очищенням більш чистий продукт. Це, у свою чергу, обумовлює одержання моносилану високої якості з низькими енергетичними і матеріальними витратами.

Для пояснення суті способу, що заявляється, на кресленні наведена технологічна схема його реалізації.

Технологічна схема реалізації способу одержання моносилану містить: протитечійний реактор 1 для диспропорціювання трихлорсилану з каталізатором 2, розміщеним у трубчастих елементах 3, і міжтрубним простором 4, з'єднаним з реактором 1 у верхній частині конденсатор 5 для конденсації висококиплячих хлорсиланів і тетрахлориду кремнію та у нижній частині випарник 6 для нагрівання хлорсиланів, теплообмінник 7 для нагрівання трихлорсилану, конденсатор 8 для конденсації низькокиплячих хлорсиланів, ректифікаційну колону 9 для очищення моносилану від слідів хлорсиланів.

Заявлений спосіб одержання моносилану здійснюють таким чином.

Трихлорсилан подають у теплообмінник 7, де відбувається його нагрівання рідким продуктом, який подають з випарника 6, до температури 60°C. З теплообмінника 7 нагрітий трихлорсилан подають у протитечійний реактор 1 у шар каталізатора 2, розміщений у трубчастих елементах 3, на дис-

пропорціювання, а рідкий продукт подають у протічечий реактор 1 у міктрубний простір 4 для нагрівання каталізатора 2. При каталітичному диспропорціюванні трихлорсилану утворюється парогазова суміш, яка містить моносилан, проміжні хлорсилани і тетрахлорид кремнію, що конденсується і стікає у випарник 6 протічечією потоку парів хлорсиланів, який підіймається з випарника 6. Парогазова суміш надходить у конденсатор 5, у якому підтримують температуру $(-15)^{\circ}\text{C}$, де конденсуються тетрахлорид кремнію і висококиплячі хлорсилани. Отриманий конденсат пропускають через каталізатор 2 у випарник 6 протічечією парам парогазової суміші. У випарнику 6 конденсат нагрівають до температури 90°C . Хлорсилани при цьому переходять у пароподібний стан і повертаються на каталітичне диспропорціювання в протічечий реактор 1, а рідкий продукт із випарника 6 з температурою 90°C , що представляє собою в основному тетрахлорид кремнію, направляється в теплообмінник 7 для нагрівання трихлорсилану, а потім у міктрубний простір 4 протічечію реактора 1 для нагрівання каталізатора 2 і виводиться з верхньої частини протічечію реактора 1. Одержаний тетрахлорид кремнію після додаткового очищення направляють на виробництво діоксиду кремнію. Газоподібну силанвмісну фазу, що містить після відділення висококиплячих хлорсиланів у конденсаторі 5 більше 60% моносилану, направляють у конденсатор 8 для конденсації низькокиплячих хлорсиланів при температурі до $(-100)^{\circ}\text{C}$. Конденсат хлорсиланів, що при цьому утворюється, повертають у протічечий реактор 1 на диспропорціювання. Моносилан зі слідами хлорсиланів (не більше 1%) після відділення низь-

кокиплячих хлорсиланів у конденсаторі 8 направляють у ректифікаційну колону 9, де моносилан очищають від слідів хлорсиланів з одержанням сконденсованого моносилану зі ступенем чистоти 99,5%, який направляють на одержання «сонячного» кремнію.

Проведення технологічного процесу способом, що заявляється, дозволяє інтенсифікувати основні технологічні процеси за рахунок оптимізації температурного режиму процесу диспропорціювання та інтенсифікації основних технологічних процесів, що дозволяє збільшити ступінь вилучення кремнію в придатну продукцію при одночасному забезпеченні високої якості одержаного моносилану з мінімальними енергетичними і матеріальними витратами.

Спосіб, що заявляється, був випробуваний у дослідно-промислових умовах. Як вихідну сировину використовували технічний 98,8% трихлорсилан. Як каталізатор використовували аніонообмінну смолу марки АН21.

Винахід, що заявляється, забезпечує підвищення ступеня вилучення кремнію до 98,2-98,6% від стехіометричне можливого, що на 10% вище в порівнянні з прототипом. Ступінь чистоти моносилану при реалізації способу, що заявляється, склав 99,5%, що на 1,5% вище в порівнянні з прототипом. Питомі витрати на виробництво одиниці готової продукції склали 15-17 доларів за кілограм, що в 2,0-2,2 рази нижче, ніж за прототипом.

Заявлений спосіб одержання моносилану здійснюється на загальновідомому устаткуванні з використанням відомих матеріалів і засобів, що підтверджує промислову придатність об'єкта.

