

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94337

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.09.74 (P. 173921)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP

~~C01B 33/08~~ C01B 33/08

Int. Cl².

C01B 33/08

ST. RADCA
A. Gąbrowski

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Montewski, Lidia Burczyk, Marian Cieślik, Józef Kopytko,
Stanisław Ludwiczak, Zbigniew Tumiłowicz, Teresa Zychowa,
Danuta Jazienicka

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób wydzielania chlorosilanów z mieszaniny gazowej zawierającej wodór i chlorowodór

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania chlorosilanów z mieszaniny gazowej zawierającej wodór i chlorowodór pochodzącej z procesu redukcji chlorosilanów wodorem, w celu otrzymania czystego krzemu, lub z syntezy chlorosilanów na drodze reakcji krzemu technicznego z chlorowodorem, metodą absorpcji.

Gazy odlotowe odprowadzane z instalacji redukcji lub syntezy zawierają wodór chlorosilany oraz chlorowodór. Dotychczas znane sposoby wydzielania chlorosilanów polegają na wymywaniu ich z gazów poreakcyjnych na drodze mokrej kondensacji niskotemperaturowej absorpcji, za pomocą odpowiednich środków myjących oraz adsorpcji na stałych adsorbentach o dobrze rozwiniętej powierzchni.

Najczęściej do wymywania stosuje się wodę, przy czym w procesie tym chlorowodór rozpuszcza się w wodzie a chlorosilany wydzielane są w postaci produktów hydrolizy. Proces ten jest jednak bardzo niedogodny ze względu na wydzielanie się żelu kwasu krzemowego, zbrylającego się w duże konglomeraty i możliwość odzysku tylko wodoru i chloru.

Z opisu patentowego RFN nr 1185593 znany jest sposób wydzielania produktów hydroksylowych chlorosilanów, w którym zapobiega się zbrylaniu żelu kwasu krzemowego dzięki zastosowaniu odpowiedniej konstrukcji urządzenia do wymywania za pomocą wody. W sposobie tym wymywanie prowadzi się przeciwpłukowo kierując strumienie do urządzenia posiadającego szereg odpowiednio ukształtowanych przegród, umożliwiających przeprowadzenie procesu wymywania w ruchu wirowym. Wodór odprowadzany jest z aparatu przez górne zamknięcie wodne, a woda myjąca zawierająca produkty hydrolizy, zbiera się w kolejnej po wymywaniu strefie mieszania, które następnie poddawane są reakcji wtórnej.

Ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 390887 znany jest sposób i urządzenie do odzyskiwania chlorosilanów z mieszaniny gazowej wychodzącej z reaktora, w którym prowadzono redukcję chlorosilanów wodorem, polegający na niskotemperaturowej kondensacji. W procesie tym mieszaninę wodoru, chlorosilanów i chlorowodoru oziębia się w płuczce chłodzonej stałym dwutlenkiem węgla do temperatury około -85°C , przy której chlorosilany w większości ulegają skropleniu.

Pozostałą mieszaninę kieruje się na co najmniej dwa absorbery z adsorbentem o dobrze rozwiniętej powierzchni chłodzonej również za pomocą dwutlenku węgla, wydzielając resztę chlorosilanów. W procesie tym po oddzieleniu chlorosilanów wymywa się chlorowódor wodą odzyskując produkty użytkowe w postaci ciekłej łatwej do rozdzielenia.

Celem wynalazku było znalezienie prostego w technicznej realizacji rozwiązania, które pozwoliłoby na ilościowe odzyskanie chlorosilanów z gazów pochodzących z procesu redukcji chlorosilanów wodorem do krzemu polikrystalicznego oraz syntezy chlorosilanów na drodze reakcji krzemu technicznego z chlorowodorem.

Stwierdzono, że cel ten może być osiągnięty na drodze selektywnej absorpcji chlorosilanów za pomocą etylobenzenu, a następnie rozdzielenie zaabsorbowanych chlorosilanów od etylobenzenu przez rektyfikację.

Sposobem według wynalazku wydzielanie chlorosilanów z mieszaniny gazowej pochodzącej z procesu redukcji chlorosilanów wodorem, prowadzi się na kolumnie absorpcyjnej z wypełnieniem, np. wypełnionej pierścieniami Raschiga, zraszanej etylobenzenem przeciwnie do kierunku mieszanki gazowej.

Proces absorpcji prowadzi się w temperaturze $+10$ do -30°C z recyrkulacją etylobenzenu. Fazę ciekłą składającą się z etylobenzenu i 3-5% wagowych chlorosilanów odprowadza się z dolnej części kolumny absorpcyjnej i rozdziela przez rektyfikację w temperaturze $35-40^{\circ}\text{C}$. Z górnej części kolumny rektyfikacyjnej odprowadza się odzyskane chlorosilany i zwraca do procesu redukcji wodorem.

Natomiast etylobenzen zawierający do 0,1% chlorosilanów zwraca się do zraszania kolumny absorpcyjnej. Uchodzącą z górnej części kolumny absorpcyjnej mieszaninę gazową wodoru i chlorowodoru pochłania się w wodzie otrzymując kwas solny, względnie stosuje się jako mieszaninę redukującą w procesie redukcji silanów.

Metoda według wynalazku pozwala na ilościowe odzyskanie produktów użytkowych z mieszaniny gazowej, pochodzącej z procesu redukcji chlorosilanów wodorem, stosowanej podczas wytwarzania krzemu polikrystalicznego oraz usunięcia zanieczyszczeń niżej wrzących od chlorosilanów.

Przykład I. Mieszaninę gazową pochodzącą z procesu redukcji chlorosilanów wodorem składającą się z 10 kg H_2 , 2 kg HCl , 30 kg SiHCl_3 oraz 20 kg SiCl_4 przepuszcza się w ciągu 1 godziny przez kolumnę absorpcyjną zraszaną etylobenzenem. Kolumna wypełniona jest pierścieniami Raschiga i chłodzona do temperatury -30°C . Z górnej części kolumny odprowadza się w ciągu 1 godziny 2 kg HCl oraz 10 kg H_2 . Natomiast z dolnej części kolumny odbierany jest roztwór chlorosilanów w etylobenzenie zawierający 5% wagowych chlorosilanów. Roztwór ten przechodzi do wymiennika ciepła, w którym mieszany jest z etylobenzenem zawierającym do 0,1% wagowych chlorosilanów o temperaturze 140°C zwracany do obiegu z kolumny rektyfikacyjnej. W wymienniku ciepła następuje odparowanie roztworu chlorosilanów w etylobenzenie, który w postaci gazowo-parowej przechodzi do kolumny rektyfikacyjnej wypełnionej pierścieniami Raschiga, rozdzielonej na dwie części, górną o temperaturze 40°C i dolną o temperaturze 140°C . Strumień mieszaniny z wymiennika wchodzi do przestrzeni znajdującej się między górną i dolną strefą kolumny rektyfikacyjnej. Strumień wydzielonych chlorosilanów zawierający 29,9 kg SiHCl_3 oraz 20 kg SiCl_4 odprowadza się z górnej części kolumny, a etylobenzen zawierający śladowe ilości chlorosilanów o temperaturze 140°C odprowadzany jest z dolnej części kolumny poprzez wymiennik ciepła na kolumnę absorpcyjną do zraszania surowych gazów.

Przykład II. Wydzielanie prowadzi się podobnie jak w przykładzie I, wprowadzając do kolumny absorpcyjnej w ciągu 1 godziny 76 kg mieszaniny gazowej składającej się z 2 kg H_2 , 8 kg HCl , 26 kg SiHCl_3 oraz 40 kg SiCl_4 . Absorpcję w etylobenzenie prowadzi się w temperaturze -10°C , otrzymując absorbat chlorosilanów o stężeniu 4% wagowych.

Mieszanina odprowadzana w ciągu 1 godziny z górnej części kolumny absorpcyjnej zawiera 8 kg HCl i 10 kg H_2 a strumień chlorosilanów odprowadzany z kolumny rektyfikacyjnej zawiera 26 kg SiHCl_3 oraz 40 kg SiCl_4 . Rozdział przebiega selektywnie z całkowitym odzyskiem chlorosilanów.

Przykład III. 51 kg mieszaniny pochodzącej z reakcji krzemu technicznego z chlorowodorem składającej się z 1 kg H_2 , 5 kg HCl , 40 kg SiHCl_3 oraz 5 kg SiCl_4 przepuszcza się w ciągu 1 godziny przez kolumnę absorpcyjną zraszaną w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ etylobenzenem. Z kolumny rektyfikacyjnej odprowadza się 40 kg SiHCl_3 oraz 5 kg SiCl_4 . Natomiast z kolumny absorpcyjnej odprowadza się mieszaninę gazową zawierającą 5 kg H_2 i 1 kg HCl . Stężenie chlorosilanów w etylobenzenie wynosi 4% wagowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania chlorosilanów z mieszaniny gazowej zawierającej wodór i chlorowódor przez absorpcję, z n a m i e n n y t y m, że chlorosilany absorbuje się etylobenzenem w kolumnie absorpcyjnej z wypełnieniem przez zraszanie w temperaturze $+10$ do -30°C po czym odprowadzany z dolnej części kolumny absorbat etylobenzenowy zawierający 3-5% wagowych chlorosilanów rektyfikuje się w temperaturze $35-40^{\circ}\text{C}$, odbierając z górnej części kolumny rektyfikacyjnej wydzielane chlorosilany, a z dolnej części kolumny etylobenzen zawierający do 0,1% wagowych chlorosilanów, który częściowo zwraca się do kolumny absorpcyjnej.