



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 955

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 03 84
(21) (PV 1951-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 35/06

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 01 02 88

(75)
Autor vynálezu

VÍTEK JOSEF; FARKAČOVÁ MARTA ing.; DOLANSKÝ JIŘÍ RNDr. CSc.;
PLZÁK ZBYNĚK ing. CSc.; POLA JOSEF RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob odstraňování příměsí organických halogenidů z chloridu boritého

Způsob odstraňování příměsí organických halogenidů z chloridu boritého rozkladem těchto příměsí na plynné a pevné, vesměs snáze od chloridu boritého separovatelné sloučeniny, při kterém se rozklad příměsí indukuje fokusovaným infračerveným zářením kontinuálního CO₂ laseru o vlnové délce 9,8 až 10,8 μm.

Popsaný způsob je významný především tím, že je efektivnější alternativou technik dosud používaných pro přípravu velmi čistého chloridu boritého a může se uplatnit i pro přípravu množství potřebných pro československý elektronický průmysl.

Vynález se týká způsobu odstraňování příměsí organických halogenidů z chloridu boritého.

Je známo, že komerčně dostupný chlorid boritý obsahuje kromě anorganických nečistot i organické halogenidy (hlavně dichlormethan, chloroform, chlorid uhličitý a 1,2-dichlorethan) v množstvích přibližně 10^{-3} (Matheson Gas Data Book, East Rutherford 1971, 39) až 10^{-1} (Metody polučenia i analiz veščestv osoboi čistoty, Nauka Moskva 1970) molárních procent. Na chlorid boritý používaný v elektronickém průmyslu jako dopant zvláště pro přípravu křemenných světlovodných vláken o nízkém útlumu (pod 10 dB/km vlákna) jsou kladeny značné nároky na jeho čistotu.

Dosavadní, tradiční techniky přípravy chloridu boritého o čistotě vhodné pro optická vlákna zahrnují rektifikaci, krystalizaci a speciální metodu radikálové chlorace. Metody používající rektifikace (Ž. Prikl. Khim. 49, 1280 (1976), Trudy Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. 72, 159 (1973), Issl. v Obl. Khim. Tekhnol. Osobo čistych veščestv, Moskva 1979, 80, Khim. Prom. 46, 433 (1970)), nebo krystalizace (Ž. Prikl. Khim. 49, 1280 (1976), Ž. Fiz. Khim. 45, 1299 (1971)) mají nevýhody v tom, že jsou pro hromadnou výrobu vláken příliš nákladné a tyto náklady by neúměrně zvyšovaly výrobní cenu vlákna. Používanou metodou odstranění nečistot obsahujících vodík je fotochemická chlorace v kapalně fázi (Sborník 6. European Conf. on Opt. Commun. York, England Sept. 1980, str. 26), při které je vznikající chlorovodík a přebytek chloru odstraňován probubláváním dusíkem. Nevýhodou této metody je náročnost na kvalitu přidávaných chemikálií (Cl_2 , PCl_3 , N_2).

Pro čištění chloridu boritého však může být uvažována i konvenční pyrolýza příměsí na produkty, které jsou snáze separovatelné. V případě odstraňování organických halogenidů z BCl_3 metodou jejich konvenční pyrolýzy však dochází k vylučování uhlíku a málo

těkavých poly- či perchlorsubstituovaných uhlovodíků na horkých stěnách reaktoru, kde tyto produkty mohou podléhat (J. Amer. Chem. Soc. 86, 4380 (1964)) následným reakcím s těkavými pyrolytickými produkty a vytvářet těkavější, a tím i BCl_3 dále kontaminující sloučeniny.

Tuto nevýhodu odstraňuje způsob odstraňování organických halogenidů z chloridu boritého laserem indukovanou homogenní pyrolýzou těchto příměsí, která probíhá výhradně v malém objemu plynné fáze s vyloučením reakcí na stěnách reaktoru. V porovnání s procesem čištění BCl_3 pomocí konvenční pyrolýzy organických halogenidů je laserem indukovaný proces navíc v případě koncentrací organických chloridů několika ppm a nižších ekonomicky výhodnější.

Způsob odstraňování organických chloridů z chloridu boritého podle vynálezu využívá skutečnosti, že chlorid boritý je velmi dobrým absorberem záření CO_2 laseru a umožňuje provedení hluboce destruktivního homogenního rozkladu stopových příměsí organických halogenidů díky rychlému klisnímu vibračně-translačnímu přenosu absorbované energie v horké zóně reaktoru při teplotách 1500 až 2000°C na plynné (halogenovodík, halogen) a pevné (uhlík, hexachlorethan, hexachlorbenzen, aj.) produkty, které lze od BCl_3 oddělit mechanickými, destilačními a absorpčními technikami mnohem snáze než původní příměsí. Ukládání pevných produktů na studených stěnách reaktoru v průběhu laserem indukované pyrolýzy příměsí eliminuje následné reakce pevných produktů na horkých stěnách konvenčních pyrolytických reaktorů a navíc umožňuje mechanické oddělení těchto produktů od směsi plynného BCl_3 s plynnými produkty pyrolýzy příměsí. Jeho podstata spočívá v tom, že homogenní, hluboce destruktivní rozklad příměsí chloridu boritého se indukuje fokusovaným zářením kontinuálního CO_2 laseru pracujícího na vlnové délce 9,8 až 10,8 μm s výkonem vyšším než 3 W.

Podle vynálezu lze odstraňování příměsí organických halogenidů z chloridu boritého hluboce destruktivním homogenním rozkladem těchto příměsí indukovaným zářením laseru uskutečnit ozařováním komerčně dostupného chloridu boritého ve statickém nebo průtokovém zařízení, přičemž velikost horké zóny i maximální teplota tohoto objemu jsou regulovatelné volbou výkonu záření i fokusací laserového svazku. Typický laser poskytující uspokojivé výsledky je kontinuální $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ laser o výkonu vyšším než 3 W pracující na vlnové délce 9,8 až 10,8 μm , jehož záření je fokusováno. Komerční chlo-

rid boritý je ozařován ve vhodné kovové nebo skleněné nádobě opatřené vstupním okénkem z materiálu propouštějícího laserové záření (NaCl, KBr, Ge, ZnSe), která je součástí destilační ev. rektifikační aparatury při tlaku menším než 103 kPa (statické uspořádání), nebo vhodných průtokových rychlostech (dynamické uspořádání), přičemž probíhá laserem indukovaný destruktivní rozklad příměsí organických chloridů, vedoucí v krátkém reakčním čase k vysokým konverším jejich rozkladu. Pevné produkty pyrolýzy usazující se na studených stěnách pyrolytické nádoby (uhlík, hexachlorethan, hexachlorbenzen) mohou být separovány mechanicky a plynné produkty pyrolýzy (chlorovodík a chlor) mohou být separovány destilací a absorpčními metodami.

Uvedený způsob odstraňování příměsí organických halogenidů z chloridu boritého laserem indukovanou homogenní pyrolýzou těchto příměsí je významný především tím, že je efektivnější alternativou všech technik dosud používaných pro tyto účely a může se uplatnit i pro přípravu velmi čistého chloridu boritého v množstvích potřebných pro československý elektronický průmysl.

Příklad

Reaktor válcového tvaru o délce 10 cm a vnitřním průměru 4 cm opatřený KBr okénky byl napuštěn směsí chloridu boritého (16 kPa) s chloridem uhličitým, chloroformem, 1,2-dichlorethanem a dichlormethanem (celkový tlak těchto komponent 4 kPa) a ozařován fokusem vaným zářením (ohnisková vzdálenost germaniové čočky 5 cm) kontinuálního CO₂ laseru pracujícího na vlně 944,2 cm⁻¹ s výkonem 7 W. Analýza reakční směsi po 40 s prokázala téměř 100 % rozklad příměsí a tvorbu chloru, chlorovodíku, uhlíku, hexachlorethanu, hexachlorbenzenu a taru (perchlorované aromatické sloučeniny).

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

239 955

Způsob odstraňování příměsí organických halogenidů z chloridu boritého rozkladem těchto příměsí na produkty, které lze od chloridu boritého oddělit snáze, vyznačený tím, že rozklad příměsí se indukuje fokusevaným infračerveným zářením kontinuálního CO₂ laseru o vlnové délce 9,8 až 10,8 μm.