



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103153420 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201180048451.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.09.21

B01D 3/14(2006.01)

C01B 33/04(2006.01)

(30) 优先权数据

12/898,487 2010.10.05 US

12/898,494 2010.10.05 US

61/390,075 2010.10.05 US

61/390,078 2010.10.05 US

(56) 对比文件

CN 1172685 A, 1998.02.11, 全文.

US 4554141 A, 1985.11.19, 全文.

CN 1046729 A, 1990.11.07, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.04.07

审查员 张晗

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/052588 2011.09.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/047522 EN 2012.04.12

(73) 专利权人 MEMC 电子材料有限公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 T·D·特鲁昂 Z·谷 P·古普塔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

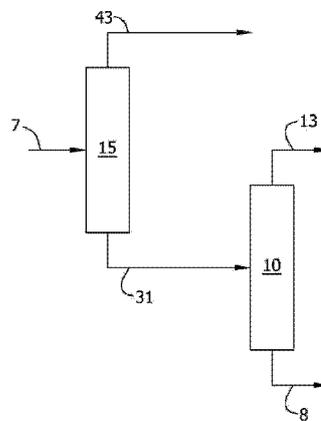
权利要求书8页 说明书14页 附图9页

(54) 发明名称

纯化硅烷的方法和系统

(57) 摘要

公开了通过使用蒸馏和 / 或冷凝操作以较少硅烷损失于杂质料流中的方式纯化含硅烷料流的方法和系统。



1. 一种纯化含硅烷料流的方法,所述料流包含硅烷和一种或多种沸点高于硅烷的化合物,所述方法包括:

将所述含硅烷料流引入重质尾部蒸馏塔中以产生相对于所述含硅烷料流而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分,其中所述贫硅烷的塔底馏分包含硅烷且相对于所述含硅烷料流而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物;和

将所述贫硅烷的塔底馏分引入硅烷回收分离单元中以产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的馏分和贫硅烷的馏分。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述硅烷回收分离单元为产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的蒸馏塔。

3. 根据权利要求 1 的方法,包括将进料流引入轻质尾部蒸馏塔中以产生塔顶馏分和塔底馏分,其中所述进料流包含硅烷、一种或多种沸点高于硅烷的化合物和一种或多种沸点低于硅烷的化合物,其中所述塔顶馏分贫含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物,所述塔底馏分富含硅烷且贫含沸点低于硅烷的化合物,其中一部分塔底馏分构成供入所述重质尾部蒸馏塔中的所述含硅烷料流。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分包含沸点低于硅烷的化合物,且其中将所述富含硅烷的塔顶馏分引入轻质尾部蒸馏塔中以形成相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分而言包含沸点低于硅烷的化合物且贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述一种或多种沸点高于硅烷的化合物选自乙烷、乙烯、乙基硅烷、二乙基硅烷、甲苯、二甲氧基乙烷及其混合物。

6. 根据权利要求 3 的方法,其中所述一种或多种沸点低于硅烷的化合物选自氢气、氮气和甲烷。

7. 根据权利要求 3 的方法,其中将由所述硅烷回收分离单元产生的富含硅烷的塔顶馏分通过将其引入所述轻质尾部蒸馏塔中而再循环。

8. 根据权利要求 3 的方法,其中由所述硅烷回收分离单元产生的贫硅烷的塔底馏分中的硅烷量为由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷塔底馏分中硅烷的小于 10 重量%。

9. 根据权利要求 3 的方法,其中由所述轻质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分和由所述硅烷回收分离单元产生的贫硅烷的塔底馏分中的硅烷总量为所述含硅烷料流中硅烷的小于 15 重量%。

10. 根据权利要求 3 的方法,其中所述进料流和由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分包含乙烯,且其中将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分引入吸收器中以移除一部分乙烯并形成贫乙烯出料流。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中所述吸收器包括导致一部分乙烯与硅烷反应并形成乙基硅烷的分子筛,其中所述方法进一步包括将包含乙基硅烷的贫乙烯出料流引入乙基硅烷蒸馏塔中以产生相对于由所述吸收器产生的贫乙烯出料流而言贫乙基硅烷且包含纯化硅烷产物的塔顶馏分和富含乙基硅烷的塔底馏分。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中通过将所述富含乙基硅烷的塔底馏分引入所述轻质尾部蒸馏塔中而将所述富含乙基硅烷的塔底馏分再循环。

13. 根据权利要求 2 的方法,其中由所述硅烷回收蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分在

从所述硅烷回收蒸馏塔排出时的温度为 70–130℃。

14. 根据权利要求 2 的方法,其中所述硅烷回收蒸馏塔在 1500–2600kPa (220–380psi 绝对压力) 的塔顶压力下操作。

15. 根据权利要求 3 的方法,其中所述进料流的各组分不发生任何反应,直至作为由所述轻质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分、作为由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分、由所述硅烷回收分离单元产生的富含硅烷的塔顶馏分和由所述硅烷回收分离单元产生的贫硅烷的塔底馏分排出。

16. 根据权利要求 1 的方法,其中所述含硅烷料流不含碱金属或碱土金属硅烷。

17. 根据权利要求 1 的方法,其中所述含硅烷料流不含三氯硅烷、四氯硅烷和四氟硅烷。

18. 一种用于纯化包含硅烷和一种或多种沸点高于硅烷的化合物的含硅烷料流的系统,所述系统包括:

用于产生相对于所述含硅烷料流而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的重质尾部蒸馏塔,其中所述贫硅烷的塔底馏分包含硅烷且相对于所述含硅烷料流而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物;和

用于产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的硅烷回收蒸馏塔。

19. 根据权利要求 18 的系统,其包括用于将由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分传输至所述硅烷回收蒸馏塔中的传输装置。

20. 根据权利要求 18 的系统,其包括:

用于产生相对于引入轻质尾部蒸馏塔中的含硅烷进料流而言贫含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物的塔顶馏分和富含硅烷且贫含沸点低于硅烷的化合物的塔底馏分的轻质尾部蒸馏塔;和

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分传输至所述重质尾部蒸馏塔中的传输装置。

21. 根据权利要求 18 的系统,其包括:

用于产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分而言富含沸点低于硅烷的化合物且贫硅烷的塔顶馏分和贫含沸点低于硅烷的化合物且富含硅烷的塔底馏分的轻质尾部蒸馏塔;

用于将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分传输至轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

22. 根据权利要求 20 的系统,其包括用于将由所述硅烷回收蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分传输至所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

23. 根据权利要求 20 的系统,其包括:

用于从由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分中移除一部分乙烯并形成贫乙烯出料流的吸收器;和

用于将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分传输至所述吸收器中的传输装置。

24. 根据权利要求 23 的系统,其中所述吸收器包括导致一部分乙烯与硅烷反应并形成

乙基硅烷的分子筛,所述系统包括:

用于产生相对于由所述吸收器产生的贫乙烯出料流而言贫乙基硅烷且包含纯化硅烷产物的塔顶馏分和富含乙基硅烷的塔底馏分的乙基硅烷蒸馏塔;和

用于将包含乙基硅烷的贫乙烯出料流传输至所述乙基硅烷蒸馏塔中的传输装置。

25. 根据权利要求 24 的系统,其包括用于将所述富含乙基硅烷的塔底馏分传输至所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

26. 一种纯化含硅烷料流的方法,所述料流包含硅烷和一种或多种沸点低于硅烷的化合物,所述方法包括:

将所述含硅烷料流引入轻质尾部蒸馏塔中以产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分,其中所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物;和

将所述贫硅烷的塔顶馏分引入硅烷回收分离单元中以产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分而言富含硅烷的馏分和贫硅烷的馏分。

27. 根据权利要求 26 的方法,其包括:

冷却由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分以冷凝其中的一部分硅烷;和

将所述硅烷冷凝的塔顶馏分引入气液分离器中以产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分而言贫硅烷的气态料流和富含硅烷的液态料流,其中所述富含硅烷的液态料流包含冷凝的硅烷。

28. 根据权利要求 27 的方法,其中将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分引入冷凝器中以冷凝所述贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷。

29. 根据权利要求 27 的方法,其中使所述液态料流与由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分热接触以冷凝由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷。

30. 根据权利要求 29 的方法,其中将所述液态料流和由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分引入换热器中以冷凝一部分硅烷。

31. 根据权利要求 27 的方法,其中将所述液态料流引入轻质尾部蒸馏塔中。

32. 根据权利要求 31 的方法,其中在引入所述轻质尾部蒸馏塔之前,将所述液态料流汽化。

33. 根据权利要求 27 的方法,其中将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中硅烷的至少 60% 冷凝。

34. 根据权利要求 26 的方法,其中由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分包含至少 40 重量%的硅烷。

35. 根据权利要求 27 的方法,其中通过将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分冷却至低于 -100°C 的温度而将硅烷冷凝。

36. 根据权利要求 26 的方法,其中所述含硅烷料流包含沸点高于硅烷的化合物,且其中由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分相对于所述含硅烷料流而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物,其中将所述富含硅烷的塔底馏分引入重质尾部蒸馏塔中以产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分,所述贫硅烷的塔底馏分富含沸点高于硅烷的化合物。

37. 根据权利要求 26 的方法,其包括将进料流引入重质尾部蒸馏塔中以产生塔顶馏分和塔底馏分,其中所述进料流包含硅烷、一种或多种沸点高于硅烷的化合物和一种或多种沸点低于硅烷的化合物,所述塔顶馏分富含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物,所述塔底馏分贫含硅烷且富含沸点高于硅烷的化合物,其中所述塔顶馏分的一部分构成供入所述轻质尾部蒸馏塔中的含硅烷料流。

38. 根据权利要求 26 的方法,其中所述一种或多种沸点低于硅烷的化合物选自氢气、氮气和甲烷。

39. 根据权利要求 36 的方法,其中所述一种或多种沸点高于硅烷的化合物选自乙烷、乙烯、乙基硅烷、二乙基硅烷、甲苯、二甲氧基乙烷及其混合物。

40. 根据权利要求 36 的方法,其中所述含硅烷料流和由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分包含乙烯,且其中将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分引入吸收器中以移除一部分乙烯并形成贫乙烯出料流。

41. 根据权利要求 40 的方法,其中所述吸收器包括导致一部分乙烯与硅烷反应并形成乙基硅烷的分子筛,所述方法进一步包括将包含乙基硅烷的贫乙烯出料流引入乙基硅烷蒸馏塔中以产生相对于由所述吸收器产生的贫乙烯出料流而言包含纯化的硅烷产物的贫乙基硅烷的塔顶馏分和富含乙基硅烷的塔底馏分。

42. 根据权利要求 41 的方法,其中通过将所述富含乙基硅烷的塔底馏分引入所述轻质尾部蒸馏塔中而再循环所述富含乙基硅烷的塔底馏分。

43. 根据权利要求 37 的方法,其中所述进料流的各组分不发生任何反应,直至作为由所述轻质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分、作为由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分或作为由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分排出。

44. 根据权利要求 26 的方法,其中所述含硅烷料流不含碱金属或碱土金属硅烷。

45. 根据权利要求 26 的方法,其中所述含硅烷料流不含三氯硅烷、四氯硅烷和四氟硅烷。

46. 根据权利要求 27 的方法,其中在所述气液分离器中分离的贫硅烷气态料流中的硅烷量为由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中硅烷的小于 10 重量%。

47. 根据权利要求 36 的方法,其包括:

冷却由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分以冷凝其中的一部分硅烷;和
将所述硅烷冷凝的塔顶馏分引入气液分离器中以产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分而言贫硅烷的气态料流和富含硅烷的液态料流,其中所述富含硅烷的液态料流包含冷凝的硅烷;

在所述气液分离器中分离的贫硅烷气态料流和由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分中的硅烷总量为所述含硅烷料流中硅烷的小于 15 重量%。

48. 一种纯化含硅烷料流的方法,所述料流包含硅烷、一种或多种沸点低于硅烷的化合物和一种或多种沸点高于硅烷的化合物,所述方法包括:

将所述含硅烷料流引入轻质尾部蒸馏塔中以产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分,其中所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物;

将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分冷却以冷凝其中的一部分硅烷;

将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分引入重质尾部蒸馏塔中以产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分,其中所述贫硅烷的塔底馏分包含硅烷且相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物;和

将由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分引入硅烷回收分离单元中以产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的馏分和贫硅烷的馏分。

49. 根据权利要求 48 的方法,其包括将硅烷冷凝的塔顶馏分引入气液分离器中以产生气态料流和包含冷凝硅烷的液态料流。

50. 根据权利要求 49 的方法,其中将所述液态料流引入所述轻质尾部蒸馏塔中。

51. 根据权利要求 50 的方法,其中在引入所述轻质尾部蒸馏塔中之前,将所述液态料流汽化。

52. 根据权利要求 48 的方法,其中通过将由硅烷回收蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分引入所述轻质尾部蒸馏塔中而将其再循环。

53. 根据权利要求 48 的方法,其中将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分引入冷凝器中以冷凝所述贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷。

54. 根据权利要求 49 的方法,其中使所述液态料流与由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分热接触以冷凝由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷。

55. 根据权利要求 54 的方法,其中将所述液态料流和由所述轻质尾部蒸馏产生的贫硅烷的塔顶馏分引入换热器中以冷凝一部分硅烷。

56. 根据权利要求 48 的方法,其中所述硅烷回收分离单元为产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的蒸馏塔。

57. 根据权利要求 48 的方法,其中所述一种或多种沸点低于硅烷的化合物选自氢气、氮气和甲烷。

58. 根据权利要求 48 的方法,其中所述一种或多种沸点高于硅烷的化合物选自乙烷、乙烯、乙基硅烷、二乙基硅烷、甲苯、二甲氧基乙烷及其混合物。

59. 根据权利要求 48 的方法,其中所述含硅烷料流和由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分包含乙烯,且其中将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分引入吸收器中以移除一部分乙烯并形成贫乙烯出料流。

60. 根据权利要求 59 的方法,其中所述吸收器包括导致一部分乙烯与硅烷反应并形成乙基硅烷的分子筛,所述方法进一步包括将包含乙基硅烷的贫乙烯出料流引入乙基硅烷蒸馏塔中以产生相对于由所述吸收器产生的贫乙烯出料流而言贫乙基硅烷且包含纯化的硅烷产物的塔顶馏分和富含乙基硅烷的塔底馏分。

61. 根据权利要求 60 的方法,其中通过将所述富含乙基硅烷的塔底馏分引入所述轻质尾部蒸馏塔中而再循环所述富含乙基硅烷的塔底馏分。

62. 根据权利要求 61 的方法,其中所述含硅烷料流的各组分不发生任何反应,直至作为由所述轻质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分、作为由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的

塔顶馏分或作为由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分排出。

63. 根据权利要求 48 的方法,其中所述含硅烷料流不含碱金属或碱土金属硅烷。

64. 根据权利要求 48 的方法,其中所述含硅烷料流不含三氯硅烷、四氯硅烷和四氟硅烷。

65. 根据权利要求 48 的方法,其中将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中硅烷的至少 90% 冷凝。

66. 根据权利要求 48 的方法,其中由所述硅烷回收分离单元产生的贫硅烷的塔底馏分中的硅烷量为由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分中硅烷的小于 5 重量%。

67. 根据权利要求 49 的方法,其中所述气态料流中的硅烷量为由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中硅烷的小于 6 重量%。

68. 根据权利要求 49 的方法,其中所述气态料流和由所述硅烷回收分离单元产生的贫硅烷的塔底馏分中的硅烷总量为所述含硅烷料流中硅烷的小于 3 重量%。

69. 一种用于纯化包含硅烷和一种或多种沸点低于硅烷的化合物的含硅烷料流的系统,所述系统包括:

用于产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分的轻质尾部蒸馏塔,其中所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物;

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷冷凝的冷凝器;和

用于产生气态料流和包含冷凝硅烷的液态料流的气液分离器。

70. 根据权利要求 69 的系统,其包括:

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分传输至所述冷凝器中的传输装置;和

用于将硅烷冷凝的塔顶馏分传输至所述气液分离器中的传输装置。

71. 根据权利要求 69 的系统,其包括:

用于使所述液态料流与由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分热接触以冷凝由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷的换热器;和

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分传输至所述换热器中的传输装置;和

用于将在所述换热器中产生的部分冷凝的贫硅烷的塔顶馏分传输至所述冷凝器中的传输装置。

72. 根据权利要求 69 的系统,其包括用于将所述液态料流或其汽化产物传输至所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

73. 根据权利要求 69 的系统,其包括:

用于产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的重质尾部蒸馏塔,其中由所述重质尾部蒸馏塔产生贫硅烷的塔底馏分而言富含沸点高于硅烷的化合物;

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分引入所述重质尾部蒸馏塔中的传输装置。

74. 根据权利要求 69 的系统,其包括:

用于产生相对于引入重质尾部蒸馏塔中的进料流而言富含沸点低于硅烷的化合物且富含硅烷的塔顶馏分和富含沸点低于硅烷的化合物且贫硅烷的塔底馏分的重质尾部蒸馏塔 ;和

用于将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分传输至所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

75. 根据权利要求 73 的系统,其包括 :

用于从由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分中移除一部分乙烯并形成贫乙烯出料流的吸收器 ;和

用于将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分传输至所述吸收器中的传输装置。

76. 根据权利要求 75 的系统,其中所述吸收器包括导致一部分乙烯与硅烷反应并形成乙基硅烷的分子筛,所述系统包括 :

用于产生相对于由所述吸收器产生的贫乙烯出料流而言贫乙基硅烷且包含纯化的硅烷产物的塔顶馏分和富含乙基硅烷的塔底馏分的乙基硅烷蒸馏塔 ;和

用于将包含乙基硅烷的所述贫乙烯出料流传输至所述乙基硅烷蒸馏塔中的传输装置。

77. 根据权利要求 76 的系统,其包括用于将所述富含乙基硅烷的塔底馏分引入所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

78. 一种用于纯化包含硅烷和一种或多种沸点高于硅烷的化合物和一种或多种沸点低于硅烷的化合物的含硅烷料流的系统,所述系统包括 :

用于产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分的轻质尾部蒸馏塔,其中所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物 ;

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷冷凝的冷凝器 ;

用于产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的重质尾部蒸馏塔,其中由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分包含硅烷且相对于所述含硅烷料流而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物 ;和

用于产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的硅烷回收蒸馏塔。

79. 根据权利要求 78 的系统,其包括 :

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分传输至所述冷凝器中的传输装置 ;

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分传输至所述重质尾部蒸馏塔中的传输装置 ;和

用于将由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分传输至所述硅烷回收蒸馏塔中的传输装置。

80. 根据权利要求 78 所述的系统,其包括 :

用于产生气态料流和包含冷凝硅烷的液态料流的气液分离器 ;和

用于将由所述冷凝器产生的硅烷冷凝的塔顶馏分传输至所述气液分离器中的传输装

置。

81. 根据权利要求 80 的系统,其包括用于将所述液态料流或其汽化产物传输至所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

82. 根据权利要求 78 的系统,其包括用于将由所述硅烷回收冷凝塔产生的富含硅烷的塔顶馏分传输至所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

83. 根据权利要求 80 的系统,其包括:

用于使所述液态料流与由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分热接触以冷凝由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷的换热器;和

用于将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分传输至所述换热器中的传输装置;和

用于将在所述换热器中产生的部分冷凝的贫硅烷的塔顶馏分传输至所述冷凝器中的传输装置。

84. 根据权利要求 78 的系统,其包括:

用于从由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分中移除一部分乙烯并形成贫乙烯出料流的吸收器;和

用于将由所述重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分传输至所述吸收器中的传输装置。

85. 根据权利要求 84 的系统,其中所述吸收器包括导致一部分乙烯与硅烷反应并形成乙基硅烷的分子筛,所述系统包括:

用于产生相对于由所述吸收器产生的贫乙烯出料流而言贫乙基硅烷且包含纯化的硅烷产物的塔顶馏分和富含乙基硅烷的塔底馏分的乙基硅烷蒸馏塔;和

用于将包含乙基硅烷的所述贫乙烯出料流传输至所述乙基硅烷蒸馏塔中的传输装置。

86. 根据权利要求 85 的系统,其包括用于将所述富含乙基硅烷的塔底馏分传输至所述轻质尾部蒸馏塔中的传输装置。

纯化硅烷的方法和系统

背景技术

[0001] 本发明的领域涉及含硅烷料流的纯化,特别地,涉及通过使用蒸馏和/或冷凝操作以较少硅烷损失于杂质料流中的方式纯化硅烷的方法。

[0002] 硅烷是一种具有许多工业用途的多用途化合物。在半导体工业中,硅烷可用于在半导体晶片上沉积外延硅层以及用于制备多晶硅。多晶硅是一种用于制备许多商业产品的重要原材料,例如用于制备集成电路和光伏(即太阳能)电池,其可通过在流化床反应器中将硅烷热分解至硅颗粒上而制备。

[0003] 硅烷可通过使四氟化硅与碱金属或碱土金属氢化铝如四氢化铝钠反应而制备,如美国专利 4,632,816 所公开的那样,在此出于所有相关和一致目的通过引用将其并入本文。或者,硅烷可通过所谓的“Union Carbide 法”制备,其中使冶金级硅与氢气和四氯化硅反应以制备四氯硅烷,如 Miiller 等,“Development and Economic Evaluation of a Reactive Distillation Process for Silane Production”, Distillation and Adsorption :Integrated Processes, 2002 所述,在此出于所有相关和一致目的通过引用将其并入本文。随后对四氯化硅进行一系列歧化和蒸馏步骤从而制备最终的硅烷产物。

[0004] 在制备硅烷后,通常在使用前(例如,在外延层制备或多晶硅制备之前)进行纯化工艺以移除杂质。可存在于含硅烷工艺料流中的杂质实例包括例如氮气、甲烷、氢气、乙烷、乙烯、乙基硅烷、二乙基硅烷、甲苯、二甲氧基乙烷以及这些杂质的组合。这类纯化工艺的实例包括美国专利 5,206,004、4,554,141 和 5,211,931 中所述的那些,其各自出于所有相关和一致目的通过引用并入本文。这类常规方法可充分纯化含硅烷的工艺料流;然而,其特征在于较高的不可回收的硅烷比率。

[0005] 因此,持续需要能获得较高的硅烷纯度和较高的硅烷回收率的纯化含硅烷的工艺料流的方法。还需要用于该方法系统。

[0006] 发明简述

[0007] 本发明的一个方面涉及一种纯化含硅烷料流的方法。所述料流包含硅烷和一种或多种沸点高于硅烷的化合物。所述方法包括将所述含硅烷料流引入重质尾部蒸馏塔中以产生相对于所述含硅烷料流而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分。所述贫硅烷的塔底馏分包含硅烷,且相对于所述含硅烷料流而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。将所述贫硅烷的塔底馏分引入硅烷回收分离单元中以产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的馏分和贫硅烷的馏分。

[0008] 本发明的另一方面涉及一种用于纯化包含硅烷和一种或多种沸点高于硅烷的化合物的含硅烷料流的系统。所述系统包括用于产生相对于所述含硅烷料流而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的重质尾部蒸馏塔,其中所述贫硅烷的塔底馏分包含硅烷且相对于所述含硅烷料流而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。所述系统还包括用于产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分的硅烷回收蒸馏塔。

[0009] 本发明的另一方面涉及一种纯化含硅烷料流的方法。所述含硅烷料流包含硅烷和

一种或多种沸点低于硅烷的化合物。将所述含硅烷料流引入轻质尾部蒸馏塔中以产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分。所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物。将所述贫硅烷的塔顶馏分引入硅烷回收分离单元中以产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分而言富含硅烷的馏分和贫硅烷的馏分。

[0010] 本发明的又一方面涉及一种纯化含硅烷料流的方法。所述含硅烷料流包含硅烷、一种或多种沸点低于硅烷的化合物和一种或多种沸点高于硅烷的化合物。将所述含硅烷料流引入轻质尾部蒸馏塔中以产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分。所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物。将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分冷却以冷凝其中的一部分硅烷。将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分引入重质尾部蒸馏塔中以产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分。所述贫硅烷的塔底馏分包含硅烷且相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。将由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分引入硅烷回收分离单元中以产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的馏分和贫硅烷的馏分。

[0011] 本发明的又一方面涉及一种用于纯化包含硅烷和一种或多种沸点低于硅烷的含硅烷料流的系统。所述系统包括轻质尾部蒸馏塔、冷凝器和气液分离器。所述轻质尾部蒸馏塔产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分，其中所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物。所述冷凝器将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷冷凝。所述气液分离器产生气态料流和包含冷凝硅烷的液态料流。

[0012] 本发明的额外方面涉及一种用于纯化包含硅烷、一种或多种沸点高于硅烷的化合物和一种或多种沸点低于硅烷的化合物的含硅烷料流的系统。所述系统包括轻质尾部蒸馏塔、冷凝器、重质尾部蒸馏塔和硅烷回收蒸馏塔。所述轻质尾部蒸馏塔产生相对于所述含硅烷料流而言贫硅烷的塔顶馏分和富含硅烷的塔底馏分，其中所述贫硅烷的塔顶馏分包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物。所述冷凝器将由所述轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分中的一部分硅烷冷凝。所述重质尾部蒸馏塔产生相对于由所述轻质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分，其中由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分包含硅烷且相对于所述含硅烷料流而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。所述硅烷回收蒸馏塔产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分。

[0013] 存在与本发明上述方面有关的所述特征的各种改进。也可将其他特征引入本发明的上述方面中。这些改进和额外特征可单独存在或以任何组合存在。例如，可将下文就本发明的任何示意性实施方案所述的各特征单独或以任何组合的方式引入本发明的任何上述方面中。

附图简介

[0014] 图 1 为用于根据本发明的第一实施方案从轻质尾部蒸馏塔的塔顶馏分中回收硅

烷的系统的示意图；

[0015] 图 2 为用于根据本发明的第一实施方案从轻质尾部蒸馏塔的塔顶馏分中回收硅烷的硅烷回收分离单元的示意图；

[0016] 图 3 为用于根据本发明的第二实施方案从轻质尾部蒸馏塔的塔顶馏分中回收硅烷的系统的示意图；

[0017] 图 4 为用于根据本发明的第三实施方案从轻质尾部蒸馏塔的塔顶馏分中回收硅烷的系统的示意图；

[0018] 图 5 为用于根据本发明的第一实施方案从重质尾部蒸馏塔的塔底馏分中回收硅烷的系统的示意图；

[0019] 图 6 为用于根据本发明的第二实施方案从重质尾部蒸馏塔的塔底馏分中回收硅烷的系统的示意图；

[0020] 图 7 为用于根据本发明的第三实施方案从重质尾部蒸馏塔的塔底馏分中回收硅烷的系统的示意图；

[0021] 图 8 为用于根据本发明的第四实施方案从重质尾部蒸馏塔的塔底馏分中回收硅烷的系统的示意图；和

[0022] 图 9 为用于根据本发明的第一实施方案从轻质尾部蒸馏塔的塔顶馏分和从重质尾部蒸馏塔的塔底馏分中回收硅烷的系统的示意图。

[0023] 在全部附图中，相同的附图标记表示相同的部件。

[0024] 发明详述

[0025] 根据本发明的各实施方案，本发明公开了纯化硅烷的方法，其包括蒸馏操作，且相对于常规方法能获得高纯度和高硅烷回收率。此外，提供了用于实施所述方法的纯化系统。所述方法和系统的实施方案可包括从由含硅烷料流（例如，包含相对于待纯化的含硅烷料流而言为较高量的沸点低于硅烷的化合物的工艺料流和 / 或包含相对于待纯化的含硅烷料流而言为较高量的沸点高于硅烷的化合物的料流）中分离出的工艺料流中回收硅烷。可通过使用下文进一步描述的蒸馏或冷凝操作从这些杂质料流中取出硅烷。

[0026] 可被纯化的含硅烷料流

[0027] 可根据本发明的实施方案纯化的含硅烷料流可包含大范围的杂质且可以以大范围的量包含那些杂质而不偏离本发明的范围。在实施本发明实施方案的纯化方法之前，可对所述含硅烷料流进行一个或多个纯化步骤（例如移除一定量的沸点低于硅烷或沸点高于硅烷的杂质）。在实施本发明的纯化方法之前，所述含硅烷料流中的硅烷量可为至少约 10 重量%，至少约 30 重量%，至少约 50 重量%，至少约 70 重量%，至少约 85 重量%，至少约 95 重量% 或者甚至至少约 99 重量%（例如约 50- 约 99 重量% 或约 70- 约 99 重量%）。所述含硅烷料流可基本上不含（例如包含小于约 0.1mol% 或小于约 0.01mol%）的碱金属或碱土金属硅烷，且代替地或除此之外，可基本上不含三氯硅烷、四氯硅烷和四氟硅烷。在一些实施方案中，在实施本发明方法之前，将这些化合物基本上移从所述含硅烷料流中除。

[0028] 待实施本发明方法的含硅烷料流可包含一种或多种沸点低于硅烷的杂质和 / 或一种或多种沸点高于硅烷的杂质。就此而言，硅烷的沸点为约 -112°C 。沸点高于硅烷的杂质包括例如乙烷、乙烯、乙基硅烷、二乙基硅烷、甲苯和二甲氧基乙烷。沸点低于硅烷的杂质包括例如氢气、氮气和甲烷。

[0029] 起始含硅烷料流可为气态或者可为液态,且不偏离本发明的范围。就此而言,所述含硅烷料流可处于任何温度和压力下,包括但不限于硅烷生产和 / 或加工中的常见压力和温度。

[0030] 纯化硅烷的方法,包括从轻质尾部料流中回收

[0031] 现在参照示意性地显示本发明实施方案的硅烷纯化方法的图 1,将含硅烷料流 3 引入轻质尾部蒸馏塔 5 中以产生相对于含硅烷料流 3 而言富含硅烷的塔底馏分 6 和贫硅烷的塔顶馏分 11。含硅烷料流 3 包含硅烷和一种或多种沸点低于硅烷的化合物(例如氢气、氮气和 / 或甲烷)。在引入轻质尾部蒸馏塔 5 之前,可对含硅烷料流 3 进行冷凝和压缩。本文所用的“轻质尾部蒸馏塔”是指在其中从该轻质尾部蒸馏塔进料流(或者,当使用多于一种的进料流时,为多种进料流)中分离出至少约 50 重量%的沸点低于硅烷的化合物的蒸馏塔。通常这些分离的化合物在贫硅烷的塔顶馏分 11 中从蒸馏塔 5 中移除。在本发明的一些实施方案中,塔顶馏分 11 包含含硅烷料流 3 中的至少约 50 重量%的沸点低于硅烷的化合物,在其他实施方案中,为至少约 60 重量%,至少约 75 重量%,至少约 90 重量%或者甚至至少约 95 重量%的含硅烷料流 3 中的沸点低于硅烷的化合物。贫硅烷的塔顶馏分 11 可包含至少约 40 重量%的硅烷,在其他实施方案中,包含至少约 50 重量%,至少约 60 重量%,至少约 70 重量%或至少约 75 重量%的硅烷。

[0032] 塔顶馏分 11 通常富含沸点低于硅烷的化合物。在其中含硅烷料流 3 包含沸点高于硅烷的化合物的实施方案中,塔底馏分 6 富含这些化合物,且塔顶馏分 11 贫含这些化合物。

[0033] 轻质尾部蒸馏塔 5 可在本领域技术人员所知的适于将沸点低于硅烷的化合物与硅烷分离的温度和压力下操作。例如,轻质尾部蒸馏塔 5 可在约 -130°C 至约 -50°C 或约 -110°C 至约 -70°C 的塔顶馏分 11 的温度和约 1100- 约 2500kPa(约 160- 约 360psi 绝对压力)或约 1400- 约 2200kPa(约 200- 约 320psi 绝对压力)的塔顶馏分压力下操作。塔底馏分 6 的温度可为约 -50°C 至约 -120°C 。

[0034] 在从轻质尾部蒸馏塔 5 中排出之后,通常将贫硅烷的塔顶馏分 11 中和并以废料流处理。根据本发明,已发现可对塔顶馏分 11 进行加工以回收显著量的硅烷。在本发明的一些实施方案中,将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 引入硅烷回收分离单元 30 中以产生相对于由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 而言富含硅烷的馏分 32 和贫硅烷的馏分 35。可通过将富含硅烷的馏分 32 再循环回至轻质尾部蒸馏塔 5 中而回收利用富含硅烷的馏分 32。

[0035] 硅烷回收分离单元 30 可为任何适于将硅烷与沸点低于硅烷的化合物分离的单元(或者甚至多于一个单元)。例如,单元 30 可为一个或多个将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 分离成相对于贫硅烷的塔顶馏分 11 而言富含硅烷的塔底馏分 32 和贫硅烷的塔顶馏分 35 的蒸馏塔。或者且如图 2 所述,可将由轻质尾部蒸馏塔 5(图 1)产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 冷却以冷凝其中的一部分硅烷,由此将硅烷与更具挥发性的沸点低于硅烷的化合物分离。可将塔顶馏分 11 引入冷凝器 37 中以冷凝硅烷。可将硅烷冷凝的塔顶馏分 42 引入气液分离器 38 中以产生相对于由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的 贫硅烷的塔顶馏分 11 而言贫硅烷的气态料流 35 和富含硅烷的液态料流 51。富含硅烷的液态料流 51 包含可回收利用的冷凝硅烷。

[0036] 任选且如图 2 所示,可首先将塔顶馏分 11 引入换热器 36(例如热交换器)中,以冷却并潜在地部分冷凝由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11。塔顶馏分 11 可与由气液分离器 38 产生的液态料流 51 热接触,以冷凝由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中的一部分硅烷。

[0037] 换热器 36 可为任何适于冷却和 / 或冷凝含硅烷料流的装置,例如管壳式换热器,其中含硅烷气态料流 11 位于壳侧,且冷凝的硅烷料流 51 位于管侧。冷凝器 37 也可作为管壳式换热器,其中冷却和 / 或部分冷凝的含硅烷料流 41 位于壳侧,且冷却流体(例如液氮)位于管侧。气液分离器 38 可包括其中将进入料流 42 的压力、温度和 / 或速率降低从而导致夹带的液体与所述气体分离的容器。气液分离器 38 可包括除沫器,从而进一步导致夹带的液体聚结成液滴以从所述气态料流中移除。

[0038] 就此而言,应理解的是任选且在本发明的若干实施方案中,所述方法在不使用换热器 36 下进行,并将塔顶馏分 11 直接引入冷凝器 37 中。不论是否使用换热器 36,均可在冷凝器 37 中将塔顶馏分 11 冷却至低于约 -100°C , 低于约 -115°C , 低于约 -130°C , 低于约 -145°C 或者甚至低于约 -160°C (例如在约 1100-约 2500kPa(约 160-360psi 绝对压力)或约 1400-约 2200kPa(约 200-约 320psi 绝对压力)的压力下)。

[0039] 在其中使用换热器 36 的实施方案中,可在所述换热器中将塔顶馏分 11 冷却至低于约 -50°C , 或者低于约 -70°C , 低于约 -85°C 或者甚至低于约 -100°C (例如在约 1100-约 2500kPa(约 160-约 360psi 绝对压力)或约 1400-约 2000kPa(约 200-约 290psi 绝对压力)的压力下)。

[0040] 不论是否与冷凝器 37 一起使用换热器 36,由冷凝器 37 和任选的换热器 36 所冷凝的由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中的硅烷量可为贫硅烷的塔顶馏分 11 中硅烷的至少约 60%, 且在其他实施方案中为至少约 75%, 至少约 85%, 至少约 90% 或至少约 95%。

[0041] 可将由气液分离器 38 产生的液态料流 51 引入换热器 36 中,以冷凝贫硅烷的塔顶馏分 11 中的一部分硅烷。富含硅烷的液态料流 51 的一部分可在换热器 36 中部分汽化,且可将所述料流加热至 -125°C 至约 10°C 的温度。在一些实施方案中,使富含硅烷的液态料流 51 在换热器 36 中完全汽化。

[0042] 可任选将从换热器 36 出来的硅烷料流 32 加热至大约环境温度,以与可加压的粗硅烷 3(图 1)合并从而引入轻质尾部蒸馏塔 5 中。合适的加热器(未示出)包括例如使用周围空气加热硅烷料流 32 的翅片换热器。汽化的硅烷料流 32 可再次冷凝并再循环至轻质尾部蒸馏塔 5 中。硅烷料流 32 可为较纯的,且在一些实施方案中,包含至少约 90 重量%的硅烷,且在其他实施方案中,包含至少约 92 重量%, 至少约 95 重量% 或至少约 97 重量%的硅烷(例如约 90-99.9 重量% 或约 95-约 99.9 重量%)。替代地或者除此之外,在硅烷料流 32 中回收由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的塔顶馏分 11 中的至少约 80 重量% 硅烷,且在其他实施方案中,在硅烷料流 32 中回收塔顶馏分 11 中硅烷的至少约 75 重量%, 至少约 85 重量%, 至少约 90 重量%, 至少约 93 重量%, 至少约 96 重量% 或者甚至至少约 98 重量%(例如约 75-约 99.9 重量%, 约 85-约 99.9 重量% 或者约 93-约 99.9 重量%)。

[0043] 可对由硅烷回收分离单元 30 产生的贫硅烷的塔顶馏分 35 进行处理(例如中和)或处置(例如将其排至环境中)。可通过在处置前使用例如自然对流翅片换热器(未示出)

对塔顶馏分 35 进行加热。根据本发明的实施方案,使用硅烷回收分离单元 30 允许中和并处理的废气量相对于其中不使用硅烷回收分离单元 30 的常规方法降低。例如,可在硅烷料流 32 中回收至少约 60 重量 % 的塔顶料流 11,或者在其他实施方案,在硅烷料流 32 中回收至少约 65 重量 %,至少约 70 重量 % 或者甚至至少约 75 重量 % 的塔顶馏分 11 (例如约 65- 约 90 重量 % 或约 65- 约 80 重量 %)。

[0044] 塔顶馏分 35 优选包含最低量的硅烷,且在一些实施方案中,包含由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中硅烷的小于约 10 重量 %。在其他实施方案中,塔顶馏分 35 包含由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中硅烷的小于约 8 重量 %,小于约 6 重量 % 或者小于约 4 重量 %。

[0045] 根据本发明的若干实施方案,粗硅烷还可包含沸点高于硅烷的化合物。当含硅烷料流 3 (图 1) 包含这类沸点高于硅烷的化合物时,由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分 6 通常相对于含硅烷料流 3 而言富含沸点高于硅烷的化合物。为了将硅烷与这些较高沸点化合物分离,如图 3 所示,可将富含硅烷的塔底馏分 6 引入重质尾部蒸馏塔 15 (其可在下文标题为“纯化硅烷的方法,包括从重质尾部料流中回收”一节中所述的参数下操作)中,从而产生相对于由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分 6 而言富含硅烷的塔顶馏分 43 和贫硅烷的塔底馏分 31。贫硅烷的塔底馏分 31 富含沸点高于硅烷的化合物,且可对其进行处理 (例如中和) 并处置。或者,可如下文所述对贫硅烷的塔底馏分 31 进行处理以回收硅烷。

[0046] 轻质尾部蒸馏塔 5、硅烷回收分离单元 30 和重质尾部蒸馏塔 15 可以以相对于常规方法为小的硅烷损失量纯化硅烷。例如且根据本发明的一些实施方案,图 3 方法的废料流 (即,在硅烷回收分离单元 30 中分离的贫硅烷的气态料流 35 以及由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31) 中的硅烷总量为含硅烷料流 3 中硅烷的小于约 15 重量 %,且在其他实施方案中为含硅烷料流 3 中硅烷的小于约 11 重量 %,小于约 8 重量 % 或者小于 4 重量 %。

[0047] 通常,与其中对三氯硅烷进行一系列歧化和蒸馏步骤以制备最终硅烷产物的方法相反,在本发明的纯化硅烷的实施方案中,含硅烷料流 3 的各组分基本上不发生任何反应,直至作为由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的塔顶馏分 11、作为由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43、或者作为由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 排出。

[0048] 在一些实施方案中,含硅烷料流 3 包含一定量的在富含硅烷的塔顶馏分 43 中排出重质尾部蒸馏塔 15 中的乙烯。乙烯和硅烷可通过使用吸收器 (如分子筛) 和 / 或下文进一步描述的乙基硅烷蒸馏塔而分离。

[0049] 在本发明的某些其他实施方案中,含硅烷料流 3 可通过在引入轻质尾部蒸馏塔 5 之前移除沸点高于硅烷的化合物而形成。如图 4 所示,将包含硅烷、一种或多种沸点高于硅烷的化合物和一种或多种沸点低于硅烷的化合物的进料流 7 引入重质尾部蒸馏塔 15' 中以产生塔顶馏分 3' 和塔底馏分 31'。塔顶馏分 3' 相对于进料流 7 而言富含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物。一部分塔顶馏分 3' 构成供入轻质尾部蒸馏塔 5 中的含硅烷料流 3。塔底馏分 31' 贫含硅烷且富含沸点高于硅烷的化合物,且可对其进行中和并处置,或者可如下文所述对其进行处理以回收硅烷。

[0050] 就此而言,其中在重质尾部蒸馏 15 之前实施轻质尾部蒸馏 5 的图 3 方法可优选为

在轻质尾部蒸馏 5 之前实施重质尾部蒸馏 15' 的图 4 方法,这是因为与轻质尾部蒸馏操作相比,下游蒸馏(即,图 3 的重质尾部蒸馏和图 4 的轻质尾部蒸馏)的较低压力更好地适于在重质尾部蒸馏操作中回收。

[0051] 纯化硅烷的方法,包括从重质尾部料流中回收

[0052] 现在参照其中示意性地显示了本发明实施方案的另一纯化硅烷的方法的图 5,将含硅烷料流 7 引入重质尾部蒸馏塔 15 中以产生相对于含硅烷料流 7 而言富含硅烷的塔顶馏分 43 和贫硅烷的塔底馏分 31。含硅烷料流 7 包含硅烷和一种或多种沸点高于硅烷的化合物(例如乙烷、乙烯、乙基硅烷、二乙基硅烷、甲苯和 / 或二甲氧基乙烷)。在引入重质尾部蒸馏塔 15 之前,可对含硅烷料流 7 进行冷凝和压缩。本文所用的“重质尾部蒸馏塔”是指在其中从重质尾部蒸馏塔进料流(或者当使用超过一种进料流时,为多种进料流)中分离至少约 50 重量%的沸点高于硅烷的化合物的蒸馏塔。通常在贫硅烷的塔底馏分 31 中从重质尾部蒸馏塔 15 中取出这些分离的化合物。贫硅烷的塔底馏分 31 包含一定量的硅烷,且相对于含硅烷料流 7 而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。在本发明的一些实施方案中,塔底馏分 31 包含含硅烷料流 7 中硅烷的至少约 50 重量%的沸点高于硅烷的化合物,且在其他实施方案中,包含含硅烷料流 7 中硅烷的至少约 60 重量%,至少约 75 重量%,至少约 90 重量%或者甚至至少约 95 重量%的沸点高于硅烷的化合物。贫硅烷的塔底馏分 31 可包含至少约 20 重量%的硅烷,且在其他实施方案中,包含至少约 40 重量%,至少约 60 重量%,至少约 80 重量%,至少约 90 重量%或至少约 93 重量%的硅烷。

[0053] 塔底馏分 31 通常富含沸点高于硅烷的化合物。在其中含硅烷料流 7 包含沸点低于硅烷的化合物的实施方案中,塔顶馏分 43 富含这些化合物,且塔底馏分 31 贫含这些化合物。

[0054] 重质尾部蒸馏塔 15 可在本领域技术人员所知的适于将沸点高于硅烷的化合物与硅烷分离的温度和压力下操作。就此而言,较高的塔顶馏分 31 温度通常使塔底馏分 31 中的硅烷量降低,但使富含硅烷的塔顶馏分 43 中的杂质量升高。因此,塔 15 可在低于塔顶馏分 43 中的杂质量对纯化操作而言不可接受的温度下操作。例如,重质尾部蒸馏塔 15 可在低于约 10° C,且在其他实施方案中,低于约 0° C,低于约 -10° C,低于约 -20° C,低于约 -30° C 或者甚至低于约 -40° C(例如约 -50° C 至约 10° C,约 -50° C 至约 0° C 或者约 -40° C 至约 0° C)的塔底馏分 31 温度下操作。蒸馏塔 15 可在约 1250-约 3000kPa(约 180-约 440psi 绝对压力)或约 1500-约 2500kPa(约 220-约 360psi 绝对压力)的压力下操作。

[0055] 在从重质尾部蒸馏塔 15 排出之后,通常将贫硅烷的塔底馏分 31 中和并作为废料流处置。根据本发明,已发现可对塔底馏分 31 进行加工以回收显著量的硅烷。在本发明的一些实施方案中,将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 引入硅烷回收分离单元 10 中以产生相对于由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 而言富含硅烷的馏分 13 和贫硅烷的馏分 8。富含硅烷的馏分 13 可通过将该富含硅烷的馏分 13 再循环回至重质尾部蒸馏塔 15 中而回收利用,或者在其中除重质尾部蒸馏塔 15 之外还使用轻质尾部蒸馏塔(未示出)的下文所述的实施方案中,通过再循环至轻质尾部蒸馏塔中而回收利用。如下文进一步描述的那样,可对富含硅烷的馏分 13 进一步加工和 / 或纯化(例如移除乙烯及其衍生物)。

[0056] 硅烷回收分离单元 10 可为适于将硅烷与沸点高于硅烷的化合物分离的任何单元（或者甚至多于一个单元）。例如，单元 10 可为一个或多个将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 分离成相对于由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 而言富含硅烷的塔顶馏分 13 和贫硅烷的塔底馏分 8 的蒸馏塔。在其中硅烷回收分离单元 10 为蒸馏塔的实施方式中，所述塔可以以使得贫硅烷的塔底馏分 8 在从硅烷回收蒸馏塔 10 中排出时的温度为约 10- 约 80° C，或者约 20- 约 50° C 的方式操作。蒸馏塔 10 可在约 1500- 约 2600kPa（约 220- 约 380psi 绝对压力）或约 1700- 约 2200kPa（约 250- 约 320psi 绝对压力）的塔顶压力下操作。

[0057] 由硅烷回收分离单元 10 产生的且回收利用的富含硅烷的塔顶馏分 13 可包含少量杂质；然而，塔顶馏分 13 可包含至少约 90 重量 % 的硅烷，且在其他实施方式中，包含至少约 92 重量 %，至少约 95 重量 % 或至少约 97 重量 %（例如约 90- 约 99.9 重量 % 或约 95- 约 99.9 重量 %）的硅烷。替代地或者除此之外，在由硅烷回收分离单元 10 产生的塔顶馏分 13 中回收由重质尾部蒸馏塔 15 产生的塔底馏分 31 中硅烷的至少约 80 重量 %，且在其他实施方式中，在塔顶馏分 13 中回收塔底馏分 31 中硅烷的至少约 75 重量 %，至少约 85 重量 %，至少约 90 重量 %，至少约 93 重量 %，至少约 96 重量 % 或者甚至至少约 98 重量 %（例如约 75- 约 99.9 重量 %、约 85- 约 99.9 重量 % 或约 93-99.9 重量 %）。

[0058] 可对由硅烷回收分离单元 10 产生的贫硅烷的塔底馏分 8 进行处理（例如中和）并通过将其排入环境中而处置。根据本发明的实施方式，使用硅烷回收分离单元 10 允许中和并处置的废气量相对于其中不使用硅烷回收分离单元 10 的常规方法降低。例如，可在由硅烷回收分离单元 10 产生的塔顶馏分 13 中回收至少约 30 重量 % 的塔底馏分 31，或者如其他实施方式中那样，可在塔顶馏分 13 中回收至少约 40%，至少约 50%，至少约 60% 或者甚至至少约 70%（例如约 30- 约 90%，约 30- 约 80% 或约 40- 约 80%）的由重质尾部蒸馏塔 15 产生的塔底馏分 31。

[0059] 塔底馏分 8 优选包含最低量的硅烷，且在一些实施方式中，包含小于约 10 重量 % 的由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 中的硅烷。在其他实施方式中，塔底馏分 8 包含小于约 7.5 重量 %，小于约 5 重量 %，小于约 2.5 重量 % 或小于 1 重量 % 的由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 中的硅烷。

[0060] 根据本发明的若干实施方式，粗硅烷也可包含沸点低于硅烷的化合物。当粗硅烷包含这类沸点低于硅烷的化合物时，可使用轻质尾部蒸馏塔 5（其可在上文标题为“纯化硅烷的方法，包括从轻质尾部料流中回收”一节中所述的参数下操作）以分离这些化合物。在一个或多个示例性实施方式中且如图 6 所示，将进料流 3 引入轻质尾部蒸馏塔 5 中以产生塔顶馏分 11 和构成引入重质尾部蒸馏塔 15 中的含硅烷料流的一部分的塔底馏分 7。进料流 3 包含硅烷、一种或多种沸点高于硅烷的化合物和一种或多种沸点低于硅烷的化合物。引入重质尾部蒸馏塔 15 中的塔底馏分 7 富含硅烷且贫含沸点低于硅烷的化合物。塔顶馏分 11 贫含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物。可对塔顶馏分 11 进行处理（例如中和）和处置。或者，如上所述，可对由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 进行处理以回收硅烷。由硅烷回收分离单元 10 产生的塔顶馏分 13 可通过将所述馏分再循环至轻质尾部蒸馏塔 5 中而回收。

[0061] 重质尾部蒸馏塔 15、硅烷回收分离单元 10 和轻质尾部蒸馏塔 5 可以以相对于常规

方法较少的硅烷损失量纯化硅烷。例如且根据本发明的一些实施方案,图 6 方法的废料流中的硅烷总量(即,由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的塔顶馏分 11 和由硅烷回收分离单元 10 产生的贫硅烷的塔底馏分 8)为含硅烷料流 3 中的硅烷小于约 15 重量%,且在其他实施方案中,小于约 10 重量%,小于约 5 重量%或小于约 3 重量%。

[0062] 通常,与其中对三氯硅烷进行一系列歧化和蒸馏步骤以制备最终硅烷产物的方法相反,在纯化硅烷的实施方案中,进料流 3 的各组分基本上不发生任何反应,直至作为由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的塔顶馏分 11、作为由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43、作为由硅烷回收分离单元 10 产生的富含硅烷的塔顶馏分 13 或作为由硅烷回收分离单元 10 产生的贫硅烷的塔底馏分 8 排出。

[0063] 在一些实施方案中,进料流 3 包含一定量的乙烯,其中大多数分离进由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的塔底馏分 7 中和由轻质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 中。现在参照图 7,乙烯可通过将塔顶馏分 43 引入吸收器 52 中以移除一定比例的乙烯(例如,转化成更易与硅烷分离的另一化合物)并形成贫乙烯出料流 54 而与硅烷分离,如美国专利 4,554,141、5,206,004 和 5,211,931 所述,在此出于所有相关和一致目的通过引入将其并入本文。吸收器 52 可为导致一部分乙烯与硅烷反应并形成乙基硅烷的分子筛。吸收器 52 可在约 10° C 至约 -100° C 或约 0-约 60° C 的温度和约 1500-约 2600kPa(约 220-约 380psi 绝对压力)或约 1700-约 2200kPa(约 250-约 320psi 绝对压力)的压力下操作。

[0064] 可将包含乙基硅烷的贫乙烯出料流 54 引入乙基硅烷蒸馏塔 60 中以产生相对于由所述吸收器产生的贫乙烯出料流而言包含纯化的硅烷产物且贫含乙基硅烷的塔顶馏分 62 和富含乙基硅烷的塔底馏分 64。可将富含乙基硅烷的塔底馏分 64 通过将该富含乙基硅烷的塔底馏分 64 引入轻质尾部蒸馏塔 5 中而再循环。贫乙基硅烷的塔顶馏分 62 可包含小于约 10 重量 ppm 的乙烯和乙烷,或者甚至小于约 1ppm、小于约 0.1ppm 或者甚至小于约 0.01ppm 的乙烯和乙烷。乙基硅烷蒸馏塔 60 可在约 10° C 至 -100° C 或约 0-约 60° C 的温度和约 1500-约 2600kPa(约 220-约 380psi 绝对压力)或约 1700-约 2200kPa(约 250-约 320psi 绝对压力)的压力下操作。

[0065] 在本发明的某些其他实施方案中,在将含硅烷料流 7 引入重质尾部蒸馏塔 15 之后,轻质尾部蒸馏塔 5 可移除沸点低于硅烷的化合物。如图 8 所示,将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 引入轻质尾部蒸馏塔 5' 中以形成相对于由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 而言贫含硅烷且包含沸点低于硅烷的化合物的塔顶馏分 11' 和富含硅烷的塔底馏分 6'。在其中含硅烷料流 7 包含乙烯的实施方案中,绝大部分乙烯可分离进由轻质尾部蒸馏塔 5' 产生的富含硅烷的塔底馏分 6' 中。如在图 7 和上文所述的方法和系统中所示的那样,可将富含硅烷的塔底馏分 6' 引入吸收器(未示出)和乙基硅烷蒸馏塔(未示出)中。就此而言且如上文所述,其中在重质尾部蒸馏 15 之前实施轻质尾部蒸馏 5 的图 6 和 7 方法可优选用于图 8 的方法,其中在轻质尾部蒸馏 5' 之前实施重质尾部蒸馏 15。

[0066] 纯化硅烷的方法,包括从轻质尾部料流和重质尾部料流中回收

[0067] 上述方法(例如从轻质尾部料流中回收和从重质尾部料流中回收)可组合操作以进一步从废料流中回收硅烷。如图 9 所示,将包含一种或多种沸点低于硅烷的化合物和一种或多种沸点高于硅烷的化合物的含硅烷料流 3 引入轻质尾部蒸馏塔 5 中以产生相对于含

硅烷料流 3 而言贫硅烷的塔顶馏分 11 和富含硅烷的塔底馏分 6。贫硅烷的塔顶馏分 11 包含硅烷且富含沸点低于硅烷的化合物。将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 在冷凝器 37 中冷却以冷凝其中的一部分硅烷。将硅烷冷凝的塔顶馏分 42 引入气液分离器 38 中以产生气态料流 35 和包含冷凝硅烷的液态料流 51。使液态料流 51 与贫硅烷的塔顶馏分 11 在换热器 36 (例如热交换器) 中热接触以冷凝由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中的一部分硅烷。可将汽化的料流 32 加热至大约环境温度 (例如, 在加热装置 (未示出) 中) 并引入轻质尾部蒸馏塔 5 中。

[0068] 将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分 6 引入重质尾部蒸馏塔 15 中以产生相对于由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分 6 而言富含硅烷的塔顶馏分 43 和贫硅烷的塔底馏分 31。贫硅烷的塔底馏分 31 包含硅烷且相对于由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分 6 而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 引入硅烷回收分离单元 10 (例如蒸馏塔) 中以产生相对于由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 而言富含硅烷的塔顶馏分 13 和贫硅烷的塔底馏分 8。

[0069] 在其中含硅烷料流 3 包含乙烯的实施方案中, 绝大部分乙烯可分离进由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 中。如图 7 所示且如上文所述的方法和系统那样, 可将塔顶馏分 43 引入吸收器 (未示出) 和乙基硅烷蒸馏塔 (未示出) 中以将乙烯与硅烷分离。

[0070] 就此而言, 应理解的是图 9 所示的设备 (例如轻质尾部蒸馏塔、重质尾部蒸馏塔、冷凝器、硅烷回收单元等) 可如前文所述操作。

[0071] 含硅烷料流 3 的各组分通常基本上不发生任何反应, 直至作为由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的塔顶馏分 11、作为由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 或者作为由硅烷回收分离单元 10 产生的贫硅烷的塔底馏分 8 排出。

[0072] 图 9 所示的方法允许回收废料流中的硅烷。与冷凝的硅烷 51 分离的气态料流 35 中的硅烷量可为由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分中硅烷的小于约 10 重量%, 或者在其他实施方案中, 为由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分中硅烷的小于约 8 重量%, 小于约 6 重量% 或小于约 4 重量%。

[0073] 在这些以及其他实施方案中, 由硅烷回收分离单元 10 产生的贫硅烷的塔底馏分 8 中的硅烷量可为由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 中硅烷的小于约 10 重量%, 或者在其他实施方案中, 由硅烷回收分离单元 10 产生的贫硅烷的塔底馏分 8 中的硅烷量可为由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 中硅烷的小于约 7.5 重量%, 小于约 5 重量%, 小于约 2.5 重量% 或者小于约 1 重量%。

[0074] 就在图 9 的方法和系统中损失的硅烷总量而言, 气态料流 35 和由硅烷回收分离单元 10 产生的贫硅烷的塔底馏分 8 中的硅烷总量可为含硅烷料流 3 中硅烷的小于约 10 重量%, 或者为含硅烷料流 3 中硅烷的小于约 5 重量%, 小于约 3 重量%, 小于约 1 重量%, 小于约 0.5 重量% 或者甚至小于约 0.3 重量%。

[0075] 就此而言, 应理解的是上述方法可以以平行方式操作 (例如, 可使用呈平行方式的多于一列的硅烷纯化设备) 且来自各列的流出物可合并和 / 或工艺流可在所述方法的任何点处分开。此外, 就此而言, 应理解的是上述设备 (例如蒸馏塔或分离器) 可包括一个或

多个以平行或串联方式操作的单元（例如，蒸馏操作可包括使用两个以串联或平行方式操作的蒸馏塔），且对设备的单一部分的描述不应视为限制性的。还应理解的是，图 1-9 中所示的系统和方法是示例性的且所述示例性系统和方法可以以任何非限制性的组合使用。

[0076] 用于从轻质尾部料流、重质尾部料流或轻质尾部料流和重质尾部料流二者中纯化硅烷的系统

[0077] 本发明的方法可在用于纯化硅烷的系统中进行，例如图 1-9 中所示且上文所述的系统。在一些实施方案中且如图 1 所示，所述系统纯化包含硅烷和一种或多种沸点低于硅烷的化合物的含硅烷料流 3。所述系统包括用于产生相对于含硅烷料流 3 而言贫硅烷的塔顶馏分 11 和富含硅烷的塔底料流 6 的轻质尾部蒸馏塔 5，其中贫硅烷的塔顶馏分 11 包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物。所述系统还包括用于冷凝由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中的一部分硅烷的冷凝器 37（图 2），以及用于产生气态料流 35 和包含冷凝硅烷的液态料流 51 的气液分离器 38。

[0078] 所述系统还包括用于将由轻质尾部蒸馏塔 5（图 1）产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 传输至冷凝器 37（图 2）中的传输装置以及用于将硅烷冷凝的塔顶馏分 42 传输至气液分离器 38 中的传输装置。可使用换热器 36 以将液态料流 51 与由轻质尾部蒸馏塔 5（图 1）产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 热接触，从而将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中的一部分硅烷冷凝。一个传输装置将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 传输至换热器 36（图 2）中，且一个传输装置将在换热器 36 中产生的部分冷凝的贫硅烷的塔顶馏分 41 传输至冷凝器 37 中。一个传输装置将液态料流 32 或其汽化产物传输至轻质尾部蒸馏塔 5（图 1）中。

[0079] 在一些实施方案中，所述系统（图 3）包括重质尾部蒸馏塔 15 以产生相对于由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分 43 和贫硅烷的塔底馏分 31，其中所述贫硅烷的塔底馏分富含沸点高于硅烷的化合物。一个传输装置将获自轻质尾部蒸馏塔 5 的富含硅烷的塔底馏分 6 传输至重质尾部蒸馏塔 15 中。替代地且如图 4 所示，在于轻质尾部蒸馏塔 5 中进行分离之前，重质尾部蒸馏塔 15' 可分离物料且一个传输装置将由重质尾部蒸馏塔 15' 产生的富含硅烷的塔顶馏分 3' 传输至轻质尾部蒸馏塔 5 中。

[0080] 在其中含硅烷料流 3 包含乙烯且如下文进一步描述的实施方案中，所述系统可包括吸收器（例如分子筛）和乙基硅烷蒸馏塔以产生相对于由重质尾部蒸馏塔产生的富含硅烷的塔顶馏分而言贫含乙基硅烷且包含纯化的硅烷产物的塔顶馏分和富含乙基硅烷的塔底馏分。

[0081] 在其中粗硅烷包含沸点高于硅烷的化合物且如图 5 所示的本发明实施方案中，所述系统包括用于产生相对于含硅烷料流 7 而言富含硅烷的塔顶馏分 43 和贫硅烷的塔底馏分 31 的重质尾部蒸馏塔 15，其中贫硅烷的塔底馏分 31 包含硅烷且相对于含硅烷料流 7 而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。所述系统还包括用于产生相对于由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 而言富含硅烷的塔顶馏分 13 和贫硅烷的塔底馏分 8 的硅烷回收分离单元 10（例如蒸馏塔）。一个传输装置将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 传输至硅烷回收分离单元 10 中。

[0082] 现在参照图 6，所述系统还可包括用于产生相对于引入轻质尾部蒸馏塔 5 中的含

硅烷进料流 3 而言富含沸点低于硅烷的化合物且贫硅烷的塔顶馏分 11 和贫含沸点低于硅烷的化合物且富含硅烷的塔底馏分 7 的轻质尾部蒸馏塔 5。一个传输装置将富含硅烷的塔底馏分 7 传输至重质尾部蒸馏塔 15 中。一个传输装置将由硅烷回收分离单元 10 产生的富含硅烷的塔顶馏分 13 传输至轻质尾部蒸馏塔 5 中。替代地且如图 8 所示,重质尾部蒸馏塔 15 可在于轻质尾部蒸馏塔 5' 中进行分离之前分离物料,且一个传输装置将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 传输至轻质尾部蒸馏塔 5' 中。

[0083] 现在参照图 7,在其中含硅烷料流 3 包含乙烯的实施方案中,所述系统可包括用于从由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 中移除一部分乙烯并形成贫乙烯出料流 54 的吸收器 52(例如分子筛)。一个传输装置将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的富含硅烷的塔顶馏分 43 传输至吸收器 52 中。吸收器 52 可为导致一部分乙烯与硅烷反应并形成乙基硅烷的分子筛。所述系统包括乙基硅烷蒸馏塔 60,且一个传输装置将贫乙烯出料流 54 传输至乙基硅烷蒸馏塔 60 中。乙基硅烷蒸馏塔 60 产生相对于由吸收器 52 产生的贫乙烯出料流 54 而言贫乙基硅烷且包含纯化的硅烷产物的塔顶馏分 62 和富含乙基硅烷的塔底馏分 64。一个传输装置将富含乙基硅烷的塔底馏分 64 传输至轻质尾部蒸馏塔 5 中。

[0084] 在一些实施方案中且如图 9 所示,所述系统可在用于纯化含硅烷料流的方法中从轻质尾部料流和重质尾部料流二者中回收硅烷。如图 9 所示,所述系统包括用于产生相对于含硅烷料流 3 而言贫硅烷的塔顶馏分 11 和富含硅烷的塔底馏分 6 的轻质尾部蒸馏塔 5,其中贫硅烷的塔顶馏分 11 包含硅烷和沸点低于硅烷的化合物。冷凝器 37 将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中的一部分硅烷冷凝。所述系统包括用于产生气态料流 35 和包含冷凝硅烷的液态料流 51 的气液分离器 38。一个传输装置将硅烷冷凝的塔顶馏分 42 由冷凝器传输至气液分离器 38 中。所述系统包括用于使液态料流 51 与由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 热接触从而将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 中的一部分硅烷冷凝的换热器 36。

[0085] 一个传输装置将液态料流 51 或其汽化产物传输至轻质尾部蒸馏塔 5 中。一个传输装置将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 传输至换热器 36 中。一个传输装置将在换热器 36 中产生的部分冷凝的贫硅烷塔顶馏分 41 传输至冷凝器 37 中。

[0086] 所述系统包括用于产生相对于由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分 6 而言富含硅烷的塔顶馏分 43 和贫硅烷的塔底馏分 31 的重质尾部蒸馏塔 15,其中贫硅烷的塔底馏分 31 包含硅烷且相对于富含硅烷的塔底馏分 6 而言富含一种或多种沸点高于硅烷的化合物。所述系统包括用于产生相对于由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 而言富含硅烷的塔顶馏分 13 和贫硅烷的塔底馏分 8 的硅烷回收分离单元 10(例如蒸馏塔)。

[0087] 根据图 9 中所示的系统,一个传输装置将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的贫硅烷的塔顶馏分 11 传输至冷凝器 37 中。一个传输装置将由轻质尾部蒸馏塔 5 产生的富含硅烷的塔底馏分 6 传输至重质尾部蒸馏塔 15 中。一个传输装置将由重质尾部蒸馏塔 15 产生的贫硅烷的塔底馏分 31 传输至硅烷回收分离单元 10 中。一个传输装置将由硅烷回收分离单元 10 产生的富含硅烷的塔顶馏分 13 传输至轻质尾部蒸馏塔 5 中。

[0088] 在其中含硅烷料流 3 包含乙烯且如上文进一步描述的实施方案中,所述系统可包括吸收器(例如分子筛)和乙基硅烷蒸馏塔(二者均未示出)以从由重质尾部蒸馏塔 15

产生的塔顶馏分 43 中移除乙烯。

[0089] 就此而言,用于图 1-9 的系统中的合适传输装置是常规的且是本领域所公知的。用于传输气体的合适传输装置包括例如再循环风扇或鼓风机。用于传输液体的合适传输装置包括例如泵和压缩机。就此而言,应理解的是本文所用的短语“传输装置”并非意指从所述系统的一个单元直接传输至另一个单元,而是仅指借助任意数量的间接传输部件和 / 或机制将物料从一个单元传输至另一个单元。例如,可将来自一个单元的物料传输至另一个加工单元(例如纯化)中,然后传输至第二单元中。在该实施例中,包括中间加工设备的各传输单元本身可视为“传输装置”,且短语“传输装置”不应视为限制性的。

[0090] 优选地,所述用于纯化硅烷的系统中所用的所有设备均在包括暴露于所用的和在该系统中形成的化合物的环境下耐腐蚀。合适的建筑材料是常规的且是本发明的领域中所公知的,包括例如碳钢、不锈钢、MONEL 合金、INCONEL 合金、HASTELLOY 合金、镍、石墨(例如挤压的或等压模塑的(iso-molded))和碳化硅(例如,转化的石墨或挤压的)。

实施例

[0091] 实施例 1:模拟由轻质尾部蒸馏操作回收硅烷

[0092] 使用 ASPEN 模拟软件模拟由轻质尾部蒸馏塔的塔顶馏分回收硅烷。将获自轻质尾部蒸馏操作的塔顶馏分引入换热器中,在其中将其在 1825kPa(250psi 表压)下冷却至 -94°C (-137°F)。将包含冷凝液体(占进料的 55 重量%)和蒸气(占进料的 45 重量%)的部分冷凝的塔顶馏分引入用液氮冷却的冷凝器中。所述冷凝器将所述部分冷凝的塔顶馏分在稍低于 1825kPa(250psi 表压)的压力下冷却至 -129°C (-200°F)。所述硅烷冷凝的塔顶馏分包含纯度为 98 重量%的液态硅烷(占进料的 77 重量%)和蒸气(占进料的 23 重量%)。所述液态硅烷料流可包含氮气(2 重量%)、甲烷(0.5 重量%)、氢气(0.06 重量%)、乙烷(0.004 重量%)和乙烯(0.001 重量%)。

[0093] 将所述冷凝料流引入包括除沫器且在稍低于 1825kPa(250psi 表压)的压力下操作的气液分离器中以产生相对于由轻质尾部蒸馏塔产生的贫硅烷的塔顶馏分而言贫硅烷的气态料流(占由轻质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分的 23 重量%)和富含硅烷的液态料流(占由轻质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分的 77 重量%)。借助自然对流翅片换热器将所述气态料流温热,然后中和并处置。将所述液态料流(-129°C (-200°F))引入换热器中以与由轻质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分换热,从而降低冷凝器的能量要求。将所述液态料流在换热器中完全汽化并在对流式翅片换热器中进一步温热。将汽化的液体料流与新鲜粗硅烷合并,压缩至 2170kPa(300psi 表压)并引入轻质尾部蒸馏操作中。

[0094] 实施例 2:模拟由重质尾部蒸馏操作回收硅烷

[0095] 使用 ASPEN 模拟软件模拟由重质尾部蒸馏塔的塔顶馏分回收硅烷。首先模拟包括轻质尾部蒸馏和重质尾部蒸馏,但不包括硅烷回收蒸馏的系统。所述系统包括两个操作系列,其中将粗硅烷(具有 0.8 重量%沸点低于硅烷的化合物和 1.8 重量%沸点高于硅烷的化合物的 97.4 重量%硅烷)引入轻质尾部蒸馏塔中。第一和第二系列的轻质尾部蒸馏塔各自产生相对于粗硅烷而言富含硅烷的塔底馏分和贫硅烷的塔顶馏分。所述塔顶馏分包含进料中的 3% 硅烷。将所述轻质尾部蒸馏塔的塔底馏分各自引入重质尾部蒸馏塔中以产生相对于在轻质尾部蒸馏塔中产生的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分。

由重质尾部蒸馏塔产生的塔底馏分包含 3.4 重量 % 进料中的硅烷,且所述塔顶馏分包含的 96.6 重量 % 进料中硅烷。使所述塔顶馏分处于 -26°C (-14°F) 的温度和 2032kPa (280psi 表压) 下。硅烷产率为 93.8 重量 % 且 3.3 重量 % 硅烷损失在重质尾部蒸馏塔的塔底馏分中。

[0096] 通过将由各系列的重质尾部蒸馏塔产生的塔底馏分引入硅烷回收蒸馏塔中以产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分而对上述系统进行模拟。可对由硅烷回收蒸馏塔产生的塔底馏分进行中和并处置,并将所述塔顶馏分再循环回至所述轻质尾部蒸馏塔中。使所述硅烷回收蒸馏塔的塔底馏分处于 36°C (97°F) 的温度和 1793kPa (260psi 表压) 下。在该系统中,由所述重质尾部蒸馏塔产生的塔底馏分包含进料中的 3.7 重量 % 硅烷,且由所述重质尾部蒸馏塔产生的塔顶馏分(其可用作硅烷产物,任选在进一步加工如移除乙烯之后)包含 96.3 重量 % 进料中的硅烷。硅烷产率为 97.1 重量 %,由于不包括硅烷回收蒸馏塔的系统而提高了 3 重量 %。

[0097] 实施例 3:以商业规模由重质尾部蒸馏操作回收硅烷

[0098] 商业规模系统包括两个操作系列,其中将粗硅烷引入轻质尾部蒸馏塔中。第一和第二系列的轻质尾部蒸馏塔各自产生相对于粗硅烷而言富含硅烷的塔底馏分和贫硅烷的塔顶馏分。将所述轻质尾部蒸馏塔的塔底馏分各自引入重质尾部蒸馏塔中以产生相对于在所述轻质尾部蒸馏塔中产生的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分。由各系列的重质尾部蒸馏塔产生的塔底馏分包含约 60 重量 % 的硅烷,并将其引入温度为 40°C (104°F) 且压力为 2000kPa (275psi 表压) 的硅烷回收蒸馏塔中以产生相对于由所述重质尾部蒸馏塔产生的塔底馏分而言富含硅烷的塔顶馏分和贫硅烷的塔底馏分。

[0099] 所述硅烷回收塔在 1320kPa (177psi 表压) 的塔顶压力且塔中的压差为 2.2kPa (0.32psi) 下操作。塔底温度为 1.7°C (35°F)。所述硅烷回收塔产生硅烷浓度为 98.8 重量 % 的塔顶馏分和硅烷含量为 7.7 重量 % 的塔底馏分,其中塔顶馏分与塔底馏分的重量比为 1.3:1。将所述塔顶馏分再循环至轻质尾部蒸馏塔中,将塔底馏分中和并处置。借助硅烷回收蒸馏塔回收约 94% 硅烷。

[0100] 就此而言,应理解的是实施例 1-3 中所述的操作条件是示例性的,也可使用其他条件。

[0101] 当介绍本发明的要素或其优选实施方案时,冠词“一个”、“一种”和“所述”旨在意指存在一个或多个要素。术语“包含”、“包括”和“具有”旨在为包纳性的,且意指除所列要素之外可存在额外要素。

[0102] 由于可对上述装置和方法做出各种改变而不偏离本发明的范围,意欲上文描述中所含的且在附图中所示的所有事项均应理解为示意性的,而非限制性的。

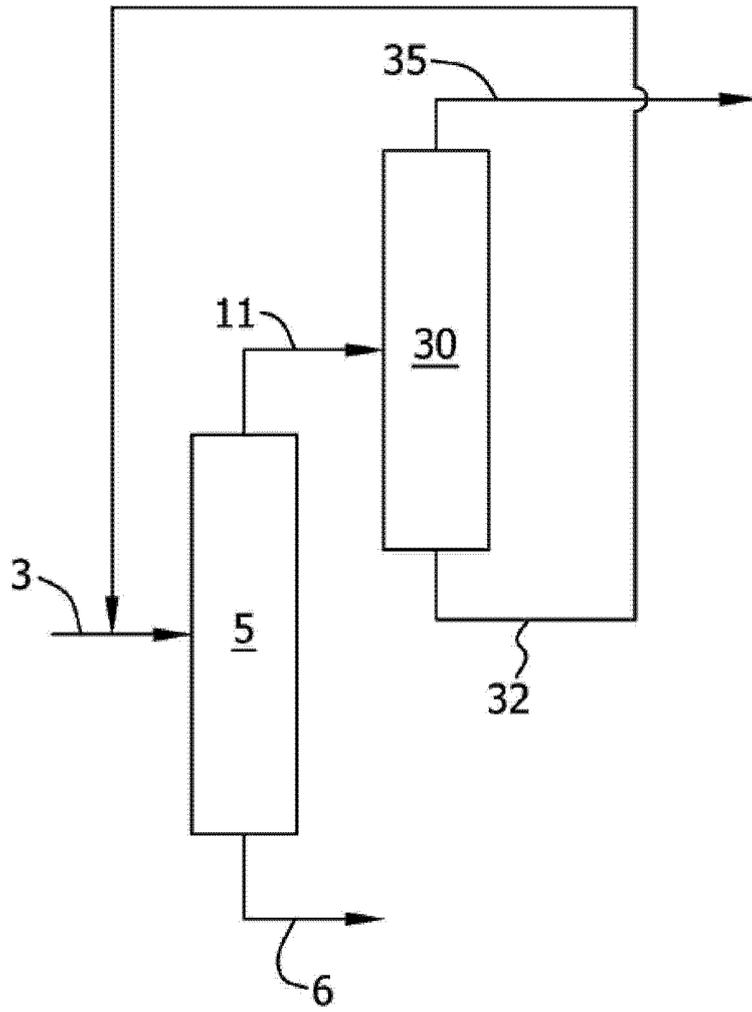


图 1

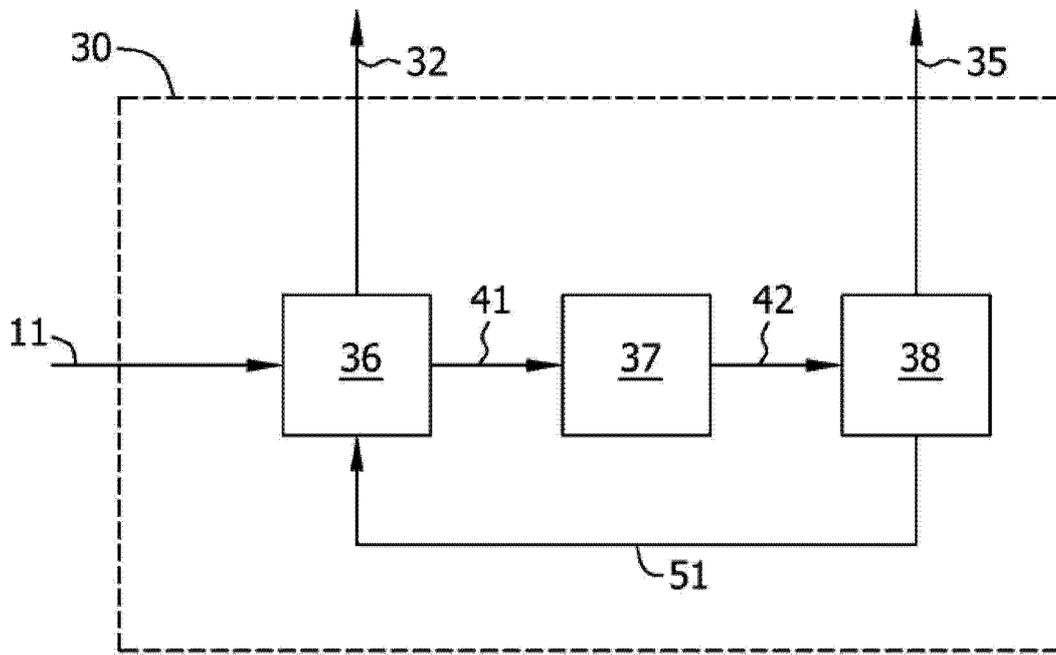


图 2

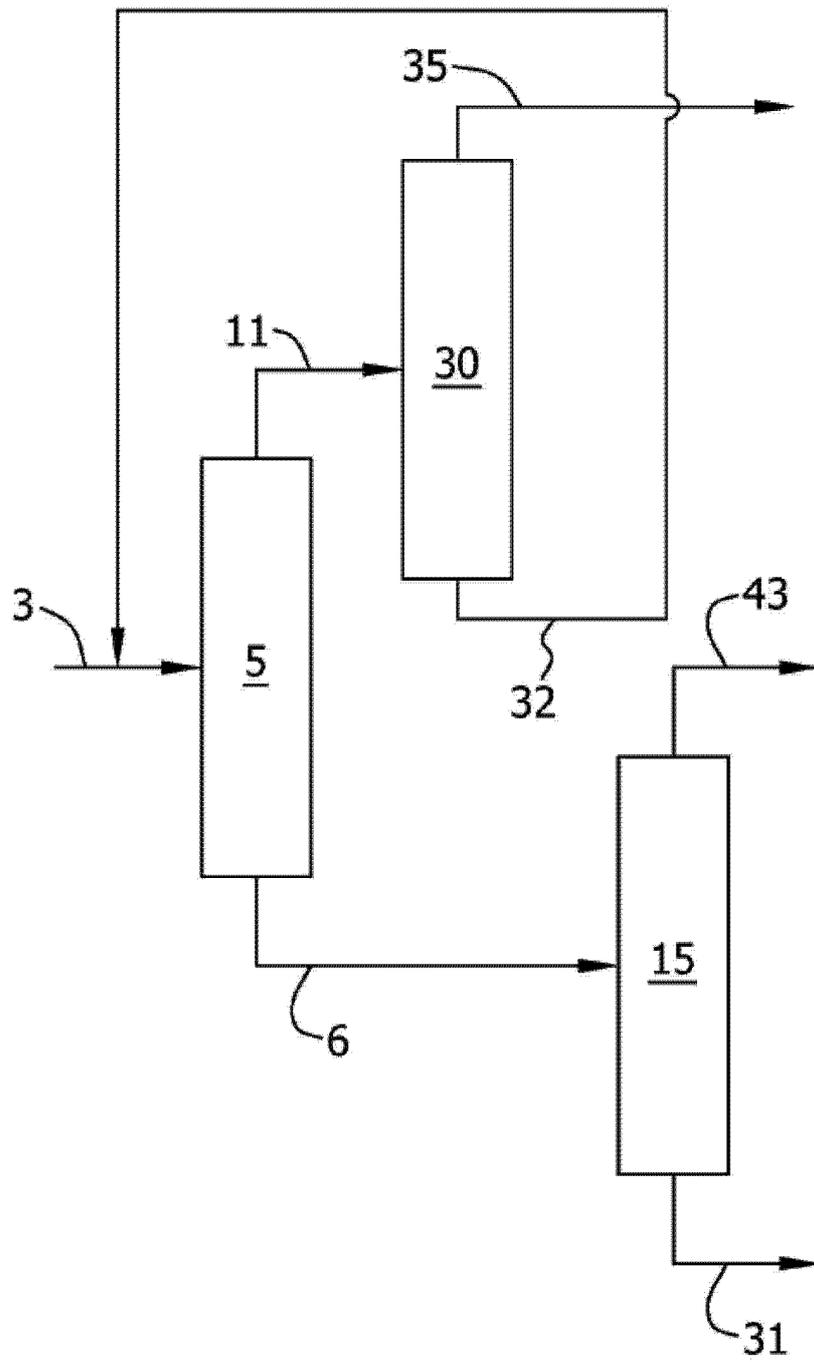


图 3

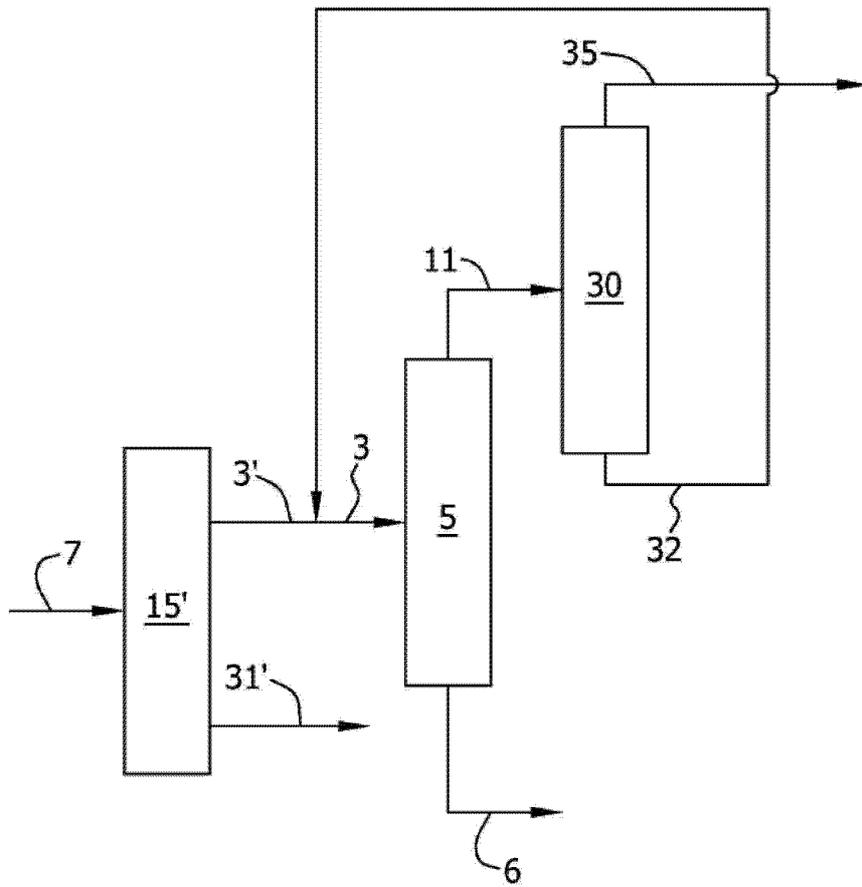


图 4

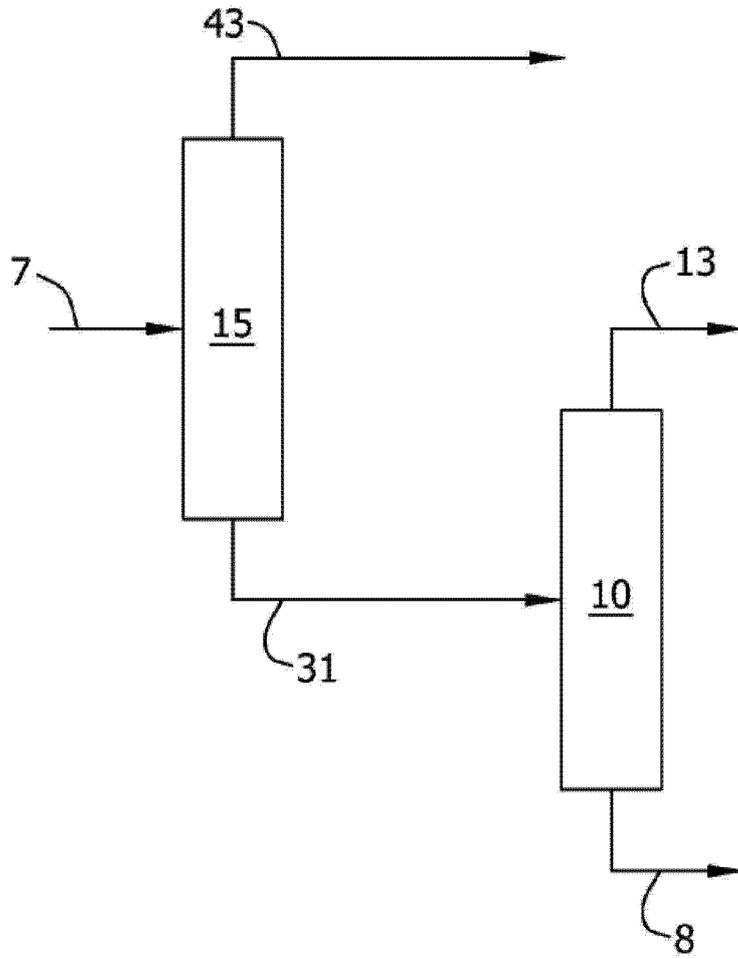


图 5

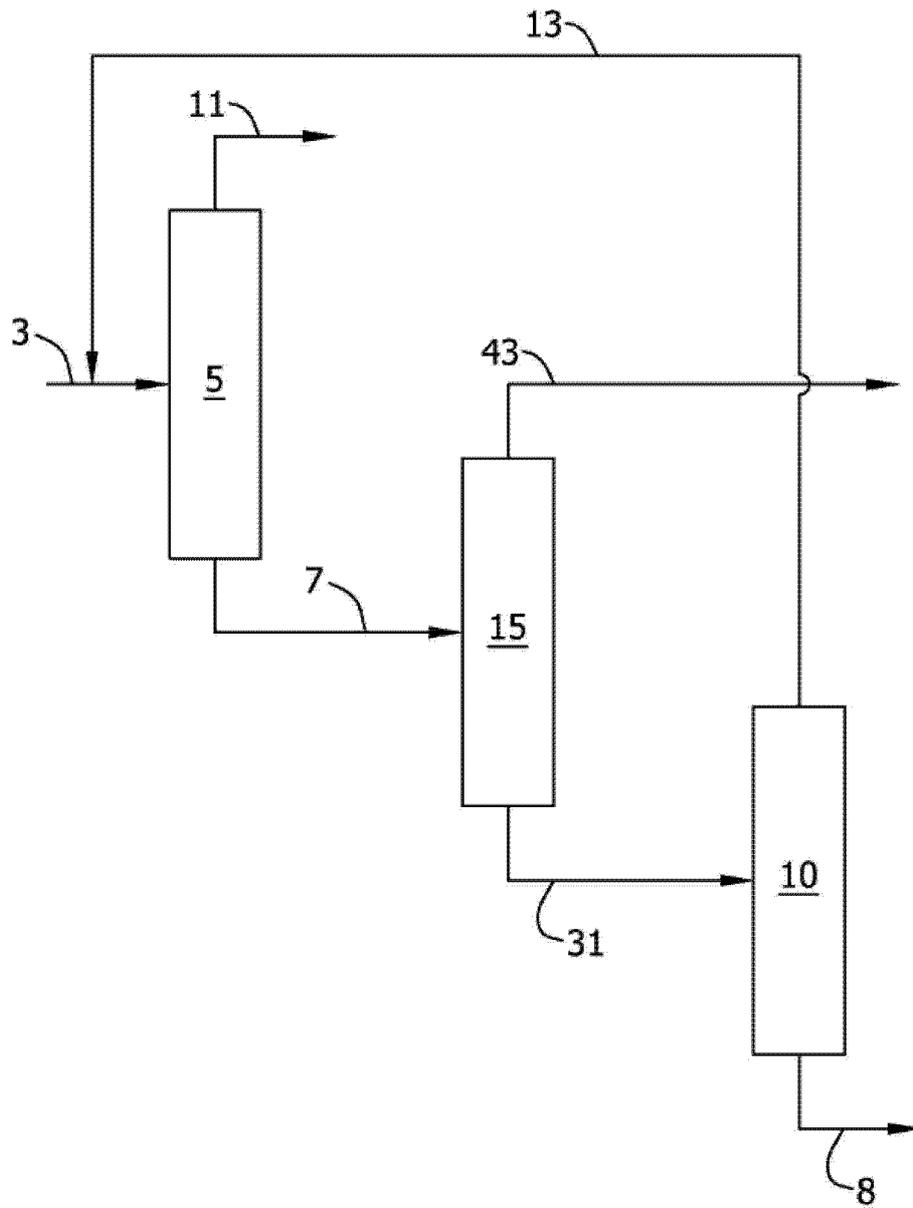


图 6

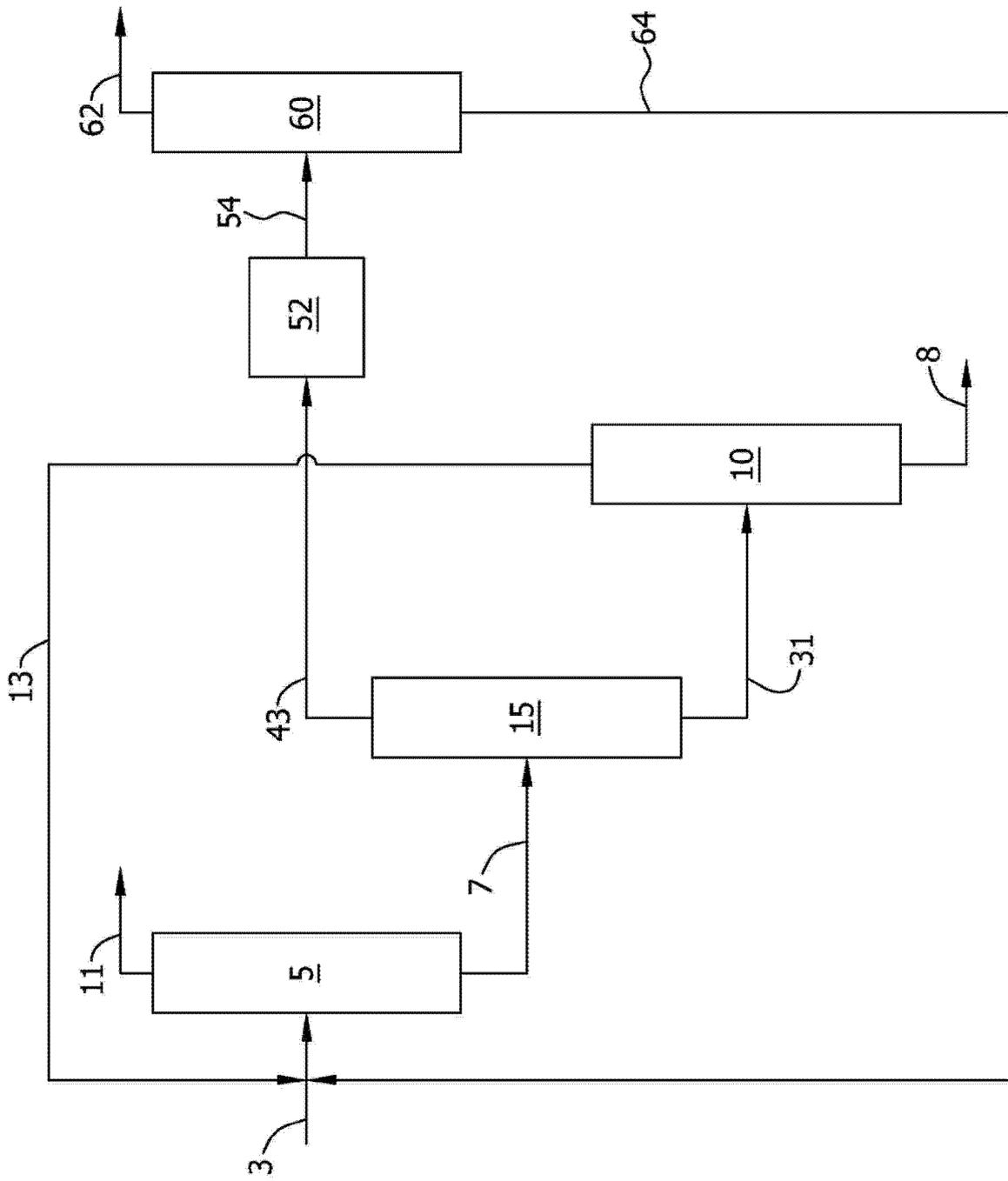


图 7

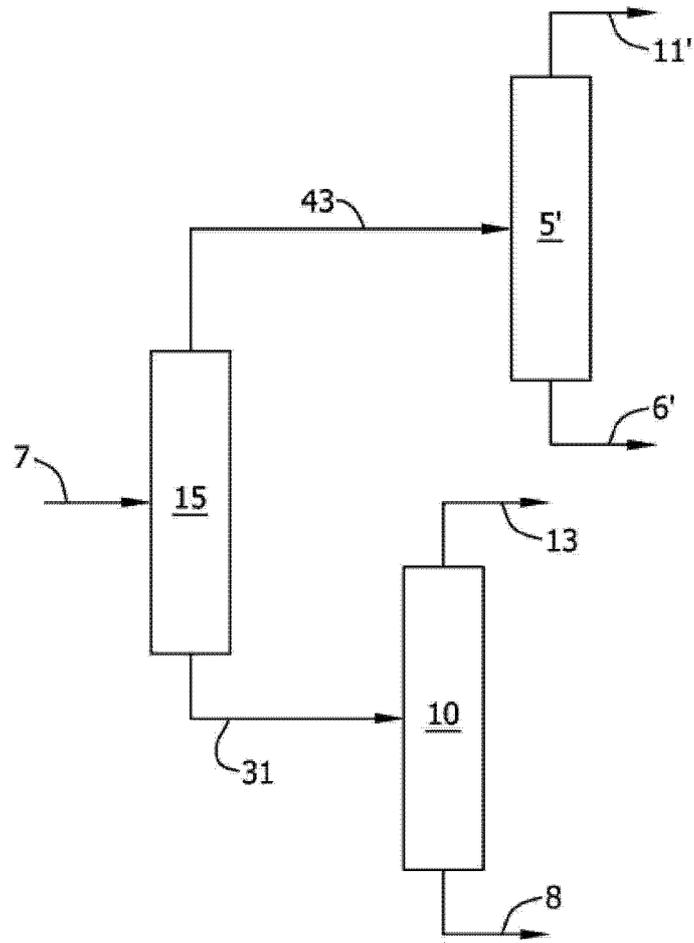


图 8

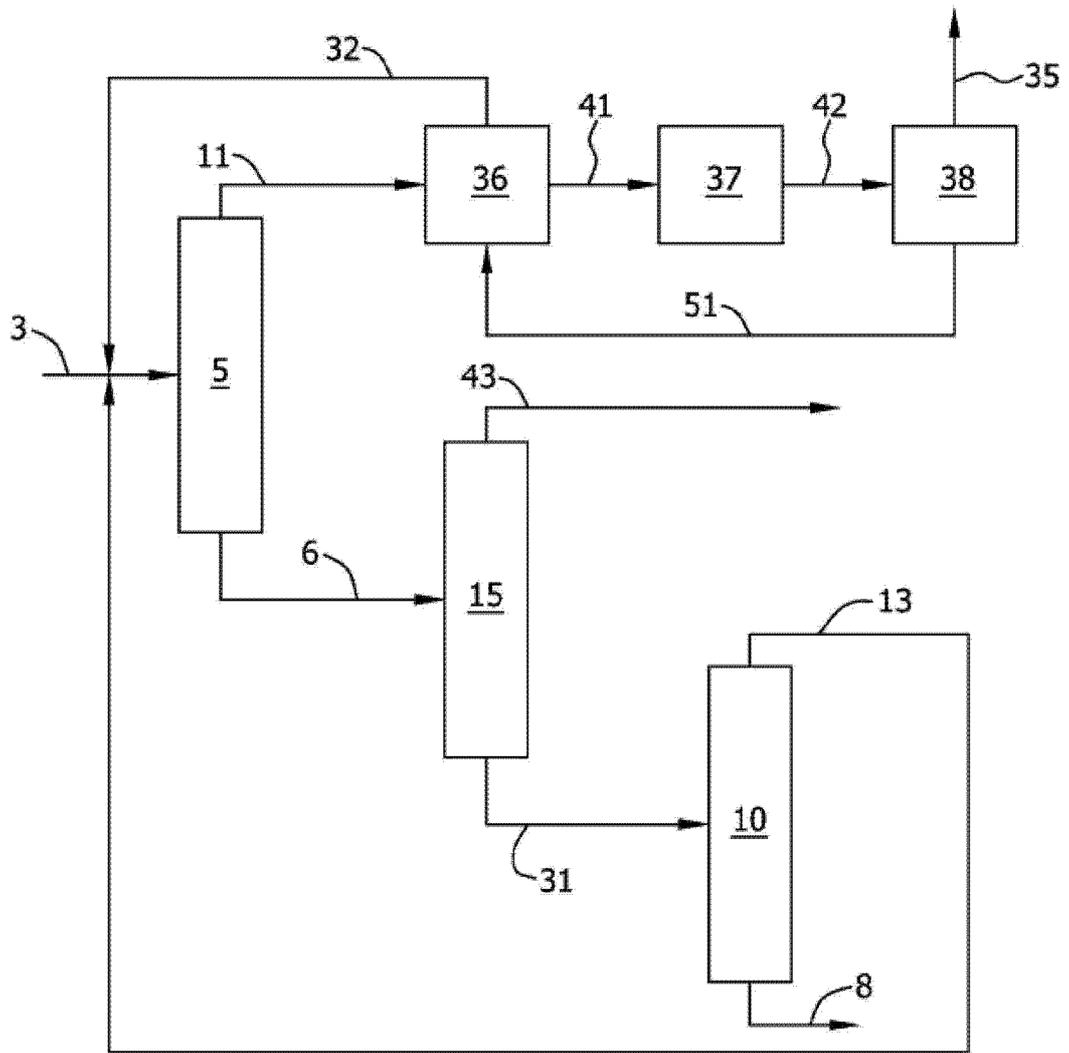


图 9