



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015535 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200980116336. 1

(22) 申请日 2009. 04. 29

(30) 优先权数据

102008001577. 6 2008. 05. 06 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/055215 2009. 04. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/135794 DE 2009. 11. 12

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 M·施特普 U·佩措尔德

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

C01F 7/48 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1131354 A, 1968. 10. 23,

US 5769906 A, 1998. 06. 23,

GB 437022 A, 1935. 10. 14,

审查员 史卫良

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

用盐的水溶液水解固体金属盐的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于水解可水解的固体金属盐的方法,将金属盐与盐的水溶液反应。

1. 一种用于通过水解金属盐除去安装状态下的设备零件上的可水解的固体金属盐沉积物的方法,所述金属盐选自氯化铝和铁的氯化物,其中使所述金属盐与浓度为 10wt. %至各自温度下的饱和浓度的碱金属氯化物和碱土金属氯化物的盐的水溶液反应,从而延迟在所述金属盐的水解中热量的释放。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述固体金属盐为氯化铝。

用盐的水溶液水解固体金属盐的方法

[0001] 本发明涉及一种用盐的水溶液水解可水解的固体金属盐的方法。

[0002] 在由冶金硅和 HCl 气体形成的氯硅烷向三氯硅烷 (TCS) 和四氯化硅 (STC) 转化的过程中, 金属盐, 主要金属氯化物作为副产物形成, 其中三氯硅烷 (TCS) 和四氯化硅 (STC) 被用作例如生产半导体纯硅、太阳能硅以及高分散硅酸的起始原料。特别地, 在冷却反应混合物时氯化铝和铁的氯化物沉淀为固体。为了避免液体硅烷蒸馏过程的中断, 出于工艺技术的原因有针对的固体分离是重要的。已知有多种方法用于从工艺中分离固体金属氯化物。

[0003] DE 2623290 A1 描述了在李比希 (Liebig) 管中从氯硅烷的气体反应混合物中沉淀 AlCl_3 与 FeCl_3 的混合物。其中没有描述李比希管的清洗。

[0004] 由于所述固体通常是高腐蚀性化合物, 在对固体提纯 (为了利用) 之后优选立即对所得水溶液进行水解和可能的中和。众所周知, 在无水金属氯化物 (特别是主要组分氯化铝) 的水解中释放大量的热量, 如果热量没有充分散去, 这能导致水的蒸发, 从而导致不可控的压力增大进而导致危险的设备条件甚至是爆炸。

[0005] 出于安全原因, 被这些金属氯化物污染的装置和设备零件必须拆除以进行水解清洗。这涉及, 除了当开动设备以及运输被污染的装置时发生意外的危险外, 还有为避免停工付出高昂的后勤投入及开支。相关的安全风险以及所涉及的费用是很大的。

[0006] 在例如 EP 1174388 A1 中描述了另一种方法, 其中在淬火设备中沉淀之后以复杂的方式将金属氯化物滤出从而分离为可用的形式。然而由于通常涉及金属氯化物的混合物, 与进一步进行昂贵而复杂的提纯相比, 这里也是水解并随后经由污水处理设备处理在经济上更有优势。随后可以通过滤饼的计量率控制水解。

[0007] DE 4116925 C 描述了在直接合成氯硅烷或有机氯硅烷的蒸馏水池中通过硫酸转化将化学键合的氯回收为氯化氢。然而这需要附加的复杂工艺技术设备以释放和纯化 HCl 并中和硫酸残留物。

[0008] 在 “Heats of dilution of the hydrolyzing electrolytes AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ at 25°C ”, Lange, E.; Miederer, W., Univ. Erlangen, Germany, Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie (1957), 61 407-9 中描述了在盐酸溶液中 AlCl_3 的水解。在这种情况下, 与在纯水中水解相比, 意外地测量到甚至是正的水解焓。然而使用盐酸是昂贵, 同时也存在问题, 特别是由于额外的水污染和高腐蚀性通过污水处理设备处理水解产物是有问题的。

[0009] 在 US 4125586 A 中描述了在高温下借助于 NaCl/水从液体 TiCl_4 中除去 AlCl_3 。

[0010] 因此, 存在以简单而安全的方法水解可水解金属盐的目的。

[0011] 本发明的主题一种用于水解可水解金属盐的方法, 其中所述金属盐与盐的水溶液反应。

[0012] 采用本发明的方法水解反应能够以可控的方式进行。通过使用盐的水溶液能够延迟在水解金属盐中热量的释放。因此, 可靠而便宜地连续清洗安装状态的设备零件上的金属盐沉积物是可行的。

[0013] 根据本发明的方法在金属盐沉积物的水解中,优选将盐的水溶液与沉积物的固体表面接触直至达到所期望的清洗效果。随后该放热水解明显更加缓慢地进行。通过盐浓度能够使反应速率与热量的去除相匹配。根据本发明的方法特别适合连续操作模式。例如,通过使盐的水溶液通过它们,装置如李比希管能够免于粘附金属氯化物直至达到所期望的转化。然后通过指示器(例如 pH 电极、温度测量、电导率测量、热导率测量、折射率测量、密度测量、密度测量)能够在流出的含水混合物中直接检测彻底清洗,因此该工艺也能够简单自动化。

[0014] 作为用于盐的水溶液的盐,可以使用所有的碱金属氯化物、硫酸盐、磷酸盐,和碱土金属氯化物以及它们的水合物。优选使用碱金属和碱土金属氯化物的溶液,尤其是碱金属氯化物,特别优选氯化钠。也可以使用各种盐的混合物。只要活性组分(特别是碱性化合物)的比例仅变化一个百分点,所用盐的纯度就是次要的。通常使用纯度 > 90% 的工业级的盐。也可以使用来自工艺流程的副产物盐。水溶液通过在适合的装置例如搅拌容器中简单地将盐溶于水来生产,任选在高温下以加速溶解过程。通过简单的初步测试能够确定最佳的盐浓度,其中为了避免不期望的过热通常从饱和溶液开始。盐浓度可以从 0.5wt. %, 优选从 10wt. % 至各个温度下的饱和浓度。对于氯化钠而言,在 25°C 下的优选范围为 10-36wt. %, 更优选 15-25wt. %。与在较高的浓度下相比,在较低的盐浓度下更可能导致不期望的高的温度上升。盐溶液可制备成储备溶液并暂时储存在容器中,也可就在使用之前临时制备。一般来说,只要溶解盐的浓度在目标范围,不溶组分是否仍存在于溶液中并不重要。由于有不同的溶解度,例如对于盐混合物或者工业盐级可能出现这种情况。

[0015] 合适的固体金属盐例如氯化铝和铁的氯化物,任选与其它氧化物或金属氯化物混合。特别是使用来自硅烷生产的金属氯化物,其可能包含粘附的液体氯化物,特别是可能具有 Si 键合的氢的氯(聚)硅烷、氯(聚)硅氧烷以及氯化钛和金属氧化物。这样的金属氯化物是主要氯化铝和铁的氯化物、氯化铬、 CaCl_2 和任选存在的其它金属盐的混合物。

[0016] 理论上水解步骤可以在 0°C -100°C 的温度下进行。只要允许通过相应的盐浓度降低熔点,更低的温度是可能的。不过,只要利用超压防止水的蒸发,更高的温度也是可能的。通常做法是在常压下在最高 80°C, 优选最高 60°C 的温度下进行转化,从而确保此温度 and 水的沸点之间有足够的温差并能避免压力增大。

[0017] 该方法能够分批或连续地进行。在分批方法中优选或者将要水解的固体金属盐置于合适的容器中并加入盐溶液,或者将盐溶液置于容器中并通过固体计量装置或传送装置(螺旋输送机、固体制动器)以可控的方式加入固体金属盐。优选在生产车间中根据本发明的方法连续操作。对于要清洗的设备(管道例如李比希管,容器等)在安装状态下尽可能地用盐溶液冲洗。为此,优选通过固定管道将设备与提供盐溶液的装置连接。通过这种方式能够避免排放物进入大气。然而根据本发明的方法也能够拆卸的设备上进行,在这种情况下将其连接到专门的装置(清洗站)并用盐溶液彻底冲洗。优选通过用泵(隔膜泵、离心泵、屏蔽泵、齿轮泵、活塞泵等)输送盐溶液来进行冲洗步骤。不过,也可以通过高位容器或者施加气压(例如压缩空气、氮气)产生液体静压力,从而将盐溶液输送到要清洗的设备零件中。

[0018] 优选盐溶液的流量使得清洗尽可能快速而可靠地进行。流量由清洗溶液中的盐浓度以及处理温度决定。通过简单的初步实验能够确定最佳的工艺参数,例如通过测量冲洗

液出口的温度。在这方面,为了避免不期望的过热起始使用的盐浓度尽可能地高。

[0019] 优选将在清洗过程中产生的酸性水溶液通入到专门设计的废水处理设备中或者另一个水处理步骤(例如中和、沉淀)中,其中水污染成分被分离并可任选用于进一步的应用或利用中。

[0020] 在下面的实施例和对比实施例中,除非另外指明,所有的量和百分比都是以重量计并且所有的转化都是在 0.1MPa 的(绝对)压力下进行。

[0021] 实施例 1:(连续法)

[0022] 在试验台中将 20%的氯化钠水溶液(工业纯度 99.5%)经由离心泵以 100kg/小时的流量输送通过来自粗硅烷生产中的涂覆有 65g 氯化铝沉积物的李比希管,直至沉积物完全溶解。在环境温度(19℃)下进行转化。在没有对该管有额外冷却的情况下将流出的混合物(白色悬浮液)加热至 37℃,并继续通入到废水处理设备中。1 小时 39 分钟之后不再能检测到流入物和流出物之间 pH 的差别,流出物是澄清的且沉积物已经完全溶解掉。

[0023] 实施例 2:(分批实验)

[0024] 在 600ml 的烧杯中用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌 106.6g NaCl 在 276.1g 水中形成的溶液并加入来自氯硅烷生产的 17.7g 金属氯化物块(AlCl_3)。温度在 13 分钟内由 24℃升至 44℃的最大值,并且在经过 27 分钟固体完全溶解之后降至 40℃。形成白色悬浮液。

[0025] 实施例 3:(分批实验)

[0026] 在 600ml 的烧杯中用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌 84.8g NaCl 在 279.2g 水中形成的溶液并加入来自氯硅烷生产的 19.3g 金属氯化物块(AlCl_3)。温度在 13 分钟内由 21℃升至 42℃的最大值,并且在经过 27 分钟固体完全溶解之后降至 39℃。形成白色悬浮液。

[0027] 实施例 4:(分批实验)

[0028] 在 600ml 的烧杯中用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌 41.8g NaCl 在 298g 水中形成的溶液并加入来自氯硅烷生产的 19.1g 金属氯化物块(AlCl_3)。温度在 1 分钟内由 21℃升至 54℃的最大值,固体完全溶解。形成白色悬浮液。对比实施例(在水中水解)

[0029] 将 196.6g 水置于 600ml 的烧杯中。在用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌的同时,加入来自氯硅烷生产的 12.6g 金属氯化物块(AlCl_3)。温度在 30 秒内由 23℃升至 54℃的最大值,并且在经过 1 分钟固体完全溶解之后降至 53℃。形成澄清的溶液。

[0030] 实施例 5:(分批实验)

[0031] 在 600ml 的烧杯中用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌 48.3g MgSO_4 在 166.9g 水中(15.6g 水/g AlCl_3)形成的溶液并加入来自氯硅烷生产的 10.7g 金属氯化物块(AlCl_3)。温度在 22 分钟内由 20℃升至 32℃的最大值,并且在经过 100 分钟固体完全溶解之后降至 24℃。

[0032] 实施例 6:(分批实验)

[0033] 在 600ml 的烧杯中用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌 113.2g CaCl_2 在 212.2g 水中(15.6g 水/g AlCl_3)形成的溶液并加入来自氯硅烷生产的 13.6g 金属氯化物块(AlCl_3)。温度在 22 分钟内由 24℃升至 35℃的最大值,并且在经过 100 分钟固体完全溶解之后降至 27℃。

[0034] 实施例 7:(分批实验)

[0035] 在 600ml 的烧杯中用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌 235.8g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 240.2g 水

中 (15.6g 水 /g AlCl_3) 形成的溶液并加入来自氯硅烷生产的 15.4g 金属氯化物块 (AlCl_3)。温度在 22 分钟内由 25℃ 升至 37℃ 的最大值, 并且在经过 60 分钟固体完全溶解之后降至 32℃。

[0036] 实施例 8:(分批实验)

[0037] 在 600ml 的烧杯中用桨式搅拌器以 220rpm 搅拌 50.3g NaCl 在 255.8g 水中 (15.6g 水 /g AlCl_3) 形成的溶液并加入来自氯硅烷生产的 16.4g 金属氯化物块 (AlCl_3)。温度在 9 分钟内由 21℃ 升至 46℃ 的最大值, 并且在经过 16 分钟固体完全溶解之后降至 43℃。