

(21)申請案號：100127352

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl. :

C01B33/04 (2006.01)

B01D3/40 (2006.01)

B01D5/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/03

歐洲專利局

10305947.3

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司(法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：阿部勳 ABE, ISAO (JP)；富田真司 TOMITA, SHINJI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 23 頁

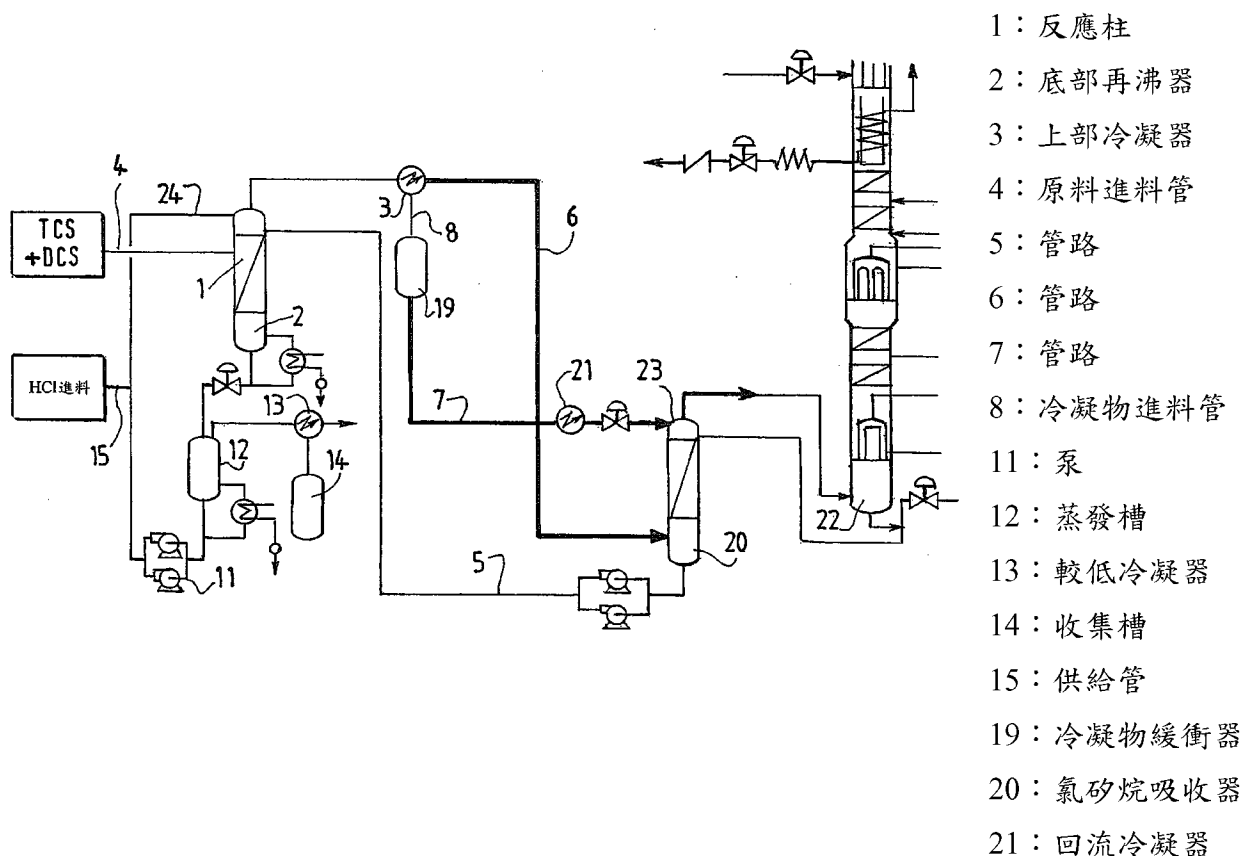
(54)名稱

自富含氯矽烷的混合物中分離單矽烷的方法

PROCESS FOR SEPARATING MONOSILANE FROM CHLOROSILANES-RICH MIXTURE

(57)摘要

一種自至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷的方法，其包含：-將該混合物引入冷凝器(3)中以使含有較低沸點氯矽烷之單矽烷與富含較高沸點氯矽烷之冷凝物分離；-將該等較高沸點冷凝物收集於藉由冷凝物進料管(8)連接至該上述冷凝器(3)之冷凝物緩衝器(19)中；-自該上述氯矽烷吸收器(20)之上部萃取富含單矽烷之氣體。



22：蒸餾柱

23：吸收器 20 頂部

24：管路

(21)申請案號：100127352

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl. :

C01B33/04 (2006.01)

B01D3/40 (2006.01)

B01D5/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/03

歐洲專利局

10305947.3

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司(法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：阿部勳 ABE, ISAO (JP)；富田真司 TOMITA, SHINJI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 23 頁

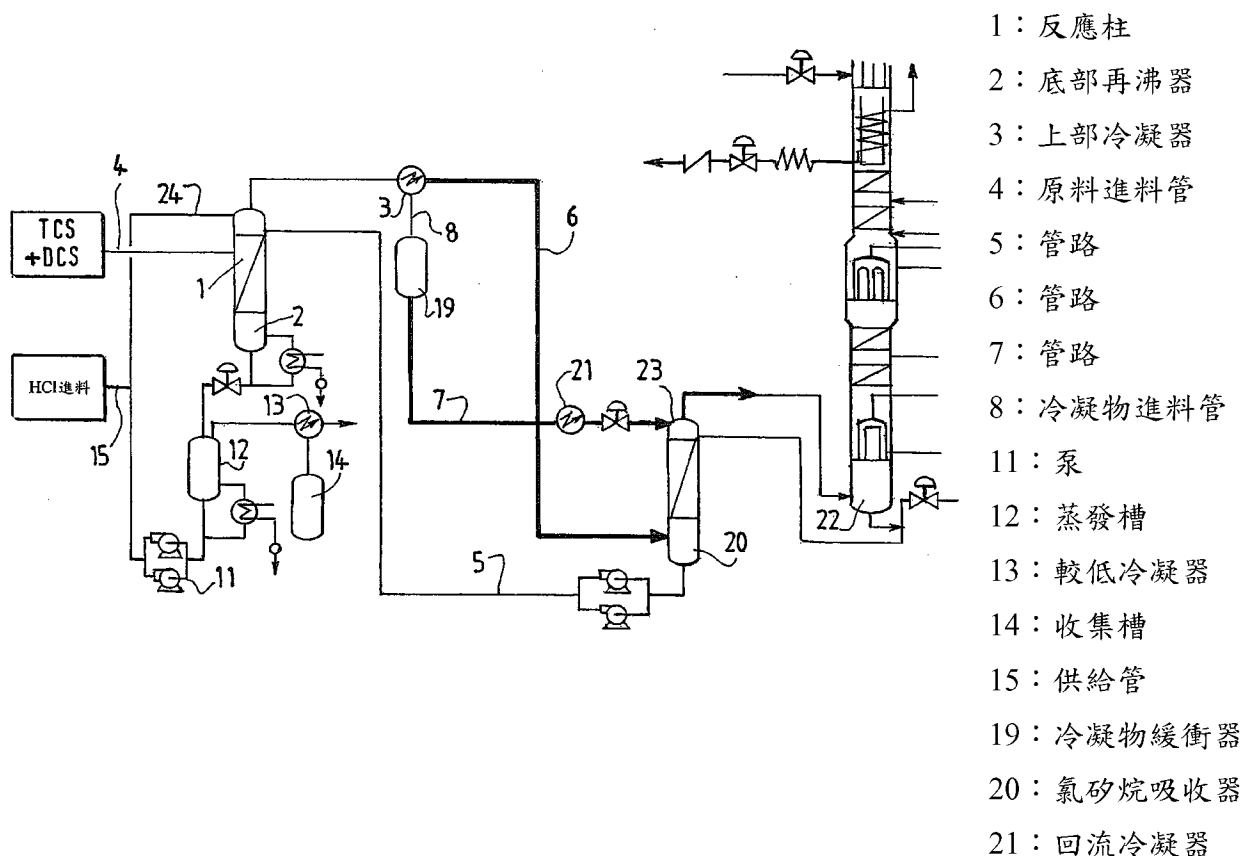
(54)名稱

自富含氯矽烷的混合物中分離單矽烷的方法

PROCESS FOR SEPARATING MONOSILANE FROM CHLOROSILANES-RICH MIXTURE

(57)摘要

一種自至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷的方法，其包含：-將該混合物引入冷凝器(3)中以使含有較低沸點氯矽烷之單矽烷與富含較高沸點氯矽烷之冷凝物分離；-將該等較高沸點冷凝物收集於藉由冷凝物進料管(8)連接至該上述冷凝器(3)之冷凝物緩衝器(19)中；-自該上述氯矽烷吸收器(20)之上部萃取富含單矽烷之氣體。



六、發明說明：

本發明係關於一種自富含氯矽烷的混合物中分離單矽烷的方法。特定言之，該方法處於連續製造單矽烷之方法的下游，對作為高純度矽之磊晶（epitaxy）及用於例如太陽電池之非晶矽之原料的單矽烷之需求近來遞增。

一種製造單矽烷之已知方法為藉由在作為催化劑之三級胺鹽酸鹽存在下，歧化諸如三氯矽烷之氯化氯化矽來產生單矽烷氣體的方法（JP-B-64-3804 及 JP-B-63-33422）。

此外，另一已知方法為藉由在反應柱中填充固體催化劑並在其中歧化二氯矽烷來產生單矽烷氣體的方法（JP2,648,615）。然而，因為轉化為單矽烷之轉化反應為平衡反應，所以平衡轉化比率迄今為止未必高（10%至 18%），且需要大型裝置來達成所要生產量。

另一已知方法為自作為原料之三氯矽烷及二氯矽烷大量產生單矽烷（使用反應效能相同之裝置時每小時的生產量）之容易且高效地連續產生單矽烷的方法。EP 2085358 揭示一種藉助於單矽烷生產裝置連續產生單矽烷的方法，該裝置包含反應柱、複數個各自具有串聯連接至該反應柱之頂部之回流進料管的上部冷凝器、該反應柱之底部再沸器、及連接至該反應柱之底部之蒸發槽；該方法包含向該反應柱之中段供應三氯矽烷及二氯矽烷中之至少一者，向該反應柱之上段供應作為催化劑的三級脂族烴取代之胺及

三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽中之至少一者，自該反應柱之頂部引入含有單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之所得混合物至該複數個上部冷凝器，在該等上部冷凝器中在 50°C 至 -50°C 之溫度下使單矽烷與含有單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之冷凝物分離，在分離單矽烷之後經由回流進料管將冷凝物再循環至該反應柱之上段，在該反應柱中使該等冷凝物與該催化劑接觸，自該反應柱之底部抽出含有四氯矽烷及該催化劑之底部回收液體，將該底部回收液體引入該蒸發槽中，及將自該蒸發槽之底部回收之該催化劑再循環至該反應柱。

根據此文獻， 50°C 至 -50°C 溫度下之冷凝物藉助於各自具有串聯連接至反應柱頂部之回流進料管的上部冷凝器回流至反應柱中。具有回流進料管之上部冷凝器之數目至少為 2。作為所要產物之單矽烷之生產量（每小時之生產量，以莫耳計）取決於冷凝器之數目，但使用過多冷凝器例如亦會降低單矽烷之生產量。因此，其可為此種方法中之主要不便之處。

此外，彼此相鄰之上部冷凝器之冷凝物之間的溫差根據具有回流進料管之上部冷凝器的數目適當確定。當自反應柱頂部開始第 $(i+1)$ (i 為至少為 1 之整數) 個上部冷凝器之冷凝物的溫度為 T_i 且第 $(i+1)$ 個上部冷凝器之冷凝物的溫度為 T_{i+1} 時，且當上部冷凝器之數目為 2 至 5 時，視上部冷凝器之具體數目而定，溫差經確定較佳在 $T_i - T_{i+1} \geq 10^{\circ}\text{C}$ 之範圍內且更佳在 15°C 至 100°C 之範圍內。

此外，當上部冷凝器之數目為 3 或 4 時，視上部冷凝器之具體數目而定，溫差經確定較佳在 $T_i - T_{i+1} \geq 15^\circ\text{C}$ 之範圍內且更佳在 20°C 至 60°C 之範圍內。若上部冷凝器之間的溫差過小，則自含有單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷之效率或產率可能降低，或單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之回收效率可能降低。因此應瞭解，此方法極難實施且在確定不同參數（冷凝器數目、各冷凝器中之溫度...）時容易出錯。

此外，需要實施一種相較於上述方法，冷凍功率降低之方法。

因此，本發明旨在解決以下問題：擺脫上述方法之不便及改良冷凍功率之降低。

本發明係關於一種自至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷的方法，其包含：

a) 將該混合物引入冷凝器中以使含有較低沸點氯矽烷之單矽烷與富含較高沸點氯矽烷之冷凝物分離；

b) 將該等較高沸點冷凝物收集於藉由冷凝物進料管連接至上述冷凝器之冷凝物緩衝器中；

c) 將富含較高沸點氯矽烷之冷凝物自上述冷凝物緩衝器傳送至安裝於連接至氯矽烷吸收器上部之回流進料管線上的過冷器中；

d) 將上述含有較低沸點氯矽烷之單矽烷饋送至上述氯矽烷吸收器中以供分離單矽烷；

e)自上述氯矽烷吸收器之上部萃取富含單矽烷之氣體；
該方法之特徵在於在該方法中僅使用 1 個冷凝器。

較高沸點意謂在冷卻水溫度下可冷凝之沸騰溫度。

較低沸點意謂在冷卻水溫度下不可冷凝之沸騰溫度。

吸收器之上部意謂高於吸收器自底部算起高度之一半的區域。

富含單矽烷之氣體意謂含有超過 60 mol%單矽烷的氣體混合物。

本發明之其他具體實例為：

- 一種如上定義之方法，其包含：

步驟 f) 自氯矽烷吸收器下游之蒸餾柱萃取純單矽烷氣體。

純單矽烷氣體為包含超過 80%單矽烷之氣體。

- 一種如上定義之方法，其中步驟 c) 包含藉由冷卻劑使富含較高沸點氯矽烷之冷凝物過冷卻且用作送至上述氯矽烷吸收器之上部的回流物。

- 一種如上定義之方法，其中冷卻劑使上述富含較高沸點氯矽烷之冷凝物冷卻至 -100°C 與 20°C 之間所包含的溫度。該種冷卻劑選自例如鹽水（例如溴化鋰、氯化鈣、氯化鈉、氯化鎂）、氯氟碳化物（通常稱為氟氯烷（Freon））、氨、烴及防凍溶液（如乙二醇水溶液）等。高於 20°C 之溫度使得上述氯矽烷吸收器處之吸收製程低效，且低於 -100°C 之溫度具有氫氯矽烷凝固之風險。

- 一種如上定義之方法，其中該混合物包含：

a) 超過 50 mol% 包含單氯矽烷 (MCS)、二氯矽烷 (DCS)、三氯矽烷 (TCS) 及四氯矽烷 (STC) 的混合物；
及

b) 0.1 至 40 mol% 之單矽烷。

- 一種如上定義之方法，其中自吸收器萃取之該富含單矽烷之氣體包含超過 60 mol% 單矽烷。

- 一種如上定義之方法，其中在步驟 d) 期間，上述吸收器中單矽烷之分離為蒸餾。

- 一種如上定義之方法，其包含：

g) 自上述氯矽烷吸收器之底部萃取氯矽烷冷凝物以進行再循環。

- 一種如上定義之方法，其中欲處理之至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷的該混合物藉由包含以下步驟之方法產生：藉助於包含反應柱、該反應柱之底部再沸器、及連接至該反應柱之底部連接之蒸發槽的製造裝置產生該混合物；該方法包含向該反應柱（或者亦有可能向上述過冷器、或向本發明之上述氯矽烷吸收器）供應三氯矽烷及二氯矽烷中之至少一者，向該反應柱之上段供應作為催化劑的三級脂族烴取代之胺及三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽中的至少一者。

- 一種如上定義之方法，其包含以下步驟：

- 在反應柱中使在步驟 g) 期間萃取之冷凝物與催化劑接觸；

- 自反應柱之底部抽出含有四氯矽烷及催化劑之底部

回收液體；

- 將底部回收液體引入蒸發槽中；及
- 將自蒸發槽之底部回收之催化劑再循環至反應柱之上段。

富含氯矽烷之混合物意謂滿足以下 2 個條件之混合物：單氯矽烷（MCS）、二氯矽烷（DCS）、三氯矽烷（TCS）及四氯矽烷（STC）之總含量大於 50 mol%，且單矽烷之總含量為 0.1 至 40 mol%。

本發明方法在包含以下步驟之產生含有單矽烷之富含氯矽烷的混合物之方法的下游實施：

藉助於包含反應柱、該反應柱之底部再沸器、及連接至該反應柱之底部之蒸發槽的生產裝置產生含有單矽烷之富含氯矽烷之混合物；該方法包含向該反應柱供應三氯矽烷及二氯矽烷中之至少一者，向該反應柱之上段供應作為催化劑的三級脂族烴取代之胺及三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽中的至少一者。

根據另一具體實例，本發明方法包含以下步驟：

- 在反應柱中使在步驟 g) 期間萃取之冷凝物與催化劑接觸；

- 自反應柱之底部抽出含有四氯矽烷及催化劑之底部回收液體；

- 將底部回收液體引入蒸發槽中；及
- 將自蒸發槽之底部回收之催化劑再循環至反應柱。

欲使用之原料為三氯矽烷及二氯矽烷中之至少一者。

二氯矽烷之量較佳為三氯矽烷與二氯矽烷之總量的 2 至 100 mol% 且更佳為 5 至 55 mol%。若該量小於 2 mol%，則單矽烷之生產力（productivity）可能得不到改良。就經濟觀點看來，二氯矽烷之量更佳在不超過 55 mol% 之範圍內。

欲使用之催化劑為三級脂族烴取代之胺及三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽中的至少一者。由式 $R_1R_2R_3N(A)$ 及 $R_1R_2R_3NH^+Cl^-(B)$ 表示之化合物分別適用於三級脂族烴取代之胺及三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽。

在式 (A) 及 (B) 中， R_1 、 R_2 及 R_3 各自為脂族烴基團， R_1 、 R_2 及 R_3 各自之碳數目至少為 2，且 R_1 、 R_2 及 R_3 可相同或不同。

三級脂族烴取代之胺可為例如三正辛胺、三正丁胺等。在上式 (A) 及 (B) 中，各脂族烴基之碳數目較佳至少為 2 且更佳為 6 至 15。若脂族烴基團之碳數目小於 2，則催化劑可能在與三氯矽烷接觸時變為固體。當催化劑變為固體時，其可能導致塔板中之阻塞、反應柱之填塞等，從而導致平滑及連續操作失敗。

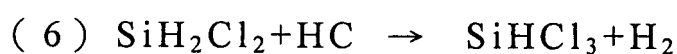
在本發明中，應用以上提及之催化劑且使其與三氯矽烷/二氯矽烷接觸，藉此根據以下歧化反應式 (1)、(2) 及 (3) 形成二氯矽烷、單氯矽烷及單矽烷：



其中，較佳使用 98 至 50 mol%、特別較佳 98 至 60 mol%

之三級脂族烴取代之胺及 2 至 50 mol%、特別較佳 2 至 40 mol%之三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽。

若三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽之比率小於 2 mol%，則催化活性較低；若比率超過 40 mol%，則在反應期間釋放鹽酸，藉此反應進行不足且產生單矽烷之效率不高。



反應柱為一種蒸餾柱類型，且適合使用之反應柱可為由篩板、泡罩板或其類似物分隔之層板柱 (plate column) 或填充有諸如拉西環 (Raschig ring) 或鮑爾環 (pall ring) 之填充材料的填充柱 (packed column)。因為單矽烷之產生為經由歧化反應之液相反應，所以反應柱較佳為具有較大液體保留能力 (liquid hold-up capacity) 之反應柱。

反應溫度不恆定，不但因為在反應柱中存在溫度分佈，而且因為反應例如在 10°C 至 150°C、較佳 30°C 至 120°C 之範圍內進行。若反應溫度低於 10°C，則反應溫度對於歧化反應可能過低以致實質上不能進行。另一方面，若溫度超過 150°C，則可能發生不合需要的催化劑之熱分解。因為反應較佳在沸騰狀態下進行，所以錶壓較佳在 100 kPaG 至 1000 kPaG、更佳 100 kPaG 至 500 kPaG 之水準以保持反應溫度處於上述範圍。

底部之溫度由底部再沸器控制，且無需返回至反應柱

中之四氯矽烷較佳自底部選擇性回收。因此，底部再沸器之溫度較佳為 100°C 至 150°C 、更佳為 90°C 至 120°C 。

藉由反應柱頂部中之反應形成的混合物含有氯矽烷（單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷）及單矽烷。本發明方法旨在藉由提供氯矽烷吸收器自富含氯矽烷之單矽烷分離單矽烷，而在先前技術中，採用上部板串聯冷凝器。此外，就經濟觀點看來，富含氯矽烷之冷凝物（約 40°C ，視上部冷凝器之位置及設計之可用冷卻水溫度而定）藉由使用冷卻劑在回流冷凝器中過冷卻至 -100°C 與 20°C 之間、更佳 -60°C 與 20°C 之間所包含的溫度且用作送至上述吸收塔之頂部的回流物。而在先前技術中，富含氯矽烷之冷凝物僅傳送回蒸餾柱或/及反應器以進行歧化反應。

在先前技術中，大致處於冷凍溫度（介於 -100°C 與 20°C 之間）之單矽烷及氯矽烷家族氣體混合物的冷凝物抑制冷凝器處之熱轉移，因為存在不可冷凝氣體，因此需要大型熱交換器。

本發明之一優點在於不發生此熱轉移抑制，因為液相冷凝物由液相冷卻劑過冷卻（液體-液體熱交換器），所以不發生熱轉移抑制。

因此，相較於先前技術，熱交換器之尺寸較小。

圖 1 為展示欲用於本發明方法中之裝置之一實例的示意圖。

三氯矽烷與二氯矽烷之混合物經由原料進料管 4 供應

至反應柱 1。反應柱 1 為由不鏽鋼製成之蒸餾柱且各塔板為篩板。在反應柱 1 上方（在上部塔板上方之區域中），存在獨特上部冷凝器 3，其可藉由供應冷卻水進行冷卻。在反應柱 1 之下部中，提供底部再沸器 2。

歧化反應及藉由蒸餾進行之分離在反應柱 1 中同時進行且富含歧化反應中產生之低沸點組分（諸如單矽烷）之氣體向上移動。自反應柱頂部排出之包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之所得混合物供應至上部冷凝器 3 以進行冷卻（在約 40°C 下）。此處，富含氯矽烷之單矽烷與氯矽烷冷凝物分離。富含氯矽烷之單矽烷經由管路 6 傳送至安裝於再活化蒸餾柱 1 與純單矽烷蒸餾柱 22 之間的氯矽烷吸收器 20 之底部。在此吸收器 20 中，單矽烷自富含氯矽烷之單矽烷分離，接著在柱 22 中，進行蒸餾以在此柱 22 下游得到純單矽烷（含有超過 80 mol% 之單矽烷）。本發明方法之目標在於得到純單矽烷氣體（亦即在 100 mol% 氣體中含有超過 80 mol% 之單矽烷）。藉助於吸收器 20 底部上之管路 5，氯矽烷冷凝物自吸收器 20 再循環至反應柱 1 之頂部。

將由定位於上部冷凝器 3 中之分離產生之氯矽烷冷凝物收集於冷凝物緩衝器 19 中，在該冷凝物緩衝器 19 中溫度為約 40°C（視上部冷凝器 3 之位置及設計之可用冷卻水溫度而定）。在此緩衝器 19 下游，氯矽烷冷凝物經由管路 7 傳送至回流冷凝器 21，在該回流冷凝器 21 中冷凝物藉由使用冷卻劑而過冷卻至 -100°C 與 20°C 之間所包含的溫度，例如

-10°C，且用作送至上述吸收器 20 之頂部 23 的回流物。而在先前技術中，富含氯矽烷之冷凝物僅傳送回蒸餾柱或/及反應器以進行歧化反應。在本發明中，因為冷凝物係由冷卻劑過冷卻（液體-液體熱交換器），所以不發生由於存在不可冷凝氣體引起的熱轉移抑制。

該冷卻劑係根據 -100°C 與 20°C、更佳 -60°C 至 20°C 範圍內之過冷卻溫度進行選擇。舉例而言，鹽水（例如溴化鋰、氯化鈣、氯化鈉、氯化鎂）、氯氟碳化物（通常稱為氯氟烷）、氫、煙及防凍溶液（如乙二醇水溶液）等。

氣體吸收系統（或吸收器）為單元操作，其中氣體混合物之可溶性組分溶解於液體中。吸收利用使氣相與液相密切接觸之特殊設備。吸收操作通常在安置有諸如板或填充元件之垂直圓柱狀柱或塔中進行。氣體及液體通常逆流流動，且裝置用於提供藉以發生質量傳遞之界面表面的接觸及發展。

由反應柱 1 頂部中之反應產生的高沸點組分（諸如四氯矽烷）移動至反應柱 1 之底部（低於最低塔板之區域）且連同催化劑一起自底部再沸器 2 抽出至蒸發槽 12，同時控制蒸發槽之液位。蒸發槽 12 可為配備有攪拌器之不鏽鋼容器，且其具備夾套。加熱介質在夾套中循環以加熱蒸發槽 12。在高於藉由歧化反應形成之四氯矽烷之沸點且低於催化劑之沸點的溫度下操作蒸發槽 12；四氯矽烷及其他物質蒸發，收集於用冷卻水冷卻之較低冷凝器 13 中且回收至收集槽 14 中。保留在蒸發槽 12 中之催化劑藉由泵 11 抽出

且經由管路 24 再循環至反應柱 1 之上段。在此情況下，若催化劑中三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽之濃度小於預定濃度，則必要時經由供給管 15 供應氯化氫。

在另一具體實例中，自吸收器 20 返回至反應柱 1 之一部分氯矽烷冷凝物經由閥門再循環回冷凝物緩衝器 19 中以使更多液流在過冷器 21 處過冷卻且回流至氯矽烷吸收器 20 中。儘管此舉會增加冷凍負荷，但當吸收器 20 中之溫差過窄以致不能設計吸收器時，此舉可增大此差異。

在另一具體實例中，三氯矽烷與二氯矽烷之進料混合物 4 在與氯矽烷冷凝物 7 混合後供應至過冷器 21。因為此進料混合物 4 通常為不飽和液體且具有比飽和氯矽烷冷凝物 7 大之吸收能力，所以其可降低過冷卻溫度水準且使過冷卻溫度增加若干度。

在另一具體實例中，氯矽烷吸收器 20 可分成兩部分。分別向第一吸收器 20-a 供應三氯矽烷與二氯矽烷之進料混合物 4，同時向第二吸收器 20-b 供應氯矽烷冷凝物 7。此使得能夠並列安裝此兩個吸收器，且因此可降低安裝高度。此方法將使關於如何連接返回管線 5 與上游製程具有靈活性，因為存在具有通常極其不同之組成物濃度之氯矽烷冷凝物的兩個返回管線 5-a 及 5-b。

利用本發明之技術，本發明者解決了先前技術之問題。

一方面，相較於先前技術，熱交換器單元之尺寸較小（相較於 EP2085358 中描述之方法之面積，熱傳遞面積為 1/10），且另一方面，冷凍電力消耗量降低 10% 至 60%。

舉例而言，在表 1 中詳述之條件下，本發明方法使用於冷凍之電力消耗量降低超過 40%。

表 1

流體名稱	單位	柱 1 與冷凝器 3 之間	管路 6	冷凝器 3 與緩衝器 19 之間	回流冷凝器 21 與吸收器 20 之間	吸收器 20 下游	管路 5
流量	Nm ³ /h	770	166	604	604	39	732
壓力	巴 (Bar)	3.46	3.45	3.46	3.46	3.44	3.45
溫度	°C	58.1	40	40	-6.2	0.9	35.8
H ₂	Mol%	0.9	3.9	0	0	16.8	0
單矽烷	Mol%	3.9	15.4	0.7	0.7	60	0.9
單氯矽烷	Mol%	9.8	18.5	7.4	7.4	6.9	10
二氯矽烷	Mol%	49	44.9	50.1	50.1	12.5	50.9
三氯矽烷	Mol%	36.2	17.2	41.4	41.4	3.9	37.9
四氯矽烷	Mol%	0.3	0.1	0.3	0.3	0	0.3
H ₂	Nm ³ /h	6.5	6.5	0	0	6.5	0
單矽烷	Nm ³ /h	30	25.6	4.5	4.5	23.3	6.8
單氯矽烷	Nm ³ /h	75.6	30.6	45	45	2.7	73
二氯矽烷	Nm ³ /h	377.1	74.5	302.6	302.6	4.8	372.3
三氯矽烷	Nm ³ /h	278.8	28.5	250.3	250.3	1.5	277.3
四氯矽烷	Nm ³ /h	2.1	0.1	2	2	0	2.1

冷凝器 3 中之電力消耗量為 10-12 kWe 且回流冷凝器 21 中之電力消耗量為約 25-30 kWe。因此用於冷凍之總電力消耗量為約 35-40 kWe。

在相同條件下，在由 EP2085358 描述之存在串聯上部冷凝器而非回流冷凝器與吸收器的方法中，用於冷凍之總電力消耗量為約 70 kWe。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：10017352

※申請日：100.8.2

※IPC 分類：

C01B33/04 (2006.01)

B01D3/40 (2006.01)

5/0 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

自富含氯矽烷的混合物中分離單矽烷的方法

Process for separating monosilane from chlorosilanes-rich mixture

二、中文發明摘要：

一種自至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷的方法，其包含：

- 將該混合物引入冷凝器(3)中以使含有較低沸點氯矽烷之單矽烷與富含較高沸點氯矽烷之冷凝物分離；
- 將該等較高沸點冷凝物收集於藉由冷凝物進料管(8)連接至該上述冷凝器(3)之冷凝物緩衝器(19)中；
- 自該上述氯矽烷吸收器(20)之上部萃取富含單矽烷之氣體。

三、英文發明摘要：

A process for separating monosilane from a mixture comprising at least monosilane, monochlorosilane, dichlorosilane, and trichlorosilane comprising:

- Introducing said mixture to a condenser (3) for separating lower-boiling chlorosilanes-containing monosilane from higher-boiling

chlorosilanes enriched condensates;

- Collecting said higher-boiling condensates, in a condensate buffer (19) connected to the aforesaid condenser (3) by a condensate feed pipe (8);
- Extracting monosilane-rich gas from the upper portion of the aforesaid chlorosilane absorber (20).

七、申請專利範圍：

1.一種自至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷的方法，其包含：

a) 將該混合物引入冷凝器(3)中以使含有較低沸點氯矽烷之單矽烷與富含較高沸點氯矽烷之冷凝物分離；

b) 將該等較高沸點冷凝物收集於藉由冷凝物進料管(8)連接至該上述冷凝器(3)之冷凝物緩衝器(19)中；

c) 將富含較高沸點氯矽烷之冷凝物自該上述冷凝物緩衝器(19)傳送至安裝於連接至氯矽烷吸收器(20)之上部之回流進料管線(7)上的過冷器(21)中；

d) 將上述含有較低沸點氯矽烷之單矽烷饋送至該上述氯矽烷吸收器(20)中以供分離單矽烷；

e) 自該上述氯矽烷吸收器(20)之該上部萃取富含單矽烷之氣體；

該方法之特徵在於在該方法中僅使用1個冷凝器(3)。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其包含以下步驟：

f) 自該氯矽烷吸收器(20)下游之蒸餾柱(22)萃取純單矽烷氣體。

3.如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中步驟c)包含藉由冷卻劑使富含較高沸點氯矽烷之冷凝物過冷卻且用作送至該上述氯矽烷吸收器(20)之該上部的回流物。

4.如申請專利範圍第3項之方法，其中該冷卻劑選自鹽水(溴化鋰、氯化鈣、氯化鈉、氯化鎂)、氯氟碳化物(通常稱為氟氯烷(Freon))、氨、烴及防凍溶液(如乙二醇水

溶液)。

5.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該混合物包含：

超過 50 mol% 包含單氯矽烷 (MCS)、二氯矽烷 (DCS)、三氯矽烷 (TCS) 及四氯矽烷 (STC) 的混合物；及 0.1 mol% 至 40 mol% 之單矽烷。

6.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該富含單矽烷之氣體包含超過 60 mol% 之單矽烷。

7.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中在步驟 d) 期間，該上述吸收器 (20) 中單矽烷之該分離為蒸餾。

8.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其包含：

g) 自該上述氯矽烷吸收器 (20) 之底部萃取氯矽烷冷凝物以進行再循環。

9.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中欲處理之至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷的該混合物藉由包含以下步驟之方法產生：藉助於包含反應柱 (1)、該反應柱之底部再沸器 (2)、及連接至該反應柱之底部之蒸發槽 (12) 的生產裝置產生該混合物；該方法包含向該反應柱 (1) 供應三氯矽烷及二氯矽烷中之至少一者，向該反應柱 (1) 之上段 (24) 供應作為催化劑的三級脂族烴取代之胺及三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽中的至少一者。

10.如申請專利範圍第 8 項及第 9 項之方法，其包含以下步驟：

使在步驟 g) 期間萃取之該等冷凝物與該反應柱 (1) 中之該催化劑接觸；

自該反應柱 (1) 之該底部抽出含有四氯矽烷及該催化劑之底部回收液體；

將該底部回收液體引入該蒸發槽 (12) 中；及

將自該蒸發槽 (12) 之該底部回收之該催化劑再循環至該反應柱 (1) 之該上段 (24) 。

八、圖式：

(如次頁)

使在步驟 g) 期間萃取之該等冷凝物與該反應柱 (1) 中之該催化劑接觸；

自該反應柱 (1) 之該底部抽出含有四氯矽烷及該催化劑之底部回收液體；

將該底部回收液體引入該蒸發槽 (12) 中；及

將自該蒸發槽 (12) 之該底部回收之該催化劑再循環至該反應柱 (1) 之該上段 (24) 。

八、圖式：

(如次頁)

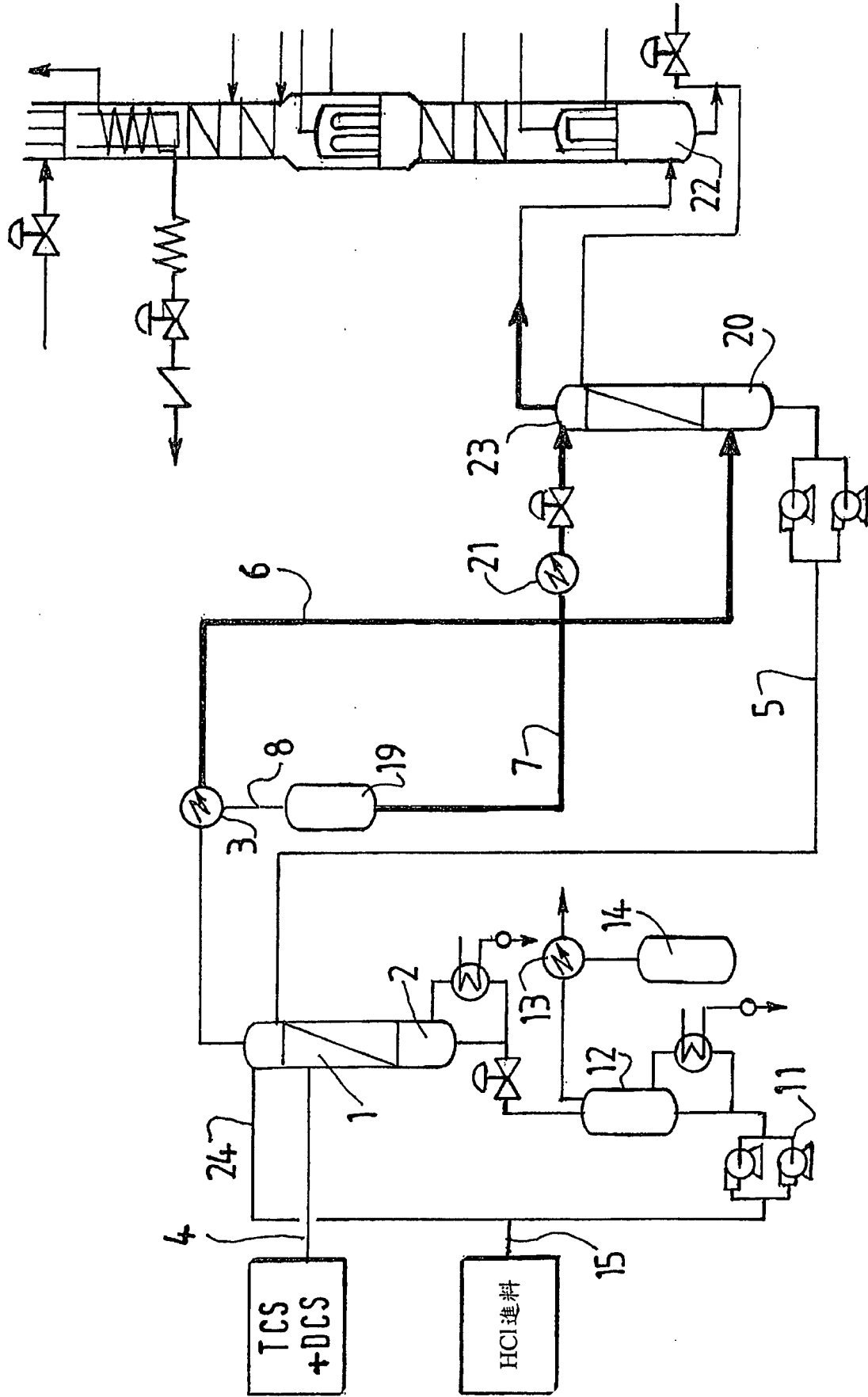


圖1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1：反應柱
- 2：底部再沸器
- 3：上部冷凝器
- 4：原料進料管
- 5：管路
- 6：管路
- 7：管路
- 8：冷凝物進料管
- 11：泵
- 12：蒸發槽
- 13：較低冷凝器
- 14：收集槽
- 15：供給管
- 19：冷凝物緩衝器
- 20：氯矽烷吸收器
- 21：回流冷凝器
- 22：蒸餾柱
- 23：吸收器 20 頂部
- 24：管路

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種自富含氯矽烷的混合物中分離單矽烷的方法。特定言之，該方法處於連續製造單矽烷之方法的下流，對作為高純度矽之磊晶（epitaxy）及用於例如太陽電池之非晶矽之原料的單矽烷之需求近來遞增。

【先前技術】

一種製造單矽烷之已知方法為藉由在作為催化劑之三級胺鹽酸鹽存在下，歧化諸如三氯矽烷之氯化氯化矽來產生單矽烷氣體的方法（JP-B-64-3804 及 JP-B-63-33422）。

此外，另一已知方法為藉由在反應柱中填充固體催化劑並在其中歧化二氯矽烷來產生單矽烷氣體的方法（JP2,648,615）。然而，因為轉化為單矽烷之轉化反應為平衡反應，所以平衡轉化比率迄今為止未必高（10%至 18%），且需要大型裝置來達成所要生產量。

另一已知方法為自作為原料之三氯矽烷及二氯矽烷大量產生單矽烷（使用反應效能相同之裝置時每小時的生產量）之容易且高效地連續產生單矽烷的方法。EP 2085358 揭示一種藉助於單矽烷生產裝置連續產生單矽烷的方法，該裝置包含反應柱、複數個各自具有串聯連接至該反應柱之頂部之回流進料管的上部冷凝器、該反應柱之底部再沸器、及連接至該反應柱之底部之蒸發槽；該方法包含向該反應柱之中段供應三氯矽烷及二氯矽烷中之至少一者，向該反應柱之上段供應作為催化劑的三級脂族烴取代之胺及

三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽中之至少一者，自該反應柱之頂部引入含有單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之所得混合物至該複數個上部冷凝器，在該等上部冷凝器中在 50°C 至 -50°C 之溫度下使單矽烷與含有單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之冷凝物分離，在分離單矽烷之後經由回流進料管將冷凝物再循環至該反應柱之上段，在該反應柱中使該等冷凝物與該催化劑接觸，自該反應柱之底部抽出含有四氯矽烷及該催化劑之底部回收液體，將該底部回收液體引入該蒸發槽中，及將自該蒸發槽之底部回收之該催化劑再循環至該反應柱。

根據此文獻， 50°C 至 -50°C 溫度下之冷凝物藉助於各自具有串聯連接至反應柱頂部之回流進料管的上部冷凝器回流至反應柱中。具有回流進料管之上部冷凝器之數目至少為 2。作為所要產物之單矽烷之生產量（每小時之生產量，以莫耳計）取決於冷凝器之數目，但使用過多冷凝器例如亦會降低單矽烷之生產量。因此，其可為此種方法中之主要不便之處。

此外，彼此相鄰之上部冷凝器之冷凝物之間的溫差根據具有回流進料管之上部冷凝器的數目適當確定。當自反應柱頂部開始第 $(i+1)$ (i 為至少為 1 之整數) 個上部冷凝器之冷凝物的溫度為 T_i 且第 $(i+1)$ 個上部冷凝器之冷凝物的溫度為 T_{i+1} 時，且當上部冷凝器之數目為 2 至 5 時，視上部冷凝器之具體數目而定，溫差經確定較佳在 $T_i - T_{i+1} \geq 10^{\circ}\text{C}$ 之範圍內且更佳在 15°C 至 100°C 之範圍內。

此外，當上部冷凝器之數目為 3 或 4 時，視上部冷凝器之具體數目而定，溫差經確定較佳在 $T_i - T_{i+1} \geq 15^\circ\text{C}$ 之範圍內且更佳在 20°C 至 60°C 之範圍內。若上部冷凝器之間的溫差過小，則自含有單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷之效率或產率可能降低，或單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之回收效率可能降低。因此應瞭解，此方法極難實施且在確定不同參數（冷凝器數目、各冷凝器中之溫度...）時容易出錯。

此外，需要實施一種相較於上述方法，冷凍功率降低之方法。

因此，本發明旨在解決以下問題：擺脫上述方法之不便及改良冷凍功率之降低。

【發明內容】

本發明係關於一種自至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷的方法，其包含：

a) 將該混合物引入冷凝器中以使含有較低沸點氯矽烷之單矽烷與富含較高沸點氯矽烷之冷凝物分離；

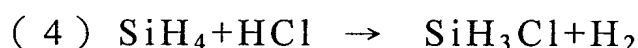
b) 將該等較高沸點冷凝物收集於藉由冷凝物進料管連接至上述冷凝器之冷凝物緩衝器中；

c) 將富含較高沸點氯矽烷之冷凝物自上述冷凝物緩衝器傳送至安裝於連接至氯矽烷吸收器上部之回流進料管線上的過冷器中；

d) 將上述含有較低沸點氯矽烷之單矽烷饋送至上述氯矽烷吸收器中以供分離單矽烷；

之三級脂族烴取代之胺及 2 至 50 mol%、特別較佳 2 至 40 mol%之三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽。

若三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽之比率小於 2 mol%，則催化活性較低；若比率超過 40 mol%，則在反應期間釋放鹽酸，藉此反應進行不足且產生單矽烷之效率不高。



反應柱為一種蒸餾柱類型，且適合使用之反應柱可為由篩板、泡罩板或其類似物分隔之層板柱 (plate column) 或填充有諸如拉西環 (Raschig ring) 或鮑爾環 (pall ring) 之填充材料的填充柱 (packed column)。因為單矽烷之產生為經由歧化反應之液相反應，所以反應柱較佳為具有較大液體保留能力 (liquid hold-up capacity) 之反應柱。

反應溫度不恆定，不但因為在反應柱中存在溫度分佈，而且因為反應例如在 10°C 至 150°C、較佳 30°C 至 120°C 之範圍內進行。若反應溫度低於 10°C，則反應溫度對於歧化反應可能過低以致實質上不能進行。另一方面，若溫度超過 150°C，則可能發生不合需要的催化劑之熱分解。因為反應較佳在沸騰狀態下進行，所以錶壓較佳在 100 kPaG 至 1000 kPaG、更佳 100 kPaG 至 500 kPaG 之水準以保持反應溫度處於上述範圍。

底部之溫度由底部再沸器控制，且無需返回至反應柱

中之四氯矽烷較佳自底部選擇性回收。因此，底部再沸器之溫度較佳為 100°C 至 150°C 、更佳為 90°C 至 120°C 。

藉由反應柱頂部中之反應形成的混合物含有氯矽烷（單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷）及單矽烷。本發明方法旨在藉由提供氯矽烷吸收器自富含氯矽烷之單矽烷分離單矽烷，而在先前技術中，採用上部板串聯冷凝器。此外，就經濟觀點看來，富含氯矽烷之冷凝物（約 40°C ，視上部冷凝器之位置及設計之可用冷卻水溫度而定）藉由使用冷卻劑在回流冷凝器中過冷卻至 -100°C 與 20°C 之間、更佳 -60°C 與 20°C 之間所包含的溫度且用作送至上述吸收塔之頂部的回流物。而在先前技術中，富含氯矽烷之冷凝物僅傳送回蒸餾柱或/及反應器以進行歧化反應。

在先前技術中，大致處於冷凍溫度（介於 -100°C 與 20°C 之間）之單矽烷及氯矽烷家族氣體混合物的冷凝物抑制冷凝器處之熱轉移，因為存在不可冷凝氣體，因此需要大型熱交換器。

本發明之一優點在於不發生此熱轉移抑制，因為液相冷凝物由液相冷卻劑過冷卻（液體-液體熱交換器），所以不發生熱轉移抑制。

因此，相較於先前技術，熱交換器之尺寸較小。

【實施方式】

圖 1 為展示欲用於本發明方法中之裝置之一實例的示意圖。

三氯矽烷與二氯矽烷之混合物經由原料進料管 4 供應

且經由管路 24 再循環至反應柱 1 之上段。在此情況下，若催化劑中三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽之濃度小於預定濃度，則必要時經由供給管 15 供應氯化氫。

在另一具體實例中，自吸收器 20 返回至反應柱 1 之一部分氯矽烷冷凝物經由閥門再循環回冷凝物緩衝器 19 中以使更多液流在過冷器 21 處過冷卻且回流至氯矽烷吸收器 20 中。儘管此舉會增加冷凍負荷，但當吸收器 20 中之溫差過窄以致不能設計吸收器時，此舉可增大此差異。

在另一具體實例中，三氯矽烷與二氯矽烷之進料混合物 4 在與氯矽烷冷凝物 7 混合後供應至過冷器 21。因為此進料混合物 4 通常為不飽和液體且具有比飽和氯矽烷冷凝物 7 大之吸收能力，所以其可降低過冷卻溫度水準且使過冷卻溫度增加若干度。

在另一具體實例中，氯矽烷吸收器 20 可分成兩部分。分別向第一吸收器 20-a 供應三氯矽烷與二氯矽烷之進料混合物 4，同時向第二吸收器 20-b 供應氯矽烷冷凝物 7。此使得能夠並列安裝此兩個吸收器，且因此可降低安裝高度。此方法將使關於如何連接返回管線 5 與上游製程具有靈活性，因為存在具有通常極其不同之組成物濃度之氯矽烷冷凝物的兩個返回管線 5-a 及 5-b。

利用本發明之技術，本發明者解決了先前技術之問題。

一方面，相較於先前技術，熱交換器單元之尺寸較小（相較於 EP2085358 中描述之方法之面積，熱傳遞面積為 1/10），且另一方面，冷凍電力消耗量降低 10% 至 60%。

舉例而言，在表 1 中詳述之條件下，本發明方法使用於冷凍之電力消耗量降低超過 40%。

表 1

流體名稱	單位	柱 1 與冷凝器 3 之間	管路 6	冷凝器 3 與緩衝器 19 之間	回流冷凝器 21 與吸收器 20 之間	吸收器 20 下游	管路 5
流量	Nm ³ /h	770	166	604	604	39	732
壓力	巴 (Bar)	3.46	3.45	3.46	3.46	3.44	3.45
溫度	°C	58.1	40	40	-6.2	0.9	35.8
H ₂	Mol%	0.9	3.9	0	0	16.8	0
單矽烷	Mol%	3.9	15.4	0.7	0.7	60	0.9
單氯矽烷	Mol%	9.8	18.5	7.4	7.4	6.9	10
二氯矽烷	Mol%	49	44.9	50.1	50.1	12.5	50.9
三氯矽烷	Mol%	36.2	17.2	41.4	41.4	3.9	37.9
四氯矽烷	Mol%	0.3	0.1	0.3	0.3	0	0.3
H ₂	Nm ³ /h	6.5	6.5	0	0	6.5	0
單矽烷	Nm ³ /h	30	25.6	4.5	4.5	23.3	6.8
單氯矽烷	Nm ³ /h	75.6	30.6	45	45	2.7	73
二氯矽烷	Nm ³ /h	377.1	74.5	302.6	302.6	4.8	372.3
三氯矽烷	Nm ³ /h	278.8	28.5	250.3	250.3	1.5	277.3
四氯矽烷	Nm ³ /h	2.1	0.1	2	2	0	2.1

冷凝器 3 中之電力消耗量為 10-12 kWe 且回流冷凝器 21 中之電力消耗量為約 25-30 kWe。因此用於冷凍之總電力消耗量為約 35-40 kWe。

在相同條件下，在由 EP2085358 描述之存在串聯上部冷凝器而非回流冷凝器與吸收器的方法中，用於冷凍之總電力消耗量為約 70 kWe。

【圖式簡單說明】

圖 1 為展示欲用於本發明方法中之裝置之一實例的示意圖。

【主要元件符號說明】

- 1：反應柱
- 2：底部再沸器
- 3：上部冷凝器
- 4：原料進料管
- 5：管路
- 6：管路
- 7：管路
- 8：冷凝物進料管
- 11：泵
- 12：蒸發槽
- 13：較低冷凝器
- 14：收集槽
- 15：供給管
- 19：冷凝物緩衝器
- 20：氯矽烷吸收器
- 21：回流冷凝器
- 22：蒸餾柱
- 23：吸收器 20 頂部
- 24：管路

七、申請專利範圍：

1.一種自至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷之混合物中分離單矽烷的方法，其包含：

a) 將該混合物引入冷凝器 (3) 中以使含有較低沸點氯矽烷之單矽烷與富含較高沸點氯矽烷之冷凝物分離；

b) 將該等較高沸點冷凝物收集於藉由冷凝物進料管 (8) 連接至該上述冷凝器 (3) 之冷凝物緩衝器 (19) 中；

c) 將富含較高沸點氯矽烷之冷凝物自該上述冷凝物緩衝器 (19) 傳送至安裝於連接至氯矽烷吸收器 (20) 之上部之回流進料管線 (7) 上的過冷器 (21) 中；

d) 將上述含有較低沸點氯矽烷之單矽烷饋送至該上述氯矽烷吸收器 (20) 中以供分離單矽烷；

e) 自該上述氯矽烷吸收器 (20) 之該上部萃取富含單矽烷之氣體；

該方法之特徵在於在該方法中僅使用 1 個冷凝器 (3)。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含以下步驟：

f) 自該氯矽烷吸收器 (20) 下游之蒸餾柱 (22) 萃取純單矽烷氣體。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中步驟 c) 包含藉由冷卻劑使富含較高沸點氯矽烷之冷凝物過冷卻且用作送至該上述氯矽烷吸收器 (20) 之該上部的回流物。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該冷卻劑選自鹽水 (溴化鋰、氯化鈣、氯化鈉、氯化鎂)、氯氟碳化物 (通常稱為氟氯烷 (Freon))、氨、烴及防凍溶液 (如乙二醇水

溶液)。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該混合物包含：

超過 50 mol% 包含單氯矽烷 (MCS)、二氯矽烷 (DCS)、三氯矽烷 (TCS) 及四氯矽烷 (STC) 的混合物；及 0.1 mol% 至 40 mol% 之單矽烷。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該富含單矽烷之氣體包含超過 60 mol% 之單矽烷。

7.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中在步驟 d) 期間，該上述吸收器 (20) 中單矽烷之該分離為蒸餾。

8.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其包含：

g) 自該上述氯矽烷吸收器 (20) 之底部萃取氯矽烷冷凝物以進行再循環。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中欲處理之至少包含單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷及三氯矽烷的該混合物藉由包含以下步驟之方法產生：藉助於包含反應柱 (1)、該反應柱之底部再沸器 (2)、及連接至該反應柱之底部之蒸發槽 (12) 的生產裝置產生該混合物；該方法包含向該反應柱 (1) 供應三氯矽烷及二氯矽烷中之至少一者，向該反應柱 (1) 之上段 (24) 供應作為催化劑的三級脂族烴取代之胺及三級脂族烴取代之胺鹽酸鹽中的至少一者。

10.如申請專利範圍第 8 項之方法，其包含以下步驟：

使在步驟 g) 期間萃取之該等冷凝物與該反應柱 (1)

中之該催化劑接觸；

自該反應柱（1）之該底部抽出含有四氯矽烷及該催化劑之底部回收液體；

將該底部回收液體引入該蒸發槽（12）中；及

將自該蒸發槽（12）之該底部回收之該催化劑再循環至該反應柱（1）之該上段（24）。

八、圖式：

（如次頁）

中之該催化劑接觸；

自該反應柱（1）之該底部抽出含有四氯矽烷及該催化劑之底部回收液體；

將該底部回收液體引入該蒸發槽（12）中；及

將自該蒸發槽（12）之該底部回收之該催化劑再循環至該反應柱（1）之該上段（24）。

八、圖式：

（如次頁）

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1：反應柱
- 2：底部再沸器
- 3：上部冷凝器
- 4：原料進料管
- 5：管路
- 6：管路
- 7：管路
- 8：冷凝物進料管
- 11：泵
- 12：蒸發槽
- 13：較低冷凝器
- 14：收集槽
- 15：供給管
- 19：冷凝物緩衝器
- 20：氯矽烷吸收器
- 21：回流冷凝器
- 22：蒸餾柱
- 23：吸收器 20 頂部
- 24：管路

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無