



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2004 223

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 01 B 25/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B/ 2336 924

(22) 30.09.81

(44) 04.06.82

(71) siehe (72)

(72) KURZE, ROLF, DR. DIPL.-CHEM.; OBER, DIETER, DIPL.-ING.; PISKE, BARBARA, DIPL.-CHEM.; ZOBEL, DIETMAR, DR. DIPL.-CHEM.; OD; GISBIER, DORIS, DR. DIPL.-CHEM.; EBERSBACH, KARI.-HEINZ, DIPL.-CHEM.; OD;

(73) siehe (72)

(74) VEB STICKSTOFFWERK PLEJTERITZ FACHABTEILUNG FN 4602 WITTENBERG-PIESTER. STR. DLR NEUERER

(54) VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON DIPHOSPHAN AUS MONOPHOSPHANHALTIGEN GASEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Entfernung von Diphosphan einschließlich höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist, ein technologisch einfaches Verfahren zu entwickeln, bei dem durch geeignete Katalysatoren die thermische Zersetzung unterhalb des Siedepunktes des gelben Phosphors erfolgen soll. Es wurde gefunden, daß ein mit Diphosphan und höheren Phosphanen verunreinigtes Monophosphan, das Fremdgase enthalten kann gegebenenfalls mit einem Inertgas versetzt wird, mit Hilfe eines Flüssigabscheiders die leicht kondensierbaren Verunreinigungen wie Wasser und  $P_4$  teilweise abgeschieden werden und über einen Kontakturm, der poröse und oberflächenaktive Feststoffe enthält, bei Temperaturen von 100–280°C und Verweilzeiten von 1–100 sec geleitet wird, anschließend wie bekannt gelber Phosphor auskondensiert und die P-Abtrennung durch eine Wäsche mit konzentrierter Phosphorsäure vervollständigt wird. Phosphan kann als Ausgangsverbindung für die Herstellung von organischen P-Verbindungen und in hochreiner Form als Dotiergas in der mikroelektrischen Industrie eingesetzt werden.

Verfahren zur Entfernung von Diphosphan aus monophosphanhaltigen Gasen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Entfernung von Diphosphan einschließlich höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen, wie sie vorzugsweise bei der Umsetzung von gelbem Phosphor mit Laugen im wässrigen Medium bzw. Hydrolyse von Phosphiden mit Wasser oder Säuren anfallen.

Phosphan ( $\text{PH}_3$ ) ist eine technisch vielseitig einsetzbare Ausgangsverbindung für die Herstellung von organischen P-Verbindungen. In hochreiner Form wird es auch als Dotiergas in der mikroelektronischen Industrie benötigt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Um qualitativ hohen Ansprüchen der  $\text{PH}_3$ -Verwertung zu genügen, werden im technischen Maßstab  $\text{PH}_3$ -Gewinnungsverfahren eingesetzt, die einen teilweise sehr hohen Rohstoffeinsatz erfordern:

Umsetzung von  $\text{PCl}_3$  mit Hydriden (GB-Pat. 1.049.216 vom 26.05.1965, C 01 b 3/00), Herstellung und Hydrolyse von Magnesiumphosphid (SU-Pat. 497.224 vom 15.02.1974, C 01 b 25/06), Einsatz von brennbaren Lösungsmitteln wie Alkohole zur Umsetzung von gelbem Phosphor mit NaOH (DE-OS 2.632.316 vom 17.07.1976, C 01 b 25/06). Nach

diesen Verfahren entstehen diphosphanfreie bzw. sehr diphosphanarme Gase.

Die bei der Umsetzung von gelbem Phosphor, auch in Form von P-Schlamm, mit Laugen in wässriger Lösung anfallenden  $\text{PH}_3$ -haltigen Gase sind mitbedingt durch ihren hohen Diphosphangehalt für verschiedene Einsatzzwecke ungeeignet. Diphosphan zersetzt sich bekanntermaßen bereits langsam bei Zimmertemperatur unter Bildung fester Phosphorwasserstoffe. Dies führt bei der Verarbeitung derartiger Gase zu den verschiedensten technologischen Schwierigkeiten:

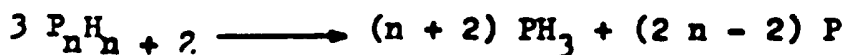
- Die festen Phosphorwasserstoffe scheiden sich an Apparateteilen, Innenwandungen von Rohrleitungen, in Ventilen und Absperrorganen ab und führen leicht zu Verstopfungen.
- Sie beeinträchtigen die Wirkungsweise von Sorbentien und Katalysatoren z.B. bei Reinigungs- und Umsetzungsreaktionen des Phosphans.
- Die aus dem Phosphan entstehenden Endprodukte werden durch die Abscheidung von festen Phosphorwasserstoffen verunreinigt.
- Die nachträgliche Reinigung der mit festen Phosphorwasserstoffen belegten Apparateteile ist schwierig, arbeits- und zeitaufwendig.

Zur Abtrennung von Diphosphan aus derartigen Gasen kommen verschiedene Verfahrensmöglichkeiten in Frage. Ungeeignet für eine quantitative Diphosphan-Abtrennung sind die Methoden der fraktionierten Kondensation bzw. der katalytischen Zersetzung durch Mineralsäuren. Bereits bei mäßigen Strömungsgeschwindigkeiten erweist es sich praktisch als unmöglich, geringe Diphosphanmengen aus monophosphanhaltigen Gasströmen auch bei Einsatz hoher Kühlkapazitäten zu entfernen. Mineralsäuren wie  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  beschleunigen zwar die Diphosphanzersetzung zu festen Phosphorwasserstoffen, ermög-

lichen aber keine quantitative Zersetzung. Darüber hinaus treten in kurzer Zeit technologische Schwierigkeiten wie Verstopfungen auf, wenn man versucht, mittels Frittenböden eine innige Vermischung des Gasstromes mit der Mineralsäure herbeizuführen. Leicht flüchtige Mineralsäuren wie HCl verunreinigen zusätzlich den Phosphorgasstrom.

Poröse Stoffe wie Kohle, Blasstein und Calciumchlorid beschleunigen auch die Zersetzung des Diphosphans zu festen Phosphorwasserstoffen (A. Stock, W. Böttger und W. Lenger, Ber. Deut. Chem. Ges. 42 (1909) 2839, DL-AP 131.009  $\hat{=}$  DE-OS 2.632.316 vom 17.07.1976). Da sich die Oberfläche der porösen Stoffe rasch mit den festen Phosphorwasserstoffen belädt, sinkt deren Wirksamkeit hinsichtlich der Beschleunigung der Diphosphanzersetzung rasch ab. Der Einsatz derartiger poröser Stoffe ist so vorzugsweise auf Verfahren wie z.B. die Umsetzung von  $P_4$  mit NaOH in alkoholischer Lösung beschränkt, wo nur sehr geringe Mengen an Diphosphan entstehen. Der Einsatz brennbarer Lösungsmittel wie Alkohole als Reaktionsmedium erfordert aber nicht unbeträchtliche arbeitsschutztechnische Aufwendungen.

Der thermische Zersetzung höherer Phosphane, insbesondere von  $P_2H_4$ , in Phosphor, Monophosphan und Wasserstoff erfordert sehr hohe Temperaturen (450 °C; M. Baudler, H. Ständeke und J. Dobbers, Z. anorg. allg. Chem. 353 (1967) 122). Mit Hilfe eines Quarzkontaktes läßt sich die Zersetzungstemperatur von Polyphosphanen in Phosphor und Monophosphan auf 300 °C absenken (M. Baudler und L. Schmidt, Naturwiss. 46 (1959) 577).



Erforderlich ist jedoch noch eine recht hohe Zersetzungstemperatur, die über dem Siedepunkt des gelben Phosphors liegt. Die bisher bekannten Verfahren zur Abtrennung von Diphosphan sind auf Grund dieser dargelegten

Mängel für einen technischen Einsatz ungeeignet, bzw. mit zu hohen Kosten und Aufwendungen verbunden.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen, ohne daß dabei durch die Abscheidung von festen Phosphorwasserstoffen technische Störungen und Schwierigkeiten entstehen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein technologisch einfaches Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen durch thermische Zersetzung zu entwickeln, wobei durch geeignete Katalysatoren die Zersetzung unterhalb des Siedepunktes des gelben Phosphors erfolgen soll.

Es wurde gefunden, daß ein mit Diphosphan und höheren Phosphanen verunreinigtes Monophosphan, das weitere Fremdgase enthalten kann, von dem Diphosphan und höheren Phosphanen quantitativ befreit werden kann, wenn das Rohgas, dem gegebenenfalls ein Inertgas oder Inertgasgemisch zugemischt wird, bei Temperaturen von 100 bis 280 °C, vorzugsweise 150 bis 250 °C durch einen Kontaktturm, der poröse und oberflächenaktive Feststoffe enthält, bei Verweilzeiten von 1 bis 100 sec, vorzugsweise 5 bis 20 sec geleitet wird, wobei das Diphosphan und die höheren Phosphane in Monophosphan, gelben Phosphor und gegebenenfalls Wasserstoff zersetzt werden. Als Ausgangsgasgemische eignen sich alle bei der Synthese von Monophosphan anfallenden Gasgemische, die je nach den technologischen Bedingungen und Ausgangsrohstoffen Verunreinigungen an Fremgasen wie Wasser, Stickstoff, Argon, Helium, CO<sub>2</sub>, CO, Acetylen, Alkane, Olefine, Elementarphosphor, Arsenwasserstoff, Wasserstoff

und Säuren enthalten können. Vorzugsweise verwendet man Phosphangasgemische, die bei der Hydrolyse von Phosphiden mit Wasser oder Säuren bzw. die bei der Umsetzung von Elementarphosphor (auch in Form von P-Schlamm) mit Laugen anfallen. Geeignet sind auch phosphanhaltige Gase, die bei der Umsetzung von gelbem Phosphor mit Wasser an Aktivkohlekontakten erhalten werden.

Je nachdem bereits vorhandenem Fremdgasanteil, dem Gehalt an Diphosphan und höheren Phosphanen und der Temperatur in der Kontaktzone mischt man gegebenenfalls ein Inertgas oder Inertgasgemisch zu, wozu sich vorzugsweise Stickstoff, Helium, Argon oder Wasserstoff eignen. Auf diese Art und Weise wird erreicht, daß der Partialdampfdruck des gebildeten Elementarphosphors unterhalb des Gleichgewichtsdampfdruckes des  $P_4$  bei der jeweiligen Temperatur zu liegen kommt, so daß eine Kondensation des gelben Phosphors in der Kontaktmasse und in dem Kontakturm vermieden wird. Dadurch kann eine ständige Wirksamkeit der porösen und oberflächenaktiven Stoffe gewährleistet werden. Das Verfahren ist bevorzugt für  $PH_3$ -Herstellungsvarianten geeignet, wo beim Umsetzungsprozeß gewisse Inertgasanteile, z.B.  $H_2$ , entstehen oder wo zusätzliche Trägergase u.a. für den nachfolgenden Phosphinumsetzungsprozeß benötigt werden. Es ist aber auch auf phosphinhaltige Gase anwendbar, die größere Mengen an Inert- und Fremdgasen enthalten und wo der  $PH_3$ -Gehalt  $\lesssim 10\%$  beträgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß poröse und oberflächenaktive Stoffe bei relativ niedrigen Temperaturen Diphosphan und höhere Phosphane quantitativ zu Monophosphan und gelbem Phosphor zersetzen. Als poröse und oberflächenaktive Feststoffe eignen sich gut Stoffe wie zeolithische Molekularsiebe, Kieselgele, Tonerdegele, Aktivkohlen, Kohlenstoffmolekularsiebe. Zum Ionenaustausch befähigte poröse und oberflächenaktive Stoffe können auch in einer teilweise mit Protonen beladenen Form

(was leicht durch eine Säurebehandlung, z.B. Phosphorsäure, erreicht wird) eingesetzt werden, so daß zusätzliche saure Reaktionszentren, die die Zersetzung des Diphosphans beschleunigen, vorhanden sind. Diese sauren Reaktionszentren bewirken aber im Unterschied zu den Mineralsäuren eine Di- und Polyphosphanzersetzung zu Monophosphan und Elementarphosphor. Bei Einhaltung obiger technologischer Bedingungen waren die nach mehrwöchigen Betriebszeiten noch voll wirksamen Kontaktmassen praktisch frei von festen Phosphorwasserstoffen und Elementarphosphor, während ein mit Aktivkohle bei Zimmertemperatur betriebener Reinigungsturm in der gleichen Zeiteinheit stark mit phosphorhaltigen Produkten belegt war und keine ausreichende Reinigungswirkung mehr erbrachte.

Die Wirkungsweise der Kontaktmassen wird somit nicht negativ durch im Gasstrom vorhandene Verunreinigungen wie  $\text{CO}_2$ , Acetylene, Olefine, Alkane, CO, Arsenwasserstoff, die hauptsächlich bei der Verarbeitung von Phosphorschlammern unterschiedlicher Herkunft in mehr oder weniger großen Mengen (ppm-Bereich bis Prozentbereich) mit anfallen sowie aus Verunreinigungen der extra zugemischten Inertgase stammen, beeinflusst.

Als gleichfalls nicht störend erweist sich der Wasseranteil, der bei Phosphandarstellungsverfahren im wässrigen Medium einige Prozent ausmacht.

Zweckmäßigerweise geht man so vor, daß man das anfallende Phosphanrohgas durch ein oder zwei Flüssigabscheider z.B. zur Abtrennung des größten Teiles der im Gasstrom vorhandenen Wasser- und Elementarphosphormengen leitet und im möglichst ungekühlten Zustand direkt dem Kontakturm zuleitet und dort auf die gewünschte Reaktionstemperatur bringt oder daß man das Gas erst über einen Wärmeaustauscher und dann mit der gewünschten Reaktionstemperatur in den Kontakturm schickt. Anschließend kondensiert man die Hauptmenge des gebildeten gelben Phosphors und weitere Wasseranteile in einer Kühlfalle.

Die Restabscheidung des gelben Phosphors erfolgt dann mit Hilfe von konzentrierter Phosphorsäure. Setzt man bei diesem Waschaggregat ein durchsichtiges Material ein, können anhand der (Nicht)abscheidung der festen gelben Phosphorwasserstoffe leicht Aussagen zur Funktionsweise(sicherheit) des Kontaktturmes gemacht werden. Je nach dem gewünschten Verwendungszweck unterzieht man den von Elementarphosphor befreiten Gasstrom weiteren Reinigungsoperationen, wobei in den meisten Fällen eine anschließende Trocknung z.B. mit einem 4 A-Molekularsieb vorgenommen werden kann.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß in einer technologisch sehr einfachen Art und Weise di- und polyphosphanfreies Monophosphan aus den vergleichsweise sehr billigen Rohstoffen Elementarphosphor und Laugen wie NaOH und/oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gewonnen werden kann.

Die vorteilhafte Verfahrensweise ist in nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert. Beispiel 1 stellt die Verfahrensweise gemäß dem Stand der Technik dar, die Beispiele 2 bis 4 erläutern die erfindungsgemäße Verfahrensweise.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

Verwendet wurde ein bei der P-Schlammverarbeitung mittels NaOH- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension anfallendes Rohgas. Es zeigte nach dem Passieren eines Wasserabscheiders folgende mittlere Zusammensetzung (in Klammern: die Schwankungsbreite der Gaszusammensetzung während der Versuchsdauer).

$\text{PH}_3$	~ 40 Vol.-% (20-60 Vol.-%)
Diphosphan + höhere Phosphate	~ 3 Vol.-% ( 1- 5 Vol.-%)
Wasser	< 5 Vol.-%
Stickstoff, Wasserstoff	~ 45-50 Vol.-% (30-65 Vol.-%)
Acetylene	~ 2 Vol.-% ( 1- 5 Vol.-%)
Olefine, Alkane, $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{AsH}_3$ , $\text{P}_4$	~ < 1 Vol.-%.

Das  $\text{PH}_3$ -haltige Rohgas wurde in einem weiteren Wasserabscheider auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei der größte Teil des Wassers, verunreinigt vor allem mit festen gelben Phosphorwasserstoffen und  $\text{P}_4$ , abgeschieden wurde. Dann wurde das Gasgemisch mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 40 l/h mittels einer Schlauchpumpe bei Zimmertemperatur durch einen mit Aktivkohle gefüllten Turm (Verweilzeit 10 sec) hindurchgesaugt. Der Aktivkohlekontakt war vorher bei Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  durch Überleiten von Stickstoff weitestgehend von anhaftenden Fremdgasen befreit worden. In den ersten Betriebsstunden war der  $\text{PH}_3$ -Gasstrom frei von Diphosphan und höheren Phosphanen; in der nachgeschalteten  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Waschflasche schieden sich keine gelben festen Phosphorwasserstoffe ab, das erhaltene Monophosphan war nicht selbstentzündlich. Bereits nach Betriebszeiten von 15 - 20 h war auf Grund der nicht mehr vollständigen Reinigungswirkung des Aktivkohlekontaktes eine deutliche Abscheidung von gelben Phosphorwasserstoffen in der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Waschflasche zu beobachten. Der monophosphanhaltige Gasstrom war an der Luft selbstentzündlich.

### Beispiel 2

Das  $\text{PH}_3$ -Rohgas mit der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung wurde durch einen mit einem kugelförmigen zeolithischen 4 A-Molekularsieb gefüllten Kontakturm bei Temperaturen von  $150 - 200^\circ\text{C}$  unter sonst analogen Betriebsbedingungen geleitet. Die Präparation der Kontaktmasse wie auch die Herstellung der Betriebsbereitschaft erfolgten,

- a) durch Behandlung des 4 A-Molekularsiebes mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure,
- b) Waschen mit Wasser,
- c) Trocknen und Ausheizen des säurebehandelten Moleku-

larsieben u.a. zur Entfernung anhaftender Fremdgase im  $N_2$ -Strom bei  $300^\circ C$ .

Der größte Teil des bei der Zersetzung des Di- und Polyphosphans gebildeten gelben Phosphors wurde in einer mit Eis bzw. Eis-Kochsalz-Mischung temperierten Kühlfalle auskondensiert. Die Restabscheidung erfolgte in einer Waschflasche mit 8 %iger  $H_3PO_4$ . Nach einer Betriebszeit von rund 200 h war noch keine Bildung gelber Phosphorwasserstoffe festzustellen, der monophosphanhaltige Gasstrom war nicht selbstentzündlich.

### Beispiel 3

Ein Gasstrom der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung wurde mit einer Verweilzeit von 20 sec durch einen mit Aktivkohle gefüllten Kontaktturm bei Temperaturen von annähernd  $250^\circ C$  unter sonst analogen Betriebsbedingungen geleitet. Der  $H_3PO_4$ -Waschturm zeigte keine Feststoffabscheidungen in Form von gelben Phosphorwasserstoffen. Das gereinigte  $PH_3$ -Gas war nicht selbstentzündlich.

### Beispiel 4

Ein Gasstrom der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung wurde mit einer Verweilzeit von 70 sec durch einen mit Kieselgel gefüllten Kontaktturm bei einem Temperaturbereich von  $100 - 150^\circ C$  unter sonst analogen Betriebsbedingungen wie in Beispiel 2 geleitet. Der  $H_3PO_4$ -Waschturm zeigte keine Feststoffabscheidungen in Form gelber Phosphorwasserstoffe, das gereinigte Monophosphangas war nicht selbstentzündlich.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen durch thermische Zersetzung, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Diphosphan und höheren Phosphanen verunreinigtes Monophosphan, das Fremdgase enthalten kann, gegebenenfalls mit einem Inertgas versetzt wird, mit Hilfe eines Flüssigabscheiders leicht kondensierbare Verunreinigungen wie Wasser,  $P_4$  teilweise abgeschieden werden und über einen Kontakturm, der poröse und oberflächenaktive Feststoffe enthält, bei Temperaturen von 100 bis 280 °C, vorzugsweise 150 bis 250 °C bei Verweilzeiten von 1 bis 100 sec, vorzugsweise 5 bis 20 sec geleitet wird, anschließend gelber Phosphor in an sich bekannter Art und Weise auskondensiert, die P-Abtrennung durch eine Wäsche mit konzentrierter Phosphorsäure vervollständigt und gegebenenfalls das verbleibende Gasgemisch je nach dem gewünschten Verwendungszweck weiteren Reinigungsoperationen unterzogen wird.
2. Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Fremd- und Inertgasen im Gasgemisch und die Temperatur in der Kontaktzone so eingestellt werden, daß in der letzteren keine Kondensation von Elementarphosphor erfolgt.
3. Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Fremdgase Stickstoff, Wasserstoff, Argon, Helium, Neon,  $CO_2$ , CO,  $AsH_3$ , Elementarphosphor, Wasser, Alkane, Olefine, Acetylene und Säuren enthalten sein können.

4. Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertgase Stickstoff, Helium, Argon und Wasserstoff eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als poröse und oberflächenaktive Stoffe vorzugsweise zeolithische Molekularsiebe, Kieselgele, Tonerdegele, Aktivkohlen und Kohlenstoffmolekularsiebe eingesetzt werden.
6. Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen nach Punkt 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die porösen und oberflächenaktiven Stoffe vorzugsweise in Kugel- oder Strangform eingesetzt werden.
7. Verfahren zur Entfernung von Diphosphan und höherer Phosphane aus monophosphanhaltigen Gasen nach Punkt 1, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die porösen und oberflächenaktiven Stoffe in der protonisierten Form eingesetzt werden.