

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044649**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.09.20

(51) Int. Cl. **C01B 33/04 (2006.01)**

(21) Номер заявки
202092080

(22) Дата подачи заявки
2020.09.11

(54) **СПОСОБ СИНТЕЗА СИЛАНОВ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ СО ВСТРЕЧНЫМИ ПОТОКАМИ ПОРОШКООБРАЗНОГО СЫРЬЯ И АКТИВНОГО РЕАГЕНТА**

(43) **2022.03.31**

(56) KZ-A-11623

(96) **KZ2020/055 (KZ) 2020.09.11**

KZ-A-15816

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:

KZ-A-17866

**ТОКМОЛДИН СЕРЕКБОЛ
ЖАРЫЛГАПОВИЧ (KZ)**

US-A-4698218

(74) Представитель:
Токмолдин С.Ж. (KZ)

(57) Изобретение относится к области технологий и оборудования для химической и полупроводниковой промышленности и солнечной фотовольтаики. В изобретении используется ацидолиз тройного сплава CaAl_2Si_2 стехиометрически корректного состава. Реакция ацидолиза проводится в проточном реакторе с вогнутым менискообразным ложем, обеспечивающим оптимальный объем активного реагента в зоне реакции, формирование потоков сырья и активного реагента, удаление состаренного реагента из зоны реакции, что позволяет снизить его влияние на выход силанов, а также предотвращающего смывание порошкообразного сырья. Способ позволяет достичь непрерывности процесса синтеза силанов, значительного упрощения и удешевления технологического процесса за счет использования доступного, дешевого сырья и простоты аппаратного обеспечения.

044649

B1

044649

B1

Область применения

Изобретение относится к области технологий и оборудования для химической и полупроводниковой промышленности и солнечной фотовольтаики.

На протяжении почти четырех десятилетий крупнейшие производители получают высокочистый поликристаллический кремний хлорированием металлургического кремния по технологии, представленной патентом US 4340574 (1982), с последующим пиролизом трихлорсилана в среде водорода в Siemens-реакторах.

Многие технологические операции при производстве полупроводниковых структур требуют применения в промышленных масштабах силанов - гидридов кремния. В патенте US 4676967 (1987) силан получают водородным восстановлением хлористых соединений кремния и диспропорционированием ди- и трихлорсиланов. В современном варианте данной технологии, представленной патентами US 9023297 (2015) и US 10384182 B2 (2019), используют каталитическое диспропорционирование хлорсиланов и получают высокочистый моносилан, который используется как в производстве полупроводниковых структур, так и для получения поликристаллического кремния для электронной промышленности и солнечной фотовольтаики.

В то же время для обеспечения экономической эффективности современных гигантских хлорсилановых производств необходимы громадные государственные и частные инвестиции, технологии хлорсиланов являются энергозатратными, требуют обширных мер производственной и экологической безопасности и создания дорогостоящей логистической сети для транспортировки, хранения и распределения моносилана.

В патенте RU 2388692 C2 (2010) редкие высокочистые изотопно-обогащенные силаны $^{28}\text{SiH}_4$ и, особенно, $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ для специальных применений получают в процессе обменной реакции между изотопно-обогащенным тетрафторидом кремния и гидридом кальция в присутствии водорода с механической активацией в горизонтальном вращающемся проточном реакторе с мелющими телами при температурах 180-200°C.

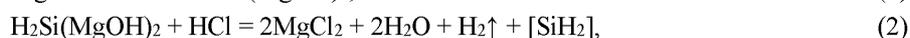
В патенте RU 2466089 C1 (2012) моносилан получают по гидридно-фторидной технологии с использованием гексафторосиликата кальция в качестве источника тетрафторида кремния, синтезируемого в процессе разложения смеси гексафторосиликата кальция с гидридом кальция при температуре 380-400°C, что позволяет достичь рекордного выхода по моносилану 99,2%.

С точки зрения простоты технологических операций и аппаратов конкуренцию вышеприведенным методам получения силанов составляет ацидолиз бинарных и тройных силицидов металлов.

Аналог 1: В патенте EP 0215606 B1 (1990) высокий выход силана порядка 80% по отношению к кремнию получают при температурах от -50 до 100°C в жидкой аммиачной среде воздействием хлорида аммония на бинарный силицид магния Mg_2Si с примесью алюминия от 0,2% на грамм-атом кремния и выше, что позволяет управлять отношением выходов SiH_4 и Si_2H_6 и в ряде случаев имеет важное практическое значение.

Аналог 2: Синтез силанов легко осуществим в соответствии с реакцией ацидолиза $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2$ (<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/silicide>), однако выход кремния в силаны не превышает 30%, что вызвано образованием просилоксана H_2SiO (Андрианов К.А. Кремний-органические соединения. - М.: ГНТИ Химической литературы, 1955. - 436 с.) по следующему механизму.

Сначала Mg_2Si взаимодействует с водой (уравнение (1)), затем с HCl (уравнение (2)) и далее промежуточный продукт SiH_2 полимеризуется и реагирует с водой с образованием просилоксана и силанов (уравнение (3)):



Затем просилоксан H_2SiO в водной среде полимеризуется в твердый кек $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$, при этом реакция ацидолиза Mg_2Si и его производных имеет вид (ISSN 0321-4095. Вопросы химии и химической технологии, 2013, №4, С. 106-110):

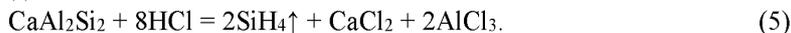


Видно, что только один из трех атомов кремния участвует в синтезе силанов. Рост выхода силанов на 8% в данном эксперименте при замене HCl на H_2SO_4 коррелирует с заменой соли MgCl_2 на соль MgSO_4 . Известно, что соль MgCl_2 является коррозионно-активной и выступает в водной среде активным реагентом, что указывает на ее каталитическую роль в реакциях (1) - (3) образования просилоксана H_2SiO .

Прототип: Наиболее близким к заявляемому способу синтеза силанов является представленный в патенте US 4698218 (1987) синтез гидридов кремния, который осуществляется ацидолизом промышленных сплавов $\text{Al}_x\text{Ca}_y\text{Si}_z$ при температурах от 50 до 90°C. Выход в количестве 1 кг силана при ацидолизе 10 кг сплава 33% Al/18% Ca/40% Si (что соответствует выходу кремния в силаны, равному примерно 22%) достигается при добавлении порошка сплава в раствор кислоты, в то время как при добавлении раствора

кислоты в порошок сплава для получения 1 кг силана необходимо 18 кг сплава (что соответствует выходу, равному примерно 12%).

Недостатком прототипа является низкий выход силанов, который нужно увеличить. Процентный состав промышленного сплава 33% Al/18% Ca/40% Si в прототипе заметно отличается от стехиометрически корректного состава 27% Ca/36% Al/37% Si сплава CaAl_2Si_2 , способ получения которого представлен в патенте KZ 34266 (2020). В результате около 13% Si в промышленном сплаве не могут участвовать в синтезе силанов, что снижает потенциально возможный выход силана на 30% и требует использования стехиометрически корректного состава сплава CaAl_2Si_2 , для которого реакция ацидолиза в водном растворе HCl имеет вид:



В правой части реакции (5) целевыми продуктами являются силаны, побочными продуктами - растворимые в воде соли CaCl_2 и AlCl_3 , которые приводят к старению активного реагента - водного раствора HCl. При этом AlCl_3 обладает сильной коррозионной активностью, является эффективным катализатором в химических реакциях и может стимулировать гидролиз CaAl_2Si_2 и образование просилоксанов H_2SiO и $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ в реакциях, подобных реакциям (1) - (3). В то же время CaCl_2 обладает высокими гигроскопическими свойствами и может подавлять каталитическую активность AlCl_3 . В подтверждение следует отметить, что в патенте FR 2989076 (2013) одновременное введение водного раствора HCl и CaCl_2 в порошок стехиометрически некорректного сплава 33% Al/18% Ca/40% Si приводит к увеличению выхода силанов. С учетом последнего в реакции ацидолиза (5) следует ожидать, что максимальный выход силанов составит 50% и для увеличения выхода кремния в силаны необходимо непрерывно удалять состаренный активный реагент из зоны реакции с использованием проточного реактора.

Реакция ацидолиза тройного сплава CaAl_2Si_2 водным раствором H_2SO_4 имеет вид:



Побочными продуктами реакции являются сульфат кальция - основа гипса - и сульфат алюминия, обладающий коагулирующими и дубильными свойствами. Сульфат кальция CaSO_4 мало растворим в воде, поэтому с ростом концентрации будет образовывать мутные взвеси и гипсовый осадок, не влияющие на процесс ацидолиза. Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ может проявлять каталитические свойства, как в случае хлорида алюминия AlCl_3 .

В заявляемом изобретении для синтеза силанов используется ацидолиз тройного сплава CaAl_2Si_2 стехиометрически корректного состава 27% Ca/36% Al/37% Si водным раствором серной кислоты; в процессе ацидолиза сульфаты Ca и Al явно не проявляют каталитическое действие. Процесс ацидолиза проводится в проточном реакторе с основным операционным узлом - вогнутым менискообразным ложем, - обеспечивающим оптимальный объем активного реагента - водного раствора серной кислоты - в зоне реакции, который можно определить, исходя из уравнения (6), формирование встречных потоков порошкообразного сырья CaAl_2Si_2 и активного реагента, удаление состаренного активного реагента из зоны реакции, что позволяет максимально эффективно снизить его влияние на выход силанов, а также предотвращающего удаление порошкообразного сырья из зоны реакции. Способ позволяет достичь непрерывности процесса синтеза силанов, что важно для промышленного производства, значительного упрощения и удешевления технологического процесса за счет использования доступного, дешевого исходного сырья и простоты технологического аппаратного обеспечения.

Пример 1: На фиг. 1 показаны отдельные кадры видеоролика с демонстрацией процесса синтеза силанов при комнатной температуре в реакциях ацидолиза порошков фракции 63 мкм силицида магния Mg_2Si и тройного сплава CaAl_2Si_2 стехиометрически корректного состава 27% Ca/36% Al/37% Si в водном растворе минеральной кислоты HCl:

а) 33 секунда видеоролика; подготовка исходных реагентов: 10% раствор HCl налит в два сосуда в количестве 100 мл в каждый сосуд, в две разные чашки отдельно друг от друга засыпаны 2 г порошка Mg_2Si и 2 г порошка CaAl_2Si_2 ;

б) 36 секунда; порошки Mg_2Si и CaAl_2Si_2 высыпаны в разные сосуды; видно, что реакция ацидолиза порошка CaAl_2Si_2 с выделением силанов протекает бурно, со взрывным характером в течение менее 3 с, а в случае ацидолиза порошка Mg_2Si протекает вяло;

в) 39 секунда; интенсивность реакции ацидолиза порошка CaAl_2Si_2 значительно падает, а реакция ацидолиза порошка Mg_2Si продолжает протекать вяло;

г) 96 секунда, конечное состояние содержимого сосудов после механического перемешивания и полного завершения реакций ацидолиза Mg_2Si и CaAl_2Si_2 .

Коричневый налет на стенке сосуда с тройным сплавом CaAl_2Si_2 является неоднородной пленкой окислов SiO_x , образующейся вследствие самопроизвольного воспламенения силанов на воздухе. В случае Mg_2Si окислы SiO_x образуются, в основном, на границе раздела "жидкость - воздух" под слоем пены, толщина которой примерно в 2 раза больше по сравнению с CaAl_2Si_2 , и остаются в виде взвесей в растворе кислоты.

Элементный анализ с применением оптического спектрометра с индуктивно-связанной плазмой остатка кислотного раствора реакции ацидолиза тройного сплава CaAl_2Si_2 показывает присутствие кальция и алюминия, в количестве, соответствующем стехиометрии реакции ацидолиза, но не содержит кремний,

который переходит в силаны, воспламеняющиеся и окисляющиеся на воздухе и образующие неоднородную пленку окислов SiO_x на внутренней поверхности сосуда. Отсутствие кремния в кислотном остатке реакции ацидолиза тройного сплава CaAl_2Si_2 имеет место, возможно, вследствие использования небольшой порции порошка сплава CaAl_2Si_2 в химическом сосуде с достаточно большой площадью поверхности активного реагента и подавления влияния коррозионно-активной соли AlCl_3 путем ее удаления из зоны реакции приповерхностными потоками кислотного раствора и воспламеняющихся силанов. Светло-серая, пузырчатая, с вкраплениями черного цвета пена на поверхности остатка раствора не тонет.

Пример 2: На фиг. 2 представлены фотографии завершённой стадии реакций ацидолиза двух граммов порошка фракции 63 мкм тройного сплава CaAl_2Si_2 в 10% водных растворах HCl и H_2SO_4 объемом 80 мл:

а) с самого начала реакции ацидолиза раствором HCl образуется пузырчатая пена, которая быстро поднимается до отметки 180 мл и держится на этом уровне до завершения реакции, а затем в течение короткого времени опускается до отметки 120 мл, причем внутренняя поверхность сосуда покрывается темной пленкой с вкраплениями черного цвета;

б) интенсивное встряхивание сосуда полностью смывает темную пленку, не затрагивая коричневый слой оксидов кремния выше отметки 180 мл, при этом пузырчатая пена покрывается черными вкраплениями;

в) с самого начала реакции ацидолиза раствором H_2SO_4 также образуется пузырчатая пена, которая быстро поднимается до отметки 180 мл и держится на этом уровне до завершения реакции, а затем в течение короткого времени опускается до отметки примерно 83 мл, причем внутренняя поверхность сосуда покрывается коричневой пленкой оксидов кремния без вкраплений черного цвета, а на дне сосуда наблюдается студенистый гипсовый осадок;

г) интенсивное встряхивание сосуда также полностью смывает коричневую пленку оксидов кремния ниже отметки 180 мл, при этом тонкая пузырчатая пена становится коричневой пеной из оксидов кремния примерно с той же, что и исходная толщиной.

Раствор H_2SO_4 действует на стехиометрически корректный тройной сплав CaAl_2Si_2 с выходом, в основном, силанов в качестве целевого продукта, что подтверждается образованием только пленки окислов SiO_x ; при этом сульфаты кальция и алюминия явно не проявляют каталитическое действие, способствующее образованию просилоксанов. В этом случае выход кремния в силаны может достигать значения, близкого к 100%.

В случае раствора HCl образуется пузырчатая пена достаточно большой толщины и темная пленка с вкраплениями черного цвета, что с высокой достоверностью свидетельствует об образовании просилоксанов вследствие действия хлорида алюминия в качестве катализатора. В этом случае, как было указано выше, выход кремния в силаны не превышает 50%, если не предпринимать дополнительных мер для подавления действия хлорида алюминия.

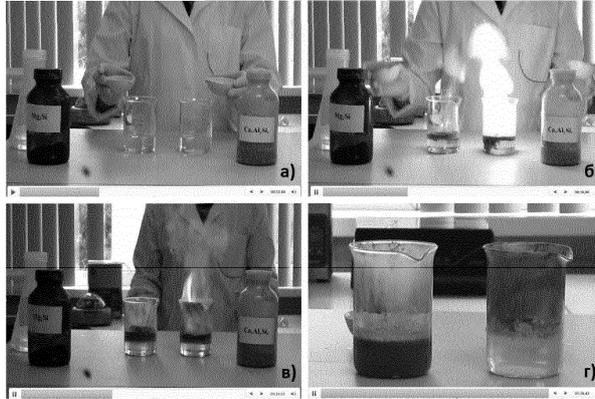
На фиг. 3 показан эскиз основного операционного узла проточного реактора со встречными потоками порошкообразного сырья и активного реагента - вогнутого менискообразного ложа 1 зоны реакции 2 проточного реактора, - в котором осуществляют управление потоками исходных компонентов и конечных продуктов. Поток исходного продукта 3 - порошка тройного сплава CaAl_2Si_2 - подается сверху прямо в центр зоны реакции 2. Поток активного реагента 4 - водного раствора серной кислоты - подается через трубу в центр нижней чаши корпуса 5, который выполняет роль держателя вогнутого менискообразного ложа 1, связанного перемычками 6 с ниже расположенным круглым диском 7. Диск 7 формирует радиально направленный к центру зоны реакции поток 8 непрерывно обновляемого активного реагента, интенсивно перемешивающий насыпь 9 исходного продукта без применения для размешивания механических устройств и вымывающий (удаляющий) жидкие в виде взвесей продукты старения активного реагента 10 из центра зоны реакции к периферии вогнутого менискообразного ложа. При этом вогнутое менискообразное ложе 1 предотвращает удаление порошка CaAl_2Si_2 из зоны реакции вследствие существенного замедления радиальной скорости потока продуктов старения активного реагента 10 у периферии ложа в отношении, обратном пропорциональному квадрату его радиуса. Целевые продукты 11 реакции представляют собой газообразные силаны SiH_4 , Si_2H_6 и др.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтеза силанов, отличающийся тем, что проводят ацидолиз тройного сплава CaAl_2Si_2 стехиометрически корректного состава 27% Ca/36% Al/37% Si в водном растворе серной кислоты, осуществляют управление потоками исходных компонентов и конечных продуктов в вогнутом менискообразном ложе зоны реакции проточного реактора, при этом порошок тройного сплава CaAl_2Si_2 подают в центр зоны реакции сверху, радиально направленный к центру зоны реакции поток непрерывно обновляемого водного раствора серной кислоты подают снизу через отверстие в центре менискообразного ложа, интенсивно перемешивают порошок тройного сплава CaAl_2Si_2 потоком водного раствора серной кислоты, вымывают и удаляют продукты старения водного раствора серной кислоты из центра зоны реакции к периферии вогнутого менискообразного ложа.

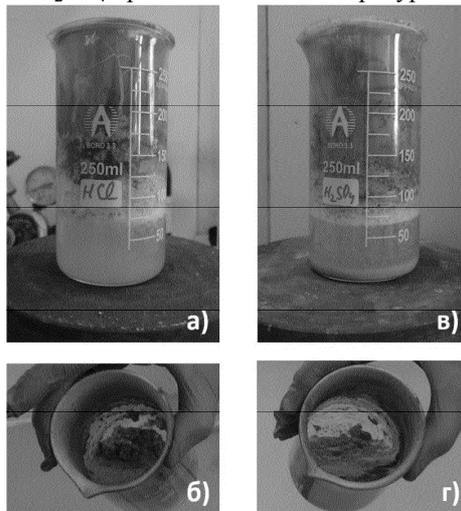
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что радиально направленный к центру зоны реакции поток непрерывно обновляемого водного раствора серной кислоты формируют при помощи диска, расположенного ниже вогнутого менискообразного ложа, которое выполнено с возможностью предотвращения удаления порошка CaAl_2Si_2 из зоны реакции.

Кадры видеоролика с демонстрацией процесса синтеза силанов при комнатной температуре в реакциях ацидолиза силицида магния Mg_2Si и тройного сплава CaAl_2Si_2 стехиометрически корректного состава 27% Ca/36% Al/37% Si.



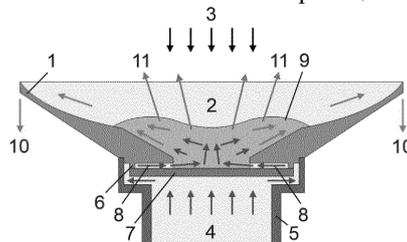
Фиг. 1

Фотографии завершенной стадии реакций ацидолиза тройного сплава CaAl_2Si_2 водным раствором HCl и H_2SO_4 при комнатной температуре.



Фиг. 2

Вогнутое менискообразное ложе зоны реакции. Стрелки показывают направления потоков исходных и конечных компонентов реакции.



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2