

## ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.13

С.С. Суворов, И.В. Козырев

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ**

ООО "Фирма "ХОРСТ", г. Москва

Проведено математическое моделирование процесса ректификации тетрахлорида кремния. Разработана блок-схема расчета кинетики глубокой очистки тетрахлорида кремния в колонне с верхним кубом.

*Ключевые слова:* тетрахлорид кремния, глубокая очистка, ректификация, моделирование.

Тетрахлорид кремния (ТХК) получают путем каталитического диспропорционирования трихлорсилана в реакционно-ректификационном аппарате [1].

Тетрахлорид кремния используют для получения эпитаксиальных пленок. Для этого ТХК подвергают глубокой очистке от примесей методом ректификации на колонне со средним питающим резервуаром, работающей в режиме дискретного отбора [2]. Для изучения и оптимизации процесса глубокой очистки ТХК, а также для автоматизированного управления процессом необходима разработка компьютерной модели процесса ректификации ТХК на колонне со средним питающим резервуаром.

Схема колонны представлена на рис. 1.

Поскольку средний питающий резервуар является испарителем для верхней секции разделения и питателем для нижней, работа секций влияет друг на друга, однако для случая глубокой очистки веществ влияние одной секции на другую в процессе работы, связанное с перераспределением концентраций по высоте колонны, незначительно, и им можно пренебречь [1].

В связи с этим разработку модели глубокой очистки проводили для колонны с нижним питающим резервуаром. Расчет проводили для системы  $\text{SiCl}_4$  с примесью трихлорсилана. Для анализа процесса задавали необходимую кратность очистки, которая определяется следующим образом:

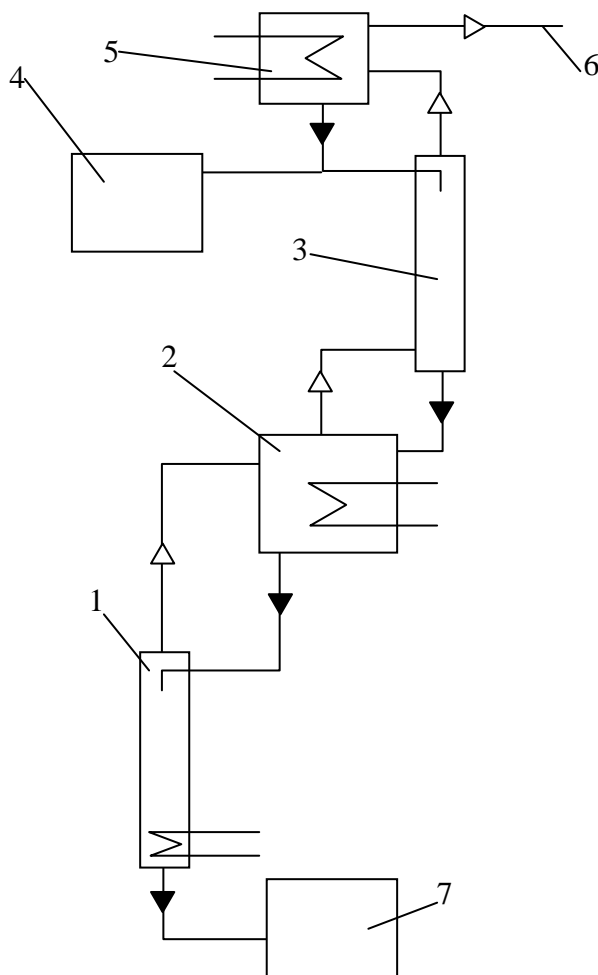
$$f = \frac{x_{\text{нач}}}{x_{\text{кон}}}, \quad (1)$$

где  $X_{\text{нач}}$  – содержание примеси в концентрате тетрахлорида кремния по данным газохроматографического анализа;  $X_{\text{кон}}$  – содержание примеси в высокочистом продукте.

Математическая модель глубокой очистки тетрахлорида кремния построена на базе уравнений материального баланса процесса ректификации по примесному компоненту и основному веществу для односекционной колонны:

$$\begin{aligned} X_0 V_0 &= X_{\text{куб}} V_{\text{куб}} + X_3 H + X_{\text{ом}} V_{\text{ом}}, \\ V_{\text{куб}} &= V_0 - H - V_{\text{ом}} n, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $X_0$  – исходная концентрация примеси;  $V_0$  – начальное количество вещества;  $X_{куб}$  – концентрация примеси в кубе;  $V_{куб}$  – количество жидкости в кубе;  $X_3$  и  $H$  – концентрация примеси в захвате и его количество;  $X_{om}$  и  $V_{om}$  – концентрация примеси в верхней отборной точке и количество вещества в ней;  $n$  – количество отборов верхнего динамического захвата.



**Рис. 1. Принципиальная схема ректификационной колонны со средним питающим резервуаром:**

1 – нижняя разделительная секция; 2 – средний питающий резервуар;  
3 – верхняя разделительная секция; 4, 7 – сборник; 5 – дефлегматор; 6 – абгаз

Фактор разделения в безотборном режиме для случая предельно разбавленных растворов [1] имеет вид

$$F = \frac{x_{om}}{x_{куб}}. \quad (3)$$

Время накопления примесной фракции заданного состава определяется по уравнению Бабкова-Жаворонкова [3]:

$$t = \frac{\alpha}{L(\alpha - 1)} \left[ H \left( \frac{S - 1}{\ln S} \right) + V_{куб} (S - 1) \right] \ln \frac{S - \frac{x_{om1}}{x_{cp}}}{S - \frac{x_{om2}}{x_{cp}}}, \quad (4)$$

где  $L$  – орошение колонны;  $X_{от1}$  – концентрация примеси в верхнем динамическом захвате после отбора;  $X_{от2}$  – текущая концентрация примеси в верхнем динамическом захвате;

$S = \frac{F_V(V_{куб} + H + V_{ом})}{V_{ом}F_V + V_{куб} + H} \frac{F_V - 1}{\ln F_V}$  – степень концентрирования;  $X_{ср}$  – средняя концентрация примеси

в колонне на момент отбора. Значение возмущенного фактора разделения  $F_V$  вычисляли по уравнению [4]:

$$F_V = \frac{\left( \ln(F_b X_{куб} + 1 - X_{куб}) - \ln\left(F_b^{\frac{H-V_{ом}}{H}} X_{куб} + 1 - X_{куб}\right) \right) (1 - X_{куб})}{\left( \ln F_b - \ln F_b^{\frac{H-V_{ом}}{H}} - \ln(F_b X_{куб} + 1 - X_{куб}) + \ln\left(F_b^{\frac{H-V_{ом}}{H}} X_{куб} + 1 - X_{куб}\right) \right) X_{куб}}, \quad (5)$$

где  $F_b$  – фактор, рассчитанный по уравнению

$$F_b = \frac{F_0 \left( \exp \frac{t}{K} - 1 \right) + 1}{\exp \frac{t}{K}}.$$

В последнем уравнении константу  $K$  рассчитывали по уравнению

$$K = \frac{\alpha \left( V_{ом} (F_0 - 1) + H \left( \frac{F_0 - 1}{\ln F_0} - 1 \right) \right)}{L(\alpha - 1)},$$

а фактор в стационарном безотборном режиме  $F_0$ :

$$F_0 = \alpha^N,$$

где  $N$  – число теоретических тарелок.

Среднюю концентрацию  $X_{ср}$  рассчитывали по уравнению

$$X_{ср} = \frac{1}{V_{куб} + V_{ом} + H} \left( (V_{куб} + H) X_{куб} + V_{ом} X_{от} + H (X_{от} - V_{куб}) \left( \frac{1}{\ln S} - \frac{1}{S - 1} \right) \right).$$

Уравнение (5) позволяет рассчитать возмущенный фактор разделения, возникающий в колонне сразу после отбора динамического захвата дефлегматора. Из уравнения (5) видно, что после отбора фактор в колонне уменьшается, а далее в процессе работы колонны вновь увеличивается. Для расчета времени, которое требуется для возврата фактора разделения к заданному значению, использовали уравнение Бабкова-Жаворонкова.

Для определения характера изменения распределения концентрации  $\text{SiHCl}_3$  по колонне от отбора к отбору в случае работы в режиме дискретного отбора концентрата  $\text{SiHCl}_3$  из верхней отборной точки при достижении в ней заданных концентраций представленные уравнения необходимо использовать совместно с уравнением материального баланса.

Тогда система уравнений для расчета кинетики глубокой очистки будет иметь вид

$$\begin{aligned}
X_3 &= \frac{\ln(1 + X_{\text{куб}}(F-1))}{\ln F}, \\
X_0 V_0 &= X_{\text{куб}} V_{\text{куб}} + X_3 H + X_{\text{ом}} V_{\text{ом}}, \\
V_{\text{куб}} &= V_0 - H - V_0 n, \\
t &= \frac{\alpha}{L(\alpha-1)} \left[ H \left( \frac{S-1}{\ln S} \right) + V_{\text{куб}} (S-1) \right] \ln \frac{S - \frac{X_{\text{ом}1}}{x_{\text{сп}}}}{S - \frac{X_{\text{ом}2}}{x_{\text{сп}}}}, \\
S &= \frac{F_V (V_{\text{куб}} + H + V_{\text{ом}})}{V_{\text{ом}} F_V + V_{\text{куб}} + H \frac{F_V - 1}{\ln F_V}}, \\
F_V &= \frac{\left( \ln(F_b X_{\text{куб}} + 1 - X_{\text{куб}}) - \ln \left( F_b^{\frac{H-V_{\text{ом}}}{H}} X_{\text{куб}} + 1 - X_{\text{куб}} \right) \right) (X_{\text{куб}} - 1)}{\left( \ln F_b - \ln F_b^{\frac{H-V_{\text{ом}}}{H}} - \ln(F_b X_{\text{куб}} + 1 - X_{\text{куб}}) + \ln \left( F_b^{\frac{H-V_{\text{ом}}}{H}} X_{\text{куб}} + 1 - X_{\text{куб}} \right) \right) X_{\text{куб}}}, \\
F_b &= \frac{F_0 \left( \exp \frac{t}{K} - 1 \right) + 1}{\exp \frac{t}{K}}, \\
K &= \frac{\alpha \left( V_{\text{ом}} (F_0 - 1) + H \left( \frac{F_0 - 1}{\ln F_0} - 1 \right) \right)}{L(\alpha-1)}, \\
X_{\text{сп}} &= \frac{1}{V_{\text{куб}} + V_{\text{ом}} + H} \left( (V_{\text{куб}} + H) X_{\text{куб}} + V_{\text{ом}} X_{\text{ом}} + H (X_{\text{ом}} - X_{\text{куб}}) \left( \frac{1}{\ln S} - \frac{1}{S-1} \right) \right).
\end{aligned} \tag{6}$$

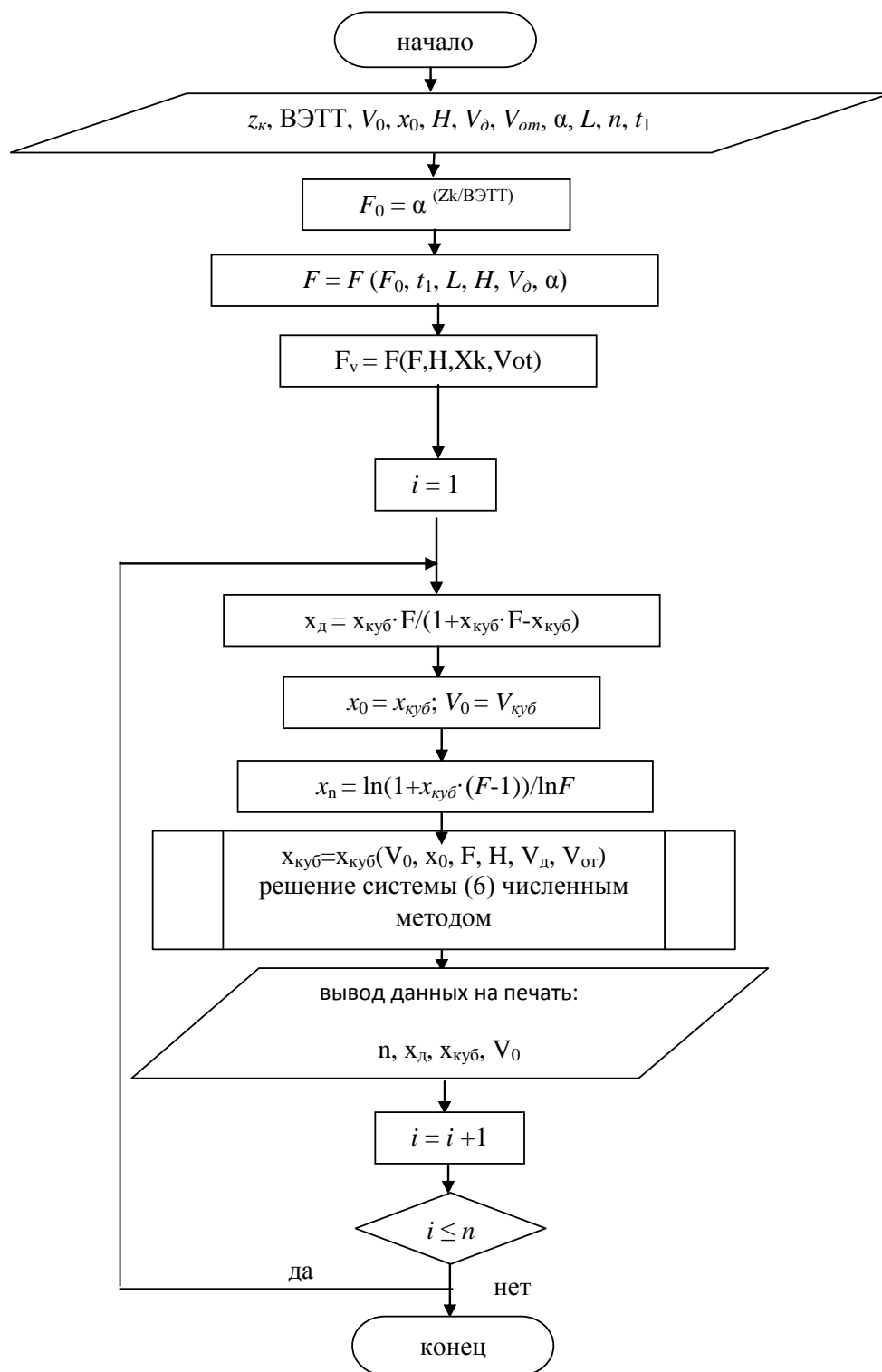
Параметрами системы уравнений (6) являются конструкционные особенности ректификационной колонны, характеристики насадки, объем исходной загрузки и время работы колонны до первого отбора и между отборами, а также фиксированный выход целевого продукта, задаваемый количеством отборов  $n$  или достижением определенной концентрации примеси в среднем питающем резервуаре, концентрации и объемом отборов примесных фракций  $V_{\text{от}}$ . Искомыми величинами являются концентрации  $\text{SiHCl}_3$  в среднем питающем резервуаре  $x_{\text{куб}}$  и в отборной точке  $x_{\text{д}}$ .

Решение системы (6) проводили численным методом [5]. Блок-схема программы приведена на рис. 2.

При выборе рациональных параметров глубокой очистки четыреххлористого кремния методом ректификации руководствовались принципом максимальной глубины очистки при минимальных потерях целевого продукта, изменяя время проведения процесса за счет времени до первого отбора примесной фракции и количество отборов  $n$ .

Алгоритм работы программы состоит в нахождении концентрации примесного компонента в среднем питающем резервуаре колонны и верхней отборной точке после каждого отбора обогащенных примесями фракций через равные интервалы времени  $t_2$ , зависящие от

времени работы колонны до первого отбора  $t_1$  и соотношения объемов динамической задержки дефлегматора  $V_d$ , отобранного объема  $V_{от}$  и захвата разделительной секции  $H$ .



**Рис. 2. Блок-схема расчета кинетики глубокой очистки тетрахлорида кремния в колонне с верхним кубом**

Для проверки модели результаты расчетов сравнивали с экспериментально полученными данными на модельной установке очистки тетрахлорида кремния. Для этого провели разделение системы тетрахлорид кремния – трихлорсилан ( $\alpha=2,6$ ). Начальное содержание

примеси трихлорсилана было 10%. Начальный объем смеси – 300 л. Количество жидкости в захвате от 1,5 до 3,5 л. Время между отборами – 3 часа. Расчет проводили до достижения концентрации примеси в среднем питающем резервуаре менее 1 ppm. Продолжительность работы колонны совпала с расчетной с точностью до 10%.

На рис. 3 и рис. 4 представлены расчетные и экспериментальные зависимости фактора разделения и концентрации примеси в кубе от времени при различных динамических объемах задержки в верхней части колонны.

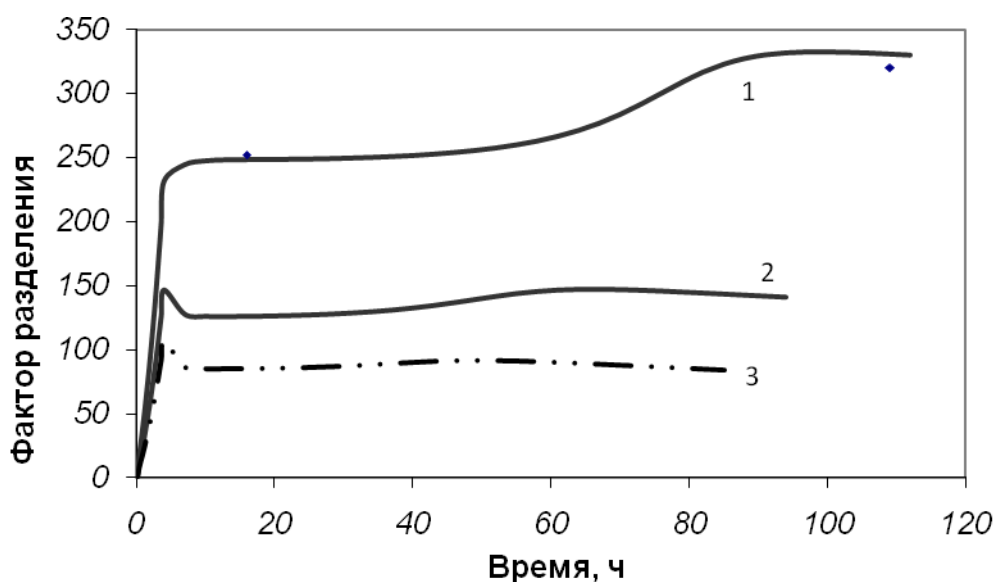


Рис. 3. Зависимость фактора разделения ректификационной колонны от времени работы колонны: линия – расчетные данные для верхнего динамического захвата 1,5 л (1), 2,5 л (2) и 3,5 л (3); точки – экспериментальные данные

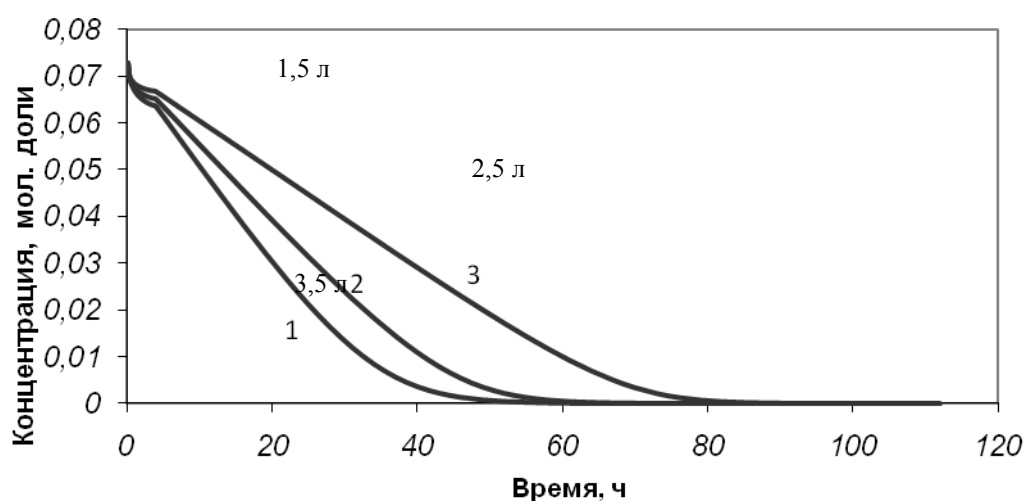


Рис. 4. Зависимость концентрации примеси в среднем питающем резервуаре от времени работы колонны: расчетные данные для верхнего динамического захвата 1,5 л (1), 2,5 л (2) и 3,5 л (3)

Из рис. 3 и рис. 4 в видно, что с увеличением количества отбора из верхнего резервуара значение фактора разделения уменьшается, а время достижения нужной концентрации примеси увеличивается.

На рис. 5 представлены результаты расчета производительности процесса ректификации при различных объемах динамической задержки дефлегматора при фиксированном суммарном объеме отобранных фракций.

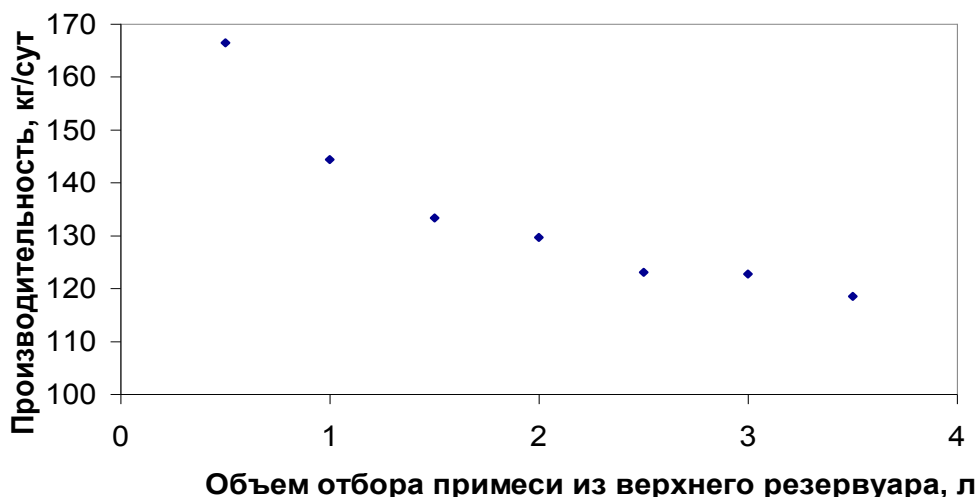


Рис. 5. Зависимость производительности ректификационной колонны от объема отбора примесной фракции из верхнего резервуара

В табл. 1 представлены результаты анализа исходного и очищенного тетрагидрида кремния.

Таблица 1

Примесный состав тетрагидрида кремния, полученного путем диспропорционирования трихлорсилана (сырец) и дополнительно очищенного на ректификационной колонне (ОСЧ), мол. %

Продукт	SiCl <sub>4</sub>	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SiHCl <sub>3</sub>	УВ C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Дихлорметан	Бензол
Сырец	84,9753	0,02	15	0,0004	0,0024	0,0019
ОСЧ	99,9985	<0,0005	<0,0005	<0,0001	<0,0001	0,0003

#### Библиографический список

1. **Воротынцев, В.М.** Базовые процессы микро- и нанозлектроники / В.М. Воротынцев, В.А. Перевощиков, В.Д. Скупов; НГТУ. – Н. Новгород. 2006. – 358 с.
2. Кинетика глубокой очистки тетрагидрида кремния методом ректификации на колонне со средним питающим резервуаром / Г. М. Мочалов [и др.] // Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение: тез. докладов XIII Всероссийской конференции. – Н.Новгород. – 28-31 мая 2007 г. С. 86.
3. **Стрельцов, Л. В.** Уравнение нестационарного процесса ректификации с полным возвратом флегмы и периодическим отбором куба / Л. В. Стрельцов, Я. Д. Зельвенский, Н. М. Жаворонков // Теоретические основы химической технологии. 1968. Т. 2. № 6. С. 863–868.
4. Кинетика процесса концентрирования и глубокой очистки дихлорсилана методом периодической ректификации в режиме дискретного отбора / В.М. Воротынцев [и др.] // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 2. С. 208–213.

5. Кинетика выделения дихлорсилана из смеси хлорсиланов методом ректификации с использованием регулярной насадки / В.М. Воротынец [и др.] // Теоретические основы химической технологии. 2004. Т. 38. № 4. С. 355–360.

*Дата поступления  
в редакцию 07.07.2010*

**S.S. Suvorov, I.V. Kozyrev**

## **THE PROCESS MODELING OF SILICON TETRACHLORIDE RECTIFICATION**

The math modeling of silicon tetrachloride rectification was carried out. The block-scheme of calculation of kinetic of silicon tetrachloride by column with upper reservoir.

*Key words:* silicon tetrachloride, high purification, rectification, modeling.