

" OTIMIZAÇÃO DE UMA LINHA PARA
PRODUÇÃO DE TRICLOROSILANO DE
ALTA PUREZA À PARTIR DE SILÍCIO
METALÚRGICO NACIONAL "

CO7/86 Este exemplar corresponde à redação
final da tese defendida por Sérgio
Ferreira do Amaral e aprovada pela
comissão julgadora em 28 de janeiro
de 1986.

10/75

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de Mestrado

Título da Tese: " Otimização de uma linha para
produção de Triclorosilano de
alta pureza à partir de silício
metalúrgico nacional "

Autor: Sergio Ferreira do Amaral

Orientador: Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos

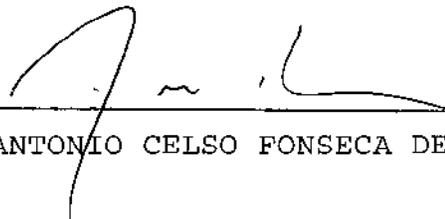
Aprovado por



Prof. Dr. REZENDE GOMES DOS SANTOS ,Presidente



Prof. Dr. ETTORE BRESCIANI FILHO



Prof. Dr. ANTONIO CELSO FONSECA DE ARRUDA

Campinas, 28 de Janeiro

1986

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

"OTIMIZAÇÃO DE UMA LINHA PARA
PRODUÇÃO DE TRICLOROSILANO DE
ALTA PUREZA À PARTIR DE SILÍCIO
METALÚRGICO NACIONAL"

Sérgio Ferreira do Amaral

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de "Mestre em Engenharia Mecânica"

- Campinas -
1986

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

ESTE TRABALHO FOI REALIZADO ATRAVÉS DO PROJETO SILÍCIO MO
NOCRISTALINO DO LABORATÓRIO MGE/DEM/UNICAMP, FINANCIADO PELA FI-
NANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS (FINEP)

Ao meu Pai
A minha Mãe

A minha espôsa Luiza
pela iniciativa e in
finita paciência.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rezende Gomes do Santos, pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos Professores Dr. Maurício Prates de Campos Filho, Dr. Amauri Garcia, Dr. Antônio Celso F. de Arruda, pelos ensinamentos e incentivos no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. José W. Carvalho, pelas sugestões e idéias no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas dos Laboratórios do Setor de Materiais e Processos e Projeto MGE, da parte Administrativa do Projeto MGE e da Secretária do Departamento de Engenharia Mecânica, pela dedicação.

A Sra. Luiza Maria de Campos, pelos excelentes desenhos técnicos que compõem este trabalho.

A Srta Laisez J.C. Puya, pelo dedicado trabalho de datilografia.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

"OTIMIZAÇÃO DE UMA LINHA PARA PRODUÇÃO DE TRICLOROSILANO
DE ALTA PUREZA À PARTIR DE SILÍCIO METALÚRGICO NACIONAL"

RESUMO

Este trabalho apresenta a otimização do processo de obtenção e purificação de Triclorosilano à partir do silício metalúrgico nacional. Este processo se constitui numa das etapas principais na tecnologia de Silício com pureza de grau eletrônico.

A análise experimental do processo envolveu o projeto e a construção dos equipamentos em aço inox 316, utilizados no processamento para a obtenção e purificação do Triclorosilano. Podendo-se ressaltar os seguintes componentes:

- Reator Vertical
- Condensador de Triclorosilano
- Coletor de Sólidos
- Coletor de Triclorosilano
- Coluna de Destilação
- Balão de Vaporização

Os equipamentos apresentaram um bom desempenho e permitiram otimizar as condições operacionais do processamento do Triclorosilano. São as seguintes condições estabelecidas experimentalmente:

A - Obtenção do Triclorosilano

Temperatura do Reator: 360°C

Vazão de HCl (com aquecimento) : 70 l/h

Estes valores permitiram obter uma mistura de Clorosilano (Triclorosilano - SiHCl_3 e Tetraclorosilano - SiCl_4) com uma taxa de produção média de 120 g/h com uma porcentagem de 90% de Triclorosilano.

B - Purificação de Triclorosilano

Coluna de destilação em Aço Inox 316 empacotada com

Anéis de Rasching de 4 mm de diâmetro

Temperatura da Coluna : 31°C

Taxa de Refluxo : 5,2 : 1

Nº de Pratos Teórico : 12

Nestas condições, obteve-se Triclorosilano com pureza superior à 99,9%, com uma taxa média de produção de 102 g/h.

"THE OPTIMIZATION OF A PRODUCTION LINE OF TRICHLOROSILANE
OF HIGH PURITY FROM METALLURGIST SILICON"

ABSTRACT

This work demonstrates an optimization process for the production and purification of trichlorosilane from metallurgist silicon.

This process is one of the main steps of the technology for the production of silicon of very high purity.

For the experimental analysis it was necessary the design and construct, using inox steel 316, all the equipment which was used in the process of obtaining and purifying the trichlorosilane. The following are the principal components:

- vertical reactor
- condenser of trichlorosilane
- collector for solids
- collector for trichlorosilane
- destilation column
- vaporization chamber

The good performance of the equipment allowed us to optimize the operational conditions for processing the trichlorosilane. - The following conditions were experimentally established:

- A - Preparation of the trichlorosilane
Temperatur of the reactor: 360°C
Volume output of HCl (heated) : 70 l/h

These values allowed the production of a mixture of chlorosilane (Trichlorosilane - SiHCl_3 + Tetrachlorosilane - SiCl_4) at a mean rate of 120 g/h with 90% yield of trichlorosilane.

- B - Purification of the Trichlorosilane
Destilation column of inox steel 316 packed with
Rashing rings of 4 mm diameter
Column temperature: 31°C
Reflux rate : 5,2 : 1
Number of theoretical plates: 12

With the above conditions the trichlorosilane was obtained with a purity higher than 99,9% with a mean production rate of 102 g/h.

Í N D I C E

		<u>PAG.</u>
CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	1
1.1	- Conceitos Gerais	1
1.2	- Aplicações	4
1.3	- Objetivo	6
CAPÍTULO II	- MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS CLOROSILANOS	7
2.1	- Obtenção do Silício Metalúrgico	7
2.2	- Características do Silício Metalúrgico ..	15
2.3	- Produção e Purificação de Triclorosilano.	16
CAPÍTULO III	- MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	- Materiais Utilizados	23
3.2	- Construção e Montagem do Laboratório	25
CAPÍTULO IV	- DESENVOLVIMENTO E MONTAGEM DA LINHA	30
4.1	- Descrição Geral da Linha de Produção do Triclorosilano	30
4.1.1	- A Alimentação dos Gases	30
4.1.2	- Reator de Produção	32
4.1.3	- Coletor de Sólidos	33
4.1.4	- Condensador do Triclorosilano	43
4.1.5	- Coletor de Triclorosilano	45
4.1.6	- Tratamento dos Gases Residuais	45
4.2	- Descrição Geral da Linha de Purificação do Triclorosilano	46
4.2.1	- Vaporizador	46
4.2.2	- Coluna de Destilação	47
4.2.3	- Condensador do Triclorosilano	63

CAPÍTULO V	- ANÁLISE DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS	70
5.1	- Introdução	70
5.2	- Parâmetros que Influenciam no Processo da Obtenção do Triclorosilano	70
5.2.1	- Influência da Temperatura no Processo de Obtenção	72
5.2.2	- Influência da Vazão do Gás HCl no proces- so de Obtenção do Triclorosilano	73
5.2.3	- Balanço Material Utilizando Leito Horizon- tal	81
5.2.4	- Balanço Material Utilizando Leito Verti - cal	83
5.3	- Purificação do Triclorosilano	83
5.4	- Caracterização do Triclorosilano Purifica- do	91
CAPÍTULO VI	- CONCLUSÕES	99
	Sugestões para Futuros Trabalhos	100
	Referências Bibliográficas	101

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Conceitos Gerais:

Os Clorosilanos são compostos muito reativos e seu estudo é justificado por serem muito importantes na obtenção de compostos orgânicos de silício e, em particular o Triclorosilano, um produto intermediário no processamento da purificação do silício para aplicação em Microeletrônica.

Esses compostos são em geral perigosos a temperaturas próximas da ambiente, tanto no estado líquido como no estado gasoso. Todos os compostos de seu grupo têm reações violentas com a água, liberando ácido clorídrico como produto desta reação além do fato de serem substâncias corrosivas sendo pois necessários cuidados especiais na sua fabricação, manuseio e armazenagem.

Algumas propriedades físicas dos clorosilanos são descritas na Tabela 1.1 (1).

COMPOSTOS	FÓRMULAS	PONTO DE EBULIÇÃO à 1 atm, 25°C	DENSIDADE ESPECÍFICA 25/25°C
Monoclorosilano	ClSiH ₃	-30,4	-
Diclorosilano	Cl ₂ SiH ₂	8,2	1,2 (7/25°C)
Triclorosilano	Cl ₃ SiH	31,9	1,335
Tetraclorosilano	Cl ₄ Si	56,8	1,475

Tabela 1.1 - Propriedades Físicas dos Clorosilanos (1)

Os Clorosilanos são obtidos pelo processo da reação direta do silício metalúrgico com o Cloreto de Hidrogênio (HCl). Esta reação foi estudada primeiramente por Buff e Wohler em 1.857 (2) Posteriormente Kipping (3) e Dilthey (4) provocando a reação do Clorosilano com o reagente de Grignard iniciaram o desenvolvimen

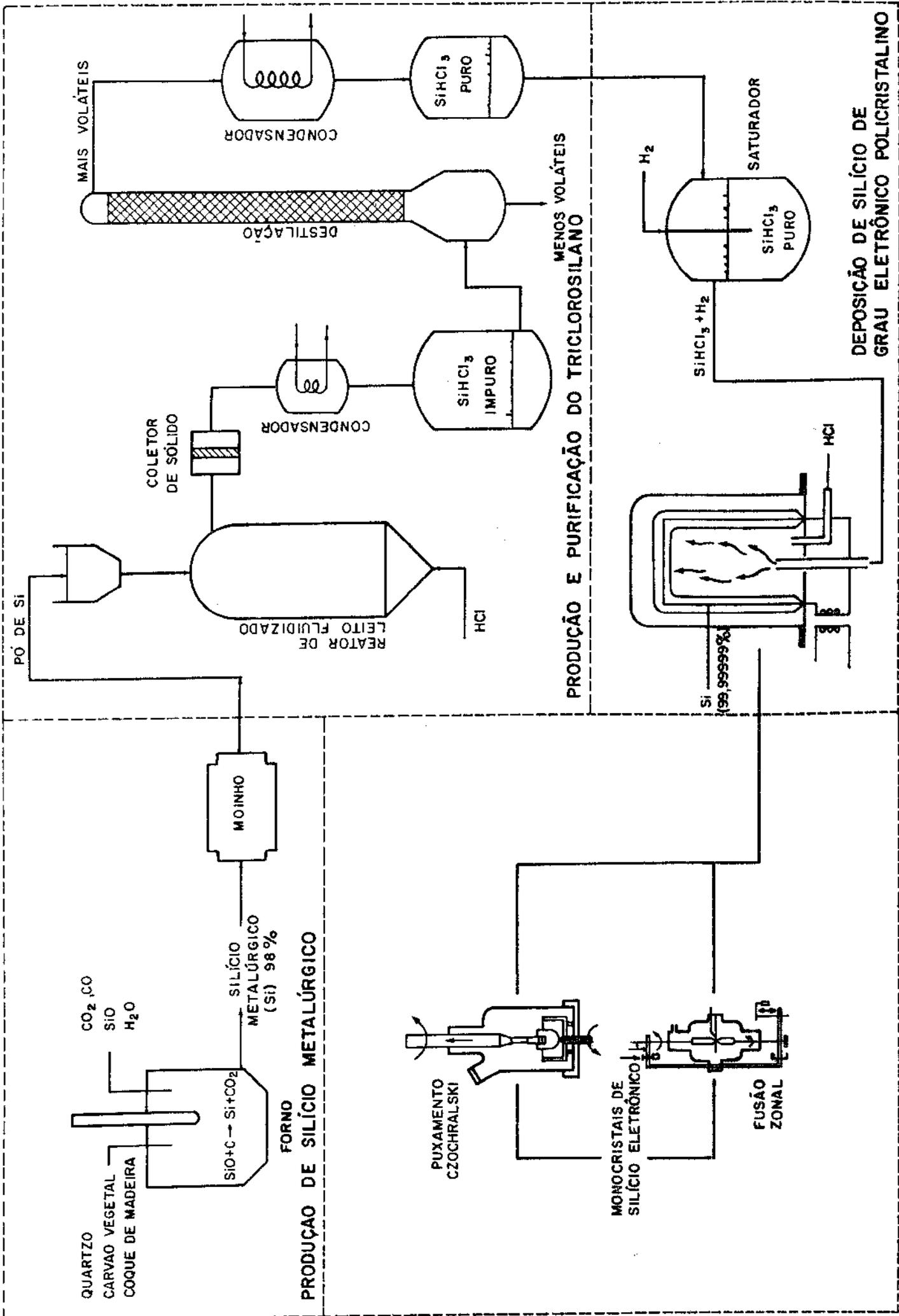
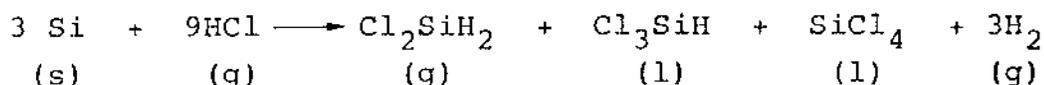


Figura I.1 - Fluxograma Simplificado do Processamento do Silício até obtenção de Monocristais (I9)

to da química dos compostos orgânicos de silício.

A reação representativa do processo direto para obtenção de Clorosilano pode ser expressa como:



(I.1)

Para faixas de temperaturas entre 200°C e 400°C esta reação produz favoravelmente o triclorosilano, sendo portanto a temperatura da reação o fator controlador da taxa de produção do triclorosilano nos clorosilanos obtidos. Alterando a faixa de temperatura pode-se aumentar a taxa de produção dos outros componentes.

O Triclorosilano, como já foi dito, é particularmente importante na obtenção de silício de grau eletrônico. A Figura I.1 apresenta o esquema simplificado do processamento do silício de grau eletrônico (caracterizado por seu elevado grau de pureza 99,9999%), que envolve a produção e a purificação de triclorosilano para sua posterior redução com hidrogênio para se obter por deposição o silício de alta pureza na forma policristalina.

Quando comparado com outros clorosilanos ou outros compostos viáveis para a purificação indireta do silício, tais como o tetraiodeto de silício e o silano o método envolvendo o triclorosilano apresenta as seguintes vantagens:

- O triclorosilano pode ser facilmente produzido pela reação de silício de grau metalúrgico com cloreto de hidrogênio (HCl) em temperaturas da ordem de 200°C e 400°C.
- A temperatura ambiente o composto apresenta-se no estado líquido, sendo seu ponto de ebulição muito distinto em relação aos demais clorosilanos e sua purificação pode ser efetuada por técnicas de destilação.
- O manuseio é mais simples, por possuírem toxicidade e inflamabilidade relativamente baixo, e podem ser armazenados em tanque de aço.

- Podem ser reduzidos à pressão atmosférica na presença de Hidrogênio (H_2), permitindo a obtenção de silício com pureza de grau eletrônico.
- Em relação aos outros compostos clorosilanos, apresenta maior Taxa de deposição. A Tabela I.2 (5) apresenta esta comparação.

FONTE DE SILÍCIO	TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO	TAXA DE DEPOSIÇÃO
Tetracloreto de Silício- $SiCl_4$	1150 - 1250 $^{\circ}C$	0,4 - 1,5 μ /min
Triclorosilano - $SiHCl_3$	1100 - 1200 $^{\circ}C$	0,4 - 2,0 μ /min
Diclorosilano - SiH_2Cl_2	1050 - 1050 $^{\circ}C$	0,4 - 3,0 μ /min
Silano - SiH_4	950 - 1050 $^{\circ}C$	0,2 - 0,3 μ /min

Tabela I.2 - Relação da Taxa de deposição dos Clorosilanos (5)

1.2 - Aplicações

Além do fato do Triclorosilano constituir-se na matéria prima fundamental para a produção de silício com pureza de grau eletrônico, pode ser utilizado também como matéria prima para a obtenção de compostos orgânicos de silício, como já foi citado anteriormente.

São os seguintes produtos resultantes da reação do Clorosilano que tem aplicações nas mais diversas atividades humanas:

- a-) Fluidos silicônicos
- b-) Resinas silicônicas
- c-) Elastômeros silicônicos

Fluidos silicônicos: Devido a algumas de suas excelentes propriedades, tais como pequena variação de viscosidade com a temperatura e as propriedades de repelência, estes fluidos encon

tram cada vez mais aplicações. Apresentam, por exemplo, certas vantagens sobre os óleos derivados do petróleo e, portanto, são usados para sistemas hidráulicos, especialmente de aviões. As características de repelência os tornam adequados para a produção de pastas de polir e de lubrificantes sintéticos para moldes na Indústria de plásticos e na Indústria de borracha. Os fluídos silicônicos são atualmente muito usados na Indústria de Tinta como agente atiflotador e anti-seda.

Resinas silicônicas: Têm emprêgo amplo e garantido no campo elétrico, especialmente quando se requer resistência a temperaturas elevadas.

Outras interessantes aplicações incluem a impermeabilidade de estruturas de madeira e sua utilização como repelente podem ainda ser usada para a preparação de laminados que usam agentes de reforço tais como: fibra de vidro, amianto, e mica e que são trabalhados em prensa a quente de alta pressão ou prensa a vácuo, como no caso de poliésteres.

Elastômeros Silicônicos: O aumento de consumo e a popularidade dos elastômeros silicônicos se deve às necessidades das Indústrias elétrica e aeronáutica devido às extraordinárias combinações de propriedades notáveis.

Os elastômeros silicônicos modificados por introdução de flúor são largamente usados como junções flexíveis, gaxetas e abafadores de vibrações. Por possuir resistência ao ozônio, à oxidação e a muitos produtos químicos é largamente utilizado como produto isolante.

No campo da medicina o seu uso está crescendo sempre, pois são fisiologicamente inertes. A aplicação prática inclui fabricação de tubos rolhas especiais, válvulas cardíacas, etc.

São excelentes materias para encapsulamento de delicados componentes, especialmente quando estes devem trabalhar em severas condições de umidade.

1.3 - Objetivo

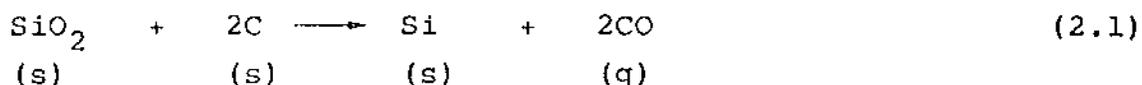
Pelo fato do Triclorosilano ser dentre os compostos Clorosilanos o mais utilizado tanto como matéria prima para a obtenção de compostos orgânicos de silício, como na purificação de silício, este trabalho visa a otimização de uma linha de produção e purificação de Triclorosilano principalmente no que diz respeito aos materiais de construção da mesma, dando prosseguimento aos trabalhos anteriormente desenvolvidos no Laboratório M.G.E da UNICAMP por José Wilson Camilher Carvalho. Para tanto, estabeleceram-se os seguintes objetivos:

- a-) Projeto e construção de um sistema otimizado para obtenção de triclorosilano.
- b-) Projeto e construção de um sistema otimizado para a purificação de triclorosilano.
- c-) Análise dos desempenhos operacionais dos sistemas desenvolvidos.
- d-) Estabelecimento das condições necessárias para se atingir a otimização do processo.
- e-) Análise das correlações entre as contaminações no Triclorosilano produzido pelos materiais de construção e equipamentos utilizados.

CAPÍTULO II - MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS CLOROSILANOS

2.1 - Obtenção do silício metalúrgico

O silício grau metalúrgico é obtido por redução do seu minério (quartzo = SiO_2) mediante um agente redutor carbonáceo num forno de arco elétrico, sendo o processo caracterizado pela reação:



É uma reação altamente endotérmica, consumindo 13000 - 15000 Kwh para cada tonelada de metal produzido.

As matérias primas do processo são o quartzo e os redutores, sendo que a composição do primeiro para uma redução adequada, deverá obedecer a composição descrita no Quadro II.1.

COMPOSIÇÃO	%
SiO_2	99.50
Fe_2O_3	0.10
Al_2O_3	0.15
CaO	0.07

Quadro II.1 - Composição do Quartzo para uma redução adequada

No Brasil as reservas de quartzo atingiram em 1.979 o total de 23 milhões de toneladas (6), das quais 52% se referem a reservas medidas. A Figura II.1 nos mostra a localização das reservas de quartzo natural, destacando-se o Estado de Minas Gerais com 49% das reservas medidas, seguido do Estado de Santa Catarina com 41%, graças a existência no município de Urussanga, de reservas de quartzo da ordem de 5 milhões de toneladas.

O Brasil destaca-se como o maior produtor mundial de quartzo (6), cuja variedade de cristal para fins eletrônicos supriu o mercado mundial até o início da década de 70, quando foi superado pelo quartzo cultivado. A Tabela II.1 e o gráfico II.1 nos mostra a evolução da produção de quartzo nos últimos 23 anos.

Uma análise das impurezas contidas no quartzo brasileiro é mostrado no Quadro II.2

COMPONENTE	%
SiO ₂	99,790
TiO ₂	0,048
Al ₂ O ₃	0,042
MgO	0,008
CaO	0,010
MnO	0,009
FeO	0,007

Quadro II.2 - Impurezas contidas no Quartzo Brasileiro encontrado na Região de Minas Gerais

Os agentes redutores carbonáceos devem servir para os seguintes propósitos:

- 1-) Principal condutor de corrente elétrica, assegurando a passagem da corrente através da carga.
- 2-) Fonte de carbono ativo para a reação da redução.
- 3-) Propiciar um leito forte poroso o qual realizará e completará as reações desejadas.

A Tabela II.2 nos mostra a relação dos agentes redutores com as suas respectivas resistências elétricas medidas à temperatura ambiente.

O carbono fixo requerido no processo é usualmente calculado entre 103 a 105% do teórico necessário para uma completa redução, assumindo a reação direta (2.1). Este carbono é obtido de uma mistura de carvão betuminoso de baixa cinza e coque de petróleo. Numa mistura ótima de redutores, exige uma combinação de pedaços de madeira no fundo, região intermediária e superfície, essa quantidade de madeira varia entre 0,2 a 0,54 Kg/ton. de quartzo, sendo que seu poder como agente redutor é desprezível. Uma carga típica para a obtenção de 1 (uma) tonelada de silício-metalúrgico é apresentado na Tabela II.3.



Figura II.1 - Mapeamento da Situação Nacional da Reserva de Quartzo (6).

ANO	QUANTIDADE (TON.)
1960	4314
1961	2032
1962	1862
1963	305
1964	144
1965	330
1966	6217
1967	6858
1968	13903
1969	6136
1970	4075
1971	7069
1972	21484
1973	15694
1974	20438
1975	25413
1976	34821
1977	45530
1978	68981
1979	58000
1980	133000
1981	145000
1982	68000
1983	84000

Tabela II.1 - Produção Nacional de Quartzo de 1960 a 1983
(6, 7, 8).

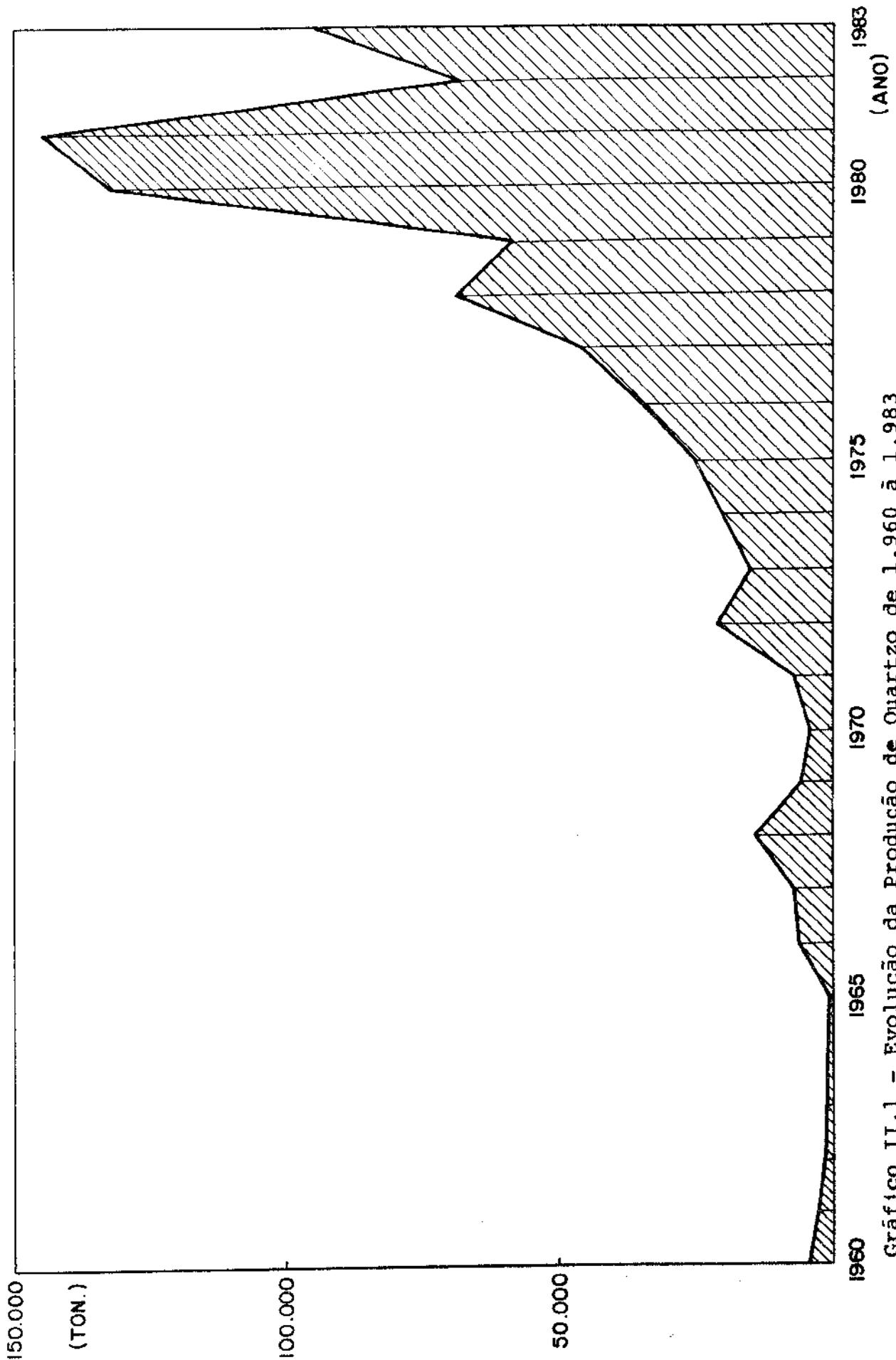


Gráfico II.1 - Evolução da Produção de Quartzo de 1.960 à 1.983

AGENTE REDUTOR	ANÁLISES BASE SECA			ESTUDO DA RESIST. ohm. cm.
	% mat. vol.	% cinzas	% efetiva	
Eletrodo de Grafite	0,3	0,3	99,4	0,004
Coque de Petróleo Calcinado	0,4	0,3	99,3	0,007
Coque de Petróleo Bruto	12,5	0,6	86,9	0,020
Coque de Sub-Produto	0,9	12,5	86,6	0,021
Coque de Petróleo Brinquetado	18,5	0,4	81,1	0,024
Carvão Betuminoso de Baixo Teor de Materiais Voláteis	14,2	5,0	80,0	4.000,000
Carvão Betuminoso de Médio Teor de Materiais Voláteis	25,8	3,9	70,3	8.600,000
Carvão Betuminoso de Alto Teor de Materiais Voláteis	36,9	11,7	61,9	11.100,000
Lasca de Madeira	81,0	0,5	18,5	12.000,000

Tabela II.2 - Análise e Resistência elétrica dos materiais carbonáceos

MATERIAS PRIMAS	Kg
Quartzo (98,6 % SiO ₂)	2.907
Coque de Petróleo	744
Carvão Betuminoso	586
Lenha	1.580
Refundido	18
Eletrodo de Grafite	150
Carga Total =	5.985

Tabela II.3 - Carga Típica para obtenção de 1 tonelada de Silício

Sendo que isto contribuiu aproximadamente em 50% no custo do produto. O item maior é o consumo de energia elétrica que corresponde a 40% e finalmente mão de obra com 10%.

A produção de silício metalúrgico foi iniciada no Brasil - em São João Del Rei - M.G. em meados de 1.974, pela Cia. Industrial Fluminense, que opera até hoje um pequeno fôrno de 2000Kwh, produzindo perto de 80 t/mês. O país tornou-se auto-suficiente à partir de dezembro de 1.975, quando a Liasa abandonou a produção de Ferro-Silício, passando a produzir silício metalúrgico à razão de 450 a 500 t/mês, exportando o excedente ao consumo nacional - desde o primeiro mês de produção.

No quadro II.3 se procura demonstrar a evolução do setor de silício metalúrgico nacional.

Unidade: ton.

ANO	PRODUÇÃO	CONSUMO	EXPORTAÇÃO
1974	477	350	220
1975	824	550	293
1976	6.211	2.853	3.111
1977	5.751	3.802	1.485
1978	6.781	4.490	2.160
1979	6.594	4.659	1.759
1980	13.302	5.911	6.921
1981	18.957	4.447	13.506
1982	17.921	4.895	11.827
1983	20.602	5.814	14.486
1984	25.884	8.096	17.268

Quadro II.3 - Evolução do Silício Nacional

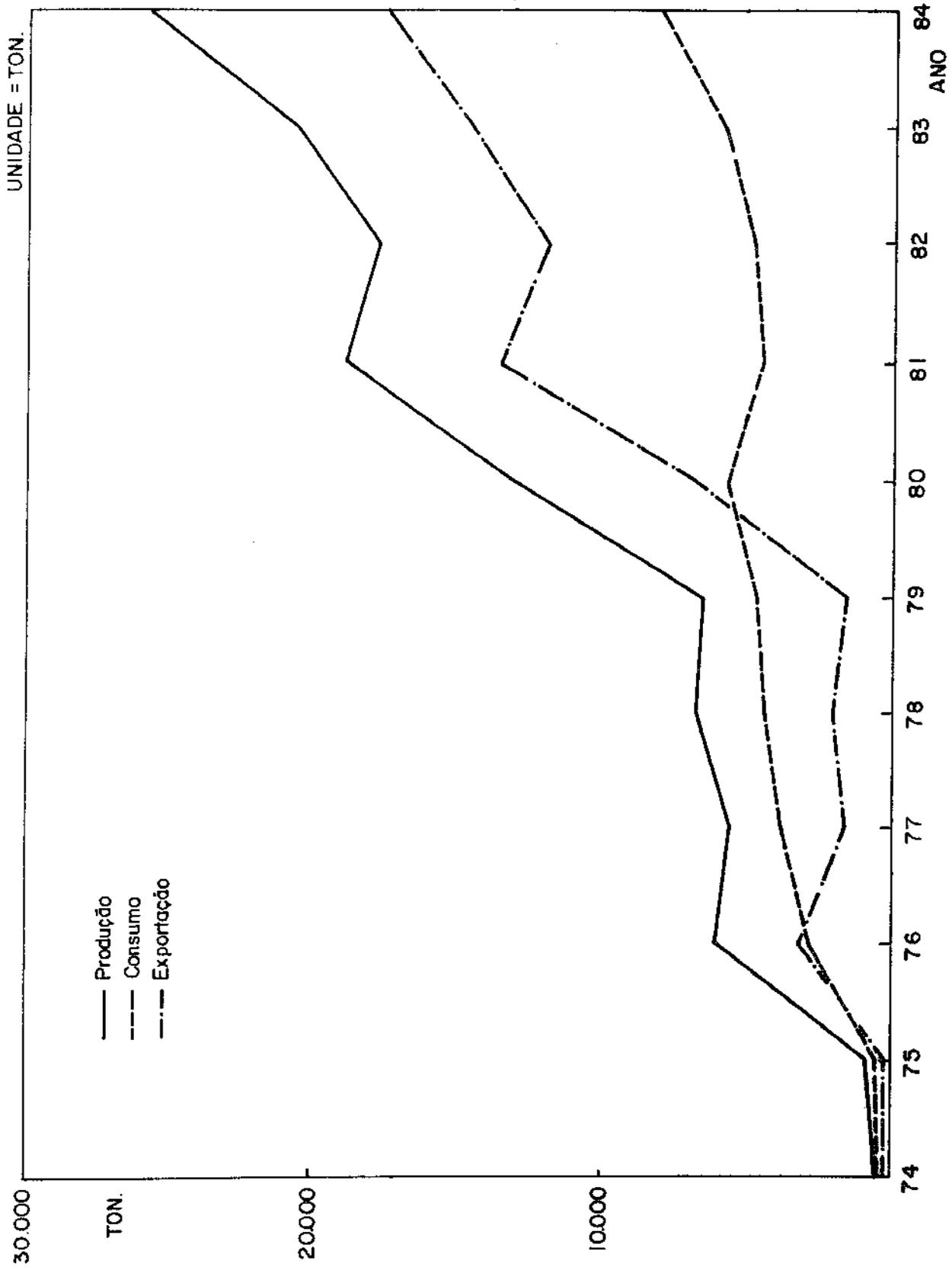


Gráfico II.2 - Demonstrativo da Evolução do Silício Nacional

2.2 - Características do silício metalúrgico

Não existem especificações internacionais atualizadas do metal, as mesmas tem sido estabelecidas por entendimentos diretos entre os produtores e os clientes.

Nos E.U.A., há hoje uma classificação em 3 tipos, somente para efeitos fiscais aduaneiros (96 a 99,0%, 99,0 a 99,7% e superior).

Em qualquer especificação, os elementos principais de referência são: Ferro, Cálcio e Alumínio.

Na Indústria química o Ferro é o menos importante, o alumínio e o cálcio tem maiores restrições, particularmente este último.

A ABNT emitiu a especificação ABNT EB-964/79 criando 4 classes de silício metalúrgico, o que é demonstrado na Tabela II.4

ELEMENTO %	Si/1	Si/2	Si/3	Si/4
Fe max	1,0	0,5	0,5	0,3
Ca "	0,3	0,4	0,25	0,2
Al "	0,15	0,5	0,20	0,40
C "	0,10	0,10	0,10	0,10
Outros Total max	0,70	0,70	0,70	0,50
Si min.	97,80	98,00	98,25	95,50

Tabela II.4 - Classificação do Silício segundo especificação ABNT

Para a fabricação de Clorosilanos quase sempre são indicados outros elementos críticos para o processo. A Tabela II.5 re-

laciona os elementos críticos especificados pela Dow Corning para a fabricação de Clorosilanos.

ELEMENTO	MAX. %
Fe	0,55
Ca	0,35
Al	0,35
Pb	0,001
Bi	0,002
Cr	0,030

Tabela II. 5 - Especificação das impurezas no Silício para fabricação de Clorosilanos

É usual na comercialização internacional, estabelecer o teor mínimo de silício como sendo 98,5% em alguns caso 98%.

Nossas deficiências em combustíveis sólidos inteiramente diversa da dos países desenvolvidos, levou à exclusiva utilização do carvão vegetal como redutor, situação quase sem outro exemplo no mundo, onde esse redutor é extremamente caro. No Brasil, ao contrário, o coque de petróleo e a hulha com baixo teor de cinzas (menor que 2%) são produtos importados e muito mais caros.

O emprego desse redutor nacional e de um quartzo de alta pureza, a utilização de equipamentos bastante moderno e a adoção de tecnologia apurada, explicam o fato de o silício brasileiro, estar colocado entre os quatro melhores do mundo. E para a fabricação de certos tipos mais exigentes de silicone, ser considerado o melhor de todos.

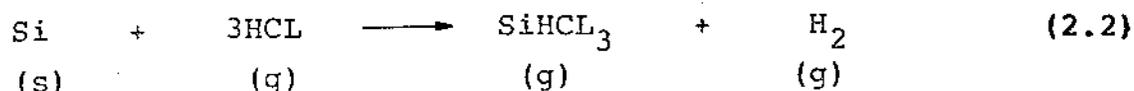
2.3 - Produção e purificação de Triclorosilano

Para a produção de Triclorosilano (SiHCl_3) efetua-se normalmente a oxidação do silício metalúrgico com cloreto de hidrogênio (HCl). Existem outros métodos viáveis para a preparação do

SiHCl_3 envolvendo a reação de HCl com silicetos de ferro, magnésio, zinco ou cobre sinterizado (9, 10), além da reação de outros clorosilanos com HCl ou Hidrogênio (H_2) na presença de catalizadores. Como desvantagens destes processos alternativos destaca-se as menores taxas de produção de triclorosilanos, além do envolvimento de múltiplos elementos que contribuem para a contaminação do produto sendo portanto menos indicados na preparação de SiHCl_3 puro.

Desta maneira, o processo que envolve a reação de silício metalúrgico com cloreto de hidrogênio é o mais importante para a produção de triclorosilano.

Sendo efetuado industrialmente em reatores de leito fluidizado como mostra a Figura I.1, a temperatura da ordem de 350°C - através da seguinte reação representativa:



No processo de produção do SiHCl_3 ocorre simultaneamente a formação de outros clorosilanos, especialmente o tetraclorosilano (SiCl_4). Em proporções variáveis de acordo com a temperatura de reação (9, 11).

A previsão termodinâmica para as reações entre silício e HCl, conforme mostra a Figura II.2 (12), indica a possibilidade da formação de clorosilanos (triclorosilano, tetraclorosilano e diclorosilano), desde baixas temperaturas até temperaturas elevadas. Além disso, a tendência de formação de tetraclorosilano (SiCl_4) e triclorosilano (SiHCl_3) em proporções bem maiores que outros clorosilanos possíveis de existir é observado na Figura II.3 (13), realçando a maior proporção de tetraclorosilano - presente comparado com o triclorosilano.

A variável termodinâmica para o processo é a temperatura - de reação.

Diferentes vazões de cloreto de Hidrogênio (HCl) introduzidos no reator podem também influenciar sobre a taxa de consumo

de silício(10) constituindo-se em outra variável do processo, que pode afetar a cinética da reação.

Por outro lado, diversos autores tem indicado a influência de catalizadores sobre a produção dos clorosilanos a partir de silício e cloreto de hidrogênio (10, 11), especialmente a adição no silício metalúrgico promovendo o aumento da proporção de triclorosilano na mistura produzida como é mostrado na Tabela II.6.

REAGENTES		TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	REATOR	TAXA MÉDIA DE CONSUMO DE Si (g/h)	PROPORÇÃO DE SiHCl ₃ NO PRODUTO (%)	REF.
Si PUREZA (%)	HCl VAZÃO (l/h)					
99,9		275	Leito Fixo		80,5	11
99,9		350	Leito Fixo		68,4	
99,9999		350	Leito Fixo		32	
99,98	105	350	Leito Fixo L = 50 cm Ø = 2,5 cm	2,3		10
99,98	105	350	Leito Fixo L = 50 cm Ø = 2,5 cm	5,1		

Tabela II.6 - Influência de vários parâmetros na produção de Triclorosilano

- Purificação do Triclorosilano

A purificação do Triclorosilano assume um caráter essencial no processamento objetivando um composto com pureza de grau eletrônico, necessária à sua utilização na indústria de dispositivos e circuitos eletrônicos.

Dentre as principais técnicas de purificação do Triclorosilano, a destilação representa o processo de maior utilização.

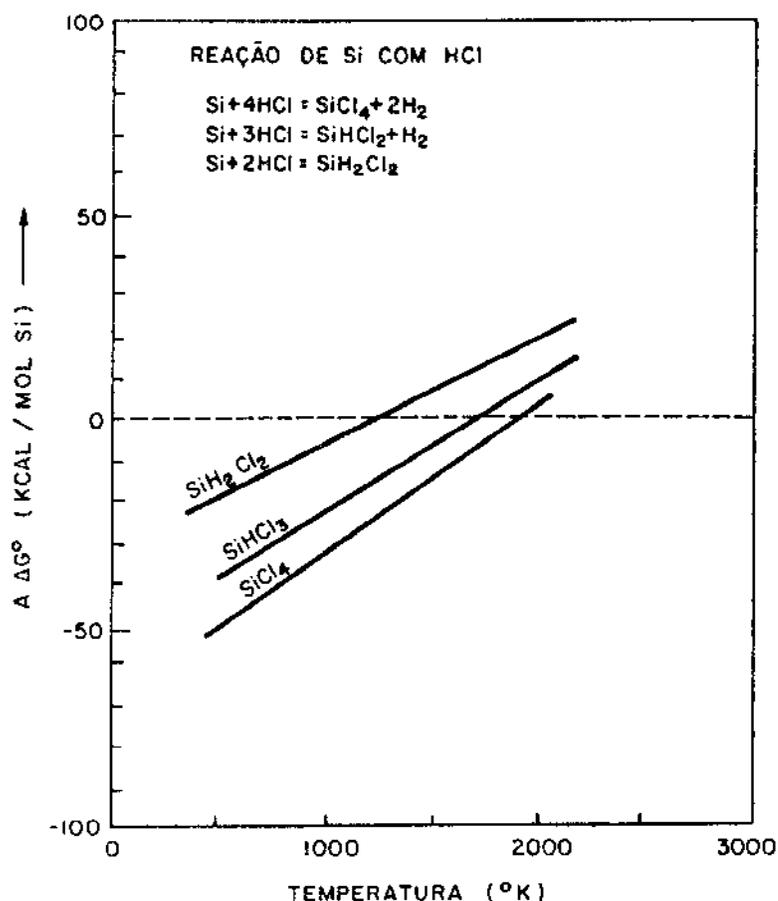


Figura II.2 - Variação da energia livre para as reações entre $\text{Si}_{(g)}$ e $\text{HCl}_{(g)}$ com formação de Clorosilanos (12).

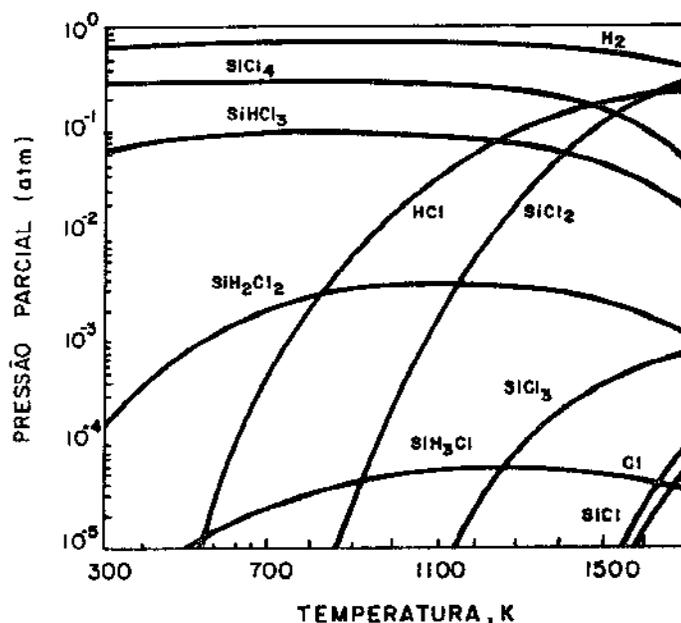


Figura II.3 - Efeito da temperatura sobre a composição da fase gasosa em equilíbrio com Silício (s) e $\text{HCl}_{(g)}$ com pressão total de 1 atm (13).

Através da destilação as principais impurezas são separadas através de seus pontos de ebulição, como é mostrado na Tabela II.7.

COMPOSTO	FÓRMULA	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	REFERÊNCIA
Tricloreto de Fósforo	PL_3	75,5	17
Tetracloroeto de Carbono	CCl_4	75	15
Tetraclorosilano	$SiCl_4$	57	15
<u>Triclorosilano</u>	$SiHCl_3$	31,5	16
Tricloreto de Boro	BCl_3	12,5	15
Diclorosilano	SiH_2Cl_2	12,0	16

Tabela II.7 - Comparação entre o ponto de ebulição do Triclorosilano e de suas impurezas de maior importância

Outras informações importantes no cálculo e projeto da coluna de destilação são mencionadas na Tabela II.8 e Figura II.4.

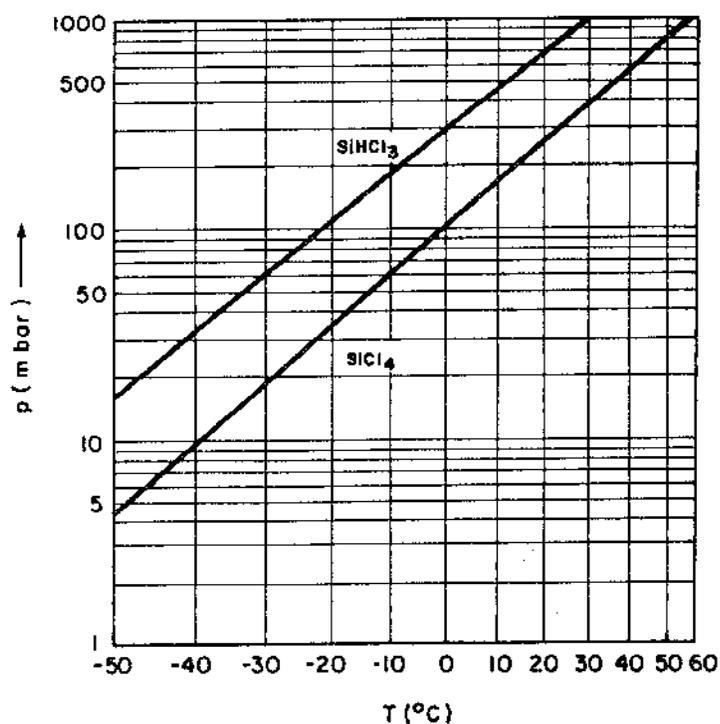


Figura II.4 - Curva da Pressão de vapor do Triclorosilano (18).

O princípio do processo de destilação pode ser analisado - pelo sistema simples formado pela mistura binária de triclorosilano e tetraclorosilano, através do diagrama de equilíbrio, temperatura e composição mostrada na Figura II.5.

Fórmula Química:	SiHCl_3
Peso Molecular:	135,44
Conteúdo de Silício:	20,70%
Ponto de Fusão:	-127°C
Ponto de Ebulição:	$31,8^\circ\text{C}$
Pressão de Vapor a 20°C :	669 mbar
Densidade a 20°C :	$1,335 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Índice de Refração a 20°C :	1,4020
Coefficiente de expansão de $10 - 30^\circ\text{C}$:	$0,0015/^\circ\text{C}$
Viscosidade:	$0,332 \times 10^{-3} \text{ Pas}$
Calor de Evaporação:	197,2 kJ/Kg
Calor Específico:	0,96 kJ/kg K
Calor de Formação:	- 469 kJ/Mol
Calor de Combustão:	- 494 kJ/Mol
Flash Point:	abaixo de -25°C
Combustão Espontânea:	200°C
Limite explosivo com Ar:	1,2 90,5 Vol%
Classe de Líquido Inflamável:	A 1
Grupo de Ignição	G4

Tabela II.8 - Características Física e Química do Triclorosilano (18)

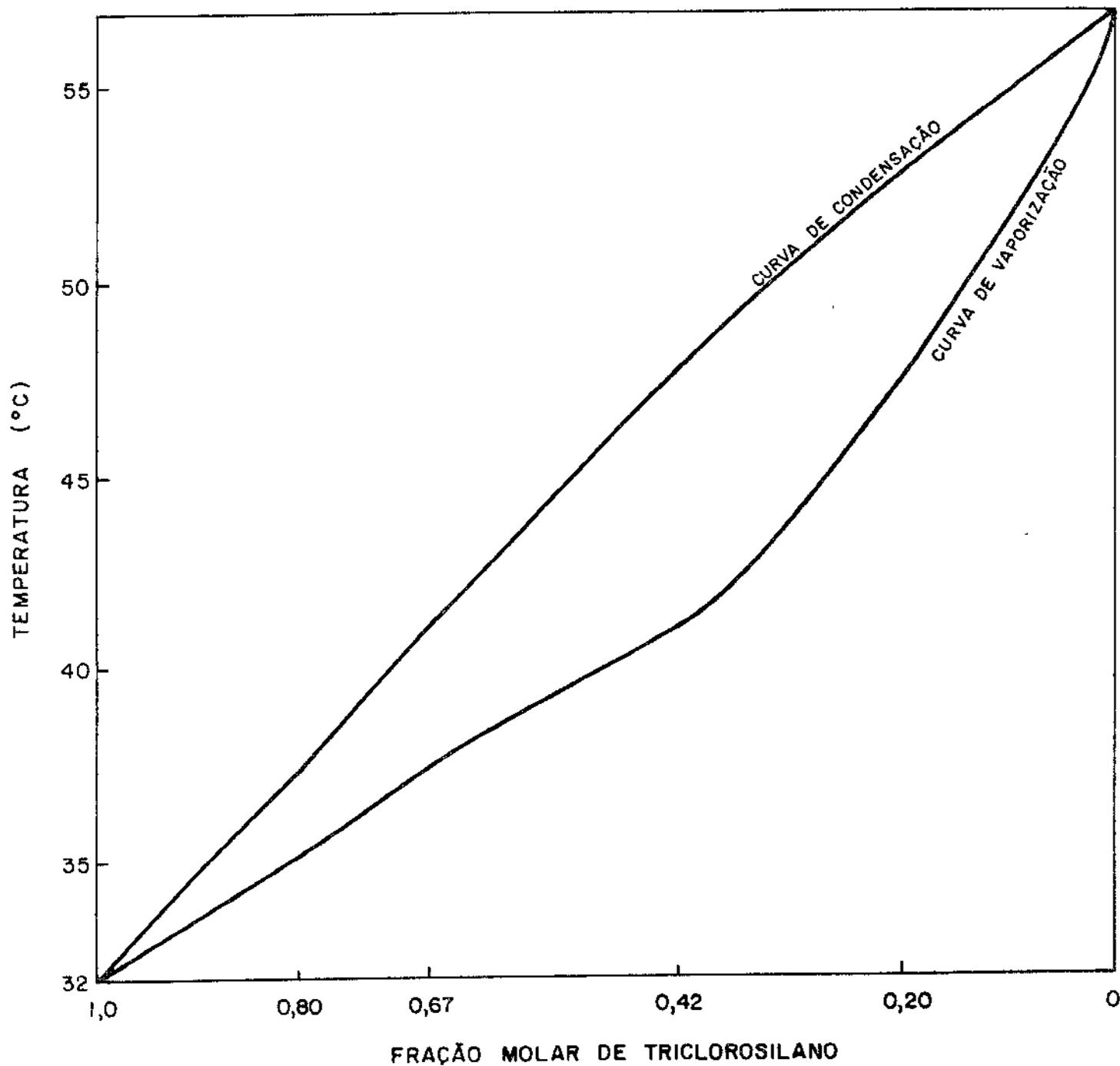


Figura II.5 - Diagrama de equilíbrio temperatura-composição para a mistura de Triclorosilano-Tetraclorosilano (14).

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais utilizados:

No desenvolvimento da otimização do processo químico para a obtenção do triclorosilano foram os seguintes materiais utilizados:

- Silício Metalúrgico: Matéria prima inicialmente processada, doada pela LIASA, Ligas de Alumínio S/A, caracterizado por um teor de 99,5% de silício, cujo resultado da análise efetuada pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN é listado na Tabela III.I.

- Cloreto de Hidrogênio (HCL), grau técnico, com pureza mínima de 99% fornecido pela S/A White Martins.

Para o controle no processo de purificação do Triclorosilano foram utilizados os materiais:

- Triclorosilano (SiHCl_3), grau eletrônico, utilizado como padrão nas análises cromatográficas em fase gasosa, fornecida pelo Wacker Chemitronic.

- Nitrogênio (N_2) super seco, com pureza de 99,995% utilizado na limpeza da linha, fornecido pela S/A White Martins.

- Hélio (He) de alta pureza (99,995%) utilizado como gás de arraste na análise cromatográfica do triclorosilano, fornecido pela S/A White Martins.

- Acetona (CH_3 , COCH_3) pureza P.A., utilizado na limpeza dos equipamentos.

- Alcool etílico ($\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}$) pureza P.A., utilizado no tratamento dos gases residuais.

- Gêlo seco (CO_2 sólido), como mistura refrigerante para condensação do triclorosilano, fornecido pela Liquid Carbonic Indústria S/A.

- Hidróxido de Sódio (Na OH) pureza P.A., solução a 10% utilizado na limpeza de equipamento.

IMPUREZAS			%
Ferro	-	Fe	0,252
Alumínio	-	Al	0,044
Cálcio	-	Ca	0,073
Manganês	-	Mn	0,040
Fósforo	-	P	0,012
Titânio	-	Ti	0,011
Magnésio	-	Mg	0,006
Boro	-	B	0,001
Níquel	-	Ni	0,005
Cobre	-	Cu	0,004
Prata	-	Ag	0,003
Bário	-	Ba	<0,001
Mercúrio	-	Hg	<0,001
Vanádio	-	V	<0,001
Estanho	-	Sn	<0,001
*** Silício	-	Si	99,549

*** Quantidade de silício obtido por subtração do total das impurezas apresentadas

Tabela III.1 - Principais impurezas do silício metalúrgico utilizado neste trabalho

3.2 - Construção e Montagem do Laboratório

A linha de obtenção e purificação do triclorosilano foi montada em local apropriado, objetivando dois aspectos importantes:

- A segurança na operação em consequência do operador
- Ausência de contaminação por poeira, umidade, etc.,

Este Laboratório está localizado nas dependências do Departamento de Engenharia Mecânica da FEC - UNICAMP, e nele será montado os equipamentos para a obtenção e purificação do triclorosilano.

A Figura III.1 e a Figura III.2 nos mostra o Lay-out do Laboratório com suas principais instalações da infra estrutura - com uma área de 61m². O Laboratório está equipado com instalação de água, esgoto e rede elétrica.

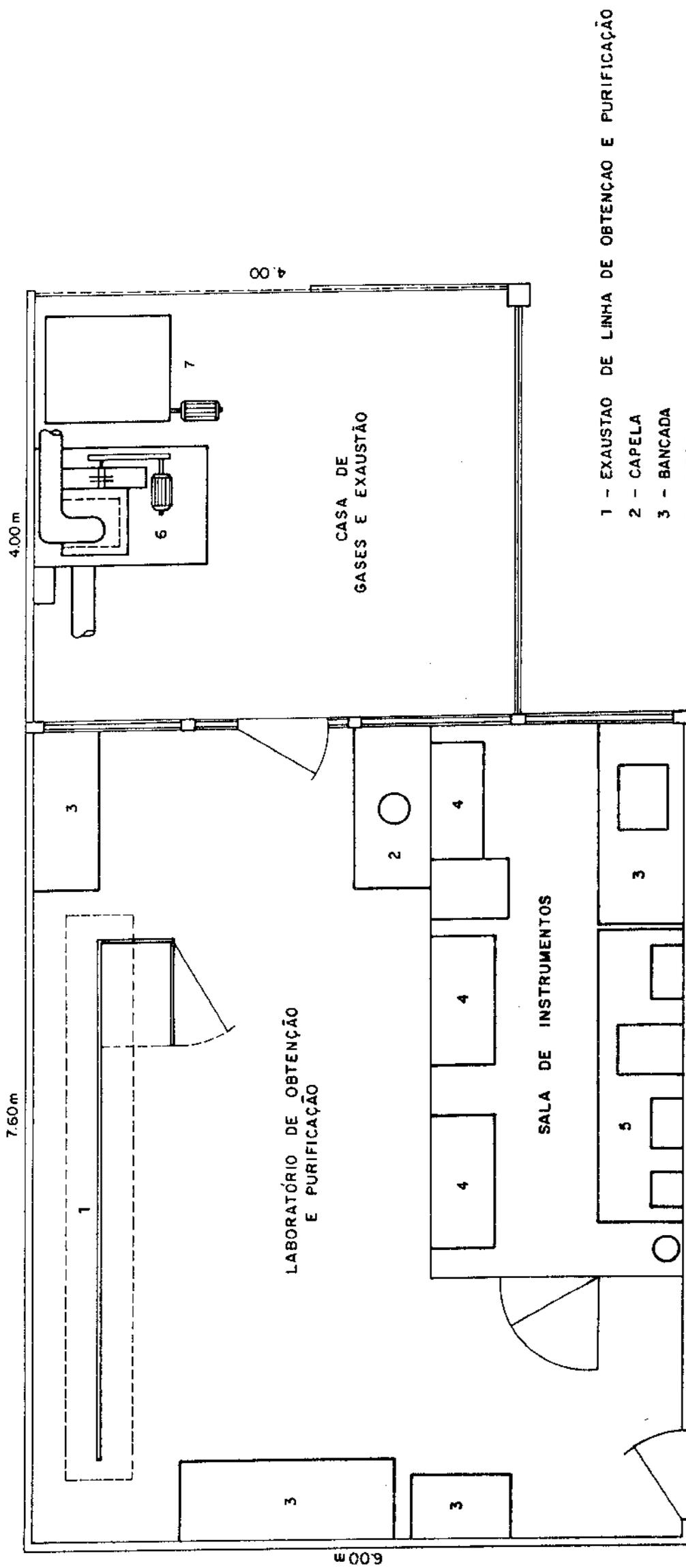
Os equipamentos que fazem parte da linha de obtenção e purificação do triclorosilano serão fixados em uma grade suporte chumbada no chão e na parede, um sistema de exaustão com capacidade de 95m³/min., permitirá segurança na operação dos equipamentos caso haja vazamento pois como já foi dito no Capítulo I, o triclorosilano é composto altamente tóxico e corrosivo.

A alimentação de gases para a obtenção e purificação do triclorosilano é feita à partir de cilindros localizados na parte externa do Laboratório até o painel de controle. A linha de transporte para o cloreto de hidrogênio (HCl) foi construída utilizando tubulações com diâmetros 1/4", conexões e válvula em aço inox 316 L, para evitar corrosão e contaminação. A linha de nitrogênio utilizou-se de tubos de diâmetro 1/4" de polietileno, conexões e válvula de latão.

Para a alimentação de água foram utilizados tubos de diâmetro 3/4" em P.V.C.

A rede elétrica foi projetada e construída segundo especificações da ABNT com tensão nominal 110 e 220 volt.

Na parte externa do Laboratório, estão localizados o sistema de reciclagem de água, e os motores do sistema de exaustão.



- 1 - EXAUSTAO DE LINHA DE OBTENCAO E PURIFICACÃO
- 2 - CAPELA
- 3 - BANCADA
- 4 - MESA
- 5 - CROMATÓGRAFO A GÁS
- 6 - MOTOR PARA SISTEMA DE EXAUSTÃO
- 7 - RECICLAGEM DE ÁGUA PARA REFRIGERAÇÃO

Figura III.1 - Lay-Out do Laboratório de Obtenção e Purificação do Triclorosilano

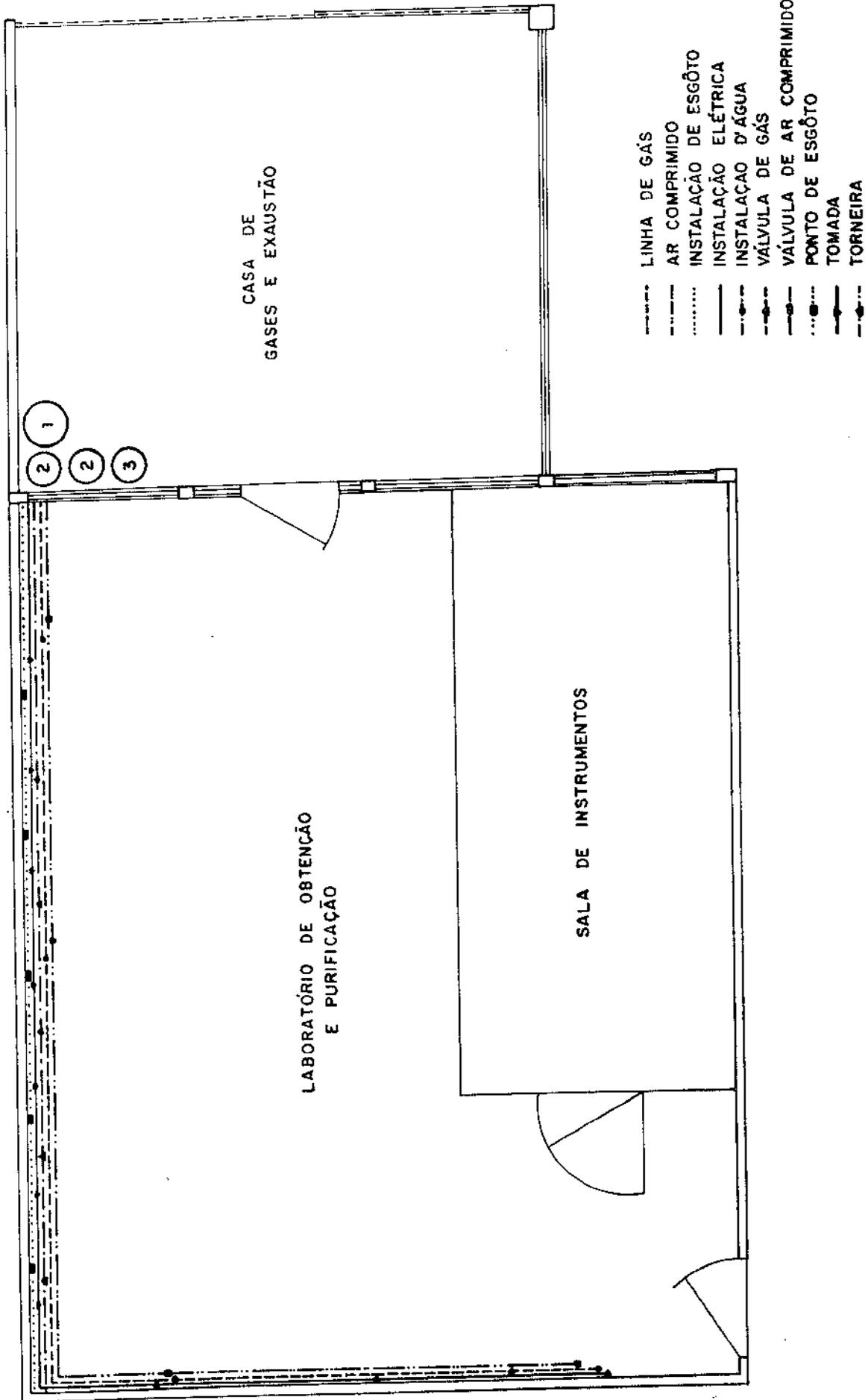
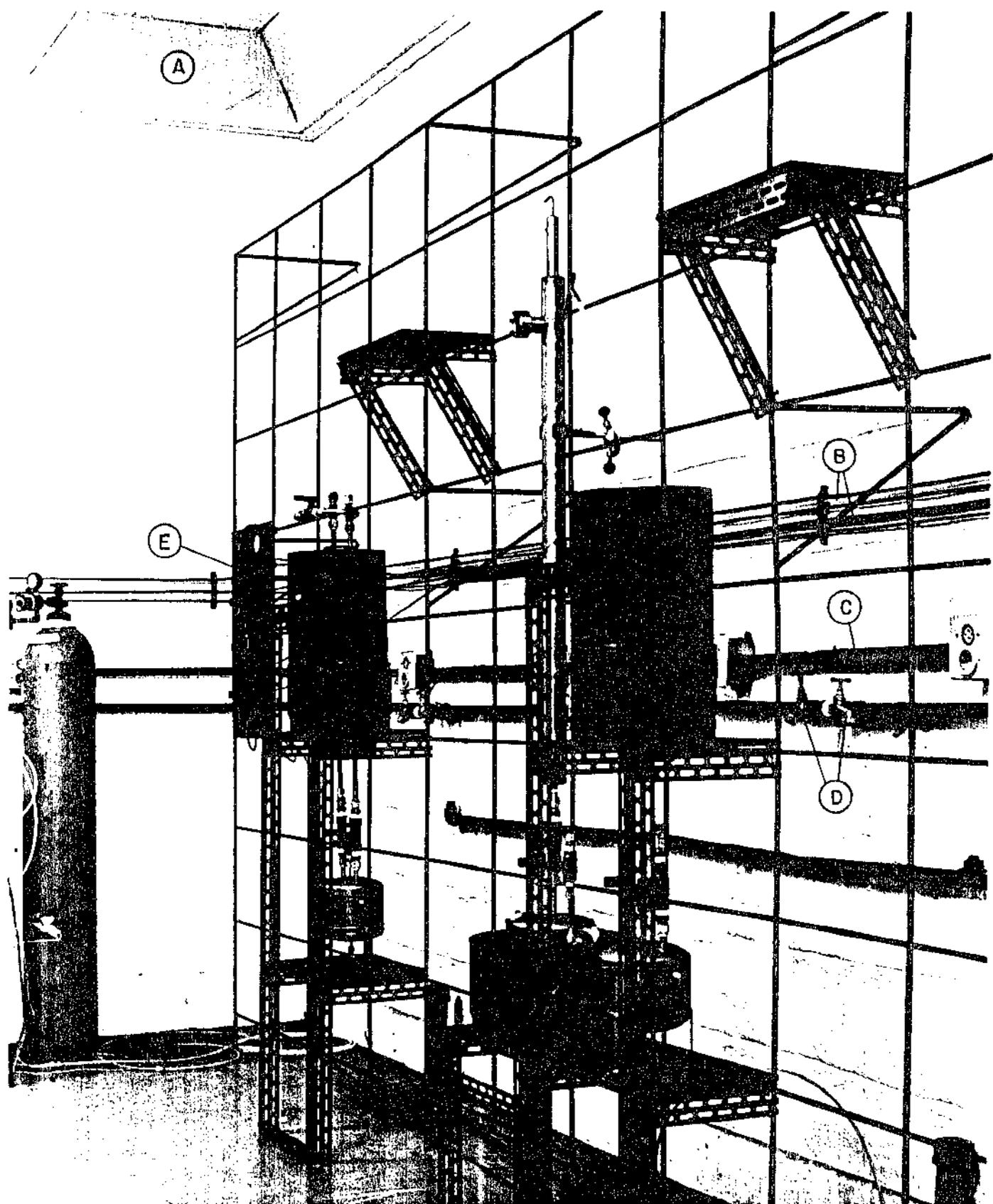


Figura III.2 - Esquema das Instalações da Infra-Estrutura do Laboratório de Obtenção e Purificação do Triclorosilano

A Figura III.3 nos mostra a grade suporte e sistema de exaustão, as linha de gases, a rēde elētrica, a alimentaço - d'água e o painel de controle dos gases de alimentaço, na fase inicial da montagem da linha de obtenço e purificaço do triclorosilano.



- A - Sistema de Exaustão
- B - Linhas de Gases (N_2 ; HCl)
- C - Rêde Elétrica (110v, 220v)
- D - Alimentação d'água
- E - Painél de Controle dos Gases de Alimentação

Figura III.3 - Vista Geral da Fase Inicial da Montagem da Linha de Obtenção e Purificação do Triclorosilano

CAPÍTULO IV - DESENVOLVIMENTO E MONTAGEM DA LINHA

4.1 - Descrição geral da linha de produção do triclorosilano

Procurou-se iniciar o desenvolvimento da otimização da linha de obtenção do triclorosilano a partir do silício metalúrgico, baseando-se em alguns dados levantados anteriormente por José - Wilson C. Carvalho (14).

O sistema anteriormente projetado para a produção do triclorosilano (14) é esquematizado na Figura IV.1. Pode-se considerar como os seguintes componentes que compõem a linha:

- Alimentação de gases
- Reator horizontal
- Coletor de clorosilano
- Tratamento dos gases residuais

Para melhor avaliação do desempenho da linha, e consequentemente obter parâmetros que permitirão a otimização do processo, vamos estudar cada componente separadamente, comparando com as novas características.

4.1.1 - A alimentação dos gases

Na alimentação dos gases segue-se as mesmas características iniciais tomando-se o cuidado de evitar a utilização de outros materiais que não o aço inox 316. Pois como é sabido, o gás HCl é altamente corrosivo e qualquer outro material não apresentaria a necessária resistência. Para o Nitrogênio, gás de arraste utilizado nas operações da linha, conservou-se a utilização de tubos do polietileno, por ser mais barato e não provocar a contaminação da linha.

Quanto a parte operacional do controle dos gases de alimentação esta sofreu total reestruturação da localização dos instrumentos de medida. Inicialmente os controladores se localizavam - cada um em um determinado local, dificultando uma rápida intervenção quando necessária, exigindo também, mais de uma pessoa pa

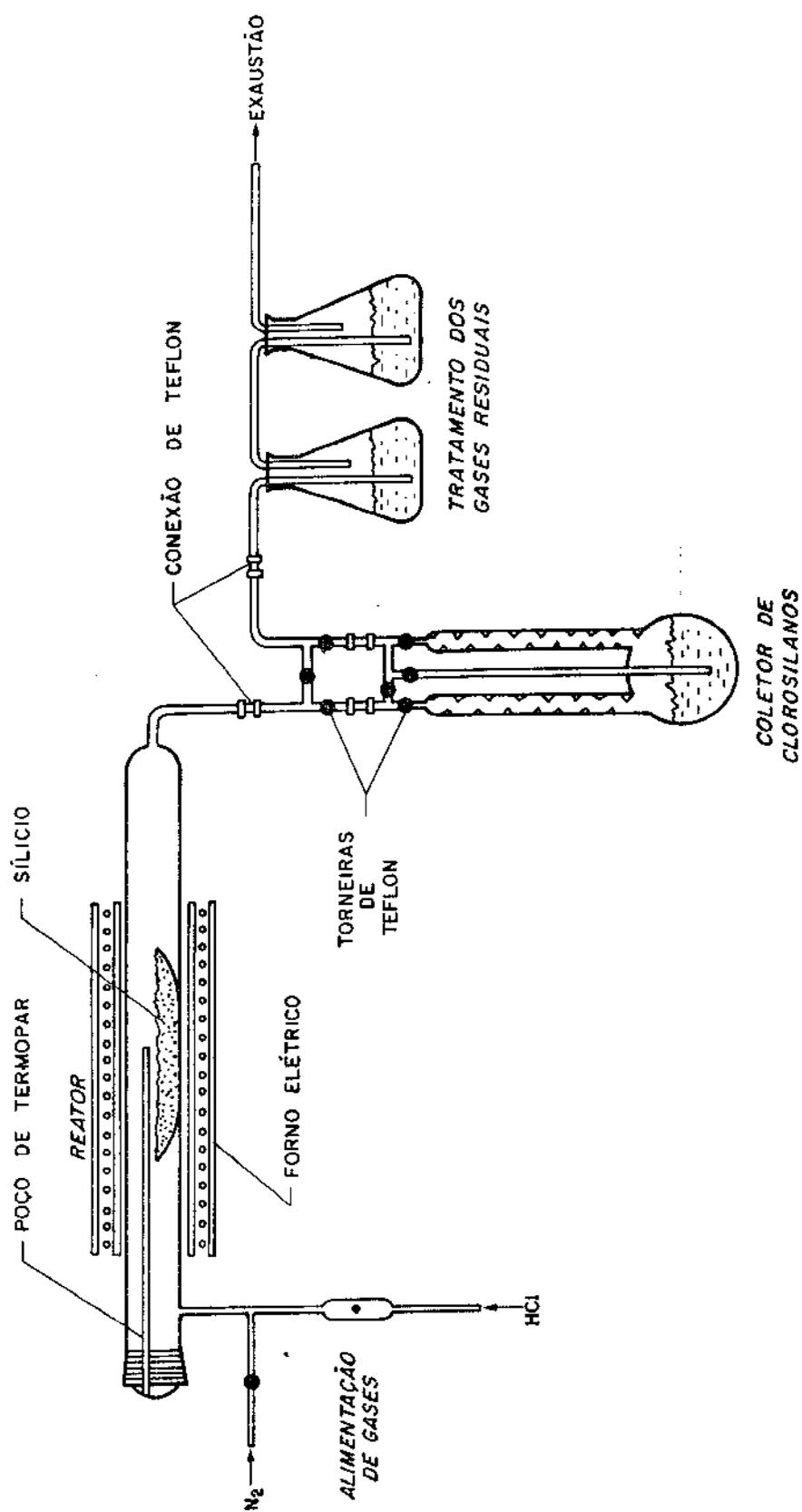


Figura IV.1 - Esquema do Sistema Anteriormente Utilizado para Obtenção de Triclorosilano (14)

ra a operação da linha.

Procurou-se agilizar a operação da linha projetando-se um painel onde estariam localizados todos os controladores empregados. As Figuras IV.2A e IV.2B mostram a localização dos controladores no painel.

4.1.2 - Reator de produção

O reator de produção utilizado na linha da obtenção dos clorosilanos conforme é mostrado na figura IV.1 é de leito horizontal. Sua construção é simples, mas a taxa de produção é muito baixa. Este fato é facilmente explicado já que uma pequena área do silício reage com o HCl, como mostra a figura IV.3.

Para conseguir produções maiores optou-se pelo projeto de um novo reator utilizando-se leito vertical. A figura IV.4 nos mostra o desenho do reator projetado.

Seu funcionamento se baseia em princípio de leito fluidizado ou seja, quando o gás passa na direção vertical, no sentido de baixo para cima, através de um leito de partículas finas, provoca uma leve suspensão destas. A figura IV.5 nos mostra este funcionamento. Um maior detalhamento do funcionamento será apresentado no Capítulo V.

Para uma operação apropriada do leito fluidizado, o distribuidor do gás tem um efeito dos mais importantes, pois além de impedir o retrocesso do sólido em suspensão, ele provoca uma distribuição uniforme do fluxo de gás.

Na figura IV.6 são mostrados os distribuidores de gás mais utilizados. O modelo "A" foi escolhido para o projeto do reator, por apresentar uma construção mais simples com excelentes resultados operacionais. O material utilizado no distribuidor foi o vidro pyrex, e sua confecção é resultante da sinterização do pó de vidro

Para o aquecimento do reator, projetou-se duas zonas de aquecimento, a saber:

1 - Zona de Aquecimento do Gás de Alimentação: No reator anteriormente projetado (14) o gás entra frio provocando ao entrar em contato com o silício aquecido, um gradiente de temperatura, -

tornando-se difícil o controle da temperatura no reator pois -
cria-se uma instabilidade contínua na região de reação. Este pro-
blema foi resolvido, aumentado-se uma das áreas aquecida no nôvo
reator.

Incluiu-se também nesta área de aquecimento do gás de ali-
mentação, um material de enchimento, composto de pedaços de tu-
bo de quartzo, o qual provoca turbulência no gás de alimentação,
aumentando a área de contato térmico, contribui para possibili-
tar melhor distribuição do gás. Desta forma, o gás entra em con-
tato com o silício praticamente à mesma temperatura o que possi-
biliza uma reação homogênea e controlada.

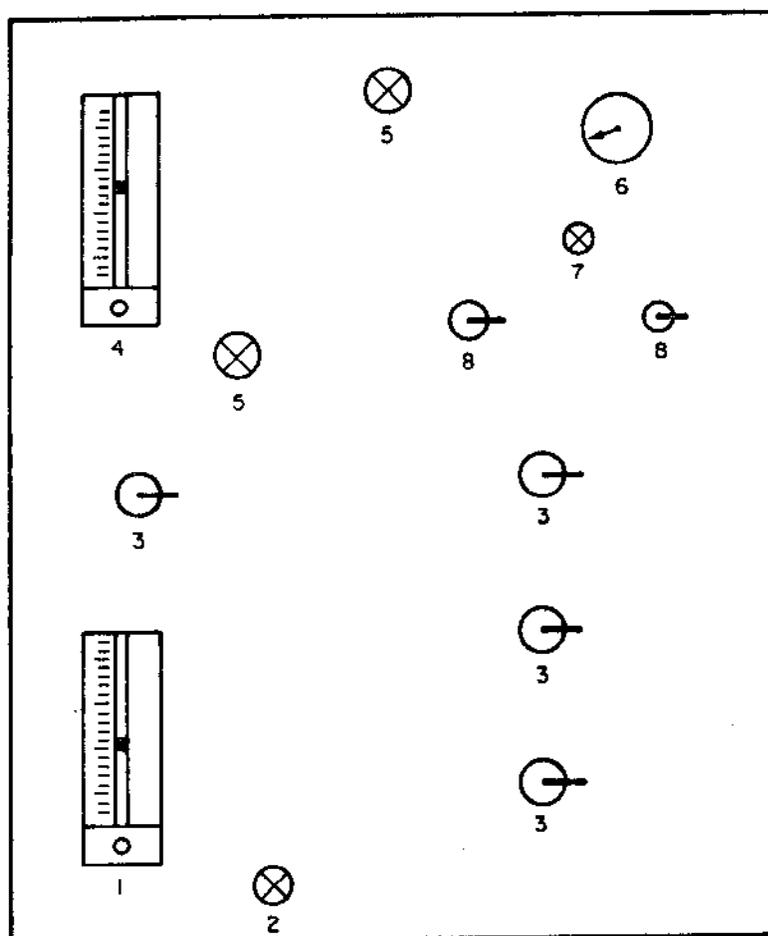
2 - Zona de aquecimento do silício: O aquecimento é propor-
cionado por tiras de resistência elétrica envolvendo a parte ex-
terna do tubo. Toda a área da reação é exposta, o que possibili-
ta ao operador o acompanhamento da mesma.

A alimentação do silício no reator é feita pela parte de
cima, e em caso de obstrução da linha, o dispositivo de seguran-
ça colocado nesta região, não permitirá que ocorra a explosão do
reator.

O material utilizado na construção do reator foi vidro
Pyrex.

4.1.3 - Coletor de sólidos

Este componente não foi previsto no trabalho anterior. Sua
justificativa para a inclusão neste trabalho está no fato que
os produtos da reação principal (I.1) que sai pelo topo do reator,
carregam consigo cinzas em suspensão. A formação das cinzas é ex-
plicado pela existência de materiais não reagentes com o HCl. Is-
to inclusive foi muito estudado no trabalho anterior (14). A figu-
ra IV.7, mostra o comportamento das partículas sólidas na reação.
Estas cinzas necessitam ser separadas antes da condensação dos
clorosilanos, além disto, podemos acrescentar um outro objetivo-
da inclusão do coletor de sólidos que é a condensação dos cloro-
silanos indesejados. As figuras IV.8A e IV.8B, nos mostram o cole-
tor de sólidos, seu funcionamento é bastante simples, os clorosi-
lanos produzidos pelo reator são arrastados para o coletor o



- 1 - Rotâmetro para controle de N_2
- 2 - Válvula reguladora de N_2
- 3 - Válvula de registro de fluxo N_2
- 4 - Rotâmetro para controle de HCl
- 5 - Válvula reguladora de HCl
- 6 - Manômetro para ar comprimido
- 7 - Válvula reguladora de ar
- 8 - Válvula registro de ar

Figura IV.2A- Esquema da Localização dos Controladores dos Gases de Alimentação

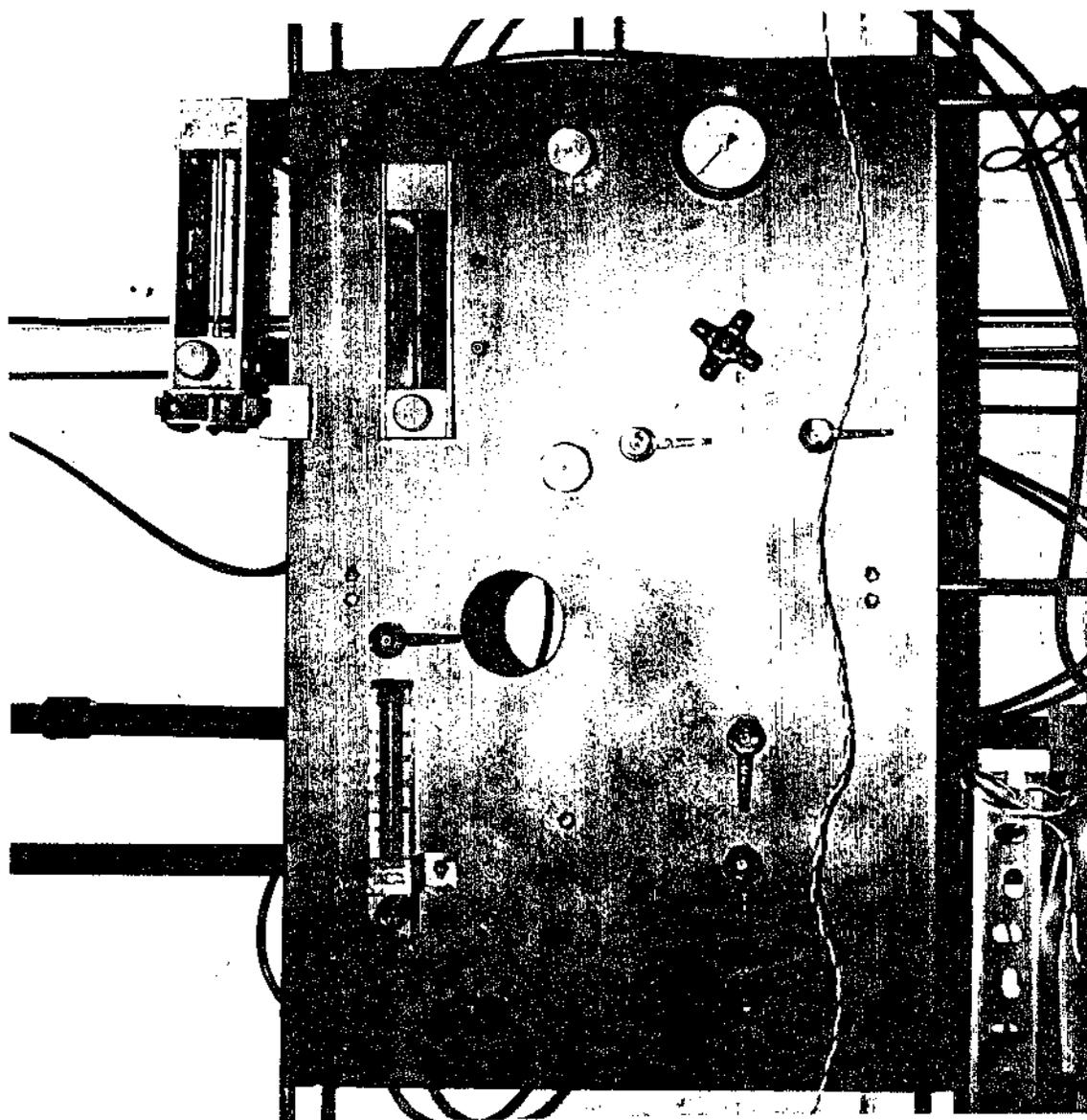


Figura IV.2B- Vista Geral do Painél Controlador dos Gases de Alimentação.

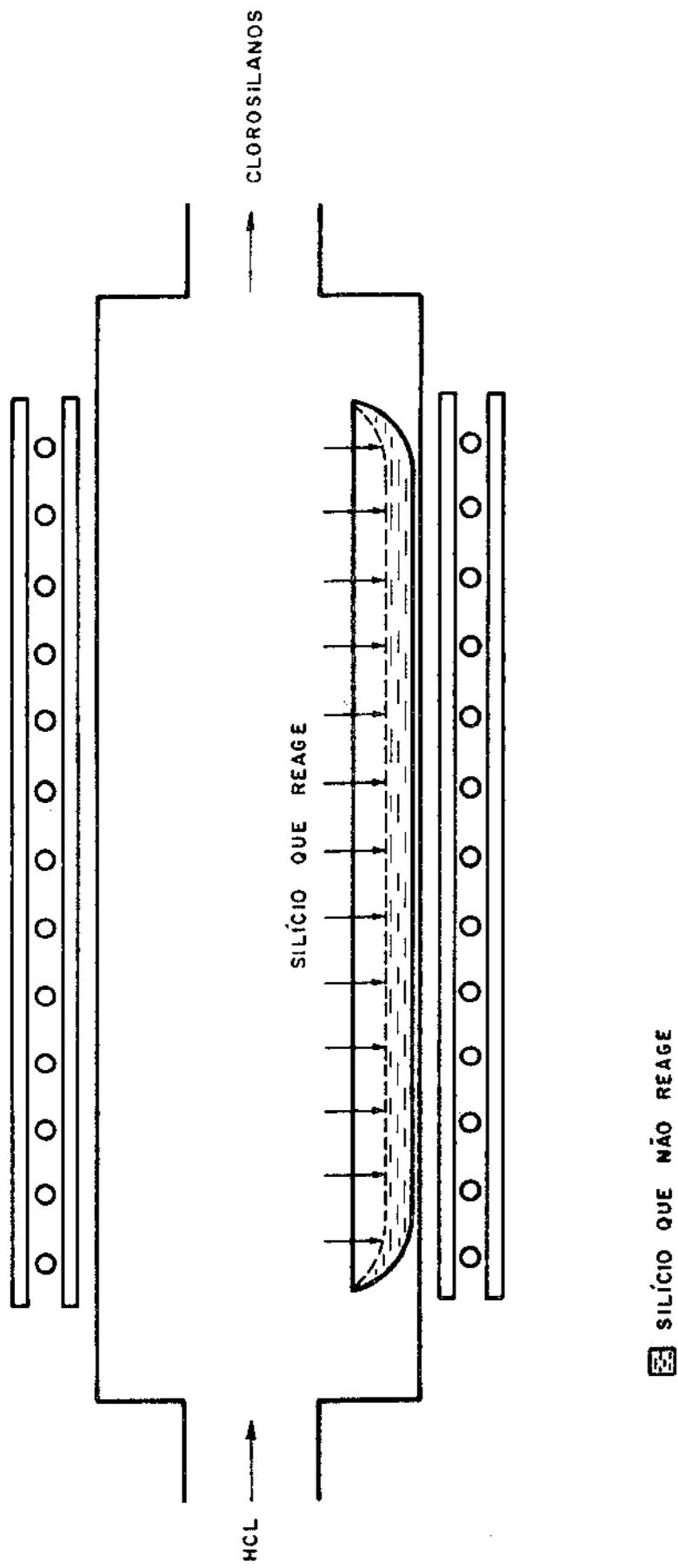


Figura IV.3 - Esquema do Reator Horizontal Utilizado na Produção do Triclorosilano (14)

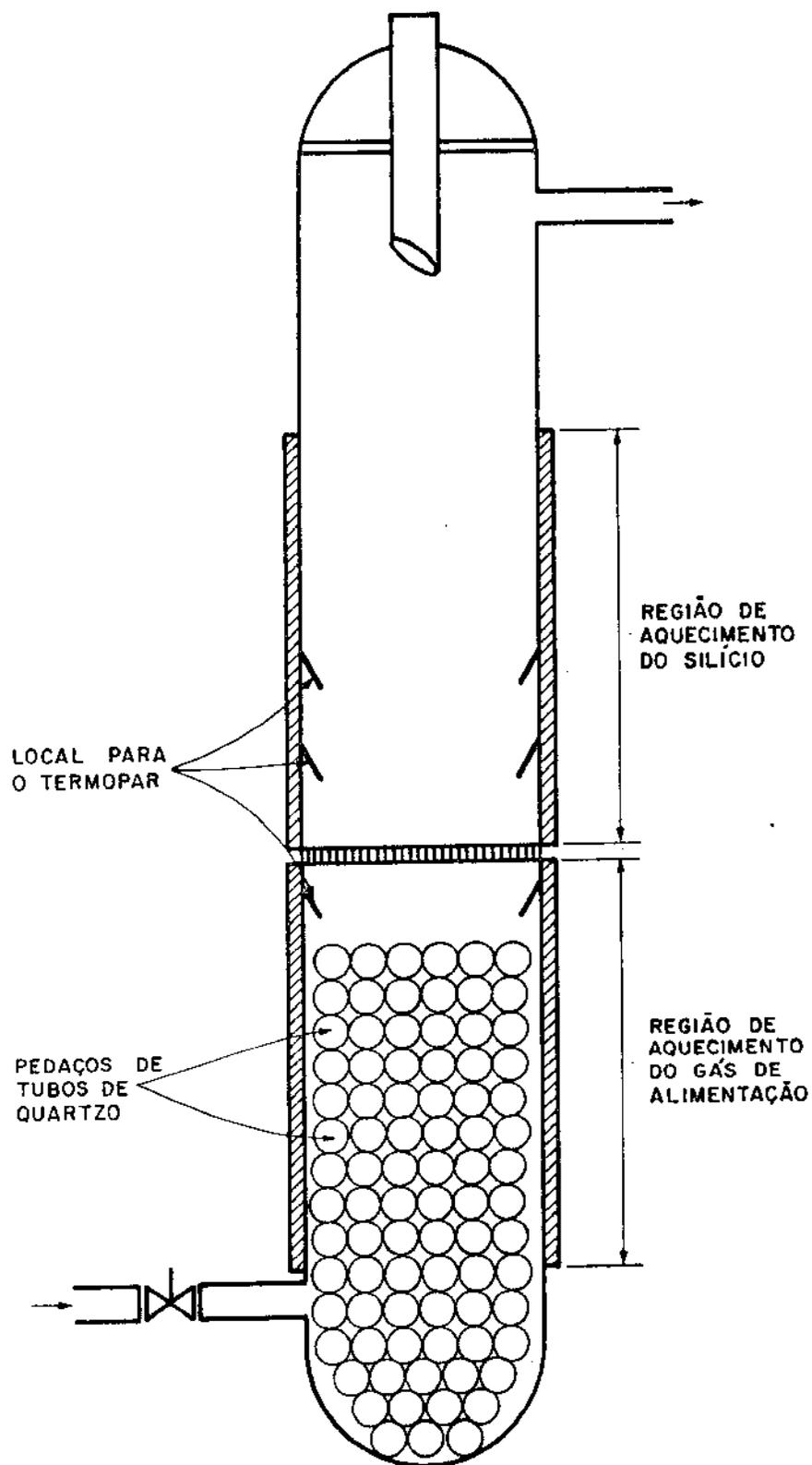


Figura IV.4 - Esquema do Reator Vertical Utilizado para Obtenção do Triclorosilano

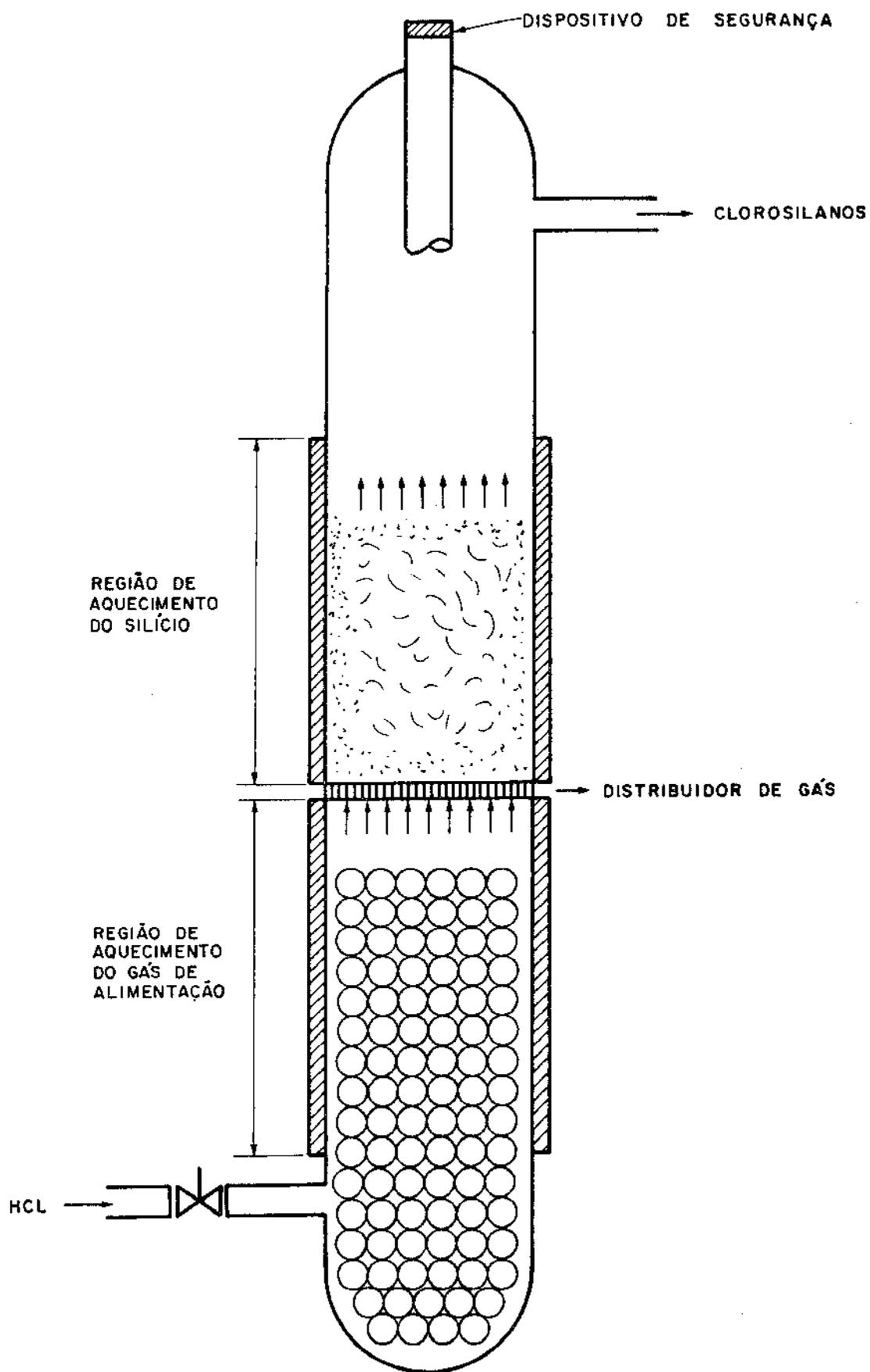


Figura IV.5 - Esquema de Funcionamento do Reator Vertical

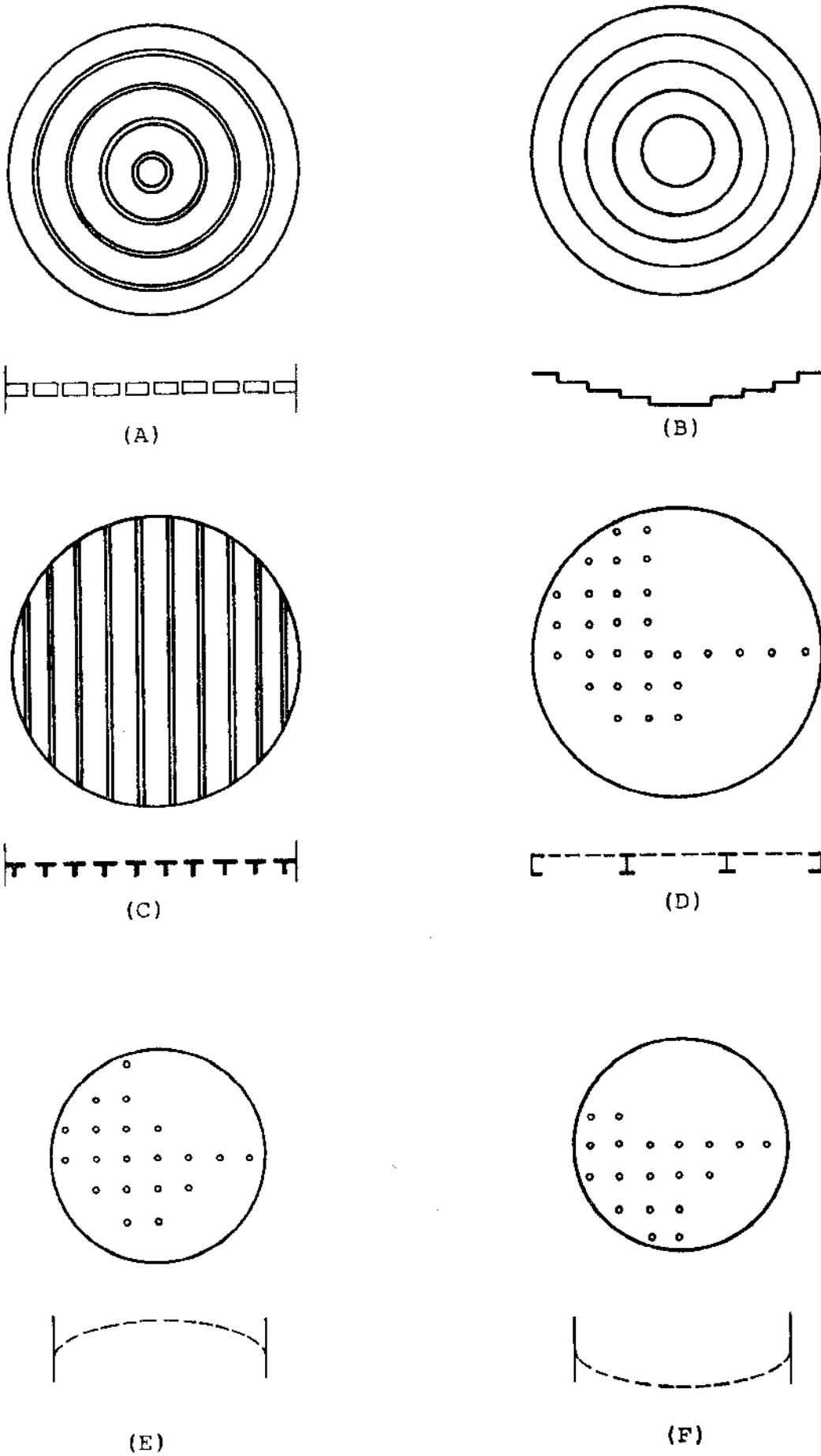


Figura IV.6 - Distribuidores de Gás Utilizado (20)

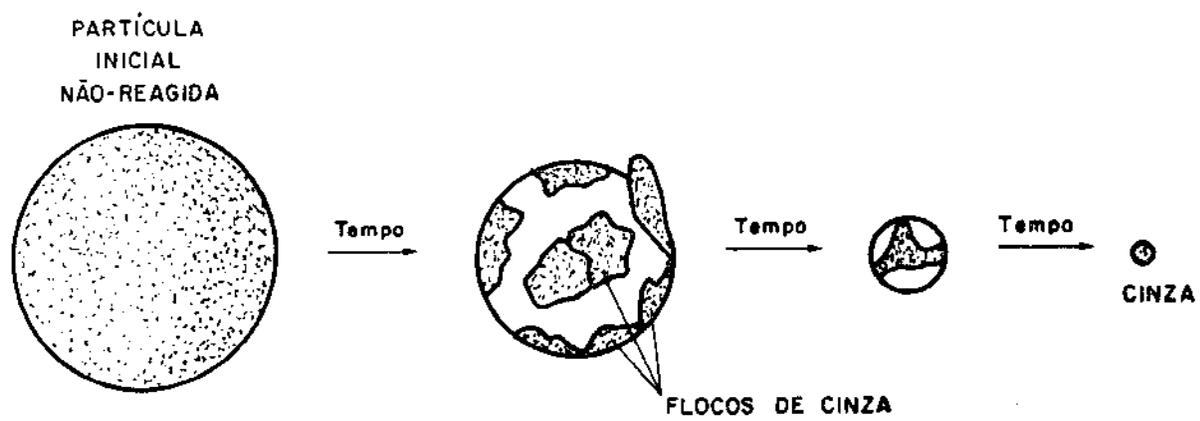


Figura IV.7 - Comportamento das Partículas na Reação (20)

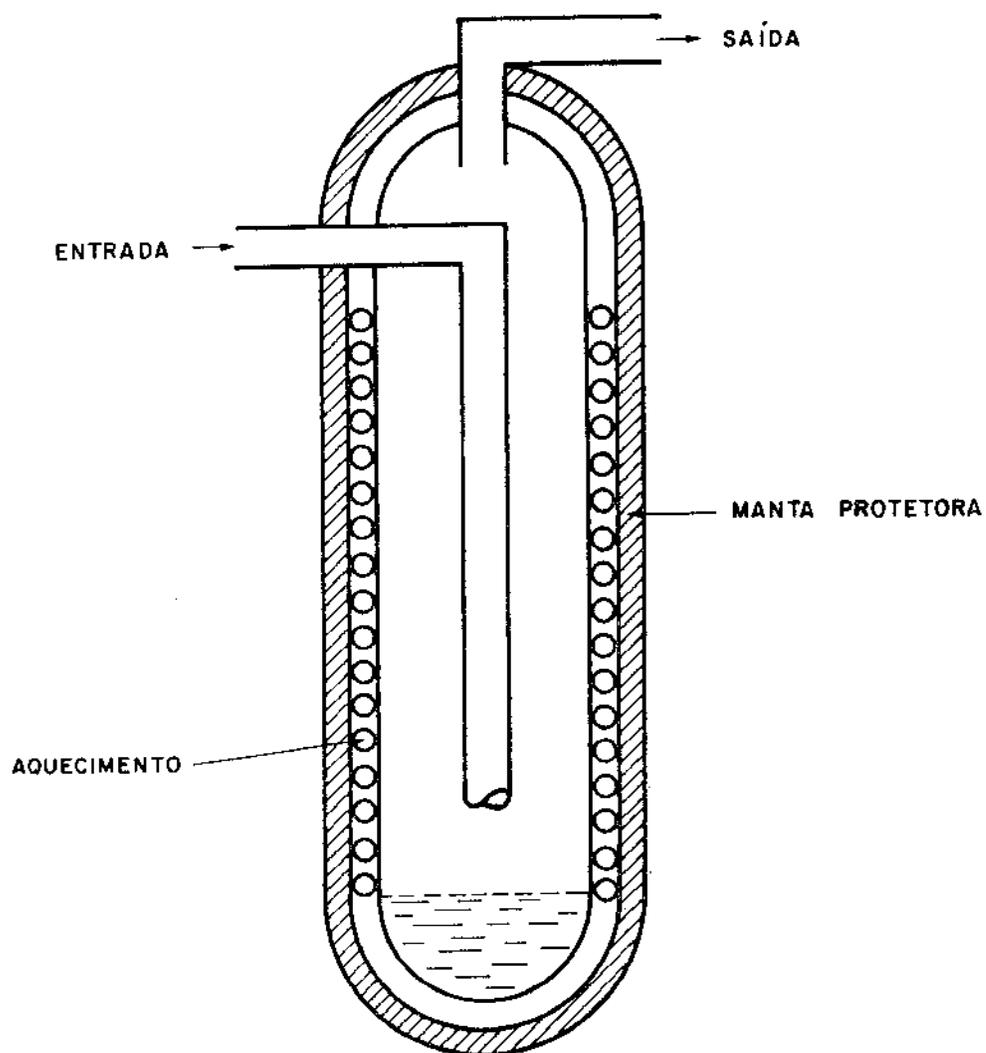


Figura IV.8A - Esquema do Coletor de Sólidos



Figura IV.8B - Vista Geral do Coletor de Sólidos

qual é mantido aquecido à 120°C. Como os produtos da reação, ou seja, os clorosilanos estão com temperatura superior à 120°C, os clorosilanos que possuem ponto de ebulição inferior a 120°C continuam sua trajetória, enquanto os que possuem ponto de ebulição superior à 120°C são forçados a condensar nas paredes do coletor. Desta forma, forçamos uma separação primária dos clorosilanos - produzidos na reação principal (1). As cinzas que também são arrastadas ao entrarem no coletor, perdem sua velocidade inicial e não conseguem ultrapassar o recipiente da reciclagem o que provoca também sua retenção.

4.1.4 - Condensador do triclorosilano

O condensador inicialmente construído (14) é constituído - de duas colunas tipo Vigreux acopladas a um balão de 500ml, - construídos em vidro Pyrex. Este componente é mantido a baixas - temperaturas por mistura refrigerante de gelo-sêco e álcool etílico contido em recipiente térmico, como mostra a figura IV.9.

Podemos dizer que o condensador inicialmente construído - apresenta diversos pontos desfavoráveis operacionalmente:

1 - O condensador foi todo construído em vidro, o que a cada operação há necessidade de desconectá-lo da linha, o que acarreta à quebra dos tubos de ligação.

2 - A área da troca térmica é muito pequena o que possibilita perda na condensação do triclorosilano e conseqüentemente , menor taxa de produção.

3 - Ocorre contaminação no triclorosilano produzido principalmente do elemento Boro por ser o condensador construído em vidro.

Em cima destes pontos é que procuramos projetar o novo condensador. Inicialmente o condensador ficaria isolado do coletor do triclorosilano pois teríamos possibilidade de agilizar a condensação independente do fato de recolher o produto da condensação. A serpentina do condensador ficaria em um recipiente fixo , e o coletor seria acoplado na saída desta, permitindo manter sob controle o fluxo de condensação, bem como o volume de condensado.

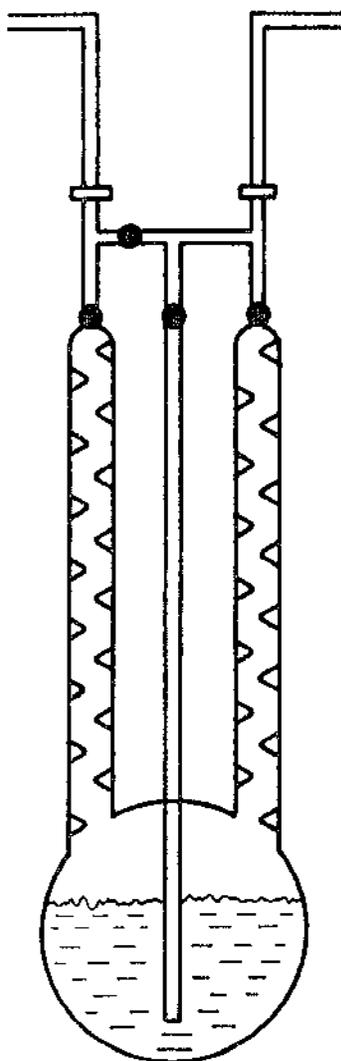


Figura IV.9 - Esquema do Condensador Inicialmente Utilizado (14)

A serpentina segue um projeto de construção inovador, isto é, não possui somente um caminho de condensação, prática utilizada. Em vez disto, aproveitamos a mesma área de refrigeração incluindo mais um caminho paralelo o que do ponto de vista de projeto, acarreta uma maior área de resfriamento, em consequência, uma maior condensação do triclorosilano. A figura IV.10 nos mostra o esquema da serpentina.

Seguindo a mesma arquitetura do condensador de Vigreux, - resolvemos colocar duas serpentinas paralelas no condensador, assegurando assim, de que todo o triclorosilano produzido se condensaria. A figura IV.11 nos mostra o condensador projetado.

4.1.5 - Coletor de triclorosilano

Como já foi mencionado anteriormente, o coletor utilizado inicialmente para a obtenção, do triclorosilano era composto de duas colunas tipo Vigreux acoplada a um balão de 500ml. Para agilizar operacionalmente a linha, projetou-se um coletor que seria acoplado à saída do condensador. A figura IV.12 nos mostra o esquema do coletor.

Para transportar ou retirar o triclorosilano produzido, - não há necessidade de desconectar o coletor da linha, o que facilita a operação da produção, aumentando a segurança do operador, e evita a contaminação do triclorosilano produzido. Um maior detalhamento da operação da linha, será apresentado no Capítulo V. O material utilizado na confecção do coletor, é aço inox 316.

4.1.6 - Tratamento dos gases residuais

O tratamento dos gases residuais é o mesmo utilizado no trabalho anterior (14). É formado por frascos tipo Erlenmeyer, 500ml, de vidro Pyrex. A utilização deste sistema de tratamento de gás pode ser justificado pelas seguintes razões:

- Tanto na linha de produção como na linha de purificação, a atmosfera reinante deverá ser inerte e isenta de umidade.
- Retenção parcial do gás HCl no álcool etílico.

- Reação dos clorosilanos residuais não condensados

Para isto, coloca-se nos frascos, álcool etílico de pureza P.A. As figuras IV.13A e IV.13B nos mostram o tratamento dos gases residuais.

Após a apresentação dos componentes separadamente, iniciou-se a montagem da linha de obtenção do triclorosilano. A figura IV.14, nos mostra o esquema seguido para a montagem da linha de obtenção. Alguns detalhes das montagens iniciais são apresentadas nas figuras IV.15A, IV.15B, IV.15C.

4.2 - Descrição geral da linha de purificação do triclorosilano.

Seguindo a mesma metodologia utilizada no estudo da linha de obtenção do triclorosilano será enfocada agora a fase da purificação do produto obtido, isto é, do triclorosilano. A técnica utilizada inicialmente (14) foi a destilação fracionada e para tanto, foram projetados e construídos os componentes esquematizados na figura IV.16. A linha é composta fundamentalmente pelos seguintes componentes:

- Vaporizador
- Coluna de destilação
- Coletor de triclorosilano
- Tratamento dos gases residuais

4.2.1 - Vaporizador

O vaporizador utilizado anteriormente constituía-se de um balão de vidro com entradas de alimentação e limpeza controladas por válvulas tipo Young. Podemos salientar alguns pontos onde procuramos trabalhar na otimização deste sistema.

1 - Novamente utilizou-se o vidro na construção do vaporizador, optou-se pelo aço inox 316. Os desenhos ilustrativos do balão projetados são mostrados na figura IV.17A e IV.17B, com esta solução, evita-se novamente a contaminação do produto obtido.

2 - A cada operação de destilação há necessidade da remo-

ção do vaporizador. Isto acarreta quebra dos tubos de ligação - (são construídos em vidro Pyrex), e perde-se muito tempo na operação, além do aspecto de insegurança.

Para resolver este problema, a entrada e saída do vaporizador são conectados numa linha de operação que permite transportar o produto sem que haja interrupção na operação, o esquema - desta linha é mostrado na figura IV.18.

O aquecimento do vaporizador projetado é feito através de um banho sob agitação, cuja temperatura é estabilizada por um controlador esquematizado na figura IV.19

4.2.2 - Coluna de destilação

Este componente caracteriza a linha de purificação. Analisando-se as características do trabalho anterior (14) podemos citar dois pontos onde novas soluções foram apresentadas:

1 - O material utilizado na confecção da coluna anterior era de vidro Pyrex. Na construção da nova coluna foi utilizado aço inox 316. No dimensionamento para a construção da nova coluna de destilação utilizou-se critérios os quais serão apresentados no Capítulo V. As figuras IV.20A e IV.20B nos mostram os desenhos da coluna projetada.

2 - Quanto ao material de enchimento da coluna, foi utilizado no trabalho anterior pérolas de vidro. Podemos citar duas razões para substituir este material.

a-) As pérolas de vidro contaminam o triclorosilano, com o elemento "Boro", o que não é desejado tratando-se de um processo de purificação. A opção foi a utilização - de anéis Rasching (21) em aço inox 316 com 4mm de diâmetro.

b-) Os anéis de Rasching provocam uma área interfacial entre os fluídos na destilação muito maior que as pérolas de vidro. Como também os anéis de Rasching proporcionam um elevado grau de turbulência nos fluídos comparado com as pérolas de vidro.

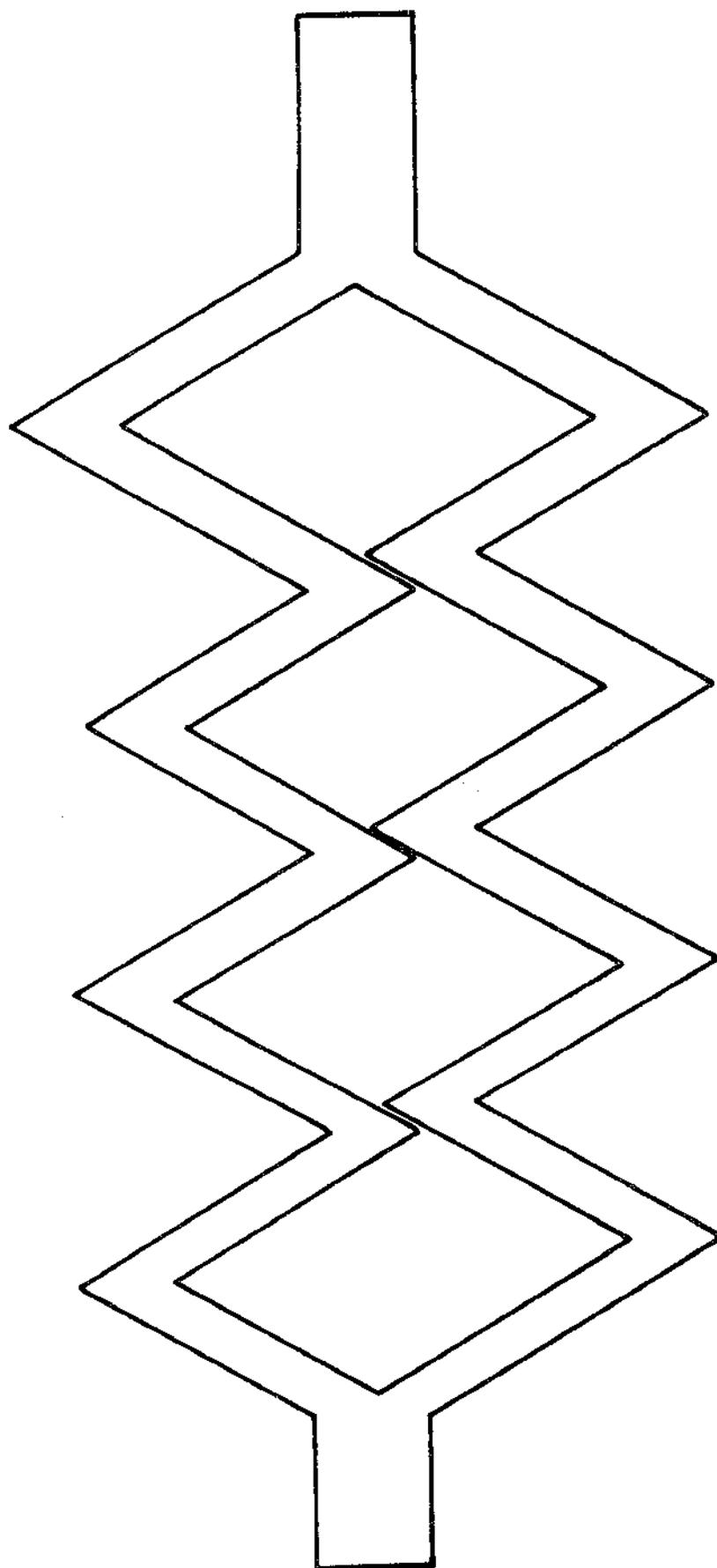


Figura IV.10 - Esquema da Serpentina Projetada

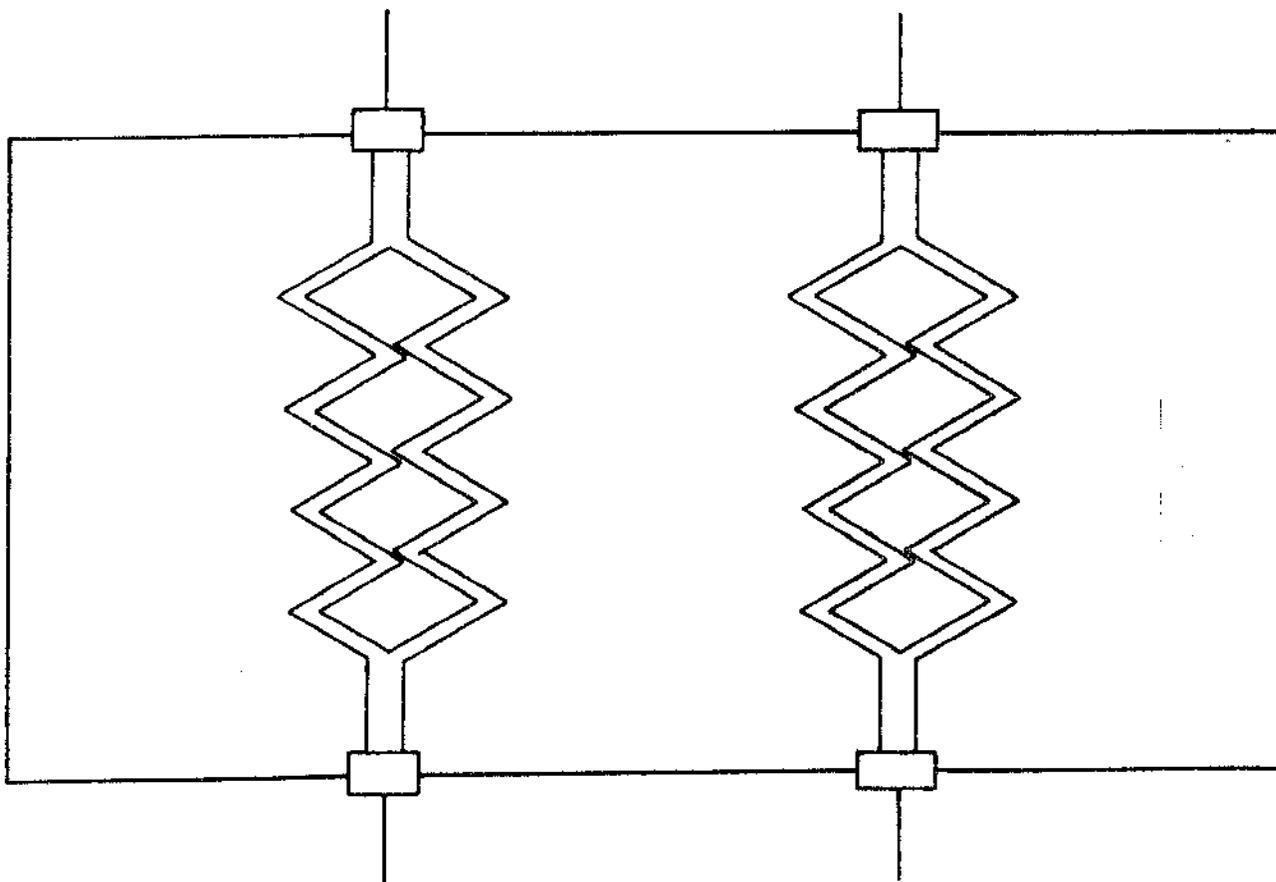


Figura IV.11 - Esquema do Condensador Projetado

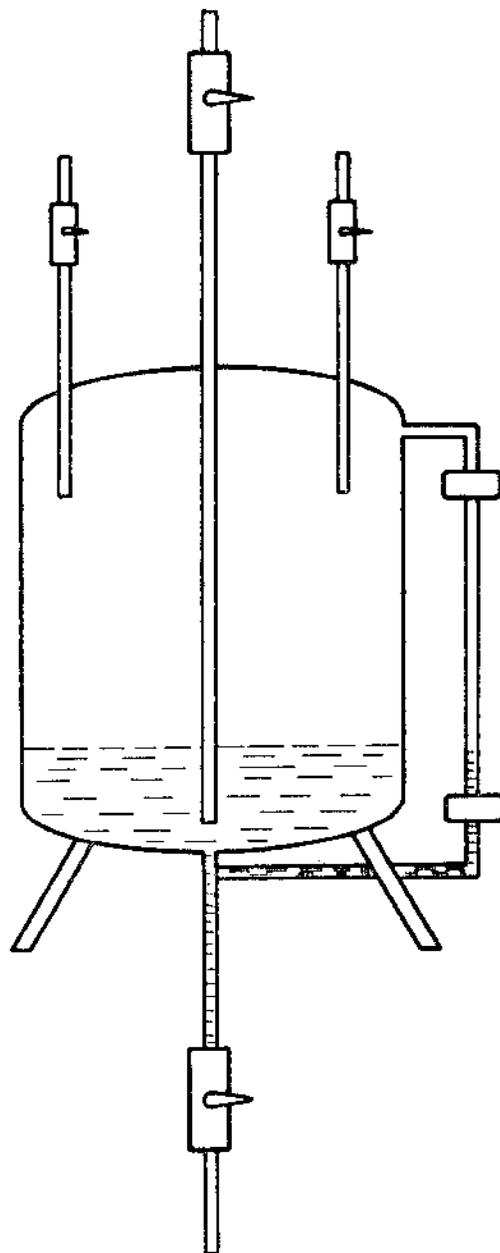


Figura IV.12 - Esquema do Coletor de Triclorosilano

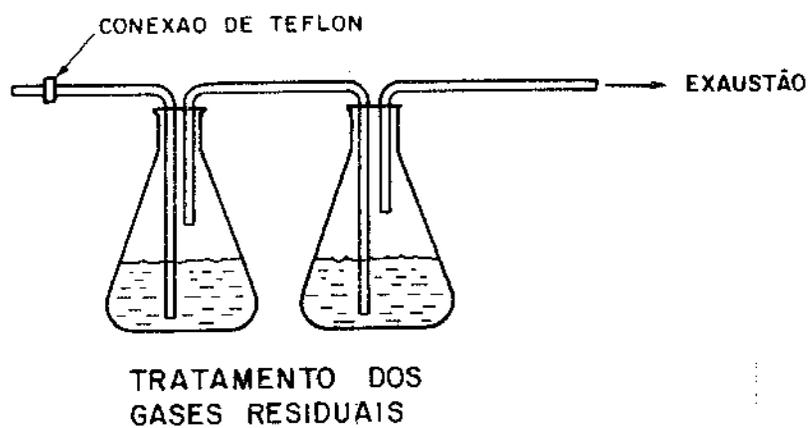


Figura IV.13A - Esquema do Tratamento de Gases Residuais

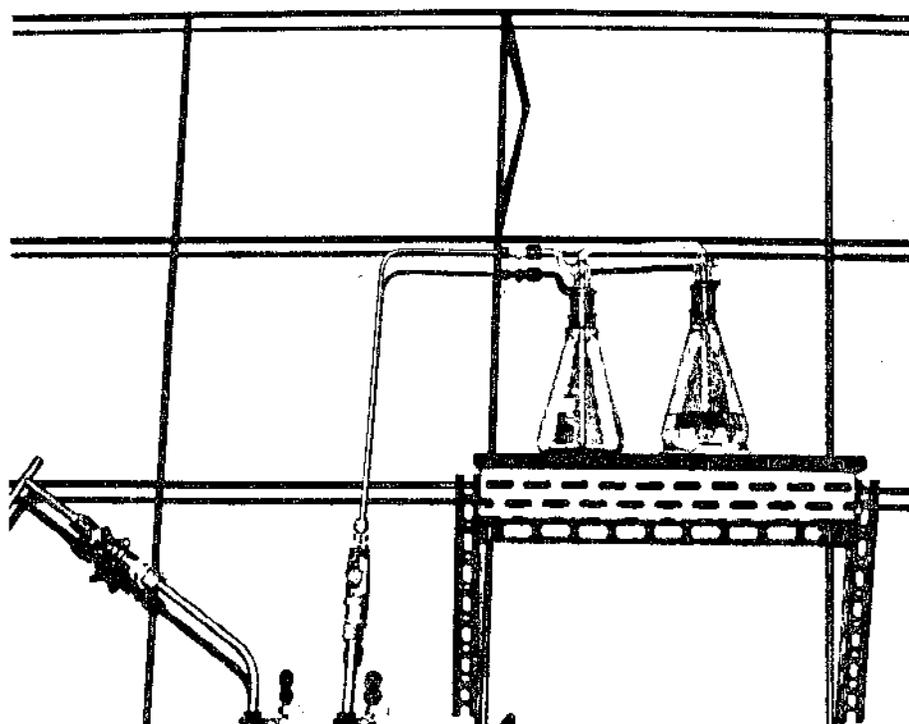


Figura IV.13B - Vista Geral do Sistema de Tratamento de Gases Residuais

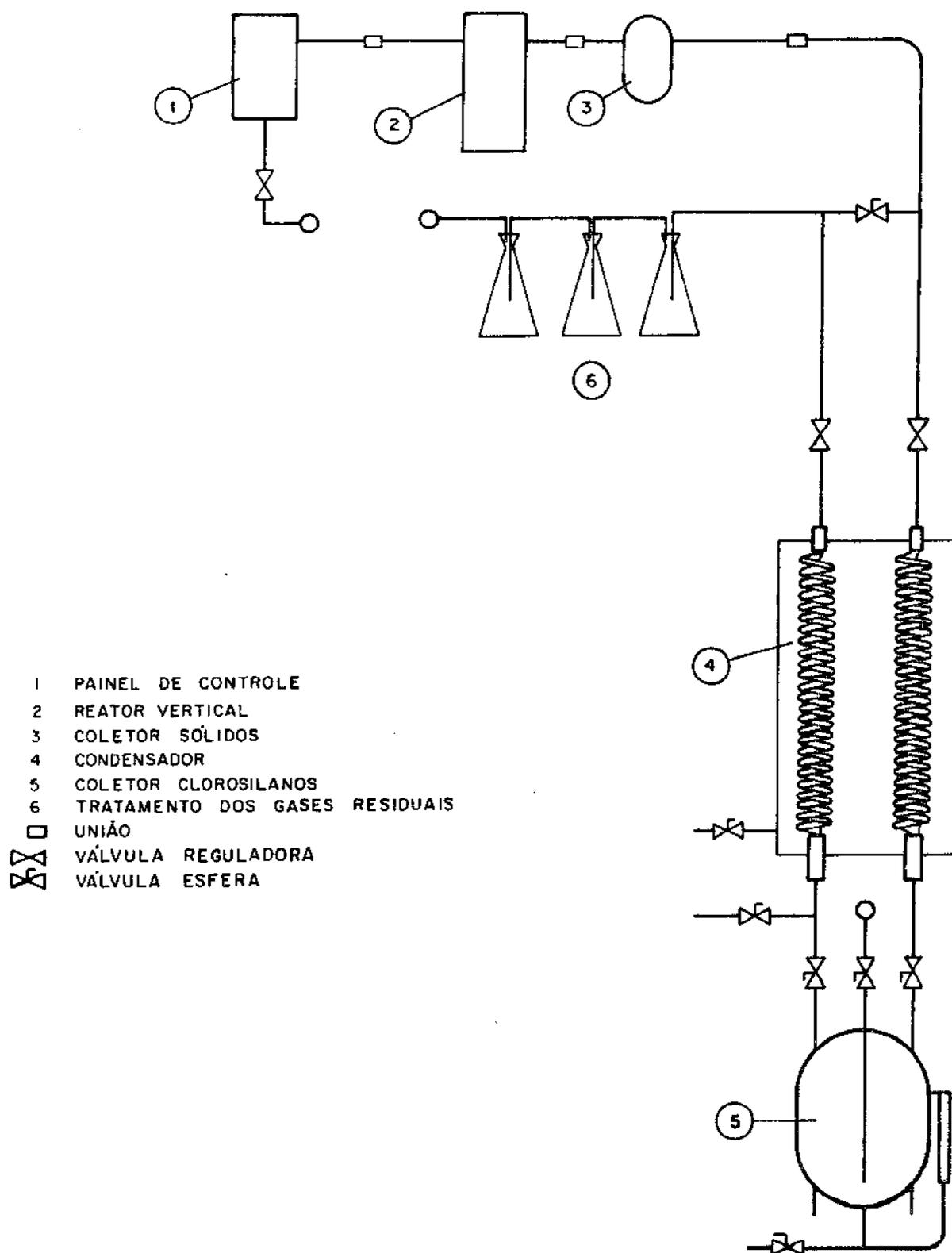


Figura IV.14 - Esquema da Linha de Obtenção de Triclorosilano

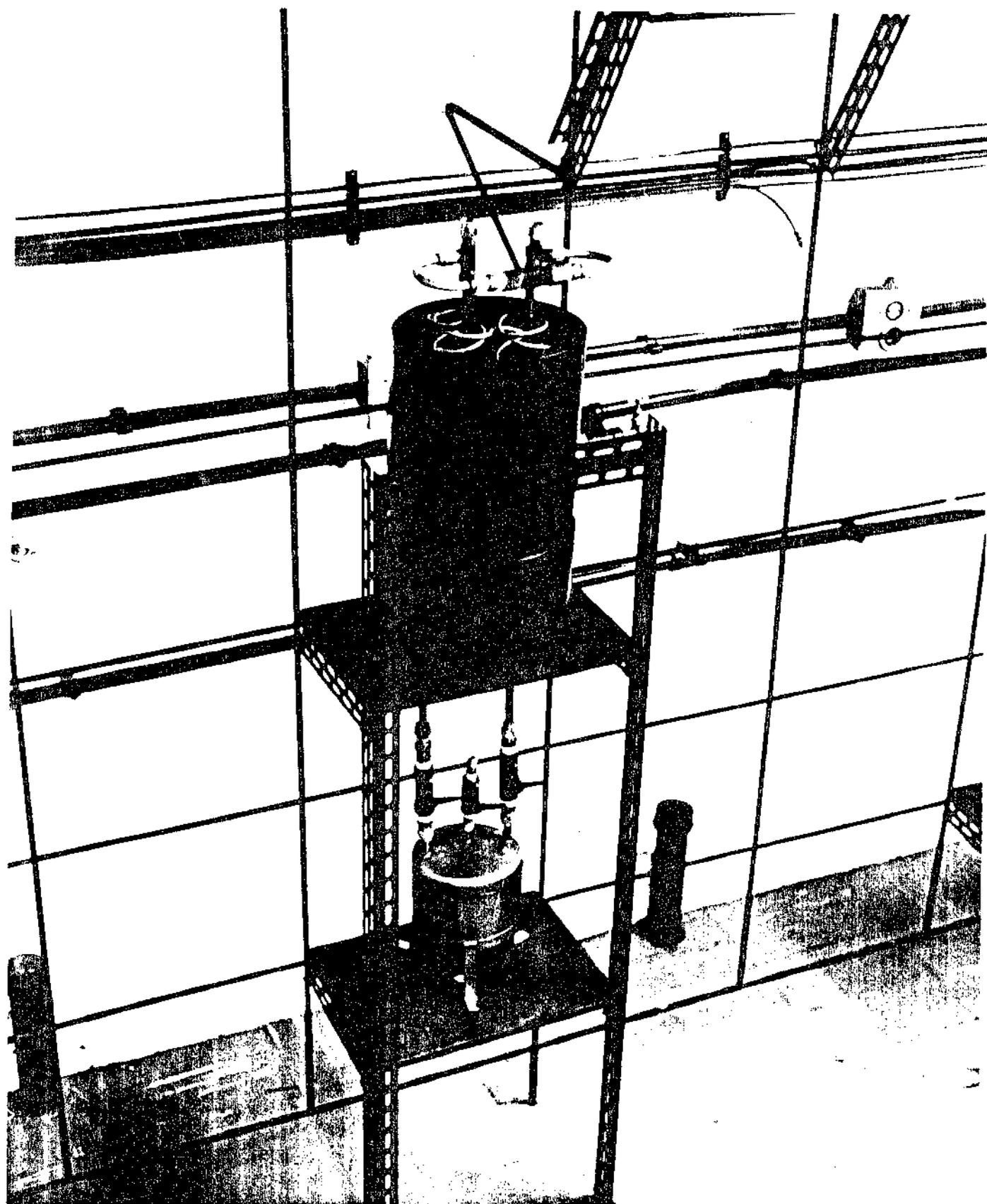


Figura IV.15A - Vista Geral da Fase Inicial da Linha de Obtenção do Triclorosilano

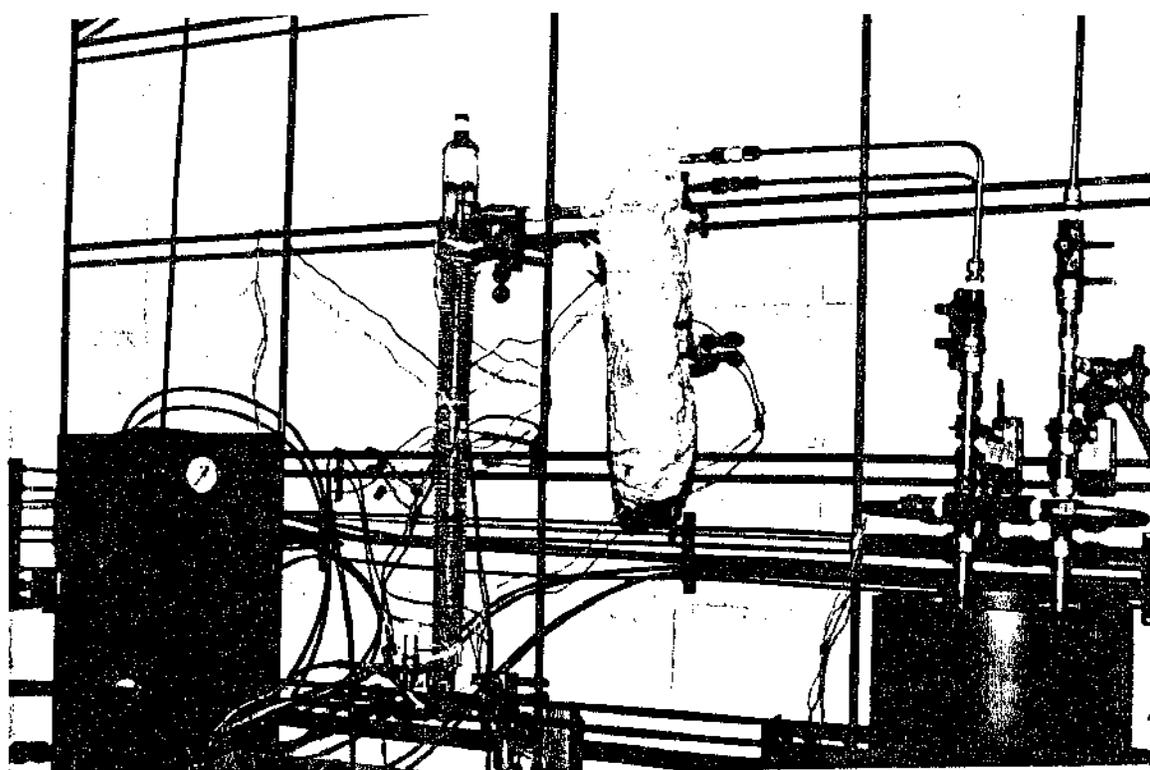
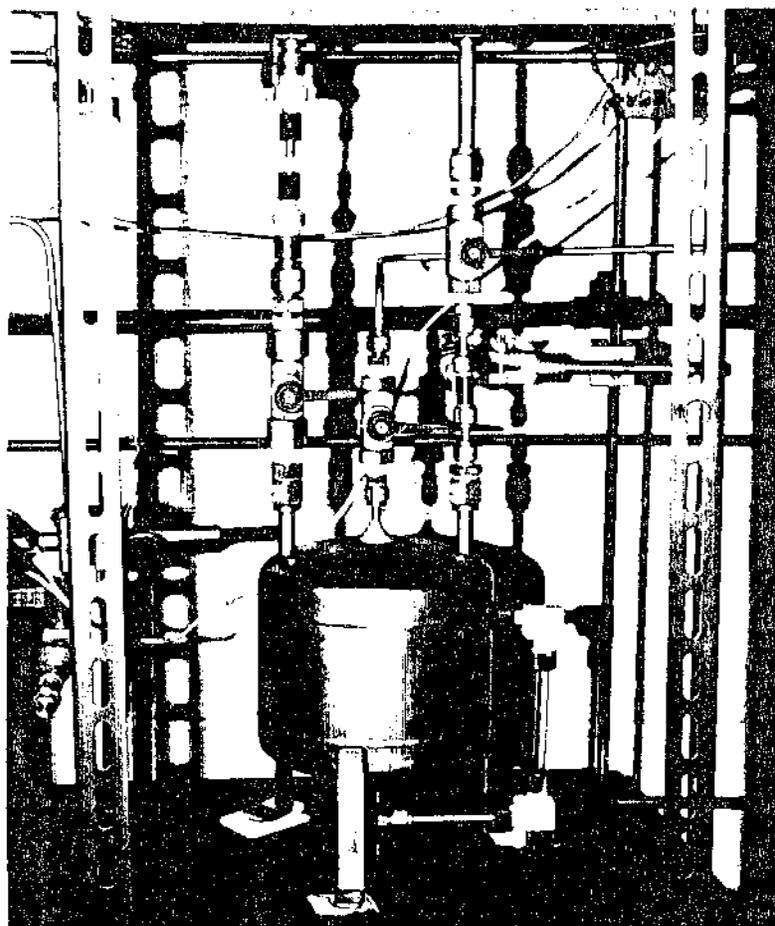


Figura IV.15B - Vista Geral dos Detalhes das Ligações dos com
ponentes que compõem a Linha de Obtenção de
Triclorossilano

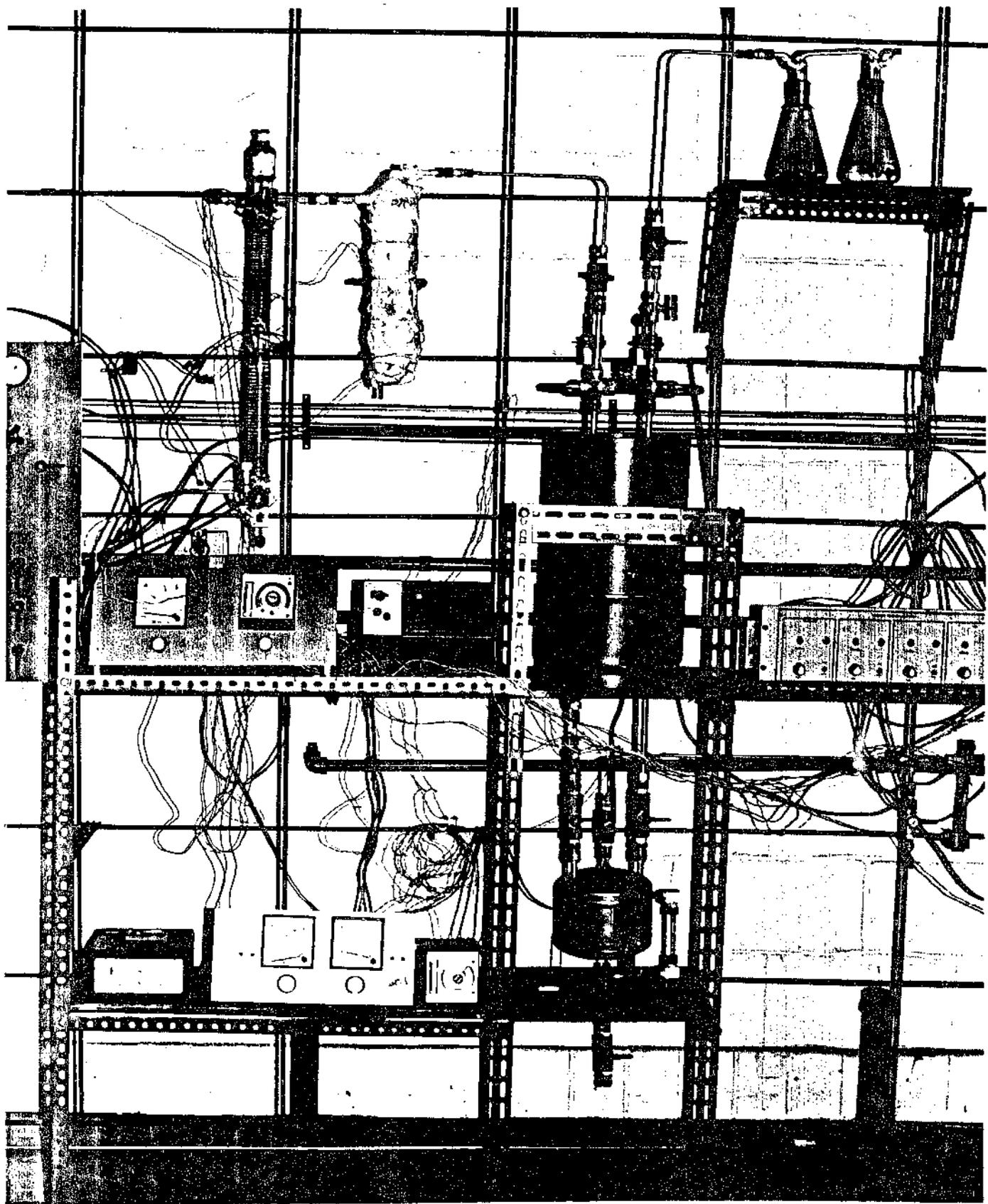


Figura IV.15C - Vista Geral da Linha de Produção do Triclorosilano

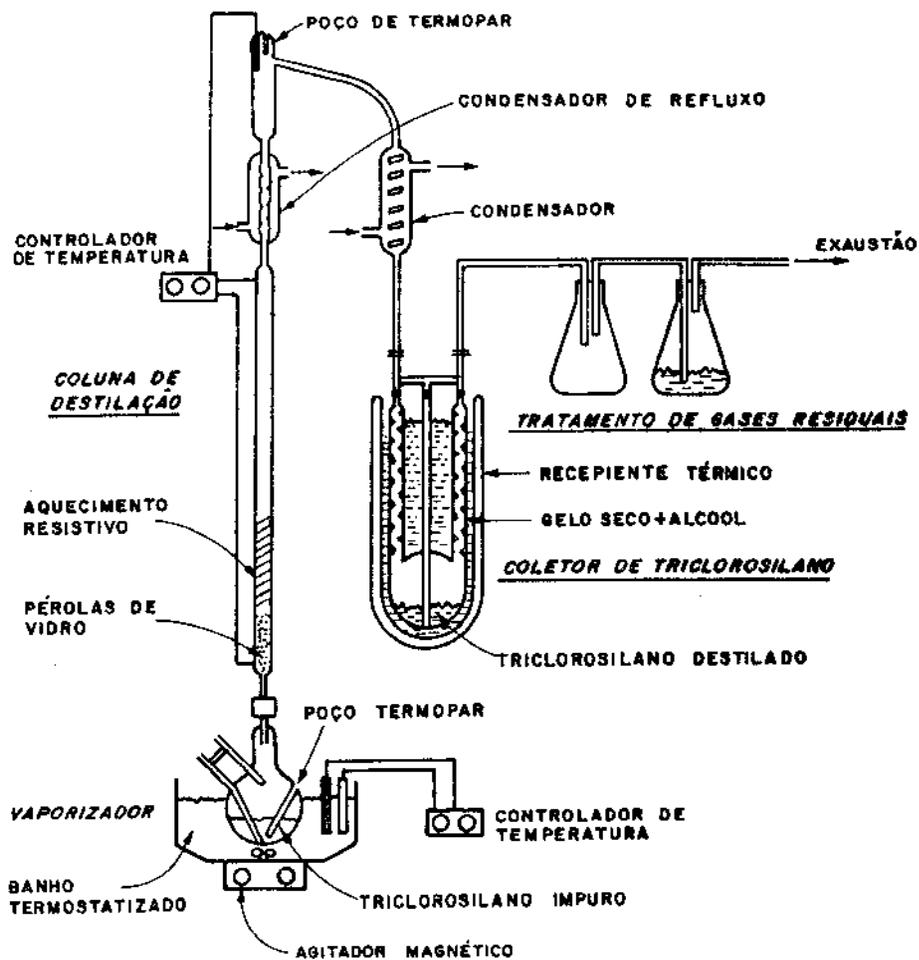


Figura IV.16 - Esquema da Linha de Purificação do Triclorosilano Inicialmente Projetado (14)

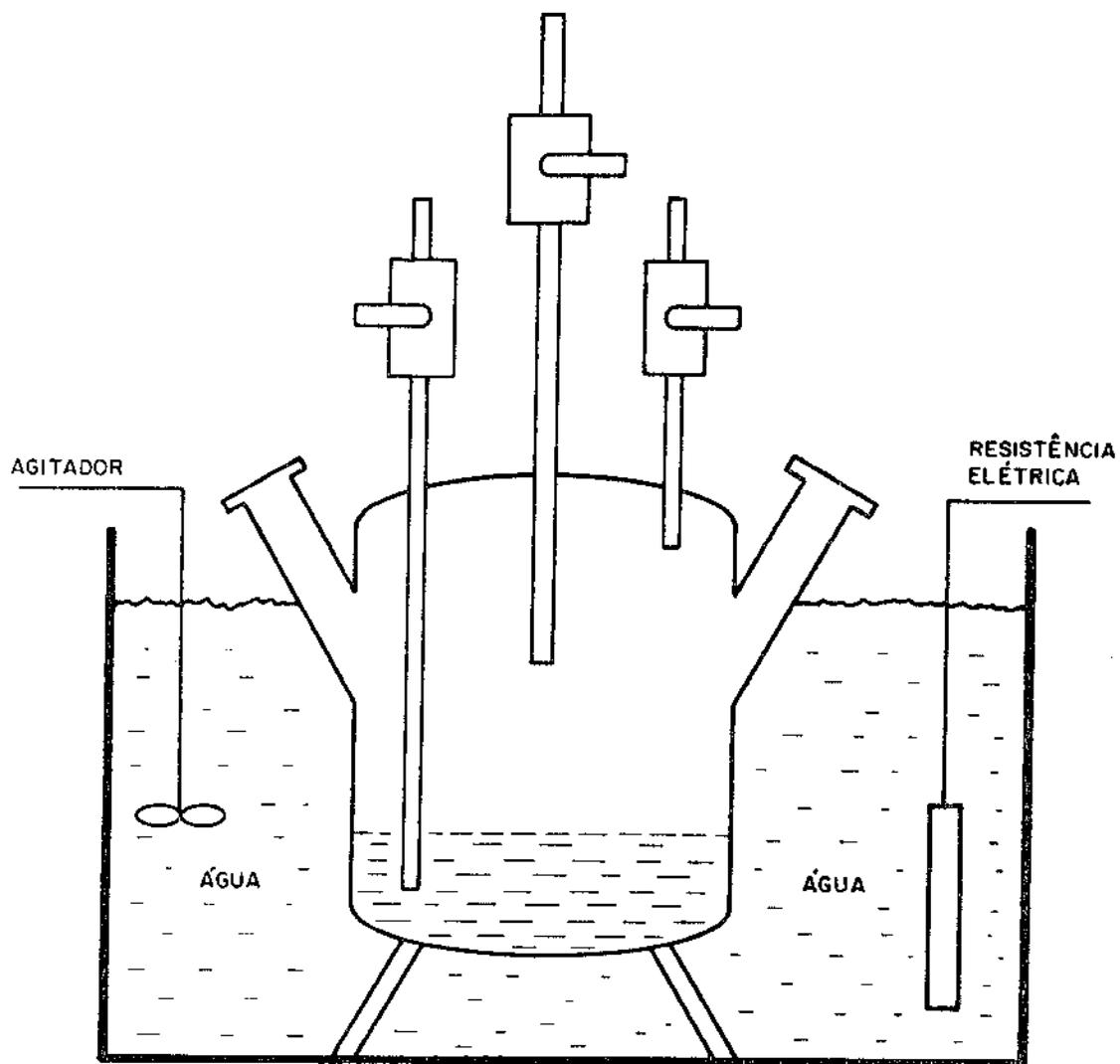


Figura IV.17A - Desenho do Balão Utilizado para Destilação do Triclorossilano

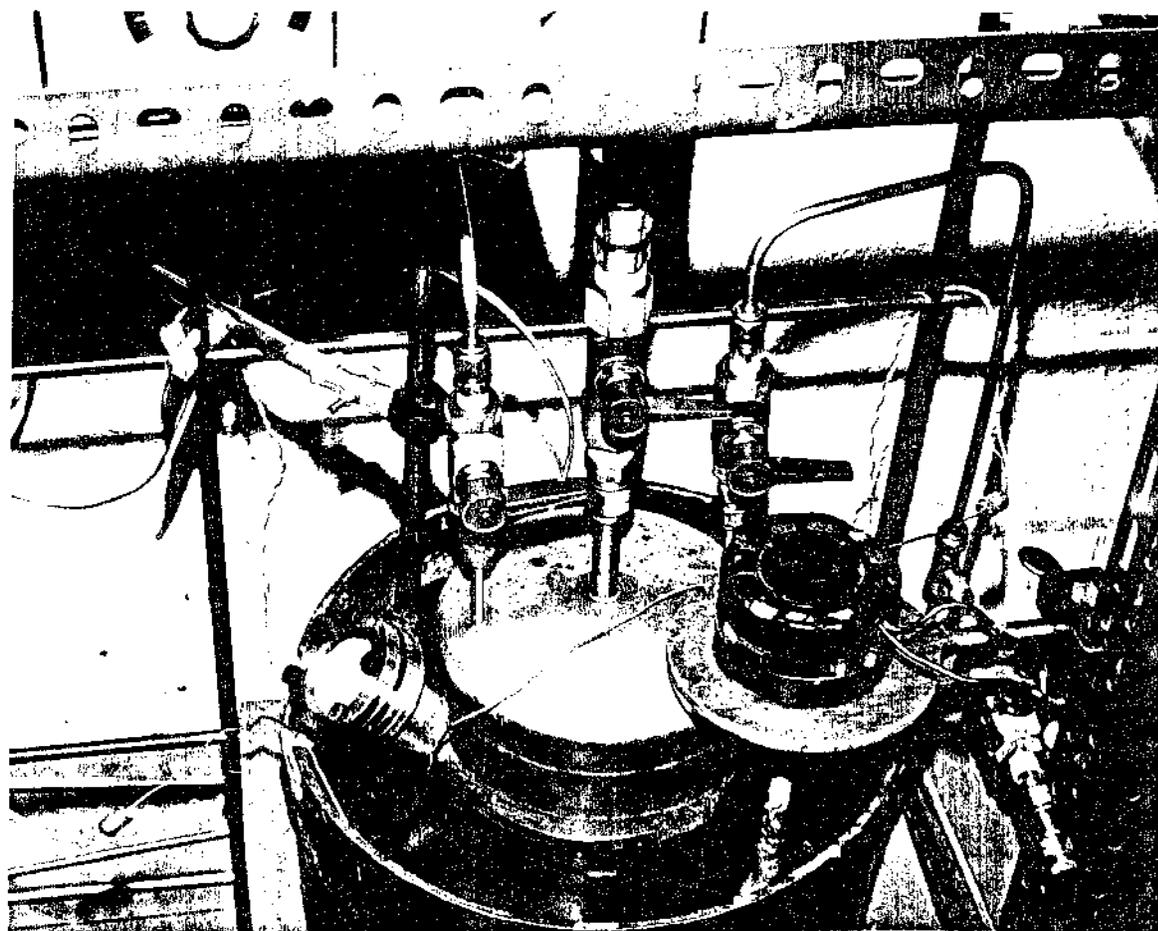


Figura IV.17B - Vista Geral do Balão de Vaporização Utilizado na Purificação do Triclorosilano

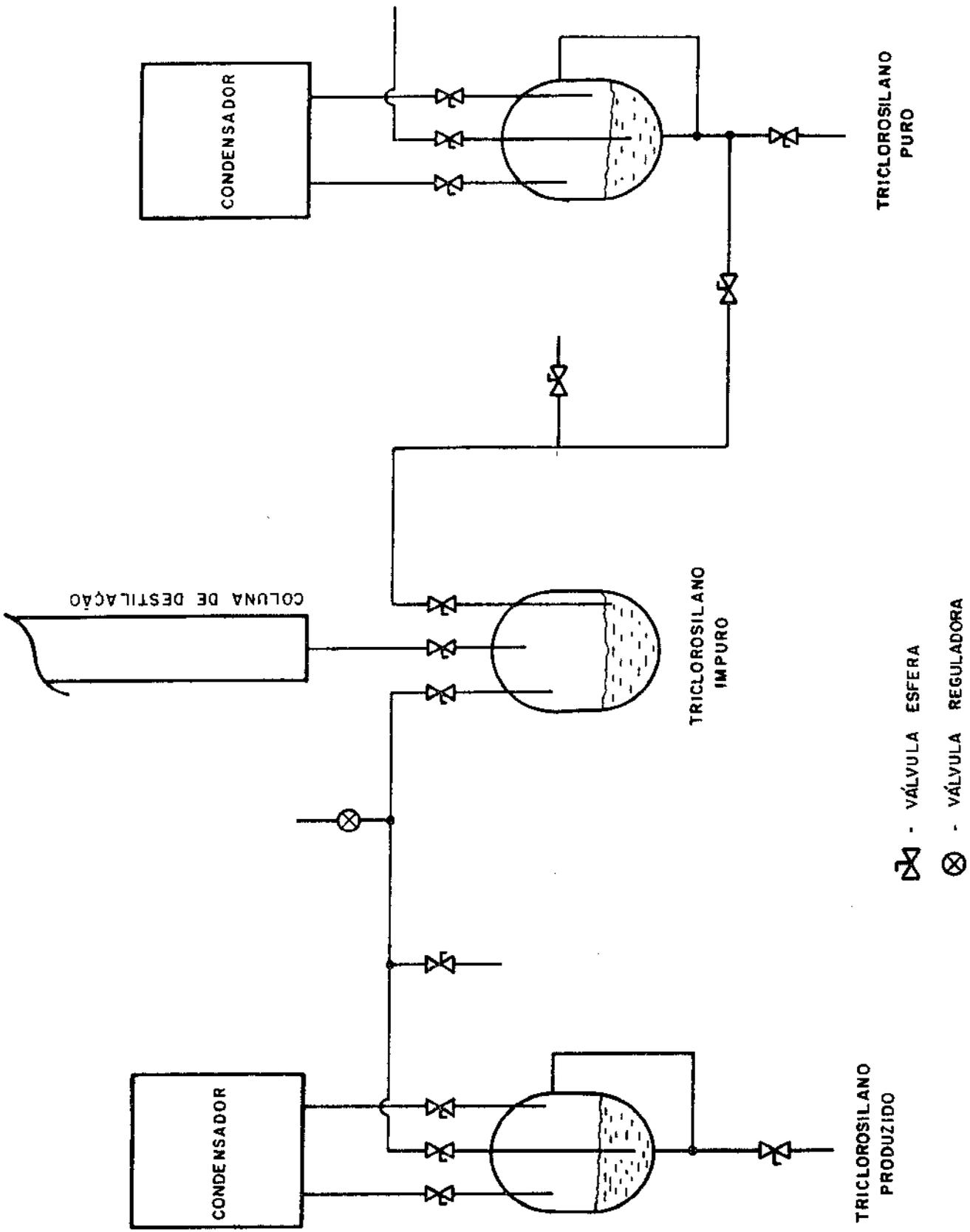


Figura IV.18 - Esquema da Linha de Transporte do Triclorosilano

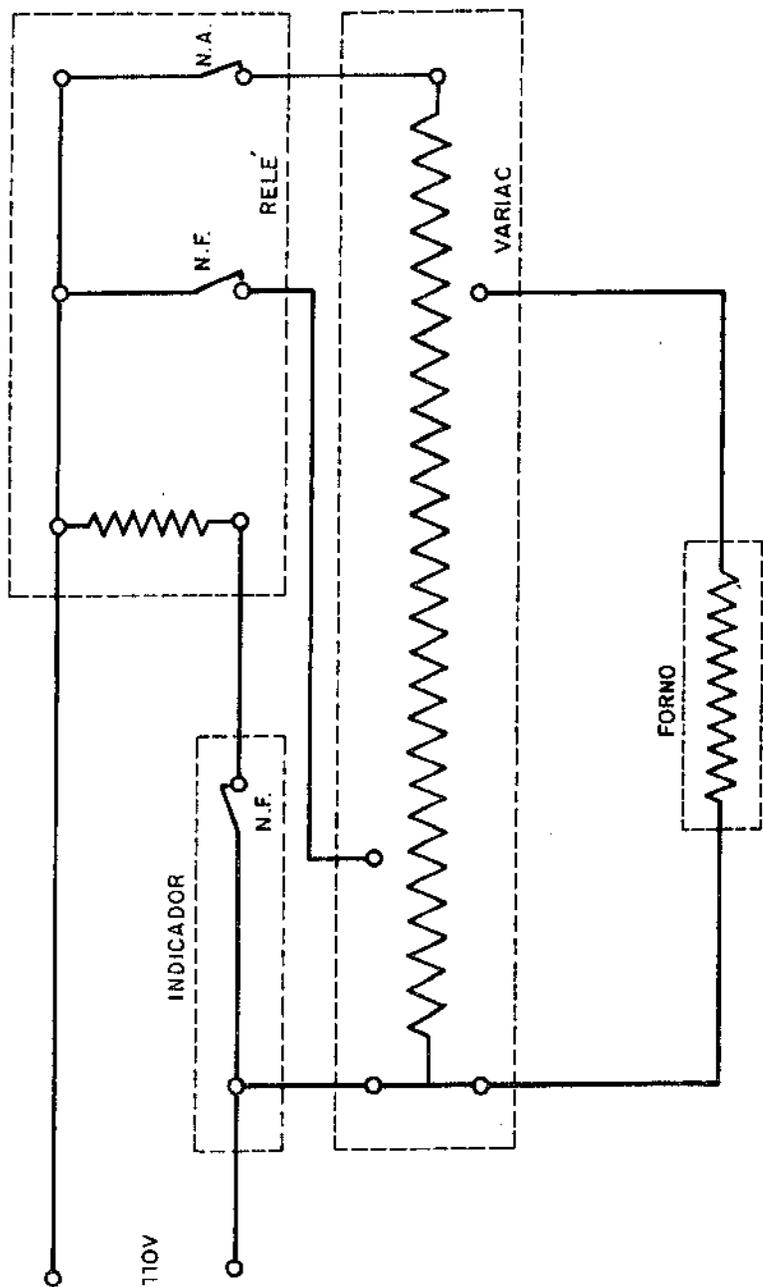


Figura IV.19 - Esquema do Controlador do Banho do Vaporizador

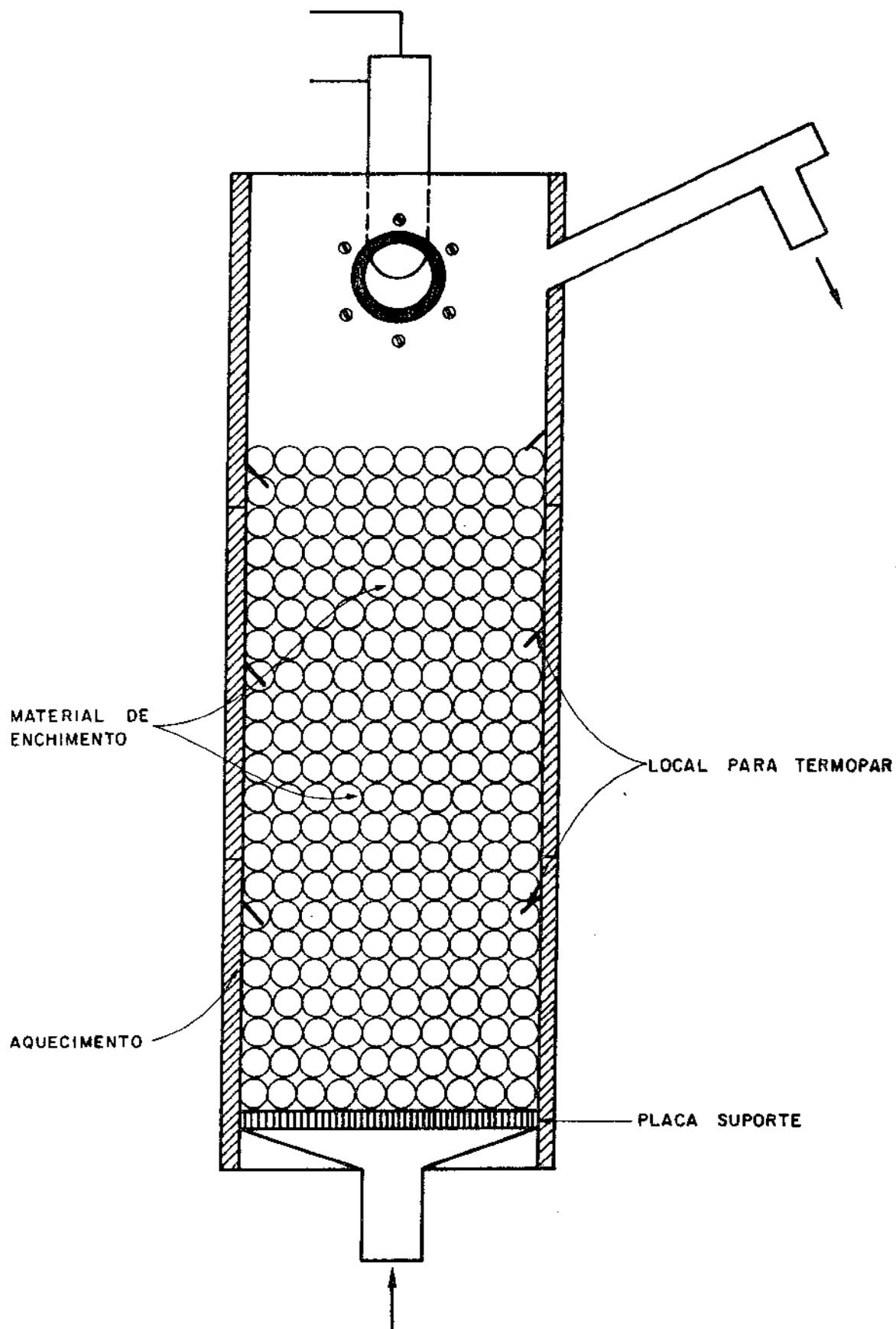


Figura IV.20A- Esquema da Coluna Utilizada para Purificação do Triclorosilano

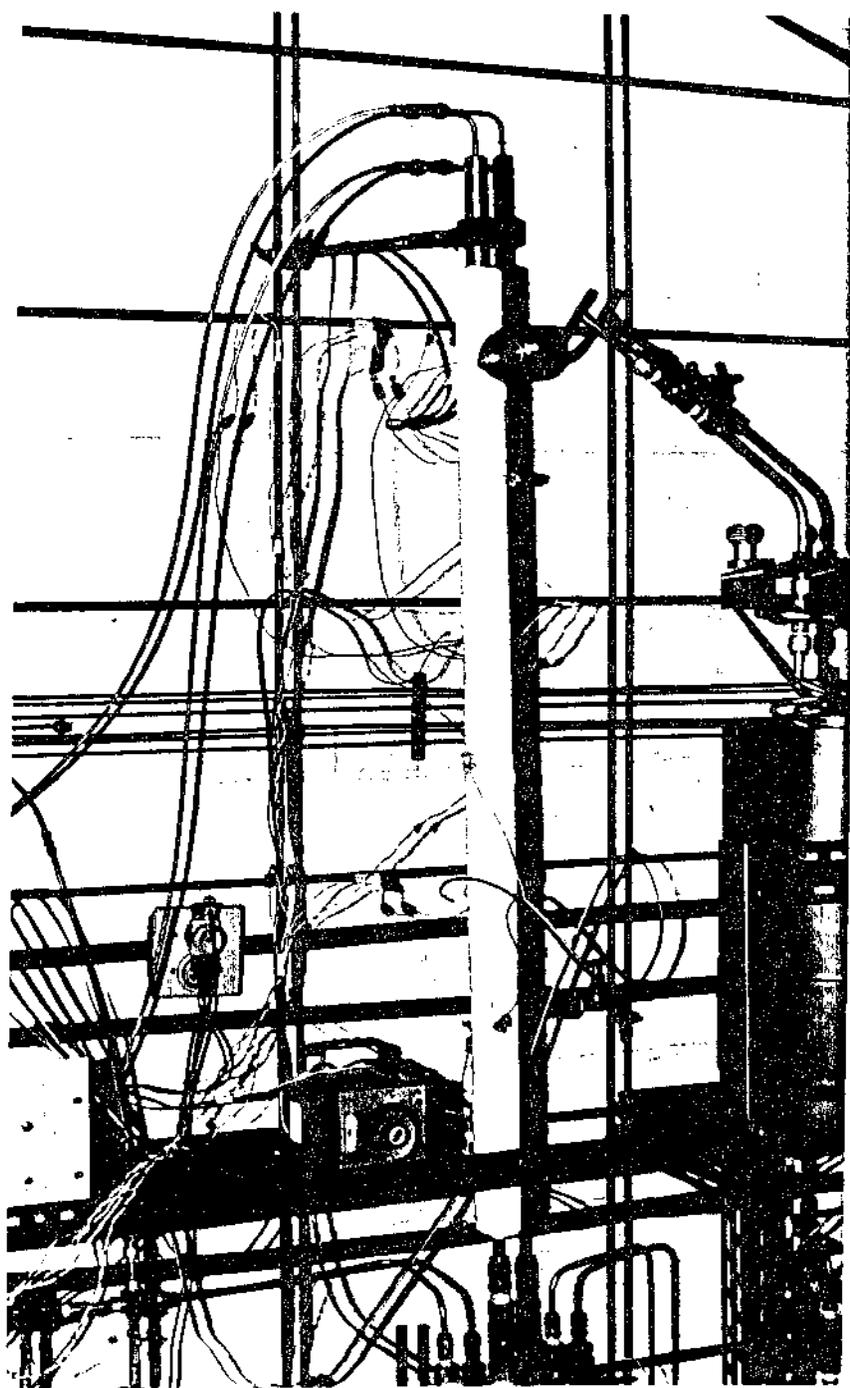


Figura IV.20B - Vista Geral da Coluna de Destilação
Utilizado para Purificação do Tri -
clorosilano

Para acompanhar a operação da destilação incluiu-se na coluna, um visor de quartzo colocado na parte superior desta.

Outro detalhe incluso no projeto é uma cabeça de refluxo - colocada no tampo da coluna que é refrigerado com água circulante cuja finalidade é provocar no tampo da coluna uma região mais - fria, provocando uma condensação forçada do componente destilado. As figuras IV.21A e IV.21B nos mostram a parte superior da coluna com os detalhes do componente em questão.

A diferença do aquecimento da nova coluna, comparado com a anteriormente estudada (14), é que não se adotou um aquecimento-único em toda a extensão da coluna. Esta prática não permite ter um controle mais preciso da destilação. Optou-se em dividir a coluna em áreas de aquecimento controlados independentemente.

Para controlar cada região de aquecimento foram projetadas unidades controladoras que funcionam, automaticamente. A figura IV.22, nos mostra o sistema de aquecimento adotado.

4.2.3 - Condensador do triclorosilano

Este componente bem como o coletor de triclorosilano e a unidade de tratamento de gases residuais são componentes similares aos utilizados na linha de obtenção do triclorosilano, agindo assim, permite-se um intercâmbio de componentes entre as duas linhas, reduzindo os custos de fabricação e montagem.

Após a apresentação dos componentes, iniciou-se a montagem da linha de purificação do triclorosilano. A figura IV.23 mostra o esquema da linha de purificação do triclorosilano, alguns detalhes da montagem inicial são mostrados na figura IV.24 A e figura 4.24B.

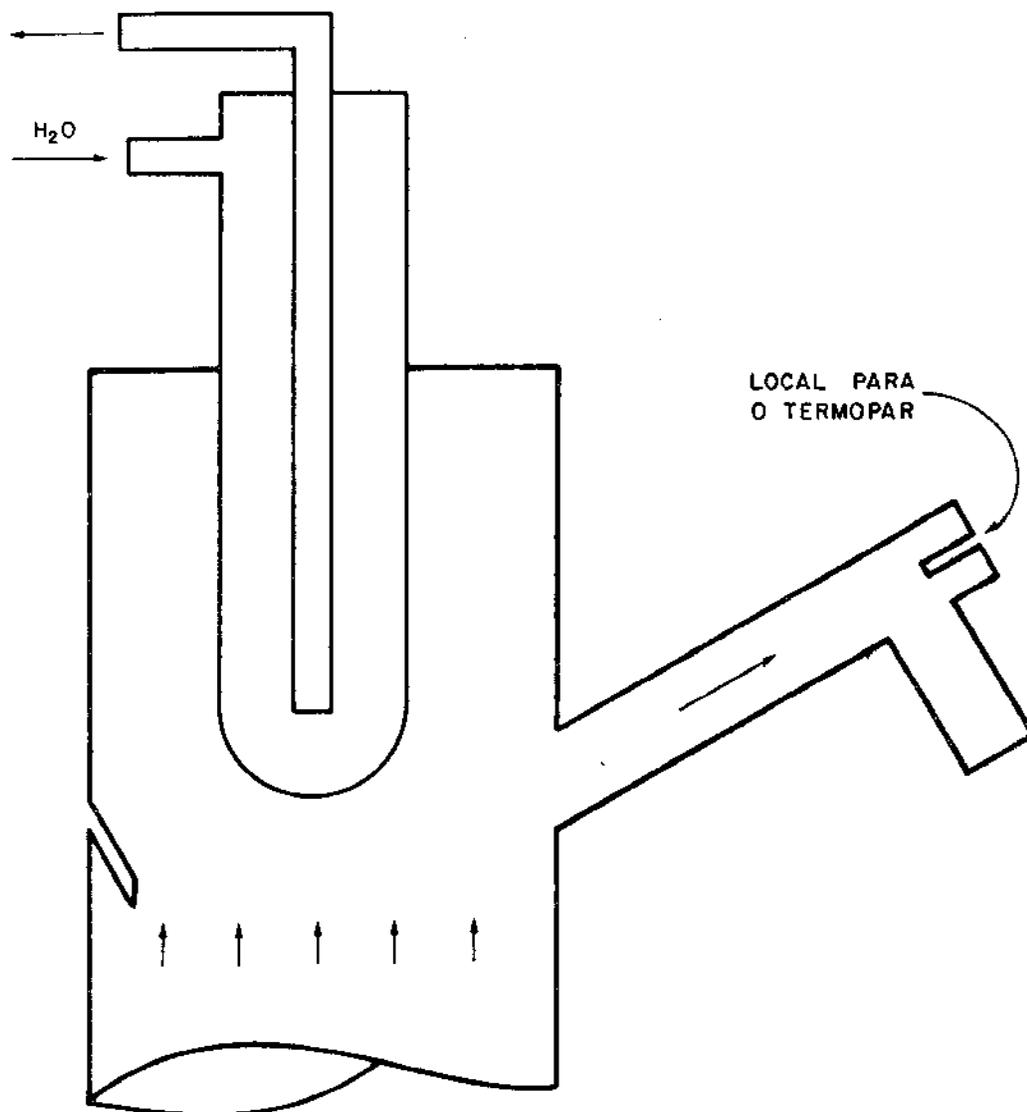


Figura IV.21A - Esquema da Cabeça de Refluxo no Tópo da Coluna de Destilação

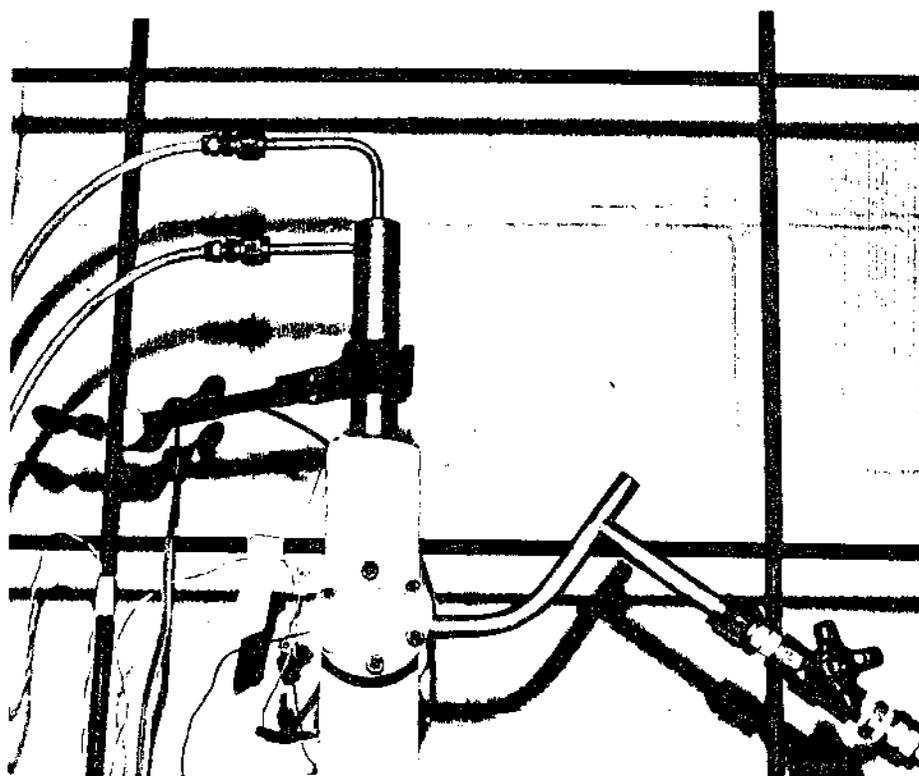


Figura IV.21B - Vista Geral da Cabeça de Refluxo no t \hat{o} po da Coluna de Destila \tilde{c} o

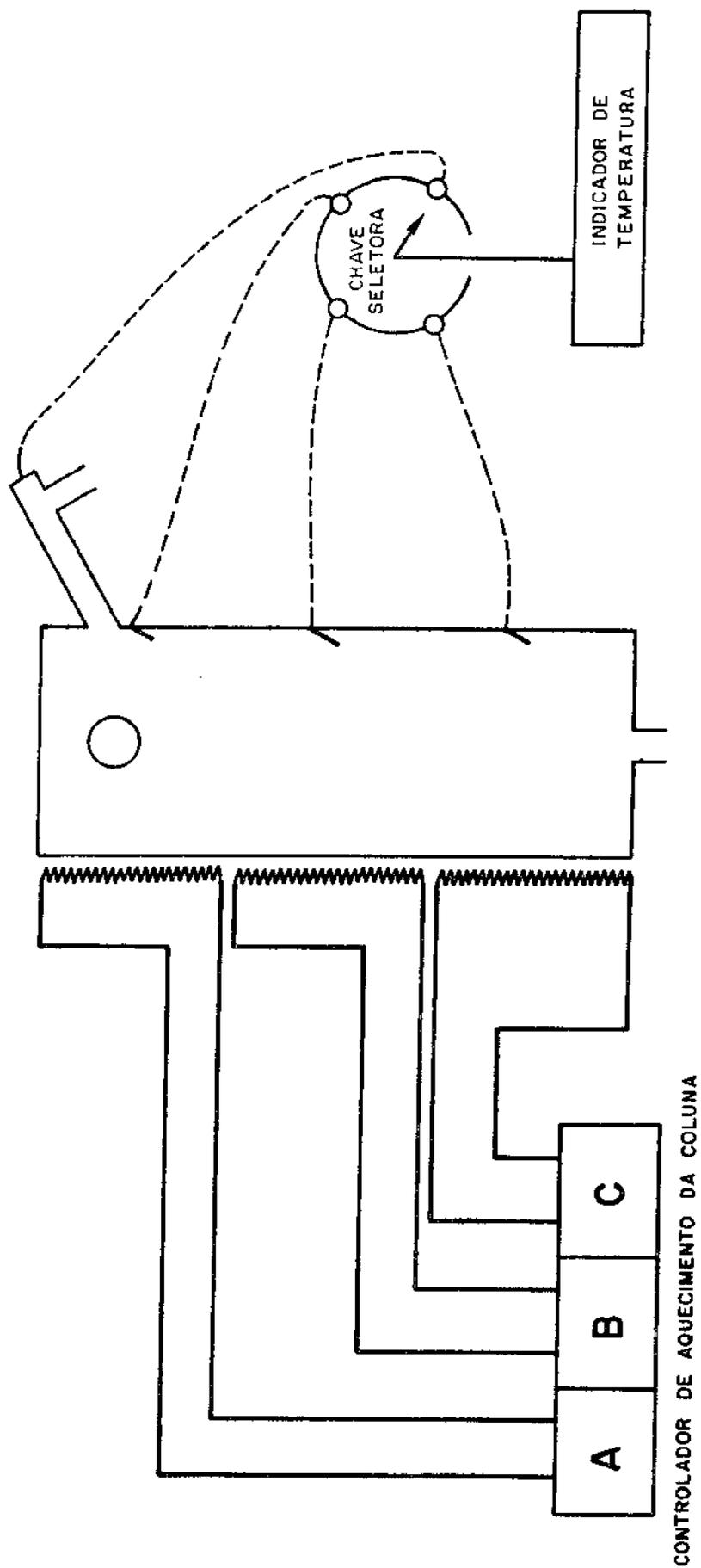
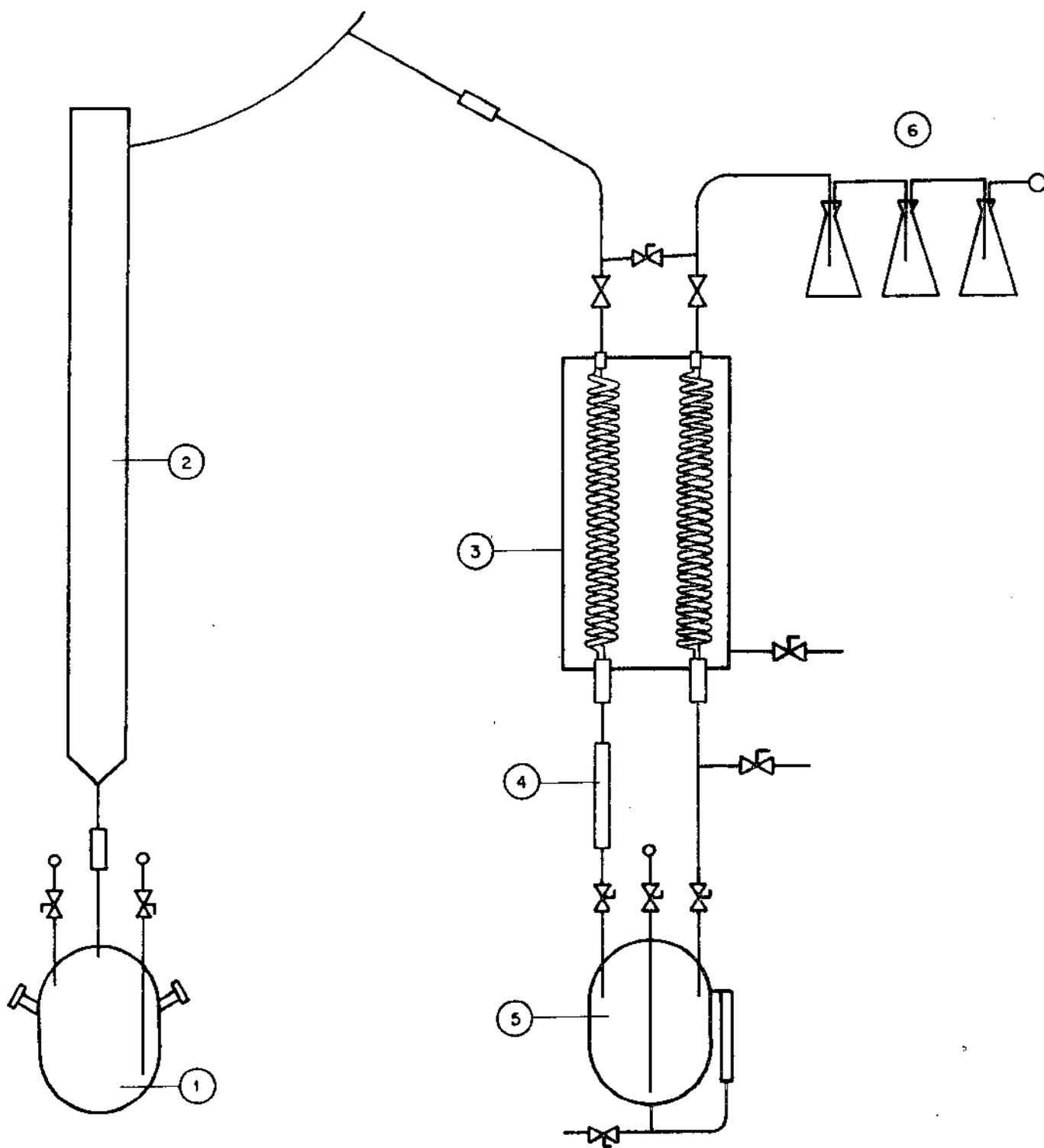


Figura IV.22 - Esquema do Sistema de Aquecimento da Coluna de Destilação



- 1 - BALÃO DE DESTILAÇÃO
- 2 - COLUNA DE DESTILAÇÃO
- 3 - CONDENSADOR
- 4 - MEDIDOR DE REFLUXO

- 5 - RESERVATÓRIO COLETOR
- 6 - SISTEMA DE TRATAMENTO DE GASES RESIDUAIS
- △ - VÁLVULA REGULADORA
- △ - VÁLVULA ESFERA
- - UNIÃO

Figura IV.23 - Esquema da Linha de Purificação do Triclorosilano

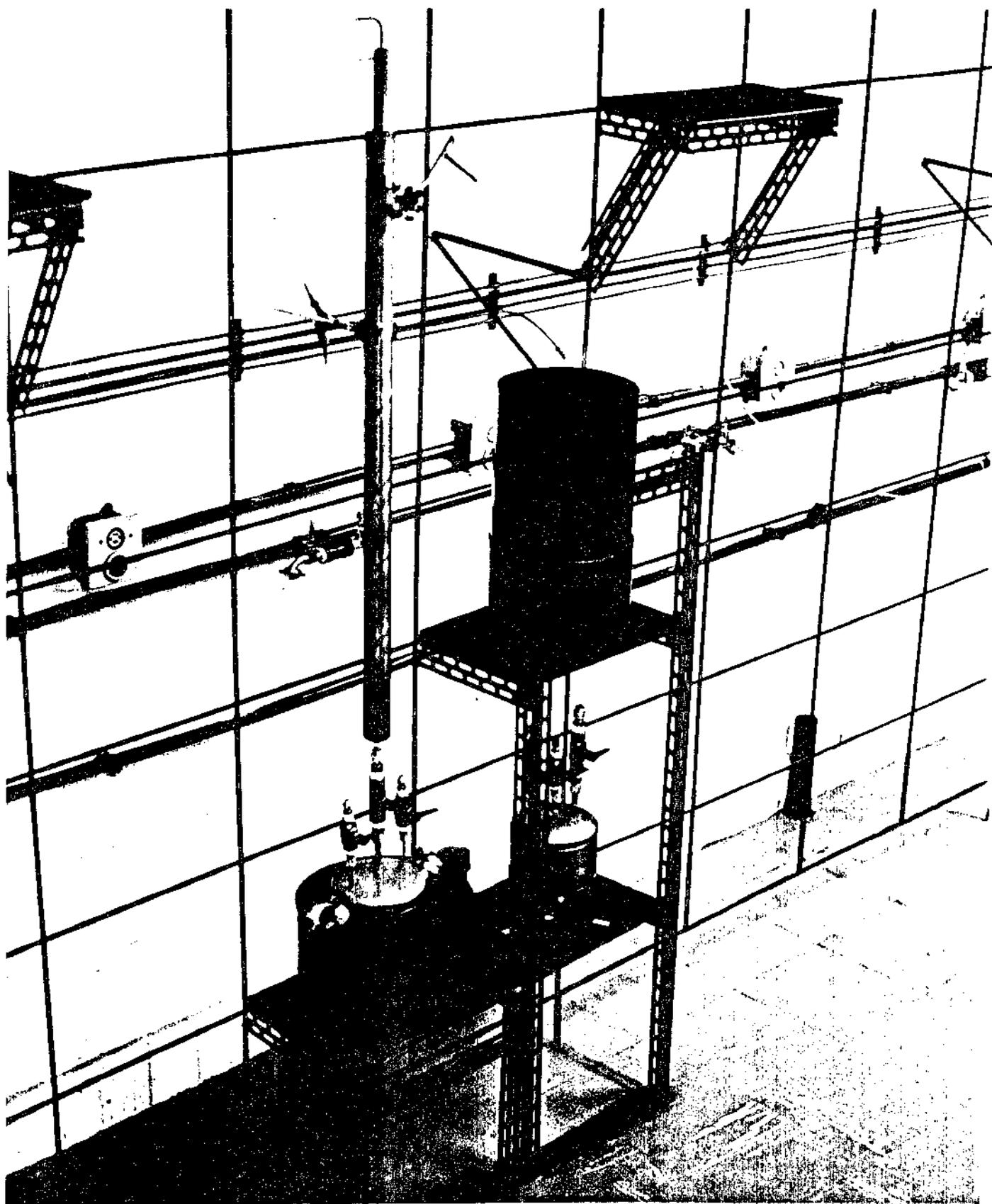


Figura IV.24A - Vista Geral da Fase Inicial da Linha Para Purificação do Triclorossilano

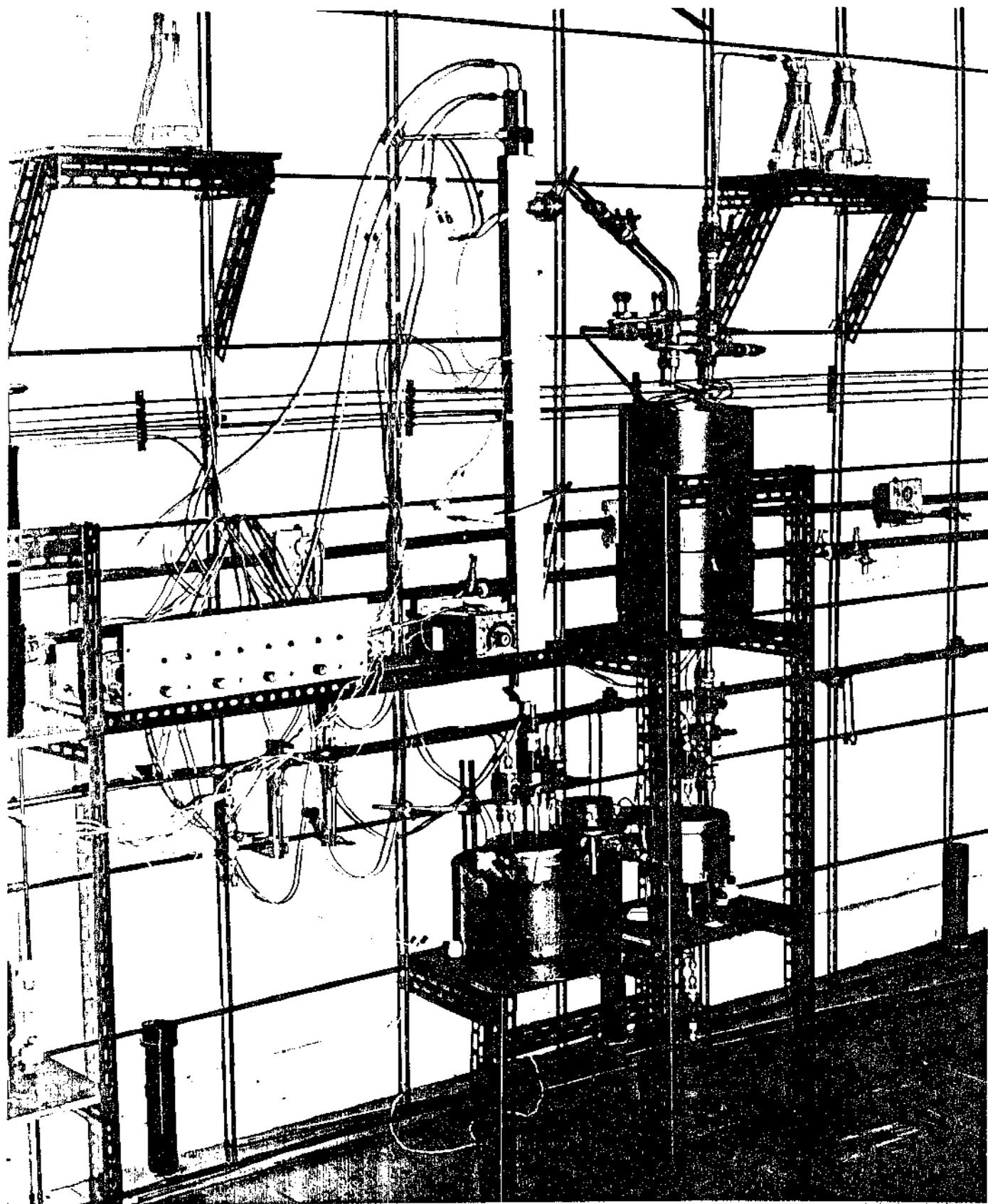


Figura IV.24B - Vista Geral da Linha para Purificação do Triclorosilano

CAPÍTULO V - ANÁLISE DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

5.1 - Introdução

Na obtenção do Triclorosilano, o silício metalúrgico é previamente moído e classificado por granulometria. A granulometria recomendada para leito vertical utilizando princípio de fluidização é de menos de 1μ até 63.500μ (20). Utilizamos neste trabalho, silício com granulometria de 150μ de diâmetro, o qual é introduzido no reator pela parte superior. Para avaliar o consumo de silício procurou-se relacionar a altura de silício no interior do reator com sua respectiva massa. Foi possível traçar um gráfico o qual é mostrado na Figura V.1. A seguir, é introduzido nitrogênio com vazão de 80l/h para a limpeza interna da linha.

Inicia-se o aquecimento do reator até a temperatura de 250°C com a manutenção do fluxo de nitrogênio. O coletor de sólidos deverá estar aquecido a 120°C tal procedimento evita o acúmulo de água no interior da linha, com posterior hidrólise do triclorosilano produzido.

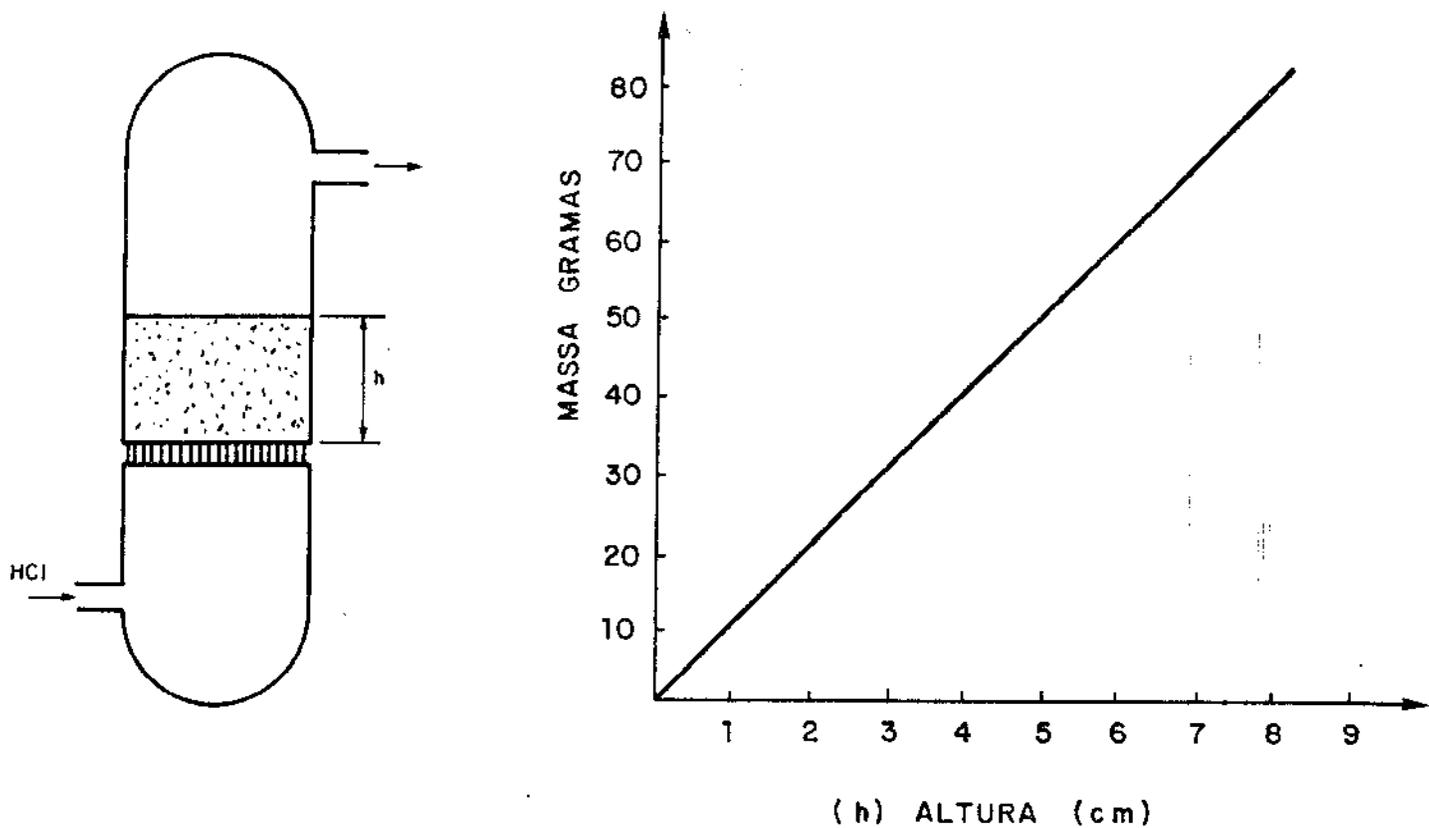
Somente após a limpeza da linha, que adicionamos a mistura refrigerante (gêlo sêco + álcool) no condensador de triclorosilano. Após a limpeza, inicia-se a alimentação do gás HCl para que a reação se inicie.

5.2 - Parâmetros que influenciam no processo de obtenção do triclorosilano

Definiremos inicialmente alguns conceitos utilizados no estudo dos parâmetros operacionais envolvidos, visando uma análise do sistema:

- Fração molar em triclorosilano, R_{SiHCl_3} :

$$R_{\text{SiHCl}_3} = \frac{n_{\text{SiHCl}_3}}{n_{\text{SiHCl}_3} + n_{\text{SiCl}_4}}$$



OBS: O Silício é Compactado pelo Seu Próprio Pêso

Figura V.1 - Relação da Altura de Silício no Reator com sua Res-
pectiva massa

- Número de moles do composto, n_i :

$$n_i = \frac{\text{pêso do componente } i \text{ (g)}}{\text{pêso atômico (g/mol)}}$$

- Tâxa média da produção, TPM:

$$TP_m = \frac{\text{pêso do componente (g)}}{\text{tempo decorrido produção (h)}}$$

A proporção de massa dos componentes (SiHCl_3 e SiCl_4) na mistura de clorosilano obtido é determinado por técnica de cromatografia gasosa.

5.2.1 - Influência da temperatura no processo de obtenção

Como já foi mencionado no trabalho anterior (14), a temperatura controla o processo de obtenção do triclorosilano. Seu efeito sobre a taxa média da produção de clorosilano é mostrado na Figura V.2. Neste primeiro ensaio, não utilizou-se o aquecimento do gás HCl. Observa-se neste gráfico, que a taxa média aumenta com a temperatura, bem como aumenta com maiores vazões do gás HCl. A influência do aquecimento do gás HCl, é mostrado na Figura V.3. Verifica-se neste gráfico um acréscimo geral na taxa média de produção de clorosilano, destacando-se que na vazão de 70 l/h do gás HCl e temperatura superior à 300°C , a taxa de produção de clorosilano aumentou em torno de 7%, o que justifica a utilização do sistema de aquecimento do gás HCl.

Para determinar a melhor temperatura para a obtenção do triclorosilano, fixou-se a vazão do gás HCl aquecido em torno de 70 l/h.

A Figura V.4, nos mostra o que ocorre com o aumento da temperatura sobre a taxa média de produção de triclorosilano, verifica-se que a taxa média de triclorosilano cresce com o aumento da temperatura até um valor próximo de 360°C . A partir do qual, ocorre um decréscimo.

Para analisar tal comportamento, procurou-se estudar o

efeito da temperatura sobre a taxa de produção de triclorosilano e tetraclorosilano. A Figura V.5, nos mostra este resultado. A partir da temperatura de 360°C a produção de triclorosilano decresce enquanto a produção de tetraclorosilano é favorecida com o aumento da temperatura.

5.2.2 - Influência da vazão do gás HCl no processo de obtenção de triclorosilano

Determinada a temperatura do trabalho, procurou-se analisar a influência da vazão do gás HCl sobre a taxa média de produção do triclorosilano. A Figura V.6 apresenta o resultado deste estudo, observa-se o crescimento da taxa média de produção de triclorosilano até a vazão de 70 l/h do gás HCl. A partir daí, decresce a taxa de produção.

Após a análise dos principais fatores que influenciam na produção de triclorosilano, confrontaremos estes dados com os obtidos pelo trabalho anterior (14) procurando avaliar o desempenho otimizado da produção.

A Figura V.7 nos mostra o efeito da temperatura sobre o consumo de silício para uma vazão fixa de 70 l/h de gás HCl. Na utilização do leito horizontal (14) o consumo máximo de silício à uma temperatura em torno de 350°C foi de 8,6 g/h. Utilizando reator de leito vertical foi possível consumir 24,0 g/h à mesma temperatura e vazão, o que representa um aumento de 2,7 vezes o consumo anterior.

Como o objetivo é a otimização da produção de triclorosilano, procurou-se confrontar os dados relativos à produção deste Clorosilano utilizando os dois tipos de reatores. A Figura V.8 nos mostra o efeito da temperatura sobre a produção de triclorosilano. À vazão de 70 l/h de gás HCl no leito vertical a produção de triclorosilano máxima foi de 120 g/h obtida à temperatura de 360°C , que comparada com a produção de 32 g/h utilizando leito horizontal à mesma temperatura e vazão, representa um aumento de 3,75 vezes.

Para uma avaliação global de desempenho, estudaremos o ba

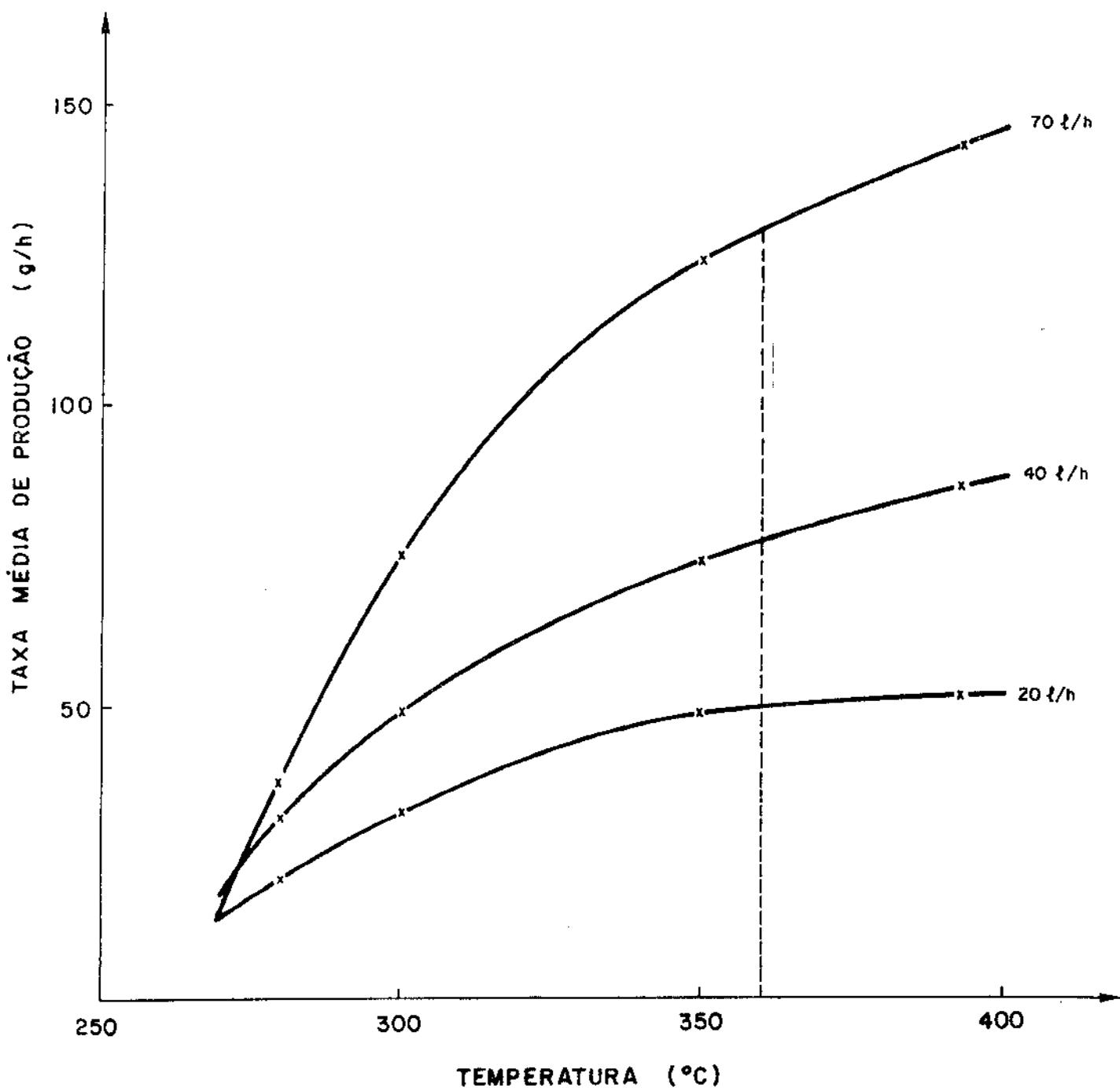


Figura V.2 - Efeito da Temperatura Sobre a Taxa Média de Produção de Clorosilano, Sem Aquecimento do Gás de Alimentação

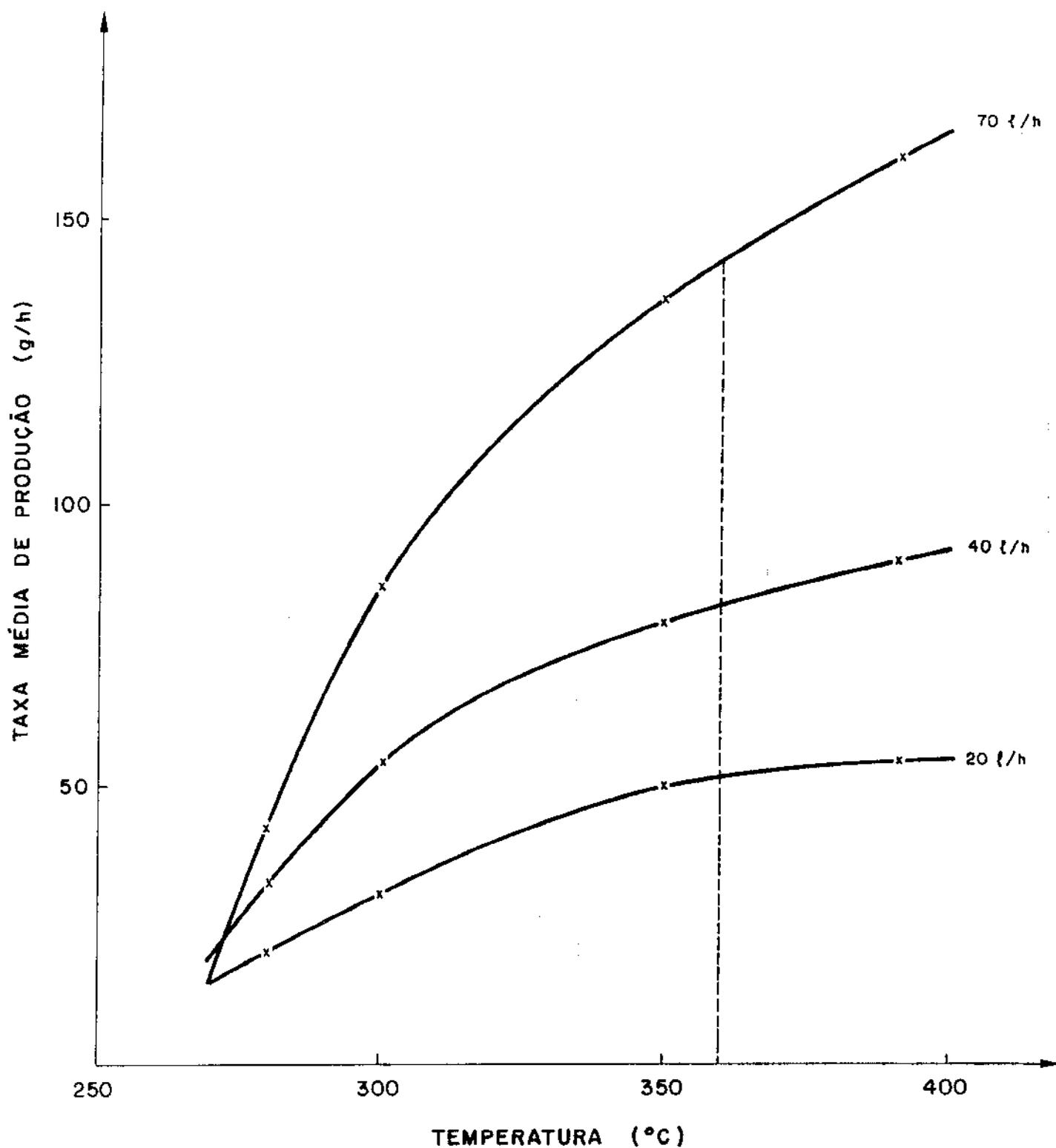


Figura V.3 - Efeito da Temperatura Sobre a Taxa Média de Produção do Clorosilano, com Aquecimento do Gás de Alimentação

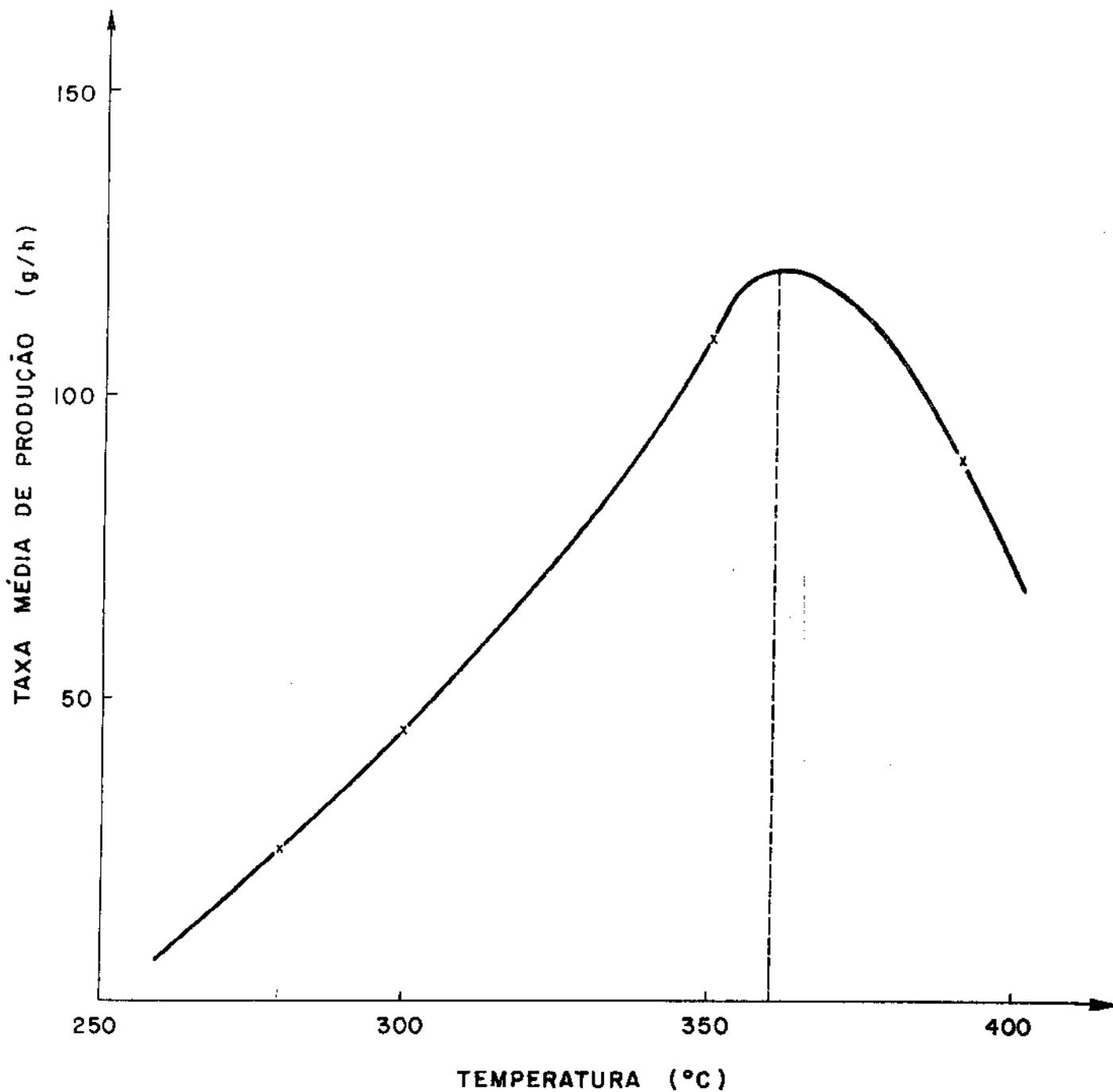


Figura V.4 - Efeito da Temperatura Sobre a Taxa Média de Produção de Triclorosilano

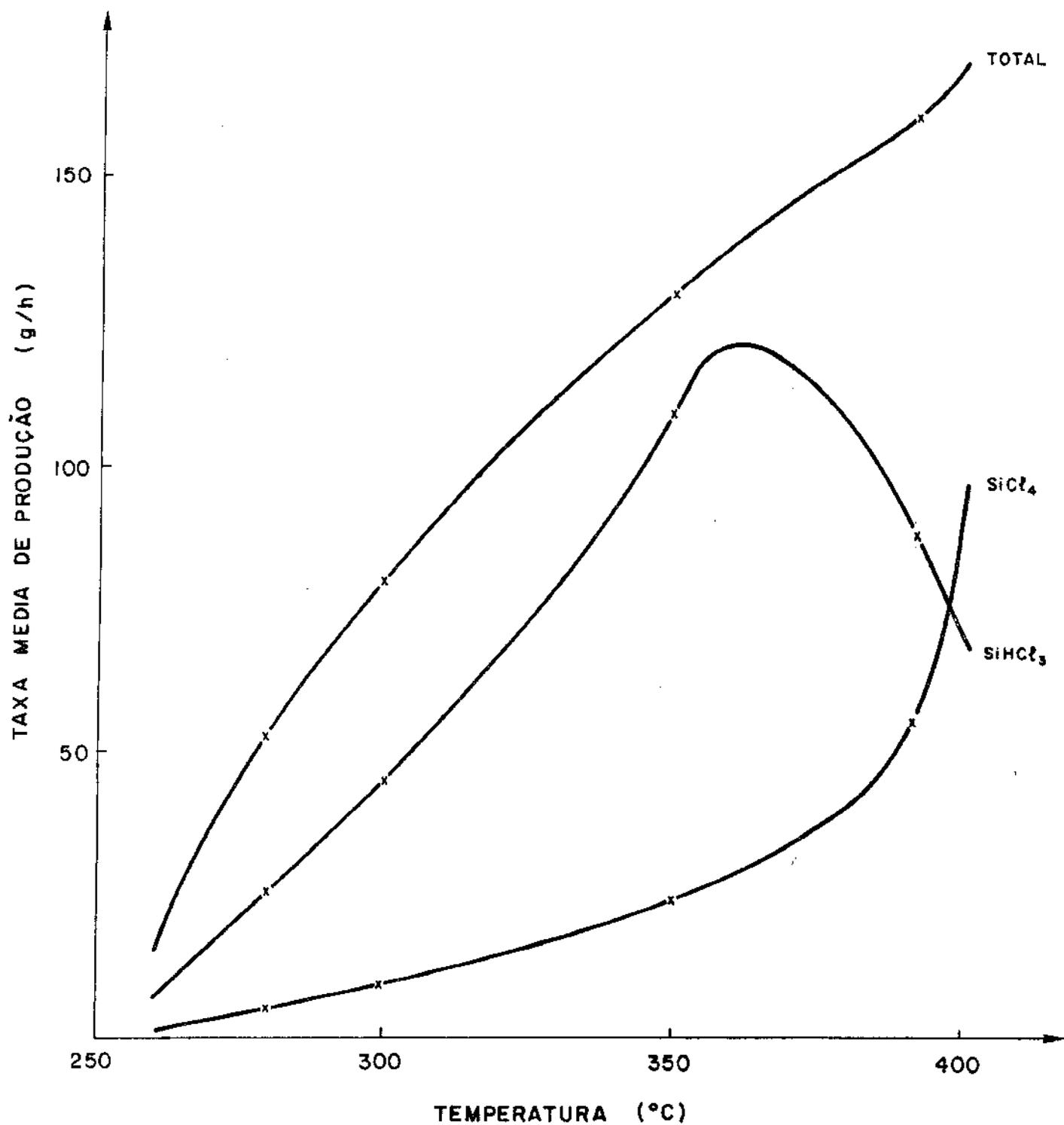


Figura V.5 - Efeito da Temperatura Sobre as Taxas Médias de Produção de Triclorosilano (SiHCl_3) e Tetraclorosilano (SiCl_4)

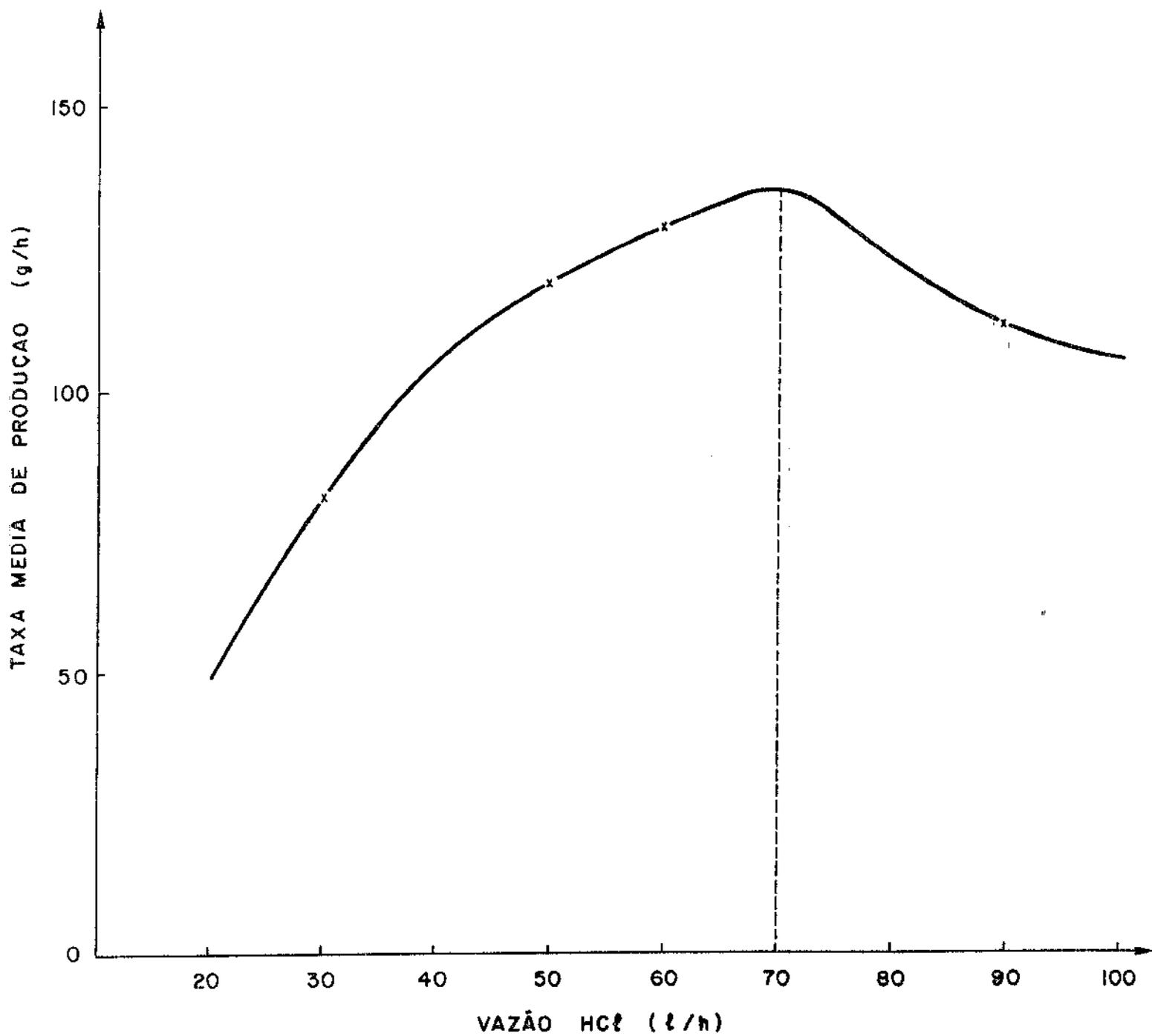


Figura V.6 - Efeito da Vazão do HCl Sobre a Taxa Média de Produção de Triclorosilano

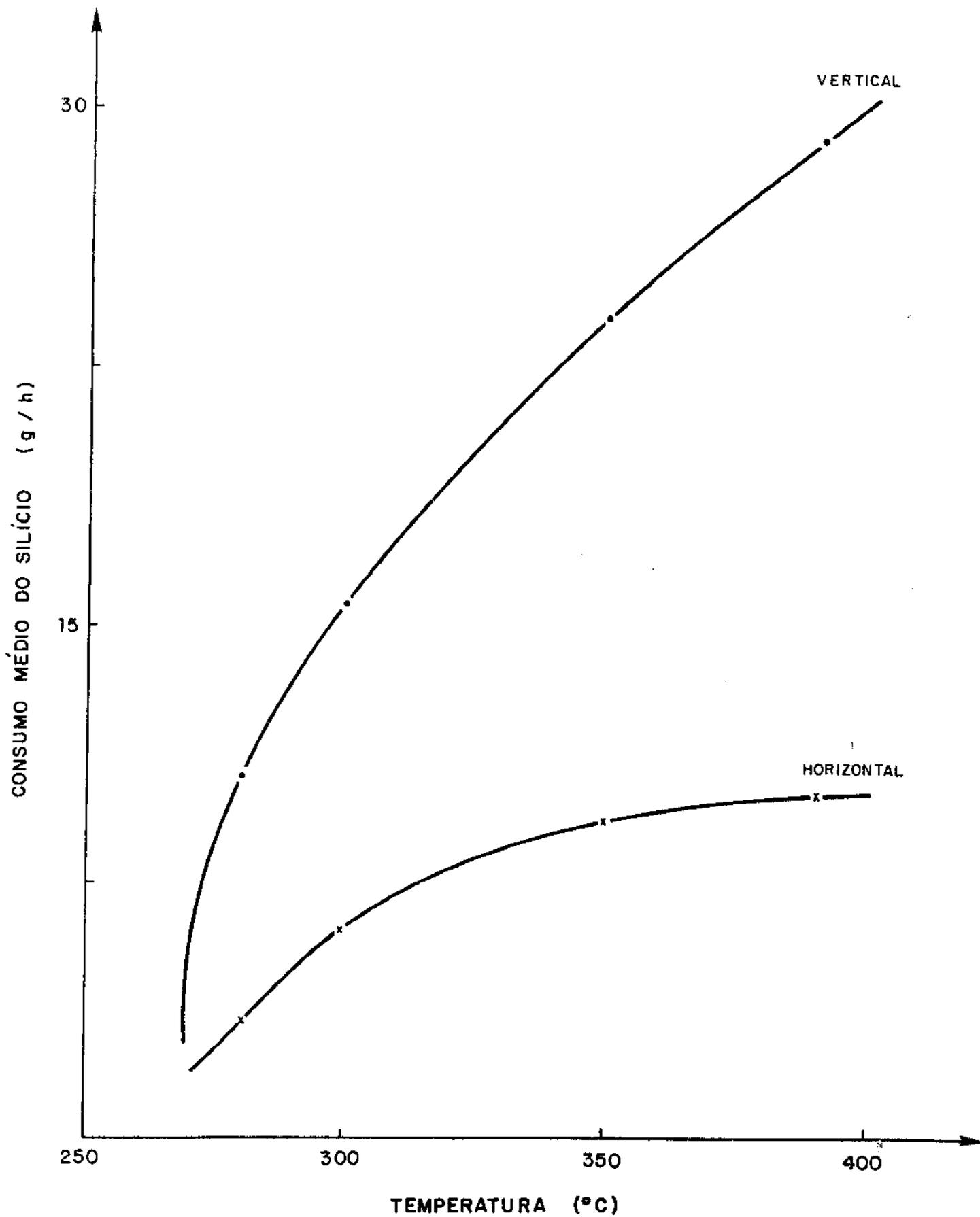


Figura V.7 - Efeito da Temperatura Sôbre o Consumo de Silício
* Vazão do Gás HCl 70 l/h

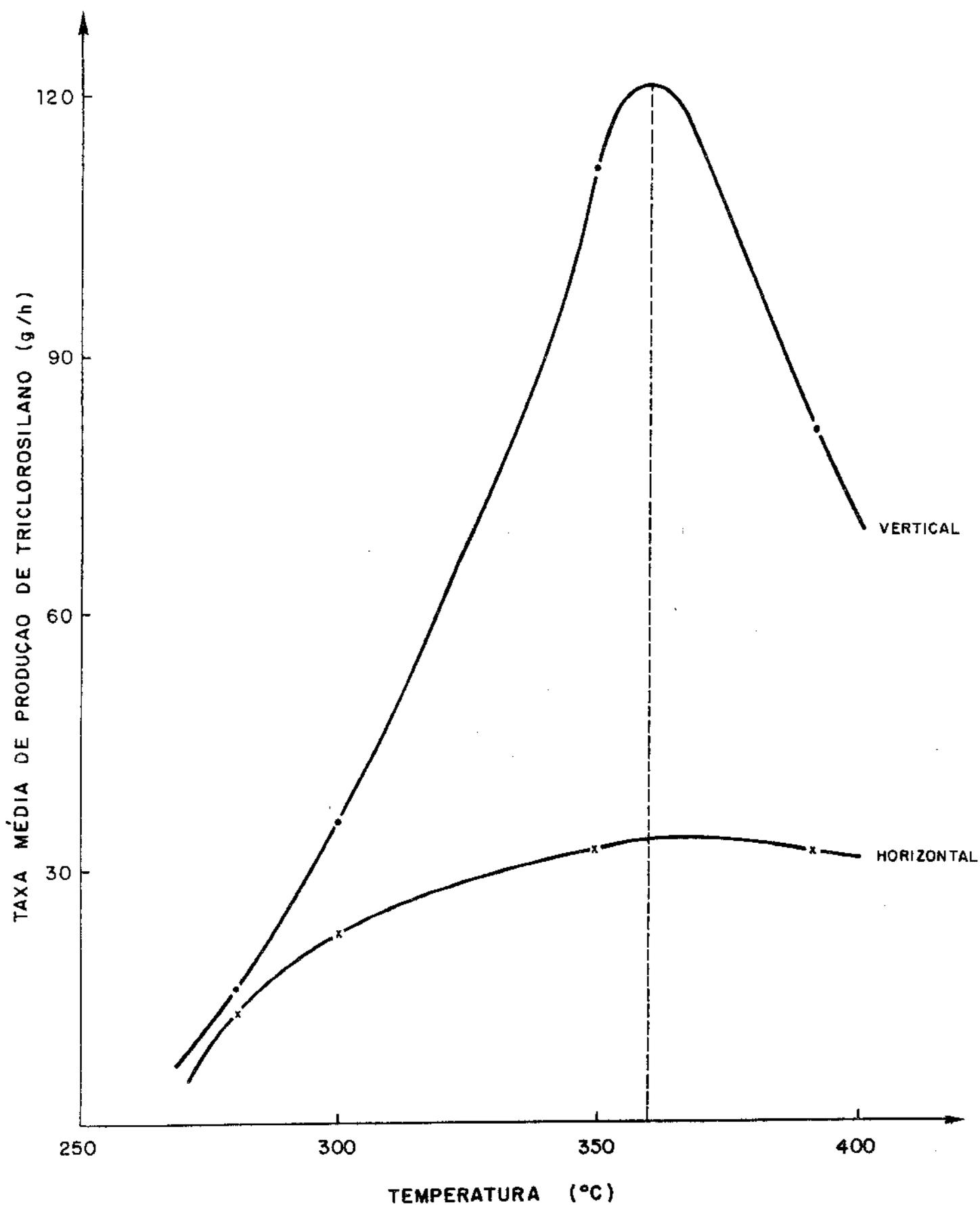


Figura V.8 - Efeito da Temperatura Sôbre a Produção de Triclorosilano.

* Vazão de Gás HCl = 70 l/h

lanço material nos dois tipos de reatores a saber:

5.2.3 - Balanço material utilizando leito horizontal

Os dados utilizados para o balanço material no leito horizontal foi obtido à partir do trabalho anterior (14). O esquema do processo é mostrado na Figura V.9.

Para o cálculo do balanço precisaremos definir:

m_i^a = massa do composto i alimentado ao sistema (gramas)

n_i^a = nº de moles do composto i alimentado ao sistema

n_i^r = nº de moles do composto i que reage no sistema

n_i^f = nº de moles do composto i que se forma no sistema

n_i^s = nº de moles do composto i que sai do sistema

m_i^s = massa do composto i que sai do sistema (gramas)

G = Grau de complementação = $\frac{n_i^r}{n_i^a} \times 100$

Adotaremos como 1 (uma) hora o período de produção logo:

$$n_i^a = n_i^r + n_i^s \quad (5.1)$$

como: $n_{Si}^r = n_{SiHCl_3}^f = n_{SiHCl_3}^s$

então: $G = 74\%$

Podemos dizer que 74% do silício metalúrgico que é alimentado no reator de leito horizontal, é transformado em triclorosilano.

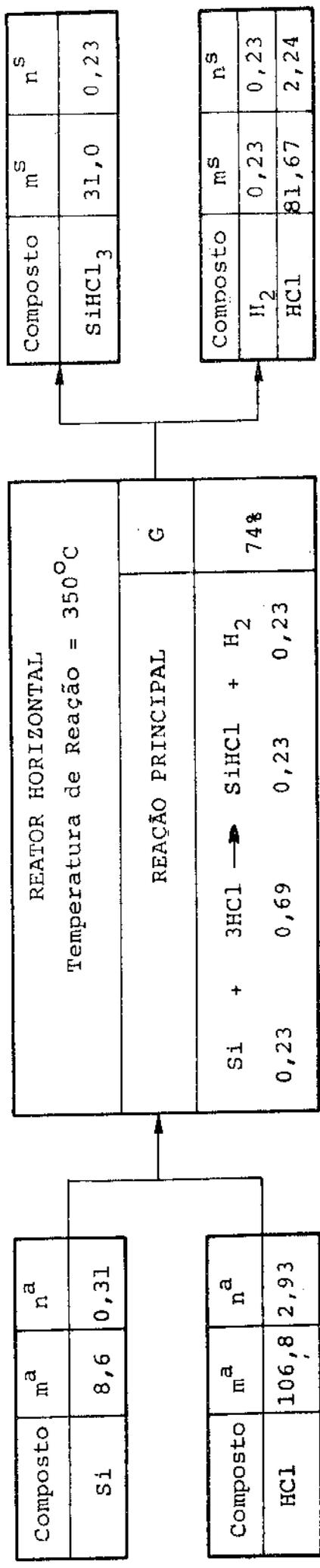


Figura V.9 - Esquema do Balanço de Massa Utilizado no Leito Horizontal (14)

5.2.4 - Balanço material utilizando leito vertical

O esquema é mostrado na Figura V.10. Adotaremos o mesmo critério anterior. Logo $G = 99\%$, o que podemos dizer que 99% do silício alimentado no reator de leito vertical é transformado em triclorosilano.

Sob o ponto de vista da otimização das condições operacionais da linha de produção de triclorosilano, a partir dos resultados obtidos, observa-se que a temperatura de 360°C é a mais indicada, pois apresenta uma taxa de produção de triclorosilano mais elevada comparada às obtidas em outras temperaturas, que a vazão de 70 g/h do gás HCl é a mais recomendada e que a taxa média de produção de triclorosilano sob estas condições foi de 120 g/h. Comparando-se este valor de produção obtido utilizando leito vertical com o obtido pelo leito horizontal, tivemos um aumento de 25% de eficiência na reação para a produção de triclorosilano, bem como um aumento de 3,8 vezes a produção de triclorosilano obtido no trabalho anterior (14).

Podemos introduzir ainda como otimização alcançada na linha de produção de triclorosilano, o fato que a inclusão do coletor de sólidos na linha, não permitiu qualquer contaminação de partículas sólidas no triclorosilano produzido. O quadro V.1 nos mostra as condições otimizadas comparadas com as condições estabelecidas no trabalho anterior (14).

5.3 - Purificação do triclorosilano

Obtido o triclorosilano, iniciou sua purificação. Procurou se dimensionar a coluna de destilação de modo a alcançar uma melhor eficiência de separação possível. O primeiro passo foi definir o sistema. Para isto, definiu-se o sistema de mistura binária (Triclorosilano + Tetraclorosilano).

Wiberg (22) nos indica que para a melhor separação de mistura binária onde a diferença dos pontos de ebulição dos compostos sejam da ordem de 20°C (o que ocorre entre o Triclorosilano e o Tetraclorosilano, vide a Tabela II.7), a conveniência de se dimensionar colunas de destilação com um número mínimo de 20 pratos teóricos.

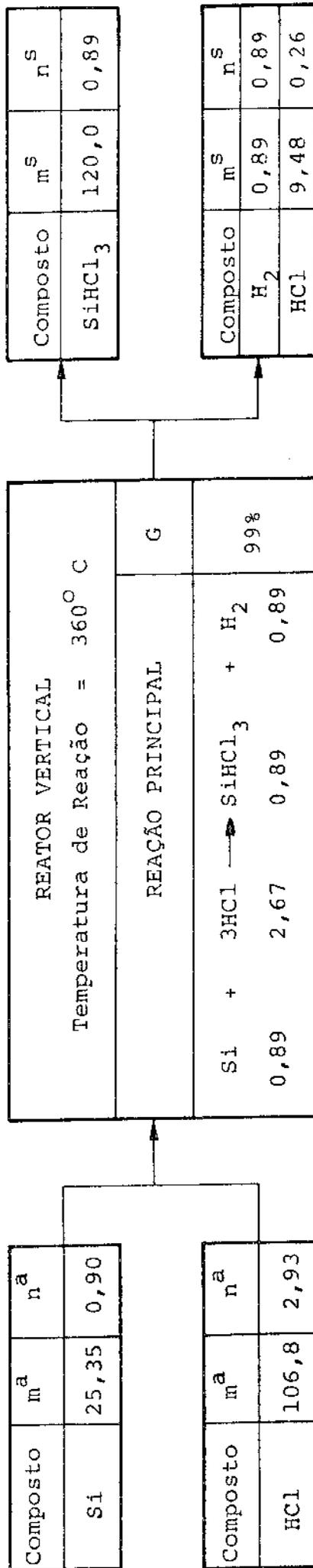


Figura V.10 - Esquema do Balanço de Massa Utilizando Leito Vertical

DESCRIÇÃO	Trabalho Anterior (14)	Neste Trabalho
Produção de Triclorosilano	31,0 g/h	120 g/h
Grau de Complementação do Reator Utilizado	74%	99%
Temperatura do Reator Utilizado	350°C	360°C
Vazão de Gás HCl	70 l/h	70 l/h **
Fração Molar de Triclorosilano na mistura	0,80	0,90

** Utilizou-se Aquecimento do Gás HCl

Quadro V.1 - Condições Otimizadas na Linha de Produção de Triclorosilano (SiHCl_3)

Além da variável expressa pelo número de pratos teóricos , a taxa de refluxo (R) do sistema, também controla o processo de destilação.

Para calcular o número de pratos teóricos, utilizou-se da curva de equilíbrio líquido-vapor da mistura de triclorosilano e tetraclorosilano calculada no trabalho de José W. Carvalho (14). Utilizando-se do método de McCABE - THIELE (30) para calcular o número de pratos teóricos, obtivemos 12 pratos conforme mostra a Figura V.11. Este número de pratos teóricos obtidos, estão abaixo do número recomendado por Wiberg (20). Para aumentar a eficiência da separação, utilizou-se Anéis de Rasching cujo diâmetro - tro é igual a 1/8 do diâmetro da coluna (23).

A Taxa de Refluxo foi calculada a partir da relação empírica entre o quociente de Refluxo R e o número de pratos n de GILLILAND (24).

A representação gráfica é apresentada na Figura V.12. Com os valores $R_m = 1,26$ e $(n_m + 1) = 9$ determinados através do diagrama de equilíbrio líquido - vapor da mistura de Triclorosilano e Tetraclorosilano (14), foi possível apresentar a variação de n com R como mostra o Quadro V.2. Podemos observar que o número de pratos decresce rapidamente no princípio, mas lentamente depois de um valor de R de cerca de 4 e é provavelmente o mais econômico. Na situação usual (20) a escolha cairá numa Razão de Refluxo R da ordem de 1,3 vezes o valor calculado, isto é 5,2.

A análise do desempenho da coluna de destilação assim projetada foi realizada separando o Triclorosilano da mistura binária Triclorosilano + Tetraclorosilano. Devemos ainda salientar - que outros clorosilanos compõem a mistura produzida pela reação do silício com o gás HCl, mas devido às baixas concentrações - suas interferências no processo de destilação são mínimas e desprezíveis.

Após 30 minutos de destilação, a fração destilada de triclorosilano é mostrado na Tabela V.1 para diferentes composições de partida. Podemos observar que independentemente da composição inicial a concentração destilada de triclorosilano não é inferior à 98,5% o que demonstra um bom desempenho da coluna projetada.

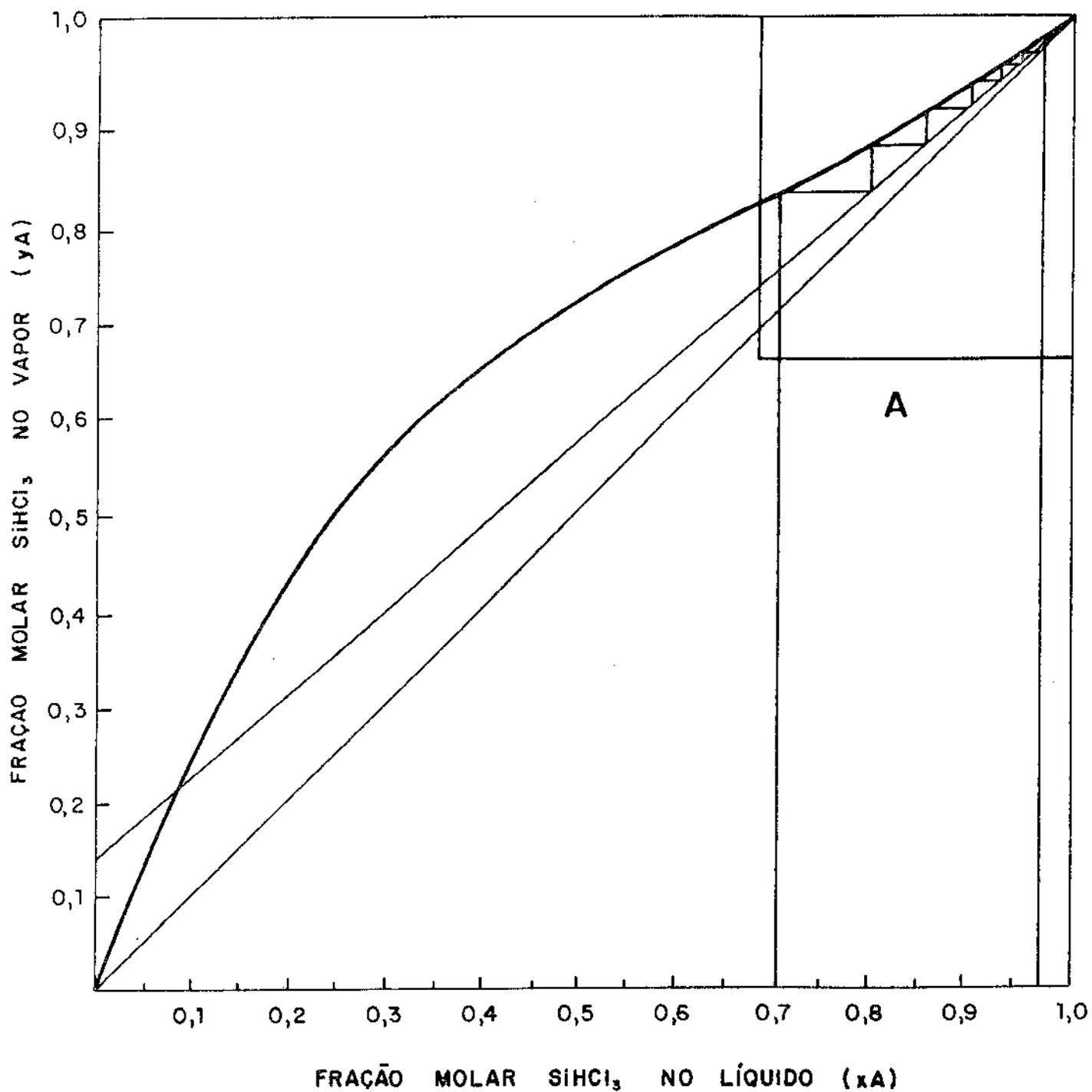


Figura V.11 - Determinação Gráfica do nº de Pratos Utilizando o método McCabe - Thiele

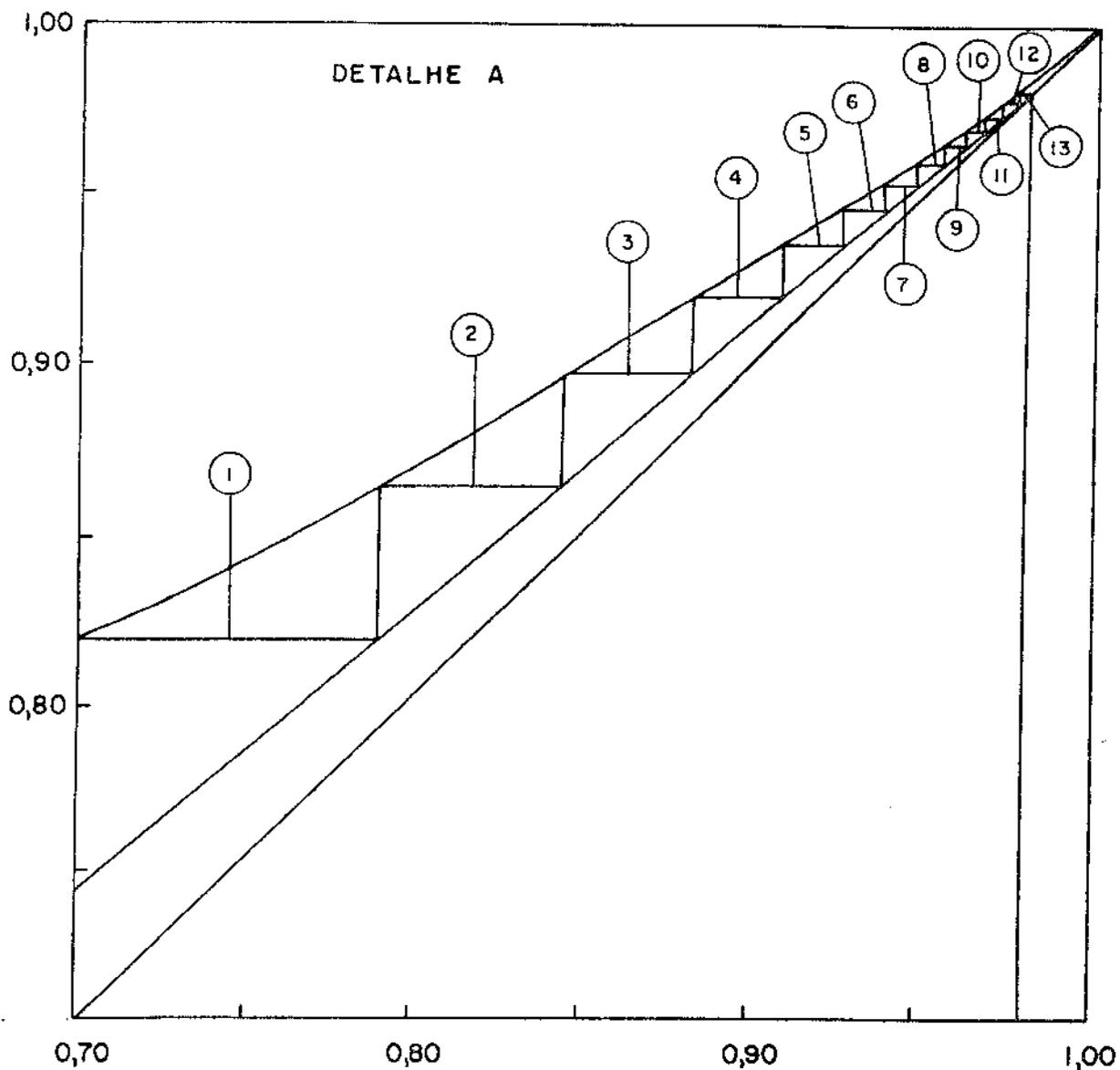
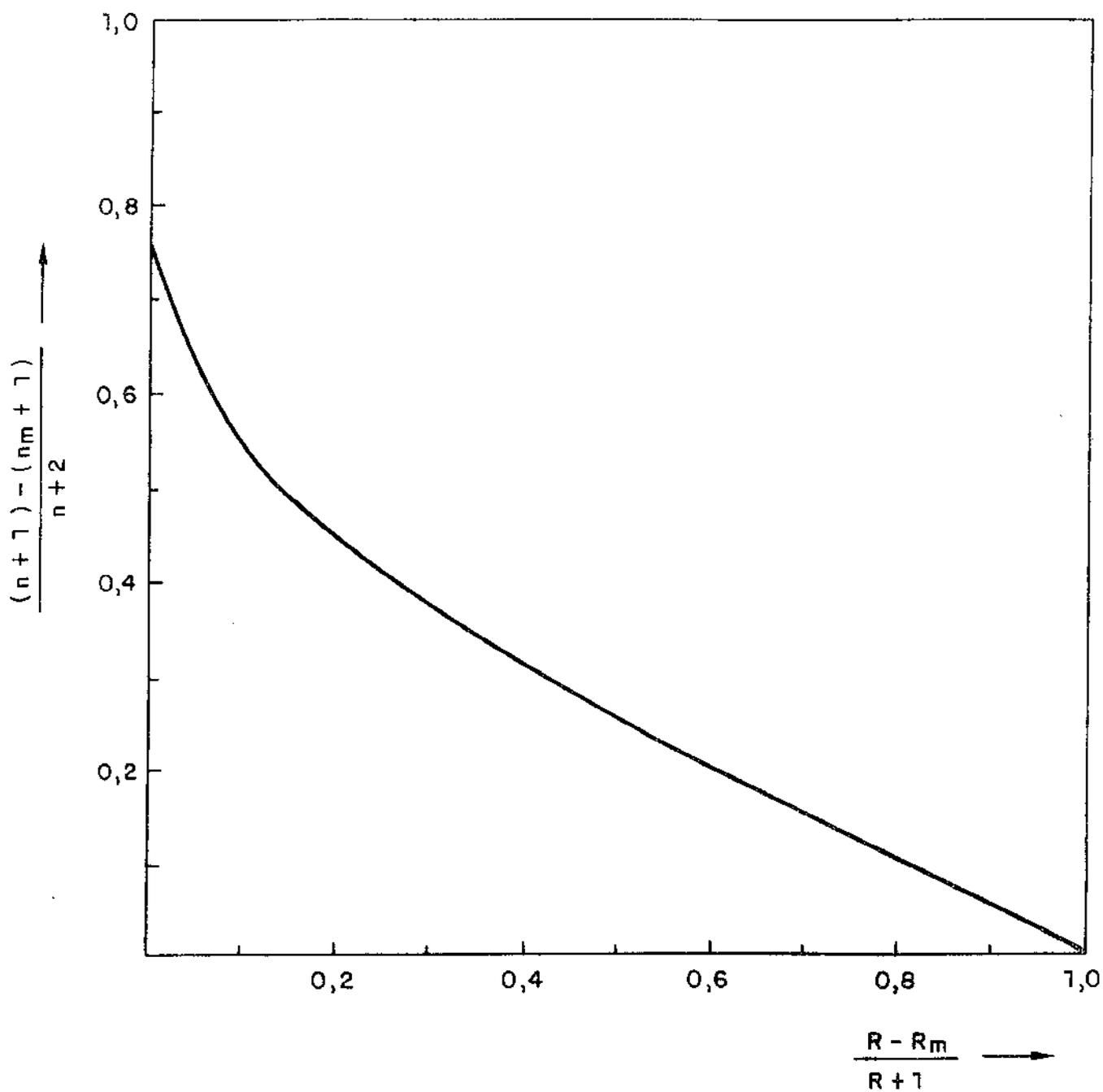


Figura V.11A - Determinação Gráfica do nº de Pratos Utilizando o método McCabe - Thiele



n = nº de pratos

$(n_m + 1)$ = nº de pratos teóricos

R_m = Razão de refluxo mínimo

R = Razão de refluxo

Figura V.12 - Relação entre o Refluxo e o Número de Pratos (24)

Valor de R	$\frac{R - R_m}{R + 1}$	$\frac{(n + 1) - (n_m + 1)}{(n + 2)}$	n
2	0,25	0,42	15,2
3	0,44	0,29	12,0
4	0,55	0,23	11,0
5	0,62	0,18	10,0
6	0,68	0,16	9,9
7	0,72	0,14	9,6
10	0,79	0,11	8,4

Onde: $R_m = 1,26$ (Razão de Refluxo mínimo)

$(n_m + 1) = 9$ (Nº de Pratos Teórico)

Quadro V.2 - Variação de R com n

Para atingir uma pureza superior à pureza de Triclorosilano cromatograficamente puro (pureza superior à 99,9%) foram necessárias duas destilações sucessivas, o que comparado com o resultado apresentado pela análise do trabalho anterior (14) estabelecido em três destilações sucessivas para a mesma pureza de triclorosilano apresenta uma diminuição de uma destilação.

Este resultado obtido é significativo, pois na otimização da produção de triclorosilano purificado ele representa um aumento mínimo de 35% na taxa média de produção de triclorosilano purificado. Em relação a produção de triclorosilano cromatograficamente puro, o valor médio alcançado foi de ordem de 102 g/h. Comparando-se com o valor de 40 g/h alcançado no trabalho anterior (14) conseguimos otimizar a linha de purificação em 2,5 vezes a produção. O Quadro V.3 nos mostra a comparação global otimizada comparada com o trabalho anterior (14).

5.4 - Caracterização do triclorosilano purificado

Todas as características do triclorosilano produzido neste trabalho foram obtidas utilizando técnica de cromatografia gasosa.

José W. Carvalho (14) desenvolveu um método de análise cromatográfica para o triclorosilano, e suas constantes são mostradas na Tabela V.2. Para a identificação dos clorosilanos e outros compostos foi utilizados os parâmetros cromatográficos também - calculados por José W. Carvalho (14), o qual são mostrados na Tabela V.3.

Como material de análise utilizamos os vapores de triclorosilano. Para isto, utilizamos um sistema desenvolvido no trabalho anterior (14) o qual é mostrado na Figura V.13.

Para a análise de triclorosilano com elevada pureza, especialmente a nível de grau eletrônico, os métodos analíticos convencionais não permitem detectar os baixos níveis de impurezas eletricamente ativas, como mostrados na Tabela V.4. Desta forma há necessidade de caracterizar o triclorosilano purificado por medidas de resistividade elétrica. Como esta caracterização-

necessita de equipamento específico e não dispomos deste equipamento na UNICAMP, se fará necessário uma cooperação com outra entidade para isto, deixaremos este tipo de caracterização para - uma fase posterior a este trabalho.

Composição de Triclorosilano de Partida (%)	Composição de Triclorosilano Destilado (%)	Taxa de Refluxo
30	98,6	5,2 : 1
50	99,1.	5,2 : 1
70	99,6	5,2 : 1
90	99,8	5,2 : 1

Tabela V.1 - Composição do Triclorosilano Destilado após 30 minutos de Operação

DESCRIÇÃO	Trabalho Anterior (14)	Neste Trabalho
Coluna	Vidro	Aço Inox 316
Empacotamento	Pérolas de Vidro	Anéis de Rasching
Nº de Pratos Teórico	9	12
Razão de Refluxo	4,5 : 1	5,2 : 1
Nº de Destilação Sucessiva para pureza >99,9% de Triclorosilano	3	2
Produção Média de Triclorosilano Cromatograficamente Puro (> 99,9%)	40 g/h	102 g/h

Quadro V.3 - Condições Otimizadas na Linha de Purificação de Triclorosilano

Temperatura da Coluna	60°C
Temperatura do Vaporizador do Cromatógrafo	70°C
Temperatura do Detector	96°C
Temperatura do Banho Vaporizador de Amostras	25°C
Temperatura do Banho da Válvula Dosadora	60°C
Detector	Condutividade Térmica
Corrente no Detector	265 mA
Gás de Arraste	Hélio (He)
Vazão de Gás de Arraste nas Colunas	48 ml/min
Vazão de Gás de Arraste na Amostra	1-10 ml/min
Pressão de Saída da Válvula Reguladora	7,0 Kg/cm ²
Pressão nas Colunas	5,6 Kg/cm ²
Colunas:	
Analítica:	SE-30 10% Chr WHP
Referência:	DEGS 20% Chr WHP
Velocidade do Papel Registrador	0,25 cm/min
Faixa de Atuação do Registrador	1 mV

Tabela V.2 - Constantes Utilizadas na Análise Cromatográfica (14)

COMPOSTO		(Dr (cm))	Vr (cm ³)	Tr (min)
Argônio	(Ar)	3,45	46,63	1,36
Nitrogênio	(N ₂)	3,50	47,31	1,38
Hidrogênio	(H ₂)	3,65	49,37	1,44
Cloreto de Hidrogênio	(HCl)	5,50	74,40	2,17
Triclorosilano	(SiHCl ₃)	8,30	112,11	3,27
Tetraclorosilano	(SiCl ₄)	12,90	174,17	5,08

Tabela V.3 - Parâmetros Cromatográficos dos Compostos Analisados (14)

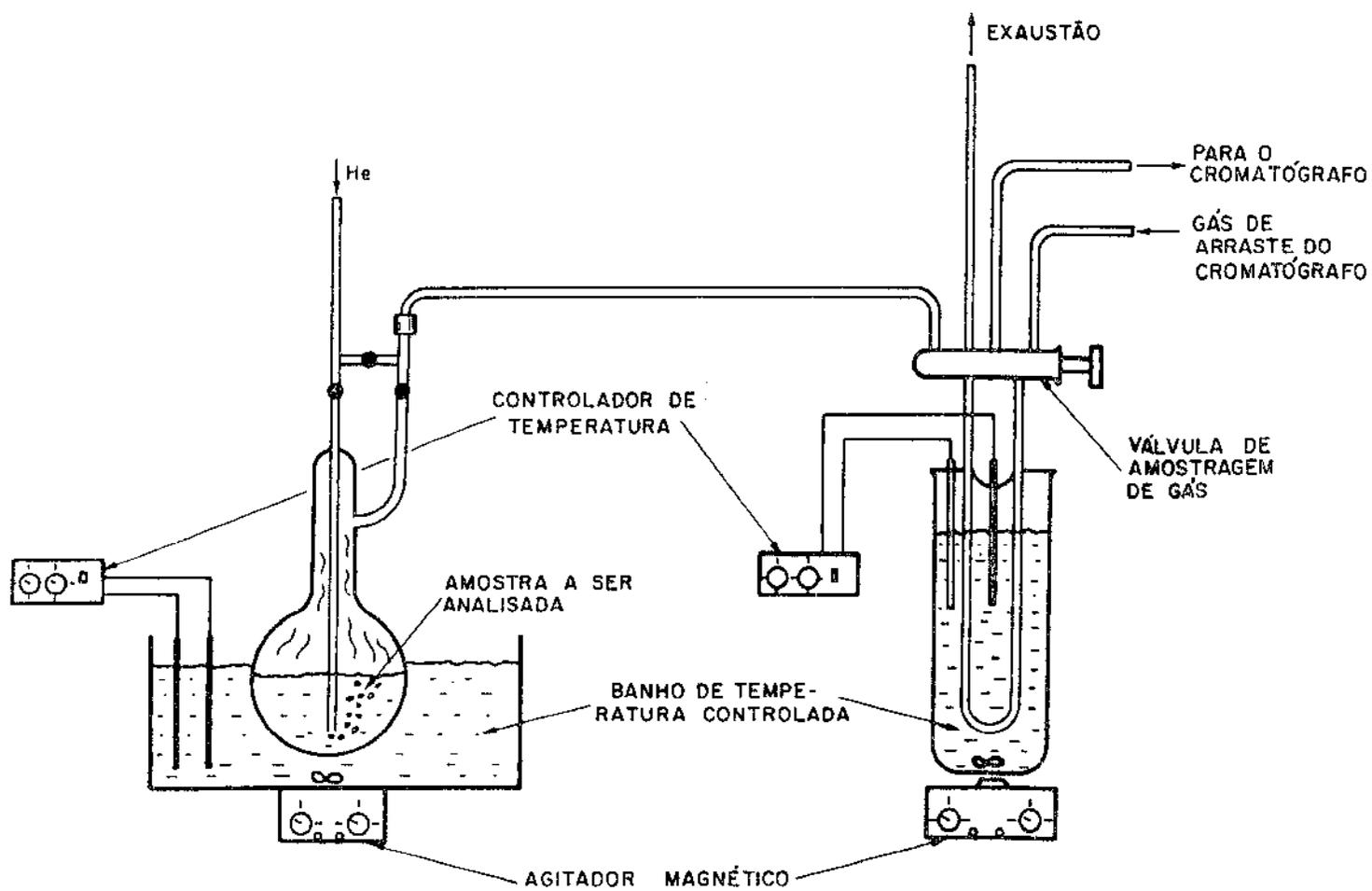


Figura V.13 - Esquema do Dispositivo Vaporizador de Amostras Utilizado para a Caracterização de Clorosilano por Cromatografia Gasosa

COMPOSTO	LIMITE DE ACEITAÇÃO
Triclorosilano - (SiHCl ₃)	Min 99,9%
Tetraclorosilano - (SiCl ₄)	Max 0,01%
Resistividade Elétrica	Min 2000 Ω .cm **
Hidrocarbonetos	Max 5 ppm *
Boro - (B)	Max 0,3 ppba **
Fósforo - (P)	Max 1,5 ppba **
Arsênio - (As)	Max 0,05 ppba **

* Métodos Analíticos

** Medidas Elétricas no Silício Depositado

Tabela V.4 - Análise Típica do Triclorosilano de Grau Eletrônico (25)

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Para o desenvolvimento da otimização da linha de obtenção de triclorosilano utilizou-se dos dados obtidos por José W. Carvalho (14) realizado anteriormente no Laboratório MGE/DEM/UNICAMP utilizando equipamentos em vidro Pyrex. Neste trabalho, foram projetados e construídos equipamentos em aço inox 316 e os resultados obtidos permitiram apresentar as seguintes conclusões:

- 1-) Foram estudadas experimentalmente, os dois fatores - mais importantes que afetam a obtenção de triclorosilano no utilizando leito vertical, a temperatura do reator e a vazão do gás HCl. Estabelecemos como condições otimizadas a temperatura de 360°C e a vazão de gás HCl de 70 l/h.
- 2-) Nas condições otimizadas do reator conseguimos experimentalmente um grau de complementação da ordem de 99% contra 74% no trabalho realizado anteriormente (14).
- 3-) Como otimização global da linha de obtenção de Triclorosilano conseguimos obter uma produção de 120 g/h contra 31 g/h no trabalho anterior (14), representando um aumento de 3,87 vezes.
- 4-) Na destilação do triclorosilano, utilizando uma coluna em aço inox 316 com 12 pratos teóricos e uma taxa de refluxo de 5,2 : 1 conseguimos purificar o triclorosilano com pureza acima de 99,9% em duas destilações sucessivas, o que representa uma diminuição de uma destilação comparada ao trabalho anterior (14) que estabelecia em três destilações para conseguir a mesma pureza.
- 5-) Conseguimos otimização global na linha de purificação do triclorosilano permitindo alcançar a produção média de 102 g/h contra 40 g/h no trabalho anterior (14). Representando um aumento de 2,55 vezes.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Pelos resultados obtidos, pode-se tirar algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a-) Desenvolver reator utilizando leito fluidizado
- b-) Desenvolver sistema que utilize ar purificado na alimentação do reator
- c-) Desenvolver sistema automatizado para controle operacional na obtenção de triclorosilano

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (01) Silane Monomers for Epitaxial Silicon, Union Carbide Corp, New York, 1970.
- (02) BUFF H. and WOHLER F. - Annalen Der Chemieund Pharmacie , 104, pag. 94, 1857.
- (03) KIPPING, F.S. - Annals Soc. Proc. Chem., 20, pg. 15, 1904.
- (04) DILTHEY, W. - Berichte der Deutschen Chemischen Gasellschaft 37, pg. 1139, 1904.
- (05) HAMMOND, M.L. - Silicon Epitaxy, Solid State Technology , 11, pg. 68-70, 1978
- (06) Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional da Produção, Ministério das Minas e Energia, vol. II; pg. 180-91 , 1980.
- (07) Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, vol. I pg. 334-36, 1984
- (08) Quartzo, Perfil Analítico, Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, 20, 1973.
- (09) STILLWELL, W.D. and BOOTH, H.S. - Triclorosilane, J. Am. Chem. Soc., 56, pg. 1529-30, 1934.
- (10) DUDANI, P.G. and PLUST, H.G. - A Simplified Method for Preparation of Very Pure Silicochloroform, Nature, 194 , pg. 85-6, 1962
- (11) JOKLIK, J.A. - Effect of Reaction Conditions on the Direct Synthesis of Triclorosilane, Chem. Prum., 25, pg. 289-91 , 1975

- (12) HUNT, L.P. - Feasible Reactions for Synthesis of Silicon as Determined by a Thermodynamic and Economic Screening Process, Proceedings of the Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, IEE Inc. Vol. II pg. 259-69, 1976.
- (13) HUNT, L.P., SIRTLE E. and SAWER D.A. - High Temperature Reactions in the silicon - Hydrogen - Chlorine System, J. Electrochem. Soc. Solid - State Science and Technology, vol. 121, nº 7, pg. 919-25, 1974.
- (14) CARVALHO, José Wilson C. - Desenvolvimento de um Processo para Obtenção de Triclorosilano à partir de Silício Meta - lúrgico, Tese de Mestrado, DEM/FEC/UNICAMP, Junho, 1980.
- (15) SHASKHOV, Y.M. - Chemical Methods of Making Pure Germanium and Silicon, Trad. by Bradley J.E.S, the Metallurgy of Semiconductors Consultantes Bureau, N.Y., Cap. 3, pg. 27-30, 1961.
- (16) KANE, P.F. and LARRABE, G.B. - Characterization of Semiconductor Materials, McGraw Hill Book, USA, 1970.
- (17) WEAST, R.C. - CRC Hand Book of Chemistry and Physics , 58th Ed., CRC Press Inc., USA, 1977.
- (18) Wachter Chemitronic - Chlorosilane, Burghausen, Al, Ocidental, August, 1979.
- (19) HERRMANN, H.; HERZER H. and SIRTLE, E. - Modern Silicon Technology, Advances in Solid State Physics, Wiesbaden , Friedrich Vieweg and Sohn, pg. 279-315, 1975.
- (20) PERRY, H.R., CHILTON, H.C. - Chemical Engineer's Handbook, McGraw Hill, pg. 20-100, 1973.
- (21) COULSON, J.M, RICHARDSON, J.F. - Chemical Engineering , Pergamon Press, pg. 15-220, 1965

- (22) WIBERG, K.B. - Laboratory Technique in Organic Chemistry, Cap. I, McGraw Hill Book Comp., New York, 1960
- (23) TREYBAL, R.E. - Mass Transfer Operations, McGraw Hill Book Comp., Tokyo, 1955
- (24) GILLILAND, E.R. - Multicomponent Rectification Estimation of the Number of theoretical Plates as a Function of the Reflux Ratio, Ind. Eng. Chem., 32 pg 1220, 1940
- (25) HUNT, L.P. - Low-Cost, Low Energy Process for Producing Silicon, IBID, vol. 77, nº 2, pg. 803-19, 1977
- (26) CAMPBELL, R.D. - Fractional Distillation, J. Chem. Ed., vol. 39, nº 7, pg. 348-53, 1962
- (27) INGLATERRA, P.I. nº 834, 830 - A Method of Producing Purified Silicon Halide, 1960 (Patente)
- (28) INGLATERRA, P.I. nº 893, 495 - A Method of Purifying Silane or Chlorinated Silanes, 1962 (Patente)
- (29) ROCHOW, E.G. - The Chemistry of Silicon, Pergamon Press, USA, 1973
- (30) MCCABE, W.L. and THIELE, E.W. - Graphical Design of Fractionating Columns, Ind. Eng. Chem., vol. 17, nº 6, pg. 605-11, 1925
- (31) GREGOLIN, J.A.R. - Desenvolvimento e Operação de um Reator Para a Deposição de Silício Puro à partir de Triclorosilano Tese de Mestrado. DEM/FEC/UNICAMP, 1979.
- (32) PETERS, W.A. - The Efficiency and Capacity of Fractionating Columns, Ind. Eng. Chem., 14, pg. 476-78, 1922
- (33) SOUDERS, M. and BROWN, G.G. - Design of Fractionating Columns, Ind. Eng. Chem., 26, pg. 98-100, 1934