



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 414**

51 Int. Cl.:
C01B 33/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821225 .5**

96 Fecha de presentación : **12.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2086879**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de triclorosilano.**

30 Prioridad: **25.10.2006 DE 10 2006 050 329**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.10.2011

73 Titular/es: **WACKER CHEMIE AG.**
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE

72 Inventor/es: **Pflügler, Bernhard y**
Ring, Robert

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 414 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de triclorosilano

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de triclorosilano mediante una hidrogenación térmica en la región hipercrítica de presiones.

10 En el caso de la reacción de triclorosilano con hidrógeno para la producción de silicio policristalino resultan grandes cantidades de tetraclorosilano. El tetraclorosilano se puede transformar mediante la conversión de tetraclorosilano, que es una reacción de deshidrohalogenación catalítica o respectivamente térmica de tetraclorosilano con hidrógeno, para dar de nuevo triclorosilano y cloruro de hidrógeno. Para la conversión de tetraclorosilano en triclorosilano se conocen dos variantes de procedimiento. La conversión a bajas temperaturas se efectúa en presencia de silicio y de un catalizador a unas temperaturas situadas en el intervalo de 400 °C hasta 700 °C. Los documentos de patentes de los EE.UU. US 2595620, US 2657114 (de Union Carbide and Carbon Corporation / Wagner 1952) y US 2943918 (de Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques / Pauls 1956) informan acerca de una hidrogenación parcial de tetraclorosilano en presencia de unos catalizadores (p.ej. cloruros metálicos).

20 Puesto que la presencia de unos catalizadores, p.ej. de cobre, puede conducir a unas impurificaciones del triclorosilano y del silicio policristalino producido a partir de éste, se desarrolló un segundo procedimiento, que es el procedimiento a altas temperaturas. En el caso de este procedimiento, los eductos (productos de partida) tetraclorosilano e hidrógeno se convierten químicamente en triclorosilano sin ningún catalizador a unas temperaturas más altas que en el procedimiento a bajas temperaturas. La conversión de tetraclorosilano es un proceso endotérmico, estando limitada la formación de los productos por un equilibrio químico. Con el fin de poder llegar de algún modo a un rendimiento significativo de triclorosilano, en el reactor tienen que estar presentes unas altas temperaturas (> 900 °C). Así, el documento US-A 3933985 (de Motorola INC / Rodgers 1976) describe la reacción de tetraclorosilano con hidrógeno para dar triclorosilano a unas temperaturas situadas en el intervalo de desde 900 °C hasta 1.200 °C, y con una relación molar de H₂:SiCl₄ de desde 1:1 hasta 3:1. En este caso se alcanzan unos rendimientos de triclorosilano de 12 - 13 %.

30 El documento US-A 4217334 (de Degussa / Weigert 1980) describe un procedimiento optimizado para la transformación de tetraclorosilano en triclorosilano mediante la hidrogenación de tetraclorosilano con hidrógeno en un intervalo de temperaturas de desde 900 °C hasta 1.200 °C. Mediante una alta relación molar de H₂:SiCl₄ (hasta de 50:1) y un enfriamiento rápido del producto gaseoso caliente con un líquido hasta una temperatura situada por debajo de 300 °C (el líquido es: el producto o un líquido inerte, con unos períodos de tiempo de enfriamiento de 50 ms = milisegundos), se consiguen unos rendimientos manifiestamente más altos de triclorosilano (de hasta aproximadamente 35 % en el caso de una relación de H₂:SiCl₄ de 5:1). Unas desventajas de este procedimiento son la proporción manifiestamente más alta de hidrógeno en el gas de reacción así como el enfriamiento rápido mediante un líquido, que se usa, puesto que ambas cosas aumentan grandemente el esfuerzo energético, y por consiguiente los costes del procedimiento. El enfriamiento rápido es necesario para congelar el equilibrio de reacción, que se encuentra desplazado hacia el lado de SiHCl₃ y HCl.

40 A partir del documento US 4.217.334 se conoce también que es ventajoso "congelar" el equilibrio mediante un enfriamiento rápido. En el documento US 4217334 esto sucede mediante un enfriamiento rápido inmediato con SiCl₄ desde 1.100 °C hasta 300 °C. También este procedimiento es insatisfactorio desde el punto de vista energético y, por consiguiente, caro.

50 El resumen acerca del documento de patente japonesa JP60081010 (de Denki Kagaku Kogyo K.K./1985) describe un procedimiento de enfriamiento rápido en el caso de unas relaciones más bajas de H₂:SiCl₄ para la elevación del contenido de triclorosilano en el producto gaseoso. Las temperaturas en el reactor se sitúan desde 1.200 °C hasta 1.400 °C; la mezcla de reacción se enfría en el transcurso de un segundo hasta llegar a menos que 600 °C. También en el caso de este procedimiento de enfriamiento rápido, la energía del gas de reacción se pierde en una gran parte, lo que repercute muy negativamente sobre la rentabilidad del procedimiento.

55 El documento de patente alemana DE 3024319 describe un procedimiento continuo, en el que una mezcla de tetraclorosilano e hidrógeno reacciona en un reactor de alta temperatura a 900 - 1.300 °C, y en el que el cloruro de hidrógeno resultante, después de haberse enfriado, se hace reaccionar en un reactor dispuesto detrás, en presencia de un catalizador de silicio a 280 hasta 350 °C, para dar una cantidad adicional de triclorosilano. El tetraclorosilano y el hidrógeno, que no han reaccionado, se aportan de nuevo al reactor de alta temperatura. De manera preferida, este procedimiento se lleva a cabo a 1 hasta 6 bares. Con el fin de aumentar la eficiencia energética del procedimiento, en el documento DE 3024319 se integra una unidad de intercambio de calor en el reactor de alta temperatura.

65 A causa de la creciente importancia económica de la producción de silicio policristalino, p.ej. para las aplicaciones fotovoltaicas, y de los precios de la energía, que están aumentando constantemente, en los últimos años se han emprendido en grado aumentado esfuerzos para estructurar el empleo de energía primaria más eficientemente en el

caso de la conversión de silanos, referido al rendimiento de triclorosilano. Una misión del invento consistió en poner a disposición un procedimiento barato para la preparación de triclorosilano mediante una hidrogenación térmica de tetraclorosilano, que haga posible un alto rendimiento de triclorosilano con una rentabilidad aumentada en comparación con la del estado de la técnica.

5 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento, en el que un educto gaseoso que contiene tetraclorosilano se hace reaccionar con un educto gaseoso que contiene hidrógeno, a una temperatura de desde 900 °C hasta 1.300 °C, resultando una mezcla de productos que contiene triclorosilano, que está caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión hipercrítica de los eductos gaseosos.

10 De manera preferida, el educto gaseoso que contiene tetraclorosilano, consiste en tetraclorosilano a solas. De manera preferida, el educto gaseoso que contiene hidrógeno consiste en hidrógeno a solas. De manera preferida, la mezcla de productos, que contiene triclorosilano, consiste en triclorosilano, cloruro de hidrógeno así como los eductos gaseosos que no han reaccionado.

15 La velocidad de reacción, con la que se ajusta el equilibrio químico, está vinculada con el aumento de la presión. A una presión situada por encima de la presión crítica de la mezcla de los eductos gaseosos (la mezcla de eductos), el equilibrio químico se ajusta casi independientemente del período de tiempo de permanencia de los eductos gaseosos en el recinto de reacción. Una elevación de la presión por encima de la presión crítica de la mezcla de eductos no aumenta adicionalmente el rendimiento de triclorosilano, de tal manera que como presión óptima se escoge una presión situada por encima de la presión crítica de la mezcla de eductos.

20 La presión crítica del hidrógeno se sitúa en aproximadamente 12,9 bares, y la presión crítica del tetraclorosilano se sitúa en 35,9 bares. La presión crítica de la mezcla se establece a partir de la suma de las proporciones molares de los componentes en la mezcla, multiplicada por la presión crítica de los componentes individuales. La mezcla se presenta en estado hipercrítico tan pronto como la presión del sistema es mayor que la presión crítica de la mezcla. Éste es el caso p.ej. con una relación molar de tetraclorosilano:H₂ = 1:3 a 18,7 bares.

25 De manera preferida, la reacción se efectúa a una presión mayor que 12,9 bares, de manera preferida a 12,9 hasta 100 bares. De manera especialmente preferida, la reacción se efectúa a una presión de 12,9 - 35,9 bares, es decir en la región hipercrítica de presiones de una mezcla de H₂ y tetraclorosilano. De manera particularmente preferida, la reacción se efectúa a una presión de 14 - 24 bares.

30 De manera preferida, el tetraclorosilano y el hidrógeno se presentan en una relación molar de desde 1:1 hasta 1:100. De manera especialmente preferida, la relación molar de tetraclorosilano : H₂ se sitúa en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:10 y de manera particularmente preferida en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:3. La eficiencia aumentada, que se consigue de esta manera, se manifiesta, en el caso de un tamaño preestablecido del reactor, en un aumentado rendimiento de espacio-tiempo de triclorosilano, así como en una eficiencia energética más alta del proceso global.

35 El procedimiento conforme al invento, tal como es usual para el procedimiento realizado a altas temperaturas, tiene lugar sin la adición de otros componentes adicionales, tal como p.ej. la de un catalizador. De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 950 - 1.200 °C.

40 El período de tiempo de permanencia de los eductos gaseosos en la zona de reacción es preferiblemente de 200 - 0,05 segundos, de manera especialmente preferida de desde 10 hasta 0,1 segundos.

45 La mezcla de productos se enfría a 300 °C a continuación de manera preferida en un período de tiempo de enfriamiento de desde 200 hasta 0,05, de manera preferida de desde 10 hasta 0 segundos. El enfriamiento se efectúa de manera preferida mediante un intercambiador de calor en contracorriente p.ej. tal como se describe en el documento DE 3024319.

50 En las mencionadas condiciones se pone de manifiesto un rendimiento manifiestamente mejorado de triclorosilano. En el caso de los mencionados períodos de tiempo de permanencia y períodos de tiempo de enfriamiento a 300 °C, a una presión de un bar y con una relación molar de 1:3 se consigue un rendimiento de triclorosilano de aproximadamente 11 - 12 % en peso. En el caso de un aumento de la presión hasta 5 bares, se consigue un rendimiento de triclorosilano de aproximadamente 13,5 % del triclorosilano. A unas presiones más altas, situadas en la región de la presión hipercrítica de la corriente de eductos se consigue el más alto rendimiento de triclorosilano, de casi 20 %.

55 El procedimiento conforme al invento hace posible un alto rendimiento de triclorosilano junto con una recuperación simultánea de energía. Además, en el caso de un tamaño preestablecido del reactor, él hace posible un rendimiento de espacio-tiempo más alto que en los procedimientos habituales, y una reducción que le acompaña del calor desperdiciado del reactor así como una disminución del tamaño de los dispositivos periféricos, tales como p.ej. del intercambiador de calor.

60

65

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo en un reactor usual para la hidrogenación de SiCl_4 . De manera preferida, él se lleva a cabo en un reactor, cuyas paredes internas, que entran en contacto con los gases de reacción, están revestidas con unas piezas constructivas constituidas sobre la base de nitruro de silicio o de carburo de silicio, o consisten en los mencionados materiales. Un tal reactor se conoce por ejemplo a partir del documento DE 102005046703.

Cuando el reactor se compone de un acero al C (carbono) no aleado utilizado usualmente en el caso de la reacción a altas temperaturas, entonces la temperatura de las paredes del reactor se debería mantener por debajo de $200\text{ }^\circ\text{C}$ con un medio de refrigeración. Para esto, el reactor está provisto de una pared doble, a través de la que circula el medio de refrigeración. Como medio de refrigeración entra(n) en cuestión agua, pero también unos silanos tales como p.ej. el SiCl_4 . Alternativamente y con el fin de evitar la necesidad de una refrigeración, el reactor puede estar constituido también por un acero aleado en mayor grado, tal como p.ej. el X12CrMo7.

De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo a una presión del sistema de la corriente de eductos, que está situada en la región hipercrítica, por cuyo concepto se han de entender los intervalos de presiones que ya se han mencionado, y a una presión del sistema de la corriente de productos, que está situada en la región subcrítica, por cuyo concepto se ha de entender una presión del sistema que es más pequeña que la presión crítica de la mezcla de productos. Esto se consigue p.ej. mediante el recurso de que la mezcla de productos se descomprime inmediatamente detrás de la zona de reacción. De manera especialmente preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor con un intercambiador de calor integrado.

En lo sucesivo se ilustra más detalladamente el invento con ayuda de Ejemplos así como de Ejemplos comparativos. Los ensayos descritos en los Ejemplos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio cuarzoso, que está rodeado por una envoltura de acero resistente a la presión. El volumen total del reactor con el intercambiador de calor integrado puede ser puesto bajo presión. Como generador de la presión sirve el hidrógeno, que es comprimido a la presión deseada por medio de un compresor. Este reactor se designa en lo sucesivo como reactor de alta temperatura.

Ejemplo 1:

Una mezcla gaseosa a base de 25 % en moles de tetraclorosilano y de 75 % en moles de hidrógeno se llevó a reaccionar en cada caso a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ y con los escalones de presión mencionados en la Tabla 1 y durante un período de tiempo de permanencia de un segundo en un reactor de alta temperatura. En este caso, la mezcla gaseosa se calienta previamente en una unidad de intercambio de calor que es calentada previamente por los gases calientes que salen del reactor, y se conduce finalmente a través de un reactor de alta temperatura a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$. La composición del producto gaseoso que sale del reactor, que es una mezcla de SiHCl_3 (TCS) y de SiCl_4 (STC), se determinó con ayuda de un cromatógrafo de gases. Los valores de medición se reproducen en la Tabla 1.

Tabla 1

Presión [bar]	Proporción de TCS (medida) [% en peso]
1	12,3
6	13,5
10	14,1
19	18,9
24	19,8
30	19,8

El contenido de STC se establece en cada caso como una proporción de TCS de 100 % en peso.

Estos resultados muestran que, en el caso de una presión elevada, la velocidad de reacción, en el caso de un período de tiempo de permanencia de aproximadamente un segundo, aumenta grandemente, y después de haberse alcanzado la presión crítica de la mezcla de eductos (en el presente caso 18,6 bares) no se llega a ningún aumento significativo del rendimiento de TCS.

Ejemplo 2:

Una mezcla gaseosa a base de 25 % en moles de tetraclorosilano y de 75 % en moles de hidrógeno se calentó previamente en una unidad de intercambio de calor por medio de los gases calientes, que salen del reactor, y finalmente, a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$, se hizo pasar a través de un reactor de alta temperatura. El período de tiempo de permanencia en el reactor es de 50 ms, o respectivamente de 500 ms o respectivamente de 5 segundos. El período de tiempo de enfriamiento fuera del reactor se mantiene constante en aproximadamente un segundo. La presión se hizo variar tal como se indica en la Tabla 2. La composición del producto gaseoso que sale del reactor, que es una mezcla de SiHCl_3 y SiCl_4 , se determinó con ayuda de un cromatógrafo de gases. Los valores de medición se reproducen en la Tabla 2.

Tabla 2

Presión	Triclorosilano [% en peso] período de tiempo de permanencia 50 ms	Triclorosilano [% en peso] período de tiempo de permanencia 500 ms	Triclorosilano [% en peso] período de tiempo de permanencia 5 segundos
1	11,8	12,0	12,0
10	12,8	13,3	14,0
19	18,6	18,8	18,6
24	19,2	19,7	19,3

- 5 El Ejemplo muestra que la velocidad de producción en la región de presiones $> p_{krit}$ (en el presente caso 18,6 bares) es independiente del período de tiempo de permanencia en el recinto de reacción.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento, en el que un educto gaseoso que contiene tetraclorosilano se hace reaccionar con un educto gaseoso que contiene hidrógeno a una temperatura de desde 900 °C hasta 1.300 °C, con lo que resulta una mezcla de productos que contiene triclorosilano, caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión hiper crítica de los eductos gaseosos.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión mayor que 12,9 bares, de manera preferida a 12,9 hasta 100 bares, de manera especialmente preferida a 12,9 - 35 bares, de manera especialmente preferida a 14 - 24 bares.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el tetraclorosilano y el hidrógeno se presentan en una relación molar de desde 1:1 hasta 1:100, de manera preferida de desde 1:1 hasta 1:10 y de manera particularmente preferida de desde 1:1 hasta 1:3.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque los eductos gaseosos permanecen en la zona de reacción durante 200 - 0,05 segundos, de manera preferida durante 10 hasta 0,1 segundos.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión del sistema de la corriente de eductos, que está situada en la región hiper crítica, y a una presión del sistema de la corriente de productos, que está situada en la región sub crítica.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la presión del sistema de la corriente de productos en la región sub crítica se consigue mediante una descompresión, que se efectúa detrás de la zona de reacción.