



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 597**

51 Int. Cl.:

C01B 33/04 (2006.01)

C01G 17/00 (2006.01)

C01B 6/00 (2006.01)

C01B 6/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08734828 .0**

96 Fecha de presentación : **28.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2132137**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Hidrogenación catalítica.**

30 Prioridad: **30.03.2007 DE 10 2007 015 750**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73 Titular/es: **SPAWNT PRIVATE S.à.r.l.**
16, rue Jean l'Aveugle
1148 Luxembourg, LU

72 Inventor/es: **Holl, Sven;**
Mohsseni-Ala, Sayed-Javad;
Bauch, Christian;
Auner, Norbert;
Holthausen, Max y
Wagner, Matthias

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

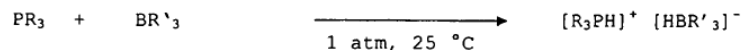
Hidrogenación catalítica

De acuerdo con la invención, se describe un método para la hidrogenación catalítica de silanos o germanos halogenados, en el cual los mono-, oligo- o polisilanos o -germanos halogenados son hidrogenados o parcialmente hidrogenados con pares ácido-base Lewis hidrogenados y los pares de ácido-base Lewis parcialmente halogenados son hidrogenados nuevamente mediante desprendimiento de haluro de hidrógeno y en particular bajo subsiguiente adición de H₂ y su heterólisis en el par ácido-base Lewis.

En el estado de la técnica se conocen diferentes métodos para la hidrogenación de silanos y germanos. El halosilano se hidrogena con hidruros metálicos como según por ejemplo SU 1766925 A1 o JP 50017035 con hidruro de titanio, según por ejemplo JP 2003313190 A2 con hidruro de sodio, según por ejemplo JP 1234316 o EP 102293 A2 con hidruro de litio, según por ejemplo RU 2266293 C1 o US 5965762 A con hidruro de litio aluminio o según por ejemplo JP 2003119200 A2 con borohidruro de sodio. El hidruro metálico puede estar sustituido con un radical orgánico, como se describe por ejemplo en JP 61063515 A2 para hidruro de dietilaluminio. Los oligosilanos halogenados son hidrogenados parcialmente mediante enlace-escisión Si-Si con haluro de hidrógeno en presencia de diferentes catalizadores, como se revela por ejemplo en EP 737687 A1 o EP 574912 A1. SiCl₄ reacciona por ejemplo según US 5716590 de modo catalítico con hidrógeno para dar HSiCl₃. También en presencia de un receptor de haluro como los metales Al, Mg o Zn el halosilano reacciona con hidrógeno, como se describe por ejemplo en US 2406605, US 5329038 A o DE 4119578 A1. Se obtiene por ejemplo SiH₄ según JP 11156199 AA o JP 59121110 AA mediante intercambio de sustituyentes a partir de HSiCl₃, donde se forma simultáneamente SiCl₄.

Por un lado son desventajas del método conocido los bajos rendimientos y una gran cantidad de subproductos y por otro lado en la necesidad de una etapa electroquímica para la regeneración del agente de hidrogenación.

A partir del estado de la técnica se conoce según 1) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, "Reversible, metal-free hydrogen activation", Science 2006, 314, 1124 y 2) G. C. Welch, D. W. Stephan, "Facile heterolytic cleavage of dihydrogen by phoshines and boranes", J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1880 que una combinación adecuada de fosfinas PR₃ y boranos BR'₃ escinde de modo heterolítico el hidrógeno.



La invención basa su objetivo en establecer un método para la hidrogenación de haluros de silicio o germanio, con el cual se obtenga un rendimiento particularmente alto con una fracción baja de subproductos.

De acuerdo con la invención este objetivo es logrado mediante un método según la reivindicación 1.

En las reivindicaciones de abajo se describen perfeccionamientos ventajosos de la invención.

Preferiblemente se emplea como base Lewis un R₃E con E = N, P o As y R = alquilo, arilo, O-alquilo, O-arilo o halógeno halógeno y como ácido Lewis un R'₃E' con E' = B, Al o Ga y con R' = alquilo, arilo, sustituyentes alquilo y arilo halogenados o halógeno.

Los elementos preferidos del grupo principal IV son halogenados con cloruro o flúor.

La hidrogenación del par ácido-base ocurre preferiblemente con una temperatura entre -80 °C y 200 °C. Además la hidrogenación del par ácido-base Lewis ocurre preferiblemente a una presión entre 0,1 MPa y 10,0 MPa.

La hidrogenación del silano/germano halogenado es ejecutada preferiblemente a una temperatura entre -20°C y 200 °C. Además la hidrogenación del silano/germano halogenado ocurre preferiblemente a una presión entre 0,05 MPa y 0,5 MPa.

En un perfeccionamiento del método acorde con la invención, en un reactor de hidrogenación se retiran los compuestos de hidrógeno-elemento del grupo principal IV. que precipitan como materia sólida, mediante un dispositivo de sustracción en el fondo del reactor. Los compuestos gaseosos de hidrógeno-elemento del grupo principal IV. formados en el reactor de hidrogenación son obtenidos preferiblemente en un dispositivo de evacuación.

El haluro de hidrógeno que se forma en un reactor de reacción es expulsado preferiblemente por vía térmica y evacuado del proceso por una válvula. La escisión del haluro de hidrógeno ocurre preferiblemente a temperaturas entre 100 °C y 300 °C.

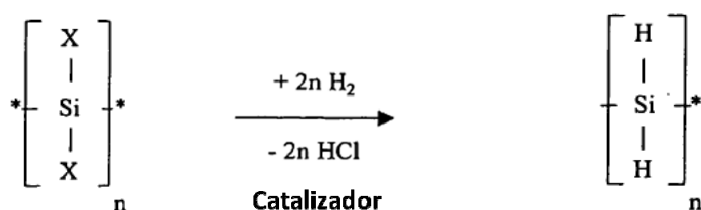
En una forma especial de operar del método acorde con la invención se ejecuta la segunda etapa en un primer reactor y la tercera etapa en un segundo reactor. En ello, se lleva nuevamente el par ácido-base regenerado al primer reactor.

5 De modo adecuado, el par ácido-base Lewis halogenado es hidrogenado nuevamente en una tercera etapa mediante nueva adición de H_2 .

Es base del método acorde con la invención de la realización de un sistema de catalizador para la conversión catalítica de monómeros, oligómeros o polímeros de halosilanos en los correspondientes polisilanos SiH_{n+2} y $[SiH_2]_n$ hidrogenados por medio de H_2 . Lo mismo aplica para el empleo de germanos.

Los correspondiente aplica también para mezclas de diferentes silanos o germanos halogenados.

10 Esta conversión catalítica puede representarse como sigue:

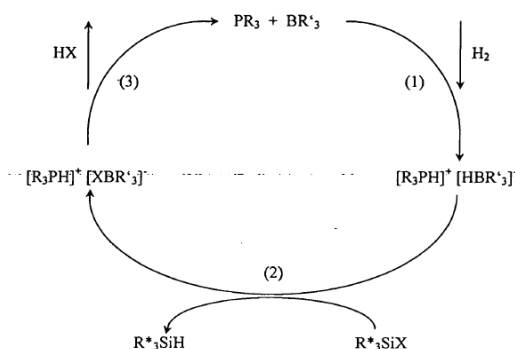


El nuevo método incluye, aparte de la hidrogenación de los oligo- o polisilanos halogenados también la correspondiente transformación de tetraclorosilano o monosilanos halogenados en SiH_4 .

15 El nuevo método de hidrogenación catalítica hace posible también hidrogenaciones especiales como por ejemplo de $SiCl_4$ hasta $HSiCl_3$ donde estos productos parcialmente hidrogenados de por sí pueden ser conducidos a otros empleos o pueden ser recirculados para la hidrogenación total en el proceso.

20 A partir del estado de la técnica se sabe que los pares ácido-base Lewis, los cuales debido a su estructura estéricamente impedida no pueden formar productos de adición, puede servir como catalizadores para escisión heterolítica de H_2 . Los ácidos Lewis y bases Lewis pueden estar presentes como compuestos separados, sin embargo ellos pueden estar contenidos dentro de un compuesto molecular. Además, los compuestos catalíticamente activos pueden estar presentes fijos sobre cuerpos de soporte. Como bases Lewis pueden servir compuestos de los elementos $E = N, P$ o As , como ácidos los compuestos de los elementos $E' = B, Al$ y Ga .

El nuevo ciclo de catálisis o sea por ejemplo, para la hidrogenación de silanos halogenados, a través del siguiente circuito



25 donde R puede ser alquilo, arilo, O-alquilo, O-arilo o halógeno, R' puede ser alquilo, arilo, sustituyentes alquilo y arilo halogenados o halógenos, $R^* = H$, halógeno, alquilo, arilo, sililo, O-alquilo o O- arilo y $X = F, Cl, Br, I$.

Esencialmente, el método acorde con la invención transcurre en tres etapas:

30 - la heterólisis de H_2 (etapa 1) mediante el catalizador, ocurre preferiblemente en el rango de temperatura de $-80^\circ C$ a $200^\circ C$ a presiones de 0,1 MPa - 10,0 MPa,

- la hidrogenación de los compuestos de halógeno (R^*3SiX) y la separación de los productos hidrogenados ocurre en una etapa 2 preferiblemente a $-20^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$ y una presión de 0,05 - 0,5 MPa,

-en una tercera etapa se lleva a cabo la escisión de HX, térmicamente o dado el caso con ayuda estérica de bases muy exigentes y/o no nucleofílicas. La escisión térmica ocurre preferiblemente a $100^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$.

5 En la figura 1 se representa el método acorde con la invención, en una primera forma de operar. En ésta forma de operar se lleva a cabo la hidrogenación del catalizador, reacción del silano/germano y regeneración del catalizador en un solvente unitario o mezcla de solventes.

10 En la figura 2 se representa el método acorde con la invención, en una segunda forma de operar. En ésta forma de operar puede ocurrir la hidrogenación del catalizador en otro solvente o mezcla de solventes distinto al de la reacción del silano/germano y el catalizador es aislado antes de la regeneración mediante destilación.

Lista de referencia

1. Puente hasta el reactor de hidrogenación 4
2. Admisión silano o germano halogenado
3. Remoción de silano hidrogenado y halosilano o halogermano parcialmente hidrogenados gaseosos
- 15 4. Reactor de hidrogenación
5. Silano hidrogenado y halosilano o bien correspondiente germano parcialmente hidrogenados presentes en forma de gas
6. Tubuladura de entrada para silano o germano halogenados
7. Mezcla de reacción en el reactor de hidrogenación
- 20 8. Polisilano hidrogenado o polisilano o bien correspondiente germano halogenado parcialmente hidrogenado precipitados
9. Tubuladura de extracción
10. Bomba de circulación
11. Admisión de par ácido-base usado para la regeneración
- 25 12. Reactor de regeneración para la expulsión de HX
13. Serpentín de calefacción
14. Nivel de líquido en el reactor de regeneración
15. Tubuladura de descarga para HX gaseoso
16. Válvula de descarga
- 30 17. HX gaseoso
18. Enfriador
19. Tubuladura de alimentación para H_2
20. Mezcla de reacción para la heterólisis de H_2
21. Reactor para la re-hidrogenación de los pares ácido-base Lewis
- 35 22. Válvula de alimentación para H_2

- 23. Admisión de H₂
- 24. Tubuladura de extracción para catalizador desgasificado
- 25. Manta de calentamiento
- 26. Nivel de llenado del reactor de regeneración
- 5 27. Tubuladura de descarga para el vapor de solvente y HCl gaseoso
- 28. Válvula de descarga
- 29. Solvente y/o HCl gaseosos
- 30. Tubuladura de extracción para catalizador hidrogenado
- 31. Admisión para solvente y catalizador desgasificado
- 10 32. Admisión de solvente
- 33. Admisión para catalizador hidrogenado

REIVINDICACIONES

1. Método para la hidrogenación de haluros de silicio o haluros de germanio, **caracterizado porque** en una primera etapa se hidrogena un par ácido-base Lewis por adición de H_2 y en una segunda etapa se hidrogenan haluros monoméricos, oligoméricos o poliméricos de Si o Ge con un par ácido-base Lewis que contiene H y en una tercera etapa se regenera el par ácido-base Lewis que contiene halógeno por desprendimiento de haluro de hidrógeno.
2. Método para la hidrogenación de haluros de silicio o haluros de germanio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como base Lewis se emplea un R_3E con $E = N, P$ o As y $R =$ alquilo, arilo, O-alquilo, O-arilo o halógeno y como ácido Lewis se emplea un R'_3E' con $E' = B, Al$ o Ga y con $R' =$ alquilo, arilo, sustituyentes alquilo y arilo halogenados o halógeno.
3. Método para la hidrogenación de haluros de silicio o haluros de germanio según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** los elementos preferidos del grupo principal IV. son halogenados con cloro o flúor.
4. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** la hidrogenación del par ácido-base Lewis es realizada a una temperatura entre $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
5. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado porque** se realiza la hidrogenación del par ácido-base Lewis a una presión entre 0,1 MPa y 10,0 MPa.
6. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** se ejecuta la hidrogenación del silano/germano halogenado a una temperatura entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
7. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** se ejecuta la hidrogenación del silano/germano halogenado a una presión entre 0,05 MPa y 0,5 MPa.
8. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado porque** compuestos de hidrógeno-elemento del grupo principal IV que precipitan en un reactor de hidrogenación (4) se retiran del fondo de reactor como materia seca mediante un dispositivo de extracción.
9. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado porque** en un reactor de hidrogenación (4) se obtienen compuestos gaseosos de hidrógeno-elemento del grupo principal IV. a través de un dispositivo de extracción.
10. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado porque** el haluro de hidrógeno formado en un reactor de regeneración (12) se expulsa térmicamente y se extrae del proceso por una válvula (16).
11. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado porque** la escisión térmica del haluro de hidrógeno ocurre a una temperatura entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
12. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la segunda etapa es ejecutada en un primer reactor y la tercera etapa es ejecutada en un segundo reactor.
13. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el par ácido-base Lewis regenerado es llevado nuevamente al primer reactor.
14. Método para la hidrogenación de haluros de silicio y haluros de germanio según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el par ácido-base Lewis que contiene halógeno es hidrogenado nuevamente en la tercera etapa por nueva adición de H_2 .

Figura 1

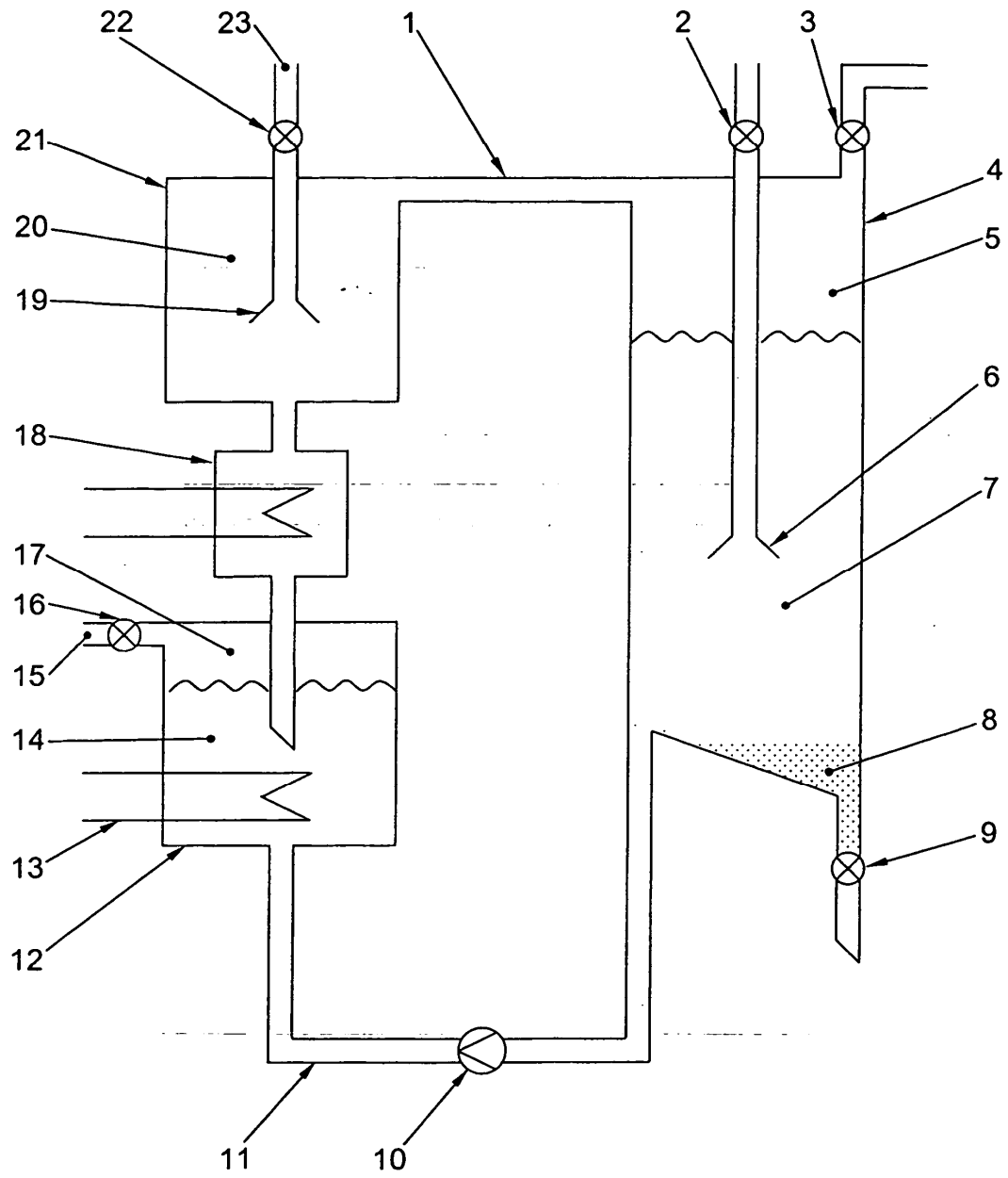


Figura 2

