

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 323**

51 Int. Cl.:
B03C 1/00 (2006.01)
C07F 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02751917 .2**
96 Fecha de presentación: **18.08.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1438139**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

54 Título: **MÉTODO PARA ELIMINAR IMPUREZAS DE LOS RESIDUOS QUE CONTIENEN SILICIO.**

30 Prioridad:
27.08.2001 NO 20014148

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2011

73 Titular/es:
ELKEM AS
HOFFSVEIEN 65 B
0377 OSLO, NO

72 Inventor/es:
RONG, Harry, Morten;
SORHEIM, Haavard y
OYE, Harald, Arnljot

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 323 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

Método para eliminar impurezas de los residuos que contienen silicio.

5 Campo Técnico

La presente invención se refiere a un método para eliminar impurezas del polvo de silicio residual que se obtiene en la producción de organoclorosilanos y clorosilanos.

Técnica Anterior

10 El método comercial para la fabricación de organohalosilanos es bien conocido y se describe en la patente norteamericana número 2.380.995. Esta patente describe la reacción directa de un organohalogenuro, tal como el clorometano, con partículas de silicio para producir el organoclorosilano. Un catalizador de cobre se mezcla con las partículas de silicio para formar una masa de reacción, también denominada masa de contacto. La reacción se efectúa normalmente en un reactor de tipo de lecho fluido. Una parte de las partículas de silicio se extrae del reactor con los gases de los organoclorosilanos producidos y se recupera en ciclones o filtros. El residuo recuperado del ciclón o del filtro tiene un alto contenido de silicio elemental sin reaccionar contaminado por compuestos de cobre, hierro, cloro y otros.

20 Además, de vez en cuando el reactor debe ser parado y la masa de reacción usada retirada, con lo cual, a continuación, se debe añadir masa de reacción nueva. La masa de reacción usada contiene todavía una cantidad apreciable de silicio elemental, pero está contaminada con compuestos de una serie de elementos, particularmente de cobre, carbono, calcio, hierro, aluminio y cloro, así como partículas de óxido y de carburo procedentes de la escoria. Estos contaminantes se acumulan en el reactor durante el proceso y después de un cierto período de tiempo, la masa de reacción usada tiene que ser retirada del reactor como un residuo. Esta masa de reacción usada o residuo se ha depositado convencionalmente o ha sido tratada y acondicionada para su uso en otros procesos.

30 El proceso comercial para la producción de triclorosilano (TCS) es también bien conocido y normalmente se lleva a cabo en un reactor de lecho fluido o un reactor de lecho agitado por la reacción de las partículas de silicio con gas de HCl. Este proceso generalmente se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 550°C. También en este proceso se obtiene un residuo que contiene una cantidad apreciable de silicio elemental, pero que está contaminado por compuestos de hierro, aluminio y calcio, así como por óxido y partículas de carburo procedentes de la escoria. Por lo tanto este residuo no puede ser reciclado para el reactor. Además, en el proceso de TCS algo del boro en las partículas de silicio se acumula en el residuo, y puesto que el uso principal del TCS es la producción de silicio de calidad electrónica que requiere un contenido de boro muy bajo, el reciclado de los residuos produciría un TCS que tiene un contenido de boro demasiado elevado.

40 El TCS también puede ser producido por reacción de las partículas de silicio con tetracloruro de silicio e hidrógeno a unos 500°C en un reactor de lecho fluido. También en este proceso se producen residuos de contienen silicio. El tetracloruro de silicio, junto con el TCS, es producido en un denominado reactor de lecho sólido a aproximadamente 1000°C, en el que nódulos de silicio se hacen reaccionar con el gas de HCl. Un residuo que tiene una composición química similar pero con mayor tamaño de las partículas se produce en este proceso.

45 Por medio del documento de patente norteamericana número 4.307.242 se conoce un método para eliminar las impurezas de la masa de contacto de la reacción directa para la producción de organohalosilanos. De acuerdo con el proceso de la patente norteamericana número 4.307.242, la distribución de tamaño de las partículas de la masa de contacto usada es analizada, con lo cual y a continuación la masa en contacto analizada se clasifica en una fracción relativamente pura y una fracción relativamente impura. La fracción relativamente pura es la fracción gruesa y la fracción relativamente impura es la fracción fina. La fracción gruesa se recicla al reactor de organohalosilano. Debido al tamaño muy pequeño de las partículas de la masa de contacto usada, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 500 µm, el proceso de clasificación es difícil y son necesarios equipos adicionales, tales como filtros.

55 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método sencillo, de bajo costo para la eliminación de las impurezas de los residuos del proceso de producción de organoclorosilanos y residuos del proceso de producción de clorosilanos, en los que los residuos son separados en una fracción relativamente pura y una fracción relativamente impura y en los que la fracción relativamente pura puede ser reciclada al reactor de organoclorosilanos o al reactor de clorosilanos.

60 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para eliminar las impurezas de los residuos que contienen silicio elemental de los procesos de producción de organoclorosilanos y clorosilanos, dicho método se caracteriza porque los residuos se someten a separación magnética para proporcionar una fracción no magnética relativamente pura que tiene un contenido de silicio incrementado y una fracción magnética relativamente impura que tiene un contenido de silicio inferior a la fracción no magnética.

65 La separación magnética se realiza preferentemente usando aparatos de separación magnética de intensidad alta y de gradiente alto. La intensidad del campo magnético que se necesita para obtener la separación necesaria varía en función de la fuente y el tamaño de las partículas del residuo. Se han obtenido buenos resultados utilizando una

intensidad de campo magnético de aproximadamente 10000 Gauss y se han obtenido excelentes resultados utilizando una intensidad de campo magnético de 17000 Gauss. Sin embargo, se pueden obtener resultados satisfactorios con una intensidad de campo magnético inferior a 10000 Gauss. Por lo tanto, la intensidad del campo magnético necesaria para un cierto residuo debe ser determinado para cada residuo en particular.

Los mejores resultados se han obtenido utilizando una cinta transportadora corta que tiene un imán en su polea de cabeza. El residuo particulado es alimentado a la cinta transportadora en movimiento por medio de una tolva de alimentación y un alimentador de vibración. Cuando el material es transportado sobre el imán, las partículas ferromagnéticas y paramagnéticas se adhieren a la cinta transportadora, mientras que las partículas no magnéticas caen libremente fuera del extremo de la cinta transportadora.

La fracción no magnética que tiene un alto contenido de silicio es reciclada preferentemente al reactor de organoclorosilanos o al reactor de clorosilanos. Puesto que los residuos son muy higroscópicos, es preferible realizar la separación magnética en una atmósfera que evite la humedad y la oxidación de los residuos y de la fracción no magnética producida. Esto se hace preferiblemente realizando la separación magnética en una atmósfera inerte.

Sorprendentemente, se ha encontrado que, incluso aunque se cree que los residuos que contienen silicio son virtualmente no magnéticos, es posible utilizar la separación magnética para eliminar las impurezas de las partículas de silicio en el residuo. De esta manera, se ha encontrado que para una masa de contacto usada para la producción de TCS, que contenía un 17,8% por peso de silicio elemental, se obtuvo una fracción no magnética que contenía el 40,9% por peso de silicio elemental, mientras que la fracción magnética contenía sólo el 8,6% por peso de silicio elemental.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 muestra un separador magnético que puede ser usado por el método de la invención.

Descripción detallada de la Invención

Los ejemplos que figuran a continuación se realizaron utilizando un aparato de separación magnética que se muestra en la figura 1.

En la figura 1 se muestra un separador magnético que comprende una cinta transportadora 1 que se desplaza sobre dos poleas 2 y 3. La polea 3 es un imán permanente, mientras que la polea 2 es una polea de transporte ordinaria. Por debajo de la cinta transportadora está dispuesta una cuchilla divisora 4 para dividir el material en una fracción magnética y una fracción no magnética. Las dos fracciones se recogen en tolvas 5, 6. El material a tratar se coloca en una tolva 7 por encima de la cinta transportadora 1 y un alimentador de vibración 8 o similar está dispuesto para alimentar el material desde la tolva 7 a la cinta transportadora 1.

El separador magnético específico usado en los ejemplos que siguen fue un Separador de Laboratorio PERMROLL® suministrado por la compañía Ore Sortess (North America) Inc., Colorado, EE.UU. El grosor de la cinta transportadora es de 0,25 mm, lo cual proporcionó una intensidad de campo magnético de aproximadamente 17000 Gauss.

EJEMPLO 1

297 gramos de un residuo de reactor de un reactor de TCS que tenía el análisis químico que se indican en la Tabla 1, se trataron en el aparato separador magnético que se ha descrito con anterioridad en relación con la figura 1.

TABLA 1

Residuos del Reactor de TCS

Elemento	% por peso
Si total	66,8
Si elemental	17,8
Fe	2,45
Al	3,99
Ca	2,48
Ti	0,11
Mn	0,069
Cu	0,048
K	0,11
Mg	0,16
P	0,144
Ba	0,13
Sr	0,064
Zr	0,018
Cl	1,54
B	130 ppm

Se obtuvo una fracción no magnética de 158 gramos y una fracción magnética de 139 gramos. La composición química de la fracción no magnética y de la fracción magnética se exponen en la Tabla 2.

5

TABLA 2

Elemento	No magnética % por peso	Magnética % por peso
Si total	72,6	43,2
Si elemental	40,9	8,6
Fe	0,68	7,09
Al	3,46	6,10
Ca	3,09	2,33
Ti	0,02	0,11
Mn	0,02	0,08
Cu	0,01	0,02
K	0,09	0,07
Mg	0,20	0,41
P	0,058	0,117
Ba	0,06	0,13
Sr	0,03	0,02
Zr	> 0,005	0,01
Cl	0,86	7,47
B	49 ppm	193 ppm

Como se puede observar al comparar el análisis en la Tabla 1 con el análisis de las dos fracciones en la Tabla 2, la cantidad de silicio elemental en la fracción no magnética se incrementa considerablemente en comparación con el reactor de residuos sin tratar. También se puede ver que la cantidad de silicio elemental en la fracción magnética es baja. Además, se puede observar que el contenido de hierro en la fracción no magnética es muy bajo y que la mayor parte del hierro en los residuos del reactor no tratados se separa en la fracción magnética. También se observa que hay una reducción en la cantidad de aluminio y varios de los elementos traza. La reducción en el contenido de cloro en la fracción no magnética en comparación con el contenido de cloro en los residuos del reactor no tratados se debe al hecho de que el hierro, el aluminio, el calcio y la mayoría de los elementos traza están presentes en los residuos del reactor como cloruros.

Finalmente, se puede apreciar que la fracción no magnética es baja en boro y fósforo puesto que la mayor parte del boro y del fósforo contenidos en los residuos del reactor se encuentran en la fracción magnética.

La fracción no magnética obtenida por lo tanto tiene una composición que puede ser reciclada para el reactor de TCS, aumentando así el rendimiento del silicio en el reactor.

EJEMPLO 2

844 gramos de un residuo de reactor de un reactor para la producción de organoclorosilanos por reacción directa, que tiene el análisis químico que se indica en la Tabla 3, se trató en el separador magnético que se ha descrito con anterioridad en relación con la figura 1. Puede verse en la Tabla 3 que el residuo del reactor estaba poco reaccionado puesto que el contenido de silicio elemental es muy alto.

30

TABLA 3

Elemento	
Si % total	99,2%
Si elemental	88,9%
% Al	0,2
% Ca	0,03
% Fe	0,3
ppm (por peso) Mg	< 10
ppm (por peso) Zr	43
ppm (por peso) Sr	< 10
ppm (por peso) Na	< 10
ppm (por peso) Pb	16
ppm (por peso) Mg	< 10
ppm (por peso) As	< 10
ppm (por peso) Zn	2475
%Cu	5,8

ppm (por peso) Ni	27
ppm (por peso) Mn	27
ppm (por peso) Cr	42
ppm (por peso) V	< 10
ppm (por peso) Ba	32
ppm (por peso) Ti	225
ppm (por peso) Sb	< 10
ppm (por peso) Sn	327

Se obtuvo una fracción no magnética de 772 gramos y una fracción magnética de 72,2 gramos. La composición química de la fracción no magnética y de la fracción magnética se muestra en la Tabla 4.

5

TABLA 4

Elemento	Magnética	No magnética
Si % total	98,1	99,2
Si elemental	70,9	90,0
% Al	0,4	0,2
% Ca	0,08	0,02
% Fe	1,0	0,2
Ppm (por peso) Mg	< 10	< 10
ppm (por peso) Zr	90	39
ppm (por peso) Sr	< 10	< 10
ppm (por peso) Na	< 10	< 10
ppm (por peso) Pb	27	15
ppm (por peso) Bi	< 10	< 10
ppm (por peso) As	< 10	< 10
ppm (por peso) Zn	4600	2139
%Cu	13,4	5,3
ppm (por peso) Ni	77	22
ppm (por peso) Mn	132	23
ppm (por peso) Cr	197	38
ppm (por peso) V	65	< 10
ppm (por peso) Ba	46	16
ppm (por peso) Ti	908	197
ppm (por peso) Sb	< 10	< 10
ppm (por peso) Sn	689	218

Al comparar el análisis de los residuos del reactor que figuran en la Tabla 3 con el análisis químico de las fracciones magnética y no magnética que figuran en la Tabla 4, se puede observar que la mayor parte del hierro y una parte importante del aluminio en el residuo del reactor se han transferido a la fracción magnética. Ambos contenidos de hierro y de aluminio en la fracción no magnética se encuentran en el mismo nivel que lo que cabría esperar en las partículas de silicio originales usadas en el reactor de organoclorosilanos. También el contenido de la mayor parte de los elementos traza es mucho más bajo en la fracción no magnética que en la fracción magnética. Por lo tanto, la fracción no magnética tiene una composición que la convierte en una fuente de silicio muy adecuada para el reciclado al reactor de organoclorosilanos.

10

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para eliminar las impurezas de residuos que contienen silicio elemental de un proceso de producción de organoclorosilanos y de clorosilanos, **caracterizado porque** los residuos son sometidos a separación magnética para proporcionar un fracción no magnética relativamente pura que tiene un contenido de silicio incrementado y una fracción magnética relativamente impura que tiene un contenido de silicio inferior al de la fracción no magnética.
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la separación magnética se realiza usando un aparato de separación magnética de intensidad elevada y de gradiente elevado.
- 15 3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la separación magnética se realiza mediante una cinta transportadora en movimiento que tiene un imán en su polea de cabeza.
- 20 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la separación magnética se realiza en una atmósfera no oxidante.
- 5 5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la separación magnética se realiza en una atmósfera inerte.
- 20 6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fracción no magnética se recicla a un reactor para la producción de organoclorosilanos.
- 25 7. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fracción no magnética se recicla a un reactor para la producción de clorosilanos.

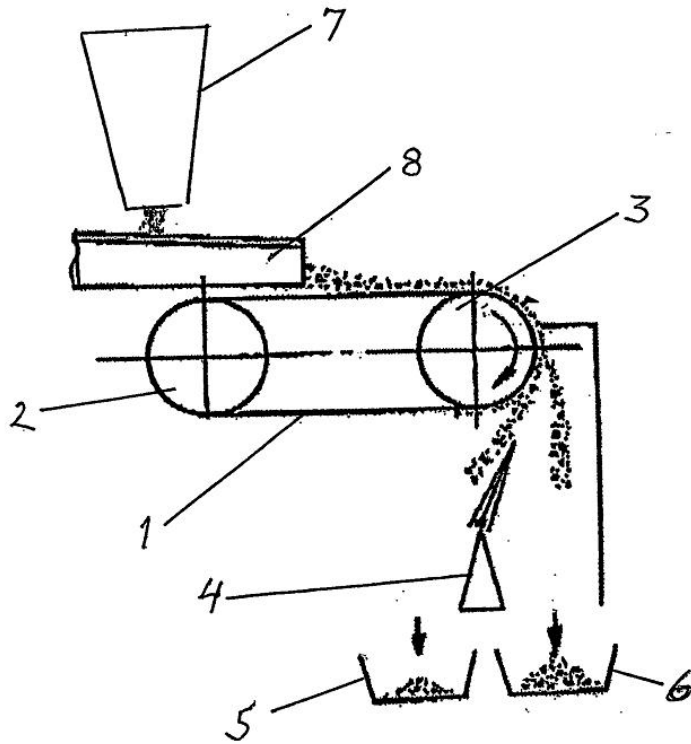


FIGURA 1