

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 352**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/08** (2006.01)

**C01B 33/029** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2004** **E 04791214 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013** **EP 1697040**

54 Título: **Dispositivo y proceso para el depósito de partículas ultrafinas desde la fase gaseosa**

30 Prioridad:

**06.12.2003 DE 10357091**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.10.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**ADLER, PETER;  
PIRZL, WOLFGANG y  
SONNENSCHN, RAYMUND**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 425 352 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).

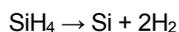
## DESCRIPCIÓN

Dispositivo y proceso para el depósito de partículas ultrafinas desde la fase gaseosa

El invento se refiere a un dispositivo (también denominado en lo que sigue como aparato, reactor o reactor de pirólisis) y a un proceso para el depósito de partículas ultrafinas desde la fase gaseosa, en particular de silicio pulverulento para aplicaciones fotovoltaicas y electrónicas.

Se conoce desde hace tiempo la producción de silicio de elevada pureza mediante pirólisis de la fase gaseosa de monosilano (véanse entre otros documentos US 4 676 967, DE 33 11 650, DE 752 280, DE 11 80 346). Un problema que tienen en común todos estos procesos es el de producir partículas ultrafinas tan eficientemente como sea posible y a continuación separarlas de un gas y recogerlas. El proceso ha sido recientemente desarrollado además en la Universidad de Duisburg (Wiggers, Starke, Roth: "Formación de Partícula de Silicio por Pirólisis de Silano en un Reactor de Fase Gaseosa de Pared Caliente", Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 3, páginas 261 a 264). Otro proceso para producir silicio a partir de monosilano está mostrado en el documento US 4642227.

Comenzando a partir de monosilano, el silicio pulverulento es producido de acuerdo con la siguiente ecuación general de reacción



Las instalaciones que son adecuadas para este proceso son construidas generalmente como sigue: el reactor de pirólisis comprende un tubo dispuesto verticalmente, opcionalmente hecho a partir de SiSiC o vidrio de cuarzo. Puede ser calentado en la mitad superior y es instalado dentro de una caja o envoltorio de acero especial refrigerada. Para impedir la aglutinación o concreción sobre la pared del tubo, esta región es purgada con hidrógeno desde arriba. El monosilano es inyectado, en forma pura o diluido con un gas adecuado, desde arriba y es descompuesto en la zona caliente. Las partículas que se forman son aglomeradas más abajo en el tubo y son enfriadas junto con el hidrógeno formado a partir de la reacción y el hidrógeno utilizado para purgar. El silicio y el hidrógeno dejan el tubo en la región inferior. A continuación, nitrógeno al 100% es soplado con el fin de enfriar la mezcla hidrógeno/sólidos y permitir que los sólidos sean transportados neumáticamente más satisfactoriamente. El silicio es hecho pasar de este modo a través de una tubería a un filtro de polvo, donde es recogido y separado del hidrógeno por filtros de vela metálicos que pueden ser limpiados neumáticamente. El hidrógeno deja el filtro y en general es hecho pasar a una etapa de incineración de gas de fugas. El silicio es recogido en un recipiente de captura y descargado.

Un inconveniente de una disposición de este tipo es el transporte del polvo de silicio, a la salida del turboreactor, a través de una tubería que está orientada sustancialmente de forma horizontal o hacia arriba. Esto conduce a menudo a que el tubo resulte bloqueado. Otro inconveniente es el enfriamiento mediante un enfriamiento rápido, ya que otro gas ha de ser añadido aquí. Además, la capacidad de un solo tubo está limitada y por ello el gasto sobre el aparato implicado por la necesidad de instalaciones individuales paralelas es considerable. Además, han ocurrido atascos una y otra vez en la descarga desde la caja o envoltorio del filtro. Otro inconveniente es el hecho de que el silicio que es formado es contaminado por abrasión del acero especial.

Ha sido un objeto del invento proporcionar un modo posible de aliviar los inconvenientes antes mencionados.

De acuerdo con el invento, el objeto es conseguido de acuerdo con las características de las reivindicaciones de la patente. Por ello, se ha descubierto la siguiente construcción ventajosa.

El nuevo reactor de pirólisis comprende uno o más tubo de reacción, por ejemplo cinco tubos que pueden ser calentados de manera independiente uno de otro y están instalados en un recipiente a presión preferiblemente refrigerado. El cono de recogida para el producto está dispuesto por debajo del lado de salida de los tubos de reacción orientados de manera sustancial verticalmente, es decir, el recipiente a presión está diseñado de tal modo que su parte inferior sirve simultáneamente para atrapar y recoger partículas que se forman durante la reacción de descomposición, estando también conectado el cono de recogida ventajosamente en su punto más bajo a un cierre o bloqueo de salida para polvo, es decir, producto. Si se ha utilizado monosilano para producir silicio, los tubos de reacción consisten preferiblemente de SiSiC o de vidrio de cuarzo. Desde luego, para otros productos, son también adecuados otros materiales, por ejemplo materiales metálicos. La longitud y diámetro de los tubos dependen generalmente de la capacidad de producción deseada, sobre el producto objetivo y el gas que ha de ser utilizado y sobre el gas de disolución. En este contexto, es preferible utilizar tubos de reacción con una longitud de desde 0,6 a 7 m y un diámetro de opcionalmente 30 a 400 mm. La parte superior de todos los tubos está equipada con una o más zonas de calentamiento, preferiblemente entre 2 y 6. Es preferible utilizar un medio de calentamiento de resistencia eléctrica, con el resultado de que los tubos de reacción, es decir, la región de descomposición en los tubos de reacción, puede ser calentada de un modo adecuado a una temperatura que está por encima de la temperatura de descomposición del sustrato, preferiblemente desde 800 a 1100° C. La temperatura máxima que puede ser alcanzada en los tubos es de 1000° C para vidrio de cuarzo, 1100° C en las paredes del tubo. En particular la previsión de cinco tubos de reacción aumenta la capacidad de un aparato de acuerdo

con el invento considerablemente mientras, al mismo tiempo, hacen un uso de coste efectivo de la camisa del reactor y de los periféricos, tal como por ejemplo la tecnología de control y seguridad requerida por las reglamentaciones de manipulación de gas. La mitad inferior de un tubo de reacción sirve como una zona de aglomeración y coalescencia, siendo la mezcla de sólidos/gases simultáneamente enfriada de un modo adecuado por debajo de 100° C por ejemplo por medio de refrigeración por agua de una doble camisa. No hay por ello necesidad de que los gases extraños sean alimentados a un enfriamiento rápido. La mezcla de gases/sólidos que ha sido enfriada de este modo deja los tubos de reacción individuales, y el producto, que es generalmente de libre circulación (que también es denominado a continuación como partículas, sólidos o polvo), cae hacia abajo a la zona de recogida. No hay por ello necesidad de ningún elemento de transporte, y consecuentemente se reducen la contaminación y los costes de un modo simple y económico. Los sólidos pueden en este caso, a modo de ejemplo, ser descargados ventajosamente hacia abajo, mediante un sistema de doble trampilla, a un contenedor hermético a los gases que puede hacerse inerte o a un horno de fusión u otras etapas de tratamiento adicionales.

Una ayuda de descarga neumática puede ser instalada en la región del cono como una ayuda de fluidificación adicional y a intervalos establecidos de tiempo descarga los sólidos, por medio de una corriente de hidrógeno, por ejemplo a un contenedor almacenado fijo u horno de fusión, si esto no tiene lugar mediante gravimetría. El contenedor en el lado de entrada para un horno de fusión puede estar equipado con una trampilla de entrada, que es abierto junto con la trampilla de salida del reactor (6a) durante la operación de llenado o es accionado alternativamente como una doble puerta.

El hidrógeno deja el reactor de pirólisis en la parte superior de una manera adecuada mediante el filtro o unidad de salida de gas dispuestos centralmente, integrados.

El filtro que está integrado en el reactor de acuerdo con el invento tiene preferiblemente uno o más filtros de vela hechos de metal sinterizado, cerámica, fibras o plástico, de las que en cada caso uno o más pueden ser simultáneamente lavados del nuevo y limpiadas por ello mediante un chorro de presión de gas desde un depósito de gas una vez que se ha alcanzado una cierta diferencia de presión. La limpieza puede ser llevada a cabo opcionalmente con un gas inerte, tal como por ejemplo argón o ventajosamente el gas procedente de la reacción de descomposición, tal como por ejemplo hidrógeno. El gas o la mezcla de gases deja el filtro y puede ser alimentada, por ejemplo, una etapa de tratamiento de gas de fuga.

Todas las superficies que entran en contacto con el producto están ventajosamente hechas o revestidas con un material que no puede contaminar el producto. Si el producto es silicio, por ejemplo, es ventajosamente posible utilizar cerámica o plásticos, tales como el polietileno (PE), el etileno tetrafluoroetileno (ETFE), el politetrafluoroetileno (PTFE) o silicio. Éste, junto con el filtro, manipula, evita la contaminación metálica del silicio.

La diferente expansión térmica de los tubos y de la camisa es preferiblemente tenida en cuenta en el presente invento en virtud del hecho de que pueden expandirse libremente hacia arriba, lo que puede conseguirse, por ejemplo, simplemente previendo un cierre hermético adecuado entre el tubo y la pieza de conexión. Además, los tubos de reacción son mantenidos ventajosamente por bridas de acero enfriadas por agua en la camisa de acero del recipiente de presión.

La fig. 1 utiliza un esquema para ilustrar una realización preferida del presente invento.

El objeto del presente invento es un dispositivo (también denominado a continuación como aparato, reactor o reactor de pirólisis) para la descomposición térmica de compuestos volátiles (también denominados a continuación como sustrato para resumir) y el depósito de partículas que son formadas a continuación, que incluyen al menos las siguientes características

- un recipiente (1) de presión,

- al menos un tubo (2) de reacción, cuyo extremo abierto (2c) se extiende al recipiente a presión y cuyo otro extremo está situado fuera del recipiente a presión y está provisto con una alimentación de gas (3) de modo de su extremo abierto (2c) sobresale a un cono de recogida de producto (1b), el eje longitudinal del tubo de reacción está orientada en la dirección de la gravedad y es paralelo al eje longitudinal del recipiente de presión (1d), y el tubo de reacción puede ser calentado (2a) sobre el lado de entrada del gas y enfriado (2b) sobre el lado de salida del gas,

- el recipiente (1) de presión, en su parte inferior, tiene un cono de recogida (1a), extendiéndose el extremo abierto del tubo o tubos de reacción (2c) al espacio de gas del cono de recogida (1b),

- el cono de recogida (1a) está conectado a un cierre de salida (6) para partículas (P), y

- una unidad (7) de salida de gas, que está equipada con una guía (7a) de gas, cuya región (7b) de entrada de gas está en comunicación con el espacio de gas (1b) del cono de recogida (1a), un sistema de filtro (8) y una salida de gas (9), que está situada fuera del recipiente de presión.

En el dispositivo de acuerdo con el invento, es preferible que las paredes exteriores del recipiente (1) a presión puedan ser

enfriadas (1c), por ejemplo mediante una doble camisa que utiliza agua como refrigerante.

Además, el dispositivo de acuerdo con el invento puede estar equipado con al menos una placa de tubos (1e), que encierra y estabiliza de manera adecuada los tubos de reacción (2) que están presentes en el lado de salida, y también el tubo de filtro (7). El tubo de filtro (7) y los tubos de reacción (2) están cerrados herméticamente de manera ventajosa por juntas tóricas (1f) con respecto al reactor (1) y a la placa de tubos (1e), véase la fig. 1.

Un tubo de reacción (2) de un dispositivo de acuerdo con el invento tiene preferiblemente una longitud de desde 60 a 700 cm, particularmente de modo preferible de 100 a 600 cm, y un diámetro de desde 30 a 400 mm, particularmente de modo preferible de 50 a 200 mm.

En dispositivos de acuerdo con el invento los tubos de reacción (2) consisten apropiadamente de metal, nitruro de silicio, carburo de silicio, SiSiC, es decir carburo de silicio infiltrado con Si, o vidrio de cuarzo.

En dispositivos de acuerdo con el invento, los tubos de reacción (2) están cada uno preferiblemente recubiertos por un medio de calentamiento (4) de resistencia eléctrica sobre el lado de entrada del gas, en cuyo caso un tubo de reacción (2) puede ser calentado de manera apropiada sobre un 30 a un 70% particularmente de modo preferible sobre un 40 a un 60%, de su longitud.

Además, los tubos de reacción (2) están rodeados por una unidad de refrigeración (5) hacia su lado abierto (2b).

Además, dispositivos de acuerdo con el invento están equipados de forma apropiada con 2 a 36, preferiblemente 3 a 18, particularmente de modo preferible de 4 a 6, en particular 5, tubos de reacción (2).

Cuando se diseña el ángulo de inclinación del cono de recogida (1a) con respecto al eje del recipiente (1) a presión, es apropiado tener en cuenta el ángulo de reposo del producto. Por ejemplo, el ángulo entre la pared del cono de recogida (1a) y el eje del recipiente (1d) a presión es preferiblemente de entre 70° y 20°, particularmente de modo preferible de entre 45° y 15°.

Además, dispositivos de acuerdo con el invento tienen un cierre o bloqueo de salida (6) con un sistema de doble trampilla (6a, 6b), con el resultado de que el producto puede ser descargado de una manera simple y económica que es también moderada sobre el producto y puede de este modo ser proporcionado para un tratamiento adicional.

La mezcla de gas G' que es producida en la reacción de descomposición de acuerdo con  $G \rightarrow P + G'$ , véase también la fig. 1, puede, en dispositivos de acuerdo con el invento, ser descargada preferiblemente mediante un sistema de filtro (8) que tiene uno más filtros de vela, que consisten de modo apropiado de metal sinterizado, cerámica, fibras o plástico.

En dispositivos de acuerdo con el invento, los tubos de reacción (2) y la unidad (7) de salida de gas están conectados preferiblemente al recipiente (1) a presión por medio de bridas de acero enfriadas por agua.

El objeto del presente invento es también un proceso para la descomposición térmica de al menos un compuesto volátil y el depósito de partículas que son formadas a continuación, utilizando un dispositivo de acuerdo con el invento, en el que

- los tubos de reacción (2) correspondientes son calentados en el lado de entrada (2a) a la temperatura de descomposición del compuesto volátil, y la región inferior (2b) de los tubos de reacción es enfriada,

- el compuesto volátil, que puede descomponerse térmicamente, por ejemplo un elemento seleccionado del grupo que consiste de Si, Ge, C, N, Fe, Ti, Zr, Al, Ga o mezclas de los mismos, es diluido de manera apropiada con un gas que es sustancialmente inerte en este contexto, preferiblemente argón o hidrógeno, y este gas o mezcla de gases (G) es alimentado a los tubos de reacción (2) mediante la alimentación de gas (3) correspondiente,

- las partículas (P) que son formadas durante la descomposición y han sido agrupadas en el cono de recogida (1a) son descargadas mediante la unidad de cierre (6), y

- el gas o mezcla de gases (G') que es formado durante la reacción de descomposición (también denominado a continuación como gas de descomposición en resumen) es descargado mediante la salida de gas (9), con la presión del recipiente (1) mantenida sustancialmente constante,

en el que el monosilano, sin diluir (G) o diluido con hidrógeno (G), es alimentado al reactor de pirólisis.

En este proceso, es apropiado que preferiblemente la parte del lado de entrada de los tubos de reacción (2a) sea calentada a una temperatura de desde 800 a 1100° C, particularmente de forma preferible desde 900 a 1000° C, y para la parte inferior de los tubos de reacción (2b, 2c) sea enfriado a una temperatura de  $\leq 100^\circ \text{C}$ , preferiblemente de 10 a 60° C.

En particular, en procesos de acuerdo con el invento el monosilano es alimentado al reactor de pirólisis en forma sin diluir (G) o diluido con hidrógeno (G). Por ello, los procesos de acuerdo con el invento producen ventajosamente polvo de silicio

(P) de elevada pureza, siendo descargado preferiblemente el producto (P) desde el cono de recogida (5) en lotes mediante un sistema de doble trampilla (6a, 6b) del cierre de salida (6).

Además, el proceso de acuerdo con el invento puede también ser utilizado ventajosamente para producir otras partículas ultrafinas por descomposición pirolítica de compuestos volátiles, por ejemplo nitruro de silicio a partir de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{NH}_3$  o  $\text{SiO}_2$  a partir de  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{H}_2$  y aire.

5

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un dispositivo para la descomposición térmica de compuestos volátiles y el depósito de partículas que son formadas a continuación, que incluye al menos las siguientes características
- un recipiente (1) de presión,
- 5 - al menos un tubo (2) de reacción, cuyo extremo abierto (2c) se extiende al recipiente a presión y cuyo otro extremo está situado fuera del recipiente a presión y está provisto con una alimentación de gas (3), el eje longitudinal del tubo de reacción está orientado en la dirección de la gravedad y paralelo al eje longitudinal del recipiente de presión (1d), y el tubo de reacción puede ser calentado (2a) sobre el lado de entrada del gas y enfriado (2b) sobre el lado de salida del gas,
- 10 - el recipiente (1) de presión, en su parte inferior, tiene un cono de recogida (1a), extendiéndose el extremo abierto del tubo o tubos de reacción (2c) al espacio de gas del cono de recogida (1b),
- el cono de recogida (1a) está conectado a un cierre de salida (6) para partículas (P), y
  - una unidad (7) de salida de gas, que está equipada con una guía (7a) de gas, cuya región (7b) de entrada de gas está en comunicación con el espacio de gas (1b) del cono de recogida (1a), un sistema de filtro (8) y una salida de gas (9), que está situada fuera del recipiente de presión.
- 15 2.- El dispositivo según la reivindicación 1, en el que las paredes exteriores del recipiente (1) a presión pueden ser enfriadas (1c).
- 3.- El dispositivo según la reivindicación 1 ó 2, en el que un tubo de reacción (2) tiene una longitud de desde 60 a 700 cm.
- 4.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que un tubo de reacción (2) tiene un diámetro de desde 30 a 400 mm.
- 20 5.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que un tubo de reacción (2) consiste de metal, nitruro de silicio, carburo de silicio, carburo de silicio infiltrado con Si o vidrio de cuarzo.
- 6.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que un tubo de reacción (2) está recubierto por un medio de calentamiento (4) de resistencia eléctrica sobre el lado de entrada del gas.
- 7.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un tubo de reacción (2) está rodeado (2b) por una unidad de refrigeración (5) hacia su lado abierto (2c).
- 25 8.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que un tubo de reacción (2) puede ser calentado sobre el 30 al 70% de su longitud.
- 9.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que incluye de 2 a 36 tubos de reacción (2).
- 10.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que incluye un cierre de salida (6) con un sistema de doble trampilla (6a, 6b).
- 30 11.- El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que incluye un sistema de filtro (8) que tiene uno o más filtros de vela.
- 12.- El dispositivo según la reivindicación 11, que incluye filtros de vela hechos de metal sinterizado, cerámica, fibras o plástico.
- 35 13.- El dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que los tubos de reacción (2) y la unidad (7) de salida de gas están conectados al recipiente (1) a presión por medio de bridas de acero enfriadas por agua.
- 14.- Un proceso para la descomposición térmica de al menos un compuesto volátil y el depósito de partículas que son formadas a continuación, utilizando un dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, en el que
- 40 - los tubos de reacción (2) correspondientes son calentados en el lado de entrada (2a) a la temperatura de descomposición del compuesto volátil, y la región inferior (2b) de los tubos de reacción es enfriada,
- el compuesto volátil, que puede descomponerse térmicamente, es si se considera apropiado diluido con un gas que es sustancialmente inerte y este gas o mezcla de gases (G) es alimentado a los tubos de reacción (2) mediante la alimentación de gas (3) correspondiente,
  - las partículas (P) que son formadas durante la descomposición y han sido agrupadas en el cono de recogida (1a) son descargadas a través de la unidad de cierre (6), y
- 45

- el gas o mezcla de gases (G') que es formado durante la reacción de descomposición es descargado a través de la salida de gas (9), con la presión del recipiente (1) mantenida sustancialmente constante,

en el que el monosilano, sin diluir (G) o diluido con hidrógeno (G), es alimentado al reactor de pirólisis.

5 15.- El proceso según la reivindicación 14, en el que la parte del lado de entrada de los tubos de reacción (2a) es calentada a una temperatura que está por encima de la temperatura de descomposición del sustrato, en el caso de  $\text{SiH}_4$ , desde 800 a 1100° C.

16.- El proceso según la reivindicación 14 ó 15, en el que la parte inferior de los tubos de reacción (2b, 2c) es enfriada a una temperatura  $\leq 100^\circ \text{C}$ .

10 17.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que es obtenido polvo (P) de silicio de elevada pureza, siendo el producto (P) descargado desde el núcleo de recogida (5) en lotes mediante un sistema de doble trampilla (6a, 6b) del cierre de salida (6).

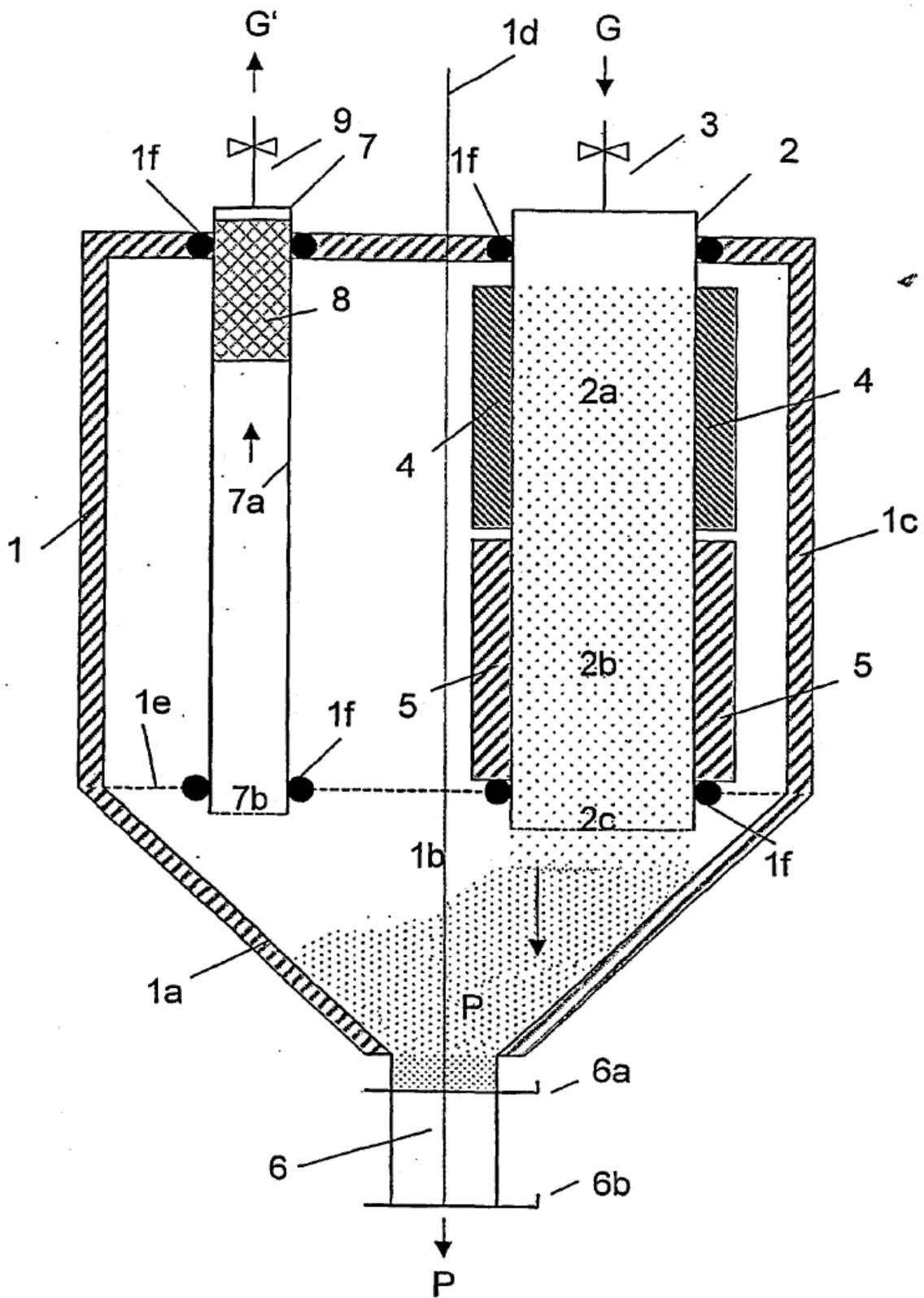


Fig. 1