

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 485**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2013** **E 13195798 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016** **EP 2746222**

54 Título: **Procedimiento para convertir tetracloruro de silicio en triclorosilano**

30 Prioridad:

**19.12.2012 DE 102012223784**

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

**20.04.2017**

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)  
Hanns-Seidel-Platz 4  
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**KNOTH, JENS FELIX, DR.;  
EBERLE, HANS-JÜRGEN, DR. y  
RÜDINGER, CHRISTOPH, DR.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 609 485 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 convertir tetracloruro de silicio en triclorosilano

Objeto de la invención es un procedimiento para convertir tetracloruro de silicio en triclorosilano.

Triclorosilano (TCS) se utiliza para la preparación de silicio policristalino.

- 5 La preparación de TCS tiene lugar habitualmente en un procedimiento de lecho fluido a partir de silicio metalúrgico y cloruro de hidrógeno. Con el fin de generar TCS muy puro, tiene lugar a continuación una destilación. En este caso, como producto secundario precipita también tetracloruro de silicio (STC).

La mayor cantidad de STC precipita en la separación de silicio policristalino.

- 10 El silicio policristalino se genera, por ejemplo, por medio del proceso Siemens. En este caso, silicio policristalino se separa en un reactor en varillas finas calentadas. Como gas del proceso se utiliza, como componente con contenido en silicio, un halogenosilano tal como TCS en presencia de hidrógeno. En la reacción de TCS (desproporcionamiento) en silicio separado resultan grandes cantidades de STC.

A partir de STC puede producirse, por ejemplo, mediante reacción con hidrógeno y oxígeno a temperaturas elevadas en cámaras de combustión, ácido silícico muy disperso.

- 15 El uso más interesante desde un punto de vista económico de STC es, sin embargo, la conversión en TCS. Ésta tiene lugar mediante reacción de STC con hidrógeno en TCS y cloruro de hidrógeno. Con ello, es posible generar de nuevo TCS a partir del producto secundario STC que resulta durante la separación y devolver STC de nuevo al proceso de separación, con el fin de generar silicio elemental.

- 20 Se conocen dos procedimientos para la conversión: el primer procedimiento, la denominada conversión a baja temperatura, se lleva a cabo en presencia de uno o varios catalizadores. No obstante, la presencia de catalizadores (p. ej., Cu) puede influir negativamente sobre la pureza del TCS y, con ello, del silicio precipitado a partir del mismo. Un segundo procedimiento, la denominada conversión a alta temperatura, es un proceso endotérmico, estando limitada en equilibrio la formación de los productos. Con el fin de acceder en todo caso a una generación significativa de TCS, en el reactor deben emplearse temperaturas muy elevadas ( $\geq 900^{\circ}\text{C}$ ).

- 25 El documento US 3933985 A describe la reacción de STC con hidrógeno para formar TCS a temperaturas en el intervalo de  $900^{\circ}\text{C}$  a  $1200^{\circ}\text{C}$  y con una relación molar de  $\text{H}_2:\text{SiCl}_4$  de 1:1 a 3:1. No obstante, únicamente se alcanzan rendimientos de 12-13%.

- 30 Por motivos del ahorro de energía, los precursores de la reacción (STC e hidrógeno) se calientan habitualmente con ayuda de los gases de escape calientes del reactor (productos y restos de los precursores, a saber, también en esencia TCS, cloruro de hidrógeno, STC e hidrógeno).

El documento DE 30 24 320 C2 reivindica, por ejemplo, un dispositivo para la conversión de STC en TCS utilizando una unidad intercambiadora de calor. La unidad intercambiadora de calor puede consistir, por ejemplo, en un conjunto de tubos de grafito eléctricamente no caldeados que sirven como evacuación del gas para el gas producto, los cuales son recorridos por el exterior en un principio de contracorriente por el gas precursor.

- 35 El documento US 4217334 A da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de STC con hidrógeno en TCS en un intervalo de temperaturas de  $900-1200^{\circ}\text{C}$ . Mediante una elevada relación molar de  $\text{H}_2:\text{STC}$  (de hasta 50:1) y un enfriamiento brusco del líquido del gas de producto caliente por debajo de  $300^{\circ}\text{C}$  se alcanzan rendimientos de TCS claramente superiores (hasta aprox. 35% en el caso de una relación molar de  $\text{H}_2:\text{STC} = 5:1$ ). Sin embargo, es desventajosa la proporción de hidrógeno claramente elevada en el gas de reacción, así como el enfriamiento brusco aplicado mediante un líquido, lo cual aumenta ambos el consumo energético del procedimiento y, con ello, fuertemente los costes, toda vez que el enfriamiento tiene lugar sin el aprovechamiento de la energía que se libera.

- 40 El documento WO 2008/146741 A1 trata la preparación de TCS mediante reducción de STC. El proceso se divide en este caso en dos etapas de reacción. La primera etapa se lleva a cabo en un primer intervalo de temperaturas de  $1000-1900^{\circ}\text{C}$ . A continuación de la primera etapa de reacción tiene lugar un enfriamiento del gas de la reacción a

## ES 2 609 485 T3

950°C o menos en el espacio de 1 s. En una segunda etapa de reacción, la temperatura se mantiene a 600-950°C durante 0,01-5 s antes de que se enfríe a temperaturas menores que 600°C.

5 El documento US 8168152 B2 da a conocer asimismo un proceso de enfriamiento multi-etapa en la hidrogenación de STC para dar TCS. La temperatura de reacción asciende a 1000-1900°C. En el espacio de 10 ms a partir del comienzo del enfriamiento se enfría hasta una temperatura mayor que o igual a 600°C y a una temperatura menor que o igual a 500°C en el espacio de 2 s. El documento US 8168152 B2 describe la necesidad de una etapa de parada en el proceso de enfriamiento, de modo que la temperatura debe mantenerse a lo largo de un espacio de tiempo de 10-5000 ms, a una temperatura en el intervalo de 500-950°C con el fin de descomponer los silanos que se forman de orden superior y, con ello, impedir la formación de polímeros.

10 El documento EP 2 088 124 A1 da a conocer que se alcanzan tasas de conversión elevadas mediante un enfriamiento rápido de una mezcla de reacción, la cual se obtiene mediante reacción de STC y H<sub>2</sub> a temperaturas de 900-1900°C. No obstante, la elevada tasa de enfriamiento se alcanza mediante enfriamiento brusco a 800-300°C. Sólo en el caso de estas bajas temperaturas, la energía que se libera durante el enfriamiento es transferida a los precursores.

15 El documento EP 2 085 359 A1 describe un procedimiento en el que STC e hidrógeno se hacen reaccionar a temperaturas por encima de 800°C. El gas producto se enfría (enfría bruscamente) mediante un gas de refrigeración en el espacio de 1 s a una T menor que o igual a 650°C. Se obtienen ciertamente elevados rendimientos mediante el enfriamiento brusco del gas de reacción, ya sea mediante líquidos o mediante gases. La energía evacuada no puede, sin embargo, utilizarse en este caso de forma rentable.

20 El documento DE 3024319 A1 se refiere asimismo a un procedimiento continuo para la preparación de TCS mediante hidrogenación de STC en un reactor de alta temperatura a 900-1300°C. En este caso, el tiempo de reacción en el reactor asciende, sin embargo, a 200-2 s.

25 El documento US 8197784 B2 reivindica un procedimiento para la preparación de TCS que tiene lugar mediante reacción de gases con contenido en STC y H<sub>2</sub> a presión supercrítica. En este caso, los gases precursores permanecen durante 200-0,05 s en la zona de reacción y a continuación de ello son enfriados en el espacio de 200-0,05 s hasta 300°C.

30 El documento DE 102010039267 (A1) da a conocer un procedimiento en el que una corriente de precursor con contenido en tetracloruro de silicio y una corriente de precursor con contenido en hidrógeno son hechas reaccionar en un reactor de hidrodechloración mediante la aportación de calor, bajo la formación de una mezcla de productos con contenido en triclorosilano y con contenido en HCl, caracterizado por que el procedimiento presenta las siguientes características: la corriente de precursor con contenido en tetracloruro de silicio y/o la corriente de precursor con contenido en hidrógeno son aportadas bajo presión al reactor de hidrodechloración, hecho funcionar a presión; el reactor comprende al menos un tubo de flujo que penetra en una cámara de reacción, a través del cual son conducidas una o las dos corrientes de precursor a la cámara de reacción; la mezcla de productos se extrae de la cámara de reacción como corriente puesta a presión; la cámara de reacción y, opcionalmente, el tubo de flujo se componen de un material cerámico; la mezcla de productos formada en la cámara de reacción es retirada de la cámara de reacción de forma que la corriente de precursor/producto en el interior de la cámara de reacción sea conducida, al menos en parte, por el exterior a lo largo del tubo de flujo que penetra en la cámara de reacción; la aportación de calor tiene lugar a través de una envolvente calefactora o espacio calefactor que rodea al menos en parte a la cámara de reacción; y la cámara de reacción comprende, aguas abajo de la zona calentada por la envolvente calefactora o el espacio calefactor de la cámara de reacción, un intercambiador de calor integrado que enfría la mezcla de productos calentada, utilizándose el calor evacuado para el calentamiento previo de la corriente de precursor con contenido en tetracloruro de silicio y/o la corriente de precursor con contenido en hidrógeno.

45 En el documento US 2008/0112875 A1 y el documento DE 10 2005 005 044 A1 se da a conocer un procedimiento para la preparación de TCS mediante hidrogenación de STC a temperaturas de reacción de 700-1500°C, en el que la mezcla de productos es enfriada por medio de un intercambiador de calor en el espacio de un tiempo de permanencia de los gases de reacción de

$$\tau = Ax \exp(-Bx T_{\text{refrigeración}} / (1000)) \text{ [ms]} \text{ (con } A=4000; 6 \leq B \leq 50 \text{ y } 100^\circ\text{C} \leq T_{\text{refrigeración}} \leq 900^\circ\text{C)}$$

50 a la temperatura de refrigeración ( $T_{\text{refrigeración}}$ ), utilizándose la energía evacuada a través del intercambiador de calor para el calentamiento de los gases precursores. Los tiempos de permanencia del gas de reacción en el reactor se encuentran en  $\tau \leq 0,5$  s.

Se ha demostrado, sin embargo, que en el procedimiento según el documento US 2008/0112875 A1 en funcionamiento, pueden producirse mermas sorprendentes en el rendimiento y, con ello, en la rentabilidad.

La misión de la invención consistía en evitar esto.

5 El problema de la invención se resuelve mediante un procedimiento para la conversión de STC en TCS, mediante la incorporación de gas precursor que contiene STC e hidrógeno en una zona de reacción de un reactor en el que la temperatura asciende a 1200-1600°C, siendo calentada la zona de reacción a través de una calefacción que se encuentra por fuera de la zona de reacción, y siendo enfriado a continuación el gas producto resultante que contiene TCS, con la condición de que se enfríe en el espacio de 0,1 – 35 ms, a una temperatura de 700 – 900°C, siendo calentado el gas precursor por medio de un intercambiador de calor según el principio de contracorriente, mediante el gas producto, formando el reactor y el intercambiador de calor una única pieza de trabajo estanca a los gases, 10 consistiendo la pieza de trabajo en uno o varios materiales cerámicos elegidos del grupo consistente en carburo de silicio, nitruro de silicio, grafito, grafito revestido con SiC y vidrio de cuarzo, caracterizado por que el tiempo de permanencia hidrodinámico del gas producto en la zona de reacción asciende a 2,8-20 ms.

15 El procedimiento prevé conducir los gases precursores a una zona de reacción en la que permanezcan sólo durante muy poco tiempo a temperaturas elevadas de 1200-1600°C. A continuación de esta zona de reacción, la temperatura de los gases es reducida de forma extremadamente rápida mediante intercambio de calor, en donde la energía que se libera mediante el enfriamiento es transferida al gas precursor, y la velocidad del gas del enfriamiento es tan elevada que se congela el equilibrio térmico.

20 En este caso, la reacción de los gases y el intercambio de calor tienen lugar en un único dispositivo enterizo que se compone de uno o varios materiales cerámicos elegidos del grupo consistente en carburo de silicio, nitruro de silicio, grafito, grafito revestido con SiC y vidrio de cuarzo. El dispositivo es estanco a los gases. En el estado de la técnica, el reactor y el intercambiador de calor eran dos piezas de trabajo, de modo que debieron utilizarse juntas entre las dos piezas de trabajo. Los autores de la invención han reconocido que las mermas observadas en la rentabilidad se han de atribuir a faltas de estanqueidad. Estas faltas de estanqueidad fueron provocadas por unas juntas defectuosas que parecen ser particularmente sensibles en el intervalo de altas temperaturas. 25

La invención supera esta problemática debido a que no son ya necesarias ningún tipo de juntas entre el intercambiador de calor y el reactor, dado que se trata de una única pieza de trabajo estanca a los gases que comprende reactor con zona de reacción así como intercambiador de calor. Eventualmente, el reactor y el intercambiador de calor están compuestos de varias piezas mediante sinterización. Sin embargo, forman una única 30 pieza de trabajo en la medida en que las piezas individuales no están fijadas entre sí con elementos auxiliares de montaje tales como tornillos, pernos o grapas, lo cual haría necesarias a las juntas.

La longitud de la pieza de trabajo individual asciende en una forma de realización a lo sumo a 1500 mm, preferiblemente a lo sumo a 1000 mm y de manera particularmente preferida a lo sumo a 600 mm.

35 El dispositivo comprende canales o capilares, en donde en una parte de los capilares o canales solamente fluye gas producto y en la otra parte sólo gas precursor. Los capilares pueden estar dispuestos también en forma de un intercambiador de calor de haces de tubos. En este caso, fluye una corriente gaseosa a través de los tubos (capilares), mientras que la otra corriente gaseosa fluye alrededor de los tubos.

40 El procedimiento puede realizar también elevadas velocidades de enfriamiento. Esto se consigue, preferiblemente, debido a que una profundidad del canal del dispositivo varía con la longitud del reactor. En este caso, en zonas que requieren una transferencia de energía particularmente elevada, se emplean canales con un diámetro hidráulico pequeño (p. ej. < 0,5 mm), mientras que en las restantes zonas los diámetros hidráulicos de los canales pueden ser mayores. Con ello, se alcanza un enfriamiento rápido en el caso de una presión dinámica reducida del reactor.

45 La zona de reacción del reactor es caldeada desde el exterior. Para este fin, por fuera de la zona de reacción está prevista una calefacción. Con ello, los elementos calefactores no están expuestos al medio de reacción. Esto es particularmente ventajoso debido a su vida útil claramente incrementada con ello. Esto hace más rentable al procedimiento. Mientras que pueden utilizarse todas las realizaciones de la calefacción, habituales para el experto en la materia, es particularmente preferida una calefacción eléctrica, teniendo lugar la transferencia de calor por medio de radiación.

50 Por la zona de reacción del dispositivo (reactor + intercambiador de calor) se ha de entender la zona que es caldeada desde el exterior y que no es conducida en isocorriente, corriente cruzada o contracorriente con respecto al gas precursor.

La temperatura de reacción asciende a 1200-1600°C.

La medición de la temperatura de reacción se determina como temperatura máxima de la superficie de la pieza de trabajo, preferiblemente a través de una medición pirométrica.

Por ejemplo, para ello se adecua un pirómetro del tipo IGA 140-TV de la razón social Lumasense Technologies.

- 5 Preferiblemente, el intercambiador de calor presenta una relación de superficie de intercambio a volumen de gas de  $> 500 \text{ m}^{-1}$ .

Mediante la elevada relación de superficie a volumen del dispositivo en la zona más caliente de preferiblemente  $\text{SF/volumen} > 500 \text{ m}^{-1}$ , la temperatura de la superficie corresponde a la temperatura del gas en esta posición, de esta forma no sería simplemente accesible a una medición directa.

- 10 El gas tiene en la zona de reacción sólo un tiempo de permanencia hidrodinámico corto de preferiblemente  $2,8 \leq \tau \leq 20 \text{ ms}$ .

El tiempo de permanencia hidrodinámico se calcula en este caso según la fórmula habitual para el experto en la materia

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}, \text{ con } V_R: \text{ volumen de reacción o bien volumen de la zona de reacción y}$$

- 15  $\dot{V}$ : corriente en volumen de gas en las condiciones de reacción (p, T). A continuación de la zona de reacción, el gas se enfría rápidamente de 0,1-35 ms a una temperatura de 700-900°C.

Preferiblemente, los tiempos de refrigeración elegidos a temperaturas de 700-900°C resultan de la fórmula

$$\tau = A \cdot \exp(-B \cdot T_{\text{refrigeración}} / (1000)) \text{ [ms]} \text{ (con } A=4000; 700^\circ\text{C} \leq T_{\text{refrigeración}} \leq 900^\circ\text{C)}$$

en donde para B, en función de la temperatura de refrigeración se cumple:

- 20  $T_{\text{refrigeración}} = 700^\circ\text{C}$ :  $15,1 \geq B \geq 6,75$ , preferiblemente  $T_{\text{refrigeración}} = 700$ :  $11,8 \geq B \geq 7,72$ ; de manera particularmente preferida  $T_{\text{refrigeración}} = 700$ :  $10,86 \geq B \geq 8,56$ ;

$T_{\text{refrigeración}} = 800^\circ\text{C}$ :  $13,25 \geq B \geq 5,92$ , preferiblemente  $T_{\text{refrigeración}} = 800$ :  $10,37 \geq B \geq 6,75$ ; de manera particularmente preferida  $T_{\text{refrigeración}} = 800$ :  $9,5 \geq B \geq 7,49$ ;

- 25  $T_{\text{refrigeración}} = 900^\circ\text{C}$ :  $11,8 \geq B \geq 5,25$ , preferiblemente  $T_{\text{refrigeración}} = 900$ :  $9,21 \geq B \geq 6$ ; de manera particularmente preferida  $T_{\text{refrigeración}} = 900$ :  $8,45 \geq B \geq 6,66$ .

A temperaturas de refrigeración entre los valores indicados de 700°C, 800°C, 900°C, los valores para B se han de interpolar preferiblemente.

- 30 El enfriamiento hasta una temperatura de 700°C tiene lugar, en función de la presión en la salida del reactor, preferiblemente en el espacio de 0,1-10 ms a una sobrepresión de 0,1 bares en la salida del reactor, en el espacio de 0,1-20 ms a una sobrepresión de 5 bares en la salida del reactor y en el espacio de 0,1-35 ms a una sobrepresión de 10 bares en la salida del reactor.

Los tiempos de refrigeración máximos a una temperatura de 700°C han de encontrarse, para presiones en la salida del reactor, entre 0,1 bares y 5 bares, a 10-20 ms y ascender linealmente en este intervalo de presiones.

- 35 Los tiempos de refrigeración máximos a una temperatura de 700°C han de encontrarse, para presiones en la salida del reactor entre 5 bares y 10 bares, en 20-35 ms y ascender linealmente en este intervalo de presiones.

El enfriamiento tiene lugar sin etapas de parada. Puede ser enfriado directamente de forma continua y rápida.

Preferiblemente, se enfría a una sobrepresión en la salida del reactor de 0,1 bares en el espacio de 1-7 ms hasta una temperatura de 700°C. Particularmente preferido es a una sobrepresión en la salida del reactor de 0,1 bares un tiempo de refrigeración de 1,5-5 ms, de manera muy particularmente preferida a una sobrepresión en la salida del reactor de 0,1 bares un tiempo de refrigeración de 2-4 ms.

5 Preferiblemente, se enfría a una sobrepresión en la salida del reactor de 5 bares en el espacio de 1-18 ms hasta una temperatura de 700°C. Particularmente preferido es a una sobrepresión en la salida del reactor de 5 bares un tiempo de refrigeración de 1,5-10 ms, de manera muy particularmente preferida a una sobrepresión en la salida del reactor de 5 bares un tiempo de refrigeración de 2-6 ms.

10 Preferiblemente, se enfría a una sobrepresión en la salida del reactor de 10 bares en el espacio de 1-33 ms hasta una temperatura de 700°C. Particularmente preferido es a una sobrepresión en la salida del reactor de 10 bares un tiempo de refrigeración de 1,5-20 ms, de manera muy particularmente preferida a una sobrepresión en la salida del reactor de 10 bares un tiempo de refrigeración de 2-10 ms.

La energía evacuada durante la refrigeración se utiliza para calentar la corriente de afluencia del precursor.

15 Después de haber enfriado hasta una temperatura de 700°C, la subsiguiente refrigeración adicional puede tener lugar de una manera claramente más lenta. Esto se prefiere. A saber, se ha demostrado que mediante una refrigeración adicional rápida no se puede ya realizar ningún aumento en el rendimiento.

La elevada velocidad de refrigeración se posibilita a través de la particular ejecución del dispositivo:

20 La eficiencia del intercambiador de calor se varía preferiblemente con la longitud del reactor, teniendo lugar esto de manera ideal a través de una variación de la longitud característica de la hidrodinámica, a saber el diámetro hidráulico, con la longitud del reactor.

Con ello se genera preferiblemente en el intervalo de temperaturas bajas menores que 700°C, mediante un ensanchamiento de la sección transversal, una pérdida de presión menor, realizándose preferiblemente en el intervalo de temperaturas elevadas mayores que o iguales a 700°C una elevada eficiencia de intercambio de calor.

25 Así, en una forma de realización preferida del procedimiento se varía el tamaño de la estructura típica (o bien la longitud característica) con la longitud del reactor. En una forma de realización preferida, la profundidad del canal y el número de canales del dispositivo varía con la longitud del reactor.

Los canales pueden presentar una sección transversal arbitraria, en particular un círculo, un rectángulo, un rombo, un triángulo, una forma de U, una forma de W, etc.

30 En otra forma de realización preferida del procedimiento, están previstas estructuras de nervio o estructuras similares que son conocidas por el experto en la materia en el sector de la transferencia de calor y que muestran un efecto equivalente. En esta forma de realización se varía preferiblemente la distancia entre los nervios y una sección transversal de flujo libre con la longitud del reactor.

En una forma de realización particularmente preferida de la invención se emplean canales con una sección transversal rectangular.

35 Preferiblemente, en zonas que requieren una transferencia de energía particularmente elevada, se emplean canales con diámetros hidráulicos pequeños, mientras que en las restantes zonas los diámetros hidráulicos entre canales pueden ser mayores. El diámetro hidráulico se calcula en este caso según la fórmula, conocida por el experto en la materia:

$$d_h = 4 \frac{f}{U} , \text{ con } f: \text{ superficie en sección transversal del canal y } U: \text{ periferia del canal}$$

40 El diámetro hidráulico en los canales en zonas con una transferencia de energía particularmente elevada asciende preferiblemente a  $0,05 \text{ mm} \leq d_h < 1 \text{ mm}$ , de manera particularmente preferida a  $0,25 \text{ mm} \leq d_h \leq 0,75 \text{ mm}$  y de manera muy particularmente preferida a  $0,4 \text{ mm} < d_h \leq 0,6 \text{ mm}$ .

También el enfriamiento ulterior del gas de reacción discurre aprovechando la energía emitida y sin que esté contenida una etapa de parada en el transcurso de temperaturas.

El tiempo de permanencia total en el dispositivo (zona de reacción más intercambio de calor) asciende normalmente a  $10 \text{ ms} \leq \tau \leq 400 \text{ ms}$ , preferiblemente a  $20 \leq \tau \leq 200 \text{ ms}$ , de manera particularmente preferida a  $40 \leq \tau \leq 110 \text{ ms}$ .

- 5 Tiempos de permanencia bajos son particularmente ventajosos bajo el punto de vista de la seguridad del proceso.

El dispositivo reúne en la parte sin juntas tanto una zona de reacción como también un tramo en el que tiene lugar el intercambio de calor entre el gas precursor y el gas producto. Ambas zonas están unidas en una pieza de trabajo y de forma estanca a los gases hacia el exterior.

- 10 Además, independientemente de la zona de reacción, las conducciones del gas precursor y del gas producto están separadas entre sí de forma estanca a los gases, con lo cual se impiden de forma segura fugas de gas precursor al gas producto que reducirían el rendimiento.

Además, en el intervalo de temperaturas elevadas mayores que  $500^\circ\text{C}$  no tienen que utilizarse juntas, con lo cual se pueden realizar tiempos de parada mayores del reactor y, además, aumentar la seguridad del proceso

- 15 Las distintas piezas de trabajo (o bien unidades) se pueden combinar entre sí de modo que mediante la conexión en paralelo de las unidades se pueda adaptar la capacidad de producción.

La **Fig. 1** muestra esquemáticamente la forma en que se puede configurar una conexión en paralelo de este tipo de unidades de reactor.

1 muestra el paso para gas precursor.

2 muestra el paso para el gas producto.

- 20 3 muestra una de las unidades del reactor conectadas (pieza de trabajo individual estanca a los gases).

4 muestra un sellado entre las unidades del reactor.

La **Fig. 2** muestra esquemáticamente la forma en que se caldea una conexión paralela.

La **Fig. 2** describe una realización preferente de la combinación de las piezas de trabajo de acuerdo con la invención.

- 25 1 muestra el paso para el gas precursor, 2 muestra el paso para el gas producto.

3 muestra una de las unidades del reactor conectadas (pieza de trabajo individual estanca a los gases).

Estas unidades pueden combinarse, por ejemplo, mediante juntas 4.

En este caso, las juntas se emplean en la zona fría, a saber en la zona no caldeada. La temperatura en la zona no caldeada puede ascender, por ejemplo a menor que o igual a  $500^\circ\text{C}$ .

- 30 La calefacción 5 tiene lugar en una forma de realización preferida limitada a la zona de reacción y calienta a ésta a  $1200\text{-}1600^\circ\text{C}$ . La calefacción puede tener lugar desde abajo o desde arriba (en la **Fig. 2** desde abajo).

Pueden aplicarse todos los tipos de calefacción habituales para el experto en la materia, pero preferiblemente, no limitada a los mismos está una calefacción eléctrica y la transferencia de calor mediante radiación. Preferiblemente, sólo se caldea la zona de reacción, mientras que la pieza de trabajo restante se aísla térmicamente, véase la zona 6.

- 35 La combinación de las distintas unidades del reactor 3 se ha de configurar preferiblemente de modo que las piezas de trabajo estén unidas entre sí de forma estanca a los gases, y esto puede tener lugar mediante un método habitual para el experto en la materia (p. ej., mediante juntas con correspondiente arriostamiento de las piezas de trabajo).

Las formas de realización del dispositivo arriba explicadas permiten también su funcionamiento a presión elevada.

Así, el reactor puede ser hecho funcionar a una sobrepresión del gas producto en la salida del reactor de 0-10 bares, preferiblemente de 2-6 bares y de manera particularmente preferida a 3-5 bares. Esto tiene la ventaja de que el caudal másico y, con ello, la rentabilidad, pueden ser aumentados adicionalmente.

- 5 La presión en la entrada del reactor resulta, según ello, de manera correspondiente al caudal.

Además junto a hidrógeno y STC en el gas precursor, pueden estar presentes también otros componentes, en particular HCl, hidrocarburos, hidroclosilanos, oligoclosilanos, oligoclosilanos hidrogenados, organoclosilanos así como siloxanos y organosiloxanos.

### Ejemplos

- 10 Los ensayos se llevaron a cabo en un dispositivo que se componía por completo de SiC.

Se alimentó una mezcla a base de 676 ml/h y 264 NI/h (NI: litros normales) de hidrógeno.

El diámetro hidrodinámico mínimo se encontraba en 0,4 mm.

El reactor se calentó eléctricamente en una estufa y la incorporación de calor tuvo lugar a las temperaturas elevadas predominantemente a través de radiación.

- 15 La medición de la temperatura de reacción se determinó como temperatura superficial máxima del dispositivo a lo largo de una medición pirométrica.

Los datos determinados de modo pirométrico coincidían con el valor de medición de un termoelemento de tipo B que estaba aplicado directamente junto a la zona de reacción.

- 20 Los tiempos de permanencia hidrodinámicos se calculan a partir de la relación del volumen del reactor a la corriente volumétrica bajo las condiciones determinadas (p, T).

El tiempo de permanencia en la zona de reacción oscilaba entre 2,8 (1200°C) y 4,3 (1500°C) ms.

La **Tabla 1** muestra los resultados de cinco ensayos. Se indican en cada caso las corrientes másicas de H<sub>2</sub> y STC, así como temperaturas, tiempos de permanencia (VWZ), presiones y tasas de convertidor (tasa KV).

- 25 Las mediciones tuvieron lugar a 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1400°C y 1500°C, sirviendo las mediciones a 1000°C (Ensayo 5) y 1100°C (Ensayo 4) como mediciones comparativas.



**Tabla 1**

Ensayo	Corrientes másicas		Temperaturas [ °C]			VWZ [ms]	Presión [bar]	Tasa kV [% en peso]							
	H2 [NL/h]	SiC14 [mL/h]	Estufa	Supervisor estufa	Pirómetro			1	2	3	4	5	6		
1	264	676	1500	1500	1494	4,3	3,9	25,3	25,8	25,6	25,8	25,6	25,8		
2	264	676	1400	1392	1391	3,1	3,6	25,6	25,1	24,8					
3	264	676	1200	1185	1204	2,8	3,1	23,6	23,6	23,2	23,2	23,2	23,1	23,5	
4	264	676	1100	1073	1127	2,5	2,9	17,9	17,9	17,9	17,9	18,0	18,1		
5	264	676	1000	971	1039	2,3	2,7	2,5	2,7	3,3	3,7	4,7	4,9		

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la conversión de tetracloruro de silicio en triclorosilano, mediante la incorporación de gas precursor que contiene tetracloruro de silicio e hidrógeno en una zona de reacción de un reactor en el que la temperatura asciende a 1200-1600°C, siendo calentada la zona de reacción a través de una calefacción que se encuentra por fuera de la zona de reacción, y siendo enfriado a continuación el gas producto resultante que contiene triclorosilano, con la condición de que se enfríe en el espacio de 0,1 - 35 ms, a una temperatura de 700 - 900°C, siendo calentado el gas precursor por medio de un intercambiador de calor según el principio de contracorriente, mediante el gas producto, formando el reactor y el intercambiador de calor una única pieza de trabajo estanca a los gases, consistiendo la pieza de trabajo en uno o varios materiales cerámicos elegidos del grupo consistente en
- 10 carburo de silicio, nitruro de silicio, grafito, grafito revestido con SiC y vidrio de cuarzo, caracterizado por que el tiempo de permanencia hidrodinámico del gas producto en la zona de reacción asciende a 2,8-20 ms.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que un tiempo de permanencia total en el reactor y el intercambiador de calor asciende a 10 - 400 ms, preferiblemente a 20 - 200 ms, de manera particularmente preferida a 40 - 110 ms.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que la refrigeración del gas producto tiene lugar sin etapas de parada.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el gas producto, en función de la presión en una salida del reactor, se enfría en el espacio de 0,1-10 ms a una sobrepresión de 0,1 bares en la salida del reactor, en el espacio de 0,1-20 ms a una sobrepresión de 5 bares en la salida del reactor y en el espacio de 0,1-35 ms a una sobrepresión de 10 bares en la salida del reactor, en cada caso a 700°C.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la longitud de la pieza de trabajo individual asciende a lo sumo a 1500 mm, de preferencia a lo sumo a 1000 mm y de manera particularmente preferida, a lo sumo a 600 mm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el intercambiador de calor presenta una relación de superficie de intercambio a volumen de gas de  $> 500 \text{ m}^{-1}$ .
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, según las cuales el reactor se hace funcionar a una sobrepresión del gas producto en una salida del reactor de 0-10 bares, preferiblemente de 2-6 bares, de manera particularmente preferida a 3-5 bares.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, según las cuales se unen entre sí varias piezas de trabajo individuales y estancas a los gases, que en cada caso se forman mediante el reactor y el intercambiador de calor, estando previstos pasos comunes para el gas precursor y el gas producto.