

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 791**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/027** (2006.01)

**C01B 33/029** (2006.01)

**C01B 33/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/EP2014/060425**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191274**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14726337 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 3003975**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polisilicio granular**

30 Prioridad:

**29.05.2013 DE 102013210039**

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

**26.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEDRON, SIMON**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 626 791 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 producción de polisilicio granular

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de polisilicio granular.

5 Un granulado de silicio policristalino o, abreviadamente, granulado de polisilicio es una alternativa al polisilicio producido en el procedimiento de Siemens. Mientras que el polisilicio resulta en el procedimiento de Siemens como una barra cilíndrica de silicio, que antes de su elaboración ulterior debe de ser desmenuzada de un modo costoso en cuanto a tiempo y gastos para formar un producto denominado "Chippoly" y eventualmente debe de ser purificada y limpiada de nuevo, un granulado de polisilicio posee propiedades de material a granel y se puede emplear directamente como material en bruto p.ej. para la producción de monocristales para la industria fotovoltaica y electrónica.

10 Un granulado de polisilicio se produce en un reactor de capa turbulenta. Esto se realiza por fluidización de partículas de silicio mediante un flujo de gas en una capa turbulenta, siendo calentada ésta a altas temperaturas mediante un dispositivo de calefacción. Por adición de un gas de reacción que contiene silicio, se efectúa una reacción de pirólisis junto a la superficie caliente de las partículas. En este caso se deposita silicio elemental sobre las partículas de silicio y las partículas individuales van creciendo en el diámetro. Mediante la retirada regular de partículas crecidas y la adición de partículas de silicio más pequeñas como partículas de nucleación (en la evolución ulterior del documento denominadas "seed" [núcleos]), el procedimiento se puede realizar de un modo continuo, con todas las ventajas que están vinculadas con ello. Como gas de eductos que contiene silicio se describen unos compuestos halogenados de silicio (p.ej. clorosilanos o bromosilanos), el monosilano ( $\text{SiH}_4$ ), así como unas mezclas de estos gases con hidrógeno. Tales procedimientos de deposición y unos dispositivos apropiados para ello se conocen por ejemplo a partir del documento de patente de los EE.UU. US 4786477 A.

15 La deposición de silicio en un reactor de capa turbulenta con silanos ( $\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$  con X = un halógeno; n = 0-4) tiene lugar usualmente a unas temperaturas comprendidas entre 600°C y 1.200°C. Las corrientes de gas de entrada se deben de calentar, las corrientes de gas de salida y el producto sólido (un granulado policristalino) se deben de enfriar para la purificación y limpieza o respectivamente para el tratamiento ulterior.

20 Puesto que al realizar la producción de polisilicio los costos de producción están ganando una importancia cada vez mayor, sería deseable ahorrar energía de calefacción. A este respecto, en el estado de la técnica ya se han hecho algunas propuestas.

30 El documento de patente de los EE.UU. US 6827786 B2 divulga un reactor para la producción de polisilicio granular, que comprende una zona de calefacción situada por debajo de la zona de reacción con uno o varios tubos, que son calentados por uno o varios elementos calefactores, un mecanismo que deja moverse de modo pulsante en vaivén al granulado de silicio entre la zona de calefacción y la de reacción, comprendiendo ésta una entrada por separado para la incorporación de un gas libre de silicio en la zona de calefacción, una entrada por separado para la incorporación de un gas que contiene silicio en la zona de reacción, y un medio de calefacción, con el fin de calentar el gas libre de silicio hasta una temperatura de reacción. Es conocido que se puede recuperar calor a partir del granulado derivado mediante un intercambiador de calor mediante el recurso de que son calentados los silanos entrantes. Sin embargo, en este caso constituye un problema la producción de una incrustación y deposición sobre las paredes mediante el gas que contiene silicio, cuando la temperatura de las paredes es demasiado alta. El granulado, también por contacto directo con el gas que contiene silicio, puede entregar el calor a éste.

40 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2011212011 A1 divulga un procedimiento para la producción de un granulado de silicio policristalino, en el que el calor del gas de salida se utiliza para calentar partículas de núcleos mediante unos intercambiadores de calor.

45 El documento US 2012207662 A1 divulga un reactor para la producción de silicio policristalino (procedimiento de Siemens, barras de silicio cilíndricas), en el que se recupera calor de un medio de refrigeración para el enfriamiento del reactor. Mediante la utilización de agua caliente con una temperatura situada por encima del punto de ebullición del medio de refrigeración y una reducción de la presión del agua caliente, una parte del agua caliente se saca en forma de vapor desde el reactor y se aprovecha como fuente de calefacción para otros usos.

50 El documento de patente alemana DE 38 42 099 A1 divulga un procedimiento para la producción de polisilicio granular en un reactor de capa turbulenta, que comprende fluidizar partículas de silicio mediante un gas de fluidización aportado en una capa turbulenta, que es calentada a una temperatura de 600-1.200°C, añadir un gas de reacción que contiene silicio y depositar silicio sobre las partículas de silicio, con lo que se forma un polisilicio granular, que a continuación es retirado desde el reactor, así como una retirada de un gas de salida, caracterizado por que el gas de salida retirado se aprovecha para calentar a un medio acuoso en un intercambiador de calor.

A partir de la problemática descrita se estableció el planteamiento de la misión del invento.

5 El problema planteado es resuelto mediante un procedimiento para la producción de polisilicio granular en un reactor de capa turbulenta, que comprende fluidizar partículas de silicio mediante un gas de fluidización aportado en una capa turbulenta, que es calentada a una temperatura de 600-1.200°C, añadir un gas de reacción que contiene silicio y depositar silicio sobre las partículas de silicio, con lo que se forma un polisilicio granular, que a continuación es retirado desde el reactor, así como retirar un gas de salida, caracterizado por que el gas de salida retirado se aprovecha con el fin de calentar, mediante un intercambiador de calor de doble tubo o de haz de tubos, a un gas de fluidización o a un gas de reacción.

10 El problema planteado es resuelto además mediante un procedimiento para la producción de polisilicio granular en un reactor de capa turbulenta, que comprende fluidizar partículas de silicio mediante un gas de fluidización aportado en una capa turbulenta, que es calentada a una temperatura de 600-1.200°C, añadir un gas de reacción que contiene silicio y depositar silicio sobre las partículas de silicio, con lo que se forma un polisilicio granular, que a continuación es retirado desde el reactor, así como retirar un gas de salida, caracterizado por que el gas de salida retirado se aprovecha con el fin de calentar en un intercambiador de calor a un medio acuoso, utilizándose el medio acuoso calentado para producir corriente eléctrica o vapor de agua o calentar a otro medio con una temperatura más baja que la del medio acuoso calentado.

15 Preferiblemente, como gas de fluidización se emplea  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar o  $SiCl_4$ . En el caso del gas de reacción que contiene silicio se trata preferiblemente de un silano  $SiH_{4-n}Cl_n$ ,  $n = 0-4$  o de una mezcla de un silano y  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar o  $SiCl_4$ .

20 Preferiblemente, el gas de salida calienta en un intercambiador de calor a una corriente de agua de refrigeración, que seguidamente se utiliza para producir corriente eléctrica o calentar a un medio con una temperatura más pequeña, o que seguidamente es evaporada. Preferiblemente, el gas retirado se aprovecha con el fin de calentar en un intercambiador de calor a una corriente de agua de refrigeración.

Además el polisilicio granular retirado se utiliza preferentemente para calentar al gas de fluidización.

25 Para esto, de manera especialmente preferida, alrededor del polisilicio granular circula una corriente del gas de fluidización en un recipiente o en una conducción tubular y en tal caso aquél entrega calor al gas de fluidización en contacto directo.

Asimismo, es preferido que el gas de salida se utilice para calentar partículas de silicio, efectuándose el intercambio de calor por el recurso de que alrededor de las partículas de silicio circula una corriente del gas de salida en un recipiente o en una conducción tubular y en tal caso ellas recogen calor del gas de salida en contacto directo.

30 En una preferida forma de realización, el gas de salida calienta a ambas corrientes gaseosas aportadas, a saber la del gas de fluidización y la del gas de reacción, pasando a emplearse dos intercambiadores de calor.

Como intercambiador de calor se prefiere un intercambiador de calor de doble tubo o de haz de tubos.

El calor retirado desde el reactor a través del gas de salida se puede utilizar con el fin de calentar a una o varias corrientes de gas de entrada y adicionalmente calentar al material de núcleos.

35 Puesto que la corriente de gas de salida contiene también silicio en forma de polvo, que en intercambiadores de calor tiene tendencia a depositarse sobre las paredes, al efectuar la elección de los intercambiadores de calor hay que preferir unos aparatos con grandes secciones transversales de circulación. Al efectuar el calentamiento de un gas de eductos con el gas de salida se emplean unos intercambiadores de calor de doble tubo o de haz de tubos.

40 El calor del gas de salida se puede aprovechar mediante el recurso de que el gas de salida circula a través de un recipiente en el que están presentes partículas de núcleos, con lo cual son calentadas las partículas de núcleos. En vez de un recipiente se puede utilizar también una conducción tubular, a través de la cual ambas corrientes de sustancias se ponen en contacto directo y fluyen en contracorriente predominantemente a través de ésta.

El invento prevé también aprovechar el calor del gas de salida con el fin de calentar al gas de entrada o producir vapor de agua. Además de ello, el invento prevé usar el granulado para la producción de vapor de agua.

45 Se ha mostrado que el aprovechamiento del calor del gas de salida para el calentamiento de los medios o para la producción de vapor de agua contribuye manifiestamente más a la eficiencia energética del proceso que el aprovechamiento del calor del gas de salida del granulado.

El invento se explica seguidamente con ayuda de **Ejemplos** y con ayuda de las **Fig. 1-4**.

**Lista de los signos de referencia utilizados**

- 1 corriente 1 de gas de entrada
- 2 corriente 2 de gas de entrada
- 5 3 intercambiador de calor 1
- 4 intercambiador de calor 2
- 5 reactor de capa turbulenta
- 6 gas de salida desde el reactor
- 7 núcleos
- 10 8 granulado de producto
- 9 agua de refrigeración

**Breve descripción de la Figuras**

- La **Fig. 1** muestra esquemáticamente cómo, en el caso de un reactor de capa turbulenta, se utiliza el gas de salida para calentar corrientes de gas de entrada.
- 15 La **Fig. 2** muestra esquemáticamente cómo, en el caso de un reactor de capa turbulenta, se utiliza el gas de salida para calentar partículas de núcleos.
- La **Fig. 3** muestra esquemáticamente cómo, en el caso de un reactor de capa turbulenta, se utiliza el granulado de producto para calentar el gas de fluidización.
- La **Fig. 4** muestra esquemáticamente cómo, en el caso de un reactor de capa turbulenta, se utiliza el gas de salida para calentar el agua de refrigeración.
- 20

**Ejemplos**

- Se toma en consideración un proceso realizado en capa turbulenta para la deposición de silicio a partir de triclorosilano con H<sub>2</sub> como gas secundario (gas de fluidización).
- El proceso de deposición tiene lugar a una temperatura de 1.000°C y a una presión de 6 bares (absolutos).
- 25 El caudal de sustancia de H<sub>2</sub> es de 24,66 kg/h.
- Una mezcla de triclorosilano y H<sub>2</sub> con una proporción molar de 70 % de TCS se añade como gas primario (gas de reacción) con un caudal másico de 875,55 kg/h.
- Ésta se debe de precalentar a como máximo 350 °C con el fin de evitar deposiciones de silicio en las conducciones de aportación.
- 30 En el equilibrio químico se establece a partir de ello, en el caso de un caudal másico de 860,81 kg/h de un gas de salida, un caudal de deposición neto de 33,85 kg/h, perdiéndose un 5 % como deposición sobre las paredes en el reactor y como polvo fino a lo largo del camino del gas de salida.
- Queda un caudal de deposición neto de 32,16 kg/h de silicio. Las partículas de núcleos se añaden dosificadamente al reactor con un caudal de 5 kg/h.
- 35 Se supone que el gas de salida es enfriado desde 1.000 °C hasta 850 °C en el tubo para el gas de salida mediante diversas construcciones internas enfriadas y pérdidas de calor.
- Al realizar el cálculo de los valores de k\*A para intercambiadores de calor se toma como base en cada caso el modelo del intercambiador de calor en contracorriente.

**Ejemplo 1**

- 40 En esta forma de realización, que se representa esquemáticamente en la **Fig. 1**, el gas de salida 6 calienta a ambas corrientes gaseosas 1 y 2 aportadas. Para esto pasan a emplearse dos intercambiadores de calor 3 y 4.
- La corriente de H<sub>2</sub> 1 no está sujeta a ningún límite superior de temperaturas, por lo cual ésta es calentada en un primer intercambiador de calor 3 a un nivel más alto de temperaturas.

A continuación, el gas de salida 6 calienta a la mezcla gaseosa de TCS y H<sub>2</sub> (corriente 2 de gas de entrada) mediante el intercambiador de calor 4 a una temperatura de aproximadamente 350°C.

En total se puede aportar al proceso una cantidad de calor de 136,9 kW.

Unos valores exactos acerca de los intercambiadores de calor 3,4 se pueden tomar de la **Tabla 1** y de la **Tabla 2**.

5 La **Tabla 1** muestra datos del intercambiador de calor 3.

**Tabla 1**

Temperatura de entrada del gas de salida	850,00	°C
Temperatura de salida del gas de salida	584,12	°C
Temperatura de entrada H <sub>2</sub>	20,00	°C
Temperatura de salida H <sub>2</sub>	800,00	°C
Calor intercambiado	78,50	kW
Delta T log	212,16	°C
k*A del intercambiador de calor	370,00	W/K

La **Tabla 2** muestra datos del intercambiador de calor 4.

10 **Tabla 2**

Temperatura de entrada del gas de salida	584,12	°C
Temperatura de salida del gas de salida	381,60	°C
Temperatura de entrada H <sub>2</sub> /TCS	20,00	°C
Temperatura de salida H <sub>2</sub> /TCS	350,00	°C
Calor intercambiado	58,37	kW
Delta T log	293,26	°C
k*A del intercambiador de calor	199,03	W/K

Puesto que el gas de salida 6 puede contener también polvo fino de silicio, los intercambiadores de calor 3, 4 no deberían tener formas geométricas con unas secciones transversales demasiado estrechas. Se emplea un intercambiador de doble tubo o de haz de tubos.

### Ejemplo 2

15 En esta forma de realización, que se representa esquemáticamente en la **Fig. 2**, el gas de salida 6 calienta previamente a los núcleos 7 aportados.

Se necesita solamente una mínima cantidad de calor de 1,02 kW.

El calor puede ser intercambiado por ejemplo barriendo a través del recipiente con núcleos 7 con el gas de salida caliente 6.

20 La **Tabla 3** muestra datos del intercambiador de calor.

**Tabla 3**

Temperatura de entrada del gas de salida	850,00	°C
Temperatura de salida del gas de salida	846,58	°C
Temperatura de entrada de núcleos	20,00	°C
Temperatura de salida de núcleos	835,00	°C
Calor intercambiado	1,02	kW
Delta T log	202,43	°C
k*A del intercambiador de calor	5,04	W/K

**Ejemplo 3**

Este Ejemplo se representa esquemáticamente en la **Fig. 3**. Él no es objeto de la patente, sino que se expone solamente para la comparación con los otros escenarios.

5 El granulado de producto 8 con un caudal másico de 37,16 kg/h (32,16 kg/h de deposición neta + 5 kg/h de núcleos) calienta a la corriente de gas de entrada de H<sub>2</sub> 1.

Se supone que el silicio granular 8 enfría desde 1.000 °C hasta 900 °C mediante diversas construcciones internas y en el camino hasta el intercambiador de calor 3.

En el intercambiador de calor 3 se intercambia una cantidad de calor de 8,22 kW.

10 Se puede concebir, análogamente al **Ejemplo 2**, el empleo de un recipiente para el producto, en el que el granulado caliente que sale del reactor es recorrido por una corriente preferiblemente de H<sub>2</sub>.

Puede verse que mediante el aprovechamiento del calor de gas de salida para el calentamiento previo de la alimentación se puede devolver una cantidad de energía que es más alta en un orden de magnitud que mediante la devolución del calor de salida del granulado 8.

15 La **Tabla 4** muestra datos del intercambiador de calor.

**Tabla 4**

Temperatura de entrada del H <sub>2</sub>	20,00	°C
Temperatura de salida del H <sub>2</sub>	104,65	°C
Temperatura de entrada del granulado	900,00	°C
Temperatura de salida del granulado	25,00	°C
Calor intercambiado	8,22	kW
Delta T log	155,91	°C
k*A del intercambiador de calor	52,74	W/K

**Ejemplo 4**

El caudal másico de gas de salida 6 calienta en un intercambiador de calor a una corriente de agua de refrigeración 9.

20 Ésta se encuentra bajo de una presión de 10 bares (abs) y es calentada hasta 170°C (temperatura de ebullición: 180°C).  
El agua de refrigeración calentada puede ser utilizada posteriormente por ejemplo para el calentamiento de unos medios con un pequeño nivel de temperaturas.

25 De igual manera, en una subsiguiente evaporación repentina de la corriente de agua o mediante entrega del calor en un evaporador a una corriente de agua con menor presión, se puede producir vapor de agua para la obtención de corriente eléctrica.

Con una cantidad de 211 kW se puede intercambiar mucha cantidad de calor en comparación con los otros Ejemplos. Por lo tanto, esta forma de realización es especialmente preferida.

30 La **Tabla 5** muestra datos del intercambiador de calor.

**Tabla 5**

Caudal másico del agua de refrigeración	1.075	kg/h
Temperatura de entrada del agua de refrigeración	20,00	°C
Temperatura de salida del agua de refrigeración	170,00	°C
Temperatura de entrada del gas de salida	850,00	°C
Temperatura de salida del gas de salida	123,17	°C
Calor intercambiado	210,51	kW
Delta T log	305,89	°C
k*A	688,18	W/K

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de polisilicio granular en un reactor de capa turbulenta, que comprende fluidizar partículas de silicio mediante un gas de fluidización aportado en una capa turbulenta, que es calentada a una temperatura de 600-1.200°C, añadir un gas de reacción que contiene silicio y depositar silicio sobre las partículas de silicio, con lo que se forma un polisilicio granular, que a continuación es retirado desde el reactor, así como retirar gas de salida, caracterizado por que el gas de salida retirado se aprovecha con el fin de calentar al gas de fluidización o al gas de reacción mediante un intercambiador de calor de doble tubo o de haz de tubos.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, empleándose como gas de fluidización H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar o SiCl<sub>4</sub> y como gas de reacción un silano (SiH<sub>4-n</sub>X<sub>n</sub>, n = 0-4, X = un halógeno) o una mezcla de un silano y H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar o SiCl<sub>4</sub>.
- 10 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, utilizándose además el polisilicio granular retirado con el fin de calentar al gas de fluidización.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, circulando alrededor del polisilicio granular una corriente del gas de fluidización en un recipiente o en una conducción tubular y entregando calor aquél en tal caso al gas de fluidización en contacto directo.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, utilizándose el gas de salida para calentar partículas de silicio, efectuándose el intercambio de calor mediante el recurso de que alrededor de las partículas de silicio circula en un recipiente o en una conducción tubular una corriente del gas de salida y en tal caso éstas absorben calor desde el gas de salida en contacto directo.
- 20 6. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, calentando el gas de salida a ambas corrientes gaseosas aportadas, a saber al gas de fluidización y al gas de reacción, pasando a emplearse dos intercambiadores de calor de doble tubo o de haz de tubos.
- 25 7. Un procedimiento para la producción de polisilicio granular en un reactor de capa turbulenta, que comprende fluidizar partículas de silicio mediante un gas de fluidización aportado en una capa turbulenta, que es calentada a una temperatura de 600-1.200°C, añadir un gas de reacción que contiene silicio y depositar silicio sobre las partículas de silicio con lo que se forma un polisilicio granular, que a continuación es retirado desde el reactor, así como retirar gas de salida, caracterizado por que el gas de salida retirado se aprovecha con el fin de calentar a un medio acuoso en un intercambiador de calor, utilizándose el medio calentado con el fin de producir corriente eléctrica o vapor de agua o calentar a otro medio con una temperatura más baja que la del medio acuoso calentado.
- 30 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, pasando a emplearse como intercambiador de calor un intercambiador de calor de doble tubo o de haz de tubos.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, empleándose como gas de fluidización H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar o SiCl<sub>4</sub> y como gas de reacción un silano (SiH<sub>4-n</sub>X<sub>n</sub>, n = 0-4, X = un halógeno) o una mezcla de un silano y H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar o SiCl<sub>4</sub>.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 hasta 9, utilizándose además el polisilicio granular retirado con el fin de calentar al gas de fluidización.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, circulando alrededor del polisilicio granular una corriente del gas de fluidización en un recipiente o en una conducción tubular y entregando calor aquél en tal caso al gas de fluidización en contacto directo.
- 40 12. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 hasta 11, utilizándose el gas de salida para calentar partículas de silicio, efectuándose el intercambio de calor mediante el recurso de que alrededor de las partículas de silicio circula una corriente del gas de salida en un recipiente o en una conducción tubular y en tal caso ellas absorben calor desde el gas de salida en contacto directo.



Fig. 1

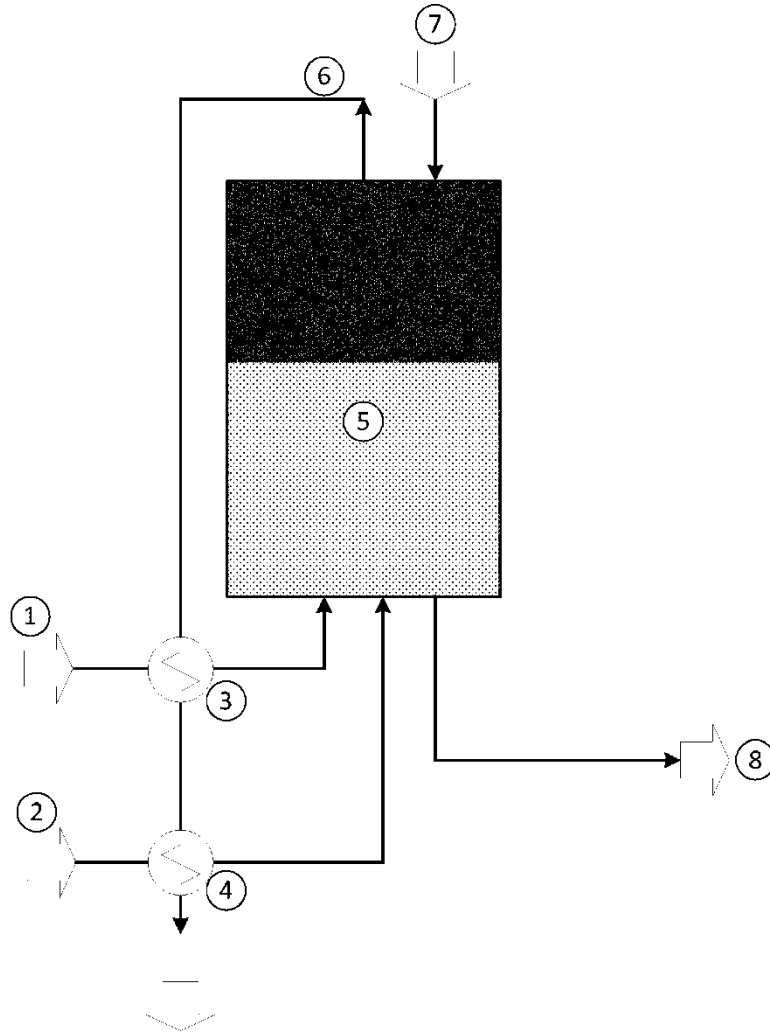


Fig. 2

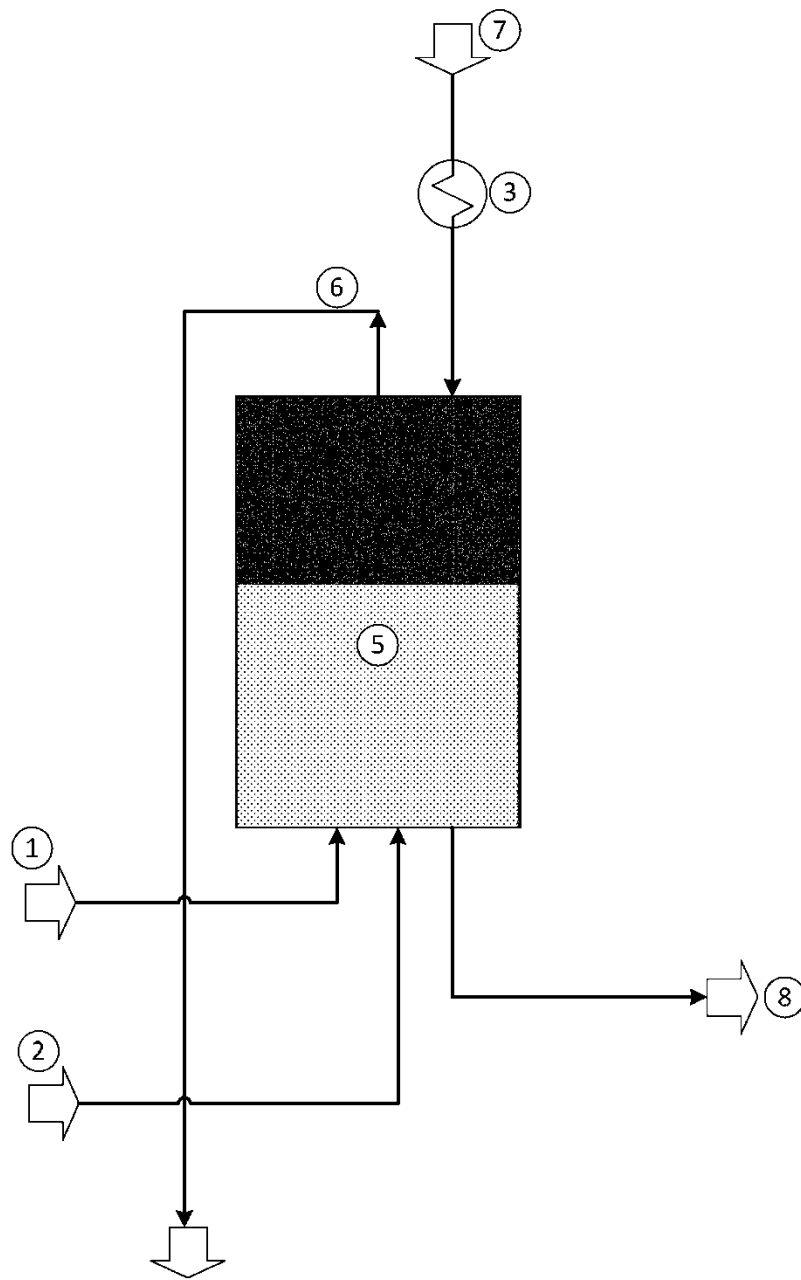


Fig. 3

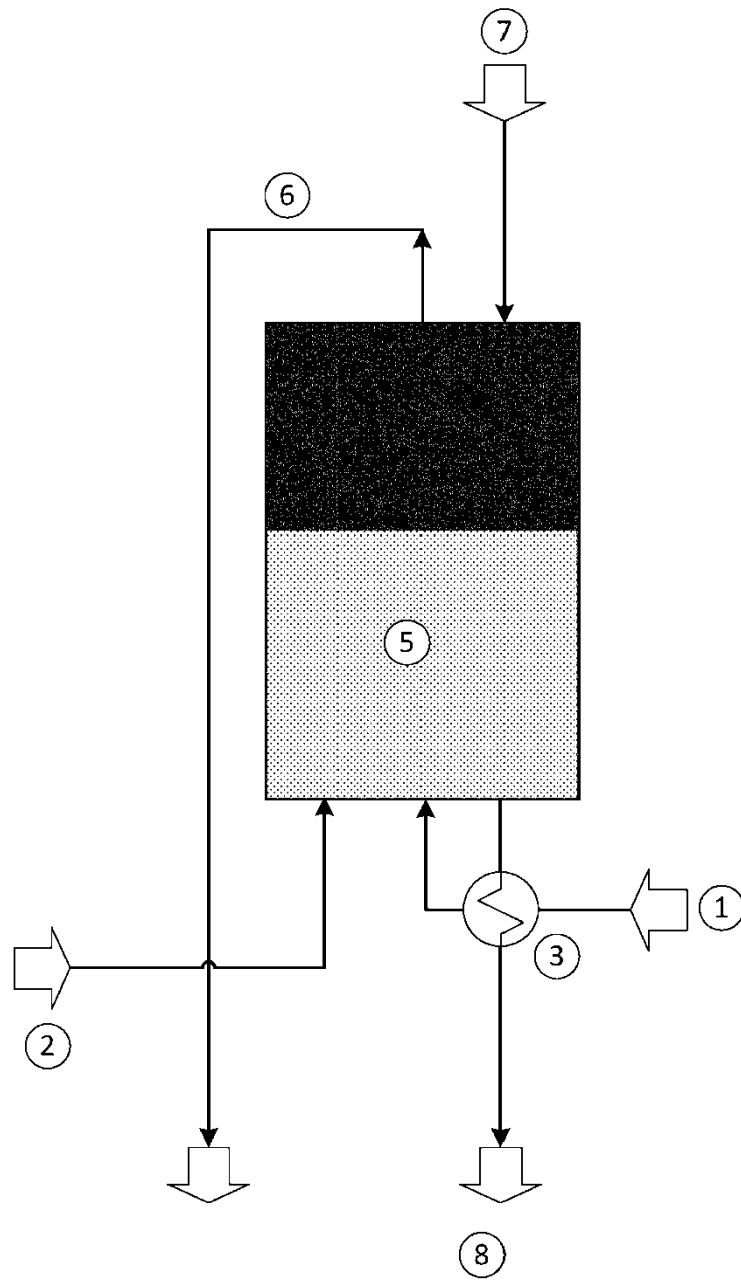


Fig. 4

