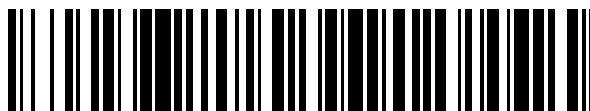


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 501**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/107** (2006.01)

**C01B 33/027** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2014 PCT/EP2014/062661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14206805**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2014 E 14730539 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 3013744**

54 Título: **Procedimiento para el accionamiento de un reactor de lecho fluidizado**

30 Prioridad:

**27.06.2013 DE 102013212406**

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

**21.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WECKESSER, DIRK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 647 501 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 el accionamiento de un reactor de lecho fluidizado

La invención se refiere a un procedimiento para el accionamiento de un reactor de lecho fluidizado.

5 Los reactores de lecho fluidizado se emplean, a modo de ejemplo, para la producción de triclorosilano (TCS) mediante la reacción de silicio metalúrgico con HCl a 350-400°C. TCS se puede generar asimismo en el reactor de lecho fluidizado a partir de silicio metalúrgico con  $STC/H_2$  (STC = tetracloruro de silicio).

10 Los reactores de lecho fluidizado se emplean también para la producción de granulado de silicio policristalino. Esto se efectúa mediante fluidización de partículas de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho fluidizado, calentándose el mismo a temperaturas elevadas a través de un dispositivo de calefacción. Mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio se efectúa una reacción de pirólisis en la superficie de partículas caliente. En este caso precipita silicio elemental sobre las partículas de silicio, y las partículas aisladas crecen en diámetro. Mediante la extracción regular de partículas aumentadas y adición de partículas de silicio menores como partículas germen (en el desarrollo ulterior del documento llamadas "semilla"), el procedimiento se puede realizar continuamente con todas las ventajas vinculadas a esto. Como gas educto que contiene silicio se describen compuestos halogenados de silicio (por ejemplo clorosilanos o bromosilanos), monosilano ( $SiH_4$ ), así como mezclas de estos gases con hidrógeno. Tales procedimientos y dispositivos de precipitación son conocidos, a modo de ejemplo, por el documento US 4786477 A.

15

En el desmontaje y nuevo montaje de un reactor de lecho fluidizado, a través de la atmósfera ambiental llega oxígeno y humedad del aire al espacio interior del reactor y los conductos tubulares, necesariamente abiertos.

20 Por el documento US 8017024 B2 es conocido un procedimiento para la producción de granulado de silicio policristalino en un reactor de lecho fluidizado. Una vez concluida la precipitación se enfría el interior del reactor, mientras que se lava con un gas inerte, tal como  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar, He, o una mezcla de los citados gases. A continuación se extraen las partículas de silicio enfriadas, se desmonta el reactor, se substituye el tubo del reactor por uno nuevo, se monta de nuevo el reactor, y se cargan partículas de silicio en el tubo del reactor. A continuación se calientan las partículas de silicio y se comienza un nuevo proceso de precipitación.

25

El documento US4416913A describe un procedimiento para la producción de silicio en un reactor. Antes de alimentar al reactor una mezcla que contiene clorosilanos, se efectúa un lavado del reactor con un gas inerte y con hidrógeno.

30 También en el documento US6827786 B2 se describe un reactor de lecho fluidizado. Está previsto recuperar energía poniéndose en contacto el granulado con gases, que presentan impurezas reducidas de carbono y oxígeno.

De la problemática descrita resultó el planteamiento del problema de la invención.

35 El problema se soluciona mediante un procedimiento para el accionamiento de un reactor de lecho fluidizado en un proceso para la producción de triclorosilano a partir de silicio y HCl, o a partir de silicio y  $H_2$ /tetraclorosilano, o en un proceso para la producción de silicio a partir de triclorosilano, que comprende un lavado a del reactor y de los conductos de alimentación de gas a temperatura ambiente con un gas inerte durante 0,5 a 10 segundos, con una cantidad de gas de 10 a 500  $Nm^3/h$ ; un lavado b del reactor y de los conductos de alimentación de gas con  $H_2$ , calentándose a una temperatura de 100-1000°C durante el lavado con  $H_2$ , realizándose el lavado durante 2 a 10 horas con una cantidad de gas de 200 a 1000  $Nm^3/h$ ; un lavado c del reactor y de los conductos de alimentación de gas con triclorosilano o con una mezcla que contiene triclorosilano durante 2 a 50 horas con una cantidad de gas de lavado tal que una concentración de triclorosilano o de mezcla de triclorosilano, referida a una cantidad de gas total transportada a través de un lecho fluidizado, asciende a un 10 % en moles hasta un 50 % en moles, y una concentración de triclorosilano o de mezcla de triclorosilano, referida a una cantidad de gas total, transportada a través de una tobera de gas de reacción, asciende a un 20 % en moles hasta un 50 % en moles.

40

45 Preferentemente, tras procesos de lavado en el orden a-b-c, es decir, lavado con un gas inerte, lavado subsiguiente con  $H_2$ , después lavado con triclorosilano o una mezcla que contiene triclorosilano, el silicio policristalino precipita sobre partículas germen, comprendiendo un gas de reacción triclorosilano.

El granulado de silicio altamente puro policristalino según la invención se produce preferentemente mediante precipitación de un gas de reacción sobre cristales germen de silicio en un lecho fluidizado.

El gas de reacción está constituido preferentemente por una mezcla de hidrógeno y triclorosilano.

## ES 2 647 501 T3

La precipitación se efectúa preferentemente a una temperatura de lecho turbulento en la zona de reacción de 700 a 1200°C.

Los cristales germen dispuestos en el lecho turbulento se fluidizan preferentemente con ayuda de un gas de fluidización exento de silicio, preferentemente hidrógeno, y se calientan por medio de radiación de temperatura.

- 5 La energía térmica se introduce preferentemente por medio de radiadores planos de manera uniforme a través del volumen del lecho fluidizado.

En la zona de reacción se deposita gas de reacción que contiene silicio como silicio elemental sobre las partículas de silicio debido a una reacción CVD.

- 10 El gas de reacción que no ha reaccionado, el gas de fluidización y los productos secundarios gaseosos se eliminan del reactor.

Mediante extracción regular de partículas provistas de silicio depositado del lecho fluidizado y adición de cristales germen, el procedimiento se puede realizar continuamente.

La temperatura del lecho fluidizado en la zona de reacción asciende especialmente preferentemente de 850°C a 1100°C, de modo muy especialmente preferente de 900°C a 1050°C.

- 15 El gas de reacción se atomiza en el lecho fluidizado preferentemente a través de una o varias toberas.

La presión absoluta en el lecho fluidizado se sitúa preferentemente entre 0,1 MPa y 1,1 MPa, de modo especialmente preferente entre 0,15 MPa y 0,7 MPa, de modo muy especialmente preferente entre 0,2 MPa y 0,5 MPa.

- 20 La concentración del gas de reacción que contiene silicio asciende preferentemente a un 15 % en moles hasta un 40 % en moles, referido a la cantidad de gas total transportada a través del lecho fluidizado.

El tiempo de residencia medio del gas de reacción en el lecho fluidizado asciende preferentemente a 100 ms hasta 10 s, preferentemente 150 ms a 5 s, y de modo especialmente preferente 200 ms a 2 s.

- 25 El lecho fluidizado se acciona preferentemente como lecho fluidizado burbujeante. Un modo de operación por sacudidas (en inglés slugging mode), en el que se produce el crecimiento de burbujas en el lecho fluidizado hasta el diámetro del lecho fluidizado, el material de lecho turbulento compactado entonces se desplaza hacia arriba como émbolo de producto sólido hasta que las burbujas colapsan, se evita preferentemente mediante medidas, como por ejemplo la selección de una relación lo menor posible de altura de lecho respecto a diámetro de lecho (lecho plano), o mediante la disposición de dispositivos mecánicos para la ruptura de burbujas en el lecho turbulento.

- 30 Tras una precipitación de silicio policristalino sobre partículas germen, en el que un gas de reacción comprende triclorosilano, se concluye preferentemente una alimentación de gas de reacción que contiene triclorosilano, efectuándose a continuación un lavado b del reactor y de los conductos de alimentación de gas con H<sub>2</sub>, calentándose durante el lavado con H<sub>2</sub> a una temperatura de 100-1000°C, realizándose el lavado durante 1 a 20 horas con una cantidad de gas de 50 a 800 Nm<sup>3</sup>/h, y siguiendo a continuación un lavado a del reactor y de los conductos de alimentación de gas a temperatura ambiente con un gas inerte durante 1 a 20 horas con una cantidad de gas de 10 a 500 Nm<sup>3</sup>/h, abriéndose y desmontándose el reactor a continuación.

Entre desmontaje y nuevo montaje del reactor se efectúa preferentemente un lavado ulterior del reactor y de los conductos de alimentación de gas con un gas inerte.

Preferentemente se refuerzan uno o varios de los lavados a, b y c mediante lavado con cambio de presión.

- 40 En el caso del gas inerte se trata preferentemente de nitrógeno o de un gas noble, tal como, por ejemplo, helio o argón.

- 45 La invención prevé inertizar el reactor antes de ponerse en funcionamiento con una mezcla de halogenosilano/hidrógeno. Esto sirve por una parte para evitar una explosión de gas detonante, por otra parte se evita una contaminación del producto granulado de silicio policristalino con humedad, o bien las impurezas provocadas por la humedad (por ejemplo fósforo de acero). Se ha mostrado que los procesos de lavado según la invención son claramente más efectivos que el modo de proceder conocido por el estado de la técnica.

También en la desconexión del reactor es ventajoso separar mediante inertización la fase en la que se alimenta una

mezcla de halogenosilano/hidrógeno antes de la primera apertura, ya que, en caso contrario, puede llegar gas de reacción al ambiente.

5 Por lo tanto, el lavado con gas inerte y a continuación con hidrógeno (en la puesta en funcionamiento), o bien hidrógeno y a continuación gas inerte (en la desconexión), sirve para la separación de condiciones ambientales respecto a condiciones de reacción antes y después de la precipitación.

En el caso de halogenosilano se trata de triclorosilano.

La inertización se efectúa mediante un proceso de lavado situado entre las correspondientes fases con un gas inerte durante un tiempo definido con una corriente volumétrica definida.

10 En la puesta en funcionamiento se lava primero con el gas inerte, y después se alimenta el reactor con una mezcla de triclorosilano/hidrógeno.

En la desconexión, tras el cierre de la alimentación de triclorosilano-hidrógeno, en primer lugar se lava con un gas inerte, y a continuación se abre el reactor.

Ventajas especiales de la invención consisten en que

- con curvas operativas selectivas se produce un estado inerte;
- 15 - se impide que se produzca una mezcla explosiva,
- se reduce contaminación de producto mediante introducción de humedad.

Una ventaja especial consiste en que, mediante procesos de lavado con gas inerte, se reduce adicionalmente la contaminación introducida con las partículas germen mediante humedad.

20 En los procesos de lavado, el volumen de los conductos tubulares y del reactor es decisivo tanto para los tiempos de lavado, como también para las cantidades de gas de lavado. Adicionalmente, el grado de calidad de producto deseado del granulado de silicio producido en el proceso de precipitación posterior influye sobre el tiempo de lavado y las cantidades de gas de lavado. En el caso de productos altamente puros para la industria de semiconductores se debe lavar un tiempo correspondientemente más largo que para aplicaciones solares.

Procedimiento preferente en la puesta en funcionamiento

25 1. Proceso de lavado a: lavado del reactor y de los conductos de alimentación de gas con un gas inerte (N<sub>2</sub>, Ar, He) durante un intervalo de tiempo definido para la eliminación de O<sub>2</sub> y humedad. El proceso de lavado a se realiza durante un intervalo de tiempo de 0,5 a 10 h. En este caso, los calentadores de gas para gas de fluidización y para gas de reacción se accionan a temperatura ambiente. Se lava con una cantidad de gas de lavado de 10 a 500 Nm<sup>3</sup>/h, estando constituido el gas de lavado en un 100 % por gas inerte, como por ejemplo nitrógeno.

30 2. Proceso de lavado b: lavado del reactor y de los conductos de alimentación de gas con H<sub>2</sub> durante un intervalo de tiempo definido para la eliminación de gas inerte.

El proceso de lavado b se realiza durante un intervalo de tiempo de 2 a 100 h. En este caso, los calentadores de gas se accionan a temperaturas de 100 a 1000°C. Se lava con una cantidad de gas de lavado de 200 a 1000 Nm<sup>3</sup>/h, estando constituido el gas de lavado por hidrógeno en un 100 %.

35 3. Proceso de lavado c: sustitución de H<sub>2</sub> por un clorosilano o una mezcla de clorosilanos en rampas opuestas, a velocidad de gas de tubo vacío constante.

El paso de lavado c se realiza durante un intervalo de tiempo de 2 a 50 h. En este caso, las cantidades de gas de lavado se ajustan de modo que se cumplan los siguientes criterios:

40 La concentración de gas de reacción que contiene silicio asciende, referida a la cantidad de gas total transportada a través del lecho turbulento, asciende a un 10 % en moles hasta un 50 % en moles, preferentemente a un 15 % en moles hasta un 40 % en moles.

La concentración del gas de reacción que contiene silicio en la tobera de gas de reacción asciende, respecto a la cantidad de gas total transportada a través de la tobera de gas de reacción, a un 20 % en moles hasta un 50 % en moles.

Por consiguiente, se lava con las mismas cantidades de gases que se emplean también para la precipitación. El granulado precipitado en este intervalo de tiempo se devalúa para dar un material de calidad inferior. En este caso, los calentadores de gases se accionan a temperaturas de 100 a 1000°C. El calentador del reactor está intercalado.

El lavado puede ser continuo, o también se puede reforzar mediante lavado con cambio de presión.

5 Procedimiento preferente en la desconexión

1. Cierre de la alimentación de clorosilano;

2. Proceso de lavado b: lavado del reactor y de los conductos de alimentación de gas con H<sub>2</sub>. El proceso de lavado b se realiza durante un intervalo de tiempo de 1 a 20 h. En este caso, los calentadores de gas se accionan a temperaturas de 100 a 1000°C. Se lava con una cantidad de gas de lavado de 50 a 800 Nm<sup>3</sup>/h.

10 3. Inertización del reactor y de los conductos de alimentación de gas con un gas inerte (N<sub>2</sub>, Ar, He). El proceso de lavado a se realiza durante un intervalo de tiempo de 1 a 20 h. Los calentadores de gas se accionan a temperatura ambiente. Se lava con una cantidad de gas de lavado de 10 a 500 Nm<sup>3</sup>/h.

4. Apertura de la instalación y desmontaje.

El lavado se puede reforzar también mediante lavado con cambio de presión.

15 Durante el cambio de carga se puede efectuar adicionalmente un lavado en reposo con un gas inerte. A tal efecto, todos los conductos tubulares que conducen al reactor y que salen del reactor se lavan con un gas inerte. La cantidad de gas de lavado se sitúa entre 1 y 500 Nm<sup>3</sup>/h a temperatura ambiente.

20 Si el reactor no se pone en funcionamiento inmediatamente tras el nuevo montaje, se efectúa un lavado en reposo en estado montado. En este caso, todos los conductos tubulares que conducen al reactor y que salen del reactor, y el propio reactor, se lavan con gas inerte, con cantidades de gas de lavado de 1 a 500 Nm<sup>3</sup>/h. Mediante estas medidas se impide que durante el tiempo de detención se formen impurezas. Las impurezas se pueden producir, por ejemplo, mediante corrosión, si se evaporan compuestos residuales de espacios muertos, o bien ramas de conducto. Esto influye negativamente sobre la calidad del producto.

La invención se explica a continuación por medio de las fig. 1 y 2.

25 Breve descripción de las figuras

La fig. 1 muestra el desarrollo temporal de proporciones de corrientes gaseosas de gas inerte, H<sub>2</sub> y clorosilano en la puesta en funcionamiento.

La fig. 2 muestra el desarrollo temporal de proporciones de corrientes gaseosas de gas inerte, H<sub>2</sub> y clorosilano en la desconexión.

30 La fig. 1 muestra que, en primer lugar, se lava durante algunas horas exclusivamente con un gas inerte. Después se lava igualmente solo con H<sub>2</sub> durante algunas horas. A continuación se añade clorosilano a la corriente gaseosa de H<sub>2</sub>, de modo que resultan las concentraciones citadas anteriormente.

35 La fig. 2 muestra que, en primer lugar, se detiene la alimentación de clorosilano, se aumenta la alimentación de H<sub>2</sub>, y se lava exclusivamente con H<sub>2</sub> durante algunas horas. A continuación se lava igualmente durante algunas horas solo con un gas inerte.

Ejemplos

40 Se lava un reactor con 400 mm de diámetro interno en el proceso de lavado b durante un tiempo de 2 h. Las cantidades de gas ascienden a 600 Nm<sup>3</sup>/h, los calentadores de gas para gas de reacción y de fluidización se ajustan a una temperatura de 500°C. La curva operativa respecto a las substancias de dopaje fósforo y boro es relativamente lenta, de modo que se puede producir material de calidad máxima, con una contaminación de fósforo < 800 ppta y boro < 50 ppta, solo tras un tiempo de funcionamiento de reactor de 2 semanas. Si bien este material es suficiente para aplicaciones solares, no lo es para aplicaciones en semiconductores.

45 Se lava un reactor con 400 mm de diámetro interno en el proceso de lavado b durante un tiempo de 30 h. Las cantidades de gas ascienden a 600 Nm<sup>3</sup>/h, los calentadores de gas para gas de reacción y de fluidización se ajustan a una temperatura de 100°C. La curva operativa respecto a las substancias de dopaje fósforo y boro es lenta, de

## ES 2 647 501 T3

modo que se puede producir material de calidad máxima, con una contaminación de fósforo < 800 ppta y boro < 50 ppta, solo tras un tiempo de funcionamiento de reactor de 1,5 semanas. Si bien este material es suficiente para aplicaciones solares, no lo es para aplicaciones en semiconductores.

- 5 Se lava un reactor con 400 mm de diámetro interno en el proceso de lavado b durante un tiempo de 30 h. Las cantidades de gas ascienden a 200 Nm<sup>3</sup>/h, los calentadores de gas para gas de reacción y de fluidización se ajustan a una temperatura de 500°C. La curva operativa respecto a las substancias de dopaje fósforo y boro es lenta, de modo que se puede producir material de calidad máxima, con una contaminación de fósforo < 800 ppta y boro < 50 ppta, solo tras un tiempo de funcionamiento de reactor de 2 semanas. Si bien este material es suficiente para aplicaciones solares, no lo es para aplicaciones en semiconductores.
- 10 Se lava un reactor con 400 mm de diámetro interno en el proceso de lavado b durante un tiempo de 30 h. Las cantidades de gas ascienden a 600 Nm<sup>3</sup>/h, los calentadores de gas para gas de reacción y de fluidización se ajustan a una temperatura de 500°C. Ya tras un tiempo de funcionamiento de 2 días se obtiene material de calidad máxima para la industria de semiconductores con contaminaciones de fósforo < 200 ppta y boro < 30 ppta.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para el accionamiento de un reactor de lecho fluidizado en un proceso para la producción de triclorosilano a partir de silicio y HCl, o a partir de silicio y H<sub>2</sub>/tetraclorosilano, o en un proceso para la producción de silicio a partir de triclorosilano, que comprende un lavado a del reactor y de los conductos de alimentación de gas a temperatura ambiente con un gas inerte durante 0,5 a 10 segundos, con una cantidad de gas de 10 a 500 Nm<sup>3</sup>/h; un lavado b del reactor y de los conductos de alimentación de gas con H<sub>2</sub>, calentándose a una temperatura de 100-1000°C durante el lavado con H<sub>2</sub>, realizándose el lavado durante 2 a 10 horas con una cantidad de gas de 200 a 1000 Nm<sup>3</sup>/h; un lavado c del reactor y de los conductos de alimentación de gas con triclorosilano o con una mezcla que contiene triclorosilano durante 2 a 50 horas con una cantidad de gas de lavado tal que una concentración de triclorosilano o de mezcla de triclorosilano, referida a una cantidad de gas total transportada a través de un lecho fluidizado, asciende a un 10 % en moles hasta un 50 % en moles, y una concentración de triclorosilano o de mezcla de triclorosilano, referida a una cantidad de gas total, transportada a través de una tobera de gas de reacción, asciende a un 20 % en moles hasta un 50 % en moles.
- 10
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, precipitándose silicio sobre partículas germen tras procesos de lavado en el orden a-b-c.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, comprendiendo el gas de reacción hidrógeno y triclorosilano.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, concluyéndose tras una precipitación de silicio policristalino sobre partículas germen, en la que un gas de reacción comprende triclorosilano, una alimentación de gas de reacción que contiene triclorosilano, efectuándose a continuación un lavado b del reactor y de los conductos de alimentación de gas con H<sub>2</sub>, calentándose durante el lavado con H<sub>2</sub> a una temperatura de 100-1000°C, realizándose el lavado durante 1 a 20 horas con una cantidad de gas de 50 a 800 Nm<sup>3</sup>/h, y siguiendo a continuación un lavado a del reactor y de los conductos de alimentación de gas a temperatura ambiente con un gas inerte durante 1 a 20 horas con una cantidad de gas de 10 a 500 Nm<sup>3</sup>/h, y abriéndose y desmontándose el reactor.
- 25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, montándose de nuevo el reactor a continuación, y añadiéndose las partículas germen.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, efectuándose entre desmontaje y nuevo montaje del reactor un lavado ulterior del reactor y de los conductos de alimentación de gas con un gas inerte.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, reforzándose uno o varios lavados a, b y c mediante lavado con cambio de presión.
- 30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, tratándose en el caso del gas inerte de nitrógeno o de un gas noble.

Fig. 1

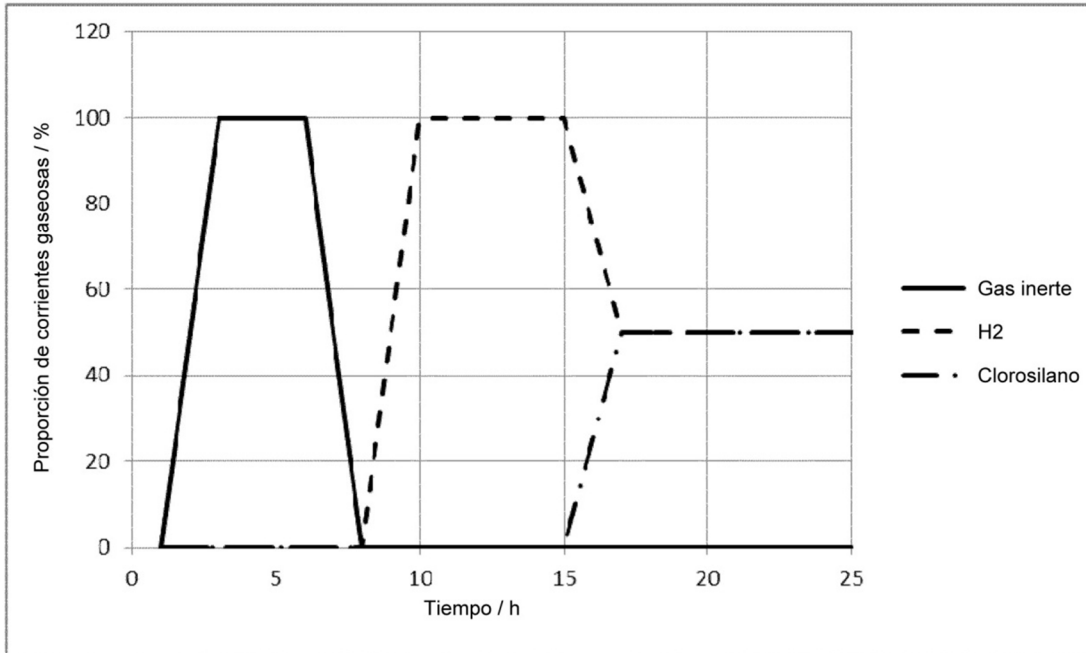


Fig. 2

