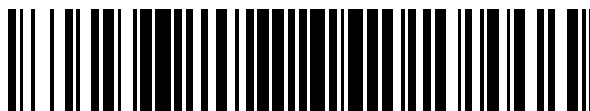


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 909**

51 Int. Cl.:

G01N 30/86 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

B01D 53/12 (2006.01)

C01B 33/107 (2006.01)

F23C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2014** **PCT/EP2014/062676**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015** **WO15000696**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2014** **E 14731245 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017** **EP 3017298**

54 Título: **Análisis de la composición de un gas o de una corriente gaseosa en un reactor químico y un procedimiento para la producción de clorosilanos en un reactor de lecho turbulento**

30 Prioridad:

02.07.2013 DE 102013212908

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

08.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GOEBEL, THORSTEN;
HAECKL, WALTER;
MUENZER, WOLFGANG;
PAETZOLD, UWE y
SOFINA, NATALIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 648 909 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

Análisis de la composición de un gas o de una corriente gaseosa en un reactor químico y un procedimiento para la producción de clorosilanos en un reactor de lecho turbulento

5 Es objeto de la invención un procedimiento según la reivindicación 1 para el análisis de la composición de un gas o de una corriente gaseosa, que contiene AlCl_3 , en un reactor de lecho turbulento, en el que el HCl alimentado reacciona con silicio, con lo cual se producen clorosilanos, que comprende separación AlCl_3 del gas, y subsiguiente investigación de la composición del gas por medio de cromatografía de gases o espectroscopía. La producción de triclorosilano (TCS) se efectúa mediante reacción de silicio metalúrgico (mg-Si) con HCl, o mediante reacción de mg-Si con tetracloruro de silicio (STC) e hidrógeno, o bien HCl. Los metilclorosilanos se producen mediante reacción de
10 mg-Si con cloruro de metilo.

El documento US 4092446 A da a conocer un reactor en el que se inunda un lecho de silicio, constituido por partículas de silicio, con cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno reacciona con las partículas de silicio para dar tetracloruro de silicio (STC) y TCS, e hidrógeno.

15 Para la optimización económica de las síntesis de clorosilano respecto a los rendimientos de los respectivos productos objetivo tiene un significado elevado el análisis de los productos de reacción gaseosos.

A modo de ejemplo, la reacción de mg-Si con HCl conduce a un espectro de productos con el producto principal TCS (> 80 %), productos secundarios, como STC (< 20 %) y diclorosilano (DCS) (< 2 %), así como diversas impurezas por trazas. Además, el gas de reacción contiene aún H_2 y HCl no transformado.

20 En la mayor parte de los casos, el objetivo de la síntesis de TCS consiste en un máximo rendimiento de TCS con una conversión de HCl lo más completa posible, ya que la recuperación de HCl a partir del gas de reacción conduce a costes adicionales.

25 El documento US 2012189526 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de triclorosilano, en el que se hacen reaccionar partículas de silicio con tetraclorosilano e hidrógeno, y en caso dado con cloruro de hidrógeno, en un reactor de lecho turbulento, para dar una corriente de gas de producto que contiene triclorosilano, el reactor de lecho turbulento con al menos una entrada para el tetraclorosilano y el hidrógeno, así como, en caso dado, el cloruro de hidrógeno, al menos una entrada para las partículas de silicio, que forman un lecho turbulento con el tetraclorosilano y el hidrógeno, y al menos una salida para la corriente de gas de producto que contiene triclorosilano, al que está preconectado al menos un separador de partículas, que deja pasar selectivamente solo
30 partículas de silicio hasta un determinado tamaño de partícula máxima, caracterizado por que a intervalos regulares o continuamente se exclusan del reactor partículas de silicio a través de una salida ulterior sin tal separador de partículas.

35 En el documento US 20110297884 A1 se describe que, para seguir el desarrollo temporal de las modificaciones de temperatura, son apropiados varios puntos de medición de temperatura introducidos horizontal y verticalmente en el reactor. No obstante, para el control del reactor se recurre solo a uno de estos puntos de medición de temperatura, que se sitúa en el extremo superior del lecho turbulento. Como magnitud de control, en las condiciones de proceso seleccionadas se considera ventajosa una determinada temperatura dentro de determinados límites.

Para el control del rendimiento en TCS, en la bibliografía se describen diversos procedimientos.

40 Además del mantenimiento de las condiciones de reacción, como por ejemplo la extinción del gas de reacción, en este caso se emplean frecuentemente catalizadores. Un aumento de la conversión de HCl se puede obtener, a modo de ejemplo, mediante el aumento de la temperatura y la adición de catalizadores.

En este caso es problemático que las medidas para el aumento de la conversión de HCl van unidas frecuentemente a una reducción de la selectividad de TCS (por ejemplo aumento de temperatura) o a la inversa (extinción, refrigeración mejorada).

45 Por lo tanto, en la práctica es complicado ajustar selectivamente el óptimo de condiciones de reacción para la selectividad de TCS y la conversión de HCl.

También condiciones de operación óptimas ajustadas una vez se modifican en el transcurso del tiempo de reacción. En el desarrollo de la síntesis de TCS realizada continuamente, en el reactor se concentran impurezas, y en caso dado también componentes catalíticamente activos, que influyen negativamente tanto sobre la selectividad de TCS, como también sobre la conversión de HCl.

Por lo tanto, es necesario eliminar regularmente estas impurezas del reactor. También de este modo se inducen oscilaciones en la selectividad de TCS y en la conversión de HCl.

En la reacción de silicio metalúrgico (mg-Si) y HCl para dar TCS (HSiCl₃) se forman hidrógeno y productos secundarios



Mediante varios factores se influye sobre la cantidad de productos secundarios formados en la reacción (1), y con ella sobre la selectividad de TCS, definida como fracción molar TCS/(TCS + productos secundarios), entre otros también mediante la acción catalítica de impurezas (elementos acompañantes) en el mg-Si empleado. Es sabido las impurezas en mg-Si o la adición de un catalizador a mg-Si pueden influir sobre la selectividad de la reacción.

10 Algunas impurezas tienen una influencia positiva, es decir, aumentan la selectividad. Por el contrario, otras impurezas tienen una influencia negativa.

En el documento US 20090060818 A1 reivindica un procedimiento para la producción de TCS mediante reacción de silicio con HCl, o STC con hidrógeno en presencia de silicio y catalizadores. Como catalizador se emplean, por ejemplo, Fe, Cu, Al, V, Sb o sus compuestos. Silicio y catalizadores se laminan conjuntamente y se desmenuzan antes de la reacción. Mediante contacto inmediato entre silicio y catalizador se reduce claramente, entre otros, el rendimiento de productos secundarios, lo que aumenta la selectividad de TCS.

El documento US 5871705 A propone un procedimiento para la producción de TCS mediante reacción de silicio con cloruro de hidrógeno, que comprende la puesta en contacto de al menos un compuesto de silano, seleccionado a partir del grupo constituido por diclorosilano (DCS), monoclorosilano (MCS) y monosilano, con silicio durante o antes de la reacción entre silicio y cloruro de hidrógeno. Por lo tanto, se pone en contacto silicio con un compuesto de silano para eliminar la capa de óxido de la superficie de silicio, y para aumentar de este modo la reactividad frente a HCl. También se da a conocer la puesta en práctica de la reacción entre el silicio y el cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador con actividad catalítica para la producción de TCS a partir de silicio y cloruro de hidrógeno, y un compuesto metálico alcalino. Esto inhibe la reacción a STC, y aumenta de este modo la selectividad de TCS.

El documento WO 2006031120 A1 describe un procedimiento para la producción de TCS mediante reacción de Si con gas de HCl a una temperatura entre 250 y 1100°C, y una presión de 0,1-30 atm en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho fijo, caracterizado por que el Si proporcionado al reactor contiene menos de 100 ppm de Mn. El empleo de mg-Si con más de 100 ppm de Mn o la adición de Mn al reactor conduce a reactividad y selectividad de TCS más reducida.

Para la determinación de los rendimientos de la síntesis TCS era habitual hasta la fecha condensar y analizar a continuación clorosilanos contenidos en el gas de escape del reactor. Este tipo de análisis offline, por ejemplo cromatografía de gases offline (GC), requiere un tiempo relativamente largo y, debido a la diferente condensabilidad de los componentes de muestra, adolece de errores. Además, con este método no se pueden determinar las fracciones de H₂, N₂ y HCl.

El documento WO 2010135105 A1 da a conocer un procedimiento para la investigación de silicio altamente puro, exponiéndose un gas o una mezcla gaseosa que contiene uno o varios de los gases del grupo H₂, SiH₄, H₃SiCl, HSiCl₃, H₂SiCl₂, HCl, SiCl₄ y N₂, para determinar una señal de Raman para cada uno de los gases contenidos, e investigar estas señales para determinar la presencia y la concentración de cada uno de los gases presentes. La posibilidad de medida simultánea de clorosilanos, así como H₂, N₂ y HCl por medio de espectroscopía Raman se considera ventajosa para la rápida intervención en los procesos para la precipitación de polisilicio, o bien la conversión de STC a TCS.

El documento WO 2011026670 A2 da a conocer un procedimiento para el control de una instalación para la producción de silicio policristalino, comprendiendo la instalación al menos un reactor con al menos un conducto de alimentación y un conducto de descarga para una mezcla gaseosa, caracterizado por los siguientes pasos:

- por que se extraen muestras de medición a partir del conducto de alimentación y del conducto de descarga de cada reactor;
- por que las muestras de medición extraídas se alimentan al menos a un cromatógrafo de gases a través de un conducto en cada caso;
- 50 - por que se obtienen señales de control por medio de los valores de medición, obtenidos en base al cromatógrafo de gases, respecto a la composición de las muestras de medición alimentadas; y
- por que, en base a las señales de control obtenidas, por medio de una unidad de control y regulación se ajustan una pluralidad de parámetros del reactor, al menos uno, a través de elementos de ajuste, de modo que se lleva la eficiencia de la instalación automáticamente a un óptimo de producción.

Se ha mostrado que los procedimientos descritos en el documento WO 2010135105 A1 y en el documento WO 2011026670 A2 son desfavorables si con éstos se analizan corrientes gaseosas a partir de las síntesis de silano. Se observó que se depositan partículas sobre las células de medición o sobre elementos de construcción ópticos. Una purificación del dispositivo de medición podría ser útil, ya que se trata aparentemente de partículas abrasivas, que pueden deteriorar los elementos de construcción. Además se verificó que se llega a modificaciones en el fondo de los espectros y a una pérdida de intensidad continua de señales, que dificultan o imposibilitan la valoración analítica. En el caso de cromatografía de gases se puede llegar a bloqueos en conductos y válvulas, así como a reacciones no deseadas con el agente separador de la columna del cromatógrafo.

El documento DE 10 2004 014 220 A1 describe un procedimiento para la separación de AlCl_3 a partir de una mezcla de compuestos que contiene organosilanos con un contenido en AlCl_3 de > 200 ppm, referido al contenido en organoclorosilanos, en el que la mezcla de compuestos se diluye de tal manera que se produce una corriente de productos con $< 15\%$ de productos sólidos a una concentración simultánea $< 25\%$ en componentes con un punto de ebullición $> 71^\circ\text{C}$ a 1013 hPa, y se separa esta corriente de productos en una unidad de evaporador a una temperatura $< 165^\circ\text{C}$ en compuestos volátiles y producto sólido que contiene AlCl_3 . La analítica de organosilanos se efectúa por medio de cromatografía de gases.

El documento WO 00/39078 A1 describe procedimientos para la producción de óxido de difenilo sulfurado, que comprende una etapa de sulfuración para la reacción de óxido de difenilo con azufre elemental en presencia de un catalizador ácido sólido. En el caso del catalizador se puede tratar de AlCl_3 .

El documento WO 02/44186 A1 describe un procedimiento para la síntesis directa de organosilanos a base de silicio metálico. Las sales metálicas volátiles contenidas en la corriente de productos gaseosa, como AlCl_3 , se capturan con un separador de aerosol. La investigación de la corriente de productos se efectúa con un cromatógrafo de gases.

Los problemas observados en el estado de la técnica, como depósitos sobre elementos de construcción o su deterioro, pérdidas de intensidad de los espectros, bloqueos o reacción con agentes separadores, no se producen en el procedimiento según la invención.

Los inventores parten de que los problemas en el estado de la técnica se ocasionan a través de depósitos de AlCl_3 y/o partículas de polvo. La resublimación de AlCl_3 en puntos más fríos de la instalación de medición (por ejemplo de los elementos de construcción ópticos) condujo a una pérdida de intensidad continua de las señales, y a modificaciones ulteriores en el espectro Raman, que ya no permitían una valoración fiable.

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

El problema se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1 para el análisis de la composición de un gas o de una corriente gaseosa, que contiene AlCl_3 , en un reactor de lecho turbulento con una altura de reactor H_0 , en la que el HCl alimentado reacciona con silicio, mediante lo cual se producen clorosilanos, que comprende separación de AlCl_3 a partir del gas, y subsiguiente análisis de la composición de gas por medio de cromatografía de gases o espectroscopía, modificándose por medio de la composición del gas un perfil de temperaturas en el reactor según la reivindicación 1 en función de la altura del reactor H_0 . Tales gases o corrientes gaseosas que contienen AlCl_3 se producen en especial en la síntesis de cloro, o bien organoclorosilanos, a modo de ejemplo en la producción de triclorosilano (TCS) mediante reacción de mg-Si con HCl , la reacción de mg-Si con tetracloruro de silicio (STC) e hidrógeno, o bien HCl , así como en la síntesis de metilclorosilanos mediante reacción de mg-Si con cloruro de metilo. La invención se caracteriza en especial por que el perfil de temperaturas en el reactor de lecho turbulento es mayor que $S1(H/H_0) = (a1-b1) \cdot (1/(1+\exp(-c1((H/H_0)-d1))))+b1$ y menor que $S2(H/H_0) = (a2-b2) \cdot (1/(1+\exp(-c2((H/H_0)-d2))))+b2$, siendo $a1 = 100^\circ\text{C}$, $a2 = 300^\circ\text{C}$, $b1 = 300^\circ\text{C}$, $b2 = 400^\circ\text{C}$, $c1 = 50$, $c2 = 20$, $d1 = 0,2$, $d2 = 0,8$.

Los inventores han identificado por primera vez que el perfil de temperaturas vertical a lo largo de la altura de reactor total, es decir, también el desarrollo de temperaturas en el espacio gaseoso por encima del lecho turbulento, es importante para el control de proceso, mientras que en el estado de la técnica (véase el documento US 20110297884 A1) se controló solo uno de varios puntos de medición de temperatura en el reactor, esto es, situados en el extremo superior del lecho turbulento.

Preferentemente, los datos de composición del gas o de la corriente gaseosa, obtenidos mediante un procedimiento para el análisis de la composición de un gas o de una corriente gaseosa, que contiene AlCl_3 , que comprende separación de AlCl_3 a partir del gas y subsiguiente análisis del gas por medio de cromatografía de gases o espectroscopía, se emplean para el ajuste del perfil de temperaturas en el reactor de lecho turbulento.

En los citados procedimientos para el análisis de la composición de un gas o de una corriente gaseosa se emplea mg-Si como material de partida. El mg-Si disponible comercialmente contiene hasta varios 1000 ppmw de aluminio.

Al menos una parte de aluminio reacciona a una temperatura de más de 300°C con HCl, o bien clorosilanos para dar AlCl_3 . Ya que AlCl_3 sublima a una temperatura de más de 180°C, éste se presenta en forma gaseosa en el producto de reacción en la descarga del reactor.

Antes del análisis de la composición del gas, está previsto separar AlCl_3 del gas.

- 5 La separación de AlCl_3 se efectúa preferentemente mediante absorción en cloruro sódico.

Mediante formación de una sal doble (NaAlCl_4) se separa AlCl_3 eficientemente de la corriente gaseosa sin modificar de modo adicional la composición de la corriente gaseosa.

En este caso se pueden separar también partículas de producto sólido en la corriente gaseosa.

- 10 Para el análisis de la mezcla gaseosa, en combinación con la unidad de absorción para AlCl_3 se pueden emplear los procedimientos de análisis online, como GC, espectroscopía IR y Raman.

Es especialmente preferente utilizar espectroscopía Raman para el análisis de la composición.

Preferentemente se emplean los datos obtenidos a partir del procedimiento de análisis para el control de reactores para la producción de cloro-, o bien organoclorosilanos, preferentemente para el control de un reactor para la síntesis directa de triclorosilano mediante reacción de silicio metalúrgico con HCl.

- 15 La invención posibilita determinar rápidamente y con seguridad la composición del gas de escape de reacción, y modificar parámetros de reactor y proceso para influir sobre el resultado de reacción.

Preferentemente se modifican parámetros de reactor y proceso por medio de análisis de gas de modo que se aumente el rendimiento del producto de reacción.

- 20 Preferentemente se modifican parámetros de reactor y proceso por medio de análisis de gas de modo que se aumente la tasa de conversión de un educto.

Preferentemente se modifican parámetros de reactor y proceso por medio de análisis de gas de modo que se aumente la tasa de conversión de un educto.

Preferentemente se modifican parámetros de reactor y proceso por medio de análisis de gas de modo que se optimice el rendimiento espacio-tiempo.

- 25 Preferentemente se modifican uno o varios parámetros de reactor y proceso por medio del análisis de gas.

Es especialmente preferente fijar una forma de un perfil de temperatura e intervalos de temperatura en el reactor por medio del análisis de gas.

Es especialmente preferente acoplar uno o varios de los parámetros de reactor y proceso directamente con el espectrómetro Raman (analítica online con control de proceso).

- 30 Es igualmente preferente combinar el esclusado de masa de contacto con mediciones Raman de tal manera, y determinar, o bien controlar el desarrollo temporal del esclusado por medio del análisis de gas.

El análisis de gas puede proporcionar datos de selectividad, reactividad, conversión de HCl, contenido en DCS, y posibilita tomar una influencia sobre éstos inmediatamente mediante una modificación de proceso.

A continuación se explican realizaciones preferentes de la invención.

- 35 Espectrómetro Raman

La luz láser del espectrómetro se conduce a una sonda Raman a través de una fibra óptica y se focaliza tras la sonda.

En el punto de combustión se inducen transiciones Raman específicas del gas de medición, inelásticas, como luz dispersa.

- 40 En la sonda está integrada una óptica colectora que conduce la luz dispersa Raman al espectrómetro a través de

una fibra óptica adicional.

En el espectrómetro se representa la luz dispersa Raman de un monocromador reticular sobre una cámara matricial de superficie. Las transiciones Raman específicas del gas de medición se representan como intensidades en un espectro dependiendo del desplazamiento Raman.

- 5 El monocromador reticular está diseñado de modo que se representa un desplazamiento Raman de -21 cm^{-1} a $4417,5 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro.

Una vez al día se lleva a cabo una medición oscura. Como resultado se obtiene un espectro oscuro, que se substrahe automáticamente del espectro Raman, para eliminar el ruido electrónico de la cámara en los datos espectrales.

Para cada medida se eliminan de los datos espectrales excitaciones de la radiación cósmica.

- 10 La radiación Rayleigh de láser se minimiza tanto en la sonda, como también en el espectrómetro, por medio del filtro Notch.

La sección de sonda en la que descansa el filtro Notch se refrigera.

La duración de un ciclo de medición se transmite de un software de proceso a un software de comunicación que abre el shutter de láser en el espectrómetro durante el tiempo de medición predeterminado.

- 15 La valoración de los datos espectrales se efectúa preferentemente como sigue:

Una vez transcurrido un ciclo de medida se valoran transiciones Raman específicas del gas de medición a partir del espectro Raman.

Las transiciones inelásticas se presentan como picos de intensidad en el espectro.

- 20 Tanto la altura de los picos, como también la integral de superficie, son dependientes del número de la tasas de transición específicas de las moléculas, o bien la concentración de un componente en el gas de medición.

La integral de superficie se calcula para las señales indicadas en la tabla 1.

El calibrado de las integrales de superficie obtenidas se efectúa según procedimientos de uso común para el especialista.

Tabla 1

Componente	Desplazamiento Raman (cm^{-1})
TCS	253
H2	354
Zafiro	416
STC	424
TCS	496
TCS	588
Zafiro	748

Componente	Desplazamiento Raman (cm-1)
TCS	813
DCS	2248
TCS	2261
N2	2329
HCl	2884
H2	4127
H2	4145
H2	4157
Zafiro	4367
Zafiro	4397

Alternativamente al análisis online por medio de espectroscopía Raman se sometió a ensayo con éxito un GC on line con filtro salino preconectado.

A continuación se explica la invención también por medio de las figuras 1-6.

5 La fig. 1 muestra un dispositivo apropiado para la puesta en práctica del procedimiento.

La fig. 2 muestra la concentración de TCS en el gas analizado en función del tiempo.

La fig. 3 muestra perfiles de temperatura verticales según la invención en el reactor de lecho turbulento.

La fig. 4 muestra la concentración de TCS en el gas analizado en función del tiempo en el caso de desarrollo de temperaturas oscilante en la zona superior e inferior del reactor.

10 La fig. 5 muestra la concentración de TCS en el gas analizado en función del tiempo en el caso de desarrollo de temperatura sensiblemente estable en la zona superior e inferior del reactor.

La fig. 6 muestra la concentración de TCS en el gas analizado en función del tiempo y de la acción de un esclusado de masa de contacto.

Lista de signos de referencia empleados

- 15 A Reactor de lecho turbulento
- B Separador de partículas
- C Filtro de partículas
- D Filtro salino
- E Célula de medición para espectrómetro Raman

- F Termómetro
- G Unidad de control
- H Varillas de refrigeración
- I Camisa de refrigeración
- 5 a Señales de medición del reactor (por ejemplo presiones; temperaturas)
- f Señales de medición de la termopila F
- 1 Alimentación de silicio
- 2 Alimentación de HCl
- 3 Conducto de gas de producto al separador de partículas B
- 10 4 Conducto de gas de producto al Filtro C
- 5 Armazón de bloqueo para la interrupción de la recirculación de partículas del separador de partículas B
- 6 Conducto de desvío calentado al filtro salino D
- 7 Conducto calentado a la pila de medición E
- 8 Recirculación calentada del gas de medición al producto
- 15 9 Conducto de gas de producto para el tratamiento ulterior.

Control de proceso

Para el control automático de la instalación es razonable prever un elemento de extracción para muestras de medición en el conducto de descarga de cada uno de los reactores de la instalación.

Para el análisis de la muestra de medición extraída se asigna al menos un espectrómetro Raman a la instalación.

- 20 La fig. 1 muestra un dispositivo correspondiente.

La muestra de medición se extrae idealmente en la descarga del reactor, de modo preferente tras el separador de partículas B, de modo especialmente preferente tras otros filtros de partículas C.

La muestra de medición se puede alimentar a la unidad de medición E del espectrómetro Raman a través de un conducto calentado 6.

- 25 La muestra de medición se puede alimentar a través de un conducto calentado 6 a una unidad D, conectada como intermedio, para la eliminación de AlCl_3 de la corriente de gas de escape que contiene clorosilano.

De ésta se alimenta el gas de escape exento de AlCl_3 a la unidad de medición E del espectrómetro Raman, preferentemente a través de un conducto calentado 7.

- 30 Es rentable y, por lo tanto, especialmente conveniente devolver el gas de medición de la pila de medición del espectrómetro Raman en el punto apropiado de nuevo al proceso (conducto 8).

Es conveniente calentar los conductos 6, 7 y 8 a hasta 300°C. Son especialmente preferentes 100 a 250°C.

Es ventajoso regular la cantidad de flujo y la presión en el conducto 6.

También es razonable equipar el conducto 8 con un seguro de contracorriente.

La unidad de medida E comprende una carcasa con una célula de medición del espectrómetro Raman, así como

otras filtros de partículas.

El interior de la carcasa, así como los anclajes que se encuentran en la misma, se pueden calentar hasta a 200°C. Son especialmente preferentes temperaturas entre 100 y 150°C.

- 5 La célula de medida comprende idealmente un bloque de acero refinado macizo, que está equipado con una calefacción propia.

En cada célula de medida se introduce la sonda de medición. El gas de medición se conduce a través de la célula de medición. Presión y temperatura del gas a analizar se registran en la célula de medición.

La unidad D comprende preferentemente un depósito, que contiene cloruro sódico sólido en una carga suelta, y que se puede calentar a hasta 250°C.

- 10 El gas de escape que contiene AlCl_3 del reactor inunda la carga constituida por NaCl , disolviéndose el AlCl_3 en NaCl y, por consiguiente, eliminándose éste efectivamente del gas de escape.

El compuesto constituido por AlCl_3 y NaCl es líquido en las condiciones de temperatura seleccionadas, y se puede recoger en un depósito colector por debajo del depósito, y eliminar.

- 15 La separación es muy efectiva, ya que en los sistemas subordinados no se pudo observar ningún tipo de precipitación de AlCl_3 .

La unidad de control G recoge informaciones y aprovecha las mismas para el control del anclaje de bloqueo 5, del conducto de refrigeración de I, del conducto de refrigeración de H, otros parámetros de A, de la alimentación de silicio 1, y de la dosificación de HCl 2.

Ejemplo 1

- 20 En este ejemplo se confronta el procedimiento según la invención con un análisis semanal convencional por medio de GC offline.

El análisis del gas de medición se llevó a cabo con un espectrómetro Raman.

Se empleó un láser con una longitud de onda de 532 nm y una potencia de 150 mW.

- 25 La fig. 2 muestra los resultados. Se determinó respectivamente la concentración de TCS en el gas de medición. Las ventajas de la analítica online son evidentes.

Ejemplo 2

Mediante una termopila con sensores de temperatura introducida verticalmente en el reactor se puede determinar un perfil de temperaturas.

La fig. 3 muestra ejemplos de perfiles de temperatura verticales según la invención en el reactor de lecho turbulento.

- 30 Sobre las ordenadas se aplica la altura del reactor (normalizada), sobre las abscisas se aplica la temperatura.

Es preferente la forma de una curva S (curva sigmoidea):

$$S(H/H_0) = (a-b) * (1 / (1 + \exp(-c * ((H/H_0) - d)))) + b$$

Con una altura de reactor normalizada a 1 se puede describir unívocamente un perfil de temperatura arbitrario a través de cuatro variables ($T_{\min}$, $T_{\max}$, punto de viraje y pendiente).

- 35 $a = T(\min)$, $b = T(\max)$, $c = \text{pendiente}$, $d = \text{punto de viraje}$

Intervalos preferentes de a, b, c y d:

$$120 < a < 250 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad 300 < b < 400 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad 20 < c < 100, \quad 0,2 < d < 0,8.$$

Intervalos de a, b, c y d especialmente preferentes:

$200 < a < 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $330 < b < 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $20 < c < 50$, $0,3 < d < 0,6$.

En el ámbito de la invención se utiliza la señal Raman para variar la selectividad mediante ajuste del perfil de temperaturas.

- 5 El perfil de temperaturas conveniente en cada caso depende de otros parámetros y, por lo tanto, no es forzosamente igual para una determinada selectividad.

Se debe considerar que otros parámetros, como por ejemplo diferencia de presión, cantidad de HCl, composición de la masa de contacto, distribución de tamaños de grano o combinaciones de estos parámetros.

- 10 La composición de la masa de contacto y la respectiva distribución de tamaños de grano en un momento dado no es conocida, a tal efecto no existe una analítica online apropiada.

Por lo tanto es estrictamente necesario un control por medio de Raman-online, para poder seguir directamente las modificaciones.

Cómo se influye sobre el perfil de temperaturas:

- 15 Como se describe en el documento DE 2704975 A1, es conveniente disponer tanto una refrigeración de camisa, como también una refrigeración de lecho turbulento, mediante lanzas refrigeradoras incorporadas.

El ajuste del perfil de temperaturas se puede efectuar mediante regulación de la refrigeración de camisa y la refrigeración de vara, a modo de ejemplo mediante adaptación de las cantidades de medio refrigerante y/o de la temperatura del medio refrigerante.

- 20 La subdivisión de la camisa refrigerante es preferentemente en al menos dos secciones, que se pueden regular selectivamente.

Se pueden ajustar selectivamente diferentes longitudes de varas refrigerantes (al menos dos longitudes diferentes), de modo preferente con control selectivo de las cantidades de medio refrigerante y/o de la temperatura del medio refrigerante, para poder ajustar selectivamente temperaturas a niveles determinados.

Además se puede influir sobre el perfil de temperaturas mediante la altura de la capa turbulenta.

- 25 Se puede influir sobre el perfil de temperaturas mediante variación de la alimentación de HCl. Esto se refiere tanto a la cantidad de HCl, como también al lugar de la alimentación.

Se puede influir sobre el perfil de temperaturas mediante variación de la velocidad de circulación en el reactor.

El perfil de temperaturas se puede modificar mediante variación del tamaño de grano/de la distribución de tamaños de grano.

- 30 La fig. 4 muestra desarrollos de temperatura a diferentes alturas en el reactor, así como el contenido en TSC a partir de datos Raman.

De ésta se desprende que una modificación de la temperatura tiene una influencia directa sobre la selectividad.

La temperatura se regula a través de la altura del reactor.

- 35 De este modo se puede influir sobre la zona de reacción a través de un control de la temperatura a diferentes alturas.

La fig. 5 muestra desarrollos de temperatura a diferentes alturas en el reactor, así como el contenido en TSC a partir de datos Raman.

Se evidencia que una estabilización de la temperatura conduce a una estabilización de la selectividad.

Ejemplo 3

Es sabido que, mediante las velocidades de circulación predominantes en el reactor de lecho turbulento, se arrastran concomitantemente con la corriente de gas de productos, y por consiguiente se pierden partículas de la capa turbulenta.

- 5 Por lo tanto, los reactores de lecho turbulento están equipados con separadores de partículas, que conducen material no consumido de nuevo al reactor. Los separadores de partículas pueden estar aplicados en el reactor, y también fuera del mismo.

Según diseño técnico, los separadores de partículas separan partículas de tamaños determinados, de modo que éstos se pueden alimentar de nuevo al reactor. Las partículas mas reducidas pasan por el separador de partículas y se deben separar, por medio a través del filtro, a partir de la corriente gaseosa de producto.

- 10 En la reacción de silicio metalúrgico con cloruro de hidrógeno, con el tiempo se llega a una concentración de metales pesados en forma de sus cloruros, y material menos reactivo en el reactor. Simultáneamente, mediante la reacción química se modifica la distribución de tamaños de partícula del material introducido. Una concentración de metales pesados demasiado elevada y material menos reactivo puede conducir a una influencia de la reactividad y de la selectividad, y por lo tanto es indeseable desde el punto de vista económico.

- 15 Por lo tanto, de vez en cuando puede ser necesario eliminar tal material (la denominada masa de contacto) del reactor de lecho turbulento. No obstante, a falta de una analítica online adecuada de la composición química del contenido del reactor y de la distribución de tamaños de partícula, no es posible una intervención puntual.

La fig. 6 muestra el desarrollo temporal del contenido en TSC a partir de datos Raman. Se representa el momento en el que la masa de contacto comenzó a escluirse.

- 20 Se muestra que el esclusado de masa de contacto conduce a un aumento de la selectividad.

El esclusado se puede efectuar, a modo de ejemplo, a través de una salida separada, como se describe, por ejemplo, en el documento US 2012189526 A1. No obstante, en este procedimiento es desfavorable que, de este modo, no se diferencie entre "buen" y "mal" material, de modo que el material se somete convenientemente a un paso de elaboración ulterior, para minimizar pérdidas de silicio.

- 25 Ya que en la reacción química de silicio metalúrgico con HCl los metales pesados se forman particularmente como cloruros en la superficie de las partículas de Si, éstos se concentran mediante procesos constantes de amolado de las partículas de silicio entre sí preferentemente en partículas menores, o forman incluso partículas ultrafinas, que pueden pasar el separador de partículas al pasar a un nivel inferior de un determinado tamaño y, por consiguiente, ya no se recirculan al reactor.

- 30 Por lo tanto, sería concebible optimizar de este modo el separador de partículas a un determinado tamaño de partícula de modo que abandone el reactor la mayor cantidad de partículas impurificadas, pero simultáneamente se recircule de nuevo al reactor la mayor cantidad posible de material no consumido.

No obstante, ya que a escala industrial se emplean materiales de diferentes fabricantes con distintos contenidos en impurezas, se puede variar el tamaño de partícula "óptimo" descrito anteriormente.

- 35 Por lo tanto, es conveniente optimizar el separador de partículas para una determinada fracción de tamaños de grano y, en el caso de aparición de efectos no deseados, excluir de manera intensificada también partículas que se recircularían en caso normal.

El control online, a modo de ejemplo, de la selectividad y de la salida de HCl conduce a tiempos de esclusado selectivos y basados en resultados y al tiempo de esclusado, para minimizar pérdidas de "buen" material.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para el análisis de la composición de un gas o de una corriente gaseosa, que contiene AlCl_3 , en un reactor de lecho turbulento (A) con una altura de reactor H_0 , en el que el HCl alimentado reacciona con silicio, mediante lo cual se producen clorosilanos, que comprende separación de AlCl_3 del gas y subsiguiente análisis de la composición del gas por medio de cromatografía de gases o espectroscopía, caracterizado por que, debido a la composición del gas, se modifica un perfil de temperaturas en el reactor (A) en función de la altura del reactor H_0 , siendo el perfil de temperaturas en el reactor de lecho turbulento mayor que $S1(H/H_0) = (a1-b1) \cdot (1/(1+\exp(-c1((H/H_0)-d1))))+b1$ y menor que $S2(H/H_0) = (a2-b2) \cdot (1/(1+\exp(-c2((H/H_0)-d2))))+b2$, siendo $a1 = 100^\circ\text{C}$, $a2 = 300^\circ\text{C}$, $b1 = 300^\circ\text{C}$, $b2 = 400^\circ\text{C}$, $c1 = 50$, $c2 = 20$, $d1 = 0,2$, $d2 = 0,8$.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, tratándose de un gas o de una corriente gaseosa, que se produce en un proceso químico bajo empleo de silicio metalúrgico.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, efectuándose la separación de AlCl_3 mediante absorción en cloruro sódico.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, separándose también partículas de producto sólido, además de AlCl_3 .
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, efectuándose el análisis del gas por medio de espectroscopía Raman, cromatografía de gases o espectroscopía IR.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, determinándose las concentraciones de HCl, N_2 , H_2 , clorosilanos y organoclorosilanos en el gas.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, empleándose, tras análisis del gas, los datos obtenidos en este caso para el control del reactor químico.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, controlándose un reactor de lecho turbulento (A), en el que se produce TCS mediante reacción de silicio metalúrgico con HCl.
- 25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, modificándose uno o varios parámetros de reactor o proceso en base al análisis del gas, de modo que se optimicen una o varias magnitudes del grupo constituido por rendimiento, selectividad de TCS, tasa de conversión de HCl, rendimiento espacio-tiempo.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, controlándose temporalmente un esclusado de masa de contacto en base al análisis de gas.

Fig. 1

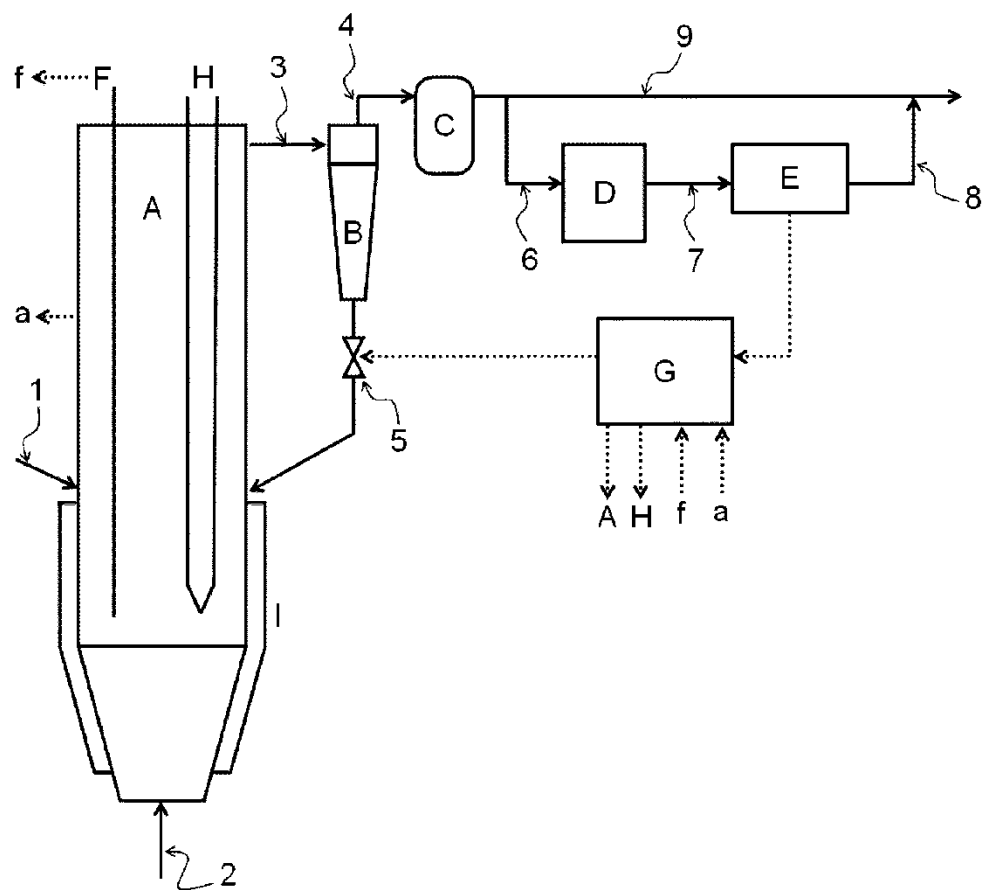


Fig. 2

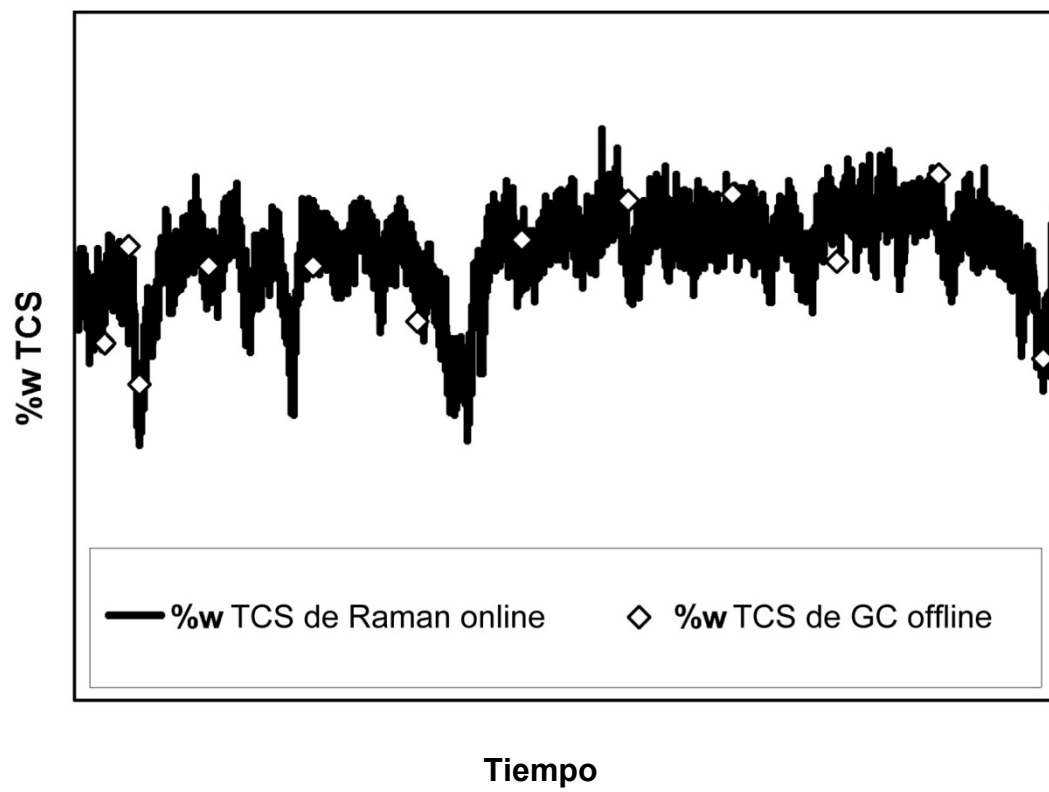


Fig. 3

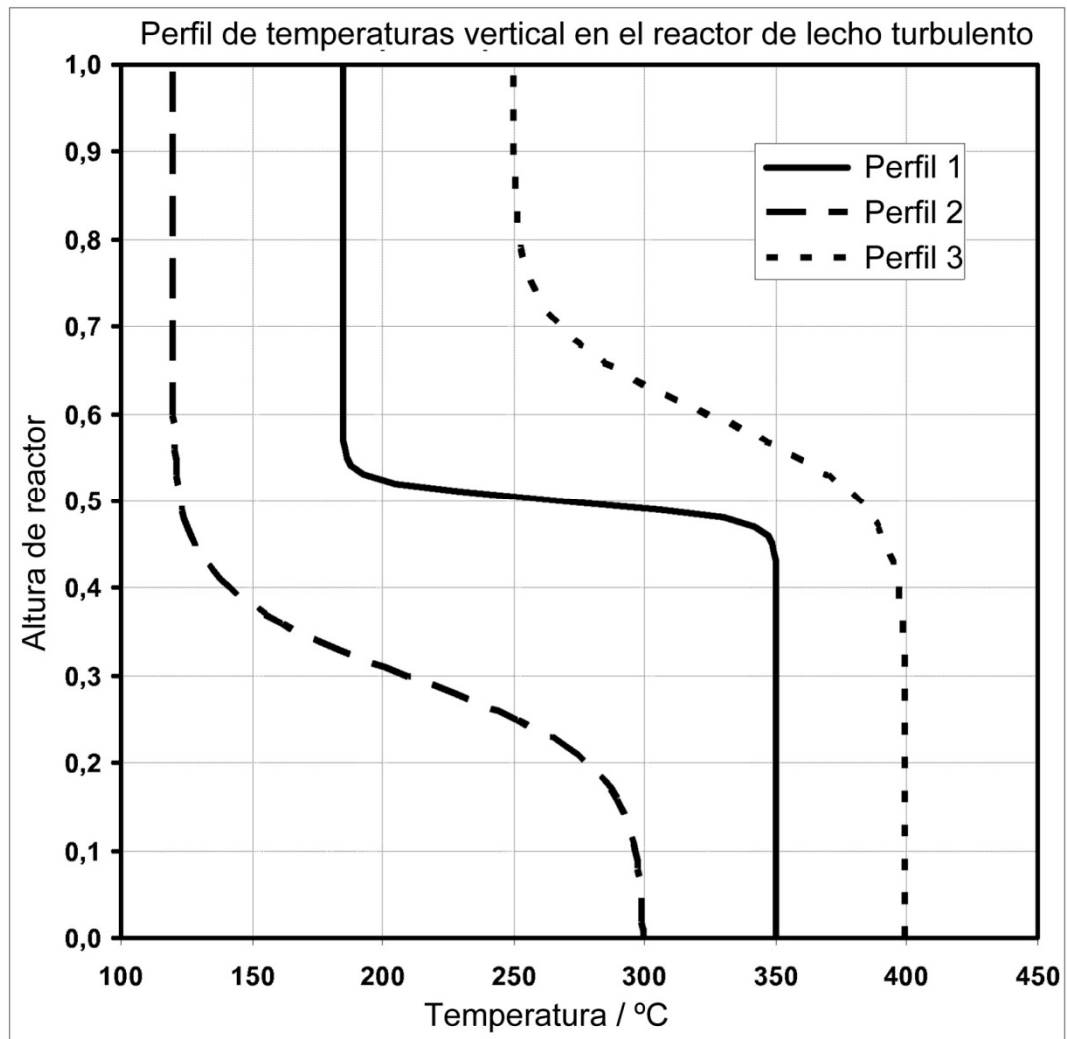


Fig. 4

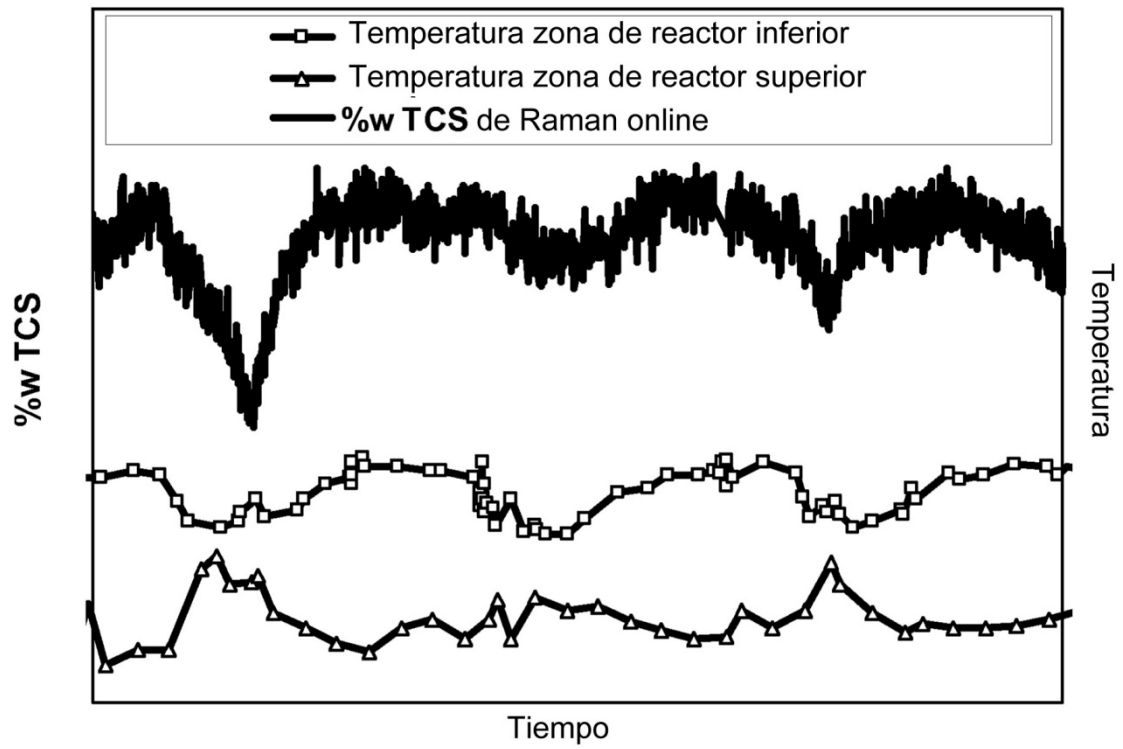


Fig. 5

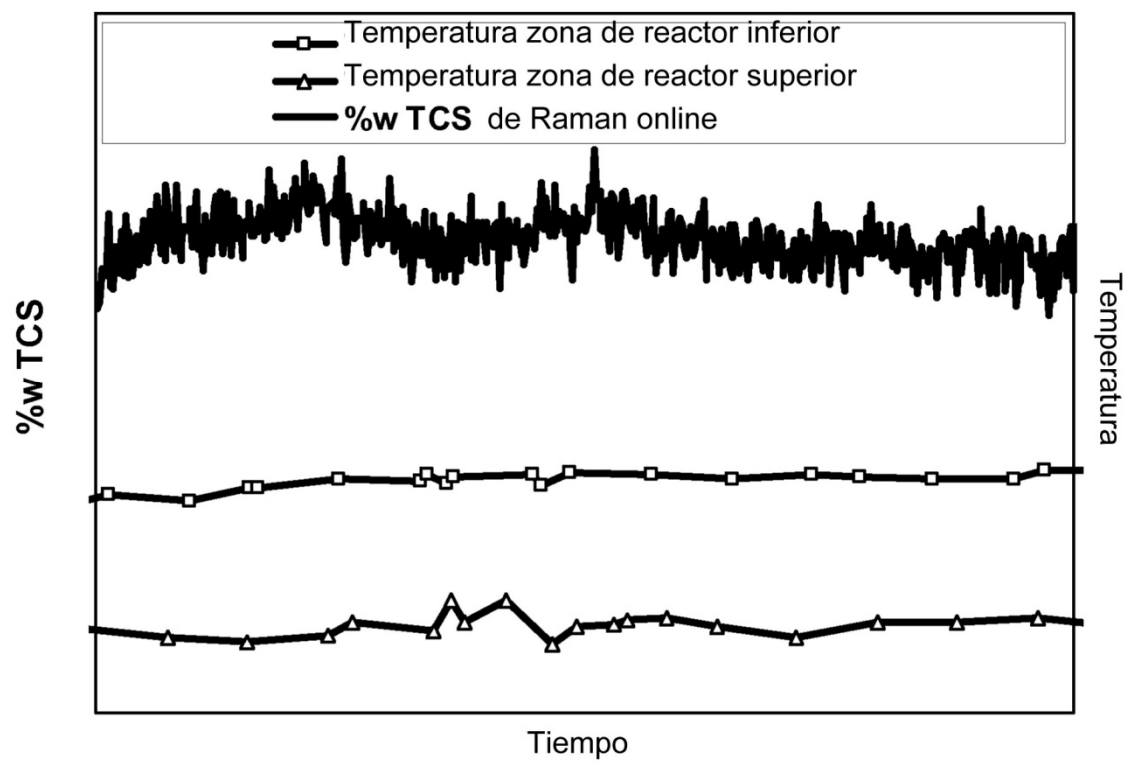


Fig. 6

