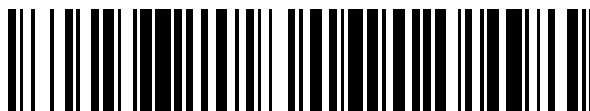


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 171**

51 Int. Cl.:

B01J 8/18 (2006.01)

B01J 8/42 (2006.01)

C01B 33/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2015 PCT/EP2015/055143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15140028**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2015 E 15709911 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3119511**

54 Título: **Reactor y procedimiento para la producción de polisilicio granulado**

30 Prioridad:

18.03.2014 DE 102014205025

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

03.05.2018

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 2 666 171 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

Reactor y procedimiento para la producción de polisilicio granulado

La invención se refiere a un reactor, en especial a un reactor de lecho turbulento, y a un procedimiento para la producción de polisilicio granulado.

- 5 Los reactores de lecho turbulento (también 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. Del mismo modo se puede generar TCS en el reactor de lecho turbulento a partir de silicio metalúrgico con STC/H₂ (STC = tetracloruro de silicio).

Los reactores de lecho turbulento se emplean también para la producción de granulado de silicio policristalino.

- 10 Esto se efectúa mediante fluidización de partículas de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho turbulento, calentándose éste 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 individuales aumentan en diámetro. Mediante la extracción regular de partículas aumentadas y la adición de partículas de silicio más reducidas
15 como partículas de germinación, el procedimiento se puede realizar continuamente con todas las ventajas vinculadas al mismo. Como gas educto que contiene silicio se describen compuestos halogenados de silicio (por ejemplo clorosilanos o bromosilanos), monosilano (SiH₄), así como mezclas de estos gases con hidrógeno. Tales procedimientos de precipitación y dispositivos a tal efecto son conocidos, a modo de ejemplo, por el documento US 4786477 A.

- 20 El documento US 5382412 A da a conocer un procedimiento para la producción de silicio policristalino en un reactor de lecho fluidizado, alimentándose partículas de silicio de partida al reactor para formar un lecho constituido por partículas de silicio; el lecho de reactor en una zona de reacción, en la que una fuente de silicio gaseosa o en forma de vapor como silicio metálico se deposita sobre las partículas de silicio a una temperatura de reacción, y se subdivide en una zona de calefacción, en la que se calienta una fracción de partículas de silicio por encima de la
25 temperatura de reacción; se introduce un gas de reacción que presenta la fuente de silicio en la zona de reacción, mediante lo cual las partículas de silicio se fluidizan en la zona de reacción; se introduce un gas soporte en la zona de calefacción, mediante lo cual se fluidizan las partículas de silicio en la zona de calefacción; se calientan las partículas de silicio en la zona de calefacción introduciéndose energía de microondas en la zona de calefacción; se mezclan las partículas de silicio con partículas de silicio de la zona de reacción en una zona superior, mediante lo cual se transmite calor de la zona de calefacción a la zona de reacción; y se eliminan del reactor gas de fluidización que no reacciona y productos secundarios de reacción gaseosos.

- No obstante, debido al comportamiento de acoplamiento de microondas en silicio, dependiente de la temperatura, y a la dependencia de la entrada de energía respecto a la geometría del reactor y a la alimentación de microondas, con tal reactor se produce una alimentación de energía irregular en superficie. En este caso se produce un fuerte sobrecalentamiento de partículas de silicio individuales y la sinterización de partículas, así como la formación de aglomerados de partículas mayores en el lecho fluidizado. Estos aglomerados de silicio son indeseables en el producto y, debido a las peores propiedades de fluidez, interfieren considerablemente en el funcionamiento del reactor. Del mismo modo, las partículas se adhieren a la pared del lecho fluidizado y se calientan parcialmente hasta fusión (T > 1400° C). El fuerte sobrecalentamiento de partículas en la proximidad directa de las conexiones de guía de
40 ondas condujo además a una carga térmica excesiva de la pared de lecho fluidizado. La fluidización del lecho fluido, y con ella el comportamiento de mezcla, tienen ciertamente una acción de compensación respecto a la distribución de temperaturas en el lecho fluidizado, pero esto depende en gran medida del grado de fluidización. Cuanto más elevada es la velocidad del gas, tanto más fuertemente se mezclan partículas vertical y horizontalmente. No obstante, un aumento de la velocidad del gas por encima de la velocidad de aflojamiento tiene siempre por
45 consecuencia un aumento de la alimentación de energía necesaria, ya que el gas de fluidización afluye al lecho fluidizado en general con temperatura claramente menor que las partículas, y se calienta aproximadamente a la temperatura del lecho fluidizado al pasar por el mismo.

- El documento US 7029632 B2 da a conocer un reactor de lecho fluidizado con una envoltura portadora de presión, un tubo de reactor interno, que transmite radiación térmica, una entrada para partículas de silicio, una entrada tubular para la alimentación de un gas de reacción, que divide el lecho fluidizado en una zona de calefacción y una zona de reacción situada por encima, una instalación de distribución de gas para la alimentación de un gas de fluidización en la zona de calefacción, una salida para gas de reacción no transformado, gas de fluidización, así como los productos de reacción gaseosos o en forma de vapor, una salida para el producto, un dispositivo de calefacción, así como un abastecimiento de energía para el dispositivo de calefacción, proponiéndose que el
50 dispositivo de calefacción sea una fuente de radiación para radiación térmica, que está dispuesta fuera del tubo de reactor interno y sin contacto directo con el mismo, en forma de anillo alrededor de la zona de calefacción, y que

está configurada de modo que, por medio de radiación térmica, calienta las partículas de silicio en la zona de calefacción a una temperatura tal que en la zona de reacción se ajusta la temperatura de reacción.

5 También en este caso, zonas de calefacción y zonas de reacción están separadas verticalmente. Esto posibilita calentar el lecho fluidizado también con métodos de calefacción diferentes a microondas, ya que en la zona de calefacción no se produce una precipitación en la pared, ya que en ésta no se presenta gas que contiene silicio. Está prevista una calefacción de radiación térmica con elementos de calefacción planos, que introducen el calor uniformemente sobre el volumen del lecho fluidizado y de manera definida localmente. La parte principal de radiación térmica atraviesa el tubo de reactor interno, que posee una transmisión elevada para la radiación térmica, que se emite por el radiador seleccionado, y se absorbe directamente por las partículas de silicio que se encuentran en la proximidad directa con la pared en la zona de calefacción. De este modo, las partículas de silicio se pueden calentar directamente de manera uniforme sobre el volumen de la zona de calefacción. Solo una baja proporción de la radiación térmica se absorbe por el tubo de reactor y calienta el mismo. En el caso del dispositivo de calefacción se trata, a modo de ejemplo, de elementos de calefacción de silicio dopado o grafito, o carburo de silicio, reflectores de tubo de cuarzo, reflectores cerámicos o reflectores de alambre metálico. De modo especialmente preferente, en el caso del dispositivo de calefacción se trata de un tubo ranurado serpenteante constituido por grafito con revestimiento superficial de SiC, que está dispuesto en posición vertical en el reactor o suspendido en las conexiones de electrodos.

20 Por el documento US 8017024 B2 es sabido que, una vez concluida la precipitación, el interior del reactor se enfría y se lava con un gas inerte, como H₂, N₂, Ar, He o una mezcla de los citados gases. A continuación se extraen las partículas de silicio enfriadas, se desmonta el reactor, se sustituye el tubo de reacción por uno nuevo, se monta de nuevo el reactor y se cargan partículas de silicio en el tubo de reactor. A continuación se calientan las partículas de silicio y se inicia un nuevo proceso de precipitación. En el caso de los reactores descritos en el estado de la técnica existe el problema de que el tubo de reacción, que está constituido habitualmente por vidrio de cuarzo, se destruye en el desmontaje del reactor. Esto puede tener por consecuencia una contaminación de polisilicio granulado. Según el documento US 8017024 B2, esto se puede impedir prescindiéndose del desmontaje del reactor y conduciéndose un gas corrosivo al reactor para eliminar el depósito de pared del tubo de reactor, extrayéndose el granulado de polisilicio del reactor antes del tratamiento corrosivo.

30 El documento WO 2008/018760 A1 da a conocer tubos protectores para dispositivos de calefacción en un reactor de lecho turbulento, encontrándose los dispositivos de calefacción dentro del tubo protector. Los tubos protectores sirven para impedir o minimizar la contaminación de partículas de silicio a través de los dispositivos de calefacción.

35 El documento WO 93/20933 A1 describe un susceptor que está alojado entre la pared del reactor y un inductor. La pared del reactor se calienta mediante calefacción por radiación. El susceptor es eléctricamente conductor y se calienta mediante inducción. De este modo se puede obtener una distribución de temperatura homogénea de la pared del reactor. El susceptor está constituido por material resistente a alta temperatura, termoconductor, preferentemente por grafito.

No obstante, este susceptor actúa como un escudo de radiación y hace que el procedimiento sea poco rentable.

De esta problemática resulta el planteamiento de problema de la invención.

40 La tarea de la invención se soluciona mediante un reactor para la producción de polisilicio granulado mediante precipitación de silicio policristalino sobre partículas de germinación de silicio, que comprende un depósito de reactor, un tubo de reactor interno para un lecho turbulento con polisilicio granulado y un fondo de reactor dentro del depósito del reactor, un dispositivo de calefacción para el calentamiento del lecho turbulento en el tubo de reactor interno, al menos una tobera de gas de fondo para la alimentación de gas de fluidización, así como al menos una tobera de gas de reacción para la alimentación de gas de reacción, una instalación de alimentación para alimentar partículas de germinación de silicio, así como un conducto de extracción para polisilicio granulado y una instalación para la descarga de gas de escape del reactor a partir del depósito del reactor, caracterizado por que entre el tubo de reactor interno y el dispositivo de calefacción se encuentra un componente cilíndrico, que presenta orificios sobre su superficie de camisa, estando abierto al menos un 5 % y a lo sumo un 95 % de la superficie de la camisa, y estando constituido el componente por un material termoconductor, de modo que la energía de calefacción se transmite mediante radiación térmica y conducción térmica al componente, y puede recocer el mismo, o estando constituido el componente por un material que es permeable para energía de radiación del dispositivo de calefacción.

Bajo la característica de que al menos un 5 % y a lo sumo un 95 % de la superficie de camisa del componente cilíndrico esté abierta se debe entender que una proporción de superficie libre (suma de las superficies de abertura) respecto a la superficie de camisa total del componente asciende a un 5-95 %.

55 Esta proporción asciende preferentemente a un 40-70 %, de modo especialmente preferente a un 45-60 %.

En el caso de los orificios se puede tratar de ranuras, muescas, mallas, perforaciones, etc.

El componente puede tener, a modo de ejemplo, la forma de una rejilla cilíndrica.

El componente está preferentemente abierto hacia arriba o hacia abajo, o en ambas direcciones (superficie básica y cubriente del cilindro). Esto facilita el desmontaje del reactor.

- 5 En el caso del dispositivo de calefacción se puede tratar de un radiador serpenteante o de una pluralidad de elementos de calefacción, o bien listones de calefacción.

10 El dispositivo de calefacción está constituido preferentemente por varios elementos de calefacción dispuestos concéntricamente alrededor del tubo de reacción interno. En este caso, entre los elementos de calefacción y el tubo de reactor interno se encuentra preferentemente el componente, que está igualmente dispuesto de manera concéntrica alrededor del tubo de reacción interno.

De modo preferente, el componente está constituido por un material convenientemente termoconductor.

Los elementos de calefacción se encuentran preferentemente en orificios de la superficie de camisa del componente. En el caso de los orificios se puede tratar de muescas, en las que se encuentran los listones de calefacción.

- 15 El componente comprende preferentemente un material seleccionado a partir del grupo constituido por grafito, CFC, silicio, silicio, SiC y vidrio de cuarzo. El componente puede estar constituido por uno o varios de los citados materiales. Del mismo modo, el componente puede estar revestido con uno o varios de los citados materiales.

20 El reactor de lecho turbulento está constituido por un depósito de reactor, en el que se ha insertado un tubo de reactor interno. En el interior del tubo de reactor se encuentra el lecho turbulento con el granulado de polisilicio. El lecho turbulento se calienta por medio del dispositivo de calefacción. Como gases de alimentación se añaden al reactor el gas de fluidización y la mezcla de gases de reacción. En este caso, la alimentación de gas se efectúa selectivamente a través de toberas. El gas de fluidización se alimenta a través de la tobera de gas de fondo y la mezcla de gases de reacción a través de las denominadas toberas de gas secundarias (toberas de gas de reacción). La altura de las toberas de gas secundarias se puede diferenciar de la altura de las toberas de gas de fondo.

25 Mediante la disposición de las toberas, en el reactor se forma un lecho turbulento que forma burbujas con inyección de gas secundaria vertical adicional. A través de una instalación de alimentación se alimentan partículas de germinación de silicio al reactor. El producto granulado de polisilicio se extrae en el fondo del reactor a través de un conducto de extracción. A través de una instalación para la descarga del gas de escape del reactor se extrae el gas de escape del reactor.

- 30 Sorprendentemente, se ha mostrado que el empleo de un componente citado anteriormente entre el dispositivo de calefacción y el tubo de reactor, además de para una homogeneización de temperatura, es también apropiado para proteger el dispositivo de calefacción durante el desmontaje del reactor.

35 En el estado de la técnica, debido a la ruptura del tubo de reactor, se pueden producir también daños en los elementos de calefacción. Esto se puede evitar mediante la presente invención. El componente es insensible frente a piezas fracturadas del tubo de reactor, y se puede reutilizar.

Además, a diferencia del estado de la técnica, no se presenta un escudo de radiación, ya que el componente presenta orificios y, de este modo, la entrada de energía en el lecho turbulento se efectúa de un modo más económico.

La invención se explica a continuación por medio de figuras.

- 40 La Fig. 1 muestra esquemáticamente cómo está dispuesto el componente entre radiadores y tubo de reactor en dos vistas.

La Fig. 2 mostraba una primera forma de realización del componente.

La Fig. 3 mostraba una segunda forma de realización del componente.

Lista de signos de referencia empleados

- 45 101 Radiador

- 102 Componente
- 103 Tubo de reactor interno
- 104 Lecho turbulento

5 El lecho turbulento 104 se encuentra en el tubo de reactor interno 103. Entre el radiador 101 y el tubo de reacción interno 103 se encuentra el componente 102. El radiador 101 y el componente 102 están dispuestos concéntricamente alrededor del tubo de reactor interno 103.

Las Fig. 2 y 3 muestran dos formas de realización de componentes que se pueden emplear, aunque no deben limitar de ningún modo el concepto general de la invención.

10 En la Fig. 2 se representa un componente en el que un 55 % de la superficie de camisa está abierto. Los orificios tienen una forma cuadrada (ranuras en sentido longitudinal del cilindro) y están distribuidos uniformemente en la superficie de camisa del componente cilíndrico. Esta forma de realización es especialmente apropiada para disponer elementos de calefacción en los orificios.

En la Fig. 3 se representa un componente en el que un 47 % de la superficie de camisa está abierto. En la superficie de camisa del componente cilíndrico está presente una pluralidad de orificios cuadrados.

15 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de polisilicio granulado bajo empleo de un reactor según la invención, que comprende fluidización de partículas de germinación de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho turbulento, que se calienta por medio de un dispositivo de calefacción, precipitándose silicio policristalino en las superficies calientes de las partículas de germinación mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio por medio de pirólisis, con lo cual se produce el polisilicio granulado.

20 El procedimiento se realiza preferentemente de manera continua descargándose del reactor partículas aumentadas en diámetro mediante precipitación, y añadiéndose con dosificación partículas de germinación frescas.

La temperatura del lecho turbulento en la zona de reacción asciende preferentemente a 850-1100°C, de modo especialmente preferente a 900-1050°C, de modo muy especialmente preferente 920-970° C.

En el caso del gas de fluidización se trata preferentemente de hidrógeno.

25 El gas de reacción se inyecta en el lecho turbulento a través de una o varias toberas.

Las velocidades de gas locales en la salida de las toberas ascienden preferentemente a 0,5 hasta 200 m/s.

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

30 La concentración del gas de reacción que contiene silicio en las toberas de gas de reacción asciende preferentemente a un 20 % en moles hasta un 80 % en moles, de modo especialmente preferente a un 30 % en moles hasta un 60 % en moles, referido a la cantidad de gas total que circula a través de las toberas de gas de reacción. Como gas de reacción que contiene silicio se emplea preferentemente triclorosilano.

La presión de reactor oscila en el intervalo de 0 a 7 bar(g), preferentemente en el intervalo de 0,5 a 4,5 bar(g).

35 En un reactor con un diámetro, por ejemplo, de 400 mm, la corriente másica de triclorosilano asciende preferentemente a 200 hasta 400 kg/h. La corriente volumétrica de hidrógeno asciende preferentemente a 100 hasta 300 Nm³/h. Para reactores mayores son preferentes cantidades de TCS y H₂ más elevadas.

40 Para el especialista es evidente que algunos parámetros de proceso se seleccionan idealmente en función del tamaño del reactor. También la capacidad calefactora, la tasa de dosificación de partículas de germinación y el peso de lecho son preferentemente más elevados que los valores citados anteriormente en el caso de reactores mayores, por ejemplo en el caso de un reactor con 800 mm de diámetro.

Para ilustrar esto gráficamente, a continuación se reúnen los intervalos de datos de operación normalizados en la superficie de sección transversal del reactor, en los que es válido el procedimiento descrito en el ámbito de esta invención.

ES 2 666 171 T3

La corriente másica específica de triclorosilano asciende preferentemente a $1600-5500 \text{ kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

La corriente volumétrica de hidrógeno específica asciende preferentemente a $800-4000 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

El peso de lecho específico asciende preferentemente a $800-2000 \text{ kg}/\text{m}^2$.

La tasa de dosificación de partículas de germinación específica asciende preferentemente a $8-25 \text{ kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

5 La potencia calefactora de reactor específica asciende preferentemente a $800-3000 \text{ kW}/\text{m}^2$.

El diámetro medio de partículas de silicio (partículas de germinación) asciende preferentemente a al menos $400 \mu\text{m}$.

El polisilicio granulado presenta preferentemente tamaños de partícula de $150-10000 \mu\text{m}$, ascendiendo un valor medio, referido a la masa, de una distribución de tamaño de partícula a $850-2000 \mu\text{m}$ beträgt.

10 El tiempo de residencia del gas de reacción en el lecho turbulento asciende preferentemente a $0,1$ hasta 10 s , de modo especialmente preferente a $0,2$ hasta 5 s .

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Reactor para la producción de polisilicio granulado mediante precipitación de silicio policristalino sobre partículas de germinación de silicio, que comprende un depósito de reactor, un tubo de reactor interno para un lecho turbulento con polisilicio granulado y un fondo de reactor dentro del depósito del reactor, un dispositivo de calefacción para el calentamiento del lecho turbulento en el tubo de reactor interno, al menos una tobera de gas de fondo para la alimentación de gas de fluidización, así como al menos una tobera de gas de reacción para la alimentación de gas de reacción, una instalación de alimentación para alimentar partículas de germinación de silicio, así como un conducto de extracción para polisilicio granulado y una instalación para la descarga de gas de escape del reactor a partir del depósito del reactor, caracterizado por que entre el tubo de reactor interno y el dispositivo de calefacción se encuentra un componente cilíndrico, que presenta orificios sobre su superficie de camisa, estando abierto al menos un 5 % y a lo sumo un 95 % de la superficie de la camisa, y estando constituido el componente por un material termoconductor, de modo que la energía de calefacción se transmite mediante radiación térmica y conducción térmica al componente, y puede recocer el mismo, o estando constituido el componente por un material que es permeable para energía de radiación del dispositivo de calefacción.
- 10
- 15 2.- Reactor según la reivindicación 1, estando abierto un 40-70 % de la superficie de camisa del componente.
- 3.- Reactor según la reivindicación 2, estando abierto un 45-60 % de la superficie de camisa del componente.
- 4.- Reactor según una de las reivindicaciones 1 a 3, tratándose de un radiador serpenteante o de una pluralidad de elementos de calefacción en el caso del dispositivo de calefacción.
- 20 5.- Reactor según una de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo el dispositivo de calefacción varios elementos de calefacción dispuestos concéntricamente alrededor del tubo de reacción interno, estando el componente dispuesto igualmente de manera concéntrica alrededor del tubo de reactor interno.
- 6.- Reactor según una de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo el dispositivo de calefacción elementos de calefacción que están dispuestos en orificios del componente.
- 25 7.- Reactor según una de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el componente un material seleccionado a partir del grupo constituido por grafito, CFC, silicio, SiC y vidrio de cuarzo, estando constituido el componente por uno o varios de los citados materiales, o estando revestido el mismo con uno o varios de los citados materiales.
- 30 8.- Procedimiento para la producción de polisilicio granulado bajo empleo de un reactor según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende fluidización de partículas de germinación de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho turbulento, que se calienta por medio de un dispositivo de calefacción, precipitándose silicio policristalino en las superficies calientes de las partículas de germinación mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio por medio de pirólisis, con lo cual se produce el polisilicio granulado.

Fig. 1

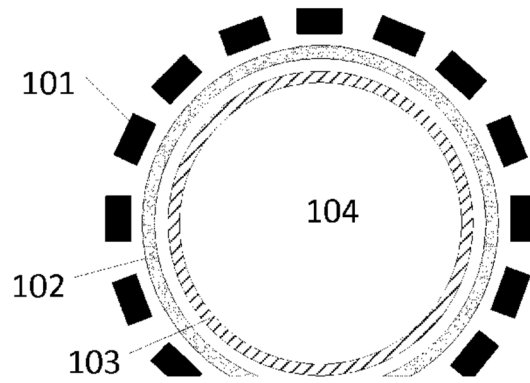
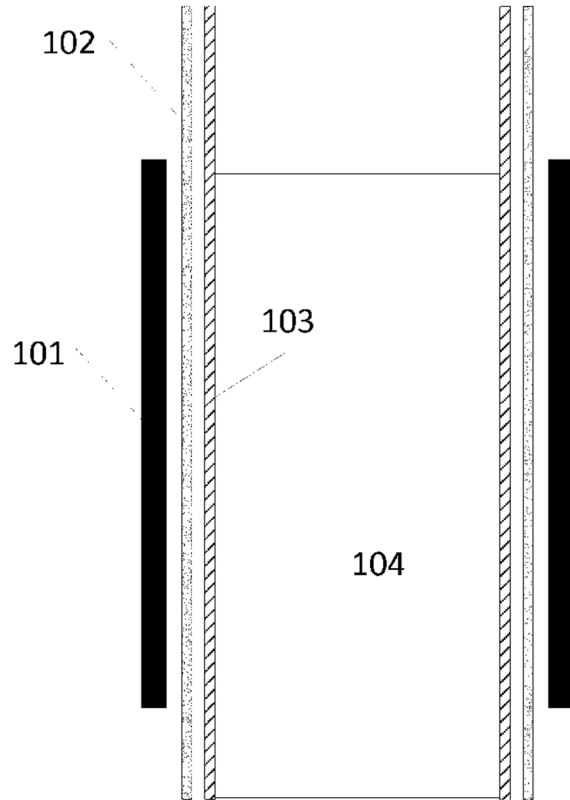


Fig. 2

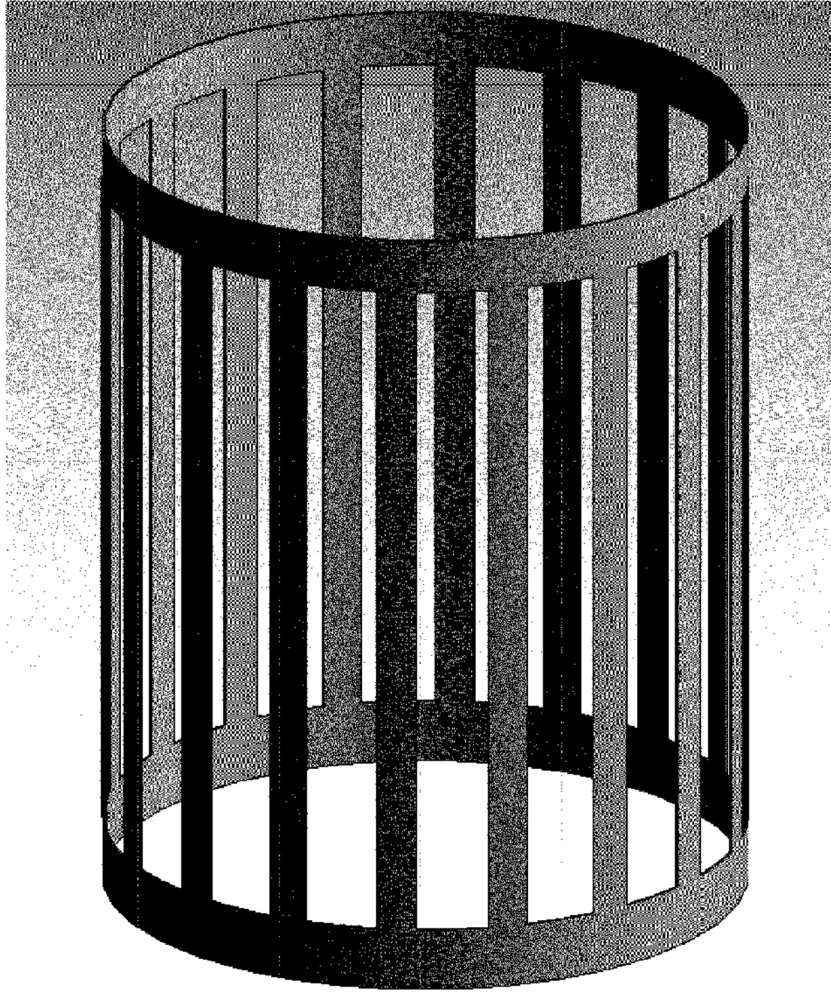


Fig. 3

