



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 741**

51 Int. Cl.:
C01B 33/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04748762 .4**

96 Fecha de presentación : **24.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1680357**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.07.2006**

54 Título: **Método para la producción de triclorosilano.**

30 Prioridad: **07.07.2003 NO 20033093**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73 Titular/es: **Elkem ASA**
Hoffsveien 65B
0377 Oslo, NO

72 Inventor/es: **Hoel, Jan-Otto;**
Rong, Harry, Morten;
Roe, Torbjorn y
Oye, Harald, Arnljot

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 310 741 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

Método para la producción de triclorosilano.

5 **Campo del invento**

El presente invento se refiere a un método para la producción de triclorosilano mediante reacción de silicio con HCl gas.

10 **Técnica anterior**

En el método de producción de triclorosilano (TCS), se hace reaccionar silicio de calidad metalúrgica con HCl gas en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido. Generalmente, el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 250° y 1100°C. En la reacción se forman otros silanos diferentes de TCS, principalmente tetracloruro de silicio (STC). Dado que normalmente TCS es el producto preferido, la selectividad de la reacción expresada como relación molar de TCS/(TCS + otros silanos) constituye un factor importante. El otro factor importante es la reactividad del silicio, medida como conversión de HCl en el primer paso. Preferiblemente, más de 90% de HCl es convertido en silanos, pero a escala industrial es posible observar una reactividad menor. La selectividad y la reactividad dependen en gran medida de la temperatura del proceso a la que se hace reaccionar silicio y HCl. De acuerdo con el cálculo de equilibrio, la cantidad de TCS debe ser de 20-40% (el resto es principalmente TCS) en el intervalo de temperatura expresado anteriormente. No obstante, desde un punto de vista práctico se observa una selectividad de TCS considerablemente mayor, y a temperaturas por debajo de 400°C es posible observar una selectividad de TCS por encima de 90%. La razón para esta gran desviación del equilibrio es que la composición del producto viene determinada por limitaciones cinéticas (formación de especies activas sobre la superficie del silicio). Una temperatura más elevada desplaza la distribución del producto hacia la composición de equilibrio y la diferencia entre la selectividad observada y la selectividad calculada se hace más pequeña. La reactividad aumenta al aumentar la temperatura. Por tanto, es posible utilizar las partículas de silicio más gruesas (bolas) cuando se aumenta la temperatura y al mismo tiempo mantener el consumo de HCl cerca de 100%.

30 La presión elevada favorece una mayor selectividad de TCS.

El silicio de calidad metalúrgica contiene un número de elementos contaminantes tales como Fe, Ca, Al, Mn, Ni, Zr, O, C, Zn, Ti, B, P y otros. Algunos contaminantes bien resultan inertes para HCl, tales como Fe y Ca, o bien forman compuestos sólidos estables tales como FeCl₂ y CaCl₂. Los cloruros metálicos estables, dependiendo de su tamaño, bien pueden ser extraídos del reactor con el silano o bien pueden acumularse en el reactor. Otros contaminantes tales como Al, Zn, Ti, B y P forman cloruros metálicos volátiles, que abandonan el reactor junto con los silanos producidos.

Las partículas de escoria de silicio que no reaccionan o que reaccionan muy lentamente con HCl y tienden a acumularse en el reactor se encuentran enriquecidas en O y C. Las partículas de escorias de menor tamaño puede ser extraídas del reactor y atrapadas en los sistemas de filtrado.

Muchos de los contaminantes del silicio de calidad metalúrgica influyen sobre el comportamiento del silicio en el proceso de producción de triclorosilano mediante reacción del silicio con HCl gas. De esta forma, es posible ejercer un efecto, ya sea positivo o negativo, por un lado sobre la reactividad y por otro, sobre la selectividad de silicio.

45 La patente de EE.UU. N°. 5.871.705 describe un proceso para la producción de triclorosilano haciendo reaccionar silicio con ácido clorhídrico. El objeto de este sistema es aumentar la actividad del proceso retirando el óxido de silicio de las superficies de las partículas de silicio poniendo en contacto el silicio, bien antes de alcanzar el reactor o dentro de éste, con un compuesto de silano, tal como diclorosilano. En este caso, la reacción emplea un catalizador.

50 La patente de EE.UU. N°. 5.063.040 se refiere a un método para aumentar el rendimiento de triclorosilano en la hidroclicación de silicio en lecho fluidizado. En este caso, se enfrían los gases producto en el menor tiempo posible, inmediatamente después de abandonar el lecho fluidizado, hasta una temperatura por debajo de 550°C. Si la temperatura de reacción está por debajo de 550°C, la mezcla de gases se enfría hasta una temperatura 100°C por debajo de la temperatura de reacción. El objeto del método es aumentar la cantidad de triclorosilano en los gases producto.

Descripción del invento

60 Actualmente se ha comprobado que el silicio que presenta un elevado contenido de cromo proporciona una elevada selectividad cuando se emplea en el método para la producción de triclorosilano mediante reacción con HCl. También se ha comprobado que si el contenido de cromo del reactor de triclorosilano se encuentra controlado dentro de ciertos límites, se obtiene un aumento de la selectividad.

65 Por consiguiente, el presente invento proporciona un método para la producción de triclorosilano mediante reacción del silicio con HCl gas a una temperatura entre 250° y 1100°C y a una presión absoluta de 0,5-30 atm en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido, caracterizándose dicho método porque el silicio suministrado al reactor contiene entre 50 y 10000 ppm de cromo.

ES 2 310 741 T3

Preferiblemente, el silicio suministrado al reactor contiene entre 50 y 10000 ppm de cromo.

El cromo se encuentra bien aleado con el silicio o bien mezclado mecánicamente con el silicio o bien se añade al reactor por separado.

5

El cromo puede encontrarse aleado con el silicio en el proceso de horno, en el caldero de afino o en la etapa de colada. La adición del cromo al horno puede llevarse a cabo de varias formas. Por ejemplo, mediante la adición al horno de materias primas que contienen cromo, mediante el empleo de electrodos o fundas/refuerzos de electrodo que contienen cromo o mediante cualquier otra adición de cromo al horno.

10

El cromo también puede añadirse al silicio durante la colada de metal fundido del horno, por ejemplo empleando herramientas de colada de metal fundido que contienen cromo o materiales que contienen cromo durante la colada del silicio desde el horno hacia el interior del caldero de afino.

15

El cromo también puede añadirse al silicio en el caldero de afino. Cualquier compuesto de cromo añadido será reducido por el silicio a cromo metálico, lo que dará lugar a la formación de diferentes fases inter-metálicas cuando el silicio solidifica. Las diferentes relaciones de las principales impurezas tales como hierro, aluminio, calcio y hierro pueden formar diferentes fases inter-metálicas con el cromo.

20

El cromo también puede añadirse al silicio durante la etapa de colada, por ejemplo mediante la adición de un compuesto de cromo al silicio fundido, empleando compuestos de cromo o silicio que contiene cromo en los moldes de colada o provocando la colada del silicio sobre la superficie de un material que contiene cromo.

25

El cromo también puede mezclarse mecánicamente con silicio. Una forma preferida de mezclar mecánicamente cromo con silicio es someter el silicio a molienda empleando cuerpos de molienda que contienen cromo, tales como por ejemplo bolas de acero que contienen cromo.

30

El silicio se produce de forma convencional en hornos carbotérmicos de reducción. Es posible regular y controlar el contenido de cromo en el silicio mediante la selección de las materias primas, mediante la adición de cromo al horno, mediante el empleo de electrodos o de fundas de electrodo que contienen cromo o es posible añadir cromo al silicio fundido en el caldero una vez que el silicio ha experimentado la colada desde el horno de reducción.

35

De manera sorprendente, se ha comprobado que la adición de cromo al silicio mejora la selectividad de TCS en el proceso de producción de triclorosilano.

35

Breve descripción de los dibujos

40

La Figura 1 y 2 muestran diagramas de selectividad del TCS producido a partir de muestras de silicio disponibles a escala comercial, en un reactor de lecho fijo, a 365°C de acuerdo con el presente invento y comparados con la selectividad de TCS de acuerdo con TCS producido de acuerdo con la técnica anterior.

45

La Figura 3 muestra un diagrama de selectividad de TCS y conversión de HCl de silicio puro aleado con 550 ppm de Cr, de acuerdo con el presente invento y comparado con la selectividad de TCS empleando silicio puro.

50

La Figura 4 muestra un diagrama de selectividad de TCS producido a partir de muestras de silicio disponibles a escala comercial, en un reactor de lecho fijo a 545°C, de acuerdo con el presente invento y comparado con la selectividad de TCS de acuerdo con TCS producido de acuerdo con la técnica anterior.

50

Descripción detallada del invento

50

Se llevaron a cabo los siguientes ejemplos 1 a 3 en un reactor de lecho fijo de laboratorio preparado a partir de cuarzo e incrustado en un bloque de aluminio caliente. Se mantuvo la temperatura del bloque de calentamiento a 350°C, lo que da lugar a una temperatura en el interior del reactor de 365°C. Para cada ensayo, se añadió al reactor de cuarzo 1 gramo de silicio con un tamaño de partícula de entre 180 y 250 μm . Se suministró al reactor una mezcla de HCl y argón en una cantidad de 10 ml/min. Se midió la composición del gas producto del reactor con un GC. Se midió la selectividad como TCS/(TCS + otros silanos) y se midió la reactividad como conversión de HCl; es decir como cantidad de HCl utilizada en la reacción.

55

60

Se llevó a cabo el ejemplo 4 siguiente en un reactor de lecho fijo de laboratorio preparado a partir de cuarzo e incrustado en un bloque de aluminio caliente. Se mantuvo la temperatura del bloque de calentamiento a 500°C, lo que da lugar a una temperatura en el interior del reactor de 515°C. Para cada ensayo, se añadió al reactor de cuarzo 1 gramo de silicio con un tamaño de partícula de entre 180 y 250 μm . Se suministró al reactor una mezcla de HCl y argón en una cantidad de 10 ml/min. Se midió la composición del gas producto del reactor con un GC. Se midió la selectividad como TCS/(TCS + otros silanos) y se midió la reactividad como conversión de HCl; es decir como cantidad de HCl utilizada en la reacción.

65

ES 2 310 741 T3

Ejemplo 1

Se preparó silicio de calidad metalúrgica producido por Elkem ASA fundiendo el silicio y añadiendo fósforo al silicio para proporcionar silicio con un contenido de 150 ppmw de fósforo. Se trituro y se molio el silicio que contenía fósforo solidificado hasta un tamaño de partícula entre 180 y 250 μm . Se añadió 1% en peso de polvo de cromo a una parte del silicio que contenía fósforo. De esta forma, se prepararon dos muestras de silicio que contenía fósforo, la muestra A que contenía 1% en peso de cromo y la muestra B que no contenía cromo excepto una pequeña impureza.

La Tabla 1 muestra el análisis químico de las muestras A y B de silicio.

TABLA 1

	Muestra A	Muestra B
Si %	98,26	99,26
Al %	0,113	0,113
Ca %	0,002	0,002
Fe %	0,308	0,308
Zr ppmv	11	11
Sr ppmv	< 5	< 5
Pb ppmv	< 5	< 5
Bi ppmv	< 5	< 5
As ppmv	< 5	< 5
Zn ppmv	< 5	< 5
Cu ppmv	11	11
Ni ppmv	9	9
Mn ppmv	82	82
Cr	1 % en peso	13 ppmv
V ppmv	13	13
Ba ppmv	< 5	< 5
Ti ppmv	227	227
Mo ppmv	19	19
Sb ppmv	< 5	< 5
Sn ppmv	< 5	< 5
K ppmv	< 5	< 5
P ppmv	150	150

Se utilizaron las muestras A y B para producir triclorosilano en el reactor de lecho fijo de laboratorio descrito anteriormente. Se llevaron a cabo dos ensayos paralelos con la muestra B. La Figura 1 muestra la selectividad de TCS producido a partir de las muestras A y B. Como puede observarse a partir de la Figura 1, la adición de 1% en peso de cromo al silicio que contenía fósforo dio lugar a un aumento considerable de la selectividad. En estos ensayos se convirtió el 100% de HCl.

ES 2 310 741 T3

Ejemplo 2

Se registró el silicio Silgrain® producido por Elkem ASA hasta un tamaño de partícula entre 180 y 250 μm . Se añadió 0,3% y 1% en peso de polvo de cromo a una parte del silicio. De esta forma, se prepararon tres muestras de Silgrain®; la muestra C que contenía 1% en peso de cromo, la muestra D que contenía 0,3% en peso de cromo y la muestra E que no contenía cromo excepto una pequeña impureza.

La Tabla 2 muestra el análisis químico de las muestras de silicio C, D y E.

TABLA 2

	Muestra C	Muestra D	Muestra E
Si %	98,28	98,98	99,28
Al %	0,232	0,232	0,232
Ca %	0,019	0,019	0,019
Fe %	0,154	0,154	0,154
Zr ppmv	38	38	38
Sr ppmv	< 5	< 5	< 5
Pb ppmv	< 5	< 5	< 5
Bi ppmv	< 5	< 5	< 5
As ppmv	< 5	< 5	< 5
Zn ppmv	< 5	< 5	< 5
Cu ppmv	< 5	< 5	< 5
Ni ppmv	< 5	< 5	< 5
Mn ppmv	15	15	15
Cr	1% en peso	0,3% en peso	11 ppmv
V ppmv	12	12	12
Ba ppmv	< 5	< 5	< 5
Ti ppmv	164	164	164
Mo ppmv	15	15	15
Sb ppmv	< 5	< 5	< 5
Sn ppmv	< 5	< 5	< 5
K ppmv	< 5	< 5	< 5
P ppmv	24	24	24

Se utilizaron las muestras C, D y E para producir triclorosilano en el reactor de lecho fijo de laboratorio descrito anteriormente. Se llevaron a cabo dos ensayos paralelos con la muestra E. La Figura 2 muestra la selectividad de TCS producido a partir de las muestras C, D y E.

Como puede observarse en la Figura 2, la adición de 0,3% y 1% en peso de cromo al silicio Silgrain® dio lugar a un aumento considerable de la selectividad. En estos ensayos, se convirtió el 100% de HCl.

ES 2 310 741 T3

Ejemplo 3

Se preparó una aleación de silicio puro (de calidad polisilicio) con un contenido muy pequeño de impurezas con 550 ppm de cromo. Se utilizó el silicio aleado con cromo para producir triclorosilano empleando el reactor y el método descritos anteriormente. Como se observa en la Figura 3, la selectividad fue mayor en la muestra con cromo aleado. En estos ensayos se convirtió el 100% de HCl.

Ejemplo 4

Se troceó y se molió el silicio con calidad metalúrgica producido por Elkem ASA hasta un tamaño de partícula entre 180 y 250 μm . Se añadió 0,54% en peso de cromo a una parte del silicio. De esta forma, se prepararon dos muestras; la muestra H que contenía 0,54% en peso de cromo y la muestra G que no contenía cromo excepto una pequeña impureza.

La Tabla 3 muestra el análisis químico de las muestras de silicio G y H.

TABLA 3

	Muestra G	Muestra H
Si %	97,68	97,14
Al %	0,132	0,132
Ca %	0,002	0,002
Fe %	1,813	1,813
Zr ppmv	147	147
Sr ppmv	< 5	< 5
Pb ppmv	< 5	< 5
Bi ppmv	< 5	< 5
As ppmv	< 5	< 5
Zn ppmv	10	10
Cu ppmv	42	42
Ni ppmv	33	33
Mn ppmv	95	95
Cr	36 ppm	0,54% en peso
V ppmv	86	86
Ba ppmv	34	34
Ti ppmv	769	769
Mo ppmv	10	10
Sb ppmv	11	11
Sn ppmv	< 5	< 5
K ppmv	< 5	< 5
P ppmv	56	56

Se utilizaron las muestras G y H para producir triclorosilano en el reactor de lecho fijo de laboratorio descrito anteriormente. La Figura 4 muestra la selectividad de TCS producido a partir de las muestras G y H. En comparación con los ejemplos 1 a 3, una temperatura más elevada en el reactor provocó la disminución considerable de la selectividad, pero como puede observarse en la Figura 4 la adición de 0,54% en peso de cromo al silicio dio lugar a un aumento absoluto de la selectividad de alrededor de 15-20%. En estos ensayos se convirtió 100% de HCl.

ES 2 310 741 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la producción de triclorosilano mediante reacción de silicio con HCl gas a una temperatura entre 250° y 1100°C, y una presión absoluta de 0,5-30 atm en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho agitado o en un reactor de lecho sólido, que se **caracteriza** porque el silicio suministrado al reactor contiene entre 50 y 10000 ppm de cromo.

10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que se **caracteriza** porque el silicio suministrado al reactor contienen entre 50 y 1000 ppm de cromo.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que se **caracteriza** porque el cromo está aleado con el silicio.

15 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que se **caracteriza** porque el cromo se mezcla mecánicamente con el silicio antes de suministrar el silicio al reactor.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, que se **caracteriza** porque el cromo se mezcla mecánicamente con el silicio sometiendo el silicio a molienda empleando para ello cuerpos de molienda que contienen cromo.

20 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que se **caracteriza** porque el cromo y el silicio se añaden al reactor por separado.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

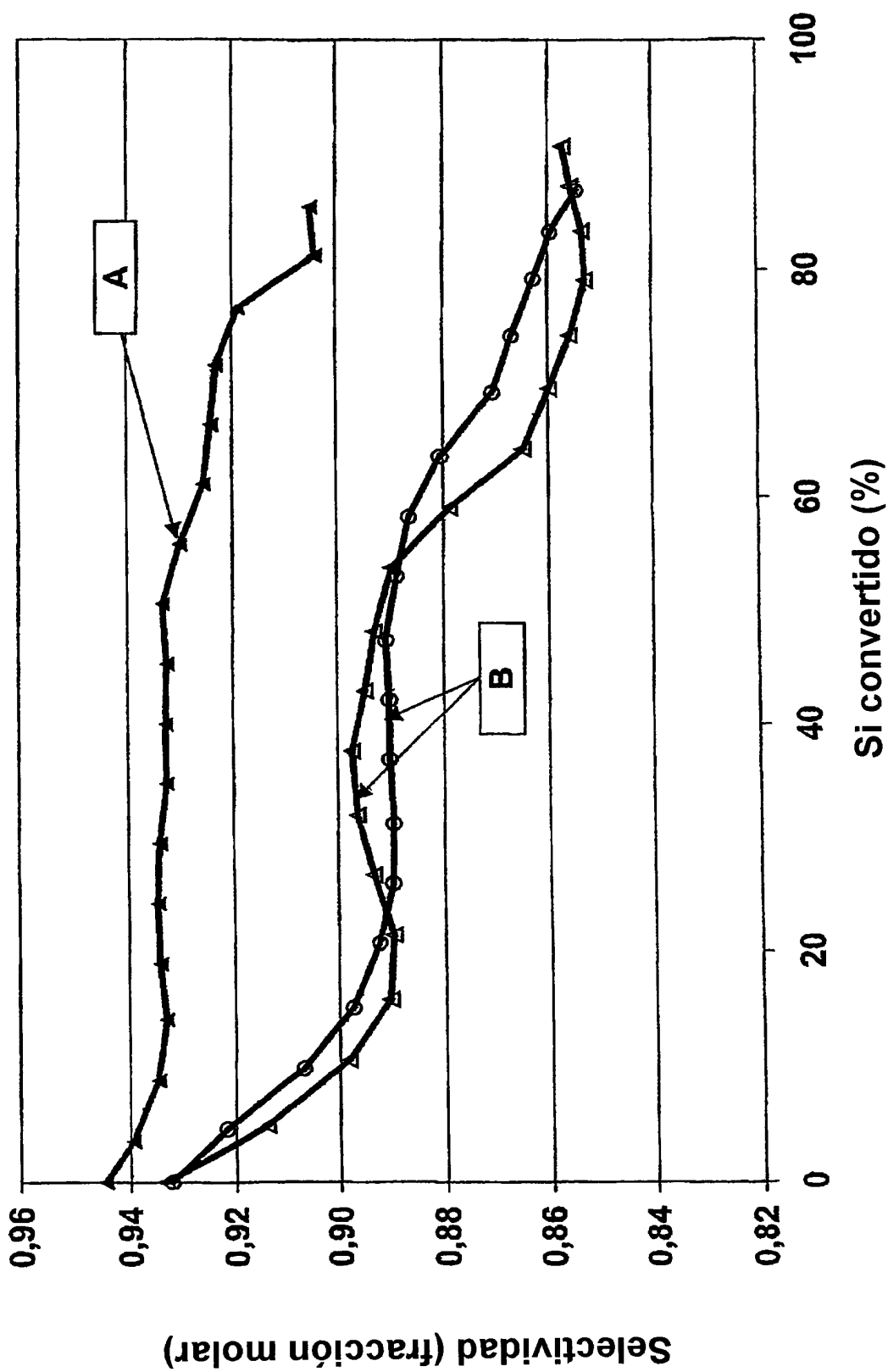


Figura 1

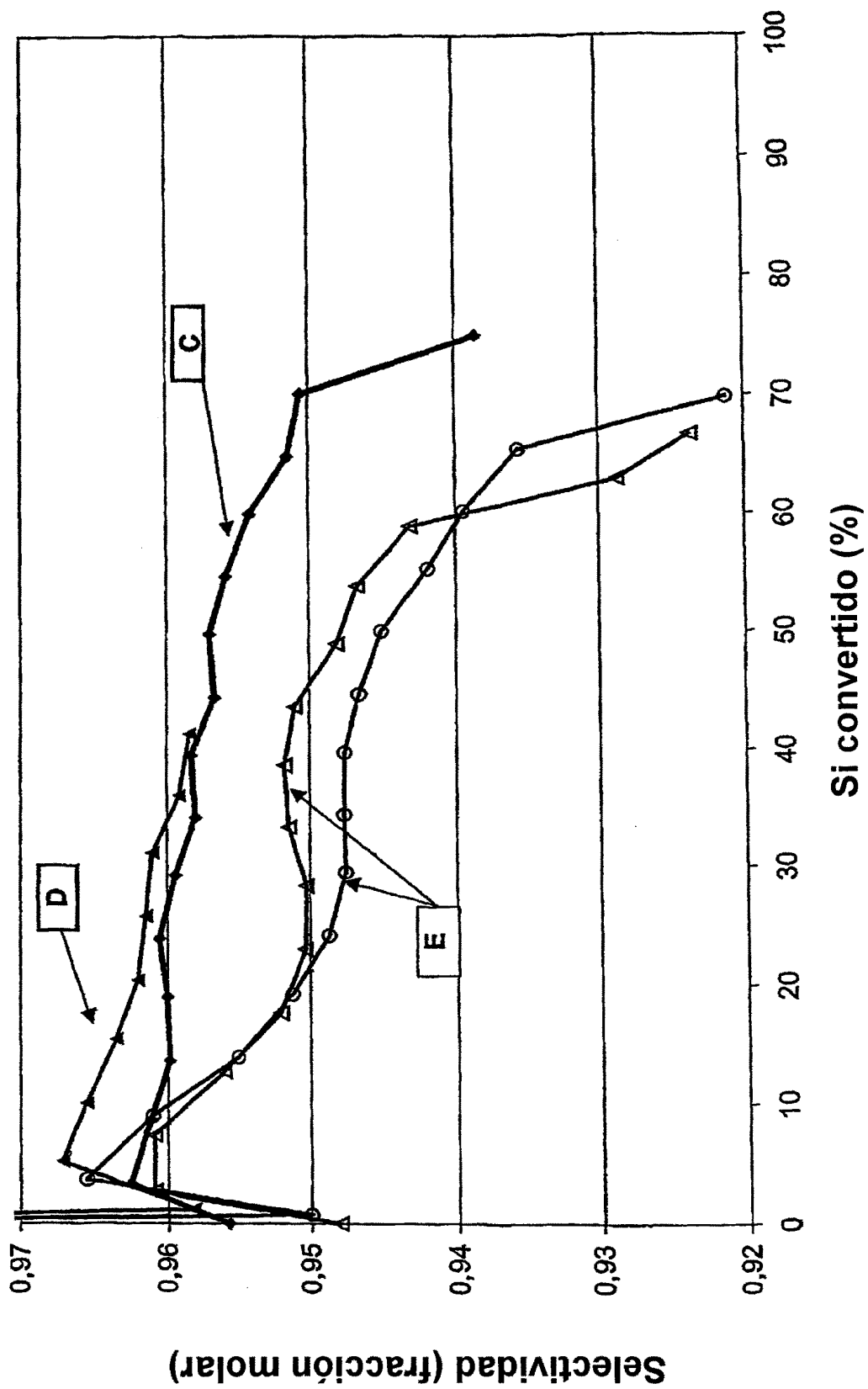


Figura 2

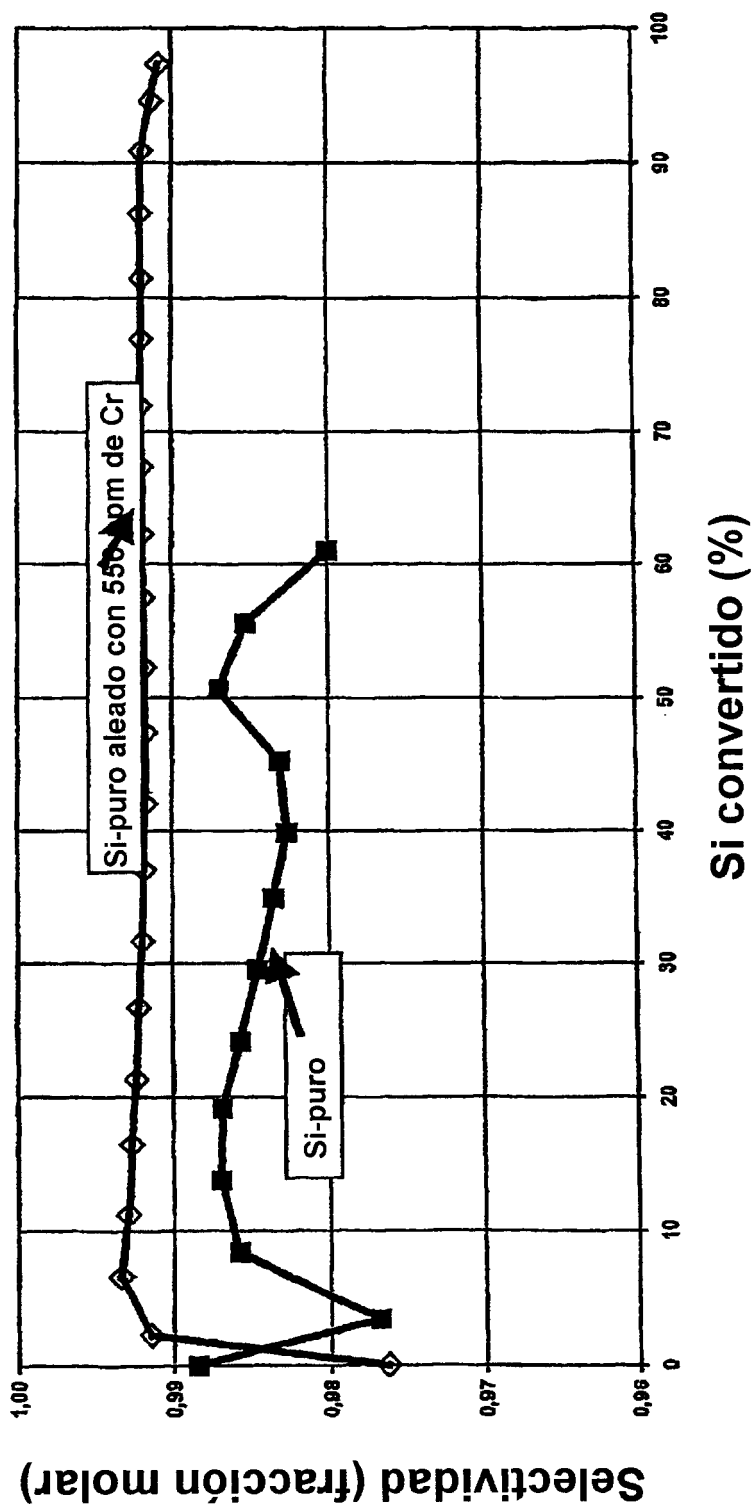


Figura 3

Figura 4

