(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 350 559**

(21) Número de solicitud: 200930215

(51) Int. CI.:
***C01B 33/107*** (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **28.05.2009**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2011**

Fecha de la concesión: **07.11.2011**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **18.11.2011**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **18.11.2011**

(73) Titular/es: **CENTRO DE TECNOLOGIA DEL SILICIO SOLAR, S.L. (CENTESIL)**
**INSTITUTO DE ENERGIA SOLAR**
**ETSI, TELECOMUNICACION**
**AV. COMPLUTENSE S/N - CIUDAD UNIVERSITARIA**
**28040 MADRID, ES**

(72) Inventor/es:

**RODRIGUEZ RODRIGUEZ, ARACELI;**
**OVEJERO ESCUDERO, GABRIEL;**
**ROMERO DIAZ, MARIA DOLORES y**
**MENDEZ GIMENEZ, LAURA**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS LIGEROS EN UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE SILICIO DE ALTA PUREZA.**

(57) Resumen:

Procedimiento de aprovechamiento de residuos ligeros en una planta de producción de silicio de alta pureza, que comprende las etapas de a) síntesis (1) de triclorosilano, b) separación y purificación (2) dando lugar a una corriente gaseosa residual (116), que incluye en su composición hidrógeno, cloruro de hidrógeno y clorosilanos que no han podido ser condensados, y una corriente líquida residual rica en diclorosilano (126), y c) deposición (3) de triclorosilano, que comprende las etapas de condensado y reacción química en una columna de destilación reactiva catalítica (21, 41), para la obtención de una corriente de triclorosilano y tetracloruro de silicio líquida (128), que se reintroduce en la etapa de separación y purificación (2) de la planta de producción de silicio de alta pureza.

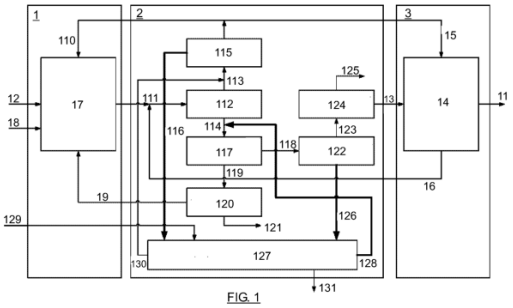



FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 350 559 B1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de aprovechamiento de residuos ligeros en una planta de producción de silicio de alta pureza.

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso y equipo para el aprovechamiento de corrientes residuales, tanto líquidas como gaseosas, procedentes de un proceso de ultra-purificación de silicio.

### Antecedentes

Dentro del campo de los procesos de obtención de silicio de elevada pureza mediante la deposición de haluros volátiles de silicio, en la actualidad se está dando especial relevancia al funcionamiento del proceso en ciclo cerrado, de manera que la situación ideal es que la única entrada material al proceso sea silicio de baja pureza (calidad metalúrgica) y la única salida sea silicio de elevada pureza (calidad electrónica o polisilicio). La operación en ciclo cerrado aporta importantes ventajas, tanto desde el punto de vista económico, con un menor consumo de materias primas y energía, como desde el medioambiental, con la reducción del volumen de residuos generados en el proceso de purificación hasta el mínimo imprescindible.

El proceso de purificación de silicio de grado metalúrgico hasta calidad electrónica comprende de manera general tres etapas: 1) Síntesis del haluro volátil a partir de silicio de grado metalúrgico, 2) Purificación mediante destilación fraccionada de la corriente gaseosa obtenida y 3) Obtención de silicio de elevada pureza por deposición química de vapor en atmósfera reductora.

Como subproductos de las diferentes etapas del proceso de obtención de silicio de elevada pureza se obtienen principalmente clorosilanos diferentes al triclorosilano ($SiHCl_3$, TCS) o al silano ($SiH_4$, MS), que son los precursores utilizados habitualmente en la etapa de deposición química de vapor. El principal subproducto es el tetracloruro de silicio ($SiCl_4$, STC), que puede hidrogenarse, tanto en presencia como en ausencia de silicio metalúrgico, para producir triclorosilano. Otros subproductos que se generan en menor cantidad son diclorosilano ($SiH_2Cl_2$, DCS), cloruro de hidrógeno (HCl), policlorosilanos, ... etc., en diferentes proporciones según el proceso particular de purificación de silicio de que se trate. El importante crecimiento de la capacidad de producción del sector, debido a su vez al crecimiento del sector de la energía fotovoltaica basada principalmente en silicio, conlleva un incremento en el volumen total de residuos generado, por lo que su aprovechamiento se hace especialmente importante.

Los procesos utilizados en la actualidad se caracterizan por una elevada recirculación interna, dentro del propio proceso, siendo el ejemplo más claro, la utilización de tetracloruro de silicio como reactivo de partida para la síntesis de triclorosilano, ya sea por hidrogenación en presencia de silicio metalúrgico, como en ausencia de éste. Propuestas de procesos caracterizados por su funcionamiento en ciclo cerrado se describen en patentes como US4213937 (Silicon Refinery, Padovani *et al*., 1980) o US4676967 (High purity silane and silicon production, Breneman *et al*., 1987).

Sin embargo, los elevados requisitos de pureza del producto final hacen necesarias unas importantes corrientes de purga, con objeto de mantener unos niveles suficientemente bajos de la concentración de determinadas impurezas, siendo claves las de boro y fósforo, por su efecto en la calidad del producto final.

El diclorosilano y el cloruro de hidrógeno se producen en pequeñas cantidades, pero de manera inevitable, durante el proceso de deposición de silicio a partir de triclorosilano en atmósfera de hidrógeno. Tras la purificación del efluente del reactor de deposición química de vapor para la recuperación del hidrógeno, que suele reciclarse al sistema, se obtienen unas corrientes residuales que contienen compuestos más ligeros que el triclorosilano, y cuyo aprovechamiento es el objeto de esta invención. Estas corrientes residuales pueden ser tanto líquidas como gaseosas.

El diclorosilano también es producto secundario de otras etapas del proceso global de purificación de silicio. En las reacciones de síntesis de triclorosilano a partir de silicio de baja pureza (silicio de grado metalúrgico) aparece este compuesto como subproducto, siendo más abundante en el caso de que se utilicen catalizadores metálicos, como puede ser el caso del uso de cobre en la hidrogenación catalítica de tetracloruro de silicio en presencia de silicio de grado metalúrgico para la obtención de triclorosilano.

La patente US4941893 (Process for the separation of chlorosilanes from gas streams, Rauleder *et al*., 2003) explica la importancia de las pérdidas de los productos de interés, triclorosilano y tetracloruro de silicio, por arrastre con parte de gases incondensables, como el hidrógeno. Por ello, son necesarias elevadas presiones y muy bajas temperaturas para mejorar la eficacia de separación, lo que constituye una desventaja desde un punto de vista económico.

El hidrógeno se puede purificar para su reutilización dentro del proceso mediante la utilización de membranas como se describe, por ejemplo, en la patente US4941893 (Gas separation by semi-permeable membranes, Hsieh *et al*., 1990). El retenido que se genera contiene cantidades considerables de triclorosilano, tetracloruro de silicio, diclorosilano además de cloruro de hidrógeno.

Se han descrito numerosas posibilidades para el aprovechamiento o tratamiento de los residuos generados, de entre los cuales varios se fundamentan en la transformación, por reacción química, de los compuestos no deseados en otros compuestos de interés para el proceso. Los compuestos a transformar se dividen en dos categorías, según su naturaleza, pudiendo ser compuestos pesados, como los descritos en la patente US6013235 (Conversión of direct process high-boiling residue to monosilanes, Brinson *et al*., 2000), o compuestos ligeros, como a los que hace referencia la patente US5118485 (Recovery of lower-boiling silanes in a CVD process, Arvidson *et al*., 1992).

La reacción de cloruro de hidrógeno con clorosilanos es conocida en la bibliografía como cloración y consiste en la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de cloro, obteniéndose como productos de reacción clorosilanos de mayor peso molecular que los de partida, como se describe en las patentes US5401872 (Treatment of vent gas to remove hydrogen chloride, Burgie *et al*., 1995) y US5869017 (Method of producing thriclorosilane having a reduced content of dichlorosilane, Oda, 1999). La reacción entre estas especies se realiza en fase gas, poniendo en contacto una corriente gaseosa de los reactivos con un catalizador sólido, que puede o no contener metales activos. La presencia de metales, como por ejemplo paladio, níquel o platino, afecta a la selectividad de la reacción, aumentando el número de átomos de hidrógeno sustituidos por cloro, obteniéndose preferentemente el compuesto más clorado, que es el tetracloruro de silicio, $SiCl_4$ (STC). Particularmente, la transformación de diclorosilano en triclorosilano es posible a presiones y temperaturas bajas en presencia de catalizadores de naturaleza carbonosa. La reacción catalítica transcurre en fase gaseosa, siendo los reactivos que toman parte el propio diclorosilano y cloruro de hidrógeno, y los productos finales triclorosilano e hidrógeno, de acuerdo a la siguiente ecuación estequiométrica:

$$SiH_2Cl_2 + HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2 \qquad \text{[ecuación 1]}$$

Existen muchas configuraciones posibles para un equipo de destilación reactiva catalítica. En la más habitual, la columna de destilación reactiva catalítica está constituida por un sector reactivo en la zona central del equipo y los correspondientes sectores de agotamiento y enriquecimiento en los extremos inferior y superior, respectivamente, como se detalla por ejemplo en EP0633048 (Method of carrying out chemical reactions in reaction distillation columns, Kashnitz *et al*., 1996). Otras posibilidades se describen, entre otros, en la patente EP0781829 (Process and apparatus for the selective hydrogenation by catalytic distillation, Travers *et al*., 1996).

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención se centra en un proceso para aprovechar simultáneamente diclorosilano y cloruro de hidrógeno presentes en las corrientes residuo generadas durante el proceso de purificación de silicio, obteniendo preferentemente triclorosilano e hidrógeno que, en la medida de lo posible, se recirculan dentro del propio proceso.

El objeto es transformar el diclorosilano, presente en las mismas, en otros cloruros volátiles de silicio, preferentemente triclorosilano, pudiendo ser también el tetracloruro de silicio el producto de interés. Este proceso puede utilizar el cloruro de hidrógeno procedente de una corriente residual o este compuesto puede ser alimentado en la cantidad que sea necesaria sin proceder de un residuo, en el caso que sea conveniente.

Al proceso se pueden alimentar dos o más corrientes, una en estado líquido y otra en estado gaseoso, como mínimo, compuestas por tetracloruro de silicio, triclorosilano, diclorosilano, cloruro de hidrógeno e hidrógeno. Estas corrientes pueden contener además algunas impurezas ligeras, como pueden ser cloruros de boro o de fósforo, procedentes de otras etapas del proceso de purificación de silicio. El producto obtenido, compuesto mayoritariamente por triclorosilano y tetracloruro de silicio se devuelve a un punto conveniente del mismo proceso.

La operación clave dentro del procedimiento descrito es la destilación reactiva catalítica, que permite llevar a cabo simultáneamente las dos operaciones principales del proceso: separación y reacción. El equipo en el que se realiza está dividido en dos partes: el sector inferior corresponde al sector de agotamiento de una columna de destilación convencional y el sector superior (sector reactivo) es la zona catalíticamente activa, donde tiene lugar la transformación de diclorosilano, preferentemente en triclorosilano por reacción con cloruro de hidrógeno, y su purificación.

El equipo utilizado es una columna de destilación constituida por un sector de agotamiento y un sector reactivo, estando la etapa de reacción integrada en el mismo equipo, pudiéndose realizar el aporte de energía para la separación de forma externa al propio equipo.

El proceso y equipo así definidos tienen como objetivo mejorar el aprovechamiento de algunos de los residuos generados en el proceso de purificación de silicio, mediante la aplicación de la tecnología más favorable, siendo las etapas necesarias, destilación y reacción, realizadas de manera simultánea dentro del mismo equipo, y el aporte de energía al mismo realizado de manera externa al equipo, facilitando su integración dentro del proceso global.

En el proceso y equipo descritos en la presente invención, al sector reactivo de la columna llega la corriente gaseosa que asciende por el sector de agotamiento de la misma, habiéndose enriquecido en el ascenso en los productos más ligeros, que incluyen precisamente los de mayor interés, diclorosilano y cloruro de hidrógeno, acompañados por el hidrógeno que se encuentre presente. La corriente gaseosa que abandona la columna por su parte superior, después de atravesar el sector reactivo, contiene el producto de interés, triclorosilano, pudiendo contener además tetracloruro de silicio, en función de las características del catalizador o catalizadores empleados. Tras mezclarlo con la corriente

líquida procedente de otros puntos del proceso, se obtiene una corriente que se alimenta de nuevo a la columna. La corriente gaseosa se alimenta a la columna en algún punto intermedio, delimitando, desde el mismo y hasta el extremo inferior, el sector de agotamiento, y hasta el extremo superior el sector de reactivo.

El líquido que desciende por el sector de agotamiento se enriquece en los componentes más pesados, obteniéndose por la parte inferior una corriente líquida que es el producto final del proceso, en el que se recoge el triclorosilano producido por reacción. La columna funciona en condiciones de presión y temperatura tales que el componente clave pesado es el triclorosilano, mientras que el componente clave ligero es el diclorosilano. Como es sabido, estos compuestos se separan de manera habitual en la industria utilizando esta técnica. Se caracterizan por la proximidad entre sus temperaturas de ebullición, por lo que para que la separación sea suficiente se debe recurrir a un número elevado de platos teóricos y a razones de reflujo elevadas, debiendo esto conllevar unos costes, tanto fijos como de operación, moderados.

La corriente gaseosa que abandona la columna por su parte superior se alimenta a un condensador (separador gas-líquido) en el que puede existir transmisión de calor por contacto directo con una corriente líquida procedente del proceso, que además puede enfriarse previamente a su alimentación al condensador. A ésta se le puede añadir parte del producto que abandona la columna por su parte inferior en forma de líquido.

El producto líquido obtenido en el condensador, tras una purga si fuera necesario, se alimenta a la zona superior del sector reactivo de la columna. La fase gaseosa, tras una purga, se mezcla con la corriente de alimentación gaseosa al proceso, introduciéndose en la zona inferior del sector de agotamiento de la columna.

Los catalizadores carbonosos a utilizar pueden ser carbones activados, tamices moleculares de carbón o fibras de carbón, entre otros. En el caso de que el tetracloruro de silicio sea el compuesto de interés, el catalizador contendría adicionalmente en su composición un metal activo, introducido por alguna de las técnicas convencionales, como puede ser la impregnación.

El equipo clave del proceso es la columna de destilación reactiva catalítica. Las columnas de destilación reactiva catalítica se diferencian de las columnas de destilación convencionales en que incluyen una o varias zonas activas desde un punto de vista de la reacción química. Como es sabido, una columna de destilación está constituida por una carcasa cilíndrica, cuyo espesor depende de la presión de operación, con sus correspondientes fondos. Según el tamaño del equipo la carcasa puede ser embridada, para pequeños diámetros, o soldada, en el caso de tamaños grandes. En ese caso dispone también de las correspondientes bocas de hombre para permitir el acceso al interior del equipo para su mantenimiento. El equipo ha de tener el número necesario de bocas de entrada y salida, para una o varias corrientes alimento, para el reflujo líquido, para las salidas del vapor por su parte superior (destilado) y del líquido por su parte inferior.

Los elementos internos de la columna de destilación reactiva dependen del tipo de contacto elegido en diseño; la columna puede ser de platos o de relleno, dependiendo de los caudales a manejar. Los dos requisitos imprescindibles que deben producirse en la columna de destilación reactiva catalítica son una correcta proporción entre los caudales de las alimentaciones gaseosa y líquida, así como un buen grado de mezcla de las dos fases a lo largo de la columna. Para ello el sector de agotamiento puede contar con cualquiera de los elementos internos habituales en las columnas de destilación. En general se prefiere la configuración del equipo como columna de relleno.

Es posible utilizar rellenos al azar o estructurados siempre y cuando les corresponda una baja pérdida de carga, tanto para el sector de agotamiento como para el sector reactivo, preferiblemente iguales si esto es posible. En la zona correspondiente al sector reactivo se introduce el catalizador carbonoso, bien impregnado en el relleno, o bien creando una estructura en forma de capas.

La tasa de purga del gas más adecuada para la operación depende de las características de la alimentación. Cuando el aporte de cloruro de hidrógeno procede de corrientes residuales del proceso, puede o no ser suficiente para transformar el diclorosilano presente en las mismas, pudiendo ser en algunos casos el reactivo limitante. Si no se dispone de HCl procedente del propio proceso, se puede alimentar de forma independiente, ajustando la cantidad necesaria para la máxima conversión de diclorosilano.

Este proceso tiene como ventaja adicional, si bien no es el objeto principal del mismo, la separación de las impurezas de boro de la corriente de triclorosilano. Esta impureza, en forma de tricloruro de boro, tiene un comportamiento similar al del diclorosilano en las operaciones de destilación. Abandona la columna por su parte superior en la fase gaseosa, purgándose parte de esta corriente. En el producto líquido que abandona la columna por su parte inferior, rico en triclorosilano y tetracloruro de silicio, su presencia es muy pequeña.

La solución aportada para el aprovechamiento de compuestos ligeros presentes en corrientes residuales en una planta de purificación de silicio se caracteriza por la integración de las tres etapas que constituyen a grandes rasgos el proceso, separación de los componentes de la alimentación, reacción química y separación de los productos. Estas operaciones se realizan todas en un mismo equipo, una columna de destilación reactiva catalítica, en la que el sector reactivo catalíticamente activo está situado en la zona superior mientras que el producto deseado se recoge por la parte inferior. Así el procedimiento de aprovechamiento de residuos ligeros de la invención, en una planta de producción de silicio de alta pureza que comprende las etapas de

- síntesis de triclorosilano,

- separación y purificación dando lugar a una corriente gaseosa residual, que incluye en su composición hidrógeno, cloruro de hidrógeno, y clorosilanos que no han podido ser condensados, y una corriente líquida residual rica en diclorosilano, y

- deposición de triclorosilano,

comprende:

- una primera etapa de condensación en el condensador, de las corrientes que no han podido ser condensados en la etapa de separación y purificación (2), en el que la transferencia de calor se realiza por contacto directo con la corriente líquida residual rica en diclorosilano, de la etapa de separación y purificación del procedimiento de producción de silicio de alta pureza, dando lugar a:

    - una corriente líquida compuesta por clorosilanos condensados y

    - una corriente gaseosa que es purgada en un separador dando lugar a una corriente gaseosa de hidrógeno mayoritariamente y cloruro de hidrógeno

- una segunda etapa de reacción catalítica en una columna de destilación catalítica, compuesta por un sector de agotamiento y un sector reactivo catalítico, cuyas corrientes de entrada son las corrientes líquidas y gaseosas obtenidas en la etapa de condensación, con una corriente gaseosa de salida por la parte superior y una corriente líquida de salida por la parte inferior de la columna,

- una tercera etapa de:

    - recirculación de la corriente gaseosa de salida de la columna de destilación reactiva catalítica a la primera etapa de condensación y

    - reintroducción de la corriente líquida de salida de la columna de destilación reactiva catalítica a la etapa de separación y purificación de la planta de producción de silicio de alta pureza para su aprovechamiento.

El equipo, por tanto para poder llevar a cabo dicho procedimiento comprende al menos:

a) un condensador que se alimenta al menos de la corriente residual rica en diclorosilano de la etapa de separación y purificación del procedimiento de producción de silicio de alta pureza, dando lugar a:

- una corriente líquida compuesta por los clorosilanos condensados y

- una corriente gaseosa de hidrógeno y cloruro de hidrógeno mayoritariamente y adicionalmente clorosilanos no condensados,

b) al menos un separador de corrientes de salida del condensador

c) una columna de destilación reactiva catalítica que comprende al menos:

- un sector de agotamiento situado en la parte inferior de la columna, y

- un sector reactivo situado en la parte superior de la columna.

La integración de las diferentes etapas necesarias en un mismo equipo supone una evidente y deseable reducción de costes, tanto de construcción del propio equipo como de operación.

Por todo lo anterior, el procedimiento propuesto, y el equipo para su realización, contribuyen al aprovechamiento de corrientes residuales de una planta de purificación de silicio de una manera eficaz y económica. La utilización de la destilación reactiva catalítica permite mejorar las conversiones alcanzadas en la reacción, reducir el coste inmovilizado de los equipos y aumentar la vida de los catalizadores utilizados. Las ventajas que presenta, especialmente frente tecnologías de lecho fijo, hacen preferible su aplicación. Un aspecto muy importante de la destilación reactiva catalítica es la transferencia de calor integrada entre etapas de separación y etapas de reacción dentro de un mismo equipo.

**Breve descripción de los dibujos**

A continuación se pasa a describir de manera muy breve una serie de dibujos que ayudan a comprender mejor la invención y que se relacionan expresamente con una realización de dicha invención que se presenta como un ejemplo no limitativo de ésta.

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques de un proceso genérico de ultrapurificación de silicio en el que se ha implementado el procedimiento de aprovechamiento de compuestos ligeros de la invención.

La Figura 2 muestra un esquema del procedimiento de aprovechamiento de compuestos ligeros con realimentación, por la parte inferior de la columna de destilación, del hidrógeno y cloruro de hidrógeno no convertido mezclado con el residuo de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, y clorosilanos que no han podido ser condensados en la etapa de separación de compuestos ligeros del procedimiento de purificación de Si de la figura 1.

La Figura 3 muestra un esquema del procedimiento de aprovechamiento de compuestos ligeros en el que se mezclan inicialmente la corriente de residuo de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, y clorosilanos que no han podido ser condensados en la etapa de separación de compuestos ligeros del procedimiento de purificación de Si de la figura 1, con el residuo de diclorosilano.

La Figura 4 muestra un esquema de la columna de destilación reactiva catalítica de la invención.

La Figura 5 muestra un esquema de la columna de destilación reactiva catalítica de la invención.

La Figura 6 es una representación gráfica del efecto de la tasa de purga de la corriente gaseosa en la recuperación de triclorosilano del ejemplo 1.

La Figura 7 es una representación gráfica del efecto de la tasa de purga de la corriente gaseosa en la recuperación de triclorosilano del ejemplo 2.

En las figuras se identifican una serie de referencias que corresponden a los elementos indicados a continuación:

1.- etapa de síntesis

2.- etapa de separación y purificación

3.- etapa de deposición

11.- silicio ultrapuro

12.- silicio de baja pureza

13.- corriente pura de triclorosilano

14.- etapa depósito de triclorosilano

15.- hidrógeno

16.- corriente gaseosa que contiene hidrógeno, triclorosilano, tetracloruro de silicio y diclorosilano, principalmente

17.- etapa de síntesis de triclorosilano

18.- HCl

19.- tetracloruro de silicio

110.- $H_2$

111.- corriente gaseosa que contiene hidrógeno, triclorosilano, tetracloruro de silicio y diclorosilano, principalmente

112.- etapa de separación de compuestos ligeros (hidrógeno)

113.- componentes ligeros separados

114.- compuestos condensados

115.- etapa de purificación de hidrógeno

116.- corriente gaseosa de residuo que incluye en su composición, además de hidrógeno, cloruro de hidrógeno y clorosilanos que no han podido ser condensados en la etapa de separación de compuestos ligeros

117.- etapa de separación de compuestos pesados

118.- corriente en la que se han concentrado el triclorosilano y el diclorosilano

119.- corriente compuesta mayoritariamente por tetracloruro de silicio

120.- etapa de purificación de tetracloruro de silicio

121.- corriente de residuo rica en tetracloruro de silicio

122.- separación de triclorosilano

123.- diclorosilano

124.- purificación de triclorosilano

125.- corriente de residuo

126.- corriente líquida rica en diclorosilano

127.- etapa aprovechamiento de compuestos ligeros

128.- corriente líquida de salida por la parte inferior de la columna de destilación catalítica

129.- cloruro de hidrógeno

130.- purga en fase gas compuesta mayoritariamente por hidrógeno

131.- purga en fase líquida compuesta por una mezcla de clorosilanos

21.- columna de destilación reactiva catalítica

21a.- sector de agotamiento de la columna de destilación reactiva catalítica

21b.- sector reactivo de la columna de destilación reactiva catalítica

22.- corriente gaseosa de salida de la columna de destilación catalítica

23.- condensador

25.- cambiador de calor

26.- corriente líquida de entrada igual que la 24 pero con la temperatura ajustada para el correcto funcionamiento del condensador (23)

27.- corriente líquida de salida del condensador, formada por clorosilanos, mayoritariamente tri y diclorosilano

28.- separador o purgador de corrientes

29.- corriente de purga en fase líquida con la misma composición que la corriente (27) para el ajuste de los caudales de funcionamiento de la columna.

210.- corriente líquida de-tri y diclorosilano que constituye el reflujo de la columna

211.- corriente gaseosa procedente del condensador

212.- separador o purgador

213.- corriente gaseosa de purga hidrógeno mayoritariamente y cloruro de hidrógeno

214.- corriente gaseosa de hidrógeno mayoritariamente y cloruro de hidrógeno

215.- mezclador

217.- suma de alimentación y reciclo

218.- producto final líquido con el triclorosilano procedente de la transformación de diclorosilano y el alimentado, acompañado de tetracloruro de silicio.

219.- caldera

37.- clorosilanos condensado

314.- corriente gaseosa de hidrógeno mayoritariamente y cloruro de hidrógeno

319.- caldera

320.- corriente de producto final realimentada

321.- corriente líquida residual

41.- Columna de destilación reactiva catalítica de relleno

42.- sector reactivo catalítico

43.- sector de agotamiento

44.- carcasa cilíndrica

44a.- fondo inferior

44b.- fondo superior

45.- boca de alimentación de líquido

46.- boca de salida de líquido

47.- boca de alimentación de gas

47a- distribuidor

48.- boca de salida

4i1.- módulo de relleno estructurado

4i2.- zona catalítica

4i3.- limitador

4i4.- colector

4i5.- soporte

4i6.- distribuidor de líquido

4i7.- eliminador de niebla

4e1.- soporte o faldón

4e2.- oreja de izaje

4e3.- brida

5i1.- relleno estructurado

5i2.- platos

5i3.- elemento de anclaje

5e3.- bocas de hombre

55a.- distribuidor

59.- boca de alimentación

59a.- distribuidor

**Descripción de una realización preferida de la invención**

El procedimiento para el aprovechamiento de compuestos ligeros se incluye dentro de un proceso cuyo producto final es silicio ultrapuro (11), que se obtiene a partir de silicio de baja pureza (12), tal y como se representa en la figura 1, y comprende las etapas de síntesis (1), separación y purificación (2), y deposición (3). El producto intermedio más importante es triclorosilano de elevada pureza (13), que se deposita (14) en atmósfera reductora de hidrógeno (15) para dar lugar al producto final en estado sólido, silicio ultrapuro (11) y una corriente gaseosa (16) que contiene hidrógeno, triclorosilano, tetracloruro de silicio y diclorosilano, principalmente.

Etapa de síntesis (1)

El triclorosilano se sintetiza en una etapa de síntesis de triclorosilano (17) a partir de silicio de baja pureza (12) por reacción con HCl (18) o tetracloruro de silicio (19) e hidrógeno (110) o ambas, obteniendo una corriente gaseosa (111).

Etapa de separación y purificación (2)

La corriente (111), gaseosa, que se obtiene del bloque de síntesis (17) y la corriente (16), también gaseosa, que abandona el bloque de deposición de triclorosilano (14), están formadas por lo que se denomina compuestos ligeros, entre los que se considera principales el hidrógeno y el cloruro de hidrógeno, y por clorosilanos, triclorosilano, diclorosilano y tetracloruro de silicio. Para la obtención de una corriente pura de triclorosilano (13) es necesario separarlo del resto de los componentes de la mezcla. Para ello se realizan etapas sucesivas de separación, comenzando por la separación de los compuestos más ligeros (112) de los que el mayoritario es el hidrógeno.

En el bloque se separación de compuestos ligeros (112) se produce la condensación de los compuestos más pesados, obteniéndose dos corrientes, la que corresponde a los componentes ligeros separados (113) y la que recoge, en fase líquida, los compuestos condensados (114). La corriente de compuestos ligeros obtenida (113), compuesta mayoritariamente por hidrógeno (en volumen) se somete a una purificación (115) para poder ser utilizada en otros puntos del proceso, ya sea en la etapa de síntesis (17) o en la etapa de deposición (14). La purificación puede realizarse por diversos métodos, pero independientemente del que se utilice se genera una corriente de residuo (116), que incluye en su composición, además de hidrógeno, cloruro de hidrógeno y clorosilanos que no han podido ser condensados en la etapa de separación de compuestos ligeros (112).

La corriente de clorosilanos condensados (114) se alimenta a una etapa de separación de compuestos pesados (117), que se realiza por destilación, obteniéndose por cabeza una corriente en la que se han concentrado el triclorosilano y el diclorosilano (118), y por cola una corriente compuesta mayoritariamente por tetracloruro de silicio (119), que puede ser purificado (120), realimentándose a la etapa de síntesis (19), generando una corriente de residuo (121) rica en tetracloruro de silicio.

La corriente de producto (118) obtenida por cabeza en la etapa de separación de compuestos pesados (117) se alimenta a una etapa de separación de triclorosilano (122), de la que se obtiene una corriente de triclorosilano del que se ha separado el diclorosilano que lo acompañaba (123), que puede alimentarse a una etapa de purificación adicional (124), para dar lugar finalmente a la corriente de triclorosilano puro (13) necesaria para la deposición de silicio ultrapuro (11) y otra corriente de residuo (125).

Etapa de deposición (3)

La corriente de triclorosilano puro (13) se deposita en una etapa de deposición de triclorosilano (14), dando lugar a silicio ultrapuro (11).

Etapa de aprovechamiento de compuestos ligeros (127)

De la etapa de separación de triclorosilano (TCS) (122) se obtiene una corriente rica en diclorosilano (126) que junto con la corriente residual (116) de la purificación de hidrógeno (115), son las que constituyen el alimento principal a la etapa de aprovechamiento de compuestos ligeros (127), de la que es objeto esta patente.

A la etapa de aprovechamiento (127) puede alimentarse adicionalmente cloruro de hidrógeno (129) en el caso de que no estuviera disponible por la configuración del proceso en particular en el que se implementara esta etapa de aprovechamiento. El producto principal del aprovechamiento es una corriente líquida (128) compuesta por triclorosilano y tetracloruro de silicio, en la que se recoge, de forma separada del resto de los compuestos a excepción del tetracloruro de silicio, el triclorosilano obtenido por reacción química entre el diclorosilano y el cloruro de hidrógeno unido al triclorosilano presente en las corrientes alimentadas (116 y 126). Esta corriente ha de ser sometida a una etapa de separación de tetracloruro de silicio (STC) para obtener triclorosilano, pudiendo realimentarse a la etapa del proceso general destinada a tal fin (117). La purga en fase gas (130), compuesta mayoritariamente por hidrógeno,

puede alimentarse a otros puntos del proceso, como la etapa de separación de ligeros (112) o a la de purificación de hidrógeno (115), en función de la concentración de hidrógeno que tenga. Podría existir además una purga en fase líquida (131), compuesta por una mezcla de clorosilanos.

Tal y como puede verse en las figuras 2 y 3 el equipo propuesto para el desarrollo del procedimiento de aprovechamiento de compuestos ligeros de la invención comprende:

- un condensador (23)

- al menos un separador (212)

- una columna de destilación reactiva catalítica (1) dividida en dos partes:

    - un sector de agotamiento (21a) y

    - un sector reactivo (21b)

- opcionalmente un intercambiador de calor (25)

El procedimiento de aprovechamiento de residuos ligeros procedentes de la planta de producción de silicio de alta pureza comienza, tal y como se muestra en las figuras 2 y 3, con la entrada, al menos, de la corriente residual gaseosa rica en hidrógeno y cloruro de hidrógeno (116) entre otros y la corriente residual líquida rica en diclorosilano (126) del procedimiento de purificación de silicio de la figura 1.

Ambas corrientes de entrada (116 y 126) pueden introducirse de manera independiente (figura 2) o mezcladas (figura 3) para su tratamiento en una columna de destilación reactiva catalítica (21) de características determinadas.

La columna reactiva tiene como producto de salida una corriente gaseosa que sale por la parte superior de la columna (22), y una corriente líquida de salida por la parte inferior de la columna (128), compuesta de triclorosilano y tetracloruro de silicio.

El producto gaseoso de la columna reactiva catalítica (22), compuesto por los compuestos ligeros: hidrógeno, diclorosilano y cloruros de hidrógeno no convertidos por reacción , es alimentado a un condensador (23), en el que la transferencia de calor se realiza por contacto directo con la corriente líquida rica en diclorosilano (126) procedente de una etapa de separación de triclorosilano y diclorosilano del procedimiento de purificación de silicio, que puede haber sido refrigerada en un cambiador de calor convencional (25), obteniéndose una corriente líquida de igual composición (26) a menor temperatura que se introduce en el condensador (23), obteniéndose:

a) una corriente líquida compuesta por los clorosilanos condensados (27, 37) que puede ser

- introducida (37) directamente en el sector reactivo (21b) de la columna de destilación (21), como se muestra en la figura 3, o

- introducida (27) en un separador (28) para su purgado, tal y como se muestra en la figura 2, dando lugar una corriente de purga en fase líquida (29) y una corriente líquida de clorosilanos condensados (210) purgada que se introduce en el sector reactivo (21b) de la columna de destilación (21) a modo de reflujo

b) una corriente gaseosa de hidrógeno y cloruro de hidrógeno mayoritariamente y adicionalmente clorosilanos no condensados (211), que se divide en dos en un divisor (212), generando una corriente gaseosa de purga (213) y otra corriente gaseosa de la misma composición purgado (214, 314), que puede:

- ser introducida (314) directamente en el sector reactivo (21b) de la columna de destilación (21), tal y como se muestra en la figura 3, o

- mezclarse (214) con la corriente gaseosa residual (116) compuesta, entre otros, por hidrógeno y cloruro de hidrógeno procedente de la etapa de purificación de hidrógeno del proceso de obtención de silicio ultrapuro, en un mezclador (215), dando lugar a una corriente suma de la alimentación y el reciclo (217) que se introduce en la zona inferior del sector de agotamiento (21a) de la columna de destilación (21).

La corriente líquida de salida por la parte inferior de la columna (128) compuesta de triclorosilano y tetracloruro de silicio, corresponde al producto de salida de la etapa de aprovechamiento de compuestos ligeros de la invención realimentándose esta corriente líquida que se obtiene (128) a la etapa del proceso que le corresponde por su composición, que es la separación de etapa de separación de compuestos pesados (117), de la etapa de separación y purificación (2). Esta corriente líquida (128) puede ser previamente introducida opcionalmente en una caldera (319), como muestra la

figura 3, para dar lugar a una corriente de producto final vaporizado que se realimenta de nuevo (320) a la columna de destilación (21) por su parte inferior para una mayor purificación, dando lugar a una corriente líquida (128) purificada (321).

La figura 4 representa, de manera esquemática, los elementos constructivos de una de las posibles configuraciones de la columna de destilación reactiva catalítica de relleno (41), dividida en dos sectores, el sector superior (42) que corresponde al sector reactivo y el sector de agotamiento (43) en la zona inferior. El principal elemento que constituye el equipo es una carcasa cilíndrica (44) con sus correspondientes fondos (44a, 44b). La columna dispone en la parte superior de una boca de alimentación de líquido (45) y en la zona inferior de una boca de salida de líquido (46). La boca de alimentación de gas (47) se encuentra situada en la zona inferior, contando con un distribuidor (47a) para una correcta distribución del gas en toda la sección transversal de la columna. La boca de salida de gas (48) se encuentra situada en la parte superior.

En el caso esquematizado se utiliza una configuración por capas para el sector reactivo catalítico (42), de manera que se alterna un módulo de relleno estructurado (4i1) con una zona catalítica (4i2) formada por partículas de catalizador aglomeradas dispuestas al azar, que está confinada por dos limitadores (4i3). Para la correcta distribución del líquido se dispone de unos distribuidores de líquido (4i6) Cada sector empaquetado requiere al menos de un soporte (4i5), disponiéndose cuantos sean necesarios en función de la altura de la columna. La correcta recolección de la fase líquida descendente se realiza mediante los correspondientes colectores (4i4). Para evitar el arrastre de pequeñas gotas de líquido en el seno del gas que abandona la columna se utiliza un eliminador de nieblas (4i7) (*demister*).

Los elementos externos de la columna son los habituales en equipos de este tipo, un soporte o faldón (4e1), unas orejas de izaje (4e2) y bridas (4e3) para el ensamblaje de sus diferentes partes.

La figura 5 representa de manera esquemática los elementos constructivos de otra de las posibles configuraciones de la columna de destilación reactiva catalítica (41), con el sector de agotamiento de platos, en lugar de relleno.

La columna está dividida en dos sectores, el sector superior que corresponde al sector reactivo (42) y el sector de agotamiento (43) en la zona inferior. Al igual que en la figura 4, el principal elemento que constituye el equipo es una carcasa cilíndrica (54) con sus correspondientes fondos (44a, 44b). La columna dispone en la parte superior de una boca de alimentación (45) y de distribución (55a) de líquido y en la zona inferior de una boca de salida de líquido (46). La boca de alimentación de gas (47) procedente de la caldera se encuentra situada en la zona inferior, contando con un distribuidor (47a) para una correcta distribución del gas en la sección transversal de la columna. La boca de salida de gas (48) se encuentra situada en la parte superior. Tiene un boca de alimentación (59) situada en un piso intermedio (con su distribuidor (59a), delimitando el sector reactivo (42) del sector de agotamiento (43).

En el caso esquematizado se utiliza un relleno estructurado (5i1) con el catalizador incorporado en superficie en el sector reactivo catalítico (42). En el sector de agotamiento se dispone de platos (5i2) junto con sus elementos de anclaje a la columna (5i3). Al igual que en la figura anterior, para la correcta distribución del líquido se dispone de unos colectores de líquido (4i4) y distribuidores (4i6). Cada sector empaquetado requiere al menos de un soporte (4i5), disponiéndose cuantos sean necesarios en función de la altura de la columna. Para evitar el arrastre de pequeñas gotas de líquido en el seno del gas que abandona la columna se utiliza un eliminador de nieblas (4i7) (*demister*).

Los elementos externos de la columna son los habituales en equipos de este tipo, un soporte o faldón (5e1), unas orejas de izaje (5e2) y las correspondientes bocas de hombre (5e3) para el mantenimiento del equipo y la introducción de accesorios.

Los ejemplos 1 y 2 que siguen muestran la utilización de una columna de destilación reactiva para el aprovechamiento del diclorosilano de corrientes residuales de una planta de producción de silicio de elevada pureza. En el ejemplo 1 se ilustra el efecto de la reutilización del gas para obtener la máxima cantidad posible de triclorosilano. El ejemplo 2 ilustra el modo de operación que corresponde a la ausencia de HCl disponible como residuo.

Ejemplo 1

El alimento al proceso está constituido por tres corrientes residuales (A, B y C) de un proceso de purificación de silicio cuya composición, expresada en fracciones másicas, se recoge en la tabla 1.

TABLA 1

*Composición (fracción másica) de las corrientes residuales alimentadas al proceso*

| | Alimento A | Alimento B | Alimento C |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0,011 | 0,000 | 0,009 |
| DCS (diclorosilano) | 0,043 | 0,732 | 0,000 |
| $BCl_3$ | 0,006 | 0,108 | 0,000 |
| TCS (triclorosilano) | 0,419 | 0,154 | 0,770 |
| STC (tetracloruro de silicio) | 0,521 | 0,000 | 0,146 |
| $PCl_3$ | 0,000 | 0,003 | 0,000 |
| HCl | 0,000 | 0,003 | 0,075 |

En el presente ejemplo la corriente A, se encuentra a 15ºC y 3,4 bar en estado líquido. Las corrientes B y C se alimentan a 7 bar y más de 50ºC, por lo que su temperatura se reduce previamente hasta una temperatura inferior a 30ºC. Los caudales molares de estas corrientes son de 2.286 mol/h para la corriente A, 845 mol/h para la B y 8.421 mol/h para la corriente C. La alimentación a la columna de destilación reactiva catalítica se realiza por la parte intermedia de la misma en fase líquida y por la parte superior en fase gaseosa, proviniendo ambas de la alimentación al sistema y del propio reflujo de la columna.

La columna de destilación reactiva catalítica de pequeño diámetro, 0,30 m, opera a una presión comprendida entre 2,0 y 1,3 bar, siendo la temperatura de la corriente líquida de aproximadamente 70ºC. La columna en este caso, con un relleno estructurado, SULZER MELLAPACK® 250Y, tiene una altura de 9,8 metros. La corriente gaseosa que atraviesa el sector reactivo de la columna, catalíticamente activo, está constituida por 63,40% de diclorosilano, un 8,20% de tricloruro de boro, un 23,70% de triclorosilano, un 0,10% de fosfina y un 4,60% de cloruro de hidrógeno.

Para una tasa de recirculación de gas al proceso, definida como el cociente entre el gas que se recircula a la columna y la corriente total de salida de la columna tras el condensador, igual a 65%, la composición de las corrientes de salida que se obtiene es como se muestra en la tabla 2.

El tiempo de residencia en el sector superior, donde se produce la reacción, en estas condiciones es de 6,3 s respecto de la sección vacía de la columna.

TABLA 2

*Composición (fracción másica) de las corrientes de salida del sistema (ejemplo 1)*

| | Purga gaseosa | Producto |
|---|---|---|
| $H_2$ | 0,063 | 0,000 |
| DCS (diclorosilano) | 0,011 | 0,005 |
| $BCl_3$ | 0,042 | 0,006 |
| TCS (triclorosilano) | 0,687 | 0,725 |
| STC (tetracloruro de silicio) | 0,037 | 0,244 |
| $PCl_3$ | 0,000 | 0,020 |
| HCl | 0,160 | 0,000 |

La tasa de purga de gas más adecuada depende de las concentraciones y caudales de las corrientes alimento. Para el caso analizado en este ejemplo la recuperación de triclorosilano (línea discontinua) máxima se produce cuando la tasa de purga está comprendida entre el 55 y el 65%, como se muestra en la figura 6, debido a las diferentes relaciones de concentración de diclorosilano y cloruro de hidrógeno, variando según la tasa de purga el reactivo limitante de la reacción de transformación del DCS (diclorosilano) en TCS (triclorosilano) (ecuación 1). En la figura 6 se muestra también el consumo de energía en la etapa de condensación (línea continua), expresada por mol de TCS en el producto, que corresponde a cada tasa de purga, observándose que es mayor cuanto menor es el porcentaje recirculado.

Ejemplo 2

El alimento al proceso está constituido por tres corrientes: A, B y D. Las corrientes A y B son corrientes residuales de un proceso de purificación de silicio, iguales a las del ejemplo 1. Su composición, expresada en fracciones másicas, se recoge en la tabla 1. La corriente D, constituida por HCl puro, se alimenta en fase gas al proceso con un caudal molar de 1.000 mol/h.

La columna, de menor tamaño que la del ejemplo 1, es de unas dimensiones tales que el gas en el sector de reacción tiene el mismo tiempo de residencia, 6,3 s, que en el ejemplo 1. Con una tasa de purga de la fase gas del 65%, la composición de las corrientes de salida se recoge en la tabla 3.

TABLA 3

*Composición (fracción másica) de las corrientes de salida del sistema (ejemplo 2)*

| | Purga gaseosa | Producto |
|---|---|---|
| $H_2$ | 0,021 | 0,000 |
| DCS (diclorosilano) | 0,251 | 0,011 |
| $BCl_3$ | 0,120 | 0,020 |
| TCS (triclorosilano) | 0,264 | 0,585 |
| STC (tetracloruro de silicio) | 0,012 | 0,373 |
| $PCl_3$ | 0,000 | 0,011 |
| HCl | 0,332 | 0,000 |

Como se muestra en la figura 7, en este caso la recuperación de triclorosilano (línea discontinua) alcanza valores mayores del 100%, porque la cantidad de diclorosilano convertida en éste es del mismo orden de magnitud que la que se introduce en la alimentación, siendo el diclorosilano, en este ejemplo, el reactivo limitante de la reacción de transformación de diclorosilano en triclorosilano, en todo el intervalo de tasa de purga de gas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de aprovechamiento de residuos ligeros en una planta de producción de silicio de alta pureza que comprende las etapas de:

- síntesis (1) de triclorosilano,

- separación y purificación (2) dando lugar a una corriente gaseosa residual de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, y clorosilanos no condensados (116), y una corriente liquida residual (126) rica en diclorosilano, y

- deposición (3) de triclorosilano

**caracterizado** por comprender:

- una primera etapa de condensación de las corrientes gaseosas residuales no condensadas en la etapa de separación y purificación (2), en el que la transferencia de calor se realiza por contacto directo con la corriente liquida residual (126), rica en diclorosilano, de la etapa de separación y purificación (2) del procedimiento de producción de silicio de alta pureza, dando lugar a:

    - una corriente liquida compuesta por los clorosilanos condensados (27, 37) y

    - una corriente gaseosa que es purgada en un separador (212) dando lugar a una corriente gaseosa de hidrógeno mayoritariamente y cloruro de hidrógeno (214, 314)

- una segunda etapa de reacción catalítica en una columna de destilación catalítica (21, 41), compuesta por un sector de agotamiento (21a, 43) y un sector reactivo catalítico (21b, 42), cuyas corrientes de entrada son las corrientes liquidas (27, 37) y gaseosas (214, 314) obtenidas en la primera etapa de condensación, dando lugar a una corriente gaseosa de salida (22) por la parte superior de la columna y una corriente liquida de salida por la parte inferior de la columna (128) que comprende triclorosilano y tetracloruro de silicio

- una tercera etapa de:

    - recirculación de la corriente gaseosa de salida de la columna de destilación reactiva catalítica (22) a la primera etapa de condensación y

    - reintroducción de la corriente liquida de salida de la columna de destilación reactiva catalítica (128) a la etapa de separación y purificación (2) de la planta de producción de silicio de alta pureza.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende una etapa, previa a la primera etapa de condensación, de mezclado de cloruro de hidrógeno o la corriente gaseosa residual de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, y clorosilanos que no han podido ser condensados (116) en la etapa de separación y purificación (2) del procedimiento de producción de silicio de alta pureza, con la corriente liquida residual rica en diclorosilano (126) para su condensado en el condensador (23) de la primera etapa.

3. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende una etapa, previa a la segunda etapa de reacción catalítica, de mezclado de la corriente residual de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, y clorosilanos que no han podido ser condensados (116) en la etapa de separación y purificación del procedimiento de producción de silicio de alta pureza, con la corriente gaseosa purgada (214) de salida del condensador de la primera etapa, dando lugar a una corriente suma de alimentación y reciclo (217).

4. Procedimiento según reivindicación 3 **caracterizado** porque la mezcla suma de alimentación y reciclo (217) obtenida se introduce en la columna de destilación de la etapa segunda por el sector de agotamiento (21a, 41) de la columna de destilación.

5. Procedimiento según reivindicaciones 1-4 **caracterizado** porque la corriente liquida (27, 37) obtenida de la primera etapa de condensación, se introduce en la columna de destilación de la segunda etapa por el sector reactivo (42, 21b) de la columna de destilación.

6. Procedimiento según reivindicaciones 1-5 **caracterizado** porque incluye una etapa de refrigeración de la corriente previa a la primera etapa de condensación.

7. Columna de destilación reactiva catalítica (41) para el aprovechamiento de residuos ligeros en una planta de producción de silicio de alta pureza según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos:

- un sector de agotamiento (21a, 43) situado en la parte inferior de la columna, y

- un sector reactivo (21b, 42) situado en la parte superior de la columna (41, 21),

**caracterizado** porque cada sector de la columna de destilación reactiva catalítica (41) contiene al menos un soporte (4i5) y un distribuidor de liquido (4i6).

8. Columna de destilación reactiva catalítica (41) según la reivindicación 7 **caracterizada** porque el sector reactivo (42) comprende al menos un módulo de relleno estructurado (411) alternado con una zona catalítica (412) formada por partículas de catalizador aglomeradas dispuestas al azar, que está confinada por dos limitadores (4i3).

9. Columna de destilación reactiva catalítica (41) según la reivindicaciones 7-8 **caracterizado** porque el sector reactivo (42) comprende al menos un módulo de relleno estructurado (5il) con el catalizador incorporado en superficie en el sector reactivo catalítico (42).

10. Columna de destilación reactiva catalítica (41) según la reivindicaciones 7-9 **caracterizado** porque el sector de agotamiento (43) se dispone de platos (512) junto con sus elementos de anclaje a la columna (5i3).

11. Columna de destilación reactiva catalítica (41) según la reivindicaciones 7-9 **caracterizado** porque el sector de agotamiento (43) comprende una pluralidad de módulos de relleno estructurado.

12. Columna de destilación reactiva catalítica (41) según la reivindicaciones 7-11 **caracterizado** porque comprende un eliminador de nieblas (417).

13. Columna de destilación reactiva catalítica (41) según la reivindicaciones 7-12 **caracterizado** porque comprende un boca de alimentación (59) situada en un piso intermedio, con su distribuidor (59a), delimitando el sector reactivo (42) del sector de agotamiento (43).

14. Columna de destilación reactiva catalítica (41) según la reivindicaciones 7-13 **caracterizado** porque comprende una carcasa cilíndrica exterior (54) con al menos una boca de entrada superior de liquido (45), una boca de salida inferior de liquido (46), una boca de alimentación de gas (47) en la zona inferior con un distribuidor (47a) y una boca de salida de gas (48) situada en la parte superior de la columna (41).

15. Equipo de aprovechamiento de residuos ligeros en una planta de producción de silicio de alta pureza que utiliza el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1-6 **caracterizado** por comprender, al menos:

a- un condensador (23) que se alimenta al menos de la corriente residual rica en diclorosilano (126) de la etapa de separación y purificación del procedimiento de producción de silicio de alta pureza, dando lugar a:

- una corriente liquida compuesta por los clorosilanos condensados (27, 37) y
- una corriente gaseosa de hidrógeno y cloruro de hidrógeno mayoritariamente y adicionalmente clorosilanos no condensados (211),

b- al menos un separador (212, 28) de corrientes de salida del condensador,

c- una columna de destilación reactiva catalítica (41, 21) descrita en las reivindicaciones 7-14.

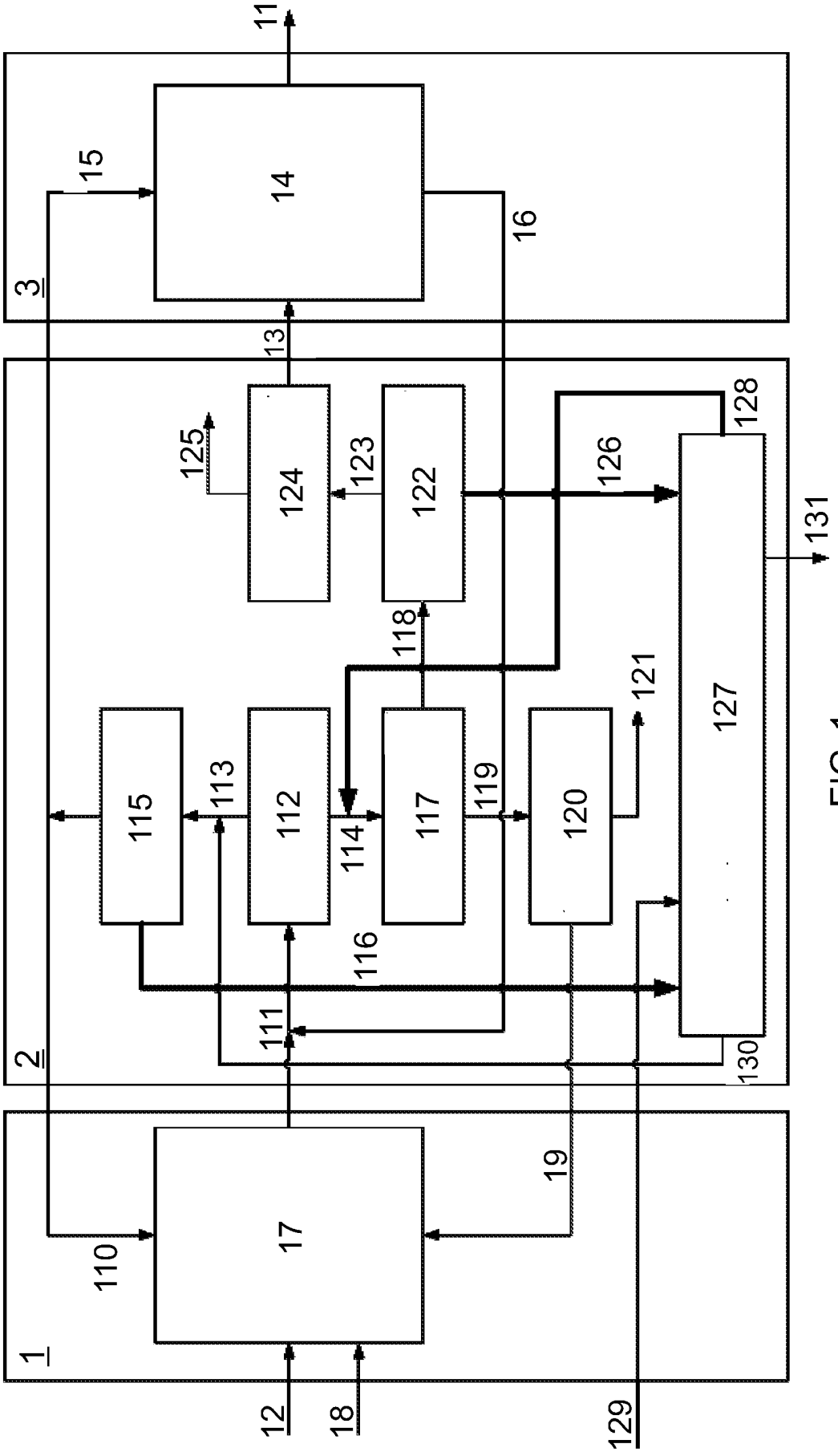

11
15
14
16
3
13
125
124
123
122
126
128
131
118
121
127
115
113
112
114
117
119
120
116
111
130
2
19
110
17
1
12
18
129

FIG. 1

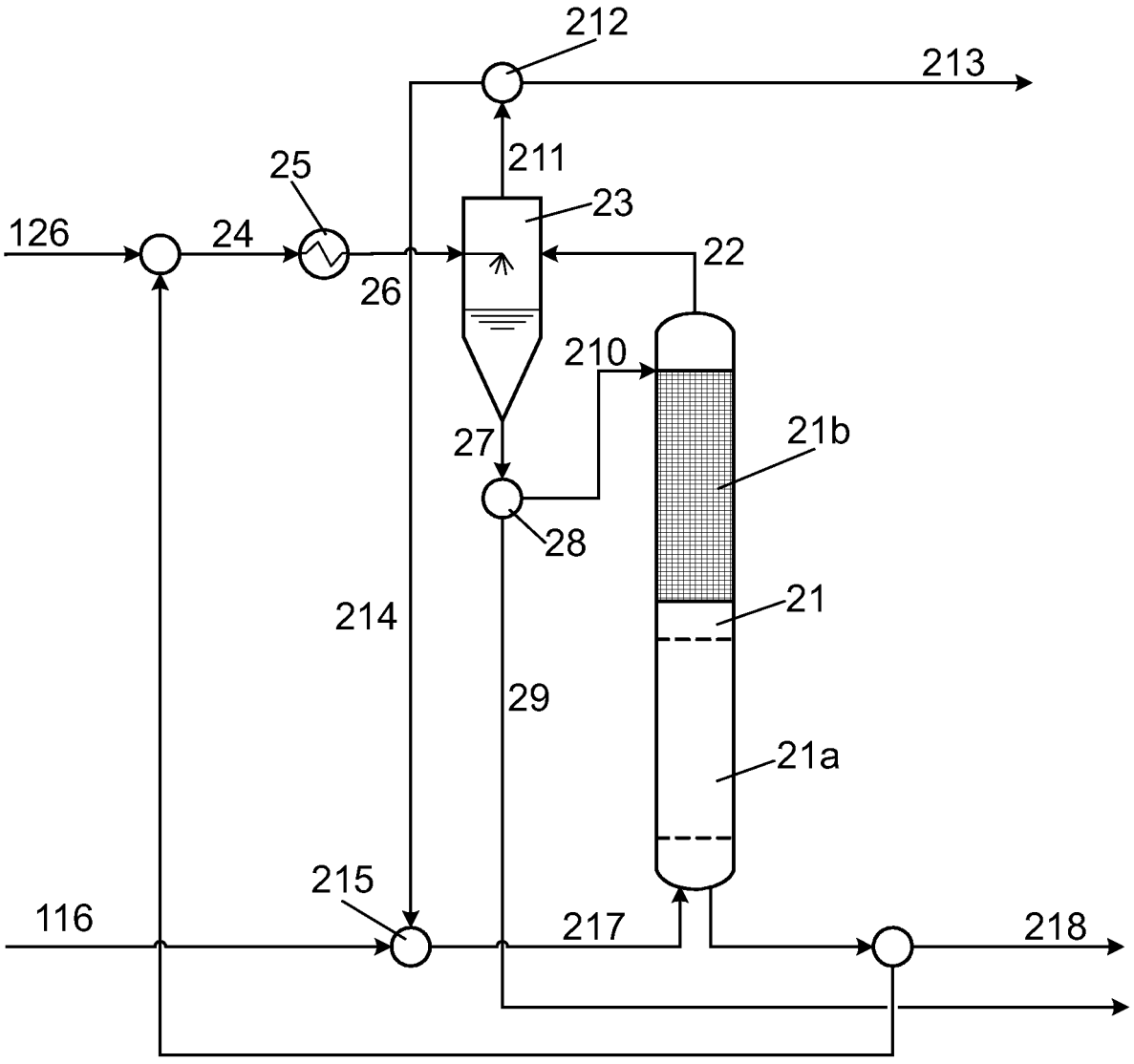

212
213
211
25
23
126
24
22
26
210
27
21b
28
214
21
29
21a
215
116
217
218

FIG. 2

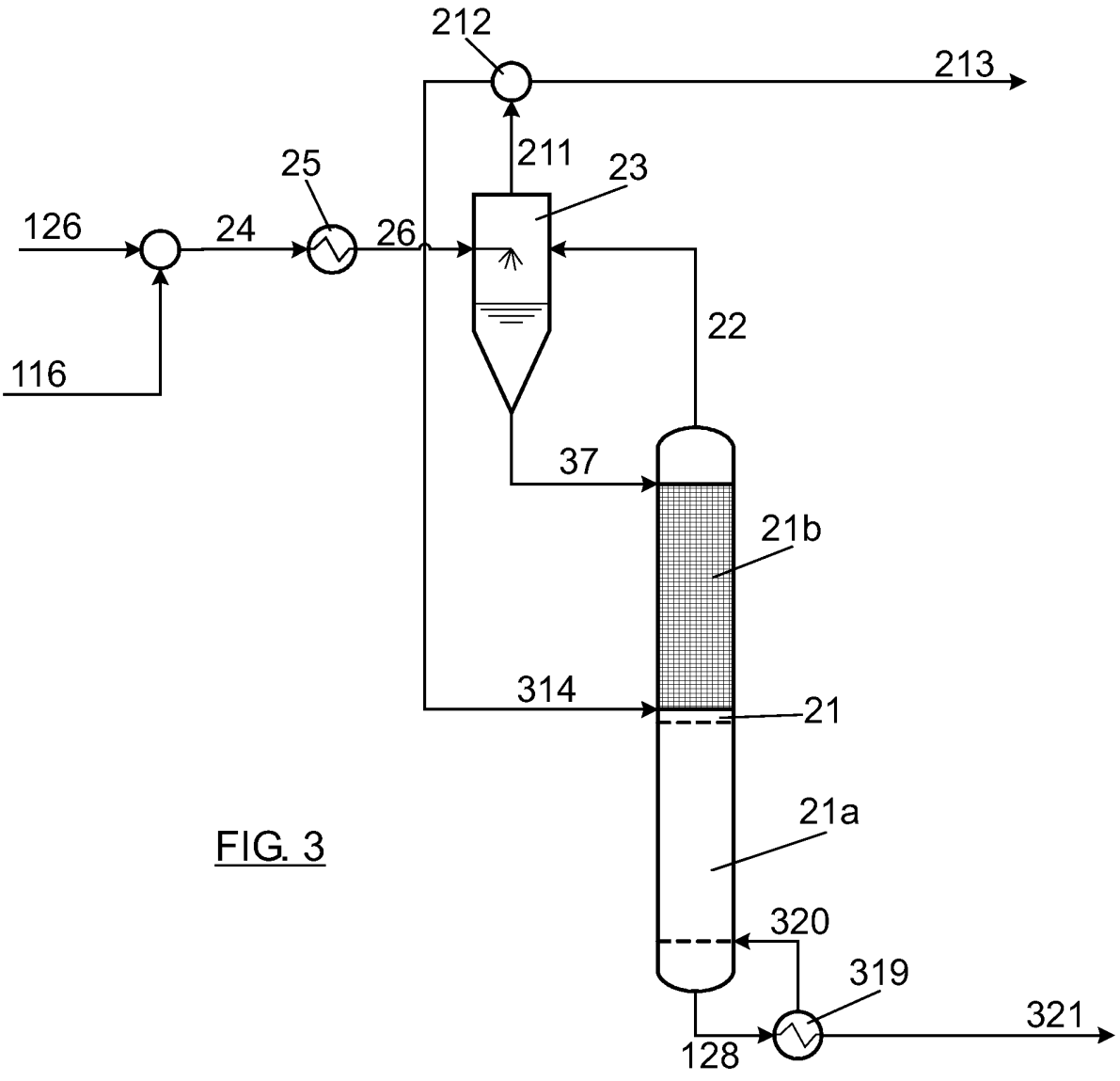

212
213
211
23
25
126
24
26
22
116
37
21b
314
21
21a
320
319
321
128

FIG. 3

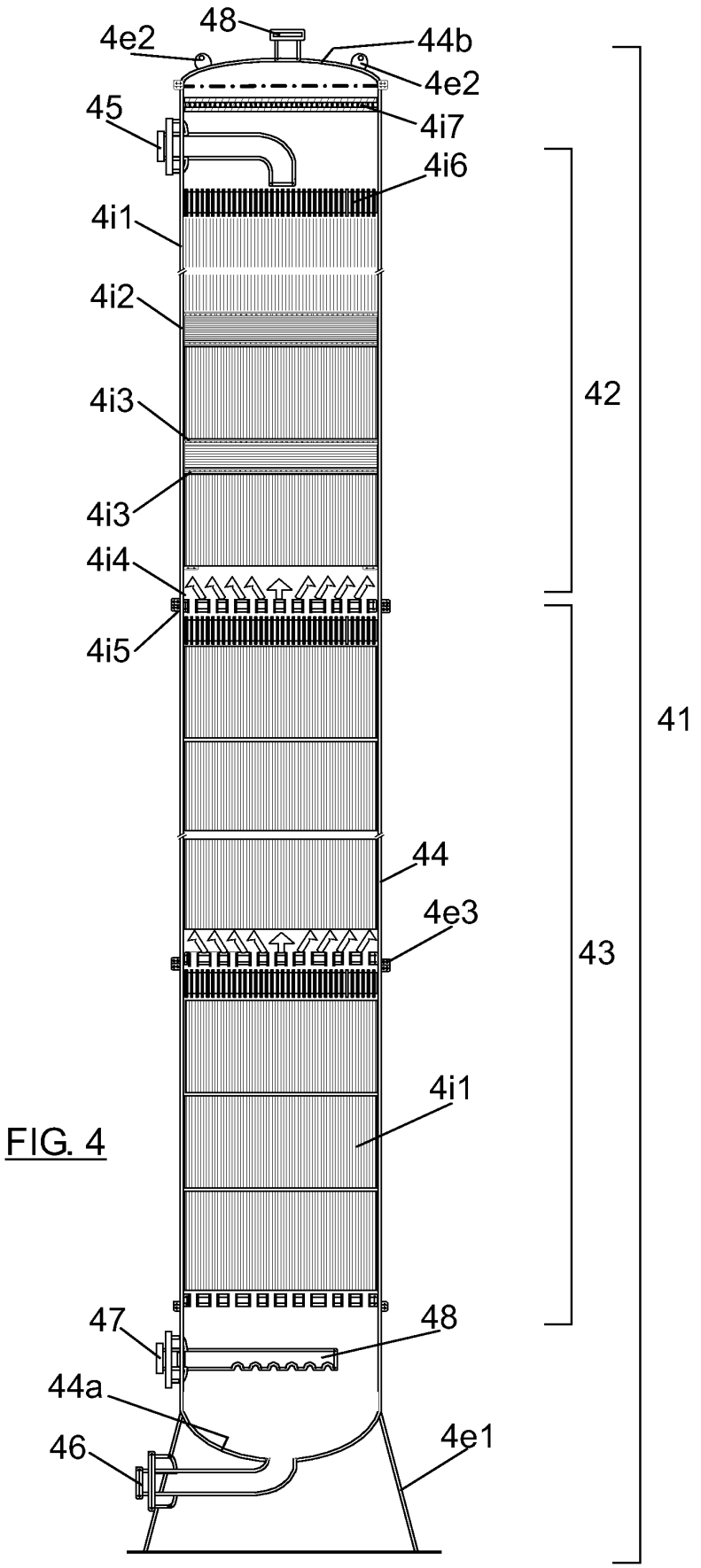

48
4e2
44b
4e2
45
4i7
4i6
4i1
4i2
4i3
4i3
4i4
4i5
42
41
44
4e3
43
4i1
47
48
44a
46
4e1

FIG. 4

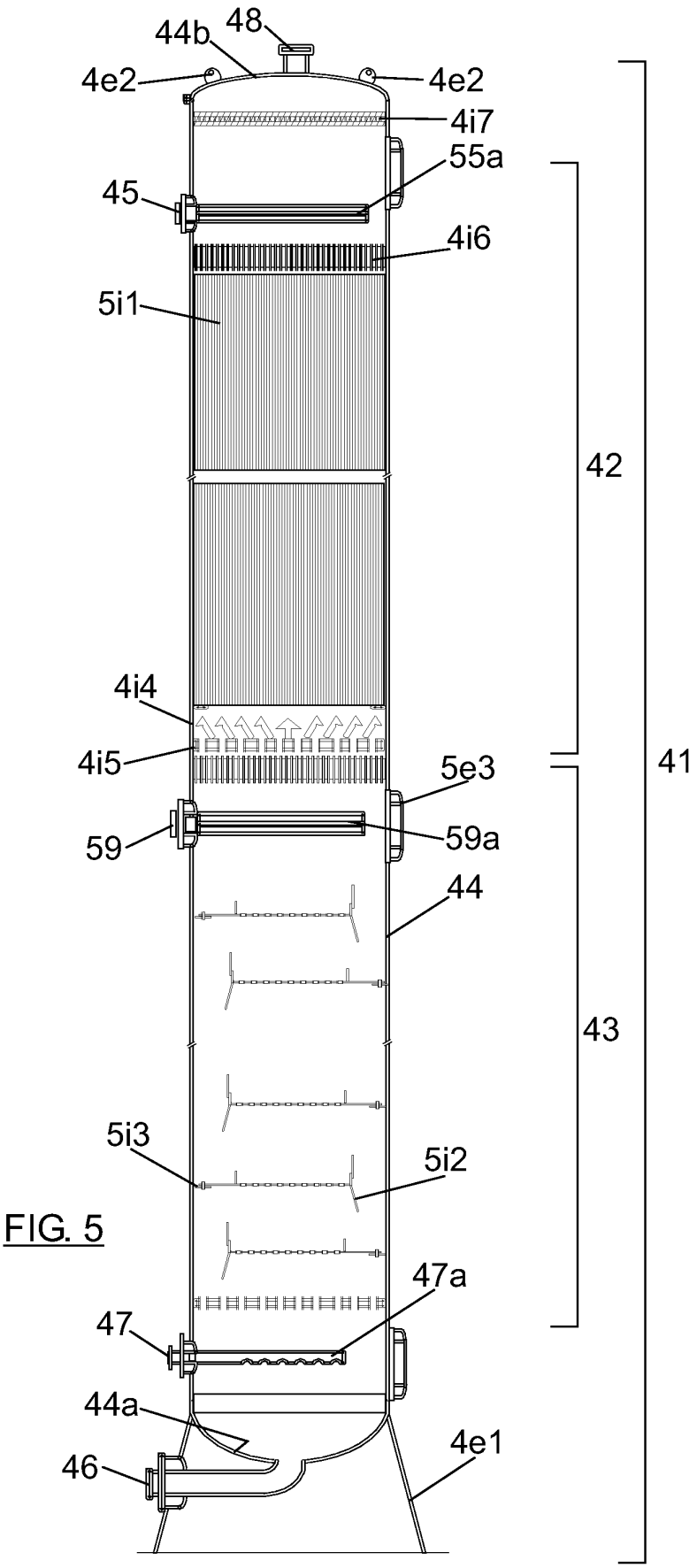

48
44b
4e2
4e2
4i7
55a
45
4i6
5i1
42
4i4
4i5
5e3
41
59
59a
44
43
5i3
5i2
47a
47
44a
4e1
46

FIG. 5

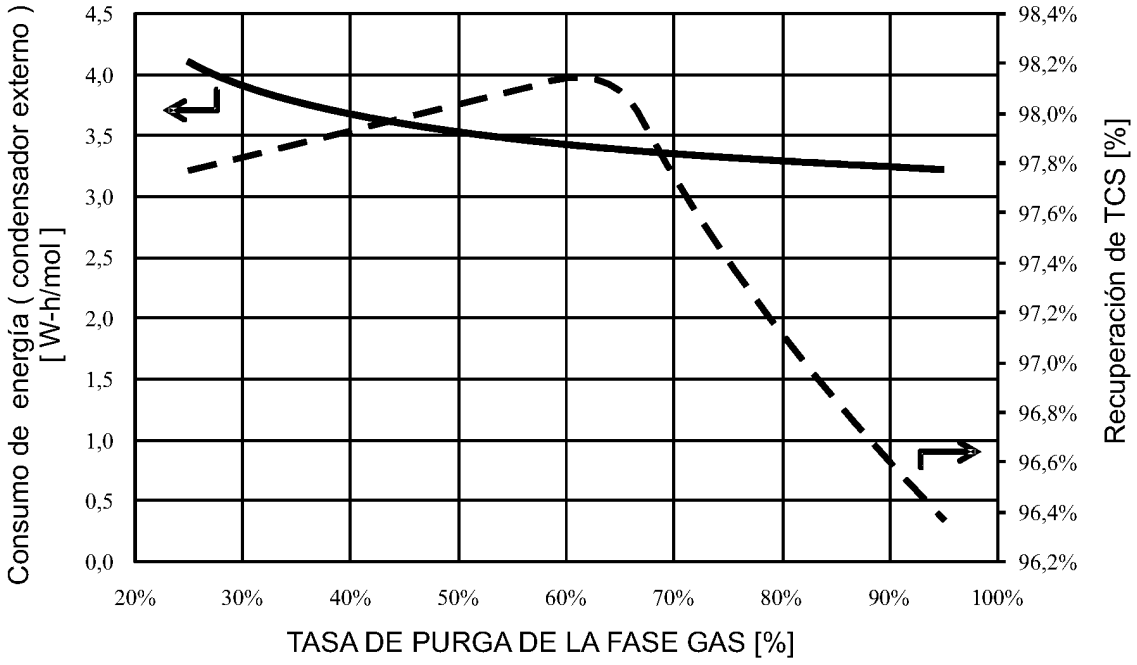

Consumo de energía ( condensador externo ) [ W-h/mol ]
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
98,4%
98,2%
98,0%
97,8%
97,6%
97,4%
97,2%
97,0%
96,8%
96,6%
96,4%
96,2%
Recuperación de TCS [%]
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
100%
TASA DE PURGA DE LA FASE GAS [%]

FIG. 6

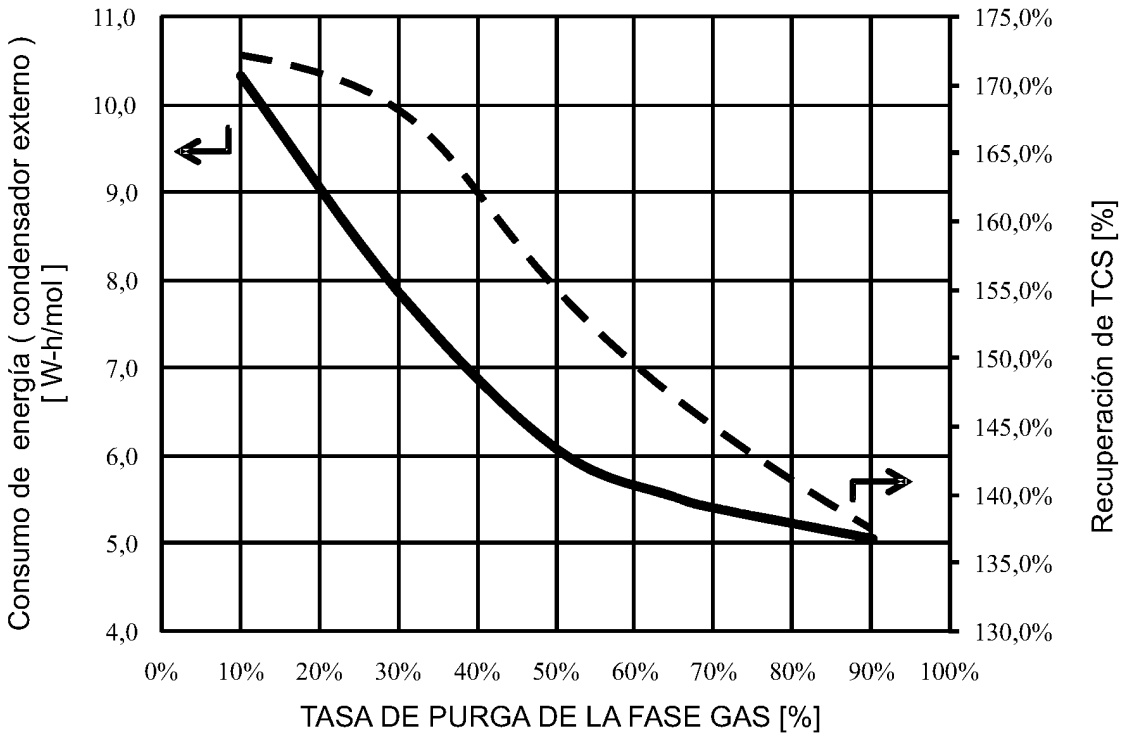

Consumo de energía ( condensador externo ) [ W-h/mol ]
11,0
10,0
9,0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
175,0%
170,0%
165,0%
160,0%
155,0%
150,0%
145,0%
140,0%
135,0%
130,0%
Recuperación de TCS [%]
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
100%
TASA DE PURGA DE LA FASE GAS [%]

FIG. 7

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud:200930215

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 28.05.2009

(32) Fecha de prioridad:

# INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***C01B33/107*** (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|---|---|---|
| A | RECAMÁN PAYO, M.J. "Purificación de triclorosilano por destilación en el proceso de obtención de silicio de grado solar". Tesis UCM. 2008. [en línea] [recuperado el 15.11.2010]. Recuperado de Internet: http://eprints.ucm.es/8612/1/T30791.pdf. páginas 141-150; páginas 213-217. | 1-6,15 |
| Y | | 7-14 |
| Y | MÜLLER, D. et al. "Development and economic evaluation of a reactive distillation process for silane production". [en línea] [recuperado el 15.11.2010]. Recuperado de Internet: http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation02/dokument/4-1.pdf | 7-14 |
| Y | ES 2317557 T3 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 11.06.2008, página 3, línea 59 – página 4, línea 56. | 7-14 |
| Y | US 2004091412 A1 (MULLER, D. et al.) 13.05.2004, párrafos [30-36],[48]. | 7-14 |
| A | US 4092446 A (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) 30.05.1978, columna 7, línea 26 – columna 10, línea 56. | 1-15 |
| A | US 4676967 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 30.06.1987, reivindicación 1. | 1-15 |

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

| Fecha de realización del informe | Examinador | Página |
|---|---|---|
| 23.12.2010 | B. Aragón Urueña | 1/5 |

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, LNP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.12.2010

**Declaración**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)** | Reivindicaciones | 1-15 | **SI** |
| | Reivindicaciones | | **NO** |
| **Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)** | Reivindicaciones | 1-6, 15 | **SI** |
| | Reivindicaciones | 7-14 | **NO** |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|---|---|---|
| D01 | RECAMÁN PAYO, M.J. "Purificación de triclorosilano por destilación en el proceso de obtención de silicio de grado solar". Tesis UCM. 2008. [en línea] [recuperado el 15.11.2010]. Recuperado de Internet: http://eprints.ucm.es/8612/1/T30791.pdf. páginas 141 - 150; páginas 213 - 217. | 2008 |
| D02 | US 4092446 A (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) | 30.05.1978 |
| D03 | US 4676967 A (UNION CARBIDE CORPORATION) | 30.06.1987 |
| D04 | MÜLLER, D. et al. "Development and economic evaluation of a reactive distillation process for silane production". [en línea] [recuperado el 15.11.2010]. Recuperado de Internet: http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation02/dokument/4-1.pdf | 29.01.2007 |
| D05 | ES 2317557 T3 (EVONIK DEGUSSA GMBH) | 11.06.2008 |
| D06 | US 2004091412 A1 (MULLER, D. et al.) | 13.05.2004 |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento de aprovechamiento de residuos ligeros en una planta de producción de silicio de alta pureza.

El documento D01 divulga un proceso de separación y purificación de triclorosilano por destilación en el proceso de obtención de silicio de grado solar. Posterior a la etapa de síntesis se realiza un proceso de separación y purificación del efluente del reactor de síntesis. La corriente líquida procedente del reactor de síntesis se alimenta a una columna de destilación cuya corriente de cabeza se introduce en una segunda columna de destilación obteniéndose por el fondo SiHCl3 y por la cabeza las impurezas más volátiles, las cuales partes se purga y el resto se recircula de nuevo a la columna de destilación. Las columnas de destilación empleadas son de relleno e incluyen soportes, distribuidores y/o colectores.

El documento D02 divulga un procedimiento de fraccionamiento de silicio industrial para producir silicio puro. Tras la reacción del silicio metalúrgico con HCl tiene lugar la etapa de separación de productos mediante destilación. Primero tiene lugar la separación del tetracloruro del triclorosilano y a continuación, en la siguiente columna de destilación, tiene lugar la separación de la fracción ligera, diclorosilano, del triclorosilano.

El documento D03 divulga un procedimiento de producción de silicio y silano de alta pureza. Tras la reacción del silicio metalúrgico con hidrógeno y tetracloruro de hidrógeno la corriente de productos es sometida a destilación. La corriente ligera formada por triclorosilano y por diclorosilano es de nueva llevada a destilación para obtener una corriente rica en silano y una corriente secundaria de monoclorosilano, diclorosilano, triclorosilano y tetracloruro de silano es recirculada a dicha torre de destilación.

Ninguno de los documentos citados, D01, D02 ni D03, muestra un tratamiento de los residuos ligeros en una planta de producción de silicio tal y como se recoge en la reivindicación 1. Además no se considera obvio que un experto en la materia conciba dicho tratamiento con las etapas reivindicadas. Por lo tanto la invención reivindicada en la reivindicación 1 es nueva e implica actividad inventiva. Las reivindicaciones 2-6 son dependientes de la reivindicación 1, en consecuencia, también cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva. (Art. 6.1 y Art. 8.1 de la Ley de Patentes).

El documento D04 divulga un proceso de destilación para la producción de silano. La tecnología particular que aplica es la destilación reactiva.

El documento D05 divulga un proceso para la producción de silano y tetracloruro de silicio empleando una columna de destilación reactiva que se encuentra equipada por un lecho de catalizador y por placas de separación y/o rellenos de separación.

El documento D06 divulga un proceso para la producción de silano empleando una columna de destilación reactiva donde además se integra a la columna una sección de rectificación y uno o varios condensadores. Además, se introducirán platos y rellenos para favorecer la transferencia de masa entre las fases líquidas y gaseosas.

Con respecto a la reivindicación 7 relativa a la columna reactiva catalítica donde se transforma el diclorosilano en otros cloruros volátiles de silicio, preferentemente triclorosilano, es frecuente utilizar este tipo de columnas en plantas de producción de silicio como se recoge en el estado de la técnica (ver documentos D04, D05 y D06). En dichas columnas reactivas catalíticas tiene lugar la dismutación catalítica de corrientes de triclorosilano, por tanto, el experto en la materia podría emplearlas para la transformación del diclorosilano en otros cloruros de silicio. En cuanto a su diseño el experto en la materia podría considerar la yuxtaposición de los elementos divulgados en el documento D01, como columna de destilación, y los divulgados en D04, D05 o D06 resultando la columna reivindicada en las reivindicaciones 7-14. Por tanto, dichas reivindicaciones carecen de actividad inventiva. (Art. 6.1 y Art. 8.1 de la Ley de Patentes).

La reivindicación 15 referente al equipo de aprovechamiento de residuos ligeros en una planta de producción de silicio que se utiliza en el procedimiento descrito en la reivindicación 1 y considerando los documentos citados, no es obvia dicha disposición de elementos para un experto en la materia, ya que no hay información en los documentos citados que dirijan al experto a dicha configuración. Por tanto, la reivindicación 15 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva. (Art. 6.1 y Art. 8.1 de la Ley de Patentes).