

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

24. September 2015 (24.09.2015)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/140027 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 33/107 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/055138

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2015 (12.03.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 205 001.4 18. März 2014 (18.03.2014) DE

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: KNOTH, Jens Felix; Kolpingstr. 8, 84547 Emmerting (DE). HIRSCHMANN, Andreas; Hopfenstr. 8, 94140 Ering (DE). PAETZOLD, Uwe; Trebnitzerstr. 12, 84489 Burghausen (DE). RUEDINGER, Christoph; Moosbichlstr. 26, 82319 Starnberg (DE).

(74) Anwälte: KILLINGER, Andreas et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRICHLOROSILANE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRICHLORSILAN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing TCS through reaction of a gaseous starting material containing STC and hydrogen at a temperature of or above 900°C, where a gaseous product containing TCS is produced, characterized in that during the reaction at least one carbon-containing compound is present in the gaseous starting material, where the proportion by volume of the carbon-containing compounds in relation to the standard-conditions volume flow rate of hydrogen is from 10 ppm by volume to 10% by volume, where, unlike in the case of reaction of the gaseous starting material containing STC and hydrogen without addition of a carbon-containing compound to the gaseous starting material, the quantity of additional organochlorosilanes present in the resultant product mixture after condensation of silane fractions in the gaseous product is at most 200 ppm by weight.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TCS durch Umsetzung eines Eduktgases enthaltend STC und Wasserstoff bei einer Temperatur von größer oder gleich 900°C, wobei ein Produktgas enthaltend TCS entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass während der Umsetzung wenigstens eine kohlenstoffhaltige Verbindung im Eduktgas vorhanden ist, wobei ein Volumenanteil der kohlenstoffhaltigen Verbindungen bezogen auf einen Normvolumenstrom an Wasserstoff 10 vol.-ppm bis 10 vol.-% beträgt, wobei nach Kondensation von Silananteilen im Produktgas gegenüber einer Umsetzung des Eduktgases enthaltend STC und Wasserstoff ohne Zugabe einer kohlenstoffhaltigen Verbindung zum Eduktgas maximal 200 ppmw an zusätzlichen Organochlorsilanen im erhaltenen Produktgemisch enthalten sind.



WO 2015/140027 A1

Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan.

- 5 Trichlorsilan (TCS) wird zur Herstellung von polykristallinem Silicium verwendet.

Die Herstellung von TCS erfolgt üblicherweise in einem Wirbelbettverfahren aus metallurgischem Silicium und Chlorwasserstoff. Um hochreines TCS zu erzeugen, erfolgt anschließend eine Destillation. Dabei fällt als Nebenprodukt auch

- 10 Siliciumtetrachlorid (STC) an.

Die größte Menge an STC fällt bei der Abscheidung von polykristallinem Silicium an.

Polykristallines Silicium wird beispielweise mittels des Siemens-Prozesses erzeugt.

- 15 Dabei wird polykristallines Silicium in einem Reaktor an erhitzten Dünnstäben abgeschieden. Als Prozessgas wird als Silicium enthaltende Komponente ein Halogensilan wie TCS in Anwesenheit von Wasserstoff verwendet. Bei der Umsetzung von TCS (Disproportionierung) in abgeschiedenes Silicium entstehen große Mengen an STC.

20

Aus STC kann beispielsweise durch Reaktion mit Wasserstoff und Sauerstoff bei hohen Temperaturen in Brennkammern hoch disperse Kieselsäure produziert werden.

Die wirtschaftlich interessanteste Verwendung von STC ist jedoch die Konvertierung zu TCS. Diese erfolgt durch Reaktion von STC mit Wasserstoff in TCS und Chlorwasserstoff. Dadurch ist es möglich, aus dem bei der Abscheidung entstehenden Nebenprodukt STC wieder TCS zu erzeugen und jenes TCS wieder dem Abscheideprozess zuzuführen, um elementares Silicium zu erzeugen.

- 25
30 Es sind zwei Verfahren zur Konvertierung bekannt: Das erste Verfahren, die sogenannte Niedertemperaturkonvertierung, wird in Anwesenheit eines oder mehrerer Katalysatoren durchgeführt. Allerdings kann die Anwesenheit von Katalysatoren (z.B. Cu) die Reinheit des TCS und damit des daraus abgeschiedenen Siliciums negativ beeinflussen. Ein zweites Verfahren, die sogenannte Hochtemperaturkonvertierung,
35 ist ein endothermer Prozess, wobei die Bildung der Produkte gleichgewichtslimitiert ist.

Um überhaupt zu einer signifikanten TCS-Erzeugung zu gelangen, müssen im Reaktor sehr hohe Temperaturen angewendet werden ($\geq 900^\circ\text{C}$).

5 So beschreibt US 3933985 A die Umsetzung von STC mit Wasserstoff zu TCS bei Temperaturen im Bereich von $900 - 1200^\circ\text{C}$ und bei einem Molverhältnis $\text{H}_2:\text{SiCl}_4$ von 1:1 bis 3:1. Es werden Ausbeuten von 12 – 13 % beschrieben.

10 Für diese Hochtemperaturverfahren wurde zunächst vor allem Graphit als Konstruktionswerkstoff eingesetzt, aufgrund der vorteilhaften mechanischen und chemischen Eigenschaften.

15 Allerdings zeigte EP 0 294 047 A1, dass bei Kontakt von Graphit mit Wasserstoff bei $T > 500^\circ\text{C}$ Kohlenwasserstoffe wie Methan und Methylsilane gebildet werden können. Um diesen unerwünschten Effekt zu vermeiden, wurde vorgeschlagen die Graphitbauteile mit Siliziumkarbid zu beschichten.

20 Auch EP 1 454 670 B1 beschreibt die Reaktion von Wasserstoff mit kohlenstoffbasierten Konstruktionsmaterialien sowie Graphit bei Temperaturen von $400-1000^\circ\text{C}$ und die daraus resultierende Bildung von Methan, welches zu Verunreinigungen im Produkt TCS führt.

25 In EP 2 000 434 A2 wird eine Vorrichtung zur Herstellung von TCS aus STC beschrieben, mit welchem bei Reaktionstemperaturen von $800 - 1400^\circ\text{C}$ gearbeitet werden kann, wobei bei Temperaturen von 1200°C und höher die Konvertierrate gesteigert wird. Es wird weiterhin berichtet, dass durch die Verwendung eines Reaktionskessels aus SiC-beschichteten Graphit (gegenüber einem Reaktionskessel aus Graphit) bei deutlich höheren Temperaturen gearbeitet werden kann.

30 Auch EP 2 008 969 A1 und EP 2 014 618 A1 offenbaren Vorrichtungen zur Herstellung von TCS aus STC bei Temperaturen von $800-1400^\circ\text{C}$. Die Vorrichtungen können aus Kohlenstoff mit SiC-Beschichtung konstruiert werden, was gegenüber einer Bauweise mit unbeschichtetem Kohlenstoff ebenso verminderte Verunreinigungen an Methan, Methylchlorsilanen (MCS) und SiC aus dem Angriff der Chlorsilane, des Wasserstoffs und HCl auf den Kohlenstoff ermöglicht. So kann TCS
35 mit erhöhter Reinheit erzeugt werden.

SiC beschichtete kohlenstoffbasierte Materialien haben allerdings den Nachteil, dass mit der Zeit Wasserstoff und/oder Chlorsilane die SiC-Schicht durchdringen und zur

Schädigung des Graphits bzw. der kohlenstoffbasierten Konstruktionsmaterialien führen können.

Daher werden in EP 1 454 670 A1 SiC-basierte Materialien und hierbei vor allem SiC und CVD-SiC als Konstruktionsmaterial für Bauteile mit Kontakt zum Reaktionsgas bei hohen Temperaturen beansprucht. Hierdurch wird eine gegenüber den Apparaten aus kohlenstoffbasierten Materialien erhöhte Lebensdauer der Apparate erreicht.

US 3250322 A lehrt den Einsatz von Wärmetauschern für korrosive Atmosphären, welche aufgebaut sind aus einem thermisch leitfähigen Grundkörper auf welchen eine gasdichte SiC-Schicht aufgebracht wurde.

DE 43 17 905 A1 beansprucht einen Reaktor zur Hydrierung von Chlorsilanen bei Temperaturen $> 600^{\circ}\text{C}$. Bei diesem bestehen die Reaktionskammer sowie die Heizelemente aus SiC-beschichtetem Kohlenstofffaser-Verbundmaterial, wodurch sich höhere Temperaturen erreichen und eine chemische Zerstörung von Kohlenstoff und Graphit des Konstruktionsmaterials vermeiden lassen. Mit SiC beschichteten Kohlenstoff-Verbundmaterialien als Konstruktionsmaterial kann so eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber Brüchen durch Druck- und Temperaturbeanspruchungen und gegenüber einer Zerstörung aufgrund von Reaktionen mit den Beschickungsmaterialien und korrosiven Nebenprodukten erreicht werden. Weiterhin wird gezeigt, dass SiC-beschichtete Kohlenstoffverbundmaterialien in deutlich geringerem Umfang zur Bildung von Nebenprodukten wie z.B. Methan beitragen.

In EP 1 775 263 B1 wird ein Verfahren zur Hydrierung von Chlorsilanen vorgestellt, welches eine in situ Bildung von SiC auf der Oberfläche der Reaktionskammer sowie der Heizelemente gestattet und dadurch einen Eintrag von Verunreinigungen in die Reaktion und letztlich in das Produkt vermeidet. Es zeigte sich, dass die in situ beschichteten Heizelemente trotz erhöhten Temperaturen eine wesentlich längere Standzeit aufweisen als bekannte Heizelemente. Analytische Untersuchungen offenbaren eine stark verringerte Korrosion des Graphits und es wurden auch deutlich reduzierte Anteile an Nebenprodukten aus der Reaktion mit Graphit aufgefunden, z. B. Methyltrichlorsilan (MTCS)

DE 10 2009 047 234 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Methylchlorsilanen und TCS durch Umsetzung von STC mit Gemischen aus Methan und Wasserstoff, wobei 20-95 mol% Methan bezogen auf das Reaktivgas bestehend

aus Wasserstoff und Methan eingesetzt wird. Rasches Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb von 200 ° C erweist sich als vorteilhaft, um Rückreaktionen zu unterdrücken. Die Dosierung an Methan ist so zu wählen, dass es zu keiner Feststoffabscheidung kommt. Mit diesem Verfahren können bei Temperaturen von
5 600 – 1100 ° C hohe Ausbeuten sowohl an MCS und TCS erhalten werden.

In DE 10 2011 005 643 A1 wird eine Vorrichtung beansprucht, in welcher wasserstoffhaltige Chlorsilane unter verminderten Si-basierten Feststoffablagerungen während des Betriebs der Vorrichtung erzeugt werden. In der Vorrichtung wird
10 mindestens ein Organochlorsilan (OCS) mit Wasserstoff, mindestens zeitweise umgesetzt, wobei hierbei mindestens zeitweise zusätzliches HCl zugeführt wird. Dieses wird vorzugsweise in einem der Reaktionsräume des Reaktors durch Hydrodehalogenierung von STC mit Wasserstoff erzeugt.

15 CH 430905 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Hochtemperaturheizelementen aus SiC. Dabei wird auf das Heizelement eine gasdichte SiC-Schicht aus einem Kohlenstoff- bzw. Silizium-Verbindungen enthaltenden Gas abgeschieden.

20 DE 10 2011 005 647 A1 beansprucht ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines wasserstoffhaltigen Chlorsilanes innerhalb eines Verbundsystemes durch Hydrierung mindestens der Edukte STC und MTCS mit Wasserstoff in einem unter Druck betriebenen Reaktor aus Reaktorrohren bestehend aus gasdichtem keramischen Material. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung wasserstoffhaltiger Chlorsilane
25 unter effizienter, möglichst ökonomischer Nutzung von STC-haltigen Nebenströmen und MTCS-haltigen Nebenströmen. MTCS entsteht als Nebenprodukt in größeren Mengen insbesondere bei der Müller-Rochow-Synthese zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan als wichtigstem Rohstoff für die Gewinnung von Silikon.

30 DE 10 2011 002 436 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TCS durch Umsetzung von mindestens Wasserstoff und einem OCS in einem druckbetriebenen Reaktor aus keramischen Material. Im Gemisch mit dem mindestens einen organischen Chlorsilan kann zusätzlich STC mit Wasserstoff zu Trichlorsilan umgesetzt werden.

35 Bei der Umsetzung können ein wasserstoffhaltiges Eduktgas und ein mindestens ein organisches Chlorsilan enthaltendes Eduktgas sowie optional ein STC-haltiges Eduktgas in einem Reaktor durch Zufuhr von Wärme zur Reaktion gebracht werden unter Bildung eines trichlorsilanhaltigen Produktgases, wobei das OCS-haltige

Eduktgas und/oder das wasserstoffhaltige Eduktgas und/oder das STC-haltige Eduktgas als unter Druck stehende Ströme in den druckbetriebenen Reaktor geführt werden und das Produktgas als unter Druck stehender Strom aus dem Reaktor herausgeführt wird. Das molare Verhältnis von Wasserstoff zur Summe aus OCS und STC liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1:1 bis 8:1. Die Umsetzung sollte bei
5 einem Druck von 1 bis 10 bar und/oder einer Temperatur im Bereich von 700 ° C bis 1000 ° C und/oder einem Gasstrom erfolgen.

Bei dieser Umsetzung entstehen jedoch signifikante Stoffmengen an kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen im Produkt, so werden bis zu 25 Gew.-% MTCS und bis zu 2 Gew.-% Methyldichlorsilan (MDCS) gefunden, wobei insbesondere
10 letzteres schwer von TCS abzutrennen ist und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich mindert.

Im Stand der Technik ist bekannt, dass bei einer Hydrierung von Chlorsilanen bei
15 hohen Reaktortemperaturen, bei denen mit einem chemischen Angriff der Reaktionsgase (z.B. TCS, HCl, H₂, STC) zu rechnen ist, keramische Materialien oder Graphit, ggf. mit SiC beschichtet, Quarzglas oder SiC eingesetzt werden sollten.

Jedoch unterliegen auch diese Materialien bei Temperaturen ab 900° C, bei welchen
20 die Konvertierung mit besonders hohen Ausbeuten verläuft, der Korrosion, wodurch die Standzeiten der Reaktoren stark reduziert werden.

DE 19949936 A1 beschreibt ein Verfahren zum Schutz von Bauteilen aus Graphit- und Kohlenstoffmaterialien bei ihrem Einsatz in Wasserstoffatmosphären bei
25 Temperaturen oberhalb 400 ° C, gekennzeichnet dadurch, dass den Wasserstoffatmosphären in Abhängigkeit von der vorherrschenden Temperatur und vom Druck Methan im Verhältnis des stöchiometrischen Gleichgewichtes zwischen Wasserstoff und Methan beigemischt wird. Die Versuche werden bei einem Druck von 10 bar und einer Ofentemperatur von 1100 ° C durchgeführt. Unter diesen
30 Bedingungen liegt das stöchiometrische Gleichgewicht bei 95% Wasserstoff zu 5% Methan. Allerdings liegen bei einer Konvertierungsreaktion neben Wasserstoff auch Chlorsilane und HCl vor, welche ebenfalls einen korrodierenden Effekt haben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von TCS
35 mittels thermischer Hydrierung eines Eduktgases enthaltend STC zur Verfügung zu stellen, welches eine hohe TCS-Ausbeute mit einer im Vergleich zum Stand der Technik erhöhten Wirtschaftlichkeit ermöglicht, indem gleichzeitig die Korrosion des Reaktormaterials vermindert wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von TCS durch Umsetzung eines Eduktgases enthaltend STC und Wasserstoff bei einer Temperatur von größer oder gleich 900 ° C, wobei ein Produktgas enthaltend TCS entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass während der Umsetzung wenigstens eine

5 kohlenstoffhaltige Verbindung im Eduktgas vorhanden ist, wobei ein Volumenanteil der kohlenstoffhaltigen Verbindungen bezogen auf einen Normvolumenstrom an Wasserstoff 10 vol.-ppm bis 10 vol.-% beträgt, wobei nach Kondensation von Silananteilen im Produktgas gegenüber einer Umsetzung des Eduktgases enthaltend STC und Wasserstoff ohne Zugabe einer kohlenstoffhaltigen Verbindung zum

10 Eduktgas maximal 200 ppmw an zusätzlichen Organochlorsilanen im erhaltenen Produktgemisch enthalten sind.

Bei der Umsetzung ergibt sich ein Produktgas enthaltend TCS, Organohalogensilane, nicht umgesetzte STC und Wasserstoff sowie HCl. Bei der Kondensation werden

15 Silananteile und Wasserstoff / HCl getrennt. Es ergibt sich ein Kondensat enthaltend Chlorsilane und Organochlorsilane, wobei gegenüber einer Umsetzung des Eduktgases enthaltend STC und Wasserstoff ohne Zugabe einer kohlenstoffhaltigen Verbindung zum Eduktgas maximal 200 ppmw an zusätzlichen Organochlorsilanen im Produktgemisch (Kondensat) enthalten sind.

20 Die Erfindung sieht eine Konvertierung von STC bei einer hohen Temperatur vor, bei der ein definierter Volumenanteil an einer kohlenstoffhaltigen Verbindung vorliegt.

Die kohlenstoffhaltige Verbindung kann gasförmig sein. Bevorzugt wird eine

25 kohlenstoffhaltige Verbindung verwendet, welche bei Temperaturen von ≤ 200 ° C im gasförmigen Aggregatzustand vorliegt. Es kann sich aber auch um Kohlenstoff in feinverteilter partikulärer Form z.B. um Kohlenstoffnanopartikel handeln. Auch ist es bevorzugt Kohlenstoff sowohl in gasförmiger als auch in Partikelform zuzugeben.

30 Wesentlich für das Gelingen der Erfindung ist es, den Anteil kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen im Kondensat nicht signifikant zu erhöhen. Daher werden bevorzugt solche kohlenstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt, welche nicht zur Bildung neuer Verunreinigungen im Produkt führen (sondern bereits im Produktgemisch ohne Zusätze enthalten wären) und besonders bevorzugt solche,

35 welche sich leicht wieder vom Zielprodukt abtrennen lassen.

Vorzugweise wird die wenigstens eine kohlenstoffhaltige Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus lineare, verzweigte und zyklische Alkane und Organochlorsilane.

- 5 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von linearen Alkanen oder OCS.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, dass die kohlenstoffhaltige Verbindung MTCS oder MDCS enthält.

- 10 Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Methan.

Weiterhin ist es bevorzugt, Methan und ein Organochlorsilan einzusetzen.

- 15 Der Volumenanteil der kohlenstoffhaltigen Verbindungen (bezogen auf den Normvolumenstrom an Wasserstoff) beträgt 10 vol.-ppm bis 10 vol.-%, bevorzugt 50 vol.-ppm bis 5 vol.-%, besonders bevorzugt von 100 vol.-ppm bis 1 vol.-% (=10000 vol.-ppm). Ganz besonders bevorzugt ist ein Volumenanteil von 500 vol.-ppm – 7500 vol.-ppm.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Massenanteil von Kohlenstoff bezogen auf den Massenstrom an Wasserstoff und kohlenstoffhaltiger Verbindung (gemeint ist hier der Summenmassenstrom aus Wasserstoff und der kohlenstoffhaltigen Verbindung) 60 bis 350.000 ppmw.

- 25 Vorzugweise beträgt der Massenanteil von Kohlenstoff bezogen auf den Massenstrom an Wasserstoff und kohlenstoffhaltiger Verbindung 300 bis 220.000 ppmw, besonders bevorzugt 600 bis 56.000 ppmw und ganz besonders bevorzugt 3000 – 42.500 ppmw (ppmw = part per million by weight).

- 30 Vorzugweise sind im Produktgemisch im Vergleich zu dem bei einer Umsetzung von STC und Wasserstoff, bei der keine zusätzlichen kohlenstoffhaltigen Verbindungen zugeführt werden, entstehenden Produktgemisch weniger als 50 ppmw, besonders bevorzugt weniger als 10 ppmw an zusätzlichen Organochlorsilanen enthalten.

- 35 Vorzugweise enthält das bei der erfindungsgemäßen Umsetzung und Kondensation der Silananteile entstehende Produktgemisch maximal 500 ppmw, bevorzugt 200 ppmw, besonders bevorzugt maximal 100 ppmw, ganz besonders bevorzugt maximal 50 ppmw an Organochlorsilanen.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Verfahren in einer Vorrichtung, welche komplett aus SiC oder SiC –beschichteten Materialien oder SiC-Verbundmaterialien besteht. Besonders bevorzugt wird eine Vorrichtung komplett aus SiC eingesetzt.

5

Vorzugsweise sieht die Vorrichtung einen Wärmetauscher vor, der Eduktgas nach dem Gegenstromprinzip durch Produktgas erwärmt. Zudem sieht die Vorrichtung vorzugsweise einen Reaktor mit einer Reaktionszone vor, in der Eduktgas enthaltend STC, Wasserstoff und die kohlenstoffhaltige Verbindung eingebracht wird, wobei die Reaktionszone durch eine außerhalb der Reaktionszone befindliche Heizung erwärmt wird. Reaktor und Wärmetauscher bilden vorzugsweise ein einzelnes, gasdichtes Werkstück, wobei das Werkstück aus einem oder mehreren keramischen Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Graphit, mit SiC beschichtetem Graphit und Quarzglas besteht.

15

Die Vorrichtung umfasst vorzugsweise Kanäle oder Kapillaren, wobei in einem Teil der Kapillaren oder Kanäle nur Produktgas und in dem anderen Teil nur Eduktgas fließt. Die Kapillaren können auch in Form eines Rohrbündelwärmetauschers angeordnet werden. In diesem Fall fließt ein Gasstrom durch die Rohre (Kapillaren), während der andere Gasstrom um die Rohre fließt.

20

Vorzugsweise hat das Gas in der Reaktionszone (unter der Reaktionszone ist derjenige Bereich zu verstehen, in welchem die Temperatur konstant ist ($\pm 50^\circ \text{C}$)) eine kurze hydrodynamische Verweildauer größer oder gleich 0,1 ms und kleiner oder gleich 250 ms, bevorzugt größer oder gleich 0,2 ms und kleiner oder gleich 100 ms, besonders bevorzugt größer oder gleich 0,3 ms und kleiner oder gleich 10 ms, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 0,4 ms und kleiner oder gleich 2 ms.

25

Es ist vorteilhaft, wenn das entstehende Produktgas enthaltend TCS abgekühlt wird, unter der Maßgabe, dass innerhalb von 0,1 - 35 ms auf eine Temperatur von 700-900° C abgekühlt wird.

30

Überraschenderweise kann durch den Zusatz der kohlenstoffhaltigen Verbindung das Ausmaß der Korrosion in Vorrichtungen aus Kohlenstoff- und Graphitmaterialien, Kohlenstofffaser-Verbundmaterialien, SiC-beschichteten Kohlenstofffaser-Verbundmaterialien, SiC-basierten Materialien (beinhaltet aber nicht beschränkt auf: CMC (ceramic matrix composite), keramisches SiC, CVD-SiC) stark herabgesetzt werden, ohne den Anteil an OCS im Kondensat signifikant zu erhöhen.

35

Besonders bevorzugt wird das Verfahren so umgesetzt, dass die Zusätze der kohlenstoffhaltigen Verbindung keinen Einfluss auf den Anteil an gebildetem TCS zeigen (Änderung kleiner als 0,5 Gew.-% im Kondensat).

- 5 Die Erfindung ermöglicht es, die Stabilität des Reaktormaterials (und damit die Standzeit des Reaktors) bei hohen Temperaturen signifikant, nämlich um mindestens 10%, zu verlängern, wodurch hohe Gleichgewichtsumsätze bei langen Standzeiten und hoher Produktqualität eine erhöhte Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ermöglichen.
- 10 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Hydrierung von STC in einem Stoffverbund durchgeführt. Hierbei kann der zur Hydrierung eingesetzte Wasserstoff aus einem anderen Verfahren stammen, beispielsweise aber nicht beschränkt auf Wasserstoff aus der Synthese von TCS ausgehend von Silicium.
- 15 Vorzugweise ist die erforderliche kohlenstoffhaltige Verbindung ganz oder teilweise in Form von Methan in einem Stoffverbund bereits im Kreislauf-Wasserstoff und/oder in Form von Organochlorsilanen bereits im Kreislauf-STC enthalten.
- 20 STC-haltige Nebenströme können bei der Herstellung von TCS aus metallurgischem Silicium anfallen. Signifikante Mengen an STC als Nebenprodukt können auch bei der Abscheidung von polykristallinem Silicium aus TCS in einem Siemens-Reaktor anfallen. STC aus solchen Nebenströmen kann nach Aufarbeitung mittels Kondensation und nachfolgender Destillation dem Stoffverbund, insbesondere der
- 25 Konvertierung zu TCS, zugeführt werden (Kreislauf-STC).

Als weiteres Nebenprodukt entsteht bei der Herstellung von TCS aus metallurgischem Silicium Wasserstoff, der mittels nachfolgender Kondensation abgetrennt und der Konvertierung im Verbundverfahren als Edukt zugeführt werden kann. Bei der

30 Abscheidung von polykristallinem Silicium aus TCS in einem Siemens-Reaktor fällt nicht umgesetzter Wasserstoff an. Auch dieser kann nach Kondensation dem Stoffverbund (Kreislauf-Wasserstoff) zugeführt werden.

- Die Erfindung wird bevorzugt bei Verfahren unter erhöhtem Druck eingesetzt,
- 35 bevorzugt bei einem Auslassdruck von größer oder gleich 5 bar, besonders bevorzugt bei einem Auslassdruck von größer oder gleich 6 bar, ganz besonders bevorzugt bei einem Auslassdruck von größer oder gleich 10 bar.

Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise größer oder gleich 1000 ° C, besonders bevorzugt größer oder gleich 1200 ° C und ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 1300 ° C.

- 5 Es kommt zu keiner Abscheidung von Feststoffen und/oder Flüssigkeiten im Reaktor. Insbesondere kommt es zu keiner SiC-Abscheidung. Damit kann ausgeschlossen werden, dass es zum Verstopfen von z.B. Wärmetauschern kommen kann.

Beispiel und Vergleichsbeispiel

10

Die Korrosion an SiC-Reaktoren äußert sich in einer Reduktion des Druckverlustes über die Reaktoren (Vergrößerung des hydraulischen Durchmessers). Dieser lässt sich messen.

- 15 Zusätzlich wurden Röntgentomographien an den SiC-Reaktoren durchgeführt, welche die Korrosion im Reaktor eindeutig belegen können.

Bei Beispiel und Vergleichsbeispiel erfolgte jeweils eine Konvertierung bei 1325° C, wobei die gleichen Mengen an STC und Wasserstoff aus dem Stoffkreislauf
20 eingespeist wurden.

Vergleichsbeispiel

- 25 Die Konvertierung wurde bei 1325 ° C in einem SiC-Reaktor durchgeführt, in den eine Mischung aus 676 Nml/h STC und 264 NI/h (NI: Normliter) Wasserstoff eingespeist wurde.

Es wurde ohne weitere Zusätze wie Methan gearbeitet.

- 30 Über eine Betriebsdauer von 48 h kam es zu einer Reduktion des Druckverlustes um 11,0 %, der Anteil an MCS im Kondensat betrug etwa 5 Gew.-ppm.

Beispiel

- 35 Die Konvertierung wurde bei 1325 ° C in einem SiC-Reaktor durchgeführt, in den eine Mischung aus 676 Nml/h STC und 264 NI/h (NI: Normliter) Wasserstoff eingespeist wurde.

Es wurde ein Zusatz von 1500 vol.-ppm (bezogen auf den Wasserstoffnormvolumenstrom) Methan mit in den Reaktor geführt.

- 5 Über eine Betriebsdauer von 340 h kam es zu einer Reduktion des Druckverlustes um 0,8 %, der Anteil an MCS im Kondensat betrug etwa 7 Gew.-ppm.

Gegenüber dem Vergleichsbeispiel kam es somit nur zu einer Erhöhung des MCS-Anteils im Produktgas von nur etwa 2 Gew.-ppm.

- 10 Auch nach 7-facher Betriebsdauer (340 h gg. 48 h) ist keine merkliche Reduktion des Druckverlustes feststellbar, was den Effekt der Methan-Zugabe zum Eduktgas untermauert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von TCS durch Umsetzung eines Eduktgases
enthaltend STC und Wasserstoff bei einer Temperatur von größer oder gleich 900
5 ° C, wobei ein Produktgas enthaltend TCS entsteht, dadurch gekennzeichnet,
dass während der Umsetzung wenigstens eine kohlenstoffhaltige Verbindung im
Eduktgas vorhanden ist, wobei ein Volumenanteil der kohlenstoffhaltigen
Verbindungen bezogen auf einen Normvolumenstrom an Wasserstoff 10 vol.-ppm
bis 10 vol.-% beträgt, wobei nach Kondensation von Silananteilen im Produktgas
10 gegenüber einer Umsetzung des Eduktgases enthaltend STC und Wasserstoff
ohne Zugabe einer kohlenstoffhaltigen Verbindung zum Eduktgas maximal 200
ppmw an zusätzlichen Organochlorsilanen im erhaltenen Produktgemisch
enthalten sind.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die kohlenstoffhaltige Verbindung bei einer
Temperatur von kleiner oder gleich 200 ° C gasförmig ist oder wobei sie in
Partikelform vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder nach Anspruch 2, wobei die kohlenstoffhaltige
20 Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Alkane und
Organochlorsilane.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die kohlenstoffhaltige
Verbindung MTCS oder MDCS enthält.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die kohlenstoffhaltige
Verbindung Methan enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Umsetzung bei einem
30 Auslassdruck von größer oder gleich 5 bar, vorzugsweise größer oder gleich 6 bar
und besonders bevorzugt größer oder gleich 10 bar erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Volumenanteil der
kohlenstoffhaltigen Verbindungen bezogen auf den Normvolumenstrom an
35 Wasserstoff 50 vol.-ppm bis 5 vol.-%, vorzugsweise 100 vol.-ppm bis 1 vol.-% und
besonders bevorzugt 500 vol.-ppm – 7500 vol.-ppm beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei ein Massenanteil von Kohlenstoff bezogen auf einen Massenstrom von Wasserstoff und der kohlenstoffhaltiger Verbindung 60 bis 350.000 ppmw, vorzugsweise 300-220.000 ppmw, besonders bevorzugt 600 – 56.000 ppmw und ganz besonders bevorzugt 3000 – 42.500 ppmw beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei im Produktgemisch im Vergleich zu dem bei einer Umsetzung von STC und Wasserstoff, bei der keine zusätzlichen kohlenstoffhaltigen Verbindungen zugeführt werden, entstehenden Produktgemisch weniger als 50 ppmw, vorzugsweise weniger als 10 ppmw an zusätzlichen Organochlorsilanen enthalten sind.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das bei der Umsetzung und nachfolgender Kondensation erhaltene Produktgemisch maximal 200 ppmw, vorzugsweise maximal 100 ppmw und besonders bevorzugt maximal 50 ppmw an Organochlorsilanen enthält..
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Umsetzung in einer Reaktionszone eines Reaktors erfolgt, wobei die Reaktionszone durch eine außerhalb der Reaktionszone befindliche Heizung erwärmt wird, wobei das Eduktgas mittels eines Wärmetauschers nach dem Gegenstromprinzip durch das Produktgas erwärmt wird, wobei Reaktor und Wärmetauscher ein einzelnes, gasdichtes Werkstück bilden, wobei das Werkstück aus einem oder mehreren keramischen Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Graphit, mit SiC beschichtetem Graphit und Quarzglas besteht.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrodynamische Verweildauer von Eduktgas in der Reaktionszone 0,1 - 250 ms, vorzugsweise 0,2 - 100 ms, besonders bevorzugt 0,3 - 10 ms, ganz besonders bevorzugt 0,4 - 2 ms beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von größer oder gleich 1000 ° C, vorzugsweise größer oder gleich 1200 ° C und besonders bevorzugt größer oder gleich 1300 ° C erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das entstehende Produktgas enthaltend TCS abgekühlt wird, unter der Maßgabe, dass innerhalb von 0,1 - 35 ms auf eine Temperatur von 700 - 900 ° C abgekühlt wird

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/055138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B33/107

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2009 047234 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 19 August 2010 (2010-08-19) cited in the application	1-14
Y	paragraphs [0022], [0023]; claims 1,4; table 2	1-14
X	----- WO 2012/123159 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; OENAL YUECEL [DE]; STOCHNIOL GUIDO [DE]; PAU) 20 September 2012 (2012-09-20) cited in the application claims 1,3 the whole document	1-14
Y	----- US 5 422 088 A (BURGIE RICHARD A [US] ET AL) 6 June 1995 (1995-06-06) claims 1,5 the whole document	1-14
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2015

Date of mailing of the international search report

09/06/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Straub, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/055138

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 49 936 A1 (WALTER GERD [DE]; UHLIG VOLKER [DE]; RICHTER HENDRIK [DE]) 19 April 2001 (2001-04-19) claim 1 the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/055138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102009047234 A1	19-08-2010	NONE	
WO 2012123159 A1	20-09-2012	CA 2829701 A1 CN 103402623 A DE 102011005647 A1 EP 2686099 A1 JP 2014519460 A KR 20140008372 A TW 201249744 A US 2014212352 A1 WO 2012123159 A1	20-09-2012 20-11-2013 04-10-2012 22-01-2014 14-08-2014 21-01-2014 16-12-2012 31-07-2014 20-09-2012
US 5422088 A	06-06-1995	DE 19502550 A1 JP 3763104 B2 JP H07232910 A US 5422088 A	03-08-1995 05-04-2006 05-09-1995 06-06-1995
DE 19949936 A1	19-04-2001	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B33/107
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2009 047234 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 19. August 2010 (2010-08-19) in der Anmeldung erwähnt	1-14
Y	Absätze [0022], [0023]; Ansprüche 1,4; Tabelle 2	1-14
X	WO 2012/123159 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; OENAL YUECEL [DE]; STOCHNIOL GUIDO [DE]; PAU) 20. September 2012 (2012-09-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3 das ganze Dokument	1-14
Y	US 5 422 088 A (BURGIE RICHARD A [US] ET AL) 6. Juni 1995 (1995-06-06) Ansprüche 1,5 das ganze Dokument	1-14
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juni 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Straub, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 49 936 A1 (WALTER GERD [DE]; UHLIG VOLKER [DE]; RICHTER HENDRIK [DE]) 19. April 2001 (2001-04-19) Anspruch 1 das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/055138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009047234 A1	19-08-2010	KEINE	
WO 2012123159 A1	20-09-2012	CA 2829701 A1	20-09-2012
		CN 103402623 A	20-11-2013
		DE 102011005647 A1	04-10-2012
		EP 2686099 A1	22-01-2014
		JP 2014519460 A	14-08-2014
		KR 20140008372 A	21-01-2014
		TW 201249744 A	16-12-2012
		US 2014212352 A1	31-07-2014
		WO 2012123159 A1	20-09-2012
US 5422088 A	06-06-1995	DE 19502550 A1	03-08-1995
		JP 3763104 B2	05-04-2006
		JP H07232910 A	05-09-1995
		US 5422088 A	06-06-1995
DE 19949936 A1	19-04-2001	KEINE	