



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 112**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05716855 .1**

86 Fecha de presentación : **01.03.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1742872**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Proceso para preparación de HSiCl_3 por hidrodeshalogenación catalítica de SiCl_4 .**

30 Prioridad: **23.04.2004 DE 10 2004 019 759**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es: **Bohmhammel, Klaus;**
Köther, Sven;
Roewer, Gerhard;
Röver, Ingo;
Monkiewicz, Jaroslaw y
Höne, Hans-Jürgen

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 306 112 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 306 112 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparación de HSiCl_3 por hidrodeshalogenación catalítica de SiCl_4 .

5 La invención se refiere a un proceso para preparar triclorosilano (HSiCl_3) por hidrodeshalogenación catalítica de tetracloruro de silicio (SiCl_4) en presencia de hidrógeno.

SiCl_4 y HSiCl_3 se forman juntos en muchos procesos industriales de la química del silicio. Por esta razón, es necesario convertir estos dos productos uno en otro y satisfacer así la demanda respectiva para uno de los productos.

10 Adicionalmente, el HSiCl_3 de alta pureza es una materia prima importante en la producción de silicio solar.

Diversos catalizadores y el proceso para convertir SiCl_4 en HSiCl_3 en presencia de hidrógeno se conocen desde hace largo tiempo.

15 Así, EP 0 658 359 A2, por ejemplo, describe un proceso para la hidrodeshalogenación catalítica de SiCl_4 a HSiCl_3 en presencia de hidrógeno, en el cual se utilizan metales de transición finamente divididos o compuestos de metales de transición seleccionados del grupo constituido por níquel, cobre, hierro, cobalto, molibdeno, paladio, platino, renio, cerio y lantano como catalizadores sin soporte, los cuales son capaces de formar siliciuros con silicio elemental o compuestos de silicio. Problemas que se presentan en este proceso son, como resultado de la naturaleza fuertemente endotérmica de la reacción, la introducción indirecta del calor de reacción y la sinterización de las partículas de catalizador, asociadas con una disminución de la actividad. Adicionalmente, la separación de los catalizadores usados finamente divididos de la mezcla de productos representa un gasto considerable.

25 Es un objeto de la presente invención proporcionar una vía adicional posible de producción de HSiCl_3 por hidrodeshalogenación catalítica de SiCl_4 .

De acuerdo con la invención, este objeto se consigue como se indica en las reivindicaciones.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que un grado de conversión [$\text{conv.} = 100\% \cdot c(\text{HSiCl}_3)/c_0(\text{SiCl}_4)$] próximo a la conversión termodinámica puede conseguirse de una manera sencilla y económica haciendo pasar una mezcla SiCl_4/H_2 sobre un metal o una sal metálica que está basada en al menos un elemento del grupo principal 2 de la Tabla Periódica de los Elementos y forma cloruros metálicos estables en las condiciones de reacción, y esta reacción catalítica se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 300 a 1000°C, con preferencia de 600 a 950°C, y en particular de 700 a 900°C. El uso de un componente metálico seleccionado del grupo constituido por Ca, Ba y Sr y sus sales es particularmente ventajoso. El sistema catalíticamente activo puede haberse aplicado también a un soporte. En este caso se da preferencia a soportes microporosos estables, pero, por ejemplo, no exclusivamente los basados en SiO_2 , en particular zeolitas con bajo contenido de aluminio o vidrio lixiviado. El contenido de metales del soporte es ventajosamente de 0,1 a 10% en peso. Por ejemplo, el presente proceso puede realizarse ventajosamente en un reactor de lecho fijo o reactor de lecho móvil susceptible de calentamiento, pero también en un reactor de lecho fluidizado susceptible de calentamiento. El HSiCl_3 puede aislarse de la mezcla gaseosa de productos resultante por condensación direccionada, es decir al menos parcial. Sin embargo, la mezcla gaseosa de productos puede utilizarse también adicionalmente de manera directa, por ejemplo en un proceso de esterificación con un alcohol, en una hidrosililación, en la preparación de sílice pirogénica, en la preparación de monosilano o silicio solar, para citar solamente unos cuantos ejemplos.

En particular, el presente proceso evita metales pesados tóxicos como componentes del catalizador y reduce la sinterización del catalizador, alcanzando al mismo tiempo una resistencia mecánica relativamente alta.

50 Adicionalmente, los sistemas de catalizador utilizados de acuerdo con la invención presentan generalmente una estabilidad superior a la media en lo que respecta a la desactivación.

La presente invención proporciona, de acuerdo con lo anterior, un proceso para preparar HSiCl_3 por hidrodeshalogenación catalítica de SiCl_4 en presencia de hidrógeno, en el cual al menos un metal o una sal metálica seleccionado(a) de entre los elementos del grupo principal 2 de la Tabla Periódica de los Elementos (PTE) se utiliza como catalizador a una temperatura comprendida en el intervalo de 300 a 1000°C.

Se da preferencia a la utilización de calcio, estroncio, bario, cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario o mezclas de al menos dos de los componentes arriba mencionados como catalizador en el proceso de la invención.

60 El catalizador puede utilizarse como tal, por ejemplo en una sola pieza o a partir de cristales de grano grueso a forma pulverizada como sal, teniendo un diámetro de partícula medio preferido de 0,01 a 3 mm, en particular un d_{50} de 0,05 a 3 mm, como se determina por los métodos conocidos per se, o como catalizador soportado.

65 Puede ser ventajoso utilizar el catalizador aplicado a un soporte del grupo constituido por zeolitas con bajo contenido de aluminio, vidrio lixiviado, por ejemplo sílice fundida, carbono activado, soportes silicios porosos o soportes de SiO_2 .

Un sistema catalítico soportado de este tipo se basa adecuadamente en un soporte microporoso que tiene un volumen de poros de 100 a 1000 mm³/g y una superficie específica BET de 10 a 500 m²/g, con preferencia de 50 a 400 m²/g. El volumen de poros y la superficie específica BET pueden determinarse por métodos conocidos per se. El soporte puede tener las formas de soporte conocidas per se, por ejemplo, polvo, gránulos, tabletas, pelets, piezas extruidas, trilóbulos, esferas, cuentas, tubos, cilindros, placas, panales, para citar solamente unos cuantos ejemplos. Tales soportes tienen preferiblemente una superficie específica geométrica de 100 a 2000 m²/m³ o una densidad aparente de 0,1 a 2 kg/l, con preferencia de 0,2 a 1 kg/l.

El material catalíticamente activo puede aplicarse a un soporte de este tipo de una manera conocida per se; por ejemplo, es posible disolver una sal metálica en un disolvente adecuado, impregnar el soporte con una solución por inmersión o pulverización, secarlo y, en caso apropiado, someterlo a un postratamiento térmico. Como disolvente, es posible utilizar, por ejemplo, agua, soluciones acuosas o alcoholes, y es posible utilizar sales que en el tratamiento térmico subsiguiente del soporte impregnado, en caso apropiado en presencia de H₂ y/o HCl, forman cloruros de metales alcalinotérreos estables. Ejemplos no limitantes de sales que pueden utilizarse son cloruros de metal alcalinotérreo, hidróxidos de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalinotérreo y nitruros de metal alcalinotérreo. El catalizador soportado listo para ser utilizado debería estar convenientemente exento de agua y oxígeno y no liberar tampoco estas sustancias por calentamiento. Un catalizador de metal alcalinotérreo soportado puede obtenerse, por ejemplo bajo un gas de protección, poniendo en contacto un soporte con metal alcalinotérreo fundido y enfriándolo subsiguientemente. La aplicación del metal al soporte puede realizarse a presión reducida, de tal manera que el metal fundido pueda penetrar también en el sistema de poros del soporte después de aumentar la presión. Cuando se emplean tales catalizadores metálicos en el proceso de la invención, los mismos se convierten generalmente en el cloruro catalíticamente activo estable correspondiente en las condiciones de reacción.

Los catalizadores soportados utilizados en el proceso de la invención tienen preferiblemente un contenido de catalizador, calculado como elemento, de 0,1 a 10% en peso. Se da preferencia particular a contenidos de catalizador de 1 a 8% en peso, basados en el catalizador soportado.

En el proceso de la invención es ventajoso poner una mezcla SiCl₄/H₂ que tiene una relación molar de 1:0,9 a 1:20 en contacto con el catalizador. Se da preferencia particular a la utilización de mezclas SiCl₄/H₂ que tienen una relación molar de 1:1 a 1:10, de modo muy particularmente preferible de 1:1,5 a 1:8, en particular aquéllas que tienen una relación molar de 1:2 a 1:4. Por último, pero no por ello menos importante, el SiCl₄ utilizado en este caso y el hidrógeno, generalmente de calidad alta a muy alta, deben estar exentos de hidrógeno o compuestos de hidrógeno por razones de seguridad. En el proceso de la invención, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de lecho fijo o en un reactor de lecho fluidizado o un reactor de lecho móvil.

Es apropiado utilizar un reactor cuyas paredes o superficies interiores de las paredes comprenden un vidrio termorresistente, en particular sílice fundida, un esmalte termorresistente o un material cerámico termorresistente o material cerámico especial. Adicionalmente, los materiales utilizados para el reactor deben presentar una resistencia química importante frente a los componentes presentes en el proceso de la invención.

La reacción catalítica de la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 600 a 950°C, de modo particularmente preferible desde 700 a 900°C, y una presión de 0,1 a 100 bares absolutos, preferiblemente de 1 a 10 bares absolutos, en particular de 1,5 a 2,5 bares absolutos.

Para llevar a cabo la reacción de la invención, el presente proceso se opera adecuadamente a una velocidad espacial (SV = flujo volumétrico/volumen de catalizador) de 2000 a 30.000 h⁻¹, preferiblemente de 5.000 a 15.000 h⁻¹. La mezcla gaseosa en el reactor tiene convenientemente una velocidad lineal (LV = volumen de flujo/área de la sección transversal del reactor) de 0,01 a 10 m/s, preferiblemente de 0,02 a 8 m/s, y de modo particularmente preferible de 0,03 a 5 m/s. Los flujos volumétricos en los cuales están basados los parámetros cinéticos de la reacción mencionados anteriormente y en lo que sigue se refieren en cada caso a condiciones normales de temperatura y presión (STP). En términos de ingeniería de procesos, la reacción de la invención se lleva a cabo adecuadamente en el intervalo turbulento.

En general, el proceso de la invención se lleva a cabo como sigue:

Un reactor susceptible de calentamiento, que es notablemente resistente a temperaturas elevadas y a los clorosilanos o HCl se seca por regla general primeramente, por ejemplo por secado al horno, se llena con un gas de protección seco exento de O₂, por ejemplo argón o nitrógeno, y se carga con catalizador bajo gas de protección. El catalizador se preconditiona generalmente en una corriente de H₂ a temperaturas elevadas hasta la temperatura de reacción. No obstante, el catalizador puede preconditionarse también en una atmósfera o corriente de HSiCl₃, SiCl₄, H₂/HSiCl₃, H₂/SiCl₄ o H₂/HSiCl₃/SiCl₄. El preconditionamiento del catalizador se lleva a cabo adecuadamente durante 0,1 a 12 horas, preferiblemente de 2 a 6 horas, a una temperatura superior a 300°C. Si se utiliza como catalizador un metal alcalinotérreo como tal, el preconditionamiento en dichas condiciones puede llevarse a cabo calentando el mismo durante un periodo de aproximadamente 0,5 a 4 horas a una temperatura inferior al punto de fusión del metal alcalinotérreo utilizado y manteniendo el mismo a esta temperatura durante aproximadamente 1 a 10 horas. La temperatura puede aumentarse luego hasta la temperatura de operación deseada y el proceso de la invención puede llevarse a cabo, de tal manera que las partículas de catalizador respectivas retienen generalmente su forma original. El reactor puede monitorizarse adecuadamente en las condiciones de operación por medio de al menos un termopar y al menos un dispositivo de medida de flujo.

ES 2 306 112 T3

Para preparar una mezcla de alimentación, es posible convertir SiCl_4 en la fase gaseosa, añadir las proporciones apropiadas de hidrógeno y alimentarlo al reactor que se encuentra a la temperatura de operación.

La mezcla de productos obtenida en el extremo de salida puede utilizarse directamente como corriente de alimentación en un proceso ulterior o puede tratarse para aislar HSiCl_3 , por ejemplo por condensación. Las cantidades de hidrógeno o SiCl_4 obtenidas de este modo pueden reciclarse ventajosamente. La corriente de productos procedente del extremo de salida del reactor, es decir antes de la utilización ulterior o el tratamiento de acabado, puede transportarse también en contracorriente a través de un cambiador de calor en el extremo de entrada del reactor a fin de precalentar la corriente de alimentación antes que la misma entre en el reactor y realizar así un ahorro de energía ventajoso.

Sin embargo, el catalizador puede utilizarse también en la forma de un lecho fluidizado, en cuyo caso está localizado convenientemente un ciclón en el extremo de salida del reactor para separar el catalizador o catalizador soportado. El catalizador recogido de este modo puede, ventajosamente, reciclarse al reactor.

En el proceso de la invención, el producto de reacción obtenido, es decir la mezcla de productos, puede someterse a tratamiento de acabado o procesarse ulteriormente. Se da preferencia a (i) condensar fraccionadamente o al menos parcialmente la mezcla de productos de una manera conocida per se, aislar el líquido, ventajosamente HSiCl_3 muy puro y reciclar cualquier cantidad de hidrógeno o tetracloruro de silicio obtenida a la corriente de alimentación para el proceso presente, o (ii) hacer pasar ventajosamente la corriente de productos como materia prima para un uso ulterior directo.

La presente invención se ilustra por los ejemplos siguientes sin verse limitada a ellos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se impregna ZSM5 con una solución 0,1 N de BaCl_2 , se seca seguidamente y se inflama a 450°C en una atmósfera de hidrógeno durante una hora. Se aplica de este modo 10% en peso de la sal.

En un reactor de sílice fundida que tiene un diámetro de 15 mm y una longitud de 250 mm, se instalan sobre una frita 1,3 g de esta zeolita que contiene sal metálica. El calentamiento se efectúa eléctricamente por medio de un horno tubular a 845°C . Una mezcla H_2/SiCl_4 fluye a lo largo del reactor a un caudal de 7 l/h. La conversión alcanzada en la reacción se monitoriza por cromatografía de gases. La Tabla 1 consigna el grado de conversión de SiCl_4 en HSiCl_3 para varias relaciones molares de $n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$.

TABLA 1

$n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$	Grado de conversión en HSiCl_3 (%)
4	17,4
5	19,2
6	20,7
8	23,2

Ejemplo 2

Se utiliza el reactor de sílice fundida descrito en el Ejemplo 1. Se utiliza 1 g de bario metálico que tiene un diámetro medio de partícula de 1,5 mm en forma sólida y se preconditiona (atmósfera de $\text{H}_2/\text{HSiCl}_3$, calentamiento a 700°C durante 2 horas, mantenimiento a 700°C durante 2 horas, (probablemente la formación de fases $\text{Ba}/\text{BaSi}_x/\text{BaCl}_2/\text{Si}$), calentando a la temperatura de operación). Los grados de conversión se determinan en función de la temperatura de reacción para un caudal volumétrico de 7 l/h y una relación constante $n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$ de 6:1.

ES 2 306 112 T3

TABLA 2

Temperatura (°C)	Grado de conversión de HSiCl ₃ (%)
800	13,8
825	17,9
845	21,8

Ejemplo 3

Se utiliza el reactor de sílice fundida descrito en el Ejemplo 1. Se utiliza 1 g de SrCl₂ anhidro que tiene un diámetro medio de 0,7 mm en forma sólida. Los grados de conversión se determinan en función de la temperatura de reacción para un caudal volumétrico de 7 l/h y una relación constante n(H₂)/n(SiCl₄) de 6:1.

TABLA 3

Temperatura (°C)	Grado de conversión de HSiCl ₃ (%)
800	15,4
825	17,2
845	19,2

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para preparar triclorosilano (HSiCl_3) por hidrodeshalogenación catalítica de tetracloruro de silicio (SiCl_4) en presencia de hidrógeno, en el cual al menos un metal o sal metálica seleccionado(a) de entre los elementos del grupo principal 2 de la Tabla Periódica de los Elementos se utiliza como catalizador a una temperatura comprendida en el intervalo de 300 a 1000°C.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1,
en donde
se utiliza como catalizador calcio, estroncio, bario, cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario o una mezcla de al menos dos de los componentes arriba mencionados.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,
en donde
se utiliza un catalizador soportado.
- 20 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
en donde
se utiliza un catalizador que se ha aplicado a un soporte seleccionado del grupo constituido por zeolitas con bajo contenido de aluminio, vidrio lixiviado, sílice fundida, carbono activado, soportes silíceos porosos o soportes de SiO_2 .
- 25 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
en donde
el catalizador soportado utilizado tiene un contenido de catalizador, calculado como elemento, de 0,1 a 10% en peso.
- 30 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
en donde
se pone en contacto con el catalizador una mezcla SiCl_4/H_2 que tiene una relación molar de 1:0,9 a 1:20.
- 35 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
en donde
la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado o en un reactor de lecho móvil.
- 40 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
en donde
la reacción catalítica se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 600 a 950°C y una presión de 0,1 a 100 bares absolutos.
- 45 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
en donde
la reacción se lleva a cabo a una velocidad espacial de 2000 a 30.000 h^{-1} y la corriente gaseosa tiene una velocidad lineal de 0,01 a 10 m/s en el reactor.
- 50 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,
en donde
se aísla HSiCl_3 de la mezcla de productos o la mezcla de productos se utiliza ulteriormente de manera directa.
- 55 60 65