

(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. Oktober 2019 (24.10.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/201439 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 33/04 (2006.01) C01B 33/107 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/059933

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. April 2018 (18.04.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

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

(72) Erfinder: **RIMBÖCK, Karl-Heinz**; Moosfeldring 18,
84431 Heldenstein (DE). **SOFINA, Natalia**; Am Emetsber-
ger Hof 53, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwalt: **BELZ, Ferdinand** et al.; Wacker Chemie AG,
Hamms-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungstaaten (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, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, 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) Bestimmungstaaten (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).

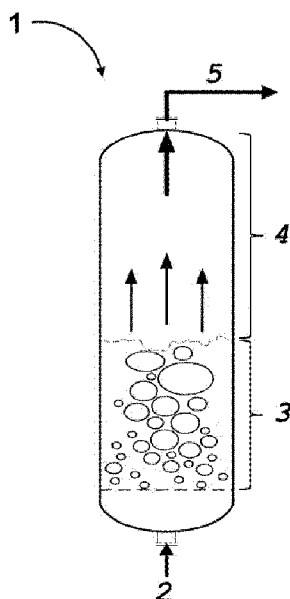
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHLOROSILANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLORSILANEN

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing chlorosilanes of the general formula H_nSiCl_{4-n} and/or $H_mCl_{6-m}Si_2$, with $n = 1-4$ and $m = 0-4$, in a fluidised bed reactor by reacting a reaction gas containing a hydrogen chloride with a contact compound containing silicon as a granular mixture of a coarse grain fraction and a fine grain fraction, wherein the average particle size of the fine grain fraction $d_{50,Fein}$ is less than the average particle size of the coarse grain fraction $d_{50,Grob}$.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlorsilanen der allgemeinen Formel H_nSiCl_{4-n} und/oder $H_mCl_{6-m}Si_2$, mit $n = 1-4$ und $m = 0-4$, in einem Wirbelschichtreaktor durch Umsetzen eines Chlorwasserstoff enthaltenden Reaktionsgases mit einer Kontaktmasse, die Silicium als eine Körnungsmischung aus einer Grobkornfraktion und einer Feinkornfraktion enthält, wobei die mittlere Partikelgröße der Feinkornfraktion $d_{50,Fein}$ kleiner ist als die mittlere Partikelgröße der Grobkornfraktion $d_{50,Grob}$.

WO 2019/201439 A1

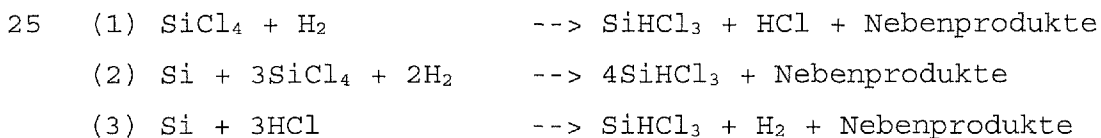
Verfahren zur Herstellung von Chlorsilanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlorsilanen der allgemeinen Formel H_nSiCl_{4-n} und/oder $H_mCl_{6-m}Si_2$, mit
5 $n = 1$ bis 4 und $m = 0$ bis 4, in einem Wirbelschichtreaktor durch Umsetzen eines Chlorwasserstoff enthaltenden Reaktionsgases mit einer Kontaktmasse, die Silicium als eine Körnungsmischung aus einer Grobkornfraktion und einer Feinkornfraktion enthält.

10

Die Herstellung von polykristallinem Silicium als Ausgangsmaterial für die Fertigung von Chips oder Solarzellen erfolgt üblicherweise durch Zersetzung seiner flüchtigen Halogenverbindungen, insbesondere Chlorsilane wie Trichlorsilan (TCS,
15 $HSiCl_3$). Um den Anforderung für die Fertigung von Chips oder Solarzellen zu genügen, muss das polykristalline Silicium eine Reinheit von mindestens 99,9 % aufweisen. Ab einer Reinheit von mehr als 99,9 % spricht man von Reinstsilicium.

20 Die Herstellung von Chlorsilanen, insbesondere TCS, kann im Wesentlichen durch drei Verfahren erfolgen, denen folgende Reaktionen zugrunde liegen (vgl. WO 2010/028878 A1 und WO 2016/198264 A1):



Als Nebenprodukte können weitere Halogensilane anfallen, beispielsweise Monochlorsilan (H_3SiCl), Dichlorsilan (H_2SiCl_2),
30 Siliciumtetrachlorid (STC, $SiCl_4$) sowie Di- und Oligosilane. Ferner können Verunreinigungen wie Kohlenwasserstoffe, Organochlorsilane und Metallchloride Bestandteil der Nebenprodukte

sein. Um hochreines TCS zu erzeugen, erfolgt daher anschließend üblicherweise eine Destillation.

Die Hochtemperaturkonvertierung gemäß Reaktion (1) ist ein
5 endothermer Prozess und findet üblicherweise unter hohem Druck bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C statt.

Die Niedertemperaturkonvertierung (NTK) gemäß Reaktion (2) wird in Gegenwart eines Katalysators (z.B. kupferhaltige Katalysatoren) durchgeführt. Die NTK kann in einem Wirbelschichtreaktor
10 in Anwesenheit von Si_{mg} bei Temperaturen zwischen 400 und 700°C erfolgen.

Bei der Hydrochlorierung (HC) gemäß Reaktion (3) können aus
15 metallurgischem Silicium (Si_{mg} , „metallurgical grade“ Silicium) unter Zusatz von Chlorwasserstoff (HCl) Chlorsilane in einem Wirbelschichtreaktor hergestellt werden, wobei die Reaktion exotherm verläuft. Dabei erhält man in der Regel TCS und STC als Hauptprodukte. Ein Verfahren zur HC ist beispielsweise in
20 der US 4092446 A offenbart.

Die wichtigsten Parameter, welche die Performance der HC beeinflussen sind grundsätzlich die TCS-Selektivität, der HCl-Umsatz, der Silicium-Umsatz sowie die Entstehung von Nebenprodukten. Die HC beruht auf thermischen Gleichgewichtsreaktionen von Chlorsilanen wie bspw. von Sirtl et al. (Z.
25 anorg. allg. Chem. 1964, 332, 113-216) oder von Hunt et al. (J. Electrochem. Soc. 1972, 119, 1741-1745) beschrieben wurde. Grundsätzlich entstehen bei der HC in einem thermischen
30 Gleichgewicht neben chlorhaltigen Monosilanen ($\text{H}_n\text{Cl}_{4-n}\text{Si}$ mit $n = 1-4$) auch hochsiedende Di-, Oligo- und/oder Polychlorsilane.

Der Begriff „hochsiedende Verbindung“ oder „Hochsieder“ bezeichnet dabei Verbindungen, welche aus Silicium, Chlor sowie gegebenenfalls Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Kohlenstoff bestehen und einen höheren Siedepunkt als STC (57°C bei 1013 hPa) aufweisen. In der Regel handelt es sich um Disilane $H_mCl_{6-m}Si_2$ (m = 0-4) und höhere Oligo- oder Poly(chlor)silane.

In der WO 2007/101781 A1 und der darin zitierten Literatur werden Verfahren genannt, die Hochsieder wieder zu chlorhaltigen Monosilanen, bevorzugt TCS, umsetzen und diese damit wieder der Wertschöpfungskette zuführen. Diese Verfahren bedeuten jedoch einen zusätzlichen technischen Aufwand. Insbesondere wünschenswert sind daher Verfahren, welche die Bildung unerwünschter Hochsieder direkt bei der Herstellung minimieren oder sogar vermeiden.

Neben einer unerwünscht hohen Bildung von STC und Hochsiedern werden die Verfahrenskosten grundsätzlich auch durch nicht umgesetzten HCl sowie nicht umgesetztes Silicium erhöht.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Chlorsilanen in Wirbelschichtreaktoren gezielt Feinkornanteile der einzusetzenden Siliciumpartikel abzutrennen. Beispielsweise nennen Lobusevich et al. eine Arbeitskörnung für Silicium von 70 bis 500 μm , wobei 70 μm die minimale und 500 μm die maximale Korngröße (Korngrößengrenzen oder Bereichsgrenzen) ist und die Zahlenwerte Äquivalenzdurchmesser sind (Khimiya Kremniorganich. Soed. 1988, 27-35). Die Arbeitskörnung bezeichnet jene Körnung, die in den Wirbelschichtreaktor eingebracht wird. In der DE 3938897 A1 ist eine bevorzugte Arbeitskörnung für Silicium von 50-800 μm und in der RU 2008 128 297 A eine bevorzugte Arbeitskörnung von 90-450 μm genannt. Lobusevich et al. geben an, dass bei der Auswahl der Kontaktmassenkorngröße für die

Synthese von Methylchlorsilan, Ethylchlorsilan und TCS die Wechselwirkung zwischen Festkörper und Gas berücksichtigt werden muss, um eine maximale Stabilität und Effizienz des Verfahrens zu erreichen. So wird bei der Synthese von TCS (bei 5 400°C) für eine Arbeitskörnung von 2 bis 3 mm gegenüber einer Arbeitskörnung von 70 bis 500 µm eine Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit um ca. 25 bis 30 % festgestellt. Werden kupferhaltige Katalysatoren zugesetzt, findet die Reaktion mit Siliciumpartikeln der Arbeitsfraktion von 2 bis 3 mm bereits 10 bei 250°C statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht dabei der unkatalysierten Variante bei 400°C. In beiden Fällen – sowohl für die katalysierte als auch für die unkatalysierte Variante – führt die Erhöhung der Siliciumpartikelgröße zu einer erhöhten TCS-Selektivität sowie zu einer verminderten 15 Bildung von Polychlorsilanen (Hochsieder).

Eine Erhöhung der Partikelgröße fordert grundsätzlich einen größeren Energieaufwand, da eine höhere Reaktionstemperatur für die Beschleunigung der Reaktion sowie eine höhere Gasgeschwindigkeit zur Erzeugung der Wirbelschicht erforderlich sind. Zwar 20 geben Lobusevich *et al.* an, dass eine anteilige Verwendung von kleineren Siliciumpartikeln im Sinne einer polydispersen Partikelmischung die Aktivität des Siliciums aufgrund einer erhöhten Oberfläche steigert, allerdings sei die Verwendung von 25 Anteilen an kleinen Siliciumpartikeln mit Schwierigkeiten verbunden, da es zu einem erhöhten Austrag von Siliciumpartikeln aus dem Reaktor sowie zu einer Aggregation der Partikel kommen kann. Deshalb ist es nach Lobusevich *et al.* zielführend, trotz des höheren Energieaufwands die Breite der Korngrößenverteilung 30 der eingesetzten Siliciumpartikel zu verringern und die mittlere Partikelgröße zu erhöhen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein besonders wirtschaftliches Verfahren zur Chlorsilanherstellung bereitzustellen.

- 5 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Chlorsilanen der allgemeinen Formel H_nSiCl_{4-n} und/oder $H_mCl_{6-m}Si_2$, mit $n = 1-4$ und $m = 0-4$, in einem Wirbelschichtreaktor durch Umsetzung eines Chlorwasserstoff enthaltenden Reaktionsgases mit einer Kontaktmasse, die Silicium als eine
- 10 Körnungsmischung aus einer Grobkornfraktion und einer Feinkornfraktion enthält, wobei die mittlere Partikelgröße der Feinkornfraktion $d_{50,Fein}$ kleiner ist als die mittlere Partikelgröße der Grobkornfraktion $d_{50,Grob}$.
- 15 Unter „Körnung“ soll insbesondere eine Mischung aus Siliciumpartikeln verstanden werden, die beispielsweise durch Zerkleinern von stückigem Silicium mittels Brech- und Mahlanlagen hergestellt werden kann. Das stückige Silicium kann eine mittlere Partikelgröße von > 10 mm, bevorzugt > 20 mm, be-
- 20 sonders bevorzugt > 50 mm aufweisen. Körnungen lassen sich im Wesentlichen durch Sieben und/oder Sichten in Fraktionen klassieren.

Körnungen können hergestellt werden durch/aus

- 25 - Brechen und Mahlen von stückigem Silicium; anschließend ggf. sieben und/oder sichten (Klassieren)
- Abfällen, insbesondere in Form von Stäuben, die bei der Bearbeitung (Brechen, Mahlen, Sägen) verschiedener Siliciumarten (Wafer, poly-/multi-/einkristallines Silicium, Si_{mg}) an-
- 30 fallen und ggf. klassiert werden; in Form von Über- und/oder Unterkorn, wobei es sich um Fraktionen handelt, die außerhalb der Zielkörnung liegen,

-Verfahren zur Herstellung von granuliertem Si_{mg} oder polykristallinem Silicium.

Eine Mischung verschiedener Körnungen kann als Körnungsmischung
5 und die Körnungen aus denen die Körnungsmischung besteht als
Körnungsfractionen bezeichnet werden. Körnungsfractionen können
relativ zueinander in Grobkornfractionen und Feinkornfractionen
eingeteilt werden. Grundsätzlich ist bei einer Körnungsmischung
möglich, mehr als eine Körnungsfraction in Grobkornfraction
10 und/oder Feinkornfraction einzuteilen.

Vorzugsweise ist die Differenz ($d_{50,Grob} - d_{50,Fein}$) $> 1 \mu m$, be-
vorzugt $> 10 \mu m$, besonders bevorzugt $> 50 \mu m$, insbesondere
 $> 100 \mu m$. Vorzugsweise liegt die Differenz ($d_{50,Grob} - d_{50,Fein}$) in
15 einem Bereich von 10 bis 700 μm , bevorzugt 50 bis 500 μm ,
besonders bevorzugt 75 bis 450 μm , insbesondere 100 bis 350 μm .

Die mittlere Partikelgröße der Grobkornfraction $d_{50,Grob}$ kann 100
bis 800 μm , bevorzugt 125 bis 600 μm , besonders bevorzugt 150
20 bis 500 μm , insbesondere 175 bis 400 μm , betragen.

Die mittlere Partikelgröße der Feinkornfraction $d_{50,Fein}$ kann 100
bis 500 μm , bevorzugt 5 bis 400 μm , besonders bevorzugt 10 bis
300 μm , insbesondere 15 bis 175 μm , betragen.

25
Gegenüber den üblicherweise eingesetzten Grobkornfractionen
kommt es durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Feinkorn-
fraction zu einer Verschiebung der mittleren Partikelgröße der
Körnungsmischung $d_{50,Mischung}$ zugunsten kleinerer Partikelgrößen.

30 Die Partikelgrößenverteilung wird insgesamt breiter.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass derartige
Körnungsmischungen mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung

bei mindestens ebenso hoher TCS-Selektivität eine geringere Menge hochsiedender Nebenprodukte erzeugen als dies bei bekannten Verfahren der Fall ist. Das Vorurteil von Lobusevich et al., wonach nur bei Körnungsmischungen mit schmaler Größenverteilung mit zunehmender mittlerer Partikelgröße die TCS-Selektivität steigt und die Bildung von Hochsiedern abnimmt, wird damit überwunden. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich höhere HCl-Umsätze erzielt werden können. Die nach bisherigem Kenntnisstand bei einer Verkleinerung der mittleren Partikelgröße zu erwartenden negativen Effekte wie ein erhöhter Austrag von kleineren Siliciumpartikeln aus dem Reaktor und das Auftreten von Aggregationseffekten konnten überraschend nicht beobachtet werden. Vielmehr konnte beim erfindungsgemäßen Verfahren ein verbessertes Wirbelverhalten der Kontaktmasse festgestellt werden. Zudem resultiert aus der Anwesenheit der Feinkornfraktion als weiterer Vorteil ein besseres Fließverhalten der Körnungsmischung, wodurch sich insbesondere deren Transport und Zufuhr zum Reaktor vereinfachen.

Der Wert d_{50} gibt die mittlere Partikelgröße an (vgl. ISO 13320). Der Wert d_{50} bedeutet, dass 50 % der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Weitere wichtige Parameter für die Charakterisierung einer Partikelgrößenverteilung sind beispielsweise der Wert d_{10} , als ein Maß für die kleineren Partikel, sowie der Wert d_{90} , als ein Maß für die größeren Partikel in der entsprechenden Fraktion oder Körnungsmischung. Die Werte d_{10} und d_{90} können auch zur Beschreibung der Breite einer Partikelgrößenverteilung herangezogen werden:

$$\text{Breite} = d_{90} - d_{10}$$

Um die relative Breite einer Partikelgrößenverteilung zu bewerten, kann die sogenannte Spanne einer Partikelgrößenverteilung herangezogen werden:

$$\text{Spanne} = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

- 5 Die Spanne wird grundsätzlich herangezogen, wenn Partikelgrößenverteilungen mit sehr unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen verglichen werden sollen.

- Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung kann nach ISO 13320
10 (Laserbeugung) und/oder ISO 13322 (Bildanalyse) erfolgen. Eine Berechnung von mittleren Partikelgrößen/-durchmessern aus Partikelgrößenverteilungen kann nach DIN ISO 9276-2 erfolgen.

- Vorzugsweise weist die Körnungsmischung eine p-modale volumengewichtete Verteilungsdichtefunktion auf, wobei p = 1 bis 10,
15 bevorzugt p = 1 bis 6, besonders bevorzugt p = 1 bis 3, insbesondere p = 1 oder 2, ist. Beispielsweise weist eine 2-modale Verteilungsdichtefunktion zwei Maxima auf.

- 20 Durch den Einsatz von Körnungsmischungen, die eine vielmodale (bspw. p = 5 bis 10) Verteilungsdichtefunktion aufweisen, können Sichtungseffekte (Separation einzelner Kornfraktionen in der Wirbelschicht, bspw. zweigeteilte Wirbelschicht) vermieden werden. Diese Effekte treten insbesondere dann auf, wenn die
25 Maxima der Verteilungsdichtefunktion der Körnungsmischung weit auseinander liegen.

- Des Weiteren kann es bevorzugt sein, dass die Grobkornfraktion und/oder die Feinkornfraktion eine p-modale volumengewichtete
30 Verteilungsdichtefunktion aufweisen, wobei p = 1 bis 5, bevorzugt p = 1 bis 3, besonders bevorzugt p = 1 oder 2, ist.

Wie bereits angemerkt können Feinkornfraktionen aus Silicium mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen als Abfallprodukt bei verschiedenen Prozessen anfallen und können zusammengefasst zu einer mehrmodalen ($p \geq 2$) Feinkornfraktion führen. Der Zukauf derartiger Feinkornfraktionen ist üblicherweise günstig und verbessert die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die Verwendung solcher Feinkornfraktionen ermöglicht ferner den Gebrauch einer gröberen Standardarbeitsfraktion, so dass Kapazitäten bei Mahlanlagen frei werden.

Vorzugsweise liegen $d_{50,Fein}$ und $d_{50,Grob}$ in einem Korngrößenverhältnis (KGV) $d_{50,Fein}/d_{50,Grob}$ von 0,01 bis 0,99, bevorzugt von 0,02 bis 0,9, besonders bevorzugt von 0,03 bis 0,7, insbesondere von 0,04 bis 0,6, vor. Das KGV kann auch als Partikelgrößenverhältnis bezeichnet werden.

Die Feinkornfraktion und die Grobkornfraktion liegen vorzugsweise in einem Massenverhältnis (MV) $m(Fein)/m(Grob)$ von 0,01 bis 99, bevorzugt von 0,05 bis 20, besonders bevorzugt von 0,09 bis 10, insbesondere von 0,1 bis 4, vor.

Vorzugsweise weist die Körnungsmischung eine Spanne der Partikelgrößenverteilung $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ von 0,01 bis 2000, bevorzugt von 0,1 bis 500, besonders bevorzugt von 1 bis 100, insbesondere von 1,5 bis 10, auf.

Bei der Kontaktmasse handelt es sich insbesondere um die Körnungsmischung. Vorzugsweise umfasst die Kontaktmasse also keine weiteren Komponenten. Bevorzugt handelt es sich um Silicium, das höchstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 2 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-%, andere Elemente als Verunreinigungen enthält. Vorzugsweise handelt es sich um Si_{mg} , das üblicherweise eine Reinheit von 98 bis 99,9 % aufweist.

Typisch ist beispielsweise eine Zusammensetzung mit 98 % Silicium, wobei sich die übrigen 2 % in der Regel zum größten Teil aus den folgenden Elementen zusammensetzen: Fe, Ca, Al, Ti, Cu, Mn, Cr, V, Ni, Mg, B, C, P und O. Ferner können
5 folgende Elemente enthalten sein: Co, W, Mo, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Zr, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, Sr, Ba, Y und Cl. Es ist allerdings auch die Verwendung von Silicium einer geringeren Reinheit von 75 bis 98 % möglich. Vorzugsweise ist jedoch der Siliciumanteil größer als 75 %, bevorzugt größer als 85 %, besonders bevorzugt
10 größer als 85 %.

Einige der als Verunreinigung im Silicium vorliegenden Elemente weisen eine katalytische Aktivität auf. Daher ist der Zusatz eines Katalysators grundsätzlich nicht erforderlich. Allerdings
15 kann das Verfahren durch die Gegenwart eines zusätzlichen Katalysators positiv beeinflusst werden, insbesondere hinsichtlich seiner Selektivität.

Gemäß einer Ausführungsform handelt es sich bei dem eingesetzten Silicium um eine Mischung aus Si_{mg} und Reinstsilicium (Reinheit > 99,9 %). Anders ausgedrückt handelt es sich also um eine Körnungsmischung, die Si_{mg} und Reinstsilicium umfasst. Vorzugsweise beträgt dabei der Anteil an Si_{mg} mindestens
20 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Körnungsmischung. Insbesondere ist das Reinstsilicium Bestandteil der Feinkornfraktion. Ferner kann die Feinkornfraktion ausschließlich Reinstsilicium enthalten.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem eingesetzten Silicium um Si_{mg} und Reinstsilicium, wobei der Anteil an Si_{mg} kleiner ist als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Körnungsmischung. Vorzugsweise umfasst dabei

die Körnungsmischung bzw. die Kontaktmasse zusätzlich einen Katalysator. Das Reinstsilicium und/oder der Katalysator sind bevorzugt Bestandteile der Feinkornfraktion. Vorzugsweise besteht die Feinkornfraktion aus Reinstsilicium.

5

Gemäß einer anderen Ausführungsform handelt es sich bei dem eingesetzten Silicium ausschließlich um Reinstsilicium und die Kontaktmasse bzw. Körnungsmischung enthält einen Katalysator. Vorzugsweise ist dabei der Katalysator Bestandteil der Feinkornfraktion.

10

Bei der Feinkornfraktion kann es sich beispielsweise um ein Nebenprodukt handeln, das bei der Abscheidung von polykristallinem Silicium nach dem Siemens- oder Granulatverfahren anfällt. Ferner kann es sich um ein Nebenprodukt handeln, das bei der mechanischen Bearbeitung von poly-/multi- oder einkristallinem Silicium (Reinheit > 99,9 %) anfällt. Der als Nebenprodukt anfallende Reinstsiliciumstaub kann einem Mahlprozess unterzogen werden, um eine gewünschte Partikelgröße zu erhalten und/oder einem Klassierungsprozess, um eine Körnung mit gewünschten Korngrößengrenzen zu erhalten.

15

20

Grundsätzlich lässt sich Reinstsilicium bereits unter Anwesenheit geringer Mengen eines der Elemente Cobalt, Molybdän und Wolfram (in der Regel bereits als Verunreinigung in Reinstsilicium enthalten) durch HC umsetzen. Eine gemeinsame Umsetzung mit Si_{mg} , welches größere Mengen der katalytisch aktiven Elemente als Verunreinigung enthält, ist nicht zwingend erforderlich. Allerdings kann durch Zusatz eines Katalysators die Chlorsilanselektivität noch erhöht werden. Bei dem vorliegenden Verfahren kann dies insbesondere dann der Fall sein, wenn der Anteil an Reinstsilicium in der Körnungsmischung größer ist als

25

30

der Anteil an Si_{mg} und/oder wenn die Körnungsmischung ausschließlich Reinstsilicium umfasst.

Bei dem Katalysator kann es sich um ein oder mehrere Elemente
5 aus der Gruppe mit Fe, Cr, Ni, Co, Mn, W, Mo, V, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, Ti, Zr, C, Ge, Sn, Pb, Cu, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Y, Cl handeln. Vorzugsweise ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe mit Fe, Al, Ca, Ni, Mn, Cu, Zn, Sn, C, V, Ti, Cr, B, P, O, Cl und Mischungen daraus. Wie bereits
10 erwähnt sind diese katalytisch aktiven Elemente bereits in Silicium als Verunreinigung in einem bestimmten Anteil enthalten, beispielsweise in oxidischer oder metallischer Form, als Silicide oder in anderen metallurgischen Phasen, oder als Oxide oder Chloride. Ihr Anteil hängt von der Reinheit des
15 verwendeten Siliciums ab.

Der Katalysator kann beispielsweise in metallischer, legierter und/oder salzartiger Form der Kontaktmasse zugesetzt werden. Dabei kann es sich insbesondere um Chloride und/oder Oxide der
20 katalytisch aktiven Elemente handeln. Bevorzugte Verbindungen sind CuCl, CuCl₂, CuO oder Mischungen daraus. Die Kontaktmasse kann ferner Promotoren enthalten, beispielsweise Zn und/oder Zinkchlorid.

25 Die elementare Zusammensetzung des eingesetzten Siliciums und der Kontaktmasse kann beispielsweise mittels Röntgenfluoreszenzanalyse erfolgen.

Vorzugsweise werden die Feinkornfraktion und die Grobkorn-
30 fraktion als vorgefertigte Körnungsmischung dem Wirbelschichtreaktor zugeführt. Gegebenenfalls vorhandene weitere Bestandteile der Kontaktmasse können ebenfalls enthalten sein. Durch den erfindungsgemäß höheren Feinkornanteil ergibt sich ein

besseres Fließ- und damit Förderverhalten der fertigen Körnungsmischung.

Die Feinkornfraktion und die Grobkornfraktion können auch
5 separat, insbesondere über getrennte Zuleitungen und Behälter,
dem Wirbelschichtreaktor zugeführt werden. Die Durchmischung
erfolgt dann grundsätzlich bei Ausbildung der Wirbelschicht (*in situ*). Gegebenenfalls vorhandene weitere Bestandteile der
Kontaktmasse können ebenfalls separat oder als Bestandteil
10 einer der beiden Kornfraktionen zugeführt werden.

Das Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 280
bis 400°C, bevorzugt 320 bis 380°C, besonders bevorzugt 340 bis
360°C, durchgeführt. Der Druck im Wirbelschichtreaktor beträgt
15 vorzugsweise 0,01 bis 0,6 MPa, bevorzugt 0,03 bis 0,35 MPa,
besonders bevorzugt 0,05 bis 0,3 MPa.

Das Reaktionsgas enthält vorzugsweise mindestens 50 Vol.-%, be-
vorzugt mindestens 70 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens
20 90 Vol.-%, HCl. Neben HCl kann das Reaktionsgas ferner ein oder
mehrere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe mit H_2 , H_nSiCl_{4-n}
($n = 0$ bis 4), $H_mCl_{6-m}Si_2$ ($m = 0$ bis 6), $H_qCl_{6-q}Si_2O$ ($q = 0$
bis 4), CH_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 enthalten. Diese Komponenten
können aus in einem Verbund zurückgewonnenem HCl stammen. HCl
25 und Silicium liegen vorzugsweise in einem Molverhältnis HCl/Si
von 5:1 bis 3:1, bevorzugt 4:1 bis 3:1, besonders bevorzugt
3,6:1 bis 3:1, insbesondere von 3,4:1 bis 3,1:1, vor. HCl und
die Kontaktmasse bzw. die Körnungsmischung oder deren Korn-
fraktionen werden insbesondere während der Reaktion derart
30 kontinuierlich zugegeben, dass sich das oben genannte Ver-
hältnis einstellt.

Vorzugsweise beträgt ein Quotient aus Wirbelschichthöhe zu Reaktordurchmesser 10:1 bis 1:1, bevorzugt 8:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 6:1 bis 3:1. Bei der Wirbelschichthöhe handelt es sich um die Dicke oder Ausdehnung der Wirbelschicht.

5

Bei den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Chlorsilanen handelt es sich bevorzugt um mindestens ein Chlorsilan ausgewählt aus der Gruppe mit Monochlorsilan, Dichlorsilan, TCS, Si_2Cl_6 und HSi_2Cl_5 . Besonders bevorzugt

10 handelt es sich um TCS.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorzugsweise in einen Verbund zur Herstellung von polykristallinem Silicium eingebunden. Der Verbund umfasst insbesondere folgende Prozesse:

- 15 - Erzeugung von TCS gemäß dem beschriebenen Verfahren.
- Aufreinigung des erzeugten TCS zu TCS mit Halbleiterqualität.
- Abscheidung von polykristallinem Silicium, bevorzugt nach dem Siemens-Verfahren oder als Granulat.
- Weiterverarbeitung des erhaltenen polykristallinen Siliciums.
- 20 - Recycling des bei der Herstellung/Weiterverarbeitung des polykristallinen Siliciums anfallenden Reinstsiliciumstaubs durch Umsetzen gemäß dem beschriebenen Verfahren.

Fig. 1 zeigt beispielhaft einen Wirbelschichtreaktor 1 zur

25 Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Das Reaktionsgas 2 wird vorzugsweise von unten und gegebenenfalls von der Seite (z.B. tangential oder orthogonal zum Gasstrom von unten) in die Kontaktmasse eingeblasen, wodurch die Partikel der Kontaktmasse fluidisiert werden und eine Wirbelschicht 3

30 bilden. In der Regel wird zum Starten der Reaktion mittels einer außerhalb des Reaktors angeordneten Heizvorrichtung (nicht dargestellt) die Wirbelschicht 3 beheizt. Während des kontinuierlichen Betriebs ist üblicherweise kein Heizen er-

forderlich. Ein Teil der Partikel wird mit der Gasströmung aus der Wirbelschicht 3 in den Freiraum 4 oberhalb der Wirbelschicht 3 transportiert. Der Freiraum 4 ist durch eine sehr geringe Feststoffdichte gekennzeichnet, wobei diese in Richtung Reaktorausstritt abnimmt.

Beispiele

Die Beispiele wurden in einem Wirbelschichtreaktor, wie beispielsweise in der US4092446 beschrieben, durchgeführt.

In allen Beispielen wurden Feinkornfraktionen und/oder Grobkornfraktionen derselben Siliciumsorte hinsichtlich Reinheit, Qualität und Gehalt an Nebenelementen/Verunreinigungen eingesetzt. Die Kornfraktionen wurden durch Brechen von stückigem Si_{mg} und anschließendem Mahlen hergestellt. Gegebenenfalls wurde abschließend noch durch Sieben klassiert. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte gemäß ISO 13320 und/oder ISO 13322. Bei allen Beispielen wurde das folgende Verfahren angewandt.

Allgemeiner Verfahrensverlauf:

Zunächst wurde ein vorgelegtes Bett aus Kontaktmasse so lange mit Stickstoff (Trärgas) durchströmt bis sich eine Wirbelschicht ausbildete. Der Quotient aus Wirbelschichthöhe zu Reaktordurchmesser wurde auf einen Wert von etwa 5 eingestellt. Der Reaktordurchmesser betrug etwa 1 m. Die Wirbelschicht wurde mit einer externen Heizvorrichtung auf eine Temperatur von ca. 320°C gebracht. Diese Temperatur wurde mit Hilfe einer Kühlung über den gesamten Versuchszeitraum in etwa konstant gehalten. HCl wurde so zugegeben und die Kontaktmasse so nachdosiert, dass die Höhe der Wirbelschicht über den gesamten Versuchszeitraum im Wesentlichen konstant blieb und sich ein konstantes

Molverhältnis der Reaktanden (HCl:Si) von 3:1 einstellte. Der Druck im Reaktor betrug über die gesamte Versuchszeit 0,1 MPa Überdruck. Nach 48 h und 49 h Laufzeit wurden jeweils sowohl eine Flüssigkeitsprobe als auch eine Gasprobe entnommen. Die kondensierbaren Anteile des Produktgasstroms (Chlorsilangasstrom) wurden über eine Kühlfalle bei -40°C kondensiert und mittels Gaschromatographie (GC) analysiert und daraus die TCS-Selektivität sowie der Anteil an Hochsiedern [Gew.-%] bestimmt. Die Detektion erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Der nicht kondensierbare Anteil des Produktgasstroms wurde mit einem Infrarot-Spektrometer auf nicht umgesetzten HCl [Vol.-%] analysiert. Aus den erhaltenen Werten nach 48 und 49 h wurden jeweils die Mittelwerte gebildet. Nach jedem Durchlauf wurde der Reaktor vollständig entleert und neu mit Kontaktmasse befüllt.

Vergleichsbeispiel 1:

Die Kontaktmasse bestand ausschließlich aus einer Grobkornfraktion Si_{mg} ($d_{50} = 683 \mu\text{m}$, Bereichsgrenzen: 600-700 μm) mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung (Spanne: 0,09, mit $d_{10} = 631 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 694 \mu\text{m}$).

Folgende Werte wurden erhalten:

- Anteil an nicht umgesetztem HCl: 32 Vol.-%
- TCS-Selektivität: 91 %
- Anteil an Hochsiedern: 0,7 Gew.-%

Vergleichsbeispiel 2:

Die Kontaktmasse bestand ausschließlich aus einer Grobkornfraktion Si_{mg} ($d_{50} = 211 \mu\text{m}$, Bereichsgrenzen: 90-450 μm) mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung (Spanne: 1,62, mit $d_{10} = 95 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 437 \mu\text{m}$).

Folgende Werte wurden erhalten:

- Anteil an nicht umgesetztem HCl: 16 Vol.-%

- TCS-Selektivität: 88 %
- Anteil an Hochsiedern: 0,7 Gew.-%

Vergleichsbeispiel 3:

- 5 Die Kontaktmasse bestand ausschließlich aus einer Feinkornfraktion Si_{mg} ($d_{50} = 48,6 \mu m$, Bereichsgrenze: $< 90 \mu m$). Die Spanne der Partikelgrößenverteilung betrug 1,35 ($d_{10} = 18,9 \mu m$ und $d_{90} = 84,3 \mu m$).

Folgende Werte wurden erhalten:

- 10 - Anteil an nicht umgesetztem HCl: 0,7 Vol.-%
- TCS-Selektivität: 74 %
 - Anteil an Hochsiedern: 0,6 Gew.-%

Ausführungsbeispiel 1:

- 15 Die Kontaktmasse bestand aus einer Körnungsmischung (KM) Si_{mg} enthaltend eine Feinkorn- und eine Grobkornfraktion (KGV: 0,12, mit $d_{50,Fein} = 50,4 \mu m$ und $d_{50,Grob} = 420 \mu m$; MV: 0,43; Spanne: 5,22, mit $d_{10,KM} = 46,0 \mu m$ und $d_{90,KM} = 840 \mu m$). Die d_{50} der KM betrug 152 μm . Die fertige KM wurde als Bett im Reaktor vor-
- 20 gelegt und während des Verfahrens kontinuierlich zugeführt.

Folgende Werte wurden erhalten:

- Anteil an nicht umgesetztem HCl: 4 Vol.-%
- TCS-Selektivität: 89 %
- Anteil an Hochsiedern: 0,2 Gew.-%

25

Ausführungsbeispiel 2:

- Die Kontaktmasse bestand aus einer Körnungsmischung (KM) Si_{mg} enthaltend eine Feinkorn- und eine Grobkornfraktion (KGV: 0,12, mit $d_{50,Fein} = 50,4 \mu m$ und $d_{50,Grob} = 420 \mu m$; MV: 1,0; Spanne:
- 30 7,51, mit $d_{10,KM} = 34,0 \mu m$ und $d_{90,KM} = 680 \mu m$). Die d_{50} der KM betrug 86 μm . Die fertige KM wurde als Bett im Reaktor vorgelegt und während des Verfahrens kontinuierlich zugeführt.

Folgende Werte wurden erhalten:

- Anteil an nicht umgesetztem HCl: 2 Vol.-%
- TCS-Selektivität: 88 %
- Anteil an Hochsiedern: 0,1 Gew.-%

- 5 Die Ergebnisse belegen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die Bildung von Hochsiedern vermindert wird. Die TCS-Selektivität ist gegenüber den Vergleichsbeispielen auf ähnlich hohem Niveau.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlorsilanen der allgemeinen
Formel H_nSiCl_{4-n} und/oder $H_mCl_{6-m}Si_2$, mit $n = 1-4$ und
5 $m = 0-4$, in einem Wirbelschichtreaktor durch Umsetzung
eines Chlorwasserstoff enthaltenden Reaktionsgases mit
einer Kontaktmasse, die Silicium als eine Körnungsmischung
aus einer Grobkornfraktion und einer Feinkornfraktion
enthält, wobei die mittlere Partikelgröße der
10 Feinkornfraktion $d_{50,Fein}$ kleiner ist als die mittlere
Partikelgröße der Grobkornfraktion $d_{50,Grob}$.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die Körnungsmischung eine p-modale volumengewichtete
15 Verteilungsdichtefunktion aufweist, mit $p = 1$ bis 10,
bevorzugt $p = 1$ bis 6, besonders bevorzugt $p = 1$ bis 3,
insbesondere $p = 1$ oder 2.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
20 dass $d_{50,Fein}$ und $d_{50,Grob}$ in einem Korngrößenverhältnis
 $d_{50,Fein}/d_{50,Grob}$ von 0,01 bis 0,99, bevorzugt von 0,02 bis 0,9,
besonders bevorzugt von 0,03 bis 0,7, insbesondere von 0,04
bis 0,6, vorliegen.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass die Feinkornfraktion und die Grob-
kornfraktion in einem Massenverhältnis $m(Fein)/m(Grob)$ von
0,01 bis 99, bevorzugt von 0,05 bis 20, besonders bevorzugt
von 0,09 bis 10, insbesondere von 0,1 bis 4, vorliegen.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass die Körnungsmischung eine Spanne der
Partikelverteilung $d_{90}-d_{10}/d_{50}$ von 0,01 bis 2000, bevorzugt

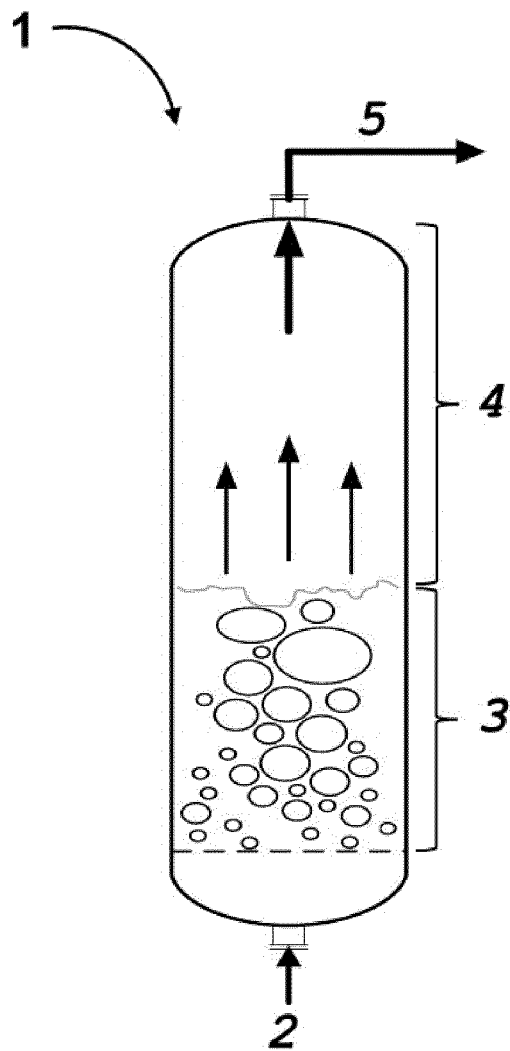
von 0,1 bis 500, besonders bevorzugt von 1 bis 100,
insbesondere von 1,5 bis 10, aufweist.

- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Silicium um metallurgisches Silicium und Reinstsilicium handelt, wobei der Anteil an metallurgischem Silicium mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das
- 10 Gesamtgewicht der Kontaktmasse.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinstsilicium Bestandteil der Feinkornfraktion ist.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Silicium um metallurgisches Silicium und Reinstsilicium handelt, wobei der Anteil an metallurgischem Silicium kleiner ist als 50 Gew.-% und die Körnungsmischung zusätzlich einen
- 20 Katalysator enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinstsilicium und/oder der Katalysator Bestandteile der Feinkornfraktion sind.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, es sich bei dem Silicium um Reinstsilicium handelt und die Körnungsmischung einen Katalysator enthält, wobei vorzugsweise der Katalysator Bestandteil der
- 30 Feinkornfraktion ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinkornfraktion und die Grob-

kornfraktion als vorgefertigte Körnungsmischung dem Wirbelschichtreaktor zugeführt werden.

- 5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinkornfraktion und die Grobkornfraktion jeweils separat dem Wirbelschichtreaktor zugeführt werden.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Quotient aus Wirbelschichthöhe zu Reaktordurchmesser 10:1 bis 1:1, bevorzugt 8:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 6:1 bis 3:1, beträgt.
- 15 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorsilane ausgewählt sind aus der Gruppe mit Monochlorsilan, Dichlorsilan, Trichlorsilan, Si_2Cl_6 , HSi_2Cl_5 und Mischungen daraus.
- 20 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es in einen Verbund zur Herstellung von polykristallinem Silicium eingebunden ist.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/059933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01B 33/04**(2006.01)i; **C01B 33/107**(2006.01)i

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.
Y	DE 102010044108 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 24 May 2012 (2012-05-24) paragraphs [0008] - [0028]	1-15
Y	DE 102008041974 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 11 March 2010 (2010-03-11) cited in the application paragraphs [0010] - [0047]	1-15

☐ 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

18 December 2018

Date of mailing of the international search report

04 January 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Marino, Emanuela

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/059933

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
DE	102010044108	A1	24 May 2012	CN	103201219 A	10 July 2013
				DE	102010044108 A1	24 May 2012
				EP	2640663 A1	25 September 2013
				JP	2013542912 A	28 November 2013
				KR	20130128397 A	26 November 2013
				US	2014050648 A1	20 February 2014
				WO	2012065892 A1	24 May 2012
DE	102008041974	A1	11 March 2010	CA	2735874 A1	18 March 2010
				CN	102149457 A	10 August 2011
				DE	102008041974 A1	11 March 2010
				EP	2321041 A1	18 May 2011
				JP	2012501949 A	26 January 2012
				KR	20110067093 A	21 June 2011
				RU	2011113636 A	20 October 2012
				UA	101400 C2	25 March 2013
				US	2011229398 A1	22 September 2011
				WO	2010028878 A1	18 March 2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B33/04 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.
Y	DE 10 2010 044108 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 24. Mai 2012 (2012-05-24) Absätze [0008] - [0028] -----	1-15
Y	DE 10 2008 041974 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 11. März 2010 (2010-03-11) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0010] - [0047] -----	1-15



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

18. Dezember 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/01/2019

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

Marino, Emanuela

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/059933

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102010044108 A1	24-05-2012	CN 103201219 A	10-07-2013
		DE 102010044108 A1	24-05-2012
		EP 2640663 A1	25-09-2013
		JP 2013542912 A	28-11-2013
		KR 20130128397 A	26-11-2013
		US 2014050648 A1	20-02-2014
		WO 2012065892 A1	24-05-2012

DE 102008041974 A1	11-03-2010	CA 2735874 A1	18-03-2010
		CN 102149457 A	10-08-2011
		DE 102008041974 A1	11-03-2010
		EP 2321041 A1	18-05-2011
		JP 2012501949 A	26-01-2012
		KR 20110067093 A	21-06-2011
		RU 2011113636 A	20-10-2012
		UA 101400 C2	25-03-2013
		US 2011229398 A1	22-09-2011
		WO 2010028878 A1	18-03-2010
