

259162



PATENTE DE INVENCION

B.842

259162

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

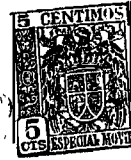
"Procedimiento perfeccionado para la fabricación
"industrial de triclorosilano".

SOLICITANTE: P E C H I N E Y, Compagnie de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques, entidad francesa,
domiciliada en 23 Rue Balzac, PARIS, Francia.

La presente invención se relaciona con un método industrial de preparación de triclorosilano por reacción del ácido clorhídrico gaseoso con el silicio metálico, según el esquema



Esta reacción no es nueva; se ha efectuado ya haciendo pasar ácido clorhídrico a un horno tubular conteniendo aleación de silicio con 2 a 20 % de cobre.



- La combinación se produce a unos 250° C. Sin embargo, este modo de preparación del triclorosilano no es industrial. El horno debe ser de pequeño diámetro, de lo contrario la exotermicidad de la reacción arrastra, en el seno de la
5. masa, considerables e incontrolables desigualdades de temperatura que dan lugar a la formación de cantidades importantes de tetracloruro de silicio. Un 25% alrededor de silicio que reacciona se transforma en tetracloruro de silicio. Además, la producción horaria de los hornos
10. de este tipo es muy reducida, del orden de una decena de gramos por litro de horno. Como la carga sólida del horno desaparece a medida que la reacción progresa, es preciso parar periódicamente la operación para vaciar los residuos y volver a preparar la carga de aleación
15. de silicio. Esta operación es delicada, porque los clorosilanos reaccionan muy violentamente al aire y a la humedad.

- El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención produce una mezcla de productos
20. clorados de silicio que contiene por lo menos 90% de triclorosilano y la productividad de los aparatos es muy considerable: 2,5 a 6 kg. por hora y por dm² de sección del horno. La preparación se efectúa en continuo y no necesita ninguna interrupción periódica de los
25. aparatos.

- Este método consiste en operar en un horno en el que el silicio pulverizado se mantiene en lecho fluido por la corriente de gas clorhídrico. En estas condiciones, se puede mantener una temperatura muy uniforme y controlarla eficazmente por un regulador simple. El valor
- 30.



5. óptimo de la temperatura depende de la velocidad de paso del ácido, de la dimensión de los granos de metal, de la presión en el aparato, etc... Puede variar entre 170 y 350°, pero cuando se opera a la presión atmosférica, es alrededor de 250° cuando se obtienen los mejores resultados.

10. Las dimensiones de los granos metálicos, a su entrada en el horno, está comprendida entre 30 y 500 micrones, y, de preferencia, entre 50 y 200 micrones. A consecuencia de la reacción, la talla de los granos va disminuyendo.

15. Una de las ventajas importantes del procedimiento según la presente invención, es la de que no es indispensable alimentar el horno con una aleación de cobre y de silicio. La presencia de cobre es necesaria para garantizar una reacción rápida y regular del ácido clorhídrico, con el silicio, pero en cuanto el silicio desaparece a consecuencia de su transformación en clorosilano, solo una pequeña proporción de cobre se elimina, ya sea por evolución mecánica, o ya sea por transformación en cloruro cuproso que se volatiliza lentamente. El cobre inicialmente cargado permanece pues en gran parte en el horno y el removido perpetuo de los granos en el lecho fluido es suficiente para garantizar un contacto suficiente entre el cobre y el silicio que se añade de nuevo progresivamente al horno y a medida de su transformación en triclorosilano. La carga inicial se efectúa con una aleación silicio-cobre que contiene de 3 a 6% de cobre o con una mezcla de polvo de silicio y de polvo de cobre en la proporción de 3 a 6% de cobre.

30. Después se carga en continuo en el horno,



- una mezcla de polvo de silicio y de polvo de cobre o bien una mezcla de polvo de silicio y de polvo de aleación silicio-cobre cuya composición se determina para compensar exactamente el silicio que reacciona y el cobre que es arrastrado. También se puede introducir el cobre en forma de cloruro cuproso y no en forma metálica aleada o no.
5. En este caso, como en los precedentes, se añade la cantidad justamente suficiente para compensar las pérdidas. Además, del aumento del rendimiento y de producción, el procedimiento
10. según el invento proporciona las ventajas siguientes: se puede operar sin tener que eliminar residuos de cobre o de aleación rica en cobre como sería necesario alimentando el reactor con una aleación silicio-cobre conteniendo 2 a 6% de cobre.
15. El silicio técnico pulverizado puede purificarse por lavado con ácido nítrico lo cual permite alimentar el reactor con silicio a 99,9% de pureza. La aleación silicio-cobre no puede ser purificada de este modo. El polvo de silicio es mucho más económico que el polvo de
20. aleación de silicio-cobre lo cual reduce el precio de costo del triclorosilano.
- El aparato de fabricación de triclorosilano puede estar constituido por un reactor vertical cuyo fondo va provisto de una placa porosa o de una placa metálica perforada con agujeros de pequeño diámetro, en número
25. limitado, convenientemente distribuidos. El aparato va provisto de una entrada de gas que desemboca bajo la placa porosa y de un sistema de alimentación en polvo que permite introducir en continuo, en el flujo fluido, la
30. cantidad de silicio y de cobre correspondiente al consumo



del aparato. La corriente gaseosa que sale del horno penetra en una cámara de despolvado destinada a parar los gránulos sólidos arrastrados por la corriente gaseosa. Estos ^{se} pueden recoger aparte, o bien sea echados de nuevo

5. en la cámara de reacción. Las partículas más finas que no se ^{en} paran/la cámara de despolvado, quedan retenidas por unos filtros de lana de vidrio.

- Al principio de la operación, el horno se calienta por un medio cualquiera, a la temperatura de
10. reacción. La carga metálica inicial se coloca en la placa porosa y el ácido clorhídrico, puro o mezclado con un gas inerte, por ejemplo hidrógeno, es enviado bajo la placa. La velocidad de los gases en el horno puede variar entre 2 y 20 cm. por segundo y, de preferencia, entre
 15. 3 y 10 cm. por segundo. Para mantener constante la temperatura del lecho fluido, a pesar de su reducida inercia, térmica, y el calor considerable desprendido por la reacción, el aparato tiene un compensador de calor que permite la regulación continua de la temperatura.
 20. La superficie de este compensador depende de las dimensiones del aparato. Las paredes mismas de la cámara pueden servir de superficie de compensación para los aparatos cuyo diámetro no es demasiado considerable. Para un aparato grande, se disponen superficies de compensación
 25. en el lecho fluido mismo. El agente de compensación es un fluido que circula rápidamente al contacto de las paredes y cuya temperatura se regula automáticamente.

- El triclorosilano, producido por la reacción y desprovisto de los polvos arrastrados, se separa, por
30. condensación, del hidrógeno y del ácido clorhídrico que



- contiene. El líquido condensado, ya sea a la presión atmosférica a unos $- 40^{\circ}$, o ya sea a presión más elevada, es perfectamente límpido e incoloro. Contiene de 90 a 98% de triclorosilano acompañado de pequeñas cantidades
5. de productos clorados más ligeros o más pesados, en particular el diclorosilano, y el tetracloruro de silicio. Se obtiene el triclorosilano puro por rectificación, según los procedimientos clásicos, teniendo cuidado de evitar la acción del aire y de la humedad en el curso
10. de todas las operaciones. La reacción del ácido clorhídrico con el silicio se efectúa bien a la presión atmosférica, pero también se puede operar a una presión superior, lo cual tiene la ventaja de facilitar la condensación de los productos clorados formados.
15. EJEMPLO 1 -
- Un reactor cilíndrico vertical, que funciona según la técnica de la fluidificación, se mantiene a la temperatura de 260° por medio de un regulador de calentamiento. Se cargan en él, primero 6,8 kg. por dm^2 de sección, se
20. una aleación silicio-cobre, a 3% de cobre, triturado en granos de 90 micrones de diámetro. La aleación silicio-cobre se mantiene en estado fluidificado por una corriente de ácido clorhídrico puro cuyo caudal horario es de 2,27 m^3 por dm^2 de sección recta del horno (este volumen se
25. determina a la presión atmosférica y a la temperatura ordinaria). En estas condiciones se comprueba que la altura del lecho fluido es de 55 mm., lo cual corresponde a una densidad aparente de 1,24. Para mantener el nivel del lecho fluido, se añaden en continuo, 400 g. de polvo
30. de silicio y 90 g. de aleación silicio-cobre a 3% de



25000

cobre por m³ de ácido clorhídrico introducido. Los sólidos arrastrados por la corriente gaseosa, se separan en una cámara de despolvado del tipo ciclón y se recuperan aparte. Su masa representa 25% del peso de silicio introducido.

5. Estos polvos contienen una pequeña cantidad de cobre y de cloruro cuproso. A la salida del ciclón, una cantidad muy pequeña de polvo muy fino queda parada por unos filtros de fibra de vidrio. Los gases que salen del aparato se refrigeran a - 40° , a la presión ordinaria, y el líquido
10. bruto condensado contiene 94,5% en peso de triclorosilano y 5,5% de tetracloruro de silicio. La formación de producto bruto es de 4050 g. por dm² de horno y por hora. Los gases no condensables se forman de hidrógeno y de ácido clorhídrico. Se recupera el 9% del ácido clorhídrico utilizado.
- 15.

Balance de la operación por dm² de horno y por hora.

Peso de bruto obtenido	:	4050 g.
ClH introducido	:	2,27 m ³
Silicio introducido	:	1106 g., o sean
		39,5 moles.

20. Triclorosilano formado
- $$\frac{94,5 \times 4050}{100} = 3.827 \text{ g. o sea, } 28,24 \text{ moles.}$$
- Tetracloruro de silicio:
- $$\frac{5,5 \times 4050}{100} = 223 \text{ g. o sea, } 1,31 \text{ moles.}$$

25. El triclorosilano puro se obtiene por rectificación del bruto en un aparato que tiene una columna de platillos, estando tomadas todas las precauciones para evitar la entrada de aire y de humedad.

EJEMPLO 2 -

30. Se opera como en el ejemplo precedente, pero



admitiendo un caudal horario de ácido clorhídrico de 3,42 m³ por dm² de sección. La temperatura del horno se regula a 270°. Para mantener el nivel del lecho fluido, se inyectan en continuo 435 g. de silicio por m³ de ácido clorhídrico

5. introducido, estando 1/4 de la masa de silicio en forma de aleación con 4% de cobre. El producto bruto ^{obtenido} contiene 96% de triclorosilano y 4% de tetracloruro de silicio. La producción de bruto es de 4950 g. por dm² de horno, a la hora. Se halla en los gases residuarios 25,7% del ácido introducido.

10. Balance de la operación por hora y por dm² de sección del horno.

- Peso de bruto obtenido: 4950 g.
- Acido introducido: 3,42 m³
- Triclorosilano formado:

15.
$$\frac{96 \times 4950}{100} = 4752 \text{ g. o sea } 35,07 \text{ moles.}$$

- Tetraclorosilano:

$$\frac{4 \times 4950}{100} = 198 \text{ g. o sea } 1,16 \text{ moles.}$$

- Silicio introducido : 53,1 moles de las cuales 36,2 han reaccionado y 16,9 o sea 32% se han eliminado.

- 20.

Estos dos ejemplos demuestran que se aumenta la producción del horno elevando un poco la temperatura y

25. aumentando el caudal de ácido clorhídrico. En contrapartida, el rendimiento con relación al ácido clorhídrico y al silicio disminuye. La mayor parte del silicio que escapa a la reacción se recupera por otra parte, en los polvos arrastrados.



EjemPlo 3 -

El reactor mantenido a 250° se carga, al principio, con una mezcla de silicio triturado en granos de 90 micrones y de cloruro cuproso en granos de 90 micrones tambien, cuyo peso representa el 3% del silicio.

5.

Se inyecta ácido clorhídrico al caudal de 1,13 m³ por hora y por dm² de sección. La altura del lecho fluido es de 43 cm. Se la mantiene constante añadiendo en continuo, por m³ de gas clorhídrico inyectado, 404 g.

10.

de una mezcla silicio-cloruro cuproso a 1% de cloruro cuproso. Los gases residuales llevan 19,3% del ácido introducido. Los productos clorados condensados a - 40° , contienen 94,5% de triclorosilano, 4,5% de diclorosilano y 1% de tetracloruro de silicio. La produc-

15.

ción de productos brutos es de 1820 g. por hora y por dm² de sección del horno.

Balance de la operación por hora y por dm² de sección del horno:

- Peso de bruto obtenido: 1820 g.

20.

- Acido introducido: 1,13m³

- Diclorosilano:

$$\frac{4,5 \times 1820}{100} = 819 \text{ g. o sea } 0,81 \text{ mole.}$$

- Triclorosilano:

25.

$$\frac{94,5 \times 1820}{100} = 1720 \text{ g. o sea } 12,69 \text{ moles.}$$

Tetracloruro de silicio: $\frac{1820}{100} = 18 \text{ g. o sea } 0,11 \text{ mole.}$

- Silicio introducido: $\frac{400 \times 1,13}{28} = 16,1 \text{ moles,}$

de las cuales

12,8 moles, o sea el 80% han

reaccionado.

30.



La producción del aparato es menor que en los ejemplos precedentes, porque el caudal de ácido clorhídrico ha sido mucho más reducido, pero, por el contrario, se ha aumentado sensiblemente el rendimiento sobre el silicio. Este ejemplo demuestra que no es necesario que el cobre se introduzca en forma metálica, lo cual es muy conveniente, porque se suprime la necesidad de preparar la aleación cobre-silicio o la de triturar el cobre.

EJEMPLO 4 -

10. El reactor, mantenido a 250° se carga a razón de 6,8 kg. por dm² de sección con una mezcla silicio-cobre a 6% de cobre triturado a la dimensión de 100 micrones. El lecho se fluidifica por medio de una corriente gaseosa cuyo caudal es de 2,3 m³ por hora y por dm².
15. Este gas está constituido por una mezcla de 1,7 m³ de ácido clorhídrico y de 0,6 m³ de hidrógeno. El lecho fluidificado en estas condiciones presenta una altura de 55 cm. Para mantener este nivel, se añaden 370 g. de polvo de silicio por m³. de ácido clorhídrico introducido
20. en el horno. No se efectúa adición alguna de cobre en el curso del experimento que ha durado 30 horas. Los gases residuarios llevan 25,5% del ácido introducido. Por refrigeración a -40° se condensan los productos clorados cuyo peso corresponde a 2,5 kg. por hora y
25. por dm² de sección del horno. Contienen 96% en peso de triclorosilano, 1,5 % de diclorosilano y 2,5% de tetracloruro de silicio.

Balance de la operación por dm² de sección
y por hora:



- ClH introducido: 1,7 m3 o sean 74,3 moles
- Silicio introducido: $370 \times 1,7 = 625$ g.
- Diclorosilano formado: 37,5 g. o sea 0,375 mole.
- Triclorosilano: 2400 g. o sean 17,71 moles.
- 5. - Tetracloruro de silicio: 625 g. o sean 0,37 mole.

o sea en total 18.45 moles correspondientes a 517 g. de silicio y a 55,35 moles de ácido clorhídrico. En consecuencia, 74,5% del ácido y 82,7% del silicio se han transformado en derivados clorados. Vuelve a recuperarse el silicio que no ha reaccionado en los sólidos retenidos en la cámara de despolvado.

10.

Este ejemplo demuestra que el cobre que corresponde a la carga inicial solo se elimina lentamente y es suficiente garantizar la marcha normal de la reacción durante varias decenas de horas antes de que sea necesario volverle a introducir en el horno.

15.

Los ejemplos dados anteriormente no tienen caracter alguno limitativo y pueden introducirse numerosas variantes en la composición de la carga, la temperatura, las presiones y las velocidades de paso, etc., sin salirse del área de la presente invención.

20.

N O T A

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 24 de Junio de 1959 n^o PV.798.387, acogiéndose, por lo tanto, a los

30.



- beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento perfeccionado para
5. la fabricación industrial de triclorosilano"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.^a.- Procedimiento perfeccionado para la fabricación industrial de triclorosilano por reacción de silicio metálico con ácido clorhídrico en presencia
10. de cobre a una temperatura comprendida entre 170 y 350^o C. operando en continuo en un reactor que funciona según el procedimiento del lecho fluidificado, caracterizándose porque el silicio que alimenta el aparato, se halla, por lo menos parcialmente, en forma de polvo de silicio
15. no aleado.
- 2.^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1.^a, caracterizándose porque la carga inicial se prepara, ya sea de una ^{mezcla o de una} aleación de silicio con 3 a 6% de cobre y una vez que ha empezado la reacción,
20. se alimenta el aparato con silicio no aleado, y con cobre en cantidad justamente la suficiente para compensar el silicio transformado y las pérdidas por arrastre mecánico, introduciéndose el cobre según una de las formas siguientes: polvo de cobre metálico puro, polvo de
25. aleación silicio-cobre y cloruro cuproso en polvo.
- 3.^a.- Procedimiento perfeccionado para la fabricación industrial de triclorosilano; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P E C H I N E Y, Compagnie de Produits
Chimiques et Electrometallurgiques.