



## TÍTULO DE PATENTE No. 395447

**Titular(es):** UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

**Domicilio:** Lascuráin de Retana No. 5, Colonia Centro, 36000, Guanajuato, Guanajuato, MÉXICO

**Denominación:** PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA MULTITAREA PARA LA PRODUCCIÓN DE DICLOROSILANO, MONOCLOROSILANO Y SILANO.

**Clasificación:** **CIP:** C01B33/029; B01D3/32; C01B33/04  
**CPC:** C01B33/029; B01D3/009; B01D3/32; C01B33/043; C01B33/046; C01B33/107; Y10S203/00

**Inventor(es):** CÉSAR RAMÍREZ MÁRQUEZ; JUAN GABRIEL SEGOVIA HERNÁNDEZ

### SOLICITUD

|                  |                               |              |
|------------------|-------------------------------|--------------|
| <b>Número:</b>   | <b>Fecha de Presentación:</b> | <b>Hora:</b> |
| MX/a/2017/003086 | 9 de Marzo de 2017            | 13:05        |

**Vigencia:** Veinte años

**Fecha de Vencimiento:** 9 de marzo de 2037

**Fecha de Expedición:** 29 de agosto de 2022

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 5º fracción I, 9, 10 y 119 de la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º fracción V inciso a), sub inciso ii), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), sub inciso ii), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1º, 3º y 5º fracción I y antepenúltimo párrafo del Acuerdo Delegatorio de Facultades del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente documento electrónico ha sido firmado mediante el uso de la firma electrónica avanzada por el servidor público competente, amparada por un certificado digital vigente a la fecha de su elaboración, y es válido de conformidad con lo dispuesto en los artículos 7 y 9 fracción I de la Ley de Firma Electrónica Avanzada y artículo 12 de su Reglamento. Su integridad y autenticidad, se podrá comprobar en [www.gob.mx/impj](http://www.gob.mx/impj). Asimismo, se emitió conforme lo previsto por los artículos 1º fracción III; 2º fracción VI; 37, 38 y 39 del Acuerdo por el que se establecen lineamientos en materia de Servicios Electrónicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

### SUBDIRECTORA DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y QUÍMICA

#### EMELIA HERNÁNDEZ PRIEGO



Cadena Original:  
EMELIA HERNANDEZ PRIEGO|00001000000506482277|SERVICIO DE ADMINISTRACION  
TRIBUTARIA|56|MX/2022/83096|MX/a/2017/003086|Título de patente normal|1223|GAGV|Pág(s)  
1|NTHAayv509dvVu8nHAIVpyA/lxg=

Sello Digital:  
c0fgyxEdZ9qkxvKZ8LAHwwJoP4uBjYZHAbUKDCgZP2GITXOVC+HWQaWwSCz/wNQ4DdiuHuCxH3m5AWNFDZFZFT8HJk7  
67tgOGnj+UeQn1MUM3ycRuqNPod70hOOR26xb2NHt1Ri80oWvt0tXjt01074yehZit9MwXUz9MZoAhP1Cofqnx05Y  
aF4o6cuCtnRhqZLxQuYaZGfIR76F65v9p/dr2gmb1YFEixi0YxevSubZ+xdVStAVH0DpzGHEUjgpsu7/LThw/hp8p  
MxsDxv3q7q7nJz4xglWFQh0Sawx0jLvtIHQZdVyzD5TU+P4MmPHS24v7739DUyoPs4xkR1A==



MX/2022/83096



## **Proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano.**

### OBJETO DE LA INVENCION

5 El objeto de la presente invención es crear un proceso de destilación reactiva multitarea que permita la producción de silano, monoclorosilano, diclorosilano (estos tres productos por el domo de la columna) y tetraclorosilano (por el fondo de la columna), los cuatro productos de alta pureza. Es necesario recalcar que la invención consigue la obtención de cuatro  
10 productos a través de la desproporción del triclorosilano en una sola columna de destilación reactiva.

### ANTECEDENTES

El crecimiento en el interés en la obtención de silano, monoclorosilano, diclorosilano como materia prima precursora de celdas solares de silicio policristalino ha evolucionado de  
15 manera importante en los últimos años. La solicitud de patente **CN103241743 (A)** se refiere a un método de destilación reactiva y equipo para la preparación de silano a través de desproporción directa de triclorosilano. El método de destilación reactiva comprende las siguientes etapas de: introducir triclorosilano refinado con la pureza hasta más de 9N a una torre de destilación de la reacción de desproporción de una sola etapa para preparar el  
20 silano; la extracción de un producto de reacción desde la parte superior de la torre de destilación de la reacción de desproporción de una forma de fase gaseosa, entrando en una torre de silano mediante la utilización de presión diferencial, la obtención de una mezcla de clorosilanos en la parte inferior de la torre, y entrando en una torre de tetracloruro de silicio; se tiene la obtención de un producto de silano en fase líquida de alta pureza en la  
25 parte superior de la torre de silano, la obtención de una serie de clorosilanos sin reaccionar en la parte inferior de la torre, esto conlleva a devolver estos clorosilanos que no han reaccionado a la torre de destilación de la reacción de desproporción; Se consiguen impurezas ligeras y pesadas de la materia prima triclorosilano refinado con la pureza más

baja que 9N se eliminan después de la trichlorosilano pasa a través de una torre de rectificación para su separación a fin de obtener trichlorosilano con la pureza hasta más de 9N. La reacción de desproporción de un solo paso se realiza en una torre de destilación reactiva, el equipo evita un gran número de reacciones circulares para la separación de materiales, los procesos se acortan, la energía se guarda, y el consumo se reduce. La pureza de un producto de silano es más alta. Es evidente que la invención antes relatada, aunque tiene similitud en el proceso que proponemos, dista de ser igual, puesto que solo se obtienen dos productos, y solo uno de ellos es un producto de interés. A decir verdad, esta patente no se refiere a la complejidad que requiere el diseño de una columna de destilación reactiva multitarea.

También en la solicitud de patente **CN103979544 (A)** da a conocer un método utilizado para la producción de silano y trichlorosilano a través de destilación reactiva. El método comprende un dispositivo de destilación reactiva en donde se realiza la reacción de desproporción o la reacción inversa-desproporción; esta invención se caracteriza por el uso de un catalizador líquido el cual se obtiene mediante la mezcla de una amina alicíclica y una amina aromática. Este catalizador se utiliza para la reacción de desproporción o la reacción inversa-desproporción. Según el método, el tratamiento previo del catalizador líquido no es necesario, y es conveniente que ocurra desplazamiento del catalizador. Es necesario acotar que no existe bloqueo del sistema posterior y la recuperación de catalizador inactivo es simple, también es necesario decir que no se generan residuos, haciendo de este un método limpio y agradable para el medio ambiente. La tasa de conversión de la reacción de desproporción o la reacción inversa de desproporción es alta, y el funcionamiento de los procesos de producción es simple. En comparación con esta invención la nuestra dista aún más puesto que si se habla de un proceso de destilación reactiva ellos son más específicos en el catalizador usado y nunca mencionan que se generan cuatro productos en la columna de destilación reactiva, y obviamente no es deducible el cómo lograr la obtención de estos cuatro productos en dicha columna, puesto que los procesos que involucran reacciones no son fáciles de diseñar.

Luego en la solicitud de patente **CN103172071 (A)** se refiere a un dispositivo y un método para la preparación de silano de alta pureza a través de desproporción de destilación reactiva del triclorosilano. El procedimiento comprende un proceso de destilación reactiva de desproporción, un proceso de absorción de tetracloruro de silicio, un proceso de lecho fijo de absorción y un proceso de llenado del producto. El método comprende los siguientes pasos: se adopta la reacción de desproporción de dos pasos, y la acción de separación de la destilación de una columna de destilación reactiva que se utiliza para obtener finalmente un gas mixto de silano y diclorosilano en la cima de la columna para ser utilizado como gas no condensable de un condensador para ser extraído, y se obtiene un producto de tetracloruro de silicio en el fondo de la columna después de la formación de reacción; un producto gaseoso que se recupera a través de la columna destilación reactiva, entra en una columna de silicio absorción tetracloruro, en el que la tarea principal la absorción del silano, además que se introduce un líquido de absorción en la columna de desorción del tetracloruro de silicio; el diclorosilano desorbido se recupera en el superior de la columna, y el líquido de desorción de la columna se retorna de nuevo a la torre de absorción de tetracloruro de silicio. El gas absorbido se introduce en una columna de lecho fijo para absorber a fin de obtener un producto de silano de alta pureza; para finalmente introducir el silano obtenido en un tanque de compensación. El equipamiento tecnológico mencionado es simple, y el producto obtenido es silano de alta pureza. La invención presentada muestra una serie de procesos para la obtención de silano de alta pureza y como primera diferencia nosotros proponemos un solo equipo para la producción de silano de alta pureza y no solo eso, sino que le damos mayor relevancia a nuestro proceso produciendo dos productos más de alto valor agregado en el mercado.

Si bien, se le con detenimiento las patentes que se presentan anteriormente se pueden encontrar similitudes en el proceso de obtención de silano, pero es evidente que nuestro proceso presenta una serie de ventajas tecnológicas que diferencian a las patentes mencionadas; por mencionar el más importante es el diseño de un único equipo de destilación reactiva con el cual obtenemos tres productos de interés y no solo uno, y un

producto por el fondo que se puede retornar al proceso bajo el tratamiento adecuado. En la búsqueda del estado del arte también es evidente que encontramos publicaciones en el ámbito científico, es por ello que nos gustaría enumerar una serie de publicaciones que se relacionan al tema, pero que estamos seguros no representan, ni se aproximan a la problemática que nosotros resolvemos, por ejemplo:

#### Breve Resumen

10       ■ Huang et al. (2013), presentan una columna de destilación reactiva para la desproporción catalítica de triclorosilano a silano que incluye tres reacciones reversibles consecutivas con una conversión termodinámica a silano tan baja como 0,2% y no tiene importancia práctica usando los reactores convencionales. Sin embargo, este sistema de reacción se caracteriza por una gran distinción en los puntos de ebullición de los componentes, lo que hace que la destilación reactiva sea extremadamente favorecida. Sin embargo, la columna de destilación reactiva normal posee la escasez de requerimiento de refrigeración alto ya que el punto de ebullición estándar del producto silano es muy bajo. Aquí se propone una nueva columna de destilación reactiva con intercondensadores colocados en su interior, esto representa una alternativa factible para aliviar este inconveniente. El documento muestra la factibilidad de obtener una reducción significativa de la carga de refrigeración cuando se introducen condensadores intermedios entre las zonas de rectificación y de reacción También aquí se habla de los efectos de los parámetros de configuración y las condiciones de funcionamiento para un óptimo diseño y funcionamiento del esquema propuesto.

25       Es necesario hacer la distinción que este proceso habla de la producción de un solo componente de interés por el domo y muestra la dificultad que es obtener ese componente, dada la complejidad de los esquemas reactivos, es por ello que toma aún más valor la propuesta presentada por nosotros en la que obtenemos tres productos de interés por domo con el esquema reactivo.

### Breve descripción

- 5      ■ Alcántara-Avila et. al. (2015), presentan una columna de destilación reactiva para la desproporción catalítica de triclorosilano a silano que incluye tres reacciones reversibles consecutivas. Al igual que el documento anterior en este se discute la escasez de alto requerimiento de refrigeración. La naturaleza del artículo científico propone un procedimiento iterativo de simulación-optimización para considerar los cambios de temperatura en etapas debido a la integración del calor. Aquí se muestra que la instalación de dos intercondensadores resulta en la mejor opción con ahorros económicos altos.
- 10     Como el artículo anterior en ningún sentido se muestra el diseño de un equipo multitarea, siendo solo un artículo que proporciona datos de relevancia económica en la producción de silano.

### Breve descripción

- 15      Ramírez-Márquez et al. (2016), esbozan levemente lo que es el diseño de la columna de destilación reactiva multitarea, pero el mayor enfoque de dicho artículo se centra en estudiar las propiedades de control de la columna de destilación reactiva multitarea para producir silano, diclorosilano y monoclorosilano. Por lo que se muestra el ajuste de control, el cual se definió de tal manera que la columna  
20      puede trabajar en modo multitarea produciendo los tres componentes de interés en alta pureza. En este documento se estudiaron varias estrategias de control para definir el mejor comportamiento dinámico que permita producir esos tres componentes dentro de la misma columna. Con el fin de observar el comportamiento dinámico de la columna de destilación reactiva multitarea, se  
25      ensayó este sistema bajo diversas estrategias de control: temperatura, composición y cascada (temperatura / composición), teniendo como objetivo mantener la pureza de los silanos en 99,5% mol. En este documento se esboza la posibilidad de obtener un diseño de una única columna de destilación reactiva que sería capaz de producir

todos los productos. Este documento fue puesto a disposición pública el 9 de agosto del 2016.

#### Breve descripción

- 5 Alcántara-Avila et al. (2016), proponen una columna de destilación reactiva multitarea con intercambiadores de calor intermedios que tiene la flexibilidad de cambiar entre la producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano de la desproporción del triclorosilano. Debido a que la destilación reactiva que separa silano utiliza un refrigerante costoso, se instalan intercambiadores de calor
- 10 intermedios para reducir el coste y el consumo de energía de los refrigerantes caros. Se utilizan en dicho artículo herramientas de optimización de programación matemática se combinan para encontrar el mejor número, ubicación y distribución de calor de los intercambiadores intermedios.
- 15 En este documento del cual también somos participes toma otra vertiente del problema referente al uso de refrigerantes en el condensador, es por ello que esta publicación no discute el diseño per se de la columna. Aunque también se habla de una columna capaz de producir tres componentes de interés por el domo.

#### PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER

- 20 En los procesos actuales de destilación reactiva usada en obtención de silano solo se obtienen dos productos (silano por el domo de la columna y tetraclorosilano por el fondo de la columna), la mejora que nosotros presentamos con la columna multitarea en comparación con la tecnología antes mencionada representa que se pueden crear procesos que conjuguen la obtención de varios productos en una sola columna de destilación
- 25 reactiva; esto técnicamente resuelve mejoras en los procesos de obtención de no solo un producto de relevancia industrial, sino de tres productos de valor agregado que se pueden producir por el domo y un producto que se puede recircular al proceso por el fondo

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Fig. 1. Muestra un proceso de destilación reactiva multitarea.

### Lista de los signos de referencia utilizados

- |    |   |  |
|----|---|--|
| 5  | 1 | Alimentación de triclorosilano                               |
|    | 2 | Zona Reactiva  |
|    | 3 | Condensador  |
|    | 4 | Flujo de destilado (silano, diclorosilano o monoclorosilano) |
|    | 5 | Rehervidor   |
| 10 | 6 | Flujo de fondo   |
|    | 7 | Zona de rectificado  |
|    | 8 | Zona de agotamiento  |

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 15 Proceso para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano por medio de una columna de destilación reactiva multitarea.

La corriente de alimentación (1) es conducida a un dispositivo llamado columna de destilación reactiva que consta de tres zonas: zona reactiva (2), zona de rectificado (7) y zona de agotamiento (8). Asimismo, consta de equipo auxiliar que ayuda en las labores de calentar el fluido, esta tarea es llevada a cabo por el rehervidor (5) y también de otro equipo llamado condensador (3), el cual nos remedia el cambio de estado de cualquiera de nuestros productos de domo para hacer más fácil su manejo. El flujo de destilado (4) va a cambiar dependiendo de las condiciones que requiera el proceso para obtener el producto deseado en ese momento, el flujo de fondo (6) se conserva haciendo cualquier variación en el equipo y por último y no menos importante se hace referencia a el catalizador “Amberlyst” “A-21”, el cual solo se encontrara en la zona reactiva.

El invento se refiere a un proceso para la producción de silano, diclorosilano o monoclorsilano.

El silano, diclorosilano y monoclorsilano se emplean en la fabricación de silicio destinado a las celdas solares. Para la fabricación de las celdas solares de silicio policristalino generalmente se consta de tres fases en la primera se obtiene el silicio grado metalúrgico con una pureza del 98%, para luego reducir el cuarzo en un horno eléctrico. En la segunda etapa el silicio grado metalúrgico se hace reaccionar usando ácido clorhídrico para obtener los gases triclorosilano y silano. En la tercera fase la obtención del silicio policristalino mediante reducción o pirolisis de los gases: silano, diclorosilano y monoclorsilano. Esto se hace en varios procesos de destilación, recuperándose el silicio. Este silicio es ahora silicio grado semiconductor según la reacción inversa. Este procedimiento, es denominado proceso Siemens, requiere mucha energía y no es eficiente, lo cual eleva considerablemente el costo del material.

Actualmente en la producción de silicio policristalino existe la implementación de columnas de destilación reactiva para la desproporción del triclorosilano a un solo producto que es el silano. Es importante hacer énfasis en que la intensa búsqueda bibliográfica que se ha realizado no se encontró un proceso capaz de producir tres compuestos de interés con un solo equipo y que lleve una reacción catalítica de por medio. Por lo anterior se propone un proceso adecuado que nos brinda la ventaja técnica de obtener tres compuestos de gran interés comercial en el sector energético, en donde la destilación reactiva se convierte una tecnología particularmente atractiva para las reacciones como la desproporción del triclorosilano. La idea básica, es combinar la reacción y la destilación en una sola columna la cual nos permita obtener los tres productos de interés por el domo de la misma. Como se menciona anteriormente existen en la literatura procesos de destilación reactiva para la obtención de uno solo producto en el domo, lo que se propone en dicho escrito es proporcionar la ventaja técnica de producir con un solo equipo tres compuestos de interés comercial, en comparación de los tres equipos que se requerirían originalmente.

La estructura básica de la mayoría de los procesos de producción consiste en un recipiente, donde una reacción química tiene lugar, el consumo de reactivos y la producción de tres productos deseados y un subproducto que se puede tratar para reciclarlo al proceso. La tarea consiste en encontrar las condiciones necesarias para encontrar un esquema que produzca los tres componentes (silano, diclorosilano y monoclorosilano), es decir un diseño multitarea, que respete el número de etapas, etapa de alimentación, retención y zona reactiva. Lo que se pretende encontrar es un diseño que cumpla con las mismas especificaciones para producir los tres componentes, es decir una columna de destilación reactiva multitarea; para después encontrar el cambio adecuado de condiciones para pasar de un producto a otro.

Las fases del proceso para la elaboración de la columna multitarea involucran las siguientes etapas de elaboración de columnas de destilación reactiva para la obtención de silano, diclorosilano y monoclorosilano:

- 1) Lo primero que hay que señalar es la reacción que se lleva a cabo en el proceso, esta tiene lugar en tres etapas, que tienen como productos intermedios al diclorosilano y al monoclorosilano y como subproducto al tetraclorosilano, según las ecuaciones 1 a 3.



- 2) La incorporación de un modelo termodinámico adecuado es tan importante como el modelo cinético, ya que la mezcla es no polar, el modelo seleccionado es el Peng-Robinson para realizar el cálculo termodinámico.

- 3) La alimentación del compuesto (triclorosilano) se lleva a cabo a una presión de entre 5.4 a 5.6 bares, a una temperatura de 49 a 51 °C y a un flujo de alimentación

que puede variar de los 9.9 a 10.1 kmol/h, con una presión de 2.4 a 2.6 bares en el condensador y una caída de presión en la columna de 0.005 bares.

- 5 4) La columna debe constar de tres zonas: la zona reactiva, zona de rectificación, y zona de agotamiento. Las etapas reactivas deben de tener el catalizador adecuado, en el rango óptimo de temperatura de vida del catalizador. La desproporción del triclorosilano puede ser catalizada por varios tipos de catalizadores, como el tricloruro de aluminio y algunas resinas de intercambio iónico. Entre estos catalizadores, los de intercambio de ion amina son la mejor opción debido a su actividad relativamente alta y su estado sólido inmovilizado. Los datos experimentales muestran que las velocidades de reacción razonables se alcanzan a temperaturas en un rango de 90 a 100 ° C, que pueden ser fácilmente establecidos en las columnas de destilación operados entre 1 y 10 bares.

15 Se detectan limitaciones de tiempo de residencia si: el tiempo de residencia para la reacción es largo, por lo que necesitarían un tamaño de columna grande y valores grandes de retención; por lo que podría ser más económico utilizar un arreglo reactor separador convencional. Los datos ideales de retención del equipo es de 0.15 m<sup>3</sup>. Una restricción final puede ser la desactivación del catalizador. El catalizador seleccionado es el "Amberlyst" (A-21), ya que este muestra velocidades de reacción razonables entre 30 y 80 °C, con una resistencia térmica sugerida de operación entre 90 y 100 °C. El uso del catalizador en empacado para la destilación reactiva podría no ser adecuado dependiendo la configuración de la columna, es importante tener la posibilidad de sustituir el catalizador de manera fácil y que no resulte costoso.

- 25 5) Con las condiciones adecuadas de alimentación, con la elección del catalizador y la reacción; el diseño de la columna para cada componente se llevó a cabo por medio de un estudio en el cual tenía el propósito inicial de verificar si era posible la obtención de los tres productos de interés por el domo de cada una de las columnas

de destilación reactiva. Es por ello, que inicialmente se determinó el número de etapas totales de la columna para garantizar la separación a la pureza deseada de nuestros compuestos de interés. Paralelamente se llevó a cabo el estudio del número de etapas reactivas que se incluyen en las etapas totales, de manera que se alcanzara una conversión de triclorosilano a diclorosilano y de monoclorosilano finalmente a silano, superior al 99.9%. Con ello también se determinó el diámetro de la columna necesario para la producción de cada componente.

6) Con los datos que se adquirieron de cada una de las columnas individuales, se determinó la elaboración de una única columna con la premisa de respetar las dimensiones más grandes de las columnas individuales. Los valores adecuados que se obtuvieron son de 65 etapas las cuales incluyen el rehervidor y el condensador de la columna, con una altura de columna de entre 38 y 45 metros. El diámetro de la columna adecuado se encuentra entre 1 y 1.5 m.

7) El número de etapas reactivas que mostraron mayor conversión es de 29 etapas con una ubicación de la etapa 21 a la 50, considerando la etapa 1 la del condensador.

8) Se tiene un intervalo de operación entre 1.72 y 2.63 bares para los tres componentes a una pureza en 0.999 de fracción mol. Para cada componente se puede ver que la variación de carga térmica aumenta o se reduce al aumentar la presión.

9) Las condiciones de operación de la columna de para purificar silano, diclorosilano y monoclorosilano que fueron más adecuadas son: para el silano un reflujo de 64.56 y una carga térmica de 602.7 kW; para el diclorosilano un reflujo de 46.23 y una carga térmica de 863.2 kW; y para el monoclorosilano un reflujo de 47.67 y una carga térmica de 1512.2 kW, todas estas condiciones a una presión entre los 2.32 y 2.34 bares.



- 10) Ya encontrados todas estas condiciones de operación se tiene que encontrar la estrategia adecuada para el cambio de producto en la columna y esto se llevó a cabo bajo la maniobra de buscar el cambio más adecuado entre las condiciones sin alterar la naturaleza del proceso. Se concretó la posibilidad de cambiar de un componente a otro con la pureza requerida, mediante la variación en la carga térmica y la relación de reflujo entre los parámetros anteriormente mencionados.
- 5
- 11) El cambio de producto de domo se lleva a cabo de manera muy trivial con un controlador de temperatura ubicado en la etapa número 3 de la columna, se realizó un cambio en la temperatura de dicho controlador, al llegar a la temperatura del producto en cuestión, datos que se obtienen de cada columna individual ( $-43.27^{\circ}\text{C}$  para el diclorosilano,  $-8.30^{\circ}\text{C}$  para el monoclorosilano y  $33.05^{\circ}\text{C}$  para el silano), se realiza el cambio de componente en el domo sin ningún inconveniente. Se encontró que sólo existe una ruta por la cual se puede llevar a cabo el cambio de componente: diclorosilano–monoclorosilano–silano–diclorosilano–monoclorosilano, cerrando el ciclo con la obtención de diclorosilano.
- 10
- 15

De todas las etapas anteriormente mencionadas es importante mencionar que, en contra de las ventajas que expone la destilación reactiva hay una serie de posibles limitaciones y dificultades a considerar en una columna de destilación reactiva para la desproporción del triclorosilano a los tres productos deseados en una sola columna multitarea. Las limitaciones generales y sus consecuencias para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano son los siguientes: en primer lugar, se tiene que revisar la volatilidad relativa de los componentes. Los reactivos y los productos deben tener la volatilidad adecuada para mantener altas concentraciones de reactivos y bajas concentraciones de productos de la zona de reacción. Es transcendental también resaltar que las diferencias de punto de ebullición de silano, diclorosilano, monoclorosilano, triclorosilano y tetracloruro de silicio son muy grandes, para una presión de 5 bares. Consecuentemente, la separación

20

25

por destilación es en estos casos debería ser muy simple. Por lo tanto, la volatilidad relativa es favorable para la aplicación de destilación reactiva multitarea.

Además, es importante que las altas velocidades de reacción pueden obtenerse en condiciones de destilación. Aquí es importante tener en cuenta, que las reacciones de desproporción deben llevarse a cabo en un pequeño intervalo de temperaturas. Si la temperatura es demasiado baja, entonces las reacciones requieren tiempos de residencia lentos y altos. Las altas temperaturas causan tasas de desactivación del catalizador no deseados.

## 10 EJEMPLOS

La obtención de los silanos es, sin duda, un proceso que presenta muchos inconvenientes, principalmente, en el costo para su obtención debido a que se requieren purezas bastante elevadas. Una alternativa al proceso convencional de producción de silanos involucra el uso de destilación reactiva (DR), la cual abate la gran desventaja del proceso convencional, el cual requiere un gran número de columnas de destilación para obtener el producto final. Dicho esto, se presenta la propuesta de un diseño conceptual de una columna única de DR para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano de alta pureza.

La reacción consiste en tres etapas. En la primera etapa, el triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) se convierte en diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) y tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ). Posteriormente, el diclorosilano reacciona para obtener monoclorosilano ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ) y triclorosilano. Finalmente, el monoclorosilano es transformado en silano ( $\text{SiH}_4$ ) y diclorosilano, en la Tabla 1 se muestran los parámetros cinéticos de la reacción.

Tabla 1. Parámetros cinéticos para la desproporción del triclorosilano en fase líquida.

|    | k0 [s-1] | E<br>[J/mol] | K0     | $\Delta H$<br>[J/mol] |
|----|----------|--------------|--------|-----------------------|
| r1 | 73.5     | 30045        | 0.1856 | 6402                  |
| r2 | 949466.4 | 51083        | 0.7669 | 2226                  |
| r3 | 1176.9   | 26320        | 0.6890 | -2548                 |

Ya que la mezcla es no polar, se seleccionó la ecuación de estado Peng-Robinson para realizar el cálculo termodinámico.

- 5 La columna de destilación reactiva típica consta de tres secciones: la zona de rectificación, la zona de reacción y la sección de agotamiento, situados en la parte superior, media e inferior, respectivamente, con el catalizador sólido empacado en el medio de la columna.

El trabajo se realizó el diseño de una columna de destilación reactiva multitarea (producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano).

- 10 Para la separación del silano y monoclorosilano, el diseño consta de una columna DR de 62 platos, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50, con una relación de reflujo de 63 y 47 respectivamente. La alimentación se lleva a cabo en el plato 51 a una presión de 5.5 atm, a una temperatura de 323.15 K y a un flujo de 10 kmol/h, con una presión de 2.5 atm en el condensador para el silano y de 2 atm para el monoclorosilano
- 15 y una caída de presión en la columna de 0.5 kPa, y con un holdup de 0.15 en volumen metro cúbico. Posteriormente, para la separación del diclorosilano, el diseño consta de una columna DR de 65 platos, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50, con una relación de reflujo de 33 moles. La alimentación es a las condiciones mencionadas para el silano y monoclorosilano, con una presión que puede ir desde los 1.5
- 20 atm en el condensador. Una vez obtenidos los tres diseños se observa cual es el que requiere el mayor número de etapas para usar ese como base. La columna de DR multitarea se basa en los parámetros descritos para la columna del diclorosilano. Las condiciones de

operación como los es la presión, carga térmica y relación de reflujo para cada uno de los componentes a una pureza molar de 0.995 se muestra en la Tabla 2, los valores señalados con un guion [-] son puntos de operación no factibles.

Tabla 2. Condiciones de operación de la columna destilación reactiva para purificar silano, diclorosilano y monoclorosilano.

| Presión<br>[atm] | Silano  |                          | Monoclorosilano |                          | Diclorosilano |                          |
|------------------|---------|--------------------------|-----------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
|                  | Reflujo | Carga<br>Térmica<br>[kW] | Reflujo         | Carga<br>Térmica<br>[kW] | Reflujo       | Carga<br>Térmica<br>[kW] |
| 0.50             | -       | -                        | -               | -                        | 17.89         | 633.3                    |
| 1.70             | 106.81  | 987.2                    | 42.89           | 815.5                    | 36.72         | 1196.6                   |
| 1.80             | 93.53   | 866.5                    | 43.26           | 820.0                    | 38.46         | 1247.3                   |
| 1.90             | 83.68   | 777.1                    | 43.72           | 826.3                    | 40.23         | 1298.7                   |
| 2.00             | 76.58   | 712.5                    | 44.26           | 834.0                    | 42.04         | 1350.8                   |
| 2.10             | 71.40   | 665.3                    | 44.86           | 842.7                    | 43.88         | 1403.7                   |
| 2.20             | 67.52   | 629.9                    | 45.52           | 852.5                    | 45.76         | 1457.5                   |
| 2.30             | 64.56   | 602.7                    | 46.23           | 863.2                    | 47.67         | 1512.2                   |
| 2.40             | 62.24   | 581.2                    | 46.98           | 874.5                    | 49.63         | 1568.0                   |
| 2.50             | 60.39   | 564.0                    | 47.78           | 886.6                    | 51.64         | 1624.8                   |
| 2.60             | 58.89   | 549.9                    | 48.61           | 899.4                    | 53.69         | 1682.9                   |
| 4.50             | 52.23   | 477.5                    | -               | -                        | -             | -                        |

## BIBLIOGRAFÍA

- Optimization of a reactive distillation process with intermediate condensers for silane production. Alcántara-Avila, J. R., Sillas-Delgado, H. A., Segovia-Hernández, J. G., Gómez-Castro, F. I., & Cervantes-Jauregui, J. A. (2015).  
5 Computers & Chemical Engineering, 78, 85-93.
- Optimization of a reactive distillation process with intermediate condensers for silane production. Alcántara-Avila, J. R., Sillas-Delgado, H. A., Segovia-Hernández, J. G., Gómez-Castro, F. I., & Cervantes-Jauregui, J. A. (2015).  
10 Computers & Chemical Engineering, 78, 85-93.
- Dynamic behavior of a multi-tasking reactive distillation column for production of silane, dichlorosilane and monochlorosilane. Ramírez-Márquez, C., Sánchez-Ramírez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Gómez-Castro, F. I., Ramírez-Corona, N., Cervantes-Jauregui, J. A., & Segovia-Hernández, J. G. (2016). Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 108, 125-138.
- 15 • Design of a Multitask Reactive Distillation with Intermediate Heat Exchangers for the Production of Silane and Chlorosilane Derivates. Alcántara-Avila, J. R., Tanaka, M., Ramírez Márquez, C., Gómez-Castro, F. I., Segovia-Hernández, J. G., Sotowa, K. I., & Horikawa, T. (2016). Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(41), 10968-10977.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano que comprende: la corriente de alimentación del trichlorosilano (1) es conducida a la columna de destilación reactiva que consta de tres zonas: zona reactiva (2), zona de rectificado (7) y zona de agotamiento (8). El rehervidor (5) en la parte inferior de la columna y condensador (3) en la parte superior. El flujo de destilado (4) va a cambiar dependiendo de la carga térmica y el reflujo que requiera el proceso para obtener el producto deseado; para el silano reflujo entre los 106.81 molar y los 57.64 molar y combinar con carga térmica entre los 987.2 kW y los 538.1 kW, respectivamente; y para realizar el cambio de producto a monoclorosilano, el reflujo tiene que descender de manera paulatina hasta un valor máximo de 49.48 molar combinado con una carga térmica de 912.7 kW, u operando en la producción de monoclorosilano con valores de reflujo de 42.66 molar y una carga térmica combinada de 813.4 kW, y sin necesidad de pasar por la obtención del monoclorosilano, se puede obtener el diclorosilano con la combinación del reflujo con un valor de 53.69 molar y la carga térmica de 1682.9 kW, o con reflujo de 35.01 molar y carga térmica de 1146.6 kW.
2. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en las reivindicaciones 1-3, en donde la reacción consiste en tres etapas. En la primera etapa, el trichlorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) se convierte en diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) y tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ). Posteriormente, el diclorosilano reacciona para obtener monoclorosilano ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ) y trichlorosilano. Finalmente, el monoclorosilano es transformado en silano ( $\text{SiH}_4$ ) y diclorosilano.
3. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación del compuesto (trichlorosilano) se lleva a cabo a una presión de entre 5.4 a 5.6 bares, a una temperatura de 49 a 51 °C y a un flujo de alimentación que puede

variar de los 9.9 a 10.1 kmol/h, con una presión de 2.4 a 2.6 bares en el condensador y una caída de presión en la columna de 0.005 bares.

4. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en la reivindicación 1, en donde la desproporción del triclorosilano puede ser catalizada por varios tipos de catalizadores, como el triclóruo de aluminio y algunas resinas de intercambio iónico.
5. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en las reivindicaciones 1 y 5, en donde la desproporción del triclorosilano es catalizada más específicamente por catalizadores de intercambio ion amina.
6. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en la reivindicación 1, en donde el número de etapas es de 65, las cuales incluyen el rehervidor y el condensador de la columna de destilación, con una altura de columna de entre 38 y 45 metros.
7. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el diámetro de la columna se encuentra entre 1 y 1.5 metros.
8. El proceso de destilación reactiva multitarea descrito en las reivindicaciones 1, 8 y 9 caracterizados porque para la separación del silano y monoclorosilano, el diseño consta de una columna DR de 62 platos, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50, con un reflujo de 63 y 47 molar, respectivamente.
9. El proceso de destilación reactiva multitarea descrito en las reivindicaciones 1, 8 y 9 caracterizados porque, para la separación del diclorosilano, el diseño consta de una columna DR de 65 platos, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50, con un de reflujo de 33 molar.
10. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en la reivindicación 1, en donde las condiciones de operación de la columna de para purificar silano, diclorosilano y monoclorosilano son: para el silano un reflujo de 64.56 y una carga térmica de 602.7 kW; para el

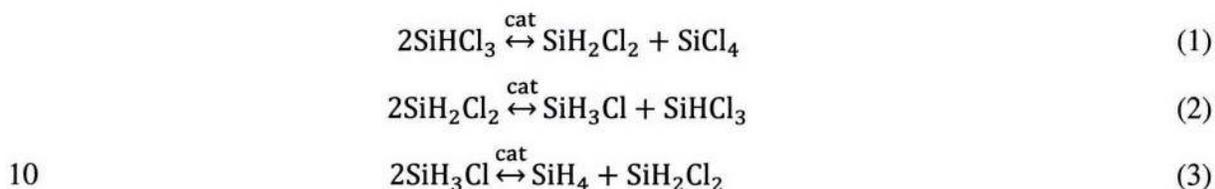
diclorosilano un reflujo de 46.23 y una carga térmica de 863.2 kW; y para el monoclorosilano un reflujo de 47.67 y una carga térmica de 1512.2 kW.

- 5
11. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en las reivindicaciones 1 y 12 en donde las condiciones de operación de la columna se llevan a cabo a una presión entre los 2.32 y 2.34 bares.
- 10
12. El proceso de destilación reactiva multitarea para la producción de diclorosilano, monoclorosilano y silano descrito en la reivindicación 1, en donde la ruta por la que se lleva a cabo el cambio de componente es: diclorosilano–monoclorosilano–silano–diclorosilano–monoclorosilano, cerrando el ciclo con la obtención de diclorosilano.



## RESUMEN

Se presenta el proceso de producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano por medio de una columna de destilación reactiva multitarea, estos tres productos que se obtienen por el domo de la columna, son de gran interés comercial e industrial en el sector energético. La invención consta de la obtención de los tres productos de interés en una sola columna de destilación reactiva que llamamos multitarea, la reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:



Se ha demostrado que es factible obtener un diseño multitarea, en el cual se obtienen los tres productos de interés en el domo de la columna, esto bajo un proceso en el que se hacen variaciones en las condiciones de operación para favorecer la reacción a los componentes deseados; el proceso cuenta con un sinnúmero de problemas que se resolvieron para encontrar el diseño adecuado, por detallar alguno de estos inconvenientes es que cuando se tienen procesos que involucran reacciones catalíticas, las condiciones del sistema se acotan a un intervalo de operación muy reducido, es por ello que la elaboración de este proceso no resulta ser trivial. Por lo anterior no se reportan columnas de destilación reactiva multitarea en la literatura. Los beneficios creemos saltan a la vista, puesto que con la operación de un solo equipo podemos obtener tres productos de gran interés en el sector energético como lo son el silano, diclorosilano y monoclorosilano. El proceso debe ser aplicable en el esquema convencional de producción de silicio policristalino lo cual representaría una ventaja en el uso regular de las tecnologías de energía solar tanto industrial como domésticamente.

FIGURAS

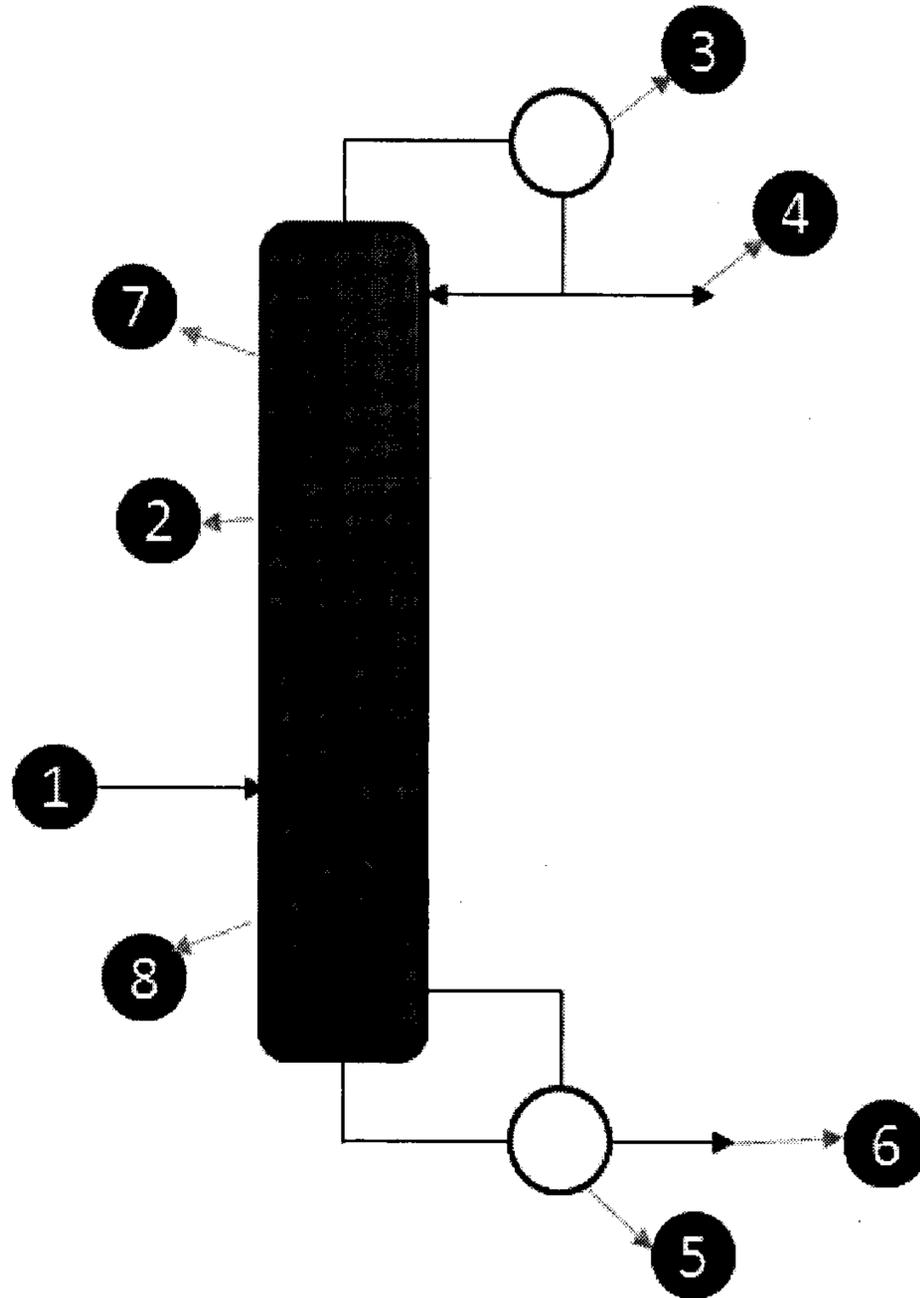


Figura 1