

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 219**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2009 E 09730025 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2262729**

54 Título: **Proceso para eliminar aluminio y otros cloruros de metal de los clorosilanos**

30 Prioridad:  
**07.04.2008 US 80918**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.02.2014**

73 Titular/es:  
**LORD LTD LP (100.0%)  
6050 Santo Road, Suite 240  
San Diego, California 92124, US**

72 Inventor/es:  
**LORD, STEPHEN MICHAEL**

74 Agente/Representante:  
**RIZZO, Sergio**

**ES 2 441 219 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para eliminar aluminio y otros cloruros de metal de los clorosilanos

Antecedentes de la invención

5 **[0001]** Esta invención hace referencia generalmente al campo de producción de clorosilano y más específicamente a un proceso para eliminar cloruros de aluminio y otros metales a partir de clorosilanos. En la mayoría de procesos para producir silicio de alta pureza, con una demanda en aumento para los dispositivos foto-voltaicos, el primer paso consiste en convertir silicio impuro, aproximadamente un 99%, conocido como silicio de grado metalúrgico, MGS, en un clorosilano líquido, utilizando triclorosilano,  $\text{SiHCl}_3$ , que puede purificarse a altos niveles y después convertirse de nuevo en un silicio sólido de alta pureza. En este primer paso, que comúnmente  
10 tiene lugar en un reactor de lecho fluidificado, el silicio sólido impuro reacciona con un gas que contiene cloro y se retienen muchas impurezas como sólidos en este reactor o en el equipo de eliminación de polvo como los ciclones. Sin embargo, las propiedades del aluminio, y algunos otros contaminantes, como el antimonio, boro, carbono, indio, galio, fósforo, talio, estaño, titanio, cinc y circonio, son tales que forman compuestos volátiles que se llevan a cabo a partir del reactor con el clorosilano deseado. Por consiguiente, están presentes en el gas  
15 efluyente desde el reactor que se enfría entonces para formar una mezcla de clorosilano líquido, cuyos ingredientes principales son diclorosilano,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , triclorosilano,  $\text{SiHCl}_3$ , y tetracloruro de silicio (también conocido como tetraclorosilano),  $\text{SiCl}_4$ , que puede purificarse mediante medios convencionales, principalmente mediante destilación. El aluminio es particularmente importante ya que está presente en grandes cantidades, 2000-10000 ppma (partes por millón de átomos) en una fuente de alimentación de grado metalúrgico y, como el boro, actúa como un dopante activo mediante la electricidad en un silicio de alta pureza y por lo tanto debe reducirse a niveles muy bajos; el boro, sin embargo, sólo está presente en la fuente de alimentación del grado metalúrgico aproximadamente en 20-100 ppma. Además, el cloruro de aluminio,  $\text{AlCl}_3$ , tiene propiedades inusuales ya que no forma una fase líquida a una presión atmosférica. Cerca de esta presión atmosférica como se utilizaría típicamente para la destilación, se convierte directamente de sólido a gas; es, sin embargo,  
25 parcialmente soluble en clorosilanos dependiendo de la temperatura. Así, es posible eliminar el cloruro de aluminio mediante la destilación pero resulta muy difícil ya que tiende a formar depósitos sólidos dentro del sistema de destilación y hace imposible generar directamente residuos líquidos con una alta concentración de aluminio, requiriendo así la disposición de más residuos con un alto impacto ambiental y económico. Según se ha explicado anteriormente, existen otros metales que también forman compuestos volátiles y que también son  
30 cloruros. De estos cloruros, los que más, el antimonio, indio, galio, talio, estaño, cinc y circonio, se comportan de manera similar al aluminio y por lo tanto tienden a eliminarse con él y sólo uno, el titanio, no lo hace. De los elementos restantes, boro, carbono y fósforo, que forman compuestos volátiles, los compuestos de boro y carbono no se comportan como el aluminio y deben eliminarse de alguna manera. Los compuestos de fósforo tampoco se comportan como el aluminio, pero ciertos compuestos de fósforo,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PCl}_5$  y  $\text{POCl}_3$ , pueden combinarse con cloruro de aluminio para formar aductos y pueden eliminarse con el aluminio, y uno,  $\text{PCl}_3$ , no puede. Los aductos son mezclas combinadas débilmente de un ácido de Lewis y una base de Lewis y así pueden formarse y disociarse fácilmente. Esta capacidad de los aductos de cloruro/fosfina de aluminio sólido para disociarse es particularmente preocupante ya que los sólidos atrapados en filtros o tanques pueden liberar fosfina gaseosa o disuelta de manera inesperada y provocar un pico en la concentración de fósforo.

40 **[0002]** La mayoría de las patentes de la técnica anterior en producción de clorosilano no mencionan la eliminación de cloruros de metal ni mencionan la eliminación de fósforos combinándolos con cloruro de aluminio. En la patente estadounidense 4.676.967 de Breneman "*High Purity Silane and Silicon Production*" la presencia de cloruros de metal se menciona al eliminarlos casualmente como parte de una corriente de residuos cuyo objetivo principal es la eliminación del polvo de silicio metalúrgico restante. Se deja que los sólidos se asienten en el fondo de la columna y los contenidos líquidos y sólidos del fondo se voltean periódicamente para su disposición.  
45 Esta se considera la "única corriente de residuos del proceso global integrado". (página 5 línea 40).

**[0003]** La patente estadounidense US 2004/0042949 A1 por Block et al. "*Method for Removing Aluminum from Chlorosilanes*" y en la patente estadounidense 6.887.448 por Block et al. "*Method of Production of High Purity Silicon*".

50 **[0004]** Estas invenciones utilizan la destilación a una temperatura mayor a 160°C y una alta presión (25-40 bar).

**[0005]** La solicitud de patente estadounidense 2007/0098612 A1 por Lord "*A Set of Processes for Removing Impurities from a Silicon production Facility*".

55 **[0006]** Esta solicitud menciona varios procesos y menciones de la técnica anterior destacando que la diferencia entre procesos basados en clorosilano y en bromosilano consiste en que durante el proceso basado en clorosilano se requiere un paso de filtración adicional para eliminar el cloro de aluminio sólido.

[0007] Las deficiencias de la tecnología de separación de la técnica anterior también se analiza en la tecnología de la técnica anterior para procesar los residuos que contienen el aluminio.

5 [0008] En US 5.066.472 por Ruff, página 1 línea 28 "Los clorosilanos se separan común y generalmente de los residuos sólidos mediante destilación, dejando como residuo una suspensión que requiere un procesamiento separado". También declara en la página 1 línea 67 "El problema existe por lo tanto para encontrar un método para procesar la destilación de residuos con la recuperación de clorosilanos..."

[0009] Como un primer paso el residuo está concentrado por evaporación en un tornillo secador.

[0010] Se toman pasos similares en Breneman US 4.743.344 y en la solicitud de patente de Breneman US 2006/0183958.

10 [0011] Por lo tanto, es evidente que una principal deficiencia de la tecnología anterior consiste en que la corriente de residuos que contiene el aluminio contiene demasiados clorosilanos valiosos y debe emplearse una energía considerable para recuperar este material.

15 [0012] Block, en US 2004/0042949 A1, revela una deficiencia adicional de la técnica anterior de separación por destilación que consiste en que el cloruro de aluminio se expande a través de toda la columna mediante sublimación en la fase de gas provocando un fallo al separar el aluminio y depositar el cloruro de aluminio sólido a través de la columna y finalmente bloquea la columna para limpiarla. Su invención de una destilación a alta temperatura y alta presión (25-40 bar) mantiene el cloruro de aluminio líquido pero también tiene un inconveniente similar por el alto consumo de energía y el alto coste capital debido a la alta presión. Es evidente que el consumo de energía es alto ya que virtualmente todo el efluente desde el reactor se evapora en alto. De  
20 manera similar, el coste capital es alto ya que todo el efluente de la planta debe destilarse. Todavía se requiere una mayor destilación para separar el triclorosilano deseado del derivado tetracloruro de silicio.

[0013] Lords, en US 200710098612 A1, no identifica ni cómo filtrar el cloruro de aluminio ni, más importante aún, cómo llevar a cabo la formación de sólidos adecuados que puedan filtrarse fácilmente. Un proceso de filtrado también verse afectado al ser un procesamiento por lotes con un alto coste capital.

25 [0014] Las deficiencias adicionales en la tecnología anterior son que no existe mención del hecho que los cloruros de metal son menos solubles en triclorosilano que en tetracloruro de silicio o que los sólidos atrapados que contienen cloruros de aluminio pueden adsorber y liberar fosfina, PH<sub>3</sub>, u otros compuestos de fósforo posibles PH<sub>4</sub>Cl, POCl, PCl<sub>5</sub>, que se combinan con cloruro de aluminio.

#### Breve Descripción de la Invención

30 [0015] El principal objetivo de la invención consiste en proporcionar una manera mejor de eliminar el cloruro de aluminio de los clorosilanos.

[0016] Otro objetivo de la invención consiste en eliminar el aluminio como un sólido con otros contaminantes sólidos.

35 [0017] Otro objetivo de la invención consiste en eliminar otros cloruros de metal volátil comúnmente presentes en clorosilanos que también forman sólidos.

[0018] Otro objetivo consiste en eliminar el fósforo combinando los compuestos de fósforo con cloruro de aluminio y evitando la consiguiente liberación de picos del compuesto de fósforo de nuevo en el triclorosilano.

[0019] Un objetivo adicional de la invención consiste en proporcionar un proceso con un coste de operación bajo.

40 [0020] Otro objetivo adicional de la invención consiste en proporcionar un proceso con un coste de capital bajo.

[0021] Otro objetivo diferente de la invención consiste en proporcionar una corriente de residuos en una forma adecuada para recuperar el contenido de cloruro.

45 [0022] Otros objetivos y ventajas de la técnica de la presente invención resultarán evidentes a partir de las siguientes descripciones, relacionadas con los dibujos adjuntos, en los que, como modo de ilustración y ejemplo, se publica un modo de realización de la presente invención.

[0023] De acuerdo con la invención, se publica un proceso para eliminar el aluminio y otros cloruros de metal a partir de clorosilanos líquidos comprendiendo los pasos de: proporcionar un recipiente con medios de agitación,

introducir un germen y una solución impura de clorosilanos líquidos en el recipiente de procesamiento, dicha solución impura de clorosilanos líquidos que contiene cloruros de aluminio y otros cloruros de metal manteniendo el cloruro de aluminio y otros cloruros de metal parcialmente disueltos o suspendidos en la solución de clorosilanos líquidos mientras se mezcla el germen y la solución de clorosilanos líquidos para permitir la deposición de capas de aluminio y cloruro de metal sobre el germen, transfiriendo la mezcla del germen y la solución de clorosilanos líquidos a un recipiente de eliminación de sólidos en el que se producen una primera corriente de líquido con un alto contenido en sólidos y una segunda corriente de una solución líquida con un contenido reducido en sólidos; transfiriendo la segunda corriente de la solución líquida con un contenido reducido en sólidos a un proceso o recipiente adicional y transfiriendo la primera corriente de líquido con alto contenido en sólidos a un recipiente de almacenamiento de residuos o a un recipiente adicional de procesamiento.

Breve descripción de los dibujos

**[0024]** Los dibujos constituyen una parte de esta especificación e incluyen modos de realización ejemplares para la invención, que pueden realizarse de varias maneras. Debe entenderse que en algunos casos varios aspectos de la invención pueden mostrarse exagerados o ampliados para facilitar la comprensión de la invención.

La Figura 1 es un diagrama de flujo de las operaciones que comprende el método y su integración en una instalación típica de producción de clorosilano.

La Figura 2 es un diagrama de la solubilidad del tricloruro de aluminio en triclorosilano (TCS) y tetracloruro de silicio (STC).

Descripción detallada de los modos de realización preferidos

**[0025]** Aquí se proporcionan descripciones detalladas del modo de realización preferido. Debe entenderse, sin embargo, que la presente invención puede elaborarse de varias maneras. Por lo tanto, los detalles específicos aquí publicados no deben interpretarse con carácter limitativo, sino como una base para las reivindicaciones y como una base representativa para mostrar al experto en la técnica el empleo de la presente invención en prácticamente cualquier sistema, estructura o manera adecuadamente detallados.

**[0026]** Con referencia primero a la Fig. 1 se muestra un reactor común de producción de clorosilano, 100, que produce un efluente, 101, comprendiendo una mezcla de sólidos y gases que incluyen, sin carácter limitativo, silicio en polvo y otros sólidos, clorosilanos, hidrógeno, cloruro de hidrógeno, cloruro de aluminio y otros cloruros de metal. Esta corriente, 101, se introduce en un medio de eliminación de sólidos, 102, como un ciclón o un sistema de filtro, desde el que la mayoría de los sólidos se descargan en una corriente, 103. Sin embargo, los sólidos restantes, que sirven como una fuerza externa de germen, permanecen en una corriente de gas limpiada, 104. El gas limpiado, 104, se enfría entonces mediante medios de eliminación por calor, 105, como un intercambiador de calor o un sistema de enfriamiento, en el que una parte de la corriente de gas limpiada, 104, se condensa para formar una corriente, 106, que contiene sólidos, líquidos y gases. Esta corriente, 106, introduce entonces un separador/cristalizador de gas inicial, 107. Una corriente de gas, 112, se enfría en un sistema de eliminación por calor, 113, que tiene una fuente de alimentación de refrigerante, 118 y una de realimentación, 119. La corriente de gas, 112, comprendiendo ahora en su mayoría hidrógeno y cloruro de hidrógeno, deja el separador/cristalizador de gas inicial, 107, para reciclarlo. Los líquidos y sólidos se acumulan en el fondo del separador/cristalizador de gas inicial, 107, donde se mezclan con un agitador, 108, para mantener los sólidos suspendidos en el líquido y mezclarse en una posible corriente de reciclaje, 152, que puede proporcionar un germen adicional si es necesario. La mezcla de líquido y sólidos en una corriente, 120, sale del separador/cristalizador de gas inicial 107 y entra en un medio adicional de eliminación por calor, 121, como un intercambiador de calor o un sistema de enfriamiento, resultando en la formación de una solución supersaturada, 122, y una cristalización adicional en los germenos suspendidos en la solución, 122. La solución supersaturada, 122, pasa entonces a través de una válvula de control, 123, y sale como una corriente de presión más baja, 124, que se introduce en un segundo separador/cristalizador de gas, 125. Cualquier gas y vapor liberado, 128, sube hacia arriba, y después pasa a través de una válvula de control, 129, que mantiene la presión en el segundo separador/cristalizador de gas, 125. Una corriente de gas de presión reducida, 170, se introduce entonces en una primera columna de destilación de clorosilano, 160. Los líquidos y sólidos que se introducen en el segundo separador/cristalizador de gas, 125, se retiene en la sección del fondo y se mezcla con un agitador, 126. Una suspensión, 127, abandona el segundo separador/cristalizador de gas, 125, y se introduce en un primer medio de separación de sólidos, como un ciclón o un filtro de líquido, 130. La mayoría de los sólidos sale en una corriente de sólidos, 131, junto con algunos clorosilanos líquidos. Esta corriente se procesa entonces de nuevo en un segundo medio de separación de sólidos, como un ciclón o un filtro de líquido, 132, para concentrar más los sólidos en una corriente de alto contenido en sólidos, 140, y los clorosilanos útiles adicionales se recuperan principalmente en una corriente de líquido, 133. La corriente con un alto contenido en

sólidos, 140, se descarga a través de una válvula, 141, directamente al tanque de residuos, 142, que se agita mediante un agitador, 143, y se calienta con una camisa calefactora, 147, que a su vez posee un suministro de calor, 148, y una corriente de realimentación, 149. Una corriente de líquido y sólidos, 144, se envía para su disposición o posterior tratamiento. Una corriente de vapor, 145, también puede enviarse para su disposición o posterior tratamiento. Una corriente de residuos adicional, 146, se muestra introduciéndose en el tanque desde otra parte de la instalación.

[0027] Un clorosilano líquido recuperado con una corriente reducida en sólidos, 136, sale del primer medio de separación de sólidos, 130, y pasa a través de una válvula de control, 137, para formar una corriente de presión más baja, 138. El clorosilano líquido recuperado con una corriente de sólidos reducidos, 133, sale del segundo medio de separación de sólido, 132, y pasa a través de una válvula de control, 134, para formar una corriente de presión más baja, 135. Ambas corrientes se unen para formar una corriente de alimentación de líquido, 139, para la columna de destilación, 160, que funciona comúnmente a 2-10 bar. El triclorosilano purificado, con una concentración de aluminio típica menor a 1 ppb, sale en una corriente, 161, el  $\text{AlCl}_3$  restante sale en una corriente de fondo, 162, con una típica concentración de 30-100 ppm. La corriente de alimentación, 139, puede calentarse mediante una fuente de calor opcional, 163, para formar una corriente calentada, 159, antes de entrar en la columna, 160, como es común en la práctica de destilación. También es posible reciclar una parte de la suspensión desde el segundo separador/cristalizador de gas, 125, proporcionando una línea de succión adicional, 150, una bomba, 151, y una línea de descarga, 152. Otras modificaciones adicionales son posibles para conseguir los mismos objetivos. Por ejemplo, un compresor, 164, puede utilizarse para reducir la presión en el segundo separador/cristalizador de gas, 125, y provocar así un enfriamiento a medida que se evapora el líquido; esto también requeriría el uso de una bomba (no mostrada) para presurizar la corriente de suspensión, 127. La válvula de control, 123, puede situarse frente al medio de enfriamiento, 121.

[0028] En un ejemplo de la aplicación del proceso de acuerdo con la Figura 1, se muestra un balance de masa en la Tabla 1. El reactor, 100, funciona a 30 bar y el medio de eliminación de sólidos, 102, es un ciclón con una eficacia del 96% que produce 0,03 kg/hr del germen en el efluente. La mezcla de gas y germen se enfría en un intercambiador de calor de carcasa y tubo, 105, que recupera calor para el proceso y entonces entra en el desgasificador/cristalizador inicial, 107, que es un recipiente de presión con una hora de tiempo de residencia con un agitador de accionamiento magnético, 108. La corriente de salida de líquido, 120, comúnmente contiene impurezas en las concentraciones según se muestra en la Tabla 2 además de los clorosilanos y los metilclorosilanos. Los medios de eliminación por calor, 121, son intercambiador de calor de carcasa y tubo, con tubos cubiertos de teflón o pulidos internamente para reducir la adherencia. La temperatura de salida se mantiene preferiblemente entre 40-60°C para asegurarse de que está por debajo del punto de fusión del aducto  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ , que es a 83°C. El segundo desgasificador/cristalizador, 125, es un recipiente de presión también de una hora de tiempo de residencia con una presión menor a 10 bar y se agita con un agitador de accionamiento magnético similar 126. Debe destacarse que ambos agitadores también generan germen provocando un impacto de los cristales germen existentes con la pala del agitador, la pared del recipiente y los propios gérmenes. La distribución del tamaño del cristal puede controlarse así dentro del intervalo de tamaño preferido entre 5 y 200 micrones. La suspensión, 127, se suministra al primer dispositivo de eliminación de sólidos, 130, que es un ciclón o hidrociclón de líquido, que utiliza la presión del líquido para girar el líquido y eliminar los sólidos de una manera análoga a los ciclones de gas más comunes. Para conseguir una alta eficacia de aproximadamente un 98%, cuatro ciclones líquidos de 1 pulgada de diámetro se configuran juntos en un recipiente de presión común. La operación es continua y está controlada por las válvulas de control 137 y 134 que ajustan la presión diferencial y por lo tanto divide el flujo. La erosión en los ciclones se reduce con el uso de cerámicas de aluminio muy duras en las paredes y/o las boquillas de salida y la proporción de piezas de desgaste reemplazables. El segundo dispositivo de eliminación de sólidos, 132, también es un hidrociclón pero sólo tiene un ciclón líquido de 1/2 pulgada y un acumulador de sólidos que permite la acumulación de una alta concentración de sólidos (típicamente un 40% en peso) con una descarga periódica de los sólidos, comúnmente cada 4-16 horas. La descarga de líquido sigue siendo continua incluso durante la descarga de sólidos. El tanque de residuos, 142, recibe algún residuo, 146, que es bajo en sólidos pero tiene otras impurezas como tetracloruro de titanio y tricloruro de boro. La camisa calefactora, 147, se calienta mediante con una presión de vapor de 150 psig (libras por pulgada cuadrada manométricas), 148, y existe una corriente de condensado, 149. Una corriente de vapor, 145, y una corriente de líquido/sólidos, 144, se envían para un procesamiento adicional. El tanque de residuos, 142, aísla los sólidos que pueden contener los aductos de fósforo y evita que el fósforo vuelva al sistema incluso si se ha liberado algo de fósforo. Puede observarse en la Tabla 1 que la corriente de sólidos, 140, sólo tiene 1 kg/hr de sólidos. Por lo tanto, incluso si el hidrociclón, 132, sólo se vacía en el periodo de tiempo de máxima descarga, una vez cada 16 horas, el contenido máximo de sólidos solo es de 16kg; por lo que se minimiza la posibilidad de un pico de fósforo significativo.

[0029] Con referencia ahora a la Figura 2 puede parecer que las solubilidades del cloruro de aluminio,  $\text{AlCl}_3$ , son bastante lineales cuando el registro de la fracción molar se registra en relación con el recíproco de la temperatura absoluta. Es importante que la solubilidad en el triclorosilano (TCS) sea entre un tercio y un cuarto

de la solubilidad en tetracloruro de silicio (STC). Por lo tanto, la solubilidad del  $\text{AlCl}_3$  depende de la temperatura y las fracciones molares del TCS y del STC en la mezcla de clorosilanos. Es importante establecer que el  $\text{AlCl}_3$  permanece en la solución a través de la columna de destilación, 160, cuando se suministra con la concentración de ingreso calculada  $\text{AlCl}_3$ . Una manera conveniente de conseguirlo consiste en utilizar primero paso por paso un programa de columna de destilación, con propiedades estándar para el clorosilano y el cloruro de aluminio basado en la hipótesis de que el  $\text{AlCl}_3$  se disuelve, para establecer el  $\text{AlCl}_3$  y las concentraciones TCS y STC ideales en cada paso. En segundo lugar, confirmar que la concentración  $\text{AlCl}_3$  se mantiene por debajo del límite de solubilidad basado en la temperatura y composición. Es importante destacar que la fase sólida  $\text{AlCl}_3$  ejerce su presión de vapor total mientras que el  $\text{AlCl}_3$  disuelto ejerce su presión de vapor basada en su concentración multiplicada por la presión de vapor completa del líquido  $\text{AlCl}_3$ . Una simple verificación para comprobar que la corriente de fondos 162, que esencialmente contiene todo el  $\text{AlCl}_3$  en la columna, puede mantenerlo en solución. Desde la corriente 159 la cantidad de  $\text{AlCl}_3$  es  $1,35\text{E}-3$  kg moles y el STC es de  $28,8$  kg moles. Esta es una concentración de  $4,69\text{E}-5$ . La temperatura mínima, a partir de las ecuaciones en la Fig. 2, es la siguiente.

$$\text{La solubilidad molar en STC} = (1,35\text{E}-3) / 28,8 = 4,69\text{E}-5$$

$$15 \quad \text{Indicador de solubilidad en STC} = -0,6221 * (1000/T) - 2,5361$$

$$\text{Registro } (4,69\text{E}-5) = -4,33 = -0,6221 * (1000/T) - 2,5361$$

$$T = 346,9 \text{ K} = 73,8^\circ\text{C}$$

**[0030]** Por lo tanto, la temperatura mínima de la corriente de fondos, 162, es de  $73,8^\circ\text{C}$ .

**[0031]** Por lo tanto, la presión de la torre en funcionamiento puede establecerse para asegurar que la temperatura de fondos está por encima de esta temperatura mínima. La presión en este ejemplo es de 8 bar y la temperatura de fondo estaría entre  $140-150^\circ\text{C}$  que está por encima de la temperatura requerida. La presión mínima requerida sería de 1,6 bar asumiendo un 100% STC en la corriente de fondos, 162. Será obvio para un experto en la técnica que pueden elaborarse cálculos similares para otros diseños de columna, utilizando por ejemplo una extracción lateral. Un paso adicional consiste en verificar que la corriente de alimentación entrante, 159, está libre de sólidos suspendidos. Al alcanzar la temperatura de la corriente de alimentación de  $81,7^\circ\text{C}$  ( $354,85 \text{ K}$ ) la solubilidad, a partir de las ecuaciones en la Fig. 2, es la siguiente.

$$\text{Inversa de la temperatura } 1000/T = 2,818$$

$$\text{Indicador de solubilidad en STC} = -0,6221 * 2,818 - 2,5361 = -4,289$$

$$\text{Solubilidad molar en STC} = 10^{(-4,289)} = 5,14 \text{ E}-5$$

$$30 \quad \text{Indicador de solubilidad en TCS} = -0,3609 * 2,818 - 3,8276 = -4,845$$

$$\text{Solubilidad molar en TCS} = 10^{(-4,845)} = 1,43\text{E}-5$$

**[0032]** El siguiente paso consiste en multiplicar la solubilidad molar respectiva por el número de moles de STC y TCS (véase la Tabla 1, corriente 139), después se suman esos resultados para obtener un número máximo de moles de  $\text{AlCl}_3$  que pueden disolverse en la corriente.

$$35 \quad \text{Kg Moles } \text{AlCl}_3 \text{ disueltos en STC} = 5,14 \text{ E}-5 * 28,8 = 1,48\text{E}-3$$

$$\text{Kg Moles } \text{AlCl}_3 \text{ disueltos en TCS} = 1,43 \text{ E}-5 * 10,8 = 1,54\text{E}-4$$

$$\text{Máximo Kg Moles } \text{AlCl}_3 \text{ disueltos en la mezcla} = 1,634\text{E}-3$$

**[0033]** Volviendo a la Tabla 1, corriente 139, existe un contenido  $\text{AlCl}_3$  suspendido de  $2,28 \text{ E}-4$  kg moles y un contenido  $\text{AlCl}_3$  disuelto para la composición de una corriente 139 a  $81,7^\circ\text{C}$ ,  $1,634\text{E}-3$  kg moles, hasta el contenido  $\text{AlCl}_3$  real en la corriente 139,  $1,348 \text{ E}-3$  kg moles, es 1,21 que proporciona suficiente fuerza motriz para disolver las partículas muy finas que han llevado a cabo los dispositivos de separación de sólidos dentro del tiempo de residencia proporcionado por el calentador, 163 y la tubería de conexión a la columna de destilación, 160. Las fuerzas motriz inferiores pueden ser suficientes con unos tiempos de residencia más largos y viceversa.

45

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar el cloruro de aluminio y otros cloruros de metal parcialmente solubles provenientes de clorosilanos líquidos, comprendiendo las etapas que consisten en:
  - 5 proporcionar un recipiente de procesamiento con un medio de agitación, introducir un material de germen y una solución impura de clorosilanos líquidos en el recipiente de procesamiento, dicha solución impura de clorosilanos líquidos conteniendo cloruros de aluminio y otros cloruros de metal, mantener el cloruro de aluminio, y otros cloruros de metal parcialmente soluble, disuelto o suspendido en la solución de clorosilanos líquidos mientras se mezcla el germen y la solución de clorosilanos líquidos para permitir la
    - 10 deposición de aluminio y capas de cloruros de metal en el germen, transferir la mezcla de germen y solución de clorosilanos líquidos a un recipiente de eliminación de sólidos donde se producen una primera corriente de alto contenido en sólidos y una segunda corriente de una solución líquida con un contenido en sólidos reducido;
      - 15 transferir la segunda corriente de solución líquida con un contenido reducido en sólidos a un proceso o recipiente adicional y transferir la primera corriente de líquido con alto contenido en sólidos a un recipiente de almacenamiento de residuos o a un recipiente adicional de procesamiento.
  2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, incluyendo también mezclar inicialmente el vapor de clorosilano que contiene cloruro de aluminio con una fuente de germen antes de condensar el vapor en clorosilanos líquidos para formar la solución impura de clorosilanos líquidos.
  - 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha solución impura de clorosilanos líquidos contiene uno o más cloruros de metal parcialmente solubles que pueden eliminarse seleccionados de entre un primer grupo de compuestos que comprende  $AlCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $InCl$ ,  $InCl_2$ ,  $GaCl$ ,  $GaCl_2$ ,  $GaCl_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $TiCl$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZrCl_4$ , dichos cloruros de metal parcialmente soluble pueden eliminarse sustancialmente por el proceso.
  - 25 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha solución impura de clorosilanos líquidos también contiene uno o más cloruros completamente miscibles seleccionados de entre un grupo de segundos compuestos que comprende  $BCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $PCl_3$ , dichos segundos compuestos no eliminándose sustancialmente por el proceso.
  - 30 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha solución impura de clorosilanos líquidos también contiene uno o más compuestos de fósforo seleccionados de un primer grupo de compuestos que comprende  $PH_3$ ,  $PH_4Cl$ ,  $POCl$  y  $PCl_5$ , dichos compuestos pueden eliminarse sustancialmente combinándolos con el aluminio y otros cloruros sólidos en el proceso.
  6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho medio de agitación es un agitador mecánico con un sello hermético.
  - 35 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho recipiente de eliminación de sólidos es un ciclón líquido.
  8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho recipiente de almacenamiento de residuos es un recipiente calentado con al menos un puerto de descarga de vapor y al menos un puerto de descarga de sólidos.
  - 40 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde uno o más pasos de procesamiento se repiten.
  10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, incluyendo también el paso de volver a disolver los sólidos en la segunda corriente de una solución líquida con un contenido reducido en sólidos, aumentando la temperatura de esa corriente.
  - 45 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solubilidad del cloruro de aluminio, y otros cloruros de metal parcialmente solubles, disuelto o suspendido en la solución de clorosilanos líquidos se reduce mientras se mezclan el germen y la solución de clorosilanos líquidos para permitir la deposición de capas de cloruro de aluminio y de metal en el germen, reduciendo la temperatura.
  - 50 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solubilidad del cloruro de aluminio, y de otros cloruros de metal parcialmente solubles, disuelto o suspendido en la solución de clorosilanos líquidos se reduce mientras se mezclan el germen y la solución de clorosilanos líquidos para permitir la deposición de capas de cloruro de aluminio y de metal en el germen evaporando los clorosilanos.

Nombre	Fórmula	Total del fluido molar (kmol/h)	Presión (atm)		Temperatura (°C)		Sólidos suspendidos (kg/h)		Número de corriente																
			kmol/h	atm	°C	kg/h	ke/h	101	103	104	108	120	112	122	124	127	136	131	135	140	139	159			
H2	H2(g)	2.016	0.95E+01	0.95E+01	7.00E-01	7.00E-01	6.88E+01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	7.00E-01	
STC	SiCl4(g)	169.898	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.77E+03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
STC(I)	SiCl4(l)	169.898	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.19E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01
Total STC	SiCl4 (g+l)	169.898	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.77E+03	2.19E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01	2.88E+01
TCS	SiHCl3(g)	135.452	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	7.81E+02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
TCS(I)	SiHCl3(l)	135.452	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.76E+00	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	
Total TCS	SiHCl3 (g+l)	135.452	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	7.81E+02	6.76E+00	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	1.08E+01	
HCl	HCl(g)	36.461	5.24E-01	5.24E-01	1.78E-02	1.78E-02	5.06E+01	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	1.78E-02	
AlCl3	AlCl3 (g)	133.341	8.74E-03	8.74E-03	4.37E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	
Sólidos	SI	28.088	2.67E-02	2.66E-02	1.07E-03	1.07E-03	0.00E+00	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	1.07E-03	
AlCl3 (disuelto)	AlCl3	133.341	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.30E+00	2.52E+03	0.00E+00	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	1.12E+03	
AlCl3 (suspendido)	AlCl3	133.341	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.25E+00	0.00E+00	6.25E+00	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	7.65E+03	

Tabla 1. Balance de masa del proceso



## ES 2 441 219 T3

Cloruro volátil Nombre	Eliminable por el proceso	Típico ppm Base atómica	Mínimo ppm Base atómica	Máximo ppm Base atómica
Aluminio	Sí	<b>60</b>	<b>10</b>	<b>1000</b>
Antimonio	Sí	<b>1.5</b>	<b>.2</b>	<b>20</b>
Boro	No	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>100</b>
Indio	Sí	<b>0.4</b>	<b>.1</b>	<b>10</b>
Galio	Sí	<b>0.6</b>	<b>.1</b>	<b>10</b>
Fósforo	Sí *	<b>0.2</b>	<b>.05</b>	<b>5</b>
Talio	Sí	<b>2.5</b>	<b>.1</b>	<b>10</b>
Estaño	Sí	<b>0.4</b>	<b>.05</b>	<b>50 **</b>
Titanio	No	<b>11</b>	<b>1</b>	<b>100</b>
Cinc	Sí	<b>7.0</b>	<b>1</b>	<b>100 **</b>
Circonio	Sí	<b>5.6</b>	<b>1</b>	<b>100</b>

- \* El fósforo puede eliminarse porque ciertos compuestos de fósforo pueden combinarse de manera reversible con aluminio y otros cloruros a temperaturas cercanas a la ambiental.
- \*\* Estos pueden estar presentes en el catalizador de cobre que normalmente se añade al silicio de grado metalúrgico, en cuyo caso las concentraciones pueden ser mayores.

**Tabla 2. Intervalos de concentración de impureza en la corriente de líquido 120**



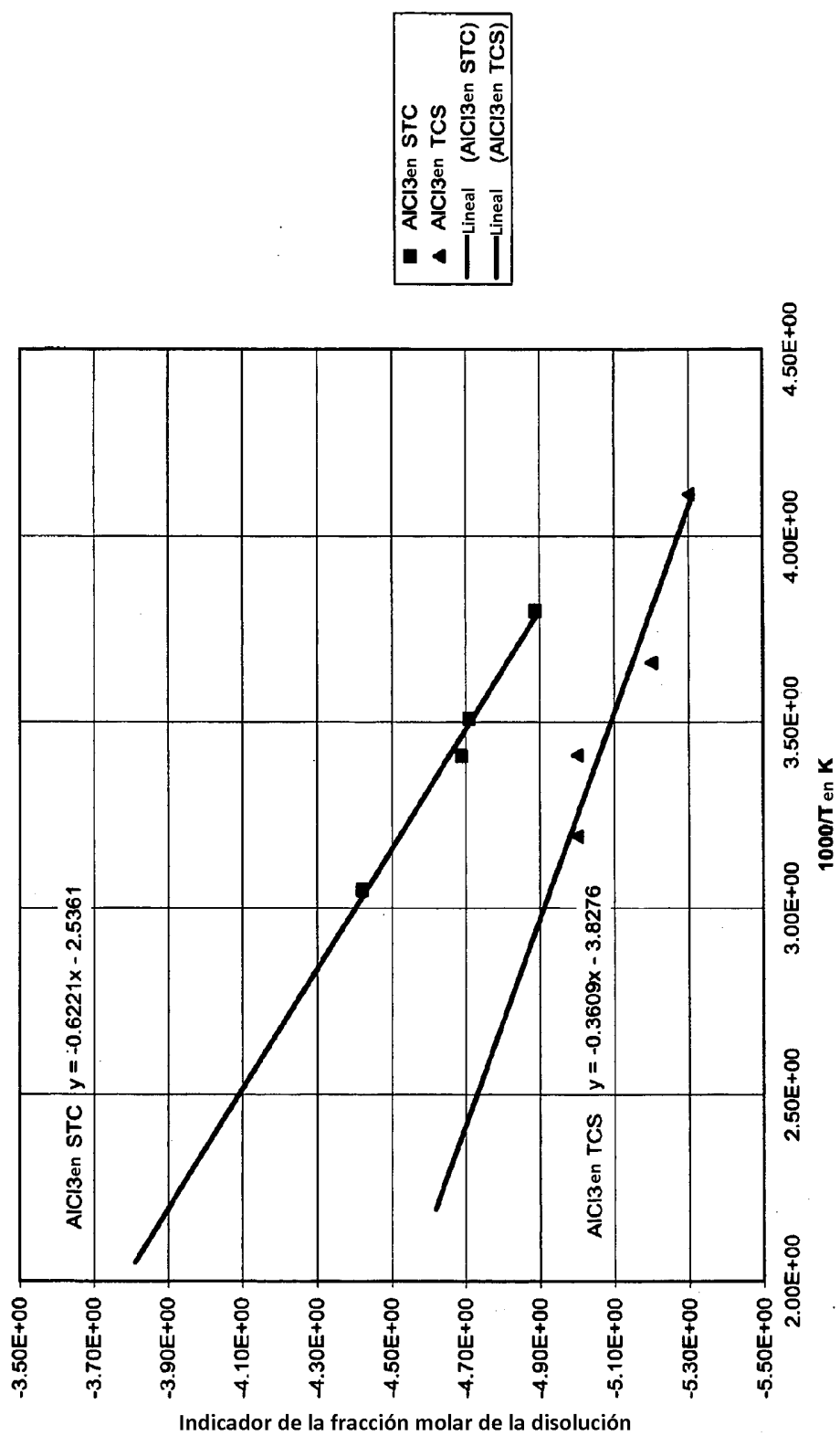


Fig 2. Solubilidad de la fracción molar del AICI3 en TCS y STC