(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 428 521**

(51) Int. Cl.:

C01B 33/107 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012** **E 12153198 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013** **EP 2481708**

(54) Título: **Procedimiento para la purificación de clorosilanos por destilación**

(30) Prioridad:

01.02.2011 DE 102011003453

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2013

(73) Titular/es:

WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE

(72) Inventor/es:

PÄTZOLD, DR. UWE;
HÄCKL, DR. WALTER y
PROCHASKA, JAN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 428 521 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

Procedimiento para la purificación de clorosilanos por destilación

El presente invento se refiere a un procedimiento para la purificación de clorosilanos por destilación.

La producción de un silicio policristalino, que encuentra utilización p.ej. en la industria fotovoltaica o en la industria de los semiconductores, parte de un material en bruto de triclorosilano (TCS).

Este TCS es producido principalmente por medio de tres procedimientos diferentes.

A) $Si + 3\ HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2$ + productos secundarios

B) $Si + 3\ SiCl_4 + 2\ H_2 \rightarrow 4\ SiHCl_3$ + productos secundarios

C) $SiCl_4 + H_2 \rightarrow SiHCl_3 + HCl$ + productos secundarios

En el caso de estos procesos, junto a otros productos secundarios u otras impurezas, resultan elevadas cantidades de diclorosilano (DCS).

Es conocido que en el caso de la hidrocloración de un silicio metalúrgico de acuerdo con la ecuación (**A**) está contenido aproximadamente un 0,1-1,0 % de DCS en el producto de reacción.

La reacción de silicio metalúrgico con tetracloruro de silicio (STC) e hidrógeno de acuerdo con la ecuación **(B)** proporciona por regla general unos contenidos todavía más altos de DCS en el producto de reacción, en particular cuando se utiliza cobre como catalizador para este proceso.

También en la hidrogenación de STC de acuerdo con la ecuación **(C)** se encuentra en el producto de reacción un 0,05-1,0 % de DCS.

El DCS es de por sí un producto útil, que podría encontrar utilización en la industria de los semiconductores para la deposición de silicio, pero también para la preparación de silanos con funciones orgánicas.

Esto presupone, no obstante, una pureza muy alta. Por ejemplo, para usos de semiconductores la concentración de boro debería ser < 10 ppta (de parts per thousand by atoms = partes por mil en átomos).

Como otro ejemplo se ha de mencionar la hidrosililación. En el caso de la hidrosililación se hacen reaccionar ciertos derivados de hidrosilanos mediante una reacción catalítica por adición con grupos vinilo o con otros enlaces múltiples. Unos catalizadores típicos son ciertos compuestos complejos del metal noble platino. Aquí, la concentración de boro debería ser de < 1 ppbw (de parts per billion by weight = partes por mil millones en peso), puesto que el boro actúa como veneno del catalizador.

El DCS procedente de los procesos **A-C** antes mencionados es inapropiado para estos usos, puesto que especialmente son demasiado altos los contenidos de boro.

Puesto que el boro se presenta principalmente en forma de BCl_3 con un punto de ebullición de 8,3 ºC y tiene un punto de ebullición similar al del DCS (punto de ebullición 12,5 ºC), el boro, en la subsiguiente destilación, se concentra casi completamente en la corriente de productos de DCS.

A pesar de una diferencia en el punto de ebullición de escasamente 30 º K, una separación por destilación de BCl_3 a partir de TCS no es completa, en particular si se quieren conseguir en el TCS unos contenidos de boro de < 0,1 ppm (de parts per million = partes por millón).

En el estado de la técnica, las cantidades de BCl_3 producidas en el caso de la hidrocloración de un silicio metalúrgico se retiran desde el sistema en común con una cierta cantidad de triclorosilano. Esto se expone p.ej. en el manual “Handbook of Semiconductor Silicon Technology” [Manual de la tecnología del silicio para semiconductores], de William C. O’Mara, Robert B. Herring y Lee P. Hunt, Noyes Publications, USA 1990, véase la página 4, Fig. 2.

A causa del muy similar punto de ebullición, se retira desde el sistema, conjuntamente con el BCl_3, también DCS, lo cual conduce a una menor rentabilidad de la instalación global.

Para la separación de impurezas de boro a partir de un TCS se conocen en lo esencial cuatro diferentes enfoques.

Así, se describieron unos procedimientos puramente de destilación, pero también unos procedimientos que comprenden una etapa de hidrólisis, de formación de compuestos complejos o de adsorción.

En el documento de solicitud de patente alemana DE 10 2007 014 107 A1 se describe un procedimiento para la obtención de clorosilanos empobrecidos en boro a partir de una mezcla de clorosilanos que contiene boro mediante una separación por destilación de una corriente de destilación enriquecida en boro, realizándose, en una disposición de una o varias columnas de destilación, que por lo menos en el caso de una columna de destilación se deriva una corriente lateral enriquecida en boro y se evacua a vertederos o se aporta a una utilización de otro tipo. Mediante diferentes conexiones entre columnas y retiradas de productos a partir de unas conducciones de retirada por la cabeza y unas conducciones de retirada laterales del recipiente de destilación de las respectivas columnas, el contenido de boro se puede empobrecer en este caso en corrientes parciales en el DCS puro hasta llegar a aproximadamente 50 ppm. No obstante, el boro se enriquece todavía más fuertemente en otra corriente parcial, que contiene DCS y TCS. Otra desventaja consiste en que se pierde como material de desecho una cantidad no insignificante de TCS.

El documento DE 10 2008 002 537 A1 divulga un procedimiento para la disminución del contenido de boro en unas composiciones I que comprenden por lo menos un halogenuro de silicio, en el que, en una primera etapa, la composición I se pone en contacto con hasta 600 mg de humedad por kilogramo de la composición I, eventualmente la composición I de la primera etapa puesta en contacto con la humedad es aportada por lo menos una vez por completo o parcialmente a una etapa parcial para la separación de compuestos hidrolizados que contienen boro y/o silicio, y se obtiene una composición II previamente purificada, que es aportada por completo o parcialmente de nuevo a la primera etapa o a una segunda etapa del procedimiento, y separándose por destilación en la segunda etapa unos compuestos hidrolizados que contienen boro y/o silicio, siendo obtenida como material destilado una composición II previamente purificada que tiene un contenido disminuido de boro.

El contenido de boro en los clorosilanos se puede disminuir por lo tanto añadiendo p.ej. agua en una forma apropiada. Mediante reacción de un halogenuro de boro con agua resultan en este caso unos materiales hidrolizados que hierven a más altas temperaturas, que se pueden separar por destilación con más facilidad con respecto del clorosilano. Estos procedimientos necesitan sin embargo una corriente retirada adicional, con el fin de separar los resultantes materiales hidrolizados de boro y clorosilanos (p.ej. > 5 % de cantidad retirada, referida al producto empleado). Plantean problemas también unas deposiciones de ácido silícico en ciertas partes de la instalación y una corrosión causada mediante el HCl que se forma en tal caso. La corrosión conduce por consiguiente a la liberación de sustancias dopantes tales como P y As procedentes del acero de las instalaciones.

En el documento de solicitud de patente europea EP 2 036 858 A2 se reivindica un procedimiento en el que unos clorosilanos que contienen boro y fósforo se ponen en contacto con el agente formador de compuestos complejos benzaldehído y con oxígeno. Mediante una oxidación y una formación de compuestos complejos, los compuestos de boro contenidos en el clorosilano pueden ser separados fácilmente. Como se describe en el Ejemplo 6 de esta solicitud, en este caso resulta no obstante aproximadamente un 10 % de residuos, con los cuales se debe de retirar el compuesto complejo de boro. A causa de la reacción relativamente lenta (que dura 30 min) este procedimiento no es apropiado para un modo de funcionamiento continuo. Adicionalmente, el gasto en aparatos aumenta por medio de un recipiente con sistema de agitación y es probable la incorporación de contaminaciones orgánicas en el producto diana buscado.

En el documento DE 10 2008 054 537 se describe un procedimiento para el tratamiento de una composición que contiene por lo menos un compuesto de silicio así como por lo menos un metal ajeno y/o un compuesto que contiene metal(es) ajeno(s), siendo la composición puesta en contacto en una primera etapa con por lo menos un agente de adsorción y/o con por lo menos un primer filtro, y puesta en contacto eventualmente en una etapa adicional con por lo menos un filtro, obteniéndose una composición, en la que ha disminuido el contenido del metal ajeno y/o del compuesto que contiene el metal ajeno.

En este caso el contenido de boro en clorosilanos es disminuido mediante una puesta en contacto con agentes adsorbentes anhidros. No obstante se necesitan unas cantidades muy grandes de agentes adsorbentes (120 g / 250 ml de TCS), con el fin de alcanzar la deseada finalidad de purificación. Esto hace que el procedimiento sea antieconómico, toda vez que es apenas posible un proceso continuo, lo cual es desventajoso en el aspecto económico en el caso de la preparación de clorosilanos en una calidad para semiconductores. El empleo de agentes adsorbentes exige además un gasto adicional en aparatos (tal como los de filtración) e implica el riesgo de la incorporación de otras impurezas en el producto puro para semiconductores.

A partir de la problemática descrita se estableció la misión del invento de purificar clorosilanos impurificados con un pequeño gasto y en tal caso enriquecer las impurezas presentes en unas cantidades retiradas lo más pequeñas que sea posible y evacuarlas. En la escala económica actual, el rendimiento de TCS debe ser manifiestamente de más de un 95 %.

Se ha mostrado que son ventajosos unos procedimientos puramente de destilación puesto que no se necesita ningún gasto adicional en aparatos y estos procedimientos pueden ser hechos funcionar continuamente de una manera sencilla. Las pérdidas de clorosilanos pueden en tal caso reducidas a un mínimo de la mejor manera.

Es ventajoso en los procedimientos de destilación el hecho de que es muy pequeño el riesgo de una incorporación de otras impurezas.

El problema planteado por la misión del invento es resuelto por medio de un procedimiento para la purificación de clorosilanos por destilación, que comprende una puesta a disposición de una mezcla que contiene boro a base de clorosilanos, que contiene TCS, DCS y STC y una purificación de la mezcla de clorosilanos por destilación en varias columnas de destilación, caracterizado porque la mezcla de clorosilano puesta a disposición es aportada a una columna de separación (2), cuyos parámetros de columna se escogen de tal manera que en una primera fracción (3) procedente de la columna de separación (2) están contenidas menos que 10 ppm de STC y en una segunda fracción (4) procedente de la columna de separación (2) están contenidas menos que 10 ppm de TCS, siendo la fracción (3) procedente de la columna de separación (2) aportada a una tercera columna (6) y siendo separada por destilación en una corriente de sumidero (6b), que contiene TCS, y en una corriente de cabeza (6a) enriquecida en boro, que junto a TCS contiene unos compuestos que hierven a más bajas temperaturas (de punto de ebullición más alto) tales como DCS, y siendo la fracción (4) procedente de la columna de separación (2) aportada a una segunda columna (5) y siendo separada por destilación en una corriente de cabeza (5a), que contiene STC, y en una corriente de sumidero (5b) enriquecida en boro, con el fin de derivar los compuestos de boro que hierven a bajas temperaturas mediante unas corrientes de cabeza que contienen un DCS enriquecido en boro y unos compuestos de boro que hierven a más altas temperaturas (de punto de ebullición más alto), por medio de una corriente de sumidero enriquecida en boro, que contiene unos compuestos que hierven a altas temperaturas procedentes de las columnas de destilación.

De manera preferida, la mezcla de clorosilanos, puesta a disposición, es producida mediante una reacción de un silicio metalúrgico con HCl en un reactor de capa turbulenta a 350-400 ºC.

La mezcla de clorosilanos, puesta a disposición, es aportada a una columna de separación, cuyos parámetros de columna se escogen de tal manera que en una primera fracción procedente de esta columna de separación estén contenidas menos que 10 ppm de STC y en una segunda fracción procedente de esta columna de separación estén contenidas menos que 10 ppm de TCS.

Los correspondientes parámetros de columna son, entre otros, la presión, la temperatura en el sumidero y el número de las etapas de separación.

Además de esto, la segunda fracción procedente de la columna de separación es aportada a una segunda columna y es separada por destilación en una corriente de cabeza que contiene STC y en una corriente de sumidero enriquecida en boro, que contiene compuestos que hierven a altas temperaturas.

La primera fracción procedente de la columna de separación es aportada a una tercera columna y es separada por destilación en una corriente de sumidero, que contiene TCS, y en una corriente de cabeza enriquecida en boro, que junto a TCS contiene compuestos que hierven a bajas temperaturas, tales como DCS.

La corriente de cabeza que contiene TCS y compuestos que hierven a bajas temperaturas tales como DCS, procedente de la tercera columna, es conducida a una cuarta columna, siendo introducido por alimentación un gas inerte, siendo retirada una corriente de cabeza procedente de la cuarta columna. que contiene un DCS enriquecido en boro, siendo aportada de nuevo a la columna de separación una corriente de sumidero procedente de la cuarta columna y siendo evacuada a vertederos una corriente secundaria que contiene un gas de salida procedente de la cuarta columna,

Esa cuarta columna es hecha funcionar de manera preferida con sobrepresión.

De manera preferida, la corriente de cabeza procedente de la tercera columna, que contiene TCS y compuestos que hierven a bajas temperaturas tales como DCS, es licuada antes de su aportación a la cuarta columna.

El invento es explicado a continuación con ayuda de las **Fig**. **1** y **2**.

La **Fig. 1** muestra un diagrama de flujos de un procedimiento para el tratamiento por destilación de una mezcla de clorosilanos.

La **Fig. 2** muestra esquemáticamente la condensación del producto de cabeza de una columna de destilación.

La **Fig. 1** muestra el principio del tratamiento por destilación de una mezcla de clorosilanos, que resulta como producto de reacción de la hidrocloración de un silicio mg (= metalúrgico). La meta esencial es en este caso la separación de impurezas que contienen boro y fósforo a partir del producto diana TCS.

La **Fig. 2** muestra la condensación del producto de cabeza de la columna de destilación **6**, compárese la **Fig. 1**.

El producto de cabeza es enfriado consecutivamente con un refrigerante por agua **6w**, con un refrigerante por salmuera **6s** y un refrigerante a muy bajas temperaturas (por Frigen) **6t**. El material condensado que resultante en cada caso es vuelto a utilizar (reciclado). El material condensado del refrigerante por agua es devuelto de retorno a la columna. Los materiales condensados de los refrigerantes por salmuera y a muy baja temperatura se aportan a la columna **7** como una corriente de productos **6a**. El gas de salida es evacuado a vertederos

El invento está basado en unas extensas investigaciones analíticas acerca de la distribución de las impurezas que contienen boro en las diferentes fracciones de clorosilanos de un conjunto para la producción de un silicio policristalino.
Las etapas esenciales del presente invento son la producción de clorosilanos, de manera preferida TCS, por hidrocloración de un silicio metalúrgico, la purificación por destilación de los clorosilanos y la separación de fracciones de DCS y STC fuertemente impurificadas con boro a partir de esta mezcla de clorosilanos.

Una separación efectiva de boro desde un TCS procedente de la hidrocloración de silicio metalúrgico se puede conseguir conforme al invento por destilación, siendo utilizada una conexión entre diferentes columnas que se describe a continuación.

La meta es de aumentar la concentración de las impurezas que contienen boro, que hierven a más altas temperaturas, en una corriente parcial de STC y de los compuestos de boro que hierven a bajas temperaturas en una corriente parcial de DCS.

En este contexto se puede producir un TCS que contiene menos que 20 ppb (parts per billion = partes por mil millones) de boro con una simultánea evitación amplísima de TCS en el material de desecho.

La mezcla de clorosilanos **1 (Fig. 1),** obtenida mediante la reacción de un silicio metalúrgico usual en el comercio con HCl en un reactor de capa turbulenta a 350-400 ºC, la cual contiene 86 % de TCS, 13,5 % de STC, 0,3 % de DCS, 3,2 ppm de boro, así como vestigios de otras impurezas (metilclorosilanos, hidrocarburos, compuestos que hierven a altas temperaturas, tales como p.ej. siloxanos y disilanos), es aportada a una columna de separación **2**.

En tal caso los parámetros de la columna se escogen de tal manera que en el producto de cabeza **3** están contenidas menos que 10 ppm de STC y en el producto del recipiente de destilación **4** están contenidas menos de 10 ppm de TCS.

El producto del recipiente de destilación **4** es aportado a otra columna **5** y allí es separado en una fracción de STC **5a** y en una fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas **5b** (tales como siloxanos, disilanos, metiltriclorosilanos y eventualmente cloruros metálicos).

Los compuestos que hierven a altas temperaturas **5b** se pueden separar de un modo continuo o discontinuo desde la recipiente de destilación de la columna, puesto que ellos constituyen menos de un 1 % de la cantidad total.

El producto de cabeza **3** de la columna **2** es separado en una posterior columna **6** en una fracción **6b,** que contiene TCS puro, y una fracción **6a,** que junto a TCS contiene todavía unos compuestos que hierven a bajas temperaturas.

En el producto de cabeza **3** procedente de la columna **2** se pueden introducir delante de la columna **6** todavía unas corrientes adicionales de un DCS impurificado, que contiene TCS, puesto que ellas contienen solamente unas cantidades despreciablemente pequeñas de unos componentes que hierven a más baja temperatura que el TCS.

La fracción **6b** está a disposición para el tratamiento ulterior.

La fracción **6a** contiene junto a DCS todavía unas cantidades no insignificantes de TCS y de impurezas que hierven a baja temperatura, tales como por ejemplo BCl_3.

Esta fracción es conducida a una columna **7** adicional, pudiéndose introducir por alimentación adicionalmente un gas inerte en una variante especialmente preferida. La columna **7** está estructurada técnicamente de tal manera que ella se puede hacer funcionar con sobrepresión.

El producto de sumidero **7b** procedente de la columna **7** es devuelto de nuevo para la utilización en la columna **2.**

El gas de salida **7c** procedente de la columna **7**, que contiene cantidades considerables de boro, puede ser aportado a través de un dispositivo lavador a la ulterior evacuación a vertederos.

El producto de cabeza **7a** procedente de la columna **7** contiene junto a DCS una gran parte de las impurezas que contienen boro.

Esta corriente sirve por lo tanto para la retirada adicional efectiva de las impurezas que contienen boro desde el sistema.

Tal como se mostrará posteriormente todavía en los Ejemplos, sorprendentemente se obtiene una reducción drástica del contenido de boro en la corriente de TCS, cuando el producto de cabeza procedente de la columna **6** es licuado con una refrigeración en múltiples etapas y el material condensado es aportado de una manera apropiada a las respectivas etapas de refrigeración (véase la **Fig. 2).**

Se ha manifestado como especialmente apropiado refrigerar el producto de cabeza de la columna **6** primeramente con un refrigerante por agua **6w** a una temperatura de aproximadamente 10-30 ºC, de manera más preferida de 15-25 ºC.

El material condensado **6wk** de este refrigerante es devuelto a la columna.

Las porciones no condensadas **6wnk** son aportadas a un refrigerante por salmuera **6s**, que enfría a la corriente de productos hasta aproximadamente -7 ºC.

El material condensado **6sk** procedente de este refrigerante por salmuera forma el primer componente de la corriente **6a.**

Las porciones **6snk** no condensadas en el refrigerante por salmuera se aportan a una refrigeración a muy baja temperatura **6t** y allí se condensan para formar la porción **6tk**.

Ellas forman el segundo componente para **6a.** La refrigeración a muy baja temperatura enfría a la corriente de productos hasta aproximadamente –60 ºC. Las porciones no condensadas allí de nuevo son evacuadas como gas de salida. La corriente global de productos **6a** es aportada a la columna **7**.

La corriente parcial **6b** del procedimiento descrito es el producto diana, el TCS purificado, de un conjunto de tratamiento de clorosilanos destinado a la producción de un poli-silicio.

El TCS preparado de esta manera se puede utilizar directamente o en mezcla con otras corrientes de clorosilanos para la deposición de un polisilicio en una calidad solar, o se puede purificar mediante otras etapas de destilación hasta llegar a la calidad para semiconductores.

Ejemplos

La mezcla de clorosilanos **1,** obtenida mediante la reacción de un silicio metalúrgico usual en el comercio (con un contenido de boro de 32 ppm) con cloruro de hidrógeno gaseoso en un reactor de capa turbulenta a 350-400 ºC, la cual tiene la composición de 86 % de TCS, 13,5 % de STC, 0,3% de DCS, 3,2 ppm de boro así como vestigios de otras impurezas (metilclorosilanos, hidrocarburos, compuestos que hierven a altas temperaturas, tales como p.ej. siloxanos y disilanos), fue tratada por destilación

La corriente de cabeza **3** de la columna **2** contenía 3,4 ppm de boro (principalmente BCl_3 fácilmente volátil) y la corriente del recipiente de destilación **4** contenía 1,1 ppm de compuestos de boro que hierven más difícilmente.

La corriente de STC **4** fue destilada en la columna **5**, a través de la corriente del recipiente de destilación se separaron los compuestos de alto punto de ebullición, la separación de los compuestos de boro se consigue en este caso de una manera incompleta, puesto que la corriente de cabeza **5a** sigue conteniendo todavía 1 ppm de boro.

Ejemplo comparativo 1

La corriente de clorosilanos **3** fue destilada en una subsiguiente columna **6.** Esto se efectuó de acuerdo con el estado de la técnica, por lo tanto por una sencilla evacuación de impurezas de boro con una cierta cantidad de clorosilanos.

En tal caso los parámetros de la columna se escogieron de tal manera que se destilaba un DCS puro a través de la cabeza, mientras que el TCS era retirado a través del recipiente de destilación de la columna.

El TCS destilado de esta manera contenía todavía 280 ppbw de compuestos de boro.

Se mostró que los compuestos de boro no pueden ser separados totalmente en común con el DCS a partir del triclorosilano.

Ejemplo comparativo 2

La corriente de clorosilanos **3** fue separada por destilación en una subsiguiente columna **6.** Esto se efectuaba de nuevo de acuerdo con el estado de la técnica, es decir una sencilla evacuación de compuestos de boro con una cierta cantidad de clorosilano.

Los parámetros de la columna se ajustaron de tal manera que se retiraba a través de la cabeza una mezcla de 10 % de DCS y 90 % de TCS.

El TCS retirado del recipiente de destilación contenía todavía 14 ppbw de boro.

Referido a los 860 kg del TCS empleado resultaron de esta manera sin embargo 27 kg/h de pérdidas de TCS.

Ejemplo 3

La fracción de TCS **3** que contenía compuestos que hierven a bajas temperaturas fue destilada en la columna **6**, en tal caso la retirada por la cabeza se escogió de tal manera que se ajustaba una concentración de DCS de 10 % en el producto de cabeza **6a.**

En **6a** se encontró una concentración de boro de 88 ppm, el producto del recipiente de destilación de esta columna **6b** contenía 17 ppbw de boro.

Del modo descrito se consigue separar a través del producto de cabeza más de un 99 % de los compuestos de boro que hierven a baja temperatura.

La fracción **6b** que contenía DCS fue destilada en la columna **7** con una sobrepresión de 0,1 hasta 2,5 bares.

En el producto del recipiente de destilación **7b** se obtuvo un TCS puro con < 10 ppm de DCS y 2,6 ppm de boro. Este producto fue devuelto a la columna **2**.

En el producto de cabeza **7a** se encontraron 99,4 % de DCS, 0,6 % de monoclorosilano, así como 770 ppm de boro.

Después de una separación de todas las impurezas se pudieron producir a partir del clorosilano **1** aproximadamente 83 % de un TCS puro con menos que 20 ppb de boro.

Mediante la devolución de retorno de la fracción de TCS **7b** se aumentó el rendimiento hasta un 86 %.

Además de esto se presentan una fracción de STC **5a,** con aproximadamente 13 % referido a la cantidad de la mezcla de partida y con un contenido de boro de 1 ppm, y una fracción de DCS **7a,** con 0,3 % referido a la cantidad de la mezcla de partida, con aproximadamente 770 ppm de boro.

Ejemplo 4

La fracción de TCS **3** que contenía los compuestos que hierven a bajas temperaturas fue destilada tal como se ha descrito en el Ejemplo 3.

No obstante a la corriente de alimentación **6a** que contenía DCS, hacia la columna **7** se le aportaron todavía 20 m^3/h de nitrógeno **6c** con una humedad residual de menos que 1 ppmv (partes por millón en volumen) de H_2O.

Como gases inertes se hubieran podido utilizar también Ar o H_2

La posición de la introducción por alimentación de un gas inerte se puede efectuar o bien en la corriente de alimentación o en la columna propiamente dicha. Para este Ejemplo el gas inerte fue introducido en la corriente de alimentación.

Adicionalmente, se prescindió de una condensación a muy bajas temperaturas del gas de salida.

Mediante la alimentación de un gas inerte se aumentó la cantidad del gas de salida de la columna.

En el producto de cabeza **7a** se encontraron solamente todavía 400 ppm de boro.

Teóricamente se hubiera podido esperar una cantidad más del doble de boro, es decir que más de un 50 % del BCl_3 aportado a la columna se enriquecen en la corriente del gas de salida **7c**.

Esta corriente del gas de salida, principalmente nitrógeno con unos vestigios de BCl_3, MCS y DCS, se condujo a un aparato lavador y se evacuó a vertederos.

El TCS **6b** producido en este Ejemplo contenía todavía solamente 12 ppbw de boro.

Los resultados están recopilados en la **Tabla 1**.

Tabla 1

	Rendimiento de TCS	Contenido de B en TCS
Ejemplo comparativo 1	96,5 %	14 ppbw
Ejemplo comparativo 2	100 %	280 ppbw
Ejemplo 3	100 %	17 ppbw
Ejemplo 4	100 %	12 ppbw

Ejemplo 5

La fracción de TCS **3** que contenía compuestos que hierven a bajas temperaturas fue destilada tal como se ha descrito en el Ejemplo 3.

En este caso el material condensado con salmuera fue retirado desde la columna 6 a la columna 7 (compárese la Fig. 2).

Sorprendentemente, esta medida técnica causa todavía una adicional reducción drástica de la concentración de impurezas, sin reducir al mismo tiempo el rendimiento de TCS.

Evidentemente, esta medida técnica no solamente influye positivamente sobre la concentración de boro sino también sobre la concentración de fósforo

Los resultados están recopilados en la **Tabla 2**.

En el Ejemplo 5 se muestran unas manifiestas mejorías con respecto al Ejemplo 3, en lo que se refiere tanto a las impurezas que contienen boro como también a las impurezas que contienen fósforo con un rendimiento constante de TCS.

Tabla 2

	Rendimiento de TCS	Boro	Fósforo
Ejemplo 3	100 %	17 ppbw	16, 2 ppba
Ejemplo 5	100 %	< 5 ppbw	3,1 ppba

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de clorosilanos por destilación, que comprende una puesta a disposición de una mezcla de clorosilanos con un contenido de boro, que contiene TCS, DCS y STC y una purificación de la mezcla de clorosilanos por destilación en varias columnas de destilación, caracterizado por que la mezcla de clorosilanos puesta a disposición es aportada a una columna de separación (2), cuyos parámetros de columna se escogen de tal manera que en una primera fracción (3) procedente de la columna de separación (2) están contenidas menos que 10 ppm de STC y en una segunda fracción (4) procedente de la columna de separación (2) están contenidas menos que 10 ppm de TCS, en donde la fracción (3) procedente de la columna de separación (2) es aportada a una tercera columna (6) y es separada por destilación en una corriente de sumidero (6b), que contiene TCS, y en una corriente de cabeza (6a), enriquecida en boro, que junto al TCS contiene unos compuestos que hierven a bajas temperaturas tales como DCS, y la fracción (4) procedente de la columna de separación (2) es aportada a una segunda columna (5) y es separada por destilación en una corriente de cabeza que contiene STC (5a) y en una corriente de sumidero (5b) enriquecida en boro, que contiene compuestos que hierven a altas temperaturas, con el fin de derivar desde las columnas de destilación unos compuestos de boro que hierven a bajas temperaturas mediante unas corrientes de cabeza que contienen un DCS enriquecido en boro y unos compuestos de boro de más alto punto de ebullición por medio de una corriente de sumidero enriquecida en boro, que contiene compuestos que hierven a altas temperaturas.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla de clorosilanos puesta a disposición es producida mediante una reacción de un silicio metalúrgico con HCl en un reactor de capa turbulenta a 350-400 ºC.

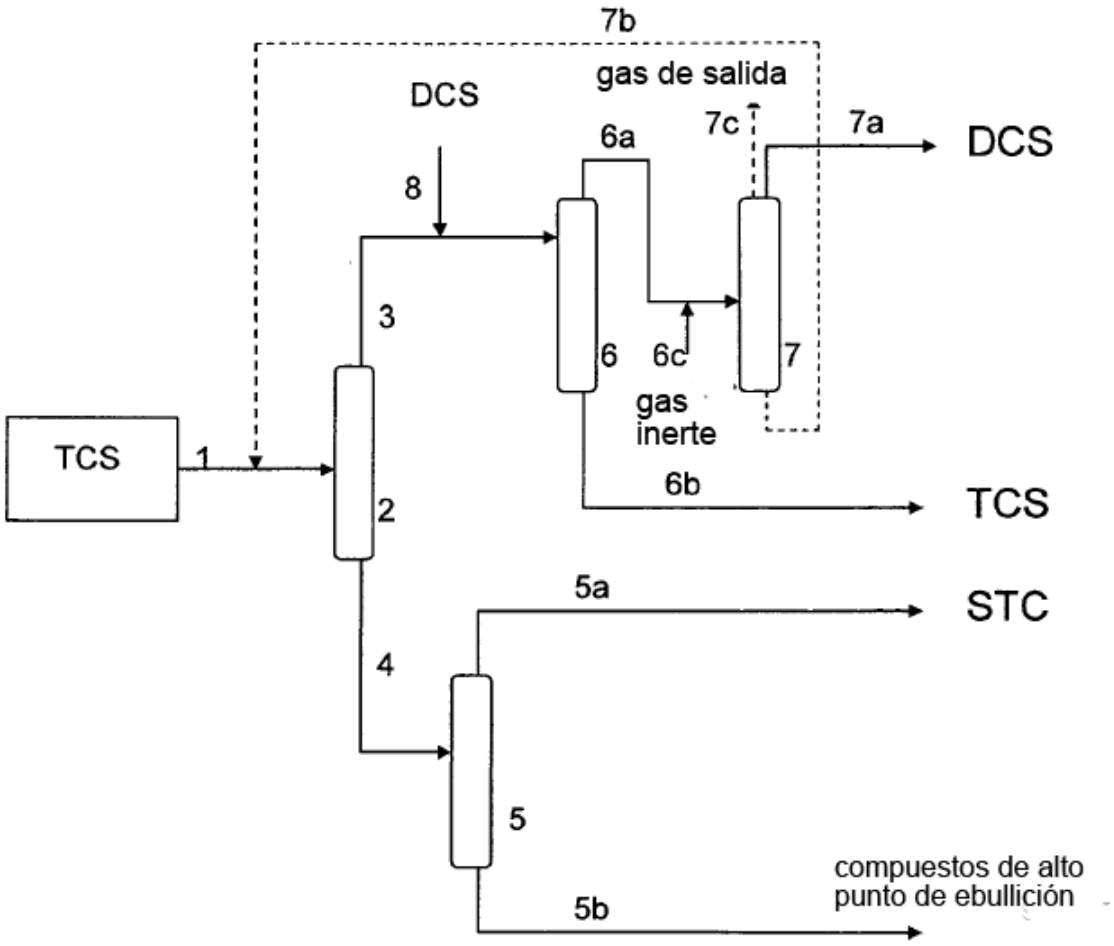
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la corriente de cabeza (6a) procedente de la tercera columna (6) es conducida a una cuarta columna (7), en donde se introduce por alimentación un gas inerte, en donde es retirada desde la cuarta columna (7) una corriente de cabeza (7a) que contiene un DCS enriquecido en boro, una corriente de sumidero (7b) procedente de la cuarta columna (7) es aportada de nuevo a la columna de separación (2), y un gas de salida, que contiene una corriente secundaria (7c) procedente de la cuarta columna (7), es evacuado a vertederos.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en donde esa cuarta columna (7) se hace funcionar con sobrepresión.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación **3 ó 4**, en donde la corriente de cabeza (6a) procedente de la tercera columna (6) es licuada antes de la aportación a la cuarta columna (7).

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación **5**, en donde una corriente de cabeza (6a) es enfriada con un refrigerante por agua 6w hasta una temperatura de aproximadamente 10-30 ºC, el material condensado (6wk) que se forma es devuelto de retorno a la tercera columna (6), las porciones no condensadas (6wnk) son aportadas a un refrigerante por salmuera (6s), que enfría a la corriente de productos hasta aproximadamente -7 ºC, en donde unas porciones (6snk) no condensadas en el refrigerante por salmuera (6s) son aportadas a una refrigeración a muy baja temperatura (6t) y son condensadas allí para dar un material condensado (6tk), y en donde el material condensado (6tk) así como un material condensado (6sk) procedente del refrigerante por salmuera son aportados a la cuarta columna (7).

Fig. 1


7b
gas de salida
DCS
7c
7a
DCS
6a
8
3
6
6c
7
gas
inerte
TCS
1
2
6b
TCS
5a
STC
4
5
compuestos de alto
punto de ebullición
5b

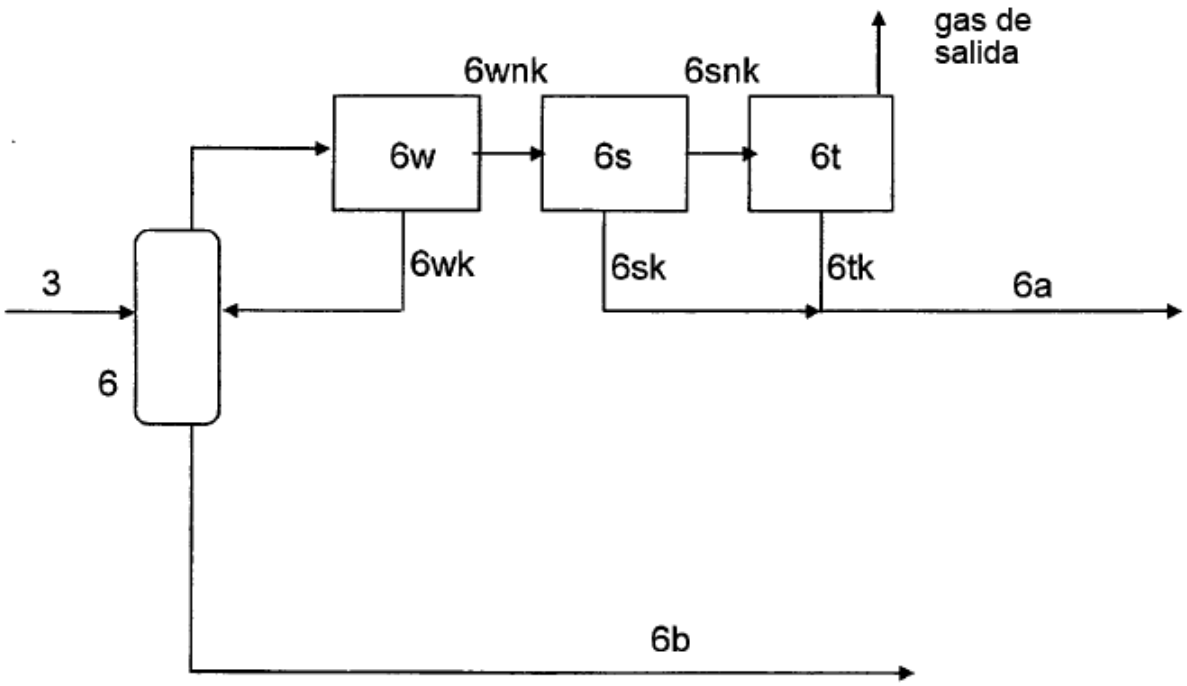



Fig. 2