

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 773**

51 Int. Cl.:  
**B01D 59/32** (2006.01)  
**C01B 33/02** (2006.01)  
**C01B 33/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06797665 .4**  
96 Fecha de presentación: **08.09.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1938888**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Método de concentración de isótopos**

30 Prioridad:  
**08.09.2005 JP 2005260750**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.03.2012**

73 Titular/es:  
**STELLA CHEMIFA CORPORATION  
NM PLAZA MIDOSUJI, 6-3, AWAJIMACHI 3-  
CHOME, CHUO-KU  
OSAKA-SHI, OSAKA 541-0047, JP**

72 Inventor/es:  
**WAKI, Masahide y  
MIYAMOTO, Kazuhiro**

74 Agente/Representante:  
**Manresa Val, Manuel**

ES 2 377 773 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**

Método de enriquecimiento de isótopos.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un método de enriquecimiento de isótopos de silicio utilizado en el campo los semiconductores, el campo de la óptica, o similares.

10 TÉCNICA ANTERIOR

El silicio natural comprende tres tipos de isótopos estables (a los que de ahora en adelante, se hará referencia como  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$ , respectivamente) cuyos números másicos son 28, 29 y 30. Los isótopos estables  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$  existen en una proporción del 92,23%, el 4,67% y el 3,10% (% de átomos), respectivamente.

15 Se ha descrito un cristal simple preparado mediante un isótopo simple de silicio muy enriquecido que presenta una conductividad térmica mejorada en comparación con uno que presente una proporción natural. Por lo tanto, se espera lógicamente que el cristal simple contribuya como material a una mayor velocidad, la miniaturización, un menor consumo energético y una mejora de la estabilidad de la integración a gran escala (LSI). El silicio preparado  
20 eliminando completamente el  $^{29}\text{Si}$  que presenta un espín nuclear es el material más probable que se constituya un ordenador cuántico propuesto para permitir cálculos de velocidad ultrarrápida.

Es necesario proporcionar una técnica para la fabricación a gran escala y a bajo coste de silicio con los isótopos separados para fomentar la investigación y desarrollo en este campo, desarrollando una nueva aplicación y  
25 aumentando las ventas de dispositivos o similares que utilicen silicio concentrado en isótopos.

Los ejemplos de técnicas convencionales para el método de enriquecimiento de isótopos de silicio comprenden un método de destilación, un método de separación centrífuga, un método de descomposición por láser, un método de  
30 reacción de intercambio de isótopos, y similares. Sin embargo, debido a que el método de destilación proporciona un factor de separación muy pequeño y se necesita una torre muy larga para la separación, resulta difícil aplicar el método de destilación como proceso comercial. El método de separación centrífuga requiere separadores centrífugos de gran tamaño y, por lo tanto, con un coste elevado. El método de descomposición por láser proporciona un bajo rendimiento y, por lo tanto, no es apto para la producción a gran escala.

35 En la patente US n.º 6.146.601 se da a conocer como método de reacción de intercambio de isótopos, por ejemplo, un método que utiliza un complejo de silicio halogenado o sustancia similar y un alcohol alquílico  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_4$  o sustancia similar (documento de patente 1). Puesto que se conoce de un modo general que el tetrafluoruro de silicio, que es un tipo de silicio halogenado, reacciona con agua para hidrolizarse (véase la fórmula química siguiente), el método evita la hidrólisis utilizando un disolvente orgánico establecido como compuesto dador.

40 Fórmula química 1  $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{SiO}_2$

45 Sin embargo, se conoce que el tetrafluoruro de silicio reacciona con alcoholes mediante el mismo mecanismo que el agua en determinadas condiciones de proceso para descomponerse y generar ortosilicato alquilo y fluosilicato alcoxi. Por lo tanto, el método de intercambio químico no puede realizar una separación de isótopos estables. Además, el uso de un disolvente orgánico tal como un alcohol alquílico  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  requiere unas instalaciones con protección antideflagrante los que provoca el aumento de los costes de fabricación.

50 Documento de patente 1: US n.º 6.146.601

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIONPROBLEMAS A RESOLVER MEDIANTE LA INVENCION

55 La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta los problemas mencionados anteriormente y constituye un objetivo de la presente invención proporcionar un método de concentración de isótopos que pueda adoptar un sistema más cómodo y estable en un método de reacción de intercambio de isótopos para realizar a gran escala la concentración de isótopos de silicio a un bajo coste.

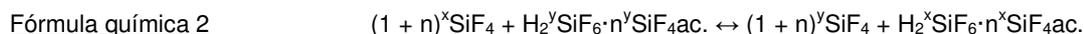
60 MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Los presentes inventores han realizado estudios con respecto al método de enriquecimiento de isótopos de silicio a fin de resolver los problemas del método convencional. Como resultado de ello, los presentes inventores han descubierto que los problemas se pueden resolver adoptando la siguiente constitución y han realizado la presente invención.

Es decir, a fin de alcanzar el objetivo descrito anteriormente, la presente invención proporciona un método de enriquecimiento de isótopos que comprende la etapa de realizar el intercambio isotópico entre una disolución acuosa que contiene por lo menos dos componentes, representándose cada uno de los mismos mediante la fórmula:  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{SiF}_4$  (en la que  $n \geq 0$ ) y un gas que contiene  $\text{SiF}_4$  para concentrar un isótopo estable de Si.

El método utiliza como principio básico una reacción de intercambio de isótopos en un sistema de disolución acuosa. Cuando un elemento X y un elemento  $X^*$ , que presentan una masa distinta y las mismas propiedades químicas que el elemento X se cambian de un modo general a dos tipos de compuestos AX y  $BX^*$ , y ambos compuestos se ponen en contacto entre sí, se produce la reacción de intercambio de isótopos entre los compuestos ( $AX + BX^* \rightarrow AX^* + BX$ ). La diferencia de energías de enlace resultante de la diferencia de masa de los elementos provoca una ligera diferencia en la velocidad de reacción o constante de equilibrio. Se hace referencia a un método de separación que combine dicha diferencia en una pluralidad de etapas como método de reacción de intercambio de isótopos.

La presente invención utiliza una disolución acuosa que contiene ácido fluorhídrico como dador en el método de reacción de intercambio de isótopos que emplea tetrafluoruro de silicio y se considera que se basa en la siguiente reacción de equilibrio. Como resultado de la reacción de intercambio de isótopos, un isótopo ligero de Si se enriquece en el lado de la disolución acuosa y un isótopo pesado de Si se enriquece en el lado del gas. En particular, por ejemplo, el silicio que presenta una proporción natural se puede separar en una disolución acuosa ácida fluorosilícica que contiene que contiene  $^{28}\text{Si}$  y el tetrafluoruro de silicio muy enriquecida con  $^{29}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$ . Alternativamente, se puede separar el tetrafluoruro de silicio enriquecido con  $^{29}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$  en una disolución acuosa ácida fluorosilícica enriquecida con  $^{29}\text{Si}$  a una concentración superior y el tetrafluoruro de silicio enriquecido con  $^{30}\text{Si}$  a una concentración superior.



en la que  $n \geq 0$ ; x e y representan el número másico del isótopo; y se satisface la relación  $x < y$ .

En el método descrito anteriormente, se prefiere disolver el  $\text{SiF}_4$  en un estado saturado en la disolución acuosa.

La utilización de la disolución acuosa en la que  $\text{SiF}_4$  está saturado y que contiene por lo menos dos de los componentes puede mantener constantemente una composición gas - líquido en la reacción de intercambio de isótopos. Ello permite el proceso de concentración de isótopos estables.

En el método descrito anteriormente, se prefiere que la disolución acuosa presente una composición azeotrópica.

Puesto que la composición gas-líquido es la misma en la composición azeotrópica, la composición se puede mantener constantemente en la reacción de intercambio de isótopos para permitir el proceso de enriquecimiento de los isótopos estables.

#### EFFECTO DE LA INVENCION

La presente invención presenta los efectos que se describirán a continuación por los medios descritos anteriormente.

Es decir, la presente invención proporciona un nuevo método de enriquecimiento de isótopos que permite enriquecer y separar los isótopos de silicio mediante la reacción de intercambio de isótopos entre la disolución acuosa que contiene por lo menos dos componentes, representándose cada uno mediante la fórmula:  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{SiF}_4$  (en la que  $n \geq 0$ ) y el gas que contiene  $\text{SiF}_4$ . El método permite realizar el enriquecimiento de isótopos de silicio a gran escala y con un bajo costo.

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama de flujo que representa un ejemplo de dispositivo de separación / enriquecimiento de isótopos de silicio según una forma de realización de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de flujo que representa un ejemplo de dispositivo de separación / enriquecimiento de isótopos de silicio según otra forma de realización de la presente invención.

La figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un dispositivo experimental de separación / enriquecimiento de isótopos de silicio según el ejemplo de la presente invención.

5 La figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra otro dispositivo experimental de separación / enriquecimiento de isótopos de silicio según un ejemplo de la presente invención.

La figura 5 es un gráfico que ilustra los límites de una disolución acuosa de ácido fluosilícico saturada con un contenido elevado en sílice en un proceso de enriquecimiento de isótopos de silicio según un ejemplo de la presente invención.

10

#### DESCRIPCIÓN DE LOS SÍMBOLOS

- 1 = columna de la reacción de intercambio  
 2, 2' = primer conducto para líquidos  
 15 3, 3' = segundo conducto para líquidos  
 4 = generador de gas  
 5, 5' = primer conducto para gases  
 6 = segundo conducto para gases  
 7, 7' = tercer conducto para gases  
 20 8 = dispositivo de absorción  
 9 = cuarto conducto para gases  
 10 = columna de destilación  
 11 = condensador  
 12 = hervidor  
 25 13 = recipiente de alojamiento del producto de condensación  
 14 = tercer conducto para líquidos  
 21 = tetrafluoruro de silicio  
 22 = primera columna de la reacción de intercambio  
 22' = segunda columna de la reacción de intercambio  
 30 23 = primer conducto para líquidos  
 24 = primer conducto para gases  
 25 = segundo conducto para gases  
 25' = tercer conducto para gases  
 26 = segundo conducto para líquidos  
 35 26' = tercer conducto para líquidos  
 27 = columna de generación de gases  
 28 = conducto para el ácido sulfúrico concentrado  
 29 = cuarto conducto para gases  
 30 = ácido sulfúrico residual  
 40 31 = columna de depuración  
 32 = ácido sulfúrico concentrado  
 33 = tetrafluoruro de silicio enriquecido con isótopos ligeros  
 34 = dispositivo de absorción  
 35 = ácido fluorhídrico  
 45 36 = sistema de enfriamiento  
 37 = tetrafluoruro de silicio enriquecido con isótopos pesados  
 41/48 = columnas de la reacción de intercambio 1 a 8

#### MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION

50

A continuación se describirá una forma de realización de la presente invención. Un método de enriquecimiento de isótopos según la presente forma realización separa y enriquece un isótopo de Si utilizando un método de intercambio de isótopos para contacto gas - líquido en un sistema de disolución acuosa. El intercambio de isótopos de la presente invención se realiza preferentemente mediante, por ejemplo, un método de contacto gas - líquido y más preferentemente un contacto gas-líquido en contracorriente.

55

El enriquecimiento de isótopos de silicio mediante la reacción de intercambio de isótopos en el sistema de disolución acuosa de la presente invención se puede realizar utilizando, por ejemplo, el aparato representado en la figura 1. El aparato representado en la figura 1 comprende en particular una columna de reacción de intercambio 1, un generador de gas 4 y un dispositivo de absorción 8. En la columna de la reacción de intercambio 1, se realiza la reacción de intercambio de isótopos entre una disolución acuosa que contiene por lo menos dos componentes, representándose cada uno por la fórmula:  $H_2O-H_2SiF_6 \cdot nSiF_4$  (en la que  $n \geq 0$ ) y un gas que contiene tetrafluoruro de silicio. De mismo modo que esta columna de reacción de intercambio 1, se puede utilizar una columna de bandeja o una columna de relleno.

60

- En el generador de gas 4, el gas que contiene tetrafluoruro de silicio se extrae de la disolución acuosa retirada de la parte inferior de la columna de la reacción de intercambio 1 y el gas se devuelve a la columna de la reacción de intercambio 1. En el dispositivo de absorción 8, el gas que contiene tetrafluoruro de silicio recogido de la parte superior de la columna de la reacción de intercambio se absorbe en la disolución acuosa que contiene ácido fluorhídrico para preparar la disolución acuosa que contiene por lo menos dos componentes representados cada uno por la fórmula:  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6\cdot n\text{SiF}_4$  (en la que  $n \geq 0$ ) y se devuelve a la parte superior de la columna de la reacción de intercambio 1.
- El ácido hidrofluosilícico es una disolución acuosa de ácido fluosilícico representado por la fórmula:  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , y existe únicamente como disolución acuosa. A medida que aumenta la concentración ácida de ácido hidrofluosilícico, el ácido hidrofluosilícico absorbe tetrafluoruro de silicio en una gran cantidad para convertirse en un compuesto representado por la fórmula general  $\text{H}_2\text{SiF}_6\cdot n\text{SiF}_4$ . Debido a que en los antecedentes de la investigación se ha considerado que este compuesto disuelve la sílice en una cantidad superior a la cantidad teórica, se conoce el compuesto como ácido fluosilícico con un alto contenido en sílice.
- En este caso,  $n$  es 0 o superior, y se conoce que el valor de  $n$  aumenta a 1 desde 0 a medida que aumenta la concentración de ácido. Sin embargo, cuando el ácido fluosilícico y el tetrafluoruro de silicio coexisten en la disolución acuosa, se desconoce el detalle de la situación de equilibrio de los mismos. Cuando los presentes inventores interpretan que el ácido fluosilícico del párrafo anterior se descompone parcialmente en  $\text{SiF}_4$  y HF en  $\text{H}_2\text{SiF}_6\cdot n\text{SiF}_4$ ,  $n$  puede ser superior a 1.
- Como materia prima utilizada para la reacción de intercambio de isótopos, por ejemplo, se puede utilizar un gas que contenga tetrafluoruro de silicio y una disolución acuosa que contenga por lo menos dos componentes de  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6\cdot n\text{SiF}_4$  ( $n \geq 0$ ) absorbiendo tetrafluoruro de silicio hasta la concentración de saturación (a la que se hará referencia de ahora en adelante como disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico). Cuando se utiliza el gas que contiene tetrafluoruro de silicio como materia prima, se puede preparar una disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico a partir de este gas mediante el dispositivo de absorción 8.
- La reacción de intercambio de isótopos se realiza entre el gas que contiene tetrafluoruro de silicio y la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico. Por otro lado, cuando se utiliza la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico como materia prima, el gas que contiene tetrafluoruro de silicio se puede generar a partir de esta disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico mediante el generador de gas 4. La reacción de intercambio de isótopos se realiza entre la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico y el gas que contiene tetrafluoruro de silicio. El tetrafluoruro de silicio utilizado como materia prima para la reacción de intercambio de isótopos está preferentemente muy purificado.
- Sin embargo, el tetrafluoruro de silicio puede contener impurezas que no provocan el cambio de composición de los componentes gas-líquido en el enriquecimiento de los isótopos tales como un gas inerte que no provoca reacción, absorción, descomposición o proceso similar, con el gas o el líquido utilizado en la reacción de intercambio de isótopos. El contenido de tetrafluoruro de silicio en el gas no se encuentra particularmente limitado y se puede ajustar apropiadamente si resulta necesario.
- La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico utilizada para la materia prima de la reacción de intercambio de isótopos absorbe preferentemente tetrafluoruro de silicio hasta que la concentración de tetrafluoruro de silicio alcanza la concentración de saturación. Si la disolución acuosa puede absorber más tetrafluoruro de silicio, no se puede realizar una reacción de intercambio de isótopos suficiente en toda la región de un reactor de intercambio que presente un número de placas determinado para alcanzar el enriquecimiento pretendido sin poder completar una concentración predeterminada. El calor generado cuando se absorbe el tetrafluoruro de silicio puede cambiar adicionalmente una composición líquida sin poder estabilizar el proceso de enriquecimiento. La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico utilizado para la reacción de intercambio de isótopos presenta preferentemente una alta pureza. Sin embargo, la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico puede contener impurezas tales como componentes que no impidan el proceso de la reacción de intercambio.
- La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico se puede preparar mediante la absorción y la disolución de tetrafluoruro de silicio en una disolución acuosa que contenga agua o ácido fluorhídrico. Por otra parte, la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico se puede preparar asimismo haciendo reaccionar dióxido de silicio con una disolución acuosa que contenga ácido fluorhídrico.
- La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico se puede obtener asimismo como destilado mediante la destilación simple de una disolución acuosa de ácido fluosilícico producida haciendo reaccionar dióxido de silicio con ácido fluorhídrico. En este caso, al preparar la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico, el dióxido de silicio

se puede depositar hidrolizando tetrafluoruro de silicio. En tal caso, si el dióxido de silicio depositado se separa por filtración, se puede utilizar la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico sin problema alguno.

5 La concentración de Si en la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico es preferentemente superior. Sin embargo, cuando la concentración de ácido fluosilícico aumenta excesivamente, se puede precipitar un fluosilicato hidratado cristalino tal como  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en forma de gel o sólida a ciertas temperaturas, y la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico no se puede utilizar como materia prima para la reacción de intercambio de isótopos. Más específicamente, la concentración de Si se encuentra comprendida preferentemente entre el 0,2% en peso y el 13,1% en peso, y más preferentemente entre el 12,0% en peso y el 13,1% en peso, cuando el peso molecular medio de un isótopo de Si es 28,086 g/mol con una proporción natural. Sin embargo, cuando se mezclan otros componentes que no bloquean el proceso de enriquecimiento de isótopos, excepto HF,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y un compuesto que comprende dichos componentes, se disminuye una concentración preferida de Si simplemente mezclando.

15 La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico comprende a menudo ácido fluorhídrico libre. Sin embargo, siempre que la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico pueda existir de un modo estable sin utilizar ácido fluorhídrico libre, puede no existir ácido fluorhídrico libre.

20 La temperatura de la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico suministrado a la columna de la reacción de intercambio 1 desde el dispositivo de absorción es preferentemente similar a la del gas que contiene tetrafluoruro de silicio suministrado a la columna de la reacción de intercambio 1 desde el generador de gas. Por lo tanto, el gradiente de temperatura en la columna de reacción de intercambio se pueden reducir o eliminar, y la composición del gas - líquido se puede mantener constante de un modo estable. Como resultado de ello, se puede realizar una reacción de intercambio de isótopos estable.

25 La temperatura de trabajo de la reacción de intercambio de isótopos utilizando la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico no se encuentra particularmente limitada y se puede ajustar apropiadamente si resulta necesario. Sin embargo, preferentemente, la concentración del ácido fluosilícico saturado se puede mantener a una temperatura lo más baja posible en una temperatura no inferior a la de precipitación de cristales de ácido fluosilícico saturado. Se prefiere que la temperatura de trabajo se encuentre generalmente comprendida entre aproximadamente 0 °C y 50 °C. A fin de mantener caliente y de mantener frío el dispositivo de enriquecimiento, la temperatura de trabajo se encuentra más preferentemente comprendida entre 10 °C y 30 °C.

30 Se prefiere una presión más elevada ya que la presión del proceso puede aumentar la concentración de ácido fluosilícico saturado. La presión del proceso puede ser en líneas generales la presión atmosférica hasta aproximadamente 0,2 MPaG. Sin embargo, debido a que la disolución acuosa de ácido fluosilícico presenta unas propiedades corrosivas hacia los materiales industriales generales tales como metales y vidrio, diversos dispositivos que contienen la columna de la reacción de intercambio de isótopos requieren recubrirse o revestirse o procedimiento similar con, por ejemplo, una resina resistente a la corrosión. Por lo tanto, la temperatura de trabajo y la presión de trabajo se pueden limitar según las propiedades del material del dispositivo.

35 Cuando el tetrafluoruro de silicio y la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico se suministran a la columna de la reacción de intercambio 1, la reacción de intercambio de isótopos se produce entre el tetrafluoruro de silicio, que asciende en la columna de la reacción de intercambio 1, y la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico, que desciende en la columna de la reacción de intercambio 1. De este modo, el isótopo más ligero de Si se cambia a la parte líquida desde la parte de gaseosa, y el isótopo más pesado de Si se cambia a la parte gaseosa desde la parte líquida para progresar en el enriquecimiento de isótopos. Como resultado de ello, el tetrafluoruro de silicio enriquecido con el isótopo más pesado de Si se extrae de la parte superior de la columna de la reacción de intercambio. La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico enriquecido con el isótopo más ligero de Si se extrae de la parte inferior de la columna de la reacción de intercambio 1.

40 La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico enriquecido con el isótopo más ligero de Si se retira de la parte inferior de la columna de la reacción de intercambio 1 y se envía al generador de gas 4 a través de un conducto para líquidos 3. En el generador de gas 4, la disolución acuosa de ácido fluosilícico se deshidrata y se descompone mediante una sustancia deshidratante tal como ácido sulfúrico concentrado para generar tetrafluoruro de silicio enriquecido con el isótopo más ligero de Si. El tetrafluoruro de silicio enriquecido se descarga parcialmente a través de un segundo conducto para gases 6 como producto. El resto se devuelve a la parte inferior de la columna de la reacción de intercambio 1 de nuevo a través de un primer conducto para gases 5. El tetrafluoruro de silicio suministrado a la parte inferior de la columna de la reacción de intercambio se desplaza hacia arriba en la columna de la reacción de intercambio 1. Se descarga asimismo el residuo de la sustancia deshidratante desde el generador de gas 4. La sustancia deshidratante se puede reciclar y reutilizar en el proceso tras la regeneración mediante la separación de agua y fluoruro de hidrógeno a partir de los residuos de la sustancia deshidratante. Los ejemplos de métodos de regeneración comprenden la destilación.

La sustancia deshidratante utilizada para generar gas no se encuentra particularmente limitada, siempre que la sustancia deshidratante, que presenta un punto de ebullición más elevado que el de agua y desempeña acciones deshidratantes, satisfaga las condiciones de que la sustancia deshidratante no reaccione con el tetrafluoruro de silicio y no genere productos secundarios que obstaculicen el proceso de enriquecimiento de isótopos. Los ejemplos específicos de la misma comprenden ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, ácido trifluorometanosulfónico, óleum, ácido fosfórico anhídrido y similares. Cuando se utiliza ácido sulfúrico como sustancia deshidratante, la concentración del mismo se encuentra preferentemente comprendida entre el 80 y el 98% en peso, y más preferentemente entre el 95 y el 98% en peso. Por otro lado, el tetrafluoruro de silicio enriquecido con el isótopo más pesado de Si se descarga desde la parte superior de la columna de la reacción de intercambio 1. El tetrafluoruro de silicio enriquecido se descarga parcialmente como producto a través de un cuarto conducto para gases 9. El resto se envía al dispositivo de absorción 8 a través de un tercer conducto para gases 7.

Un ejemplo de dispositivo de absorción 8 puede ser una columna de absorción. Se suministra un líquido que contiene ácido fluorhídrico al dispositivo de absorción 8. La composición y cantidad del líquido que contiene ácido fluorhídrico es equivalente a las del tetrafluoruro de silicio para la absorción suministrado al dispositivo de absorción 8 y para la formación de la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico suministrada a la columna de la reacción de intercambio 1. La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico preparada en el dispositivo de absorción 8 se ha enriquecido con el isótopo más pesado de Si y dicha disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico se suministra a la columna de la reacción de intercambio 1 a través del primer conducto para líquidos 2.

Por ejemplo, se puede utilizar el dispositivo representado en la figura 2 para el enriquecimiento de isótopos cuando se utiliza la disolución acuosa que contiene por lo menos dos componentes presenta una composición azeotrópica (a la que se hará referencia de ahora en adelante como disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico). En el dispositivo de enriquecimiento, se puede utilizar una columna de destilación 10 como columna de reacción de intercambio. Dicha columna de destilación 10 presenta un hervidor 12 en la parte inferior de la columna y un condensador 11 en la parte superior.

Cuando se realiza el enriquecimiento de isótopos con la disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico, se prefiere que la materia prima suministrada a la columna de la reacción de intercambio de isótopos presente una composición azeotrópica. Cuando se suministra como materia prima tetrafluoruro de silicio o una disolución acuosa de ácido fluosilícico que no presenta la composición azeotrópica, la composición azeotrópica se puede colapsar en la columna de reacción de intercambio de isótopos. Como resultado de ello, no se puede realizar el enriquecimiento de isótopos estable. Por ejemplo, se conoce que el ácido hidrofluosilícico al 36% en peso que contiene ácido fluorhídrico al 10% en peso, el ácido hidrofluosilícico al 41% en peso o el ácido hidrofluosilícico al 13,3% en peso constituyen una mezcla azeotrópica.

La presión de trabajo en la reacción de intercambio de isótopos con la disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico no se encuentra particularmente limitada, y se puede ajustar apropiadamente si resulta necesario. La presión de trabajo puede ser en líneas generales la presión atmosférica hasta aproximadamente 0,2 MPaG. Sin embargo, la presión de trabajo se puede ver limitada por el material del dispositivo tal como una resina resistente a la corrosión. La temperatura de trabajo es preferentemente el punto de ebullición de la disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico bajo la presión de trabajo. Por ejemplo, se conoce que el punto de ebullición del ácido hidrofluosilícico al 36% en peso que contiene ácido fluorhídrico al 10% en peso es de 116,1 °C a 759,7 mm de Hg.

La disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico se evapora parcialmente al mismo tiempo que se mantiene la composición azeotrópica en el hervidor 12. El vapor asciende por la columna de destilación 10. La reacción de intercambio de isótopos se realiza entre la disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico que desciende por la columna de destilación 10 y el vapor. De este modo, el isótopo más ligero de Si se pasa a la parte líquida desde la parte de gaseosa y el isótopo más pesado de Si pasa a la parte gaseosa desde la parte líquida para progresar en el enriquecimiento de isótopos.

Por lo tanto, la disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico enriquecido con el isótopo más ligero de Si se descarga desde la parte inferior de la columna de destilación 10. El vapor de la disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico enriquecido con el isótopo más pesado de Si se descarga de la parte superior de la columna de destilación 10. El vapor descargado desde la parte superior de la columna de destilación 10 se condensa en el condensador y se devuelve otra vez a la parte superior de la columna de destilación 10. La disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico enriquecido con el isótopo más ligero de Si se descarga del sistema a través de un segundo conducto para líquidos 3'. La disolución acuosa azeotrópica de ácido fluosilícico enriquecido con el isótopo más pesado de Si se descarga de un sistema a través de un tercer conducto para líquidos 14.

Cualquiera de los métodos de enriquecimiento de isótopos requiere un tiempo considerable desde el inicio del proceso hasta alcanzar un enriquecimiento predeterminado. De este modo, continúa el proceso a un reflujo total, al mismo tiempo que se detiene el suministro de materia prima tras iniciar la reacción de intercambio. Se confirma que la relación isotópica pasa a ser la del enriquecimiento predeterminado en las partes superior e inferior de la columna de la reacción de intercambio, y resulta necesario suministrar una cierta cantidad de materia prima y de productos de descarga.

Tal como se ha descrito anteriormente, el método de enriquecimiento de isótopos según la presente invención permite obtener a gran escala Si enriquecido isotópicamente. Debido a que el método de enriquecimiento de isótopos de la presente invención se realiza en el sistema de disolución acuosa, no se necesitan unas instalaciones con protección antideflagrante al utilizar un solvente orgánico. Como resultado de ello, se puede reducir el coste del equipo y se puede realizar el proceso de un modo más seguro. Una forma de Si obtenida por el método de enriquecimiento de isótopos de la presente invención es el tetrafluoruro de silicio y una disolución acuosa de ácido fluosilícico. Entre los mismos, el tetrafluoruro de silicio se obtiene por deshidratación y descomposición de la disolución acuosa de ácido fluosilícico o cambiando la disolución acuosa de ácido fluosilícico a una sal inorgánica y descomponiendo térmicamente la sal inorgánica.

Además, el tetrafluoruro de silicio enriquecido isotópicamente obtenido se puede extraer como Si mediante reducción por hidrógeno o mediante un método de Siemens tras hacer reaccionar el tetrafluoruro de silicio isotópicamente enriquecido con HCl para convertir el mismo en triclorosilano. Cuando se realiza un cristal simple utilizando Si enriquecido a una concentración elevada, el cristal simple presenta una conductividad térmica que es más excelente que la de un cristal simple utilizando Si con una proporción natural. Ello puede contribuir a una integración elevada o similar de un semiconductor de silicio.

## **EJEMPLOS**

Los ejemplos preferidos de la presente invención se describirán a título ilustrativo detalladamente a continuación. Sin embargo, los materiales, las cantidades de las mezclas y otros elementos que se describirán en los ejemplos no limitan la presente invención excepto cuando se incluya particularmente una descripción restrictiva. Por lo tanto, estos son simples ejemplos explicativos.

### Ejemplo 1

En este ejemplo, se separa y se enriquece un isótopo de Si con el dispositivo de enriquecimiento de isótopos representado en la figura 3. Se utilizaron dos columnas de la reacción de intercambio (una primera columna de la reacción intercambio 22 y una segunda columna de la reacción intercambio 22') dispuestas en serie, presentando cada una de las columnas de la reacción de intercambio un diámetro interior de 16 mm y una altura de 3000 mm y estando realizadas de fluoropolímero. En cada una de las columnas de la reacción de intercambio se dispuso un anillo de Raschig que presentaba un diámetro exterior de 6 mm y estaba realizado de fluoropolímero de tal modo que se ajustó la altura de relleno de las mismas a 2500 mm. Como dispositivo de absorción 34, columna de generación de gases 27 y columna de depuración 31, se utilizó una columna con un diámetro interior de 25 mm y realizada de fluoropolímero. Se proporcionó el mismo anillo Raschig que se utiliza para las columnas de la reacción de intercambio de tal modo que las alturas de relleno de las mismas se fijó en 600 mm, 400 mm y 800 mm, respectivamente.

En primer lugar, en el dispositivo de absorción 34 se cargaron 998,8 g de ácido fluorhídrico al 18,9% en peso. Al mismo tiempo que el ácido fluorhídrico se distribuyó y enfrió a través de un sistema de enfriamiento 36, se suministró utilizándose como materia prima tetrafluoruro de silicio muy puro 21 compuesto de Si con una proporción natural. En el dispositivo de absorción 34, el ácido fluorhídrico absorbió el tetrafluoruro de silicio hasta que la concentración de tetrafluoruro de silicio se saturó. Un recipiente cargado con aproximadamente 100 g de agua pura se conectó temporalmente a la corriente aguas abajo de la línea superior del dispositivo de absorción 34. A partir de la precipitación del dióxido de silicio conforme a la hidrólisis del tetrafluoruro de silicio en el recipiente, se confirmó que el tetrafluoruro de silicio alcanzó la concentración de saturación.

Dentro del dispositivo de absorción 34, no se observó deposición de dióxido de silicio. La temperatura de la parte inferior del dispositivo de absorción 34 era de aproximadamente 25 °C. Se tomó una muestra de aproximadamente 50 ml de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice preparada de la parte inferior del dispositivo de absorción 34. Como resultado del análisis de la composición por valoración alcalina utilizando parcialmente la muestra, la disolución acuosa obtenida era una disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice que contenía ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice ( $H_2Si_2F_6 \cdot SiF_4$ ) con una concentración del 52,47% en peso y ácido fluorhídrico libre con una concentración del 2,15% en peso. A partir de esta composición, se calculó la cantidad de tetrafluoruro de silicio absorbido en el ácido fluosilícico en 785,2 g y se calculó la cantidad total de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice en 1784,0 g.

La densidad de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice fue de 1,70 g/ml. La muestra recogida se utilizó parcialmente como muestra con una proporción natural al determinar la proporción de isótopos.

5 A continuación, 540,9 g de 98% en peso de ácido sulfúrico concentrado se cargaron en la columna de depuración 31 y una bomba inició el proceso de circulación. Aproximadamente 300 ml de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice obtenida mediante el proceso se cargaron en la primera columna de la reacción de intercambio 22 y la segunda columna de la reacción intercambio 22' a través de un primer conducto para líquidos 23 y un segundo conducto para líquidos 26, respectivamente, completando la bomba la preparación del proceso de enriquecimiento de isótopos. El suministro de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se inició con un caudal de 8,4 ml/min (14,3 g/min) bombeando hacia la primera columna de la reacción de intercambio 22 a través del primer conducto para líquidos 23 desde el dispositivo de absorción 34, hacia la segunda columna de la reacción de intercambio 22' a través de un segundo conducto para líquidos 26 de la primera columna de la reacción de intercambio 22, y hacia la columna de la generación de gases 27 a través de un tercer conducto para líquidos 26' de la segunda columna de la reacción intercambio 22'.

20 Simultáneamente, el suministro de ácido sulfúrico al 98% en peso se inició con un caudal de 15,7 ml / min (28,8 g/min) hacia la columna de depuración 31 desde una fuente de suministro externa y hacia la columna de generación de gases 27 desde la columna de depuración 31. La generación de tetrafluoruro de silicio se inició mediante la deshidratación y la descomposición de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice en la columna de la generación de gases 27. La velocidad de generación de tetrafluoruro de silicio en la columna de generación de gases 27 pasó a ser de 6,3 g / min.

25 El tetrafluoruro de silicio generado se suministró a la columna de depuración 31 a través de un cuarto conducto para gases 29. En la columna de depuración 31, el fluoruro de hidrógeno y la humedad que acompañaban el tetrafluoruro de silicio se eliminaron con ácido sulfúrico concentrado. La cantidad total de tetrafluoruro de silicio eliminado en la columna de depuración 31 se devolvió a la parte inferior de la segunda columna de la reacción intercambio 22' a través de un tercer conducto para gases 24'. En este momento, el caudal de gas en la primera columna de la reacción de intercambio 22 y la segunda columna de la reacción de intercambio 22' era de 0,12 m/s. El ácido sulfúrico residual 30 se descargó asimismo de la columna de generación de gases 27.

35 Por otro lado, simultáneamente a la generación de gas, el suministro de ácido fluorhídrico al 18,9% en peso 35 se inició con un caudal de 7,5 ml/min (8,0 g/min) hacia el dispositivo de absorción 34. El tetrafluoruro de silicio recogido desde la parte superior de la primera columna de la reacción de intercambio 22 se envió hacia el dispositivo de absorción 34 a través de un primer conducto para gases 24. Dicho tetrafluoruro de silicio se absorbió en ácido fluorhídrico al 18,9% en peso, preparando de este modo una disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice que presentaba la composición anterior. La disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se suministró a la parte superior de la primera columna de la reacción de intercambio 22 a través del primer conducto para líquidos 23.

40 La reacción de intercambio de isótopos se realizó a presión atmosférica y la temperatura interna de la columna de la reacción de intercambio se encontraba comprendida entre 26 y 28 °C. Después de la reacción de intercambio de isótopos durante 12 horas a reflujo total, la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice suministrado a la primera columna de la reacción de intercambio 22 desde la parte inferior del dispositivo de absorción 34 y la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice suministrado a la columna de la generación de gases 27 desde la parte inferior de la segunda columna de la reacción intercambio 22' se recogieron respectivamente como una muestra de aproximadamente 20 ml.

50 A continuación, 7,2 g de hidróxido potásico y 7,4 g de fluoruro potásico se disolvieron en 200 ml de agua pura en un vaso de precipitados múltiple y posteriormente se enfriaron suficientemente en un baño de agua helada. Se añadieron 30 g de una muestra de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice, y todos los Si del ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se convirtieron en hexafluosilicato potásico ( $K_2SiF_6$ ).

55 El cristal del hexafluosilicato potásico obtenido se filtró por un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,45  $\mu m$  y realizado de fluoropolímero. A continuación, el cristal se secó y se utilizó como una muestra para determinar la proporción de isótopos. Un espectrómetro de masas de doble enfoque analizó la proporción de isótopos de silicio en cada una de las muestras. La tabla 1 presenta los resultados.

60 La Tabla 1 representa cómo se enriqueció el isótopo más ligero de Si en la muestra obtenida de la parte inferior de la segunda columna de la reacción de intercambio 22' mediante la reacción de intercambio de isótopos entre la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice y el tetrafluoruro de silicio, y el isótopo más

pesado de Si se enriqueció en la muestra obtenida de la parte superior de la primera columna de la reacción de intercambio 22.

### Ejemplo 2

5

En el presente ejemplo, se realizó el mismo experimento del Ejemplo 1 utilizando una primera columna de la reacción de intercambio 41 hasta una octava columna de la reacción de intercambio 48 dispuestas en serie, realizadas de fluoropolímero, en vez del dispositivo de enriquecimiento de isótopos con la primera columna de la reacción de intercambio 22 y la segunda columna de la reacción de intercambio 22' representado en la figura 3 (véase la figura 4). El diámetro interior de cada una de las columnas de la reacción de intercambio era de 25 mm y su altura se fijó en 3000 mm. Se dispuso un anillo de Raschig con un diámetro exterior de 6 mm y realizado de fluoropolímero para fijar la altura de relleno de cada una de las columnas a la reacción a 2500 mm. Es decir, la altura total de relleno se fijó en 20 metros.

15 Se utilizó una disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice que contenía ácido fluorhídrico libre con una concentración del 2,75% en peso y ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice ( $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{SiF}_4$ ) con una concentración del 54,65% en peso como materia prima. Esta disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se cargó de tal modo que el nivel del líquido de la misma resultara aproximadamente constante en la parte inferior de la primera columna de la reacción de intercambio 41 a la séptima columna de la reacción de intercambio 47.

25 A continuación, utilizando bombas en la columna inferior (no representadas), dispuestas, respectivamente, de la primera columna de la reacción de intercambio 41 hasta la séptima columna de la reacción de intercambio 47, el suministro de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se inició de un modo secuencial, con un caudal de 4,3 ml/min (7,0 g/min) de la segunda columna de la reacción intercambio 42 hasta la octava columna de la reacción de intercambio 48 de la etapa posterior. La disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice recogida en la parte inferior de la octava columna de la reacción de intercambio 48 se suministró a la columna de generación de gases 27. Se suministró ácido sulfúrico al 98% en peso por separado, con un caudal de 7,2 ml/min (13,2 g/min) a la columna de generación de gases 27.

30 Por lo tanto, la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se deshidrató y se descompuso para generar tetrafluoruro de silicio a 3,2 g/min. El tetrafluoruro de silicio generado se pasó a través de la columna de depuración 31 en la que se distribuyó ácido sulfúrico concentrado para eliminar el ácido fluorhídrico acompañante. A continuación se suministró tetrafluoruro de silicio a la octava columna de la reacción de intercambio 48. En este momento, el caudal de gas en la octava columna de la reacción de intercambio 48 era de 25 mm/s.

40 Una vez que el tetrafluoruro de silicio suministrado a la octava columna de la reacción de intercambio 48 se suministró de un modo secuencial a la columna de la reacción de intercambio de la etapa del proceso de la séptima columna de la reacción de intercambio 47, se suministró finalmente el tetrafluoruro de silicio al dispositivo de absorción 34 desde la parte superior de la primera columna de la reacción de intercambio 41. Se suministró ácido fluorhídrico al 21,3% en peso a 3,5 ml/min (3,8 g/min) a la columna de absorción de gases 34.

45 El ácido fluorhídrico absorbió el tetrafluoruro de silicio para obtener una disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice. La disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se suministró a la primera columna de la reacción de intercambio 41 desde la parte inferior mediante una bomba. En el dispositivo de absorción 34, la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se enfrió hasta 20 °C y se suministró a la primera columna de la reacción de intercambio 41. La presión de trabajo se fijó a la presión atmosférica.

50 Después de la reacción de intercambio de isótopos de 12 horas a reflujo total, se tomaron muestras, respectivamente, de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice suministrada a la primera columna de la reacción de intercambio 41 desde la parte inferior del dispositivo de absorción 34 y de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice suministrada a la columna de generación de gases 27 desde la parte inferior de la octava columna de la reacción de intercambio 48. Dichas disoluciones acuosas se hicieron reaccionar con una mezcla de fluoruro potásico e hidróxido potásico que se recogieron como hexafluosilicato potásico para obtener una muestra para determinar la proporción de isótopos. Un espectrómetro de masas de ionización térmica (TIMS) analizó la proporción de isótopos de Si de la muestra. La tabla 1 presenta los resultados.

### 60 Desviación de la proporción de isótopos de la proporción natural

La siguiente Tabla 1 demuestra que la capacidad de separación de los isótopos se mejora extendiendo sustancialmente la longitud de la columna de la reacción de intercambio, es decir, aumentando el número de etapas de separación. Sin embargo, en el ejemplo 2, el caudal de gas de tetrafluoruro de silicio se reduce en comparación

con el del ejemplo 1. Es decir, debido a que el período de trabajo es el mismo, pero la cantidad de circulación de gas-líquido se ha reducido, la proporción de la longitud de la columna no es proporcional a la proporción del enriquecimiento de isótopos.

5

Tabla 1

		Desviación de la proporción de isótopos de la proporción natural [%]		
		$\Delta_{30/28}$	$\Delta_{29/28}$	$\Delta_{29/30}$
Ejemplo 1	Muestra del fondo de la columna	-2,94	-1,99	0,96
	Muestra de la parte superior de la columna	4,70	3,61	-1,04
Ejemplo 2	Muestra del fondo de la columna	-6,67	-3,30	3,61
	Muestra de la parte superior de la columna	8,60	4,50	-3,78

Ejemplo 3

10 Se investigaron los límites de la composición de trabajo del proceso de enriquecimiento de isótopos de Si mediante el contacto gas - líquido de una disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice. El ácido fluorhídrico con una concentración determinada absorbió el gas de tetrafluoruro de silicio hasta que la concentración del gas de tetrafluoruro de silicio alcanzó la concentración de saturación y se analizó la composición de la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice. La concentración de ácido fluorhídrico fijo en el 10% en peso, el 15% en peso, el 20% en peso, el 25% en peso, el 30% en peso, el 35% en peso y el 40% en peso.

15 Al mismo tiempo que se enfriaba el recipiente de fluoropolímero cargado con 15,0 g de ácido fluorhídrico con cada concentración desde el exterior con agua helada, se absorbió el tetrafluoruro de silicio a 0,05 MPaG en un sistema cerrado. Cuando en líneas generales se hubo iniciado la absorción, el calor generado mediante el calor de la absorción y aumentó la temperatura del líquido de absorción. Sin embargo, cuando la concentración de tetrafluoruro de silicio alcanzó la concentración de saturación, la temperatura del líquido de absorción disminuyó enfriándose desde el exterior.

20 Cuando la temperatura de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice alcanzó 1,5 °C en el presente ejemplo, se completó el proceso considerando que la concentración de tetrafluoruro de silicio alcanzó una concentración de saturación suficiente. De este modo, por ejemplo, cuando el ácido fluorhídrico al 30% en peso absorbió tetrafluoruro de silicio hasta que la concentración de tetrafluoruro de silicio alcanzó la concentración de saturación, con respecto a la composición de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice a 1,5 °C, la concentración de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice resultó del 56,91% en peso y la concentración del ácido fluorhídrico libre del 6,59% en peso.

25 Cuando la concentración de ácido fluorhídrico utilizado como absorbente alcanzó el 20% en peso, el 25% en peso o el 30% en peso en el proceso, no se precipitó cristal alguno y se obtuvo un líquido de una disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice. Por otro lado, cuando la concentración de ácido fluorhídrico alcanzó el 10% en peso o el 15% en peso, se hidrolizó el tetrafluoruro de silicio y se depositó dióxido de silicio blanco en forma sólida. Cuando la concentración de ácido fluorhídrico alcanzó el 35% en peso o el 40% en peso, precipitó un cristal incoloro y transparente, probablemente  $H_2SiF_6 \cdot 4H_2O$ , y se obtuvo el líquido de absorción en suspensión.

30 La figura 5 representa la relación entre las concentraciones de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice y ácido fluorhídrico libre, y la valencia m del agua de hidratación calculada como  $H_2SiF_6 \cdot mH_2O$  basándose en el Si del ácido fluosilícico saturado con un contenido elevado en sílice en la disolución de ácido fluosilícico saturada con un contenido elevado en sílice según el presente ejemplo.

Ejemplo 4

35 En este ejemplo, la composición de una disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se investigó del mismo modo que en el Ejemplo 3, con la excepción de que la temperatura de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice utilizado en el ejemplo 3 se cambió a 10 °C en vez de 1,5 °C. Como resultado de ello, por ejemplo, cuando el ácido fluorhídrico al 30% en peso absorbió tetrafluoruro de silicio hasta la concentración de saturación con respecto a la concentración de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice, la concentración de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice era del 55,40% en peso y la concentración del ácido fluorhídrico libre era del 6,98% en peso. La figura 5 representa los resultados.

Ejemplo 5

5 En el presente ejemplo, la composición de una disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se investigó del mismo modo que en el Ejemplo 3, con la excepción de que la temperatura de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice utilizado en el ejemplo 3 se cambió a 20 °C en vez de 1,5 °C. Como resultado de ello, por ejemplo, cuando el ácido fluorhídrico al 30% en peso absorbió tetrafluoruro de silicio hasta la concentración de saturación con respecto a la concentración de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice, la concentración de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice era del 54,17% en peso y la concentración del ácido fluorhídrico libre era del 7,32% en peso. La figura 5 representa los resultados.

Composición de una disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice

15 En el intervalo representado por las líneas de cortes de la figura 5, es decir, cuando la valencia de hidratación del fluosilicato era 4 o inferior, precipitó el cristal de  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Por lo tanto, el interior de la columna o la tubería se puede obstruir con el cristal precipitado cuando la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice entra en contacto gas - líquido con el gas de tetrafluoruro de silicio en la columna rellena o proceso similar complicando la continuación del procedimiento.

20 Por otro lado, cuando la concentración de ácido fluorhídrico libre pasa a ser de un 0% en peso o inferior, se hidroliza el tetrafluoruro de silicio y se deposita el sólido del dióxido de silicio. Por lo tanto, la región en la que la concentración de ácido fluorhídrico libre pasa a ser de un 0% en peso o inferior no es apta para la reacción de intercambio de isótopos de la presente invención. Además, las altas temperaturas de trabajo disminuyen la cantidad de tetrafluoruro de silicio que se puede absorber en el ácido fluorhídrico. Ello reduce la concentración de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice en la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice, lo que aumenta la concentración de ácido fluorhídrico libre.

30 Por lo tanto, se prefiere que el intervalo de composición de la disolución acuosa de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice en el proceso de enriquecimiento de isótopos de silicio de la presente invención se encuentre en un intervalo en el que la concentración de ácido fluorhídrico libre sea superior al 0% en peso y la valencia del agua de hidratación sea superior a 4 cuando se calcula como fluosilicato hidratado con agua.

Ejemplo 6

35 Se utilizó ácido fluorhídrico con una concentración del 20% en peso como absorbente y el ácido fluorhídrico absorbió tetrafluoruro de silicio hasta la concentración de saturación a 1,5 °C para producir una disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice. A continuación, dicha disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice se calentó en un sistema cerrado con agua caliente desde el exterior y la temperatura de la misma se fijó en 20 °C. En este estado, se tomaron muestras por separado del vapor y el líquido de la disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice. La muestra obtenida se añadió a una disolución de fluoruro potásico acuoso y el tetrafluoruro de silicio y el ácido fluosilícico de la muestra se convirtieron en hexafluosilicato potásico.

45 Se filtró el hexafluosilicato potásico obtenido y el excedente de fluoruro potásico se lavó suficientemente con agua pura para eliminarse. Se secó el hexafluosilicato potásico a 120 °C durante la noche. Se utilizó hexafluosilicato potásico seco como muestra para determinar el factor de separación a 20 °C. Un espectrómetro de masas de ionización térmica (TIMS) analizaron la proporción de isótopos de Si de la muestra. A partir de los resultados del análisis, se calcularon los factores de separación  $\alpha$  de los sistemas. Dichos valores se representan con la composición de la disolución acuosa de ácido fluosilícico saturada con un contenido elevado en sílice correspondiente a 1,5 °C en la siguiente Tabla 2.

Ejemplo 7

55 En este ejemplo, se obtuvo el hexafluosilicato potásico del mismo modo que en el Ejemplo 6, con la excepción de que la concentración de ácido fluorhídrico se cambió al 25% en peso. Además, se calculó el factor de separación  $\alpha$  del  $^{28}\text{Si}$  del mismo modo que en el ejemplo 6 utilizando el presente hexafluosilicato potásico como muestra. La Tabla 2 presenta los resultados.

Ejemplo 8

En este ejemplo, se obtuvo el hexafluosilicato potásico del mismo modo que en el Ejemplo 6, con la excepción de que la concentración de ácido fluorhídrico se cambió al 30% en peso. Además, se calculó el factor de separación  $\alpha$  del  $^{28}\text{Si}$  del mismo modo que en el ejemplo 6 utilizando el presente hexafluosilicato potásico como muestra. La Tabla 2 presenta los resultados.

Tabla 2

	Disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico con un contenido elevado en sílice		Factor de separación $\alpha$ del $^{28}\text{Si}$
	$\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{SiF}_4$ (% en peso)	HF libre (% en peso)	
Ejemplo 6	56,14	1,53	1,021
Ejemplo 7	56,69	3,97	1,019
Ejemplo 8	56,91	6,59	1,016

## Ejemplo 9

Se hicieron reaccionar 15,0 g de dióxido de silicio con 85,0 g de ácido fluorhídrico al 47,1% en peso para sintetizar ácido hidrofúosilícico al 36% en peso (composición azeotrópica) que contenía ácido fluorhídrico libre al 10% en peso. A continuación el recipiente de fluoropolímero cargado con 60,0 g de ácido hidrofúosilícico que presentaba una composición azeotrópica se calentó desde el exterior con aceite térmico (130 °C) para someter el ácido hidrofúosilícico a una destilación simple.

El vapor generado se pasó a través del condensador de fluoropolímero a través del que se pasó agua de refrigeración para condensarse y recogerse. El punto de ebullición del ácido hidrofúosilícico se fijó prácticamente en aproximadamente 116,3 °C durante la destilación. Las composiciones del destilado y del residuo tras la destilación se analizaron por valoración alcalina para confirmar que la composición no había cambiado en comparación con la materia prima antes de la destilación.

A continuación, se tomaron muestras parciales del destilado y del residuo, y se añadieron a una disolución acuosa de fluoruro potásico para obtener hexafluosilicato potásico. Además, se filtró el hexafluosilicato potásico y se lavó suficientemente el excedente de fluoruro potásico con agua pura para eliminarse. A continuación, se secó el hexafluosilicato potásico a 120 °C durante la noche. El hexafluosilicato potásico seco se utilizó como muestra para determinar el factor de separación a 20 °C. El TIMS analizó la proporción de isótopos de Si de la muestra. A partir de los resultados del análisis, se calcularon los factores de separación  $\alpha$  del  $^{28}\text{Si}$  de los sistemas. Los resultados se muestran con la composición del ácido hidrofúosilícico utilizado para el experimento en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

	Disolución acuosa saturada de ácido fluosilícico azeotrópico		Factor de separación $\alpha$ del $^{28}\text{Si}$
	$\text{H}_2\text{SiF}_6$ (% en peso)	HF libre (% en peso)	
Ejemplo 9	36,0	10,0	1,022

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método de enriquecimiento de isótopos que comprende la etapa de realizar el intercambio de isótopos entre una disolución acuosa que contiene por lo menos dos componentes representándose de cada uno por la fórmula:  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{SiF}_4$  (en la que  $n \geq 0$ ) y un gas que contiene  $\text{SiF}_4$  para enriquecer un isótopo estable de Si.
2. Método de enriquecimiento de isótopos según la reivindicación 1, en el que el  $\text{SiF}_4$  se disuelve en un estado de saturación en la disolución acuosa.
- 10 3. Método de enriquecimiento de isótopos según la reivindicación 1, en el que la disolución acuosa presenta una composición azeotrópica.

Fig.1

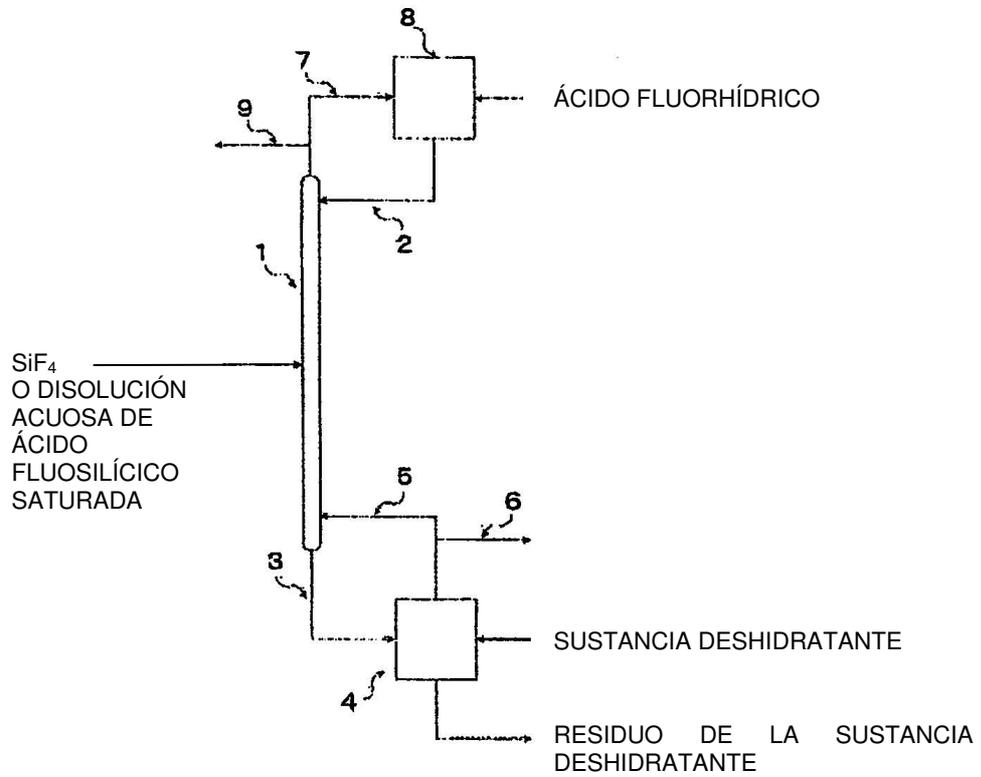


Fig.2

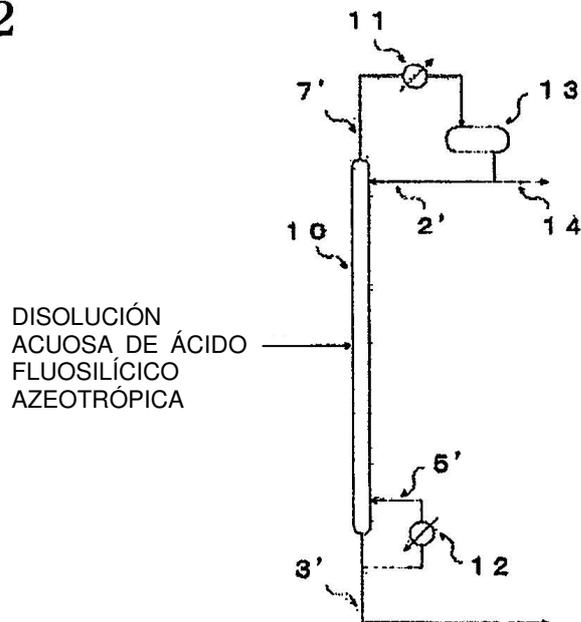


Fig.3

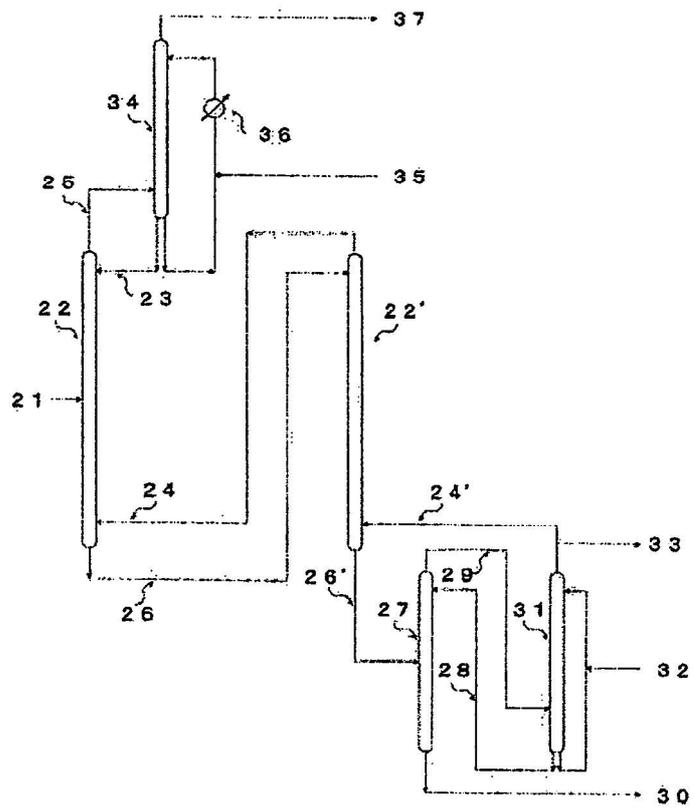




Fig.5

