

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 211**

51 Int. Cl.:
C01F 7/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09742012 .9**
- 96 Fecha de presentación: **29.04.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2274238**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Procedimiento para la hidrólisis de sales metálicas sólidas con soluciones salinas acuosas**

30 Prioridad:
06.05.2008 DE 102008001577

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2012

73 Titular/es:
**Wacker Chemie AG
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:
**STEPP, Michael y
PÄTZOLD, Uwe**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 388 211 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 hidrólisis de sales metálicas sólidas con soluciones salinas acuosas

El invento se refiere a un procedimiento para la hidrólisis de sales metálicas sólidas hidrolizables con soluciones salinas acuosas.

5 En el caso de la reacción de clorosilanos a partir de un silicio metalúrgico y HCl gaseoso para formar triclorosilano (TCS) y tetracloruro de silicio (STC), que sirven por ejemplo como materias primas para la producción de un silicio puro para semiconductores, un silicio para usos solares así como un ácido silícico altamente disperso, como productos secundarios se forman unas sales metálicas, principalmente cloruros metálicos, En particular el cloruro de aluminio y el cloruro de hierro se depositan, al enfriar la mezcla de reacción, como un material sólido. Una
10 deposición deliberada de los materiales sólidos es importante para la técnica de procesos, con el fin de evitar desplazamientos al realizar el tratamiento por destilación de los silanos líquidos. Para la separación de los cloruros metálicos sólidos desde el proceso se conocen diferentes procedimientos.

15 En el documento de solicitud de patente alemana DE 2623290 A1 se describe la deposición de $AlCl_3$, mezclado con $FeCl_3$ a partir de la mezcla gaseosa de reacción de clorosilanos dentro de tubos de Liebig. No se describe la limpieza de los tubos de Liebig.

Puesto que en el caso de los materiales sólidos se trata por regla general de mezclas de compuestos altamente corrosivos, la hidrólisis inmediatamente subsiguiente y eventualmente la neutralización de las soluciones acuosas resultantes preferirá una limpieza de los materiales sólidos (para realizar un aprovechamiento). En el caso de la hidrólisis de los cloruros metálicos anhidros (en particular del componente principal cloruro de aluminio) se libera, tal
20 como es sabido, una cantidad muy alta de calor, que puede conducir, en el caso de una insuficiente evacuación del calor, a la evaporación del agua y como consecuencia a una acumulación incontrolada de presión y por consiguiente a estados peligrosos para las instalaciones, hasta llegar incluso a la explosión.

25 Por motivos de seguridad se desmontan por lo tanto los aparatos y las partes de instalaciones, que se han contaminado con estos cloruros metálicos, para la limpieza mediante hidrólisis. Esto causa, junto a un peligro de accidentes al realizar la apertura de las instalaciones y el transporte de los aparatos ensuciados, un alto gasto logístico, para evitar períodos de tiempo de parada. Los riesgos para la seguridad así como el gasto, vinculados con esto, son considerables.

30 Como una alternativa se describe por ejemplo en el documento de solicitud de patente europea EP 1174388 A1 un procedimiento, en el que los cloruros metálicos, después de una precipitación en un dispositivo enfriador rápido se separan por filtración de un modo costoso y de este modo se aíslan en una forma aprovechable. Puesto que, sin embargo, por regla general se trata de mezclas de cloruros metálicos, también en este caso la hidrólisis y la subsiguiente evacuación a través de una instalación de purificación de aguas residuales son más ventajosas desde el punto de vista económico que una limpieza costosa ulterior. La hidrólisis se puede regular entonces por medio de la velocidad de adición dosificada de la torta del filtro.

35 En el documento de patente alemana DE 4116925 C se describe la recuperación del cloro combinado químicamente en la parte inferior de la columna de destilación para la síntesis directa de cloro- u organocloro-silanos en forma de cloruro de hidrógeno, por reacción con ácido sulfúrico. Esto, sin embargo exige una adicional y costosa instalación técnica de procesos para la puesta en libertad y la purificación del HCl y la neutralización del residuo con ácido sulfúrico.

40 La hidrólisis de $AlCl_3$ en una solución en ácido clorhídrico se describe en "Heats of dilution of the hydrolyzing electrolytes $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$, y $UO_2(NO_3)_2$ at 25°C", [Calores de dilución de los electrolitos hidrolizadores $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$ y $UO_2(NO_3)_2$ a 25°C], Lange, E.; Miederer, W., Universidad de Erlangen, Alemania, Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie [Revista de electroquímica y química física aplicada] (1957), 61 407-9. En este caso, sorprendentemente, al contrario que la hidrólisis en agua pura, se midieron unas entalpías
45 de hidrólisis incluso positivas. La utilización del ácido clorhídrico es sin embargo cara y además es problemática en particular en atención a la evacuación de los productos de hidrólisis a través de una instalación de purificación de aguas residuales a causa de la exposición adicional a peligros del agua y de la alta corrosividad.

La eliminación de $AlCl_3$ a partir de $TiCl_4$ líquido, con ayuda de una mezcla de NaCl y agua a una alta temperatura, se describe en el documento de patente de los EE.UU. US 4125586 A.

50 Subsistía la misión de hidrolizar sales metálicas hidrolizables sólidas de una manera sencilla y sin peligro.

Es objeto del invento un procedimiento para la limpieza de recubrimientos sólidos de sales metálicas hidrolizables en partes de instalaciones en el estado montado, por hidrólisis de unas sales metálicas, que se seleccionan entre

cloruro de aluminio y cloruro de hierro, en el cual la liberación del calor al efectuar la hidrólisis de las sales metálicas es retrasada por reacción de las sales metálicas con unas soluciones salinas acuosas de cloruros de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos en una concentración de desde 10 % en peso hasta la de saturación a la respectiva temperatura.

- 5 Con el procedimiento conforme al invento, la reacción de hidrólisis se puede llevar a cabo de una manera controlada. Mediante el empleo de soluciones salinas acuosas se puede retrasar la liberación de calor al realizar la hidrólisis de las sales metálicas. Por consiguiente, es posible una limpieza continua segura y barata de recubrimientos de sales metálicas en partes de instalaciones en el estado montado.

10 En el caso de la hidrólisis de recubrimientos de sales metálicas de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, de manera preferida se pone en contacto una solución salina acuosa con la superficie sólida del recubrimiento durante tanto tiempo hasta que se haya conseguido el efecto de limpieza deseado. La hidrólisis exotérmica tiene lugar entonces de una manera manifiestamente más lenta. A través de la concentración salina, la velocidad de reacción se puede adaptar a la evacuación del calor. El procedimiento conforme al invento es especialmente bien apropiado para un modo de funcionamiento continuo. Por ejemplo, unos aparatos tales como
15 unos tubos de Liebig se pueden liberar de cloruros metálicos adheridos, conduciendo a su través una solución salina acuosa durante tanto tiempo hasta que se alcance el grado de conversión deseado. La limpieza total se puede comprobar con ayuda de un medio indicador (p.ej. un electrodo de pH, una medición de la temperatura, una medición de la conductividad eléctrica, una medición de la conductividad térmica, una determinación del índice de refracción, una medición de la densidad o una medición del enturbiamiento) directamente en la mezcla acuosa
20 saliente, de modo tal que el proceso se puede también automatizar de una manera sencilla.

Como sales para las soluciones salinas acuosas se pueden emplear todos los cloruros de metales alcalinos, así como los cloruros de metales alcalino-térreos al igual que sus hidratos. De manera preferida se utilizan unas soluciones de cloruros de metales alcalinos, de manera especialmente preferida cloruro de sodio. Pueden pasar a emplearse también mezclas de diferentes sales. La pureza de las sales empleadas tiene una importancia
25 secundaria, siempre y cuando que la proporción de componentes reactivos (en particular de compuestos de carácter básico) varíe en la región de porcentajes de una sola cifra. Usualmente se emplean unas calidades técnicas con unas purezas > 90 %. Se pueden pasar a emplear también sales resultantes secundarias procedentes de procesos técnicos. La producción de la solución acusa se efectúa mediante una sencilla disolución de las sales en agua en un dispositivo apropiado para esto, tal como p.ej. un dispositivo agitador, eventualmente a una temperatura elevada,
30 con el fin de acelerar el proceso de disolución. La concentración salina óptima se puede determinar mediante sencillos experimentos previos, comenzándose usualmente con una solución saturada, con el fin de evitar un indeseado sobrecalentamiento. La concentración salina puede estar situada en una concentración de desde 10 % en peso hasta la de saturación a la respectiva temperatura. En el caso del cloruro de sodio, el intervalo preferido está situado a 25°C en 10 hasta 36 % en peso, de manera especialmente preferida en 15 hasta 25 % en peso. En el caso
35 de unas concentraciones salinas más bajas, se puede llegar más fácilmente a un aumento indeseadamente alto de la temperatura que a unas concentraciones más altas. La solución salina se puede producir o bien a partir de existencias y almacenar de manera intermedia en un recipiente o se puede producir de manera reciente inmediatamente antes del uso. Generalmente, carece de importancia que estén presentes todavía componentes no disueltos, siempre y cuando que la concentración de sal disuelta esté situada en el intervalo diana. A causa de unas diferentes solubilidades esto puede darse el caso p.ej. con mezclas de sales o calidades técnicas de sales.
40

Como sales metálicas sólidas entran en cuestión por ejemplo cloruro de aluminio y cloruro de hierro, eventualmente en mezcla con otros óxidos o cloruros metálicos. En particular se emplean cloruros metálicos procedentes de la producción de silanos, que pueden contener porciones adheridas de cloruros líquidos, en particular de cloro(poli)silanos, cloro(poli)siloxanos, eventualmente con hidrógeno combinado con Si así como cloruros de titanio y
45 óxidos metálicos. Tales cloruros metálicos son unas mezclas constituidas predominantemente a base de cloruro de aluminio y cloruros de hierro, cloruros de cromo, CaCl_2 y eventualmente otras sales metálicas.

El proceso de hidrólisis se puede llevar a cabo en principio a unas temperaturas de 0°C a 100°C. Son posibles unas más bajas temperaturas del proceso, siempre y cuando que una disminución del punto de fusión de una correspondiente concentración de sal permita esto. Sin embargo, se pueden imaginar también unas temperaturas
50 más altas, siempre y cuando que se evite la evaporación del agua por realización de una sobrepresión. Una práctica usual es la reacción a presión normal en la región de temperaturas que llegan hasta 80°C, de manera preferida hasta 60°C, para que se garantice una distancia suficiente de temperatura con respecto al punto de ebullición del agua y se pueda impedir una acumulación de presión.

El procedimiento se puede ejecutar de un modo discontinuo (batch = por tandas) o continuo. En el caso del proceso discontinuo la sal metálica sólida que se ha de hidrolizar, de manera preferida o bien es dispuesta previamente en un recipiente apropiado y la solución salina es añadida o la solución salina es dispuesta previamente y la sal metálica sólida es añadida de una manera controlada a través de una disposición de dosificación o transporte de materiales sólidos (tornillo sinfín de transporte, compuerta para materiales sólidos). De manera preferida se realiza de una manera continua el procedimiento conforme al invento en instalaciones de producción. Los aparatos que se
55

ha de limpiar (conducciones tubulares, tales como tubos de Liebig, recipientes, etc) son barridos con la solución salina en tal caso si es posible en el estado montado. Para esto, ellos son unidos de manera preferida a través de conexiones de conducciones tubulares con la disposición de abastecimiento de la solución salina. De esta manera se pueden evitar emisiones hacia la atmósfera. El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo sin embargo también en aparatos desmontados, que son conectados a un dispositivo especial (en el estado de limpieza) y son barridos a su través con la solución salina. El proceso de barrido es llevado a cabo de manera preferida por transporte de la solución salina mediante una bomba (bomba de membrana, bomba centrífuga, bomba de tubo hendido, bomba de rueda de engranajes, bomba de émbolo, etc). El transporte de la solución salina a través de las partes de instalación que se han de limpiar puede efectuarse sin embargo también por acumulación de una presión hidrostática, p.ej. mediante recipientes elevados o aplicación de una presión de gas (p.ej. aire a presión, nitrógeno).

El caudal de la solución salina se escoge preferiblemente de tal manera que la limpieza transcurra de la manera tan rápida y tan segura que sea posible. Él se orienta tanto a la concentración salina en la solución de limpieza como también a la temperatura del proceso. Los parámetros óptimos del proceso se pueden determinar con sencillos ensayos previos, p.ej. por medición de la temperatura a la salida del líquido de barrido. En tal caso, se emplearán ventajosamente en primer lugar unas concentraciones salinas lo más altas que sean posibles, con el fin de evitar un sobrecalentamiento indeseado.

La solución ácida acuosa, que resulta en el proceso de limpieza, es aportada o bien a una instalación de purificación de aguas residuales estructurada para ello o a otra etapa de tratamiento de aguas (p.ej. neutralización, precipitación), en la que los componentes que impurifican a las aguas pueden ser separados y aportados eventualmente a una utilización o un aprovechamiento ulterior.

En los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos, caso de que no se indique en cada caso otra cosa distinta, todos los datos de cantidades y tantos por ciento se refieren al peso y todas las reacciones se llevan a cabo a una presión de 0,10 MPa (absoluta).

25 **Ejemplo 1: (procedimiento continuo)**

En un puesto de ensayo, una solución acuosa al 20 % de cloruro de sodio (con una pureza técnica de 99,5 %) es bombeada por medio de una bomba centrífuga a través de un tubo de Liebig recubierto con 65 kg de cloruro de aluminio procedente de la producción de silanos brutos, con un caudal de 100 kg/h hasta la disolución completa del recubrimiento. La reacción se lleva a cabo a la temperatura del entorno (19°C). La mezcla saliente (suspensión de color blanco) se ha calentado a 37°C sin ningún enfriamiento adicional del tubo. Ella es aportada continuamente a una instalación de purificación de aguas residuales. Después de 1 hora y 39 minutos ya no se puede comprobar ninguna diferencia en los valores del pH entre las corrientes de entrada y de salida, la corriente de salida es transparente y el recubrimiento se ha desprendido completamente.

35 **Ejemplo 2: (ensayo discontinuo)**

En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se agita una solución de 106,6 g de NaCl en 276,1 g de agua con un agitador de paletas a 220 rpm (revoluciones por minuto) y se reúne con un trozo de un cloruro metálico con un peso de 17,7 g, procedente de la producción de clorosilanos (AlCl₃). La temperatura sube desde 24°C en el transcurso de 13 minutos hasta un valor máximo de 44°C y, después de que el material sólido se hubo disuelto completamente tras de 27 minutos, ha disminuido de nuevo a 40°C. Resulta en tal caso una suspensión de color blanco.

40 **Ejemplo 3: (ensayo discontinuo)**

En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se agita una solución de 84,8 g de NaCl en 279,2 g de agua con un agitador de paletas a 220 rpm y se reúne con un trozo de un cloruro metálico con un peso de 19,3 g procedente de la producción de clorosilanos (AlCl₃). La temperatura sube desde 21°C en el transcurso de 13 minutos hasta un valor máximo de 42°C y, después de que el material sólido se hubo disuelto completamente después de 27 minutos, ha disminuido de nuevo a 39°C. En tal caso se forma una suspensión de color blanco.

45 **Ejemplo 4: (ensayo discontinuo)**

En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se agita una solución de 41,8 g de NaCl en 298 g de agua con un agitador de paletas a 220 rpm y se reúne con un trozo de un cloruro metálico con un peso de 19,1 g procedente de la producción de clorosilanos (AlCl₃). La temperatura sube desde 21°C en el transcurso de 1 minuto hasta un valor máximo de 54°C, habiéndose disuelto de manera completa el material sólido. En tal caso se forma una suspensión de color blanco.

Ejemplo comparativo (hidrólisis en agua):

5 En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se disponen previamente 196,6 g de agua. Mediando agitación con el agitador de paletas a 220 rpm se añade un trozo de un cloruro metálico con un peso de 12,6 g procedente de la producción de clorosilanos (AlCl_3). La temperatura sube desde 23°C en el transcurso de 30 segundos hasta un valor máximo de 54°C, y ha descendido de nuevo a 53°C hasta que el material sólido se haya disuelto de manera completa tras de 1 minuto. Resulta una solución transparente.

Ejemplo 5: (ensayo discontinuo)

10 En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se agita una solución de 48,3 g de MgSO_4 en 166,9 g de agua (15,6 g de agua/g AlCl_3) con un agitador de paletas a 220 rpm y se reúne con un trozo de un cloruro metálico con un peso de 10,7 g procedente de la producción de clorosilanos (AlCl_3). La temperatura sube desde 20°C en el transcurso de 22 minutos hasta un valor máximo de 32°C y, después de que el material sólido se haya disuelto de manera completa tras de 100 minutos, ha descendido de nuevo a 24°C.

Ejemplo 6: (ensayo discontinuo)

15 En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se agita una solución de 113,2 g de CaCl_2 en 212,2 g de agua (15,6 g de agua/g AlCl_3) con un agitador de paletas a 220 rpm y se reúne con un trozo de un cloruro metálico con un peso de 13,6 g procedente de la producción de clorosilanos (AlCl_3). La temperatura sube desde 24°C en el transcurso de 22 minutos hasta un valor máximo de 35°C y, después de que el material sólido se haya disuelto de manera completa tras de 100 minutos, ha descendido de nuevo a 27°C.

Ejemplo 7: (ensayo discontinuo)

20 En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se agita una solución de 235,8 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 240,2 g de agua (15,6 g de agua/g AlCl_3) con un agitador de paletas a 220 rpm y se reúne con un trozo de un cloruro metálico con un peso de 15,4 g procedente de la producción de clorosilanos (AlCl_3). La temperatura sube desde 25°C en el transcurso de 22 minutos hasta un valor máximo de 37°C y, después de que el material sólido se haya disuelto de manera completa tras de 60 minutos, ha descendido de nuevo a 32°C.

Ejemplo 8: (ensayo discontinuo)

30 En un vaso de boca ancha con una capacidad de 600 ml se agita una solución de 50,3 g de NaCl en 255,8 g de agua (15,6 g de agua/g de AlCl_3) con un agitador de paletas a 220 rpm y se reúne con un trozo de un cloruro metálico con un peso de 16,4 g procedente de la producción de clorosilanos (AlCl_3). La temperatura sube desde 21°C en el transcurso de 9 minutos hasta un valor máximo de 46°C y, después de que el material sólido se haya disuelto de manera completa tras de 16 minutos, ha descendido a 43°C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la limpieza de recubrimientos de sales metálicas sólidas hidrolizables en partes de instalaciones en el estado montado, por hidrólisis de unas sales metálicas, que se escogen entre cloruro de aluminio y cloruro de hierro, en el que la liberación de calor al realizar la hidrólisis de las sales metálicas es retrasada por reacción de las sales metálicas con unas soluciones salinas acuosas de cloruros de metales alcalinos y alcalino-térreos en una concentración de desde 10 % en peso hasta la de saturación a la respectiva temperatura.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal metálica sólida es cloruro de aluminio.