

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 988**

51 Int. Cl.:

C01B 33/107 (2006.01)

C01F 7/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2009 E 09742013 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2265548**

54 Título: **Procedimiento para la hidrólisis de sales metálicas con emulsiones**

30 Prioridad:

06.05.2008 DE 102008001576

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

11.06.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEPP, MICHAEL;
PÄTZOLD, UWE y
SCHIERLINGER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 406 988 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 con emulsiones

5 El invento se refiere a un procedimiento para la hidrólisis de sales metálicas hidrolizables con unas emulsiones a base de agua y un líquido inerte.

10 En el caso de la conversión química de los clorosilanos a partir de un silicio metalúrgico y HCl gaseoso para dar triclorosilano (TCS) y tetracloruro de silicio (STC), que sirven, por ejemplo, como materias primas para la producción de un silicio puro para usarse en semiconductores, un silicio para usos solares así como un ácido silícico altamente disperso, se forman como productos secundarios unas sales metálicas, predominantemente unos 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 deposición deliberada de los materiales sólidos es importante desde el punto de vista de técnica de procedimientos, con el fin de evitar traslados en el caso de la elaboración por destilación de los silanos líquidos. 15 Para la separación de los cloruros metálicos sólidos desde el proceso se conocen diversos procedimientos.

20 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 en tubos de Liebig. No se describe la limpieza de los tubos de Liebig.

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

30 Por motivos de seguridad, los aparatos y las piezas de la instalación, que están contaminados con estos cloruros metálicos, son por lo tanto desmontados para realizar la limpieza por hidrólisis. Esto causa, junto al peligro de un accidente al abrir la instalación y al transportar los aparatos sucios, un elevado esfuerzo logístico, con el fin de evitar períodos de tiempo de inactividad. Los riesgos de seguridad que están vinculados con ello así como el gasto en costos son considerables.

35 Como una alternativa, por ejemplo en el documento de solicitud de patente europea EP 1174388 A1 se describe un procedimiento, en el que los cloruros metálicos se separan por filtración de un modo complicado y costoso después de haber precipitado en un sistema de enfriamiento rápido, y se aíslan de esta manera en una forma aprovechable. Puesto que, no obstante, por regla general, se trata de unas mezclas de cloruros metálicos, también en este caso la hidrólisis y la subsiguiente evacuación a través de una instalación de purificación de aguas residuales es económicamente más ventajosa que una complicada purificación o limpieza adicional. La hidrólisis se puede regular entonces a través de la velocidad de dosificación de la torta del filtro.

45 Subsistía la misión de hidrolizar a sales metálicas sólidas, hidrolizables, de una manera sencilla y exenta de peligros.

Es un objeto del invento un procedimiento para la limpieza de recubrimientos con sales metálicas en partes y piezas de instalaciones en el estado incorporado y montado mediante una hidrólisis de sales metálicas hidrolizables, en el que las sales metálicas se hacen reaccionar con unas emulsiones a base de a) agua y b) un líquido inerte, que está caracterizado por las características de la reivindicación 1.

50 Con el procedimiento conforme al invento, la reacción de hidrólisis se puede llevar a cabo de una manera controlada. Mediante el empleo de unas emulsiones acuosas se puede retardar la liberación de calor en el caso de la hidrólisis de las sales metálicas. Por lo tanto, es posible realizar una limpieza segura y barata de unos recubrimientos con sales metálicas en partes y piezas de instalaciones en el estado incorporado y montado.

55 En el caso de la hidrólisis, una emulsión de agua en un líquido inerte se pone en contacto con la superficie sólida del recubrimiento durante tanto tiempo hasta que se haya conseguido el deseado efecto de limpieza. Esto tiene las siguientes ventajas con respecto a la reacción directa con agua: a causa de la estructura en forma de gotitas del agua, se disminuye la superficie reactiva. La hidrólisis exotérmica tiene lugar entonces de un modo manifiestamente más lento. A través de la proporción del agua en la emulsión se puede adaptar la velocidad de reacción a la evacuación de calor. Mediante ruptura de la emulsión después de la conversión química, el líquido inerte se puede separar con respecto de la fase acuosa enriquecida con productos de la hidrólisis, y por consiguiente se puede recuperar. Esto predestina al procedimiento conforme al invento para un modo de funcionamiento continuo.

65 El procedimiento es especialmente adecuado para la eliminación de sales metálicas adheridas a superficies. Por ejemplo, unos aparatos, tales como tubos de Liebig, pueden ser liberados de sales metálicas adheridas haciendo

5 pasar a su través una emulsión acuosa durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado el grado de conversión deseado. La limpieza completa se puede comprobar con ayuda de un indicador (p.ej. un electrodo para la medición del valor del pH, una medición de la temperatura, una medición de la conductividad eléctrica, una medición de la conductividad térmica, una determinación del índice de refracción y una medición de la densidad) directamente en la emulsión saliente o respectivamente en la fase acuosa ya separada, de tal manera que el proceso se puede automatizar también de una manera sencilla.

10 La concentración óptima de agua en la emulsión se puede determinar mediante unos sencillos ensayos previos, comenzándose, en particular en el caso de unos procesos de hidrólisis fuertemente exotérmicos, usualmente con una baja concentración de agua, con el fin de evitar un sobrecalentamiento indeseado. También es posible, en el caso de una entalpía de reacción, una evacuación de calor así como una capacidad calorífica o térmica conocidas, calcular la mezcla óptima para un aumento deseado o permitido de la temperatura. La proporción de agua en la emulsión es de 10 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 15 a 35 % en peso. En el caso de unas muy bajas concentraciones, transcurre más tiempo hasta que la hidrólisis se haya completado, y por el contrario, en el caso de una proporción demasiado alta de agua se puede llegar a una desestabilización de la emulsión y a un aumento indeseadamente alto de la temperatura. Por lo tanto, puede ser ventajoso añadir un agente emulsionante para la estabilización de la emulsión.

20 Como sales metálicas entran en cuestión unos halógenos de aluminio, hierro, titanio y cromo, en particular cloruro de aluminio y cloruro de hierro.

25 En el caso de la hidrólisis de recubrimientos de cloruro de aluminio procedentes de la producción de silano se forman unas soluciones en ácido clorhídrico, de tal manera que en estos casos se utiliza preferiblemente un agente emulsionante, que es químicamente estable en el medio ácido. Ejemplos de tales agentes emulsionantes son ciertos derivados de ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y poli(etilenglicol), que se pueden usar también en forma de una mezcla. En este caso se prefieren especialmente unos agentes emulsionantes, que forman con los iones de aluminio unos productos difícilmente solubles, tales como el ácido dodecibencenosulfónico, de tal manera que - en el caso de una concentración suficientemente alta - ciertamente se mantiene una estabilización de la emulsión durante el proceso de hidrólisis, pero mediante la precipitación del agente emulsionante se hace posible una separación más fácil de la emulsión al final del proceso. La concentración del agente emulsionante en la mezcla es usualmente de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 2 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,1 a 1 % en peso.

35 Como líquido inerte se prefieren unos líquidos sólo débilmente solubles en agua, que no reaccionan con los recubrimientos de sales metálicas ni con los productos de hidrólisis en las condiciones escogidas. De manera preferida, los líquidos inertes están en estado líquido a 10°C. Se prefieren ciertos organopolisiloxanos, tales como unos poli(dimetilsiloxanos) cíclicos o lineales, o unos hidrocarburos, tales como aceites de parafinas, tolueno y poli(alquilbencenos). Se prefieren especialmente unos poli(dimetilsiloxanos), tales como unos poli(dimetilsiloxanos) lineales adquiribles comercialmente, por ejemplo $\text{Me}_3\text{Si-O}(\text{SiMe}_2\text{O})_m\text{-SiMe}_3$, siendo m = de 10 hasta 40, o unas mezclas de $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ cíclicos, siendo n = de 4 hasta 6. Sin embargo, también se pueden emplear unas mezclas de líquidos inertes.

45 De manera preferida, los líquidos inertes tienen a 20°C una viscosidad de 0,5 a 1.000 mPas, en particular de 10 a 50 mPas.

50 El proceso de emulsiónamiento se realiza de manera preferida o bien mediante un dispositivo mecánico de mezclado, típico en la práctica del emulsiónamiento, tal como un aparato disolvedor, o mediante una bomba, que se usa al mismo tiempo como un sistema de transporte. La emulsión se puede preparar o bien para mantenerla en reserva y se puede almacenar provisionalmente en un recipiente, o bien se puede preparar inmediatamente antes de su uso.

55 El proceso de hidrólisis se puede llevar a cabo en principio a unas temperaturas de 0°C a 100°C. Sin embargo, también son concebibles unas temperaturas más altas, siempre y cuando que la evaporación del agua sea impedida mediante la realización de una sobrepresión. La práctica usual consiste en la conversión química a presión normal en un intervalo de temperaturas situado por debajo de 80°C, para que se pueda garantizar una distancia suficiente de las temperaturas con respecto del punto de ebullición del agua y que se puede evitar una acumulación de presión.

60 El procedimiento se puede ejecutar de manera discontinua (por tandas) o continua. En el caso de un proceso discontinuo, o bien la sal metálica, que debe de ser hidrolizada, se dispone previamente en un recipiente adecuado y se añade la emulsión, o la emulsión se dispone previamente y se añade la sal metálica de una manera controlada a través de una disposición de adición dosificada o de transporte de materiales sólidos (p.ej. un tornillo sinfín de transporte, una esclusa para materiales sólidos). Los aparatos, que deben de ser limpiados (las conducciones tubulares tales como tubos de Liebig, recipientes, etc.), son enjuagados en este caso con la emulsión a ser posible en el estado incorporado y montado. Para esto, ellos son unidos de manera preferida a través de conexiones fijas de conducciones tubulares con la disposición de abastecimiento de la emulsión. De esta manera, se pueden evitar unas

emisiones a la atmósfera. El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo, no obstante, también en unos aparatos desmontados, que son conectados con un dispositivo especial (el puesto de limpieza) y son enjuagados por barrido con la emulsión. El proceso de enjuague se lleva a cabo de manera preferida mediante transporte de la emulsión por medio de una bomba (una bomba de membrana, una bomba centrífuga, una bomba de tubo ranurado, una bomba de engranajes, una bomba de émbolo, etc.). Esto tiene eventualmente la ventaja de que los procesos de emulsiónamiento y transporte pueden tener lugar en una única etapa, siempre y cuando que el equipo de transporte haga posible una mezclado suficientemente intensiva de los componentes. En estos casos, el agua y el líquido inerte (eventualmente reciclado) y eventualmente un agente emulsionante se reúnen de manera preferida en un tramo de mezclado, se aportan al lado de aspiración de una bomba, se transportan por medio de la bomba, y durante este proceso se emulsionan al mismo tiempo. El transporte de la emulsión a través de las partes y piezas de la instalación que deben de ser limpiadas, se puede efectuar, no obstante, también mediante acumulación de una presión hidrostática p.ej. mediante un depósito elevado o mediante aplicación de una presión de un gas (p.ej. aire a presión, nitrógeno). En estos casos, o bien la emulsión, sin embargo, tiene que haber sido preparada anteriormente, o el sistema de dispersamiento debe de estar conectado delante del aparato que debe de ser limpiado.

El caudal de paso de la emulsión se escoge preferiblemente de tal manera, que la limpieza transcurra de una manera tan rápida y tan segura como sea posible. Él se orienta tanto a la concentración de agua en la emulsión así como también a la temperatura del proceso y a la estabilidad de la emulsión. Los parámetros óptimos del proceso se pueden determinar con unos sencillos ensayos previos p.ej. mediante medición de la temperatura junto a la salida del líquido de enjuague. En este caso, se emplearán de manera ventajosa primeramente unas concentraciones de agua lo más pequeñas que sean posibles, con el fin de evitar un indeseado sobrecalentamiento.

Por motivos económicos, puede ser ventajoso recuperar de nuevo el componente inerte de la emulsión. Para esto se rompe la emulsión resultante en el proceso de limpieza con los métodos usuales (p.ej. la adición de una sal, la conducción a través de un dispositivo separador/coalescedor relleno con una tela de vidrio), se separa la fase acuosa y al líquido inerte se le añaden y mezclan de nuevo agua y eventualmente un agente emulsionante.

En los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos, en el caso de no se indique otra cosa distinta, todos los datos cuantitativos y porcentuales se refieren al peso, y todas las conversiones químicas se llevan a cabo a una presión de 0,10 mPa (absoluta) y a una temperatura de 20°C.

Ejemplo 1: (procedimiento continuo)

En un puesto de ensayo se mezclan el aceite de silicona AK35 (un poli(dimetilsiloxano) con una viscosidad de 35 mPas, que se puede adquirir comercialmente de la entidad Wacker Chemie AG) procedente de un recipiente de almacenamiento de reserva y agua en la relación de 4:1 mediante adición de ácido dodecibencenosulfónico al 0,5 % en una bomba centrífuga, que actúa como dispositivo disolvedor, y al mismo tiempo se transportan. La emulsión resultante se bombea a través del tubo de Liebig cargado con 60 kg de cloruro de aluminio con un caudal de paso de 100 kg/h hasta llegar al desprendimiento total del recubrimiento. En un dispositivo coalescedor relleno con una tela de vidrio, conectado detrás, la mezcla saliente se separa en una fase acuosa y una fase de aceite de silicona. La fase acuosa contiene unas partículas esponjosas de color amarillento, ella se deriva, a través de un medio adsorbente a base de carbón activo, a la instalación de purificación de aguas residuales, y la fase de aceite de silicona se devuelve al recipiente de almacenamiento de reserva. La cantidad de agua residual derivada continuamente desde el dispositivo separador, es reemplazada permanentemente por agua de nueva aportación. La conversión química se lleva a cabo a la temperatura del entorno (18°C). La mezcla saliente, sin realizar ningún enfriamiento adicional del tubo, se ha calentado a 34°C. Después de 1 hora y 55 minutos, ya no se puede comprobar ninguna diferencia de valores del pH entre la fracción de entrada y la fracción de salida, y el recubrimiento se ha desprendido totalmente. Después de haber enjuagado posteriormente durante 10 minutos con 1.000 kg/h de agua, se eliminan completamente los restos de aceite de silicona que están adheridos en el interior del tubo, tal como muestra el ensayo de enjuagado con una servilleta de papel.

Ejemplo 2: (ensayo discontinuo)

En un vaso de precipitados con una capacidad de 600 ml se dispone previamente una mezcla de 109 g de agua y 313,5 g del aceite de silicona AK35, y se emulsiona con una barra dispersadora (Ultraturrax) durante 20 segundos. A continuación, la emulsión se agita a 220 rpm con un agitador de paletas y se mezcla con un trozo de un cloruro metálico que pesa 14 g procedente de la producción de clorosilanos (cloruro de aluminio). La temperatura sube desde 23°C en el transcurso de 16 minutos hasta llegar a un valor máximo de 44°C y, después de que se haya desprendido completamente el material sólido al cabo de 32 minutos, ha descendido de nuevo a 40°C.

Ejemplo 3: (ensayo discontinuo)

En un vaso de precipitados con una capacidad de 600 ml se dispone previamente una mezcla de 105,3 g de agua, 302,4 g del aceite de silicona AK35 y 1,5 g del ácido Marlon® AS3 (= ácido dodecibencenosulfónico), y se emulsiona con una barra dispersadora (Ultraturrax) durante 20 segundos. A continuación, la emulsión se agita a 220 rpm con un agitador de paletas y se mezcla con un trozo de un cloruro metálico que pesa 13,5 g procedente de la producción de clorosilanos (cloruro de aluminio). La temperatura sube desde 23°C en el transcurso de 13 minutos

hasta llegar a un valor máximo de 46°C y, después de que se haya desprendido completamente el material sólido al cabo de 30 minutos, ha descendido de nuevo a 39°C.

Ejemplo comparativo con respecto al Ejemplo 3 (no conforme al invento):

- 5 En un vaso de precipitados con una capacidad de 600 ml se disponen previamente 196,6 g de agua. Mediando agitación con un agitador de paletas a 220 rpm se añade un trozo de un cloruro metálico que pesa 12,6 g procedente de la producción de clorosilanos (cloruro de aluminio). La temperatura sube desde 23°C en el transcurso de 30 segundos hasta llegar a un valor máximo de 54°C, y, hasta que el material sólido se haya desprendido completamente al cabo de 1 minuto, ha descendido de nuevo a 53°C.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la limpieza de recubrimientos de sales metálicas en partes y piezas de instalaciones en el estado incorporado y montado mediante una hidrólisis de las sales metálicas hidrolizables, que se escogen entre el conjunto formado por los halogenuros de aluminio, hierro, titanio y cromo, en cuyo caso las sales metálicas se hacen reaccionar con unas emulsiones a base de a) agua y b) un líquido inerte, que se escoge entre el conjunto formado por organopolisiloxanos, hidrocarburos y mezclas de éstos, siendo de 10 a 50 % en peso la proporción de agua de la emulsión utilizada, y la emulsión utilizada retarda la liberación de calor en el caso de la hidrólisis de las sales metálicas.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal metálica es cloruro de aluminio.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que los líquidos inertes tienen a 20°C una viscosidad de 0,5 a 1.000 mPas.