

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 382**

51 Int. Cl.:

C03B 19/10 (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2012 PCT/EP2012/052251**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113655**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 12704510 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2678280**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un granulado de dióxido de silicio altamente puro para aplicaciones de vidrio de cuarzo**

30 Prioridad:

22.02.2011 DE 102011004532

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

02.08.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**PANZ, CHRISTIAN;
TITZ, GUIDO;
MÜLLER, SVEN;
RUF, MARKUS;
FRINGS, BODO;
RAULEDER, HARTWIG y
BEHNISCH, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 628 382 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 de obtención de un granulado de dióxido de silicio altamente puro para aplicaciones de vidrio de cuarzo

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de granulado de dióxido de silicio altamente puro.

- 5 Determinadas aplicaciones de vidrio, y en especial las aplicaciones de vidrio de cuarzo, requieren una pureza elevada del dióxido de silicio empleado, unida a contenidos mínimos en burbujas, o bien grupos OH en el producto de vidrio acabado.

10 Son conocidos numerosos métodos para la obtención de granulados partiendo de dióxido de silicio amorfo. Materiales de partida apropiados pueden ser dióxido de silicio obtenido mediante procedimiento sol-gel, ácido silícico precipitado o un dióxido de silicio obtenido por vía pirógena. La obtención comprende habitualmente una aglomeración de dióxido de silicio. Esto se puede efectuar por medio de granulación en húmedo. En el caso de granulación en húmedo, a partir de una dispersión de dióxido de silicio coloidal se genera un sol mediante mezclado o agitación constante, y a partir del mismo se genera una masa grumosa bajo extracción paulatina de la humedad. La obtención por medio de granulación en húmedo es compleja y costosa, en especial si se plantean requisitos elevados en el grado de pureza del granulado.

15 Además es posible obtener granulados mediante compactado de dióxido de silicio. El compactado exento de agentes aglutinantes de dióxido de silicio obtenido por vía pirógena es complicado, ya que el dióxido de silicio obtenido por vía pirógena es muy seco, y ninguna fuerza capilar puede ocasionar la unión de partículas. Los dióxidos de silicio obtenidos por vía pirógena se distinguen por una división extremadamente fina, un peso aparente reducido, superficie específica elevada, pureza muy elevada, forma de partícula primaria sensiblemente esférica, y la ausencia de poros. El dióxido de silicio obtenido por vía pirógena presenta frecuentemente una carga superficial elevada que dificulta la aglomeración por vía electrostática.

20 Sin embargo, a falta de alternativas, el compactado de dióxido de silicio obtenido por vía pirógena representa la vía preferente para la obtención de granulados de dióxido de silicio, que también se pueden llamar vidrios de sílice.

25 En el documento US4042361 se da a conocer un procedimiento para la obtención de vidrio de sílice, en el que se emplea dióxido de silicio obtenido por vía pirógena. Este se introduce en agua bajo formación de una dispersión vertible, a continuación se elimina el agua por vía térmica, se calcina el residuo en pedazos a 1150 hasta 1500°C, y a continuación se moltura en granulados de 1-100 µm de tamaño y se vitrifica. La pureza del vidrio de sílice producido de este modo no es suficiente para las actuales aplicaciones. El procedimiento de producción es complejo y caro.

30 También en el documento WO91/13040 se da a conocer un procedimiento, en el que se emplea dióxido de silicio producido por vía pirógena para la producción de vidrio de sílice. El procedimiento comprende la puesta a disposición de una dispersión acuosa de dióxido de silicio pirógeno con un contenido en producto sólido de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 55 % en peso, la transformación de la dispersión acuosa en partículas porosas, secándose la misma en un horno a una temperatura entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 200°C, y se desmenuza el residuo poroso. A continuación se efectúa una sinterización de las partículas porosas en una atmósfera con una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de 0,2 a 0,8 atmósferas a temperaturas por debajo de aproximadamente 1200°C. Se obtienen granulados de vidrio de sílice altamente puros con un diámetro de partícula de aproximadamente 3 a 1000 µm, una superficie BET de nitrógeno de menos de aproximadamente 1 m²/g y un contenido total en impurezas de menos de aproximadamente 50 ppm, ascendiendo el contenido en impureza metálica a menos de 15 ppm.

El documento WO 2010/037702 describe un procedimiento para la obtención de dióxido de silicio altamente puro, disponiéndose un agente de acidificación y añadiéndose una disolución de silicato a un valor de pH de menos de 2.

45 El documento EP-A-1717202 da a conocer un procedimiento para la obtención de granulado de vidrio de sílice, en el que se sinteriza un dióxido de silicio producido por vía pirógena, que se compactó a densidades de masa apisonada de 150 a 800 g/l según un procedimiento determinado. El compactado en cuestión, dado a conocer en el documento DE-A-19601415 es un secado por pulverización de dióxido de silicio dispersado en agua, con temperado subsiguiente a 150 hasta 1100°C. El granulado obtenido de este modo se puede sinterizar, pero no proporciona granulados de vidrio de sílice exentos de burbujas.

También son conocidos procedimientos para la obtención de granulados de dióxido de silicio que se basan en procesos sol-gel.

El documento EP-A-1258456 da a conocer, a modo de ejemplo, un procedimiento para la obtención de un cuerpo moldeado de vidrio monolítico, en el que se hidroliza un alcóxido de silicio y a continuación se añade un polvo de dióxido de silicio producido por vía pirógena, bajo formación de un sol, seguidamente se transforma el sol producido en un gel, se seca y finalmente se sinteriza el mismo.

- 5 El documento EP-A-1283195 da a conocer igualmente procedimientos basados en procesos sol-gel, en los que se emplean alcóxidos de silicio y polvo de dióxido de silicio producido por vía pirógena.

En principio, todos los procedimientos citados en último lugar siguen el mismo esquema. En primer lugar se hidroliza un alcóxido, produciéndose dióxido de silicio bajo formación de un sol, que se transforma en un gel, que se seca y finalmente se sinteriza. Los procedimientos en cuestión comprenden varias etapas, son complejos, sensibles
10 respecto a fluctuaciones de proceso, y propensos a impurezas. A esto se añade que en los productos obtenibles con procesos sol-gel quedan cantidades más elevadas de grupos silanol interferentes en el cuerpo de vidrio acabado, y éstas conducen a la formación de burbujas no deseadas en el mismo.

La obtención, igualmente posible, bajo empleo de clorosilanos tiene el inconveniente de que se producen concentraciones elevadas de grupos cloro en el vidrio, que no son tolerables para determinados campos de
15 aplicación de productos de vidrio de cuarzo. También los residuos de restos orgánicos de alquil-, o bien aril-silanos, pueden conducir a problemas en el cuerpo de vidrio acabado, como puntos negros o formación de burbujas. En tales calidades de sílice se debe reducir la fracción de carbono mediante un tratamiento oxidativo costoso (descrito, por ejemplo, en el documento DE69109026) y el contenido en grupo silanol, de un modo que requiere mucha energía y costes elevados, con agentes de clorado corrosivos (descrito, por ejemplo, en el documento US3459522).

20 En el caso de requisitos de pureza muy elevados, en principio es posible el empleo de dióxido de silicio cultivado en medio hidrotérmico. No obstante, la velocidad de crecimiento de estas calidades de cuarzo es tan reducida, que los precios no son aceptables para las aplicaciones de vidrio de cuarzo deseadas.

El empleo de determinados cuarzos naturales elaborados, por ejemplo del grado IOTA de la firma Unimin, garantiza ciertamente purezas elevadas y contenidos en grupos silanol reducidos, aunque mundialmente existen pocos
25 yacimientos que dispongan de una calidad suficientemente elevada. La situación limitada de abastecimiento conduce a precios elevados, que tampoco son defendibles para aplicaciones de vidrio de cuarzo normales.

Por lo tanto, una tarea de la presente invención era poner a disposición un procedimiento rentable para la producción de granulados de dióxido de silicio altamente puros para aplicaciones de vidrio de cuarzo.

Otra tarea consistía en asegurar que los granulados en cuestión, o bien los productos obtenibles con los mismos, sean apropiados para aplicaciones de vidrio de cuarzo; en este contexto es necesario en especial un menor
30 contenido en grupos silanol, ya que éste influye decisivamente la medida de la formación de burbujas no deseadas en el ámbito de la producción del cuerpo de vidrio.

En los trabajos de investigación en cuestión se determinó que las bajas calidades de vidrio soluble convencionales reaccionan en medio fuertemente ácido para dar tipos de sílice altamente puros, cuyo tratamiento con una base
35 conduce a productos que se pueden elaborar ulteriormente para dar cuerpos de vidrio con bajos contenidos en grupos silanol.

Las tareas citadas anteriormente y otras resultantes del estado de la técnica se solucionan mediante un procedimiento según la reivindicación 1. De las reivindicaciones subordinadas y de la descripción se pueden extraer formas de realización, o bien acondicionamientos convenientes.

40 La invención se puede estructurar en los pasos de procedimiento a. a j., no debiéndose efectuar forzosamente su puesta en práctica en parte; en especial se puede prescindir opcionalmente del secado de dióxido de silicio obtenido en el paso c. (paso f.). A título indicativo, el procedimiento según la invención se puede representar de la siguiente manera:

- 45 a. producción de un depósito a partir de un agente de acidificación con un valor de pH menor que 2,0, preferentemente menor que 1,5, de modo especialmente preferente menor que 1,0, de modo muy especialmente preferente menor que 0,5,
- b. puesta a disposición de una disolución de silicato, pudiéndose ajustar la viscosidad para la producción del óxido de silicio purificado mediante purificación en determinados intervalos de viscosidad; la viscosidad asciende de 0,1 a 10000 dPa.s (Poise), pudiéndose desplegar adicionalmente este intervalo de viscosidad
50 según control de procedimiento – como se representa a continuación – mediante otros parámetros de procedimiento.
- c. adición de la disolución de silicato del paso b. al depósito del paso a., de tal manera que el valor de pH de la suspensión de precipitación obtenida ascienda en cualquier caso a menos de 2,0, preferentemente

- menos de 1,5, de modo especialmente preferente menos de 1,0, y de modo muy especialmente preferente menos de 0,5,
- 5 d. separación y lavado del dióxido de silicio obtenido, presentando el medio de lavado un valor de pH menor que 2,0, preferentemente menor que 1,5, de modo especialmente preferente menor que 1,0, y de modo muy especialmente preferente menor que 0,5,
- e. lavado en medio neutro de dióxido de silicio con agua VE hasta que su conductividad presenta un valor menor que 100 μ S, preferentemente menor que 10 μ S,
- f. secado del dióxido de silicio obtenido,
- 10 g. tratamiento del dióxido de silicio con una base,
- h. lavado de dióxido de silicio con agua completamente desalinizado, secado y desmenuzado del residuo desecado,
- i. tamizado del granulado de dióxido de silicio obtenido a una fracción de tamaños de grano en el intervalo de 200-1000 μ m, preferentemente de 200-600 μ m, de modo especialmente preferente de 200-400 μ m, y especialmente de 250-350 μ m,
- 15 j. sinterización de la fracción de dióxido de silicio a al menos 600°C, preferentemente a al menos 1000°C, y de modo especialmente preferente a al menos 1200°C.

Según la invención, el medio llamado ácido de precipitación en lo sucesivo, al que se añade gota a gota el dióxido de silicio disuelto en fase acuosa, en especial una disolución de vidrio soluble, según el paso de procedimiento c., debe presentar fuerte reactividad ácida. Se entiende por fuerte reactividad ácida un valor de pH menor que 2,0, en especial menor que 1,5, preferentemente menor que 1,0, y de modo especialmente preferente menor que 0,5. Se puede intentar un control del valor de pH en el sentido de que el valor de pH no fluctúe demasiado, para obtener productos reproducibles. Si se pretende un valor de pH constante, o bien sensiblemente constante, el valor de pH debía mostrar solo una amplitud de oscilación de más/menos 1,0, en especial de más/menos 0,5, preferentemente de más/menos 0,2.

25 Agentes de acidificación empleados preferentemente como ácidos de precipitación son ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, cloruro de sulfurilo, ácido perclórico, ácido fórmico y/o ácido acético en forma concentrada o diluida, o mezclas de los ácidos citados anteriormente. Son especialmente preferentes los ácidos inorgánicos citados anteriormente, es decir, ácidos minerales, y entre éstos en especial ácido sulfúrico.

30 Un tratamiento múltiple del producto precipitado con ácido (de precipitación), es decir, lavado ácido reiterado del producto precipitado, es preferente según la invención. En este caso, el lavado ácido se puede efectuar también con diversos ácidos de diferente concentración y a diferentes temperaturas. La temperatura de la disolución de reacción ácida se mantiene a 20 hasta 95°C, preferentemente a 30 hasta 90°C, de modo especialmente preferente a 40 hasta 80°C, mediante calentamiento o enfriamiento durante la adición de la disolución de silicato, o bien del ácido.

35 Los medios de lavado pueden ser preferentemente disoluciones acuosas de ácidos orgánicos y/o inorgánicos hidrosolubles, como por ejemplo de los ácidos citados anteriormente, o de ácido fumárico, ácido oxálico u otros ácidos orgánicos conocidos por el especialista, que no contribuyen por sí mismos a la impurificación del óxido de silicio purificado, ya que se pueden eliminar completamente con agua altamente pura. Por lo tanto, las disoluciones acuosas de todos los ácidos orgánicos (hidrosolubles), en especial constituidas por los elementos C, H y O, son apropiadas tanto como ácidos de precipitación, como también a modo de medios de lavado, si no conducen por sí mismas a una impurificación de óxido de silicio.

40 En caso necesario, el medio de lavado puede comprender también una mezcla de agua y disolventes orgánicos. Son disolventes convenientes alcoholes altamente puros, como metanol, etanol, propanol o isopropanol.

45 En el procedimiento según la invención, normalmente no es necesario añadir agentes de quelatización en el ámbito de la precipitación o de la purificación ácida. Sin embargo, la presente invención comprende como forma de realización especial también la eliminación de impurezas metálicas de ácido de precipitación, o bien de lavado, efectuada bajo empleo de agentes complejantes, para lo cual los complejantes se emplean preferentemente – pero no de manera forzosa – inmovilizados sobre una fase sólida. Un ejemplo de un complejante metálico empleable según la invención es EDTA (tetraacetato de etilendiamina). Como indicador, o bien marcador de color para impurezas metálicas no deseadas se puede añadir también un peróxido. A modo de ejemplo, para hacer identificables por color las impurezas de titanio presentes, se pueden añadir hidroperóxidos a la suspensión de precipitación o al medio de lavado.

55 La disolución de óxido de silicio acuosa es una disolución de silicato alcalino y/o alcalinotérreo, preferentemente una disolución de vidrio soluble. Tales disoluciones se pueden adquirir comercialmente o producir mediante disolución de silicatos sólidos. Por los demás, las disoluciones se pueden obtener a partir de una disgregación de dióxido de silicio con carbonatos alcalinos, o producir a través de un procedimiento hidrotérmico a temperatura elevada, directamente a partir de dióxido de silicio, hidróxido alcalino y agua. El procedimiento hidrotérmico puede ser preferente frente al

procedimiento de sosa o potasa, ya que puede conducir a dióxidos de silicio precipitados más puros. Un inconveniente del procedimiento hidrotérmico es la anchura de banda limitada en módulos obtenibles, a modo de ejemplo, el módulo de SiO_2 a Na_2O asciende incluso a 2, situándose los módulos preferentes en 3 a 4; además, los vidrios solubles se deben concentrar generalmente antes de una precipitación tras el procedimiento hidrotérmico.

5 Para el especialista es generalmente conocida la obtención de vidrio soluble como tal. En una forma de realización especial se filtra y, en tanto sea necesario, se concentra a continuación una disolución acuosa de vidrio soluble, en especial silicato sódico o silicato potásico, antes del empleo según la invención. La filtración de la disolución de vidrio soluble, o bien de la disolución acuosa de silicatos a efectuar, en caso dado, para la separación de componentes sólidos, insolubles, se puede efectuar según procedimientos conocidos y bajo empleo de dispositivos conocidos por el especialista.

15 Antes de la precipitación ácida, la disolución de silicato presenta un contenido en dióxido de silicio preferentemente de al menos un 10 % en peso. Según la invención se emplea una disolución de silicato, en especial una disolución de silicato sódico, para la precipitación ácida, cuya viscosidad asciende a 0,1 hasta 10000 dPa.s (Poise), preferentemente de 0,2 a 5000 dPa.s (Poise), de modo especialmente preferente de 0,3 a 3000 dPa.s (Poise), y de modo muy especialmente preferente de 0,4 a 1000 dPa.s (Poise) (a temperatura ambiente, 20°C).

20 Para efectuar la precipitación se añade una disolución de vidrio soluble altamente viscosa en un agente de acidificación, formándose una suspensión de precipitación de reactividad ácida. En una forma especial de realización del procedimiento según la invención se emplean disoluciones de silicato, o bien vidrio soluble, cuya viscosidad asciende aproximadamente a 5 dPa.s (Poise), preferentemente a más de 5 dPa.s (Poise) (a temperatura ambiente, 20°C).

En una forma de realización especial se emplean disoluciones de silicato, o bien vidrio soluble, cuya viscosidad asciende aproximadamente a 2 dPa.s (Poise), preferentemente a menos de 2 dPa.s (Poise) (a temperatura ambiente, 20°C).

25 Las disoluciones de óxido de silicio, o bien silicato, empleadas según la invención, presentan preferentemente un módulo, es decir, una proporción ponderal de óxido metálico respecto a dióxido de silicio, que asciende a 1,5 hasta 4,5, preferentemente a 1,7 hasta 4,2, y de modo especialmente preferente a 2,0 hasta 4,0.

30 Las sustancias empleables en el paso de procedimiento g. para el tratamiento básico de dióxido de silicio son múltiples. Preferentemente se emplean bases que son volátiles en sí mismas, o bien presentan una presión de vapor elevada en comparación con agua a temperatura ambiente, o que pueden liberar sustancias volátiles. Además son preferentes bases que contienen elementos del 5º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos Químicos, en especial bases que contienen nitrógeno, y entre éstas de modo muy especialmente preferente amoniaco. Además, según la invención son empleables sustancias o mezclas de sustancias que comprenden una amina primaria y/o secundaria y/o terciaria. En general son empleables mezclas de sustancias básicas en las más diversas composiciones, conteniendo éstas preferentemente al menos una base nitrogenada.

35 De modo preferente, pero no necesariamente, el tratamiento básico se efectúa a temperatura elevada y/o a presión elevada.

40 El equipo técnico empleado para la puesta en práctica de los diferentes pasos de procedimiento es de significado subordinado según la invención. En la selección de las instalaciones de secado, filtros, etc, es importante únicamente que se excluya una contaminación de dióxido de silicio con impurezas en el ámbito de los pasos de procedimiento. Para el especialista es bastante conocido, y por lo tanto no requiere explicaciones adicionales, qué agregados se pueden emplear para los pasos aislados bajo estas premisas; los materiales preferentes para componentes, o bien superficies de componente (revestimientos), que entran en contacto con el dióxido de silicio, son polímeros estables bajo las respectivas condiciones de procedimiento y/o vidrio de cuarzo.

45 Los granulados de dióxido de silicio se distinguen por que presentan contenidos en metales alcalinos y metales alcalinotérreos entre 0,01 y 10,0 ppm, un contenido en boro entre 0,001 y 1,0 ppm, un contenido en fósforo entre 0,001 y 1,0 ppm, un volumen de poros de nitrógeno entre 0,01 y 1,5 ml/g, y un alargamiento de poros máximo entre 5 y 500 nm, preferentemente entre 5 y 200 nm. El volumen de poros de nitrógeno de los granulados de dióxido de silicio se sitúa preferentemente entre 0,01 y 1,0 ml/g, y en especial entre 0,01 y 0,6 ml/g.

50 El análisis más sensible de los granulados ha dado por resultado que su contenido en carbono se sitúa entre 0,01 y 40,0 ppm, y su contenido en cloro se sitúa entre 0,01 y 100,0 ppm; los datos en ppm en el ámbito de la presente invención son siempre las fracciones ponderales de los respectivos elementos químicos, o bien unidades estructurales.

Para la elaboración subsiguiente de los granulados de dióxido de silicio son apropiadas distribuciones de tamaño de grano entre 0,1 y 3000 μm , preferentemente entre 10 y 1000 μm , de modo especialmente preferente entre 100 y 800

µm. En una forma de realización preferente, pero no obligatoria, la elaboración subsiguiente se efectúa de modo que el granulado se funde mediante un paso de calefacción, en presencia de una concentración de vapor de agua definida, que en primer lugar es relativamente elevada de modo preferente, y se reduce a continuación, para dar un cuerpo de vidrio pobre en burbujas.

5 Los granulados de dióxido de silicio altamente puros se pueden emplear para una pluralidad de aplicaciones, a modo de ejemplo para la producción de tubos de cuarzo y crisoles de cuarzo, para la producción de fibras ópticas y como cargas para composiciones de moldeo de epóxido. Además, los productos se pueden emplear para asegurar buenas propiedades de fluidez, así como altas densidades de empaquetadura en moldes para la producción de
10 producto sólido elevadas en composiciones de moldeo de epóxido. Los granulados de dióxido de silicio presentan contenidos en metal alcalino, o bien metal alcalinotérreo respectivamente por debajo de 10 ppm, y están caracterizados por volúmenes de poro reducidos, de menos de 1 ml/g.

En especial en el intervalo de tamaños de grano de 50-2000 µm, los productos sinterizan sorprendentemente para dar cuerpos de vidrio casi exentos de burbujas, con contenidos en grupos silanol por debajo de 150 ppm. Los
15 productos respectivos presentan preferentemente contenidos en grupos silanol (fracciones ponderales de los grupos OH unidos a silicio) entre 0,1 y 100 ppm, de modo especialmente preferente entre 0,1 y 80 ppm, y en especial entre 0,1 y 60 ppm.

Por lo demás, la producción de estos cuerpos de vidrio de valor elevado se consigue sin que se deba efectuar ningún tipo de tratamiento con agentes de cloración, y en el caso de tratamiento térmico se prescinde también del
20 empleo de gases especiales, como ozono o helio.

Por lo tanto, los granulados de dióxido de silicio son extraordinariamente apropiados como materias primas para la producción de cuerpos moldeados para aplicaciones de vidrio de cuarzo de cualquier tipo, es decir, también para aplicaciones altamente transparentes. La aptitud comprende en especial la obtención de productos para la industria
25 electrónica y de semiconductores y la elaboración de conductores de vidrio, o bien de fibras ópticas. Además, los granulados de dióxido de silicio son muy convenientemente apropiados para la obtención de crisoles, debiéndose poner de relieve sobre todo crisoles para la generación de silicio solar.

Otros campos de aplicación preferentes para los granulados de dióxido de silicio altamente puros son materiales aislantes resistentes a temperaturas elevadas, cargas para polímeros, o bien resinas, que deben presentar apenas radioactividades muy reducidas, y finalmente su empleo como materia prima en la obtención de cerámicas altamente
30 puras, catalizadores y soportes de catalizador.

A continuación, la invención se describe por medio de ejemplos, sin que de esta descripción deba resultar una limitación respecto a la amplitud de aplicación de la invención.

1) Producción de dióxido de silicio según los pasos de procedimiento a.-f.

35 Se dispusieron 1800 litros de ácido sulfúrico al 14,1 % y a este depósito se añadieron bajo trasiego en el intervalo de una hora 350 litros de una disolución acuosa de vidrio soluble 37/40 (densidad = 1350 kg/m³, contenido en Na₂O = 8%, contenido en SiO₂ = 26,8%, módulo % de SiO₂% de Na₂O = 3,35). En el caso de adición se formaron espontáneamente cuerpos granulados milimétricos, que constituirían una carga inundable, y posibilitaban durante la adición continuada de vidrio soluble trasegar el contenido del depósito a través de un plato perforado con 800 litros/hora, o bien homogeneizar permanentemente la fase líquida.

40 La temperatura durante la adición de la disolución de vidrio soluble no debía sobrepasar un valor de 35°C; en caso necesario se debe garantizar el cumplimiento de esta temperatura máxima mediante enfriamiento del depósito. Tras adición completa de vidrio soluble se aumentó la temperatura interna a 60°C, y se mantuvo una hora a este valor, antes de dejar salir la disolución de síntesis a través del plato perforado.

45 Para el lavado del producto obtenido se cargó el depósito en aproximadamente 20 minutos con 1230 litros de ácido sulfúrico al 9,5 % calentado a 60°C, se trasegó aproximadamente 20 minutos y se descargó de nuevo. Este proceso de lavado se repitió a continuación tres veces más con ácido sulfúrico caliente a 80°C, en primer lugar con ácido sulfúrico al 16 % y después dos veces con ácido sulfúrico al 9 %. Finalmente se procedió cuatro veces más del mismo modo con ácido sulfúrico caliente a 25°C al 0,7 %, y después se lavó a temperatura ambiente con agua completamente desalinizada, o bien VE, hasta que el agua de lavado presentaba una conductividad de 6 µS.
50 Opcionalmente se puede efectuar un secado del dióxido de silicio altamente puro obtenido.

2) Producción de granulado de dióxido de silicio según los pasos de procedimiento g.-j.

Ejemplo 1

5 Se mezclaron 500 g de dióxido de silicio húmedo producido según el procedimiento descrito anteriormente (contenido en producto sólido 23,6 %) en un bidón de 5 litros con 500 g de agua VE y 50 g de una disolución de amoníaco al 25 %. Tras agitación intensiva se dejó envejecer esta mezcla con tapa cerrada a rosca durante la noche en armario secador; la temperatura durante el proceso de envejecimiento alcalino ascendía a 80°C. Al día siguiente se trasladó el producto a un vaso de precipitados de 3000 ml (vidrio de cuarzo), y se lavo mediante decantación. En total se lavó cinco veces con 500 ml de agua VE en cada caso; a continuación se secó el producto en el vaso de precipitados (vaso de cuarzo) en armario secador temperado a 160°C durante la noche. El producto desecado se desmenuzó y se tamizó a una fracción de 250-350 µm. De esta fracción se calentaron 20 g de un vaso de precipitados de 1000 ml (vidrio de cuarzo) en la mufla en el intervalo de cuatro horas a 1050°C, y se mantuvo una hora a esta temperatura; la refrigeración lenta se efectuó mediante reposo en el horno.

10 Se sometieron otros 20 g de la fracción de tamizado citada anteriormente a una sinterización a 1250°C – bajo condiciones idénticas por lo demás. De ambos productos sinterizados y del material obtenido tras el secado en armario secador se midieron las superficies BET y los volúmenes de poro; además, a partir de estos materiales se fundieron varas de vidrio, que presentaban una transparencia elevada, o bien un bajo contenido en burbujas.

	Medida BET 1 [m ² /g]	Medida BET 2 [m ² /g]	Medida PV 1 [cc/g]	Medida PV 2 [cc/g]
Material de partida	795	823	0,510	0,528
Tras tratamiento con NH ₃ y a 160°C	131	131	0,464	0,439
Tras tratamiento a 1050°C	81,2	80,4	0,269	0,274
Tras tratamiento a 1250°C	0,1	0,0	0,006	0,007

15

Ejemplo 2

20 Se mezclaron 2000 g de dióxido de silicio húmedo producido según el procedimiento descrito anteriormente (contenido en producto sólido 35 %) en un bidón de 5 litros con 2000 g de agua VE y 20 g de una disolución de amoníaco al 25 %. Tras agitación intensiva se dejó envejecer esta mezcla con tapa cerrada a rosca durante la noche en armario secador; la temperatura durante el proceso de envejecimiento alcalino ascendía a 80°C. Al día siguiente se trasladó el producto a un vaso de precipitados de 5000 ml (vidrio de cuarzo), y se lavo mediante decantación. En total se lavó cinco veces con 1000 ml de agua VE en cada caso; a continuación se secó el producto en una cápsula de porcelana, en armario secador temperado a 160°C durante la noche. Este modo de proceder se repitió varias veces para obtener un rendimiento de más de 2000 g. El producto seco se aplastó en un vaso de cuarzo de 3000 ml con un émbolo de vidrio de cuarzo, y se tamizó a una fracción de 125-500 µm.

25

30 Se calentaron 600 g de fracción en un vaso de cuarzo de 3000 ml en la mufla en el intervalo de cuatro horas a 600°C, y se mantuvo cuatro horas a esta temperatura, antes de dejar enfriar durante la noche. Al día siguiente se calentó la misma muestra en ocho horas a 1200°C, y se mantuvo cuatro horas a esta temperatura; el enfriamiento se efectuó de nuevo durante la noche. Tras el desmenuzamiento del producto sinterizado se filtró de nuevo a través de un tamiz de 500 µm.

30

35 Se midieron las superficies BET y los volúmenes de poro tanto de este material sinterizado, como también del producto desecado solo en armario secador; además, a partir de los productos se fundió respectivamente una vara de vidrio. Del material sinterizado se llevó a cabo adicionalmente una determinación de grupos silanol mediante espectroscopía IR. Los valores indicados en las determinaciones de grupos silanol corresponden siempre al contenido de grupos OH unidos a silicio en ppm (en peso).

35

	Medida BET [m ² /g]	Medida PV [cc/g]	Contenido en grupos silanol (granulado)	Contenido en grupos silanol (vara de vidrio)
Material de partida	828	0,545	77400 ppm	No determinada

ES 2 628 382 T3

	Medida BET [m ² /g]	Medida PV [cc/g]	Contenido en grupos silanol (granulado)	Contenido en grupos silanol (vara de vidrio)
Tras tratamiento con NH ₃ y a 160°C	149	0,492	-	82 ppm
Tras tratamiento a 1200°C	0,1	0,004	395 ppm	85 ppm

Ejemplo comparativo

5 Con una parte de dióxido de silicio húmedo empleado en el ejemplo 2 (contenido en producto sólido 35 %), tras secado cuidadoso a 50°C por medio de tamizado vibratorio se produjo una fracción de 125-500 µm de material, que se fundió sin el tratamiento según la invención para dar una vara de vidrio. El ensayo de una medida del contenido en grupos silanol fracasó en este caso en el alto contenido en burbujas de la vara de vidrio, o bien la opacidad ocasionada por las mismas.

Obtención de las varas de vidrio para la determinación de los contenidos en grupos silanol

10 El granulado de dióxido de silicio a fundir se carga en un tubito de ensayo fundido por un lado, y se evacua en alto vacío. Después de ajustarse un vacío estable, se funde la vara de vidrio al menos 20 cm por encima del nivel de granulado. A continuación, el polvo se funde en el tubito con un quemador de gas oxhídrico para dar una vara de vidrio. La vara de vidrio se corta en discos de aproximadamente 5 mm de grosor, y las superficies finales planoparalelas se pulen. El grosor exacto de los discos de vidrio se dimensiona con el pie de rey y se considera en la valoración. Los discos se sujetan en la trayectoria de los rayos de un aparato de medición IR. La determinación
15 por espectroscopía IR del contenido en grupos silanol no se efectúa en la zona marginal del disco, ya que ésta está constituida por el material del tubo de vidrio que envuelve el producto de fusión.

Determinación de la superficie BET y del volumen de poro de nitrógeno

20 La superficie de nitrógeno específica (superficie BET) se determina según la norma ISO 9277 como superficie multipuntual. Para la determinación del volumen de poro se recurre al principio de medida de absorción de nitrógeno a 77 K, es decir, un método volumétrico; este procedimiento es apropiado para materiales sólidos mesoporosos con un diámetro de poro de 2 nm a 50 nm. En primer lugar se secan los materiales sólidos amorfos en armario secador. La preparación de muestras y la medida se efectúan con el aparato ASAP 2400 de la firma Micromeritics, empleándose como gases de medida nitrógeno 5.0, o bien helio 5.0, y como baño de enfriamiento nitrógeno líquido. Las pesadas se efectúan en una báscula de análisis con una precisión de 1/10 mg.

25 La muestra a investigar se seca previamente a 105°C durante 15-20 horas. De la substancia desecada previamente se pesan 0,3 g a 1,0 g en un recipiente de muestra. El recipiente de muestra se conecta al aparato ASAP 2400 y se calienta a 200°C durante 60 minutos bajo vacío (vacío final < 10 µm de Hg). La muestra se deja enfriar bajo vacío a temperatura ambiente, se recubre con nitrógeno y se pesa. La diferencia respecto al peso del recipiente de muestra cargado con nitrógeno sin material sólido proporciona la medida exacta. La medida se efectúa según las
30 instrucciones de uso del aparato ASAP 2400.

Para la valoración del volumen de poro de nitrógeno (diámetro de poro < 50 nm) se determina el volumen adsorbido por medio de la rama de desorción (volumen de poro para poros con un diámetro de poro < 50 nm).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de granulado de dióxido de silicio altamente puro en el que se añade a un depósito que contiene un agente de acidificación, con un valor de pH de menos de 2,0, una disolución de silicato cuya viscosidad asciende a 0,1 hasta 10000 dPa.s (Poise), con la condición de que el valor de pH se sitúe siempre por debajo de 2,0 durante la adición, en el que el dióxido de silicio obtenido se trata a continuación al menos una vez con un medio de lavado ácido, cuyo valor de pH asciende a menos de 2,0, antes de ser expuesto a un tratamiento básico en estado lavado en medio neutro, y finalmente se efectúa la separación de una fracción de tamaños de grano en el intervalo de 200-1000 μm , y su sinterizado a al menos 600°C.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor de pH del depósito que contiene el agente de acidificación es menor que 1,5.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor de pH del depósito que contiene el agente de acidificación es menor que 1,0.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el valor de pH del depósito que contiene el agente de acidificación es menor que 0,5.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la viscosidad de la disolución de silicato añadida asciende a 0,4 hasta 1000 dPa.s (Poise).
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la viscosidad de la disolución de silicato añadida asciende a más de 5 dPa.s (Poise).
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la viscosidad de la disolución de silicato añadida asciende a menos de 2 dPa.s (Poise).
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el valor de pH durante la adición de la disolución de silicato asciende siempre a menos de 1,5 y el valor de pH del medio de lavado asciende igualmente a menos de 1,5.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el valor de pH durante la adición de la disolución de silicato asciende siempre a menos de 1,0 y el valor de pH del medio de lavado asciende igualmente a menos de 1,0.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el valor de pH durante la adición de la disolución de silicato asciende siempre a menos de 0,5 y el valor de pH del medio de lavado asciende igualmente a menos de 0,5.
- 30 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el dióxido de silicio se lava antes del tratamiento básico hasta que el agua VE empleada a tal efecto presenta una conductividad por debajo de 100 μS , preferentemente por debajo de 10 μS .
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el tratamiento básico de dióxido de silicio se efectúa con una base nitrogenada.
- 35 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la base nitrogenada es amoníaco.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la base nitrogenada es o comprende una amina primaria y/o secundaria y/o terciaria.
- 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el tratamiento básico se efectúa a temperatura elevada y/o presión elevada.
- 40 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el dióxido de silicio se lava con agua VE tras el tratamiento básico, se seca y se desmenuza.
- 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que se separa una fracción de tamaños de grano en el intervalo de 200-600 μm .
- 45 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que se separa una fracción de tamaños de grano en el intervalo de 200-400 μm .

19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que se separa una fracción de tamaños de grano en el intervalo de 250-350 μm .

20.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el sinterizado de la fracción de tamaños de grano separada se efectúa a al menos 1000°C.

5 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la sinterización de la fracción de tamaños de grano separada se efectúa a al menos 1200°C.