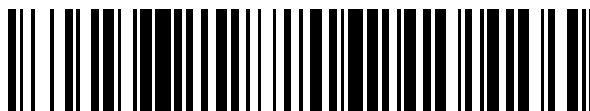


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 173**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/193** (2006.01)  
**C01B 33/12** (2006.01)  
**B01J 39/04** (2007.01)  
**B01J 39/16** (2007.01)  
**B01J 39/18** (2007.01)  
**B01J 49/53** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2012 PCT/EP2012/052254**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 12705091 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2678272**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de ácidos fuertes, o bien medios fuertemente ácidos de iones metálicos divalentes y de valencia superior**

30 Prioridad:  
**22.02.2011 DE 102011004533**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.03.2019**

73 Titular/es:  
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:  
**PANZ, CHRISTIAN;  
PAULAT, FLORIAN;  
TITZ, GUIDO;  
MÜLLER, SVEN;  
ERLHÖFER, PETER;  
RUF, MARKUS;  
FRINGS, BODO;  
RAULEDER, HARTWIG;  
BARTHEL, THOMAS;  
SIRAY, MUSTAFA y  
BEHNISCH, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 705 173 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de ácidos fuertes, o bien medios fuertemente ácidos de iones metálicos divalentes y de valencia superior

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de ácidos fuertes, o bien medios fuertemente ácidos de iones metálicos divalentes y de valencia superior, que se puede emplear en el ámbito de la producción de dióxido de silicio altamente puro. La invención se refiere además al empleo de intercambiadores iónicos especiales para la puesta en práctica del procedimiento según la invención y a los dióxidos de silicio altamente puros obtenidos en este caso.

10 El punto de partida para la invención era la demanda permanente de un procedimiento efectivo y económico para la producción de dióxido de silicio altamente puro.

El dióxido de silicio altamente puro se puede emplear para la producción del denominado silicio solar, que se requiere para la producción de pilas fotovoltaicas, y tiene, por consiguiente, un enorme significado económico.

15 Se describe un procedimiento ventajoso para la producción de dióxido de silicio altamente puro bajo empleo de disoluciones de silicato en el documento WO 2010/037702 A1. No obstante, en estos procedimientos es desventajoso que el dióxido de silicio obtenido se debe someter a un costoso proceso de lavado, y el medio de lavado empleado a tal efecto debe ser fuertemente ácido. El valor de pH de los ácidos de lavado empleados para el lavado de dióxido de silicio debe ascender a menos de 2, de modo especialmente preferente incluso menos de 0,5, e incluso a estos bajos valores de pH las impurezas de metales divalentes y de valencia superior se adsorben tan fuertemente a la superficie de las partículas de dióxido de silicio que son necesarias cantidades elevadas de ácido de lavado fuertemente ácido para la purificación. Por este motivo, el procedimiento precedente no solo requería costes elevados, sino que alberga también riesgos respecto a la seguridad en el trabajo, en especial en el caso de cambio de carga de ácido de lavado, ya que este paso de proceso está vinculado también al peligro de una inclusión de impurezas.

25 Otro inconveniente del procedimiento según el documento WO 2010/037702 A1 consiste en el hecho de que las impurezas de dióxido de silicio con iones titanio no se pueden separar efectivamente bajo las condiciones de proceso de lavado ácido. Para evitar este problema se añade preferentemente un peróxido, que no solo hace que los iones titanio no sean eliminables a través de una complejación, sino que también se puede visibilizar el progreso de su eliminación debido al color del complejo formado.

30 No obstante, en peróxidos en medios ácidos es desventajoso que se formen radicales hidroxi (reactivo de Fenton) en presencia de iones hierro (II), que están presentes habitualmente en el proceso. Estos radicales constituyen un agente oxidante muy fuerte y, debido a su acción corrosiva, requieren materiales de instalación de calidad especialmente elevada, que encarecen adicionalmente el proceso de producción.

35 Por lo tanto, una tarea de la presente invención consistía en la puesta a disposición de un procedimiento para la producción de dióxido de silicio altamente puro, que requiere menos costes en comparación con el estado de la técnica. El procedimiento se debía mejorar en el sentido de poder reducir el elevado empleo de ácido para el costoso proceso de lavado. Por lo demás, se debía simplificar este proceso de lavado – también debido al manejo arriesgado de medios fuertemente ácidos -. Finalmente, una tarea consistía en mejorar el procedimiento en el sentido de poder prescindir de la adición de peróxidos.

40 Estas tareas se solucionan mediante el procedimiento descrito en la siguiente descripción, los ejemplos y las reivindicaciones, y mediante el empleo de resinas de intercambio iónico especiales en el ámbito del procedimiento.

Los trabajos de investigación partían de un procedimiento de producción según el documento WO 2010/037702 A1, en el que se obtiene dióxido de silicio altamente puro a través de los pasos de proceso citados a continuación:

- 45
- a. producción de un depósito constituido por un agente de acidificación o un agente de acidificación y agua con un valor de pH menor que 2, preferentemente menor que 1,5, de modo especialmente preferente menor que 1, de modo muy especialmente preferente menor que 0,5.
  - b. Puesta a disposición de una disolución de silicato con una viscosidad de 2 a 10000 Poise.
  - c. Adición de la disolución de silicato del paso b. en el depósito del paso a., de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación obtenida permanece en todo momento en un valor menor que 2, preferentemente menor que 1,5, de modo especialmente preferente menor que 1, y de modo muy especialmente preferente menor que 0,5.
  - 50 d. Separación y lavado del dióxido de silicio obtenido, presentando el medio de lavado un valor de pH menor que 2, preferentemente menor que 1,5, de modo especialmente preferente menor que 1, y de modo muy especialmente preferente menor que 0,5.

- e. Lavado en medio neutro de dióxido de silicio con agua completamente desalinizada (agua VE).
- f. Secado del dióxido de silicio obtenido.

5 Las investigaciones en cuestión condujeron al resultado inesperado de que todas las tareas citadas anteriormente se pueden solucionar mediante el empleo de al menos una resina de intercambio iónico especial de tipo fosfonato. En este caso, según la invención es de significado subordinado si la resina de intercambio iónico se pone en contacto con la fase líquida de la suspensión de precipitación ya en la precipitación de dióxido de silicio, es decir, en el ámbito del paso de proceso c., o si solo el medio de lavado en el ámbito del paso de proceso d. experimenta el contacto con la resina de intercambio iónico. El contacto con la resina de intercambio iónico se efectúa preferentemente solo en el ámbito de lavado, pero también es posible un contacto previo con la fase líquida de la suspensión de precipitación según la invención (intercambio iónico tanto en medio de lavado ácido, como también en la fase líquida de la suspensión de precipitación).

15 En el caso de cantidad suficientemente grande de intercambiador de iones fosfonato empleado, o bien en el caso de capacidad de intercambio iónico suficiente del mismo – en proporción con el dióxido de silicio a purificar – también puede ser posible prescindir del lavado según el paso de proceso d. y obtener una purificación suficiente en el ámbito del paso de proceso c.

20 En la invención es ventajoso en especial que las impurificaciones de metal, o bien los iones metálicos divalentes y de valencia superior, especialmente interferentes, se enlacen muy bien por los intercambiadores de iones fosfonato, mientras que los iones alcalinos pueden pasar éstos sin problema. El paso de iones alcalinos es inofensivo, ya que su separación posterior es posible mediante lavado simple de dióxido de silicio con agua VE. Aunque los iones alcalinos representan la impurificación principal, debido al buen paso de iones alcalinos, los intercambiadores de iones fosfonato presentan muy buenas duraciones. Los iones metálicos interferentes, divalentes y de valencia superior, están contenidos solo en trazas frente al dióxido de silicio a purificar y, por lo tanto, apenas reducen la duración.

25 La carga de sal alcalina contenida en el medio ácido tras realización del procedimiento según la invención se puede eliminar, a modo de ejemplo, bajo utilización del efecto de Donnan por medio de un procedimiento de retardado de ácido, como emplea el especialista, a modo de ejemplo, en el ámbito de la anodización de aluminio tras el procedimiento de Eloxal. Para el procedimiento de retardado de ácido son apropiadas resinas de intercambio iónico especiales, que contienen preferentemente aminas cuaternarias como grupos funcionales, a modo de ejemplo cítese Lewatit® K 6387 de la firma Lanxess.

30 La regeneración de los intercambiadores de iones fosfonato se efectúa preferentemente bajo empleo de una disolución de tartrato alcalina. Por lo tanto, las investigaciones en cuyo ámbito se desarrolló el procedimiento según la invención, han mostrado sorprendentemente que la disolución de tartrato alcalina es muy convenientemente apropiada también para la eliminación de los iones metálicos divalentes y de valencia más elevada, unidos de manera especialmente fuerte a la resina de intercambio iónico. No obstante, también es posible una regeneración con otros reactivos, en especial con aquellos que forman complejos suficientemente fuertes con los iones metálicos divalentes o de valencia superior separados por el dióxido de silicio. Los complejantes apropiados son conocidos por el especialista, a modo de ejemplo se pueden emplear disoluciones alcalinas de citrato, oxalato o EDTA, o bien tetraacetato de etilendiamina. Además del considerable ahorro de ácido, una ventaja del procedimiento según la invención consiste en la posibilidad de obtener los metales alcalinos raros contenidos a partir de las disoluciones obtenidas en la regeneración de los intercambiadores de iones fosfonato.

35 La regeneración del intercambiador de iones fosfonato, en caso dado también la del intercambiador iónico empleado para un procedimiento de retardado de ácido, se lleva a cabo preferentemente en el intervalo de tiempo del procedimiento de producción de dióxido de silicio, ya que de este modo se posibilita una producción de dióxido de silicio continua.

45 Los denominados intercambiadores de iones fosfonato empleables según la invención se pueden caracterizar por que presentan al menos un grupo funcional de tipo fosfonato o de tipo ácido fosfónico. Se entiende por un grupo funcional de tipo ácido fosfónico una unidad estructural de la fórmula  $R-P(O)(OH)_2$ , en la que R puede representar un resto arbitrario. El resto R arbitrario representa preferentemente un polímero, o bien la propia resina de intercambio iónico, o éste posibilita un enlace con la misma – como eslabón de puente –. Según la invención, un grupo funcional de tipo fosfonato se deriva de cualquier grupo funcional de tipo ácido fosfónico en que uno o ambos grupos OH ácidos unidos a P está desprotonado, o bien están desprotonados; en este caso, según la invención es de significado subordinado qué contraión, o bien qué contraiones presenta el grupo funcional de tipo fosfonato. No obstante, preferentemente se emplean resinas de intercambio iónico con grupos fosfonato alcalino, es decir, grupos fosfonato con contraiones metálicos alcalinos, para la invención. Las resinas de intercambio iónico especialmente preferentes contienen funcionalidades ácido aminometilfosfónico, o bien fosfonato de aminometilo; éstas son especialmente unidades estructurales de la fórmula  $R-NHCH_2P(O)(OH)_2$ , como las que contiene, a modo de

ejemplo, el intercambiador iónico quelatizante Lewatit® TP 260 de la firma Lanxess AG. Además, según la invención es posible emplear intercambiadores iónicos con unidades estructurales de la fórmula  $R-NR'CH_2P(O)(OH)_2$ , en las que R', aparte de hidrógeno, contiene un resto monovalente arbitrario, que puede ser igual o diferente a R.

5 Otros intercambiadores iónicos empleados preferentemente para la puesta en práctica de la invención son aquellos que presentan dos grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, en un átomo de carbono, es decir, que disponen de una difuncionalidad geminal, o bien una unidad estructural de la fórmula  $RR'C[PO(OH)_2]_2$ , en la que R' es un resto monovalente arbitrario, que puede ser igual o diferente a R; a modo de ejemplo de tal resina de intercambio iónico cítese Diphonix® de la firma Triskem.

10 Por consiguiente, la presente invención consiste en un procedimiento mejorado para la producción 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 menor que 2,0, una disolución de silicato cuya viscosidad asciende a 0,1 hasta 1000 Poise, con la condición de que el valor de pH durante la adición se sitúe en cualquier momento por debajo de 2,0, y la fase líquida de la suspensión de precipitación formada en la adición se ponga en contacto con al menos un intercambiador de iones fosfonato para el intercambio iónico, esto es, en un procedimiento para la producción de dióxido de silicio altamente puro, que  
15 comprende los siguientes pasos de proceso citados a continuación

- a. producción de un depósito constituido por un agente de acidificación o un agente de acidificación y agua con un valor de pH menor que 2,
- b. puesta a disposición de una disolución de silicato con una viscosidad de 0,1 a 10000 Poise,
- c. adición de la disolución de silicato del paso b) en el depósito del paso a), de modo que el valor de pH  
20 de la suspensión de precipitación obtenida permanece en un valor menor que 2,
- d. separación y lavado del dióxido de silicio obtenido, presentando el medio de lavado un valor de pH menor que 2,
- e. lavado en medio neutro de dióxido de silicio con agua completamente desalinizada (agua VE),
- f. secado del dióxido de silicio obtenido,

25 con la condición de que al menos un intercambiador de iones fosfonato se ponga en contacto con la fase líquida de la suspensión de precipitación en el ámbito del paso de proceso c), o con el medio de lavado en el ámbito del paso de proceso d), o con ambos, para el intercambio iónico.

30 El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente de modo que el dióxido de silicio se separa de la suspensión de precipitación y se trata al menos una vez con un medio de lavado ácido, cuyo valor de pH se sitúa por debajo de 2,0, antes de que se efectúe el intercambio iónico con al menos un intercambiador de iones fosfonato en el medio de lavado ácido, o bien en el ámbito del lavado. En esta forma de realización se puede prescindir de un intercambio iónico en el ácido de precipitación, o bien en la fase líquida de la suspensión de precipitación.

No obstante, según la invención también es posible efectuar un intercambio iónico bajo empleo de al menos un intercambiador de iones fosfonato tanto en el ácido de precipitación, como también en el medio de lavado ácido.

35 La funcionalidad del intercambiador de iones fosfonato según la invención no es influenciada generalmente por la presencia de otros grupos funcionales en la resina de intercambio. Más bien se puede emplear en parte selectivamente la combinación con otros grupos funcionales en la resina de intercambio iónico. En este contexto se remite, a modo de ejemplo, a resinas de intercambio iónico que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, que disponen adicionalmente de una funcionalidad ácido sulfónico, o bien sulfonato, y ayudan a asegurar la cinética  
40 de intercambio rápida necesaria: tal resina de intercambio iónico empleable según la invención es, a modo de ejemplo, Purolite® S957. Por lo demás, son empleables ventajosamente intercambiadores de iones fosfonato que contienen adicionalmente grupos carboxilo, como los ya citados intercambiadores iónicos Diphonix® de la firma Triskem.

45 Para la puesta en práctica de la invención es de significado subordinado el material soporte, o bien la composición química del polímero al que están unidos generalmente los grupos funcionales de tipo fosfonato, o bien ácido fosfónico. No obstante, según la invención se emplean preferentemente resinas de intercambio iónico, cuyo material soporte – preferentemente reticulado – es poliestireno, poliacrilato o un copolímero de éstos. Es asimismo de significado subordinado la carga de las resinas de intercambio iónico empleadas según la invención, en tanto no se efectúe una carga con los iones de valencia superior a separar. Las resinas de intercambio iónico se suministran  
50 habitualmente con contraiones metálicos alcalinos y se emplean fácilmente para la invención en esta forma.

Los demás datos característicos de las resinas de intercambio iónico empleables según la invención, como densidad aparente, distribución de tamaños de partícula, densidad y capacidad de intercambio iónico, se deben seleccionar en

función de la dotación de instalaciones y de la configuración técnica de procedimiento de la instalación en la que debe tener lugar el intercambio iónico; generalmente no se pueden realizar afirmaciones válidas a tal efecto.

5 Es igualmente de significado subordinado que se emplee un intercambiador de corriente paralela, de contracorriente, de lecho estratificado, de cámara múltiple, de flujo doble, de sandwich, de lecho mixto o de lecho triple; no obstante, es preferente el empleo de intercambiadores de contracorriente. Según la invención se pueden emplear tanto tipos de columna, como también de membrana, y todos los demás tipos de intercambiadores iónicos conocidos.

Por lo demás, el procedimiento de producción según la invención se pueden realizar no solo en funcionamiento por cargas, o bien discontinuo, sino también en funcionamiento continuo.

10 En general se debe indicar que, según la invención, en primer lugar es importante que la resina de intercambio iónico se ponga en contacto con la fase líquida de la suspensión de precipitación, o bien el medio de lavado ácido. La realización técnica del proceso exacta se puede adaptar a las circunstancias y finalidades respectivas; las correspondientes posibilidades de configuración son conocidas por el especialista.

15 En una forma especial de realización de la invención es también posible añadir al medio ácido, que se emplea en el ámbito de la producción de dióxido de silicio, al menos un intercambiador de iones fosfonato soluble en el mismo, y completar el intercambio iónico en fase líquida.

20 Respecto a la composición química de la fase líquida de la suspensión de precipitación, o bien del medio de lavado ácido, no existen limitaciones de ningún tipo. En el procedimiento según la invención se pueden emplear preferentemente 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, y también como 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. Los intercambiadores iónicos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, empleados según la invención, se distinguen por una alta estabilidad en contacto con medios fuertemente ácidos, con lo cual el lavado ácido se puede efectuar también a temperaturas elevadas.

25 El dióxido de silicio y el intercambiador iónico empleado según la invención se recorren preferentemente – pero no de manera obligatoria – por separado por la fase líquida de la suspensión de precipitación, o bien el medio de lavado ácido, lo que se realiza en especial mediante recirculación “circular” del respectivo líquido. En el ámbito de esta recirculación, los productos sólidos recorridos se mantienen en recipientes, o bien agregados arbitrarios. Son agregados típicos para posibilitar un intercambio iónico efectivo columnas que pueden estar constituidas por cualquier material, en tanto no reduzcan la pureza de dióxido de silicio y resistan medios fuertemente ácidos.

30 Tras la separación de iones metálicos divalentes y de valencia superior según la invención, el dióxido de silicio se lava generalmente con agua completamente desalinizada (agua VE) hasta que se puede calificar de neutro por lavado y secar. Neutro por lavado significa que el valor de pH del dióxido de silicio obtenido se sitúa en 4 a 7,5 y/o la conductividad de una suspensión de dióxido de silicio lavado en agua VE asciende como máximo a 9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , preferentemente como máximo a 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

35 Los dióxidos de silicio obtenibles conforme al procedimiento según la invención están caracterizados por que su contenido en aluminio se sitúa por debajo de 5 ppm, en boro por debajo de 0,1 ppm, en calcio como máximo en 0,5 ppm, en hierro como máximo en 2 ppm, en níquel como máximo 0,5 ppm, en fósforo por debajo de 0,1 ppm, en titanio como máximo en 1 ppm y en zinc como máximo en 0,3 ppm.

40 Las calidades de dióxido de silicio producidas conforme al procedimiento según la invención se distinguen en especial por impurezas de metales tetravalentes excepcionalmente reducidas. De este modo, por ejemplo los contenidos en estaño y circonio se sitúan, a modo de ejemplo, claramente por debajo de 0,1 ppm, preferentemente por debajo de 0,05 ppm, lo que es inaccesible económicamente con otros procedimientos; el ejemplo comparativo indicado a continuación evidencia que el contenido en impurezas de circonio, o bien estaño, no se puede reducir por debajo de 0,1 ppm, incluso mediante lavado de 14 veces con ácido sulfúrico al 12 %.

45 Los dióxidos de silicio altamente puros obtenibles según el procedimiento se pueden elaborar ulteriormente para dar silicio altamente puro para la industria solar. A tal efecto se pueden hacer reaccionar los dióxidos de silicio con carbono altamente puro o azúcares altamente puros. Por el especialista son conocidas técnicas correspondientes, a modo de ejemplo, por el documento WO 2007/106860 A1.

50 El dióxido de silicio accesible mediante la invención puede servir también como materia prima altamente pura para la producción de vidrio de cuarzo especialmente puro para fibra óptica, aparatos de vidrio para laboratorio y

electrónica, como soportes de catalizador y como material de partida para la producción de soles de sílice altamente puros, que sirven para el pulido de discos de silicio altamente puros (oblas) en el denominado proceso CMP.

A continuación se describe la invención por medio de un ejemplo y un ejemplo comparativo, sin que de esta descripción deba resultar una limitación respecto al espectro de aplicación de la invención.

5 Ejemplo

En una instalación de 6 l de vidrio de borosilicato se dispusieron 4,5 kg (3950 ml) de ácido sulfúrico al 20 % (calidad p.a.) sin adición ulterior. La temperatura ascendía a 23°C y se retira el plato de tamizado contenido en la instalación. Con una bomba peristáltica (300 rpm, manguera de 8,0 mm) se añadieron con dosificación 1400 g de vidrio soluble 40/42 (30%) a través de un granulador, o bien una placa perforada de PTFE con orificios de 1,4 mm. No se produjeron granos ciegos. Después de 5,5 minutos había concluido la dosificación de vidrio soluble; tras la granulación, la temperatura ascendía a 30°C. Antes del comienzo de la granulación, o bien de la adición de vidrio soluble, se había incorporado una columna de intercambio iónico con un volumen de 1000 ml para poder conducir la disolución de granulación a través del intercambiador iónico ya durante la granulación. A tal efecto, la columna se había cargado con Purolite S957® a 60 cm, o bien 700 ml de altura, tras purificación con ácido sulfúrico al 10 %. La velocidad de recirculación ascendía a 75 rpm, o bien 280 g/min. En total se recirculó 2,5 horas a temperatura ambiente (muestra 932), después se calentó a 80°C, y se recirculó de nuevo 2 horas a esta temperatura a través de la misma columna de intercambio iónico (muestra 933).

A continuación se transformó en una segunda columna de intercambio iónico de 1000 ml, que se había purificado previamente con ácido sulfúrico al 10 % y cargado con Lewatit® TP 260 a 60 cm de altura. A través de esta columna se recirculó de nuevo durante 2 horas a una temperatura de 80°C, y a continuación se descargó. La disolución tenía un volumen de 4400 ml y una masa de 4870 g. El ácido sulfúrico tenía aún una concentración de un 12,69 %, un valor de pH de 0,0 y una conductividad de 496 mS/cm tras la descarga.

En lugar de la columna cargada con Lewatit® TP 260, ahora se incorporó de nuevo una columna que contenía aproximadamente 700 ml de Purolite S957®, que se diferencia de la columna empleada en primer lugar solo por el hecho de que su purificación previa, o bien acondicionamiento, se había efectuado con ácido sulfúrico apenas al 2 %. Tras adición de 3500 g de agua VE se dejó reposar durante la noche. Al día siguiente se calentó la instalación de nuevo a 80°C, y se recirculó 2 horas a 75 rpm, o bien 280 g/min. A continuación se descargó y se convirtió en recirculación sin columna de intercambio iónico. El ácido sulfúrico tenía una concentración de un 2,06 %, un valor de pH de 0,72 y una conductividad de 95,0 mS/cm. En esta etapa de procedimiento se extrajo la muestra 934.

Para el lavado en medio neutro de dióxido de silicio se rellenó respectivamente con 3500 g de agua VE y se recirculó 30 minutos. En total se lavó siete veces con agua VE de este modo, y de esta manera se obtuvo una conductividad de 2 µS/cm.

| Paso de lavado               | Tra. [°C] | Duración [min] | Valor de pH | Conductividad [µS/cm] | Observaciones |
|------------------------------|-----------|----------------|-------------|-----------------------|---------------|
| 1 <sup>er</sup> paso de agua | 80        | 30             | 1,52        | 14890                 |               |
| 2 <sup>o</sup> paso de agua  | 80        | 30             | 2,36        | 2460                  |               |
| 3 <sup>o</sup> paso de agua  | 90        | 30             | 3,42        | 342                   |               |
| 4 ° paso de agua             | 80        | 30             | 4,10        | 43                    |               |
| 5 <sup>o</sup> paso de agua  | 80        | 30             | 4,79        | 9                     |               |
| 6 <sup>o</sup> paso de agua  | 40        | 30             | 5,77        | 2                     | Frío          |
| 7 <sup>o</sup> paso de agua  | 29        | 30             | 5,35        | 2                     | Frío          |

## ES 2 705 173 T3

Se trasladó el producto a una cubeta de vidrio de cuarzo, se secó en armario secador a 160°C y se analizó (muestra 935). Los intercambiadores iónicos de las tres columnas se regeneraron bajo empleo de disolución de tartrato alcalina, el ácido sulfúrico se liberó de la carga salina en un procedimiento de retardado de ácido. El consumo de ácido total para el paso de granulación, en el que se emplearon 1400 g de vidrio soluble 40/42, o bien 420 g de SiO<sub>2</sub>, ascendía a 4,5 kg de ácido sulfúrico al 20 %, o bien 900 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Por consiguiente, por extrapolación, para la producción de un kilogramo de dióxido de silicio altamente puro resultó un consumo de 2,14 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

| Unidad  | Al   | B    | Ba   | Ca   | Co    | Cr   | Cu   | Fe   | Hf    | K    | Mg   | Mn   | Na   | Ni   | P    | Pb    | S     | Sn   | Ti   | Zn   | Zr   |
|---|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| Denominación de muestra                             | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm   | ppm  | ppm  | ppm  | ppm   | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm   | ppm   | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  |
| Muestra 931, PIB2009-001, ensayo 77, WGL            |      |      |      |      |       |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |      |
| 40/42 h, muestra tras primera columna S957 2h       | 11   | 0,01 | 0,75 | 3,3  | <0,01 | 1    | 0,03 | 18   | 0,09  | 35   | 1,5  | 0,08 | 6900 | 0,07 | 0,42 | 0,03  | 22000 | 0,06 | 16   | 0,1  | 0,44 |
| Muestra 932, PIB2009-001, ensayo 77, WGL            |      |      |      |      |       |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |      |
| 40/42 h, muestra tras primera columna S957 2h       | 3,4  |      | 0,33 | 1,4  |       | 0,09 | 0,06 | 2,7  | <0,01 | 27   | 1,3  | 0,06 | 5800 | 0,04 | 0,56 | 0,02  | 18000 | 0,05 | 0,47 | 0,36 | 0,03 |
| Muestra 933, PIB2009-001, ensayo 77, WGL            |      |      |      |      |       |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |      |
| 40/42 h, muestra tras segunda columna TP260 2h      | 0,24 |      | 0,21 | 0,51 |       | 0,02 | 0,01 | 0,93 |       | 10   | 0,47 | 0,02 | 2600 | 0,03 | 0,57 | <0,01 | 6600  | 0,03 | 0,12 | 0,11 | 0,02 |
| Muestra 934, PIB2009-001, ensayo 77, WGL            |      |      |      |      |       |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |      |
| 40/42 h, muestra tras tercera columna S957 2h       | 0,24 |      | 0,06 | 0,29 |       | 0,01 |      | 0,92 |       | 3,5  | 0,06 |      | 610  | 0,06 | 0,34 |       | 2100  | 0,03 | 0,14 | 0,08 | 0,02 |
| Muestra 935, PIB2009-001, ensayo 77, WGL            |      |      |      |      |       |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |      |      |
| 40/42 h. 1ª y 2ª columna en granulación, 3ª columna | 0,12 |      | 0,02 | 0,13 |       | 0,01 | 0,01 | 0,66 |       | 0,04 | 0,01 |      | 1,2  | 0,17 | 0,08 |       | 1,5   | 0,03 | 0,11 | 0,07 | 0,02 |

### Ejemplo comparativo

- 10 En la instalación de 6 l empleada para el ejemplo descrito anteriormente se dispusieron 4,5 kg de un ácido sulfúrico al 13,5 % y 10 g de una disolución de peróxido de hidrógeno al 35 %. La temperatura ascendía a 24°C y se retiró el plato de tamizado contenido en la instalación. Con una bomba peristáltica (700 rpm, manguera de 8,0 mm) se añadieron con dosificación 3000 g de vidrio soluble 40/42 a través de un granulador, o bien una placa perforada de PVDF con orificios de 2 mm. Los cuerpos de granulación eran inicialmente algo mayores, pero adquirieron un tamaño normal después de algunos minutos. Después de 17 minutos había concluido la dosificación de vidrio soluble.
- 15 No se pudieron añadir con dosificación más de 3000 g, ya que, en caso contrario, el ácido sulfúrico se habría neutralizado completamente. Tras la granulación, la temperatura ascendía a 32°C. Después de haber recirculado 20 minutos más se descargó. Tras la granulación, el ácido sulfúrico tenía una concentración de un 3,30 %, un valor de pH de 0,79 y una conductividad de 148 mS/cm.
- 20 A continuación se lavó doce veces respectivamente con 3500 g de ácido sulfúrico al 12 %, y a continuación dos veces más con ácido sulfúrico al 12 % en calidad p.a.; a tal efecto se recirculó con una bomba peristáltica (100 rpm, manguera de 8,0 mm) con una tasa de recirculación de 470 ml/min.

| Paso de lavado                | Temperatura [°C] | Duración [min] | Observaciones                         |
|-------------------------------|------------------|----------------|---------------------------------------|
| 1 <sup>er</sup> paso de ácido | Frío (25°C)      | 5              |                                       |
| 2 <sup>o</sup> paso de ácido  | Frío (24°C)      | 5              |                                       |
| 3 <sup>o</sup> paso de ácido  | Frío (25°C)      | 30             |                                       |
| 4 <sup>o</sup> paso de ácido  | Frío (25°C)      | 30             |                                       |
| 5 <sup>o</sup> paso de ácido  | Frío (25°C)      | 60             | +10g de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| 6 <sup>o</sup> paso de ácido  | 80°C             | 30             |                                       |
| 7 <sup>o</sup> paso de ácido  | 80°C             | 30             |                                       |
| 8 <sup>o</sup> paso de ácido  | 80°C             | 30             |                                       |
| 9 <sup>o</sup> paso de ácido  | 80°C             | 30             |                                       |

## ES 2 705 173 T3

| Paso de lavado    | Temperatur [°C] | Duración [min] | Observaciones                |
|-------------------|-----------------|----------------|------------------------------|
| 10° paso de ácido | 80°C            | 30             |                              |
| 11° paso de ácido | 80°C            | 30             |                              |
| 12° paso de ácido | 80°C            | 30             |                              |
| 13° paso de ácido | 80°C            | 30             | Ácido p.a., durante la noche |
| 14° paso de ácido | 80°C            | 30             | Ácido p.a.                   |

Finalmente se completó respectivamente con 3500 g de agua VE y se recirculó 30 minutos.

A continuación se lavó trece veces más con agua VE hasta que se obtuvo una conductividad de 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

| Paso de lavado               | Tra. [°C] | Duración [min] | Valor de pH | Conductividad [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] | Observaciones          |
|------------------------------|-----------|----------------|-------------|---|------------------------|
| 1 <sup>er</sup> paso de agua | 46        | 30             | 0,49        | 150300                                    | Frío                   |
| 2° paso de agua              | 33        | 30             | 0,88        | 40400                                     | Frío                   |
| 3° paso de agua              | 28        | 30             | 1,45        | 12960                                     | Frío                   |
| 4° paso de agua              | 26        | 30             | 1,98        | 4210                                      | Frío                   |
| 5° paso de agua              | 80        | 30             | 2,49        | 1266                                      |                        |
| 6° paso de agua              | 49        | 30             | 3,06        | 344                                       | Frío                   |
| 7° paso de agua              | 34        | 30             | 3,60        | 87  | Frío                   |
| 8° paso de agua              | 80        | 30             | 4,21        | 24  |                        |
| 9° paso de agua              | 48        | 30             | 5,05        | 5   | Frío                   |
| 10° paso de agua             | 34        | 30             | 4,65        | 10  | Frío, durante la noche |
| 11° paso de agua             | 80        | 30             | 5,25        | 3   |                        |
| 12° paso de agua             | 49        | 30             | 5,65        | 1   | Frío                   |
| 13° paso de agua             | 34        | 30             | 5,60        | 1   | Frío                   |



## ES 2 705 173 T3

El producto se trasladó a una cubeta de porcelana, se secó a 160°C en el armario secador y se analizó (muestra 837). El consumo de ácido total ascendía a 4,5 kg de ácido sulfúrico al 13,5 % para el paso de granulación y 49 kg de ácido sulfúrico al 12 % para el paso de lavado; esto corresponde a 6488 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

5 Los 3000 g de vidrio soluble 40/42 empleados corresponden a 900 g de dióxido de silicio, de modo que resultó un consumo de 7,21 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la producción de un kilogramo de dióxido de silicio altamente puro.

|             | Al   | B    | Ba   | Ca   | Cr   | Fe   | Mg   | Na   | Ni   | P    | S    | Sn   | Ti  | Zn  | Zr   |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|
|             | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm  | ppm | ppm | ppm  |
| Muestra 837 | 0,58 | 0,17 | 0,51 | 0,08 | 0,01 | 0,51 | 0,01 | 0,09 | 0,28 | 0,02 | 0,57 | 0,38 | 1,5 | 0,1 | 0,12 |

La determinación de los contenidos en elementos traza se efectuó por medio de espectrometría de masas en plasma de acoplamiento inductivo de alta resolución (HR-ICPMS).

10 A tal efecto se pesa una masa determinada exactamente de una muestra de 1-5 g de material a investigar en un vaso de PFA, y después se añade aproximadamente 1 g de una disolución de manita aprox. al 1 %, así como 25-30 g de un ácido fluorhídrico aprox. al 50 %. Tras un giro breve, el vaso de PFA se calienta a 110°C en un bloque de calefacción, de modo que el silicio obtenido en la muestra se evapora lentamente como ácido hexafluorsilícico, así como el ácido fluorhídrico excedente. El residuo se completa con 0,5 ml de ácido nítrico (aprox. 65 %) y se disuelven unas pocas gotas de disolución de peróxido de hidrógeno (aproximadamente 30 %) en el intervalo de  
15 aproximadamente una hora, y se completa a 10 g con agua de alta pureza.

Para la determinación de elementos traza se extraen 0,05 ml, o bien 0,1 ml de las disoluciones de disgregación, se trasladan a un tubo de ensayo de polipropileno, se mezclan con 0,1 ml de disolución de indio (c = 0,1 mg/l) como patrón interno, y se completa a 10 ml con ácido nítrico diluido (aprox. 3%). A partir de disoluciones madre multielemento (c = 10 mg/l), en las que están contenidos todos los elementos a analizar excepto indio, se elaboran  
20 cuatro disoluciones de calibrado (c = 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 µg/l), a su vez con la adición de 0,1 ml de disolución de indio (c = 0,1 mg/l) a 10 ml de volumen final. Adicionalmente se producen disoluciones de valor en blanco con 0,1 ml de disolución de indio (c = 0,1 mg/l) a 10 ml de volumen final.

Los contenidos elementales en las disoluciones de vapor en blanco, calibrado y muestra producidas de este modo se determinan por medio de espectrometría de masas de acoplamiento inductivo de alta resolución (HR-ICPMS) bajo calibrado externo. La medida se efectúa con una disolución de masa (m/Δm) de al menos 4000, o bien – para  
25 los elementos potasio, arsénico y selenio – al menos 10000.

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la producción de dióxido de silicio altamente puro, que comprende los siguientes pasos de proceso citados a continuación

- 5 a) producción de un depósito constituido por un agente de acidificación o un agente de acidificación y agua con un valor de pH menor que 2,
- b) puesta a disposición de una disolución de silicato con una viscosidad de 0,1 a 10000 Poise,
- c) adición de la disolución de silicato del paso b) en el depósito del paso a), de modo que el valor de pH de la suspensión de precipitación obtenida permanece en un valor menor que 2,
- 10 d) separación y lavado del dióxido de silicio obtenido, presentando el medio de lavado un valor de pH menor que 2,
- e) lavado en medio neutro de dióxido de silicio con agua completamente desalinizada (agua VE),
- f) secado del dióxido de silicio obtenido,

15 con la condición de que al menos un intercambiador de iones fosfonato se ponga en contacto con la fase líquida de la suspensión de precipitación en el ámbito del paso de proceso c), o con el medio de lavado en el ámbito del paso de proceso d), o con ambos, para el intercambio iónico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se recirculan o se mueven la fase líquida de la suspensión de precipitación en el ámbito del paso de proceso c), o el medio de lavado en el ámbito del paso de proceso d), que se ponen en contacto con al menos un intercambiador de iones fosfonato, o ambos para la mejora del intercambio iónico.

20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de acidificación contenido en el depósito comprende ácido sulfúrico.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el intercambio iónico con el intercambiador de iones fosfonato se efectúa paralelamente a la producción de dióxido de silicio altamente puro, o bien en el intervalo de tiempo del procedimiento de producción.

25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la producción de dióxido de silicio altamente puro es un proceso continuo o discontinuo.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el intercambiador de iones fosfato se somete a una regeneración paralelamente a la producción de dióxido de silicio altamente puro, o bien en el intervalo de tiempo del procedimiento de producción.

30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el intercambiador de iones fosfonato se somete a una regeneración.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, en el que la disolución alcalina empleada para la regeneración comprende iones tartrato, citrato, oxalato o EDTA.

35 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se purifican la fase líquida de la suspensión de precipitación en el ámbito del paso de proceso c) o el medio de lavado en el ámbito del paso de proceso d), o ambos mediante aplicación de un procedimiento de retardado de ácido.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplea un intercambiador de iones fosfonato funcionalizado con ácido aminometilfosfónico, o bien fosfonato de aminometilo.

40 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, estando funcionalizado el intercambiador de iones fosfonato con unidades estructurales de la fórmula  $R-NR'CH_2P(O)(OH)_2$ , y representando R' un resto arbitrario excepto hidrógeno, que es igual o diferente a R.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, estando funcionalizado el intercambiador de iones fosfonato con unidades estructurales de la fórmula  $R-NHCH_2P(O)(OH)_2$  y representando R un resto arbitrario.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, estando funcionalizado el intercambiador de iones fosfonato con unidades estructurales de la fórmula  $RR'C[PO(OH)_2]_2$  y representando R' un resto arbitrario que es igual o diferente a R.

5 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, conteniendo el intercambiador de iones fosfonato adicionalmente grupos ácido sulfónico, o bien sulfonato, además de las unidades estructurales normales de la fórmula  $R-P(O)(OH)_2$ .

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, en el que los grupos ácido fosfónico funcionales del intercambiador de iones fosfonato se presentan al menos parcialmente en forma cargada, o bien neutralizada con iones metálicos alcalinos.