

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 003**

51 Int. Cl.:

B01J 49/53 (2007.01)

B01J 49/60 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/EP2013/070996**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060247**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13774175 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2908948**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato**

30 Prioridad:

16.10.2012 DE 102012218815

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

30.10.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**PANZ, CHRISTIAN;
MÜLLER, SVEN;
PELTZER, JENS;
TITZ, GUIDO;
MISSELICH, DORIS;
STOCHNIOL, GUIDO y
PAULAT, FLORIAN**

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 2 791 003 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 compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato

5 La presente invención se refiere a un procedimiento técnico para la purificación de compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, y al empleo de compuestos purificados con este procedimiento en el ámbito de la producción de silicio, en especial el denominado silicio solar altamente puro, a partir de dióxido de silicio y carbono.

La proporción de células fotovoltaicas en la producción de corriente mundial aumenta continuamente desde hace algunos años. Para poder ampliar la proporción en el mercado adicionalmente, es indispensable que se reduzcan los costes de producción de células fotovoltaicas y se aumente su efectividad.

10 Un factor de coste esencial en la producción de células fotovoltaicas son los costes para el silicio altamente puro (silicio solar). Habitualmente, éste se produce a gran escala según el procedimiento de Siemens, desarrollado hace más de 50 años. En este procedimiento, en primer lugar se hace reaccionar silicio con cloruro de hidrógeno gaseoso a 300-350°C en un reactor de lecho fluidizado (silicocloroformo). Tras pasos de destilación costosos, el triclorsilano se descompone térmicamente de nuevo en presencia de hidrógeno en una inversión de la anterior
15 reacción en varas de silicio ultrapuro calentadas a 1000-1200°C. En este caso, el silicio elemental crece sobre las varas y el cloruro de hidrógeno liberado se devuelve al circuito. Como producto secundario se forma tetracloruro de silicio, que se transforma en triclorosilano y se devuelve al proceso, o se quema en la llama de oxígeno para dar ácido silícico pirógeno.

20 Por el documento EP 0032263 A1 es conocido un procedimiento para la purificación de compuestos que contienen ácido fosfónico, poniéndose estos en contacto con un compuesto que contiene grupos hidroxí, como monosacáridos o disacáridos, en medio alcalino. Preferentemente se emplea sacarosa en concentraciones mayores que 5 %.

Además, por el documento WO 2012/113657 A1 es conocido un procedimiento para la purificación de compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, mediante puesta en contacto con una disolución de tartrato alcalina.

25 Una alternativa exenta de cloro al anterior procedimiento constituye la descomposición de monosilano, que se puede obtener a partir de los elementos y se descompone de nuevo tras un paso de purificación en superficies calentadas y en el paso a través de reactores de lecho fluidizado. Se pueden encontrar ejemplos a tal efecto en el documento WO 2005118474 A1.

30 El silicio policristalino (polisilicio) obtenido por las vías descritas anteriormente es apropiado para la producción de paneles solares (el denominado silicio silar), y posee una pureza de más de 99,99 %. No obstante, los procedimientos descritos anteriormente son muy costosos y requieren un uso intensivo de energía, de modo que existe una demanda elevada de procedimientos más económicos y más efectivos para la producción de silicio solar.

35 Alternativamente, en el estado de la técnica se propone producir silicio solar por medio de reducción carbotérmica de dióxido de silicio. A este respecto, por ejemplo el documento WO 2007/106860 A1 propone transformar geles de sílice altamente puros en silicio solar mediante reacción con una fuente de carbono altamente pura. El dióxido de silicio altamente puro requerido para la realización de tales procedimientos se produce preferentemente mediante reacción de una disolución de silicato con un agente de acidificación, en el ámbito de la cual se realiza un intercambio iónico con compuestos que contienen ácido fosfónico, o bien fosfonato (intercambiadores de iones fosfonato). Para la
40 producción de silicio según este procedimiento, muy ventajoso por lo demás, es problemático que los iones metálicos trivalentes y de valencia más elevada, como por ejemplo iones hierro (III), no se puedan desorber de los intercambiadores de iones fosfonato de manera económica.

45 También para otros procesos industriales, por ejemplo en la galvánica, los procedimientos de tratamiento para sustancias radioactivas o la depuración de aguas residuales, los intercambiadores de iones quelato con grupos que contienen ácido fosfónico muestran propiedades de aplicación sobresalientes en principio, pero tienen el inconveniente de no ser regenerables de manera económica tras la incorporación adsorbtiva de metales trivalentes y de valencia más elevada.

50 Este inconveniente técnico de los intercambiadores de iones fosfonato de absorber ciertamente cationes trivalentes cuya desorción regenerativa ocasiona dificultades y, a modo de ejemplo para iones hierro (III), requerir el empleo de cantidades elevadas poco económicas de ácidos específicos, se documenta también por escrito en la información de producto sobre el intercambiador de iones fosfonato Lewatit® TP 260 (edición 09.12.2011 de Lanxess Deutschland GmbH, D-51369 Leverkusen).

Por consiguiente, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento técnico para la purificación de compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato (en especial intercambiadores de iones fosfonato) de iones metálicos trivalentes o de valencia más elevada, que posibilitara la reutilización económica de estos compuestos en los procedimientos citados anteriormente.

- 5 Según la invención, estas y otras tareas no citadas de manera expresa se solucionan correspondientemente a las indicaciones en la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones.

De modo inesperado, en investigaciones extensas se determinó que se consigue una separación efectiva de iones metálicos trivalentes y de valencia más elevada de compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, si estos se ponen en contacto con compuestos que contienen grupos hidroxilo en medio alcalino.

- 10 Por consiguiente, la presente invención consiste en un procedimiento técnico para la purificación de compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, en intercambiadores de iones fosfonato con funcionalidades ácido aminometilfosfónico, o bien aminometilfosfonato, que está caracterizado por que estos se ponen en contacto con compuestos que contienen grupos hidroxilo en medio alcalino, se emplean fructosa o glucosa como compuesto que contiene grupos hidroxilo, y la concentración del compuesto que contiene grupos hidroxilo en el medio alcalino se sitúa
15 entre 1 % en peso y 4 % en peso.

- 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 arbitrario R representa preferentemente un polímero, o posibilita – como eslabón de puente – una unión con un polímero. Un grupo funcional de tipo fosfonato se deriva de un grupo funcional arbitrario de tipo ácido fosfónico, estando desprotonado, o bien desprotonados, uno o ambos grupos OH
20 ácidos enlazados a P; en este caso, es de significado subordinado qué contraión, o bien qué contraiones presenta el grupo funcional de tipo fosfonato; no obstante, se trata preferentemente de grupos fosfonato alcalinos, es decir, de grupos fosfonato con contraiones metálicos alcalinos.

- Los intercambiadores de iones fosfonato se purifican con el fin de su empleo reiterado, o bien para la regeneración. Según la presente invención, en este caso se trata de resinas de intercambio iónico quelatizantes, que contienen
25 funcionalidades ácido aminometilfosfónico, o bien aminometilfosfonato; en este contexto se hace referencia a las unidades estructurales de la Fórmula $R-NHCH_2P(O)(OH)_2$, como las que contiene, a modo de ejemplo, el intercambiador iónico Lewatit® TP 260 de la firma Lanxess. Además, la regeneración según la invención está dirigida a intercambiadores iónicos con unidades estructurales de la Fórmula $R-NR'CH_2P(O)(OH)_2$, en las que R', excepto hidrógeno, es un resto monovalente arbitrario, que puede ser igual o diferente a R.

- 30 El medio alcalino en el que se realiza el procedimiento de purificación según la invención no está sujeto a limitaciones en principio. No obstante, en este caso se trata preferentemente de un medio líquido, que contiene agua y/o un alcohol. El valor de pH del medio alcalino asciende al menos a 8, preferentemente al menos a 10, y en especial al menos a 12; en una forma de realización especial, el valor de pH se sitúa entre 13 y 14. En principio, para el ajuste del valor de pH se puede emplear cualquier base, preferentemente se utiliza hidróxido metálico alcalino y/o hidróxido metálico
35 alcalinotérrico, en especial hidróxido sódico.

En una forma de realización especial, uno o varios grupos OH del compuesto que contiene grupos hidroxilo se presentan en forma desprotonada cuando estos se emplean para la realización del procedimiento según la invención.

- Según la invención, es de significado subordinado si el compuesto que contiene grupos hidroxilo o el compuesto que contiene los grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato a purificar, o ambos compuestos forman una fase homogénea
40 con el medio alcalino, a modo de ejemplo una disolución. La miscibilidad de los componentes con el medio alcalino no es una condición para la viabilidad del procedimiento, pero puede acelerar el procedimiento, o bien el efecto de purificación.

- En una forma de realización preferente, según la invención, el compuesto que contiene grupos hidroxilo se aplica como disolución en el medio alcalino, es decir, se pone en contacto con el compuesto que contiene grupos ácido fosfónico,
45 o bien fosfonato. La producción de tal disolución alcalina de compuesto que contiene grupos hidroxilo se puede efectuar en principio según todos los procedimientos conocidos por el especialista. En primer lugar se produce preferentemente el medio alcalino, en especial una disolución acuosa de hidróxido alcalino, en la que se disuelve a continuación el compuesto que contiene grupos hidroxilo, situándose su concentración entre 1 % en peso y 4 % en peso.

- En relación con las investigaciones que han llevado al desarrollo de la presente invención, se ha mostrado una aptitud
50 inesperadamente buena de los compuestos purificados según la invención cuando estos se emplean en el ámbito de la producción de silicio a partir de dióxido de silicio y carbono; esto se considera en especial para la producción del denominado silicio solar altamente puro mediante reducción carbotérmica de dióxido de silicio, en la que es necesario un suministro rentable de dióxido de silicio altamente puro, que se hace repetible solo mediante el intercambio iónico con los fosfonatos purificados, y se posibilita con buenas duraciones.

El procedimiento de purificación se puede realizar sin otros aditivos, pero pueden ser ventajosos otros aditivos, como por ejemplo mediadores de fases o solubilizadores.

5 El modo de proceder en la puesta en contacto del compuesto que contiene grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, con el compuesto que contiene grupos hidroxilo es de significado subordinado según la invención. La producción del contacto de estos compuestos se puede efectuar en principio en cualquier agregado, o bien depósito apropiado a tal efecto. El procedimiento según la invención, en especial en el caso de regeneración de un intercambiador de iones fosfonato, se realiza preferentemente en el agregado en el que se efectúa la contaminación del compuesto que contiene grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, con los iones metálicos a purificar; en relación con el intercambiador de iones fosfonato, este es preferentemente una denominada columna de intercambio iónico.

10 La temperatura y la presión son de significado subordinado en la realización del procedimiento de purificación según la invención. El procedimiento se realiza normalmente a presión atmosférica, o bien normal, o a sobrepresión; no obstante, también es posible realizar el procedimiento en vacío. La temperatura del medio alcalino en la realización del procedimiento asciende preferentemente al menos a 20°C, en especial al menos 30°C; no obstante, también se consigue un efecto de purificación según la invención a menores temperaturas. El tiempo de aplicación del
15 procedimiento influye naturalmente sobre el efecto de purificación y, por consiguiente, se debe adaptar al efecto de purificación deseado; este puede ascender de pocos segundos a varias horas.

Para la preparación y/o el seguimiento de la realización del procedimiento puede ser ventajoso un lavado del compuesto que contiene grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, con agua completamente desalinizada, o bien destilada.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la purificación de compuestos que contienen grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato, en intercambiadores de iones fosfonato con funcionalidades ácido aminometilfosfónico, o bien aminometilfosfonato, caracterizado por que estos se ponen en contacto con un compuesto que contiene grupos hidroxilo en medio alcalino y se emplean fructosa o glucosa como compuesto que contiene grupos hidroxilo, y la concentración del compuesto que contiene grupos hidroxilo en el medio alcalino se sitúa entre 1 % en peso y 4 % en peso.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio alcalino es líquido y contiene agua y/o un alcohol.
- 10 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el valor de pH del medio alcalino asciende al menos a 12.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el compuesto que contiene grupos hidroxilo, como disolución en el medio alcalino, se pone en contacto con el compuesto que contiene grupos ácido fosfónico, o bien fosfonato.