

P-35.857

IX/Pat.Abt.wü 9544



343824

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN G.m.b.H.

entidad / ~~de nacionalidad~~ Alemana

con domicilio en Postfach 609, Munich, República Federal
Alemana

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO DE
SILICIO FINAMENTE DISPERSADO" (Clase Internacional
Colb).

**POOR
QUALITY**

15 SEP



5

Se conoce el producir un tetrahaluro de silicio por reacción de silicio, carburo de silicio o ferrosilicio con un halógeno. Mediante procedimientos conocidos es transformado en dióxido de silicio por oxidación o hidrólisis en fase de vapor, el tetrahaluro de silicio producido de esta manera.

10

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la producción de dióxido de silicio finamente dispersado, por reacción de haluros de silicio con oxígeno o gases con contenido en oxígeno. El procedimiento se caracteriza porque se hace pasar los participantes en la reacción en forma de gas junto a materias sólidas, que reaccionan con uno o varios de los participantes de la reacción. Para ello resulta conveniente disponer las materias sólidas en un lecho fijo o de torbellinos. Como materias sólidas pueden emplearse, sueltas o en mezcla, el carburo de silicio, el ferrosilicio o el silicio, pudiendo ser sustituidos, eventualmente, estos materiales parcial o completamente por carbono. Este puede usarse, por ejemplo, en la forma de grafito o coque.

15

20

25

30

Cuando se utiliza un lecho de torbellinos, los agentes de reacción sólidos empleados, como por ejemplo silicio, carburo de silicio o ferrosilicio, son mantenidos en un estado turbulento removido por la introducción de los agentes de reacción gaseosos. Una capa uniforme de torbellinos se logra de manera conocida por el hecho de que se regule, en función del tamaño de partícula del material del lecho, para lo que preferiblemente se emplean tamaños de partículas de aproximadamente 50 a 1000 micras, la caída de presión del gas suministrado, delan-

343824

te y en la capa de torbellinos.

M 5



5 Cuando se utiliza un lecho fijo, se hacen pasar los gases de reacción a lo largo del material del lecho fijo, pudiendo ser empleado este último en forma de trozos.

10 Como gases de reacción son adecuados los halógenos y/o compuestos de silicio y halógeno, junto con el oxígeno o gases con contenido en oxígeno. Preferiblemente pueden emplearse como compuestos de silicio y halógenos los haluros de silicio y/o silanos o siloxanos de radical orgánico y halógeno. Como haluro de silicio se emplea para ello preferentemente el tetracloruro de silicio. Como silanos siloxanos de radical orgánico y halógeno se -
15 utilizan preferentemente los silanos de radical orgánico y cloro, por ejemplo los metilclorosilanos, en especial los metiltriclorosilanos y una mezcla de metiltriclorosilanos y dimetiltriclorosilanos. Como silano de radical orgánico y cloro puede emplearse, por ejemplo, también el líquido, que resulta como residuo en ebullición por
20 encima de 70°C con 760 mm de columna de mercurio de presión absoluta, en la destilación de los productos de la reacción del cloruro de metilo con silicio.

25 Puesto que el silicio, el carburo de silicio así como también el ferrosilicio reaccionan de manera fuertemente exotérmica con mezclas de gases, que se componen de halógeno y/o compuestos de silicio y halógeno y oxígeno o gases con contenido en oxígeno, pueden añadirse gases inertes a los gases de reacción, para evitar sobre
30 calentamientos locales del lecho de torbellinos o del lecho fijo. De esta forma se logra mantener una temperatura

15 SEP.



uniforme del lecho de torbellino o fijo.

5 Para impedir que se precipite dióxido de silicio sobre las materias sólidas que participan en la reacción, se sitúa la formación de dióxido de silicio propiamente dicha fuera del lecho de torbellinos o fijo. Esto se puede lograr por el lecho de que a los gases de reacción se suministre solo una cantidad de oxígeno tal, que no baste para la formación de dióxido de silicio, la cantidad de oxígeno aún necesaria para la formación del dióxido de silicio se suministra en este caso a los gases con contenido en silicio, encima del lecho de torbellinos o fijo. Preferiblemente se emplea el oxígeno, o los gases con contenido en oxígeno, en exceso. Para ello es conveniente, suministrar por separado al recipiente de reacción encima del lecho de torbellinos o fijo el 40 a 10 15 90% del oxígeno empleado, o de los gases con contenido en oxígeno.

20 Pero el proceso también puede efectuarse de manera, que se suministre el lecho de torbellinos, junto con los gases con contenido en silicio, toda la cantidad de oxígeno necesaria para la formación del dióxido de silicio. Para ello se conduce la mezcla de reacción de tal forma a través del lecho de torbellinos o fijo, que solo una parte del oxígeno suministrado reaccione dentro del lecho con el silicio. Esto se logra - 25 por el hecho de que la mezcla de reacción sea pasada con más velocidad a través de lecho de torbellinos. Pero también añadiendo en mezcla gases inertes se logra esto.

30 La temperatura de la capa de torbellinos o del lecho fijo se elige convenientemente en la zona entre

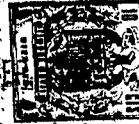
300 y 1.800°C. A pesar de que tanto la reacción de halogenación como también la reacción con el oxígeno se efectúan exotérmicamente, puede ser bajo ciertas circunstancias necesario, añadir calor para mantener la temperatura del lecho de torbellinos o fijo. La adición de calor puede tener lugar de diferentes maneras: por ejemplo, por caldeo del reactor, por calefacción directa o indirecta de la capa de torbellinos, por ejemplo por la introducción en la capa de torbellinos de una materia sólida o gaseosa combustible y quemando la misma con oxígeno o con gases con contenido en oxígeno. Pero también pueden calentarse los agentes de reacción gaseosos antes de su introducción en la cámara de reacción.

Los gases que se reducen en la parte superior del lecho de torbellinos, o sobre el lecho de torbellinos o fijo, tienen que tener igualmente una temperatura suficientemente elevada para la formación del dióxido de silicio. Para la producción de la temperatura de reacción necesaria, por ejemplo al emplear aire, puede suministrarse, de manera conocida, calor exterior a la mezcla de gases o ser añadido a ella un gas combustible, tal como el óxido de carbono.

Si el dióxido de silicio resultante ha de contener componentes óxidos adicionales de otros elementos, por ejemplo, óxido de hierro u óxido de titanio, puede efectuarse esto por variación de las materias de partida o por adición independiente, pudiendo oscilar los componentes dentro de amplios límites.

El proceso se realiza en la capa de torbellinos a modo de ejemplo, como sigue:

15 SEP



5. Como tubo de reacción se emplea, por ejemplo, en disposición vertical un tubo 1 de cuarzo (figura 1) con un diámetro interior de 5 cm y una longitud de 140 cm. La mitad inferior de la longitud del tubo puede ser caldeada, por ejemplo, mediante un horno eléctrico 40 colocado concéntricamente. Al extremo superior del tubo está conectado, mediante una unión por bridas, una pieza 41 de ramificación, en cuyo extremo superior está colocado un cierre con aberturas para la introducción de un elemento termoeléctrico y un dispositivo de alimentación 43 para el suministro del material del lecho de torbellinos. A la pieza de ramificación 41 está conectado un pequeño registro 44 para el gas que se deposita, y éste está unido mediante un codo 45 de tubo con un tubo 46, que conduce hacia abajo a un depósito de recogida 47. Los gases de escape se aspiran a través de un tubo flexible 48 de evacuación previsto de un filtro, del extremo superior del depósito 47 de recogida.

15
20 La alimentación en agentes de reacción gaseosos tiene lugar a través de un cierre 5 dispuesto en el extremo inferior del tubo 1 de reacción y provisto de perforaciones. Para ello se emplea, por ejemplo, un bloque cerámico, que está provisto de canales verticales. Para la introducción de los gases de reacción a una altura determinada sobre el fondo del lecho de torbellinos se emplean tubitos, por ejemplo de material cerámico, dispuestos en los canales. Estos sobresalen aproximadamente de 25 a 40 mm del bloque cerámico y están dispuestos de acuerdo con la figura 3.

25
30 La cámara de reacción propiamente dicha se ha-



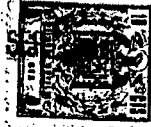
lla en la disposición descrita en el cuarto inferior del tubo 1 de cuarzo. Pero según la longitud del tubo o la altura del lecho de torbellinos puede ocupar una parte mayor o menor del tubo 1 de reacción. La cámara del lecho de torbellinos se subdivide, por ejemplo, en tres -
5 cámaras, mediante dos tubos 2 y 3 de cuarzo dispuestos concéntricamente con un diámetro interior de 36 y 11 mm, respectivamente, y una longitud de aproximadamente 25 -
cm.

Los dos tubos de cuarzo interiores poseen en su extremo inferior, por ejemplo sobre una longitud de aproximadamente 25 mm, unas aberturas 4, a través de las cuales fluye el material del lecho de torbellinos dentro de las distintas cámaras. La distribución del material -
15 del lecho de torbellinos puede lograrse también por el hecho de que se coloquen los tubos sobre unos soportes o una placa de tamiz, cuya altura sobre el fondo inferior depende de la circulación del material del lecho -
de torbellinos.

El material del lecho de torbellinos, por ejemplo, carburo de silicio, es introducido en el tubo 1 de reacción a través del dispositivo de llenado 43. Para fijar la caída de presión antes y dentro de la capa de torbellinos, se sopla por ejemplo nitrógeno a través de los
20 tubos 12 hasta 34 de suministro de gas (figura 3).

Mediante el horno eléctrico 40 se calienta el material del lecho de torbellinos hasta aproximadamente 1000°C, medidos con el elemento termoeléctrico 42.

Por un evaporador se suministran al tubo 20 -
30 (figura 2) haluros de silicio, por ejemplo, tetracloruro



de silicio y son pasados a presión a la cámara 21 a través de aquel. A través de los tubitos 22 - 27 (figura 3) es conducido el vapor de haluro de silicio al espacio entre los tubos de cuarzo 2 y 3 del lecho de torbellinos. Con el vapor de haluro de silicio se mezcla oxígeno en una proporción molar de 1:0,5 hasta 1:0,8. La proporción de oxígeno se ajusta de tal manera que no tenga lugar una separación de dióxido de silicio sobre el material del lecho de torbellinos.

A través del tubo 10 se introduce por la cámara 11 y a través de los tubitos 12 - 17 y 31 - 34 (figura 3) oxígeno dentro de la cámara del lecho de torbellinos, que se halla entre los tubos 1 y 2 y en el interior del tubo 3. Para ello se ajusta de tal forma el suministro de oxígeno, que se garantice una oxidación completa a dióxido de silicio.

El dióxido de silicio se presenta en la forma de un aerogel y es evacuado por la corriente de gas en el extremo de cabeza del tubo 1 de reacción a través de la pieza 41 de conexión. La corriente de gas que contiene dióxido de silicio es pasada por el registro 44 para el gas que se deposita, para separar el material de lecho de torbellinos que haya arrastrado, y es conducido a través del tubo 46 al depósito 47 de recogida. El producto obtenido se presenta en una forma muy voluminosa.

Ejemplo 1º

En el tubo 1 de reacción de la disposición descrita se introduce un lecho de 500 gr de partículas de carburo de silicio, cuyo diámetro asciende a entre 150 y 180 micras. Por una corriente de nitrógeno de apro



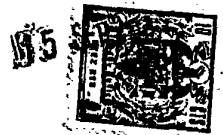
ximadamente 400 l/hora son arremolinados las partículas de carburo de silicio y calentadas mediante un horno eléctrico a 1000°C.

5 En un evaporador colocado directamente debajo del tubo 1 de reacción se evaporan 10 ml de tetracloruro de silicio líquido por minuto, y la corriente de vapor es conducida, después de añadir en mezcla una corriente de oxígeno, de 60 l/hora, al lecho de torbellinos a través de los tubitos 22 a 27. Luego se suministra
10 al lecho de torbellinos oxígeno a través de las entradas 12 a 17 y 31 a 34 separadas, en una cantidad de 300 l/hora. La corriente de nitrógeno se desconecta en cuanto se mantenga el lecho de torbellinos por los gases de la reacción.

15 Durante 5 horas reaccionan, bajo las condiciones indicadas, 35 gr de carburo de silicio. El dióxido de silicio obtenido muestra valores similares a los productos usuales en el mercado respecto a su superficie y el tamaño de las partículas.

Ejemplo 2º

20 Se trabaja de acuerdo con el ejemplo 1º, empleándose como material para el lecho de torbellino, 500 gr de carburo de silicio con un diámetro de partícula entre 150 y 180 micras. Se añade al lecho de torbellinos,
25 a través del evaporador, tetracloruro de silicio en una cantidad de 6 ml/min. A la corriente de vapor se añaden en mezcla 50 l/hora de cloro y 75 l/hora de oxígeno. Oxígeno adicional se conduce en una cantidad de 250 l/hora, a través de los tubitos 12 a 17 y 31 a 34, al lecho de
30 torbellinos.



Se ejecuta el proceso durante 60 min. Después de enfriar el material del lecho de torbellinos resulta que han reaccionado 58 gr de carburo de silicio. De ello resulta que reaccionan 13 gr más de carburo de silicio -
5 de lo que corresponde a la cantidad de cloro añadida. El producto obtenido presenta respecto a su superficie y el tamaño de las partículas las mismas propiedades que -
corresponden a los productos usuales en el mercado.

10 Se obtiene dióxido de silicio con las mismas - propiedades, cuando se sustituye el carburo de silicio por silicio y se aplica en lugar del tetracloruro de silicio una mezcla de metiltriclorosilano y dimetildicloro silano.

Ejemplo 3º

15 En la instalación arriba descrita se sustituyen los tubos 2 y 3 de cuarzo por otros, que si bien tienen el mismo diámetro, presentan una longitud de 45 cm y no están previstos en el extremo inferior de aberturas. El espacio entre los tubos 1 y 2, así como el espacio interior del tubo 3, se llena de perlas aislantes de corindon (diámetro 2 a 3 mm). Sobre el extremo superior de los
20 tubos 2 y 3 se coloca una placa cerámica provista de aberturas, por lo que se logra un entremezclado de los gases de reacción. El suministro de gas a través de los tubitos 23, 25 y 27 se realiza independientemente del de los
25 tubitos 22, 24 y 26. Además se prolongan las conducciones de entrada de gas 23, 25 y 27 en 20 cm, por calarse unos tubitos. En la cámara entre los tubos 2 y 3 se introduce un lecho, con aproximadamente 35 a 40 cm de altura, de
30 coque de petróleo calcinado con un tamaño de partícula -

entre 240 y 280 micras, que es puesto en estado turbulento por el soplado de aire a través de las conducciones 22, 24 y 26. El lecho de torbellinos es calentado por calefacción exterior a 1.100°C y, después de desconectar la calefacción, es mantenido a esa temperatura por introducción por soplado de 200 l/hora de aire. A través de los tubitos 23, 25 y 27 se introduce en la mitad superior del lecho de torbellinos, vapor de tetracloruro de silicio a un caudal de 20 l/hora. A través de las aberturas 12 a 17 y 31 a 34 se introduce por soplado aire con un caudal de 300 l/hora y se transforma con los gases de reacción sobre el lecho de torbellinos en dióxido de silicio, que se obtiene en forma finamente dispersada. El producto obtenido corresponde respecto al tamaño de las partículas y a la superficie al dióxido de silicio usual en el comercio.

Se obtiene un dióxido de silicio con propiedades similares, cuando en lugar de tetracloruro de silicio se emplea una mezcla de metiltriclorosilano y dimetildiclorosilano.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana con fecha 5 de agosto de 1966 bajo el número E. 32230 IVa/12i, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para la producción de dióxido de silicio finamente dispersado, por la reacción de haluros de silicio con oxígeno o gases que contienen oxígeno, caracterizado porque se hace pasar a los agentes de reacción gaseosos junto a materias sólidas, que reaccionan con uno o varios de los agentes de reacción.

10

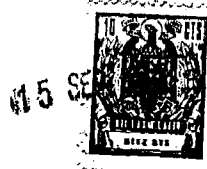
2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las materias sólidas están dispuestas en un lecho fijo o de torbellinos.

15

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 y la 2, caracterizado porque como materias sólidas se utiliza carburo de silicio, ferrosilicio o silicio, independientemente o mezclado, pudiendo ser eventualmente sustituidos estos materiales completa o parcialmente por carbono.

20

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque por lecho de torbellinos o fijo se hacen pasar, junto a oxígeno o gases con contenido en oxígeno, halógenos y/o compuestos de -



silicio y halógenos.

5

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como compuestos de silicio y halógeno se emplean haluros de silicio y/o silanos o siloxanos de radical orgánico y halógenos.

10

6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque una parte del oxígeno o de los gases con contenido en oxígeno se hace pasar separada del otro agente de reacción a través del lecho de torbellinos o fijo.

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque se emplea oxígeno en exceso.

15

8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque entre 40 y 90% del oxígeno o de los gases con contenido en oxígeno empleados es suministrado por separado.

9.- Un procedimiento para la producción de dióxido de silicio finamente dispersado.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

15 SEP 1967

P.A.

Alberto de Eizaberré
Por Orden

11-9-67/RTA.-

- 13 -

343824

343824

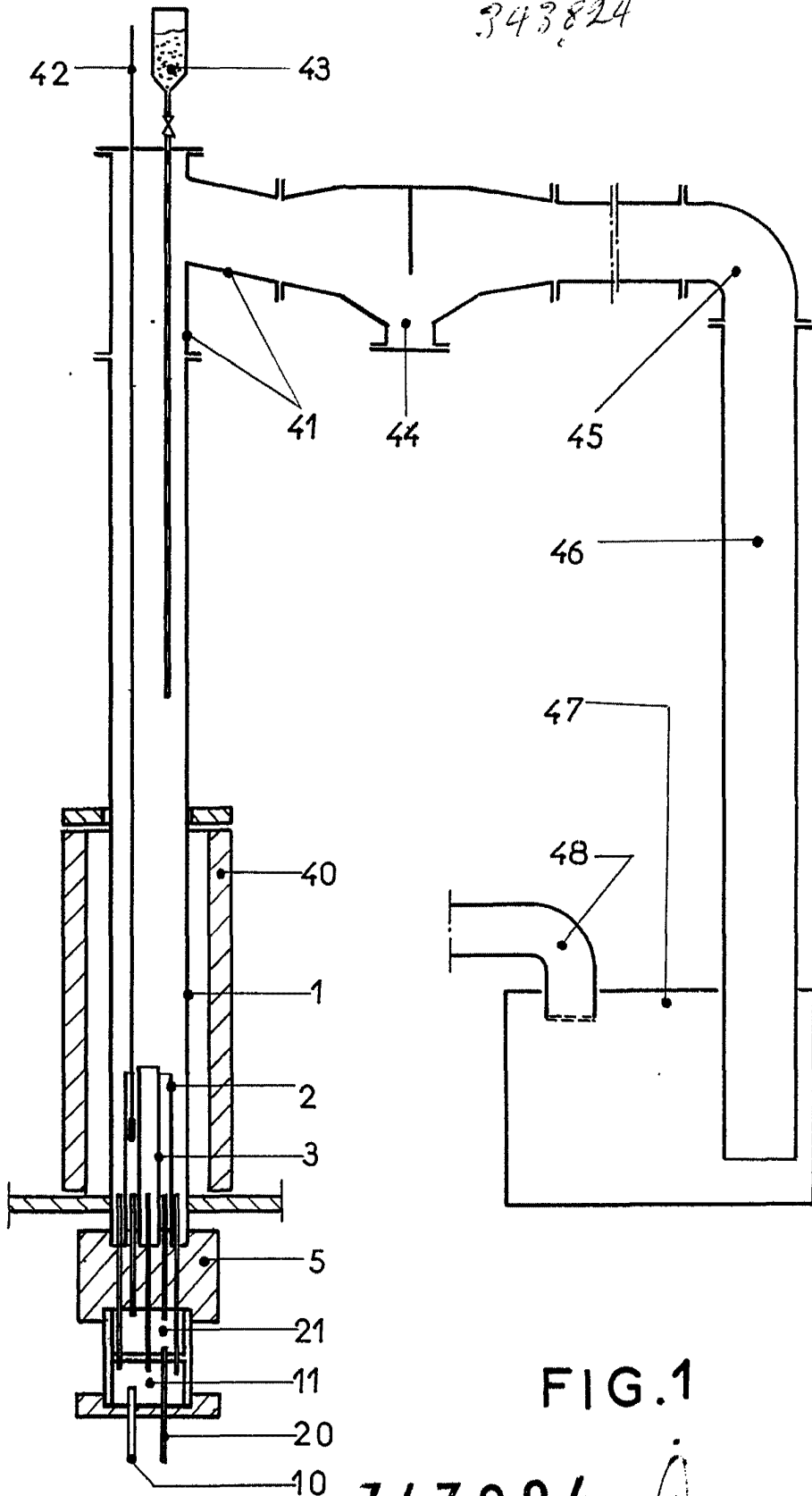


FIG.1

343824

Alberto de S...
Patente

3 438.4

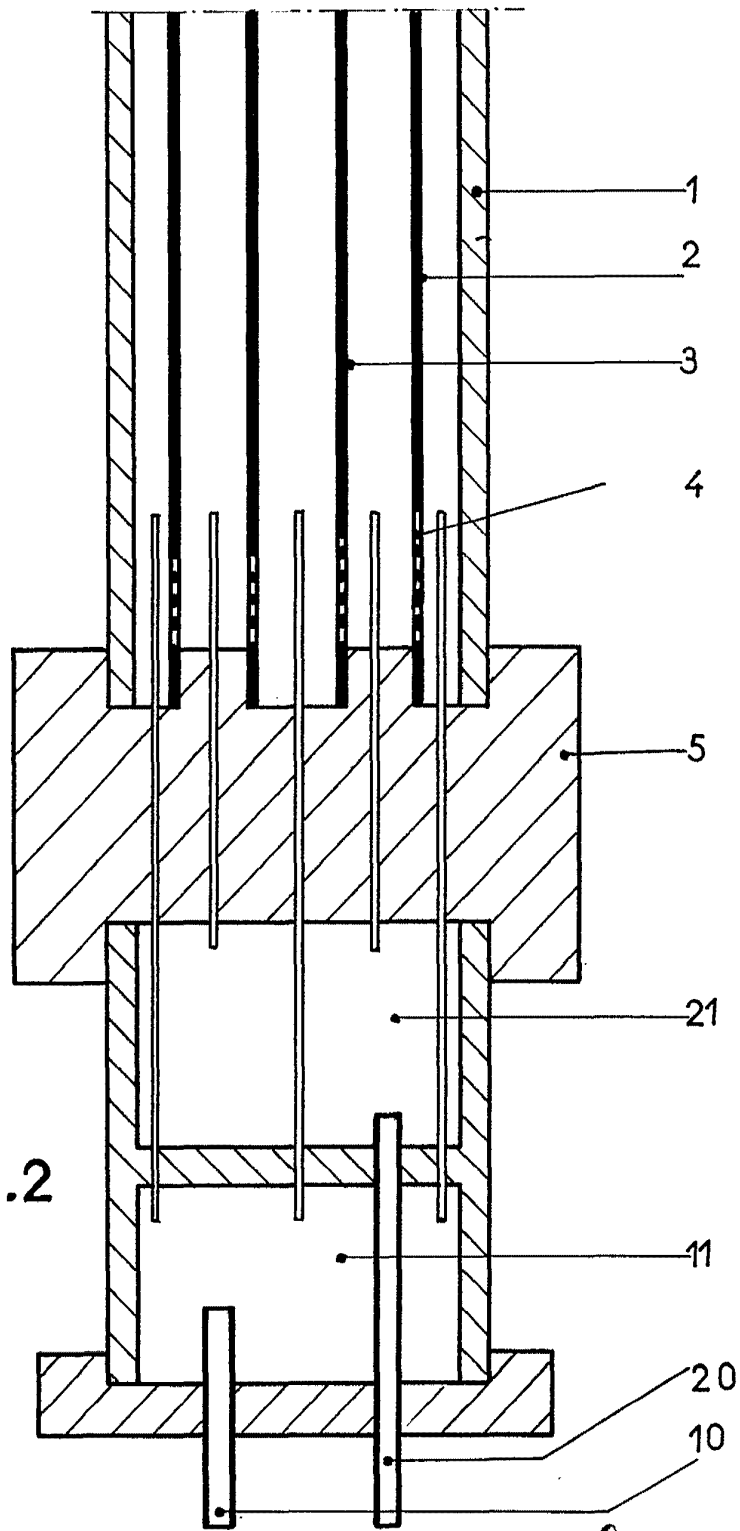
P.35,857

ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN G.m.b.H.

II/III



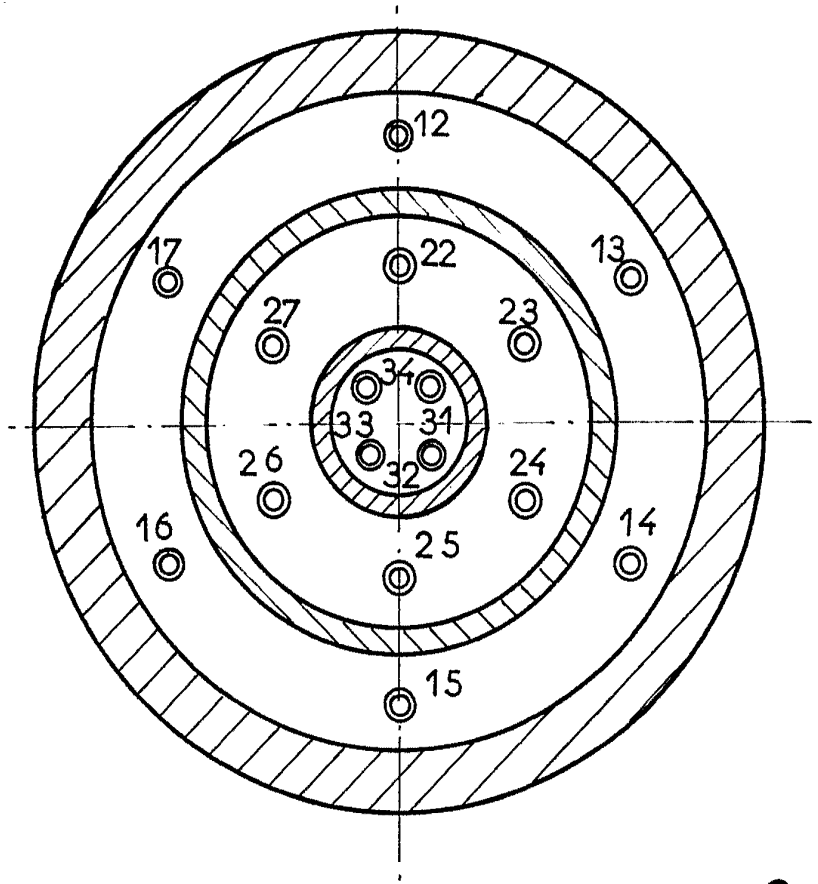
FIG.2



343824

Handwritten signature and text, possibly 'G. Kempten'.

343824



343824

FIG. 3

Handwritten signature or initials.