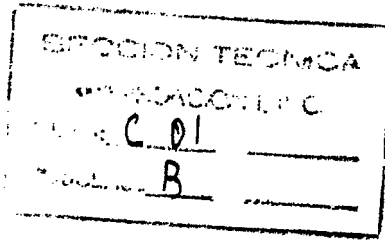


367634

2.



P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO CON SU DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE BIOXIDO DE SILICIO", a favor de la firma española HOUGHTON HISPANIA, S.A., residente en BARCELONA, P^a Zona Franca, núms. 61 - 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los rellenos silicados, que van cobrando cada vez mayor importancia en la industria de las gomas, ofrecen no pocas ventajas respecto a los negros de humo. Efectivamente poseen excelente estabilidad térmica, son de baja conductibilidad eléctrica y también químicamente inertes. Además estos rellenos, comunican a las materias elásticas mayor adhesividad y gran resistencia mecánica.



Los rellenos silicados desempeñan un papel particularmente importante en la industria de gomas termorresistentes a base de caucho silicado.

5. Al igual que el negro de humo ordinario, algunas clases de bióxidos de silicio son rellenos que deben considerarse como activos, ya que poseen la facultad de absorber superficialmente las capas elásticas, pasando así a formar parte de su estructura y contribuyendo con ello, a la constitución de un sólido sistema vulcanizado.

10. Pertenece a la categoría de los rellenos reforzantes más activos, denominados "claros", el bióxido de silicio amorfo altamente disperso.

15. Esta substancia se presenta en forma de polvo extremadamente ligero, constituido por partículas esféricas del orden de 4 a 40 μ de diámetro y con una superficie específica de 165 a 380 m^2/gr .

Las microfotografías electrónicas indican que éstas partículas se agrupan formando cadenas, que a su vez se aglomeran a modo de copos.

20. Con disolventes orgánicos (bencina, terebentina, tetracloruro de carbono) el bioxido de silicio da geles muy estables, transparentes o ligeramente turbios y con agua se obtiene un gel completamente transparente.

25. Este tipo distingue de los demás tipos de bióxido de silicio en que carece de poros y se destaca por su

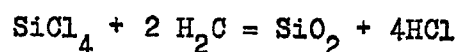


pureza química, así como por el reducido número de grupos hidroxílicos en la superficie.

5. Este tipo de bioxido de silicio se emplea como relleno para gomas, en todos aquellos casos en que se requiere que las piezas tengan gran resistencia.

Este tipo de bioxido de silicio comunica propiedades tixotrópicas a las resinas epoxi(dicas) y a las derivadas de poliéteres, la cual lo convierte en relleno particularmente valioso en la preparación de plásticos especiales.

10. Este tipo de bioxido de silicio asimismo se emplea en la industria de cueros artificiales, en la confección de lacas y pinturas (como estabilizador de pigmentos), en untos, ceras, pulimentos y pegamentos, así como en perfumería, donde se utiliza como estabilizador de emulsiones, etc.
15. El bióxido de silicio de este tipo se obtiene por descomposición hidrolítica del haluro de silicio en llama de hidrógeno o de un gas hidrogenado;



20. Para la obtención de bióxido de silicio se procede a la hidrólisis de tetracloruro de silicio en fase líquida siendo éste el método clásico. Sin embargo, esto involucra necesariamente el lavado, el secado y la calcinación del producto, en tanto que la hidrólisis en fase gaseosa, permite obtener bióxido de silicio bastante puro y ya seco,
25. directamente después de la reacción y de la desorción del cloruro de hidrógeno.



Es relativamente reciente, el desarrollo de los métodos térmicos de obtención del bióxido de silicio, partiendo de sus derivados volátiles.

5. En el año 1946, en los Estados Unidos de América, se organizó la producción industrial del llamado "hollín blanco" por combustión de etil-ortosilicato mezclado con gas de alumbrado, más, tuvieron que abandonar este procedimiento que resultaba económica mente desventajoso.

10. Poco después, fué lanzado al mercado un rellejo silicado, obtenido por oxidación de ferrosilicio a alta temperatura. El hierro se oxidaba tan solo hasta convertirlo en FeO y el silicio hasta su transformación monóxido gaseoso, convirtiéndolo después en SiO₂.

15. También se propuso tratar aleaciones de silicio con cloruro de hidrógeno seco, sometiendo luego a hidrólisis la mezcla resultante de hidrógeno y cloro derivados de silicio (SiCl₄ y SiHCl₃). La hidrólisis a alta temperatura de tetracloruro de silicio, es lo que permite obtener bióxido de silicio mejor disperso.

20. Numerosas son las patentes dedicadas al perfeccionamiento de la obtención de sílice altamente dispersa, por hidrólisis de SiCl₄ en fase gaseosa, así como a la descripción de los aparatos apropiados para llevar a cabo este proceso.

25. El principio en que se funda el método descrito en estas patente de fabricación, es el siguiente.



- La mezcla caliente de vapores del haluro de silicio y aire, entra en el reactor en el que se introduce al propio tiempo hidrógeno. El calor exotérmico, de la descomposición del tetracloruro de silicio, por el vapor de agua,
5. no es suficiente para mantener el régimen térmico necesario para asegurar la deseada dispersión del producto. El calor adicional requerido, proviene de la combustión del gas, cuya rama rodea el chorro de la mezcla de aire y de los vapores de cloruro. La llama de hidrógeno, produce al propio tiempo
10. el vapor de agua necesario a la hidrólisis del SiCl_4 .

Se regula el tamaño de las partículas de bióxido de silicio en formación, haciendo variar la temperatura, la velocidad del chorro de vapores, así como la relación entre los componentes que intervienen en la reacción.

15. Disminuyendo la concentración de SiCl_4 en el gas, aumenta el grado de dispersión del bióxido de silicio.

A fin de evitar el indebido aumento del tamaño de las partículas, los componentes de la mezcla no deben permanecer en la zona de la reacción más de 15 segundos.

20. Para la eliminación de los vapores de ácido clorhídrico que quedan absorbidos por la superficie del bióxido de silicio éste se trata, después de la reacción, con aire caliente.

25. Los resultados de los experimentos efectuados anteriormente, indican que con bajas temperaturas (100° C) la hidrólisis del tetracloruro de silicio en fase gaseosa, transcurre muy lentamente.



Con altas temperaturas (800 - 1100° C.) la hidrólisis requiere tan solo de 2 a 5 segundos.

5. La descomposición del tetracloruro de silicio, se realiza en hornos de aluminio provistos de camisas refrigeradas por aire. En el interior del horno, se monta un quemador de hidrógeno, así como toberas de admisión de aire y de tetracloruro de silicio el cual procede de un vaporizador calentado al vapor.

10. La temperatura de la reacción, se regula debidamente para que se mantenga entre 1000 y 1100 grados C. La mezcla de los productos que intervienen en la reacción, sale del horno a 600-650 grados C y, después de enfriada hasta 300 grados C, pasa por un sistema de tuberías curvas donde las finísimas partículas de SiO_2 chocan entre sí y se aglomeran formando copos, lo cual facilita su ulterior recogida (captación).

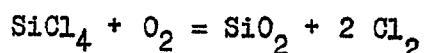
15. Un sistema de cuatro ciclones consecutivos, acoplados a un filtro en forma de saco, asegura la captación del 99% de la sílice que interviene en la reacción.

20. Esta sílice, se calcina a 325-350 grados C., a fin de eliminar el cloruro de hidrógeno, el cual se recoge en una



torre de absorción, obteniéndose así ácido clorhídrico de 35%.

5. El bióxido de silicio altamente disperso, también se puede conseguir por oxidación del tetracloruro de silicio, obteniéndose cloro como sub-producto:



10. Se encuentra en la literatura la descripción de un método para la obtención de bióxido de silicio por oxidación de SiCl_4 en fase gaseosa por una capa sendoliquidada a 500-1200 grados C., siendo de 1 a 2 la relación molecular O_2/SiCl_4 .

15. Ya que este proceso, presenta un indiscutible interés práctico y el cloro puede ser reintegrado al ciclo de la producción para la obtención de tetracloruro de silicio, se ha considerado procedente efectuar el análisis termodinámico de la oxidación a fin de compararla con el proceso hidrolítico.

20. En la tabla 1, figuran los vapores calculados del efecto térmico H, las variaciones de la energía libre Z y las constantes K de equilibrio, para las indicadas reacciones en función de la temperatura.



T A B L A 1

Tempe- ratura °C	Hidrólisis			Oxidación		
	ΔH	Δz	K	ΔH	Δz	K
300	-31750	-36460	$3.68 \cdot 10^{26}$	-59100	-54600	$6.00 \cdot 10^{39}$
500	-31350	-40910	$7.76 \cdot 10^{17}$	-59160	-52490	$6.00 \cdot 10^{22}$
700	-31150	-45260	$1.32 \cdot 10^{14}$	-59260	-50200	$4.73 \cdot 10^{15}$
900	-30890	-49570	$1.09 \cdot 10^{12}$	-59280	-47740	$3.92 \cdot 10^{11}$
1100	-30520	-53900	$5.14 \cdot 10^{10}$	-59180	-45290	$1.00 \cdot 10^9$
1300	-30000	-58290	$6.32 \cdot 10^9$	-58940	-42860	$1.61 \cdot 10^7$
1500	-29300	-62770	$1.4 \cdot 10^9$	-58570	-40470	$7.86 \cdot 10^5$



- Los datos que figuran en esta tabla, indican que entre las temperaturas extremas consideradas, ambas reacciones pueden prácticamente, transcurrir hasta el fin, pero que el primer proceso, resulta termodinámicamente más
5. verosímil a temperaturas superiores a 900°C , es decir en condiciones que favorecen la formación de un bióxido de silicio más disperso. La oxidación de SiCl_4 a altas temperaturas debe realizarse en ausencia de vapor de agua, cuando se excluye la posibilidad de la hidrólisis.
10. La principal finalidad de esta patente es la investigación del proceso para la obtención de bióxido de silicio altamente disperso, partiendo del tetracloruro de silicio y con el empleo de gas natural en lugar de hidrógeno.
- Ya que en la combustión del metano, por cada molécula de agua que se forma, se precisa una cantidad de aire dos veces mayor que la necesaria a la oxidación de una molécula de hidrógeno, en el presente caso deben ser muy distintas las relaciones entre los componentes gaseosos, variando asimismo todas las condiciones del régimen tecnológico.
- 15.
20. A fin de evitar la formación de hollín durante la combustión incompleta del metano, es necesario mezclar bien el gas caliente, con aire antes de proceder a la combustión y también mantener cierto exceso de oxígeno.
- Así, por ejemplo, con 30% de oxígeno en exceso, la
25. concentración del metano en la mezcla gaseosa, ha de ser



aproximadamente 7,5 %.

La composición volumétrica del gel después de la reacción (deducida por cálculo) sería:

	HCl	8,8 %
5.	H ₂ O	8,8 %
	O ₂	4,3 %
	CO ₂	7,4 %
	N ₂	70,7 %

Los ensayos se han efectuado en una instalación de laboratorio tal como la representada esquemáticamente en el dibujo.

El sistema trabajó bajo un régimen de ligera depresión obtenida con una bomba de agua (trompa).

El aire y el gas natural, después de pasar cada una separadamente por un dispositivo secador y por un rotámetro entraron a través del mezclador 1 en el secador 2 montado en la tapa del reactor (Horno) 3, de acero.

Cierta parte de aire (10 - 15%) del volumen total) sin pasar por el mezclador, estaba destinada al vaporizador 4 de tetracloruro de silicio, donde burbujeaba en el líquido y ya cargado el aire con vapores de SiCl₄ entraba directamente en el reactor pasando por un tubo situado en el eje del quemador.

De este modo el chorro de la mezcla de aire y vapores de cloruro de silicio entraba en el mismo centro de la llama.

Haciendo variar el volumen relativo del aire admi-



tido al vaporizador, se podía graduar la concentración del tetracloruro de silicio, manteniendo aproximadamente constante el volumen total del aire.

5. El gas se encendió, por medio de una espiral incandescente de níquel-cromo 5.

La temperatura en la zona de la reacción se midió por medio del par termoeléctrico 6 de cromo-alumel.

La mezcla gaseosa permaneció unos 4-5 segundos en el horno reactor.

10. Al salir del horno los productos de la reacción pasaran por el aglomerador 7 y entraron en los dos captadores 8 montados en serie, donde el bióxido de silicio se retuvo con los filtros 9 de tela de vidrio.

15. Los productos gaseosos de la reacción salieron de los captadores y pasaron por un sistema absorbedor donde quedó retenido el ácido clorhídrico, siendo aspirado el resto por la tromba de agua.

20. Resulta imprescindible el previo y meticoloso secado de los gases sometidos a reacción, ya que el vapor de agua, incluso en mínima cantidad, reacciona con el tetracloruro de silicio en la zona de bajas temperaturas, formando aglomeraciones compactas que pueden obstruir la boca del quemador.

25. El tetracloruro de silicio empleado en esta reacción, no debe contener impurezas de alta punto de ebullición (tales como los policloruros de silicio) ya que los



productos de la condensación de dichos compuestos, también pueden obstruir las aberturas de admisión.

- Es necesario excluir la posibilidad de una condensación de vapor de agua en las paredes interiores de los aparatos, ya que se produciría la condensación conjunta de cloruro de hidrógeno, que ocasionaría una corrosión muy intensa, los productos de la cual, ensuciarían notablemente el bióxido de silicio obtenido.
- 5.

- Por esto, todos los aparatos de acero (el reactor, el aglomerador y los captadores), así como las conducciones que los unen, deben recubrirse con una capa termoaislante de amianto. Aparte de ello, a fin de compensar las pérdidas de calor y también para poder calentar los aparatos antes de proceder a los ensayos, todos los indicados aparatos, están provistos de calentadores eléctricos envolventes.
- 10.
- 15.

El horno reactor, está constituido por un cilindro de acero de alta resistencia calorífica (diámetro interior = 100 m/m., altura = 350 m/m.,) con fondo cónico.

- El aglomerador está constituido por un serpentín plano formado por 10 segmentos de tubo de acero inoxidable, de 18 m/m. de diámetro interior, soldados por los extremos de tal modo que forman ángulos de 25° aproximadamente.
- 20.

- Las partículas de bióxido de silicio, al cambiar bruscamente de dirección la corriente gaseosa, chocan entre ellas y se aglomeran forman blandos copos, lo cual facilita el proceso de captarlos con los filtros.
- 25.



Antes de proceder al ensayo, el sistema se calienta previamente a fin de prevenir la condensación del vapor de agua, luego, habiéndose regulado la velocidad del aire y del gas, se enciende el quemador y cuando se ha alcanzado una temperatura constante en el interior del reactor, se procede a la admisión de la mezcla de aire y cloruro.

La cantidad de tetracloruro de silicio que llega a reaccionar se determina observando el nivel del líquido en el vaporizador. La relación entre aire, metano y tetracloruro de silicio, se regula teniendo en cuenta las indicaciones de los rotámetros.

Para la eliminación del cloruro de hidrógeno, adsorbido por el bióxido de silicio, se hace circular por la instalación, al final del ensayo, una corriente de aire caliente.

Después se saca el producto, se pesa, se determina la superficie específica del mismo (por adsorción de fenol en solución de heptano y también por el método B.E.T., esto es, por adsorción de nitrógeno a menos ciento noventa y seis^o C.

Para la determinación de la acidez, se mira el pH de la suspensión acuosa (4 partes pondetales del producto por cien partes de agua).

Gran parte del bióxido de silicio obtenido, se acumulaba en la superficie de los filtros de tela de vidrio, así como en el fondo de los captadores. Se encontró cierta cantidad en el aglomerador y un poco en las paredes del reactor.



5. Conviene advertir que, en la superficie interior del horno reactor, se forma muy pronto una capa protectora del producto y que reduce el proceso corrosivo. Esta particularidad permite sustituir en dicho aparato, el acero especial por un simple acero, resistente a altas temperaturas.

10. Experimentalmente se ha determinado que, siendo la velocidad volumétrica de la mezcla gaseosa 10 litros/min., se obtiene una buena mezcla de metano y aire y de vapores de tetracloruro de silicio, lo cual contribuye a la combustión completa del metano, a la elevación de la temperatura de reacción y a un grado mayor de dispersión del producto.

15. Los ensayos, cuyos resultados figuran en la tabla, 2, se efectuaron siendo de 9-10 litros por minuto la velocidad de la mezcla gaseosa. Esta velocidad queda limitada por el tiempo de permanencia de la mezcla en el interior del horno reactor.

20. En todos los ensayos efectuados, la producción de dióxido de silicio, resultó ser menor de la teórica, a causa del arrastre por los gases, de las partículas más dispersas a través de los filtros y de los frascos lavadores. El empleo de dobles filtros de tela de vidrio, permite reducir un tanto las pérdidas, más a pesar de todo, en una instalación de laboratorio no se consigue, la captación total de las partículas.

25. Se ha comprobado que, la hidrólisis resulta completa, ya que en los gases residuales no se encuentran ni rastros de tetracloruro de silicio.



Por lo tanto, las pérdidas observadas tenían carácter esencialmente mecánicas.

El factor fundamental que determina el grado de dispersión del bióxido de silicio es la temperatura a que tiene lugar la hidrólisis del tetracloruro.

5.

Con temperaturas un tanto reducidas (793-830°C.) no se puede conseguir el deseado grado de dispersión del producto, a pesar de una concentración relativamente baja de SiCl_4 en el gas y un notable exceso de vapor de agua, el cual debía contribuir a la aceleración de la reacción.

10.

A 840 - 850°C, se obtuvo bióxido de silicio con una superficie específica de 175 - 195 $\text{m}^2/\text{gr.}$, lo cual corresponde al grado de dispersión de un bióxido de silicio de gran dispersión de clase industrial corriente (normalizado).

15.

Elevando la temperatura de reacción se consigue silice más dispersa (a 900 - 930°C, la superficie específica llega a alcanzar los 234 - 267 $\text{m}^2/\text{gr.}$).

20.

La concentración del tetracloruro de silicio en el gas puede aumentarse tan solo hasta cierto límite, esto es, mientras en la zona de reacción se mantenga cierto exceso de vapor de agua, necesario para asegurar la rápida hidrólisis total.

25.

Si la concentración de vapores de agua se reduce, la reacción en la llama es incompleta, se traslada a la zona de temperaturas más bajas y puede incluso retrasarse tanto que el tetracloruro de silicio, sin reaccionar, entra en el sistema captador y alcanza los frascos lavadores.



Al principio si se trata de mantener el exceso de H_2O a no menos de 200 % respecto al valor teórico, se descubre experimentalmente que, a 900 o más grados de temperatura, el exceso de agua puede ser considerablemente menor (veáanse los ensayos 7 y 9 de la tabla 2).

5.

Unos experimentos efectuados después con quemadores y mezcladores de otros tipos, han demostrado que mejorando el mezclado de los reactivos gaseosos, el citado exceso se puede reducir a 5 - 10% y el exceso de vapor de agua hasta 100 - 150%, respecto al teórico.

10.

En tales condiciones la concentración del metano aumenta hasta 8,5 - 9% (volumétricos) y la concentración del $SiCl_4$ hasta 250 - 300 gr/m^3 .

Mayor aumento de la concentración de vapor de agua y de tetracloruro de silicio, en la zona donde transcurre la reacción, se puede conseguir por medio de la sustitución parcial del aire por oxígeno.

15.

La concentración límite de $SiCl_4$ que se puede alcanzar, quemando el metano mezclado con oxígeno es de 930 gr/m^3 , según cálculo (parámetros considerados: exceso de oxígeno: 30%; exceso de H_2O en la hidrólisis: 150% respecto a los valores teóricos).

20.

El empleo del oxígeno en este proceso, también presenta su interés en el sentido de la posibilidad de aumentar considerablemente la temperatura de la hidrólisis. Sin embargo, procede comprobar la conveniencia de la sustitución del aire por oxígeno desde el punto de vista económico.

25.

T A B L A 2 . (1)

Nº del ensayo	Temperatura media en ° C	SiCl ₄ gastado en		Concentración de SiCl ₄ en el gas		Concentración de CH ₄ en el gas		Exceso de H ₂ O respecto a la teoría en		Si O ₂ obtenido % del teórico	Características del producto	
		gr.	gr/m ³	%	%	gr.	%	Superf. especif. m ² /gr.	pH			
1	930	59,7	102,0	7,2	393	15,5	73,8	112	-			
2	820	76,0	139,5	7,6	276	23,0	85,7	132	3,5			
3	830	75,0	136,5	7,3	270	20,0	75,0	150	3,7			
4	840	82,5	151,7	7,4	241	27,0	92,7	175	3,4			
5	850	70,2	126,0	7,2	290	22,4	90,0	195	3,2			
6	880	72,5	127,0	7,6	314	22,1	86,5	225	4,1			
7	900	102,0	195,0	7,4	122	30,9	86,0	234	4,0			
8	913	87,5	156,2	7,8	247	30,6	99,0	260	3,8			
9	930	98,0	181,0	7,5	189	30,9	89,8	267	3,7			

(1).- Los datos de esta tabla se refieren a ensayos de 60 minutos de duración.



24 MAY.



Aparte de una gran superficie específica, un buen relleno debe responder a determinadas condiciones de acidez.

5. Los experimentos, han demostrado que la acidez requerida por una suspensión acuosa al 4% de bioxido de silicio altamente disperso (pH = 3,6 - 4,2) se alcanza con bastante facilidad, mediante la insuflación de aire caliente (300 - 400°C), de acuerdo con lo que se indica en algunas patentes.

10. La acidez disminuye más rápidamente, si se añade un poco de amoniaco al aire caliente insuflado.

Como ya se dijo antes, la mezcla gaseosa al salir de los captadores 8, pasa por un sistema absorbedor.

15. La recogida del cloruro de hidrógeno se puede efectuar con agua, o con ácido clorhídrico diluido, procedente del ensayo anterior.

En los ensayos de laboratorio se hacia llegar la concentración del ácido hasta 22 - 23%, después de lo cual se volvieron a llenar de agua los frascos lavadores.

20. Con una marcha racional del proceso de absorción, se puede llegar a obtener en calidad de sub-producto, ácido clorhídrico concentrado.

25. No tuvieron confirmación los temores iniciales de un posible ensuciamiento del bioxido de silicio para el hollin producido por la combustión incompleta del metano. Se observó la presencia de pequeñas cantidades de hollín, tan solo en los primeros ensayos efectuados con reducidas velocidades de los gases (esto fué debido al parecer a no haberse



mezclado bien el gas con el aire).

En todos los demás casos, se obtenía un producto limpio. Tan solo en algunas partes, en la fina capa que se hallaba en contacto con el acero, se advirtieron impurezas de óxidos de hierro.

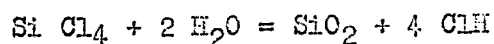
A fin de evitar en lo sucesivo, el ensuciamiento del bióxido de silicio, por los productos de la corrosión, pueden substituirse las partes de acero, por una aleación de aluminio que, al juzgar por los datos encontrados en la literatura, es suficientemente resistente, a los vapores calientes de cloruro de hidrógeno.



E O T A

Descrito el objeto de la presente invención, lo que se declara como nuevo, comprende las reivindicaciones siguientes :

5. 1.- Procedimiento con su dispositivo para la obtención de bióxido de silicio disperso, esencialmente caracterizado, por procederse a la descomposición hidrolítica del haluro de silicio, en llama de hidrógeno, o de un gas hidrogenado, según la reacción :



10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, esencialmente caracterizado, porque el dispositivo para su realización comprende un mezclador de gases 1, que los pasa a un quemador vertical 2, atravesado por un tubo que procede de un vaporizador de tetracloruro de silicio 4, para pasar a un horno reactor 3, a través de una espiral incandescente de encendido 5, hacia los efectos de un par termoeléctrico 6, saliendo por la base tronco cónica del horno, hacia un aglomerador 7, compuesto por unos tubos metálicos, soldados en ángulo de 25°, que conducen al producto a través de
- 15.



unos captadores 8, atravesando unos filtros de tela de vidrio 9, de donde pasa el producto filtrado a unos frascos lavadores.

- 3.- Procedimientos con su dispositivo para la obtención de bióxido de silicio disperso.
- 5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de los dibujos reglamentarios.

10.

Madrid, a 24 MAYO 1969

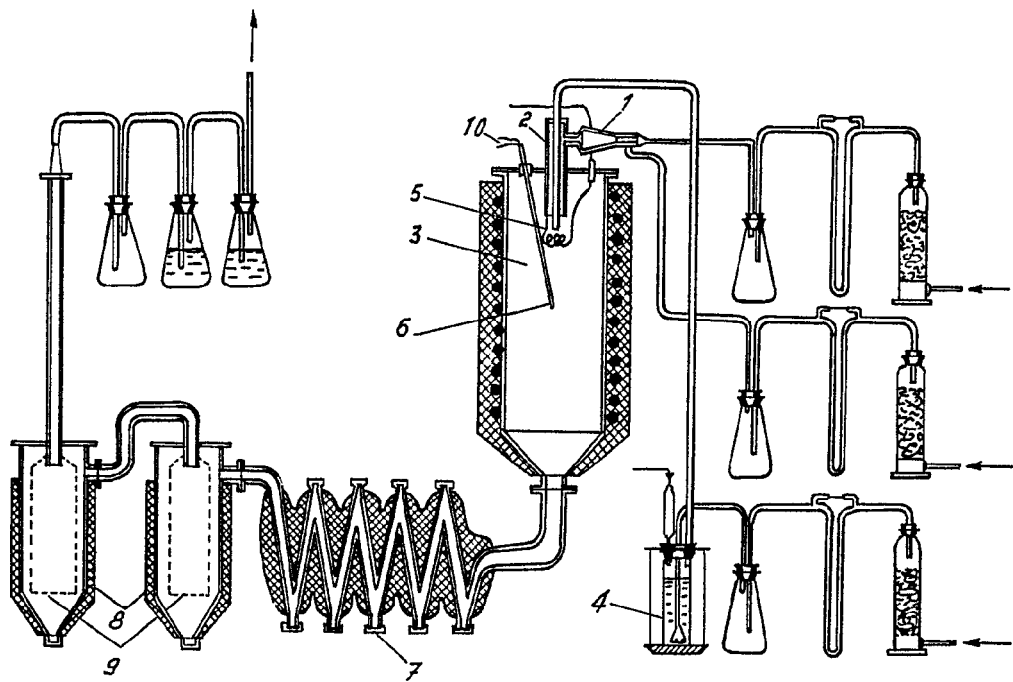
p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA

24 MA



Madrid, a 1930

p.a.

J. V. ISERN
D. D.
Ingeniero de las Artes