

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 657**

51 Int. Cl.:

C01G 23/07 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C01B 13/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2018** **PCT/EP2018/067265**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2019** **WO19007782**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2018** **E 18734227 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023** **EP 3649083**

54 Título: **Evaporación por pulverización de una materia prima líquida para la preparación de dióxido de silicio y óxidos metálicos**

30 Prioridad:

05.07.2017 EP 17179702

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.04.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ERZ, JOACHIM;
SEVERIN, CLAUDIA y
CORNELIUS, MAXIMILIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 963 657 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

Evaporación por pulverización de una materia prima líquida para la preparación de dióxido de silicio y óxidos metálicos

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar dióxido de silicio y óxidos metálicos, especialmente dióxido de silicio pirógeno, a partir de una materia prima líquida que comprende un compuesto metálico.

10 El dióxido de silicio pirógeno, también llamado sílice pirolizada, se prepara normalmente mediante un método de hidrólisis a la llama o pirólisis a la llama. La hidrólisis a la llama para la preparación de dióxido de silicio es un procedimiento conocido desde hace mucho tiempo y que se realiza a escala industrial. En este procedimiento, un haluro de silicio hidrolizable gaseoso se distribuye finamente en una llama que se ha formado mediante la combustión de un combustible que contiene hidrógeno, que forma agua, y un gas que contiene oxígeno. La llama de combustión proporciona aquí agua para la hidrólisis del haluro de silicio, y suficiente calor para la reacción de hidrólisis. El polvo de dióxido de silicio arrastrado por los gases de cola de la reacción se somete a procedimientos habituales de enfriamiento y separación de sólidos. Generalmente se usa tetracloruro de silicio. Cuando se usan materias primas carbonosas, por ejemplo metiltriclorosilano o dimetildiclorosilano, tiene lugar adicionalmente un procedimiento de oxidación para la conversión del carbono en dióxido de carbono. Si como materia prima se usa un compuesto de silicio no halogenado, por ejemplo un siloxano, su correspondiente transformación oxidativa térmica en sílice se denomina pirólisis a la llama.

20 El polvo de dióxido de silicio que se forma como resultado de ambos tipos de procedimientos se denomina dióxido de silicio pirógeno o sílice pirolizada.

25 De manera análoga, a partir de los compuestos metálicos evaporables adecuados, se pueden preparar diversos polvos de óxido metálico. Por ejemplo, el documento EP 1142830 A describe la obtención de polvos de óxido metálico mediante la combustión de un aerosol compuesto de precursores orgánicos disueltos en disolventes orgánicos.

Se han descrito diferentes tipos de introducción del compuesto de silicio o metálico en la llama de reacción.

30 El documento US 5.958.361 describe la preparación de partículas cerámicas de óxido metálico ultrafino y óxido metálico mixto mediante pirólisis por pulverización a la llama de una disolución de precursores cerámicos que contiene uno o más glicolato polimetaloanos disueltos en un disolvente orgánico volátil.

35 El documento EP 1138632 describe un método para preparar pirógenamente óxido de titanio añadiendo un óxido metálico mediante un aerosol.

40 El documento WO 2018/167281 describe un procedimiento para producir nanopartículas de óxido metálico atomizando un precursor a través de una corriente gaseosa de gas que contiene oxígeno y gas combustible, evaporando, y convirtiendo el precursor en nanopartículas de óxido metálico.

El documento WO 2018/201054 describe un procedimiento para producir partículas de óxido metálico atomizando una disolución precursora en una corriente de gas que contiene oxígeno, evaporando la disolución precursora, y tratando térmicamente.

45 El documento WO 2015003873 A1 describe un procedimiento para preparar sílices pirolizadas, en el que se hacen reaccionar corrientes de vapor de un compuesto de silicio hidrolizable y/u oxidable junto con al menos un combustible y oxígeno en una reacción de hidrólisis a la llama. Para conseguir un mejor mezclamiento de los componentes gaseosos entre sí, se usan elementos mezcladores estáticos.

50 El documento EP 0471 139 A2 describe la conversión de un compuesto de silicio gaseoso libre de halógenos en sílice mediante pirólisis a la llama. Esta implica, por ejemplo, transportar un ciclosiloxano líquido evaporable al quemador con una corriente de gas procedente de un depósito externo, y convertirlo en sílice.

55 El uso de un polialquilsiloxano gaseoso en la preparación de sílices mediante pirólisis a la llama tiene el inconveniente de que las especies que tienen pesos moleculares más elevados pueden bloquear la línea de suministro como resultado de la formación de gel, lo que puede empeorar la calidad del producto obtenido. Este problema se resuelve en el documento WO 99/06331 A1 distribuyendo finamente, en un procedimiento para la preparación de sílices pirolizadas, un siloxano líquido, y alimentándolo directamente a la llama, en la que tiene lugar su conversión en sílice.

60 El documento WO 2017/001366 A1 describe un procedimiento que es similar en principio para preparar polvos de óxido metálico mediante pirólisis por pulverización a la llama, en el que un aerosol que contiene siloxano se introduce directamente en la llama en un reactor, en el que se convierte en dióxido de silicio. En este caso, el aerosol se obtiene mediante atomización conjunta de una disolución que contiene un compuesto metálico y un gas de atomización por medio de una o más boquillas, y la relación del área de pulverización al área de la sección transversal del reactor es al menos 0,2.

El documento US 2002041963 A1 describe un procedimiento para preparar sílices esféricas no cristalinas mediante combustión oxidativa de un siloxano en un quemador a una temperatura de llama adiabática de 1600 a 5600°C. En este caso, el siloxano se puede introducir en la llama en forma líquida o gaseosa.

5 El documento WO 2004048261 A2 describe un procedimiento para preparar partículas de óxido metálico pirógeno introduciendo un precursor de dióxido de silicio no halogenado evaporable líquido, por ejemplo octametilcyclotetrasiloxano, en la corriente de gas combustible gaseosa después de la llama. Esta última se obtiene por combustión de un combustible en presencia de un agente oxidante.

10 Los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, en los que el compuesto metálico gaseoso se produce en un evaporador independiente y se introduce en la llama, tienen el inconveniente de que con el tiempo el propio evaporador o las líneas de alimentación correspondientes pueden obstruirse o bloquearse fácilmente debido a productos de punto de ebullición elevado o a productos de descomposición. En este caso, a menudo hay que interrumpir el procedimiento continuo para preparar sílice o un óxido metálico y realizar una operación de limpieza del
15 evaporador, lo que requiere mucho tiempo. Esto reduce la estabilidad y la planificación del procedimiento de producción general, y aumenta los costes de producción. Además, la instalación de un evaporador independiente en una nueva planta de producción supone unos costes de capital considerables.

20 Los métodos también conocidos, en los que el compuesto metálico líquido se introduce directamente en la llama, dan frecuentemente, debido a su falta de homogeneidad, una peor distribución del agente reaccionante en la zona de reacción y, en consecuencia, una peor calidad del producto.

25 El problema abordado por la presente invención es el de proporcionar un procedimiento mejorado para preparar dióxido de silicio u óxidos metálicos, que asegure una calidad estable y buena del producto y un funcionamiento robusto sin interrupciones. Otro problema abordado por la presente invención es el de proporcionar un procedimiento para preparar dióxido de silicio u óxidos metálicos que funcione sin el uso de un evaporador independiente.

30 Estos problemas se resolvieron mediante un procedimiento para preparar dióxido de silicio y/o un óxido metálico según las reivindicaciones, que comprende las siguientes etapas: a) pulverizar una materia prima líquida que comprende al menos un compuesto de silicio y/o un compuesto metálico mezclándola con un gas para formar un aerosol; b) formar una mezcla de reacción gaseosa a partir del aerosol obtenido en la etapa a) mediante evaporación completa del mismo; c) convertir la mezcla de reacción gaseosa obtenida en la etapa b) en dióxido de silicio y/u óxido metálico en presencia de oxígeno.

35 La materia prima líquida que contiene al menos un compuesto de silicio y/o un compuesto metálico se pulveriza en la etapa a) del procedimiento según la invención, es decir, se distribuye finamente en el gas circundante, y por tanto forma un aerosol, una mezcla bifásica de líquido y gas con gotitas de líquido finamente distribuidas en gas.

40 El aerosol formado en la etapa a) comprende preferiblemente gotitas de líquido que tienen un tamaño de partícula promedio numérico de no más de 2 mm, más preferiblemente de no más de 1 mm, lo más preferible de no más de 0,5 mm. Tal tamaño de partícula promedio numérico de las gotitas de líquido en aerosol se puede calcular, por ejemplo, por un experto en la técnica, y resulta de las dimensiones de los aparatos usados, los caudales correspondientes, las propiedades del líquido y del gas, y otros parámetros. Alternativamente, el tamaño de partícula promedio numérico del aerosol formado en la etapa a) se puede medir directamente mediante el método de difracción láser. La distribución
45 del tamaño de las gotitas medida resultante se usa para definir la mediana d_{50} , que refleja el tamaño de las gotitas no excedido por el 50% de todas las partículas, como el tamaño de partícula promedio numérico.

50 La pulverización del líquido que tiene lugar en la etapa a) del procedimiento según la invención se puede lograr mediante diferentes aparatos e instrumentos conocidos por el experto en la técnica para este fin. En este caso, se puede usar, por ejemplo, atomizadores de disco, atomizadores giratorios, atomizadores de ultrasonidos, boquillas monofásicas, bifásicas o multifásicas, así como diversos sistemas de inyección o sistemas similares.

55 Preferiblemente, en el procedimiento según la invención, la materia prima líquida se pulveriza a través de al menos una boquilla.

60 La materia prima líquida usada en el procedimiento según la invención forma un aerosol mediante pulverización. La materia prima líquida se puede mezclar con un gas simultáneamente con la pulverización, en la etapa a), o directamente después de la pulverización, en la etapa b). El aerosol formado inicialmente puede distribuirse más y diluirse en una corriente de gas.

La relación del volumen total de gas usado en las etapas a) y b), en metros cúbicos estándar, a la cantidad de la materia prima líquida usada, en kg, es preferiblemente de 0,05 a 200, más preferiblemente de 0,1 a 100, más preferiblemente de 0,5 a 50 m³ (STP)/kg.

65 El gas usado en la etapa a) y/o b) contiene preferiblemente oxígeno, preferiblemente en forma de una mezcla que comprende oxígeno y nitrógeno, dándose preferencia particular al uso de aire como gas en la etapa a).

En la etapa b) del procedimiento según la invención, se forma una mezcla de reacción gaseosa a partir del aerosol obtenido en la etapa a).

Más preferiblemente, en el procedimiento según la invención se usan compuestos de silicio y/o compuestos metálicos líquidos relativamente fácilmente evaporables que permanecen estables tras la evaporación, es decir, que no están sujetos a degradación térmica. Es particularmente ventajoso cuando los compuestos de silicio y/o compuestos metálicos usados tienen un punto de ebullición de menos de 300°C a 10 mbar, más preferiblemente de menos de 300°C a 100 mbar, lo más preferiblemente de menos de 300°C a 500 mbar. A menos que se indique explícitamente lo contrario, los valores para las presiones absolutas siempre se informan con respecto a la presente invención.

Para garantizar que ninguna gotita de líquido que contenga compuesto de silicio y/o compuesto metálico tenga que convertirse en dióxido de silicio u óxido metálico en la llama de reacción, en la etapa b) del procedimiento según la invención deben tener lugar la evaporación y conversión completas en gas de todos los componentes líquidos del aerosol obtenido en la etapa a).

Tal evaporación de la materia prima líquida después de la formación del aerosol se puede conseguir por diferentes medios. En principio, se puede transferir energía adicional al aerosol mediante una fuente de calor adecuada, y/o se puede reducir la presión parcial del líquido evaporado en la corriente de gas después de que se haya formado el aerosol. Por consiguiente, una posible implementación de las etapas a) y b) del procedimiento según la invención se puede realizar mediante el uso de un gas precalentado. El gas usado en las etapas a) y/o b), preferiblemente aire, se puede precalentar hasta una temperatura de 50 a 400°C, más preferiblemente de 80 a 350°C. La materia prima líquida también se puede precalentar antes de realizar la etapa a). La materia prima líquida usada también se puede sobrecalentar, es decir, calentar hasta una temperatura mayor que el punto de ebullición a presión estándar. Preferiblemente, la materia prima líquida, antes de realizar la etapa a), se precalienta a una temperatura de hasta 500°C, más preferiblemente 100 a 400°C, más preferiblemente 150 a 350°C. El precalentamiento y el posible sobrecalentamiento de la materia prima usada reduce la cantidad de energía necesaria para su evaporación que debe proporcionarse a través del gas precalentado.

La energía necesaria para la evaporación de la materia prima líquida puede obtenerse mediante el precalentamiento de la materia prima usada, o mediante el gas precalentado en el que se pulveriza la materia prima. De este modo, las condiciones se pueden optimizar para la respectiva materia prima, y también es posible usar materias primas críticas, por ejemplo aquellas con bajas temperaturas de descomposición.

Dado que la temperatura de la llama adiabática durante la realización de la etapa c) del procedimiento según la invención normalmente alcanza más de 500°C, preferiblemente de 1000 a 2500°C, el precalentamiento descrito anteriormente de la mezcla de reacción promueve la reducción del gradiente de temperatura en la llama, y por tanto, la formación de partículas de dióxido de silicio y/o de óxido metálico de tamaños homogéneos.

En una realización preferida de la invención, la materia prima líquida usada en la etapa a), antes de realizar la etapa a), tiene una presión de al menos 1 bar, más preferiblemente al menos 1,5 bar, lo más preferible al menos 2 bar. La mezcla de gases obtenida en la etapa b) puede tener preferiblemente una presión de no más de 1,2 bar, preferiblemente no más de 1,1 bar, más preferiblemente no más de 1 bar.

Preferiblemente, en la etapa b) del procedimiento según la invención se alcanza una temperatura de la mezcla de reacción gaseosa más alta que la correspondiente al punto de rocío de esta mezcla. De este modo se garantiza que en la etapa c) del procedimiento según la invención se use una mezcla de reacción completamente gaseosa. Preferiblemente, la mezcla de reacción gaseosa usada en la etapa c) tiene una temperatura mayor en al menos 10°C, más preferiblemente en al menos 30°C, lo más preferible en al menos 50°C, que la temperatura del punto de rocío de esta mezcla.

Las etapas a) y b) del procedimiento según la invención pueden realizarse en sucesión directa o al menos parcialmente de forma simultánea. Preferiblemente, las etapas a) y b) tienen lugar al menos parcialmente de forma simultánea, lo que significa que la evaporación del líquido tiene lugar al menos parcialmente incluso cuando la materia prima líquida todavía se está pulverizando.

El oxígeno necesario para la conversión del compuesto de silicio y/o compuesto metálico en dióxido de silicio y/u óxido metálico se puede suministrar durante al menos una de las etapas a) a c). Aquí es posible usar oxígeno, por ejemplo en forma pura o en mezcla con otros gases, especialmente aire. Cuando se introduce aire durante la realización de las etapas a) y/o b), todavía se lo denomina aire primario. También puede ser ventajoso que durante la etapa c) se use adicionalmente aire secundario. En general, la cantidad de aire secundario será tal que la relación de aire secundario a aire primario sea de 0,1 a 10.

Es especialmente ventajoso cuando el oxígeno está presente en exceso en comparación con los componentes combustibles de la mezcla de reacción. El índice λ (lambda) es la relación entre la cantidad de oxígeno presente en la mezcla de reacción dividida entre la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión completa de todos los

componentes combustibles de la mezcla de reacción, cada uno en mol/h. Preferiblemente, λ se ajusta a más de 1,2; más preferiblemente, λ se escoge de 1,4 a 5.

Durante al menos una de las etapas a)-c) del procedimiento según la invención, se puede usar un combustible gaseoso. Ejemplos de tal combustible incluyen hidrógeno, metano, etano, propano, butano y/o gas natural.

El reactor para la conversión de la materia prima líquida que contiene al menos un compuesto de silicio y/o un compuesto metálico en dióxido de silicio y/u óxido metálico mediante el procedimiento según la invención puede comprender al menos dos zonas A y B del reactor, cada una de las cuales pueden ser las partes de una cámara de reacción común, pueden solaparse entre sí, o pueden estar separadas espacialmente entre sí. El papel funcional de la cámara A de reacción es principalmente convertir la materia prima líquida usada en una mezcla de reacción gaseosa mediante al menos un gas. Por el contrario, en la zona B de reacción tiene lugar una conversión química de la mezcla gaseosa formada anteriormente, que contiene compuesto de silicio y/o compuesto metálico, en dióxido de silicio y/u óxido metálico.

Preferiblemente, la zona A del reactor está por encima de la zona B del reactor. Más preferiblemente, el compuesto de silicio y/o el compuesto metálico se introduce en la parte superior de la zona A del reactor.

La zona A del reactor puede contener aquellos elementos que pueden mejorar el mezclamiento del compuesto de silicio y/o compuesto metálico líquido introducido en la zona A del reactor y el gas. Por ejemplo, la zona A del reactor puede contener varios deflectores o mezcladores estáticos.

La invención se explica en detalle a continuación con referencia a la Fig. 1, que muestra una realización específica de la presente invención. Este dibujo muy simplificado pretende dar una visión completa de las etapas del procedimiento según la invención. A continuación se presenta una descripción detallada (Tabla 1) de las partes fundamentales del reactor (A-G) y de las correspondientes corrientes de agentes reaccionantes y productos (1) a (7).

Tabla 1: Números/letras de referencia y explicaciones de la Figura 1

A	Zona A del reactor
B	Zona B del reactor
C	Filtro opcional antes y/o después del precalentamiento de la materia prima (D)
D	Precalentamiento opcional de la materia prima líquida
E	Distribuidor fino de la materia prima líquida en el gas (boquilla)
F	Elementos de mezclamiento opcionales (mezcladores estáticos)
G	Boca de quemador
(1)	Líquido que contiene un compuesto de silicio y/o metálico para precalentamiento D
(2)	Aire primario al distribuidor E
(3)	Compuesto de silicio y/o compuesto metálico gaseoso a la zona A del reactor
(4)	Combustible central opcional (por ejemplo, hidrógeno) a la zona A del reactor
(5)	Combustible periférico opcional (por ejemplo, hidrógeno) a la zona B del reactor
(6)	Aire secundario a la zona B del reactor
(7)	Mezcla de productos que comprende dióxido de silicio y/u óxido metálico

En el reactor mostrado en la Fig. 1, la materia prima líquida, un líquido que comprende un compuesto de silicio y/o compuesto metálico, se precalienta si es necesario en un aparato destinado para ese propósito (D). Antes y/o después del precalentamiento, opcionalmente es posible instalar uno o más filtros (C) para liberar la materia prima usada de posibles partículas sólidas presentes en ella. En la realización particular mostrada en la Fig. 1, las zonas A y B del reactor están situadas una encima de la otra. En la parte superior de la zona A del reactor, se introduce la materia prima líquida (1) a través de un distribuidor fino (E), y se distribuye finamente. El aire primario (2) introducido también en la parte superior de la zona A del reactor garantiza que la materia prima líquida finamente distribuida que contiene compuesto de silicio y/o compuesto metálico y gas se mezclen entre sí y se forme una mezcla de reacción gaseosa o un aerosol que más adelante se hace completamente gaseoso en la zona A del reactor. Se logra un mejor mezclamiento de los componentes gaseosos en la zona A del reactor con los elementos mezcladores (F) instalados en la misma, por ejemplo mezcladores estáticos. A la zona A del reactor se le puede alimentar adicionalmente un compuesto gaseoso de silicio y/o metálico (3) idéntico al presente en (1), u otro. Si aquí se usa un compuesto de silicio y/o metálico distinto del usado en (1), se pueden preparar como producto los correspondientes óxidos mixtos. Se puede suministrar un gas combustible, por ejemplo hidrógeno, tanto a la zona A del reactor (combustible del núcleo, 4) como a la zona B del reactor (combustible periférico, 5). En este último caso, el hidrógeno periférico puede contribuir a la estabilización de la llama producida en la zona B del reactor. Opcionalmente, también es posible suministrar una

cantidad adicional de aire (aire secundario, 6) a la zona B del reactor, en la que se produce la conversión de la mezcla de reacción a la mezcla de producto que comprende dióxido de silicio y/u óxido metálico (7).

5 El óxido metálico obtenible mediante el procedimiento según la invención contiene al menos uno de los elementos aluminio (Al), cerio (Ce), hierro (Fe), magnesio (Mg), indio (In), titanio (Ti), estaño (Sn), itrio (Y), zinc (Zn) y circonio (Zr) como componente metálico, especialmente Al y/o Ti.

10 Los óxidos metálicos, en el contexto de la invención, también incluyen óxidos metálicos mixtos y óxidos metálicos dopados, incluyendo también dióxido de silicio dopado con óxidos metálicos, óxidos metálicos dopados con dióxido de silicio, u óxidos mixtos que contienen óxidos metálicos y dióxido de silicio.

15 Por óxido metálico mixto se entiende un óxido metálico en el que tiene lugar un mezclamiento íntimo de componentes de óxido mixto a nivel de partículas primarias o agregados. Las partículas primarias pueden presentar en este caso componentes metálicos unidos por puentes de oxígeno en forma de enlaces M1-O-M2. Además, en las partículas primarias también es posible que existan regiones de óxidos individuales M1O, M2O, M3O,....

20 Por óxido metálico dopado se entiende un óxido en el que el componente dopante está presente predominante o exclusivamente en un lugar reticular de la red de óxido metálico. El componente dopante puede estar en forma metálica u oxidica. Un ejemplo de óxido metálico dopado es el óxido de indio y estaño, en el que los átomos de estaño ocupan sitios en la red del óxido de indio.

25 Los compuestos de silicio y metálicos, en el contexto de la presente invención, pueden ser de naturaleza organometálica y/o inorgánica. Ejemplos de materiales de partida inorgánicos pueden ser especialmente tetracloruro de silicio, cloruros metálicos y nitratos metálicos. Los compuestos organometálicos usados pueden ser especialmente alcóxidos de silicio y/o alcóxidos metálicos y/o carboxilatos metálicos. Los alcóxidos usados pueden ser preferiblemente etóxidos, n-propóxidos, isopropóxidos, n-butóxidos y/o terc-butóxidos. Los carboxilatos usados pueden ser los compuestos a base de ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido valérico, ácido cáprico y/o ácido láurico. De manera especialmente ventajosa, es posible usar 2-etilhexanoatos y/o lauratos.

30 Los compuestos de silicio y/o compuestos metálicos usados en el procedimiento según la invención pueden disolverse, según su naturaleza, por ejemplo, en agua o en disolventes orgánicos. Por consiguiente, la materia prima líquida que contiene un compuesto de silicio y/o un compuesto metálico, en el contexto de la presente invención, puede ser la disolución de un compuesto de silicio y/o un compuesto metálico, o incluso de un sólido. La expresión "materia prima líquida" se refiere al estado de la materia en las condiciones que existen en el caso de uso en la etapa a) del procedimiento según la invención.

35 Los disolventes orgánicos, o los componentes de mezclas de disolventes orgánicos, pueden ser preferiblemente alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, o terc-butanol, dioles tales como etanodiol, pentanodiol, 2-metilpentano-2,4-diol, éteres dialquílicos tales como éter dietílico, terc-butilmetil éter, o tetrahidrofurano, ácidos carboxílicos de C1-C12 tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido valérico, ácido cáprico, ácido láurico. Además, es posible usar acetato de etilo, benceno, tolueno, nafta y/o benceno. Preferiblemente, es posible usar disoluciones que contengan ácidos carboxílicos de C2-C12, especialmente ácido 2-etilhexanoico y/o ácido láurico.

40 Preferiblemente, el contenido de ácidos carboxílicos de C2-C12 en la disolución es menor que 60% en peso, más preferiblemente menor que 40% en peso, basado en la cantidad total de la disolución.

45 En una realización particularmente preferida, las disoluciones de los compuestos de silicio y/o compuestos metálicos contienen al mismo tiempo un carboxilato y su ácido carboxílico progenitor, y/o un alcóxido y su alcohol progenitor. Más particularmente, los materiales de partida usados pueden ser los 2-etilhexanoatos en una mezcla de disolventes que contiene ácido 2-etilhexanoico.

50 En una realización particularmente preferida del procedimiento según la invención, para la preparación de dióxido de silicio, se usa un compuesto de silicio.

55 El compuesto de silicio usado en el procedimiento según la invención puede ser un compuesto no halogenado seleccionado del grupo que consiste en tetraalcoxiortosilicatos, silanos, aceites de silicona, polisiloxanos y polisiloxanos cíclicos, silazanos, y mezclas de los mismos. Los tetraalcoxiortosilicato usados pueden ser, por ejemplo, tetraetoxiortosilicato (TEOS) y tetrametoxiortosilicato (TMOS). Los silanos usados son preferiblemente alcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, arilalquilalcoxisilanos, por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetilmtoxisilano, trimetiletoxisilano, dietilpropiletoxisilano. Como compuesto de silicio en el procedimiento según la invención, también se pueden usar polisiloxanos y polisiloxanos cíclicos, por ejemplo octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano,

dodecametilciclohexasiloxano, hexametilciclotrisiloxano, y silazanos tal como hexametildisilazano. Se prefiere especialmente el uso de octametilciclotetrasiloxano.

El compuesto de silicio usado en el procedimiento según la invención puede ser también un compuesto clorado seleccionado del grupo que consiste en tetracloruro de silicio, diclorosilano, triclorosilano, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, dibutildiclorosilano, etiltriclorosilano, propiltriclorosilano, y sus mezclas. Se da preferencia particular al uso de tetracloruro de silicio.

Para la preparación de un óxido de aluminio según el procedimiento según la invención, es adecuado en particular el cloruro de aluminio como compuesto metálico correspondiente. El cloruro de aluminio, un compuesto que es sólido en condiciones estándar, se puede usar en forma de una masa fundida o de una disolución en un disolvente adecuado.

Para la preparación de dióxido de titanio, se puede usar, por ejemplo, tetracloruro de titanio como compuesto metálico correspondiente.

Ejemplo 1

Se carga inicialmente octametilciclotetrasiloxano (D4) en una tina de 200 litros, y se transporta con una bomba de engranajes a una velocidad de transporte constante de 12,5 kg/h a un serpentín de tubería calentado con aceite térmico (Figura 1, D), para precalentar D4 hasta 150 °C. El octametilciclotetrasiloxano que se ha precalentado se conduce a una boquilla monofásica (Figura 1, E) de SCHLICK (Hollow-Cone Mod. 121) con un diámetro de orificio de 0,7 mm, que en este caso genera una contrapresión de alrededor de 2,8 bares. El filtro (Figura 1, C) instalado aguas arriba de la boquilla garantiza que la boquilla no se obstruya con partículas sólidas presentes. El D4 precalentado finamente distribuido mediante la boquilla monofásica se mezcla con una corriente de aire precalentada hasta 295°C (Figura 1, 2). La pulverización del octametilciclotetrasiloxano líquido en este aire precalentado provoca la evaporación completa del D4 en la tubería situada aguas abajo (tubo del quemador) (Figura 1, A), con un diámetro de 80 mm y una longitud de 4,2 metros, y forma una mezcla de gases. En un mezclador estático aguas abajo (Figura 1, F), de Sulzer (Mischer CompaXTM con dosificación), se mezclan 6,25 m³ (STP)/h de hidrógeno (Figura 1, 3) (H₂ primario). Un buen mezclamiento de todos los componentes promueve una conversión completa y homogénea de las materias primas en la zona de reacción aguas abajo (Figura 1, B). La mezcla de gases así producida se alimenta al quemador y, con una velocidad de salida calculada de 51 m/s (en condiciones estándar) o 99 m/s (en condiciones de funcionamiento), sale por la boca del quemador (Figura 1, G) con un diámetro de 32 mm en la zona de reacción (Figura 1, B). Para estabilizar la llama, se genera una denominada llama periférica. Para ello, otros 3 m³ (STP)/h de hidrógeno fluyen de una ranura anular concéntrica con una anchura de ranura de 1,5 mm, y arde en una llama piloto difusa. Los productos de reacción calientes se arrastran a la zona de reacción con 55 m³ (STP)/h de aire introducido desde el exterior (Figura 1, 6). La mezcla de gas/sólidos producida después de la reacción se enfría hasta < 200°C, y después se suministra neumáticamente a un sistema de filtrado. El óxido pirógeno formado (10 kg/h) se separa aquí de la corriente de gas principal y se transporta a una tolva. Los detalles adicionales para la realización de este experimento se pueden encontrar en la Tabla 2.

A diferencia del procedimiento de preparación de dióxido de silicio pirógeno descrito en el documento EP 0471139 A2, en el procedimiento según la invención, la materia prima a procesar (octametilciclotetrasiloxano) no se convierte en fase gaseosa en un evaporador externo mediante calentamiento en una superficie de pared caliente, sino mediante pulverización, es decir, mediante transferencia directa de un líquido precalentado y finamente distribuido a la fase gaseosa mediante mezclamiento con la corriente de aire en la zona A del reactor prevista para este fin.

El procedimiento aquí descrito funcionó con éxito durante varios meses sin obstrucción de la boquilla u otros aparatos por partículas sólidas o depósitos en forma de gel.

Ejemplo 2

De forma análoga al Ejemplo 1, se usa tetracloruro de silicio (tetraclorosilano, SiCl₄) como materia prima para la preparación de dióxido de silicio pirógeno. Los detalles para la realización de este experimento se pueden encontrar en la Tabla 2.

Ejemplo 3

De forma análoga al Ejemplo 1, se usa tetracloruro de titanio (TiCl₄) como materia prima para la preparación de dióxido de titanio pirógeno. Los detalles para la realización de este experimento se pueden encontrar en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Materia prima	D4	SiCl ₄	TiCl ₄
Punto de ebullición de la materia prima [°C]	171-175	57	136

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Temperatura de alimentación de materia prima [°C]	150	30	30
Rendimiento de materia prima [kg/h]	12,5	80	530
Caudal de aire primario [m ³ (STP)/h]	128	70	1545
Temperatura de alimentación del aire primario [°C]	295	270	230
Caudal de H ₂ primario [m ³ (STP)/h]	6,3	26	180
Temperatura de alimentación de H ₂ primario [°C]	35	30	30
Temperatura de la mezcla de reacción aguas arriba de la zona de reacción [°C]	255	63	138
Presión aguas arriba de la zona del reactor [mbar]	995	985	990
Diámetro de boquillas monofásicas [mm] (número de boquillas)	0,7 (1)	1,4 (1)	2,3 (3)
Diámetro del tubo del quemador [mm]	80	80	200
Longitud del tubo del quemador [m]	4,2	4,2	3,0
Volumen del tubo del quemador [l]	15	15	377

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar dióxido de silicio y/o un óxido metálico, en el que el óxido metálico comprende al menos uno de los elementos Al, Ce, Fe, Mg, In, Ti, Sn, Y, Zn y/o Zr como componente metálico.
5 que comprende las siguientes etapas:
a) pulverizar una materia prima líquida que comprende al menos un compuesto de silicio y/o un compuesto metálico mezclándola con un gas para formar un aerosol;
b) formar una mezcla de reacción gaseosa a partir del aerosol obtenido en la etapa a) mediante evaporación completa del mismo;
10 c) convertir la mezcla de reacción gaseosa obtenida en la etapa b) en dióxido de silicio y/u óxido metálico en presencia de oxígeno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1,
15 **caracterizado por que** el aerosol formado en la etapa a) comprende gotitas de líquido que tienen un tamaño de partícula promedio numérico de no más de 2 mm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
20 **caracterizado por que** la relación de volumen de gas, en metros cúbicos estándar, usado en total en las etapas a) y b), a la cantidad de materia prima líquida usada, en kilogramos, es de 0,1 a 100 m³ (STP)/kg.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
25 **caracterizado por que** el gas usado en la etapa a) y/o b) comprende oxígeno.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
30 **caracterizado por que** la materia prima líquida se precalienta hasta una temperatura de 50 a 500°C antes de realizar la etapa a).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
35 **caracterizado por que** el gas usado en la etapa a) y/o b) se precalienta hasta una temperatura de 50 a 400°C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
40 **caracterizado por que** la materia prima líquida usada en la etapa a), antes de realizar la etapa a), tiene una presión de al menos 1,5 bar, y la mezcla de gases obtenida en la etapa b) tiene una presión de no más de 1,2 bares.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
45 **caracterizado por que** la mezcla de reacción gaseosa usada en la etapa c) tiene una temperatura al menos 10°C mayor que la temperatura del punto de rocío de esta mezcla.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
50 **caracterizado por que** la materia prima líquida se pulveriza a través de al menos una boquilla.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,
55 **caracterizado por que** las etapas a) y b) tienen lugar simultáneamente.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
60 **caracterizado por que** se usa un combustible gaseoso en al menos una de las etapas a)-c).
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
caracterizado por que se usa un compuesto de silicio para la preparación de dióxido de silicio.
13. Procedimiento según la reivindicación 12,
caracterizado por que
el compuesto de silicio es un compuesto no halogenado seleccionado del grupo que consiste en tetraalcoxiortosilicatos, silanos, aceites de silicona, polisiloxanos y polisiloxanos cíclicos, silazanos, y mezclas de los mismos.
14. Procedimiento según la reivindicación 12,
caracterizado por que

el compuesto de silicio es un compuesto clorado seleccionado del grupo que consiste en tetracloruro de silicio, diclorosilano, triclorosilano, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, dibutildiclorosilano, etiltriclorosilano, propiltriclorosilano, y mezclas de los mismos.

Figura 1

