



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 265**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/20** (2006.01)

**C01B 33/24** (2006.01)

**C01B 33/32** (2006.01)

**C01B 33/187** (2006.01)

**C03B 3/02** (2006.01)

**C03B 5/235** (2006.01)

**C03C 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04816194 .7**

96 Fecha de presentación : **07.09.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1667934**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2006**

54

Título: **Preparación de silicato en un horno de quemadores sumergidos en medio reductor.**

30

Prioridad: **19.09.2003 FR 03 11006**  
**23.10.2003 FR 03 12383**  
**13.11.2003 FR 03 13272**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.06.2011**

73

Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**  
**18, avenue d'Alsace**  
**92400 Courbevoie, FR**

72

Inventor/es: **Jacques, Rémi;**  
**Jeanvoine, Pierre;**  
**Palmieri, Biagio y**  
**Rattier, Mélanie**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 361 265 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

Preparación de silicato en un horno de quemadores sumergidos en medio reductor.

5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de silicato, como silicato sódico, que se puede utilizar para fabricar vidrio o sílice en forma de partículas (sílice precipitada).

10 En el contexto de la presente invención, se entiende por “materias primas” todos los materiales, materiales vitrificables, minerales naturales o productos sintetizados, materiales resultantes del reciclaje de tipo de vidrio pulverizado, etc., que pueden entrar en la composición que llega a alimentar un horno de vidrio. Se entiende por “vidrio” cualquier material de matriz vítrea, vitrocerámica o cerámica, cuya sílice es el componente principal. El término “fabricación” comprende la etapa de fusión indispensable de las materias primas y eventualmente todas las etapas  
15 posteriores/complementarias que tratan de afinar/acondicionar el vidrio en fusión con vistas a su puesta en forma definitiva, en particular en forma de vidrio plano (acristalamientos), vidrio cóncavo, (frascos, botellas), vidrio en forma de lana mineral (vidrio o roca) utilizada por sus propiedades de aislamiento térmico o fónico o incluso eventualmente vidrio en forma de hilos llamados textiles utilizados en refuerzo.

20 La invención se interesa muy en particular por las materias primas necesarias para fabricar los vidrios que tienen una proporción significativa de alcalinos, en particular de sodio, por ejemplo los vidrios de tipo silico-sodo-cálcico utilizados para fabricar vidrio plano. La materia prima utilizada actualmente con más frecuencia para aportar sodio o potasio es carbonato sódico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o carbonato potásico  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , elección que no está desprovista de inconvenientes. En efecto, por una parte ese compuesto no aporta más que sodio como elemento constitutivo del vidrio, descomponiéndose toda la parte carbonada en forma de desprendimientos de  $\text{CO}_2$  durante la fusión. Por otra parte, se trata de una materia prima onerosa en comparación con otras, porque es un producto de síntesis obtenido por el procedimiento  
25 Solvay a partir de cloruro sódico y caliza, procedimiento que impone un cierto número de etapas de fabricación y que consume mucha energía.

30 Esta es la razón por la cual se ha propuesto utilizar como fuente de sodio, no un carbonato, sino un silicato, eventualmente en forma de un silicato mixto de alcalinos (Na) y de alcalinotérreos (Ca) que se prepara previamente. La utilización de ese tipo de producto intermedio tiene la ventaja de aportar conjuntamente varios constituyentes del vidrio, suprimir la fase de descarbonatación, y reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  del horno de fusión. Permite también acelerar la fusión de las materias primas en su conjunto y favorecer su homogeneización durante la fusión, como se indica, por ejemplo, en las patentes FR 1211098 y FR 1469109. Sin embargo, esta vía plantea el problema de la fabricación de ese silicato.

35 Un primer modo de síntesis se ha descrito en el documento WO 0046161: se trata de convertir un haluro, por ejemplo NaCl, y sílice en silicato a alta temperatura, siendo suministrada la aportación térmica mediante quemadores sumergidos. Se conocía ya la combustión por quemadores sumergidos, por ejemplo en los documentos US 3627504, US3260587 o US4539034, para garantizar la fusión de materiales vitrificables para fabricar vidrio. Utilizar esta tecnología en el contexto diferente de la síntesis de silicatos, por tanto antes que la fabricación propiamente dicha del vidrio, aporta en efecto muchas ventajas: ese modo de combustión provoca en el seno de los materiales durante la reacción fuertes turbulencias, fuertes movimientos de convección alrededor de las llamas o chorros de gas de los quemadores sumergidos, lo que favorece una mezcla muy eficaz de los reactivos. Además, los quemadores sumergidos aportan directamente el calor donde es necesario, en la masa de los productos en curso de reacción. Este es también un modo  
45 de combustión respetuoso del medio ambiente. La conversión directa de NaCl y de sílice realizada de esta manera es, por tanto, muy atractiva por varias razones. Sin embargo, resulta que esta conversión directa era difícil de utilizar a gran escala.

50 El documento WO 03031357 enseña la fabricación de silicato en dos etapas distintas, haciendo intervenir la reacción global un haluro (como NaCl) y sílice para producir un silicato, pasando esta reacción global por la fabricación de un sulfato. Ese documento enseña que el azufre o carbón puede servir como combustible sólido.

55 La invención tiene por objetivo en primer lugar la puesta a punto de un procedimiento de fabricación de silicato particularmente productivo y fácil de utilizar a escala industrial. Accesoriamente, ese nuevo tipo de fabricación puede también ser respetuoso con el medio ambiente en la medida en que todos los productos de reacción implicados pueden ser valorados o reciclados.

60 Se entiende por “quemadores sumergidos” quemadores configurados de manera que las “llamas” que generan o los gases de combustión salidos de esas llamas se desarrollan en el reactor donde se realiza la conversión, en el seno mismo de la masa de los materiales en curso de transformación (masa de reacción). Generalmente se encuentran dispuestos de manera que están a ras o sobrepasan ligeramente las paredes laterales o el fondo del reactor utilizado.

65 La invención tiene por objetivo en primer lugar un procedimiento de fabricación de compuestos a base de silicato(s) de alcalinos, tales como Na, K, y/o alcalinotérreos, tales como Ca, Mg, y/o tierras raras tales como Ce, eventualmente en forma de silicatos mixtos que asocian al menos dos de esos elementos. Ese procedimiento hace intervenir una reacción de conversión de dichos sulfatos con sílice en los correspondientes silicatos, siendo proporcionado el aporte térmico necesario para esta conversión, al menos en parte, por una reacción de combustión que utiliza uno o una pluralidad de quemador(es) sumergido(s). En el horno de quemadores sumergidos se proporciona energía térmica suficiente

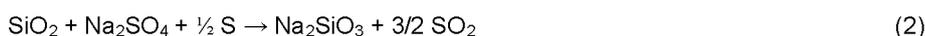
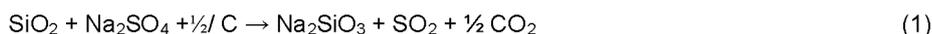
## ES 2 361 265 T3

para formar el silicato y que éste permanezca líquido y de viscosidad suficientemente débil para fluir suficientemente rápido fuera del horno. El interés de los quemadores sumergidos es proporcionar las calorías necesarias directamente en la masa de reacción líquida, provocando además este aporte una mezcla eficaz de los diferentes materiales en el horno debido a turbulencias provocadas por los gases que los remueven. De acuerdo con la invención, es preferible  
5 aportar lo esencial de energía para los quemadores sumergidos, pero no se excluye tampoco aportar una parte de ella por otro medio tal como resistencias eléctricas, aunque la coexistencia de resistencias eléctricas y de quemadores sumergidos no se recomienda (corrosión de las resistencias). Generalmente conviene un aporte calórico comprendido entre 500 y 2500 KWh por tonelada de silicato producido.

10 La combustión por los quemadores sumergidos necesita un aporte de oxígeno, sea en forma de oxígeno puro o en forma de una mezcla de oxígeno y de al menos otro gas, como es el caso del aire. Este oxígeno se destina a reaccionar con el combustible para proporcionar el calor necesario. Según la naturaleza del combustible y la manera de introducirlo, el combustible puede reaccionar más o menos rápidamente con el oxígeno. Así, si el combustible es un gas (un hidrocarburo como metano, propano o butano o un gas sulfurado como H<sub>2</sub>S) que alimenta directamente al quemador sumergido ya alimentado de oxígeno, la combustión es rápida y se considera que es completa (por supuesto  
15 conviene aquí que el combustible y el oxígeno lleguen al mismo punto del quemador sumergido, por ejemplo por una célula de premezcla). Eso significa que si el quemador sumergido está alimentado de oxígeno y de gas combustible de manera estequiométrica, todo el gas combustible y todo el oxígeno reaccionan a la vez. Si por el contrario el oxígeno está en exceso con respecto a esta estequiometría, se escapará oxígeno por los humos, lo que es mensurable. Si está en exceso gas combustible con respecto a esta estequiometría, ese combustible tendrá también tendencia a escaparse, pero habrá un riesgo de postcombustión más o menos explosiva y ese escenario no se recomienda.

También se puede introducir combustible sólido como por ejemplo azufre sólido o carbono sólido (carbón). En ese caso el combustible sólido se introduce generalmente en la cuba de reacción como material vitrificable, es decir,  
25 independientemente de los quemadores sumergidos, pero sin embargo lo más cerca posible de dichos quemadores si se desea que reaccione eficazmente con el oxígeno que pasa por dichos quemadores. Sin embargo, incluso si se introduce ese combustible sólido muy cerca de los quemadores sumergidos es difícil tener un rendimiento de combustión perfecto, lo que significa que el oxígeno puede generalmente atravesar la masa de reacción sin reaccionar completamente con el combustible y encontrarse en los humos (cantidad mensurable), y ello incluso si el combustible estaba en estequiometría o incluso en exceso con respecto al oxígeno.  
30

De acuerdo con la invención, se introduce un exceso de combustible (o de reductor) con respecto al oxígeno consumido eficazmente (y no con respecto al oxígeno introducido solamente). En efecto, la parte solicitante ha descubierto que si el medio de reacción está con exceso de combustible, la reacción de formación del silicato se activaba y podía  
35 incluso realizarse a temperatura más baja que en ausencia de este exceso, lo que también quiere decir que la reacción de formación del silicato se activa a temperaturas más bajas que en ausencia de este exceso. Parece que el combustible en exceso, no consumido por el oxígeno de los quemadores sumergidos, de hecho juega en ese caso un papel directo en la reacción de formación del silicato, un papel de tipo reductor. Sin que la presente explicación pueda tener un efecto limitativo, puede que al menos una de las reacciones siguientes se ponga entonces en juego:  
40



45 interviniendo la reacción (1) en presencia de combustible de carbono o que genera carbono como carbón, carbón de coque, un material plástico que contiene carbono (un polímero como poli(etileno), poli(propileno) u otro), interviniendo la reacción (2) en presencia de combustible que contiene o genera azufre. También se puede utilizar un combustible que contiene a la vez carbono y azufre, como por ejemplo caucho vulcanizado (como neumáticos de  
50 vehículos automóviles).

Por tanto, de acuerdo con la invención se puede estar particularmente en uno de los casos siguientes:

- 55 a) quemadores sumergidos alimentados de oxígeno (lo que incluye el aire) y de gas combustible, estando el gas combustible en cantidad insuficiente con respecto al oxígeno y siendo consumido completamente por el oxígeno, añadiéndose por otra parte en la masa de reacción un combustible sólido o líquido que reacciona parcialmente con el oxígeno, pero estando presente en cantidad suficientemente importante para no ser consumido completamente por el oxígeno y para jugar un papel reductor en el sentido de la invención para  
60 favorecer la formación del silicato, pudiendo eventualmente escaparse oxígeno con los humos;
- b) quemadores sumergidos alimentados de oxígeno (lo que incluye el aire) y de gas combustible, estando el gas combustible en la estequiometría con respecto al oxígeno, reaccionando el oxígeno y el gas combustible completamente a la vez, añadiéndose por otra parte un combustible sólido o líquido o gaseoso (como H<sub>2</sub>S)  
65 en la masa de reacción y jugando un papel reductor en el sentido de la invención para favorecer la formación del silicato;

## ES 2 361 265 T3

- c) quemadores sumergidos alimentados de oxígeno (lo que incluye el aire) sin gas combustible, añadiéndose por otra parte en la masa de reacción un combustible sólido o líquido que reacciona con el menos una parte del oxígeno, pero estando presente en cantidad suficientemente importante para jugar también un papel reductor en el sentido de la invención para favorecer la formación del silicato, escapándose generalmente una parte del oxígeno con los humos;
- d) quemadores sumergidos alimentados de oxígeno (lo que incluye el aire) y de gas combustible  $H_2S$ , estando el gas combustible en exceso con respecto al oxígeno y jugando un papel reductor con respecto al sulfato favoreciendo la formación del silicato.

Se ve que en todos esos escenarios se tiene un exceso de combustible en la masa de reacción con respecto al oxígeno que reacciona eficazmente. Se puede evaluar fácilmente el oxígeno que reacciona eficazmente midiendo el oxígeno que se escapa en los humos. Por tanto, el profesional puede por pruebas de rutina, conociendo las cantidades de oxígeno que no reaccionan, evaluar las cantidades necesarias de combustible a introducir para estar en exceso de combustible en el sentido de la invención.

Señalamos que los materiales llamados “combustibles” o “reductores” son realmente los mismos y pueden jugar esos dos papeles. Siendo jugado el papel de combustible por reacción con oxígeno, y siendo jugado el papel de reductor en la reacción de fabricación del silicato. El exceso de combustible en el sentido de la invención permite a este material combustible tener un papel reductor más importante.

Así, la invención tiene por objetivo en primer lugar un procedimiento de preparación de silicato de un elemento elegido entre alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, que comprende una reacción entre sílice y un sulfato de dicho elemento en un reactor dotado de al menos un quemador sumergido en una masa en fusión, dicho quemador sumergido estando alimentado por un gas que comprende oxígeno, y siendo introducido en el reactor un exceso de combustible reductor con respecto al oxígeno consumido eficazmente.

El exceso de combustible en el sentido de la presente invención juega un papel reductor gracias al carbono o azufre que contiene y que se combina con sulfato sódico. Para cada combustible es posible definir un equivalente de carbono o un equivalente de azufre correspondiente a la masa de carbono o de azufre puro que en realidad aporta el combustible en calidad de reductor. En efecto, a título de ejemplo, un polímero hidrocarbonado presenta una masa más importante que el carbono que contiene y que juega efectivamente un papel reductor. El exceso de combustible en el sentido de la presente invención representa preferiblemente 0,1 a 2 moles y de manera aún preferida 0,3 a 1 moles de equivalente de carbono o azufre por mol de sulfato. Por tanto el exceso de combustible reductor puede ser una fuente sólida o líquida de carbono o fuente de azufre o a la vez fuente de carbono y de azufre. Citamos como combustible sólido o líquido que aporta azufre y/o carbono los materiales siguientes: cauchos vulcanizados, neumáticos, madera, cartón, papel, harinas animales, arena contaminada por petróleo (siendo a la vez este último material fuente de combustible/reductor y de sílice), fuel. El combustible que puede estar en exceso puede ser también una fuente gaseosa de azufre como  $H_2S$ .

Se utiliza una relación molar sílice/sulfato correspondiente al silicato que se desea obtener. Ese silicato puede estar representado por la fórmula  $M_xO_y \cdot n(SiO_2)$  en la que  $M$  representa un metal alcalino o alcalinotérreo o una tierra rara,  $x$  e  $y$  representan números positivos enteros o no enteros y  $n$  representa un número positivo entero o no entero.  $M_xO_y$  puede ser en particular  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CeO_2$ . En general,  $n$  (relación molar  $SiO_2/M_xO_y$ ) está comprendido entre 1 y 4 y más particularmente entre 1, 3 y 4, sobre todo cuando  $M$  representa un metal alcalino o alcalinotérreo. Para el caso en que  $M$  es  $Na$ ,  $n$  está más particularmente comprendido entre 1,5 y 3,8. Para el caso en que  $M$  es una tierra rara como  $Ce$ ,  $n$  puede generalmente ser superior a 5 y generalmente inferior a 1000.

En la masa de reacción se encuentran al menos las siguientes fases distintas:

- sílice sólida,
- sulfato líquido,
- silicato líquido,
- gases procedentes de los quemadores sumergidos y de la reacción de formación del silicato (que pueden contener según el caso  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ , etc).

El medio de reacción contiene por tanto numerosas fases distintas y la tecnología de los quemadores sumergidos es particularmente eficaz para mezclarlos vigorosamente y hacer avanzar la reacción.

El sulfato líquido y el silicato líquido forman dos fases distintas. Se investigan condiciones de reacción (temperatura, agitación por quemadores sumergidos, tiempo de residencia, exceso de reductor) tales que la fase del sulfato líquido desaparezca antes de la salida del reactor y de todos modos esté en la cantidad más débil posible durante la fabricación. Esta cantidad de sulfato residual está habitualmente expresada en cantidad de  $SO_3$ . La ausencia de sulfato a la salida del reactor demuestra que éste ha reaccionado bien. En el caso contrario, se observa a simple vista en

## ES 2 361 265 T3

el silicato final inclusiones indeseables de sulfato. Además, en caliente, puede haber proyecciones de sulfato líquido más o menos explosivo en salida de fabricación. Generalmente se puede remediar este defecto aumentando el exceso de reductor. Por tanto se puede determinar la cantidad mínima de exceso de reductor por la desaparición de la fase sulfato en el silicato final. Es inútil introducir un exceso demasiado grande de reductor porque eso puede conducir a una coloración del silicato final amarilla-marrón visible a simple vista (debida a la formación de iones sulfuro  $S^{2-}$ ), coloración que puede no ser deseada. Generalmente el exceso de reductor está comprendido entre una y dos veces la cantidad de exceso necesaria para la desaparición de la fase sulfato. Por tanto, se introduce preferiblemente un exceso de combustible en cantidad suficiente para que el silicato no contenga inclusión de sulfato.

Se elige una temperatura suficiente para hacer avanzar la reacción y que se traduce por una viscosidad adaptada del medio de reacción. En efecto, si la viscosidad es demasiado fuerte, la masa de reacción se solidifica y la reacción no avanza. Si la viscosidad es demasiado débil, las proyecciones son demasiado importantes y ello tiende a corroer las paredes y la bóveda y por tanto arrastrar partículas extrañas no deseadas en el producto de fabricación. Además, lo que va a las paredes y la bóveda no está ya disponible para reaccionar con lo que se introduce. De hecho, esos dos extremos conducen los dos a una agitación demasiado débil de los reactivos, lo que disminuye el rendimiento. Una agitación correcta del medio conduce además a una homogeneidad de temperatura en la masa de reacción. Se investiga que la fase silicato presente una viscosidad comprendida entre 50 y 3000 poises y más particularmente entre 100 y 1000 poises a la temperatura del medio de reacción. Generalmente conviene una temperatura comprendida entre 1000 y 1500°C y más particularmente entre 1200 y 1400°C.

El silicato final es un sólido translúcido a la temperatura ambiente. Preferiblemente no contiene partículas sin fundir, es decir, partículas de la sílice inicial que no han participado en la reacción. Se puede remediar la presencia de partículas sin fundir aumentando el tiempo de residencia en el reactor.

Preferiblemente, el reactor de preparación del silicato está seguido por una cuba de refinado. Esta cuba está separada del reactor para evitar los retornos del silicato de la cuba hacia el reactor así como la contaminación de silicato en curso de refinado por el silicato bruto del reactor. Este refinado proporciona las ventajas siguientes:

- eliminar las últimas partículas sin fundir (partículas de sílice),
- eliminar el máximo de azufre del silicato final (el azufre liberado en forma de  $H_2S$  por el silicato final es tóxico y produce olores no deseados)
- reducir el redox, en la práctica se pretende en salida de cuba un redox (igual a la relación másica  $FeO/Fe_2O_3$  total en el silicato final) inferior a 0,5, incluso inferior a 0,4,
- consumir el exceso de reductor que se encuentra aún en el silicato, lo que equivale a mejorar el rendimiento de la reacción de formación del silicato (se consume el reductor que no ha reaccionado con el sulfato en el reactor).

La cuba de refinado está dotada generalmente de medios de calentamiento, como al menos un quemador sumergido. Ese(esos) quemador(es) tiene(n) una llama más o menos oxidante de acuerdo con el redox pretendido en salida. Esos quemadores pueden estar alimentados de gas combustible y de aire o de oxígeno con un exceso de oxígeno con respecto al gas combustible. En el curso de esta operación de refinado, el silicato bruto se clarea para volverse incluso incoloro y translúcido. La temperatura del silicato en la cuba de refinado está generalmente comprendida entre la misma temperatura que en el reactor y 150°C por debajo de la temperatura en el reactor, y preferiblemente entre 50°C por debajo de la temperatura en el reactor y 150°C por debajo de la temperatura en el reactor.

La separación entre el reactor de fusión y la cuba de refinado puede ser una garganta o un desagüe o compartimentaciones sobre los lados.

La "sílice" se puede llevar al medio de reacción por cualquier compuesto que contiene mayoritariamente sílice (óxido de silicio)  $SiO_2$ , incluso si puede contener también otros elementos, otros compuestos minoritarios, lo que es muy particularmente el caso cuando se utilizan materiales naturales como la arena.

La eficacia de los quemadores a todos los niveles (calidad de mezcla, excelente transferencia térmica) hace que la conversión de acuerdo con la reacción esté muy favorecida, y ello sin que haya necesariamente necesidad de alcanzar temperaturas extremadamente elevadas.

Otra ventaja de los quemadores sumergidos es la siguiente: permiten la introducción de combustibles líquidos/sólidos de la misma manera que las materias primas vitrificables. De hecho, eso conduce a la obtención de redox variados del silicato en fusión en el reactor, pudiendo variar de 0,1 a 0,9 según el tiempo de residencia (un tiempo de residencia más elevado genera un redox más débil). De hecho, conviene que en la entrada del reactor, en el sitio donde las diferentes materias primas se hornean, el redox sea relativamente elevado (entre 0,35 y 0,9) porque ello es favorable a la reacción de descomposición de los sulfatos. Tras la cuba de afinado, el redox está generalmente en el dominio 0,1 a 0,9.

## ES 2 361 265 T3

El comburente elegido para alimentar el(los) quemador(es) sumergido(s) (reactor y cuba de afinado) puede ser simplemente aire. Sin embargo, preferiblemente se da prioridad a un comburente en forma de aire enriquecido en oxígeno, e incluso en forma de oxígeno sustancialmente solo. Es conveniente una gran concentración de oxígeno por diferentes razones: se disminuye el volumen de los humos de combustión, lo que es favorable bajo el punto de vista energético y evita cualquier riesgo de fluidización excesiva de los materiales en curso de reacción que puede provocar proyecciones sobre las superestructuras, en particular la bóveda del reactor donde se produce la conversión. Además, las "llamas" obtenidas son más cortas, más emisivas, lo que permite una transferencia más rápida de su energía a los materiales en curso de fusión/conversión. Además, llegado el caso, la concentración en óxido de azufre en los humos es mayor, lo que facilita la transformación ulterior en ácido sulfúrico.

En lo que respecta a la elección del combustible para el(los) quemador(es), son posibles tres vías, alternativas o acumulativas: se puede elegir un combustible líquido, gaseoso o en forma sólida.

Si está al menos parcialmente en forma sólida, puede alimentar directamente los quemadores sumergidos. Si está en forma líquida, sólida, se le puede llevar cerca de los quemadores sumergidos.

Como combustible gaseoso se puede citar gas natural (mayoritariamente metano), propano, hidrógeno, y cualquier otro compuesto hidrocarbonado y/o sulfurado, en particular  $H_2S$  (ventaja del  $H_2S$ : ningún vertido de  $CO_2$  a la atmósfera).

Como combustible sólido o líquido se puede citar cualquier compuesto mayoritariamente en forma carbonada y/o hidrocarbonada y/o sulfurada (que incluye azufre y carbono): como en el caso anterior, se puede tratar de subproductos de la industria petrolera (fuel pesado, asfaltos). También se puede tratar de materiales a base de polímero que van a poder reciclarse así (cualquier material llamado plástico, neumático, cauchos vulcanizados...), e incluso arena manchada de hidrocarburo, que también va a suministrar a la vez sílice y combustible, lo que es una manera ingeniosa de tratar el problema de la descontaminación de las playas después de las mareas negras por ejemplo.

De acuerdo con la invención, se pueden utilizar en particular combustibles que contienen azufre como compuestos sulfurados, como neumáticos usados (que pueden contener por ejemplo 0,5 a 4% de azufre) y aún azufre puro. Se encuentran trazas de azufre en todos los polímeros vulcanizados (neumático), se encuentran también en subproductos de la industria petrolera, y la invención permite valorarlos de manera interesante: en efecto, el azufre contenido en el combustible suministrado para realizar la reacción de combustión va a oxidarse. Ahora bien, se pueden transformar esos óxidos de azufre ( $SO_2$  y/o  $SO_3$ ) en ácido sulfúrico, recuperándolos en los humos y tratándolos de manera apropiada. Se tiene entonces dos opciones (alternativa o acumulativa de hecho, particularmente en función de la cantidad de  $H_2SO_4$  fabricado, que depende estrechamente de la proporción de S elegida en el combustible): o se valora  $H_2SO_4$  como reactivo ampliamente utilizado en la industria química, independientemente del procedimiento de acuerdo con la invención, o se le reutiliza según una variante del procedimiento de la invención. En efecto, de acuerdo con un procedimiento "en bucle", el producto de combustión de la reacción de formación del silicato se utiliza como reactivo para atacar el silicato y desembocar en sílice precipitada. Por tanto la invención se refiere también a un procedimiento de preparación de sílice precipitada que comprende una etapa a) de preparación de un silicato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, estando el reactor dotado de una chimenea, la cual está dotada de un sistema de recuperación de los óxidos de azufre conducentes al ácido sulfúrico, una etapa b) de ataque ácido del silicato producido en a) por el ácido sulfúrico producido en a), conducente a sílice precipitada por una parte y al sulfato de dicho elemento por otra, siendo este último reciclado en a).

Hay otra manera, alternativa o acumulativa con la anterior, para fabricar  $H_2SO_4$  a partir del procedimiento de acuerdo con la invención: la reacción de conversión de sulfato en silicato produce también óxidos de azufre  $SO_2$  y/o  $SO_3$ . Por tanto también se pueden recuperar ahí esos óxidos de azufre y someterlos a una reacción de conversión en ácido sulfúrico. Como en el caso anterior, se puede reutilizar este ácido sulfúrico como reactivo frente al silicato y/o valorarlo como reactivo para la industria química.

De hecho, si el combustible contiene una cantidad significativa de azufre, las reacciones puestas en juego por la invención pueden producir más, e incluso significativamente más, ácido sulfúrico que lo que es necesario para la reacción de conversión de los haluros en sulfatos, lo que acrecienta el valor del procedimiento de acuerdo con la invención en su conjunto.

Una primera salida para los silicatos fabricados de acuerdo con la invención se refiere a la industria del vidrio: pueden sustituir, al menos en parte, a las materias primas tradicionales proveedoras de alcalinos o de tierras raras, muy particularmente en lo que se refiere al sodio, con una sustitución al menos parcial de  $Na_2CO_3$  y arena por silicato. Por tanto se pueden usar en particular los silicatos fabricados de acuerdo con la invención para alimentar un horno de vidrio. Antes de la transformación ulterior, por ejemplo en un horno de vidrio, el silicato se puede transformar en granulados para ser almacenado momentáneamente. El horno de vidrio puede ser de concepción tradicional (por ejemplo, horno de fusión eléctrica por electrodos sumergidos, horno de quemadores aéreos funcionando con regeneradores laterales, horno de bucle, y cualquier tipo de horno conocido en la industria del vidrio incluyendo así los hornos de quemadores sumergidos), eventualmente con una concepción y un modo de funcionamiento ligeramente adaptados a un proceso de fusión sin carbonato o con menos carbonato que para las fusiones estándar.

## ES 2 361 265 T3

Se ha de señalar que algunos silicatos aparte del silicato sódico son también muy interesantes de fabricar de acuerdo con la invención. Por tanto, la invención permite fabricar silicato potásico a partir de  $K_2SO_4$ , lo que es, al menos económicamente, muy conveniente como materia prima portadora de Si y de K para fabricar vidrios llamados “alcalinos mixtos”, es decir, que contienen a la vez Na y K. Esos vidrios se utilizan particularmente para fabricar pantallas táctiles, vidrios de pantalla de televisión, vidrios para pantalla de plasma de visualización (“Plasma Display Panel” en inglés).

Igualmente la invención permite fabricar de manera más económica vidrios especiales que contienen aditivos particulares como tierras raras, por ejemplo cerio: la presencia de óxido de cerio que confiere propiedades anti-U.V. a los vidrios, y las tierras raras de ese tipo entran también en la composición de vidrios especiales de alto módulo elástico para disco duro. La invención permite así tener una materia prima portadora de Si y de Ce, silicato de cerio, de un coste moderado.

Una segunda salida para los silicatos fabricados de acuerdo con la invención (aparte de ser utilizados como materias primas para horno de vidrio), más particularmente silicato de sosa, se refiere a la industria de los detergentes; el silicato de sosa que entra frecuentemente en la composición de las lejías/detergentes.

Una tercera salida para los silicatos formados de acuerdo con la invención se refiere a la preparación de silicatos particulares, designados comúnmente con la expresión “sílices precipitadas” que entran por ejemplo en la composición de los hormigones o como carga en cauchos, en particular neumáticos para vehículos, o en productos alimentarios. En efecto se puede realizar un ataque ácido de los silicatos formados de acuerdo con la invención, convenientemente por ácido sulfúrico, de manera que se haga precipitar sílice en forma de partículas que tienen una granulometría particular: la dimensión pretendida de las partículas es generalmente nanométrica (0,5 a 300 nm y más en particular 1 a 100 nm por ejemplo).

Para utilizar la reacción de conversión de los sulfatos en silicatos se puede usar, como se describe en la patente WO-00/46161, un reactor dotado de quemador(es) sumergido(s) y de al menos un medio de introducción de la sílice y/o de los sulfatos bajo el nivel de los materiales en fusión, particularmente en forma de una o varias cargadoras de tornillo sin fin. Lo mismo sucede, preferiblemente, para los combustibles sólidos o líquidos eventualmente utilizados, como los compuestos carbonados y/o hidrocarbonados y/o sulfurados (que incluyen azufre sólido y carbono sólido) mencionados anteriormente. Se puede así introducir directamente en el seno de la masa de los productos en curso de fusión/reacción al menos los de los reactivos de partida susceptibles de vaporizarse antes de tener el tiempo de reaccionar.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende por tanto muchas ventajas, entre ellas:

- una disminución de las emisiones de  $CO_2$  en los hornos de vidrio que sustituyen todo o parte del carbonato sódico por silicato sódico, un menor consumo energético de esos hornos porque se reducen o se suprimen las reacciones de descarbonatación,
- una posibilidad de hacer girar el procedimiento en bucle, con reutilización del subproducto  $H_2SO_4$  fabricado,
- una posibilidad de valorizar como combustible derivados sulfurados.

La figura 1 representa un dispositivo de fabricación de silicato que comprende un reactor seguido por una cuba de refinado.

La figura 2 es un esquema de una variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, que funciona en bucle y conduce a una sílice precipitada.

La figura 1 representa un reactor 1 dotado de quemadores sumergidos 2 y que comprende un sistema 3 de introducción de materiales sólidos (arena, sulfato, carbón, azufre, etc) bajo el nivel de la masa de reacción 4, escapándose los humos por la chimenea 5. El silicato bruto pasa por la garganta 6 a la cuba de afinado 7 también dotada de al menos un quemador sumergido de llama más oxidante que los del reactor. Los humos generados en la cuba de refinado se escapan por la chimenea 8. El silicato refinado 9 se recupera por el vertedero 10.

La figura 2 muestra cómo el silicato fabricado de acuerdo con la invención puede ser reatacado por ácido sulfúrico producido en el reactor de fusión para preparar sílice precipitada de tamaño de partícula calibrado. El silicato por una parte y el sulfato por otra giran en bucle en este procedimiento. El ácido sulfúrico gira también en bucle, pudiéndose crear llegado el caso un excedente según la naturaleza del combustible y/o reductor utilizado.

### Ejemplo 1

Se utiliza un horno de fusión dotado de un quemador sumergido seguido de una cuba de refinado dotada de un quemador sumergido. El horno y la cuba son ambos cilíndricos (eje vertical) y los dos tienen una superficie en el suelo de  $0,07\text{ m}^2$ . Los quemadores sumergidos (horno y cuba) funcionan los dos en estequiometría con metano y oxígeno puro (por tanto el oxígeno se consume totalmente en cada llama de quemador). Se introduce en el horno arena y

## ES 2 361 265 T3

5 sulfato sódico en una relación que permite la obtención de un silicato sódico que tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3,5. Se introduce además coque, que sirve de exceso de combustible/reductor, a nivel de 0,5 moles de carbono por mol de sulfato introducido. La producción es de 3 toneladas por día y por  $\text{m}^2$ . El horno y la cuba funcionan ambos a  $1300^\circ\text{C}$ . El redox en salida del horno es de 0,7 (relación en peso  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  total) y el  $\text{SO}_3$  residual ( $\text{SO}_3$  disuelto por el silicato) es de 0,42% en peso (mensurable por fluorescencia X o por analizador de carbono/azufre), lo que indica que el rendimiento de la reacción en el horno es del orden de 98%. En la cuba de refinado, el sulfato residual va a reaccionar con el reductor residual. En la salida de la cuba se obtiene un silicato de fórmula  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5(\text{SiO}_2)$  translúcido e incoloro cuyo  $\text{SO}_3$  residual (desprendimiento de  $\text{SO}_3$  a partir del sulfato residual) es inferior a 0,05%. El redox es aquí 0,20.

10

### Ejemplo 2

15 Se procede como para el ejemplo anterior, salvo que el quemador sumergido de la cuba de refinado funciona con insuficiencia de oxígeno (llama reductora de -15% de caudal de oxígeno con respecto a la estequiometría). En la salida de la cuba se obtiene un silicato de fórmula  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5(\text{SiO}_2)$  translúcido e incoloro cuyo  $\text{SO}_3$  residual es inferior a 0,05%. El redox es aquí 0,55.

### 20 Ejemplo 3 (comparativo)

25 Se procede como en el ejemplo 1, salvo que no se añade exceso en forma de coque. Se encuentran en el silicato final inclusiones visibles a simple vista de sulfato sódico. El  $\text{SO}_3$  residual es superior a 1%. Esto indica un rendimiento de reacción muy inferior al del ejemplo 1. El sulfato introducido no se ha descompuesto suficientemente. El enriquecimiento en sílice es demasiado fuerte, la masa de reacción se vuelve rápidamente demasiado viscosa y se debe para el reactor.

### 30 Ejemplo 4

35 Se procede como para el ejemplo 1, salvo que se reemplaza el exceso de reductor en forma de coque por un exceso de reductor en forma de neumáticos usados cuya composición es prácticamente: 2% en peso de azufre, 80% en peso de carbono, 18% en peso de hidrógeno. Ese reductor se introduce en una cantidad que representa 5% de la masa de sulfato sódico introducido. Se obtiene un silicato que contiene 0,1% de  $\text{SO}_3$  residual y cuyo redox es 0,5. La presencia de azufre en el reductor permite producir ácido sulfúrico suplementario.

40

45

50

55

60

65

## ES 2 361 265 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de silicato de un elemento elegido entre alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, que comprende una reacción entre sílice y un sulfato de dicho elemento en un reactor dotado de al menos un quemador sumergido en una mesa en fusión, estando alimentado dicho quemador sumergido por un gas que comprende oxígeno, siendo introducido en el reactor un exceso de combustible reductor con respecto al oxígeno consumido eficazmente.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque el exceso de combustible reductor es un sólido o líquido fuente de carbono.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el exceso de combustible reductor es un sólido o líquido fuente de azufre.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el exceso de combustible reductor es un gas fuente de azufre.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la fase silicato en la masa de reacción presenta una viscosidad comprendida entre 50 y 3000 poises.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la fase silicato en la masa de reacción presenta una viscosidad comprendida entre 100 y 1000 poises.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la masa de reacción tiene una temperatura comprendida entre 1000 y 1500°C.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la masa de reacción tiene una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el exceso de combustible es suficiente para que el silicato no contenga inclusión de sulfato.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el exceso de combustible representa 0,1 a 2 moles de equivalente de carbono y/o azufre por mol de sulfato.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque el exceso de combustible representa 0,3 a 1 moles de equivalente de carbono y/o azufre por mol de sulfato.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el reactor está seguido por una cuba de refinado del silicato que sale del reactor.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la temperatura del silicato en la cuba de refinado está comprendida entre la misma temperatura que en el reactor y 150°C por debajo de la temperatura en el reactor.
- 70 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la temperatura del silicato en la cuba de refinado está comprendida entre 50°C por debajo de la temperatura en el reactor y 150°C por debajo de la temperatura en el reactor.
- 75 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque la cuba está dotada de al menos un quemador sumergido.
- 80 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado** porque el redox del hierro en el silicato que sale de la cuba es inferior a 0,5.
- 85 17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el silicato es de fórmula  $M_xO_y \cdot n(SiO_2)$  en la que  $M_xO_y$  es  $Na_2O$  o  $K_2O$  y  $n$  representa un número de moles comprendido entre 1 y 4.
- 90 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque  $n$  está comprendido entre 1,3 y 4.
- 95 19. Procedimiento de preparación de sílice precipitada que comprende
  - una etapa a) de preparación de un silicato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, estando dotado el reactor de una chimenea, la cual está dotada de un sistema de recuperación de los óxidos de azufre conducentes a ácido sulfúrico.

## ES 2 361 265 T3

- una etapa b) de ataque ácido del silicato producido en a) por ácido sulfúrico producido en a), que conduce a sílice precipitada por una parte y a sulfato de dicho elemento por otra parte, siendo este último reciclado en a).

5 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la sílice precipitada presenta un tamaño comprendido entre 0,5 y 300 nm.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

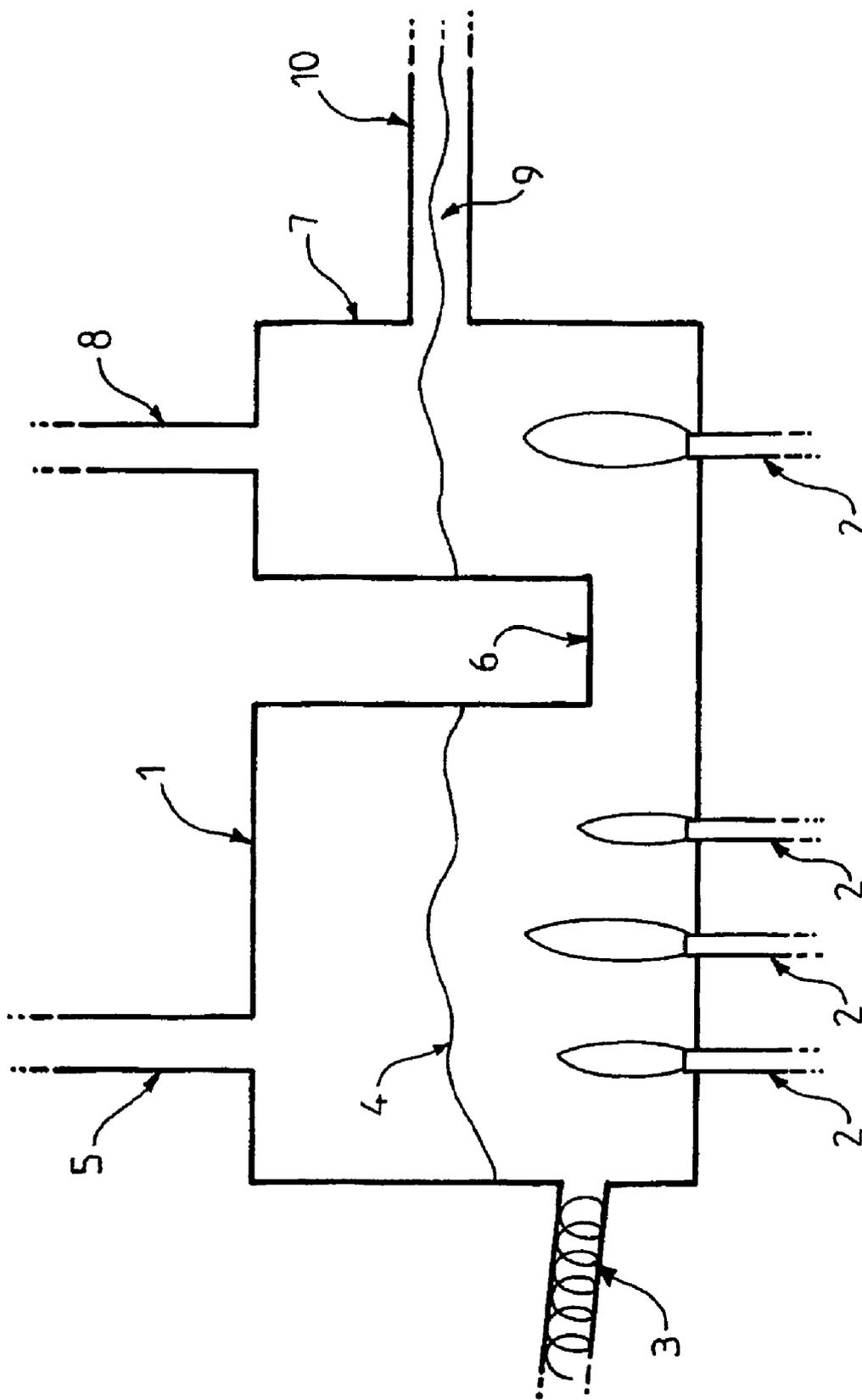


FIG.1

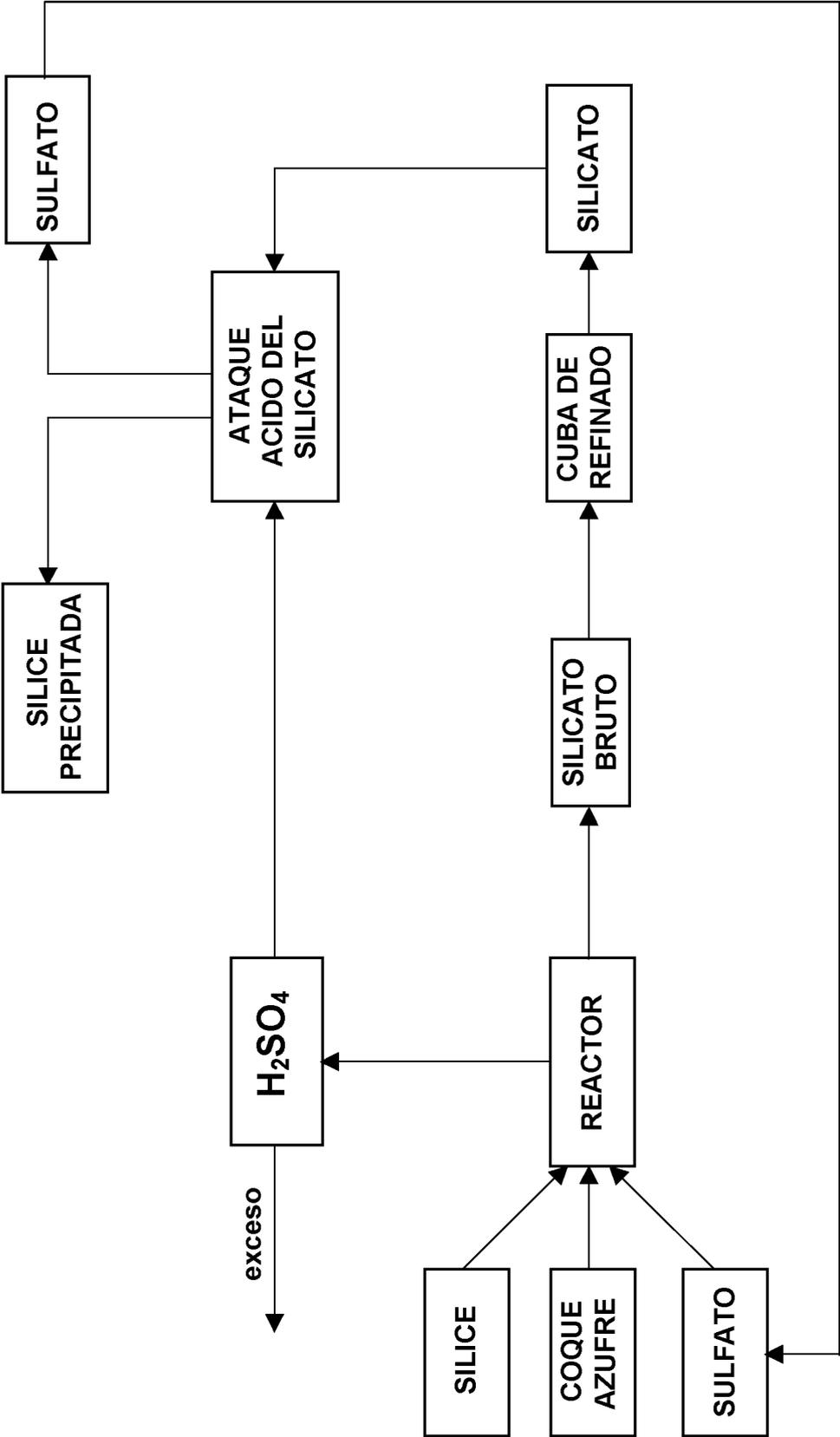


FIG. 2