

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 130**

51 Int. Cl.:

C01B 33/148 (2006.01)

B01D 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009** **E 09745997 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012** **EP 2276699**

54 Título: **Nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada**

30 Prioridad:

25.04.2008 FR 0852796

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

19.02.2013

73 Titular/es:

RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de la Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR

72 Inventor/es:

SOUA, ZIED y
BOITELLE, CYRIL

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 396 130 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

Nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada.

5 La presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de preparación de sílice precipitada.

La sílice precipitada se utiliza desde hace mucho tiempo como carga blanca reforzante en los elastómeros, y en particular en los neumáticos.

10 La preparación de sílice precipitada se efectúa por precipitación de silicato, en particular un silicato de metal alcalino, con un agente acidificante, seguida de una etapa de separación por filtración para obtener una torta de filtración y de una etapa de lavado de dicha torta, en particular con el objetivo de eliminar las sales solubles formadas durante la etapa de acidificación, que pueden resultar perjudiciales para las aplicaciones del producto obtenido, y después de una etapa eventual de desagregación de la torta de filtración y de una etapa de secado, por ejemplo mediante
15 atomización, de dicha torta.

Durante la filtración de la suspensión de sílice precipitada, la etapa de lavado corresponde la mayoría de las veces a aproximadamente el 40% del tiempo del ciclo global, que comprende en particular las etapas de filtración, lavado y compactación.

20 Así, uno de los objetivos de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento que permite reducir el tiempo de lavado, conservando ventajosamente el rendimiento final, a saber el índice residual de sales solubles con respecto a la sílice.

25 Uno de los objetivos de la presente invención consiste por lo tanto preferentemente en aumentar la productividad del procedimiento de preparación de sílice precipitada, en particular con respecto a los procedimientos del estado de la técnica, y esto en general, en por lo menos aproximadamente el 5%, en particular en por lo menos aproximadamente el 20%, por ejemplo hasta aproximadamente el 50%.

30 Otro objetivo de la presente invención consiste en reducir la cantidad de agua utilizada durante la preparación de sílice precipitada, en particular con respecto a los procedimientos del estado de la técnica.

En particular, con estos objetivos, la filtración y el lavado están agrupados en una sola operación en el procedimiento según la invención.

35 Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de sílice precipitada que incluye una etapa de filtración y de lavado de una suspensión acuosa (S), procediendo dicha suspensión (S) de la reacción de un silicato con un agente acidificante, comprendiendo dicho procedimiento las etapas en las que:

40 (a) se filtra una primera parte (S1) de la suspensión de sílice precipitada (S), con lo cual se forma una torta (G1), después se lava dicha torta (G1) y se forma una suspensión (S'1) poniendo en suspensión, en particular mediante dilución con agua, la torta (G1) lavada así obtenida;

45 (b) se filtra una segunda parte (G2) de la suspensión (S), con lo cual se obtiene una torta (G2); y

(c) se filtra dicha suspensión (S'1), procedente de la etapa (a), a través de la torta (G2) obtenida al final de la etapa (b), utilizada así a título de precapa de filtración.

50 Al final de la etapa (c), una nueva torta (G3) se forma sobre la torta (G2) para formar una torta global (G4) que corresponde a la asociación de las tortas (G2) y (G3).

La suspensión (S) de sílice precipitada puede, de manera general, ser cualquier dispersión a base de partículas de sílice precipitada. El término "sílice precipitada" designa, en el sentido de la presente descripción, cualquier sílice obtenida por reacción de un silicato con un ácido, según cualquier modo de preparación, en particular por adición de
55 un ácido sobre un pie de cuba de silicato, o bien mediante adición simultánea, total o parcial, de ácido y de silicato sobre un pie de cuba de agua, o de silicato. La suspensión (S) es generalmente un caldo de sílice tal como el obtenido al final de dichas reacciones, al cual se le puede añadir eventualmente diferentes aditivos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de sílice precipitada sin limitación a un tipo particular de sílice precipitada.

60 Preferentemente, la sílice precipitada presente en la suspensión (S) es una sílice de precipitación que, una vez secada, posee una superficie específica BET comprendida generalmente entre 80 y 500 m²/g, en particular entre 100 y 350 m²/g, por ejemplo entre 120 y 260 m²/g, y una superficie específica CTAB comprendida entre 80 y
65 400 m²/g, y en particular entre 100 y 300 m²/g, por ejemplo entre 100 y 240 m²/g. La superficie específica BET se determina según el método de BRUNAUER - EMMET - TELLER descrito en "The journal of the American Chemical

Society", Vol. 60, página 309, febrero de 1938 y que corresponde a la norma NF ISO 9277 (diciembre de 1996). La superficie específica CTAB es la superficie externa, que puede ser determinada según el método descrito en la norma NF ISO 5794-1 (febrero de 2006, 2ª edición 2006-03).

5 A título de sílices de precipitación particularmente adaptadas para la aplicación del procedimiento de la invención, se pueden citar en particular las sílices de precipitación obtenidas según los procedimientos descritos por ejemplo en las solicitudes EP 0 520 862, WO 95/09127, WO 95/09128, WO 98/54090 o WO 03/016215.

10 La etapa (a) mencionada anteriormente de puesta en suspensión de la torta (G1) lavada corresponde a la etapa de repulpado de dicha torta. (G1) se designa asimismo torta repulpada.

La etapa (b) mencionada anteriormente consiste en formar una torta (G2) que en lo sucesivo se designa también precapa.

15 El procedimiento según la presente invención consiste por lo tanto, en una primera etapa, en formar una precapa de torta (G2), por filtración de la suspensión (S2), y después en filtrar sobre esta precapa un caldo que contiene ventajosamente un bajo contenido en sal soluble, en particular en sulfato (suspensión (S'1)).

20 El procedimiento de la presente invención comprende dos etapas principales. Durante la primera etapa, se forma una precapa de torta filtrando el caldo de sílice que procede de la reacción de precipitación (suspensión (S2)). Esta suspensión y la precapa resultante contienen una cantidad de sal soluble, en particular de sulfato, que varía de un grado de sílice a otro. Contienen asimismo unos aglomerados (denominados también flóculos) formados a causa de las fuerzas de interacción entre las partículas sólidas. Como consecuencia, la resistencia específica de la precapa es más bien baja ya que está formada por unos flóculos, aumentando así su porosidad.

25 La segunda etapa de filtración consiste en filtrar sobre la precapa un caldo obtenido mediante repulpado de una torta de sílice previamente formada por filtración seguida de un lavado de la suspensión de sílice (S1). Este caldo contiene, con respecto al caldo procedente de la reacción, una mayor cantidad de finas partículas tras la acción del lavado y del repulpado.

30 Cuando el caldo "limpio" (o suspensión (S'1)) entra en contacto con la precapa, se forma una segunda torta. El líquido contenido en este segundo caldo empuja progresivamente el líquido contenido en la precapa (que contiene una cantidad importante de sal soluble, en particular de sulfato). Así, al final de la filtración, sólo queda en la torta el líquido que procede del caldo "limpio".

35 La concentración en sal soluble, en particular en sulfato, en la torta final, después de las dos etapas de filtración, no es obligatoriamente igual a la del caldo utilizado durante la segunda etapa de filtración. El repulpado permite liberar la sal soluble, en particular el sulfato, que esté contenida en los aglomerados y que no hubiera sido posible quitar mediante un lavado cruzado clásico.

40 Un escurrido final por compactación permite evacuar una cantidad suplementaria de sal soluble, en particular de sulfato, para obtener una torta final que contiene una cantidad mínima de sal soluble, en particular de sulfato.

45 El procedimiento de la presente invención se designa asimismo como procedimiento por filtración con autoprecapa (FAP).

Tal como se ha mencionado anteriormente, la filtración con auto-precapa permite reducir sustancialmente el tiempo de lavado, así como la cantidad de agua consumida.

50 Esta disminución del tiempo de lavado permite disminuir el tiempo del ciclo.

55 Así, el procedimiento de la presente invención permite reducir el tiempo del ciclo total (desde la carga de los filtros, en particular filtros-prensas, hasta la filtración de los lodos). En los procedimientos clásicos del estado de la técnica, el tiempo de ciclo es del orden de 6000 segundos; en el marco del procedimiento de la invención con filtración con auto-precapa, el tiempo de ciclo es, de manera ventajosa, inferior a 6000 segundos, preferentemente inferior a 5000 segundos, incluso inferior a 3500 segundos y, en particular, es igual a aproximadamente 3000 segundos.

Esta disminución del tiempo da como resultado un aumento de la productividad.

60 Se puede aportar una ganancia suplementaria aumentando la cantidad de sílice por ciclo. En efecto, el caldo obtenido después del repulpado (suspensión S'1) contiene menos flóculos que un caldo de reacción (S), por lo tanto (S'1) contiene más agua libre fácil de evacuar por filtración. La torta procedente de la filtración de (S'1) es entonces más compresible, y por lo tanto su grosor disminuye con respecto al de una torta que procede de un caldo de reacción (S). Esta diferencia de grosor con respecto a una torta formada por un caldo de reacción ordinario (S) se puede utilizar para cargar más sílice, y por lo tanto más caldo.

65

El procedimiento según la presente invención permite obtener asimismo una sílice precipitada que presenta un índice de sal soluble, en particular de sulfato, de como máximo el 2%, preferentemente de como máximo el 1,6%, en particular inferior a 1%, y por ejemplo inferior a 0,3%. Este bajo índice de sal soluble, en particular de sulfato, favorece ciertas aplicaciones, en particular en los elastómeros o las siliconas. Se puede considerar asimismo por ejemplo, a la vista de las propiedades de absorción, unas aplicaciones en el campo del papel o de los soportes de líquidos, en particular utilizados en la alimentación animal (tales como las vitaminas (vitamina E en particular), el cloruro de colina). Se pueden prever asimismo unas aplicaciones en el campo de la modificación de reología de medio, por ejemplo como agente espesante para dentífrico. Se pueden prever asimismo unas aplicaciones como aditivo anti-aglomerante o viscosificante o como elemento para separadores de baterías.

De manera ventajosa, la sequedad (o contenido en extracto seco) de las tortas obtenidas al final del procedimiento por filtración con auto-precapa es superior al 20%, preferentemente superior al 22%, comprendida en particular entre 23 y 30%, comprendida por ejemplo entre 23 y 27%, en peso. Así, se ha constatado que la ganancia en sequedad con respecto a los procedimientos clásicos es, en general, de aproximadamente por lo menos 2 a 3%, lo cual provoca entonces una ganancia del orden de por lo menos 12% sobre la cantidad de agua a evaporar por tonelada de producto terminado y por lo tanto una ganancia correspondiente sobre la energía consumida en el secado.

El procedimiento según la presente invención permite también librarse de los inconvenientes de los procedimientos del estado de la técnica tales como los procedimientos de lavado cruzado o de lavado con agua por el núcleo central.

Más particularmente, el lavado cruzado adolece habitualmente del inconveniente de ser largo ya que el agua atraviesa toda la torta en diagonal. Asimismo en general es consumidor de agua. En efecto, durante el lavado, los caminos preferentes en la torta se crean bajo el efecto de la presión de lavado y por lo tanto, para poder extraer el máximo de sales, debe pasar una cantidad bastante importante de agua.

En lo que se refiere al lavado por el núcleo después de la etapa de filtración, el agua crea unos caminos preferentes (o "by-pass") a través de la torta y se dirige favorablemente hacia los orificios que se sitúan por ejemplo arriba a la derecha y abajo a la izquierda. Esto tiene generalmente por resultado tener los dos cuartos de la torta arriba a la derecha y abajo a la izquierda bien lavados y los dos cuartos de la torta arriba a la izquierda y abajo a la derecha muy mal lavados.

El procedimiento según la invención de filtración con auto-precapa permite resolver el problema de los caminos preferentes. En efecto, gracias a la presencia de partículas sólidas de sílice en el caldo repulpado, los caminos preferentes se taponan rápidamente y el agua se reparte de una manera homogénea sobre toda la torta.

Según un modo de realización ventajoso de la invención, la relación másica entre la cantidad de sílice seca en la torta o la precapa (G2) y la cantidad de sílice seca en la torta repulpada (G1) está comprendida entre 50/50 y 85/15.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza preferentemente porque además la etapa de resuspensión de la torta (G1) lavada se efectúa en presencia de 15 a 60 g/l de sílice en la suspensión (S'1).

Según un modo de realización particular de la invención, las etapas de filtración (b) y (c) se efectúan sobre filtro-prensa.

La utilización de filtro(s)-prensa(s) permite hacer una compactación y puede permitir por lo tanto eliminar por escurrido una cantidad suplementaria de sales solubles, en particular de sulfatos.

Según otro modo de realización particular de la invención, la etapa de filtración (a) se efectúa sobre filtro rotativo.

En el marco del procedimiento de la presente invención, es posible combinar la utilización de filtros-prensas y de filtros rotativos.

En el procedimiento según la invención, la suspensión (S) contiene habitualmente una sal procedente del agente acidificante que se ha utilizado para precipitar la sílice; más particularmente, la suspensión (S) contiene sulfato de sodio.

En general, dicha suspensión (S) contiene del 5 al 30%, en particular del 10 al 20% en peso de sal procedente del agente acidificante que se ha utilizado para precipitar la sílice, y en particular de sulfato de sodio.

Según un modo de realización preferido del procedimiento de la invención, la etapa (c) de filtración, al final de la cual se obtiene una torta de filtración (G4), está seguida de una etapa de secado de dicha torta obtenida.

Esta etapa (c) también puede, llegado el caso, estar seguida de cualquier etapa de conformado de la torta (G4).

El procedimiento según la presente invención permite disminuir el consumo de agua. Preferentemente, en el marco

del procedimiento de la invención, la cantidad de agua consumida está comprendida entre 5 y 10, en particular entre 6 y 8 kilogramos de agua por kilogramo de sílice seca.

5 De manera ventajosa, las telas de filtración utilizadas en el procedimiento según la invención pueden tener una vida útil más larga que la de las telas empleadas en los procedimientos del estado de la técnica.

Por último, el procedimiento de la invención permite mejorar la productividad no solo al nivel del propio filtro, sino de la etapa de filtración lavado global en el procedimiento de fabricación de sílice.

10 Ejemplos

Ejemplo 1: Modo laboratorio

1. Suspensión

15 La suspensión utilizada (S) es un caldo de sílice Z1165MP que presenta las características siguientes:

Temperatura	70°C
pH	4,4 - 5,2
Humedad	90,0 - 90,2%

20 Durante las manipulaciones, se coloca el caldo al baño maría con el fin de mantener su temperatura.

2. Filtración

25 El caldo procedente de la reacción de precipitación (S) se coloca en la bandeja de alimentación y después se filtra a 4 bares, hasta la obtención de 80 ml de filtrado que indica la formación de la precapa (G2) (mitad de la cámara llenada) y el final de la primera etapa de filtración.

30 Durante la segunda etapa, el caldo (S'1) procedente de la torta (G1) lavada y repulpada se filtra con la misma presión de 4 bares hasta la formación de una segunda torta sobre la precapa. La filtración se detiene después de la obtención de 80 ml suplementarios de filtrado. El filtrado de esta torta, pobre en sulfatos, atraviesa la precapa y arrastra con él los sulfatos que contiene. La compactación permite evacuar cualquier exceso de sulfatos. Se obtiene una torta final con una cantidad de sulfatos inferior al 1% en peso.

3. Resultados

35 Los resultados están indicados en la figura 1, que representa la curva de control de la conductividad (mS/cm) del filtrado durante el procedimiento de la invención en función del volumen de filtrado (ml). Las mediciones se han efectuado sobre unas muestras de 10 ml de filtrado. En esta curva, se distinguen dos partes: una primera parte, entre $V = 0$ ml y $V = 80$ ml, que corresponde a la filtración del caldo procedente de la reacción (etapa (b) del procedimiento) y una segunda parte, entre $V = 80$ ml y $V = 160$ ml, que corresponde a la filtración del caldo que contiene una cantidad muy baja de sulfato (etapa (c) del procedimiento).

En la primera parte de la curva (primera etapa de filtración), la conductividad del filtrado es constante (es el caso de una filtración clásica). Sobre la segunda parte de la curva (segunda etapa de filtración), se observan dos fases.

45 Una primera fase se sitúa entre $V = 80$ ml y $V = 130$ ml, en la que la conductividad es constante y es igual a la conductividad del líquido contenido en la precapa. Esto se debe al hecho de que el líquido que procede de la suspensión "limpia" empuja al que contiene los sulfatos (inicialmente atrapados en la precapa) por efecto de pistón.

50 Al final de la filtración, se observa una caída de conductividad que indica el empobrecimiento de la precapa en sulfato (segunda fase, $V > 130$ ml). La conductividad del líquido de compactación es igual a 2 mS/cm.

Se han realizado cinco ensayos y los resultados se presentan en la tabla siguiente:

Proporción	Duración 1ª filtración	Duración 2ª filtración	Duración total de filtración	% de sulfatos
50-50	48 s	200 s	248 s	0,6
50-50	45 s	220 s	265 s	0,8
50-50	51 s	198 s	249 s	0,6
50-50	48 s	210 s	258 s	0,7
50-50	47 s	200 s	247 s	0,6

55 En la primera columna de esta tabla aparece la relación en sílice (sólida) contenida en la precapa (G2)/sílice (sólida) contenida en la segunda torta (G3). En este ejemplo, la misma cantidad de sílice seca está así contenida en la

ES 2 396 130 T3

precapa (G2) y en la torta que se forma encima (G3).

Se debe observar que durante la segunda etapa de filtración se filtra un caldo que contiene más partículas finas que un caldo procedente de la reacción de precipitación. Se han efectuado así unas mediciones de granulometría sobre un caldo procedente de la reacción y un caldo procedente de una torta lavada y repulpada.

Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

Diámetro	Caldo de reacción	Caldo repulpado
D (0,1), μm	14,2	8,3
D (0,5), μm	95,4	28,7
D (0,9), μm	422,1	127,1

Se recuerda que el valor dado para D (0,1) significa que 10% en volumen de las partículas sólidas tienen un diámetro inferior a este valor; asimismo, el valor dado para D (0,5) significa que 50% en volumen de las partículas sólidas tienen un diámetro inferior a este valor y el valor dado para D (0,9) significa que 90% en volumen de las partículas sólidas tienen un diámetro inferior a este valor.

En una filtración clásica, los inconvenientes relativos a la filtración de una suspensión que contiene una cantidad importante de finas partículas residen, por un lado, en la resistencia específica elevada de la torta, lo cual se traduce por una duración de filtración bastante larga y, por otra parte, en el riesgo de taponamiento de las telas de filtración.

Estos dos inconvenientes se reducen en gran medida por la presencia de la precapa.

En efecto, durante la primera etapa de filtración, la suspensión y la precapa formada contienen unos aglomerados obtenidos gracias a unas fuerzas de interacción entre las partículas sólidas. Estos flóculos protegen las telas de filtración contra el taponamiento por las finas partículas del segundo caldo. Esto se puede verificar mediante unas mediciones de turbidez.

Ejemplo 2

El caldo de reacción (S) utilizado en este ejemplo es un caldo de reacción de Z1165MP industrial. El "slurry" repulpado (S'1) se prepara a partir de una torta procedente de la suspensión S lavada y resuspendida a 35 g/l en SiO_2 .

Se ha utilizado el modo de realización siguiente:

- carga en el filtro de 690 litros del caldo de reacción (S) que permite la formación de la precapa (G1);
- carga en el filtro de 215 litros de slurry repulpado (S'1);
- compactación (obtención de una torta G3).

La tabla siguiente caracteriza el producto obtenido así como las prestaciones de este tipo de filtración.

Caldo de reacción (S)	Slurry repulpado (S'1)	Duración del ciclo	Sequedad de la torta (G3)	Sulfatos residuales	Índice de lavado	Productividad global de la etapa
% de sílice	% de sílice	(S)	(%)	(%)	(kg de agua para 1 kg de sílice)	($\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$)
83	17	1350	23,4	0,6	5,1	6,2

La sequedad se mide sobre una torta después de la compactación. La torta se coloca en una termo-balanza Sartorius a 160°C durante 40 minutos.

Se constata una ganancia del 56% en productividad global de la etapa filtración lavado con respecto al procedimiento estándar y una disminución de agua de lavado del 64%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de sílice precipitada que incluye una etapa de filtración y de lavado de una suspensión acuosa (S), que comprende las etapas en las que:
- (a) se filtra una primera parte (S1) de la suspensión de sílice precipitada (S), por lo cual se forma una torta (G1), y después se lava dicha torta (G1) y se forma una suspensión (S'1) poniendo en suspensión, en particular mediante dilución con agua, la torta (G1) lavada así obtenida;
- 10 (b) se filtra una segunda parte (S2) de la suspensión (S), por lo cual se obtiene una torta (G2); y
- (c) se filtra dicha suspensión (S'1), procedente de la etapa (a), a través de la torta (G2) obtenida al final de la etapa b), utilizada a título de precapa de filtración.
- 15 2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación másica entre la cantidad de sílice seca en la precapa (G2) y la cantidad de sílice seca en la torta repulpada (G1) está comprendida entre 50/50 y 85/15.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la etapa de resuspensión de la torta (G1) lavada se efectúa en presencia de 15 a 60 g/l de sílice en la suspensión (S'1).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las etapas de filtración (b) y (c) se efectúan sobre filtro-prensa.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la etapa de filtración (a) se efectúa sobre filtro rotativo.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la suspensión (S) contiene sulfato de sodio.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la suspensión (S) contiene de 5 a 30%, en particular de 10 a 20% en peso de sulfato de sodio.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la etapa (c) está seguida de una etapa de secado de la torta obtenida al final de dicha etapa (c).

