

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 637**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/956** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2012 PCT/FR2012/051548**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2012 E 12744043 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2729412**

54 Título: **Proceso de fabricación de carburo de silicio**

30 Prioridad:

**06.07.2011 FR 1156096**

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

**15.01.2018**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CERAMIC MATERIALS AS  
(100.0%)  
PO Box 113  
4792 Lillesand, NO**

72 Inventor/es:

**ALEONARD, BRUNO;  
DI PIERRO, SIMONPIETRO y  
SCHWARTZ, MATTHIEU**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 649 637 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

Proceso de fabricación de carburo de silicio

La invención se refiere a un nuevo proceso de fabricación de carburo de silicio.

5 El carburo de silicio es un material extremadamente raro en estado natural, debido a las condiciones particulares necesarias para su síntesis (temperatura muy alta, atmósfera muy reductora). Sin embargo, este material presenta numerosas ventajas, principalmente debido a su dureza muy elevada y a sus propiedades refractarias. En concreto, se utiliza como abrasivo o incluso en la construcción de hornos, pero también más recientemente como semi-conductor de banda ancha. Según otra aplicación más reciente, se utiliza igualmente como material poroso para la fabricación de filtros de partículas. Todas estas aplicaciones explican que la demanda de este material sea muy importante y esté en aumento actualmente.

De manera conocida, se puede sintetizar el carburo de silicio por calentamiento del silicio sobre un precursor carbonado o por reducción de un precursor de silicio por un precursor carbonado.

De manera más precisa, según este segundo modo, el carburo de silicio se produce, esencialmente, a partir de una fuente carbonada y de una fuente de silicio.

15 El proceso de fabricación más común es el proceso Acheson, que consiste en calentar eléctricamente una resistencia dentro de una mezcla de dos materias primas para dar lugar a la reacción simplificada:



a una temperatura superior a 1500°C, e incluso muy superior a 2000°C en el seno de la zona de reacción.

20 De manera conocida, se emite una gran cantidad de gases, en general al aire libre, ya sea durante la fase en la que se calienta el horno, durante la fase de síntesis del carburo de silicio o incluso durante el enfriamiento.

La fuente de silicio, en general, es arena de una pureza superior al 95% en SiO<sub>2</sub> (preferiblemente superior a 99% en SiO<sub>2</sub>). La fuente de carbono es, en general y preferiblemente, coque de petróleo (residuo de la destilación del petróleo). Este coque de petróleo es pobre en cenizas minerales (menos de 1% en general, medidas según la norma ISO 1171). Contiene igualmente azufre (de 0,2 a 5%, en general según la norma ISO 19579) y especies volátiles (frecuentemente alrededor de 10%, según la norma ISO 562).

En la presente descripción, a menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes se dan en peso, en base a materia seca.

30 En tales coques de petróleo, el contenido elemental másico en hidrógeno, también denominado TEMH en la descripción, típicamente es del orden de 4%. El valor de TEMH según la invención se mide según la norma ISO TS 12902.

La utilización de tal coque durante la fabricación del SiC puede conducir a un impacto indeseable en términos de higiene, de seguridad o de medio ambiente (HSE), por producción de especies gaseosas nocivas tales como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, mercaptanos, compuestos aminados, orgánicos aromáticos.

35 Las especies condensables de tipo alquitranoes o HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos), igualmente indeseables desde el punto de vista HSE, pueden degradarse igualmente en grandes cantidades, en función de la fuente de carbono. Debe observarse que las fuentes puras en carbono (>99% en C) son mucho más caras e incompatibles con una producción de masa.

40 Para resolver el problema de la liberación de gases durante el proceso Acheson, la patente US 3.976.829 describe un proceso de fabricación de SiC que comprende medios de recogida de los gases. De manera más precisa, se propone en esta publicación poner medios de cobertura adicionales encima de mezcla reactiva dispuesta alrededor de la resistencia eléctrica del horno Acheson, acoplados a los medios de recogida de productos gaseosos emitidos durante la síntesis del SiC. Los gases recogidos después se tratan y/o queman, de manera que se evita la emisión de gases reducidos nocivos. Sin embargo, esta técnica necesita una manipulación y un control del proceso delicados. En concreto, los gases del proceso son tóxicos y/o explosivos, típicamente con una mezcla gaseosa que comprende del orden de 50% en volumen de CO y de 30% en volumen de H<sub>2</sub>. Una mezcla de este tipo provoca y requiere un control muy fino y difícil de los gases presentes bajo la cobertura. Un ajuste de este tipo resulta aún más difícil porque el proceso Acheson experimenta, de manera conocida, algunas erupciones gaseosas debido a sobrepresiones locales. Durante tales fenómenos, la cobertura dispuesta encima del horno puede perder rápidamente su utilidad y, peor aún, hasta el extremo de generar explosiones importantes debido al almacenamiento de un volumen de gases explosivos potencialmente incontrolado encima del horno. Además, las fuertes emisiones de especies condensables (HAP) durante el proceso Acheson provocan el ensuciamiento rápido de los conductos y otros medios utilizados para la recogida y la evacuación de los gases, lo que hace costosa y compleja la gestión de dicha instalación.

5 La presente invención tiene como objetivo, según un primer aspecto, proponer un proceso alternativo de fabricación de SiC a partir de un coque cargado en compuestos hidrogenados (es decir, un porcentaje en peso de hidrógeno contenido de al menos 2%, incluso de al menos 3% al principio), más particularmente un coque de petróleo, de carbono o a partir de biomasa, que permite limitar las liberaciones de especies nocivas durante las fases de aumento de la temperatura del horno, de síntesis de SiC y de enfriamiento del horno.

Sin alejarse del marco de la invención, pueden utilizarse igualmente otras fuentes de carbono tales como los coques obtenidos a partir de biomasa o de carbono.

De manera más precisa, por aplicación del presente proceso, es posible obtener numerosas ventajas durante los procesos de producción de SiC:

- 10 - menores emisiones de gases (excepto CO, que es intrínseco a la reacción (1)) y de especies condensables (HAP) y de sus efectos indeseables (riesgos de toxicidad, olores, sobrepresiones), en concreto en el caso de emisiones al aire libre,
- en concreto, menores emisiones de gases sulfurados para la fracción de azufre débilmente enlazada, y menores emisiones de compuestos aminados,
- 15 - eliminación de partículas finas (susceptibles de desprenderse) por la aglomeración de partículas carbonadas.

Según otro aspecto, el proceso objeto de la presente invención permite además, en sus condiciones específicas de implementación, una bajada en el consumo energético de la reacción global de formación del SiC, en particular del consumo energético eléctrico del horno, en comparación con un proceso de tipo Acheson realizado en las condiciones habituales.

De manera más precisa, la presente invención se refiere a un proceso de fabricación de SiC, en el que las emisiones de contaminantes están minimizadas, que comprende la reducción de la sílice por el carbono, consistiendo dicho proceso en calentar eléctricamente una resistencia dentro de una mezcla de materias primas que consiste en a) una fuente carbonada seleccionada entre coques, en concreto de petróleo y b) una fuente de silicio, en concreto una sílice de pureza superior a 95% en SiO<sub>2</sub>, para dar lugar a una temperatura superior a 1500°C a la reacción simplificada:



Dicho proceso se caracteriza por que dicha fuente carbonada experimenta previamente un tratamiento de eliminación del hidrógeno contenido, de tal manera que su contenido elemental en hidrógeno (TEMH) sea inferior a 2% en peso.

El proceso según la invención comprende, en concreto, las siguientes etapas:

- mezclar materias primas que consisten en una fuente carbonada seleccionada entre coques cuyo contenido elemental en hidrógeno (TEMH) sea superior a 2% en peso, incluso superior a 3%, y una sílice de pureza superior a 95% en SiO<sub>2</sub>,
- 35 - someter dicha fuente carbonada, antes de su mezcla con la sílice, a un tratamiento de eliminación del hidrógeno contenido, de tal manera que su contenido elemental en hidrógeno (TEMH) sea inferior a 2% en peso.
- calentamiento eléctrico de dicha mezcla de materias primas por una resistencia dispuesta en el seno de la misma, hasta una temperatura superior a 1500°C para dar lugar a la reducción del óxido de silicio por el carbono, a una temperatura superior a 1500°C, según la reacción simplificada:



Por minimización de las emisiones de contaminantes, se entiende, en concreto, en el sentido de la presente invención:

- 45 - un contenido en volumen en H<sub>2</sub> de los gases emitidos por el horno (como promedio durante la fase de formación del SiC, antes de cualquier dilución, en concreto atmosférica, y antes de cualquier otro tratamiento) inferior a 10% en volumen, preferiblemente inferior a 5%, incluso a 1%,
- un contenido en volumen en CH<sub>4</sub> de los gases emitidos por el horno (como promedio durante la fase de formación del SiC, antes de cualquier dilución, en concreto atmosférica, y antes de cualquier otro tratamiento) inferior a 1% en volumen, preferiblemente inferior a 0,5%, incluso a 0,1%,
- 50 - un contenido en volumen en H<sub>2</sub>S de los gases emitidos por el horno (como promedio durante la fase de formación del SiC, antes de cualquier dilución, en concreto atmosférica, y antes de cualquier otro tratamiento)

inferior a 1000 ppm vol, preferiblemente inferior a 500 ppm vol,

- un contenido en volumen en SO<sub>2</sub> de los gases emitidos por el horno (como promedio durante la fase de formación del SiC, antes de cualquier dilución, en concreto atmosférica, y antes de cualquier otro tratamiento) inferior a 500 ppm vol, preferiblemente inferior a 200 ppm vol,
- 5
- un contenido en volumen en COS de los gases emitidos por el horno (como promedio durante la fase de formación del SiC, antes de cualquier dilución, en concreto atmosférica, y antes de cualquier otro tratamiento) inferior a 1000 ppm vol, preferiblemente inferior a 500 ppm vol, incluso 100 ppm vol,
  - un contenido en HAP inferior a 500 ng por m<sup>3</sup> de gases emitidos por el horno, incluso inferior a 100 ng por m<sup>3</sup> o inclusive inferior a 50 ng por m<sup>3</sup>.

10 Preferiblemente, el coque después de la deshidrogenación presenta un contenido inferior a 10 ng/mg, inclusive inferior a 1 ng/mg o incluso inferior a 0,5 ng/mg para cada uno de los compuestos HAP siguientes: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantraceno, criseno, antraceno, pireno, benz[a]antraceno, benzo[a]pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo[ghi]perileno, benzo[k]fluoranteno, fluoranteno, benzo[b]fluoranteno y In(1,2,3,c,d,P).

15 La empresa solicitante ha encontrado que el aporte energético global necesario para la fabricación de SiC, incluyendo una etapa de pretratamiento del coque, podría disminuir significativamente en comparación con el proceso Acheson convencional, en el que el coque de petróleo se pone en contacto directamente con la sílice. En particular, los balances de energía efectuados muestran que el rendimiento energético del horno Acheson en un proceso según la invención, según todas las expectativas, mejora significativamente.

20 En particular, el establecimiento de atmósferas ligeramente oxidantes en el horno de pretratamiento, es decir, cuyo contenido en oxígeno está controlado, disminuye incluso el aporte energético global por la combustión (exotérmica) de los volátiles en el horno.

Especialmente, el consumo eléctrico global necesario para la fabricación de SiC puede reducirse, ventajosamente, si el pretratamiento del coque se realiza por combustión. Dicho modo de realización mejora el balance de las emisiones de gases de efecto invernadero en el caso de usar electricidad de una fuente primaria fósil.

25 Finalmente, las emisiones de gases de efecto invernadero disminuyen igualmente en gran medida debido a la transformación de los gases de fuerte efecto invernadero emitidos en el proceso tradicional (como el metano) en CO<sub>2</sub> durante la combustión de pretratamiento.

Preferiblemente, el contenido elemental en hidrógeno residual del coque de petróleo es inferior a 1% y de manera muy preferida inferior a 0,5%, incluso inferior a 0,1%.

30 En particular, los mejores balances de energía del proceso global de fabricación del SiC se encontraron cuando el TEMH del coque tratado estaba comprendido entre 0,01 y 0,1%, en concreto entre 0,01 y 0,05%. En particular, el gasto energético adicional necesario para la obtención de un TEMH inferior a 0,01 conducía a un balance energético global después degradado, debido a la energía gastada durante la etapa preliminar de deshidrogenación del coque de petróleo, sin que los rechazos de materias contaminantes disminuyeran significativamente.

35 Según la invención, el tratamiento de eliminación del hidrógeno de la fuente de carbono se efectúa antes de su mezcla con la fuente de silicio. Así pues, los estudios llevados a cabo por la empresa solicitante han mostrado que, contra toda expectativa, el balance energético mejora globalmente.

40 En un modo preferido de la invención, se selecciona el tratamiento de eliminación del hidrógeno y se fijan sus condiciones de tal manera que se elimina conjuntamente menos de 5% másico, preferiblemente menos de 1% másico del carbono fijo del coque (sobre el producto seco) (NF M 03-006).

Especialmente y para este propósito, el tratamiento se efectúa preferiblemente en una atmósfera poco oxidante. En particular:

45 - Según un primer modo posible, el tratamiento de eliminación del hidrógeno puede ser, por ejemplo, un tratamiento térmico controlado del coque en un horno eléctrico, en atmósfera inerte, por ejemplo de argón o de nitrógeno.

50 - Según otro modo preferido, el tratamiento de eliminación del hidrógeno es un tratamiento térmico en un horno de llama, en concreto rotativo, entre 1000 y 1350°C, preferiblemente entre 1250 y 1350°C. Durante este tratamiento, la presión parcial de oxígeno de la atmósfera de calcinación es ventajosamente inferior a 5% de la presión total de los gases, preferiblemente inferior a 1% de la presión total de los gases. Según una realización posible de este modo que permite minimizar la energía implementada durante el transcurso del tratamiento de eliminación, los gases obtenidos de la etapa de eliminación del hidrógeno se utilizan, al menos en parte, como carburante de dicho horno de llama, como ya se ha descrito anteriormente.

Según otro aspecto de implementación de la presente invención, las dimensiones de la resistencia del horno de

síntesis de SiC, en concreto su sección y/o su longitud, se configuran ventajosamente en función de la resistividad eléctrica de la fuente carbonada deshidrogenada, con el fin de optimizar la eficiencia.

5 Según un modo ventajoso de la presente invención, encima de la mezcla reactiva dispuesta alrededor de la resistencia eléctrica del horno Acheson, se ubican unos medios de cobertura adicionales, tales como, por ejemplo, aquellos descritos en la patente US 3.976.829, estando acoplados estos medios de cobertura a medios de recogida (y de evacuación) de los productos gaseosos emitidos durante la síntesis del SiC. En tal caso, resulta entonces más fácil tratar los gases contaminantes así recogidos. Dicho modo permite resolver, en particular, los problemas expuestos anteriormente en relación con el sistema propuesto en la patente US 3.976.829: la etapa preliminar de deshidrogenación según la invención se traduce en una disminución extremadamente significativa de los compuestos hidrogenados, orgánicos, sulfurados o condensables de tipo HAP en los gases obtenidos de la reacción, como se describe en los ejemplos que siguen. Dicha disminución permite reducir eficazmente los riesgos relacionados con el hidrógeno gaseoso, así como los problemas de ensuciamiento/de corrosión del dispositivo de recubrimiento y de recogida.

15 Finalmente, el retratamiento de un gas poco sulfurado constituido casi exclusivamente de monóxido de carbono es, por supuesto, muy fácil en comparación con aquel que sale tradicionalmente de un horno Acheson, en el que pueden estar mezclados gases de naturaleza y de propiedades muy diferentes, en cantidades muy variables (véase, en particular, la siguiente tabla 1).

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor tras la lectura de la descripción detallada que sigue. Por supuesto, la presente invención no se limita a dicho modo, en cualquiera de los aspectos descritos más adelante.

20 Se realiza una mezcla de una fuente carbonada de tipo coque de petróleo / arena (cuyo porcentaje de sílice SiO<sub>2</sub> es superior a 95%) en condiciones convencionales para el experto en la materia. Los ejemplos que siguen se han realizado utilizando un coque de petróleo brasileño de la empresa Petrobras y obtenido de la destilación de petróleo en el que el TEMH se midió a 4%.

25 El coque de petróleo se precalcina en condiciones de temperatura y durante una duración suficiente para permitir la reducción de su contenido elemental másico en hidrógeno (TEMH). El TEMH se mide en el sentido de la presente invención según la norma ISO TS 12902.

Esta etapa de reducción del contenido en hidrógeno puede obtenerse, por ejemplo, por un tratamiento térmico controlado del coque en un horno eléctrico, en atmósfera inerte.

30 En particular, según los ensayos llevados a cabo en el laboratorio en dichas condiciones, los tratamientos térmicos pueden conducir, sin gasto energético sustancial, a una reducción del TEMH en un factor superior a 100. A modo de ejemplo, se ha medido un TEMH final de aproximadamente 0,03% después de un tratamiento térmico que comprende una meseta de temperatura máxima de 1350°C inferior a 30 minutos, y de aproximadamente 0,06% después de un tratamiento térmico a 1200°C durante 2 horas del coque de petróleo proporcionado por la empresa Petrobras.

35 Según otro modo posible, los ensayos llevados a cabo por el demandante han mostrado que pueden obtenerse igualmente TEMH inferiores a 0,1%, incluso inferiores a 0,05% para muestras tratadas en un horno de llama entre 1250 y 1350°C, observándose al mismo tiempo bajas pérdidas de carbono fijo (de 1 a 5% sobre el producto seco según las condiciones de operación). Para hacer esto, la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de calcinación debe ser lo más baja posible, típicamente inferior a 5% de la presión total de los gases y preferiblemente inferior a 1%, incluso inferior a 0,7% de la presión total de los gases.

40 Especialmente, se prefiere utilizar, según la invención, un horno rotativo de llama para efectuar la calcinación industrial del coque, en las condiciones citadas anteriormente.

Los ciclos de calcinación ya mencionados incluyen tiempos de residencia del coque en la meseta de temperatura máxima generalmente inferiores a 1 hora, en particular del orden de veinte minutos a una hora.

45 El coque así deshidrogenado, opcionalmente liberado de antemano de las partículas más gruesas (> 1cm de diámetro) (haciéndolo pasar por un molino de martillos, por ejemplo), se mezcla después con la fuente de silicio tal como la descrita anteriormente.

50 El conjunto se introduce en el reactor de SiC, por ejemplo un horno de tipo Acheson que incorpora una resistencia eléctrica de 1,6 metros de longitud pero modificada para adaptarla a la mezcla según la presente invención. En particular, la resistividad del sistema se modifica en consecuencia, por el ajuste de las dimensiones de la resistencia central (es decir, disminución de la sección y de la longitud).

En concreto, la empresa solicitante ha observado que la etapa de eliminación del hidrógeno por la etapa adicional descrita anteriormente, frente a un proceso Acheson llevado a cabo de forma clásica, provoca una bajada significativa de la resistividad de la fuente carbonada, en concreto del coque.

En particular, la resistividad del coque calcinado ha disminuido muy significativamente en comparación con aquella medida del coque en bruto, los ensayos llevados a cabo en el marco de la presente invención han mostrado que la resistencia equivalente del horno completo podría bajar en un factor que podría llegar hasta a dos en las condiciones de las pruebas realizadas. La geometría de la resistencia central que calienta la mezcla reactiva (en general de grafito), por lo tanto, se puede adaptar para adaptarla a las especificidades del transformador eléctrico del horno Acheson, jugando por ejemplo con su sección y/u opcionalmente con su longitud.

El coque calcinado puede recuperar la humedad atmosférica según sus condiciones de transporte y de almacenamiento entre el horno de calcinación y el horno Acheson. Esta humedad no introduce un cambio notable sobre los efectos mencionados anteriormente ni sobre los contenidos (datos sobre materia seca) mencionados.

El proceso, por lo demás, se conduce rutinariamente.

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor tras la lectura de los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**

Ejemplo 1 (comparativo):

Inicialmente, se procede en primer lugar a la fabricación del carburo de silicio en un horno piloto, a partir de una mezcla del coque de petróleo de la empresa Petrobras anteriormente descrita, de sílice, en las condiciones clásicas y bien conocidas del proceso Acheson. La sílice presenta una distribución granulométrica tal que 50% en masa de los granos es inferior a 600 micrómetros. La granulometría del coque de petróleo es inferior a 10 mm. La mezcla se pone en contacto con una resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica está dimensionada de tal manera que la potencia suministrada sea del orden de 300 kwatios. La mezcla se lleva a una temperatura superior a 1500°C en la zona reactiva, para la obtención de la reacción (1) de fabricación de SiC. A lo largo de todos los procesos de fabricación del SiC, es decir, durante el periodo durante el cual la corriente eléctrica atraviesa la resistencia, los gases obtenidos de la reacción se recogen y se analizan en línea, con el fin de determinar la composición y el contenido en los diferentes contaminantes. Los resultados obtenidos se agrupan en la siguiente tabla 1.

Ejemplo 2 (según la invención):

Se realiza el protocolo experimental del ejemplo 1 de manera idéntica, aunque se implementa una etapa preliminar de tratamiento (calcinación) del coque de petróleo en un horno rotativo de llama, que consiste en una etapa de calentamiento a una temperatura de 1350°C, seguida de una disminución a la temperatura ambiente, siendo la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de calcinación inferior a 1% de la presión total de los gases, de tal manera que el TEMH sea próximo a 0,03%. Después de la molienda del coque deshidrogenado, la mezcla se pone en contacto con una resistencia cuya sección se ha reducido para compensar la disminución de la resistividad eléctrica del coque deshidrogenado (y, por lo tanto, de la mezcla), manteniéndose la potencia suministrada por dicha resistencia a aproximadamente 300 kwatios, como para el ejemplo anterior.

Del mismo modo que anteriormente, durante los procesos de fabricación del SiC, los gases obtenidos de la reacción se recogen y analizan en línea, con el fin de determinar el contenido de los diferentes contaminantes. Los resultados obtenidos se agrupan igualmente en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
CO* (% en volumen)	62	95
H <sub>2</sub> * (% en volumen)	30	1
CH <sub>4</sub> * (% en volumen)	4	0,3
H <sub>2</sub> S* (ppm vol.)	2000	1000
SO <sub>2</sub> * (ppm vol.)	1000	500
NH <sub>3</sub> * (ppm vol.)	5000	<500
HAP** (ng/m <sup>3</sup> )	2000	<100

\* valor promedio sobre el conjunto del ciclo de generación de SiC, en el punto de emisión en el horno (antes de la dilución en el aire)

\*\* valor promedio sobre el conjunto del ciclo de generación de SiC, a una altura de 1 metro por encima del horno

Tras la lectura de la tabla 1, se ve que la cantidad de contaminantes emitidos disminuye significativamente cuando se implementa el proceso según la invención (ejemplo 2). Se observa también una disminución marcada de los olores orgánicos y sulfurados en comparación con la situación de referencia del horno Acheson, en el que el coque se utiliza sin deshidrogenación previa.

5 Dicho fenómeno es aún más sorprendente ya que el contenido en azufre del coque después de la deshidrogenación se ha medido cerca de o idéntico a aquel del coque en bruto (antes de la deshidrogenación).

10 Dicha composición del gas emitido por el horno Acheson, constituido esencialmente por CO y en el que el contenido en contaminantes, en concreto sulfurados o condensables de tipo HAP ha disminuido significativamente, puede recogerse fácilmente sin peligro de explosión o de ensuciamiento del circuito de recuperación, en concreto para ser tratado, en concreto por incineración.

15 Por otro lado, los resultados de medida por tamizado de la granulometría de los coques hidrogenados y no hidrogenados, presentados en la tabla 2 a continuación, indican que los finos de coque se eliminan en gran medida por el tratamiento de calcinación adicional según la invención, ya sea por combustión o por arrastre en el horno de calcinación (lo que no es deseable y minoritario en nuestro ensayo) o incluso por aglomeración. Dicha característica de reparto granulométrico se traduce en una formación de polvo significativamente reducida en las cercanías del horno Acheson, en concreto durante el montaje y desmontaje del mismo.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
$d_{10}^*$	100 pm	250 pm

\* diámetro promedio de grano para el cual un 10%, en masa, de los granos del polvo de coque tienen un tamaño inferior o igual.

20 Finalmente, en función de la fuente de coque utilizada y de su valor residual en hidrógeno, después de la etapa de eliminación del hidrógeno contenido según la invención, se ha medido por la empresa solicitante que el rendimiento energético medido de un horno tipo Acheson modificado para tratar un coque deshidrogenado según la invención puede ser entre aproximadamente 10% y aproximadamente 25% más elevado que un horno Acheson clásico, tal como el utilizado para el tratamiento de un coque no deshidrogenado. Por rendimiento energético del horno Acheson, se entiende el rendimiento calculado sobre la base de kWh gastados para la formación final de un kilo de SiC.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de SiC, en el que las emisiones de gases contaminantes están minimizadas, que comprende la reducción de óxido de silicio mediante carbono, calentando eléctricamente una resistencia dentro de una mezcla de materias primas que consiste en una fuente carbonada seleccionada entre los coques, en concreto de petróleo, y una fuente de silicio, en concreto una sílice de pureza superior a 95% en SiO<sub>2</sub>, para dar lugar, a una temperatura superior a 1500°C, a la reacción simplificada:



caracterizándose dicho proceso por que dicha fuente carbonada experimenta previamente un tratamiento de eliminación del hidrógeno contenido, de tal manera que su contenido elemental en hidrógeno (TEMH) sea inferior a 2% en peso.

2. Proceso de fabricación de SiC según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

- mezcla de materias primas que consisten en:

o una sílice de pureza superior a 95% en SiO<sub>2</sub>,

o una fuente carbonada seleccionada entre los coques cuyo contenido elemental inicial en hidrógeno (TEMH) es superior a 2% en peso, habiendo experimentado dicha fuente carbonada, antes de dicha mezcla con la sílice, un tratamiento previo de eliminación del hidrógeno contenido, de tal manera que su contenido elemental en hidrógeno (TEMH) sea inferior a 2% en peso,

- calentamiento eléctrico de dicha mezcla de materias primas por una resistencia dispuesta en el seno de la misma, hasta una temperatura superior a 1500°C para dar lugar a la reducción del óxido de silicio por el carbono, a una temperatura superior a 1500°C, según la reacción simplificada;



3. Proceso según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el contenido elemental en hidrógeno residual del coque es inferior a 1% en peso y preferiblemente inferior a 0,5% en peso.

4. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido elemental en hidrógeno residual del coque está comprendido entre 0,1 y 0,01%, preferiblemente entre 0,05 y 0,01%.

5. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las dimensiones de la resistencia, en concreto su sección y/o su longitud, están configuradas en función de la resistividad eléctrica de la fuente carbonada deshidrogenada.

6. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el tratamiento de eliminación del hidrógeno se efectúa en una atmósfera poco o nada oxidante, de tal manera que se elimina conjuntamente menos de 5% másico, preferiblemente menos de 1% másico del carbono fijo sobre el producto seco.

7. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el tratamiento de eliminación del hidrógeno es un tratamiento térmico controlado del coque en un horno eléctrico, en atmósfera inerte.

8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tratamiento de eliminación del hidrógeno es un tratamiento térmico en un horno de llama, en concreto rotativo, entre 1000 y 1350°C.

9. Proceso según la reivindicación precedente, en el que el tratamiento de eliminación del hidrógeno es un tratamiento térmico en un horno de llama entre 1250 y 1350°C.

10. Proceso según una de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la presión parcial de oxígeno de la atmósfera de calcinación es inferior a 5% de la presión total de los gases.

11. Proceso según la reivindicación precedente, en el que la presión parcial de oxígeno de la atmósfera de calcinación es inferior a 1% de la presión total de los gases.

12. Proceso según una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que los gases obtenidos de la etapa de eliminación de hidrógeno se utilizan, al menos en parte, como carburante de dicho horno de llama.

13. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se ponen, encima de mezcla reactiva dispuesta alrededor de la resistencia eléctrica del horno Acheson, medios de cobertura adicionales, acoplados a los medios de recogida de productos gaseosos emitidos durante la síntesis del SiC.

14. Proceso según la reivindicación precedente, en el que se tratan los gases recogidos, en concreto por incineración.