

56155

SEÑOR JEFE
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

REFERENCIA: SOLICITUD DE REGISTRO DE PATENTE PARA INVENCION
INVENCION: PROCESO PARA PREPARAR UNA SERIE DE MATERIALES
PARA LA MANUFACTURA DE VIDRIO
EXPEDIENTE No.: 00-7.122
SOLICITANTE: SAINT-GOBAIN VITRAGE

TRÁMITE: 002
EVENTO: 001
ACTUACIÓN: 329

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00007122 00000002 Folios: 56
Fecha (AMD): 2000-05-04 10:31:22
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Yo, MONICA WOLF WASSERMAN, identificada con cédula de ciudadanía No. 51.711.267 de Bogotá y T.P. No. 46.034 de Minjusticia, obrando en mi condición de apoderada de la sociedad SAINT-GOBAIN VITRAGE, organizada y existente de conformidad con las leyes de Francia, de acuerdo a lo establecido en el Convenio de Paris dentro del término legal, solicito respetuosamente a su Despacho lo siguiente:

PETICIONES

1. Se sirva aunar al expediente de la referencia, las copias certificadas su conformidad de acuerdo con la adminsitración que concedió la primera solicitud con el fin de reivindicar prioridad:
 - No. 99 01406 solicitada en Francia el 05 de Febrero de 1999
 - No. 99 16297 solicitada en Francia el 22 de Diciembre de 1999
2. Traducciones respectivas.

ANEXOS

1. Lo indicado

NOTIFICACIONES

Recibiré notificaciones en la Secretaría de ese Despacho o en nuestras oficinas, localizadas en la Diagonal 83 A No. 23 - 90 de la ciudad de Santafé de Bogotá D.C.

Del Señor Jefe,



MONICA WOLF WASSERMAN

C.C. No. 51.711.267 de Bogotá



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 20 JAN. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

DATE DE REMISE DES PIÈCES **5-2-99**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **99 01406**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT
DATE DE DÉPÔT **05 FEV. 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Véronique RENOUS CHAN
SAINT -GOBAIN RECHERCHE
39, Quai Lucien lefranc
93300 AUBERVILLIERS

n° du pouvoir permanent 422-5/S-006 références du correspondant VR2 1999008 FR 01 48 39 59 54 téléphone

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☒ demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE PREPARATION DE MATIERES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

SAINT-GOBAIN VITRAGE

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

18, avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE

Pays

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR
(nom et qualité du signataire)
SAINT-GOBAIN RECHERCHE
S.A. au Capital de 11.562.500 F
39, Quai Lucien-LeFranc - B.P. 135
93303 AUBERVILLIERS CEDEX
Tél : 01.48.39.58.00
Véronique RENOUS CHAN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L

5

PROCEDE DE PREPARATION DE MATIERES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE

10

L'invention concerne un procédé de préparation de certaines des
15 matières que l'on peut utiliser pour fabriquer du verre.

Dans le contexte de la présente invention, on comprend par
« matières premières » tous les matériaux, matières vitrifiables, minerais
naturels ou produits synthétisés, matériaux issus de recyclage du type
calcin etc..., qui peuvent entrer dans la composition venant alimenter un
20 four verrier. De même, on comprend par « verre » le verre au sens large,
c'est-à-dire englobant tout matériau à matrice vitreuse, vitrocéramique ou
céramique. Le terme de « fabrication » comprend l'étape de fusion
indispensable des matières premières et éventuellement toutes les étapes
ultérieures/complémentaires visant à affiner/conditionner le verre en
25 fusion en vue de sa mise en forme définitive, notamment sous forme de
verre plat (vitrages), de verre creux (flacons, bouteilles), de verre sous
forme de laine minérale (verre ou roche) utilisée pour ses propriétés
d'isolation thermique ou phonique ou même éventuellement de verre sous
forme de fils dits textile utilisés dans le renforcement.

30 L'invention s'intéresse tout particulièrement aux matières premières
nécessaires pour fabriquer les verres ayant une teneur significative en
alcalins, notamment en sodium, par exemple les verres de type silico-
sodo-calciqye utilisés pour faire du verre plat. La matière première

cette conversion étant fourni, au moins pour partie, par un (des) brûleur(s) immergé(s).

On comprend ici sous le terme de « silice » tout composé contenant majoritairement de la silice (oxyde de silicium) SiO_2 , même s'il peut également contenir d'autres éléments, d'autres composés minoritaires, ce qui est tout particulièrement le cas lorsqu'on utilise des matériaux naturels du type sable.

On comprend ici par « brûleurs immergés », des brûleurs configurés de manière à ce que les « flammes » qu'ils génèrent ou les gaz de combustion issus de ces flammes se développent dans le réacteur où s'opère la conversion, au sein même de la masse des matières en cours de transformation. Généralement, ils se trouvent disposés de façon à affleurer ou à dépasser légèrement des parois latérales ou de la sole du réacteur utilisé (on parle ici de flammes, même s'il ne s'agit pas à proprement parlé des mêmes « flammes » que celles produites par des brûleurs aériens, pour plus de simplicité).

L'invention a ainsi trouvé une solution technologique particulièrement judicieuse pour parvenir à exploiter industriellement une transformation chimique déjà proposée par Gay-Lussac et Thénard, à savoir la conversion directe de NaCl en soude, faisant intervenir la réaction de NaCl avec de la silice à haute température en présence d'eau selon la réaction suivante :



le principe consistant à extraire la soude par formation du silicate, l'équilibre étant déplacé constamment dans le sens de la décomposition du NaCl parce que les deux phases ne sont pas miscibles.

Cette réaction posait jusqu'ici des problèmes de mise en œuvre considérables, liés à des difficultés pour réaliser un mélange intime des réactifs, et pour assurer leur renouvellement en cours de fabrication, liés également à des difficultés pour évacuer HCl sans qu'il réagisse à nouveau sur le silicate formé, pour extraire le silicate et pour parvenir à apporter l'énergie thermique suffisante.

Utiliser des brûleurs immergés pour apporter cette énergie thermique résout en même temps la plupart de ces difficultés.

gaz de type NO_x notamment.

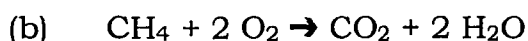
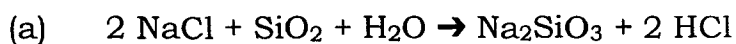
On peut donc conclure que l'efficacité de ces brûleurs à tous les niveaux (qualité du mélange, excellent transfert thermique, un des réactifs généré in situ) fait que la conversion est grandement favorisée, et cela sans qu'il y ait nécessairement besoin d'atteindre des températures extrêmement élevées.

Le comburant choisi pour alimenter le(s) brûleur(s) immergé(s) peut être simplement de l'air. De préférence, on privilégie cependant un comburant sous forme d'air enrichi en oxygène, et même sous forme substantiellement d'oxygène seul. Une forte concentration en oxygène est avantageuse pour différentes raisons : on diminue ainsi le volume des fumées de combustion, ce qui est favorable sur le plan énergétique et évite tout risque de fluidisation excessives des matières en cours de réaction pouvant provoquer des projections sur les superstructures, la voûte du réacteur où s'opère la conversion. En outre, les « flammes » obtenues sont plus courtes, plus émissives, ce qui permet un transfert plus rapide de leur énergie aux matières en cours de fusion / conversion.

En ce qui concerne le choix du combustible pour le(s) brûleur(s) immergé(s), deux voies sont possibles, alternatives ou cumulatives :

- on peut choisir un combustible liquide du type fioul, ou gazeux du type gaz naturel (majoritairement du méthane), propane, hydrogène,
- on peut aussi utiliser un combustible sous forme solide contenant du carbone, par exemple du charbon ou tout matériau contenant des polymères hydrocarbonés, éventuellement chlorés.

Les choix faits pour le comburant et le combustible des brûleurs immergés influent sur la nature des produits obtenus, mis à part les silicates. Ainsi, quand les brûleurs sont alimentés en oxygène et en gaz naturel, schématiquement les deux réactions suivantes se produisent : (en partant du cas de figure le plus simple où l'on veut faire du silicate de Na à partir de NaCl, mais on peut le transposer à tous les autres cas, où il s'agit de faire des silicates de K, de Ce, contenant Ca ou Mg, etc...) :



concerne l'industrie verrière : ils peuvent se substituer, au moins pour partie, aux matières premières traditionnelles pourvoyeuses d'alcalins ou de terres rares, avec tout particulièrement en ce qui concerne le sodium, une substitution au moins partielle du CaCO_3 par Na_2SiO_3 . On peut donc
5 employer les silicates de l'invention pour alimenter un four verrier, et ceci notamment de deux façons différentes :

→ la première façon consiste à traiter les silicates formés pour les rendre compatibles avec une utilisation en tant que matières premières vitrifiables pour four verrier : il s'agit donc de les extraire du réacteur et
10 généralement de les mettre « à froid » en phase solide pulvérulente, notamment par une étape de granulation selon des techniques connues de l'industrie verrière. On a donc une déconnexion complète entre le processus de fabrication du silicate et le processus de fabrication du verre avec mise en forme appropriée, et stockage/transport éventuel du silicate
15 formé avant qu'il n'alimente le four verrier,

→ la seconde façon consiste à utiliser le(s) silicate(s) formé(s) selon l'invention « à chaud », c'est-à-dire à utiliser un procédé de fabrication du verre incorporant une étape préalable de fabrication du silicate venant alimenter, encore en fusion, le four verrier. On peut ainsi fabriquer le
20 silicate dans un réacteur connecté au four verrier, constituant un de ses compartiments « amont » par opposition à ses éventuels compartiments « aval » destinés à l'affinage/le conditionnement du verre une fois fondu.

Dans ces deux cas de figure, le four verrier peut être de conception traditionnelle (par exemple four à fusion électrique par électrodes
25 immergées, four à brûleurs aériens fonctionnant avec des régénérateurs latéraux, four à boucle, et tout type de four connu dans l'industrie verrière incluant ainsi les fours à brûleurs immergés), avec éventuellement une conception et un mode de fonctionnement légèrement adaptés à un processus de fusion sans carbonate ou avec moins de carbonate que pour
30 les fusions standards.

Il est à noter que certains silicates autres que le silicate de sodium sont également très intéressants à fabriquer selon l'invention. Ainsi, l'invention permet de fabriquer du silicate de potassium à partir de KCl , ce qui est, économiquement au moins, très avantageux comme matière

nm par exemple).

Le chlorure de sodium également formé lors de la précipitation de la silice peut avantageusement être recyclé, en servant à nouveau de matière première pour la fabrication de silicate selon l'invention tout particulièrement. Il s'agit ici d'un prolongement de l'invention, où, partant d'une silice particulaire de « grosse » granulométrie (de l'ordre du micron ou plus gros par exemple), on obtient à nouveau de la silice particulaire mais de dimension de particule bien inférieure, ce contrôle et cette dimension de taille ouvrant la voie à des utilisations très variées dans des matériaux utilisés dans l'industrie.

Une autre application intéressante du procédé concerne le traitement de déchets chlorés, tout particulièrement de déchets chlorés et carbonés tels que des polymères chlorés (PVC, ...) la fusion par brûleurs immergés, selon l'invention, peut pyrolyser ces déchets, avec comme produits de combustion ultimes CO_2 et HCl , HCl pouvant être, comme on l'a vu précédemment, neutralisé ou valorisé tel quel. On peut noter que ces déchets peuvent aussi alors servir de combustible solide porteur de carbone, ce qui de fait peut permettre de diminuer la quantité de combustible à injecter au niveau des brûleurs. (Il peut s'agir d'autres types de déchets comme les sables de fonderie). La pyrolyse de ces différents déchets est là encore intéressante du point de vue économique, car leur coût de traitement par ailleurs nécessaire vient en déduction du coût de production des silicates selon l'invention. Plutôt qu'une pyrolyse véritable de déchets, il peut aussi s'agir de vitrification.

L'invention a également pour objet le dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention, qui comporte de préférence un réacteur équipé de brûleur(s) immergé(s) et d'au moins un moyen d'introduction de la silice et/ou des halogénures sous le niveau des matières en fusion, notamment sous la forme d'une ou plusieurs enfourneuses à vis sans fin. On peut ainsi introduire directement au sein de la masse des produits en cours de fusion/réaction au moins ceux des réactifs de départ susceptibles de se vaporiser avant d'avoir le temps de réagir : on pense ici tout particulièrement au chlorure de sodium NaCl .

De préférence, les parois du réacteur, notamment celles destinées à

matières premières porteuses d'alcalins du type Na, K, ou de terres rares du type Ce sont au moins pour partie sous forme d'halogénures, notamment de chlorures, desdits éléments, comme NaCl, KCl, CeCl₄. C'est ici le second aspect majeur de l'invention, où, en quelque sorte, tout se

5 passe comme si on fabriquait le silicate précédemment décrit « in situ » ,lors du procédé même de fusion des matières vitrifiables pour faire du verre. L'intérêt économique à remplacer tout ou partie, notamment, du carbonate de sodium par du NaCl est clair. On retrouve ici les mêmes avantages que ceux mentionnés plus haut, concernant la fabrication de

10 silicate indépendamment de celle du verre, à savoir notamment la moindre teneur en fer du verre, les valorisations possibles des dérivés (halogénés) chlorés produits, la pyrolyse ou vitrification de déchets éventuellement aptes par ailleurs à servir de combustible solide ...

L'invention sera ci-après détaillée à l'aide d'un mode de réalisation

15 illustré par la figure suivante :

□ **figure 1** : une installation schématique pour fabriquer du silicate de sodium selon l'invention.

Cette figure n'est pas nécessairement à l'échelle et a été extrêmement simplifiée pour plus de clarté.

20 Elle représente un réacteur 1 comprenant une sole 2 de forme rectangulaire percée régulièrement de façon à être équipée de rangées de brûleurs 3 qui la traversent et pénètrent dans le réacteur sur une hauteur réduite. Les brûleurs sont de préférence recouverts de titane et refroidis à l'eau. Les parois latérales sont refroidies à l'eau également et comportent

25 un revêtement de réfractaires électrofondus 5 ou sont entièrement métalliques à base de titane. Le niveau 5 des matières en cours de réaction/fusion est tel que les enfourneuses à vis sans fin 6 introduisent les réactifs au niveau des parois latérales sous ce niveau.

La sole comportant les brûleurs peut avoir une épaisseur de

30 réfractaires électrofondus plus importante que les parois latérales. Elle est percée d'un trou de coulée 10 pour extraire le silicate.

La voûte 8 peut être une voûte plate suspendue constituée de matériaux réfractaires du type mullite ou zircone-mullite ou AZS (alumine- zircone-silice) ou de tout matériau céramique résistant à HCl et

mélangés à des silicates).

On substitue ainsi au moins partiellement au silicium un métal, notamment appartenant aux métaux de transition et plus particulièrement de la colonne 4b du tableau périodique comme Ti, Zr ou
5 aux métaux de la colonne 3a du tableau périodique comme Al. L'avantage d'une telle substitution est que le produit obtenu est soluble dans l'eau. L'attaque sélective de ces produits en solution aqueuse, notamment en utilisant l'acide chlorhydrique formé lors de la conversion, conduit à la
10 précipitation de particules non plus de silice, comme mentionné plus haut dans le texte, mais de particules d'oxyde métallique correspondant comme TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , généralement présentant des dimensions nanométriques comme lorsqu'on part de silice, et qui trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. On peut ainsi les employer en
15 tant que charges dans des polymères, dans les bétons, les incorporer dans des matériaux céramiques ou vitrocéramiques. On peut aussi exploiter leurs propriétés photocatalytiques : sont particulièrement visées les particules de TiO_2 (qui peuvent être incorporées dans des revêtements photocatalytiques à propriétés anti-salissures pour tout matériau architectural, vitrage, etc...).

20 Pour fabriquer selon l'invention ces titanates, zirconates, aluminates, on transpose directement le procédé décrit plus haut pour obtenir les silicates, en partant d'halogénures du type NaCl et des oxydes métalliques des métaux impliqués (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ...).

Alternativement, on peut utiliser comme produit de départ de la
25 conversion porteur du métal directement l'halogénure dudit métal et non plus son oxyde. Il peut notamment s'agir de chlorure comme TiCl_4 , ZrCl_4 , AlCl_3 (on peut également choisir comme produits de départ porteurs du métal un mélange d'oxyde et de chlorure dudit métal). Dans ce cas, la matière porteuse d'alcalins peut être le même halogénure du type NaCl
30 utilisé pour faire du silicate, ce sel pouvant être éventuellement complété ou remplacé par de la soude quand c'est l'alcalin sodium qui est impliqué.

Tout comme pour le cas de la « silice précipitée », ce prolongement du procédé selon l'invention peut ainsi être vu comme un moyen de modifier, notamment d'abaisser la dimension des particules d'un oxyde

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de composés à base de silicate(s) d'alcalins tels que Na, K et/ou de terres rares telles que Ce, éventuellement sous forme de silicates mixtes associant le(s) alcalin(s) et la (les) terre(s) rare(s) avec des alcalino-terreux tels que Ca, par conversion de silice et d'halogénures, notamment de chlorure(s), desdits alcalins et/ou desdites terres rares et/ou desdits alcalino-terreux, tels que NaCl, KCl, CeCl₄, **caractérisé en ce que** l'apport thermique nécessaire à la conversion est fourni, au moins pour partie, par un (des) brûleur(s) immergé(s).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un comburant sous forme d'air, d'air enrichi en oxygène ou d'oxygène.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un combustible sous forme de gaz naturel, de fioul ou d'hydrogène et/ou en ce qu'on amène à proximité dudit (desdits) brûleur(s) du combustible sous forme solide, notamment contenant des matières carbonées à base de polymères, éventuellement chlorés, ou à base de charbon.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) assure au moins pour partie le brassage de la silice et du (des) halogénure(s).
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) génère au moins pour partie l'eau nécessaire à la conversion.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conversion génère également des dérivés halogénés, notamment des dérivés chlorés valorisables comme HCl ou Cl₂.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** traite le(s) silicate(s) formé(s) pour le (les) rendre compatible(s) avec une utilisation en tant que matière(s) première(s) vitrifiable(s) pour four verrier, traitement comportant notamment une étape de granulation.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le(s) silicate(s) formé(s) alimente(nt) à chaud un four verrier.
9. Dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'une des

- par fusion de matières vitrifiables où l'apport thermique nécessaire à ladite fusion provient au moins pour partie de brûleur(s) immergé(s), **caractérisé en ce que** les matières vitrifiables porteuses d'alcalins du type Na, K ou de terres rares du type Ce sont au moins pour partie sous
- 5 forme d'halogénures, notamment de chlorures desdits éléments, tels que NaCl, KCl, CeCl₄.

68
67



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 JAN. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



20
70
64

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

22 DEC 1999 à l'INPI 75 INPI PARIS B LIEU N° D'ENREGISTREMENT 9916297 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 22 DEC. 1999 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RENOUS CHAN Véronique et/ou LE CAM Stéphane SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, Quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) VR2 1999008.1 FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		☒	
Demande de certificat d'utilité		☐	
Demande divisionnaire		☐	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION DE MATIERES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date ☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN VITRAGE	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	18, avenue d'Alsace	
	Code postal et ville	92400	COURBEVOIE
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 62 34 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 62 34 43	
Adresse électronique (facultatif)			

5

PROCEDE DE PREPARATION DE MATIERES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE

10

L'invention concerne un procédé de préparation de certaines des
15 matières que l'on peut utiliser pour fabriquer du verre.

Dans le contexte de la présente invention, on comprend par
« matières premières » tous les matériaux, matières vitrifiables, minerais
naturels ou produits synthétisés, matériaux issus de recyclage du type
calcin etc..., qui peuvent entrer dans la composition venant alimenter un
20 four verrier. De même, on comprend par « verre » le verre au sens large,
c'est-à-dire englobant tout matériau à matrice vitreuse, vitrocéramique ou
céramique. Le terme de « fabrication » comprend l'étape de fusion
indispensable des matières premières et éventuellement toutes les étapes
ultérieures/complémentaires visant à affiner/conditionner le verre en
25 fusion en vue de sa mise en forme définitive, notamment sous forme de
verre plat (vitrages), de verre creux (flacons, bouteilles), de verre sous
forme de laine minérale (verre ou roche) utilisée pour ses propriétés
d'isolation thermique ou phonique ou même éventuellement de verre sous
forme de fils dits textile utilisés dans le renforcement.

30 L'invention s'intéresse tout particulièrement aux matières premières
nécessaires pour fabriquer les verres ayant une teneur significative en
alcalins, notamment en sodium, par exemple les verres de type silico-
sodo-calciqie utilisés pour faire du verre plat. La matière première

cette conversion étant fourni, au moins pour partie, par un (des) brûleur(s) immergé(s).

Toujours dans le cadre de l'invention, on peut remplacer tout ou partie des halogénures comme source d'alcalin/alcalino-terreux/terres
 5 rares par des sulfates ou même des nitrates. Il peut ainsi s'agir de sulfate de sodium Na_2SO_4 . Dans le contexte de l'invention, ces différents produits de départ sont donc à considérer comme équivalents et interchangeables.

On comprend ici sous le terme de « silice » tout composé contenant majoritairement de la silice (oxyde de silicium) SiO_2 , même s'il peut
 10 également contenir d'autres éléments, d'autres composés minoritaires, ce qui est tout particulièrement le cas lorsqu'on utilise des matériaux naturels du type sable.

On comprend ici par « brûleurs immergés », des brûleurs configurés de manière à ce que les « flammes » qu'ils génèrent ou les gaz de
 15 combustion issus de ces flammes se développent dans le réacteur où s'opère la conversion, au sein même de la masse des matières en cours de transformation. Généralement, ils se trouvent disposés de façon à affleurer ou à dépasser légèrement des parois latérales ou de la sole du réacteur utilisé (on parle ici de flammes, même s'il ne s'agit pas à
 20 proprement parlé des mêmes « flammes » que celles produites par des brûleurs aériens, pour plus de simplicité).

L'invention a ainsi trouvé une solution technologique particulièrement judicieuse pour parvenir à exploiter industriellement une transformation chimique déjà proposée par Gay-Lussac et Thénard, à
 25 savoir la conversion directe de NaCl en soude, faisant intervenir la réaction de NaCl avec de la silice à haute température en présence d'eau selon la réaction suivante :



le principe consistant à extraire la soude par formation du silicate,
 30 l'équilibre étant déplacé constamment dans le sens de la décomposition du NaCl parce que les deux phases ne sont pas miscibles.

(dans le cas où l'on utilise du sulfate de sodium plutôt que du chlorure de sodium, la réaction est la suivante :



78
22

(pulvérulente) comme la silice et le(s) sel(s),

- ➔ les brûleurs immergés sont aussi particulièrement intéressants sur le plan strictement thermique, car ils apportent la chaleur directement là où elle est nécessaire, à savoir dans la masse des produits en cours de réaction, en minimisant donc toute déperdition d'énergie, et parce qu'ils sont suffisamment puissants, efficaces pour que les réactifs puissent atteindre les températures relativement élevées nécessaires à leur fusion/à leur conversion, à savoir des températures d'au moins 1000°C, notamment de l'ordre de 1200°C,
- 10 ➔ ils sont en outre un mode de chauffage particulièrement respectueux de l'environnement, en réduisant au minimum toute éventuelle émission de gaz de type NO_x notamment.

On peut donc conclure que l'efficacité de ces brûleurs à tous les niveaux (qualité du mélange, excellent transfert thermique, un des réactifs
15 généré in situ) fait que la conversion est grandement favorisée, et cela sans qu'il y ait nécessairement besoin d'atteindre des températures extrêmement élevées.

Le comburant choisi pour alimenter le(s) brûleur(s) immergé(s) peut être simplement de l'air. De préférence, on privilégie cependant un
20 comburant sous forme d'air enrichi en oxygène, et même sous forme substantiellement d'oxygène seul. Une forte concentration en oxygène est avantageuse pour différentes raisons : on diminue ainsi le volume des fumées de combustion, ce qui est favorable sur le plan énergétique et évite tout risque de fluidisation excessive des matières en cours de réaction
25 pouvant provoquer des projections sur les superstructures, la voûte du réacteur où s'opère la conversion. En outre, les « flammes » obtenues sont plus courtes, plus émissives, ce qui permet un transfert plus rapide de leur énergie aux matières en cours de fusion / conversion.

En ce qui concerne le choix du combustible pour le(s) brûleur(s)
30 immergé(s), deux voies sont possibles, alternatives ou cumulatives :
➔ on peut choisir un combustible liquide du type fioul, ou gazeux du type gaz naturel (majoritairement du méthane), propane, hydrogène,
➔ on peut aussi utiliser un combustible sous forme solide contenant du carbone, par exemple du charbon ou tout matériau contenant des

(On peut notamment substituer le HCl ou le Cl₂ fabriqué selon l'invention au chlore obtenu par voie électrolytique qui est nécessaire à la fabrication de polymères chlorés du type PVC, polychlorure de vinyle). Dans ce cas, il faut alors les extraire des fumées et établir ainsi une filière de production industrielle de HCl ou de Cl₂, par exemple en implantant le dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention directement dans un site de l'industrie chimique ayant besoin de ce type de produits chlorés. Valoriser ainsi les dérivés chlorés formés permet d'abaisser encore le coût des matières premières porteuses d'alcalins nécessaires à la fabrication du verre.

Un premier débouché pour les silicates fabriqués selon l'invention concerne l'industrie verrière : ils peuvent se substituer, au moins pour partie, aux matières premières traditionnelles pourvoyeuses d'alcalins ou de terres rares, avec tout particulièrement en ce qui concerne le sodium, une substitution au moins partielle du CaCO₃ par Na₂SiO₃. On peut donc employer les silicates de l'invention pour alimenter un four verrier, et ceci notamment de deux façons différentes :

➡ la première façon consiste à traiter les silicates formés pour les rendre compatibles avec une utilisation en tant que matières premières vitrifiables pour four verrier : il s'agit donc de les extraire du réacteur et généralement de les mettre « à froid » en phase solide pulvérulente, notamment par une étape de granulation selon des techniques connues de l'industrie verrière. On a donc une déconnexion complète entre le processus de fabrication du silicate et le processus de fabrication du verre avec mise en forme appropriée, et stockage/transport éventuel du silicate formé avant qu'il n'alimente le four verrier,

➡ la seconde façon consiste à utiliser le(s) silicate(s) formé(s) selon l'invention « à chaud », c'est-à-dire à utiliser un procédé de fabrication du verre incorporant une étape préalable de fabrication du silicate venant alimenter, encore en fusion, le four verrier. On peut ainsi fabriquer le silicate dans un réacteur connecté au four verrier, constituant un de ses compartiments « amont » par opposition à ses éventuels compartiments « aval » destinés à l'affinage/le conditionnement du verre une fois fondu.

Dans ces deux cas de figure, le four verrier peut être de conception

le silicate de soude Na_2SiO_3 entrant fréquemment dans la composition des lessives/détergents.

Un troisième débouché pour les silicates (et éventuellement les dérivés chlorés) formés selon l'invention concerne la préparation de silices particulières, désignées communément sous le terme de « silices précipitées » entrant par exemple dans la composition des bétons. On peut en effet opérer une attaque acide des silicates formés selon l'invention, avantageusement par l'acide chlorhydrique HCl qui a été également formé par la conversion selon l'invention, de manière à faire précipiter de la silice sous forme de particules ayant une granulométrie particulière : la dimension des particules visée est généralement nanométrique (1 à 100 nm par exemple).

Le chlorure de sodium également formé lors de la précipitation de la silice peut avantageusement être recyclé, en servant à nouveau de matière première pour la fabrication de silicate selon l'invention tout particulièrement. Il s'agit ici d'un prolongement de l'invention, où, partant d'une silice particulière de « grosse » granulométrie (de l'ordre du micron ou plus gros par exemple), on obtient à nouveau de la silice particulière mais de dimension de particule bien inférieure, ce contrôle et cette dimension particulière ouvrant la voie à des utilisations très variées dans des matériaux utilisés dans l'industrie.

Pour ce troisième débouché plus particulièrement, il est intéressant de choisir plutôt un sulfate alcalin qu'un chlorure : on récupère non pas HCl mais H_2SO_4 , qui sert à l'attaque acide du silicate de soude ainsi formé. C'est ce type d'acide qui est usuellement utilisé dans l'industrie chimique pour préparer des silices précipitées. Il est plus avantageux que HCl dans ce cas particulier, car il évite tout risque de formation de chlorures résiduels dans la silice précipitée, qui sont des sources de corrosion potentielles dans certaines applications de cette dernière.

Un procédé de fabrication de silice précipitée selon l'invention peut se dérouler ainsi, de façon schématique :

➔ réaction en four équipé de brûleurs immergés (notamment brûleurs oxy-gas ou oxy-hydrogène), entre un sable de silice de pureté appropriée et du sulfate de sodium, avec une quantité d'eau à ajouter de façon

différents déchets est là encore intéressante du point de vue économique, car leur coût de traitement par ailleurs nécessaire vient en déduction du coût de production des silicates selon l'invention. Plutôt qu'une pyrolyse véritable de déchets, il peut aussi s'agir de vitrification.

- 5 Ci-après quelques détails sur l'inertage de ces déchets organo-chlorés : au sable et au chlorure ou équivalent, on peut donc ajouter des déchets solides ou liquides du type organo-chlorés. On peut aussi ajouter différents additifs, comme la chaux, l'alumine (sous forme d'une argile, matière première peu coûteuse, par exemple), ou d'autres oxydes. On fait
- 10 ainsi une véritable vitrification, le vitrifiat obtenu étant à même d'enrober et de stabiliser les éventuelles charges minérales contenues dans les déchets en question. Ce vitrifiat peut ensuite être mis en décharge. L'acide produit peut être récupéré dans une tour d'absorption filtrant les fumées et être recyclé. Ce procédé est économiquement très avantageux : d'une
- 15 part, le principal fondant utilisé est apporté par le sel, et une partie au moins de l'énergie nécessaire à la vitrification est apportée par les déchets eux-mêmes. D'autre part, il offre la possibilité de recycler l'acide formé, HCl notamment. On peut bien sûr combiner plusieurs types de déchets combustibles.
- 20 L'invention a également pour objet le dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention, qui comporte de préférence un réacteur équipé de brûleur(s) immergé(s) et d'au moins un moyen d'introduction de la silice et/ou des halogénures (ou équivalents du type sulfates ou nitrates) sous le niveau des matières en fusion, notamment sous la forme d'une ou
- 25 plusieurs enfourneuses à vis sans fin. Il en est de même, de préférence, pour les combustibles solides ou liquides éventuellement utilisés, comme les déchets organo-chlorés précédemment mentionnés. On peut ainsi introduire directement au sein de la masse des produits en cours de fusion/réaction au moins ceux des réactifs de départ susceptibles de se
- 30 vaporer avant d'avoir le temps de réagir : on pense ici tout particulièrement au chlorure de sodium NaCl, et on garantit un temps de séjour suffisant aux combustibles liquides ou solides pour achever leur combustion.

De préférence, les parois du réacteur, notamment celles destinées à

matières premières porteuses d'alcalins du type Na, K, ou de terres rares du type Ce sont au moins pour partie sous forme d'halogénures, notamment de chlorures, desdits éléments, comme NaCl, KCl, CeCl₄ ou des sulfates ou nitrates. C'est ici le second aspect majeur de l'invention,

5 où, en quelque sorte, tout se passe comme si on fabriquait le silicate précédemment décrit « in situ », lors du procédé même de fusion des matières vitrifiables pour faire du verre. L'intérêt économique à remplacer tout ou partie, notamment, du carbonate de sodium par du NaCl est clair. On retrouve ici les mêmes avantages que ceux mentionnés plus haut, 10 concernant la fabrication de silicate indépendamment de celle du verre, à savoir notamment la moindre teneur en fer du verre, les valorisations possibles des dérivés (halogénés) chlorés produits, la pyrolyse ou vitrification de déchets éventuellement aptes par ailleurs à servir de combustible solide ...

15 L'invention sera ci-après détaillée à l'aide d'un mode de réalisation illustré par la figure suivante :

□ figure 1 : une installation schématique pour fabriquer du silicate de sodium selon l'invention.

20 Cette figure n'est pas nécessairement à l'échelle et a été extrêmement simplifiée pour plus de clarté.

Elle représente un réacteur 1 comprenant une sole 2 de forme rectangulaire percée régulièrement de façon à être équipée de rangées de brûleurs 3 qui la traversent et pénètrent dans le réacteur sur une hauteur réduite. Les brûleurs sont de préférence recouverts de titane et refroidis à 25 l'eau. Les parois latérales sont refroidies à l'eau également et comportent un revêtement de réfractaires électrofondus 5 ou sont entièrement métalliques à base de titane. Le niveau 5 des matières en cours de réaction/fusion est tel que les enfourneuses à vis sans fin 6 introduisent les réactifs au niveau des parois latérales sous ce niveau.

30 La sole comportant les brûleurs peut avoir une épaisseur de réfractaires électrofondus plus importante que les parois latérales. Elle est percée d'un trou de coulée 10 pour extraire le silicate.

La voûte 8 peut être une voûte plate suspendue constituée de matériaux réfractaires du type mullite ou zircone-mullite ou AZS

titanates, des zirconates, des aluminates de ces éléments, (éventuellement mélangés à des silicates).

On substitue ainsi au moins partiellement au silicium un métal, notamment appartenant aux métaux de transition et plus particulièrement de la colonne 4b du tableau périodique comme Ti, Zr ou aux métaux de la colonne 3a du tableau périodique comme Al. L'avantage d'une telle substitution est que le produit obtenu est soluble dans l'eau. L'attaque sélective de ces produits en solution aqueuse, notamment en utilisant l'acide chlorhydrique formé lors de la conversion, conduit à la précipitation de particules non plus de silice, comme mentionné plus haut dans le texte, mais de particules d'oxyde métallique correspondant comme TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , généralement présentant des dimensions nanométriques comme lorsqu'on part de silice, et qui trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. On peut ainsi les employer en tant que charges dans des polymères, dans les bétons, les incorporer dans des matériaux céramiques ou vitrocéramiques. On peut aussi exploiter leurs propriétés photocatalytiques : sont particulièrement visées les particules de TiO_2 (qui peuvent être incorporées dans des revêtements photocatalytiques à propriétés anti-salissures pour tout matériau architectural, vitrage, etc...).

Pour fabriquer selon l'invention ces titanates, zirconates, aluminates, on transpose directement le procédé décrit plus haut pour obtenir les silicates, en partant d'halogénures du type NaCl et des oxydes métalliques des métaux impliqués (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ...).

Alternativement, on peut utiliser comme produit de départ de la conversion porteur du métal directement l'halogénure dudit métal et non plus son oxyde. Il peut notamment s'agir de chlorure comme TiCl_4 , ZrCl_4 , AlCl_3 (on peut également choisir comme produits de départ porteurs du métal un mélange d'oxyde et de chlorure dudit métal). Dans ce cas, la matière porteuse d'alcalins peut être le même halogénure du type NaCl utilisé pour faire du silicate, ce sel pouvant être éventuellement complété ou remplacé par de la soude quand c'est l'alcalin sodium qui est impliqué.

Tout comme pour le cas de la « silice précipitée », ce prolongement du procédé selon l'invention peut ainsi être vu comme un moyen de

29
78

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de composés à base de silicate(s) d'alcalins tels que Na, K et/ou de terres rares telles que Ce, éventuellement sous forme de silicates mixtes associant le(s) alcalin(s) et la (les) terre(s) rare(s)
5 avec des alcalino-terreux tels que Ca, par conversion de silice et d'halogénures, notamment de chlorure(s), ou de sulfates ou de nitrates desdits alcalins et/ou desdites terres rares et/ou desdits alcalino-terreux, tels que NaCl, KCl, CeCl₄, *caractérisé en ce que* l'apport thermique nécessaire à la conversion est fourni, au moins pour partie, par un (des)
10 brûleur(s) immergé(s).

2. Procédé selon la revendication 1, *caractérisé en ce qu'on* alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un comburant sous forme d'air, d'air enrichi en oxygène ou d'oxygène.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé*
15 *en ce qu'on* alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un combustible sous forme de gaz naturel, de fioul ou d'hydrogène et/ou en ce qu'on amène à proximité dudit (desdits) brûleur(s) du combustible sous forme solide ou liquide, notamment contenant des matières carbonées à base de polymères, éventuellement chlorés, ou à base de charbon.

20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) assure au moins pour partie le brassage de la silice et du (des) halogénure(s).

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) génère au
25 moins pour partie l'eau nécessaire à la conversion.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la conversion génère également des dérivés halogénés, notamment des dérivés chlorés valorisables comme HCl ou Cl₂, ou du H₂SO₄.

30 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'on* traite le(s) silicate(s) formé(s) pour le (les) rendre compatible(s) avec une utilisation en tant que matière(s) première(s) vitrifiable(s) pour four verrier, traitement comportant notamment une étape de granulation.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé en ce*

premières, notamment du silicate de sodium Na_2SiO_3 , pour la fabrication de silice précipitée, plus particulièrement à partir de silice et de sulfate de sodium.

- 5 16. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour vitrifier/inertiser des déchets du type déchets organo-chlorés.

- 10 17. Procédé d'obtention du verre contenant de la silice et des oxydes d'alcalins du type Na_2O , K_2O ou des oxydes de terres rares du type CeO_2 par fusion de matières vitrifiables où l'apport thermique nécessaire à ladite fusion provient au moins pour partie de brûleur(s) immergé(s), *caractérisé en ce que* les matières vitrifiables porteuses d'alcalins du type Na, K ou de terres rares du type Ce sont au moins pour partie sous forme d'halogénures, notamment de chlorures, ou sulfates ou nitrates desdits éléments, tels que NaCl , KCl , CeCl_4 , Na_2SO_4 .

88
70

PROCESO PARA PREPARAR UNA SERIE DE MATERIALES PARA LA
MANUFACTURA DE VIDRIO

La invención se refiere a un proceso para preparar ciertos materiales que pueden ser utilizados para fabricar vidrio.

En el contexto de la presente invención, la expresión "serie de materiales" debe ser entendida para significar todos los materiales, materiales vitrificables, materiales naturales o productos sintetizados, materiales obtenidos por medio del reciclado de desperdicios de vidrios rotos, etc. Los cuales pueden ser utilizados en la composición para alimentar un horno de vidrio. De la misma manera, vidrio debe ser entendido para significar vidrio en el sentido más amplio, es decir cualquier matriz vidriosa, cerámica de vidrio, o material cerámico. El término manufactura debe ser entendido para significar el paso indispensable para derretir la serie de materiales y posiblemente todos los pasos subsecuentes complementarios apuntados para refinar y condicionar el vidrio fundido para el propósito de dar una forma final, especialmente en la forma de un vidrio plano (pulido), productos huecos (frascos y botellas). Vidrios en la forma de lana mineral (lana de vidrio o lana rocosa) utilizados por sus propiedades de aislación térmica o acústica, o posiblemente

incluso vidrio en la forma conocida como hilado textil utilizado en refuerzos.

La invención se refiere más particularmente a la serie de materiales necesarios para fabricar vidrio teniendo un contenido significativo de metales álcali, especialmente sodio, por ejemplo vidrios del tipo sílice-soda-cal utilizado para la fabricación de vidrio plano. La serie de materiales frecuentemente utilizados en el presente para proveer sodio es carbonato de sodio Na_2CO_3 , una elección la cual contiene inconvenientes. Esto es debido, por un lado, que este componente provee únicamente sodio como elemento constituyente del vidrio, todas las partes que contiene carbón descompuestos y dados en la forma de CO_2 durante el derretimiento. Por otro lado, es una serie de materiales caros comparados con otros debido a que es un producto sintético obtenido por el proceso Solvay a partir del cloruro de sodio y cal, el proceso comprende un número de pasos de fabricación que no es muy económico en cuanto al uso de energía.

Esta es la razón porque varias soluciones han sido propuestas para utilizar, como una fuente de sodio, no un carbonato pero un silicato, posiblemente en la forma de un silicato mezclado de metales álcali (Na) y metales de suelos alcalinos (Ca) el cual es preparado de antemano. El uso de este tipo de productos de intermedio tiene una

91
82

ventaja de proveer varias uniones de los constituyentes del vidrio y de eliminar la fase de descarbonización. También hace posible el acelerar el derretimiento de la serie de materiales como un total y para favorecer su homogenización durante el derretimiento, tal como es indicado, por ejemplo en las Patentes FR-1.211.098 y FR-1.469.109. Sin embargo, esta realización posee el problema de manufacturar este silicato y no propone un método completamente satisfactorio de síntesis.

El objeto de la invención es de esta manera el desarrollar un proceso novedoso para fabricar este tipo de silicato, el cual es espacialmente adecuado para proveer producción industrial con una confianza, una eficiencia y un costo los cuales son todos aceptables.

El objeto de la invención es primeramente un proceso para fabricar, componentes basados en silicatos de metales álcali tales como Na, K y/o basados en suelos raros tales como cerio Ce, opcionalmente en la forma de silicatos mezclados los cuales combinan metales de suelos alcalinos tales como Ca o Mg con metales álcali y/o suelos raros. Este proceso consiste en sintetizar estos componentes por la conversión de sílice y de unos o más hálidos (especialmente cloros), de dichos metales álcali y/o de dichos suelos raros, del tipo NaCl, KCl o CeCl₄, (y opcionalmente hálidos especialmente cloros de metal de

suelo alcalino, en el caso de silicatos mezclados). El calor necesario para esta conversión siendo provista, al menos parcialmente, por uno o más quemadores sumergidos.

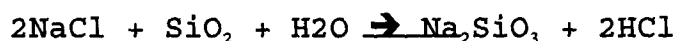
En el marco de la invención, parte o el total del hálido puede ser substituido por sustratos o inclusive por nitratos, como una fuente alcalina o suelo alcalino o metales de suelo. Puede ser notablemente sulfato de sodio NaSO_4 . Entonces, estos diferentes materiales de comienzo son, en la invención, considerados como equivalentes.

El término "sílice" debe ser entendido aquí para significar un componente que contiene generalmente sílice (óxido de silicio) SiO_2 , inclusive puede además contener otros elementos u otros componentes menores, esto siendo más particularmente en el caso cuando los materiales naturales en el tipo de arena son utilizados.

La expresión "quemadores sumergidos" debe ser entendida aquí para significar quemadores configurados para que la flama que estos generan o los gases de combustión resultantes a partir de estas flamas se desarrollen dentro del reactor en donde la conversión toma lugar, dentro de la masa actual de los materiales bajo conversión. Generalmente, estos están ubicados para que fluyan con o se proyecten suavemente desde las paredes laterales o desde la base del reactor utilizado (cuando se refiere aquí a flamas, inclusive si estas no son estrictamente mencionadas

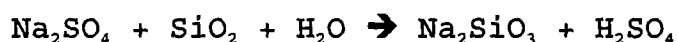
como flamas como aquellos producidos por quemadores superior, para una mayor simplicidad.

La invención de esta manera resulta en una solución particularmente juiciosa y tecnológica de acuerdo para permitir la explotación en una escala industrial de una transformación química propuesta por Gay-Lussac y Thénard, es decir la conversión directa de NaCl dentro de soda, bajo la reacción de Na con sílice a una alta temperatura en la presencia de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



el principio consiste en la extracción de la soda por medio de la formación de silicato, el equilibrio siendo siempre desplazado en la dirección de la descomposición de NaCl debido a que las dos fases son invisibles.

Cuando el sulfato de sodio es utilizado en vez del NaCl, la reacción es la siguiente:



En efecto, SO_3 es primeramente formado, y es entonces transformado en ácido sulfúrico debido al calor y al agua producida por la combustión con los quemadores sumergidos.

Entonces, esta reacción ha causado considerables problemas de procesamiento asociados con las dificultades en la producción de una mezcla íntima de los reactantes y en asegurar que estos son regenerados durante la

manufactura, además asociados con las dificultades en la descarga del HCl (o H_2SO_4) sin que este reactúe nuevamente con el silicato formado, en la extracción del silicato y siendo posible para proveer suficiente energía térmica.

El uso de quemadores sumergidos para proveer esta energía termal soluciona al mismo tiempo la mayoría de estas dificultades.

En efecto, ha sido propuesto el usar el calentamiento por medio de los quemadores sumergidos para derretir materiales vitrificables para realizar vidrios. Por ejemplo, se puede hacer referencia a las Patentes US-3.627.504, US-3.260.587 o US-4.539.034. Sin embargo, el uso de tales quemadores en el contexto específico de esta invención, es decir la síntesis de silicatos a partir de sales es extremadamente ventajoso.

Esto es debido a que el modo de combustión genera agua, el cual el agua, así como se ha mencionado anteriormente, es indispensable en la conversión deseada. Por virtud de los quemadores sumergidos, esto es de esta manera posible para fabricar in situ el agua necesaria para la conversión, al menos parcialmente (inclusive si, en algunos casos, puede ser necesario para proveer agua adicional). Es además cierto que el agua es introducida dentro de las otras sustancias de comienzo, es decir la sílice y las sales (para el bien de la brevedad, el

términos sales será utilizado para significar hálidos del tipo cloruro, de metales álcali, suelos raros y opcionalmente metales de suelos alcalinos, utilizados en los reactantes de comienzo), esto siendo sin embargo, propicio para promocionar la reacción;

Mas aún, la combustión producida por los quemadores sumergidos causa, dentro de los materiales sometidos en la reacción, fuertes turbulencias y movimientos fuertes de conversión alrededor de cada flama o flamas y/o cada uno de los propulsores de gas que vienen de cada uno de los quemadores.

Consecuentemente, será de esta manera asegurado que al menos parcialmente, un mezclado vigoroso entre los reactantes, el cual mezclado es necesario para garantizar el mezclado íntimo entre los varios reactantes, más particularmente aquellos introducidos en sólidos (pulverizantes) de tales como la sílice y las sales;

los quemadores sumergidos son también particularmente ventajosos para el estricto punto de partida térmico, debido a que estos proveen calor directamente al punto en el cual es necesario, es decir en la masa de los productos actuantes en la reacción, de esta manera minimizando cualquier pérdida de energía, y debido a que estos son suficientemente fuertes y efectivos para los reactantes que permitan alcanzar las temperaturas

relativamente altas necesarias para su derretimiento/conversión, es decir temperaturas de al menos 1000 °C, especialmente alrededor de 1200 °C;

además estos son un modo de calentamiento el cual es particularmente amigable al medio ambiente, reduciendo especialmente lo más que se puede cualquier emisión de gases del tipo NO_x .

Puede de esta manera concluirse que la efectividad de estos quemadores a cualquier nivel (cualidad de la mezcla, excelente transferencia de calor y uno de los restantes siendo generados in situ) significa que la conversión es altamente favorecida, esto siendo sin la necesidad de requerimiento para alcanzar temperaturas extremadamente altas.

El oxidante elegido para alimentar los quemadores sumergidos puede ser simplemente aire. Sin embargo, es preferido un oxidante en la forma de aire enriquecido con oxígeno, e inclusive sustancialmente en la forma de oxígeno solo. Una alta concentración de oxígeno es ventajoso para varias razones: el volumen de gases de la combustión es reducido, esto siendo formulable desde un punto de vista de energía y evitando cualquier riesgo de fluidización excesiva de los materiales sometidos a la reacción puede hacer que estos sean proyectados contra la superestructura del techo del reactor donde la conversión toma lugar.

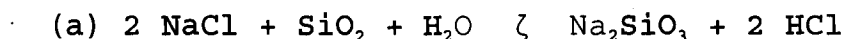
Además, las flamas obtenidas son más cortas y de mayor emisión, de esta manera permitiendo una más rápida transferencia de su energía a los materiales bajo la conversión/derretimiento.

Con respecto a la opción del combustible para los quemadores sumergidos, dos aproximaciones son posibles, las cuales pueden ser alternativas o pueden ser combinadas:

es posible el elegir un combustible líquido, del tipo aceite combustible, o combustible gaseoso, o del tipo gas natural (generalmente metano), propano o hidrógeno;

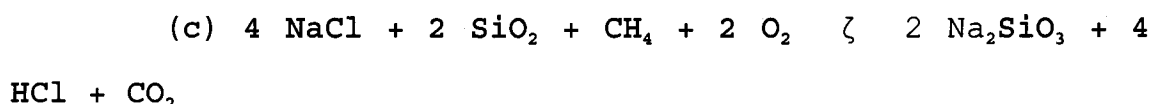
es también posible el utilizar un combustible en forma sólida, conteniendo carbono, por ejemplo carbón o cualquier material que contiene hidrocarbano, opcionalmente clorinado, polímeros.

La opción del oxidante y la opción del combustible para los quemadores sumergidos influyen en la naturaleza de los productos obtenidos, aparte de los silicatos. De esta manera, cuando los quemadores son alimentados con oxígeno y con gas natural, esquemáticamente las siguientes dos reacciones ocurren (comenzando por la situación más simple en donde es deseado el realizar el silicato de Na a partir de NaCl, pero es posible trasladarlo a todos los otros casos, hacia la realización del silicato K, el silicato Ce o silicatos que contienen Ca o Mg, etc.):

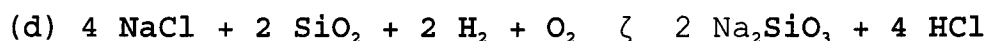




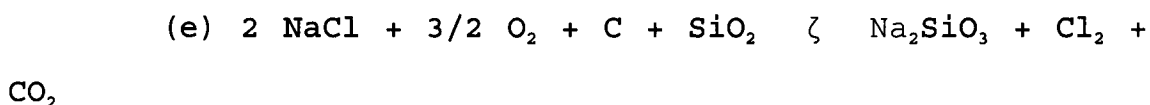
estas dos reacciones pueden ser combinadas dentro de una simple reacción:



Cuando el hidrógeno es utilizado como combustible en vez de gas natural, no existe ninguna emisión de CO_2 y la reacción total puede ser escrita como:



Cuando el combustible de tipo sólido que contiene carbono es utilizado, siempre con un oxidante de tipo oxígeno, la siguiente reacción puede ser escrita:



Este tiempo, el cual es producido aquí en más para no obtener HCl pero sí cloruro Cl_2 como subproductos de la conversión.

Es entonces claro para estas varias reacciones balances que la conversión realizada por la invención además genera derivados que contienen halógeno particularmente utilizables derivados que contienen cloruro tales como HCl o Cl_2 (o H_2CO_4), los cuales son encontrados en los gases de combustión. Dos modos de operaciones son posibles:

92
91

uno consiste en retratar los mismos como efluentes. De esta manera, es posible el neutralizar el HCl con carbonato de calcio CaCO_2 , el cual aumenta para fabricar CaCl_2 , el cual es posiblemente utilizable (por ejemplo para remover nieve de los caminos);

el otro modo consiste en considerar la conversión de acuerdo con la invención como medio de fabricación de HCl o Cl_2 , en una escala industrial, esto siendo a base de químicos ampliamente utilizados en la industria química. (Es posible, especialmente para el cloro obtenido electrolíticamente, el cual es necesario para la fabricación de polímeros clorinados del PVC o del tipo cloruro polivinilo para ser sustituidos con el HCl o el Cl_2 , fabricados de acuerdo con la invención). En este caso, será de esta manera necesario el extraerlos de los gases de combustión y de esta manera establecer una línea de producción industrial para el HCl o Cl_2 , por ejemplo por medio de la incorporación del aparato para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención directamente en un sitio de industria química que necesita de los tipos de productos clorinados. De esta manera, utilizando los derivados clorinados formados hacen posible para además abaratar los costos de la serie de materiales que contienen metales álcali necesarios para la fabricación de vidrios.

Una primera realización para los silicatos fabricados de acuerdo con la invención se refiere a la industria de fabricación de vidrios: estos pueden reemplazar, al menos parcialmente, la serie de materiales convencionales los cuales proveen metales álcali o suelos raros, más particularmente concerniente al sodio por al menos parcialmente sustituyendo el CaCO_3 con Na_2SiO_3 . El silicato de la invención puede de esta manera ser utilizado para alimentar un horno para fundición de vidrio, esto siendo realizado especialmente en dos modos diferentes:

el primer modo consiste en tratar el silicato formado de acuerdo para realizarlo compatible con el uso como la serie de materiales vitrificables para hornos de vidrio: esto de esta manera encierra la extracción de estos desde el reactor y generalmente convirtiéndolos a frío dentro de una fase de pulverización sólida, especialmente a través del paso de granulación utilizando técnicas conocidas en la industria de la fabricación de vidrios.

Entonces es de esta manera una separación completa entre el proceso de fabricación de silicato y el proceso de fabricación de vidrio, con formaciones adecuadas, y posible transportación/almacenaje, del silicato formado, antes de que este sea alimentado dentro del horno de vidrio;

el segundo medio consiste en utilizar el silicato formado de acuerdo con la invención caliente, esto es decir

utilizando un proceso de fabricación de vidrio el cual incorpora un paso anterior de fabricación de silicato el cual es para alimentar, mientras todavía está derretido, dentro del horno de vidrio. De esta manera, el silicato puede ser fabricado en un reactor conectado al horno de vidrio, constituyendo uno de sus compartimientos corriente arriba, opuesto a su posible compartimiento corriente abajo intencionado para el refinado/condicionado del vidrio una vez derretido.

En ambas situaciones, el horno de vidrio puede ser de diseño convencional (por ejemplo, un horno eléctrico de fundición utilizando electrodos sumergidos, un horno de fuego de corona operando con regenerados laterales, un horno de fuego extremo o cualquier tipo de hornos conocidos en la industria de la realización del vidrio, de esta manera incluyendo hornos con quemadores sumergidos), opcionalmente con un diseño y un modo de operación los cuales son levemente modificados para ser adecuados para el proceso de derretimiento sin incorporar carbonato o menos carbonato que en el caso de un proceso estándar de derretimiento.

Debe ser considerado que ciertos silicatos otros que el silicato de sodio son también altamente ventajosos para fabricar de acuerdo a la invención. De esta manera, la invención hace posible el fabricar silicato de potasio a

partir de KCl, esto siendo, al menos económicamente, altamente ventajoso como una serie de materiales que contienen Si y K para fabricación de vidrios llamados vidrios de álcali mezclado, estos es decir aquellos que contienen tanto el Na como el K.

Estos vidrios son especialmente utilizados para realizar pantallas digitales, vidrios para pantallas de televisión, vidrios de plomo, y vidrios para paneles de display de plasma.

De la misma manera, la invención permite una fabricación más económica de vidrios especiales que contiene aditivos para los cuales los cloros son menos caros que los óxidos. Esto es el caso de suelos raros tales como cerio, la presencia de óxido de cerio dada por las propiedades de las pantallas de vidrio de UV, y los suelos raros de este tipo son también incluidos en la composición de vidrios especiales que tienen un módulo elástico alto para discos rígidos. La invención además hace posible el tener una serie de materiales que contiene Si y Ce - silicato de cerio-, para moderar el costo.

Otra ventaja adicional de la invención es que la sílice introducida en el comienzo, durante la conversión en silicato, un cierto desplanchado, desde que el cloruro de hierro es volátil: el vidrio producido a partir de este silicato, por medio de la utilización de al menos una

98
95

cierta cantidad de este silicato, puede ser de esta manera tender a ser más claro que el vidrio utilizando ninguno de estos tipos de silicato. Esto es ventajoso a partir del punto de vista estético y la tendencia para incrementar el factor solar de los vidrios (en una aplicación de vidrio plano). Una segunda fabricación para la fabricación de silicatos de acuerdo con la invención, (aparate de aquellos utilizados como serie de materiales para los hornos de vidrio) más particularmente silicato de sodio, es en la industria de los detergentes, siendo utilizado frecuentemente silicato de sodio Na_2SiO_3 , siendo utilizado en las composiciones de polo/detergente de lavado.

Una tercera fabricación para los silicatos (y opcionalmente los derivados de cloruro) formados de acuerdo con la invención es en la preparación de sílicas especiales, comúnmente llamados sílicas precipitadas utilizadas, por ejemplo, en la composición de concretos. Los silicatos formados de acuerdo con la invención pueden en efecto ser sujetas al ataque de ácidos, ventajosamente por medio del ácido hidróclórico HCl el cual es también formado por la conversión de acuerdo a la invención, para precipitar la sílice en la forma de partículas teniendo un tamaño de partículas en particular: el tamaño de partícula pretendido es generalmente del orden de un nanómetro (1 a 100 nm por ejemplo).

El cloruro de sodio es además formado durante la precipitación de la sílice el cual puede ser ventajosamente reciclado, nuevamente sirviendo más particularmente como un material crudo para la fabricación de silicato de acuerdo a la invención. Este es una extensión de la invención en el cual, comenzando a partir de una partícula de sílice de partícula de tamaño grueso (de alrededor de 1 micrón o más grueso, por ejemplo), una partícula de sílice es nuevamente obtenida, pero el tamaño de partícula es mucho menor, este control y este tamaño de partícula abren el camino a una amplia variedad de usos en materiales utilizados en la industria.

Para esta tercer fabricación más particularmente, es interesante el elegir un sulfato alcalino en vez de un cloruro: nosotros obtenemos H_2CO_4 en vez de HCl , el cual sirve al ataque del ácido del silicato de sodio formado. Este es el tipo de ácido el cual es utilizado en la industria química para preparar sílicas precipitadas. Es más ventajoso que el HCl en este caso en particular, debido a que evita cualquier presencia de cloros residuales en la sílice, los cuales son potencialmente una fuente de corrosión para este producto.

Un proceso para producir sílicas precipitadas de acuerdo con la invención puede presentar los siguientes pasos, esquemáticamente:

la reacción en un horno equipado con quemadores sumergidos (notablemente gas oxígeno o gas hidrógeno), entre una arena de sílice de la puridad apropiada y sulfato de sodio, con una cantidad de agua para agregar en un modo controlado dependiendo de la cantidad de agua generada por la combustión. El silicato de sodio es de esta manera formado de acuerdo a la reacción mencionada anteriormente. Este es evacuado constantemente, el SO_3 formado es transformado en H_2SO_4 , el cual es recuperado corriente abajo,

el sulfato de sodio producido con el módulo apropiado $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es luego adjuntado por medio del H_2SO_4 recuperado. Precipita la sílice, y es tratada para conferir a las apropiadas propiedades de acuerdo a sus usos como aditivos para goma, etc.

Durante esta reacción, el sulfato de sodio es formado nuevamente, el cual puede ser concentrado y reciclado en el horno equipado con quemadores sumergidos como una fuente de sodio.

Puede también ser visto que este proceso trabaja continuamente, en un ciclo cerrado mientras que el ácido y las fuentes de sodio son de interés. Puede ser posible el modificar la granulometría de la sílice, consumiendo únicamente arena y energía. El calor desde los escapes de humo y desde la condensación de SO_3 puede ser recuperado

para producir, por ejemplo, el vapor necesario para concentrar las soluciones acuosas.

Este tipo de proceso se aplica en cualquier modo similar cuando es utilizado otro alcalino en vez del sodio u otro similar a un sulfato, o cualquier otro elemento que el sulfato el cual es térmicamente estable y puede realizar el mismo tipo de reacción.

Otra aplicación ventajosa del proceso relacionado al tratamiento de desperdicios que contienen cloruro, más particularmente desperdicios que contienen cloruro y que contienen carbono tales como polímeros polinizados (PVC, etc); el derretimiento por medio de los quemadores sumergidos, de acuerdo a la invención puede pirolizarse este desperdicio con, como un producto de combustión final, CO_2 y HCl , el HCl posiblemente siendo, como ha sido visto previamente, neutralizado o utilizado tal cual es. Cabe destacar que tal desperdicio puede de esta manera además servir como combustible sólido que contiene carbono, el cual en efecto puede permitir la cantidad de combustible a ser inyectado dentro de los quemadores para ser decrementados. (Otros tipos de desperdicios, tales como arena de fundición, pueden ser incorporados). La pirolisis de estos varios tipos de desperdicios es nuevamente ventajosa a partir de un punto de vista económico debido a su costo de tratamiento, el cual es necesario, es deducido

a partir del costo de producción del silicato de acuerdo con la invención. En vez de actualmente pilorizar el desperdicio, pueden también ser vitrificados.

Aquellos desperdicios que contienen tanto cloruro como materiales orgánicos pueden ser convertidos inherentemente en un punto de vista químico de acuerdo al proceso de la invención. A la arena y los cloros (o sus equivalentes) pueden ser agregados sólidos o desperdicios líquidos. Los mismos aditivos pueden además ser agregados, tales como el CaO , alúmina, u otros óxidos. Entonces, es una real vitrificación, que los materiales vitrificados obtenidos son capaces de estabilizar los material de mineral posibles contenidos en estos desperdicios. El ácido producido puede ser recuperado en una toma de absorción la cual filtra los humos y pueden ser reciclados. Este proceso es muy ventajoso desde el punto de vista económico. Por un lado, mayor componente de fusión utilizado es traído por medio del azar, y al menos parte de la energía necesaria para la vitrificación es traída por los desperdicios mismos. Por otro lado, es posible el reciclar el ácido el cual es formado.

Pueden ser mezclados diferentes tipos de desperdicios combustibles.

El objeto de la invención es además el aparato para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención, cuyo

107
100

aparato preferentemente comprende un reactor equipado con uno o más quemadores sumergidos y con al menos un medio para introducir sílice y/o hálidos (o equivalentes del tipo sulfatos o nitratos) por debajo del nivel de los materiales derretidos, especialmente en la forma de uno o más serie de cargadores de alimentadores a tornillo.

Preferentemente, los combustibles sólidos o líquidos al igual que los desperdicios mencionados anteriormente pueden ser introducidos en el horno de la misma manera. Es de esta posible el introducir directamente dentro de la masa de productos bajo la reacción/derretimiento a al menos aquellos de los reactantes de comienzo capaces de vaporizarse antes de tener tiempo a reaccionar: uno piensa aquí que es más particularmente el cloruro de sodio NaCl . Uno asegura que de este modo un tiempo suficiente es someter el combustible sólido o líquido para realizar esta combustión completa.

Preferentemente, las paredes del reactor, especialmente aquellas pretendidas para estar en contacto con los varios productos de reactantes/reacción envueltos en la conversión, son provistos con materiales refractarios alineados con un alineamiento metálico. El metal debe ser capaz de soportar los varios tipos de ataques corrosivos especialmente los causados aquí por el HCl . El titanio, un metal de la misma familia, o una relación que contiene

(10/2
10)

titanio es preferida. Ventajosamente, la provisión puede ser hecha por todos los elementos dentro del reactor, emergentes en lo anterior, para ser basados en este tipo de metal o para ser protegidos en la superficie por una cubierta de este metal (la serie de cargadores y los quemadores sumergidos). Es preferible para las paredes del reactor y además especialmente todas las partes metálicas dentro del mismo, el ser asociadas con un sistema de enfriamiento de circulación de fluido del tipo agua de caja, las paredes pueden además ser enteramente hechas de metal, sin necesidad de estándar refractarios o muy pocos de estos utilizados en la construcción de hornos de vidrio.

Las paredes del reactor definen, por ejemplo, una cavidad aproximadamente cúbica, paralelepípeda o cilíndrica (teniendo una base cuadrada, rectangular o circular). Ventajosamente, varios puntos de introducción de reactantes de comienzo pueden ser provistos, por ejemplo distribuidos en una manera regular dentro de las paredes del reactor, especialmente en la forma de un cierto número de series de cargadores. Esta multiplicidad de puntos de provisión permiten la cantidad de reactantes en cada uno de estos el ser limitados y en una mezcla más homogénea en el reactor puede ser obtenida.

El reactor de acuerdo con la invención puede además ser equipado con varios medios para tratar los efluentes

103
10

clorinados, especialmente para recuperar o neutralizar los efluentes del Cl_2 o HCL , o tipo H_2SO_4 , y/o con medios para separar las partículas sólidas, especialmente aquellas basadas en metales clóricos o clorides, a partir de los efluentes gaseosos. Estos medios son ventajosamente ubicados en los gases de combustión los cuales extraen los gases de combustión desde el reactor.

Finalmente, el objeto de la invención es además un proceso para producir vidrio conteniendo sílice y óxido de metal álcali del tipo Na_2O o K_2O , u óxidos de suelos raros del tipo CeO_2 , por medio del derretimiento de material vitrificables en los cuales el calor es necesario para que dicho derretimiento venga al menos parcialmente de los quemadores sumergidos. En este caso, la invención reside en el hecho de que la serie de materiales conteniendo metales álcali del tipo Na o K, o suelos raros del tipo Ce, son al menos parcialmente en la forma de hálidos, especialmente cloruros, de dichos elementos, tales como el NaCl , KCl o CeCl_4 . Este es el segundo mayor aspecto de la invención en donde, como se ha dado, todo toma lugar mientras el silicato, descripto previamente como in situ, ha sido fabricado durante el proceso actual de derretimiento de materiales vitrificables de acuerdo para producir vidrios. La ventaja económica para reemplazar todas o parte, especialmente, del carbonato de sodio con NaCl es claro. En

10
10

este caso, existen las mismas ventajas como aquellas mencionadas anteriormente, refiriéndose a la fabricación de silicato independientemente de la fabricación de vidrios, es decir especialmente el menor contenido de hierro en el vidrio, la posible utilización de los derivados clorinados (halogenados) producidos, la pirolisis o vitrificación de desperdicios, lo anterior siendo, posiblemente adecuado para actuar como combustible sólido, etc.

La invención será explicada en detalle con la ayuda de una realización ilustrada por medio de las siguientes figuras:

La figura 1 es una planta esquemática para la fabricación de silicato de sodio de acuerdo con la invención.

Esta figura no está necesariamente en escala y ha sido extremadamente simplificada para el bien de la claridad.

Muestra un reactor 1 que comprende una base 2 de forma rectangular la cual es agujereada regularmente para ser equipada con filas de quemadores 3 los cuales pasan a través de los mismos y penetran suavemente dentro del reactor. Los quemadores son preferentemente cubiertos con titanio y son enfriados con agua. Las paredes laterales son también enfriadas con agua y comprenden una cobertura de electrofundidos refractarios 5 o están hechas enteramente

en metal a base de titanio. El nivel 5 de materiales bajo la reacción/derretimiento es tal que la serie de cargadores de alimentación a tornillo 6 introducen los reactantes a través de las paredes laterales por debajo de este nivel.

La base que comprende los quemadores puede tener un mayor espesor de pieza electrofundida refractaria mayores que las paredes laterales. Puede ser también agujereada con orificios superiores 10 para extraer silicatos

El techo 8 puede ser un techo plano suspendido realizado de materiales refractarios del tipo mullite o mullite zirconia o AZS (alúmina-zirconia-sílice) o de cualquier material cerámico resistente al HCl y/o al NaCl. Es diseñado para ser impermeable a los gases de combustión que contiene el HCl: una solución no limitante para garantizar esta impermeabilidad consiste en utilizar una estructura cerámica de panal consistente en piezas huecas hexagonales en las cuales una aislación es ubicada. Impermeablemente es de esta manera realizada entre las piezas en la parte de la superficie posterior por medio de un mástil del baja temperatura resistente al HCl. Esto de esta manera protege la estructura soportante metálica. El tubo 9 es también construido de materiales resistentes al HCl y al NaCl (óxidos refractarios, carbido silicio, grafito). Es provisto con un sistema para separar las partículas sólidas las cuales son viables para condensar

10
10

(metales cloruros) y con una torre de recuperación de HCl, las cuales no son ilustradas.

Una vez que el silicato ha sido extraído del reactor a través del orificio superior 10, esta misma es transportada a un granulador (no ilustrado) del tipo utilizado en la industria de la fabricación de vidrio o en la industria de los detergentes de silicato de sodio.

El objeto del proceso es el fabricar un silicato el cual es altamente concentrado en términos de sodio, esto siendo cuantificado en una manera conocida por medio molar de Na_2O con respecto al total ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$) en la región de 50%, por medio de la introducción dentro del reactor, a través de la serie de cargadores, una mezcla de arena (sílice) y NaCl. Estos dos reactantes pueden además ser introducidos separadamente y pueden haber sido opcionalmente precalentados antes de su introducción dentro del reactor.

Preferentemente, los quemadores 3 son alimentados con oxígeno y con gas natural o hidrógeno.

La viscosidad de la serie durante el derretimiento/reacción y del alto promedio de reacción obtenido por la virtud de la tecnología de los quemadores sumergidos hacen posible el realizar una realización específica alta para dar un orden de, por ejemplo, al menos 10 toneladas/día.

En conclusión, el proceso de la invención abre una nueva manera de manufacturar silicatos, más preferentemente sodio, potasio y silicatos de cerio, a un costo moderado. Además, cabe dentro del contexto de la presente invención el utilizar *mutadis mutandi* el mismo proceso para manufacturar no solo silicatos de metal álcali o silicatos de suelos raros pero además titanatos, zirconatos y aluminatos de estos elementos (opcionalmente mezclados con silicatos).

De este manera, un metal puede ser sustituido al menos parcialmente por silicio, especialmente un metal perteneciente a los metales de transición y más particularmente a aquellos de la columna IVB de la Tabla Periódica, tales como el Ti o Zr, o a los metales de la columna IIIA de la Tabla Periódica, tales como el Al. La ventaja de tal sustitución es que el producto obtenido es soluble en agua. El ataque selectivo de estos productos en soluciones acuosas, especialmente por medio de la utilización de ácido hidroclicórico formado durante la conversión, resulta en la eliminación de precipitación de partículas de sílice, tal como ha sido mencionado anteriormente en el texto, pero en las partículas correspondientes de óxido de metal tales como TiO_2 , ZrO_2 , y Al_2O_3 , cuyas partículas son generalmente nanométricas en tamaño, mientras se comienza con sílice, y la cual pueden

tener numerosas aplicaciones en la industria. Es de esta manera posible para utilizarlas como filtros en polímeros y concretos, y para incorporar aquellos dentro de cerámicas o materiales de vidrio cerámica. Es además posible el explotar sus propiedades fotocatalíticas: las partículas TiO_2 son particularmente pretendidas (las cuales pueden ser incorporadas dentro de una cobertura fotocatalítica teniendo propiedades anti-manchado para cualquier material arquitectónico, pulido, etc.).

En orden para manufacturar estos titanatos, zirconatos o aluminatos de acuerdo con la invención, los procesos descritos anteriormente para obtener silicatos son transmitidos, comenzando a partir de hálidos del tipo NaCl y a partir de óxidos de metales de los metales envueltos (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , etc.).

Alternativamente, es posible el usar directamente, a modo de producto de comienzo que contiene metal para la conversión, el hálido de dicho metal y no seguir utilizando su óxido. Esto puede ser especialmente un clorido, tal como TiCl_4 , ZrCl_4 o AlCl_3 (es además posible el elegir como un producto de comienzo que contiene metal, una mezcla de un óxido y un clorido de dicho metal). En este caso, el material que contiene metales álcali puede ser el mismo hálido del tipo NaCl utilizado para realizar silicatos, esta sal posiblemente siendo suplementada o reemplazada por

108
p8

soda cuando es un metal álcali de sodio el cual es incorporado.

Justo como en el caso de la "sílice precipitada", esta extensión del proceso de acuerdo con la invención puede de esta manera ser vista como medios para modificar, especialmente reducir, el tamaño de las partículas de un óxido de metal para proveer el mismo con otras aplicaciones en materiales industriales.

Cabe destacar además que la invención hace posible el reciclar desperdicios, que pueden ser utilizados notablemente, para limpiar o tratar arenas contaminadas por derramamiento de aceite juntando estas arenas contaminadas como un material de comienzo para la sílice en el marco de trabajo de esta invención la cual trae dos mayores ventajas:

primero, la arena a lo largo con el orgánico, el desperdicio combustible (combustible, y componentes hidrocarbonatos),

segundo, es una simple manera de realizar la limpieza de esta arena cuando cualquier otro método para limpiarla es demasiado largo o muy caro.

REIVINDICACIONES

Habiendo así especialmente descrito y determinado la naturaleza de la presente invención y la forma como la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo:

1. Proceso para fabricar componentes basados en uno o más silicatos de metales alcali tales como Na, K y/o suelos raros tales como Ce, opcionalmente en la forma de silicatos mezclados los cuales combinan metales de suelos alcalinos, tales como Ca, con el metal alcalino y los suelos raros, por medio de la conversión de sílice y otros hálidos o sulfatos o nitratos, especialmente de uno o más cloruros, de dicho metal alcali y/o de dicho suelo raro y/o de dicho metal de suelo alcalino, tal como NaCl, KCl o CeCl₄, **caracterizado** en que el calor necesario para esta conversión es provisto, al menos parcialmente, por uno o más quemadores sumergidos.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los quemadores sumergidos son alimentados con un oxidante en la forma de aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno.

3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los quemadores sumergidos son alimentados con un combustible en la forma de gas natural, gas combustible o hidrógeno y/o en donde el combustible de tipo sólido o tipo líquido, especialmente el combustible que contiene materiales de carbono basados en polímeros, posiblemente polímeros clorinados, o basados en carbón, es provisto cerca de dichos quemadores.

4. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la combustión creada por los quemadores sumergidos asegura al menos parcialmente el mezclado del sílice y de los hálidos.

5. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la combustión creada por los quemadores sumergidos genera al menos parcialmente el agua necesaria para la conversión.

6. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** en que la conversión además genera derivados halogenados, especialmente derivados de clorinados utilizables tales como HCl o Cl_2 o H_2SO_4 .

7. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** en que el silicato formado es tratado de acuerdo para hacerlo compatible con el uso como una o más series de material vitrificables para un horno de vidrio, el tratamiento comprende, en particular, un paso de granulación.

8. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** en que el silicato formado es alimentado caliente dentro del horno de vidrio.

9. Un aparato para llevar a cabo el proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** en que comprende al menos un reactor equipado con uno o más quemadores sumergidos y al menos un medio para introducir sílice y/o hálidos o nitratos o sulfatos y opcionalmente combustibles del tipo sólido o líquido, debajo del nivel de los materiales sometidos al derretimiento, especialmente en la forma de uno o más series de cargadores de alimentadores a tornillos.

10. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** en que las paredes del reactor, especialmente aquellas deseadas para estar en contacto con varios

productos reactantes/reacción incorporados en la conversión, son provistos con materiales refractarios, por ejemplo del tipo electrofundido o con materiales refractarios recubiertos con una cobertura metálica del tipo de titanio o son basados en este tipo de metal, y son preferentemente combinados, al menos en el caso de las paredes laterales, con un sistema de enfriamiento del tipo que utiliza una circulación de flujo de agua.

11. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, **caracterizado** en que las paredes del reactor definen una cavidad aproximadamente cúbica, paralelepípeda o cilíndrica.

12. Un aparato de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado** en que el reactor es equipado con medios para tratar las efluentes clorinizadas, especialmente medios para recuperar el HCl o Cl_2 o H_2Co_4 o para neutralizar HCl y/o medios para separar partículas sólidas, por ejemplo aquellas basadas en cloruro de metal, de los efluentes gaseosos.

13. El uso del proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o del aparato de acuerdo con una de

las reivindicaciones 9 a 12 para preparar una serie de materiales vitrificables para la fabricación de vidrio.

14. El uso del proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o del aparato de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 para preparar materiales crudos, especialmente silicato de sodio Na_2SiO_3 , para la fabricación de detergentes.

15. El uso del proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o del aparato de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 para preparar materiales crudos especialmente silicato de sodio Na_2SiO_3 , para la fabricación de sílice precipitado, más particularmente de sílice y sulfato de sodio.

16. El uso del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o del aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 para la vitrificación de desperdicios, notablemente del tipo cloruro-orgánico.

17. El uso del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o del aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 para el

tratamiento de arena contaminada por combustible o componentes similares de hidrocarbonato.

18. El proceso para obtener vidrio que contiene sílice u óxido de metal álcali, del tipo Na_2O o K_2O u óxidos de suelos raros del tipo CeO_2 , por medio del derretimiento de materiales vitrificables en los cuales el calor es necesario para que dicho derretimiento se realice al menos parcialmente a partir de los quemadores sumergidos, **caracterizado** en que los materiales vitrificables contienen metales álcali, del tipo Na o K, o suelos raros, o del tipo Ce, son al menos parcialmente en la forma de hálidos, especialmente cloruros, de dichos elementos, tales como NaCl , KCl o CeCl_4 .

RESUMEN

El objeto de la invención es un proceso para fabricar componentes basados en uno o más silicatos de metales álcali, tales como Na y K, y/o suelos raros, tales como Ce, opcionalmente en la forma de silicatos mezclados los cuales combinan metales de suelos alcalinos, tales como Ca, con el metal álcali y los suelos raros, por medio de la conversión de sílice y de hálidos, especialmente de uno o más cloruros, sulfatos o nitratos, de dichos metales álcali y/o de dichos suelos raros y/o de dichos metales de suelos alcalinos, tales como NaCl, KCl o CeCl₄. El calor necesario para la conversión es provisto, al menos parcialmente, por uno o más quemadores sumergidos.

El objeto de la invención es además un aparato para llevar a cabo el proceso y para su uso.