

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 011**

51 Int. Cl.:

C01B 33/12 (2006.01)

C04B 18/10 (2006.01)

C08B 37/00 (2006.01)

C08H 7/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2006 PCT/US2006/011372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2006 WO06105138**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2006 E 06748839 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 1866249**

54 Título: **Proceso para la recuperación de productos útiles y energía de materia vegetal silíceo**

30 Prioridad:

30.03.2005 US 94669

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

27.03.2019

73 Titular/es:

**KILT, LLC (100.0%)
300 Lindenwood Drive, Valleybrooke Corporate
Center
Malvern, PA 19355-1740, US**

72 Inventor/es:

SHIPLEY, LARRY, W.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 706 011 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 para la recuperación de productos útiles y energía de materia vegetal sílicea

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La invención divulgada y reivindicada se refiere a un método para la recuperación de productos útiles y energía de materia vegetal sílicea mediante un proceso ambientalmente racional. Con más particularidad, la invención expuesta en la presente memoria se refiere a la recuperación de productos tales como sílice amorfa, lignina, hemicelulosa, azúcares derivados de celulosa y energía térmica de recursos renovables de plantas síliceas, incluidas cáscaras de arroz, tallos y hojas, mediante un proceso que evita aumento neto de la carbonización de la atmósfera y que está asociado a emisiones reducidas de óxido nítrico y azufre. Además, al variar ciertas etapas de la invención, un profesional de la misma puede controlar selectivamente la "calidad" (concretamente con un mayor o menor contenido de carbono, más o menos residuos inorgánicos y más o menos porosidad) de la sílice amorfa producida por la invención divulgada. Además, la presente invención se puede usar para producir sílice amorfa de mayor pureza (sustancialmente libre de carbono elemental, impurezas orgánicas e inorgánicas) y porosidad (área superficial más grande por unidad de peso) que no se puede extraer previamente mediante pirólisis a partir de materia vegetal sílicea.

2. Descripción de la técnica relacionada

25 La sílice amorfa se fabrica, comercializa y utiliza actualmente para numerosos fines. Sin embargo, salvo la patente US-6.406.678, concedida a Shipley, los procesos mediante los cuales se produce actualmente la sílice amorfa están asociados a un consumo de energía sustancial de fuentes suministradas externamente, introducen emisiones sustanciales de carbono, óxido de nitrógeno y azufre en la atmósfera y/o utilizan productos químicos fuertes y contaminantes (consulte la información de antecedentes descrita en la patente US-6.406.678 concedida a Shipley y la patente US-6.375.735, concedida a Stephens et al., donde se describen otras técnicas utilizadas para la producción de sílice amorfa). Además, tal como se encuentra en la sílice amorfa de materia vegetal sílicea, la sílice existe en una estructura similar a una red, íntimamente entrelazada con diversos compuestos orgánicos, como celulosa, lignina, hemicelulosa y diversos compuestos inorgánicos que incluyen sales, geles, hidratos y óxidos de hierro, potasio, calcio y sodio. La eliminación de estos compuestos orgánicos e inorgánicos por pirólisis (produciendo así energía calorífica utilizable), con el fin de obtener sílice amorfa sustancialmente pura que tiene una alta porosidad (tal como existe en la materia vegetal) ha sido problemática. La eliminación de carbono e impurezas orgánicas suele ser incompleta si la materia vegetal se piroliza a baja temperatura. La pirólisis, a temperaturas más altas, causa un flujo de la estructura similar a la red de la sílice, reduciendo su porosidad (el área de superficie efectiva por unidad de peso) y atrapando las impurezas dentro de dicha estructura. La pirólisis a temperaturas incluso más altas provoca una cristalización indeseable de la sílice. La pirólisis sola apenas consigue eliminar las impurezas inorgánicas. La eliminación posterior a la pirólisis de las impurezas inorgánicas de la sílice es problemática si la sílice se fundió durante la pirólisis.

45 Por otro lado, la producción de energía a partir de materia vegetal sílicea, como las cáscaras de arroz (ver, por ejemplo, la patente US-3.959.007, concedida a Pitt), tiene ciertas desventajas. En concreto, la lignina, la hemicelulosa, los azúcares derivados de celulosa y otros compuestos orgánicos útiles que de otra manera podrían haberse recuperado, se destruyen en la combustión. La combustión de estos compuestos orgánicos da como resultado un aumento de las emisiones de óxido de nitrógeno y azufre. Además, las superficies (como los tubos de agua de las calderas generadoras de vapor) que entran en contacto con los productos de la combustión tienden a recubrirse con vidrio, lo que reduce la eficiencia de dichas calderas para recuperar la energía térmica. Además, la ceniza sílicea resultante contiene cantidades sustanciales de carbono, impurezas orgánicas e inorgánicas, lo que hace que dicha ceniza tenga una utilidad limitada. Aunque dicha sílice se puede disolver en vidrio acuoso, precipitando sílice amorfa relativamente pura del mismo, dicho proceso utiliza cantidades sustanciales de energía, emplea el uso de productos químicos agresivos y contaminantes y la sílice amorfa resultante retiene demasiada agua para ser adecuada para su uso en diversas aplicaciones (como productos de caucho de silicona destinados al curado retardado a temperatura ambiente).

Real et al (1996 J. Am. Ceram. Soc 79 (8) 2012-2016) describe la lixiviación preliminar de las cáscaras de arroz con una solución de ácido clorhídrico antes de la combustión a 600 °C para obtener sílice relativamente pura.

60 Liou et al. (1997 Ind. Eng. Chem. Res 36; 568-576) describen la lixiviación de la cáscara de arroz con ácido a alta temperatura en una atmósfera no oxidante antes de la pirólisis para producir una mezcla altamente pura de carbono y sílice.

65 La invención divulgada en la presente memoria proporciona un medio por el cual se puede extraer sílice amorfa de características seleccionadas (incluida la cantidad de carbono, impurezas inorgánicas y porosidad); también pueden extraerse de la materia sílicea vegetal lignina, hemicelulosa, azúcares derivados de la celulosa y la energía

utilizable, como las cáscaras de arroz, la paja y las hojas, por medios ecológicos (no carbonizan la atmósfera, tienen menos emisiones de óxido de nitrógeno y azufre y no implican el uso de productos químicos fuertes y contaminantes).

5 Objetos de la invención:

Un objeto principal de la invención es proporcionar un proceso por el cual la materia vegetal silíceo renovable, que ahora se considera con frecuencia un subproducto de la producción de alimentos, puede utilizarse con fines beneficiosos, es decir, tanto para la producción de productos físicos útiles, como sílice, particularmente sílice amorfa altamente pura que tiene una gran porosidad, lignina, hemicelulosa y azúcares derivados de celulosa, como para la producción de energía utilizable. Otro objetivo principal de la invención es proporcionar un medio para la producción de dichos productos físicos y energía útil de una manera que sea respetuosa con el medio ambiente, es decir, que no carbonice la atmósfera, no se base en el uso de productos químicos agresivos y contaminantes y tenga menos emisiones de óxido nítrico y azufre que las producidas actualmente. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un proceso mediante el cual la calidad (a saber, la cantidad de carbono, compuestos inorgánicos y porosidad) de la sílice amorfa resultante del proceso pueda controlarse selectivamente según se desee.

Sumario de la invención

20 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de sílice amorfa a partir de cáscaras de arroz que contienen compuestos metálicos insolubles en agua que comprenden las etapas de:

remojar dichas cáscaras de arroz en una solución de base acuosa que comprende un soluto compuesto por un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, etilendiamina, ácido etilendiaminotetracético ("EDTA") y dimercaprol,

después de dicha etapa de remojar dichas cáscaras de arroz, separar la solución acuosa de las cáscaras de arroz; y,

después de dicha etapa de separar la solución acuosa de las cáscaras de arroz, pirolizar térmicamente dichas cáscaras de arroz en presencia de oxígeno a una temperatura en la que la sílice resultante está comprendida por sílice amorfa que tiene un contenido reducido de compuestos metálicos insolubles en agua.

El proceso descrito en la presente memoria se refiere al uso beneficioso de materia vegetal silíceo, como cáscaras de arroz, paja y hojas, para producir una variedad de productos, como sílice, lignina y hemicelulosa, azúcares derivados de celulosa y energía utilizable, mediante el cual no se carboniza la atmósfera, tiene emisiones reducidas de óxido nítrico y azufre y no emplea el uso de productos químicos agresivos y contaminantes.

La materia vegetal silíceo puede, según la naturaleza y la calidad de los productos finales deseados, someterse a remojo en agua, separación de agua de inmersión y procesamiento de los sólidos para producir la reducción de hidrocarburos y/o eliminación de compuestos inorgánicos antes de pirolisis. La lignina, la hemicelulosa y los azúcares derivados de la celulosa se pueden recuperar del agua utilizada para remojar y/o empapar la materia vegetal silíceo. La pirólisis de los sólidos en presencia de oxígeno produce una ceniza silíceo. Si se varían las etapas previas a la pirólisis y la temperatura de la pirólisis, la ceniza silíceo resultante puede contener selectivamente más o menos sílice amorfa o cristalina, más o menos carbono, más o menos residuos inorgánicos y tener la porosidad deseada.

El tratamiento previo a la pirólisis puede incluir selectivamente: remojar en agua; eliminar el agua de remojo reduciendo los compuestos orgánicos de los sólidos empapándolos en una solución acuosa que contiene un soluto oxidante; solubilizar compuestos inorgánicos de los sólidos empapándolos en una solución acuosa que contiene agentes quelantes, ácidos minerales y/u orgánicos; y, aclarar y secar dichos sólidos. Los sólidos restantes se pirolizan exotérmicamente a continuación en presencia de oxígeno, generalmente a una temperatura por debajo de la que hace que se forme la sílice cristalina. El calor de la pirólisis puede capturarse para un uso beneficioso de la misma, incluyendo la generación de energía eléctrica. Después de la pirólisis, la ceniza silíceo resultante (que comprende sílice amorfa) puede lavarse con agua y/o someterse a una variedad de enjuagues químicos para eliminar aún más impurezas. La lignina, la hemicelulosa y los azúcares derivados de la celulosa se pueden recuperar del agua de remojo. Al eliminar la lignina, los azúcares derivados de la hemicelulosa y celulosa antes de la pirólisis, se reducen las emisiones de óxido de nitrógeno y azufre resultantes de la pirólisis. Al variar las etapas de los procesos descritos en la presente memoria, se puede producir selectivamente sílice de diferentes grados.

El producto de trabajo de la divulgación es materia vegetal silíceo. Si bien se prefieren cáscaras de arroz, tallos y hojas debido a su alto contenido de sílice amorfa, otros materiales vegetales silíceos, como el bambú, la hierba de elefante y/o algas diatomeas pueden procesarse mediante la invención divulgada en la presente memoria.

La divulgación proporciona un método para el procesamiento de materia vegetal silíceo; para producir sílice, lignina, hemicelulosa, azúcares derivados de celulosa y energía térmica; sin depender de fuentes externas de energía, sin

carbonizar la atmósfera, sin el uso de productos químicos agresivos y contaminantes y con una disminución de las emisiones de óxido nítrico y azufre.

5 La primera etapa preferida de la divulgación será limpiar la materia vegetal silíceo para eliminar la materia extraña, como rocas, conglomerados de tierra, arena y otras materias extrañas. En el caso de las cáscaras de arroz, esto se hace preferiblemente mediante cribado y lavado. Debido a que el agua es relativamente barata, el lavado se hará preferiblemente con agua. El agua puede contener un tensioactivo para facilitar la eliminación de materias extrañas. Dependiendo de la naturaleza de la materia silíceo y de los recursos disponibles en localizaciones particulares, los expertos en la materia conocerán otros medios para limpiar la materia vegetal silíceo.

10 La segunda etapa de la divulgación es dividir la materia vegetal silíceo en pequeñas partículas por medios que no contaminan sustancialmente la materia vegetal. Las partículas más pequeñas se humedecen, empapan, penetran más fácilmente con líquidos químicos y se pirolizan térmicamente en las etapas posteriores de la invención. Las personas expertas en la materia reconocerán diversos medios, incluyendo pulverización, aplastamiento, trituración, molienda y similares, para dividir materia vegetal silíceo sin introducción de contaminantes.

15 La tercera etapa de la divulgación es empapar la materia vegetal en agua, lo que es preferible a una temperatura elevada durante un período de tiempo efectivo. Si bien no se puede afirmar expresamente cuál es el modo exacto en que se producen los efectos beneficiosos del remojo de la materia vegetal silíceo en el agua, se cree que se producen los siguientes efectos: humedecimiento y expansión de la estructura de la materia vegetal silíceo (haciéndola así más penetrable por los tratamientos químicos a base de agua posteriores); eliminación de compuestos inorgánicos solubles en agua (evitando que fluyan la sílice durante la pirólisis y los contaminantes constituyentes del producto final, sílice, resultante de la pirólisis); y la suspensión o disolución de ciertos compuestos orgánicos como la lignina, hemicelulosa y azúcares derivados de celulosa de la materia vegetal silíceo, en suspensión o solución acuosa (lo que hace que la estructura silíceo de la materia vegetal sea más penetrable a los baños químicos posteriores), produce agua de remojo de la que se pueden separar sustancias orgánicas útiles, como lignina, hemicelulosa y azúcares derivados de celulosa; y, mediante la eliminación de algunos compuestos orgánicos antes de la pirólisis, se producen menos emisiones de óxido nítrico y azufre. Si bien no se hace ninguna afirmación expresa a este respecto, se cree que la sílice amorfa que existe en la materia vegetal silíceo en una estructura similar a una red o panal, es penetrada íntimamente por sustancias orgánicas de cadena larga, como la lignina y la celulosa, y varias sustancias inorgánicas (como hierro, potasio, calcio, sodio y otros geles metálicos, hidratos y similares). Un objeto de la invención es proporcionar un método para eliminar los compuestos orgánicos e inorgánicos no silíceos de la materia vegetal silíceo que no cause que la sílice amorfa de la materia vegetal fluya y, por lo tanto, se "cierre" (se vuelva menos porosa). En general, esto se hace mediante tratamientos químicos previos a la pirólisis de la materia vegetal silíceo, que se describe más adelante, que: a) eliminan los compuestos inorgánicos de la materia que convierten los respectivos compuestos (como los óxidos metálicos) que causan que la sílice amorfa fluya de la materia durante la pirólisis térmica a baja temperatura en presencia de oxígeno, y b) reducen los compuestos orgánicos naturales (que no se volatilizan en la pirólisis térmica a baja temperatura en presencia de oxígeno) de la materia en otros compuestos orgánicos (que se volatilizan, principalmente como dióxido de carbono, por pirólisis a baja temperatura en presencia de oxígeno). La etapa 3, descrita anteriormente, se refiere principalmente a preparar la materia vegetal silíceo para facilitar estos tratamientos químicos. Independientemente de la manera precisa en que se realiza el remojo de la materia vegetal silíceo en el agua, se observa que el remojo de la materia vegetal silíceo durante aproximadamente 1 hora o más a una temperatura cercana al punto de ebullición del agua, acelera y mejora los resultados de los tratamientos químicos posteriores.

20 25 30 35 40 45 50 Un subproducto de esta etapa es la creación de un agua de remojo que contiene compuestos orgánicos útiles tales como lignina y hemicelulosa; que puede recuperarse del agua de remojo mediante filtración, centrifugación y/u otros medios conocidos por los expertos en la materia. Además, la eliminación de lignina y hemicelulosa y de compuestos orgánicos solubles en agua antes de la pirólisis térmica, produce una disminución de las emisiones de óxido de nitrógeno y azufre durante la pirólisis.

55 Las etapas 4 y 5 de la divulgación son remojar los sólidos remanentes en una solución acuosa que solubiliza compuestos metálicos y otras impurezas inorgánicas (Etapa 4) y/o remojar dicho material en una solución acuosa que contiene un soluto oxidante. Cada una de estas dos etapas de la divulgación se puede combinar con la Etapa 3 de la divulgación (descrita anteriormente), entre sí o (aunque no se prefiere) se puede realizar en orden inverso. Concretamente, por ejemplo, el agua de la Etapa 3 de la divulgación puede contener, solo a modo de ejemplo, un soluto de ácido cítrico, ácido cítrico que solubiliza los compuestos metálicos (como se especifica en la Etapa 4) por quelación, por lo tanto, realiza simultáneamente la etapa de "remojar la materia vegetal silíceo" (Etapa 3) y "solubilizar los compuestos metálicos de la materia vegetal silíceo" (Etapa 4) de la divulgación. A modo de ejemplo adicional, se puede añadir un soluto oxidante (como a modo de ejemplo, ácido peracético) como un soluto (que satisface de este modo la Etapa 5 de la divulgación), de modo que las Etapas 3, 4 y 5 de la divulgación se realizan simultáneamente al remojar la materia vegetal silíceo en agua que contiene ácido cítrico (un agente solubilizante) y ácido peracético (un agente oxidante).

65 A pesar del hecho de que las Etapas 4 y 5 de la divulgación podrían combinarse, y cualquiera o ambas de estas etapas combinarse con la Etapa 3 de la divulgación, debe entenderse que las Etapas 4 y 5 de la divulgación tienen

propósitos diferentes y logran resultados diferentes. Al comprender los propósitos y resultados de cada una de estas etapas, será evidente para los expertos en la materia que la modificación de cada una de estas etapas podría realizarse para producir selectivamente diferentes productos finales y productos finales de diferentes calidades.

5 En el primer caso, se observa que si las Etapas 3 y 4 de la divulgación se llevan a cabo de manera simultánea, secuencialmente pero sin la eliminación del agua de remojo, entonces el ácido de la Etapa 4 a la temperatura adecuada hidrolizará la hemicelulosa del agua de remojo en azúcares derivados de celulosa.

10 También se observa que la Etapa 4, concretamente, solubilizar compuestos metálicos de la materia vegetal sílicea en solución acuosa (solución que disuelve los compuestos solubilizados) tiene otras funciones. Concretamente, la eliminación de compuestos metálicos antes de la pirólisis de la materia vegetal sílicea aumenta la porosidad de la sílice amorfa resultante de la pirólisis, permite que la pirólisis se realice a una temperatura más alta (sin fundente de la sílice amorfa) y da como resultado una sílice amorfa más pura (que tiene menos impurezas inorgánicas).

15 Si bien no se afirma expresamente la manera exacta en la que la solubilización de los compuestos metálicos de la materia vegetal sílicea antes de la pirólisis de los mismos produce sílice amorfa que tiene una mayor porosidad (mayor área de superficie por unidad de peso) que la sílice amorfa producida sin dicha etapa, se cree que la materia vegetal sílicea puede contener compuestos metálicos, como geles e hidratos, que durante la pirólisis se convierten en óxidos metálicos, y dichos óxidos actúan como agentes fundentes que hacen que la estructura de la sílice amorfa de la materia vegetal (que en estado natural es bastante porosa, generalmente excede varios cientos de metros cuadrados por gramo) se funda a temperaturas bastante bajas (por debajo de 800 °C), y se “cierre” al menos parcialmente, de modo que es menos porosa. Al eliminar al menos algunos de estos compuestos metálicos (solubilizándolos en una solución acuosa que luego los disuelve) se cree que este fundente se evita o reduce a temperaturas particulares y/o se retrasa a una temperatura más alta (la temperatura más alta aumenta la eficiencia de la recuperación de calor energía resultante de la pirólisis). Además, los compuestos metálicos generalmente se considerarán como una impureza indeseable de la sílice amorfa resultante de la pirólisis, deseándose su eliminación, y la Etapa 4 proporciona un medio para hacerlo antes de la pirólisis (lo que da como resultado un amorfo más puro de la pirólisis).

30 Por ejemplo, solo a modo de ejemplo, se ha observado que la sílice amorfa resultante de la pirólisis de las cáscaras de arroz aumenta desde unos 20 a 40 metros cuadrados/gramo hasta 300 a 400 metros cuadrados/gramo cuando se trata de acuerdo con la Etapa 4 de la divulgación previa a la pirólisis. En algunos casos, puede que no importe si la sílice amorfa resultante de la pirólisis es de baja porosidad. Si es así, esta etapa de la divulgación podría eliminarse o mitigarse mediante el uso de una solución más débil, a una temperatura más baja o durante un período más breve de tiempo.

35 El ácido cítrico es el soluto solubilizante preferido de la Etapa 4 de la divulgación. Sin embargo, se pueden usar otros agentes quelantes solubles en agua, incluyendo etilendiamina, ácido etilendiaminotetracético (“EDTA”) y dimercaprol, así como otros agentes quelantes solubles en agua conocidos por los expertos en la materia. Como alternativa, se pueden usar en lugar de o además de los agentes quelantes, ácidos minerales y/u orgánicos que no disuelven la sílice. Se debe tener cuidado al seleccionar ácidos orgánicos o minerales que no constituyan por sí mismos una contaminación indeseable del producto final de sílice o cambiar la química de la superficie de la sílice.

45 La concentración exacta de soluto que se va a usar no se puede especificar para varias materias vegetales síliceas, ya que la cantidad de compuestos inorgánicos contenidos en varias sustancias síliceas de plantas varía según las especies de plantas, el suelo y otras condiciones de crecimiento, pero generalmente será de medio a un mol de agente quelante (algunos agentes quelantes capturan más de un mol por relación molar de impurezas) por cada mol de compuesto inorgánico que se eliminará de la materia vegetal sílicea antes de su pirólisis. Para la máxima pureza química y porosidad de la sílice amorfa resultante, al menos un mol de soluto o más, en el caso del ácido cítrico, se utilizaría para cada mol de óxido inorgánico presente en la materia vegetal sílicea. Si se desea o se permite una menor pureza química y porosidad, se usaría una solución menos concentrada, durante un período de tiempo más corto o a una temperatura más baja.

50 Como resultado de la eliminación de compuestos inorgánicos se observan otros dos efectos beneficiosos como se mencionó anteriormente. Es decir, la pirólisis térmica se puede realizar a una temperatura más alta (que normalmente es más eficiente para la recuperación de energía térmica) sin fundir la sílice amorfa, y el producto final resultante (sílice amorfa) contiene menos impurezas para eliminar con los tratamientos post-pirólisis.

60 La etapa 5 de la divulgación se refiere a la reducción de los compuestos orgánicos de la materia sílicea que no se volatilizan fácilmente por pirólisis en presencia de oxígeno a temperaturas bastante bajas (500 °C a 900 °C) en compuestos que se volatilizan fácilmente (principalmente como dióxido de carbono) por pirólisis en presencia de oxígeno a tales temperaturas. Con este fin, la Etapa 5 implica remojar la materia vegetal sílicea en una solución acuosa que contiene un soluto oxidante antes de la pirólisis. Si bien no se hace ninguna declaración expresa de la manera en que remojar la materia vegetal sílicea en una solución acuosa que contiene un soluto oxidante antes de la pirólisis da como resultado la eliminación de compuestos orgánicos durante la pirólisis, se cree que el oxidante de la solución actúa como unas “tijeras químicas” que “cortan” compuestos hidrocarburos de cadena más larga de la

materia vegetal en compuestos hidrocarburos de cadena más corta que se volatilizan fácilmente, principalmente como dióxido de carbono, durante la pirólisis de la materia vegetal en presencia de oxígeno. Si bien cualquier oxidante efectivo parece ser efectivo para reducir los compuestos hidrocarburos de cadena larga del material biogénico en compuestos que se volatilizan más fácilmente durante la pirólisis térmica en presencia de oxígeno, se debe tener cuidado al elegir un soluto que sea económico, relativamente seguro, fácil de utilizar y que no contribuya por sí mismo a la producción de residuos químicos indeseables en el producto final (sílice amorfa) que permanecen después de la pirólisis térmica. Por consiguiente, muchos cloratos, percloratos, nitratos, permanganatos y ciertos compuestos de peróxido (tales como el reactivo de Fenton), aunque están comprendidos en la invención, no son los preferidos. El ácido peracético es un soluto oxidante preferido porque el ácido acético del mismo cataliza el peróxido de hidrógeno y su residuo se elimina fácilmente mediante enjuague. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno es el oxidante más preferido porque después de que se gasta, el agua es su único resto. Si el peróxido no se gasta completamente en el procesamiento de las cáscaras, como suele ser el caso para garantizar la reducción total de la materia orgánica de la materia vegetal, se desprende espontáneamente durante un corto período de tiempo el oxígeno restante, y cuyo desprendimiento puede acelerarse por calentamiento, agitación mecánica, electrolítica u otros medios conocidos.

La fuerza del soluto oxidante, el tiempo y la temperatura de exposición de la materia vegetal sílicea a dicho soluto pueden variar según las características de la materia vegetal (como las especies de plantas; el grado de división, el tiempo y la temperatura antes del remojo, etc.), así como las características deseadas del producto final. Es decir, la etapa de remojar la materia vegetal sílicea en una solución acuosa está relacionada con la cantidad de carbono y los compuestos de carbono que permanecerán en la sílice amorfa después de la etapa de pirolización térmica de la materia vegetal sílicea posterior. Por lo tanto, si se desea una sílice amorfa prácticamente exenta de carbono como producto final, se usará una solución oxidante más fuerte, se usará a una temperatura elevada y/o se usará durante un período de tiempo más largo para garantizar la reducción completa de las moléculas de hidrocarburo de la materia vegetal sílicea previa a la pirólisis.

Independientemente del tiempo, la temperatura y la concentración de la solución oxidante puede ser necesario lograr una reducción suficiente del material orgánico de la materia sílicea en casos particulares, que pueda determinarse fácilmente colocando una pequeña cantidad de cáscaras tratadas en una placa metálica calentada (aproximadamente a 600 °C) expuesta al aire. Si la materia vegetal sílicea se oxida en segundos dando una ceniza blanca pura y fina de sílice sustancialmente libre de carbono, entonces se ha producido una reducción completa de los hidrocarburos. Si se detecta cualquier residuo carbonoso (que se pueda ver como "puntos" negros y/o que se pueda detectar mediante pruebas de laboratorio), se requiere una reducción adicional (si el producto final deseado es sílice amorfa sustancialmente exenta de carbono). Por otro lado, si se desea o es aceptable algún residuo de carbono en la sílice amorfa, entonces se usaría una solución oxidante más débil a una temperatura más baja y/o durante un período de tiempo más corto. De hecho, si no es necesario eliminar el carbono del producto final (sílice amorfa), se puede eliminar la etapa de remojar la materia sílicea en una solución acuosa que contiene un soluto oxidante.

Una vez finalizado el remojo de la materia vegetal sílicea como se describió anteriormente, es preferible enjuagar la materia tratada con agua para eliminar los compuestos inorgánicos que quedan en la materia o en el agua de remojo que moja la materia vegetal. Si se desea una sílice de muy alta pureza como producto final, puede ser preferible, dependiendo de la calidad del agua disponible en localizaciones particulares, enjuagar dicha materia vegetal con agua que se haya filtrado, desionizado o incluso destilado. Después del lavado de la materia vegetal, preferiblemente se seca antes de su pirólisis térmica.

Ahora se puede ver que variando las Etapas 4 y 5 de la divulgación, el experto en la materia puede controlar selectivamente la calidad de la sílice amorfa producida. Es decir, en general, si la eliminación incompleta de carbono del producto final es aceptable, entonces la etapa de remojar la materia vegetal sílicea en una solución que contiene un soluto oxidante puede eliminarse o mitigarse con menos tratamiento a este respecto (una solución más débil, a una temperatura más baja, o durante un período de tiempo más corto). Por otro lado, si la sílice amorfa de porosidad relativamente baja es un producto final aceptable, entonces la etapa de remojar la materia vegetal sílicea en una solución acuosa que solubiliza compuestos inorgánicos puede eliminarse o mitigarse con menos tratamiento a este respecto (usando una solución más débil, a una temperatura más baja o durante un período de tiempo más corto). Aunque en la mayoría de los casos se deseará sílice amorfa que está sustancialmente exenta de carbono, de alta porosidad y baja en residuos orgánicos e inorgánicos, cuando esto no sea deseable o necesario, el proceso puede variar para producir la calidad particular de sílice amorfa deseada o necesaria.

Después del tratamiento como se ha indicado anteriormente, la materia vegetal sílicea tratada se piroliza térmicamente en presencia de oxígeno a una temperatura controlada (preferiblemente en el rango de 500 °C - 900 °C, pero menos de 1.600 °C). La pirólisis de la materia vegetal sílicea a temperaturas inferiores a 900 °C dará como resultado una sílice que tiene una forma amorfa. A temperaturas superiores a 1000 °C, se puede esperar la formación de algo de sílice cristalina. Por encima de 1.600 °C, es probable que prácticamente toda la sílice esté cristalizada. La sílice producida por pirólisis térmica a cualquiera de las temperaturas anteriores no tiene contenido de agua detectable.

5 El calor liberado (en forma de gases calientes) durante la pirólisis puede recuperarse por varios medios bien conocidos por los expertos en la materia. Una ventaja no obvia de eliminar los compuestos inorgánicos de la materia vegetal silíceas antes de la pirólisis es reducir la tendencia de estos gases a recubrir las superficies de los intercambiadores de calor que inciden en la sílice y que disminuyen la eficiencia de estas superficies para intercambiar calor ("cristalización" que se observa en la combustión de materia silíceas vegetal no tratada en intercambiadores de calor de tubos de agua).

10 Después de la pirólisis, la sílice amorfa resultante puede someterse a una variedad de baños y/o enjuagues que pueden contener agentes quelantes, amoníaco, minerales y ácidos orgánicos o solutos básicos para aumentar la eliminación de cualquier residuo que pueda permanecer en ellos.

15 En lo sucesivo se exponen varias cosas acerca de la divulgación que, de otro modo, podrían no ser obvias. La pirólisis de la materia vegetal silíceas en presencia de oxígeno es un proceso exotérmico que produce energía térmica utilizable que es superior a la consumida por el proceso (como soluciones de remojo con calefacción), y por lo tanto constituye una fuente de energía renovable independiente de los combustibles fósiles o fuentes de energía externas. Además, este exceso de energía está disponible sin la carbonización neta de la atmósfera (el carbono liberado en la atmósfera durante la pirólisis se retira de la atmósfera cuando la materia vegetal silíceas vuelve a crecer). Por lo tanto, los cultivos como el arroz se convierten no solo en una fuente de alimento, sino también en una fuente de energía renovable que no produce una carbonización neta de la atmósfera. Además, la eliminación de lignina y hemicelulosa antes de la pirólisis, en combinación con la pirólisis a una temperatura bastante baja (generalmente en el intervalo de 500 ° C - 900 ° C, pero inferior a 1.600 °C), da como resultado menores emisiones de óxido de nitrógeno en la combustión de cáscaras de arroz sin tratar en las instalaciones de generación de vapor usadas actualmente. No solo eso, sino que la lignina y la hemicelulosa recuperadas del agua de remojo son por sí mismas productos útiles de valor independiente. Por lo tanto, a partir del proceso divulgado y reivindicado en la presente memoria, se puede emplear materia vegetal silíceas para generar una variedad de productos altamente útiles, que incluyen sílice amorfa (de cualidades controlables de manera selectiva), lignina, hemicelulosa, azúcares derivados de celulosa y energía térmica sin carbonización de la atmósfera y con menores emisiones de óxido de nitrógeno que las que resultan de la combustión de materia vegetal silíceas no tratada como se describe en la presente memoria.

20

25

30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de sílice amorfa a partir de cáscaras de arroz que contienen compuestos metálicos insolubles en agua que comprende las etapas de:

5 remojarse dichas cáscaras de arroz en una solución de base acuosa que comprende un soluto compuesto por un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, etilendiamina, ácido etilendiaminotetracético ("EDTA") y dimercaprol, después de dicha etapa de remojar dichas cáscaras de arroz, separar la solución acuosa de las cáscaras de arroz; y,

10 después de dicha etapa de separar la solución acuosa de las cáscaras de arroz, pirolizar térmicamente dichas cáscaras de arroz en presencia de oxígeno a una temperatura en la que la sílice resultante está comprendida por sílice amorfa que tiene un contenido reducido de compuestos metálicos insolubles en agua.

15 2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de remojar las cáscaras de arroz en una solución acuosa que contiene un soluto oxidante antes de la etapa de pirolizar térmicamente la materia vegetal silíceas en presencia de oxígeno.

20 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el soluto oxidante está compuesto por ácido peracético.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que se seleccionan la cantidad de agente quelante que comprende el soluto de la solución de base acuosa y la temperatura a la que se realiza la etapa de pirolización térmica de la materia vegetal silíceas en presencia de oxígeno para obtener sílice amorfa de un área de superficie seleccionada.