

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 413**

51 Int. Cl.:

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 35/101 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

C04B 35/638 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2017** **E 17200525 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020** **EP 3483133**

54 Título: **Materia prima para la fabricación de un producto refractario, un uso de esta materia prima, así como un producto refractario que comprende dicha materia prima**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2021

73 Titular/es:

**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstraße 11
1100 Wien, AAT**

72 Inventor/es:

**MÜHLHÄUSSER, JÜRGEN;
RANA, RAGHUNATH PRASAD;
REIF, GERALD y
BLAJS, MILOS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 817 413 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

Materia prima para la fabricación de un producto refractario, un uso de esta materia prima, así como un producto refractario que comprende dicha materia prima

5

La invención se refiere a una materia prima para la fabricación de un producto refractario, un uso de esta materia prima, así como un producto refractario, que comprende dicha materia prima.

10

Los productos refractarios pueden fabricarse a partir de materias primas. Tales materias primas pueden presentarse como materias primas naturales en la naturaleza (por ejemplo magnesita) o producirse como materias primas sintéticas mediante un proceso técnico (por ejemplo magnesita sinterizada). A este respecto las materias primas para la fabricación del producto refractario se ponen a disposición mezcladas para dar un relleno y a continuación se procesan posteriormente para dar un producto refractario. Para la fabricación de productos refractarios sinterizados a las materias primas del relleno se les aplica una temperatura de tal modo que las materias primas del relleno se sinterizan entre sí y a continuación forman un producto refractario sinterizado. Para la fabricación de un producto refractario en forma de un hormigón refractario se mezclan entre sí un cemento y al menos una materia prima refractaria, con lo cual el cemento puede fraguarse, para obtener tras fraguarse un hormigón refractario.

15

20

El término "producto refractario" en el sentido de la invención hace referencia en particular a productos con una temperatura de utilización por encima de 600 °C y preferentemente a materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060:2000-06, es decir, materiales con un punto en la escala de Seger > SK 17. La determinación del punto en la escala de Seger puede realizarse en particular de acuerdo con la norma DIN EN 993-12:1997-06.

25

Para fines de aislamiento a altas temperaturas se necesitan productos refractarios con propiedades de aislamiento. Tales productos refractarios con propiedades de aislamiento se fabrican mediante el uso de materias primas con una porosidad elevada y asociado a ello un valor de aislamiento alto. Tales materias primas con una porosidad alta se denominan también materias primas ligeras.

30

Una materia prima ligera típica es por ejemplo chamota ligera. La chamota ligera es una materia prima de alta porosidad a base de chamota (es decir, una materia prima a base de los óxidos Al_2O_3 y SiO_2). No obstante, las temperaturas de aplicación de productos refractarios, que se fabrican mediante el uso de chamota ligera, están limitadas. Por regla general, las temperaturas de aplicación de productos refractarios, que se fabrican mediante el uso de chamota ligera, se sitúan por debajo de 1400 °C.

35

Una materia prima ligera alternativa es corindón en esferas huecas. Esta materia prima ligera consta en gran medida de corindón y presenta una resistencia al fuego elevada, de modo que las temperaturas de aplicación de un producto refractario fabricado mediante el empleo de corindón prácticamente no se limitan debido a la presencia de corindón en esferas huecas. No obstante el corindón en esferas huecas se produce mediante el soplado de masa fundida de corindón y por ello técnicamente es muy complejo, de modo que la fabricación de productos refractarios mediante el uso de uso de corindón en esferas huecas con frecuencia no se tienen en consideración o económicamente no es interesante.

40

45

LEI XU *ET AL.*: "Densification and mechanical properties of reaction sintered Al_2O_3 -MgO-CaO refractory", CHARACTERISATION OF MINERALS AND MATERIALS - THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY 2015, 1. enero de 2015 (2015-01-01), páginas 337-343, desvelan un producto sinterizado, que en función de la temperatura de combustión presenta una porosidad abierta en el intervalo de 48 - 54 % en volumen y la siguiente composición química: CaO: 4 % en masa, MgO: 10 % en masa y Al_2O_3 : 86 % en masa. Un producto sinterizado similar se desvela en XU LEI *ET AL.*: "Effects of CaO content on sintering and lightweight of Al_2O_3 -MgO-CaO refractories", MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, SPRINGER, HEIDELBERG, Alemania; vol. 19, núm. de supl. 5 1. enero de 2015 (2015-01-01), páginas 211-217.

50

55

La presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición una materia prima, mediante la cual pueda fabricarse un producto refractario de baja densidad. En particular la invención se basa en el objetivo en este aspecto de poner a disposición una materia prima en forma de una materia prima ligera, mediante la cual pueda fabricarse un producto refractario de baja densidad.

Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición dicha materia prima, mediante la cual pueda fabricarse un producto con un valor de aislamiento alto.

60

Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición dicha materia prima, que permita la fabricación de un producto refractario con temperaturas de aplicación altas al mismo tiempo, en particular también con temperaturas de aplicación por encima de 1600 °C o también por encima de 1650 °C. En particular la invención se basa en el objetivo de poner a disposición dicha materia prima, que a 1600 °C o también a 1650 °C no forma ninguna fase de masa fundida.

65

Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición dicha materia prima, que pueda fabricarse con una técnica

sencilla, en particular con una técnica más sencilla que la fabricación de corindón en esferas huecas.

Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un producto refractario, que comprende dicha materia prima.

5 Para lograr el objetivo, de acuerdo con la invención, se pone a disposición una materia prima para la fabricación de un producto refractario, que comprende las siguientes características:

La materia prima presenta una composición química, según la cual se presentan los siguientes óxidos en cada caso en los siguientes porcentajes:

10

Al ₂ O ₃ :	del 83 al 93 % en masa,
MgO:	del 4 al 9 % en masa,
CaO:	del 2 al 10 % en masa;

la materia prima presenta una porosidad abierta en el intervalo del 30 al 60 % en volumen.

15 Sorprendentemente de acuerdo con la invención se ha constatado que mediante una materia prima, que presenta dicha composición química y dicha porosidad abierta, pueden resolverse los objetivos anteriores.

De este modo mediante dicho producto refractario de acuerdo con la invención, que debido a su alta porosidad abierta y unido a esto su baja densidad también puede denominarse materia prima ligera, puede fabricarse un producto refractario de baja densidad y con un valor de aislamiento alto. En particular en el marco de la invención también se ha constatado que mediante un producto refractario fabricado mediante el uso de la materia prima de acuerdo con la invención permite temperaturas de aplicación por encima de 1600 °C, y parcialmente también por encima de 1650 °C. Además, la materia prima de acuerdo con la invención puede ponerse a disposición de tal modo que esta a 1600° o también a 1650 °C no forma ninguna fase de fusión. Sin embargo, en particular la materia prima de acuerdo con la invención también puede fabricarse con un gasto técnica especialmente bajo. Además, la materia prima de acuerdo con la invención también puede fabricarse con un gasto económico escaso, en particular también a partir de materias primas adecuadas mediante procedimientos con técnica sencilla.

La materia prima de acuerdo con la invención presenta una composición química, según la cual se presenta Al₂O₃ en un porcentaje en el intervalo del 83 al 93 % en masa. De acuerdo con una forma de realización más preferente la materia prima presenta una composición química, según la cual se presenta Al₂O₃ en un porcentaje en el intervalo del 85 al 90 % en masa.

La materia prima de acuerdo con la invención presenta además una composición química, según la cual MgO se presenta en un porcentaje en el intervalo del 4 al 9 % en masa.

La materia prima de acuerdo con la invención presenta además una composición química, según la cual se presenta CaO en un porcentaje en el intervalo del 2 al 10 % en masa. De acuerdo con una forma de realización más preferente la materia prima presenta una composición química, según la cual se presenta CaO en un porcentaje en el intervalo del 5 al 8 % en masa.

Los datos indicados en la presente memoria sobre porcentajes de masa de óxidos en el producto refractario de acuerdo con la invención son en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima, es decir, a la masa total de las sustancias de acuerdo con la composición química de la materia prima de acuerdo con la invención.

45 La composición química de la materia prima se determina mediante análisis de fluorescencia por rayos X (RFA) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 12677:2013-02.

De acuerdo con la invención se ha constatado que las propiedades de la materia prima de acuerdo con la invención, en particular su alta resistencia al fuego, pueden empeorarse, cuando la materia prima además de los óxidos Al₂O₃, MgO y CaO presenta porcentajes de otras sustancias.

Según una forma de realización preferente está previsto en este aspecto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una composición química, según la cual los óxidos Al₂O₃, MgO y CaO se presentan en un porcentaje total de al menos 98 % en masa, aún más preferente en un porcentaje total de al menos 99 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las sustancias de la composición química de la materia prima de acuerdo con la invención.

De manera correspondiente puede estar previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una composición química, según la cual además de los óxidos Al₂O₃, MgO y CaO se presentan otras sustancias en un porcentaje por debajo del 2 % en masa, en particular en un porcentaje por debajo del 1 % en masa.

De acuerdo con la invención se ha constatado que en particular mediante la presencia de los óxidos SiO₂ y Fe₂O₃ en

el producto refractario de acuerdo con la invención las propiedades de la materia prima, en particular sus propiedades refractarias, pueden empeorarse.

Por tanto, según una forma de realización está previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una composición química con un porcentaje de SiO_2 por debajo del 0,5 % en masa, aún más preferente en un porcentaje por debajo del 0,3 % en masa.

Por tanto, según una forma de realización está previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una composición química con un porcentaje de Fe_2O_3 por debajo del 0,5 % en masa, aún más preferente en un porcentaje por debajo del 0,3 % en masa.

Dado que la resistencia al fuego de la materia prima de acuerdo con la invención en particular también puede verse perjudicada negativamente por la presencia de óxidos alcalinos, según una forma de realización está previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una composición química con un porcentaje de Na_2O por debajo del 0,5 % en masa, aún más preferente por debajo del 0,2 % en masa. Según un perfeccionamiento de esta idea inventiva está previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una composición química con un porcentaje total de óxidos alcali (en particular Na_2O , K_2O y Li_2O) por debajo del 0,5 % en masa, y aún más preferente por debajo del 0,2 % en masa.

La materia prima de acuerdo con la invención presenta una porosidad abierta en el intervalo del 30 al 60 % en volumen. Debido a una alta porosidad abierta así la materia prima de acuerdo con la invención presenta solo una conductividad térmica reducida, de modo que mediante el uso de la materia prima de acuerdo con la invención, para la fabricación de un producto refractario las propiedades de aislamiento del producto refractario pueden mejorarse.

En este sentido se han constatado de acuerdo con la invención que en caso de una porosidad abierta de la materia prima de acuerdo con la invención por debajo del 30 % el valor de aislamiento del producto refractario solo se mejora parcialmente de forma insuficiente y en caso de una porosidad abierta por encima de 60 % en volumen la resistencia del producto refractario puede empeorarse. En este aspecto una porosidad abierta de la materia prima de acuerdo con la invención en el intervalo del 30 al 60 % en volumen ha resultado ser especialmente ventajosa. De manera especialmente preferente la materia prima de acuerdo con la invención presenta una porosidad abierta en el intervalo del 35 al 55 % en volumen. La porosidad abierta está determinada de acuerdo con la norma DIN 66133:1993-06.

La materia prima de acuerdo con la invención presenta preferentemente una densidad aparente en el intervalo de 1,60 a 2,50 g/cm³, aún más preferente una densidad aparente en el intervalo de 1,66 a 2,30 g/cm³. La densidad aparente está determinada de acuerdo con la norma DIN EN 993-1:1995-04.

Preferentemente la materia prima de acuerdo con la invención presenta un peso aparente (o una densidad a granel) en el intervalo de 600 a 1000 g/l. El peso aparente está determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 60:2000-01.

Ha resultado ser muy ventajoso en el marco de la invención, cuando la materia prima de acuerdo con la invención presenta un tamaño de poro extremadamente reducido. En particular se ha constatado que la materia prima de acuerdo con la invención, en caso de un tamaño de poro en su mayor parte reducido puede presentar una porosidad abierta alta con una resistencia alta al mismo tiempo. Preferentemente está previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una distribución de tamaño de poro, según la cual al menos el 90 % en volumen del volumen de poro de los poros abiertos está formado de poros con un tamaño de poro por debajo del 50 µm.

La distribución de tamaño de poro se determina mediante porosimetría por intrusión de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133:1993-06.

Preferentemente la materia prima presenta la fase mineralógica $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$. Esta fase es características para el producto refractario de acuerdo con la invención, y se obtiene regularmente en la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención, en el caso de que esta presente la composición química de acuerdo con la invención. La fase $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$, que puede escribirse como fórmula química o en su forma de óxido también como $2\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 14\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente en un porcentaje en el intervalo del 20 al 50 % en masa y de manera especialmente preferente en un porcentaje en el intervalo del 30 al 50 % en masa, con respecto a la masa total de la materia prima.

Preferentemente la materia prima de acuerdo con la invención presenta la fase mineralógica $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$. Esta fase es también características para la materia prima de acuerdo con la invención, presentando regularmente la materia prima esta fase, cuando presenta la composición química de acuerdo con la invención. Esta fase, que puede escribirse como fórmula química o en su forma de óxido también como $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente en un porcentaje en el intervalo del 20 al 50 % en masa y de manera especialmente preferente en un porcentaje en el intervalo del 30 al 50 % en masa, con respecto a la masa total de la materia prima.

Preferentemente la materia prima de acuerdo con la invención puede presentar la fase mineralógica CaAl_4O_7 (grossita). Esta fase, que puede escribirse como fórmula química o en su forma de óxido también como $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente en un porcentaje en el intervalo del 1 al 9 % en masa y de manera especialmente preferente en un porcentaje en el intervalo del 3 al 7 % en masa, con respecto a la masa total de la materia prima.

Preferentemente la materia prima de acuerdo con la invención puede presentar la fase mineralógica $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (hibonita). Esta fase, que puede escribirse como fórmula química o en su forma de óxido también como $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente en un porcentaje en el intervalo del 1 al 9 % en masa y de manera especialmente preferente en un porcentaje en el intervalo del 3 al 7 % en masa, con respecto a la masa total de la materia prima.

La materia prima de acuerdo con la invención puede presentar en particular la fase mineralógica espinela (MgAl_2O_4 ; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), que se denomina también espinela "auténtica" espinela o magnesia-espinela, a pesar de los porcentajes de Al_2O_3 y MgO , solo en un porcentaje reducido proporcionalmente. Preferentemente está previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente espinela en un porcentaje por debajo del 8 % en masa, aún más preferente en un porcentaje por debajo del 5 % en masa. Sin embargo, puede estar previsto que la materia prima presente la fase espinela en un porcentaje de al menos 1 % en masa. Los datos mostrados en % en masa se refieren en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima.

De acuerdo con la invención se ha constatado que las propiedades de la materia prima de acuerdo con la invención, en particular su alta resistencia al fuego, pueden empeorarse, cuando la materia prima además de las fases mineralógicas $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$, $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ señaladas, grossita, hibonita y espinela presenta porcentajes de otras fases. Por tanto, según una forma de realización preferente está previsto que la materia prima de acuerdo con la invención presente una masa total de estas mineralógicas de al menos 97 % en masa, aún más preferente de al menos 99 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima de acuerdo con la invención.

De manera correspondiente puede estar previsto que la materia prima de acuerdo con la invención además de las fases mineralógicas $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$, $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ señaladas, grossita, hibonita y espinela presente porcentajes de fases adicionales en un porcentaje por debajo del 3 % en masa, aún más preferente en un porcentaje por debajo del 1 % en masa.

El tipo y porcentaje de las fases mineralógicas en el producto refractario de acuerdo con la invención están determinados mediante difracción de rayos X de acuerdo con la norma DIN EN 13925-1:2003-07.

El objeto de la invención es también el uso de la materia prima divulgada en la presente memoria, de acuerdo con la invención para la fabricación de un producto refractario.

Este uso se realiza preferentemente con la condición de que la materia prima de acuerdo con la invención se mezcle con materias primas adicionales y se procese posteriormente para dar un producto refractario.

Según una forma de realización la materia prima se emplea para la fabricación de un producto refractario sinterizado, es decir, de un producto cerámico refractario sinterizado. Preferentemente este uso de la materia prima de acuerdo con la invención se realiza con la condición de que la materia prima se mezcle con otras materias primas y a continuación se someta a cocción para dar un producto refractario, sinterizado o se someta a una sinterización. Tras el mezclado y antes de la cocción la mezcla del producto refractario de acuerdo con la invención con las otras materias primas, es decir, el relleno creado en este sentido, puede moldearse, por ejemplo mediante prensado. En este sentido el relleno por ejemplo puede prensarse para dar cuerpos de moldeo sin cocer, un así llamado cuerpo base. Este cuerpo base puede someterse a continuación, como se explicó anteriormente, a una sinterización.

Según una forma de realización especialmente preferente la materia prima se emplea para la fabricación de un producto refractario sinterizado, es decir de un hormigón refractario. Preferentemente este uso de la materia prima de acuerdo con la invención se realiza con la condición de que la materia prima se mezcle un cemento y, dado el caso, agua y a continuación el cemento pueda fraguarse. Tras el fraguado del cemento se obtiene un hormigón refractario. Preferentemente la materia prima se mezcla con cemento que va a fraguarse hidráulicamente, de manera especialmente preferente con un cemento de aluminato de calcio.

El objeto de la invención es también un producto refractario, que comprende un producto refractario de acuerdo con la invención. Preferentemente dicho producto refractario, como se explicó anteriormente, se presenta en forma de un hormigón refractario.

Preferentemente dicho hormigón refractario comprende un cemento de aluminato de calcio y un producto refractario de acuerdo con la invención.

Un producto refractario fabricado mediante el uso de la materia prima de acuerdo con la invención, puede presentar el producto refractario de acuerdo con la invención en un porcentaje de acuerdo con las condiciones de aplicación del

- producto refractario. Con un porcentaje en aumento de la materia prima de acuerdo con la invención en el producto refractario aumentan a este respecto las propiedades aislantes del producto. Sin embargo, al mismo tiempo con un porcentaje en aumento de la materia prima de acuerdo con la invención en el producto refractario también puede bajar su resistencia, en particular su resistencia a la presión. En el marco de la invención ha resultado ser ventajoso un porcentaje de la materia prima de acuerdo con la invención en un producto refractario en el intervalo de 10 a 90 % en masa, de manera especialmente preferente en el intervalo del 20 al 80 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto, de modo que un producto fabricado mediante el uso de la materia prima de acuerdo con la invención puede presentar la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente en dicho porcentaje.
- 10 Un producto refractario así, de acuerdo con la invención fabricado mediante el uso de la materia prima de acuerdo con la invención puede emplearse fundamentalmente como material aislante refractario para aplicaciones discrecionales. En particular el producto refractario de acuerdo con la invención puede emplearse como producto refractario no conformado, es decir, como una denominada "masa aislante" o "masa de aislamiento", en particular, como se explicó anteriormente, como hormigón refractario. De acuerdo con la invención, se ha comprobado que el producto de acuerdo con la invención puede emplearse de manera especialmente ventajosa para aplicaciones de aislamiento refractarias, en particular para aplicaciones de aislamiento altamente refractarias en unidades de la industria química y petroquímica. En tales unidades se requieren regularmente productos refractarios de alta pureza, para no contaminar las sustancias tratadas en las unidades mediante impurezas o componentes secundarios de los materiales aislantes refractarios. En particular, a este respecto regularmente son indeseadas impurezas en forma de óxidos de hierro. En particular también, dado que la materia prima de acuerdo con la invención, como se explicó anteriormente, puede ponerse a disposición con porcentajes de Fe_2O_3 extremadamente reducidos, el producto de acuerdo con la invención fabricado a base de la materia prima de acuerdo con la invención es especialmente ventajoso para dichas aplicaciones de aislamiento altamente refractarias en unidades de la industria química y petroquímica. De manera especialmente ventajosa el producto de acuerdo con la invención puede emplearse para el aislamiento de unidades químicas y petroquímicas en forma de instalaciones de recuperación de azufre (en particular en forma de las así llamadas cámaras de combustión de Claus y reactores Claus en el procedimiento de Claus), así como en forma de reformas secundarias (en la síntesis de amoniaco). Es objeto de la invención son también las unidades señaladas, aisladas con el producto de acuerdo con la invención.
- 30 La materia prima de acuerdo con la invención se presenta en forma de una materia prima sintética, es decir en forma de una materia prima, que no se presenta de forma natural, sino como el resultado de un proceso técnico. Preferentemente la materia prima de acuerdo con la invención se presenta como producto sinterizado, es decir, como producto de partículas o materias primas sinterizadas entre sí.
- 35 Para la producción de la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente a un relleno a partir de varias materias primas puede aplicarse temperatura o someterse una cocción (sinterización) de tal modo que estas materias primas sinterizan entre sí y forman el producto refractario de acuerdo con la invención. A este respecto, las materias primas se presentan en un relleno tal que tras la sinterización se presenta un producto con la composición química de la materia prima de acuerdo con la invención.
- 40 Para la fabricación de la elevada porosidad abierta de la materia prima de acuerdo con la invención puede aplicarse preferentemente al menos uno de los siguientes procesos, conocidos por el estado de la técnica para generar porosidad en una materia prima: Un proceso de cocción o un proceso de formación de gas.
- 45 En un proceso de cocción el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención presenta al menos una materia prima, que durante la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención se somete a cocción. Esta cocción puede realizarse en particular en una sinterización para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención. El principio de la generación de porosidad en el caso de dicha cocción consiste en que el espacio ocupado por la materia prima en cocción tras la cocción deja una cavidad, que se presenta como volumen de poro.
- 50 En un proceso de formación de gas el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención comprende al menos una materia prima, que durante la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención forma gas. Este gas genera cavidades, que a continuación se presentan como poros en la materia prima fabricada.
- 55 El relleno empleado para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención comprende materias primas minerales, que comprenden los óxidos Al_2O_3 , MgO y CaO . Dado que la materia prima de acuerdo con la invención de manera preferente predominantemente o también en la práctica exclusivamente se compone de los óxidos Al_2O_3 , MgO y CaO , para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente se emplean materias primas con la mayor pureza posible, es decir, materias primas con un porcentaje en constituyentes secundarios lo más reducido posible.
- 60 Para poner a disposición el porcentaje de Al_2O_3 en el producto refractario de acuerdo con la invención, en el relleno empleado para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención se emplea una materia prima a base de Al_2O_3 , preferentemente al menos de una de las siguientes materias primas: corindón sinterizado, corindón fundido o alúmina calcinada. Preferentemente se utiliza alúmina calcinada. De manera especialmente preferente se utiliza
- 65

alúmina calcinada de alta pureza, preferentemente con un porcentaje de al menos 98 % en masa de Al_2O_3 , aún más preferente de al menos 99 % en masa de Al_2O_3 , con respecto a la masa total de la alúmina calcinada.

5 Para poner a disposición el porcentaje de CaO en la materia prima de acuerdo con la invención, para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención se utiliza preferentemente al menos una de las siguientes materias primas: piedra caliza (CaCO_3) o dolomita ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$). El uso de piedra caliza o dolomita en el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención tiene la ventaja en particular también de que estas materias primas durante la sinterización se calcinan y el CO_2 que se forma a este respecto. En este aspecto se trata en este sentido de una formación de gas llevada a cabo como ya se ha expuesto anteriormente, mediante la cual puede generarse la porosidad abierta elevada en el producto refractario de acuerdo con la invención. Preferentemente se emplea piedra caliza y dolomita de una pureza elevada. Preferentemente se emplea una piedra caliza, que (después de su calcinación, es decir, sin el CO_2 disociado) presenta un porcentaje de CaO de al menos 98 % en masa, aún más preferente de al menos 99 % en masa, con respecto a la masa total de piedra caliza. De manera correspondiente preferentemente puede estar prevista una dolomita, que (de nuevo tras su calcinación) presenta una masa total de CaO y MgO de al menos 95 % en masa, aún más preferente de al menos 97 % en masa, con respecto a la masa total de dolomita. De manera especialmente preferente el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención presenta piedra caliza, para poner a disposición el porcentaje de CaO en la materia prima de acuerdo con la invención.

20 Para poner a disposición el porcentaje de MgO en la materia prima de acuerdo con la invención, el relleno empleado para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención presenta preferentemente al menos una de las siguientes materias primas: magnesita o dolomita. La dolomita a este respecto, como se explicó anteriormente, puede contribuir simultáneamente a la formación de gas y por lo demás estar previsto como se ha explicado anteriormente. La magnesita (MgO) puede presentarse preferentemente en forma de al menos una de las siguientes materias primas en el relleno: magnesita fundida, magnesita sinterizada o magnesita caustica calcinada. De manera especialmente preferente se emplea de nuevo una magnesita con una pureza elevada, en particular preferentemente con un porcentaje de MgO de al menos 97 % en masa, aún más preferente de al menos 98 % en masa, con respecto a la masa total de la materia prima.

30 De manera especialmente preferente en el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención se emplea magnesita caustica calcinada, para poner a disposición el porcentaje de MgO en la materia prima de acuerdo con la invención.

35 De manera especialmente preferente el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención presenta las tres materias primas minerales alúmina calcinada, piedra caliza y magnesita caustica calcinada. A este respecto el relleno puede presentar preferentemente un porcentaje de alúmina calcinada en el intervalo de 80 a 88 % en masa, un porcentaje de piedra caliza en el intervalo de 8 a 15 % en masa y un porcentaje de magnesita caustica calcinada en el intervalo de 2 a 8 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las materias primas minerales en el relleno (es decir, en particular sin considerar componentes orgánicos, aglutinantes temporales y componentes calcinables, tal como se describe a continuación).

Además de las materias primas minerales señaladas el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención presenta preferentemente al menos una de las siguientes materias primas: Una materia prima calcinable o una materia prima, que durante la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención forma gas.

45 Una materia prima calcinable así en el relleno, como se explicó anteriormente, puede ser una materia prima, mediante la cual por medio de su combustión completa durante el procedimiento de fabricación se genere porosidad en la materia prima. Preferentemente puede ser al menos una materia prima orgánica calcinable, de manera especialmente preferente al menos una de las siguientes materias primas: polvo de madera, harina de madera, virutas de madera, metilcelulosa, negro de humo, celulosa, dextrina o harina de cáscara de coco. Preferentemente la masa total de estas materias primas calcinables se sitúa en un porcentaje en el intervalo de 1 a 30 % en masa, de manera especialmente preferente un porcentaje de 1 a 10 % en masa, con respecto a la masa total de materias primas minerales y estos componentes calcinables en el relleno.

55 Para producir la porosidad mediante formación de gas el relleno, como se explicó anteriormente, puede presentar en particular una materia prima que se calcina durante la sinterización, de modo que mediante la calcinación se forma dióxido de carbono gaseoso (CO_2). De manera especialmente preferente una materia prima que forma un gas así, como se explicó anteriormente, se presenta en forma de piedra caliza. Una materia prima así en forma de piedra caliza tiene en particular también la ventaja de que, por un lado representa una fuente de materia prima para el porcentaje de CaO en el producto refractario de acuerdo con la invención y, por otro lado, al mismo tiempo representa una fuente para la generación de CO_2 gaseoso durante la cocción del relleno para dar la materia prima de acuerdo con la invención.

65 De manera especialmente preferente el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención se presenta en grano muy fino, es decir, en un tamaño de grano muy reducido. Según una forma de realización especialmente preferente el tamaño de grano del relleno presenta un valor d_{90} por debajo del 50 μm . En este aspecto

el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención se presenta preferentemente en al menos 90 % en masa, con respecto a la masa total del relleno, en un tamaño de grano por debajo del 50 µm. El tamaño de grano se determina mediante difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320:2009-10.

- 5 Además de las materias primas minerales señaladas y las materias primas calcinables el relleno para la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención preferentemente comprende también un aglutinante, preferentemente un aglutinante temporal, es decir, un aglutinante, que se calcina durante la sinterización.

- 10 Preferentemente el relleno comprende un aglutinante temporal así en forma de un aglutinante orgánico. Según una forma de realización el relleno comprende un aglutinante orgánico acuoso, es decir, un aglutinante en forma de una sustancia orgánica disuelta en agua. Según una forma de realización especialmente preferente el relleno comprende un aglutinante en forma de alcohol polivinílico disuelto en agua. El relleno puede presentar el aglutinante preferentemente en un porcentaje en el intervalo del 1,5 al 5 % en masa, de manera especialmente preferente en un porcentaje de aproximadamente 3 % en masa, en cada caso con respecto al relleno sin el aglutinante.

- 15 El relleno, amasado en particular con un aglutinante puede mezclarse preferentemente en un mezclador. Según una forma de realización el relleno mezclado se moldea a continuación para dar piezas moldeadas, por ejemplo mediante prensando. Sin embargo, según una forma de realización especialmente preferente el relleno mezclado se granula o mediante el mezclado o en un proceso de granulación conectado aguas abajo del mezclado para dar el granulado.
- 20 Tales granulados presentan preferentemente un tamaño de grano medio en el intervalo de 1 a 5 mm.

- El relleno mezclado y después o granulado o prensado para dar piezas moldeadas se somete a continuación a una sinterización. Antes de la sinterización - el relleno prensado o granulado - puede secarse, por ejemplo en una unidad de secado. Preferentemente el relleno se somete a una sinterización a una temperatura en el intervalo de 1600 °C a
- 25 1650 °C, preferentemente en una duración de aproximadamente 1 hora. Durante la sinterización las materias primas orgánicas del relleno se cuecen a su punto y los componentes calcinables, minerales del relleno, en particular piedra caliza, se calcina bajo la emisión del CO₂ gaseoso. Mediante esta cocción a su punto y esta formación de gas durante la sinterización se genera porosidad, de modo que tras el enfriamiento del relleno cocido se presenta una materia prima de acuerdo con la invención en forma de un producto sinterizado con una porosidad alta de acuerdo con la
- 30 invención.

- Como alternativa a la producción de la materia prima de acuerdo con la invención anteriormente descrita mediante una sinterización, la materia prima de acuerdo con la invención también puede producirse mediante el soplado de una masa fundida para dar esferas huecas, en correspondencia con la tecnología conocida para la fabricación del corindón
- 35 en esferas huecas. En este caso se prefiere un relleno de varias materias primas, cuya composición química global corresponde a la composición química de la materia prima de acuerdo con la invención, se funde para dar una masa fundida y esta masa fundida a continuación se sopla para dar esferas huecas. No obstante, esta tecnología es menos preferente que la fabricación de la materia prima de acuerdo con la invención mediante una sinterización, dado que la fabricación de esferas huecas técnicamente es muy compleja, y además, debido al empleo de energía elevado es
- 40 menos interesantes desde el punto de vista económico.

Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones así como del ejemplo de realización descrito a continuación.

- 45 Todas las características de la invención, solas o en combinación, pueden estar combinadas entre sí a voluntad.

En el siguiente ejemplo de realización se describen un procedimiento para la fabricación de un ejemplo de realización de una materia prima de acuerdo con la invención, así como la materia prima obtenida según esto.

- 50 Para la fabricación del ejemplo de realización de una materia prima de acuerdo con la invención inicialmente se ha puesto a disposición un relleno.

El relleno comprende los siguientes porcentajes de materias primas minerales, con respecto a la masa total de estas materias primas minerales:

- 55
- | | |
|------------------------------|--------------|
| alúmina calcinada: | 87 % en masa |
| piedra caliza: | 13 % en masa |
| magnesia caustica calcinada: | 5 % en masa |

La alúmina calcinada presentó un porcentaje de Al₂O₃ del 99,7 % en masa y un porcentaje de Na₂O de aproximadamente 0,3 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la alúmina calcinada.

- 60 La piedra caliza presentaba un porcentaje de CaO de 98,4 % en masa, de SiO₂ de 1,0 % en masa, de Al₂O₃ del 0,4 % en masa y de Fe₂O₃ del 0,2 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la piedra caliza calcinada.

La magnesia caustica calcinada presentaba un porcentaje de MgO del 98 % en masa, de CaO del 1,6 % en masa, de SiO₂ del 0,3 % en masa y de Fe₂O₃ del 0,1 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la magnesia caustica calcinada.

- 5 Estas materias primas minerales se mezclaron entre sí y se molieron a un tamaño de grano d₉₀ por debajo del 50 µm.

Esta mezcla finamente molida de las materias primas minerales se mezcló a continuación con 5 % en masa de polvo de madera, con respecto a la masa total de materias primas minerales y polvo de madera. Además este relleno de materias primas minerales y polvo de madera se mezcló con 30 % en masa de un aglutinante temporal, líquido, con respecto a la masa total de materias primas minerales y polvo de madera sin el aglutinante temporal. El aglutinante temporal estaba formado a partir de 93 % en masa de agua y 7 % en masa de alcohol polivinílico, con respecto a la masa total del aglutinante. Este relleno de materias primas minerales, polvo de madera y aglutinante temporal se mezcló en una mezcladora y a continuación se granuló para dar granulado con un tamaño de grano medio en el intervalo de 1 a 5 mm. A continuación estos granulados se cocieron durante una hora a una temperatura de 1.600 °C en un horno. A este respecto el aglutinante temporal se volatilizó. El polvo de madera se coció completamente a su punto y dejó una porosidad elevada, que durante la sinterización posterior no volvió a cerrarse. Además la piedra caliza calcinó, en donde el CO₂ gaseoso que se forma a este respecto, generó porosidad. Las partículas de las materias primas minerales se han sinterizado entre sí durante la cocción.

- 20 Tras la realización de la sinterización los granulados se dejaron enfriar. A continuación estos granulados se presentaron como materia prima de acuerdo con la invención. En este aspecto esta materia prima de acuerdo con la invención se presentó en forma de granos de partículas sinterizadas entre sí, presentando los granos una porosidad abierta elevada, de modo que la materia prima se presentaba como materia prima ligera.

- 25 La alta porosidad abierta se había formado por un lado mediante la cocción a su punto del polvo de madera, y por otro lado, mediante la calcinación de la piedra caliza durante la sinterización.

La materia prima obtenida se analizó en cuanto a su composición química de acuerdo con la norma DIN EN ISO 12677:2013-02. Según esto la materia prima presentaba una composición química, según la cual se presentaron los siguientes óxidos en cada caso en los porcentajes siguientes en materia prima, en cada caso con respecto a la masa total de las sustancias determinadas de acuerdo con el análisis químico:

Al ₂ O ₃ :	86,59 % en masa,
MgO:	5,36 % en masa,
CaO:	7,57 % en masa,
SiO ₂ :	0,13 % en masa,
Fe ₂ O ₃ :	0,13 % en masa,
Na ₂ O:	0,14 % en masa,
pérdida por calcinación:	0,26 % en masa.

- 35 La porosidad abierta de la materia prima determinada de acuerdo con la norma DIN 66133:1993-06 ascendía a 34,6 % en volumen.

La densidad aparente de la materia prima se determinó de acuerdo con la norma DIN EN 993-1:1995-04 con 2,376 g/cm³.

- 40 El peso aparente de acuerdo con la norma DIN EN ISO 60:2000-01 ascendía a 770 g/l.

Además la distribución de tamaño de poro en la materia prima obtenida se determinó mediante porosimetría por intrusión de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133:1993-06. Según esto el valor d₉₀ para el tamaño de poro estaba situado en 48 µm.

- 45 Finalmente se determinaron el tipo y porcentajes de las fases mineralógicas en la materia prima mediante difracción de rayos X de acuerdo con la norma DIN EN 13925-1:2003-07. Según esto pudieron determinarse las siguientes fases en los siguientes porcentajes, en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima:

Ca ₂ Mg ₂ Al ₂₈ O ₄₆ :	42 % en masa
CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ :	45 % en masa
MgAl ₂ O ₄ (espinela):	3 % en masa
CaAl ₄ O ₇ (grossita):	5 % en masa
CaAl ₁₂ O ₁₉ (hibonita):	5 % en masa

- 50 Además se sometió a prueba la resistencia al fuego de la materia prima, en particular su contracción y estabilidad de forma a altas temperaturas. A este respecto, también en caso de temperaturas hasta 1.700 °C no pudo comprobarse

prácticamente ninguna contracción y con ello una estabilidad de forma alta de la materia prima obtenida.

5 Mediante el uso de la materia prima obtenida de acuerdo con este ejemplo de realización se fabricó un producto refractario en forma de un hormigón refractario. Para ello se mezclaron inicialmente 55 % en masa de la materia prima obtenida de acuerdo con el ejemplo de realización, 25 % en masa de un cemento de aluminato de calcio y 20 % en masa de alúmina (compuesta por alúmina calcinada y alúmina sinterizada) por debajo de la adición de agua para dar una mezcla. Los datos en % en masa se refieren a la mezcla sin el agua.

10 A continuación se dejó fraguar el cemento y la mezcla fraguada coció a 1.650 °C para dar un producto refractario en forma de un hormigón refractario.

15 Este producto presentó una densidad de solo 1,75 g/cm³, una porosidad abierta de 47 % y por ello un alto valor de aislamiento. A pesar de esta densidad reducida y alta porosidad abierta el producto presentaba solo una contracción lineal de 2 % a 1700 °C.

La materia prima obtenida es adecuada por tanto excelentemente para la fabricación de un producto refractario con un alto valor de aislamiento y una temperatura e aplicación posible alta al mismo tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Materia prima para la fabricación de un producto refractario, que comprende las siguientes características:

- 5 1.1 la materia prima presenta una composición química, según la cual cada uno de los siguientes óxidos se encuentran en los porcentajes siguientes:

Al ₂ O ₃ :	del 83 al 93 % en masa;
MgO:	del 4 al 9 % en masa;
CaO:	del 2 al 10 % en masa;

1.2 la materia prima presenta una porosidad abierta en el intervalo del 30 al 60 % en volumen.

- 10 2. Materia prima según la reivindicación 1, que presenta una composición química, según la cual los óxidos Al₂O₃, MgO y CaO se encuentran en un porcentaje total de al menos 98 % en masa, con respecto a la masa total de las sustancias de la composición química de la materia prima.

- 15 3. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta una composición química con un porcentaje de SiO₂ por debajo del 0,5 % en masa.

4. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta una composición química con un porcentaje de Fe₂O₃ por debajo del 0,5 % en masa.

- 20 5. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta una densidad aparente en el intervalo de 1,60 a 2,50 g/cm³.

- 25 6. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta un peso aparente en el intervalo de 600 a 1000 g/l.

7. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta una distribución de tamaño de poro, según la cual al menos el 90 % en volumen del volumen de poro de los poros abiertos está formado de poros con un tamaño de poro por debajo de 50 μm.

- 30 8. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta la fase Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆.

9. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta la fase CaMg₂Al₁₆O₂₇.

- 35 10. Materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta la fase MgAl₂O₄ en un porcentaje por debajo del 8 % en masa.

- 40 11. Uso de una materia prima según al menos una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de un producto refractario.

12. Producto refractario, que comprende una materia prima según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Producto refractario según la reivindicación 12 en forma de un hormigón refractario.

- 45 14. Producto refractario según al menos una de las reivindicaciones 12 a 13, que comprende un cemento de aluminato de calcio y una materia prima según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.

15. Producto refractario según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende una materia prima según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 en un porcentaje en el intervalo del 10 al 90 % en masa.