



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0414502-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0414502-0

(22) Data do Depósito : 07/09/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 31/03/2005

(51) Classificação Internacional : C01B 33/20; C01B 33/24; C01B 33/32; C01B 33/187; C03B 3/02; C03B 5/235; C03C 1/02

(30) Prioridade Unionista : 19/09/2003 FR 0311006; 23/10/2003 FR 0312383; 13/11/2003 FR 0313272

(54) Título : "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE SILICATO E DE SÍLICA PRECIPITADA".

(73) Titular : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, Companhia Francesa. Endereço: 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie, França (FR).

(72) Inventor : RÉMI JACQUES, Engenheiro(a). Endereço: a/c Saint-Gobain Recherche, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers, França. Cidadania: Francesa.; PIERRE JEANVOINE, Engenheiro(a). Endereço: a/c Saint-Gobain Glass France, 18, avenue d'alsace, F-92400 Courbevoie, França. Cidadania: Francesa.; BIAGIO PALMIERI, Engenheiro(a). Endereço: a/c Saint-Gobain Recherche, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers, França. Cidadania: Francesa.; MÉLANIE RATTIER, Engenheiro(a). Endereço: a/c Saint-Gobain Recherche, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers, França. Cidadania: Francesa.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 02/12/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE SILICATO E DE SÍLICA PRECIPITADA”

A invenção se refere a um processo de preparação de vidro ou de silicato como o silicato de sódio que se pode utilizar para fabricar o vidro ou a sílica sob a forma de partículas (sílica precipitada).

No contexto da presente invenção, compreendem-se por “matérias-primas” todos os materiais, materiais vitrificáveis, minerais naturais ou produtos sintetizados, materiais provenientes de reciclagem do tipo sucata de vidro etc..., que podem entrar na composição que vem alimentar um forno de vidro. Compreende-se por “vidro” qualquer material com matriz vítrea, vitrocerâmica ou cerâmica, de que a sílica é o principal constituinte. O termo “fabricação” compreende a etapa de fusão indispensável das matérias-primas e eventualmente todas as etapas posteriores/complementares que visam refinar/condicionar o vidro em fusão tendo em vista sua colocação na forma definitiva, notadamente sob a forma de vidro plano (vidraças), de vidro oco (frascos, garrafas), de vidro sob a forma de lã mineral (vidro ou rocha) utilizado por suas propriedades de isolamento térmico ou acústico ou mesmo eventualmente de vidro sob a forma de fios ditos têxteis utilizados em reforço.

A invenção se interessa muito particularmente pelas matérias-primas necessárias para fabricar os vidros que têm um teor significativo de alcalino, notadamente de sódio, por exemplo, os vidros de tipo silico-sodo-cálcico utilizados para fazer o vidro plano. A matéria prima atualmente a mais frequentemente utilizada para proporcionar o sódio ou o potássio é o carbonato de sódio Na_2CO_3 ou o carbonato de potássio K_2CO_3 escolha que não é livre de inconvenientes. Com efeito, por um lado, este composto proporciona somente o sódio como elemento constitutivo do vidro, toda a parte carbonada se decompondo sob a forma de desprendimentos de CO_2 durante a fusão. Por outro lado, trata-se de uma matéria-prima onerosa, comparativamente às outras, pois é um produto de síntese, obtido pelo

processo Solvay a partir de cloreto de sódio e de calcário, processo que impõe certo número de etapas de fabricação e consome muita energia.

É a razão pela qual se propôs utilizar como fonte de sódio não um carbonato, mas um silicato eventualmente sob a forma de um silicato misto de alcalinos (Na) e de alcalino-terrosos (Ca) que se prepara previamente. A utilização deste tipo de produto intermediário tem a vantagem de proporcionar conjuntamente vários dos constituintes do vidro, de suprimir a fase de descarbonatação, e de reduzir as emissões de CO₂ do forno de fusão. Ela permite igualmente acelerar a fusão das matérias primas no seu conjunto, e favorecer sua homogeneização no curso da fusão, como é indicado, por exemplo, nas patentes FR 1211098 e FR 1469109. No entanto, esta via coloca o problema da fabricação deste silicato.

Um primeiro modo de síntese foi descrito no WO 00466161: trata-se de converter um halogeneto, por exemplo, o NaCl, e a sílica em silicato a alta temperatura, o aporte térmico sendo fornecido com a ajuda de queimadores imersos. A combustão por queimadores imersos já era conhecida, por exemplo, na US 3627504, US3260587 ou US 4539034 para assegurar a fusão de materiais vitrificáveis para fazer o vidro. Utilizar esta tecnologia no contexto diferente da síntese de silicatos, a montante então da fabricação propriamente dita do vidro, traz com efeito muitas vantagens: este modo de combustão provoca dentro dos materiais em curso de reação fortes turbulências, fortes movimentos de convecção em torno das chamas ou jatos de gás dos queimadores imersos, o que favorece uma agitação muito eficaz dos reagentes. Além disso, os queimadores imersos proporcionam diretamente o calor lá onde é necessário, na massa de produto em curso de reação. É igualmente um modo de combustão que respeita o meio ambiente. A conversão direta de NaCl e da sílica feita deste modo é então muito atrativa a mais de um título. No entanto, verifica-se que esta conversão direta era incômoda de empregar em grande escala.

O WO 03031357 ensina a fabricação de silicato em duas etapas distintas, a reação global fazendo intervir um halogeneto (como o NaCl) e a sílica para fazer um silicato, esta reação global passando pela fabricação de um sulfato. Este documento ensina que o carbono ou o enxofre
5 pode fazer o papel de combustível sólido.

A invenção tem inicialmente por objetivo o desenvolvimento de um processo de fabricação de silicato particularmente produtivo e fácil de usar em escala industrial. De modo acessório, este novo tipo de fabricação pode igualmente respeitar o meio-ambiente na medida em que todos os
10 produtos de reação implicados podem ser valorizados ou reciclados.

Entende-se por “queimadores imersos” os queimadores configurados de modo que as “chamas” que eles geram ou os gases de combustão provenientes destas chamas se desenvolvam no reator em que é operada a conversão, dentro mesmo da massa dos materiais em curso de
15 transformação (massa reacional). Geralmente, eles se encontram dispostos de modo a ficar rente com ou ultrapassar ligeiramente as paredes laterais ou da soleira do reator utilizado.

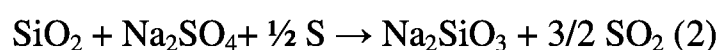
A invenção inicialmente tem por objeto um processo de fabricação de compostos à base de silicato(s) de alcalinos, tais como Na, K
20 e/ou alcalino-terrosos, tais como Ca, Mg e/ou terras-raras tais como Ce, eventualmente sob a forma de silicatos mistos que associam pelo menos dois destes elementos. Este processo faz intervir uma reação de conversão dos ditos sulfatos com a sílica em silicatos correspondentes, o aporte térmico necessário para esta conversão sendo fornecido, pelo menos em parte, por
25 uma reação de combustão que utiliza um ou uma pluralidade de queimador(es) imerso(s). Injeta-se no forno com queimadores imersos suficientemente de energia térmica para formar o silicato e para que este último permaneça líquido e de viscosidade suficientemente baixa para escoar de maneira suficientemente rápida para fora do forno. O interesse dos

queimadores imersos é o de introduzir as calorias necessárias diretamente na massa reacional líquida, este aporte provocando além do mais uma agitação eficaz dos diferentes materiais no forno devido às das turbulências provocadas pelos gases que os revolvem. De acordo com a invenção, é preferível
5 introduzir o essencial da energia pelos queimadores imersos, mas não está excluído também introduzir uma parte por outro meio como resistências elétricas, se bem que a coexistência de resistências elétricas e de queimadores imersos não seja recomendada (corrosão das resistências). Geralmente, um aporte calórico compreendido entre 500 e 2500 kWh por tonelada de silicato
10 produto é conveniente.

A combustão pelos queimadores imersos requer um aporte de oxigênio seja sob forma de oxigênio puro, seja sob forma de uma mistura de oxigênio e de pelo menos outro gás como é o caso para o ar. Este oxigênio é destinado a reagir com o combustível para fornecer o calor necessário. De
15 acordo com a natureza do combustível e o modo pelo qual ele é introduzido, o combustível pode reagir mais ou menos rapidamente com o oxigênio. Assim, se o combustível for um gás (um hidrocarboneto como o metano, propano ou butano ou um gás sulfurado como o H_2S) que alimenta diretamente o queimador imerso já alimentado de oxigênio, a combustão é rápida e se
20 estima que ela fica completa (convém aqui naturalmente que o combustível e o oxigênio cheguem ao mesmo ponto do queimador imerso, por exemplo, por uma célula de pré-mistura). Isto significa que se o queimador imerso for alimentado de modo estequiométrico em oxigênio e em gás combustível, todo gás combustível e todo o oxigênio reagem em conjunto. Se, por outro lado, o
25 oxigênio está em excesso em relação a esta estequiometria, o oxigênio escapará pelas emissões, o que é mensurável. Se o gás combustível estiver em excesso em relação a esta estequiometria, este combustível terá igualmente a tendência a escapar, mas haverá um risco de pós-combustão mais ou menos explosiva e o caso em questão não é então recomendado.

Pode-se igualmente introduzir o combustível sólido como, por exemplo, o enxofre sólido ou o carbono sólido (carvão). Neste caso, o combustível sólido é geralmente introduzido na cuba reacional como os materiais vitrificáveis, ou seja, independentemente dos queimadores imersos, mas assim mesmo o mais próximo possível dos ditos queimadores se se deseja que ele reaja de modo eficaz com o oxigênio que passa pelos ditos queimadores. No entanto, mesmo se se introduz este combustível sólido muito próximo dos queimadores imersos, é difícil ter um rendimento de combustão perfeito, o que significa que o oxigênio pode geralmente atravessar a massa reacional sem reagir completamente com o combustível e se encontrar nas emissões (quantidade mensurável) e isto, mesmo se o combustível estiver em estequiometria ou mesmo em excesso em relação ao oxigênio.

De acordo com a invenção, um excesso de combustível (ou de redutor) é introduzido em relação ao oxigênio efetivamente consumido (e não em relação ao oxigênio apenas introduzido). Com efeito, a requerente constatou que se o meio reacional estiver em excesso de combustível, a reação de formação do silicato é ativada e pode mesmo ser realizada a temperatura mais baixa do que na ausência deste excesso, o que leva igualmente a dizer que a reação de formação do silicato é ativada a temperaturas mais baixas que na ausência deste excesso. Parece que o combustível em excesso, não consumido pelo oxigênio dos queimadores imersos desempenha de fato neste caso um papel direto na reação de formação do silicato, um papel de tipo redutor. Sem que a presente explicação possa ter um efeito limitativo, pode ocorrer que pelo menos uma das reações seguintes seja então posta em jogo:



a reação (1) intervém na presença de combustível no carbono ou gerando o carbono como o carvão, o coque, um material plástico contendo o carbono

(um polímero como o polietileno, polipropileno ou outro), a reação (2) intervindo na presença de combustível que contém ou que gera o enxofre. Pode-se geralmente usar um combustível que contenha ao mesmo tempo o carbono e o enxofre como, por exemplo, uma borracha vulcanizada (como
5 pneus de veículos automotivos).

De acordo com a invenção, pode-se então notadamente estar em um dos casos seguintes:

a) queimadores imersos alimentados em oxigênio (o que inclui o ar) e em gás combustível, o gás combustível estando em déficit em relação
10 ao oxigênio e sendo completamente consumido pelo oxigênio, um combustível sólido ou líquido sendo ainda adicionado na massa reacional, reagindo parcialmente com o oxigênio, mas estando presente em quantidade suficientemente elevada para não estar completamente consumido pelo oxigênio e para desempenhar um papel redutor no sentido da invenção para
15 favorecer a formação do silicato, do oxigênio que pode eventualmente escapar com as emissões;

b) queimadores imersos em oxigênio (o que inclui o ar) e em gás combustível, o gás combustível estando em estequiometria em relação ao oxigênio, o oxigênio e o gás combustível reagindo completamente em
20 conjunto, um combustível sólido ou líquido ou gasoso (como o H_2S) sendo ainda mais adicionado na massa reacional e desempenhando um papel redutor no sentido da invenção para favorecer a formação do silicato;

c) queimadores imersos alimentados em oxigênio (o que inclui o ar) sem gás combustível, um combustível sólido ou líquido sendo ainda
25 mais adicionado na massa reacional, reagindo com pelo menos uma parte do oxigênio, mas estando presente em quantidade suficientemente grande para igualmente desempenhar um papel redutor no sentido da invenção para favorecer a formação do silicato, uma parte do oxigênio escapando geralmente com as emissões;

d) queimadores imersos alimentados em oxigênio (o que inclui o ar) e em gás combustível H_2S , o gás combustível estando em excesso em relação ao oxigênio e desempenhando um papel redutor em relação ao sulfato favorecendo a formação do silicato;

5 Vê-se que em todos estes casos em tela, tem-se um excesso de combustível na massa reacional em relação ao oxigênio reagindo efetivamente. Pode-se facilmente avaliar o oxigênio que reage efetivamente medindo o oxigênio que escapa nas emissões. O especialista pode assim por testes de rotina, conhecendo as quantidades de oxigênio que não reage, avaliar
10 as quantidades necessárias de combustível a introduzir para se estar em excesso de combustível no sentido da invenção.

 Note-se que os materiais ditos “combustíveis” ou “redutores” são ainda os mesmos e podem desempenhar estes dois papéis. O papel combustível sendo desempenhado por reação com o oxigênio, o papel redutor
15 sendo desempenhado na reação de fabricação do silicato. O excesso de combustível no sentido da invenção permite a este material combustível ter um papel redutor maior.

 Assim, a invenção tem inicialmente por objeto um processo de preparação de silicato de um elemento escolhido dentre os alcalinos, alcalino-
20 terrosos ou terra-rara, compreendendo uma reação entre a sílica e um sulfato do dito elemento em um reator equipado de pelo menos um queimador imerso em uma massa em fusão, o dito queimador imerso sendo alimentado por um gás que compreende o oxigênio, um excesso de combustível redutor sendo introduzido no reator em relação ao oxigênio efetivamente consumido.

25 O excesso de combustível no sentido da presente invenção desempenha um papel redutor graças ao carbono ou enxofre que ele contém e que se combina com o sulfato de sódio. Para cada combustível, é possível definir um equivalente de carbono ou um equivalente de enxofre que corresponda à massa de carbono ou de enxofre puro que o combustível

introduz na qualidade de redutor. Com efeito, a título de exemplo, um polímero hidrocarbonado apresenta uma massa maior que carbono que ele contém e que desempenha efetivamente um papel redutor. O excesso de combustível no sentido da presente invenção representa de preferência 0,1 a 2 mole(s) e de modo ainda preferido 0,3 a 1 mole de equivalente de carbono ou enxofre por mol de sulfato. Assim, o excesso de combustível redutor pode ser um sólido ou um líquido fonte de carbono ou fonte de enxofre ou ao mesmo tempo fonte de carbono e enxofre. Cita-se como combustível sólido ou líquido que traz o enxofre e/ou o carbono os materiais seguintes: as borrachas vulcanizadas, os pneus, a madeira, o papelão, o papel, as farinhas animais, a areia poluída pelo petróleo (este último material sendo ao mesmo tempo fonte de combustível/redutor e de sílica), o óleo combustível. O combustível podendo estar em excesso pode igualmente ser um gás fonte de enxofre como o H_2S .

Utiliza-se uma relação molar sílica/sulfato que corresponde ao silicato que se deseja obter. Este silicato pode ser representado pela fórmula $M_xO_y.n(SiO_2)$ na qual M representa um metal alcalino ou alcalino-terroso ou uma terra rara, x e y representam números positivos inteiros ou não inteiros e n representa um número positivo inteiro ou não inteiro. M_xO_y pode notadamente ser Na_2O , K_2O , CeO_2 . Em geral, n (relação molar SiO_2/M_xO_y) é compreendido entre 1 e 4 e mais particularmente entre 1,3 e 4, sobretudo quando M representa um metal alcalino ou alcalino-terroso. Para o caso em que M é Na, n é mais particularmente compreendido entre 1,5 e 3,8. Para o caso em que M é uma terra-rara como Ce, n pode geralmente ser superior a 5 e geralmente inferior a 1000.

Na massa reacional se encontram pelo menos as fases distintas seguintes:

- a sílica sólida,
- o sulfato líquido,

- o silicato líquido
- os gases que provêm dos queimadores imersos e da reação de formação do silicato (podendo conter de acordo com o caso SO_2 , SO_3 , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 , etc.).

5 O meio reacional contém então numerosas fases distintas e a tecnologia dos queimadores imersos é particularmente eficaz para agitá-las vigorosamente e fazer avançar a reação.

10 O sulfato líquido e o silicato líquido formam duas fases distintas. Procura-se condições reacionais (temperatura, agitação pelos queimadores imersos, tempo de permanência, excesso de redutor) tais que a fase do sulfato líquido desaparece antes da saída do reator e esteja de todo modo na mais baixa quantidade possível durante a fabricação. Esta quantidade de sulfato residual é habitualmente expressa em quantidade de SO_3 . A ausência de sulfato na saída do reator mostra que este último reagiu bem. No caso contrário, observa-se a olho nu no silicato final inclusões indesejáveis de sulfato. Além do mais, a quente, pode haver projeções de sulfato líquido mais ou menos explosivo na saída de fabricação. Pode-se geralmente remediar este defeito aumentando o excesso de redutor. Pode-se então determinar a quantidade mínima de excesso pelo desaparecimento da fase sulfato no silicato final. É inútil introduzir um excesso muito grande de reator, pois isto pode conduzir a uma coloração amarelo-marron visível (devida à formação de íon sulfetos S^{2-}) a olho nu do silicato final, coloração que pode não ser desejada. Geralmente, o excesso de redutor é compreendido entre uma e duas vezes a quantidade de excesso necessária para o desaparecimento da fase sulfato. Assim, introduz-se de preferência um excesso de combustível em quantidade suficiente para que o silicato não contenha inclusão de sulfato.

15

20

25

Escolhe-se uma temperatura suficiente para fazer avançar a reação e se traduzindo por uma viscosidade adaptada do meio reacional. Com

efeito, se a viscosidade for muito alta, a massa reacional se solidifica e a reação não avança. Se a viscosidade for muito baixa, as projeções serão muito grandes e isto tende a erodir as paredes e a abóbada pode então arrastar partículas estranhas indesejáveis no produto de fabricação. Além disso, o que
5 vai sobre as paredes e a abóbada não é mais disponível para reagir com o que é introduzido. De fato, estes dois extremos conduzem ambos a uma agitação muito fraca dos reagentes, o que diminui o rendimento. Uma agitação correta do meio conduz, além disso, a uma homogeneidade de temperatura na massa reacional. Procura-se que a fase silicato apresente uma viscosidade
10 compreendida entre 50 e 3000 poises e mais particularmente entre 100 e 1000 poises na temperatura da massa reacional. Geralmente, uma temperatura compreendida entre 1000 e 1500°C e mais particularmente compreendida entre 1200 e 1400°C é conveniente.

O silicato final é um sólido translúcido à temperatura ambiente. Ele não contém de preferência materiais não fundidos, ou seja,
15 partículas da sílica inicial não tendo participado na reação. Pode-se remediar a presença de materiais não fundidos aumentando o tempo de permanência no reator.

De preferência, o reator de preparação do silicato é seguido de
20 uma cuba de refino. Esta cuba é separada do reator para evitar os retornos do silicato da cuba para o reator assim como a poluição de silicato no curso do refino bruto do reator. Este refino obtém as seguintes vantagens:

- eliminar os últimos materiais não fundidos (partículas de sílica)
- 25 - eliminar o máximo de enxofre do silicato final (o enxofre despreendido sob a forma de H_2S pelo silicato final é tóxico e produz odores indesejáveis)
- abaixar o redox, na pratica visa-se na saída de cuba um redox (igual à relação em massa FeO/Fe_2O_3 total no silicato final) inferior a 0,5 ou

mesmo inferior a 0,4.

- consumir o excesso de redutor que se encontra ainda no silicato, o que chega a melhorar o rendimento da reação de formação do silicato (ou consoma o redutor que não reagiu com o sulfato no reator).

5 A cuba é geralmente equipada de meios de aquecimento como pelo menos um queimador imerso. Este(s) queimador(s) te(ê)m uma chama mais ou menos oxidante de acordo com o redox visado na saída. Estes queimadores podem ser alimentado com gás combustível e com ar ou com oxigênio com um excesso de oxigênio em relação ao gás combustível. No
10 curso desta operação de refino, o silicato bruto se clareia para mesmo se tornar incolor e translúcido. A temperatura do silicato na cuba de refino é geralmente compreendida entre a mesma temperatura que no reator e 150°C abaixo da temperatura no reator, e de preferência entre 50°C abaixo da temperatura no reator e 150°C abaixo da temperatura no reator.

15 A separação entre o reator de fusão e a cuba de refino pode ser um canal ou um vertedouro ou divisórias sobre os lados.

A “sílica” pode ser conduzida para o meio reacional por qualquer composto que contenha majoritariamente a sílica (óxido de silício) SiO_2 mesmo se ele pode igualmente conter outros elementos, outros
20 compostos minoritários, o que é muito particularmente o caso quando se utiliza materiais naturais como a areia.

A eficácia dos queimadores em todos os níveis (qualidade da mistura, excelente transferência térmica) faz que a conversão de acordo com a reação seja grandemente favorecida, e isto sem que haja necessariamente
25 necessidade de atingir temperaturas extremamente elevadas.

Outra vantagem dos queimadores imersos é a seguinte: eles permitem a introdução de combustível líquido/sólido da mesma maneira que as matérias-primas vitrificáveis. De fato, isto conduz à obtenção de redox variados do silicato em fusão no reator podendo ir de 0,1 a 0,9 de acordo com

o tempo de permanência (um tempo de permanência mais elevado acarreta um redox mais baixo). De fato, convém que na entrada do reator, no lugar em que as diferentes matérias-primas são enforçadas, que o redox seja relativamente elevado (entre 0,35 e 0,9), pois isto é favorável à reação de decomposição dos sulfatos. Após a cuba de refino, o redox fica geralmente no domínio de 0,1 a 0,9.

O comburente escolhido para alimentar o(s) queimador(es) imerso(s) (reator de cuba de refino) pode simplesmente ser o ar. De preferência, privilegia-se, no entanto, um comburente sob a forma de ar enriquecido em oxigênio, e mesmo sob a forma substancialmente de oxigênio apenas. Uma alta concentração de oxigênio é vantajosa por diferentes razões: diminui-se o volume das emissões de combustão, o que é favorável no plano energético e evita qualquer risco de fluidização excessiva dos materiais em curso de reação podendo provocar projeções sobre as superestruturas, notadamente a abóbada do reator no qual se opera a conversão. Além disso, as “chamas” obtidas são mais curtas, mais emissivas, o que permite uma transferência mais rápida de sua energia para os materiais em curso de fusão/conversão. Além do mais, se for o caso, a concentração de óxido de enxofre nas emissões é maior, o que facilita a transformação posterior em ácido sulfúrico.

No que se refere à escolha do combustível para o(s) queimador(es) imerso(s), três vias são possíveis, alternativas ou cumulativas: pode-se escolher um combustível líquido, gasoso ou sob forma sólida.

Se ele estiver pelo menos parcialmente sob a forma gasosa, ele poderá alimentar diretamente os queimadores imersos. Se ele estiver sob a forma líquida, sólida, pode-se levá-lo para a proximidade dos queimadores imersos.

Como combustível gasoso, pode-se citar os gás natural (majoritariamente o metano), o propano, o hidrogênio, ou qualquer outro

composto hidrocarbonado e/ou sulfurado, notadamente o H_2S (vantagem do H_2S : sem rejeito de CO_2 na atmosfera).

5 Como combustível sólido ou líquido, pode-se citar qualquer composto majoritariamente sob forma carbonada e/ou hidrocarbonada e/ou sulfurada (incluindo o enxofre e o carbono): como no caso precedente, pode-se trata de subprodutos da indústria petrolífera (óleo combustível pesado, betumes). Pode-se tratar também de materiais à base de polímero que se vai poder assim reciclar (qualquer material dito plástico, pneumático, borracha vulcanizada...) e mesmo a areia contaminada de hidrocarboneto, que vai
10 também fornecer ao mesmo tempo a sílica e o combustível, o que é um modo engenhoso de tratar o problema da despolição das praias após o derramamento de óleo por exemplo.

De acordo com a invenção, pode-se notadamente utilizar combustíveis que contenham o enxofre como compostos sulfurados como
15 pneus gastos (que podem conter, por exemplo, 0,5 a 4% de enxofre) ou mesmo o enxofre puro. Encontra-se traços de enxofre em todos os polímeros vulcanizados (pneumático), encontra-se também o mesmo em subprodutos da indústria petrolífera, e a invenção permite valorizá-los de modo interessante: com efeito, o enxofre contido no combustível fornecido para fazer reação de
20 combustão vai se oxidar. Ora, pode-se transformar estes óxidos de enxofre (SO_2 e/ou SO_3) em ácido sulfúrico, recuperando-os nas emissões e tratando-os de modo apropriado. Há então duas escolhas (alternativa ou cumulativa na verdade, notadamente em função da quantidade de H_2SO_4 fabricada, que depende estreitamente da taxa de S escolhida no combustível): seja valoriza-
25 se H_2SO_4 como reativo largamente usado na indústria química, independentemente do processo de acordo com a invenção, seja reutiliza-se os mesmos do de acordo com uma variante do processo da invenção. Com efeito, de acordo com um processo “reciclo” o produto de combustão da reação de formação do silicato é utilizado como reativo para atacar o silicato e chegar à

sílica precipitada. Assim, a invenção se refere igualmente a um processo de preparação de sílica precipitada que compreende uma etapa a) de preparação de um silicato de acordo com uma das reivindicações anteriores, o reator sendo equipado de uma chaminé, a qual é equipada de um sistema de recuperação dos óxidos de enxofre que levam ao ácido sulfúrico, uma etapa b) de ataque ácido do silicato produzido em a) pelo ácido sulfúrico produzido em a), levando à sílica precipitada por um lado e ao sulfato do dito elemento por outro, este último sendo reciclado em a).

Há outro modo, alternativo ou cumulativo com o precedente, para fabricar o H_2SO_4 a partir do processo de acordo com a invenção: a reação de conversão de sulfato em silicato produz ela também óxidos de enxofre SO_2 e/ou SO_3 . Pode-se então aqui também recuperar estes óxidos de enxofre, e fazer com que eles sofram uma reação de conversão em ácido sulfúrico. Como no caso anterior, pode-se reutilizar este ácido sulfúrico como reativo face ao silicato e/ou valorizá-lo como reativo para a indústria química.

De fato, se o combustível contiver uma quantidade significativa de enxofre, as reações postas em jogo pela invenção podem produzir mais, e mesmo significativamente mais, ácido sulfúrico que o que é necessário para a reação de conversão de halogenetos em sulfatos, o que valoriza o processo de acordo com a invenção em seu conjunto.

Um primeiro destino para os silicatos fabricados de acordo com a invenção está na indústria vidreira: eles podem substituir, pelo menos em parte, as matérias-primas tradicionais que provêm alcalinos ou terras raras, com, muito particularmente no que se refere ao sódio, uma substituição pelo menos parcial do Na_2CO_3 e da areia pelo silicato. Pode-se então notadamente empregar os silicatos fabricados de acordo com a invenção para alimentar um forno de vidro. Antes da transformação posterior, por exemplo, em um forno de vidro, o silicato pode ser transformado em granulados para ser armazenado momentaneamente. O forno de vidro pode ser de concepção

tradicional (por exemplo, forno de fusão elétrica por eletrodos imersos, forno com queimadores aéreos que funcionam com regeneradores laterais, forno com laço, e qualquer tipo de forno conhecido na indústria vidreira incluindo assim os fornos com queimadores imersos), com eventualmente uma
5 concepção e um modo de funcionamento ligeiramente adaptados a um procedimento de fusão sem carbonato ou com mais carbonato que para as fusões padrões.

Deve-se notar que alguns silicatos outros que não o silicato de sódio são igualmente muito interessantes para fabricar de acordo com a
10 invenção. Assim, a invenção permite fabricar o silicato de potássio a partir de K_2SO_4 , o que é, economicamente pelo menos, muito vantajoso como matéria-prima portadora de Si e de K para fabricar vidros ditos “de alcalinos mistos”, ou seja, contendo ao mesmo tempo Na e K. Estes vidros são notadamente utilizados para fazer telas táteis, vidros de tela de televisão, vidros para tela de
15 plasma de visualização (“Plasma Display Panel” em inglês).

Da mesma forma, a invenção permite fabricar de modo mais econômico vidros especiais que contenham aditivos particulares como terras raras, por exemplo, o cério: a presença de óxido de cério conferindo propriedades anti-U.V. aos vidros, e as terras raras deste tipo entram também
20 na composição dos vidros especiais com alto módulo elástico para disco rígido. A invenção permite assim ter uma matéria-prima portadora de Si e de Ce, o silicato de cério, a um custo moderado.

Um segundo destino para os silicatos fabricados de acordo com a invenção (a parte serem utilizados como matérias-primas para forno de
25 vítreo), mais particularmente o silicato de soda, envolve a indústria de detergentes; o silicato de soda entrando frequentemente na composição das lixívia/detergentes.

Um terceiro destino para os silicatos formados de acordo com a invenção envolve a preparação de sílicas particulares, designadas

comumente sob o termo de “sílicas precipitadas” entrando, por exemplo, na composição dos concretos ou como carga nas borrachas, notadamente os pneumáticos para veículos, ou nos produtos alimentícios. Pode-se, com efeito, operar um ataque ácido dos silicatos formados de acordo com a invenção, vantajosamente pelo ácido sulfúrico, de modo a fazer precipitar a sílica sob a forma de partículas que tenham uma granulometria particular: a dimensão das partículas visada é geralmente nanométrica (0,5 a 300 nm e mais particularmente 1 a 100 nm, por exemplo).

Para executar a reação de conversão dos sulfatos em silicatos, pode-se utilizar, como descrito na patente WO-00/46161 um reator equipado de queimador(es) imerso(s) e de pelo menos um meio de introdução da sílica e/ou dos sulfatos sob o nível dos materiais em fusão, notadamente sob a forma de uma ou várias enforadoras de parafuso sem fim. Acontece da mesma forma, de preferência, para os combustíveis sólidos ou líquidos eventualmente utilizados, como os compostos carbonados e/ou sulfurados (incluindo o enxofre sólido e o carbono sólido) anteriormente mencionados. Pode-se assim introduzir diretamente no meio da massa produtos em curso de fusão/reação pelo menos aqueles dos reativos de partida suscetíveis de se vaporizar antes de ter tempo de reagir.

O processo de acordo com a invenção comporta então muito mais vantagens dentre as quais:

™ uma diminuição das emissões de CO_2 nos fornos de vidro que substituem todo ou parte do carbonato de sódio pelo silicato de sódio, um consumo energético mais baixo destes fornos, pois se diminui ou se suprime as reações de descarbonatação.

™ uma possibilidade de fazer virar o processo em reciclo, com a reutilização do subproduto H_2SO_4 fabricado,

™ uma possibilidade de valorizar enquanto combustível os derivados sulfurados.

A figura 1 um dispositivo de fabricação de silicato que compreende um reator seguido de uma cuba de refino.

A figura 2 é um esquema de uma variante preferida do processo de acordo com a invenção, funcionando em reciclo e levando a uma sílica precipitada.

A figura 1 representa um reator 1 equipado de queimadores imersos 2 e compreendendo um sistema 3 de introdução de materiais sólidos (areia, sulfato, carvão, enxofre, etc.) sob o nível da massa reacional 4, as emissões escapando pela chaminé 5. O silicato bruto passa pelo canal 6 para a cuba de refino 7 igualmente equipada de pelo menos um queimador imerso com a chama mais oxidante que aquela do reator. As emissões geradas na cuba de refino escapam pela chaminé 8. O silicato refinado 9 é recuperado pelo vertedouro 10.

A figura 2 mostra como o silicato fabricado de acordo com a invenção pode ser atacado pelo ácido sulfúrico produzido no reator de fusão para preparar a sílica precipitada no tamanho de partículas calibradas. O silicato, por um lado, e o sulfato, por outro lado, giram em reciclo neste processo. O ácido sulfúrico gira ele também em reciclo, um excedente podendo se for o caso ser criado de acordo com a natureza do combustível e/ou do redutor utilizado.

EXEMPLOS 1

Utiliza-se um forno de fusão equipado de um queimador imerso seguido de uma cuba de refino equipada de um queimador imerso. O forno e a cuba são ambos cilíndricos (eixo vertical) e têm ambos uma superfície no solo de $0,07 \text{ m}^2$. Os queimadores imersos (forno e cuba) funcionam ambos na estequiometria com o metano e o oxigênio puro (o oxigênio é então consumido inteiramente em cada chama do queimador). Introduce-se no forno areia e sulfato de sódio em uma relação que permita a obtenção de um silicato de sódio que tenha uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de

3,5. Introduce-se, além disso, o coque, fazendo o papel de excesso de combustível redutor, na altura de 0,5 mol de carbono por mol de sulfato introduzido. A tiragem é de 3 toneladas por dia e por m². O forno e a cuba funcionam ambos a 1300°C. O redox na saída do forno é de 0,7 (relação em peso FeO/Fe₂O₃ total) e o SO₃ residual (SO₃ solubilizado pelo silicato) é de 0,42% em peso (mensurável em fluorescência X ou por analisador carbono/enxofre) o que indica que o rendimento da reação no forno é da ordem de 98%. Na cuba de refino, o sulfato residual vai reagir com o reator residual. Na saída da cuba, obtém-se um silicato de fórmula Na₂O.3,5(SiO₂) translúcido e incolor cujo SO₃ residual (desprendimento de SO₃ a partir sulfato residual) é inferior a 0,05%. O redox é aqui de 0,20.

EXEMPLO 2

Procede-se como no exemplo anterior, salvo que o queimador imerso da cuba de refino funciona com déficit de oxigênio (chama redutora a -15% de vazão de oxigênio em relação à estequiometria). Na saída da cuba, obtém-se um silicato de fórmula Na₂O.3,5(SiO₂) translúcido e incolor cujo SO₃ residual é inferior a 0,05%. O redox é aqui de 0,55.

EXEMPLO 3 (comparativo)

Procede-se como no exemplo 1 salvo que não se adiciona excesso sob a forma de coque. Encontra-se no silicato final inclusões visíveis a olho nu de sulfatos de sódio. O SO₃ residual é superior a 1%. Isto indica um rendimento de reação bem inferior àquele do exemplo 1. O sulfato introduzido não é suficientemente decomposto. O enriquecimento em sílica é muito grande, a massa reacional se torna rapidamente muito viscosa e deve-se parar o reator.

EXEMPLO 4

Procede-se como no exemplo 1 salvo que se substitui o excesso de redutor sob a forma de coque por um excesso de redutor sob a forma de pneus gastos cuja composição é sensivelmente: 2% em peso de

enxofre, 80% em peso de carbono, 18% em peso de hidrogênio. Este redutor é introduzido em uma quantidade que representa 5% da massa de sulfato de sódio introduzida. Obtém-se um silicato que contém 0,1% residual e cujo redox é de 0,5. A presença de enxofre no redutor permite produzir o ácido sulfúrico suplementar.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de silicato de um elemento escolhido dentre os alcalinos, alcalino-terrosos ou terra-rara, compreendendo uma reação entre uma sílica e um sulfato de dito elemento em um reator
5 equipado com pelo menos um queimador imerso em uma massa em fusão, o dito queimador imerso sendo alimentado por um gás que compreende o oxigênio, caracterizado pelo fato de que um excesso de combustível redutor é introduzido no reator em relação ao oxigênio efetivamente consumido.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato de que o agente combustível redutor em excesso é um sólido ou um líquido atuando como uma fonte de carbono.

3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que o agente combustível redutor em excesso é um sólido ou um líquido atuando como uma fonte de enxofre.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o agente combustível redutor em excesso é um gás atuando como uma fonte de enxofre.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a fase silicato na massa reacional apresenta
20 uma viscosidade entre 50 e 3000 poises.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a fase silicato na massa reacional apresenta uma viscosidade compreendida entre 100 e 1000 poises.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a massa reacional tem uma temperatura
25 compreendida entre 1000 e 1500°C.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a massa reacional tem uma temperatura compreendida entre 1200 e 1400°C.

9. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o excesso de combustível é suficiente para que o silicato não contenha inclusão de sulfato.

5 10. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o excesso de combustível representa de 0,1 a 2 mole(s) de equivalente carbono e/ou enxofre por mole de sulfato.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o excesso de combustível representa de 0,3 a 1 mol de equivalente carbono e/ou enxofre por mol de sulfato.

10 12. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o reator é seguido de uma cuba de refino do silicato que sai do reator.

15 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a temperatura do silicato na cuba de refino é compreendida entre a mesma temperatura que no reator e 150°C abaixo da temperatura no reator.

20 14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a temperatura do silicato na cuba de refino é compreendida entre 50°C abaixo da temperatura no reator e 150°C abaixo da temperatura no reator.

15. Processo de acordo com uma das reivindicações 12 a 14, caracterizado pelo fato de que a cuba é equipada de pelo menos um queimador imerso.

25 16. Processo de acordo com uma das reivindicações 12 a 15, caracterizado pelo fato de que a taxa de redox do ferro no silicato que sai da cuba é inferior a 0,5.

17. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o silicato é de fórmula $M_xO_y \cdot n(SiO_2)$ na qual M_xO_y é Na_2O ou K_2O e n representa um número de moles compreendido entre

1 e 4.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que n é compreendido entre 1,3 e 4.

5 19. Processo de preparação de sílica precipitada, caracterizado pelo fato de que compreende

- uma etapa a) de preparação de um silicato de acordo com uma das reivindicações 1 a 18, o reator sendo equipado de uma chaminé, a qual é adaptada a um sistema de recuperação de óxidos de enxofre, resultando em ácido sulfúrico; e

10 - uma etapa b) de ataque do silicato produzido em a) pelo ácido sulfúrico produzido em a), levando à sílica precipitada por um lado e ao sulfato do dito elemento por outro lado, este último sendo reciclado em a).

15 20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a sílica precipitada apresenta um tamanho compreendido entre 0,5 e 300 nm.

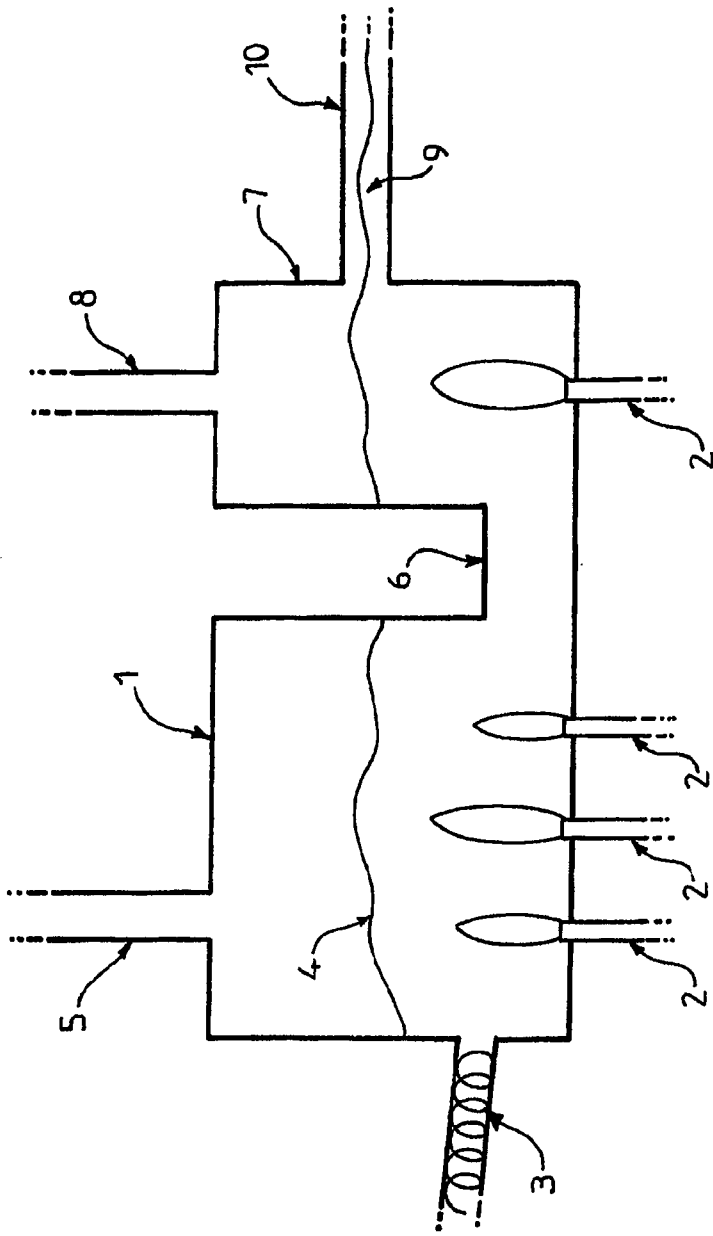


FIG.1

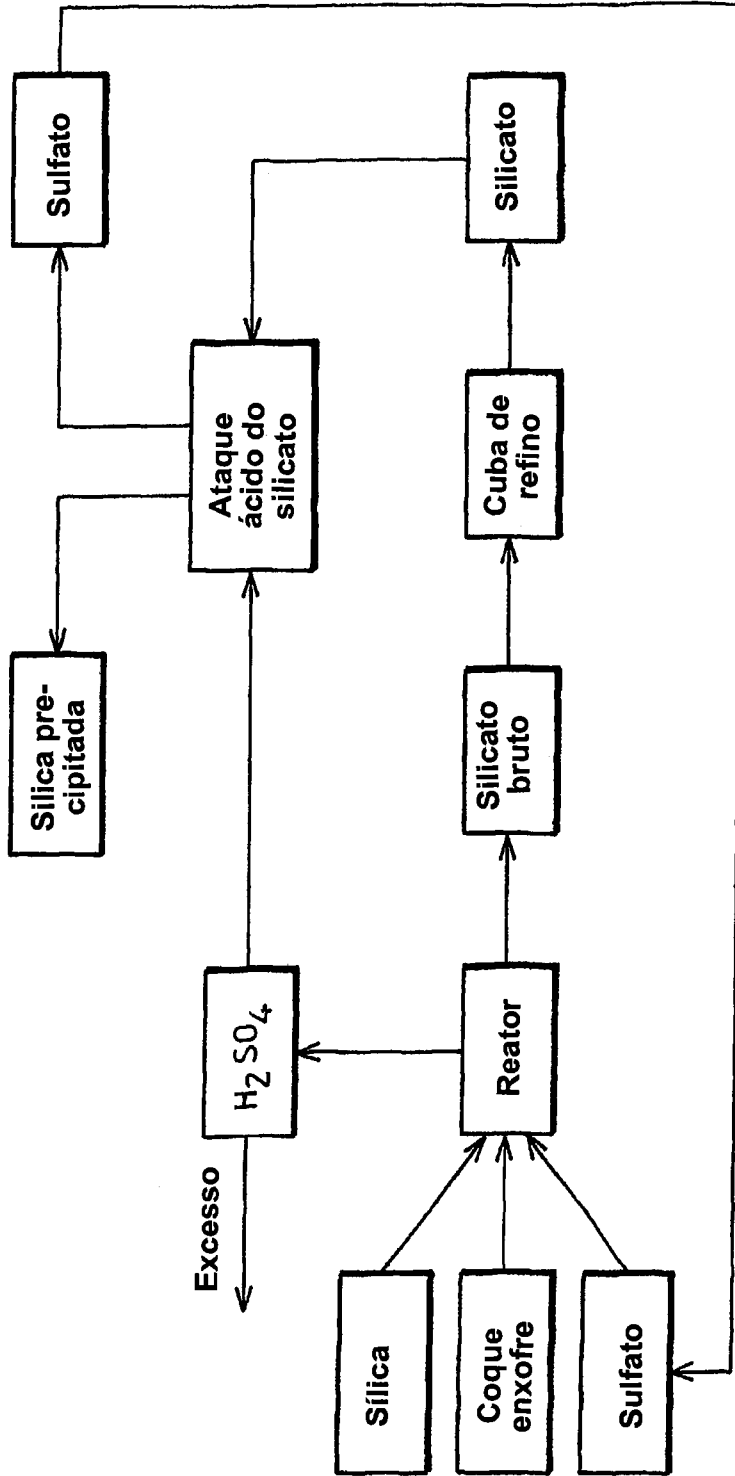


FIG.2

“PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE SILICATO E DE SÍLICA
PRECIPITADA”

A invenção se refere a um processo de preparação de silicato de um elemento escolhido dentre os alcalinos, alcalino-terrosos ou terra-rara, compreendendo uma reação entre a sílica e um sulfato de do dito elemento no reator equipado de pelo menos um queimador imerso em uma massa em fusão, o dito queimador imerso sendo alimentado por um gás que compreende o oxigênio, um excesso de combustível redutor sendo introduzido no reator em relação ao oxigênio efetivamente consumido. O processo permite a reação de modo satisfatório e a temperatura relativamente baixa.