

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0903318-1 A2**

(22) Data de Depósito: 17/09/2009
(43) Data da Publicação: 01/02/2011
(RPI 2091)



(51) *Int.Cl.:*
C10L 10/04

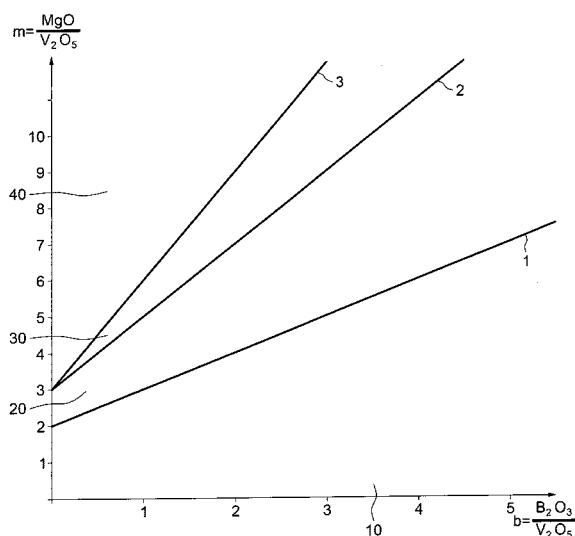
(54) Título: **PROCESSO DE FUNCIONAMENTO DE UM EQUIPAMENTO TÉRMICO E UTILIZAÇÃO DESSE PROCESSO PARA INIBIR A CORROSÃO VANÁDICA**

(30) Prioridade Unionista: 02/04/2009 EP 09 305279.3

(73) Titular(es): GE Energy Products France SNC

(72) Inventor(es): Aurélie Chiaravalle, Emmanuel Rocca, Lionel Aranda, Michel Moliere

(57) Resumo: PROCESSO DE FUNCIONAMENTO DE UM EQUIPAMENTO TÉRMICO E UTILIZAÇÃO DESSE PROCESSO PARA INIBIR A CORROSÃO VANÁDICA. A presente invenção refere-se a um processo de funcionamento de um equipamento térmico compreendendo uma câmara de combustão alimentada com um combustível contaminado ao vanádio, ao enxofre e eventualmente ao sódio. Em particular, alimenta-se também a câmara de combustão com boro e magnésio, em quantidades tais que as relações molares do sódio $s = \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, do magnésio $m = \text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ e do boro $b = \text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ verificam a relação $m \geq 3 + 2b - s$, de maneira que os produtos de combustão compreendam ortovanadato de magnésio, o óxido misto ao magnésio e ao boro e eventualmente borato de sódio. A invenção refere-se também à utilização desse processo para inibir a corrosão pelo óxido de vanádio do equipamento térmico, em presença eventualmente de sódio.





PI0903318-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO DE FUNCIONAMENTO DE UM EQUIPAMENTO TÉRMICO E UTILIZAÇÃO DESSE PROCESSO PARA INIBIR A CORROSÃO VANÁDICA".

5 A presente invenção refere-se à proteção contra a corrosão vanádica dos equipamentos de combustão que queimam combustíveis líquidos contaminados ao vanádio. Ela refere-se, em particular, a um processo de funcionamento de um equipamento térmico, por exemplo, uma turbina a gás, alimentada com esse tipo de combustível.

10 De um ponto de vista econômico, torna-se cada vez mais interessante valorizar em aplicações energéticas certas frações petrolíferas de baixos valores, tais como: os petróleos brutos muito pesados, os resíduos de destilação (destilação atmosférica ou sob vácuo), os subprodutos de conversão profunda dos petróleos ("High Cycle Oil" e "slurries" oriundos das unidades de FCC: "Fluid Catalytic Cracking") e, eventualmente, certos destilados
15 pesados.

Para esse fim, esses combustíveis podem ser queimados em equipamentos de combustão (ou "equipamentos térmicos") diversos, tais como turbinas a gás, caldeiras, fornos, motores diesel, etc, visando produzir calor, energia mecânica ou eletricidade.

20 Todavia, a presença nessas frações petrolíferas de compostos orgânicos do vanádio sob a forma principalmente de vanado-porfirinas gera problemas de corrosão das ligas metálicas e cerâmicas que são utilizadas como materiais estruturais ou como revestimentos superficiais (camadas protetoras ou barreiras térmicas) nas partes desses equipamentos expostas
25 aos gases de combustão à alta temperatura (por exemplo, superiores a 650 °C, partes que serão designadas a seguir por "peças quentes".

No que se segue, as turbinas a gás (ou "TAG") serão consideradas como exemplo de equipamento de combustão; o termo máquina será também utilizado. Segundo o uso, denomina-se "temperatura de chama" (ou
30 " T_{fl} ") de uma TAG, não a temperatura que reina nas chamas, mas aquela dos gases de combustão à sua entrada na turbina de expansão (Ou "turbina") da TAG. Esse parâmetro de concepção é importante, pois o rendimento

de uma TAG aumenta com o valor de sua temperatura de chama. Convém também lembrar que, nas TAG modernas, as peças as mais quentes são, por um lado, as peças do sistema de combustível (tubulações com chama e peças de transição) e, por outro lado, os componentes da turbina e principalmente aqueles do primeiro estágio : abas fixas ("diretrizes") e móveis (a-
 5 lhetas). Todavia, os limites da metalurgia impõem que esses componentes sejam resfriados internamente, de modo que sua temperatura de revestimento (isto é, a temperatura de suas paredes) " T_p " é inferior àquela dos gases de combustão.

10 Essa forma de corrosão dita "corrosão vanádica" é devido à formação nas chamas de compostos do vanádio de grau de oxidação (5) que se distinguem por pontos de fusão T_f pouco elevados e inferiores à temperatura de chama, tais como o pentóxido de vanádio (V_2O_5 : $T_f = 675\text{ }^\circ\text{C}$) ou compostos fazendo intervir metais alcalinos, tais como: os metavanadatos alcalinos ($NaVO_3$: $T_f = 628\text{ }^\circ\text{C}$; KVO_3 : $T_f = 517\text{ }^\circ\text{C}$; o eutético desses sais:
 15 $T_f = 475\text{ }^\circ\text{C}$;) e as misturas $V_2O_5 - Na_2SO_4$ (eutético a 40 % de Na_2SO_4 em moles; $T_f = 500\text{ }^\circ\text{C}$). Convém assim anotar que a associação de metais alcalinos (Na, K) com V_2O_5 é particularmente nociva em razão da formação de compostos ainda mais fusíveis e, por outro lado, mais fluidos e mais condu-
 20 tores no estado fundido.

Esses compostos são transportados sob a forma líquida pelos gases de combustão a partir das câmaras de combustão para a turbina e a fração que se deposita sobre as peças quentes pode provocar ataques eletroquímicos vigorosos característicos dos meios eletrolíticos fundidos asso-
 25 ciados a agentes oxidantes, no caso: o vanádio de grau de oxidação (5) ele próprio, o enxofre de grau de oxidação (6) (SO_3 e sulfatos) proveniente do combustível, assim como o oxigênio residual contido nos gases de combustão.

A corrosão vanádica pode ser inibida, prendendo-se quimica-
 30 mente V_2O_5 no meio de compostos refratários e quimicamente estáveis que suprimem o meio eletrolítico fundido e *ipso facto* essa forma de corrosão à alta temperatura. Inibidores possíveis do vanádio são compostos à base de

metais alcalino-terrosos, tais como os sais de cálcio e os sais de magnésio ou ainda compostos do níquel. Esses inibidores, injetados a nível dos fornos de equipamentos de combustão a proteger, reagem com os compostos do vanádio para formar ortovanadatos cujos pontos de fusão são superiores a 1000 °C, que se escrevem sob a forma $M_3(VO_4)_2$, na qual M designa um metal alcalino-terroso ou o níquel. No caso particular do magnésio, forma-se o ortovanadato de magnésio (OV) de ponto de fusão igual a 1074 °C, conforme a seguinte reação:



Em presença de um excesso de MgO, o balanço químico se escreve:



Esse modo de inibição que consiste em subtrair os derivados vanádicos corrosivos das superfícies expostas e em prendê-los em compostos refratários e reputados como estáveis, permite proteger eficazmente o conjunto dos materiais, quer sejam metálicos, cerâmicos até mesmo compostos. O inibidor deve ser injetado em quantidade suficiente para, por um lado, prender a totalidade do vanádio fornecido pelo combustível e, por outro lado, formar o ortovanadato e não um vanadato menos rico em metal M, tais como os pirovanadatos $M_2V_2O_7$ ("PV") ou os metavanadatos $M(VO_3)_2$ ("MV") que são insuficientemente refratários. O metavanadato de magnésio se funde a 742 °C; a fase pirovanadato de magnésio, que se funde a uma temperatura ligeiramente inferior a 1000 °C (980 °C), é não -corrosiva à elevada temperatura, mas está sujeito ao fenômeno de calcinação descrito a seguir.

As relações molares (MO/V_2O_5) correspondentes aos orto-, piro- e metavanadatos são respectivamente: 3; 2 e 1. A relação molar (MgO/V_2O_5) mínimos para assegurar a inibição, que será também designada a seguir por "relação de inibição teórica" é, portanto, de 3 no caso da inibição por MgO.

Todos os métodos de inibição apresentam o inconveniente comum de não diminuir, mas, ao contrário, aumentar o volume de cinzas na saída da chama. As cinzas "magnésio-vanádicas" formadas quando da inibi-

ção ao MgO se depositam na turbina e acarretam seu engorduramento progressivo e uma degradação correlativa dos desempenhos da TAG, isto é, de seu rendimento e da potência que ela produziu, que é mecânica ou elétrica, segundo a aplicação. Pode-se definir a "taxa de deposição" das cinzas como a relação entre a massa de cinzas depositada na turbina àquela que aí entra em uma duração determinada. Essa "taxa de deposição", da qual resulta diretamente a velocidade de engorduramento, é um parâmetro complexo que só é acessível pela experimentação, pois além da temperatura e a velocidade da corrente gasosa e das partículas de cinzas em suspensão, depende de numerosos outros fatores difíceis de apreender, tais como: a natureza química das cinzas (composição do combustível); o ângulo de ataque das partículas em relação ao substrato; sua dureza comparada àquela das superfícies de impacto (essas superfícies de impacto são na partida as paredes metálicas descobertas, ou o revestimento superficial, depois as camadas que aí se formam progressivamente), sabendo-se que as propriedades físicas dessas camadas são elas próprias capazes de evoluir em construção de transformações físicas (compactação, densificação) ou químicas das cinzas.

Em particular, essas camadas de depósito são a sede de equilíbrios químicos expostos mais adiante e são, por outro lado, submetidas ao "calcinamento". Este fenômeno que é essencial no envelhecimento dos depósitos, afeta qualquer sólido cristalino levado à alta temperatura em longas durações: este tende a se densificar por redução de sua porosidade, em recristalizar e a endurecer. Por conseguinte, qualquer que seja o método de inibição, a longa permanência das cinzas sobre as peças quentes é capaz de levar ao calcinamento progressivo dos depósitos que se tornam então mais difícil de eliminar.

Anotar-se-á que as partículas de cinzas depositadas sobre os componentes do primeiro estágio turbina e varridas pelos gases de combustão são submetidas a uma temperatura (" T_d ") compreendida entre a temperatura de revestimento (T_p) e a temperatura de chama T_{f1} , e que tende a aumentar, quando T_{f1} aumenta.

Além disso, o calcinamento é acelerado em presença de uma fase fundida que acelera a difusão interna dos átomos. Por outro lado, a temperatura de começo de calcinamento de uma fase é correlacionada à sua temperatura de fusão: quanto menos refratária for a fase, mais ela tenderá a calcinar então, mesmo que ela esteja abaixo de seu ponto de fusão iniciante ou "temperatura de sólido". Isto leva a evitar a presença nas cinzas de metais alcalinos e notadamente sódio. Com efeito, esses metais formam, conforme indicado anteriormente, combinações com SO_3 e V_2O_5 que, além de seu caráter corrosivo, têm pontos de fusão muito baixo. É por isso que um "dessalgamento" impulsionado dos combustíveis é realizado a montante do equipamento de combustão.

A fim de limitar as perdas de exploração acarretadas por um funcionamento muito degradado da máquina, é indispensável que esses depósitos sejam eliminados periodicamente das peças quentes. Dois métodos de limpeza podem ser utilizados para isso:

- a "limpeza a seco" consiste em injetar na turbina dos projéteis constituídos de um material combustível, ligeiramente abrasivo, sem cinzas, que é constituído tipicamente de fragmentos de cascas de nozes de tamanhos calibrados. Sua eficácia supõe, portanto, que a camada de depósito seja bastante friável, não adere às paredes das peças quentes e possa ser desintegrada por esse abrasivo doce. Esse método de restauração dos desempenhos é feito "on line", isto é, com o equipamento em funcionamento e reduzindo eventualmente de modo temporário sua carga. Esse método tem, portanto, um pequeno impacto sobre a disponibilidade da máquina e sobre a produção;

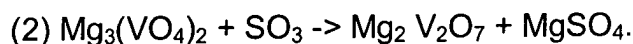
- a "lavagem com água" consiste em injetar na turbina água quente e isenta de sais corrosivos para dissolver e arrastar depósitos de cinzas. Isto supõe que os depósitos comportem uma fase solúvel (tal como o sulfato de magnésio) em quantidade suficiente para desestabilizar, quando de sua dissolução a totalidade da camada de depósito que será então arrastada pela corrente de água de lavagem. Como uma lavagem com água deve ser efetuada "off-line" (isto é, com um equipamento na parada) e requer um

resfriamento impulsionado prévio do equipamento para evitar qualquer choque térmico, ele acarreta uma parada de produção de várias horas; esse método de restauração dos desempenhos tem, portanto, um forte impacto sobre a disponibilidade da máquina e sobre a produção.

- 5 Os inibidores à base de metais alcalino-terrosos (magnésio e cálcio) são muito eficazes na proteção contra a corrosão vanádica. Todavia, a solubilidade muito pequena na água do sulfato de cálcio (CaSO_4), a dureza e a forte aderência dos depósitos que ele forma, tornam inoperantes os processos de limpeza citados acima. Os derivados do cálcio não podem, portanto, ser utilizados, na prática, como inibidores do vanádio.

Os inibidores ao magnésio que são aditivos comerciais muito utilizados apresentam três inconvenientes principais.

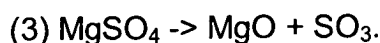
- O primeiro inconveniente é inerente à estabilidade química limitada do ortovanadato $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ em atmosfera sulfatante, isto é, contendo óxidos de enxofre. Com efeito, às temperaturas de serviço do equipamento, esse sal é parcialmente decomposto pelo trióxido de enxofre com produção do sulfato e do pirovanadato, segundo uma reação (2) equilibrada:



- A formação de MgSO_4 é, em si, um efeito antes de tudo positivo, pois a excelente solubilidade desse sal permite a eliminação dos depósitos de cinzas, quando da etapa de lavagem com água, segundo o mecanismo descrito anteriormente. Todavia, o pirovanadato é insuficientemente refratário e se é, portanto, levado a acrescentar um certo excesso de magnésio para deslocar por efeito de ação de massa a reação (2) para a esquerda, o que leva de fato a utilizar uma relação de dosagem "m" = $(\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5)$ molar da ordem de 12,6, o que representa mais do quádruplo da relação estequiométrica da reação (1) que é de 3. Considerando-se massas atômicas do magnésio e do vanádio (respectivamente 24,3 e 50,9), essa relação molar de 12,6 corresponde a uma relação Mg/V mássica de 3 aproximadamente.
- Essa forte superdosagem aumenta o volume de cinzas gerado, agrava, portanto, o efeito de engorduramento e aumenta de novo, além disso, o custo da inibição.

O segundo inconveniente provém do fato de as cinzas à base de magnésio terem intrinsecamente uma "taxa de deposição" elevada sobre as partes quentes e geram, portanto, um engorduramento particularmente rápido da turbina da TAG. Isto é uma característica das fases $\text{MgSO}_4 - \text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ que pode ser verificada por testes de simulação sobre banco queimador, mas, conforme indicado anteriormente, não pode ser deduzida de uma abordagem puramente teórica.

Um terceiro inconveniente é ligado à estabilidade térmica limitada de MgSO_4 . Estabelece-se, com efeito, à alta temperatura um equilíbrio de sulfatação/dessulfatação, segundo a equação (3):



À temperatura crescente, esse equilíbrio é deslocado no sentido endotérmico, isto é, para a direita e MgSO_4 tendo, portanto, a se dessulfatar. No equilíbrio, a taxa de dessulfuração é tanto mais elevada, quanto menor for a concentração em SO_3 (isto é, o teor em enxofre de combustível é baixo). O sulfato de magnésio hidrossolúvel é assim substituído pelo óxido de magnésio que não é solúvel, nem na água, nem no conjunto dos reagentes compatíveis com a integridade das superligas. Por outro lado, como MgO tem uma massa volúmica superior àquela de MgSO_4 (3600 kg/m³ contra 2600 kg/m³), segue-se também uma contração física e uma aglomeração do depósito: este perde sua porosidade e se torna mais difícil de dissolver ou de desintegrar mecanicamente, enquanto que sua tendência ao calcinamento é aumentada por essa densificação. A experiência mostra que a reação de dessulfatação começa para uma temperatura de chama da ordem de 1050 °C aproximadamente. É lembrado que essa temperatura de 1050 °C é superior à temperatura correspondente dos depósitos (" T_d "), o que está de acordo com o fato de a temperatura de dessulfatação de MgSO_4 ser antes de tudo da ordem de 900 °C, esse nível variando com o teor em SO_3 , a partir da reação equilibrada (3). Convém também anotar que a presença de partículas de fuligens incandescentes dentre as cinzas volantes tende a acelerar o fenómeno de dessulfatação. Com efeito, o carbono das fuligens reduz parcialmente MgSO_4 em MgS que é posteriormente oxidado em MgO e SO_x pelo

oxigênio dos gases de combustão. Enfim, uma vez que o depósito foi dessulfatado em sua massa, sua ressulfatação, que é termodinamicamente possível em caso de baixa da temperatura ou de aumento do teor em enxofre do combustível, é muito lenta, em razão da estrutura compactada das camadas de MgO que reduz a velocidade da difusão de SO_3 de núcleo.

Os inconvenientes que acabam de ser descritos podem ser resumidos da seguinte forma. Por causa desse fenômeno de dessulfatação de MgSO_4 , a inibição ao magnésio aparece de fato como um processo relativamente complexo, cujo balanço real não é aquele, simples, da reação (1b), mas implica o sistema completo $\text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 - \text{MgO} - \text{MgSO}_4$ e se escreve globalmente (desprezando-se a formação de $\text{Mg}_2 \text{V}_2\text{O}_7$) com o auxílio da seguinte equação:



-> $\text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 + (m-3) (1-d) \text{MgSO}_4 + d(m-3) \text{MgO}$, na qual:

- m é a relação molar $\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$,

- d é a taxa de dessulfatação:

(número de moles de MgO)/(número de moles de MgO + MgSO_4);

- σ é o coeficiente estequiométrico do reagente SO_3 e vale: $(m - 3) (1 - d)$.

O caso "ideal" corresponde ao caso $m = 3$ e $d = 0$ (formação de $\text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8$ sozinho e em condições estequiométricas) e dá de novo a equação (1). Na prática, um valor elevado de m é necessário para minimizar a formação de $\text{Mg}_2 \text{V}_2\text{O}_7$: é preciso assim 12,6 moles de MgO (ao invés de 3 em teoria) por mol de V_2O_5 . Esse aumento do valor de m leva, à temperatura de chama determinada, a uma formação crescente de MgO e, portanto, a um engorduramento crescente. Além disso, à temperatura crescente, o valor d da taxa de dessulfatação aumenta, o que aumenta também a formação de MgO.

Os três efeitos, que acabam de ser descritos, de decomposição parcial dos vanadatos, de dessulfuração do sulfato de magnésio e de calcinamento progressivos das cinzas serão designados na sequência e de for-

ma genérica pela expressão "reações (secundárias) de pós-inibição". Globalmente, essas reações secundárias de pós-inibição fazem com que, quando a temperatura de chama ultrapassa um nível da ordem de 1090 °C (para fixar as ideias), os depósitos de cinzas à base de magnésio não podem ser mais eliminados das peças quentes, nem por lavagem com água, nem por limpeza a seco. Essa temperatura de 1090 °C é, portanto, o valor máximo de temperatura de chama compatível com um funcionamento "durável" da máquina, isto é, um funcionamento no qual é possível restabelecer a qualquer momento o estado de limpeza e assim os desempenhos da máquina, sem ter de intervir manualmente. Esse nível de temperatura de 1090 °C fixo, portanto, o rendimento máximo das TAG queimando combustíveis contaminados ao vanádio com uma inibição ao magnésio, então mesmo que as TAG modernas podem funcionar a temperaturas de chama compreendidas entre 1140 °C (TAG de segunda geração ou de "classe E") e 1430 °C (TAG de terceira geração ou de "classe F"), quando o combustível é muito puro.

Em outros termos, a instabilidade à alta temperatura do sulfato de magnésio (MgSO_4) que é a única fase hidrossolúvel das cinzas fixa o limite das estratégias de inibição baseadas na formação de cinzas parcialmente hidrossolúveis e nas quais a "lavagem com água" constitui o modo primário de eliminação dos depósitos. Por outro lado, embora o sulfato de cálcio (CaSO_4) seja muito mais estável termicamente que MgSO_4 e não sofra dessulfatação até 1400 °C, a utilização do cálcio como inibidor deve ser excluída pelas razões evocadas anteriormente.

Um outro inconveniente da inibição ao MgO reside na sensibilidade ao sódio das cinzas magnésio-vanádicas: os traços eventuais de sódio contidos no combustível (sódio residual que permanece após dessalgamento) ou no ar (poeiras de Na_2SO_4 em ambiente industrial ou salpicos de NaCl em ambiente marinho) são transformados em Na_2SO_4 nas chamas e se incorporam às cinzas magnesianas, seja sob a forma de sulfato misto $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ que se funde a 670 °C, seja, devido à forte afinidade existente entre o sódio e o vanádio, sob a forma de vanadato misto $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ que se funde a 570 °C. Esses dois compostos não somente tornam as cinzas

mais fusíveis e agravam os fenômenos de calcinação, mas são também potencialmente corrosivos. No passado, certos fornecedores de aditivos propuseram um aumento substancial da relação de dosagem (Mg/V), até 10 em massa (contra 3, valor habitual) para combater esses dois efeitos ligados ao sódio; todavia, isto agrava em proporção o efeito de engorduramento e a solução industrial preferida consiste em operar um dessalgamento impulsionado do combustível.

Os inibidores à base de níquel são isentos dessas reações secundárias de pós-inibição. Com o NiSO_4 é termicamente instável e se decompõe desde 600-700 °C, as cinzas são exclusivamente constituídas de ortovanadato de níquel e, embora totalmente insolúveis na água, essas cinzas são não somente refratárias, mas também muito friáveis e não aderentes. Elas são, portanto, facilmente eliminadas por limpezas a seco, até mesmo por lavagens com água, que permitem arrastar essas partículas sólidas fora da turbina. A ausência de reações secundárias de pós-inibição, que dispensa superdosar muito o inibidor, contribui também para os ganhos de desempenho obtidos com esse inibidor em termos de potência e de rendimento. Todavia, o inconveniente maior do níquel é de ordem econômica, esse metal sendo uma "matéria-prima estratégica" cara, cujo curso pode flutuar em grandes proporções no decorrer dos meses.

Por conseguinte, um método de inibição com desempenho do vanádio deve, além de uma proteção eficaz das peças quentes, satisfazer a outros critérios essenciais ligados à otimização do rendimento e da "operação e manutenção" das máquinas. Esses critérios, em número de quatro, são:

- um custo moderado do inibidor;
- um rendimento de máquina elevado: a inibição deve ser operante às temperaturas de chama elevadas para se beneficiar plenamente do potencial de rendimento das TAG modernas;
- desempenhos "duráveis": o engorduramento das peças quentes pelas cinzas deve ser o mais lento possível e reversível, este último termo significando que o estado de limpeza das peças quentes deve poder ser

restaurado em um âmbito normal de manutenção, sabendo-se que a noção de reversibilidade do engorduramento acompanha a supressão ou pelo menos a redução das "reações secundárias de pós-inibição", tais como definidas mais acima;

- 5 - uma boa disponibilidade do equipamento: o método de limpeza primária utilizada deve limitar as indisponibilidades de máquina, o que incita a utilizar limpezas a seco.

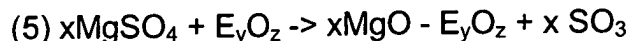
É preciso, todavia, anotar que as lavagens com água, feitas com intervalos muito espaçados, continuam um modo de limpeza secundária interessante. Com efeito, por um lado, produzem um resultado similar àquele de uma limpeza a seco, por efeito de acionamento mecânico das partículas de cinzas pela corrente aquosa. Por outro lado, elas permitem eliminar periodicamente as fases ricas em sódio mencionadas mais acima, que tendem a se acumular e a modificar as cinzas de forma deletéria.

- 15 Considerando-se os limites dos métodos de inibição atuais, é, portanto, desejável dispor de um novo método de inibição, de acordo com quatro critérios enumerados mais acima. Assim, a finalidade da invenção é de propor um inibidor capaz de: (I) prender eficazmente o vanádio, (II) gerar cinzas que tenham uma taxa de deposição mínima e sejam facilmente elimináveis, de preferência por um processo "on-line" (tal como a limpeza a seco), enfim (III) assegurar essas duas funções até uma temperatura limite a mais elevada possível.

A requerente descobriu então que era possível e particularmente vantajoso utilizar para isso certos óxidos mistos ao magnésio.

- 25 No que se segue, designa-se por "óxido misto ao magnésio" uma combinação entre MgO e um segundo óxido que deriva de um outro elemento E e anotado como E_yO_z , no qual y e z são dois inteiros positivos. Os óxidos mistos considerados têm por fórmula genérica: $xMgO-E_yO_z$, na qual x é um inteiro que vale 1, 2 ou 3, segundo a natureza do segundo óxido.

- 30 Esses óxidos E_yO_z são, por um lado, capazes de reagir com $MgSO_4$ à alta temperatura, segundo a reação (5) para formar SO_3 e um "óxido misto ao magnésio":

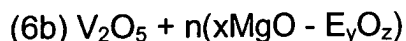


Por outro lado, o óxido misto ao magnésio assim formado é capaz de reagir com V_2O_5 para formar, em uma faixa de composição E/Mg/V definida, o ortovanadato $\text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8$, segundo o balanço reacional (6):



A reação (6) representa a reação de inibição estequiométrica de V_2O_5 que, contrariamente à reação (4), relativa ao inibidor MgO sozinho, não faz mais intervir SO_3 .

10 Em presença de um excesso de óxido misto em relação à estequiometria, o balanço se escreve:



$\rightarrow \text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 + 3 [(\text{x}-1)\text{MgO} - \text{E}_y\text{O}_z] + (n-3) (\text{xMgO} - \text{E}_y\text{O}_z)$, na qual n é superior ou igual a 3.

15 O segundo óxido exerce assim o duplo papel de "sequestrante" de MgO face SO_3 , depois de "doador" de MgO face V_2O_5 .

O parâmetro m que foi definido anteriormente como a "relação de inibição molar" ($\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) vale: $m = n \cdot x$.

20 Cada um desses óxidos mistos $\text{xMgO} - \text{E}_y\text{O}_z$ constitui, portanto, um inibidor de V_2O_5 utilizável em atmosfera sulfato (isto é, rico em óxido de enxofre), pois elimina qualquer interferência dos óxidos de enxofre no processo de inibição. Os elementos "E" que apresentam esse comportamento são aqueles das colunas seguintes da classificação periódica: IIIa, IVa (com exceção do carbono), IIIB (notadamente o boro e o alumínio), IVB (notadamente o titânio e o zircônio), VIII (notadamente o ferro) ou a série dos

25 lantanídeos (notadamente o cério). O termo "óxido misto ao magnésio" é uma designação geral que pode abranger, segundo a natureza de E, um sal (tal como um borato, um silicato), um óxido duplo (tal como as espinelas MgAl_2O_4 e MgFe_2O_4 ou uma solução sólida (tal como $\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ ou $\text{MgO}-\text{CeO}_2$).

30 Nessa lista, foi constatado que os óxidos mistos ao magnésio, nos quais o segundo óxido E_yO_z pertence ao grupo: B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 geram com V_2O_5 cinzas particularmente friáveis, não aderentes e refratárias

(portanto, pouco sensíveis à calcinação). Esses sistemas de inibição permitem, por conseguinte, se livrar das reações de pós-inibição e as cinzas que eles formam são facilmente elimináveis tanto por abrasão mecânica doce (limpeza a seco) quando por arrastamento por lavagem com água.

5 Os óxidos mistos ao magnésio correspondentes a esses quatro "segundos óxidos" são:

- para B_2O_3 : $3 MgO - B_2O_3$ ($x = 3$, $y = 2$, $z = 3$)

- para Al_2O_3 : $MgO - Al_2O_3$ ($x = 1$, $y = 2$, $z = 3$)

- para Fe_2O_3 : $MgO - Fe_2O_3$ ($x = 1$, $y = 2$, $z = 3$)

10 - para SiO_2 : $2 MgO - SiO_2$ ($X = 2$, $y = 1$, $z = 2$).

Por outro lado a requerente observou que:

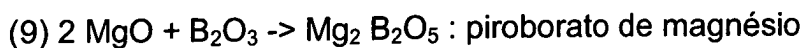
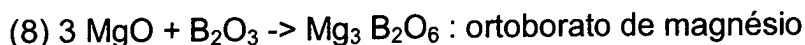
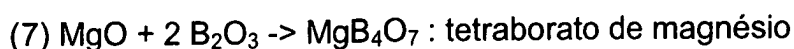
- o excesso de óxido de magnésio em relação à estequiometria que é necessária na prática para deslocar a reação (6b) para a direita é muito limitado; nessa reação, esse excesso é quantificado pelo parâmetro "n" que pode ser considerado, por exemplo, compreendido entre 3 e 4,5;

- a temperatura de sólido das cinzas aumenta, de forma monótona, em função de "n" a partir de um valor superior a $1074^\circ C$ ($n = 3$; reação (6), cinzas ricas em OV e pobres em óxido misto) para atingir a temperatura de sólido de $xMgO - E_yO_z$ puro ($n = \infty$), a qual, para o conjunto dos quatro óxidos mistos preferidos, é muito elevada; em outros termos, não forma eutético entre os três produtos de reação (6b) e, quanto mais se acrescenta óxido misto, mais o ponto de fusão do começo das cinzas aumenta. Isto abre a via à utilização de temperaturas de chama mais elevadas do que no caso da inibição clássica ao MgO .

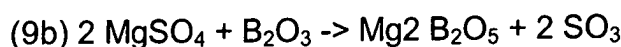
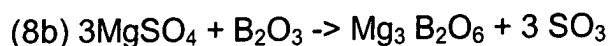
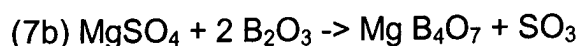
25 Em particular, a requerente estabeleceu que a utilização do óxido misto ao magnésio e ao boro $Mg_3B_2O_6$ permite maximizar as vantagens que acabam de ser descritas.

O óxido bórico B_2O_3 reage rapidamente e quantitativamente a quente com MgO para formar, segundo a relação atômica (Mg/B), o tetraborato de magnésio MgB_4O_7 ("TB"), o piroborato de magnésio $Mg_2B_2O_5$ ("PB") ou o ortoborato de magnésio $Mg_3B_2O_6$ ("OB"). Esses sais podem ser escritos também respectivamente $MgO-2B_2O_3$, $2MgO-B_2O_3$ e $3MgO-B_2O_3$ e resultam

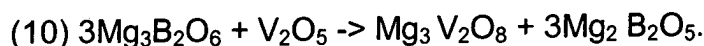
das seguintes reações:



5 B_2O_3 é também capaz de reagir com o sulfato de magnésio MgSO_4 para formar SO_3 :



10 Por sua vez, o pentóxido de vanádio reage rapidamente e quantitativamente com os boratos de magnésio para dar vanadatos de magnésio. No caso do ortoborato de magnésio, V_2O_5 é assim convertido em ortovanadato de magnésio:



15 O ortoborato de magnésio é, portanto, um inibidor do vanádio segundo essa reação que corresponde à reação geral (6) na qual a fórmula " $\text{MgO} - \text{E}_y\text{O}_z$ " se identifica a " $3 \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ". A rapidez do conjunto dessas reações permite uma estabilização rápida da composição das cinzas nos gases de combustão.

20 A utilização de B_2O_3 apresenta, além disso, três vantagens.

A primeira vantagem ligada à utilização de B_2O_3 como segundo óxido reside nas propriedades notáveis de antideposição das cinzas desenvolvidas à alta temperatura pelo piroborato e pelo ortoborato de magnésio e que foram descobertas pela requerente. Essas propriedades asseguram ta-

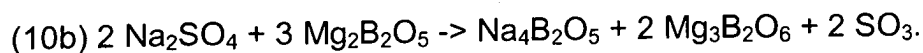
25 xas de deposição particularmente baixas das cinzas sobre as peças quentes. Testes em banco queimador em durações de 250 a 500 horas mostraram, por exemplo, uma taxa de deposição em média 8 vezes menor no caso de uma inibição com boro que em uma inibição sem boro (isto é, em uma inibição por MgO sozinho). A existência dessas propriedades excepcionais

30 de antideposição é um fato surpreendente; com efeito, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ e $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ são bem-conhecidos por seus desempenhos lubrificantes a frio e são utilizados a esse respeito como aditivos antidesgaste em certos óleos para engre-

nagens metálicas. Todavia, por um lado, esse comportamento dos boratos de magnésio supõe a existência de fortes cargas mecânicas e, por outro lado, o mecanismo colocado em jogo é a formação de uma película de boreto metálico com baixo coeficiente de atrito na superfície das paredes metálicas colocadas em contato: a formação desse boreto por redução do boro (III) só pode ser feita na ausência de ar, no meio do lubrificante, que, por sua natureza hidrocarbonada tem efetivamente propriedades redutoras. Essas condições de baixa temperatura e de meio não aerado são, portanto, muito afastadas das condições muito quentes e muito oxidantes que prevalecem no meio dos gases de combustão de um equipamento térmico.

Um corolário dessas propriedades de antideposição é que não é necessário reproduzir exatamente a estequiometria do óxido misto $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, isto é, considerar a relação $(\text{MgO}/\text{B}_2\text{O}_3)$ igual a 3, mas que é possível considerar para essa relação dos valores superiores a 3, isto é, utilizar misturas $(3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$, contanto que a percentagem molar de boratos de magnésio (ortoborato e piroborato) nas cinzas formadas seja pelo menos igual a 33%. Com efeito, nessas condições, o excesso de magnésio não combinado ao boro e que se acha sob a forma de mistura $(\text{MgO} + \text{MgSO}_4)$ nos gases de combustão não é capaz de dar origem às reações indesejáveis de pós-inibição sobre as peças quentes, pois o depósito das cinzas é então muito pequeno.

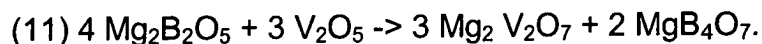
A segunda vantagem considerável dos inibidores magnésio-borados, particularmente em relação a MgO , reside na manutenção de seu desempenho em presença de uma quantidade notável de sódio. Com efeito, quando o sódio está presente no combustível (ou no ar de combustão) e se acha, após combustão incorporativa, nas cinzas sob a forma de Na_2SO_4 , ele reage com B_2O_3 , mesmo em presença de magnésio, para formar o borato de sódio $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ que não é corrosivo, contrariamente aos sulfatos e aos vanadatos duplos formados na inibição ao MgO . Essa reação pode se escrever:



Foi assim constatado que a proteção pelo inibidor magnésio-

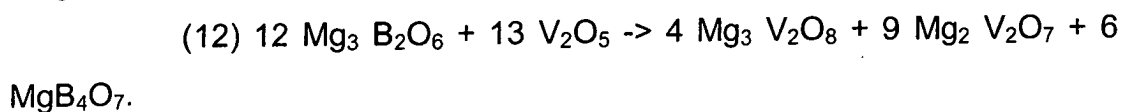
borado continua eficaz para uma relação molar ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$) que vai até 0,5 (seja uma relação atômica (Na/V) que vai também até 0,5) e que as cinzas formadas permanecem friáveis e não aderentes apesar de um ligeiro endurecimento. Por outro lado, quanto mais o teor em boratos de magnésio nas cinzas for elevado e menos esse efeito de endurecimento será perceptível. Essa aptidão para neutralizar o sódio e em suprimir seus efeitos nefastos é uma vantagem considerável dos inibidores magnésio-borados, que abre a via à supressão da operação de dessalgamento dos combustíveis.

Enfim, a terceira vantagem reside no fato de ter sido constatado que o piroborato de magnésio $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, subproduto da reação de inibição (10) e que lhe é também rico em magnésio, reage ele próprio com V_2O_5 com formação de pirovanadato de magnésio:



Uma molécula de piroborato de magnésio está assim em condições de converter 0,75 mol de V_2O_5 em piroborato de magnésio.

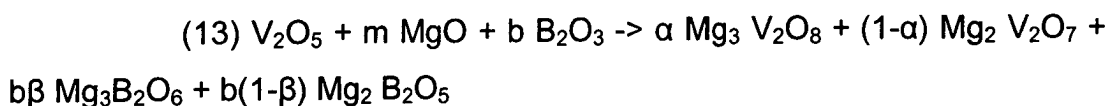
As cinzas formadas ($\text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_7$ e MgB_4O_7) não são corrosivas à alta temperatura e, embora o ponto de fusão do tetraborato de magnésio não seja muito elevado (995 °C), ele se situa acima da temperatura de parede das peças quentes. Por conseguinte, essa reação entre o piroborato de magnésio e V_2O_5 permite evitar que uma subdosagem acidental do inibidor magnésio-borado acarreta uma corrosão vanádica à alta temperatura, o que constitui uma vantagem importante ao plano da segurança da inibição. Essa reserva de inibição" é consequente, pois, considerando-se a reação (11), cada átomo de magnésio permite, graças a esse papel "de inibidor de fornecimento" exercido pelo piroborato de magnésio, neutralizar não 0,11 de mol de V_2O_5 (segundo a reação (10)), mas a 0,36 mol de V_2O_5 , segundo o balanço global:



Contrariamente a MgSO_4 , a orto e o piroborato de magnésio são termicamente muito estáveis e têm, além disso, pontos de fusão elevados (1312°C e 1330°C respectivamente) o que torna sua utilização particular-

mente vantajosa para o acesso a temperaturas de chama muito elevadas.

Visando apreender o alcance dos inibidores magnésio-borados, convém analisar o balanço químico geral de uma inibição de V_2O_5 operada em presença de MgO e B_2O_3 . Partindo de um mol de V_2O_5 , a reação a mais geral se escreve:



na qual:

- m designa a relação molar MgO/V_2O_5 : $m = (2 + \alpha) + b(2 + \beta)$;
- b designa a relação molar B_2O_3 / V_2O_5
- α é a fração de V_2O_5 convertida em $Mg_3 \text{ V}_2O_8$ e $(1 - \alpha)$ a fração convertida em $Mg_2 \text{ V}_2O_7$ ($0 \leq \alpha \leq 1$)
- β é a fração de B_2O_3 transformada em $Mg_3 \text{ B}_2O_6$ e $(1 - \beta)$ a fração transformada em $Mg_2 \text{ B}_2O_5$ ($0 \leq \beta \leq 1$)

A figura anexada indica, na ausência de sódio, os produtos formados, segundo um diagrama m-b traçado a partir dos resultados da requere.

A figura compreende uma primeira linha 1 que representa o conjunto dos pontos, verificando a relação: $m = 2 + b$.

A zona 10, situada sob a linha 1 de equação $m = 2 + b$, corresponde a um estado de funcionamento desfavorável no qual as cinzas são corrosivas e muito fusíveis por conseguinte de um forte defeito de magnésio. Forma-se aí, em função de m e b, tetraborato e metavanadato de magnésio. Além disso, para m inferior a $(1 + 0,5 b)$, resta mesmo V_2O_5 e/ou B_2O_3 livres.

A figura anexada compreende uma segunda linha 2 que representa o conjunto dos pontos que verificam a relação : $m = 3 + 2b$.

Na zona 20 situada entre a linha 1 e a linha 2, forma-se pirovanadato de magnésio (ponto de fusão: 980 °C), piroborato de tetraborato de magnésio (ponto de fusão: 995 °C). Esse domínio corresponde a um estado de funcionamento sem corrosão, mas com a formação de cinzas que não são líquidas à temperatura de revestimento T_p das peças quentes, mas que têm uma certa tendência a se calcinar.

A figura anexada compreende uma terceira linha 3 que representa o conjunto dos pontos que verificam a relação: $m = 3 + 3b$.

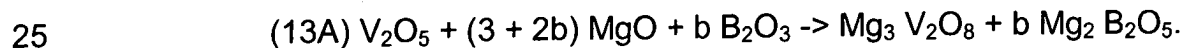
A zona 40 situada acima da linha 3 corresponde a um estado de funcionamento sem corrosão, mas engordurando, pois há um forte excedente de magnésio (não combinado ao boro), que pode se sulfatar para produzir cinzas que conterão, portanto, não somente $Mg_3 V_2O_8$ e $Mg_3 B_2O_6$, mas também $MgSO_4$ e MgO pelo jogo das reações de pós-inibição.

A zona 30 que está compreendida entre as linhas 2 e 3 e inclui essas duas linhas é vantajosa, pois aí se formam ortovanadato e uma mistura de metaborato e de ortoborato de magnésio ($\alpha = 1$ e $0 \leq \beta \leq 1$ na equação (13)). Esse domínio corresponde a um estado de funcionamento que assegura uma inibição com formação de cinzas refratárias e uma baixa taxa de deposição.

Em particular, é proposto um processo de funcionamento de um equipamento térmico que compreende uma câmara de combustão alimentada com um combustível contaminado ao vanádio e ao enxofre. Alimenta-se também a câmara de combustão com boro e magnésio, em quantidades tais que os produtos de combustão compreendem o ortovanadato de magnésio, e óxido misto ao magnésio e ao boro, notadamente seja o ortoborato de magnésio, seja o piroborato de magnésio.

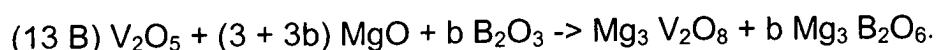
Preferencialmente, as relações molares do magnésio m e do boro b verificam a relação: $3 + 2b \leq m \leq 3 + 3b$.

A linha 2 corresponde à composição $Mg_3 V_2O_8 - Mg_2 B_2O_5$ das cinzas (correspondendo a $\alpha = 1$ e $\beta = 0$ na reação (13)):

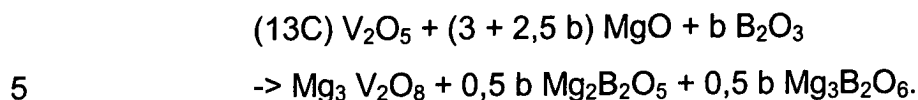


A quantidade mínima de MgO a introduzir para chegar a converter V_2O_5 exclusivamente em $Mg_3 V_2O_8$ vale, portanto: $m = 3 + 2b$. Por exemplo, para $b = 1$, tem-se $m = 5$, que deve se comparar com o valor de 12,6 da relação molar (MgO/V_2O_5) necessária na inibição clássica (equação (4)).

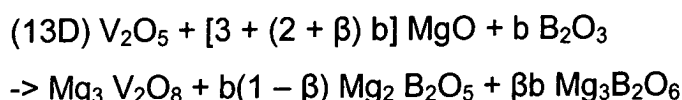
A linha 3 corresponde à composição final $Mg_3 V_2O_8 - Mg_3 B_2O_6$ das cinzas (correspondente a $\alpha = 1$ e $\beta = 1$ na reação (13)):



Pode-se também ajustar o valor de m entre $(3 + 2b)$ e $(3 + 3b)$ e considerar, por exemplo, $m = 3 + 2,5 b$ (correspondente a $\alpha = 1$ e $\beta = 0,5$ na reação (13)):



O caso o mais geral na zona 30 corresponde ao balanço:



Isto é, $m = 3 + (2 + \beta)b$, na qual β está compreendido entre 0 e 1.

10 A partir de (13D), a percentagem molar em boratos de magnésio (OB + PB) nas cinzas se escreve:

$$\% \text{ de boratos} = 100 [b(1-\beta) + b \beta] / [1 + b(1-\beta) + b \beta] = 100 b / (1 + b).$$

15 O efeito de antedeposição das cinzas sendo função do teor em boratos de magnésio (fases OB e MB) nos produtos de reação, é, portanto, possível de ajustar esse efeito, agindo sobre o valor do parâmetro b .

Assim:

20 - o teor mínimo em boratos de magnésio de 33 % nas cinzas para assegurar o efeito de antedeposição, ponto já mencionado, corresponde a b superior ou igual a 0,5;

- para um valor de $b = 1$, as cinzas se compõem de 50 % de boratos de magnésio e 50 % de ortovanadato de magnésio;

- para $b = 3$, tem-se 75 % de boratos de magnésio e 25 % de ortovanadato de magnésio.

25 As condições de dosagem observadas como sendo os melhores desempenhos são aquelas representadas pelo ponto correspondente a: $b = 3$ e $m = 9$. Isto corresponde precisamente à situação na qual o inibidor é $Mg_3 B_2 O_6$ (reação (10) ou reação (13A) com $b = 3$). Nesse caso, as cinzas contêm, em mols, 75 % de boratos de magnésio e 25 % de ortovanadato de magnésio, seu ponto de fusão é da ordem de 1200 °C e a taxa de deposição é, então, reduzida de aproximadamente 88 % em relação à utilização de MgO sozinho.

30

No que se segue, a dosagem com teores correspondentes a: $b = 3$ e $m = 9$ (colocando em jogo o inibidor $Mg_3B_2O_6$) será considerada como caso de referência para a inibição modificada ao boro.

5 Duas outras dosagens interessantes são aquelas correspondentes aos pontos:

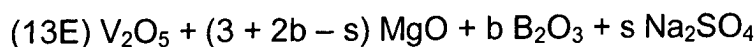
$b = 1$ com $m = 6$; e

$b = 2$ com $m = 8$.

As relações molares de magnésio m e boro b são assim escolhidas preferencialmente e respectivamente iguais a 3 e 9, ou a 1 e 6, ou a 2 e 8.

Visando a conter o custo da inibição e a emissão de poeiras, o parâmetro b deve ser limitado, por exemplo, ao valor 3,5. Assim, a relação molar do boro b está compreendida vantajosamente entre 0,5 e 3,5, de preferência entre 1 e 3.

15 Enfim, em presença de uma quantidade não desprezível de sódio definida pela relação molar $s = (Na_2SO_4/V_2O_5)$, é possível reduzir a relação $m = MgO/V_2O_5$. Com efeito, a captura de Na_2SO_4 sob a forma de $Na_4B_2O_5$ consome boro (segundo a reação 10b) que não poderá, portanto, formar o óxido misto ao magnésio e ao boro com MgO . Em particular, no caso em $\beta = 0$ que corresponde aos valores mínimos da relação m (pontos próximos da linha 2 de equação $m = 3 + 2b$), tem-se:



-> $Mg_3 V_2O_8 + (b - s/2) Mg_2 B_2O_5 + s/2 Na_4B_2O_5 + s SO_3$, seja: $m = 3 + 2b - s$ (ao invés de $m = 3 + 2b$).

25 Para atenuar o endurecimento das cinzas causado pela presença de sódio, poder-se-á aumentar o valor de b , o que permite aumentar a percentagem de boratos de magnésio nestas.

Assim, é proposto, de acordo com um primeiro aspecto, um processo de funcionamento de um equipamento térmico que compreende uma câmara de combustão alimentada com um combustível contaminado ao vanádio, ao enxofre e eventualmente ao sódio. Em particular, alimenta-se também a câmara de combustão com boro e magnésio, em quantidades tais

que as relações molares do sódio $s = \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, do magnésio $m = \text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ e do boro $b = \text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ verificam a relação $m \geq 3 + 2b - s$, de maneira que os produtos de combustão compreendem ortovanadato de magnésio, óxido misto ao magnésio e ao boro e eventualmente borato de sódio.

5 De preferência, as relações molares do magnésio m , do boro b e do sódio s verificam a relação : $3 + 2b - s \leq m \leq 3 + 3b - s$.

De preferência, as relações molares do magnésio m , do boro b e do sódio s verificam a relação : $m = 3 + 2,5 b - s$.

10 Em particular, pelo menos uma parte do boro e do magnésio que alimenta a câmara de combustão pode estar sob a forma de óxido misto ao magnésio e ao boro.

De acordo com um modo de aplicação, forma-se também, a montante ou na câmara de combustão, um óxido misto ao magnésio e ao alumínio. A reação de inibição (14) pelo aluminato de magnésio MgAl_2O_4 se escreve:

(14) $\text{V}_2\text{O}_5 + n \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 + 3 \text{Al}_2\text{O}_3 + (n-3) \text{MgAl}_2\text{O}_4$ e nas condições estequiométricas:

(14b) $3 \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 + 3 \text{Al}_2\text{O}_3$.

A alumina Al_2O_3 e a espinela MgAl_2O_4 têm pontos de fusão de 20 2045 °C e 2020 °C respectivamente. Uma outra vantagem da utilização, como inibidor, de MgAl_2O_4 formado *in situ* ou a montante de chamas, reside na redução da taxa de deposição, graças ao ligeiro efeito de erosão induzido pelas partículas de Al_2O_3 nascentes e à propriedade que à alumina de decompor à alta temperatura um certo número de sulfatos metálicos que participam do engorduramento, até mesmo a corrosão, das peças quentes.

25 De acordo com um modo de utilização, forma-se também, a montante ou na câmara de combustão, um óxido misto ao magnésio e ao ferro. A reação de inibição (15) pelo óxido misto MgFe_2O_4 se escreve:

(15) $\text{V}_2\text{O}_5 + n \text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + (n-3) \text{MgFe}_2\text{O}_4$

30 e nas condições estequiométricas

(15b) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3 \text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$.

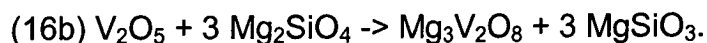
A hematita (Fe_2O_3) e a espinela MgFe_2O_4 têm pontos de fusão

de 1596 °C e 1722 °C, respectivamente. Uma outra vantagem da utilização da espinela $\text{Mg Fe}_2\text{O}_4$ como inibidor reside na redução das emissões de fumaças; com efeito, o ferro (III) exerce no meio das chamas o papel de catalisador de oxidação dos agregados carbonados, isto é, sujeiras, a quantidade

5 de ferro mínimo necessário para se conseguir esse efeito sendo de algumas dezenas de ppm.

De acordo com um modo de aplicação, forma-se também, a montante ou na câmara de combustão, um óxido misto ao magnésio e ao silício. A reação de inibição (16a) pelo óxido misto Mg_2SiO_4 se escreve:

10 (16) $\text{V}_2\text{O}_5 + n \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_3 \text{V}_2\text{O}_8 + 3 \text{MgSiO}_3 + (n-3) \text{Mg}_2\text{SiO}_4$
e nas condições estequiométricas:



O meta-silicato (MgSiO_3) e orto-silicato (Mg_2SiO_4) têm pontos de fusão de 1557 °C e 1888 °C respectivamente. A utilização de orto-silicato de

15 magnésio Mg_2SiO_4 como inibidor, permite, além da elevação do ponto de fusão das cinzas refratárias, retardar muito seu calcinamento, isto devido ao fato de a velocidade de cristalização extremamente lenta de MgSiO_3 . Assim, a incorporação de orto-silicato de magnésio no inibidor permite uma eliminação mais fácil dos depósitos e confere a possibilidade de prolongar a duração

20 de funcionamento da máquina antes de operar uma limpeza.

As reações de inibição dos diferentes óxidos mistos expostos anteriormente são, portanto, as reações (10), (14), (15) e (16).

Essas reações devem ser comparadas com a reação (4) de MgO com V_2O_5 no decorrer da qual MgSO_4 (que se decompõe a partir de

25 900 °C) é formado.

Pode ser vantajoso associar diferentes "óxidos mistos ao magnésio" ao ortoborato de magnésio considerado como inibidor majoritário, para criar formulações do tipo " $3\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3/x\text{MgO}-\text{E}_y\text{O}_z/x'\text{MgO}-\text{E}'_y\text{O}_z/\dots$ ", visando acumular o conjunto das vantagens citadas anteriormente. Acrescentam-se assim, ao efeito antideposição de B_2O_3 , várias outras funções operacionais ligadas às propriedades físico-químicas respectivas dos segundos óxidos. Por essa razão, essas misturas de óxidos mistos ao magnésio podem

30

ser qualificadas de inibidores multifuncionais.

Tratando-se do preparo dos "óxidos mistos ao magnésio" e de suas misturas, e independentemente do lugar, onde são sintetizados (nas chamas ou a montante destas), partir-se-á de reagentes químicos definidos, à base de magnésio e do segundo elemento. Assim, o óxido misto ao magnésio pode ser formado na câmara de combustão, por reação entre dois reagentes introduzidos a montante da câmara de combustão, ou a partir de pelo menos um precursor introduzido a montante da câmara de combustão. Esses reagentes podem ser escolhidos dentre aqueles que, por decomposição, formam respectivamente os óxidos MgO e E_yO_z com exclusão de outros produtos corrosivos. Pode, portanto, tratar-se dos seguintes compostos:

- para o magnésio: o óxido, o hidróxido, o nitrato, o carbonato, um alcóxido, um sulfonato, um carboxilato, etc;
- para o elemento E: o óxido, o hidróxido ou o ácido (segundo a natureza química de E), o nitrato, o carbonato, um alcóxido, um sulfonato, um carboxilato, etc.

No caso em que o segundo óxido é SiO_2 , é possível por outro lado, partir seja de um orto-silicato de tetra-alquila de fórmula $Si(OR)_4$ e, em particular, o TEOS (terta-etil-orto-silicato) no qual R é o grupamento etila, seja de um óleo silicone ou poli(dialquil)siloxano que é caracterizado por um encadeamento de grupos siloxanos ($-Si-O-Si-$), no qual cada átomo de silício (tetravalente) é também ligado a grupos alquilas.

De acordo com suas propriedades (estado físico e solubilidade), esses reagentes químicos de base podem ser estocados sob a forma dissolvida em um solvente aquoso ou orgânico ou sob a forma emulsionada ou em suspensão estabilizada (conforme indicado mais longe) nesse solvente e podem ser introduzidos no equipamento, seja no nível das câmaras de combustão, seja no nível do "circuito-combustível" que é o circuito através do qual o combustível é injetado nos fornos.

Tratando-se dos inibidores à base de MgO e B_2O_3 , pode-se partir de um derivado do magnésio do tipo "overbased sulfonato" ou "overbased carboxilato". No que se segue, considera-se para fixar as ideias, o caso de

um "overbased carboxylate". A expressão "overbased carboxylate"(isto é, "carboxilato superenriquecido em metal) é utilizada na química dos óleos de lubrificação e designa-se uma formulação na qual um ácido carboxílico é combinado a uma quantidade superestequiométrica de metal (o magnésio no caso precedente). Um método clássico de preparo desse carboxilato superenriquecido em metal é, por exemplo, a série das seguintes etapas: (I) dissolver em um solvente petrolífero ligeiramente volátil um ácido carboxílico, (II) colocar em suspensão, sob agitação, nesse meio um forte excesso de um composto do metal que é, em geral, o óxido, o hidróxido, o carbonato ou o bicarbonato, (III) acrescentar um catalisador que é, por exemplo, um álcool (que favorece o transporte das espécies metálicas não-oleófilas), (IV) aquecer o conjunto agitado, a uma temperatura superior a 50 °C e inferior a 200 °C e (V) completar, a essa temperatura, a neutralização do metal em excesso por borbulhamento de gás carbônico. O carboxilato (ou sulfonato) superenriquecido em magnésio assim obtido será em seguida boratado por introdução de ácido bórico em proporções adequadas e agitação durante várias horas entre 50 e 200 °C. Alternadamente, pode-se acrescentar ao carboxilato (ou ao sulfonato) superenriquecido em magnésio assim obtido, um composto do boro lipo-solúvel, tal como um borato de alquila de fórmula genérica (alq)₃B, por exemplo, o borato de etila (C₂H₅)₃B.

Tratando-se de Al₂O₃, pode-se utilizar, por exemplo, um carboxilato de alumínio ou uma dispersão em uma fração orgânica, de micro ou nanopartículas de alumina anidra ou hidratada AlO(OH).

Enfim, tratando-se de Fe₂O₃, é possível obter carboxilatos notadamente talatos (sais de ácido graxo do ferro) ou de realizar suspensões estáveis de micro ou nanopartículas de Fe₂O₃ em solventes contendo uma fração hidrocarbonada.

A partir desses reagentes químicos de base, dois métodos de preparo são possíveis:

- síntese do óxido misto realizada *in situ*, isto é, diretamente na câmara de combustão do equipamento de combustão, por reação de pelo menos dois reagentes introduzidos a montante dessa câmara de combustão.

Nesse caso, os reagentes químicos que acabam de ser mencionados são estocados a montante do forno do equipamento de combustão e injetados, em proporções e quantidades convenientes, seja em um ponto do circuito combustível onde serão intimamente misturados ao combustível com o auxílio de um misturador estático ou dinâmico, seja diretamente no forno. A noção de "proporções convenientes" se refere às relações entre o magnésio e os segundos óxidos (parâmetro "x"), enquanto que aquela de "quantidades convenientes" se refere à relação de dosagem Mg/V (parâmetro "m");

- síntese de óxido misto ou de precursores a montante do forno do equipamento. A partir dos reagentes químicos mencionados anteriormente, sintetiza-se e estoca-se a montante do equipamento de combustão, seja o óxido misto ou a mistura de óxidos mistos, seja um precursor desse óxido misto ou precursores dessa mistura de óxidos mistos. O termo de "precursores" faz referência a uma combinação (ou a um conjunto de combinações) que contém magnésio e "segundo elemento" sem ser necessariamente um composto químico definido do magnésio e do segundo elemento e que produz nas chamas o óxido misto ao magnésio desejado. Esses precursores são, por exemplo, sol-géis, ou outras estruturas nanométricas. O óxido misto ou seu precursor, assim preparado e estocado, é injetado, em quantidade conveniente, seja diretamente no forno, seja em um ponto do circuito combustível, onde ele é intimamente misturado ao combustível com o auxílio de um misturador estático ou dinâmico.

Para se obter uma eficácia ótima da inibição, o óxido misto, e, em particular, o óxido misto ao magnésio, podem estar sob a forma nanométrica. Pode ser notadamente vantajoso sintetizar óxidos mistos ou precursores sob a forma de partículas muito divididas ou, de preferência, sob a forma de substâncias nano-estruturadas, de acordo com um dos seguintes métodos:

- a mecano-síntese ou a mecanoativação feita seja (I) diretamente no meio do solvente aquoso ou hidrocarbonado no qual os nano-produtos formados serão veiculados para o equipamento de combustão, seja (II) sob ar ou sob atmosfera controlada com colocação em suspensão posterior dos

nano-produtos formados nesse solvente aquoso ou hidrocarbonado;

- os métodos de "química doce", tal como o método sol-gel, incluindo a variante de Pecchini (descrita na patente US 3 330 679) ou de Cipollini (descrita na patente US 4 654 075), métodos à base de nitratos fundidos, o método das "emulsões secas" (descrito na patente US 4 908 338) que

será interrompido antes da fase de destilação do corte hidrocarbonado, etc.

Com efeito, esses compostos nano-estruturados são particularmente reagentes face ao vanádio nas chamas e se prestam a dispersões aquosas ou hidrocarbonadas extremamente finas e muito estáveis. Para assegurar as funções de colocação em suspensão e de estabilização, pode-se utilizar aditivos dispersantes, tais como polímeros de "estrutura de pente" ("comb polymers"), isto é, cuja estrutura comporta um "arcabouço" hidrófilo e "dentes" lipófilos ou vice-versa, por exemplo, o poli(hidróxi-etil)-metacrilato (PHEMA).

- De acordo com um aspecto, aplica-se o processo descrito anteriormente para inibir a corrosão pelo óxido de vanádio do equipamento térmico, em presença eventualmente de sódio.

De acordo com um aspecto, protege-se contra a corrosão vanádica os materiais metálicos, cerâmicos ou compósitos de um equipamento de compósitos de um equipamento de combustão que é, por exemplo, uma turbina a gás e que queima combustíveis contaminados ao vanádio associado ou não ao sódio em uma relação molar $s = (\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{V}_2\text{O}_5)$, fornecendo ou formando no forno desse equipamento um inibidor constituído por uma mistura de boratos de magnésio e eventualmente de óxido de magnésio, tal como:

- (I) a relação molar $(\text{B}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5)$ é igual a b;
- (II) a relação molar $m = (\text{MgO} / \text{V}_2\text{O}_5)$ está compreendida entre $(3+2b-s)$ e $(3+3b)$ e

(II) b está compreendido entre 0,5 e 3,5.

- Preferencialmente, o par (b, m) vale (3,9), (1,6) ou verifica a relação $m = 3 + 2,5 b$. Mais preferencialmente, o par (b, m) vale (3,9).

Esses inibidores são qualificados de inibidores bifuncionais, pois,

além de sua função de anticorrosão, eles melhoram as condições de funcionamento da máquina e, em particular, seu rendimento, sua potência e sua manutenção, graças a uma modificação favorável das cinzas.

De acordo com um outro modo da invenção, fornece-se ou forma-se no forno desse equipamento um inibidor constituído por um ou vários
5 óxidos mistos ao magnésio, cujos segundos óxidos E_yO_z são, por um lado, e principalmente B_2O_3 e, por outro lado, um ou vários outros óxidos escolhidos preferencialmente na lista: Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 , com relações molares " $x = MgO/E_yO_z$ " iguais a: 3, 1, 1 e 2 respectivamente.

Essas formulações multifuncionais são caracterizadas pela as-
sociação de ortoborato de magnésio a um ou vários dos seguintes três óxi-
dos mistos: (I) a espinela $MgAl_2O_4$ visando minimizar a taxa de deposição
das cinzas graças ao efeito de erosão induzido pelas partículas de Al_2O_3
nascentes e reduzir o engorduramento por certos sulfatos metálicos (tais
15 como $CuSO_4$, $ZnSO_4$) presentes no estado de impurezas nos gases de combustão; (II) a espinela $MgFe_2O_4$, visando a reduzir a emissão de fuma-
ças, graças ao efeito catalítico do ferro (III) sobre a combustão das sujeiras;
e (III) o orto-silicato de magnésio, visando retardar seu calcinamento e, por-
tanto, prolongar eventualmente o funcionamento da máquina antes de ope-
20 rar uma recolocação em limpeza desta.

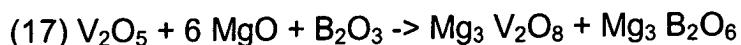
O método primário de recolocação em limpeza do equipamento é a limpeza a seco por injeção de abrasivo doce e tal como descrito anteri-
ormente, a lavagem com água sendo um modo de recolocação em limpeza secundária.

Para melhor ilustrar a invenção, vários modos de realização são
25 descritos a seguir. As concentrações em ppm (partes por milhão) dos metais devem ser consideradas sob a forma mássica.

Primeiro exemplo de realização da invenção

Uma turbina de classe E destinada à produção de eletricidade
30 tem uma potência térmica de 360 MW (seja uma potência elétrica da ordem de 120 MW) e uma temperatura de chama regulada e, 1090 °C. Ela queima, em contínuo, em pleno regime, um combustível petrolífero pesado, cujo teor

- em vanádio é da ordem de 40 a 50 ppm. A corrosão vanádica é inibida na partida pela injeção de 120 a 150 ppm de magnésio ($\text{mg/V} = 3$ em massa) que são acrescentados ao combustível sob a forma de carboxilato de magnésio. O combustível bruto contém na partida 50 ppm de metais alcalinos e é
- 5 dessalgado por lavagem com água, de forma a atingir um nível de (sódio + potássio) de 0,7 ppm, à entrada da TAG. A TAG é equipada com um dispositivo de limpeza a seco (projéteis utilizados: fragmentos de cascas de nozes) e de um dispositivo de lavagem da turbina (água desmineralizada a 80-90 °C). O operador realiza operações de limpeza a seco duas vezes por dia.
- 10 Todavia, essas limpezas a seco só lhe permitem recuperar uma pequena fração da potência perdida, fração que passa, além disso, de 30 % aproximadamente no começo de ciclo a 10 % aproximadamente em fim de ciclo, devido ao fenômeno de compactação e de calcinamento dos depósitos de MgO/MgSO_4 . O ritmo "nítido" de perda de potência da TAG por efeito de
- 15 engorduramento da turbina se situa em média em torno de 10 % para 7 dias (168 horas) de funcionamento, seja de 0,06 % por hora. O adjetivo "nítido" significa que esse ritmo de perda de potência considera restaurações parciais de potência fornecidas pelas limpezas a seco. Isto determina ao operador operar uma lavagem turbina precisamente a cada 7 dias que, portanto, é
- 20 a duração de um "ciclo de produção" (período entre duas lavagens). A operação de lavagem com água dura aproximadamente 20 horas entre a parada da TAG e seu acionamento. A perda associada de disponibilidade da TAG é, portanto, da ordem de:
- $$20/(168+20) = 11\%.$$
- 25 Essas condições de operação e manutenção pouco favoráveis levam ao operador a substituir o inibidor à base de carboxilato de magnésio por um inibidor $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ que é produzido *in situ* nas chamas por injeção no combustível de uma solução hidrocarbonada de um "carboxilato superenriquecido em magnésio" e boratado (em inglês : "borated overbased magnesi-
- 30 um carboxylate"), na qual as relações molares $b = \text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ e $m = \text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ valem respectivamente 1 e 6. A reação estequiométrica de inibição é a reação (13b) na qual $b = 1$ e $m = 6$:



A relação de inibição prática ($\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) é escolhida igual a 6 em mols (isto é, sem margem em relação à relação de inibição teórica da reação (17)).

- 5 O operador conserva a frequência biquotidiana das limpezas a seco que permitem, dessa vez, recuperar a cada vez 80 % em média da potência perdida entre duas limpezas consecutivas. O ritmo médio de perda de potência da TAG é diminuído de um fator 5. O operador realiza daí para a frente uma lavagem a cada 500 horas e consegue-se, por conseguinte, um
- 10 ganho de disponibilidade de sua máquina de: $(20/188 - 20/520) \sim 7\%$ em relação à situação anterior, aumentando consideravelmente seu rendimento e sua produção elétrica devido ao fato de a perda de potência ser 5 vezes menos rápida ao longo de um ciclo de produção.

2º exemplo de realização da invenção

- 15 A TAG é do mesmo modelo que aquela do primeiro exemplo e o inibidor de partida é também um carboxilato de magnésio. A TAG tem uma temperatura de chama regulada também em 1090 °C. Ela é equipada com dispositivos de limpeza a seco e de lavagem da turbina idênticos àqueles do exemplo 1 e o operador realiza também operações biquotidianas de limpeza
- 20 a seco. Todavia, o combustível pesado contém apenas 10 ppm de vanádio. O ritmo "nítido" de perda de potência da TAG se situa em média em torno de 10 % para 20 dias (480 horas) de funcionamento, seja 0,02 %/hora. O operador opera uma lavagem da turbina a cada 20 dias que é, portanto, a duração de um "ciclo de produção". O operador deseja aumentar de 30 °C a
- 25 temperatura de chama de sua TAG, visando ganhar em potência e em rendimento. Para essa finalidade, ele substitui o inibidor à base de carboxilato de magnésio por um inibidor à base de ortoborato de magnésio. Este é preparado também por introdução no combustível de uma solução hidrocarbonada de um "carboxilato superenriquecido em magnésio" e boratado (borated "overbased carboxylate") na qual as relações $b = \text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ e $m =$
- 30 $\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ são escolhidas dessa vez mais elevadas e valem 3 e 9, isto visando aumentar o teor em boratos de magnésio nas cinzas e reduzir o acú-

mulo de cinzas. A reação estequiométrica de inibição é a reação 10. A relação de inibição molar "m" é escolhida igual a 9 (isto é, sem margem em relação à relação de inibição teórica da reação (10)). O operador conserva a frequência biquotidiana das limpezas a seco. Ele constata que, com o novo

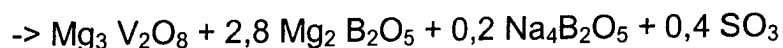
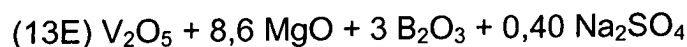
5 valor de 1120 °C de T_f e a inibição ortoborato de magnésio, o ritmo "nítido" de perda de potência é sensivelmente inalterado (0,02 %/hora). O operador realiza no caso também uma lavagem a cada 500 horas. Ele aumenta consideravelmente o rendimento e a produção elétrica de sua máquina protegendo sua integridade e sem degradar-lhe a disponibilidade.

10 3º exemplo de realização da invenção

Uma TAG de 120 MW de potência elétrica (40 MW elétricas) queima um combustível pesado que é contaminado por 50 ppm de vanádio. Todavia, o combustível pesado entregue é muito viscoso e contaminado, além disso, por 75 ppm de sódio que não é totalmente retirado pela unidade

15 de tratamento do combustível a montante da TAG, o teor em sódio à saída desta e à entrada da TAG sendo de 9,1 ppm, seja uma relação molar $s = (Na_2SO_4/V_2O_5)$ igual a 0,40. Visando combater o efeito corrosivo adicional dos metais alcalinos, o operador decide utilizar um inibidor magnésio-borado, ajustando a relação MgO/B_2O_3 em conformidade com a reação

20 (13E), na qual a relação $b = (B_2O_3 / V_2O_5)$ é considerada igual a 3. A reação (13E) se escreve nesse caso:



Para assegurar uma inibição correta com essa formulação, deve-se, portanto, praticar uma injeção suficiente para assegurar uma relação

25 de inibição molar MgO/V_2O_5 superior ou igual a 8,6 e deve-se ter no combustível inibido: uma relação molar MgO/B_2O_3 de $8,6/3 = 2,87$. A percentagem de cinzas magnésio-boradas nas cinzas é igual a: $2,8/(1 + 2,8 + 0,2) = 70 \%$.

30 O inibidor pode ser preparado a partir de nano-partículas de $Mg_3 B_2O_8$ formadas pelo método de Cippolini (patente US número 4 654 075) em suspensão em hidrocarboneto do tipo querdano. O operador chega assim a

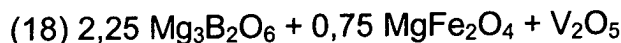
proteger sua máquina do efeito corrosivo de Na_2SO_4 e V_2O_5 , aumentando consideravelmente seu rendimento e sua produção elétrica.

4º exemplo de realização da invenção

5 Uma TAG de 120 MW de potência térmica (40 MW elétricos) queima um combustível pesado que é contaminado por 51 ppm de vanádio, mas é, por outro lado, muito aromático, pois contém um teor bem forte em "High Cycle Oil" (HCO) utilizado como estabilizante dos asfaltenos contidos nesse combustível.

10 Em consequência de uma emissão importante de fumaças negras, o operador decide substituir seu inibidor à base de magnésio por um inibidor misto 75 % $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ - 25 % MgFe_2O_4 .

A reação estequiométrica de inibição se escreve:



15 A relação de inibição teórica é $(\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5) = 7,5$.

O teor em ferro no combustível inibido pode ser calculado da seguinte forma:

por quilograma de combustível, tem-se 51 mg de vanádio que representam 0,001 átomo desse metal que se transforma na combustão em
20 0,0005 mol de V_2O_5 . A reação de inibição (18) forma: $0,0005 \cdot 0,75 \cdot 2 = 0,00075$ átomo de ferro sob a forma de Fe_2O_3 . Tem-se, portanto, no combustível: $0,00075 \cdot 58 = 0,035$ g, seja 35 mg de elemento ferro por quilograma de combustível, quantidade suficiente para reduzir a opacidade das fumaças a um nível aceitável.

25 Esse inibidor multifuncional é produzido pelo processo das "emulsões secas" (patente US nº 4 908 338), no qual partículas contendo, por exemplo, em proporções molares: 55,6 % de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 33,3 % de H_3BO_3 e 11,1 % de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ são colocadas em suspensão estabilizada em uma fase hidrocarbonada para formar precursores dos dois óxidos mistos e são intro-
30 duzidas nas chamas por injeção no circuito combustível.

REIVINDICAÇÕES

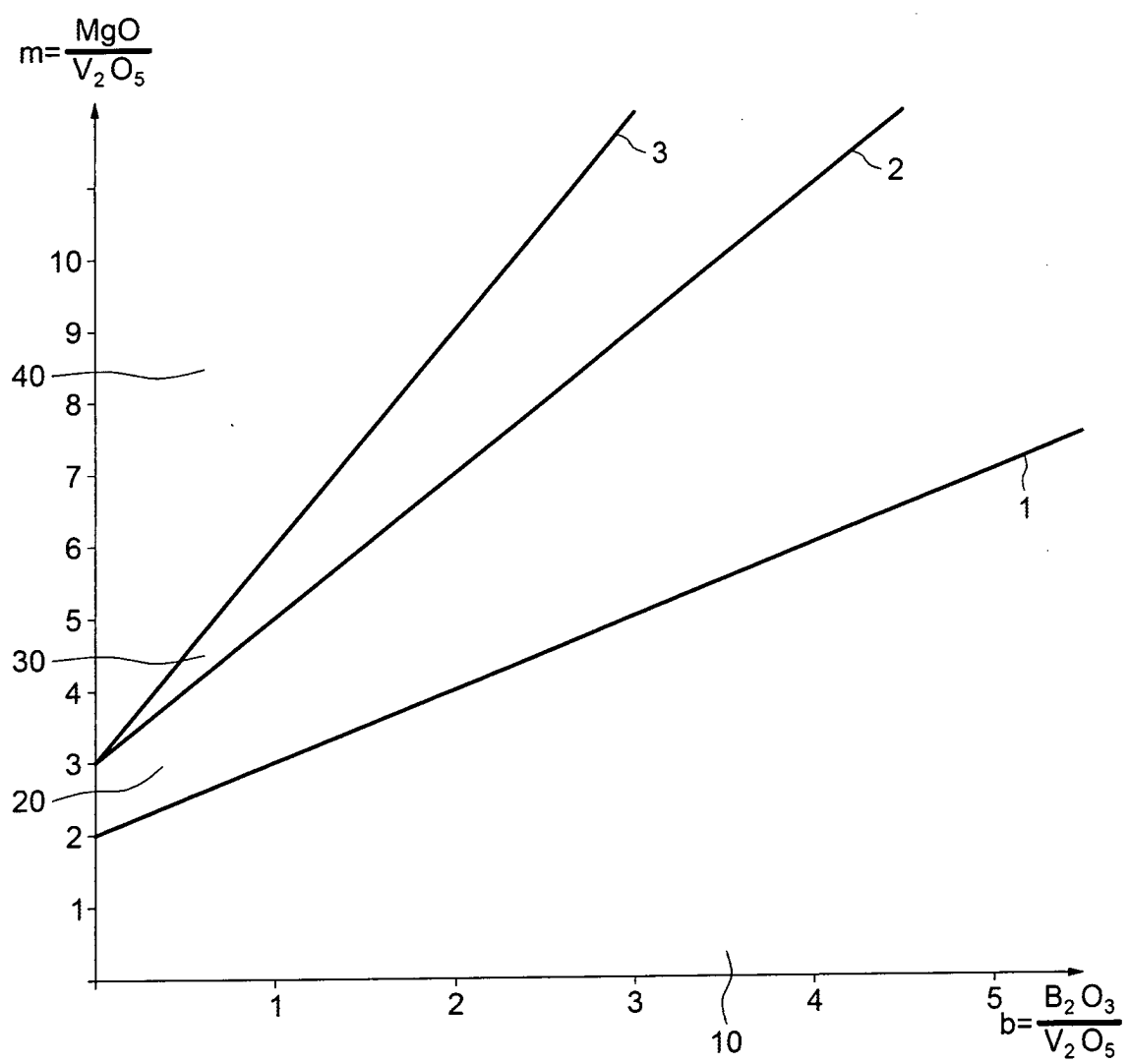
1. Processo de funcionamento de um equipamento térmico, compreendendo uma câmara de combustão alimentada com um combustível contaminado ao vanádio, ao enxofre e eventualmente ao sódio, no qual se alimenta também a câmara de combustão com boro e magnésio, em quantidades tais que as relações molares do sódio $s = \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, do magnésio $m = \text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ e do boro $b = \text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ verificam a relação $m \geq 3 + 2b - s$, de maneira que os produtos de combustão compreendam ortovanadato de magnésio, o óxido misto ao magnésio e ao boro e eventualmente borato de sódio.
2. Processo de funcionamento, de acordo com a reivindicação 1, no qual as relações molares do sódio, do magnésio e do boro verificam também a relação: $m \leq 3 + 3b - s$.
3. Processo de funcionamento, de acordo com a reivindicação 2, no qual a relação molar do boro b está compreendida entre 0,5 e 3,5, de preferência entre 1 e 3.
4. Processo de funcionamento, de acordo com uma das reivindicações precedentes, no qual as relações molares do boro b e do magnésio m são escolhidas iguais a 3 e 9, ou a 1 e 6, ou a 2 e 8.
5. Processo de funcionamento, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, no qual as relações molares do boro b e do magnésio m verificam a relação: $m = 3 + 2,5.b - s$.
6. Processo de funcionamento, de acordo com uma das reivindicações precedentes, no qual pelo menos uma parte do boro e do magnésio que alimenta a câmara de combustão está sob a forma de óxido misto ao magnésio e ao boro.
7. Processo de funcionamento, de acordo com a reivindicação 6, no qual o óxido misto ao magnésio e ao boro está sob a forma nanométrica.
8. Processo de funcionamento, de acordo com uma das reivindicações precedentes, no qual se forma também, a montante ou na câmara de combustão, um óxido misto ao magnésio e ao ferro e/ou um óxido misto ao magnésio e ao silício e/ou um óxido misto ao magnésio e ao alumínio.

9. Processo de funcionamento, de acordo com a reivindicação 8, no qual o óxido misto ao magnésio é formado na câmara de combustão, por reação entre dois reagentes introduzidos a montante da câmara de combustão.

5 10. Processo de funcionamento, de acordo com a reivindicação 8, no qual o óxido misto ao magnésio é formado na câmara de combustão, a partir de pelo menos um precursor introduzido a montante da câmara de combustão.

10 11. Processo de funcionamento, de acordo com uma das reivindicações 8 a 10, no qual o óxido misto está sob a forma nanométrica.

12. Utilização do processo, como definido em uma das reivindicações 1 a 11, para inibir a corrosão pelo óxido de vanádio do equipamento térmico, em presença eventualmente de sódio.

FIG.1

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE FUNCIONAMENTO DE UM EQUIPAMENTO TÉRMICO E UTILIZAÇÃO DESSE PROCESSO PARA INIBIR A CORROSÃO VANÁDICA".**

- 5 A presente invenção refere-se a um processo de funcionamento de um equipamento térmico compreendendo uma câmara de combustão alimentada com um combustível contaminado ao vanádio, ao enxofre e eventualmente ao sódio. Em particular, alimenta-se também a câmara de combustão com boro e magnésio, em quantidades tais que as relações mo-
- 10 lares do sódio $s = \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, do magnésio $m = \text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ e do boro $b = \text{B}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ verificam a relação $m \geq 3 + 2b-s$, de maneira que os produtos de combustão compreendam ortovanadato de magnésio, o óxido misto ao magnésio e ao boro e eventualmente borato de sódio. A invenção refere-se também à utilização desse processo para inibir a corrosão pelo óxido de va-
- 15 nádio do equipamento térmico, em presença eventualmente de sódio.