(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 543 530**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **82 06710**

(51) Int Cl³ : C 01 B 33/20; B 01 J 21/16; C 01 B 33/32; C 03 C 1/02.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 15 avril 1982.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 40 du 5 octobre 1984.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *DUFOUR Pascal.* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Pascal Dufour.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :**

(54) Procédé de préparation de silicates mixtes métal-alcalin nouveaux et de silicates métalliques complexes pour verrerie et catalyseurs.

(57) Le but de la nouvelle invention est la fabrication de nouveaux silicates mixtes métal-alcalin pour compositions vitrifiables avec utilisation d'une partie des sous-produits dans la composition vitrifiable pour obtenir du verre ou de la mousse de verre.

L'invention a trait aussi à la fabrication de silicates métalliques complexes contenant plusieurs éléments métalliques greffés sur la même chaîne de silice en faisant réagir un silicate métallique mixte métal alcalin sur un autre sel métallique. Ce composé présente un intérêt dans le domaine de la catalyse.

L'application de l'invention est la fabrication de nouveaux silicates mixtes métal-alcalin pour verre et mousse de verre, ainsi que la fabrication de silicates métalliques complexes pour catalyseurs et pigments.

FR 2 543 530 - A1

Le but de la présente invention est la synthèse de nouveaux silicates mixtes métal-alcalin dans le but de fabriquer soit des compositions vitrifiables nouvelles pour verrerie ou mousse de verre, soit de fabriquer des nouveaux silicates métalliques de part leur structure plus complexe.

Il est connu dans les précédentes demandes de brevets français n° 8I07I89 ou 8II43I6 la préparation de silicates métalliques de Rm compris entre 4 et I0 ainsi que la fabrication de silicates mixtes métal-alcalin de Rma compris également entre 4 et I0 à partir de silicates alcalins de Rma choisit entre 2 et 5. Il est connu également les mélanges de silicates métalliques et de silice dans le brevet FR n° I 486327.

Le Rma, c'est le rapport du nombre de mole de silice sur le nombre de moles d'éléments alcalins du silicate alcalin initial ou ceux contenus dans le silicate mixte formé.

$$Rma = \frac{\text{mole } SiO_2}{\text{mole } Y_2O} \qquad Rm = \frac{\text{mole } SiO_2}{\text{mole } MO}$$

Y est un élément alcalin, MO est un oxyde d'élément métallique excluant les alcalins et compté en cations équivalent à M^{2+}.

Le Rm c'est le rapport moléculaire du nombre de mole de silice sur le nombre de moles d'éléments métalliques comptés en oxyde bivalent MO du silicate métallique où du silicate mixte formé excluant les éléments alcalins.

Dans les demandes de brevet précédentes n° 8I07I89 et 8II43I6 et FR n° 82/00I66, il est cité des silicates mixtes qui sont préparés en deux étapes successivent.

-I°)Formation de silicate métallique de Rm compris entre 4 et I0, à partir de silicate alcalin qui précipitera dans une solution contenant la quantité nécessaire de sels métalliques et d'acide libre complémentaire de telle sorte que l'on obtienne le dit silicate.

-2°) Ensuite dans une deuxiéme étape ce silicate mixte est attaqué par une base assez forte telles que les hydroxydes alcalins, les aluminates ou les métaborates alcalins de telle sorte que la quantité des dites bases alcalines ne dépasse pas la moitié de la quantité des bases alcalines présentes dans le silicate alcalin initial de départ.

Hors il vient d'être observé que les silicates métalliques préparés par le procédé précédement décrit dans les dites demandes peuvent réagir à l'étape n° 2 avec des silicates alcalins dans les mêmes

Proportions que les bases fortes telles que les hydroxydes alcalins les aluminates et analogues, soit plus précisément dans la quantité équivalente comptée en hydroxyde alcalin correspondant au maximun à la moitié des éléments alcalins comptés en hydroxyde alcalin présent au départ dans le silicate alcalin ayant servi à la préparation du silicate métallique. Ceci est du à la structure essentiellement linéaire du silicate métallique. L'attaque d'un silicate métallique obtenu dans le procédé décrit FR n° 2 458517 par du silicate alcalin ne donne pas les mêmes résultats, la réaction n'est pas totale et la filtration est plus difficile car il reste du silicate alcalin en solution n'ayant pas réagit en grande quantité. Ceci est du aux structures des silicates métalliques qui sont différentes. Dans le I° cas il se forme des silicates métalliques à chaine linéaire, tandis que dans le 2° cas il se forme des chaines cycliques qui n'ont pas du tout les mêmes propriétés chimiques en suspension dans une solution.

Par contre, il a été observé qu'il était possible d'attaquer ces derniers silicates de plomb cycliques par une base suffisament forte tel le que par exemple l'hydroxyde de potassium et analogues de façon à former de nouveaux silicates mixtes ayant un Rma compris entre I et 4 et de Rm inférieur à 4. La quantité de base forte est celle correspondant à la moitié de celle des éléments alcalins du silicate alcalin initial comptés en hydroxyde alcalin.

Ces deux nouvelles observations sont trés intérressantes économiquement et permettent de fabriquer de nouvelles compositions vitrifiables à partir des silicates mixtes ainsi préparer en les fondant seul ou en mélange pour obtenir des verres.

Dans le but d'illustrer davantage ces deux nouveaux produits, voici deux exemples illustratifs mais non limitatifs.

Exemple n° I :

Silicate de plomb-potassium mixte de Rma compris entre 0,2 et 4 à partir de silicate métallique de Rm compris entre 2 et 5.

étape n° I :

Mélanger en une seule fois I55 g de silicate de potassium de Rma = 3,7 à 2I,2 % en SiO_2 et 8,9 % en K_2O, avec 49 g de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ dissous dans 250 cm^3 d'eau agiter fortement (mélangeur) jûs qu'a obtenir une suspension, puis laisser agiter 30 mn.

étape n° 2 :

Ajouter en I5 mn 8 g de potasse dissous dans 30 cm^3 d'eau, puis laisser agiter I5 mn. La filtration du produit mixte obtenu est facile et

fournit un produit ayant 65 % d'humidité et qui pése 84 g sec.
Aprés séchage à l'étuve entre I00 et I40 °C il est obtenu un produit ayant les caractéristiques suivantes :

- SiO_2 = 39,I % massique
- PbO = 39,3 % massique...
- K_2O = 4,3 %
- KNO_3 = II,0 %
- perte au feu I3,5 %

Caractéristiques des eaux méres :

0,03 mole/dm^3 de KOH libre, pour 280 cm^3 d'eaux méres.

Verre obtenu :

- SiO_2 = 44,5 %
- PbO = 44,8 %
- K_2O = I0,7 %

rendements : SiO_2 I00 %, PbO I00 %, K_2O 92 %.

Voici l'exemple n° 2, présentant un silicate mixte nouveau par le fait qu'ils ont un Rm pouvant aller jusqu'à I4 au maximun et qu'ils sont préparés par attaque d'un silicate métallique de Rm compris entre 4 et I0 par un silicate alcalin en quantité précédement énoncée. Cette attaque ne donnent de bons résultats que dans le cas où les silicates métalliques sont préparés selon les demandes de brevets n° 8I07I89, ou 8II43I6 et 82/00I66

Exemple n° 2 :

Silicate mixte de plomb potassium :

étape n° I /

Introduire dans un bécher 45g de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ avec I35 g d'eau. Dissoudre. Ajouter 52,2 cm^3 d'acide nitrique à 4,76 mole/dm^3. Rajouter I00 g d'eau. Introduire d'un seul coup 260 g de silicate de potassium à I9,4 % en SiO_2 et 9,4 % en K_2O. Mélanger énergiquement manuellement(ou mélangeur-mixeur) puis mécaniquement jusqu'à obtenir une suspension, laisser agiter 35 minutes.

étape n° 2 /

Mettre I25 g de silicate de potassium précédent dans une ampoule de coulée, l'ajouter trés lentement au début en veillant à ne pas laisser la viscosité de la suspension augmenter de trop. Stopper l'ajout de si licate si nécessaire plusieurs fois, puis ensuite lorsque le ph a suf fisament augmenté, ajouter plus vite le restant de silicate alcalin soit environ 45 mn d'introduction. Laisser agiter 20 mn, puis filtrer le silicate mixte obtenu. La réaction a été faite à 40 °C, mais d'au-

tres températures conviendraient parfaitement.

Caractéristique de la poudre non lavée aprés séchage à l'étuve II0 °C

- SiO_2 = 55,4 % massique
- PbO = 22,2 %
- K_2O = 8,I %
- KNO_3 = 8,8 %
- perte au feu de 25 à 950°C = I0,3 %

Le produit ayant 59 % d'humidité aprés séchage I36 g de produit sec.

Caractéristiques des eaux méres :

0,43 kg environ d'eau mére ayant une alcalinité de 0,034 mole/dm^3 en potasse libre.

Rendements de la réaction :

SiO_2 = 99,5 % , PbO = I00 % , K_2O = 95 %.

Verre obtenu aprés fusion :

- SiO_2 6I,7 %
- PbO 24,7I %
- K_2O I3,6 %

Il est à remarquer qu'il est possible de mélanger les deux produits de l'exemple n° I et n° 2 en propertion égale pour obtenir un nouveau verre. 50 g de produit de l'exemple n° I est mélangé avec 50 g de l'exemple n° 2 pour donner un verre de composition SiO_2 = 53,2 %, PbO = 34,6 %, et K_2O = I2,I %. Notons que les sels métalliques peuvent être en mélange.

Hélas, il est connu que les nitrates alcalins en se décomposant éméttent des gaz toxiques tel que les oxydes d'azote, c'est pour cela qu'il faut diminuer leur concentration dans les silicates mixtes par lavage, hors il est intéressant lorsque l'on fabrique un silicate de plomb-potassium une faible teneur en nitrate est avantageuse. Il est interessant de savoir aussi que les acétates alcalins peuvent être utilisés comme affinant réducteur dans les compositions vitrifiables, ceci devient particuliérement intéressant lorsque l'on fabrique un silicate de plomb-potassium à forte teneur en nitrate alcalin. En effet il suffit qu'il y ait de l'acétate alcalin dans la composition vitrifiable en quantité inférieure à celle du nitrate alcalin pour obtenir une réduction des oxydes d'azotes par les gaz de décomposition de l'acétate alcalin. Les gaz essentiellement formés sont alors du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'azote qui affinent bien plus rapidement les compositions vitrifiables de ce type. Il est inutile de mettre alors des affinant classiques tels que Sb_2O_3 ou As_2O_3.

Voici deux exemples intéressant décrivant l'utilisations des deux sels alcalins.

Exemple n° 3 :

étape n° I /

Introduire I80 g de nitrate de plomb à 25 % dans un bécher avec 50 cm^3 à 4,85 mole dm^3. Ajouter d'un seul coup 260 g de silicate de potassium à I9,4 % en SiO_2 et 9,4 % en K_2O. agiter vigoureusement lorsque la suspension est obtenue laisser alors agiter 40 mn puis ensuite passer à l'étape n° 2.

étape n° 2 :

Introduire en I0 mn 4 g de potasse dissoute dans 20 cm^3 d'eau, laisser agiter 20 mn puis filtrer sans laver volontairement le précipité, l'humidité est de 60 %.

Caractéristiques du produit A :

- SiO_2 = 46,4 %
- PbO = 27,9 %
- K_2O = 3,2 %
- KNO_3 = I6,5 %
- perte au feu = I4 %

Faire le même produit avec 44, 3 g d'acétate de plomb dissous dans I50 g d'eau avec I4,5 g d'acide acétique pur libre, il est obtenu dans les même conditions le produit B de caractéristiques suivantes.

- SiO_2 = 43,6 %
- PbO = 26,0 %
- K_2O = 3,0%
- CH_3CO_2K = I4,3 %
- perte au feu I3 %

Si cette composition était fondue seul le silicate de plomb serait réduit en plomb.

Il suffit de mélanger par exemple I00 g de A et I00 g de B pour avoir le verre de composition suivante :

- SiO_2 = 54,7 %
- PbO = 32,7 %
- K_2O = I2,5 %

Ceux-ci ne sont que des exemples illustratifs et nullement limitatifs laissant libre cours à l'imagination quand aux combinaisons possibles pourvu que la quantité en mole d'acétate alcalin soit inférieure à celle en nitrate. L'acétate de plomb peut être préparé par attaque du plomb à l'acide acétique en présence d'oxydant (KNO_3;..)

Il est apparu comme interessant aussi la fabrication des mousses de verre à partir de silicate mixte calcium-sodium préparé directement puis déliter en présence d'un pied de cuve précédent. le fait que l'on puisse recycler les eaux nitratées sous produites à l'attaque des calcaires en complétant à l'acide nitrique concentré est trés avantageux, en effet, lorsque les eaux méres sont saturées en nitrate de soude, il est possible d'utiliser en parralléle la même fabrication de silicate mixte de calcium - sodium utilisant un chlorure comme anion et le précipité est faiblement lavé à l'eau. Il suffit ensuite de mélanger les deux composés dans les quantités adéquates et d'ajouter de la poudre de charbon de bois à la composition vitrifiable pour mousse de verre. La dite composition étant chauffée à 800-I000°C et sortie des fours dés qu'elle a gonflée. Cela donne naissance à de bons matériaux d'isolation thermique et phonique.

Exemple n° 4 :

dissoudre 4I,4 g de nitrate de calcium dans I50 cm^3 d'eau, puis ajouter en une fois 245 g de silicate de soude à 29,2 % SiO_2 et 9,2 % en K_2O. Il est obtenu une pate qui se désaipaisit pour donner une sorte de crême infiltrable. Elle est versée, délitée dans I50 cm^3 de solution contenant par exemple 43 g de nitrate de sodium précédent, il est obtenu directement un silicate mixte filtrable d'humidité 60 % et de composition une fois sec :

- SiO_2 = 60,4 %
- CaO = I2,0 %
- Na_2O = 6 % composé C
- $NaNO_3$ = 2I,7 %
- perte au feu = I9,4 %

Il est possible en partant de 28 g de chlorure de calcium dans les mêmes conditions sans laver et sans nitrates d'obtenir le composé D suivant :

- SiO_2 = 67,6 %
- CaO = I3,5 %
- Na_2O = 6,6 %
- NaCl = 7,6 %
- perte au feu = 7,8 %

Mélanger I00 g de D avec I00g de C en y mellant intimement 2,8 g de charbon de bois, de façon à améliorer les qualités de moussage de la composition vitrifiable. Il est obtenu dans le four à moufle aux environs de 900 °C de la mousse de verre qu'il est possible de mouler se

lon la convenance pour l'isolation thermique ou la décoration des plafonds, les colorants pour panneaux en mousse de verre pouvant être obtenus par l'introduction de sels solubles colorants au départ.

Outre les applications en verrerie et pour mousse de verre les silicates mixtes ont une application trés intéressante en synthése notament dans la fabrication de silicates métalliques complexes contenant dans la même molécule, des éléments métalliques et éventuellement des éléments alcalins. Ces silicates complexes ont un intérêt certain dans le domaine de la catalyse, surtout celle en lit fluidisé. En effet, il est connu des mélanges de silice, d'alumine et d'oxydes des métaux de transition de la classification périodique. Mais si l'on veut utiliser un mélange catalytique de différents oxyde, il se crée à l'intérieur des support des déplacements des différends oxydes et une sorte de classement et de ségrégation de ces différends oxydes tendant à réduire l'activité catalytique.

La solution qui va être proposée ci-dessous est une méthode de synthése nouvelle et la fabrication d'un nouveau composé ayant l'avantage d'être une combinaison chimique sur laquelle tout les éléments métalliques seront gréffés sur la même chaine siliceuse. Ce qui développera la catalyse sur lit fluidisé dans le cas ou l'on a besoin d'un mélange d'oxydes métalliques comme agents de catalyse. Ce composé n'est pas un mélange de silicates métalliques mais bien un composé contenant plusieurs éléments métalliques gréffés sur la même molécule.

La méthode de fabrication oblige les éléments métalliques à se fixer comme le manipulateur le désire.

Cette méthode consiste à fabriquer d'abord un silicate métallique comme par exemple ceux indiqués dans les demandes de brevets n° 8I07I89 8II43I6 et 82/00166. Ensuite dans une deuxiéme étape l'ont fait réagir une base suffisament forte dans la limite de la moitié de la quantité des éléments alcalins comptés en hydroxyde alcalin présent dans le silicate alcalin au départ. Ensuite l'on fait réagir cette suspension contenant le silicate mixte dans une solution d'un autre sel métallique différent de celui de départ. Ensuite recommencer une attaque par une base forte et à nouveau verser la suspension dans un autre sel métallique encore différent des deux autres et ainsi de suite de façon à obtenir tous les éléments métalliques gréffés sur la même chaîne de silice ceci à la place et dans l'ordre où on le désire.

Il n'a pas été signalé jusqu'à présent de méthode permettant de réa-

liser hormis des mélanges de silices et de silicates métalliques en mélange dans le brevet FR n° I 486327. La fabrication de silicates métalliques seul ou en mélanges par simple substitution est également connue.

A titre illustratif voici un exemple de fabrication d'un silicate métallique de cuivre, cobalt, nickel. avant de développer cet exemple il est utile de noter que des quantités d'acides libres peuvent remplacer en partie un cation.

Exemple n° 5 :

Silicate de cuivre et de cuivre potassium

étape n° I :

Mettre 33 g de nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$,3 H_2O en solution dans I50 cm^3 d'eau, agiter puis ajouter 33 cm^3 d'acide nitrique à 7,35 mole/dm^3. Introduire ensuite d'un seul coup 260 gde silicate de potassium, SiO_2 I9,4 % et K_2O 9,4 %, bien mélanger et prolonger l'agitation jusqu'à obtenir une suspension pendant 25mn. Le précipité est bleu la solution incolore.

étape n° 2 :

Dissoudre 7 g de potasse dans 50 cm^3 d'eau, puis l'ajouter en I5mn sous agitation dans la solution de l'étape n° I, laisser agiter 25 mn, le Ph étant aux environs de I0 au papier Ph. Le silicate mixte ainsi fabriqué peut être filtré et séché , l'humidité est de 65 % la couleur est bleue.

Silicate de cuivre et de cobalt puis de cuivre cobalt potassium :

étape n° I :

Introduire la suspension précédente de silicate mixte cuivre potassium dans une solution de nitrate de cobalt contenant I8,2 g de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$, $6H_2O$ dissout dans 80 cm^3 d'eau. Le cobalt vient se fixer obligatoirement sur la chaine siliceuse qui était déja gréffée sur le cuivre. Ce qui est tout l'intérêt.

étape n° 2 :

Avant de continuer laisser décanter puis séparer 80 cm^3 d'eau. Ajouter ensuite a nouveau 7 g de potasse dissoute dans 30 cm^3 d'eau en I0 mn. Le silicate mixte de cuivre cobalt potassium peut être filtrer laver, puis sécher à l'étuve il aurait la composition suivante :

- SiO_2 = 63,I % massique
- CuO = I3,6 %
- CoO = 5,9 %
- K_2O = 7,2 %
- KNO_3 = I,2 %

La perte au feu à 900 °C est de 9,3 %. Il est possible de continuer le greffage d'autres cations métalliques sur ce silicate resté en suspension.

Silicate de cuivre, cobalt, nickel.

Prendre la suspention précédente, l'ajouter en I5 mn dans un solution de nickel contenant I8,2 g de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O pour 50 cm^3 d'eau. Laisser agiter 20 mn, puis filtrer, laver abondament, sécher à l'étuve à I20 °C. Il est obtenu un silicate métallique de cuivre cobalt nickel ayant une humidité de 64 % et la composition massique suivante:

- SiO_2 = 63,9 %
- CuO = I3,8 %
- CoO = 6,0 %
- NiO = 5,9 %
- KNO_3 = I,0 %
- Perte au feu = I0,5 %

Il est possible de continuer d'ajouter des éléments alcalins, et d'autres éléments métalliques de façon à faire le catalyseur qui contiendra tous les éléménts métalliques que l'on désire supportés par la même chaine de silice. Il est à noter que tous les sels solubles sont utilisables à condition qu'il n'y ait pas d'incompatibilités entre les anions et les cations des différents sels. Tous les nitrates sont solubles. Ces silicates métalliques ont un grand intérêt à cause de leurs structures qui assurent une composition parfaitement homogéne interessante pour la catalyse en lit fluidisé et analogue. Il n'a été utilisé dans l'exemple n° 5 que des éléments de transition de la classification périodique mais d'autres éléments peuvent être introduits comme par exemple le calcium, le magnésium, l'aluminium qui selon les propriétés peut être ajouter sous forme de sel soluble d'aluminium à l'étape n° I ou sous forme d'aluminate à l'étape n° 2.

Les structures sont vérifiés difficilement, les deux méthodes de leurs identifications restant l'analyse thermique différentielle à haute température et la résonance magnétique nucléaire sur les produits de silillation des silicates métalliques ainsi obtenus.

Tout les exemples sont illustratif mais non limitatifs. Il est aisé de comprendre que ces nouvelles compositions vitrifiables présente un avantage certain par rapport aux compositions traditionnelles. Les silicates métalliques nouveaux mixte ou non mais contenant au moins un élément de transition ont un grand intéret en catalyse et

aussi pour les pigments.

L'application de l'invention est l'élaboration de compositions vitrifiable pour verrerie et mousse de verre. L'application est aussi la fabrication de silicates métalliques complexes pour la catalyse ou certain pigments.

REVENDICATIONS

-I°) Procédé d'obtention de silicates métalliques mixte métal alcalin caractérisé par ce qu' un silicate métallique de rapport moléculaire Rm silice sur oxyde métallique compté en MO est obtenu de Rm égal 2 à IO puis attaqué par une base assez forte contenant au maximun 0,55 fois la quantité d 'éléments alcalins basiques contenu dans le silicate alcalin initial de façon à obtenir un silicate alcalin de Rma compris entre 0,2 et I4.

-2°) Procédé selon la revendication n° I dans le cas ou le silicate métallique est préparé par substitution de sels métalliques et d'acide libre en quantité complémentaire à la substitution totale du silicate alcalin, caractérisé par le fait que la base forte peut alors être un silicate alcalin soluble.

-3°) Procédé selon la revendication I et 2 caractérisé par ce que dans le cas de sels de plomb soluble tels que avantageusement l'acétate et le nitrate de plomb il est possible avantageusement de laisser une partie des nitrates et des acétates alcalins dans le silicate mixte en mélange de telle sorte que la quantité d'acétate soit inférieure à celle des nitrates.

-4°) Procédé selon la revendication I et 2 caractérisé par ce que l'obtention de mousse de verre est obtenue en laissant des nitrates alcalins dans le précipité en quantité suffisante mélangé avec du charbon.

-5°) Produits nouveaux obtenu par le procédé selon l'une des revendications I, 2, 3 et 4 dans le but d'obtenir des compositions vitrifiables pour la fabrication de verre ou de mousse de verre.

-6°) Procédé d'obtention de silicates métalliques nouveaux selon n° I caractérisés par ce que l'on fait réagir le silicate mixte métal alcalin sur une solution de sels métalliques.

-7°) silicate métallique nouveau obtenu par le procédé selon I, 6, caractérisé par ce qu'il contient au moins deux éléments métalliques différents liés chimiquement sur la même chaine de silice dont au moins un des métaux est un élément de transition de la classification périodique.

-8°) silicate métallique nouveau selon 7 caractérisé par ce que ce silicate complexe contient volontairement et éventuellement des éléments alcalins.