

10137

Número 17.299

"82887"



26 ENE 1928

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

por "Un procedimiento para la pro-

ducción de compuestos de alu-

minio"

A nombre de:

Clay Reduction Company

establecida en:

Chicago, Illinois,

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA.

El presente invento se relaciona con la producción de cloruro de aluminio y alúmina de los compuestos aluminicos, y asimismo con la producción de gelatina de sílice y un residuo rico en potasa soluble.

Con arreglo a dicho invento una materia bruta que contenga aluminio y ordinariamente silicio, a veces también óxidos de potasio, se convierte en unos compuestos de amoníaco, silicio y fluorina, y en fluoruros metálicos, preferiblemente por la acción de fluoruro o bifluoruro de amonio. Al calentamiento se subliman los compuestos de amoníaco silicio y fluorina, juntamente con los compuestos de titanio y de vanadio, si existiesen, permaneciendo los fluoruros metálicos, particularmente los del aluminio y el potasio. El amoníaco se desenvuelve o desarrolla y se recoge. Los compuestos sublimados de amoníaco, silicio y fluorina se tratan con agua y amoníaco, dando gelatina de sílice y fluoruro de amonio, que se saca u obtiene mediante lavado y que se recupera. Los fluoruros metálicos se tratan con un gas seco de ácido clorhídrico y amoníaco, convirtiéndose luego de ese modo en cloruros. El cloruro de aluminio y el fluoruro de amonio se volatilizan y se separan, recuperándose el segundo de ellos, o sea el fluoruro de amonio.



El cloruro de aluminio se puede convertir en alúmina por la acción del agua, si se quiere, y gas clorhídrico se desarrolla y se recupera.

El amoníaco, el fluoruro de amonio y el cloruro de hidrógeno que se desarrollan en diferentes fases del proceso, se vuelven a utilizar en el mismo, aumentándose para substituir a los que se vayan consumiendo. Es necesario suministrar una cantidad esencial de gas de ácido clorhídrico para cada marcha del proceso, puesto que se saca cloro de la reacción de los cloruros metálicos residuales, y también del cloruro de aluminio, si no se convierte en alúmina.

Unas materias brutas convenientes para el

proceso o procedimiento son la bauxita, particularmente la blanca, y la arcilla con poca proporción de óxido de hierro, cal y sosa. El kaolín y la derla sirven perfectamente. También se pueden utilizar las arcillas que contengan feldespato de la clase ortosa, sin descomponer o parcialmente descompuesto. Esas arcillas implican un gran consumo de ácido que se compensa con la producción de abonos de potasa como producto secundario.

La bauxita, especialmente la roja o encarnada, conviene someterla a una reducción preliminar con un gas reductor, como el gas de agua o gas gasógeno, a fin de convertir los compuestos férricos en compuestos ferrosos. La bauxita blanca no requiere generalmente esa reducción. Para el fin que se persigue es particularmente apropiada la bauxita blanca rica en sílice, puesto que la sílice no ejerce ninguna acción inconveniente y se convierte en gelatina de sílice muy valiosa.

Para la mejor comprensión del invento citaremos en detalle algunos ejemplos:

Ejemplo I. Arcilla seca que contenga feldespato se mezcla, recurriendo al efecto a los aparatos holandeses, con una solución de fluoruro de amonio que contenga suficiente fluorina para convertir la sílice en silicio, fluoruro y amoníaco ($\text{Si F}_4(\text{NH}_3)_2$), y los óxidos metálicos en fluoruros. La mezcla se calienta entre unos 34 a 100° C. El fluoruro de amonio se desasocia así en amoníaco y bifluoruro de amonio, atacando este último a la arcilla y reformándose el fluoruro normal que vuelve a descomponerse. Se desprende y se desarrolla gas amoníaco, el cual se recupera. El resultado final de esa reacción es principalmente un monosilicofluoruro ($(\text{NH}_4)_2 \text{Si F}_6$), fluoruros metálicos



y óxidos asimismo metálicos.

La mezcla se evapora hasta que se seque, y el amoniosilicofluoruro se desprende de una tercera parte de su fluoruro como ácido fluorhídrico que convierte completamente los óxidos metálicos en fluoruros. El amoniosilicofluoruro se convierte así en silicio, fluoruro y amoníaco ($\text{Si F}_4 (\text{NH}_3)_2$).

La expresada mezcla se calienta entonces más hasta unos 300°C . volatilizándose así los fluoruros volátiles, principalmente silicio, fluoruro y amoníaco. Los fluoruros de titanio y de vanadio, en caso de que existan esos metales, se volatilizan también, quedando los otros fluoruros metálicos como un residuo. Los fluoruros volátiles se recogen, enfrían y descomponen mediante adición de agua y amoníaco, con una temperatura que se mantenga por bajo de 34°C , a fin de lograr fluoruro de amonio y gelatina de sílice. El fluoruro de amonio se separa mediante agua y se recupera. Después de la volatilización de los fluoruros volátiles se eleva la temperatura de los fluoruros metálicos hasta unos 400 a 500°C ., y un gas reductor se pasa por ellos a fin de que se desplacen cualesquiera fluoruros volátiles y que se reduzcan cualesquiera compuestos férricos que puedan existir.

Si no se reducen los compuestos férricos, un cloruro férrico se puede formar en la etapa siguiente del proceso y puede contaminar al cloruro de aluminio y a la alúmina que de él se deriva. Se introduce entonces en los fluoruros una mezcla de gas de amoníaco y gas de ácido clorhídrico, exenta de humedad, oxígeno libre y dióxido de carbono. Esos gases reaccionan en los fluoruros metálicos, formándose cloruros metálicos y fluoruro de amonio. El cloruro de aluminio y



el fluoruro de amonio se destilan dejando un residuo de cloruros mezclados, incluso cloruro de potasio, adecuado para utilizarse como abono sin ningún tratamiento ulterior.

La mezcla vaporizada de fluoruro de amonio y cloruro de aluminio se enfría entre unos 200 a 300° C., después de lo cual el fluoruro de amonio se solidifica y se desprende. El cloruro de aluminio se enfría por bajo de su punto de ebullición (187° C) y se condensa y recoge.

El cloruro de aluminio se puede convertir en alúmina, si se quiere. La hidrólisis se puede convenientemente efectuar mediante vapor, produciéndose así hidróxido de aluminio con dos moléculas de agua y gas de ácido clorhídrico, que se recupera.

La alúmina se calcina entonces, perdiendo una molécula de agua a unos 3000° C., y la segunda molécula a unos 1000° C.

El gas de ácido clorhídrico se seca mediante ácido sulfúrico, y el ácido sulfúrico diluido se utiliza para la producción de gas de ácido clorhídrico que se consume en el procedimiento o proceso.

Las cantidades de reactivos que se emplean y de productos que se obtienen claro es que dependerá de la cantidad y de la composición de la arcilla inicial. Por ejemplo, suponiendo 120 toneladas de arcilla de la composición:

Alúmina.....	25%
Sílice.....	60%
Oxido ferroso.....	3%
Cal.....	2%
Sosa.....	4%
Potasa.....	6%



Se requerirá una solución que contenga 262 toneladas de fluoruro de amonio para convertir el silicio en amoniosilicofluoruro y los óxidos metálicos en fluoruros metálicos, en la fase siguiente del proceso. En esa parte del proceso se desarrollan o desprenden 79,2 toneladas de gas de amoníaco y 165,6 toneladas de amoniosilicofluoruro se volatilizan. Ese amoniosilicofluoruro se descompone mediante 40,8 toneladas de amoníaco y 172,8 toneladas de agua, formándose 177,6 toneladas de fluoruro de amonio y gelatina de sílice. El fluoruro de amonio sale de la gelatina de sílice, por lavado con agua, y dicha gelatina de sílice se seca, dando 93,6 toneladas.



Para la conversión de los fluoruros metálicos en cloruros se requieren 83 toneladas de gas de ácido clorhídrico y 38,4 toneladas de gas de amoníaco. El residuo de cloruros mezclados es de 31,2 toneladas, que contiene 7,2 toneladas o 23% de potasa (K_2O).

El fluoruro de amonio que se recupera asciende a unas 81,2 toneladas, y juntamente con el fluoruro de amonio obtenido de la gelatina de sílice viene a ser esencialmente igual al fluoruro de amonio empleado en la primer etapa o parte del proceso. El rendimiento de cloruro de amonio es de unas 78 toneladas.

La hidrólisis de esa cantidad de cloruro de aluminio requiere unas 26,5 toneladas de vapor y da 64,6 toneladas de gas de ácido clorhídrico que se seca mediante ácido sulfúrico y se emplea para la conversión de una nueva cantidad de fluoruros metálicos en cloruros, con el aumento de unas 17,6 toneladas de gas de ácido clorhídrico, que corresponde a la cantidad requerida para la formación de los cloruros metálicos residuales.

Las cantidades de gas de amoníaco requeridas para la formación de la gelatina de sílice y la conversión de los fluoruros metálicos en cloruro, son esencialmente iguales al amoníaco que se desprende en la primer parte del proceso, por lo que únicamente es preciso para la substitución del que se consume. El consumo de fluorina se puede compensar agregando espato-fluor a la mezcla.

Ejemplo II.- Bauxita se muele menudamente, reduciéndose si fuese necesario, y una solución de fluoruro de amonio se agrega, después de lo cual se calienta la mezcla por encima de 34°C. , como por ejemplo, entre 34 y 100°C. El agua se evapora luego y la sílice se convierte en amoniosilicofluoruro, y cualquier ácido titánico que exista se convierte también en amoniotitaniofluoruro. El fluoruro de amonio se desasocia o separa en amoníaco y bifluoruro de amonio, por encima de 34°C. , en tanto que el bifluoruro ataca a los óxidos metálicos y a la sílice. La mezcla se calienta entonces hasta unos 300°C. y la reacción se completa, convirtiéndose los óxidos metálicos en fluoruros, y el amoniosilicofluoruro en silicio, fluoruro y amoníaco ($\text{Si}_4(\text{NH}_3)_2$). El amoníaco que se desprende se recoge.

A la terminación de esa reacción la temperatura se eleva hasta unos 300°C. , para que se volatilicen los fluoruros volátiles, principalmente el silicio, fluoruro y amoníaco, los fluoruros de titanio y vanadio, y demás. Los fluoruros volátiles se desplazan completamente pasando gas reductor por el residuo. El gas reductor puede convenientemente ser un gas de gasógeno o de agua cuidadosamente tratado para la obtención de oxígeno libre, agua y dióxido de carbono. El gas se pasa mientras la masa se encuentra con un calor



26

rojo o incipiente, como por ejemplo, entre 400 y 500° C. Los compuestos férricos se reducen así, de suerte que ningún cloruro férrico volátil se produce en la última parte del proceso. El cloruro férrico podría de otro modo contaminar al cloruro de aluminio y a la alúmina derivada del mismo.

Los fluoruros volatilizados, principalmente silicio, fluoruro y amoníaco, se precipitan mediante enfriamiento y se tratan con amoníaco acuoso por bajo de unos 34° C., convirtiéndose así en gelatina de sílice y fluoruro amónico. El amoníaco que se emplea puede ser una parte del desarrollado u obtenido en la primer parte del proceso. El fluoruro de amonio se lava con agua y se utiliza en la etapa de la primer parte de una operación subsiguiente. La gelatina de sílice se seca para dar un producto comercial.



Los fluoruros sin volatilizar, que consisten principalmente en fluoruro de aluminio, se tratan, entre unos 400 y 500° C., con una mezcla equimolecular de gas de ácido clorhídrico y vapor de amoníaco, previa eliminación de la humedad, el oxígeno libre y el dióxido de carbono. Los fluoruros de metales se convierten así en cloruros y se produce fluoruro de amonio. Tanto el fluoruro de amonio como el cloruro de aluminio se volatilizan. El primero de ellos se precipita mediante enfriamiento entre 200 y 300° C., y el segundo se condensa por enfriamiento hasta por bajo de su punto de ebullición.

En el ejemplo I, el fluoruro de amonio que se utiliza en el proceso se recupera completamente excepto por lo que concierne a las pérdidas mecánicas, y el amoníaco que se desprende se vuelve a utilizar en la misma operación o marcha. En general, una pérdida

de ácido fluorhídrico se produce para convertir los compuestos metálicos residuales en cloruro.

Las cantidades de reactivos que se emplean y la cantidad de reactivos y de productos que se obtiene, dependen de la composición aluminosa de la materia bruta, como se comprenderá perfectamente por el expresado ejemplo I.

Aun cuando conviene utilizar fluoruro o bifluoruro de amonio para la producción de fluoruros en la masa de reacción, debe tenerse en cuenta que no nos limitamos a ello, puesto que esa producción se puede efectuar mediante el empleo de ácido fluorhídrico, o de cualquier otra manera conocida. El método descrito ofrece, sin embargo, importantes ventajas. Por ejemplo, se evita la producción de los humos molestos y ponzoñosos del ácido fluorhídrico y de los fluoruros de silicio. Además, el fluoruro de amonio ejerce sólo una acción ligeramente corrosiva en los metales y no ataca a la piel. La ventaja sobresaliente del empleo del fluoruro de amonio es la de regenerarse por completo, excepto en lo que afecta a las pérdidas mecánicas, durante el proceso.

Aun cuando hemos descrito el presente invento en relación con los detalles de unos determinados ejemplos del mismo, debe tenerse en cuenta que esos detalles no limitan el alcance del susodicho invento, excepto en lo que concierne a las reivindicaciones del mismo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 13 de Mayo de 1927, bajo el número 191.267, se acoge a los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.

-:- :- N O T A -:- :-



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de VEINTE años, son los siguientes:

1º - Un procedimiento para la producción de compuestos de aluminio de las materias brutas que contengan aluminio, que consiste en convertir ese aluminio en un fluoruro, el cual se convierte luego en un cloruro.

2º - Un procedimiento para la fabricación de compuestos de oxígeno, del silicio, el aluminio, y otras materias que contengan metales, como el reivindicado en el punto anterior, en el que la conversión de los compuestos de oxígeno en compuestos de fluoruro de amonio y de silicio, en fluoruro de aluminio, y en fluoruro de otros metales, y la volatilización de los compuestos de silicio y amonio, por calentamiento, se combina con la transformación de los fluoruros residuales del aluminio y otros metales, en cloruros, y la separación del cloruro de aluminio de los cloruros restantes, por destilación o de otro modo.

3º - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1º o 2º, que consiste en reducir el contenido de la materia tratada, en compuestos de óxidos de hierro, para la combinación de hierro antes de la conversión en fluoruros, durante ella, o después de la misma.

4º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 3º, que consiste en efectuar la reducción por medio de un gas reductor.

5º - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1º o 2º, que consiste en efectuar la conversión en fluoruros por medio de fluoruro o bifluoruro de amonio.

6º - Un procedimiento como el reivindicado



do en el punto 5°, que se lleva a cabo de tal suerte, con utilización de fluoruro de amonio en una solución continua, que se logra la formación de un bifluoruro.

7° - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1° o 2°, que consiste en calentar la materia prima con una solución de fluoruro de amonio, en concentrarla, y en calentarla después para obtener agua, compuestos de silicio y de titanio, y otros constituyentes volátiles.

8° - Un procedimiento para la fabricación de materias silíceas, como el reivindicado en los puntos 1° o 2°, que consiste en trabajar los compuestos de fluoruro formados de silicio y gelatina de sílice, por ejemplo, mediante tratamiento con agua y amoníaco, y en separar la solución de fluoruro de amonio que así se forma.

9° - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1°, 2°, 3° y 4°, que consiste en tratar los fluoruros metálicos residuales, con un gas reductor anhidro, a fin de reducir el cloruro férrico existente.

10° - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1° o 2°, que consiste en convertir los fluoruros en cloruros mediante tratamiento con cloruro de amonio o amoníaco y cloruro de hidrógeno, por ejemplo, mediante paso por la mezcla de fluoruro caliente.

11° - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1° o 2°, que consiste en pasar por los fluoruros una mezcla de volúmenes iguales de gas de amoníaco y gas de cloruro de hidrógeno, exento de humedad y oxígeno, con una temperatura aproximada o superior a la de desasociación del cloruro de amonio.

12° - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1° o 2°, que consiste en desdoblar o di-



visar con vapor de agua el cloruro de aluminio recibido, y en calcinar después el producto.

13^a - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1^o o 2^o, en el que el consumo de fluorina se hace mediante adición de fluoruro de calcio que por reacción reversible con cloruro de amonio se convierte en fluoruro de amonio y cloruro de calcio.

14^a - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1^o o 2^o, que consiste en mezclar la materia inicial, o de la cual se parta, con una solución de fluoruro de amonio; en hacer su calentamiento hasta más de 44^o C., en evaporar el agua, y en calentar el resto hasta unos 300^o C., a fin de que se formen y se evaporen compuestos de amonio, silicio y fluorina, que se recogen y se tratan con amoníaco y agua al objeto de que se formen y obtengan gelatina de sílice y fluoruro de amonio, después de lo cual se calienta el residuo entre unos 400 a 500^o C., por la destilación de los compuestos de silicio, y se trata con gas de cloruro de hidrógeno anhídrido y amoníaco, a fin de convertir los fluoruros metálicos en cloruros, con formación de fluoruro de amonio, volatilizándose después el cloruro de amonio y el fluoruro de amonio, tras lo cual el fluoruro de amonio se precipita y el aluminio se condensa por enfriamiento continuado.

15^a - Un procedimiento para la producción de compuestos de aluminio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

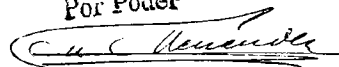
Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 26 de Enero de 1928

P. A.

Alberto de Pizaburu

Por Poder



20