

PATENTE DE INVENCION

B 765

=====

Memoria Descriptiva 250946
sobre:

"Procedimiento de fabricación de óxido de aluminio".

=====

Solicitante: PECHINEY Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques, entidad francesa, domiciliada en 23 Rue Balzac, Paris, Francia.

=====

La presente invención, que resulta de las búsquedas de la señorita Colette BECUE, concierne a un procedimiento de fabricación de óxido de aluminio y se refiere más particularmente a la preparación de una alúmina pura, dispersada.

5

Se conoce bien la preparación de la alúmina dispersada, sea por hidrólisis a alta temperatura del cloruro de aluminio gaseoso en presencia de vapor de agua, sea por oxidación y/o combustión de aluminio sólido, pulverulento o no, o de vapores de alcoholato de aluminio,

10

250946 - 2 -



a temperatura alta y en presencia de óxido o de aire.

5 Las diversas alúminas dispersadas, producidas según los procedimientos entrando en el estado de la técnica, que se utiliza con frecuencia como carga para los cauchos naturales o sintéticos, u otras elastómeras, se caracterizan sin embargo, por una superficie específica externa inferior a $125 \text{ m}^2 / \text{g.}$, y esto, en el caso de las mejores alúminas, más
10 finamente dispersadas, obtenidas según el procedimiento de hidrolisis del cloruro de aluminio, mencionado más arriba.

La Solicitante ha elaborado un procedimiento de fabricación de alúmina dispersada pura, objeto
15 de la invención, caracterizada en lo que presenta una superficie específica externa superior a $150 \text{ m}^2 / \text{g.}$, incluso a $250 \text{ m}^2 / \text{g.}$ y de unos $285 \text{ m}^2 / \text{g.}$ y más.

20 El objeto de la presente invención es también el procedimiento de fabricación de dicha alumina, que consiste en disolver aluminio en mercurio, luego en separarlo de la amalgama así obtenida, y a oxidarla en alúmina por acción de un medio hidratante e incluso oxidante.

25 Los otros objetos de la invención se expondrán en los desarrollos siguientes:

La Solicitante, de una parte, ha encontrado que al enfriarse en medio hidratante, y aún oxidante, soluciones calientes de aluminio en el mercurio, el
30 aluminio que contienen se separa en forma de microcris-



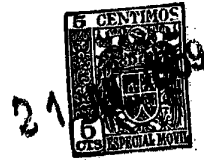
tales que decantan lentamente, se hidratan y se oxidan rapidamente, formando un lecho de alumina encima del mercurio. Dicha alumina, que puede facilmente recuperarse por un sencillo desnatado de la superficie de mercurio por ejemplo, se presenta en forma de una capa blanca impalpable, muy ligeramente azulada; su densidad aparente es muy leve e inferior a unos 10 g. por litro.

Por otra parte, dicha alumina posee las diversas características siguientes : estructura amorfa al examen con los rayos X; pérdida total, en el fuego, de unos 40 %; pérdida de la mitad poco más o menos de su agua a temperatura igual o inferior a 110° C., su estructura quedando siempre amorfa, por otra parte; por calcinación, su estructura evoluciona hacia la forma de alumina theta.

Además, después de calcinarse a 500° C, dicha alumina está prácticamente anhidra y presenta entonces las diversas características siguientes: densidad aparente, después de la dispersión, inferior a 0,10 g/ cm³ y de unos 0,07 g/ cm³ ; superficie específica, por adsorbencia de azoe a - 195° C, superior a 150 m²/ g y de unos 285 m²/ g y más; la forma de su isoterma de adsorbencia de azoe, sin dominio de histéresis, parece significar que dicha alumina no tiene porosidad interna y que la superficie específica, mencionada más arriba, corresponde a la superficie externa de las partículas elementales y conduce a una dimensión de dichas partículas inferior a unos centésimos de micrones y de unos 10 milimicro-

250946

- 4 -



nes - lo que confirma, por otra parte, el examen al microscopio electrónico -, y esto, tan bien antes que después de la calcinación.

5 Los trabajos de la Solicitante, de otra parte, han permitido elaborar un procedimiento de fabricación preferencial, pero no limitativo, de dicha alúmina. Según un procedimiento conocido, se disuelve en el mercurio o en una aleación de mercurio, a cubierto del oxígeno y/o en atmósfera inerte, de
10 argón por ejemplo, bajo presión y a temperatura elevada, aluminio puro o una aleación de aluminio, tal cual, y sin que esta enumeración sea limitativa: silicio-aluminio, ferrosilicio-aluminio, aleaciones de aluminio, carburo de aluminio, residuos de aluminio,
15 etcétera; los únicos metales que, con preferencia, deben excluirse de dichas aleaciones, son los metales alcalinos y/o alcalino-terrosos que, solubles en el mercurio y oxidables, mancharían la alúmina obtenida según el procedimiento, si no se eliminasen por
20 otra parte y previamente.

Según un modo de realización preferencial y no limitativo de la presente invención, la disolución del aluminio en el mercurio se realizará a temperatura superior a 200° C. y, con preferencia,
25 vecina de 300° C, y la concentración de aluminio será tal que la amalgama obtenida a dicha temperatura contendrá del 0,01 al 4 % en peso de aluminio y, con preferencia, del 0,1 % de aluminio poco más o menos.

30 La solución de aluminio en el mercurio, ob-

250946

- 5 -



5 tenida según la invención, se enfría a temperatura inferior a 120° C. y con preferencia comprendida entre 80 y 10° C. (de unos 30° C.), y esto en medio hidratante, incluso oxidante, y por ejemplo, y sin que esta enumeración sea limitativa, en presencia de oxígeno húmedo, aire húmedo, vapor de agua, etcétera.

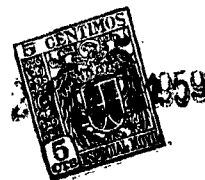
10 Según un modo particular, pero no limitativo, de ejecución de la invención, se extenderá una capa fina de dicha solución enfriada, en atmósfera de aire húmedo. Los micro- cristales, que suben lentamente a la superficie del mercurio, se transforman entonces en alúmina hidratada que flota sobre el mercurio. La capa que se forma de alúmina se recuperará entonces, raspando por ejemplo, la superficie de mercurio a medida que se forma. La Solicitante, en efecto, ha definido que sería preferible no dejar que se forme una capa de alúmina que traspase cierto espesor, por ejemplo, inferior al centímetro, incluso al medio- centímetro, pues si dicha capa se volviese demasiado importante, podría entonces formarse una fina película de mercurio en la superficie de separación alúmina- mercurio, difícil de eliminar más adelante.

25 El procedimiento de fabricación de alúmina dispersada según la invención puede realizarse fácilmente continuamente o discontinuamente. Además, la Solicitante ha demostrado la posibilidad de reemplazar el mercurio por el galio; todos los otros elementos de la presente invención, por otra

30

250946

- 6 -



parte, quedan idénticos. Sin embargo, de una parte, siendo el galio muy escaso y, de otra parte, con motivo del aspecto económico del procedimiento y, además, de la dificultad de eliminación de las hue-
5 llas de dicho galio que pueden, si se presenta el caso, ser arrastradas con la alúmina dispersada obtenida, dado el punto de ebullición elevado del galio, se utilizará con preferencia, según la invención, el mercurio o sus aleaciones.

10 El único fin del siguiente ejemplo, que no es nada limitativo, es ilustrar el procedimiento de obtención de alúmina pura dispersada, objeto de la presente petición.

15 La figura 1, representa un modo de realización discontinua de dicho procedimiento. En la tina 1, se ha previamente introducido cierta cantidad de aluminio en trozos; luego se la llena en 2 por el tubo 3, de altura variable- 2m50, por ejemplo- de mercurio frío; esto establece, en el conjunto del aparato cierta presión. La tina 1 se caldea
20 eléctricamente por la camisa 4, a una temperatura vecina de 300° C, medida por el termómetro 5. La solución caliente de aluminio en el mercurio obtenida se envía por 6 en el arca 7, provista de una
25 circulación de agua y se enfría a temperatura vecina de 30° C, medida por el termómetro 8. A esta temperatura, cristaliza el aluminio disuelto. La suspensión, obtenida entonces, se dirige por 9 hacia un cristizador, que no está representado en
30 la figura, y se extiende bajo una leve espesor; di-

250946

- 7 -



cho cristalizador está abierto, lo que permite establecer con el aire húmedo ambiente una gran superficie de cambio.

5 En la superficie del mercurio se forma lentamente una fina capa de alúmina blanca, levemente azulada, que se recupera inmediatamente por un sistema de raseos que desnatan la superficie de dicho mercurio.

10 Dicha alúmina hidratada, que se amorfa y presenta una densidad aparente inferior a $0,01 \text{ g/cm}^3$, se calcina a 500° C ; se obtiene así una alúmina anhidra de densidad aparente de $0,07 \text{ g/cm}^3$ que tiene una superficie específica externa mediana de $285 \text{ m}^2/\text{g}$. y cuya dimensión de las partículas elementales
15 de aspecto esférico, es vecina de 10 milimicrones.

El mercurio recuperado después de la separación de la alúmina, se vuelve a introducir en 2 en la tina 1; así podrá volverse a poner en circuito y esto hasta el agotamiento del aluminio introducido en 1.
20

En el caso que el calor de hidratación y/o de oxidación del aluminio, en la superficie del mercurio arriesgase provocar una elevación de temperatura perjudicial a la calidad de la alúmina obtenida - por ejemplo, a consecuencia de la formación
25 maciza de micro-cristales que vienen rápidamente a decantar -, conviene entonces eliminar las calorías así liberadas; y esto, por ejemplo, y sin que sea limitativo, por un sencillo barrido de dicha superficie por un gas y, entre otros, por aire más o me-
30

250946

- 8 -

21



- 5 nos húmedo y/o más o menos enriquecido con óxigeno y/o ázoe. Los copos de alúmina, arrastrados entonces, se recogerán por cualquier medio conocido tal como precipitación por ciclón o filtración en mangas de tejido y/o de papel.
- 10 Si la concentración de aluminio en el mercurio es tal que se obtiene, por enfriamiento, una suspensión concentrada de micro - cristales de aluminio, tal soplado puede comprobarse insuficiente.
- 15 En caso semejante se limitará la formación de alúmina por cualquier proceso y, por ejemplo, según el modo operatorio no limitativo siguiente: el mercurio que contiene aluminio en suspensión, se expondrá como anteriormente, pero durante un tiempo bastante corto, a una corriente de aire húmedo, luego vuelto a tomar, se batirá energicamente al abrigo del aire, se enfriará y de nuevo expuesto, durante un tiempo bastante corto, a una corriente de aire húmedo, y así varias veces seguidas, esto a fin de
- 20 limitar a cada etapa la cantidad de alúmina formada y, entre cada etapa de hidratación y/o de oxidación, dispersar y/o eliminar las calorías emanadas anteriormente. Además, el aire utilizado podrá ser más o menos rico en humedad y/o en oxígeno .
- 25 Cuando la parte de aluminio se ha así transformado en alúmina, se acelera entonces, al contrario, dicha transformación para consumir completamente el mercurio de los micro - cristales de aluminio que contienen; y esto, por ejemplo, por centrifugación
- 30 de dicho mercurio y separación forzada del aluminio



250946

sólido, entonces hidratado u oxidado en presencia de aire más o menos húmedo y rico en oxígeno. Además, si el caso se presenta, se podrá calentar de nuevo el mercurio.

5

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 22 de Julio de 1958 accogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de óxido de aluminio"; caracterizándose por lo siguiente:

15
20

1ª.- Procedimiento de fabricación de óxido de aluminio, especialmente alúmina pura dispersa, caracterizado porque se disuelve aluminio en mercurio, luego se lo separa de la amalgama así obtenida y lo oxida por acción de un medio hidratante, e incluso oxidante.

25

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se disuelve aluminio puro o una aleación de aluminio en mercurio o en una aleación de mercurio a temperatura elevada y bajo presión, a cubierto del oxígeno y en medio iner-

30

250946

- 10 -



te.

5 3^a.- Procedimiento, según la reivindicación 2^a, caracterizado porque dicha disolución se efectúa a una temperatura superior a 200° C. (unos 300° C.).

10 4^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la concentración del aluminio dentro de dicha amalgama está comprendida entre el 0,01 y el 4 % en peso (aproximadamente 0,1 %).

15 5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha amalgama se enfría a una temperatura inferior a 120° C, con preferencia comprendida entre 80 y 10° (unos 30° C).

20 6^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la suspensión enfriada del aluminio en el mercurio, obtenida, se extiende en capa fina, en presencia de aire húmedo.

25 7^a.- Procedimiento, según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la alúmina dispersada forma una capa fina que sobrenada encima del mercurio.

30 8^a.- Procedimiento, según la reivindicación 7^a, caracterizado porque el espesor de dicha capa es inferior a 1 centímetro (aproximadamente 0,5 cm).

9^a.- Procedimiento, según la reivindicación 7^a, caracterizado porque dicha capa se recu-

250946

- 11 -



para regularmente por desnatado de dicho mercurio.

10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza mercurio en lugar de galio.

5 11ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores caracterizado porque la alúmina dispersa estando hidratada, posee una estructura amorfa y una densidad aparente inferior a $0,01 \text{ g/cm}^3$, y estando anhidra, después de calcinarse a 500° C ,
10 una densidad aparente inferior a $0,10$ (aproximadamente $0,07 \text{ g/cm}^3$), una superficie específica externa superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (unos $285 \text{ m}^2/\text{g}$ y más) y cuya dimensión de las partículas elementales
15 es inferior a unos centésimos de micrones (unos 10 milimicrones).

20 12ª.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado por la preparación de masas de cauchos naturales o sintéticos, u otras elastómeras, que contienen alúmina dispersa pura, según la reivindicación 1ª.

13ª.- Procedimiento de fabricación de óxido de aluminio.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 JUL 1959

Pedúñez

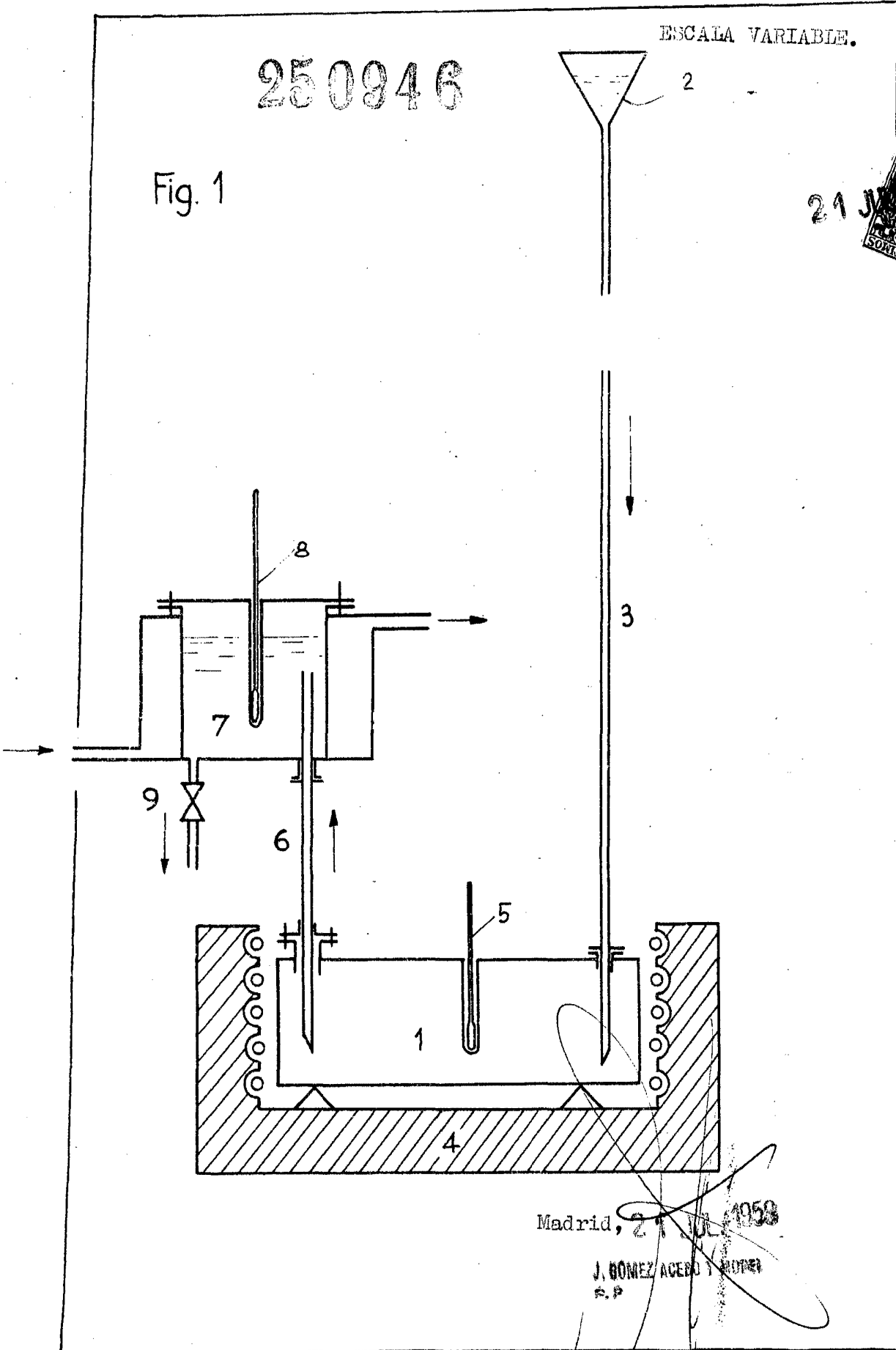
Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
S. A.

25 094 6

ESCALA VARIABLE.

Fig. 1



Madrid, 21 JUL 1958

J. BOMEZ ACEBO Y C^{OP}A
S. P.