

254 632



MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña
a la solicitud de
una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA
a favor de
la entidad francesa, SOCIÉTÉ DES ELECTRODES ET REFRAC
TAIRES "SAVOIE", residente en 12 rue du Général Foy,
PARIS (8e), FRANCIA,
p o r
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS REFRACTARIOS
A BASE DE ALUMINATO DE MAGNESIA"
Inventores: Jean-Pierre Kiehl y
Joël Nicolle, ambos de nacionalidad francesa.
Prioridad: Solicitud Patente Francesa PV 784560 del 21
de Enero de 1959.

-o-o-o-o-o-o-o-

254632



5.- La espinela auténtica, $Al_2O_3 \cdot MgO$ (punto de fusión 2135°), no se encuentra en estado puro en la naturaleza en forma de importantes acumulaciones explotables; se halla siempre asociada en las rocas, ya sea a otras espinelas (especialmente en las rocas utilizadas como minerales de cromo), o bien a otros minerales de los que, si no imposible, resulta al menos muy costoso separarla.

10.- Desde hace tiempo se ha conseguido preparar espinela sintética, a partir de los óxidos que componen $Al_2O_3 \cdot MgO$, o de sus hidratos, conteniendo todavía proporciones más o menos grandes de los óxidos que no han reaccionado en el curso de la operación. Los procedimientos utilizados a este efecto han sido particularmente los siguientes:

1. Fusión en horno eléctrico.

15.- Este primer procedimiento permite obtener productos muy ricos en espinela y muy compactos, pero presenta el inconveniente de exigir la utilización de temperaturas superiores al punto de fusión de los óxidos y, por consiguiente, muy elevadas.

20.- 2. Vitricación, es decir, aglomeración y reacción en estado sólido, por calentamiento prolongado a temperaturas superiores a 1650° de mezclas de trihidratos de alúmina o de corindón con hidrato de magnesia o globertita.

Este segundo procedimiento no permite obtener buenos rendimientos en espinela y productos poco porosos, más que al precio de cociones prolongadas a temperaturas muy elevadas y, por consiguiente, muy onerosas.

25.- 3. Coprecipitación de hidrato de magnesia y de hidrato de alúmina a partir de soluciones de cloruro, de nitrato o de otras sales de magnesia y de alúmina, seguida de vitricación a temperaturas del orden de 1450 a 1550° .

30.- Este tercer procedimiento, si es que permite obtener productos muy puros, exige no sólo una preparación costosa, sino además unas materias primas de elevado precio.

254632



por estas diversas razones, estos procedimientos no han dado lugar a importantes desarrollos industriales.

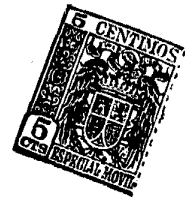
Por otra parte, es sabido que la cantidad de producto formado en el curso de una reacción en estado sólido depende de la temperatura y de la duración de la reacción, pudiéndose obtener un mismo rendimiento ya sea con la prolongación de la reacción o bien con la elevación de la temperatura. Pero para una misma temperatura y una igual duración de la reacción, el rendimiento es tanto mayor cuanto más activos son los cuerpos presentes y mayor es su superficie de contacto, dependiendo esta superficie a su vez de la superficie específica de cada uno de los cuerpos presentes y de la forma de las partículas elementales de esos cuerpos. Con relación al empleo de materias primas cualesquiera, la utilización de unas activadas y de gran superficie específica permite pues las siguientes posibilidades diferentes:

- 5.-
- 10.-
- 15.-
 - a) obtener, a la misma temperatura pero en tiempo más corto, por lo menos igual cantidad de producto de reacción.
 - b) obtener, durante el mismo tiempo pero a temperatura más baja, por lo menos la misma cantidad de producto de reacción.
 - c) obtener, durante el mismo tiempo y a igual temperatura, unas
- 20.-

Sabido es igualmente que las materias primas deben escogerse tan puras como sea posible, de manera que la cantidad de fase vítrea formada a expensas del producto buscado sea mínima.

- 25.-
 - 30.-
- La presente invención, debida a los trabajos de los Sres. Jean-Pierre KIEHL y Joël NICOLLE, se refiere a un procedimiento de obtención de productos refractarios a base de aluminato de magnesio, que consiste en hacer reaccionar en estado sólido, a temperaturas del orden de 1450° y en las proporciones de 28,2 de espineña MgO por 71,8 de Al_2O_3 , por peso, un gel de magnesia y otro de alúmina obtenidos respectivamente por trituración bajo agua de magnesia y de alúmina

254632



anhidras, con las características físicas y químicas siguientes, que les permiten cumplir en forma óptima las condiciones antes enumeradas:

5.- 1ª) La magnesia debe ser una magnesia activada muy pura. Se utiliza preferentemente un hidrato de magnesia de agua de mar, que se activa por tratamiento térmico entre 400 y 600°, pero se puede utilizar igualmente una magnesia activa obtenida por descomposición de carbonato natural o sintético, efectuada entre 600 y 800°. Esta magnesia debe tener una superficie específica, medida por el método B.E.T., superior a 20 m²/g y comprendida preferentemente entre 60 y 100 m²/g. Debe poseer además un contenido total de impurezas inferior al 3%, comprendiendo en particular menos de un 0,2% de sosa y menos del 2% de CaO, siendo su contenido de MgO del 97% aproximadamente en producto recién activado.

15.- 2ª) La alúmina debe ser o bien una alúmina gamma pura o comercial, o bien una alúmina monohidratada susceptible de dar, por deshidratación térmica, una alúmina gamma extremadamente reactiva. Se utiliza a este efecto, preferentemente, ya sea una boehmita artificial obtenida por reacción hidrotérmica, que da por descomposición térmica alúmina gamma dotada de una gran superficie específica y una gran reactividad, ya sea una alúmina gamma obtenida directamente por fluidificación de trihidrato de alúmina entre 300 y 600°.

25.- De acuerdo con la invención, la alúmina gamma utilizada u obtenida en el curso de la reacción debe tener una superficie específica, medida por el método B.E.T., de por lo menos 10 m²/g, pero que se hallará preferentemente comprendida entre 50 y 100 m²/g; debe ser en forma de laminillas de un espesor inferior a 1/10 de micra, pero que preferentemente no tendrán más de 1/100 ó 2/100 de micra, lo que le permite tener una muy grande superficie de contacto con la magnesia activada.

30.- Esta alúmina gamma, que puede obtenerse en estado de gran pu-

254632



reza, debe poseer además un contenido total de impurezas inferior al 1%, conteniendo en particular menos del 0,5% de $\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$. Su contenido en alumina es del 99% aproximadamente.

5.- Conforme a la invención, las dos materias primas definidas anteriormente son, o bien activadas separadamente y luego mezcladas en las proporciones de la espinela, o bien activadas en forma de la citada mezcla. En los dos casos, la mezcla seca se efectúa en una amasadora clásica de polvo.

10.- Después de la activación, la disposición en forma de gel se efectúa mediante un nuevo mezclado durante unas 10 horas bajo agua en frío, en una jarra, un molino coloidal o cualquier otro triturador que permita obtener una suficiente finura.

15.- La mezcla de las materias primas así preparada está constituida por compuestos microcristalinos dotados de partículas de un diámetro inferior a 0,3 micra, con una importante proporción de partículas de diámetro inferior a 0,05 micra, lo que le confiere una viscosidad y una plasticidad idénticas a las de una arcilla caolínica.

20.- Además, el examen con rayos X, combinado con el estudio termogravimétrico y el examen al microscopio electrónico, permiten precisar que la mezcla se compone en su mayor parte de hidratos mixtos cristalinizados del tipo $4\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y de hidratos amorfos descubribles por sus etapas de deshidratación.

25.- Esto prueba que, como consecuencia de la gran reactividad de las materias primas utilizadas, se obtiene mediante simple trituración bajo agua, unos geles de hidróxidos simples y mixtos; fenómeno que es imposible reproducir triturando en las mismas condiciones las mismas materias primas previamente no activadas.

30.- La mezcla finalmente obtenida es calentada durante unas 4 horas a una temperatura comprendida entre 1450 y 1550°. Teniendo en cuenta la muy grande reactividad de estas materias primas activadas, una coc

254632



ción a 1450° basta en efecto para obtener una chamota de espinela de densidad absoluta de 3,57 y una proporción de espinela cristalizada, descubrible a los rayos X, superior al 90%.

5.- Sin embargo, en ciertas aplicaciones en las que se persiguen, además de la fuerte proporción de espinela, ciertas características suplementarias, por ejemplo si se necesita un refractario particularmente denso, se puede naturalmente proseguir la cocción por encima de 1450° y llevarla hasta 1550° y más.

10.- Por otra parte, se pueden igualmente introducir en esta pasta de aluminato de magnesia, para hacer con ella masas refractarias, otras clases de compuestos tales como la magnesia vitrificada, el corindón, el zircón, la zircona, la cromita, etc., ya sea en granos o en fase dispersa, ya sea en forma inerte, cocida intensamente o bajo forma activa que permita realizar soluciones sólidas con el aluminato de magnesia.

15.- De acuerdo con la invención y con vistas a obtener masas refractarias aislantes, se puede igualmente introducir en esta pasta de aluminato de magnesia todo tipo de productos de alveolado, tales como serrín, coke, naftalina, plásticos dilatados, corcho, etc. Esta porosidad puede obtenerse igualmente por adición a la masa refractaria cruda de cuerpos que, ya sea por reacción con la masa refractaria, ya sea por simple ebullición o descomposición, son susceptibles de desprender gases en la masa refractaria en un momento en que ésta es todavía plástica.

20.- El procedimiento de la invención reúne las ventajas de los procedimientos conocidos (2) y (3) antes citados. Permite, en efecto, según se expuso anteriormente, mediante trituración normal bajo agua de materias primas comunes previamente activadas, tales como la giober-tita, la magnesia de agua de mar, el trihidrato de alúmina o la boehmita, obtener una dispersión tal que se formen geles simples y mixtos de hidróxidos, que posean propiedades y especialmente velocida-

25.-
30.-

254632



des de reacción idénticas a las de los geles obtenidos por coprecipitación de sales. Este fenómeno, debido a la disolución de magnesia y de alúmina anhidra, seguida de reprecipitación bajo forma hidratada, permite obtener, a partir de estos geles mezclados en proporción estequiométrica, unas masas muy densas que contienen más del 90% de espinela $Al_2O_3 \cdot MgO$ por vitrificación a temperatura relativamente baja (1450 a 1550°).

5.-

Los ejemplos siguientes, no limitativos, facilitarán la comprensión del proceso y los resultados obtenidos.

10.-

EJEMPLO I

Preparación de chamota de espinela

Se ha empleado magnesia activada provista de una superficie específica de 75 m²/g, obtenida por fluidificación de 10 horas a 450° de hidrato de magnesia de agua de mar y de boehmita artificial de una superficie específica de 10 m²/g y activada igualmente a 450°.

15.-

La mezcla de estas dos materias primas en las proporciones de 28,2% de MgO y de 71,8% de Al_2O_3 , por peso, tenía la siguiente composición química:

	<u>Materias primas</u>	<u>MgO</u>	<u>Al₂O₃</u>
20.-	Al_2O_3	Vestigios	82,7 %
	SiO ₂	0,10%	0,1 %
	Fe ₂ O ₃	0,17%	0,1 %
	TiO ₂	0,15%	Vestigios
	CaO	0,87%	0
25.-	MgO	98,0%	0
	Na ₂ O	0,2%	0,14%
	P. F.	0	17,0%

25.-

30.-

Después del amasado en pasta en una jarra, se ha filtrado el producto, se ha puesto en forma en una estiradora, se ha secado y se ha cocido durante 4 horas a 1500°. La espinela Al_2O_3 obtenida en estas

254632



condiciones poseía las siguientes características:

	Densidad absoluta	3,57
	Densidad aparente	3,15
	Porosidad abierta	5 - 8%
5.-	Porosidad total	10 - 12%
	Contenido en espinela (descu brible a los rayos X)	90 - 95%

EJEMPLO 2

Preparación de chamota de espinela

10.- Se ha empleado magnesia activada de una superficie específica de 80 m²/g, obtenida por fluidificación de 10 horas a 600° de una giobertita natural y de alúmina gamma de una superficie específica de 100 m²/g, obtenida igualmente por fluidificación de 10 horas a 600° de trihidrato de alúmina.

15.- La mezcla de estas dos materias primas, en las proporciones de 28,2% de MgO y de 71,8% de Al₂O₃ por peso, tenía la siguiente composición química:

	<u>Materias primas</u>	<u>MgO</u>	<u>Al₂O₃</u>
	Al ₂ O ₃	Vestigios	99,5%
20.-	SiO ₂	0,20%	0,1%
	Fe ₂ O ₃	0,45%	0,1%
	TiO ₂	0,10%	Vestigios
	CaO	0,95%	0
	MgO	98,0 %	0
25.-	Na ₂ O	0	0,20%
	P.F.	0	0

30.- Después de la mezcla en pasta en una jarra, se ha filtrado el producto, se ha puesto en forma en una estiradora, se ha secado y se ha cocido durante 4 horas a 1500°. La espinela Al₂O₃MgO obtenida en estas condiciones poseía las siguientes características:

254632



- Densidad absoluta..... 3,57
- Densidad aparente..... 3,25
- Porosidad abierta..... 3 - 4%
- Porosidad total..... 8 - 9%
- 5.- Contenido en espinela (descubrible a los rayos X) >95%

EJEMPLO 3

Rabricación de ladrillos de espinela sobrecomprimidos

10.- Partiendo de las materias primas citadas en el ejemplo 2, se ha hecho la siguiente mezcla:

- Chamota de espinela al 95% 4 mm - 2 mm.....15%
- " " " 2 mm - 0,7 mm.....20%
- " " " 0,7 mm - 0,2 mm.....20%
- " " " < 0,2 mm.....30%

- 15.- Mezcla MgO Al₂O₃ cruda en pasta en las proporciones:
 - 28,2 % - 71,8 %15%
 - Agua.....4 - 5%

20.- Se ha amasado esta mezcla en una amasadora adecuada para las mezclas de pasta seca, se ha prensado a su forma a 1000 kg/cm² y se ha cocido a una temperatura de 1500° durante 4 horas o de 1550° durante el mismo tiempo, según el resultado deseado.

Se han obtenido las siguientes características:

25.-	Tiempo y temperatura de cocción	Densidad aparente	Porosidad abierta	Resistencia mecánica kg/cm ²	Temperatura de hundimiento bajo carga de 2kg/cm ² 0,5% 5%	Contenido en espinela a los rayos X
	4h. a 1500°	2,70-2,75	24-27	300-400	1580° 1650°	90-95%
	4h. a 1550°	2,80-2,85	18-20	600-800	1620° 1680°	90-95%

30.- La temperatura de hundimiento bajo carga ha sido definida según la norma A F N O R. B 49-105.

254632



EJEMPLO 4

Fabricación de ladrillos de corindón ligados a aluminato de magnesia

Las materias primas utilizadas en este ejemplo eran, por una parte, corindón blanco electrofundido, definido por el siguiente análisis químico:

5.-

lisis químico:

SiO ₂	0,6%
Al ₂ O ₃	998%
TiO ₂	Vestigios
Fe ₂ O ₃	0,2%
MgO.....	Vestigios
CaO.....	0,5%
Na ₂ O.....	0

10.-

y por otra parte pasta cruda de la mezcla MgO/Al₂O₃ definida en el ejemplo 1.

15.-

Se ha hecho la mezcla siguiente (en peso):

Corindón blanco 2mm - 0,5mm.....	30%
Corindón blanco 0,5mm - 0,1mm.....	30%
Corindón blanco < 0,1mm.....	20%
Mezcla cruda MgO/Al ₂ O ₃ en pasta.....	20%
Agua.....	5%

20.-

Se ha amasado esta mezcla en una amasadora adecuada para las mezclas de pasta seca, se ha prensado a su forma a 1000 kg/cm² y se ha cocido durante 4 horas a una temperatura de 1500° ó durante el mismo tiempo a 1550°, según el resultado deseado.

25.-

Se han obtenido las siguientes características:

Tiempo y temperatura de cocción	Densidad aparente	Porosidad abierta	Resistencia mecánica. kg/cm ²	Temperatura de hundimiento bajo carga de 2kg/cm ²	Comportam. ante choques térmicos
4h.a 1500°	2,80-2,85	24-26	250-300	1600°	buena
4h.a 1550°	2,90-2,95	18-20	400-600	1650°	mediana

30.-

254632



REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

5.- 1ª.- Procedimiento de obtención de productos refractarios a base de aluminato de magnesia, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar en estado sólido, a temperaturas del orden de 1450° y en las proporciones de 25,2 de espinela MgO por 71,8 de Al₂O₃, por peso, un gel de magnesia y otro de alúmina, obtenidos respectivamente por trituración bajo agua de magnesia y de alúmina anhidras que posean
10.- esencialmente una gran superficie específica.

15.- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la magnesia es una magnesia activada muy pura y porque se utiliza preferentemente un hidrato de magnesia de agua de mar, que se activa por tratamiento térmico entre 400 y 800°, pero pudiéndose utilizar igualmente una magnesia activa obtenida por descomposición de
20.- carbonato natural o sintético efectuada entre 600 y 800°. Esta magnesia debe tener una superficie específica, medida por el método B.E.T. superior a 20 m²/g y comprendida preferentemente entre 60 y 100 m²/g debiendo poseer además un contenido total de impurezas inferior al 3% comprendiendo particularmente menos del 0,2% de sosa y menos del 2% de CaO, siendo su contenido en MgO del 97% aproximadamente en producto recién activado.

25.- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la alúmina es, o bien una alúmina gamma pura o comercial, o bien una alúmina monohidratada susceptible de dar, por deshidratación térmica, una alúmina gamma extremadamente reactiva, utilizándose
30.- se a tal efecto preferentemente, ya sea una boehmita artificial obtenida por reacción hidrotérmica, que da por descomposición térmica alúmina gamma con una gran superficie específica y una gran reactividad, ya sea una alúmina gamma obtenida directamente por fluidifica-

254632



ción de trihidrato de alúmina entre 300 y 800°, debiendo tener, conforme a la invención, la alúmina gamma utilizada u obtenida en el curso de la reacción una superficie específica, medida por el método B.E.T., de por lo menos 10 m²/g, pero preferentemente comprendida entre 50 y 100 m²/g, debiendo hallarse en forma de laminillas de un espesor inferior a 1/10 de micra, pero preferentemente comprendido entre 1/100 y 2/100 de micra, lo que le permite tener una gran superficie de contacto con la magnesia activada; debiendo poseer además esta alúmina gamma, que puede obtenerse en estado de gran pureza, un contenido total de impurezas inferior al 1%, conteniendo particularmente menos del 0,5%, de CaO + K₂O + Na₂O y siendo su contenido en alúmina del 99% aproximadamente.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las dos materias primas anteriormente definidas son, o bien activadas por separado y luego mezcladas en las proporciones de la espinela, o bien activadas en forma de la referida mezcla, efectuándose la mezcla en los dos casos, en forma seca, en una amasadora clásica de polvo.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la activación se efectúa un nuevo mezclado durante unas 10 horas, bajo agua y en frío.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla finalmente obtenida se calienta durante unas 4 horas a una temperatura comprendida entre 1450 y 1550°.

7ª.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE PRODUCTOS REFRACTARIOS A BASE DE ALUMINATO DE MAGNESIA".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 Diciembre 1959

ALFONSO UNGRIA

30.-