

EX-I



262391

PATENTE DE INVENCION
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España
y todos sus territorios y plazas de so-
beranía, a favor de:

I.C.P.M. Industrie Chimiche

Porto Marghera S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Vía
Cusanni 10, MILANO (Italia), relativa
a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
FLUO-ALUMINATO DE SODIO DE RELACION MO-
LAR PREESTABLECIDA".

=====

Prioridad: Solicitud de patente italiana
nº 18.103 de 30 Octubre 1959.

Inventores: Domenico Zanón y Roberto Trupiano

262301



MEMORIA DESCRIPTIVA
=====

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fluo-aluminato de sodio teniendo una relación molar NaF/AlF_3 fijada a un valor comprendido entre 2,65 y 1,67. - - - - -

10. Por fluo-aluminatos de sodio, se desea indicar, en la presente descripción, aquellos compuestos en los cuales el fluor, el aluminio y el sodio están químicamente ligados entre sí, es decir que en cada molécula de los mismos entran siempre los tres elementos, tal como ocurre, por ejemplo, en los compuestos conocidos de criolita y chiolita. - - - - -

15. Para caracterizar estos compuestos se adoptará a continuación, para mayor simplicidad, la relación molar NaF/AlF_3 , aun en el caso en que dicha relación no esté en modo alguno en relación con la estructura efectiva de las moléculas. - - - - -

20. Durante la explotación prolongada de los hornos para electrólisis de aluminio, la relación NaF/AlF_3 en los baños tiene tendencia a variar a causa del efecto de las pérdidas por descomposición y volatilización de los diferentes componentes del baño, pérdidas que normalmente son mayores para el fluoruro de aluminio que para el fluoruro de sodio, razón por la cual la relación molar NaF/AlF_3
25. tiene tendencia a aumentar en los baños de electrólisis, y por esto tal relación se restablece y mantiene al valor exigido por la práctica de cada instalación, mediante adi-

262391



ciones periódicas de fluoruro de aluminio, además de las de criolita. - - - - -

30. Los inconvenientes que se derivan de la necesidad de añadir a los baños fluoruro de aluminio libre, son numerosos y universalmente conocidos: están en relación con el distinto punto de fusión y la diferente solubilidad en los baños, del fluoruro de aluminio en relación con la criolita, y con su volatilidad elevada y su facilidad de descomponerse, si no se quiere tomar en consideración el título relativamente bajo de los productos usuales en el comercio (en los cuales a menudo el contenido de AlF_3 no alcanza el 90%), el contenido de humedad, a menudo considerable de estos productos, y la incomodidad de la propia operación. - - - - -
- 35.
- 40.

- El objeto de la presente invención es realizar un procedimiento para la preparación de fluo-aluminato de sodio que tenga una relación molar NaF/AlF_3 fijada a un valor comprendido entre 2'65 y 1'67, o sea, dicho de otro modo, en el cual el porcentaje de AlF_3 sea mayor que el que se tiene en los tipos normales de criolita natural y sintética. Para mayor claridad de esta descripción, estos fluo-aluminatos tienen un exceso de fluoruro de aluminio preestablecido y variable de aproximadamente 5,3% al 35% en relación con la fórmula standard de referencia Na_3AlF_6 según el tipo de fluo-aluminato que se desee, pero en el cual el fluoruro de aluminio no se encuentra libre o en mezcla mecánica, sino que se encuentra por completo combinado químicamente con el fluoruro de sodio en la molécula de fluo-aluminato; de esta molécula
- 45.
- 50.
- 55.

262391



el fluoruro de aluminio adquiere por lo tanto la estabilidad al calor, la solubilidad y las otras propiedades positivas bien conocidas a los efectos de la electrólisis

60. Estos fluo-aluminatos pueden pues emplearse ventajosamente en la industria del aluminio para conducir más regularmente los baños de electrólisis, en lugar de la criolita y del fluoruro de aluminio, teniendo en cuenta que con su empleo se eliminan total o parcialmente, los
65. inconvenientes ya mencionados, derivados del empleo separado de criolita y de fluoruro de aluminio libre, y en especial los inconvenientes derivados de la fácil descomposición del fluoruro de aluminio por el calor, lo que implica siempre pérdidas considerables, y de la notable
70. diferencia entre la solubilidad y el punto de fusión del fluoruro de aluminio y la solubilidad y el punto de fusión de la criolita. Numerosos han sido los procedimientos hasta ahora propuestos y adoptados para la preparación de criolita sintética: las dificultades para obtener
75. un producto con una relación molar NaF/AlF_3 elevada, es decir próxima a 3, y por lo tanto próxima a la relación molar de la criolita natural, son bien conocidas, sobre todo cuando la preparación de la criolita sintética tiene lugar en presencia de ácido libre, y también es
80. conocido que la criolita sintética, durante la preparación, tiene tendencia a degradarse hacia la formación de compuestos con una relación NaF/AlF_3 más baja, pero es sin embargo por efecto de la presencia de fluoruro de aluminio libre, cuya cantidad además, no es controlable y
85. varía entre límites muy amplios en función de numerosos

26230



- factores, como por ejemplo la temperatura y la concentración de los diferentes componentes de la solución de la cual se precipita el producto, en relación con el diagrama de estado complicado del estado del fluoruro de aluminio y de las diferentes formas cristalinas bajo las cuales el fluoruro de aluminio puede precipitar; la precipitación del fluoruro de aluminio libre, es decir no ligado al fluoruro de sodio, trae como consecuencia directa un descenso considerable de los rendimientos de reacción, en relación precisamente con el fluoruro de sodio no ligado que permanece en solución y que por lo tanto es eliminado con las aguas madres. Además, durante el secado y la calcinación del producto, el agua que cristaliza con el fluoruro de aluminio a razón de 3 a 9 mols por un mol de AlF_3 , provoca una hidrólisis en los productos con la consiguiente pérdida de ácido fluorhídrico, pérdida tanto más elevada cuanto más lo sea la cantidad de fluoruro de aluminio no ligado presente en el producto. - - - - -
- 90.
- 95.
- 100.

- Se prepara criolita - Na_3AlF_6 - haciendo reaccionar, por ejemplo, una solución de una sal de sodio con una solución de ácido fluo-alumínico en pequeño volumen, mezclando íntimamente entre sí las dos soluciones, separando entonces la lechada que contiene el precipitado de criolita acabado de formar y, por último manteniendo en agitación por lo menos durante una hora el producto obtenido. La criolita sintética así obtenida tiene una relación molar NaF/AlF_3 aproximadamente igual a 3 y unas características físicas (por ejemplo, estabilidad al calor) muy próximas a las de la criolita natural, y además los
- 105.
- 110.

2623



115. rendimientos de precipitación son elevados, incluso si se emplea como sal de sodio el cloruro, es decir, incluso si la criolita se precipita en un medio que contiene ácido clorhídrico en estado libre, el cual conforme es sabido se forma por reacción del cloruro de sodio con el
120. ácido fluo-alumínico; la solución de ácido fluo-alumínico, preparada por ejemplo disolviendo hidrato u óxido de aluminio en ácido fluorhídrico, tiene una relación molar HF/AlF_3 igual a 3, es decir, no inferior a la relación molar NaF/AlF_3 que se desea obtener en la criolita sintética.
125. - - - - -

Según el procedimiento objeto de la presente invención, la reacción se produce, con las modalidades arriba indicadas, entre una solución de una sal de sodio, por ejemplo cloruro, y una solución conteniendo ácido

130. fluorhídrico y fluoruro de aluminio, teniendo sin embargo dicha solución una relación molar HF/AlF_3 inferior a 2,65 y precisamente comprendida entre 2,65 y 1,67 es decir teniendo un exceso preestablecido de AlF_3 en relación con la cantidad que corresponde a la fórmula del ácido fluo-alumínico (H_3AlF_6): produciendo la reacción entre las dos soluciones se ha observado que se consigue evitar la presencia de fluoruro de aluminio en el precipitado obtenido, a base de bloquear el compuesto $\text{Na} - \text{Al} - \text{F}$ en la relación inicial preestablecida a voluntad; en tanto que el precipitado está constituido por un fluoaluminato de sodio con relación molar NaF/AlF_3 inferior a la de la criolita, es decir inferior a 3 y aproximadamente igual a la relación molar HF/AlF_3 que se tenía en la solución de ácido fluorhídrico y de fluoruro de aluminio utilizada para la preci-
- 135.
- 140.



2623

145. pitación; conforme se ha dicho anteriormente y tal como se ilustra más adelante en los ejemplos que se explican, en el precipitado obtenido no se encuentra presente fluoruro de aluminio libre. En dicho precipitado coexisten dos compuestos: uno teniendo por fórmula Na_3AlF_6 (criolita), y el otro teniendo por fórmula $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_4$ (Chiolita), en proporciones diferentes según la relación preestablecida. Se llega al mismo resultado produciendo la reacción, siempre con las mismas modalidades de reacción y de acondicionamiento, entre una solución de ácido fluorhídrico y de fluoruro de aluminio, con una relación molar HF/AlF_3 incluso superior a la relación molar NaF/AlF_3 que se desea obtener en el producto, y una solución de una sal de sodio, añadida siempre sin embargo en cantidad tal que la relación molar Na^+/AlF_3 sea igual, y en ningún caso superior a la relación molar NaF/AlF_3 que se desea obtener en el producto; de un modo análogo se puede operar haciendo reaccionar una solución que contenga aluminio y sodio con una solución que contenga fluor, o bien una solución que contenga sodio y fluor con una solución que contenga aluminio, respetando siempre sin embargo el hecho de que la relación molar $\text{Na}^+/\text{Al}^{+++}$ no debe jamás ser superior a la relación molar NaF/AlF_3 que se desea obtener en el producto, y que la cantidad de F^- debe ser por lo menos estequiométricamente equivalente y no inferior, a la suma de Na^+ y de Al^{+++} utilizados.
- 150.
- 155.
- 160.
- 165.
- 170.

Ejemplo núm. 1

Se hacen reaccionar 100 kg de una solución conteniendo 10 kg de HF y 15,85 kg de AlF_3 , en la cual la



2623

175. relación molar HF/AlF₃ sea igual a 2,65, con una solución de cloruro de sodio al 25% de NaCl. - - - - -

La lechada obtenida se acondiciona durante una hora a la temperatura de 50º C. - - - - -

Se recogen 36,85 kg de fluo-aluminato de sodio.

180. El análisis químico de dicho fluo-aluminato ha dado los resultados siguientes: - - - - -

NaF 57%
AlF₃ 43%

185. La relación molar NaF/AlF₃ del producto obtenido es pues de 2,65 (relación en peso NaF/AlF₃ = 1,325); este compuesto corresponde pues a una criolita con 5,3% de AlF₃ en exceso respecto a la fórmula standard de comparación Na₃AlF₆. - - - - -

190. El análisis Roentgenográfico del producto ha dado el resultado siguiente: - - - - -

Criolita 79,3%
Chiolita 20,7%

Ejemplo nº 2

195. Se hacen reaccionar 250 kg de una solución conteniendo 25 kg de HF y 39,6 kg de AlF₃, en la cual la relación molar HF/AlF₃ sea igual a 2,4, con una solución de cloruro de sodio al 25% de NaCl. - - - - -

La lechada obtenida se acondiciona durante una hora y media a la temperatura de 52ºC. - - - - -

26238



200. Se recogen 92,1 kg de fluo-aluminato. - - - - -

El análisis químico de dicho fluo-aluminato ha dado los resultados siguientes: - - - - -

NaF	54,5%
AlF ₃	45,5%

205. La relación molar NaF/AlF₃ del producto obtenido es pues de 2,4 (relación en peso NaF/AlF₃ = 1,2); este compuesto corresponde pues a una criolita con 10,2% de AlF₃ en exceso respecto a la fórmula standard de comparación Na₃AlF₆. - - - - -

210. El análisis Roentgenográfico del producto ha dado el resultado siguiente: - - - - -

Criolita	62,1%
Chiolita	37,9%

Ejemplo nº 3

215. Se hacen reaccionar 200 kg de una solución conteniendo 20 kg de HF y 38,2 de AlF₃, en la cual la relación molar HF/AlF₃ sea igual a 2,2 con una solución de cloruro de sodio al 25% de NaCl. - - - - -

220. La lechada obtenida se acondiciona durante dos horas a la temperatura de 51°C. - - - - -

Se recogen 80,2 kg de fluo-aluminato. - - - - -

El análisis químico de dicho fluo-aluminato ha dado los resultados siguientes: - - - - -

NaF	52,4%
AlF ₃	47,6%

225.



26239

230. La relación molar NaF/AlF_3 del producto obtenido es pues de 2,2 (relación en peso $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 1,1$); este compuesto corresponde pues a una criolita con 14,6% de AlF_3 en exceso respecto a la fórmula standard de comparación Na_3AlF_6 . - - - - -

El análisis Roentgenográfico del producto ha dado los resultados siguientes: - - - - -

Criolita 47,6%
Chiolita 52,4%

235. Ejemplo nº 4

Se hacen reaccionar 300 kg de una solución conteniendo 30 kg de HF y 44,7 kg de AlF_3 , en la cual la relación molar HF/AlF_3 sea igual a 2,82, con 298 kg de una solución de cloruro de sodio conteniendo 74,5 kg. de NaCl (en defecto desde el punto de vista estequiométrico). - - - - -

La lechada obtenida se acondiciona durante una hora a la temperatura de 53°C . - - - - -

Se recogen 98,2 kg. de fluo-aluminato. - - -

245. El análisis químico de dicho fluo-aluminato ha dado los resultados siguientes: - - - - -

NaF 54,5%
 AlF_3 45,5%

250. La relación molar NaF/AlF_3 del producto obtenido es pues de 2,4 (Relación en peso $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 1,2$); este compuesto corresponde pues a una criolita con 10%



262304

de AlF_3 en exceso respecto a la fórmula standard de comparación Na_3AlF_6 . - - - - -

255. El análisis Roentgenográfico del producto ha dado el resultado siguiente: - - - - -

Criolita 62,1%
Chiolita 37,9%

Ejemplo nº 5

260. Se hacen reaccionar 150 kg. de una solución de HF al 70% con 660 kg de una solución obtenida mezclando 153,4 kg de NaCl y 211,4 kg de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. - - - - -

La lechada se acondiciona durante una hora y media a la temperatura de 49°C. - - - - -

Se recogen 183,8 kg de fluo-aluminato sódico.

265. El análisis químico de dicho fluo-aluminato ha dado los resultados siguientes: - - - - -

NaF 45,78%
 AlF_3 54,22%

270. La relación molar NaF/ AlF_3 del producto obtenido es pues de 1,69 (relación en peso NaF/ AlF_3 = 0,845); este compuesto corresponde pues a una criolita con 31% de AlF_3 en exceso respecto a la fórmula standard de comparación Na_3AlF_6 . - - - - -

275. Al análisis Roentgenográfico del producto ha dado el resultado siguiente: - - - - -

Criolita 1,8%
Chiolita 98,2%

2623



280. Habiendo descrito convenientemente la invención, se hace constar que el objeto de la presente patente es el que se describe en la primera de las reivindicaciones siguientes, ya sea considerada aisladamente, ya sea considerada junto con una o varias de las reivindicaciones restantes en sus combinaciones técnicamente posibles. - - -

N O T A

285. Se declaran de novedad y propiedad para España y todos sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

290. 1. Procedimiento para la producción de fluo-
 295. aluminato de sodio de relación molar preestablecida, cuyo
 300. fluoruro de aluminio se encuentra combinado químicamente con el fluoruro sódico, caracterizado por el hecho de que consiste en producir la reacción entre una primera solución conteniendo por lo menos dos de los iones escogidos dentro del grupo que comprende el sodio, el aluminio y el fluor, y una segunda solución conteniendo el otro ion escogido de dicho grupo, operando de manera que se utilizan cantidades de los mencionados reactivos en proporciones tales que la relación Na^+/Al^{+++} entre los gramo-iones de sodio y los de aluminio sea igual y no superior a la relación molar NaF/AlF_3 que se desea obtener en el fluoaluminato sódico producido, y que la cantidad de gramo-iones de fluor sea igual o superior, pero en ningún caso inferior a la que estequiométricamente corresponde al tota



262397

305. de gramo-iones de sodio y de aluminio utilizados. - - -

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha reacción es producida entre una primera solución conteniendo iones Na con una segunda solución conteniendo iones Al y una tercera solución conteniendo iones F. - - - - -

310.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha segunda solución es una solución de cloruro sódico. - - - - -

315.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha primera solución es una solución de ácido fluo-alumínico. - - - - -

320.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha primera solución es una solución de cloruro de aluminio y de cloruro sódico y que dicha segunda solución es una solución de ácido fluorhídrico. - - - - -

6. "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FLUO-ALUMINATO DE SODIO DE RELACION MOLAR PREESTABLECIDA".

325.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 31 OCT. 1960

P. A.

j.