376226

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C01
SUBCLASE f

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DERIVADOS DEL FLUOR, S.A.

RESIDENCIA: LAMIACO-LEJONA (Vizcaya).- Av. Generalísimo nº 9

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FLUORURO DE ALUMINIO

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

MGS.-

376226

El Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, de 26 de Julio de 1929, en su texto refundido publicado el 30 de Abril de 1930, establece los caracteres de patentabilidad de las invenciones de tipo industrial que tienen por objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, aparatos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La amplitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración contenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubrimientos de tipo científico (Artº. 47).

El Decreto de 26 de Diciembre de 1947, recogiendo la Orden de 18 de Noviembre de 1935, confirma el criterio legal de que también serán patentables los instrumentos, objetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en definitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo anteriormente conocido.

Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al articulado que recoge los conceptos expresados, debe considerarse, que la invención a que se refiere la presente memoria, constituye una novedad industrial, con características y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explotación exclusiva que por ella se solicita, premiando así los méritos de quien aporta a la industria del país una mejora efectiva y precisamente comprendida entre las enunciadas por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de 18 de Noviembre de 1935).

376226

El método de obtención de fluoruro de aluminio que se emplea actualmente, consiste en hacer reaccionar el ácido fluorhídrico con hidróxido de aluminio. Esta reacción, se lleva a efecto, bien por via seca empleando ácido fluorhidrico anhidro en estado gaseoso sobre un lecho de alúmina (lecho fluido), ó bien, por vía húmeda, por reacción de acido fluorhídrico de distintas concentraciones con el hidrato de alúmina. Si la concentración del ácido fluorhídrico es baja, se obtiene una solución de AlF_3 en su forma α soluble, que por cristalización produce el β $AlF_3 \cdot 3H_2O$. Si la concentración del ácido fluorhídrico es superior al 60%, se obtiene directamente el β $AlF_3 \cdot 3H_2O$.

La escasez cada día mayor del espato-fluor, primera materia para obtener ácido fluorhídrico, y el precio que aquel va obteniendo hacen que estos procesos de obtención del fluoruro de aluminio sean cada vez menos interesantes economicamente.

Teniendo en cuenta qe las industrias de fabricación de ácido fosfórico y superfosfatos obtienen como subproducto el ácido fluosilicico ;que la cantidad de este producto obtenida, dado el volumen de la industria de superfosfatos, es muy grande, hace que su aplicación para la preparación del fluoruro de aluminio adquiera cada vez más interes tanto economicamente, como por la revaluación de un subproducto, cuya salida actual es un problema para las referidas industrias de superfosfatos, de aquí, que el procedimiento que a continuación se describe para obtener el fluoruro de aluminio a partir del ácido fluosilícico sea de gran interés industrial.

El método de obtención que se preconiza en este

escrito para la fabricación del fluoruro de aluminio a partir del ácido fluosilícico y alúmina ó bauxita, está basado en la hidrólisis del fluosilicato de aluminio, formado en la reacción entre el ácido fluosilícico y la materia aluminosa, con formación de sílice hidratada insoluble y una solución de AlF_3 en forma soluble λ.

La reacción puede expresarse así:

$$H_2SiF_6 + 2\ Al(OH)_3 = 2\ AlF_3 + SiO_2 + 4\ H_2O$$

siendo necesario separar rapidamente, una vez que la reacción se ha completado, la sílice para evitar que al pasar el λ AlF_3 soluble a β AlF_3 insoluble, quede parte de éste retenido por la sílice. Ello exige que la sílice formada sea de constitución cristalina, fácil de filtrar. Por otro lado, la reacción entre el ácido fluosilícico y la alúmina ó bauxita, debe realizarse lo más completamente posible para evitar la contaminación del fluoruro de aluminio con sílice, lo que requiere llevar la reacción en el menor tiempo posible. Por ello es del mayor interés, determinar el punto óptimo de la reacción, entendiendo como tal, el tiempo en minutos necesarios para alcanzar la máxima solubilidad del aluminio contenido en el produto aluminoso. Dicho punto óptimo depende de la temperatura de reacción, finura del material aluminoso y concentración del ácido fluosilícico empleado. Este punto óptimo debe determinarse para unas condiciones de trabajo dadas, lo que exige un control riguroso del proceso.

Para alcanzar los objetivos antes indicados, es preciso:

1) Emplear cantidades estequiométricas de los productos reaccionantes.

376226

2) Acido fluosilícico del 17 al 20% de concentración. Cuanto mayor sea la concentración, mejorará la reacción. El ácido debe calentarse previamente de 60 a 80ºC, según la concentración.

3) Se añade el material aluminoso (alúmina ó bauxita) en estado muy fino con agitación vigorosa en el menor tiempo posible determinado previamente. La temperatura al cabo de 5 minutos se elevará a 100º-102ºC (punto de ebullición) dándose la reacción por terminada aproximadamente después de 30 a 50 minutos.

4) Se filtra la sílice y se lava con pequeñas cantidades de agua caliente, que se incorporan a la solución de fluoruro de aluminio.

El tiempo de esta operación no debe pasar de 10 a 15 minutos. El pH de la sílice es de 2,5 a 3.

5) La sílice después de lavada contiene aproximadamente 1% de AlF_3 en forma insoluble. Se calcina a 750ºC en presencia de vapor de agua. La calcinación a esta temperatura descompone el AlF_3 con lo que una vez calcinada queda una sílice con 0,1% de F.

La sílice calcinada por este proceso tiene la siguiente composición:

SiO_2 (aproximadamente)	98%
Al_2O_3 (aproximadamente)	1%
F (en compuesto insoluble)	0,1% máx.

La densidad volumétrica de la sílice depende de la concentración del ácido fluosilícico empleado.

6) La solución de AlF_3 se cristaliza en caliente (90/95ºC) a pH de 2 a 2,5 con agitación e inoculación de cristales de AlF_3. El tiempo de cristalización es aproximadamente

376226

de 4/5 horas. Se puede acortar este tiempo de cristalización si en la solución de AlF_3 queda libre un 1% aproximadamente del fluosilicato de aluminio. Los cristales se centrifugan y las aguas madres pueden emplearse en la fabricación de criolita ó en la recuperación del SiF_4.

7) Se procede al secado y calcinación del $AlF_3.3H_2O$ en dos pasos, en el primero (secado) se calienta a 300ºC y en el segundo (calcinación) a 600ºC. Esta forma de actuar tiene por objeto evitar la pirohidrólisis del $AlF_3.3H_2O$, con pérdida de fluor.

A título de ejemplo, y con objeto de detallar una manera de llevarlo a la práctica, se parte de 6.400 Kgs. de ácido fluosilícico de 19% de concentración, medidos en el tanque de medición c, que han sido previamente calentados a 70ºC por el cambiador de calor b; a continuación se dosifica en el menor tiempo posible 1.270 kgs. de $Al(OH)_3$ en el tanque de reacción d. Mantener en agitación constante el reactor y observar si al cabo de 5 minutos la temperatura del reactor se eleva a 100-102ºC. Una vez alcanzada dicha temperatura, mantener la reacción durante treinta ó cuarenta minutos. Centrifugar en e_1 e inmediatamente lavar con pequeñas porciones de agua caliente de forma que el tiempo de esta operación no exceda de 15 minutos. La solución de fluoruro de aluminio junto con las aguas de lavado, pasan a los cristalizadores f_1, f_2 f_3 donde la temperatura de cristalización es 90-95ºC y el tiempo de 4-5 horas. Transcurrido el mismo, se centrifuga en e_2; para hacer el proceso continuo a partir de este punto, el residuo obtenido de $AlF_3.3H_2O$ en e_2 pasa a un depósito intermedio g . A continuación pasa al secador h que opera con una temperatura de 300ºC; por úl

376226

timo se calcina a 600ºC en el horno i, pasar por el enfriador j y se almacena en el depósito k.

Siguiendo este procedimiento se han obtenido 1.000 kgs. de AlF_3 del 96,5%.

FEB. 1971

376226

Hecha la descripción a que se refiere la memoria que antecede, es preciso insistir en que los detalles de realización de la idea expuesta, pueden variar, es decir, que pueden sufrir pequeñas alteraciones, basadas siempre en los principios fundamentales de la idea, que son en esencia los que quedan reflejados en los párrafos de la descripción hecha. En efecto, el Artículo 48 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, establece como no patentables, en su apartado tercero, "los cambios de forma, dimensiones, proporciones y materias de un objeto ya patentado" fijando así el criterio del legislador en el sentido de que patentada una idea que pueda dar lugar a una realidad práctica e industrializable, nadie podrá apoyarse en ella para, a pretexto de haber introducido ligeras modificaciones, presentarla como nueva y propia.

Este principio, en cuanto al alcance de la protección del objeto patentado se refiere, se halla confirmado por numerosas Sentencias del Tribunal Supremo, y entre ellas, como más terminantes, en las de fechas 16 de Octubre de 1954, 23 de Enero de 1959, 20 de Marzo de 1964 y otras.

Establecido el concepto expresado, en cuanto a la amplitud que debe darse a la protección solicitada, se redacta a continuación la Nota de Reivindicaciones, de acuerdo con lo que se establece en el último párrafo del apartado tercero del Artículo 100 de la Ley, sintetizando así las novedades que se desean reivindicar:

NOTA DE REIVINDICACIONES

En resumen, el privilegio de explotación exclusiva que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

376226

1. UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FLUORURO DE ALUMINIO, caracterizado porque se basa en la hidrólisis del fluosilicato de aluminio, formado en la reacción entre el ácido fluosilícico y la materia aluminosa, con formación de sílice hidratada insoluble y una solución de AlF_3 en forma soluble λ , expresándose la citada reacción de la siguiente manera:

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O$$

2. UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FLUORURO DE ALUMINIO, según 1, caracterizado porque una vez completada la reacción, es necesario separar rapidamente la sílice para evitar que al pasar el α AlF_3 soluble a β AlF_3 insoluble quede parte de este retenido entre la sílice, exigiendo esto que la sílice formada sea de constitución cristalina facil de filtrar.

3. UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FLUORURO DE ALUMINIO, según 1 y 2 caracterizado porque la reacción entre el ácido fluosilícico y la bauxita ó hidrato de alumina debe realizarse lo más completamente posible para evitar la contaminación del fluoruro de aluminio con sílice, exigiendo ésto determinar con exactitud el punto óptimo de la reacción que viene dado por el tiempo en minutos necesario para alcanzar la máxima solubilidad del aluminio contenido en el producto aluminoso, todo lo cual depende de la temperatura de reacción, finura del material aluminoso y concentración del ácido fluosilícico empleado.

4. UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FLUORURO DE ALUMINIO, según 1 a 3, caracterizado porque para alcanzar los objetivos antes indicados hay que cumplir los siguientes requisitos:

376226

a) Emplear cantidades estequiométricas de los productos reaccionantes.

b) Acido fluosilícico del 17 al 20% de concentración, que debe calentarse previamente de 60 a 80ºC según la concentración, teniendo en cuenta que cuanto mayor sea éste mejor será la reacción.

c) Añadir el material aluminioso en estado muy fino, con agitación vigorosa, en el menor tiempo posible, determinado previamente, con lo que la temperatura se eleva al cabo de unos cinco minutos de 100º a 102ºC (punto de ebullición) dándose por terminada la reacción después de treinta a cincuenta minutos.

d) Filtrar la sílice y lavarla con pequeñas cantidades de agua caliente, que se incorporan a la solución de fluoruro de aluminio, teniendo en cuenta que el tiempo de esta operación no debe pasar de diez a quince minutos y que el pH de la sílice debe ser de 2,5 a 3.

e) La sílice que después de lavada contiene aproximadamente 1% de AlF_3 en forma insoluble se calcina a 750ºC en presencia de vapor de agua para conseguir la descomposición del AlF_3 y obtener una sílice con 0,1% de F, compuesta por un 98% de SiO_2, un 1% de Al_2O_3 y un 0,1% de F, en la que la densidad volumétrica depende de la concentración del ácido fluosilícico empleado.

f) Se cristaliza la solución de AlF_3 en caliente (90 a 95ºC) a pH de 2 a 2,5 con agitación e inoculación de cristales de AlF_3 en un tiempo de 4 a 5 horas, que se puede acortar si en la solución de AlF_3 queda libre un 1% aproximadamente del fluosilicato de aluminio.

g) Se centrifugan los cristales, empleándose las aguas ma-

376226

dres en la fabricación de criolita ó en la recuperación del SiF_4.

h) Se procede al secado del β $AlF_3.3H_2O$ calentándolo a 300º C y posteriormente a su calcinado, calentándolo a 600ºC evitando al hacer ambas cosas en dos pasos independientes la pirohidrólisis del $AlF_3.3H_2O$ con pérdida de fluor.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FLUORURO DE ALUMINIO

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la prsente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 febrero 1.970

BERNARDO UNGRIA
p.p.