

402253

29



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION

Ref. 40440.

402253

Int. Cl. ² : C22B

Memoria Descriptiva

sobre:

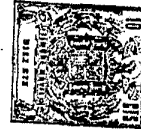
PROCEDIMIENTO Y REACTOR PARA LA PRODUCCION DE ALUMINIO.

Solicitante APPLIED ALUMINUM RESEARCH CORP., entidad norteamericana, residente en 5010 Leroy Johnson Drive, (At Lakeshore Drive), New Orleans, LA 70126, EE.UU. de A.
P.O.Box 8080 New Orleans, Louisiana 70182, EE.UU. de A.

Durante muchos años, el procedimiento empleado universalmente para la fabricación de aluminio elemental ha sido el procedimiento de Bayer-Hall. Este procedimiento comprende la mezcla de bauxita, con hidróxido de sodio concentrado y la cocción de la mezcla a una temperatura y presión elevadas durante varias horas. El contenido en aluminio de la bauxita se disuelve durante la cocción para formar un líquido impregnante y el líquido impregnante se decanta del lodo, se filtra, se enfría, y se diluye. Después de una larga agitación continua

5.

402253



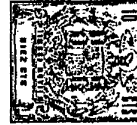
- 2 -

(de por lo menos 48 horas) de la solución diluida, aproximadamente el 50% del contenido en aluminio de la solución se precipita como hidróxido de aluminio. Este hidróxido de aluminio se calcina entonces a una temperatura de aproximadamente 1.200°C., y se reduce electricamente con la ayuda de electrodos de carbón y criolita fundida.

Este procedimiento tiene un cierto número de inconvenientes importantes. En primer lugar, la bauxita empleada debe tener un contenido en sílice extremadamente bajo (no superior a un 5% en peso aproximadamente), puesto que la sílice reacciona con alúmina e hidróxido de sodio para formar un aluminosilicato sódico en forma de una capa dura de tipo rocoso que tiende a obturar la instalación. En segundo lugar, se producen grandes pérdidas de alúmina e hidróxido de sodio y se debe manejar un enorme volumen de líquido para producir una cierta cantidad de aluminio. Además, el procedimiento de Bayer-Hall exige un consumo extremadamente elevado de energía, no solamente porque las soluciones diluidas empleadas se deben concentrar por evaporación, sino también por las exigencias extremadamente elevadas de consumo de energía eléctrica.

En la solicitud de Patente Estadounidense S.N. 692.036, presentada el 20 de diciembre de 1.967, actualmente Patente Estadounidense nº 3.615.359, titulada "Procedimiento para producir aluminio", se describe un proceso de elaboración que comprende la reacción de cloruro de aluminio con man

402253



- 3 -

- ganeso para obtener aluminio y dicloruro de manganeso. El invento descrito en la Patente Estadounidense nº 3.615.359 es uno de los avances más notables en el refinado del aluminio desde el descubrimiento del procedimiento de Bayer-Hall y
5. ofrece, por primera vez en la historia de la industria del aluminio, una forma comercialmente practicable de enfrentarse con el problema a escala Industrial para la producción de aluminio de elevada calidad por medios no electrolíticos. De un modo más específico, dicho invento comprende en general,
10. un proceso cíclico que emplea una secuencia biestápica, comprendiendo la primera etapa la reacción de alúmina en condiciones de reducción, en presencia de carbón, con dicloruro de manganeso para formar tricloruro de aluminio y manganeso, comprendiendo la segunda etapa la reacción del tricloruro de aluminio y manganeso a una temperatura suficiente para reducir el tricloruro de aluminio a aluminio, después de lo cual
15. el dicloruro de manganeso producido en la última etapa se recicla a la primera etapa.

- No obstante, cuando se lleva a cabo dicho proceso de elaboración en dos secuencias, el aluminio se alea con el manganeso fundido, reduciendo por lo tanto el máximo rendimiento posible del aluminio. Además de dicha reducción en el
20. rendimiento total, el aluminio, cuando se alea con el manganeso, está en contacto con el tricloruro de aluminio entrante creando otro problema, porque se sabe que el tricloruro de

402253



- 4 -

aluminio, y el aluminio reaccionan a temperaturas elevadas para formar monocloruro de aluminio y cualquier cantidad de monocloruro de aluminio producido reduce el rendimiento neto total de aluminio puro.

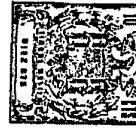
5. Los problemas encontrados en los procedimientos anteriores se reducen notablemente según el presente invento llevando a cabo la reacción de tricloruro de aluminio y manganeso a presiones elevadas en un reactor de muestra invención de alta presión y esencialmente cerrado, en tales condiciones que el dicloruro de manganeso formado se encuentra en estado líquido.

10.

Las ventajas que ofrece el presente invento, son inter alia:

15. 1. Como el reactor está cerrado, se elimina para todo fin práctico cualquier reciclo de tricloruro de aluminio.
2. Trabajando a presiones elevadas se reduce al mínimo la formación de monocloruro de aluminio, que reduce el rendimiento general de aluminio.
20. 3. La formación de una fase líquida separada de dicloruro de manganeso facilita la separación de este producto para la ulterior oxidación, reducción y reciclo.
25. 4. La operación en las condiciones que se forma dicloruro de manganeso como un líquido, cambia la composición de equilibrio de forma tal que se puede producir un aluminio de mayor pureza.

402253



- 5 -

5. En un procedimiento para la producción de aluminio por reacción de tricloruro de aluminio y manganeso fundido, el perfeccionamiento comprende la etapa de llevar a cabo la reacción en tales condiciones que el dicloruro de manganeso formado como subproducto, se forme como un líquido prácticamente puro. En una operación de recicló, el dicloruro de manganeso resultante como producto de reacción se oxida para obtener óxidos de manganeso y cloro que se hacen reaccionar respectivamente después para obtener manganeso y tricloruro de aluminio.

10. Por consiguiente, el objeto principal del presente invento es proporcionar un procedimiento para la reducción de tricloruro de aluminio con el fin de producir un aluminio metálico virtualmente puro. Otro objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento para la producción de aluminio en tales condiciones que se puede alcanzar una pureza mayor en el aluminio final y el subproducto principal, o sea el dicloruro de manganeso, se forma como una fase líquida.

15. Otro objeto adicional importante del invento es proporcionar un nuevo reactor para llevar a cabo el proceso de elaboración, cuyo reactor proporciona las condiciones necesarias para mantener el dicloruro de manganeso en fase líquida y permite la sangría periódica del mismo.

20. Estos y otros objetos y ventajas importantes del

25.

402253



- 6 -

presente invento resultarán evidentes en el transcurso de la descripción que sigue, en las reivindicaciones adjuntas y en los dibujos adjuntos.

5. La figura 1, es un diagrama de flujos de un procedimiento para la producción de aluminio que comprende la reacción de tricloruro de aluminio y manganeso.

La figura 2, es una curva de equilibrio que presenta el contenido en aluminio de la aleación Al-Mn en equilibrio a varias presiones en función de la temperatura; y

10. La figura 3, es una vista en sección vertical a mayor escala de un reactor para la reacción de tricloruro de aluminio y manganeso.

15. Volviendo a la figura 1, en esta figura se ilustra el procedimiento para la producción de aluminio por la reacción de tricloruro de aluminio y manganeso, según se describe básicamente en la solicitud de Patente Estadounidense arriba mencionada, cuyas enseñanzas se incorporan en la presente a título de referencia.

20. Como el presente invento es un perfeccionamiento del invento descrito en la Patente Estadounidense mencionada dicho procedimiento se describirá en sus aspectos más generales, tomando como referencia la figura 1, con el fin de poder comprender con mayor facilidad el presente invento.

25. Un material apropiado conteniendo alúmina, representado en la figura 1, como arcilla bruta, se mezcla con coque

402253



- 7 -

y se seca en el horno 10. La mezcla se alimenta entonces a un reactor 12, en el punto 14, para la cloración de la arcilla.

5. El dicloruro de manganeso, preferiblemente en forma líquida pero también opcionalmente después de su solidificación como un sólido, se introduce en un horno 16, en el punto 18, junto con aire en el punto 17. El manganeso se oxida en el horno 16 una vez que se completa la reacción, se extraen del horno el cloro más el oxígeno y nitrógeno en exceso y se alimentan al reactor 12, en el punto 20. Los óxidos de manganeso se extraen del horno 16, como sólidos y se introducen en un alto horno 30 en el punto 32.

10. Se introduce coke en el alto horno 30, en el punto 36, y aire y quizás también se introduce oxígeno per se en el punto 38. Una vez que la reacción en el alto horno 30 ha llegado a su fin, se extrae manganeso líquido del fondo, en el punto 40, mientras que monóxido de carbono y dióxido de carbono más otros productos gaseosos y reactivos escapan por el punto 34. El manganeso líquido se carga en el reactor 24 por el punto 26.

15. Volviendo al reactor 12, la arcilla se clora con el cloro introducido por el punto 20 y la arena y residuos se extraen por el punto 8. La mezcla resultante gaseosa de tricloruro de aluminio y monóxido de carbono se extrae por el punto 19 y se enfría en el enfriador 28 donde el tricloruro de aluminio se condensa como un sólido si se encuentra apro

402253



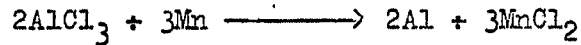
- 8 -

- ximadamente a presión atmosférica, o como un líquido, si se encuentra a presión elevada (superior a $2,10 \text{ kg/cm}^2$.) mientras que el monóxido de carbono se elimina como un gas por el punto 22. El tricloruro de aluminio sólido o líquido penetra en un calentador 50 por el punto 52, donde se convierte en un gas que penetra en el supercalentador 54, en el punto 56. Después de pasar a través del supercalentador 54, el tricloruro de aluminio penetra en el reactor 24.
- 5.
10. El gas de tricloruro de aluminio se burbujea en sentido ascendente a través del manganeso líquido en el reactor 24 en condiciones de reducción apropiadas para convertir la mayor cantidad posible de tricloruro de aluminio en aluminio elemental. Llevando a cabo la reacción de reducción en el reactor 24 a una combinación apropiada de temperatura y presión, o temperaturas y presiones, se puede formar dicloruro de manganeso como una fase líquida, que se puede sacar y reciclar como un líquido alimentado a la temperatura conveniente en el horno 17 y 18. El aluminio junto con hierro y manganeso sin reaccionar se saca del reactor 24 por el punto 58. El hierro penetra en el sistema procedente de la arcilla en el horno 10 o del coque en el alto horno 30, llevado por el AlCl_3 .
- 15.
- 20.
25. La reacción general que tiene lugar en el reactor 24 es como sigue:

402253



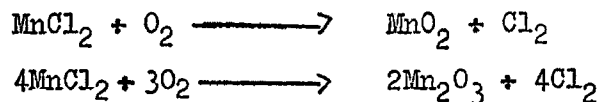
- 9 -



- Según se ilustra en la figura 1, el dicloruro de manganeso se puede formar y sacar como un líquido con el aluminio elemental que se extrae como un líquido. Para conseguir este resultado, es necesario trabajar en condiciones idóneas de temperatura, presión y composición. Estas condiciones están representadas en la figura 2 y se describirán más adelante con mayor detalle. Cualquier manganeso sin reaccionar que permaneciera en el reactor 24 se extrae también como un líquido junto con el aluminio. La pureza del aluminio resultante depende también de las combinaciones apropiadas de temperatura, presión y composición.
- 5.
- 10.

- Como el reactor 24 funciona de una forma discontinua intermitente, mientras que los demás reactores y hornos 12, 16 y 30, pueden funcionar de una forma continua, se puede utilizar una pluralidad de reactores 24 por cada alto horno 30. La naturaleza y tamaño del alto horno dictará la operación óptima de la instalación como un todo y el número óptimo de reactores es de 4.
- 15.

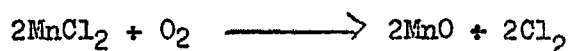
20. Las reacciones generales que tienen lugar en el horno 16 son las siguientes:



402253



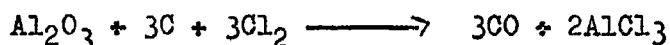
- 10 -



El estado de oxidación del producto manganeso depende de las condiciones de funcionamiento del horno 16, y cualquiera de las formas anteriores de óxido de manganeso son apropiadas para alimentarse al horno 30, aunque las de mayor preferencia son las formas de estado de oxidación inferior.

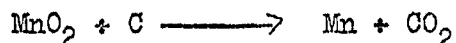
5.

La reacción general que tiene lugar en el horno 12 es como sigue:



10.

La reacción general que tiene lugar en el alto horno 30 es como sigue:



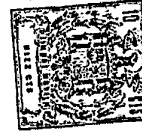
Se comprenderá que en el alto horno puede tener lugar un gran número de reacciones secundarias cuyas reacciones son bien conocidas por los expertos en la materia de altos hornos, y que, por lo tanto, no es necesario exponer en este momento.

15.

En el proceso de elaboración representado en la figura 1, la reacción en el reactor 24 se deberá llevar a cabo hasta que cese la reacción entre el manganeso y el tricloruro de aluminio. Esto se puede determinar cuando la presión y composición del reactor se estabilizan a una temperatura dada. La reacción concluye por lo tanto y los materiales se sacan del reactor 24.

20.

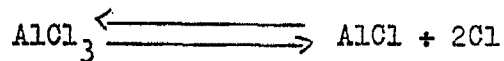
402253



- 11 -

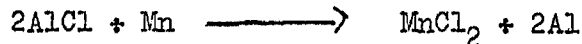
Se cree que el mecanismo mediante el cual el manganeso sirve para reducir el tricloruro de aluminio en el reactor 24 es el siguiente: a las temperaturas empleadas en el reactor 24, el tricloruro de aluminio se disocia como sigue:

5.



Como el manganeso forma un compuesto de cloro estable (MnCl_2) a las temperaturas empleadas en el reactor 24, reacciona con el cloro libre formado por la anterior disociación para llevar el equilibrio en la dirección de la formación de AlCl . El AlCl es inestable a estas temperaturas y reacciona con el manganeso como sigue:

10.



Un inconveniente que tiene el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente Estadounidense mencionada es que el manganeso fundido disuelve el metal de aluminio según se forma dicho metal por la reacción de tricloruro de aluminio y manganeso. Por lo tanto, habrá presente una aleación fundida de manganeso y aluminio a medida que continúe la reacción. En la mayoría de los casos, la presencia del manganeso en el producto final de aluminio no es indeseable. De hecho, es una práctica común de la industria añadir manganeso al aluminio libre de manganeso con el fin de mejorar diver

15.

20.

402253



- 12 -

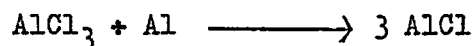
5. sas propiedades del aluminio. No obstante, es conveniente controlar adecuadamente la composición de la aleación y poder conseguir aluminio de la pureza necesaria.

En la solicitud de Patente mencionada anteriormente, el $MnCl_2$ se sacaba continuamente del reactor 24 en forma gaseosa. En esta situación esto era conveniente puesto que la eliminación continua del $MnCl_2$ causaba un cambio o desplazamiento hacia la derecha en la reacción:



10. No obstante, la eliminación continua de $MnCl_2$ tiene graves inconvenientes. La eliminación de $MnCl_2$ gaseoso necesita la eliminación simultánea de $AlCl_3$ sin reaccionar, el cual para un trabajo eficaz se debe reciclar.

15. Además, cuando el tricloruro de aluminio se pone en contacto con el aluminio a las temperaturas elevadas presentes en la instalación se produce la reacción siguiente:



20. La formación de dicho monocloruro de aluminio, gaseoso es indeseable puesto que tiende a reducir lo que de otro modo podrían ser grandes rendimientos de aluminio. Además de reducir los grandes rendimientos de aluminio, la presencia de monocloruro de aluminio ejerce un efecto perjudicial en el sistema como un todo, puesto que el monocloruro



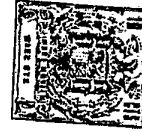
de aluminio puede obturar los conductos del sistema por combinación por carbón y / u oxígeno para formar carburo de aluminio y/u óxido de aluminio.

5. Se sabe que el monocloruro de aluminio es un compuesto muy inestable. De hecho, se cree que el monocloruro de aluminio puede existir solamente en cantidades apreciables a temperaturas superiores a los 1.100°C. Al ser inestable el monocloruro de aluminio, se descompone produciendo aluminio y tricloruro de aluminio a temperaturas inferiores. El aluminio reacciona adicionalmente con el dicloruro de manganeso para formar tricloruro de aluminio volátil, manganeso y/o monocloruro de manganeso. Por lo tanto, las reacciones secundarias crean una situación en que habrán presentes aluminio y tricloruro de aluminio en ciertas partes de la instalación donde su presencia es indeseable.
- 10.

15. Según el presente invento, la aparición y efecto de dichas reacciones secundarias se reducen notablemente trabajando a presiones elevadas en un reactor cerrado 24. Además, la operación en condiciones en que el $MnCl_2$ se encuentra en estado líquido significa que su actividad química se reduce notablemente; el efecto es casi el mismo que la
20. eliminación continua de $MnCl_2$, es decir, la reacción de tricloruro de aluminio y manganeso expuesta anteriormente se desplaza notablemente hacia la derecha.

Las curvas de equilibrio en el gráfico de la fi-

402253



- 14 -

gura 2 del porcentaje molar de Al contra la temperatura, dan el contenido de Al de la aleación de Al-Mn a diversas temperaturas y presiones. Estas curvas permiten el control del reactor 24 y dan lugar a las características únicas en su género, según se observará en la figura 3.

5. Es evidente, si se inspecciona el gráfico, que un aumento en la presión y/o una reducción en la temperatura dará un resultado de una aleación con un mayor contenido en Al.

Los datos empleados para trazar las curvas de equilibrio se obtuvieron resolviendo simultáneamente las dos ecuaciones siguientes, para la composición de aleación en equilibrio, a las temperaturas y presiones específicas.

10.

$$K_1 = \frac{P_{AlCl_3}}{[Al^2] \cdot P_{AlCl_3}}$$

$$K_2 = \frac{P_{AlCl} \delta P_{MnCl_2}}{[Mn] \delta P_{AlCl_3}}$$

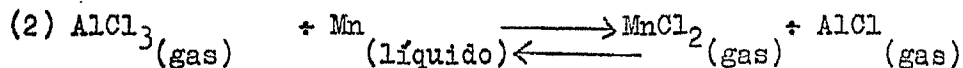
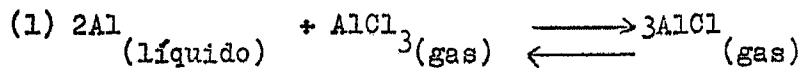
K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio para las reacciones (1) y (2)

15.

402253



- 15 -



Los valores K_1 y K_2 dependen de la temperatura y se calcularon utilizando las energías libres normales de las reacciones (1) y (2) y la ecuación:

5.

$$\Delta F^\circ = - 2.303 RT \log K$$

donde F° es la energía libre normal de la reacción, R es la constante gaseosa y T es la temperatura en grados Kelvin.

10. La composición de la aleación en términos de fracción molar se simboliza por $[\text{Al}]$ y $[\text{Mn}]$. Las presiones parciales de equilibrio de los componentes en fase gaseosa se dan por P_{AlCl} , P_{AlCl_3} y P_{MnCl_2} y se expresan en unidades de atmósferas de presión. La suma de las presiones parciales de equilibrio es igual a la presión total del sistema.

15. La figura 2, ilustra composiciones de aleación en equilibrio a varias temperaturas y presiones en el sistema cerrado del reactor 24 que contiene una fase líquida de MnCl_2 la cual demuestra graficamente la conveniencia de trabajar con una combinación apropiada de temperatura y presión y de terminar finalmente la reacción a presión elevada.

402253



- 16 -

5. Por ejemplo, en un sistema isotérmico a 1.500° Kelvin, según aumenta la presión del sistema de tres atmósferas a 100 atmósferas, la composición de la aleación en equilibrio en el reactor cerrado 24 aumenta desde aproximadamente 60 moles % de Al hasta aproximadamente 95 moles % de Al. Por lo tanto, se observará que trabajando a una presión elevada se obtiene un notable aumento en la conversión de equilibrio a aluminio metálico. En un sistema cerrado isobárico, la conversión de equilibrio a aluminio se ve aumentada por las bajas temperaturas. Por ejemplo, a 100 atmósferas, la reducción de la temperatura de 1.500° K a 1.000°K da por resultado un aumento en la composición de equilibrio de aproximadamente 95 moles % de Al a aproximadamente 99 moles % de Al. La ventaja que ofrece el controlar la presión y/o temperatura en el sistema cerrado del reactor 24 es por lo tanto evidente.

- 10.
15. Volviendo ahora al funcionamiento del reactor 24, dicho reactor se llena hasta un nivel predeterminado con manganeso fundido o una aleación del mismo. El tricloruro de aluminio a temperatura elevada (1.000 - 1.400°C) se comprime en el sistema desde el fondo del reactor 24 y se forma una aleación de aluminio y manganeso junto con dicloruro de manganeso líquido y una fase gaseosa consistente en tricloruro de aluminio, monocloruro de aluminio, dicloruro de manganeso y otros productos de reacción gaseosos, así como materias inertes. La aleación de Al- Mn se encuentra en el fondo
- 20.
- 25.

402253



- 17 -

- y la fase gaseosa en la parte superior emparedando la fase líquida de dicloruro de manganeso. La temperatura y presión del reactor se alteran para reducir la temperatura del reactor y aumentar la presión, simultáneamente. El aumento de presión se produce comprimiendo el $AlCl_3$ en el reactor cerrado
5. 24. El efecto que produce la menor temperatura y mayor presión es el de aumentar la composición de equilibrio de aluminio en la aleación, con lo que el efecto consiguiente que se consigue es llevar la reacción hacia aleaciones con un
10. contenido más elevado en aluminio. Además, el punto de congelación de la aleación de Al-Mn se reduce a medida que aumenta el porcentaje molar de Al por encima de aproximadamente el 20%, según se observará con claridad en la figura 2. Esta reducción continuada del punto de congelación de la aleación
15. concuerda con el principio de que la concentración de equilibrio del aluminio aumenta con la elevación de la presión y la reducción de la temperatura. La reducción del punto de congelación de la aleación ayuda también a evitar la formación de una fase de aleación sólida.
20. La velocidad a la que se puede llevar a cabo la reacción está determinada por un cierto número de factores que comprenden: temperatura, presión, composición, tamaño y geometría del reactor y la configuración y número de lumbreras de inyección para el tricloruro de aluminio. En cualquier
25. caso, a altas temperaturas la reacción química es extremada-

402253



- 18 -

mente rápida y para utilizar este hecho con ventaja pudiera ser conveniente llevar a cabo las etapas iniciales de la reacción a una temperatura elevada relativamente constante pero aumentando lentamente la presión en el reactor. Después que la presión alcanza un valor elevado ($\sim 50 - 100$ atmósferas) la temperatura del reactor se puede reducir lentamente mientras se llevan a cabo las etapas finales de la reacción. De esta manera se puede utilizar con mayor eficacia el volumen del reactor.

5. Pudiera ser conveniente añadir una sustancia inerte a la fase de aleación que produjera también el efecto de reducir el punto de congelación de la aleación. Por consiguiente, se podría trabajar a temperaturas por debajo del punto de congelación de la aleación de Al-Mn pura. Dichos materiales inertes pueden encontrarse realmente presentes en el manganeso inicial como componentes de origen natural tales como hierro, carbono, u otras impurezas, o bien dichos materiales inertes se pueden añadir al reactor o a los reactivos.
10. Según se ha mencionado anteriormente, los materiales inertes idóneos pueden ser hierro y carbono así como hidrógeno, zinc, plomo y mercurio.

15. Se comprenderá que la presencia de un material inerte actúa como diluyente e influirá en la composición química de equilibrio de la aleación. La tabla I expuesta más adelante demuestra el efecto que produce una cantidad diluida so-

20.

25.

402253



- 19 -

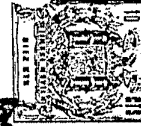
bre la concentración de equilibrio de Al en moles % a varias temperaturas y presiones, donde el porcentaje molar se ha redondeado al número entero más aproximado.

5. Se observará en la tabla I que un elevado porcentaje molar de Al comparado con la cantidad teórica en vista de la cantidad de diluyente es posible a baja temperatura y a presión relativamente baja. Por ejemplo, cuando $X_{Al} + X_{Mn} = 0,800$ y la cantidad teórica de Al posible es de 80 moles %, a solamente 10 atmosferas y $1.000^{\circ}K$, habrá 76 moles % de Al ó un 95% de la cantidad teórica.

10. Una vez completa la reacción, utilizando diluyentes inertes, pudiera ser conveniente separar el aluminio del diluyente mediante un proceso simple de destilación a temperatura elevada y baja presión. Lógicamente, la materia inerte particular deberá tener un punto de ebullición inferior al del Al ó de la aleación de Al y, a este respecto, el Al puro tiene un punto de ebullición de aproximadamente $2.450^{\circ}C$. El propio reactor puede servir también como aparato de transferencia calorífica en el sistema o instalación de destilación.
15. Como variante, se pueden emplear otros métodos de separación tales como cristalización fraccionada, reacciones selectiva, etc.

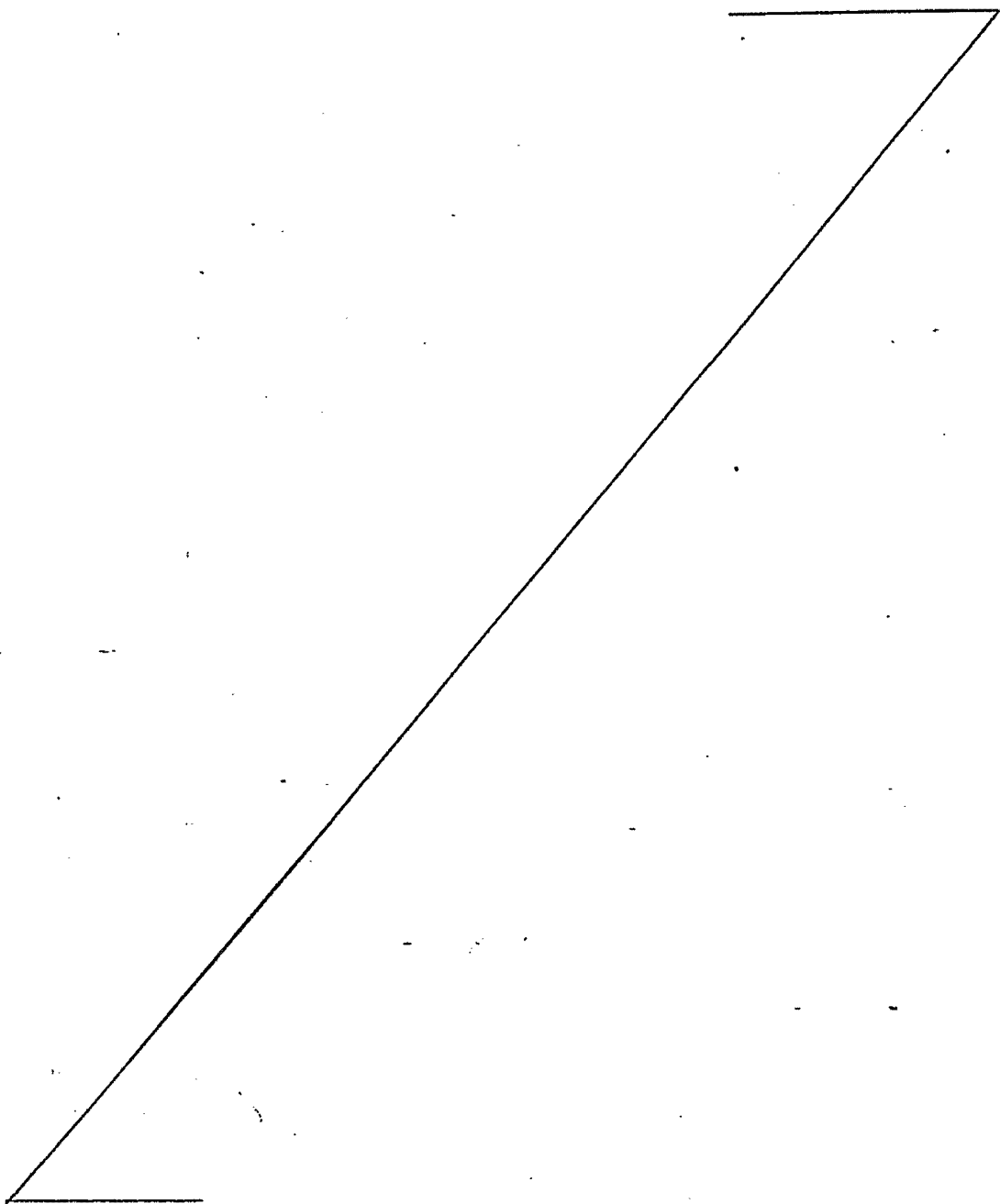
20. Según se emplea en la presente memoria descriptiva, la "zona de reacción" es aquella área del reactor donde el manganeso se encuentra presente para reaccionar y suele ser a partir del fondo hasta la interfase de la fase líquida de $MnCl_2$ y la aleación fundida de Al - Mn. Además, el término
- 25.

402253



- 20 -

"sistema cerrado" significa la cámara estanca en el interior del reactor 24.



402253



- 21 -

TABLA I

$$X_{Al} + X_{Mn} = 1,000$$

$P(\text{atm})$	$T(^{\circ}\text{K})$	1000	1100	1200	1300	1400	1500
2		82	75	66	56	44	28
4		86	81	76	70	62	50
6		90	85	81	76	69	60
10		93	90	86	82	77	71
14		96	93	89	86	81	76
22		97	95	92	89	86	82
30		97	95	93	91	88	86
40		98	96	94	92	90	88
50		98	97	95	93	92	90
100		99	98	97	96	95	

$$X_{Al} + X_{Mn} = 0,975$$

$P(\text{atm})$	$T(^{\circ}\text{K})$	1000	1100	1200	1300	1400	1500
2		81	73	64	54	43	30
4		87	81	74	67	59	50
6		90	85	80	73	67	60
10		92	88	84	80	75	70
14		93	90	87	83	70	75
22		94	92	89	87	84	82
30		95	93	91	89	86	84
40							
50		95	94	93	91	90	89
100							

402253



- 22 -

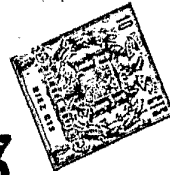
$$X_{Al} + X_{Mn} = 0,950$$

P(atm)	T(°K)	1000	1100	1200	1300	1400	1500
2		76	69	62	53	42	28
4		83	78	72	66	58	47
6		86	82	77	71	66	59
10		89	86	82	78	73	68
14		90	87	84	81	77	73
22		91	89	87	84	81	77
30		92	90	88	86	84	82
40							
50		93	92	90	89	87	85
100							

$$X_{Al} + X_{Mn} = 0,925$$

P(atm)	T(°K)	1000	1100	1200	1300	1400	1500
2		75	68	60	51	40	28
4		82	77	71	64	56	48
6		85	80	75	70	64	57
10		86	83	79	75	71	66
14		88	85	82	79	75	71
22		89	87	85	82	79	76
30		90	88	86	84	82	78
40							
50		90	89	88	86	85	83
100							

402253



- 23 -

$$X_{Al} + X_{Mn} = 0,900$$

P(atm)	T(°K)	1000	1100	1200	1300	1400	1500
2		74	66	58	49	39	24
4		79	74	68	62	55	44
6		82	76	73	67	62	54
10		85	81	77	73	69	63
14		86	83	80	76	73	69
22		87	85	82	80	77	74
30		88	86	84	82	79	77
40							
50		90	87	86	84	82	81
100							

$$X_{Al} + X_{Mn} = 0,800$$

P(atm)	T(°K)	1000	1100	1200	1300	1400	1500
2		65	58	51	43	34	24
4		70	65	60	54	47	39
6		74	69	64	59	54	49
10		76	72	68	65	61	57
14		77	74	71	67	64	61
22		78	76	73	71	68	66
30		78	76	74	72	70	68
40							
50		78	77	76	74	73	72
100							



402253

5. Veamos ahora con mayor detenimiento el convertidor o reactor cerrado 24 del invento que se ilustra con detalle en la figura 3. El reactor consiste en una envuelta o revestimiento metálico exterior 60, preferiblemente de acero, capaz de resistir presiones internas que pueden alcanzar hasta 100 o más atmósferas. Esta envuelta 60 está revestida interiormente con material refractario de alumina de gran densidad 62 que es nominalmente básico y tiene por lo menos dos aberturas de colada 64, 66 desde las cuales se pueden sangrar los productos de reacción. El $MnCl_2$ líquido se sangra por la abertura 66 y la aleación final de Al - Mn se sangra por la abertura 64, -
10. por medio de muñones o muñequillas 68 en los lados opuestos de la envuelta 60 que permiten que el reactor pivote para verter el contenido de una u otra abertura. Ambas aberturas 64, 66 se
15. taponan con barro húmedo 70 y tapones 72, cuyo barro y tapones se quitan de la abertura para verter el contenido.

El reactor se llena hasta una altura predeterminada con manganeso o ferromanganeso líquido a través de la boca de carga 74 que se cierra hermeticamente con una tapa de presión 76. Entonces el $AlCl_3$ se comprime con el sistema cerrado a través de la abertura 78 en un rebajo del fondo. El $AlCl_3$ líquido a una temperatura relativamente fría (aproximadamente $200^{\circ}C$) -
20. se bombea a la presión necesaria a través de un tubo flexible de presión 80 hasta un precalentador 82, que se une preferiblemente al reactor, permitiendo el tubo flexible 80 la conexión
25.

402253



- 25 -

5. sin estorbo por parte del movimiento pivotante del reactor para verter el contenido, etc. El AlCl_3 se calienta en el precalentador a una temperatura de aproximadamente $900 - 1.000^\circ\text{C}$, - en cuyo momento el AlCl_3 se hace pasar a través del material refractario 62 hasta la abertura 78. El precalentador 82 se puede caldear por gas, eléctricamente o empleando cualquier otro método conveniente.

10. Es preferible que el supercalentador 84 rodee la pared del fondo del reactor que define el rebajo con el que se comunica la abertura 78, y éste supercalentador calienta el AlCl_3 a una temperatura que puede alcanzar 1.400°C . El supercalentador se representa como un calentador de bobina de inducción; no obstante, también son posibles otras variantes, como puede ser un calentador de resistencia, etc.

15. La reacción produce MnCl_2 que es menos denso que la mayoría de las aleaciones de Al - Mn y, por consiguiente, el MnCl_2 formará una fase líquida separada sobre la fase de la aleación fundida. A medida que se forma MnCl_2 y aumenta el volumen de la fase de MnCl_2 , es conveniente sangrar periódicamente el MnCl_2 a través de la abertura 66. Esta sangría permite que un reactor de menor tamaño 24 produzca la misma cantidad de aleación.

20. Durante la última etapa de la reacción, a medida que se forman más y más aleaciones de composición de Al, la densidad de la aleación se reduce hasta un punto, dependiendo de los demás componentes como asimismo de la temperatura, en que puede

25.

402253



- 26 -

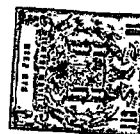
haber una inversión de fases. Esta inversión de fases se ha de tener en consideración en la sangría final de la aleación de Al - Mn.

5. Cuando se intenta obtener un aluminio de pureza muy elevada (superior a aproximadamente el 96%) puede ser aconsejable llevar a cabo por lo menos un cierto porcentaje de la reacción en un reactor de diseño especial, alto, estrecho, de presión ultra-elevada y de temperatura más baja. A estos niveles de mayor pureza del Al se puede producir la inversión de fases por lo que sería necesario introducir el $AlCl_3$ en el reactor a un régimen reducido.
- 10.

EJEMPLO

15. Un convertidor bessemer o reactor cerrado, según se ilustra en la figura 3 con capacidad para altas presiones, se cargó inicialmente con 200 toneladas de ferromanganeso líquido. (Composición del ferromanganeso: 88 % Mn, 7 % C, 5 % Fe). El reactor se cargó hasta que se hubo llenado aproximadamente un tercio del volumen de la sección media inferior. La temperatura de la sección del reactor que contiene el ferromanganeso se mantiene, al menos inicialmente, a aproximadamente $1.450^{\circ}C$. La altura total de la cámara de reacción en el interior del reactor era de aproximadamente 6,2 m, con un diámetro de 3,7 m. -
20. Una vez que el reactor se hubo cargado con el ferromanganeso líquido, se alimentó tricloruro de aluminio en el reactor, -

402253



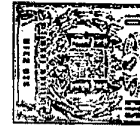
- 27 -

- por el fondo, a un régimen de 453,59 kg de gas por minuto. El tricloruro de aluminio líquido relativamente frío (a una temperatura de aproximadamente 200°C) se comprimió a una presión de 7,03 kg/cm², se evaporó, se supercalentó a 1.200°C, y después se inyectó en el manganeso. La zona de dicloruro de manganeso líquido de crisol se puede mantener a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura del metal líquido que se reduce uniformemente, pero que se mantiene siempre por encima del punto de fusión de la aleación de Mn - Al. El dicloruro de manganeso líquido se puede extraer del reactor continuamente o a intervalos periódicos. Con el fin de utilizar al máximo el espacio del reactor, resulta práctico y conveniente sangrar más de una vez MnCl₂ durante la operación de conversión. Como la concentración de aluminio aumenta en la fase líquida de la aleación Mn - Al, la presión en el reactor aumenta automáticamente según indica la curva en la figura 2.

Cuando la relación molar de Al/Mn alcanza un valor superior a 10, se reduce gradualmente el régimen de alimentación de AlCl₃.

- La operación general desde el comienzo hasta el final exige aproximadamente 10 horas. De este modo se produjeron aproximadamente 72 toneladas de aleación Al-Mn-Fe que tenía una composición de aproximadamente el 80 % de Al.

- Todo el contenido de hierro del ferromanganeso quedará en el aluminio o, como variante, la operación se puede llevar a cabo con manganeso puro.



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones o mejoras de realización en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con el número y fecha siguiente:
5. Ser nº 138.663 de 29 de abril de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO Y REACTOR PARA LA PRODUCCION DE ALUMINIO; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1.- Procedimiento para la producción de aluminio, a partir de tricloruro de aluminio con manganeso en una zona de reacción de un reactor; caracterizado porque comprende las etapas de cerrar herméticamente dicho reactor que contiene manganeso líquido en su interior, para formar un sistema cerrado que comprende una zona de reacción, introducción tricloruro de aluminio en dicha zona de reacción, cuyo tricloruro de aluminio reacciona con el manganeso para formar una aleación de Al - Mn fundida, una fase líquida separada de dicloruro de manganeso y una fase gaseosa de productos de reacción gaseosos;
- 20.
25. continuar introduciendo tricloruro de aluminio bajo presión

MM



en el sistema cerrado; reducir de una forma controlada la temperatura de la zona de reacción al par que se aumenta la presión con el fin de aumentar la concentración de equilibrio de aluminio en la aleación fundida de Al - Mn; y sangrar el aluminio fundido cuando se ha alcanzado la pureza deseada.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho reactor tiene por lo menos un agujero de sangría o colada y porque comprende la etapa adicional de sangrar parte del dicloruro de manganeso en fase líquida por los

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión y la temperatura del sistema cerrado se mantiene según la figura 2, de forma que la aleación de Al Mn en equilibrio resultante sea la precisa pero siempre en el

15.

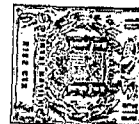
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las etapas adicionales de introducir un diluyente inerte en dicho sistema cerrado para influir favorablemente en la composición química de equilibrio de la aleación Al-Mn.

20.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho diluyente inerte se elige por lo menos entre uno de los elementos del grupo consistente en hierro, carbon

25.

6.- Reactor para la realización del procedimiento se-



- gún las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, comprende una envuelta o revestimiento exterior que aleja material refractario, cuyo material define una cámara de reacción; por lo menos una abertura de colada en la pared vertical de dicha envuelta por sangrar de una forma selectiva una fase líquida, y medios de obturación para cerrar dicha abertura de colada o sangría; una boca de carga en la parte superior de dicha envuelta para introducir por lo menos el manganeso de dicha cámara de reacción y una tapa de cierre hermético para cerrar dicha boca; medios para introducir el tricloruro de aluminio en el fondo de dicha cámara de reacción; y medios de pivote en la envuelta que permite que pueda girar todo el reactor alrededor de dicho dispositivo de pivote, donde dicho material refractario se configura de forma que solamente una fase se sangre desde la anertura de colada o sangría cuando la envuelta o revestimiento exterior se coloca en la posición de colada.
- 5.
- 10.
- 15.

7.- Reactor según la reivindicación 6, caracterizado porque la pared vertical en el mismo lado del eje pivote contiene dos aberturas de colada o sangría; una primera abertura para una fase de dicloruro de manganeso y una segunda abertura para una fase de aleación de aluminio.

20.

8.- Reactor según la reivindicación 6, caracterizado porque comprende además un precalentador unido a dicha envuelta o revestimiento exterior, cuyo precalentador eleva la temperatura del tricloruro de aluminio; y un tubo flexible

25.



de alta presión conectado a dicho precalentador para introducir en el mismo tricloruro de aluminio relativamente frío de forma que cuando gira el reactor pueda continuar la introducción de tricloruro de aluminio.

5. 9.- Reactor según la reivindicación 8, caracterizado porque los citados medios empleados para introducir el tricloruro de aluminio en el fondo de dicha cámara de reacción consisten en un conducto que corre entre dicho precalentador y un rebajo en la citada cámara de reacción, y porque comprende además un supercalentador que rodea a dicho rebajo, cuyo supercalentador pone el tricloruro de aluminio precalentado a la temperatura final conveniente antes de su reacción con el manganeso

10. 10.- Reactor según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha cámara de reacción es un sistema cerrado y la introducción de tricloruro de aluminio acumula presión dentro de dicha cámara de reacción que, junto con la temperatura, se control para obtener la concentración de equilibrio conveniente del aluminio en la aleación formada.

15. 11.- Procedimiento y reactor para la producción de aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

20. Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 ABR. 1972

Madrid,

APPLIED ALUMINUM RESEARCH CORP.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Goeta Fernández

402253

24



ESCALA VARIABLE

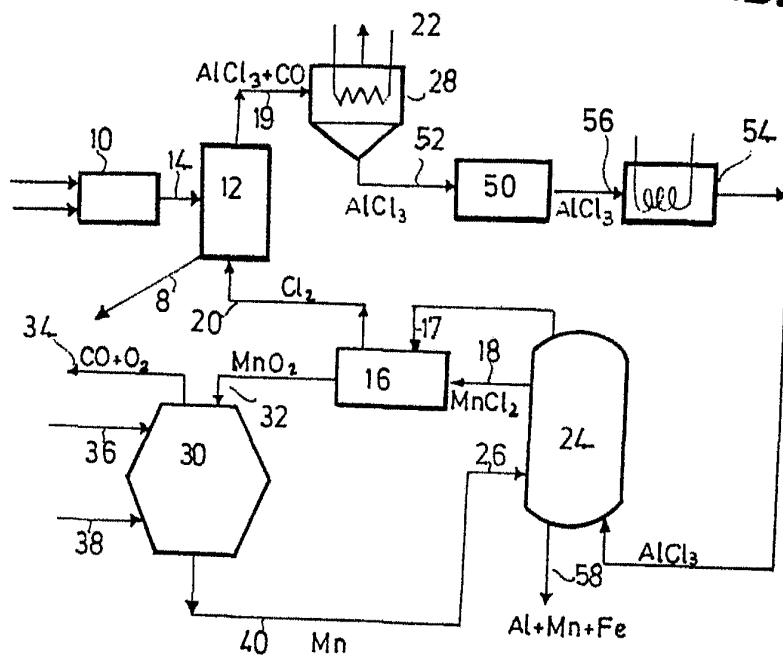


FIG. 1

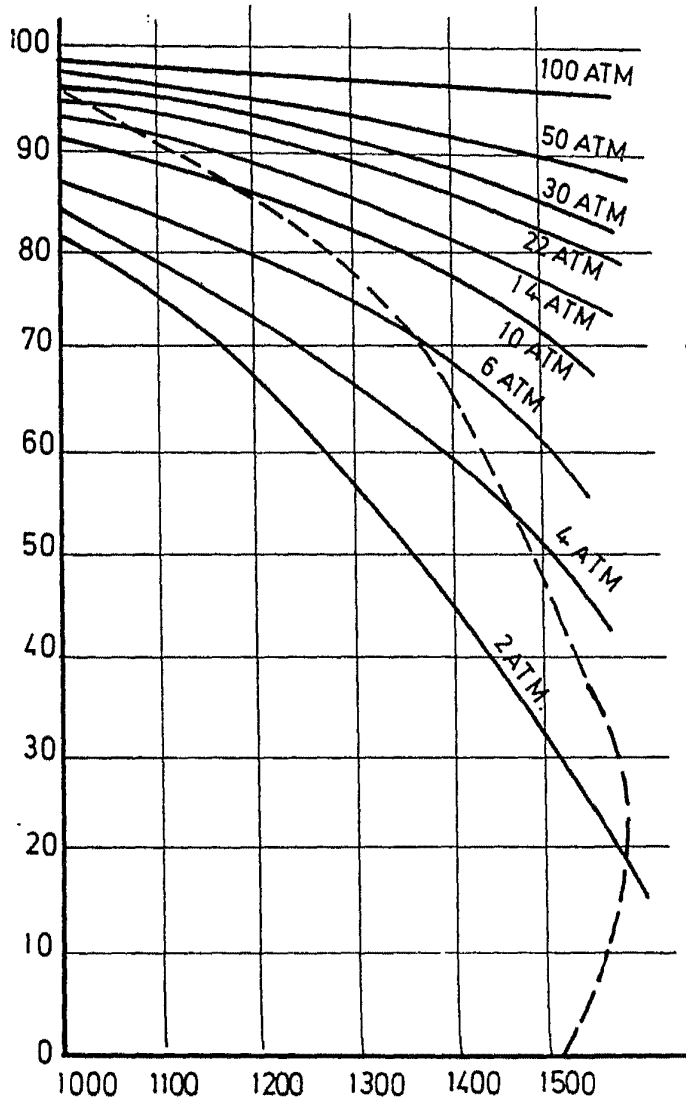
Madrid 24 AGO. 1972

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
P. P. Elmadari L. Costa Fernández

402253²⁴



FIG. 2



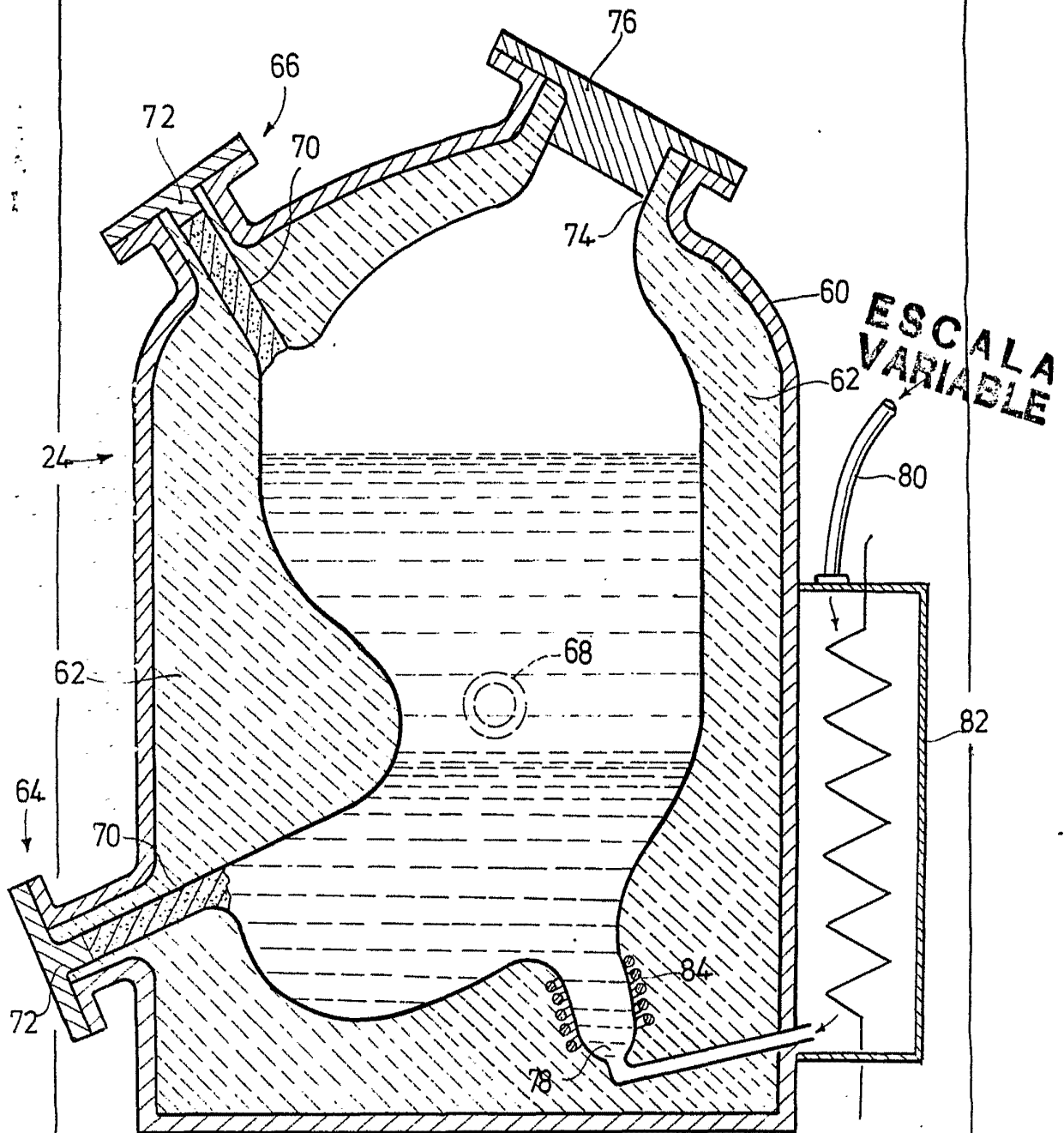
**ESCALA
VARIABLE**

24 AGO. 1972

Madrid
J. GOMEZ ACEBO Y MORA
Es P. Firmado L. Gacia Fereñandez

402253

FIG. 3



24 ABO. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y BODET
Ingenieros

[Handwritten signature]