

403234

40323A



Int. Cl.: C01F

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DERIVADOS DEL FLUOR, S.A.

RESIDENCIA: OYTON-CASTRO URDIALES (Santander)

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTEN-  
CION DE FLUORURO DE ALUMINIO POR LA REAC-  
CION DEL ACIDO FLUOSILICICO CON UNA MA-  
TERIA ALUMINOSA".

Prioridad: Patente n.º del

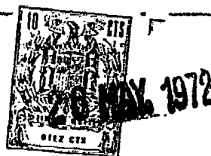
403234



1 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 patentabili-  
5 dades de las invenciones de tipo industrial que tienen por  
objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo  
por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, a-  
paratos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La am-  
plitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado  
al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración con-  
10 tenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no  
limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubrimien-  
tos de tipo científico (Artº. 47).

15 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, ob-  
jetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a  
que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en defi-  
nitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo ante-  
riormente conocido.

20 Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al ar-  
ticulado que recoge los conceptos expresados, debe conside-  
rarse, que la invención a que se refiere la presente memo-  
ria, constituye una novedad industrial, con características  
y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explo-  
25 tación exclusiva que por ella se solicita, premiando así  
los méritos de quien aporta a la industria del país una me-  
jora efectiva y precisamente comprendida entre las enuncia-  
das por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación  
con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de  
30 18 de Noviembre de 1.935).



403234

1                   La presente patente se refiere a un procedi-  
miento para la preparación de fluoruro de aluminio en proce-  
so continuo por la reacción de ácido fluosilícico, proce-  
dente de las industrias superfosfatos, ácido fosfórico ó  
5                   ácido fluorhídrico y una materia aluminosa, preferiblemente  
hidrato de alúmina o bauxita.

                  Ya en la Patente de Invención 376.226 se ex-  
puso un procedimiento para fabricar fluoruro de aluminio,  
partiendo de ácido gluosilícico y de hidróxido de aluminio,  
10                   con el que se evitan los inconvenientes de los métodos ha-  
bituales que consisten en hacer reaccionar el ácido fluorhí-  
drico con hidróxido de aluminio, pudiéndose efectuar esta  
reacción por vía seca, empleando ácido fluorhídrico anhídrido  
en estado gaseoso sobre un lecho de alúmina (lecho fluído),  
15                   o bien, por vía húmeda, por reacción de ácido fluorhídrico  
de distintas concentraciones con el hidrato de alúmina.

                  Los inconvenientes de tales métodos habituales  
residen, principalmente, en que la escasez cada día mayor  
de espato flúor, primera materia para obtener ácido fluorhí-  
20                   drico, y el precio que aquél va adquiriendo hace que los pro-  
cesos de fabricación de fluoruro de aluminio sean cada vez  
menos interesantes económicamente.

                  Teniendo en cuenta que las industrias de fa-  
bricación de ácido fosfórico, superfosfatos y ácido fluorhí-  
25                   drico, obtienen como subproducto el ácido fluosilícico; que  
la cantidad de ácido obtenida es muy grande, dado el volúmen  
de las industrias de superfosfatos, y que existen procesos  
de recuperación que obtienen un ácido fluosilícico muy puro,  
hace que su aplicación para la preparación de fluoruro de  
30                   aluminio adquiera cada vez más interés, tanto económico como

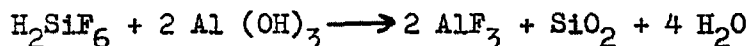


403234

1 de contaminación, ya que se reevaluaría dicho subproducto  
utilizandolo como materia prima en el procedimiento de ob-  
tención de fluoruro de aluminio que preconiza esta patente  
y se evitaria el problema de evacuación que tienen las re-  
5 feridas industrias de superfosfatos, ácido fosfórico y áci-  
do fluorhídrico. Es por lo que el procedimiento que a con-  
tinuación se describe es de gran interés industrial.

El método de obtención que se preconiza en  
este escrito para la fabricación de fluoruro de aluminio a  
10 partir de ácido fluosilícico y materia aluminosa, está ba-  
sado en la reacción entre el ácido fluosilícico y la mate-  
ria aluminosa, con formación de sílice hidratada insoluble  
y una solución de  $AlF_3$  en forma soluble  $\alpha$ , de forma análo-  
ga, pero sustancialmente mejorada, a la patente 376.226.

15 La reacción puede expresarse así:



siendo necesario separar de forma continua, la sílice de  
tal forma o en tal momento que se evite el paso de  $\alpha$ - $AlF_3$   
soluble a  $\beta$ - $AlF_3$  insoluble y quede parte de éste retenido  
20 por la sílice. Ello exige que la sílice formada sea de cons-  
titución cristalina, fácil de filtrar. Por otro lado, la  
reacción entre el ácido fluosilícico y la materia aluminosa,  
debe de realizarse lo más completamente posible para evitar  
la pérdida de aluminio en la sílice, lo que requiere efec-  
25 tuar la reacción en el mayor tiempo de residencia posible.  
Por ello es del mayor interés determinar el punto óptimo,  
de la reacción, entendiendo como tal, el tiempo necesario  
para alcanzar la máxima solubilidad del aluminio contenido  
en el producto aluminoso. Dicho punto óptimo depende de la  
30 temperatura de reacción, finura del material aluminoso, con-

403234

26 MAY 1952



1       centración del ácido fluosilícico y del número de reacto-  
res que se empleen. Este punto óptimo debe determinarse pa-  
ra unas condiciones de trabajo dadas, lo que exige un con-  
trol riguroso del proceso.

5               La patente tiene por objeto el conseguir es-  
te punto óptimo en condiciones de reacción continuas comple-  
tando el objeto de la patente nº 376.226.

              Para alcanzar los objetivos antes indicados,  
es preciso:

10               1º.- Emplear cantidades estequiométricas de  
los productos reaccionantes.

              2º.- La concentración del ácido fluosilícico  
puede abarcar desde 5 a 25%, siendo preferible del 15 al  
20%.

15               El ácido debe calentarse precisamente de 60 a  
100º, según la concentración.

              3º.- En el primer reactor se añaden el mate-  
rial aluminoso y el ácido fluosilícico. El material alumi-  
noso ha de estar en estado fino.

20               4º.- La reacción, en forma continua, se efec-  
tua en n - reactores colocados en cascada, siendo preferi-  
blemente que n esté comprendido entre 2 y 6.

              5º.- Se regulan las alimentaciones de forma  
que el tiempo de residencia en los reactores sea de 5 a 60  
25 minutos, siendo preferible de 20 a 30 minutos.

              6º.- La temperatura en los reactores se ha  
de mantener de 90 a 102ºC.

              7º.- La sílice se filtra de forma continua en  
un filtro rotativo, filtro prensa o centrifuga, lavando con  
30 pequeñas cantidades de agua caliente, que se incorporan a la



403234

1 solución de fluoruro de aluminio.

8º.- El pH de la sílice debe de estar entre 1 y 5, siendo preferible de 2 a 4.

5 9º.- El contenido en  $AlF_3 \cdot 3 H_2O$  en la sílice puede rebajarse al 1%. Esta sílice se calcina a  $750^{\circ}C$  en presencia de vapor de agua. La calcinación a esta temperatura descompone al  $AlF_3$  por pirohidrólisis. La sílice así calcinada tiene la siguiente composición:

10	$SiO_2$ (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.

15 10º.- La solución de  $\alpha-AlF_3$  se cristaliza de forma continua en un cristalizador a presión atmosférica o bien a presión entre 1 y 14 atmosferas, que tiene una temperatura de  $100 - 150^{\circ}C$ . El tiempo de residencia en el cristalizador continuo es de 0,5 a 8 horas y el pH que se efectue esta operación está entre 1 y 5.

20 Las aguas madres pueden emplearse en la fabricación de criolita o en la recuperación de  $SiF_4$  o en la disolución del  $H_2SiF_6$  de partida.

25 11º.- Se procede a la calcinación del producto obtenido a temperatura de  $500/600^{\circ}$ . Esta operación se realiza en un horno de lecho fluido de dos etapas, o bien en un horno convencional.

30 Seguidamente, y para una total comprensión del invento, se va a explicar cómo se desarrolla el proceso, en referencia al plano que se acompaña, donde se ha representado esquemáticamente una instalación, en la que las diversas

403234



1 partes numeradas corresponden a los siguientes conceptos:

- 1.- Tolva de  $Al(OH)_3$
- 2.- Dosificador de  $Al(OH)_3$
- 3.- Depósito  $H_2SiF_6$
- 5 4.- Bomba
- 5.- Medidor de caudal
- 6.- Cambiador de calor
- 7.- Reactor continuo de "N ETAPAS"
- 8.- Separador de  $SiO_2$
- 10 9.- Cristalizador continuo
- 10.- Separador de  $AlF_3$  x  $H_2O$
- 11.- Secadero-Calcinador
- 12.- Salida de  $SiO_2$  x  $H_2O$ , desde el separador 8.
- 13.- Paso de  $F_3Al$  x  $H_2O$  desde el separador 10 al se-
- 15 cadero-calcinador 11
- 14.- Salida a recuperación.

La materia aluminosa y el ácido fluosilícico pene-  
tran en cantidades estequiométricas en el primer reactor  
de una batería de reactores colocados en cascada, en los  
20 que permanecen durante un tiempo de residencia adecuado pa-  
ra que el rendimiento de la reacción sea óptimo. Es impor-  
tante también vigilar que la temperatura en los reactores  
se mantenga entre 90 y 102°C.

25 Por el último reactor saldrá un precipitado de síli-  
ce hidratada y una disolución de fluoruro de aluminio en su  
estado alotrópico  $\alpha$  (soluble), separándose la sílice en el  
separador (8).

30 En la batería de reactores hay que jugar con una se-  
rie de factores, cuales son la concentración del ácido fluo-  
silícico, grado de pulverización de la materia aluminosa,

403234

28 MAY 1972



1 temperatura y tiempo de residencia, que se deben de coordi-  
nar de manera que al final se obtenga un precipitado de sí-  
lice cristalina hidratada, de fácil filtrado, y un fluoruro  
de aluminio en su estado  $\alpha$ .

5 Quizás de todos estos factores el más importante sea  
el tiempo de residencia, ya que si este es corto no reaccio-  
na completamente el ácido y la materia aluminosa, y contra-  
riamente, si es largo se puede precipitar fluoruro de alumi-  
nio en el estado alotrópico  $\beta$ , que es insoluble y que, con-  
10 secuentemente, quedaria retenido en el filtro (8) junto con  
la sílice. En este último caso también el rendimiento de la  
reacción sería bajo.

La solución de fluoruro de aluminio que pasa al se-  
parador (8) es llevada a un cristalizador continuo a la pre-  
15 sión atmosférica, o bien, a presión entre 1 y 14 atmósferas,  
en el que se mantiene una temperatura comprendida entre los  
100 y 150<sup>o</sup>, siendo el tiempo de residencia de 0,5 a 8 horas  
y el pH de 1 a 5. En estas condiciones óptimas de presión,  
temperatura y pH, el fluoruro  $\alpha$  pasa a fluoruro  $\beta$  que pre-  
cipita por ser insoluble.

20 La pasta de fluoruro de aluminio  $\beta$  obtenida en el  
cristalizador, se separa en el filtro (10) y se lleva al  
secadero-calcinador donde sigue un proceso idéntico, a par-  
tir de este momento, al descrito en la patente anterior n<sup>o</sup>  
25 376.226.

Las aguas madres que pasan el filtro (10) pueden rein-  
corporarse al ciclo, bien por el primer reactor, para reba-  
jar la concentración del ácido fluosilícico, o bien en el  
cristalizador para rebajar también la concentración del fluo-  
30 ruro de aluminio  $\beta$ , o para facilitar el arrastre del fluoru-



403234

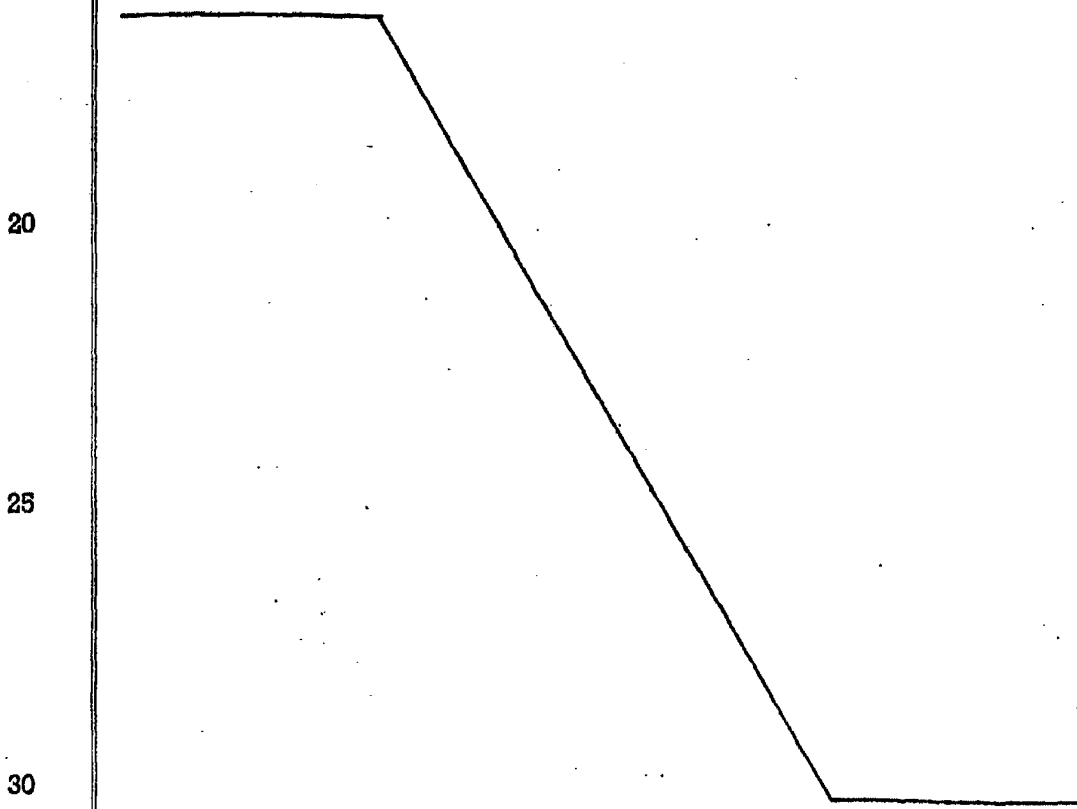
26 MAY 1972

1 ro de aluminio  $\beta$  en el supuesto de que se haya obtenido una  
masa muy pastosa. Ahora bien, normalmente las aguas madres  
pasarán a una cadena de recuperación.

5 Seguidamente y a título de ejemplo, se detalla una  
manera de llevar el proceso a la práctica.

Se alimentan al reactor continuo, 7 12,830 kgs./hora  
de  $H_2SiF_6$  del 8,93% y 1,037 kgs./hora de hidrato de alúmi-  
na, con un contenido de aluminio del 33,74%, obteniéndose  
a la salida del secadero calcinador 11 0,896 kgs./h. de  
10 fluoruro de aluminio calcinado.

En el separador de sílice 8, se obtienen 1,160 kgs./  
hora de torta húmeda, con una humedad del 42,7% y un conte-  
nido de  $SiO_2$  del 58,45%. En el separador de  $F_3Al \times H_2O$  (10)  
se obtienen 2,593 kgs./hora, de solución de densidad 1,04  
15 con un contenido de 40 grs.  $F_3Al$ /litro.



403234



1 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  
5 en los principios fundamentales de la idea, que son en esen-  
cia los que quedan reflejados en los párrafos de la descrip-  
ción 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,  
10 proporciones y materias de un objeto ya patentado" fijando  
así el criterio del legislador en el sentido de que paten-  
tada 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, pre-  
15 sentarla como nueva y propia.

Este principio, en cuanto al alcance de la protec-  
ción 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  
20 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 re-  
25 ducta a continuación la Nota de Reivindicaciones, de acuer-  
do con lo que se establece en el último párrafo del apar-  
tado tercero del Artículo 100 de la Ley, sintetizando así  
las novedades que se desean reivindicar:

NOTA DE REIVINDICACIONES

30 En resumen, el privilegio de explotación exclusi-  
va que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones si-  
guientes:

403234



1

5

10

15

20

25

30

1.- PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE FLUORURO DE ALUMINIO POR LA REACCION DEL ACIDO FLUOSILICICO CON UNA MATERIA ALUMINOSA, que basándose en la reacción entre el ácido fluosilícico y una materia aluminosa, preferentemente hidrato de alúmina o bauxita, con formación de sílice hidratada y una solución de fluoruro de aluminio en forma soluble (estado alotrópico  $\alpha$ ), reacción que se debe de verificar en unas condiciones óptimas de temperatura, resistencia, concentración del ácido fluosilícico y finura de la materia aluminosa, principalmente, y que constituyó el objeto de la patente de invención núm. 376.226, en la que se sigue un proceso discontinuo, esencialmente se caracteriza por realizarse el proceso de forma continua, para lo cual el ácido fluosilícico de una concentración de 5 a 25% (preferentemente de 15 a 20%) previamente calentado entre 60 a 100°C, penetra en el primer reactor de una batería de (n) reactores dispuestos en cascada (preferentemente n debe estar comprendido entre 2 y 6) al que también converge la materia aluminosa, verificándose la reacción de los productos de forma continua, de tal modo, que a la salida del último reactor, se obtiene un precipitado de sílice hidratada y una solución de fluoruro de aluminio en su estado alotrópico  $\alpha$ .

2.- PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE FLUORURO DE ALUMINIO POR LA REACCION DEL ACIDO FLUOSILICICO CON UNA MATERIA ALUMINOSA, según 1, caracterizado porque los productos reaccionantes penetran de forma regulada, en cantidades estequiométricas, en el primer reactor, donde se inicia la reacción que deberá alcanzar el máximo rendimiento a la salida del último reactor, siendo el tiempo de re-

403234



1 sidencia en los reactores de 5 a 60 minutos (aunque prefe-  
rentemente de 20 a 30 minutos) y la temperatura en los reac-  
tores debe de mantenerse entre los 90 y los 102°C.

5 3.- PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE FLUO-  
RURO DE ALUMINIO POR LA REACCION DEL ACIDO FLUOSILICICO CON  
UNA MATERIA ALUMINOSA, según 1, caracterizado porque una  
vez separada por filtración la sílice hidratada, queda una  
solución de fluoruro de aluminio en el estado alotrópico  
10  $\alpha$ , que se hace pasar de forma continua por un cristaliza-  
dor, a presión atmosférica o a la presión de 1 a 14 atmós-  
feras, donde se somete también a una temperatura de 100 a  
150°C, siendo el tiempo de residencia de 0,5 a 8 horas,  
manteniéndose el pH entre 1 y 5; en estas condiciones el  
15 fluoruro de aluminio en el estado alotrópico  $\alpha$  pasa al es-  
tado alotrópico  $\beta$ , insoluble, que por filtración se sepa-  
ra de las aguas madres.

20 4.- PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE FLUO-  
RURO DE ALUMINIO POR LA REACCION DEL ACIDO FLUOSILICICO CON  
UNA MATERIA ALUMINOSA, según 3, caracterizado porque las  
aguas madres se ha previsto que puedan reincorporarse al  
proceso, si el caso lo requiere, bien por el primer reac-  
tor para rebajar la concentración del ácido fluosilícico, o  
bien, por el cristalizador continuo para facilitar el arras-  
tre de la pasta de fluoruro de aluminio en estado alotrópi-  
25 co  $\beta$  ó rebajar también la concentración del fluoruro de alu-  
minio  $\alpha$  entrante.

30 5.- Se reivindica por último, como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE FLUORURO DE  
ALUMINIO POR LA REACCION DEL ACIDO FLUOSILICICO CON UNA MA-

30



403234

1

TERIA ALUMINOSA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 26 Mayo 1972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

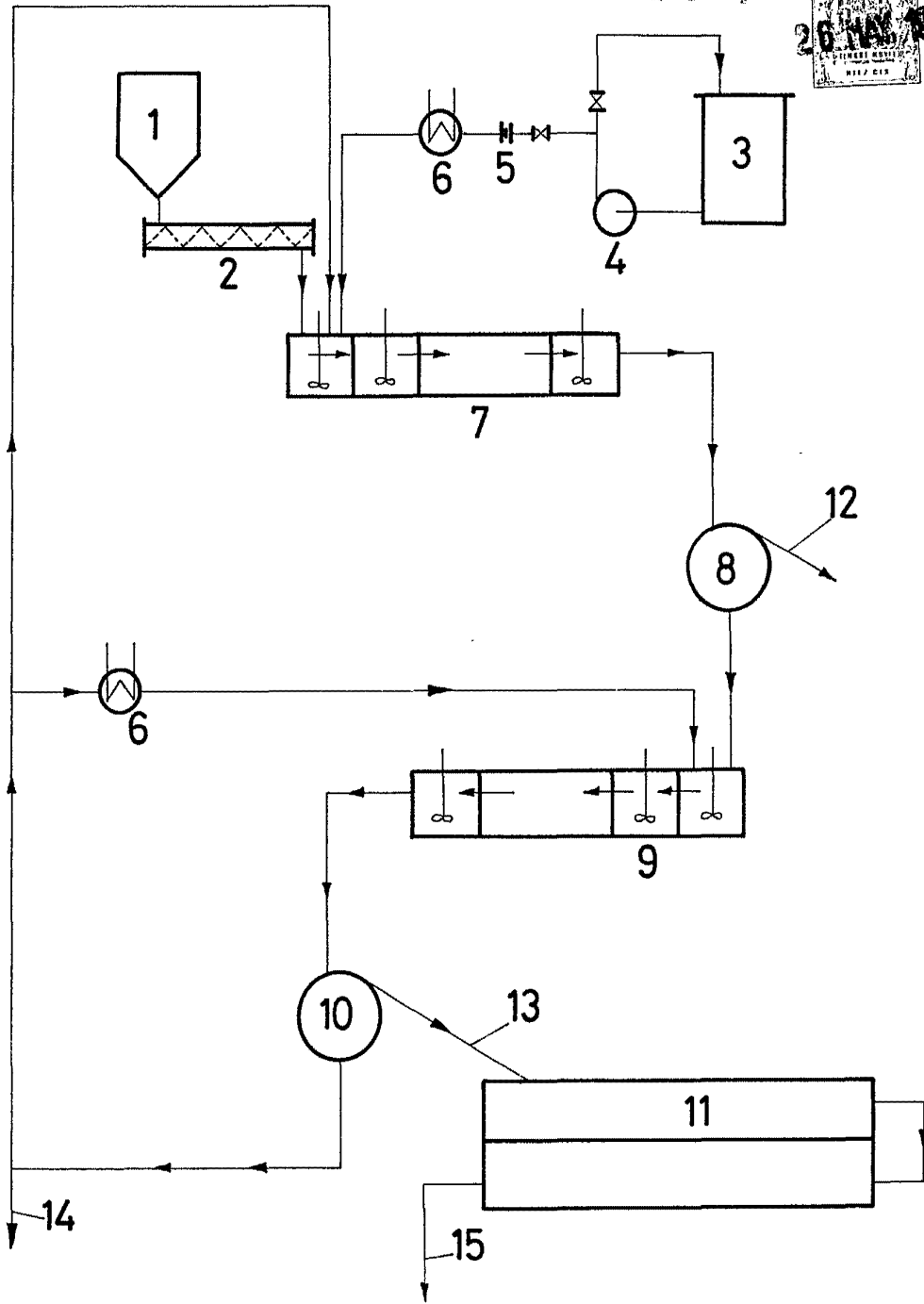
15

20

25

30

403234



ESCALA VARIABLE

Madrid, 26 de mayo de 1972

BERNARDO UNGRIA

P. P.