-9 MAYO 1973

415556 P.- 54.493

Z3-PA.Dr.
Ha/br

MEMORIA DESCRIPTIVA Int. Cl.: C01F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT y SALINE LUDWIGSHALLE AG

entidades alemanas

establecidas en Hans-Böckler-Allee 20, 300 Hannover y 7107 Bad Wimpfen a. Neckar, Postfach 180, respectivamente, ambas en la República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DISCONTINUA O CONTINUA DE CRIOLITA CRISTALINA, FACILMENTE FILTRABLE"

(Clase Internacional C01f)

La presente invención se refiere a un procedimiento de realización discontinua y continua para la preparación de criolita sintética a partir de una solución acuosa concentrada de fluoruro de aluminio, una solución acuosa de ácido fluorhídrico y una solución acuosa de una sal sódica; con él se obtiene criolita cristalina con elevada densidad aparente y con proporciones molares de NaF : AlF_3 de 2,9 : 1 a 3,0 : 1. En especial el procedimiento continuo tiene grandes ventajas frente a los procedimientos de preparación de criolita conocidos hasta ahora.

La criolita es un producto técnico y se necesita en grandes cantidades en la industria del aluminio. La preparación en escala industrial se realiza en la mayoría de los casos por cargas en trabajo discontinuo. Los procedimientos continuos de preparación son menos conocidos y apenas encuentran aplicación, porque en ellos la criolita tiene con frecuencia un gran déficit de NaF con relación a la composición estequiométrica. Tales productos son indeseables y no utilizables en la industria del aluminio.

Como es sabido se puede preparar criolita haciendo reaccionar una solución de fluoruro de aluminio acidificada con ácido fluorhídrico con una solución que contenga iones sodio, como por ejemplo una

solución de cloruro sódico. Sin embargo, este procedimiento tiene diferentes inconvenientes. Así en un medio ácido la reacción de formación de la criolita no transcurre cuantitativamente. Además, en la reacción según este procedimiento se forman junto a la criolita productos indeseables, por los cuales la proporción molar de NaF : AlF_3 es inferior a la de la criolita natural.

Según el procedimiento de la Memoria de Patente alemana 1.110.616 se intentó ya preparar un producto más similar a la criolita natural poniendo en contacto íntimo en un pequeño espacio de reacción, cantidades pequeñas de una solución de cloruro sódico durante un corto tiempo con una cantidad pequeña de una solución de ácido alumínico. A continuación se elimina enseguida del pequeño espacio de reacción la solución que contiene la criolita precipitada, y se mantiene en suspensión con agitación constante durante por lo menos una hora. Pero también en este caso se obtiene una criolita con una consistencia gelatinosa, cuya pureza aún no corresponde a los requisitos de la electrolísis en masa fundida del aluminio. La criolita tiene propiedades tixotrópicas y es relativamente difícil de filtrar. Por ello el proceso de filtración es muy difícil, requiere mucho tiempo y es-

tá unido a grandes gastos. Además el contenido de agua de los productos tixotrópicos es muy alto, por lo que hay que consumir una energía considerable para el proceso de secado. Ello contribuye a que la economía del procedimiento sea fuertemente perjudicada.

Según la Memoria de la Patente suiza 508.554 se propone un procedimiento para la preparación de criolita en el que, en un procedimiento continuo, en la primera etapa se hace reaccionar hidróxido de aluminio con ácido fluorhídrico al 38 por ciento para formar una solución de fluoruro de aluminio. En una segunda etapa de la reacción se hace reaccionar ésta con una mezcla de una solución concentrada de cloruro sódico y ácido fluorhídrico al 54 por ciento y la criolita precipitada se filtra continuamente sobre un filtro rotatorio. Con ello se obtiene criolita con aproximadamente 1,45 partes en peso de NaF con 1 parte en peso de AlF_3. Sin embargo, puesto que la solución de AlF_3 y la mezcla de NaCl/HF se mezclan rápidamente para la reacción de precipitación, la criolita preparada según este procedimiento tiene también propiedades tixotrópicas, un elevado contenido de agua en el producto húmedo del filtro y una densidad aparente baja. Debido a la tixotropía, hay que consumir igualmente una energía considerable para el proceso de secado.

El procedimiento según la invención para la preparación de una criolita fácilmente filtrable, con una elevada densidad aparente, por reacción de ácido fluorhídrico, una solución acuosa de fluoruro de aluminio y una solución acuosa que contenga iones sodio, así como la separación y el secado del precipitado obtenido, se caracteriza porque en un reactor se dispone previamente ácido fluorhídrico al 10 a 60 por ciento, y se añaden lenta y simultaneamente, con un mezclado intenso, una solución de fluoruro de aluminio y una solución acuosa de una sal sódica, tal como una solución de cloruro sódico o de sulfato sódico o mezclas de ambas, manteniendo la proporción atómica de Al : Na de 1:3, en una cantidad tal que reaccione todo el ácido fluorhídrico, llevándose a cabo la reacción a una temperatura entre 10 y 80ºC.

Según el presente procedimiento la preparación de la criolita se realiza en un medio de reacción fuertemente ácido a valores de pH entre 0 y 1. La criolita así obtenida es muy similar en sus propiedades físicas y químicas a la criolita natural. El que se pueda preparar una criolita casi estequiométrica en un medio de reacción fuertemente ácido es nuevo y no era de esperar.

Es importante para la realización del proce-

dimiento el que se disponga el ácido fluorhídrico y que se introduzcan simultaneamente la solución de fluoruro de aluminio así como la solución de la sal sódica, por ejemplo la solución de cloruro sódico o de sulfato sódico. Para ello hay que cuidar de que se tenga un buen mezclado a fondo. Cualquier otro modo de adición conjunta de los tres componentes conduce a resultados y a productos no satisfactorios. Preferentemente se emplea un ácido fluorhídrico al 15 a 40 por ciento. La concentración de la solución de fluoruro de aluminio y de la solución de sal sódica puede ser elegida a voluntad. La adición de la solución de fluoruro de aluminio y de la solución de la sal sódica tiene que realizarse de forma que la proporción atómica de Al : Na sea de 1 : 3.

La reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 80ºC, prefiriéndose temperaturas entre 20 y 50ºC. La adición de las soluciones al ácido fluorhídrico no debe realizarse demasiado rápidamente. La introducción de las soluciones puede llevarse a cabo en un intervalo entre 10 y 100 minutos, en general bastan tiempos de adición entre 15 y 45 minutos.

Puede conseguirse una mejora del rendimiento si se añade la solución acuosa de la sal sódica en un exceso de 5 a 50%, preferentemente de 10 a 20%, re-

ferido a la cantidad estequiométrica necesaria. El exceso de solución de sal sódica puede añadirse posteriormente. Los rendimientos de criolita, referido al ácido fluorhídrico empleado, está entre 92,5 y 95%.

Es de una gran importancia un buen mezclado a fondo durante la introducción simultánea de la solución de fluoruro de aluminio y de la solución de sal sódica en el ácido fluorhídrico. Como lo muestran los ejemplos adjuntos, la densidad aparente de la criolita aumenta al aumentar la velocidad de la agitación. Manteniendo condiciones de reacción favorables y un mezclado a fondo apropiado del medio de reacción se pueden obtener densidades aparentes de la criolita que se pueden corresponder con mucha aproximación a la densidad aparente de la criolita natural molida. El proceso de cristalización se puede mejorar aún más si se añaden al ácido fluorhídrico antes de la reacción cristales que sirvan de núcleos de cristalización, en forma de criolita cristalina seca o en forma de una suspensión de criolita.

Las tres ventajas sobresalientes del procedimiento según la invención consisten en que, a causa de la buena cristalinidad de la criolita, el proceso de filtración se acorta a una décima parte hasta una vigésima parte de los tiempos de filtración usuales

sin este requisito, en que a causa de las propiedades no tixotrópicas de la criolita, el contenido de agua del producto húmedo del filtro es sólo de un tercio a un cuarto de los valores usuales de otra forma, y en que las densidades aparentes del producto secado a 120ºC están, según las condiciones de reacción, entre 900 y 1.300 g/l. Por el contrario, con los procedimientos usuales conocidos se obtiene por regla general una criolita difícilmente filtrable, que en estado húmedo del filtro tiene un elevado contenido de agua, y que después del secado tiene densidades aparentes de sólo 450 a 600 g/l.

Además, la criolita preparada según el procedimiento de la invención y secada a 120ºC tiene una pureza de 98,5 a 99,5%. El contenido de agua de la misma es por regla general sólo de 0,5 a 1,2%. El análisis de Na, Al y F indica valores casi teóricos; la proporción molar de NaF : AlF_3 está entre 2,95:1 y 3:1.

Una forma ventajosa de realización del procedimiento consiste en que se realiza la formulación de criolita por el procedimiento según la invención, después de la sedimentación del producto cristalizado se sifona el material que sobrenada, se añade ácido fluorhídrico de nueva aportación y luego se hace reac-

cionar éste de nuevo por adición simultánea de una solución de fluoruro de aluminio y de una solución de sal sódica. La sifonación de la solución de reacción no presenta ninguna dificultad y se realiza sin pérdidas de criolita, puesto que la criolita obtenida es de una buena cristalinidad y por lo tanto se sedimenta rápida y cuantitativamente en el fondo del reactor. Según este procedimiento se obtiene en último término una criolita incolora y cristalina con buen rendimiento, que tiene sobresalientes propiedades de filtración, poca agua en el producto húmedo del filtro y una elevada densidad aparente después del secado.

El presente procedimiento se puede llevar a cabo también de una forma continua. En el caso más sencillo se puede conseguir esto empleando dos reactores. Entonces es importante sólo que en el reactor I se disponga ácido fluorhídrico y que la reacción se conduzca de forma que al reactor II llegue una mezcla de reacción en la que existe ácido fluorhídrico libre, que se transforma luego en criolita en el reactor II por la introducción simultánea de la solución de fluoruro de aluminio y de la solución de la sal sódica, manteniendo la proporción atómica de Al : Na de 1 : 3. En lugar del reactor II se pueden emplear también varios reactores, que por ejemplo están conecta-

dos en cascada uno detrás de otro, y efectuar gradualmente la adición simultánea de la solución de fluoruro de aluminio y de la solución de la sal sódica al ácido fluorhídrico. Esto es ventajoso sobre todo cuando la reacción se realiza de forma que la mezcla de reacción que sale del reactor I contiene aún una gran cantidad de ácido fluorhídrico libre.

La presencia de ácido fluorhídrico libre en la mezcla de reacción que sale del reactor I se puede lograr introduciendo en el ácido fluorhídrico dispuesto previamente en el reactor, simultaneamente con la solución de fluoruro de aluminio y con la solución de la sal sódica, ácido fluorhídrico en tal cantidad que el fluoruro de hidrógeno, referido a la cantidad necesaria para la formación de criolita, esté presente en exceso.

El procedimiento según la invención para la preparación continua de criolita cristalina, bien filtrable y con elevada densidad aparente, se caracteriza entonces porque la reacción se realiza con un mezclado a fondo intenso en por lo menos dos reactores conectados uno detrás de otro, a una temperatura entre 10 y 80ºC, y, cuando se emplean dos reactores, en el reactor I se dispone previamente ácido fluorhídrico al 10 a 60 por ciento,

a continuación, en el reactor I, se mezclan y se hacen reaccionar de una forma continua y simultánea soluciones acuosas concentradas de fluoruro de aluminio, de una sal sódica y de ácido fluorhídrico, regulando la aportación de los diversos componentes de forma que en la mezcla de reacción exista una proporción atómica de Al : Na = 1 : 3 y que el fluoruro de hidrógeno esté en exceso en relación con la cantidad de flúor necesaria para la preparación de la criolita,

el producto pre-reaccionado se transporta continuamente al reactor II, se añade de una forma continua solución de fluoruro de aluminio y solución de una sal sódica, manteniendo la proporción atómica de Al : Na de 1 : 3, en una cantidad tal que junto con el HF presente en exceso se mantenga la proporción atómica de Al : Na : F de 1 : 3 : 6,

la suspensión de criolita formada se saca del reactor II en la misma medida en que se introducen los componentes de la reacción,

y la criolita se separa de una forma continua de las aguas madres y se seca.

Preferiblemente se emplea en el reactor I un exceso de ácido fluorhídrico del 100 por cién, referido a la cantidad de flúor necesaria para la preparación de la criolita; sin embargo, el procedimiento puede llevarse a cabo también con un exceso mayor o menor de ácido fluorhídrico. El límite inferior está en un exceso de HF de un 10% aproximadamente.

Se pueden lograr un acondicionamiento y un aumento del rendimiento si en el último reactor se añade un exceso de la solución de la sal sódica de 5 a 50 por ciento en peso, referido a la cantidad necesaria para la preparación de la criolita. En general se obtienen buenos resultados con 10 a 20 por ciento en peso. Según una forma de trabajo preferida, la cantidad en exceso de solución de la sal sódica se añade de una forma continua en un recipiente de reacción aparte. En todos los recipientes de reacción tiene lugar la reacción bajo un mezclado intenso.

El rendimiento de criolita, referido a la cantidad empleada de ácido fluorhídrico, está entonces entre 92,5 y 95%.

Como soluciones de sal sódica se emplean también soluciones saturadas de cloruro sódico o de sulfato sódico. Las soluciones de fluoruro de aluminio se emplean sobre todo en forma de soluciones sobresa

turadas. Como ácido fluorhídrico pueden servir soluciones acuosas al 10 a 60 por ciento, en especial al 40 a 50 por ciento.

La adición de las soluciones no debe realizarse demasiado rápidamente. El paso de las soluciones en un caudal del orden de magnitud del volumen de un reactor puede efectuarse en un plazo de 10 a 100 minutos, y en la mayoría de los casos son suficientes tiempos de 15 a 45 minutos. Para ello se regulan las temperaturas preferentemente entre 30 y 50ºC.

El procedimiento continuo tiene frente al discontinuo la ventaja de que la criolita obtenida tiene una mejora adicional de sus propiedades físicas. El producto bien cristalizado tiene después de la centrifugación un contenido de agua de 4 a 6%. Después del secado a 120ºC la densidad aparente está, dependiendo de las condiciones de reacción, entre 1200 y 1600 g/l. El grado de pureza de tal producto es de 98 a 99%, el contenido de agua es de 1,0 a 1,5%; la proporción molar de NaF : AlF_3 está entre 2,9 : 1 y 3,0 : 1.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla. Por los ejemplos comparativos incluídos además se demuestra que cualquier desviación de la realización del procedimiento según la inven-

ción conduce a una pérdida de las propiedades favorables de la criolita preparada.

Ejemplo 1

En un reactor de polipropileno dotado de agitación se dispusieron 150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento y 270 ml de agua, y se calentaron a 30ºC. Seguidamente se añadieron, en un tiempo de 60 minutos, 740 ml de una solución de AlF_3 que contenían 84 g de AlF_3, y 600 ml de una solución de NaCl que contenían 201 g de NaCl (15% de exceso, referido a la cantidad estequiométrica), de modo tal que la proporción molar de Na : Al de las soluciones añadidas fuese igual a 3,45. La mezcla de reacción se agitó mientras tanto de un modo intenso con un agitador de paletas (velocidad de agitación 200 revoluciones/minuto). Terminada la adición de las soluciones se filtró con succión en el vacío de una trompa de agua sobre un filtro de succión (diámetro del filtro 11 cm) y se lavó con 400 ml de agua. Para la filtración y el lavado con agua fueron necesarios 4 minutos en total. Después se sometió el producto al vacío de la trompa de agua durante 5 minutos más y finalmente se secó a 120ºC hasta peso constante. La criolita húmeda del filtro era de color blanco puro, cristalina y conte-

415556

nía 16,1% en peso de agua. Después del secado el rendimiento de criolita fué de 92,5% referido al HF empleado. La criolita seca era finamente cristalina, tenía una pureza de 99% y presentaba una densidad aparente de 860 g/l.

Ejemplo comparativo 1

En un reactor de polipropileno dotado de agitación se hicieron reaccionar 150 g de HF al 40 por ciento con 270 ml de agua y 600 ml de solución de NaCl que contenían 201 g de NaCl (15% de exceso, referido a la cantidad teórica). A 30ºC se añadieron con agitación (agitador de paletas, 200 revoluciones/minuto) 740 ml de una solución de AlF_3, que contenían 1 mol de AlF_3, en un período de 30 minutos, y se continuó la agitación durante 1 hora. Luego se filtró, se lavó con 400 ml de agua y se secó a 120ºC.

Para la filtración y el lavado con agua se necesitaron 55 minutos. La criolita húmeda del filtro era tixotrópica y tenía un contenido de agua de 44,8%. Después del secado se obtuvo una criolita en forma de polvo, con un rendimiento de 90,2% y una pureza de 95,5%. La densidad aparente fué de 495 g/l.

Ejemplo comparativo 2

En un reactor con un agitador múltiple de 2 litros de capacidad se preparó el llamado "ácido criolítico" (H_3AlF_6) a partir de 750 ml de solución de AlF_3 (con 1 mol de AlF_3) y de 150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento. Al "ácido criolítico" se añadieron con agitación y en un período de 15 minutos (agitador de paletas, 200 revoluciones/minuto) a 30ºC 627 ml de solución de NaCl, que contenían 201 g de NaCl (15% de exceso). Luego se continuó la agitación durante 1 hora, se filtró, se lavó con agua y se secó a 120ºC.

Para la filtración y el lavado con agua fueron necesarios 19 minutos. La criolita húmeda del filtro tenía un contenido de agua de 41,4%. El rendimiento fué de 90% referido al HF empleado. Después del secado a 120ºC se obtuvo criolita con una pureza de 94,5 por ciento y una densidad aparente de 570 g/l.

Ejemplo 2

En un reactor de polipropileno dotado de agitación se dispusieron previamente 150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento y 270 ml de agua y se calentaron a 30ºC. A continuación se añadieron en un período de 60 minutos 780 ml de una solución de AlF_3,

que contenían 84 g de AlF_3, y 783 ml de una solución de NaCl, que contenían 263 g de NaCl (50% de exceso, referido a la cantidad estequiométrica), de forma que la proporción molar de Na:Al de las soluciones añadidas fuese igual a 3. El exceso de solución de NaCl se añadió a continuación en un período de 30 minutos. Después se mantuvo la agitación durante otros 30 minutos más. Como agitador se empleó un turboagitador; la velocidad de agitación fué de 400 revoluciones/minuto.

La mezcla de reacción se filtró como en el ejemplo 1, se lavó y se secó a 120ºC. Para la filtración y el lavado con agua fueron necesarios 3 minutos. El producto húmedo del filtro era cristalino y contenía 12,1% de agua. Después del secado se obtuvo criolita con un rendimiento de 94,3%, referido al HF empleado. La criolita era cristalina, tenía una pureza de 99% y presentaba una densidad aparente de 1100 g/l.

Ejemplo 3

150 g de ácido fluorhídrico al 40%, que se diluyeron con 270 ml de agua, se hicieron reaccionar con 750 ml de una solución de AlF_3 (con 1 mol de AlF_3) y con 572 ml de una solución de NaCl, que con-

tenían 184 g de NaCl (5% de exceso, referido a la cantidad estequiométrica), de un modo análogo al del ejemplo 1. La adición de las soluciones de AlF_3 y de NaCl se realizó en un período de 30 minutos, con una proporción molar de Na:Al de 3. El exceso de solución de NaCl se añadió en otros 10 minutos adicionales. Luego se mantuvo la agitación durante 15 minutos (agitador de paletas, 200 revoluciones/minuto) y se paró la agitación. Al cabo de 5-10 minutos se había sedimentado cuantitativamente la criolita cristalina en el fondo del reactor. Entonces se sifonaron unos 3/4 de la solución de reacción y a la mezcla de reacción que quedaba en el reactor se añadieron 150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento de nueva aportación. Sobre ello se añadieron con agitación 750 ml de una solución de AlF_3 (con 1 mol de AlF_3) y 627 ml de una solución de NaCl, que contenían 201 g de NaCl (15% de exceso), en un período de 30 minutos. La proporción molar de Na:Al de las soluciones añadidas era exactamente 3, y el exceso de solución de NaCl se añadió después en un período de 15 minutos. La reacción se llevó a cabo a 30ºC, para lo cual se agitó a 200 revoluciones/minuto. Después de la adición de todas las soluciones se mantuvo la agitación durante 15 minutos, se filtró, se lavó y se se-

có a 120ºC. Para la filtración y el lavado con agua fueron necesarios 3 minutos. La criolita húmeda del filtro era cristalina y contenía 9,6% de agua. Después del secado se obtuvo criolita con un rendimiento de 94 por ciento, referido al HF empleado. La criolita seca era cristalina, presentaba una pureza de 99,1% y tenía una densidad aparente de 1130 g/l.

Ejemplo 4

La preparación de la criolita se llevó a cabo como se ha descrito en el ejemplo 3. Sin embargo, el ácido fluorhídrico dispuesto previamente no se calentó a 30ºC, sino que después de la dilución con agua tenía una temperatura de 25ºC. Durante la reacción la temperatura subió a 33ºC. La criolita preparada tenía las mismas propiedades que la descrita en el ejemplo 3. La filtración y el lavado con agua pudieron realizarse en 4 minutos. El contenido de agua del producto húmedo del filtro fué de 10,1%. El rendimiento de criolita seca fué de 92,5%, referido al HF empleado, con una pureza de 98,9%. Como densidad aparente se calculó una de 1095 g/l.

Ejemplo 5

La preparación de la criolita se llevó a

cabo como se ha descrito en el ejemplo 3. Sin embargo, el ácido fluorhídrico al 40 por ciento dispuesto previamente no se diluyó con agua. En este caso se obtuvo criolita con un rendimiento de 94,5%, referido al HF empleado, y de una pureza de 99,5%. Para la filtración y el lavado con agua fueron necesarios 3 minutos en total. El contenido de agua del producto húmedo del filtro fué de 12,7% y la densidad aparente de 950 g/l.

Ejemplos 6 a 9

La preparación de la criolita se realizó como se ha descrito en el ejemplo 3. En lugar del agitador de paletas se empleó un turboagitador. La reacción se llevó a cabo con velocidades de agitación de 100 revoluciones/minuto, 200 revoluciones/minuto, 300 revoluciones/minuto y 400 revoluciones/minuto. Los resultados obtenidos en tales casos se exponen en la siguiente Tabla.

Nº	Velocidad de agitación (rev/min)	Rendimiento de criolita (%)	Contenido de agua del producto húmedo del filtro (%)	Densidad aparente (g/l)	Filtración + lavado con agua (min)	Pureza (contenido de criolita %)
6	100	92,6	26,5	560	3	99,0
7	200	93,2	15,5	830	3	99,4
8	300	92,8	12,7	990	3	99,5
9	400	93,5	9,8	1150	3	99,3

Ejemplo 10

En un reactor de polipropileno dotado de agitación se dispusieron previamente 150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento. A continuación se añadieron en un período de 33 minutos 690 ml de una solución de AlF_3, que contenían 84 g de AlF_3, y 614 ml de una solución de NaCl, que contenían 201 g de NaCl (15% de exceso, referido a la cantidad estequiométrica). La temperatura de reacción se reguló a 30ºC. El mezclado a fondo se realizó con un agitador de paletas (200 rev/min). El tratamiento se efectuó como en el ejemplo 1. El contenido de agua de la criolita húmeda del filtro fué de 14,4% en peso. Después del secado el rendimiento de criolita fué de 94,5%, referi

do al HF empleado. La criolita era finamente cristalina, tenía una pureza de 99,5% y presentaba una densidad aparente de 900 g/l.

Ejemplo comparativo 10

A diferencia del ejemplo 10 se mezcló el ácido fluorhídrico con la solución de NaCl y a continuación se añadió la solución de AlF_3 en un período de 33 minutos. La temperatura de reacción se reguló a 30ºC. Después de un tiempo de reacción ulterior de una hora se filtró, se lavó con 400 ml de agua y se secó a 120ºC. La criolita húmeda del filtro era tixotrópica y contenía 40,8% de agua; para la filtración y el lavado con agua fueron necesarios 35 minutos. Después del secado se obtuvo criolita en forma de polvo con un rendimiento de 92,8 por ciento. La criolita tenía una pureza de 96,3% y la densidad aparente fué de 535 g/l.

Ejemplo 11

150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento se diluyeron con 270 ml de agua y se dispusieron previamente en un reactor de polipropileno dotado de agitación. A continuación se añadieron en un período de 30 minutos a una temperatura de reacción de 30ºC, 750 ml de una solución de AlF_3, que contenían 84 g

de AlF_3, y 740 ml de una solución de Na_2SO_4, que contenían 223 g de Na_2SO_4 (5% de exceso, referido a la cantidad estequiométrica), de forma que la proporción molar de Na:Al de las soluciones añadidas era igual a 3. El exceso de solución de Na_2SO_4 se introdujo durante otros 15 minutos adicionales y después se continuó la agitación durante 15 minutos. Como agitador se empleó un agitador de paletas, cuya velocidad de agitación era de 200 rev/min.

Después de realizada la reacción se detuvo el agitador, con lo que la criolita se sedimentó rápida y cuantitativamente en el fondo del reactor. Entonces se sifonaron 3/4 de la solución de reacción. A la mezcla de reacción que quedaba en el reactor se añadieron de nuevo 150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento, y se hicieron reaccionar con 750 ml de solución de AlF_3 (con 1 mol de AlF_3) y 790 ml de solución de Na_2SO_4 (con 244 g de Na_2SO_4 = 15% de exceso, referido a la cantidad estequiométrica) en las mismas condiciones de reacción descritas anteriormente.

Después de la adición de todas las soluciones se mantuvo la agitación durante 15 minutos, se filtró, se lavó y se secó a 120ºC.

Para la filtración y el lavado con agua (condiciones de filtración según el ejemplo 1) fueron

necesarios 3 minutos en total. El producto húmedo del filtro era cristalino y contenía 8,4% de agua. Después del secado se obtuvo criolita con un rendimiento de 95,1 por ciento, referido al HF empleado. La criolita era cristalina, presentaba una pureza de 99,5% y tenía una densidad aparente de 1275 g/l.

Ejemplo 12

El dibujo adjunto muestra una forma ventajosa de realización del procedimiento continuo, en la que los reactores están ordenados en forma de cascada, aunque son posibles otras formas de realización.

El dispositivo mostrado consiste en tres reactores, R I, R II y R III, conectados por medio de rebosaderos, estando dotados todos los reactores con dispositivo de agitación. El reactor R I está provisto además de conducciones de alimentación para ácido fluorhídrico y para soluciones de fluoruro de aluminio y de cloruro sódico. Los reactores R II y R III tienen las correspondientes conducciones de alimentación para las soluciones de AlF_3 y de NaCl o sólo para la solución de NaCl. El dispositivo de rebosadero del reactor R III conduce a la centrífuga.

Al principio de la reacción se dispusieron

en el reactor I 300 g de ácido fluorhídrico al 20 por ciento en peso (3 moles de HF) y a una temperatura de 30ºC en un período de 30 minutos se hicieron reaccionar con 750 ml de una solución acuosa de fluoruro de aluminio (1 mol de AlF_3), 575 ml de una solución de cloruro sódico, que contenían 175,5 g de NaCl (3 moles de NaCl), y 150 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento en peso (3 moles de HF). Para ello se agitó intensamente la mezcla de reacción con un turboagitador. En la mezcla de reacción la proporción atómica de Al : Na era de 1 : 3 y el HF estaba en un exceso de 100%, referido a la cantidad necesaria para la formación de la criolita.

Para la realización continua del procedimiento, en esta solución se introdujeron luego por hora y en forma simultánea 1500 ml de solución acuosa de fluoruro de aluminio (2 moles de AlF_3), 600 g de ácido fluorhídrico al 40 por ciento en peso (12 moles de HF) y 1146 ml de solución de cloruro sódico con 351 g de NaCl (6 moles de NaCl), de forma que la proporción molar de AlF_3 : HF : NaCl era de 1 : 6 : 3. En la mezcla de reacción formada la proporción atómica de Al : Na era de 1 : 3 y el HF estaba en un exceso de 100%, referido a la cantidad necesaria para la formación de la criolita.

Con el comienzo de la adición continua de las soluciones la mezcla de reacción fué transportada del reactor I al reactor II en la misma medida en que se introducían los componentes de la reacción. Simultáneamente, en el reactor II se dosificaron por hora y en forma continua 1500 ml de solución de fluoruro de aluminio y 1146 ml de solución de cloruro sódico, ambas con la misma concentración que las usadas en el reactor I, de forma que en la solución se mantuviera la proporción molar de AlF_3 : HF : NaCl de 1 : 3 : 3. De ahí que en el producto final la proporción atómica de Al : Na : F fuera de 1: 3 : 6.

Después de llenarse el reactor II, la mezcla de reacción fué transportada del reactor II al reactor III en la misma medida en que se introducían en el reactor II los componentes de reacción. Tan pronto como la suspensión acuosa de criolita fué transportada al reactor III, se añadieron al reactor continuamente 344 ml de solución de cloruro sódico por hora, de forma que hubiese un exceso de NaCl de 15% en moles, referido a la cantidad necesaria para la preparación de la criolita.

La suspensión de criolita extraída continuamente del reactor se centrifugó y seguidamente se secó a 120ºC:

Con esta forma de trabajo continua se regularon en los reactores temperaturas que estaban entre 30 y 40ºC. El rendimiento horario de criolita fué de 790 g. El rendimiento, referido a la cantidad de ácido fluorhídrico empleada, fué de 94%.

La criolita era de un color blanco puro y cristalina. Después del secado a 120ºC tenía una densidad aparente de 1285 g/l y una pureza de 98%.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 6 de Junio de 1.972, bajo el Número P 22 27 366.1, y 9 de Septiembre de 1.972, Número P 22 44 374.9, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva, que

se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación discontinua o continua de criolita cristalina, fácilmente filtrable, con una elevada densidad aparente, por reacción de ácido fluorhídrico, una solución acuosa de fluoruro de aluminio y una solución acuosa que contenga iones sodio, así como por separación y secado del precipitado obtenido, caracterizado porque se dispone previamente en un reactor ácido fluorhídrico al 10 a 60 por ciento, se añade lentamente una solución de fluoruro de aluminio y una solución acuosa de una sal sódica, tal como una solución de cloruro sódico o de sulfato sódico, o mezclas de ellas, en forma simultánea, con agitación intensa y manteniendo la proporción atómica de Al : Na de 1 : 3, en cantidad tal que se hace reaccionar todo el ácido fluorhídrico, y la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 80ºC.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 20 y 50ºC.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplea ácido fluorhídrico al 15 a 40 por ciento.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª

a 3ª, caracterizado porque al ácido fluorhídrico se le añaden cristales que sirven de núcleos de cristalización, en forma de criolita sólida o de una suspensión acuosa de criolita.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la solución acuosa de la sal sódica se añade en un exceso de 5 a 50%, preferentemente de 10 a 20%, referido a la cantidad estequiométricamente necesaria.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo de forma continua utilizando por lo menos dos reactores conectados uno detrás de otro y, cuando se emplean dos reactores, en el reactor I se dispone previamente ácido fluorhídrico al 10 a 60 por ciento; a continuación en el reactor I se introducen y se hacen reaccionar continua y simultáneamente una solución acuosa concentrada de fluoruro de aluminio, una solución de una sal sódica y ácido fluorhídrico, regulándose la aportación de cada uno de los diversos componentes de forma que en la mezcla de reacción haya una proporción atómica de Al : Na de 1 : 3 y que el ácido fluorhídrico esté en exceso, referido a la cantidad de flúor necesaria para la preparación de la criolita; el producto pre-reaccionado se transporta continuamente al reactor II, se le añade de forma continua una so-

lución de fluoruro de aluminio y una solución de sal sódica, manteniendo la proporción atómica de Al : Na de 1 : 3, y en tal cantidad que junto con el exceso de HF existente se regule la proporción atómica de Al : Na : F a 1 : 3 : 6, la suspensión de criolita formada se extrae del reactor II en la misma medida en que se introducen los componentes de la reacción; y la criolita se separa continuamente de las aguas madres y se seca.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la reacción llevada a cabo en el reactor II se distribuye entre varios reactores.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª y 7ª, caracterizado porque en el reactor I se emplea un exceso de ácido fluorhídrico del 100 por cien referido a la cantidad de flúor necesaria para la preparación de la criolita.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª a 8ª, caracterizado porque en el último reactor se emplea la solución de sal sódica en un exceso de 5 a 50 por ciento en peso, preferentemente de 10 a 20 por ciento en peso, referido a la cantidad necesaria para la preparación de la criolita.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª a 9ª, caracterizado porque la solución de sal sódica en exceso se añade continuamente a la suspensión de criolita

-9 MAYO 1975

en un reactor situado posteriormente.

11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª a 10ª, caracterizado porque los reactores se disponen en cascada.

12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª a 11ª, caracterizado porque como solución acuosa de sal sódica se emplean soluciones saturadas de cloruro sódico o de sulfato sódico.

13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª a 12ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 20 y 50ºC.

14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª a 13ª, caracterizado porque se emplea una solución sobresaturada de fluoruro de aluminio.

15ª.- Procedimiento para la preparación discontinua o continua de criolita cristalina, fácilmente filtrable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

415556

-9 MAYO 1975

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, -9 MAYO 1975

P.A.

Fernando de [illegible]
Por Poder

5.5.75/RTA.-

415556

14