

422982

23



422982

PATENTE DE INTRODUCCION

FC 10-11-75

C.O.F.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE FLUORURO  
DE ALUMINIO.-

-----

*Solicitante:* DERIVADOS DEL FLUOR, S.A., entidad española,  
residente en San Vicente s/n, Edificio Albia  
5º, Bilbao-1.-

-----

Ya se conocen procedimientos para la obtención  
de fluoruro de aluminio a partir de ácido fluosilícico.  
La reacción química en que se basa el procedimiento se  
realiza según la ecuación en bruto:  $H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 \longrightarrow$   
5.  $\longrightarrow 2AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O$ . La realización industrial



de esta reacción se desarrolla en la mayoría de los casos en dos etapas precipitándose, en la primera etapa, del ácido fluosilícico acuoso mediante adición de hidróxido de aluminio, bajo determinadas condiciones, el silicio contenido en el ácido fluosilícico en forma de  $\text{SiO}_2$  sólido y, en la segunda etapa haciendo cristalizar el filtrado con el fluoruro de aluminio allí contenido. La realización práctica de este procedimiento ofrece dificultades, ya que en la reacción participan, por una parte, fases inestables y, por otra parte, los productos finales que se forman solo se pueden obtener, bajo condiciones muy exactamente definidas, en la forma o modificación deseada.

La separación total del dióxido de silicio y con ello el logro de un trifluoruro de aluminio puro o bien de un rendimiento lo más cuantitativo posible del trifluoruro de aluminio solo se logra cuando en la primera etapa se logra mantener el fluoruro de aluminio en solución hasta que el  $\text{SiO}_2$ , que se forma en la reacción, se haya precipitado como producto insoluble y se haya separado. Aquí para la realización del procedimiento, es además muy importante que el dióxido de silicio se obtenga en forma de un precipitado fácilmente filtrable. La separación cuantitativa del trifluoruro de aluminio en la forma cristalina deseada del filtrado se logra en la primera etapa asimismo solo bajo unas condiciones muy especiales. Lo mismo vale también para la ulterior deshidratación del hidrato de fluoruro de  $\beta$ -aluminio obtenido al producto anhidro, ya que en la deshidratación se presenta fácilmente disociación de fluoruro de hidrógeno.

El procedimiento de la publicación alemana DAS 1.013.



267 parte del descubrimiento que en la reacción entre óxido de aluminio y el ácido fluoroso a fluoruro de aluminio, en dependencia de la temperatura, se desarrolla una rápida formación del fluoruro de aluminio soluble y una transformación menos rápida del fluoruro soluble a la forma insoluble. Se puede lograr un rendimiento máximo de fluoruro de aluminio si el líquido se separa de los cuerpos sólidos en la mezcla de reacción en su momento oportuno. Además, al comienzo se presenta una rápida disminución de dióxido de silicio soluble en la mezcla de reacción, de manera que el contenido de dióxido de silicio alcanza un mínimo aproximadamente en el punto en el que el fluoruro de aluminio alcanza la máxima concentración.

5. Mediante la separación del líquido del residuo sólido en el momento oportuno se logra, por lo tanto, una fase líquida que presenta el máximo contenido en fluoruro de aluminio con un contenido mínimo en dióxido de silicio.

10. En detalle consiste el procedimiento para la obtención de fluoruro de aluminio por reacción de materiales, que contienen aluminio, con ácido fluorhídrico o silicio-fluorhídrico o una mezcla de estos ácidos y ulterior separación de la solución de fluoruro de aluminio de los materiales sólidos en la mezcla de reacción, en la que el material que contiene aluminio se mezcla con no más del equivalente estequiométrico del ácido fluorhídrico intimamente a una temperatura superior a 38° e inferior a 87°, en que el material que contiene aluminio es bauxita o un óxido de aluminio hidratado impurificado con ácido silícico y en que el residuo insoluble se separa de la solución acuosa de fluoruro de aluminio después de un periodo de tiempo previa-



5. mente determinado y calculado para las condiciones de reacción especiales relacionado el tiempo de reacción con el contenido total de fluoruro de aluminio en la solución de manera que el punto final de este periodo de tiempo corresponda con el punto de la máxima concentración de fluoruro de aluminio disuelto. La separación se efectúa filtrando la mezcla de reacción en un momento decisivo del desarrollo de la reacción, con lo cual las impurezas se eliminan de la mezcla de reacción como materiales sólidos y el filtrado prácticamente contiene fluoruro de aluminio puro.
- 10.

Mediante este modo de trabajo se aumenta considerablemente la economía del procedimiento.

Mediante la siguiente descripción a base del dibujo se describe el procedimiento con más detalle.

15. La figura 1 muestra forma de un diagrama la concentración de la solución en los distintos componentes en la fase líquida de una mezcla de reacción típica de bauxita y ácido silicofluorhídrico en porcentajes, como ordenada, en relación con el tiempo en minutos en la abscisa; en forma similar muestra la figura 2 los porcentajes relativos en la fase líquida de la mezcla de reacción típica de óxido de aluminio y ácido silicofluorhídrico en relación con el tiempo de reacción bajo tres temperaturas seleccionadas.
- 20.

25. En la figura 1 la curva superior representa fluor, la central aluminio como  $Al_2O_3$  y la inferior silicio como  $SiO_2$ .

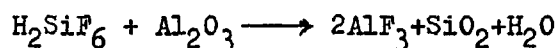
30. En la figura 2 representan las tres curvas superiores (---) fluor a 38, 39 y 71° en la secuencia de arriba hacia abajo, las tres curvas de trazo continuo el aluminio como  $Al_2O_3$  a 71, 49 y 38° en la secuencia de izquierdas a



5. derechas y las tres líneas de trazos interrumpidos como  $\text{SiO}_2$  a 38, 49 y 71° en la secuencia de arriba hacia abajo. Como producto de partida para el procedimiento se puede emplear un óxido de aluminio hidratado impurificado con ácido silícico, o bauxita, y como ácido, que contiene fluor, el ácido siliciofluorhídrico económico y de fácil obtención, o también sin embargo ácido fluorhídrico.

La reacción entre el ácido siliciofluorhídrico y el óxido de aluminio se desarrolla según la ecuación

10.



15. La invención se basa en el fenómeno de que el fluoruro de aluminio, como trihidrato, puede existir bien en la forma  $\alpha$ -soluble metaestable o bien en la forma  $\beta$ -insoluble. En una solución se transforma el  $\alpha$ -fluoruro de aluminio por calentamiento o envejecimiento en la forma  $\beta$ . La solubilidad del  $\beta$ -fluoruro de aluminio en agua asciende a un 0,41% a 25°, es decir que asciende a menos de la

20. décima parte de la solubilidad de la forma  $\alpha$  meta-estable. Como ya se ha descrito se forma por lo tanto en la reacción de arriba primeramente el  $\alpha$ -fluoruro de aluminio soluble que después de algún tiempo se transforma en el  $\beta$ -fluoruro de aluminio insoluble. La invención se aprovecha por

25. lo tanto del descubrimiento de que se presenta un periodo crítico durante la reacción inicial en el cual prácticamente todo el aluminio está transformado en  $\alpha$ -fluoruro de aluminio y aproximadamente todo el dióxido de silicio está presente como material precipitado. Las impurezas insolubles se retiran separando la fase líquida de la fase só-

30.

422982

- 6 -



- lida quedando como residuo una solución clara de fluoruro de aluminio que está prácticamente libre de dióxido de silicio. Lo importante es que la filtración se realice en el punto crítico de la reacción. Si la separación se efectúa demasiado pronto o demasiado tarde, la solución de fluoruro de aluminio obtenida estará en proporción demasiado diluida y el grado de eficacia del procedimiento será bajo. Los cuerpos sólidos separados se componen de dióxido de silicio, de las impurezas originales de los productos de partida y de  $\beta$ -fluoruro de aluminio. El punto crítico en la reacción es el punto de la máxima concentración del fluoruro de aluminio. En la figura 1 del dibujo se indica éste mediante la línea de trazos perpendicular que pasa por el punto más alto de la curva del aluminio. Puntos críticos similares se aprecian en la figura 2, concretamente en las curvas a 71, 49 y 38°.
5. Se ha demostrado que la temperatura bajo la cual se realiza la reacción es el factor regulador en la determinación del tiempo después del cual se presenta el punto crítico en la reacción. Contra más alto suba la temperatura más aumenta las velocidades de reacción, por lo que el punto de la máxima concentración de fluoruro de aluminio se alcanza antes. Para explicar este efecto se efectuaron tres ensayos idénticos en todos sus aspectos con excepción de las temperaturas de reacción, con cantidades equivalentes de ácido siliciofluorhídrico aproximadamente al 20 % y óxido de aluminio hidratado. El óxido de aluminio hidratado se pasó en un 85 % a través de un tamiz de 60 mallas por centímetro. Los ensayos se efectuaron a 38, 49 o bien
10. 71°. Dentro de un periodo de 5 horas después de mezclar
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- los productos de partida se tomaron cada 10 minutos muestras de la mezcla de reacción. Estas se filtraron inmediatamente y en los filtrados se determinaron el aluminio, fluor y silicio. Las concentraciones de aluminio, fluor y silicio en cada muestra de cada uno de los ensayos se registraron con relación al tiempo. Las curvas obtenidas figuran en la figura 2, donde las líneas a trazos perpendiculares indican los puntos críticos para cada una de las temperaturas. A 71° se obtuvo el punto crítico a los 62 minutos, a 49° a los 157 minutos y a 38° a los 255 minutos después de comenzar la reacción.

- De la figura 2 se desprende que a las temperaturas de unos 38 y 49° el punto de máxima concentración de fluoruro de aluminio se extiende durante un periodo de tiempo considerable y que, por lo tanto, la filtración se puede realizar en numerosos puntos de la curva de solubilidad del fluoruro de aluminio. Se aprecia también que a las temperaturas de 38 y 49° la solubilidad del dióxido de silicio es similar a aquella a 71°. Por esta razón con un ácido de concentración dada y un material que contenga aluminio de una granulometría dada, no se mejora la pureza del filtrado de fluoruro de aluminio si la reacción se realiza a una temperatura más baja y por lo tanto consume tiempo adicional.

- El punto crítico de la reacción varía algo con el tamaño de partícula del material que contiene aluminio. En la mayoría de los casos sucede que el tiempo necesario para la realización completa de la reacción oscila en relación directa con la granulometría del producto de partida. Dentro del límite razonable se determina la granulometría

422982

- 8 -



5. por la forma sencilla en que se pueda molturar y tamizar el producto de partida. Naturalmente, se dará preferencia a un tamaño de partícula pequeña, ya que la mezcla se puede realizar con mayor facilidad y rapidez. Esto es especialmente importante cuando se trabaja a temperaturas más altas ya que entonces se dispone solo de un breve tiempo para la mezcla íntima antes de que se alcance el punto crítico en la reacción. El tiempo que transcurre hasta presentarse el punto crítico en la reacción, oscila algo con la concentración del ácido empleado. Contra más diluido sea el ácido más tiempo habrá de transcurrir hasta que la concentración de fluoruro de aluminio alcance su máximo. El ácido siliciofluorhídrico se empleó en una concentración de aproximadamente un 20 % en la mayoría de los ensayos prácticos realizados en conexión con la invención. Si bién la invención no está limitada a una concentración de ácido especial, preferentemente se procedé mezclando el material que contiene aluminio a 60° con el ácido siliciofluorhídrico al 20 % y separando de la mezcla el residuo insoluble después de 20 a 40 minutos.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En la realización del procedimiento no es conveniente reaccionar con la cantidad de material de partida que contiene aluminio, más de la cantidad equivalente de ácido, ya que la solución de aluminio separada en el punto crítico contiene ácido siliciofluorhídrico en exceso como impureza. Por otra parte una cantidad de ácido inferior a la equivalente produce una reducción del rendimiento, por lo que es preferible dejar que el producto final quede algo impurificado por ácido en exceso. Por esta razón, para
30. obtener un fluoruro de aluminio que esté prácticamente li-



5. bre de dióxido de silicio se emplea una cantidad de ácido que preferentemente no sea superior a la cantidad necesaria para la reacción con una cantidad equivalente de producto de partida que contenga aluminio. Rendimientos algo inferiores con purezas comparativamente superior se obtienen si no se alcanza la cantidad de ácido necesaria.

Ejemplo 1

10. Auxita se desmenuzó hasta pasar en un 90 % a través de un tamiz con 40 mallas por centímetro para lograr así una mezcla íntima con el ácido. La bauxita tenía la siguiente composición:

15.	$\text{Al}_2\text{O}_3$	58 %
	$\text{SiO}_2$	13 %
	$\text{TiO}_2$	2,5 %
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,7 %

20. La bauxita molturada se mezcló íntimamente con una cantidad equivalente de ácido siliciofluorhídrico al 21 % a unos 60°. En periodos de 10 minutos se tomaron muestras de la mezcla de reacción, se filtraron directamente y en el filtrado se comprobó el aluminio. El contenido de aluminio de cada una de las muestras se registró con relación al tiempo; el punto crítico se presentó unos 30 minutos después de la mezcla. En este punto contenía el filtrado un
25. 32,5 % de trihidrato de fluoruro de aluminio o bien 19,8% de fluoruro de aluminio calculado como sal anhidro.

El fluoruro de aluminio obtenido como producto final tenía la siguiente composición:

30.	Al, calculado como $\text{Al}_2\text{O}_3$	35 %
	F	38 %
	$\text{SiO}_2$	0,050 %



TiO <sub>2</sub>	0,015 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,020 %

5. De estos datos se aprecia que el fluoruro de aluminio se había obtenido en un 90,3 %, referido al contenido en fluor, o bien en un 95 % referido al contenido de óxido de aluminio.

#### Ejemplo 2

10. Para comprender mejor la reacción entre el producto de partida que contiene aluminio y el ácido silicofluorhídrico y para explicar la exactitud del punto crítico se efectuaron en todas las relaciones ensayos idénticos (con excepción de la temperatura) y dentro de 5 horas se tomaron, en periodos de tiempo aproximadamente iguales, muestras de la mezcla de reacción. Estas se filtraron inmediatamente y los filtrados se analizaron con respecto al aluminio, fluor y silicio. Los datos así obtenidos figuran en la figura 2. Para cada temperatura se ha dispuesto una línea perpendicular a trazos interrumpidos a través del punto crítico correspondiente. No es posible indicar exactamente el tiempo después del cual se alcanza el punto crítico de la reacción, ya que este punto oscila con la temperatura, el tamaño de partícula, el material que contiene aluminio empleado en cada caso y los demás factores antes mencionados. El punto crítico de máxima concentración de
15. fluoruro de aluminio se puede determinar sin embargo fácilmente para condiciones de reacción muy determinadas con ayuda de una reacción de control. En breves intervalos se toman muestras de la mezcla de reacción después de su mezclado y se determina el contenido de fluoruro de aluminio en
20. los filtrados.
- 25.
- 30.



5. Este valor de cada muestra se registra con relación al tiempo de reacción transcurrido. Cuando se pasa una curva a través de estos puntos se obtiene un máximo con caída subsiguiente. El punto crítico para estas condiciones de reacción dadas es el tiempo que corresponde al punto máximo de esta curva. En los siguientes preparados se filtra la mezcla de reacción en el punto de máxima concentración.

10. Si bién en el procedimiento de la publicación alemana DAS 1.013.267 se describen algunos parámetros importantes para la realización práctica del procedimiento no se logra con estas medidas la obtención en forma industrialmente satisfactoria de fluoruro de aluminio a partir de ácido fluosilícico.

15. El procedimiento de la patente británica 1.074.665 se ocupa por esta razón de una mejora de este procedimiento conocido. El procedimiento de la patente británica tiene principalmente por objeto las medidas que son necesarias para obtener el  $\text{SiO}_2$  en forma fácilmente separable.

20. La patente británica 1.074.665 proporciona un método para la preparación de fluoruro de aluminio por reacción de una solución de ácido fluosilícico con hidróxido de aluminio, que comprende calentar una solución de ácido fluosilícico a una temperatura del orden de 45 a 75°C en función de su concentración, y tratar entonces rápidamente la solución, opcionalmente con agitación, con la cantidad requerida de hidróxido de aluminio sólido, de modo que la temperatura de reacción de la suspensión resultante suba a por lo menos 97°C, mantener la temperatura de reacción durante 5 minutos, filtrar rápidamente la sílice precipitada y cristalizar el trihidrato de fluoruro de aluminio

25.

30.



resultante en el filtrado después de agitar durante 3 a 6 horas a 80-100°C.

5. En la realización del método, la solución de ácido fluosilícico, que preferiblemente puede tener una concentración de 15 a 25 %, se precalienta a una temperatura del orden de 45 a 75°C en función de su concentración. A la concentración máxima, es suficiente la temperatura de precalentamiento más baja, mientras que una solución más diluida ha de ser precalentada a la temperatura superior. A
10. continuación se añade rápidamente la cantidad requerida de hidróxido de aluminio sólido, preferiblemente en un tiempo de un minuto. Como resultado del calor de reacción, la temperatura sube hasta el punto de ebullición, el cual es superior al mínimo requerido de 97°C, dentro de 3 a 6 minutos y, después de mantener la temperatura de reacción du-
15. rante 5 a 15 minutos, se añade entonces la sílice rápidamente por separado. El trihidrato de fluoruro de aluminio puede cristalizarse de la solución clara por agitación durante 3 a 6 horas a 80-100°C, y a partir de éste se puede
20. obtener el fluoruro de aluminio anhidro por calentamiento de forma conocida o según el método descrito en la patente nº 911.837.

25. Para que el método de esta invención tenga éxito, es importante que en la reacción del ácido fluosilícico con el hidróxido de aluminio se alcance el punto de ebullición de la mezcla de reacción y en particular la temperatura de reacción deberá alcanzar un valor de al menos 97°C como resultado del calentamiento del ácido fluosilícico a 45-75°C y, sobre todo, como resultado del calor de reacción adicional rápidamente liberado. Esto es importante ya que a tem-
- 30.



- peraturas de hasta 97°C, la sílice precipitada se encuentra en forma de un gel y contiene 50 a 80% en peso de agua libremente enlazada. La sílice solamente llega a ser cristalina como resultado de ser calentada rápidamente a una temperatura superior a 97°C por medio del calor de reacción repentinamente liberado, correspondiendo entonces, de forma exacta, a la composición  $H_4SiO_4$  y conteniendo solo un 36% en peso de agua enlazada y, en función de las condiciones de filtración, de 3 a 10 % de humedad adherida. La estructura de la sílice precipitada corresponde groseramente a arena de granulometría fina con respecto a su comportamiento en la filtración.

- El residuo de solución de fluoruro de aluminio que permanece en la torta de sílice después de la filtración, se puede lavar fácilmente con una pequeña cantidad de agua, de modo tal que la pérdida de fluor y aluminio en la torta del filtro no sea superior a 1 % o como máximo a 2 %, de la cantidad empleada. La reacción entre el ácido fluosilícico y el hidróxido de aluminio es completa prácticamente bajo las condiciones indicadas y la conversión tiene lugar en una fracción del tiempo requerido hasta el presente para ello.

- Puesto que a escala industrial resulta difícil llevar a cabo con la debida exactitud la medición de la cantidad de ácido fluosilícico y de la cantidad de hidróxido de aluminio requeridas por la ecuación, mientras que por otro lado debería permanecer sin disolver un exceso de hidróxido de aluminio y por lo tanto perderse junto con la sílice, es aconsejable trabajar con un pequeño déficit, hasta el 5 %, de hidróxido de aluminio con respecto a la canti-

422982

- 14 -



dad requerida según la ecuación de reacción dada al principio. Según esto se asegura que, incluso si fluctúan algo las cantidades de los componentes de reacción, no pueda perderse con la sílice el hidróxido de aluminio sin reaccionar.

5.

Una ventaja particular, técnica y económica, del método consiste en que pueden procesarse también soluciones de ácido fluosilícico de elevada concentración. En la última cristalización del trihidrato de fluoruro de aluminio, permanece un licor madre residual que contiene 2 % en peso aproximadamente de fluoruro de aluminio disuelto. En el caso de que se emplee, por ejemplo, una solución de ácido fluosilícico de una concentración de solo 10 %, entonces permanece en solución en el licor madre bastante más del 10 % del fluoruro de aluminio obtenido que en el caso de que se empleara una solución de ácido fluosilícico al 20 % bajo condiciones de cristalización por otro lado idénticas. Sin embargo, y puesto que la cantidad de fluoruro de aluminio presente en el licor madre de filtración se pierde normalmente o solo se puede recuperar por métodos complicados, este aspecto constituye también un avance técnico y económico del método en relación al estado de la técnica.

10.

15.

20.

#### Ejemplo

25.

Se calientan a 72°C, 1.650 l. de solución de ácido fluosilícico de densidad 1,17 g/cc y un contenido en ácido fluosilícico del 18 % en peso, tratándose a continuación con 363 kg de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  al 99,5 %) con agitación y en el transcurso de 1 minuto. La temperatura sube a 101°C en los 4 minutos siguientes. Después de 10 mi-

30.



5. nutos más, la suspensión se separa por vía de una centrifuga de copa y la torta se lava con 180 l. de agua caliente. Después de retirar de la copa, se obtienen 245 kg de torta de filtración que tiene un contenido en agua del 40% en peso y un contenido en aluminio del 0,8 % (equivalente a 1,56 % de la cantidad de hidróxido de aluminio empleado).
10. El trihidrato de fluoruro de aluminio pudo aislarse de la solución de fluoruro de aluminio obtenida, por tratamiento con cristales de semillas y agitación a 85-100°C durante 4 horas.
15. La presente patente de introducción tiene por lo tanto por objeto una combinación de estos procedimientos conocidos bajo unas condiciones exactamente seleccionadas que permiten realizar tanto en forma continua como discontinua la reacción de ácido fluosilícico con óxido de aluminio o bien hidróxido de aluminio en forma industrialmente satisfactoria.
20. El procedimiento mejorado para la obtención de fluoruro de aluminio por reacción de ácido fluosilícico con hidróxido de aluminio o bien hidrato de óxido de aluminio se caracteriza porque, en primer lugar, un ácido fluosilícico previamente calentado a 60 a 85°C con una concentración de 15 a 20 % en  $H_2SiF_6$  bajo fuerte agitación y en el periodo de tiempo más breve posible se mezcla como máximo
25. con la cantidad estequiométricamente necesaria de hidróxido de aluminio o bien de hidrato de óxido de aluminio hasta que se haya alcanzado un valor pH final en la mezcla de reacción de 1,5 a 2,6, manteniéndose la mezcla de reacción, eventualmente mediante adición de calor, al punto de
30. ebullición de la solución (98 a 106°C) hasta que se haya





- tínua. La realización continua de la primera etapa se efectúa preferentemente en 4 a 6 cascadas dispuestas en serie, efectuándose la mezcla de los componentes de la reacción en la primera etapa de la cascada y la terminación de la hidrólisis, así como la deshidratación parcial del ácido silícico precipitado, en las etapas a continuación. El tiempo de residencia total en las cascadas asciende a 10 a 30, preferentemente a unos 15 minutos, debiéndose mantener la mezcla de reacción, como mínimo hasta la penúltima etapa, a una temperatura de 98 a 106°C y ajustándose en la última etapa, en caso dado mediante dilución de la mezcla de reacción una concentración de fluoruro de aluminio de 160 a 200 g/l.

- Un procedimiento desarrollado totalmente en forma continua se describe por ejemplo en el dibujo adjunto. En esta figura las cifras tienen el siguiente significado:

1. Embudo de  $\text{Al}(\text{OH})_3$
2. Alimentador de  $\text{Al}(\text{OH})_3$
3. Depósito de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$
4. Bomba
5. Caudalómetro
6. Intercambiador de calor
7. Reactor continuo de "N-etapas"
8. Dispositivo separador de  $\text{SiO}_2$
9. Dispositivo de cristalización continua
10. Dispositivo de separación de  $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11. Dispositivo secador-calcinador
12. Salida de  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  del dispositivo separador 8
13. Transición de  $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  desde el dispositivo de separación 10 al dispositivo secador-calcinador 11



422982

14. Salida para la recuperación.

5. El material que contiene aluminio y el ácido fluosilícico entran en cantidades estequiométricas en el primer reactor de una composición de reactores que se han dispuesto en secuencia descendente y se mantiene allí el tiempo que sea necesario para que los reactantes den un rendimiento óptimo. Aquí es también importante comprobar la temperatura en los reactores, para garantizar que se mantenga entre 90 y 102°C.
10. Del último de los reactores sale un precipitado de hidróxido de silicio hidratado y una solución de fluoruro de aluminio en estado alotrópico ( $\alpha$ -soluble) y el dióxido de silicio se separa en el dispositivo separador (8).
15. En el grupo de reactores se han de tener en consideración una serie de factores, tales como la concentración del ácido fluosilícico, el grado de polarización del productor que contiene aluminio, la temperatura y el tiempo de solidificación, que se han de coordinar de tal manera que se obtenga un precipitado de óxido de silicio cristalino, hidratado, fácilmente filtrable y fluoruro de aluminio en su estado  $\alpha$ .
20. El más importante de todos estos factores es quizás el tiempo de solidificación pues si es demasiado corto no reaccionan totalmente el ácido y el producto que contiene el aluminio. Por otra parte, si dura demasiado, el fluoruro de aluminio se puede precipitar en estado  $\beta$  alotrópico estado en el que es insoluble y sería retenido en el filtro (8) junto con el dióxido de silicio. En este último de los casos el rendimiento sería reducido.
25. La solución de fluoruro de aluminio, que pasa a
- 30.



5. través del dispositivo separador (8), se transporta a un dispositivo de cristalización continuo que trabaja a presión atmosférica o preferentemente a una presión entre 1 y 14 atmósferas, y donde se mantiene una temperatura entre 100 y 150°, el tiempo de solidificación a 0,5 - 8 horas y el pH en 1 a 5. Con tales condiciones óptimas de presión, temperaturas y pH se transforma el  $\alpha$ -fluoruro en el  $\beta$ -fluoruro que, debido a su insolubilidad, se precipita.

10. La parte de fluoruro de  $\beta$ -aluminio obtenida en el dispositivo cristizador separa en el filtro (10) y se lleva al dispositivo secador-calcinador, a continuación del cual se realiza el procedimiento que es idéntico al descrito en la patente española 376.226 anteriormente mencionada.

15. La lejía madre que pasa a través del filtro (10) se puede reciclar, bien a través del primero de los reactores, para reducir la concentración del ácido fluosilícico, o al dispositivo de cristalización, para reducir la concentración del fluoruro de  $\beta$ -aluminio o para permitir el transporte del fluoruro de  $\beta$ -aluminio en caso de obtener una masa demasiado pastosa. Después pasa la lejía madre normalmente a una instalación de recuperación.

20. Figura a continuación un ejemplo para la realización del procedimiento de la presente invención.

25. El reactor continuo (7) se alimenta con 12,830 kg/h de  $H_2SiF_6$  al 8,93 % y con 1,037 kg/h de hidróxido de aluminio que tiene un contenido en aluminio de 33,74 %. Del dispositivo secador-calcinador (11) se obtienen 0,896 kg/h de fluoruro de aluminio calcinado.

30. En el dispositivo separador (8) para dióxido de silicio se obtienen 1,160 kg/h de torta húmeda con un 42,7 %

422982

- 20 -



de humedad y un contenido en  $\text{SiO}_2$  de un 58,45 %. En el dispositivo separador (10) para  $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se obtienen 2,593 kg/h de una solución con un peso específico de 1,04 con un contenido de 40 g de  $\text{AlF}_3$ /l.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCIÓN DE FLUORURO DE ALUMINIO; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

25.

30.

1.- Procedimiento mejorado para la obtención de fluoruro de aluminio, por reacción de ácido fluosilícico con hidróxido de aluminio o bien hidrato de óxido de aluminio, caracterizado porque: 1) un ácido fluosilícico previamente calentado a 60 a 85°C, bajo fuerte agitación y en un tiempo lo más breve posible, se mezcla como máximo con la cantidad estequiométrica de hidróxido de aluminio o bien de hidrato de óxido de aluminio hasta alcanzar un valor pH final de la mezcla de reacción de 1,6 a 2,6, manteniéndose la mezcla de reacción, en caso dado bajo alimentación de calor, en su punto de ebullición (98 a 106°C) hasta que se haya alcanzado la hidrólisis total del  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  pero aún no se precipite ningún trihidrato de fluoruro de aluminio y donde, en caso dado, la mezcla de reacción, antes de la separación del ácido silícico, por dilución se ajusta a un contenido en fluoruro de aluminio de 160 a 200 g/l, 2) la mezcla



- de reacción de la etapa 1, después de 10 como máximo 30 minutos, calculado a partir de la adición del compuesto de aluminio, se separa del ácido silícico precipitado, el ácido silícico se lava a un pH de 2,5 a 3, el agua de lavado se reúne con el filtrado o, en caso dado, como mínimo parcialmente, se recicla a la mezcla de reacción; 3) el hidrato de fluoruro de aluminio del filtrado de la segunda etapa se termina de cristalizar a una temperatura de 90 a 98°C y un pH de 2 a 2,5 bajo adición de gérmenes de trihidrato de fluoruro de aluminio en una cantidad de 10 a 30 g/l, calculado como  $AlF_3$ , durante un periodo de tiempo de 3 a 6 horas; y 4) el cristalizado se separa, se lava y después de secar en corriente de gas caliente, para retirar el agua adherida, se calcina, en una atmósfera lo más pobre posible en agua, a temperaturas de 200 a 600°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa se realiza en 4 a 6 cascadas en forma continua, efectuándose la mezcla de los componentes de reacción en la primera etapa de la cascada y la terminación de la hidrólisis así como la deshidratación parcial del  $SiO_2$  precipitado en las etapas siguientes, siendo el tiempo de residencia total en las cascadas de 10 a 30, preferentemente, de 15 minutos y manteniéndose como mínimo hasta la penúltima etapa, la mezcla de reacción a temperaturas de 98 a 106°C y ajustándose en la última etapa, eventualmente por dilución de la mezcla de reacción, una concentración de  $AlF_3$  de 160 a 200 g/l.
- 20.
- 25.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la segunda etapa se realiza en forma continua.
- 30.



422982

- 22 -



5.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la lejía madre de la tercera etapa, en caso dado después de reciclar una parte a la mezcla de reacción de la primeta etapa, o bién se elabora a criolita o bién se emplea como solución absorbedora para gases o vapores que contienen ácido fluorhídrico.

10.

5.- Procedimiento mejora para la obtención de fluoruro de aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1974

DERIVADOS DEL FLUOR, S.A.

J. GOMEZ ACEGÓ Y MONDU

p. el Firmador: L. Gusto Fernández

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "L. Gusto Fernández", written over the typed name and the text "p. el Firmador: L. Gusto Fernández".

A small, stylized handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, consisting of a circle with a diagonal line through it.



FIG.1

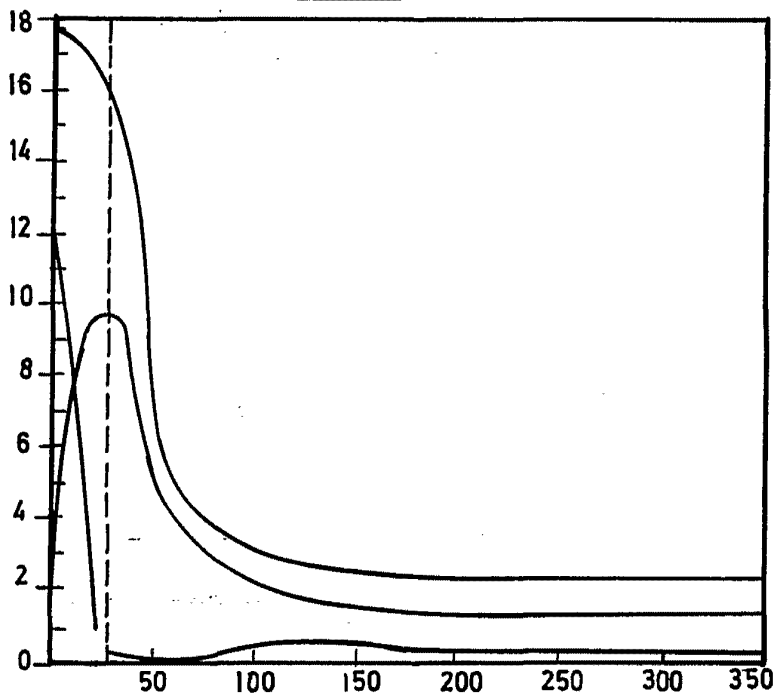
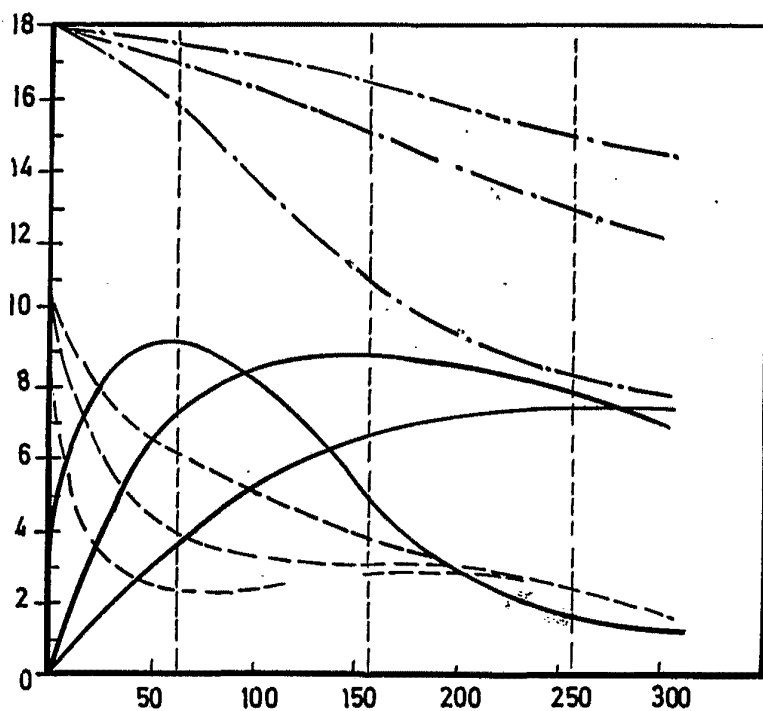


FIG.2



- 8 OCT. 1974

*[Handwritten signature]*

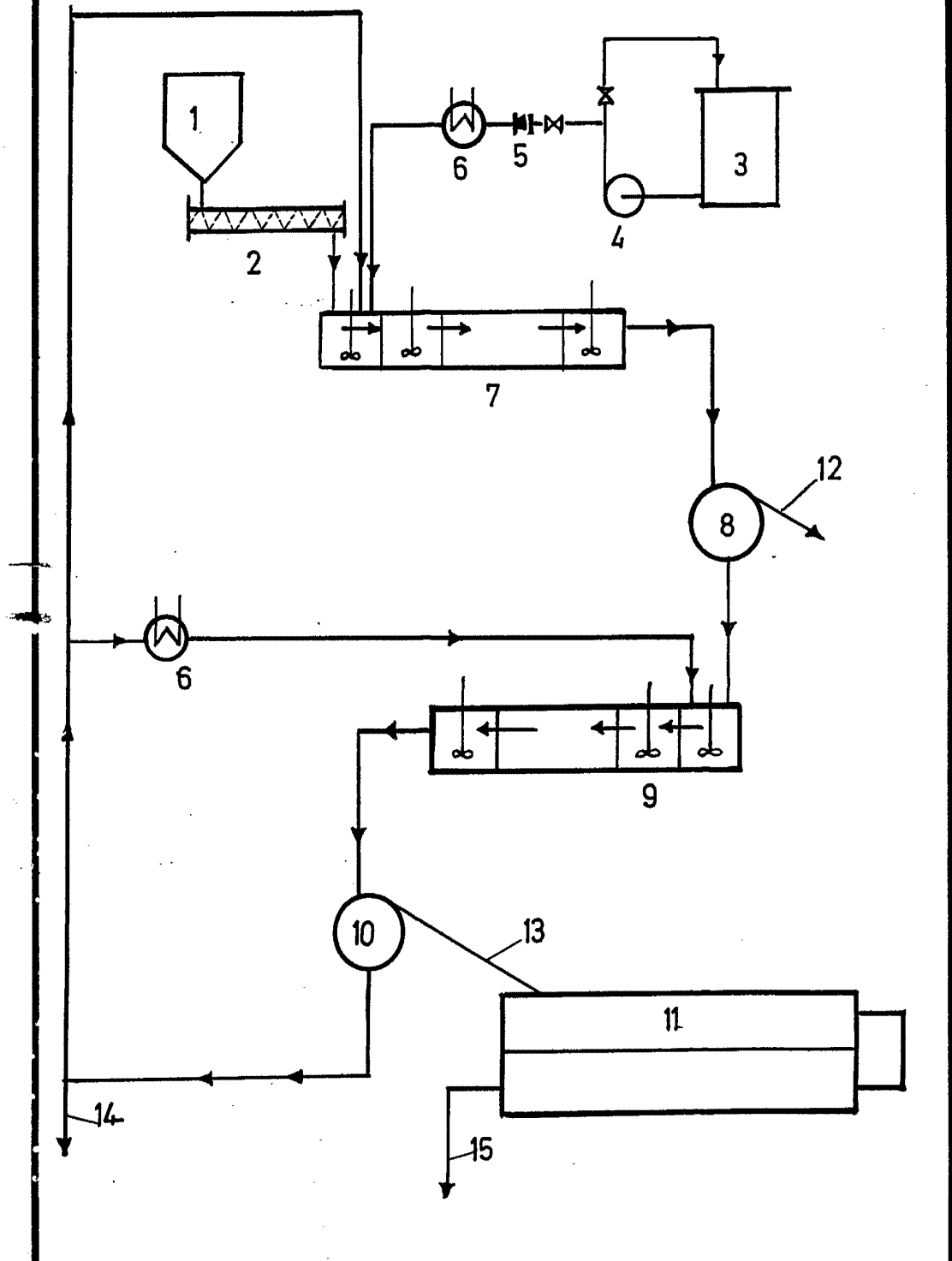


FIG.3

ESCALA VARIABLE.

- 8 OCT. 1977

*[Handwritten signature]*