



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	34247	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	15 DIC. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
75 39.408	15-12-1.975	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23D; B01D 53/04; F01N	

(54) TITULO DE LA INVENCION
PERFECCIONAMIENTO EN PROCEDIMIENTOS DE DEPOSITO DE ALUMINA SOBRE SUBSTRATOS.

(71) SOLICITANTE (S)
PECHINEY UGINE KUHLMANN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
10 rue du Général Foy 75008 PARIS, Francia.

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE,
D. JAIME GOMEZ-ACEBO y MODET.

La presente invención, debida a los trabajos de los Sres. Bernard, Paul, Henri Hùe y Henri, Antoine MERCIER, se refiere a un perfeccionamiento en los procedimientos de depósito de alúmina sobre un substrato a partir de una solución acuosa de aluminato alcalino y en particular a los depósitos de alúmina cuyas propiedades adsorbentes se desea utilizar, en particular cuando se efectúan los depósitos sobre un substrato que presenta una gran superficie.

Es sabido que las soluciones acuosas de aluminato alcalino pueden, en ciertas condiciones, descomponerse en alúmina, que precipita bajo la forma de trihidrato, $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$, y en hidróxido alcalino, ya sea espontáneamente, ya por adición de gérmenes que sirven de iniciadores para la reacción de descomposición. Estas reacciones se aplican, por ejemplo, en el procedimiento Bayer, que permite obtener, a partir de la bauxita, la alúmina pura destinada a la fabricación del aluminio por electrólisis ígnea.

Es igualmente conocido que ciertas formas físicas de alúmina presentan propiedades catalíticas y adsorbentes que se utilizan en numerosas operaciones industriales.

Más recientemente, como consecuencia de trabajos tendentes a reducir el nivel de contaminación por los gases de escape de los motores térmicos, se ha hallado que ciertas formas de alúmina podían no sólo desempeñar una misión de catalizador, sino también adsorber la mayor parte del plomo arrastrado bajo la forma de compuestos volátiles en los gases de escape, plomo procedente de la descomposición, en las cámaras de combustión del motor, de los derivados de plomo tetraalquilos añadidos al carburante para mejorar su "índice de

octano", es decir, su capacidad de resistencia a la autodetonación.

- Entre los diferentes constituyentes de los gases de escape (tales como los óxidos de nitrógeno, monóxido y dióxido de carbono), el plomo es uno de los más nocivos, en razón de sus efectos fisiológicos perniciosos sobre los organismos animales e incluso vegetales; pese a intensos esfuerzos de investigaciones, no ha podido descubrirse ningún antidetonante que presente una eficacia análoga a la de los plomos tetra-alquilo, y las únicas soluciones al problema de la contaminación por el plomo consisten sea en disminuir la proporción de los carburantes en plomo tetra-alquilo, que corresponde actualmente a aproximadamente 0,40 a 0,45 g de Pb/litro, lo cual obligaría a los constructores a modificar los motores, disminuyendo el grado de compresión, y por ende el rendimiento, - con el aumento correlativo del consumo de carburante-, o bien a retener el plomo en el circuito de expansión y escape de los gases de combustión, para que no se expanda por la atmósfera.

- Debido a sus propiedades adsorbentes bien conocidas, la alúmina -bajo ciertas formas físicas correspondientes a una gran superficie específica- resulta particularmente conveniente para la adsorción del plomo presente en los gases de escape.

- Se ha comprobado, y ello es el objeto de las patentes americanas 3.227.659; 3.231.520; 3.495.950; 3.362.783, a nombre de TEXACO Inc., que las propiedades catalíticas y adsorbentes de la alúmina son particularmente eficaces cuando se deposita sobre un substrato metálico formado por un entramado de hilos finos, tal como "lana metálica" o "paja metálica", siendo tal la textura de este entramado que no oponga

sino una débil resistencia al paso de los gases de escape, y que no disminuya más que de manera insignificante el rendimiento del motor.

5. El procedimiento descrito en estas patentes consiste esencialmente en poner en contacto, durante un tiempo suficiente, del orden de 1 a 20 h, dicha paja metálica con una solución acuosa de un aluminato de metal alcalino, a una temperatura igual por lo menos a la temperatura ambiente, reajustándose la concentración de la solución por adición de
10. aluminio metal. El exceso de sosa contenido en la solución de aluminato alcalino ataca al aluminio, que se transforma en aluminato, compensando así la cantidad de alúmina que se haya depositado sobre la paja metálica.

15. Este procedimiento conduce a un catalizador eficaz, pero presenta, esencialmente, tres graves inconvenientes:

20. 1º) Consume aluminio muy puro, lo que aumenta el precio de costo. En efecto, el aluminio de pureza comercial (calidades denominadas "A4" a 99,0% de Al o "A5" a 99,5) da lugar, por el hecho de la presencia de las impurezas (en particular Fe y Si) a un ataque extremadamente violento por la solución sódica, lo que hace muy difícil de dominar esta operación. Sólo el aluminio al 99,99% se ataca de manera más tranquila y progresiva.

25. 2º) La reacción del aluminio sobre el licor alcalino de aluminato produce un desprendimiento de hidrógeno -con los riesgos de explosión inherentes-, y un arrastre importante, por el hecho de este desprendimiento, de una niebla vesicular de solución sódica, muy irritante para las vías
30. respiratorias, y nociva para el medio ambiente.

- 32) El carácter aleatorio del ataque del aluminio por el licor de aluminato, cuya velocidad no se puede regular, ni siquiera de modo aproximado, hace imposible la utilización de un procedimiento continuo, con circulación y regeneración del licor de aluminato por adición de aluminio, lo
5. que implicaría el poder, en todo momento, conocer la concentración en aluminio de dicho licor, y corregirla a medida que se empobreciera debido al depósito de alúmina sobre el sustrato metálico.
10. La presente invención evita estos tres inconvenientes, y permite, además, obtener un adsorbente de alta eficacia que presenta todas las cualidades requeridas para asegurar su función de adsorción del plomo en los gases de escape de los vehículos automóviles, y de todos los motores térmicos en general, fijos o móviles.
15. Permite obtener sobre un sustrato un depósito de alúmina adherente a partir de una solución acuosa de aluminato alcalino cuya composición se reajusta a medida que se empobrece en alúmina, por el hecho del propio depósito.
20. Se caracteriza porque el sustrato se sumerge en un recipiente por el que se hace circular una solución acuosa de aluminato alcalino, cuya composición se regula y ajusta en el curso del depósito por el paso de un circuito de regeneración en el que la solución empobrecida en alúmina, que sale del recipiente donde
- 25, se efectúa el depósito, se concentra por evaporación, se regenera por adición de alúmina, se filtra, se reenvía al recipiente donde se efectúa el depósito y se le añade una cantidad de agua sensiblemente equivalente a la que se ha evaporado.
30. La figura y el ejemplo que siguen permitirán comprender mejor la realización del invento.

La figura 1 muestra una disposición posible, pero no obligatoria, de los recipientes de depósito, de concentración y de regeneración y canalizaciones y dispositivos auxiliares.

5. El recipiente principal 1, que está constituido en un material inatacable por las soluciones alcalinas, tal como el hierro o las aleaciones a base de hierro, contiene la solución de aluminato alcalino 2 a partir de la cual se efectúa el depósito de alúmina por la reacción de descomposición:
10. $2 \text{AlO}_2\text{Me} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2 \text{MeOH}$.

- Me representa un metal alcalino escogido entre Na, K o Li. En la práctica, se utiliza esencialmente el aluminato sódico. La alúmina se deposita bajo la forma de trihidrato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La temperatura de la solución de aluminato se mantiene constante por medio del dispositivo de calentamiento 3, y del termostato 4. La temperatura se sitúa generalmente en el intervalo de 80 a 100°C.
- 15.

- Un agitador 5 permite mantener la homogeneidad de la solución de aluminato 2 contenida en el depósito 1.
- 20.

- El substrato 6 sobre el cual ha de efectuarse el depósito de alúmina, se sumerge en la solución de aluminato 2; queda, por ejemplo, sustentado por las suspensiones 7. Puede igualmente colocarse sobre un dispositivo, no representado, de agitación o de puesta en rotación.
- 25.

- Por la tubería de salida 8 y la bomba 9, la solución de aluminato 2 pasa a un evaporador 10 calentado, en forma conocida, por el dispositivo 11; el agua evaporada se condensa en el refrigerante 12. Se puede hacer pasar la misma al recipiente principal 1 por medio de la canalización 13.
- 30.

A continuación, se hace pasar la solución de aluminato concentrada, por la canalización 14, al recipiente 15, calentado por el dispositivo conocido 16, donde se procede a una adición de alúmina, por ejemplo por medio de la tolva 17 y del distribuidor-dosificador 18.

Es necesario, en efecto, concentrar la solución de aluminato antes de proceder a la adición de alúmina, si se quiere que la puesta en solución y la transformación en aluminato sea rápida y total. Se añade generalmente la alúmina bajo la forma de trihidrato, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. La solución de aluminato así concentrada y regenerada pasa por la tobera 19 y la bomba 20, es filtrada en el filtro 21, con el fin de detener eventuales depósitos de impurezas, tales como hidróxidos de hierro, o productos insolubles, y se hace pasar después por la canalización 22 hasta el recipiente principal 1.

Esta instalación comprende además, como es conocido, cierto número de compuertas de aislamiento, que permiten las diversas operaciones de limpieza y de entretenimiento, y una tobera 24 por la que se puede extraer licor de aluminato procedente del recipiente principal 1 con el fin de verificar su composición y calcular la cantidad de alúmina que haya que volver a añadir en 15.

En el recipiente 1, el depósito de alúmina sobre los substratos 6 es relativamente lento, y dura de 5 a 40 h. y, en la práctica, es de 15 a 24 h. El depósito se efectúa no solamente sobre el substrato, sino también sobre las paredes del recipiente. Para remediar este inconveniente, se pueden prever los recipientes 1 y 15 de formas y de dimensiones idénticas, e invertir periódicamente su posición. De esta manera, cuando se ha puesto el recipiente 1 en el lugar del 15, la

- alúmina que se había depositado sobre las paredes vuelve a disolverse y se recupera así, volviendo a entrar en el circuito. En lugar a proceder a un intercambio de los recipientes 1 y 15, se puede tan solo intervertir sus funciones por una disposición adecuada de las canalizaciones de las compuertas y de las bombas.

- La realización práctica de la invención es susceptible de diversas variantes. En particular, el substrato, que es generalmente paja metálica, y en particular, paja de acero inoxidable, se puede recubrir previamente de alúmina e introducirlo después en los silenciadores de escape. Pero se puede también y de preferencia, introducir previamente la paja metálica en los silenciadores de escape, cuidando de disponerla de manera homogénea, e introducir después los silenciadores de escape en el recipiente 1. El depósito de alúmina se efectuará entonces no solamente sobre la paja metálica, sino también sobre las paredes internas y externas del silenciador, lo cual no presenta ningún inconveniente.

Ejemplo:

- Unos silenciadores de escape, destinados a vehículos automóviles, que tenían un diámetro de 105 mm y una longitud de 315 mm, fueron guarnecidos con aproximadamente 300 g de paja metálica en acero inoxidable ferrítico con un 15% de cromo, cuyas fibras elementales tenían una sección aproximada de 0,1 x 0,4 mm. Los silenciadores estaban provistos, en sus extremos, de metal desplegado de grandes mallas, para retener la paja metálica. Se introdujeron en el recipiente 1, contenido de una solución de aluminato sódico, que contenía 62 g de Na_2O por litro, (es decir, el equivalente de 80 g de NaOH) y aproximadamente 96 g de Al_2O_3 , o sea una relación ponderal

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 1,20. Se obtuvo esta solución por dilución de una solución concentrada a 275 g de Na_2O y 330 g de Al_2O_3 por litro, que sirve de solución de reserva, ya que es relativamente estable en el tiempo.

5. Se mantuvo la solución diluída a una temperatura de $88 \pm 2^\circ\text{C}$.

El depósito de alúmina comenzó de manera espontánea al cabo de aproximadamente cinco horas y se dejó proseguir durante veinticuatro horas.

10. Durante todo este tiempo, el agitador 5 permitió mantener la homogeneidad de la solución de aluminato en el recipiente 1. Además, la citada solución fue puesta en circulación por el dispositivo de regeneración. La solución procedente del recipiente 1 seguía conteniendo 62 g de

15. Na_2O por litro, pero la proporción ponderal $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ había descendido de 1,20 a aproximadamente 1,12, por el hecho del depósito de alúmina sobre la paja metálica. Se concentró entonces la solución en el evaporador 10 para hacer pasar su proporción en Na_2O a 280/290 g por litro, y se calentó después hasta

20. una temperatura próxima a la de ebullición, y recibió la cantidad de alúmina necesaria bajo la forma de trihidrato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, para hacer subir la proporción ponderal a 1,20. Se filtró la solución así regenerada para eliminar eventuales gérmenes de descomposición del licor de aluminato, y retener los lodos férricos, y después se reintrodujo en el recipiente 1 con

25. la cantidad de agua necesaria para mantener constante la concentración de la solución 2 en 62 g de Na_2O por litro.

Al cabo de 24 horas, se retiraron los silenciadores de escape del depósito 1, se enjuagaron ligeramente y se secaron. La cantidad de alúmina depositada era, para

30.

cada silenciador de aproximadamente 900 g de trihidrato de alúmina, correspondientes a aproximadamente 600 g de alúmina anhidro. El grueso del depósito de alúmina sobre cada fibra de la paja de acero era del orden de algunas décimas de milímetro.

5. Se procedió después a la activación de la alúmina, elevando progresivamente la temperatura hasta 530-550°C, para disociar totalmente el trihidrato y obtener alúmina anhidro, perfectamente adherente al substrato metálico.

10. Dos silenciadores obtenidos por este procedimiento fueron montados en serie sobre el circuito de escape de un vehículo automóvil de 1600 cm³ de cilindrada. Después de 30.000 km, durante los cuales se consumieron 3.200 l de carburante a 0,45 g de Pb por litro, se hallaron 1.300 g de plomo en el filtro, lo que corresponde a un grado de recuperación del 90% del plomo.

15. Para un vehículo idéntico, provisto de un circuito de escape clásico, se recuperaron bajo la forma de depósitos sobre las paredes internas del escape, 400 g de plomo, o sea, un grado de retención del 28% solamente.

20. 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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Perfeccionamientos en procedimientos de depósito
de alúmina sobre substratos, a partir de una solución acuosa
de aluminato de metal alcalino contenido en un recipiente en
10 el que se sumerge dicho substrato, a una temperatura por lo me-
nos igual a la temperatura ambiente y durante un periodo de
tiempo de 5 a 40 horas, caracterizado porque la composición de
la solución acuosa de dicho aluminato alcalino se ajusta, en
el curso del depósito, mediante paso por un circuito de regene-
15 ración en el que la solución empobrecida en alúmina, que sale
del recipiente en el que se efectua el depósito se concentra
por evaporación, se regenera por adición de alúmina, se filtra
y se reenvia hacia el recipiente donde se efectua el depósito,
con adición de una cantidad de agua sensiblemente equivalente
a la que se ha evaporado.

20 2.- Perfeccionamientos en procedimientos de depósito
de alumina sobre substratos, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos ad-
juntos.

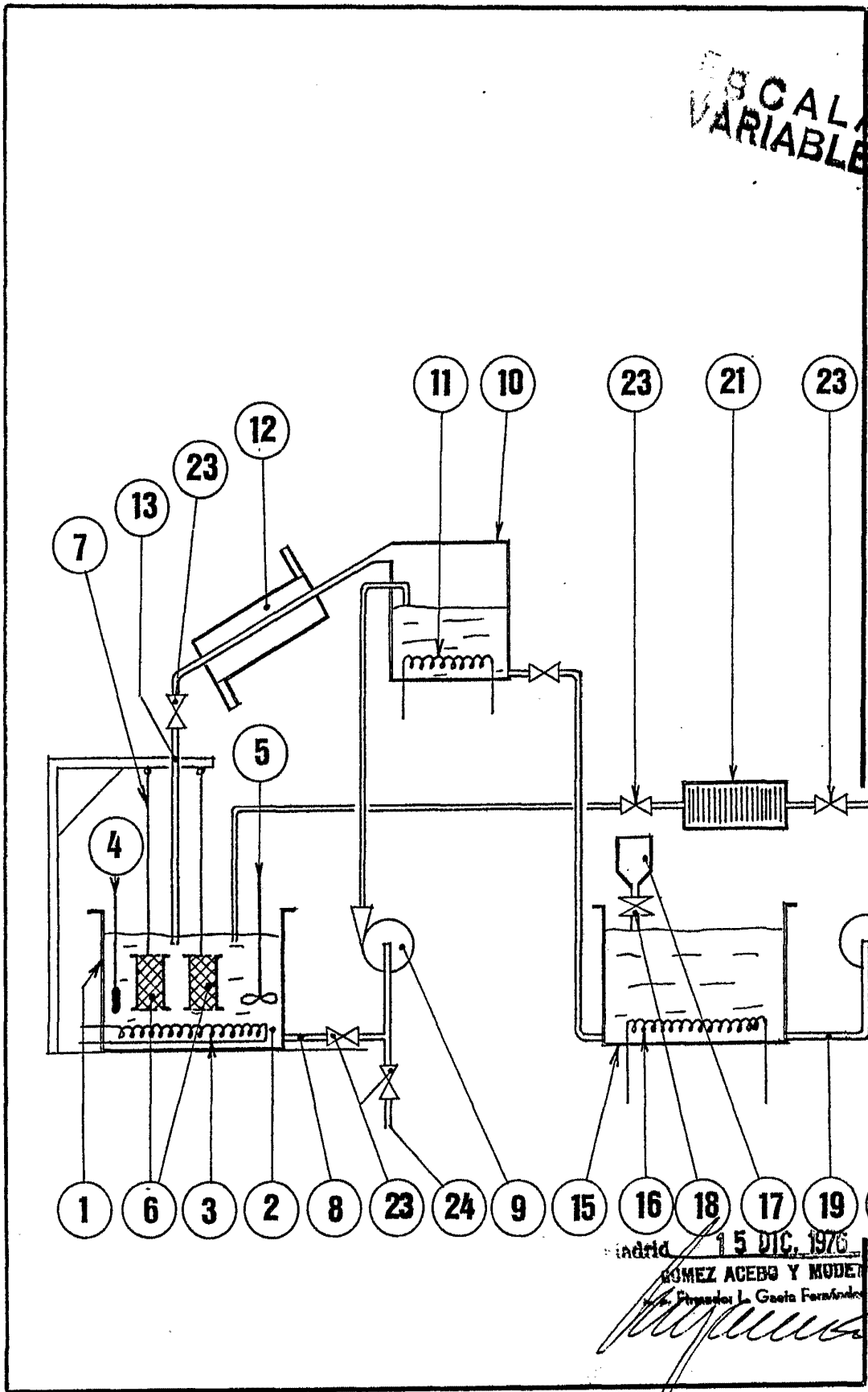
Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 13 FEB 1978

PECHINEY UGINE KUHLMANN

J. EL CORDERO / 
Director General de Investigación Científica

ESCALA VARIABLE



Madrid 15 DIC. 1976
ROMEZ ACEBO Y MODESTO
C/ Príncipe de Gasta Fernández
[Signature]