

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES 11 482784 12 21 13 A1

Concedido el Registro de <sup>(12)</sup> PATENTE DE PRESENTACION  
con los <sup>(13)</sup> datos que se indican en la pre- 24-7-79  
sente de <sup>(14)</sup> memoria y según el <sup>(15)</sup> con-  
tenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

<sup>(30)</sup> PRIORIDADES:		
<sup>(31)</sup> NUMERO	<sup>(37)</sup> FECHA	<sup>(33)</sup> PAIS
78-22095	26-7-78	Francia
<sup>(47)</sup> FECHA DE PUBLICIDAD	<sup>(51)</sup> CLASIFICACION INTERNACIONAL	<sup>(62)</sup> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COIF 7/30, COIF 7/60	
<sup>(74)</sup> TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALUMINA ALTAMENTE REACTIVA"		
<sup>(71)</sup> SOLICITANTE (S)		(R 2634)
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, avenue Montaigne, 75-Paris (8ème), Francia		
<sup>(72)</sup> INVENTOR (ES)		
Michel PAJOT y Laurent SEIGNEURIN		
<sup>(73)</sup> TITULAR (ES)		
<sup>(74)</sup> REPRESENTANTE		(P.- 72.009)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

La presente invención se refiere a una nueva alúmina y a su procedimiento de preparación. Se refiere igualmente a la aplicación de esta nueva alúmina en la preparación de hidroxicloruro de aluminio. Más particularmente, la alúmina a que se refiere la presente invención es una alúmina altamente reactiva que tiene una superficie específica muy grande.

La Solicitud de Patente Francesa nº 73.368/46, publicada bajo el número 2.247.425, describe alúminas activas que tienen una superficie específica de, por lo menos, 200 a 250 m<sup>2</sup>/g. Estas alúminas activas se preparan por deshidratación parcial de hidratos de alúmina (hidrargilita) en una corriente de gases calientes. Esta misma Solicitud describe la preparación de hidroxicloruros de aluminio de fórmula general  $Al_2(OH)_x Cl_{6-x}$  que consiste en hacer reaccionar la alúmina anterior con soluciones de ácido clorhídrico y/o de cloruro de aluminio.

La Solicitud de Certificado de adición francés nº 74.22968, publicada bajo el número 2.277.039, describe alúminas activas que tienen una superficie específica comprendida entre 250 y 600 m<sup>2</sup>/g. Estas se obtienen por deshidratación parcial de geles de alúmina obtenidos por precipitación de sales de aluminio o de aluminato de sodio. Esta Solicitud describe igualmente la utilización de esta alúmina activa para la preparación de hidroxicloruros de aluminio.

El carácter activo de las alúminas utilizadas permite obtener hidroxicloruros de aluminio en los que  $x$  puede alcanzar en el primer caso (alúmina activa procedente de hidrargilita), el valor 4, y en el segundo caso (alúmina

activa procedente de geles amorfos), el valor de 5.

Se conoce el interés que existe de poder obtener hidroxiclорuros de aluminio de fórmula general  $Al_2(OH)_xCl_{6-x}$  en los que  $x = 5$ . Es, en efecto, a partir de  $Al_2(OH)_5Cl$  con lo que se preparan bolas de alúmina para la técnica denominada "Oil-drop" (aceite-gota) ó "sol-gel" bien conocida por el experto en la técnica.

No obstante, la alúmina descrita en la Soli-citud de Certificado de adición antes citada, aun cuando permite obtener un hidroxiclорuro de aluminio de fórmula  $Al_2(OH)_5Cl$ , deja subsistir cierto número de inconvenientes los principales de los cuales son debidos a la estructura misma de esta alúmina.

En efecto, la alúmina activada obtenida por deshidratación parcial de geles amorfos contiene una cierta cantidad de alúmina  $\gamma$ . Esta alúmina  $\gamma$  reacciona mal para dar  $Al_2(OH)_5Cl$ . Así, por tanto, la reacción de la alúmina procedente de geles amorfos con soluciones de ácido clorhídrico y/o de cloruro de aluminio, no es cuantitativa y el rendimiento observado no es más que de 80 a 90% aproximadamente. Otro inconveniente relacionado con la estructura de la alúmina utilizada, reside en el tiempo de reacción bastante largo, necesario para la preparación de hidroxiclорuro de aluminio. Este tiempo de reacción está ligado directamente a la superficie específica de la alúmina. En efecto, cuanto más aumenta la superficie específica, más aumenta la superficie de contacto y más aumenta la velocidad de reacción.

Además, se sabe, según la Patente Americana número 4.053.579, que la descomposición en las proximidades

de 223°C de un carbonato doble de aluminio y amonio particular, proporciona la alúmina de estructura gamma, estando comprendida la superficie de esta alúmina gamma entre aproximadamente 200 y 400 m<sup>2</sup>/g.

5

Lo que antecede muestra bien el interés que existe en poder disponer de alúmina que tenga una superficie específica y una estructura cristalográfica apropiadas para mejorar su reactividad.

10

La presente invención alcanza este objeto paliando los inconvenientes de la técnica anterior que han sido descritos anteriormente.

15

El Solicitante ha descubierto, por tanto, una nueva alúmina caracterizada porque tiene una superficie específica superior a 600 m<sup>2</sup>/g y porque posee una estructura amorfa.

20

En el significado de la presente invención, se entiende por estructura amorfa, una estructura tal que el análisis con rayos X proporciona un diagrama que no presenta rayas características de fase cristalina alguna.

25

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de preparación de la alúmina tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque se descompone térmicamente carbonato doble de aluminio y amonio de fórmula  $Al NH_4 CO_3 (OH)_2$  a una temperatura comprendida entre 200 y 500°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo comprendido entre una fracción de segundo y 5 horas aproximadamente.

30

El carbonato doble de aluminio y amonio de fórmula  $Al NH_4 CO_3 (OH)_2$  que se descompone según la invención está bien cristalizado, y presenta, de preferencia, un

Diagrama de difracción de rayos X cuyas distancias inter-re  
ticulares e intensidades relativas tienen aproximadamente  
los valores siguientes

	$d$ Å	$1/l_1$	$d$ Å	$1/l_1$	$d$ Å	$1/l_1$
5	5,82	100	2,57	25	1,815	2
	4,07	21	2,25	5	1,729	12
	3,41	10	2,19	7	1,657	7
	3,32	44	2,038	20	1,465	3
10	2,90	18	1,991	9	1,429	6
	2,63	2	1,879	2	1,410	3
					1,388	3

15 La descomposición se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 275°C y 325°C durante un tiempo comprendido entre aproximadamente una fracción de segundo y 3 horas.

20 La descomposición en una fracción de segundo se efectúa a una temperatura relativamente elevada, teniendo tendencia a disminuir la superficie específica de la alúmina obtenida cuando la temperatura y/o el tiempo de descomposición aumentan. La descomposición entre una fracción de segundo (aproximadamente 1/10 de segundo) y aproximadamente 10 segundos puede ser obtenida ventajosamente en dispositivos apropiados por medio de gases calientes.

25 Una temperatura relativamente baja necesita un tiempo de descomposición más importante, variando relativamente poco la superficie específica de la alúmina así obtenida cuando el tiempo de descomposición aumenta.

30 En los intervalos de temperatura y de tiempo

dados, el experto en la técnica puede determinar así fácilmente por experiencias de simple rutina, las condiciones a emplear para obtener la alúmina de estructura amorfa y de superficie superior a  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  que constituye el objeto de la presente invención.

Se opera generalmente a presión atmosférica, no estando categóricamente excluidas por la presente invención otras presiones.

La invención tiene todavía por objeto un procedimiento de preparación de hidroxiclорuros de aluminio de fórmula  $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Cl}_{6-x}$ , en la que  $x \geq 5$ , procedimiento caracterizado porque se hace reaccionar alúmina tal como la definida anteriormente, con una solución de ácido clorhídrico y/o de cloruro de aluminio.

La solución de ácido clorhídrico utilizada tiene, de preferencia, una concentración comprendida entre 1 y 5 N. Valores fuera de este intervalo no están excluidos; cuando la concentración es inferior a 1 N, los tiempos de reacción se hacen muy elevados; por otra parte, cuando la concentración aumenta, la concentración de alúmina en el hidroxiclорuro de aluminio final aumenta. Este último punto es importante porque si, por ejemplo, se utiliza el hidroxiclорuro de aluminio obtenido para preparar bolas de aluminio por la técnica "oil-drop" antes citada, la concentración de alúmina en el hidroxiclорuro de aluminio debe estar comprendida, de preferencia, entre 200 y 300 g/l. Este valor se obtiene si se utiliza una solución de ácido clorhídrico aproximadamente 3 N.

Cuando se utiliza una solución de cloruro de aluminio, su concentración varía preferentemente entre 0,25

N y 1,7 N. Se opera preferentemente cuando se quiere obtener un hidroxiclорuro utilizable en el procedimiento "oil-drop", con una concentración 1 N.

En lo que se refiere a la temperatura de reacción, cuando se opera con una solución de ácido clorhídrico, siendo exotérmica la reacción, no es necesario calentamiento inicial alguno. La temperatura aumenta espontáneamente y se mantiene a continuación la temperatura en un valor adecuado. Se opera preferentemente manteniendo la mezcla a la temperatura de ebullición. Cuando se opera con cloruro de aluminio, la reacción no es exotérmica; hay motivo entonces para calentar la mezcla reaccionante, preferentemente hasta su temperatura de ebullición.

Se utiliza generalmente la alúmina y la solución de ácido clorhídrico y/o de cloruro de aluminio en una relación molar de  $Al_2O_3/HCl$  comprendida entre 0,95 y 1,05.

En estas condiciones de temperatura y de concentración, el tiempo de reacción está comprendido generalmente entre 3 horas y 5 horas.

Se opera preferentemente a presión atmosférica aun cuando presiones más altas o más bajas no se salen del marco del procedimiento según la invención.

Las ventajas de un procedimiento tal residen principalmente, por una parte, en el tiempo de reacción considerablemente reducido con respecto a los procedimientos de la técnica anterior (ésto se pondrá de manifiesto claramente de los ejemplos) y por otra parte, en el hecho de que no es necesario utilizar un exceso de alúmina como era anteriormente el caso. Estas ventajas son debidas a la muy alta

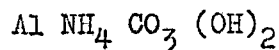
Reactividad de la alúmina amorfa y de muy gran superficie específica según la invención.

Se puede preparar el carbonato doble de aluminio y amonio por cualquier técnica conocida por los expertos en la técnica. Se puede operar en particular a partir de triisopropanolato de aluminio y de bicarbonato de amonio.

Los hidroxicloruros son útiles por ejemplo, para la preparación de bolas de alúmina por la técnica "oil-drop" como se ha mencionado anteriormente. Pueden ser utilizados todavía en otras aplicaciones entre las que se pueden citar en especial el tratamiento de aguas.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán más claramente de la lectura de los ejemplos que siguen y que no deben ser interpretados como limitaciones de la invención.

Ejemplo 1 : Preparación del carbonato doble de aluminio y amonio,



En 300 cc a 25°C de benceno absoluto conteniendo un mol de triisopropanolato de aluminio, se vierte agitando fuertemente un mol de bicarbonato de amonio desprovisto de humedad. Se agita durante 5 horas y después se vierten 100 cc de agua. El carbonato doble de aluminio y amonio  $\text{Al NH}_4 (\text{OH})_2 \text{ CO}_3$  precipitado se separa por filtración y se lava con agua y después con alcohol. El carbonato doble de aluminio y amonio se seca en vacío seguidamente, a 40°C.

El análisis por difracción de rayos X da las distancias inter-reticulares y las intensidades relativas siguientes:

$d$	$\frac{1}{l_1}$	$d$	$\frac{1}{l_1}$	$d$	$\frac{1}{l_1}$
5,82	100	2,57	25	1,815	2
4,07	21	2,25	5	1,729	12
3,41	10	2,19	7	1,657	7
3,32	44	2,038	20	1,465	3
2,90	18	1,991	9	1,429	6
2,63	2	1,879	2	1,410	3
				1,388	3

10

Ejemplo 2: Preparación a partir de carbonato doble de aluminio y amonio, de alúmina amorfa y de superficie específica muy grande.

15

Se introducen en un horno de tipo de mufla mantenido a una temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ , 860 g de carbonato doble de aluminio y amonio obtenido como en el ejemplo 1. Se deja 3 horas en el horno el carbonato doble. Se retiran 350 g de un producto que comprende 90% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

20

La alúmina obtenida tiene una superficie específica medida por el método BET de  $650 \text{ m}^2/\text{g}$ .

El análisis por difracción de rayos X revela una estructura amorfa. El diagrama obtenido está representado en la figura 1.

25

Con el fin de poder comparar la estructura de una alúmina según la invención y una alúmina activa de superficie específica elevada, según la técnica anterior, se ha efectuado la preparación siguiente:

Ejemplo 3: Preparación a partir de gel amorfo de alúmina de una alúmina activa de superficie específica elevada (técnica anterior).

30

Se introduce en un deshidratador de tipo instantáneo cuyo gradiente de temperatura varía entre 500° y 800°C, un gel amorfo de alúmina seco con 70% de  $Al_2O_3$ .

5 Después de un tiempo de permanencia de una fracción de segundo, se retira un producto que comprende aproximadamente 95% de  $Al_2O_3$  y 5% de  $H_2O$ .

Se obtiene un producto final que posee una superficie específica de 375  $m^2/g$  y cuyo diagrama de rayos X está representado en la Figura 2.

10 La comparación de los diagramas de rayos X ( $\lambda_{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$ ) de las figura 1 y 2 ilustra claramente la diferencia de estructura de las dos alúminas. Se comprueba, en efecto, que el pico característico de la alúmina  $\gamma$  a 67,03 grados  $2\theta$  está presente en la figura 2, mientras que no aparece en la figura 1.

15 Ejemplo 4:

Se opera como en el ejemplo 2, pero a una temperatura de 330°C durante 3 horas.

20 La alúmina obtenida tiene una estructura amorfa comparable a la ilustrada en la figura 1, y una superficie específica de 667  $m^2/g$ .

Ejemplo 5 :

Se opera como en el ejemplo 2 pero a una temperatura de 370°C durante 3 horas.

25 La alúmina obtenida tiene una estructura amorfa comparable a la ilustrada en la figura 1 y una superficie específica de 625  $m^2/g$ .

Ejemplo 6:

30 Se opera como en el ejemplo 2, pero a una temperatura de 250°C durante 5 horas.

La alúmina obtenida tiene una estructura amorfa comparable con la ilustrada en la figura 1 y una superficie específica de  $640 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ejemplo 7:

5 Se opera como en el ejemplo 2, pero a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

La alúmina obtenida tiene una estructura amorfa comparable con la ilustrada en la figura 1 y una superficie específica de  $605 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 Ejemplo 8: Preparación de hidroxiclорuro de aluminio.

En un aparato agitado del tipo Grignard, se introduce un litro de una solución de ácido clorhídrico 3 N y después 350 g de alúmina preparada según el ejemplo 2. La temperatura del medio de reacción se eleva a  $103^\circ\text{C}$ . El conjunto se mantiene a ebullición a reflujo durante 4 horas. Después de enfriamiento a  $20^\circ\text{C}$  se obtiene un litro de una solución de hidroxiclорuro de aluminio de una densidad de 1,31 y de fórmula general  $\text{Al}_2(\text{OH})_{5,03}\text{Cl}_{0,97}$ .

15 Ejemplo 9:

20 Se opera como en el ejemplo 8, pero se utiliza un litro de una solución de cloruro de aluminio 1 M y 320 g de alúmina preparada según el ejemplo 2. Se calienta la mezcla hasta ebullición a reflujo y se mantiene esta temperatura durante 4 horas. Después de enfriamiento a  $20^\circ\text{C}$  se obtiene un litro de una solución de hidroxiclорuro de aluminio, de una densidad de 1,31 y de fórmula general - -  $\text{Al}_2(\text{OH})_{5,01}\text{Cl}_{0,99}$ .

25 Ejemplo 10:

30 Se opera como en el ejemplo 8, pero se utiliza un litro de una solución constituida por 0,5 l de clo-

Turo de aluminio 1 M y 0,5 l de ácido clorhídrico 3 N, y después 335 g de alúmina. La temperatura del medio de reacción se eleva a 101°C.

5 El conjunto se mantiene a ebullición a reflujo durante 4 horas. Después de enfriamiento a 20°C se obtiene un litro de una solución de hidroxiclорuro de aluminio, de una densidad de 1,31 y de fórmula general  $Al_2(OH)_{5,03}Cl_{0,97}$

10 El interés del procedimiento según la invención, ilustrado en los ejemplos 8, 9 y 10, surge muy claramente de la comparación de estos ejemplos con los ejemplos de las dos Solicitudes de Patentes Francesas antes citadas en la descripción de la presente Solicitud de Patente. Se comprueba que en la Solicitud de Patente publicada bajo el número 2.247.425 los tiempos de reacción son del orden de  
15 16 horas, obteniéndose la alúmina activada a partir de hidrargilita. En la Solicitud de Patente publicada bajo el número 2.277.039 en que la alúmina utilizada se obtiene a partir de gel de alúmina amorfa, los tiempos de reacción son del orden de 7 horas. Además, como se ha indicado anteriormente,  
20 en estas dos Solicitudes de Patente publicadas, es necesario un exceso de alúmina para llevar a cabo la reacción, mientras que un exceso tal no es necesario en los ejemplos 8, 9 y 10 anteriores.

25

30

15069

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento de preparación de alúmina altamente reactiva que posee una estructura amorfa y cuya superficie específica es superior a  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ , caracterizado porque se descompone térmicamente carbonato doble de aluminio y amonio de fórmula  $\text{Al NH}_4 \text{ CO}_3 (\text{OH})_2$  a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200 y aproximadamente 500°C, durante un tiempo comprendido entre una frac-  
15 ción de segundo y 5 horas aproximadamente.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se descompone térmicamente el carbonato doble de aluminio y amonio a una temperatura comprendida entre aproximadamente 325°C y 375°C.

25 3ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se descompone térmicamente el carbonato doble de aluminio y amonio durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente una fracción de segundo y aproximadamente 3 horas.

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque se descompone térmicamente el carbonato doble de aluminio y amonio a presión atmosférica.

30 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera

de las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 4ª, caracterizado por que el carbonato doble presenta un diagrama de difracción de rayos X cuyas distancias inter-reticulares e intensidades relativas tienen aproximadamente los valores siguientes:

5

$d$	$\frac{d}{A}$	$1/l_1$	$d$	$\frac{d}{A}$	$1/l_1$	$d$	$\frac{d}{A}$	$1/l_1$
5,82		100	2,57		25	1,815		2
4,07		21	2,25		5	1,729		12
3,41		10	2,19		7	1,657		7
3,32		44	2,038		20	1,465		3
2,90		18	1,991		9	1,429		6
2,63		2	1,879		2	1,410		3
						1,388		3

10

15

6ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALUMINA ALTAMENTE REACTIVA".

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

20

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

Madrid, 22.MAY 1980

P.A.

Alberto de Elizaburu  
For Power,

25

30

160580

VAL

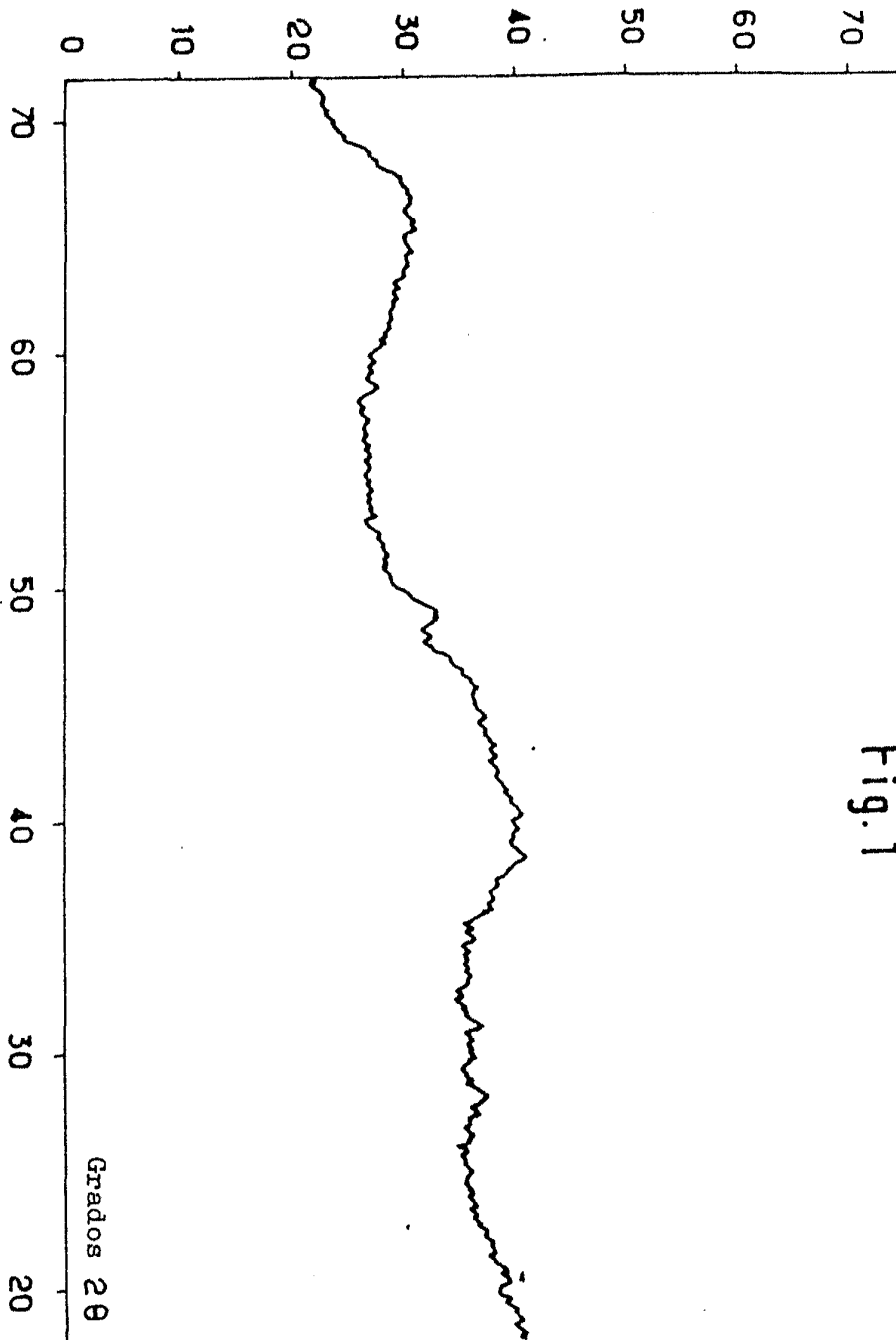


Fig. 1

Alberto d'Elabru  
For Podar

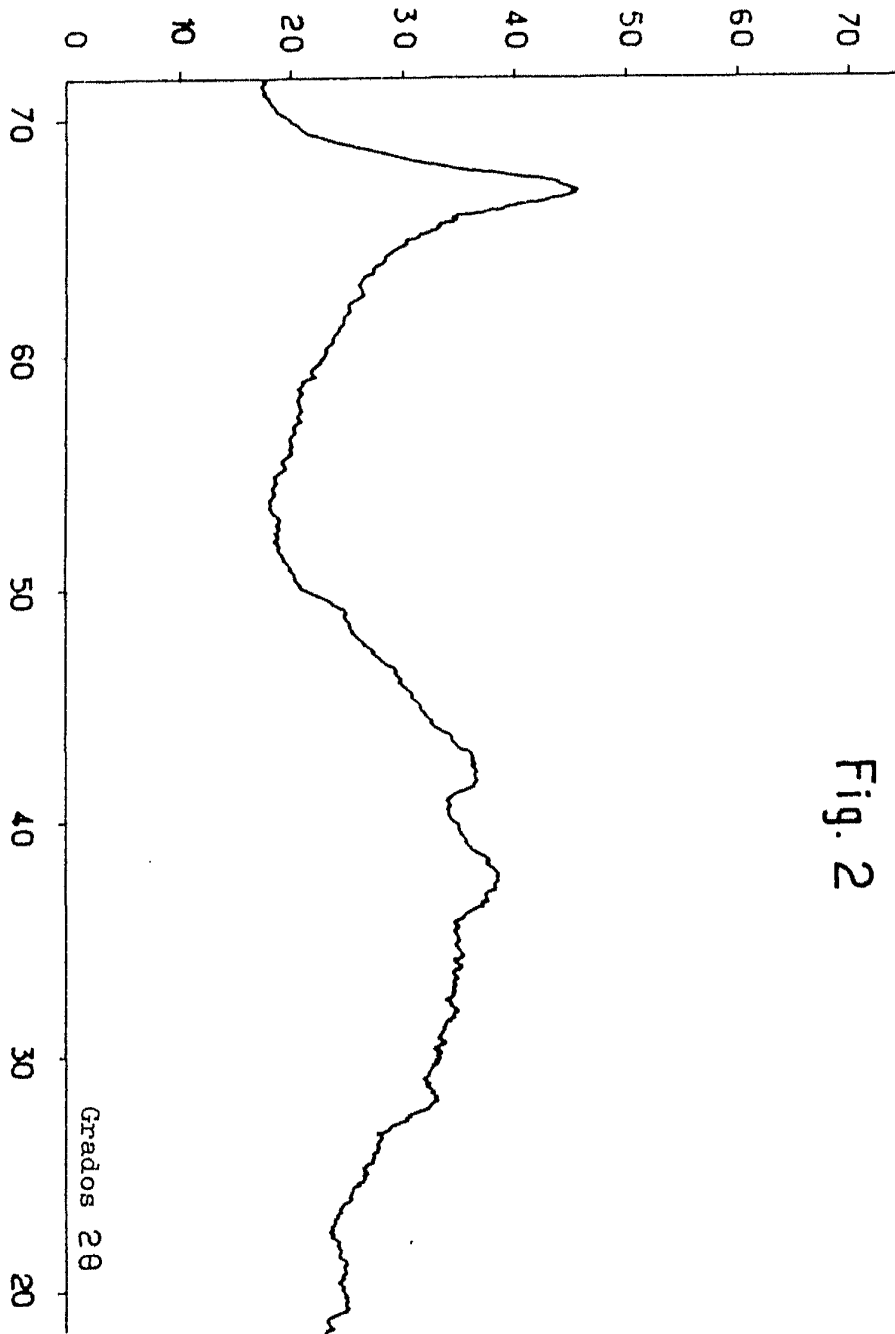


Fig. 2

Alberto de Eizaguirre  
For Podar