



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 855**

51 Int. Cl.:

C01F 7/02 (2006.01)

C01F 7/46 (2006.01)

C04B 14/30 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07003317 .0**

96 Fecha de presentación : **16.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1854762**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54

Título: **Procedimiento para la fabricación de materias primas para la industria cerámica a base de alúmina con contenido alcalino.**

30

Prioridad: **18.02.2006 DE 10 2006 005 400**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2011

73

Titular/es: **NABALTEC AG.**
Alustrasse 50-52
92421 Schwandorf, DE

72

Inventor/es: **Prescher, Dieter y**
Kupfer, Jan

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 357 855 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de materias primas para la industria cerámica a base de alúmina con contenido alcalino

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de materias primas para la industria cerámica partiendo de alúmina con contenido alcalino, fabricada de acuerdo con el procedimiento BAYER.
- 10 Como alúmina, se definen compuestos que básicamente consisten en aluminio y oxígeno, tales como, por ejemplo, el llamado corindón, que presenta la estructura de la modificación α del Al_2O_3 , que se caracteriza por su extrema dureza, su elevado punto de fusión y su estabilidad a la corrosión frente a productos químicos agresivos. La modificación γ del Al_2O_3 se designa también como alúmina y presenta una gran área superficial, es blanda y de color blanco. La modificación gamma del Al_2O_3 se utiliza como catalizador y soporte de catalizadores, así como adsorbente con elevada área superficial.
- A elevadas temperaturas, la modificación gamma del Al_2O_3 se transforma en la modificación alfa. De esta manera, se pueden utilizar ambas modificaciones para la síntesis de materiales resistentes a alta temperatura, productos de pulido, fibras cerámicas o piedra artificial.
- 15 Partiendo de un óxido de aluminio hidratado (materia prima de alúmina) se puede apreciar, para temperaturas por encima de 400°C la constitución de fases estructurales mixtas en el marco de la conversión en modificación alfa del Al_2O_3 . Estas fases mixtas se designan también como óxidos de transición. Algunas de estas fases metaestables a temperatura ambiente se han investigado y clasificado en las alúminas con respecto a su estructura. De esta forma, se conoce en la actualidad las llamadas alúminas de transición de los tipos Chi, Gamma, Delta, Kappa y Theta.
- 20 Las alúminas pueden contener, dependiendo del método de fabricación, trazas de óxidos metálicos que varían de manera imprevisible las características antes mencionadas. Por esta razón, las materias primas de alúmina y alúmina de transición son depuradas en el curso de su proceso mediante procedimientos conocidos para obtener alúmina alfa.
- 25 Un procedimiento conocido para la fabricación de materias primas de alúmina es el procedimiento Bayer. En el procedimiento Bayer se genera, con ayuda de una lejía sódica concentrada, una lejía de aluminato caliente. A continuación, las impurezas insolubles en medio alcalino, tales como, por ejemplo, óxidos de hierro son separadas y el aluminio disuelto en presencia de cristales de hidróxido de aluminio que actúa de injerto, precipita durante el enfriamiento de la lejía diluida en forma de hidróxido de aluminio.
- 30 El hidróxido de aluminio fabricado de acuerdo con el procedimiento Bayer tiene siempre un contenido alcalino, el cual está incorporado en la red de la hidrargilita y que debe tener una función estabilizante.
- Este hidróxido de aluminio puede ser transformado, en un procedimiento técnico general en hornos tubulares rotativos o en un reactor de lecho fluidizado con capa turbulenta mediante calcinación a elevada temperatura y deshidratación, en alúmina cristalina (ver figura 2).
- 35 El contenido alcalino conduce a contenidos cuantitativamente grandes y habitualmente no deseados de impurezas en la calcinación del hidrato Bayer con contenidos de Na_2O en las alúminas en un orden de magnitud de 0,3-0,5% en peso.
- 40 Las alúminas procesadas industrialmente del tipo SGA (SGA = Alúmina de Calidad de Fusión) se diferencian habitualmente del óxido de aluminio para la industria cerámica y de los materiales refractarios por su contenido sensiblemente más bajo de alfa- Al_2O_3 (<30%) y su elevada área superficial específica (30-100 m^2/g). De este modo, describe, por ejemplo, el documento FR 27 25 440 A1 un procedimiento para la fabricación de alúmina más pobre en óxido sódico de calidad SGA en el que se transforma trihidrato de aluminio a $700^\circ\text{C} \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$ en alúmina, es depurada en emulsión acuosa con adición de CO_2 , separada y tratada térmicamente posteriormente a una temperatura de 300°C a 1100°C para conseguir una alúmina con un contenido de óxido sódico de 0,1 a 0,16% en peso. Ésta puede ser finalmente mezclada con alúminas con un contenido más elevado de Na_2O para conseguir el contenido total deseado de Na_2O .
- 45 En las industrias cerámicas y de refractarios se utilizan, por el contrario, preferentemente calidades con un contenido de modificación alfa de un mínimo de 80%.
- 50 Para superar las exigencias de un elevado contenido de modificación alfa, en las fábricas para la producción de óxidos de aluminio, los productos intermedios de la fabricación de aluminio, tales como hidróxido de aluminio, procedentes del proceso Bayer o también alúminas, se someten a un tratamiento térmico posterior con añadidura de aditivos a temperatura elevada, cuyo objetivo es conseguir la proporción deseada de modificación alfa.
- 55 Para productos refractarios y en la industria cerámica se requieren además, óxidos de aluminio que, además de un elevado contenido de modificación alfa, se caracterizan por su elevada pureza y un contenido alcalino sustancialmente reducido ($\leq 0,1\%$). Las alúminas, ante todo las alúminas purificadas mediante el procedimiento Bayer, contienen hasta 0,5% de óxidos de metales alcalinos, tales como óxido sódico (Na_2O). Para temperaturas

muy elevadas, la alúmina puede constituir con el óxido de sodio un compuesto con la fórmula conjunta $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. Este compuesto, que se designa también $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, es un conductor de iones de sodio a alta temperatura, bidimensional, con una estructura cristalina sustancialmente distinta.

5 Las cerámicas que contienen $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran, en comparación con las cerámicas puras de óxido de aluminio, una distinta estructura microcristalina, resistencia mecánica distinta y presentan, para temperaturas elevadas, una inesperada y satisfactoria conductividad eléctrica.

10 Las cerámicas de alúmina, que han sido purificadas de óxidos de metales alcalinos, no son homogéneas en su estructura microcristalina y pueden presentar una menor resistencia mecánica, así como características de aislamiento eléctrico desfavorables a temperaturas elevadas. Para contenidos de óxidos de metales alcalinos variables la calidad de estas cerámicas deja de ser previsible.

Por lo tanto, en la fabricación de óxidos de aluminio para las industrias de los materiales refractarios y cerámicas, el contenido alcalino se reduce, por ejemplo, mediante una depuración previa de hidróxido de aluminio a través de procesos complejos de solución y recristalización y finalmente con un tratamiento térmico posterior.

15 Las alúminas con contenido alcalino pueden también ser tratadas directamente, tal como se muestra en la figura 2, en un proceso de calcinación, para la fabricación de óxidos de aluminio, a un procedimiento de depuración química por calcinación. La generación directa de calcinados con un contenido alcalino bajo tiene lugar mediante la añadidura de aditivos que, para las elevadas temperaturas del proceso, llevan a cabo una depuración de los componentes alcalinos. En los aditivos de calcinación se diferencia entre variantes de proceso en las que se consigue la eliminación de los componentes alcalinos de las materias primas de calcinación por añadidura de compuestos de silicio, tales como sílice, cuarzo, tierras refractarias, entre otros, o de manera que el empobrecimiento de componentes alcalinos se consigue mediante la añadidura de ácido bórico o bien derivados del ácido bórico.

20 Las variantes de procedimiento que se describen para la eliminación de componentes alcalinos o bien empobrecimiento del contenido alcalino de las alúminas, presentan importantes inconvenientes. A causa de su propio efecto de mineralización, incluso las trazas de restos de los haluros añadidos o compuestos de ácido bórico en el producto de calcinación pueden conducir a consecuencias no deseadas en la fabricación de componentes cerámicos de alta calidad, puesto que en el proceso de sinterización llevada a cabo en ellos se produce una influencia no deseada de su estructura.

25 Así, por ejemplo, los mineralizadores, tales como, por ejemplo, ácido bórico o sus componentes, llevan a cabo un crecimiento cristalino fuertemente acelerado de cristales primarios de corindón, durante la calcinación de alúminas y materias primas de alúminas, así como durante la sinterización de componentes cerámicos fabricados a base de aquellas. En presencia de un mineralizador de este tipo tiene lugar un aumento de la estructura. La resistencia de cuerpos cerámicos disminuye drásticamente con el aumento de la estructura (ver "Aluminiumoxid"; Petzold, A.; Ulbricht, J.; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990, S. 130 ff). Para concentraciones de mineralizadores que disminuyen localmente, tiene lugar durante la sinterización un aumento irregular de la estructura que debilita fuertemente la resistencia y estabilidad del cuerpo cerámico.

30 Otro inconveniente de la añadidura de aditivos de calcinación consiste en el hecho de que, tanto compuestos de boro como también SiO_2 , aparecen en los límites de los granos de la estructura cerámica e influyen negativamente en las características finales del producto que se pretenden. Así, por ejemplo, los compuestos de SiO_2 disminuyen, en las cerámicas de óxido de aluminio, la resistencia a la corrosión del cuerpo cerámico de manera notable (ver "Technische Keramische Werkstoffe"; J. Kriegesmann (Hrsg.); Verlagsgruppe Deutscher Wirtschaftsdienst, Cap. 5.4.1.2, así como Cap. 5.4.1.2.1).

35 Por el documento GB 2 108 949, se conoce la activación de un hidróxido de aluminio técnico, no depurado, a 500-600°C, obtenido mediante un proceso alcalino eventual a base de bauxita, con una solución diluida de Ca^{2+} , lavando varias veces y al superar un contenido de Na_2O de 0,15% tratar con 0,4 a 0,7% de una mezcla de mineralizadores, que contienen ácido bórico, fluoruro de aluminio y fluoruro cálcico. La mezcla es calcinada a una temperatura de 1200°C hasta 1350°C. Se consigue un óxido de aluminio alfa en forma de Al_2O_3 a 99,8% con un contenido de Na_2O de 0,05 hasta 0,1% y un área superficial de BET de 0,8 m^2/g (ejemplo 1).

40 El documento US 3.106.452 describe un procedimiento para la reducción del contenido de Na_2O en elementos de óxido de aluminio, en el que el óxido de aluminio, en presencia de un material inorgánico que contiene SiO_2 , que debe incrementar el contenido de Na_2O , es calentado a una temperatura comprendida entre 1260°C y 1520°C, para conseguir un material que contiene Na_2O (reivindicación 1). El óxido de aluminio tratado con una proporción de 80 a 95% de alfa- Al_2O_3 es separado por cribado y presenta un contenido de Na_2O de 0,02 a 0,09% (tabla 1).

45 Se conoce por el documento JP 2005263529, un soporte para catalizadores a base de óxido de aluminio rehidratado, lavado con una solución de lavado ácida con un valor de pH comprendido entre 4 y 6, para conseguir un óxido de aluminio activado con un contenido de metal alcalino por debajo de 0,05% en peso y un área superficial BET de 100 a 400 m^2 por gramo. Por calcinación a una temperatura de 1300 a 1400°C se consigue alfa- Al_2O_3 con un reducido contenido alcalino como soporte de catalizadores para la deshidratación de metanol.

Otro método conocido para la fabricación de óxido de aluminio con un contenido alcalino bajo consiste en el lavado de alúmina con ácidos. Este procedimiento conduce, no obstante, en el caso de utilización de oxiácidos de halógenos, a efectos secundarios no deseados, puesto que el tratamiento posterior del óxido de aluminio sin contenido alcalino para conseguir un haluro de producto cerámico a base de mineralizadores, tal como se ha explicado, se puede conseguir la formación de cristales de corindón anisotrópicos groseros en el producto final. Esto significa a su vez, que la resistencia y homogeneidad del producto cerámico disminuye.

En la utilización de ácidos minerales fuertes o de ácidos orgánicos, se presentan además problemas ambientales por la eliminación de aguas residuales del proceso o de las emisiones generadas.

En el sector de óxidos especiales de elevado precio, se conocen procedimientos para la fabricación de pequeñas cantidades de materiales en polvo de óxido de aluminio fabricados con elevadas características de exactitud de forma y de grosor de los granos, así como pureza, a base de aluminio metálico, alcoholatos de aluminio, o soluciones de sulfatos de aluminio. Estos óxidos de aluminio sirven para la fabricación de productos especiales resistentes a elevadas sollicitaciones tales como, por ejemplo, prótesis de articulaciones artificiales adaptadas individualmente. Estos materiales en polvo son inapropiados como materia prima para la industria cerámica a causa de su fabricación en cantidades pequeñas con elevado coste y complicación. A continuación, se explicará esquemáticamente un diagrama de flujo como síntesis Sol-Gel. En primer lugar se fabrica, partiendo de aluminio metálico, una solución, tal como, por ejemplo, una solución de alcóxido o cloruro. Esta solución es depurada, transformada en gel y transformada, en condiciones estrictamente controladas, en un óxido de aluminio. En caso deseado, tiene lugar finalmente una molturación fina y clasificación. Este material en polvo fabricado de este modo está compuesto de cristales lisos, esféricos y de iguales dimensiones, que, a causa de su extremadamente estrecha distribución granulométrica, se designa también como "monosized" (monodimensional).

La presente invención se plantea en primer lugar el objetivo de dar a conocer un procedimiento favorable en cuanto a costes relativos a la fabricación de materias primas para cerámicas para la industria cerámica en base a óxido de aluminio alfa purificado partiendo de alúmina, que presenta un contenido reducido y constante predeterminado de óxido de un metal alcalino y, por lo tanto, posibilita la fabricación reproducible de piezas cerámicas industriales de alto valor. Este objetivo se consigue mediante las características de la reivindicación 1. Un objetivo adicional, consiste en la preparación de óxidos de aluminio purificados con contenido de óxido sódico < 0,1%, áreas superficiales BET de 0,5-10 m²/g, estructura regular de gránulos secundarios de óxido de aluminio, que están constituidos por cristales primarios con forma de cantos planos y contenidos ajustados a valores reducidos de los mineralizadores B₂O₃, F⁻, Cl⁻ y de SiO₂ que favorece la corrosión. Estos objetivos se consiguen mediante las características de la reivindicación 12.

En una primera fase para conseguir el objetivo planteado, se investigó, dentro del ámbito de una serie de investigaciones, el comportamiento de una lejía de alúmina con elevada área superficial específica, de manera que mediante lavado con soluciones neutrales o de ácidos minerales se eluye la proporción de Na₂O de la materia prima y se obtiene un contenido alcalino restante de ≤ 0,10% en el producto. El resultado del tratamiento con agua destilada se muestra en la tabla 1.

Se colocaron cada vez 200 g de alúmina en un recipiente con medio litro de agua pura destilada, se agitó intensamente durante 15 minutos y después de ello se filtró mediante un filtro de vacío. La torta de filtrado del filtro de vacío se lavó tres veces con 100 ml de agua y posteriormente se secó. La determinación del contenido de sodio en las probetas secas tuvo lugar mediante ICP.

Tabla 1: Datos de diferentes alúminas antes y después de su tratamiento con agua destilada

Nº	1	2	3	4
Área superficial BET [m ² /g]	8,6	10,1	53,6	86,0
Contenido Na ₂ O (antes [% peso])	0,33	0,31	0,34	0,30
Contenido Na ₂ O (después) [% peso]	0,16	0,13	0,27	0,24

Tal como muestra la tabla 1, para alúminas con elevados valores de área superficial BET, el contenido de óxido sódico se disminuyó solamente de forma insignificante.

Para trasladar el equilibrio de la redacción de disolución del Na₂O_{ads} adsorbido en la superficie del material sólido hacia el lado de los productos disueltos, en otras investigaciones se añadió al medio de lavado un ácido. De acuerdo con la ecuación 1, un ácido HX favorece la disolución del óxido de sodio por constitución de una sal disuelta NaX_{LSG}.



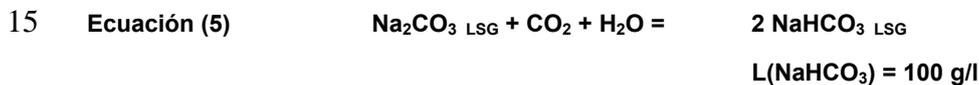
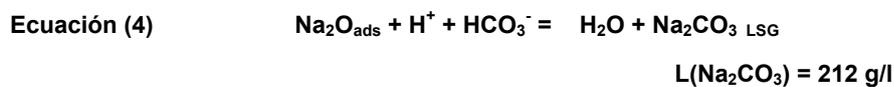
Se puede esperar que la neutralización del Na₂O adsorbido tenga lugar, tanto mejor, cuanto más fuerte es el ácido y cuanto más soluble es la sal formada.

La intensidad de un ácido describe su tendencia a liberar protones ($=H^+$). Éstos se utilizan en la neutralización.

La capacidad de disolución de un compuesto describe cuántos gramos de este compuesto se pueden disolver en un litro de medio de solución. Las sales de muy difícil solución que se precipitan en una reacción de este tipo como residuo, no se disuelven nuevamente y permanecen como materia sólida en forma de NaX_{FEST} .

5 Una carga de una alúmina fue investigada en cuanto a su área superficial BET, determinándose su contenido de Na_2O mediante ICP y finalmente con una concentración de materia sólida de 400 g por litro, se mezcló con una ácido clorhídrico al 0,1%, se separó y se lavó. A efecto de comparación, se añadió una segunda carga de óxido de carbono en medida suficiente hasta que se pudo comprobar $pH < 7$ y finalmente se separó y se lavó.

En este caso, el Na_2O existente se calculó mediante las ecuaciones 2 a 5.



Teniendo en cuenta las capacidades de solución L indicadas en las ecuaciones 2 a 5 y el hecho de que el ácido clorhídrico es un ácido especialmente fuerte, mientras que el dióxido de carbono es un ácido especialmente débil, se puede esperar para una ácido clorhídrico= HCl una eficacia sustancialmente mejorada.

20 Tabla 2: Datos de una alúmina antes y después de tratamiento con HCl ó CO_2

Medio de lavado	HCl	CO_2
Área superficial BET [m^2/g]	52	52
Contenido Na_2O (antes [% peso])	0,34	0,34
Contenido Na_2O (después) [% peso]	0,15	0,11

25 Tal como muestra la tabla 2, la añadidura de CO_2 se muestra como sorprendentemente muy efectiva, mientras que en la añadidura de ácido clorhídrico solamente se disolvió el 0,19% en peso del Na_2O , el contenido de Na_2O se redujo mediante la manipulación con CO_2 en el 0,23% en peso. La manipulación con CO_3 disolvió cuantitativamente una cantidad absoluta mayor de Na_2O del óxido y es superior al tratamiento con ácido clorhídrico. En la comparación de ambos métodos se debe tener en cuenta además que por el lavado con ácido clorhídrico pueden pasar cloruros a la alúmina que en el tratamiento posterior durante el proceso de sintetizado a elevadas temperaturas puede ser liberado en forma de gas, pudiendo afectar a la homogeneidad de la estructura cerámica de las cerámicas de alta temperatura. Además, se debe tener en cuenta que el agua de lavado fuertemente ácida debe ser eliminada de manera especial y compleja o bien debe ser regenerada. Estos inconvenientes se evitan con la utilización de dióxido de carbono.

30 La presente invención facilita, por lo tanto, un procedimiento simple y rápido para la eliminación efectiva del componente alcalino de la alúmina, de acuerdo con la reivindicación 1. Tal como se muestra en la figura 5, se puede conseguir, de acuerdo con la invención, partiendo de una alúmina procedente del procedimiento Bayer en calidad SGA una materia prima para la industria cerámica de elevada calidad. Otras ventajas del procedimiento se deducen de las reivindicaciones dependientes y de la siguiente descripción de una forma de realización preferente.

35 En un recipiente con un agitador intensivo, se mezclaron alúminas con contenido de Na_2O conseguidas por el proceso Bayer en calidad SGA de diferentes procedencias industriales, de manera continua, con un régimen de revoluciones en la zona de 50 a 250 rpm (= revoluciones por minuto). La agitación intensiva permitió el depósito de la suspensión con un contenido de materia sólida de 1100 g de alúmina por litro de suspensión. Se prepararon y se utilizaron suspensiones con un contenido de 60 a 1000 g de alúmina por litro. La suspensión alcalina fue bombeada con una presión de hasta 10 bar, principalmente entre 2 y 4 bar, con intermedio de un tramo de ramificación constituido en forma de tubo de gasificación, con un volumen de 400 litros. La cantidad de CO_2 alimentada al inicio del tramo ramificado con intermedio de una tobera de tres fases fue dosificada de manera tal, que la suspensión al final del tramo ramificado presentaba un $pH < 7$, preferentemente en un rango de 6,5 a 6,8. Estos últimos se consiguieron con tiempos de manipulación de 10 hasta 100 segundos, no obstante, de manera habitual de 40 a 45

segundos. El dióxido de carbono fue alimentado en la suspensión con dimensiones y burbujas de hasta 8 mm de diámetro, preferentemente 5 mm, con cantidades de 4 a 10 g de CO₂ por kg de alúmina. Con intermedio de la totalidad del tramo de ramificación, disminuyó la presión global de manera continua y presentó una diferencia de presión total de un mínimo de 2 bar. La alúmina fue separada, lavada, secada y el contenido residual de Na₂O fue determinado igual que anteriormente mediante ICP-OES según DIN EN 725-1.

La tabla 3 facilita, para las diferentes alúminas, el contenido de Na₂O antes y después del tratamiento, el área superficial de BET determinada, según DIN 66131, la alúmina original y el rango de contenido de materia sólida de las suspensiones preparadas en g/l. Se observa que para valores pequeños de área superficial BET de 10 m²/g (ejemplo 6), el contenido de Na₂O según el tratamiento es todavía relativamente alto. En otras pruebas, se determinó un límite de BET de 30 m²/g a partir del cual se alcanzó siempre un contenido de Na₂O máximo de 0,1%.

Tabla 3: Datos de diferentes alúminas antes y después de su tratamiento con agua destilada

Nº	1	2	3	4	5	6*
Área superficial BET [m ² /g]	77	73	70	69	50	10
Contenido Na ₂ O (antes [% peso])	0,35	0,37	0,25	0,43	0,34	0,31
Contenido Na ₂ O (después) [% peso]	0,08	0,07	0,03	0,10	0,10	0,14
Contenido materia sólida suspensión [g/l]	200-580	130-580	150-330	60-500	600	400
* Ejemplo comparativo						

Tal como muestra la tabla 3, con el procedimiento según la invención, se pueden eliminar óxidos de metales alcalinos de manera simple y eficaz de las alúminas. El área superficial BET se puede observar que está relacionada con la eliminación de contenido alcalino alcanzada. Con la variación de los contenidos de sustancia sólida, se pudieron determinar presiones totales de 2 a 10 bar en combinación con una diferencia de presión mínima de 2 bar en el conducto de presión constituido como tramo de tratamiento y una alimentación de CO₂ de 4 g hasta 10 g de CO₂ por kg de alúmina como condiciones de trabajo apropiadas. Preferentemente, la temperatura de la suspensión fue mantenida en este caso en una zona de 10 a 40°C.

De manera ventajosa, se tritura o se moltura ante todo alúmina con formación cristalina grosera antes de la eliminación del contenido alcalino, según la invención, por lo que se dispone de una mayor área superficial de materia sólida para el contacto con el CO₂ en forma de burbujas.

En la separación final de la alúmina en la que se había eliminado el contenido alcalino de la suspensión se observó que las partes groseras de más de 10% > de 150 µm conducían a una sedimentación alterada del proceso y que las partes finas de más de 10% > de 45 µm conducían a una separación no satisfactoria del producto.

Realizada la medición de acuerdo con los objetivos de la invención, se pudieron conseguir suficientes resultados desde áreas superficiales BET ≥ 30 m²/g. Se consiguieron resultados valorados desde buenos a muy buenos desde 50 m²/g.

Mediante una concentración constante y reducida de óxidos de metales alcalinos de ≤ 0,1% en peso en la alúmina, son posibles productos de óxido de aluminio con características previsible de manera más exacta. Cuerpos de probeta de cerámicas fabricadas por sinterización se caracterizaron por una estructura uniforme con dimensiones de cristalitas regulares. Los inventores parten del concepto de que la eliminación del contenido alcalino de las alúminas que se determinó, está relacionado por una parte, al equilibrio de solución entre CO₂ libre y carbonatado ajustado de forma dinámica mediante la disminución continua de la presión en la suspensión y, por otra, a las características de intercambio iónico de las alúminas con sus elevadas áreas superficiales específicas. Como resultado de la transformación, los componentes alcalinos unidos superficialmente son intercambiados por protones hidratados. La capa hidratada que se produce sobre la superficie de los cristales de la alúmina se decompone en el tratamiento térmico siguiente. En la descomposición de la capa se constituye una área superficial de óxido que se caracteriza por una conformación homogénea y pura de modo unitario. Además, durante el tratamiento térmico, los granos primarios individuales se unen en sus puntos de contacto mediante cristalización. Los cristales primarios se acumulan, por lo tanto, uno encima de otro y constituyen un grano secundario. Los granos secundarios forman inicialmente canales de poros en forma de pequeños recintos cerca de la cresta del cristal. Tal como muestra la figura 4, en base a dos vistas REM (microscopio electrónico), el grano secundario individual puede ser descrito como grano de aglomeración que está formado por cristales primarios lentamente acumulados. El valor D50 de la distribución de dimensiones de granos de la alúmina utilizada como educto, se conserva. Tal como muestra la figura 4.2, en algunos cristales primarios I, II y III generados en un proceso de molturación, los cristales primarios, de acuerdo con la representación de una fase cristalina alfa-Al₂O₃ se caracterizan por una forma cristalina de cantos aplanados y en el grano secundario, a causa del tratamiento térmico posterior están unidos entre sí por las

superficies de contacto. Los inventores consideran que, en la fabricación de cuerpos cerámicos, la superficie unitaria y la estructura regular predeterminada en combinación, hacen posible un proceso de cristalización acelerado y un cuerpo cerámico con características mejoradas.

5 En el campo de la utilización del proceso descrito en lo anterior, se transformaron varias cargas de hidróxido de aluminio conseguidas por el proceso Bayer por medio de calcinación en alúmina con contenido alcalino. De esta manera se reconoció que, mediante calcinación de 800°C a 1200°C para un tiempo de únicamente 0,5 a 3 horas se puede conseguir una alúmina adecuada con una proporción de α -Al₂O₃ máximo de 30%.

10 Por secado y calcinación subsiguiente de la alúmina de la que se ha eliminado el contenido alcalino a temperaturas por encima de 1200°C durante un tiempo que llega a las 4 horas, se consiguió un óxido de aluminio purificado con un contenido de α -Al₂O₃ mínimo de 80%.

Las partículas sufren en el tratamiento térmico subsiguiente un proceso de cristalización, de manera que las áreas superficiales BET del óxido de aluminio resultante se ajustan a valores entre 0,5 y 10 m²/g.

15 Se pueden evitar las impurezas que aparecen en los procedimientos conocidos tales como SiO₂, cuyo contenido para probetas comparables se encuentra en $\geq 0,05\%$ en peso, así como B₂O₃, cuyo contenido en la eliminación de contenido alcalino con compuesto de boro asciende frecuentemente a $\geq 0,01\%$ en peso.

Para productos, según la invención, se consiguen los siguientes valores:

SiO ₂	≤	0,02% en peso
B ₂ O ₃	≤	0,001% en peso

20 Otras impurezas adicionales por haluros que pueden aparecer en el procedimiento descrito de calcinación y lavado, se evitarán también en el procedimiento objeto de la invención. Las concentraciones de haluros menores de 0,01% en peso F y 0,002% en peso Cl pueden ser determinadas de manera repetible como constante. Solamente en la última fase de proceso i) se convierte en la alúmina en la que se ha eliminado el contenido alcalino después de secado mediante tratamiento térmico posterior a T>1200°C durante un máximo de 4 horas en óxido de aluminio alfa con un mínimo de proporción alfa de 80%. Solamente en base a este desarrollo específico del proceso, se puede conseguir la elevada proporción de alfa conjuntamente con un reducido contenido alcalino por tratamiento a presión de una suspensión con CO₂ en un tubo de gasificación.

25 Además, el CO₂ tiene la ventaja de que por la reducida elevación de temperatura de la solución, preferentemente a presión reducida, se puede extraer de la solución y, por lo tanto, se puede recuperar. En este caso, se invierte adicionalmente la reacción de formación del bicarbonato, según la ecuación 6:



El dióxido de carbono que aparece de forma gaseosa se caracteriza como CO₂↑, pudiendo ser recogido y utilizado nuevamente en el procedimiento.

35 Solamente el carbonato permanece en la solución, de acuerdo con la ecuación 6. Los carbonatos de metalalcalino que aparecen pueden ser separados y utilizados nuevamente, por ejemplo, después de tratamiento térmico o bien de transformación cáustica como Na₂O.

Además, ocurre que el CO₂ como ácido relativamente débil, no hace necesarias instalaciones y recipientes de reacción resistentes a la corrosión. Esto permite una adaptación económica y sin problemas de los sistemas existentes al procedimiento de la invención.

40 Una instalación para llevar a acabo el procedimiento objeto de la invención, se ha mostrado en forma de diagrama de flujo en la figura 1, comprendiendo dispositivos unidos entre sí que pueden ser divididos de manera correspondiente a las etapas necesarias y aconsejables del procedimiento en los siguientes grupos constructivos:

45 un grupo constructivo (1) para la preparación de la suspensión requerida, que comprende medios para su fabricación tales como, por ejemplo, un husillo de alimentación o bien una esclusa de rueda celular, un mezclador estático de producto líquido-sólido, un agitador intensivo o similar, un grupo constructivo (2) para la manipulación de CO₂ que comprende una bomba con un tubo de gasificación conectado posteriormente así como preferentemente un dispositivo para la determinación del valor de pH, así como preferentemente medios para la distribución homogénea de CO₂ tales como, por ejemplo, cohesionadores ("Fritten"), toberas, mezcladores estáticos o dinámicos, o toberas de tres fases, un grupo constructivo (3) para la separación de alúminas en las que se ha eliminado el componente alcalino; un grupo constructivo (4), que comprende dispositivos tales como, un reactor de tubo giratorio o un reactor fluidificado, que secan la alúmina separada en la que se ha eliminado el componente alcalino y la transforman, con una calcinación subsiguiente, en óxido de aluminio puro.

50 El grupo constructivo (2) para la manipulación de CO₂ se ha mostrado de manera general en la figura 3a y en detalle en las figuras 3b y 3c.

En este grupo, la suspensión es conducida mediante la bomba (10) y una tobera de tres fases (11) a un tramo de tratamiento (12), en el que tiene lugar el tratamiento de eliminación del componente alcalino. A continuación, la suspensión pasa a una unidad de reposo (13), en la que tiene lugar la separación de fases en una fase líquida (14) y una fase sólida (15).

5 La tobera de tres fases se ha mostrado en una representación a mayor escala en la figura 3b. Está constituida por un cuerpo (16) y una entrada de gas (17), mediante la cual se introduce CO₂ gaseoso a presión en la suspensión. Las burbujas (18) que se producen se comprimen en una sección de reducción (19) de la tobera de tres fases y a continuación en una sección ensanchada (20) se reduce la presión. De esta manera, se puede conseguir una especial distribución homogénea de las burbujas de gas según la fase de procedimiento g) con un diámetro máximo de las burbujas de 8 mm.

10 En un desarrollo adicional de este procedimiento, se muestra en la figura 3c una alimentación dividida de gas CO₂ en la periferia de la tobera de tres fases, mediante conducciones de entrada de gas (21, 22, 23) dispuestas de forma oblicua que se introducen en el interior de una cámara de premezcla. La suspensión llega mediante el tubo de alimentación (25) de diámetro más reducido a la cámara de premezcla ensanchada (24) y entra en contacto en ella con el CO₂ gaseoso, que es introducido mediante múltiples tubitos, preferentemente, con un ángulo de 45-60° con respecto a la dirección de la corriente y con elevada presión.

15 Mediante el control de la presión y la conexión o desconexión de los tubos de alimentación (21, 22, 23), la cantidad de CO₂ por kilo de alúmina y el diámetro de las burbujas pueden ser controlados. Al final de la cámara de premezcla (24) está dispuesto preferentemente un diafragma (26). También con este dispositivo se puede controlar el diámetro de las burbujas y la distribución homogénea de Co₂ en la suspensión. Además, se puede ajustar la presión global con una diferencia de presión mínima de 2 bar en el tubo de gasificación (27).

20 La invención facilita un procedimiento rápido, simple y económico así como su correspondiente dispositivo para la eliminación de contenido alcalino de alúminas con contenido alcalino, de manera que las alúminas son producidas mediante calcinación de una materia prima de alúmina depurada conseguida por el procedimiento Bayer. Después de la eliminación del contenido alcalino, según la invención, el óxido de aluminio conseguido tiene un contenido máximo de óxido sódico de 0,1% en peso. Además, se evitan impurezas producidas por cloruros, silicatos o boratos, tal como ocurre en los procedimientos habituales. Se pueden conseguir en el producto final de manera repetible concentraciones inferiores a 0,02% en peso de SiO₂, por debajo de 0,001% en peso para B₂O₃ y por debajo de 0,01% en peso de F, o bien 0,002% en peso de Cl.

25 La materia prima para la industria cerámica conseguida de acuerdo con la invención, se caracteriza por una distribución de cristales primarios especialmente homogénea en forma y dimensiones, con área superficial más limpia de manera homogénea y posibilita la fabricación de componentes cerámicos con estructuras especialmente homogéneas. De este modo, se pueden fabricar con utilización de un producto, según la invención, con un área superficial BET ajustada en un rango de 3,5 a 5,5 m²/g, preferentemente 4,5 ± 5,5m²/g, cuerpos cerámicos que presentan una elevada capacidad de carga mecánica para una sollicitación corrosiva simultánea tales como, por ejemplo, émbolos de bombas o juntas que presentan una resistencia química y mecánica mejorada. Con un producto, según la invención, con un área superficial BET ajustada en el rango de 0,6 a 1,2 m²/g, preferentemente 0,7 ± 0,25 m²/g, se pueden fabricar cuerpos cerámicos para la técnica de altas temperaturas que resisten fuertes cargas térmicas hasta 1700°C, que se caracterizan además por una reducida sensibilidad a las microondas. La estructura homogénea de los productos cerámicos fabricados permite además, una fabricación económica de componentes mejorados superficialmente, es decir, componentes pulidos, con mejor calidad. Por la mejora de la resistencia a la corrosión, la resistencia mecánica y características superficiales se puede aumentar sensiblemente la vida útil de los componentes cerámicos. La materia prima para la industria cerámica fabricada según la invención, permite la fabricación más rápida y simple en una calidad mejorada y reproducible de diferentes productos para utilizaciones industriales.

Figura 1: Diagrama de flujo: dispositivo para la realización del procedimiento con los grupos constructivos (1, 2, 3 y 6)

Figura 2: Diagrama de flujo: purificación por calcinación para dar fabricación de óxido de aluminio pobre en óxido sódico partiendo de materias primas de alúmina o alúminas con introducción de aditivos

50 Figura 3: a), b) y c) toberas o tobera de tres fases (dibujo a mano)

Figura 4: Representación del producto objeto de la invención: vistas REM (microscopio electrónico) de cristales primarios aislados I, II y III y su disposición en granos secundarios (granos aglomerados)

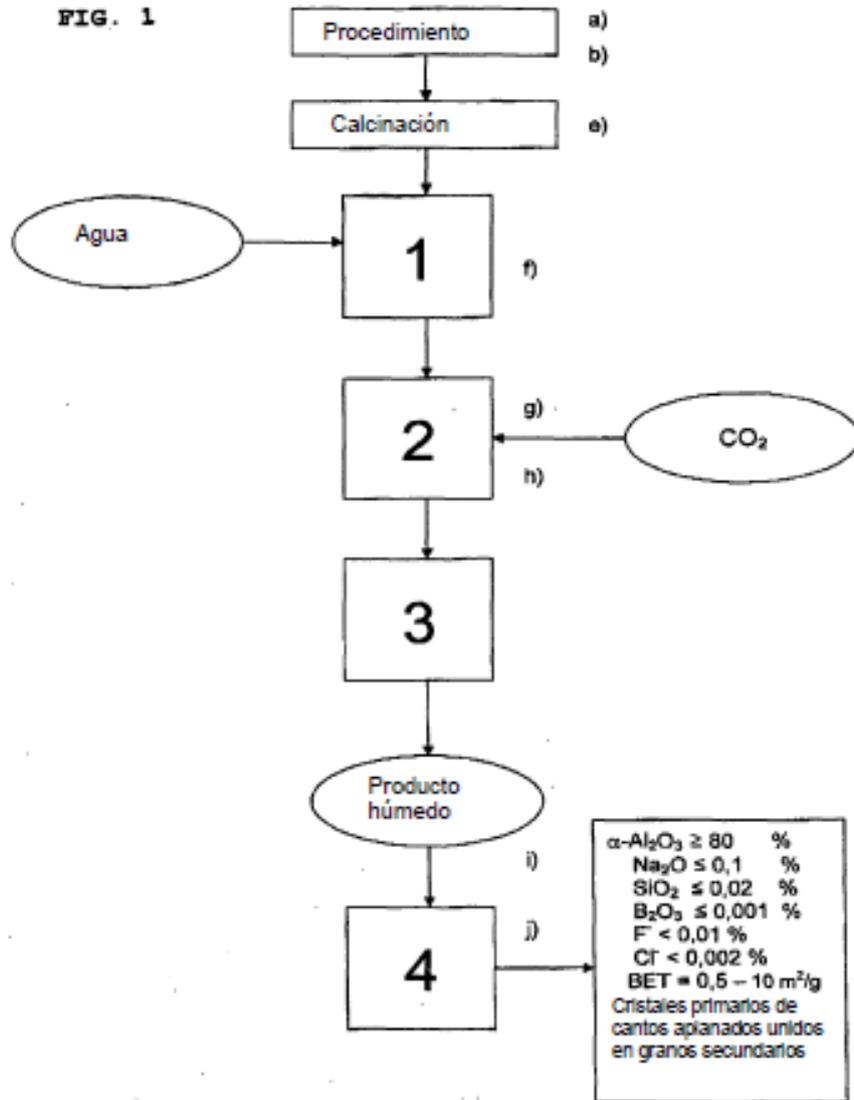
Figura 5: Diagrama de flujo: procedimiento: síntesis Sol-Gel en comparación con el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de materias primas para la industria cerámica partiendo de óxido de aluminio purificado a partir de alúmina, que comprende
- a) preparar una materia prima de alúmina por un proceso Bayer;
- b) calcinar el material a $800 \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$ para obtener una alúmina cristalina con un contenido alcalino;
- 5 c) purificar la alúmina cristalina en suspensión acuosa con adición de CO_2 , separando la alúmina; y
- d) posteriormente tratar térmicamente la alúmina;
- caracterizado porque
- e) una alúmina cristalina, con contenido alcalino, que consiste principalmente en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de, como máximo, 30% se obtiene por calcinación durante un tiempo $t = 0,5\text{-}3$ horas;
- 10 f) la alúmina muestra un área superficial BET de, como mínimo, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y una distribución de partículas específica con una fracción de partículas finas ($<45 \mu\text{m}$) de menos de 10% y una selección de partículas groseras ($>150 \mu\text{m}$) de menos de 10% que es emulsionada en un agitador intensivo con un número de revoluciones de 50-250 rpm hasta obtener una suspensión alcalina acuosa con un contenido de sólidos de 60-1000 g/l;
- 15 g) se introduce CO_2 por burbujeo con un diámetro máximo de burbujas de 8 mm en una cantidad de 4-10 g de CO_2 por kg de alúmina en la suspensión acuosa alcalina de alúmina con una presión total de $P = 2\text{-}10$ bar;
- h) durante un tiempo de permanencia de 10-100 segundos, una presión total continuamente decreciente con una diferencia de presión mínima de 2 bar se ajusta en la suspensión;
- i) la alúmina desalcalinizada es separada de la fase líquida; y
- 20 j) la alúmina desalcalinizada es secada y sometida a post-tratamiento térmico a $T > 1200^\circ\text{C}$ durante un tiempo $t = \text{max } 4$ horas para obtener la materia prima purificada para la industria cerámica conteniendo un mínimo de 80% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo el resto alúmina de transición y con un área superficial BET de $0,5$ a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la alúmina mezclada en el proceso de la etapa f) por medio de agitación intensiva presenta
- 25 un área superficial de BET de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y un contenido de sólidos de la suspensión de 600 g/l, con un contenido de Na_2O de 0,34% en peso antes y de 0,10% en peso después de tratamiento con CO_2 ,
- un área superficial de BET de $69 \text{ m}^2/\text{g}$ y un contenido de sólidos de la suspensión de 60-500 g/l, con un contenido de Na_2O de 0,43% en peso antes y de 0,10% en peso después de tratamiento con CO_2 ,
- un área superficial de BET de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ y un contenido de sólidos de la suspensión de 150-330 g/l, con un contenido de Na_2O de 0,25% en peso antes y 0,03% en peso después de tratamiento con CO_2 ,
- 30 un área superficial de BET de $73 \text{ m}^2/\text{g}$ y un contenido de sólidos de la suspensión de 130-580 g/l, con un contenido de Na_2O de 0,37% en peso antes y de 0,07% en peso después de tratamiento con CO_2 ,
- un área superficial de BET de $77 \text{ m}^2/\text{g}$ y un contenido de sólidos de la suspensión de 200-580 g/l, con un contenido de Na_2O de 0,35% en peso antes y de 0,08% en peso después de tratamiento con CO_2 .
- 35 3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión parcial de CO_2 de la suspensión se ajusta de manera tal que la suspensión tiene un valor de pH comprendido entre 6,5 y 7.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión acuosa de alúmina tiene un contenido de sólidos en un rango de 150 g a 600 g por litro.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en las etapas de proceso e) – i), como mínimo, el 70% de la estructura de la alúmina cristalina está constituida por estructuras de alúminas de transición y de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y, como máximo el 30% de infraestructuras está constituido por la estructura de la modificación alfa de Al_2O_3 .
- 40 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque en las etapas de proceso e) - i) la alúmina tiene un área superficial BET mínima de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y en la etapa de proceso j) el área superficial de BET se ajusta a $0,5\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión es atravesada por permeación de manera completa por el CO₂ en forma de burbujas que tienen un diámetro máximo de 5 mm.
- 5 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la suspensión existe una presión total de 2 a 4 bar, a una temperatura de 10-40°C.
- 10 9. Dispositivo para llevar a cabo el procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende unidades correspondientes para purificar materias primas de alúmina y para calcinar la alúmina; una unidad (1) para preparar una suspensión; una unidad (2) para tratamiento con dióxido de carbono de la suspensión en un tubo de gasificación, adaptada para formar una sección de tiempo de permanencia para una presión total que llega a 10 bar con una diferencia de presión continua a lo largo del tiempo de permanencia mínima de 2 bar, con una alimentación de CO₂ dispuesta en el extremo de entrada y una unidad de expansión dispuesta en el extremo de salida; una unidad de conjunto (3) para separar la alúmina desalcalinizada; una unidad de conjunto (4) que comprende un medio para secar la alúmina desalcalinizada y para el tratamiento térmico subsiguiente para tener el óxido purificado.
- 15 10. dispositivo, según la reivindicación 9, que comprende una unidad de conjunto (2) con medios para distribución homogénea de CO₂ en la sección de tiempo de retención del tubo de gasificación.
11. Dispositivo, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, que comprende una tobera de tres fases para gasificar la suspensión.
- 20 12. Materia prima para cerámica industrial fabricada, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que consiste en óxido de aluminio que contiene, como mínimo, 80% de alfa-óxido, mostrando el resto la estructura de alúminas de transición, siendo el contenido de óxido sódico, como máximo 0,1% en peso, el contenido de SiO₂ ≤ 0,02% en peso, el contenido de B₂O₃ ≤ 0,001% en peso, el contenido de haluros < de 0,01% en peso de F y 0,002% en peso de Cl, y el área superficial BET del óxido de aluminio desalcalinizado de 0,5-10 m²/g, teniendo dicha materia prima para cerámica industrial una constitución estructural uniforme, en la que el óxido de aluminio consiste en granos secundarios que a su vez consisten en cristales primarios de forma cristalina con aristas aplanadas, estando conectados dichos cristales primarios entre sí en sus superficies de contacto y teniendo pequeños espacios intersticiales en las proximidades de las cuñas del cristal.
- 25 13. Materia prima para cerámica industrial, según la reivindicación 12, caracterizada porque el área superficial BET de la materia prima adecuada para producir cuerpos cerámicos que tienen una capacidad de carga térmica elevada y una baja sensibilidad a las microondas es de 0,5-0,95 m²/g.
- 30 14. Materia prima para cerámica industrial, según la reivindicación 12, caracterizada porque el área superficial BET de la materia prima adecuada para producir cuerpos cerámicos que tienen una elevada capacidad de carga mecánica y elevada resistencia a la corrosión es de 4,5 ± 0,5 m²/g.

FIG. 1



Depuración por calcinación

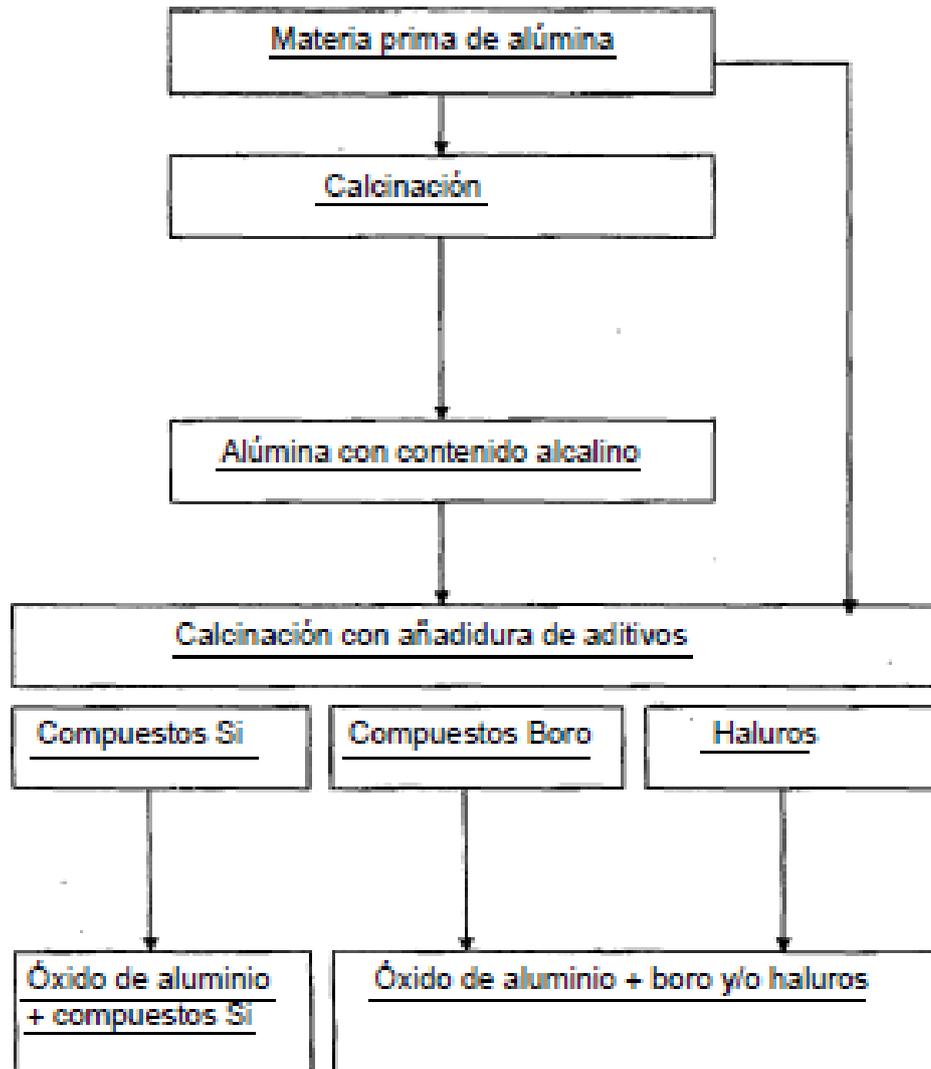
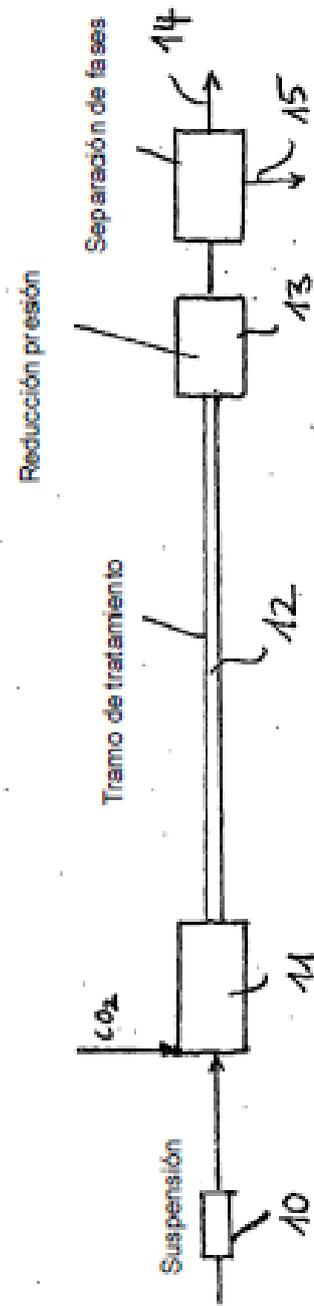


FIG. 2

FIG. 3a



Gas - CO₂

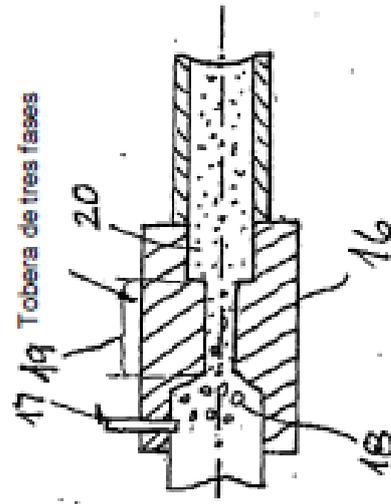


FIG. 3b

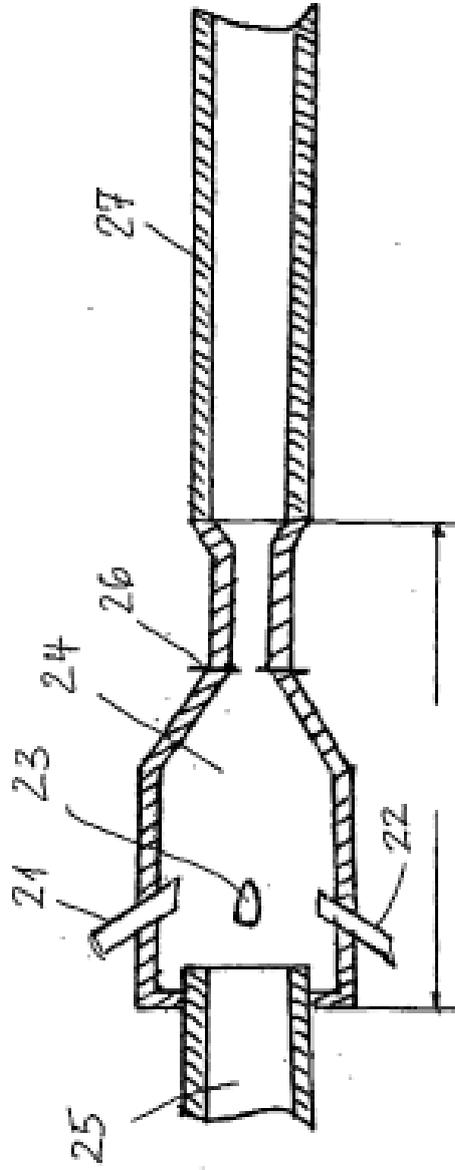
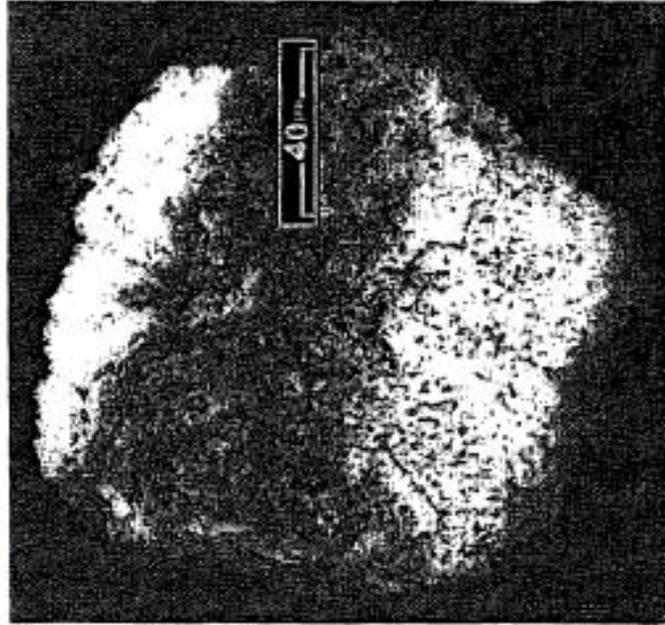


FIG. 3c

FIG. 4

4.1 Grano secundario (invención)



4.2 Cristales primarios (invención)



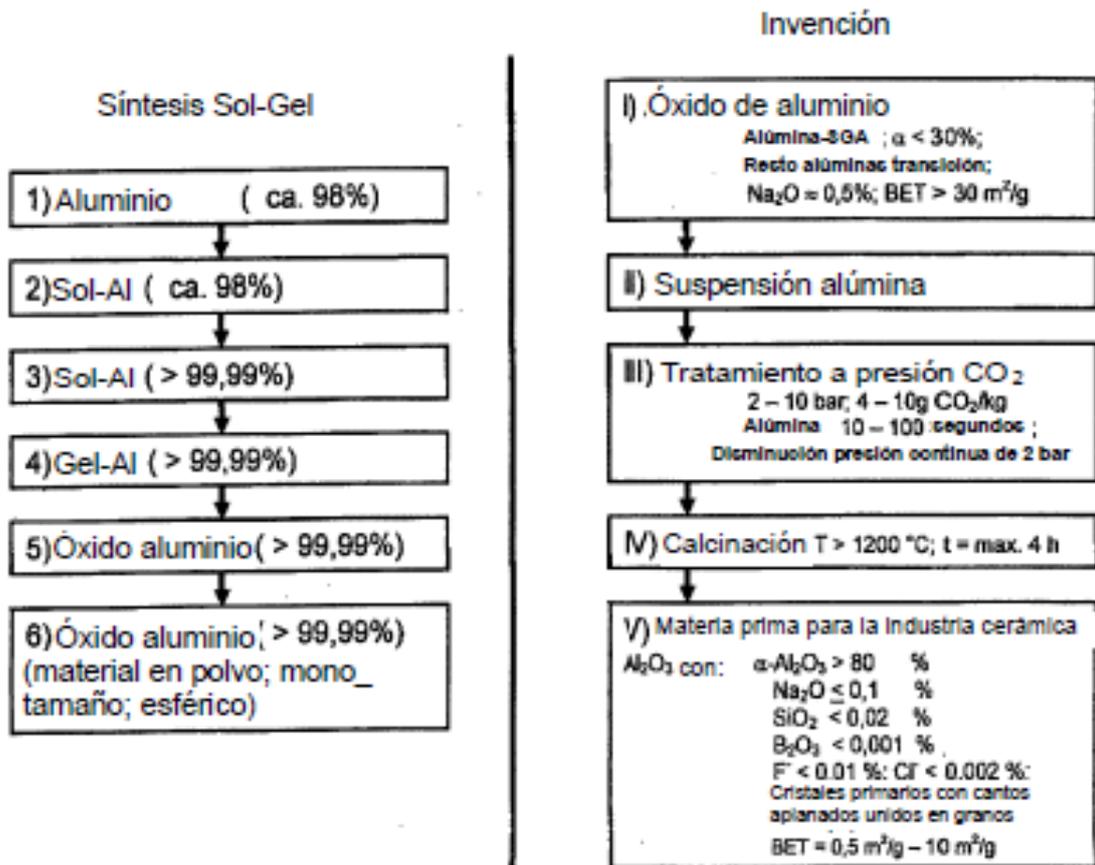


FIG. 5