



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 009**

51 Int. Cl.:

**C01B 9/00** (2006.01)

**C01B 9/02** (2006.01)

**A61K 8/26** (2006.01)

**A61K 8/28** (2006.01)

**A61K 8/44** (2006.01)

**A61Q 15/00** (2006.01)

**C01G 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07717246 .8**

96 Fecha de presentación : **04.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1981807**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2008**

54

Título: **Cloruro de polialuminio y clorohidrato de aluminio, procedimientos y composiciones: productos de basicidad alta y de basicidad ultraalta.**

30

Prioridad: **06.01.2006 US 756848 P**  
**17.10.2006 US 829804 P**  
**03.01.2007 US 619483**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.05.2011**

73

Titular/es: **NEXTCHEM, L.L.C.**  
**P.O. Box 191**  
**West Point, Mississippi 39773, US**  
**William E. Pratt,**  
**Joseph, J., III Stevens y**  
**Peter Gordon Symons**

72

Inventor/es: **Pratt, William, E.;**  
**Stevens, Joseph, J., y**  
**Symons, Peter, Gordon**

74

Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 360 009 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

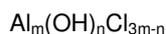
Cloruro de polialuminio y clorohidrato de aluminio, procedimientos y composiciones: productos de basicidad alta y de basicidad ultraalta.

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir cloruro de polialuminio de basicidad alta y clorohidrato de aluminio por electrodiálisis.

**Antecedentes de la invención**

Cloruro de polialuminio (PAC) es el nombre con el que se designa la familia de compuestos definidos por la fórmula:



en la que  $0 < n \leq 3m$  y en la que  $m \geq 1$ . El grado de neutralización (es decir, la relación de OH con respecto a Al) se conoce con el término de basicidad. En el caso de los cloruros de polialuminio, la basicidad se define mediante la fórmula  $n/3m$ .

La química de solución de los cloruros de polialuminio es compleja. A pesar de que la formación de especies polinucleares de aluminio se ha estudiado desde hace más de un siglo, persiste todavía una gran controversia por lo que respecta a las reacciones de polimerización del aluminio y a las composiciones del producto resultante. En general, se conoce el hecho de que estos materiales forman una variedad de oligómeros y polímeros en solución. La basicidad es un factor crucial para determinar la distribución de especies moleculares; una basicidad baja favorece especies de peso molecular bajo, y una basicidad elevada favorece especies de peso molecular alto. La temperatura y la concentración también afectan a la distribución de especies moleculares, aunque de un modo menos predecible.

Los PAC se pueden dividir de forma general en tres grupos de basicidades en función de las técnicas de fabricación utilizadas en su producción. Un PAC de basicidad baja, comprendida entre ~1% y ~45%, se prepara mediante la bien conocida reacción de trihidrato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) con ácido clorhídrico o cloruro de aluminio. Un PAC de basicidad alta, comprendida entre ~45% y aproximadamente ~65%, se prepara mediante dos métodos. El primer método, conocido como procedimiento de neutralización, se basa en la reacción de cloruro de aluminio o de un PAC de basicidad baja con una base. El segundo método, conocido como procedimiento de oxidación, se basa en la reacción de ácido clorhídrico o cloruro de aluminio o un PAC de basicidad baja con aluminio metálico. Y un PAC (incluyendo ACH) con una basicidad ultraalta, comprendida entre ~65% y ~83%, se prepara mediante el procedimiento de oxidación (es decir, la reacción de ácido clorhídrico o cloruro de aluminio o PAC de baja basicidad con aluminio metálico). Sobre la base de estos procedimientos convencionales para preparar PAC, los productos de basicidad alta y ultraalta son más costosos de fabricar que los productos de basicidad baja. Los costes más elevados relacionados con el aumento de la basicidad son debidos al coste relativamente elevado del aluminio metálico en comparación con otras fuentes de aluminio (en el procedimiento de oxidación) y al coste de los ácidos y las bases consumidos en el procedimiento de neutralización (*ver a continuación*).

Los cloruros de polialuminio se utilizan en diversas aplicaciones, incluyendo catalizadores, tratamiento de aguas y antitranspirantes. Cada una de estas aplicaciones se basa en la neutralización del PAC con el fin de formar hidróxido de aluminio insoluble. A pesar de que los productos con basicidades comprendidas entre ~1% y ~83% tienen utilidad comercial, generalmente los productos con una basicidad más elevada tienen más utilidad. De este modo, en las aplicaciones de catalizadores resultan preferidos los PAC con una basicidad del 83%, en las aplicaciones de antitranspirantes resultan preferidas las basicidades comprendidas entre 65% y 83%, y en las aplicaciones de tratamiento de aguas resultan preferidos los PAC con basicidades comprendidas entre 50% y 83%. El PAC con interés comercial con una basicidad más elevada es el cloruro de polialuminio con una basicidad de ~83%, conocido como clorohidrato de aluminio (ACH); su fórmula empírica es  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ .

Los retos a la hora de satisfacer los requisitos de producto de estas aplicaciones son numerosos. En general, resultan preferidos los productos de alta concentración (es decir, con un elevado contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en comparación con sus homólogos de baja concentración. De este modo, las aplicaciones en catalizadores requieren productos con un contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de ~23,5%. Con frecuencia, las aplicaciones en antitranspirantes utilizan productos secos y procedimientos que dan lugar a un contenido elevado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que resultan preferidos con el fin de minimizar los costes de evaporación. En las aplicaciones de tratamiento de aguas, en general, el PAC funciona más eficazmente, produce menos suspensión de productos secundarios, precipita más rápidamente, funciona mejor en agua fría y reduce el pH del agua en menor grado que otros productos alternativos. En esta aplicación, en general, resultan preferidos los productos de PAC con un bajo contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estas características de producto son habituales en el tratamiento de aguas, ya que esta aplicación puede tolerar la presencia de sales inertes, y porque este tipo de producto se puede fabricar de forma económica mediante el procedimiento de neutralización.

Generalmente, los productos de basicidad alta (o basicidad ultraalta) resultan preferidos en comparación con los de basicidad baja. Y, generalmente, los productos con contenido elevado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultan preferidos en comparación con los productos con un contenido bajo en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En muchos casos, resultan preferidos los productos de basicidad alta (o basicidad ultraalta) con un contenido elevado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La reacción de cloruro de aluminio o ácido clorhídrico con trihidrato de aluminio utilizada para preparar PAC de basicidad baja tiene una versatilidad limitada. La reacción se desarrolla a temperatura elevada y presión ambiente con el fin de obtener productos de basicidad moderada (< 5% a 10%). Bajo presión moderada, (hasta 7 atm) se obtienen basicidades de hasta 40% a 45%. Sin embargo, debido a la naturaleza corrosiva del medio de reacción y el coste de funcionar a presión elevada, no resulta práctico preparar productos de basicidad más elevada por esta vía. Un PAC con una basicidad del cuarenta por ciento se fabrica y comercializa con una concentración de PAC de aproximadamente el 36% (~17,1% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El procedimiento comercial utilizado para preparar PAC de basicidad alta incluye la reacción de neutralización de cloruro de aluminio o PAC de basicidad baja con una base y se muestra a continuación.



(En esta reacción,  $\text{M}^+$  es un ion alcalino, un ion alcalinotérreo o ion aluminio.)

Los procedimientos basados en bases (por ejemplo, hidróxidos y/o carbonatos alcalinos, o hidróxidos y/o carbonatos alcalinotérreos, o aluminato de sodio) para preparar PAC de basicidad más alta presentan graves limitaciones. La formación de una sal (es decir, MCl) en el proceso de neutralización limita la solubilidad y la estabilidad de los productos formados. No se conocen procedimientos para separar el PAC de basicidad alta de la sal MCl. En consecuencia, dicho procedimiento resulta inadecuado para preparar el PAC de basicidad alta puro. Además, este procedimiento consume muchas materias primas (por ejemplo, el cloruro de hidrógeno y la base consumidos en el proceso de neutralización). Los productos comerciales disponibles mediante esta ruta presentan concentraciones bajas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (es típica una concentración menor del 12,5% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) debido a la sal presente por el proceso de neutralización, y presentan una estabilidad limitada. Resulta costoso transportar los productos de concentración baja a los clientes de uso final.

El consumo de materias primas en el proceso de neutralización merece cierta elaboración. Es típica la reacción de cloruro de aluminio con carbonato de calcio:



El cloruro de aluminio se prepara mediante la reacción de ácido clorhídrico con trihidrato de aluminio. De este modo, en la reacción de neutralización anterior, cuatro moles de ácido clorhídrico y dos moles de carbonato de calcio se sacrifican para elevar la basicidad al 66%. En este ejemplo, se producen 1,15 libras de cloruro de calcio por cada libra de PAC con una basicidad del 66%. La materia prima consumida en el proceso de neutralización es un derroche y resulta costosa. Además, el cloruro de calcio generado en este procedimiento permanece con el producto, añadiéndose por lo tanto a la concentración global de la solución, y reduciendo de este modo la solubilidad y la estabilidad del PAC. El proceso de neutralización tiene una utilidad limitada para preparar PAC de basicidad ultraalta debido a la cantidad de coproducto salino generado y a la pérdida de materias primas.

Generalmente, los PAC de basicidad alta y basicidad ultraalta, incluyendo ACH, se preparan mediante la reacción de aluminio metálico en presencia de cloruro de aluminio, PAC de basicidad baja o ácido clorhídrico, siendo típica la reacción siguiente:



Esta reacción da lugar a un producto de pureza elevada porque el aluminio está disponible con una pureza elevada (99,7% y mayor). Sin embargo, este mismo procedimiento no está exento de limitaciones. El aluminio metálico es costoso; sobre la base del aluminio contenido, el aluminio metálico es de dos y medio a cuatro veces más caro que el ATH utilizado para preparar PAC de basicidad baja. El procedimiento es peligroso, dado que el hidrógeno puede dar lugar a explosiones violentas. La reacción utiliza aluminio en lingotes, en perlas o en polvo. El aluminio en perlas es más costoso que el aluminio en lingotes, y el aluminio en polvo es más costoso que el aluminio en perlas. El aluminio en lingotes reacciona lentamente y son frecuentes tiempos de lote prolongados (hasta de entre 7 y 10 días). El aluminio en perlas es más fácil de manejar y ligeramente más reactivo (son comunes tiempos de reacción de 5 a 7 días); sin embargo, el procedimiento es impredecible; no son infrecuentes lotes con una turbidez elevada que requieren una decantación y una filtración exhaustivas. El aluminio en polvo da lugar a tiempos de reacción más rápidos (de 1 a 4 días, en función del tamaño de la reacción); sin embargo, el aluminio en polvo requiere procedimientos especiales debido a su tendencia a explotar cuando se expone al aire, a la electricidad estática o a chispas.

En consecuencia, se requieren procedimientos más eficientes para preparar PAC de basicidad alta y PAC de basicidad ultraalta. Por consiguiente, la presente invención da a conocer procedimientos para preparar productos PAC de basicidad baja, basicidad alta y basicidad ultraalta. Los procedimientos según la presente invención no se basan en el aluminio metálico para preparar productos de basicidad ultraalta. Los procedimientos según la presente invención dan a conocer unos medios altamente eficaces para preparar productos de basicidad alta, ya que se elimina la poco económica etapa de neutralización practicada en los procesos convencionales.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 representa una pila de electrodiálisis y se muestra la eliminación del electrolito MX de la solución de agotamiento y la concentración de MX en la solución de recepción. Los términos solución de recepción y solución de enriquecimiento significan lo mismo y se utilizan indistintamente a lo largo de la presente descripción.

La figura 2 muestra la densidad de corriente en función de la basicidad a 50°C, 55°C y 60°C, y demuestra los beneficios de llevar a cabo el procedimiento de electrodiálisis según la presente invención a temperaturas elevadas.

La figura 3 es una representación esquemática que ilustra un modo de funcionamiento para el procedimiento global. En dicho esquema, la solución de recepción y la solución de agotamiento están compuestas por soluciones de cloruro de polialuminio. La solución de agotamiento resulta más básica y la solución de recepción resulta menos básica debido al procedimiento de electrodiálisis. El dibujo representa un aspecto de la presente invención: el ácido clorhídrico eliminado de la solución de agotamiento y capturado por la solución de recepción se recicla hacia la producción de PAC, evitándose la pérdida de ácido clorhídrico que es común al proceso de neutralización que se lleva a cabo actualmente.

La figura 4 es una representación esquemática del procedimiento en tres etapas para producir PAC de basicidad ultraalta.

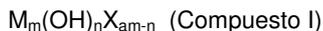
La figura 5 es una representación esquemática de un procedimiento de electrodiálisis en el que se utilizan membranas bipolares para aumentar la basicidad de un metal polivalente.

La figura 6 es la configuración de celda para una pila de electrodiálisis bipolar.

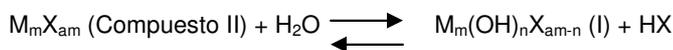
**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a la producción de PAC, incluyendo el PAC de basicidad alta y de basicidad ultraalta. Los productos son únicos, ya que se preparan sin la utilización del costoso aluminio metálico y sin la utilización de bases (por ejemplo, hidróxidos y/o carbonatos alcalinos, o hidróxidos y/o carbonatos alcalinotérreos, o aluminato de sodio). Los productos preparados mediante la presente invención son estables y se preparan en diversas concentraciones, incluyendo concentraciones elevadas (> 12,5%) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En un aspecto, la presente invención da a conocer un método para aumentar el contenido en hidróxido de compuestos que comprenden la fórmula (I):



en la que M es un metal que experimenta la reacción:



en la que M es Al, Zr, Ti, Fe o mezclas de los mismos;

en la que "a" es la valencia del ion metálico;

X es un anión;

0 < n ≤ am; y

m ≥ 1.

El procedimiento incluye la etapa que consiste en someter una solución de compuesto I que se puede hidrolizar para generar HX a electrodiálisis, o someter el compuesto II que se puede hidrolizar para formar el compuesto I con generación de HX a electrodiálisis, en la que: i. se utilizan membranas permeables a cationes y membranas permeables a aniones o membranas bipolares y membranas permeables a aniones; y ii. las corrientes de enriquecimiento y agotamiento están constituidas por compuestos de fórmula I, de tal modo que la concentración de HX disminuye en la solución de agotamiento. El procedimiento de electrodiálisis proporciona el compuesto I en la

corriente de agotamiento con un contenido aumentado en hidróxido en comparación con el compuesto I antes del tratamiento de electrodiálisis.

5 En un aspecto, el compuesto I y/o el compuesto II iniciales se preparan al momento y/o se someten a tratamiento térmico antes o durante el procedimiento de electrodiálisis.

En otro aspecto, el procedimiento de electrodiálisis se lleva a cabo a una temperatura elevada de entre aproximadamente 30°C y la temperatura máxima permitida por el equipo de electrodiálisis, por ejemplo, de aproximadamente 65°C.

10 En otro aspecto, la solución de enriquecimiento es cloruro de polialuminio.

En otro aspecto, la solución de enriquecimiento del procedimiento de electrodiálisis se hace reaccionar con trihidrato de aluminio y se reutiliza en el procedimiento de electrodiálisis.

15 En otro aspecto, la solución de agotamiento presenta una concentración de ion aluminio superior a 1 molar.

En otro aspecto, los productos tienen una basicidad superior a 45% pero inferior a 65%.

20 En otro aspecto del procedimiento según la presente invención, los productos tienen una basicidad superior o igual a 65%.

En otro aspecto del procedimiento según la presente invención, el producto es ACH con una relación de aluminio a cloruro comprendida entre aproximadamente 1,9:1 y aproximadamente 2,1:1.

25 En otro aspecto, el procedimiento según la presente invención da a conocer que M es Al, Ti, Zr o Fe.

En otro aspecto, X es un haluro, y en particular es cloruro.

30 En otro aspecto de la presente invención, se incorporan ion sulfato o ion fosfato antes, durante o después del procedimiento de electrodiálisis y/o iones calcio, u otros iones alcalinotérreos se incorporan antes, durante o después del procedimiento de electrodiálisis.

### 35 Descripción detallada de la invención

La capacidad del ion aluminio para hidrolizar agua es una de las características más conocidas de esta sustancia. La presente invención utiliza este atributo para aumentar la basicidad de los PAC. De este modo, la extracción del ácido clorhídrico de la reacción siguiente desplaza el equilibrio hacia la derecha, incrementando así la basicidad del PAC. Además, la presente invención da a conocer métodos adecuados para eliminar el ácido clorhídrico de tal forma que pueda ser reutilizado; esta característica evita el derroche característico del proceso de neutralización practicado a escala comercial para la producción de PAC de basicidad alta.

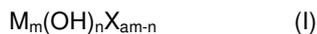


45 Por consiguiente, el procedimiento según la presente invención da a conocer métodos para aumentar la basicidad de los PAC. Los métodos expuestos en la presente memoria son altamente eficaces, dado que se evita la utilización de aluminio metálico, un material muy costoso, como materia prima. Estos métodos también son altamente eficaces debido a que se evita la costosa neutralización del ácido clorhídrico.

50 El procedimiento dado a conocer por la presente invención puede dar lugar a una gran variedad de concentraciones de producto, teniendo un interés particular la capacidad del proceso de dar lugar a productos con concentraciones elevadas (> 12,5%) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dado que el procedimiento según la presente invención evita la producción de subproductos salinos, los PAC así formados son muy estables incluso para las concentraciones elevadas (> 12,5%) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los productos resultan útiles en diversas aplicaciones, incluyendo tratamiento de aguas, fabricación de papel, antitranspirantes y catalizadores. El procedimiento dado a conocer en la presente invención da lugar a productos únicos con respecto a su distribución de especies moleculares y dichos productos se comportan de forma única en sus aplicaciones.

60 La presente invención comprende procedimientos para aumentar la basicidad de los compuestos de aluminio. Los procedimientos son únicos cuando se comparan con los procedimientos comerciales existentes para la preparación de los productos, dado que se evita la utilización del costoso aluminio metálico y la poco económica neutralización con álcalis. Los procedimientos pueden dar lugar a productos con un amplio intervalo de basicidades y son particularmente útiles para preparar productos de basicidad alta y productos de basicidad ultraalta. El procedimiento puede producir un amplio intervalo de concentraciones de solución. El procedimiento descrito genera productos de pureza elevada. Los productos según la presente invención son compuestos de fórmula I:

65



en la que "a" es la valencia del ion metálico;

5 X es un anión;

$0 < n \leq am$ ; y

$m \geq 1$ .

10 Sorprendentemente, la presente invención da a conocer procedimientos que aumentan el contenido en hidróxido (es decir, la basicidad) de los compuestos de fórmula I, en los que M es un metal (o combinación de metales) que se somete a la reacción siguiente. Los ejemplos de dichos metales comprenden de manera no limitativa los mismos, aluminio, zirconio, titanio y hierro.



El aumento en el contenido de hidróxido (es decir, en la basicidad) se consigue sometiendo una solución acuosa de compuesto I a electrodiálisis, de tal modo que la concentración de HX en la solución disminuye. En consecuencia, el HX se elimina eficazmente de la solución y del compuesto I, obteniéndose así un compuesto I con un mayor contenido en hidróxido en comparación con el compuesto I anterior al tratamiento de electrodiálisis.

25 Alternativamente, o en combinación con el tratamiento de electrodiálisis del compuesto I, el compuesto II se puede someter a electrodiálisis, lo que provoca que el compuesto II sufra una transformación con el fin de formar compuesto I con generación de HX. Nuevamente, durante el tratamiento de electrodiálisis, el HX se elimina de la solución, obteniéndose así el compuesto I con un contenido aumentado de hidróxido (basicidad aumentada).

30 En particular, M puede ser aluminio (Al), titanio (Ti), zirconio (Zr) o hierro (Fe). X puede ser cualquier ion monovalente, un haluro tal como cloruro, bromuro, yoduro o nitrato.

35 Cuando M es igual a aluminio, los procedimientos anteriores dan lugar a productos con un amplio intervalo de basicidades. Mientras que los procedimientos según la presente invención pueden producir un intervalo completo de basicidades, dando dichos procedimientos lugar preferentemente a productos con una basicidad superior a aproximadamente el 50%, más preferentemente los procedimientos dan lugar a productos con una basicidad superior al 60%, y de la forma más preferente dan lugar a productos con una basicidad superior al 65%. Un interés particular es la utilización de estos procedimientos para producir clorohidrato de aluminio con una basicidad de aproximadamente el 83%. (En el caso del clorohidrato de aluminio, X es Cl en la fórmula anterior y la relación de aluminio a cloruro está comprendida entre aproximadamente 1,9:1 y aproximadamente 2,1:1).

40 Las sales de aluminio preferidas para su utilización como materiales de partida son las que presentan la fórmula empírica  $Al_2(OH)_nX_{6-n}$ , en la que X es Cl, Br, I o  $NO_3$ , preferentemente Cl. Los procedimientos según la presente invención son aplicables a materiales en los que n está comprendido entre aproximadamente 0 y aproximadamente 5; sin embargo, los materiales definidos por un n comprendido entre aproximadamente 0 y aproximadamente 3 tienen un interés particular debido a su disponibilidad a través de rutas económicas. Además, generalmente las sales de aluminio tienen cierta cantidad de agua de hidratación asociada.

50 Se conoce el hecho de que los iones de calcio estabilizan las composiciones de cloruro de polialuminio. Dichos iones de calcio se pueden introducir en productos según la presente invención añadiendo una variedad de sales de calcio. Dichas sales de calcio incluyen hidróxido de calcio, carbonato de calcio, acetato de calcio, citrato de calcio, glicinato de calcio, cloruro de calcio, etc., y dichas sales de calcio se pueden añadir en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0 y aproximadamente el 2%. Dicha adición de sales de calcio puede tener lugar antes, durante o después del procedimiento de electrodiálisis.

55 Se conoce el hecho de que los aniones polivalentes, incluyendo sulfato y fosfato, aumentan la eficacia del cloruro de polialuminio en el tratamiento de aguas. Los iones se pueden incorporar a los productos según la presente invención antes, durante o después del procedimiento de aumento de la basicidad.

60 Los productos según la presente invención se pueden utilizar o almacenar como solución acuosa, o se pueden secar por pulverización, secar por vacío o secar por otros medios con el fin de obtener composiciones en forma de polvos sólidos.

65 La electrodiálisis es un procedimiento electroquímico en el que los iones se transportan a través de membranas permeables a iones de una solución a otra bajo la influencia de un gradiente de potencial. Las cargas eléctricas de los iones les permiten ser conducidos a través de las membranas preparadas a partir de polímeros de intercambio iónico. La aplicación de un voltaje entre los dos electrodos finales genera el campo potencial necesario para que tenga lugar el transporte iónico a través de las membranas. Dado que las membranas utilizadas en electrodiálisis

tienen la capacidad de transportar selectivamente iones con una carga positiva o negativa, y de rechazar iones de carga contraria, se pueden alcanzar una concentración, una eliminación o una separación útiles de los electrolitos mediante electrodiálisis. Las aplicaciones comerciales de la electrodiálisis incluyen:

- 5 - Eliminación de sales del agua salobre con el fin de obtener agua potable.
  - La concentración de sal del agua del mar hasta un 20% de contenido en sal como una primera etapa hacia la obtención de sal.
- 10 - La reducción de minerales del suero con el fin de preparar fórmula láctea infantil.
  - Y la reducción de sal en la salsa de soja.

Habitualmente, se hace referencia a los dispositivos utilizados para los procedimientos de electrodiálisis como pilas de electrodiálisis. Los elementos esenciales de una pila de electrodiálisis son un ánodo, un cátodo, membranas permeables a cationes y membranas permeables a aniones. La figura 1 es una representación que ilustra los componentes básicos y el funcionamiento de un procedimiento de electrodiálisis que utiliza membranas monocapa. De este modo, las membranas permeables a cationes y a aniones se colocan entre el ánodo y el cátodo de forma alternada. Esta disposición de las membranas permeables a iones genera dos conjuntos distintos de compartimentos. El primer conjunto de compartimentos o celdas está comprendido por una membrana permeable a aniones en el lado del ánodo y una membrana permeable a cationes en el lado del cátodo. Este conjunto de celdas está orientado con respecto al ánodo y al cátodo de tal modo que los electrolitos se agotan en dichas celdas cuando se aplica un voltaje. Las soluciones presentes en este conjunto de compartimentos se designan flujo de agotamiento. El segundo conjunto de compartimentos o celdas está comprendido por una membrana permeable a aniones en el lado del cátodo y una membrana permeable a cationes en el lado del ánodo. Este conjunto de celdas está orientado con respecto al ánodo y al cátodo de tal modo que los electrolitos se reciben y concentran en dichas celdas cuando se aplica un voltaje a los electrodos. Se hace referencia a las soluciones presentes en este segundo conjunto de compartimentos como corriente receptora o de enriquecimiento. Así, el efecto neto del procedimiento de electrodiálisis consiste en transferir electrolitos de la solución de agotamiento a la solución receptora, en la que dichos electrolitos se concentran.

El éxito de la aplicación comercial de la electrodiálisis exige que el procedimiento considerado tenga la capacidad de soportar una velocidad elevada de transferencia iónica a través de las superficies de las membranas permeables a iones durante períodos prolongados. La velocidad de transferencia iónica a través de las superficies de las membranas se designa flujo iónico y se mide en mol/s·cm<sup>2</sup>. El flujo iónico se relaciona con la carga eléctrica que atraviesa la celda de electrodiálisis mediante la siguiente relación:

$$\text{Flujo iónico} = \frac{\text{Densidad de corriente (C/s·m}^2\text{)}}{\text{Constante de Faraday (96.485 C/mol)}}$$

Dado que C/s es equivalente a amperios, la densidad de corriente (CD) se mide comúnmente en mA/cm<sup>2</sup>. Habitualmente, un procedimiento exitoso de electrodiálisis (que utiliza membranas de hidrocarburos configuradas tal como se ha descrito anteriormente) soportan una CD de entre ~10 y ~50 mA/cm<sup>2</sup>. Habitualmente, las densidades de corriente inferiores a ~10 mA/cm<sup>2</sup> no resultan prácticas debido a la elevada cantidad de membrana permeable a iones necesaria. Habitualmente, el límite superior de densidades de corriente viene determinado por las limitaciones de las membranas permeables a iones. Habitualmente, las membranas monocapa de hidrocarburos se limitan a ~50 mA/cm<sup>2</sup>.

Habitualmente, los procedimientos de electrodiálisis se llevan a cabo a temperatura ambiente; todos los procedimientos comerciales mencionados anteriormente se llevan a cabo a temperatura ambiente. Sorprendentemente, se puso de manifiesto que las densidades de corriente para los procedimientos según la presente invención mejoran significativamente funcionando a una temperatura más elevada. La figura 2 compara la densidad de corriente a 50°C, 55°C y 60°C en función de la basicidad para el procedimiento de electrodiálisis según la presente invención. La información representada en este diagrama muestra que la densidad de corriente se reduce a medida que la basicidad aumenta, pero que la reducción de la densidad de corriente se compensa por el aumento de temperatura. Esta reducción de la densidad de corriente para una basicidad aumentada se confirmó llevando a cabo el procedimiento de electrodiálisis según la presente invención a diversas temperaturas. El funcionamiento a una temperatura comprendida entre 55°C y 65°C permite densidades de corriente comprendidas entre 50 y 40 mA/cm<sup>2</sup> a lo largo de un intervalo de basicidades comprendido entre 40% y 70%; en cambio, el funcionamiento a temperatura ambiente se llevó a cabo con densidades de corriente comprendidas entre 42 y 18 mA/cm<sup>2</sup> en el mismo intervalo de basicidades. A 55°C, la densidad de corriente para una basicidad del 83% fue de 30 mA/cm<sup>2</sup>, mientras que el funcionamiento a temperatura ambiente dio lugar a una densidad de corriente de 2-4 mA/cm<sup>2</sup> para un 83% de basicidad. Sin vincularse a la teoría, dichas observaciones sugieren que los cloruros de polialuminio participan en un procedimiento que provoca incrustaciones en la membrana a medida que la basicidad aumenta, y que dicho proceso de incrustación desaparece a medida que aumenta la temperatura.

Las observaciones mencionadas anteriormente demuestran que la densidad de corriente para el procedimiento de electrodiálisis según la presente invención aumenta a medida que lo hace la temperatura de funcionamiento. La temperatura de operación para la electrodiálisis está limitada por diversas características relacionadas con los materiales de construcción de la pila de electrodiálisis. Aunque las membranas de hidrocarburo permeables a iones pueden funcionar a una temperatura de 80°C, el funcionamiento a una temperatura superior a 40°C es poco habitual. La distorsión de la pila, la tecnología de fabricación del espaciador y la integridad del mismo son los principales factores que limitan el funcionamiento a una temperatura más elevada. En la presente operación, se utilizan componentes de pila que permiten que la presente invención funcione a temperaturas de hasta 65°C. El funcionamiento a temperaturas más elevadas de 65°C, aunque no resulta práctico con los componentes disponibles actualmente, sería beneficioso para el procedimiento según la presente invención.

La incrustación de la membrana, es decir, la depositación de materiales (por ejemplo, sólidos y/o geles) que inhiben el funcionamiento de la membrana permeable a iones, provoca la degradación de la membrana y se debe minimizar con el fin de mantener densidades de corriente elevadas durante periodos prolongados de tiempo. Las macromoléculas con funcionalidades ionizables favorecen la incrustación de las membranas, dado que su carga las hace desplazarse hacia la superficie de la membrana permeable a iones pero su tamaño les impide atravesar dicha membrana. Las soluciones de cloruro de polialuminio forman macromoléculas, y esta característica afecta negativamente a la eficacia de la electrodiálisis. La propensión de las soluciones de PAC a la formación de macromoléculas aumenta a medida que lo hace la basicidad y/o a medida que aumenta la concentración de la solución de PAC. Para basicidades mayores de aproximadamente el 50% y/o concentraciones mayores de aproximadamente 1 molar (medidas sobre la base de aluminio), la incrustación de las membranas puede afectar negativamente a los procedimientos según la presente invención. Sorprendentemente, se puso de manifiesto que la incrustación se puede minimizar utilizando materiales de partida recién preparados y/o sometiendo a tratamiento térmico las soluciones de reacción antes del procedimiento de electrodiálisis o durante el mismo. Sorprendentemente, se descubrió que las existencias de alimentación para el procedimiento de electrodiálisis según la presente invención funcionan mejor si tienen una antigüedad inferior a 30 días, preferentemente menor de 20 días, y más preferentemente si se utilizan dentro de los 10 días siguientes a su preparación. El procedimiento de tratamiento térmico según la presente invención se lleva a cabo convenientemente calentando las soluciones de alimentación a una temperatura comprendida entre 70°C y la de ebullición durante un período comprendido entre 15 min y 24 horas. El procedimiento de tratamiento térmico según la presente invención se lleva a cabo convenientemente calentando las soluciones de alimentación a una temperatura de 90°C durante un período de una hora. Cuando se somete un PAC de basicidad baja al procedimiento de tratamiento térmico, se produce una modificación en la especiación molecular determinada por cromatografía de alta presión por exclusión de tamaños (HPLC). La HPLC indica que el procedimiento de tratamiento térmico provoca un aumento de las especies de bajo peso molecular.

La producción de PAC de basicidad ultraalta se lleva a cabo convenientemente en un procedimiento de una etapa o en un procedimiento de tres etapas. En el procedimiento de tres etapas (mostrado en la figura 4), las etapas están comprendidas por la electrodiálisis de PAC de basicidad baja (por ejemplo, PAC del 40%) hasta una basicidad intermedia, por ejemplo PAC con una basicidad del 65% a PAC con una basicidad del 75%, el tratamiento térmico del producto de la etapa 1, seguido por la electrodiálisis del producto de la etapa 1 sometido a tratamiento térmico hasta obtener el producto final. Sorprendentemente, se puso de manifiesto que el tratamiento térmico de PAC del 65% al 75% provoca que la distribución de especies moleculares favorezcan las especies de peso molecular elevado. En este caso, el procedimiento de tratamiento térmico disminuye la viscosidad del PAC intermedio (es decir, PAC del 65% al 75%). Una viscosidad más baja resulta beneficiosa, dado que los procedimientos de electrodiálisis son intolerantes a las viscosidades superiores a ~20 cps. El procedimiento en tres etapas es particularmente útil cuando se desean los PAC de basicidad ultraalta con concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores al 14-17%.

La aplicación con éxito de la electrodiálisis también requiere que las membranas permeables a iones tengan un grado elevado de selectividad con respecto al transporte iónico. La eficiencia de corriente es una medida de la selectividad del transporte iónico. La eficiencia de corriente es la relación de la corriente utilizada por el procedimiento deseado (eliminación de ion hidrógeno y anión monovalente (por ejemplo, cloruro) en la presente invención) con respecto a la corriente total consumida por transporte iónico. Las eficiencias de corriente bajas indican la presencia de transporte iónico no selectivo. Las eficiencias de corriente elevadas son importantes para el aspecto económico de la electrodiálisis, dado que la eficiencia de corriente afecta al tamaño de la celda de electrodiálisis, a la electricidad consumida y a la pureza del producto.

Mientras que el desplazamiento de retorno de aniones a través de las membranas permeables a cationes es poco común, el desplazamiento de retorno de ion hidrógeno a través de las membranas permeables a aniones es común en un medio ácido. Los procedimientos según la presente invención se llevan a cabo en condiciones ácidas ( $\text{pH} < 3,5$ ) y el desplazamiento de retorno de  $\text{H}^+$  a través de la membrana permeable a aniones se debe minimizar con el fin de mantener una elevada eficiencia de corriente. Además, los procedimientos según la presente invención requieren que el ion hidrógeno (presente en concentraciones comprendidas entre  $\sim 10^4$  molar y  $\sim 10^3$  molar) en la solución de agotamiento sean transferidos a través de las membranas permeables a cationes preferentemente a  $\text{Al}^{+3}$

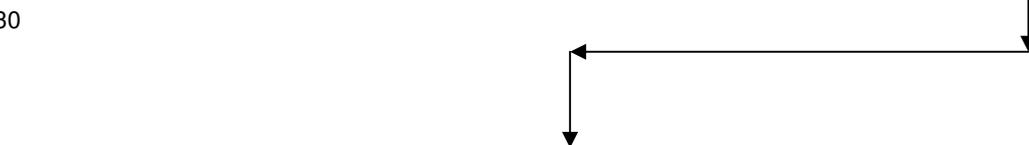
(presente en concentraciones mayores de 1 molar medidas sobre la base del aluminio). El transporte catiónico no selectivo puede conducir a una eficiencia de corriente reducida y a la contaminación de la solución de recepción y/o la solución de agotamiento.

5 Sorprendentemente, se puso de manifiesto que el transporte iónico altamente selectivo (es decir, con un mínimo desplazamiento de retorno de  $H^+$  a través de la membrana permeable a aniones y una mínima contaminación de la solución de agotamiento) y elevadas eficiencias de corriente (mayores de 85%-90%) resultan de una selección apropiada de la solución de recepción utilizada. Cuando el cloruro de polialuminio con una basicidad superior al ~5%, preferentemente una basicidad superior al ~10%, se utiliza como solución de recepción, el ácido clorhídrico eliminado de la solución de agotamiento reacciona con el PAC en la solución de recepción. Así, la utilización del PAC como solución de recepción mantiene la concentración de ácido clorhídrico en la solución de recepción a niveles bajos, el desplazamiento de retorno de ion hidrógeno se reduce significativamente y se alcanzan elevadas eficiencias de corriente.

15 En comparación, cuando el PAC se sustituye por cloruro de aluminio como solución de recepción, la solución se vuelve rica en ácido clorhídrico y la eficiencia de corriente desciende a niveles impracticables (< 65%). También se examinó la utilización de cloruro de calcio con hidróxido de calcio como solución de recepción. La solución de recepción de cloruro-hidróxido de calcio dio lugar a eficiencias de corriente comprendidas aproximadamente entre 60% y 80%.

20 El proceso global para el sistema de todo aluminio (es decir, cuando  $M = Al$ ) se caracteriza por la siguiente secuencia de reacciones:

Solución de agotamiento:



35 Solución de recepción:



40 en la que  $x$  está comprendida entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6, y está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5, y en la que el ácido clorhídrico presente en la solución de PAC de los compartimentos de agotamiento se transfiere a través de las membranas permeables a iones a la solución de recepción. El ácido clorhídrico transferido así a través de las membranas permeables a iones reacciona con el PAC presente en la solución de recepción. El procedimiento global provoca que el PAC de la solución de agotamiento resulte más básico (debido a la eliminación de ácido clorhídrico impulsada por la corriente) y el PAC de la solución de recepción resulte menos básico. El PAC de la solución de recepción se utiliza en el procedimiento de preparación tal como se representa en la figura 3, en el que dicho PAC se elimina del procedimiento de electrodiálisis y su basicidad aumenta por reacción con trihidrato de aluminio ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ). De este modo, el procedimiento global es altamente deficiente con respecto a las materias primas, dado que el ácido clorhídrico eliminado de la solución de agotamiento se utiliza para preparar el PAC adicional (véase figura 3).

50 Las basicidades de las soluciones de PAC en las reacciones anteriores y en la figura 3 se utilizan a título ilustrativo, y otras combinaciones de basicidades prácticas resultarán evidentes para los expertos en la materia.

55 La mayoría de procedimientos de electrodiálisis se basan en la utilización de membranas monocapa preparadas a partir de restos orgánicos funcionalizados tales como divinilbenceno y estireno. Habitualmente, se hace referencia a dichas membranas como membranas de hidrocarburos con el fin de diferenciarlas de las membranas preparadas a partir de politetrafluoroetilenos funcionalizados (PTFE). Las membranas de hidrocarburos son económicas en comparación con sus homólogos de PTFE, y su utilización resulta preferida en aplicaciones suaves (es decir, a un pH más o menos neutro, temperatura ambiente y ausencia de procedimientos redox). Las membranas de hidrocarburos están disponibles como membranas permeables a aniones y membranas permeables a cationes; mientras que las membranas de PTFE están disponibles principalmente como membranas permeables a cationes. De manera interesante, estos dos tipos de membranas presentan estructuras físicas y modos de funcionamiento perfectamente diferenciados. Mientras que se considera que las membranas de hidrocarburos funcionan como geles continuos, se cree que las membranas de PTFE están compuestas por una estructura hidrofóbica rígida llena de canales hidrofílicos en los que tiene lugar el transporte iónico. Aunque las observaciones físicas indican que las membranas de hidrocarburos y las membranas de PTFE funcionan a través de mecanismos diferentes, las dos

proporcionan un transporte iónico de alta eficiencia. Los procedimientos según la presente invención se pueden llevar a cabo con membranas de hidrocarburos o con membranas de PTFE.

En determinadas aplicaciones, el procedimiento de electrodiálisis utiliza membranas bicapa, conocidas habitualmente como membranas bipolares. Las membranas bipolares se forman combinando membranas permeables a aniones y membranas permeables a cationes. Las membranas bipolares se utilizan en procedimientos de electrodiálisis para disociar el agua. De este modo, los iones hidrógeno se desplazan a través de la membrana permeable a cationes hacia el cátodo, y los iones hidroxilo se desplazan a través de la membrana permeable a aniones hacia el ánodo. Las membranas bipolares se pueden utilizar en el procedimiento según la presente invención, tal como se representa en la figura 5.

Los procedimientos según la presente invención se llevan a cabo en un modo por lotes, semicontinuo (al que se hace referencia habitualmente como procedimiento “vertedero poco profundo” (“shallow dump”) o en modo continuo (al que habitualmente se hace referencia como procedimiento “alimentación y purga”). El modo “vertedero poco profundo” se refiere a un modo de funcionamiento en el que, cuando el procedimiento de electrodiálisis se ha completado, la solución de agotamiento y la solución de recepción se purgan parcialmente en sus respectivos bucles de reciclado. A continuación, dichos bucles de reciclado se rellenan con soluciones iniciales frescas y se retoma el procedimiento de electrodiálisis. El modo “alimentación y purga” se refiere a un modo de funcionamiento en el que el procedimiento de electrodiálisis se mantiene en un estado estacionario, el producto acabado se purga de forma continua en el bucle de reciclado, y el sistema se rellena de forma continua con materiales de partida. Los tres modos de operación ofrecen la posibilidad de llevar a cabo una operación conocida como CIP (lavado *in situ*), en el que el procedimiento de electrodiálisis se interrumpe, las soluciones de recepción y de agotamiento se extraen de la pila de electrodiálisis y las membranas se lavan con una solución de lavado. Aunque se pueden utilizar un gran número de soluciones de lavado, los procedimientos según la presente invención responden particularmente a soluciones de lavado ácidas, preferentemente soluciones de lavado de ácido clorhídrico.

De este modo, se ha descubierto que se superan muchas de las desventajas asociadas con los procedimientos conocidos en la actualidad para preparar PAC de basicidad elevada y PAC de basicidad ultraalta, y los objetos según la presente invención se alcanzan utilizando electrodiálisis para aumentar la basicidad de las sales de aluminio. Aunque la presente invención se puede utilizar para preparar compuestos de aluminio con un amplio intervalo de basicidades, resulta de particular relevancia la capacidad de preparar productos de basicidad alta y productos de basicidad ultraalta.

### Ejemplos

Excepto cuando se indique lo contrario en los ejemplos particulares, los experimentos se llevaron a cabo tal como se describe en los párrafos titulados “Procedimiento general de ED”.

Procedimiento general de ED: Los ciclos experimentales de ED se llevaron a cabo en una pila de electrodiálisis Eurodia EUR6B-15. Dicha pila consistía en un ánodo y un cátodo DSE y una combinación de membranas permeables a aniones Neosepta AHA y a cationes Neosepta CMX. Se dispusieron 15 pares de membranas de ED, cada una de ellas con una superficie de operación de 0,056 m<sup>2</sup>. El compartimento de alimentación (PAC) consistía en un depósito de vidrio de 14 litros y una bomba centrífuga de circulación lwaki. La presión de entrada, el flujo, la temperatura, el pH y la conductividad de la solución se controlaron durante todo el ciclo.

El bucle de recepción consistía en un depósito de vidrio de 14 litros y una bomba centrífuga de circulación lwaki. La presión de entrada, el pH y la temperatura de esta solución también se controlaron durante todo el ciclo. El bucle de lavado de electrodos consistía en un depósito de polipropileno de 15 litros y una bomba centrífuga de circulación lwaki. La solución de lavado de electrodos (0,5% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se dividió en dos corrientes antes de introducirse en los compartimentos anódico y catódico. Las soluciones evacuadas de los compartimentos se recombinaron en el depósito principal.

Se suministró corriente a la pila mediante dos alimentadores Sorensen DCS 20-50 de corriente continua conectados en serie. Se tomaron determinados datos durante los ciclos (por ejemplo, corriente, pH de la solución de agotamiento y de la solución de recepción, conductividad de la solución de agotamiento, temperatura de la solución de agotamiento y de la solución de recepción, y flujo y carga pasada en la solución de agotamiento), y se extrajeron diversas muestras de cada corriente para el análisis posterior.

#### Ejemplo 1: producción de PAC de basicidad alta

Pila de electrodiálisis: Eurodia 6 (20 pares de membranas)

Temperatura 60°C

Membranas: Neosepta CMX y ASM

Materias primas: PAC al 40%, Holland Chemical PACL-300

Agotamiento: PAC al 40%

5 Solución de enriquecimiento:  $\text{CaCl}_2$ .

10 Se diluyeron 50 litros de PAC al 40% con 50 litros de agua desionizada. La solución se agitó y se calentó a  $90^\circ\text{C}$ . La solución se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora y a continuación se llenó con agua DI hasta un volumen total de 100 l (para contrarrestar la evaporación). Tras enfriar a  $60^\circ\text{C}$ , la solución resultante se suministró a la pila de electrodiálisis como solución de agotamiento, tal como se describe a continuación.

15 La solución de enriquecimiento era una solución 2 M de  $\text{CaCl}_2$  (10 litros). Los compartimentos de la solución de enriquecimiento se equiparon con un aparato que permitía la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con el fin de mantener el pH a un valor de 0,5 o mayor durante el transcurso del ciclo. La solución de agotamiento también se calentó y mantuvo a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante el transcurso del ciclo.

20 Se inició la circulación de las soluciones de enriquecimiento y de agotamiento, y se aplicó un gradiente de potencial de aproximadamente 14 voltios a la celda ( $\sim 0,4$  voltios por par de membranas). La corriente se limitó a  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Dicha corriente se mantuvo para el 60% de la carga teórica, cuando el voltaje aumentó hasta el límite de 22 V (0,8 V/celda). Este voltaje se mantuvo durante el resto de la carga teórica y la corriente disminuyó a  $35 \text{ mA/cm}^2$  al final de la etapa.

25 Al final del ciclo, la solución de agotamiento estaba comprendida por 58 litros de PAC básico al 70% y 15,4% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El análisis del calcio presente puso de manifiesto una concentración de aproximadamente 1 g/l. La solución de enriquecimiento estaba comprendida por 49 litros de  $\text{CaCl}_2$   $\sim 2$  molar. La densidad de corriente para el ciclo fue de  $46 \text{ mA/cm}^2$ , y la eficiencia de corriente fue del 61%.

### Ejemplo 2: producción de PAC de basicidad ultraalta

30 Pila de electrodiálisis: Eurodia 6 (20 pares de membranas)

Temperatura  $60^\circ\text{C}$

35 Membranas: Neosepta CMX y ASM

Materias primas:

Solución de agotamiento: PAC al 70% del ejemplo 1

40 Solución de enriquecimiento: PAC al 40% (diluido 1:1 con agua)

45 Se diluyeron 58 litros de PAC al 70% (15,4% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con 17 litros de agua; la solución agitada se calentó a  $90^\circ\text{C}$ . La solución se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora y se dejó enfriar a  $60^\circ\text{C}$  antes de suministrar la solución resultante a la pila de electrodiálisis como solución de agotamiento, tal como se describe a continuación.

En este ejemplo, la solución de enriquecimiento estaba comprendida por 23,5 litros de PAC al 40% diluido con 3 litros de agua.

50 Se inició la circulación de las soluciones de enriquecimiento y de agotamiento, y se aplicó un gradiente de potencial de 22 voltios a la celda (0,8 voltios por par de membranas). La corriente inicial fue de  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Este voltaje se mantuvo durante el resto de la etapa y la corriente disminuyó a  $9 \text{ mA/cm}^2$  al final de la etapa.

55 Al final del experimento, la solución de agotamiento estaba comprendida por 35 litros de PAC básico al 82,4% y 22,6% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El análisis del calcio puso de manifiesto una concentración de 35 ppm. La solución de enriquecimiento estaba comprendida por 60 litros de PAC básico al 12%  $\sim 0,9$  molar. La densidad de corriente promedio para el ciclo fue de  $19 \text{ mA/cm}^2$ , y la eficiencia de corriente fue del 80%.

60 El análisis llevado a cabo por un laboratorio independiente puso de manifiesto que la solución de agotamiento contenía productos con basicidad alta en una concentración de solución elevada y con una pureza elevada. Dicho laboratorio certificó una concentración de aluminio del 22,1% en peso expresada como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y una concentración de cloruro del 7,5% en peso expresada como cloruro. Estos datos corresponden a una fórmula molecular de  $\text{Al}_2(\text{OH})_{5,03}\text{Cl}_{0,97}$  (basicidad del 83,8%). La concentración de calcio fue menor de 40 ppm. Las concentraciones analizadas de antimonio, cesio, cromo, bario, bismuto, hierro, plomo, litio, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, fósforo, potasio, silicio, sodio, azufre, estaño, titanio, vanadio y cinc fueron en su totalidad inferiores a 80 ppm, lo que confirmó que el procedimiento daba lugar a material de alta pureza.

65

**Ejemplo 3: producción de PAC de basicidad ultraalta**

Pila de electrodiálisis: Eurodia 6 (15 pares de membranas)

5 Temperatura 55°C

Membranas: Neosepta CMX y AHA

Materias primas:

10

Solución de agotamiento: PAC al 70,4% (15,9% en  $Al_2O_3$ )

Solución de enriquecimiento: PAC al 70,4% (15,9% en  $Al_2O_3$ )

15 En este ejemplo, se sometieron a tratamiento térmico 21 litros de PAC básico al 70,4% (15,9% en  $Al_2O_3$ ). El procedimiento de tratamiento térmico comprendido calentar la solución agitada de PAC a 90°C y mantener dicha temperatura durante un periodo de una hora. Tras enfriar a una temperatura de 55°C, se cargaron 14,7 litros de esta solución al depósito de la pila de ED para la solución de agotamiento; 6,3 litros de esta solución se cargaron en el depósito de la pila de ED para la solución de recepción. Se aplicó un voltaje de 18 voltios a los electrodos al iniciarse la circulación de las soluciones de agotamiento y de recepción. La densidad de corriente inicial fue de 50 mA/cm<sup>2</sup>. El ciclo finalizó tras pasar 22,4 moles de carga. Se puso de manifiesto que el producto resultante era ACH (basicidad del 83,1%; 21,1% en  $Al_2O_3$ ). La eficiencia de corriente fue del 98%.

20

**Ejemplo 4: producción de PAC de basicidad alta**

25

Pila de electrodiálisis: Eurodia 6 (15 pares de membranas)

Temperatura 55°C

30 Membranas: Neosepta CMX y AHA

Materias primas:

35

Solución de agotamiento: PAC al 40%

Solución de enriquecimiento: PAC al 40%

40

En este ejemplo, se diluyeron 7,5 litros de PAC básico al 40% (17,1% en  $Al_2O_3$ ) con 6,5 litros de agua y la solución resultante se sometió a tratamiento térmico. El procedimiento de tratamiento térmico comprendió calentar la solución agitada de PAC a 90°C y mantener dicha temperatura durante un periodo de una hora. Tras enfriar a una temperatura de 55°C, esta solución se cargó en el depósito de la pila de ED para la solución de agotamiento. Se cargaron diez litros de solución de PAC al 40% en el depósito de la pila de ED para la solución de recepción. Se aplicó un voltaje de 18 voltios a los electrodos al iniciarse la circulación de las soluciones de agotamiento y de recepción. La densidad de corriente inicial fue de 50 mA/cm<sup>2</sup>. El ciclo se terminó tras pasar 32,4 moles de carga. Se puso de manifiesto que el producto resultante era PAC (basicidad del 70%). La eficiencia de corriente fue del 89,2%.

45

**Ejemplo 5: producción de PAC de basicidad ultraalta**

50

Pila de electrodiálisis: Eurodia 6 (15 pares de membranas)

Temperatura 55°C

Membranas: Neosepta CMX y AHA

55 Materias primas:

Solución de agotamiento: PAC al 40% (15,9% en  $Al_2O_3$ )

Solución de enriquecimiento: PAC al 40% (15,9% en  $Al_2O_3$ )

60

En este ejemplo, se diluyeron 7,5 litros de PAC básico al 40% con 6,5 litros de agua y la solución resultante se sometió a tratamiento térmico. El procedimiento de tratamiento térmico comprendió calentar la solución agitada de PAC a 90°C y mantener dicha temperatura durante un periodo de una hora. Tras enfriar a una temperatura de 55°C, esta solución se cargó en el depósito de la pila de ED para la solución de agotamiento. Se cargaron ocho litros de solución de PAC al 40% en el depósito de la pila de ED para la solución de recepción. Se aplicó un voltaje de 18 voltios a los electrodos al iniciarse la circulación de las soluciones de agotamiento y de recepción. En este

65

experimento, la corriente inicial se limitó con el fin de limitar la densidad de corriente inicial a  $40 \text{ mA/cm}^2$ . El ciclo se terminó tras pasar 44,8 moles de carga. Se puso de manifiesto que el producto resultante era PAC (basicidad del 80,4%). La eficiencia de corriente fue del 87%.

#### 5 **Ejemplo 6: producción de PAC de basicidad ultraalta**

Pila de electrodiálisis: Eurodia 6 (15 pares de membranas)

Temperatura  $65^\circ\text{C}$

10 Membranas: Neosepta CMX y AHA

Materias primas:

15 Solución de agotamiento: PAC al 40%

Solución de enriquecimiento: PAC al 40%

20 Tratamiento térmico de la solución de agotamiento: se diluyeron 5 litros de PAC al 40% ( $\sim 17,1\%$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con 4,3 litros de agua; la solución agitada se calentó a  $90^\circ\text{C}$ . La solución se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora y se dejó enfriar a  $65^\circ\text{C}$  antes de suministrar la solución resultante a la pila de electrodiálisis como solución de agotamiento, tal como se describe a continuación.

25 Tratamiento térmico de la solución de recepción: se calentaron 6,7 litros de PAC al 40% a  $90^\circ\text{C}$ . La solución se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora y se dejó enfriar a  $65^\circ\text{C}$  antes de suministrar la solución resultante a la pila de electrodiálisis como solución de agotamiento, tal como se describe a continuación.

30 El bucle de agotamiento de la pila de ED se cargó con 9,3 litros de la solución de agotamiento preparada tal como se ha descrito anteriormente. El bucle de agotamiento de la pila de ED se cargó con 6,7 litros de la solución de recepción preparada tal como se ha descrito anteriormente. Se inició la circulación de las soluciones de enriquecimiento y de agotamiento, y se aplicó un gradiente de potencial de  $\sim 16$  voltios a la celda (0,8 voltios por par de membranas). La corriente inicial fue de  $40 \text{ mA/cm}^2$ . La densidad de corriente se mantuvo a  $40 \text{ mA/cm}^2$  y la basicidad se aumentó al 64%. En este momento, el voltaje había aumentado a 17,99 voltios.

35 Se añadieron 7,44 litros de la solución de agotamiento preparada de forma similar a la descrita anteriormente al bucle de agotamiento. Se añadieron 4 litros de la solución de recepción preparada de forma similar a la descrita anteriormente al bucle de recepción, y se mantuvo el flujo de corriente. La adición de soluciones frescas provocó que disminuyera el voltaje y la densidad de corriente retornara al nivel de  $40 \text{ mA/cm}^2$ . Cuando la basicidad de la solución de agotamiento alcanzó  $\sim 74\%$ , la CD era de  $36 \text{ mA/cm}^2$ . El ciclo se terminó a una basicidad del 78%, y en este momento la CD era de  $34 \text{ mA/cm}^2$ . Pasaron 61,9 moles de carga durante el experimento, y la eficiencia de corriente fue del 82%.

#### **Ejemplo 7: producción de PAC de basicidad alta con electrodiálisis bipolar**

45 Pila de electrodiálisis: ESC ED-1 (5 pares de membranas)

Temperatura  $40^\circ\text{C}$

50 Membranas: Neosepta Bipolar BP-1 y AMX

Materias primas:

Solución de agotamiento: cloruro de aluminio (10,7% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

55 Solución de enriquecimiento: cloruro de potasio (2,7 molar)

60 Los ciclos experimentales de ED se llevaron a cabo en una pila de electrodiálisis ESC ED-1. La pila estaba constituida por un ánodo de titanio platinizado, un cátodo de acero inoxidable tipo 316 y una combinación de membrana permeable a aniones Neosepta AMX y membrana bipolar BP-1, tal como se muestra en la figura 6. Las juntas (1/32 pulgadas) estaban realizadas en EPDM y los espaciadores estaban realizados en polipropileno. Se dispusieron 5 pares de membranas de ED, cada una de ellas con una superficie de funcionamiento de  $0,01 \text{ m}^2$ . El compartimento de alimentación (agotamiento) estaba constituido por un depósito de vidrio de 1 litro y una bomba centrífuga de circulación Iwaki. La presión de entrada, el flujo, la temperatura, el pH y la conductividad de la solución se controlaron durante todo el ciclo.

65

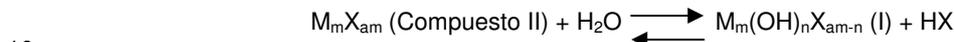
- El bucle de recepción consistía en un depósito de vidrio de 2 litros y una bomba centrífuga de circulación lwaki. La presión de entrada, el pH y la temperatura de esta solución también se controlaron durante todo el ciclo. Se utilizó solución de cloruro de potasio (2,7 M) como solución de partida en la corriente de recepción. Para mayor simplicidad, el hidróxido de potasio se añadió de forma continua a la solución de cloruro de potasio con el fin de mantener el pH a un valor superior o igual a 1 durante el experimento. La adición de hidróxido de potasio neutralizaba el ácido clorhídrico a medida que era transportado a través de las membranas hacia la corriente de enriquecimiento. Se suministró electricidad a la pila mediante un alimentador de corriente continua Hewlett Packard 6010A.
- 5
- 10 Se utilizó 1 l de cloruro de aluminio 10,7% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como solución de agotamiento. Dicha solución se cargó en el bucle de agotamiento de la pila de electrodiálisis. Se cargó cloruro de potasio (2,7 molar, 3,9 l) en el bucle de recepción de la pila de electrodiálisis. Se inició la circulación de estas soluciones a través de la pila y el voltaje se limitó con el fin de mantener una densidad de corriente menor de  $50 \text{ mA/cm}^2$ . A pesar de que el cloruro de aluminio tiene una concentración nominal de cloruro más alta que el PAC, debería presentar apareamiento iónico a una basicidad baja, dado que inicialmente se limitó la corriente. La corriente aumentó durante las primeras 3 horas hasta una basicidad del material de aproximadamente el 30%, y a continuación el voltaje empezó a disminuir cuando el material alcanzó una basicidad del 40%. El experimento se terminó cuando se alcanzó una basicidad de aproximadamente el 50%. El análisis de la solución de PAC indicó que el tratamiento de electrodiálisis produjo 890 ml de PAC con una concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del 12,0% y una basicidad del 47%. Este experimento demostró que la electrodiálisis bipolar es una ruta viable para producir PAC de basicidad alta.
- 15
- 20

## REIVINDICACIONES

1. Método para aumentar el contenido en hidróxido de los compuestos que comprenden la fórmula (I):



en la que M es un metal que experimenta la reacción:



en la que M es Al, Zr, Ti, Fe o mezclas de los mismos;

"a" es la valencia del ion metálico;

X es un anión;

$$0 < n \leq am;$$

$$m \geq 1;$$

que comprende la etapa que consiste en someter una solución de compuesto I a unas condiciones de electrodiálisis para generar HX, de manera que el contenido en hidróxido del compuesto I aumenta en comparación con el contenido en hidróxido inicial del compuesto I, a condición de que

i. se utilicen membranas permeables a cationes y membranas permeables a aniones o membranas bipolares y membranas permeables a aniones; y

ii. las corrientes de enriquecimiento y agotamiento están constituidas por compuestos de fórmula I, de manera que la concentración de HX se reduce en la solución de agotamiento, proporcionándose así el compuesto I en la corriente de agotamiento con un contenido aumentado en hidróxido en relación con el compuesto I antes del tratamiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto I inicial es recién preparado y/o se somete a tratamiento térmico antes o durante el procedimiento de electrodiálisis.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de electrodiálisis se lleva a cabo a una temperatura elevada de aproximadamente 30°C a la temperatura máxima permitida por el equipo de electrodiálisis.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de enriquecimiento es el cloruro de polialuminio con una basicidad superior a 5%.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de enriquecimiento es el cloruro de polialuminio con una basicidad superior a 10%.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de enriquecimiento del procedimiento de electrodiálisis se hace reaccionar con trihidrato de aluminio y se reutiliza en el procedimiento de electrodiálisis.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de agotamiento presenta una concentración de ion aluminio superior a 1 molar.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los productos presentan una basicidad superior a 45%, pero inferior a 65%.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los productos presentan una basicidad superior o igual a 65%.

10. Método según la reivindicación 1, en el que el producto es ACH con una relación de aluminio a cloruro comprendida entre aproximadamente 1,9:1 y aproximadamente 2,1:1.

11. Método según la reivindicación 1, en el que M es Al.

12. Método según la reivindicación 1, en el que M es Ti.

13. Método según la reivindicación 1, en el que M es Zr.

14. Método según la reivindicación 1, en el que M es Fe.

15. Método según la reivindicación 1, en el que X es un haluro.

16. Método según la reivindicación 1, en el que el haluro es el cloruro.

5 17. Método según la reivindicación 1, en el que se incorporan ion sulfato y/o ion fosfato antes, durante o después del procedimiento de electrodiálisis.

18. Método según la reivindicación 1, en el que se incorporan iones calcio u otros iones alcalinotérreos antes, durante o después del procedimiento de electrodiálisis.

10

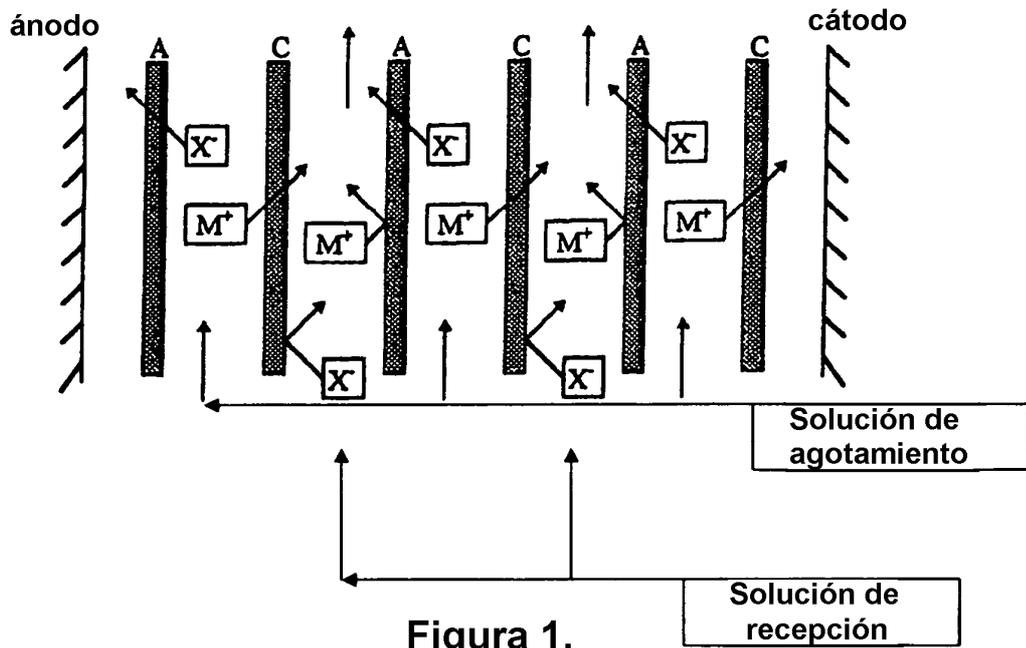


Figura 1.

Pila de electrodiálisis que muestra la eliminación de electrolito MX de la solución de agotamiento y la concentración de MX en la solución de recepción

Densidad de corriente para electrólisis de PAC a diversas temperaturas  
 EUR6C-20, (560 cm<sup>2</sup> para 20 pares de membranas), CMX, ASM

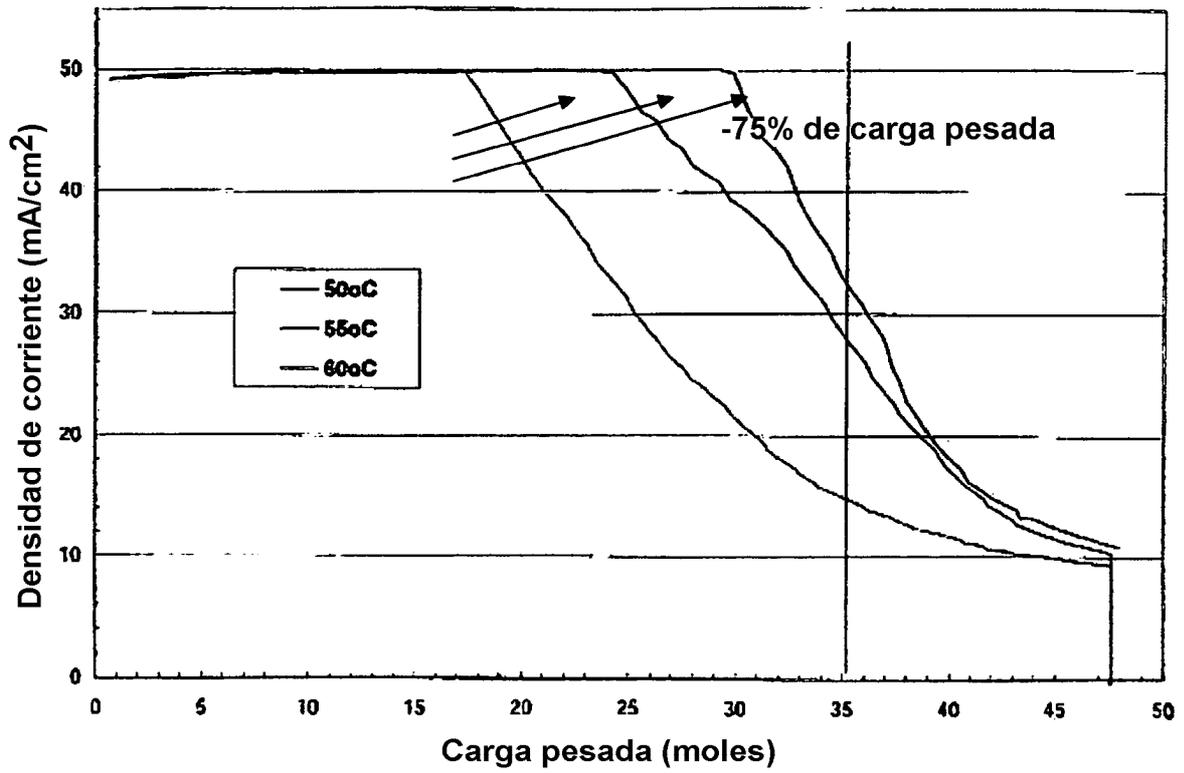


Figura 2.

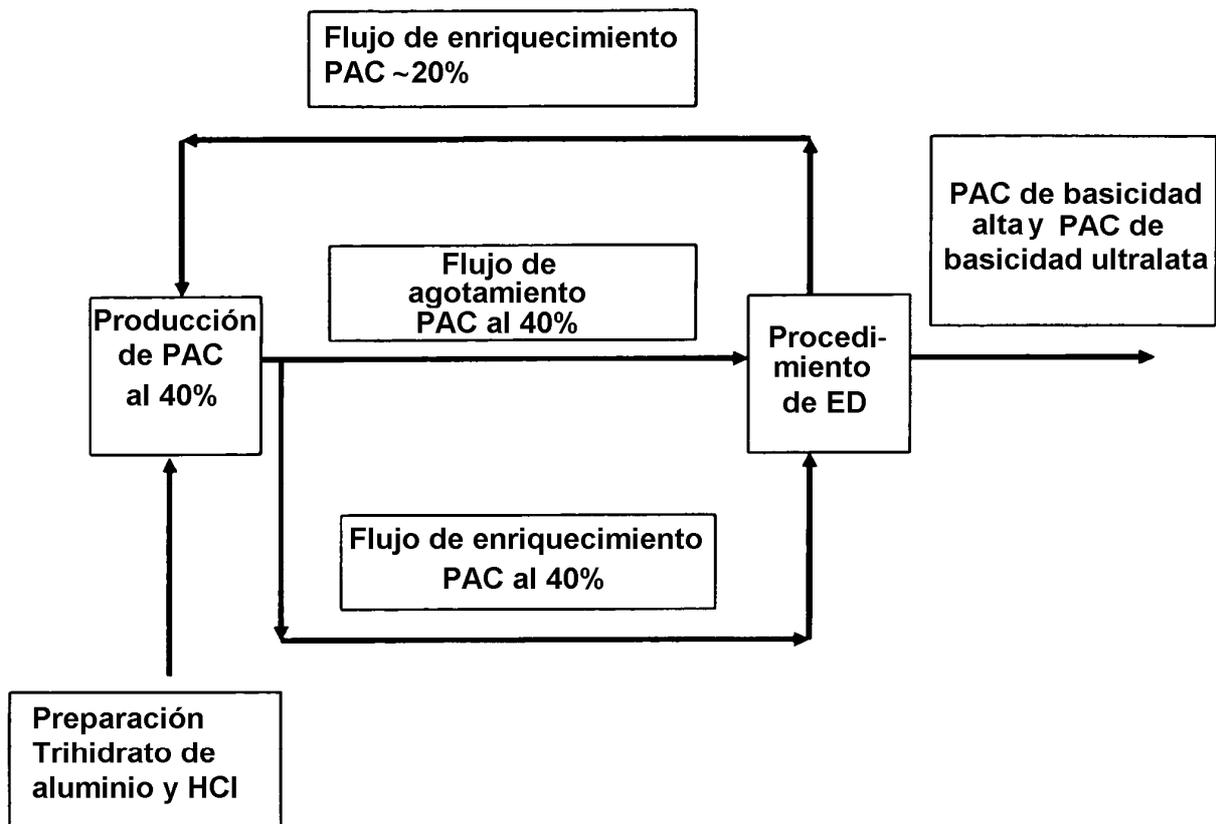


Figura 3.

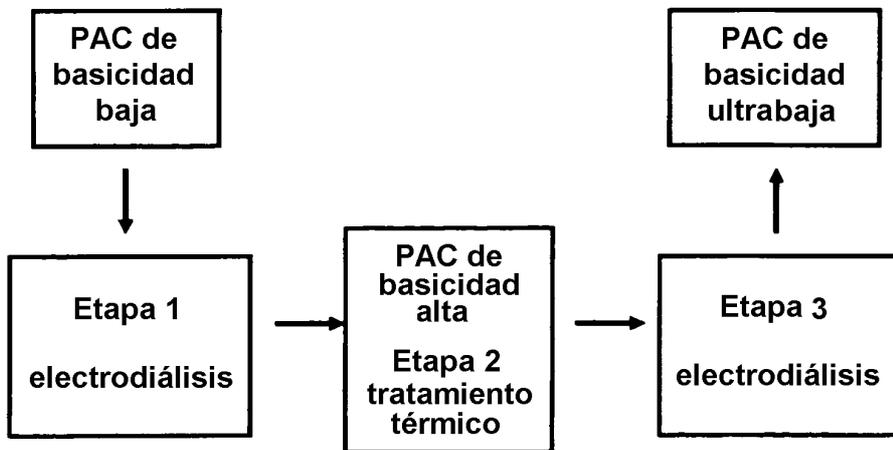
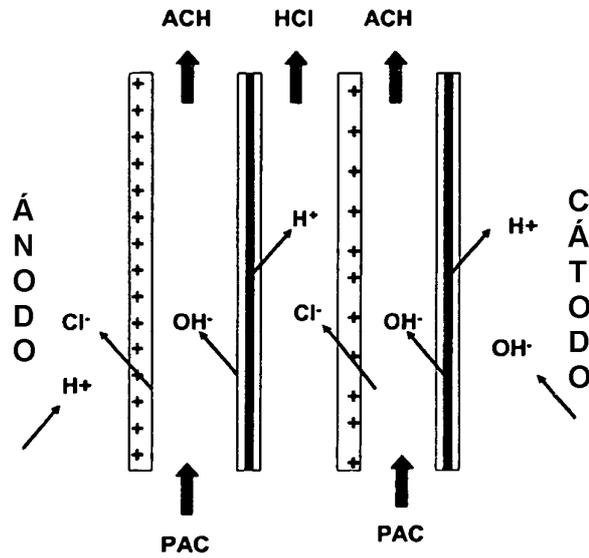


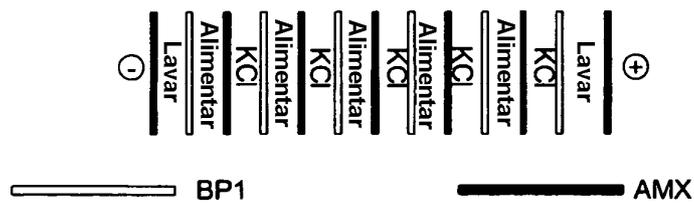
Figura 4.



**Figura 5.**

Representación esquemática de membranas bipolares para aumentar la basicidad de hidroxiclорuros metálicos polivalentes

Configuración de celdas bipolar utilizada para la producción de ACH a 40°C



**Figura 6.**

Configuración de celdas de pila de electrodiálisis bipolar