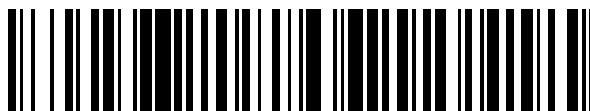


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 508 966**

51 Int. Cl.:

C01F 7/04 (2006.01)

C01F 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2007** **E 07869882 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014** **EP 2097351**

54 Título: **Método para producción mejorada de hidróxido de aluminio**

30 Prioridad:

29.12.2006 US 618451

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.10.2014

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 WEST DIEHL ROAD
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**KOUZNETSOV, DMITRI L.;
LIU, JIANJUN y
SLINKMAN, DAVID H.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 508 966 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

Método para producción mejorada de hidróxido de aluminio.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a valores mejorados de recuperación de aluminio a partir del proceso de producción de hidróxido de aluminio tal como el proceso Bayer. En particular, la invención se refiere a las composiciones y métodos que proporcionan el aumento del tamaño de partícula del producto hidróxido de aluminio sin una
10 disminución importante del rendimiento de precipitación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El hidróxido de aluminio se produce en escala industrial por métodos bien establecidos tales como el proceso Bayer. Los operadores del proceso de precipitación optimizan sus métodos a fin de producir el rendimiento máximo posible a partir de los líquidos del proceso de aluminato mientras intentan alcanzar una distribución dada del tamaño de los
15 cristales del producto hidróxido de aluminio. En la mayoría de los casos es deseable obtener un producto de tamaño de cristal relativamente grande, dado que esto es beneficioso en los pasos de proceso subsiguientes requeridos para producir aluminio metálico. La producción está limitada a menudo por las condiciones de proceso en las que se realizan la cristalización y la precipitación. Estas condiciones de proceso varían de una planta a otra e incluyen, aunque sin carácter limitante, perfiles de temperatura, carga de siembra, superficie de los cristales de siembra, purga de hidróxido de carbono o gases de chimenea, carga de líquido, pureza del líquido, y análogos.

Se han invertido grandes esfuerzos en la búsqueda de aditivos químicos y métodos que limiten los factores que afectan negativamente al tamaño de partícula y el rendimiento a fin de conseguir la recuperación económica óptima del producto hidróxido de aluminio. Uno de tales factores es la presencia de anión oxalato en el líquido de precipitación. El oxalato de sodio cristaliza y coprecipita de la solución esencialmente a lo largo de los mismos
25 perfiles de temperatura que lo hace el producto deseable hidróxido de aluminio. Si se deja sin tratar, la precipitación de oxalato da como resultado una disminución del tamaño medio de partícula y el rendimiento de producto hidróxido de aluminio por varios mecanismos. Los cristales de oxalato actúan como sitios de siembra dando como resultado la generación de cristales de hidróxido de aluminio de tamaño excesivamente pequeño durante la etapa de precipitación. Los cristales de oxalato se adhieren a las superficies del hidróxido de aluminio en crecimiento y se incorporan en los aglomerados de producto precipitados. Los aglomerados así creados se desintegran durante las etapas de lavado y calcinación que siguen. Asimismo, en ciertas condiciones, estos aglomerados crecen hasta
30 tamaños importantes (a veces mayores que 0,5 pulgadas (12,7 mm)) y se acumulan en el fondo de las vasijas de precipitación dificultando la mezclado. La eliminación de estos aglomerados da como resultado paradas para limpieza así como la pérdida de cantidades valiosas de aluminio.

Por tanto, la eliminación eficaz del oxalato del proceso es crucial para la recuperación económica de un producto hidróxido de aluminio de alta calidad.
40

El lavado con agua del hidróxido de aluminio fino para devolverlo al proceso como siembra es un método común de eliminación del oxalato. Los líquidos de precipitación sin tratar producen cristales de oxalato de sodio con morfología semejante a agujas que se incorporan en el producto hidróxido de aluminio como se ha mencionado arriba. Se sabe
45 que los modificadores del crecimiento de cristales orgánicos obligan al oxalato a cristalizar como aglomerados esféricos de tales agujas, conocidos también como "bolas de oxalato". Para el método de lavado de siembra, es deseable que estas bolas no aumenten excesivamente de tamaño a fin de que puedan disolverse eficazmente durante la duración de la etapa de lavado.

Otro método común de eliminación del oxalato es la destrucción de la corriente lateral. Este método requiere que el oxalato no cristalice durante la etapa de precipitación, sino que más bien se lleve a cabo con el líquido agotado hasta su eliminación. Corrientemente, en este método, el oxalato se elimina por precipitación en un circuito de corriente lateral, y por consiguiente, es asimismo crítico que un modificador del crecimiento de los cristales no actúe como un veneno de la precipitación de oxalato.
50

US 4.737.352 da a conocer un método y una composición para producir un cristal de trihidrato de alúmina de grano más grueso en un proceso Bayer.
55

A pesar del desarrollo mundial continuo y creciente, la demanda de la industria para la resolución económica de las necesidades del proceso arriba descritas sigue sin verse satisfecha. Un método de dicha resolución adecuado para la obtención de cristales de hidróxido de aluminio con tamaño de partícula y rendimiento incrementados, al tiempo que facilita la eliminación del oxalato es proporcionado por la presente invención.
60

SUMARIO DE LA INVENCION

Para satisfacer las necesidades de la industria arriba identificadas, se han desarrollado un método y composiciones para obtención de cristales de hidróxido de aluminio con tamaño de partícula y rendimiento incrementados, al tiempo que facilita n la eliminación del oxalato. El método se expone en la reivindicación independiente 1.

Conforme al método de la presente invención, las composiciones adecuadas se mezclan y se introducen en el proceso por inyección en línea en una cantidad eficaz para obtener los cambios deseados. Las composiciones se introducen en su forma primaria sin preparación adicional alguna o como emulsiones acuosas.

Los ingredientes principales de las composiciones adecuadas son los compuestos oligómeros o polímeros con un solo o múltiples grupos carboxílicos producidos por síntesis de enos o síntesis Diels Alder. Pueden ser adecuados tales compuestos oligómeros o polímeros, sus precursores, sales, y derivados tales como amidas, ésteres o mezclas de los mismos.

En una realización de la presente invención, el ingrediente principal se introduce puro o como una emulsión en agua preparada cuidadosamente. En otra realización, el ingrediente principal se mezcla primeramente con un vehículo aceitoso y se introduce luego en el proceso en forma pura o como una emulsión acuosa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se dan definiciones que son aplicables a los términos relevantes que se utilizan a lo largo de esta memoria descriptiva.

A: Significa la concentración de aluminio expresada como g/l Al_2O_3

C: Significa la concentración de hidróxido de sodio o de álcali cáustico expresada como g/l Na_2CO_3

S: Significa la concentración total de álcali como g/l Na_2CO_3 .

A/C: Se refiere a la ratio de alúmina a álcali cáustico

BET: Se refiere al método de Brunauer-Emmett-Teller para la determinación experimental de la superficie específica. El método emplea el análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno u otros gases en el material.

SEM: Este acrónimo significa "scanning electron microscope".

CGM: Este acrónimo significa "modificador del crecimiento de los cristales".

Producto Comercial: Describe un modificador del crecimiento de los cristales que incorpora ácidos grasos con cadenas mayores que diez carbonos. El Producto Comercial expuesto en los Ejemplos está disponible de Nalco Company, Naperville, IL como Producto Nalco Núm. 7837.

Vehículo de aceite: Describe un líquido hidrófobo que puede estar constituido por los compuestos alifáticos o aromáticos tales como aceites parafínicos, aceites nafténicos, o fuel-óleos.

Asimismo, los fondos o materiales residuales de desecho remanentes de la producción de alcoholes alifáticos representan un líquido hidrófobo adecuado. El material residual preferido es el residuo de destilación de alcoholes C_{10} que tiene un punto de ebullición de aproximadamente $250^{\circ}C$ ($482^{\circ}F$). Es de color amarillo claro a pardo amarillento y tiene una densidad relativa de aproximadamente 0,862, un número de OH- aproximado 90, número SAP aproximado 50, porcentaje en peso del grupo acético aproximado 0,07 y grupo carbonilo aproximado /0,5. Químicamente, el mismo está constituido por 57-73% en peso de alcoholes C_{10} - C_{22} primarios de cadena ramificada (clasificados como alcoholes grasos) y 29-41% en peso de ésteres y éteres mixtos de cadena larga (ésteres C_{18} - C_{33} ; éteres C_{18} - C_{22}).

Los materiales adecuados como vehículo de aceite pueden utilizarse en estado puro o con una mixtura de cualquier proporción. El vehículo de aceite precisa únicamente ser un disolvente del ácido graso y tener un punto de ebullición superior con toda seguridad a la temperatura del líquido caliente de aluminato que se somete a precipitación (aproximadamente $80^{\circ}C$, $176^{\circ}F$).

Ratio de porcentaje en peso: La fracción total en peso de un reactivo contenida en 100 gramos de la composición o mixtura. La fracción correspondiente del otro componente es la última restada de 100.

Aumento porcentual (%) sobre el tamaño de partícula del cuantil de control: La distribución de tamaños de partícula viene dada convencionalmente por las tres cantidades, $d(0,1)$, $d(0,5)$ y $d(0,9)$. Así, 10%, 50% y 90%,

respectivamente del volumen (o masa) total de las partículas es menor que el tamaño dado en las tablas. El porcentaje (%) de aumento sobre el tamaño de la partícula del cuantil de control es la diferencia entre los tamaños de partícula de los cuantiles obtenidos en los tests con un CGM y control divididos por el tamaño de partícula del cuantil de control.

5 Cantidad eficaz: Se considera como cantidad eficaz cualquier dosis de cualquier aditivo que proporciona un aumento en uno de los tres cuantiles cuando se compara con una muestra de control sin dosificar.

10 Rendimiento aumentado de producto: Describe cuándo se consigue un contenido sólido mayor de hidróxido de aluminio en la vasija de precipitación. Esto viene indicado generalmente por una concentración menor de hidróxido de aluminio en el líquido de la vasija correspondiente.

15 Líquido de precipitación: Se refiere a líquido que contiene aluminato en un paso de precipitación de hidróxido de aluminio de un proceso de producción de alúmina. Puede hacerse referencia al líquido de aluminato como varios términos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, líquido de impregnación, líquido fresco, y alimentación de precipitación de hidróxido de aluminio. El proceso Bayer es un ejemplo de un proceso de producción de alúmina.

20 El término líquido de precipitación puede incluir también la solución de aluminato dirigida a la descomposición en un proceso de sinterización-carbonatación o proceso combinado de sinterización Bayer como se ilustra por los métodos bien conocidos para los expertos en la técnica que se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Pat. Núms. 4.256.709 y 3.642.437 y las Patentes RU. Núms. 2.184.703, 2.257.347, y 2.181.695, que se incorporan en esta memoria por referencia.

25 Como se describe en la Patente U.S. Núm. 4.737.352, asignada a Nalco, la invención no se ve afectada en la práctica por las diferentes técnicas de precipitación patentadas que implican parámetros de proceso patentados. Esto tiene una gran importancia dado que establece que, con indiferencia de los parámetros de proceso patentados mantenidos en el tanque de precipitación, la presente invención para la práctica real requiere únicamente la mezcla y inyección en línea del tratamiento propuesto.

30 Líquido de alimentación de la precipitación: Se refiere al líquido de precipitación que fluye a un precipitador de un proceso de precipitación de hidróxido de aluminio.

35 Líquido de precipitación caliente: Cualquier líquido dentro del proceso de producción de hidróxido de aluminio que tenga un nivel de alcalinidad libre superior a 50 g/l de Na_2CO_3 y una temperatura superior a la del ambiente o 25°C.

40 Líquido agotado: Describe el líquido resultante de la eliminación de cantidades valiosas de aluminio precipitado, tal como el líquido agotado después de la etapa de clasificación final que se devuelve a la digestión en el proceso Bayer.

El tratamiento CGM de la presente invención incorpora los productos de la síntesis eno o Diels-Alder derivados de sustratos orgánicos de origen natural y sintético. Así pues, los materiales adecuados se pueden preparar por reacción de

45 A1: Ácidos policarboxílicos insaturados, sus precursores, sales, amidas, ésteres o mezclas de los mismos con al menos uno de los siguientes:

A2: Ácidos grasos y ésteres de los mismos de origen natural o sintético con inclusión de aceites triglicéridos.

50 A3: Poliolefinas con un peso molecular comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000 Daltons.

55 Los ácidos policarboxílicos adecuados (A1) pueden contener al menos dos átomos de hidrógeno reemplazables por molécula. Los ácidos policarboxílicos insaturados preferibles son ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido aconítico y ácido itacónico, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, sus precursores, sales, amidas, ésteres o mezclas de los mismos.

60 Los ácidos grasos (A2) pueden incluir ácidos grasos insaturados C6-C24 con una cadena de carbonos lineal o ramificada. Son particularmente preferibles los ácidos palmitoleico, oleico, linoleico, linoléico, ricinoleico, eleosteárico, docoxahexaenoico, eicosapentanoico, y análogos. Puede utilizarse cualquier combinación de los ácidos monobásicos insaturados arriba enumerados. En la síntesis de los presentes materiales, los ácidos grasos pueden utilizarse también como sus ésteres con alcoholes C1-C4, con inclusión pero sin carácter limitante de éster metílico o ésteres etílicos.

Adicionalmente, pueden utilizarse ésteres naturales de los ácidos grasos como la Sustancia Reaccionante A2, que incluyen aceites triglicéridos brutos procesados de origen vegetal o animal tales como aceite de soja, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado, aceite de maíz, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de canola, aceites de pescado, aceite de manteca de cerdo, aceite de carne de vacuno, aceite de oiticica, aceite de tung, y taloil, o sus combinaciones. La utilidad de los ácidos y aceites grasos está relacionada directamente con la densidad de enlaces dobles en las cadenas de ácidos grasos. Los aceites procesados adecuados pueden ser los procesados por medio de refinado, polimerización térmica, isomerización-conjugación, ebullición, soplado, epoxidación, deshidratación, copolimerización con monómeros etilénicos seleccionados pero sin carácter limitante del grupo de acrilato, metacrilato, estireno, acrilamida, acrilonitrilo, ésteres vinil-carboxilato y haluros de vinilo, mezclas de los mismos, y sales de los mismos. En una realización ilustrativa, los aceites adecuados pueden ser los aceites brutos y refinados disponibles, por ejemplo, de Archer Daniels Midland Company, Decatur, IL, EE.UU.; soplados, polimerizados por calentamiento en ausencia de aire, y aceites vegetales hervidos disponibles, por ejemplo, de Cargill Inc., MN, EE.UU.; aceites epoxidados disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Vikoflex® de ATOFINA Chemicals, Inc., PA, EE.UU.; aceite de ricino deshidratado disponible, por ejemplo, bajo el nombre comercial Castung de G.R. O'Shea Company, IL, EE.UU.; aceite de soja acrilado disponible, por ejemplo, de Sartomer Company, PA, EE.UU.

Una realización ilustrativa de la presente invención contempla el uso de compuestos CGM producidos por la reacción de anhídrido maleico con ácidos grasos insaturados o ésteres de los mismos con inclusión de aceites triglicéridos de origen vegetal y animal. Es bien sabido por los expertos en la técnica que dicha reacción de maleinización forma un producto de condensación en presencia de calor y/o presión. Dependiendo de la cantidad del anhídrido que interviene en la reacción, la maleinización puede transcurrir en varios pasos. La adición del primer mol de anhídrido puede transcurrir por una reacción de "eno", que puede dar como resultado la adición de un grupo anhídrido succínico a la funcionalidad alílica de la cadena grasa. Para los aceites (y ácidos grasos) que tienen más de un enlace doble en las cadenas gradas, tales como aceite de linaza o aceite de soja, el primer paso puede ir seguido por transposición de los enlaces dobles de la cadena grasa a un sistema conjugado y adición del segundo mol del anhídrido por reacción Diels-Alder.

Adicionalmente, las temperaturas elevadas pueden causar también una reacción intermolecular e intramolecular eno directa y reacciones Diels-Alder entre las cadenas de ácido graso de los aceites triglicéridos, que son particularmente conocidas para aceites naturales ricos en cadenas de carbono poliinsaturadas tales como los aceites de linaza, tung, y de pescado. Tales reacciones eno y Diels-Alder pueden reticular ulteriormente los fragmentos de ácidos grasos insaturados formando anillos saturados o insaturados de 5 ó 6 átomos, lo que mejora claramente la eficiencia CGM de los presentes materiales.

Los productos de reacción así obtenidos pueden reticularse ulteriormente para crear especies de mayor peso molecular útiles en la presente invención. Dicha reticulación puede realizarse por la esterificación de las funcionalidades anhídrido con polioles. Para este propósito, pueden ser utilizados por los expertos en la técnica mono-, di-, y tri-glicerol, pentaeritritol, sorbitol, poli(alcohol vinílico), alfa-metil-O-glucosido y poli(alcohol alílico). Los polioles útiles pueden ser glicoles bifuncionales o poli(alquilen)-glicoles derivados de al menos una unidad seleccionada, pero sin carácter limitante, del grupo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, y óxido de hexileno.

Si se someten a hidrólisis alcalina, los materiales CGM producidos por el método arriba descrito generan desde aproximadamente 50% a 90% de las especies que tienen un peso molecular medio de 500 a 10.000 Daltons y desde aproximadamente 10% a 50% de las especies con un peso molecular comprendido en el intervalo de 10.000 a 100.000 Daltons como se determina por cromatografía de permeación de gel.

En otra realización de la presente invención, los materiales CGM adecuados pueden producirse por reacción de ácidos policarboxílicos insaturados A1 con polímeros olefínicos (A3).

Los polímeros olefínicos adecuados son usualmente los preparados por polimerización de olefinas que contienen hasta 7 átomos de carbono. Pueden utilizarse polímeros derivados tanto de monoolefinas como de diolefinas. Monoolefinas adecuadas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno y los pentenos, hexenos y heptenos (incluidos todos los isómeros). Las diolefinas pueden ser conjugadas o no conjugadas; diolefinas conjugadas adecuadas incluyen butadienos, isopreno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno, y diolefinas no conjugadas adecuadas incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno y 1,5-hexadieno.

Los polímeros olefínicos preferidos son los derivados de monoolefinas, especialmente mono-1-olefinas y más especialmente mono-1-olefinas C2-6 tales como etileno, propileno y los butenos. Son adecuados homopolímeros e interpolímeros, y los interpolímeros pueden ser interpolímeros de cadena ordinaria o interpolímeros de injerto. Los polímeros preferidos son homopolímeros e interpolímeros derivados de mezclas de monómeros que difieren en tamaño por al menos aproximadamente dos átomos de carbono, tales como interpolímeros etileno-propileno y los polibutenos descritos con mayor detalle más adelante en esta memoria.

Los polímeros olefínicos adecuados pueden contener proporciones menores de átomos de carbono alicíclicos o aromáticos que pueden derivarse de monómeros tales como ciclopenteno, ciclohexeno, metileno-ciclopenteno, metileno-ciclohexeno, 1,3-ciclohexadieno, norborneno, norbornadieno, ciclopentadieno, estireno y α -metilestireno.

5 El polímero olefínico contiene por lo general aproximadamente 30-300 y con preferencia aproximadamente 50-250 átomos de carbono. El peso molecular medio numérico del polímero, como se determina por cromatografía de permeación de gel es por lo general aproximadamente 420-10.000, en especial aproximadamente 700-5.000 y de modo más especial aproximadamente 750-3.000.

10 Una clase particularmente preferida de polímeros olefínicos comprende los polibutenos, que se preparan por polimerización de uno o más de 1-buteno, 2-buteno e isobuteno. Son especialmente deseables polibutenos que contienen una proporción sustancial de unidades derivadas de isobuteno. El polibuteno puede contener cantidades menores de butadieno que pueden incorporarse o no en el polímero. En la mayoría de los casos, las unidades isobuteno constituyen 80%, con preferencia al menos 90%, de las unidades en el polímero. Estos polibutenos son
15 materiales comerciales disponibles fácilmente.

Los materiales preferibles producidos utilizando polímeros olefínicos (A3) son anhídridos poliisobutenil-succínicos (PIBSA) como se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 3.445.386, 3.912.764, 4.110.349, y 5.041.622
20 incorporadas por referencia en esta memoria. Tales materiales, por ejemplo, derivados de polibutenos de peso molecular 1000 y 1300 están disponibles de la Chevron Oronite Company, TX, bajo los nombres comerciales OLOA 15500 y OLOA 15667, respectivamente. Materiales PIBSA adecuados están disponibles también de la Lubrizol Corporation, OH, bajo los nombres comerciales Addconate H, Addconate S, Lubrizol 5620, y otros.

En una realización de la presente invención, el producto CGM se puede preparar como una solución de los
25 productos de reacción arriba descritos en un vehículo aceitoso. Por ejemplo, un vehículo adecuado es el aceite parafínico disponible de Exxon Mobil Corporation bajo el nombre comercial Escaid 110.

En otra realización, el tratamiento CGM mejorado se puede preparar como emulsión de agua en aceite o de aceite
30 en agua. Se prefieren las formulaciones CGM preparadas como microemulsiones.

Las microemulsiones son significativamente diferentes en estructura de las emulsiones regulares. Las emulsiones
regulares están constituidas por gotitas separadas de aceite en agua o gotitas de agua en aceite con una transición brusca entre ambas fases. Las microemulsiones tienen un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 10 a
35 600 nm, de tal modo que aparecen como formulaciones monofásicas claras u opalescentes.

A diferencia de las emulsiones regulares, las microemulsiones son termodinámicamente estables. Esto significa que
se forman espontáneamente microemulsiones cuando los componentes se ponen en contacto y se mantienen estables con tal que los componentes permanezcan intactos. Así pues, su fabricación puede reducirse a simple
40 batido sin necesidad de mezcladura de alta energía costosa. Asimismo, las microemulsiones no son propensas a separación o sedimentación, lo que da como resultado su estabilidad de almacenamiento a largo plazo. Únicamente se requiere mezcladura suave para restablecer las microemulsiones después de su congelación o exposición a temperatura elevada.

El modificador del crecimiento de los cristales emulsionado puede introducirse en el líquido de precipitación por
45 diversas rutas. En una realización, el modificador del crecimiento de los cristales emulsionados se añade al líquido de precipitación en los pasos siguientes de un proceso Bayer: a) a un líquido de alimentación por precipitación, b) a una suspensión de siembra, c) directamente a un tanque de precipitación, y d) en una combinación de los mismos.

El modificador del crecimiento de los cristales emulsionado puede añadirse al líquido de precipitación por diversos
50 modos de adición. La inyección en línea del modificador del crecimiento de los cristales emulsionado es un modo de adición.

La cantidad de modificador del crecimiento de los cristales requerida para producir un efecto deseable depende de
los parámetros del proceso de precipitación. En la mayoría de los casos, esta cantidad está determinada por la
55 superficie específica de los sólidos de alúmina hidratada disponibles en el líquido de precipitación. Los sólidos comprenden el hidróxido de aluminio introducido como siembra u originado como cristales nuevos o aglomerados durante la descomposición del líquido de precipitación. La cantidad adecuada de modificador del crecimiento de los cristales puede estar comprendida entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 30 mg por metro cuadrado del área de siembra de hidróxido de aluminio disponible, y con preferencia, desde aproximadamente 0,1 a
60 aproximadamente 15 mg por metro cuadrado. Corrientemente pueden utilizarse menos de aproximadamente 8 mg/m² de CGM.

En el caso de que no pueda determinarse fiablemente el área de hidróxido de aluminio disponible, los operadores de
la precipitación pueden dosificar el modificador del crecimiento de los cristales por el volumen. En este caso, la
65 cantidad de modificador del crecimiento de los cristales puede variar desde aproximadamente 0,01 a

aproximadamente 400 mg/litro de líquido de precipitación, con preferencia desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 mg/litro de líquido de precipitación. Corrientemente pueden utilizarse menos de aproximadamente 100 mg/litro de CGM.

5 La adición del producto modificador del crecimiento de los cristales al líquido de precipitación reduce el porcentaje de finos de cristales de trihidrato de alúmina formados en el proceso Bayer sustancialmente sin disminución alguna en el rendimiento global del producto y por tanto aumenta el rendimiento de cristales de trihidrato de alúmina del tamaño de partícula óptimo para la producción de aluminio metálico.

10 En una realización, la adición del modificador del crecimiento de los cristales emulsionado da como resultado que al menos la mitad de los cristales recuperados en peso excedan de 325 mallas (44-55 micrómetros).

15 La adición de modificador del crecimiento de los cristales proporciona también un proceso de producción de hidróxido de aluminio más eficaz en que el rendimiento de partículas de trihidrato de aluminio más gruesas se incrementa, y la separación y recogida del trihidrato de aluminio del líquido alcalino se mejora.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ayudar a la comprensión de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma.

20 **EJEMPLOS**

Lo que antecede puede comprenderse mejor por referencia a los ejemplos siguientes, que tienen por objeto ilustrar métodos para realización de la invención y no deben entenderse como limitantes del alcance de la invención.

25 Procedimiento del Test de Precipitación: Cada serie de test se realizó utilizando líquido de impregnación fresco, obtenido de la reconstitución del líquido agotado de la planta. Un peso deseado de líquido agotado se midió en un vaso de precipitados de acero inoxidable y el volumen se redujo por evaporación hasta aproximadamente 30%. Se añadió a esto un peso ajustado de hidróxido de aluminio y la mezcla se agitó hasta que se disolvió. Se retiró esta solución de la planta caliente y se puso sobre una balanza de pesada y se añadió agua desionizada hasta que se alcanzó un peso deseado. El líquido de impregnación se filtró para eliminar cualquier material insoluble.

30 Todos los tests de precipitación se realizaron en botellas Nalgene® de 250 ml que se hacían dar vueltas de un extremo a otro, a 10 rpm, en un baño de agua Intronicos con control de temperatura. El líquido de impregnación que tenía una densidad de 1,30 kg/l (~ 72°C) se introdujo en las botellas por pesada (960 ml = 360,0 g), para mejora de la precisión. El aditivo se dosificó, con respecto a la superficie específica total de los cristales de siembra (mg/m²), hasta la tapa de las botellas apropiadas utilizando una microjeringa, y las botellas se pusieron luego en el baño rotativo para equilibración a 72°C (20 minutos). Después de equilibración, se retiraron las botellas, se cargaron rápidamente con la cantidad requerida de siembra (50 g/l, basada en volumen de líquido) y se devolvieron inmediatamente al baño de agua. La temperatura del baño de agua se ajustó a 72°C. Las botellas se hicieron girar a lo largo de la noche durante 15 horas.

35 Una vez terminadas las 15 horas, se retiraron las botellas y se filtró para cada botella una muestra de 20 ml de la suspensión a través del filtro de jeringa y se sometió para análisis del líquido. Para evitar cualquier precipitación adicional, se añadieron 10 ml de una solución de gluconato de sodio (400 g/l) a la suspensión remanente y se mezcló bien. Se recogieron los sólidos por filtración a vacío y se lavaron concienzudamente con agua desionizada caliente después de lo cual se secaron a 103°C. La distribución de tamaños de partícula y el área de la superficie específica se determinaron en un Malvern Particle Sizer, que es bien conocido en la técnica. La distribución de tamaños de partícula viene dada convenientemente por tres cantidades, d(0,1), d(0,5) y d(0,9). Estas representan el tamaño de partícula para el cual el volumen (o masa) de partículas totales es menor que aproximadamente 10%, 50% y 90% respectivamente.

40 **EJEMPLO 1**

Se condujeron los tests siguientes para soportar la contención de que el empleo de los productos arriba descritos de síntesis eno y Diels-Alder da como resultado las composiciones CGM con eficiencia superior. Los tests utilizaban el procedimiento de precipitación que se ha descrito arriba.

55 El líquido verde con ratio A/C = 0,66 ~ 0,70 se reconstituyó a partir del líquido agotado. La temperatura de precipitación era 62°C, el tiempo de mantenimiento 15 horas, y la carga de siembra 50 g/l. La siembra era el trihidrato de alúmina C31 con superficie específica BET de 0,38 m²/g obtenido de Alcoa Inc.

60 La composición CGM siguiente (Composición 1) se preparó con una solución al 15% de un polímero derivado de aceite de linaza en disolvente parafínico al 35% disponible de Exxon Mobil Corporation bajo el nombre comercial Escair 110. El polímero derivado de aceite de linaza se preparó por polimerización en caliente de aceite de linaza en presencia de anhídrido maleico en condiciones deficientes en oxígeno con reticulación ulterior utilizando

pentaeritritol. Sin embargo, la reticulación utilizando pentaeritritol puede ser opcional. La condición deficiente en oxígeno se refiere a una condición en la que el oxígeno está presente en menos de aproximadamente 20% del ambiente en el cual ocurre la polimerización, con inclusión de todos los valores e intervalos comprendidos entre ellos, v.g., 10%, 5%, etc.

5 La Tabla 1 compara la eficiencia de la Composición 1 frente al control (sin CGM) y el producto comercial arriba descrito. Los productos CGM se testaron utilizando operaciones por duplicado a la dosis igual de 3 mg/m² de superficie de siembra (60 ppm frente a líquido fresco).

10 **Tabla 1:** Efectos de Engrosamiento del Producto Comercial y la Composición 1 Comparados

Ejemplo	Dosis (mg/m ²)	Tamaño de Partícula del Cuantil, µm			% Aumento en el Valor Medio del Tamaño de Partícula del Cuantil de Control		
		d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Control 1	-	48,2	77,6	123,5			
Control 2	-	48,6	78,3	125,0			
Promedio	-	48,4	78,0	124,3			
Producto comercial	3	53,6	86,0	136,5			
Producto co-comercial	3	52,6	84,4	134,1			
Promedio	3	53,1	85,2	135,3	9,7	9,2	8,8
Composición 1	3	54,1	87,5	140,0			
Composición 1	3	54,3	87,7	140,3			
Promedio	3	54,2	87,6	140,2	12,0	12,3	12,8

EJEMPLO 2

15 Las composiciones CGM que siguen se testaron en las mismas condiciones que el ejemplo anterior, pero se prepararon utilizando el líquido agotado procedente de una planta diferente.

Composición 2 (microemulsión) constituida por

20 10% de aceite de linaza polimerizado por calentamiento y por reacción con anhídrido maleico, 5% de mezcla de ácidos grasos C8-10, 30% de emulsionante de alcohol C14-C18 etoxilado-propoxilado, 2% de mezcla de polipropilenglicol con un peso molecular dentro del intervalo de 100 a 1500 Daltons y 53% de agua.

Composición 3 (microemulsión) constituida por

25 10% de aceite de linaza polimerizado por calentamiento y por reacción con anhídrido maleico, 5% de mezcla de ácidos grasos C8-10, 20% de emulsionante de alcohol C14-C18 etoxilado-propoxilado, 10% de residuo de destilación de alcohol C10, 2% de mezcla de polipropilenglicol con un peso molecular dentro del intervalo de 100 a 1500 Daltons y 53% de agua.

Composición 4 (microemulsión) constituida por

30 10% de aceite de linaza polimerizado por calentamiento y por reacción con anhídrido maleico, 5% de mezcla de ácidos grasos C8-10, 20% de emulsionante de alcohol C14-C18 etoxilado-propoxilado, 10% de aceite parafínico (fluido alifático desaromatizado), 2% de mezcla de polipropilenglicol con un peso molecular dentro del intervalo de 100 a 1500 Daltons y 53% de agua.

Tabla 2: Efecto de Engrosamiento del Producto Comercial y las Composiciones 2 y 3 Comparadas

Ejemplo	Dosis (mg/m ²)	Tamaño de Partícula del Cuantil, µm			% Aumento en el Valor Medio de Tamaño de Partícula del Cuantil de Control		
		d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Control 1	-	42,3	70,8	113,7			
Control 2	-	43,2	69,5	113,9			
Promedio	-	42,7	70,1	113,8			
Producto comercial	co-3	48,5	77,2	121,5			
Producto comercial	co-3	48,8	77,9	123,3			
Promedio	3	48,7	77,6	122,4	14,1	10,7	7,6
Composición 2	3	49,0	77,9	122,9			
Composición 2	3	50,6	80,7	127,6			
Promedio	3	49,8	79,3	125,3	16,6	13,1	10,1
Composición 3	3	49,6	78,6	123,4			
Composición 3	3	48,5	77,1	124,4			
Promedio	3	49,1	77,9	123,9	15,0	11,1	8,9
Composición 4	3	49,4	78,4	123,4			
Composición 4	3	50,0	79,5	125,3			
Promedio	3	49,7	79,0	124,4	16,4	12,7	9,3

EJEMPLO 3

5 Las composiciones CGM que siguen se testaron en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior, pero se prepararon utilizando el líquido agotado procedente de otra planta.

Composición 5

10 15% de anhídrido poliisobutil-succínico y 85% de aceite mineral de foca.

Como se muestra en la Tabla 1, la Composición 5 proporciona mayor engrosamiento del hidróxido de aluminio precipitado que el Producto Comercial existente.

Tabla 3: Efecto de Engrosamiento del Producto Comercial y la Composición 5 Comparados.

Ejemplo	Dosis (mg/m ²)	Tamaño de Partícula del Cuantil, µm			% Aumento en el Valor Medio de Tamaño de Partícula del Cuantil de Control		
		d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Control 1	-	43,0	72,9	118,3			
Control 2	-	43,5	73,0	120,6			
Promedio	-	43,3	73,0	120,5			
Producto comercial	co-3	46,5	77,1	124,6			
Producto comercial	co-3	46,3	76,9	126,7			
Promedio	3	46,4	77,0	125,9	7,2	5,5	4,5

Ejemplo	Dosis (mg/m ²)	Tamaño de Partícula del Cuantil, µm			% Aumento en el Valor Medio de Tamaño de Partícula del Cuantil de Control		
		d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Composición 5	3	48,0	79,1	128,6			
Composición 5	3	47,8	80,2	130,2			
Promedio	3	47,9	79,7	129,4	10,6	9,2	7,4

EJEMPLO 4

5 Se examinó el efecto de las presentes composiciones CGM sobre la estabilidad del oxalato utilizando los tests de concentración crítica de oxalato (punto de rotura). Todos estos test se llevaron a cabo con botellas Nalgene® de 250 ml que giraban de un extremo a otro en un baño de agua Intronic de temperatura controlada. Típicamente, se utilizaron 8 botellas para cada condición. Cada botella se llenó con 200 ml de líquido de precipitación caliente y CGM (sobre la etapa, en caso requerido), cargado con 10 gramos de siembra (hidróxido de aluminio estándar Alcoa C31 mezclado con 0,05% de polvo de oxalato), y se mezcló suficientemente. Después de mantenerse en rotación en el 10 baño de agua durante 30 minutos a 70°C, se retiraron las botellas, se aditivaron rápidamente con cantidades diferentes de solución concentrada de oxalato (30 g/l de oxalato de sodio) y se devolvieron al baño de agua. Las concentraciones totales de oxalato alcanzadas en el líquido oscilaban desde 0 a 5 g/l. Después de mantenimiento en el baño de agua durante 17 horas a 64°C, se tomó una muestra de 10 ml del sobrenadante de la suspensión de cada botella con un filtro de jeringa (0,45 µm) para el análisis de oxalato utilizando cromatografía iónica. A partir del 15 análisis de oxalato del líquido agotado y el líquido final, y del oxalato añadido como aditivo, se determinó la concentración mínima de oxalato en el líquido inicial a la que comienza a precipitar el oxalato como el "punto de rotura" para oxalato.

20 Los efectos del Producto Comercial y las Composiciones 1 y 5 sobre la concentración crítica de oxalato (COC) se comparan en la Tabla 4. Las CGMs se dosifican a 3 mg/m² de superficie de siembra. Los resultados demuestran que el Producto Comercial y la Composición 2 estabilizan el oxalato (aumento de la concentración del punto de rotura). Por el contrario, la Composición 5 no estabiliza el oxalato (no cambia la concentración del punto de rotura de oxalato frente al test en blanco).

25 **Tabla 4.** Efecto del Producto Comercial y las Composiciones 1 y 5 sobre la Estabilidad del Oxalato (Datos del Punto de Rotura)

Tratamiento	Punto de Rotura Estimado (g/L oxalato)
Blanco	4,27
Producto comercial	4,45
Composición 1	4,52
Composición 5	4,27

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar hidróxido de aluminio a partir de un líquido de precipitación que comprende lo siguiente:
- 5 (i) añadir al líquido de precipitación una composición modificadora del crecimiento de los cristales constituida por un producto de reacción eno o Diels-Alder de A1 con A2 o A3 en donde: A1 es ácidos policarboxílicos insaturados, sus precursores, sales, amidas, ésteres o mezclas de los mismos; A2 es ácidos grasos y ésteres de los mismos de origen natural o sintético con inclusión de aceites triglicéridos; y A3 es poliolefinas con un peso molecular comprendido en el intervalo de 400 a 10.000 Daltons;
- 10 (ii) distribución de la composición modificadora del crecimiento de los cristales a través del líquido de precipitación; y
- 15 (iii) precipitación de los aglomerados cristalinos del líquido.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales incluye adicionalmente un diluyente.
- 20 3. El método de la reivindicación 2, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales se añade al líquido de precipitación en una cantidad de 0,01 a 30 mg por metro cuadrado del área de siembra de hidróxido de aluminio disponible.
- 25 4. El método de la reivindicación 3, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales se utiliza en la cristalización del líquido de precipitación de un proceso Bayer.
5. El método de la reivindicación 4, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales se añade por mezcla a un líquido de precipitación en uno o cualquier combinación de lo siguiente:
- 30 (i) a un líquido de alimentación por precipitación,
- (ii) a una suspensión de siembra, y
- 35 (iii) a un tanque de precipitación.
6. El proceso de la reivindicación 2, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales se añade al líquido de precipitación como una microemulsión.
- 40 7. El método de la reivindicación 2, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales incluye adicionalmente ácidos grasos y ésteres de origen natural o sintético que incluyen aceites triglicéridos brutos y procesados.
- 45 8. El método de la reivindicación 2, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales incluye adicionalmente anhídridos poliisobutenil-succínicos con un peso molecular comprendido en el intervalo de 400 a 10.000 Daltons.
9. El método de la reivindicación 2, en donde el diluyente de la composición modificadora del crecimiento de los cristales incluye adicionalmente alcohol, agua o disolventes orgánicos miscibles con el agua.
- 50 10. El método de la reivindicación 6, en donde los disolventes orgánicos miscibles con el agua están constituidos por uno o más de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes mono- y polivalentes, ácidos carboxílicos, y mezclas de los mismos.
- 55 11. El método de la reivindicación 2, en donde el diluyente es un alcohol o poliol que contiene grupos alquilo lineales o ramificados o grupos fenilo.
12. El método de la reivindicación 2, en donde el diluyente es una cetona constituida por compuestos solubles en agua que tienen la fórmula general $RC(O)R'$, en donde R y R' son grupos alquilo.
- 60 13. El método de la reivindicación 2, en donde el diluyente es un ácido carboxílico constituido por compuestos con la fórmula RCO_2H , en donde R es un grupo alquilo C_6-C_{24} .
- 65 14. El método de la reivindicación 2, en donde el diluyente es un éster de ácido carboxílico constituido por compuestos con la fórmula $R''CO_2R$, en donde R'' es un grupo alquilo C_6-C_{24} y R es un grupo alquilo C_1-C_{12} .

15. El método de la reivindicación 2, en donde la composición modificadora del crecimiento de los cristales se distribuye en el líquido de precipitación por medio de mezcla convencional, mezcla de alta cizalladura, o mezcla ultrasónica.
- 5 16. El método de la reivindicación 15, en donde la distribución de la composición modificadora del crecimiento de los cristales comprende la adición de un agente tensioactivo iónico o no iónico a la composición modificadora del crecimiento de los cristales.
- 10 17. El método de la reivindicación 13, en donde se añade 0,001 a 50% en peso del surfactante a la composición modificadora del crecimiento de los cristales.
18. El método de la reivindicación 13, en donde se añade 1 a 20% en peso del surfactante a la composición modificadora del crecimiento de los cristales.
- 15 19. El método de la reivindicación 1, en donde 50% a 90% de la composición modificadora del crecimiento de los cristales tiene un peso molecular de 500 a 10.000 Daltons.
- 20 20. El proceso del método de la reivindicación 19, en donde la cantidad remanente de composición modificadora del crecimiento de los cristales tiene un peso molecular medio comprendido en el intervalo de 10.000 a 100.000 Daltons.