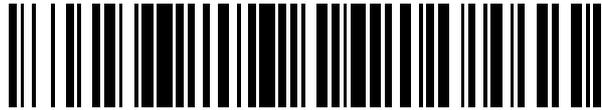


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 472**

51 Int. Cl.:

C01F 7/46 (2006.01)

C04B 35/111 (2006.01)

C04B 35/632 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2012 PCT/EP2012/053229**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013 WO13020718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2012 E 12706034 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2742001**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de óxido de aluminio altamente puro, mediante purificación de arcilla**

30 Prioridad:

08.08.2011 EP 11176813

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

27.11.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SCHREMS, MARCUS GEORG;
DÜRR, ANNA KATHARINA;
HUBER, GÜNTHER;
ZERPA UNDA, JESUS ENRIQUE;
FREITAG, KATRIN;
EICHHOLZ, CHRISTIAN y
RUSLIM, FRANKY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 691 472 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de óxido de aluminio altamente puro, mediante purificación de arcilla

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de óxido de aluminio altamente puro así como el uso del óxido de aluminio así obtenido, como se define en cada caso en las reivindicaciones.

5 El óxido de aluminio (Al_2O_3) es de por sí conocido.

El óxido de aluminio altamente puro es necesario, entre otros, para cerámicas conductoras de iones. Para ello, no se permite que el contenido de metales extraños, en particular de calcio sea mayor a 50 ppm. Incluso, se prefieren menores contenidos de calcio.

10 Las cerámicas conductoras de iones son descritas por ejemplo en J.L. Sudworth y A.R. Tilley, The Sodium Sulphur Battery, Chapman and Hall, Nueva York (1985) y son usadas entre otros, como electrolitos en celdas electroquímicas, por ejemplo como baterías eléctricas o celdas de síntesis para metales alcalinos. Dicho de modo simple, las cerámicas conductoras de iones son fabricadas por regla general como sigue: se moldean (cuerpo verde) óxido de aluminio, una fuente de metal alcalino, por regla general sal de metal alcalino y otros agregados y se sinterizan a temperatura muy alta.

15 El óxido de aluminio es obtenible incluso comercialmente, pero frecuentemente es muy costoso, de modo que es prohibitivo para una aplicación técnica. El documento JP 5-170432 (SUMITOMO) describe un procedimiento para la fabricación de un óxido de aluminio, con una baja fracción de CaO, en el cual el óxido de aluminio que fue obtenido de acuerdo con un procedimiento de Bayer y en el cual la fracción de CaO es de 120 ppm o menor, es lavado con un ácido inorgánico y filtrado. Para ello, frecuentemente ocurre que el óxido de aluminio de partícula fina se encuentra suspendido en la suspensión y se deja filtrar sólo muy lentamente, lo cual es una desventaja en un procedimiento industrial.

20

El documento US 3,104,944 describe un procedimiento para la fabricación de óxido de aluminio, en el que una sal de aluminio que contiene un contaminante iónico alcalinotérreo, a un valor ácido de pH de 4,5 a 7 es transformada en un hidrogel de hidróxido de aluminio y se extrae el metal alcalino con un ácido carboxílico sustituido con amino, se lava el hidrogel y se calcina.

25

Fue objetivo de la presente invención remediar las desventajas del estado de la técnica y poner a disposición un procedimiento que permita obtener óxido de aluminio puro a partir de arcilla con impurezas, que sea adecuado en particular para la fabricación de cerámicas conductoras de iones.

30 El objetivo fue logrado mediante el procedimiento definido en las reivindicaciones y el uso definido en las reivindicaciones.

El óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo que sirve como sustancia de partida tiene por regla general un contenido total de calcio en el intervalo de 50 a 2000 ppm, por ejemplo 200 a 1000 ppm, referido en cada caso al óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo y se entienden como ppm en peso.

35 El contenido de óxido de aluminio del óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo que sirve como sustancia de partida es usualmente de 99,5 a 99,8 % en peso, referido al óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo. Como otras impurezas en este óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo entran en consideración aún los siguientes elementos: silicio, sodio, hierro, titanio.

40 El promedio de tamaño de partícula del óxido de aluminio, alpha y/o gamma crudo, dado el caso molido, que sirve como sustancia de partida está comúnmente en el intervalo de 0,5 a 200 micrómetros, por ejemplo en 2 micrómetros.

45 El óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo que sirve como sustancia de partida, también denominado como "arcilla" y ofrecido por ejemplo como "arcilla sinteractiva" en forma comercial, con el contenido total de calcio indicado anteriormente, es mezclado en una primera etapa con una solución o suspensión acuosa que contiene los compuestos elegidos de entre el grupo de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y formadores de complejos, por ejemplo en lo cual al óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo se añade agua y uno o varios compuestos elegidos de entre el grupo de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y formadores de complejos.

Los ácidos orgánicos o inorgánicos o los formadores de complejos o toda mezcla de estos componentes, son denominados en lo sucesivo también "agente de extracción".

50 Como ácidos inorgánicos pueden usarse: ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido yodhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido fosforoso u otros ácidos inorgánicos.

Como ácidos orgánicos pueden usarse: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico así como otros ácidos orgánicos. Entre los ácidos orgánicos se prefieren ácidos que son miscibles con agua y son líquidos a temperatura ambiente. De modo particular se prefieren ácidos alifáticos de la forma RCOOH, en la que R es elegido por ejemplo de H, CH₃, CH₂CH₃.

- 5 Como formadores de complejos pueden usarse: formadores de complejos a base de ácido nitrilotriacético, formadores de complejos a base de ácido etilendiaminotetraacético, formadores de complejos a base de ácido hidroxietilendiaminotriacético, formadores de complejos a base de ácido metilglicindiacético, formadores de complejos a base de ácido dietilentriaminopentaacético. Para ello pueden usarse en cada caso los ácidos como también sus sales. Se prefieren las sales de sodio o las sales de amonio de los formadores de complejos mencionados anteriormente. De modo muy particular se prefieren las sales de sodio.

Para la ejecución del procedimiento se usan preferiblemente ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, o uno o varios de los formadores de complejos mencionados anteriormente. De modo muy particular se prefiere ácido nítrico.

- 15 Los ácidos pueden estar ya diluidos o ser añadidos en forma concentrada. Son bien adecuados los ácidos orgánicos o inorgánicos diluidos con agua o sus mezclas, cuyo contenido de agua está por ejemplo en el intervalo de 35 a 99,9 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 70 a 99,9 % en peso.

Los formadores de complejos mencionados anteriormente son usados así mismo de modo ventajoso en solución acuosa o suspensión acuosa, en las que su contenido de agua, referido a la solución o suspensión lista está, por ejemplo en el intervalo de 70 a 99,99 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 80 a 99,99 % en peso.

- 20 La mezcla del óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo que sirve como sustancia de partida, con el agente de extracción puede ocurrir en los aparatos corrientes, por ejemplo en un recipiente abierto con agitación. A la mezcla de la etapa 1 se añade preferiblemente después de un cierto tiempo, en la etapa 2 un agente auxiliar de coagulación, por ejemplo mediante agitación. Esto puede suceder en el recipiente en el que se generó la mezcla en la etapa 1 o durante la transferencia a un segundo recipiente.

- 25 Los agentes auxiliares de coagulación son básicamente conocidos. Son usualmente sustancias orgánicas con alto peso molecular, como polímeros o polielectrolitos.

El agente auxiliar de coagulación de acuerdo con la invención es un agente auxiliar de coagulación orgánico de alto peso molecular, aniónico o catiónico o no iónico (sinónimo: neutro) o una combinación de ellos.

- 30 Son ejemplos de agentes auxiliares de coagulación aniónicos de acuerdo con la invención las sales de ácido poliacrílico de metales alcalinos - como poli(acrilato de sodio) - y poli(acrilamida sustituida con grupos carboxilo).

Son ejemplos de agentes auxiliares de coagulación no iónicos de acuerdo con la invención poli(acrilamida, poli(óxido de etileno) o polimerizados de 1-vinil-2-pirrolidona, N-vinilformamida.

- 35 Son ejemplos de agentes auxiliares de coagulación catiónicos de acuerdo con la invención polietilenimina ("PEI"), sales, por ejemplo el cloruro, del poli [2-(N,N,N-trimetilamino)- etilacrilato], poli[N-dimetilaminometil] acrilamida en forma transformada en cuaternaria, polímeros de acrilamida y/o metacrilamida sustituidas en la respectiva forma de sal, polímeros de N-vinilformamida y/o vinilacetamida que se hidrolizan en álcalis o ácidos hasta dar los correspondientes polímeros de "vinilamina", polímeros de des N-vinilimidazol, y/o 2-vinilpiridina y /o 4-vinilpiridina, en cada caso en la forma de sal.

- 40 Como agentes auxiliares de coagulación de acuerdo con la invención se prefieren agentes auxiliares catiónicos o no iónicos de coagulación y una combinación de agentes de coagulación catiónicos y neutros, como se describió anteriormente en cada caso. De modo particular se prefieren agentes auxiliares de coagulación no iónicos, por ejemplo poli(acrilamida, poli(óxido de etileno) o polimerizados de 1-vinil-2-pirrolidona, N-vinilformamida.

- 45 Los agentes auxiliares de coagulación de acuerdo con la invención son descritos por ejemplo en el folleto "Sedipur® types for water treatment" de la compañía TENSID CHEMIE / BASF Group de agosto de 2002. Son ejemplos de tales agentes auxiliares de coagulación poli(acrilamida (no iónico), poli(acrilamida sustituida con grupos carboxilo (aniónico), poli(acrilamida sustituida con grupos -COR (R = O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₃Cl) (catiónico), polietilenimina (PEI), poli-DADMAC, poliaminas (véase página 7 del folleto mencionado).

- 50 En la etapa 3 se separa de la mezcla de la etapa 2 el sólido del líquido, preferiblemente mediante sedimentación, por ejemplo transfiriendo la mezcla de la etapa 2 a otro recipiente en el cual tiene lugar la sedimentación (sedimentación 1). La sedimentación tiene lugar por ejemplo en un separador gravitacional, por ejemplo un tanque de decantación. El líquido separado (agua residual 1) puede ser usado total o parcialmente nuevamente como agente de extracción, o ser descartado. En una forma preferida de realización, el líquido es retornado parcialmente

o descartado, en una forma de realización particularmente preferida el líquido es descartado.

El sólido separado es mezclado con agua en la etapa 4, por ejemplo en un recipiente abierto con agitación. Preferiblemente se le añade un agente auxiliar de coagulación, por ejemplo Sedipur®. Esto puede suceder en el recipiente con agitación, o durante la transferencia a otro recipiente. En una realización alternativa, en la etapa 4 se renuncia a la adición del agente auxiliar de coagulación.

En la etapa 5, se separa de la mezcla de la etapa 4 el sólido del líquido g, preferiblemente mediante sedimentación, por ejemplo transfiriendo la mezcla de la etapa 4 a otro recipiente, en el cual tiene lugar una sedimentación (sedimentación 2). La sedimentación tiene lugar por ejemplo en un separador gravitacional, por ejemplo un tanque de decantación. El líquido separado (agua residual 2) puede ser usado total o parcialmente de nuevo en la etapa 1, en lugar del agua o también ser descartado. En una realización preferida, el líquido es retornado parcialmente o descartado, en una realización particularmente preferida el líquido es retornado parcialmente.

Dado el caso, en una etapa 6 pueden repetirse varias veces las etapas 4 y 5, o también pueden omitirse. En una realización preferida se ejecutan en cada caso una vez las etapas 4 y 5 y no se repiten.

Las etapas 1 a 6 pueden ser ejecutadas por regla general en un intervalo de temperatura de 10 °C hasta el punto de ebullición del agente de extracción usado. Preferiblemente estas etapas son ejecutadas en un intervalo de temperatura de 15 °C a 50 °C, de modo muy particular preferiblemente estas etapas son ejecutadas en un intervalo de temperatura de 15 °C a 30 °C. Las etapas 1 a 6 pueden ser ejecutadas en un intervalo de presión de 100 mbar a 10000 mbar. La ejecución ocurre preferiblemente a presión atmosférica.

Dado el caso en una etapa 7, el sólido separado de la etapa 6 junto con el resto del agua contenida en él son secados con métodos corrientes para el secado de suspensiones inorgánicas, por ejemplo secado por atomización, y dado el caso es a continuación calcinado.

Dado el caso en una etapa 7 el sólido separado de la etapa 6 junto con el resto del agua contenida en él, son mezclados con otros ingredientes. Esta mezcla puede entonces ser molida y secada, preferiblemente secada por atomización.

Otros métodos de separación diferentes a sedimentación, para separar el sólido del líquido, como por ejemplo filtración o centrifugación, ha probado ser posibles, aunque no óptimos.

En la realización del procedimiento, en particular en su forma preferida, el agua residual que surge en el proceso de acuerdo con la invención no es tóxica ni peligrosa para el medio ambiente.

La realización del procedimiento descrito puede ocurrir de manera continua o discontinua. Una realización continua puede ocurrir mediante una cascada de recipientes con agitación.

El óxido de aluminio puro obtenible de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser usado de manera ventajosa para la fabricación artículos moldeados sinterizados, o sus precursores, los denominados cuerpos verdes, como se describe a modo de ejemplo a continuación, un poco más abajo.

Como artículos moldeados sinterizados entran en consideración todos los cuerpos moldeados regulares o irregulares - denominados también como cerámicos - por ejemplo cilindros abiertos en ambos lados, como tubos; cilindros cerrados en un lado, por ejemplo denominados jarras; discos redondos, placas angulares, barras y tubos con patrón de perforaciones.

Por ejemplo los artículos moldeados sinterizados, preferiblemente cilindros cerrados por un lado, discos redondos o placas angulares son cerámicas conductoras de los iones, preferiblemente cerámicas conductoras de iones de metales alcalinos. Por ejemplo en J.L. Sudworth y A.R. Tilley, The Sodium Sulphur Battery, Chapman and Hall, New York (1985) se describen cerámicas conductoras de iones. Ellas son usadas por ejemplo en procesos electroquímicos, como celdas de electrólisis para la fabricación de metales alcalinos o baterías electroquímicas.

Dicho de modo simple, los artículos moldeados sinterizados (cerámicas) son fabricados por regla general como sigue: se moldean (cuerpos verdes) óxido de aluminio y dado el caso otros agregados y se sinterizan a muy alta temperatura.

Dicho de modo simple, las cerámicas conductoras de iones son fabricadas por regla general como sigue: se moldean (cuerpos verdes) óxido de aluminio, una fuente de metal alcalino, por regla general sal de metal alcalino, y otros agregados y se sinterizan a muy alta temperatura.

Ejemplos

Como óxido de aluminio que va a ser purificado se usó óxido de aluminio alpha con un contenido de calcio de 180

ppm, por ejemplo "arcilla sinteractiva" de la compañía NABALTEC.

El contenido de calcio según los siguientes ejemplos fue medido con el método de "espectroscopía de emisión atómica óptica" (ICP-AES). La muestra seca del producto que iba a ser analizado fue cocida durante 30 minutos en ácido clorhídrico concentrado. De la fase sobrenadante se retiró una muestra. La determinación final del contenido de calcio ocurrió después de filtración con un filtro de 0,2 µm, con la espectroscopía de emisión atómica óptica (ICP-AES). Sedipur® es una marca de la compañía BASF SE.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

A óxido de aluminio alpha (25 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 250 g de una solución 0,1 molar de Na₂EDTA (solución de Titriplex III) y se agitó a temperatura ambiente por 4 h. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se filtró la suspensión durante 1,5 h horas a través de un embudo de filtro de vidrio. El residuo fue suspendido cuatro veces con agua y filtrado nuevamente. A continuación el óxido de aluminio purificado fue secado por 20 horas a 120 °C y 20 mbar y se analizó su contenido de Ca. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de 50 ppm.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

A óxido de aluminio alpha (5 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 25 g de un ácido clorhídrico acuoso al 32% y se agitó bajo reflujo por 30 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se filtró la suspensión durante varias horas sobre un filtro de membrana. El residuo fue suspendido tres veces con agua (25 mL) y filtrado nuevamente, en el tercer lavado fue sometido a centrifugación. A continuación el óxido de aluminio purificado fue secado por 20 horas a 120°C y 20 mbar y se analizó su contenido de Ca. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de menos de 10 ppm.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

A óxido de aluminio alpha (5 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 25 g de un ácido nítrico acuoso al 5% y se agitó a temperatura ambiente por 35 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se filtró la suspensión durante varias horas sobre un filtro de membrana. El residuo fue suspendido tres veces con agua (25 mL) y filtrado nuevamente. A continuación el óxido de aluminio purificado fue secado por 20 horas a 120°C y 20 mbar y se analizó su contenido de Ca. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de menos de 30 ppm.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

A óxido de aluminio alpha (5 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 25 g de un ácido nítrico acuoso al 5% y se agitó a temperatura ambiente por 30 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. U na vez se depositó ampliamente el óxido de aluminio, se separaron con una pipeta cuidadosamente 15 mL del ácido nítrico y se añadieron 25 mL de agua a la mezcla de óxido de aluminio y ácido nítrico. Se agitó nuevamente la muestra durante 30 min, se dejó decantar durante varias horas y se retiraron cuidadosamente con una pipeta 25 mL del sobrenadante. A continuación se añadieron 20 mL agua a la mezcla de óxido de aluminio y ácido nítrico. Se agitó nuevamente la mezcla por 30 min. Después de una hora no se había depositado de manera visible aún óxido de aluminio. Por ello se sometió a centrifugación la mezcla (30 min, 3500 rpm). Este procedimiento fue repetido dos veces con en cada caso 50 mL de agua. El sólido obtenido después de la centrifugación fue secado durante 20 horas a 120 °C y 10 mbar y se analizó su contenido de Ca. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de 30 ppm.

Los ejemplos 1 a 4 precedentes muestran que el agente de extracción de acuerdo con la invención conduce a una significativa disminución del contenido de calcio de las muestras de partida, pero que la separación de sólido/fase acuosa no es óptima.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

A óxido de aluminio alpha (20 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 100 g de un ácido nítrico acuoso al 5% y se agitó a temperatura ambiente por 30 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se añadieron 4 g de una solución al 0,1% (% en peso) de Sedipur® NF 104 (poliacrilamida no iónica con peso molar medio a alto). Ocurrió una rápida formación de flóculo y dentro de menos de 60 segundos ocurrió una sedimentación completa con sobrenadante claro. Se separó por decantación el sobrenadante y se lavó el residuo con 100 g de agua. Con ello ocurrió nuevamente una rápida sedimentación, aunque con sobrenadante turbio. Se decantó el sobrenadante, se transfirió a una cápsula el residuo junto con el resto del agua. Se secó la muestra por 20 horas a 120 °C y 10 mbar y se analizó su contenido de calcio, nitrógeno y carbono. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de 16 ppm, un contenido de nitrógeno de 0,058% y un contenido total de carbono de 0,16%. A continuación se calcinó la muestra a 1200 °C, y se analizó nuevamente su contenido de nitrógeno y carbono. El análisis dio como resultado un contenido de nitrógeno de <0,001% y un contenido total de carbono de

0,018%.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

5 A óxido de aluminio alpha (20 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 100 g de un ácido nítrico acuoso al 5% y se agitó a temperatura ambiente por 30 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se añadieron 4 g de una solución acuosa al 0,1% (% en peso) de Seduipur® NF 106 (poliacrilamida no iónica con un peso molar medio a alto). Ocurrió una rápida formación de flóculo y dentro de menos de 60 segundos ocurrió una sedimentación completa con sobrenadante claro. Se separó por decantación el sobrenadante y se lavó el residuo con 100 g de agua. Con ello ocurrió nuevamente una rápida sedimentación, aunque con sobrenadante turbio. Se decantó el sobrenadante, se transfirió a una cápsula el residuo junto con el resto del agua. Se secó la muestra por 10 20 horas a 120 °C y 10 mbar y se analizó su contenido de calcio, nitrógeno y carbono. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de 25 ppm, un contenido de nitrógeno de 0,069% y un contenido total de carbono de 0,13%. A continuación se calcinó la muestra a 1200 °C, y se analizó nuevamente su contenido de nitrógeno y carbono. El análisis dio como resultado un contenido de nitrógeno de <0,001% y un contenido total de carbono de 0,010%.

15 **Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)**

A óxido de aluminio alpha (20 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 100 g de un ácido acético al 10 % en peso y se agitó a temperatura ambiente por 30 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se agregaron 6,25 g de una solución acuosa al 0,1% (% en peso) de Seduipur NF 104 (poliacrilamida no iónica con peso molar medio a alto). Ocurrió una rápida formación de flóculo y dentro de menos de 60 segundos ocurrió una completa sedimentación con sobrenadante turbio. Se separó por decantación el sobrenadante y se lavó el residuo con 100 g de agua. Con ello ocurrió nuevamente una rápida sedimentación, aunque con sobrenadante muy turbio. Se decantó el sobrenadante, se transfirió a una cápsula el residuo junto con el resto del agua. Se secó la muestra por 20 horas a 120 °C y 10 mbar y se analizó su contenido de calcio. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de 70 ppm.

25 Los ejemplos 5 a 7 muestran que los agentes no iónicos de floculación causan una separación rápida sólido/líquido.

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)

A óxido de aluminio alpha (20 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 100 g de agua y se agitó a temperatura ambiente por 30 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se añadieron 4 g de una solución al 0,1% (% en peso) de Sedipur NF 104 (poliacrilamida no iónica con peso molar medio a alto). Ocurrió una rápida formación de flóculo y dentro de menos de 60 segundos ocurrió una sedimentación completa con sobrenadante claro. Se separó por decantación el sobrenadante y se lavó el residuo con 100 g de agua. Con ello ocurrió nuevamente una rápida sedimentación, aunque con sobrenadante algo turbio. Se decantó el sobrenadante, se transfirió a una cápsula el residuo junto con el resto del agua. Se secó la muestra por 20 horas a 120 °C y 10 mbar y se analizó su contenido de calcio, nitrógeno y carbono. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de 30 170 ppm, un contenido de nitrógeno de 0,014% y un contenido total de carbono de 0,16%.

35 El Ejemplo 8 muestra que el agua sola como agente de extracción no causa ninguna reducción significativa del contenido de calcio del material de partida.

Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención)

40 A óxido de aluminio alpha (20 g, contenido de Ca: 180 ppm) se añadieron 100 g de un ácido nítrico acuoso al 5% y se agitó a temperatura ambiente por 30 min. No pudo decantarse la suspensión resultante. A continuación se añadieron 4 g de una solución al 0,1% (% en peso) de Sedipur NF 104 (poliacrilamida no iónica con peso molar medio a alto). Ocurrió una rápida formación de flóculo y dentro de menos de 60 segundos ocurrió una sedimentación completa con sobrenadante claro. Se separó por decantación el sobrenadante y se lavó el residuo con 100 g de agua. Con ello ocurrió nuevamente una rápida sedimentación, aunque con sobrenadante turbio. Se decantó el sobrenadante, se transfirió a una cápsula el residuo junto con el resto del agua. Se secó la muestra por 45 20 horas a 120 °C y 10 mbar y se analizó su contenido de calcio, nitrógeno y carbono. El análisis dio como resultado un contenido de Ca de 16 ppm, un contenido de nitrógeno de 0,058% y un contenido total de carbono de 0,16%. A continuación se calcinó la muestra a 1200 °C, y se analizó nuevamente su contenido de nitrógeno y carbono. El análisis dio como resultado un contenido de nitrógeno de <0,001% y un contenido total de carbono de 50 0,018%.

Ejemplo 9 muestra que el agente auxiliar de coagulación prácticamente no permanece en el material empobrecido en calcio, como sustancia residual orgánica potencialmente interferente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de óxido de aluminio con bajo contenido de calcio, en el que
- (1) se mezcla óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo con un contenido total de calcio en el intervalo de 50 a 2000 ppm, referido al óxido de aluminio alpha y/o gamma crudo, con una solución o suspensión acuosa que contiene los compuestos elegidos de entre el grupo de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y formadores de complejos,
- (2) a la mezcla de la etapa (1) se añade un agente auxiliar de coagulación,
- (3) de la mezcla de la etapa (2) se separan el sólido del líquido,
- (4) se mezcla con agua el sólido, en presencia o ausencia de un agente auxiliar de coagulación,
- (5) de la mezcla de la etapa (4) se separa el sólido del líquido,
- (6) dado el caso se repiten las etapas (4) y (5) una vez o varias veces,
- (7) dado el caso se seca el sólido separado, dado el caso después de la adición de otros compuestos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grupo de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y formadores de complejos consiste en los ácidos inorgánicos ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, ácido yodhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido fosforoso, los ácidos orgánicos que son miscibles con agua y son líquidos a temperatura ambiente, los siguientes formadores de complejos en forma de su sal o ácido: formadores de complejos a base de ácido nitrilotriacético, formadores de complejos a base de ácido etilendiaminotetraacético, formadores de complejos a base de ácido hidroxietilendiaminotriacético, formadores de complejos a base de ácido metilglicindiacético, formadores de complejos a base de ácido dietilentriaminopentaacético.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, en el que el grupo de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, formadores de complejos consiste en los ácidos inorgánicos ácido nítrico, ácido clorhídrico, los ácidos orgánicos ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, los formadores de complejos a base de EDTA en su forma de sal o ácido.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que la separación del sólido del líquido en las etapas (3) y/o (5) sucede por sedimentación.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (4) es ejecutada en presencia de un agente auxiliar de coagulación.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agente auxiliar de coagulación es elegido de entre el grupo de agentes auxiliares de coagulación aniónicos, catiónicos, neutros.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente auxiliar de coagulación es elegido del grupo de poliacrilamida (no iónica), poliacrilamida (aniónico) sustituida con grupos carboxilo, poliacrilamida sustituida con grupos COR (R = OCH₂-CH₂-N(CH₃)₃Cl) (catiónica), polietilenimina (PEI), poli-DADMAC, poliaminas.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que se retorna líquido de la etapa (5), parcialmente a la etapa (1), como medio para la mezcla.
9. Uso del óxido de aluminio obtenido en la etapa 7, de acuerdo con el procedimiento definido en las reivindicaciones 1 a 8, para la fabricación de artículos moldeados.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los artículos moldeados son cilindros abiertos o cilindros cerrados por un lado, discos redondos o placas angulares.
11. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10, en el que los artículos moldeados son artículos moldeados sinterizados.
12. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 11, en el que los artículos moldeados son cerámicas que conducen iones.
13. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 12, en el que los artículos moldeados son cerámicas conductoras de iones metálicos alcalinos.
14. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 13, en el que se usa el óxido de aluminio junto con otros

componentes.