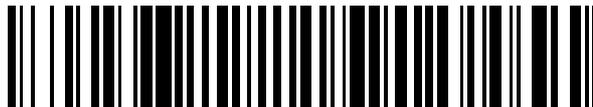


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 281**

51 Int. Cl.:

C01F 7/30 (2006.01)

C01F 7/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2015 PCT/NO2015/050027**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15119508**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2015 E 15745872 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3105185**

54 Título: **Proceso para la producción de partículas de óxido de aluminio**

30 Prioridad:

10.02.2014 NO 20140162

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

28.02.2019

73 Titular/es:

**ELKEM ASA (100.0%)
Drammensveien 169
0277 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**MYHRE, BJØRN y
DÅSTØL, MAGNE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 281 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

Proceso para la producción de partículas de óxido de aluminio

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de partículas esféricas finas de óxido de aluminio. El tamaño de partícula del óxido de aluminio está en el intervalo submicrométrico.

Antecedentes de la técnica

10 Las partículas esféricas finas de óxido de aluminio tienen una variedad de usos, en particular en el campo de los materiales cerámicos.

15 Como un ejemplo las partículas esféricas finas de óxido de aluminio pueden usarse como pigmentos, abrasivos y agentes de pulido, en productos refractarios y resistentes al fuego, en cerámicas, como materiales catalíticos, o como rellenos. Dependiendo de la pureza del óxido de aluminio las partículas pueden usarse también como cerámicas estructurales de alto rendimiento, como agentes de pulido de alto rendimiento (para semiconductores), como materiales de partida para cerámicas ópticas y funcionales, biocerámicas y demás.

20 En la técnica anterior el óxido de aluminio se ha preparado mediante un número de métodos, un par de los cuales se mencionarán a continuación.

25 La patente de EE.UU. núm. 4.291.011 describe un método para la producción de óxido de aluminio haciendo reaccionar de forma continua aluminio metálico de alta pureza, o bien sólido o líquido, con oxígeno de alta pureza, presente en cantidad estequiométricamente excesiva, en un recipiente cilíndrico orientado verticalmente cerrado en la parte superior y abierto en la parte inferior y que tiene paredes laterales enfriadas en que se forma una capa de óxido de aluminio sólido. El óxido de aluminio recientemente formado se deposita como una película líquida en la superficie interna de esta capa y fluye hacia abajo de la misma por gravedad al fondo abierto del recipiente y después cae a un recipiente de recogida debajo, solidificándose o bien durante esta caída o después del impacto en una superficie metálica en movimiento. Una disposición anular de quemadores, por ejemplo quemadores de oxihidrógeno, limita el crecimiento hacia abajo de la capa por debajo del recipiente, y promueve la separación de la película que fluye hacia abajo en forma de gotas que caen al recipiente de recogida. Este proceso no da partículas submicrométricas esféricas de óxido de aluminio.

35 La patente canadiense número 2110961 describe un proceso para preparar partículas de óxido de aluminio, un polvo de óxido de aluminio preparado según el proceso y su uso. El proceso comprende las siguientes etapas: introducción de un transporte de aluminio, tal como Al o Al_2O_3 en una unidad de horno, calentar el transporte de aluminio, reducción del transporte de aluminio, a menos que se introduzca como aluminio metálico, en aluminio metálico y/o carburos de aluminio (que incluyen oxicarburos de aluminio), aumentar la temperatura del horno a un valor al que el aluminio metálico o los carburos de aluminio se evaporen, posterior oxidación del aluminio metálico o carburos de aluminio en óxido de aluminio en un flujo gaseoso, e introducción del flujo gaseoso en un filtro, en donde la temperatura, la atmósfera, y el tiempo de espera de las partículas de óxido de aluminio en el flujo gaseoso se ajustan según el tamaño de partícula deseado. Una desventaja de este proceso es el uso de carbono, que puede llevar a la formación de impurezas en forma de carburos y oxicarburos.

45 El documento WO 2007/096447 A1 describe un método para la producción de polvos de corindón de nanotamaño en donde las atmósferas reactivas de Al (g) y Al_2O (g) se obtienen calentando una mezcla de polvos de aluminio y corindón. La mezcla del metal de aluminio y el polvo de corindón se realiza en un molino de ágata durante 1 hora. El calentamiento se realiza en flujo de gas inerte hasta alcanzar una temperatura en el intervalo de 1200-1800°C, después se inyecta el gas oxidante.

50 El objeto de la presente invención es por consiguiente proporcionar un proceso alternativo y mejorado, evitando las desventajas de los procesos anteriores, para la preparación de partículas de óxido de aluminio puras y muy finas, en el intervalo submicrométrico (<1,0 μm). Un objeto es también proporcionar un proceso que puede realizarse de una manera relativamente económica.

55 Descripción de la Invención

El principio de la invención es producir vapores de sub-óxido de aluminio que se dejan reaccionar con oxígeno y formar así partículas de óxido de aluminio que son de una naturaleza esférica.

60 El principio es dejar al óxido de aluminio reaccionar con aluminio produciendo así sub-óxidos de aluminio gaseosos (por ejemplo, AlO, Al_2O) y vapor de aluminio que sirve como el medio de combustión. La producción de aluminio y sub-óxidos de aluminio gaseosos mediante la reducción parcial del óxido es normalmente una reacción que consume calor. La existencia de dicha reserva de calor facilita y estabiliza por lo tanto el proceso.

La temperatura del baño de óxido de aluminio está por encima del punto de fusión del óxido. Los intervalos de temperatura preferidos son: 2000-2100°C, 2100-2500°C, 2500-2700°C. Se describe por consiguiente un proceso para la producción de partículas submicrométricas esféricas de un óxido metálico, en que un óxido metálico y un agente reductor se inyectan en un recipiente de reacción que comprende una mezcla de óxido metálico en estado fundido, que sirve como un depósito de calor para el proceso, por el que el óxido metálico reacciona con el agente reductor produciendo un vapor metálico y vapores de sub-óxido metálico, tras lo cual dichos vapores de metal y sub-óxido metálico se oxidan a dichas partículas de óxido metálico.

La presente invención se refiere por consiguiente a un proceso para la producción de partículas submicrométricas esféricas de óxido de aluminio (Al₂O₃), en donde el óxido de aluminio y el metal de aluminio se añaden a un recipiente de reacción que comprende una mezcla de óxido de aluminio en estado fundido, que sirve como un depósito de calor para el proceso, por lo que el óxido de aluminio reacciona con metal de aluminio que produce sub-óxidos de aluminio (AlO, Al₂O) y vapor de aluminio tras lo que los sub-óxidos y el vapor de Al se oxidan sobre la mezcla fundida de óxido de aluminio para dar óxidos de aluminio en forma de partículas submicrométricas esféricas.

En una realización preferida la mezcla de óxido de aluminio comprende 20-50% en peso de óxido de aluminio y 50-80% en peso de dióxido de zirconio.

En una realización más preferida la mezcla de óxido de aluminio comprende 30-55% en peso de óxido de aluminio y 45-70% en peso de dióxido de zirconio.

En otra realización preferida los óxidos de aluminio y el metal de aluminio se inyectan en el recipiente de reacción.

En una realización más preferida la oxidación de los sub-óxidos de aluminio se realiza en aire u oxígeno.

En una realización más preferida un gas se introduce en la mezcla fundida para aumentar la presión parcial dando por resultado una cantidad aumentada de sub-óxido de aluminio que se libera de la mezcla.

Este gas es preferiblemente aire o nitrógeno u otros gases inertes.

El tamaño de las partículas producidas cae en el intervalo de partículas de tamaño submicrométrico a nano-tamaño, que significa en el intervalo por debajo de 1 micrómetro.

En una realización preferida de la invención las partículas preparadas tienen el tamaño de partícula en el intervalo de 10⁻⁶ a 10⁻⁷ m.

En otra realización preferida de la invención las partículas preparadas tienen tamaño de partícula en el intervalo de 10⁻⁷ a 10⁻⁸ m.

En aún una realización preferida de la invención las partículas preparadas tienen un tamaño de partícula menor de 10⁻⁸ m.

Breve descripción de los dibujos

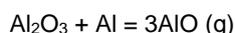
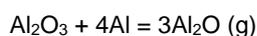
La Figura 1 es una ilustración gráfica de la presión parcial del sub-óxido de aluminio como una función de la temperatura, en que la presión parcial a lo largo del eje Y se da en atmósferas.

La Figura 2 es una micrografía que muestra un ejemplo de las partículas preparadas.

Descripción detallada de la Invención

El método de la presente invención se usa para la producción de partículas submicrométricas esféricas de óxido de aluminio, Al₂O₃, por el que el óxido de aluminio se reduce con metal de aluminio para dar aluminio gaseoso y sub-óxidos de aluminio (AlO, Al₂O) a temperaturas donde la presión parcial de gases combustibles excede 0,1 atmósferas, por lo que la mezcla de reactivo es óxido de aluminio fundido mantenido a temperaturas por encima del punto de fusión del mismo, tras lo cual el aluminio gaseoso y los sub-óxidos se oxidan por encima del baño de óxido de aluminio fundido a óxido de aluminio que se captura en un filtro.

La reacción principal para formar el sub-óxido será:



Este método es por consiguiente un proceso aluminotérmico.

Como se indica anteriormente, el óxido de aluminio y el metal de aluminio se añaden al baño fundido de óxido de aluminio. Preferiblemente el óxido de aluminio y el aluminio se inyectan en la mezcla fundida de óxido de aluminio, y

los vapores de aluminio y los gases de sub-óxido de aluminio resultantes se queman inmediatamente después de la producción en el baño.

5 En una realización la mezcla de óxido de aluminio comprende 20-50% en peso de óxido de aluminio y 50-80% en peso de dióxido de zirconio. En otra realización la mezcla de óxido de aluminio comprende 30-55% en peso de óxido de aluminio y 45-70% en peso de dióxido de zirconio.

10 En una mezcla fundida que tiene las composiciones indicadas anteriormente, la mezcla fundida tendrá una mayor temperatura que una mezcla fundida que consiste solo en óxido de aluminio; véase por ejemplo, G. Cervales, Ber. Deut. Keram. Ges., 45 [5] 217 (1968) para un diagrama de fases para el sistema $Al_2O_3 - ZrO_2$ que muestra que el punto de fusión de las composiciones descritas anteriormente es mayor que para el óxido de aluminio puro. Esto proporcionará una reacción más rápida cuando de óxido de aluminio y el aluminio metálico se añadan a la mezcla. Por consiguiente, se alcanza una mayor productividad de partículas de óxido de aluminio. El dióxido de zirconio en la mezcla fundida será inerte y no contaminará las partículas de óxido de aluminio.

15 En el método para producir partículas submicrométricas esféricas de óxido de aluminio, la reacción de óxido de aluminio y aluminio dará, como se indica anteriormente, principalmente sub-óxidos de aluminio a temperaturas por encima del punto de fusión del óxido de aluminio y a una temperatura donde la presión parcial excede un cierto nivel. Como se ilustra en la figura 1, la presión parcial del sub-óxido de aluminio, Al_2O , alcanza 0,1 atmósferas a 2200 K y a partir de ahí aumenta rápidamente con temperatura creciente. A partir de la curva se ve que la presión de vapor de Al_2O por la reacción comienza a ser significativa a temperaturas por encima de aproximadamente 2000°C (2273 K). La mezcla de óxido de aluminio fundido se mantiene a temperaturas por encima del punto de fusión del óxido de aluminio, preferiblemente a temperatura significativamente mayor. Los reactivos se ponen en contacto con la mezcla fundida de óxido de aluminio mediante inyección u otros medios adecuados, y el vapor de aluminio resultante y gases de sub-óxidos de aluminio se queman mediante aire u oxígeno inmediatamente después de la formación. Mediante esta combustión se obtienen partículas de óxido de aluminio esféricas y esencialmente submicrométricas.

30 El proceso para la preparación de óxido de aluminio puede realizarse en hornos eléctricos convencionales o modificados para la preparación de alúmina fundida (alúmina fundida marrón o alúmina fundida blanca). Dichos hornos existen en diferentes realizaciones, conocidos como por ejemplo hornos de Higgings u hornos inclinados, además de otros diseños. Los hornos típicos consistirán en una carcasa cilíndrica de acero equipada con un revestimiento interno de material refractario y una refrigeración de agua externa. La energía se proporciona usando electrodos de grafito o carbón dispuestos en una disposición triangular. El efecto del horno puede ser típicamente de aproximadamente 1-10 MW. Alrededor de los electrodos puede proporcionarse un baño abierto al que pueden añadirse el aluminio metálico y el óxido de aluminio. El aluminio puede añadirse en forma de trozos; sin embargo, también puede tenerse pensada la adición de aluminio líquido. El aluminio tiene una menor densidad que la alúmina fundida, y por lo tanto estará como una capa en la parte superior de la mezcla.

40 El método para la producción de alúmina puede por consiguiente llevarse a cabo en equipo de proceso existente. Además se necesitará un filtro para contener la alúmina producida. Si se desea los gases residuales del filtro pueden comprender una única instalación de limpieza para NO_x , según el estado de la técnica.

45 El problema conectado con la combustión de aluminio líquido es que es necesaria una alta temperatura para proporcionar la ignición (según nuestros experimentos aproximadamente 1600-1700°C). Además, es difícil mantener la combustión debido a la formación de óxido (costra del caldero). También se asume que la reacción continúa por medio de la fase gaseosa donde la primera etapa es endotérmica. Por consiguiente debe suministrarse energía de forma continua para evitar el enfriamiento del fundido de óxido de aluminio y por consiguiente la extinción del proceso. Esto es posible en un horno de fusión con electrodos. Incluso si la reacción neta $Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3$ es fuertemente exotérmica, el calor de combustión se forma a una distancia por encima de la mezcla, y no puede estar disponible debajo en el fundido.

55 La mezcla o baño de óxido de aluminio fundido (aproximadamente 2050 grados C o más) servirá como un tampón de calor para estabilizar y facilitar el proceso.

El proceso según la invención puede realizarse usando materias primas relativamente económicas (alúmina calcinada y aluminio metálico). En comparación con otros procesos esto hace posible preparar productos asequibles. Este es un factor decisivo para usos de volumen alto, tal como para materiales refractarios.

60 El proceso para la preparación de partículas submicrométricas esféricas de óxido de aluminio es aluminotérmico y por consiguiente se evitan las desventajas de los procesos carbotérmicos, tales como la formación de carburos y oxcarburos.

65 El uso de materias primas puras, tal como alúmina de alto grado, aluminio de alta pureza y electrodos hechos de grafito de alta pureza hacen posible producir calidades de alta pureza de submicro/nanoalúmina. Esto abre una

gama de usos tales como cerámicas estructurales de alto rendimiento, agentes de pulido avanzados tales como para semiconductores, materias primas para la preparación de cerámicas ópticas y funcionales, biocerámicas y demás.

- 5 Habiendo descrito las realizaciones preferidas de la invención será evidente para los expertos en la técnica que pueden usarse otras realizaciones que incorporen los conceptos. Estos y otros ejemplos de la invención ilustrados anteriormente están previstos por medio del ejemplo solo y el alcance real de la invención se va a determinar a partir de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de partículas submicrométricas esféricas de óxido de aluminio (Al_2O_3), en donde se añaden óxido de aluminio y metal de aluminio en un recipiente de reacción que comprende una mezcla de óxido de aluminio en estado fundido, que sirve como un depósito de calor para el proceso, por el que el óxido de aluminio reacciona con el metal de aluminio produciendo gases de sub-óxidos de aluminio y vapor de aluminio, tras lo cual los sub-óxidos y el vapor de aluminio se oxidan por encima de la mezcla fundida de óxido de aluminio para dar óxido de aluminio en forma de partículas submicrométricas esféricas.
- 10 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la mezcla de óxido de aluminio comprende 20-50% en peso de óxido de aluminio y 50-80% en peso de dióxido de zirconio.
- 15 3. El proceso según la reivindicación 1, en donde la mezcla de óxido de aluminio comprende 30-55% en peso de óxido de aluminio y 45-70% en peso de dióxido de zirconio.
- 20 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido de aluminio y el metal de aluminio se inyectan en el recipiente de reacción.
- 25 5. El proceso según las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de la mezcla está al menos al punto de fusión del óxido de aluminio.
- 30 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la oxidación del vapor de aluminio y sub-óxidos de aluminio se realiza en aire u oxígeno.
- 35 7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un gas se inyecta en la mezcla fundida de óxido de aluminio para aumentar la presión parcial de los sub-óxidos de aluminio que se liberan de la mezcla.
8. El proceso según la reivindicación 7, en donde el gas es un gas oxidante o neutro, seleccionado del grupo que consiste en aire o nitrógeno u otros gases inertes.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de óxido de aluminio obtenidas se capturan en un filtro.
10. El proceso según la reivindicación 9, en donde el proceso comprende una instalación de limpieza de NO_x para el NO_x contenido en los gases residuales.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se usan alúmina calcinada y aluminio metálico como materias primas.

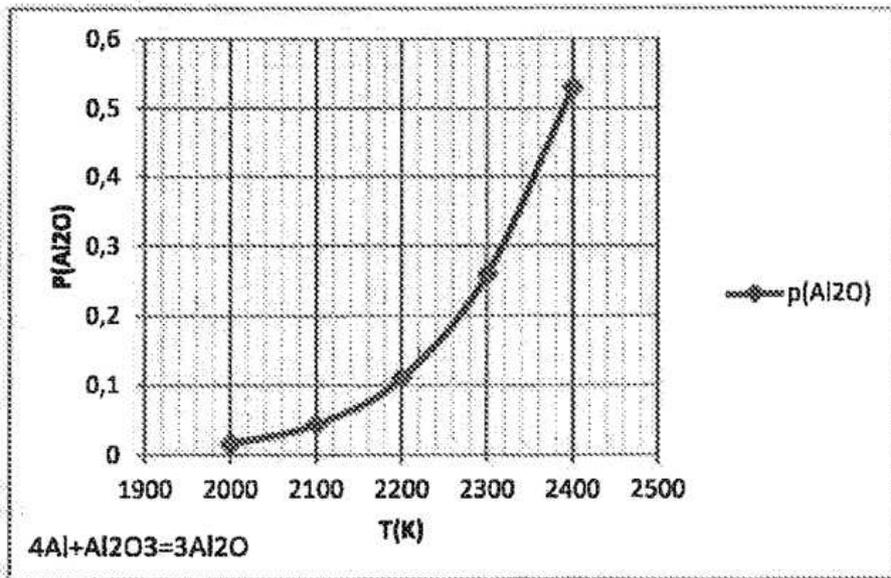


Fig. 1

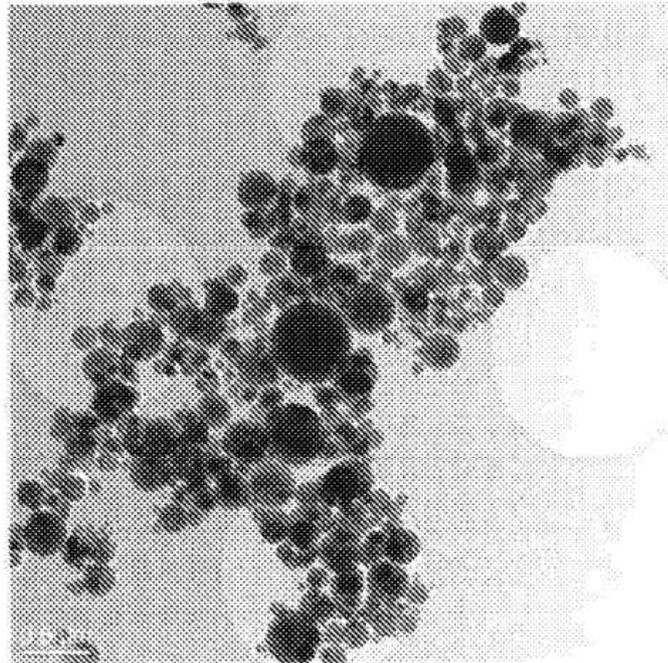


Fig. 2