

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 406**

51 Int. Cl.:

C01F 7/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2006** **PCT/US2006/024240**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2007** **WO07013903**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2006** **E 06813212 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019** **EP 1893532**

54 Título: **Composición y método para la producción mejorada de hidróxido de aluminio**

30 Prioridad:

23.06.2005 US 159467

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

19.02.2020

73 Titular/es:

NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US

72 Inventor/es:

MALITO, JOHN, T. y
COUNTER, JAMES, A.,

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 743 406 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

Composición y método para la producción mejorada de hidróxido de aluminio

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la producción mejorada de cristales de hidróxido de aluminio a partir del Proceso de Bayer. En particular, la invención se refiere a métodos para aumentar el tamaño de partícula de los cristales de hidróxido de aluminio sin disminución del rendimiento.

Antecedentes de la invención

10 El hidróxido de aluminio (también conocido como trihidrato de alúmina) se utiliza para producir aluminio metálico primario mediante procesos de reducción electrolítica. El hidróxido de aluminio se produce a escala industrial mediante un procedimiento bien establecido conocido como Proceso de Bayer. En este proceso, las etapas que implican la cristalización y precipitación de los valores de hidróxido de aluminio solubilizado a partir de los licores de proceso son críticos con respecto a la recuperación económica de los valores de aluminio. La recuperación económica se realiza mediante la optimización de dos parámetros comercialmente significativos: rendimiento y tamaño de partícula promedio.

15 Los esfuerzos para aumentar el rendimiento y el tamaño de partícula del hidróxido de aluminio recuperado del licor de proceso de Bayer no han logrado proporcionar la optimización de un producto comercialmente significativo. Con el fuerte aumento en los costos de energía durante los últimos años, los operadores de procesamiento de hidróxido de aluminio continúan buscando parámetros óptimos para producir un producto de hidróxido de aluminio comercialmente aceptable. A pesar de los esfuerzos para identificar aditivos químicos y métodos para reducir la cantidad de partículas de alúmina de tamaño reducido mientras se mantiene la eficiencia del proceso, ninguno ha sido completamente eficaz en el aumento del rendimiento y el tamaño de partículas de la alúmina recuperada en los licores del proceso de Bayer. Los productos de estos esfuerzos incluyen agentes auxiliares de filtración tales como coagulantes o floculantes que contienen opcionalmente poli(ácidos acrílicos) (PAA), modificadores de cristalización y agentes de deshidratación. Por ejemplo, la patente de EE. UU. 4.737.352 (en lo sucesivo, la patente '352) asignada a Nalco describe un método que proporciona un porcentaje reducido de cristales de pequeño tamaño y un aumento del rendimiento de cristales de hidróxido de aluminio más gruesos mediante la adición de una mezcla de tensioactivo dispersado en aceite al licor de ataque durante la fase de precipitación del proceso. Las reivindicaciones de la patente limitan el tensioactivo a un ácido graso de aceite de resina. La memoria descriptiva de la patente '352, sin embargo, describió el tensioactivo como cualquier ácido graso que tiene al menos una cadena principal de alquilo de cuatro carbonos saturada o insaturada que contiene opcionalmente al menos un grupo funcional. Además, la memoria descriptiva describe que un ácido graso de alquilo C_8 funcionalizado es ventajoso; no se reivindicó el ácido graso y las ventajas de este ácido graso no se revelan ni enseñan mediante la reducción real o constructiva a la práctica. La memoria descriptiva define el método mejorado como tratar el licor verde cáustico caliente del proceso de Bayer con una mezcla de tensioactivo / aceite. La memoria descriptiva no enseña, describe ni sugiere remotamente que la longitud de la cadena de carbono del ácido graso sea un factor que confiera novedad. Se comercializaron dos modificadores comerciales del crecimiento de cristales que tienen cadenas de ácido graso de más de diez carbonos, y se denominan Producto comercial 1 y Producto comercial 2 en los ejemplos que ejemplifican la etapa inventiva de enseñar la longitud de la cadena de ácido graso en la producción mejorada de hidróxido de aluminio. La patente '352 revela un género de ácidos grasos en el aceite que dan como resultado un producto comercial mejorado. Como se describe en los ejemplos, la composición de ácido graso descrita en la presente memoria describe una especie de ácido graso que confiere resultados inesperados de los descritos en la patente genérica.

45 Las limitaciones de rendimiento y tamaño de partícula de alúmina recuperada de los licores del proceso de Bayer también se describen en el documento US 6.168.767 (en adelante, la patente '767) titulado "Producción de alúmina" asignada a Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited. Una formulación modificadora de la cristalización hidrosoluble que comprende: una primera composición de un tensioactivo no iónico polialcoxilado; y una segunda composición que comprende un tensioactivo, o un precursor del mismo, que no está polialcoxilado, presumiblemente presenta un tamaño de cristal aumentado sin un rendimiento disminuido. Las unidades de óxido de etileno (OE) se identifican como un componente esencial de la formulación en el tensioactivo no iónico polialcoxilado, preferiblemente, las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno (OP) forman un copolímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno. La rentabilidad de estos componentes y su aceptación en comparación con las mezclas de tensioactivos / aceites utilizados en la mayoría de las formulaciones de modificadores de la cristalización en la mayoría de las plantas de procesamiento de Bayer sigue siendo cuestionable.

A pesar de los esfuerzos para satisfacer las demandas hechas por el desarrollo continuo del proceso de Bayer en todo el mundo, sigue sin satisfacerse la necesidad de la industria de un producto de alúmina mejorado.

Compendio de la invención

55 Para satisfacer la necesidad percibida pero no resuelta identificada anteriormente, se ha desarrollado un método para obtener cristales de hidróxido de aluminio con un mayor tamaño de partícula y rendimiento en el proceso de Bayer. Este resultado se realiza mediante la adición de ácidos grasos C_8 - C_{10} , precursores, sales o mezclas de los mismos, y

dicho esqueleto de carbono de los ácidos grasos está exento de grupos funcionales. El modificador de cristalización C8-10 se disuelve en un vehículo oleoso.

Por lo tanto, una composición descrita en la presente memoria incluye como ingrediente activo un tensioactivo de ácido graso, precursor, sal o mezclas de los mismos que tienen una longitud de la cadena alquilo de C₈ a C₁₀ átomos de carbono saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, y dichos átomos de carbono están exentos de grupos funcionales, disuelto en un aceite con un punto de ebullición superior a aproximadamente 93 °C (200 °F). Esta mezcla de ácido graso / aceite se dosifica en el licor de proceso de Bayer de acuerdo con el método descrito en la presente memoria.

La composición modificadora de la cristalización se incorpora al método en una cantidad efectiva para cambiar la distribución del tamaño de partícula de los cristales de hidróxido de aluminio, de modo que los cristales resultantes tengan una formación reducida de finos del producto sin una reducción sustancial del rendimiento global del producto de hidróxido de aluminio.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Como se usan en la presente memoria, los términos identificados a continuación se definen como:

Aproximadamente: es igual o dentro de 2 enteros de un número especificado.

Producto comercial 1 y Producto comercial 2: los modificadores del crecimiento de cristales comercializados que tienen cadenas de ácido graso de más de diez carbonos como se describe en la patente '352 se denominaron y se denominan Producto comercial 1 y 2. Composición modificadora de la cristalización: La lista, la descripción y las proporciones designadas de las materias primas utilizadas para elaborar dicho aditivo que comprende un ácido graso C8-10.

Ácido graso que tiene una longitud de cadena alquilo de C₈-C₁₀ átomos de carbono: es el producto C-810 disponible de Procter and Gamble. Es un líquido amarillo con un peso molecular promedio de 154 g / mol y una composición aproximada de las siguientes longitudes de cadenas de ácidos grasos: C₆ < 6%, C₈ 53 - 60%, C₁₀ 34 - 42% y C₁₂ < 2%. La cadena de carbono puede estar saturada o insaturada, ramificada o no ramificada, y está exenta de grupos funcionales.

Aceite parafínico: Comprende cadenas de hidrocarburos generalmente lineales, saturadas o insaturadas. Algunos hidrocarburos cíclicos también están contenidos en el aceite Escaid 110 y también se clasifican como parafínicos.

Proporción en porcentaje en peso: La fracción de peso total de un reactivo en los 100 gramos de la composición o mezcla. La fracción correspondiente del otro componente es esta última restada de 100.

Exento de uniones de grupos funcionales: Cualquier cadena de alquilo de cualquier longitud con hidrógeno y carbono como los únicos átomos que constituyen esa cadena.

Licor de proceso de Bayer calentado: Cualquier licor del proceso de Bayer que tenga un nivel de alcalinidad libre superior a 100 g / L de Na₂CO₃ y una temperatura superior a la temperatura ambiente o 25 ° C.

Licor gastado: describe el licor después de la etapa de clasificación final que vuelve a la digestión en el proceso de Bayer.

% de aumento sobre el tamaño de partícula cuantil de control: la distribución del tamaño de partícula se proporciona convenientemente por los tres cuantiles, d(0,1), d(0,5) y d(0,9). Por lo tanto, un 10%, 50% y 90%, respectivamente, del volumen (o masa) total de partículas es menor que el tamaño indicado en las tablas. El % de aumento sobre el tamaño de partícula cuantil de control es la diferencia entre el aditivo dosificado y el control para el tamaño de partícula cuantil respectivo dividido por el tamaño de partícula cuantil de control.

Cantidad efectiva: Se considera una cantidad efectiva cualquier dosis de cualquier aditivo que permita un aumento en uno o los tres cuantiles en comparación con una muestra de control sin dosificar.

Rendimiento incrementado de producto: Se logra un mayor contenido de hidróxido de aluminio sólido dentro del recipiente de precipitación al final del ciclo de precipitación. Esto generalmente se indica por una menor concentración de hidróxido de aluminio en el licor para el recipiente correspondiente.

La caracterización del ácido graso / aceite

Un ácido graso ejemplificado C₈-C₁₀ es el producto C-810 disponible de Procter and Gamble a una concentración de 150 g / L dispersado en un aceite de hidrocarburo parafínico disponible comercialmente ESCAID 110. Como se describe en el documento US 4.737.352 de Nalco, en el que se revelaron por primera vez formulaciones genéricas de ácido graso / aceite de resina, la invención en la práctica no se ve afectada por las diferentes técnicas de precipitación patentadas que implican parámetros de proceso patentados. Esto es muy significativo porque establece que,

independientemente de los parámetros de procesamiento patentados que se mantienen dentro del tanque de precipitación, la presente invención para la práctica real solo requiere la mezcla y la inyección en línea de una disolución de uno o dos componentes que compone el tratamiento. Estos componentes son (A) un ácido graso C₈-C₁₀ que no se degradará a nada menos que un equivalente de aceite de resina en presencia de una disolución cáustica concentrada caliente (hasta 82 °C - 88 °C (180 °F - 190 °F)) (p. ej., alcalinidad de 200 g / l) junto con (B) un vehículo oleoso para el ácido graso. El aceite solo necesita ser un disolvente para el tensioactivo y tener un punto de ebullición de manera segura por encima de la temperatura del licor verde de Bayer caliente que experimenta precipitación. Ventajosamente, el ácido graso puede contener al menos una cadena principal de ocho carbonos exenta de cualquier grupo funcional que normalmente modifica dichos compuestos.

Puesto que el C₈-C₁₀ son liposolubles, la única limitación sobre qué aceite elegir es que sea uno con un punto de ebullición por encima de aproximadamente 93 °C (200 °F). El vehículo oleoso puede ser uno seleccionado de la serie parafínica, puede ser un aceite aromático (por ejemplo, aceite nafténico) o puede ser cualquier mezcla de estos.

Una disolución de ácido graso C₈-C₁₀ no modificado en un aceite con bajo contenido aromático o parafínico como vehículo oleoso, en una proporción en peso de aproximadamente 15:85, siendo la dosis de aproximadamente 1 a 50 ppm.

El licor de procesamiento

Los ejemplos emplean un licor de ataque (carga) para la precipitación de hidróxido de aluminio, que es la disolución cáustica caliente obtenida después de la eliminación del lodo rojo en el proceso de Bayer. No es necesario comprender todo el Proceso de Bayer para comprender el concepto inventivo: un ácido graso C₈-C₁₀ en presencia o ausencia de aceite. El licor verde, después de la separación del lodo rojo, es un filtrado cáustico caliente, el licor verde de producción comercial que contiene los valores de aluminio como aluminato de sodio disuelto. Este licor y las semillas de trihidrato de alúmina de partículas finas recirculadas se cargan en un tanque de precipitación adecuado o en tanques conectados en serie. Aquí, la carga se enfría con agitación para someter a tensión al contenido, causando la precipitación de cristales de hidróxido de aluminio sobre las semillas, que constituyen sitios de crecimiento.

No se desea la eliminación completa del material de partículas finas (por ejemplo, malla -325 o menor). Debe haber una fuente remanente de semillas, después de la precipitación, para que la recirculación sirva a la próxima generación de crecimiento repetido en un proceso continuo.

En resumen, el proceso de precipitación implica la nucleación seguida de (a) crecimiento cristalino inicial y (b) aglomeración de esos cristales en una partícula de hidróxido de aluminio gruesa o similar a la arena que luego se secará y a menudo se calcinará para obtener Al₂O₃ como producto comercial de valor.

Los siguientes ejemplos demuestran el producto comercial mejorado obtenido al emplear los métodos y composiciones enseñados y descritos. Los pretratamientos estándar, los pretratamientos comparativos y las pruebas utilizadas en la evaluación de la eficacia del ácido graso C₈-10 son los siguientes:

Ensayos de precipitación: preparación de licor

Cada conjunto de pruebas se realizó con licor de ataque fresco, obtenido del licor gastado de la planta de reconstitución. El licor gastado es el término utilizado en el proceso de Bayer para describir el licor después de la etapa de clasificación final que vuelve a la digestión. Se midió el peso deseado de licor gastado en un vaso de precipitados de acero inoxidable, y el volumen se redujo por evaporación hasta aproximadamente el 30%. A esto se añadió un peso establecido de hidróxido de aluminio sólido y la mezcla se agitó hasta que se disolvió. Esta disolución se retiró de la placa caliente y se colocó en una balanza y se añadió agua desionizada hasta que se alcanzó el peso deseado. El licor de ataque se filtró para eliminar cualquier material insoluble.

La composición final del licor comprendió:

A (hidróxido de aluminio) = 150 ± 10 g / L de Al₂O₃

C (alcalinidad total cáustica o libre) = 230 ± 10 g / L de Na₂CO₃

S (carbonato sódico, álcali total, alcalinidad total) = 260 ± 10 g / L de Na₂CO₃ tal que A / C = 0,66 ± 0,05

Ensayos de precipitación: evaluación aditiva

Todos los ensayos de precipitación se realizaron en botellas Nalgene® de 250 ml con rotación vertical, a 10 rpm, en un baño de agua Intronic con temperatura controlada. El licor de ataque que tenía una densidad de 1,30 kg / L (~ 72 °C) se colocó en las botellas por peso (200 ml = 260,0 g), para obtener una precisión mejorada. El aditivo se dosificó, con respecto al área de superficie total de los cristales de semillas (mg / m²), en la tapa de las botellas apropiadas usando una micro-jeringa y las botellas se colocaron en el baño rotatorio para equilibrarlas a 72 °C (20 minutos). Después del equilibrio, se retiraron las botellas, se cargaron rápidamente con la cantidad requerida de semillas (50 g / L, en función del volumen de licor) y se devolvieron inmediatamente al baño de agua. La temperatura del baño de agua se ajustó a 72 °C. Las botellas se rotaron durante la noche durante 15 horas.

Al finalizar las 15 horas, se retiraron las botellas y para cada botella se filtró una muestra de 20 ml de la suspensión a través de un filtro de jeringa y se sometió a análisis del licor. Para evitar cualquier precipitación adicional, se añadieron 10 ml de una disolución de gluconato de sodio (400 g / L) a la suspensión restante y se mezcló bien. Los sólidos se recogieron por filtración al vacío y se lavaron a fondo con agua desionizada caliente y se secaron a 110 °C. La distribución del tamaño de partícula y el área de superficie específica se determinaron en un aparato Malvern Particle Sizer, que es muy conocido en la técnica. La distribución del tamaño de partícula se proporciona convenientemente por tres cuantiles, d(0,1), d(0,5) y d(0,9). Estos representan el tamaño de partícula en el que el volumen total de partículas (o masa) es inferior a aproximadamente el 10%, 50% y 90%, respectivamente.

Las muestras se evaluaron comparando (1) una muestra de control sin dosificar; (2) muestras dosificadas con el Producto comercial 1 y el Producto comercial 2; y (3) muestras dosificadas con C8-10 puro y mezcla de C8-10 / aceite.

Composiciones:

El producto A es un ácido graso C₈-C₁₀ disponible comercialmente de Procter and Gamble denominado C-810. La concentración es de 150 g / L en un aceite de hidrocarburo parafínico disponible comercialmente denominado Escaid 110.

El producto B es una muestra de ácido láurico C₁₂-C₁₆ de Aldrich Chemicals. La concentración es de 150 g / L en un aceite de hidrocarburo parafínico disponible comercialmente denominado Escaid 110.

El producto C es una muestra de ácido graso oleico C₁₆-C₁₈ de productos químicos de Aldrich Chemicals. La concentración es de 150 g / L en un aceite de hidrocarburo parafínico disponible comercialmente denominado Escaid 110.

Ejemplo	Dosis (mg / m ²)	Tamaño de partícula cuantil, μ m			% De aumento sobre el tamaño de partícula cuantil de control		
		d(0,1)	d(0,5)	D(0,9)	D(0,1)	D(0,5)	d(0,9)
Control 1	-	47	77	125			
Control 2	-	47	78	128			
Control 3	-	45	74	121			
Promedio		46	76	126			
Producto comercial 1	2	52	86	142	13	13	13
Producto comercial 1	4	54	90	147	17	18	17
Producto comercial 2	2	49	84	141	7	11	11
Producto comercial 2	4	53	86	137	15	13	9
Producto A	2	57	92	147	24	21	17
Producto A	4	55	92	150	20	21	19
Producto B	2	44	76	127	-4	0	1
Producto B	4	42	71	119	-9	-7	-6
Producto C	2	49	80	129	7	5	2
Producto C	4	44	74	117	-4	-3	-7

Tabla 2: EFECTO DE LOS ÁCIDOS GRASOS EN EL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE ALUMINIO DE BAYER A 65 °C. RESULTADOS COMPARADOS CON EL PRODUCTO COMERCIAL 1.

Ejemplo	Dosis (mg / m ²)	Tamaño de partícula cuantil, μ m			% De aumento sobre el tamaño de partícula cuantil de control		
		d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	D(0,1)	D(0,5)	d(0,9)
Control 1	-	45	74	120			
Control 2	-	46	76	124			
Promedio		46	75	122			
Producto comercial 1	2	52	84	134	14	12	10
Producto comercial 1	4	55	87	138	10	16	13
Producto A	2	57	93	153	25	24	25
Producto A	4	54	90	148	19	20	21
Producto C	2	44	75	122	-3	0	0
Producto C	4	39	68	106	-14	-9	-13

- 5 La eficacia de la longitud de la cadena de carbono C8 a C10 se confirmó mediante los métodos de ensayo descritos anteriormente, excepto porque el ácido graso se dosificó puro en el licor y se comparó con el control (sin aditivo) y el Producto comercial 1. El C8-C10 puro mostró un rendimiento mejorado respecto del control sobre el tamaño de partícula de hidróxido de aluminio en comparación con el control a 72 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de cristales de hidróxido de aluminio de un licor de ataque del proceso de Bayer mediante la adición de un modificador de cristalización al licor, en el que el modificador de cristalización comprende un ácido graso C₈ a C₁₀ saturado y sin ramificar, precursor, sal o mezclas de los mismos, y dicho esqueleto de carbono de ácidos grasos está exento de grupos funcionales; y en donde el modificador se disuelve en un vehículo oleoso.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el aceite tiene un punto de ebullición superior a 93,3 °C (200 °F).
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el modificador de cristalización es una composición que comprende:
 - (a) una disolución alcalina;
 - (b) un ácido graso, precursor de ácido graso, sal o mezclas de los mismos, que tiene una longitud de cadena alquilo de C₈-C₁₀ átomos de carbono, con la condición de que el esqueleto del componente de ácido graso esté exento de grupos funcionales; y
 - (c) un aceite hidrocarbonado en el que se disuelve el ácido graso en (b).
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde la proporción de ácido graso de (b) disuelto en un vehículo oleoso (c) tiene una proporción en peso de 15:85.
5. El uso de una composición modificadora de cristalización en la producción de hidróxido de aluminio mediante el proceso de Bayer, y la composición comprende:
 - un ácido graso tensioactivo saturado y no ramificado, precursor, sal o mezclas de los mismos, y dicho ácido graso tiene una longitud de cadena alquilo de C₈ a C₁₀ átomos de carbono, y dichos átomos de carbono están exentos de grupos funcionales, y el ácido graso se disuelve en un aceite con un punto de ebullición por encima de 93,3 °C (200 °F).