

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 277**

51 Int. Cl.:

**C01B 35/04** (2006.01)  
**C01B 35/06** (2006.01)  
**C01F 7/42** (2006.01)  
**C01F 7/54** (2006.01)  
**C01G 23/00** (2006.01)  
**C01D 5/00** (2006.01)  
**C25C 3/08** (2006.01)  
**C25C 3/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12195398 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2636644**

54 Título: **Procedimiento de preparación cíclica para producir boruro de titanio a partir de una mezcla de carga de alimentación intermedia de sales de titanio-boro-flúor con base de sodio y para producir criolita de sodio como subproducto**

30 Prioridad:

**07.03.2012 CN 201210057848**

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

**13.10.2016**

73 Titular/es:

**SHENZHEN SUNXING LIGHT ALLOYS  
 MATERIALS CO., LTD (100.0%)  
 Building A, Sunxing Plant Hi-Tech, Industrial  
 District, Gongming Town, Guanguang Road,  
 Baoan District  
 Shenzhen, Guangdong 518000, CN**

72 Inventor/es:

**CHEN, XUEMIN;  
 YU, YUEMING;  
 YE, QINGDONG;  
 YANG, JUN y  
 ZHOU, ZHI**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 586 277 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 de preparación cíclica para producir boruro de titanio a partir de una mezcla de carga de alimentación intermedia de sales de titanio-boro-flúor con base de sodio y para producir criolita de sodio como subproducto

5

## CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

**[0001]** La invención se refiere a un procedimiento de preparación de boruro de titanio, más en particular a un procedimiento de preparación cíclica para producir boruro de titanio a partir de una carga de alimentación intermedia que es una mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio y para producir criolita de sodio como subproducto.

10

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

**[0002]** En general, existen tres procedimientos industriales para producir boruro de titanio en la industria:

15

(1) Reacción directa de titanio metálico y boro elemental a alta temperatura:  $Ti + 2B = TiB_2$ ;

(2) Procedimiento de carburo de boro: reacción directa de dióxido de titanio y carburo de boro en un tubo de carbono en presencia de C:

20

$2TiO_2 + B_4C + 3C = 2TiB_2 + 4CO$ , la temperatura de reacción está comprendida en un intervalo de 1.800°C a 1.900°C si el tubo de carbono está en atmósfera de  $H_2$ ; y la temperatura de reacción puede reducirse para que esté comprendida en un intervalo de 1.650°C a 1.750°C si el tubo de carbono está al vacío;

25

(3) procedimiento de deposición de vapor: con  $TiCl_4$  y  $BCl_3$  como carga de alimentación, la reacción mostrada a continuación se realiza con la participación de  $H_2$ :

$TiCl_4 + BCl_3 + 5H_2 = TiB_2 + 10HCl$ ; la temperatura de deposición está comprendida en un intervalo de 8.000°C a 1.000°C, y pueden fabricarse productos de calidad de abrasivos y de calidad para electrónica.

30

**[0003]** Los tres procedimientos de preparación anteriores tienen las siguientes características en común: alta temperatura de reacción, condiciones de reacción estrictas, normalmente rendimiento de la reacción inferior al 90% y altos costes globales de preparación.

35

**[0004]** El procedimiento para la preparación de fluoroaluminato de sodio (criolita de sodio) en la industria es normalmente un procedimiento de síntesis: el ácido fluorhídrico anhidro reacciona con hidróxido de aluminio para generar ácido fluoroaluminico, que a continuación reacciona con hidróxido de sodio a alta temperatura, y el producto de fluoroaluminato se prepara después de filtrado, secado, fusión y trituración; las reacciones son las siguientes:

40

$6HF + Al(OH)_3 = AlF_3 \cdot 3HF + 3H_2O$  y  $AlF_3 \cdot 3HF + 3NaOH = Na_3AlF_6 + 3H_2O$ ; el fluoroaluminato de sodio, que se sintetiza usando dicho procedimiento, tiene un peso molecular relativo de 209,94 y una fórmula molecular de  $AlF_3 \cdot mNaF$  ( $m = 3,0$ ). La criolita de sodio preparada usando los procedimientos actuales de síntesis industrial tiene generalmente una relación molecular  $m$  comprendida entre 2,0 y 3,0, con lo que es difícil preparar criolita de sodio pura de bajo peso molecular que tenga una relación molecular  $m$  entre 1,0 y 1,5. El documento JP-S61-132.511-A

45

se refiere a un procedimiento para la preparación de boruro de titanio mediante una reacción carbotérmica.

## RESUMEN DE LA INVENCION

**[0005]** Para resolver el problema de la producción industrial a gran escala de criolita de sodio pura de bajo peso molecular de la técnica anterior y cubrir la demanda de electrolitos de la industria de la electrolisis de aluminio a baja temperatura, el autor de la invención ha realizado importantes esfuerzos de investigación para la selección de una carga de alimentación intermedia y el tratamiento cíclico de subproductos y ha encontrado inesperadamente que el boruro de titanio ( $TiB_2$ ) se produce a partir de una carga de alimentación intermedia que es una mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio (la mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio) y como subproducto también se produce criolita de sodio ( $AlF_3 \cdot 6/5 NaF$ ) con una relación molecular  $m$  de 1,2 y un peso molecular relativo de 134,4, además, el objetivo de preparar cíclicamente boruro de titanio puede alcanzarse si se realizan reacciones químicas adicionales en esta criolita de sodio, y el boruro de titanio ( $TiB_2$ ) obtenido puede usarse como recubrimiento para cubrir una superficie de cátodo de carbono en la industria de electrolisis de aluminio, mejorando así la humidificación entre el aluminio metálico y el electrodo y contribuyendo además al desarrollo de la

50

55

industria de la electrolisis de aluminio de baja temperatura; y en comparación con los procedimientos de preparación tradicionales dominantes, la invención con un proceso simple necesita un coste de preparación y una temperatura de reacción bajos, tiene un rendimiento de reacción de más del 95% y una alta calidad de los productos resultantes, y puede realizar el reciclado del subproducto, mejorar la eficacia de producción y reducir la contaminación ambiental.

5

**[0006]** La invención proporciona un procedimiento de preparación cíclica para producir boruro de titanio a partir de una carga de alimentación intermedia que es una mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio y para producir criolita de sodio como subproducto, que comprende las etapas siguientes:

- 10 A) se añade ácido bórico o anhídrido bórico a ácido fluorhídrico para generar ácido fluorobórico por reacción a 100-200°C, a continuación se añade el ácido fluorobórico a la solución acuosa de carbonato de sodio para producir una reacción destinada a generar una solución de fluoroborato de sodio, y la solución de fluoroborato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener fluoroborato de sodio; se añade un concentrado de titanio-hierro (TiO<sub>2</sub>(FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) al ácido fluorhídrico con el fin de generar ácido fluorotitánico por reacción a 100-200°C;
- 15 continuación se añade el ácido fluorotitánico a la solución acuosa de sal mezclada de carbonato de sodio e hidróxido de sodio, el pH se controla dentro de un intervalo de 3 a 4, y después se separa el agua y los óxidos de hierro ferroso y hierro férrico, se añade adicionalmente la solución acuosa de sal mezclada para producir un pH dentro de un intervalo de 7 a 8 de manera que se obtiene la solución de fluorotitanato de sodio, y la solución de fluorotitanato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener fluorotitanato de sodio; las reacciones químicas que
- 20 intervienen son las siguientes:  $H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$ ,  $B_2O_3 + 8HF = 2HBF_4 + 3H_2O$ ,



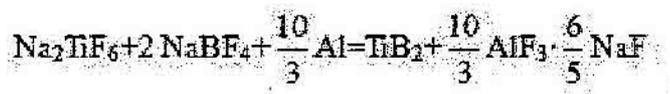
y

25



- B) el fluoroborato de sodio y el fluorotitanato de sodio se ponen en un reactor basándose en una relación molar de 2:1, se suministra gas inerte al reactor después de la evacuación, se calienta el reactor hasta 700-800°C y a continuación se añade aluminio, y se genera boruro de titanio y criolita de sodio por agitación rápida y a continuación por reacción durante 4-6 horas; o se pone el aluminio en el reactor, se suministra gas inerte al reactor después de la evacuación, se calienta el reactor hasta 700-800°C y a continuación se añade a la mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio basándose en una relación molar de 2:1, y se genera boruro de titanio y criolita de sodio por agitación rápida y a continuación por reacción durante 4-6 horas; la reacción química implicada es la siguiente:

35

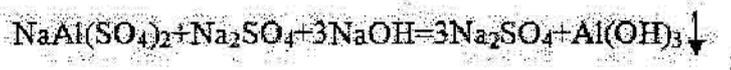


- C) se aspira la criolita de sodio y a continuación se suministra a una caldera de reacción rotatoria junto con ácido sulfúrico concentrado, se genera fluoruro de hidrógeno gaseoso así como sulfato de sodio y sulfato de aluminio y sodio por reacción en la caldera de reacción rotatoria, y se recoge el fluoruro de hidrógeno gaseoso y a continuación se disuelve en agua para obtener ácido fluorhídrico; la mezcla sólida de sulfato de sodio y sulfato de aluminio y sodio se tritura y a continuación se disuelve en agua, se añade hidróxido de sodio con fines de reacción, y se obtiene una solución acuosa de sulfato de sodio después de separar el hidróxido de aluminio sólido; las reacciones químicas que intervienen son las siguientes:

45



y



5

D) la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida se recicla para la lixiviación de concentrado de titanio-hierro ( $\text{TiO}_2(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) con el fin de preparar el fluorotitanato de sodio, o para la lixiviación de ácido bórico o anhídrido bórico con el fin de preparar el fluoroborato de sodio.

10

**[0007]** Los objetivos mostrados a continuación se alcanzan adoptando la propuesta técnica anterior: se describe un procedimiento para la preparación de electrolito de aluminio a baja temperatura (criolita de sodio,  $\text{AlF}_3 \cdot 6/5 \text{NaF}$ ) con una relación molecular m de 1,2 y un peso molecular relativo de 153,6, y se describe también un procedimiento de protección para prologar la duración de los recursos subterráneos de fluorita mediante el reciclado del elemento flúor en criolita de sodio; el subproducto criolita de sodio es adecuado en las perspectivas de la solicitud y puede reciclarse; en comparación con los procedimientos de preparación tradicionales de boruro de titanio, el procedimiento en la invención simplifica el flujo de proceso en la preparación de boruro de titanio, reduce la condición del proceso en la preparación de boruro de titanio, reduce espectacularmente los costes globales de producción, mejora la eficacia de producción y reduce la contaminación ambiental.

20

**[0008]** Como una mejora adicional de la invención, en la etapa B, se añade gota a gota aluminio en estado líquido al reactor, o se pone aluminio metálico en el reactor al principio, y después de que el aluminio se haya fundido, se añade la mezcla seca de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio (el fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio se mezclan basándose en una relación molar de 2:1) al reactor de manera fluida; esta reacción puede alcanzar el 95% o más de rendimiento.

25

**[0009]** Como una mejora adicional de la invención, el gas inerte en la etapa B es argón.

**[0010]** En comparación con la técnica anterior, la invención presenta las ventajas siguientes: se describe un procedimiento de preparación que puede usarse para la producción industrial a gran escala de criolita de sodio de bajo peso molecular ( $\text{AlF}_3 \cdot 6/5 \text{NaF}$ ) con una relación molecular baja m de 1,2, con lo que se atiende la demanda de electrolitos de la industria de electrolisis del aluminio de baja temperatura; y en la invención, se obtiene boruro de titanio como subproducto, de manera que el procedimiento tiene las características de proceso de preparación sencillo y alto rendimiento en comparación con la técnica anterior, además, el boruro de titanio puede usarse como un recubrimiento para cubrir la superficie del cátodo de carbono en la industria de electrolisis de aluminio, mejorando así la humidificación entre el aluminio metálico y el electrodo y contribuyendo además al desarrollo de la industria de electrolisis de aluminio de baja temperatura; el elemento flúor en criolita de sodio puede reciclarse de manera que se prolonga la duración de los recursos de fluorita y se reduce la contaminación ambiental.

35

#### 40 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

##### **[0011]**

La Fig. 1 es un diagrama del proceso de preparación cíclica de boruro de titanio y criolita de sodio en la invención; y

45

la Fig. 2 es un organigrama del proceso de preparación cíclica de boruro de titanio y criolita de sodio en la invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

50 **[0012]** A continuación se ofrece una descripción detallada de la invención con referencia a las realizaciones.

Realización 1

**[0013]** Se colocan 0,62 toneladas de ácido bórico o 0,35 toneladas de anhídrido bórico en una caldera de reacción, a lo que se añaden a continuación 4 toneladas de ácido fluorhídrico con porcentaje en masa del 20% para reacción a 100°C con el fin de generar ácido fluorobórico; el ácido fluorobórico se añade a 3 toneladas de solución acuosa de carbonato de sodio con porcentaje en masa del 20% para reacción destinada a generar una solución de fluoroborato de sodio, la solución de fluoroborato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener 0,95 toneladas de fluoroborato de sodio; se colocan 2 toneladas de polvo de concentrado de titanio-hierro ( $\text{TiO}_2(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) en la caldera de reacción, a lo que se añaden a continuación 4,5 toneladas de ácido fluorhídrico con la fracción de volumen del 20% para reacción completa a 120°C con el fin de generar ácido fluorotitánico, y el ácido fluorotitánico, después de enfriarse, se añade a 10 toneladas de la solución acuosa de sal mezclada de carbonato de sodio e hidróxido de sodio con el porcentaje en masa del 10%, el pH se controla dentro de un intervalo de 3 a 4, y después se separa el agua y los óxidos de hierro ferroso y hierro férrico, se añaden adicionalmente 4 toneladas de la solución acuosa de sal mezclada para producir un pH dentro de un intervalo de 7 a 8 de manera que se obtiene una solución de fluorotitanato de sodio, la solución de fluorotitanato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener fluorotitanato de sodio, y se pesan 1,24 toneladas de fluorotitanato de sodio a partir del fluorotitanato de sodio obtenido; se mezclan de manera uniforme 0,95 toneladas de fluoroborato de sodio y 1,24 toneladas de fluorotitanato de sodio y a continuación se ponen en un reactor, se suministra argón al reactor después de la evacuación, se calienta el reactor hasta 700°C y a continuación se añaden lentamente y gota a gota 0,53 toneladas de aluminio fundido basándose en la relación de reacción, se realiza agitación rápida, y se alcanza la reacción completa 5 horas más tarde para generar boruro de titanio y criolita de sodio; la criolita de sodio líquida fundida se aspira, se enfría, se tritura y se pesa, y a continuación se suministra cuantitativamente en una caldera de reacción rotatoria junto con el ácido sulfúrico concentrado que se añade basándose en la relación de reacción, la reacción se realiza dentro de un intervalo de temperatura de 400°C a 500°C para generar fluoruro de hidrógeno gaseoso así como sulfato de aluminio y sodio y sulfato de sodio, se recoge el fluoruro de hidrógeno gaseoso y se disuelve en agua para obtener ácido fluorhídrico, se tritura la mezcla del sulfato de aluminio y sodio y el sulfato de sodio y a continuación se mezcla con solución acuosa de hidróxido de sodio para reacción, y se obtiene la solución de sulfato de sodio después de separar el hidróxido de aluminio sólido; la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida se recicla para la lixiviación de concentrado de titanio-hierro ( $\text{TiO}_2(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) con el fin de preparar el fluorotitanato de sodio, o para la lixiviación de ácido bórico o anhídrido bórico con el fin de preparar el fluoroborato de sodio.

30

## Realización 2

**[0014]** Se ponen 0,62 toneladas de ácido bórico o 0,35 toneladas de anhídrido bórico en una caldera de reacción, a lo que se añaden a continuación 4 toneladas de ácido fluorhídrico con porcentaje en masa del 20% para reacción a 100°C con el fin de generar ácido fluorobórico; el ácido fluorobórico se añade a 3 toneladas de solución acuosa de carbonato de sodio con porcentaje en masa del 20% para reacción destinada a generar una solución de fluoroborato de sodio, la solución de fluoroborato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener 0,95 toneladas de fluoroborato de sodio; se ponen 2 toneladas de polvo de concentrado de titanio-hierro ( $\text{TiO}_2(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) en la caldera de reacción, a lo que se añaden a continuación 4,5 toneladas de ácido fluorhídrico con la fracción de volumen del 20% para reacción completa a 120°C con el fin de generar ácido fluorotitánico, y el ácido fluorotitánico, después de enfriarse, se añade a 10 toneladas de la solución acuosa de sal mezclada de carbonato de sodio e hidróxido de sodio con el porcentaje en masa del 10%, el pH se controla dentro de un intervalo de 3 a 4, y después se separa el agua y los óxidos de hierro ferroso y hierro férrico, se añaden adicionalmente 4 toneladas de la solución acuosa de sal mezclada para producir un pH dentro de un intervalo de 7 a 8 de manera que se obtiene una solución de fluorotitanato de sodio, la solución de fluorotitanato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener fluorotitanato de sodio, y se pesan 1,24 toneladas de fluorotitanato de sodio a partir del fluorotitanato de sodio obtenido; se pesan 0,53 toneladas de aluminio basándose en la relación de reacción y se ponen en un reactor, se suministra argón al reactor después de la evacuación, se calienta el reactor hasta 700°C y a continuación se añade a la mezcla de 0,95 toneladas de fluoroborato de sodio y 1,24 toneladas de fluorotitanato de sodio en una forma de flujo mensurable, se realiza agitación rápida, y se alcanza la reacción completa 5 horas más tarde para generar boruro de titanio y criolita de sodio; la criolita de sodio líquida fundida se aspira, se enfría, se tritura y se pesa, y a continuación se suministra cuantitativamente en una caldera de reacción rotatoria junto con el ácido sulfúrico concentrado que se añade basándose en la relación de reacción, la reacción se realiza dentro de un intervalo de temperatura de 400°C a 500°C para generar fluoruro de hidrógeno gaseoso así como sulfato de aluminio y sodio y sulfato de sodio, se recoge el fluoruro de hidrógeno gaseoso y se disuelve en agua para obtener ácido fluorhídrico, se tritura la mezcla del sulfato de aluminio y sodio y el sulfato de sodio y a continuación se mezcla con solución acuosa de hidróxido de sodio para reacción, y se obtiene la solución de sulfato de sodio después de separar el hidróxido de aluminio sólido; la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida se recicla para la lixiviación de concentrado de titanio-hierro ( $\text{TiO}_2(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) con el fin de preparar el fluorotitanato de sodio, o para la

55

lixiviación de ácido bórico o anhídrido bórico con el fin de preparar el fluoroborato de sodio.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación cíclica para producir boruro de titanio a partir de una carga de alimentación intermedia que es una mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio y para producir criolita de sodio como subproducto, en el que el procedimiento comprende las etapas siguientes:

A) se añade ácido bórico o anhídrido bórico a ácido fluorhídrico para generar ácido fluorobórico por reacción a 100-200°C, a continuación se añade el ácido fluorobórico a solución acuosa de carbonato de sodio para producir una reacción destinada a generar una solución de fluoroborato de sodio, y la solución de fluoroborato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener fluoroborato de sodio; se añade un concentrado de titanio-hierro ( $\text{TiO}_2(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) al ácido fluorhídrico con el fin de generar ácido fluorotitánico por reacción a 100-200°C; a continuación se añade el ácido fluorotitánico a la solución acuosa de sal mezclada de carbonato de sodio e hidróxido de sodio, el pH se controla dentro de un intervalo de 3 a 4, y después se separan el agua y óxidos de hierro ferroso y hierro férrico, a continuación se añade la solución acuosa de sal mezclada para producir un pH dentro de un intervalo de 7 a 8 de manera que se obtiene una solución de fluorotitanato de sodio, y la solución de fluorotitanato de sodio se concentra, se cristaliza y se blanquea para obtener fluorotitanato de sodio;

B) el fluoroborato de sodio y el fluorotitanato de sodio se ponen en un reactor basándose en una relación molar de 2:1, se suministra gas inerte al reactor después de la evacuación, se calienta el reactor hasta 700-800°C y a continuación se añade aluminio, y se genera boruro de titanio y criolita de sodio por agitación rápida y a continuación por reacción durante 4-6 horas; o se pone aluminio en el reactor, se suministra gas inerte al reactor después de la evacuación, se calienta el reactor hasta 700-800°C y a continuación se añade la mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio basándose en una relación molar de 2:1, y se generan boruro de titanio y criolita de sodio por agitación rápida y a continuación por reacción durante 4-6 horas;

C) se aspira la criolita de sodio y a continuación se suministra a una caldera de reacción rotatoria junto con ácido sulfúrico concentrado, se genera fluoruro de hidrógeno gaseoso así como sulfato de sodio y sulfato de aluminio y sodio por reacción en la caldera de reacción rotatoria, y se recoge el fluoruro de hidrógeno gaseoso y a continuación se disuelve en agua para obtener ácido fluorhídrico; la mezcla sólida de sulfato de sodio y sulfato de aluminio y sodio se tritura y a continuación se disuelve en agua, se añade hidróxido de sodio con fines de reacción, y se obtiene una solución acuosa de sulfato de sodio después de separar el hidróxido de aluminio sólido; y

D) la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida se recicla para la lixiviación del concentrado de titanio-hierro ( $\text{TiO}_2(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) con el fin de preparar el fluorotitanato de sodio, o para la lixiviación del ácido bórico o anhídrido bórico con el fin de preparar el fluoroborato de sodio.

2. El procedimiento de preparación cíclica para producir boruro de titanio a partir de una carga de alimentación intermedia que es una mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio y para producir criolita de sodio como subproducto según la reivindicación 1, en el que en la etapa B, el aluminio en estado líquido se añade gota a gota al reactor o la mezcla de fluoroborato de sodio y fluorotitanato de sodio en un estado seco y fluido se añade al reactor en una forma de flujo mensurable.

3. El procedimiento de preparación cíclica según la reivindicación 1, en el que en la etapa B, el gas inerte es argón.

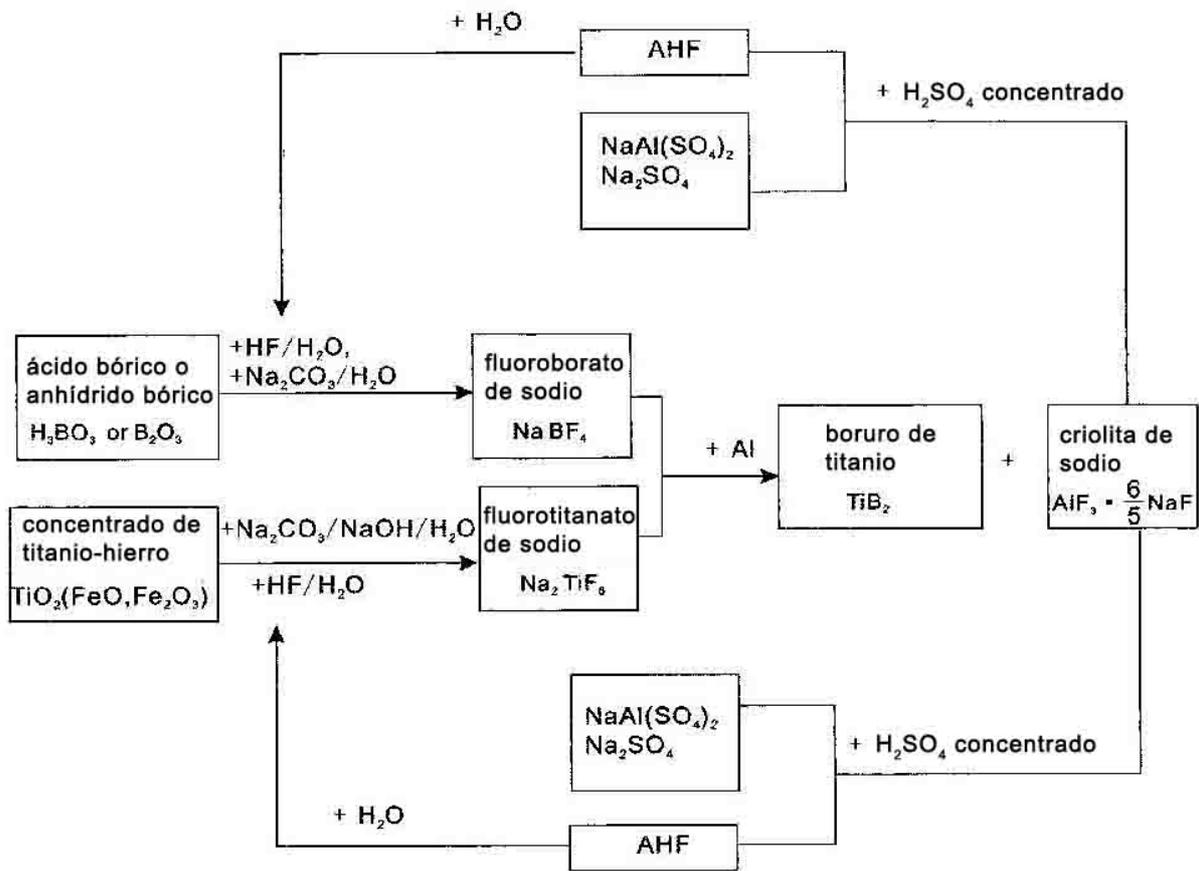


FIG. 1

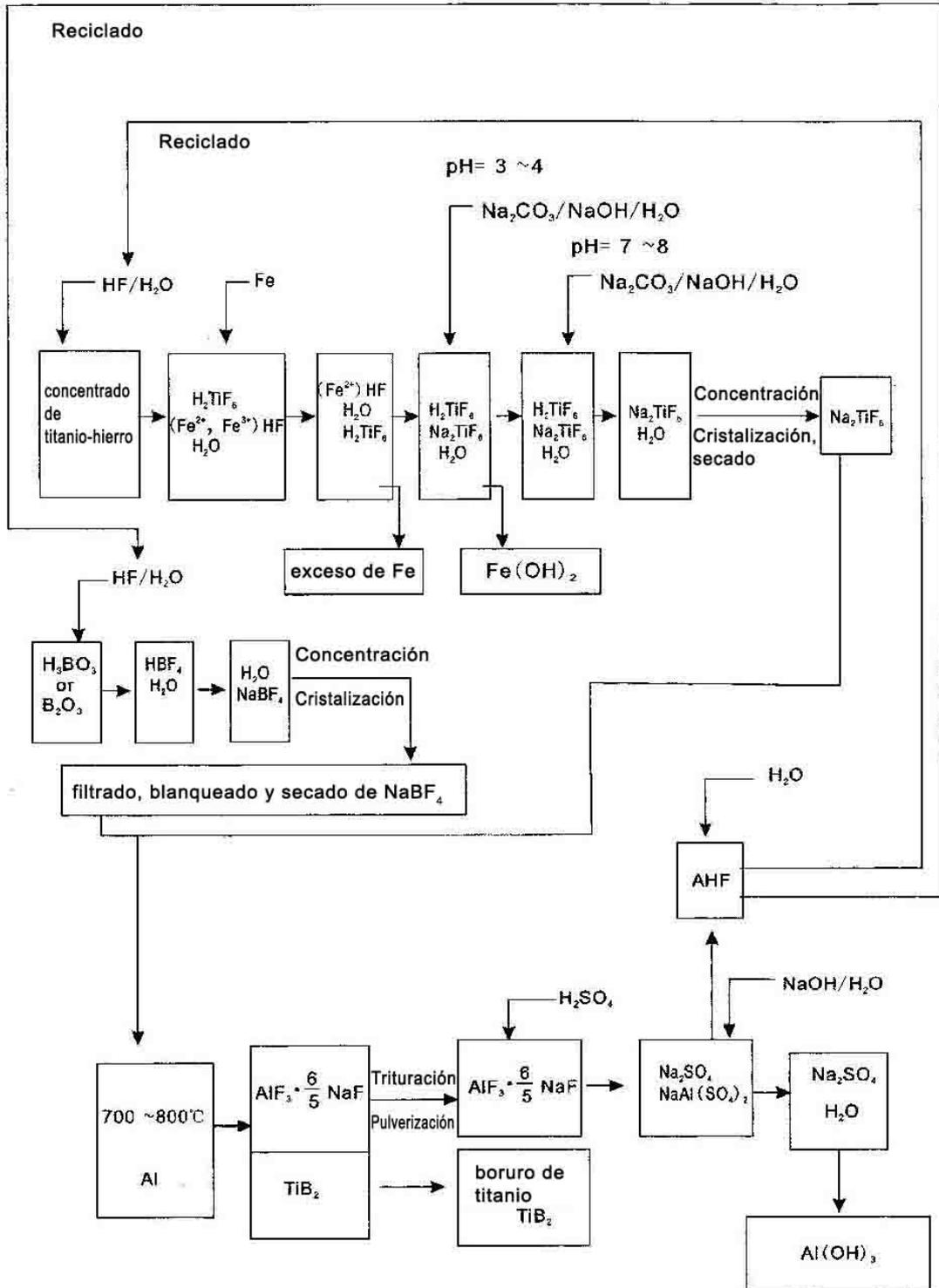


FIG. 2