

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 269**

51 Int. Cl.:

C01B 35/02 (2006.01)

C01B 35/06 (2006.01)

C01B 31/20 (2006.01)

C01F 7/34 (2006.01)

C01F 7/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12195394 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2631216**

54 Título: **Procedimiento para la preparación cíclica de boro y la coproducción de criolita de potasio con fluoroborato de potasio como material intermedio**

30 Prioridad:

24.02.2012 CN 201210043683

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

21.10.2016

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 2 587 269 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 preparación cíclica de boro y la coproducción de criolita de potasio con fluoroborato de potasio como material intermedio

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

[0001] La divulgación se refiere a un procedimiento para la preparación de boro elemental y, en particular, a un procedimiento para la preparación cíclica de boro elemental y la coproducción de criolita de potasio de baja relación de peso molecular con fluoroborato de potasio como material intermedio.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] En general, existen dos procedimientos en la industria para la producción del elemento boro.

15

(1) El proceso de reducción de magnesio, en el que se usan principalmente ácido bórico y polvo de magnesio como materias primas; el ácido bórico para uso industrial se pone en una placa de acero inoxidable y después, la placa de acero inoxidable se pone en un horno de tubo para calentarla de forma uniforme a 250 °C en condiciones de presión reducida, de manera que el ácido bórico se deshidrata para formar óxido de boro: $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; a continuación, el óxido de boro se tritura hasta malla 80 y se mezcla totalmente con el polvo de magnesio en una relación de 3:1 (relación de masas); y después, la mezcla se pone en un tubo de reacción para llevar a cabo una reacción de reducción a una temperatura de entre 850 y 900 °C en el horno de tubo en vacío, de manera que el óxido de boro se reduce al elemento boro, en que esta reacción es una reacción térmica que puede finalizarse rápidamente: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{B}$; los materiales obtenidos después de finalizar la reacción se sumergen en agua durante dos días y después se hierven durante cuatro horas en ácido clorhídrico para eliminar las impurezas como el óxido de magnesio y después se lava el ácido de los materiales con agua; para eliminar las impurezas, es necesario repetir el tratamiento con ácido y el lavado con agua una vez en las mismas condiciones y, de este modo, se obtiene un polvo de boro con un contenido de boro de aproximadamente el 85 %; con el fin de mejorar la calidad del boro y para seguir eliminando el magnesio, el polvo de boro anterior puede añadirse a un óxido de boro con diez veces la masa del polvo de boro para mezclarlo uniformemente y calentarlo a una temperatura de entre 800 y 850 °C en el horno de reacción en vacío, donde se mantiene durante tres a cuatro horas; después, el material se saca y el óxido de boro se lava con agua; después de repetir el proceso de tratamiento con ácido y el lavado con agua, el material se filtra y se seca y de este modo se obtiene polvo de boro con un contenido de boro superior al 90 %.

20

25

30

(2) El proceso de reducción de aluminio, en el que, en general, se usa bórax industrial como materia prima que se pone en un horno de fusión a más de 750 °C y presión normal para la deshidratación de 10 moléculas de agua cristalina y formar tetraborato de sodio anhidro; después de su enfriamiento, su trituración gruesa y su trituración fina, el tetraborato de sodio anhidro se mezcla bien con polvo de azufre y aluminio en una relación determinada y después la mezcla se pone en un horno de reacción de fundición de hierro para llevar a cabo una reacción a alta temperatura: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{Al} = 4\text{B} + \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$; después de su enfriamiento, se saca la frita del horno de reacción y primeramente se tritura y después la frita triturada se sumerge en ácido clorhídrico y seguidamente en ácido fluorhídrico; a continuación, la frita triturada se lava con agua y álcali (disolución de NaOH al 5 % en masa) y finalmente, la frita triturada se lava con agua, se separa y se seca para obtener el elemento boro.

40

[0003] Los dos procedimientos anteriores tienen desventajas principalmente en cuanto a su baja tasa de rendimiento y altos costes de preparación y el contenido del producto obtenido es inferior al 90 %.

45

[0004] El procedimiento de preparación de fluoroaluminato de potasio (criolita de potasio) en la industria es generalmente un procedimiento de síntesis, en el que ácido fluorhídrico anhidro reacciona con hidróxido de aluminio para formar ácido fluoroaluminico; después, el ácido fluoroaluminico reacciona con hidróxido de potasio a alta temperatura; después de procesos de filtración, secado, fusión y trituración, se obtiene el fluoroaluminato de potasio, en que la fórmula de reacción es la siguiente: $6\text{HF} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF} + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$; la criolita de potasio sintetizada por este procedimiento tiene un peso molecular relativo de 258,28, con una fórmula molecular de $\text{AlF}_3 \cdot m\text{KF}$ ($m = 3,0$) y un punto de fusión de entre 560 y 580 °C; la criolita de potasio sintetizada por el procedimiento de síntesis industrial tiene generalmente una relación molecular de $m = 2,0-3,0$ y es difícil obtener la criolita de potasio relativamente pura de bajo peso molecular con una relación molecular de $m = 1,0-1,5$.

50

55

Las técnicas para la preparación de boro se conocen del artículo técnico titulado "Metallothermic reduction of alkali

metal tetrafluoroborates" de Ippolotov, E. G. y col. y los documentos US 2810683A y WO 03/051773A1.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 **[0005]** Para resolver el problema de cómo preparar criolita de potasio relativamente pura con una baja relación molecular en masa e industrialmente, a fin de satisfacer los requerimientos de electrolitos de la industria de la electrolisis del aluminio a baja temperatura, el inventor ha llevado a cabo extensas investigaciones sobre la selección de material intermedio y el proceso circular del coproducto y ha encontrado inesperadamente que puede producirse criolita de potasio de bajo peso molecular con una relación molecular de $m = 1,0$, a la vez que se produce boro elemental, mediante un proceso termoquímico de reducción de sulfato con fluoroborato de potasio como material intermedio; además, si se realiza una reacción química adicional con la criolita de potasio, el boro elemental puede producirse cíclicamente. La divulgación presenta un proceso simple; en comparación con el popular procedimiento de preparación convencional, la divulgación logra un coste inferior; el producto obtenido es de alta calidad y puede usarse cíclicamente, con lo que se mejora la eficiencia del producto y se reduce la contaminación ambiental.

15 **[0006]** La divulgación proporciona un procedimiento para la preparación cíclica de boro elemental y la coproducción de criolita de potasio con fluoroborato de potasio como material intermedio que incluye las etapas siguientes:

20 A) adición de ácido fluorhídrico a ácido bórico u óxido de boro para permitir una reacción a una temperatura de entre 100 y 200 °C para formar ácido fluorobórico, en que las fórmulas de reacción implicadas son: $H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$, $B_2O_3 + 8H = 2HBF_4 + 3H_2O$;

25 B) adición de una disolución acuosa de sulfato de potasio al ácido fluorobórico para permitir una reacción para formar un precipitado de fluoroborato de potasio, centrifugación y lavado del precipitado de fluoroborato de potasio para obtener el material intermedio fluoroborato de potasio, en que la fórmula de reacción implicada es: $2HBF_4 + K_2SO_4 = 2KBF_4\downarrow + H_2SO_4$;

30 C) colocación de fluoroborato de potasio seco en un reactor, inyección de un gas inerte en el reactor después de hacer el vacío, calentamiento del reactor a una temperatura de entre 700 y 800 °C, adición de aluminio al reactor y agitación rápida para permitir una reacción durante cuatro a seis horas para formar boro elemental y criolita de potasio; o colocación del aluminio en el reactor, inyección de un gas inerte en el reactor después de hacer el vacío, calentamiento del reactor a la temperatura de entre 700 y 800 °C, adición de fluoroborato de potasio seco y fluido al reactor y agitación rápida para permitir una reacción durante cuatro a seis horas para formar boro elemental y criolita de potasio, en que la fórmula de reacción implicada es: $KBF_4 + Al = B + AlF_3 \cdot KF$;

35 D) extracción de criolita de potasio líquida fundida; después del enfriamiento de la criolita de potasio líquida fundida, trituración y traslado cuantitativo de la misma a un reactor rotativo junto con ácido sulfúrico concentrado para permitir una reacción a una temperatura de entre 400 y 500 °C para formar fluoruro de hidrógeno gaseoso, sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio; recogida del fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolución del mismo en agua para obtener una disolución acuosa de ácido fluorhídrico; reacción de la mezcla de sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio con una disolución acuosa de hidróxido de potasio después de triturar la mezcla de sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio y obtención de la disolución acuosa de sulfato de potasio después de separar el hidróxido de aluminio sólido, en que las fórmulas de reacción implicadas son: $AlF_3 \cdot KF + 2H_2SO_4 = 4HF\uparrow + KAl(SO_4)_2$, $KAl(SO_4)_2 + 3KOH = 2K_2SO_4 + Al(OH)_3\downarrow$;

45 E) reciclaje de las disoluciones acuosas obtenidas de ácido fluorhídrico y de sulfato de potasio hacia el comienzo del proceso para lixiviar el ácido bórico o el óxido de boro y así cumplir el fin de la preparación cíclica del material intermedio fluoroborato de potasio.

50 **[0007]** El esquema técnico anterior cumple los fines de la manera siguiente: la divulgación proporciona un procedimiento para la preparación de un electrolito de aluminio de baja temperatura (criolita de potasio) con una baja relación molecular, cuyo peso molecular es 142, y proporciona un procedimiento para la extracción cíclica y el uso del elemento boro en la criolita de potasio y así proteger los recursos subterráneos de fluorita, en que el coproducto criolita de potasio tiene buenas perspectivas de aplicación y puede reciclarse; en comparación con el procedimiento convencional para la preparación de boro elemental, la divulgación presenta un proceso simple y breve con un bajo coste de producción total, alta eficiencia de producción y escasa contaminación ambiental.

[0008] Como mejora adicional de la divulgación, en la etapa C, el aluminio es aluminio fundido que se añade al reactor por goteo o primero se añade el aluminio al reactor y después se añade el fluoroborato de potasio seco al reactor en lotes después de que el aluminio se haya fundido, en que esta reacción puede completarse en más o igual al 95 %.

5

[0009] Como mejora adicional de la divulgación, en la etapa C el gas inerte es argón.

[0010] En comparación con la técnica convencional, la divulgación logra ventajas de la manera siguiente: la divulgación proporciona un procedimiento para la preparación de criolita de potasio de bajo peso molecular con una baja relación molecular de $m = 1,0$, que es adecuado para la producción industrial en masa, a fin de satisfacer los requerimientos de electrolitos de la industria de la electrolisis del aluminio a baja temperatura; la divulgación produce simultáneamente boro elemental y en comparación con la técnica convencional, presenta un proceso de preparación simple, un alto rendimiento de producción y un contenido de boro superior al 90 %; además, el boro puede usarse como material intermedio para la producción de diversos boruros y aleaciones metálicas con boro. Entretanto, dado que el elemento flúor en la criolita de potasio puede extraerse cíclicamente, la duración de los recursos de fluorita puede prolongarse y se reduce la contaminación ambiental.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

20 **[0011]**

La figura 1 muestra un diagrama de rutas del proceso de preparación de boro elemental y criolita de potasio de acuerdo con la divulgación; y

25 la figura 2 muestra un diagrama de flujo del proceso de preparación de boro elemental y criolita de potasio de acuerdo con la divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

30 **[0012]** La divulgación se describe a continuación en más detalle por medio de realizaciones específicas.

Realización 1

[0013] Colocación de 0,62 t de ácido bórico y 0,35 t de óxido de boro en un reactor; adición de 4 t de ácido fluorhídrico al 20 % (porcentaje en masa) al reactor para su reacción con el ácido bórico o el óxido de boro a una temperatura de 100 °C para formar ácido fluorobórico; adición de 3 t de una disolución acuosa de sulfato de potasio al 30 % (porcentaje en masa) al ácido fluorobórico para permitir una reacción para formar un precipitado de fluoroborato de potasio; centrifugación, lavado y secado del precipitado de fluoroborato de potasio para obtener 1,12 t del material intermedio fluoroborato de potasio; colocación de las 1,12 t de fluoroborato de potasio seco en otro reactor, inyección de un gas inerte al reactor después de hacer el vacío, calentamiento del reactor a una temperatura de 700 °C, adición lenta de aluminio fundido por goteo en el reactor de acuerdo con una relación de reacción y agitación rápida, en que los materiales reaccionan completamente después de cinco horas y se genera boro elemental y criolita de potasio; extracción de la criolita de potasio líquida fundida; trituración de la criolita de potasio líquida fundida después de su enfriamiento, pesada y traslado cuantitativo a un reactor rotativo junto con ácido sulfúrico concentrado que se añade de acuerdo con una relación de reacción, reacción de la criolita de potasio con el ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de entre 400 y 500 °C para formar fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio; recogida del fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolución del mismo en agua para obtener una disolución acuosa de ácido fluorhídrico; reacción del sulfato de potasio y aluminio y el sulfato de potasio con una disolución acuosa de hidróxido de potasio después de triturar el sulfato de potasio y aluminio y el sulfato de potasio y obtención de la disolución acuosa de sulfato de potasio después de separar el hidróxido de aluminio sólido, en que las disoluciones acuosas obtenidas de ácido fluorhídrico y de sulfato de potasio pueden reciclarse hacia el comienzo del proceso para lixiviar el ácido bórico o el óxido de boro y así cumplir el fin de la preparación cíclica del material intermedio fluoroborato de potasio.

55 Realización 2

[0014] Colocación de 0,62 t de ácido bórico y 0,35 t de óxido de boro en un reactor; adición de 4 t de ácido fluorhídrico al 20 % (porcentaje en masa) al reactor para su reacción con el ácido bórico o el óxido de boro a una temperatura de 100 °C para formar ácido fluorobórico; adición de 3 t de una disolución acuosa de sulfato de potasio

al 30 % (porcentaje en masa) al ácido fluorobórico para permitir una reacción para formar un precipitado de fluoroborato de potasio; centrifugación, lavado y secado del precipitado de fluoroborato de potasio para obtener 1,12 t del material intermedio fluoroborato de potasio; pesada de aluminio de acuerdo con una relación de reacción y colocación del aluminio en otro reactor, inyección de un gas inerte al reactor después de hacer el vacío, 5 calentamiento del reactor a una temperatura de 700 °C, adición de las 1,12 t de fluoroborato de potasio seco y fluido al reactor de manera fluida y medible y agitación rápida, en que los materiales reaccionan completamente después de cinco horas y se genera boro elemental y criolita de potasio; extracción de la criolita de potasio líquida fundida; trituración de la criolita de potasio líquida fundida después de su enfriamiento, pesada y traslado cuantitativo a un reactor rotativo junto con ácido sulfúrico concentrado que se añade de acuerdo con una relación de reacción, 10 reacción de la criolita de potasio con el ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de entre 400 y 500 °C para formar fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio; recogida del fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolución del mismo en agua para obtener ácido fluorhídrico; reacción de la mezcla de sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio con una disolución acuosa de hidróxido de potasio después de triturar la mezcla de sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio y obtención de la disolución acuosa de sulfato de potasio 15 después de separar el hidróxido de aluminio sólido, en que las disoluciones acuosas obtenidas de ácido fluorhídrico y de sulfato de potasio pueden reciclarse hacia el comienzo del proceso para lixiviar el ácido bórico o el óxido de boro y así cumplir el fin de la preparación cíclica del material intermedio fluoroborato de potasio.

[0015] Lo anterior es la descripción más detallada de la divulgación hecha en combinación con realizaciones 20 preferidas específicas; no puede considerarse que la realización específica de la divulgación se limite solo a la descripción anterior. Para los técnicos ordinarios en el campo técnico de la divulgación, es posible llevar a cabo simples deducciones o sustituciones sin salirse del concepto de la divulgación y estas se consideran incluidas dentro del alcance de protección de la divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación cíclica de boro elemental y la coproducción de criolita de potasio con fluoroborato de potasio como material intermedio que incluye las etapas siguientes:
- 5
- A) adición de ácido fluorhídrico a ácido bórico u óxido de boro para permitir una reacción a una temperatura de entre 100 y 200 °C para formar ácido fluorobórico;
- B) adición de una disolución acuosa de sulfato de potasio al ácido fluorobórico para permitir una reacción para 10 formar un precipitado de fluoroborato de potasio, centrifugación y lavado del precipitado de fluoroborato de potasio para obtener el material intermedio fluoroborato de potasio;
- C) colocación de fluoroborato de potasio seco en un reactor, inyección de un gas inerte en el reactor después de hacer el vacío, calentamiento del reactor a una temperatura de entre 700 y 800 °C, adición de aluminio al reactor y 15 agitación rápida para permitir una reacción durante cuatro a seis horas para formar boro elemental y criolita de potasio; o colocación del aluminio en el reactor, inyección de un gas inerte en el reactor después de hacer el vacío, calentamiento del reactor a la temperatura de entre 700 y 800 °C, adición de fluoroborato de potasio seco y fluido al reactor y agitación rápida para permitir una reacción durante cuatro a seis horas para formar boro elemental y criolita de potasio;
- 20
- D) extracción de criolita de potasio líquida fundida; después del enfriamiento de la criolita de potasio líquida fundida, trituración y traslado cuantitativo de la misma a un reactor rotativo junto con ácido sulfúrico concentrado para permitir una reacción a una temperatura de entre 400 y 500 °C para formar fluoruro de hidrógeno gaseoso, sulfato de potasio y aluminio y sulfato de potasio; recogida del fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolución del mismo en agua para 25 obtener una disolución acuosa de ácido fluorhídrico; reacción del sulfato de potasio y aluminio con una disolución acuosa de hidróxido de potasio después de triturar el sulfato de potasio y aluminio y obtención de la disolución acuosa de sulfato de potasio después de separar el hidróxido de aluminio sólido; y
- E) reciclaje de las disoluciones acuosas obtenidas de ácido fluorhídrico y de sulfato de potasio hacia el comienzo del 30 proceso para lixiviar el ácido bórico o el óxido de boro y así cumplir el fin de la preparación cíclica del material intermedio fluoroborato de potasio.
2. El procedimiento para la preparación cíclica de boro elemental y la coproducción de criolita de potasio con fluoroborato de potasio como material intermedio de acuerdo con la reivindicación 1, en que en la etapa C, el 35 aluminio es aluminio fundido que se añade al reactor por goteo o el fluoroborato de potasio seco y fluido se añade al reactor de manera fluida y medible.
3. El procedimiento para la preparación cíclica de boro elemental y la coproducción de criolita de potasio con fluoroborato de potasio como material intermedio de acuerdo con la reivindicación 1, en que en la etapa C el gas 40 inerte es argón.

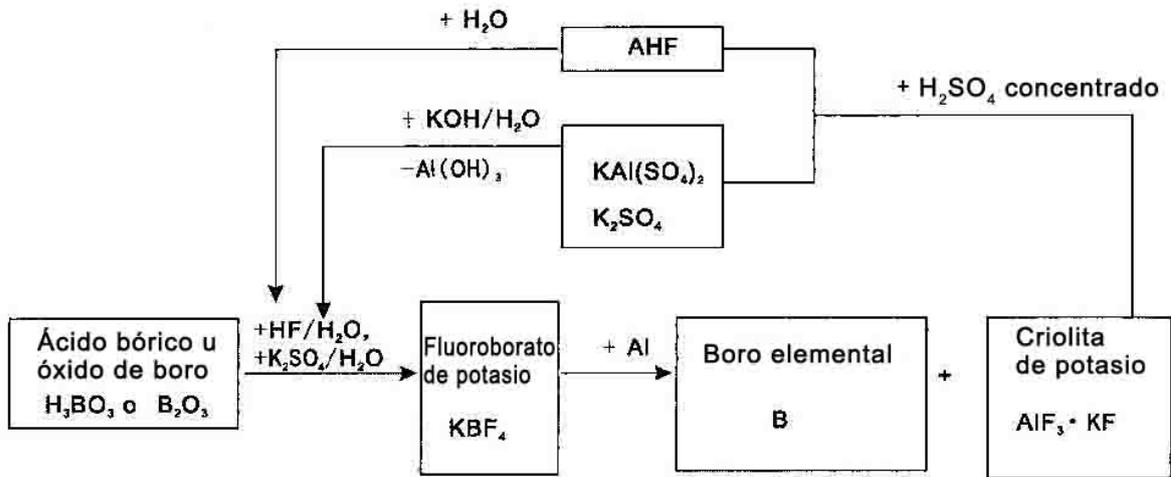


FIG. 1

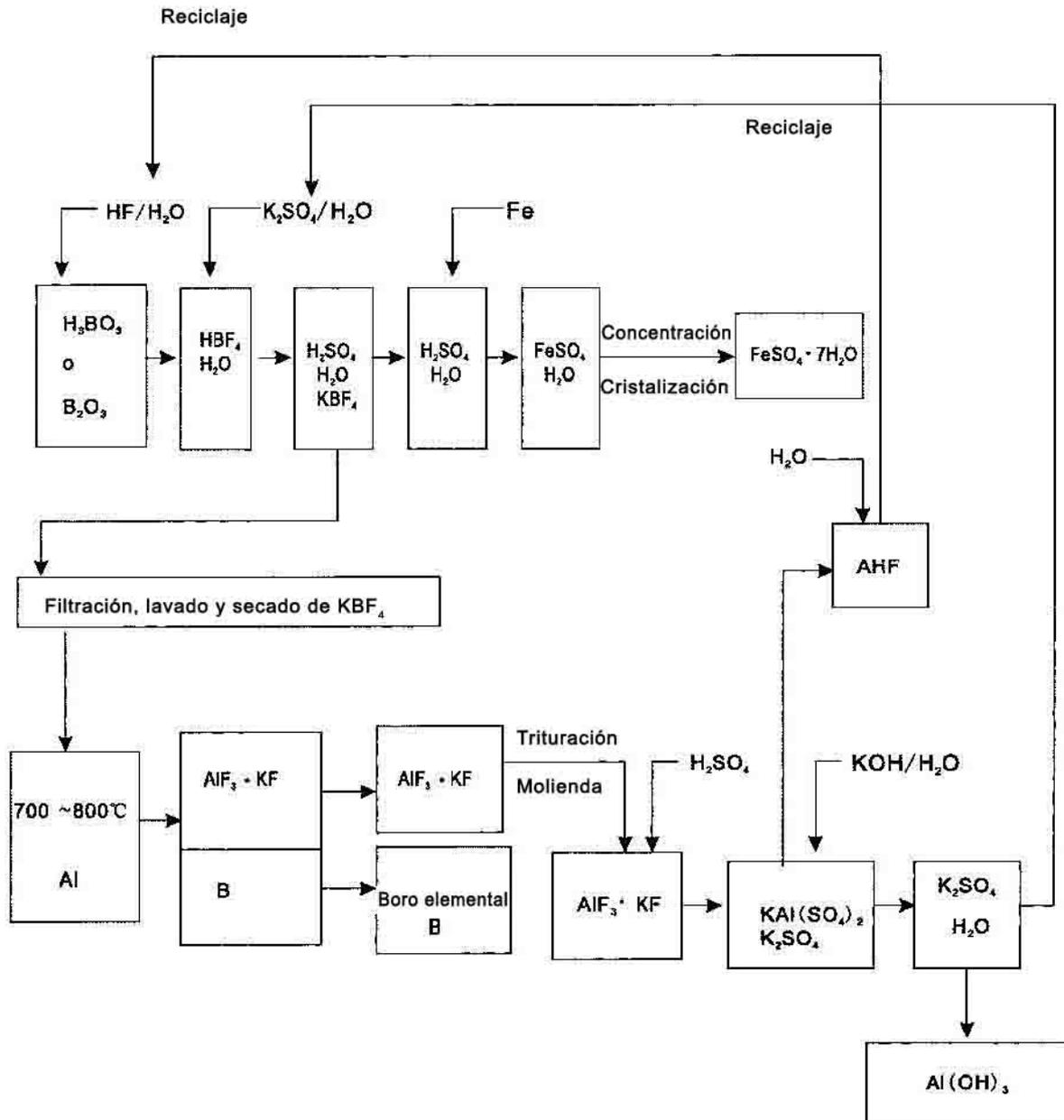


FIG. 2