

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 713**

51 Int. Cl.:

B01J 19/18 (2006.01)

C01G 19/00 (2006.01)

C01B 17/20 (2006.01)

C01B 19/00 (2006.01)

C01G 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2013 E 13166709 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2689840**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la producción de calcogenuros metálicos**

30 Prioridad:

25.07.2012 AT 3032012 U

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

25.09.2017

73 Titular/es:

**RIMMER, KARL (100.0%)
Oberdorferweg 3
9231 Köstenberg, AT**

72 Inventor/es:

RIMMER, KARL

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 633 713 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 y dispositivo para la producción de calcogenuros metálicos

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de calcogenuros metálicos, en particular de sulfuros metálicos, como sulfuro de estaño, transformándose el metal y el calcógeno en calcogenuros metálicos con temperaturas de 200-1700 °C, en particular de 800-1200 °C, en un recipiente, así como un dispositivo correspondiente.

Los elementos del grupo principal VI del sistema periódico se denominan calcógenos. Según la numeración más reciente de los grupos por parte de la IUPAC se trata del grupo 16. A este grupo de sustancias pertenecen los elementos oxígeno, azufre, selenio, telurio, polonio. Para la invención concreta sólo se pueden usar aquellos elementos que son sólidos con temperatura ambiente, por ello se suprime el oxígeno como calcógeno.

La invención se piensa principalmente para la producción de sulfuros, a este respecto se usa así azufre como calcógeno. En este caso se aborda especialmente la producción de sulfuro de estaño, cuya fórmula química es SnS y que también se designa como sulfuro de estaño (II). En el caso de la dosificación estequiométrica correspondiente de estaño y azufre también se puede producir sulfuro de estaño (IV) (SnS₂).

Como metal entran en consideración junto a elementos del grupo principal IV (ahora grupo 14), como estaño, también elementos del grupo principal V (ahora grupo 15), por ejemplo antimonio y bismuto. Por consiguiente con la invención concreta también se pueden producir, por ejemplo, sulfuro de antimonio (III) Sb₂S₃ y sulfuro de bismuto (III) Bi₂S₃.

Los distintos metales se pueden usar tanto de forma pura, como también como mezcla para la producción de calcogenuros, en particular sulfuros.

30 Estado de la técnica

En el documento DE 198 15 992 A1 se da a conocer un procedimiento para la producción de sulfuros de estaño, en el que se hace reaccionar estaño en forma finamente distribuida con azufre bajo gas inerte o atmósfera de aire con temperaturas de 200 °C hasta 1500 °C, preferiblemente 800-1200 °C, por ejemplo en un horno de mufla. Para obtener el polvo de estaño necesario como material de partida, el estaño ya se tiene que moler correspondientemente antes de la producción del sulfuro de estaño.

El documento US 3 577 231 A se refiere a un procedimiento para la producción de sulfuros metálicos. Sin embargo, a este respecto se funde el metal en un recipiente propio y sólo se mezcla con material que contiene azufre durante el vertido a otro recipiente.

El documento US 4 676 969 A muestra un procedimiento para la síntesis de calcogenuros inorgánicos, donde primeramente se introduce y evapora un calcógeno en trozos en un recipiente y luego se introduce el metal en trozos.

45 Representación de la invención

Por ello un objetivo de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la producción de calcogenuros metálicos, en particular de sulfuro de estaño, que se haga sin el uso de polvo metálico y que impida una reacción entre el calcógeno y el oxígeno del aire.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal y el calcógeno se transforman en calcogenuros metálicos con temperaturas de 200-1700 °C, en particular de 800-1200 °C, en un recipiente, en tanto que se prevé

que el metal se suministre en forma en trozos en el recipiente,
que el metal se caliente y funda a 200-1700 °CC, en particular a 800-1200 °C,
que el calcógeno, que presenta una forma sólida o líquida, sólo se suministre en el recipiente en presencia de una masa fundida metálica.

60

El metal se puede añadir por ello en trozos de, por ejemplo, 0,001 – 50 cm, no es necesaria una trituración anterior. Asimismo el calcógeno se puede añadir en forma en trozos, ya que se puede licuar en la masa fundida metálica líquida. Pero también se puede introducir en el recipiente en forma líquida. Dado que el calcógeno sólo se añade luego cuando está presente una masa metálica fundida, se rodea inmediatamente por ésta y el calcógeno reacciona por ello inmediatamente con la masa fundida.

Para en cualquier caso impedir ampliamente una reacción entre el calcógeno y el oxígeno del aire durante el procedimiento según la invención, está previsto que el recipiente se cierre de forma estanca a gases antes o después del suministro del metal y antes del suministro del calcógeno y se irrigue con gas inerte.

En este sentido también es razonable que el calcógeno y/u otro metal se introduzcan en el recipiente a través de esclusas estancas a gases.

A este respecto puede estar previsto que las esclusas estancas a gases se irrigen con gas inerte y a saber antes y durante de la conducción del metal y del calcógeno.

Para acelerar la reacción química entre el metal y el calcógeno a fin de configurar la mezcla de metal y calcógeno de la forma más homogénea posible y para fundir más rápidamente eventualmente otro metal sólido, puede estar previsto que el calcógeno y/u otro metal se mezclen con la masa fundida metálica por agitación.

En otra forma de realización preferida, el calcógeno es azufre o el metal estaño y en una forma de realización especialmente preferida se usa azufre y estaño, para producir sulfuro de estaño SnS.

Un dispositivo correspondiente para la realización del procedimiento según la invención está caracterizado porque

- está previsto un recipiente en el que se pueden producir temperaturas de 200-1700 °C, en particular de 800-1200 °C, mediante dispositivos calefactores,

- está prevista una cubierta para el recipiente que se puede cerrar de forma estanca a gases con el recipiente,

- está prevista una unidad agitadora con la que se puede agitar el calcógeno en forma sólida o líquida con una masa fundida metálica situada en el recipiente, y

- está prevista al menos una esclusa estanca a gases, a través de la que se puede introducir el calcógeno en porciones en forma sólida o líquida en el recipiente y que se puede irrigar con gas inerte.

Para poder introducir otro metal, en particular metal sólido, en el recipiente puede estar prevista al menos otra esclusa estanca a gases.

Tanto la esclusa estanca en gases para el calcógeno, como también la otra esclusa estanca a gases para el metal puede ser conducida a través de la cubierta. De este modo el recipiente se puede configurar sin alimentaciones semejantes para calcógeno o metal y diseñar de forma correspondientemente sencilla.

Tanto la esclusa estanca a gases para el calcógeno, como también la otra esclusa estanca a gases para el metal pueden estar conectadas de forma fija con la cubierta. Mediante la colocación de la cubierta sobre el recipiente se disponen y fijan simultáneamente las esclusas en el recipiente.

Dado que la unidad agitadora también sólo se necesita durante la mezcla de la masa fundida metálica y el calcógeno y eventualmente otro metal, también puede estar previsto que la unidad agitadora esté fijada en la cubierta.

Para la medición del contenido de oxígeno en el recipiente y/o en la esclusa estanca a gases pueden estar previstos uno o varios instrumentos de medición de oxígeno.

Cuando están previstos dispositivos con los que se pueden irrigar el recipiente y/o la esclusa estanca a gases con gas inerte, entonces se puede disminuir la formación de compuestos entre el calcógeno y oxígeno del aire.

Modos para la realización de la invención

La invención se explica más en detalle mediante dos figuras esquemáticas, que representan cada vez un ejemplo de

realización posible, mostrando la fig. 1 un primer dispositivo según la invención y estando previsto en la figura 2 adicionalmente un recipiente colector o de vaciado para la aleación terminada.

Un dispositivo según la invención comprende un recipiente que contiene un recipiente interior 2 para la aleación, el cual también se designa como recipiente de aleación, así como un recipiente exterior 3, que se designa también como cámara de aleación y circunda el recipiente interior 2. El recipiente interior 2 está rodeado lateralmente, entre el recipiente interior y exterior, por una calefacción 4, por ejemplo una calefacción eléctrica, de modo que en su interior se pueden generar temperaturas de 200-1700 °C, en particular de 800-1200 °C, que funden el metal, en este caso estaño. El recipiente exterior 3 está fabricado de acero y revestido con ladrillos refractarios para hornos, por ejemplo grafito. No obstante, también se puede aplicar cualquier otro tipo de revestimiento refractario. Gracias a una cubierta 1 se puede cerrar el recipiente 2, 3 de forma estanca a gases, por ejemplo, mediante cordón de empaquetadura refractario en los puntos de conexión entre la cubierta 1 y el recipiente exterior 3. La cubierta 1 está hecha igualmente de acero y está revestida con material refractario. Al menos el recipiente exterior 3 puede estar dotado de una refrigeración por aire para la refrigeración de las paredes laterales del recipiente interior o exterior 2, 3. La cubierta 1 está configurada como cubierta con cavidad que se puede refrigerar con aire. Dado que en la cubierta 1 desemboca la gestión de lotes 10 de forma estanca a gases, a través de la que se suministra el calcógeno y que se puede cerrar mediante un cierre de corredera 7 – igual a una esclusa estanca a gases – la cubierta 1 también se designa como cámara de esclusa.

El recipiente interior y el exterior 2, 3 forman por ello un horno, la cubierta 1 sirve como cobertura de horno, en este ejemplo sobre ella está construida la esclusa estanca a gas 7, 10 para el azufre. La unidad agitadora 5, 9 está integrada en la cubierta 1.

Sobre la cubierta 1 puede estar fijado un marco, en el que la cubierta 1 se puede elevar hacia arriba para la abertura del recipiente 2, 3 o se puede bajar hacia abajo para el cierre del recipiente 2, 3. En este marco también pueden estar fijadas las esclusas estancas a gases, aquí la esclusa estanca a gases 7, 10 para el azufre, así como la unidad agitadora 5, 9 – adicionalmente a la fijación en la cubierta 1 misma. La unidad agitadora 5, 9 comprende un motor del agitador 9 dispuesto fuera del recipiente 2, 3 o cubierta 1, que acciona el agitador 5 que sobresale en el recipiente 2, 3 y puede estar hecho por ejemplo de grafito. La unidad agitadora 5, 9 garantiza una buena introducción del azufre en la masa fundida de estaño. La esclusa estanca a gases 7, 10 para el azufre está realizada de modo que se puede refrigerar o calentar con agua en caso de necesidad. Tanto la esclusa estanca a gases 7, 10, como también el agitador 5 entran en el espacio interior del recipiente 2, 3 a través de aberturas exteriores estancas a gases a través de la cubierta 1. En la cubierta 1 también puede estar prevista una mirilla para poder observar exactamente la reacción en el horno.

Mediante un instrumento de medición de oxígeno 6 en forma de una sonda de oxígeno se puede medir el contenido de oxígeno del gas en el recipiente 2, 3, es decir, en el espacio de horno. Mediante un instrumento de oxígeno 8 se puede medir el contenido de oxígeno del gas en la esclusa estanca a gases 7, 10. Cuando el contenido de oxígeno es demasiado elevado se irriga con gas inerte. El contenido de oxígeno se supervisa de forma continua. Además, en el caso de contenido de oxígeno demasiado elevado se debe parar el suministro de calcógeno, ya que aumenta el riesgo de incendio.

La válvula de cierre 12 sirve para poder purgar el gas del recipiente 2, 3 en el caso de cubierta 1 cerrada, a fin de que éste se pueda sustituir por gas inerte del recipiente de gas protector 13. También se puede usar para la reducción de una sobrepresión que se puede constatar por el manómetro 11.

El procedimiento según la invención se puede realizar tanto en el así denominado funcionamiento por lotes, como también en el funcionamiento continuo. A continuación se explica la producción de sulfuro de estaño.

En el funcionamiento por lotes se introduce el estaño en trozos en el recipiente interior 2 y se calienta a 1000 °C. La cobertura del horno en forma de la cubierta 1, que porta la esclusa estanca a gases 7, 10 para el azufre, se coloca sobre el recipiente exterior 3 y se atornilla de forma estanca gases. El espacio de horno se irriga con gas inerte del recipiente de gas protector 13 a fin de minimizar el contenido de oxígeno, para que se pueda evitar una combustión de azufre cuando a continuación se suministra azufre a través de la esclusa estanca a gases 7, 10.

Para el funcionamiento continuo se prevé otra esclusa estanca a gases, que puede ser construida igualmente en la cubierta 1 y a través de la que se suministra el estaño en trozos. El horno no tiene que abrirse entonces para echar estaño en él.

Tanto en el funcionamiento por lotes, como también en el funcionamiento continuo, el azufre sólido o líquido se

introduce en porciones en la masa fundida de estaño líquida a través de la esclusa estanca a gases 7, 10, irrigada con gas inerte y con la ayuda de la unidad agitadora 5, 9 se distribuye de forma homogénea en la masa fundida de estaño. Tiene lugar la reacción química $\text{Sn} + \text{S} \rightarrow \text{SnS}$. Después de cada desactivación de la reacción exotérmica se recarga azufre hasta que se ha introducido toda la cantidad calculada. Debido al punto de ebullición del azufre de 444,7 °C, en el caso de temperaturas elevadas del espacio de horno se evapora una parte del azufre. El azufre se añade en exceso o defecto, según el requerimiento del producto.

Después de que se ha terminado la adición de azufre, la masa fundida todavía se sigue agitando aproximadamente 15 minutos y se deja en el gas inerte. Luego se vierte el sulfuro de estaño líquido en un molde de fundición con aplicación de plombagina. A este respecto, la masa fundida se puede sacar o vaciar mediante basculamiento del recipiente 1. Debido a una reacción oxidativa posible sólo se permiten moldes de fundición con aplicación de plombagina, es decir, provisto de una pintura interior con silicatos.

Según la fig. 2 la masa fundida también se puede dejar salir a través de una abertura en el punto más profundo del recipiente interior 2, que está cerrado durante la producción de la masa fundida por un cierre 14, y recogerse en un recipiente colector o de vaciado dispuesto 15 dispuesto por debajo. Este recipiente colector 15 puede estar terminado igualmente de forma estanca a gases frente al entorno mediante puertas de esclusa 16, las puertas de esclusa 16 forman entonces junto con otras paredes una así denominada cámara de fundición. Mediante una unidad mecánica de descarga 17 – realizada aquí como cinta transportadora – el recipiente colector 15 se puede transportar alejándose desde la zona por debajo del recipiente 2, 3 (fuera de la cámara de fundición).

Entre el cierre 14 y la desembocadura en el recipiente colector 15 se puede prever otra esclusa (esclusa previa), para separar el recipiente interior 2 y la cámara de fundición de forma estanca una de otra. Después de la cámara de fundición puede estar prevista otra esclusa, que se puede cerrar de forma estanca a gases respecto a la cámara de fundición y el entrono y donde se enfría la masa fundida vertida.

En cuanto la masa fundida se solidifica se puede triturar el sulfuro de estaño y moler a un tamaño de grano requerido.

La composición química del sulfuro de estaño producido según la invención en % en peso es como sigue:

	Estaño	Sn	75-85%
	Azufre	S	12-23%
	Plomo	Pb	< 300 ppm
35	Cobre	Cu	< 1%
	Calcio	Ca	< 2%
	Silicio	Si	< 1,5%
	Sodio	Na	< 8%
	Cadmio	Cd	< 0,0002%
40	Cromatos	Cr(VI)	< 0,0001%

Lista de referencias

	1	Cubierta (cámara de esclusa)
45	2	Recipiente interior (recipiente de aleación)
	3	Recipiente exterior (cámara de aleación)
	4	Calefacción
	5	Agitador de la unidad agitadora
	6	Instrumento de medición de oxígeno
50	7	Cierre de corredera para la gestión de lotes 10
	8	Instrumento de medición de oxígeno para la gestión de lotes 10
	9	Motor del agitador de la unidad agitadora
	10	Gestión de lotes
	11	Manómetro
55	12	Válvula de cierre
	13	Recipiente de gas protector
	14	Cierre del recipiente interior (recipiente de aleación) 2
	15	Recipiente colector
	16	Puertas de esclusa
60	17	Unidad mecánica de descarga

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de calcogenuros metálicos, en particular de sulfuros metálicos, como sulfuro de estaño, en el que el metal y el calcógeno se transforman en calcogenuros metálicos con temperaturas de 200-1700 °C, en particular de 800-1200 °C, en un recipiente (2, 3), **caracterizado porque** el metal se suministra en forma en trozos en el recipiente (2, 3), **porque** el metal se calienta y funde a 200-1700 °C, en particular a 800-1200 °C, **porque** el calcógeno, que presenta una forma sólida o líquida, sólo se suministra en el recipiente (2, 3) en presencia de una masa fundida metálica,
- 10 **porque** el recipiente se cierra de forma estanca a gases antes o después del suministro del metal y antes del suministro del calcógeno y se irriga con gas inerte, y **porque** el calcógeno y eventualmente otro metal se introducen en el recipiente (2, 3) a través de esclusas estancas a gases (7, 10).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las esclusas estancas a gases (7, 10) se irrigan con gas inerte.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el calcógeno y/u otro metal se mezclan con la masa fundida metálica por agitación.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el calcógeno es azufre.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el metal es estaño.
- 25 6. Dispositivo para la realización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque**
- está previsto un recipiente (2, 3) en el que se pueden producir temperaturas de 200-1700 °C, en particular de 800-1200 °C, mediante dispositivos calefactores,
 - está prevista una cubierta (1) para el recipiente que se puede cerrar de forma estanca a gases con el recipiente (2, 3),
 - está prevista una unidad agitadora (5, 9) con la que se puede agitar el calcógeno en forma sólida o líquida con una masa fundida metálica situada en el recipiente (2, 3), y
 - está prevista al menos una esclusa estanca a gases (7, 10), a través de la que se puede introducir el calcógeno en porciones en forma sólida o líquida en el recipiente (2, 3) y que se puede irrigar con gas inerte.
- 30 7. Dispositivo según la reivindicación 6, **caracterizado porque** está prevista al menos otra esclusa estanca a gases, a través de la que se puede introducir el metal, en particular metal sólido, en el recipiente (2, 3).
8. Dispositivo según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado porque** al menos una esclusa estanca a gases (7, 10) se conduce a través de la cubierta (1).
- 40 9. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** al menos una esclusa estanca a gases (7, 10) está conectada de forma fija con la cubierta (1).
- 45 10. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** la unidad agitadora (5, 9) está fijada en la cubierta (1).
11. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado porque** están previstos uno o varios instrumentos de medición de oxígeno (6, 8) para la medición del contenido de oxígeno en el recipiente (2, 3) y/o en la esclusa estanca a gases (7, 10).
- 50 12. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado porque** están previstos dispositivos (13) con los que el recipiente (2, 3) y/o la esclusa estanca a gases (7, 10) se puede irrigar con gas inerte.

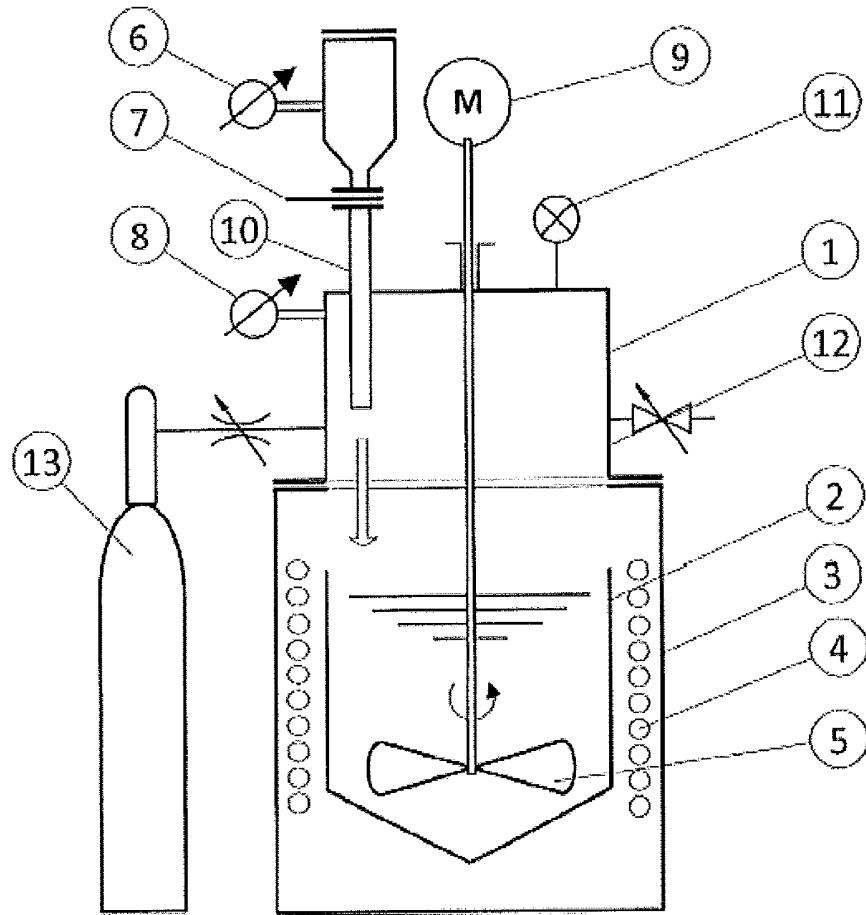


Fig. 1

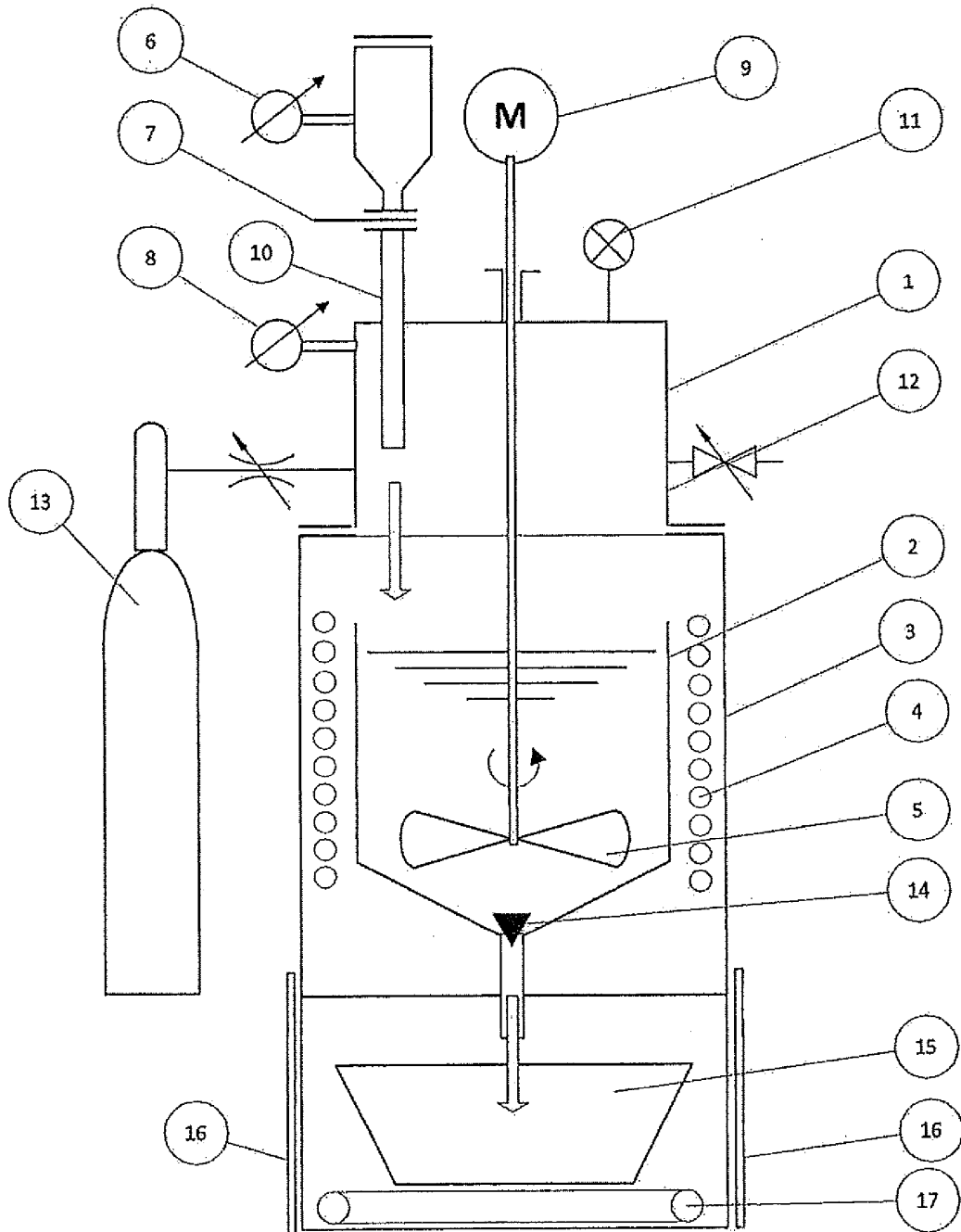


Fig. 2