

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 490**

51 Int. Cl.:

C01B 35/02 (2006.01)
C01B 35/06 (2006.01)
C01F 7/54 (2006.01)
C01F 7/76 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
C01B 32/50 (2007.01)
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 12195388 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2631217**

54 Título: **Método para la preparación de boro cíclicamente y la coproducción de criolita de sodio usando fluoborato de sodio como material intermedio**

30 Prioridad:

24.02.2012 CN 201210043677

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

20.02.2018

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:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 655 490 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

Método para la preparación de boro cíclicamente y la coproducción de criolita de sodio usando fluoroborato de sodio como material intermedio

5

Campo técnico de la invención

La divulgación se refiere a un método para la preparación de boro elemental y, en particular, a un método para la preparación de boro elemental cíclicamente y la coproducción de criolita de sodio de relación molecular baja usando fluoroborato de sodio como material intermedio.

10

Antecedentes de la invención

En general, existen dos métodos para la producción de boro elemental en la industria.

15

(1) Proceso de reducción de magnesio, en el que se toman principalmente como materias primas ácido bórico y polvo de magnesio, 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 calentar de manera uniforme a una temperatura de 250 °C en una condición de reducción de la presión, de manera que el ácido bórico se deshidrata para formar óxido de boro: $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; después, el óxido de boro se tritura a una malla 80 y se mezcla completamente 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 realizar una reacción de reducción a una temperatura de entre 850 y 900 °C en el horno de tubo al vacío, de manera que el óxido de boro se reduce al boro elemental, en el 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 que la reacción se finaliza se sumergen en agua durante dos días y después se hierven durante 4 horas en ácido clorhídrico con el fin de que estén libres de impurezas tales como óxido de magnesio, después, a los materiales se les lava el ácido mediante agua; con el fin de retirar las impurezas, es necesario repetir el desoxidado con ácido y el lavado con agua una vez en las mismas condiciones, de este modo, se obtiene polvo de boro con un contenido de boro de aproximadamente el 85 %; con el fin de mejorar la calidad del boro y para retirar adicionalmente el magnesio, el polvo de boro anterior puede añadirse al óxido de boro que es diez veces la masa del polvo de boro para que se mezcle de manera uniforme y se caliente a una temperatura de entre 800 y 850 °C en el horno de reacción al vacío y se mantenga durante 3 a 4 horas; después el material se saca y se le lava el óxido de boro mediante agua; después de los procesos de desoxidado con ácido y lavado con agua de nuevo, el material se filtra y se seca, de este modo, se obtiene polvo de boro con un contenido de boro de más del 90 %.

20

25

30

35

(2) Proceso de reducción de aluminio, en el que generalmente se toma como materia prima bórax industrial y se pone en un horno de fusión de más de 750 °C a presión normal para deshidratar el agua de cristalización 10 para formar tetraborato de sodio anhídrido; después de que se enfría, se tritura grueso y se tritura fino, el tetraborato de sodio anhídrido se mezcla bien con azufre y polvo de aluminio en una relación determinada, después, la mezcla se pone en un horno de reacción de hierro fundido para realizar 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 que se enfrían, las fritas se sacan del horno de reacción y en primer lugar se Trituran, después, las fritas trituradas se sumergen en ácido clorhídrico y después en ácido fluorhídrico, a continuación, las fritas trituradas se lavan con agua y álcali (solución de NaOH al 5 por ciento en masa), por último, las fritas trituradas se lavan mediante agua, se separan y se secan para obtener boro elemental.

40

45

Los dos métodos anteriores principalmente tienen las desventajas de una tasa de rendimiento baja y un alto coste de preparación y el contenido del producto obtenido es inferior al 90 %.

50

El método para la preparación de fluoroaluminato de sodio (criolita de sodio) en la industria generalmente adopta un método de síntesis, en el que ácido fluorhídrico anhídrido reacciona con hidróxido de aluminio para formar ácido fluoaluminico; después, el ácido fluoaluminico reacciona con hidróxido de sodio a una temperatura elevada; después de los procesos de filtrado, secado, fusión y trituración, se prepara el fluoroaluminato de sodio, en el que la fórmula de reacción es como se indica a continuación: $6\text{HF} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF} + 3\text{KOH} = \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$; la criolita de sodio sintetizada mediante este método tiene un peso molecular relativo de 209,94, con una fórmula molecular de $\text{AlF}_3 \cdot m\text{NaF}$ ($m = 3,0$) y un punto de fusión de 1000 °C; la criolita de sodio sintetizada mediante el método de síntesis industrial en general, tiene una relación molecular de $m = 2,0-3,0$ y es difícil obtener la criolita de sodio relativamente pura de un bajo peso molecular con una relación molecular de $m = 1,0-1,5$. Se conocen tecnologías para la preparación de boro elemental a partir del documento US 2810683 A, que se refiere a la producción de boro elemental y en particular a su producción mediante la electrólisis de una mezcla de sales fusionada que contiene compuestos de boro y fosfato; el documento WO 03/051773A1, que se refiere a un proceso para la producción de boro elemental mediante reacción en estado sólido; y a partir de "Metallothermic reduction of alkali metal tetrafluoroborates" de Ippolitiv, E. G. et. al. que puede encontrarse en *ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII*, 32(8), 2051-3 CODEN: ZNOKAQ; ISSN: 0044-457X, 1987, que revela un proceso para la preparación de boro mediante la reducción de tetrafluoroborato de sodio con aluminio fundido.

55

60

65

Sumario de la invención

Con el fin de resolver el problema de cómo preparar criolita de sodio relativamente pura con una relación molecular baja masivamente e industrialmente, en cuanto a satisfacer el requisito de la industria de la electrólisis de aluminio a baja temperatura sobre el electrolito, el inventor ha hecho mucha investigación en la selección de material intermedio y el proceso circular de coproducto e inesperadamente ha encontrado que la criolita de sodio de un peso molecular bajo con una relación molecular de $m = 1,0$ puede producirse mientras se produce boro elemental mediante un proceso de reducción de sulfato termoquímico con fluoborato de sodio como material intermedio; además, si se realiza adicionalmente una reacción química sobre la criolita de sodio, el boro elemental puede producirse cíclicamente. La divulgación tiene un proceso simple; en comparación con el método de preparación popular convencional, la divulgación consigue un menor coste; el producto obtenido es de alta calidad y puede usarse cíclicamente, por tanto, se mejora la eficiencia de los productos y se reduce la contaminación al medio ambiente.

La divulgación proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de boro elemental cíclicamente y la coproducción de criolita de sodio usando fluoborato de sodio como material intermedio, que incluye las siguientes etapas:

A) añadir 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 fluobórico, en la que la fórmula de reacción implicada es: $H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$, $B_2O_3 + 8HF = 2HBF_4 + 3H_2O$;

B) añadir una solución acuosa de carbonato de sodio al ácido fluobórico para permitir que una reacción forme una solución de fluoborato de sodio, concentrar, centrifugar y aclarar la solución de fluoborato de sodio para obtener el material intermedio fluoborato de sodio, en la que la fórmula de reacción implicada es: $2HBF_4 + Na_2CO_3 = 2NaBF_4 + CO_2 \uparrow + H_2O$;

C) poner fluoborato de sodio secado en un reactor, inyectar un gas inerte al reactor después de someterlo a vacío, calentar el reactor a una temperatura de entre 700 y 1000 °C, añadir aluminio en el reactor y agitar rápidamente para permitir una reacción durante 4 a 6 horas para formar boro elemental y criolita de sodio, o, poner el aluminio en el reactor, inyectar un gas inerte al reactor después de someterlo a vacío, calentar el reactor a la temperatura de entre 700 y 1000 °C, añadir fluoborato de sodio secado y fluido en el reactor y agitar rápidamente para permitir una reacción durante 4 a 6 horas para formar el boro elemental y criolita de sodio, en la que la fórmula de reacción implicada es: $NaBF_4 + Al = B + AlF_3 \cdot NaF$;

E) extraer criolita de sodio líquida fundida; después de que la criolita de sodio líquida fundida se enfríe, triturarla y enviarla a una caldera de reacción rotativa cuantificablemente junto con ácido sulfúrico concentrado para permitir que una reacción a una temperatura de entre 400 y 500 °C forme fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de aluminio y sodio; recoger el fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolverlo en agua para obtener una solución acuosa de ácido fluorhídrico; hacer reaccionar el sulfato de aluminio y sodio con una solución acuosa de hidróxido de sodio después de triturar el sulfato de aluminio y sodio y obtener una solución acuosa de sulfato de sodio después de separar el hidróxido de aluminio sólido, en la que la fórmula de reacción implicada es: $AlF_3 \cdot NaF + 2H_2SO_4 = 4HF \uparrow + NaAl(SO_4)_2$, $NaAl(SO_4)_2 + 3NaOH = 2Na_2SO_4 + Al(OH)_3 \downarrow$;

E) reciclar la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida al extremo frontal para lixiviar el ácido bórico u óxido de boro, con el fin de conseguir el propósito de preparar cíclicamente el material intermedio fluoborato de sodio.

El esquema técnico anterior consigue los propósitos como se indica a continuación: la divulgación proporciona un método para la preparación de un electrolito de aluminio a baja temperatura (criolita de sodio) con una relación molecular baja, cuyo peso molecular es 126, y proporciona un método para extraer cíclicamente y usar el boro elemental en la criolita de sodio de manera que se protejan los recursos subterráneos de fluorita, en el que el coproducto criolita de sodio tiene una buena perspectiva de aplicación y puede reciclarse; en comparación con el método convencional para la preparación de boro elemental, la divulgación tiene un proceso simple y corto, un coste de producción integral bajo, una eficiencia de producción alta y una contaminación al medio ambiente baja.

Como una mejora adicional de la divulgación, en la Etapa C, el aluminio es aluminio fundido que se añade en el reactor en una forma de goteo o el aluminio se añade en el reactor primero y después se alimenta por lotes fluoborato de sodio secado en el reactor después de que el aluminio se funde, en el que la completitud de esta reacción puede ser mayor que o igual al 95 %.

Como una mejora adicional de la divulgación, en la Etapa C, el gas inerte es argón.

La divulgación consigue ventajas como se indica a continuación: la divulgación proporciona un método para la preparación de criolita de sodio de un peso molecular bajo con una relación molecular baja de $m = 1,0$, que es adecuado para la producción industrial masiva, en cuanto a satisfacer el requisito de la industria de la electrólisis de aluminio a baja temperatura sobre el electrolito; la divulgación produce el boro elemental simultáneamente y, en comparación con la técnica convencional tiene un proceso de preparación simple, un rendimiento de producto alto y tiene el contenido de boro superior al 90 %; además, el boro puede usarse como material intermedio para la producción de diversos boruros y aleaciones de boro metal. Mientras tanto, puesto que el flúor elemental de la criolita de sodio puede extraerse cíclicamente, puede prolongarse la vida de los recursos de fluorita y se reduce la contaminación al medio ambiente.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra un diagrama de la vía del proceso de preparación de boro elemental y criolita de sodio de acuerdo con la divulgación; y

5 La Fig. 2 muestra un diagrama de flujo del proceso de preparación de boro elemental y criolita de sodio de acuerdo con la divulgación.

Descripción detallada de las realizaciones

10 La divulgación se describe a continuación con más detalle a través de realizaciones específicas.

Realización 1

15 Poner 0,62 toneladas de ácido bórico y 0,35 toneladas de óxido de boro en una caldera de reacción; añadir 4 toneladas de ácido fluorhídrico al 20 % (porcentaje en masa) en la caldera de reacción para que reaccione con el ácido bórico u óxido de boro a una temperatura de 100 °C para formar ácido fluobórico; añadir 3 toneladas de solución acuosa de carbonato de sodio al 20 % (porcentaje en masa) al ácido fluobórico para permitir que una reacción forme fluoborato de sodio; concentrar, cristalizar y aclarar el fluoborato de sodio para obtener 0,95 toneladas de material intermedio fluoborato de sodio; poner las 0,95 toneladas de fluoborato de sodio secado en otro reactor, inyectar argón en el reactor después de someter a vacío, calentar el reactor a una temperatura de 700 °C, añadir gota a gota aluminio fundido en el reactor lentamente de acuerdo con una relación de reacción y agitar rápidamente, en el que los materiales se hacen reaccionar completamente después de 5 horas y se generan boro elemental y criolita de sodio; extraer criolita de sodio líquida fundida, triturar la criolita de sodio líquida fundida después de que se enfríe, pesarla y enviarla a una caldera de reacción rotativa cuantitativamente junto con el ácido sulfúrico concentrado que se añade de acuerdo con una relación de reacción, hacer reaccionar la criolita de sodio con el ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de entre 400 y 500 °C para formar fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de aluminio y sodio; recoger el fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolverlo en agua para obtener ácido fluorhídrico; en el que la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida puede reciclarse al extremo frontal para lixiviar el ácido bórico u óxido de boro, con el fin de conseguir el propósito de preparar cíclicamente el material intermedio fluoborato de sodio.

20

25

30

Realización 2

35 Poner 0,62 toneladas de ácido bórico y 0,35 toneladas de óxido de boro en una caldera de reacción; añadir 4 toneladas de ácido fluorhídrico al 20 % (porcentaje en masa) a la caldera de reacción para que reaccione con el ácido bórico u óxido de boro a una temperatura de 100 °C para formar ácido fluobórico; añadir 3 toneladas de solución acuosa de carbonato de sodio al 20 % (porcentaje en masa) al ácido fluobórico para permitir que una reacción forme fluoborato de sodio; concentrar, cristalizar y aclarar el fluoborato de sodio para obtener 0,95 toneladas de material intermedio fluoborato de sodio; pesar aluminio de acuerdo con una relación de reacción y poner el aluminio en otro reactor, inyectar argón en el reactor después de someter a vacío, calentar el reactor a una temperatura de 700 °C, añadir las 0,95 toneladas de fluoborato de sodio secado y fluido en el reactor en una forma fluida medible y agitar rápidamente, en el que los materiales se hacen reaccionar completamente después de 5 horas y se generan boro elemental y criolita de sodio; extraer criolita de sodio líquida fundida, triturar la criolita de sodio líquida fundida después de que se enfríe, pesarla y enviarla a una caldera de reacción rotatoria cuantitativamente junto con el ácido sulfúrico concentrado que se añade de acuerdo con una relación de reacción, hacer reaccionar la criolita de sodio con el ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de entre 400 y 500 °C para formar fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de aluminio y sodio; recoger el fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolverlo en agua para obtener ácido fluorhídrico, en el que la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida puede reciclarse al extremo frontal para lixiviar el ácido bórico u óxido de boro, con el fin de conseguir el propósito de preparar cíclicamente el material intermedio fluoborato de sodio.

40

45

50

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de boro elemental cíclicamente y la coproducción de criolita de sodio usando fluoborato de sodio como material intermedio, que incluye las siguientes etapas de:

- 5
- A) añadir 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 fluobórico;
- 10 B) añadir una solución acuosa de carbonato de sodio al ácido fluobórico para permitir que una reacción forme una solución de fluoborato de sodio, concentrar, cristalizar y aclarar la solución de fluoborato de sodio para obtener el material intermedio fluoborato de sodio;
- 15 C) poner fluoborato de sodio secado en un reactor, inyectar un gas inerte al reactor después de someterlo a vacío, calentar el reactor a una temperatura de entre 700 y 1000 °C, añadir aluminio en el reactor y agitar rápidamente para permitir una reacción durante 4 a 6 horas para formar el boro elemental y criolita de sodio, o, poner el aluminio en el reactor, inyectar un gas inerte al reactor después de someterlo a vacío, calentar el reactor a la temperatura de entre 700 y 1000 °C, añadir fluoborato de sodio secado y fluido en el reactor y agitar rápidamente para permitir una reacción durante 4 a 6 horas para formar el boro elemental y criolita de sodio;
- 20 E) extraer la criolita de sodio líquida fundida, después de que se enfríe, triturarla y enviarla a una caldera de reacción rotativa cuantificablemente junto con ácido sulfúrico concentrado para permitir que una reacción a una temperatura de entre 400 y 500 °C forme fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de aluminio y sodio; recoger el fluoruro de hidrógeno gaseoso y disolverlo en agua para obtener una solución acuosa de ácido fluorhídrico; hacer reaccionar el sulfato de aluminio y sodio con una solución acuosa de hidróxido de sodio después de triturar el sulfato de aluminio y sodio, y obtener una solución acuosa de sulfato de sodio después de separar el hidróxido de aluminio sólido; y
- 25 E) reciclar la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida al extremo frontal para lixiviar el ácido bórico o el óxido de boro, con el fin de conseguir el propósito de preparar cíclicamente el material intermedio fluoborato de sodio.

2. El método para la preparación de boro elemental cíclicamente y la coproducción de criolita de sodio usando fluoborato de sodio como material intermedio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la Etapa C, el aluminio es aluminio fundido que se añade en el reactor de una forma por goteo o el fluoborato de sodio secado y fluido se añade en el reactor en una forma fluida medible.

30

3. El método para la preparación de boro elemental cíclicamente y la coproducción de criolita de sodio usando fluoborato de sodio como material intermedio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la Etapa C, el gas inerte es argón.

35

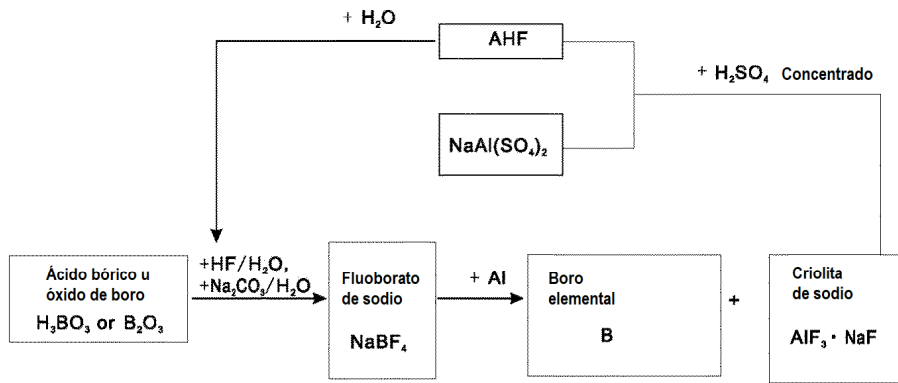


FIG. 1

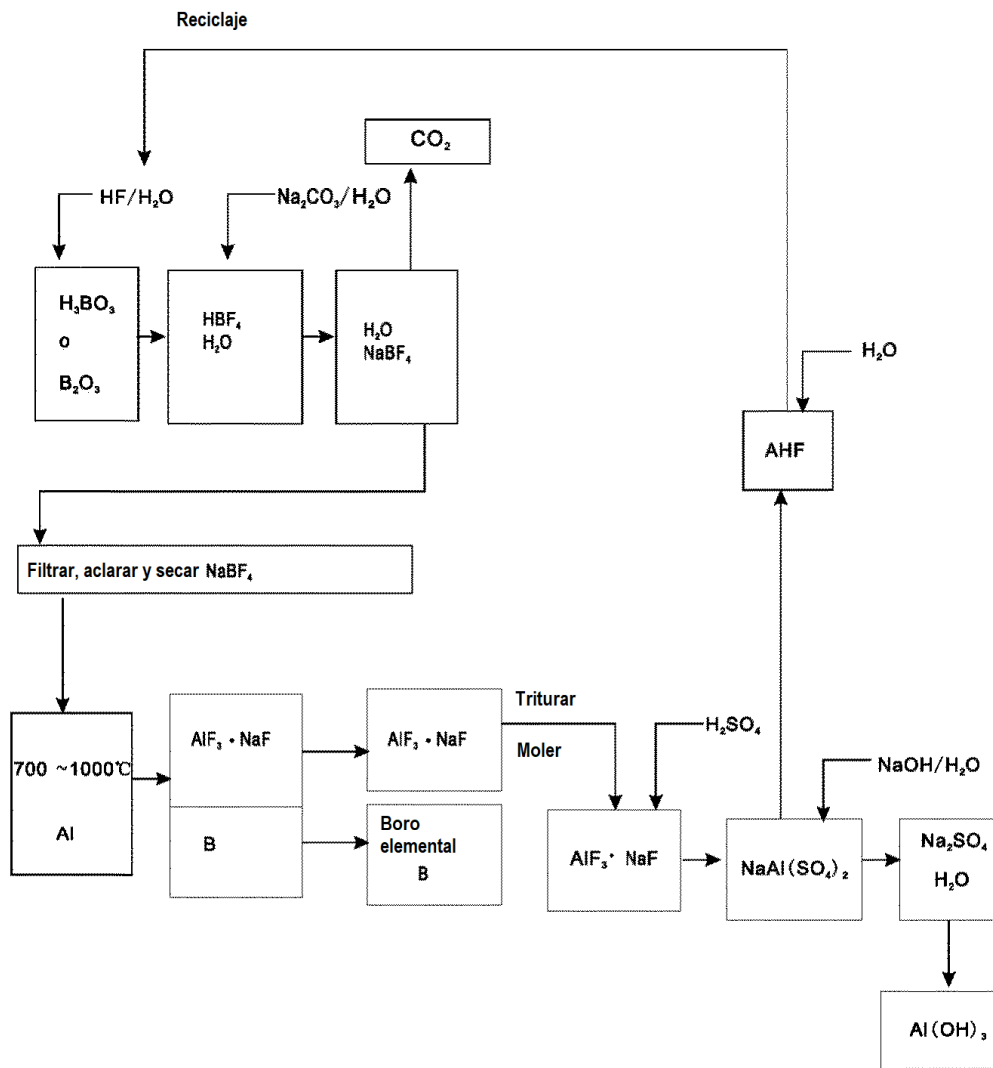


FIG. 2