



P.- 6135.-

L. 3371 - P.-

PARA REPRODUCCION  
POR EFECTO DEL ORIGINAL

29 OCT. 1947

180296

MEMORIA DESCRIPTIVA

180296

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL ALCOYS LIMITED, entidad británica, establecida en Haydon Hill, Bicester Road, Aylesbury, Buckingham, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN O APTO DE LOS METALES".-

Es bien sabido en la técnica que los metales tales como el mercurio, el arsénico, el cadmio, el cinc, el magnesio, el talio y los metales alcalinos, que tienen una presión de vapor apreciable a las temperaturas industriales, pueden refinarse, producirse, o a las cosas, por destilación directa, es decir, que se lleva el metal a la fase de vapor calentando la

2000



180296

materia que lo contiene a temperaturas elevadas, a presión normal o a presión reducida, con el fin de reducir igualmente la temperatura de destilación.

5 El presente invento ofrece un procedimiento de destilación para producir o refinar metales, que no tienen, a las temperaturas industrialmente aplicables, presión de vapor lo bastante elevada para la destilación directa. A este respecto el término "metal" se extiende igualmente a los elementos transitorios entre los metales y los metaloi-  
10 des, tales como el boro. Igualmente el término "metales no volátiles" empleado en esta descripción, se refiere a dichos metales lo mismo que a dicho elemento transitorio.

15 El procedimiento de destilación según el invento es también aplicable a las aleaciones o compuestos intermeta-licos que contienen uno o más metales no volátiles, a sus car-  
buros, nitruros o compuestos similares, y en presencia de un agente reductor apropiado, tal como el carbono, a los óxidos o compuestos derivados de estos óxidos. El término "desti-  
20 lar" (destilación) igualmente utilizado en esta Memoria, se extiende, pues, a la depuración y a la producción por destila-  
ción de metales no volátiles partiendo de materiales que los contienen. Estos materiales están, pues, constituidos por el metal impuro tanto como por una de las materias indicadas, o una mezcla de estas materias.

25 El invento se funda en la existencia, en la fase de vapor de estos halógenos inferiores, de metales no volátiles tales como AlBr, AlCl, AlF, HBr, BCl, BF, CoBr, CoCl, FeCl, GeBr, GeCl, MnF, NiBr, NiCl, BaBr, SnCl, SnF, TiCl, en



180296

los cuales el metal tiene una valencia inferior a la de sus halogenuros estables; metales que no son estables a la temperatura ambiente y cuya existencia en la fase de vapor no se ha demostrado sino por medios indirectos, tales como el espectro de absorción.

Según el presente invento, los metales se llevan a la fase de vapor a temperaturas inferiores a las de la evaporación directa, por la proximidad o el establecimiento del equilibrio entre la materia sólida o líquida que contiene el metal, y el vapor de un halogenuro superior del metal, formándose así el vapor de un halogenuro inferior en la mezcla de vapores resultantes.

Por "halogenuro metálico superior" se entiende en este caso un halogenuro metálico en el cual el metal tiene una valencia superior a 1, y que puede ponerse a la temperatura de reacción sin que de ello resulte una descomposición en metal (y halógeno). En el caso en que haya varios halogenuros, se utiliza con preferencia el halogenuro estable cuyo metal tiene la valencia más baja.

El metal puede recuperarse a partir de los vapores resultantes, por ejemplo, convirtiendo estos vapores por enfriamiento en metal y halogenuro inicial, o bien por absorción del metal. Pero si la materia que contiene el metal da lugar a la formación de vapores o de gases potencialmente oxidantes, tales como el óxido de carbono en el caso de una mezcla de carbono y de óxido metálico que forma la materia que contiene el metal, es preciso tomar precauciones especiales, que son bien conocidas en la técnica de la reducción carbotérmica de la magnesia, por ejemplo, el enfriamiento brusco de los vapores de reacción.



180296

En una variante de realización del invento, el halogenuro superior es reemplazado por el monohalogenuro o el halogenuro superior de un metal distinto del que debe ser destilado, debiendo este metal ser volátil en las condiciones de reacción, y conteniendo entonces la mezcla de vapores resultante el vapor de este otro metal al mismo tiempo que el halogenuro inferior (y superior) del metal a destilar. Si se emplea una materia que contenga el metal que no desprenda vapores potencialmente oxidantes, el metal destilado y el halogenuro del otro metal se recuperan en los vapores de reacción por enfriamiento progresivo de estos últimos.

En otra variante de realización del invento, se pueden emplear materias que contienen halógeno, tales como los halogenuros de hidrógeno o los halógenos propiamente dichos, que reaccionan de manera no completamente reversible para formar con la materia que contiene el metal una mezcla de halogenuros inferiores y superiores. En este caso, el enfriamiento progresivo de los vapores de reacción conduce a la condensación del metal y de su halogenuro superior, si la materia que contiene este metal no da lugar a la formación de vapores o de gases potencialmente oxidantes.

El halogenuro inferior es en muchos casos un monohalogenuro, y, por supuesto, es preciso que sea así si el halogenuro superior es un bihalogenuro. Si el halogenuro superior es un halogenuro del metal a destilar, y si el halogenuro inferior es un monohalogenuro, la fórmula de la reacción es la siguiente:

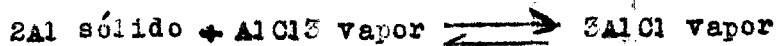


29 OCT 1946



180296

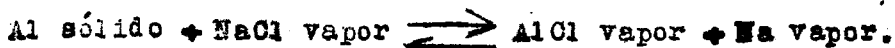
en la cual Me sólido designa el metal a destilar en estado sólido o líquido, X el halogenuro, MeX n el halogenuro superior y MeX vapor el vapor del halogenuro inferior. Por ejemplo, si el metal a destilar es aluminio, y si el halogenuro superior está constituido por tricloruro de aluminio, la fórmula viene a ser la siguiente:



Si el halogenuro inferior es un monohalogenuro, y si se emplea el monohalogenuro de otro metal volátil, la reacción se desarrolla según la fórmula:



en la cual las designaciones son las mismas que en la fórmula (I), al paso que MeX vapor y Me vapor designan respectivamente los vapores del otro halogenuro y del otro metal. Por ejemplo, si el metal a destilar es también el aluminio, y si se emplea cloruro sódico para reemplazar el halogenuro superior, la reacción tiene lugar según la fórmula:



De todos los halogenuros, se prefiere emplear los cloruros y los fluoruros, aunque los bromuros y, en ciertos casos, los yoduros han resultado eficaces.

Para que sea posible destilar según el invento un metal con una presión de vapor demasiado pequeña para la destilación directa, es necesario reunir las condiciones siguientes:

1) Es necesario que el monohalogenuro del metal no sea estable a las temperaturas esencialmente inferiores a la temperatura de reacción (puede llegar a ser inestable

29 OCT. 1947



180296

o no a temperaturas esencialmente superiores a la de reacción).

2) Es necesario que exista un halogenuro en el cual el metal tenga una valencia superior a 1, y cuyos vapores, en las condiciones de la reacción, no se disocian sensiblemente en metal y halógeno (halogenuro superior).

3) El calor de disociación en átomos de metal y de halógeno del vapor del halogenuro superior, cuyo metal tiene la valencia más pequeña de la de todos los halogenuros estables, dividido por la valencia del metal de este halogenuro superior, debe ser inferior al calor de disociación en átomos de metal y de halógeno del vapor del halogenuro inferior (inestable) dividido por la valencia del metal del halogenuro inferior.

4) Si, según una variante de realización del invento, se emplea el halogenuro de un metal distinto del que debe ser destilado, debiendo este otro metal ser volátil, el calor medio de disociación en átomos de metal y de halógeno de vapor de este halogenuro, debe ser inferior al calor medio de disociación correspondiente del halogenuro inferior inestable.

El invento tiene por objeto un procedimiento de producción o de depuración de un metal no volátil por destilación, procedimiento que consiste en hacer reaccionar las materias que contiene el metal a temperaturas elevadas (con preferencia a presión reducida) con un halogenuro reactivo puesto en la fase de vapor antes de la reducción, a fin de obtener un halogenuro inferior en estado de vapor, y recuperar el metal del vapor resultante, por enfriamiento o absorción.

2 OCT 19



180296

término "halogenuro reactivo" designa en este caso un halogenuro superior del metal a destilar o de otro metal volátil, debiendo llenar a este halogenuro las condiciones 2 y 3 o 4 antes indicadas.

5

El invento consiste por otra parte en hacer reaccionar la materia que contiene metal a temperaturas elevadas con un compuesto halogenado puesto en estado de vapor antes de la reacción, para formar un halogenuro inferior en estado de vapor, y en recuperar el metal del vapor resultante por enfriamiento o absorción.

10

El procedimiento puede ponerse en práctica, por ejemplo, haciendo pasar el vapor del halogenuro reactivo sobre el metal sólido o líquido, poniéndose éste con preferencia en un estado en el que presente una gran superficie específica de ataque para el halogenuro reactivo a temperaturas elevadas y, con preferencia, a presión reducida. Se enfrían luego los vapores resultantes en uno o mas condensadores adecuados, donde estos vapores se descomponen en metal y halogenuro inicial.

15

20

Las condiciones más favorables para la destilación resaltan de las consideraciones de equilibrio que siguen y que, para mayor sencillez, se han formulado para un monohalogenuro como halogenuro inferior. Si se hace pasar sobre el metal el vapor del halogenuro metálico superior, se establece un estado que asegura el equilibrio entre los halogenuros metálicos superior e inferior según la fórmula (1) y la constante de equilibrio es dada por:

25

$$K = \frac{P_{H_2O}^{max}}{P_{H_2}^{max}}$$



180296

COPIA DE LA REPRODUCCION  
DEL ORIGINAL

donde K designa la constante de equilibrio que no depende más que de la temperatura y  $p_{MeX}$  y  $p_{MeXn}$  designan respectivamente las presiones parciales de los halogenuros inferior y superior. Por ejemplo, para el aluminio destilado en una atmósfera de tricloruro de aluminio, la fórmula es la siguiente:

$$K = \frac{p_{AlCl}^3}{p_{AlCl_3}}$$

Si  $P_0$  es la presión a la cual el halogenuro superior entra en la cámara de reacción y si  $\alpha$  designa la fracción de halogenuro superior realmente convertida en halogenuro inferior, e indica así el coeficiente de rendimiento de la reacción, la fórmula de la constante de equilibrio se presenta de la manera siguiente:

$$K = \frac{n^n \alpha^n P_0^{n-1}}{1 - \alpha}$$

y, para el caso del ejemplo particular:

$$K = \frac{27 \alpha^3 P_0^2 AlCl_3}{1 - \alpha}$$

Esta fórmula indica que la reacción es tanto más completa cuanto menor es la presión inicial o la presión parcial inicial del halogenuro superior. Pero la presión no debe ser demasiado pequeña, porque entonces resultaría un grado de destilación por unidad de tiempo y de sección transversal igualmente demasiado pequeño. Las presiones de 0,1 mm. de mercurio aproximadamente parecen constituir el límite para una producción en escala industrial.

La reacción química (1) es endotérmica y es tanto

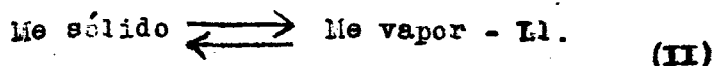


180296

más completa cuanto más elevada es la temperatura. Pero en general, la reacción más económica, se obtiene contentándose con una eficacia o un rendimiento de 30 a 90%, expresado por  $d$ . Si se trata de obtener un rendimiento superior  $ad=0.9$ , una elevación relativamente importante de la temperatura no produce más que un cambio relativamente pequeño de  $d$ .

El principio general que regula la destilación según el presente invento es fácil de comprender según las consideraciones siguientes para la evaporación directa y la disociación de halogenuros superiores e inferiores gaseosos en metal y halogenuro. Para mayor sencillez, se supondrá otra vez que el halogenuro inferior está constituido por un monohalogenuro.

La reacción termoquímica general para la evaporación de un metal puede representarse por la fórmula siguiente:



Me sólido y Me vapor designan respectivamente el metal en estado sólido (o líquido) y en estado de vapor, y  $L_1$  designa el calor de transferencia al estado gaseoso, en este caso sencillamente el calor de evaporación. Por ejemplo, para el caso del aluminio a 1000°C.

$$\text{Al líquido} = \text{Al vapor} - 72630 \text{ cal.},$$

donde el calor de evaporación del aluminio sólido a 25°C., igual a 74630 cal., se ha rectificado para 1000°C., adoptándose el valor de 2550 cal. para el calor de fusión, al paso que el valor de 7 y 4.80 más  $3.22 \times 10^{-5}(T = \text{temperatura absoluta})$  se elige para el calor por molécula gramo para el alu-



OCT. 1947

180296

minio líquido y sólido respectivamente. Este calor de evaporación es el valor más importante que regula la presión de vapor a la temperatura absoluta  $T$ , y esta presión es dada por la fórmula:

$$\log p = - \frac{L_1}{4.574 T} + \frac{S_1}{4.574}$$

porque  $S_1$ , es decir, la entropía de la evaporación a la presión normal, no varía mucho para los diferentes metales (la mayoría de los metales se someten muy bien a la ley de Trouton, según la cual la variación de la entropía al punto de ebullición es una constante general). Para el aluminio a unos 1000°C., esta fórmula se traduce por:

$$\log P_{\text{Atm}} = - \frac{72620}{T} + 27.30$$

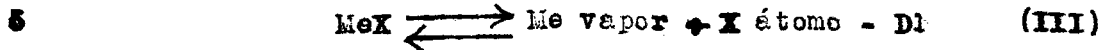
en la cual se han elegido los valores de 39,31 y 6,75 para las entropías del aluminio gaseoso y sólido a 25°C. respectivamente, el calor por molécula gramo antes indicado y un calor por molécula gramo de 5 cal. para el aluminio gaseoso.

La concentración de la fase gaseosa, es decir, la presión de vapor aparente en todas las operaciones de destilación, aumenta, y la destilación se facilita por un medio adecuado, por el cual puede reducirse, el calor de transferencia al estado gaseoso, y que no ejerce un efecto contrario o superior sobre la entropía de transferencia al estado gaseoso. Si  $S_1$  permanece invariable, toda reducción de  $L_1$  implica una reducción sensiblemente proporcional de la temperatura práctica de destilación, medida en temperatura absoluta.

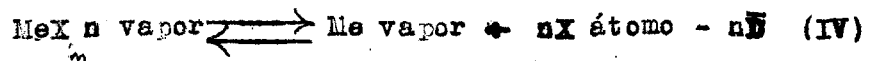


180296

La reacción termoquímica de disociación de los valores de un halogenuro inferior inestable y de un halogenuro superior estable en átomos gaseosos de metal y de halógeno son las siguientes:



y



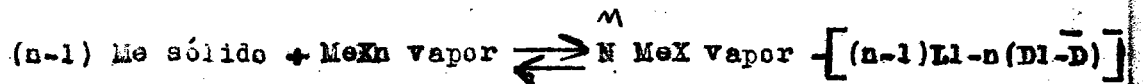
donde  $D_1$  y  $n\bar{D}$  designan respectivamente el calor de disociación en átomos de metal y de halógeno en halogenuros inferior y superior.

10

Por totalización de

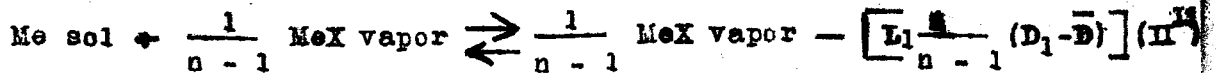


y reagrupación, se obtiene:



15

es decir, la fórmula termoquímica para la reacción de destilación (1). Dividiendo por  $(n-1)$ , lo que hace la reacción comparable a la fórmula (II) para la destilación directa, se obtiene:



20

Esta fórmula representa la reacción termoquímica para la transformación según el invento de un átomo-gramo del metal en vapor. Por comparación con (II) se ve que el valor de transferencia del metal se modifica con arreglo a

$$\frac{n}{n-1} (D_1 - \bar{D})$$



130296

5 Este corresponde a una reducción de calor de evaporación cuando  $D_1 > \bar{D}$ , es decir, cuando el calor de evaporación del halógeno inferior en sus átomos es superior al del halógeno superior, dividido por el número de átomos de halógeno (es decir la valencia del metal del halógeno superior). En el caso del aluminio y del cloruro de aluminio, la diferencia  $D_1 - \bar{D}$  (a la temperatura ambiente) es igual a 17900 cal, y el término  $\frac{n}{n-1} (D_1 - \bar{D})$  es igual a 26900 cal, lo que supone una reducción muy importante del valor de  $L_1 = 74600$  al valor de  $L_1 - \frac{3}{2} (D_1 - \bar{D}) = 47700$ . Para el cálculo del valor de  $(D_1 - \bar{D})$  se ha utilizado el límite inferior (117600) del valor determinado por el espectro de bandas, igual a 122200 + 4610 cal para  $D_1$ , calculándose entonces  $\bar{D}$  partiendo del calor de formación del tricloruro de aluminio cristalizado ( $Q = 167900$  cal), del calor de evaporación (28850 cal) y del calor de disociación de la molécula dímera en vapor monómero (28800 cal,) ( $L_2$  28825 cal), utilizándose el valor  $D_2 = 56900$  cal para el calor de disociación de las moléculas de cloro en átomos libres. Por un cálculo exactamente similar, se puede demostrar que, en general, cuando el halógeno inferior no es un monohalógeno, las condiciones son muy análogas, es decir, que  $\bar{D}_m > \bar{D}$ , siendo  $\bar{D}_m$  el calor de disociación del halógeno gaseoso inferior  $MeX_m$  en átomos de metal y en sus  $m$  átomos de halógeno. Si la diferencia  $(\bar{D}_m - \bar{D})$  es positiva, la formación del vapor del halógeno inferior, partiendo de los vapores del halógeno superior y del metal, según la fórmula:

25  $m(MeX_n)$  vapor +  $(n-m)$  Me vapor =  $n MeX_m$  vapor +  $m(\bar{D}_m - \bar{D})$   
es exotérmica, y la reacción de destilación según el invento



CT. 1947

180296

es menos endotérmico que la evaporación directa, lo cual significa que se produce a temperaturas inferiores. Tal diferencia de las energías medias de disociación de los halogenuros inferior y superior es de prever para los halogenuros de los metales en los cuales, según resulta de los espectros de los átomos y iones metálicos, los electrones de los átomos metálicos que completan la cohesión del halogenuro superior, no son todos energéticamente equivalentes, más especialmente cuando no son todos del mismo tipo. Por ejemplo, en los halogenuros de aluminio, los tres electrones que completan la cohesión se componen de un electrón 3p y de dos electrones 3s. Pero estas diferencias no deben ser bastante grandes para que el halogenuro inferior llegue a ser estable a la temperatura ambiente.

Cálculos exactamente similares pueden establecerse cuando el halogenuro reactivo es el de otro halogenuro volátil.

La variación del cambio de entropía, procedente del hecho de que la reacción de equilibrio según el presente invento sustituye a la destilación directa, puede ejercer efecto en los dos sentidos, pero actúa en general en el sentido de una mayor reacción de la temperatura de destilación, no siendo sin embargo decisivo este efecto en particular con los metales pesados.

La temperatura apropiada para la destilación en la atmósfera de un halogenuro superior puede calcularse partiendo de la constante de equilibrio  $K$ , en función de la



1947

180296

temperatura, siendo esta función dada por:

$$\log. K = - \frac{h}{4575 T} + \frac{s}{4575}$$

En esta fórmula,  $-h-$  designa el calor de reacción en calorías a la temperatura absoluta  $T$ , al paso que  $-s-$  es la entropía normal de la reacción a esta temperatura. El calor de reacción es dado por la fórmula:

$$h = n [L_1 - m (D_m - 1/2D_2)] - m (D_\alpha - L_2)$$

en la cual  $mD_m$  designa el calor de disociación del halogenuro inferior gaseoso en átomos de metal y de halogenuro,  $D_2$  es el calor de disociación de la molécula  $X_2$  del halógeno gaseoso en átomos  $2X$ , lo que es bien conocido por todos los halógenos,  $L_1$  y  $L_2$  designan respectivamente el calor de evaporación del metal y del halogenuro metálico superior, y  $Q$  es el calor de formación del halogenuro metálico superior sólido partiendo del metal sólido y del halógeno gaseoso. El calor de disociación del halogenuro metálico inferior  $mD_m$  se ha determinado con una precisión suficiente para un gran número de estos halogenuros (en particular los monohalogenuros) de su espectro de bandas. Cuando no es posible, este calor debe estimarse por reglas de analogía y de interpolación, teniendo en cuenta las energías de ionización de los átomos metálicos en iones de cargas diferentes (simples, dobles, etc.) y de su estado normal.

Si se utilizan los valores termoquímicos como se ha dicho, y los valores de 9 y 20 respectivamente para los calores por molécula gramo del monocloruro de aluminio y del tricloruro de aluminio, el calor de reacción  $h-$ (en el caso de tricloruro de aluminio y del aluminio y para la obtención



180296

de monocloruro de aluminio a 1000°C), se eleva a 82900 cal.

La entropía de la reacción, a una presión normal  $S$ , es la que da la fórmula:

$$S = n S_{MeXn \text{ vapor}} + (n-M) S_{Me \text{ sólido}} - m S_{MeXn \text{ vapor}},$$

5 en la cual  $S_{Me \text{ sólido}}$ ,  $S_{MeXn \text{ vapor}}$  y  $S_{MeXn \text{ vapor}}$  designan respectivamente las entropías a presión normal del metal sólido o líquido y de los halogenuros gaseosos superior e inferior. Estas entropías son determinadas por errores directos, como para la mayoría de los metales, o pueden calcularse como  
10 para numerosos vapores de halogenuros, pero pueden también estimarse con precisión suficiente por las leyes bien conocidas.

Los valores termoquímicos  $-h-$  y  $-s-$  deben calcularse para la temperatura de reacción, o rectificarse en función de esta temperatura por las leyes correspondientes.  
15

Por ejemplo, la entropía para el aluminio sólido a 25°C. se ha calculado exactamente partiendo de los valores del espectro de bandas ( $S_{AlCl} = 53.73$ ) y la entropía del valor del tricloruro de aluminio puede determinarse por interpolación partiendo de entropías conocidas de moléculas  
20 similares de fórmula  $AX_3$ , o bien las constantes moleculares pueden estimarse y la entropía calcularse. Los valores son respectivamente de 71,4 y 73,1. Se ha elegido el valor de 72,8 (la aproximación es totalmente suficiente para todas las  
25 aplicaciones prácticas). Con estos valores y los mismos calores por molécula-gramo que antes, la entropía de la reacción a 1000°C. puede calcularse y se eleva a 60,41. De esto



180296

resulta que la constante de equilibrio a 1000°C. es igual a:

$$\log. K_p = \frac{18.320}{T} + 13.12 \text{ o bien}$$

$$\log. K_p = \log. \frac{27\alpha^3 P_0^2}{1-\alpha} = -1.26$$

5 Si la presión inicial del tricloruro de aluminio es por ejemplo de 3 mm. de mercurio, es decir, de 3/760 atm.,  $\alpha$  es dada por la fórmula

$$\frac{\alpha^3}{1-\alpha} = \frac{560(7.6)^2}{27 \times 9} = 130. \text{ o bien}$$

$$\alpha = 0.993,$$

10 lo que corresponde bien a los ensayos que se describen en el ejemplo 1.

Fórmulas perfectamente similares determinan la temperatura de reacción cuando se emplea vapor del halogenuro de un metal volátil para hacer veces de vapor de halogenuro reactivo.

15 Como ya se ha indicado, se prefiere utilizar los fluoruros y los cloruros, aunque los bromuros son perfectamente eficaces. Los yoduros son en general menos eficaces, porque los equilibrios a las temperaturas elevadas son desfavorablemente  
20 afectados por las fuerzas de cohesión en general muy inferiores entre los átomos de metal y de yodo, y entre los átomos mismos del yodo, lo que conduce a átomos de yodo libres en la mezcla de equilibrio y reduce o anula la reacción que interviene para la volatilización del metal.

25 Para poner en práctica el invento el vapor de halogenuro de reacción, es decir el del halogenuro superior del

180296



REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

metal a destilar, o de un halogenuro de otro metal volátil apropiado, se pone en contacto, a temperaturas elevadas, con la materia que contiene metal, con preferencia a presión reducida o en mezcla con un gas inerte que se encuentra a presiones normal o inferior o ligeramente superior a la atmosférica. A este efecto, la materia que contiene metal se pone en un estado en el cual presenta una superficie específica muy grande al vapor de halogenuro. Si es sólido a la temperatura de reacción, se emplea con preferencia en forma de polvo de grano grueso, en estado esponjoso, o en forma de briquetas porosas. Si es líquido, se esparce en forma de película o en forma de gotitas sobre una materia no reactiva que ofrece una gran superficie unitaria. También puede dispersarse por pulverización en vapor del halogenuro superior o en su mezcla con un gas inerte.

El vapor del halogenuro reactivo puede introducirse en la cámara de reacción tal como está, con preferencia a presión reducida, pero puede también ser arrastrado por un gas portador inerte a presión inferior, igual o superior a la atmosférica. El vapor del halogenuro reactivo puede también producirse dentro de la cámara de reacción, introduciendo en esta cámara y colocando en un punto de temperatura apropiada, una materia sólida (o líquida) de la cual se desprenden vapores de halogenuro superior en el calentamiento, por ejemplo, de un halogenuro sólido o líquido o de un compuesto (por ejemplo un halogenuro complejo) que se disocia en vapor o vapores reactivos y en sólidos o líquidos sin ninguna presión de vapor apreciable, o bien en vapores inertes

2 OCT



180296

o inactivos. Por ejemplo, si el metal a destilar es el borax, y si se emplea como halogenuro superior el trifluoruro de boro, este gas puede desprenderse en la cámara de reacción por el hecho de que se introduce en ella sodio en estado sólido del doble fluoruro de boro y de sodio o de potasio.

El halogenuro reactivo en equilibrio con el halogenuro inferior puede también desprenderse en la cámara por el hecho de que se introducen en ella materias tales como un halógeno (tal como el cloro) o un halogenuro de hidrógeno (tal como los cloruros de hidrógeno) que provocan la formación de un halogenuro superior por reacción con la materia que contiene metal. Por ejemplo, el boro puede destilarse por reacción entre el carburo de boro y el cloro, para la formación de la mezcla de equilibrio de monocloruro y de tricloruro de boro.

Según la naturaleza del halogenuro utilizado, de la materia que contenga el metal, y del procedimiento de destilación, el halogenuro se condensa totalmente separado del metal, ó a grados variables en mezcla con el mismo. Una condición necesaria para la condensación separada consiste en que el vapor puesto en contacto con la materia que contiene metal debe encontrarse en estado no saturado, es decir, que la presión o la presión parcial del vapor de halogenuro debe ser inferior a la presión de vapor del halogenuro a la temperatura de contacto. Esto puede medirse por el hecho, por ejemplo, de que la presión dentro de la instalación se mantiene prácticamente constante, y la temperatura de reacción



180296

5 se mantiene por encima de la de evaporación del halogenuro. También se puede medir la dilatación o la dilución del vapor de halogenuro entre el punto de evaporación y el punto de reacción a temperatura prácticamente igual entre estos dos puntos. Finalmente se pueden combinar estas dos maneras de proceder. Si, en condiciones apropiadas de reacción, la presión parcial del halogenuro superior es mucho más baja que su presión de vapor a la temperatura de reacción (vapor alejado de su punto de saturación) el metal se condensa a temperatura mucho más elevada que el halogenuro y se separa entonces completamente de éste. Para la reacción en las condiciones de presión de la instalación, es, pues, muy ventajoso emplear halogenuros que entran en sublimación o en ebullición a temperaturas muy inferiores a las de reacción (halogenuros de bajo punto de ebullición o de sublimación). En este caso, el halogenuro se condensa ulteriormente a temperaturas muy inferiores a las de reacción o se introduce de nuevo en el circuito de reacción sin condensación, manteniéndose a este efecto el condensador de metal y todos los demás órganos de la instalación, incluso la bomba de circulación, por encima de la temperatura de condensación del halogenuro. Si éste se condensa, se emplean con preferencia por lo menos dos condensadores de halogenuro, que se utilizan entonces alternativamente como condensador de halogenuro y como evaporador del mismo, lo que hace que la misma cantidad de halogenuro se utilice varias veces, para la reacción con la materia que contiene metal, y esto sensiblemente sin ninguna interrupción de la destilación. La condensación separada se produce, por



180296

ejemplo, cuando el aluminio se destila en una corriente de triclóruo de aluminio. La circulación puede asegurarse fácilmente cuando el boro se destila en una corriente de triclóruo de boro. Por otra parte, si la presión de vapor del halógeno superior a la temperatura de reacción es comparable, aunque superior (vapor no saturado que se aproxima a la saturación) a su presión en la mezcla de reacción, el metal se condensa parcialmente con el halógeno superior, y debe separarse de él por medios mecánicos u otros, por ejemplo, por fusión y decantación. Es, pues, en extremo ventajoso elegir el halógeno reactivo, su presión y las condiciones de reacción de manera que la temperatura de condensación del halógeno sea baja con relación a la temperatura eficaz para la reacción. Si el halógeno condensado no contiene más que una proporción relativamente reducida del metal destilado, puede utilizarse de nuevo sin ninguna separación, sin que haya riesgo de reducción apreciable del rendimiento o rendimientos ulteriores.

Finalmente, el metal puede recuperarse en el vapor por absorción mediante un agente de absorción adecuado (por ejemplo, otro metal líquido o sólido) del cual se lo puede separar ulteriormente.

Sensiblemente por el mismo procedimiento, un metal o grupo de metales A puede libertarse de otro metal o grupo de metales B, con el cual está mezclado o aleado, y esto por el hecho de que se somete la mezcla a la destilación según el presente invento, en condiciones apropiadas para la destilación, del metal o metales B, y se retienen luego el metal o



180296

los metales A en forma de un residuo de destilación, prácticamente libre del metal o metales B.

#### EJEMPLO I

5 Se utiliza como cámara de reacción una torre llena de alúmina recristalizada muy pura, manteniéndose el aluminio sobre la alúmina en forma de gotitas líquidas o fundidas, y desplazándose lentamente de la parte superior hacia el fondo. La torre se pone a las temperaturas deseadas por corrientes eléctricas inducidas en una envoltura de hierro que contenga poco carbono. El fondo de la torre se conecta con un evaporador de halógeno que contiene el halógeno a utilizar y se calienta eléctricamente, y la parte superior de este evaporador se conecta con un condensador, refrigerado por agua por arriba y conectado con una bomba de vacío; el aluminio se condensa generalmente en una zona próxima a la cámara de reacción, a temperatura estimada en unos 700°C., al paso que el halógeno utilizado se condensa en la zona refrigerada por el agua del condensador. La presión residual es en todos los casos inferior a 0,5 mm. de mercurio y lo más a menudo muy inferior a esta cifra. La duración de la destilación se sitúa entre 10 15 20 una y cuatro horas.

En cierto número de ensayos efectuados con este aparato, la materia que contiene aluminio estaba constituida por aluminio impuro de la siguiente composición: 25 Cu 3,36%, Ni 0,75%, Fe 1,28%, Si 1,74%, Mn 0,25%. Pero el contenido medio de impurezas del destilado era el siguiente: Cu inferior a 0,05%, Fe inferior a 0,06%, Si inferior a 0,04%.



180296

Un vestigio, hasta 0,05%. El halogenuro utilizado era el cloruro de aluminio evaporado a unos 120°C. Cuando la temperatura de la torre de reacción se mantenía entre 900 y 1000°C, la relación en peso entre el cloruro de aluminio que había penetrado en la materia portadora de aluminio y el aluminio destilado era aproximadamente de 2,5 a 2,6, y alcanzaba a 2,8-3,0 cuando la temperatura de reacción se bajaba a unos 800°C. Esta relación resultaba menos favorable y se reducía a valores entre 4 y 7 cuando la temperatura de reacción se reducía a unos 700°C., o cuando la temperatura de evaporación del cloruro de aluminio se elevaba a 120°C. o más.

Con  $AlBr_3$  introducido en el mismo aparato, el aluminio se destilaba con el evaporador de halogenuro mantenido a unos 100°C., y a una temperatura de unos 1000°C. en la torre de reacción.

#### EJEMPLO II.

En otra serie de ensayos efectuados con un aparato similar, se utilizó como materia que contenía aluminio una aleación de aluminio-silicio a 46.5% de Si. Esta materia se introdujo en la cámara de reacción en forma de un polvo de grano grueso sin ningún soporte. El halogenuro utilizado estaba constituido por  $AlCl_3$  evaporado a 120°C. aproximadamente. En todos los casos, el destilado tenía un contenido de silicio inferior a 0,08%. La relación de peso entre el cloruro de aluminio y el aluminio destilado era en promedio de 2,7, con temperaturas de reacción de unos 930°C., y se elevaba a 7 y más con temperaturas de 830°C. y menos.

290



180296

### EJEMPLO III

En una tercera serie de ensayos se utilizó ferro-  
aluminio de composiciones diferentes. Estas materias se in-  
troducían en las cámaras de reacción en forma de un polvo de  
5 grano grueso, sin ningún soporte. Las cifras indicadas a  
continuación se obtuvieron con cloruro de aluminio como halo-  
genuro y una temperatura de evaporación de 120°C.

Cuando el ferro-aluminio que contenía 45,2% de  
hierro, y estaba constituido principalmente por el compuesto  
10  $Al_5Fe_2$  o los compuestos  $Al_3Fe$  y  $Al_2Fe$ , se llevaba a reacción  
con el vapor del cloruro de aluminio a unos 950°C, era preci-  
so hacer pasar 2,5 a 2,7 partes de cloruro de aluminio al tra-  
vés del ferro-aluminio para la destilación de una parte de  
aluminio al paso que a unos 230°C. era preciso destilar unas  
15 ocho partes de  $AlCl_3$  para una parte de aluminio en las condi-  
ciones indicadas. El contenido en hierro del destilado era  
del orden de 0.1% o menos.

Cuando el ferro-aluminio que contenía 71,4% de hie-  
rro, y estaba constituido principalmente por la combinación  
20  $AlFe$ , se llevaba a reacción a unos 1000°C, la relación entre  
el cloruro de aluminio y el aluminio destilado era de unos  
2,5 a 2,7. A unos 950°C. la proporción se situaba entre 3 y  
8; dependía de la altura de la columna de ferro-aluminio y dis-  
minuía con ella. A temperatura de 800°C. (con esta materia  
25 que contenía aluminio) la proporción se revelaba demasiado  
débil para una destilación satisfactoria.



180296

#### EJEMPLO IV

Se sometió a la destilación según el invento boro que contenía como un 22% de hierro y 8% de carbono, estando el halogenuro superior sustituido por el tricloruro de boro.

5 La torre de destilación estaba formada por un tubo de acero altamente calorizado en la cara interior y revestido de un tubo de alúmina. El extremo inferior del tubo de alúmina estaba empotrado en un disco poroso de alúmina sobre el cual se colocaba la materia que contenía boro. La parte  
10 central del tubo de acero formaba parte de un horno de vacío calentado eléctricamente. El extremo inferior del tubo de acero estaba unido de manera hermética al recipiente que contenía el tricloruro de boro y la comunicación tenía una válvula de vacío. El extremo superior del tubo de acero estaba  
15 conectado de manera hermética con el condensador de tricloruro de boro, que a su vez lo estaba con una bomba de vacío de dos pasos que permitía evacuar el conjunto de la instalación a presión residual inferior a 0,02 mm. de mercurio.

20 La materia que contenía boro se redujo a polvo de grano grueso retenido por un tamiz de 35 mallas y que pasaba por un tamiz de 20 mallas. Esta materia se colocó luego sobre el disco poroso en el fondo del tubo de alúmina.

25 El recipiente que contenía el tricloruro de boro y el condensador se enfriaron primero a la temperatura del aire líquido y luego el conjunto se evacuó. La bomba de vacío se mantuvo en marcha mientras duró la destilación. El horno, y por tanto la materia que contenía boro, se pusieron luego



180256

5 a temperatura de unos 1200°C., después de lo cual el recipiente que contenía el tricloruro de boro se recalentó a unos 100°C. El boro prácticamente puro se condensó en el interior del tubo de alúmina a temperatura calculada en unos 1000°C, y este boro destilado se componía de pequeños cristales duros.

La cantidad de boro destilada en estas condiciones fué muchas veces superior a la pequeña cantidad destilada sin corriente de tricloruro de boro.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 27 de marzo de 1946, bajo el número 9528/46, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial y a los derivados de los Decretos de Moratoria del 7 de febrero y 4 de julio de 1947.

15

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1º.- Un procedimiento de depuración o de producción de un metal no volátil por destilación, caracterizado porque se hace reaccionar la materia que contiene metal a temperatura elevada, y con preferencia a presión reducida, con un halógeno reactivo, puesto antes de la reacción en



180296

el estado de fase de vapor, para formar vapor de un halogenuro inferior, recuperándose luego el metal en el vapor resultante por enfriamiento o absorción.

5           2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque el vapor de halogenuro utilizado no está saturado en las condiciones de su reacción con la materia que contiene metal.

10           3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la temperatura de reacción es superior a la de evaporación del halogenuro en las condiciones existentes dentro de la instalación empleada.

15           4º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 3º, caracterizado porque la reacción se pone en práctica a presión reducida, o en presencia de un valor o de un gas inerte, con relación al metal no volátil, o de las dos maneras citadas.

20           5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque se emplean halogenuros de bajo punto de ebullición o de sublimación.

          6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque el metal y el halogenuro se condensan en zonas separadas.

25           7º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º, caracterizado porque se emplean por lo menos dos condensadores de halogenuro que se utilizan alternativamente como condensador de halogenuro y como evaporador del mismo, utilizándose así la misma cantidad de halogenuro de manera

180296



MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

repetida para la reacción con la materia que contiene metal, sensiblemente sin ninguna interrupción de la destilación.

5 8º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º, caracterizado porque la temperatura en la zona de condensación del metal se mantiene entre la temperatura de condensación de este metal y la del halógeno, manteniéndose así el vapor de halógeno en la fase de vapor dentro de la cámara de reacción, o en circulación al través de dicha cámara.

10 9º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la materia que contiene metal se lleva a reacción en estado dispersado es decir, en forma de polvo o de gotitas que tienen gran superficie específica.

15 10º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se aplica a la producción o la depuración del aluminio.

20 11º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque en lugar de un halógeno se emplea una materia que contiene el halógeno.

12.- Un procedimiento para la producción o afinado de los metales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 29 OCT 1947  
P.A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder