

AÑO 1958

Expediente núm.



240138

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

240138

**PATENTE DE INVENCIÓN**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de **PAUL AUGUST FRANZ BAUBERT,**

, de nacionalidad

alemana

domiciliado en **Walsum/Ndrh, Alemania**

calle de

núm.

por:

**UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE FLUOR\***

Nº 6017

Agente Sr. **Elizaburu**



240138

Y. 1958

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de PAUL AUGUST FRANZ BAUMERT, de nacionalidad alemana,  
residente en Rheinstrasse 412, Walsum/Ndrh, Alemania, por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE FLUOR".

El presente invento se refiere a la obtención de combinaciones de flúor a partir de materias primas fluoradas, principalmente minerales de flúor, por ejemplo fluorita.

5 El procedimiento usual para la obtención de combinaciones de flúor a partir de fluorita es la reacción con ácido sulfúrico bajo obtención simultánea de ácido fluorhídrico, y la reacción del calcio a la forma de yeso. Debido al consumo de ácido sulfúrico, este procedimiento deja de ser óptimo desde su mismo principio y, en particular, también porque el valioso  
10 ácido sulfúrico se convierte en yeso relativamente inutilizable. Otro grave inconveniente de este procedimiento estriba en la

29



240138

necesidad de una purificación previa, siempre costosa, de la fluorita, la cual sólo raras veces se tiene en forma de mineral al 100% aproximadamente. Principalmente se atendía a eliminar lo más completamente posible las sustancias silíceas acompañantes de la fluorita con el fin de obtener un ácido fluorhídrico lo más puro posible o una solución acuosa de este ácido.

El invento sigue otro camino y se basa en el procedimiento por vía húmeda. Según el invento, se eliminan todos estos inconvenientes de los procedimientos ya conocidos y se tiene una serie de ventajas, en particular la ventaja de que todo el flúor de la carga sale, con los gases que abandonan el horno, en forma de combinaciones volátiles de flúor, por ejemplo, tetrafluoruro de silicio.

Esta ventaja no se da en una de las sugerencias conocidas, en donde se parte de materias primas que contienen flúor, sílice y, eventualmente, alúmina y según la cual se las funde en el horno eléctrico ya que, según esta sugerencia el flúor existe en los gases en forma de fluorisilicio y de ácido fluorhídrico, dejándose entonces al azar las relaciones cuantitativas en que ambas sustancias existan en los gases de escape. Y dejando aparte lo expuesto, el método de trabajo ya conocido tiene, además, el inconveniente de que los gases obtenidos no son uniformes y de que, por consiguiente, son difíciles de trabajar.

Según el presente invento se consiguen estas ventajas por el hecho de que los minerales de flúor con sustancias silíceas, por ejemplo la sílice, y/o sustancias conteniendo carbono se funden en el horno eléctrico, de tal modo que la carga contenga tal cantidad de silicio combinado o/y carbono, que no sólo todo el flúor existente en la misma y expulsado



240138

4  
durante la preparación de la masa fundida quede combinado como tetrafluoruro de silicio o como combinación orgánica de flúor, por ejemplo  $CF_4$  sino que, además, los restantes constituyentes de la carga suministren una masa fundida de silicato alcalino-  
5 térreo y/o carburo alcalinotérreo, de preferencia una masa lo más flúida posible y, según una forma de ejecución preferente, una masa fundida básica de silicato alcalinotérreo en la que, además de silicato alcalinotérreo, puede haber todavía otras sustancias, aunque no aquellas sustancias, al menos en grandes  
10 cantidades, que a la temperatura de fusión pudiesen contaminar por evaporación el tetrafluoruro de silicio a obtener del horno, o la combinación orgánica de flúor, como por ejemplo álcali.

La cantidad de silicio y/o carbono y la de los demás constituyentes de la carga, los cuales se agregan eventualmente como  
15 adiciones, se calculan de manera que el contenido de silicio y/o de carbono no sobrepase, al menos sensiblemente, la cantidad necesaria para la formación del tetrafluoruro de silicio y/o la combinación orgánica volátil de flúor y la escoria.

La escoria se descarga del horno eléctrico en estado  
20 flúido. A la combinación de flúor gaseosa a obtener, por ejemplo el tetrafluoruro de silicio, el cual sale en estado seco en el caso de ausencia de agua en la carga, se la termina en forma de combinaciones de flúor, bien directamente por reacción, o bien, por medio o después de un desdoblamiento, por ejemplo,  
25 del fluoruro de silicio, en forma de flúor puro o de ácido fluorhídrico.

Según otra forma de ejecución del invento, además o en lugar de las sustancias siliciosas, por ejemplo sílice, se agregan también sustancias conteniendo carbono, por ejemplo coque, por  
30 lo que en el horno eléctrico se viene así a fundir una mezcla



240138

de minerales fluorados, sustancias conteniendo carbono, como el coque y, eventualmente, sustancias siliciosas que, o existen ya en los minerales fluorados, o se agregan a ellos.

5 En ambos casos, todo el flúor sale en los gases que abandonan el horno. Si los minerales que contienen flúor revelan un contenido de sustancias siliciosas, o si se les agregan éstas después, además de las combinaciones volátiles de fluorsilicio; por ejemplo,  $\text{SiF}_4$  resultan entonces también combinaciones orgánicas de flúor, por ejemplo,  $\text{CF}_4$ . Si la materia prima fluorada  
10 está libre de combinaciones de silicio y no se le agrega nada de material silíceo, entonces, debido a la presencia del carbono, se obtienen combinaciones orgánicas volátiles de flúor, cuya composición no está todavía bien definida, que se escapan con los gases que abandonan el horno.

15 Una ventaja singular del procedimiento según el invento es la posibilidad de utilizar los minerales fluorados tal como existen, ya que su contenido de sustancias concomitantes, por ejemplo silíceas, puede ser aprovechado en procedimientos, o bien se le pueda compensar por medio de las correspondientes  
20 adiciones en el caso de que el contenido de sílice del mineral de partida fuese menor del que se necesita para el enlace del flúor como tetrafluoruro de silicio y para la formación de una escoria de silicato alcalinotérreo. Si de paso se mantiene la cantidad de sílice de modo que justo sea suficiente para la  
25 formación adicional de una escoria de silicato alcalinotérreo lo más flúida posible, básica por ejemplo, al horno no se le suministra entonces ningún lastre innecesario y, por el contrario, se obtiene un tetrafluoruro de silicio de una pureza suficiente para la transformación ulterior y, por otra parte,  
30 una masa fundida de silicato la cual está libre o prácticamen

240138

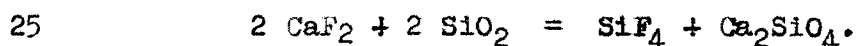


te libre de flúor y que se puede sangrar del horno con facilidad.

La existencia de silicatos de aluminio y de otros silicatos o constituyentes de la escoria no trastorna el procedimiento si se tiene cuidado de que a la temperatura de fusión no exista ningún constituyente susceptible de evaporación y, sobre todo, de impedir la presencia de cantidades notables de álcalis, ya que éstos se evaporan y contaminan el tetrafluoruro de silicio.

El espíritu del invento estriba en el hecho de que todo, o prácticamente todo el flúor existente en el material de partida sale del horno en forma de combinaciones volátiles de flúor, por ejemplo en forma de tetrafluoruro de silicio, cuando no se agrega ningún material que contenga carbono, o bien en forma de fluoruro de carbono o de fluoruro de silicio volátil o de otras combinaciones orgánicas de flúor, eventualmente además del tetrafluoruro de silicio. Si todo el flúor sale en forma de estas combinaciones volátiles que abandonan el horno con los gases, se tiene entonces, entre otras, la ventaja de que a partir de las mismas, y por medio de reacciones conocidas, se pueden elaborar combinaciones de flúor comerciales con poco gasto y un reducido despliegue de aparatos.

Si el material de partida es la fluorita y se agrega sílice, es conveniente entonces ajustar la relación de calcio, sílice y flúor, aproximadamente según la ecuación:



El fluoruro de calcio puro funde a unos 1403°, en tanto que el punto de fusión de una mezcla de pseudo o llastonita y tridimita oscila alrededor de 1436°. El proceso de fusión se hace, pues, a temperaturas relativamente bajas, y las temperaturas máximas determinadas oscilaron entre 1450 y 1580°.

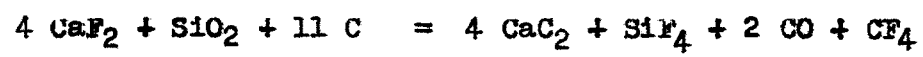


# 240138

No hay que olvidar aquí que el metasilicato se empieza a formar a temperaturas de unos 1400° y, el ortosilicato de calcio, a unos 1100 hasta 1200°.

5 El baño de fusión contiene convenientemente una pequeña cantidad de carbón de encendido, y el contenido de agua de aquél debe ser pequeño con el fin de que del horno salga tetrafluoruro de silicio seco.

10 En presencia de combinaciones de silicio y de carbono en el baño de fusión, y cuando la cantidad de carbono es superior a la que se necesita para la formación de combinaciones de flúor volátiles, además de estas combinaciones, se forma también una escoria alcalino-térrea carbúrica, por ejemplo una escoria de carburo de calcio según la ecuación:



15 o, por ejemplo, cuando el contenido en combinaciones de silicio es prácticamente igual a cero, solamente el carburo según la ecuación:



20 En caso de que el portador fluorado utilizado sea fluorita muy pura, por ejemplo fluorita de flotación, por este último medio se obtiene un carburo de calcio muy puro que puede ser transformado en acetileno puro con alto rendimiento.

25 Si con la cooperación de acetileno o de sus productos de la polimerización se quieren transformar las combinaciones fluóricas volátiles sacadas del horno en sustancias sintéticas, según el procedimiento sugerido por el invento se obtienen entonces de una mezcla de materias primas, dos productos en una sola operación, los cuales pueden servir para el mismo fin.

30 De la siguiente explicación del procedimiento según el invento se desprenden unas formas de ejecución preferentes acer-

240138

29



ca de los materiales de partida, de la clase y cantidad de la carga o de los constituyentes de ésta, de la forma de la carga y de su preparación, y del proceso de fusión.

5 La carga puede consistir en forma finamente granulada, troceada o en briquetas, y a ser posible, no debe contener nada de agua libre.

El procedimiento según el invento facilita la liberación completa del flúor o la transformación, por ejemplo a la forma de tetrafluoruro de silicio, y su liberación, siendo esta última  
10 tanto más fácil cuanto más flúida sea la escoria.

La transformación de las combinaciones de silicio que abandonan el horno, por ejemplo tetrafluoruro de silicio, sea por desdoblamiento en forma de flúor y su enlace, por ejemplo en forma de ácido fluorhídrico, sea por reacción directa a la  
15 forma de las valiosas combinaciones comerciales de flúor que existen en estado puro utilizable, por ejemplo fluoruro de sodio, es otro de los objetos del presente invento.

Según se ha comprobado, en el horno eléctrico, la descomposición de las sustancias fluoradas, por ejemplo la fluorita, es favorecida por la acción del arco eléctrico; en una fusión pura por inducción, la expulsión del flúor requirió más tiempo y, por eso, según una forma de ejecución preferente, la tensión se eligió de modo que, en comparación con el efecto de la inducción, quedase favorecido el efecto del arco eléctrico.  
20 Con miras a la fusión, al principio es conveniente favorecer el efecto de la inducción, y, después, regular la tensión de manera que predomine la acción del arco.  
25

Es conveniente que la atmósfera del horno sea ligeramente reductora. Merced a la combustión de carbón de los electrodos y del carbón encendido agregado, así como a consecuencia  
30



240138

del desdoblamiento de carbonatos, los cuales existen en la fluorita, se forma una de estas atmósferas ligera, aunque suficientemente reductoras, a pesar del acceso de aire por las guías de los electrodos en la cubierta del horno y por los orificios de la carga, incluso aplicando una depresión.

El revestimiento del horno eléctrico se compone principalmente de carbón.

Durante la fusión según el invento se produce un desdoblamiento del mineral de flúor, por ejemplo de la fluorita, por una parte en flúor el cual se combina con silicio formando, por ejemplo tetrafluoruro de silicio, o con carbono formando, por ejemplo  $CF_4$ , el cual se extrae del horno en forma de una corriente gaseosa caliente, y en calcio por otra parte que, debido a su bajo punto de fusión (unos  $700^\circ$ ), favorece al proceso y con óxido de silicio reacciona en forma de silicato de calcio.

Según una forma de ejecución preferente, la temperatura del proceso de fusión es mantenida tan baja que quede en la escoria un pequeño porcentaje de flúor, por ejemplo un 2%. Ciertamente es que entonces, el rendimiento en flúor en forma de tetrafluoruro de silicio no es, naturalmente, de un 100%, pero con semejante método el consumo de energía del procedimiento se reduce de tal modo que, en muchos casos, es incluso recomendable dejar algunas unidades por ciento de flúor en la escoria a sangrar en estado líquido. Para muchas aplicaciones no es perjudicial el contenido de flúor de la escoria, por ejemplo cuando ésta es destinada a la fabricación de cemento.

Del horno se aspira una corriente gaseosa, de preferencia por medio de un ventilador montado detrás el cual, con miras a gobernar la succión para evitar la aspiración de una cantidad

240138



de oxígeno demasiado grande, está provisto de un mecanismo de regulación maniobrado por la resistencia reguladora de los electrodos; además de la combinación fluórica volátil, la corriente gaseosa contiene todavía anhídrido carbónico, pero -  
5 puesto que la carga se introdujo en seco- nada de agua.

El tratamiento de la combinación fluórica volátil, por ejemplo del tetrafluoruro de silicio gaseoso, es factible de diversas formas.

Según una forma de ejecución preferente del invento, de-  
10 trás del tiro de gas del horno se colocan en serie dos torres de reacción. En la primera torre circula, por ejemplo, una suspensión acuosa de arcilla. El contenido  $Al_2O_3$  de esta suspensión pasa a solución como  $AlF_3$  por reacción con  $SiF_4$ . De vez en cuando se decanta la solución y se va completando continua-  
15 mente la suspensión acuosa de arcilla. La solución  $AlF_3$  por filtración en caliente y, o se la concentra por evaporación o se la precipita, por ejemplo mediante adición de  $Al_2O_3$ .

El gas húmedo residual es aspirado en la segunda torre, en la que circula, por ejemplo una solución de sosa; en oposi-  
20 ción a la primera torre, el producto no pasa a solución, sino que se le precipita, por ejemplo como silicofluoruro de sodio o fluoruro de sodio. El producto se extrae de la torre por el fondo y la solución alcalina se renueva constantemente.

El gas residual que sale de la segunda torre puede, si  
25 se quiere, evacuarse al exterior ya que no contiene ningún constituyente nocivo.

Si hay que obtener ácido fluorhídrico, el desdoblamiento del  $SiF_4$  puede hacerse entonces en la corriente gaseosa caliente dejando que actúe vapor de agua. Además de ácido fluorhídri-  
30 co, se obtiene así sílice activa precipitada.



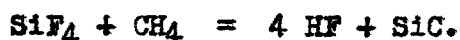
240138

Bajo la acción de hidrógeno, la reacción se desarrolla de forma más concentrada, ya que no se puede formar nada de agua o, a lo sumo, muy poca.

En ambos casos, posteriormente hay que eliminar siempre el  $\text{SiO}_2$  arrastrado por la corriente de gas.

El desdoblamiento del gas  $\text{SiF}_4$  se lleva a cabo muy ventajosamente haciendo actuar un gas que no precipite nada de sílice y, por lo tanto, no es necesaria ninguna oxidación del silicio que se libera durante el desdoblamiento. Los agentes representativos preferentes de esta clase de gases son los hidrocarburos, por ejemplo metano.

Si se deja actuar metano ( $\text{CH}_4$ ) sobre  $\text{SiF}_4$  éste reacciona más o menos según la siguiente ecuación:



Si a través de retortas calentadas al rojo, por ejemplo, retortas de grafito, principalmente a través de tres retortas empalmadas en serie de 900 mm. de longitud y 150 mm. de diámetro interior, se hace pasar a presión reducida una mezcla de tetrafluoruro de silicio y metano en la misma relación de la fórmula anterior, en la pared de dichas retortas se depositan entonces cristales de carburo de silicio formados por la reacción arriba citada, sobre todo si las retortas están revestidas con carburo de silicio. El ácido fluorhídrico se puede obtener, y medir, de paso anteponiendo álcali. Aparte del crecimiento de carburo de silicio en los cristales del revestimiento de las retortas se pudieron observar, ateniéndose a las relaciones antes expuestas, precipitaciones de carburo de silicio amorfas. Con un exceso de metano, se observó además un depósito de grafito.

El ácido fluorhídrico obtenido estaba prácticamente li-



2

240138

bre de silicio.

Así, pues, una sugerencia preferente del invento tiende a conducir el gas, conteniendo tetrafluoruro de silicio, juntamente con metano a través de retortas, por ejemplo retortas de grafito o revestidas de carburo de silicio, obteniendo al mismo tiempo carburo de silicio, por una parte, y ácido fluorhídrico exento de silicio, por otra.

A partir de las combinaciones fluóricas volátiles, por ejemplo  $CF_4$  o combinaciones fluóricas orgánicas volátiles, las cuales se obtienen cuando la mezcla fundida está prácticamente libre de sílice, pueden obtenerse asimismo, por un sencillo desdoblamiento o por reacción, sin dificultad las deseadas combinaciones de flúor comerciales.

Si se utilizan adiciones de carbono, éste se echa entonces ventajosamente en forma de coque, por ejemplo coque de petróleo, o en otra forma, por ejemplo como negro de humo o grafito.

Sirva el siguiente ejemplo de ejecución para aclarar más todavía el procedimiento según el invento.

La carga se componía de:

a) fluorita de grano pequeño con 80% $CaF_2$ (resto prácticamente $SiO_2$ )	1.000 kg
b) cuarcita, pura 99% $SiO_2$ , de grano pequeño	<u>300 kg</u>
Total	1.300 kg

A la carga seca mezclada se le agregaron 20 kg de carbón de encendido y, a continuación, se echó la mezcla al horno por una boca de alimentación.

El horno eléctrico trifásico tenía un revestimiento de carbón calcinado, pero también se pueden utilizar ladrillos de carbón ya terminados. La cubierta del horno, de mampostería de ladrillos de magnesita con montura de hierro, tenía tres

240138



pasos para los electrodos y, un cuarto paso más para la boca de alimentación. Los electrodos y esta última estaban refrigerados por medio de aros de bronce refrigerantes con circulación de agua. El horno estaba conectado a tierra. La tensión de los electrodos era de 75 V. El consumo de energía en una unidad de 750 KVA montada provisionalmente, en servicio continuo, ascendió referido a:

1.300 kg peso de la carga 970 kWh  
1.000 kg de carga (proporcional) unos 750 kWh.

10 referido a:

1.000 kg  $\text{SiF}_4$  unos 1.950 kWh  
1.000 kg F unos 2.680 kWh.

El consumo de electrodos era de 10 kg/t de carga y, con electrodos de grafito debidamente dimensionados, unos 8 kg.

15 La temperatura máxima de la escoria medida a la salida del horno con pirómetro era de 1530°. La temperatura de los gases del horno 3 m por detrás de la salida de los mismos refrigerada con agua, ascendía a 710°.

Durante la fusión, se transformaron en la fase gaseosa:

20 500 kg  $\text{SiF}_4$   
117 kg  $\text{CO}_2$  (formados de 12 kg de electrodos de carbón y de carbón de encendido)

La escoria obtenida fué la siguiente:

770 kg de una escoria de la siguiente composición:  
25  $\text{CaO}$  68,55%,  $\text{MgO}$  0,52%,  $\text{BaO}$  0,93%,  $\text{SiO}_2$  25,48%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,16%.  
F = 2,10 %.

Los gases calientes fueron conducidos a través de dos torres de reacción. En la primera torre circulaba una suspensión acuosa compuesta de 7 m<sup>3</sup> de agua con 600 kg de arcilla de la siguiente composición:

240138



5	Arcilla calcinada	$Al_2O_3$	43 %
		$Fe_2O_3$	0,53 %
		Alcalis	1,20 %
		$TiO_2$	0,37 %
		CaO	0,24 %
		MgO	0,11 %
		$P_2O_5$	0,00 %
		$SiO_2$	54,20 %

De solución se obtuvieron 5.000 l con un contenido de

10	F =	54 g/l
	$Al_2O_3$ =	40 g/l.

La solución fué neutralizada con aluminada hidratada, precipitándose entonces una combinación de fluor-aluminio en forma de gel. En la segunda torre de reacción circulaba una solución acuosa compuesta de 8 m<sup>3</sup> de agua con 850 kg  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ . Del precipitado extraído, filtrado y lavado, se obtuvieron:

182 kg NaF con 2,84 %  $SiO_2$ .

Las soluciones residuales y las aguas madres pueden enviarse nuevamente a las torres de reacción, por lo cual no es necesario ningún tratamiento especial.

Las dos torres de reacción estaban revestidas de medios ladrillos de clinker calcinados y esmaltados. El tubo de entrada de gas desde el horno y la zona inferior de la primera torre estaban revestidos de ladrillos de carborundo. El mencionado tubo de entrada de gas estaba provisto por fuera de una refrigeración con agua para su camisa de acero.

Las bombas para la circulación de las soluciones y de los líquidos de las torres de reacción eran de hierro fundido y carecían de prensaestopas.



# 240138

En otro de los ensayos realizados, los gases calientes fueron conducidos, juntamente con metano, a través de retortas de carburo de silicio, las cuales eran calentadas al rojo con una calefacción eléctrica de resistencias.

5            Junto a 290 g. de cargón fino grafitico se obtuvieron 1220 g de cristales lavados de carburo de silicio y 2560 g de cristales finos depositados de carburo de silicio. Además se obtuvieron también, por reacción del ácido fluorhídrico, 17.480 g. de fluoruro sódico seco con un contenido de sílice como del 1,23%.

10

La escoria extraída del horno es convenientemente enfriada bruscamente, por ejemplo, metiéndola en agua, con lo cual se obtienen entonces productos vítreos muy susceptibles de reacción.

15

Los dibujos muestran un aparato preferentemente utilizable para la práctica del procedimiento del invento en la forma de ejecución que trabaja con adición de materiales que contienen silicio. Un aparato de esta clase puede ser asimismo utilizado ventajosamente en la forma de ejecución del invento, en la que además, o en lugar, de sustancias de adición que contienen silicio, se agrega carbono o sustancias de adición que lo contengan cuando se emplean materiales de partida fluorados, los cuales contienen silicio o pueden estar libres de éste.

20

Las Figs. 1 y 3 muestran en sección longitudinal, y las Figs. 2 y 4 visto desde arriba, un horno trifásico y tres torres de lavado y de reacción dispuestas en serie.

25

El horno trifásico se compone de una cuba 1 provista de un revestimiento 2, de una cubierta 3, de un pico de sangría para escoria 4, de tres electrodos de carbón 5, de tres tubos de alimentación 6, los cuales conducen los materiales de la

30



carga desde la tolva 7, de aros de junta refrigerados en la cubierta, alrededor de los electrodos, de la salida de gas y alrededor de los tubos de alimentación 8 y de la salida de gas 9 refrigerado con agua.

5 El horno contiene una fusión de  $\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$  señalada con 10, de la cual resulta una escoria 11. Los gases de escape 12 que se desprenden durante el proceso de fusión son aspirados del horno, evitando en éste ampliamente una depresión pues, de otro modo, hay que bañar los aros refrigerantes y de junta con  
10 gas CO para impedir la penetración de la atmósfera exterior. De la aspiración de los gases de escape se encarga un ventilador colocado al final de la instalación.

Los gases penetran desde abajo, por ejemplo en la torre de reacción rectangular 13 con revestimiento neutro, provista  
15 de un dispositivo de riego y de aspersion 14 y de placas de resistencia 15, las cuales pueden estar asimismo regadas o rociadas; en la torre de reacción 13 circula, por ejemplo una suspensión acuosa de arcilla calcinada 16, por la acción de la bomba 17. En la parte inferior de la torre se deposita un  
20 fango 18 que, en el transcurso del enriquecimiento de la solución con  $\text{AlF}_3$ , se compone todavía principalmente de  $\text{SiO}_2$  y, según convenga, se le puede evacuar en cualquier forma deseada por medio de la corredera 19.

La solución acuosa 16 pasa a través del rebose al depó-  
25 sito 20, desde el cual se lleva a cabo el bombeo. También aquí se deposita fango 18, el cual puede ser evacuado asimismo mediante correderas 21. La solución enriquecida con  $\text{AlF}_3$  se suelta de vez en cuando por la válvula 22 y se la renueva con suspensión acuosa fresca procedente del conducto de ali-  
30 mentación 23.



## 240138

Los gases tratados de esta manera abandonan la torre por arriba para pasar a la segunda torre de reacción a través de un tubo 24, por la parte de abajo.

5 Los gases ascendentes 12 experimentan un riego con una solución alcalina, por ejemplo solución de sosa, por medio del dispositivo de riego 14 y las placas de resistencia 15 do-  
tadas asimismo de riego o rociamiento, y son bombeados con la bomba 17. El flúor existente todavía en los gases de escape se precipita entonces como  $\text{NaF}$  o  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  o como una mezcla de  
10 ambos, y se deposita en la parte inferior de la torre 25 y, por ejemplo, según las necesidades, se le deja salir a través de órganos de paso 26. La renovación de la solución de sosa se hace por medio del conducto de alimentación 27. El gas de esca-  
pe que abandona la torre por arriba es conducido a través de  
15 la tubería 28 a una tercera torre, por ejemplo una torre redonda de lavado posterior, en la que entra por abajo, para ser aquí tratado por riego o rociamiento, por ejemplo de una sus-  
pensión de  $\text{CaO}$  (suspensión de lechada de cal), de tal manera que siga siendo transportado completamente libre de flúor. En  
20 este caso se precipita fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) finamente dispersa, la cual puede ser conducida nuevamente al proceso de fusión. La fluorita se deposita en la punta de la torre en forma de fango 25 procedente del líquido regado 16. Este fango 25 puede soltarse, según convenga, a través de correderas 29. La reno-  
25 vación de la solución de suspensión se hace a través del conducto de alimentación 30, y su bombeo tiene lugar por medio de la bomba 17. Los órganos de riego están señalados con 14 y las placas de resistencia con 15, lo mismo que en las torres anteriores.

30 Los gases que ascienden en la torre de lavado se condu-



240138

cen por medio de la tubería 31 a un separador de placas de choque 36 (Fig. 3) para que depositen en éste la humedad y las finísimas partículas sólidas. La humedad que se deposita en la parte inferior se suelta según las necesidades, por ejemplo mediante órganos de paso 32, y las paredes del separador pueden ser lavadas por medio de órganos lavadores 33. El gas de escape tratado de esta manera es aspirado por un ventilador adosado al separador 36 y reexpedido a presión, por ejemplo a una chimenea.

10 La carga de la instalación que queda descrita puede componerse también de fluorita y carbono, por ejemplo en forma de coque de petróleo o de antracita pobre en cenizas, en tales cantidades que el carbón baste para obtener la escoria como carburo y el flúor que se volatiliza, en forma de fluoruro de carbono, por ejemplo  $CF_4$ , en tanto que un eventual contenido de sílice pasa a tomar la forma de  $SiF_4$ , en cuyo caso toda la cantidad de fluoruros volátiles de carbono debe ser obtenida en forma sólida (precipitada).

20 En el horno eléctrico existe entonces un baño fundido, compuesto de fluorita y de carbón de reacción y, eventualmente, de reducción (siempre que contenga sílice) y escoria de carburo. Las torres de reacción van provistas convenientemente de un revestimiento, por ejemplo de carbón o de grafito (13). El líquido de riegoy de rociamiento 16 que, en ambas torres, actúa sobre los gases de escape 12 que contienen carbono y flúor consiste en una suspensión acuosa de, por ejemplo, grafito y polvo de carbón vegetal, a partir de la cual se deposita un fango 18 y 25 en el que se obtiene, en forma precipitada, fluoruro de carbono hasta el monofluoruro de carbono (CF) y 30 con una composición de hasta 61,3% F y 38,7% C.



En la torre de lavado, un eventual contenido residual de flúor puede reaccionar, como queda expuesto, en forma de  $\text{CaF}_2$  mediante suspensión acuosa de  $\text{CaO}$  con el fin de obtener los gases de escape libres de flúor.

5

## 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:

10 12. - Procedimiento para la obtención de compuestos de flúor a partir de materias primas fluoradas, en particular minerales de flúor, por fusión con sustancias siliciosas, tales como por ejemplo sílice y/o materiales conteniendo carbono, en el horno eléctrico, caracterizado por una relación de materias primas tal, que el silicio existente en la carga que se halla  
15 en estado seco y que, en esencia, está libre de álcalis, o el carbono o la suma de silicio y carbono sean suficientes para el enlace de todo el flúor de la carga en forma de combinaciones volátiles de flúor, por ejemplo tetrafluoruro de silicio, a transformar en combinaciones de flúor y que abandonan el hor-  
20 no en forma de gas, y para la formación de una escoria silico-alcalinotérrea, de preferencia escoria básica de silicato, sangrada del horno y de preferencia lo más flúida posible a la temperatura de fusión, con los demás constituyentes siliciosos de la carga, o con una parte de los constituyentes, o/y escoria  
25 de carburo alcalinotérrea, y que de preferencia no sobrepase, al menos sensiblemente, la cantidad que se necesita para la formación de tetrafluoruro de silicio y de escorias de silicato, o bien, para la formación de combinaciones de flúor orgánicas volátiles y de escoria de carburo.

30

240138



2º. - Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque cuando se utiliza fluoruro de calcio como mineral fluorado, se ajusta la carga, teniendo presente el contenido de sílice del mineral, por adición de sílice, por ejemplo en forma de cuarcita, según la fórmula de reacción:



3º. - Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque a la carga se le agrega una cantidad relativamente pequeña de carbón de encendido.

4º. - Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque además, o en lugar, de una adición de minerales conteniendo sílice, se agrega a la carga una cantidad tal de material conteniendo carbono que, junto a la formación de combinaciones fluoradas volátiles, se forma también una escoria de carburo alcalinotérrea, por ejemplo una escoria de carburo de calcio, según la fórmula:

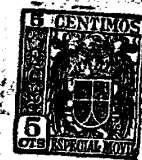


5º. - Procedimiento según reivindicación 4, caracterizado porque como material de partida se emplea fluoruro alcalinotérreo exento de sílice, por ejemplo fluorita de flotación, y como material de adición, carbono pobre en cenizas, por ejemplo coque de petróleo.

6º. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la fusión se hace en un horno eléctrico cerrado, provisto de revestimiento de carbón.

7º. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se funde en atmósfera ligeramente reductora.

8º. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura de fusión es de



240138

unos 1530a.

5 9a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la carga de corriente se regulando preferencia a la acción del arco eléctrico con respecto al efecto de la inducción.

10a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque del horno se aspira la fase gaseosa del proceso.

10 11a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 6 a 10, caracterizado porque la escoria de silicato sangrada en estado líquido es enfriada bruscamente, principalmente haciendo que entre en agua.

15 12a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 4 y 6 - 11, caracterizado porque los gases calientes que contienen tetrafluoruro de silicio son calentados juntamente con metano, por ejemplo haciéndolos pasar por retortas de grafito, o retortas revestidas de carburo de silicio, y en donde la relación de metano a fluoruro de silicio es, por lo menos, la necesaria para la reacción según la igualdad:



25 13a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 4 y 6 - 12, caracterizado porque la corriente gaseosa de tetrafluoruro de silicio es sometida sucesivamente a un tratamiento con una suspensión de alúmina y con una solución de un carbonato alcalino.

30 14a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 4 y 6 - 13, caracterizado porque el tetrafluoruro de silicio caliente y gaseoso se hace reaccionar con vapor de agua seco a la forma de ácido fluorhídrico y de sílice activa.

15a. - Procedimiento según una de las reivindicaciones



240138

1 - 4 y 6 - 14, caracterizado porque al gas caliente de tetrafluoruro de silicio se le hace reaccionar con hidrógeno.

16º. - Un procedimiento para la obtención de compuestos de fluor.

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

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

29 MAY. 1958  
P. A.

240138

PICCOLO



25 FEB

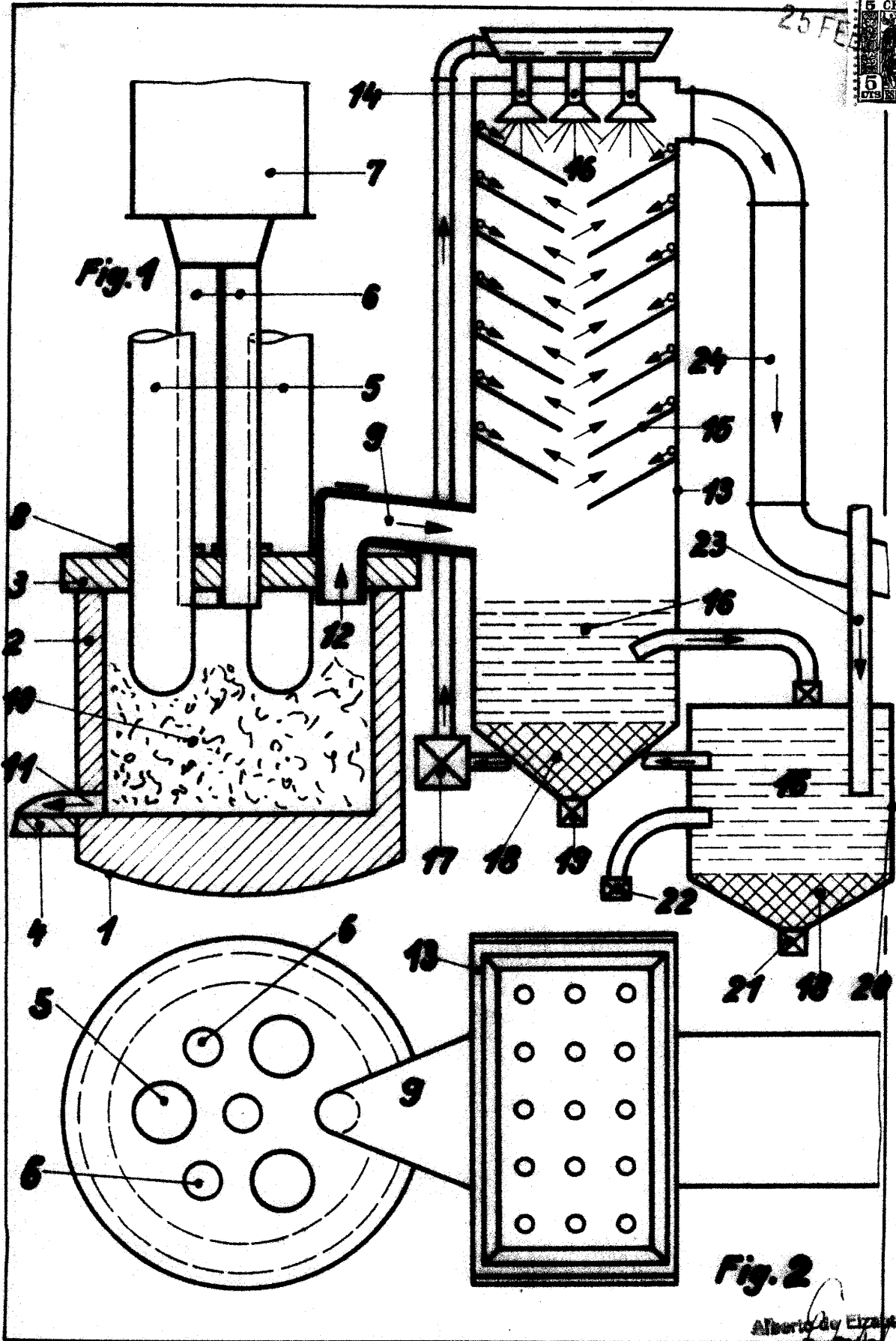


Fig. 1

Fig. 2

Alberto de Eizaburu

*Boad*

240138

81007

25 FEB 1908

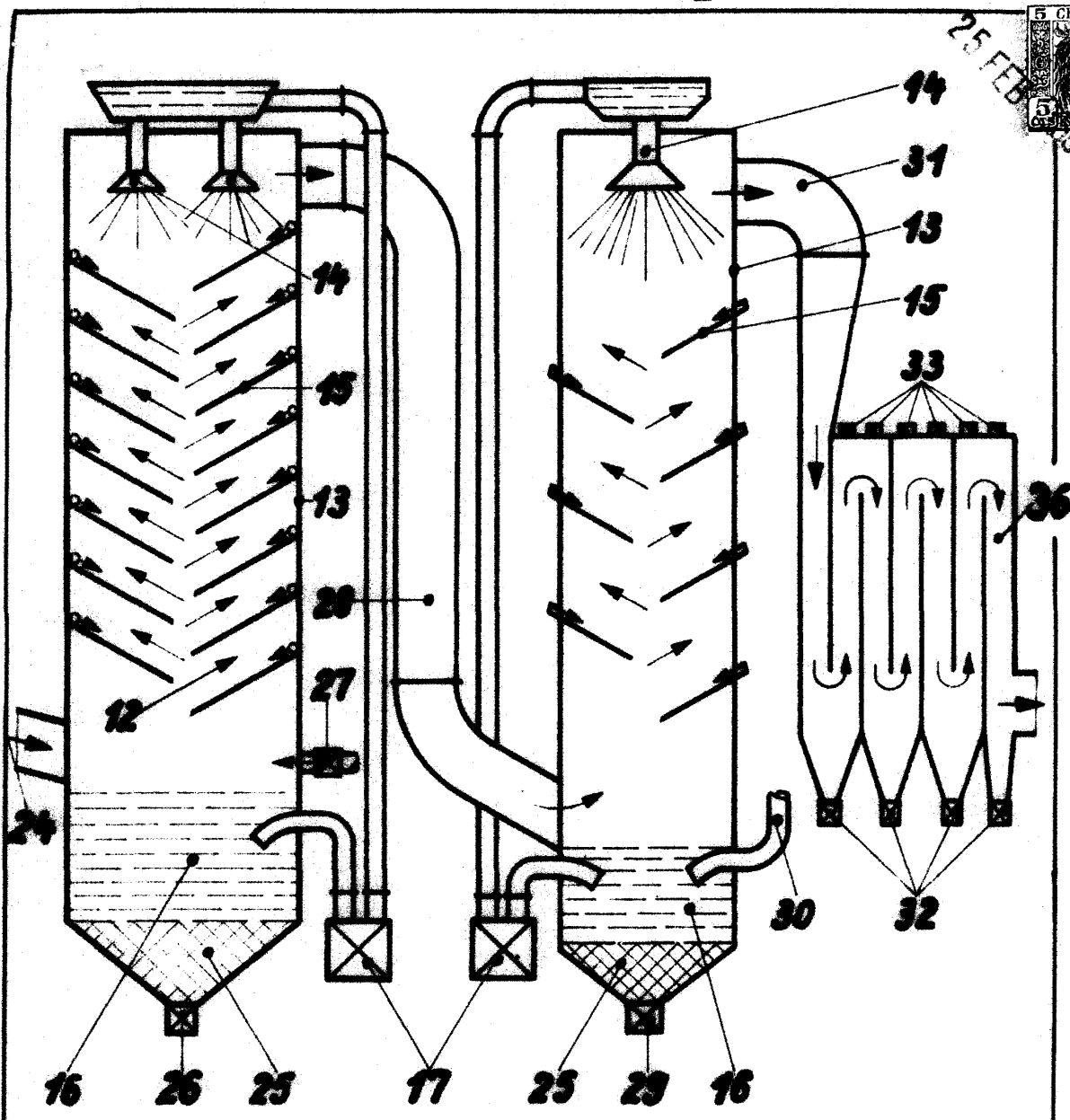


Fig. 3

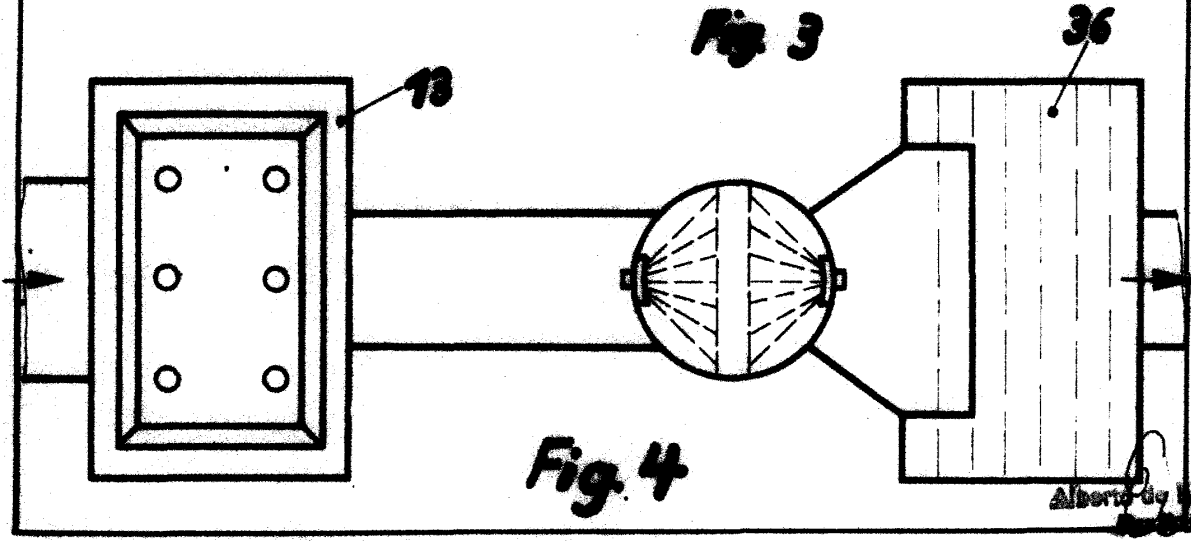


Fig. 4

Alberto de Vizcarra