

19401
EX-I-II



Nº 350.276

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
HEXAFLUORURO DE AZUFRE"

= = = = =

Inventores: Roberto Trupiano y Claudio Sperandio

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº
12138 A/67 de fecha 1 febrero 1967.



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la producción de hexafluoruro de azufre con un alto grado de pureza partiendo de los elementos. - - - - -

5. Son perfectamente conocidos los empleos del hexafluoruro de azufre como gas aislante en interruptores de circuitos eléctricos de alto voltaje, en transformadores, en radar y en otro equipo electrónico, debido a sus particulares características eléctricas. - - - - -

10. A fin de que el hexafluoruro de azufre pueda utilizarse en tales aplicaciones es necesario, sin embargo, que presente un grado de pureza muy elevado. El hexafluoruro de azufre tal como se produce por medio de los procedimientos conocidos de síntesis contiene siempre un alto porcentaje de impurezas y

15. debe por lo tanto someterse a una purificación muy estricta a fin de satisfacer las condiciones requeridas. La purificación de este producto resulta más bien laboriosa puesto que se requieren muchas etapas de tratamiento, parte de las cuales deben realizarse a alta temperatura. Como consecuencia de ello

20. el precio del producto acabado aumenta considerablemente.

Según la técnica conocida, el hexafluoruro de azufre se prepara por medio de un procedimiento continuo haciendo pasar una corriente de flúor gaseoso sobre una superficie de azufre fundido. El producto así obtenido contiene un porcentaje más



bien elevado de impurezas, que pueden alcanzar un valor del 20%. - - - - -

Entre las impurezas que más contaminan el producto, pueden indicarse como las más comunes los fluoruros de azufre de valencia inferior, tales como SF_4 , S_2F_{10} , SF_2 , S_2F_2 . - - -

Además de esto, por medio de la corriente gaseosa que sale del reactor son arrastrados también, junto con el hexafluoruro de azufre, otros compuestos tales como flúor no reaccionado, ácido fluorhídrico y partículas o vapores de azufre. - - - - -

La presencia en el producto final de fluoruros de valencia inferior y de flúor no reaccionado puede atribuirse al hecho de que hexafluoruro de azufre formado constituye una capa sobre el azufre fundido que impide un contacto más íntimo del flúor con el azufre. Como consecuencia de ello el flúor no entra ya en contacto con el azufre fundido o por lo menos la reacción no alcanza su acabado. - - - - -

A fin de que pueda utilizarse el hexafluoruro de azufre para los fines previamente indicados, es necesario someterlo a las operaciones de purificación requeridas que incluyen un lavado con agua de la que se ha eliminado el aire y una fase de hidrólisis alcalina, para eliminar los fluoruros de azufre de valencia inferior, el HF , el flúor y en su caso el azufre arrastrado con aquél, la escisión pirolítica de S_2FO_{10} y otros compuestos no hidrolizables o solubles en agua o no eliminables, en cualquier caso, por medio de las fases precedentes,



otro lavado alcalino y un secado subsiguiente. - - - - -

5. Entre todas las operaciones anteriormente mencionadas, la pirólisis es la etapa de proceso que implica las mayores dificultades y desventajas, debido principalmente a la alta temperatura requerida (aproximadamente, 400°C). Como consecuencia de ello, además del aumento de los fenómenos de corrosión en el equipo, tiene lugar una descomposición parcial del SF₆, además del cráqueo normal de las impurezas. De esto deriva un descenso del rendimiento final en SF₆ y un aumento adicional de productos corrosivos. - - - - -

10. Así, un objetivo de esta invención es proveer un procedimiento para la preparación a escala industrial de SF₆ de gran pureza y con un alto rendimiento. - - - - -

15. Otro objetivo de esta invención es simplificar las operaciones de purificación sobre el producto por eliminación, en particular, de la fase de cráqueo. - - - - -

20. Estos y aún otros objetivos se alcanzan por medio del procedimiento de esta invención, según el cual el flúor gaseoso y el azufre fundido se alimentan en un reactor formado por un haz de tubo substancialmente verticales dentro de los cuales el azufre, que fluye según una capa extremadamente delgada a lo largo de las paredes internas de dichos tubos, reacciona con el flúor a fin de formar SF₆ que, después de un lavado alcalino y del secado subsiguiente, se envía a la adsorción en adsorbedores constituidos, por ejemplo, por tamices moleculares o carbón activado. Según el método objeto de esta invención, la superficie de contacto entre el azufre y el

25.



30

flúor se renueva continuamente de modo que se impida la formación de una capa espesa de hexafluoruro de azufre sobre la superficie del azufre, capa que podría perjudicar la reacción. -

5. Según la realización preferida de esta invención el flúor gaseoso y el azufre fundido se alimentan en dicho reactor según corrientes del mismo sentido. - - - - -

10. El producto bruto así obtenido está constituido casi completamente por hexafluoruro de azufre, que contiene sólo pequeñas cantidades de flúor y fluoruros de azufre de valencia inferior, eliminables fácilmente. La fase de pirólisis, que representa generalmente una de las mayores desventajas de la fase de purificación, resulta así totalmente inútil. En efecto, el S_2F_{10} y otras impurezas que pasan inalteradas a través del lavado alcalino se eliminan eficazmente por adsorción a través de tamices moleculares o carbón activado a temperatura ambiente. - - - - -

15. De este modo, además de realizar un ahorro considerable de energía con respecto al método conocido de separación pirolítica que se realiza a $400^{\circ}C$, se evitan también todas las desventajas relacionadas con los fenómenos de corrosión. - - - - -

20. Efectuando la adsorción a través de tamices moleculares o carbón activado, se tiene además la ventaja de evitar un lavado alcalino ulterior, necesario para la eliminación de los productos de cráqueo, y un secado subsiguiente. - - - - -

25. Otra ventaja obtenida cuando se utiliza el método de esta invención, es la de alcanzar una simplificación de la instalación. En efecto, corriente abajo del adsorbedor, no se requie-



re ningún otro equipo aparte del condensador del hexafluoruro de azufre. La reacción se realiza en un reactor del tipo con haz de tubos verticales, una forma de realización preferida del cual se ilustra en la fig. 1 mientras que la fig. 2 muestra el diagrama general de circulación para la producción y purificación del hexafluoruro de azufre. Ambas figuras se refieren a la realización preferida de esta invención, según la cual los reaccionantes se alimentan en dicho reactor según corrientes del mismo sentido. Con referencia a la fig. 1, en un depósito 1 de material resistente al flúor y a los compuestos sulfurados, se carga azufre que, después de haber sido llevado al punto de fusión, se alimenta al depósito 3 por medio de la bomba 2. - - - - -

Del tanque 3 el azufre se vierte por los tubos de reacción cuyo tamaño y número depende de la velocidad del caudal gaseoso. La temperatura se mantiene a un valor tal que garantice que el azufre permanece fundido; en general, se opera a una temperatura de aproximadamente 150°C. - - - - -

Por medio del conducto de alimentación 4, que está conectado directamente a la instalación de producción de flúor, se introduce el flúor gaseoso que desliza sobre el azufre a lo largo de las paredes de los tubos de reacción, formando con ello el hexafluoruro de azufre. - - - - -

El reactor se mantiene bajo succión a través de un aspirador 9 (véase fig. 2), colocado corriente abajo de la columna de lavado 8. Una cúpula o campana deslizante 5 sirve de regulador y tiene por objeto eliminar las desventajas que pueden originarse de las posibles irregularidades de funcionamiento de la célula del flúor, manteniendo dentro de la misma célula una carrera de presión máxima de sólo algunos milímetros de agua.



Los gases de reacción, a través de una tubería 6 que deja la campana 7 de sello o estanqueidad hidráulica, se envían a una columna de hidrólisis con un baño alcalino 8 donde se tratan con una solución alcalina acuosa que tiene una concentración de aproximadamente 30% de KOH ó NaOH. - - - - -

5. En este punto se separan todas las impurezas hidrosolubles o hidrolizables por medio de alcalinos (HF, F₂, SF₄, S₂F₂, SF₂ y, en su caso, otros) junto con el azufre eventualmente arrastrado. Después de secarse en la columna 10, la corriente gaseosa contiene prácticamente aún todo el S₂F₁₀ inicialmente presente en los gases de reacción junto con otras impurezas que se fijan por medio del lavado alcalino. - - - - -

10. La eliminación del S₂F₁₀ y de dichas impurezas residuales, se efectúa por medio de adsorción con tamices moleculares o sobre carbón activado, con el adsorbedor 11. - - - - -

15. La corriente gaseosa que sale del adsorbedor, que está libre de impurezas y que contiene prácticamente sólo SF₆ junto con cantidades mínimas de productos inertes tales como por ejemplo aire ó CF₄ (el cual se forma en el adsorbedor como consecuencia de la reacción del flúor con carbono), se envía entonces a la condensación y se almacena en el depósito 12. -

20. A fin de ilustrar mejor la idea inventiva de esta invención se dan a continuación una serie de ejemplos ilustrativos pero no limitativos. - - - - -

25. EJEMPLO 1

Con referencia a la fig. 1, se utiliza un reactor consti-



tuido por 12 tubos de Monel que tienen un diámetro interior de 20 mm y una longitud de 1,500 mm. - - - - -

5. Del recipiente 1 se envía azufre fundido al recipiente 3 por medio de la bomba 2 ajustando el caudal de esta última de tal modo que se mantenga, sobre las paredes interiores de los tubos del reactor, una capa de azufre fundido de aproximadamente 2 mm de espesor. - - - - -

10. Por medio de la célula de flúor, que opera a 1,500 Amp/h se producen y se envían al fluorador 585 l/h de flúor correspondientes a 990 g/h de flúor. - - - - -

En el reactor la temperatura se mantiene aproximadamente a 140-150°C disipando el calor de reacción por medio de la introducción de vapor de agua en la camisa del reactor. - - - - -

15. La corriente gaseosa que sale del reactor se hace pasar a través de la columna de lavado alcalino y luego a través de la columna de secado. Los gases de reacción se envían luego a la columna de adsorción llena de carbón activado de tamaño adecuado (malla 4-10) en la que se retiene completamente el subproducto S_2F_{10} . A la salida de la columna de adsorción se mide

20. un caudal de 196 l/h de producto que contiene 98% en volumen de SF_6 , correspondiente a 192 l/h de SF_6 , estando constituido el resto por productos inertes tales como aire ó CF_4 y compuestos de azufre en cantidades inmedibles. El rendimiento de SF_6 , calculado sobre el flúor, asciende a 98,4% del teórico.



EJEMPLO 2

5. Un reactor como el descrito en el ejemplo 1, en cuyos tubos se mantiene una capa de azufre fundido de aproximadamente 2 mm, se alimenta con el flúor producido en dos células electrolíticas que funcionan cada una a 1,500 Amp/h. - -

En el reactor se introducen en total 1,170 l/h de flúor (1,980 g/h de F). - - - - -

10. Operando como se ha descrito en el ejemplo precedente, en la salida del adsorbedor de carbón se mide un caudal de 392 l/h de producto con 98,5% de SF₆, esto es, correspondiente a 386,1 l/h de SF₆, estando constituido el resto por productos inertes tales como aire o CF₄ y compuestos de azufre en cantidades inmedibles. - - - - -

15. El rendimiento, calculado sobre el flúor, asciende a 99% del teórico. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20. 1.- Procedimiento para la preparación de hexafluoruro de azufre, de gran pureza y con un alto rendimiento, haciendo reaccionar azufre fundido con flúor en estado gaseoso, caracterizado porque los reaccionantes se introducen preferiblemente según corrientes del mismo sentido en un reactor, estando constituido el reactor por un haz de tubos sustancialmente verticales dentro

25.



de los cuales el azufre; que fluye según una capa muy delgada a lo largo del interior de las paredes de dichos tubos, reacciona con el flúor; el hexafluoruro de azufre así obtenido se somete a un lavado alcalino y al secado subsiguiente y se hace pasar finalmente sobre adsorbedores constituidos por tamices moleculares o carbón activado. - - - - -

5.

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HEXAFLUORURO DE AZUFRE". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

10.

BARCELONA, 30 ENE. 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL

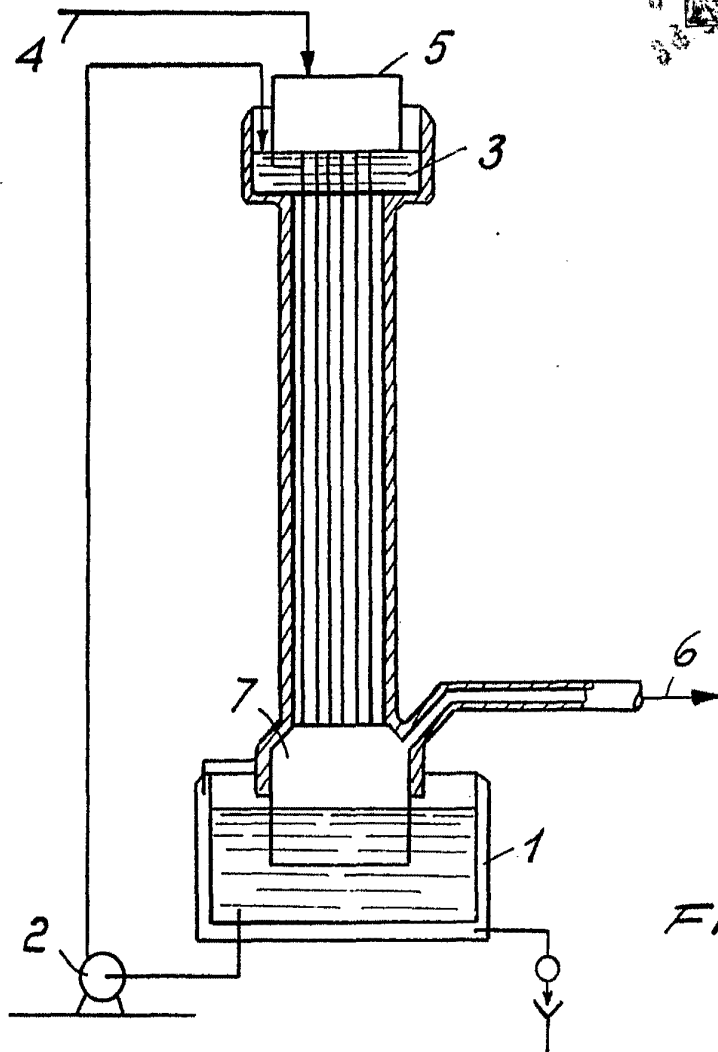


Fig. 1

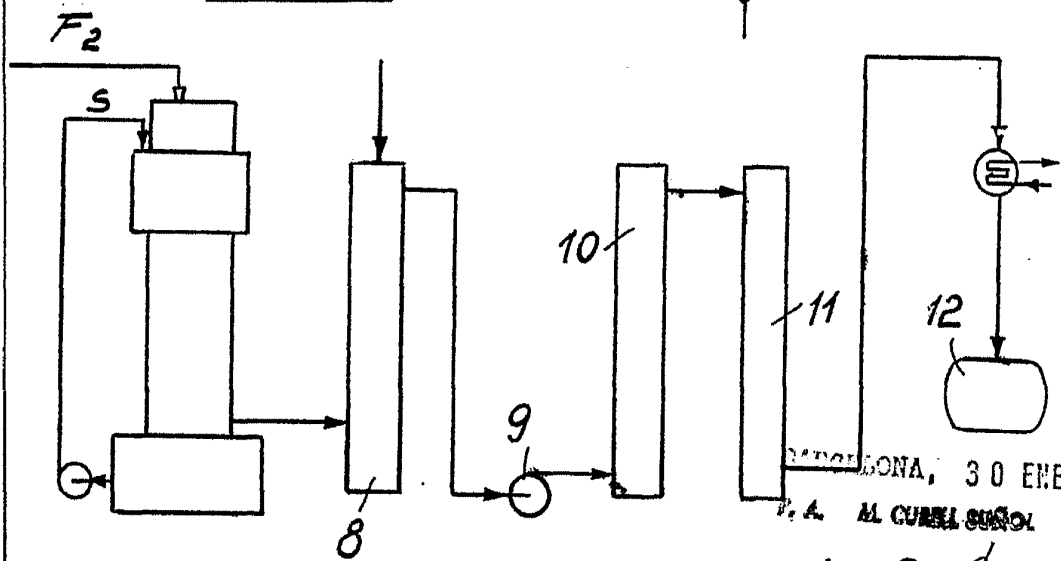


Fig. 2 *g. m. y.*

BARCELONA, 30 ENE. 1903
T. A. AL CUBEL SUÑOL