

4 12890



P.- 53.722

E-664/EI

Int. Cl.<sup>3</sup>: ColB

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ELKEM-SPIGERVERKET A/S

entidad noruega

con domicilio en Middelthungs gate 27, Oslo 3, Noruega

por: "METODO DE RECUPERAR FLUOR DE GASES RESIDUALES INDUSTRIALES" (Clase Internacional Colb)

13.4.73

- 1 -

412890



5 La invención se refiere a un método de separación y recuperación de componentes fluorados gaseosos a partir de gases residuales industriales, y está encaminada especialmente a la recuperación de flúor a partir de gases residuales procedentes de hornos para la producción electrolítica en fusión de aluminio así como también a partir de otros gases residuales diluidos que contienen flúor, por ejemplo aquellos gases que se forman cuando se hacen arder materiales que contienen flúor en atmósfera de vapor de agua.

10 Mediante la producción electrolítica en fusión de aluminio se liberan componentes de flúor gaseosos y el contenido de flúor en los gases es habitualmente menor del 10% en volumen, con frecuencia 1% aproximadamente o sólo algunas décimas % en volumen. Aquellos compuestos de flúor que escapan con los gases residuales  
15 de los hornos electrolíticos, son muy valiosos, y hasta la fecha se han llevado a cabo numerosos esfuerzos para recuperarles de una forma técnica y económicamente ventajosa. Sin embargo los componentes de flúor son, asimismo, muy perjudiciales y pueden ocasionar daños grandes al medio que les rodea, tanto a plantas como a  
20 animales, cuando se dejan marchar directamente a la atmósfera. Por consiguiente se necesita en gran medida en la actualidad, que las instalaciones para la obtención de aluminio hagan inofensivos los componentes de flúor antes de que los gases se dejen marchar a la atmósfera. También por esta razón es de gran importancia poder separar y recuperar los componentes de flúor de modo sencillo y prac-  
25

412890



ticable.

Conforme a un método conocido los gases residuales procedentes de hornos electrolíticos para la producción de aluminio se ponen en contacto con óxido de aluminio activado, con superficie específica de unos  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . El flúor reaccionará parcialmente después con el óxido formando componentes de  $\text{AlF}_3$  y será absorbido parcialmente en la superficie del óxido. La mezcla de óxido y componentes de flúor se devuelve después a los hornos electrolíticos.

Cuando el óxido de aluminio con el flúor recuperado de este modo sea utilizado como materia prima para la electrólisis de aluminio, es muy importante que el flúor esté tan fuertemente unido al óxido que no pueda ser expulsado por calentamiento. Se ha comprobado que el flúor que está adsorbido sobre óxido de aluminio está unido o bien química o físicamente al óxido. El flúor unido químicamente formará por calentamiento del óxido a una temperatura superior a  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ , fluoruro de aluminio, mientras que el flúor unido físicamente se descompondrá a esta temperatura. Se ha comprobado además que la cantidad de flúor que se adsorbe depende de la superficie específica del óxido, y por consiguiente se supuso primeramente que era necesario utilizar tipos de óxido muy activos con objeto de aumentar la adsorción de flúor. Tales tipos de óxido son, no obstante, caros, y requieren también un equipo adicional para su almacenamiento y manipulación. Por consiguiente últimamente ha sido empleado óxi-

412890



do comercial del tipo que se utiliza para la electrólisis. Este tipo de óxido tiene una superficie específica más pequeña que los tipos activados y por tanto puede fijar mucho menos flúor que los tipos activados. Puede mencionarse que el óxido de horno habitual de calidad comercial con superficie específica de 59 m<sup>2</sup>/g solo puede fijar 1,7% en peso, aproximadamente, de flúor como componentes de AlF<sub>3</sub> mediante condiciones de reacción habituales. Las cantidades de flúor superiores a ésta solo estarán unidas físicamente y por consiguiente se descompondrán durante el calentamiento que tiene lugar cuando la mezcla de óxido/flúor por devolución al horno electrolítico permanece sobre la costra del horno. Al emplear tales tipos de óxido de aluminio es necesario también ajustar la cantidad de óxido respecto a la cantidad de flúor de los gases, de modo que la adsorción de flúor no exceda de un límite especificado, por ejemplo 1,7% en peso. Esto significa, de nuevo, que es necesario emplear grandes cantidades de óxido y que el equipo utilizado debe estar dimensionado correspondientemente.

Se ha descubierto en la actualidad que suministrando vapor de agua en la mezcla gaseosa que contiene los componentes de flúor, es posible influir en el mecanismo de adsorción de modo que el flúor se une en un grado más fuerte y en mayores cantidades que cuando la mezcla gaseosa es seca. Por gas seco se entiende en esta Memoria gas al que no se ha suministrado humedad intencionadamente, omitiendo la humedad de la atmósfera que

412890

17



le rodea y el vapor que se forma durante la electrólisis o mediante la combustión posible de los gases. Se ha encontrado de este modo que cuando una mezcla gaseosa que contiene 4% en volumen de  $H_2O$  y 0,3% en volumen de HF se pone en contacto con el tipo habitual de óxido de aluminio con superficie específica de unos 57  $m^2/g$ , mediante temperaturas de  $110^{\circ}C$ , el óxido, cuando contiene 6,5% de F, habrá adsorbido más del 99,9% del flúor de la corriente gaseosa. Como se ha mencionado anteriormente el óxido solo puede fijar aproximadamente 1,7% de F cuando se emplea gas seco, suponiendo que el rendimiento se mantenga por encima del 99,9% de F. El óxido de aluminio puede adsorber, entonces, más flúor por unidad de peso cuando la adsorción tiene lugar en presencia de vapor de agua, y se ha demostrado que este efecto aumenta al aumentar la presión parcial de vapor de agua en la mezcla gaseosa. Se ha descubierto que el contenido de vapor de agua en la mezcla gaseosa puede ser hasta de 25% cuando están implicados gases fuertemente diluidos. Para gases más concentrados, con contenidos más altos de flúor, el contenido de vapor de agua puede ascender a 95%.

El efecto de la superficie específica del óxido de aluminio sobre la adsorción de flúor se muestra en la Tabla que figura a continuación, donde la mezcla gaseosa utilizada contenía 4% en volumen de  $H_2O$ , 0,3% en volumen de HF y 95,7% en volumen de aire. La adsorción se llevó a cabo a  $110^{\circ}C$  y se efectuó hasta que el rendimiento fue superior al 99,9% respecto al flúor en la corriente gaseosa.

412890



El flúor unido físicamente fue expulsado por calentamiento a 500°C durante un periodo más largo.

Tabla I

	Superficie específica	% en peso de F adsor- bido	% de F que que- da después de calentamiento a 500°C
5			
	<u>Tipo de óxido</u>		
	Oxido de calidad de horno, I	30,0 m <sup>2</sup> /g	3,5
10	Oxido de calidad de horno, II	57,0 "	6,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinado a 900°C	47,3 "	4,7
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinado a 650°C	105,0 "	12,0
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinado a 400°C	136,5 "	14,8

Como muestra la tabla la adsorción de flúor aumenta con la superficie específica del óxido. La adsorción de flúor puede aumentarse adicionalmente mediante un tiempo de reacción más largo, pero la cantidad de flúor que se adsorbe por encima de la indicada, estará entonces unida en su mayor parte físicamente y por consiguiente será expulsada por calentamiento. La tabla muestra también que sólo son expulsadas por calentamiento a 500°C pequeñas cantidades de flúor y esto indica que el flúor debe estar unido químicamente al

412890

17



óxido y que se han formado compuestos de  $AlF_3$  durante el calentamiento. Los resultados que se indican en la Tabla están obtenidos en un procedimiento de una etapa. Empleando procedimientos de varias etapas la adsorción total de flúor puede ser aumentada.

5 La influencia del vapor de agua sobre la adsorción de flúor está ilustrada en la Tabla que figura seguidamente que muestra los resultados de ensayos llevados a cabo con óxido de calidad de horno con superficie específica de unos  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  y unos  $57 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. El contenido de flúor en la mezcla gaseosa fué de 10 0,3% en volumen en todos los ensayos y la temperatura en el reactor de  $110^\circ\text{C}$ .

Tabla II

		% de flúor adsorbido		
15	Contenido de vapor de agua en el gas	0,5 % (volumen)	4 % (volumen)	12,5 % (volumen)
	a) Óxido con superficie específica de unos $30 \text{ m}^2/\text{g}$	1,3	4,2	6,5
20	Queda después de calentamiento a $500^\circ\text{C}$	1,3	4,1	6,5
	b) Óxido con superficie específica de unos $57 \text{ m}^2/\text{g}$	1,6	7,3	11,7
25	Queda después de calentamiento a $500^\circ\text{C}$	1,55	7,0	11,6

412890



La tabla muestra claramente que la adsorción de flúor  
aumenta al aumentar la presión parcial de vapor de agua. Los en-  
sayos muestran además que el aumento en la adsorción de flúor no  
es directamente proporcional al aumento de contenido de vapor de  
5 agua en el gas, y que existe de este modo un límite técnico-econ-  
ómico para la forma en que el procedimiento debe ser llevado a  
cabo con objeto de obtener los mejores resultados. Ensayos de  
adsorción llevados a cabo a 200°C proporcionaron sólo desviacio-  
nes pequeñas de los datos dados anteriormente, si bien las tempe-  
10 raturas superiores proporcionaron resultados mejorados.

El procedimiento puede llevarse a cabo en un reactor de  
lecho fluidizado de tipo conocido, habitualmente en un reactor de  
una etapa. También pueden ser utilizados reactores de varias eta-  
pas como se ha citado. La reacción se lleva a cabo habitualmente a  
15 temperaturas inferiores a 600°C, por ejemplo temperaturas inferio-  
res a 300°C. La cantidad de vapor de agua necesaria puede ser su-  
ministrada directa o parcialmente a través del óxido, mediante el  
empleo de óxido húmedo. Una condición es, entonces, que la tempe-  
ratura en la zona de reacción sea tan alta que el agua se evapo-  
20 re. También es posible mezclar gases secos que contienen flúor  
con gases húmedos que contienen flúor, de modo que se obtenga en  
la mezcla el grado deseado de humedad.

La presente solicitud que corresponde a la presentada  
en Noruega el 22 de Marzo de 1972 bajo el número 943/72, se acoge  
25 a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-



dad Industrial.

**412890**

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Método de recuperar flúor de gases residuales industriales, caracterizado porque el gas, a una temperatura inferior a 600°C, se pone en contacto con óxido de aluminio en un reactor de lecho fluidizado de una etapa o de varias etapas, bajo la adición de vapor de agua en cantidades tales que el contenido total de vapor de agua en la mezcla gaseosa alcanza hasta 95% aproximadamente.

20

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el contenido de vapor de agua en la mezcla gaseosa alcanza hasta 25%.

25

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se suministra la cantidad necesaria de vapor de agua o una parte de la misma, como humedad en el óxido de aluminio.

13.4.73



412890

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se suministra la cantidad necesaria de vapor de agua o una parte de la misma mezclando gases secos que contienen flúor, con gases húmedos que contienen flúor.

5

5ª.- Método de recuperar flúor de gases residuales industriales.

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

10

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 ABR. 1973  
P.A.

13.4.73/CMA.