



Concedido al inventor de acuerdo
con la Ley de Patentes y el pre-
seno de esta Ley y con el con-
tenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11	NÚMERO	25801	10 A3
	21	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B 9/02; C01B 29/00
------------------------	---

64 TITULO DE LA INVENCIÓN "Procedimiento de producir tricoloruro de antimonio"
--

59 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente alemana 1 496 293, de fecha 23 Febrero 1976
--

71 SOLICITANTE (S) PREUSSAG AG
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Arndtstrasse 1, 3000 Hannover 1, República Federal de Alemania
--

72 INVENTOR (ES) - - - -

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE M. Curell Suñol
--

420/38 E
EX-DT

**POOR
QUALITY**

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

por DIEZ años

5. solicitada en España a favor de PREUSSAG AG, de nacionalidad alemana, domiciliada en Arndtstrasse 1, 3000 Hannover 1, República Federal de Alemania, por "Procedimiento de producir tricoloruro de antimonio". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción económica de tricoloruro de antimonio de alta pureza a partir de minerales que contienen compuestos de antimonio, ventajosamente sulfuro de antimonio. - - - - -

El procedimiento según la invención conduce a un tricoloruro de antimonio de alta pureza, especialmente incluso cuando se tratan minerales de alto contenido de impurezas. - -

15. La producción de tricoloruro de antimonio muy puro es necesaria para producir trióxido de antimonio muy puro, tal como se utiliza, por ejemplo, como aditivo de inhibición de las llamas en la industria de los plásticos sintéticos y como pigmento blanco. Tales usos requieren un trióxido de antimonio de

alta pureza y excluyen las impurezas generales del sulfuro de antimonio, tales como arsénico, plomo, zinc, cobre o plata. Con los procesos convencionales de fabricación de óxido de antimonio estas impurezas tienen tendencia a ser arrastradas con el óxido de antimonio formado y a contaminar este último. El procedimiento según la invención evita el arrastre de estas impurezas y permite la producción de tricoloruro de antimonio muy puro sin ningún excesivo gasto industrial.--

10. Es ya conocido que el sulfuro de antimonio reacciona a temperatura normal con el cloruro de hidrógeno (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. No. 18, Parte B, página 409 (1949)). En este caso, sin embargo, el tricoloruro de antimonio que se forma envuelve al sulfuro de antimonio sólido y la reacción se detiene prontamente. Es también conocido que el sulfuro de antimonio es soluble en disolución concentrada caliente de ácido clorhídrico, con formación de sulfuro de hidrógeno y de tricoloruro de antimonio (Handbuch analytischer Chemie, 6ª edición, Vol. 1, página 427, Leipzig 1867). Sin embargo, el último procedimiento tiene varias importantes desventajas que residen en la realización técnica del procedimiento. A título de ejemplo, la separación del sistema ternario $SbCl_3-HCl-H_2O$ da lugar a problemas. Las propiedades fuertemente corrosivas de la disolución caliente de ácido clorhídrico exigen el empleo de caros materiales resistentes a la corrosión.
15. Además, la eliminación del agua implica un gran gasto de energía. - - - - -
- 20.
- 25.

5. Es también conocido tratar sulfuro de antimonio en forma de mineral de estibnita, suspendido en ácido clorhídrico concentrado, con cloro, presentándose el azufre como azufre elemental de modo que no se forma con él sulfuro de hidrógeno (patente alemana 430.614). Sin embargo, como siempre, la suspensión concentrada de ácido clorhídrico y la alimentación de cloro elemental son desventajas. Además, surgen dificultades cuando se separa el azufre coloidal. - - - - -

10. Otro procedimiento para la producción de tricloruro de antimonio consiste en hacer reaccionar mineral de estibnita y fosgeno a unos 400°C (memoria de la patente belga 451.513). Dejando aparte el uso del fosgeno, que es muy peligroso y desventajoso, el tricloruro de antimonio que se forma debe condensarse a una temperatura tan alta que no se separe el tricloruro de arsénico que también se forma. Frecuentemente es necesario producir la separación del tricloruro de arsénico y del tricloruro de antimonio por fraccionación de la mezcla bruta de cloruros. - - - - -

20. La Offenlegungsschrift 2.207.181 describe un procedimiento para la producción de compuestos de antimonio. Según el mismo, se extrae mineral que contiene estibnita con una disolución acuosa de sulfuro amónico y esta disolución de extracción se oxida después con ácido nítrico. Por medio de este procedimiento no puede producirse cloruro de antimonio. Además
25. existe la posibilidad de que se presenten impurezas que son asimismo solubles en sulfuro amónico y que pasan también al pro

ducto.-----

La patente francesa 2.153.422 describe la reacción de sulfuro de antimonio con cloruro de hidrógeno anhidro a temperaturas de entre 250°C y 350°C. Según este procedimiento,

5. el tricoloruro de antimonio y el sulfuro de hidrógeno deben eliminarse conjuntamente de la zona de reacción y separarse mutuamente por condensación. Debido al carácter exotérmico de la reacción de la formación del tricoloruro de antimonio a partir de sulfuro de antimonio y de cloruro de hidrógeno, sin embargo,

10. la parte más importante del cloruro de hidrógeno gaseoso introducido no reacciona y se pierde o debe purificarse y recircularse, con gastos considerables. El hecho de que el 60% del cloruro de hidrógeno introducido no reacciona hace imposible que el procedimiento se emplee económicamente. Además,

15. el condensado no está libre de sulfuro, debido al ajuste de equilibrio. -----

La técnica anterior conocida con respecto a la producción de tricoloruro de antimonio provee por ello, en principio, tres procedimientos básicos que son, en primer lugar, el

20. difícil y caro sistema ternario (SbCl₃-HCl-H₂O), en segundo lugar el procedimiento que tiene lugar con el uso de agentes oxidantes, por ejemplo cloro y monocloruro de azufre, y en tercer lugar el procedimiento que tiene lugar a altas temperaturas en estado gaseoso, por ejemplo: -----



pero que es reversible, siéndolo tanto más cuanto más alta es la temperatura. - - - - -

Según ello, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de tricloruro de antimonio muy puro con buen rendimiento, con el cual sea posible partir de, por ejemplo, sulfuros de antimonio, óxidos de antimonio contaminados con sulfuros y, más especialmente, minerales sulfídicos con altos contenidos de plomo y arsénico, y que no requiera ningún excesivo gasto industrial ni presente reacciones secundarias desventajosas. - - - - -

Por medio de la expresión "sulfuro de antimonio" deben entenderse todos los sulfuros de antimonio incluyendo los sulfuros metálicos mixtos y los sulfuros que tienen una fórmula diferente de Sb_2S_3 , así como todos los minerales y concentrados de minerales que contienen tales sulfuros. - - - - -

Según la presente invención, se provee un procedimiento para la producción de tricloruro de antimonio a partir de un sulfuro de antimonio por medio de la reacción de sulfuro de antimonio con cloruro de hidrógeno gaseoso y con un suministro de calor, caracterizado porque la reacción tiene lugar en un disolvente no acuoso que disolverá por lo menos parcialmente todos los reaccionantes y a temperaturas inferiores al punto de ebullición del tricloruro de antimonio. - - - - -

Se ha hallado ahora sorprendentemente que el tricloruro de antimonio fundido es un disolvente del sulfuro de

antimonio. Gracias a la igualmente buena solubilidad del cloruro de hidrógeno gaseoso en el cloruro de antimonio fundido la reacción es capaz de tener lugar en fase homogénea. - - -

5. El disolvente es ventajosamente tricloruro de antimonio y la temperatura es preferentemente del orden de entre 73 y 223°C y, más particularmente, de 80°C. - - - - -

Al poner en práctica la idea básica de la invención la reacción puede también realizarse a presiones de entre 1 y 10 bars. - - - - -

10. También son adecuados como disolventes los disolventes orgánicos tales como benceno o un hidrocarburo clorado.-

15. Más particularmente, cuando se utiliza tricloruro de antimonio como disolvente y las temperaturas de reacción son del orden de 80°C se obtiene un rápido ajuste del equilibrio de la reacción. - - - - -

20. Si se introduce cloruro de hidrógeno gaseoso en una disolución de sulfuro de antimonio en tricloruro de antimonio a una temperatura a la que el tricloruro de antimonio está en estado líquido, el cloruro de hidrógeno también se disuelve en el tricloruro de antimonio y existe una reacción inmediata con el sulfuro de antimonio disuelto, con liberación de sulfuro de hidrógeno gaseoso. - - - - -

El sulfuro de antimonio se utiliza ventajosamente en

un tamaño de partícula extraordinariamente fino, como resultado de lo cual no sólo se obtiene una solubilidad mejor y más rápida sino, sobre todo, una buena dispersión en el tricloruro de antimonio fundido del sulfuro de antimonio que no está aún disuelto. - - - - -

5.

Dado que la solubilidad del sulfuro de antimonio en el tricloruro de antimonio es, a 80°C, del orden de 2,15% en peso, es ventajoso suspender sulfuro de antimonio en el cloruro de antimonio líquido, ventajosamente en una cantidad de 0,2 a 0,4 parte en peso de sulfuro de antimonio por 1 parte en peso de tricloruro de antimonio. - - - - -

10.

Según una característica preferida de la invención, los otros disolventes que además del tricloruro de antimonio pueden utilizarse para la reacción pueden substituirse también por disolventes orgánicos, por ejemplo benceno, tolueno o hidrocarburos clorados, tales como por ejemplo tetracloruro de carbono o tricloroetano. - - - - -

15.

La reacción tiene preferentemente lugar en uno o más reactores del tipo columna conectados en serie que pueden ser, por ejemplo, de vidrio y que están rodeados por unos medios calefactores. Los reactores contienen los adecuados accesorios, tales como válvulas, etc., para la buena distribución y el mezclado perfecto del cloruro de hidrógeno que se introduce desde debajo. El gas de reacción generado, que contiene sulfuro de hidrógeno y una cantidad de cloruro de hidrógeno correspondiente

20.

25.

- al equilibrio de la reacción a la temperatura que se utiliza, es absorbido en un receptor adecuado. Acabada la reacción, lo que se reconoce por el hecho de que el gas de reacción ya no contiene sulfuro de hidrógeno alguno, el tricloruro de antimonio formado se separa de la mezcla de reacción por cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica anterior, por ejemplo por filtración o destilación. Si se elige una destilación adecuada para separar el tricloruro de antimonio se obtiene un tricloruro de antimonio muy puro que puede venderse sin tratamiento adicional o que puede procesarse adicionalmente. Si debe tener lugar un procesamiento adicional, por ejemplo por hidrólisis para formar óxido de antimonio, se disuelve preferentemente cierta cantidad de agua pura en el condensado aún líquido procedente de la destilación de modo que la concentración del agua en la disolución que se forma sea de 5 a 8%. De este modo se evita una solidificación del tricloruro de antimonio destilado muy puro y la siguiente hidrólisis, por ejemplo, con disolución de amoníaco acuoso, puede realizarse convenientemente a temperatura ambiente. El procedimiento descrito anteriormente para la producción de tricloruro de antimonio muy puro puede realizarse de forma continua y de manera simple por alimentación continua de sulfuro de antimonio en la parte superior del primero de los reactores a modo de columna y por extracción del producto de reacción de una posición adecuada del último reactor. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Las ventajas alcanzadas con el procedimiento según

la invención residen, más particularmente, en que la conversión del sulfuro de antimonio en tricloruro de antimonio se efectúa de una manera simple en una etapa, sin utilizar altas temperaturas, sin costosos materiales resistentes a la corrosión y sin una destilación, que consumiría energía, para la separación del agua que no ha participado en la reacción propiamente dicha. - - - - -

Se describen a continuación algunos ejemplos del procedimiento según la invención. - - - - -

10.

EJEMPLO 1

15.

20.

En un reactor de doble pared, provisto de un dispositivo agitador y de un termómetro, se fundieron 800 partes en peso de cloruro de antimonio, a una temperatura controlada de 80°C, con agua caliente. Se suspendieron en este caldo 250 partes en peso de sulfuro de antimonio (97,5% de Sb_2S_3) y se hizo pasar una corriente seca de HCl gaseoso a través de la suspensión durante 400 minutos. Después de lavar con agua, el gas de reacción se tomó en una disolución de hidróxido sódico al 15%. Después de acabada la reacción se hallaron en el receptor 163 g de sulfuro sódico lo que correspondió a 97% de la cantidad de azufre utilizada previamente como sulfuro de antimonio. - - - - -

EJEMPLO 2

Cinco reactores de doble pared y del tipo columna se

- conectaron en serie y se mantuvieron a una temperatura de 80°C por medio de un líquido de calentamiento que se hizo circular a través de una camisa de calentamiento que rodeaba las columnas. Se fundieron en cada uno de los reactores 160 partes en peso de cloruro de antimonio y se suspendieron en el caldo 64 partes en peso de sulfuro de antimonio. Después de introducir una corriente de HCl gaseoso y seco a 2,6 l/min y después de acabada la reacción el contenido de los reactores se separó cuidadosamente por filtración. El análisis del residuo sólido presentó un contenido de antimonio de 1,96% en peso, que corresponde a 0,05% en peso de sulfuro de antimonio introducido. Se obtuvo también un resultado correspondiente haciendo reaccionar un mineral molido y seco con 50,4% en peso de sulfuro de antimonio en el aparato descrito.

15.

EJEMPLO 3

- Se suspendieron 26 partes en peso de sulfuro de antimonio en 120 partes en peso de cloruro de antimonio, bajo una presión de 6 bars en un reactor de presión que se mantuvo a una temperatura controlada de 80°C por medio de un adecuado líquido de calentamiento. En esta suspensión se introdujo una corriente de HCl gaseoso y seco. El gas de reacción que dejaba el autoclave y que estaba compuesto solamente por sulfuro de hidrógeno y por cloruro de hidrógeno contenía, bajo estas condiciones de reacción, de 62 a 64% en volumen de H₂S.-

25.

EJEMPLO 4

En un reactor como el del Ejemplo 1, se suspendieron en cada caso 80 partes en peso de sulfuro de antimonio en 400 partes en peso de cloruro de antimonio y se hicieron reaccionar con una corriente seca de HCl gaseoso. Manteniendo las demás condiciones constantes, se alteró en cada caso la temperatura de reacción y se examinó el gas de reacción. Se hallaron, por ejemplo, las siguientes concentraciones de H₂S:

5.

- 93,5°C: 36,0% en volumen de H₂S
- 135,0°C: 24,7% en volumen de H₂S
- 173,8°C: 13,0% en volumen de H₂S
- 213,5°C: 1,4% en volumen de H₂S

10.

La temperatura y los porcentajes correspondientes en volumen de H₂S demostraron que la reacción destinada a la formación de tricloruro de antimonio se hace cada vez menos satisfactoria y cada vez más reversible a medida que aumenta la temperatura, como ya se ha indicado anteriormente. - - - -

15.

Si las condiciones de trabajo hacen necesario trabajar a temperaturas del orden de 150 ó 170°C es entonces deseable trabajar bajo presión a fin de obtener rendimientos razonables. - - - - -

20.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de producir tricloruro de antimonio, a partir de trisulfuro de antimonio y por reacción de un sulfuro de antimonio con cloruro de hidrógeno gaseoso y con un suministro de calor, caracterizado porque la reacción tiene lugar en un disolvente no acuoso que disolverá por lo menos parcialmente todos los reaccionantes y a temperaturas inferiores al punto de ebullición del tricloruro de antimonio. - - - - -
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente no acuoso es tricloruro de antimonio. - - - - -
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se realiza a temperaturas de 73°C a 223°C. - - - - -
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura de 80°C. - - - - -
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza a presiones de entre 1 y 10 bars. - - - - -
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es un disolvente orgánico. - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente es benceno. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente es hidrocarburo clorado. - - - -

5.

9.- "PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR TRICLORURO DE ANTIMONIO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una de sus caras.

[Faint stamp and handwritten signature]