

253850

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
y todos sus territorios y plazas de so-
beranía, a favor de:

I.C.P.M. S.p.A., INDUSTRIE CHIMICHE
PORTO MARGHERA

sociedad italiana, domiciliada en Via
Cusani, 10, MILAN (Italia), relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
ACIDO FUMARICO DE ALTO TITULO Y REE-
VALDA FUERZA".

=====

Prioridad: Solicitud de patente italiana
nº 17.113/58 de 18.11.1958

Inventores: Roberto TNUPIANO y Doménico ZANON

253850



MEMORIA DESCRIPTIVA

Es bien conocido el hecho de que la fluorina, constituida principalmente por fluoruro de calcio CaF_2 , atacada con ácido sulfúrico produce HF, dando como resíduo sulfato de calcio (CaSO_4). Industrialmente la reacción es conducida en grandes generadores continuos, por ejemplo, rotativos, o conteniendo cuerpos pesados (esferas, trozos de hierro, palas de agitadores, etc.) que desintegran el yeso (CaSO_4) a medida que se forma. - - - - -

10. En general, para la generación del HF, se emplea fluorina llamada "acid grade", es decir con contenidos elevados de fluoruro de calcio CaF_2 (alrededor del 97%), con bajo contenido de impurezas (entre las cuales los óxidos, los carbonatos o los sulfuros metálicos), y la sílice, que en general no supera el 1,1%. - - - - -

15. La sílice es particularmente dañosa porque reacciona con el HF para dar SiF_4 y absorbe por ello una parte del HF producido, mientras que los carbonatos son atacados por el ácido sulfúrico y por ello aumentan el consumo del mismo; además, por la presencia de sulfuros, tienen lugar depósitos de azufre a lo largo de las plantas de generación y de condensación del HF. - - - - -

20. Así pues, usando fluorina impura, resulta difícil obtener del generador un gas como el que es necesario para obtener la condensación, sin pérdidas de ácido fluorhídrico. - - - - -

25. En la reacción de la sílice o de los carbonatos

253850



30. además de SiF_4 o de CO_2 se producen también notables cantidades de agua, que pasan a aumentar el agua, por ejemplo la que inevitablemente se introduce, aunque sea en pequeña cantidad, con las materias primas. - - - - -

35. Para eliminar la mayor parte del agua del sistema, en vez de introducir H_2SO_4 con una concentración variable entre el 94 y el 98% según es conocido, se puede introducir por ejemplo SO_3 (incluso en forma de oleum), en cantidad correspondiente al agua que se produce por la reacción de los carbonatos y de la sílice. - - - - -

40. El HF del gas procedente del generador, por consiguiente, va acompañado, además de SiF_4 , CO_2 , aire y de SO_2 , también de agua o de ácido sulfúrico (este último asimismo en forma de ácido fluosulfónico). - - - - -

45. El SiF_4 , dado que tiene un punto de condensación mucho más bajo que el del HF, no debería condensarse con el HF y debería escapar con el gas de cola (CO_2 , aire, etc.) Sin embargo, cuando se halla presente agua en el fluorhídrico que se condensa, el SiF_4 permanece en el ácido fluorhídrico como H_2SiF_6 (ácido fluosilícico) en cantidad tanto mayor como mayor es el contenido de agua. El agua, por consiguiente, además de disminuir el título en HF, facilita la presencia del ácido fluosilícico en el ácido fluorhídrico condensado. - - - - -

50. Así pues, para obtener un producto condensado y de elevado título en HF, es necesario ante todo eliminar del gas procedente del generador, el agua y el ácido sulfúrico. Esto se realiza, usualmente, enfriando el gas hasta

55.



una temperatura comprendida entre 20 y 40°C; principalmente se condensan el agua y los ácidos sulfúrico y fluosulfónico, juntamente con una cantidad de ácido fluorhídrico determinada por el diagrama de estado del sistema.

60. La composición de los condensados (que son designados en literatura como "acid drips") es muy variable, entre 10 y 90% en HF, con contenido de H_2SO_4 variable, por ejemplo, entre 1 y 50% en peso, y contenidos variables de otras impurezas (por ejemplo: H_2SiF_6). - - - - -

65. Después el HF "de producción" es condensado en condensadores, en general mediante un agente refrigerante, (por ejemplo salmuera, entre 20°C y + 19°C) de manera que se obtenga HF "técnico". - - - - -

70. Los condensados o "acid drips" obtenidos durante el enfriamiento del HF son tratados de diversa manera; en algunos casos se les separa de la planta y son utilizados por separado como soluciones de ácido fluorhídrico. - - -

75. En otros casos son devueltos al generador, de manera que se constituye una especie de circuito cerrado, o de carga circulante por el generador y por el equipo conectado al mismo (filtros, refrigerantes, etc.) - - -

80. Cuando el contenido en ácido fluosulfónico es convenientemente elevado, los condensados pueden ser separados de la planta y vendidos como ácido fluosulfónico, o bien ser tratados separadamente para recuperar HF. - - -

El tetrafluoruro de silicio y el anhídrido carbónico, se comportan en el condensador de HF como gases



inertes y son evacuados juntos por las chimeneas de escape. - - - - -

85. La obtención de ácido puro puede ser facilitada por ejemplo, provocando la obtención del tetrafluoruro de silicio separadamente del HF. - - - - -

90. A este fin, en algunos casos, ha sido propuesto pretratar la fluorina o empastarla con el propio ácido sulfúrico necesario durante el ataque en el generador para la producción del HF, con el fin de provocar la producción de las impurezas en estado gaseoso (por ejemplo tetrafluoruro de silicio, anhídrico carbónico, etc.) separadamente del HF de producción, de manera que éste

95. prácticamente no resulte impurificado. No obstante, esto requiere una habilidad especial y aparatos mezcladores empastadores especiales, capaces de producir una pasta homogénea, y de vencer la resistencia del material, el cual tiende a endurecerse a medida que tiene lugar el

100. ataque con H_2SO_4 , y con ello a impedir la ulterior obtención de las impurezas en estado gaseoso. El procedimiento, objeto de la presente invención, permite producir ácido fluorhídrico, de alto título, empleando fluorina de cualquier título, es decir, incluso en el caso en que

105. se parta de fluorina con un contenido elevado de impurezas (tales como carbonatos y sílice), esto es, conteniendo, al menos desde el punto de vista técnico, cualquier contenido de tales impurezas. - - - - -

110. El ácido fluorhídrico que se produce con el presente procedimiento tiene un título elevado (no inferior por ejemplo al 98,5-99% de HF), un contenido de

253850



115. ácido sulfúrico muy bajo (inferior por ejemplo al 0,1%) y un contenido bajísimo de ácido fluosilícico; tiene por lo tanto características tales que puede ser directamente utilizado incluso en procesos que requieren ácido fluorhídrico con severas condiciones de pureza. - - - - -

120. Según una forma de realización preferida, pero no exclusiva de la presente invención, la fluorina --aunque sea con un bajo título de CaF_2 -- experimenta una depuración por medio de ácido fluorhídrico (por ejemplo de los carbonatos y de la sílice contenidos en ella) antes de experimentar el ataque directo con ácido sulfúrico; el procedimiento es tal que a su través, por ejemplo, la sílice es transformada en SiF_4 gaseoso de alta concentración (que por lo tanto puede servir para recuperar todo el fluor correspondiente a la sílice inicialmente contenida en la fluorina), y es tal que los óxidos y los carbonatos (que reaccionan con la solución depuradora), son transformados en fluoruros y, luego, con el ataque posterior con ácido sulfúrico en el generador, regeneran el ácido fluorhídrico que han absorbido en la fase de depuración; el anhídrido carbónico se libera en estado gaseoso. - - - - -

125.

130.

135. La posterior condensación de un ácido fluorhídrico puro viene facilitada con este pretratamiento de la fluorina, el cual, separadamente del HF producido, elimina en su mayor parte las impurezas. - - - - -

140. Procediendo de esta manera se evita lo que generalmente sucede, es decir que los gases que se desprenden (por ejemplo: anhídrido carbónico y tetrafluoruro de sili-

253850



145. cio), puedan producir con su presencia pérdidas de HF en el condensador, a través de las chimeneas de escape; otra ventaja de la presente invención consiste en que, dada la pequeña cantidad de gases inertes presentes en el condensador (prácticamente la inevitable y limitada cantidad de aire que acompaña al HF procedente del generador, aire que está siempre presente en el sistema), es fácil recuperar el HF que los mismos arrastran; por ejemplo lavando los gases que salen de los condensadores, con ácido sulfúrico, el mismo que sirve para el ataque de la fluorina en el generador. En este caso se aprovecha la conocida solubilidad del HF en el ácido sulfúrico, propiedad que puede fácilmente ser utilizada a base de la presente invención, dado el limitado volumen de gases (gases inertes más HF), que escapan de los condensadores; así pues, dada la pequeña proporción de HF, la cantidad de ácido sulfúrico empleada para la producción del HF resulta suficiente para hacer desprender el HF en su totalidad. La columna de lavado de los gases de cola con ácido sulfúrico resulta así de fácil construcción, debido a los pequeños volúmenes de gases que entran en juego, y la cantidad de ácido sulfúrico resulta suficiente para recuperar de los gases todo el HF arrastrado. - - - - -
- 150.
- 155.
- 160.

165. El ácido fluorhídrico que se obtiene según la presente invención, partiendo de una fluorina incluso con elevado contenido de impurezas, depurada, también según la invención, de carbonatos, óxidos y sílice, tendrá indudablemente un contenido de impurezas muy bajo; por ello no se presenta ningún inconveniente técnico empleando fluo-

253850



170. rina incluso con elevado contenido, por ejemplo, de carbonatos. - - - - -

175. Según una variante de realización de la presente invención, la depuración de la fluorina puede ser realizada, total o parcialmente, a expensas de los condensados "acid drips" que se obtienen de la depuración, por enfriamiento del gas de ácido fluorhídrico; las características de los condensados pueden ser reguladas (actuando principalmente sobre el enfriamiento y sobre la velocidad del gas, además de sobre la concentración del H_2SO_4), de manera que contengan prácticamente, toda el agua y todo el ácido sulfúrico inicialmente presentes en los gases de salida de los generadores. - - - - -

185. Según una de las características fundamentales de la presente invención, estos condensados o "acid drips" son recogidos en los diversos puntos de la planta en donde se forman durante el enfriamiento del gas y descargados de dicha planta. Así se realiza una ulterior eliminación de impurezas, principalmente de H_2O y

190. H_2SO_4 y, dado que el agua es eliminada del circuito con los condensados, se facilita también la marcha de la planta de generación, y de la de condensación, y por ello puede resultar supérflua la adición de SO_3 (generalmente en forma de oleum) y así se reduce también el peligro de formación de ácido fluosulfónico y en consecuencia la impurificación del ácido de producción. - - - - -

195. El prettamamiento con los condensados que son extraídos de los diversos puntos de la planta de genera-

253850



200. ción del HF en donde se forman durante el enfriamiento del gas (y antes de la condensación del ácido de producción), debe regularse de manera que no tenga lugar la formación de yeso (a causa de la presencia de H_2SO_4), que haría difícil la posterior alimentación al generador de la fluorina así tratada. El pretratamiento de la fluorina es realizado con ácido fluorhídrico, por ejemplo dentro de mezcladores: los carbonatos, los óxidos y la sílice reaccionan con el ácido fluorhídrico. El ácido fluorhídrico es alimentado en cantidad y a concentración reguladas, según la presente invención, en función del contenido
205. de impurezas existentes en la fluorina y del grado de pureza que se desea obtener, por ejemplo en cantidad estequiométrica, o bien con ligero exceso respecto a la cantidad de carbonatos, óxidos y sílice presentes en la fluorina. El mezclador puede estar construido de modos diferentes; por ejemplo con espiral de Arquímedes, con palas (también con inclinaciones variables), de manera que siempre realice una mezcla continua entre el ácido fluorhídrico y la fluorina y simultáneamente mantenga blanda la fluorina.
- 210.
- 215.

Además, la cantidad y la concentración del ácido fluorhídrico tienen que ser tales que cuando se emplea un mezclador la fluorina resulte mojada pero no empastada, a fin de no obstaculizar el desprendimiento de las impurezas en estado gaseoso (por ejemplo SiF_4 ó CO_2). - - - -

220.

Según se ha indicado, para el tratamiento pueden emplearse los condensados procedentes de la planta de generación del HF, eventualmente con adición de HF. - - - -

225.

Por efecto de la reacción la masa se calienta

253850



230. expontáneamente, pero si el contenido de silicio y de carbonatos, óxidos y sales metálicas en la fluorina de partida son bajos y/o el calor de reacción no es suficiente para formar todo el tetrafluoruro de silicio, para completar las reacciones y para evaporar el agua, el mezclador puede ser calefaccionado externamente, por ejemplo a una temperatura de 80-150°C. Con este procedimiento, la

235. fluorina, a la salida del mezclador, está seca y no agrumada

El pretratamiento de la fluorina puede también realizarse en un reactor por suspensión gaseosa con los conocidos procedimientos de fluidificación, bien sea en lecho fijo, en una o más etapas, bien sea con turbulencia y transporte; en estos casos se emplea ácido fluorhídrico gaseoso, directamente procedente del generador o de cualquier planta apropiada para producir ácido fluorhídrico gaseoso, que es introducido en el reactor. Al reactor se le puede suministrar calor, por ejemplo, introduciendo en el propio reactor gas de combustión procedente de un quemador, bien sea mezclado con el ácido fluorhídrico, bien sea separadamente, por ejemplo por encima de la plancha de fluidificación. - - - - -

240.

245.

250. La alimentación de fluorina y de ácido fluorhídrico en el mezclador o en el reactor por turbulencia es continua y así también es continua la descarga. - - - - -

255. La fluorina sale del mezclador o del reactor con el contenido deseado de sílice, por ejemplo, inferior a 0,5-1% de SiO_2 , mientras que las impurezas de óxidos metálicos y los metales presentes en la fluorina en forma de sales (por ejemplo en forma de carbonatos), mediante el tratamiento por HF, forman los correspondientes fluoruros

253850



260. que en el generador reaccionan con el ácido sulfúrico, dando de nuevo HF, como ya ha sido subrayado anteriormente. - - - - -

Las impurezas liberadas con el tratamiento (SiF₄ y CO₂) y el agua, son aspiradas en forma de gas que tiene un contenido variable de tetrafluoruro de silicio, por ejemplo del 20 al 60% en peso. - - - -

265. La planta de depuración de fluorina puede estar conectada directamente a la planta de generación de ácido fluorhídrico, formando un todo único con ésta, o bien puede ser organizada aparte y trabajar independientemente de la planta de generación de HF. - - - -

270. Como aclaración de cuanto se ha descrito, se reseñan seguidamente tres ejemplos indicativos referentes a la extracción de los condensados de la planta de preparación de HF y al pretratamiento de fluorina hasta los diversos contenidos de impurezas adecuadas para dar, según la invención, HF de alto título y elevada pureza.

275.

Ejemplo 1

100 Kg. de fluorina con 1'1% de sílice y 1'1% de carbonatos, son tratados con condensados fluorhídricos (acid drips) del siguiente título: - - - - -

280.

HF 70%; H₂O 29%; H₂SO₄ 1%

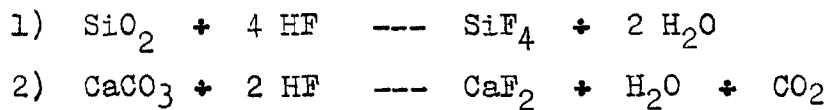
Los condensados (acid drips) son empleados en cantidad tal que el ácido fluorhídrico resulte estequiométrico respecto a la sílice y a los carbonatos presentes, y son mezclados a la fluorina por un período de tiempo de 30 a 60 minutos, a la temperatura de 120°C.

285.



En el proceso son usados para la descomposición de los carbonatos y para la eliminación de la sílice como tetrafluoruro de silicio, 2,476 Kg. de condensados (acid drips).

290. Prescindiendo del ácido sulfúrico presente (1 Kg en 100 Kg de condensados) se tiene un rendimiento del 90% respecto a la sílice, y una descomposición total de los carbonatos según las reacciones: - - - - -



295. Se producen 1,56 Kg de SiF₄; 0,64 Kg de CO₂; 0,133 Kg de HF; 1,438 Kg de H₂O. La composición porcentual en volumen de los gases mencionados es la siguiente:

SiF₄ 13,45% ; HF 5,92% ; H₂O 71,66% ; CO₂ 8,97%;

300. después del tratamiento la fluorina no contiene más que el 0,1% de sílice. - - - - -

Tratando de esta manera una fluorina con tales características y sustrayendo los "acid drips" de la planta de generación se obtiene un HF teniendo un título mínimo del 99% en HF y un contenido máximo de 0,05% de

305. H₂SO₄. - - - - -

Ejemplo 2

100 Kg. de fluorina con el 9% de sílice y el 5% de carbonatos son tratados con condensados fluorhídricos (acid drips) del siguiente título: - - - - -

310. HF 70%; H₂O 29% ; H₂SO₄ 1%

Los condensados (acid drips) son empleados en una cantidad tal que el ácido fluorhídrico resulta única-

253850



315. mente estequiométrico respecto al 1% de la sílice y al 1% de los carbonatos presentes, y son mezclados a la fluorina por un período de tiempo de 30 a 60 minutos, a la temperatura de 120°C. - - - - -

320. En el proceso son usados para la descomposición de los carbonatos, y para la eliminación de la sílice como tetrafluoruro de silicio, 2,476 Kg de condensados (acid drips). Prescindiendo del ácido sulfúrico presente (1 Kg por 100 Kg. de condensados) se producen 1'56 Kg de SiF₄; 0,44 Kg de CO₂; 0,133 Kg de HF; 1,438 Kg. de H₂O; pero después del tratamiento con condensados (acid drips) la fluorina tiene la siguiente composición: - - -

325. 91,8% CaF₂; 4,09% CaCO₃; 4,14% SiO₂

330. Los condensados solos, en este caso, no serían suficientes para obtener una fluorina que tuviese un contenido de sílice inferior al 1%, valor que caracteriza la fluorina acid grade; y por ello se añaden 6,8 Kg de solución HF al 70% para reducir ulteriormente el contenido de impurezas, y obtener así ácido fluorhídrico de alto título.

Ejemplo 3

335. 100 Kg de fluorina, con el 5% de carbonatos y el 5% de sílice, son tratados con ácido fluorhídrico al 70% en cantidad estequiométrica respecto a la sílice y a los carbonatos, calentando la masa a la temperatura de unos 100-120°C por un período de tiempo de la duración de 30 a 60 minutos. - - - - -

340. En el proceso son empleados 12,46 Kg de 'ácido fluorhídrico como solución al 70%. - - - - -

253850



Se producen 9,178 Kg de H₂O; 7,8 Kg. de SiF₄;
2,2 Kg de CO₂; 0,672 Kg de HF - - - - -

La composición porcentual en volumen del gas
mencionado es la siguiente: - - - - -

345. H₂O 76,3%; SiF₄ 11,21% ; CO₂ 7,48%; HF 5,02%

La fluorina así tratada tiene un contenido de
silicio no superior al 0,55%, y, después del tratamiento
se habrá obtenido un HF con un título no inferior al 98,8%

350. Evidentemente, a la presente invención podrán
ser aportadas todas aquellas modificaciones o variaciones
que en la práctica puedan hacerse necesarias, con tal que
se mantengan dentro del ámbito de cuanto se ha descrito
y no se aparten de la esencialidad de la presente patente,
que es la que se define en la primera de las reivindica-
355. ciones que siguen, ya sea considerada aisladamente, ya sea
considerada en combinación con una o varias de las rei-
vindicaciones restantes. - - - - -

N O T A

360. Se declaran de novedad y propiedad para España
y todos sus territorios y plazas de Soberanía, las siguien-
tes: - - - - -

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

365. 1. Procedimiento para la producción de ácido
fluorhídrico de alto título y elevada pureza, mediante
ataque de fluorina con ácido sulfúrico, caracterizado por
el hecho de prever antes del ataque con ácido sulfúrico un

253850



pretratamiento de la fluorina de partida, con compuestos fluorurados adecuados para hacer desprender en estado gaseoso y en la cantidad deseada, separadamente del ácido fluorhídrico de producción, las impurezas contenidas en la fluorina. - - - - -

370.

2. Procedimiento para la producción de ácido fluorhídrico de alto título y elevada pureza, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los compuestos fluorurados empleados para hacer desprender en forma gaseosa las impurezas de la fluorina, estén constituidos preferentemente por ácido fluorhídrico y sus soluciones más o menos puras, en cantidad tal que eliminen la sílice de la fluorina de partida en forma de fluoruro de silicio gaseoso y transformen los óxidos y los carbonatos constituyentes de las otras principales impurezas de la fluorina, en fluoruros adecuados para permitir la recuperación del ácido fluorhídrico consumido mediante el ataque con ácido sulfúrico. - - - - -

375.

380.

385.

3. Procedimiento para la producción de ácido fluorhídrico de alto título y elevada pureza, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como compuestos fluorurados adecuados para el pretratamiento de la fluorina, son empleados los condensados obtenidos con el enfriamiento del gas generado en el generador y separados antes de la condensación en donde se prepara el ácido fluorhídrico de producción. - - - - -

390.

395.

4. Procedimiento para la producción de ácido fluorhídrico de alto título y elevada pureza, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la con-

253850



400. centración y cantidad del ácido fluorhídrico contenido en dichos compuestos fluorurados son reguladas a base del contenido de impurezas existentes en la fluorina de partida, preferentemente en cantidad estequiométrica y/o en ligero exceso respecto a dichas impurezas, de manera que se obtenga en un mezclador una fluorina mojada, pero no empastada, a fin de no obstaculizar el desprendimiento de dichas impurezas en estado gaseoso. - - - - -

405. 5. Procedimiento para la producción de ácido fluorhídrico de alto título y elevada pureza, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción de pretratamiento de la fluorina de partida con dichos compuestos fluorurados en solución, es realizada dentro de un mezclador en donde la fluorina es mantenida en constante agitación, pudiendo ser tal mezclador calentado por el exterior a una temperatura preferentemente entre los 80-150°C, en el caso de que el calentamiento espontáneo por la reacción resulte insuficiente para desprender dichas impurezas en estado gaseoso. - - - - -

410.

415. 6. Procedimiento para la producción de ácido fluorhídrico de alto título y elevada pureza, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como compuesto fluorurado es empleado ácido fluorhídrico gaseoso adecuado para desarrollar la reacción en suspensión gaseosa dentro de un reactor de tipo conocido, a una temperatura entre los 150° y 500°C, de manera que las impurezas gaseosas sean directamente eliminadas manteniendo la fluorina en estado seco. - - - - -

420.

253850



425. 7. Procedimiento para la producción de ácido fluorhídrico de alto título y elevada pureza, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que después del pretratamiento de la fluorina, es posible recuperar, de la pequeña cantidad de gas inerte presente en el condensador, el ácido fluorhídrico contenido en éste, lavándolo con ácido sulfúrico, preferentemente con el mismo ácido sulfúrico que, después de eventual corrección de su concentración al valor deseado, es empleado para el ataque final de la fluorina en el generador. - - - - -

435. 8. "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO DE ALTO TITULO Y ELEVADA PUREZA". - - - - -

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

BARCELONA, 17 NOV. 1959

P. A.