



26

Int. Cl.²: CO1B

4 19083

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, USA

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION
DE FLUORURO DE HIDROGENO ANHIDRO LI-
QUIDO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 296.565 del 11-10-1972

IN.-



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

El fluoruro de hidrógeno se produce comercialmente por reacción de un mineral fluorado, v.g. espato flúor, con un ácido mineral, v.g. ácido sulfúrico, a temperaturas que varían entre 100° y 300°C. Después el producto de la reacción inicial se, enfría, se condensa y posteriormente se refina para producir fluoruro de hidrógeno anhidro.

10

En un procedimiento como el anterior, los productos de la reacción inicial contienen contaminantes, entre los que se encuentran el azufre e impurezas formadoras de azufre. Estos contaminantes pueden causar problemas en las etapas posteriores de condensación y recuperación del fluoruro de hidrógeno, al depositarse sobre las tuberías y las superficies de transmisión de calor.

15

BREVE COMPENDIO DE LA INVENCION

Hemos descubierto que el problema de la deposición de azufre puede ser resuelto de la siguiente forma.

20

El fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo que contiene azufre se introduce en un enfriador de gases, donde la corriente de gas se enfría entre 0 y 15°C por encima del punto de ebullición del fluoruro de hidrógeno, a la presión del enfriador, por evaporación de HF de una corriente líquida recirculante en contacto directo con el fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo. La corriente líquida fluye en contracorriente con el gas crudo y el azufre se transfiere de la fase gaseosa a la líquida. El azufre forma partículas en la corriente líquida recirculante y es retenido en la corriente líquida durante un tiempo suficiente, v.g. reciclando la corriente por el enfriador, hasta que las partículas se acumulan en tamaños que pueden ser fácilmente separados por filtración convencio-

25

30



1 nal o por otras técnicas de separación de sólido-líquido. Una
parte de la corriente recirculante es continuamente separada
y filtrada para eliminar las partículas de azufre. El fluoruro
5 de hidrógeno gaseoso, esencialmente exento de azufre, es
sacado continuamente por la parte superior del enfriador de
gases y condensado para producir fluoruro de hidrógeno líqui-
do.

DESCRIPCION DEL INVENTO

10 El procedimiento de la invención es aplicable a cual-
quier reacción para producir fluoruro de hidrógeno gaseoso
donde el producto crudo gaseoso contiene contaminantes sulfu-
rados. Así, el procedimiento puede ser utilizado en combina-
ción con el conocido proceso comercial de producción de fluo-
15 ruro de hidrógeno por reacción de espato flúor con ácido sul-
fúrico, a una temperatura comprendida entre 100°C y el punto
de ebullición del H₂SO₄ a la presión del reactor.

20 En este proceso, el espato flúor y el ácido sulfúrico
reaccionan para formar sulfato cálcico y fluoruro de hidró-
geno. La reacción es endotérmica y se utilizan varios métodos
para proporcionar el calor necesario. Un método especialmen-
te útil para proporcionar este calor es la adición de trióxido
de azufre y vapor de agua a la zona de reacción. Este mé-
todo está descrito con detalle en la patente estadounidense
3.102.787.

25 Aunque el procedimiento de la invención es especial-
mente aplicable a estos procesos comerciales, también es apli-
cable a otros procesos donde se produzca un fluoruro de hi-
drógeno crudo gaseoso, conteniendo azufre, v.g. el ataque
ácido de otros minerales fluorados.

30 En lo que sigue describiremos el procedimiento de la



26

1 invención refiriéndolo especialmente a la reacción entre el
espató flúor y el ácido sulfúrico, entendiéndose que el proce-
dimiento de la invención no se limita a éste y puede ser fácil-
mente adaptado al fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo produ-
cido en otras reacciones.

5 El fluoruro de hidrógeno gaseoso de la reacción entre
el espató flúor y el ácido sulfúrico abandonará normalmente
la zona de reacción a una temperatura comprendida entre 100°
y 250°C, habitualmente a unos 170°C. Esta corriente gaseosa
10 está constituida fundamentalmente por fluoruro de hidrógeno
y saturada con vapores de H₂SO₄; sin embargo, contiene impu-
rezas procedentes de la zona de reacción. Estas impurezas
variarán con la composición de las materias primas utilizadas
en la reacción.

15 En la mayoría de las operaciones, la corriente gaseo-
sa procedente de la reacción contendrá pequeñas partículas de
espató flúor y/o sulfato cálcico; así, inicialmente la co-
rriente se introduce en un lavador de gases donde es lavada
con ácido sulfúrico para separar el polvo. El gas que sale
20 del lavador de gases se encuentra aproximadamente alrededor
de su punto de rocío y a una temperatura de 60-200°C, normal-
mente a unos 140°C. Esta corriente gaseosa será denominada
corriente de fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo.

25 Como ya se ha mencionado, esta corriente de fluoruro
de hidrógeno gaseoso crudo contiene impurezas entre las que
se encuentran los elementos o compuestos del Grupo VIa del
Sistema Periódico de los Elementos. Son ejemplos de estas im-
purezas el azufre, dióxido de azufre, ácido sulfúrico, tetra-
fluoruro de silicio, ácido fluosulfúrico, sulfuro de hidró-
30 geno, sulfato cálcico, agua, selenio, teluró y sus compues-



1 tos. Además, se cree que algunos de los componentes de la co-
rriente de gas crudo reaccionan entre sí bajo las condiciones
de las etapas de enfriamiento y otras etapas de recuperación
para producir azufre, es decir, el SO₂ presente puede reaccio-
5 nar con sulfuro de hidrógeno.

Es especialmente el azufre y las impurezas formadoras
de azufre presentes en esta corriente de gas los que crean
los problemas en las etapas de recuperación posteriores. El
término "azufre" en el sentido utilizado aquí y en las reivin-
10 dicaciones comprende estos compuestos formadores de azufre
además del azufre elemental.

Las partículas de azufre que normalmente se forman
en la corriente de gas durante la recuperación del crudo pre-
sentan habitualmente un diámetro de 5 micras y menos. Estas
15 diminutas partículas de azufre y de otros elementos del Gru-
po VIa se adhieren a cualquier superficie relativamente fría
en el equipo de transformación, v.g. las superficies de los
cambiadores de calor que están separando calor de esta co-
rriente gaseosa. Las películas superficiales formadas por es-
20 te azufre reducen considerablemente la eficacia transmisora
de calor del equipo. En muchas operaciones, el ensuciamiento
de estas superficies reduce considerablemente la capacidad
del sistema de recuperación de fluoruro de hidrógeno de mane-
ra que el tamaño del equipo de transmisión de calor debe ser
25 aumentado considerablemente para adaptarse a la capacidad
del equipo de reacción de fluoruro de hidrógeno. Además, la
eliminación de esta película de las superficies transmisoras
de calor es una operación costosa y laboriosa.

30 El procedimiento de la invención elimina estos con-



1 taminantes sulfurados del gas crudo de la siguiente forma.

El fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo se introduce en un enfriador de gases. Como ya se ha mencionado, este fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo se encuentra normalmente a una temperatura de unos 140°C y en su punto de rocío o próximo al mismo y puede haber sido tratado para separar los sólidos.

El fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo se descarga en el enfriador de gases y a través de la corriente gaseosa cruda ascendente caen gotitas de fluoruro de hidrógeno líquido. Mediante esta operación se enfría el gas crudo por evaporación de fluoruro de hidrógeno de la fase líquida.

Además, el azufre presente en el gas crudo es transferido a la fase líquida.

La corriente de gas crudo, cuando entra en el enfriador de gases, está saturada con vapores de azufre. A medida que la corriente gaseosa es enfriada, el azufre se convierte en azufre líquido o sólido, según la temperatura de la corriente gaseosa. Así, el azufre se transfiere de la fase gaseosa a la fase líquida en forma de partículas extraordinariamente pequeñas, es decir, con un tamaño de partícula final de unas 5 micras. Son estas pequeñas partículas las que se adhieren a las superficies transmisoras de calor y producen problemas de ensuciamiento.

El procedimiento de esta invención tiene la ventaja de que permite eliminar sencillamente estas partículas de azufre del proceso acumulándolas hasta que presentan un tamaño tal que pueden ser filtradas.

Esta característica se consigue recirculando las gotitas de fluoruro de hidrógeno líquido a través del enfria-



1 dor de gases durante un número de veces suficiente para que
las partículas de azufre que contienen se acumulen hasta un
tamaño que sea fácilmente filtrado. Normalmente esto signifi-
ca una población de partículas de diversos tamaños, siendo la
5 mayoría de ellas de un tamaño de 100 a 150 micras. Tres meca-
nismos que probablemente son importantes para el crecimiento
de las partículas de azufre son los siguientes: 1) El efecto
de "cristalización de Oswald", en el que las partículas pe-
queñas se disuelven y el material disuelto solidifica sobre
10 la superficie de las partículas mayores; 2) La reacción con-
tinua de los compuestos formadores de azufre en el medio
fuertemente ácido de las gotitas líquidas crea unas condicio-
nes de sobresaturación necesarias para el desarrollo de par-
tículas mayores; 3) El calentamiento y el enfriamiento cícli-
cos de la fase que contiene azufre líquido obliga al azufre
15 a salir de la solución reduciendo el nivel de sobresaturación.
Presentamos estos mecanismos probables pero no pretendemos
que queden excluidos otros mecanismos que pueden contribuir
al crecimiento de las partículas de azufre.

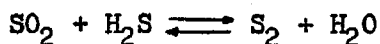
20 El número de veces que debe ser reciclada la corrien-
te de fluoruro de hidrógeno líquido variará con los otros
parámetros del proceso, es decir, la temperatura del gas cru-
do, la temperatura del fluoruro de hidrógeno líquido, la can-
tidad de azufre en el crudo, etc. En una realización típica,
25 si las gotitas de líquido son recirculadas unas 60 a 80 ve-
ces, enfriando y calentando las gotitas en cada ciclo, se
obtiene el tamaño deseado de partícula. La corriente recicla-
da puede ser enfriada poniéndola en contacto con fluoruro de
hidrógeno líquido enfriado. La corriente líquida se calienta
30 por contacto con el gas crudo.



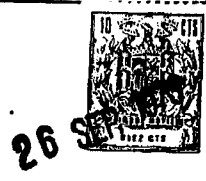
1 En la parte superior del enfriador de gases puede in-
troducirse fluoruro de hidrógeno líquido a una temperatura
de -30 a +15°C. Allí se combina con la corriente de líquido
5 recirculante en el interior del enfriador y la enfría. Las
corrientes combinadas, a una temperatura entre 10 y 30°C caen
entonces a la cámara del enfriador de gases, en contracor-
riente con el gas crudo. En el enfriador de gases, las tem-
peraturas del gas en la parte superior oscilarán entre 0 y
8°C por encima del punto de ebullición del fluoruro de hidró-
10 geno y las temperaturas del líquido en el fondo oscilarán en-
tre 15 y 30°C. El enfriador de gases puede funcionar a presio-
nes absolutas de 10 a 15 psia (0,7 a 1,0 kg/cm²). La cantidad
de fluoruro de hidrógeno líquido introducida será igual o li-
geramente superior a la cantidad de fluoruro de hidrógeno
15 líquido que se ha evaporado de la corriente recirculante du-
rante la pasada previa a través del enfriador.

 El fluoruro de hidrógeno líquido cae al fondo del en-
friador de gases donde se recoge y se bombea de nuevo a la
parte superior del enfriador.

20 No se conoce el mecanismo exacto por el cual la fase
líquida separa el azufre del gas. Un gran exceso de SO₂ es
absorbido en el HF líquido y este exceso de SO₂ desplaza la
siguiente reacción de equilibrio hasta completarla:



25 separando así prácticamente la totalidad de las especies S²⁻
de la corriente gaseosa y eliminando con ello esta fuente de
formación de azufre en el resto del sistema. Se cree que pe-
queñas partículas de azufre quedan suspendidas en las gotitas
de fluoruro de hidrógeno líquido. Las gotitas, debido a su
30 carácter ácido, provocan las reacciones de los compuestos



1 gaseosos formadores de azufre en el gas crudo. Estas reaccio-
nes producirán azufre que después se deposita sobre las par-
tículas de azufre suspendidas a medida que el líquido se en-
fría. La continuación de esta reacción y depósito en cada
5 ciclo elimina el azufre del gas crudo y acumula el tamaño de
partícula deseado en la fase líquida.

Una parte de la corriente recirculante se introduce
en un filtro donde las partículas de azufre se separan por
filtración. El filtrado procedente del filtro puede ser re-
10 ciclado al enfriador de gases o, si se desea, a un lavador de
gases. La porción separada es función del número de veces que
la fase líquida es reciclada a través del enfriador de gases.
Así, si una unidad de fase líquida es recirculada 80 veces
a través del enfriador para acumular las partículas de azu-
15 fre, la porción separada será de 1/80 de la corriente recir-
culante.

El fluoruro de hidrógeno gaseoso enfriado abandona la
parte superior del enfriador de gases aproximadamente a su
temperatura de ebullición, 15-22°C y se introduce en un con-
20 densador de gases. En la parte superior de este condensador
se agrega fluoruro de hidrógeno líquido que ha sido enfriado
a una temperatura inferior a su punto de ebullición. El fluo-
ruro de hidrógeno líquido se pulveriza sobre el gas y cuando
la corriente de gas se ha enfriado por debajo de su punto de
25 ebullición, se condensa. Si se desea, puede utilizarse un con-
densador de múltiples pisos.

El fluoruro de hidrógeno condensado (a una temperatu-
ra de 0 a 17°C) se separa después en forma de líquido de co-
30 las. Las colas del condensador se bombean a tres puntos: 1)
a través de un enfriador para reciclarlo al condensador de



26

1 gases, 2) al enfriador de gases y 3) a un sistema de refino.
 El gas no condensado es fluoruro de hidrógeno conteniendo al-
 5 gunas impurezas, v.g. tetrafluoruro de silicio, dióxido de
 carbono, aire, etc. El fluoruro de hidrógeno líquido es des-
 pués refinado para obtener fluoruro de hidrógeno anhidro pu-
 ro en operaciones sucesivas que son convencionales en la téc-
 nica.

El procedimiento de esta invención será ilustrado aho-
 ra mediante el siguiente ejemplo:

10

EJEMPLO

15

Un fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo, producido por
 reacción de espato flúor y ácido sulfúrico y habiendo sido
 lavado para separar las impurezas sólidas y enfriado a 140°C,
 se introduce en la base de un enfriador de gases a un caudal
 de 14.680 libras/hora (6658 kg/hora). La presión de operación
 del enfriador de gases es de 14,2 psia (0,998 kg/cm² absolu-
 tos). La composición de esta corriente gaseosa varía algo con
 el proceso y con las materias primas utilizadas; un análisis
 típico de esta corriente gaseosa es el siguiente:

20

SiF ₄	2,7 % en peso
CO ₂	1,3
Aire	0,9
SO ₂	1,4
S	menos de 0,1
H ₂ S	menos de 0,1

25

El resto es fluoruro de hidrógeno a su temperatura
 de rocío con respecto al ácido sulfúrico, ácido fluosulfú-
 rico, agua y azufre.

30

El fluoruro de hidrógeno líquido procedente del con-

26



1 densador de gases se pulveriza en la parte superior del en-
 friador de gases (con un diámetro de 4,5 pies, 137 cm, y una
 altura de 12 pies, 366 cm) a 9°C y a 36.630 libras/h
 (16.616 kg/h). Una composición típica para este fluoruro de
 5 hidrógeno líquido es: 1,9 % de SO₂, menos de 0,01 % de S y
 el resto de HF, con cantidades traza de H₂SO₄, HSO₃F y H₂O.

La corriente recirculante de fluoruro de hidrógeno
 líquido desde la base del enfriador también se pulveriza en
 la parte superior del enfriador a razón de 134.300 libras/h
 10 (60,918 kg/h) y 20°C. Una composición típica de esta co-
 rriente es:

	SO ₂	1,8 % en peso
	H ₂ SO ₄	1,8
	H ₂ O	9
15	S	0,3

El resto es fluoruro de hidrógeno.

Otra corriente líquida procedente de la base de la
 torre se introduce a 1700 libras/h (771 kg/h) en un filtro
 donde el azufre es separado a una velocidad de 5 libras/h
 20 (2,27 kg/h). Se trata de una operación discontinua de filtra-
 ción y, por lo tanto, se acumula el azufre sólido durante el
 ciclo discontinuo. La longitud del ciclo viene determinada
 por el tamaño del filtro. Expresado en velocidad horaria, el
 filtro típicamente separa 5 libras (2,27 kg) de azufre y
 25 25 libras (11,34 kg) de líquido que es fundamentalmente HF.

El líquido filtrado puede ser devuelto al lavador de
 polvo situado corriente arriba de la alimentación al enfria-
 dor.

El fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo, enfriado,
 30 fluye a 49.610 libras/h (22.503 kg/h) y unos 22°C desde la



1 parte superior de la torre hasta las instalaciones de recupera-
ción del crudo. La presión de esta corriente gaseosa es
de 13,8 psia (0,97 kg/cm² absolutos). El análisis típico es:

5

SiF ₄	0,8 % en peso
CO ₂	0,4
Aire	0,3
SO ₂	1,7

10 El resto de esta corriente gaseosa es HF y está prác-
ticamente exento de compuestos formadores de azufre elemental.

15 El número medio de veces que una partícula de azufre
en la corriente de líquido cae a través del enfriador es 80.
El tamaño de partícula del azufre separado por el filtro es
de hasta unas 100 micras de dimensión máxima. La resistencia
de la torta del filtro es inferior a 10 libras/pulgada²/pul-
gada de espesor de la torta (0,27 kg/cm²/cm de espesor).

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento para la recuperación de fluoru-
ro de hidrógeno anhidro líquido que consiste en alimentar
un fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo que contiene azufre
en un enfriador de gases, donde el gas es enfriado a una tem-
peratura comprendida entre 0 y 15°C por encima del punto de
25 ebullición del fluoruro de hidrógeno a la presión del enfria-
dor, mediante una corriente líquida recirculante de fluoruro
de hidrógeno, separando dicha corriente recirculante el azu-
fre del fluoruro de hidrógeno gaseoso crudo, siendo recicla-
da cada unidad de la corriente a través del enfriador de ga-
ses hasta que el azufre separado del fluoruro de hidrógeno

30



1 gaseoso crudo se acumula en partículas de un tamaño tal que
pueden ser filtradas, separándose y filtrándose una porción
de dicha corriente reciclada y separando el fluoruro de hi-
drógeno gaseoso, esencialmente exento de azufre, por la parte
5 superior del enfriador y condensándolo para producir fluoru-
ro de hidrógeno líquido.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
cada unidad de la corriente es reciclada a través del enfria-
dor de gases de 60 a 80 veces.

10 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la mayoría de las partículas de azufre que han de ser fil-
tradas tienen un tamaño de partícula de 100 a 150 micras.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
15 UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE FLUORURO DE HIDRO
GENO ANHIDRO LIQUIDO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de trece páginas me-
canografiadas.

20

Madrid, 26 de Septiembre de 1.973
BERNARDO UNGRIA
P.P.

25

30