

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 574-Sp.



Int. Cl.:	C01B

419192

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE PROCESADO DE UN ACIDO FLUOSILICICO ACUOSO
PARA PRODUCIR FLUORURO DE HIDROGENO Y TETRAFLUORURO DE SILICIO.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento de procesado de ácidos fluosilícicos acuosos para producir ácido fluorhídrico junto con tetrafluoruro de silicio o dióxido de silicio. El proceso es particularmente adecuado para el procesado de ácidos fluosilícicos del tipo obtenido

5.

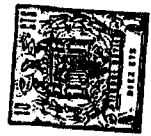
419192

- 2 -



del lavado de gases agotados en la industria de fosfatos o de otras fuentes de fluor.

5. Cantidades incrementadas de ácidos fluosilícicos acuosos de distinta concentración, se acumulan como productos secundarios en la química del fluor y, en particular, en la purificación de gases agotados que contienen fluor. Algunas de estas soluciones acuosas pueden ser procesadas para rendir sales de ácido fluosilícico. Igualmente, existen procesos mediante los cuales puede convertirse el ácido fluosilícico en
10. trifluoruro de aluminio o criolita y SiO_2 . Sin embargo, los procesos que permiten la utilización de ácido fluosilícico como material de partida para la producción de ácido fluorhídrico, son de un interés comercial enorme.
15. Desafortunadamente, los procesos convencionales poseen diversas desventajas. Por ejemplo, en los procesos descritos en las patentes suizas Nos. 411.810 y 455.722, se acumula ácido sulfúrico diluido como un producto secundario mientras que, en otro proceso conocido, tal como el descrito en la solicitud de patente japonesa No. 20.134/71, se forman como
20. productos secundarios sales que solo pueden ser empleadas en casos especiales. Otras propuestas, por ejemplo de acuerdo, inter alia, a la Patente USA No. 3.574.542, solicitud alemana No. 1.258.844 y publicación de patente alemana No. 1.816.377 necesitan el empleo de elevadas temperaturas, por lo que, debido a esto, son costosos en lo que se refiere a energía.
25. El proceso descrito en la solicitud alemana No. 1.271.086 emplea disolventes orgánicos, mientras que otros métodos propuestos, por ejemplo según la solicitud alemana No. 1.263.718 o publicación alemana No. 1.767.465, requieren
30. un número de compuestos intermediarios para llegar al produc-



419192

to final deseado.

- Se ha descubierto ahora un procedimiento para procesar ácidos fluosilícicos acuosos por separación del ácido fluosilícico en fluoruro de hidrógeno y tetrafluoruro de silicio y, opcionalmente, hidrólisis del tetrafluoruro de silicio a ácido silícico, cuyo proceso se caracteriza por el hecho de que las soluciones acuosas de ácido fluosilícico se separan a una temperatura y presión elevadas en una fase acuosa que contiene fluoruro de hidrógeno y una fase gaseosa que contiene esencialmente tetrafluoruro de silicio y, opcionalmente, la fase acuosa que contiene fluoruro de hidrógeno se concentra por destilación a presión atmosférica o reducida, con preferencia a una presión de 50 a 300 mm de Hg, quedando en el residuo las fracciones residuales de ácido fluosilícico.
- El proceso según la invención se caracteriza además por las siguientes versiones preferidas: En general, la eliminación de cantidades relativamente grandes del SiF_4 , puede efectuarse a temperaturas superiores a 100°C , correspondientes a presiones superiores a 1 atmósfera, si bien con preferencia se efectúa a temperaturas del orden de 160 a 240°C , lo que corresponde a presiones del orden de 7 a 30 atmósferas.
- Las soluciones acuosas de H_2SiF_6 pueden ser de cualquier concentración, si bien es preferible emplear soluciones que contienen de 20 a 45 % en peso de H_2SiF_6 .
- Parte del agua presente en las soluciones diluídas de H_2SiF_6 , puede separarse por destilación antes de la separación por presión, para cuyo fin se aplica una presión reducida, más particularmente una presión de 50 a 400 mm de Hg aproximadamente.
- El SiF_4 gaseoso que se acumula durante la separación

419192

- 4 -



- por presión, puede hacerse reaccionar, por métodos convencionales, para formar sales, en particular sales alcalinas de ácido fluosilícico. Sin embargo, el SiF_4 se hidroliza preferentemente, en un medio acuoso, a H_2SiF_6 y SiO_2 y se recicla el H_2SiF_6 al proceso después de separar el SiO_2 . En una versión particularmente preferida, el SiF_4 gaseoso que se acumula durante la separación por presión, se hidroliza con la solución acuosa de H_2SiF_6 que fluye en el proceso y, tras la separación del SiO_2 la solución se introduce en el autoclave.
- 5.
10. La etapa de separación por presión puede efectuarse a intervalos o incluso de forma continua en autoclaves adecuados. En una versión particular, la separación por presión puede efectuarse en dos o más etapas, opcionalmente a presiones distintas, en forma de cascada. La fase acuosa que contiene HF, obtenido durante la separación por presión, se destila a presión reducida, efectuándose ventajosamente la destilación en forma de una destilación fraccionada, de modo que se obtiene un ácido fluorhídrico acuoso que contiene un 35 - 39 % en peso de HF y agua, además de la fase del calderín que contiene H_2SiF_6 .
- 15.
20. La fase del calderín se recicla preferiblemente al proceso, opcionalmente tras la separación de ciertas impurezas perjudiciales.
- En otra versión, pueden añadirse a la solución a separar, ácidos minerales, por ejemplo ácido sulfúrico.
- 25.
- El proceso según la invención permite el procesado de soluciones de H_2SiF_6 en ácido fluorhídrico acuoso y SiF_4 ó SiO_2 a temperaturas inferiores a 300°C , siendo el único producto secundario formado agua que no ha de ser sometida a ningún proceso especial de purificación. En general, el pro-
- 30.



- ceso según la invención puede efectuarse del siguiente modo: un ácido fluosilícico, preferentemente de la mayor concentración posible, se somete a separación por presión a una temperatura del orden de 100 a 300°C, preferiblemente del orden de
5. 150 a 250°C, bajo una presión de 3 a 80, preferiblemente de 7 a 30 atmósferas, formándose una fase que contiene esencialmente SiF_4 en la zona gaseosa. Sorprendentemente, cuanto mayor sea la temperatura y por lo tanto la presión, mayor será el contenido en SiF_4 del vapor, a la vez que se reduce gran-
10. damente el contenido en HF.
- Después de la etapa de separación por presión, la fase líquida se procesa por destilación, a partir de lo cual puede obtenerse un producto de cabeza sustancialmente libre de SiF_4 . El H_2SiF_6 aún presente en la fase líquida se enriquece
15. de este modo en el calderín de la columna durante la destilación, mientras que como producto de cabeza se obtiene un HF acuoso puro. Cuanto más bajas sean la temperatura y presión mantenidas durante la destilación, más pequeños serán los contenidos en H_2O y HF del ácido fluosilícico que queda en el
20. calderín y, por lo tanto, mayor será la proporción de HF puro que puede ser destilado. Como ya se ha mencionado, la fase del calderín se recicla a la etapa de separación por presión junto con el ácido fluosilícico presente en la misma, opcionalmente tras la separación de impurezas molestas.
25. La fase acuosa que se acumula durante la etapa de separación por presión, que consiste esencialmente en vapor de agua y SiF_4 , puede liberarse inicialmente de la presión y enfriarse para recuperar el SiF_4 que puede ser ulteriormente procesado a sales del ácido fluosilícico. En una versión
30. ventajosa del proceso, sin embargo, el SiF_4 se hidroliza con

419192

- 6 -



agua para formar H_2SiF_6 y SiO_2 y el H_2SiF_6 se recicla al proceso después de la separación del SiO_2 . En esta versión del proceso, todo el H_2SiF_6 es reaccionado para formar HF y SiO_2 .

5. Las soluciones acuosas de H_2SiF_6 que han de ser procesadas por el proceso según la invención, deberán tener con preferencia una concentración del orden de 20 a 45 % en peso. Las soluciones más diluidas se concentran mejor en una etapa preliminar o se utilizan directamente para hidrolizar el SiF_4 separado. En el caso de la preconcentración, la solución diluida de H_2SiF_6 se concentra a presión reducida.

10.

En las figuras 1 y 2 de los dibujos adjuntos, se ilustran esquemáticamente dos versiones especiales del proceso según la invención, teniendo los siguientes significados los números de referencia empleados en estas figuras:

15.

1 = un autoclave de una sola etapa o de etapas múltiples para la separación por presión del ácido fluosilícico.

2 = hidrolizador.

3 = unidad filtrante, por ejemplo filtro rotativo o decantador.

20.

4 = columna de destilación.

4a = columna de separación.

5 = etapa de purificación para el reciclo del calderín.

6 = columna de destilación.

7 = columna de adsorción, por ejemplo lecho fluidificado.

25.

8 = calentador, por ejemplo un horno rotativo.

9 = solución acuosa de partida que contiene H_2SiF_6 .

9a = solución ciclada que contiene H_2SiF_6 .

10 = impurezas (por ejemplo ácido fosfórico) separadas del circuito de H_2SiF_6 .

30.

11 = HF al 35 - 39 %.

419192

- 7 -



- 11a = HF al 100 %.
- 12 = SiF_4 .
- 13 = solución acuosa diluida de HF con una cierta proporción de impurezas, especialmente H_2SiF_6 .
5. 13a = mezcla HF-vapor de agua.
- 14 = NaF.
- 15 = NaHF_2 .
- En la versión mostrada en la figura 1, la solución acuosa que contiene H_2SiF_6 se concentra inicialmente en la columna de destilación 6 a un contenido en H_2SiF_6 de 30 a 40 % en peso. La solución concentrada se transfiere entonces al autoclave 1 en el cual el H_2SiF_6 se separa en SiF_4 y HF. El SiF_4 se separa en forma de vapor, mientras que el HF se separa en forma de una fase acuosa. La fase acuosa contiene todavía H_2SiF_6 sin separar e impurezas involátiles.
10. En un ensayo discontinuo efectuado en un autoclave calentado a 183°C , a presión constante y a una temperatura del calderín del autoclave que incrementa hasta 215°C , resultó posible soplar, por ejemplo, 20,55 kg de H_2SiF_6 al 39,4 %, 10,32 kg de gas con la composición: 5,05 kg de H_2O ; 5,02 kg de SiF_4 y 0,25 kg de HF. En el calderín quedó una solución acuosa (un total de 10,22 kg) conteniendo 1,67 kg de HF y 0,95 kg de H_2SiF_6 .
15. Después de la adición de agua, la fase que contiene SiF_4 se hidroliza entonces a SiO_2 y H_2SiF_6 en el hidrolizador 2. El SiO_2 formado se separa en un filtro y la fase acuosa que contiene H_2SiF_6 9a se introduce a la columna de destilación 6.
20. El líquido 13 que contiene HF procedente del autoclave se destila en la columna 4, obteniéndose un azeotropo
25. 30.

419192

- 8 -



- HF-agua (35 a 39 % de HF) en la parte media de la columna y agua en la parte superior de la misma, mientras que en el calderín de la columna quedan las impurezas y el H_2SiF_6 residual. La fase acuosa procedente del tratamiento en el autoclave que, además de 7,6 kg de H_2O , contiene 1,67 kg de HF y 0,95 kg de H_2SiF_6 , se destila en la columna 4 a una presión de 50 mm de Hg. Fué posible separar 3,89 kg de un HF al 35 %, mientras que el producto del calderín tenía la siguiente composición una vez completada la destilación: 1,25 kg de H_2O , 0,95 kg de H_2SiF_6 y 0,31 kg de HF.
- El líquido del calderín se recicla entonces a la columna de destilación 6, opcionalmente a través de una etapa de purificación 5 para separar las impurezas 10, en particular ácido fosfórico.
- En la versión mostrada en la figura 2, la solución 9 que contiene H_2SiF_6 a procesar se hidroliza inicialmente en el hidrolizador 2 con el vapor que contiene SiF_4 procedente del autoclave 1, en SiO_2 sólido y una solución que contiene H_2SiF_6 . El SiO_2 se separa en el filtro 3 y la solución resultante se separa, en el autoclave, en SiF_4 y una solución acuosa que contiene esencialmente HF. Esta solución 13 se separa entonces en una columna de separación 4a, en una mezcla HF/ H_2O 13a y en una fase de calderín 9a que contiene todavía esencialmente H_2SiF_6 que no fué separado en el autoclave 1.
- La mezcla HF/vapor de agua 13a que sale de la columna de separación 4a se trata entonces con NaF sólido 15 en 7, con preferencia en forma de un lecho fluidificado, para separar el HF de la mezcla HF/vapor de agua en forma de H_2HF_2 14. El hidrógeno fluoruro de sodio se separa entonces termicamente, en un calentador 8, en HF al 100 % 11a y NaF 15.



5. El proceso según la invención no está limitado a las dos versiones anteriormente descritas. De este modo, pueden emplearse otros procesos para procesar el azeotropo HF o para procesar adicionalmente el vapor de SiF₄. Los procedimientos de este tipo ya han sido descritos repetidamente y no forman parte alguna de la invención.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 48 149.8 de 30 de septiembre de 1.972,
15. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE PROCESADO DE UN ACIDO FLUOSILICICO ACUOSO PARA PRODUCIR FLUORURO DE HIDROGENO Y TETRAFLUORURO DE SILICIO; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1.- Procedimiento de procesado de un ácido fluosilícico acuoso para producir fluoruro de hidrógeno y tetrafluoruro de silicio, caracterizado porque una solución acuosa de ácido fluosilícico se separa, a una temperatura y presión elevadas, en una fase acuosa que contiene fluoruro de hidrógeno y una fase gaseosa que contiene esencialmente tetrafluoruro de silicio.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa que contiene fluoruro de hidró-



419192

- 10 -



geno se concentra por destilación a presión atmosférica o reducida, para producir ácido fluorhídrico, permaneciendo en el residuo las fracciones residuales de ácido fluosilícico.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la destilación se efectúa a una presión de 50 a 300 mm de Hg.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la separación del ácido fluosilícico en tetrafluoruro de silicio y solución de fluoruro de hidrógeno, se efectúa a una presión de 3 a 80 atmósferas.

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como solución de partida se emplea un ácido fluosilícico acuoso que contiene de 20 a 45 % en peso de H_2SiF_6 .

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido fluosilícico se concentra por destilación antes del procesado.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido fluosilícico se concentra por destilación a presión reducida.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la destilación se efectúa bajo una presión reducida de 50 a 400 mm de Hg.

25. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tetrafluoruro de silicio se hidroliza a ácido silícico.

30. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tetrafluoruro de silicio se hidroliza en medio acuoso, se filtra el SiO_2 y la

419192



solución se recicla al proceso con el ácido fluosilícico presente en la misma.

5. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la solución de partida que contiene ácido fluosilícico, se hidroliza inicialmente con el tetrafluoruro de silicio en presencia de agua y la solución residual que contiene ácido fluosilícico se separa en tetrafluoruro de silicio y una fase acuosa que contiene fluoruro de hidrógeno, después de la separación del SiO_2 .

10. 12.- Procedimiento de procesado de un ácido fluosilícico acuoso para producir fluoruro de hidrógeno y tetrafluoruro de silicio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos.

15. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 SET. 1973

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ACEVEDO Y C^{DA}
p. p. Firmados L. Góme Fernández



419192

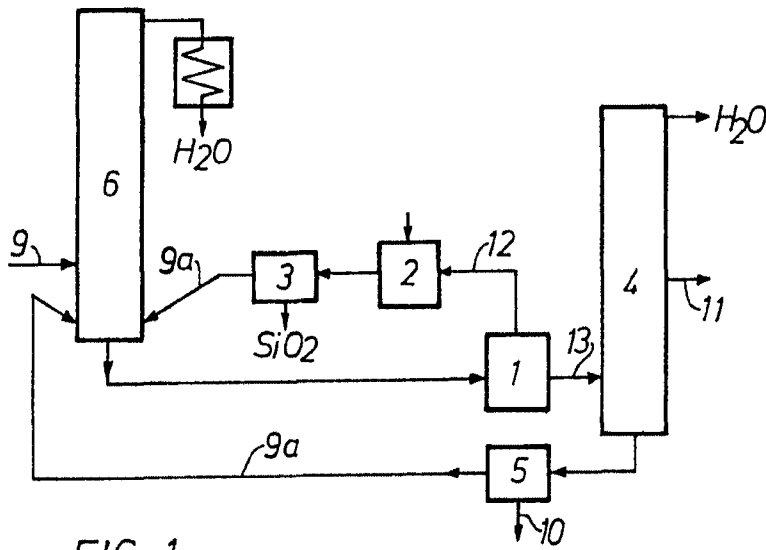


FIG. 1

ESCUELA
NACIONAL

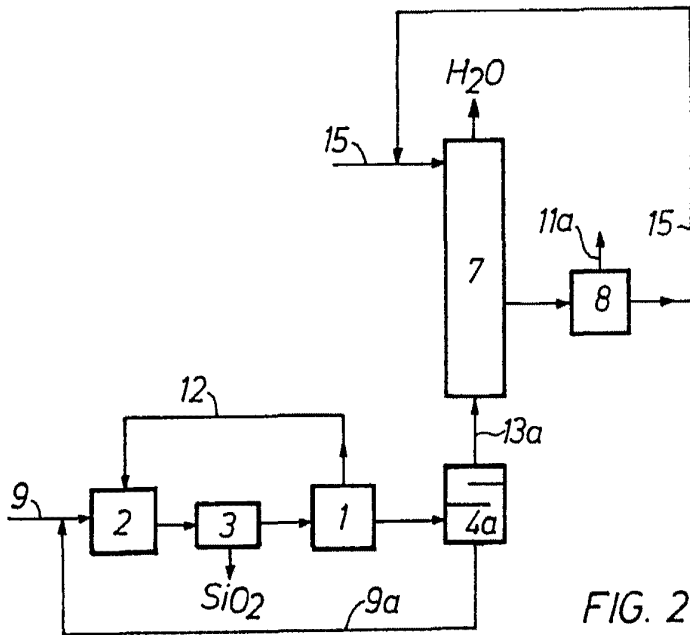


FIG. 2

29 SET. 1923

M. J. J. GOMEZ TORRES Y MUDET
Por P. Firmado: L. Gaito Fernández