



ES	(1)	452056	A1
	(2)		
		FECHA DE PRESENTACION	
		1 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 25 43 965.0	2.10.75	República Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COIB	

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO FLUORHIDRICO CONCENTRADO, ALTAMENTE PURO.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Werner Schabacher. y Bernhard Spreckelmeyer.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de ácido fluorhídrico concentrado, altamente puro, especialmente a la purificación de los gases en bruto de hidrógeno fluorado obtenidos en la reacción de fluorita con ácido sulfúrico.

Los productos de partida empleados son, por ejemplo, fluorita de grado ácido conteniendo $\geq 97\%$ de CaF_2 y el ácido de carga que contiene agua y HF con un contenido en H_2SO_4 de aproximadamente un 90% que se obtiene durante la purificación de los gases crudos. Los gases de HF crudos que salen del sistema de reacción a temperaturas de 200°C contienen como impurezas ante todo agua, ácido sulfúrico, dióxido sulfúrico, tetrafluoruro de silicio, gases inertes y fracciones de polvo, por ejemplo, CaSO_4 y CaF_2 . Las fracciones de polvo pueden ser superiores a lo normal cuando los reactantes no se combinan en forma fría, sino, por el contrario, fluorita caliente se hace reaccionar a una temperatura de aproximadamente 500°C con ácido de carga caliente con una temperatura de aproximadamente 100°C . (por ejemplo, según la publicación alemana DAS 2 103 338).

En la publicación alemana DOS 2 209 900 se describe un procedimiento para purificar y condensar los gases de reacción en la producción de ácido fluorhídrico. En este procedimiento, los gases que salen del sistema de reacción con una temperatura de 200°C se someten en una primera etapa a un lavado en contracorriente con H_2SO_4 concentrado calentado a una temperatura de 50 a 120°C y a continuación se enfría a una temperatura entre 60 y 130°C .

En una forma de ejecución preferente de este procedimiento conocido el lavado de H_2SO_4 preliminar se efectúa en un lavado en contracorriente de dos etapas (véase Figura 1).

En el primer lavador preliminar (1), el ácido que sale del segundo lavador (2) se recircula por bombeo sin ser enfriado, de manera que adquiere una temperatura entre 100 y 140°C, el gas que sale del lavador (1) una temperatura de 90 a 160°C. El H₂SO₄ (6) concentrado ligeramente impuro que sale del lavador de gas residual detrás de las etapas de condensación entra en el segundo lavador preliminar (2) donde se recircula por bombeo a través de un refrigerador de agua (2b) enfriándose el ácido a una temperatura entre 40 y 70°C. Del segundo lavador previo (2) sale el HF entonces a temperaturas de 50-90°C. Los lavadores de H₂SO₄ preliminares (1,2) están seguidos de un primer refrigerador de agua indirecto (14), un lavador de HF directo para la ulterior purificación y preenfriamiento de los gases de HF. La condensación a continuación se efectúa en un segundo refrigerador de agua y ulteriores refrigeradores de salmuera. Los gases conteniendo HF y SiF₄, que salen de las etapas de condensación son ulteriormente purificados con ácido sulfúrico concentrado en un lavador de gas residual, seguido de un ulterior procesamiento en forma de H₂SiF₆. El lavador de HF se compone de una etapa de enfriamiento directa de HF, que se alimenta con HF líquido de las etapas de condensación, de manera que todo el HF líquido introducido sea justamente evaporado.

El ácido de lavado (1a), que sale de los lavadores previos de H₂SO₄, se reúne con los condensados del primer refrigerador de H₂O indirecto y del lavador de HF, se mezcla con oleum y se alimenta como ácido de carga al horno de reacción.

En este procedimiento según la publicación alemana DOS 2 209 960 se obtiene un HF concentrado con una pureza de un 99,95 %, que aún contiene hasta un 0,001 % de H₂SO₄.

Tanto por razones del control de la polución como tam-

bién por el valor potencial de los productos finales, existe un interés en una ulterior mejora del procedimiento con vistas a obtener un producto final más puro y gases de salida cargados en menor grado con gases reactivos.

5 Un parámetro crítico de este procedimiento anteriormente descrito es el contenido en agua del ácido sulfúrico y en los gases de reacción:

10 En la reacción de fluorita con ácido sulfúrico es necesario, para asegurar una reacción llana, mantener cierto contenido de agua en el ácido de carga. La reacción del ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico con las impurezas que contienen oxígeno de la fluorita (por ejemplo, SiO_2 , Fe_2O_3 , CaCO_3) da origen a la formación de más agua, de manera que los gases de HF crudos formados entran en la primera etapa de purificación con distintos
15 contenidos en agua, dependiendo de la calidad de la fluorita. Con bajos contenidos de agua en el gas de HF crudo, el contenido de agua del ácido de lavado del lavador preliminar de H_2SO_4 baja de tal manera que el gas que sale del lavador preliminar de H_2SO_4 arrastra aún cantidades considerables de H_2SO_4 , que ya no se pueden retirar totalmente del lavador de HF.
20

Otro parámetro crítico es el hecho de que el CaSO_4 cristaliza gradualmente en los cuerpos de carga de la primera parte del lavador de H_2SO_4 . Esto conduce finalmente a una parada de la instalación y a los necesarios trabajos de reparación para
25 sustituir los cuerpos de carga.

Se ha descubierto ahora que se pueden evitar las dificultades descritas si, en primer lugar, en lugar de la cantidad total del ácido sulfúrico (ácido de lavado del lavador de gas residual), introducido en contracorriente en el lavador preliminar 1 a través del prelavador 2, el ácido se distribuye anterior
30

mente entre ambos lavadores preliminares y, en segundo lugar, si la cantidad de oleum necesaria para el ajuste del ácido de carga no se introduce en su totalidad primeramente a los ácidos de lavado reunidos con los condensados de la etapa siguiente del lavado previo de H_2SO_4 , sino en porciones se agrega ya al circuito de lavado del primer lavador previo de H_2SO_4 .

Mediante estas medidas se logra que se eleve el contenido en agua en el segundo lavador previo, de manera que se obtenga un fluoruro hidrogenado con un contenido muy bajo en H_2SO_4 . Al mismo tiempo, se reduce el contenido en agua en el primer lavador previo.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que mediante este método se evita ampliamente la cristalización del sulfato de calcio.

Se obtienen condiciones óptimas si la distribución del oleum y del ácido sulfúrico en los lavadores previos se efectúa, de manera que el contenido en agua en los ácidos de lavado de ambos lavadores previos se mantiene en la zona de, en cada caso, un 6-10 % en peso.

El lavador de ácido sulfúrico preliminar es seguido entonces, en forma conocida, por lavadores de HF, refrigeradores de agua y refrigeradores de salmuera para la condensación de los gases purificados. Los gases residuales (gases inertes que contienen sustancialmente SiF_4 que aún contienen reducidas cantidades de HF) son lavados con ácido sulfúrico concentrado y ulteriormente procesados en forma de H_2SiF_6 .

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido fluorhídrico concentrado altamente puro por purificación de gases de HF crudos obtenidos de la reacción de fluorita con ácido sulfúrico en como míni-

mo dos etapas preliminares de lavado de H_2SO_4 , seguido de un lavado de HF, refrigeradores de agua, como mínimo dos refrigeradores de salmuera y lavado de los gases residuales de H_2SO_4 a través del cual se conduce la cantidad total necesaria de ácido sulfúrico teniendo en consideración la cantidad de oleum adicionalmente agregada para la reacción con la fluorita, caracterizado porque este ácido sulfúrico se introduce subsecuentemente en los dos circuitos preliminares de lavado de H_2SO_4 junto con una parte de la cantidad de oleum necesaria para ajustar el ácido de carga en tales proporciones, de manera que el contenido en agua en cada uno de los dos circuitos de lavado se mantenga dentro del margen de un 6 a 10 % en peso.

Esto se realiza preferentemente introduciendo en el circuito de lavado del segundo lavador de H_2SO_4 aproximadamente un 25 a 75 %, preferentemente un 40 a 60 %, y en el circuito de lavado del primer lavador aproximadamente un 25 a 75 %, preferentemente aproximadamente un 40 a 60 % de la cantidad total del ácido sulfúrico empleado, mediante introducción del rebose del segundo lavador de H_2SO_4 en el circuito de lavado del primer lavador de H_2SO_4 y mediante introducción adicional en el circuito de lavado del primer lavador de H_2SO_4 aproximadamente un 25 a 100 %, preferentemente un 50 a 75 % de la cantidad de oleum necesaria para ajustar el ácido de carga.

En los casos donde el contenido de agua de los gases crudos esté sometido a considerables fluctuaciones, el contenido en agua de los ácidos de lavado se puede comprobar en intervalos regulares, por ejemplo, por horas, según la homogeneidad de la fluorita empleada, y regular la distribución del ácido en forma correspondiente.

El ácido sulfúrico empleado se introduce preferente-

mente en los lavadores preliminares en una proporción de aproximadamente 50 : 50 y el contenido de agua de los circuitos de lavado se regula mediante la cantidad de oleum introducida adicionalmente en el primer lavador.

5 Un fluoruro de hidrógeno con un contenido en H_2SO_4 muy bajo, en el orden de pocos ppm, se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, y adicionalmente se prolonga considerablemente la vida de servicio de la instalación. Por ejemplo, en una instalación operada de acuerdo con la presente invención, los materiales de carga en el lavador de H_2SO_4
10 no presentaron ningún signo de tenerse que recambiar después de una operación continua durante 6 meses.

El procedimiento de la presente invención se describe con más detalle a continuación haciéndose referencia a los dibujos
15 acompañantes, donde:

la Figura 1 muestra un diagrama de flujo que ilustra el procedimiento ya conocido; y

la Figura 2 es un diagrama de flujos que ilustra el proceso según la presente invención.

20 Las referencias empleadas designan funciones análogas para ambos procedimientos. En detalle significan:

- 1 primer lavador de ácido sulfúrico
- 1a ácido de lavado del primer lavador de H_2SO_4
- 2 segundo lavador de H_2SO_4
- 25 2a ácido de lavado del segundo lavador de H_2SO_4
- 2b refrigerador de agua para el ácido de lavado del segundo lavador de H_2SO_4
- 3 lavador de HF
- 3a condensado del lavador de HF
- 30 4 refrigerador de agua indirecto para los gases de HF purificados

- 5 refrigerador de salmuera
- 6 lavador de gas residual de H_2SO_4
- 7 ulterior procesamiento de H_2SiF_6
- 8 oleum
- 5 9 H_2SO_4 concentrado
- 10 ácido de carga
- 10a gases conteniendo HF que salen del ácido de carga
- 11 fluorita
- 12 horno de reacción
- 10 13 HF concentrado
- 14 refrigerador de agua indirecto para los gases de HF prepurifi
cados

El procedimiento según la invención se describe a continuación con más detalle haciendo referencia a la Figura 2;

- 15 Los gases crudos que salen del horno de reacción (12) con una temperatura de aproximadamente 150 a 250°C se liberan ampliamente de los compuestos pulverulentos ($CaSO_4$, CaF_2) y sustancialmente de los compuestos gaseosos no volátiles (H_2SO_4 , H_2O) en el primer lavador de ácido sulfúrico (1). El lavador
- 20 (1) es regado desde el receptor (1a) a través de un circuito operado por una bomba. En el segundo lavador de ácido sulfúrico (2), el ácido prepurificado se enfría ulteriormente a aproximadamente 50-110°C y se libera de las restantes partículas de polvo y otros compuestos gaseosos sustancialmente no volátiles.
- 25 El segundo lavador (2) es pulverizado desde el receptor (2a) a través de un circuito operado por una bomba. Para enfriar el ácido de lavado se ha incorporado en el circuito un refrigerador de agua (2b). Los gases así prepurificados entran entonces en el depósito para HF líquido (13) a través del lavador de HF
- 30 (3) después de condensar en un refrigerador de H_2O (4) y en dos

o más refrigeradores de salmuera (5). Los gases residuales que salen de las etapas de condensación (4,5) entran en la etapa de procesamiento ulterior a H_2SiF_6 (7) después de un lavado de los gases residuales de ácido sulfúrico (6).

5 El ácido que rebosa del receptor del segundo lavador de ácido sulfúrico (2a), junto con un 25 a 75 % de la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico concentrado (9), teniendo en consideración la cantidad del oleum utilizado adicionalmente, que llegan del lavador de gas residual (6) para la reacción (12)
10 con la fluorita (11) y un 25 a 100 % de la cantidad de oleum (8) necesaria para ajustar el contenido de agua del ácido de carga (10), se introducen en el receptor (1a) para el ácido de lavado del primer lavador de ácido sulfúrico (1).

15 El restante 25 a 75 % del ácido sulfúrico que viene del lavador de gas residual (6) se introduce en el receptor (2a) para el ácido de lavado del segundo lavador de ácido sulfúrico (2).

20 El ácido de carga (10) se ajusta con el rebose del receptor del primer lavador de ácido sulfúrico (1a) y con el condensado (3a) del lavador de HF (3) junto con el resto del oleum (8). Los gases conteniendo HF (10a) que salen son retornados al primer lavador de ácido sulfúrico (1).

25 El lavador de HF (3) se opera preferentemente con HF líquido (13) de manera que todo el HF empleado sea justamente evaporado.

La invención se describe a continuación en el siguiente ejemplo ilustrativo, donde todas las partes son en peso, a no ser que se indique otra cosa:

Ejemplo

Los gases crudos de HF, que contienen H_2O , SO_2 , SiF_4 , S y polvo (CaF_2 , $CaSO_4$) salen del horno de reacción (12) a una temperatura de $190^\circ C$ y entran en el primer lavador de ácido sulfúrico (1) que es pulverizado con ácido de lavado recirculado por una bomba desde el receptor (1a). El volúmen de los gases crudos es de aproximadamente $3800\ m^3/h$ y el de los líquidos de lavado de aproximadamente $10-20\ m^3/h$. En el primer lavador (1) se separan principalmente $CaSO_4$, en forma de polvo, gotas de H_2SO_4 y también vapores de SO_3 y H_2O . El gas de HF que entra entonces en el segundo lavador de H_2SO_4 (2) tiene una temperatura de $140^\circ C$. El segundo lavador de H_2SO_4 (2) es rociado con ácido de lavado recirculado por una bomba desde el receptor (2a) a través del refrigerador de agua (2b). El gas de HF sale del lavador a una temperatura de $90^\circ C$, y es alimentado al lavador de HF (3) para su ulterior purificación y enfriamiento y a continuación se condensa en distintas etapas.

50 % de la cantidad total del ácido sulfúrico empleado (98 % de H_2SO_4) se introduce en cada uno de los receptores de los lavadores (1a, 1b). El ácido sulfúrico se utilizó previamente para el lavado de los gases residuales (6) y, por lo tanto, ya contiene HF y tiene una temperatura de $35^\circ C$. Adicionalmente al 50 % del ácido sulfúrico el rebose del receptor del lavador (2a) y un 50 % de la cantidad total del oleum (8) (20 %) empleado se introducen en el receptor del lavador (1a).

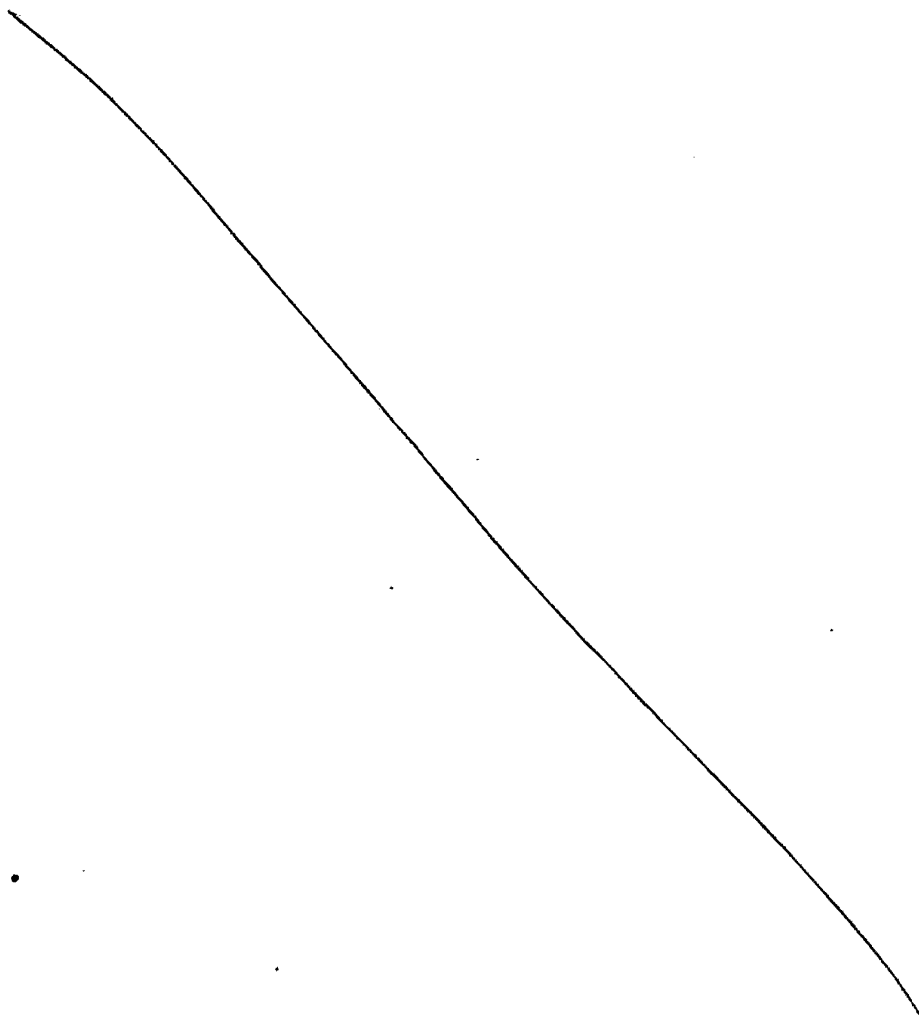
El ácido de carga se prepara en el recipiente mezclador (10) del rebose del receptor (1a), el condensado (3a) de (3) y del restante 50 % del oleum (8). El ácido de carga sale del horno a una temperatura de $120^\circ C$.

El contenido de agua en el primer lavador de H_2SO_4

(1a) es sustancialmente igual al contenido de agua en el ácido de lavado del segundo lavador de H_2SO_4 (2a) y asciende entre un 7 y 9 %. En el primer lavador de H_2SO_4 no se observan sedimentaciones de $CaSO_4$, tampoco después de operar durante varios meses.

5 El fluoruro de hidrógeno condensado contiene aproximadamente un 0,0005 % de H_2SO_4 .

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ácido fluorhídrico concentrado, altamente puro, caracterizado porque los gases de HF crudos, obtenidos de la reacción de fluorita con ácido sulfúrico se purifican en como mínimo dos etapas de lavado de H_2SO_4 preliminares, seguido de un lavado de HF, refrigeradores de agua y como mínimo dos refrigeradores de salmuera y un lavado de gas residual de H_2SO_4 , pasándose la cantidad total del ácido sulfúrico necesario para la reacción con la fluorita, incluyendo la cantidad de oleum adicionalmente empleada a través del lavado de gas residual de H_2SO_4 , introduciendo a continuación este ácido sulfúrico en las dos etapas de lavado de H_2SO_4 preliminares junto con una parte de la cantidad de oleum necesaria para ajustar el ácido de carga en tales proporciones, de manera que el contenido en agua en cada una de las dos etapas de lavado de H_2SO_4 preliminares se mantenga dentro del margen de un 6 al 10 % en peso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un 50 % de la cantidad total del ácido sulfúrico empleado se introduce en cada una de las etapas de lavado preliminares de ácido sulfúrico y porque el contenido de agua en los circuitos de lavado se ajusta mediante regulación de las proporciones introducidas en la primera etapa de lavado de H_2SO_4 de la cantidad de oleum necesaria para ajustar el ácido de carga.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ó 2, caracterizado porque el contenido de agua en las etapas de lavado de H_2SO_4 se comprueba en intervalos regulares y la adición del ácido a las etapas de lavado se regula en forma correspondiente.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque un 25 a 75 % de la cantidad

total del ácido sulfúrico se introduce en la segunda etapa de lavado preliminar de H_2SO_4 , introduciéndose un 25 a 75 % de la cantidad total del ácido sulfúrico en la primera etapa de lavado preliminar de H_2SO_4 , introduciendo un 25 a 100 % de la cantidad de oleum necesaria para ajustar el ácido de carga en la primera etapa de lavado preliminar de H_2SO_4 y porque el rebose de la segunda etapa de lavado preliminar de H_2SO_4 se introduce en la primera etapa de lavado preliminar de H_2SO_4 .

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque un 40 a 60 % de la cantidad total del ácido sulfúrico se introduce en cada una de las etapas de lavado de H_2SO_4 preliminares y porque un 50 a 75 % de la cantidad de oleum necesaria para ajustar el ácido de carga se introduce en la primera etapa de lavado preliminar de H_2SO_4 .

6.- Procedimiento para la obtención de ácido fluorhídrico concentrado, altamente puro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 OCT. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEI

Firmador L. Gósta Fernández



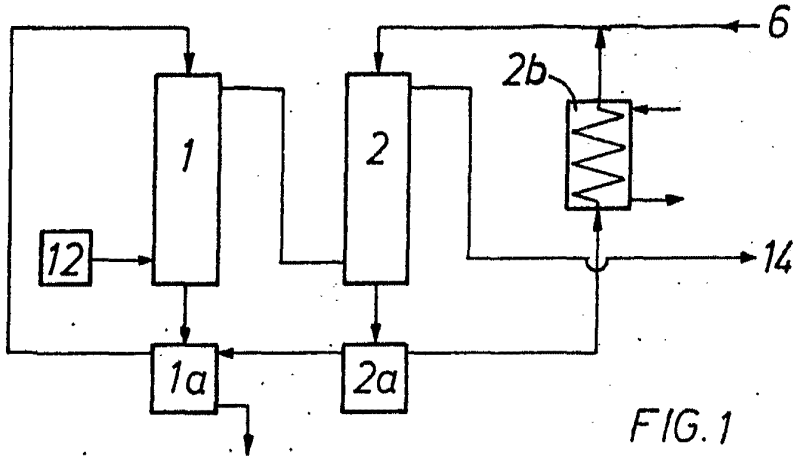


FIG. 1

ESCALA VARIABLE

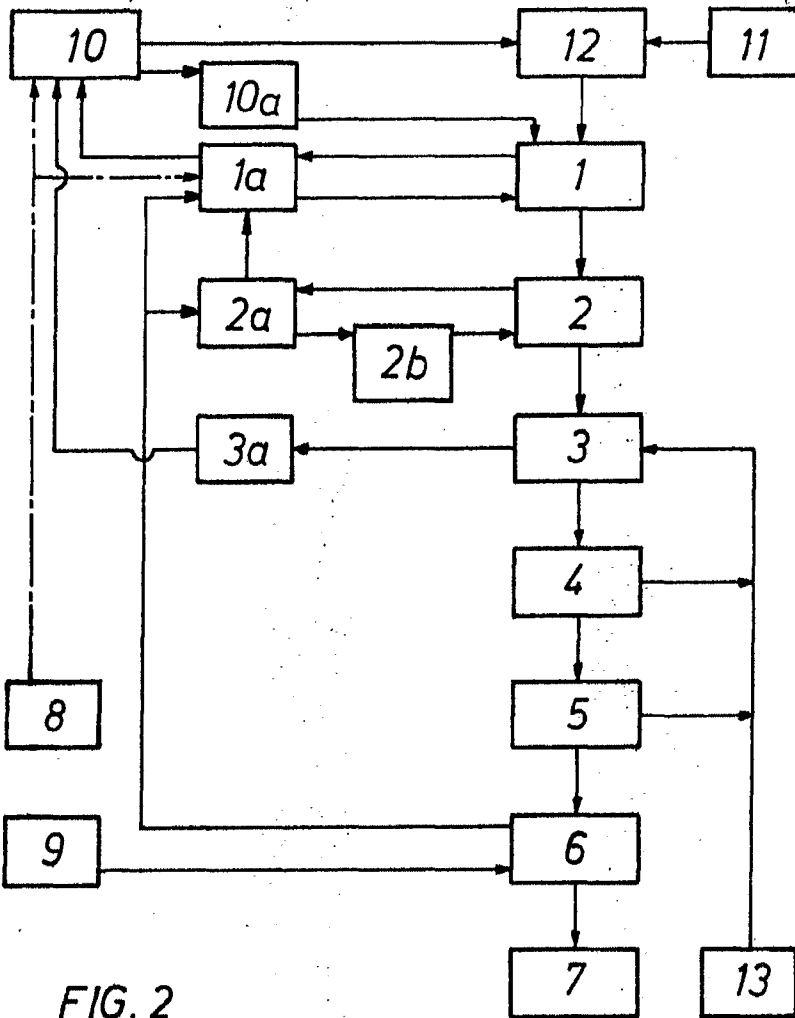


FIG. 2

1 OCT. 1974

Madrid
AGENCIA ESPAÑOLA DE PATENTES
EX. D. Donato L. Saco, Director

[Handwritten signature]