



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12i,7/22

Zgłoszono: 08.VII.1967 (P 121 602)

Pierwszeństwo: 08.VII.1966 Japonia

MKP C01b 7/22

Opublikowano: 5.X.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Hiroshi Aiso, Shunichi Nomura, Toshinobu Takeuchi

Właściciel patentu: Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha, Osaka (Japonia)

Ciągły sposób wytwarzania fluorowodoru

1

Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu wytwarzania fluorowodoru przez reakcję fluorytu z kwasem siarkowym.

Znane jest wytwarzanie fluorowodoru przez reakcję fluorytu z kwasem siarkowym. Jednakże dotychczasowe metody wymagają dla reakcji stosunkowo długiego czasu i aparatury o dość dużych rozmiarach, jak piece obrotowe, a podczas reakcji tworzą się niepożądane twarde bryłki, zmniejszające przez to sprawność cieplną i wydajność aparatury. Aby zapobiec tworzeniu się twardych bryłek, według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.160.473 fluoryt kalcynowany w temperaturze 425—705°C poddaje się reakcji w piecach obrotowych z kwasem siarkowym, z wytworzeniem fluorowodoru. Jednakże niezbędne jest stosowanie aparatury o dużych rozmiarach nie tylko do reakcji, ale i do kalcynacji fluorytu, a do kalcynacji potrzebna jest duża ilość ciepła.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.207.579 podano, że mieszaninę fluorytu i kwasu siarkowego doprowadza się do złoża fluidalnego sporządzonego z rozdrobnionego siarczanu wapniowego w temperaturze 100—400°C w celu wytworzenia fluorowodoru. Zużycie aparatury, spowodowane gwałtownymi zderzeniami stałych cząstek fluidyzowanych, ogrzewanych do tak wysokich temperatur, jest znaczne, potrzebne są duże ilości ciepła do fluidyzacji cząstek, a następnie wyprodukowany gazowy fluorowódor za-

2

nieczyszcza się gorącym gazem z fluidyzacji, zwłaszcza dwutlenkiem węgla lub wodorem i drobnymi cząstkami stałymi towarzyszącymi gorącym gazom, powodując konieczność skomplikowanej procedury oczyszczania.

Celem wynalazku jest proces produkcji fluorowodoru przez reakcję fluorytu z kwasem siarkowym z dużą wydajnością cieplną i aparaturową, w aparaturze o znacznie mniejszej objętości, bez użycia tak wielkich ilości ciepła, jak w dotychczasowych procesach.

Sposobem według wynalazku reakcja fluorytu z kwasem siarkowym z wytworzeniem fluorowodoru przebiega w znacznie krótszym czasie, a powstający fluorowódor można łatwo oddzielić od siarczanu wapniowego, który tworzy się jako produkt uboczny.

Sposobem według wynalazku rozdrobniony fluoryt kontaktuje się w temperaturze 150—300°C z kwasem siarkowym przez doprowadzenie sposobem ciągłym podgrzanego rozdrobnionego fluorytu do strefy reakcyjnej i rozpylanie podgrzanego kwasu siarkowego w strefie reakcyjnej w ilości co najmniej stechiometrycznej, przy czym powstający fluorowódor oddziela się od razu od siarczanu wapniowego.

W wymienionych warunkach reakcja między kwasem siarkowym i fluorytem, ma przebieg natychmiastowy i wybuchowy przy czym powstają ogromne ilości fluorowodoru gazowego, a fluoryt

miesza się dokładnie z kwasem siarkowym, zaś wytworzony siarczan wapniowy krystalizuje w postaci suchych porowatych ziarn. W związku z takim przebiegiem procesu możliwe jest wyprodukowanie fluorowodoru, nie zanieczyszczonego ubocznie powstającym pyłem siarczanu wapniowego, w małej aparaturze w ciągu krótkiego czasu, z dużą wydajnością cieplną. W sposobie według wynalazku reakcja między fluorytem i kwasem siarkowym następuje więc natychmiast i zasadniczo zostaje zakończona w ciągu 60 sekund, na ogół jednak w ciągu 30 sekund. Fluorowodór tworzy się przy tym w ilości prawie teoretycznej.

Rozdrobniony fluoryt powinien mieć minimalne wymiary cząstek. Na ogół można stosować cząstki o średnicy oczek 0,437 mm przechodzące przez sito Tylera o 20 oczkach na cal, jednak pożądane są wymiary cząstek przechodzących przez sito o średnicy oczek 0,0533 mm (sito Tylera o 200 oczkach/cal). Według wynalazku fluoryt i kwas siarkowy kolejno podgrzewa się przed wprowadzeniem do strefy reakcyjnej, gdzie temperatury podgrzewania ustala się tak, aby temperatura reakcji przy kontakcie reagentów osiągnęła 150—300°C. Na ogół pożądane jest podgrzewanie fluorytu do temperatury 300—420°C, korzystnie 340—400°C, a kwasu siarkowego do temperatury 80—150°C, korzystnie 100—120°C. Ilość kwasu siarkowego powinna być co najmniej stechiometryczna w stosunku do fluorytu. Na ogół stosuje się nadmiar kwasu poniżej 20%.

Kwas siarkowy o stężeniu około 95—100%, najlepiej 98—100%, rozpyla się w strefie reakcyjnej w celu skontaktowania go z rozdrobnionym fluorytem, który wprowadza się w sposób ciągły do strefy reakcyjnej w ilości z góry określonej. Korzystne jest przy tym rozpylanie lub natryskiwanie kwasu siarkowego nad ciągle przepływającym rozdrobnionym fluorytem. Kierunek i szybkość rozpylania kwasu siarkowego można dowolnie dobierać w zależności od wymiaru cząstek, prędkości zasilania fluorytem, kształtu i rozmiaru stosowanego reaktora oraz od innych czynników.

Temperatura reakcji powinna wynosić 150—300°C, najlepiej 200—300°C. Taką temperaturę reakcji najlepiej uzyskuje się przez podgrzewanie fluorytu i kwasu siarkowego, lecz w razie potrzeby strefę reakcyjną można ogrzewać pośrednio np. gorącymi gazami lub elektrycznie.

Wynalazek ilustruje przykładowo rysunek na którym fig. 1 przedstawia schemat urządzenia, fig. 2 — powiększoną część reaktora zastosowanego w aparaturze przedstawionej na fig. 1. Fig. 3 — przekrój odmiany reaktora, fig. 4 — przekrój poprzeczny reaktora przedstawionego na fig. 3, fig. 5 — przekrój innej odmiany reaktora.

Fluoryt ładuje się sposobem ciągłym z leja zasilającego 1 do dozownika ślimakowego 2 zaopatrzonego w płaszcz 3, przez który cyrkulują gorące gazy, wchodzące przez przewód 4 a odprowadzane przez przewód 5. Fluoryt załadowany do przenośnika ślimakowego 2 jest podgrzewany gorącymi gazami do z góry ustalonej temperatury rzędu 300—420°C i dostarczany sposobem ciągłym z

kontrolowaną szybkością do reaktora 6 zaopatrzonego w dyszę 7 do rozpylania ciekłego kwasu siarkowego i wykonanego z materiału odpornego na fluorowodór i kwas siarkowy. Kwas siarkowy jest wprowadzany do dyszy 7 przez przewód 8 zaopatrzonego w pompę 9 i podgrzewacz 10, w którym jest podgrzewany do z góry ustalonej temperatury, 80 do 150°C, i wtryskiwany z dyszy 7 do reaktora 6.

Fluoryt ładowany sposobem ciągłym do strefy reakcyjnej styka się z rozpylanym kwasem siarkowym. Dzięki podgrzewaniu fluorytu i kwasu siarkowego do z góry ustalonych temperatur, temperatura mieszaniny reakcyjnej dochodzi do 150—300°C a więc do temperatury odpowiedniej do reakcji. Jednakże, w razie potrzeby, możliwe jest także ogrzewanie mieszaniny przez doprowadzenie gorącego gazu do płaszcza 11 w reaktorze 6 przez przewód 12 i odprowadzenie go przez przewód 13. Fluoryt reaguje natychmiast z kwasem siarkowym z wytwarzaniem fluorowodoru gazowego i stałego siarczanu wapniowego. Wytwarzany gazowy fluorowodór przyspiesza jednorodne mieszanie rozdrobnionego fluorytu z kwasem siarkowym, przy czym reakcja przebiega gwałtownie i może zostać zakończona w czasie krótszym od 60 sekund. Wyprodukowany siarczan wapniowy krystalizuje przy tym lub została się natychmiast z wytworzeniem suchych porowatych ziaren, a nie twardych bryłek. Powstające: fluorowodór gazowy i ziarna przesyła się do separatora 14 zaopatrzonego w płaszcz grzejny 15.

Fluorowodór gazowy odprowadza się przewodem 16 zaopatrzonym w pompę 17, a ziarna siarczanu wapniowego spadają do separatora pod własnym ciężarem. Podczas spadania ziarna są ogrzewane gorącymi gazami przepływającymi przez płaszcz 15 a zawarty w nich resztkowy fluorowodór zostaje wydzielony i odprowadzony przewodem 16. Spadające ziarna są przenoszone do przenośnika ślimakowego 18, a resztkowy fluorowodór zawarty w nich zostaje całkowicie usunięty przewodem 19 za pomocą pompy 20 i wprowadzony do separatora 14 w celu przyspieszenia usuwania resztkowego fluorowodoru zawartego w ziarnach spadających do separatora. Siarczan wapniowy wolny od fluorowodoru odprowadza się z przenośnika 18.

Na fig. 3 i fig. 5 reaktor i separator są połączone w jedno urządzenie. Na fig. 3 i fig. 4 kwas siarkowy podgrzany w takim samym urządzeniu jak na fig. 1 wprowadza się przez przewód 21 do pierścieniowej rury 22. Pierścieniowa rura 22 zainstalowana w górnej części reaktora 23 zaopatrzonego jest w liczne dysze 24 do wtryskiwania kwasu siarkowego odśrodkowo i dośrodkowo. Rozdrobniony fluoryt wprowadza się w sposób ciągły przez taki sam jak na fig. 1 przenośnik ślimakowy i podgrzewacz (nie pokazany na rysunku) w ilościach kontrolowanych ze zsypu 25 przez pierścieniową rurę 22 do reaktora 23, otoczonego płaszczem grzejnym 26. Rozdrobniony fluoryt styka się z rozpylonym kwasem siarkowym i następuje gwałtowna reakcja. Wytworzony fluorowodór odprowadza się poprzez przewód 27 z pompą (nie

pokazana na rysunku). Zestalone ziarna siarczanu wapnia spadają w reaktorze 23 pod własnym ciężarem do separatora 28 otoczonego płaszczem grzejnym 29 i po odzyskaniu reszkowego fluorowodoru są odprowadzane przenośnikiem ślimakowym (nie pokazanym na rysunku), takim samym jak na fig. 1.

Urządzenie przedstawione na fig. 5 jest tak skonstruowane, że kwas siarkowy podgrzany w taki sam sposób jak wynika ze schematu na fig. 1 rozpyla się ośrodkowo z dyszy 30 do reaktora 31, przy czym podgrzany fluoryt zostaje zassany ze zsypu 32 ilościowo do reaktora 31. Fluoryt styka się z rozpylanym kwasem siarkowym i następuje gwałtowna reakcja, taka sama jak w procesie wynikającym ze schematu na fig. 1. Tak wytworzony fluorowódor jest odprowadzany przewodem 33, a otrzymany ubocznie siarczan wapnia spada do separatora 34, skąd odprowadza się go przenośnikiem ślimakowym (nie pokazanym na rysunku). Reaktor 31 i separator 34 są otoczone płaszczami grzejnymi 35 i 36.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady.

Przykład I. Proces prowadzono w urządzeniu przedstawionym na fig. 1. Fluoryt rozdrobniony o zawartości 98% CaF_2 i zawierający 95% ziarn przechodzących przez sito Tylera o 200 oczkach/cal doprowadzono do przenośnika ślimakowego, podgrzewanego do temperatury 330°C a następnie w regularnych ilościach 60 kg/godzinę do reaktora ze stali nierdzewnej o średnicy 30 mm i długości 100 mm. 98% kwas siarkowy podgrzewany do temperatury 120°C rozpylano z dyszy do reaktora w regularnych ilościach 85 kg/godzinę. Fluoryt stykał się z rozpylanym kwasem siarkowym i temperatura mieszaniny wynosiła 230°C. Reakcja między fluorytem i kwasem siarkowym następowała natychmiast i wytwarzał się fluorowódor gazowy oraz zestalone ziarna siarczanu wapniowego. Powstające fluorowódor i siarczan wapniowy wprowadzano do separatora o średnicy 1 m i wysokości 3 m, ogrzanego do temperatury około

200°C. Fluorowódor gazowy był odprowadzany z separatora w ilości 30,1 kg/godzinę. Czystość surowego fluorowodoru wynosiła 98%, a konwersja CaF_2 96,0% siarczan wapniowy pozbawiony fluorowodoru był wyładowywany z separatora za pomocą przenośnika.

Przykład II. W taki sam sposób jak w przykładzie I zmielony fluoryt w ilości 60 kg/godzinę podgrzany do 370°C był doprowadzony do reaktora, gdzie doprowadzano 83 kg/godzinę rozpylonego kwasu siarkowego podgrzanego do temperatury 105°C. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 250°C. Otrzymano 30,3 kg fluorowodoru na godzinę. Czystość surowego fluorowodoru wynosiła 97,0%, a konwersja CaF_2 95,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania fluorowodoru z rozdrobnionego fluorytu i kwasu siarkowego stosowanego w ilości co najmniej stechiometrycznej w stosunku do fluorytu, w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że rozdrobniony i ogrzany fluoryt doprowadza się do zetknięcia, w temperaturze 150—300°C, korzystnie 200—300°C, z podgrzanym i rozpylanym w strefie reakcyjnej kwasem siarkowym, po czym produkty reakcji w postaci fluorowodoru i siarczanu wapniowego oddziela się w separatorze i odprowadza oddzielnie z układu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fluoryt podgrzewa się do temperatury 300—420°C, korzystnie 340—400°C a kwas siarkowy do temperatury 80—150°C, korzystnie 100—120°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozdrobniony fluoryt o ziarnach przechodzących przez sito Tylera o 20 oczkach/cal korzystnie o 200 oczkach na cal.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że resztki fluorowodoru zawarte w wytworzonych ziarnach siarczanu wapniowego, oddziela się podczas spadania ich pod własnym ciężarem w separatorze i odprowadza z głównym strumieniem fluorowodoru.

