



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106660791 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201580034626.7

(22)申请日 2015.07.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106660791 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据
2014-143222 2014.07.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/069127 2015.07.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/006527 JA 2016.01.14

(73)专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 笹谷新 木下聪之 吉村俊和
田渊昭一 井本匡美

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 王磊

(51)Int.Cl.
C01B 7/19(2006.01)

(56)对比文件
JP 昭46-5571 B1,1971.02.12,
CN 102471059 A,2012.05.23,
CN 85104494 A,1986.12.10,
CN 102026912 A,2011.04.20,
JP 昭42-652 B1,1967.01.16,
审查员 强婧

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

氟化氢的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种通过在氟化氢的整个制造过程中抑制黏糊的发生来减少附着、提高传热性、通过在低温使其反应来实现高能效、低腐蚀性的新的氟化氢制造方法。该方法是使氟化钙与硫酸发生反应来制造氟化氢的方法,包括:(a)向氟化钙颗粒中,以相对于1mol的氟化钙为0.002~1mol/min的流量供给硫酸,直至硫酸/氟化钙的摩尔比为0.9~1.1的量,并且以使包含氟化钙颗粒和硫酸的混合物实质上维持粉粒体的方式,使氟化钙与硫酸混合并反应,得到氟化氢的工序。

1. 一种制造氟化氢的方法,其特征在于:

其是使氟化钙与硫酸发生反应来制造氟化氢的方法,包括以下工序:

(a) 向氟化钙颗粒中,以相对于1mol的氟化钙为0.002~0.07mol/min的流量供给硫酸,直至硫酸/氟化钙的摩尔比为0.9~1.1的量,并且以使包含氟化钙颗粒和硫酸的混合物实质上维持粉粒体的方式,使氟化钙与硫酸混合并反应,得到氟化氢的工序,

其中,混合物实质上维持粉粒体是指,供给的硫酸和/或所述反应生成的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗,其结果是,混合物不成为浆料状或糊状,即不发生黏糊。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:

在工序(a)中,使用混合开始1分钟后的混合到达度为0.1以上的装置进行混合,所述混合到达度是依照日本粉体工业技术协会APPIE的标准SAP16-13测定得到的值。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:

工序(a)在0~500℃的温度进行。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:

氟化钙颗粒的比表面积为 $0.5\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:

在工序(a)中,硫酸的供给结束后,继续混合至氟化钙与硫酸的反应完成。

6. 一种制造氟化氢的方法,其特征在于:

其是使氟化钙与硫酸发生反应来制造氟化氢的方法,包括以下工序:

(b) 向氟化钙颗粒中,以相对于1mol的氟化钙为0.002~0.07mol/min的流量供给硫酸,直至硫酸/氟化钙的摩尔比为0.9~1.1的量,并且以使包含氟化钙颗粒和硫酸的混合物实质上维持粉粒体的方式,使氟化钙与硫酸混合并反应,得到中间生成混合物和氟化氢的工序,其中,混合物实质上维持粉粒体是指,供给的硫酸和/或所述反应生成的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗,其结果是,混合物不成为浆料状或糊状,即不发生黏糊;和

(c) 使该中间生成混合物在比工序(b)高温的条件下混合并反应,得到氟化氢的工序。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于:

在工序(b)中,使用混合开始1分钟后的混合到达度为0.1以上的装置进行混合,所述混合到达度是依照日本粉体工业技术协会APPIE的标准SAP16-13测定得到的值。

8. 如权利要求6或7所述的方法,其特征在于:

工序(b)在0~170℃的温度进行。

9. 如权利要求6或7所述的方法,其特征在于:

工序(c)在80~500℃的温度进行。

10. 如权利要求6或7所述的方法,其特征在于:

氟化钙颗粒的比表面积为 $0.5\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 。

氟化氢的制造方法

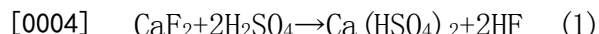
技术领域

[0001] 本发明涉及氟化氢的制造方法,更详细地说,涉及通过使氟化钙颗粒与硫酸发生反应来制造氟化氢的方法。

背景技术

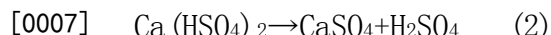
[0002] 氟化氢(HF)的工业上的制造方法,一般利用由萤石(CaF_2)和硫酸(H_2SO_4)生成氟化氢(HF)的反应(参照例如专利文献1~3)。这样的氟化氢的制造方法之中,已知有组合使用带有夹套的预反应器和外热式旋转窑、实施两阶段的反应工序的类型的方法。在这种类型的制造方法中,在预反应器和旋转窑中的各个反应工序中,已知发生3个反应(参照例如专利文献4和5)。以下,参照图1对于这样的现有的氟化氢的制造方法进行说明。

[0003] 首先,将萤石(CaF_2)与硫酸(H_2SO_4) (与发烟硫酸混合并预热至 100°C 的硫酸)以实质上等摩尔量分别供给到带有夹套的预反应器1 (例如2轴捏合机)中,将这些的固液混合物在大约 100°C 的加热下进行混炼。在这样的比较低温的条件下,主要发生以下式(1)所示的反应。



[0005] 在预反应器1的出口的 CaF_2 转化率能够达到 $40\sim 60\%$ 。由式(1)的反应生成的氟化氢(HF)主要包含在气相中,通过导管3被取出。含有作为中间产物的硫酸氢钙($\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$)的剩余的粘土状到粉粒状的反应混合物被移至外热式旋转窑5。

[0006] 在旋转窑5中一边使反应混合物转动并沿旋转轴方向前进一边加热升温。旋转窑5是通过使大约 500°C 的热风在夹套中流通来加热,反应混合物的温度在与预反应器1相连接的旋转窑5的入口处为大约 100°C ,向着位于其相反侧的旋转窑5的出口去而上升,最终在出口处为大约 300°C 。在这样的高温条件下,反应混合物中的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 通过以下的式(2)的反应发生分解。作为其结果,在式(1)的反应中一度消耗的 H_2SO_4 以液状物的形态再次出现,并且作为副产物生成固体状的石膏(CaSO_4)。



[0008] 通过式(2)的反应生成的 H_2SO_4 虽然会与反应混合物中存在的未反应的 CaF_2 反应,但在旋转窑5这样的高温条件下,不发生上述式(1)所示的反应,而主要发生以下的式(3)所示的反应。



[0010] 通过式(3)的反应生成的氟化氢(HF)包含在气相中,通过导管3被取出。残余的反应混合物主要含有副产物的石膏(CaSO_4),它从旋转窑5的出口被取出。

[0011] 如以上方式,通过预反应器和旋转窑的两阶段的反应工序,能够得到目标的氟化氢。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:美国专利第2932557号说明书

- [0015] 专利文献2:美国专利第3825655号说明书
- [0016] 专利文献3:日本特公平4-40282号公报
- [0017] 专利文献4:日本特开2002-316805号公报
- [0018] 专利文献5:日本特开2004-352517号公报
- [0019] 专利文献6:日本特开2005-132652号公报
- [0020] 专利文献7:日本特开2007-112683号公报
- [0021] 专利文献8:日本特开2011-11964号公报

发明内容

[0022] 发明所要解决的课题

[0023] 现有的氟化氢的制造方法中,一边将原料的萤石与硫酸分别供给到预反应器中,一边同时进行混合和反应。因此,在预反应器的内部,作为原料供给而来的液体的硫酸和固体的萤石、这些原料混合得到的浆料状的原料混合物以及因式(1)的反应的进度不同而成为糊状至粉粒状的反应混合物,在虽然是比较低的温度但也达到大约100℃的温度下混合存在(以下,将此称作“第一黏糊”)。由于在这样的温度条件下存在硫酸,所以存在使预反应器明显腐蚀的问题。而且,在这样的反应条件下,还会存在因反应物的固化的发展而引起装置阻塞的问题。

[0024] 从该预反应器取出的反应混合物一般为固体状,但移至旋转窑后由于式(2)的反应进行而再次成为糊状,在式(2)基础上式(3)的反应进行,最终成为粉体状。这种再次成为糊状的现象(以下,称为“第二黏糊”)是由于从低温条件移至高温条件时,式(2)的反应迅速发展产生大量的硫酸而发生的。

[0025] 黏糊(第一黏糊和第二黏糊)的发生从各种的观点出发都不优选。由于黏糊中含有大量的硫酸,腐蚀性高,作为其结果,存在腐蚀预反应器和旋转窑的问题。特别是,第二黏糊是在高温条件下含有大量硫酸,因此腐蚀性极高,导致旋转窑的显著腐蚀。另外,当发生黏糊时,还有糊状的反应混合物粘附在反应器的内壁面的问题。因此,装置需要使用高抗腐蚀性材料,装置维修周期也需要设置得较短。进一步,黏糊的粘附(或者结垢)还会引起反应器的传热效率降低或窑不能够稳定旋转(对于驱动部施加过负荷)的问题。因此,为了补偿传热效率的降低,需要更多的热能,能量损失大。

[0026] 为了防止或减少第二黏糊的发生,已进行了几种尝试(参照专利文献4、5和8)。其中,专利文献8公开了一种能够有效地防止第二黏糊发生的氟化氢的制造方法。专利文献8中记载了包括以下工序的方法:(a)使平均粒径1~40 μm 的氟化钙颗粒和硫酸,以硫酸/氟化钙的摩尔比为0.9~1.1的量,在0~70℃的温度混合并反应,得到固体状反应混合物的工序,以及(b)将该固体状反应混合物加热至100~200℃的温度使其反应,使氟化氢生成并从气相中得到的工序。通过使氟化钙颗粒的平均粒径为1~40 μm ,实施在0~70℃的温度下的工序(a)和在100~200℃的温度下的工序(b),能够防止在工序(b)中的第二黏糊的发生。

[0027] 本发明的目的在于提供一种在氟化氢的整个制造过程中抑制黏糊的发生、可以缓解硫酸导致的腐蚀问题且提高能效的新的氟化氢制造方法。

[0028] 用于解决课题的方法

[0029] 本发明的发明人对于氟化氢制造过程从根本上重新研究,注意到现有的方法都从将等摩尔量的氟化钙与硫酸混合出发。这样的氟化钙和硫酸的混合物一般来说是浆料状或糊状。由于该浆料状或糊状的混合物含有大量硫酸,所以从这样的混合物的状态出发来实施氟化氢的制造时,不能从根本上避开腐蚀的问题和堵塞(阻塞)的问题。另外,由于浆料状或糊状的混合物附着在反应器的内壁面(即,发生第一黏糊),会使反应器的传热效率降低,产生能量损失。本发明的发明人试图从根本改变这样的伴随第一黏糊发生的原料的混合方法。其结果是,本发明的发明人发现,向反应器供给的硫酸立即发生反应而被消耗,结果,通过使用使反应器内的混合物可以实质上维持粉粒体的混合方法,能够有效地防止黏糊的发生,从而完成了本发明。

[0030] 根据本发明的第一主旨,提供一种使氟化钙与硫酸反应来制造氟化氢的方法,其包括:

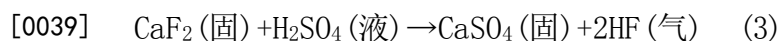
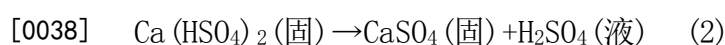
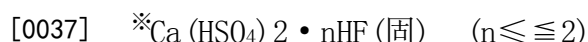
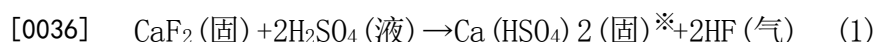
[0031] (a) 向氟化钙颗粒中,以相对于1mol的氟化钙为0.002~1mol/min的流量供给硫酸,直至硫酸/氟化钙的摩尔比为0.9~1.1的量,并且以使包含氟化钙颗粒和硫酸的混合物实质上维持粉粒体的方式,使氟化钙与硫酸混合并反应,得到氟化氢的工序。

[0032] 需要说明的是,在本发明中言及数值范围时,包括其下限值和上限值(以下相同)。

[0033] 从氟化钙与硫酸生成氟化氢的反应的整体可以使用以下的式(A)表示。



[0035] 本发明不受任何理论约束,但可以假定实际上发生了以下的基元反应。



[0040] 式(1)~(3)的反应都是吸热反应。在上述工序(a)中,可以认为依照温度条件不同,式(1)~(3)中的任意1个以上在进行。此时,通过将供给至氟化钙颗粒的硫酸的流量设定为相对于1mol的氟化钙为0.002~1mol/min,进行混合,能够使被供给的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗。因此,使混合物实质上维持为粉粒体变得容易,作为其结果,能够有效地抑制第一黏糊和第二黏糊的发生。因反应条件不同,在硫酸的供给结束后,可以进一步继续混合使反应完成。通过实施这样的工序(a),可以得到氟化氢和作为副产物的石膏。

[0041] 根据本发明的第二主旨,提供一种使氟化钙与硫酸反应来制造氟化氢的方法,其包括:

[0042] (b) 向氟化钙颗粒中,以相对于1mol的氟化钙为0.002~1mol/min的流量供给硫酸,直至硫酸/氟化钙的摩尔比为0.9~1.1的量,并且以使包含氟化钙颗粒和硫酸的混合物实质上维持粉粒体的方式,使氟化钙与硫酸混合并反应,得到中间生成混合物和氟化氢的工序;和

[0043] (c) 使该中间生成混合物在比工序(b)高温的条件下混合并反应,得到氟化氢的工序。

[0044] 上述式(1)的反应有在较低温度进行的倾向,另一方面,上述式(2)和(3)的反应是有在较高温进行的倾向的竞争反应,由于上述工序(b)在比工序(c)低温的条件下实施,所以可以认为主要发生上述的式(1)的反应。在工序(b)中,通过将供给至氟化钙颗粒的

硫酸的流量设定为相对于1mol的氟化钙为0.002~1mol/min进行混合,能够使被供给的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗。其结果,虽然因温度条件不同有所不同,但能够得到氟化氢以及几乎以等摩尔量含有生成的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 和未反应的 CaF_2 而成的中间生成混合物。这样,能够既使混合物实质上维持为粉粒体又使在工序(b)中的反应进行,能够有效抑制第一黏糊的发生。

[0045] 由于上述工序(c)是在比工序(b)高温的条件下实施,所以可以认为主要发生上述的式(2)和式(3)。通过式(2)的反应产生的硫酸依照式(3)立即与未反应的氟化钙反应而被消耗,其结果是,能够使混合物实质上维持为粉粒体。通过工序(c),可以得到氟化氢和作为副产物的石膏。这样,由于能够既使混合物实质上维持为粉粒体又使反应进行,所以能够有效地抑制第二黏糊的发生。

[0046] 另外,在本发明中“萤石”是指以氟化钙(CaF_2)为主要成分的矿石或矿物,可以是任意产地的产品。

[0047] 在本发明的氟化氢的制造方法中,在上述第一主旨和第二主旨的任一种中,被供给的硫酸和上述通过式(2)的反应生成的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗,因此能够缓解硫酸导致的腐蚀的问题。

[0048] 进一步,根据本发明的氟化氢的制造方法,如上所述,能够有效地防止黏糊(第一黏糊和第二黏糊)的发生,其结果是,能够降低黏糊的附着。所以,能够在实质上解决伴随第一黏糊和第二黏糊的发生的各种问题。例如,由于降低了黏糊的附着,能够提高反应装置的传热性,能够在比现有的方法低的温度实施反应。作为其结果,能够达到比现有的方法高的能效。

[0049] 为了实施本发明的氟化氢的制造方法所必要的热能,从工序(a)的温度条件或者工序(b)和(c)的温度条件也可以理解,比现有的氟化氢的制造方法所需要的热能小,是节能的。另外,本发明的氟化氢的制造方法与现有的方法相比较,由于能够降低能量损失,所以能够在比现有的方法短的时间内使反应完成。

[0050] 本发明的氟化氢的制造方法可以以连续式和间歇式的任意方式实施。

[0051] 发明的效果

[0052] 根据本发明,可以提供一种能够在整个过程中在实质上维持为粉粒体的同时实施反应、能够有效地防止黏糊(第一黏糊和第二黏糊)的发生的新的氟化氢制造方法。

附图说明

[0053] 图1是说明现有的氟化氢制造方法的示意图。

[0054] 图2是表示在本发明的方法中能够使用的连续式反应器的构成的一例的示意图。

具体实施方式

[0055] 以下,对于本发明的实施方式进行说明。本发明的方法可以以连续式和间歇式的任意方式实施,若无特别说明,以下的说明适用于连续式和间歇式的双方。

[0056] (实施方式1)

[0057] 本实施方式涉及本发明的第一主旨的氟化氢的制造方法。

[0058] 在本发明的方法中,作为氟化钙颗粒,能够使用任意的氟化钙源。需要说明的是,

在本发明中，“氟化钙颗粒”是指以氟化钙为主要成分的颗粒。氟化钙颗粒可以是例如萤石或以化学工艺等回收或合成的氟化钙颗粒（回收氟化钙颗粒），也可以经过提纯和/或粉碎等处理。作为氟化钙颗粒使用萤石的情况下，可以是任意产地的产品，可以是例如中国产、墨西哥产、南非产等。氟化钙颗粒只要是以氟化钙为主要成分即可，可以含有例如二氧化硅（ SiO_2 ）、碳酸钙（ CaCO_3 ）、磷（P）、砷（As）、氯化钙（ CaCl_2 ）等杂质。氟化钙颗粒的纯度没有特别限定，但优选为90重量%以上，更优选为95重量%以上。氟化钙颗粒在使用前可以进行干燥处理。

[0059] 上述的式(1)和式(3)的反应具有氟化钙颗粒的比表面积越大且/或粒径越小则反应速度越大的倾向。在本实施方式中，氟化钙颗粒的比表面积优选为 $0.5\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 。通过使比表面积在上述范围内，能够使混合物实质上维持为粉粒体变得容易，能够有效地防止第一黏糊和第二黏糊的发生。氟化钙颗粒的比表面积优选为 $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选为 $2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 。需要说明的是，在本说明书中，“比表面积”是指通过BET法求得的比表面积。将2种以上的氟化钙颗粒混合使用的情况下，各自的比表面积包含在 $0.5\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 的范围即可。

[0060] 作为硫酸，一般来说能够使用浓硫酸，例如大约98%以上的浓硫酸。然而，并不限定于此，可以使用例如，发烟硫酸（ SO_3 和 H_2SO_4 ）与水、三氧化硫（ SO_3 ）与水、发烟硫酸和三氧化硫（ SO_3 ）与水的组合调制硫酸。

[0061] 氟化钙颗粒和硫酸在提供给工序(a)前可以进行预热。预热温度能够基于所期望的反应条件进行适当调节，例如，可以设定为与在工序(a)使用的反应器的设定温度相同。氟化钙颗粒的预热温度与硫酸的预热温度可以相同，也可以不同。通过对氟化钙颗粒和硫酸进行预热，能够增大反应速度，促进硫酸的消耗。

[0062] 工序(a)

[0063] 向氟化钙颗粒一边供给硫酸，一边以使混合物实质上维持粉粒体的方式，使氟化钙颗粒与硫酸混合并反应。

[0064] 混合和反应优选在 $0\sim 500^\circ\text{C}$ 的温度下进行。通过使温度在 0°C 以上，能够使硫酸不冻结而维持液体状态。混合和反应优选在 80°C 以上进行。通过使温度在 80°C 以上，主要发生上述的式(3)所示的反应，能够不经由中间产物的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ ，而得到氟化氢和副产物的石膏。不过在工序(a)中，在式(3)的反应之外，也可以发生式(1)的反应，硫酸的一部分可以依照式(1)发生反应，生成氟化氢和作为中间产物的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 。生成的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 依照式(2)的反应发生分解，生成石膏和硫酸，通过式(2)的反应生成的硫酸立即依照式(3)反应，得到氟化氢和石膏。混合优选在 100°C 以上进行。在 100°C 以上，能够促进式(3)的反应。进一步优选混合在 170°C 以上进行。通过设为 170°C 以上，能够进一步促进式(3)的反应。另外，通过设为 500°C 以下，能够防止硫酸的热分解和蒸发。混合和反应更优选在 250°C 以下进行。通过在 250°C 以下，能够更有效地抑制硫酸的分解和装置的腐蚀。优选供给硫酸至硫酸/氟化钙的摩尔比成为 $0.9\sim 1.1$ 的量。由此，能够使实质上等摩尔量的氟化钙与硫酸反应，得到氟化氢和作为副产物的石膏。因氟化钙颗粒的杂质的种类不同，以补充杂质导致的硫酸的消耗为目的，可以将相当于消耗量的硫酸和/或 SO_3 过剩地投入。

[0065] 以连续式实施本实施方式所涉及的方法的情况下，上述的摩尔比为在反应器的出口达到的摩尔比。

[0066] 氟化钙颗粒与硫酸以使混合物实质上维持粉粒体的方式混合和反应。在本说明书

中,混合物“实质上为粉粒体”是指,供给的硫酸和 /或由式(2)的反应生成的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗,其结果是,混合物不成为浆料状或糊状,即意味着不发生黏糊(第一黏糊和第二黏糊)。需要说明的是,在本说明书中,“粉粒体”是指粒径为数 μm ~数十 μm 左右的粉体和粒径为数 mm 左右的粒体的混合物。

[0067] 判定混合物是否实质上维持为粉粒体的方法没有特别限定,能够依实施方式进行适当选择,例如能够通过(i)目测、(ii)混合所使用的搅拌机的扭矩和/或电流值的急剧的上升和/或摆动以及(iii)基于在工序(a)的一个时刻供给的硫酸的量求得的氟化氢的发生量的理论值与在该一个时刻产生的氟化氢的量的比较中的任意1个或者2个以上的组合进行判定。

[0068] 通过目测对于粉粒体的判定能够通过例如透过设置在反应器的观察窗观察反应器内的状态来进行。反应器内的混合物为粉粒体,该固体维持流动状态,且反应器的内壁面和搅拌叶片等没有产生附着物的情况下,能够判定混合物实质上维持为粉粒体。

[0069] 通过混合所使用的搅拌机的扭矩和/或电流值的急剧的上升和/或摆动对粉粒体的判定能够通过例如对搅拌机的扭矩和/或电流值进行监测来进行。对于搅拌机的详细情况参照后述。使用搅拌叶片等的搅拌机实施混合的情况下,搅拌机的扭矩和电流值伴随反应的进行,随着反应器内的固体物的增加而缓缓地上升。然而,当混合物不能实质上维持为粉粒体而变成浆料状或糊状时(即发生黏糊时),搅拌机的扭矩和电流值会急剧上升,发生摆动。这是由对产生的黏糊或黏糊进一步固化得到的固化物进行搅拌和/或破碎所导致的。由于黏糊的发生导致的扭矩和/或电流值的急剧的上升大大偏离因固体物增加导致的上升。观察到扭矩和/或电流值这样急剧的上升和/或摆动,能够视为混合物不能实质上维持为粉粒体。

[0070] 通过基于在工序(a)的一个时刻供给的硫酸的量求得的氟化氢的发生量的理论值与在该一个时刻产生的氟化氢的量的比较进行粉粒体的判定能够通过例如以下所示的程序进行。如上所述,在工序(a)中,虽然因温度条件不同有所不同,但可以认为会主要发生式(3)所示的反应。假设所供给的硫酸的全部量依照式(3)立即与氟化钙反应而被消耗,则在理论上,得到所供给的硫酸的2倍的摩尔量的氟化氢。基于该假设,能够计算在工序(a)的一个时刻的氟化氢的发生量的理论值。在工序(a)的过程中,监测氟化氢的发生量,与上述理论值进行比较。若未反应的硫酸积累使混合物不能实质上维持粉粒体时(发生黏糊),氟化氢的发生量变成比理论值小的值。由此,能够判断是否发生了黏糊。但在实际的反应中,由于硫酸的一部分被认为是依照式(1)反应,所以即使在混合物实质上维持着粉粒体的情况下,实际发生的氟化氢的量也会是小于理论值的值。另外,监测氟化氢的发生量时的时间差也会影响与理论值的偏差。进一步,随着反应进行,未反应的氟化钙与硫酸的接触成为限速步骤,这也会成为偏离理论值的因素。需要考虑到这些因素来判定是否有黏糊发生。

[0071] 上述的(i)~(iii)的判定方法可以单独使用,也可以将2个以上组合使用。通过组合2个以上的判定方法进行综合判断,能够更可靠地进行反应器内的混合物是否实质上为粉粒体的判定。

[0072] 氟化钙颗粒与硫酸的混合在使混合物可以实质上维持为粉粒体的条件下进行。混合条件只要是使反应器内的固体为流动状态的条件就没有特别限定,能够依照温度条件或硫酸的供给速度等进行适当设定。温度越低,另外,硫酸的供给速度越快,优选设为混合性

越高的条件（例如，将搅拌叶片等的搅拌机的旋转速度提高等）。混合性越高，越能够促进硫酸与氟化钙颗粒的反应，使混合物实质上维持为粉粒体变得容易。

[0073] 在本实施方式中能够使用的反应器只要是能够投入硫酸，且能够进行内容物的混合和搅拌就没有特别限定，能够使用例如单轴式或多轴式的具备任意的恰当数量的搅拌叶片的外部加热式反应器。更具体地说，能够使用可以混炼高粘度物的具有1个以上搅拌叶片的外部加热式混炼机、螺旋式搅拌机、行星式搅拌机、盘式干燥机、超高速搅拌机等。反应器优选按照需要具有能够破碎中间产物的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 和副产物的石膏的功能。

[0074] 反应器的混合性能够通过混合到达度进行评价。在本说明书中，“混合到达度”意味着依照日本粉体工业技术协会 (APPIE) 的标准 SAP16-13测定得到的值。混合到达度能够通过将碳酸钙(白色)与氧化铁(红色)以重量比95:5的比例混合，使用光度计测定伴随时间经过进行取样的试样的亮度而求得。对于混合时间 t 时的试样 j 的混合到达度 η_j 利用下述式求得。

$$[0075] \quad \eta_j = (y_{\max} - y_j) / (y_{\max} - y_{\text{st}})$$

[0076] 式中， y_{\max} 是碳酸钙的输出值， y_j 是时间 t 时的试样 j 的输出值， y_{st} 是参照混合粉体的亮度。参照混合粉体是以规定的配合比率将各个粉体成分以完全分散状态混合的混合粉体，依照标准SAP16-13制备。混合物整体的混合到达度的平均值 η 以下述式表示。

$$[0077] \quad \eta = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \eta_j$$

[0078] $\eta=1$ 表示氧化铁为完全分散状态。

[0079] 在本实施方式中，工序(a)中的混合优选使用混合开始1分钟后的混合到达度为0.1以上的装置进行。通过使用混合到达度为0.1以上的装置，使混合物可以实质上维持为粉粒体，能够有效地抑制黏糊的发生。工序(a)中的混合更优选使用混合开始1分钟后的混合到达度为0.2以上的装置进行。通过使用混合到达度为0.2以上的装置，能够进一步有效地抑制黏糊的发生。另外，工序(a)中的混合使用混合开始1分钟后的混合到达度优选为0.8以下的装置、更优选0.6以下的装置进行。只要是混合到达度为0.8以下的装置，就能防止反应器内不需要的粉尘扬起被氟化氢夹带，能够防止原料的损失和后续工序中粉尘的混入。在混合到达度为0.6以下的装置时，能够进一步有效地防止上述的夹带。

[0080] 硫酸以混合物能够实质上维持为粉粒体的速度被供给。硫酸的供给速度(以及根据情况是通过式(2)的反应的硫酸的生成速度)低于硫酸的消耗速度时，混合物能够实质上维持为粉粒体，但如果硫酸的供给速度(以及根据情况是通过式(2)的反应的硫酸的生成速度)超过硫酸的消耗速度，则混合物不能实质上维持为粉粒体，会有黏糊发生。

[0081] 另外，以间歇式进行工序(a)的情况下，硫酸依使用的装置的混合性或氟化钙的投料量不同有所不同，但优选以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.002~1mol/min的流量供给。通过使硫酸的流量相对于1mol的氟化钙颗粒，在0.002mol/min以上，能够在实用上充分短的时间内使反应完成，通过使流量在1mol/min以下，能够使混合物实质上维持为粉粒体。硫酸的流量能够依照反应温度或使用的装置的混合性等进行适当调节，例如，相对于1mol的氟化钙颗粒，硫酸能够以0.003~0.07mol/min、更优选以0.006~0.03mol/min的流量供给。相对于1mol的氟化钙颗粒，通过设定为0.003mol/min以上，更优选为0.006mol/min以上，能够在较短时间内使反应完成，通过设定为0.07mol/min以下，更优选为0.03mol/min以

下,能够使混合物实质上维持为粉粒体变得更容易。需要说明的是,在本说明书中,硫酸的“流量”意味着供给硫酸期间的平均流量。因此,只要硫酸的从供给开始至结束之间的平均流量在上述的范围内,即使硫酸的流量暂时在上述范围外也没有关系。

[0082] 硫酸的恰当的流量的范围特别是依照所使用的装置的混合到达度而有变化。例如,使用混合开始1分钟后的混合到达度为大约0.1的装置的情况下,优选以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.002mol/min~0.007mol/min的流量供给硫酸,使用混合到达度为大约0.5的装置的情况下,优选相对于1mol的氟化钙颗粒为0.005mol/min~0.05mol/min的流量供给硫酸,使用混合到达度为大约0.7的装置的情况下,优选以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.017mol/min~0.2mol/min的流量供给硫酸。若硫酸的流量在上述范围内,则混合物可以实质上维持为粉粒体,能够有效地防止黏糊的发生。

[0083] 工序(a)能够在连续式的反应器中进行。图2表示连续式反应器的构成的一例。这种情况下,供给的硫酸的流量能够依照所使用的装置、反应的规模等各种条件适当决定,例如,能够将硫酸的流量设定为0.002~1mol/min。通过这样设定流量,能够在实用上充分短的时间内使反应完成,且使混合物能够实质上维持为粉粒体。在连续式的反应器中进行本实施方式所涉及的氟化氢的制造方法的情况下,在工序(a)中,分别连续地向反应器中供给硫酸和氟化钙颗粒,使在反应器出口处的硫酸/氟化钙的摩尔比优选成为0.9~1.1。在工序(a)中的滞留时间能够依照所使用的装置的种类和反应条件适当调节。工序(a)中的滞留时间优选为1~600分钟。通过使滞留时间在上述范围内,能够使混合物实质上维持为粉粒体的同时使反应进行。滞留时间更优选为15~300分钟,进一步优选为30~180分钟。整个滞留时间中,连续地供给硫酸。例如,使用如图2所示的连续式反应器7进行工序(a)的情况下,硫酸能够沿着反应器内的混合物的前进方向从多个地点供给。这样将硫酸从多个地点供给的情况下,优选供给的硫酸的总流量在上述数值范围内。当然,硫酸也可以与氟化钙颗粒同样地,从一处供给。

[0084] 在工序(a)中,硫酸的供给结束后,还可以继续进行混合。通过这样继续混合,能够使式(1)~(3)的反应完成。式(1)~(3)的反应的完成,能够通过实质上不产生氟化氢来确认。如上所述,工序(a)中,可以认为依照反应条件,发生式(1)~(3)的反应中的任意一个以上的反应。因此,一部分硫酸会依照式(1)发生反应,生成氟化氢和 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 。其结果是,在工序(a)中的硫酸的供给完成的时间点上,依照反应条件不同,在反应器内,在副产物的石膏之外还可以少量存在中间产物的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 和未反应的 CaF_2 。硫酸的供给完成后,通过进一步继续混合,该 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 依照式(2)发生反应,由此产生的硫酸依照式(3)与未反应的 CaF_2 发生反应,能够生成氟化氢。此时,若氟化钙颗粒的比表面积足够大,例如比表面积为 $0.5\sim 30\text{m}^2/\text{g}$,则式(3)的反应的反应速度快于式(2)的反应,在(2)的反应中生成的硫酸立即与未反应的氟化钙颗粒发生反应而被消耗,使混合物实质上维持为粉粒体更容易。进行该进一步的混合的情况下,混合时间优选为1~300分钟,进一步优选为1~120分钟,更进一步优选为1~60分钟。通过这样设定混合时间,能够实质上完成式(1)~(3)的反应。进行该进一步的混合的情况下,为了进一步促进反应的进行,可以同时进行加热。

[0085] 在图2所示的连续式反应器7中进行工序(a)的情况下,例如,可以是沿着混合物的前进方向直至特定的位置进行硫酸的供给,之后,进一步进行混合直至反应器7的出口。

[0086] 在连续式的反应器中进行工序(a)的情况下能够使用的反应器,只要是能够将硫

酸以规定的流量供给就没有特别限定。连续式的反应器优选能够从外部加热,不容易发生由于短路导致的未反应物的排出。通过使用这样的反应器,能够降低设备成本,能够以高收率连续地生成氟化氢。作为连续式的反应器,能够使用具有能达到规定的混合到达度的搅拌功能和将反应器内的混合物向前方挤出的功能的反应器、将这样的反应器多个连接而成的反应器、将挤出机与能达到规定的混合到达度的搅拌装置连接而成的反应器、或将多个能够达到规定的混合到达度的搅拌装置与挤出机连接而成的反应器等。

[0087] 硫酸的供给速度在整个工序(a)中可以是固定的,也可以是间歇的,或者随时间变化。

[0088] 在连续式的反应器中进行工序(a)的情况下,与间歇式相比较,生成的氟化氢的量不会波动,具有能够使后续的生成工序稳定进行的优点。另外,与间歇式相比较能够将装置小型化。进一步,由于不会产生原料投入阀或生成的石膏的排出阀等发生堵塞的担忧,所以能够使装置稳定运转,能够进行高效率的氟化氢的连续生产。

[0089] 如上,能够有效地防止黏糊的发生,实质上维持为粉粒体的状态下,使反应进行,在气相中得到氟化氢。残余的反应混合物为粉粒状,主要含有作为副产物的石膏。此时的 CaF_2 转化率依具体的反应条件而异,但可以达到90%以上,优选达到95%以上。氟化氢优选回收后作为目标产物进行提纯分离。

[0090] 在本实施方式中,通过调节硫酸的供给速度,能够在工序(a)中使混合物实质上维持为粉粒体,能够防止黏糊的发生。因此,不再需要为了去除附着在反应器的内部的黏糊的机械性的刮取等。另外,能够防止由于黏糊附着在反应器的内壁面导致的传热效率的降低,使反应所需时间大幅缩短。作为整体,能够大幅降低能源成本。另外,由于供给的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗,所以能够抑制由于硫酸导致的腐蚀风险。另外,因为如上所述能够防止由于黏糊的附着导致的传热效率的降低,所以能够通过选定传热性良好的装置,与现有的方法相比较能够将反应温度设定得更低。通过将反应温度设定得低,能够进一步抑制腐蚀。因此,能够降低用于防止腐蚀的装置成本。

[0091] (实施方式2)

[0092] 本实施方式涉及本发明的第二主旨的氟化氢的制造方法。以下,以与实施方式1不同的点为中心进行说明,若无特别说明,则适用与实施方式1相同的说明。

[0093] 在本实施方式中,氟化钙颗粒和硫酸能够使用与实施方式1相同的原料。氟化钙颗粒和硫酸可以在提供给工序(b)前,预热或预冷至规定的反应温度。预热或预冷温度能够基于所期望的反应条件进行适当调节,例如,可以与工序(b)中使用的反应器的设定温度相同。氟化钙颗粒的预热或预冷温度与硫酸的预热或预冷温度可以相同,也可以不同。

[0094] 工序(b)

[0095] 一边向氟化钙颗粒供给硫酸,一边使氟化钙颗粒与硫酸以使混合物实质上维持为粉粒体的方式混合并反应。

[0096] 工序(b)中的混合和反应优选在 $0\sim 170^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。通过使温度在 0°C 以上,能够使硫酸不冻结而维持为液体状态。混合和反应更优选在 50°C 以上进行。通过使温度在 50°C 以上,能够以使混合物可以实质上维持为粉粒体的程度加快硫酸的反应速度。通过使混合和反应在 80°C 以下进行,主要发生上述的式(1)所示的反应。优选供给至硫酸/氟化钙的摩尔比达到 $0.9\sim 1.1$ 的量。由此,存在与式(1)的化学计量学量相比大约2倍摩尔量的氟

化钙。因此,若供给的全部量硫酸发生反应时,会得到中间生成混合物和氟化氢,中间生成混合物中含有大约1倍摩尔量的未反应的氟化钙。因氟化钙颗粒的杂质的种类不同,可以以补偿因杂质导致的硫酸的消耗为目的,将相当于消耗量的硫酸和/或 SO_3 过剩地投入。

[0097] 以连续式实施本实施方式所涉及的方法的情况下,在反应器的出口处达到上述的摩尔比。

[0098] 氟化钙颗粒与硫酸以使混合物实质上维持粉粒体的方式进行混合和反应。作为判定混合物是否实质上维持为粉粒体的方法,能够使用与实施方式1同样的方法,例如,能够通过(i)目测、(ii)混合所使用的搅拌机的扭矩和/或电流值的急剧的上升和/或摆动以及(iii)基于在工序(b)的一个时刻供给的硫酸的量求得的氟化氢的发生量的理论值与在该一个时刻产生的氟化氢的量的比较中的任意1个或者2个以上的组合进行判定。上述通过(i)目测和(ii)混合所使用的搅拌机的扭矩的变化率对粉粒体的判定能够以与实施例1同样的程序进行。

[0099] 通过基于在工序(b)的一个时刻供给的硫酸的量求得的氟化氢的发生量的理论值与在该一个时刻产生的氟化氢的量的比较进行粉粒体的判定能够通过例如以下所示的程序进行。如上所述,在工序(b)中,主要发生式(1)所示的反应。假定供给的硫酸的全部量依照式(1)立即与氟化钙反应而被消耗,则在理论上,得到与供给的硫酸的等摩尔量的氟化氢。基于该假设,能够计算在工序(b)的一个时刻的氟化氢的发生量的理论值。在工序(b)的过程中,监测氟化氢的发生量,与上述理论值进行比较。若未反应的硫酸积累使混合物不能实质上维持粉粒体时(发生第一黏糊),氟化氢的发生量变成比理论值小的值。由此,能够判断是否发生了第一黏糊。但根据实际的反应条件,由于硫酸的一部分被认为是依照式(3)反应,因此即使在混合物实质上维持为粉粒体的情况下,实际发生的氟化氢的量也会是大于理论值的值。另外,监测氟化氢的发生量时的时间差也会影响与理论值的偏差。进一步,随着反应进行,未反应的氟化钙与硫酸的接触成为限速步骤,这也会成为偏离理论值的因素。需要考虑到这些因素来判定是否有第一黏糊发生。

[0100] 上述(i)~(iii)的判定方法可以单独使用,也可以将2个以上组合使用。通过组合2个以上的判定方法,能够更可靠地进行反应器内的混合物是否实质上为粉粒体的判定。

[0101] 氟化钙颗粒与硫酸的混合在使混合物可以实质上维持为粉粒体的条件下进行。混合条件的详细内容与实施方式1中说明的相同。另外,在本实施方式中,能够使用与实施方式1同样的反应器。

[0102] 在本实施方式中,工序(b)中的混合优选使用混合开始1分钟后的混合到达度为0.1以上的装置进行。通过使用混合到达度为0.1以上的装置,混合物可以实质上维持粉粒体,能够有效地抑制黏糊的发生。工序(b)中的混合更优选在混合开始1分钟后的混合到达度为0.2以上的装置中进行。通过使用混合到达度为0.2以上的装置,能够进一步有效地抑制黏糊的发生。另外,工序(b)中的混合使用混合开始1分钟后的混合到达度优选为0.8以下的装置、更优选为0.6以下的装置进行。只要是混合到达度为0.8以下的装置,就能防止反应器内不需要的粉尘扬起被氟化氢夹带,能够防止原料的损失和后续工序中粉尘的混入。在混合到达度为0.6以下的装置时,能够进一步有效地防止上述的夹带。

[0103] 硫酸以混合物能够实质上维持为粉粒体的速度被供给。硫酸的供给速度低于硫酸的消耗速度时,混合物能够实质上维持为粉粒体,但如果硫酸的供给速度超过硫酸的消耗

速度,则混合物不能实质上维持为粉粒体,会有第一黏糊发生。

[0104] 另外,以间歇式进行工序(b)的情况下,硫酸依使用的装置的混合性或氟化钙的投料量不同有所不同,但优选以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.002~1mol/min的流量被供给。通过使硫酸的流量相对于1mol的氟化钙颗粒为0.002mol/min以上,能够在实用上充分短的时间内使反应完成,通过使流量在1mol/min以下,能够使混合物实质上维持为粉粒体。硫酸的流量能够依照反应温度或使用的装置的混合性等进行适当调节,例如,能够以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.003~0.07mol/min、更优选0.006~0.03mol/min的流量供给硫酸。通过相对于1mol的氟化钙颗粒,设定为0.003mol/min以上,更优选为0.006mol/min以上,能够在较短时间内使反应完成,通过设定为0.07mol/min以下,更优选为0.03mol/min以下,能够使混合物实质上维持为粉粒体变得更容易。需要说明的是,在本说明书中,硫酸的“流量”意味着供给硫酸期间的平均流量。因此,只要从硫酸的供给开始至结束之间的平均流量在上述的范围内,即使硫酸的流量暂时在上述范围外也没有关系。

[0105] 硫酸的恰当的流量的范围特别是依照所使用的装置的混合到达度而有变化。例如,在混合开始1分钟后的混合到达度为大约0.1的装置的情况下,优选以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.002mol/min~0.007mol/min的流量供给硫酸,在混合到达度为大约0.5的装置的情况下,优选以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.005mol/min~0.05mol/min的流量供给硫酸,在混合到达度为大约0.7的装置的情况下,优选以相对于1mol的氟化钙颗粒为0.017mol/min~0.2mol/min的流量供给硫酸。若硫酸的流量在上述范围内,混合物可以实质上维持为粉粒体,能够有效地防止黏糊的发生。

[0106] 工序(b)能够在连续式的反应器中进行。这种情况下,供给的硫酸的流量能够依照所使用的装置、反应的规模等各种条件适当决定,例如,能够将硫酸的流量设定为0.002~1mol/min。通过这样设定流量,能够在实用上充分短的时间内使反应完成,且使混合物能够实质上维持为粉粒体。在连续式的反应器中进行本实施方式所涉及的氟化氢的制造方法的情况下,在工序(b)中,分别连续地向反应器中供给硫酸和氟化钙颗粒,使在反应器出口处的硫酸/氟化钙的摩尔比优选成为0.9~1.1。在工序(b)中的滞留时间能够依照所使用的装置的种类和反应条件适当调节。工序(b)中的滞留时间优选为1~600分钟。通过使滞留时间在上述范围内,能够使混合物实质上维持为粉粒体的同时使反应进行。滞留时间更优选为15~300分钟,进一步优选为30~180分钟。整个滞留时间中,连续地供给硫酸。例如,使用如图2所示的连续式反应器7进行工序(b)的情况下,硫酸能够沿着反应器内的混合物的前进方向从多个地点供给。这样将硫酸从多个地点供给的情况下,供给的硫酸的总流量优选在上述数值范围内。当然,硫酸也可以与氟化钙颗粒同样地,从一处供给。

[0107] 在工序(b)中,同样能够使用第一实施方式的工序(a)中能够使用的连续式反应器。

[0108] 在连续式的反应器中进行工序(b)的情况下,与间歇式相比较,生成的氟化氢的量不会波动,具有能够使后续的生成工序稳定进行的优点。另外,与间歇式相比较能够将装置小型化。进一步,由于不会产生原料投入阀或生成的石膏的排出阀等发生堵塞的担忧,所以能够使装置稳定运转,能够进行高效率的氟化氢的连续生产。

[0109] 硫酸的供给速度在整个工序(b)中可以是固定的,也可以是间歇的,或者随时间变化。

[0110] 如上,能够有效地防止第一黏糊的发生,实质上维持为粉粒体的状态下,使反应进行,能够得到粉粒状的中间生成混合物和氟化氢。中间生成混合物以几乎等摩尔量含有中间产物的 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ 和未反应的 CaF_2 。此时的 CaF_2 转化率依具体的反应条件而异,但可以为 $50\% \pm 10\%$ 左右。中间生成混合物可以含有少量的来自式(3)所示反应的石膏(CaSO_4)。生成的氟化氢可以存在于气相中,也可以存在于固体混合物中。优选将存在于气相中的氟化氢回收,作为目标产物进行提纯分离。

[0111] 工序(c)

[0112] 将通过上述的工序(b)得到的粉粒状的中间生成混合物,在工序(c)中,在比工序(b)高温的条件下进行混合并使其反应。工序(c)中的混合和反应优选在 $80 \sim 500^\circ\text{C}$ 的温度进行。通过使温度在 80°C 以上,能够以充分的蒸发速度在气相中得到氟化氢。加热温度优选为 90°C 以上,更优选为 100°C 以上。通过使温度在 90°C 以上,能够促进式(3)的反应,通过使温度在 100°C 以上,更加促进反应。进一步优选使加热温度为 170°C 以上。通过使温度在 170°C 以上,能够更进一步促进式(3)的反应。通过使加热温度在 500°C 以下,能够防止硫酸的热分解和蒸发。在这样的温度条件下,主要发生式(2)和(3)的反应。通过式(2)的反应生成的硫酸与存在于混合物中的未反应的氟化钙颗粒立即反应而被消耗,其结果是,混合物不产生糊状的附着物(即,不产生第二黏糊),作为整体可以维持为粉粒体。混合和反应更优选在 250°C 以下进行。通过使温度在 250°C 以下,能够更有效地抑制硫酸的分解和装置的腐蚀。此时,氟化钙颗粒的比表面积若为 $0.5 \sim 30\text{m}^2/\text{g}$,则式(3)的反应速度快于式(2)的反应,因此能够有效地抑制第二黏糊的发生。工序(c)的过程中,若将反应混合物积极地混合(或搅拌)则在气相中有不需要的粉尘扬起,会被氟化氢夹带,因此并不优选,但如果希望以具有流动性的(粉体)状态得到副产的石膏的情况下,可以混合(或搅拌)。

[0113] 作为其他的方法,通过将作为副产物生成的石膏在反应器中循环利用,也能够防止第二黏糊的发生。

[0114] 工序(c)中的混合时间,例如可以是 $10 \sim 60$ 分钟。通过使时间在10分钟以上,能够使氟化氢充分反应和蒸发,通过使时间在60分钟以下,能够避免装置规模变得过大。由此,生成的氟化氢可以在气相中得到,优选回收后作为目标产物进行提纯分离。

[0115] 工序(c)能够在连续式的反应器中进行。这种情况下,工序(c)中的滞留时间能够例如优选设为 $1 \sim 300$ 分钟,更优选设为 $1 \sim 120$ 分钟。通过这样设定滞留时间,能够使工序(c)中的反应实质上完成。使用连续式的反应器进行工序(c)的情况下,能够使用的反应器没有特别限定,但优选能够从外部加热,不容易发生由于短路导致的未反应物的排出。通过使用这样的反应器,能够降低设备成本,以高收率连续地生成氟化氢。在连续式的反应器中进行工序(b)和(c)的情况下,工序(b)和(c)可以在一个反应器中实施。例如,使用如图2所示的反应器7的情况下,从氟化钙的投入位置沿着混合物流动的方向直至特定的位置,设定为工序(b)的温度条件,从该特定的位置至反应器出口设定为工序(c)的温度条件。通过这样的温度设定,在一个反应器中,能够连续地实施工序(b)和(c)的反应。作为其他的方法,也可以将工序(b)和(c)在各自的反应器中实施。这种情况下,工序(b)和(c)可以分别在单一的反应器中实施,也可以在被连接的多个反应器中实施。

[0116] 如上,能够有效地防止第二黏糊的发生,并且能够在气相中得到氟化氢。残余的反应混合物为粉粒状,可以主要含有作为副产物的石膏。此时的 CaF_2 转化率依具体的反应条

件而异,可以达到90%以上,优选达到95%以上。

[0117] 在本实施方式中,通过调节硫酸的供给速度,在工序(b)和(c)的两者中能够使混合物实质上维持为粉粒体,能够防止第一和第二黏糊的发生。因此,不再需要为了去除附着在反应器内部的黏糊的机械性的刮取等。另外,能够防止由于黏糊附着在反应器的内壁面导致的传热效率的降低,使反应所需的时间大幅缩短。作为整体,能够大幅降低能源成本。另外,由于供给的硫酸立即与氟化钙颗粒反应而被消耗,所以能够抑制由于硫酸导致的腐蚀风险。另外,因为如上所述能够防止由于黏糊的附着导致的传热效率的降低,所以能够通过选定传热性良好的装置,与现有的方法相比较能够将反应温度设定得更低。通过将反应温度设定得低,能够进一步抑制腐蚀。因此,能够降低用于防止腐蚀的装置成本。

[0118] 实施例

[0119] (实施例1)

[0120] 本实施例涉及本发明的第一主旨的氟化氢的制造方法。

[0121] 在本实施例中,将具有搅拌叶片的容量为2L的槽型反应器(以下,又称“反应器A”)作为反应器使用。反应器设有观察窗,能够从观察窗观察反应器内部的状态。

[0122] 首先,基于日本粉体工业技术协会(APPIE)的标准SAP16-13对反应器A的混合到达度进行了评价。将平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的碳酸钙(白色)和平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 的氧化铁(红色)以重量比95:5在圆周速度 2.5m/s 的条件下混合。利用光度计测定混合开始1分钟后的混合物的亮度。基于测定的亮度进行混合到达度的评价发现,混合开始1分钟后的反应器A的混合到达度大约为0.7。

[0123] 工序(a)

[0124] 作为氟化钙(CaF_2)颗粒,使用了平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面积 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的萤石。将该氟化钙颗粒500g(6.40mol)投入反应器中,将反应器温度设定为 120°C ,将萤石预热至反应器的设定温度。

[0125] 一边将另外预热至 120°C 的硫酸625g(6.37mol)以 31.25g/min (相对于 1mol 的氟化钙颗粒为 0.05mol/min)的流量供给至反应器,一边对氟化钙和硫酸进行搅拌混合。混合温度可以认为是反应器的设定温度(即 120°C)。

[0126] 从设置在反应器的观察窗对反应器内的情况通过目测进行观察。同时,对发生的氟化氢的量以及搅拌叶片的扭矩和电流值也进行了监测。通过目测可以确认,在工序(a)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有发生黏糊。另外,在工序(a)的过程中,没有观察到搅拌叶片的扭矩和电流值的急剧上升和摆动。进一步,对氟化氢的发生量的监测的结果可知,在工序(a)的过程中,氟化氢的发生量为理论值的99%。由以上的结果可以判定为,在工序(a)的过程中,混合物实质上维持了粉粒体。

[0127] 硫酸的供给从供给开始起20分钟后完成。在完成硫酸的供给的时间点上,氟化钙的转化率计算为75%,混合物为粉粒体。硫酸的供给完成后继续在 120°C 持续搅拌,有氟化氢发生,混合物实质上维持了粉粒体。硫酸的供给完成45分钟后不再产生氟化氢。在该时间点上,氟化钙的转化率计算为98%。

[0128] (实施例2)

[0129] 本实施例是实施例1的变形例,是将各原料的使用量变为实施例1的2倍的情况。

[0130] 本实施例,使用与实施例1中使用的反应器同样的反应器(反应器A)实施。

[0131] 工序(a)

[0132] 作为氟化钙(CaF_2)颗粒,使用了与实施例1中相同的萤石。将该氟化钙颗粒1000g(12.8mol)投入反应器中,将反应器温度设定为120℃,将萤石预热至反应器的设定温度。

[0133] 一边将另外预热至120℃的硫酸1250g(12.7mol)以25g/min(相对于1mol的氟化钙颗粒为0.02mol/min)的流量供给至反应器,一边对氟化钙和硫酸进行搅拌混合。混合温度可以认为是反应器的设定温度(即120℃)。

[0134] 从设置在反应器的观察窗对反应器内的情况通过目测进行观察。同时,对发生的氟化氢的量以及搅拌叶片的扭矩和电流值也进行监测。通过目测可以确认,在工序(a)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有发生黏糊。另外,在工序(a)的过程中,没有观察到搅拌叶片的扭矩和电流值的急剧上升和摆动。进一步,对氟化氢的发生量的监测的结果可知,在工序(a)的过程中,氟化氢的发生量为理论值的99%。由以上的结果可以判定,在工序(a)的过程中,混合物实质上维持了粉粒体。

[0135] 硫酸的供给从供给开始起50分钟后完成。在完成硫酸的供给的时间点上,氟化钙的转化率计算为75%,混合物为粉粒体。硫酸的供给完成后继续在120℃持续搅拌,有氟化氢发生,混合物实质上维持了粉粒体。硫酸的供给完成50分钟后不再产生氟化氢。在该时间点上,氟化钙的转化率计算为98%。

[0136] (实施例3)

[0137] 本实施例涉及本发明的第二主旨的氟化氢的制造方法。

[0138] 本实施例,使用与实施例1中使用的反应器同样的反应器(反应器 A)实施。

[0139] 工序(b)

[0140] 作为氟化钙(CaF_2)颗粒,使用了与实施例1中相同的萤石。将该氟化钙颗粒1000g(12.8mol)投入反应器中,将反应器温度设定为80℃,将萤石预热至反应器的设定温度。

[0141] 一边将另外预热至80℃的硫酸1250g(12.7mol)以25g/min(相对于1mol的氟化钙颗粒为0.02mol/min)的流量供给至反应器,一边对氟化钙和硫酸进行搅拌混合。混合温度可以认为是反应器的设定温度(即80℃)。

[0142] 从设置在反应器的观察窗对反应器内的情况通过目测进行观察。同时,对发生的氟化氢的量以及搅拌叶片的扭矩和电流值也进行监测。通过目测可以确认,在工序(b)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有发生黏糊。另外,在工序(b)的过程中,没有观察到搅拌叶片的扭矩和电流值的急剧上升和摆动。进一步,对氟化氢的发生量的监测的结果可知,在工序(b)的过程中,氟化氢的发生量为理论值的99%。由以上的结果可以判定,在工序(b)的过程中,混合物实质上维持了粉粒体。

[0143] 硫酸的供给从供给开始起50分钟后完成。在该时间点上,氟化钙的转化率计算为50%。

[0144] 工序(c)

[0145] 接下来,将反应器的设定温度上升为130℃,对中间生成混合物进行混合并使其反应。通过目测可以确认,工序(c)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有产生附着物。

[0146] 工序(c)的开始40分钟后不再产生氟化氢。在此时结束加热和搅拌。从氟化氢的发生量,计算氟化钙的转化率为98%。

[0147] (实施例4)

[0148] 本实施例是实施例3的变形例,是将硫酸的流量增加的例子。

[0149] 本实施例,使用与实施例1中使用的反应器同样的反应器(反应器 A)实施。

[0150] 工序(b)

[0151] 除了将硫酸的流量变更为62.5g/min(相对于1mol的氟化钙颗粒为 0.05mol/min)以外,与实施例3以同样的程序进行了工序(b)。通过目测可以确认,在工序(b)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有发生黏糊。另外,在工序(b)的过程中,没有观察到搅拌叶片的扭矩和电流值的急剧上升和摆动。进一步,对氟化氢的发生量的监测的结果可知,在工序(b)的过程中,氟化氢的发生量为理论值的99%。由以上的结果可以判定,在工序(b)的过程中,混合物实质上维持了粉粒体。

[0152] 硫酸的供给从供给开始起20分钟后完成。在该时间点上,氟化钙的转化率计算为40%。

[0153] 工序(c)

[0154] 接下来,与实施例3以同样的程序进行了工序(c)。通过目测可以确认,工序(c)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有产生附着物。

[0155] 从工序(c)的开始起100分钟后不再产生氟化氢。在此时结束加热和搅拌。从氟化氢的发生量,计算氟化钙的转化率为98%。

[0156] (实施例5)

[0157] 本实施例是实施例3的变形例,作为反应器,使用具有比实施例3中使用的搅拌叶片的叶片尺寸小的混合性低的搅拌叶片的、容量为2L的槽型反应器(以下,又称“反应器B”)。

[0158] 首先,基于日本粉体工业技术协会(APPIE)的标准SAP16-13对反应器B的混合到达度进行了评价。将平均粒径3 μ m的碳酸钙(白色)和平均粒径0.7 μ m的氧化铁(红色)以重量比95:5在圆周速度0.6m/s的条件下混合。利用光度计测定了混合开始1分钟后的混合物的亮度。基于测定的亮度进行了混合到达度的评价发现,混合开始1分钟后的反应器B的混合到达度为大约0.1。

[0159] 工序(b)

[0160] 除了将硫酸的流量变更为8.3g/min(相对于1mol的氟化钙颗粒为 0.007mol/min)以外,与实施例3以同样的程序进行了工序(b)。通过目测可以确认,在工序(b)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有发生黏糊。另外,在工序(b)的过程中,没有观察到搅拌叶片的扭矩和电流值的急剧上升和摆动。进一步,对氟化氢的发生量的监测的结果可知,在工序(b)的过程中,氟化氢的发生量为理论值的99%。由以上的结果可以判定,在工序(b)的过程中,混合物实质上维持了粉粒体。

[0161] 硫酸的供给从供给开始起150分钟后完成。在该时间点上,氟化钙的转化率计算为50%。

[0162] 工序(c)

[0163] 接下来,与实施例3以同样的程序进行了工序(c)。通过目测可以确认,工序(c)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有产生附着物。

[0164] 工序(c)开始100分钟后不再产生氟化氢。在此时结束加热和搅拌。从氟化氢的发

生量,计算氟化钙的转化率为98%。

[0165] (实施例6)

[0166] 本实施例是实施例5的变形例,是将硫酸的流量增加的例子。

[0167] 本实施例,使用与实施例5中使用的反应器同样的反应器(反应器 B)实施。

[0168] 工序(b)

[0169] 除了将硫酸的流量变更为16.7g/min(相对于1mol的氟化钙颗粒为 0.013mol/min)以外,与实施例5以同样的程序进行了工序(b)。通过目测可以确认,在工序(b)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有发生黏糊。另外,在工序(b)的过程中,没有观察到搅拌叶片的扭矩和电流值的急剧上升和摆动。进一步,对氟化氢的发生量的监测的结果可知,在工序(b)的过程中,氟化氢的发生量为理论值的99%。由以上的结果可以判定,在工序(b)的过程中,混合物实质上维持了粉粒体。

[0170] 硫酸的供给从供给开始起75分钟后完成。在该时间点上,氟化钙的转化率计算为40%。

[0171] 工序(c)

[0172] 接下来,与实施例5以同样的程序进行了工序(c)。通过目测可以确认,工序(c)的过程中,混合物维持了固体(即粒状)的状态,反应器内没有产生附着物。

[0173] 工序(c)开始225分钟后不再产生氟化氢。在此时结束加热和搅拌。从氟化氢的发生量,计算氟化钙的转化率为98%。

[0174] 将实施例1~6的实施条件和结果示于表1和2。在表1和表2中,CaF₂颗粒和硫酸的重量都是CaF₂和H₂SO₄的纯量,“摩尔比”是指所使用的硫酸/氟化钙的摩尔比。各工序的过程中,反应器内的混合物实质上维持了粉粒体的情况标记为“○”,未能维持为粉粒体的情况标记为“×”。

[0175] [表1]

[0176]

	反应器	原料			工序(a)			
		CaF ₂ 重量 (g)	H ₂ SO ₄ 重量 (g)	摩尔比	温度 (°C)	硫酸 流量 (g/min)	固体 状态	转化率 (%)
实施例 1	A	500	625	0.995	120	31.25	○	98
实施例 2	A	1000	1250	0.995	120	25	○	98

[0177] [表2]

[0178]

	反应器	原料		摩尔比	工序 (b)			工序 (c)		
		CaF ₂ 重量 (g)	H ₂ SO ₄ 重量 (g)		温度 (°C)	硫酸 流量 (g/min)	固体 状态	温度 (°C)	固体 状态	转化率 (%)
实施例 3	A	1000	1250	0.995	80	25	○	130	○	98
实施例 4	A	1000	1250	0.995	80	62.5	○	130	○	98
实施例 5	B	1000	1250	0.995	80	8.3	○	130	○	98
实施例 6	B	1000	1250	0.995	80	16.7	○	130	○	98

[0179] 从实施例1~6的结果可知,在以一阶段进行氟化钙与硫酸的反应的情况(实施例1和2)和以两阶段进行的情况(实施例3~6)的两种情况下,贯穿整个过程在实质上维持了粉粒体的状态下进行反应。

[0180] 以两阶段进行反应的实施例3的工序(b)中供给硫酸所需时间长于以一阶段进行反应的实施例2的工序(a)中供给硫酸所需时间。然而,从硫酸的供给开始至不再产生氟化氢所需时间是,实施例3短于实施例2。

[0181] 在工序(b)的硫酸供给结束时的氟化钙的转化率,在实施例3中为50%,而在实施例6中为40%。另外,在工序(c)中不再产生氟化氢所需的时间是,在实施例3中为40分钟,而在实施例4中为100分钟。这被认为是由于在实施例4中的硫酸的流量大于实施例3中的流量,所以在实施例4的工序(b)中显示在反应器内的混合物中有未反应的硫酸积累的倾向导致的。

[0182] 同样,工序(b)的硫酸供给结束时的氟化钙的转化率,在实施例5中为50%,而在实施例6中为40%。另外,在工序(c)中不再产生氟化氢所需的时间是,在实施例5中为100分钟,而在实施例4中为225分钟。这被认为是由于在实施例6中的硫酸的流量大于实施例5中的流量,所以在实施例6的工序(b)中显示在反应器内的混合物中有未反应的硫酸积累的倾向导致的。

[0183] 产业上的可利用性

[0184] 本发明的氟化氢的制造方法能够大幅度缓解关于氟化钙源在实用上的制约,能够实现稳定供给原料和削减原料成本。

[0185] 另外,能够防止装置的机械负荷变动、防止会对耐久性有不良影响的黏糊的发生,以及防止黏糊中的硫酸导致的腐蚀,其结果是,能够降低装置成本。本发明的方法与现有的方法相比,能够在低温且短时间内实施,能够大幅降低能源成本。

[0186] 符号说明

[0187] 1 预反应器

[0188] 3 导管

[0189] 5 旋转窑

[0190] 7 连续式反应器

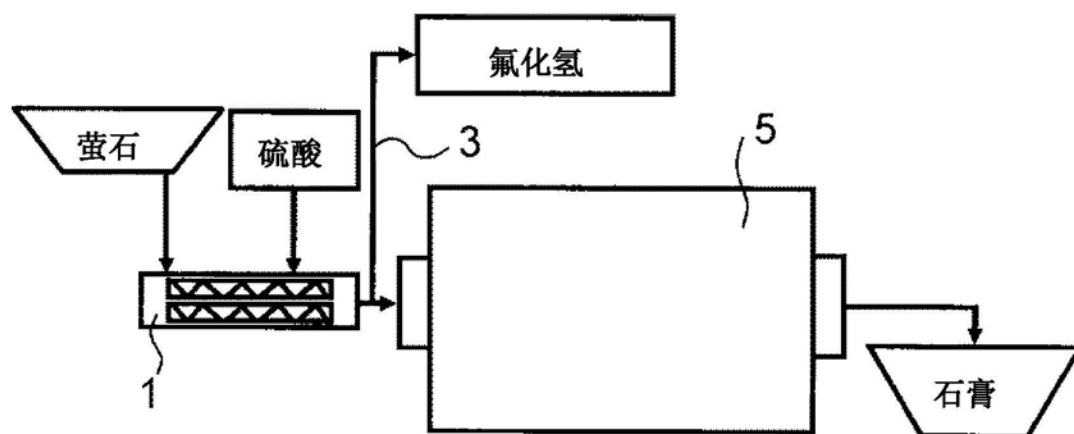


图1

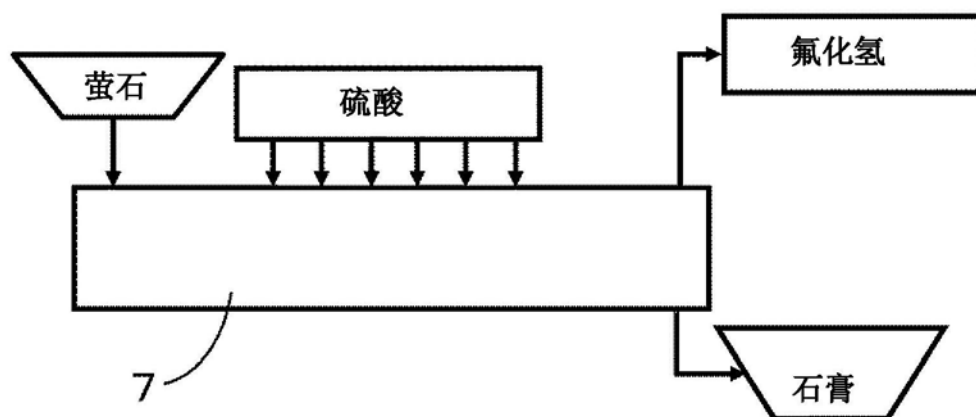


图2