

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

268 163

(11)

(13)

B2

(51)

Int. Cl. ⁴
C 01 B 7/19

(21) PV 3204-85 A

(22) Přihlášeno 04 05 85

(30) Právo přednosti 04 05 84 PL (P-247526)

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 01 10 90

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

ZAWADZKI BOHDAN dr.,
BULIŃSKA ANNA dr.,
HERMANN ZYGMUNT dr.,
KÓNCZAL JÓZEF dr., POZNAŃ,
JARZYŃOWSKI MAREK dr., LUBOŃ
ZAGOZDA KAZIMIERZ dr., POZNAŃ (PL)
POZNAŃSKIE ZAKŁADY CHEMICZNE
im. dr ROMANA MAY'a. LUBOŃ (PL)

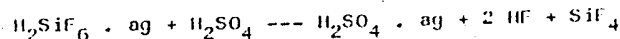
(54)

Způsob výroby fluorovodíku z kyseliny
fluorokřemičité

(57) Kyselina fluorokřemičitá s koncentrací vyšší než 40 % se rozkládá kontinuálním mísením s koncentrovanou kyselinou sírovou, jejíž entalpie byla předběžně zvýšena a která byla obohacena fluorovodíkem, oddělený koncentrovaný fluorid křemičitý se odvádí pro adsorpci v kyselině fluorokřemičité a získaná zředěná kyselina sírová se zahřívá za současného oddestilování fluorovodíku, potom se prohání parou, fáze z uvedené destilace a desorpce se čistí a suší koncentrovanou kyselinou sírovou, která se pak vede zpět do rozkladného stupně a čištěný fluorovodík se zchladí a zkapalní jako bezvodý fluorovodík nebo se absorbuje do vody.

Vynález se týká způsobu výroby fluorovodíku z kyseliny fluorokřemičité rozkladem této kyseliny působením kyseliny sírové.

Fluorovodík je možno získat z kyseliny fluorokřemičité různým způsobem. Jedna z možných cest spočívá v tom, že se kyselina fluorokřemičité rozloží koncentrovanou kyselinou sírovou, výsledné produkty se chemicky dělí a dále zpracovávají. Rozklad se provádí podle následující rovnice:



Produkty dehydratace a rozkladu kyseliny fluorokřemičité jsou plynné produkty, jejichž stupeň oddělení z reakčního systému závisí na různých parametrech, jako jsou například koncentrace kyseliny sírové, teplota, tlak a podobně.

V US patentovém spisu č. 3 257 167 je popsán způsob výroby fluorovodíku dvoustupňovým rozkladem kyseliny fluorokřemičité. Způsob podle uvedeného patentového spisu se provádí tak, že se ze směsi výsledných produktů oddělí kyseliny destilací ve vysokém vakuu nebo použitím dalších inertních látek, například hexanu, benzenu nebo freonu. Destilaci ve vysokém vakuu však vyžaduje zkapalnění při nízkých teplotách a z tohoto důvodu je použití inertních látek spojeno s jejich nutným oddělením od fluorovodíku s následným zpětným přívodem těchto látek do postupu, což vyžaduje další cirkulaci pomocného prostředí.

Podle polského patentového spisu č. 82 938 je možno získat fluorovodík rozkladem koncentrované kyseliny fluorokřemičité, která se zahřeje na teplotu varu a částečně se odpaří. Tento rozklad probíhá při poměrně vysoké teplotě, při níž se všechny plynné produkty vyvíjí současně. Tyto produkty se pak čistí a dělí podle pohlcování fluorovodíku ve směsi kyseliny sírové a fluorsulfonové s následnou destilací fluorovodíku z takto získané výsledné směsi.

Rozklad při vysoké teplotě, například při teplotě 157 °C a mimoto zahřívání a následné chlazení vysoce agresivních kyselin vyžaduje použití speciálních materiálů a plastických hmot, které nejsou snadno dostupné, mimoto dochází při zahřívání a chlazení ke spotřebě velkého množství ohřívací páry a chladicí vody. V důsledku toho dochází k cirkulaci velkého množství korozivních kapalin, takže je zapotřebí použít speciálních čerpadel, ventilů a potrubí, odolných vůči korozi.

Vynález si klade za úkol odstranit nevýhody svrchu uvedených postupů a navrhnout způsob, který by dovoľoval získat fluorovodík s pokud možno co nejmenším množstvím cirkulovaných korozivních kapalin.

Bylo prokázáno, že svrchu uvedený problém je možno vyřešit tak, že se případně předehřátá kyselina fluorokřemičité o koncentraci s výhodou vyšší než 40 % kontinuálně přivádí do reaktorů, do něhož se rovněž přidává kyselina sírová, jejíž entalpie byla předem zvýšena a která byla obohacena fluorovodíkem v průběhu čištění a dělení plynů, vytvořených při rozkladu kyseliny fluorokřemičité touto kyselinou sírovou. Kyselina sírová má zvýšenou teplotu a obsahuje 1 až 4 % fluorovodíku, absorbovaného v průběhu uvedeného čištění plynu. Její teplota se zvýší až na 77 až 127 °C v důsledku exotermní reakce při absorpci fluorovodíku a vodní páry. Zvýšená teplota kyseliny sírové a teplo, které se uvolňuje při ředění této kyseliny vodou, obsaženou v přiváděné kyselině fluorokřemičité, dovolu je pokrýt potřebu tepla pro endotermní rozklad kyseliny fluorokřemičité a tím dovolu je udržet vhodnou teplotu směsi kyselin, které reagují v reaktoru. Tato teplota se udržuje v rozmezí 92 až 112 °C a řídí se předehříváním kyseliny fluorokřemičité, přiváděné do reaktoru. Kyseliny, přiváděné do reaktoru, se dávkují tak, aby bylo možno udržovat koncentraci kyseliny sírové po rozkladu kyseliny fluorokřemičité na stálé hodnotě vyšší než 0,43 molu kyseliny sírové na 1 mol vody. Za těchto podmínek se po smísení kyselin v reaktoru během několika

desítek sekund uvolní z reakčního systému více než 99 % fluoridu křemičitého, vznikajícího při rozkladu kyseliny fluorokřemičité, a 10 až 20 % fluorovodíku. Uvolněné plyny jsou doprovázeny malým množstvím vodní páry. Plyny se přivádějí do zařízení zkrápěného kyselinou sírovou, ve které se absorbuje pára i vzniklý fluorovodík. Pak se koncentrovaný fluorid křemičitý odvádí a absorbuje se kyselinou fluorokřemičitou, určenou pro přivedení do reakce za účelem rozkladu. Přitom se získají koncentrované roztoky, z nichž je možno oddělit filtrací vysrážený oxid křemičitý a koncentrovaná a vyčištěná kyselina fluorokřemičitá se přivádí k rozkladu na počátku celého postupu.

Částečně zředěná kyselina sírová, získaná po rozkladu kyseliny fluorokřemičité, se zahřeje na teplotu na 127 až 137 °C a fluorovodík se oddestiluje. Pak se kapalina po destilaci prohání parou k desorpci fluorovodíku. Desorpce probíhá při teplotě 157 až 167 °C. Teplota se řídí množstvím použité páry.

Plyny, pocházející z destilace a desorpce, se čistí a suší koncentrovanou kyselinou sírovou, která se pak přivádí zpět na začátek celého postupu a vyčištěný fluorovodík se zchladí a zkapalní na bezvodý fluorovodík nebo se absorbuje ve vodě, čímž se získá kyselina fluorovodíková o koncentraci vyšší než 70 %.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby fluorovodíku z kyseliny fluorokřemičité rozkladem této kyseliny působením kyseliny sírové, vyznačující se tím, že kyselina fluorokřemičitá o koncentraci vyšší než 40 % se rozkládá kontinuálním mísením s koncentrovanou kyselinou sírovou, jejíž entalpie byla předběžně zvýšena a která byla obohacena fluorovodíkem v průběhu oddělování a čištění plynů získaných rozkladem kyseliny fluorokřemičité touto kyselinou sírovou, načež se oddělený koncentrovaný fluorid křemičitý odvádí a absorbuje v kyselině fluorokřemičité, určené k rozkladu a po rozkladu se získaná zředěná kyselina sírová zahřívá za současného oddestilování fluorovodíku, potom se prohání parou za účelem desorpce fluorovodíku, ještě zbylého v této kyselině, přičemž plynná fáze z uvedené destilace a desorpce se čistí a suší koncentrovanou kyselinou sírovou, která se pak vede zpět do rozkladného stupně a vyčištěný fluorovodík se zchladí a zkapalní jako bezvodý fluorovodík nebo se absorbuje do vody.

Vynález bude popsán podrobněji v souvislosti s následujícím příkladem a s příloženým výkresem.

Do reaktoru 1 se přivádí koncentrovaná kyselina fluorokřemičitá případně předehřátá v ohřívачи 12. Kyselina sírová s obsahem 1 až 4 % fluorovodíku zahřátá absorpcí páry a fluorovodíku na teplotu 77 až 127 °C se přivádí do reaktoru 1 z kolony 6 pro sušení plynů z ohřívаче, kolony 7 pro absorpci a sušení plynů z reaktoru a kolony 9 pro sušení plynů po desorpci. V reaktoru 1 se vyvíjí při teplotě 122 °C fluorid křemičitý a malé množství fluorovodíku. Tyto plyny se přivádějí do kolony 7, kde se dostávají v protiproudu do styku s kyselinou sírovou o koncentraci přibližně 95 %, ve které se absorbuje fluorovodík. Fluorid křemičitý prochází do absorpčního zařízení 10, do něhož se přivádí rovněž zředěná kyselina fluorokřemičitá o koncentraci 15 až 20 % a voda po promývání oxidu křemičitého. Kyselina fluorokřemičitá o koncentraci 45 až 50 %, získaná absorpčním zařízením 10, se oddělí od oxidu křemičitého na filtru 11 a pak se přivádí do reaktoru 1. Oxid křemičitý se po promytí vodou odstraňuje jako odpadní produkt.

Kyselina z reaktoru 1 do ohřívаче 2, kde se zahřívá na teplotu varu. Kapalina se odděluje od páry v separátoru 3 a přivádí se do desorpční kolony 4. Páry ze separátoru 3 se přivádí do kolony 6, zkrápěné kyselinou, přiváděnou z kolony 7. Pára je absorbována a vysušený fluorovodík se přivádí do zkapalňovacího zařízení 8, chlazeného solankou a po zkapalnění vychází jako výsledný produkt, obsahující více než 99,5 % fluorovodíku. Produkt je možno ještě dále rektifikovat, čímž se získá fluorovodík o čistotě vyšší než 99,8 %. Do desorpční kolony 4 se přivádí v protiproudu vodní pára k odstranění fluorovodíku, který ještě zbyl v kyselině, do téže kolony se přivádí také kyselina ze separátoru 3.

Tímto způsobem se obsah fluorovodíku sníží z 0,5 až 1,0 % na 0,1 až 0,2 %. Po styku s vodní parou protéká horká kyselina do chladiče 5 a po zchlazení na teplotu 32 až 37 °C se vede do zásobních tanků. Plyny z desorpční kolony 4 se vedou do kolony 9, kde jsou protiproudově zkrápěny koncentrovanou kyselinou sírovou. Vysušený plynný fluorovodík se vede do absorpčního zařízení 13 nebo zkapalňovacího zařízení 8. Horká kyselina sírová se z kolony 9 přivádí do reaktoru 1.

Dále je uveden konkrétní příklad pro výrobu fluorovodíku způsobem podle vynálezu.

P ř í k l a d

K výrobě fluorovodíku se použije 17,5 % kyseliny fluorokřemičité v množství 400 kg/h. Za tím účelem se do rozkladného reaktoru přivádí 830 kg/h kyseliny fluorokřemičité o koncentraci 42 % a 1700 kg kyseliny sírové o koncentraci 95,5 %. Z rozkladu vzniká 300 kg/h fluoridu křemičitého, který se pohltí v 17,5 % kyselině fluorokřemičité za vzniku 50% roztoku. Vytvořený oxid křemičitý se zfiltruje a promyje vodou a takto získaná kyselina fluorokřemičitá o koncentraci 42 % se přivádí zpět k rozkladu. Kyselina sírová, přiváděná z kolon obsahuje 1,5 % fluorovodíku, kdežto kyselina z reaktoru obsahuje 74 % kyseliny sírové a 3,5 % fluorovodíku. Po destilaci se zbytek fluorovodíku v kyselině sírové sníží na hodnotu 0,8 %. Kyselina, přiváděná do desorpční kolony se promývá vodní parou v množství 48 kg/h. V důsledku toho se sníží obsah fluorovodíku v kyselině po reakci až na hodnotu 0,08 %. Odstraněný fluorovodík se zbaví vody, načež se zchladí a zkapalní, čímž se získá 50,5 kg tohoto výsledného produktu, který obsahuje 99,6 % fluorovodíku, 0,10 % kyseliny sírové, 0,05 % vody a 0,08 % kyseliny fluorokřemičité.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby fluorovodíku z kyseliny fluorokřemičité rozkladem této kyseliny působením kyseliny sírové, vyznačující se tím, že kyselina fluorokřemičitá o koncentraci vyšší než 40 % se rozkládá kontinuálně mísením s koncentrovanou kyselinou sírovou, jejíž entalpie byla předběžně zvýšena a která byla obohacena fluorovodíkem v průběhu oddělování a čištění plynů získaných rozkladem kyseliny fluorokřemičité touto kyselinou sírovou, načež se oddělený koncentrovaný fluorid křemičitý odvádí a absorbuje v kyselině fluorokřemičité, určené k rozkladu a po rozkladu se získaná zředěná kyselina sírová zahřívá za současného oddestilování fluorovodíku, potom se prohání parou za účelem desorpce fluorovodíku, ještě zbylého v této kyselině, přičemž plynná fáze z uvedené destilace a desorpce se čistí a suší koncentrovanou kyselinou sírovou, která se pak vede zpět do rozkladného stupně a vyčištěný fluorovodík se zchladí a zkapalní jako bezvodý fluorovodík nebo se absorbuje do vody.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že teplota rozkladu výsledné kyseliny fluorokřemičité se udržuje v rozmezí 92 až 112 °C.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že koncentrace kyseliny sírové po rozkladu kyseliny fluorokřemičité se udržuje vyšší než 0,43 molu kyseliny sírové na 1 mol vody.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se destilace fluorovodíku ze zředěné kyseliny sírové, získané po rozkladu kyseliny fluorovodíkové provádí při teplotě 127 až 137 °C.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že desorpce fluorovodíku z kyseliny sírové po destilaci se provádí při teplotě 157 až 167 °C a tato teplota se reguluje množstvím přiváděné vodní páry.

1 výkres

Obr.

