



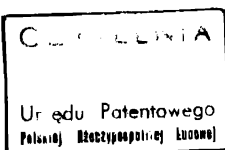
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.07.78 (P. 208528)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1983



Int. Cl.⁸
C01B 35/06

Twórcy wynalazku: Bohdan Zawadzki, Elżbieta Wilk

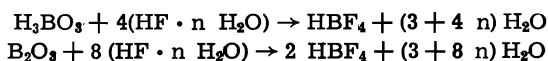
Uprawniony z patentu: Poznańskie Zakłady Nawozów Fosforowych
Luboń k. Poznania (Polska)

Sposób wytwarzania stężonego kwasu fluoroborowego o wysokiej czystości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stężonego kwasu fluoroborowego o wysokiej czystości.

Kwas fluoroborowy wytwarzany jest zazwyczaj przez działanie kwasem fluorowodorowym na kwas borowy, lub na bezwodnik kwasu borowego. Zachodzące reakcje przebiegają według schematów:



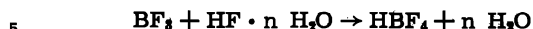
Stężenie uzyskiwanego kwasu fluoroborowego uzależnione jest od stężenia użytego kwasu fluorowodorowego. I tak na przykład: stosując kwas fluorowodorowy o stężeniu 70% uzyskuje się w reakcji z kwasem borowym roztwory zawierające około 50% HBF_4 , a w reakcji z bezwodnikiem, roztwory o zawartości około 59% HBF_4 .

Kwas fluoroborowy stosowany jest w kąpielach galwanicznych, gdzie wymagana jest wysoka czystość tego kwasu. Zawartość zanieczyszczeń takich jak Ca, Fe, Pb, Ni, Cr, SO_4 , Cl^- , SiF_6 winna być rzędu 10⁻³%.

Uzyskanie kwasu fluoroborowego o tak wysokiej czystości wymaga stosowania bardzo czystego kwasu borowego lub bezwodnika kwasu borowego i czystego kwasu fluorowodorowego. Oczyszczanie tych substancji jest uciążliwe i wymaga licznych operacji.

2

Kwas fluoroborowy może powstawać również w reakcji między kwasem fluorowodorowym i fluorkiem boru:



Z reakcji tej wynika, że można w ten sposób uzyskać znacznie bardziej stężone roztwory HBF_4 .

Stosując kwas fluorowodorowy o stężeniu 30% HF uzyskanoby roztwór zawierający 65% HBF_4 . Przy 50% HF możnaby uzyskać 81% HBF_4 .

Jednak silnie egzotermiczny przebieg reakcji utrudnia jej prowadzenie. Przy pochłanianiu gazowego fluorku boru w kwasie fluorowodorowym układ reakcyjny dochodzi do stanu wrzenia, w którym to stanie BF_3 przestaje być pochłaniany, a HF ulega odpędzeniu. Wymagane jest tu intensywne chłodzenie, jednak wszystkie stosowane w technice metale i stopy ulegają korozji w kwasie fluoroborowym zanieczyszczając roztwór w niedopuszczalnym stopniu.

Stosowanie elementów chłodzących z tworzyw sztucznych takich jak: polipropylen czy polietylen zabezpiecza przed zanieczyszczeniem roztworu, jednak ze względu na niskie przewodnictwo cieplne tych materiałów stosunek powierzchni wymiany ciepła do objętości chłodzonej cieczy jest bardzo wysoki i praktycznie trudny do zrealizowania. Fluorek boru, jako gaz, nie zawiera zanieczyszczeń metalicznych jakie zawiera kwas bo-

rowy, jednak zazwyczaj jest zanieczyszczony związkami takimi jak SiF_4 , HSO_3F , SO_3 . Uzyskanie czystego kwasu fluoroborowego wymaga usunięcia tych składników z gazowego fluorku boru.

Celem wynalazku jest uniknięcie podanych niedogodności, a zadaniem technicznym — opracowanie sposobu, za pomocą którego będzie można otrzymać kwas fluoroborowy o wysokiej czystości, na drodze reakcji między kwasem fluorowodorowym a fluorkiem boru.

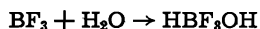
Niespodziewanie stwierdzono, że można rozwiązać to zadanie, jeżeli proces poprowadzi się następująco:

Do wytworzonego uprzednio stężonego kwasu fluoroborowego dodaje się kwas fluorowodorowy w ilości takiej, że stężenie wolnego HF wynosi kilka procent i nie przekracza w zasadzie 10%. Następnie roztwór ten nasycy się uprzednio oczyszczonym gazowym fluorkiem boru aż do związania całej ilości HF . Ciepło reakcji odbierane jest przez dużą ilość roztworu przez co wzrost temperatury nie jest gwałtowny. Duża objętość roztworu pozwala umieścić i rozwinąć w nim dostatecznie dużą powierzchnię wymiany ciepła, stosując na elementy chłodzące materiały z tworzyw sztucznych takich jak polietylen czy polipropylen.

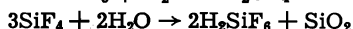
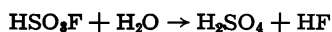
Po przereagowaniu HF z BF_3 wytworzony kwas fluoroborowy odprowadza się jako gotowy produkt, pozostawiając w układzie reakcyjnym początkowo znajdującą się w nim ilość HBF_4 , po czym rozpoczyna się ponowny cykl wytwarzania.

Odpowiednią czystość gazową BF_3 uzyskuje się przez przemywanie tego gazu stężonym roztworem kwasu hydroksyfluoroborowego.

Fluorek boru rozpuszcza się w wodzie, przy czym zachodzące tutaj wielokierunkowe reakcje, w przypadku uzyskiwania stężonych roztworów można przedstawić sumarycznie następującym schematem



Stwierdzono, że w roztworach, w których stężenie kwasu hydroksyfluoroborowego wynosi około 50% fluorek boru już się nie rozpuszcza, natomiast w roztworach takich absorbuje się towarzyszące mu zanieczyszczenia:



W miarę nagromadzania się zanieczyszczeń w kwasie hydroksyfluoroborowym, kwas ten stopniowo wycofuje się i uzupełnia ciecz dodatkami wody. Chwilowe obniżenie stężenia HBF_3OH powoduje, że przez pewien czas absorbowany jest w niej również fluorek boru. Po uzyskaniu stężenia w wysokości około 90%, BF_3 przestaje się rozpuszczać, a w cieczy absorbowane są tylko zanieczyszczenia. Wycofany kwas hydroksyfluoroborowy może być przerobiony na fluorek boru na przykład przez oddestylowanie.

Przedstawiony cykliczny sposób wytwarzania

kwasu fluoroborowego może być również przekształcony na sposób ciągły.

W sposobie ciągłym do reaktora napełnionego stężonym kwasem fluoroborowym wprowadza się równocześnie kwas fluorowodorowy i oczyszczony uprzednio fluorek boru. Jednocześnie z reaktora odbiera się przelewem wytworzony HBF_4 w ilości równoważnej ilościom wprowadzanych reagentów. Objętość cieczy pozostającej w reaktorze w stosunku do objętości wytwarzanego w ciągu godziny kwasu fluoroborowego winna być co najmniej 2 razy większa.

Sposób według wynalazku jest dokładnie wyjaśniony na podstawie przykładu jego wykonania a schemat stosowanych operacji przedstawiony jest na rysunku.

Fluorek boru kieruje się do kolumny z wypełnieniem 1 zraszanej cyrkulującym w obiegu kwasem hydroksyfluoroborowym podawanym ze zbiornika 2 poprzez pompę 3. Przemyty i oczyszczony BF_3 wprowadza się do reaktora 4 wypełnionego kwasem fluoroborowym do którego dodawany jest kwas fluorowodorowy. Reaktor 4 ochładzany jest poprzez wbudowane do niego chłodnice zasilane wodą lub inną cieczą chłodzącą. Temperaturę w reaktorze utrzymuje się w zakresie 30–50°C. Wytworzony kwas fluoroborowy odbiera się z reaktora okresowo lub w sposób ciągły. Cyrkułujący w obiegu kwas hydroksyfluoroborowy stopniowo wycofuje się ze zbiornika 2 uzupełniając okresowo obiegową ciecz dodatkami wody.

Przykład stosowania sposobu według wynalazku. Do reaktora w którym znajdowało się 750 kg 65% HBF_4 wprowadzono 150 kg 30% HF . Po wymieszaniu ciecz zawierała 5% wolnego HF .

Do kolumny zraszanej 90% HBF_3OH wprowadzono 154 kg gazowego BF_3 zawierającego 0,3 kg SO_3 i 0,2 kg SiF_4 . Z kolumny odebrano 153 kg oczyszczonego BF_3 , który wprowadzono do reaktora. Zawartość reaktora zwiększyła się o 303 kg roztworu HBF_4 o stężeniu 65%. Ilość tę odprowadzono z reaktora. Wytworzony kwas zawierał 0,003% H_2SO_4 i 0,005% H_2SiF_6 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stężonego kwasu fluoroborowego o wysokiej czystości, **znamienny tym**, że do reaktora zawierającego wytworzony uprzednio kwas fluoroborowy dodaje się kwas fluorowodorowy w ilości takiej, że stężenie wolnego HF nie przekracza 10%, a następnie wprowadza się i absorbuje w cieczy gazowy fluorek boru, oczyszczony przedtem przez przemywanie stężonym roztworem kwasu hydroksyfluoroborowego, aż do związania całej ilości HF , chłodzi się reagujący układ za pomocą elementów wykonanych z tworzyw sztucznych, po czym odprowadza się wytworzony kwas fluoroborowy, pozostawiając w reaktorze ilość potrzebną do następnego cyklu.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że kwas hydroksyfluoroborowy usuwa się stopniowo w miarę nagromadzenia się w nim zanieczyszczeń usuwanych z fluorku boru i uzupełnia ciecz dodatkami wody.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora napełnionego stężonym kwasem fluoro-borowym doprowadza się równocześnie kwas

fluorowodorowy oraz oczyszczony uprzednio fluorek boru odprowadzając przelewem z określonego poziomu wytworzony kwas fluoroborowy.

