



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.05.78 (P. 206706)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1983

CZYTELNICZNA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸ C01B 35/06

Twórcy wynalazku: Bohdan Zawadzki, Anna Bulińska, Eżbieta Wilk,
Zbigniew Brzuskowski

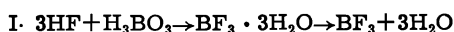
Uprawniony z patentu: Poznańskie Zakłady Nawozów Fosforowych, Lu-
boń k/Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania fluorku boru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fluorku boru przez działanie fluorowodoru na kwas borowy w środowisku stężonego kwasu siarkowego.

Reakcja fluorowodoru z kwasem borowym prowadzi do utworzenia fluorku boru i wody według schematu:



Oddzielenie BF_3 od wody wymaga wielostopniowej destylacji prowadzonej przy różnych ciśnieniach. Produkty reakcji I mogą być rozdzielone przy użyciu czynników silnie wiążących wodę, na przykład przy zużyciu kwasu siarkowego. Rozpuszczalność BF_3 w kwasie siarkowym silnie wzrasta w miarę uwadniania tego kwasu, stąd też dla uzyskania układów bezwodnych stosowane jest wytwarzanie fluorku borowego z kwasu fluorosulfonowego.



Stosuje się również zamiast samego kwasu fluorosulfonowego, jego mieszaninę z kwasem siarkowym, powstałą przez działanie bezwodnego fluorowodoru na oleum 65%. Reakcja z kwasem borowym prowadzona jest przy zachowaniu takich stosunków reagentów, aby cała ilość powstającej wody została związana, podobnie jak w reakcji II.

Badając rozpuszczalność BF_3 w kwasie siarkowym, o różnych stężeniach i w różnych tempera-

2

turach niespodziewanie stwierdzono, że możliwym i celowym jest wytwarzanie fluorku borowego, w postaci czystego gazu o wysokich stężeniach, nie zachowując bezwodności układu reakcyjnego. Pro-
wadząc reakcję wytwarzania BF_3 w środowisku stężonego, lecz uwodnionego kwasu siarkowego, zużywa się znacznie mniejsze ilości SO_3 i zamiast kwasu fluorosulfonowego lub oleum 65% może być stosowane oleum o zawartości 29—25% SO_3 .
Przeprowadzone badania nad rozpuszczalnością BF_3 w kwasie siarkowym dają wyniki zamieszczone w tabeli 1.

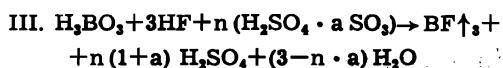
Tabela 1

Początkowe stężenia H_2SO_4 w %	Temperatura w °C					
	50	70	90	110	130	150
zawartość BF_3 w %						
99,6	5,4	4,3	3,9	2,0	1,2	0,6
97,0	6,9	5,8	4,3	2,8	1,7	1,0
95,4	11,2	9,3	7,2	5,3	3,2	2,0
92,4	18,4	15,0	11,7	7,6	4,8	3,3
88,8	27,5	23,9	18,7	14,8	11,0	7,8

W sposobie według wynalazku bezwodny fluorowodor oraz oleum wprowadza się do obiegowego roztworu kwasu siarkowego w którym uprzednio rozpuszczono kwas borowy. Fluorowodor i ole-

um mogą być wprowadzane odrębnymi strugami, można również najpierw wprowadzić fluorowodór do oleum i dalej do reakcji wytwarzania BF_3 , kierować uzyskaną mieszaniną kwasów. Z reagującego układu wydziela się gazowy BF_3 , który może zawierać niewielkie ilości pary wodnej i fluorowodoru. Dla oczyszczenia i osuszenia produktu wydzielający się gazy przepuszcza się przez wprowadzany do reakcji roztwór kwasu borowego w kwasie siarkowym. Kwas poreakcyjny zawiera jeszcze znaczne ilości rozpuszczonego BF_3 , który winien być odzyskany. W tym celu kwas poreakcyjny dzieli się na dwie części i z pierwszej, gorącej desorbuje się fluorek boru przez przedmuchiwanie powietrza lub innego gazu, inertnego w danych warunkach. Natomiast drugą część kwasu poreakcyjnego ochładza się i absorbuje w nim zdesorbowany fluorek boru, po czym w kwasie tym, wzbogaconym w fluorek boru, rozpuszcza się kwas borowy i roztwór ten kieruje się do osuszania i oczyszczania wydzielającego się z reakcji gazowego fluorku boru i dalej wprowadza się do układu reakcyjnego. Absorpcję BF_3 w kwasie poreakcyjnym prowadzi się utrzymując temperaturę w zakresie 20–50°C.

Schemat zachodzących reakcji można przedstawić następująco:



gdzie:

n — ilość cząsteczek H_2SO_4

a — stosunek molowy SO_3 do H_2SO_4

Ilość wprowadzanego oleum, w zależności od zawartości w nim wolnego SO_3 , dobiera się tak, aby w kwasie poreakcyjnym stosunek molowy

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n(1+a)}{3-n \cdot a} \text{ wynosił od 1,67 do 10,0.}$$

Przebieg reakcji (III) jest silnie egzotermiczny i układ osiąga temperaturę powyżej 100°C, może ona osiągnąć nawet 150°C.

Sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie fluorku boru w postaci czystego gazu o wysokich stężeniach, bez konieczności zachowania bezwodności układu reakcyjnego.

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

Bezwodny fluorowodór, wprowadzony jest do reaktora 1 i rozpuszczany w 20–25% oleum. Ciecz z reaktora 1 spływa w sposób ciągły do reaktora 2, do którego poprzez kolumnę osuszającą 3 podawany jest roztwór kwasu borowego w kwasie siarkowym. W reaktorze utrzymuje się temperaturę w zakresie 100–150°C. Wydzielający się w reaktorze 2 fluorek boru przechodzi przez kolumnę osuszającą 3 w której ulega oczyszczeniu. Kwas poreakcyjny spływa w sposób ciągły do kolumny desorpcyjnej 4, oraz poprzez chłodnicę 5 do ko-

lumnę absorpcyjnej 6. W kolumnie desorpcyjnej 4 przez gorący kwas przepuszcza się powietrze, w celu odpędzenia znajdującego się w kwasie poreakcyjnym fluorku boru. Gazy z kolumny desorpcyjnej 4 kieruje się do kolumny absorpcyjnej 6, gdzie w ochłodzonym kwasie pochłaniany jest fluorek boru. Kwas po absorpcji kierowany jest do reaktora 7, do którego wprowadzany jest kwas borowy. Po rozpuszczeniu kwasu borowego ciecz podawana jest pompą 8 do zraszania kolumny osuszającej 3.

Przykład stosowania sposobu według wynalazku. Do przerobu na fluorek boru kierowano bezwodny fluorowodór o zawartości 99,8% HF w ilości 62 kg/godz. Fluorowodór ten rozpuszczano w 22% oleum, podawanym w ilości 436 kg/godz. Uzyskaną mieszaninę kierowano do reakcji z kwasem borowym rozpuszczonym w obiegowym kwasie siarkowym. Ilość kwasu obiegowego wynosiła 344 kg/godz., zawierał on 68 kg H_3BO_3 , 220 kg H_2SO_4 i 28 kg rozpuszczonego BF_3 . W wyniku reakcji wydzielano się 62 kg/godz. gazowego BF_3 . Uzyskany kwas poreakcyjny w ilości 780 kg/godz. zawierał jeszcze 36 kg rozpuszczonego BF_3 . Kwas poreakcyjny podzielono na dwie części i z pierwszej wynoszącej 520 kg zdesorbowano, przez przedmuchiwanie 28 m³ powietrza, 19 kg BF_3 . Drugą część kwasu poreakcyjnego w ilości 260 kg/godz. ochłodzono do 30°C i zawrócono do obiegu. W kwasie tym zaobserwowano 16 kg BF_3 , pozostałe 3 kg BF_3 zawierały gazy odlotowe. Następnie w kwasie tym rozpuszczono 68 kg H_3BO_3 i uzyskany roztwór skierowano na osuszenie wydzielonego w reakcji gazowego fluorku boru, a następnie roztwór ten podawano do reakcji z fluorowodorem rozpuszczonym w oleum.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fluorku boru przez działanie fluorowodoru na kwas borowy w środowisku stężonego kwasu siarkowego, znamienny tym, że do roztworu kwasu borowego w kwasie siarkowym wprowadza się fluorowodór i oleum, lub uprzednio utworzoną mieszaninę kwasów powstałą przez rozpuszczenie fluorowodoru w oleum, odprowadza się wydzielający się gazowy fluorek boru osuszając go i oczyszczając przez przemycanie roztworem kwasu borowego w kwasie siarkowym, kwas poreakcyjny dzieli się na dwie części i z pierwszej desorbuje się pozostały rozpuszczony fluorek boru przez przedmuchiwanie kwasu gazem inertnym, drugą część kwasu poreakcyjnego chłodzi się i absorbuje w nim zdesorbowany, przez przedmuchiwanie, fluorek boru, po czym rozpuszcza się w tym kwasie kwas borowy i następnie roztwór ten jest kierowany do osuszania i oczyszczania gazowego fluorku boru i dalej do reakcji wytwarzania fluorku boru.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w kwasie poreakcyjnym utrzymuje się stosunek molowy $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ w zakresie od 1,67 do 10,00, przez wprowadzenie do reakcji odpowiedniej ilości oleum.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że

proces wytwarzania fluorku boru prowadzi się utrzymując temperaturę w zakresie 100—150°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że

absorpcje fluorku borowego w kwasie poreakcyjnym prowadzi się utrzymując temperaturę w zakresie 20—50°C.

