

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763707 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763707

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.12.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.12.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 30.12.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Kemira Oy, Malminkatu 30, 00100 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Lepomaa, Lauri Armas, Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •van der Meer, Arie, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

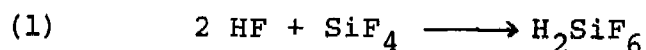
**Menetelmä fluorivedyn valmistukseen soveltuvan ammoniumfluoridi/ammoniumbifluoridiliuoksen valmistamiseksi
fluoropiihaposta**

**Förfarande för framställning av en för framställning av fluorväte lämplig ammoniumfluorid/ammoniumbifluoridlösning ur
fluorokiselsyra**

Menetelmä fluorivedyn valmistukseen soveltuvan ammoniumfluoridi/
ammoniumbifluoridiliuoksen valmistamiseksi fluoropiihaposta -
Förfarande för framställning av en för framställning av fluorväte
lämplig ammoniumfluorid/ammoniumbifluoridlösning ur fluoro-
kiselsyra

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään ammoniumfluoridi/ammoniumbifluori-
diliuoksen valmistamiseksi fluoropiihaposta, erityisesti lannoite-
teollisuuden sivutuotteena saadusta fluoropiihaposta. Saatu liuos
soveltuu erityisen hyvin fluorivedyn valmistukseen.

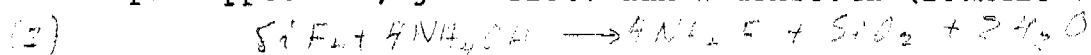
Raakafosfaatit sisältävät yleensä noin 3-3,5 paino-% fluoria. Kun
raakafosfaattia käsitellään hapoilla, esimerkiksi fosforihapon tai
lannoitteiden valmistamiseksi vapautuu fluorivetyjä HF ja piitetra-
fluoridia SiF_4 , jotka ovat erittäin myrkyllisiä ja pestään sen vuoksi
vedellä kaasuista, jolloin saadaan fluoropiihapon H_2SiF_6 vesiliuosta
piitetrafluoridin ja fluorivedyn reagoidessa:



Ennestään tunnetaan lukuisia menetelmiä fluorivedyn valmistukseen
soveltuvan piivapaan välituotteen valmistamiseksi tällaisesta fluoro-
piihapon vesiliuoksesta.

On tunnettua, että fluoropiihappo voidaan hydrolysoida alkalilla
veteen liukenevaksi alkalimetallifluoridiksi ja vaikealiukoiseksi

piihapoksi (SiO_2), joka erotetaan liuoksesta, joka sen jälkeen haihdutetaan kuiviin fluorivetyhapon valmistukseen soveltuvan kiinteän alkalimetallifluoridin valmistamiseksi. Alkalina on yleensä käytetty kaliumhydroksidia tai -karbonaattia kaliumfluoridin hyvän vesiliukoisuuden takia. Kaliumsuola on kuitenkin suhteellisen kallis ja suuri osa siitä saostuu piihapon kanssa tehden tästä menetelmästä taloudellisesti epäedullisen. Tämän vuoksi on siirrytty piitetrafluoridin ammonointiin, jolloin muodostuu ammoniumfluoridin (NH_4F) vesiliuos sekä piihapposakka, joka erotetaan liuoksesta (reaktio 2).



On myös tunnettua, ettei saatua ammoniumfluoridin vesiliuosta tarvitse haihduttaa kuiviin fluorivedyn valmistukseen soveltuvan välituotteen aikaansaamiseksi, vaan liuos voidaan väkevöidä osittain tai jopa käyttää väkevöimättömänä lisäämällä ylimäärin rikkihappoa, jolloin vedetöntä fluorivetyä voidaan erottaa kaasuna tällaisen väkevöidyn ammoniumfluoridiliuoksen ja rikkihapon seoksesta. Rikkihapon kulutuksen kannalta on tietenkin edullista väkevöidä ammoniumfluoridin vesiliuos mahdollisimman pitkälle, koska sen sisältämä vesi laimentaa rikkihappoa ja mitä enemmän vettä liuos sisältää sen enemmän rikkihappoa on lisättävä. Toisaalta liuoksen on oltava pumpattavissa.

Nyt on kuitenkin huomattu, että ammonoimalla ei kaikkea piitä saada saostetuksi liuoksesta vaan osa jää liuokseen ja saostuu ammoniumfluoridiliuosta väkevöitäessä vaikealiukoisina piipitoisina sakkoina ja kiteinä, kuten $\text{NH}_4\text{F}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -sekakiteinä.

Lisäksi käytettäessä ammoniumfluoridi/ammoniumbifluoridiliuosta fluoriveden valmistukseen haihtuu piijääne piitetrafluoridina ja muodostaa helposti fluorivetyhapossa fluoropiihappoa mikäli mukana on vähänkin kosteutta. Tällöin piiyhdisteen poistamiseksi fluorivetyhaposta vaaditaan lisätoimenpiteitä. Piiyhdisteen vuoksi joudutaan siten kuluttamaan enemmän rikkihappoa ja piiyhdisteen poistossa syntyy fluorihäviöitä.

Julkaisussa Chemiker-Zeitung/Chemische Apparatur, 92 (1968) No 23, ss. 837-842, on esitetty että tällainen ammoniumfluoridiliuos väkevöidään korkeintaan noin 50 paino-%:iin ja että vapautunut ammoniakki palautettaisiin ammonointiin.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä piihapon entistä tarkemmaksi saostamiseksi fluoropiihapon vesiliuoksesta, niin että saatu ammoniumfluoridiliuos voidaan ilman haittoja väkevöidä entistä vähemmän vettä sisältäväksi liuokseksi fluorivedyn valmistukseen entistä paremmin soveltuvan pumpattavan ammoniumfluoridi/ammoniumbifluoridiliuoksen valmistamiseksi.

Keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät patenttivaatimuksesta 1.

Esillä oleva keksintö perustuu siihen oivallukseen, että ennestään tunnetuissa menetelmissä, joissa piifluorivetyhappo hydrolysoitiin kaliumhydroksidilla, esiintynyttä haittaa, että osa kaliumista saostui piihapon mukana, käytetään tahallisesti hyväksi ammonoinnin jälkeisessä ammoniumfluoridiliuoksessa vielä jäljellä olevan suhteellisen pienen, mutta silti haitallisen piin määrän vähentämiseksi saostamalla sitä kaliumfluorosilikaattina. Siten voidaan ammoniumfluoridiliuoksen piipitoisuutta alentaa noin kymmenesosaan, esimerkiksi 0,2 paino-%:sta noin 0,02 paino-%:iin Si. Piin mukana saostuvan kaliumin määrä jää absoluuttisesti ottaen niin pieneksi ettei sillä ole taloudellista merkitystä varsinkin kun otetaan huomioon sillä saavutettu etu fluorivedyn valmistuksessa.

Kaliumsuolalisäyksen ansiosta saadaan olennaisesti vähemmän piitä sisältävä ammoniumfluoridiliuos, joka myös voidaan haihduttaa tavallista väkevämmäksi ilman, että sen pumpattavuus kärsisi. Tällöin suoritetaan väkevöinti siten, että liuoksen F/N-moolisuhde asettuu arvon 1 yläpuolelle, edullisesti välille 1,2 ja 1,6, koska on huomattu, että $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{HF}_2-\text{H}_2\text{O}$ -seoksien kiteytymisisotermieissä on selvä minimi vesipitoisuuden suhteen tällä välillä.

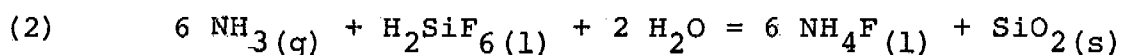
Lisättävä kaliumsuola on edullisesti kaliumhydroksidi, -karbonaatti, -sulfaatti tai -fluoridi. Ammoniumfluoridiliuosta väkevöidään 100-140°C:n lämpötilassa, jolloin pitämällä väkevöidyn ammoniumfluoridi/ammoniumbifluoridiliuoksen lämpötila edullisesti 20-55°C:ssa kiteytymisen estämiseksi liuos on hyvin pumpattavissa. Tällöin liuoksen F/N moolisuhde on 1 tai yli 1.

Tämä väkevöity liuos johdetaan erotuskolonnein yhdessä vähintään 85 %:sen rikkihapon kanssa ja saatua seosta kuumennetaan höyryllä, jolloin vedetöntä fluorivetyä poistuu erotuskolonnin yläpäästä hyvällä saannolla.

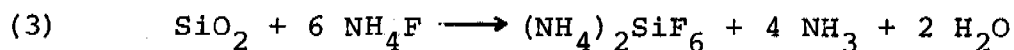
Tyypillinen fosforihappotehtailta saatavan piifluorivetyhapon analyysi on:

Ominaispaino	1,18 - 1,23
H_2SiF_6	20 - 26 %
P_2O_5	0,1 - 0,001 %
eri metalleja	0,1 %
lopun vettä	

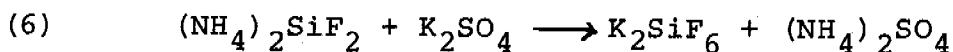
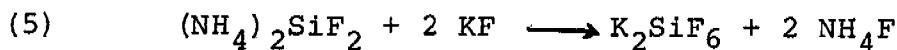
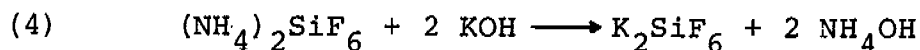
Fluorivedyn valmistusprosesseissa ammonoidaan ensin fluoropiihappo.



Tämän mukaisesti tapahtuu ensimmäisessä vaiheessa piihapon erotus. Suodatuksen jälkeen liuokseen jää kuitenkin SiO_2 , joka ammoniakin haihtuessa reagoi muodostaen ammoniumfluorosilikaattia (reaktio 3).



Piihapon erotusta tehostetaan lisäämällä suodatuksen jälkeen liuokseen kaliumsuolaa ja selkeyttämällä liuos. Tällöin esim. reaktioilla 4-6 liuoksen Si-pitoisuus voidaan alentaa 0,2 %:sta 0,02 %:iin.



Kaliumsuola voi olla hydroksidia, fluoridia, sulfaattia tai karbonaattia. Kaliumsuolan tulee olla kloori- ja fosfaattivapaata. Piihapon tarkka poistaminen on siten tärkeää, kun ammoniumfluoridiliuos tämän jälkeen väkevöidään 55-80 paino-%:iin vettä haihduttamalla. Tällöin ei synny vaikealiukoisia piipitoisia sakkautumia ja kiteytymiä.

Haihduttamisen yhteydessä liuoksesta haihtuu paitsi sen sisältämä ylimääräinen ammoniakki myös ammoniumfluoridin hajotessa reaktiolla (6).



muodostunut ammoniakki, jolloin seoksen F/N moolisuhde on vähintään 1,2 ja mieluummin korkeintaan 1,6, jolloin liuoksen kiteytymislämpötila saadaan mahdollisimman alhaiseksi. Koska liuoksen Si-pitoisuus on hyvin alhainen ei pääse muodostumaan sekakiteitä, kuten $\text{NH}_4\text{F}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, joilla on alhainen liukoisuus.

Näin saadaan erittäin käyttökelpoinen ammoniumfluoridi/ammoniumbifluoridiliuos, josta voidaan edellä kuvatulla tavalla rikkihapon ja höyryn avulla erottaa fluorivety.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin viitaten oheisiin piirustuksiin, joissa kuvio 1 esittää juoksukaaviota keksinnön mukaisesta prosessista ja kuvio 2 esittää ammoniumfluorin ja ammoniumbifluoridin vesiliuoksen kiteytymisisotermejä moolisuhteen F/N ja vesipitoisuuden funktiona.

Säiliöstä S1 syötetään H_2SiF_6 -liuos reaktoriin A
 Säiliöstä S2 syötetään NH_3 (anh.) reaktoriin A
 Palautusammoniakkia tulee lauhtimesta F reaktoriin A
 Reaktioseos menee reaktorista A jäähdyttimeen B
 Reaktioseos menee jäähdyttimestä B suotimeen C
 NH_4F -liuos menee suotimesta C selkeyttimeen S6
 K-suolan lisäys selkeyttimeen S6
 SiO_2 -sakka menee suotimesta C liettovaiheeseen D
 Kondensoitunutta vettä menee säiliöstä S8 liettovaiheeseen D, josta liete menee sakanerottimeen E.
 Sakka selkeyttimen S6 pohjasta suodatetaan.

Laimea NH_4F -liuos erottimesta E menee vaiheeseen S6. SiO_2 -sakka erottimesta E poistuu prosessista. Vaiheessa S6 lisätään NH_4F -liuokseen K-suolaa Si-pitoisuuden alentamiseksi ja liuos selkeytetään. Selkeytynyt NH_4F -liuos menee vaiheesta S6 säiliöön S7. NH_4F -liuos menee edelleen lämmönvaihtimeen G ja sieltä haihduttimeen H, josta osa haihtuneesta liuoksesta kiertää takaisin lämmönvaihtimeen G ja osa menee säiliöön S9.

Haihduttimesta H menee haihtuneesta liuoksesta peräisin oleva $H_2O + NH_3$ -kaasuseos erottimeen X, josta haihtuva kaasu jäähdytetään vesi-jäähdytteisessä lämmönvaihtimessa F ja jäähtynyt kondenssi palautetaan erotuskolonnein X, jonka pohjasta saadaan NH_3 -vapaa lauhdevesi. Jäähdyttimeen F jälkeen tuleva kaasu on lähes kokonaan ammoniakkia.

Reaktorissa A tapahtuu reaktio (2). On todettu (J. Agr. Food Chem. 9 (1961) 6, ss. 457-9), että reaktion (2) tasapainon pitämiseksi riittävästi oikealla puolella, tarvitaan käytännössä 10 % NH_3 -ylimäärä stökiometrisestä määrästä laskettuna. Ammonointiseoksen pH on tällöin 9,5 (25°C) ja SiO_2 :n liukoisuus muodostuvaan NH_4 -F-liuokseen on 0,7 g/l, kun F-pitoisuus on 17 %.

Jäähdytyksessä poistetaan reaktiolämpö reaktioseoksesta ennen suodatusta C.

Suodatuksessa erotetaan SiO_2 vaikealiukoiseena NH_4 F-liuoksesta. Suodatukseen liittyy vielä SiO_2 -saostuman pesu, mikä voidaan suorittaa liettämällä sakka vedellä tankissa D ja suodattamalla uudelleen.

Suodos ja pesuvedet kerätään selkeyttimeen S6, jossa konsentraatio tasaantuu ja SiO_2 sedimentoituu. Tällöin tulee NH_4 F-liuokseen (n. 30 % NH_4 F) SiO_2 -pitoisuudeksi 0,1-0,2 %. Lisäämällä liuokseen K-suolaa (ei KCl eikä K-fosfaattia) voidaan SiO_2 :n liukoisuutta alentaa vielä jopa 0,03 %:iin. Kaliumsuola voi olla esim. KOH, K_2CO_3 , K_2SO_4 tai KF.

Selkeyttimen S6 pohjalle laskeutunut sakka pumpataan suodatusvaiheeseen tai jos piidioksidi halutaan jalostaa edelleen, jätesakka suodatetaan erillisessä suotimessa C1.

Selkeytynyt SiO_2 :sta vapaa liuos on valmis pumpattavaksi haihdutukseen ja se tapahtuu käytännöllisesti lämmönvaihtimen G kautta, jossa ammoniumfluoridiliuos lämmitetään ennen syöttöä haihduttimeen H. Lämmönvaihtimesta G menee liuos haihduttimeen H, jossa on lämpötila n. 130°C. Paine on normaali ilmakehän paine.

Väkevöitynyt liuos poistuu haihduttimesta säiliöön S9. Liuoksen vesipitoisuus on 25-40 % (alkuperäisessä liuoksessa 60-70 %). Tällöin normaalipaineessa haihdutetun liuoksen ammoniumbifluoridipitoi-

suus on kohonnut niin, että väkevöidyn liuoksen F/N-moolisuhde on 1,3-1,6. Liuoksen kiteytymislämpötila on tällöin minimissä, jolloin liuosta pumpattaessa ja varastoitaessa vältetään kiteytymisvaara, kun liuos pidetään 30-60°C:n lämpöisenä. Kuviossa 2 on kiteytymis-isotermit vesipitoisuuden ja F/N-moolisuhteen funktiona.

Keksintöä selostetaan lähemmin esimerkkien avulla.

Esimerkki

31,033 kg (25,23 l) 25,2 % H_2SiF_6 (20,9 % HF) syötetään ammonointi-reaktoriin, johon tulee haihduttimesta palautusammoniakkia 2,155 kg ja vettä 0,198 kg. Samanaikaisesti samaan reaktoriin syötetään höyrystimestä vedetöntä ammoniakkia 3,889 kg. Reaktorista tuleva seos 37,275 kg jäädytetään 25°C:een ja suodatetaan. Suodatettua liuosta saadaan 32,639 kg (29,99 l) ja suodattimelle jää 4,636 kg piihapposaostumaa, jota pestään 3,650 kg (4,6 l) lauhdevesimäärällä. Pestyä saostumaa saadaan 4,253 kg ja suodosta 5,033 kg (4,68 l). Suodosta saadaan yhteensä 37,672 kg (34,67 l). Suodoksen kokoomus on:

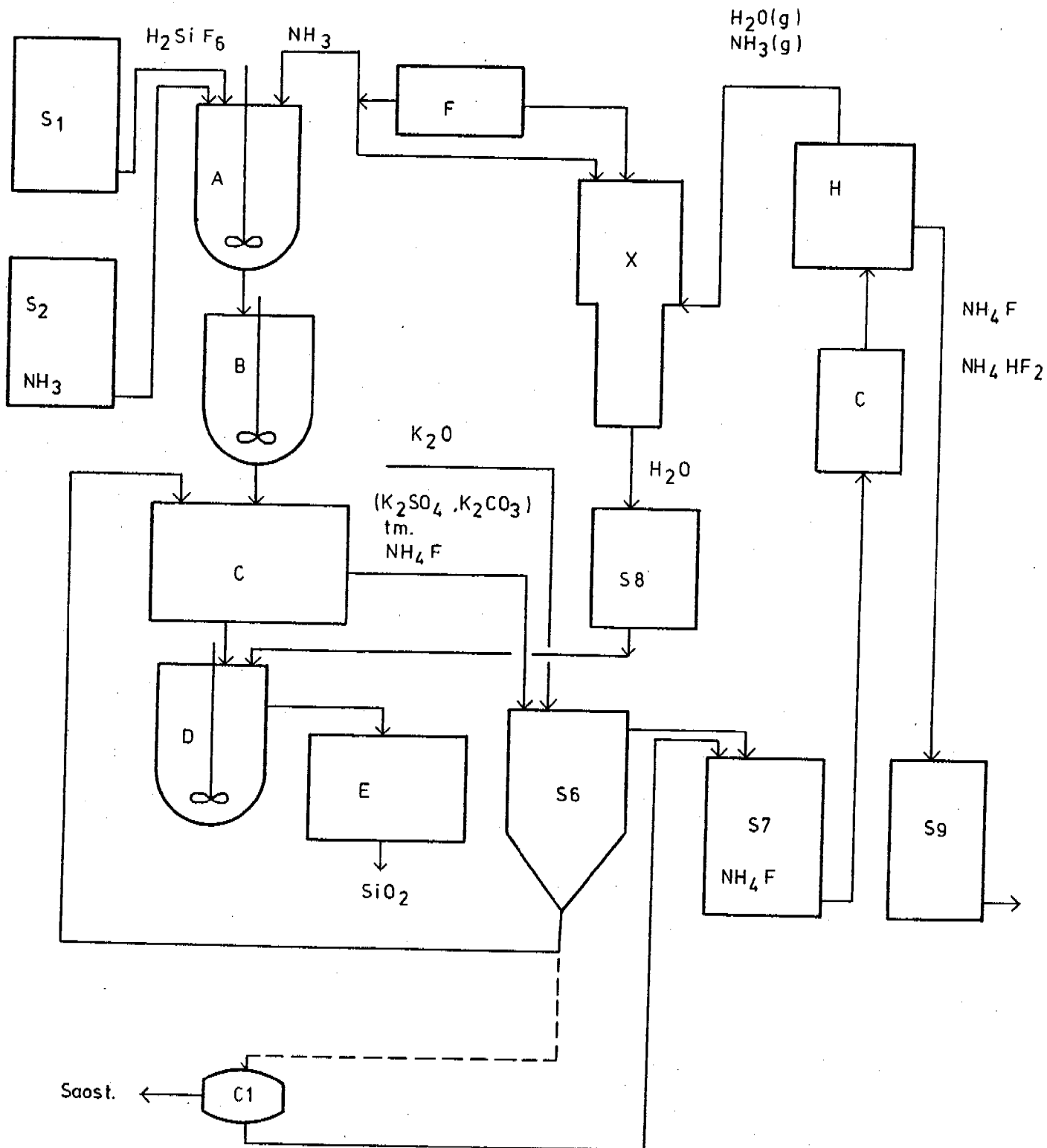
17,140 %	HF
15,906 %	NH_3
66,404 %	H_2O
0,272 %	Si
0,074 %	HCl
0,024 %	H_3PO_4
0,011 %	Fe
<u>0,169 %</u>	jäännös
100,000 %	yht.

Lisäämällä suodokseen kaliumsuolaa esim. kaliumsulfaattia K_2SO_4 830 ~~kg~~ (448,7% K_2O) ja selkeyttämällä seos saadaan suodoksen Si-pitoisuudeksi 0,009 %. Siten Si/HF suhde on alentunut arvosta 0,016 arvoon 0,0005. Saostuneen K_2SiF_6 :n määrä on 0,779 kg. Kaliumpitoisuudeksi liuoksessa tulee 0,26 % K.

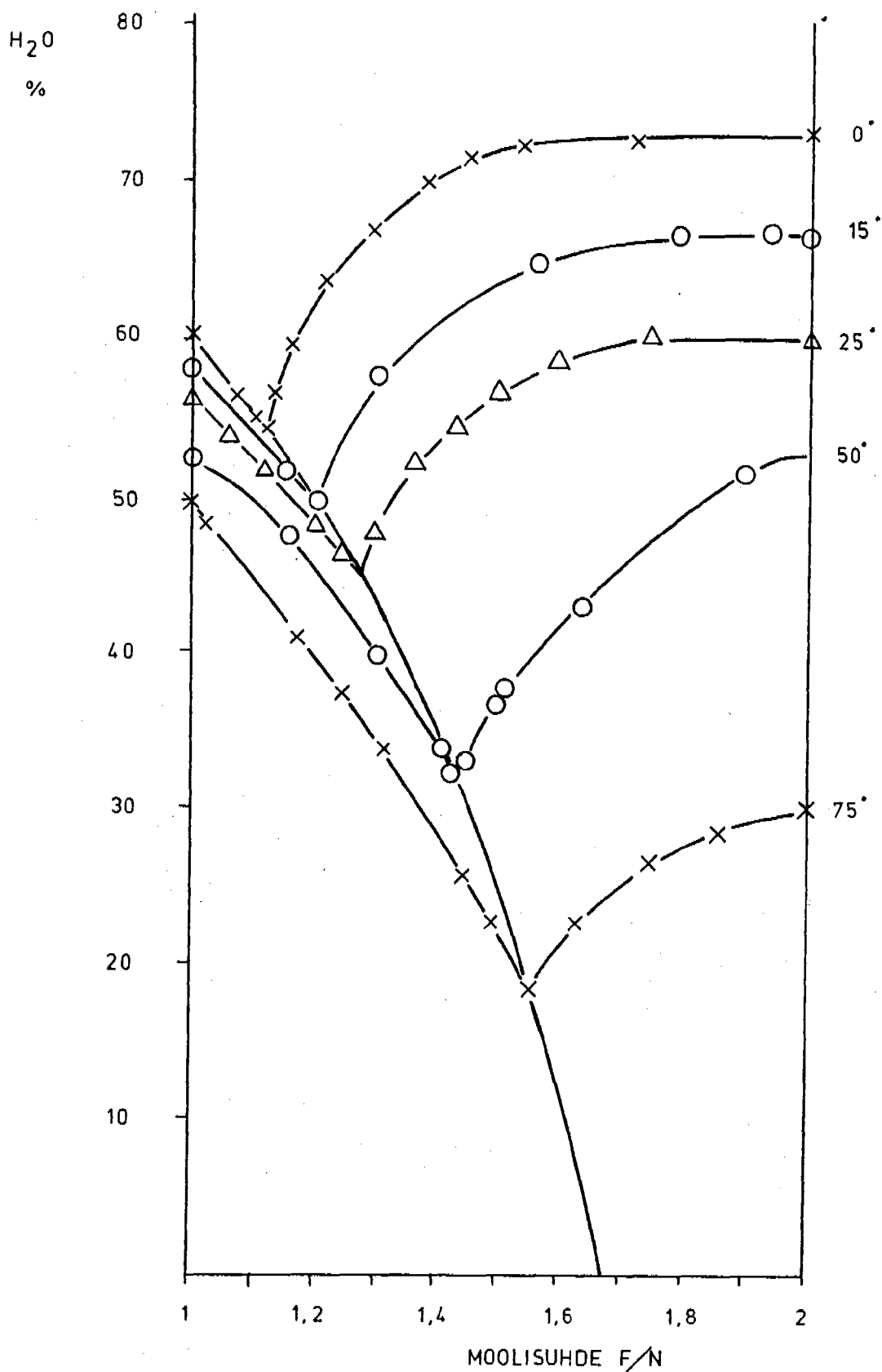
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä fluorivedyn valmistukseen soveltuvan ammoniumfluoridi/ ammoniumbifluoridiliuoksen valmistamiseksi piifluorivetyhaposta ammonoimalla piifluorivetyhapon vesiliuosta ja erottamalla piidioksidipitoinen sakka tästä liuoksesta, joka lopuksi väkevöidään vettä haihuttamalla, t u n n e t t u siitä, että piidioksidisakasta erotettuun liuokseen lisätään jotakin sellaista fosfaatti- ja kloridivapaa vesiliukoista kaliumsuolaa, joka kykenee saostamaan jäännöspiin kaliumpiifluoridina ja olennaisesti piivapaa liuos erotetaan sakasta sekä väkevöidään niin, että moolisuhde F/N väkevöidyssä liuoksessa on yli 1 ja edullisesti 1,3-1,6.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidisakasta erotettuun liuokseen lisätään kaliumhydroksidia, -karbonaattia, -sulfaattia tai -fluoridia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piivapaata liuosta väkevöidään 100-140°C:n lämpötilassa.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että väkevöidyn liuoksen lämpötila pidetään 20-55°C:ssa kiteytymisen estämiseksi.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piivapaan liuoksen väkevöinnissä syntyvästä ammoniakaalisesta vesihöyrystä erotetaan vesi lauhteena, jolloin saattaa piidioksidisakkaa pestään ja ammoniakkikaasut johdetaan piifluorivetyhapon ammonointiin.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että väkevöityä liuosta ja ainakin 85 %:sta rikkihapon vesiliuosta kuumennetaan erotuskolonissa, jonka yläosasta otetaan talteen vedetöntä fluorivetykaasua.

Kuv. 1



AMMONIUMFLUORIDIBIFLUORIDILIUOKSEN KITEYTYMISISOTERMEN
RIIPPUVUUS F/N-MOOLISUHTEESTA



Kuv. 2

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
 Iso-Britannia - Storbritannien _____
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland *K 1211609 (00127/22)* _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkittä hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Eero Tuohi

Allekirjoitus