



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 682**

51 Int. Cl.:
C01B 7/19 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08708523 .9**
96 Fecha de presentación : **31.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2118000**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Preparación de fluoruro de hidrógeno a partir de fluoruro de calcio y ácido sulfúrico.**

30 Prioridad: **02.02.2007 EP 07101661**

73 Titular/es: **SOLVAY FLUOR GmbH**
Hans-Bockler-Allee 20
30173 Hannover, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2011

72 Inventor/es: **Grass, Helmut**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2011

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 366 682 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de fluoruro de hidrógeno a partir de fluoruro de calcio y ácido sulfúrico

La invención concierne a un proceso para la producción de HF por la reacción de fluoruro de calcio y H_2SO_4 .

El HF puede utilizarse, entre otras cosas, como agente de fluoración, por ejemplo, para producir compuestos orgánicos fluorados a partir de precursores clorados por intercambio cloro-flúor catalizado o no catalizado, para producir compuestos inorgánicos, v.g. SF_6 , o para la preparación de F_2 .

El HF se produce en grandes cantidades a partir de ácido sulfúrico y fluoruro de calcio (CaF_2) en la forma de espato flúor. La patente de Bélgica BE 676420 (correspondiente a la patente US 3282644) describe un proceso de este tipo. El espato flúor comercial se aplica en forma de partículas, al menos 75% de las cuales pasan a través de un tamiz con aberturas de 0,149 mm (malla 100 de los tamices estándar US). El espato flúor se hace reaccionar con SO_3 , vapor de agua y ácido sulfúrico gaseoso en un horno rotativo. Se suministra a la mezcla de reacción calor suficiente para la realización de la reacción por la condensación de las sustancias reaccionantes gaseosas.

La patente de Bélgica BE 786915 (patente US 3825655) describe la preparación de HF a partir de espato flúor y ácido sulfúrico. El espato flúor se introduce en la forma de partículas con un tamaño máximo comprendido entre 40 y 300 μm , y la reacción con ácido sulfúrico se realiza en un primer paso como suspensión acuosa. El ácido sulfúrico se aplica en un exceso estequiométrico de 1,2 a 11 veces. El CaSO_4 formado se separa luego de la suspensión.

La memoria descriptiva de la Publicación Alemana Die 2544572 describe la reacción de CaF_2 con ácido sulfúrico en la cual todos los componentes de la reacción se calientan a una temperatura superior al punto de ebullición del ácido sulfúrico que se utiliza. Durante la reacción no se forma fase líquida alguna. El espato flúor natural se aplica en la forma de partículas con un tamaño de partícula inferior a 150 μm .

La patente US 4460551 describe un proceso para la preparación de HF por reacción de espato flúor, ácido sulfúrico, óleum y un reflujo de lavado ácido. La reacción se efectúa de tal manera que no entra en el reactor cantidad alguna de ácido fluorosulfónico.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de HF a partir de espato flúor en forma de partículas finas, especialmente partículas finas obtenidas a partir de una reacción de neutralización de HF y sales básicas de calcio, por ejemplo óxido de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio o lechada de cal, v.g. como resultado de una purificación de gas residual o purificación de agua residual de gases residuales o aguas residuales que contienen HF.

De acuerdo con la presente invención, se hace reaccionar fluoruro de calcio esencialmente seco con ácido sulfúrico esencialmente anhidro en la forma de una suspensión en la cual el contenido de sólidos es igual a o menor que 25% en peso y en la cual el fluoruro de calcio está contenido en un material de partida que comprende aditivos o impurezas que reaccionan exotérmicamente con el ácido sulfúrico y por consiguiente generan calor. La reacción se efectúa preferiblemente de manera continua. Preferiblemente, la ratio molar entre ácido sulfúrico y fluoruro de calcio es al menos 1,25:1. La expresión "esencialmente seco" denota preferiblemente fluoruro de calcio con un contenido de agua no mayor que 1% en peso. La expresión "ácido sulfúrico esencialmente anhidro" denota ácido sulfúrico con una concentración de al menos 90% en peso. Preferiblemente, la expresión denota ácido sulfúrico con una concentración de al menos 95% en peso. Muy preferiblemente, se aplica ácido sulfúrico con una concentración de 95 a 100% en peso.

El fluoruro de calcio está contenido en el material de partida en la forma de sólidos que pueden contener otros compuestos además de fluoruro de calcio. Por ejemplo, pueden añadirse al fluoruro de calcio óxido de calcio, carbonato de calcio o hidróxido de calcio.

Los sólidos preferidos se originan a partir de procesos de purificación de aguas residuales o gases residuales. Por ejemplo, las aguas residuales o gases residuales puede comprender HF o fluoruros o precursores de HF o fluoruros; dichos precursores pueden, por ejemplo, ser fluoruros de ácidos carboxílicos que forman HF por hidrólisis. Dichas aguas residuales o gases residuales que contienen HF se tratan a menudo con agentes de purificación que comprenden o están constituidos por sales básicas de calcio, por ejemplo, óxido de calcio, hidróxido de calcio o carbonato de calcio. Estas sales básicas de calcio se convierten en fluoruro de calcio por reacción con HF, fluoruros o sus precursores. Los residuos de tales procesos de purificación comprenden fluoruro de calcio y a menudo sales básicas de calcio sin reaccionar. Dichos residuos, preferiblemente después de secado, se emplean preferiblemente como material de partida en la presente invención. Otros sólidos que pueden tratarse son residuos de la producción de fertilizantes. En la producción de fertilizantes, el fosfato mineral se convierte en un producto fertilizante que contiene fosfato. A menudo, en este proceso se producen residuos que contienen fluoruro de calcio, a menudo junto con silicatos, fluorosilicatos o dióxido de silicio. Asimismo, en la industria del vidrio se emplea HF, y gases residuales o aguas residuales que contienen HF se tratan con compuestos básicos de calcio. En este caso se forman también residuos que contienen sales básicas de calcio, y por consiguiente pueden tratarse ventajosamente por el procedimiento de la invención.

La cantidad de fluoruro de calcio en dicho material de partida es a menudo igual a o mayor que 75% en peso, preferiblemente igual a o mayor que 80% en peso, calculada como peso seco.

El límite superior es igual a o menor que 95% en peso, especialmente igual a o menor que 90% en peso. El contenido de sales básicas de calcio en el material de partida es preferiblemente mayor que o igual a 5% en peso, más preferiblemente igual a o mayor que 10% en peso. Preferiblemente, el mismo es igual a o menor que 25% en peso, más preferiblemente igual a o menor que 20% en peso.

Si se desea, puede aplicarse un material de partida con un contenido comparativamente bajo de CaF_2 . Un material de partida de este tipo puede ser la composición de materia obtenida si un gas residual o un agua residual se trata con sales básicas de calcio, v.g. el óxido, hidróxido o carbonato como agente de purificación en donde el tratamiento se detiene antes de separar la cantidad teórica de HF del gas residual o agua residual tratado(a). Por tanto, se evita el riesgo de una descomposición del HF por agotamiento del agente de purificación. Por ejemplo, el contenido de CaF_2 puede ser igual a o mayor que 10% en peso, siendo el resto sales básicas de calcio.

Los residuos particulados que contienen fluoruro de calcio tienen esencialmente un tamaño de partícula igual a o menor que 250 μm , a menudo igual a o menor que 200 μm . El residuo puede comprender partículas tan pequeñas como 1 μm y menores aún, hasta el intervalo de tamaños nanométrico. Preferiblemente, al menos 80% de las partículas tienen dicho tamaño de partícula igual a o menor que 250 μm .

La mezcla de reacción comprende ácido sulfúrico y sólidos en suspensión. Los sólidos comprenden material de partida sin reaccionar, especialmente fluoruro de calcio y, en una realización preferida, sales básicas de calcio sin reaccionar. Los compuestos de calcio contenidos en la suspensión de material de partida reaccionan con el ácido sulfúrico para formar sulfato de calcio. Por consiguiente, la suspensión contiene también sulfato de calcio.

Preferiblemente, los sólidos (que incluyen material de partida y sulfato de calcio) están contenidos en la mezcla de reacción en una cantidad igual a o mayor que 3% en peso, preferiblemente igual a o mayor que 5% en peso. Preferiblemente, los sólidos están contenidos en la mezcla de reacción en una cantidad igual a o menor que 25% en peso, preferiblemente igual a o menor que 20% en peso. En una realización preferida, la reacción se efectúa en un reactor continuo de tanque agitado.

La temperatura en el reactor es preferiblemente igual a o mayor que 150°C, más preferiblemente igual a o mayor que 160°C. Análogamente, la misma es preferiblemente igual a o menor que 230°C, más preferiblemente igual a o menor que 220°C.

El tiempo de residencia en el reactor es preferiblemente igual a o mayor que 5 minutos. El mismo es preferiblemente igual a o menor que 30 minutos.

La reacción entre fluoruro de calcio y ácido sulfúrico es endotérmica. El calor de reacción requerido puede suministrarse por ejemplo por cualquier medio adecuado, v.g. por elementos calefactores internos del reactor. El calor es suministrado por la reacción entre ácido sulfúrico y aditivos o, preferiblemente, impurezas contenidas en el material de partida. Por ejemplo, podrían añadirse al fluoruro de calcio sales básicas de calcio, v.g. óxido de calcio, hidróxido de calcio o carbonato de calcio, como se ha descrito arriba. Preferiblemente, las sales básicas de calcio están contenidas en el material de partida como impurezas. Dichas impurezas están comprendidas en los residuos que contienen fluoruro de calcio procedentes de procesos de purificación de agua residual o gas residual destinados a eliminar HF, fluoruros o precursores de HF, como se ha explicado en detalle anteriormente. Esta es una de las razones por las cuales dichos residuos son un material de partida preferido.

El fluoruro de hidrógeno caliente que se forma en la reacción sale del reactor en forma gaseosa. El mismo no se purifica posteriormente. Las impurezas de punto de ebullición superior, especialmente agua, pueden eliminarse, y el calor puede recuperarse, por ejemplo, poniendo en contacto el HF con ácido sulfúrico en un lavador de gases de chorro. El HF así purificado puede purificarse adicionalmente, v.g. por condensación fraccionada o destilación fraccionada. El ácido sulfúrico caliente puede introducirse en el reactor para reaccionar con fluoruro de calcio adicional, y en una realización preferida, con las impurezas.

Una parte de la suspensión de la mezcla de reacción se retira del reactor. A partir de la suspensión, los sólidos se separan de los constituyentes líquidos. Esto puede realizarse fácilmente en un decantador o un filtro.

El sólido separado comprende cloruro de calcio y está húmedo dado que contiene ácido sulfúrico sin reaccionar. Este ácido sulfúrico puede eliminarse por tratamiento térmico en un secador. En el proceso de la presente invención se prefiere incluir un paso de tratamiento post-reacción en el cual se añaden al sólido separado sales básicas de calcio, preferiblemente óxido de calcio o carbonato de calcio. Podría añadirse también hidróxido de calcio. El óxido de calcio o carbonato de calcio reacciona con el ácido sulfúrico que está contenido en el sólido separado. De este modo, una parte del ácido sulfúrico se convierte en sulfato de calcio; la reacción entre óxido de calcio o carbonato de calcio y ácido sulfúrico genera calor, que calienta el sólido y el ácido sulfúrico residual todavía presente hasta una temperatura de, por ejemplo, entre 280 y 300°C. El ácido sulfúrico sin reaccionar se evapora del sólido. Se obtiene sulfato de calcio puro que puede aplicarse en la industria del yeso. El óxido, hidróxido o carbonato de calcio se añaden

de ventajosamente en la cantidad necesaria para neutralizar todo el ácido sulfúrico. Es preferible no añadir exceso alguno.

Los gases calientes procedentes del tratamiento térmico del sólido separado pueden ponerse en contacto con el ácido sulfúrico, por ejemplo en un lavador de gases de chorro. Con ello se enfrían los gases calientes, en tanto que se calienta el ácido sulfúrico. De este modo, se recupera el calor de los gases calientes que salen del secador. El ácido sulfúrico caliente se introduce convenientemente en el reactor para reaccionar con fluoruro de calcio y las impurezas contenidas en el material de partida.

En el proceso de la invención, puede estar contenida agua en el material de partida o en el ácido sulfúrico. En la realización preferida, se forma agua durante la reacción del ácido sulfúrico con el óxido de calcio, hidróxido de calcio o carbonato de calcio. El agua sale del sistema de reacción a través del gas de escape del lavador de gases de chorro. El gas de escape comprende también dióxido de carbono, aire y SO_3 .

Por tonelada de HF producida, se añaden aproximadamente 600 a 700 kg de CaO o una cantidad equivalente de CaCO_3 .

Si bien, en principio, el método de acuerdo con la presente invención es el adecuado para reacción de fluoruro de calcio de cualquier origen, por ejemplo, de la producción de fertilizantes (añadiéndose entonces opcionalmente CaO o CaCO_3), el mismo es especialmente adecuado para el tratamiento de fluoruro de calcio de tamaño de partícula pequeño, muy especialmente si, como se ha descrito arriba, un material de partida que contiene fluoruro de calcio y sales básicas de Ca que se ha obtenido como producto de reacción en el tratamiento de gases residuales o aguas residuales que contienen fluoruro. Puede tratarse de desechos de fluoruro de calcio cuyo origen es un gas residual o agua residual que contiene HF procedente de la producción de HF, o de procesos industriales en los cuales se aplica HF, v.g. gases residuales de procesos de ataque químico en la industria de los semiconductores o en la industria del vidrio. El método es aplicable también a partículas finas de fluoruro de calcio obtenidas de los filtros utilizados para tratamiento de gases residuales o aguas residuales que proceden especialmente de operaciones de secado o pasos de tratamiento realizados para separar finos del espato flúor. El proceso de la presente invención tiene generalmente las ventajas siguientes:

- Opera con ácido sulfúrico, sin que se apliquen en absoluto óleum o adición de SO_3 .

- En la realización preferida en la cual el calor de reacción se suministra por la reacción de ácido sulfúrico con las impurezas contenidas en el material de partida, el calor se genera en el interior del reactor y no tiene que ser suministrado por fuentes de calor externas. Esto obvia la necesidad de los elementos de construcción precisos para suministro de calor externo.

- Los residuos que comprenden fluoruro de calcio pueden convertirse en un producto útil. La presencia de sales básicas de calcio sin reaccionar como impurezas en los residuos que contienen fluoruro de calcio, obtenidos por ejemplo en el tratamiento de gases residuales o aguas residuales destinado a eliminar HF, lo que es en principio un derroche de recursos indeseable, se convierte en el proceso de la presente invención en una propiedad ventajosa de tales residuos.

- Los residuos, debido a su pequeño tamaño de partícula, son a menudo difíciles de convertir en fluoruro de calcio en el proceso común que contiene una mixtura grumosa de espato flúor y ácido sulfúrico. El presente proceso, la finura de las partículas acelera la velocidad de la reacción.

- Los costes son bajos.

- Además, el residuo no tiene que desecharse, sino que se puede convertir en productos útiles, a saber HF y sulfato de calcio (anhidrita).

- Puede tratarse un material que contiene fluoruro de calcio en forma bastante diluida.

El ejemplo siguiente tiene por objeto explicar la invención sin limitar la misma.

Ejemplo

El ejemplo opera con un residuo que contiene fluoruro de calcio procedente de un aparato de tratamiento de aguas residuales en el cual el contenido de fluoruro de las aguas residuales que contienen fluoruro y HF se elimina por tratamiento del agua residual con la lechada de cal que se utilizó como material de partida. En lugar de ello, el procedimiento podría realizarse con espato flúor al cual se había añadido óxido de calcio o carbonato de calcio.

El aparato utilizado comprendía un reactor continuo de tanque agitado, un decantador, un secador y dos lavadores de gases de chorro, 1 y 2.

La reacción entre fluoruro de calcio y ácido sulfúrico se efectuó en el reactor. Una suspensión resultante que comprendía anhidrita y ácido sulfúrico se retiró continuamente del reactor y se trató en el decantador para separar los

- sólidos (esencialmente anhídrita con ácido sulfúrico residual) y el líquido (esencialmente ácido sulfúrico). Los sólidos separados se alimentaron al secador en el cual se añadió CaO o carbonato de calcio. En este caso, el ácido sulfúrico residual reaccionaba con CaO o carbonato de calcio, respectivamente, para formar anhídrita, dióxido de carbono y agua. Los gases procedentes de este secador se pusieron en contacto con ácido sulfúrico en el lavador de gases de chorro 1 en el cual el contenido de HF y ácido sulfúrico en los gases residuales procedentes del secador se separó de tal modo que se produjo como resultado un gas de escape que estaba constituido esencialmente por vapor de agua. El ácido sulfúrico caliente procedente del lavador de gases de chorro 1 se introdujo en el reactor para reaccionar con el fluoruro de calcio.
- El HF gaseoso que se formaba en el reactor se puso en contacto con ácido sulfúrico en un lavador de gases de chorro 2. Un HF esencialmente puro sale del lavador de gases de chorro 2 y puede purificarse ulteriormente, v.g., por condensación o destilación fraccionadas. El ácido sulfúrico caliente que salía del lavador de gases de chorro 2 se introducía también en el reactor como material de partida.
- 1000 kg por hora de un residuo que contenía fluoruro de calcio procedente del tratamiento de un agua residual que contenía 36 kg de óxido de calcio y 130 kg de carbonato de calcio como impurezas se secó y se suministró continuamente al reactor continuo de tanque agitado. Se suministró también continuamente al reactor ácido sulfúrico (concentración: 95% en peso), procedente de los lavadores de gases de chorro utilizados para purificar los gases procedentes de un secador de anhídrita, en una cantidad tal que el contenido total de sólidos se mantuvo en 12% en peso. La temperatura se mantuvo dentro del intervalo de 160 a 220°C. El tiempo medio de residencia del reactor se ajustó a 20 minutos.
- Se retiró continuamente suspensión del reactor y se introdujo en el decantador. En el decantador, los sólidos se separaban de los constituyentes líquidos. El sólido separado se alimentaba a un secador en el cual se añadían 300 kg de CaO por hora. La reacción exotérmica entre CaO y el ácido sulfúrico residual contenido en los sólidos calentó los sólidos hasta 280 a 300°C. El ácido sulfúrico que no había reaccionado con CaO se expulsaba del sólido a dicha temperatura en forma gaseosa como SO₃ y H₂O. Los gases residuales procedentes del secador se ponían en contacto en el lavador de gases de chorro 1, donde se absorbía el contenido de SO₃. El vapor de agua salía del lavador.
- El ejemplo demuestra que el proceso de inventiva permite el acabado de los residuos del tratamiento de aguas residuales de una manera que ahorra energía.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de HF y sulfato de calcio, en el cual se hace reaccionar fluoruro de calcio esencialmente seco en forma de una suspensión con ácido sulfúrico esencialmente anhidro, en donde el contenido de sólidos en la suspensión es igual a o menor que 25% en peso, y en donde el fluoruro de calcio está contenido en un material de partida que comprende aditivos o impurezas que reaccionan exotérmicamente con el ácido sulfúrico y generan con ello calor.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la ratio molar entre ácido sulfúrico y fluoruro de calcio es igual a o mayor que 1,25:1.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el fluoruro de calcio está comprendido en un material de partida que comprende impurezas que reaccionan exotérmicamente con el ácido sulfúrico y generan con ello calor.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual el material de partida es un residuo procedente de la purificación de aguas residuales o purificación de gases residuales para eliminar HF.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual el residuo procede de la purificación del gas residual o agua residual con sales básicas de calcio, preferiblemente óxido de calcio o carbonato de calcio.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el residuo comprende 75 a 95% en peso de fluoruro de calcio y 5 a 25% en peso de sal básica de calcio sin reaccionar.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la suspensión tiene un contenido total de sólidos comprendido en el intervalo de 3 a 25% en peso, preferiblemente 5 a 20% en peso.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, en el cual la suspensión se retira del reactor y se separa en sólido y líquido.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual el sólido separado se calienta en un secador para eliminar ácido sulfúrico residual.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual el sólido se calienta a una temperatura comprendida en el intervalo de 280 a 300°C.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual se añade CaO o CaCO₃ al sólido separado para convertir ácido sulfúrico en sulfato de calcio.
12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se añade suficiente CaO o CaCO₃ de tal modo que el calor generado por la reacción entre CaO o CaCO₃ y ácido sulfúrico residual es suficiente para elevar la temperatura del sólido a 280 hasta 300°C.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual los gases que salen del secador se ponen en contacto con ácido sulfúrico.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual los gases que contienen HF se retiran del reactor y se ponen en contacto con ácido sulfúrico.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicaciones 13 ó 14 en el cual el ácido sulfúrico después del contacto con los gases se introduce en el reactor como sustancia reaccionante.
16. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en el cual el tamaño de partícula del fluoruro de calcio, del residuo y/o de los sólidos contenidos en la suspensión es igual a o menor que 200 µm.
17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la reacción se realiza continuamente.