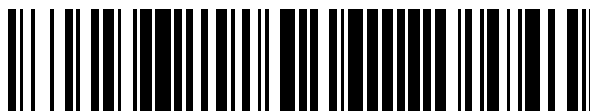


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 317**

51 Int. Cl.:

C01B 7/19 (2006.01)

C01F 11/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010** **E 10797026 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014** **EP 2452918**

54 Título: **Método para producir fluoruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

06.07.2009 JP 2009159754

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.09.2014

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**YOSHIMURA, TOSHIKAZU;
IMOTO, MASAYOSHI;
SASATANI, ARATA y
TABUCHI, AKIKAZU**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 493 317 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

Método para producir fluoruro de hidrógeno

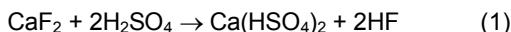
5 **Campo técnico**

La presente invención se relaciona con un método para producir fluoruro de hidrógeno, y más particularmente con un método para producir fluoruro de hidrógeno por reacción de partículas de fluoruro de calcio con ácido sulfúrico.

10 **Técnica anterior**

Los métodos industriales para la producción de fluoruro de hidrógeno (HF) generalmente utilizan una reacción para generar fluoruro de hidrógeno (HF) a partir de fluorita (CaF_2) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) (véanse, por ejemplo, las Literaturas de patentes 1 a 3). Entre dichos métodos para la producción de fluoruro de hidrógeno, se conoce un tipo de método que utiliza un reactor preliminar con camisa exterior y un horno rotativo con calentamiento externo en combinación para realizar etapas de reacción de dos fases. En este tipo de método de producción, se sabe que tienen lugar tres reacciones a través de las respectivas etapas de reacción en el reactor preliminar y el horno rotativo (véanse, por ejemplo, las Literaturas de patentes 4 y 5). Dicho método convencional para la producción de fluoruro de hidrógeno será descrito más adelante haciendo referencia a la Fig. 1.

En primer lugar, se suministran por separado fluorita (CaF_2) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), que ha sido mezclado con óleum y precalentado hasta 100°C , a un reactor preliminar con camisa exterior 1 (v.g., amasadora biaxial) en cantidades molares substancialmente iguales, y se amasa la mezcla sólido-líquido de los mismos mientras es calentada a aproximadamente 100°C . En tales condiciones de relativamente baja temperatura, se produce una reacción expresada por la siguiente fórmula (1) de manera dominante.



El índice de conversión de CaF_2 en el orificio de salida del reactor preliminar puede ser del 40 al 60%. El fluoruro de hidrógeno (HF) generado por la reacción de fórmula (1) está principalmente contenido en la fase gaseosa y se extrae a través de la tubería de inducción 3. Se transfiere la mezcla de reacción residual en un estado de arcilloso a sólido que comprende el producto intermediario $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ al horno rotativo calentado externamente 5.

En el horno rotativo 5, se calienta la mezcla de reacción hasta una mayor temperatura mientras rueda y avanza en la dirección del eje de rotación. Se calienta el horno rotativo 5 haciendo fluir aire caliente a aproximadamente 500°C a través de una camisa. La temperatura de la mezcla de reacción es de aproximadamente 100°C en el orificio de entrada del horno rotativo 5 que comunica con el reactor preliminar 1 y aumenta hacia el orificio de salida del horno rotativo 5 que se localiza en su lado opuesto, y finalmente alcanza aproximadamente 300°C en el orificio de salida. En tales condiciones de alta temperatura, el $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ de la mezcla de reacción se degrada por una reacción expresada mediante la siguiente fórmula (2). Como resultado, el H_2SO_4 consumido por la reacción de fórmula (1) aparece de nuevo en forma de materia líquida, y al mismo tiempo se genera yeso (CaSO_4) en forma sólida como subproducto.



El H_2SO_4 así generado por la reacción de fórmula (2) reacciona con el CaF_2 no reaccionado que existe en la mezcla de reacción. En condiciones de alta temperatura como las del horno rotativo 5, no se produce la reacción de la fórmula (1) anterior, sino una reacción expresada por la siguiente fórmula (3) de manera dominante.



El fluoruro de hidrógeno (HF) generado por la reacción de fórmula (3) está contenido en la fase gaseosa y se extrae a través de la tubería de inducción 3. La mezcla de reacción residual contiene principalmente yeso (CaSO_4) como subproducto y se extrae del orificio de salida del horno rotativo 5.

Como se ha descrito en lo que antecede, se puede obtener el fluoruro de hidrógeno deseado mediante las etapas de la reacción en dos fases en el reactor preliminar y el horno rotativo.

En el documento EP 1.300.362 A1, se describe un procedimiento para la producción de fluoruro de hidrógeno que comprende la mezcla y el calentamiento de fluorita y ácido sulfúrico en un prerreactor y el calentamiento después en un horno rotativo.

Lista de citas

Literatura de patentes

- 5 Literatura de patentes 1: US 2932557 A
 Literatura de patentes 2: US 3825655 A
 Literatura de patentes 3: JP 4-40282 B
 Literatura de patentes 4: JP 2002-316805 A
 Literatura de patentes 5: JP 2004-352517 A
 10 Literatura de patentes 6: JP 2005-132652 A
 Literatura de patentes 7: JP 2007-112683 A

Resumen de la invención

15 **Problema técnico**

Convencionalmente, se usa fluorita de gran calidad (así llamada de grado ácido) como materia prima para producir fluoruro de hidrógeno. Sin embargo, la fluorita de gran calidad está desigualmente distribuida, y la mayor parte de ésta procede de China. Por lo tanto, existe preocupación sobre el agotamiento de sus recursos, y su precio va en aumento debido a la regulación de su exportación por el gobierno chino. En tales circunstancias, sería conveniente que se pudiesen utilizar otras fuentes de fluoruro de calcio, tales como la fluorita, procedentes de países distintos de China y el fluoruro de calcio recuperado de procedimientos químicos (véanse, por ejemplo, las Literaturas de Patentes 6 y 7) a escala industrial. Sin embargo, en el procedimiento existente para la generación de fluoruro de hidrógeno que utiliza fluorita de gran calidad procedente de China (diámetro medio de partícula de 80-100 μm) como materia prima, cuando se hace un mero cambio de la materia prima a otra fuente de fluoruro de calcio, surgen problemas debido a la diferencia de reactividad, etc.. Por ejemplo, cambia la consistencia de la mezcla en el reactor preliminar, de tal forma que la parte impulsora o similar del miembro amasador en el reactor preliminar se sobrecarga y/o la mezcla se adhiere al miembro amasador y a la superficie interior, lo que da lugar a problemas en la operación del reactor preliminar. Por lo tanto, se establece una especificación estricta en la práctica sobre la materia prima, tal como la calidad y la localización de la fluorita, y un límite superior aceptable (v.g., 5% o inferior) sobre la razón de mezcla del fluoruro de calcio recuperado cuando se añade a la fluorita.

Además, en el método convencional para la producción de fluoruro de hidrógeno, aunque las materias primas fluorita y ácido sulfúrico son suministradas por separado al reactor preliminar, su mezcla y reacción son realizadas al mismo tiempo. Por lo tanto, en el reactor preliminar se encuentran el ácido sulfúrico líquido y la fluorita sólida que se suministran como materia prima, una mezcla en suspensión de estas materias primas y una mezcla de reacción en un estado de pasta a sólido dependiendo del progreso de la reacción de fórmula (1), a una temperatura de aproximadamente 100°C, que puede ser considerada como una temperatura relativamente baja, pero aún elevada. Dado que el ácido sulfúrico se encuentra en dichas condiciones de temperatura, éste causa un problema de corrosión notable sobre el reactor preliminar.

La mezcla de reacción extraída de este reactor preliminar está generalmente en estado sólido. Cuando se transfiere al horno rotativo, sin embargo, adopta un estado pastoso de nuevo debido al progreso de la reacción de fórmula (2), y finalmente una forma de polvo debido al progreso de la reacción de fórmula (3), además de la reacción de fórmula (2). Este fenómeno de conversión en un estado pastoso de nuevo (al que en adelante se hará aquí referencia como un "segundo estado pastoso") se produce debido al hecho de que, al hacer la transferencia de las condiciones de baja temperatura a las condiciones de alta temperatura, la reacción de fórmula (2) procede rápidamente para generar una gran cantidad de ácido sulfúrico.

La aparición del segundo estado pastoso no es preferible desde diversos puntos de vista. En el segundo estado pastoso, la mezcla de reacción muestra una corrosividad muy alta, ya que contiene mucho ácido sulfúrico en las condiciones de alta temperatura, y como resultado de ello causa un problema de notable corrosión del horno rotativo. Además, la aparición del segundo estado pastoso causa el problema de que la mezcla de reacción pastosa se adhiere a la superficie interior del horno rotativo. Por lo tanto, es necesario usar un material muy resistente a la corrosión para el aparato y establecer un ciclo corto para el mantenimiento del aparato. Además, la adhesión de la mezcla de reacción (o formación de incrustaciones) acarrea un problema de reducción en la eficacia de la transferencia de calor del horno rotativo. Se hace necesario hacer fluir aire caliente a una temperatura incluso mayor a través de la camisa exterior del horno rotativo para compensar la reducción en la eficacia de la transferencia térmica, lo que da como resultado una gran pérdida de energía.

Con objeto de prevenir o reducir la aparición del segundo estado pastoso, se han hecho algunas propuestas (véanse las Literaturas de patentes 4 y 5). Sin embargo, ninguna de ellas cambia fundamentalmente el procedimiento convencional para la generación de fluoruro de hidrógeno. Dicho procedimiento tiene una ventana estrecha para

condiciones operativas permisibles (el estado operativo es inestable y requiere un elevado coste), y el segundo estado pastoso aparece inevitablemente en algún lugar del sistema de reacción.

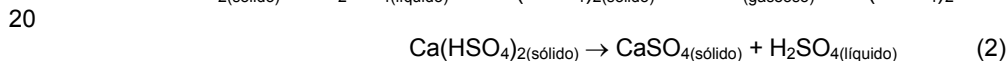
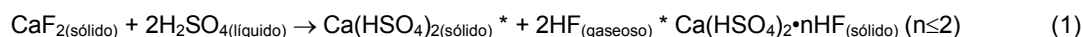
- 5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método de generación de fluoruro de hidrógeno que sea capaz de utilizar diversas fuentes de fluoruro de calcio, de paliar el problema de la corrosión por el ácido sulfúrico y de prevenir la aparición del segundo estado pastoso de manera efectiva.

Solución al problema

- 10 Los presentes inventores han reconsiderado el procedimiento de generación de fluoruro de hidrógeno fundamentalmente. La reacción para generar fluoruro de hidrógeno a partir de fluoruro de calcio y ácido sulfúrico es expresada, en general, mediante la siguiente fórmula (A).



- 15 Aunque la presente invención no está ligada a teoría alguna, se supone que, en efecto, se producen las siguientes reacciones elementales.



- 25 La reacción de la anterior fórmula (1) puede proceder a una temperatura relativamente baja, y cuanto más pequeño es el diámetro de partícula de las partículas de fluoruro de calcio, mayor se hace la velocidad de reacción de la fórmula (1). El ácido sulfúrico es utilizado en estado líquido. A medida que se consume el ácido sulfúrico con el progreso de la reacción, se genera $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ sólido (el cual puede estar en estado sólido él solo o en estado sólido junto con fluoruro de hidrógeno). Por otra parte, las reacciones de las anteriores fórmulas (2) y (3) son reacciones competitivas que pueden proceder a una elevada temperatura, y cuanto menor sea el diámetro de partícula de las partículas de fluoruro de calcio, mayor se hará la velocidad de reacción de la fórmula (3). Cuando la velocidad de reacción de la fórmula (3) es mayor que la velocidad de reacción de la fórmula (2), no se genera el segundo estado pastoso en apariencia, ya que el ácido sulfúrico generado por la reacción de fórmula (2) se consume inmediatamente por la reacción de fórmula (3). En base a estos descubrimientos, los presentes inventores han estudiado detenidamente las condiciones que pueden evitar la aparición del segundo estado pastoso independientemente de la fuente de fluoruro de calcio, más concretamente el diámetro de partícula de las partículas de fluoruro de calcio, las condiciones de temperatura de las reacciones, la proporción molar de las materias primas, los tiempos de la operación de mezcla, etc., y como resultado se ha completado la presente invención.

- 40 Según el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir fluoruro de hidrógeno por reacción de fluoruro de calcio con ácido sulfúrico que comprende

- (a) una etapa de mezcla y reacción de partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm con ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1, bajo una temperatura de 0-70°C, para obtener una mezcla de reacción en estado sólido, y
 45 (b) una etapa de calentamiento de la mezcla de reacción en estado sólido hasta una temperatura de 100-200°C para que reaccione consigo misma, para producir así fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa.

- 50 Cuando se menciona cualquier rango numérico en la presente invención, el rango incluye los valores de los límites superior e inferior, lo que también se aplica de aquí en adelante.

- En la anterior etapa (a), utilizando partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm , se mezclan y reaccionan entre sí las partículas de fluoruro de calcio y el ácido sulfúrico bajo una temperatura de 0-70°C, pudiendo así proceder la reacción de fórmula (1). También en la etapa (a), con la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1, el fluoruro de calcio se encuentra en una cantidad molar aproximadamente dos veces mayor que su cantidad estequiométrica en la fórmula (1). Por lo tanto, a medida que procede la reacción de fórmula (1), el ácido sulfúrico en estado líquido desaparece substancialmente en su momento, de tal forma que se puede obtener la mezcla de reacción en estado sólido. La mezcla de reacción en estado sólido así obtenida contiene las partículas de fluoruro de calcio no reaccionadas que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm en una cantidad molar de aproximadamente una vez (o equivalente). Luego, en la etapa (b), como se calienta la mezcla de reacción en estado sólido obtenida en la etapa (a) hasta una temperatura de 100-200°C para que reaccione consigo misma (los constituyentes de la mezcla de reacción en estado sólido entre sí), las reacciones de las fórmulas (2) y (3) pueden proceder con una velocidad de reacción de la fórmula (3) mayor que la de la otra. Y,

como las partículas de fluoruro de calcio no reaccionadas que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm se encuentran en una cantidad molar de aproximadamente una vez en la mezcla de reacción en estado sólido en la etapa (b), el ácido sulfúrico generado por la reacción de fórmula (2) reacciona inmediatamente con las partículas de fluoruro de calcio según la fórmula (3) en cantidades estequiométricas, de tal forma que la mezcla puede permanecer en estado sólido en conjunto. Por lo tanto, resulta posible producir fluoruro de hidrógeno evitando al mismo tiempo de manera efectiva la aparición del segundo estado pastoso. El fluoruro de hidrógeno producido puede ser obtenido en fase gaseosa.

Según el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producción de fluoruro de hidrógeno por reacción de fluoruro de calcio con ácido sulfúrico, que comprende

(c) una etapa de mezcla y reacción de partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm con ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 1,1-2,2, bajo una temperatura de 0-70°C, para obtener una mezcla de reacción en estado sólido, y

(d) una etapa de adición y mezcla de partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm a y con la mezcla de reacción en estado sólido en una proporción molar (general) ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1 en el total de las etapas (c) y (d), y luego calentamiento de la mezcla resultante hasta una temperatura de 100-200°C para que reaccione consigo misma y se produzca así fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa.

En la anterior etapa (c), de forma similar a la etapa (a) descrita anteriormente, utilizando las partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm , se mezclan y reaccionan entre sí las partículas de fluoruro de calcio y el ácido sulfúrico bajo una temperatura de 0-70°C, y de este modo puede proceder la reacción de fórmula (1). En la etapa (c), con la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 1,1-2,2, el fluoruro de calcio se encuentra en una cantidad en exceso en comparación con su cantidad estequiométrica en la fórmula (1). Por lo tanto, a medida que procede la reacción de fórmula (1), el ácido sulfúrico en estado líquido desaparece substancialmente en su momento, de tal forma que se puede obtener la mezcla de reacción en estado sólido. La mezcla de reacción en estado sólido así obtenida contiene las partículas de fluoruro de calcio no reaccionadas que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm en una cantidad molar no mayor de aproximadamente una vez, dependiendo de la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio. Cuando la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio es elevada, las partículas de fluoruro de calcio pueden no existir substancialmente. Luego, en la etapa (d), se añaden partículas adicionales de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm y se mezclan con la mezcla de reacción en estado sólido obtenida en la etapa (c), y se selecciona la cantidad de las partículas adicionales de fluoruro de calcio de tal forma que la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio en el total de las etapas (c) y (d) sea de 0,9-1,1. La mezcla así obtenida (a la que de aquí en adelante se hará referencia como una "mezcla añadida") contiene las partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm en una cantidad molar de aproximadamente una vez (o equivalente), como resultado de la suma de las partículas de fluoruro de calcio no reaccionadas de la etapa (c) y las partículas añadidas de fluoruro de calcio en la etapa (d). Además, en la etapa (d), se calienta esta mezcla añadida hasta una temperatura de 100-200°C para que reaccione consigo misma (los constituyentes de la mezcla añadida entre sí), y las reacciones de las fórmulas (2) y (3) pueden proceder, con una velocidad de reacción de la fórmula (3) mayor que la de la otra. Como las partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm se encuentran en una cantidad molar de aproximadamente una vez en la mezcla añadida, el ácido sulfúrico generado por la reacción de fórmula (2) reacciona inmediatamente con las partículas de fluoruro de calcio según la fórmula (3) en cantidades estequiométricas, de tal forma que la mezcla puede permanecer en estado sólido en conjunto. Así, mediante las partículas añadidas de fluoruro de calcio que tienen también un diámetro medio de partícula de 1-40 μm , resulta posible producir fluoruro de hidrógeno evitando al mismo tiempo de manera efectiva la aparición del segundo estado pastoso. El fluoruro de hidrógeno producido puede ser obtenido en fase gaseosa.

En la anterior etapa (a) o (c), es preferible mezclar suficientemente las partículas de fluoruro de calcio con el ácido sulfúrico antes de la reacción. La etapa (a) preferiblemente comprende la realización de la mezcla de materias primas de las partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm y el ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1, bajo una temperatura de 0-40°C, y el calentamiento después de la mezcla resultante hasta una temperatura superior a la temperatura de la mezcla de materias primas, pero no mayor de 70°C, para que reaccione consigo misma, y obtener así la mezcla de reacción en estado sólido. La etapa (c) preferiblemente comprende la realización de la mezcla de materias primas de las partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm y el ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 1,1-2,2, bajo una temperatura de 0-40°C, y el calentamiento después de la mezcla resultante hasta una temperatura superior a la temperatura de la mezcla de materias primas, pero no mayor de 70°C, para que reaccione consigo misma, y así obtener la mezcla de reacción en estado sólido. Así, es posible obtener una mezcla de reacción en estado sólido homogénea en la etapa (a) o (c) y, por lo tanto, evitar la aparición del segundo estado pastoso en la etapa (b) o (d) de una manera más eficaz.

En el método de producción de fluoruro de hidrógeno de la presente invención, en el primer aspecto o en el segundo aspecto descritos anteriormente, se puede usar cualquier fuente de fluoruro de calcio en la medida en que satisfaga el diámetro medio de partícula de 1-40 μm . Por ejemplo, se pueden usar fluorita, fluoruro de calcio recuperado o sintetizado y una mezcla de al menos dos tipos de éstos para las partículas de fluoruro de calcio.

El "diámetro medio de partícula" en la presente invención significa un diámetro medio de partícula en volumen de las partículas determinado por análisis de distribución del tamaño de partícula por difracción de láser. En caso de mezclar dos o más tipos de partículas de fluoruro de calcio entre sí, cuando sus diámetros medios de partícula respectivos se encuentran dentro del rango de 1-40 μm , se puede considerar que el diámetro medio de partícula de la mezcla en su conjunto está también dentro del rango de 1-40 μm .

La "fluorita" en la presente invención significa menas o minerales que contienen fluoruro de calcio (CaF_2) como componente principal, y puede ser cualquiera de éstos independientemente de su localización.

Según el método de producción de fluoruro de hidrógeno de la presente invención, la etapa (a) o (c) aplica una temperatura muy baja (0-70°C) en comparación con la etapa de reacción (aproximadamente 100°C) en el reactor preliminar convencional, y, por lo tanto, resulta posible paliar el problema de la corrosión por el ácido sulfúrico.

Además, según el método de producción de fluoruro de hidrógeno de la presente invención, como se ha descrito anteriormente, resulta posible prevenir la aparición del segundo estado pastoso de una manera efectiva. Así, se pueden resolver substancialmente diversos problemas asociados a la aparición del segundo estado pastoso.

Además, como se entiende por las condiciones de temperatura en las etapas (a) y (b) o las condiciones de temperatura en las etapas (c) y (d), la energía térmica necesaria para llevar a cabo el método de producción de fluoruro de hidrógeno de la presente invención es menor que la energía térmica requerida para el método convencional de producción del fluoruro de hidrógeno, y constituye un ahorro de energía.

El método de producción de fluoruro de hidrógeno de la presente invención puede ser llevado a cabo de un modo continuo o por lotes.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se proporciona un nuevo método de generación de fluoruro de hidrógeno, el cual es capaz de usar diversas fuentes de fluoruro de calcio y de evitar la aparición del segundo estado pastoso de una manera efectiva.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista esquemática para explicar el método convencional de generación de fluoruro de hidrógeno.

Descripción de las realizaciones

(Realización 1)

Esta realización se relaciona con el método de producción de fluoruro de hidrógeno en el primer aspecto de la presente invención.

En primer lugar, se preparan partículas de fluoruro de calcio. Las partículas de fluoruro de calcio tendrán un diámetro medio de partícula de 1-40 μm . Debido a que el diámetro medio de partícula de las partículas de fluoruro de calcio no es menor de 1 μm , la mezcla de reacción puede solidificarse con una velocidad apropiada en la etapa (a) (o se puede obtener una mezcla de reacción en estado sólido homogénea evitando al mismo tiempo que la solidificación proceda con excesiva rapidez). Debido a que este diámetro no es mayor de 40 μm , éste es capaz de evitar de manera efectiva la aparición del segundo estado pastoso en la etapa (b). El diámetro medio de partícula de las partículas de fluoruro de calcio es preferiblemente de 5-30 μm . Debido a que este diámetro no es menor de 5 μm , éste es capaz de evitar que la velocidad de la reacción sea demasiado rápida. Debido a que este diámetro no es mayor de 30 μm , éste es capaz de evitar eficazmente la aparición del segundo estado pastoso.

Para las partículas de fluoruro de calcio, se puede usar cualquier fuente de fluoruro de calcio, siempre que tenga dicho diámetro medio de partícula. Por ejemplo, puede ser fluorita, fluoruro de calcio recuperado o sintetizado mediante procedimientos químicos o similares, y puede tratarse de las sometidas a una operación tal como purificación y/o trituración. En caso de utilizar fluorita como partículas de fluoruro de calcio, la fluorita puede proceder de cualquier localidad; por ejemplo, puede proceder de China, México, Sudáfrica u otros. Las partículas de fluoruro de calcio sólo tienen que contener fluoruro de calcio como componente principal, y pueden contener impurezas,

tales como dióxido de silicio (SiO_2), carbonato de calcio (CaCO_3), fósforo (P), arsénico (As), cloruro de calcio (CaCl_2), etc. La pureza de las partículas de fluoruro de calcio no está específicamente limitada, pero es preferiblemente del 90% en peso o más, y más preferiblemente del 95% en peso o más.

- 5 Para el ácido sulfúrico, se puede usar, en general, ácido sulfúrico concentrado, v.g., ácido sulfúrico concentrado de aproximadamente un 98% o más. Sin embargo, no se limita a éste. Por ejemplo, se pueden usar combinaciones de óleum (SO_3 y H_2SO_4) y agua, de trióxido de azufre (SO_3) y agua o de óleum y trióxido de azufre (SO_3) y agua para preparar el ácido sulfúrico.

10 Etapa (a)

Las partículas de fluoruro de calcio y el ácido sulfúrico son mezclados entre sí (o agitados) de un modo positivo (en otras palabras, intencionadamente, por ejemplo, añadiendo una fuerza externa, lo que también se aplica aquí más adelante), satisfaciendo sus cantidades una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1. Dependiendo de los tipos de impurezas en las partículas de fluoruro de calcio, con el fin de compensar el consumo de ácido sulfúrico por las impurezas, se pueden cargar el ácido sulfúrico y/o el SO_3 en una cantidad en exceso correspondiente al consumo. Aunque la mezcla sólo debe ser realizada a una temperatura de 0-70°C, la temperatura es preferiblemente aumentada tras la mezcla de las materias primas.

- 20 Se puede realizar la mezcla de las materias primas a una temperatura de 0-40°C. Debido a que la temperatura no es menor de 0°C, el ácido sulfúrico puede mantenerse en estado líquido sin congelar. Debido a que la temperatura no es mayor de 40°C, ésta puede ralentizar suficientemente la velocidad de reacción de la fórmula (1). Así, se puede obtener una mezcla en forma de suspensión substancialmente homogénea, mientras que se evita la reacción de la fórmula (1). La temperatura de la mezcla de las materias primas es más preferiblemente de 0-30°C. Debido a que la temperatura no es mayor de 30°C, ésta puede evitar que la mezcla de las materias primas se solidifique durante la mezcla. Es deseable realizar la mezcla de materias primas rápidamente. Cuando el período de tiempo de la misma no es mayor de 20 minutos, la mezcla de materias primas puede ser preparada uniformemente, antes de que se solidifique.

- 30 Tras la mezcla de las materias primas, se calienta la mezcla en suspensión resultante (mezcla de materias primas) hasta una temperatura superior a la temperatura de la mezcla de materias primas, pero no mayor de 70°C. Aumentando la temperatura de la mezcla de materias primas, se puede aumentar la velocidad de reacción de la fórmula (1). Debido a que la temperatura no es mayor de 70°C, se puede solidificar la mezcla de reacción de manera homogénea a una velocidad apropiada paliando al mismo tiempo el riesgo de corrosión por el ácido sulfúrico, y esto es también conveniente para un control más fácil de la operación. Así, la reacción de fórmula (1) procede para consumir el ácido sulfúrico en estado líquido y generar $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ en estado sólido. Durante este tiempo, la mezcla de materias primas cambia su forma de suspensión a sólido, y, por lo tanto, se realiza deseablemente un raspado (o agitación o mezcla) de la mezcla para evitar que se adhiera al reactor. La temperatura de calentamiento puede variar dependiendo de la temperatura para la mezcla de materias primas; es más preferiblemente de 20-50°C. Debido a que la temperatura de calentamiento no es menor de 20°C, ésta es capaz de alcanzar un período de tiempo preferible en la práctica para la solidificación. Debido a que la temperatura de calentamiento no es mayor de 50°C, se puede suprimir aún más la corrosión. El tiempo de calentamiento puede ser, por ejemplo, de 1-40 minutos. Debido a que no es menor de 1 minuto, se puede obtener un período de tiempo suficiente para la solidificación. Debido a que no es mayor de 40 minutos, éste puede evitar que el aparato se haga de una escala demasiado grande. El fluoruro de hidrógeno generado al mismo tiempo puede encontrarse en la fase gaseosa o en la mezcla sólida. El fluoruro de hidrógeno que se encuentra en la fase gaseosa es preferiblemente recuperado para ser purificado y separado como el producto buscado.

- 50 Así, se puede obtener una mezcla de reacción en estado sólido que es preferiblemente homogénea. La mezcla de reacción en estado sólido resultante contiene el $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ generado y el CaF_2 no reaccionado en cantidades casi equimolares. El índice de conversión del CaF_2 en este momento puede ser del 50% $\pm$ 5%, aunque puede variar dependiendo de las condiciones de reacción específicas.

55 Etapa (b)

- La mezcla de reacción en estado sólido obtenida en la etapa (a) antes descrita es calentada hasta una temperatura de 100-200°C. Debido a que la temperatura no es menor de 100°C, se puede obtener el fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa con una velocidad de evaporación suficiente. Debido a que la temperatura no es mayor de 200°C, se puede evitar la pirolisis o la evaporación del ácido sulfúrico. Las partículas de fluoruro de calcio contenidas en la mezcla de reacción en estado sólido tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm y se homogeneizan mediante la mezcla, de tal forma que, incluso a dicha temperatura inferior a la del método convencional, las reacciones de las fórmulas (2) y (3) proceden y la velocidad de reacción de la fórmula (3) es mayor que la de la fórmula (2). Por lo tanto, el ácido sulfúrico en estado líquido que se genera por la fórmula (2) se consume

inmediatamente por reacción con el fluoruro de calcio no reaccionado existente en la mezcla de reacción, y la mezcla de reacción puede permanecer en estado sólido en su conjunto. Durante este tiempo, no es preferible mezclar positivamente (o agitar) la mezcla de reacción, ya que un polvo no deseado se dispersa en la fase gaseosa y se implica con el fluoruro de hidrógeno. Sin embargo, se puede realizar la mezcla (o agitación) cuando se quiere obtener el yeso generado como subproducto en forma fluida (polvo). Es preferible que, cuanto más grande sea el diámetro medio de partícula de las partículas de fluoruro de calcio dentro del rango de 1-40 μm , menor será la temperatura de calentamiento dentro del rango de 100-200°C. La temperatura de calentamiento es más preferiblemente de 100-160°C. Debido a que la temperatura no es mayor de 160°C, se puede evitar la corrosión. El tiempo de calentamiento puede ser, por ejemplo, de 10-60 minutos. Debido a que no es menor de 10 minutos, el ácido fluorhídrico puede evaporarse suficientemente. Debido a que no es mayor de 60 minutos, se puede evitar que el aparato se haga de una escala demasiado grande. El fluoruro de hidrógeno así generado puede ser obtenido en la fase gaseosa, y se recupera preferiblemente para ser purificado y separado como el producto buscado.

Así, se puede obtener fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa evitando al mismo tiempo de manera efectiva la aparición del segundo estado pastoso. El residuo de la mezcla de reacción está en estado sólido y puede contener principalmente yeso como subproducto. El índice de conversión del CaF_2 en este momento puede alcanzar el 90% o más, y preferiblemente el 95% o más, aunque puede variar dependiendo de las condiciones de reacción específicas.

(Realización 2)

Esta realización se relaciona con el método de producción de fluoruro de hidrógeno en el segundo aspecto de la presente invención. Se describirá ésta aquí a continuación centrándose en puntos diferentes a la Realización 1, y se aplicarán explicaciones similares a la Realización 1 a esta realización a menos que se indique algo diferente.

También en esta realización, se usan partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm , y se puede usar cualquier fuente de fluoruro de calcio, siempre que tenga dicho diámetro medio de partícula.

Etapas (c)

Las partículas de fluoruro de calcio y el ácido sulfúrico son mezclados entre sí (o agitados), de manera positiva, en cantidades que satisfagan una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 1,1-2,2. Aunque la mezcla sólo tiene que ser realizada a una temperatura de 0-70°C, se aumenta preferiblemente la temperatura tras la mezcla de materias primas, donde las partículas de fluoruro de calcio y el ácido sulfúrico se mezclan entre sí en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 1,1-2,2. La proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio es preferiblemente de 1,1-2,0. Debido a que esta proporción molar no es mayor de 2,0, puede eliminar substancialmente el ácido sulfúrico no reaccionado. En cuanto al resto, es similar a la etapa (a) de la Realización 1.

Así, se puede obtener una mezcla de reacción en estado sólido que es preferiblemente homogénea. La mezcla de reacción en estado sólido resultante puede contener el $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ generado y el CaF_2 no reaccionado, y la proporción del CaF_2 no reaccionado puede variar dependiendo de la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de las materias primas. Cuando la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de las materias primas es alta (por ejemplo, 2,0-2,2), es posible la substancial no existencia de las partículas de fluoruro de calcio. El índice de conversión del CaF_2 en este momento está dentro del rango de aproximadamente un 50% a un 100%, dependiendo especialmente de la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de las materias primas.

Etapas (d)

Se añaden a la mezcla de reacción en estado sólido obtenida en la etapa (c) antes descrita partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm . La cantidad de las partículas de fluoruro de calcio adicionales es seleccionada de tal forma que la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio en el total de las etapas (c) y (d) resulta ser de 0,9-1,1. Las partículas de fluoruro de calcio adicionales pueden proceder de una fuente de fluoruro de calcio que sea la misma o diferente de la utilizada en la etapa (c). Después de añadir las partículas de fluoruro de calcio a la mezcla de reacción en estado sólido antes descrita, se mezclan (o agitan) entre sí, de manera positiva, para obtener una mezcla que es preferiblemente homogénea (mezcla añadida, que está también en estado sólido). Se calienta luego la mezcla añadida así resultante hasta una temperatura de 100-200°C. En cuanto al resto, es similar a la etapa (a) de la Realización 1.

Así, también en esta realización, se puede obtener fluoruro de hidrógeno en la fase gaseosa evitando al mismo tiempo de manera efectiva la aparición del segundo estado pastoso. El residuo de la mezcla de reacción está en estado sólido y puede contener principalmente yeso como subproducto. El índice de conversión del CaF_2 en este momento puede alcanzar el 90% o más y preferiblemente el 95% o más, aunque puede variar dependiendo de las condiciones de reacción específicas.

Ejemplos**(Ejemplos 1-3)**

- 5 Estos Ejemplos 1-3 se relacionan con el método de producción de fluoruro de hidrógeno en el primer aspecto de la presente invención.

Etapas (a)

- 10 Como partículas de fluoruro de calcio (CaF_2), se usaron fluoritas procedentes de China que tenían diversos diámetros medios de partícula, mostrados en la Tabla 1. Se colocaron por separado las partículas de fluoruro de calcio y ácido sulfúrico en una cámara termostática fijada a 40°C para prepararlos sedimentados a la temperatura de la cámara termostática. El peso de las partículas de fluoruro de calcio y el peso del ácido sulfúrico usados (y, por lo tanto, la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio) eran prácticamente los mismos para los Ejemplos 1-3.

- 15 En esta cámara termostática, se cargó la fluorita preparada en un recipiente hecho de PFA (copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquilvinil éter) y se vertió el ácido sulfúrico sobre la misma con suavidad.

- 20 Después de verter el ácido sulfúrico, se agitaron la fluorita y el ácido sulfúrico utilizando una varilla agitadora, para obtener una mezcla de materias primas en forma de suspensión homogénea. Se consideró la temperatura de mezcla como la temperatura establecida para la cámara termostática.

- 25 Se dejó a continuación la mezcla de materias primas en suspensión en reposo. Se observó visualmente si (con el progreso de la reacción durante este tiempo) la mezcla de reacción se solidificaba (se obtenía una mezcla de reacción en estado sólido) o no, y se determinó el período de tiempo desde el punto temporal del vertido del ácido sulfúrico hasta el punto temporal de solidificación de la mezcla de reacción como el período de tiempo de solidificación inicial "t".

Etapas (b)

- 30 Inmediatamente tras su solidificación, se transfirió la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) a un recipiente revestido con una fluororresina y controlado a una temperatura predeterminada y se agitó usando una varilla agitadora.

- 35 Mientras se continuaba con la agitación, se observó visualmente si (con el progreso de la reacción durante este tiempo) la mezcla de reacción se volvía pastosa de nuevo (aparecía el segundo estado pastoso) sobre la marcha o no.

40 Durante este tiempo, se produjo fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa.

- En cuanto al Ejemplo 1, se determinó el período de tiempo desde el punto temporal de la transferencia de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) al recipiente hasta el punto temporal de la finalización de la producción de fluoruro de hidrógeno a partir de la mezcla de reacción como un período de tiempo de reacción a alta temperatura, y éste era de 50 minutos.

- 45 En la Tabla 1, se muestran las condiciones operativas y los resultados para los respectivos ejemplos. En la tabla, los pesos de las partículas de CaF_2 y del ácido sulfúrico son los pesos netos del CaF_2 y del ácido sulfúrico, y " $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaF}_2$ (mol/mol)" significa la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio usada en la etapa (a). En cuanto a los resultados de la observación de si "se solidificaba" o no, el caso en el que se produce solidificación es mostrado como "Solidificado" y el caso en el que no se produce solidificación es mostrado como "No". En cuanto a los resultados de la observación de si aparecía el "Segundo estado pastoso" o no, el caso en el que aparece es mostrado como "Sí" y el caso en el que no aparece es mostrado como "No". (Esto es también aplicable a otras tablas).

- 55 En los Ejemplos 1-3, se obtuvo una mezcla de reacción en estado sólido en la etapa (a) y no se observó aparición del segundo estado pastoso en la etapa (b).

(Ejemplos comparativos 1 y 2)

- 60 Estos Ejemplos comparativos 1 y 2 son ejemplos comparativos con respecto al método de producción de fluoruro de hidrógeno en el primer aspecto de la presente invención y utilizaban partículas de fluoruro de calcio que tienen diámetros medios de partícula iguales o superiores al límite superior para el rango del diámetro medio de partícula en la presente invención.

Se realizaron procedimientos similares a los del Ejemplo 1, excepto por el hecho de que se cambiaron el diámetro medio de partícula de las partículas de fluoruro de calcio usadas como materia prima y la temperatura de calentamiento (temperatura de reacción) en la etapa (b). El peso de las partículas de fluoruro de calcio y el peso del ácido sulfúrico usados (y, por lo tanto, la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio) eran prácticamente los mismos que en el Ejemplo 1.

Las condiciones operativas y los resultados para estos Ejemplos comparativos 1 y 2 son mostrados en la Tabla 1.

En el Ejemplo comparativo 1, cuando se usaron partículas de fluoruro de calcio que tenían un diámetro medio de partícula de 40 μm en la etapa (a), se obtuvo una mezcla de reacción en estado sólido en la etapa (a), pero se observó la aparición del segundo estado pastoso en la etapa (b). Esto es debido a que la temperatura de calentamiento en la etapa (b) era demasiado alta.

En el Ejemplo comparativo 2, incluso después de haber transcurrido 40 minutos desde el punto temporal del vertido del ácido sulfúrico en la etapa (a), la mezcla de reacción no se solidificó. En la etapa (b), se transfirió tal cual la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) en forma de suspensión a un recipiente revestido con una fluororresina y controlado a 110°C, y se agitó utilizando una varilla agitadora, para dar como resultado la solidificación de la mezcla de reacción. En la etapa (b), se determinó el período de tiempo desde el punto temporal de la transferencia de la mezcla de reacción en forma de suspensión al recipiente hasta el punto temporal de la solidificación de la mezcla de reacción como un período de tiempo de solidificación poscalentamiento, y éste era de 0,8 minutos. Después de solidificarse la mezcla de reacción, se observó visualmente si se volvía pastosa de nuevo (aparecía el segundo estado pastoso) sobre la marcha o no. Como resultado, se observó el segundo estado pastoso.

(Ejemplo comparativo 3)

Este Ejemplo comparativo es un ejemplo comparativo con respecto al método de producción de fluoruro de hidrógeno en el primer aspecto de la presente invención y no incluía la mezcla en la etapa (a).

Se realizaron procedimientos similares a los del Ejemplo 1, excepto por el hecho de que, después de verter el ácido sulfúrico, no se sometió el resultado a suficiente agitación, sino que a continuación se dejó en reposo. El peso de las partículas de fluoruro de calcio y el peso del ácido sulfúrico usados (y, por lo tanto, la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio) eran prácticamente los mismos que en el Ejemplo 1.

En la Tabla 1, se muestran las condiciones operativas y los resultados para este Ejemplo comparativo. En este Ejemplo comparativo, se obtuvo una mezcla de reacción en estado sólido en la etapa (a), pero se observó la aparición del segundo estado pastoso en la etapa (b).

Tabla 1

	Etapa (a)						Etapa (b)	
	Partículas de CaF ₂		H ₂ SO ₄ /CaF ₂ (mol/mol)	Temperatura (°C)	Solidificado	Período de tiempo de solidificación inicial (minutos)	Temperatura (°C)	Segundo estado pastoso
	Diámetro medio de partícula (µm)	Peso (g)						
Ejemplo 1	8	3,80	5,11	40,0	Solidificado	12	140	No
Ejemplo 2	34	3,80	4,85	40,0	Solidificado	38	200	No
Ejemplo 3	40	3,90	5,10	40,0	Solidificado	40	110	No
Ejemplo comparativo 1	40	3,90	5,23	40,0	Solidificado	40	210	Sí
Ejemplo comparativo 2	56	3,80	5,23	40,0	No	-	110	Sí
Ejemplo comparativo 3 (sin mezcla)	8	3,80	5,01	40,0	Solidificado	16	140	Sí

(Ejemplo 4)

Este ejemplo es un ejemplo modificado del Ejemplo 1 y empleaba una mezcla de dos tipos de partículas para el material de partículas de fluoruro de calcio como materia prima.

5 En la etapa (a), se usó una mezcla de 1,90 g de fluorita procedente de China que tenía un diámetro medio de partícula de 34 μm y 1,90 g de partículas de fluoruro de calcio recuperado que tenían un diámetro medio de partícula de 17 μm como partículas de fluoruro de calcio (CaF_2). Se obtuvo este fluoruro de calcio recuperado dejando que el agua absorbiera el fluoruro de hidrógeno (HF) generado por descomposición térmica de compuestos que contienen flúor, neutralizándolo con cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para producir fluoruro de calcio (CaF_2), añadiendo un agente coagulante a la solución en suspensión resultante para concentrar y precipitar el fluoruro de calcio, separándolo del agua y secándolo después. Excepto por éstos, se llevaron a cabo procedimientos similares a los del Ejemplo 1. El peso total de las partículas de fluoruro de calcio y el peso del ácido sulfúrico usados (y, por lo tanto, la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio) eran prácticamente los mismos que en el Ejemplo 1.

15 En la Tabla 2, se muestran las condiciones operativas y los resultados para este Ejemplo. También en este Ejemplo se obtuvo una mezcla de reacción en estado sólido en la etapa (a), y no se observó aparición del segundo estado pastoso en la etapa (b).

Tabla 2

	Etapa (a)							Etapa (b)	
	Partículas de CaF ₂		Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄ /CaF ₂ (mol/mol)	Temperatura (°C)	Solidificado	Período de tiempo de solidificación inicial (minutos)	Temperatura (°C)	Segundo estado pastoso
	Diámetro medio de partícula (µm)	Peso (g)	Peso (g)						
Ejemplo 4	34 + 17	1,90 + 1,90	4,79	1,00	40,0	Solidificado	3	140	No

(Ejemplo 5)

Este ejemplo se relaciona con el método de producción de fluoruro de hidrógeno en el segundo aspecto de la presente invención.

Para la etapa (c), se usaron 1,95 g de reactivo fluoruro de calcio que tenía un diámetro medio de partícula de 13 μm (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como partículas de fluoruro de calcio (CaF_2) junto con 5,40 g de ácido sulfúrico, y se fijó la temperatura a 0°C. Se añadieron a la mezcla de reacción solidificada en la etapa (c) 1,95 g de fluorita procedente de China que tenía un diámetro medio de partícula de 40 μm como partículas de fluoruro de calcio (CaF_2), y se agitó suficientemente usando una varilla agitadora. En la etapa (d), se transfirió la mezcla de reacción así obtenida a un recipiente revestido con una fluororresina y controlado a 120°C y se agitó utilizando una varilla agitadora. Excepto por éstos, se llevaron a cabo procedimientos similares a la etapa (a) y a la etapa (b) del Ejemplo 1 para realizar la etapa (c) y la etapa (d), respectivamente.

En la Tabla 3, se muestran las condiciones operativas y los resultados para este Ejemplo. En la tabla, " $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaF}_2$ (mol/mol) total" significa la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio en total usada en la etapa (c) y en la etapa (d). También en este Ejemplo, se obtuvo una mezcla de reacción en estado sólido en la etapa (c), y no se observó aparición del segundo estado pastoso en la etapa (d).

(Ejemplo comparativo 4)

Este Ejemplo comparativo es un ejemplo comparativo con respecto al método de producción de fluoruro de hidrógeno en el segundo aspecto de la presente invención y en él se llevaba a cabo la adición de partículas de fluoruro de calcio que tenían un mayor diámetro medio de partícula en la etapa (d).

Se realizaron procedimientos similares a los del Ejemplo 5, excepto por el hecho de que se cambió el diámetro medio de partícula de las partículas de fluoruro de calcio (CaF_2) añadidas en la etapa (d) y de que se fijó la temperatura de calentamiento a 160°C. El peso de las partículas de fluoruro de calcio y el peso del ácido sulfúrico usados en la etapa (c) (y, por lo tanto, la proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio) eran prácticamente los mismos que en el Ejemplo 1.

En la Tabla 3, se muestran las condiciones operativas y los resultados para este Ejemplo comparativo. En este Ejemplo comparativo, se obtuvo una mezcla de reacción en estado sólido en la etapa (c), pero se observó la aparición del segundo estado pastoso en la etapa (d).

Tabla 3

	Etapa (c)							Etapa (d)			Segundo estado pastoso	
	Partículas de CaF ₂		Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄ /CaF ₂ (mol/mol)	Temperatura (°C)	Solidificado	Período de tiempo de solidificación inicial (minutos)	Partículas de CaF ₂		H ₂ SO ₄ /CaF ₂ (mol/mol) total		Temperatura (°C)
	Diámetro medio de partícula (μm)	Peso (g)	Peso (g)					Diámetro medio de partícula (μm)	Peso (g)			
Ejemplo 5	13	1,95	5,40	2,20	0,0	Solidificado	1,5	40	1,95	1,10	120	No
Ejemplo comparativo 4	13	1,91	4,90	2,04	0,0	Solidificado	1,6	85	1,90	1,02	160	Sí

Aplicabilidad industrial

- 5 El método de producción de fluoruro de hidrógeno de la presente invención puede ser utilizado para reemplazar el método convencional de producción de fluoruro de hidrógeno y es capaz de paliar en gran medida las restricciones prácticas sobre la fuente de fluoruro de calcio y las condiciones operativas y de evitar de manera efectiva la aparición del segundo estado pastoso.

Lista de signos de referencia

- 10 1 Reactor preliminar
3 Tubería de inducción
5 Horno rotativo

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de fluoruro de hidrógeno por reacción de fluoruro de calcio con ácido sulfúrico, que comprende

(a) una etapa de mezcla y reacción de partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm con ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1, bajo una temperatura de 0-70°C, para obtener una mezcla de reacción en estado sólido, y

(b) una etapa de calentamiento de la mezcla de reacción en estado sólido hasta una temperatura de 100-200°C para que reaccione consigo misma y así producir fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa.

2. El método según la reivindicación 1, donde la etapa (a) comprende la realización de la mezcla de materias primas de las partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm y del ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1, bajo una temperatura de 0-40°C, y el calentamiento después de la mezcla resultante hasta una temperatura superior a la temperatura de la mezcla de materias primas, pero no mayor de 70°C, para que reaccione consigo misma y así obtener la mezcla de reacción en estado sólido.

3. Un método de producción de fluoruro de hidrógeno por reacción de fluoruro de calcio con ácido sulfúrico, que comprende

(c) una etapa de mezcla y reacción de partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm con ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 1,1-2,2, bajo una temperatura de 0-70°C, para obtener una mezcla de reacción en estado sólido, y

(d) una etapa de adición y mezcla de partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm a y con la mezcla de reacción en estado sólido en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 0,9-1,1 en el total de las etapas (c) y (d), y calentamiento después de la mezcla resultante hasta una temperatura de 100-200°C para que reaccione consigo misma y así producir fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa.

4. El método según la reivindicación 3, donde la etapa (c) comprende la realización de la mezcla de materias primas de las partículas de fluoruro de calcio que tienen un diámetro medio de partícula de 1-40 μm y del ácido sulfúrico en una proporción molar ácido sulfúrico/fluoruro de calcio de 1,1-2,2, bajo una temperatura de 0-40°C, y el calentamiento después de la mezcla resultante hasta una temperatura superior a la temperatura de la mezcla de materias primas, pero no mayor de 70°C, para que reaccione consigo misma y así obtener la mezcla de reacción en estado sólido.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde las partículas de fluoruro de calcio comprenden fluorita, fluoruro de calcio recuperado o sintetizado y una mezcla de al menos dos tipos de éstos.

FIG. 1

