

Inleiding:

Anhydrisch HF werd voor het eerst op industriële schaal geproduceerd in de U.S.A. In het jaar 1931 leverden de Easton Works van de Sterling Products Co. 500 ton A HF af aan de Kinetic Chemicals Inc. voor de productie van Freon 12. Enige jaren later werd in Duitsland eveneens de productie van HF op commerciële basis ter hand genomen. In Engeland werd pas in 1948 een fabriek opgericht voor de bereiding van het zuur en wel in Avonmouth door de Imperial Smelting Corporation.

De productie van HF op grote schaal dateert dus pas van de laatste tientallen jaren. Wel werd het zuur al in 1771 door Scheele bereid door verhitting van vloeispaat met gec. zwavelzuur. Een van de eigenschappen van het HF, die toen al dadelijk de aandacht trok, was de grote reactiviteit t.a.v. Si-houdende materialen, in het bijzonder glas. Door deze eigenschap kon men het zuur gebruiken voor het etsen en polijsten van glas. Tot 1931 was het vrijwel uitsluitend voor dit doel, dat men HF produceerde. Omstreeks de jaren 1930 begon echter Freon 12 een veelgevraagd koelmiddel te worden, voornamelijk door de gunstige eigenschappen van dit koelgas t.o.v. andere koelmiddelen. Hierdoor ontstond een grote vraag naar A HF, een van de grondstoffen van het Freon 12. Toen eenmaal meer HF in de handel gebracht werd, ging men naar verdere toepassingsmogelijkheden van het zuur zoeken. Deze bleken vooral te liggen op het gebied van de organisch chemische industrie, zodat men het zuur nu gebruikt bij polymerisaties, veresteringen, alkyleringen, nitreringen, sulfoneringen, diazoterings-, ringsluitingen etc. In het bijzonder verbruiken de alkyleringsbedrijven veel HF, dat dient als katalysator bij de productie van hoogwaardige vliegtuigbenzine.

Welke grote vlucht de HF productie genomen heeft, moge hieruit blijken, dat in de U.S.A. in 1945 45700 ton aan anhydrisch HF bereid werd. In 1943 was dit nog slechts 9300 ton. Deze grote stijging van de productie in enkele jaren was voornamelijk het gevolg van de oorlogsomstandigheden (alkyleringsbedrijven). Na de oorlog is de productie wat afgenomen, doch in Juni 1948 werd in de V.S. al weer 3000 ton geproduceerd.

Wat de productie in andere landen betreft, in Duitsland wordt in Stulln 1900 ton A HF per jaar gefabriceerd, terwijl de Engelse productie in 1948 2160 ton 80 %ig HF bedroeg.

De grondstoffen voor de bereiding van HF:

1. Vloeispaat:

Het voornaamste F-houdende materiaal is het vloeispaat, dat het Fluor bevat in de vorm van CaF_2 .

Het mineraal komt zeer verspreid op de aarde voor. Landen, waar het in grote hoeveelheden gewonnen wordt, zijn: U.S.A. (Illinois-Kentucky), Mexico, Zuid-Afrika en verder in Europa in Frankrijk, Spanje en Duitsland.

*Andere
Aanbeveling*

Voor de HF-bereiding moet het vloeispaat aan bepaalde eisen voldoen. Zo moet het minimaal 97 % CaF_2 bevatten en mag het SiO_2 en CaCO_3 gehalte niet hoger zijn dan voor elk 1 % S-verbindingen zijn ongewenst.

Om vloeispaat van deze kwaliteit te verkrijgen, wordt het ruwe mineraal onderworpen aan een flotatie-proces, waarbij naast het Acid-grade vloeispaat waardevolle bijproducten worden verkregen zoals lo d-en zinkertsen. De hoeveelheden van deze bijproducten kunnen tot 10% van het gewicht van het ruwe vloeispaat bedragen.

Tenslotte stelt men bepaalde eisen aan de fijnheid van het materiaal.

2. Zwavelzuur:

De sterkte van het zwavelzuur moet minimaal 95% zijn, daar zuur van mindere sterkte aanzienlijke corrosie van het materiaal van de ovens veroorzaakt. Meestal wordt zuur van 98% gebruikt, dat veel minder corrosief is.

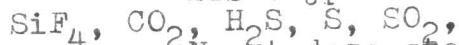
Chemisme:

Dit is betrekkelijk eenvoudig. De HF bereiding verloopt nl. volgens de reactie:



Als reactietemperatuur wordt meestal 300°C. genomen, terwijl men bij gewone druk werkt.

Als bijproducten worden gevormd:



Naast deze stoffen is in het ruwe HF-gas H_2O aanwezig.

Verwerking van het ruwe HF-gas:

Men verwerkt het ruwe HF-gas op verschillende manieren:

- a. condensatie op een vast alkalifluoride, waarbij een vloeibaar polyfluoride ontstaat. Door verhitting van het laatstgenoemde product kan men zuiver HF verkrijgen.
- b. wassen met water van 70 tot 100°C. In het water lossen SiF_4 en SO_2 op, terwijl het HF ontwijkt.
- c. gefractioneerde condensatie resp. destillatie.
- d. absorptie in zwavelzuur van 98% bij een temperatuur van 30-40°C., waarbij SiF_4 en CO_2 niet geabsorbeerd worden. Verhitting van de absorptievloeistof op 100°C. doet het HF vrijkomen.
- e. absorptie in fluorsulfonzuur.

Voor een uitvoerige beschrijving wordt verwezen naar het verslag over de technische bereiding van HF.

Constructiematerialen:

Van veel belang is een zorgvuldige keuze van de materialen voor de apparatuur in verband met de sterk corroderende werking van het HF.

In het algemeen is A HF minder agresief dan het verdunde zuur. Bij zuurconcentraties, die beneden 80% liggen wordt vrijwel elk metaal na kortere of langere tijd aangetast. Het beste voldoet nog monel.

Bij concentraties boven 80% kan men zacht staal gebruiken (koolstofgehalte kleiner dan 0,1%).

Werkt men met concentraties beneden 80% dan moet men de stalen apparaten met monel bekleden. Bij kamertemperatuur kan men ook bekledingen nemen van polytheen, teflon of neopreen. Deze laatste stoffen zal men dus bv. kunnen gebruiken in opslagtanks voor zuur van lagere concentraties.

Voor pijpleidingen schijnt saran uitstekend geschikt te zijn, terwijl polytheen wel toegepast wordt voor leidingen, waardoor vloeibaar HF stroomt.

Voor een gedetailleerd overzicht van de constructiematerialen wordt verwezen naar het al eerder genoemde verslag.

Keuze van methode:

Het HF, dat we willen maken, moet anhydrisch zijn en een minimaal percentage aan onzuiverheden bevatten, zodat het gebruikt kan worden voor de bereiding van Freon 12.

De enige methode, die op industriële schaal voor de bereiding van het ruwe HF-gas wordt toegepast, is de inwerking van gec. zwavelzuur op vloeispaat. De vraag is dus hoe het onzuivere gas gereinigd zal worden.

Onze keus is gevallen op het fluorsulfonzuur. We houden dan steeds dampen en oplossingen met een hoge concentratie aan HF, wat het werken in staal mogelijk maakt.

Het werken in staal is niet mogelijk bij absorptie van het ruwe HF in water, zodat bij deze methode duurdere constructiematerialen genomen moeten worden (bv. monel). Dit heeft een hogere kostprijs van het product tot gevolg. (Om deze reden schakelen de bedrijven, die de waterabsorptie toepassen steeds meer over op de bereiding van A HF)

In plaats van fluorsulfonzuur zou men ook gec. zwavelzuur kunnen nemen, doch dit laatste zuur bezit t.o.v. het HSO_3F verschillende nadelen:

- a. bij 30°C . kan het slechts 35 gew.% aan HF opnemen, terwijl dit percentage bij fluorsulfonzuur 50 bedraagt.
- b. na het strippen bij 100°C . blijft in het zwavelzuur nog ongeveer 10% HF achter. Het HSO_3F geeft bij verhitting tot 164°C . (kookpunt) praktisch alle HF af.
- c. het zwavelzuur oefent een sterk corroderende werking uit op het materiaal van de absorptietorens en van de stripper. Fluorsulfonzuur daarentegen is lang zo sterk corrosief niet, zodat men als materiaal goedkopere staalsoorten kan gebruiken.

Capaciteit:

Bij de berekening van de diverse onderdelen van de installatie hebben we ons gebaseerd op de productie van 8 ton A HF per dag d.i. 2900 ton per jaar.

Zou men deze hoeveelheid HF geheel omzetten in freon 12, dan zou men 1700 ton van dat product per jaar fabriceren.

Voor een productie van 8 ton A HF per dag is nodig: 16,8 ton vloeispaat (acid-grade) en 22 ton 98%ig zwavelzuur.

Als residu verkrijgt men 28,6 ton calciumsulfaat.

Beschrijving van het proces:1. Oven.a. Voeding van het vloeispaat:

Deze moet zodanig plaats vinden, dat geen HF uit de oven kan ontsnappen. Dit kan men bereiken door het vloeispaat zelf als afsluitingsmateriaal te gebruiken. Men gaat nl. als volgt tewerk:

Uit een bunker komt het mineraal via een sluis in een tweede bunker, van waaruit de voeding van de oven plaats heeft door een tweede sluis. Zorgt men er nu voor, dat zich boven deze laatste sluis steeds een voldoende hoeveelheid vloeispaat bevindt, dan kan geen HF ontwijken. Mocht dit laatste door storing in de voeding toch eens het geval zijn, dan leidt men het ontsnapte HF naar een toren, waarin water gesproeid wordt. Het uit de toren ontwijkende gas leidt men tenslotte nog door een torentje gevuld met CaO, om laatste resten HF te neutraliseren.

De hoeveelheid vloeispaat, die men in de oven brengt, moet bekend zijn. Dit wordt mogelijk gemaakt door de sluis, die uit een aantal bakjes bestaat, met de vereiste snelheid te laten wentelen.

b. Voeding van het zwavelzuur:

Het zwavelzuur wordt opgeslagen in tanks van 40 ton inhoud, die zo goed mogelijk op constante temperatuur gehouden worden, zodat de hoeveelheid zuur met een rotameter nauwkeurig gecontroleerd kan worden.

De menging van het zwavelzuur en het vloeispaat heeft plaats in de oven. De oven is uitgevoerd in zacht staal; de lengte bedraagt 12 m., de diameter 2 m. In de oven is een roerwerk aangebracht. Dit bestaat uit een as, waaraan armen zijn bevestigd, die aan hun uiteinden schoepen dragen, die zodanig geconstrueerd zijn, dat de reagerende massa in de richting van de afvoer van het calciumsulfaat wordt getransporteerd. Dit transport wordt nog enigszins vergemakkelijkt door de oven iets hellend op te stellen (1 op 20). Door het roerwerk 4 omwentelingen per minuut te laten maken, bereikt men, dat het mengsel ongeveer 2 1/2 uur in de oven aanwezig is. Het materiaal van het roerwerk bestaat uit een legering van chroom en nikkel.

De oven is omgeven door een bemetseling van vuurvaste steen. Verhitting heeft plaats met behulp van gas. De gastoevoer wordt automatisch zodanig geregeld, dat de temperatuur in de oven ongeveer 300°C. bedraagt.

c. Afvoer van het calciumsulfaat:

Het residu wordt continu verwijderd. Hierbij moet er weer voor gezorgd worden, dat geen HF uit de oven kan ontsnappen. Dit kan men als volgt bereiken: het calciumsulfaat valt via een sluis in een bunker, waaruit het door een schroefgoot wordt verwijderd. De snelheid waarmee de schroef het residu afvoert, wordt zo geregeld, dat steeds een dusdanige hoeveelheid calciumsulfaat in de bunker aanwezig is, dat men van een gasdichte afsluiting verzekerd is.

Daar het calciumsulfaat nog rookt, is op de bunker een afvoerleiding geplaatst, die uitmondt in de afvoer van het ruwe HF-gas.

2. Gasstroom.

Het bij de reactie ontwikkelde gas wordt afgevoerd door een leiding, die geplaatst is bij het voedings-einde van de oven. Hier heeft immers de meeste HF-vorming plaats. Door genoemde leiding komt het gas in een cycloon, waarin afscheiding plaats heeft van stofdeeltjes. Via een sluis kan men de in de cycloon achterblijvende vaste deeltjes weer in de oven terugvoeren.

Het gas komt vervolgens in een scrubber, waarin op een rooster een laag materiaal is aangebracht, dat met de door het gas meegevoerde zwavelzuurnevelds kan reageren, onder vorming van HF. Hierbij blijft dus vast calciumsulfaat achter, dat gemakkelijk verwijderd kan worden. Het vloeispaat is zodanig op het rooster gerangschikt, dat het gas eerst grove deeltjes passeert; naar boven worden de deeltjes echter steeds kleiner.

Uit de beschreven scrubber komt het gas in een condensor, waarin bij een zodanige temperatuur gecondenseerd wordt, dat practisch al het water uit het HF-gas verwijderd wordt. Men moet de temperatuur dus zo kiezen, dat de dampspanning van het HF maximaal is, terwijl die van het water uit het gecondenseerde verdunde HF minimaal is. Het HF-gas wordt dus gebruikt als zijn eigen droogmiddel. Het beste is een temperatuur van 45°C. te kiezen, waarbij een 80%-ige oplossing van HF condenseert, waarmee een damp in evenwicht is, die 99% HF bevat. Bovendien is het bij deze concentratie nog mogelijk om in staat te werken. De gecondenseerde en gasvormige bestanddelen worden vervolgens gescheiden. Het condensaat wordt in de scrubber gespreid, waar het in aanraking komt met het omhoogstromende gas. Het warme gas verdrijft hierbij een gedeelte van het HF uit het zuur. Het zuur, dat uit de scrubber komt, heeft zodoende een concentratie van ongeveer 70%. Dit zuur wordt geleid naar een destillatie-eenheid, die later beschreven zal worden.

Het uit de condensor afkomstige, practisch water vrije, HF-gas wordt gekoeld tot 30°C. alvorens naar de absorptietorens geleid te worden.

Het afscheiden van water uit het ruwe HF-gas was noodzakelijk om hydrolyse van de absorptievloeistof te voorkomen, waardoor deze in absorptievermogen zou teruglopen.

3. Absorptie in fluorsulfonzuur.

Het tot 30°C. afgekoelde onzuivere HF-gas wordt onder in een absorptietoren geleid, terwijl boven in de toren fluorsulfonzuur wordt gesproeid. Er wordt dus gewerkt volgens het tegenstroomprincipe. De toren is gevuld met ringen van zacht koolstofstaal, uit welk materiaal de torens eveneens zijn vervaardigd. Er zijn nl. 2 absorptie-eenheden in serie.

De temperatuur tijdens de absorptie moet zodanig zijn, dat de partiaalspanning van het HF in de absorptiezone kleiner is dan de partiaaldruk van het HF in het binnenstromende gas. Deze temperatuur ligt bij ongeveer 30°C. Temperaturen hoger dan 40°C. zijn ongewenst.

De absorptie gaat gepaard met enige warmteontwikkeling. De hierdoor ontstane temperatuurstijging kan tegengegaan worden door langs de buitenzijde van de torens koelwater te laten stromen en door het HSO_3F van tevoren te koelen.

De hoeveelheid sulfonzuur, die in de toren gevoerd wordt is zodanig, dat het uit de torens afgevoerde zuur 50 gew.% vrij HF bevat. Voor een productie van 8 ton HF per dag moet er per uur 850 kg. Fluorsulfonzuur gecirculeerd worden.

Onder de hierboven beschreven omstandigheden lost SiF_4 praktisch niet op, welk gas dan tezamen met CO_2 en lucht uit het systeem afgevoerd wordt. Door absorberen in water kan het SiF_4 gewonnen worden als H_2SiF_6 .

4. Strippen van het fluorsulfonzuur.

Het HSO_3F , waarin het HF geabsorbeerd is, wordt geleid in het middengedeelte van een refluxkolom, die gepakt is met ringen van zacht koolstofstaal. Aan het ondereinde van de kolom bevindt zich een verwarmingslichaam, waarin een stoomspiraal is aangebracht, waarmee het zuur verhit wordt op 160°C., dus iets beneden het kookpunt van het HSO_3F . De in het verwarmingslichaam ontwikkelde dampen stijgen omhoog en ontmoeten in tegenstroom het fluorsulfonzuur, dat het geabsorbeerde HF bevat. Op deze wijze kan praktisch al het HF afgestriipt worden. Het in dampvorm aanwezige HSO_3F wordt in het bovenste gedeelte van de refluxkolom weer gecondenseerd. Het aan de top van de kolom ontwijkende HF heeft een temperatuur van 30-40°C. Als verontreiniging kan het nog sporen fluorsulfonzuur bevatten.

Onder aan de kolom wordt het van HF bevrijde HSO_3F afgevoerd en via een koeler naar de absorptie-inrichting gepompt.

5. Condensatie van het HF.

Het van de stripper afkomstige HF wordt geleid naar een koelsysteem. De hier benodigde frigorieën worden geleverd door expansie van freon 12.

De leiding, waarin het te condenseren HF aangevoerd wordt, splitst zich bij de condensor in drieën. De aldus ontstane leidingen zijn aangebracht in een spiraal, waardoor in tegenstroom met het te condenseren HF het freon 12 stroomt. Het geheel is geplaatst in een vat, dat opgevuld is met een isolerende stof b.v. glaswol.

Uit de condensor komt het HF in een separator, waarin eventueel niet gecondenseerd HF of inerte gassen gescheiden

worden van het vloeibare anhydrische HF. Dit laatste stroomt naar een voorraadtank, die geplaatst is in een bak, waardoor koud water stroomt. Deze laatste voorziening is noodzakelijk i.v.m. het betrekkelijk lage kookpunt van HF ($20^{\circ}\text{C}.$).

Op de tank is een leiding aangebracht, waardoor droge perslucht geblazen wordt, zodat men het HF kan transporteren naar de afvulinrichting.

Niet gecondenseerd HF wordt geleid in een tank, waarin het geabsorbeerd wordt door 39%-ig HF, dat afkomstig is van de destillatie-eenheid. Zodra het genoemde zuur opgesteekt is tot 70 %, wordt het onderworpen aan een destillatie.

Gassen, die niet geabsorbeerd worden, worden geleid in de ketel, die dient voor de absorptie van het SiF_4 . Deze ketel staat via een toren, die gevuld is met CaO , in verbinding met de buitenlucht.

De tanks, die dienen voor de absorptie, moeten bekleed zijn met polytheen of neopreen.

6. Destillatie.

Het 70%-ige HF, dat uit de scrubber gevuld met CaF_2 stroomt, wordt onderworpen aan een destillatie. Bij deze destillatie wordt het zuur gesplitst in een topproduct, dat praktisch uit zuiver HF bestaat en een bodemproduct, dat 39 gew.% HF bevat (azeotropisch mengsel HF en H_2O).

Het topproduct wordt partieel gecondenseerd. Het condensaat loopt als reflux terug in de kolom, terwijl het HF-gas weer in het absorptiesysteem teruggevoerd wordt. Het wordt nl. gevoegd bij het gasvormige HF, dat afkomstig is van de condensor voor het 80%-ige zuur.

Het bodemproduct doet dienst voor de absorptie van HF, dat niet in het freon-koelsysteem gecondenseerd wordt. Zodra een sterkte bereikt is van 70 %, wordt gedestilleerd. Tijdens het proces zal de hoeveelheid 39%-ig HF steeds groter worden. Daar die hoeveelheid te groot is voor het zojuist genoemde doel, zal men een gedeelte aan het systeem moeten onttrekken. Per dag bedraagt deze hoeveelheid ong. 400 kg. Dit verdunde zuur kan dienen voor de bereiding van anorganische fluoriden of voor het etsen van glas.

Het materiaal van de destillatiekolom moet uit monel bestaan.

7. Algemene opmerkingen

Uit veiligheidsoverwegingen moet men de leidingen, waardoor HF stroomt, zoveel mogelijk op de grond aanbrengen. Verder is het gewest te omgeven met een mantel, waardoor water geleid wordt. Bij eventuele lekkages wordt het HF dan in het water geabsorbeerd. Men zal het water regelmatig op het fluor-gehalte moeten controleren.

De HF-apparatuur moet men bouwen boven betonnen bakken, gevuld met kalksteen.

In het gehele bedrijf moet een perfect werkend afzuig-systeem aanwezig zijn.

Berekening van de destillatiekolom.

Hierbij kan men te werk gaan volgens de grafische methode van McCabe & Thiele. Deze constructiewijze maakt gebruik van het x-ij-diagram van het te destilleren mengsel. Het x-ij-diagram kan afgeleid worden uit het T-x-diagram van het betrokken mengsel.

De grafische methode van McCabe berust op de volgende afleidingen, waarbij aangenomen wordt, dat adiabatisch gedestilleerd wordt.

Men beschouwt bv. eerst de bovenste helft van de kolom. Hieruit kiest men een willekeurige schotel met het rangnummer m gerekend vanaf de bodem van de kolom.

Op deze schotel vindt een ontmoeting plaats tussen:

1. vloeistof van de schotel $m + 1$ (zie tek.), met een molfractie y_{m+1} van het laagkokende bestanddeel;
2. damp van de schotel $m-1$ met een gehalte x_{m-1} ;

Op de plaat m ontstaan:

3. damp met samenstelling x_m en
4. afstromende vloeistof, samenstelling y_m .

3 en 4 zijn met elkaar in evenwicht en liggen op de evenwichtslijn in het x-y-diagram. Dit is niet het geval met 1 en 2.

Men kan nu een vergelijking opstellen, waarmee de toestand op de bovenste schotels van de kolom omschreven kan worden.

Hiertoe wordt eerst de stofbalans opgesteld voor de schotel m :

$$N_m + n_m = N_{m-1} + n_{m-1}, \quad \text{---(1)}$$

waarin n en N de molaire hoeveelheden voorstellen, die per eenheid van tijd op een bepaald punt voorbijstromen.

Vervolgens schrijft men de warmtebalans op voor dezelfde schotel.

Men behoeft hierbij alleen de verdampings-(resp. condensatie-) warmte in aanmerking te nemen.

Men krijgt:

totale cond.warmte m = tot. cond. warmte $m-1$.

Uit de regel van Trouton kan afgeleid worden, dat $N_m = N_{m-1}$ ---(2)

Uit (1) volgt dan: $n_m = n_{m+1}$.

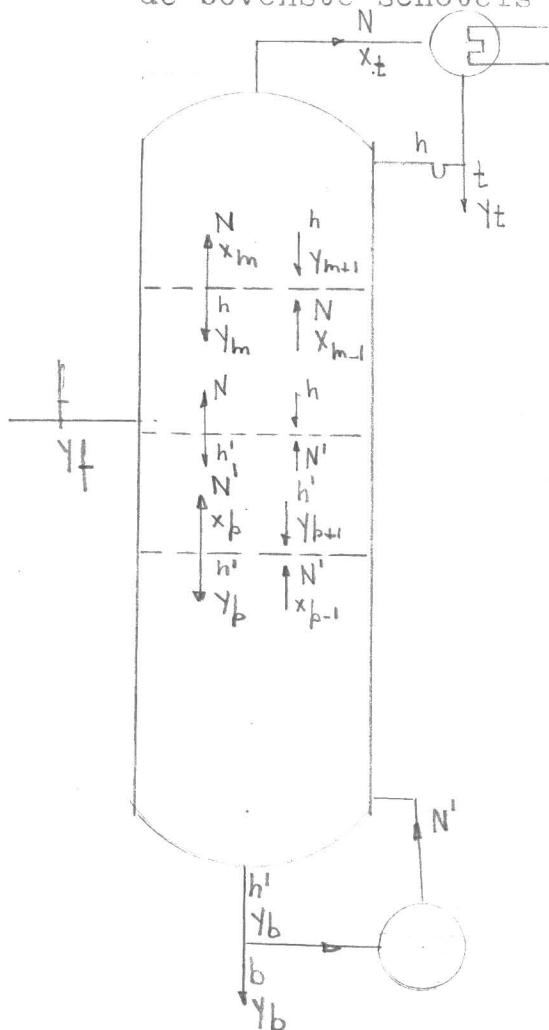
(n = vloeistof, N = damp)

De hoeveelheden damp en vloeistof zijn dus bij benadering gelijk; men kan ze aanduiden met N en n . Nu is N ook de hoeveelheid top-product, terwijl n en t resp. de reflux en het afgetapte destillaat voorstellen. Men heeft dan:

$$N = n + t \quad \text{---(3)}$$

Voor schotel m geldt dan:

$$N x_{m-1} = n y_{m+1} + t y_t \quad \text{---(4)}$$



Uit 3 en 4 volgt: $x_{m-1} = \frac{n}{n+t} \cdot y_{m+1} + \frac{t}{n+t} \cdot y_t$ ---(5)

Schrijft men voor n/t (refluxverhouding) V , dan krijgt men:

$$x_{m-1} = \frac{V}{V+1} \cdot y_{m+1} + \frac{1}{V+1} \cdot y_t$$
 ---(6)

Dit is de werklijn voor de bovenste helft van de kolom.
Stelt men $y = y_t$, dan is $x = y_t$; Indien y nul is, dan wordt
 $x = \frac{y_t}{V+1}$.

Voor het onderste deel van de kolom kan op analoge wijze een vergelijking afgeleid worden voor de onderste werklijn.
Voor een willekeurige schotel p geldt:

$$x_{p-1} = \frac{n'}{n'-b} \cdot y_{p+1} - \frac{b}{n'-b} \cdot y_b$$
 ----(7)

Hierin stelt b de hoeveelheid afgetapt bodemproduct voor, terwijl y_b de vloeistofsamenstelling ervan is.

Indien n' bekend was, zou de onderste werklijn geconstrueerd kunnen worden. Meestal is n' echter moeilijk te meten.

Wel kan de warmteinhoud van de voeding bepaald worden, waarvan het verband tussen N en N' resp. n en n' afhangt, dus ook het verband tussen de bovenste en onderste werklijn.

Uit de toestand van de voeding kan dan het snijpunt van de twee werklijnen bepaald worden, zodat men de onderste werklijn kan construeren.

Voor de hoeveelheid vloeistof, die op de voedingsschotel aankomt, en hiervan weer wegstroomt, kan de volgende stofbalans opgesteld worden:

$$n' = n + qf, \text{ ---(8)}$$

waarin f de voeding voorstelt, q de warmteinhoud ervan. Hiermede, uit verg. (7) n' eliminerende, verkrijgt men:

$$x_{p-1} = \frac{n+qf}{n+qf+b} \cdot y_{p+1} - \frac{b}{n+qf+b} \cdot y_b$$
 ----(9)

Voor het bepalen der snijpunten van de twee werklijnen lost men nu (6) en (9) op voor x en y , waarbij de overbodige schotelaanduidingen worden weggelaten.

Men krijgt: $t(y_t - x) = qf(y - x) + xb - by_b$ ---(10)

Voor de stofbalans van de gehele kolom geldt:

totaal materiaal: $b = f - t$

lichte component: $by_b = fy_f - ty_t$

Met deze verg. kan men b en y_b uit (10) elimineren, wat leidt tot:

$$x = \frac{qy - y_f}{q - 1}$$
 ----(11)

Op deze lijn ligt dus het snijpunt van de twee werklijnen voor een gegeven waarde van q . Indien $y = y_f$ is dus x gelijk aan y_f .

De helling van (11) t.o.v. de y -as bedraagt $\frac{q}{q-1}$.

Voor dampvormige voeding is de helling nul.

De lijn loopt dus horizontaal. Bij een voeding bestaande uit een vloeistof op het kookpunt is $q = 1$, dus de lijn verticaal. (q is het aantal eenheden molaire verdampingswarmte nodig voor het verdampen van één mol voeding).

Destillatie van 70%-ig HF

In onze kolom willen we 70%-ig HF gaan destilleren. Uit de T-x figuur blijkt, dat HF en H₂O een azeotroop vormen, die bij 112,6°C kookt. Het azeotropische mengsel bevat 37,5 gew.% aan HF, zodat we als bodemproduct verdund HF overhouden.

Voor het stelsel azeotroop-HF construeren we nu in een x-y-diagram de evenwichtslijn en trekken vervolgens de diagonaal, die de punten (0,35-0,35) en (1-1) verbindt. Op deze diagonaal zetten we de punten af, die overeenkomen met de vereiste samenstelling van de top- en bodemproducten. In het topproduct wensen we een molfractie aan HF van 0,98, terwijl we als bodemproduct 39%-ig HF willen hebben (molfractie = 0,37)

Om de bovenste werklijn te kunnen tekenen, moeten we het snijpunt ervan met de x-as bepalen. In het voorgaande is afgeleid, dat dit gegeven wordt door $x = y_t / V + 1$.

We moeten dus een waarde kiezen voor de refluxverhouding V. Nemen we hiervoor 1/3, dan krijgen we $x = 0,735$.

De bovenste werklijn kan nu getekend worden.

Vervolgens moeten we de onderste werklijn construeren. Voor het snijpunt van de twee werklijnen is afgeleid, dat dit moet liggen op de lijn $x = qy - y_f / q - 1$. Voeden we nu het 70%-ige HF op het kookpunt (70°C.) in de kolom, dan loopt laatstgenoemde lijn verticaal en wordt gegeven door $x = y_f = 0,675$.

Verbinden we nu het op de diagonaal liggende punt y_b met het snijpunt van de verticaal met de bovenste werklijn, dan wordt de onderste werklijn verkregen.

Uitgaande van het punt (x_t, y_t) worden vervolgens trapjes getekend tussen de kromme en de bovenste werklijn en na het eerder genoemde snijpunt tussen de kromme en de onderste werklijn. Het aantal trapjes geeft het aantal theoretische schotels. In ons geval is dit vier.

Het snijpunt van de lijn $x = y_f$ met de getrapte lijn geeft aan op welke schotel de voeding ingevoerd moet worden. Dit blijkt de tweede schotel te zijn (van boven af).

Bij een oneindig grote reflux vallen de werklijnen samen met de diagonaal. We hebben dan het geringste aantal schotels nodig. Dit minimum bedraagt hier 3.

Dat men bij de destillatie van HF slechts zo'n gering aantal schotels nodig heeft, komt doordat de lus in het T-x-diagram zo breed is.

De hoeveelheid zuur, die per uur gedestilleerd moet worden, bedraagt 100 kg. We bepalen eerst de hoeveelheden topproduct en bodemproduct. Noemen we deze hoeveelheden resp. D en r, dan geldt:

$$D + r = 100 \text{ en}$$

$$0,7 \times 100 = 0,99 D + 0,39 r$$

Hieruit volgt: $D = 51,7 \text{ kg. (99%-ig HF)}$ en $r = 48,3 \text{ kg. (39%-ig)}$

Uitgedrukt in volumina bedraagt het topproduct:

$$\frac{51,7}{20} \cdot \frac{338}{273} \cdot 22,4 = 71,5 \text{ m}^3 \text{ per uur.}$$

Om de diameter van de toren te berekenen, moeten we de gas-

Bestilling van 100 kg

In omme te brengen van 100 kg zuur, die per uur gedestilleerd moet worden, bedraagt 100 kg. We bepalen eerst de hoeveelheden top-
 druct en bodemproduct. Noemen we deze hoeveelheden resp. D en
 r, dan geldt:

$$D + r = 100 \text{ en}$$

$$0,7 \times 100 = 0,99 D + 0,39 r$$

Hieruit volgt: $D = 21,7 \text{ kg. (99\%-ig HR)}$ en $r = 48,3 \text{ kg. (39\%-ig)}$

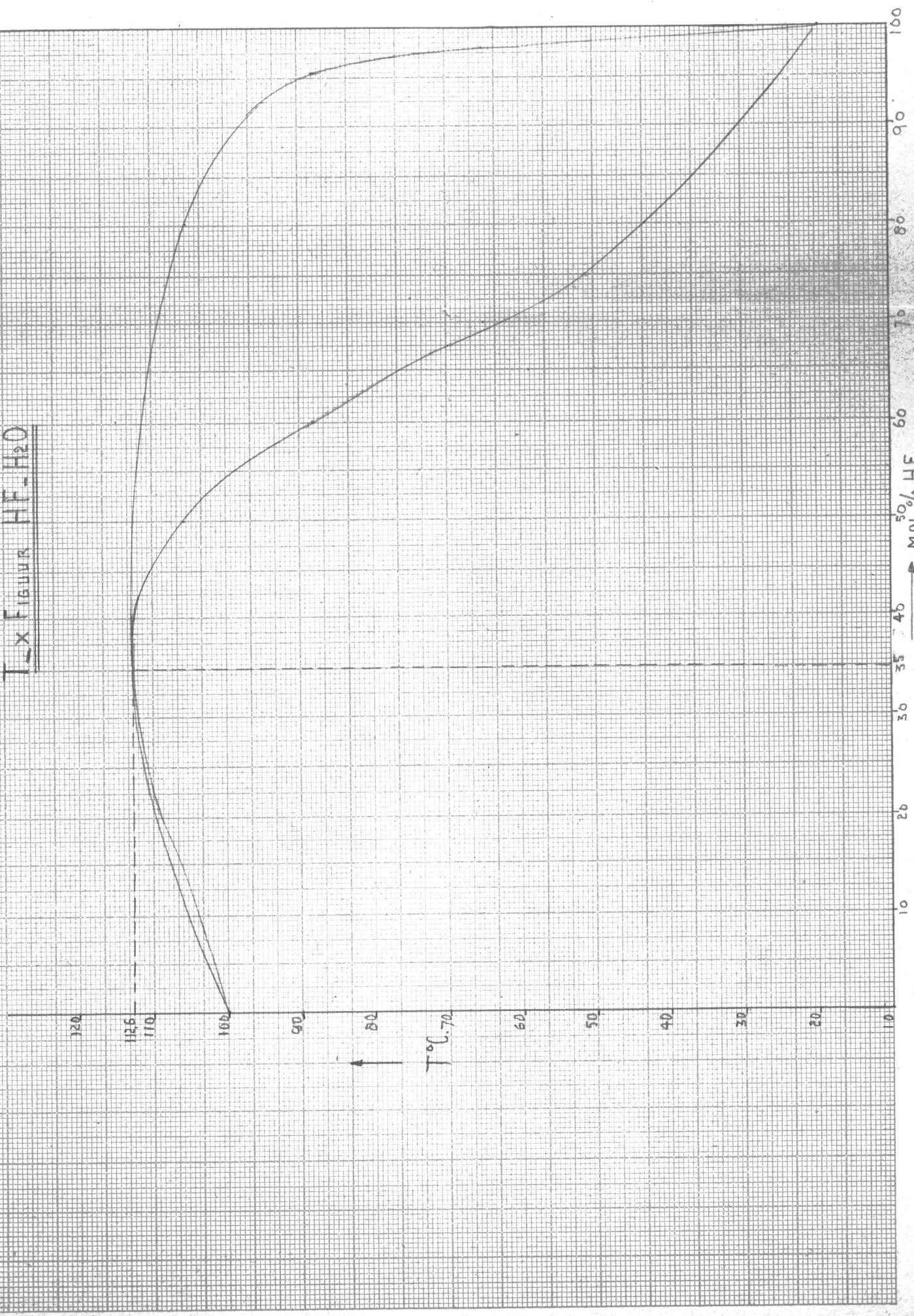
Uitgedrukt in volumina bedraagt het topproduct:

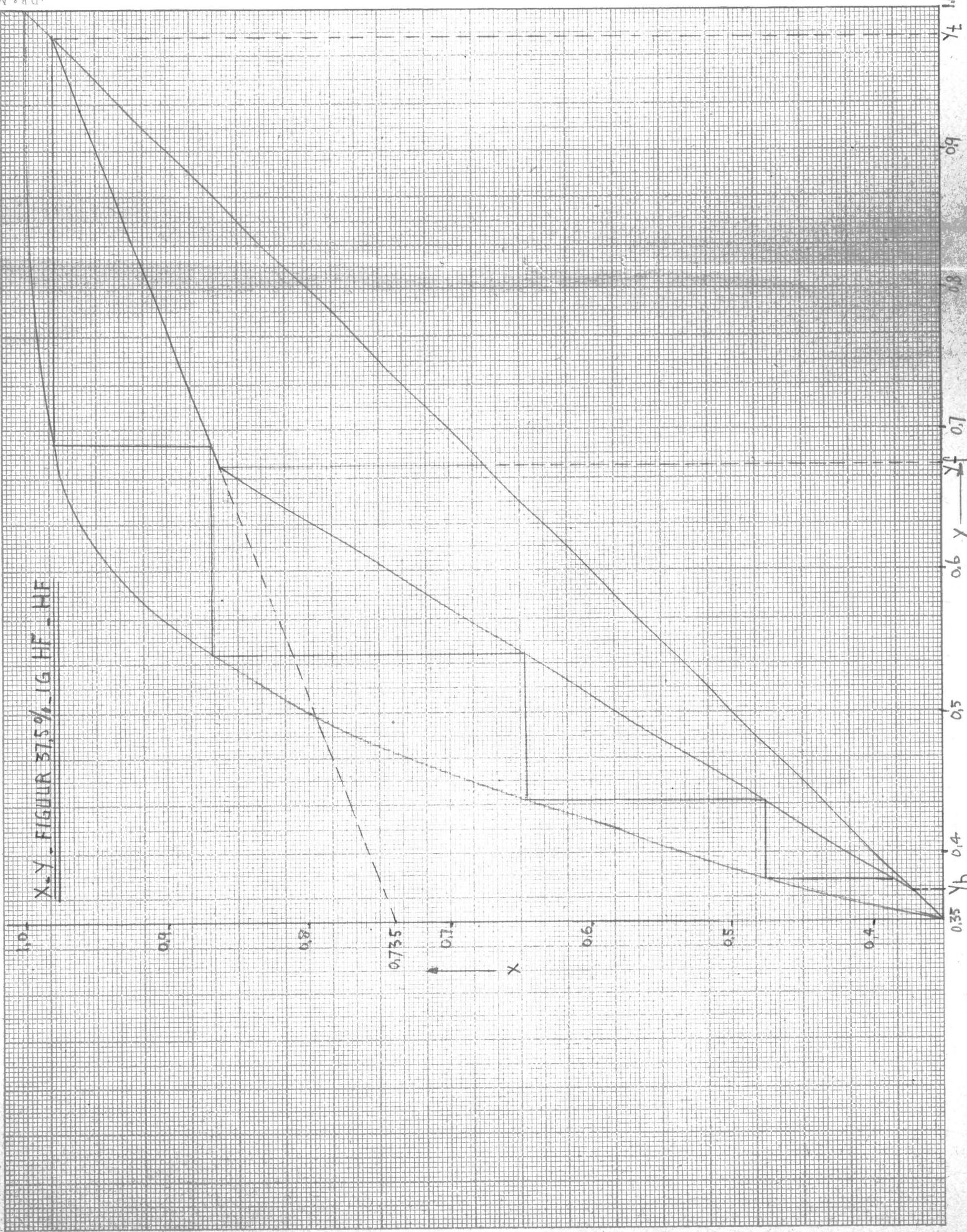
$$\frac{21,7}{573} \cdot 338 = 12,4 = 21,5 \text{ m}^3 \text{ per uur.}$$

Om de diameter van de toren te berekenen, moeten we de gas-



EX FIGURE HF-H₂O





X.Y - FIGUR 37.5% - 16 HF - HF

0.35 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

1.0

0.9

0.8

0.75

0.7

0.6

0.5

0.4

0.35

X

0.4

0.5

0.6

0.7

0.8

0.9

1.0

Y

snelheid kennen. Deze kan bepaald worden uit de formule:

$$u = K_v \left(\frac{d_1 - d_2}{-d_2} \right)^{1/2}$$

Hierin is u de snelheid, betrokken op de lege kolom; d_1 en d_2 zijn resp. de dichtheden van de vloeistof en de damp. K_v^2 is een constante.

De dichtheden zijn in ons geval 62,4 lbs/cuft en 0,052 lbs/cuft. Kiezen we voor K_v de waarde 0,03, dan volgt uit bovenstaande formule een snelheid van 1 ft/sec. Bij de gekozen waarde van K_v hebben we een vloeistofslot van een 1/2"; de plaatafstand is 6" = 15 cm.

De diameter van de kolom volgt uit:

$$\pi/4 D^2 \times u = \text{vol./sec.}$$

Per seconde is het volume HF 20 dm³. Daar $u = 3,05$ dm/sec., krijgt men voor D een waarde van 3 dm.

Schotel
efficiency

Voor het aantal theoretische schotels vonden we 4. Nemen we aan, dat de "plate-efficiency" 80% is, dan zullen we in de kolom 5 schotels moeten aanbrengen.

• kolom

Voor de destillatie van het HF kan dus met een zeer kleine kolom volstaan worden.

Hoewel de hoeveelheden te destilleren HF relatief gering zijn, hebben we toch de voorkeur gegeven aan een continue destillatie. Deze keuze is gebaseerd op het feit, dat het destillaat teruggevoerd wordt in het absorptiesysteem van het ruwe HF-gas. In dat systeem behouden we dan steeds een continue gasaanvoer, wat bij een batch-destillatie niet het geval is. In dit laatste geval zouden de torens dan wel eens overbelast kunnen worden.

1/2