

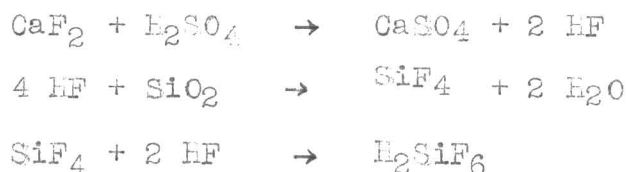
I n h o u d:

	pagina
I Inleiding.	1
II Bereiding van HF uit NaF.	4
III Beschrijving van het schema.	7
IV Bijlagen.	. 13
Literatuurlijst.	15

BEREIDING VAN WATERVRIJ HF UIT DE FLUORHOUDENDE AFVALPRODUCTEN
VAN DE SUPERFOSFAATINDUSTRIE.

I I n l e i d i n g.

Bij de bereiding van superfosfaat wordt het vloeispaath, dat altijd in de grondstof voorkomt, door behandeling met zwavelzuur omgezet in HF. Daar echter ook steeds SiO_2 aanwezig is, wordt tenslotte H_2SiF_6 verkregen volgens onderstaand schema:



De gassen mogen wegens hun giftige werking niet vrij kunnen ontsnappen in de buitenlucht; ze worden in water geabsorbeerd en door behandeling met NaCl , Na_2CO_3 e.d. omgezet in verschillende silicofluoriden. Deze zouten worden voornamelijk verkocht als insecticiden, maar de afname is niet groot en de vraag is zeer onregelmatig.

De grote vlucht, die de fluorchemie vooral de laatste jaren heeft genomen, biedt thans wellicht goede kansen tot benutting van deze fluorhoudende bijproducten. Alleen al voor HF - dus afgezien van de grote verscheidenheid van organische fluorverbindingen, die

+ emant

tegenwoordig van industriële betekenis zijn- zien we vele toepassingsmogelijkheden; bij voorbeeld als alkylerings- en extractiemiddel in de aardolieindustrie, als grondstof voor de bereiding van Teflon, verschillende "Freons", e.d. .

De bereiding van HF uit de reeds genoemde grondstoffen (Na_2SiF_6 of H_2SiF_6 -oplossing) kan op verschillende wijzen geschieden, die echter in het algemeen in de volgende twee trappen uiteenvallen:

- a. omzetting van het silicofluoride in een alkali-fluoride.
- b. omzetting van dit fluoride in het HF door middel van een sterk zuur.

Een methode om uit SiF_4 direct HF te verkrijgen, werd alleen gevonden in het Italiaanse patent (10), waarin echter slechts zeer summier wordt verklaard, dat het mogelijk is HF te winnen door middel van een verschuiving van het evenwicht:



en wel over cokes bij 500°C en 150mm Hg.

De patenten (5) en (9) geven methoden aan om een mengsel van de gassen HF en SiF_4 te scheiden. Men zou zo dus direct HF kunnen produceren, maar zou toch apart het SiF_4 moeten verwerken, opdat niet slechts een deel van de beschikbare fluor gebruikt wordt.

Een andere wijze van fluorverwijdering uit de ruwe fosfaten dan via het SiF_4 , werd in de literatuur niet gevonden.

Besloten werd de HF-bereiding in de bovengenoemde twee trappen uit te voeren. De heer W.K.de Lange zal de productie van droog NaF uit een H_2SiF_6 -oplossing uitwerken, terwijl in dit verslag de bereiding van het water vrije HF zal worden beschreven.

II

BEREIDING VAN HF UIT NaF.

HF ontstaat bij de behandeling van een alkalifluoride met een zuur, waarvoor gewoonlijk zwavelzuur gebruikt wordt. In ons geval zullen wij zeker H_2SO_4 kiezen, omdat de HF-fabriek nauw zal samenwerken met een superfosfaatbedrijf, dat meestal over een eigen zwavelzuurfabriek beschikt.

De patenten (1) en (2) beschrijven deze wijze van HF-productie; ze verschillen echter alleen in de behandeling van het vochtige HF-gas, dat hierbij verkregen wordt. Het was niet moeilijk een keuze te doen, omdat (2) een veel uitgebreider apparatuur vereist (verhoogde druk) en bovendien een iets minder zuiver product belooft, terwijl het rendement bij beide procedé's gelijk is.

Volgens Lawrence (1) worden fluoride en zwavelzuur samengebracht in een buisvormige, flauw hellend opgestelde reactor, waarin een langzaam draaiend roerwerk is aangebracht. De voeding zowel als de afvoer van de reactiegassen en het vaste residu geschiedt continu. De verhitting wordt zo geregeld, dat de temperatuur oploopt van ca $150^\circ C$ aan het begin van de reactor tot ca $300^\circ C$ op de plaats, waar het vaste residu wordt afgevoerd. De reactiegassen (ca 95% HF en 5% H_2O) verlaten de reactor aan de toevoerzijde met een temperatuur van ca $200^\circ C$ en worden eerst door een cokesfilter geleid om ze zoveel mogelijk te bevrijden van meegevoerd stof, SO_3 -niveaus, e.d.. Het gasmengsel wordt dan gekoeld

*Een andere weg is
oplossen in oleum
dan direct HF uit
stoken - Het is veel
minder oplos-
-5-*

*komt uit
het water
uit de
kolom*

tot ca 50° C, waarbij een waterige oplossing wordt
verkregen, die ca 70% HF bevat. De rest van het gas wordt
door verdere koeling gecondenseerd tot een product, dat
95-99% HF bevat.

Wij zullen de beschreven methode echter slechts
volgen in omzetting:



Het gas, dat het cokesfiltertje verlaat, zullen we direct
invoeren in een fractionneerkolom, die als topproduct 99,5%
HF levert en als bodemproduct een ca 48,5%, waterige, HF-
oplossing, die verder nog enkele procenten verontreinigingen
bevat, zoals H_2SiF_6 .

Onze keuze is gebaseerd op de volgende argumenten:

1. Het bij de voor koeling afgescheiden product is een
ca 70% HF-oplossing; het product van de tweede koeltrap
is 95-99% HF. Beide moeten dus verder gezuiverd worden
(m.a.w. apart of gemengd gefractionneerd).
2. Uit het enthalpie-concentratie-diagram voor het
systeem HF-H₂O kan men het volgende concluderen. Naar-
mate de temperatuur van de voeding daalt, is voor het
topproduct minder koeling nodig, maar de aan de bodem-
verdampert te suppleren energie neemt veel sneller toe.
In verband met het prijsverschil tussen stoom-en koelwater
moeten we dus zeker geen al te lage invoertemperatuur
kiezen.
3. Het gas is oververhit. De zeer lage warmte-over-
drachtscoëfficiënt voor een dergelijk geval

*Ac2O3 / SO2
SiF4 etc
in water*

Thermostaten

ruwweg $10^{-3} \times \alpha$) vergt dus een koeler
condenserende damp
van grote afmetingen.

III

BESCHRIJVING VAN HET SCHEMA.

De reactor.

In het algemeen gebruikt men een liggende buisreactor, flauwhellend opgesteld en voorzien van een inwendig roerwerk.

Een exacte berekening van de vereiste afmetingen van de reactor kunnen wij niet geven, omdat wij niet beschikken over voldoende gegevens. (Bij voorbeeld dichtheid, storthoek van het materiaal e.d.). Er zijn trouwens slechts redelijk betrouwbare formules bekend voor roterende ovens (Perry (23) p 832; voorts het binnenkort in Chem. Eng. Science te verschijnen artikel van H. Kramers). Wij hebben onze keus bepaald aan de hand van de volgende gegevens uit de literatuur (11) en (12):

ovenafmeting:	lengte(m)	diameter(m)	productie(ton HF/dag)
	14	1,5	7
	12	1,8	7
	6	1,0	2,5

Voor de productie van 136 kg HF/hr of 3,25 ton/dag stellen wij voor een reactor van 10m lengte en 1,2 m diameter.

Het vaste, droge NaF wordt continu uit de bunker(2) via een doseerinrichting in de reactor gevoerd. Geconcentreerd H_2SO_4 (98%) komt uit het gietijzeren voorraadvat(3) met een snelheid, die kan worden afgelezen op de flowrator(4) en geregeld met een afsluiter; het residu, vast Na_2SO_4 , wordt continu uit de reactor gevoerd.

De keuze van het juiste constructiemateriaal

*Yak is half
stortboven*

is zeer moeilijk. Een oplossing kan in het algemeen in twee richtingen gezocht worden:

- a. gebruik van een zeer resistent materiaal, ondanks de eventueel zeer hoge investeringskosten;
- b. toepassing van goedkoper materiaal, dat dan echter op geregelde tijden moet worden vernieuwd.

Methode b schijnt in de praktijk vaak toegepast te worden (11), (12), (20); men gebruikt dan wel roestvrij staal. Enkele materialen, bruikbaar bij de vereiste hoge temperaturen, zijn Platina, Zilver en zijn -alliages, en Hastelloy C; de hoge prijs is een groot bezwaar. Monel, iets goedkoper, is slechts bruikbaar tot 125° C (19). Koper en het alliage (70% Cu 30% Ni) zijn slechts bruikbaar tot ca 800. Everdur 1015 is bij normale temperatuur resistent en gemakkelijk mechanisch te bewerken, maar de temperatuurgrens is niet bekend. Een andere oplossing is de bekleding met een resistente stof, bij voorbeeld Teflon. In Chem. Eng. Progress p 28 (Sept. 1952) wordt een zeer dunne bekleding van Kel-F beschreven. Hoewel wij beseffen, dat de meest economische oplossing uiteindelijk alleen door de praktische ervaring aangegeven zal worden, zijn wij toch geneigd de voorkeur te geven aan het beste materiaal, ondanks de hoge investeringskosten. *Sms: —*

De verhitting heeft plaats door middel van oliebranders, die aan het einde van de reactor, bij de afvoer van het Na₂SO₄, zijn opgesteld. Het reeds genoemde temperatuurverval over de buis zal zich hierdoor en door de aangebrachte

aangebrachte schotten kunnen instellen.

Behandeling van de reactiegassen.

Het gasmengsel, dat uit de reactor ontwijkt, is verontreinigd met stof en SO_3 -nevels. Deze moeten verwijderd worden voordat het gas in de destillatiekolom kan worden gevoerd. Wij zullen hiervoor het door de firma Whessoe ontwikkelde apparaat gebruiken, dat een combinatie is van een cycloon en een elektrische mistafscheider. Het binnentredende gas wervelt eerst om de pijpjes, waarbij dus de verontreinigingen reeds gedeeltelijk uitgeslingerd worden. Daarna gaat het gas door de pijpjes, waarbij de rest van de verontreinigingen wordt afgevangen op de onder hoge spanning staande draden. Het leek ons gunstig in de pijpjes een gas-snelheid van ca 0,5 m/sec te laten optreden; hiertoe zijn 30 pijpjes van 3" nodig.

De destillatiekolom.

Beschouwen wij het enthalpi-concentratie-diagram voor het systeem HF- H_2O (Grafiek II, (14)), dan zien wij een zeer sterke daling van de gaslijn in het gebied van 98-100% HF. Berekenen we het aantal schotels volgens de methode van McCabe-Thiele, dan zullen we grote fouten maken, omdat we als topproduct 99,5% HF willen krijgen. We zullen hier dus de methode van Ponchon-Savarit gebruiken en de berekeningen baseren op de veronderstelling, dat we een binair stelsel destilleren. De laatste vereenvoudiging is noodzakelijk, omdat er niet voldoende gegevens zijn over de aard en de hoeveelheid verontreiniging; hij is onsinziens

40°C SO₃ bol
21°C HF met 9

ook geoorloofd, omdat het te destilleren mengsel na de zuivering praktisch geen andere stoffen bevat dan fluorwaterstofzuur en water. Ook in de literatuur hebben wij dit gevonden. (R. Maass (24)).

Uit de materiaalbalansen (IV bijlagen A en B) weten wij, dat de voeding (95% HF) gesplitst moet worden in een topproduct van 99,5% en een bodemproduct van 48,5% HF. Uit grafiek II vinden wij voor een voedingtemperatuur van 150°C een minimum reflux-verhouding van $240/235 = 1,02$ en we zien ook dat vergroting van R gepaard gaat met een heel kleine verandering van q_c en een belangrijke toename van q_b (q_c is de warmte, die aan de condensor moet worden onttrokken per lb destillaat; q_b is de warmte, die aan de herverdamer moet worden toegevoerd per lb bodemproduct). We hebben in grafiek II voor drie verschillende refluxverhoudingen het aantal theoretische schotels bepaald:

	q_b (CHU/lb)	refluxverhouding	aantal theoretische schotels
I	450	1,17	2
II	300	1,09	3
III	200	1,08	5

Geval II lijkt ons het meest gunstig. Rekenen we met een overall-efficiency van 0,6, dan hebben we dus vijf schotels nodig. De efficiency voor deze HF-destillatie hebben wij niet in de literatuur kunnen vinden; op grond van vergelijking met andere gevallen lijkt ons de waarde 0,6 echter niet irreëel. De voeding wordt ingevoerd tussen de 2e en 3e schotel, van boven af gerekend.

Ter voltooiing van de dimensionering van de kolom, moeten we nog zijn diameter bepalen. In Perry (23) p 597 vinden we:

$$u = K_V \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_2}{2}} \left[\frac{f_t}{\text{sec}} \right]$$

waarin: u = gassnelheid, berekend op de lege kolom;
 ρ_1 = dichtheid van het gas bij de gemiddelde temperatuur in de kolom;
 ρ_2 = dichtheid van vloeistof;
 K_V = constante.

De gemiddelde temperatuur is in ons geval 70°C of ca $160^\circ\text{F} = 620^\circ\text{R}$. Bij 0°C (492°R) en 1 atm. neemt 1 lb-mol een volume in van 359 cu ft. De gemiddelde gassamenstelling is hier ca 75 gewichtprocent LF; d.w.z. een gemiddeld moleculair gewicht van 19,5.

$$\rho_2 = \frac{19,5}{359} \cdot \frac{492}{620} = 0,043 \text{ lb/cu ft.}$$

$$\rho_1 = 18,5 \text{ lb/cu ft.}$$

Kiezen we een schotelafstand van 24", dan vinden wij bijvoorbeeld voor K_V in tabel 7: $K_V = 0,17$. (liquid seal 1").

$$\text{Dus: } u = 0,17 \sqrt{\frac{18,5 - 0,043}{0,043}} = 3,5 \text{ ft/sec.}$$

De hoeveelheid destillaat is 137 kg/hr. Met een reflux-verhouding van 1,1 wordt L 151 kg/hr, dus $L + D = V = 288 \text{ kg/hr}$.

$$\text{Omgerekend: } V = \frac{288}{0,452 \cdot 0,043} = 14800 \text{ cu ft/hr} = 4,12 \text{ cu ft/sec.}$$

De kolom moet dus minstens een dwarsoppervlak hebben van $\frac{4,12}{3,5} = 1,17 \text{ sq ft} = 0,11 \text{ m}^2$ ($D = 0,37 \text{ m}$).

Het resultaat is dus een kolom met een hoogte van 3,5 m en een diameter van 0,4 m.

Wij willen besluiten met een korte opmerking.

Het is mogelijk de azeetroop te splitsen en wel op twee manieren:

- ussta* |
- a. door toevoegen van aethyleenglycol en destillatie van het zo verkregen ternaire systeem, waarbij het glycol teruggewonnen kan worden (3);
 - b. door gebruik te maken van de drukgevoeligheid van de azeetroop. Destillatie van 38,5% HF onder druk, lager dan 1 atm. levert namelijk een topproduct, dat rijker is aan HF dan de voeding. Fractionneert men dit opnieuw onder 1 atm, dan kan dus meer HF worden gewonnen enz.(4).

Het bodemproduct heeft in ons geval een concentratie van 48,5% HF. Uit de W-x-figuur is te lezen, dat het aantal theoretische schotels vrij snel toeneemt, als men de azeetroop (38,5%) dichter wil benaderen. Daar op de door ons gevolgde manier slechts ca 5% van de verwerkte hoeveelheid HF als bodemproduct verloren gaat (in het geval van de azeetroop als bodemproduct is dit maar iets minder), achten wij het zeker verantwoord, deze bodemconcentratie aan te houden en dus het bodemproduct niet verder te verwerken op HF.

IV

BIJLAGEN.

A. MATERIAALBALANS OVER DE REACTOR.

De fabriek van W.K.de Lange levert gedroogd NaF en wel per uur 316 kg NaF of 7,53 kmol en 0,3 kg H₂O. Dit reageert met 3,77 kmol H₂SO₄ + 15% overmaat, of 3,92 kmol H₂SO₄, d.w.z. 384 kg 100% H₂SO₄ of $\frac{81,63 \cdot 384}{80,00} = 392$ kg 98% H₂SO₄.

We mogen rekenen op een omzetting van 95% (13)

Per uur verlaat de reactor dus:

0,38 kmol NaF of 16 kg
 5,58 kmol Na₂SO₄ of 508 kg.
 7,15 kmol HF of 143 kg
 0,34 kmol 100% H₂SO₄ of 33 kg
 8 kg H₂O.

Resumé:

	IN (kg/hr)	UIT (kg/hr)
NaF	316	16
100% H ₂ SO ₄	384	33
H ₂ O	8	8
HF		143
Na ₂ SO ₄		508
totaal	708	708

B. MATERIAALBALANS OVER DE DESTILLATIEKOLON.

Ingevoerd wordt per uur: 143 kg HF

8 kg H₂O.

We willen een topproduct van 99,5% HF en een bodemproduct van 48,5% HF. Stel, dat er Y kg destillaat^a en X kg residu per uur verkregen wordt; we kunnen dan de volgende vergelijkingen opstellen:

$$143 = 0,995 Y + 0,485 X \quad (a)$$

$$8 = 0,005 Y + 0,515 X \quad (b)$$

of wel (a') $295,0 = 2,05 Y + X$

(b') $15,55 = 0,0097Y + X$

$$Y = \frac{279,45}{2,040} = 137 \text{ kg/hr.}$$

$$X = 14 \text{ kg/hr.}$$

We vinden zo tenslotte:

	HF	H ₂ O	totaal
top	136,3	0,7	137,0
bodem	6,8	7,2	14,0
totaal	143,1	7,9	151,0

Delft, October 1952.-

E.E.van der Schraaf.
van Leeuwenhoeksingel 12
Delft.

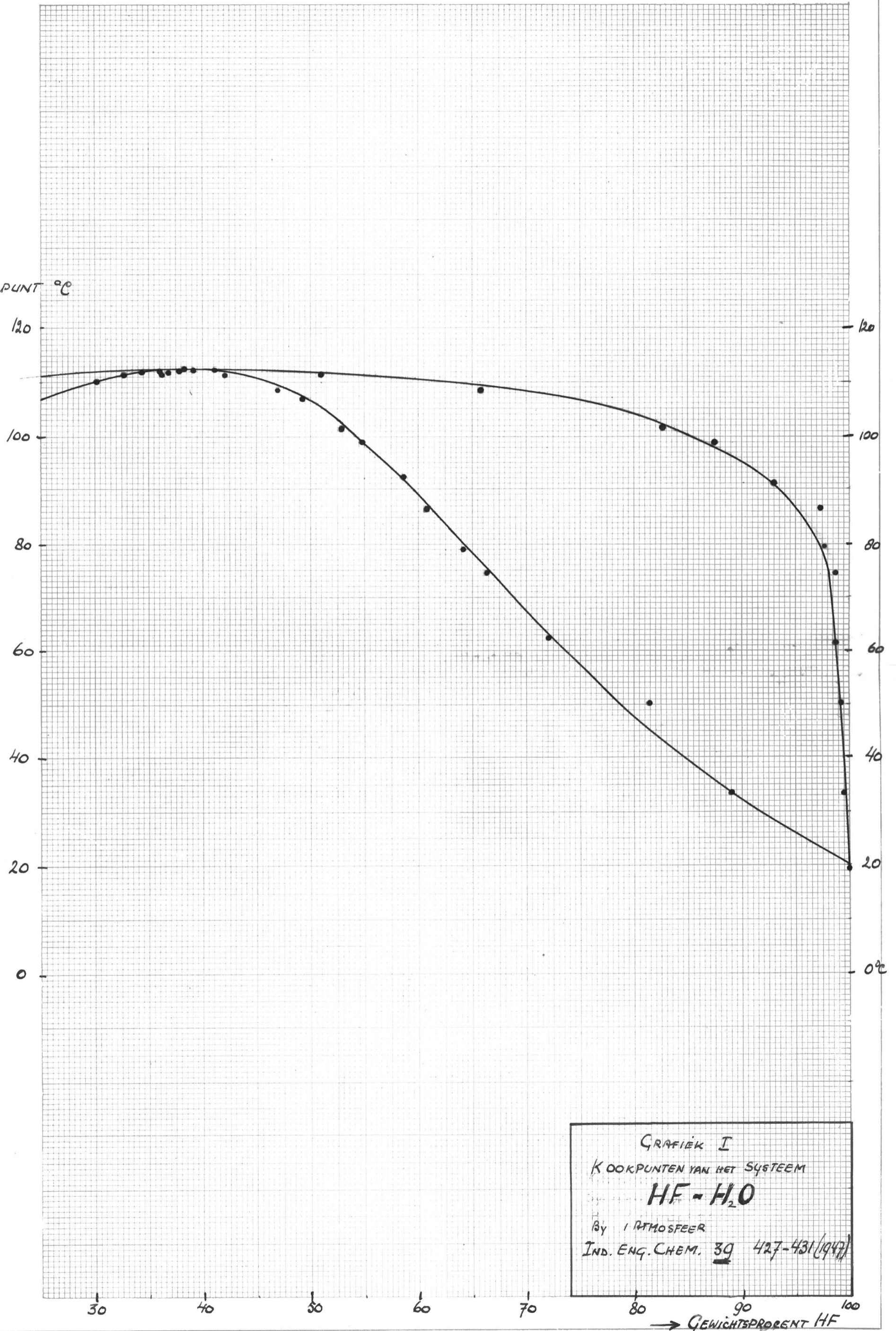
E.E. van der Schraaf

LITERATUUR.

- 1 U.S. 2047210 Lawrence.
- 2 U.S. 2088048 H.B.Bishop.
- 3 U.S. 2413205
- 4 U.S. 2445217
- 5 U.S. 2456509 Hopkins.
- 6 U.S. 2456621 Cheney.
- 7 U.S. 2498789 Carnell.
- 8 U.S. 2564910 Linn.
- 9 Can. 448662
- 10 It. 355502
- 11 Bios 261 (Stulnn).
- 12 Bios 852 (I.G.Leverkusen).
- 13 Kirk & Othmer.
- 14 Chem. Eng. Progress 45 49 (1949).
- 15 Symposium on fluor-chemistry.
Ind. Eng. Chem. 39 236 e.v. (1947).
- 16 P.A.Muntor Ind. Eng. Chem. 39 429 (1947).
- 17 Ind. Eng. Chem. 41 1504 (1949).
- 18 Chem. Engineering p 104 (Nov. 1948).
- 19 W.Z.Friend Oil and Gas Journal 44 (45) 87 (
(March 16;1946)
- 20 H.W.Zabel Chemical Industries 66 508 (1950).
- 21 Chem. Ing. Techn. 21 68 (1949).
- 22 Roth Z. f. Elektrochem. 43 350-355 (1937).
- 23 J.H.Perry Chemical Engineer's Handbook 3rd ed.(1950).
- 24 R.Maass Petr.Eng. Febr. 1945. 16 (5) 194.

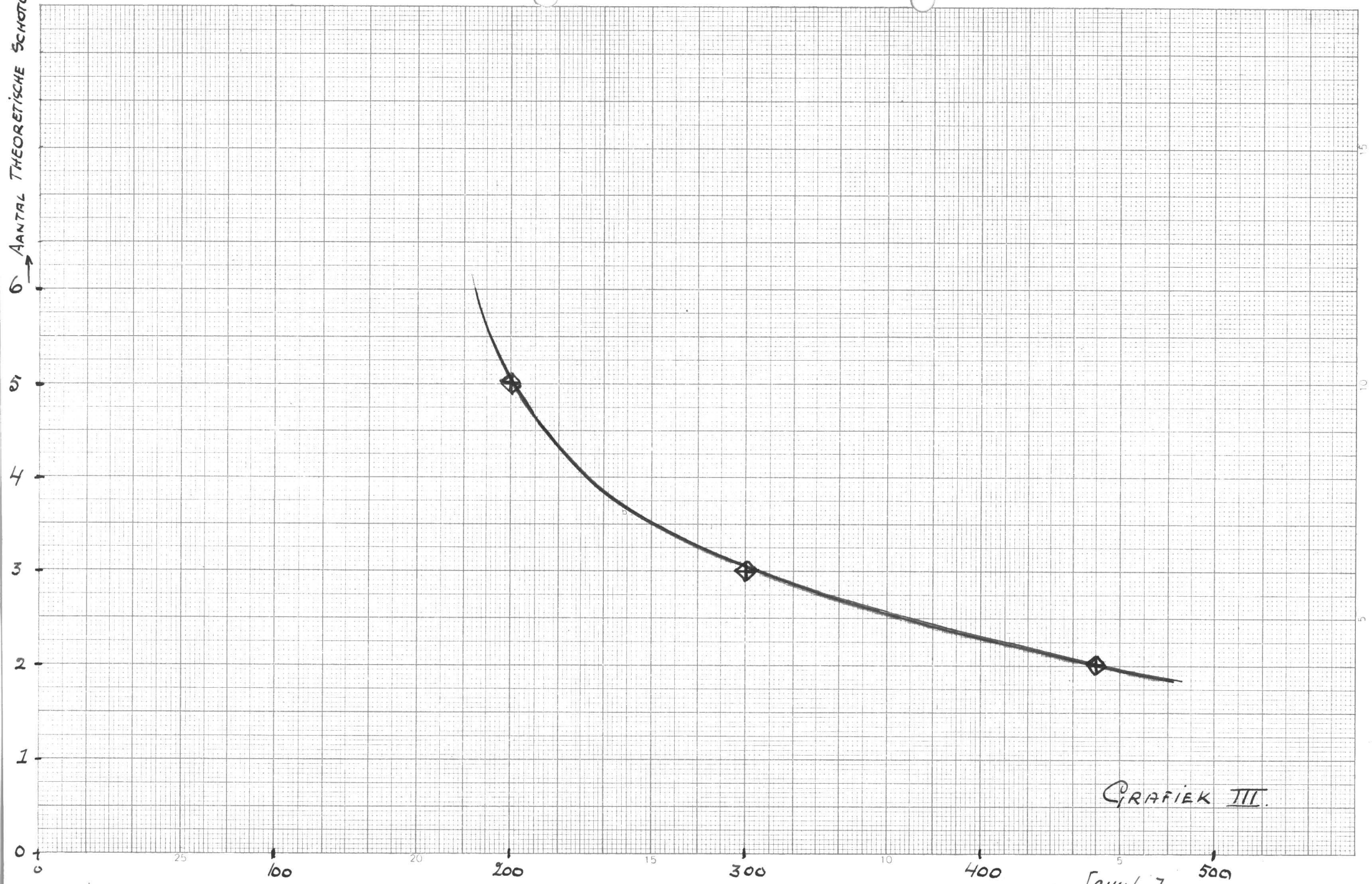
Gys Hs

KOOKPUNT °C



GRAFIEK I
KOOKPUNTEN VAN HET SYSTEEM
HF - H₂O
BY 1 ATMOSFEER
IND. ENG. CHEM. 39 427-431 (1947)

6 AANTAL THEORETISCHE SCHOTELS



GRAFIEK III.

→ q_b [CHU/lb]