



333774

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 25 de noviembre de 1.966, con el nº 333.774

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

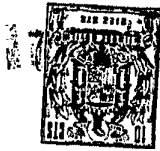
a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia, por:

"PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE ACIDO FLUORHIDRICO"

=====

La química del fluor y de sus compuestos es todavía relativamente mal conocida hasta ahora a causa principalmente del hecho de que la presencia de impurezas, incluso en cantidad mínima, es de naturaleza tal que oculta completamente las propiedades que tienen estos mismos compuestos cuando están en un estado de pureza muy alta.

Se comprende, pues, fácilmente que existe un gran interés en saber preparar los compuestos del fluor con este alto grado de pureza necesario para que aparezcan sus propiedades reales; existen ciertas industrias como la ener -



5           gia atómica donde aplicaciones aparecidas recientemente necesitan igualmente el empleo de cuerpos de pureza muy elevada; este es el caso, en particular, para el ácido fluorhídrico que, en su presentación comercial en forma anhidra licuada contiene, sin embargo, un cierto número de impurezas tales como agua y derivados sulfurados en cantidad inaceptable para las necesidades de la química nuclear.

10           En lo que concierne al agua, su presencia en cantidad no despreciable en el ácido fluorhídrico puede explicarse de la manera siguiente: el ácido comercial es conservado en forma líquida en botellas de acero; a pesar de su calificación de anhidro, contiene ya, en el momento mismo de su embotellado, una cierta cantidad de  
15           agua; además, si el almacenaje de estas botellas se efectúa durante un cierto tiempo en un lugar relativamente húmedo y a una temperatura inferior a la temperatura de ebullición, del ácido (19,5°C), las botellas se encuentran en depresión con relación al exterior y puede  
20           penetrar en ellas aire húmedo a consecuencia de la falta de estanqueidad de la válvula de aguja que cierra la botella. Este último hecho confirmado además por la presencia de nitrógeno en la fase gaseosa de la botella.

25           Como otras impurezas del ácido comercial, se pueden señalar igualmente:

- Cantidades importantes de gas hidrógeno procedente de una corrosión electroquímica de la superficie de acero del recipiente sumergido.

30           - el azufre, generalmente en forma de ácido fluorosulfónico  $SO_3HF$ , de hidrógeno sulfurado  $SH_2$  y de



fluoruro de sulfurilo  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,

- el ácido fluorosilícico de fórmula  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

5 El presente invento tiene precisamente por objeto un procedimiento y un aparato de puesta en práctica particularmente sencilla, que permiten la obtención a partir de ácido fluorhídrico comercial, de un ácido de muy elevada pureza exento de las diferentes impurezas que acaban de ser citadas más arriba.

10 Procedimiento de purificación de ácido fluorhídrico caracterizado por que comprende sucesivamente la deshidratación del ácido fluorhídrico por reacción con el fluor, la condensación del ácido fluorhídrico y la eliminación de los gases no condensados, la fijación del ácido fluorhídrico deshidratado sobre un fluoruro alcalino por formación de un complejo sólido, la evacuación  
15 de las impurezas no fijas, la liberación del ácido purificado por caldeo de dicho complejo.

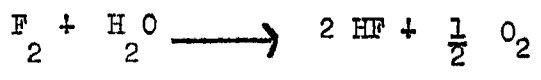
Según el invento, se utiliza de preferencia, para la fijación, el fluoruro de sodio, de potasio o de litio.  
20

Llevado a sus grandes líneas, el procedimiento supone principalmente dos etapas, una de deshidratación por el fluor del ácido de calidad comercial y la otra de fijación selectiva del ácido así obtenido sobre granulados, por ejemplo de fluoruro de sodio  $\text{NaF}$ .  
25

Se ha explicado más arriba por qué el ácido comercial, incluso reputado anhidro, contenía siempre por lo menos algunas trazas de agua; para deshidratar completamente el ácido fluorhídrico que se quiere purificar, se pone en presencia de fluor de preferencia en exceso.  
30 Existen varias ecuaciones capaces de dar cuenta de las

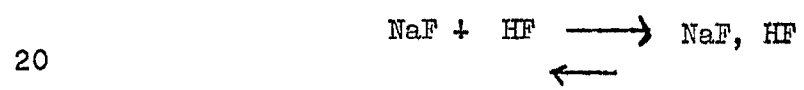


5 diferentes relaciones químicas posibles del fluor sobre el agua; sin embargo cuando se opera, como es el caso en el procedimiento objeto del presente invento, en presencia de un exceso de fluor, es la reacción siguiente la que domina:



10 La volatilidad del oxígeno cuyo punto de ebullición está a - 183°C es un factor muy favorable puesto que permite obtener por simple destilación su separación del ácido fluorhídrico cuyo punto de ebullición es de + 19,5°C.

15 La absorción del ácido fluorhídrico por el fluoruro alcalino, tal como, por ejemplo, el fluoruro de sodio, tiene lugar según la ecuación de equilibrio siguiente:



25 y conduce a la formación de un complejo sólido; esto permite eliminar las impurezas que permanecían en el ácido anhidro, a saber, esencialmente, el ácido fluorosilícido  $H_2SiF_6$  y el fluoruro de sulfurilo  $SO_2F_2$ , puesto que estos no están hechos complejos; el complejo es luego "roto" por caldeo a una temperatura próxima a 300°C.

30 Para la etapa de absorción del ácido anhidro sobre el fluoruro de sodio, se utiliza de prefe-



rencia fluoruro de sodio NaF rn granulados. Se evitan así los inconvenientes del fluoruro de sodio en polvo que podría provocar por efecto de apelmazamiento la obturación de la columna donde se efectúe la reacción, o que bajo el efecto del desprendimiento de calor debido a la formación muy exotérmica del complejo NaF, HF podría formar costras que se opusieran rápidamente a la reacción de adsorción.

El presente invento tiene igualmente por objeto un aparato para la puesta en práctica del procedimiento, o de un procedimiento análogo, y que comprende a este efecto, principalmente, en derivación sobre una primera conducción, un depósito de fluor gaseoso bajo presión, un depósito de ácido fluorhídrico comercial, un espacio de expansión, una cámara de reacción, y, por otra parte, una segunda conducción a baja presión en paralelo con la primera y unida a un circuito de bombeo.

Haciendo referencia a las figuras esquemáticas 1 y 2 siguientes, se describirá a título no limitativo un ejemplo de puesta en práctica del procedimiento y del aparato objeto del invento. Las disposiciones de realización que serán descritas a propósito de este ejemplo deberán ser consideradas como formando parte del invento, sobreentendiéndose que cualesquiera disposiciones equivalentes podrían ser utilizadas sin salir del marco de éste.

- La figura 1 es un esquema de principio del aparato objeto del invento utilizado para la purificación del ácido fluorhídrico de calidad comercial.

- La figura 2 representa en corte axial y de manera esquemática una cámara de reacción utilizada para la adsorción del ácido anhídrico sobre el fluoruro de sodio.



En la figura 1, se ha representado una primera canalización 1 sobre la cual están ramificados en derivación, respectivamente, un depósito de fluor gaseoso 2, un colector de ácido fluorhídrico purificado 3, un recipiente de ácido fluorhídrico comercial 4, una cámara de reacción 5, un espacio de expansión 6. Estos diferentes recipientes pueden ser puestos en comunicación con la canalización 1 por medio de las válvulas respectivas 2a, 3a, 4a 5a, 6a. Un manómetro de alta presión 7 permite vigilar la presión que reina en el colector 3 y está unido a la canalización 1 por una válvula 7a.

De la misma manera, una célula de radiación infrarroja 8 para medir el contenido en agua del ácido comercial contenido en el recipiente 4 está unida a este último y a la canalización 1 por la válvula 8a; un medidor de Penning 9 permite medir la calidad del vacío en la cámara de reacción 5; está unido a ésta y a la canalización 1 por medio de la válvula 9a. Una segunda conducción a baja presión en paralelo con la canalización 1 a través de las válvulas 11, 12 y 13, desemboca en el circuito de desorción 14 no representado y el circuito de bombeo 15, igualmente no representado. Estos dos últimos circuitos están protegidos por las válvulas 16, 17 y 18. Finalmente, la canalización 10 puede ser puesta en comunicación a través de la válvula 19 con el medidor de baja presión 20. Las válvulas 21 y 22, situadas en la canalización 1, completan el conjunto del dispositivo.

En la figura 2, que representa a mayor escala la cámara de reacción 5, se han representado esquemáticamente los diferentes platos perforados tales como 23 que



contienen el fluoruro de sodio en granulados 24; se vé  
igualmente el termopar 25, que permite una medición de la  
elevación de la temperatura durante la reacción exotérmi-  
ca de formación del complejo NaHF, y una resistencia eléc-  
trica 26 utilizada para calentar el conjunto y obtener  
la descomposición del complejo. Naturalmente, todos los  
recipientes y canalizaciones de la instalación de la figura  
1 están realizados de un material tal como el monel-ni-  
quel capaz de resistir al ácido fluorhídrico.

El funcionamiento del aparato objeto del inven-  
to es el siguiente: el depósito 2 contiene fluor bajo  
presión (del orden de 5 kg/cm<sup>2</sup> por ejemplo) en estado ga-  
seoso; el ácido fluorhídrico "anhidro" del comercio es  
almacenado en el recipiente 4. Las válvulas 2a y 4a están  
cerradas. Por medio del circuito de bombeo, se realiza el  
vacío en el aparato hasta un valor del orden de  $1.10^{-4}$   
torr. En este momento, se cierran las válvulas 11,12 y  
13 (7a, 8a, 9a están cerradas) y se sumerge en el nitró-  
geno líquido a -195°C el depósito 2 que contiene el fluor;  
la tensión de vapor de este elemento a esta temperatura  
es de 300 torr. Luego, se abre la válvula 4a y la valvu-  
la 2a y el ácido fluorhídrico se extiende a través de la  
canalización 1 y las válvulas 4a y 2a, al recipiente 2.

La reacción del ácido fluorhídrico sobre el  
fluor gaseoso tiene lugar a temperatura ambiente en la ca-  
nalización 1 y se manifiesta por pequeñas explosiones cu-  
ya intensidad varía según el contenido en agua del ácido;  
es importante señalar que esta reacción tiene lugar sin  
variación brusca de la presión. Al final de la operación,  
todo el ácido fluorhídrico se ha condensado en el depósi-  
to 2.



17

to 2.

En esta etapa de la puesta en práctica del procedimiento objeto del invento, es preferible, pero no indispensable, sin embargo, volver a empezar la operación precedente de la manera siguiente:

5

Se cierra la válvula 2a, se deja que el depósito 2 se vuelva a calentar a la temperatura ambiente y, simultáneamente, se sumerge en el nitrógeno líquido a 195°C el espacio de expansión 6 después de haber abierto la válvula 6a. Cuando todos los productos de la reacción se han condensado en el espacio 6 que contiene entonces ácido fluorhídrico condensado rigurosamente anhidro, oxígeno y trazas de fluor, estas impurezas son evacuadas por el circuito de desorción 14 a través de las válvulas 22, 12 y 16 y 17 que se abren a este efecto, y luego pasan a través de una columna química y un colector frío no representado; el oxígeno y el fluor son así eliminados. Se completa la desorción por un ligero bombeo con ayuda del circuito de bombeo 15 después de la apertura de la válvula 18.

10

15

20

En esta etapa del procedimiento, quedan principalmente como impurezas en el ácido que se trata, ácido fluorosilícico  $H_2SiF_6$  y fluoruro de sulfurilo  $SO_2F_2$ . Estas dos últimas impurezas serán eliminadas durante la fase siguiente que se desarrolla como sigue:

25

Se calienta hacia 300°C durante varias horas la cámara de reacción 5 (cuyos platos 23 han sido previamente llenados de fluoruro de sodio 24) lo que tiene por finalidad conseguir su deshidratación completa. Se deja recalentar el espacio de expansión 6 y se abren entonces las válvulas 6a y 5a con objeto de enviar el contenido del

30



espacio 6 a la cámara 5 puesta de nuevo a la temperatura ambiente y en la cual reina un vacío del orden de  $10^{-4}$  torr.

5 El complejo NaF, HF se forma por sí mismo a la temperatura ambiente por una reacción exotérmica que lleva la cámara 5 a una temperatura próxima a 80°C. Se sigue la operación por el termopar 25 y por el medidor de Penning 9 que permite comprobar, después de la apertura de la válvula 9a, que la presión en el depósito 5 desciende hasta un valor mínimo bastante bajo que corresponde a la presión residual de las impurezas restantes.

10 Se deja entonces que la cámara 5 vuelva por sí misma a la temperatura ambiente y luego se bombea por el circuito 15 a través de las válvulas 5a, 22, 12, 16, 18 las últimas impurezas que están en este momento en estado gaseoso. El fin de la operación es señalado por el medidor 9 que indica una presión prácticamente despreciable. En este momento, la cámara 5 contiene el complejo NaF, HF en forma sólida en el vacío.

20 La última fase del procedimiento según el invento consiste en descomplejar el compuesto NaF, HF, por calentamiento y se procede de la manera siguiente:

25 Se calienta con ayuda de la resistencia 26 (figura 2,), la cámara 5 a una temperatura, de preferencia comprendida entre 280°C y 300°C e inferior en todo caso al punto de fusión del complejo NaF, HF. Durante esta operación, se vigilan las indicaciones del calibre 9 (las válvulas 21 y 22 están cerradas).

30 Se sumerge el colector de ácido fluorhídrico purificado 3 en el nitrógeno líquido a -195°C, se abren las



válvulas 5a y 3a y el ácido fluorhídrico de pureza muy elevada va a condensarse y luego a solidificarse en el colector 3. El fluoruro de sodio permanece solo en la cámara 5 y está disponible de nuevo para un ciclo de operación ulterior.

A título de ejemplo indicativo, el procedimiento y el aparato objeto del invento que acaban de ser descritos han permitido obtener un ácido fluorhídrico de una pureza de 99,9 % y rigurosamente exento de agua.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 26 de Noviembre de 1.965, Nº PV 400 14, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España por VEINTE años son los siguientes:

1.- Procedimiento de purificación de ácido fluorhídrico, caracterizado por que comprende sucesivamente la deshidratación del ácido fluorhídrico por reacción con el fluor, la condensación del ácido fluorhídrico y la eliminación de los gases no condensados, la fijación del ácido fluorhídrico deshidratado sobre un fluoruro alcalino por formación de un complejo sólido, la evacuación



de las impurezas no fijadas y la liberación del ácido purificado por caldeo de dicho complejo.

5 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el fluoruro alcalino es empleado en forma de granulados.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual dicho fluoruro alcalino es fluoruro de sodio.

10 4.-Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el cual la deshidratación se consigue en presencia de un exceso de fluor.

15 5.-Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual la liberación del ácido fluorhídrico purificado se efectúa por caldeo del complejo a una temperatura comprendida entre 280° y 300°C.

20 6.-Aparato para la puesta en práctica del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que incluye, en derivación sobre una primera conducción, un depósito de fluor gaseoso bajo presión, un depósito de ácido fluorhídrico a tratar, un espacio de expansión, una cámara de reacción, un colector de ácido fluorhídrico purificado y, por otra parte, una segunda conducción a baja presión en paralelo con la primera y unida a un circuito de bombeo.

25 7.-Aparato según la reivindicación 6, en el cual la cámara de reacción contiene un apilamiento de platos perforados coaxiales y está rodeada de una resistencia eléctrica de caldeo.

30 8.-Procedimiento de purificación de ácido fluorhídrico.



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

17 DIC 1900

P. A.

Alber  
Feder

JMS/.

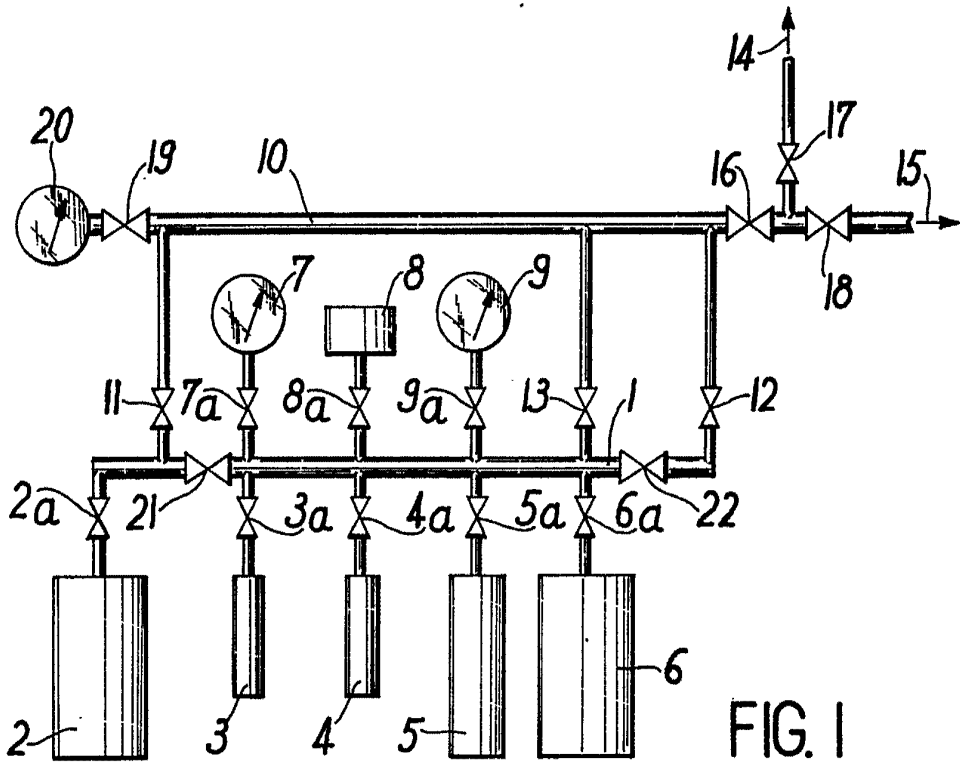


FIG. 1

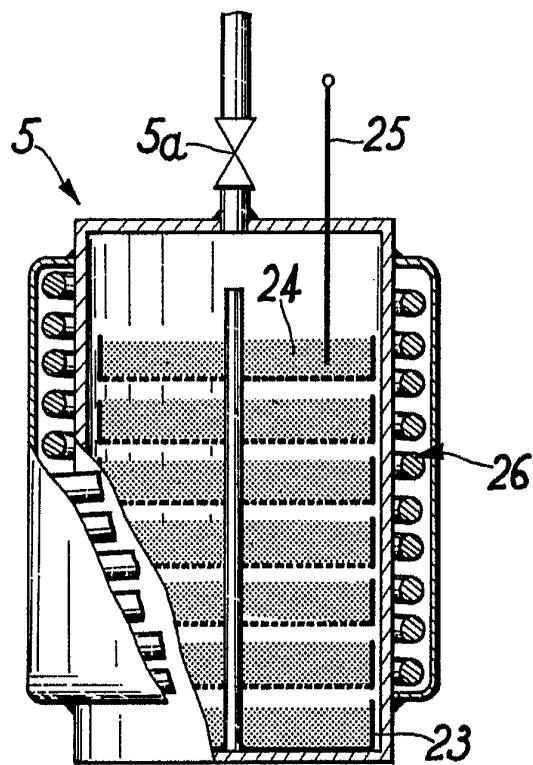


FIG. 2

*Arma*