

400511



SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE _____
 SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE MD 23679-SPAIN.

Int. Cl. 2: C 01 B

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para recuperar fluoruro de hidrógeno de una mezcla gaseosa que le contiene.

=====

Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED; entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

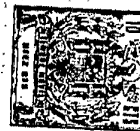
=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento para recuperación de fluoruro de hidrógeno, y especialmente para la producción de fluoruro de hidrógeno sustancialmente seco a partir de mezclas acuosas.

5.

400517

- 2 -



5. En una cantidad de procedimientos en los cuales se produce o utiliza fluoruro de hidrógeno, se obtiene el fluoruro de hidrógeno bajo la forma de una mezcla gaseosa diluida o está contaminado con agua. La separación del fluoruro de hidrógeno con respecto al agua se hace especialmente difícil por el hecho de que estos dos componentes forman un azeótropo y no se los puede separar con facilidad por simple destilación. En consecuencia, es deseable disponer de un método eficaz para recuperar fluoruro de hidrógeno y especialmente para recuperarlo en una condición sustancialmente anhidra a partir de mezclas acuosas.

10. Se sabe que el fluoruro de hidrógeno puede ser absorbido por fluoruro de sodio sólido y que se le puede subsiguientemente recuperar del mismo por calentamiento, pero este método presenta considerables dificultades en la práctica; por ejemplo, los problemas de transferencia térmica hacen necesario que el aparato sea voluminoso y la ruptura del absorbente sólido (causado por dilatación y contracción durante el proceso) da por resultado la acumulación de presión en el aparato.

15. Se ha comprobado ahora que se puede evitar estas desventajas utilizando el sólido absorbente en un líquido inerte.

20. Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, se provee un procedimiento para la recuperación de fluoruro de hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa que lo contiene, que comprende hacer pasar dicha mezcla gaseosa a través de una mezcla de un fluoruro de metal alcalino en un líquido inerte al cual se mantiene a una temperatura a la cual el fluoruro de hidrógeno es absorbida y calentando posteriormente la mezcla hasta una temperatura suficiente para liberar el fluoruro de hidrógeno.

25.

30.



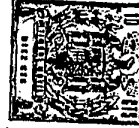
El fluoruro de metal alcalino es de preferencia fluoruro de sodio, aunque se puede utilizar, si así fuera conveniente, otros fluoruros de metal alcalino o mezclas de los mismos.

- Comúnmente se utiliza el fluoruro de metal alcalino bajo la forma de una suspensión en el líquido inerte, y se le puede suspender en el líquido mediante cualquier medio conveniente, por ejemplo agitación mecánica, aunque se puede lograr una suspensión adecuada, en algunos casos, mediante la circulación de la mezcla gaseosa a través de la suspensión. El tamaño de las partículas del fluoruro de metal alcalino no es crítico, y se le puede elegir de modo de lograr el grado deseado de suspensión en el sistema involucrado.
- 5.
- 10.

- El líquido puede ser cualquiera que sea sustancialmente inerte bajo las condiciones de uso. En consecuencia, no se debe descomponer por contacto con el fluoruro de hidrógeno o el fluoruro de metal alcalino ni reaccionar en ninguna medida sustancial con cualquiera de ellos, y no deberá descomponerse apreciablemente a la temperatura de uso. De preferencia es un líquido que tiene un punto de ebullición de por lo menos 250°C y convenientemente es un líquido que es sustancialmente inmiscible con agua. También es deseable que el líquido sea un líquido capaz de disolver el fluoruro de hidrógeno, aunque sea en una proporción solamente limitada, y que sea un líquido que no disuelva apreciablemente al fluoruro de metal alcalino.
- 15.
- 20.

- Ejemplos de líquidos apropiados incluyen compuestos aromáticos de alto punto de ebullición, por ejemplo difenilo, éter difenílico y mezclas de los mismos, especialmente la mezcla eutéctica, y compuestos aromáticos halogenados como por ejemplo difenilo clorado; ésteres, por ejemplo los ésteres de ftalato, y en particular ftalato de dibutilo normal; poligli-
- 25.
- 30.

400518



- 4 -

coles, por ejemplo los que tienen un peso molecular de por lo menos 1000, tal como el glicol polipropilénico; aceites minerales; ácidos carboxílicos de cadena larga, por ejemplo ácido oleico; y mezclas de estos líquidos.

5. La concentración del fluoruro de metal alcalino en el líquido no es crítica, y puede variar sobre una amplia gama, por ejemplo entre 1 y 50 % en peso, y de preferencia entre 15 y 25 % en peso, de fluoruro de metal alcalino en la mezcla.

10. En general se lleva a cabo la absorción a una temperatura comprendida en la gama de 70 a 180°C, y de preferencia en la gama de 110 a 130°C. De preferencia se lleva a cabo el calentamiento adicional para liberar fluoruro de hidrógeno a una temperatura superior a 180°C, por ejemplo en la gama de 240 a 280°C.

15. Se puede aplicar el procedimiento de la presente invención a la recuperación de fluoruro de hidrógeno a partir de una amplia gama de mezclas gaseosas. En consecuencia se le puede usar para recuperar fluoruro de hidrógeno a partir de mezclas en las cuales el contenido de fluoruro de hidrógeno puede variar tan ampliamente como por ejemplo de 2 a 98 % en peso, y el componente indeseable de la mezcla de gas puede incluir por ejemplo uno o más de los siguientes: nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, vapores orgánicos, óxidos de carbono y otros gases ácidos, por ejemplo anhídrido sulfuroso, sulfuro de hidrógeno, tetrafluoruro de silicio y cloruro de hidrógeno.
20. Los componentes indeseables de la mezcla gaseosa pasan a través de ellas sin ser absorbidos y por consiguiente se deberá elegir la temperatura, utilizada para la etapa de absorción, de modo de reducir al mínimo o evitar la condensación de estos componentes, por ejemplo vapor de agua. El procedimiento
- 25.
- 30.



es especialmente útil para la recuperación de fluoruro de hidrógeno a partir de mezclas que contienen agua.

5. Se puede aplicar el procedimiento de la presente invención a la recuperación de fluoruro de hidrógeno a partir de los vapores de reacción crudos que se obtienen por ejemplo en la pirohidrólisis de espato fluor (fluoruro de calcio). Puesto que el procedimiento de la presente invención es altamente eficaz para separar fluoruro de hidrógeno con respecto a una amplia variedad de gases, la presente invención resulta particularmente aplicable para separar fluoruro de hidrógeno con respecto a los vapores que se obtienen por pirohidrólisis de espato fluor crudo y/o espato fluor de baja calidad.

10. Por lo tanto se puede obtener el fluoruro de hidrógeno mediante pirohidrólisis u otro tratamiento de espato fluor que varía en su calidad desde mineral crudo, tal como se le extrae de la mina, que puede contener una cantidad tan pequeña como 20 % en peso de fluoruro de calcio, pasando por minerales concentrados de baja calidad hasta concentrados de alta calidad que contienen por lo menos 97 % en peso de fluoruro de calcio.

15. Impurezas típicas en el espato fluor incluyen sílice, alúmina, baritas y carbonatos y sulfuros de metal pesado. Por consiguiente, uno de los principales gases contaminantes con respecto a los cuales se debe separar el fluoruro de hidrógeno, puede ser anhídrido sulfuroso que se obtiene, por ejemplo, por descomposición de las baritas u oxidación de los sulfuros.

20. Se puede aplicar también el procedimiento de la presente invención para recuperar fluoruro de hidrógeno que se obtiene por pirohidrólisis de ácido fluorosilícico o sus sales, por ejemplo fluorosilicato de calcio, pudiendo estar opcionalmente,

30.

400518

- 6 -

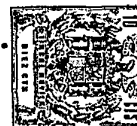


- mezcladas dichas sales con un silicato, por ejemplo silicato de calcio. Se puede aplicar también el procedimiento de la presente invención a la recuperación de fluoruro de hidrógeno que se obtiene como subproducto en otras reacciones químicas, o cuando se le recupera en reacciones al usarlo como material de partida, por ejemplo en la fluoración de hidrocarburos clorados. También se le puede recuperar a partir de solución acuosa, por ejemplo los condensados acuosos que se obtienen de cualquiera de los procedimientos mencionados más arriba. Si así fuera conveniente, se le puede aplicar a la recuperación de fluoruro de hidrógeno anhidro a partir del ácido acuoso de punto constante de ebullición, que contiene aproximadamente 38 % de fluoruro de hidrógeno.

- Al producto gaseoso que contiene fluoruro de hidrógeno, que se obtiene como resultado de la segunda etapa de calentamiento del procedimiento de la presente invención, se le puede tratar en una manera convencional para recuperar del mismo el fluoruro de hidrógeno. Por ejemplo, se le puede enfriar hasta una temperatura inferior a $19,5^{\circ}\text{C}$ para condensar el fluoruro de hidrógeno o se puede usar directamente la corriente gaseosa de fluoruro de hidrógeno para cualquier reacción química deseada sin aislación intermedia.

- Se puede operar el procedimiento por tandas o en una manera continua, aunque es especialmente útil para operación continua.

- El dibujo que se acompaña ilustra una representación esquemática de un procedimiento de acuerdo con la presente invención, apto para operación continua. Una corriente gaseosa que contiene fluoruro de hidrógeno entra a lo largo del canal 3 en un reactor 1 que contiene una lechada de fluoruro de me-



tal alcalino en un líquido inerte al cual se mantiene a la temperatura de absorción, por ejemplo aproximadamente 120°C , y los gases no absorbidos abandonan al reactor a lo largo del canal 4. La lechada de fluoruro de metal alcalino que contiene fluoruro de hidrógeno absorbido pasa a lo largo del canal 5 al reactor 2 donde se la calienta hasta la temperatura de desprendimiento, por ejemplo aproximadamente 260°C ; se libera así fluoruro de hidrógeno seco que sale a lo largo del canal 6. Se hace retornar entonces la lechada residual al reactor 1 a lo largo del canal 7 para reciclarla a través del proceso.

Se ilustra mejor la presente invención en el siguiente Ejemplo.

EJEMPLO

Se hace pasar mezclas gaseosas de vapor de agua, fluoruro de hidrógeno y nitrógeno a través de una lechada que comprende 55 g de fluoruro de sodio en 188 g de líquido inerte al cual se mantiene entre 110 y 120°C . Se analiza la lechada para determinar la cantidad de fluoruro de hidrógeno que ha sido absorbido.

Se calienta entonces la lechada hasta 260°C en el curso de 2 horas, y se mide el peso del fluoruro de hidrógeno liberado.

En la siguiente Tabla se indica los resultados.

400517



- 8 -

T A B L A

Líquido en el cual está disueldado NaF	Composición del gas de entrada (% p/p)			FH Absorbido (%)	FH recuperado (% de FH absorbido)
	Vapor de agua	FH	Nitrógeno		
Mezcla eutéctica de difenilo/éter difenílico	23,1	5,2	71,7	56,0	91,5
Ftalato de dibutilo normal	23,0	6,0	71,0	83,3	93,6
Ftalato de dibutilo normal	21,9	7,1	61,0	93,1	89,6
Glicol poli-propilénico (peso molecular 2025)	23,3	6,1	70,6	87,6	74,0

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 8 de marzo de 1971, bajo el número 6269/71, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR FLUORURO DE HIDROGENO DE UNA MEZCLA GASEOSA QUE LE CONTIENE; caracterizándose por lo siguiente:



- 1.- Procedimiento para recuperar fluoruro de hidrógeno de una mezcla gaseosa que le contiene, caracterizado por que comprende hacer pasar dicha mezcla gaseosa a través de una mezcla de un fluoruro de metal alcalino en un líquido inerte, la cual se mantiene a una temperatura tal que el fluoruro de hidrógeno es absorbido, y calentar luego la mezcla hasta una temperatura suficiente para liberar el fluoruro de hidrógeno.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fluoruro de metal alcalino es fluoruro de sodio.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el fluoruro de metal alcalino representa 1 a 50 % en peso de la mezcla con el líquido.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el fluoruro de metal alcalino representa del 15 al 25 % en peso de la mezcla.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se mantiene la mezcla a una temperatura de 70 a 180°C mientras es absorbido el fluoruro de hidrógeno.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la temperatura es 110 a 130°C.
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se calienta la mezcla hasta una temperatura superior a 180°C para liberar el fluoruro de hidrógeno.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura es 240 a 280°C.
30. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

400510

- 10 -



ciones precedentes, caracterizado porque se recupera el fluoruro de hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa que contiene agua.

5. 10*.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se obtiene la mezcla gaseosa mediante la piróhidrólisis de espato fluor.

10. 11*.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el líquido con el cual se mezcla el fluoruro de metal alcalino es un líquido que tiene un punto de ebullición de por lo menos 250°C.

15. 12*.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el líquido con el cual se mezcla el fluoruro de metal alcalino es un líquido que no disuelve apreciablemente al fluoruro de metal alcalino.

15. 13*.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el líquido con el cual se mezcla el fluoruro de metal alcalino es un líquido que es sustancialmente inmiscible con agua.

20. 14*.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el líquido con el cual se mezcla el fluoruro de metal alcalino es un compuesto aromático de alto punto de ebullición.

25. 15*.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el líquido se elige de entre difenilo, éter difenílico y/o una mezcla de los mismos.

16*.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el líquido es difenilo clorado.

30. 17*.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el líquido, con el cual se mezcla el fluoruro de metal alcalino, se elige de entre fte



lato de dibutilo normal, polipropilenglicol, aceite mineral, ácido oleico o una mezcla de dos o más de los mismos.

5. 18.- Procedimiento para recuperar fluoruro de hidrógeno de una mezcla gaseosa que le contiene, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 9 SET. 1972

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

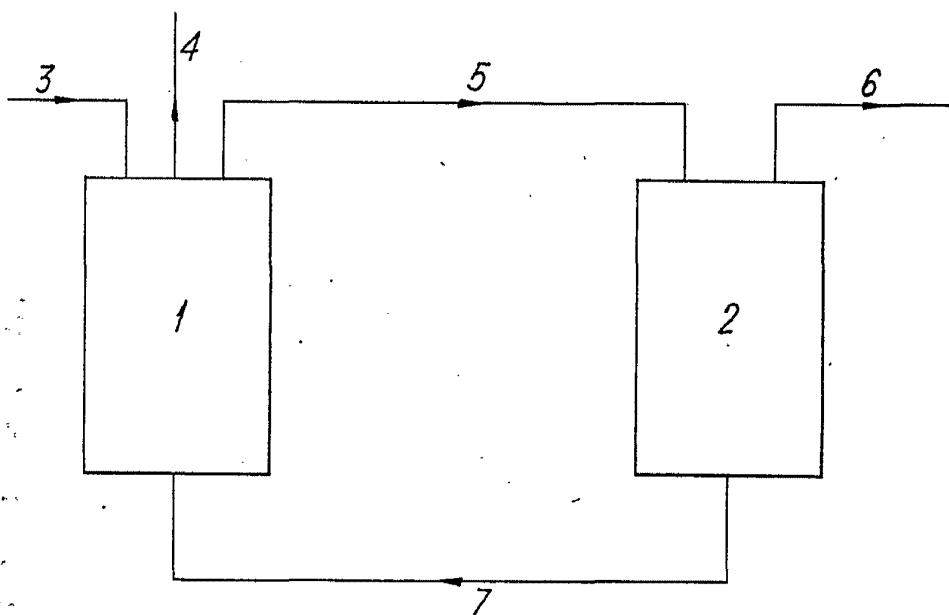
J. GOMEZ ACEBO Y MODET
S. S. Elmadat L. Goeta Fernández



400511

ESCALA
VARIABLE

400511



- 9 SET. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES
Ingenieros de la Industria Química