

14 FEB. 1978



ESPAÑA

CONCEDIDA

(10) ES	(11) NUMERO 453.148	(12) A 1
(22) FECHA DE PRESENTACION 9-NOVIEMBRE-1.976		

PATENTE DE INVENCION

A1 453.148 780401 C01B 35/06

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 51 433.4	15-NOVIEMBRE-1.975	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO TETRAFLUOBORICO CONCENTRADO"

(71) SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -

(72) INVENTOR (ES) 1) Dr. Manfred Feser 1) a 3) han cedido sus derechos a la solici- 2) Dr. Egon Joerchel tante (Ley alemana de Empleados Inventores 3) Dr. Jürgen Korinth de 25-7-1.957)

(73) TITULAR (ES) El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE D. Pablo Agudo Obregón
--

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO TETRAFLUOBORICO
CONCENTRADO".

Memoria descriptiva

El ácido tetrafluobórico se obtiene usualmente me-
diante la reacción de ácido fluorhídrico al 40 a 50%, con
algo más de la cantidad calculada de ácido bórico, bajo fuer-
te refrigeración y conforme a la ecuación de reacción,



A la síntesis sigue casi siempre todavía una complicada pu-
rificación del ácido tetrafluobórico en bruto, que en este
procedimiento contiene cantidades considerables de agua.

Para obtener ácido tetrafluobórico de más alta
concentración, hay que partir de reactivos lo más pobres po-
sibles en agua, en especial de fluoruro de hidrógeno anhidro,
ácido bórico cristalino, o ácido metabórico o trióxido de
boro. Como la reacción discurre en forma fuertemente exotér-
mica (en la reacción de 1 ml de ácido bórico se liberan
27,7 Kcal), origina la introducción del ácido bórico sólido
en el ácido fluorhídrico inicial dificultades en la evacuación
de las cantidades de calor que se liberan. Por este motivo
han sido dados a conocer hasta ahora únicamente procedimien-
tos de absorción para HF, que trabajan con soluciones de

ácido bórico.

En la patente estadounidense nº 3.353.911 se describe un procedimiento, en el que una mezcla gaseosa de compuestos de cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y carbono halogenado, es hecha reaccionar con una solución acuosa de ácido bórico diluida.

La patente estadounidense nº 3.016.285 se refiere a la absorción selectiva de fluoruro de hidrógeno desde mezclas de gases consistentes en SO_2 y HF, por medio de soluciones acuosas de ácido bórico y en una torre de pulverización.

Según el procedimiento de la patente francesa nº 1.427.940, y a efectos de una mejor absorción del fluoruro de hidrógeno se le agrega todavía fluoruro potásico a la solución acuosa de absorción del ácido bórico, de modo que en la absorción se forma tetrafluoborato potásico. En todos estos procedimientos se producen únicamente soluciones diluidas de ácido tetrafluobórico, que además contienen todavía cantidades considerables de exceso de ácido bórico libre, ya que la determinación del momento final de la reacción es posible tan solo muy difícilmente.

De acuerdo con la solicitud de patente alemana publicada nº 2.239.131 se hacen reaccionar gases que contienen fluoruro de hidrógeno, con soluciones de ácido bórico sólido en ácido tetrafluobórico muy concentrado. Este

procedimiento, si bien permite obtener soluciones muy con
centradas de ácido tetrafluobórico, es en cambio costoso
en cuanto a aparatos la circulación forzada del ácido hidro
xifluobórico.

50 Ha sido descubierto ahora un procedimiento para
la obtención de ácido tetrafluobórico muy concentrado, me-
diante la reacción de fluoruro de hidrógeno con compuestos
de boro - oxígeno, procedimiento que está caracterizado por
el hecho de que un compuesto sólido de boro - oxígeno es
55 hecho reaccionar directamente con gases que contienen fluo-
ruro de hidrógeno. Como compuestos de boro - oxígeno hay que
considerar en especial el ácido bórico, el ácido metabórico
u el óxido de boro. El gas empleado puede contener, además
de fluoruro de hidrógeno, también otros componentes, por
60 ejemplo hidrocarburos fluorados, alcanos fluoroclorados, dí-
óxido de azufre, ácido clorhídrico o gases inertes, tal como
nitrógeno.

El procedimiento de acuerdo con el invento per-
mite, además de la obtención de ácido tetrafluobórico muy
65 concentrado, al mismo tiempo una eliminación ampliamente
selectiva del fluoruro de hidrógeno contenido en los gases
empleados. El contenido de fluoruro de hidrógeno en los ge-
ses empleados no es sustancial para la reacción. Puede ascen-
der desde aproximadamente 0,03 hasta 100 % en volumen de
70 HF. Las cantidades de calor liberadas pueden evacuarse de

manera sorprendentemente sencilla. En contenidos de hasta 20 % en volumen de HF, el calor liberado es absorbido y evacuado por el gas restante. En estos contenidos de fluoruro de hidrógeno, especialmente en contenidos de aproximadamente 0,05 hasta 10 % en volumen de HF, puede el procedimiento ser puesto en práctica por lo tanto de manera especialmente buena. En contenidos de fluoruro de hidrógeno de más de 20 % en volumen, es conveniente una refrigeración exterior con agua.

La forma del reactor no es sustancial en principio. Resultan especialmente apropiados reactores de forma tubular. Así, por ejemplo, son posibles reactores horizontales, siempre que el HBF_4 producido pueda ser descargado a través de aberturas de la superficie lateral del reactor en los puntos más bajos de la sección transversal. Especialmente bien discurre el procedimiento conforme al invento en reactores tubulares verticales. A este respecto es lo mejor introducir por abajo el gas que contiene fluoruro de hidrógeno. Los gases liberados del HF abandonan el reactor por el extremo superior. El ácido tetrafluobórico producido se obtiene en forma de solución acuosa, por lo que se acumula en la parte inferior. La introducción desde arriba del gas que contiene fluoruro de hidrógeno, proporciona un ácido tetrafluobórico que contiene todavía proporciones considerables de ácidos hidroxifluobóricos, tal como resulta de

la relación F/B.

100 Tampoco las dimensiones del reactor son sustanciales para el procedimiento. No obstante deben elegirse las dimensiones de tal modo que puedan dominarse las elevaciones de temperatura que se producen motivadas por la cantidad de fluoruro de hidrógeno hecha pasar por unidad de tiempo. El ácido tetrafluobórico acuoso concentrado comienza a descomponerse a unos 140°C. Resulta por lo tanto ventajoso realizar la reacción a una temperatura de trabajo de por debajo de 140°C, en especial por debajo de 110°C 105 y, con preferencia, por debajo de 80°C. Son especialmente apropiadas temperaturas de trabajo de por encima de 10°C, en especial de 20 a 30°C.

110 El tamaño de grano de los compuestos de boro - oxígeno empleados, puede variar dentro de amplios límites. Así, por ejemplo, se pueden emplear productos de un tamaño de grano de 0,5 a 5 mm. Tamaños mayores de grano implican una prolongación del reactor, debido a disminuir la capacidad específica de reacción. Tratándose de diámetros 115 de grano demasiado pequeños, existe el peligro de que el compuesto reactivo de boro sea soplado al exterior por la corriente de gas introducida. La reacción puede tener lugar de manera continua o discontinua.

120 La fig. 1 muestra la posible estructura de un reactor tubular vertical para funcionamiento discontinuo.

Un tubo cilíndrico (1) consistente en un material resistente al fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, níquel, polietileno o polipropileno, contiene un fondo de criba (2), sobre el que se encuentra una carga desordenada (3) del compuesto reactivo de boro - oxígeno, por ejemplo, ácido bórico. El gas con contenido de fluoruro de hidrógeno penetra a través de la conducción (4) en el reactor. Los gases liberados del HF abandonan el reactor por la parte de arriba, a través de la conducción (5). El ácido tetrafluorobórico formado en la reacción se acumula en el extremo inferior del reactor en forma de fase líquida (6). Se descarga de manera continua o discontinua a través de la válvula (7). Una camisa de refrigeración (8) que posee una entrada (9) para agua de refrigeración y una salida (10) para el agua de refrigeración calentada, puede eventualmente evacuar el calor producido en la reacción. El curso de la reacción puede ser seguido con ayuda de los termómetros (11). Si el diámetro del cilindro es inferior a unos 10 cm, no escurre el compuesto de boro - oxígeno hacia abajo durante la reacción. En este caso indica un subida de la temperatura en el punto de medición extremo superior (11) que el reactor debe ser cargado de nuevo. Por lo demás se puede predeterminar fácilmente el consumo de ácido bórico, trióxido de boro o ácido metabórico a base de los contenidos de fluoruro de hidrógeno en los gases empleados.

En diámetros mayores del tubo se puede llevar a cabo también de manera continua la carga con ácido bórico y la formación del ácido tetrafluobórico. Para la realización continua de la reacción es posible también hacer funcionar alternativamente dos reactores.

Por el procedimiento de acuerdo con el invento se consigue reducir a aproximadamente 0,025 % en volumen el contenido de fluoruro de hidrógeno en el gas que abandona el reactor. Gas de cloruro de hidrógeno no es absorbido en el procedimiento conforme al invento nada más que en cantidades muy pequeñas. El invento es por consiguiente excelentemente apropiado para eliminar el HF contenido en gases brutos que se producen en la fluoración de compuestos orgánicos, en especial en gases con contenido de cloruro de hidrógeno, que se obtiene en la producción de hidrocarburos fluoroclorados. Frecuentemente se absorbe en la técnica cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno en lejías. Con ello, si bien se purifica el gas de escape, resultan en cambio prácticamente sin valor los compuestos inorgánicos halogenados obtenidos. Frente a esto, el procedimiento conforme al invento proporciona un producto aprovechable, a saber, ácido tetrafluobórico.

Si el gas empleado contiene además de HF también HCl, se encuentran disueltas en el ácido tetrafluobórico cantidades pequeñas de cloruro de hidrógeno aproximadamen

te 0,5 % de HCl). Este cloruro de hidrógeno puede ser expul-
sado hasta por bajo de 0,005 %, insuflando para ello un
gas inerte, por ejemplo, aire, oxígeno o nitrógeno. En
gases que además de fluoruro de hidrógeno y cloruro de
175 hidrógeno contienen también carbonos fluoclorados, por ejem-
plo, CF_2Cl_2 , se emplea ventajosamente para la insuflación
el carbono fluoclorado liberado de HF y de HCl. La fig. 2
muestra una posibilidad para esta forma de realización de
la insuflación.

180 Se ilustra en ella un aparato que consiste en
una parte superior de absorción (1), para HF, y una parte
de expulsión (15) para HCl. A través del tubo de introduc-
ción de gas (4) es conducida la corriente de gas bruto,
con contenido de fluoruro de hidrógeno, a través de la car-
185 ga (3) de ácido bórico, que se encuentra sobre un fondo
de criba o redcilla (2). La corriente de gas liberada
de HF abandona la parte de absorción (1) a través de la
conducción (5). De esta corriente de gas se elimina a con-
tinuación todavía el HCl en el lavador (13). En este la-
190 vador se puede, por ejemplo, inyectar de la manera conoci-
da agua (lo que no ha sido dibujado) que, después de absor-
ber HCl es descargada de nuevo en forma de ácido clorhídri-
co acuoso (lo que tampoco ha sido dibujado). Una corrien-
te parcial del gas liberado así de hidrógenos halogenados,
195 es evacuada mediante un grifo de tres pasos (13) a través

de la conducción (14). La parte restante del gas purificado es conducida a través de la conducción (16) al extremo inferior de la parte de expulsión (15), introduciéndose en ella a través de una tobera (17).

200 El ácido tetrafluobórico formado en la parte de absorción (1) cae a gotas y se acumula en el extremo inferior del reactor en forma de líquido (6). Este ácido tetrafluobórico (6), que todavía contiene cloruro de hidrógeno, es hecho pasar a través de la válvula (7) a la parte de
205 expulsión (15), que contiene cuerpos de relleno (19), por ejemplo, de forma de anillo. Allí fluye hacia el ácido tetrafluobórico, que contiene cloruro de hidrógeno, el gas bruto libre exento de fluoruro de hidrógeno, alimentado desde abajo a través de (17) y que se satura con HCl, abandonando de nuevo la parte de expulsión (15) por el extremo superior, a través de la conducción (20). La conducción (20) desemboca en la conducción (5). En el extremo inferior de la parte de expulsión (15) se acumula un ácido HBF_4 (21), prácticamente exento de cloruro de hidrógeno. Se descarga
210 a través de la válvula (12) de manera continua o discontinua.

El invento puede ser aplicado también cuando los gases con contenido de fluoruro de hidrógeno se producen de manera discontinua, por ejemplo, en la limpieza de recipientes en que estuviera contenido HF. La limpieza puede
220

efectuarse, por ejemplo, aspirando aire a través del recipiente. La corriente de aire, con contenido de fluoruro de hidrógeno, puede entonces ser hecha pasar por el reactor -de la manera descrita más arriba- y ser liberada del HF.

225 El ácido tetrafluobórico producido por el procedimiento de acuerdo con el invento, no contiene impurezas de ácido bórico o ácido hidroxifluobórico. El procedimiento conforme al invento puede ser puesto en práctica en intervalos amplios de presión, por ejemplo, a presiones de 230 0,3 hasta 30 atmósferas manométricas, en especial a 0,5 hasta 3 atmósferas manométricas. El límite superior de la presión de trabajo es tan solo de naturaleza económica (energía de compresión). Al subir la presión de trabajo mejora por otra parte la eliminación del HF contenido en 235 el gas.

Cuando se emplean gases que contienen poco HF, por ejemplo, 1 a 10 %, se comprueba que la concentración del ácido tetrafluobórico es más alta que empleando gases 240 que contengan mucho HF. Esto parece ser debido a la carga de vapor de agua en la gran parte de gas inerte.

Ejemplo 1:

Como reactor se empleó un tubo de polietileno vertical, de 70 cm de largo y con diámetro interior de 245 unos 5,5 cm (compárese la fig. 1). En el tubo fueron car-

gados 1000 g de granulado de ácido bórico (tamaño medio de grano: 2 a 3 mm) que al principio fueron sustentados por una tela metálica. A través del tubo de entrada existente en el extremo inferior del reactor fluye una mezcla de 50 % en volumen de HF y 50 % en volumen de nitrógeno, que tiene una temperatura de 20°C. Cada hora se hacen pasar 280 l de gas. La temperatura durante la reacción ascendió al principio en el punto de medición inferior, más tarde en el central, y después en el punto de medición superior, a aproximadamente 80°C, mientras que los otros puntos de medición indicaban en cada caso unos 20°C. Al cabo de 10 horas han goteado hacia abajo 2196 g de ácido fluobórico acuoso (concentración: aproximadamente 61 %). Corresponde éste a un rendimiento de más de 99 % de la teoría, con relación al fluoruro de hidrógeno empleado. El contenido de fluoruro de hidrógeno en el gas de escape ascendió a 0,04 % en volumen.

Ejemplo 2:

El mismo gas se introdujo en el mismo aparato, si bien éste estaba lleno con 1000 g de B_2O_3 en lugar de con ácido bórico. La temperatura de la zona de reacción subió con ello a unos 85°C. Al cabo de 10 horas fueron obtenidos 1779 g de ácido fluobórico acuoso (concentración: 76,5 %). Corresponde esto a un rendimiento de más de 99 % de la teoría.

Ejemplo 3:

En el aparato del ejemplo 1, pero que en lugar de con ácido bórico estaba lleno con 1000 g de ácido metabórico, se hizo pasar la corriente de gas del ejemplo 1. Al cabo de 10 horas se obtuvieron 1930 g de ácido fluorobórico acuoso (concentración: 71 %).

Ejemplo 4:

El reactor del ejemplo 1 fue llenado con 1000 g de ácido bórico. Se hizo pasar una mezcla de gases que, además de fluorocloruros de hidrógeno (CF_2Cl_2 y $CFCl_3$), contenía hasta 30 % en volumen de HF y 35 a 50 % en volumen de HCl. Se obtuvo con ello un ácido fluorobórico con una concentración de aproximadamente 61,6 %. La subida de temperatura motivada por la reacción ascendió a unos 100°C. La concentración de fluoruro de hidrógeno en función de la composición del gas bruto empleado, se desprende de la tabla 1

TABLA 1

Composición del gas de humo	(Vol %)		Fluoruro de hidrógeno en el gas de salida (Vol %)
	$CF_2Cl_2+CFCl_3$	HCl	
35	35	30	0,05
42,5	42,5	15	0,025
47	47	6	0,025
49,7	49,7	0,6	0,025

Ejemplo 5:

El ensayo del ejemplo 4 se repitió con óxido de boro. Se obtuvo un ácido HBF_4 al 76%. El gas de escape contuvo 0,025 a 0,05 % en volumen de HF.

300

Ejemplo 6:

El ensayo del ejemplo 4 se repitió con ácido metabórico (HBO_2). Se obtuvo un ácido HBF_4 al 71%. Los gases de escape contuvieron 0,025 a 0,05 % en volumen de HF.

305

Ejemplo 7:

El reactor del ejemplo 4 se llena con ácido bórico. Se hace pasar una mezcla de gases conteniendo flúor de hidrógeno, con aproximadamente 30 % en volumen de HF y 70 % en volumen de aire. La presión asciende a aproximadamente 460 milibares. Se produce un ácido tetrafluobórico al 61 %.

310

Si se repite el mismo ensayo con HBO_2 ó respectivamente con B_2O_3 en lugar de con ácido bórico, asciende la concentración final a 71 ó respectivamente 76 % de HBF_4 .

315

Ejemplo 8:

Conforme al ejemplo 4 se produjo ácido tetrafluobórico con una corriente de gas que contenía aproximadamente 42,5 % en volumen de HCl. Para eliminar el cloruro de hidrógeno disuelto (aproximadamente 0,05 % en peso de

320

HCl), se insufló a través de una tobera una corriente de nitrógeno de 50 a 200 l/hora en 50 g de ácido HBF_4 acuoso, que se encontraba en un frasco de plástico. Después de esto había descendido el contenido de HCl a por debajo de 0,005 % en peso.

325

Ejemplo 9:

Se repitió el ensayo del ejemplo con una mezcla de gases, pero que (además de nitrógeno) contenía únicamente 1 % de HF. No se observó subida de la temperatura. El ácido tetrafluobórico goteante fue de aproximadamente 66 a 67 % (el nitrógeno que escapa contiene vapor de agua).

330

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de ácido tetrafluobórico muy concentrado mediante la reacción entre compuestos de boro - oxígeno, y ácido fluorhídrico, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto sólido de boro - oxígeno con un gas que contiene fluoruro de hidrógeno.

335

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, como compuesto de boro - oxígeno, se emplea ácido bórico, ácido metabórico (HBO_2) u óxido de boro.

340

3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el contenido de flug

345 ruro de hidrógeno en el gas empleado asciende a 0,03 hasta 100 %, con preferencia a 0,05 hasta 10 % de HF.

4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de por debajo de 1400, en especial de por debajo de 1100C y, con preferencia, de por debajo de 800C.

5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una presión de 0,3 a 20 atmósferas manométricas, en especial a una presión de 0,5 a 3 atmósferas manométricas.

6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean gases que, además de fluoruro de hidrógeno, contienen también compuestos orgánicos.

360 7). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque se emplean gases que, además de fluoruro de hidrógeno, contienen también hidrocarburos fluorados, en especial hidrocarburos fluoroclorados.

365 8). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque se emplean gases que, además de fluoruro de hidrógeno, contienen también hidrocarburos fluoroclorados, así como cloruro de hidrógeno.

9). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el ácido tetrafluobórico obte

370 nido en la reacción se libera del cloruro de hidrógeno disuelto, insuflando para ello un gas inerte.

10). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque, como gas inerte, se emplea nitrógeno, oxígeno, aire o un carbono fluorado.

375 11). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular vertical, que está lleno con el compuesto de boro - oxígeno, introduciéndose el gas con contenido de fluoruro de hidrógeno por el extremo inferior del reactor.

380

12). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO TETRAFLUORBORICO CONCENTRADO".

Esta memoria consta de 16 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 9 de Noviembre de 1.976





