(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 661 104**

(51) Int. CI.:

B01D 3/10 (2006.01)
C01B 7/07 (2006.01)
C01B 7/19 (2006.01)
C01B 7/01 (2006.01)
C01B 35/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2012 PCT/FR2012/052214**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13050690**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2012 E 12775797 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2763937**

(54) Título: **Procedimiento de valorización de los efluentes de ácido clorofluorhídrico**

(30) Prioridad:

06.10.2011 FR 1159026

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2018

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex, FR

(72) Inventor/es:

DUFOUR, PASCAL y
LE TOULLEC, CYRILLE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de valorización de los efluentes de ácido clorofluorhídrico

La presente invención se refiere a un procedimiento de valorización de mezclas de ácido clorhídrico y fluorhídrico. Tiene más particularmente como objetivo un procedimiento de valorización del ácido fluorhídrico. Además tiene como objetivo un procedimiento de fabricación del trifluoruro de boro gaseoso.

Los clorofluorocarbonos (por ejemplo el clorodifluorometano), los hidrofluorocarbonos (por ejemplo el tetrafluoroetano) o las hidrofluoroolefinas (por ejemplo, el tetrafluoropropeno) se obtienen generalmente haciendo reaccionar un hidrocarburo clorado con ácido fluorhídrico en fase líquida o gas en presencia de un catalizador. El ácido fluorhídrico se usa en general en cantidad estequiométrica en esta reacción. Además, del compuesto fluorado buscado, se forma ácido clorhídrico que en presencia del ácido fluorhídrico presenta un problema de separación.

La recuperación del ácido clorhídrico y del ácido fluorhídrico en la reacción citada anteriormente, no es fácil. Los métodos de separación clásica, por ejemplo la destilación, no permiten obtener ácido fluorhídrico de pureza suficiente. Nótese que cantidades residuales de cloruros superiores a 50 mg/dm^3 en el ácido fluorhídrico son nefastas en algunas aplicaciones, tales como el decapado de planchas de acero.

Para mejorar la separación del ácido clorhídrico del ácido fluorhídrico y de los fluoruros solubles, el documento US 2343462 propone destilar una disolución acuosa que contiene ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico o fluoruros solubles en presencia de ácido bórico o de un borato soluble. Los ejemplos ilustran la purificación del ácido clorhídrico contaminado con ácido fluorhídrico o fluoruros por medio de ácido bórico. Sin embargo, este método de separación produce mezclas fluoroboradas contaminadas con cloruro y por lo tanto difícilmente valorizables.

La solicitud de patente europea EP 0425922 A1 describe un procedimiento de valorización del ácido clorofluorhídrico por separación del ácido fluorhídrico haciéndole reaccionar con ácido bórico (H_3BO_3) para formar una mezcla de ácido fluorobórico hidratado (HBF_4, zH_2O) y ácido clorhídrico. Esta mezcla se somete a continuación a dos etapas de destilación con el fin de obtener ácido clorhídrico y una disolución concentrada de hidrato de trifluoruro de boro.

Se entiende por mezclas fluoroboradas las disoluciones diluidas de hidratos de trifluoruro de boro compuestas por mezclas de BF_3,$2H_2O$, ácido bórico H_3BO_3 y ácidos fluorobóricos hidratados HBF_4,zH_2O tal como se ha explicado en las publicaciones científicas de Christian A. Wamser, *J. Amer. Chem. Soc.* Volumen 73, páginas 409 a 413, de 1.951 y del complemento Von Stephan Pawlenko, Zeitschrift für anorganische und allgermeine Chemie, Band 300; 1.959. No siendo z una cifra determinada con precisión.

Se entiende por ácido clorofluorhídrico una mezcla de HF, HCl y H_2O, eventualmente con cantidades muy pequeñas de cloruro metálico.

Por otra parte, el trifluoruro de boro (BF3) es un gas que se utiliza principalmente en la industria como catalizador en un gran número de reacciones: polimerización, esterificación, alquilación, isomerización. El trifluoruro de boro gaseoso y anhidro se obtiene generalmente por reacción del ácido fluorhídrico anhidro líquido con ácido bórico disuelto en ácido sulfúrico y por adición complementaria de óleum. El trifluoruro de boro gaseoso también se obtiene por tratamiento con ácido sulfúrico o sulfúrico mezclado con óleum de una disolución acuosa concentrada de hidrato de BF_3. Sin embargo, la presencia de impurezas, tal como el cloruro de hidrógeno (debido a la generación de HCl gas al mismo tiempo que el BF_3 gas) en la disolución acuosa concentrada de hidrato de BF_3 presenta problemas durante el tratamiento con ácido sulfúrico. En efecto, la separación del BF_3 gaseoso y el HCl gaseoso no es solamente muy difícil, sino también muy costosa.

La presente invención tiene como primer objetivo un procedimiento de valorización del ácido clorofluorhídrico que no presenta los inconvenientes de la técnica anterior. La presente invención no solo proporciona un procedimiento de valorización del efluente que comprende ácido clorofluorhídrico, sino también el de valorizar el ácido fluorhídrico en forma de fluoruro de boro.

La presente invención tiene como segundo objetivo un procedimiento de valorización de las mezclas de compuestos fluoroborados contaminadas con cloruros.

El procedimiento según la presente invención comprende (i) al menos una etapa en el transcurso de la cual al menos un compuesto de boro elegido entre el ácido bórico (H_3BO_3), el metabórico (HBO_2) o el anhídrido (B_2O_3) se pone en contacto con una disolución acuosa de ácido clorofluorhídrico para dar una mezcla fluoroborada y ácido clorhídrico; (ii) una etapa de destilación para dar por una parte ácido clorhídrico y por otra parte una mezcla que comprende agua, ácido clorhídrico residual y una mezcla de compuestos fluoroborados y (iii) una etapa de destilación a vacío de la mezcla obtenida en la etapa (ii) realizada a una presión absoluta comprendida entre 10 y 100 mbar para eliminar el ácido clorhídrico residual y el agua para dar así una disolución acuosa concentrada de hidratos de trifluoruro de boro que contiene menos de 100 mg de cloruro por kg de hidratos de BF_3.

La disolución acuosa de ácido clorofluorhídrico que se va a valorizar puede provenir de una unidad de fabricación que emplea al menos una reacción de hidrofluoración de los compuestos orgánicos clorados, principalmente las unidades de fabricación de clorofluorohidrocarbonos, hidrofluorocarbonos o hidrofluoroolefinas.

La disolución acuosa que se va a valorizar comprende preferentemente de 0,005% a 38% en peso de ácido clorhídrico, de 1 a 65% en peso de ácido fluorhídrico, siendo el agua la diferencia hasta el 100% de la suma de los porcentajes de HCl y HF.

Ventajosamente, la disolución acuosa que se va a valorizar comprende preferentemente de 0,005 a 21% en peso de ácido clorhídrico, de 1 a 41% en peso de ácido fluorhídrico siendo el agua la diferencia hasta el 100% de adición de los porcentajes de HCl y HF.

Esta disolución acuosa puede comprender además compuestos orgánicos volátiles ligeros tales como el cloroformo, el diclorofluorometano, el clorodifluorometano, el tetrafluoroetano y el ácido trifluoroacético.

La etapas (i) y (ii) pueden ser simultáneas o consecutivas.

La relación molar HF/compuesto de boro expresada por la relación en moles del elemento F por mol del elemento B en la etapa (i) del procedimiento según la presente invención puede estar comprendida entre 1 y 4, preferentemente comprendida entre 2,5 y 3.

Una relación F/B comprendida entre 3 y 4 de las disoluciones de hidrato de BF_3 puede ser asimilada con una mezcla de BF_3,xH_2O y de HBF_4,zH_2O, con x variando de 2 a 4 y z variando de 3 a 6.

La temperatura de realización de la etapa (i) está comprendida preferentemente entre 0ºC y 120ºC, la de la etapa (ii) está comprendida preferentemente entre 25ºC y 120ºC, ventajosamente comprendida entre 40ºC y 110ºC.

Las etapas (i) y (ii) del procedimiento según la presente invención se realizan preferentemente a presión atmosférica.

Según un modo preferido de la invención, la etapa (iii) se realiza en condiciones tales que la mezcla fluoroborada contienen preferentemente entre 100 mg y 330 g de cloruro por kg de mezcla fluoroborada, ventajosamente entre 100 mg y 210 g de cloruro por kg de mezcla fluoroborada.

La temperatura a la que la etapa (iii) se realiza está comprendida preferentemente entre 30ºC y 90ºC, ventajosamente entre 60ºC y 90ºC.

La etapa (iii) del procedimiento según la presente invención se realiza a una presión absoluta comprendida entre 10 y 100 mbar de forma que el hidrato de trifluoruro de boro después de concentración y purificación al final de la etapa (iii) contiene menos de 100 mg de cloruro por kg de hidratos de BF_3.

La presente invención tiene como segundo objetivo un procedimiento de valorización de las mezclas de compuestos fluoroborados, contaminadas por cloruros, en disolución acuosa de hidratos fluoruro de boro que comprende una destilación a vacío.

Las condiciones preferidas de la etapa de destilación a vacío son las mismas que las de la etapa (iii) del procedimiento según el primer objetivo.

La presente invención tiene como tercer objetivo un procedimiento de fabricación del trifluoruro gaseoso que comprende (i) al menos una etapa en el transcurso de la cual al menos un compuesto de boro elegido entre el ácido bórico (H_3BO_3), el metabórico (HBO_2) o el anhídrido (B_2O_3) se pone en contacto con una disolución acuosa de ácido clorhídrico y de ácido fluorhídrico para dar una mezcla fluoroborada y ácido clorhídrico; (ii) una etapa de destilación para dar por una parte ácido clorhídrico y por otra parte una mezcla que comprende agua, ácido clorhídrico residual y una mezcla fluoroborada; (iii) una etapa de destilación a vacío de la mezcla obtenida en la etapa (ii) para eliminar el ácido clorhídrico residual y el agua y dar así una disolución acuosa de hidrato de trifluoruro de boro y (iv) una etapa en el transcurso de la cual la disolución acuosa concentrada de hidrato de trifluoruro de boro se somete a un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado o anhídrido sulfúrico o con óleum (disolución de anhídrido sulfúrico en ácido sulfúrico) para obtener trifluoruro de boro gaseoso.

La temperatura de tratamiento de la etapa (iv) está comprendida preferentemente entre 75 y 135ºC y ventajosamente entre 100 y 115ºC.

El procedimiento según la presente invención puede ser realizado en discontinuo (lotes) o en semicontinuo o en continuo.

Un procedimiento discontinuo consiste en cargar el reactor ácido clorofluorhídrico y después introducir ácido bórico o a la inversa durante un tiempo dado asegurando un enfriamiento para tener en cuenta la exotermicidad de la reacción y con un desprendimiento parcial del HCl dependiente de la temperatura. En un procedimiento discontinuo, la etapa (iii) se puede realizar en el mismo reactor que las etapas precedentes y el HCl y el agua se eliminan

disminuyendo la presión y aumentando la temperatura al mismo tiempo hasta la obtención de un hidrato de BF_3 concentrado. La concentración de cloruro disminuye progresivamente a medida que avanza la etapa (iii) hasta alcanzar al final de la etapa (iii) menos de 100 mg de cloruro por kg de hidrato de BF_3. A continuación se añade ácido sulfúrico y después progresivamente óleum hasta liberar todo el gas BF_3 en fase gaseosa. Se descarga el ácido sulfúrico formado en el reactor.

En un procedimiento semicontinuo solo una parte, principalmente la etapa (iii), es en continuo.

En un procedimiento continuo todas las operaciones pueden ser continuas. Por ejemplo, la mezcla fluoroborada se puede fabricar en un primer reactor por alimentación de ácido clorofluorhídrico de forma concomitante con ácido bórico a presión atmosférica y temperatura mantenida por enfriamiento para las etapas (i) y (ii). En un segundo reactor, el hidrato de BF_3 se mantiene a un nivel casi constante por alimentación de la mezcla fluoroborada con su ácido clorhídrico proveniente del primer reactor y extracción de hidrato de fluoruro de boro en el fondo del reactor. El agua y el HCl se retiran simultáneamente en fase gas a presión reducida y a temperatura moderada. Al arrancar, el segundo reactor se carga de hidrato de BF_3,xH_2O que proviene, por ejemplo, de un procedimiento discontinuo. El hidrato de BF_3 extraído en el fondo del segundo reactor y un flujo de óleum y de ácido sulfúrico pueden alimentar un tercer reactor para genera gas anhidro BF_3.

La temperatura de realización de la etapa (iii) en procedimiento continuo está comprendida ventajosamente entre 60 y 80ºC de forma que el hidrato de trifluoruro de boro durante toda la concentración y la purificación contiene permanentemente menos de 100 mg de cloruro por kg de hidratos de BF_3. El hidrato de BF_3 extraído en el fondo del reactor contiene menos de 100 mg de cloruro por kg.

Parte experimental

Para caracterizar los hidratos de BF_3 concentrados obtenidos con el procedimiento de la invención, se han utilizado varias técnicas analíticas.

La densidad es una medida realizada por cualquier tipo de densímetro realizando patrones de BF_3 disuelto en agua entre 50 y 70% de BF_3 y correlacionando proporcionalmente el valor de la densidad a la concentración másica en porcentaje de BF_3.

La dosificación de los cloruros en los hidratos de BF_3 se realiza introduciendo una disolución de nitrato de plata de concentración conocida (molar/100) para hacer precipitar el cloruro de plata. Un electrodo potenciométrico detecta el punto equivalente correspondiente a la transformación de todos los cloruros por el catión de plata Ag^+. Para mejorar la sensibilidad, se añaden cantidades conocidas de cloruros en la muestra de hidrato de BF_3, cuando la cantidad de cloruros es demasiado pequeña para ser detectada. El límite de detección de los cloruros por este método es de 10 mg/dm^3. Es un método específico del cloruro. Por este método se puede medir un patrón que contiene una concentración conocida del elemento Cl de 25 mg/dm^3 en un patrón de BF_3 hidrato y se confirma por otro método específico en fluorescencia de rayos X (FX) sin practicar la dilución de la muestra.

La dosificación de boro del hidrato de BF_3 puede realizarse por ICP, es decir por "*inductive coupled plasma*" óptico. Es una técnica que remplaza la absorción atómica utilizando una antorcha de plasma que ioniza el elemento boro con emisión de luz a 249,773 nanometros función de la concentración de boro. Una serie de disoluciones patrones de dilución de diferentes concentraciones de ácido bórico ajustado a pH entre 4 y 5 con ácido acético sirve de recta de calibración. La intensidad luminosa se lleva sobre esta recta de calibración para encontrar la concentración de boro. Es un método absoluto sin interferencia posible.

Para dosificar el flúor y el boro existe un método volumétrico indirecto que no es utilizable más que después de asegurarse de que la muestra de la base no contiene cloruro, es decir no contiene HCl o lo contiene en cantidades inferiores a 100 mg/kg de hidrato de BF_3. Si la muestra contiene HCl será necesario evitar este método indirecto. El método volumétrico es el del artículo de "Christian A. Wamser, *J. Amer. Chem. Soc.* Volumen 73, páginas 411-412 (año 1951) figura 4" y descrito brevemente a continuación.

Consiste en descomplejar el flúor del BF_3 hidrato concentrado introduciendo 200 microlitros ($microdm^3$) en 130 cm^3 de disolución de $CaCl_2$ a 4% másico y después haciendo reaccionar en caliente a ebullición y reflujo durante 30 minutos. Por cada mol de flúor se genera un mol de HCl dosificable después de enfriamiento con NaOH por un salto de pH según:

$$2\ BF_3,yH_2O + 3\ CaCl_2 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ H_3BO_3 + 3\ CaF_2 + 6\ HCl + 2y\ H_2O$$

El ácido clorhídrico generado se dosifica con sosa y se mide el punto equivalente sobre la curva típica de la figura 4 del artículo de Wamser por debajo de pH 7 según:

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ de donde el %F calculable con cada mol de HCl = mol de F.

Siguiendo la dosificación para un segundo salto de pH por encima de 7 para medir el punto equivalente de la primera acidez del ácido bórico con una base se obtiene el contenido en B, véase también esta figura 4:

H_3BO_3 + NaOH → $B(OH)_4Na$ de donde el % de B calculable con cada mol de NaOH = mol de B.

Este método se ha verificado con una serie de disoluciones patrón de relación molar F/B que varía de 2,5 a 4. Esta serie de disoluciones patrón se elabora por adición de HF dosificado sobre ácido bórico previamente dosificado. No se utiliza indicador coloreado de naranja de metilo o fenoftaleína para el punto equivalente sino por lectura directa del gráfico pH = función del volumen de sosa valorado.

Ejemplo 1:

La mezcla que se va a separar proviene de una unidad de fabricación de fluorohidrocarbonos con la siguiente composición:

17,3% en peso de HCl
21,8% en peso de HF
60,7% en peso de agua
Clorodifluorometano, CHF_2Cl: 2.200 mg/dm^3
Cloroformo < 5 mg/l

Se introducen durante 5 horas, por medio de una bomba peristáltica, 1.070 g de la mezcla en un reactor-evaporador de doble camisa mantenido a 35ºC, provisto de un tubo de inmersión y que contenía previamente 113,5 g de agua, 186,5 g de ácido clorhídrico al 37% en masa y 240,7 g de ácido bórico de 99,99% de pureza. La presencia de HCl en el reactor antes de la adición permite conservar la concentración en HCl de la disolución clorofluorhídrica. La cantidad de ácido clorhídrico que se debe eliminar es por lo tanto muy elevada. Se observa un aclaramiento de la suspensión y una limpidez del líquido poco antes del final de la introducción del ácido clorofluorhídrico.

A continuación se enfría el reactor a 26ºC y después se pone a vacío a una presión absoluta de aproximadamente 30 mbar con puesta en funcionamiento de un refrigerante según procedimiento, destilado regulado a 1ºC. La temperatura inicial en el fondo con este vacío es de 26ºC, después se aumenta progresivamente por calentamiento en 178 minutos para alcanzar el valor de 72ºC a 30 mbar. La presión atmosférica se restablece con nitrógeno después de detener la bomba de vacío.

Se obtiene una cantidad de destilado de 1.086 g con una densidad de 1,130 a 20ºC, de acuerdo con la de un ácido clorhídrico a 20,2% en masa de densidad 1,100. En la trampa de nieve carbónica se encuentran 109 g de líquido de la misma densidad.

El fondo de cuba contiene 407 g de hidratos de BF_3 concentrado que tiene las siguientes características:

Densidad de 1,572 a 28ºC que permite estimar un título de 60,7% de BF_3 si la relación molar F/B = 3,00.

El boro y el flúor se dosifican por volumetría.

% en masa de F = 50,6%.

% en masa de B = 9,6%.

% de BF_3 en masa con B+F = 60,2%.

Agua en % = 100 – (B + F)% = 39,8% calculado por diferencia.

H_2O/B calculada = 2,5.

Relación molar F/B calculada = 3,0.

Análisis de cloruros, inferior a 10 mg por dm^3.

Carbono orgánico total: inferior a 10 mg/dm^3.

Ejemplo 2

El ácido clorofluorhídrico, proveniente de la destilación de una mezcla de ácidos procedente de una unidad de fabricación de clorofluorocarbonos tiene la siguiente composición:

28,7% en peso de HF
0,57% en peso de HCl
70,5% en peso de agua
Clorodifluorometano, CHF_2Cl: 1.800 mg/dm^3

800 g de este ácido clorofluorhídrico impuro se introducen en un reactor de vidrio con doble camisa con una bomba peristáltica equipada de un tubo de plástico. El reactor de vidrio contenía previamente una suspensión constituida por 236,5 g de ácido bórico H_3BO_3 de 99,99% de pureza en 300 g de agua desmineralizada. La temperatura sube

progresivamente de 19 a 33ºC aproximadamente. Al final de la introducción del ácido clorofluorhídrico se tiene una disolución sin ácido bórico en suspensión. Todo ha sido disuelto por reacción. En efecto, con un contenido de BF_3 próximo a 20% según la tabla de Christian A. Wamser, *J. Amer. Chem. Soc.* Volumen 73, páginas 409 a 413, de 1.951 y del complemento Von Stephan Pawlenko, Zeitschrift für anorganische und allgermeine Chemie, Band 300; 1.959, el contenido de H_3BO_3 insoluble es nulo.

El agua se evapora progresivamente haciendo descender la presión a aproximadamente 50 mbar de presión absoluta subiendo la temperatura a aproximadamente 39ºC para obtener las primeras gotas de agua destilada. Los vapores se enfrían mediante un condensador de vidrio alimentado con un fluido refrigerado a 0,5ºC aproximadamente formando un destilado recuperado en una ampolla graduada. Cuando el nivel de destilado recuperado alcanza las graduaciones de 640 cm^3 en 90 minutos, comienzan a eliminarse los cloruros en forma de HCl. El final de la destilación de los cloruros se pone de manifiesto cuando el volumen alcanza 710 cm^3 al cabo de 125 minutos contado desde el principio de la evaporación a presión reducida. En este punto, la presión absoluta es siempre constante a 50 mbar, pero la temperatura alcanza 64ºC. La destilación del agua continúa durante 175 minutos aproximadamente hasta la obtención de 891 cm^3 de destilado a 50 mbar a 86ºC.

El fondo de destilación se enfría y después de pone a presión atmosférica para la evaluación fisicoquímica de los hidratos de BF_3.

Densidad de 1,567 a 21ºC que permite estimar un título de 59,9% de BF_3 si la relación molar F/B = 3,00.

El boro se dosifica por método volumétrico o por espectroscopía de plasma ICP.

El flúor se dosifica por volumetría.

En estas condiciones, el análisis da el resultado siguiente:

% en masa de F = 49,7%.

% en masa de B = 9,4%, confirmado por el método ICP.

% de BF_3 en masa con B+F = 59,1%.

Agua en % = 40,9%.

Relación H_2O/B = 2,6.

Relación molar F/B = 3,0.

Análisis de cloruros, contenido inferior a 10 mg por dm^3 de líquido en el fondo de destilación, dosificado por método potenciométrico con nitrato de plata.

La materia orgánica calculada en carbono orgánico total, COT, es inferior a 10 mg/dm^3, lo que indica la desaparición del CHF_2Cl, $CHFCl_2$ y CCl_3H.

Este hidrato de BF_3 se transforma a continuación en BF_3 gas por un tratamiento con óleum mezclado con ácido sulfúrico.

Los mismos ensayos realizados con una presión constante diferente y una temperatura final en relación con el fondo de destilación y la presión muestran una evolución de la relación final H_2O/B según:

Presión absoluta constante en mbar durante el ensayo	Temperatura final en ºC	Relación molar xH_2O/BF_3 final del hidrato de BF_3,xH_2O	Cl en mg/dm^3
100	88	2,9	Inferior a 10 mg/dm^3
50	86	2,6	Inferior a 10 mg/dm^3
40	77	2,4	Inferior a 10 mg/dm^3
30	72	2,3	Inferior a 10 mg/dm^3
15	70	2,2	Inferior a 10 mg/dm^3

La tasa de cloruro es pequeña y constante.

Ejemplo 3

Se opera como en el ejemplo 2 salvo que el ácido clorofluorhídrico impuro que se va a valorizar procedente de una unidad de fabricación de 1,1,1,2-tetrafluoroetano tiene la composición siguiente:

HF 31,1% en peso, analizado por dilución previa y después dosificación con electrodo específico de fluoruro.

HCl 0,4% en peso, analizado por dilución previa y después dosificación por cromatografía iónica.

TFA 0,4% en peso de ácido trifluoroacético, CF_3CO_2H, analizado por dilución previa y después dosificación por cromatografía iónica.

Agua 67,7% en peso, diferencia calculada por sustracción.

$C_2H_2F_4$: 3.850 mg/dm^3 o 0,4% en peso.

Se obtiene un fondo de destilación a 50 mbar de presión absoluta a la temperatura final de 86ºC (359K) y después de enfriamiento y puesta a presión atmosférica con las características siguientes:

Densidad 1,568 a 21ºC

% en peso de F = 49,9%

% en peso de B = 9,6%

% de BF_3 en masa con B+F = 59,5%

Relación molar F/B = 3,0

Agua en % = 40,5%

Relación H_2O/B = 2,6

Análisis de cloruros: inferior a 10 miligramos por dm^3 del líquido en el fondo de destilación

Contenido en ácido trifluoroacético medido por cromatografía iónica: inferior a 250 mg/dm^3 de hidrato de BF_3 en el fondo de destilación, límite cuantificable

$C_2H_2F_4$: inferior a 10 mg/dm^3

Ejemplo 4

Se introducen 665 g de ácido fluorhídrico titulado a 34,85% de HF y 0,35% másico de HCl en un reactor de síntesis de vidrio pyrex que contenía previamente 300 g de agua y en el que se han puesto ya 239 g de ácido bórico, H_3BO_3. La velocidad de introducción del clorofluorhídrico es de 2,66 g por minuto. El ácido clorofluorhídrico contiene clorodifluorometano, CHF_2Cl: 1.800 mg/dm3.

El reactor de síntesis inicialmente a temperatura ambiente de aproximadamente 20ºC se calienta ligeramente hasta aproximadamente 41ºC. Al final de la reacción estequiométrica, los 1.204 g de mezcla fluoroborada tienen una concentración de BF_3 calculada de 21,5% en masa. La disolución que era una suspensión blancuzca se vuelve límpida, de incolora a amarillo pálido en función de las trazas de cloruros de hierro presentes.

En un segundo reactor se introducen de una sola vez 434 g de una disolución de BF_3,xH_2O obtenida según el ejemplo 2. El BF_3,xH_2O tiene las características siguientes:

Densidad 1,502 a 23ºC que permite estimar aproximadamente 55,7% de BF_3 si la relación F/B = 3,00

% en masa de F = 46,5%

% en masa de B = 8,6%

% en masa de BF_3 con %B+%F = 55,1%

Agua en % = 100 – 55,1 = 44,9%

Relación H_2O/B = x = 3,1

Relación molar F/B = 3,07

Análisis de cloruros, contenido inferior a 10 mg por dm_3

El contenido de este segundo reactor se calienta a 60ºC con una doble camisa y al mismo tiempo se establece un vacío de 30 milibares, presión absoluta medida mediante una sonda de presión de precisión. El condensador de agua fría de 1ºC se pone en funcionamiento para abatir el destilado. Una trampa de nieve carbónica solidifica las trazas de agua que escapan del condensador.

La velocidad de regulación de la bomba peristáltica se coloca en la posición 12 que corresponde a un caudal medio de aproximadamente 3,4 g por minuto para los 1.005 g de mezcla fluoroborada al 21,5% que se inyectan en el fondo de la cuba de 434 g de BF_3,xH_2O. De los 1.204 g solo 1.005 g de mezcla fluoroborada se han inyectado regularmente en 297 minutos en el segundo reactor para realizar una evaporación según el procedimiento continuo. Al mismo tiempo, se han destilado regularmente 545 g de destilado, destilado controlado de densidad de 1,022 aproximadamente a 23ºC, líquido característico de un agua que contiene pequeñas cantidades de ácido clorhídrico. La trampa de nieve carbónica contiene después de ponerla a temperatura ambiente un líquido acuoso que pesa 57 g. Queda un poco de agua sobre las paredes mojadas del condensador y sobre las partes frías del equipo de vidrio de destilación. Quedan 99 g de mezcla fluoroborada acuosa a 21,5% no usada en el primer reactor.

Se detiene el ensayo por puesta a presión atmosférica de nitrógeno y disminución de la temperatura del fondo del reactor a aproximadamente la temperatura ambiente, de forma que se pueda extraer el producto del fondo del reactor. Se recuperan sobre las espiras del condensador 2,1 g de un producto blanco que se supone que es el ácido bórico. El reactor está limpio y contiene 806,5 g de hidrato de BF_3. Se extraen con la bomba peristáltica 372 g del producto del fondo del reactor que tiene las características siguientes:

Densidad 1,490 a 22,7ºC que permite estimar un título de 54,5% de BF_3 si la relación F/B = 3,00

% en masa de F = 45,6%

% en masa de B = 8,6%

% en masa de BF_3 con B+F = 54,2%

Agua en % = 100 – (B+F) = 44,8%

Relación H_2O/B = 3,2

Relación molar F/B = 3,01

Análisis de cloruros, contenido de 35 mg por dm^3.

Quedan 434 g del producto preparado después de volver a poner a vacío y aumentar la temperatura a aproximadamente 60ºC para proseguir el ensayo según el procedimiento continuo.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de valorización del ácido clorofluorhídrico que comprende (i) al menos una etapa en el transcurso de la cual al menos un compuesto de boro elegido entre el ácido bórico (H_3BO_3), el metabórico (HBO_2) o el anhídrido (B_2O_3) se pone en contacto con una disolución acuosa de ácido clorofluorhídrico para dar una mezcla fluoroborada y ácido clorhídrico; (ii) una etapa de destilación para dar por una parte ácido clorhídrico y por otra parte una mezcla que comprende agua, ácido clorhídrico residual y una mezcla de compuestos fluoroborados y (iii) una etapa de destilación a vacío de la mezcla obtenida en la etapa (ii) realizada a una presión absoluta comprendida entre 10 y 100 mbar para eliminar el ácido clorhídrico residual y el agua y dar así una disolución acuosa concentrada de hidratos de trifluoruro de boro que contiene menos de 100 mg de cloruro por kg de hidratos de BF_3.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido clorofluorhídrico comprende de 0,005% a 38% en peso de ácido clorhídrico, de 1 a 65% en peso de ácido fluorhídrico y agua representando la diferencia hasta el 100%.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la temperatura de la etapa (i) está comprendida entre 0 y 120ºC.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la etapa (ii) está comprendida entre 25 y 120ºC.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los cloruros representan entre 100 mg y 210 g de cloruros por kg de mezcla fluoroborada.

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la temperatura de la etapa de destilación a vacío está comprendida entre 30 y 90ºC, preferentemente entre 60 y 90ºC.

7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la presión absoluta de la etapa de destilación a vacío está comprendida entre 10 y 100 mbar.

8.- Procedimiento de fabricación de trifluoruro de boro gaseoso, caracterizado por que al final de la etapa de destilación a vacío según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes la disolución acuosa de hidrato de trifluoruro de boro se somete a un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado o anhídrido sulfúrico o con óleum.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la temperatura de tratamiento está comprendida entre 75 y 135ºC.

10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se realiza en discontinuo, semicontinuo y continuo.