

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 768**

51 Int. Cl.:

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2004 PCT/US2004/022675**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2005 WO05009896**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2004 E 04756999 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 1644285**

54 Título: **Métodos para purificar fluoruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

15.07.2003 US 620018

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

14.04.2020

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

**115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**MERKEL, DANIEL, C. y
TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 753 768 T3

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

Métodos para purificar fluoruro de hidrógeno

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención proporciona métodos para recuperar fluoruro de hidrógeno anhidro de una corriente de productos que comprende fluoruro de hidrógeno y un compuesto hidrocarbonado halogenado mediante extracción con ácido sulfúrico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 Los hidrofluorocarbonos ("HFCs") y los hidroclorofluorocarbonos ("HCFCs") son muy deseables para el uso en una amplia gama de aplicaciones incluyendo diversas aplicaciones como disolventes, refrigerantes, agentes de expansión, propelentes para aerosoles, y similares. Debido a que los HFCs y HCFCs tienden a exhibir características de agotamiento de ozono menores (o nulas) y tienden a ser menos inflamables y menos tóxicos que muchos compuestos que contienen cloro (tales como hidroclorocarbonos o clorofluorocarbonos) usados convencionalmente en las susodichas aplicaciones, los HFCs y HCFCs han encontrado un uso creciente como sustitutos para compuestos que contienen cloro convencionales. A la luz de este uso creciente, los solicitantes han identificado una necesidad creciente de producir eficazmente y económicamente HFCs y HCFCs.

15 Muchos métodos convencionales para producir HFCs y/o HCFCs implican hacer reaccionar fluoruro de hidrógeno ("HF") con uno o más compuestos clorados para producir una corriente de productos de reacción que comprende el HFC o HCFC deseado, así como HF sin reaccionar, otros reactivos de partida y subproductos no deseables. Por ejemplo, el documento WO 95/04022, incorporado en la presente mediante referencia, describe la síntesis de 20 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ("HFC-245fa," un HFC descrito adicionalmente en la Patente de EE. UU. N° 2.942.036, la Patente Canadiense N° 684.687, el documento EP 381986A y el documento JP 2,272,086) que incluye las etapas de hacer reaccionar HF con 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano para producir 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano y convertir este HCFC en HFC-245fa. Para cualquiera de los métodos descritos anteriormente por ser relativamente 25 eficaces y económicos, es deseable que no solo el producto de HFC/HCFC se aisle con buenos rendimiento y pureza, sino también que cualquier HF sin reaccionar se aisle y se recupere con una pureza relativamente buena para el reciclado y la reutilización en reacciones posteriores. Desgraciadamente, aunque algo de HF relativamente puro se puede recuperar y separar de las corrientes de productos de los métodos convencionales usando técnicas de destilación convencionales, habitualmente hay una porción significativa de HF que no se puede separar, especialmente cuando el HF forme una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica con el HFC/HCFC buscado en una 30 corriente de productos. Además, aunque se pueden usar técnicas de depuración acuosa convencionales para retirar HF de una corriente de producto de HFC/HCFC para producir producto de HFC/HCFC purificado, estas técnicas son destructivas para el HF, lo que da como resultado menos reciclado de HF, y así, menos eficacia del procedimiento y un coste superior para reemplazar el HF perdido.

35 En un intento de evitar al menos alguno de los susodichos problemas asociados con la destilación y la depuración acuosa, la técnica anterior ha sugerido un número de métodos para separar HF y/o productos de HFC/HCFC de sus mezclas pseudoazeotrópicas. Por ejemplo, la solicitud de patente europea EP 472.391 divulga un método para separar 1,1,1,2-tetrafluoroetano ("HFC-134a") de una mezcla que contiene hidroclorofluorocarbonos usando un agente de extracción tal como tricloroetileno o percloroetileno, entre otros. La solicitud de patente europea EP 40 467.531 divulga un método para separar HFC-134a de una mezcla de HFC-134a y HF al hacer pasar la mezcla a través de una columna de destilación para formar un residuo de HFC-134a puro. La Patente de EE. UU. N° 5.211.817 divulga un procedimiento para separar fluorocarbonos de mezclas azeotrópicas con HF mediante destilación en columna en la que se retira una corriente lateral de vapor e introduciendo la corriente lateral en una columna de rectificación equipada con un condensador que se hace funcionar a una relación de reflujo alta. Las 45 Patentes de EE. UU. N° 4.944.846, 5.918.481 y 6.328.907 intentan usar destilación con oscilación de presión para conseguir la separación de mezclas azeotrópicas de HFCs/HCFCs y HF. Desgraciadamente, los susodichos métodos son poco ventajosos ya que tienden a exhibir eficacia limitada en la separación y/o tienen un coste prohibitivo.

50 La Patente de EE. UU. N° 5.895.639 ("la patente '639"), divulga un método para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla azeotrópica de fluorocarbono/fluoruro de hidrógeno usando ácido sulfúrico, particularmente ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 98% en peso o más). Aunque este método puede ofrecer algunas ventajas en la separación de HF sobre los susodichos métodos de separación convencionales, no obstante los solicitantes han conseguido ciertas mejoras inesperadas y drásticas en la separación de HF sobre los métodos de la patente 55 '639. Estos métodos inesperados y mejorados son el objeto de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

Según ciertas realizaciones preferidas, la presente invención proporciona métodos para recuperar HF de una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica que comprende HF y un hidrocarburo halogenado usando ácido sulfúrico relativamente diluido. Según se usa en la presente, el término "ácido sulfúrico relativamente diluido" o "ácido sulfúrico diluido" se refiere generalmente a una solución de ácido sulfúrico que comprende de 65 a menos de 93% en peso de ácido sulfúrico, basado en el peso total de la solución, siendo agua el resto de la solución. Ciertas soluciones de ácido sulfúrico diluido preferidas incluyen soluciones de 65 a 90% en peso de ácido sulfúrico, más preferiblemente de 65 a 87% en peso, aún más preferiblemente de 65 a 85% en peso, y aún más preferiblemente de 65 a 82% en peso. Otras soluciones de ácido sulfúrico diluido preferidas incluyen soluciones de 75 a 85% en peso. En ciertas realizaciones especialmente preferidas, el ácido sulfúrico comprende 80% de ácido sulfúrico, siendo agua el resto de la solución. El término "ácido sulfúrico concentrado", según se usa en la presente, se refiere generalmente a ácido sulfúrico que comprende 93% en peso o más de ácido sulfúrico, basado en el peso total de la solución, siendo agua el resto de la solución. Ciertos ácido sulfúricos concentrados preferidos comprenden de aproximadamente 98 a aproximadamente 100% en peso de ácido sulfúrico.

Los solicitantes han descubierto inesperadamente que se puede usar ácido sulfúrico relativamente diluido muy ventajosamente según los presentes métodos para recuperar HF anhidro que tiene una pureza que es significativamente superior que la que se puede conseguir usando ácido sulfúrico concentrado en métodos de recuperación convencionales, y, en ciertas realizaciones, superior que la que se puede conseguir en productos de HF anhidro comerciales. Por ejemplo, los solicitantes han descubierto que los presentes métodos se pueden usar para obtener HF anhidro que tiene menos de la mitad, preferiblemente menos de 1/3, más preferiblemente, menos de 1/4, y aún más preferiblemente, menos de 1/5, de la cantidad de impurezas de compuestos que contienen azufre ("impurezas de azufre") asociadas con HF anhidro obtenido usando ácido sulfúrico concentrado en los métodos de la patente '639, o a través de otros métodos de recuperación convencionales. Por ejemplo, una primera muestra de HF anhidro se preparaba según ciertas realizaciones de la presente invención usando una solución de ácido sulfúrico que comprendía aproximadamente 80% en peso de ácido sulfúrico y 20% en peso de agua (basado en el peso total de la solución) y una segunda muestra comparable se preparaba usando 93% en peso de ácido sulfúrico siguiendo el procedimiento descrito en la patente '639. Basándose en el trabajo de prueba realizado por los solicitantes, el HF recuperado siguiendo el procedimiento descrito en la patente '639 contenía más de aproximadamente 1000 ppm de impurezas de azufre. En contraste, el HF recuperado según una realización de la presente invención contenía sorprendentemente solo 37 ppm de impurezas de azufre, que representa una reducción en las impurezas de azufre de más de 96%. Esta reducción significativa en las impurezas de azufre representa una desviación muy drástica y no lineal de la cantidad de impurezas que se esperaría basándose en las cantidades relativamente altas de impurezas de azufre asociadas con HF anhidro obtenido usando métodos de extracción con ácido sulfúrico concentrado.

Por otra parte, los solicitantes han descubierto sorprendentemente que la cantidad relativamente baja de impurezas de azufre asociadas con el HF obtenida a través de la presente invención tiende a ser todavía menor que las cantidades de impurezas de azufre encontradas en ciertos productos de HF anhidro disponibles comercialmente. Por ejemplo, los presentes métodos se han usado para obtener HF anhidro que tiene niveles de impurezas de azufre menores que muestras de HF anhidro de calidad electrónica adquirido de Air Products and Chemicals, Inc. Tres muestras de cilindros puros de 40,8 kg (90 libras) separados de dicho HF anhidro de calidad electrónica se analizaron mediante ICPOES, lo que mostraba que el nivel de impureza de azufre en las muestras era 110 ppm, 46,7 ppm y 38,7 ppm, respectivamente.

Los solicitantes han descubierto además que los métodos con ácido diluido de la presente invención son ventajosos sobre los métodos convencionales en que disminuyen sorprendentemente las cantidades de impurezas de compuestos orgánicos totales (es decir, alquitrán, expresado en TOC – carbonos orgánicos totales) que se producen durante la extracción del HF en comparación con métodos de extracción con ácido concentrado. En un procedimiento de extracción continuo que usa ácido sulfúrico, la presencia y la acumulación de alquitrán en la capa de ácido sulfúrico requiere la purga periódica de la mezcla de ácido sulfúrico/alquitrán del, y la adición de ácido sulfúrico reciente al, sistema para obtener eficazmente producto de HF anhidro. Cuanto menores sean las cantidades de alquitrán producidas durante la extracción, menor purga de ácido sulfúrico se requerirá para obtener el producto de HF anhidro. Por lo tanto, la producción de cantidades menores de alquitrán en un procedimiento de extracción permite métodos más eficaces y económicos para recuperar HF anhidro. Los solicitantes han descubierto que, en ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención dan como resultado tan poco como 1/2 o menos de la cantidad de alquitrán producida a través de los métodos de la patente '639 que usan ácido sulfúrico en concentraciones de 93% en peso o más. Por ejemplo, los solicitantes extrajeron HF de dos mezclas comparables que comprendían HF y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano usando dos soluciones de ácido sulfúrico diferentes, una que comprendía 80% en peso de ácido sulfúrico y una que comprendía 93% en peso. Los solicitantes descubrieron que la capa de ácido sulfúrico extraída usando 93% en peso de ácido sulfúrico contenía aproximadamente 1216 ppm de alquitrán, mientras que la capa extraída usando 80% en peso contenía solamente 500 ppm de alquitrán.

A la luz de lo anterior, los solicitantes aprecian que el "fluoruro de hidrógeno anhidro relativamente puro" obtenido a través de la presente invención comprende HF que contiene impurezas de azufre en una cantidad de aproximadamente 200 ppm o menos. Preferiblemente, el fluoruro de hidrógeno anhidro relativamente puro

recuperado a través de los presentes métodos contiene menos de aproximadamente 100 ppm, y más preferiblemente menos de aproximadamente 75 ppm de impurezas de azufre. Además, la capa de ácido sulfúrico obtenida en el procedimiento contiene preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm de impurezas de TOC, más preferiblemente menos de aproximadamente 3000 ppm, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm, y aún más preferiblemente aproximadamente 500 ppm o menos de impurezas de TOC.

Según esto, en ciertas realizaciones, la presente invención proporciona métodos para recuperar ácido fluorhídrico relativamente puro de una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y un hidrocarburo halogenado, que comprenden: proporcionar una mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y al menos un hidrocarburo halogenado; y extraer fluoruro de hidrógeno de dicha mezcla con ácido sulfúrico diluido para proporcionar fluoruro de hidrógeno anhidro.

Por otra parte, aunque los solicitantes no se desean limitar por o a ninguna teoría de operación particular, tras una investigación posterior de los resultados inesperados descritos anteriormente, los solicitantes creen ahora que el incremento en la cantidad de agua presente en los métodos de la presente invención sobre los métodos con ácido concentrado contribuye, al menos en parte, a las cantidades inesperadamente bajas de impurezas de azufre. A la luz de este descubrimiento, los solicitantes han identificado que HF anhidro que tiene sorprendentemente menos impurezas de azufre que el HF producido a través de los métodos de la patente '639 se puede obtener a través de métodos de la presente invención que comprenden: proporcionar una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y al menos un hidrocarburo halogenado; extraer fluoruro de hidrógeno de dicha mezcla con ácido sulfúrico concentrado para proporcionar una mezcla de ácido/HF; destilar instantáneamente dicha mezcla de ácido/HF para proporcionar un primer producto de HF; añadir agua al primer producto de HF para formar una mezcla de HF diluido; y destilar dicha mezcla de HF diluido para obtener fluoruro de hidrógeno anhidro relativamente puro.

Métodos que Usan Ácido Sulfúrico Diluido

En ciertas realizaciones preferidas, los métodos de la presente invención que usan ácido sulfúrico diluido comprenden proporcionar una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica que comprende HF y al menos un hidrocarburo halogenado. Según se usa en la presente, el término "hidrocarburo halogenado" se refiere generalmente a un compuesto hidrocarbonado que tiene al menos un sustituyente halógeno en el mismo. Por ejemplo, ciertos hidrocarburos halogenados preferidos incluyen hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos y similares.

Cualquier mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica de HF y al menos un hidrocarburo halogenado se puede proporcionar según los métodos de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, la mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica proporcionada comprende HF y al menos un hidrocarburo halogenado seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos y sus mezclas. Ejemplos de HFCs adecuados incluyen 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ("HFC-245fa"), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ("HFC-134a"), pentafluoroetano ("HFC-125"), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ("HFC-365mfc"), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano ("HFC-236fa"), difluorometano ("HFC-32"), mezclas de dos o más de los mismos, y similares. Ciertos HFCs preferidos incluyen HFC-245fa y similares. Ejemplos de HCFCs adecuados incluyen 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano ("HCFC-124"), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano ("HCFC-123"), clorodifluorometano ("HCFC-22"), mezclas de dos o más de los mismos, y similares.

Según la invención, el HF y el hidrocarburo halogenado están presentes en cantidades suficientes para producir una relación azeotrópica o pseudoazeotrópica entre al menos una porción del HF y el hidrocarburo halogenado. Los solicitantes han identificado que en ciertas realizaciones preferidas, las ventajas de la presente invención se explotan cuando la mezcla de HF e hidrocarburo halogenado es de naturaleza azeotrópica o pseudoazeotrópica.

La mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica puede comprender una mezcla de productos de reacción obtenida mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar HF con un compuesto de partida clorado para formar un hidrocarburo halogenado. Preferiblemente, la mezcla de productos de reacción para el uso en la presente invención se produce mediante un procedimiento que comprende la reacción de HF con un HCFC o un hidroclorocarbono ("HCC") para producir un HFC, HCFC o combinaciones de dos o más de los mismos. Por ejemplo, la Tabla 1 posterior muestra un número de compuestos de partida clorados y los productos de HFC o HCFC que se pueden producir al hacer reaccionar los compuestos de partida con HF. Cualquiera de estos materiales de partida clorados se puede hacer reaccionar con HF para proporcionar una mezcla de productos que comprende un HFC o HCFC como la mostrada adecuada para el uso en la presente invención. En estas realizaciones, además del HF y al menos un HFC o HCFC, la mezcla proporcionada puede contener además otras materias primas sin reaccionar; subproductos, y/o impurezas procedentes de la fuente de reacción.

Tabla 1

Materiales Clorados y HFCs/HCFCs Derivados de los mismos

Materia Prima Clorada	HFC/HCFCs formados a través de reacción con HF
1,1,1,3,3-pentacloropropano	HFC-245fa
1,1,1,2-tetracloroetano	HFC-134a
percloroetileno	HFC-125, HCFC-123, HCFC-124
cloroformo	HCFC-22
1,1,1,3,3-pentaclorobutano	HFC-365mfc
1,1,1,3,3,3-hexacloropropano	HFC-236fa
cloruro de metileno	HFC-32
1,1,1-tricloroetano	HFC-143a

5

La mezcla de HF/hidrocarburo halogenado azeotrópica o pseudoazeotrópica proporcionada según la invención se puede proporcionar mediante cualquier fuente disponible. En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de provisión comprende proporcionar la mezcla de HF/hidrocarburo halogenado azeotrópica o pseudoazeotrópica directamente a un procedimiento de extracción con ácido sulfúrico diluido de la presente invención como parte de una instalación de producción integrada, por ejemplo, una instalación de producción de HFC o HCFC.

10

La mezcla de HF/hidrocarburo halogenado azeotrópica o pseudoazeotrópica de la que se extrae HF anhidro según la presente invención puede ser una corriente en fase gaseosa, una corriente en fase líquida o una combinación de fases líquida y gaseosa. En ciertas realizaciones preferidas, la mezcla de la presente invención es una corriente en fase gaseosa.

15

Los métodos de la presente invención comprenden además la etapa de extraer HF de la mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica proporcionada usando ácido sulfúrico diluido. En ciertas realizaciones, la etapa de extracción comprende introducir una corriente de ácido sulfúrico diluido en la mezcla de HF/hidrocarburo halogenado azeotrópica o pseudoazeotrópica proporcionada para disolver al menos una porción del HF de la misma. Como se entenderá fácilmente por los expertos en la técnica, debido al menos en parte a las características de solubilidad/polaridad del ácido sulfúrico, el HF y el hidrocarburo o los hidrocarburos halogenados, al introducir ácido sulfúrico diluido en una mezcla de HF/hidrocarburo halogenado, típicamente se forman dos fases separables: una fase superior que es rica en el hidrocarburo halogenado y una fase inferior de ácido sulfúrico que es rica en HF. El término "rica", según se usa en la presente, se refiere a una fase que contiene más de 50% en peso del componente indicado (basado en la cantidad total originalmente presente en la mezcla proporcionada). Preferiblemente, una fase rica en un componente particular comprende al menos aproximadamente 80% de ese componente, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 90%.

20

25

Cualquier ácido sulfúrico diluido adecuado según se define anteriormente, en un estado a gaseoso, líquido o de gas/líquido en combinación, se puede usar para extraer HF según los presentes métodos. En ciertas realizaciones preferidas, el ácido sulfúrico diluido se proporciona como una corriente gaseosa o líquida, más preferiblemente como una corriente líquida.

30

Cualquier cantidad adecuada de ácido sulfúrico se puede usar para extraer HF de la mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica proporcionada que comprende fluoruro de hidrógeno y un hidrocarburo halogenado. Como será entendido por los expertos en la técnica, la cantidad de ácido sulfúrico usada depende al menos en parte de la cantidad de HF presente en la mezcla proporcionada y la solubilidad de HF en el ácido sulfúrico diluido usado. En ciertas realizaciones preferidas, la relación en peso de ácido sulfúrico a HF usada es de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1. En ciertas realizaciones más preferidas, la relación en peso es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1, aún más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, y aún más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1.

35

40

La corriente de ácido sulfúrico se puede introducir en la corriente proporcionada a través de cualquier método adecuado. Por ejemplo, una corriente líquida de ácido sulfúrico se puede introducir en la corriente gaseosa o líquida proporcionada al verter, decantar, inyectar, bombear o poner en contacto de otro modo la corriente de ácido sulfúrico con la corriente proporcionada en un recipiente abierto o cerrado, tal como una columna de relleno, una torre de depuración estándar, vasos de precipitados, matraces y similares. El ácido sulfúrico en fase gaseosa se puede introducir en la corriente proporcionada, por ejemplo, al hacer fluir el ácido sulfúrico al interior de cualquier recipiente adecuado que contenga la mezcla proporcionada, tal como un recipiente abierto o cerrado, una columna de relleno, una torre de depuración estándar y similares, o al hacer fluir una corriente de ácido sulfúrico en contracorriente a una

50

corriente de la mezcla proporcionada. En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de extracción comprende introducir una corriente líquida de ácido sulfúrico diluido en una mezcla gaseosa proporcionada al introducir el ácido sulfúrico por la parte superior de una columna de relleno en la que se introduce la mezcla proporcionada desde el fondo de la columna. Como será identificado por los expertos en la técnica, en estas realizaciones preferidas, la corriente líquida de ácido tenderá a trasladarse descendentemente por la columna, mientras que la mezcla gaseosa proporcionada tenderá a trasladarse ascendentemente por la columna de modo que las dos corrientes entrarán en contacto entre sí y al menos una porción del HF en la mezcla proporcionada se disolverá en el ácido sulfúrico.

Después de que las corriente de ácido sulfúrico diluido y la mezcla proporcionada se introduzcan para formar dos fases separables, las fases se separan a continuación y el HF se recupera desde la fase de ácido sulfúrico del fondo. Se puede usar cualquier método de separación adecuado. Por ejemplo, técnicas de separación de fases líquidas adecuadas incluyen decantación, sifonamiento, destilación y similares. Métodos adecuados para la separación de fases gaseosas o fases gaseosas/líquidas en combinación incluyen introducir las corrientes en una columna de relleno, según se describe anteriormente en la presente, en donde la fase gaseosa superior sale en una dirección (habitualmente superior) y la fase inferior en otra dirección (habitualmente inferior), u otros métodos conocidos de separación de fases gaseosas y fases gaseosas/líquidas.

En ciertas realizaciones, el HF producido según los presentes métodos se puede purificar adicionalmente usando métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se pueden usar lavados acuosos, secado, concentración bajo presión reducida, destilación y similares.

Según ciertas realizaciones preferidas, el HF extraído de la mezcla proporcionada según se describe anteriormente se destila adicionalmente para producir HF anhidro relativamente puro. Cualquier método de destilación adecuado se puede usar en la presente invención. Ejemplos de técnicas de destilación adecuadas incluyen destilación instantánea, fraccionación, combinaciones de dos o más de las mismas y similares. Preferiblemente, la destilación del HF extraído según la presente invención comprende destilación instantánea, fraccionación, combinaciones de las mismas. En ciertas realizaciones más preferidas, los presentes métodos implican tanto destilación instantánea como destilación por fraccionación en columna convencional.

Cualesquiera condiciones y aparatos de destilación eficaces para destilar instantáneamente HF de una mezcla que comprende HF y ácido sulfúrico diluido se puede usar según los presentes métodos. Por ejemplo, temperaturas de destilación adecuadas incluyen temperaturas de aproximadamente 60°C a aproximadamente 250°C a presión atmosférica. Ciertas temperaturas de destilación preferidas incluyen las de aproximadamente 80°C a aproximadamente 200°C, más preferiblemente de 100°C a aproximadamente 160°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 120°C a aproximadamente 140°C a presión atmosférica. Cualquier aparato de destilación instantánea adecuado usado convencionalmente se puede adaptar para el uso en los presentes métodos. A la luz de la presente divulgación, los expertos en la técnica serán capaces de retirar fácilmente HF de una capa de extracción que comprende HF y ácido sulfúrico diluido sin una experimentación excesiva.

Cualquiera de una amplia gama de aparatos y técnicas de fraccionación en columna convencionales se pueden usar según la presente invención para obtener HF anhidro relativamente puro bien de una capa de extracción que comprende HF y ácido sulfúrico diluido o bien de un producto de HF obtenido de una etapa de destilación instantánea según la presente invención. Por ejemplo, temperaturas de destilación adecuadas incluyen temperaturas de aproximadamente 16°C a aproximadamente 85°C a presión atmosférica. Ciertas temperaturas de destilación preferidas incluyen las de aproximadamente 19°C a aproximadamente 75°C, más preferiblemente de aproximadamente 19,5°C a aproximadamente 65°C a presión atmosférica. La presión no es crítica, son aceptables atmosférica, superatmosférica y subatmosférica, pero se prefieren las presiones atmosférica o ligeramente superiores a la atmosférica.

EJEMPLOS

Se hace referencia a los siguientes ejemplos que pretenden ser ilustrativos de la invención.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y HFC-245fa según ciertas realizaciones preferidas de la presente invención.

Una mezcla que consiste en aproximadamente 75% en peso de HFC-245fa y aproximadamente 25% en peso de HF se vaporiza y se alimenta al fondo de una columna de relleno a una velocidad de alimentación de aproximadamente 1,3 kg/h (2,9 libras por hora) durante aproximadamente 4 horas. Una corriente de aproximadamente 80% en peso de ácido sulfúrico (H₂SO₄/H₂O 80/20) con aproximadamente 4% de HF disuelto en la misma se alimenta continuamente a la parte superior de la misma columna de relleno a una velocidad de alimentación de aproximadamente 2,5 kg/h (5,6 libras por hora) durante el mismo espacio de tiempo. Una corriente gaseosa que sale de la parte superior de la

columna comprende HFC-245fa con menos de 1,0% en peso de HF en la misma. La concentración de HF en el ácido sulfúrico en las colas de la columna se incrementa de 4,0% en peso a aproximadamente 15% en peso.

- 5 Las colas de la columna que contienen ácido sulfúrico y aproximadamente 15% en peso de HF se recogen y se cargan a un recipiente de teflón de 8 l (2 galones). La mezcla se calienta hasta aproximadamente 140°C para vaporizar y destilar instantáneamente el producto de HF, que se recoge. El producto de HF recogido contiene 6000 ppm de agua y 217 ppm de azufre. El ácido sulfúrico contiene aproximadamente 500 ppm de TOC (carbono orgánico total).
- 10 El HF recogido de la destilación instantánea se destila en una columna de destilación y el HF anhidro se recupera. El HF anhidro recuperado contiene aproximadamente 43 ppm de impurezas de azufre.

Ejemplo Comparativo 1

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y HFC-245fa usando 93% en peso de ácido sulfúrico.

- 15 Se repite el procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, excepto que se usa 93% en peso de ácido sulfúrico. Después de la extracción, la concentración de HF en el ácido sulfúrico es aproximadamente 15% en peso. Después de la destilación instantánea, el HF recogido contiene aproximadamente 635 ppm de agua y más de 7300 ppm de azufre. El ácido sulfúrico contiene aproximadamente 1216 ppm de TOC.
- 20 Después de la destilación en una columna de destilación, el HF anhidro obtenido contiene aproximadamente 213 ppm de impurezas de azufre.

Ejemplo de Referencia 2

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y HFC-245fa al extraer con 93% en peso de ácido sulfúrico, destilar instantáneamente, añadir agua al HF destilado y a continuación destilar en una columna según ciertas realizaciones de la presente invención.

- 25 Se repite el procedimiento de extracción y destilación instantánea que se describe en el Ejemplo 1, excepto que se usa 93% en peso de ácido sulfúrico. Después de la extracción, la concentración de HF en el ácido sulfúrico es aproximadamente 15% en peso. Después de la destilación instantánea, el HF recogido contiene aproximadamente 635 ppm de agua y más de 7300 ppm de azufre. El ácido sulfúrico contiene aproximadamente 1216 ppm de TOC.
- 30 Se añade agua al HF recogido para formar una partida de solución de HF en bruto que contiene 1% en peso de agua, basado en la solución total. La solución de HF en bruto se destiló usando técnicas de destilación convencionales para recuperar HF anhidro que contiene aproximadamente 111 ppm de azufre.

Ejemplo Comparativo 2

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y HFC-245fa usando 98% en peso de ácido sulfúrico.

- 35 Se repitió el procedimiento de extracción descrito en el ejemplo 1 usando 98% en peso de ácido sulfúrico. Después de la extracción, la concentración de HF en el ácido sulfúrico es aproximadamente 15% en peso. No se efectúa destilación instantánea.
- 40 Se efectuó la desorción de HF en una columna de destilación con una temperatura del hervidor de aproximadamente 110-140°C. Se recupera HF anhidro como un destilado y contiene más de 1000 ppm de azufre.

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar fluoruro de hidrógeno anhidro de una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y un hidrocarburo halogenado, que comprende:
- 5 proporcionar una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y al menos un hidrocarburo halogenado; y
- extraer fluoruro de hidrógeno de dicha mezcla al poner en contacto dicha mezcla con una solución que comprende de 65 a menos de 93% en peso de ácido sulfúrico en agua.
- 10 2. Uso de una solución que comprende de 65 a menos de 93% en peso de ácido sulfúrico en agua, para reducir las impurezas de azufre en fluoruro de hidrógeno recuperado de una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y un hidrocarburo halogenado, en donde dicha reducción se consigue mediante la extracción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicha mezcla a través del contacto de dicha mezcla con dicha solución.
- 15 3. Uso de una solución que comprende de 65 a menos de 93% en peso de ácido sulfúrico en agua, para reducir la cantidad de alquitrán, expresada en TOC – carbono orgánico total, producida durante la extracción de fluoruro de hidrógeno de una mezcla azeotrópica o pseudoazeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno y un hidrocarburo halogenado, en donde dicha reducción se consigue mediante la extracción de dicho fluoruro de hidrógeno de dicha mezcla a través del contacto de dicha mezcla con dicha solución.
- 20 4. El método según la reivindicación 1 o el uso según la reivindicación 2 o 3, en donde dicha solución de ácido sulfúrico comprende de 65 a 90% en peso de ácido sulfúrico basado en el peso total de la solución de ácido sulfúrico.
- 25 5. El método según la reivindicación 1 o el uso según la reivindicación 2 o 3, en donde dicha solución de ácido sulfúrico comprende de 75 a 90% en peso de ácido sulfúrico basado en el peso total de la solución de ácido sulfúrico, preferiblemente en donde dicha solución de ácido sulfúrico comprende de 75 a 85% en peso de ácido sulfúrico basado en el peso total de la solución de ácido sulfúrico.
- 30 6. El método según la reivindicación 1 o el uso según la reivindicación 2 o 3, en donde dicho hidrocarburo halogenado se selecciona del grupo que consiste en HFCs, HCFCs y mezclas de dos o más de los mismos.
- 35 7. El método o el uso según la reivindicación 6, en donde dicho hidrocarburo halogenado se selecciona del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, pentafluoroetano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, difluorometano, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, clorodifluorometano y mezclas de dos o más de los mismos.
- 40 8. El método según la reivindicación 6, en el que dicho hidrocarburo halogenado comprende 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
- 45 9. El método según la reivindicación 1 o el uso según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde dicha mezcla que comprende fluoruro de hidrógeno y al menos un hidrocarburo halogenado es una mezcla de productos de reacción obtenida al hacer reaccionar fluoruro de hidrógeno con un compuesto de partida clorado.
- 50 10. El método o el uso según la reivindicación 9, en donde dicho compuesto de partida clorado se selecciona del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 1,1,1,2-tetracloroetano, percloroetileno, cloroformo, 1,1,1,3,3-pentaclorobutano, 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano, cloruro de metileno y 1,1,1-tricloroetano.
- 55 11. El método o el uso según la reivindicación 9, en donde dicho compuesto de partida clorado comprende 1,1,1,3,3-pentacloropropano.
- 60 12. El método según la reivindicación 1 o el uso según la reivindicación 2 o 3, en donde el HF extraído de dicha mezcla en dicha etapa de extracción se somete además a destilación instantánea para producir HF anhidro, preferiblemente en donde el HF extraído de dicha mezcla en dicha etapa de extracción se somete además a destilación instantánea y destilación por fraccionación en columna para producir HF anhidro.
- 65 13. El método según la reivindicación 1 o el uso según la reivindicación 2 o 3, en donde el fluoruro de hidrógeno anhidro producido contiene menos de 200 ppm de impurezas de azufre, preferiblemente menos de 100 ppm de impurezas de azufre y más preferiblemente menos de 75 ppm de impurezas de azufre.
14. El método o el uso según la reivindicación 13, en donde la capa de ácido sulfúrico obtenida a través de la etapa de extracción contiene menos de 5000 ppm de impurezas de alquitrán, expresadas en TOC – carbono orgánico total, preferiblemente menos de 3000 ppm de impurezas de alquitrán, expresadas en TOC – carbono orgánico total, más preferiblemente menos de 1000 ppm de impurezas de alquitrán, expresadas en TOC – carbono orgánico total.

15. El método según la reivindicación 1 o el uso según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde dicha solución comprende aproximadamente 80% en peso de ácido sulfúrico en agua.