



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 110 293**

51 Int. Cl.:

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **95400126 .9**

86 Fecha de presentación : **23.01.1995**

87 Número de publicación de la solicitud: **0669303**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.1995**

54 Título: **Procedimiento para la separación de fluoruro de hidrógeno y de difluórmetano.**

30 Prioridad: **28.02.1994 FR 94 02231**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.02.1998**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.01.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.01.2008**

73 Titular/es: **Arkema France**
4-8, cours Michelet
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es: **Galland, Jean-Michel y**
Rouzies, Dominique

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 110 293 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la separación de fluoruro de hidrógeno y de difluórmetano.

La invención se refiere a la separación de fluoruro de hidrógeno (HF) y del difluórmetano (F32), que es un compuesto fluorado sin acción sobre la capa de ozono y que por lo tanto puede utilizarse como producto de sustitución de los clorofluorocarburos (CFC).

El procedimiento, según la invención, está mas particularmente destinado a la separación del HF no transformado, contenido en las mezclas que proceden de la fabricación del F32, por fluoración del cloruro de metileno por medio de HF. En una fabricación de ese tipo es, en efecto, económicamente necesario, por una parte, recuperar en forma anhidra el HF no transformado para su reciclado al reactor de fluoración y, por otra parte, recuperar un F32 exento lo máximo posible de HF para facilitar a continuación su purificación final.

La mayor parte de los hidrocarburos clorofluorados o fluorados forman con el HF azeótropos; la separación del HF y de estos compuestos es por lo tanto difícil. Con el fin de efectuar esta separación, se han descrito ya diversas técnicas. Se pueden citar por ejemplo:

- la patente US 2 640 086 que se refiere a la separación del HF y del clorodifluórmetano y utiliza cloroformo para favorecer la decantación en dos fases, una fase rica en HF y una fase pobre en HF;
- la patente US 3 873 629 se refiere a un procedimiento continuo para la separación de HF y de clorodifluórmetano y consiste en poner en contacto a contracorriente la mezcla gaseosa de los dos constituyentes con ácido sulfúrico,
- la patente US 3 976 447 que propone una separación del HF de efluentes gaseosos por absorción-desorción sobre partículas de cloruro de calcio, de bario o de estroncio;
- la patente US 4 209 470 que describe un procedimiento para la separación del HF de sus mezclas con el 1-cloro-1,1-difluóretano en el que, para mejorar la decantación, se agrega un líquido auxiliar constituido totalmente o en mayoría por 1,1-dicloro-1,1,1-trifluóretano;
- la patente US 5 094 773 relativa a la separación del HF de sus mezclas con el 2,2-dicloro-1,1,1-trifluóretano y/o el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluóretano por decantación y destilación;
- la solicitud de patente EP 0 467 531 que describe un procedimiento para la separación del 1,1,1,2-tetrafluóretano de sus mezclas con el HF y/o el 1-cloro-2,2-difluoretileno por doble destilación con o sin decantación;
- la solicitud de patente JP 5 178 768 que describe la separación del 1,1,1,2-tetrafluóretano de sus mezclas con el HF por doble destilación.

Estas diversas técnicas son bien antieconómicas o bien inaplicables para la separación del HF y del F32.

El examen de los datos conocidos, relativos a las variaciones de composición con la presión de los azeótropos entre el HF y diversos hidrocarburos clorofluorados o fluorados (véase la tabla I siguiente), muestra que el contenido en HF de estos azeótropos varía relativamente poco con la presión. Se comprueba además que, en el caso del F22 y del F134a, el contenido en HF tiende hacia un valor límite (respectivamente 2,4 y 2,8%) para las presiones elevadas.

TABLA I

Hidrocarburo clorofluorado o fluorado	Presión(bares absolutos)	Contenido en HF de azeótropo (% en peso)	Referencia
Diclorodifluórmetano 2,8 4,5 1 (F12)	2,8	4,5	1
	4,8	5,1	1
	7,8	8,0	1
	11,3	7,5	2
Clorodifluórmetano (F22)	5,8	3	2
	11,3	2,7	2
	16,9	2,8	2
	25,2	2,4	3
	34,6	2,4	3
1,1,2-Tricloro-1,2,2- trifluóretano (F113)	1,6	15,8	3
	9,5	20	3
1,2-Dicloro-1,1,2,2-	2,9	9,5	3

ES 2 110 293 T5

	tetrafluoretano (F114)	16,9	11,7	3
5	1,1-Dicloro-2,2,2-trifluoretano (F123)	1 25 40	17 15,1 14,9	4 4 4
10	1-Cloro-1,2,2,2-tetrafluoretano (F124)	1 25 40	4,2 5,8 5,9	4 4 4
15	1,1,2,2-Tetrafluoretano (F134a)	0,5 0,5 1 1 2 3 3 4 5 6 10 16	6,8 1,2 5,8 1,7 2,6 4,1 3,1 3,6 3,9 3,3 2,8 2,8	5 6 5 6 6 5 6 6 6 5 5 5
35	Referencias: 1 - M.A.ZAPOL'SKAYA et coll., Teor. Osnovy Khim. Tekh., 1975, páginas 3-10 2 - Azeotropic Data, 1973, 111, Horsley Lee H., American Chemical Society, Advances in Chemistry Series nº 116 página 11. 3 - Datos internos de la solicitante. 4 - Patente US 5 094 773 5 - Solicitud de patente EP 0 467 531 6 - Solicitud de patente JP 5 178 768.			

De acuerdo con la solicitud de patente WO 93/21140 que se refiere a la separación del HF de sus mezclas con el diclorometano, el clorofluorometano y/o el difluorometano, se ha indicado que la presión no tiene prácticamente ninguna influencia sobre la composición del azeótropo HF-F32.

El ejemplo 7 de este documento describe un procedimiento, en el que se destila una mezcla, que contienen 0,05 g de HF y 520 g de F32, utilizándose una columna de destilación bajo reflujo total, aumentándose gradualmente la temperatura. Cuando se aumentó la presión de la columna hasta 22 kg/cm² G y la temperatura de la cabeza de la columna se aumentó hasta 40°C, el contenido del flujo en HF era de un 0,47% en peso. A una presión de 15 kg/cm² G (15,7 bares absolutos) y a una temperatura de 35°C en la cabeza de la columna, la corriente de flujo contenía, del mismo modo, un 0,47% en peso de HF.

En contra de estas enseñanzas, se ha encontrado ahora que, si el HF y el F32 forma perfectamente un azeótropo como la mayor parte de los hidrocarburos cloro fluorados o fluorados, este azeótropo HF-F32 se singulariza (véase la tabla II siguiente) por un contenido en HF que baja considerablemente cuando la presión aumenta y que se hace muy pequeña (menor que 3.000 ppm en peso), por debajo de 20 bares absolutos.

A partir de estos datos de la tabla II, se puede representar la presión Pa de la mezcla azeotrópica (expresada en bares absolutos) en función del contenido x en HF de esta mezcla (expresada en porcentaje en peso) por medio de la relación siguiente:

$$Pa = 17 - 22,9(x + 0,821)\ln(x + 0,608) + 56,6[\ln(x + 0,608)]^2$$

TABLA II

AZEÓTROPO HF-F32		
PRESIÓN (bares absolutos)	CONTENIDO EN HF (% en peso)	TEMPERATURA DE EBULLICIÓN (°C)
2,7	2,6	-27
6	2,2	-8,2
10	1	-7,2
20	0,3	33,1
31	0,1	51,8

Este comportamiento particular del azeótropo HF-F32 era completamente inesperado y puede aprovecharse, según la presente invención, para realizar separaciones industrialmente eficaces del HF y del F32, principalmente para recuperar el HF no transformado contenido en las mezclas procedentes de la fabricación del F32 por fluoración del cloruro de metileno por medio de HF y/o para obtener un F32 casi exento de HF.

Así pues, la invención tiene por objeto un procedimiento para la separación de fluoruro de hidrógeno (HF) y de difluórmetano (F32) de una mezcla gaseosa procedente de una reacción de producción de F32 por fluoración del cloruro de metileno con el HF en fase líquida, conteniendo dicha mezcla gaseosa F32, HF, HCl y otros productos diversos, por retrogradación o condensación fraccionada, bajo una presión mayor que 12 bares absolutos, en una o varias etapas, caracterizado porque comprende al menos una etapa que permite obtener un flujo, cuyos contenidos en HF y F32 corresponden sensiblemente a los de la composición azeotrópica, efectuándose la citada etapa en función del objetivo de separación buscado, bajo una presión elegida de tal forma que la presión parcial de la mezcla HF + F32 del citado flujo (Pa expresado en bares absolutos) y el contenido en HF de la citada mezcla (x en porcentaje en peso) estén relacionados por la relación:

$$Pa = 17 - 22,9(x + 0,821)\ln(x + 0,608) + 56,6[\ln(x + 0,608)]^2.$$

Igualmente, la invención tiene por objeto un procedimiento para la separación del fluoruro de hidrógeno (HF) y del difluórmetano (F32) de una mezcla gaseosa procedente de una reacción de producción de F32 por fluoración del cloruro de metileno con el HF en fase líquida, conteniendo dicha mezcla gaseosa F32, HF, HCl y otros productos diversos, por destilación bajo una presión mayor que 12 bares absolutos, en una o en varias etapas, caracterizado porque comprende, al menos, una etapa, que permite la obtención de un flujo, cuyos contenidos en HF y en F32 correspondan, sensiblemente, a los de la composición azeotrópica, efectuándose dicha etapa, en función del objetivo de separación buscado, bajo una presión elegida de tal manera, que la presión parcial de la mezcla HF + F32 de dicho flujo (Pa expresada en bares absolutos) y que el contenido en HF de dicha mezcla (x en porcentaje en peso) estén relacionados por la ecuación:

$$Pa = 17 - 22,9(x + 0,821)\ln(x + 0,608) + 56,6[\ln(x + 0,608)]^2.$$

Según un modo de realización, la separación se efectúa bajo una presión comprendida entre 16 y 50 bares absolutos.

El procedimiento, según la invención, se aplica a la separación de mezclas brutas de la fabricación del F32. Esta fabricación puede efectuarse según procedimientos conocidos en sí, que pueden ser:

- bien del tipo denominado fase líquida, generalmente catalizado de manera homogénea por clorofluoruros de antimonio,
- bien de tipo denominado en fase gaseosa, generalmente catalizado de manera heterogénea con un catalizador sólido a base de diversos metales, por ejemplo bromo.

La mezcla de separación según la invención puede comprender por lo tanto, además del HF y del F32, proporciones variables de otros productos o impurezas tales como, por ejemplo, del ácido clorhídrico, del clorofluórmetano (F31), del clorodifluórmetano (F22), del trifluórmetano (F23), del cloro.... La mezcla a tratar puede estar disponible a diversas presiones, y ser gaseosa o líquida, y contener proporciones variables de HF y de F32.

ES 2 110 293 T5

El procedimiento según la invención puede ser realizado según numerosas variantes, principalmente las que corresponden a los esquemas de las figuras 1 a 2 adjuntas. La elección por el fabricante de una u otra variante dependerá de la naturaleza de la mezcla a tratar y del objetivo buscado (recuperación de la parte esencial del HF no transformado y/o obtención de un F32 casi exento de HF).

Un modo de realización, esquematizado en la figura 1, se refiere mas particularmente a la fabricación del F32 por reacción del cloruro de metileno con el HF en fase líquida en una instalación clásica que comprende un reactor alimentado con HF y con CH_2Cl_2 fresco por los conductos 11 y 12 y un dispositivo de retrogradación. Los productos de reacción que salen del reactor en forma gaseosa y que comprenden HCl, F32, HF y diversas impurezas, se introducen por el conducto 13 en una columna de retrogradación coronada por un condensador. El HCl, el F32 y una parte del HF no transformado salen en forma gaseosa por la cabeza de la columna mientras que la parte esencial de los productos orgánicos más pesados y el resto del HF no transformado son retrogradados al reactor por el conducto 14.

En el modo de realización según la figura 1, el objeto de la separación entre el HF y el F32 efectuada en el dispositivo de retrogradación consiste en minimizar el arrastre del HF que acompaña al F32 producido y reciclar un máximo del HF directamente al reactor. Para alcanzar el objetivo considerado en esta separación, la realización del procedimiento según la invención consiste en conducir la retrogradación a una presión mayor que 12 bares absolutos, preferentemente comprendida entre 16 y 50 bares absolutos.

A pesar de la presencia del HCl, el contenido máximo en HF de la mezcla HF-F32-HCl que abandona el sistema de reacción por el conducto 15 aguas abajo del condensador, corresponde sensiblemente al contenido en HF del azeótropo HF-F32 bajo la presión parcial de la mezcla HF-F32, siendo esta presión parcial igual a la diferencia entre la presión total y la presión parcial HCl. Como el contenido en HF del azeótropo disminuye en gran medida cuando la presión aumenta, el contenido máximo en HF de la mezcla HF-F32-HCl que abandona el sistema de reacción disminuye en gran medida cuando se aumenta la presión total a la que se conduce la retrogradación. De este modo, operándose a una presión mayor que 12 bares absolutos, el contenido en HF del flujo que sale del sistema de reacción por el conducto 15 es como máximo del 2,5% en peso, lo que corresponde ampliamente al objetivo de retrogradar el reactor la parte esencial del HF no transformado.

Además, otro modo de realización del procedimiento según la invención ha sido esquematizado en la figura 2 y se refiere más particularmente a la fabricación del F32 por reacción del cloruro de metileno con el HF en fase gaseosa. A la salida del reactor alimentado con HF y CH_2Cl_2 fresco por los conductos 11 y 12, se obtiene una mezcla gaseosa de F32, HCl, HF, F31 y CH_2Cl_2 que se introduce por el conducto 13 en una columna de destilación clásica para obtener, por una parte, en la cabeza un flujo 15 constituido esencialmente por el HCl y el F32 y, por otra parte, en el pie un flujo constituido esencialmente por HF y por productos orgánicos subfluorados (F31, CH_2Cl_2) que se recicla al reactor por el conducto 14.

En este tipo de fabricación, el objetivo de la separación entre el HF y el F32 efectuada en la columna de destilación consiste en minimizar el contenido en HF del flujo 15 con el fin de reciclar a la reacción la parte esencial del HF no transformado. Para alcanzar este objetivo, la realización del procedimiento según la invención consiste en conducir la destilación a una presión mayor que 12 bares absolutos, preferentemente comprendida entre 16 y 50 bares.

Como en el caso de la fabricación en fase líquida, el contenido máximo en HF del flujo 15 que abandona el sistema de reacción corresponde sensiblemente al contenido en HF del azeótropo HF-F32 bajo la presión parcial de la mezcla HF-F32 y disminuye en gran medida con el aumento de la presión de operación.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla. Los porcentajes indicados están expresados en peso.

Ejemplo 1

Las características del azeótropo HF-F32 indicadas en la tabla II anterior han sido determinadas mediante la medida de la composición de la fase gaseosa de diferentes mezclas de HF y de F32 tras su puesta en equilibrio a diferentes presiones.

La puesta en equilibrio se realiza en un recipiente de inox de 102 ml, equipado con un tubo buzo y con una salida de fase gaseosa. La mezcla HF-F32 estudiada se ha preparado por pesada introduciéndose separadamente el HF y el F32. En el recipiente previamente colocado en un baño termostatado a -20°C y sometido a vacío, se introduce en primer lugar el HF, a continuación se pesa el recipiente y se repite la operación para la introducción del F32, representando el volumen total del líquido en el recipiente 80 ml. Tras llenado, el recipiente se cierra, a continuación se vuelve a colocar en el baño termostatado y se lleva a la presión estudiada. La medida de la temperatura y el análisis de la mezcla se efectúan 12 horas después de la estabilización de la presión y de la temperatura.

El análisis se ha realizado por cromatografía gaseosa sobre una muestra de la fase gaseosa de la mezcla en equilibrio, efectuándose cada análisis tres veces antes de llevar la mezcla a la presión mayor o de recargar los productos.

La tabla siguiente muestra la serie de medidas efectuadas. Para cada presión se dispone de varias medidas que encuadran y que por lo tanto permiten determinar el azeótropo.

ES 2 110 293 T5

PRESIÓN (bares absolutos)	TEMPERATURA (°C)	Contenido en F32 (% en peso)	
		fase líquida	fase vapor
2,7 azeótropo	-26,8	97,10	97,55
	-27,1	98,05	97,60
	-27,2	99,47	98,61
	-27,3	99,88	99,73
	-27	97,40	97,40
6 azeótropos	23,3	20,71	89,63
	2,7	49,24	96,01
	-3,2	79,33	97,21
	-6,7	91,27	97,70
	-8,2	97,86	97,86
	-8,6	99,02	98,58
	-8,8	99,38	99,10
	-8,2	97,80	97,80
10 azeótropos	45,5	20,71	90,13
	20,2	49,24	96,82
	12,6	79,33	97,69
	9,8	91,27	98,28
	9,1	97,86	98,72
	7,2	99,02	98,98
	7,4	99,38	99,26
	7,2	99,00	99,00
20 azeótropos	76,6	20,71	90,75
	53,4	49,24	97,27
	43,8	79,33	98,47
	35,6	91,27	99,13
	34,5	97,86	99,65
	33,5	99,02	99,66
	33,2	99,38	99,68

ES 2 110 293 T5

PRESIÓN (bares absolutos)	TEMPERATURA (°C)	Contenido en F32 (% en peso)	
		fase líquida	fase vapor
	33,1	99,70	99,70
31 azeótropos	52,2	98,05	99,73
	52	99,47	99,76
	51,9	99,87	99,89
	51,8	99,90	99,90

Ejemplo 2

Se opera bajo 20 bares absolutos de acuerdo con el esquema de la figura 1. La columna de retrogradación comprende 6 platos teóricos.

La tabla siguiente resume las condiciones de operación y los resultados obtenidos.

	ALIMENTACIÓN 11	ALIMENTACIÓN 12	SALIDA 15
% CH ₂ Cl ₂	100	0	0
% HF	0	100	0.8
% F32	0	0	41.3
% HCl	0	0	57.9
Presión (bares absolutos)	20	20	20
Temperatura (°C)	20	20	-5

El grado de transformación global del HF en este sistema de reacción es del 97,5%.

Ejemplo 3

Se efectúa en el dispositivo según el esquema de la figura 2, la fluoración del cloruro de metileno en fase gaseosa bajo 20 bares absolutos. El reactor se alimenta en continuo con los reactivos frescos (HF y F32) y por el reciclado del flujo 14 que procede del pie de la columna de destilación que comprende 13 platos teóricos.

La tabla siguiente resume las condiciones de operación y los resultados obtenidos.

ES 2 110 293 T5

	ALIMENTACIÓN 11	ALIMENTACIÓN 12	FLUJO 13	FLUJO 14 (reciclado)	SALIDA 15
% CH ₂ Cl ₂	100	0	15,3	28,4	0
% HF	0	100	29,1	53,2	0,8
% F31	0	0	9,9	18,4	0
% F32	0	0	19	0	41,3
% HCl	0	0	26,7	0	57,9
Presión (bares absolutos)	20	20	20	20	20
Temperatura (°C)	20	20	50	90	-5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de fluoruro de hidrógeno (HF) y del difluórmetano (F32) de una mezcla gaseosa, procedente de una reacción de producción de F32 por fluoración del cloruro de metileno con HF en fase líquida, conteniendo dicha mezcla gaseosa F32, HF, HCl y otros productos diversos, por retrogradación o condensación fraccionada, bajo una presión mayor que 12 bares absolutos, en una o varias etapas, **caracterizado** porque comprende al menos una etapa que permite obtener un flujo, cuyos contenidos en HF y F32 corresponden sensiblemente a los de la composición azeotrópica, efectuándose la citada etapa en función del objetivo de separación buscado, bajo una presión elegida de tal forma, que la presión parcial de la mezcla HF + F32 del citado flujo (Pa expresado en bares absolutos) y el contenido en HF de la citada mezcla (x en porcentaje en peso) estén relacionados por la ecuación:

$$Pa = 17 - 22,9(x + 0,821)\ln(x + 0,608) + 56,6[\ln(x + 0,608)]^2.$$

2. Procedimiento para la separación de fluoruro de hidrógeno (HF) y del difluórmetano (F32) de una mezcla gaseosa, procedente de una reacción de producción de F32 por fluoración del cloruro de metileno con HF en fase líquida, conteniendo dicha mezcla gaseosa F32, HF, HCl y otros productos diversos, por destilación, bajo una presión mayor que 12 bares absolutos, en una o varias etapas, **caracterizado** porque comprende, al menos, una etapa que permite obtener un flujo, cuyos contenidos en HF y F32 corresponden sensiblemente a los de la composición azeotrópica, efectuándose la citada etapa en función del objetivo de separación buscado, bajo una presión elegida de tal forma que la presión parcial de la mezcla HF + F32 del citado flujo (Pa expresado en bares absolutos) y el contenido en HF de la citada mezcla (x en porcentaje en peso) estén relacionados por la ecuación:

$$Pa = 17 - 22,9(x + 0,821)\ln(x + 0,608) + 56,6[\ln(x + 0,608)]^2.$$

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la separación se efectúa bajo una presión comprendida entre 16 y 50 bares absolutos.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la segunda destilación se efectúa bajo una presión menor que 10 bares absolutos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, para la separación de una mezcla gaseosa, procedente de una reacción de producción de F32, por fluoración del cloruro de metileno con HF en fase líquida, **caracterizado** porque la citada mezcla gaseosa, que contiene F32, HF, HCl y otros productos diversos, se somete a una operación de retrogradación o de condensación fraccionada bajo una presión mayor que 12 bares absolutos.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, para la separación de una mezcla gaseosa, procedente de una reacción de producción de F32, por fluoración del cloruro de metileno con HF en fase gaseosa, **caracterizado** porque la citada mezcla gaseosa, que contiene F32, HF, HCl y otros productos diversos, se somete a una destilación bajo una presión mayor que 12 bares absolutos.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, en el que la separación se efectúa bajo una presión comprendida entre 16 y 50 bares absolutos.

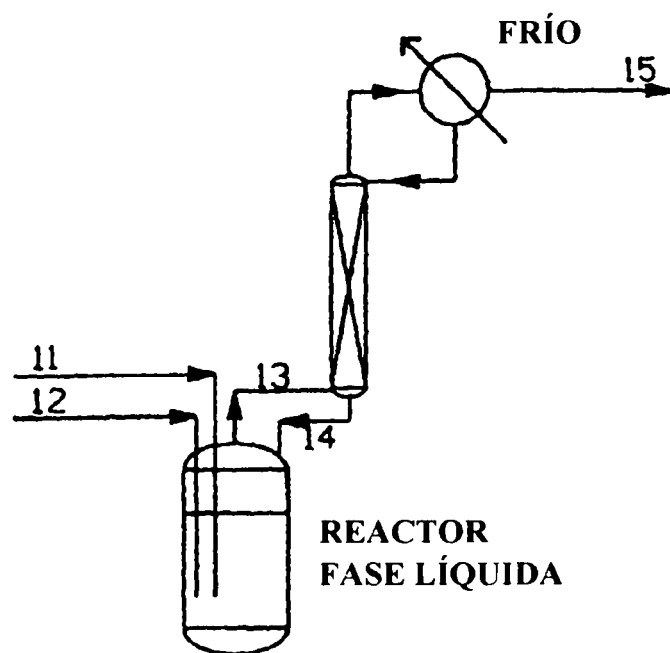


FIGURA 1

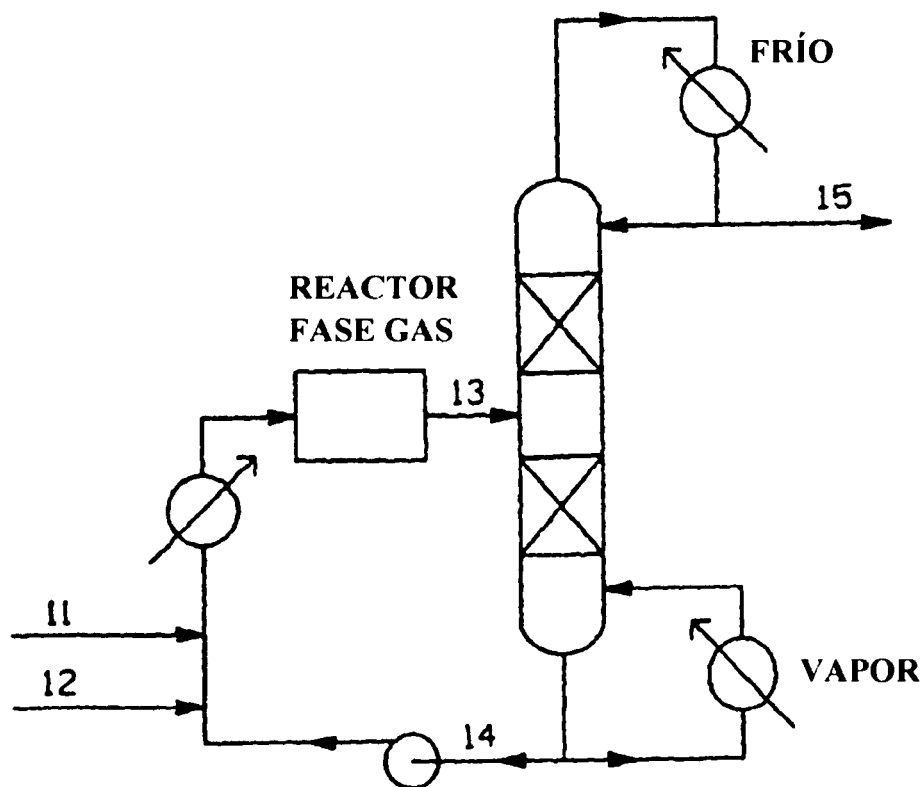


FIGURA 2