



405293

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 647-Sp

Memoria Descriptiva

sobre:

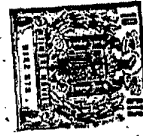
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FLUORURO DE
HIDROGENO Y SULFATOS METALICOS

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Int. Cl. C 01 B

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fluoruro de hidrógeno y sulfatos de metales por reacción de fluoruros de metales, especialmente fluoruro de calcio, con ácido sulfúrico en exceso.

5.



El fluoruro de hidrógeno se obtiene a escala industrial mediante reacción de ácido sulfúrico con espato-fluor (fluorita) en un reactor calentado desde el exterior, por ejemplo, en un horno tubular giratorio o en una retorta fija provista de un dispositivo de agitación. Para ello se mezcla el fluoruro, por ejemplo, primeramente en un dispositivo mezclador, a temperatura ambiente o a temperatura más elevada, con ácido sulfúrico concentrado en una proporción aproximadamente estequiométrica. Por la reacción parcial del fluoruro con el ácido sulfúrico, que aquí se presenta, se espesa la mezcla rápidamente a una consistencia pastosa. Este producto se introduce entonces en un recipiente de reacción adecuado donde se completa la reacción a temperatura hasta 250°C.

En este procedimiento se presentan, sin embargo, con siderables dificultades. En primer lugar no es fácil mezclar homogéneamente espato-fluor y ácido sulfúrico en una proporción equimolar, razón por lo que la reacción se mantiene incompleta y se reduce el rendimiento. El producto de reacción previo en forma de pasta tiene, además, la tendencia a aglutinarse sobre las paredes calientes del horno de reacción, lo que conduce a atascamientos. Esto empeora considerablemente la transición - térmica y la reacción endotérmica se desarrolla con más lentitud. Además, todo el proceso se puede regular solo con mucha dificultad, ya que el desarrollo de la reacción entre los materiales sólidos en el reactor, solo se puede seguir en forma mensurable con muchas dificultades. Esto conduce frecuentemente a malos rendimientos, al sobrecalentamiento de los hornos de reacción y con ello a un rápido desgaste de los grupos. Por la desigual conducción de la reacción se obtiene como producto secundario un anhídrito de diferente calidad que no es adecuado



para muchas aplicaciones.

5. También se conoce el realizar la reacción de es-
pato-fluor y ácido sulfúrico en presencia de un diluyente
orgánico, tal como, por ejemplo, triclorobenceno (véase la
patente US 2 846 290). Si bien así se vencen las dificulta-
des al mezclar los participantes en la reacción, sin embar-
go, el empleo del disolvente orgánico trae consigo conside-
rables desventajas. El sulfato de calcio, que se forma du-
rante la reacción, se obtiene en una forma extremadamente
10. fina presentándose así dificultades casi insuperables para
la separación del precipitado. Este retiene, además, una gran
cantidad de disolvente, debiéndose contar por lo tanto con
considerables pérdidas en disolvente. Además, el sulfato de
calcio que se forma solo se puede aprovechar después de una
15. elaboración correspondiente.

El objeto de la presente invención es, por lo tan-
to, un procedimiento sencillo, eficaz para la reacción de
fluoruros de metales con ácido sulfúrico para la obtención
de sulfatos de metales en forma fácilmente recuperable y fí-
sicamente utilizable.
20.

Estos y otros objetos y ventajas se logran según
la presente invención, según la cual un fluoruro de metal se
hace reaccionar con ácido sulfúrico en una suspensión acuosa
a una temperatura elevada hasta unos 350°C. La reacción se
25. efectúa por etapas, empleándose en la primera etapa ácido
sulfúrico en una concentración de un 20 a 100 % presente en
un exceso de 0,2 a 10 veces, esto es, 1,2 a 11 veces la can-
tidad estequiométrica y a una temperatura elevada hasta unos
300°C; El fluoruro de hidrógeno formado se separa y la masa
30. de reacción se pasa a una segunda etapa en la que la fase

405 293



líquida se separa de los sólidos y el líquido se recicla a la primera etapa. El residuo sólido se pasa preferentemente a una tercera etapa donde se sigue calentando a una temperatura de unos 50 a 350°C para completar la reacción.

5. Sorprendentemente se ha comprobado que de esta manera se evitan ampliamente las desventajas arriba mencionadas. Mediante la adición de ácido sulfúrico en exceso se logra que los componentes de reacción reaccionen entre sí en forma llana y rápida.

10. Otra ventaja del procedimiento según la presente invención es que, mediante correspondiente selección de las condiciones de reacción, especialmente de la temperatura de reacción y el contenido de agua del ácido sulfúrico, se puede influenciar la forma en que cristaliza el sulfato de metal que se forma. Estos sulfatos de metal se obtienen en el

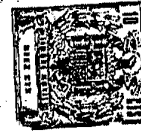
15. procedimiento según la presente invención en una forma muy pura, de manera que se pueden aprovechar en forma económica. Así, por ejemplo, en el caso de emplear fluoruro de calcio como fluoruro de partida, se puede, mediante selección de

20. las condiciones de reacción, obtener el anhídrito, el dihidrato o el semihidrato del sulfato de calcio. En el diagrama adjunto - figura 1 - se pueden apreciar las condiciones de reacción para la formación de las diferentes modificaciones del sulfato de calcio.

25. En este diagrama se describe la formación de varias formas de sulfato de calcio en ácido sulfúrico de varias concentraciones y a varias temperaturas.

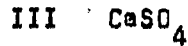
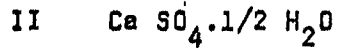
La línea de trazo lleno es la curva del punto de ebullición.

30. En la ordenada se indica la temperatura en °C; en



405293

la ordenada el ácido sulfúrico en % de concentración.



5. En una ventajosa forma de ejecución del procedimiento de la presente invención es posible, además, realizar la primera etapa del procedimiento en dos o más etapas parciales unas diferencias de concentración y/o también diferencias de temperatura. De esta manera resulta posible obtener un precipitado de sulfato de gránulos bastos que, en la segunda etapa del procedimiento, se pueden separar con facilidad y con solo una reducida cantidad de fase líquida adherida.

10. El procedimiento según la presente invención se puede realizar con productos de partida que contengan fluoruros arbitrarios. Normalmente se emplean fluoruros de metal de origen natural, preferentemente espato-fluor (fluoruro de calcio), que se elabora en forma conocida, por ejemplo, por flotación. El procedimiento de la presente invención se puede emplear sin embargo igual de bien con otros fluoruros, tal como por ejemplo, fluoruro de calcio precipitado o fluoruros complejos, tal como, por ejemplo, silicofluoruros de sodio.

15. Las sustancias de partida, los fluoruros en bruto, deberán ser de granulometría lo más fina posible para que la reacción se desarrolle con más rapidez y las instalaciones puedan dar buenos rendimientos. Por lo general se emplean fluoruros con una granulometría de 40 a 300 micras, preferentemente inferior a unos 200 micras.

20. Las sustancias de partida se alimentan, en una



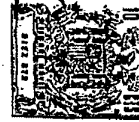
405293

- forma de ejecución sencilla del procedimiento según la presente invención, junto con el ácido sulfúrico que se encuentra en circuito, a un recipiente de reacción donde se mezcla íntimamente. En este depósito se realiza la reacción del fluoruro de metal con el ácido sulfúrico en forma total o parcial. Las condiciones de reacción se gradúan de manera que todo el fluoruro de hidrógeno se forme en la primera etapa en forma de vapor. El vapor que contiene HF, que sale del recipiente de reacción, contiene una cantidad de H_2O que depende de la concentración de ácido empleada, así como reducidas cantidades de ácido sulfúrico, pero esta sin embargo libre de polvo. En un separador dispuesto a continuación se obtiene fluoruro de hidrógeno anhidro, mientras el ácido sulfúrico empleado para el lavado recoge el agua. El fluoruro de hidrógeno anhidro se extrae y se puede seguir elaborando en forma conocida. Sin embargo también es posible extraer el vapor que contiene HF, en caso dado después de un tratamiento correspondiente, fuera del proceso y mediante condensación y destilación elaborarle a HF anhidro y HF acuoso.
- En lugar de un solo recipiente de reacción, se pueden emplear, como ya se ha mencionado anteriormente, una cascada de recipientes de reacción, pudiéndose mantener entre los distintos recipientes diferencias de temperatura y/o de concentración. De la mezcla de reacción se retira finalmente en todo lo posible el precipitado de sulfato de metal formado, con ayuda de un dispositivo adecuado, por ejemplo, un sistema de aparatos filtradores o de una centrifugadora, se lava en caso dado con agua ó ácido sulfúrico diluido y se extrae. La fase sólida se puede someter, según el grado de transformación, a un ulterior tratamiento térmico, para completar la reacción.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



La reacción de la tercera etapa de reacción se puede realizar en principio en toda clase de reactores que sean adecuados para la separación de líquidos evaporables de un material sólido. Este tratamiento ulterior se puede efectuar en la forma usual en un horno tubular giratorio o en un horno de tambor del cual se extrae entonces el sulfato en forma seca y el fluoruro que queda se volatiliza y se extrae. También entran en consideración para la primera etapa los reactores de lecho fluidificado, dispositivos amasadores o también tubuladores, tal y como se mencionan por ejemplo en "Chemie, Anlagen und Verfahrenstechnik" (1971), página 44 o dispositivos similares. La fase líquida contenida en la segunda etapa, que principalmente se compone de agua, ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno, y que puede contener más o menos sulfato de metal sólido, así como aditivos activos, se recicla a la primera etapa, opcionalmente después de haber retirado el fluoruro de hidrógeno.

En una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención se pueden calentar previamente las sustancias de partida en forma arbitraria. Aquí se puede calentar el ácido sulfúrico a temperaturas desde unos 50°C hasta unos 300°C y el fluoruro de metal hasta unos 800°C. Dispositivos adecuados para este calentamiento previo se describen, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente alemana 1 442 766 y 1 422 782. El calentamiento previo tiene - además de una alimentación de energía - la ventaja de que se pueden eliminar los perturbadores agentes de flotación que dificultan la reacción de espato-fluor con el ácido sulfúrico y reducen la calidad de los sulfatos de metal, por ejemplo, del anhídrito. Los fluoruros de metal se calientan,



según sus impurezas, hasta que se hayan retirado todos los productos que se forman en la descomposición de los agentes de flotación, o los agentes mismos, por ejemplo, los ácidos grasos saturados e insaturados. De esta manera se eliminan también el azufre sulfídico contenido en las materias primas, por ejemplo, en el espato-fluor en bruto. Para lograr una destrucción de estas sustancias orgánicas e inorgánicas, se necesitan, por lo general, temperaturas superiores a unos 400°C. Si el calentamiento previo se efectúa, sin embargo, a temperaturas superiores a 800°C se corre el peligro de que presenten aglomeraciones indeseadas.

Se ha demostrado que, al emplear espato-fluor, la velocidad de reacción será mayor contra más concentrado esté el ácido sulfúrico en la solución de reacción. También para lograr una concentración de fluoruro de hidrógeno lo más alta posible en la fase gaseosa es deseable una alta concentración de ácido sulfúrico. En igual medida disminuye sin embargo la granulometría del precipitado de sulfato que se forma y con ello su filtrabilidad. Las condiciones de reacción se deben por lo tanto ajustar entre sí para lograr un resultado óptimo. Preferentemente se trabaja con concentraciones de ácido sulfúrico de aproximadamente un 50 a 85 % y un exceso de un 100 a 300 % así como a temperaturas de unos 80 a 100°C en la primera etapa. La filtrabilidad de los precipitados y sus demás propiedades se pueden influenciar además mediante medidas adicionales. Esto se puede lograr por una parte, por ejemplo, reciclando una parte del sulfato de metal con cristales de inyección de nuevo al recipiente de reacción. Otra posibilidad de obtener precipitados de buena filtrabilidad que cristalizan en una forma particular se logra mediante la adición



405293

de influenciadores inorgánicos o bien orgánicos de los cristales. Para ello son adecuados, entre otros, los sulfatos de metal, tal como, por ejemplo, $Al_2(SO_4)_3$. Estas sustancias se emplean preferentemente en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, referido a la fase líquida.

5.

En otra forma de realización se puede proceder en la primera etapa también formando previamente un precipitado de anhídrido de gránulos bastos, de buena filtrabilidad, a una temperatura más baja y/o en un ácido sulfúrico de bajo porcentaje (unos 40 a 60 %) mediante una reacción parcial.

10.

Si la mezcla de material sólido formado, que en este caso especial se compone de CaF_2 y $CaSO_4$ se deja terminar de reaccionar en una segunda etapa, en caso dado después de la separación de la fase líquida, a temperatura más elevada y/o en un ácido sulfúrico de mayor concentración (por ejemplo, al 75 a 95 % en peso), entonces se obtiene, con una reacción más rápida, un precipitado de grano más basto, de buena filtrabilidad, y un ácido fluorhídrico como mínimo el 90 % en fase gaseosa.

15.

20.

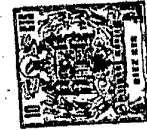
La separación por destilación del fluoruro de hidrógeno se puede acelerar mediante aplicación de depresión en el recipiente de reacción o desplazándolo hacia temperaturas más bajas. Sin embargo, también es posible aumentar por sobrepresión el contenido en fluoruro de hidrógeno en la solución y con ello influenciar la velocidad de reacción. Esta invención se refiere, por lo tanto, también a procedimientos que se caracterizan porque toda la instalación o partes de ella se trabajan con sobrepresión o depresión.

25.

30.

En ulterior forma de realización del procedimiento de la presente invención se puede realizar la reacción empleando un exceso de ácido sulfúrico, en una o varias etapas,

405293



- solo hasta una reacción parcial, preferentemente hasta un 80 a 90 %. A continuación a una separación basta, por ejemplo, a través de filtros o una centrifugadora, se introduce el producto de reacción aún húmedo en un reactor, por ejemplo,
5. en un reactor de lecho fluidificado en el que simultáneamente se realiza la ulterior reacción del fluoro de metal no reaccionado totalmente con el ácido sulfúrico y el secado del sulfato de metal. La temperatura de reacción se selecciona aquí de manera que, bajo las condiciones de presión empleadas - se
10. pueden graduar presiones de 0,1 a 1,0 atmósferas - se realice una evaporación total del ácido sulfúrico en exceso. El margen de temperatura puede oscilar aquí entre 50°C y 350°C.

- Los gases de reacción de la etapa de reacción ulterior reunidos y también los de las etapas anteriores, se lavan con H_2SO_4 concentrado y se enfría. El condensado que se
15. alimenta a la primera etapa bajo recuperación simultánea de una cantidad considerable de calor que se empleó en la reacción ulterior y en el secado.

- Por otra parte, en lugar de ácido sulfúrico se puede emplear también SO_3 - en dependencia de la cantidad de agua que se forma y se alimenta y la concentración de H_2SO_4 deseada. De esta manera no solo se compensa el balance del agua del procedimiento, sino que también se alimenta una considerable
20. cantidad de calor debido a la reacción de SO_3 con el medio de reacción acuoso.
- 25.

- En una ulterior forma de realización preferentemente del procedimiento según la presente invención, se pueden adicionar, por ejemplo, junto con los fluoruros o también en cualquier otro lugar del procedimiento, aditivos que con H_2SO_4
30. o bien SO_3 reaccionen en forma fuertemente exotérmica bajo

405293



formación de sustancias que sean inertes con relación a los productos de reacción que se forman. Inerte significa aquí que no influyen desventajosamente las propiedades del sulfato de metal que se forma, ni impurifican el ácido fluorhídrico.

5.

La adición de los productos que en su reacción con ácido sulfúrico o bien SO_3 suministran calor aporta considerables ventajas. La reacción



10.

es bajo condiciones standard exotérmica con 15,3 Kcal/mol.

Además, para expulsar el ácido fluorhídrico fuera de la mezcla de reacción se ha de mantener una temperatura mínima de unos 100°C. La cantidad de calor, es caso dado necesaria para el procedimiento, se aporta en la práctica a la mezcla de reacción

15.

mediante un calentamiento indirecto. La transición térmica a la mezcla de reacción es aquí relativamente mala. Como sin embargo el rendimiento volumen/tiempo de un reactor de ácido fluorhídrico, es decir, el paso de mezcla de reacción, depende del tiempo en el cual se puede alimentar a la mezcla la energía necesaria, se deben emplear unas temperaturas exteriores relativamente altas.

20.

Según la cantidad de calor a alimentar al sistema desde el exterior se puede reducir según la cantidad de los productos adicionales y del calor cedido por cada uno de estos productos. Esto tiene como consecuencia que el calor externo que se ha de aportar al sistema puede ser reducido.

25.

Se pueden agregar óxidos de metal alcalino o alcalino-térreo, por ejemplo, NaOH, hidróxido de calcio y similares. El óxido de calcio es el aditivo preferente.

30.

La cantidad de los productos de reacción exotérmica

405293



con el ácido sulfúrico o bien SO_3 a adicionar en proporción con el fluoruro de metal puede variar entre amplios límites. Son posibles aditivos hasta aproximadamente 20 moles %. Con óxido de calcio se pueden emplear por ejemplo, ventajosamente cantidades de unos 2 a 15 moles %, preferentemente de unos 8 - 10 moles %, referido al contenido de fluoruro de calcio del espato-fluor. Preferentemente se adicionan en la etapa de reacción ulterior productos que influyeran favorablemente el comportamiento de fraguado del anhidrito resultante, tal como, por ejemplo, compuestos de potasio, tales como KHSO_4 , K_2SO_4 y/o sales férricas tales como, por ejemplo, FeSO_4 .

La invención se describe con más detalle con referencia a los dibujos acompañantes donde la figura 1 es un diagrama de la relación entre la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura mostrando el estado de hidratación del sulfato de calcio resultante de la reacción de espato-fluor con ácido sulfúrico; la figura 2 es el diagrama de flujos de un procedimiento para la realización de la invención; y la figura 3 es el diagrama de flujos de un proceso alternativo.

Con referencia a la figura 2, en un reactor 1), que puede estar desarrollado tanto en una como en varias etapas, se hace reaccionar el fluoruro de metal con H_2SO_4 . La alimentación de los fluoruros de metal se efectúa a través de la tubería 2) y la de H_2SO_4 a través de la tubería 3). Según la forma de llevar la reacción llega el producto de reacción total o parcialmente reaccionado a un separador 4) donde se realiza, en caso dado en forma incompleta una separación en una fase líquida y en una fase sólida. La fase líquida se recicla



por 6) de nuevo hacia el reactor, mientras los productos sólidos se alimentan al reactor ulterior 5). Esta dada sin embargo la posibilidad de alimentar la fase sólida en su totalidad ó parcialmente al lavador 15) y recoger entonces el producto sólido lavado a través de 16).

En el producto sólido alimentado al reactor ulterior 5) se realiza la ulterior reacción a temperatura más elevada. En caso dado se introducen los aditivos a través de la tubería de alimentación 17). Los productos HF, H_2SO_4 gaseosos y el vapor de agua que se liberan durante la reacción ulterior se evacúan a través de 8), se reúnen con el HF que sale en 11) del reactor 1) y se alimenta al lavador de H_2SO_4 10). El HF sale después por 12) y se alimenta a la purificación y condensación, mientras el H_2SO_4 sale por 13) y toma de nuevo parte en la reacción en el reactor 1). Los productos gaseosos que salen por 8) de la reacción ulterior se pueden también reciclar en parte y entran entonces por 9) de nuevo al reactor ulterior. Por 7) se efectúa la extracción de los sulfatos de metal sólidos.

En una ulterior forma de ejecución del procedimiento según la figura 3 se hace reaccionar el fluoruro de calcio 116) primeramente en una etapa previa, en un primer reactor 101), a temperaturas de unos 40 a 60°C con ácido sulfúrico hasta aproximadamente un 30 %. La suspensión obtenida se alimenta a un segundo reactor 102) donde a temperaturas de unos 80 a 100°C y una concentración de ácido sulfúrico de unos 55 a 85 % se realiza una transformación lo más amplia posible. Los vapores conteniendo HF que salen de los reactores 101) y 102) se alimentan a través de tuberías 107) y 108) así como una tubería colectora 111) al lavador de H_2SO_4 105). El fluoruro de hidrógeno, que sale, 117) se elabora por purificación y condensación. La suspensión



5. contenida en el reactor 102) con producto de partida amplia-
mente reaccionado se separa en la segunda etapa en el sepa-
rador 103) en fase sólida y en fase líquida. La fase líqui-
da se conduce a través de la tubería 114) de nuevo a la pri-
mera etapa, mientras el producto sólido se somete a tempera-
turas de 200 a 300°C a una reacción ulterior en 104). Con
una reacción cunitativa se obtiene en esta etapa del prode-
dimiento un CaSO_4 seco 118), en forma de anhídrito, así como
un gas de reacción conteniendo HF. Este gas se alimenta a
10. través de 110), así como también el gas que sale de etapa de
separación, a través de 109) al lavado de HF. En la tercera
etapa se puede conducir también una parte del gas de reacción
en circuito a través de la tubería 115). El ácido sulfúrico
119) necesario se alimenta al sistema a través del lavador
15. 105) a través de la tubería 112). En el depósito de almace-
namiento 106) se efectúa una elaboración con SO_3 120), el
ácido concentrado caliente llega a través de 113) al reactor
102). El SO_3 se puede alimentar también directamente al reac-
tor 102).

20. La presente invención se explica con más detalle
mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

25. En un recipiente de agitación resistente a la co-
rosión, de 2,5 l de capacidad que está provisto de una co-
lumna de destilación, tubo vertical y termómetro se presentan
1000 g de una solución de un 85 % en peso de H_2SO_4 (8,7 mo-
les), 5 % en pero de HF y el resto agua. A una temperatura
de 100 °C se introducen bajo agitación 200 g (2,56 moles) de
espatofluor finamente molido (76 % 0,09 mm.). La tem-
30. peratura se aumenta lentamente a 140°C. Los vapores de fluo-

405293



- ruro de hidrógeno, que contienen algo de agua, se alimentan a la columna de destilación de cuyo pie se extrae fluoruro de hidrógeno puro. El reciclado de la columna, que se compone de ácido fluorhídrico azeotrópico, se recicla al recipiente de reacción. Después de 40 minutos asciende el rendimiento de transformación a un 97 %. El lodo de anhídrito se impulsa a través del tubo vertical hacia una centrifugadora de filtración y, en estado caliente, se separa del ácido sulfúrico. La solución de reacción retorna al recipiente de reacción. Se obtienen 560 g de lodo de anhídrito con un contenido de ácido sulfúrico de un 3) % en peso, que en una centrífuga se lava en porciones con 180 g de agua caliente. La reacción química implica un consumo de H_2SO_4 que se compensa introduciendo SO_3 en el H_2SO_4 diluido que se usa después del proceso de lavado. Después de evaporación correspondiente se retorna un H_2SO_4 concentrado al depósito de reacción.

Ejemplo 2

- En un recipiente de reacción como en el ejemplo 1 se presentan 1000 g de una solución de 60 % en peso de ácido sulfúrico (6,12 moles), 3 % en peso de HF. A una temperatura de 120°C se introducen 250 g de espato-fluor finamente molido (3,2 moles). La reacción se desarrolla inicialmente con fuerza bajo espumación de la solución. Después de 45 minutos asciende la transformación por reacción a un 96 %. El lodo de anhídrito, de gránulos bastos, se separa en un filtro de presión resistente a la corrosión de la solución de reacción. Los vapores de fluoruro de hidrógeno con un contenido de un 42 % en peso de HF se condensan en un refrigerador resistente a la corrosión.

405293



Ejemplo 3

5. En un recipiente agitador de 2,5 litros de capacidad, como en el ejemplo 1 y 2, se mezclan 2000 g de ácido sulfúrico al 30 % en peso (6,12 moles) a 50°C con 40 g de espato-fluor finamente molturado (0,51 moles). Después de 70 minutos asciende la transformación por reacción a un 95 %. El sulfato de calcio se precipita en forma de un dihidrato de sulfato de calcio en forma de agujas que se pueden, con mucha facilidad, separar por filtración. De la solución de reacción se obtiene destilativamente en ácido fluorhídrico.

10.

Ejemplo 4

15. En un aparato agitador, como en los ejemplos 1 a 3, se mezclan 1500 g de ácido sulfúrico al 30 % (4,6 moles) a 105°C, con 80 g (1,0 moles) de espato-fluor finamente molturado. En el plazo de 60 minutos han reaccionado un 97 % del espato-fluor. Los vapores que contienen fluoruro de hidrógeno se extraen y se fracciona en forma en sí conocida. El semihidrato de calcio formado por la reacción se separa por filtración, se lava con agua hirviendo y se seca.

20. Ejemplo 5

25. En un recipiente agitador, como en los ejemplos 1 a 4, se presentan 1000 g de una solución de un 50 % en peso (5,1 moles) de H_2SO_4 , 3 % en peso de HF y 47 % en peso de H_2O . A una temperatura de reacción de 120°C se introducen 100 g de espato-fluor (1,28 moles) finamente molturado. Después de tres minutos se separa por filtración la materia sólida. La transformación por reacción asciende hasta entonces a un 27%. Este producto de reacción previa, que aún contiene un 22 % en peso de ácido sulfúrico diluido, se hace reaccionar en un

30. segundo reactor de igual clase con 1000 g de una solución de



405293

- un 85 % en peso (8,7 moles) de H_2SO_4 , 5 % en peso de HF a 130°C. La reacción se desarrolla inicialmente con fuerza. Después de 30 minutos ha terminado la reacción en un 98 %. El anhídrido se obtiene aquí en una granulometría basta y se puede filtrar fácilmente en estado caliente. Los vapores de fluoruro de hidrógeno que salen del segundo recipiente de reacción son de un 90 %. Se condensan parcialmente en la columna rectificadora refluendo ácido fluorhídrico azeotrópico al depósito de reacción y extrayéndose fluoruro de hidrógeno puro por la cabeza de la columna.
- 5.
- 10.

Ejemplo 6

- Como en el ejemplo 5 se efectúa, en el primer paso de una primera etapa, la reacción de 100 g de espato-fluor finamente molturado con 1000 g de un H_2SO_4 al 50 % en peso durante 3 minutos a 120°C hasta una transformación de un 25 % aproximadamente. A continuación de la filtración se efectúa la reacción en la segunda etapa con 1000 g de un H_2SO_4 al 85 % en peso en 20 minutos a 130°C solamente hasta una reacción de un 85 %. Después de volver a filtrar, se libera el producto de reacción húmeda a 300°C del líquido adherente y simultáneamente se completa la reacción hasta un 98 %. Se obtiene un producto final seco.
- 15.
- 20.

Ejemplo 7

- En un aparato agitador (véanse los ejemplos 1 - 5) se mezclan 1500 g de ácido sulfúrico al 30 % en peso (4,6 moles), que contiene un 0,5 % en peso de sulfato de aluminio en forma cristalina como aditivo influenciador, a 105°C con 100 g de espato-fluor finamente molturado (1,28 moles). Después de 75 minutos se han reaccionado un 95 % del espato-fluor. Los vapores que contienen el fluoruro de hidrógeno se extraen
- 25.
- 30.

405293



y se fraccionan en forma conocida. El semihidrato de sulfato de calcio de cristales bastos formado durante la reacción se separa por filtración, se lava con agua hirviendo y se seca.

5. Se apreciará que la presente especificación y ejemplos son meramente ilustrativos y no limitativos y que son susceptibles de varias modificaciones y cambios sin por ello separarse del espíritu y alcance de la presente invención.

10. NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en la República Federal Alemana con el Nº P 21 38 015.4 de fecha 29 de julio de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FLUORURO DE HIDROGENO Y SULFATOS METALICOS", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de fluoruro de hidrógeno y sulfatos metálicos mediante reacción de fluoruros con ácido sulfúrico a temperaturas de 50 a 350°C, caracterizado porque la reacción se efectúa en una suspensión de ácido sulfúrico tratándose en una primera etapa los fluoruros con un exceso de un 0,2 a 10 veces de ácido sulfúrico
- 30.



405293

- al 20 a 100 % a temperaturas de 20 a 300°C, en una segunda etapa se separa la fase líquida de la fase sólida y la fase líquida se recicla al primer circuito y, en caso dado, la fase sólida se somete a una tercera etapa a temperaturas de
5. 50 a 350°C a una reacción ulterior.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fluoruro de hidrógeno que se forma se separa ampliamente en la primera etapa.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa solo se reacciona una parte del fluoruro y la parte residual se descompone en la tercera etapa.
10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la primera etapa se efectúa en dos o varias etapas parciales manteniéndose entre las distintas etapas parciales diferencias de concentración y/o de temperatura.
15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como fluoruro de metal se emplea fluoruro de calcio.
20. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el fluoruro de metal se calienta previamente a temperaturas de 50 a 800°C.
25. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido sulfúrico alimentado al proceso se calienta previamente a temperaturas de 50 a 300°C.
30. 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad de calor necesaria para la reacción se aporta total o parcialmente por el

405293



calor de reacción de la reacción de trióxido de azufre con el medio de reacción acuoso.

5. 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las condiciones de reacción según la figura 1 se seleccionan de manera que durante la reacción se forme dihidrato de sulfato de calcio.
10. 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las condiciones de reacción según la figura 1 se seleccionan de manera que como producto de reacción se forme semihidrato de sulfato de calcio.
15. 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las condiciones de reacción según la figura 1 se seleccionan de manera que como producto de reacción se obtenga anhídrido.
20. 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque al medio de reacción se le agregan productos orgánicos y/o inorgánicos que influyan favorablemente la forma del gránulo y el tamaño del gránulo del sulfato de metal que se forma.
25. 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque a la mezcla de reacción en la primera y/o tercera etapa se le agregan productos sólidos, suministradores de calor, especialmente óxido de calcio y/o hidróxido de calcio.
30. 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agregan en la tercera etapa productos que mejoran las propiedades del sulfato de metal.
- 15.- Procedimiento según la reivindicación 14,





1972

caracterizado porque en la tercera etapa se agregan sales de potasio y/o de hierro.

5. 16.- Procedimiento para la obtencion de fluoruros de hidrógeno y sulfatos metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de veintiuna hora escritas a máquina por una sola cara.

12 SET. 1972

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. Firmado: L. Goñi Fernández

405293



ESCALA
VARIABLE

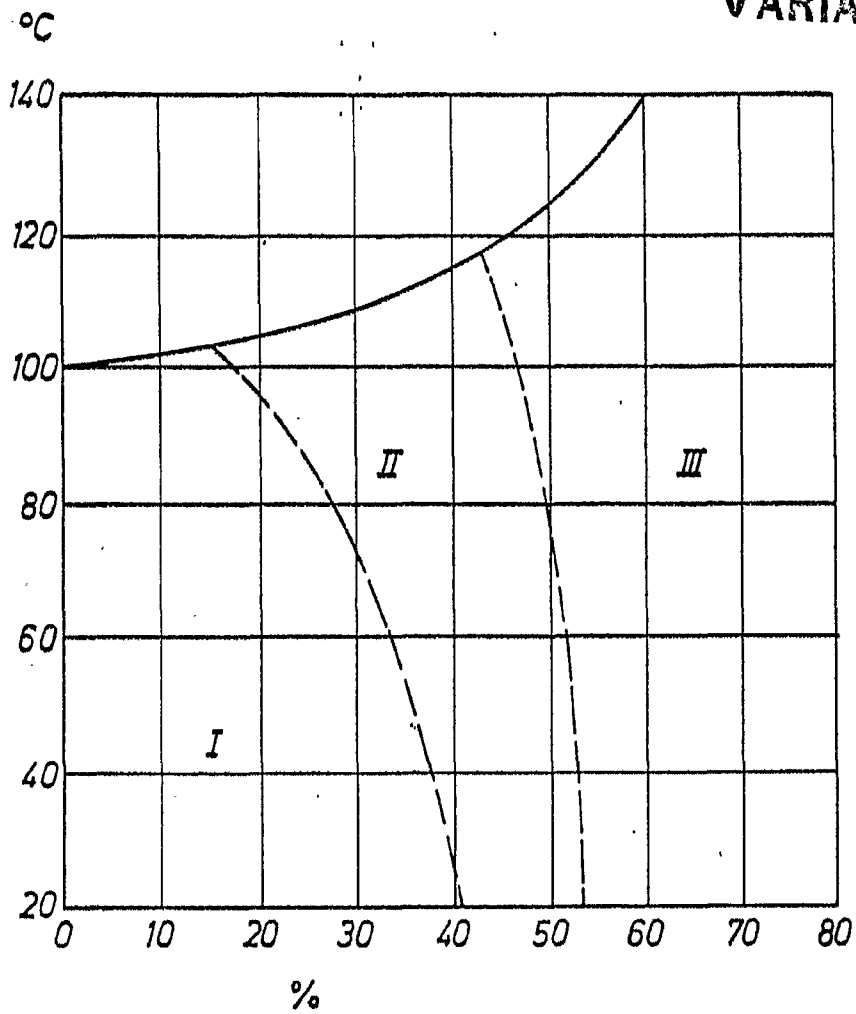
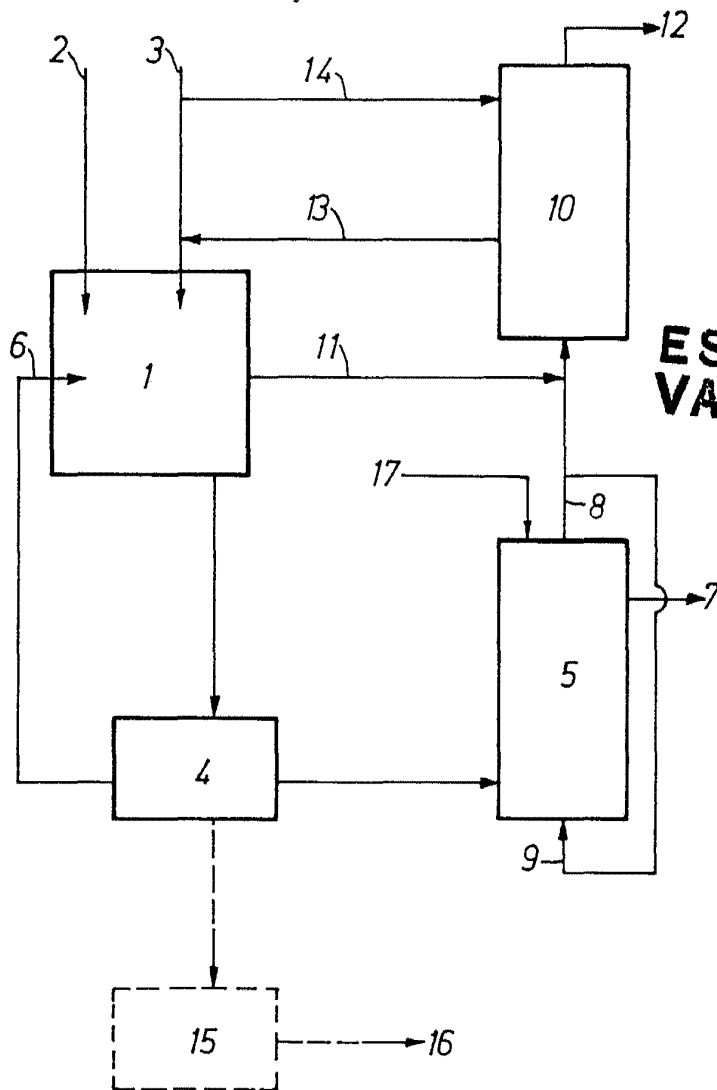


FIG. 1

28 JUL. 1972

Madrid
J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
Por p. Firmador: L. Goetz Fernández

405293



ESCALA
VARIABLE

FIG. 2

28 JUL 1972

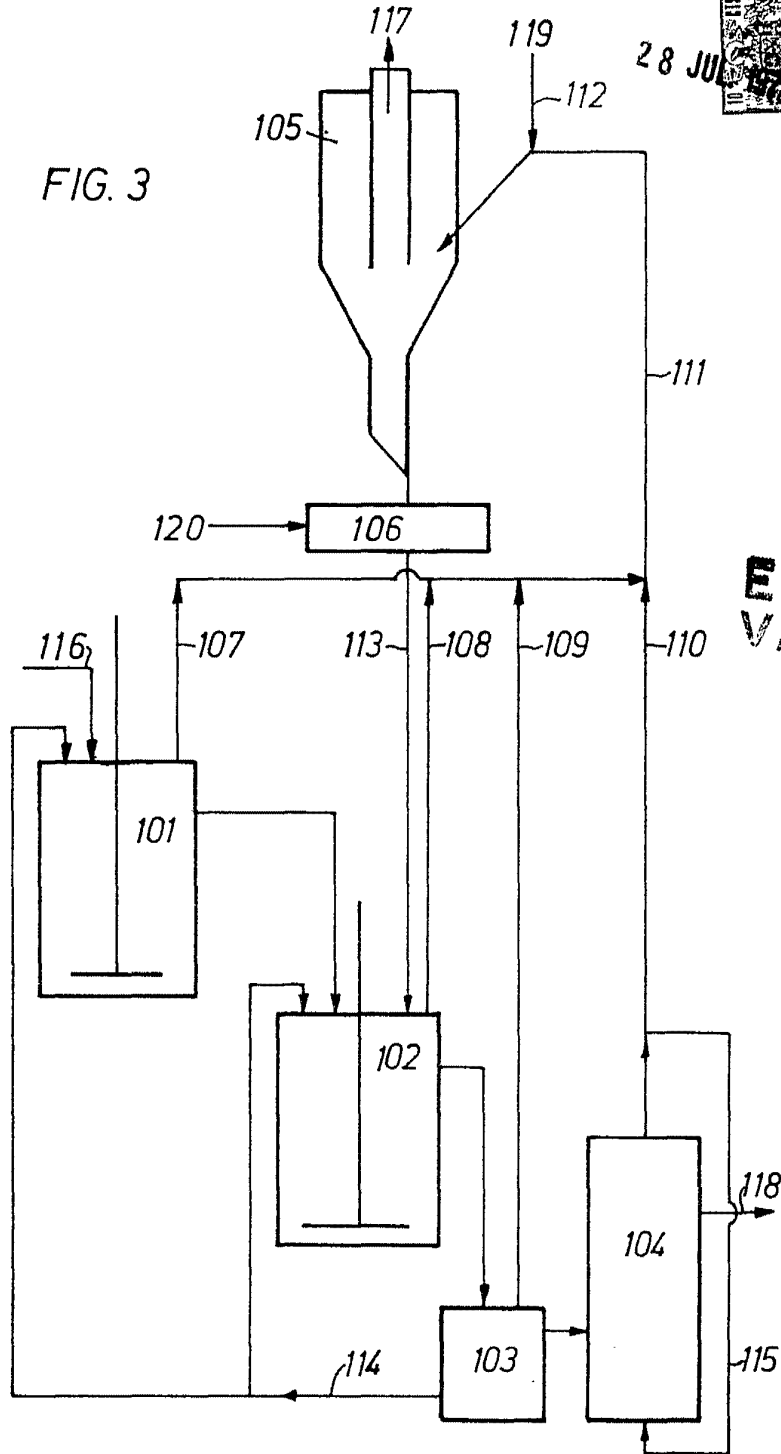
Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y NOVEL
p. p. Firmados L. Cejudo Foralderos

405 293



FIG. 3



ESCALA VARIABLE

28 JUL. 1972

Madrid

I. GOMEZ ACEBO Y MOJET
p. p. Firmados L. Costa Fernández