

43446-1 MAR. 1975

P.- 59.605

ZI-PA.Dr.Scho
Sch

Int. Cl.	C01F 11/11
	C01F 11/22

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en Hans-Böckler-Allee 20, 3 Hannover, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FLUORURO DE
CALCIO A PARTIR DE ACIDO HEXAFLUOSILICICO"
(Clase Internacional CClb)

24-2-75

-1-

**POOR
QUALITY**

En los pasados años se han dado a conocer varios procedimientos, que hacen posible la preparación de fluoruro de hidrógeno, el compuesto de partida más importante de la química del flúor, a partir de ácido fluosilícico. Hasta
5 donde se conoce, sin embargo, ninguno de estos procedimientos se ha llevado a la práctica industrialmente; la razón de ello hay que verla en los elevados costos de procedimiento.

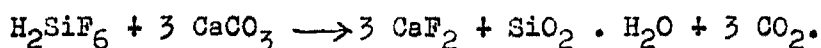
La preparación industrial de fluoruro de hidrógeno
10 todavía se realiza, hoy día, exclusivamente a partir de espato flúor natural, el cual se emplea en forma del llamado espato de ácido, con más de 97% de CaF_2 .

La misión de la presente invención fue transformar en fluoruro cálcico el ácido fluosilícico que resultaba como
15 subproducto en cantidades cada vez mayores, en la preparación de superfosfato y de ácido fosfórico por vía húmeda. De esta manera, el flúor obtenido en tal forma, se puede hacer reaccionar en las instalaciones industriales existentes, inmediatamente, para formar fluoruro de hidrógeno. Además,
20 el CaF_2 representa una reserva de flúor exenta de problemas, puesto que puede depositarse sin peligro en montones al aire libre.

El procedimiento de acuerdo con la invención, para
25 la preparación de fluoruro de calcio a partir de ácido hexafluosilícico, se caracteriza por hacer reaccionar este

último con carbonato de calcio, realizándose para ello la
reacción en presencia de iones sulfato o de iones aluminio,
en un margen de pH de 2 a 6, preferentemente de 3 a 5, sien-
do la proporción molar de sulfato a ácido hexafluosilícico
5 de 1:2 a 1:70, preferentemente de 1:5 a 1:20, o siendo la
proporción molar de aluminio a ácido hexafluosilícico de
1:7 a 1:100, preferentemente de 1:10 a 1:30, separando des-
pués el precipitado de fluoruro de calcio de la fase acuosa
de sol de sílice, lavando dicho precipitado con agua y se-
cándolo.

Se conocen ya procedimientos, según los cuales se
puede obtener fluoruro cálcico a partir de ácido fluosilíci-
co por reacción con CaCO_3 o con Ca(OH)_2 . Así, las patentes
de Estados Unidos números 2.780.521 y 2.780.523, describen
15 la reacción de ácidos fluosilícicos diluidos, con un conte-
nido de 2,5 a 3,8% de H_2SiF_6 , con cal, de acuerdo con la
ecuación de reacción



20 Si la reacción se realiza en un margen de pH de 3,5 a 6,7
(según la reivindicación 2, preferiblemente de 5,5 a 6,5),
el CaF_2 deberá poderse separar en forma fácilmente filtra-
ble, del sol de SiO_2 que se forma igualmente.

25 Una considerable desventaja del procedimiento de

acuerdo con la patente primeramente mencionada, ha de ser vista en que se obtiene un fluoruro de calcio que está impurificado con 4 a 7% de SiO_2 . Un material como éste es poco adecuado para la preparación de fluoruro de hidrógeno.

Según la segunda patente, se obtiene un fluoruro cálcico con sólo un pequeño contenido de SiO_2 (aproximadamente 0,5% y menos), añadiendo al ácido fluosilícico diluído no más de un 85% de la cantidad de CaCO_3 estequiométricamente necesaria para la formación de CaF_2 . Después de separar por filtración el producto obtenido de este modo, se mezcla nuevamente con carbonato de calcio el producto filtrado, hasta que se haya alcanzado un valor de pH de 7 a 7,3. El producto que resulta en esta etapa consiste en una mezcla de fluoruro de calcio y de fluosilicato de calcio, que no es utilizable. A esta desventaja del procedimiento se añade una más, que se exterioriza en el tiempo de reacción relativamente prolongado, de aproximadamente 30 minutos a 2 horas.

No obstante, una limitación especialmente considerable de ambos procedimientos descritos en las patentes de los Estados Unidos, consiste en que solamente se puede trabajar con un ácido fluosilícico relativamente muy diluído, como máximo al 4 - 6%. Esto tiene como causa el conocido fenómeno de que los soles de SiO_2 son inestables y dependiendo de parámetros como el valor del pH, la temperatu-

ra, el tiempo y el contenido de iones extraños, tienden a la separación de SiO_2 con formación de gel.

5 Por el contrario, el procedimiento de acuerdo con la invención permite el empleo de ácido hexafluosilícico incluso de concentración elevada, por ejemplo de 30 a 35%, obteniéndose, a pesar de ello un fluoruro de calcio que es plenamente adecuado para la preparación de fluoruro de hidrógeno según los procedimientos conocidos, mientras que, al mismo tiempo, resulta un sol de ácido silícico en una
10 concentración tal que es rentable su transformación en geles de ácido silícico y en ácidos silícicos activos.

Como especialmente ventajosa ha demostrado ser la precipitación del sol de sílice obtenido de acuerdo con la invención, con óxido de calcio o con óxido de magnesio
15 en suspensión acuosa. Los productos de precipitación son fácilmente filtrables y, después del secado, constituyen materiales de carga con excelentes propiedades para materiales sintéticos, caucho, barnices y papel.

El procedimiento de acuerdo con la invención hace
20 posible evitar las desventajas de los procedimientos hasta ahora conocidos, reduciendo considerablemente, mediante aditivos adecuados, el tiempo necesario para la reacción y la subsiguiente separación del precipitado de CaF_2 formado. Estos aditivos, que se emplean en forma de ácido sulfúrico,
25 sulfatos o sales de aluminio, hacen posible, además, que el

fluoruro de calcio formado en la reacción se obtenga en una forma filtrable de modo extraordinariamente fácil, incluso cuando el ácido hexafluosilícico se utilice en una concentración comparativamente más alta. En este caso, debe prestarse especial atención al mantenimiento de un margen de pH favorable durante la reacción, para no desviarse demasiado de la zona de estabilidad óptima de los soles de ácido silícico (pH 3,0 a 3,3). Esto puede conseguirse, por ejemplo, teniendo dispuesto previamente carbonato cálcico como suspensión acuosa y añadiendo con agitación el ácido hexafluosilícico tan rápidamente, que mientras dure la reacción se mantenga un valor de pH de 4 a 5, que se hace disminuir a 3 - 3,5 hacia el final de la reacción.

Mediante esta medida, se puede obtener, después de la separación del precipitado, soles de ácido silícico con un contenido de SiO_2 de 5 a 6%, mientras que el precipitado de CaF_2 contiene, después del secado, como máximo 2 a 3% de SiO_2 y, en los casos normales, solamente de 1 a 2%.

El margen de pH preferido para la reacción se halla, en efecto, dentro de los márgenes que menciona la patente de Estados Unidos número 2.780.521 (aproximadamente de 3,5 a 6,7), pero no coincide, sin embargo, con el margen preferido allí mencionado (de aproximadamente 5,5 a 6,5). Según el modo de trabajo del procedimiento de acuerdo con la invención, es más favorable el margen de pH entre 3 y 5, porque, en éste,

el ácido silícico no tiende a la aglomeración con formación de gel, tan rápidamente como a valores de pH más altos.

5 Como aditivos para el aceleramiento de la precipitación de un precipitado de CaF_2 fácilmente filtrable, se emplean, de acuerdo con la invención, compuestos que contienen iones sulfato, así como sales de aluminio. Son adecuados en grado especial ácido sulfúrico y sulfato de calcio, porque éstos impurifican al fluoruro de calcio precipitado solamente con sulfato de calcio, el cual se forma, de todos modos, en 10 la transformación ulterior en fluoruro de hidrógeno. También pueden encontrar utilización otros sulfatos metálicos, especialmente los de hierro di- y trivalente, los de aluminio y los de magnesio, así como los de los metales alcalinos. En parte éstos son aún superiores al ácido sulfúrico o al sulfato cálcico, por su influencia sobre la filtrabilidad del precipitado de CaF_2 , pero provocan, por otro lado, una impurificación, más o menos indeseable, de los productos resultantes, es decir del sol de ácido silícico o de la anhídrita que resulta en la preparación del HF. Como aditivos de gran actividad se consideran, además, sales de aluminio tales como, por 20 ejemplo, el sulfato, el cloruro, el nitrato y, además, alumbres alcalinos y sales básicas de aluminio.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse según diferentes métodos. Así, análogamente a las 25 patentes de los Estados Unidos anteriormente citadas, el car-

bonato de calcio se puede añadir al ácido hexafluorosilícico que contiene sulfato o aluminio; el carbonato cálcico se puede poner en suspensión en agua y añadir a esta suspensión los aditivos de acuerdo con la invención; la reacción se puede realizar, introduciendo continuamente esta suspensión y el ácido hexafluorosilícico en un recipiente de reacción.

En lo que sigue y en los ejemplos, se describen algunas formas de realización, sin que con ello deban excluirse otras posibles formas de realización, que permiten que se desarrolle la reacción con los aditivos de acuerdo con la invención.

Como se acaba de mencionar, los aditivos se añaden, por regla general, a la suspensión de carbonato de calcio. Si se escoge ácido sulfúrico como aditivo, resulta ventajoso agregarlo en forma de ácido diluido, al ácido hexafluorosilícico. Para ello, pueden utilizarse, también, ácidos sulfúricos de desecho diluidos, en tanto que no contengan impurezas perturbadoras. Los mejores resultados se logran, empleando aditivos que contengan iones sulfato en una proporción molar de SO_4 a ácido hexafluorosilícico de 1:2 a 1:70, preferentemente de 1:5 a 1:20, y aditivos que contengan iones aluminio en una proporción molar de Al a SiF_6 de 1:7 a 1:100, preferiblemente de 1:10 a 1:30.

El procedimiento de la presente invención prefiere un margen de temperaturas de 10 a 30°C, lo que no excluye el

empleo de otros márgenes de temperaturas.

5 Frente al estado conocido de la técnica, la preparación de fluoruro de calcio a partir de ácido hexafluosilícico, de acuerdo con la invención, en presencia de los aditivos mencionados, representa una novedad, toda vez que, hasta ahora, no se ha podido conseguir una cristalinidad y, con ello, una filtrabilidad tan buenas del precipitado de CaF_2 , ni siquiera cuando se ha trabajado con un elevado grado de dilución. Es sorprendente, además, el hecho de que los aditivos
10 vos en las cantidades previstas, no perjudican la estabilidad del sol de SiO_2 , de modo tal que se pueden obtener precipitados de fluoruro de calcio ampliamente exentos de SiO_2 .

Los siguientes ejemplos ponen de manifiesto el progreso que se consigue mediante el empleo del procedimiento de
15 acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

En un vaso de precipitados de 2 litros, se preparó una suspensión de 303 g de carbonato de calcio finamente pulverizado en 1 litro de agua, y se dejó caer en ello, agitando,
20 durante el espacio de 10 minutos, desde un embudo de goteo, una mezcla de 391 g de ácido hexafluosilícico que contenía 35.6 de H_2SiF_6 , y 30 g de ácido sulfúrico con 50.3 de H_2SO_4 . Durante la reacción se comprobó un valor de pH de aproximadamente
25 4,5, que una vez terminada la reacción disminuyó hasta 3,5.

Ambos componentes de la reacción estaban al principio, a una temperatura de 18°C.

Después de completada la adición de la mezcla de ácidos, se esperó todavía durante 5 minutos, agitando, hasta que la mezcla de reacción no desprendió nada más de dióxido de carbono. Después de ello, se filtró con succión el precipitado sobre un filtro de succión de porcelana, de 15 cm de diámetro, empleando un filtro circular de "banda blanca" (fabricante Schleicher & Schüll). La depresión se produjo con una trompa de agua y alcanzó un valor final de aproximadamente 27 milibarias. En estas condiciones, el tiempo de filtración fué de 6 minutos.

El precipitado se lavó posteriormente con 550 g de agua, y después de ello pesaba 514 g. Después de un secado durante varias horas a 120°C, se obtuvieron 253 g. El análisis dió un contenido de 42,9% de F y 1,05% de SiO₂. No se pudo comprobar la presencia de carbonato.

El producto filtrado poseía un peso de 1.045 g y contenía 5,2% de SiO₂ y 80 partes por millón de F.

Ejemplo comparativo.

En condiciones por lo demás iguales, se hicieron reaccionar 303 g de CaCO₃ con 410 g de ácido hexafluosilícico (35% de H₂SiF₆).

El precipitado de CaF₂ gelatinoso, sólo pudo sepa-

rarse incompletamente por filtración del sol de ácido sílico, del que se obtuvieron, al cabo de aproximadamente una hora, 703 g. El residuo de filtración contenía cantidades elevadas de gel de ácido silícico.

5

Ejemplo 2.

A una suspensión de 30,3 g de CaCO_3 en 200 ml de agua, se agregaron 3,0g de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ y se añadieron, agitando, 43 g de H_2SiF_6 (al 33,5%), en el espacio de 5 minutos. Al cabo de 10 minutos de tiempo de reacción ulterior, se registró un valor de pH de 3; el precipitado se filtró con succión en un filtro de succión de 11 cm de diámetro, en condiciones por lo demás iguales a las del ejemplo 1, para lo que se necesitó un tiempo de filtración de 1 minuto. El precipitado seco contenía 42,6% de F y 0,68% de SiO_2 .

10
15

Ejemplo 3

A una suspensión de 30,3 g de CaCO_3 en 100 ml de agua, se agregaron 2,9 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ y, durante un tiempo de 8 minutos y agitando, se añadieron, gota a gota, 43 g de H_2SiF_6 (al 33,5%). Después de ello se continuó agitando todavía durante 5 minutos; después de terminado el desprendimiento de CO_2 , se comprobó un valor de pH de 3.

20
25

El precipitado se trató como en el ejemplo 2. Se necesitó un tiempo de filtración de 30 segundos. El análisis del precipitado de CaF_2 seco dió como resultado 42,5% de F, 1,83% de SiO_2 , y 1,64% de Al_2O_3 .

Ejemplo 4.

Se repitió el ejemplo 3 con la modificación de que, en lugar de sulfato de aluminio, se utilizaron como aditivo 0,9 g de cloruro de aluminio básico (análisis: 29,5% de Al_2O_3 , 27,35% de Cl', 6,64% de SO_4 ").

El tiempo de filtración ascendió, en las condiciones dadas en el ejemplo 2, a aproximadamente 30 segundos. Después del secado se encontraron 46,5% de F, 3,2% de SiO_2 , y 1,1% de Al_2O_3 .

Ejemplo 5.

En lugar de con sulfato de aluminio, se repitió el ejemplo 3 con 1,75 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

En condiciones por lo demás comparables, se comprobó una duración de la filtración de 30 segundos.

El residuo pesó, después del secado, 24,8 g y contenía 44,1% de F, 1,4% de SiO_2 y 1,95% de Fe_2O_3 .

Ejemplo 6.

En el ejemplo 3 se substituyó el sulfato de aluminio

por 1 g de Na_2SO_4 . Manteniendo las condiciones de trabajo allí descritas, la separación del precipitado por filtración duró 25 segundos. Análisis: 44,0% de F, 3,7% de SiO_2 , y 0,22% de Na.

5

Ejemplo 7.

1.200 g de piedra caliza molida, que contenía 0,86% de SiO_2 , con un tamaño de granos inferior a 0,05 mm, se pusieron en suspensión con 4.000 g de agua corriente y, agitando, se mezclaron con 120 g de H_2SO_4 al 50%.

En un recipiente con mecanismo de agitación I, de 1 litro de capacidad, con rebosadero, se dispusieron previamente 500 ml de agua corriente. Con agitación, se añadieron, simultáneamente, aproximadamente 2,3 litros/hora de la suspensión de CaCO_3 y aproximadamente 0,78 litros/hora de ácido fluosilícico acuoso con 22,1% en peso de F^- , dosificándose la adición del ácido fluosilícico de tal modo que se mantuvo en el recipiente con mecanismo de agitación I un valor de pH de 3. Al cabo de 14 minutos, el nivel del contenido del recipiente con mecanismo de agitación había alcanzado el rebosadero, y la mezcla de reacción fluyó, - en la medida correspondiente a la adición de suspensión de CaCO_3 y de ácido fluosilícico -, a un recipiente con mecanismo de agitación II similar. También en este recipiente con mecanismo de agitación se había previsto un tiempo de permanencia medio de 14 minutos, ajus-

tando correspondientemente la altura del tubo de rebosadero.

La suspensión de CaF_2 que salía del recipiente con mecanismo de agitación II, se introdujo en un filtro de succión, que se cambiaba cada 30 minutos. Después del cambio, se lavaron las fracciones residuales en cada caso con 500 ml de agua corriente y se secaron a 120°C .

La siguiente tabla muestra los contenidos de SiO_2 y de CaCO_3 de los residuos de CaF_2 secos.

Duración del experimento (horas)	Residuo con la humedad del filtro (g)	Residuo secado a 120°C (g)	% de SiO_2	% de CaCO_3
0,5	281	150	1,7	6,3
1,0	411	247	1,8	5,3
1,5	390	233	1,8	1,8
2,0	303	200	1,9	1,9
2,5	350	220	1,8	1,9

El experimento muestra que introduciendo de una manera continua y simultánea los materiales de partida, se obtienen valores constantes de SiO_2 y CaCO_3 en espato flúor sintético, después de un tiempo de reacción corto.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en

República Federal Alemana, el 15 de Febrero de 1974, con el nº P 24 07 238.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la preparación de fluoruro de calcio a partir de ácido hexafluosilícico, por reacción con carbonato de calcio, preferentemente con su suspensión acuosa, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de iones sulfato o de iones aluminio, en un margen de pH de 2 a 6, preferentemente de 3 a 5, siendo
20 la proporción molar de sulfato a ácido hexafluosilícico de 1:2 a 1:70, preferentemente de 1:5 a 1:20, o siendo la proporción molar de aluminio a ácido hexafluosilícico de 1:7 a 1:100, preferentemente de 1:10 a 1:30, se separa después de ello el precipitado de fluoruro de calcio del sol
25 de sílice acuoso, se lava dicho precipitado con agua y se seca.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añaden a la suspensión acuosa del carbonato de calcio o del ácido hexafluosilícico, iones sulfato en forma de ácido sulfúrico.

5 3ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se introducen iones sulfato por medio del sulfato de calcio, de los sulfatos de hierro divalente o trivalente, del sulfato de magnesio o de los sulfatos de metales alcalinos.

10 4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añaden iones aluminio en forma de sales de aluminio, preferentemente de sulfato de aluminio.

15 5ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque durante la reacción del ácido hexafluosilícico con la suspensión de carbonato de calcio, se mantiene el pH a 4 - 5, mediante regulación de la velocidad de alimentación del ácido hexafluosilícico, siendo el pH al final de la reacción de 3 a 3,5.

20 6ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el fluoruro de calcio obtenido se seca y se utiliza para la preparación de fluoruro de hidrógeno.

25 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el sol de ácido silícico, acuoso,

obtenido como subproducto, se utiliza para la preparación de gel de sílice o de ácido silícico activo.

8ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 4ª y 6ª a 7ª, caracterizado porque la reacción se realiza mediante alimentación continua y simultánea de la suspensión acuosa de carbonato de calcio y del ácido hexafluosilícico, manteniendo un margen de pH de 2 a 6, preferentemente de 3 a 5.

10 9ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque el sol de sílice, acuoso, obtenido después de separar el fluoruro de calcio, se precipita con una suspensión acuosa de óxido de calcio o de óxido de magnesio.

15 10ª.- Procedimiento para la preparación de fluoruro de calcio a partir de ácido hexafluosilícico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 7 MAR. 1975,

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes