

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 572-Sp.

Int. Cl.: COIB COIF

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento y aparato para la obtención de ácido fluorhídrico y sulfato de calcio.

=====

43965

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

=====

El objeto de la invención es un procedimiento, así como un dispositivo, para la obtención de ácido fluorhídrico y sulfato de calcio a partir de ácido sulfúrico caliente y espato-fluor caliente, bajo un desarrollo de polvo considerablemente

5

disminuido, por reacción previa en un lecho en circulación y ulterior terminación de la reacción en un horno.

5 El ácido fluorhídrico se obtiene a escala industrial por reacción de ácido sulfúrico concentrado con espato-fluor en un recipiente de reacción calentado, por ejemplo, en un horno tubular giratorio. Aquí se mezcla el fluoruro, por ejemplo, primeramente en un dispositivo mezclador a temperatura ambiente ó a temperatura más elevada con ácido sulfúrico 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 que tiende a pegarse y a aglutinarse en el recipiente de reacción. Con esto van ligados tanto un retraso en el desarrollo de la reacción como también una corrosión más elevada del material del recipiente. La reacción se completa a continuación calentando la mezcla a temperaturas de 15 150 a 350°C. Por un contenido creciente en agente de flotación en el espato-fluor se favorece la formación de productos intermedios pastosos.

20 Ya se han propuesto distintas soluciones para eliminar estas dificultades.

Según la publicación alemana DOS 1 060 848 se evita la aglutinación en el horno de reacción mezclando el espato-fluor y el ácido sulfúrico en un sistema amasador sensible, en una proporción estequiométrica, íntimamente a un producto granuloso que entonces, en el horno, se transforma en un polvo seco.

25 La publicación alemana DAS 2 048 277 describe un procedimiento para la obtención de ácido fluorhídrico a partir de espato-fluor y ácido sulfúrico a temperaturas de unos 30

121 a 316°C en el que, durante la reacción, se retornan y se mezclan en alta proporción sulfato de calcio, ya formado, dentro del horno para evitar incrustaciones en el horno.

5 También se conoce el desplazar la así llamada fase de pasta, no al aparato que termina de calentar, sino a un aparato mezclador dispuesto delante para reducir así la corrosión en el horno. Así, por ejemplo, según la publicación alemana DAS 1 040 001 se introducen y mezclan uno o ambos productos de partida en estado calentado en un dispositivo que se encuentra delante del recinto de reacción propiamente dicho, después de lo cual el granulado seco, sólido, formado 10 llega al recipiente de reacción, dispuesto a continuación, y se descompone en ácido fluorhídrico gaseoso y sulfato de calcio.

15 También se conoce, además, el calentar previamente el fluoruro de calcio a temperaturas más elevadas. Según el procedimiento de la patente alemana 1 245 339 se introduce el espato-fluor calcinado en un lecho fluido a unos 425 a 705°C, en estado aún caliente, en una zona de reacción calentada a 150 a 315°C de un horno tubular giratorio. Según el 20 procedimiento de la publicación alemana DOS 2 103 338 se calienta previamente en forma continua un fluoruro de metal primeramente en una suspensión de gas-sólidos con una corriente de gas calentada a 500 a 1200°C bajo condiciones especiales.

25 La publicación alemana DOS 1 667 454 describe un procedimiento en el cual fluoruro de calcio particulado y previamente calentado a 300 a 420°C se hace reaccionar con ácido sulfúrico en una zona de reacción, bajo caída libre, a 150 a 300°, para reducir la alimentación de calor necesaria para 30 la reacción y el tiempo de reacción.

La reacción de espato-fluor caliente, libre de agentes de flotación con un ácido sulfúrico caliente en efecto permite una alta alimentación de energía en la fase inicial de la reacción, con lo que se evitan ampliamente las desventajas que se presentan al emplear reactivos fríos. Sin embargo, en la reacción muy enérgica de los componentes calientes se forma en escala considerable un polvo de partícula muy fina de fluoruro de calcio y sulfato de calcio que muy fácilmente es arrastrado por los gases de reacción salientes, lo que se aprecia muy desventajosamente en la elaboración del ácido fluorhídrico.

Por lo tanto, el cometido de la presente invención es un procedimiento y un dispositivo mediante el cual se reduzca considerablemente el desarrollo de polvo durante la reacción del ácido sulfúrico caliente con el espato-fluor caliente, donde al mismo tiempo se evite una formación de aglomerados o de incrustaciones de la mezcla de reacción en la zona de reacción y sea posible una rápida reacción previa.

Este cometido se soluciona, según la presente invención, debido a que los reactivos calientes se dosifican al producto de reacción previo desde lugares espacialmente separados entre sí que, al mismo tiempo, en caso dado bajo alimentación de calor, se mantiene en circulación.

La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la obtención de ácido fluorhídrico y sulfato de calcio, a partir de ácido sulfúrico caliente y espato-fluor caliente, por reacción previa y ulterior reacción a temperaturas de 100 a 500°C, que se caracteriza porque el espato-fluor calentado previamente a 400 a 800°C y el ácido sulfúrico calentado a 80 a 200°C se dosifican al producto de

reacción previa desde lugares separados espacialmente entre si, el producto de reacción simultaneamente, en caso dado bajo alimentación de calor, se mantiene en circulación, y a continuación se descompone como producto ampliamente seco, en una zona de reacción ulterior, bajo alimentación de calor, en sulfato de calcio y ácido fluorhídrico.

Sorprendentemente se ha demostrado que de esta manera se pueden evitar ampliamente las desventajas arriba mencionadas. Mediante la circulación del producto de reacción previo suelto y por la alimentación espacialmente separada de los productos de reacción al producto de reacción previa en circulación se desplaza casi totalmente la formación de polvo, se logra una buena mezcla de los reactantes, con lo cual también se puede aumentar considerablemente el rendimiento del horno. Por lo tanto, es posible aprovechar las ventajas que aporta la reacción directa del producto de partida previamente calentado sin tener que sufrir otras desventajas. Otras ventajas son una corrosión disminuida en el recinto de reacción propiamente dicho y la supresión de la formación de aglomerados y de las incrustaciones. El procedimiento presenta, por lo tanto, no solo un mayor rendimiento por volumen-tiempo con menor consumo de energía (el rendimiento del horno se aumenta en aproximadamente un 20%), sino que también se logra un mejor rendimiento en HF, referido al producto de partida. Debido a la corrosión considerablemente reducida es, además, también la proporción de SO_2 en el HF muy reducida.

El producto de reacción previa se deberá mantener en la zona de reacción previa a una temperatura de 100 a 200°C, preferentemente de 140 a 160°C, lo que, en caso dado,

se puede lograr mediante un calentamiento adicional.

Por lo general se agregan ya un 50 a 100 % de la cantidad de ácido sulfúrico, necesario para la totalidad de la reacción, durante la reacción previa. La cantidad residual de 0 a 50 % se agrega durante la reacción ulterior. Es especialmente ventajoso introducir ya un 80 a 100 % de la totalidad del ácido sulfúrico en la zona de reacción previa.

Por lo general se emplea ácido sulfúrico concentrado (por ejemplo, 75 a 95 %). En una forma de ejecución preferente se emplea un ácido sulfúrico concentrado, conteniendo ácido fluorhídrico, tal y como se puede obtener según la publicación alemana DOS 2 209 960. Según ésta es conocido calentar el ácido sulfúrico por los gases de ácido fluorhídrico calientes que se forman cuando este ácido sulfúrico se emplea simultaneamente para el lavado de los gases en bruto. En la concentración a realizar a continuación del ácido sulfúrico, que contiene agua y ácido fluorhídrico, con oleum se alimenta al ácido sulfúrico, así obtenido, como reactante al horno de reacción. Un ácido sulfúrico de estos, a continuación llamado también "ácido de alimentación" tiene aproximadamente un 90 % de H_2SO_4 y proporcionalmente agua y ácido fluorhídrico.

Otra forma de ejecución preferente consiste en sustituir el ácido sulfúrico en dependencia de la cantidad de agua que se forma o que se alimenta adicionalmente, parcial o totalmente por trióxido de azufre. De esta manera se le alimenta al medio de reacción, por la reacción del trióxido de azufre con el agua, una cantidad considerable de calor.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar con productos de partida, que contienen fluoruros,

arbitrarios. Normalmente se emplean naturalmente los fluoruros de metal de origen natural, preferentemente espato-fluor (fluoruro de calcio) que se elabora en forma conocida, por ejemplo, por flotación o que se prepara sintéticamente, por ejemplo, por reacción de CaCO_3 con H_2SiF_6 . El procedimiento de la presente invención se puede emplear sin embargo igual de bien con otros fluoruros, tales como, por ejemplo, fluoruro de calcio precipitado o fluoruros alcalinos o alcalino-térreos.

A la reacción se le alimenta la energía mediante un calentamiento previo arbitrario de los componentes de partida. Aquí se puede calentar el ácido sulfúrico a temperaturas de 80 a 200°C, preferentemente de 120 a 150°C y el fluoruro a temperaturas de 400 hasta unos 800°C, preferentemente 450 a 550°C.

Los fluoruros de metal se calientan, según las impurificaciones, tanto, de manera que se eliminen todos los productos provenientes del agente de flotación, por ejemplo, ácidos grasos saturados e insaturados. También el contenido en azufre sulfídico de las materias primas, por ejemplo, del espato-fluor, se reduce de esta manera. Para lograr la destrucción de estas sustancias orgánicas e inorgánicas se precisan por lo general temperaturas superiores a 400°C. Si el calentamiento previo se efectúa, sin embargo, a temperaturas superiores a 800°C, entonces se da el peligro de que se presenten las incrustaciones indeseadas.

Las sustancias de partida se alimentan, en una forma de ejecución simple del procedimiento de la presente invención, desde lugares espacialmente separados a un recipiente de reacción previa con producto de reacción previo existente

y que se mantiene en circulación por un dispositivo mezclador adecuado, por ejemplo, brazos agitadores, se extrae del reactor previo y para la ulterior reacción se alimenta al horno de reacción propiamente dicho, por ejemplo, a un horno tubular giratorio. La reacción se completa entonces a temperaturas de 100 a 500°C, después de lo cual los productos de reacción, que se forman, se pueden elaborar en la forma conocida.

En lugar de un único reactor previo se puede emplear también una cascada de reactores previos, pudiéndose mantener entre las distintas zonas de reacción distintas conducciones, tales como, por ejemplo, distintas temperaturas, tiempos de residencia o concentraciones.

Las condiciones de reacción en el reactor previo se seleccionan de manera que en la primera etapa se forme una parte considerable del hidrógeno fluorado que sale de la mezcla de reacción previa. El vapor que contiene HF, que sale del reactor previo, contiene cantidades de agua correspondientes a la concentración de ácido sulfúrico empleado, así como reducidas cantidades de ácido sulfúrico, pero está ampliamente libre de polvo. Preferentemente se conducen los gases de reacción al siguiente recinto de reacción y desde allí se extraen con los demás gases que contienen HF. Esto se puede realizar bien según el principio de corriente en igual sentido al final del horno tubular giratorio, esto es, también allí donde el sulfato de calcio abandona el horno, o por el contrario, según el principio de contracorriente, al principio del horno, aproximadamente allí donde la mezcla de reacción se introduce en el horno. Los gases de reacción previa se pueden, sin embargo, extraer también - preferentemente junto con los demás gases de reacción - a través de una esclu

sa de un separador conectado detras de la zona de reaccion
previa. Se obtienen libres de agua si estos gases se lavan
a continuacion, en la forma usual, con acido sulfurico y se
siguen elaborando a HF puro por condensacion fraccionada y/o
destilacion.

5

La extraccion de la mezcla de solidos caliente que
se forma por la reaccion previa, se efectua en forma sencilla
a traves de un rebose, en caso dado graduable, directamente
al reactor ulterior. Con preferencia se extrae el producto
sobre un dispositivo de transporte adecuado, por ejemplo, un
tornillo sin fin de transporte, y se alimenta al reactor ul-
terior. Para ello son especialmente adecuados los tornillos
sin-fin de bandas que, ademàs del transporte de los productos
solidos, permiten simultaneamente la extraccion de los gases
de reaccion.

10

15

El producto solido extraido del reactor previo no
es pegajoso, tiene una consistencia seca hasta terrosa, y es-
ta igualmente entremezclada, evitandose asi una aglomera-
cion, untuosidad o una formacion de grumos de la mezcla de
reaccion en el recinto de reaccion. Este esta terminado de
reaccionar en un 50 a 80 %, dependiendo el grado de reaccion
ampliamente de la temperatura ajustada en el reactor previo
y del tiempo de residencia. El tiempo de residencia medio
en el reactor previo, que se calcula de la proporcion de la
cantidad alli contenida y del caudal de paso, asciende de
unos 3 a 20 minutos. Tambien son posibles tiempos de residen-
cia mayores, pero resultan desventajosas por razones economi-
cas, debido a los volumenes de recipientes mayores necesarios.

20

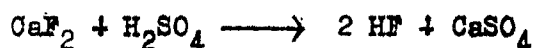
25

La temperatura necesaria de 100 a 200°C durante la reac-
cion previa se puede regular de distintas maneras. Por ejem-

30

5 plo, por la dosificación del ácido sulfúrico, por alimenta-
ción de calor desde el exterior, tal como por ejemplo por ca-
lentamiento indirecto del reactor previo, por ejemplo, con va-
por; por el empleo de componentes de partida correspondiente-
mente precalentados, o como más adelante se indica, por la
adición de sustancias que reaccionan exotérmicamente con la
mezcla o con los componentes de reacción. En esta forma de
ejecución especial del procedimiento de la presente invención
se pueden agregar, por ejemplo, junto con los fluoruros, o en
10 cualquier otro lugar arbitrario del procedimiento, en forma
en si conocida sustancias que reaccionen con el ácido sulfú-
rico en forma exotérmica y bajo la formación de sustancias
que sean inertes con respecto a los productos de reacción.
Inerte significa, en relación con esto, que no se influyen
desventajosamente las propiedades del sulfato de metal que se
15 forma ni se impurifica el ácido fluorhídrico formado.

La adición de sustancias que en la reacción con la
mezcla de reacción suministran calor tiene considerables ven-
tajas. La reacción



20 es bajo condiciones standard endotérmica con 15,3 kcal. Ade-
más, para la expulsión del ácido fluorhídrico de la mezcla
de reacción previa se ha de mantener una temperatura mínima
de unos 100°C. La cantidad de calor necesaria para el pro-
25 cedimiento se alimenta en la práctica a la mezcla de reacción
a través de calentamiento indirecto. La transición de calor
a la mezcla de reacción es aquí relativamente mala. Como,
sin embargo, el rendimiento en mezcla de reacción depende
30 del tiempo en el que a la mezcla se la ha de alimentar la

energía necesaria, se han de emplear temperaturas exteriores relativamente altas.

5 Conforme a la cantidad de las sustancias agregadas o bien de la cantidad de calor que se libera, se pueden reducir las cantidades de calor a alimentar a los sistemas desde el exterior. Esto tiene como consecuencia que, o bien se puede reducir la temperatura con la que se ha de calentar el sistema, o que con temperatura mantenida igual se ha de calentar durante menos tiempo.

10 Como aditivo se emplea preferentemente óxido de calcio. Pero también se pueden agregar otros productos que reaccionen exotérmicamente con H_2SO_4 , tales como, por ejemplo $Ca(OH)_2$, $Na(OH)$, etc. Según las cantidades de agua formadas se ha de alimentar SO_3 .

15 La cantidad de los aditivos en relación con el flúor de metal puede oscilar dentro de amplios márgenes. Son posibles aditivos hasta 20 moles-%, Con CaO se emplean ventajosamente cantidades de 2 a 15 moles-%, referido al contenido en CaF_2 del espato-fluor.

20 En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de la presente invención se realiza la reacción previa en dos lechos dispuestos paralelos entre si. Cada lecho es movido por un tornillo de paletas que se mueven en sentido contrario entre si. Los dos extremos de los lechos están unidos a través de reboses en la pared de separación, dispuesta entre los dos lechos. La altura de los reboses se ajusta ventajosamente por una presa. De esta manera es posible mantener en circulación el producto de reacción previa. Al final de uno de los lechos se encuentra un rebose, en caso dado graduable, para la extracción del producto

25

30

de reacción previa. A través de este rebose abandonan el reactor previo por regla general también los gases de reacción que se forman.

5 El dispositivo para la realización de esta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se describe y explica con más detalle a base de las figuras 1 y 2.

En las figuras tienen las cifras los siguientes significados:

- 10 1a, 1b Artesas
2a, 2b Tornillos sin-fin de paletas
3a, 3b Reboses
4 Rebose para la salida del producto de reacción previa
15 5 Tornillo sin-fin de banda
6 Entrada para el espato-fluor
7a, 7b Entradas para el ácido sulfúrico
8 Pared de separación
9 Placa de cobertura.

20 La figura 1 muestra el dispositivo de la presente invención en planta y la figura 2 la vista lateral en la dirección longitudinal de las artesas.

25 El dispositivo se compone esencialmente de dos artesas (1a, 1b) indirectamente calentables, dispuestas paralelas entre si, cubiertas de una placa (9), separadas entre si por una pared de separación (8), donde se han dispuesto dos tornillos sin-fin de paletas (2a), (2b) de giro opuesto entre si. Ambas artesas están unidas en los extremos, en cada caso, por reboses (3a), (3b) cuya altura se gradúa ventajosamente por una presa. Al final de una de las artesas
30

(1a) se encuentra otro rebose (4) ventajosamente graduable, para la extracción del producto de la reacción previa hacia un órgano de transporte (5) no representado, por ejemplo, un tornillo sin-fin de banda que traslada el producto de reacción previo caliente a un horno de reacción, normalmente un horno tubular giratorio. En la placa de cobertura (9) se han previsto, en varios lugares espacialmente separados entre sí, preferentemente entradas alternantes para la alimentación del espato-fluor (6) o bien ácido sulfúrico (7a) y (7b).

Los reactantes correspondientemente precalentados, el ácido sulfúrico y el espato-fluor, no se alimentan juntos sino en (6) o bien (7a) y (7b) al material de reacción previamente reaccionado que, con ayuda de los tornillos sin-fin de paletas (2a), (2b) está en movimiento y a través de las dos artesas (1a), (1b) esta en circulación. Las artesas se calientan desde el exterior con vapor. Los gases de reacción calientes y el producto de reacción previa, calentados a 100 a 200°C, abandonan el reactor previo por (4) y se alimentan preferentemente conjuntamente mediante un tornillo sin-fin de banda al horno de reacción propiamente dicho. El tiempo de residencia medio del material en el reactor previo, que al abandonar el reactor previo debe haber reaccionado en un 50 a 80 %, se regula por desplazamiento de los reboses (3a), (3b) y (4). Los aditivos que reaccionan exotérmicamente con el material de reacción previa, se pueden mezclar con el material a través de las entradas; los aditivos ácidos a través de (6) y los básicos a través de (7a) y (7b).

El procedimiento de la presente invención se explica con más detalle mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

En un reactor previo según la Fig. 1 y 2 se dosifican, desde lugares espacialmente separados entre sí, por minuto 40 partes en peso de espato-fluor (CaF_2 , al 97 %) con una temperatura de unos 450°C y 56 partes en peso de ácido de alimentación (ácido sulfúrico conteniendo $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$, aproximadamente al 90 %) con una temperatura de 120°C . Mediante calentamiento adicional se mantiene la temperatura del producto de reacción previa en unos 130°C . Su tiempo de residencia medio en el reactor previo es de unos 6 minutos. El producto grueso, que sale del reactor previo, contiene aún un 21 % de CaF_2 y un 21 % de H_2SO_4 , lo que corresponde a un grado de transformación de un 49 o bien 50 %. Durante la reacción prácticamente no hay formación de polvo.

Ejemplo 2

Según el ejemplo 1 se dosifican en un reactor previo, por minuto, 60 partes en peso de espato-fluor con una temperatura de 450°C y 83 partes en peso de ácido de alimentación con una temperatura de 150°C . El reactor previo se calienta adicionalmente. La temperatura del producto de reacción previa saliente es de unos 130°C . Su tiempo de residencia en el reactor previo es de unos 4 minutos. El grado de transformación se encuentra en un 60 %. El producto de reacción previa aun caliente se traslada a continuación a un horno de reacción y mediante calentamiento a unos 200°C se completa la reacción. El tiempo de residencia medio en el horno de reacción asciende a unas 4 horas. El contenido de CaF_2 ó bien H_2SO_4 en el calcinado (CaSO_4) asciende a un 0,5 o bien 1,0 %. Esto corresponde a una transformación total de un 99 ó bien 98,2 %. No se presenta ninguna formación de polvo dig

na de mención durante la reacción previa o principal.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También se hace constar que el
invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
Alemania, con fecha 24 de julio de 1974, bajo el número P 24
10 35 512.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-
ceden 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 Y APARATO PARA LA OBTENCION DE ACIDO FLUORHIDRI
15 CO Y SULFATO DE CALCIO; caracterizándose por lo siguiente:

18.- Procedimiento y aparato para la obtención de
ácido fluorhídrico y sulfato de calcio, a partir de ácido sul-
fúrico caliente y espato-fluor caliente, por reacción previa
y ulterior reacción a temperaturas de 100 a 500°C, caracteri-
zándose el procedimiento porque espato-fluor calentado previa-
20 mente a temperaturas entre 100 y 500°C se dosifica junto con
ácido sulfúrico calentado a 80 - 200°C desde lugares espacial-
mente separados entre sí al producto de reacción previa, el
producto de reacción previa se circula al mismo tiempo, en
25 caso dado bajo alimentación de calor, y a continuación, como
producto ampliamente seco, se descompone en una zona de reac-
ción ulterior, bajo alimentación de calor, en sulfato de cal-
cio e hidrógeno fluorado.

30 28.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
terizado porque la temperatura del producto de reacción pre-

via es de 100 a 200°C.

5 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque durante la reacción previa se agregan un 50 a 100 % de la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para la reacción completa y en caso dado la cantidad restante de ácido sulfúrico se agrega en la reacción ulterior.

10 4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tiempo de residencia medio del producto de reacción previa en la zona de reacción previa es de 3 a unos 20 minutos.

5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque durante la reacción previa se alimenta indirectamente calor.

15 6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cantidad de calor necesaria para la reacción se aporta por el calor de reacción de la reacción de trióxido de azufre con el medio de reacción que contiene agua.

20 7^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agregan sustancias suministradoras de calor, especialmente óxido de calcio.

25 8^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el producto de reacción previa se circula en dos lechos dispuestos uno al lado del otro que en sus extremos están unidos por reboses.

30 9^a.- Aparato para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende dos artesas indirectamente calentables, dispuestas paralelas entre sí, cubiertas de una placa, separadas entre

5 si por una pared de separación, donde se han dispuesto dos tornillos sin-fín de paletas de giro, opuesto entre si, unidas ambas artesas por reboses en la pared de separación de ambas artesas, con varias entradas de alimentación separadas espacialmente entre si para el espato-fluor y el ácido sulfúrico y un rebose en el final de una de las artesas.

10^a.- Aparato según la reivindicación 9, caracterizado porque los reboses se pueden graduar por presas.

10 11^a.- Procedimiento y aparato para la obtención de ácido fluorhídrico y sulfato de calcio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

15 Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 23 JUL. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y ASBET
p. Firmado: L. Gola Farnós



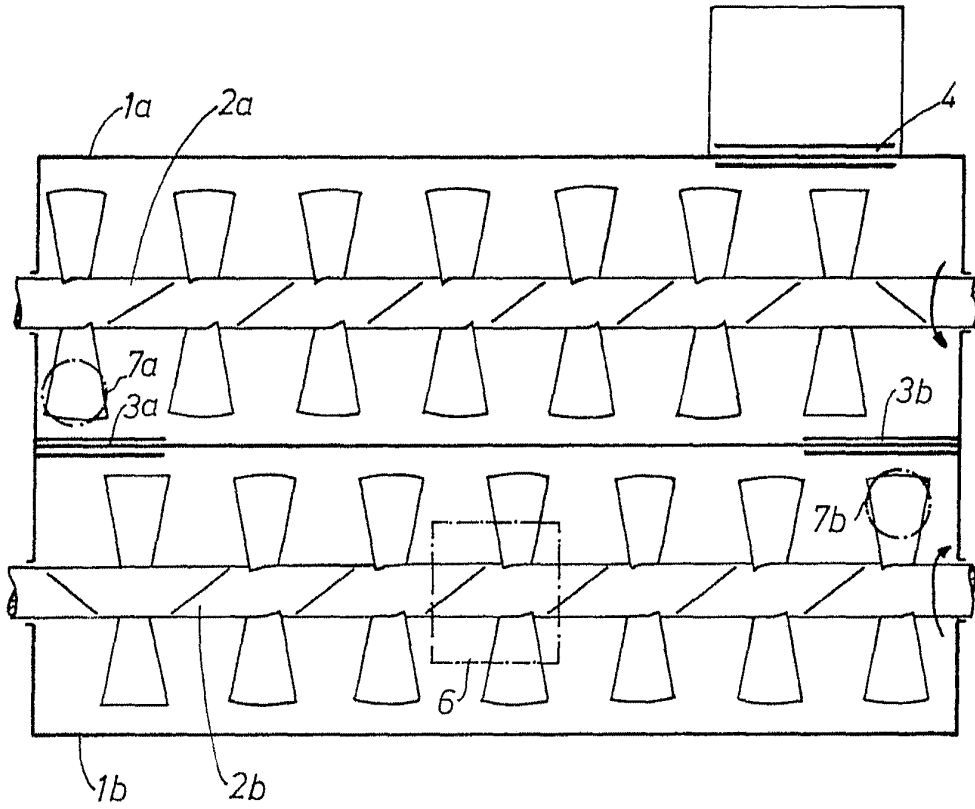


FIG. 1

ESCALA
VARIABLE

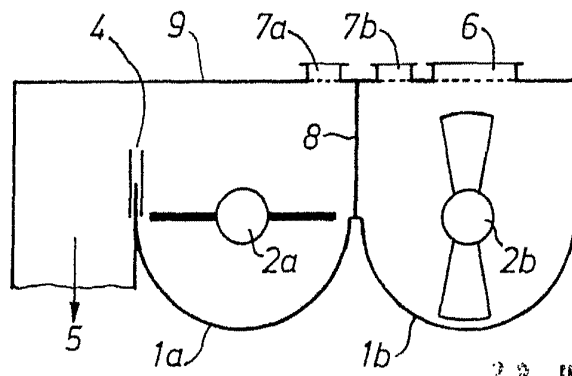


FIG. 2

23 JUL 1975

Madrid

L. BOMEZ ACEBO Y MORA
p. Firmado: L. Goeta Fernandez