

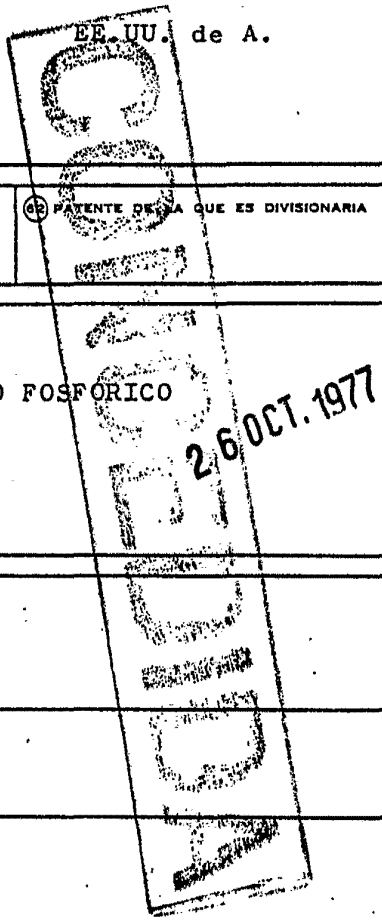


ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	450.704	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
604.572	14.8.75	EE.UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR FLUOR DEL ACIDO FOSFORICO		
71 SOLICITANTE (S)		
STAUFFER CHEMICAL COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Wesport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
Mazin Rida Irani		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		



La presente invención se refiere a un método para eliminar iones fluor del ácido fosfórico por neutralización de dicho ácido a pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, puesta en contacto de la solución de sal neutra formada con un fosfato insoluble alcalino-térreo y reducción del pH para convertir nuevamente la solución en ácido fosfórico.

La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar fluor de materiales de fósforo. Mas particularmente, esta invención se refiere a la eliminación de fluor en forma de iones fluoruro de un ácido fosfórico crudo que se ha convertido en una solución de un fosfato inorgánico para eliminar convenientemente el fluor y, a continuación, re conversión del fosfato en ácido fosfórico purificado.

La manufactura del ácido fosfórico se ha efectuado generalmente por dos métodos, Uno de ellos es el denominado de "horno eléctrico" o "método térmico" y el otro método de manufactura es el denominado "proceso húmedo". Ambos métodos de manufactura son bien conocidos en el arte y están descritos, por ejemplo en "Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers" de Waggaman, segunda edición, páginas 158 a 210, Hafner Publishing Company (1969) y también en "Phosphoric Acid" de Slack, volumen 1, páginas 5 a 54, Marcel Dekker, Inc. (1968).

Acido fosfórico manufacturado por el procedimiento de "horno eléctrico" o "ácido térmico" o por el método de "proceso húmedo" contiene fluor ampliamente en forma de ácido fluorhídrico, ácido fluorsilícico o fluorsilicatos.

Cuando la presencia de sales de sodio no es causante de dificultades en el producto final, algo de fluor puede

de precipitarse y eliminarse por filtración como fluorsilicato sódico, por adición de una cantidad de carbonato sódico su ficiente como para convertir 50 a 75 % del ácido en fosfato monosódico. No obstante la cantidad de fluor remanente está en exceso sobre las exigencias para calidad alimenticia.

La patente US 1.329.273 de Ross describe un procedimiento para eliminar fluor del ácido fosfórico por adición de cloruro de calcio o de fosfato sódico o de ambas sales.

La patente US 2.123.785 describe la eliminación de fluor por filtración del ácido fosfórico impuro a través de lechos de sílice hidratada.

La patente US 2.132.349 de Booth et al sugiere la absorción de los compuestos de fluor por paso de ácido fosfórico concentrado a través de una columna de sílice primaria.

La patente US 2.169.100 de Hettrick, propone reducir el contenido en fluor de ácido fosfórico concentrado por insuflado de vapor recalentado a su través a temperaturas de 1380 C.

Los métodos del arte pr^ovio anteriores para eliminar fluor del ácido fosfórico en una forma deseada están caracterizados generalmente por tratamiento del ácido crudo en forma de ácido para eliminar al fluor y otras impurezas.

Las patentes US 2.262.745 y 2.417.462 describen el uso de fosfato tricálcico y fosfato trimagnésico para eliminar fluor del agua potable. Adicionalmente, un artículo de Adler, "Removal of Fluorine from Potable Water by Tricalcium Phosphate" en el volumen 30 de Industrial & Engineering Chemistry, páginas 163 - 165 (Febr. 1938), ofrece también datos para eliminar fluor del agua potable. Se ha encontrado que la tecnología referente a la eliminación del fluor del agua pota

ble por el uso de fosfatos alcalino-térreos proporciona, tras ciertas modificaciones que se han introducido, una eliminación mas eficiente del fluor del ácido fosfórico.

5 Esta invención se refiere a perfeccionamientos en la eliminación de fluor del ácido fosfórico crudo. Mas particularmente esta invención se relaciona con la eliminación del fluor del ácido fosfórico crudo que haya sufrido ya un tratamiento previo para rebajar el contenido de fluor, pero cuyo contenido en fluor no cumple con los requisitos de un
10 ácido fosfórico de calidad alimenticia.

Se ha descubierto que el refinado del ácido fosfórico puede efectuarse con mayor sencillez, mas eficazmente y con mayor economía utilizando una operación de purificación que comprende una secuencia de etapas que incluye la conver-
15 sión del ácido fosfórico crudo en una solución de una sal inorgánica del ácido fosfórico, eliminación del fluor y, finalmente, reconversión de la sal nuevamente en ácido fosfórico de pureza superior. El bajo contenido en fluor del ácido purificado cumple con los requisitos de calidad alimenticia.

20 De acuerdo con la presente invención, se neutraliza ácido fosfórico crudo hasta un pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9. La solución de fosfato se pone en contacto con un fosfato alcalino-térreo insoluble que tenga una relación molar entre el metal alcalino-térreo y el
25 fósforo de aproximadamente 1,4 : 1 hasta aproximadamente 1,8 : 1. La solución de fósforo resultante tiene un elevado grado de pureza con relación al contenido en fluor. La solución de fosfato puede usarse entonces para sus aplicaciones propias tales como aditivo alimenticio o, alternativamente, puede con-
30 vertirse nuevamente en ácido fosfórico de pureza elevada. La

reconversión de los fosfatos en ácido fosfórico de mayor pureza puede efectuarse por medio de puesta en contacto con un ácido mineral, tal como H_2SO_4 o por intercambio iónico, tal como con una resina intercambiadora de iones cargada con H^+ o por electrodiálisis.

La presente invención es especialmente efectiva en aquellos casos en que el ácido fosfórico crudo tiene un contenido en fluor relativamente bajo, pero debe ser tratado ulteriormente para reducir el contenido en fluor en orden a cualificar el ácido para calidad alimenticia o aplicaciones farmacéuticas.

A pesar de que los métodos del arte anterior eran adecuados para reducir el contenido en fluor del ácido fosfórico, se ha encontrado que una reducción subsecuente del contenido en fluor a niveles de calidad alimenticia era tanto mas difícil cuanto menor era el nivel del contenido en fluor buscado. Por lo tanto, el método de la presente invención, es especialmente adecuado para la obtención de ácido fosfórico y materiales fosfóricos que tengan un contenido en fluor que cumpla con las normas de calidad alimenticia, de una forma simplificada y económica.

Acido fosfórico de calidad alimenticia no debe exceder de 10 ppm de fluor, no obstante, los ortofosfatos alcalinos que cumplen con los requisitos de calidad alimenticia no deben exceder de 50 ppm. Estas normas aparecen en la 2ª edición de "Food Chemicals Codex", publicado por la National Academy of Sciences, Washington D.C. (1972). El "Food Chemicals Codex" ha recibido reconocimiento oficial por el Food and Drug Administration dando normas industriales generales para productos químicos de calidad alimenticia.

Para mejor operar en la presente invención, se considera que el ácido fosfórico crudo tenga un contenido en fluor que varía de aproximadamente 150 ppm a aproximadamente 10 ppm, preferiblemente de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 10 ppm y mas preferiblemente de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 10 ppm.

La neutralización del ácido fosfórico crudo a pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, preferiblemente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8, puede efectuarse por contacto del ácido fosfórico crudo con un reactante alcalino. Reactantes alcalinos convenientes son amoníaco y los carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de sodio, potasio y amonio. Mezclas de aniones del catión alcalino individual pueden usarse. La solución de fosfato alcalino puede ser una mezcla de fosfatos mono y dialcalinos, cuya existencia y proporción depende del pH particular alcanzado. Por ejemplo, cuando se usa un álcali tal como carbonato sódico, hidróxido sódico o sus mezclas para alcanzar un pH de 6,55 con una concentración original de P_2O_5 del 25 %, resultará una relación molar de fosfatos mono y disódico de aproximadamente 1 : 2.

Alternativamente, el ácido fosfórico crudo puede neutralizarse hasta el pH conveniente por contacto con una resina intercambiadora de iones cargada de sodio, potasio o amonio para alcanzar el pH de la solución de fosfatos alcalinos.

La solución de fosfato alcalino se pone en contacto entonces con un fosfato insoluble alcalino-térreo que tenga una relación molar entre el metal alcalino-térreo y el fósforo de aproximadamente 1,4 : 1 a aproximadamente 1,8 : 1.

Los metales alcalino-térreos preferidos son el calcio y el magnesio, siendo el calcio particularmente preferido.

Velocidades de paso y tiempos de contacto dependen de la cantidad de fluor presente en la solución y del nivel de fluor deseado en el producto. Por ejemplo, aproximadamente 10 a aproximadamente 150 partes por millón de fluor requerirán aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % de fosfato tricálcico en peso, con aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % de fosfato tricálcico siendo preferible. Tiempos de contacto pueden ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 minutos como máximo, siendo preferidos tiempos de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 minutos.

La solución de fosfato alcalino tras contacto con el fosfato alcalino-térreo tiene un nivel de fluor conveniente para requisitos de calidad alimenticia. La solución de fosfato alcalino con contenido en fluor rebajado puede reconvertirse en ácido fosfórico purificado con un contenido en fluor que cumple con las normas de calidad alimenticia. La reconversión puede efectuarse por contacto de la solución de fosfato alcalino con una resina intercambiadora de iones cargada de iones hidrógeno para convertir de nuevo los fosfatos alcalinos en ácido fosfórico o por medio de electrodiálisis o con ácidos minerales tales como ácido sulfúrico. También se pueden usar ácido clorhídrico o ácido nítrico, no obstante, estos ácidos forman cloruros y nitratos solubles que impurifican y son mas difíciles de separar que los sulfatos que se forman cuando se usa ácido sulfúrico. Los sulfatos en exceso pueden eliminarse facilmente por precipitación con, por ejemplo, compuestos de bario, tales como hidróxido de bario.

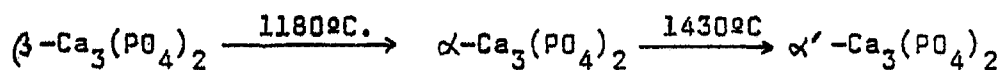
Los fosfatos alcalino-térreos, tras haber sido

usados para eliminar los iones fluoruro pueden separarse de la solución de fosfatos alcalinos disueltos por cualquier medio conveniente, tal como tamizado, filtración, centrifugación y otros equivalentes. Los fosfatos alcalino-térreos separados pueden regenerarse convenientemente por contacto con una solución cáustica diluída, tal como NaOH al 5 % durante aproximadamente 1/2 hora, separación del cáustico por tamizado, filtración o centrifugación y suspensión en agua. Se añade una cantidad suficiente de un ácido a la suspensión para alcanzar un pH de 7. Acidos tales como HCl, H₂SO₄, H₂PO₄ y HNO₃ pueden ser usados convenientemente. Para alcanzar los mejores resultados, los ácidos son diluídos usualmente hasta una concentración de aproximadamente 5 % a aproximadamente 10 %. La suspensión neutra del fosfato alcalino-térreo se separa, se trata con agua y queda lista para ser reutilizada.

Los fosfatos alcalino-térreos considerados para ser usados en la presente invención incluyen fosfatos de calcio y magnesio y sus mezclas. Los fosfatos de calcio son mas preferidos e incluyen hidróxido de apatita, fosfato tricálcico y sus mezclas. También pueden usarse los fosfatos de magnesio análogos y mezclas de ambas sales de calcio y magnesio también son adecuadas.

Fosfato tricálcico comercial, tal como el preparado por adición de ácido fosfórico a una lechada de cal hidratada, formada la mayoría de las veces por la forma amorfa de hidróxido de apatita Ca₅(PO₄)₃OH. Esta es, no obstante, un fosfato tricálcico verdadero Ca₃(PO₄)₂. La forma se presenta en la naturaleza como mineral de whitlockita y contiene 6,8 átomos % de magnesio. Sintéticamente se puede preparar por la reacción de una solución acuosa de Ca(NO₃)₂ con Na₂HPO₄ en

presencia de Mg^{++} o Mn^{++} como estabilizantes. El beta- $Ca_3(PO_4)_2$ cuando se calienta sufre la pregresión siguiente:



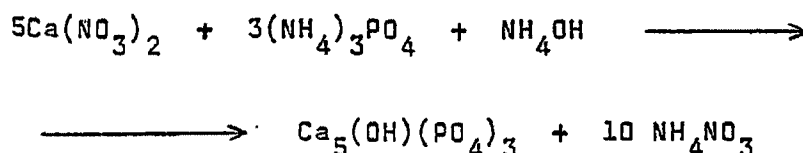
La hidroxi apatita se representa generalmente por la forma $Ca_5(PO_4)_3OH$. No obstante, por variaciones en los métodos de síntesis, se obtienen compuestos que tienen una relación molar Ca/P de 1,41 a 1,75 tal como se muestra en la Tabla siguiente, que tienen todos ellos casi el mismo espectro de rayos X.

Hidróxido de apatita cálcico¹

Relación molar Ca/P	Método de preparación
1,41	CaCl ₂ diluído mas exceso de Na ₂ HPO ₄ diluído a 25° C.
1,50	Ca(OH) ₂ agregado a H ₃ PO ₄ hasta el punto de viraje de la fenolftaleína o por hidrólisis lenta de CaHPO ₄ ·2H ₂ O (cristales bien logrados).
1,61	Ca(OH) ₂ agregado a H ₃ PO ₄ diluído a la fenolftaleína y después hervido.
1,67	Ca(OH) ₂ agregado a H ₃ PO ₄ diluído después neutralizado y hervido.
1,75	"Fosfato tricálcico" recientemente precipitado mas cal.

1. Shen y Callis, "Preparative Inorganic Reactions", volumen 2, páginas 148 - 153 (Interscience 1965).

Otro método para la preparación de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ supone el uso de una solución acuosa de NH_4OH para mantener un pH suficientemente alto (pH = 12). Bajo condiciones de pH elevado la concentración de iones PO_4^{3-} no está superada por la de HPO_4^{2-} y esto evita la formación de $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La reacción se muestra en la ecuación siguiente:



El precipitado obtenido se calienta a 800°C . Muestra una estructura correspondiente a prismas hexagonales terminados en pirámides.

Los ejemplos siguientes ilustran mas particularmente la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

Preparación de fosfato tricálcico.

Se colocaron 1.000 ml. de agua destilada en un Erlenmeyer de 2 litros. Se agregaron 243 g. de óxido de calcio con agitación. Una gran cantidad de calor acompañó la formación de hidróxido de calcio. Se añadieron lentamente 500 g. de H_3PO_4 al 85 %. En este caso también se desprendió calor. La suspensión se agitó durante 1/2 hora y después se dejó reposar. El fosfato tricálcico blanco formado se filtró y se colocó a desecar en un horno a 100°C . durante la noche.

EJEMPLO 2

A. una muestra de 1.000 g. de ácido de proceso

húmedo obtenido a partir de roca de North Carolina calcinada con un contenido en P_2O_5 del 54 % y que tenía un contenido en fluor de 3.800 ppm se sometió a un tratamiento de purificación que comprende las siguientes etapas:

- 5 1.- Extracción del ácido de proceso húmedo con alcohol isoamílico con una relación alcohol/ácido de 2 a 1 en peso;
- 2.- Separación del refinado;
- 3.- Neutralización parcial del extracto orgánico por adición de una solución de NaOH al 50 % a la capa orgánica en una
10 cantidad suficiente para neutralizar 7 % de los iones hidrógeno disponibles;
- 4.- Separación del residuo;
- 5.- Extracción de la fase orgánica ácida con agua para proporcionar una fase acuosa ácida y una fase orgánica alcohol;
- 15 6.- Separación de la fase acuosa ácida;
- 7.- Paso de la fase acuosa ácida a través de una columna de carbón activo de 61,0 cm. x 5,0 cm. a una velocidad de paso de 50 mililitros por minuto;
- 8.- Neutralización del ácido hasta un pH de 6,61 con Na_2CO_3
20 con lo que se produce una solución de una mezcla de sales de sodio con una relación de sodio a fósforo de 5 a 3 o una relación molar de 1 a 2 de NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 ;
- 9.- Filtración de cualquier precipitado formado;
- 10.- Paso de la solución de mezcla de sales de sodio sobre
25 una columna de carbón activo como en la etapa 7 con lo que se produce una solución límpida de una mezcla de fosfatos de sodio con un contenido en P_2O_5 del 24 % y un contenido en fluor de 21 ppm. La solución tiene un pH de 6,58 y contiene 15,1 % de hidrógeno fosfato monosódico y
30 35,7 % de hidrógeno fosfato disódico.

Se separaron cuatro muestras de 50 ml. de la solución anterior y se pusieron en contacto respectivamente con 2,5 g., 5 g., 7,5 g. y 10 g. de fosfato tricálcico $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Cada muestra de 50 ml. se agitó durante 15 minutos, se filtró y se determinó su contenido en ión fluoruro por el método del ión electrodo específico para fluor tal como se describe en "Analytical Methods Guide" de Orion Research Company, 6ª edición (1973).

Los resultados están tabulados a continuación:

Gramos de fosfato tricálcico por 50 ml.	Concentración de fosfato tricálcico en porcentaje.	F^- (ppm)
0	0	21,0
2,5	5	3,4
5	10	3,0
7,5	15	2,7
10	20	2,1

EJEMPLO 3

5 muestras de 50 ml. de ácido fosfórico de proceso húmedo producido a partir de roca de Florida sin calcinar se neutralizaron de forma similar a la del ejemplo 2, dando una solución de una mezcla de fosfatos de sodio que tiene un contenido en P_2O_5 del 20,2 % y un contenido en ión fluoruro de 29 partes por millón. Las cinco muestras se pusieron en contacto con 5, 10, 20, 30 y 50 gramos de fosfato tricálcico, respectivamente. Cada muestra se agitó durante 20 minutos.

Las muestras se filtraron entonces y el filtrado fue analizado con los resultados tabulados en la Tabla siguiente:

Muestra	Fosfato tricálcico (gramos)	F ⁻ (ppm)
1	5	4,5
2	10	4,3
3	20	2,1
4	30	0,32
5	50	0,19

EJEMPLO 4

Un ácido fosfórico neutralizado, de proceso húmedo, obtenido a partir de roca de North Carolina calcinada, recibió un pretratamiento de purificación similar al indicado en el ejemplo 2, dando por resultado una solución de una mezcla de fosfatos de sodio con un contenido en P₂O₅ del 21 % y un contenido en ión fluor de 31 partes por millón. Se prepararon cinco muestras de 50 ml. del ácido. Cada muestra de ácido se puso en contacto con una cantidad diferente de fosfato tricálcico, las cantidades fueron de 5, 10, 20, 30 y 50 gramos respectivamente.

Cada muestra se agitó entonces durante 20 minutos, se filtró y los resultados se tabularon en la Tabla siguiente:

Muestra	Fosfato tricálcico (gramos)	F ⁻ (ppm)
6	5	6,0
7	10	6,0
8	20	4,2
9	30	1,6
10	50	0,29

EJEMPLO 5

200 ml. de ácido fosfórico de proceso húmedo producido a partir de roca de North Carolina calcinada se neutralizaron de acuerdo con el procedimiento indicado en el ejemplo 2 para producir una solución de una mezcla de fosfatos de sodio, que se puso entonces en contacto con 100 gramos de fosfato tricálcico. El contenido en P_2O_5 era del 21 % y el contenido en ión fluor daba 31 ppm. A intervalos de tiempo de 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos y 50 minutos se retiró una muestra de 40 ml., se filtró y se analizó el fluor. Los resultados del análisis aparecen en la Tabla siguiente:

Muestra	Tiempo de contacto (min.)	F^- (ppm)
11	5	1,3
12	10	1,2
13	20	1,4
14	30	1,2
15	50	1,3

EJEMPLO 6

Se disolvieron 472,7 gramos de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ en 300 ml. de H_2O . El pH era de 9,01. Se agregaron 31,3 gramos de H_3PO_4 al 85 % hasta que el pH fue de 7,01. El contenido total en P_2O_5 de la solución era de 17,98 %. Entonces se agregaron 0,27 gramos de NaF a la solución.

Se tomaron 4 muestras de 50 ml. y se pusieron en contacto con 2,5, 5, 10 y 15 gramos de fosfato tricálcico respectivamente. Las muestras se agitaron durante 15 minutos, se filtró y se analizó el contenido en fluor por el método del ión electrodo específico. Todas las muestras tenían un pH

de 7,01.

RESULTADOS

Muestra	Solución	Fosfato tricálcico (g)	F ⁻ (ppm)
16	como en el original	0	0,285
17	como en el original + 0,27 g. de NaF	0	152,6
18	"	2,5	17,3
19	"	5	0,44
20	"	10	0,36
21	"	15	0,11

10

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.

REIVINDICACIONES

5 1a.- Procedimiento para eliminar fluor del ácido fosfórico, caracterizado porque comprende neutralizar dicho ácido hasta un pH comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9 y poner en contacto la solución de sal neutra formada con un fosfato insoluble alcalino-térreo.

10 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la neutralización de dicho ácido fosfórico se efectúa por contacto de dicho ácido con un reactivo alcalino elegido del grupo que comprende amoníaco o compuestos cuyos cationes se eligen del grupo que comprende sodio, potasio o amonio y cuyos aniones se eligen del grupo que comprende carbonato, bicarbonato, hidróxido y sus mezclas.

15 3a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha neutralización se efectúa con un reactivo elegido del grupo que comprende carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio y sus mezclas.

20 4a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha neutralización se efectúa por contacto del dicho ácido con una resina intercambiadora de iones cargada de metal alcalino, elegido del grupo que comprende sodio, potasio y amonio.

25 5a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha resina intercambiadora de iones está cargada de sodio.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha neutralización se efectúa por medio de electrodiálisis.

30 7a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho fosfato alcalino-térreo se elige

del grupo que comprende calcio, magnesio y sus mezclas.

5 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho fosfato alcalino-térreo tiene una relación molar entre el metal alcalino-térreo y el fósforo que varía de aproximadamente 1,4 : 1 a aproximadamente 1,8 : 1.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho fosfato alcalino-térreo es una sal de calcio elegida del grupo que comprende hidróxido de apatita, fosfato tricálcico y sus mezclas.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de sales neutra se reconvierte en ácido fosfórico.

15 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha reconversión se efectúa por contacto de la solución de sal neutra con una resina intercambiadora de cationes cargada de iones hidrógeno.

20 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha reconversión se efectúa por medio de electrodiálisis.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha reconversión se efectúa por contacto con un ácido mineral elegido del grupo que comprende ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico.

25 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho ácido mineral es ácido sulfúrico.

15ª.- Procedimiento para eliminar fluor del ácido fosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

24 Mayo, 1977

STAUFFER CHEMICAL.

S. M. GÓMEZ AGEBO Y POMBO

p. p. Firmado: Alejandro Calle López