



4 JUL 1949

1

188934 - 4 JUL 1949

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e l

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB, en ti-
dad noruega, establecida en Solliгатen 7, Oslo, Noruega, por:

UN METODO DE EXTRAER POTASIO DE SOLUCIONES DILUIDAS.-

Ya se sabe que el potasio puede extraerse de solu-
ciones que contienen sólo pequeñas cantidades de sales potá-
sicas, por ejemplo, agua de mar, añadiendo a la solución po-
tásica diluida una solución de una sal fácilmente soluble,
por ejemplo, sal de calcio, de una amina aromática secundaria
5 muy nitrada, por ejemplo, dipicrilamina, precipitando con
ello la sal de amonio potásico prácticamente insoluble y



188934

5 separándola por filtración. Se sabe además que dicho am-
nato potásico precipitado puede disgregarse con un ácido, ob-
teniendo por una parte la amina libre insoluble, que se sepa-
ra por filtración, se convierte en una sal fácilmente soluble
por medio de una base adecuada, por ejemplo, cal, y como so-
lución de aminato se devuelve al proceso para la precipita-
ción renovada de potasio, y, por otra parte, una solución
relativamente concentrada de la sal potásica del ácido empleado.

10 Los compuestos amino- y nitro-aromáticos, con inclu-
sión de las aminas aromáticas secundarias muy nitradas, tienen
la tendencia de producir eczema cutáneo y poseen además otras
propiedades tóxicas. Así, si se manejan durante largos pe-
ríodos incluso pequeñas cantidades de dichos compuestos, ello
15 puede conducir a severos casos de envenenamiento entre los ope-
rarios. De hecho estas desgraciadas propiedades son tan pro-
nunciadas que hasta ahora no se ha hecho utilización industrial
del método descrito en la introducción de esta Memoria.

20 Hemos observado que las diversas formas en las cuales
pueden aparecer tales aminas aromáticas secundarias muy nitra-
das no son todas igualmente peligrosas, dependiendo en gran
medida el efecto tóxico sobre el cuerpo humano de la solubili-
dad de los compuestos aminicos y de la concentración de las
aminas en solución.

25 El presente invento se aplica a un método de extraer
potasio de soluciones diluídas, por ejemplo, de agua de mar o
de agua de lagos y manantiales naturales, por medio de una ami-
na aromática secundaria muy nitrada, quedando por él efectiva-
mente reducido el riesgo de envenenamiento para los operarios



188934

en comparación con los métodos conocidos. De acuerdo con
el invento, esta considerable mejora se consigue trabajando
principalmente en líquidos ácidos en que las aminas tóxicas
son casi completamente insolubles y también usando una con-
5 centración de aminate muy baja en todos los procesos en que
no sea posible el trabajo en medios ácidos. El método im-
plica así mismo condiciones de crecimiento mejoradas para
los cristales de aminate potásico, produciendo cristales
mayores y más uniformes, manteniéndose baja la supersatura-
10 ción en la zona de cristalización. Como operación en el
esfuerzo de aumentar el tamaño de los cristales, una parte
de la suspensión de cristales puede devolverse constantemen-
te al recipiente de precipitación.

En el método conocido, descrito en la introducción,
15 las superficies de filtro muy grandes determinan un peligro
especial ^{con/} respecto al peligro de envenenamiento debido al ine-
vitable desgaste y trabajo de conservación. Significa por
consiguiente, una mejora, de importancia, el que, por el mé-
todo de este invento, en comparación con el método previamen-
20 te aceptado, hayamos podido reducir las superficies de fil-
tro aproximadamente a un séptimo usando condensadores o es-
pesadores y filtros de arena, que requieren menos vigilancia
y conservación, y que, además, son más baratos.

Con referencia a los diagramas esquemáticos descri-
biremos con más detalle en los párrafos siguientes las opera-
25 ciones de producción, de acuerdo con el procedimiento del
presente invento, entendiéndose que éste no queda por consi-
guiente limitado al ejemplo citado.



188934

El diagrama principal, figura 1, ilustra el procedimiento en sus detalles principales aproximados, al paso que las figuras 2 y 3 ilustran más exactamente los modos de operación para los importantes puntos del procedimiento que se incluyen en el diagrama principal con los números de posición 5 y 15.

La precipitación de aminato potásico insoluble tiene lugar en el recipiente de precipitación 4 a donde la solución diluida de sal potásica, por ejemplo, agua de mar, es suministrada de modo continuo por 1 al mismo tiempo que el agente precipitante es aportado por 2 en forma de amina libre aromática secundaria muy nitrada, en suspensión. Por 3 se añade lechada de cal u otra base adecuada, es decir, una base que transforme la amina libre en suspensión en aminato soluble en agua. El recipiente de precipitación 4 (desde luego que la precipitación podría también dividirse entre cierto número de recipientes) puede tener, por ejemplo, tal forma y dimensiones que la corriente de material líquido y sólido fluirá como corriente tranquila a través del recipiente en dirección hacia la salida, siendo para ello introducida la base de 3 intermitentemente a través de cierto número de entradas que siguen en serie después de los puntos de introducción para la solución diluida que contiene potasio y la amina sólida. Hemos comprobado que es recomendable establecer y mantener un valor pH entre 7 y 10 a través de toda la zona de precipitación. La introducción intermitente de la base tiene, el efecto, de que los cristales de amina en suspensión se disuelven sucesivamente, y de que la concentración



188934

de aminatos que precipitan el potasio se mantenga baja, con lo cual se restringe la formación de nuevos núcleos de aminato potásico insoluble y se mejoran las condiciones de crecimiento de los cristales. El tamaño de los cristales aumenta todavía cuando se dispone una re-introducción (5 d) de cristales de aminato potásico procedentes de la instalación de separación 5.

La corriente procedente del recipiente de precipitación 4 se lleva a una instalación de separación 5 (para detalles véase figura 2 y la lista de posición) y se divide en las cuatro fracciones siguientes:

Fración a) Reboso claro -5g- a 12 del espesador -5a-. Esta fracción, que asciende aproximadamente a 98 % en volumen del contenido de 4, contiene algo de agente precipitante disuelto, que es precipitado como amina libre por la adición de ácido en el recipiente 13 en la forma conocida. La descarga de 13 es filtrada luego a través de los filtros de arena -15a- y -15d-, y la amina recuperada 17 es llevada de nuevo ocasionalmente al proceso en el recipiente de precipitación 4 del potasio, al paso que el filtrado 16 pasa al vertedero, posiblemente a través del filtro de carbón activo 19 para la ulterior separación de residuos de amina venenosos y después desacidificación 20 con, por ejemplo, CaCO_3 precipitado anteriormente en el proceso.

Una vez que la fracción a) es eliminada, una pequeña cantidad de ácido -5b-, suficiente para reducir el pH a aproximadamente 3, es añadida en o cerca de la salida del espesador -5a-, con lo cual el agente precipitante disuelto en



1949

188934

el resto de la lejía es precipitado como finos cristales de amina, que son recogidos junto con la fracción b).

5 Fracción b) Una suspensión -5d- de cristales de aminate potásico relativamente finos que asciende a, por ejemplo, aproximadamente 50 % en peso de la sal potásica total es, junto con los finos cristales de amina arriba mencionados, devuelva al recipiente de precipitación 4.

10 Fracción c) Aminate potásico 6 de grano relativamente grueso es conducido, después de lavado sobre el filtro -5e-, al recipiente 7 para tratamiento con ácido 8 en forma conocida, con lo cual la sal potásica de este ácido es obtenida en forma disuelta, y la amina es libertada. Desde el filtro 9 la amina libertada es conducida a un depósito tampón (no representado en el dibujo) donde los cristales de amina son puestos en suspensión en algo de la solución potásica original, por ejemplo, agua de mar, y llevados de nuevo por 11 al recipiente de precipitación 4 en forma de suspensión 2.

20 Fracción d) El filtrado procedente del filtro 9 que contiene el potasio extraído en forma de sal fácilmente soluble, es transportado luego para elaborarlo en la forma usual, 10.

25 Si el método ha de usarse para la extracción de potasio de agua de mar, aproximadamente 50 % del consumo total de ácido puede economizarse, a saber, la cantidad que entra en juego en la separación del contenido del agua de mar en bicarbonato, tratando el agua de mar con lechada de cal y CaCO_3 previamente precipitado y filtrando luego sobre



949

188934

filtros de arena. La limpieza de los filtros de arena puede en cualquier caso combinarse fácilmente con la desacidificación del agua de mar tratada antes de ser enviada al vertedero.

5 Por lo demás hacemos referencia a los adjuntos diagramas y a la lista de posición inherente, la última de las cuales está hecha con consideración particular al ajuste del método para tratar agua de mar:

10 1) agua de mar, alternativamente agua de mar después de tratamiento previo y filtración.

2) Agente precipitante (es decir, amina libre) suspendida en, por ejemplo, agua de mar.

3) Base, por ejemplo, lechada de cal.

15 4) Recipiente de precipitación para la reacción de agente precipitante y base con el contenido en potasio del agua de mar.

5) Separación de sal potásica precipitada 6 y residuo 12 de agua de mar.

20 5a) espesador Dorr. El reboso 5g. asciende aproximadamente a 98 % en volumen de la cantidad suministrada al espesador Dorr.

5b) Adición de ácido a $\text{pH} = 3$.

5c) Hidro-separador.

25 5d) Transporte de nuevo de aproximadamente 50 % de la sal de amoníaco potásico como suspensión de los cristales relativamente más pequeños.

5e) Filtro de vacío rotativo.

5f) agua de lavado.



188934

- 5g) reboso de lejía del espedador. Borr. P.
- 6) Sal potásica separada.
- 7) Recipiente de reacción para la reacción de sal potásica con ácido.
- 5 8) adición de ácido (por ejemplo, ácido nítrico)
- 9) Separación de agente precipitante recuperado y solución de potasio.
- 10) solución de potasio para elaborar en la forma usual.
- 10 11) Agente precipitante recuperado.
- 12) Residuo de agua de mar 5g + 18, libertado de la parte principal de la sal potásica precipitada, pero conteniendo algo de agente precipitante disuelto.
- 13) Recipiente de precipitación para recuperar el agente precipitante restante procedente de 12 por adición de ácido en la forma usual.
- 15 13a) Residuo circulante de agua de mar ácida para la mezcla del ácido necesario.
- 14) Adición de ácido.
- 20 15) Separación de agente precipitante recuperado precipitado y residuo de agua de mar.
- 15a) Filtro de arena para separar amina libre precipitada, finos de aminato potásico y residuo fangoso del agua de mar ácida restante.
- 25 15b) Retirada del filtrado ácido.
- 15c) Rascado mecánico de la masa de lodo separado con transferencia a un filtro de arena más pequeño.
- 15d) Filtro de arena más pequeño.



88934

- 15e) Filtrado ácido a retirar junto con 15b)
- 15f) Lavado de retorno ocasional del filtro de arena 15a con filtrado 15b o 15e para expulsar el lodo alojado en la arena.
- 5 15g) Suspensión del lavado a desviar a 15d).
- 15h) Lavado con agua de mar para la disolución completa del agente precipitante remanente, a devolver por 15l y 17.
- 15i) Véase 15h.
- 10 15j) Introducción ocasional de agua de cal y/o agua de mar para disolver y recuperar las partículas de agente precipitante acumuladas sobre el filtro de arena a devolver por 15k y 17.
- 15k) Véase en 15j.
- 15 15l) Lavado del residuo fangoso calizo procedente del filtro de arena 15d por lavado de retorno.
- 15m) Arrastre de lodo calizo de 15d a 16.
- 16 Filtrado 15b + filtrado 15e, ocasionalmente también 15 m.
- 20 17) Agente precipitante recuperado, en suspensión y/o disuelto.
- 18) Filtrado procedente de 5e llevade junto con 5g a 12 para recuperación de agente precipitante.
- 19) Posiblemente filtro de carbón activo.
- 25 20) Posible tratamiento con CaCO_3 (por ejemplo, de la limpieza previa de agua de mar entrante) para desacidificación.
- 21) Al vertedero.



188934

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Noruega, el 5 de julio de 1948, bajo el número 93.877, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes;

- 10 1º.- Un método de extraer potasio de soluciones particularmente de las que contienen potasio en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, agua de mar o agua de lagos o manantiales salinos, que comprende las operaciones de tratar la solución potásica con una amina aromática se-
- 15 cundaria muy nitrada en estado sólido, por ejemplo, hexani-tro-difenil-amina (dipicril amina) y una base, precipitar con ello una sal potásica ligeramente soluble de dicha amina, se-
- 20 pararla y tratarla con un ácido, recuperar de este modo la amina aromática secundaria muy nitrada, libre, en estado sólido, que es separada y llevada de nuevo a la operación de precipitación del potasio para su nuevo uso como agente precipitante del potasio, y obtener simultáneamente una solución de sal potásica relativamente concentrada.



188934

2x.- En un método tal como se ha reivindicado en el punto 1x, el empleo de una base, por ejemplo, lechada de cal, que junto con la amina aromática secundaria muy nitrada forma una sal fácilmente soluble.

5 3x.- En un método tal como se ha reivindicado en el punto 1x, devolver parte de los cristales de aminate potásico precipitado ligeramente soluble desde una operación de separación a la operación de precipitación del potasio.

10 4x.- En un método tal como se ha reivindicado en el punto 1x, tratar la mezcla procedente de la operación de precipitación del potasio en una instalación espesadora o condensadora, acidificar la porción espesada que contiene la parte principal del compuesto potásico precipitado, a un pH de aproximadamente 3, precipitar de este modo el exceso
15 de amina libre como finos cristales, someter la porción espesada acidificada a un proceso de separación, desde el cual los finos cristales de amina junto con los cristales más pequeños de aminate potásico son transportados de nuevo a la operación de precipitación de aminate potásico en forma
20 de suspensión, al paso que los cristales más gruesos de aminate potásico son tratados con más ácido para la formación de solución de sal potásica de dicho ácido y amina libre muy nitrada, siendo devuelta esta última a la operación de precipitación del potasio.

25 5x.- En un método tal como se ha reivindicado en el punto 1x, acidificar la solución que queda después de haber separado el aminate potásico precipitado, precipitar con ello el exceso de agente precipitante en forma de finos cristales



188934

de amina libre, separar la amina libre y devolverla para su nuevo uso a la operación de precipitación del potasio.

5 6v.- En un método tal como se ha reivindicado en el punto 5v, después de que los finos cristales de amina libre han sido separados, someter la solución residual, en su camino al vertedero, a ulterior proceso de limpieza por ejemplo, haciéndola pasar a través de un filtro de carbón activo.

10 7v.- Un método de extraer potasio de soluciones, particularmente de las que contienen potasio en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, agua de mar o agua de lagos o manantiales salinos, precipitando el potasio con una amina aromática secundaria muy nitrada, con la cual se forma una sal ligeramente soluble de potasio y la amina altamente nitrada, y recuperando la porción principal del agente precipitante para su nuevo uso en el proceso, caracterizado por la combinación de un número de los detalles siguientes:

15 a) la solución es precipitada con una suspensión de la amina aromática secundaria altamente nitrada en presencia de una base, por ejemplo, lechada de cal, que junto con la amina forma un compuesto relativamente fácilmente soluble.

20 b) la mezcla de reacción procedente de a) pasa a una instalación espesadora y una pequeña cantidad de ácido es añadida a la porción espesada, que es sometida luego a separación, después de lo cual una fracción de finos cristales de aminato potásico junto con algo de amina precipitada son devueltos a la instalación de precipitación, al paso que los cristales mayores restantes de aminato potásico son tratados con un ácido a fin de formar una solución de sal de potasio y amina libre sólida.



1949

188934

5 c) es añadido ácido a la solución de reboso de la instalación de espesamiento, que contiene un exceso de agente precipitante, con lo cual se precipita arena libre que es separada por filtración sobre un filtro de arena y extraída luego del filtro por lavado o disolución y devuelta al proceso.

d) la solución residual del proceso es libertada de compuestos amínicos venenosos remanentes haciéndola pasar a través de un filtro de carbón activo.

10 8º.- Un método tal como se ha reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la solución, por ejemplo, agua de mar, de la cual ha de extraerse la sal potásica, antes de la precipitación con amina aromática secundaria muy nitrada es libertada de bicarbonatos, en forma conocida, por tratamiento con, por ejemplo, cal.

15 9º.- Un método de extraer potasio de soluciones diluidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20 Entre líneas "con" "la" - Vale.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

JULI 1949

P. A.

Alberto de Elzaburu
Pdr/Pdét



188934

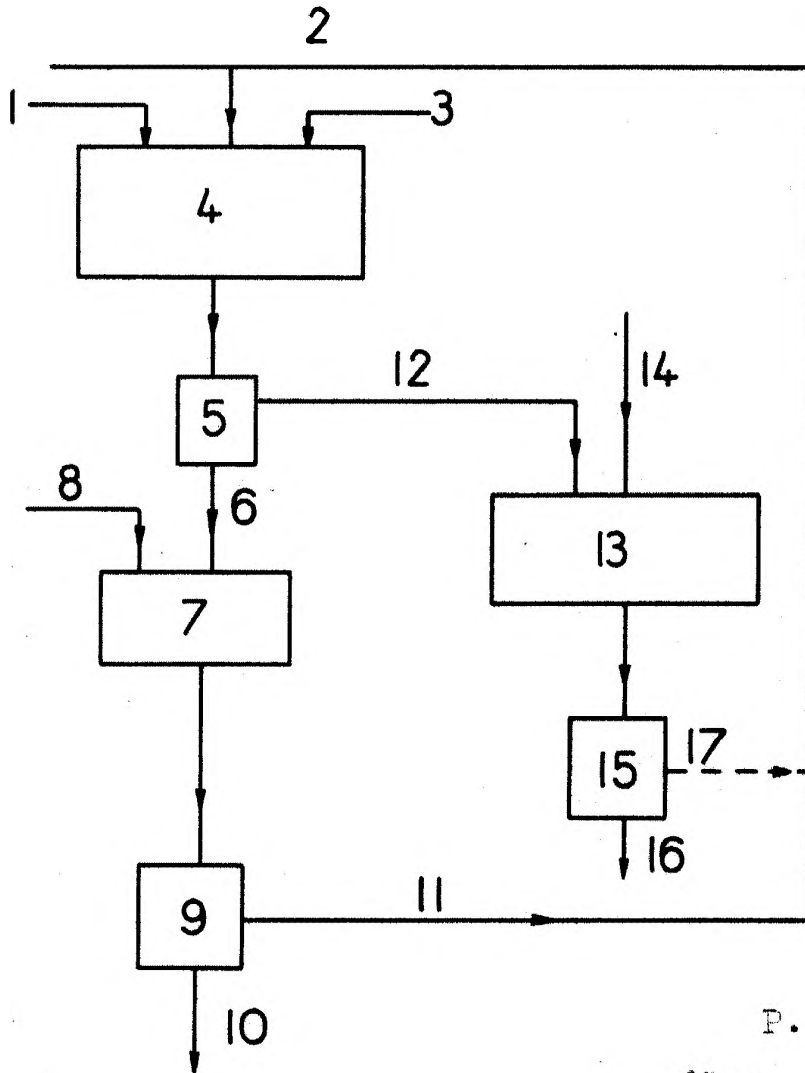
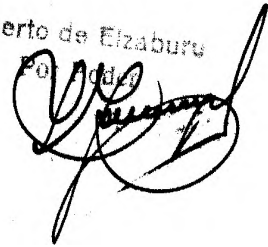


Fig. I.

P. A.

Alberto de Elizaburu

Pat. 1047



P9526

ESCALA VARIABLE.- NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVARNSTOFAKTIESELSKAB.-

II/III.

188934

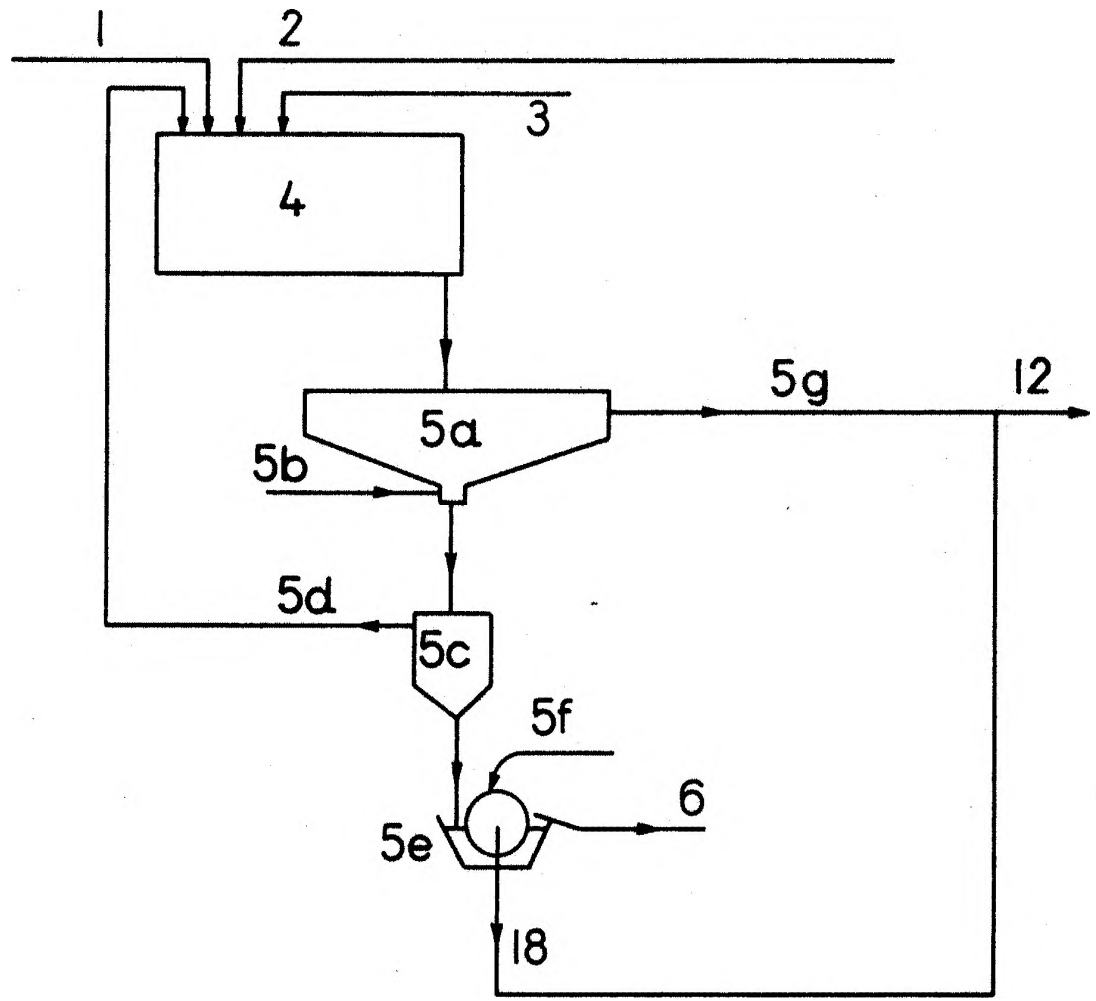


Fig. 2.

P. A.
Alberto de Elizaburu
Patent

P 7/20

ESCALA VARIABLE .-. ,NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB .-.

III/III.

188934

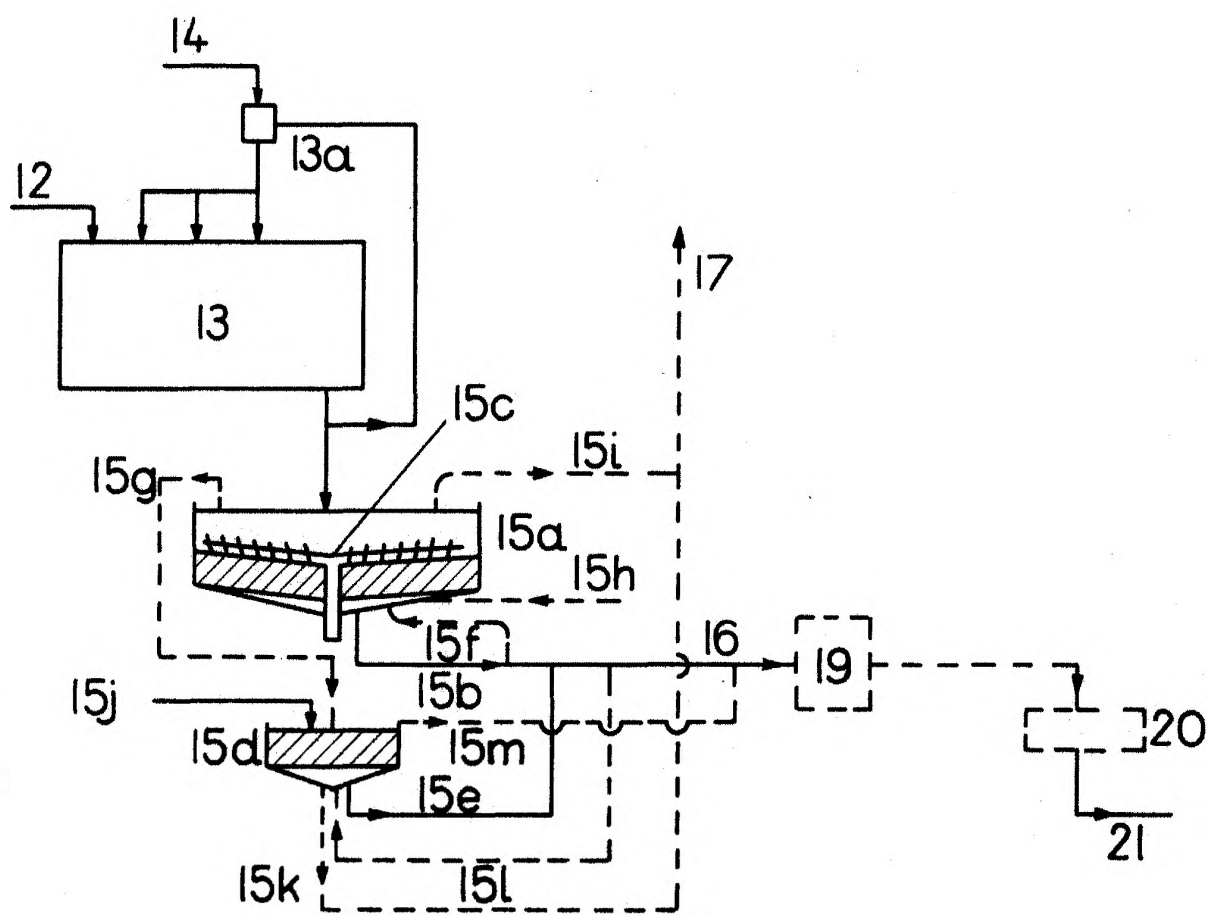


Fig. 3.

P. A. ...
Alberto de ...
For ...
[Signature]