

**AÑO** 1958

**Expediente núm.** .....



**244529**

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INTRODUCCION

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por **DIEZ** años, en España

*a favor de*

HERCULES POWDER COMPANY

, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en 900 Market Street,

~~Wilmington~~ Wilmington, Zona 99, Delaware, E.U.A. ~~del~~

*por:*

UN METODO DE CONCENTRAR UNA SOLUCION ACUOSA DEBIL DE  
ACIDO NITRICO

Nº 10505

Agente Sr. ELZABURU

5 NOV. 1958



244529

5 NOV. 1958

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Market Street, Wilmington, Zona 99, Delaware, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE CONCENTRAR UNA SOLUCION ACUOSA DEBIL DE ACIDO NITRICO".

-----

Esta invención se refiere a un proceso perfeccionado para concentrar ácido nítrico. En un aspecto específico, esta invención se refiere a un proceso continuo perfeccionado para concentrar ácido nítrico destilando una solución acuosa diluida del mismo en presencia de un nitrato de metal alcalinotérreo.

Existe una demanda comercial considerable para soluciones de ácidos nítrico concentradas, es decir, soluciones acuosas de ácido nítrico que contienen por lo menos 90% en peso de ácido nítrico, para procesos tales como la nitración de hidrocarburos, la nitración de celulosa y análogos. Es un hecho bien conocido que el ácido nítrico y el agua forman un azeotropo que contiene aproximadamente 68% de ácido nítrico y aproximadamente 32%



de agua. Una gran parte del ácido nítrico producido en escala comercial está en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de ácido nítrico menor de 68% y, por consiguiente, estos productos comerciales no pueden concentrarse por destilación fraccionada sencilla.

Un método empleado comercialmente para la concentración de soluciones diluídas de ácido nítrico se base en el empleo de ácido sulfúrico concentrado u oleum en un proceso de destilación, y se recupera ácido nítrico concentrado a partir de dicho proceso de destilación como producto de cabecera. Este proceso de concentración de ácido nítrico se emplea mucho en escala industrial pero exige el funcionamiento de un concentrador de ácido sulfúrico para reconcentrar las grandes cantidades de ácido sulfúrico diluído que resultan en el proceso. Igualmente, la mezcla de ácido sulfúrico-ácido nítrico-agua es muy corrosiva, exigiendo materiales de construcción especiales convenientemente resistentes a la naturaleza corrosiva de dicha mezcla. El proceso es también ineficaz por el hecho de que se producen pérdidas caloríficas elevadas cuando el ácido sulfúrico diluído o agotado sale del concentrador de ácido nítrico y cuando el ácido sulfúrico reconcentrado caliente sale del concentrador de ácido sulfúrico.

Se han propuesto para empleo en los procedimientos de concentración de ácido nítrico, nitratos de metales alcalino-térreos, tales como el nitrato magnésico. El procedimiento propuesto hasta ahora implica la introducción de una solución diluída de ácido nítrico y una solución concentrada de nitrato magnésico por la parte superior de una zona de destilación fraccionada. El producto de cabecera de la destilación fraccionada de esta mezcla es ácido nítrico concentrado, y el pro-



ducto de colas es una mezcla de ácido nítrico, nitrato magnésico y agua. Este producto de colas se trata luego bajo presión reducida para recuperar una solución diluída de ácido nítrico que luego se destila fraccionadamente antes de reciclar a la zona de destilación fraccionada original. La presencia de ácido nítrico en el producto de colas procedente de la primera destilación fraccionada, exige el empleo de una serie posterior de operaciones de recuperación para evitar pérdidas antieconómicas de ácido nítrico. Como es lógico, es conveniente un procedimiento que produzca una solución concentrada de ácido nítrico y una solución de nitrato magnésico prácticamente libre de ácido nítrico y constituye un progreso señalado en comparación con los procedimientos hasta ahora conocidos.

Es un objeto de la invención proporcionar un nuevo y perfeccionado procedimiento para concentrar soluciones diluídas acuosas de ácido nítrico.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento nuevo y perfeccionado para concentrar soluciones de ácido nítrico diluídas empleando un nitrato de metal alcalinotérrico como agente deshidratante.

Otro objeto más de esta invención es proporcionar un procedimiento nuevo y perfeccionado para concentrar soluciones diluídas de ácido nítrico por destilación fraccionada en presencia de una solución de nitrato magnésico como agente deshidratante en el que el producto de cola de destilación está prácticamente exento de ácido nítrico.

Otros objetos adicionales de esta invención se desprenderán de la explicación detallada que sigue.

Los objetos y ventajas explicados arriba para esta invención pueden conseguirse por un nuevo procedimiento de destila-

244529<sup>2</sup>



5 ción fraccionada de soluciones diluidas de ácido nítrico rea-  
lizado en presencia de soluciones concentradas acuosas de ni-  
trato de metal alcalinotérreo. La solución diluida de ácido  
nítrico se introduce en una zona de arrastre, y la solución  
10 concentrada de nitrato alcalinotérreo se agrega también a la  
misma zona de arrastre, bien sea con la solución de ácido ní-  
trico, o bien en un punto que no esté debajo del punto de in-  
troducción de dicha solución de ácido nítrico. Los vapores  
procedentes de la zona de arrastre se pasan a una zona de rec-  
15 tificación donde se efectúa una nueva destilación fraccionada.  
El producto de cabecera procedente de la zona de rectificación  
es una solución concentrada de ácido nítrico. El producto de  
cola líquido de la zona de rectificación se retorna a la zona  
de arrastre y el producto de cola obtenido de la zona de arras-  
20 tre es una solución diluida de nitrato alcalinotérreo prácti-  
camente libre de ácido nítrico, excepto el que se produce por  
hidrólisis del nitrato alcalinotérreo. Este último producto  
de cola puede concentrarse evaporando una porción del agua que  
contiene, y la solución resultante está lista para reciclarla  
a la zona de arrastre.

La siguiente descripción específica de la invención sir-  
ve como ejemplo específico que demuestra una manera de practi-  
car la invención. Se carga una solución de ácido nítrico al  
60% en la sección de arrastre de una zona de destilación frac-  
25 cionada, en un punto intermedio en la porción superior de la  
sección de arrastre. Se introduce una solución al 72% de ni-  
trato magnésico prácticamente puro, en la zona de arrastre, en  
un punto situado entre el punto de introducción de la solución  
diluida de ácido nítrico y la parte superior de la sección de  
30 arrastre. Se hacen pasar vapores que contienen aproximadamen-

244529



te 87% de ácido nítrico y el resto agua, desde la parte superior de la sección de arrastre hasta un punto próximo al fondo de la sección de rectificación. El producto de cabecera de la zona de rectificación se pasa por un condensador adecuado y se recupera una parte de este producto como ácido nítrico de 99%. La porción no recuperada del producto se recicla a la zona de rectificación. El producto de colas procedente de la zona de rectificación que contiene 75% de ácido nítrico y 25% de agua se recicla a la parte superior de la sección de arrastre. Una parte del producto de cola que sale de la sección de arrastre se pasa a un re-hervidor donde se calienta para proporcionar el vapor necesario para la destilación fraccionada. El producto de cola restante procedente de la sección de arrastre que contiene aproximadamente 68% de nitrato magnésico, aproximadamente 28% de agua y no más de 0,1% de ácido nítrico libre, se pasa a un evaporador de vacío para expulsar ácido nítrico libre y una porción del agua. El 0,1% de ácido nítrico libre puede reducirse al valor de equilibrio de hidrólisis empleando más platos en la sección de arrastre, o por evaporación, pero no puede rebajarse por debajo del valor de equilibrio que es aproximadamente 0,04% de ácido nítrico en los vapores procedentes de una solución de nitrato magnésico de 66%, y aproximadamente 0,35% de ácido nítrico en los vapores procedentes de una solución de nitrato magnésico de 72%. La solución de nitrato magnésico de 72% se recicla luego a la sección de arrastre para nuevo uso en el proceso de destilación fraccionada.

La invención se describirá más detalladamente con referencia a los dibujos que se adjuntan, que son esquemas indicadores de diferentes métodos de poner en práctica el procedimiento de concentración. La figura 1 es un esquema de flujo que

244529



muestra un método de concentración de ácido nítrico de acuerdo con la invención. La figura 2 es un esquema de una porción del aparato descrito en la figura 1, que muestra un método alternativo para introducir las soluciones de alimentación en la destilación fraccionada. La figura 3 es análoga a la figura 5 2 y presenta un segundo método alternativo para introducir las soluciones de alimentación. No se ha incluido en estos dibujos el equipo corriente, tal como los dispositivos para controlar la temperatura y el flujo, y análogos, porque la inclusión de este tipo de equipo es un recurso obvio dentro del alcance de esta invención. 10

Haciendo referencia ahora a la figura 1 de los dibujos adjuntos, se introduce, a través de la tubería 10, en la sección de arrastre 11, una solución diluida de ácido nítrico que contiene menos de 68% en peso de ácido nítrico; por ejemplo, una 15 solución que contenga de 55% a 65% de ácido nítrico. Se introduce en la zona 11, a través de la tubería 12, una solución de nitrato magnésico concentrada que contiene de 60 a 80%, preferiblemente de 70 a 72%, de nitrato magnésico. La zona 11 está provista en su base de un rehervidor 13, a través del cual 20 pasa una parte del producto de colas procedente de la zona 11, con el fin de suministrar el vapor y el calor necesarios para la operación de destilación fraccionada. Los vapores de cabecera procedentes de la zona 11 pasan a través de la tubería 14, a la zona de rectificación 15. Estos vapores contienen aproximadamente 87% de ácido nítrico y aproximadamente 13% de agua. 25 El producto de cola líquido procedente de la zona 15 se retorna a la zona 11 a través de la tubería 16. Este producto de cola contiene más de 68% y aproximadamente 75% de ácido nítrico, 30 y 25% de agua, aproximadamente. El producto de cabecera proce-

244529



luego a la zona 11, pasando por la tubería 12. La relación ponderal de solución de nitrato magnésico retornada a carga de ácido nítrico diluído es por lo menos 2,5:1, y tal que la concentración de nitrato magnésico en la tubería 23 no es menor de 55%. La relación preferida para una carga de ácido nítrico de 60% es 6,9:1.

En el proceso presentado en la figura 2, se emplea un método alternativo para introducir las soluciones de alimentación en el proceso de destilación fraccionada. En este método alternativo, la solución concentrada de nitrato magnésico, la solución diluída de ácido nítrico, y el producto de cola procedente de la zona de rectificación 15 se pasan a la cámara de mezclado 28, a través de las tuberías 12, 10 y 16, respectivamente, antes de introducir la mezcla en la zona de arrastre 11 a través de la tubería 29. En algunos casos, es conveniente el uso de este procedimiento alternativo para obtener un contacto eficiente y efectivo de las soluciones de alimentación en la zona 11. La solución de nitrato magnésico es más bien viscosa, y el mezclado de la solución antes de introducción en la zona 11 tiende a prevenir el encanalamiento de las soluciones en dicha zona. Impidiendo el encanalamiento, se obtiene un contacto mejorado de las soluciones de alimentación.

La figura 3 representa otro procedimiento alternativo que puede utilizarse para mezclar la solución de nitrato magnésico y el producto de cola procedente de la zona 15, antes de introducción en la zona 11. En este procedimiento alternativo, la solución diluída de ácido nítrico se introduce en la zona 11 a través de la tubería 10, como se ha descrito anteriormente en la figura 1. La solución de nitrato magnésico y el producto de cola de la zona 15 se pasan a la cámara de mezclado 28



donde se agitan enérgicamente las dos soluciones, y se mezclan antes de introducción en la zona 11 a través de la tubería 29. El mezclado de las soluciones en la cámara 23 proporciona otro método para evitar el encanalamiento causado por la gran viscosidad de la solución de nitrato magnésico, como se ha descrito anteriormente.

La zona de arrastre y la zona de rectificación pueden ser o bien columnas de destilación fraccionada de platos o rellenas. Igualmente, las dos columnas pueden ser integrales, si se desea. Las columnas se construyen preferentemente de material adecuado resistente a los productos químicos, tal como acero inoxidable revestido con ladrillo resistente a los ácidos o acero revestido con una membrana protectora y ladrillo resistente a los ácidos.

Pueden introducirse numerosos procedimientos alternativos y modificaciones de la explicación anterior, comprendidos en los límites de la invención que se deducirán lógicamente por los expertos en esta técnica.

- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, son los siguientes:

1º. El método de concentrar una solución acuosa débil de ácido nítrico que comprende destilar fraccionadamente dicha solución de ácido nítrico en una zona de arrastre y una zona de rectificación, introduciendo dicha solución de ácido nítrico en dicha zona de arrastre; introducir una solución acuosa concentrada de un nitrato de metal alcalino-térreo en dicha zona de arrastre no por debajo del punto de introducción en la

244529



misma de la citada solución de ácido nítrico; hacer pasar vapores de ácido nítrico y agua desde la parte superior de dicha zona de arrastre a la citada zona de rectificación; hacer pasar una solución líquida de ácido nítrico y agua desde el fondo de dicha zona de rectificación a la parte superior de la citada zona de arrastre; recuperar prácticamente la totalidad del ácido nítrico que entra en dicha zona de arrastre en una solución acuosa concentrada desde la parte superior de la mencionada zona de rectificación; y recuperar una solución acuosa diluida de dicho nitrato metálico prácticamente libre de ácido nítrico, desde el fondo de la citada zona de arrastre.

2º. El método de concentrar una solución acuosa débil de ácido nítrico que comprende mezclar dicha solución de ácido nítrico con una solución acuosa concentrada de un nitrato alcalinotérreo; destilar fraccionadamente la mezcla resultante en una zona de arrastre y una zona de rectificación, haciendo la introducción de dicha mezcla en la citada zona de arrastre; hacer pasar vapores de ácido nítrico y agua desde la parte superior de la mencionada zona de arrastre a dicha zona de rectificación; hacer pasar una solución líquida de ácido nítrico y agua desde el fondo de la citada zona de rectificación a la mencionada operación de mezcla; recuperar prácticamente la totalidad del ácido nítrico que entra en la mencionada zona de arrastre en una solución acuosa concentrada desde la parte superior de dicha zona de rectificación; y recuperar una solución acuosa diluida de dicho nitrato metálico prácticamente libre de ácido nítrico del fondo de la mencionada zona de arrastre.

3º. El método de concentrar una solución acuosa débil de ácido nítrico que comprende destilar fraccionadamente dicha solución de ácido nítrico en una zona de arrastre y una zona de

244529



rectificación, haciendo la introducción de dicha solución de ácido nítrico en la citada zona de arrastre; mezclar una solución acuosa concentrada de un nitrato alcalinotérreo y solución líquida de ácido nítrico y agua desde el fondo de dicha zona de rectificación; introducir la mezcla resultante en la mencionada zona de arrastre no por debajo del punto de introducción a la misma de la indicada solución diluída de ácido nítrico; hacer pasar vapores de ácido nítrico y agua desde la parte superior de dicha zona de arrastre a la mencionada zona de rectificación; hacer pasar una solución líquida de ácido nítrico y agua desde el fondo de dicha zona de rectificación a la mencionada operación de mezcla; recuperar prácticamente la totalidad del ácido nítrico que entra en dicha zona de arrastre en una solución acuosa concentrada desde la parte superior de dicha zona de rectificación y recuperar una solución acuosa diluída del mencionado nitrato metálico prácticamente libre de ácido nítrico del fondo de la mencionada zona de arrastre.

4º. El método de concentrar una solución acuosa de ácido nítrico que contiene no más de 68% de ácido nítrico, que comprende destilar fraccionadamente dicha solución de ácido nítrico en una zona de arrastre y una zona de rectificación, haciendo la introducción de la citada solución de ácido nítrico en la mencionada zona de arrastre; introducir una solución acuosa de nitrato magnésico, que contiene de 60 a 80% de nitrato magnésico, en la mencionada zona de arrastre, no por debajo del punto de introducción a la misma de dicha solución de ácido nítrico; hacer pasar vapores de ácido nítrico y agua desde la parte superior de dicha zona de arrastre al fondo de la mencionada zona de rectificación; hacer pasar una solución líquida de ácido nítrico y agua desde el fondo de la citada zona de recti-

244529



5  
10  
ficación a la parte superior de la mencionada zona de arrastre; recuperar prácticamente todo el ácido nítrico que entra en dicha zona de arrastre, en una solución acuosa concentrada que contiene por lo menos 95% de ácido nítrico desde la parte superior de dicha zona de rectificación; y recuperar una solución acuosa de nitrato magnésico más diluida que la solución de nitrato magnésico introducida en dicha zona de arrastre y que contiene de 53 a 70% de nitrato magnésico y no más de, aproximadamente, 0,1% de ácido nítrico libre, del fondo de dicha zona de arrastre.

15  
5º. El método de acuerdo con la reivindicación 4 en el que de 2 a 3,5 partes en peso de ácido nítrico concentrado recuperado de la zona de rectificación, se reciclan como reflujo líquido a dicha zona de rectificación, por cada parte retirada como producto.

20  
6º. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la solución de nitrato magnésico procedente del fondo de la zona de arrastre, se concentra por evaporación y se recicla a dicha zona de arrastre.

25  
30  
7º. El método de concentrar una solución acuosa débil de ácido nítrico que comprende destilar fraccionadamente dicha solución de ácido nítrico en presencia de una solución acuosa concentrada de un nitrato alcalinotérreo en una zona de arrastre y una zona de rectificación, haciendo la introducción de dicha solución de ácido nítrico a la mencionada zona de arrastre; hacer pasar vapores de ácido nítrico y agua desde la parte superior de la mencionada zona de arrastre a dicha zona de rectificación; hacer pasar una solución líquida de ácido nítrico y agua desde el fondo de dicha zona de rectificación a la mencionada zona de arrastre; recuperar prácticamente la totalidad del

244529



ácido nítrico que entra en dicha zona de arrastre, en una solución acuosa concentrada, de la parte superior de dicha zona de rectificación; y recuperar una solución acuosa diluida del mencionado nitrato metálico, prácticamente libre de ácido nítrico, del fondo de la mencionada zona de arrastre.

8º. Un método de concentrar una solución acuosa débil de ácido nítrico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

- 5 NOV. 1958

Madrid

P. A.

Ministerio de Fomento  
Sección de Estudios



244529

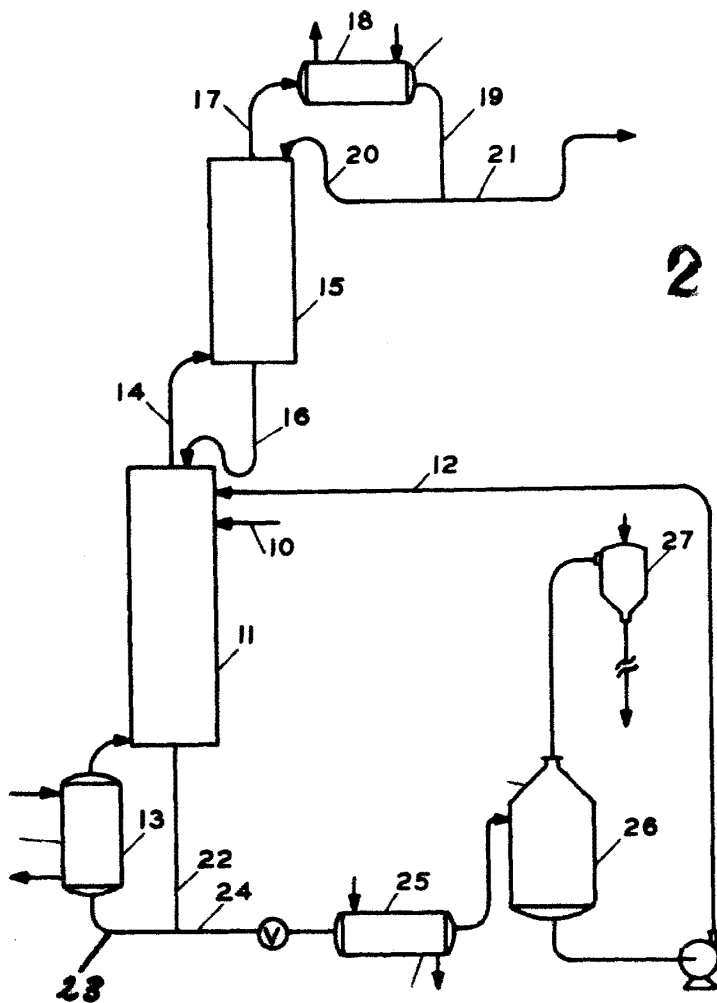


FIG. 1

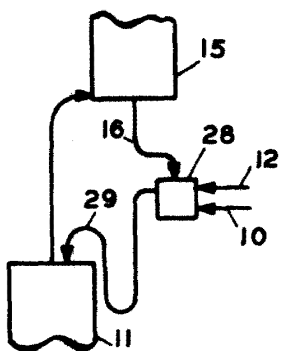


FIG. 2

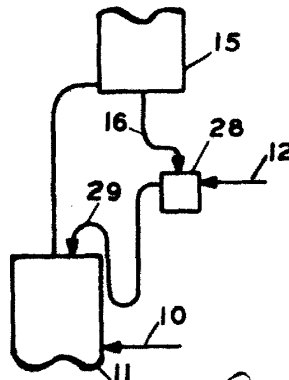


FIG. 3

*Carroll*