



P A T E N T E

263517

D E

I N V E N C I O N

263517

por "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ACIDO NITRICO FUERTEMENTE CONCENTRADAS", a favor de la firma estadounidense AMERICAN METAL CLIMAX, INC., domiciliada en "1270, Avenue of the Americas", New York 20, New York, (Estados Unidos de América).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de soluciones acuosas de ácido nítrico fuertemente concentradas.

- La invención concierne a nuevos y útiles perfeccionamientos en concentraciones de ácido nítrico conteniendo nitrato de potasio disuelto y particularmente desde una solución de ácido nítrico débil a una fuerte. El ácido nítrico fuerte resultante puede ser separado como el producto, fraccionado hasta ácido nítrico al 100% o utilizado en un proceso para reaccionar cloruros de potasio, sodio, y/o hidrógeno para producir nitratos de potasio y sodio separados o mezclados, cloro y dióxido de nitrógeno, estando el último sometido a recogida como producto o reciclado para fortalecer ácido nítrico en el sistema. Si se usa cloruro de potasio como material de partida, a lo menos una parte del
- 5.
- 10.
- 15.



nitrate de potasio resultante puede ser disuelta en dicho ácido nítrico durante el proceso de concentración.

La invención se refiere también a un procedimiento en el que el cloruro de partida está expuesto a concentraciones re-

5. lativamente altas y cantidades en exceso estequiométrico para mantener altas concentraciones de ácido nítrico en una zona despojada bajo condiciones que permiten despojo completo del cloro y óxido de nitrógeno producidos, aunque el despojar de cloro es más importante conforme su presencia tiende a invertir la deseada reacción. Otras importantes características de
10. la invención son el uso de ácido nítrico débil para la primera parte de la reacción e introducir ácido nítrico fuerte solamente en la parte final de la reacción y dividir la zona de reacción en un área de reacción de gas en ausencia de los cloruros de partida y un área de reacción de solución con los cloruros.
- 15.

En toda esta memoria, el término "ácido nítrico fuerte" se refiere a concentraciones de ácido nítrico con agua en las que el componente ácido es mayor que la composición azeotrópica normal, por ejemplo desde por encima de alrededor de un 68% hasta un 100% de HNO_3 , en peso. El término "ácido nítrico débil" se refiere a cualquier concentración de ácido con agua por debajo de la composición azeotrópica normal, por ejemplo por debajo de alrededor de un 68% de contenido de HNO_3 . La li-

20. nea divisoria es la azeotropía agua-ácido nítrico normal de un 68% de HNO_3 o cerca de este tanto por ciento a la presión atmosférica, indiferentemente del resultante azeotropo actual desde una mezcla dada que puede estar considerablemente distante del 68%, por ejemplo como hecho posible por la presencia de nitrato de potasio en solución como más adelante se
- 25.
- 30.

27 DI



263317

discutirá con completa explicación. Las concentraciones para fines de medición no estando especificadas de otra manera, se refieren solamente a los componentes ácido nítrico y agua y no conciernen a ningún otro material, y particularmente nitrato de potasio, que puede también estar presente en la mezcla.

5.

Como es bien sabido, la destilación ordinaria y rectificación no producirán ácido nítrico fuerte dado que se forma un azeotropo conteniendo alrededor de un 68% de ácido nítrico y un 32% de agua, por ejemplo el vapor y el líquido en una

10.

solución en ebullición tienen la misma composición. La adición de varios agentes deshidratantes ha sido conocida (por ejemplo ácido sulfúrico y nitrato de magnesio) para evitar la formación azeotropa normal y permitir así la formación de una

15.

mezcla de vapor conteniendo relativamente más ácido nítrico que de otra manera. Podrá ser ventajoso evitar la formación azeotropa normal de una manera que permita la formación de un vapor conteniendo relativamente más agua que de otro modo, ya que los vapores de agua son considerablemente más fáciles de manejar y más baratos para evaporar.

20.

Es antiguo reaccionar KCl, NaCl o HCl para producir Cl_2 , KNO_3 o $NaNO_3$ pero la reacción prosigue muy lentamente hacia su completo y forma también NOCl con vapores de agua que dan lugar a serios problemas de corrosión. El NOCl puede ser reco-

25.

gido, los vapores de H_2O y HNO_3 separados y oxidados en otra parte para formar NO_2 (usado intercambiabilmente aquí con N_2O_4) y Cl_2 pero esto es costosa y extra operación.

30.

Sin embargo, en pasadas reacciones similares a esta se han utilizado un cloruro de alto grado como material de partida. Es muy deseable tener un procedimiento que pueda utilizar no solo cloruros de alto grado sino muriato comercial de



263517

potasa conteniendo un 95 a un 97% de KCl y hasta un 5% de NaCl más otras impurezas o conteniendo silvinita hasta alrededor de un 70% de NaCl, de 30 a 40% de KCl e impurezas, como en las extracciones mineras en el Carlisbad, área de Nuevo México de los Estados Unidos o en Saskatchewan, en Canadá.

5.

Si se desea usar HNO_3 como ha sido sugerido, esto resulta un proceso costoso, puesto que el convencional HNO_3 comercial no rebasa la composición azeotrópica normal (68% de HNO_3).

10.

Aunque el ácido hidroclicórico es un producto derivado en muchos procedimientos industriales y por ello en general aprovechable a precios económicos, no se ha encontrado un procedimiento barato de éxito para producir desde el mismo un cloro elemental valioso.

15.

Es por lo tanto un objeto de esta invención aumentar la concentración de HNO_3 de soluciones $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en cualquier grado, pero particularmente desde bajo hasta sobre la composición azeotrópica normal.

Es también un objeto de esta invención separar agua desde soluciones de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ con o sin agentes deshidratantes.

20.

Es asimismo un objeto de esta invención establecer condiciones por las cuales la reacción de HCl, NaCl y/o HCl con HNO_3 para formar KNO_3 , NaNO_3 y/o Cl_2 pueda ser rápidamente completada de manera de eliminar cloruros en las primeras fases en lo que al equipo se refiere de suerte que no sea necesario un equipo costoso resistente a la corrosión en las últimas fases del procedimiento.

25.

Es un objeto adicional de esta invención el producir HNO_3 fuerte sin usar en la reacción básica otro proceso que el que se refiere al paso de cloruro a cloro.

30.

Es un ulterior objeto de esta invención introducir como

263517

2



suministro de material de partida HNO_3 débil en cantidades estequiométricas sin tener a la vez un HNO_3 fuerte en exceso en la zona de reacción.

5. Otro objeto de esta invención es introducir HNO_3 débil en la primera parte y HNO_3 fuerte en la parte final de la reacción.

10. Similarmente es otro objeto de esta invención dividir la zona de reacción en área de reacción a gas en ausencia de cloruros de partida y un área de reacción de solución con cloruros con el HNO_3 introducido y parcialmente gastado, como HNO_3 fuerte, en el área de reacción a gas antes del paso al área de reacción de solución.

15. Un objeto adicional de esta invención es utilizar prontamente muriato de potasa aprovechable o silvinita como un material de partida si se desea en lugar de los relativamente más costosos KCl o NaCl de alto grado.

Un ulterior objeto de esta invención es producir separadamente los correspondientes nitratos partiendo de mezcla de cloruros de potasio y sodio.

20. Es otro objeto de esta invención que el cloruro sea substancial y completamente reaccionado y después recuperado como Cl_2 .

25. Otro objeto de esta invención es similarmente utilizar hierro que está normalmente presente en el muriato de potasa para minimizar la corrosividad de menor cantidad de iones de cloruro que quedan en la solución después de la separación del Cl_2 .

30. Es también otro objeto de esta invención que todo el nitrógeno del HNO_3 usado ultimamente sea separado como KNO_3 , NaNO_3 o mezclas si se desea pero puede ser separado parcial-

263517



mente como NO_2 y/o HNO_3 fuerte.

Es un objeto de esta invención producir de manera barata cloro elemental desde ácido hidroclórico y con un procedimiento y equipo que puede producir alternativamente nitratos alcali desde cloruros alcali o ácido nítrico fuerte.

5.

Otro objeto de esta invención es producir cloro elemental mediante oxidación de ácido hidroclórico con ácido nítrico de tal manera que solo aire (para O_2) y ácido hidroclórico necesitan ser consumidos si así se desea.

10.

Se ha encontrado en esta invención que KNO_3 disuelto en HNO_3 y H_2O (en contraste al NaNO_3 que baja la cantidad de HNO_3 ligeramente en la composición azeotrópica) permite completa e inesperadamente producir un HNO_3 distintamente más concentrado que la azeotrópica normal de HNO_3 de alrededor de un 68%

15.

de suerte que el disolvente agua-ácido nítrico se vuelve altamente concentrado respecto al HNO_3 disponible en el comercio. Sin embargo, la presencia de KNO_3 en HNO_3 cambia la composición azeotrópica en extensión que depende de la concentración particular de KNO_3 , de manera que la presión de vapor de HNO_3

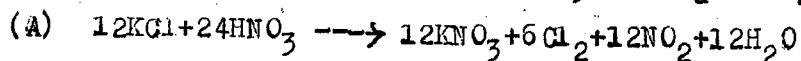
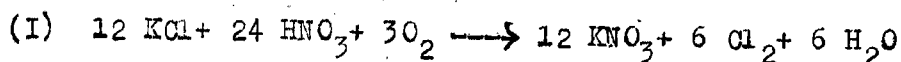
20.

es reducida y evaporado así el H_2O adicional. HNO_3 fuerte puede ser producido simultáneamente mientras se produce KNO_3 desde HNO_3 y KCl y todo o parte del ácido fuerte reciclado en el cloruro para el proceso de nitrato para conducir la reacción efectivamente a completarla.

25.

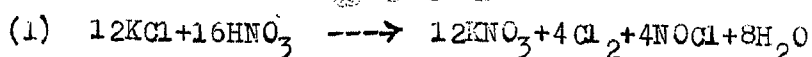
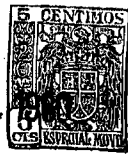
Para la mejor comprensión del proceso total de cloruro a cloro hay que considerar las reacciones siguientes (en las que Na puede ser substituido por K)

Para K^+ (cloruro de potasio o sodio)

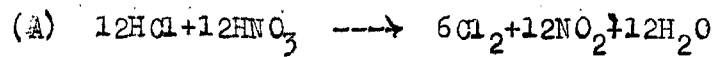
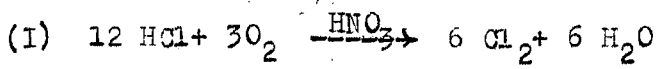


30.

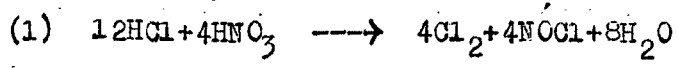
23 DIC. 1966



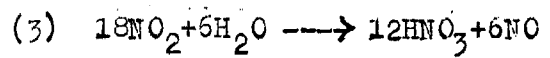
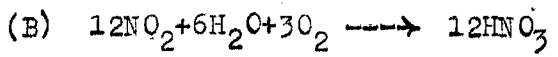
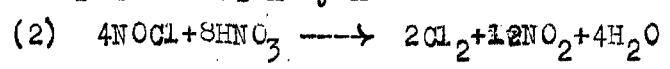
Para H^+ (ácido hidroclicórico)



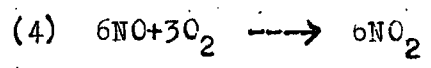
5.



Para ambos K^+ y H^+



10.



La reacción (B) es la suma de las reacciones (3) y (4), la (A) de las (1) y (2), y la (I) de las (A) y (B). La sola diferencia en las antedichas reacciones entre los cloruros álcali y el cloruro de hidrógeno está en la reacción (1) la cual, desde luego, resulta en diferencias en las reacciones acumulativas (I) y (A). Esta diferencia es simplemente la adición de 1 molécula de HNO_3 por molécula de KCl para proveer $-\text{NO}_3$ para el recuperado KNO_3 . Respecto a las reacciones KCl , la reacción (I) es la última reacción obtenible en vistas al hecho de que hay exhibida una relación molecular 1:1:1 entre K^+ , NO_3^- y Cl^- en ambos lados de la ecuación, mientras que la reacción (A) requiere 2 moles de NO_3^- de partida para cada una producida a la derecha y la reacción (1) requiere 4 moles de NO_3^- de partida y 3 moles de Cl^- de partida por 3 y 2, respectivamente, producida en la forma deseada en la derecha. Respecto a la reacción HCl , la reacción (I) es el resultado último obtenible, utilizando solamente O_2 (desde el aire) para la oxidación HCl pero el O_2 es actualmente consumido indirectamente en regeneración de NO_2 (usado aquí intercambiablemente con N_2O_4) desde NO .

15.

20.

25.

30.



26357

- En esta invención se ha desarrollado un procedimiento completo como el descrito por las reacciones (I), por ejemplo el de efectividad teóricamente obtenible último de convertir KCl y/o NaCl y HNO₃ en KNO₃ y Cl₂, aun cuando se use silvinita o muriato de potasa o la oxidación de HCl meramente con O₂ desde el aire con ayuda de HNO₃ fuerte que no necesita ser consumido finalmente. Sin embargo, la reacción (B) tiene lugar fuera de la zona de reacción primaria y es usada solamente si el NO₂ no está de otra manera disponible, por ejemplo como producto por sí. La reacción (A) puede ser usada sin la (B) y la (A) es conducida a completarla en la zona de reacción primaria, si se utilizan apropiadas condiciones, y particularmente si se usa suficiente exceso estequiométrico de HNO₃ para efectuar alrededor de un 40 a un 65% de HNO₃ en H₂O en la zona de fondo de la reacción después de reacción con el cloruro (o muriato de potasa) y dilución con reacción H₂O. Una concentración de ácido del grado de un 54 a un 60% en el fondo ha sido encontrado como extremadamente ventajosa pero puede ser fácilmente reducida a alrededor de un 50% y todavía ser comercialmente atractiva. Con resultados menos ventajosos desde el punto de vista económico y de finalidad puede ser ampliado el grado de concentración a alrededor de un 40 a un 65%.
- 5. silvinita o muriato de potasa o la oxidación de HCl meramente con O₂ desde el aire con ayuda de HNO₃ fuerte que no necesita ser consumido finalmente. Sin embargo, la reacción (B) tiene lugar fuera de la zona de reacción primaria y es usada solamente si el NO₂ no está de otra manera disponible, por ejemplo como producto por sí. La reacción (A) puede ser usada sin la (B) y la (A) es conducida a completarla en la zona de reacción primaria, si se utilizan apropiadas condiciones, y particularmente si se usa suficiente exceso estequiométrico de HNO₃ para efectuar alrededor de un 40 a un 65% de HNO₃ en H₂O en la zona de fondo de la reacción después de reacción con el cloruro (o muriato de potasa) y dilución con reacción H₂O. Una concentración de ácido del grado de un 54 a un 60% en el fondo ha sido encontrado como extremadamente ventajosa pero puede ser fácilmente reducida a alrededor de un 50% y todavía ser comercialmente atractiva. Con resultados menos ventajosos desde el punto de vista económico y de finalidad puede ser ampliado el grado de concentración a alrededor de un 40 a un 65%.
 - 10. ejemplo como producto por sí. La reacción (A) puede ser usada sin la (B) y la (A) es conducida a completarla en la zona de reacción primaria, si se utilizan apropiadas condiciones, y particularmente si se usa suficiente exceso estequiométrico de HNO₃ para efectuar alrededor de un 40 a un 65% de HNO₃ en H₂O en la zona de fondo de la reacción después de reacción con el cloruro (o muriato de potasa) y dilución con reacción H₂O. Una concentración de ácido del grado de un 54 a un 60% en el fondo ha sido encontrado como extremadamente ventajosa pero puede ser fácilmente reducida a alrededor de un 50% y todavía ser comercialmente atractiva. Con resultados menos ventajosos desde el punto de vista económico y de finalidad puede ser ampliado el grado de concentración a alrededor de un 40 a un 65%.
 - 15. Una concentración de ácido del grado de un 54 a un 60% en el fondo ha sido encontrado como extremadamente ventajosa pero puede ser fácilmente reducida a alrededor de un 50% y todavía ser comercialmente atractiva. Con resultados menos ventajosos desde el punto de vista económico y de finalidad puede ser ampliado el grado de concentración a alrededor de un 40 a un 65%.
 - 20. todavía ser comercialmente atractiva. Con resultados menos ventajosos desde el punto de vista económico y de finalidad puede ser ampliado el grado de concentración a alrededor de un 40 a un 65%.

25. La reacción con HCl, en ausencia de cualesquiera nitratos o impurezas tales como el hierro que puede ser recogido en KCl y NaCl, opera preferiblemente con concentración de HNO₃ de un 57 a un 60% en el final a causa del problema de corrosión.

30. La reacción de NaCl con HNO₃ es más fácil y rápida de completar que KCl (y el muriato de potasa es aun más lento



3517

- que el KCl técnico). Así el exceso en cantidades estequiométricas puede ser tal que produzca una concentración de HNO_3 al final de la reacción de un 30 a un 40% para NaCl. Sin embargo, las concentraciones y cantidades podrían permanecer las mismas en el área de reacción de gas dado que ni Na^+ , K^+ o Cl^- está allí presente. Sin embargo, la solubilidad de NaNO_3 respecto a KNO_3 es considerablemente menor de suerte que puede ser necesario exceso de ácido y/o agua para mantener el NaNO_3 en solución. Como se notará en este párrafo y también de aquí en adelante, cualesquiera propiedades de los compuestos de sodio difieren sorprendentemente de los compuestos de potasio, conduciendo aquí a su fácil separación si ambos están presentes y para sorprendentes resultados desde el efecto de KNO_3 que aumenta marcadamente el contenido en HNO_3 de la composición azeotrópica de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, mientras que el NaNO_3 baja ligeramente el contenido en HNO_3 .

- Es preferido adicionar de procedencia exterior (cantidad estequiométrica más pérdidas del proceso nominal) al material cloruro de partida con a lo menos una parte del ácido suficientemente fría para dar una mezcla ~~pastosa~~ que tiene una temperatura por debajo de los 60° aproximadamente con lo que no hay reacción en o por debajo de este nivel de temperatura. Así la citada mezcla ~~pastosa~~ puede ser introducida en el sistema cerrado sin dar humos fuera que son peligrosos y desagradables para el personal y para el equipo. Una vez que la mezcla ~~pastosa~~ esté dentro del sistema cerrado se elevará el calor al nivel apropiado para mantener la reacción.

- Se ha encontrado en esta invención que es más ventajoso reaccionar durante un corto período de tiempo los cloruros y el HNO_3 comercial, en suficientes cantidades y calor para

203517 23 DIC.



5. disolver los cloruros durante el cual proseguirá bruscamente la reacción desde un 40 a un 80% final sin ayuda ulterior. Desde ese momento, sin embargo, la reacción es ventajosamente llevada a cabo bajo tales condiciones como para despojar los gases de reacción desde la solución. Así la solución es introducida en una segunda área de reacción en unión de ácido nítrico fuerte donde es despojada de los gases de reacción.

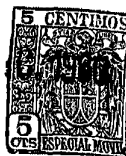
10. El HNO_3 fuerte está formado en el procedimiento por evaporación de HNO_3 débil conteniendo KNO_3 disuelto, cambiando el último la composición azeotrópica. Es también utilizada evaporación para recuperar KNO_3 y/o NaNO_3 en cristales de suerte que el líquido madre se vuelve HNO_3 fuerte. Una vez que el líquido madre se ha vuelto HNO_3 fuerte puede ser reciclado como tal o preferiblemente como HNO_3 puro por destilación de vapores desde el líquido madre fuerte. Es importante que el

15. área de esta segunda reacción tenga zonas separadas, a saber, una zona de reacción de gas donde los gases al exterior puedan ser reaccionados con el HNO_3 concentrado más puro para conducir a ser completada la reacción (2) (substancialmente eliminado el NOCl desde el sistema) y una zona de reacción de líquido donde el HNO_3 gastado reacciona entonces con la solución de cloruro.

20.

25. Se ha encontrado en esta invención que el área segunda de reacción podrá ser realizada en una torre (preferiblemente de columna de platos de burbujeo) para aumentar el tiempo de retención con los gases salientes moviéndose en contracorriente respecto al HNO_3 y a la solución de cloruro. Con este área dividida en las dos zonas descritas el movimiento en contracorriente de la solución cloruro solamente ocupa una

30. parte de fondo de la columna pero el HNO_3 se mueve a través



263517

de toda la longitud de la columna. Aunque es preferida una torre, cualquier dispositivo podría ser usado para proveer retención y movimiento en contracorriente de los reactantes.

5. Se apreciará que HNO_3 fuerte, por ejemplo entre un 68 y un 100%, puede ser producido como un producto accesorio de la producción de KNO_3 o como el producto principal de este procedimiento. En vista del peculiar efecto de KNO_3 en el azeotropo, será necesario cuando se produzca HNO_3 fuerte sin KNO_3 , por ejemplo, partiendo de NaCl o HCl solamente u operando sin cloruros, incorporar KNO_3 en el circuito de líquido madre con objeto de producir HNO_3 fuerte.
- 10.

- A la vista de los antedichos objetos y características, la naturaleza de los cuales será más evidente, será más completamente entendida la invención con referencia a los dibujos de las láminas anexas, detallada descripción que sigue y reivindicaciones unidas al final.
- 15.

En los dibujos:

- La fig. 1ª es una lámina esquematizando el flujo para la conversión de KCl , HNO_3 y menores cantidades de NaCl a KNO_3 , NaNO_3 y Cl_2 de acuerdo con esta invención (los flujos de gas estén mostrados en doble línea y los de líquido o sólido en línea sencilla en la totalidad);
- 20.

- La fig. 2ª es una lámina esquematizando el flujo cuando se parte con cantidades substanciales de, a la vez, KCl y NaCl ;
- 25.

La fig. 3ª es un diagrama mostrando la solubilidad de KNO_3 y NaNO_3 en mútua presencia saturada a varias temperaturas y concentraciones de HNO_3 ;

- La fig. 4ª es un diagrama mostrando el efecto de varias cantidades de KNO_3 solo y con NaNO_3 en la composición azeo-
- 30.



2633

tropical de HNO_3 y H_2O ; y

La fig. 5a es una lámina esquematizando el flujo para oxidación de HCl a Cl_2 con HNO_3 (mostrándose modificaciones en línea de puntos o rayas).

5. Esta invención tal como se ilustra particularmente en los dibujos describe proceso completo para la producción en grado industrial o agrícola de KNO_3 , NaNO_3 , Cl_2 , NO_2 y HNO_3 fuerte, por ejemplo, una concentración más alta que la de "ebullición constante" o HNO_3 azeotropo normal de alrededor de un 68-69%.
10. Desde luego se apreciará, como se explica aquí y es obvio para los expertos en el arte, que pueden ser practicados varios sub-procedimientos de este descrito proceso completo independientemente y además que pueden ser cambiadas muchas condiciones variables en la totalidad del procedimiento por razón de los sistintos grados de los aprovechables materiales de partida, productos finales deseados, u otros varios factores dictados por la economía, peticiones, etc.
- 15.

Fig. 1a Flujo. - Muriato de potasa crudo (aproximadamente un 96% de KCl , 2,6 de NaCl , 0,3 de MgCl_2 , MgSO_4 , 0,17 de polialita, 0,05 de Fe_2O_3 , 0,10 de Al_2O_3 , 0,23 de ácido insoluble y 0.25 de H_2O) es almacenado en el arcón p. HNO_3 débil fresco de un 55% de concentración es almacenado en el tanque 7. Debido al hecho de que en el sistema se produce ácido fuerte, el ácido débil de cualquier fuerza puede ser el manantial exterior de ácido. De hecho, el ácido exterior débil puede ser también fortalecido por el NO_2 producido en el sistema.

20. El ácido es refrigerado en 10 y alimentada suficiente cantidad en el tanque de pulpa 8 con potasa para formar una mezcla-pasta con sólidos hasta alrededor de un 70% que la hace conveniente para ulterior control de alimentación de los

25.

30.

253517 23 DIC



5. combinados materiales de partida. El tanque de pulpa es mantenido a presión ligeramente negativa y por debajo de los 60°F, preferiblemente alrededor de los 30°F (todas las temperaturas se dan aquí en grados Fahrenheit y las presiones son las atmosféricas a menos que se indica otra cosa) de suerte que se evita substancialmente la reacción en este punto. La temperatura está ampliamente controlada por la refrigeración del ácido.

10. La pasta resultante del tanque de pulpa 8 es entonces alimentada a un tanque 9 de solución con camisa de vapor donde se alimenta ácido adicional sin refrigeración desde el almacenado en 7 (u otras etapas del procedimiento), siendo suficiente el total de ácido para que todos los sólidos entren en disolución. La temperatura es mantenida alrededor de los 150°. Bajo estas condiciones tiene lugar alrededor de un 50% de la reacción cuando los sólidos han sido disueltos y es preferible que el resto de la reacción tenga lugar en la columna, aunque de un 40 a un 80% puede estar convenientemente permitida en solución en el tanque 9. Entonces, la solución desde el 20. tanque 9 es alimentada intermedio de los extremos en el reactor de columna 11 que tiene varias bandejas espaciadas. Esta columna de bandejas provee un extenso período de tiempo, por ejemplo 5 minutos para paso del líquido hacia abajo a través de la columna lo que permite proseguir la reacción substancialmente a completarse con un resultante de completo despojo del Cl₂ (y otros gases) desde la solución en el reactor. Así todos los cloruros son separados en el reactor de columna excepto para la retención de un cloruro de hierro complejo como un factor de contaminación pero como será explicado 25. más adelante, para fines prácticos, la prosecución de la 30.



255517

corriente desde este punto está en general libre de la corrosión que normalmente acompaña a los cloruros en mezcla con el HNO_3 .

- La mezcla de reacción o líquido de fondo del tanque 9 es introducida en un punto intermedio 12 del reactor de columna 11. Los gases de reacción desde el tanque 9 son introducidos ligeramente por encima del líquido en el punto 13 lo que sirve para dividir el reactor de columna 11 en zona 14 superior de reacción de gas y zona 16 inferior de reacción de líquido. HNO_3 como líquido puro de concentración de alrededor de 75% es introducido cerca del fondo de la zona de reacción de gas, vapores de HNO_3 al 85% intermedio de los extremos y HNO_3 líquido puro al 85% ligeramente sobre los vapores, sirviendo todo ello para oxidar cualquier NOCl a NO_2 y Cl_2 de acuerdo con la reacción (2). Algo del líquido al 85% puede ser introducido por la parte alta de la columna como reflujo. El ácido (algo más diluido) pasará entonces, desde luego, a la zona de reacción de líquido 16 para reaccionar con el KCl . Es preferido usar para la reacción (2) el ácido de más alta concentración y después en la concentración más baja para la reacción (1) en la zona de reacción de líquido 16. Para asegurar el completado de la reacción (2) en la zona de reacción de gas es necesario usar HNO_3 fuerte y preferiblemente en exceso suficiente para tener remanente de ácido fuerte en el fondo de la zona de reacción de gas. Acido fuerte está mostrado entrando en la zona 14 en tres sitios lo cual es deseable pero no necesario. Pueden ser usadas otras combinaciones y más o menos entradas. De hecho, el ácido estará más concentrado hacia la parte superior de la zona (suponiendo suficiente exceso presente para dominar gasto y
5.
10.
15.
20.
25.
30.



263517

dilución de ácido por la reacción (2) cuando el plato superior de entrada tiene ácido fuerte en él a causa de los vapores que desde una solución de ácido fuerte están aun más concentrados en HNO_3 y así la serie de platos y últimamente el

5. condensador 17 por encima del cual refluye el ácido, dará un ácido más fuerte que será de un 100% si hay platos suficientes. Convenientemente la concentración de HNO_3 puede ser de alrededor de un 95% en la parte alta y de un 70% en el fondo de la zona 14.

10. Por conveniencia, las bandejas superiores de la zona de reacción de gas pueden estar espaciadas sobre y separadas de las bandejas inferiores de la zona de reacción de líquido en tanto que el líquido pasa desde la zona 14 a la zona 16 y los gases pasan desde la zona 16 a la zona 14. Realmente en lo que

15. a la reacción concierne, el tanque 2 de solución es parte de la zona 16 de reacción de líquido y puede ser eliminado. Sin embargo, es preferido y más económico completar a lo menos alrededor de un 40% de la reacción y procurar sólidos en solución en la más barata solución alojada en el tanque más bien que

20. el costoso equipo de torre, es decir, emplear el tanque como elemento más económico. La provisión de zonas separadas dentro de la columna de reacción por introducción de KCl en el intermedio de los extremos de la columna es una característica importante de esta invención y tiene la ventaja de llevar a ca-

25. bo la reacción (A) en una columna o área y sin embargo teniendo lugar la reacción (2) en una zona aparte de la reacción de líquido y con el HNO_3 aprovechable más fuerte para asegurar la completa conversión de NOCl a NO_2 y Cl_2 .

30. Hay presente en el área de la entera reacción suficiente cantidad estequiométrica de ácido necesaria para completar

263517



- la reacción y para mantener la concentración de ácido preferiblemente a un 54-60% (para KCl) en los fondos de columna, a pesar del gasto y dilución del mismo con la producción de agua de reacción. El ácido en exceso está provisto y controlado por la relación de reciclo, el consumo neto de ácido estando solamente en cantidades estequiométricas, más las pérdidas nominales del procedimiento. Una concentración relativamente alta de HNO_3 es hecha posible por el reciclo de ácido del líquido madre con KNO_3 en solución que resulta en ácido nítrico en concentraciones por encima del "constante ebullición" 68-69% normalmente obtenida. De hecho, este reciclo de líquido madre cuando está saturado con KNO_3 aparecerá para alcanzar su azeotropo por encima de HNO_3 al 90%, dependiendo de la concentración en KNO_3 y de la presión. El ácido del líquido madre puede ser reciclado por sí mismo pero en esta invención se prefiere reciclarlo a lo menos en parte como ácido fuerte puro por formación de vapor y condensación para así evitar la formación de impurezas en el área de reacción y obtener también, si se desea, un ácido más fuerte (por fraccionamiento) aun que el ácido fuerte del líquido madre.
5. La solución es alimentada al reactor de columna a alrededor de los 150° y la caldera en el fondo del reactor mantiene una temperatura de alrededor de los 320°, con gases saliendo desde la parte superior de la zona de reacción de gas a alrededor de 130 a 200° (la temperatura de ebullición del HNO_3 de 85 a 100). En estas especificadas temperatura y concentración y cantidad de ácido, la reacción sigue a completarse y solamente vienen mientras en cantidad substancial NO_2 y Cl_2 en los gases salientes, habiendo sido completamente oxidado el NOCl a los otros dos gases, por el exceso de HNO_3 , de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

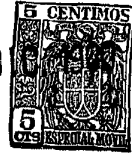


20

263

acuerdo con la reacción (2).

- Los gases que salen desde la zona de reacción de gas contienen, sin embargo, vapores de HNO_3 y H_2O (posiblemente solo una traza de NOCl) y son así muy corrosivos. En consecuencia, son pasados al condensador parcial 17 que trabaja a una temperatura inferior a alrededor de los 70° , preferiblemente de 45 a 50° , para separar estos vapores. Alternativamente puede ser usada una columna más fría de contacto directo para frotar en contracorriente los gases salientes con HNO_3 frío.
5. Desde el condensador parcial 17 los gases secos son pasados a un condensador 18 a alrededor de 35° y alrededor de 20 psia y entonces es pasado el líquido a una torre de fraccionamiento 19 trabajando a alrededor de 55 psia, con temperatura de alrededor de 30° y una temperatura de fondo de alrededor de 122° . El producto en la parte superior Cl_2 es pasado a un condensador (no mostrado) y después a almacenaje como mejor que Cl_2 al 99.9%. La recuperación de Cl_2 en el procedimiento es fácilmente mejor que un 9% de la producción teórica. Con objeto de producir en lo alto prontamente producto de alta pureza, los fondos de NO_2 contienen intencionadamente un pequeño porcentaje de Cl_2 en compañía de NO_2 y alguna traza de NOCl en la alimentación. Los fondos son bombeados para el NO_2 al fraccionador 21 que trabaja a alrededor de 55 psia, con una temperatura en lo alto de alrededor de 45° y una temperatura en el fondo de alrededor de 124° . El producto del fraccionador 21 es NO_2 puro (99,99%) retirado a través de la abertura 51 que está suficientemente espaciada por encima del fondo de la columna para estar en la zona de vapor y evitar así cualquier HNO_3 que pueda estar en los fondos condensados. Un pequeño porcentaje de NO_2 es tomado con el Cl_2 superior y NOCl asimismo (+ libras por pulgada cuadrada)
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



superior con objeto de asegurar una alta pureza de fondos y todos son reciclados al fondo de la zona superior 14 del reactor de columna 11 en unión de una parte sangrada desde los fondos 21 de la columna.

5. El producto NO_2 puede ser condensado en 52, ser tomado como un producto final para varios usos comerciales o puede ser tomado para una torre 22 de absorción de HNO_3 standard. Agua desmineralizada es alimentada desde el receptáculo 23 a la parte alta, el NO_2 al fondo y HNO_3 a 55% fresco desde el tanque 24 es alimentado intermedio entre los extremos pero más cerca de la parte alta. Este ácido al 55% es el manantial exterior de ácido alimentado, siendo la concentración tal que es prontamente aprovechable sobre una base comercial. Sin embargo, cualquier ácido fuerte o solamente H_2O podría ser usado en este punto. La torre 22 trabaja a alrededor de 155 psia.
10. El aire para oxidación de NO_2 es suministrado cerca del fondo por un compresor. Es usada agua desmineralizada para absorción en la bandeja superior donde el gas es propenso en NO_2 , y el ácido al 55% es alimentado en la bandeja apropiada. El producto ácido al 65% resultante puede ser usado en el procedimiento donde quiera que se desee ácido débil puro, particularmente en los tanques 8 y 9 como se muestra en línea de puntos.
15. Como será obvio, la composición de los gases salientes desde el reactor de columna 11 puede ser hecha enteramente variable dependiendo de las condiciones establecidas en la reacción. El ciclo expuesto aquí para manejar los gases salientes puede, sin embargo, permitir una amplia variación en la composición de dichos gases y, de hecho, puede ser cambiado para producir NOCl a expensas de Cl_2 y NO_2 si ello fuera deseable por toma directa del gas desde el tanque 9 de solu-
- 20.
- 25.
- 30.



26357

230

ción sin ir a través de la zona 14 de reacción de gas, por usar cantidades menos concentradas y/o menores de HNO_3 en la zona 14, o por hacer la zona 14 más pequeña (o eliminarla) en comparación con la zona de reacción 16 de líquido.

5. El líquido es retirado desde el fondo del reactor de columna 11 ampliamente como una solución de KNO_3 en alrededor de HNO_3 al 58% substancialmente libre de cloruro excepto para una menor cantidad sujeta en un conjunto cloruro de hierro que no es particularmente dañina desde el punto de vista de la corrosión. Así, desde este punto en el procedimiento no son de considerar importantes las normales corrosiones de los cloruros y es posible emplear aceros limpios o equipo similar que normalmente es requerido en este punto aun estando presente HNO_3 fuerte caliente que corre hacia abajo y debe ser considerado en la elección de materiales y proyectos (particularmente temperaturas y presiones) desde el punto de vista de la corrosión.
- 10.
- 15.

20. Se pensó que el hierro presente en la silvita comercial podría crear un problema de contaminación para un proceso de de reciclar. Sin embargo, fué conocido que el cloruro ionizado debe ser mantenido en un mínimo más allá del reactor de columna si ha de ser evitado un equipo costoso. Se encontró que se forma un compuesto de cloruro de hierro relativamente estable y soluble (por ejemplo, no ionizado). Otro hierro que el compuesto citado es soluble en a lo menos 0,6% de suerte que esta cantidad de hierro puede ser tolerada y, de hecho, aparece ayudando el problema del cloruro a ciertas temperaturas y concentraciones de ácido. El máximo ion de cloruro es considerado ser un 0,06% pero normalmente va desde alrededor de 0,03% a una traza. El hierro soluble al 0,6% es más que
- 25.
- 30.

263517



suficiente para controlar el máximo de 0.06% de ion cloruro. Si no está hierro presente en la silvita de partida se puede agregar artificialmente en el fondo de la columna 11.

El reciclamiento de un HNO_3 fuerte es llevado a cabo en uno u otro de estos dos modos. Si el líquido madre crudo es reciclado a la columna de reacción, entonces las impurezas son de considerar en la columna de reacción 11, particularmente si se parte de material tal como muriato de potasa o silvinita. Sin embargo, es preferido destilar el líquido madre crudo y retornar a la columna de reacción solamente HNO_3 puro.

Si esto se hace así, la formación de impurezas solo necesita ser considerada en el más pequeño camino de reciclamiento del líquido madre ácido como se notará. El reciclar HNO_3 solo es hecho posible por la producción de un líquido madre ácido crudo más fuerte que el ácido azeotrópico normal lo cual es una esencial característica de esta invención.

El HNO_3 al 58% es tomado desde el fondo de la columna del reactor a la columna 26 separadora de agua donde el agua formada en las diversas reacciones o introducida de otra manera en el sistema es separada desde lo alto por vaporización y concentrados los fondos a alrededor de HNO_3 al 80% o más alto (en H_2O). El líquido madre ácido saturado a alta temperatura con KNO_3 y/o conteniendo KNO_3 sólido a bajas temperaturas, puede ser añadido a los fondos de la columna 11 para obtener la deseada concentración de KNO_3 en el plato de alimentación. El vapor de la parte alta, conteniendo generalmente alrededor de un 0.1% de HNO_3 , es condensado en un condensador de contacto directo, y se usa para reflujo agua desmineralizada en unión de agua de lavado desde el sistema de filtración. Es inyectado cáustico en el condensador de contacto directo para neutrali-

333517 230



zar al 0,1% de ácido. El HNO_3 al 58% (conteniendo KNO_3 disuelto) es introducido en el punto 27 intermedio respecto a los extremos de la columna. La acción en esta columna está ampliamente controlada por el punto de entrada y concentración del ácido en esta punto a causa de que hay considerable diferencia en la columna en su parte superior (fraccionamiento) e inferior (despojo) respecto al punto de entrada.

- 5.
- El HNO_3 al 58% en el plato de entrada tiene KNO_3 disuelto en él, cual ha elevado el punto azeotrope considerablemente por encima del 68%. En consecuencia los vapores desde el líquido entrante estarán considerablemente por debajo del HNO_3 al 58%, por ejemplo, alrededor de un HNO_3 al 28% en los vapores si la solución contiene alrededor de 80 partes de KNO_3 y 10 partes de NaNO_3 para 100 partes de disolvente (el NaNO_3 invierte el efecto del KNO_3 en grado pequeño), conforme la solución remanente tiende a alcanzar punto azeotrope más alto que el normal en la evaporación. Estos vapores se condensan así en el plato inmediato superior en ácido al 28% pero no con KNO_3 en solución de suerte que el ácido en la placa superior y en cualquiera de las de por encima de aquella tiene un azeotrope de 68%. El vapor desde este ácido puro al 28% condensado tendrá alrededor de HNO_3 al 5% y, desde luego, condensa en la placa inmediata. Esto continúa hasta que el vapor saliente por arriba tiene solamente un HNO_3 al 0.1% (o menos, dependiendo del trazado de la columna), una parte del cual puede ser usada como reflujo en lugar del agua desmineralizada antes mencionada.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30.

Así, la presencia de KNO_3 en la mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ permite un mayor corte inicial de agua en los vapores y será útil aun si la concentración de un ácido débil a un ácido débil más fuerte fuera la única finalidad.

2635 17 23 D



5. Cuando la solución de HNO_3 al 58% pasa hacia abajo al plato inmediato, estará considerablemente más concentrada, por ejemplo al 65%, como resultado de los vapores débiles que han sido separados. Como los vapores relativamente débiles son continuamente separados la concentración de HNO_3 se vuelve cada vez más y más alta sobre la azeotropía normal de 68%, permitida como resultado del KNO_3 en solución. Sin embargo, los fondos no pueden exceder de la nueva o ajustada concentración azeotrópica de HNO_3 cuando depende de la cantidad de KNO_3 en solución.
10. Generalmente con ácido al 58% alimentado y alrededor de 70 a 80 partes de KNO_3 por 100 partes de disolvente, los fondos están con alrededor de HNO_3 al 80% en la parte disolvente. El ajustado azeotropo como resultado de la presencia de KNO_3 en la solución permite la primer evaporación en el plato de entrada con alta H_2O y también permite en los fondos mayor concentración que la de HNO_3 al 68%. La solución intrpducida en el punto 27 por consiguiente debe ser tal que el vapor producido desde ella tendrá a lo menos HNO_3 ligeramente menor que el HNO_3 azeotropo normal y agua para así permitir fraccionamiento de
15. agua desde la columna. Cuanto más KNO_3 haya en la solución, tendrá la solución un azeotropo HNO_3 más alto y la concentración de HNO_3 puede estar por encima del azeotropo normal pero produciendo un vapor de menor azeotropo que el normal y el vapor desde el plato de entrada es el factor controlador. Por ejemplo,
20. Un HNO_3 al 80% en H_2O con alrededor de 100 partes de KNO_3 por 100 partes de disolvente da un vapor de alrededor de un 76% de HNO_3 . Si este fuera condensado como HNO_3 al 76% puro en el primer plato sobre el plato de alimentación, los vapores desde el HNO_3 al 76% (ahora puro con nada de KNO_3) serán aun más altos
25. en HNO_3 conforme la solución HNO_3 fuerte pura tiende a ir
- 30.



hacia abajo hacia la azeotropía $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ al 68%, y separa así ácido en lugar de agua. El reciclamiento del líquido madre a la columna 2b está mostrado en el dibujo y puede ser introducido en cualquier punto entre los fondos de columnas 11 y 26 donde el KNO_3 está en solución para dar un más eficaz despojo por elevación de la relación de KNO_3 a HNO_3 en las bandejas lo cual sube el azeotropo y favorece el H_2O en la composición del vapor.

5.

10.

15.

La columna separadora de agua puede estar fácilmente dividida en dos columnas separadas de unidades representando las secciones de fraccionamiento superior y despojado inferior en tanto haya paso desde los fondos de la primera a la parte superior de la segunda. Con medios de caldeo separados para las divididas unidades, será mayor la flexibilidad de la operación. Evidentemente la relación de reflujo viniendo a la sección de despojamiento debe ser conservada tan baja como sea posible para aumentar la fuerza del ácido en el fondo.

20.

25.

30.

El HNO_3 al 80% es alimentado desde la columna separadora de agua en su fondo a 2902 al evaporador-cristalizador 29 que tiene una cámara 31 ensanchada superior al vacío accionada bajo vacío para dar una temperatura de alrededor de los 1502, a la cual son alimentados los fondos de la columna de agua, y una cámara 32 de suspensión atmosférica más baja desde la cual cristales en una pasta son arrastrados fuera del fondo conforme se asientan mientras el líquido madre es reciclado desde cerca de la parte alta de la cámara superior. El vapor de la parte alta (algo menos que el alimentado, verbigracia al 7% de HNO_3) es condensado desde el cristalizador en un condensador de superficie 33, y un condensador de abertura secundario es usado para reducir pérdidas de ácido. Un sistema condensa-

1953 DIC. 1



5. dor de chorro y barométrico a dos escalones provee vacío para el sistema. Los cristales son así creados por enfriamiento y evaporación a la vez y su tamaño es mejor que un 80% más de malla 20. El ácido al 75% puro condensado es alimentado a la zona de reacción de gas 14 cerca del fondo en un punto donde la concentración de ácido en la columna es de, o alrededor de, un 75%.

10. Hay una suspensión secundaria de sales finas en el cristallizador la cual es separada como una corriente rebosante y contiene NaNO_3 , KNO_3 y a veces $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e impurezas insolubles (dependiendo de la cantidad de impurezas sangradas y de si las sales en este punto exceden a su solubilidad), todo lo cual es bombeado a un cono de asentamiento. La cristalización controlada forma grandes cristales de KNO_3 por crecimiento del núcleo de semilla a cristales grandes. La temperatura diferencial a través de la cámara 31 controla la formación de núcleo de germen de KNO_3 . Sin embargo, dado que el NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ están en tales relativamente pequeñas proporciones respecto al KNO_3 , no hay crecimiento apreciable y estos cristales pueden ser
15. ampliamente retirados como puros en la corriente rebosante.
20.

El líquido desde el cono es reciclado al cristallizador y la pasta espesada fluye por gravedad a un tanque agitador 34 donde es añadido HNO_3 al 75% para disolver finos de KNO_3 . Puede ser deseable filtrar antes de disolver las citadas partes finas para separar el líquido madre. La disolución de KNO_3 desde NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ es hecha posible por la extrema solubilidad de KNO_3 en HNO_3 fuerte en relación a la mucho más baja solubilidad de NaNO_3 (ver fig. 3a). En la figura no están mostrados el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ pero no son más solubles que el NaNO_3 .
25. La pasta resultante es filtrada y la torta separada en 35 como
30.

2635173 DIC. 196



- producto (si hay suficiente NaNO_3 puede proseguirse para recuperación) o alternativamente, descartarla. El nivel de Fe ha sido concentrado a alrededor de 0.7% (escala de 0,5 a 3,0%) en la columna de equilibrio de agua y el cristizador. Grandes cristales son
5. separados continuamente desde el cristizador y pasados a través del filtro 36 donde son lavados con agua con un contenido en HNO_3 de bajo nivel. Es tomado un líquido 40 sangrado (y usado como producto, si se desea) preferiblemente después de la filtración para controlar impurezas en el líquido madre circulante conforme
10. el KNO_3 está en su punto más bajo relativo a impurezas.

- El líquido madre ácido que está saturado con KNO_3 a 150° puede ser reciclado a la columna 11 de reacción, como antes se señaló, o puede ser tratado por uno o por ambos métodos (en unión de ácido usado al 75% para disolver finos de KNO_3 en el tanque agitador 34). Este líquido madre que está saturado con KNO_3
15. ha alcanzado una concentración en ácido de alrededor del 83-87% y es tomado al vaporizador 38 desde el cual vapores de alrededor del 81-85% de HNO_3 serán hervidos al exterior a presión reducida y a temperatura alrededor de $150-160^\circ$ (o a la presión atmosférica a alrededor de los 220°), dejando una pasta de KNO_3 (o una solución rica a 220°) que es entonces reciclada a la columna 26 de separación de agua. Los evaporadores 31 y 38 pueden estar invertidos o combinados en una sola fase de evaporación pero es de preferirlos dos escalones como se ha mostrado. Al operar el 38
20. a una temperatura considerablemente más alta se obtiene un HNO_3 más concentrado pero el problema de la corrosión es también mayor a la temperatura más alta. La temperatura en uno u otro caso es generalmente la del punto de ebullición que está controlada por la presión operante.
- 25.

30. Los vapores de HNO_3 al 85% son pasados a un condensador 39



263517

y después una parte del ácido condensado al calentador 43 para formar vapores. Entonces son alimentados vapores y líquido HNO_3 al 85% a la columna de reacción 11 como previamente se describió. Como una alternativa, algo de los vapores o condensado puede ser alimentado a un fraccionador 41 donde es tomado en la parte superior HNO_3 al 100% y en el fondo HNO_3 al 68% (composición azeotrópica normal de ácido en ausencia de KNO_3). El HNO_3 al 100% (ahora ácido puro, habiendo sido destilado) será generalmente reciclado al tanque de almacenaje 7, columna separadora de agua 26, o reactor de columna 11, aunque puede ser utilizado en varios otros puntos en el proceso. El condensado desde 39 puede ser completamente vaporizado por estufa 43 y pasar solo vapores a la columna de reacción 11 o fraccionador 41, en uno u otro caso, se usa el calor de los vapores para fraccionar el HNO_3 en la respectiva columna.

Se apreciará desde luego que la producción de HNO_3 al 100% es una alternativa en el procedimiento y depende de la relativa demanda para HNO_3 fuerte y KNO_3 , ello es posible para producir desde el procedimiento solamente HNO_3 fuerte, solamente KNO_3 , o ambos, y de hecho si se desea, también se produce una solución de KNO_3 en HNO_3 . Tal solución será particularmente útil en aplicaciones fertilizantes, ya que podría producir la provisión de nitrato, potasio y valor de acidulación. Si se ha de retirar desde el ciclo como producto HNO_3 fuerte, una cantidad correspondiente de HNO_3 débil podrá ser introducida lo más en cualquier parte en el procedimiento pero preferiblemente en 56 a los fondos de la columna 11. Sin embargo, de ello naturalmente se sigue que el sub-proceso para producir cada uno de estos compuestos puede ser practicado aparte desde el proceso conjunto en toda su integridad, por ejemplo, HNO_3 al 100% puede ser produ-

263517

23



cido mediante adición de KNO_3 para diluir HNO_3 y siguiendo el procedimiento desde la columna de separación de agua al fraccionador 41 con reciclamiento del KNO_3 .

5. Los sólidos desde el filtro 36 son descargados al tanque 37 de repulpar donde se les vuelve pasta con líquido neutro (saturado con KNO_3 y conteniendo impurezas disueltas) y suficiente álcali diluyente (preferiblemente NaOH) para neutralización de pequeñas cantidades de ácido residual. Esta pasta es bombeada a una pantalla 42 para separación de los más de malla 20 para producto agrícola y menos de malla 20 para producto industrial. La división por tamaño no tiene presencia particular en la pureza de KNO_3 pero es hecha a causa de que los productores de fertilizantes necesitan material tosco, siendo preferido el KNO_3 industrial como un material más fino.
10. El producto agrícola es filtrado y lavado a NaNO_3 de 0,5% con líquido KNO_3 saturado, siendo después secado a alrededor de un 0,3% en contenido de humedad y transportado a almacenaje. El producto agrícola va hasta un 99% de KNO_3 con alrededor de un 0,6% de NaNO_3 y diversas impurezas.
15. El producto industrial es filtrado y lavado a 0,1% de NaNO_3 e impurezas diversas, secado a alrededor de un 0,3% de humedad en contenido y transportado a almacenaje. Así el producto industrial es KNO_3 en un 99,6% y KNO_3 en un 99,9% si se despreja el H_2O .
20. Evidentemente, el producto final puede ser proporcionado diferentemente entre los grados industrial y agrícola, y de hecho puede ser todo uno o el otro. El cristalizador puede ser ajustado para asegurar material más fino para el grado industrial o los finos pueden ser reciclados para asegurar un más alto porcentaje del grado agrícola tosco.
25. del grado agrícola tosco.
- 30.

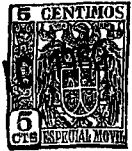
23 D1



Como una alternativa, los cristales pueden ser separados solamente en el fondo del tanque de suspensión 32 (por ejemplo, sin una separación rebosante de finos), en cuyo caso habrá desde un 3 hasta un 5% de NaNO_3 en ellos y algún HNO_3 arrastrado.

5. Esto será hecho pasta y pasado directamente al tanque repulpador 37 y neutralizado el ácido arrastrado con NaOH para formar NaNO_3 adicional. Esta pasta puede ser pasada a la pantalla 42 y el subtamano tendrá suficiente pureza para producto agrícola. El subtamano será tomado al cono de asentamiento desde el cual la espesada pasta es separada y pasada a disolvedor de cambio base donde se añade KCl , con lo que el NaNO_3 reacciona para formar NaCl y KNO_3 . La solución resultante es filtrada para separar cualesquiera impurezas sólidas, la solución es evaporada a una elevada temperatura, en cuyo punto el KNO_3 es mucho más soluble que el NaCl y el último es precipitado a la alta temperatura. La
10. mezcla es filtrada mientras se añade agua caliente al filtrado y se enfría este filtrado, formándose así cristales de KNO_3 pero permaneciendo en la solución el NaCl . Los cristales de KNO_3 son filtrados para el producto de grado industrial de 99,9% de pureza y el líquido madre es reciclado al disolvedor de cambio base.
15. Otra alternativa es para neutralizar con KOH el cual elimina todo el NaNO_3 excepto aquel desde el NaCl original en la silvita. Sin embargo, el KOH es relativamente costoso y algo del NaNO_3 permanece.
20. Una ulterior alternativa es neutralizar con NH_4OH , dando así una mezcla en solución de NH_4NO_3 y KNO_3 NaNO_3 . Esto es posiblemente vendible por sí mismo como un fertilizante. La solución será enfriada a 0° para precipitar el KNO_3 y NaNO_3 como un 4% y un 3%, respectivamente, solamente, permanecerá en solución el
25. NH_4NO_3 primariamente de partida.
- 30.

230



2637

Fig. 2ª. Flujo.- La descripción dada aquí del flujo en la

fig. 1ª es principalmente para un material de partida KCl con cantidades relativamente pequeñas de NaCl como impureza. Sin embargo, si hubiera substanciales cantidades de NaCl en el ma-

5. terial de partida, tal como silvinita, será deseable seguir la marcha del flujo como se diseña en la fig. 2ª. Conforme se muestra en la fig. 3ª la solubilidad del NaNO_3 es mucho menor que la del KNO_3 en HNO_3 fuerte caliente. Por lo tanto hay aptitud para ser una pasta con NaNO_3 sólido en la columna de separación de
10. agua si estuvo presente substancialmente el NaCl en el material de partida. En consecuencia, los fondos de la columna 11 son pasados a la columna 45 de separación de agua que tiene sobre el punto de entrada una parte superior de columna 44 similar a la parte alta de la columna 26 de separación de agua. Sin embargo,
15. debajo del punto de entrada está un evaporador-cristalizador que tiene un ensanchamiento 48 como cámara superior y una cámara inferior de suspensión 49. Los vapores salientes por arriba pasan a la columna de fraccionamiento 44 mientras una pasta de cristales de NaNO_3 es HNO_3 fuerte es separada en el fondo. El líquido madre desde la cámara de suspensión 49 es reciclado al punto de
20. entrada. Podrían ser usadas otras varias unidades debajo de la parte 44 del fraccionador/en tanto hay evaporación y los nitratos no son permitidos para obstruir el flujo.

- La pasta desde el fondo de la cámara de suspensión 49 es tomada al tanque de pulpa 52 y dada pastosidad con líquido de reciclado desde el filtro 46 que está saturado con NaNO_3 y contiene KNO_3 por bajo de saturación. Pasa entonces la pasta al filtro 54 y los cristales de NaNO_3 son separados como producto, después de lo cual el filtrado es pasado al evaporador 38. Podrían ser tomados vapores de ácido fuerte desde aquí, justo como en la fig. 1ª,
- 25.
 - 30.



para reciclar al reactor de columna 11 y/o fraccionador 41.

El líquido desde el evaporador 38 será HNO_3 fuerte, pasta de NaNO_3 en cristales y KNO_3 en solución casi a saturación. La pasta es pasada al filtro al filtro 46 para separación del NaNO_3 adicional y el filtrado es pasado al cristizador-evaporador 29 para la cristalización controlada del KNO_3 . Los finos de NaNO_3 y otras finas impurezas serán extraídas por la parte alta de la cámara 32 como antes pero esta vez recicladas al evaporador 38. Los cristales de KNO_3 serán retirados y filtrados en 36 y tratados después como antes se dijo. El líquido madre, saturado con KNO_3 , será preferiblemente reciclado a la columna de separación de agua.

Evidentes serán algunos modos de separar KNO_3 de NaNO_3 debido a las diferencias de solubilidad como un resultado de la temperatura de la solución y concentración de HNO_3 en la solución, verbigracia, la solución puede ser rápidamente enfriada entre el fondo de la columna de reacción 11 y entrada en la columna de separación de agua y separado el precipitado resultante NaNO_3 .

Si no hay KCl en el material cloruro de partida, el evaporador-cristalizador 29, filtro 36 y filtro 46 serán eliminados de suerte que el líquido o pasta será reciclado directamente después del evaporador 38 a los fondos de la columna 11 (como se muestra en línea de puntos). Sin embargo, en tal sistema será necesario añadir KNO_3 a la solución antes de entrarla en la columna de separación de agua 26. Tal KNO_3 será reciclado por el retorno de líquido a los fondos de la columna 11 y entrada de una pequeña cantidad de KNO_3 para proveer pérdidas del proceso que pudieran ser hechas en cualquier punto del ciclo y mostradas aquí en el punto 47. Desde luego, es esencial que el KNO_3 esté en la solución donde el HNO_3 haya de ser concentrado por



230

203517

encima del azeotropo $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ normal. Mientras que el KNO_3 es una característica esencial de la invención el NaNO_3 no lo es y así si se usa KCl en alto grado sin NaCl alguno seguirá el procedimiento prácticamente como se ha mostrado en la fig. 1ª pero sin separación de la torta de NaNO_3 .

5.

Fig. 3ª.- Esta figura es una demostración gráfica de la solubilidad simultánea saturada del KNO_3 y NaNO_3 en variadas concentraciones del disolvente $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a distintos niveles de temperatura. La solubilidad del NaNO_3 decrece rápidamente en mayores concentraciones de HNO_3 y se nivela fuera de alrededor de HNO_3 al 70% en menos de 20 partes por 100 de disolvente, independientemente de la temperatura, mientras que la solubilidad del KNO_3 decrece lentamente al aumentar la concentración de HNO_3 para una cierta gradación, dependiendo de la temperatura, y después aumenta rápidamente la solubilidad conforme se aproxima la concentración del HNO_3 al 100%.

10.

15.

Fig. 4ª.- Esta figura es una demostración gráfica del efecto del KNO_3 en solución en el punto azeotropo del disolvente $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. El término "Punto Azeotropo" tal como aquí se emplea significa la concentración HNO_3 del disolvente $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en el punto de ebullición constante de una mezcla dada que puede tener otros compuestos disueltos en el disolvente $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Así el punto azeotropo normal de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ solamente a la presión atmosférica es de alrededor del HNO_3 al 68%. El NaNO_3 en la solución bajará el punto azeotropo y cuando esté presente con KNO_3 cancela parcialmente el efecto de este KNO_3 . El efecto del KNO_3 solo y en conjunción con el NaNO_3 al 10% ha sido considerado alrededor de los 600 mm. de mercurio como presión lo que muestra el rebajador efecto del NaNO_3 . A presión de 35 mm. el ejemplo con NaNO_3 cae por debajo de la línea recta trazada a través de los

20.

25.

30.

263517



puntos sin NaNO_3 . El punto de ebullición 140g a presión de 35 mm. representa una solución saturada de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ con KNO_3 y NaNO_3 de suerte que la línea 35 mm. está trazada en puntos a partir de 100 partes de KNO_3 en el disolvente.

5. En altas concentraciones de HNO_3 solo son solubles cantidades relativamente pequeñas de NaNO_3 como se apreciará en la fig. 3ª. En cualquier caso, aun si NaNO_3 estuviera presente en igual cantidad que el KNO_3 , el efecto rebajador del NaNO_3 no iguala con mucho el efecto elevador del KNO_3 . Como se muestra en la fig. 10. 4ª (en líneas de puntos representando trabajo de laboratorio no reducido a resultados específicos), $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ saturado con KNO_3 puede tener un punto azeotropo mejor que HNO_3 al 90% no habiendo sido aun determinado el techo, dependiendo del punto de ebullición que controla la solubilidad del KNO_3 y es una función de la presión. En una concentración dada de KNO_3 el azeotropo será más alto conforme la presión sea reducida. Sin embargo, en vista del hecho de que la presión más alta causa puntos de ebullición más altos y así más altas concentraciones de KNO_3 para alcanzar saturación, el último azeotropo alto obtenible está a presiones más altas.

20. Por destilación de HNO_3 y H_2O a una presión y temperatura y desde un punto en el procedimiento tal que el líquido esté casi saturado o a lo menos rico en KNO_3 , se han producido algunos beneficios totalmente inesperados. Un experto en el arte supondrá que un material tal como el KNO_3 , que es extremadamente soluble en el agua, decrecerá la presión del vapor de agua en la ebullición de la solución de HNO_3 , H_2O y KNO_3 . Podrá pues esperarse por lo tanto que los vapores serán más ricos en KNO_3 a las mismas temperatura y presión que podrían serlo si no hubiera KNO_3 disuelto en el líquido. Como asunto de hecho los vapores son
- 25.
- 30.



substancialmente más ricos en agua que de otra manera pudieran ser. No se conoce una teoría definida para explicar esta conducta, pero puede ser que haya una tendencia para el KNO_3 y HNO_3 para asociarse en las soluciones ricas.

5. Hay muchos beneficios incidentales en utilizar esta única propiedad. Para una cosa ha de ser destilado o evaporado menos HNO_3 para separar una unidad de cantidad de agua para equilibrio de agua. Por lo tanto se requiere menos energía calorífica para separar una cantidad de unidad de agua dado que está provisto menos calor latente para el HNO_3 . El fraccionamiento es también más fácil dado que el agua puede ser separada desde una solución más diluida con menos platos en el fraccionador (o menos reflujo)
10. Sin embargo, uno de los mejores efectos es un aumento en la concentración de ácido en el líquido madre ácido que es usado para reciclar por sí mismo o después de destilación. En soluciones $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ simples, la concentración más alta que se puede alcanzar por simple evaporación es la mezcla azeotrópica (alrededor del 68% a la presión atmosférica). A causa del efecto del disuelto KNO_3 y su tendencia a atar al HNO_3 en solución y reducir su presión de vapor pueden producirse, sin embargo, concentraciones de HNO_3 mucho más altas. Dependiendo de la cantidad de HNO_3 y H_2O en los fondos del reactor original (y esto puede ser variado en lo que será la cantidad de exceso de ácido usado con el reciclamiento)-, la concentración de HNO_3 en el líquido madre puede ir fácilmente tan alta como un 85% o aun más alta. Este aumento de concentración de ácido sobre el azeotropo normal tiene un efecto beneficioso el reactor de columna dada que el reactor es una función de la concentración de ácido usada. Reciclando de este verdadero líquido madre ácido
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

263517

238



fuerte o ácido fresco destilado del mismo, es posible mantener altas concentraciones en la columna de reacción y producir así conversiones completas, particularmente de NOCl y reacción más rápida.

5. Fig. 12. Flujo.- Se almacena en 60 HCl al 32% comercial ordinario (puede ser de cualquier concentración) y se alimenta al tanque de solución 9 en unión de HNO_3 cuyo manantial procede de rutas alternadas como después se discutirá. La solución combinada HCl-HNO_3 es alimentada desde el tanque 9 al punto 12 intermedio entre los extremos del reactor de columna 11. Los gases de reacción desde el tanque 9 son introducidos ligeramente sobre los líquidos en el punto 13. Desde el condensador parcial 61 es introducido HNO_3 al 80% puro en la zona 14 en el punto de entrada 68 para el líquido y en el 69 para los vapores. El tratamiento y acción de los gases salientes desde la zona 14 a través de la columna 21 son idénticos a los de las figuras 1ª y 2ª y no se repiten aquí.

- La solución es retirada desde el fondo del reactor de columna 11 ampliamente como una solución de HNO_3 al 60% substancialmente libre de cloruros y es tomada a la columna 26 de separación de agua. Sin embargo, es introducido KNO_3 en el sistema antes de la columna 26 tal como en 63 (en el tanque 9). Los fondos de la columna 26 son alimentados a un evaporador 64 de no-saladura que produce en lo alto vapores de HNO_3 fuerte puro y solución de HNO_3 fuerte conteniendo KNO_3 disuelto como finos para reciclar y proveer así KNO_3 en el plato de entrada de la columna 26. El procedimiento preferido es el mostrado en línea de trazos en que el líquido madre es devuelto al tanque de solución 9 en el punto 63 conforme el KNO_3 en solución tiene algún efecto para disminuir la corrosión a través del sistema.
- 20.
- 25.
- 30.

233517

23-D



En este caso, el HNO_3 débil puro es reciclado desde la torre 22 al sistema en el punto 66 justamente antes de la columna 26. Sin embargo, si la solución $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3$ es reciclada en 62 (como se muestra en línea de puntos) a la columna de separación de agua,

5. entonces el HNO_3 débil puro es tomado desde la torre 22 al tanque de solución 9 en el punto 67 (como se muestra en línea de puntos). En otras palabras, la entrada de la solución $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3$ y el HNO_3 débil puro puede ser invertida y evidentemente pueden ser utilizados otros puntos de entrada o combinaciones, teniendo

10. presente que el HNO_3 de alguna procedencia es esencial en la columna 11 y que el KNO_3 es esencial en la sección inferior de despojo de la columna 26.

Fig. 5^a, Ejemplo 1^a. - En el flujo preferido mostrado, por

ejemplo, donde la solución $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3$ es reciclada al tanque de solución 9, como se muestra en línea de trazos, se alimentaron

15. al tanque 9 100 partes de HCl (más 210 partes de H_2O) al 32%, 440 partes de HNO_3 (Más 110 partes de H_2O) al 55% y 1100 partes de KNO_3 y se pasaron a la columna 11, resultando en 65 partes de Cl_2 y 60 partes de NOCl pasando a la zona 14. Se añadieron

20. a esta zona 14 440 partes de HNO_3 (110 partes de H_2O) al 55% con el resultado de 97 partes de Cl_2 y 126 partes de NO_2 pasando encima como gases salientes y 325 partes de HNO_3 (75 partes de H_2O) al 72% fluyendo hacia abajo a la zona 16. Desde

25. la columna 11 pasaron a la columna 26 710 partes de HNO_3 (480 partes de H_2O) al 60% y 1100 partes de KNO_3 y a dicha columna 26 se añadieron 172 partes de HNO_3 (140 partes de H_2O) al 5% cuya adición se hizo en el punto 66. Desde el fondo de la co-

30. lumna 26 pasaron al evaporador 64 880 partes de HNO_3 (220 partes de H_2O) al 80% y 1100 partes de KNO_3 . Desde la parte superior del evaporador 64 pasaron a alimentar la zona 14 440 par-

230

263517



tes de HNO_3 y 110 partes de H_2O y desde el fondo las 440 partes de HNO_3 , 110 partes de H_2O y 1100 partes de KNO_3 fueron alimentadas al tanque 9 en 67.

- Fig. 5a, Ejemplo 2^a. - En otra modificación de flujo mostrada, por ejemplo, donde la solución KNO_3 - HNO_3 es reciclada a la columna separadora de agua como se muestra en línea de puntos, se alimentaron al tanque 9 y pasaron a la columna 11, 100 partes de HCl (210 partes de H_2O) al 32% y 172 partes de HNO_3 (140 partes de H_2O) al 55%, resultando en 65 partes de Cl_2 y 60 partes de NOCl pasando a la zona 14. A esta zona 14 se añadieron 970 partes de HNO_3 (240 partes de H_2O) al 80% con el resultado de 97 partes de Cl_2 y 126 partes de NO_2 pasando encima como gases salientes y 850 partes de HNO_3 (260 partes de agua) al 77% fluyendo hacia abajo a la zona 16. Desde la columna 11 pasaron a la columna 26 970 partes de HNO_3 (645 partes de H_2O) al 54% añadiéndose a dicha columna 26 970 partes de HNO_3 (240 partes de H_2O) al 80% y 2400 partes de KNO_3 en el punto 62. Fueron pasadas desde el fondo de la columna 26 al evaporador 64 1935 partes de HNO_3 (485 partes de H_2O) al 80% las que fueron alimentadas a la zona 14 y tomadas desde la parte superior de dicho evaporador 64 mientras que desde el fondo del mismo se tomaron las 970 partes de HNO_3 (240 partes de H_2O) al 80% y 2400 partes de KNO_3 que se alimentaron a la columna 26.



N O T A 263517

Hecha la descripción del presente invento se hace constatar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense Serial Nº 862.000, depositada el 24 de Diciembre de 1959, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5. 1.- Un procedimiento de obtención de soluciones acuosas de ácido nítrico fuertemente concentradas, incluyendo ácido nítrico débil, caracterizado porque se disuelve nitrato de potasio en dicha solución y seguidamente se separan vapores desde la citada solución, reciclando entonces en el sistema a lo menos parte del nitrato de potasio resultante o a lo menos parte del ácido nítrico fuerte asimismo resultante.
10. 2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el nitrato de potasio es obtenido de la reacción de cloruro de potasio con el ácido nítrico en exceso sobre las necesidades estequiométricas para producir también dióxido de nitrógeno y cloro.
15. 3.- Un procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se agrega nitrato de potasio al ácido nítrico para producir ácido nítrico fuerte.
20. 4.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno o sodio es reaccionado con el ácido en exceso sobre necesidades estequiométricas para producir cloro y el nitrato de potasio es añadido al sistema y se recicla el ácido nítrico resultante con nitrato de potasio en solución en el sistema.
25. 5.- Un procedimiento, según la reivindicación 2 o la 4, caracterizado porque la concentración del ácido nítrico

263517

23



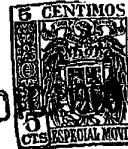
consumido es de un 57 a un 60 por ciento.

5. 6.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el dióxido de nitrógeno es reciclado para fortalecer el ácido nítrico usado en el sistema.
10. 7.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque los vapores de reacción son pasados a una zona de reacción de gas y la solución de reacción es pasada a una zona de reacción de líquido y se agrega ácido nítrico fuerte a la zona de reacción de gas para obtener de este modo dióxido de nitrógeno y cloro.
15. 8.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque el ácido nítrico obtenido de la solución de reacción es despojado de vapor de agua.
20. 9.- Un procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el ácido nítrico despojado de vapor de agua es vaporizado y condensado y reciclado a la zona de gas.
25. 10.- Un procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque desde el líquido de reacción son obtenidos cristales de nitrato de potasio dejando así un líquido madre de ácido nítrico fuerte que puede ser entonces reciclado al área de reacción.
30. 11.- Un procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque cristales de nitrato de sodio son recuperados desde el líquido de reacción dejando así un líquido madre de ácido nítrico fuerte que puede ser reciclado al área de reacción.
- 12.- Un procedimiento, según la reivindicación 10 o la 11, caracterizado porque el líquido madre es destilado de vapores para purificar el ácido nítrico.



263517 23

5. 13.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque vapores de agua son fraccionariamente destilados encima desde solución ácido nítrico débil-nitrato de potasio hasta que la solución remanente sea ácido nítrico fuerte, separando entonces vapores desde dicha solución remanente, y destilando fraccionariamente los citados vapores de solución remanente para recuperar encima de un 95 a un 100% de ácido nítrico.
10. 14.- Un procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho fraccionamiento de vapor de agua tiene lugar en una columna y la solución combinada de ácido, agua y nitrato es introducida en un punto intermedio de los extremos de la citada columna, teniendo la referida solución combinada una proporción tal de componentes que los vapores efectivos desde la expresada solución tienen menos ácido nítrico que los vapores azeotrópicos de ácido nítrico en agua solamente y la destilación fraccionaria de los vapores tiene lugar en la mencionada columna por encima del indicado punto hasta que son encima separados, substancialmente, solo vapores de agua.
15. 15.- Un procedimiento, según la reivindicación 13 o la 14, caracterizado porque dicha destilación fraccionaria de vapores de agua se obtiene mediante introducción de la citada solución débil en un punto por debajo de una serie de bandejas en una columna, hirviendo la referida solución débil por debajo de aquellas bandejas para producir vapores, destilando fraccionariamente dichos vapores a través de las expresadas bandejas para pasar encima vapores de agua y recuperando la mencionada solución de ácido nítrico fuerte-nitrato de potasio por debajo de las referidas bandejas.
20. 25. 30.



- 16.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por reaccionar dicho cloruro en presencia de suficiente exceso del citado ácido nítrico, parte del cual, a lo menos, es un primer ácido nítrico fuerte, para tener una solución remanente de ácido nítrico débil de, a lo menos, un 30%, separando los referidos cloro y dióxido de nitrógeno encima como gases, destilando fraccionariamente vapores de agua desde la referida solución de ácido nítrico débil en presencia del disuelto nitrato de potasio hasta que la solución remanente sea un segundo ácido nítrico fuerte, y reciclando a lo menos parte del expresado segundo ácido nítrico fuerte como el mencionado primer ácido nítrico fuerte.
- 5.
- 10.
- 17.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque se introduce dicho cloruro y un primer ácido nítrico débil en la parte superior de una zona primera de columna para reaccionar en ella, introduciendo los gases desde dicha primer zona de columna en el fondo de una segunda zona de columna, introduciendo un primer ácido nítrico fuerte en la citada segunda zona de columna en suficiente fuerza y cantidad para convertir en cloro y dióxido de nitrógeno cualquier cloruro nitrosil presente, proveyendo calor a las referidas zonas para las reacciones en ellas, formando dichas zonas partes de una columna vertical funcional en la que la mencionada primer zona está debajo de la expresada segunda zona, siendo suficiente la cantidad total y concentración de dicho ácido nítrico para tener un segundo ácido nítrico débil de una concentración a lo menos de un 30% en el fondo de la citada primer zona después de completada la referida reacción, separando los fondos de esta primer zona, destilando fraccionariamente vapores de agua desde los fondos de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



23 DIC 61

aquella primer zona en presencia del disuelto nitrato de potasio hasta que la solución remanente sea un segundo ácido nítrico fuerte, y reciclando a lo menos parte de dicho segundo ácido nítrico fuerte como el citado primer ácido nítrico fuerte.

5.

18.- Un procedimiento, según la reivindicación 16 o la 17, caracterizado porque el citado cloruro tiene a lo menos una parte como cloruro de potasio y provee así dicho nitrato de potasio disuelto, dentro del procedimiento.

10.

19.- Un procedimiento, según la reivindicación 16 o la 17, caracterizado porque dicho cloruro es muriato de potasa comercial que tiene en él cloruro de sodio, y nitratos de potasio y sodio son cristalizados y recuperados desde el citado segundo ácido nítrico fuerte antes de que el mismo sea reciclado.

15.

20.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque la solución de ácido nítrico débil es de alrededor de un 50 a un 60% y el citado primer ácido nítrico fuerte es a lo menos de alrededor de un 72%.

20.

21.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el dióxido de nitrógeno es recuperado y absorbido por un ácido nítrico débil más débil que el ácido nítrico reaccionante original, y entonces usado para suplementar el referido ácido nítrico original.

25.

22.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 16 a 21, caracterizado porque dicho segundo ácido nítrico fuerte es destilado y después reciclado como ácido nítrico fuerte puro.

30.

23.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 16 a 22, caracterizado porque se vaporiza dicho segundo

263517



ácido nítrico fuerte, reciclando una parte de vapores fuertes del referido segundo como el expresado primer ácido nítrico fuerte, fraccionando otra parte de dichos segundos vapores fuertes y recuperando encima, desde la referida fase de fraccionamiento, ácido nítrico al 100%.

5.

24.- Un procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla nitrato de potasio tiene hasta un 10% de impurezas consistentes en nitratos de sodio, calcio y magnesio y la cristalización del nitrato de potasio tiene lugar por disolución de dicha mezcla de nitrato en una solución,

10.

evaporando la citada solución a supersaturación de los referidos nitratos, cristalizando dicho nitrato de potasio en un exceso de la expresada solución supersaturada mediante crecimiento de grandes cristales en el pequeño núcleo de nitrato de potasio, con lo que dichas impurezas forman solamente pequeños cristales, y separando los mencionados grandes cristales de nitrato de potasio de los referidos cristales pequeños mediante una clasificación por tamaños.

15.

25.- Un procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado por reaccionar los cloruros de un material silvinita de partida para formar nitratos de potasio y sodio, disolviendo dichos nitratos en ácido nítrico débil a una concentración donde la solubilidad del nitrato de potasio está en su mínimo, separando vapores desde el referido ácido nítrico débil hasta cristalización del nitrato de sodio, aumentando la mencionada separación de vapor la concentración de dicho ácido nítrico con lo que aumentará la solubilidad en él del nitrato de potasio y continúa decreciendo la solubilidad del nitrato de sodio, separando así dichos cristales de nitrato de sodio del referido ácido nítrico concentrado.

20.

25.

30.

263517 23 DI



26.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cantidades menores de iones de cloruro en solución son reducidas mediante cantidades menores de hierro en dicha solución.

5. 27.- Un procedimiento de obtención de soluciones acuosas de ácido nítrico fuertemente concentradas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y tres hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de dos láminas dobles de dibujos.

Madrid, a 23 de Diciembre de 1960

AMERICAN METAL CLIMAX, INC.

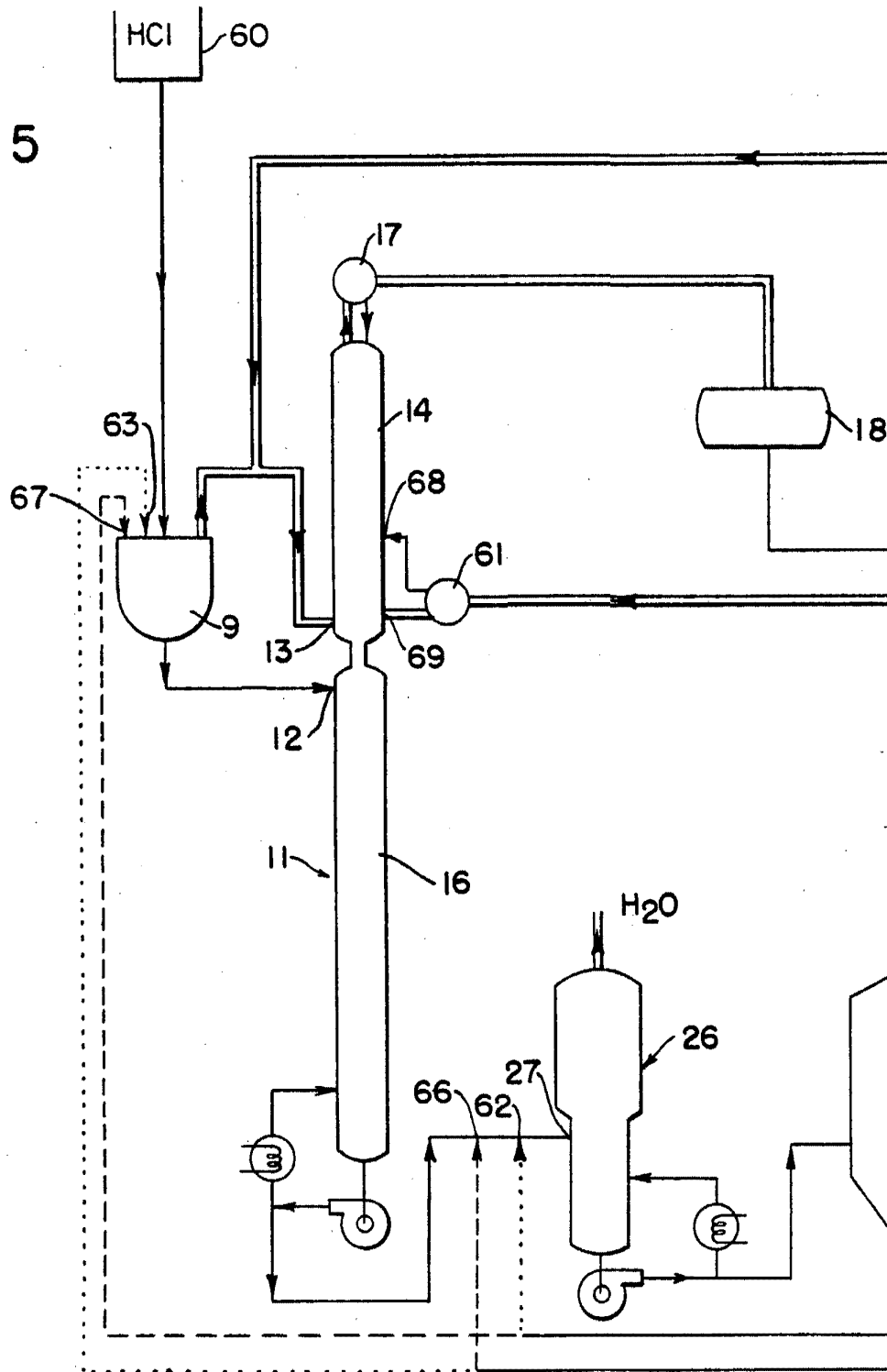
p. a.

JAIME ISERN MICALLES

F. P.

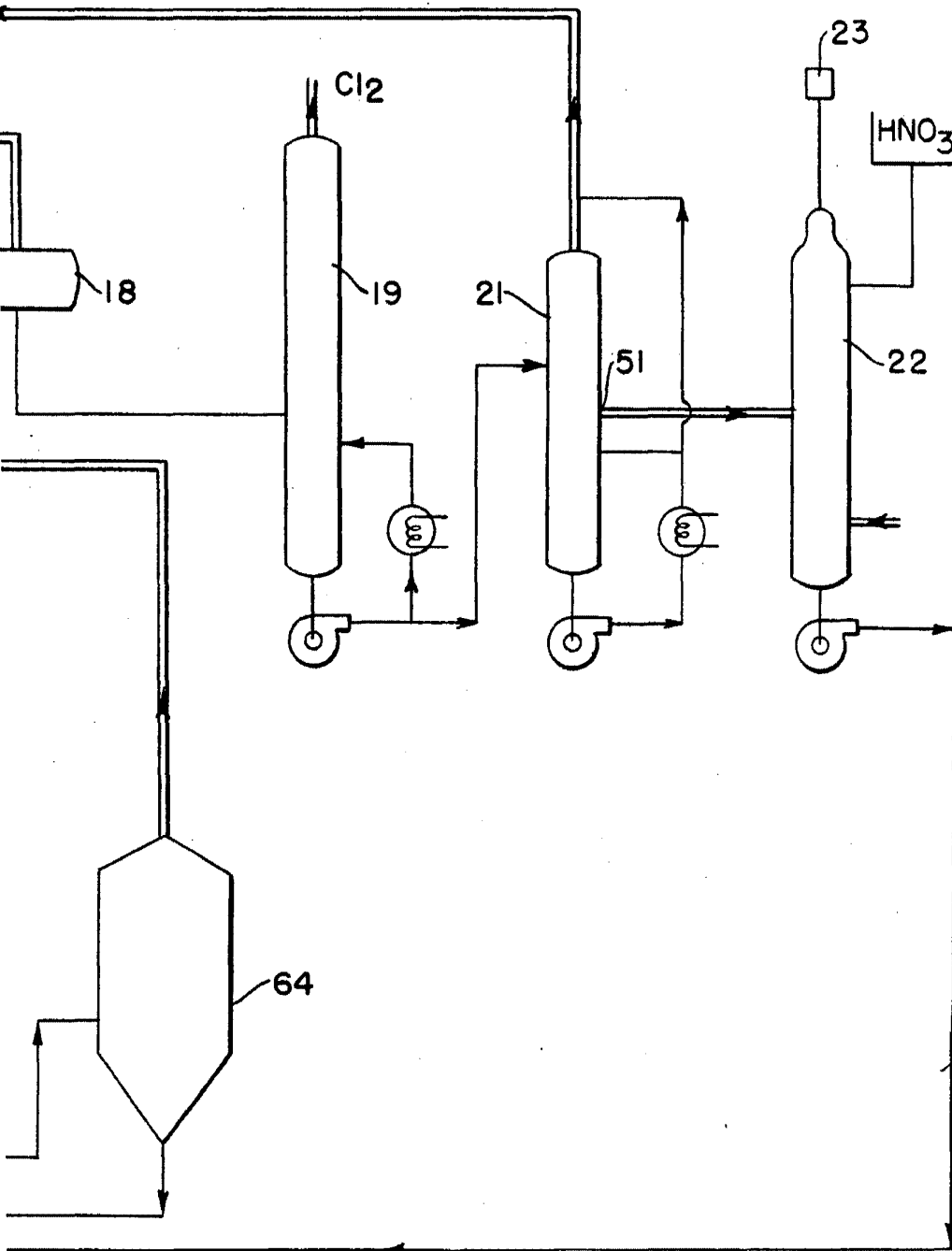
AMERICAN METAL CLIMAX, INC.

FIG. 5





23 DICIEMBRE
2003/7



Madrid, a 23
de Diciembre de
1960

AMERICAN METAL CLIMAX, INC.

FIG. 1

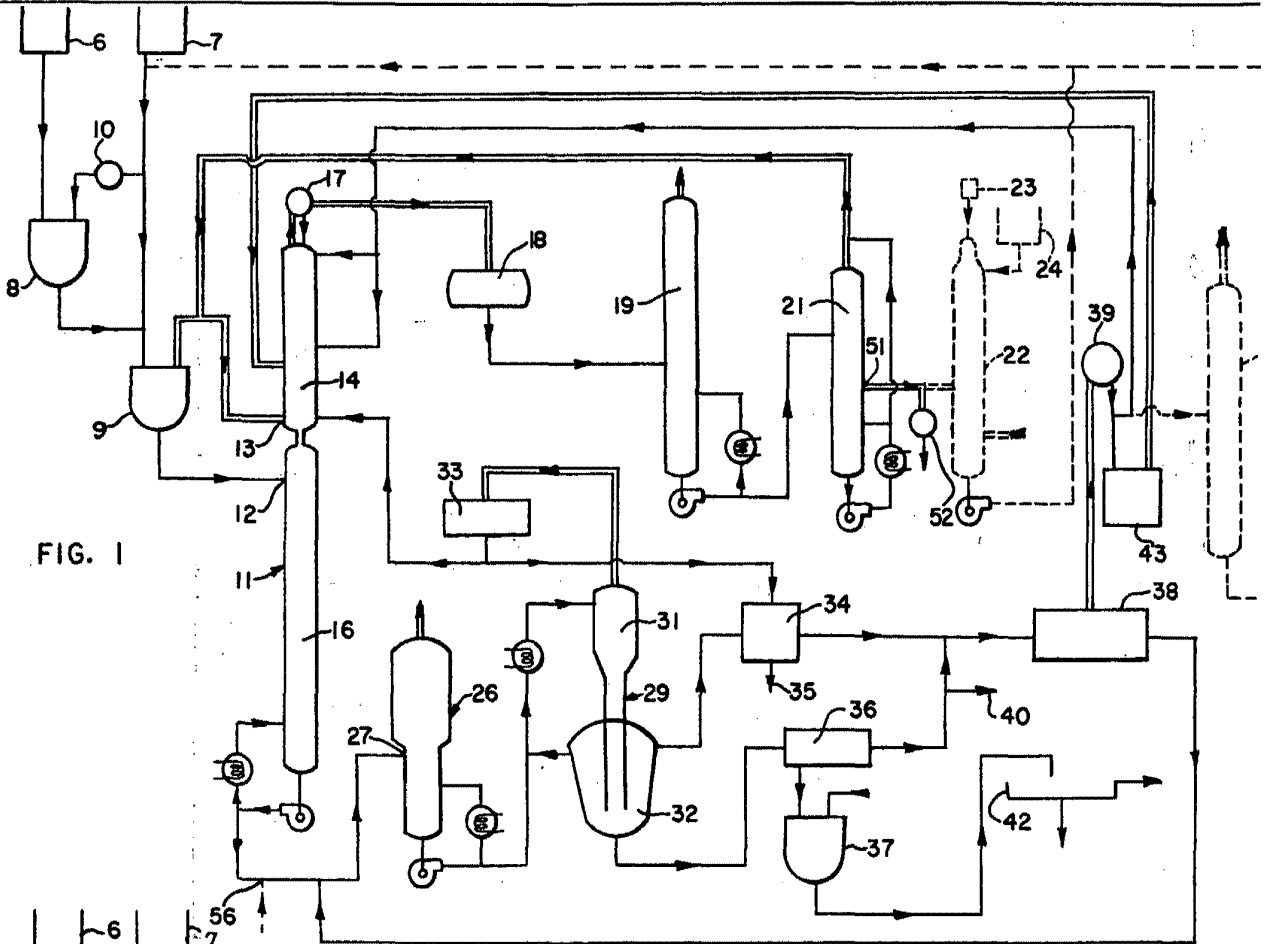
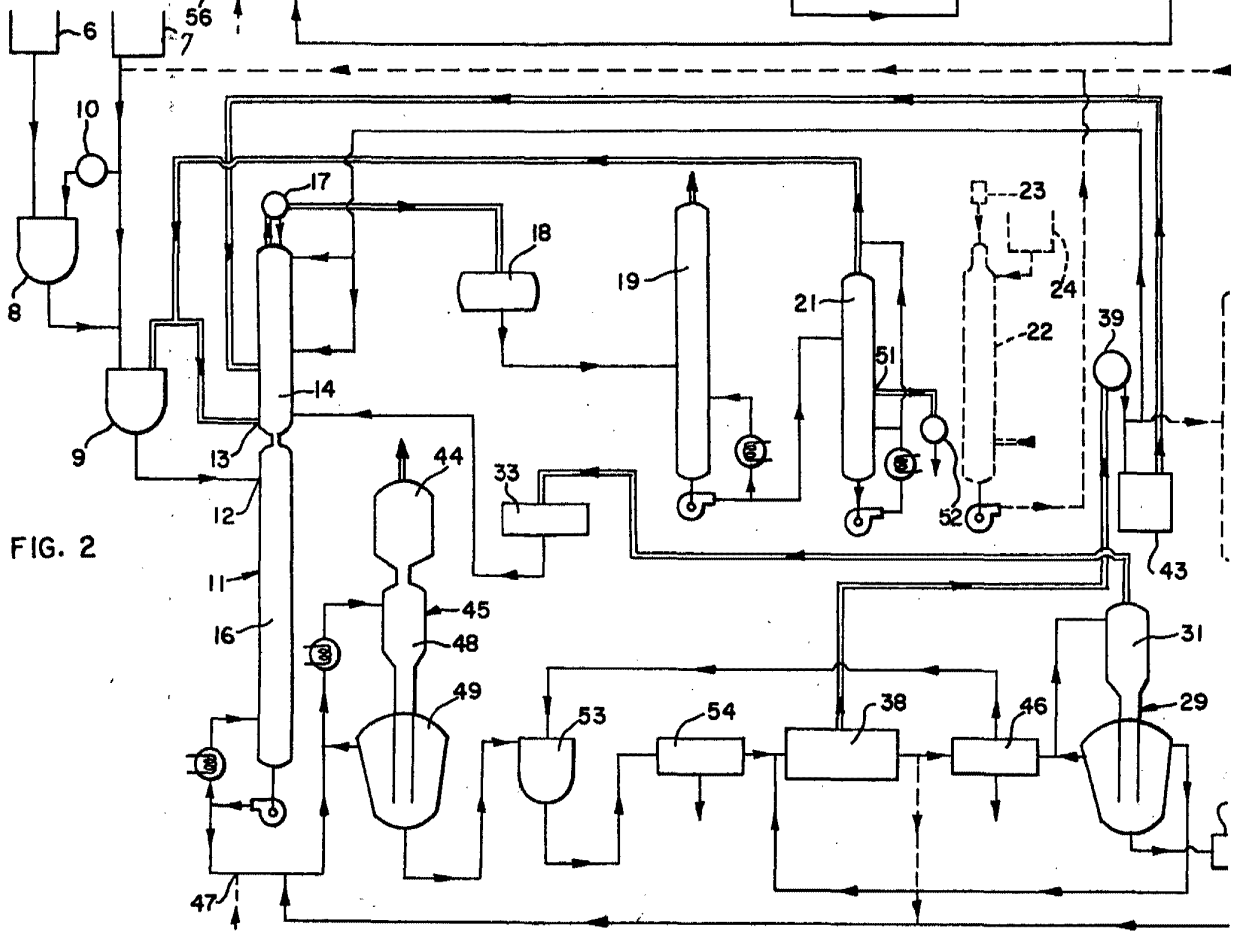
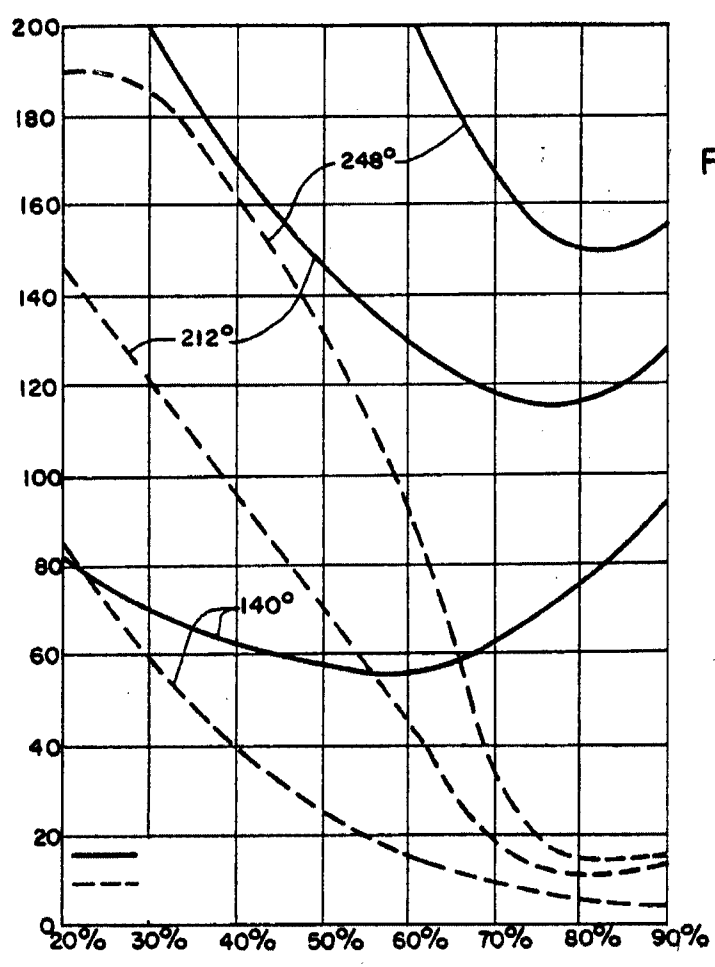
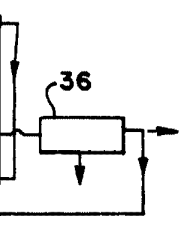


FIG. 2





23 D
5 CENTIMOS
5
CIS ESPECIAL MOVIE

FIG. 3

203517

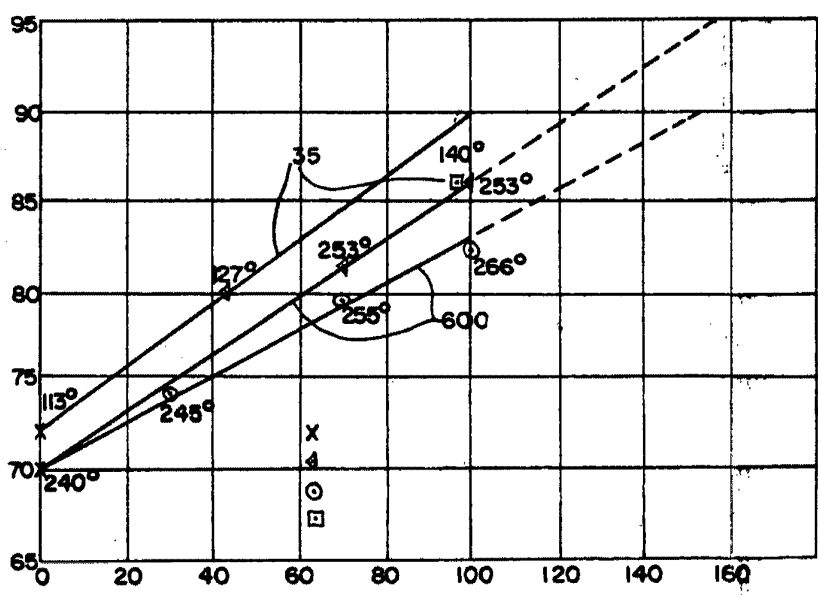


FIG. 4

Madrid, a 23 de Diciembre de 1960

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ESPAÑA

R.F.