



299804

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO".

- - - - -

Memoria descriptiva

Constituye el objeto de la presente invención una mejora del conocido procedimiento para la obtención de ácido nítrico concentrado partiendo de ácido nítrico diluido, según el cual se le resta al ácido nítrico acuoso el agua en una columna de  
5 cuerpos de relleno o columna de fondos mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado, extrayéndose por la parte superior de la columna, en forma de vapor, el ácido nítrico concentrado así formado.



299804

10 El ácido nítrico diluido puede ser concentrado por rectifi-  
cación sólo hasta la composición del azeótropo, es decir hasta  
un 68% en peso. Si se quieren obtener mayores concentraciones,  
hay que emplear medios deshidratantes, como por ejemplo ácido  
sulfúrico.

15 Al mezclarse ácido sulfúrico concentrado con ácido nítrico  
diluido, se liberan grandes cantidades de calor, pero éstas, sin  
embargo, no son suficientes para provocar la destilación del  
ácido nítrico, de modo que tiene que alimentarse adicionalmente  
energía desde el exterior.

20 Un conocido procedimiento para equilibrar la economía tér-  
mica consiste en introducir directamente vapor de agua en la co-  
lumna de destilación. Con ello, no sólo se compensa el déficit  
de energía, sino que también se reduce la presión parcial del  
ácido nítrico hasta el punto de que el ácido sulfúrico diluido  
que sale se encuentra prácticamente libre de nitrato. Sin embar-  
25 go, un inconveniente de este conocido procedimiento está consti-  
tuido por el hecho de que la necesidad de  $\text{SO}_3$ , de 2,1 t  $\text{SO}_3/\text{t}$   
 $\text{HNO}_3$ , es extraordinariamente elevada (véase Winnacker/Küchler,  
Chem. Technologie, Tomo II, 1959, página 236).

30 Además, se ha propuesto ya compensar el déficit de energía  
por la evaporación de una parte del ácido nítrico diluido y rea-  
lizar con aire o vapor de agua la desnitración del ácido sulfú-  
rico diluido que todavía contiene  $\text{HNO}_3$ . También este procedimien-  
to tiene inconvenientes.

35 Se conocen, además, procedimientos para compensar la econo-  
mía térmica mediante un indirecto calentamiento de la parte infe-  
rior de la columna. Sin embargo, tales instalaciones son difíci-  
les de dominar por razones técnicas de material.

Ahora bien, se ha comprobado que el procedimiento conocido,



299804

40 anteriormente descrito, para la obtención de ácido nítrico con-  
centrado partiendo de ácido nítrico acuoso -según el cual, para  
la deshidratación del ácido nítrico acuoso, se adiciona éste con  
ácido sulfúrico en una columna de cuerpos de relleno o columna  
de fondos, se hace salir la mezcla que se ha formado a través  
45 de la capa de cuerpos de relleno y respectivamente sobre los  
fondos u otros dispositivos análogos, y se extrae en forma de  
vapor por la parte superior de la columna el ácido nítrico con-  
centrado que se ha formado, puede ser mejorado considerablemen-  
te si, para compensar el déficit de energía y la desnitración  
consiguiente del ácido sulfúrico, se alimenta amoníaco en el  
50 ácido sulfúrico diluido que se halla en la parte inferior de  
la columna. El amoníaco introducido neutraliza una parte del áci-  
do sulfúrico diluido contenido en el pie de la columna, con lo  
cual se obtiene el calor de neutralización así originado para la  
evaporación del ácido nítrico y, por tanto, se consigue la ausen-  
55 cia de nitrato en el ácido sulfúrico que sale de la parte infe-  
rior de la columna. Para ello, hay que alimentar en el ácido  
sulfúrico diluido tanto gas amoníaco que el ácido sulfúrico que  
sale de la parte inferior de la columna se encuentre prácticamen-  
te libre de nitrato, es decir que contenga, por lo menos, menos  
60 del 1% de  $\text{HNO}_3$ . Ventajosamente, se introduce tanto gas amoníaco  
que el contenido de  $\text{HNO}_3$  del ácido sulfúrico que sale es inferior  
al 0,05% en peso.

El ácido nítrico diluido mismo puede ser alimentado a la  
columna frío (especialmente a temperatura ambiente) o prelimi-  
65 nariamente calentado (a lo sumo hasta el punto de ebullición).

Según la invención, sin embargo, se puede proceder también  
alimentando el ácido nítrico parcialmente, y precisamente hasta



293804

un máximo del 35%, y preferiblemente del 25 - 30% de la cantidad total, en forma de vapor. La alimentación de la parte de ácido nítrico en forma de vapor puede verificarse a un distinto nivel de la columna, por ejemplo en el centro de la capa de los cuerpos de relleno y respectivamente de los fondos, entre la alimentación de la parte líquida de ácido nítrico y la parte inferior de la columna. Sin embargo, es necesario alimentar la parte de ácido nítrico en forma de vapor cada vez debajo de la alimentación en la columna de la parte de ácido nítrico líquido. El punto más bajo, donde puede introducirse en la columna el ácido nítrico en forma de vapor depende en primer lugar de la construcción de la columna (número teórico de fondos) y es fácil de determinar en cada caso.

Si el ácido nítrico para concentrar tiene que ser alimentado calentado a la columna de destilación, y respectivamente en forma de vapor, puede ventajosamente emplearse para ello el contenido de calor de los productos que salen de la columna, haciendo pasar los gases que salen por la parte superior y respectivamente la parte inferior de la columna, y respectivamente el ácido de salida, por convenientes intercambiadores térmicos que cedan a su vez ulteriormente el calor absorbido a  $\text{HNO}_3$  diluido que los atraviesa.

Según el procedimiento de la invención, pueden prácticamente concentrarse ácidos nítricos de una concentración cualquiera en ácido de alta concentración, siendo naturalmente tanto más elevada la necesidad de ácido sulfúrico cuanto menor es la concentración del ácido nítrico. Sin embargo, se empleará en general, para el procedimiento de la invención, ante todo ácido nítrico de una concentración superior al 50% en peso. Según el procedimiento de la invención, se consigue obtener ácido nítrico de elevada



299804

concentración, de un contenido máximo de  $\text{HNO}_3$  del 99,9%.

El ácido sulfúrico necesario para la ejecución del procedimiento que se carga por la parte superior de la columna, y que  
100 sirve para la deshidratación del ácido nítrico diluido, tiene que ser de una concentración superior al 85% en peso, y preferiblemente del 95% en peso aproximadamente.

En la aplicación práctica del procedimiento propuesto según la invención, se ha hecho la sorprendente comprobación de que,  
105 con una ausencia práctica de nitrato, es necesaria no sólo una neutralización parcial mínima del ácido sulfúrico, sino, además, que el consumo de  $\text{SO}_3$  es de solamente 1,2 t de  $\text{SO}_3$ /t de ácido nítrico de alta concentración cuando se emplea ácido nítrico al 60% y ácido sulfúrico al 95%. En comparación con el procedimiento  
110 hasta aquí empleado, ello representa un ahorro de considerables cantidades de ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico diluido que sale, neutralizado en un 10 - 20% de acuerdo con las condiciones de trabajo elegidas, puede por ejemplo ser elaborado ulteriormente en sulfato de amonio, en una fase aneja, de manera en sí conocida.  
115

La ilustración representa esquemáticamente ejemplos de instalaciones para la ejecución del procedimiento de la invención.

La instalación reproducida en la Fig. 1 consiste en una columna provista de cuerpos de relleno o de fondos, en la cual, por  
120 un conducto 1 de la parte superior de la columna, se alimenta la cantidad de ácido sulfúrico concentrado necesaria para la deshidratación, y por un conducto 2 se alimenta, debajo de la entrada de ácido sulfúrico, el ácido nítrico para concentrar. La mezcla así reunida baja en lluvia por la capa de cuerpos de relleno, y  
125 respectivamente sobre los fondos, y llega por fin, constituida ya



299804

sólo por ácido sulfúrico diluido, en el colector 7 que hay en la parte inferior de la columna. En este colector se alimenta gas amoníaco por el conducto 3.

130 El ácido sulfúrico diluido, parcialmente neutralizado, sale por una salida 4 de la parte inferior de la columna (colector 7). El ácido nítrico, altamente concentrado, sale por la parte superior de la columna en forma de vapor por el conducto 5 que conduce al condensador no representado.

135 La Fig. 2 muestra una instalación para una forma de ejecución especial de la instalación de la Fig. 1, en la cual el pie de la columna está representado a modo de saturador 8. En esta forma de realización de la invención, se realiza, pues, en el saturador una neutralización al 100% del ácido sulfúrico, provocando la energía de neutralización que se libera la evaporación del agua introducida con el ácido sulfúrico. Para la compensación del déficit de energía en el sistema de destilación, se emplea una parte del vapor de agua producido en el saturador 8, pudiéndose efectuar la regulación de la cantidad de vapor de agua necesaria para ello, por ejemplo, mediante una regulación de presión diferencial.

140

145

En la Fig. 3 está representada otra forma especial de ejecución de la instalación de la Fig. 1, en la cual, mediante la tubería 6, se alimenta una parte del ácido nítrico en forma de vapor, mientras que la otra parte de ácido nítrico es alimentada a la columna en estado líquido por el conducto 2.

150

A continuación se describen dos formas de realización, dadas a título de ejemplo, del procedimiento según la invención, con referencia a los dibujos.

Ejemplo 1

155 Como se representa esquemáticamente en la Fig. 1, se emplea



299804

una esbelta columna de destilación de construcción corriente y de sección transversal circular, llena de cuerpos de relleno (espirales de vidrio), en la cual la relación entre el diámetro interior y la altura de la entera capa de cuerpos de relleno

160 9, 10, 11 es de aproximadamente 1:70.

La capa de cuerpos de relleno 9, 10, 11 está subdividida.

En la parte superior de la columna está prevista una capa parcial 9 para impedir un eventual arrastre de partes de ácido sulfúrico en el conducto de salida 5. Debajo de esta capa relativamente baja, de una altura de aproximadamente 0,5 m, se alimenta por el  
165 conducto 1 ácido sulfúrico al 95%, de una temperatura de unos 20° C., y precisamente en una cantidad de 3,5 kgs. por hora. Debajo de ella, está prevista otra capa 10 de cuerpos de relleno de una altura de aproximadamente 1 m, debajo de la cual se ali-  
170 menta por el conducto 2 ácido nítrico aproximadamente al 60%, de una temperatura de 95° C., en forma de líquido, y precisamente a razón de 3,6 kgs. por hora.

La mezcla resultante cae en forma de lluvia a través de la capa 11 de cuerpos de relleno, de una altura de 2 m aproximada-  
175 mente, y llega por fin, constituida ya esencialmente sólo por ácido sulfúrico diluido, al colector 7.

En la parte superior de la columna, donde reina una temperatura de 85 - 86° C., se extrae por el conducto de salida 5 el ácido nítrico de alta concentración resultante, de una concentra-  
180 ción de 99,8 - 99,9%, y precisamente en una cantidad de 2,2 kgs. por hora.

Al ácido sulfúrico diluido contenido en el colector 7, donde reina una temperatura de 137° C., se alimentan, por el conducto 3, 270 litros de gas amoníaco (de una temperatura de 10° C. apro-  
185 ximadamente), para compensar el déficit de energía y para la to-



299804

tal desnitraci3n del 1cido sulf3rico eventualmente necesaria.

Ejemplo 2

Se emplea una columna de secci3n transversal circular cargada de cuerpos de relleno (espirales de vidrio), como se representa esquem1ticamente en la Fig. 3. Como puede verse, esta columna es esencialmente de construcci3n similar a la empleada en el Ejemplo 1. La altura de la entera capa de cuerpos de relleno es elegida convenientemente mayor, en comparaci3n con la secci3n transversal.

En la parte superior de la columna est1 tambi3n prevista una capa parcial 12 de cuerpos de relleno. Debajo de esta capa relativamente baja, de una altura aproximada de 0,5 m, se alimenta por la tuber1a 1 1cido sulf3rico al 95% de una temperatura de 202 C. aproximadamente, y ello precisamente en una cantidad de 3,5 kgs. por hora. Debajo de ella est1 prevista otra capa 13 de cuerpos de relleno, de una altura de 1 m aproximadamente, debajo de la cual, por el conducto 2, se alimenta 1cido n1trico al 60%, aproximadamente, en forma de l1quido, de una temperatura de 952 C., y ello precisamente a raz3n de 2,5 kgs. por hora, lo que corresponde al 70% de la cantidad total del 1cido n1trico para concentrar. El 30% restante, y precisamente 1,1 kg. por hora, es alimentado en forma de vapor por el conducto 6. Esta alimentaci3n se verifica aproximadamente en el centro de la capa de cuerpos de relleno 14, 15, entre la alimentaci3n de la parte l1quida de 1cido n1trico y el colector 7.

La mezcla cae en gotas a trav3s de la capa 14, 15 de cuerpos de relleno, cuya altura entre la alimentaci3n de la parte l1quida de 1cido n1trico y el colector es de 4 m, llegando por fin, constituida ya esencialmente por 1cido sulf3rico diluido, al co-



299804

215 lector 7.

En la parte superior de la columna, donde reina una temperatura de 85 - 86° C., se extrae por el conducto 5 el ácido nítrico de alta concentración que se ha formado, de una concentración del 99,9%, y precisamente a razón de una cantidad de 2,2 kgs. por hora.

En el ácido sulfúrico diluido contenido en el colector 7, donde reina una temperatura de 156 - 158° C., se alimentan, por el conducto 3, 90 l. de gas amoníaco por hora (de una temperatura de aprox. 10° C.).

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 18 de Mayo de 1.963 bajo el número F 39 785 IVa/12i, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4° del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la concentración de ácido nítrico mediante ácido sulfúrico, para lo cual se reúnen en una columna ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico, se hace caer en lluvia en la columna la mezcla formada, a través de una capa de cuerpos de relleno, sobre fondos o similares, y en la parte superior de la columna se extrae el ácido nítrico concentrado en forma de vapor que se ha formado, caracterizado por introducirse en el ácido sulfúrico diluido que sale, contenido en un colector del extremo inferior de la columna, gas amoníaco para compensar el déficit de energía y para la desnitración eventualmente necesaria del ácido sulfúrico.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse en estado calentado el ácido nítrico para concentrar.



299804

245 3). Procedimiento según la reivindicación 1) y 2), caracterizado por alimentarse parcialmente en forma de vapor a la columna el ácido nítrico para concentrar.

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por emplearse, en el intercambio térmico para calentar el ácido nítrico, el contenido de calor de los productos que salen de la columna.

250 5). PROCEDIMIENTO PARA LA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO.

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 13 de Mayo de 1.964

299804 '1



FIG.1.

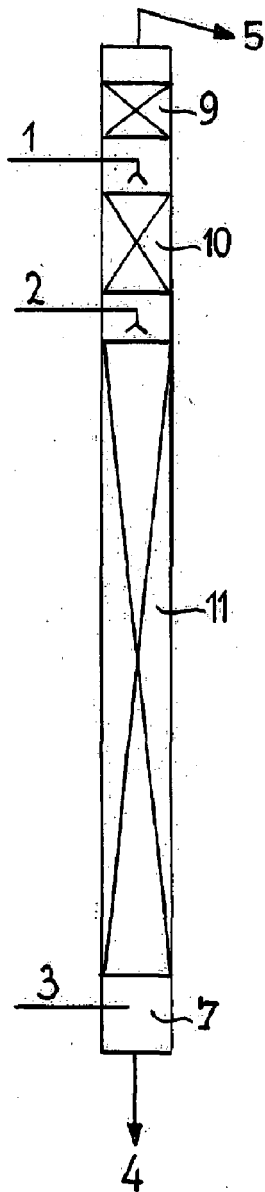


FIG.2.

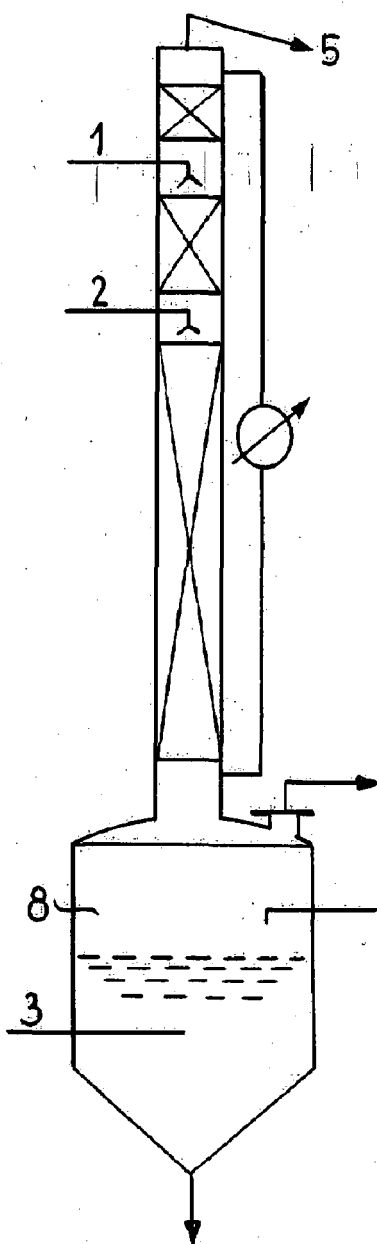
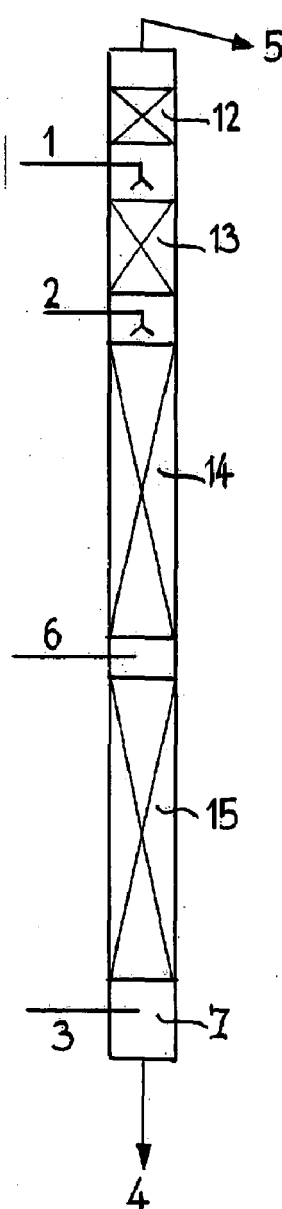


FIG.3.



Madrid 13 Mayo 1960