

EX-I
14642



14 MAYO

327257

327257

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

SOCIETÀ EDISON

sociedad anónima italiana, domiciliada en
Foro Bonaparte 31, MILAN, Italia, relati-
va a:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION
SIMULTANEA DE K_2SO_4 y de Cl_2 ".

=====

Inventores: Pietro Saccardo y Franco Smai

Prioridad : Solicitud de Patente en Italia
nº 11087/65 del 17 mayo 1965.

327257



MEMORIA DESCRIPTIVA 327257

5. La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de cloro y sulfato de potasio y particularmente a un procedimiento para la producción simultánea de cloro y sulfato de potasio partiendo de cloruro de potasio y de una mezcla constituida por ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido nitrosilsulfúrico. - - - - -

10. Es bien conocida la utilidad del K_2SO_4 como fertilizante y el mayor valor del K_2SO_4 como fertilizante en comparación con KCl conduce al hecho de que los productores de KCl se inclinan generalmente a transformar este último producto en K_2SO_4 . - - - - -

15. El cloro, que según la presente invención se produce durante la reacción de transformación de KCl en K_2SO_4 es, como se sabe, una substancia de la cual la industria química tiene una necesidad creciente. - - - - -

20. Hasta hoy no se conoce ningun proceso para la producción de K_2SO_4 a partir de KCl, que permita la producción simultánea de cloro. En la producción de K_2SO_4 a partir de KCl, por el contrario, se conocen procesos que junto con el sulfato conducen a la producción de HCl, pero este es sin embargo menos valioso que el cloro, debido a sus limitadas posibilidades de empleo en comparación con el cloro. - - - - -

25. Es por ello objeto de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento simple y económico para la pro-



ducción simultánea de K_2SO_4 y cloro, partiendo de KCl. Otro objeto de la presente invención es por ello proporcionar un procedimiento para la producción simultánea de K_2SO_4 y cloro que permita además buenas conversiones y rendimientos. -

5. Estos y otros objetos se alcanzan en el procedimiento según la invención que presenta además la ventaja de conducir directamente a la producción de cloro de alta pureza que no requiere por ello una ulterior purificación.

10. Otra ventaja del procedimiento según la invención la proporciona el hecho de que conduce a un sulfato de potasio con un alto título y con una pequeña acidez residual. - - - - -

Otra ventaja del procedimiento según la invención es la de que se realiza con equipos simples. - - - - -

15. Según la presente invención se hace reaccionar continuamente KCl con una mezcla de ácidos constituida por H_2SO_4 , $NOHSO_4$ y HNO_3 , después de haber calentado dichos reaccionantes desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción, que está comprendida entre 200 y

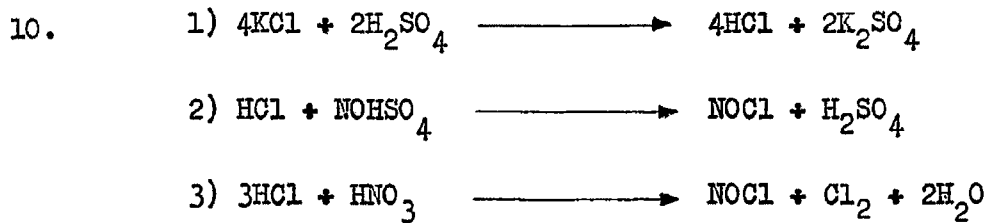
20. $500^\circ C$; de este modo se obtiene K_2SO_4 como un producto sólido y Cl_2 y $NOCl$ como productos gaseosos. El $NOCl$ así obtenido se oxida a Cl_2 y NO_2 , por ejemplo por medio de O_2 en presencia de catalizadores apropiados y a temperaturas de aproximadamente $400^\circ C$; dicho NO_2 se transforma entonces por la acción de H_2SO_4 en $NOHSO_4$ y HNO_3 , que reconstituye la mezcla de ácidos de partida apta para ser recirculada. - - - - -

25. - - - - -



En una forma de realización del procedimiento según la presente invención se realiza la producción simultánea de cloro y K_2SO_4 del modo siguiente: - - - - -

5. - en un horno rotativo se llevan de forma continua cierta cantidad de KCl y una mezcla líquida constituida por H_2SO_4 , $NOHSO_4$ y HNO_3 , obtenidos en una operación precedente, a temperaturas que aumentan gradualmente desde aproximadamente $25^{\circ}C$ hasta $500^{\circ}C$; el KCl reacciona con dicha mezcla de ácidos según las ecuaciones siguientes: - - - -



15. A la salida del horno se obtienen sulfato de potasio (que se colecta) y una mezcla gaseosa. Enfriando dicha mezcla gaseosa se obtiene la condensación del agua. El agua contiene 2-3 % de HCl y HNO_3 diluido y se elimina como el único producto desechado del ciclo de trabajo. - -

20. La mezcla gaseosa, constituida ahora por NOCl y Cl_2 en relación molar de aproximadamente 2 se trata, según uno de los métodos usuales apropiados para la obtención de Cl_2 a partir de NOCl, por ejemplo del modo siguiente: habiéndose añadido oxígeno a dicha mezcla se hace pasar a un reactor que contiene sílice o alumina activada, a temperaturas de aproximadamente $400^{\circ}C$; mientras el Cl_2 pasa sin sufrir cambios a través de dicho catalizador, el NOCl reacciona con O_2 según el esquema siguiente: - - - - -

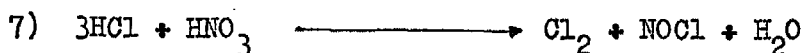
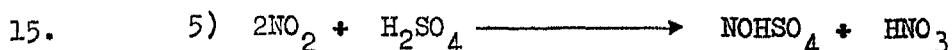
25.



dando, a la salida del horno, cloro y dióxido de nitrógeno con pequeñas cantidades de NOCl no reaccionado. - - - - -

5. La mezcla gaseosa así obtenida, que contiene Cl_2 y NO_2 en relación molar de aproximadamente 1, y además trazas de humedad y de NOCl, se envía a una torre de relleno, a la cual esta mezcla atraviesa a contracorriente con H_2SO_4 concentrado; el cloro, pasando a través del H_2SO_4 se libera de la humedad, del NOCl y del NO_2 puesto que el NO_2 y el NOCl reaccionan con el H_2SO_4 . - - - - -
10.

Según una teoría que se considera válida el NO_2 , el NOCl y el H_2SO_4 dan lugar a una serie de reacciones, que pueden representarse presumiblemente según el esquema siguiente: - - - - -



y el NOCl que se forma durante la reacción (7) reaccionaría con H_2SO_4 según la reacción (6). El cloro practicamente
20. puro, que procede de estas reacciones se colecta mientras que la mezcla restante de líquidos, que contiene H_2SO_4 , NOHSO_4 y HNO_3 que tiene la composición de la mezcla de partida, se envía al horno rotativo para reaccionar con KCl, reiniciando así el ciclo. Alimentando H_2SO_4 en una cantidad adecuada,



puede obtenerse la mezcla anteriormente mencionada con una composición tal que los tres componentes estén presentes en cantidades equimoleculares y que la mezcla sea por ello directamente recirculable. - - - - -

- 5. El título del sulfato de potasio obtenido varía según la pureza del KCl de partida, en tanto que las impurezas procedentes del ciclo están constituidas exclusivamente por H_2SO_4 en 0.5-1 % en peso, y por HCl en 0.2-0.5 % en peso bajo forma de acidez libre, que puede eliminarse fácilmente por neutralización con KOH o con K_2CO_3 . El rendimiento de K_2SO_4 con respecto al potasio es prácticamente cuantitativo puesto que sólo puede estar influenciado por el valor de las pérdidas normales que tienen lugar durante la fase de trabajo. - - - - -

- 15. El K_2SO_4 final se presenta bajo la forma de gránulos coloreados blancos homogéneos, duros y difíciles de desmenuzarse. - - - - -

- 20. El Cl_2 colectado, que es completamente anhidro, presenta aproximadamente el 2 % de impurezas constituidas por HCl y trazas de NO_2 . El rendimiento de Cl_2 con respecto al KCl es de aproximadamente 98 %. - - - - -

- 25. La temperatura a la que tiene lugar la reacción entre KCl y la mezcla de ácido se aumenta gradualmente al principio desde $25^{\circ}C$ hasta $500^{\circ}C$, pero la temperatura óptima para realizar la reacción es de alrededor de $400^{\circ}C$. - -

La relación molar entre H_2SO_4 , $NOHSO_4$, HNO_3 en la



mezcla que tiene que reaccionar con KCl es igual a 1:1:1. - -

La relación molar entre el KCl alimentado y el H_2SO_4 contenido en la mezcla de reacción es preferentemente de aproximadamente 2. - - - - -

5. La relación molar entre NOCl y O_2 en la mezcla de reacción de oxidación de NOCl a NO_2 es aproximadamente igual a 2. - - - - -

10. La temperatura de la reacción de oxidación de NOCl a NO_2 está comprendida entre 200 y $600^\circ C$ y preferentemente es de alrededor de $400^\circ C$. - - - - -

Para la mejor comprensión de las características según la invención, esta se describirá ahora en detalle en la forma de realización preferida pero no limitativa, dada sólo a título indicativo. - - - - -

15. EJEMPLO 1

20. En un horno rotativo que contiene pequeñas bolas de porcelana se introducen 100 g/h de KCl y 96.7 g/h de una solución que contiene 33.9 % en peso de H_2SO_4 , 44.4 % de $NOHSO_4$ y 21.7 % de HNO_3 elevando gradualmente la temperatura hasta $400^\circ C$. En la salida del horno se colectan 107 g/h de K_2SO_4 y 75.8 g/h de una mezcla gaseosa que contiene 55.01 % en peso de NOCl, 29.82 % en peso de Cl_2 y 15.17 % en peso de H_2O . Enfriando esta mezcla se condensa el agua, mientras que los restantes gases se introducen, junto con 10 g/h de 25. oxígeno, en un horno que contiene alumina activada mantenida



a 400°C. Los gases que salen de este último horno son enviados a una torre rellena de anillos Raschig que aquellos atraviesan a contracorriente con ácido sulfúrico concentrado alimentado en la cantidad de 65.7 g/h. De la parte superior de la torre se colecta un gas que contiene 98 % de cloro, mientras que del fondo de la torre fluye la mezcla líquida de ácidos constituida por H₂SO₄, NOHSO₄ y HNO₃, que se ha reconstituido durante las operaciones del proceso y que se envía al horno rotativo para reaccionar con KCl y para reiniciar el ciclo. - - - - -

EJEMPLO 2

En un horno rotativo que contiene pequeñas bolas de porcelana se introducen 100 g/h de KCl y 86.8 g/h de una solución que contiene:

15. H₂SO₄ 33.9 % NOHSO₄ 44.4 % HNO₃ 21.7 %

en peso, y la mezcla así constituida se lleva luego gradualmente hasta una temperatura de 300°C. - - - - -

20. Salen del horno 96.4 g/h de K₂SO₄ y un gas que contiene 37.6 g/h de NOCl, 20.3 g/h de Cl₂ y 10.4 g/h de H₂O; después de haber enfriado y condensado el H₂O formado, el gas se introduce en un horno que contiene alumina activada mantenida a 400°C en el que se introducen también 9.2 g/h de O₂. El gas que sale del horno se envía al fondo de una torre llena de anillos Raschig, por cuya parte superior se introducen 59.2 g/h de H₂SO₄ concentrado. De la torre se extraen 41.3 g/h de un gas que contiene 98 % de

25.



327257

Cl₂ y la solución para la reacción con KCl.-----

EJEMPLO 3

5. En un horno rotativo que contiene pequeñas bolas de porcelana se introducen 100 g/h de KCl y 97.8 g/h de una solución que contiene: -----

H₂SO₄ 33.9% NOHSO₄ 44.4% HNO₃ 21.7 %

10. en peso, y luego se lleva gradualmente la mezcla así formada hasta 500°C. Salen de la torre 109.8 g/h de K₂SO₄ y un gas que contiene 42.4 g/h de NOCl, 23.0 g/h de Cl₂ y 11.7 g/h de H₂O; después de haber enfriado y condensado el H₂O formado el gas se introduce en un horno que contiene alumina activada mantenida a 400°C donde se introducen también 10.4 g/h de O₂. El gas que sale del horno se envía al fondo de una torre llena de anillos Raschig, en cuya parte superior
15. se introducen 66.4 g/h de H₂SO₄ concentrado. De la torre se extraen 46.7 g/h de un gas que contiene 98 % de Cl₂ y la solución para la reacción con el KCl.-----

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: -----

R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1.- Procedimiento continuo para la producción simultánea de K₂SO₄ y de Cl₂, partiendo de KCl, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar continuamente KCl con una mezcla de ácidos constituida por H₂SO₄, NOHSO₄ y HNO₃, después



de haber precalentado gradualmente dichos reaccionantes desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción, que está comprendida entre 200 y 500°C, y obteniendo de dicha reacción K_2SO_4 , Cl_2 y $NOCl$, en oxidar dicho $NOCl$ a Cl_2 y NO_2 , y en hacer reaccionar entonces dicho NO_2 con H_2SO_4 , obteniendo así la mezcla de ácidos de partida apropiada para ser recirculada. - - - - -

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla de ácidos que reacciona con KCl está constituida por H_2SO_4 , $NOHSO_4$ y HNO_3 en relaciones molares de aproximadamente 1:1:1. - - - - -

10.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura de durante la reacción entre el KCl y dicha mezcla de ácidos se lleva gradualmente desde la temperatura ambiente hasta la temperatura elegida para la reacción. - - - - -

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de reacción entre el KCl y dicha mezcla de ácidos está comprendida entre 200 y 500°C y es preferentemente desde aproximadamente 350 a 450°C.

20.

5.- "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION SIMULTANEA DE K_2SO_4 Y DE Cl_2 ". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

- 11 - 327257 14 MAY



presente memoria que consta de once hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 14 MAYO 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

ct.