



327385

327385

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de
una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: DEAD SEA WORKS LTD.

Residencia: Potash House, Beersheba, ISRAEL

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE BROMO ELEMENTAL A PARTIR DE SAL--
MUERAS BROMURADAS".

Prioridad: patente israelí nº 23817 del 27.6.65.

327385



1 El presente invento se refiere a un procedimiento pa-
ra la recuperación de bromo elemental a partir de salmue-
ras salinas que contengan bromuros junto con otras sales.
La salmuera a partir de la cual puede recuperarse el bro-
5 mo elemental de acuerdo con la presente invención debe con-
tener por lo menos 100 g/l de iones haluro, de los cuales
por lo menos 2 g/l deben ser bromuro, por lo menos 1,4 mo-
les/litro de Ca^{++} o Mg^{++} o una mezcla de ambos y no más de
75 g/l de SO_4^{--} . De aquí en adelante nos referiremos a ta-
10 les salmueras con la denominación de "salmueras bromuradas".

Normalmente el bromo elemental se recupera de las sal-
mueras bromuradas por oxidación con cloro elemental seguida
de arrastre del bromo liberado en la salmuera, por ejemplo
con una corriente de vapor o de aire. Estos procedimientos
15 conocidos no son suficientemente satisfactorios debido a
las grandes cantidades de cloro elemental requeridas.

El objeto del presente invento es proporcionar un nue-
vo procedimiento mejorado para la recuperación de bromo ele-
mental a partir de salmueras bromuradas.

20 De acuerdo con la invención se proporciona un proce-
dimiento para la producción de bromo elemental a partir de
salmueras bromuradas (como las definidas en la presente me-
moria) que consiste en introducir en la salmuera ácido ní-
trico y ácido clorhídrico en una proporción molar de
25 $HNO_3 : HCl = 1 : 3$, separar de la mezcla de reacción un pro-
ducto líquido que contiene nitrógeno y bromo combinados, so-
meter dicho producto líquido a un tratamiento térmico, recu-
perar por separado como productos de tal tratamiento térmi-
co una fracción que contiene bromo y un óxido de nitrógeno
30 gaseoso y poner en contacto esta última con agua y aire para

327385



1 recuperar el ácido nítrico.

Las proporciones relativas de N y Br en el producto líquido anterior corresponde al compuesto tribromuro de nitrosilo -NOBr_3 . Como además la estabilidad del producto líquido indica que tanto el nitrógeno como el bromo se encuentran combinados en alguna forma, de aquí en adelante nos referiremos a este producto como tribromuro de nitrosilo, entendiéndose que la formación de este compuesto todavía no ha sido totalmente establecida.

10 Durante el tratamiento térmico el tribromuro de nitrosilo se descompone dando óxido de nitrógeno y bromo libre.

Las reacciones químicas que se producen durante el proceso de la invención pueden resumirse en las siguientes ecuaciones, suponiendo siempre que en la primera etapa de la reacción se forma tribromuro de nitrosilo:

1. $3\text{Br}^- + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \longrightarrow \text{NOBr}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}^-$
2. $2\text{NOBr}_3 \longrightarrow 2\text{NO} + 3\text{Br}_2$
3. $1\frac{1}{2}\text{Br}_2 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + 3\text{HBr}$
- 20 4. $2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{HNO}_3$

Los productos de las reacciones 3 y 4 se reciclan en la salmuera original.

La reacción total que se produce puede quedar descrita por la siguiente ecuación:

- 25 5. $2\text{Br}^- + 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$

Así puede verse que los productos reaccionantes consumidos en el proceso de la invención son HCl por un lado que se convierte en un cloruro neutro y oxígeno por otro lado.

30 Este último existe siempre en abundancia en el aire

327385

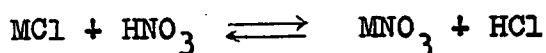


1 mientras que el primero también se encuentra en abundancia como producto industrial que algunas veces es un producto de desecho cuya eliminación constituye un grave problema.

5 También puede observarse que en el balance general el compuesto de nitrógeno y bromo que se forma en la reacción (1) no figura en la ecuación de la reacción total y por lo tanto la naturaleza exacta del mismo carece de importancia.

10 Según una realización de la invención se mezclan ad hoc HCl y HNO₃ y este último se recupera de la fracción gaseosa de óxido de nitrógeno que resulta de dicho tratamiento térmico y se recicla directamente en el proceso.

15 Según otra realización de la invención se introduce en el proceso una mezcla ya preparada de HNO₃ y HCl. Esta mezcla puede obtenerse, por ejemplo, de un proceso en el que un cloruro de metal alcalino MCl se convierte en el nitrato por reacción con ácido nítrico según la ecuación:



20 El líquido madre procedente de esta reacción contiene HNO₃ y HCl prácticamente en la proporción deseada y puede ser utilizado directamente en el procedimiento de la invención. Cuando se procede de esta forma el HNO₃ que se recupera siguiendo el procedimiento de la invención del óxido de nitrógeno gaseoso procedente del citado tratamiento térmico se recicla en el proceso de preparación de MNO₃. Esta

25 realización es particularmente interesante en el caso de la obtención de KNO₃ a partir de KCl y HNO₃.

30 La concentración de ácido clorhídrico y ácido nítrico empleada en el procedimiento de la presente invención

327385

31



1 no debe ser menor de 3 M. Por encima de este mínimo la
concentración de los ácidos no es crítica; como regla
general, estará relacionada experimentalmente con la na-
turalidad de la salmuera bromurada utilizada. Igualmente,
5 tampoco es crítica la velocidad de adición del ácido, pe-
ro debe ser tal que la mezcla de reacción se mantenga
continuamente ácida.

Tampoco existen límites críticos para la pureza de
los ácidos y pueden utilizarse ácidos de diversos grados
10 técnicos. Además el HNO_3 empleado puede producirse in si-
tu a partir de un nitrato y ácido clorhídrico.

Aunque la mayor parte del ácido nítrico consumido
en el proceso es recuperado y reciclado, se producen al-
gunas pérdidas mecánicas que tienen que ser repuestas.

15 Para esta reposición puede emplearse ácido nítrico propia-
mente dicho o, alternativamente, cualquier óxido u oxiáci-
do de nitrógeno disponible en el cual el nitrógeno presen-
te una valencia inferior a 5 puesto que en el proceso será
oxidado a ácido nítrico. A mayor abundamiento, el proceso
20 puede ser iniciado con un óxido o ácido de nitrógeno de va-
lencia inferior.

La aplicabilidad del proceso de la invención no se
limita a un tipo particular de salmuera bromurada y es po-
sible obtener bromo a partir de salmueras muy concentradas
25 como por ejemplo la salmuera obtenida durante la producción
de KCl a partir de las aguas del Mar Muerto (Israel), cono-
cida generalmente como "salmuera final"; y de las aguas ma-
dres procedentes de la obtención de sal común. A este res-
pecto se ha hallado que la presencia de iones calcio y mag-
30 nesio estimula la reacción mientras que la presencia de

327385

31



1 iones sulfato la retarda, posiblemente debido a la forma-
ción de ácido nitrosil-sulfúrico que es un producto esta-
ble no volátil.

5 La primera etapa del proceso de la invención - intro-
ducción de HCl y HNO₃ en la salmuera - se realiza preferi-
blemente a temperatura elevada que debe ser tanto más alta
cuanto menor sea la concentración de bromuro en la salmue-
ra. Esto puede conseguirse mediante la introducción de va-
por en la mezcla de reacción, vapor que al mismo tiempo
10 sirve para arrastrar la mezcla de tribromuro de nitrosilo.

La invención es ilustrada, a título de ejemplo sola-
mente, en el dibujo que se acompaña que es un diagrama de
flujo de una instalación para la producción de bromo ele-
mental de acuerdo con esta invención.

15 La salmuera bromurada que sirve como producto de par-
tida se introduce en un cambiador de calor 1 donde es some-
tida a una calefacción previa por intercambio de calor con
el líquido caliente descargado de un reactor en columna 2
y es conducida a otro cambiador de calor 3 donde se calien-
ta por intercambio térmico con vapor de agua. La salmuera
20 caliente se pulveriza en la parte superior del reactor en
columna 2 al mismo tiempo que se introduce vapor por la
parte inferior de la misma columna.

25 El ácido clorhídrico y el ácido nítrico se descargan
simultáneamente de sus respectivos depósitos 4 y 5 y se in-
troducen en una corriente combinada en la proporción
HNO₃ : HCl = 1 : 3 prácticamente, en la sección superior
del reactor en columna 2. En esta sección superior tiene
lugar la primera etapa de la reacción entre el bromuro, el
30 HNO₃ y el HCl. Al mismo tiempo el vapor circula en contra-

327385



1 corriente desde abajo y expulsa el tribromuro de nitrosi
lo resultante al condensador 6 mientras que el líquido
caliente restante es descargado en la parte inferior de
la columna 2 y conducido a través del cambiador de calor
5 1 de donde se descarga y desecha.

En el condensador 6 se condensa una mezcla calien-
te de agua y tribromuro de nitrosilo y los líquidos con-
densados se descargan en un separador 7 desde donde se
hace volver la fase acuosa superior a la columna 2, la
10 fase pesada de tribromuro de nitrosilo líquido se condu-
cea a una columna de fraccionamiento 8 y la fase gaseosa
resultante se pasa a través de una torre de absorción 13
donde se pone en contacto con agua y el bromo que pudie-
ra quedar se convierte en HBr de acuerdo con la ecuación
15 3 dada anteriormente. La mezcla resultante de HBr + HNO₃
se recicla a la columna 2 mientras que el óxido de nitró-
geno restante se conduce a una vasija 14 de absorción -
oxidación.

En la columna de fraccionamiento 8 el tribromuro
20 de nitrosilo se descompone térmicamente y los productos
resultantes se someten a fraccionamiento. El bromo líqui-
do se descarga por la parte inferior de la columna 8 en
un depósito 9 donde se calienta para expulsar el agua y
el óxido de nitrógeno residuales, después se enfría en un
25 cambiador de calor 11 con agua fría y por último se reco-
ge en un depósito 12.

La fase gaseosa que sale de la columna 8 se pasa a
través de un condensador 10, donde algo del bromo que se
escapa se condensa y se devuelve a la columna y la fase
30 gaseosa restante que sale del condensador 10 se combina



1 con la que sale del separador 7 y se pasa a la torre de absorción 13.

En la vasija 14 de absorción-oxidación el óxido de nitrógeno se pone en contacto con agua y aire formándose HNO_3 según la ecuación (4) dada anteriormente y la solución de ácido nítrico resultante se recicla al depósito 5.

El invento es ilustrado por los siguientes ejemplos que ilustran la producción de bromo de acuerdo con el mismo.

Ejemplo 1

A 1 litro de una salmuera que contiene 443 g/l de cloruro magnésico y 10,0 g/l de bromuro en forma de bromuro sódico se añade una solución acuosa al 10 % de cloruro de hidrógeno en una cantidad correspondiente a 6,1 g de HCl , habiendo 4 equivalentes de cloruro de hidrógeno por cada 3 equivalentes de bromuro, junto con ácido nítrico concentrado en una cantidad correspondiente a 2,65 g de HNO_3 . La mezcla de reacción se lleva a ebullición introduciendo vapor de agua y los gases pardos que se desprenden se pasan a través de un cambiador de calor y se condensan. Se forman dos capas, una capa acuosa superior y una capa inferior de color pardo. Los gases no condensados se recogen en una solución alcalina.

La capa inferior de color pardo se analiza y resulta tener la siguiente composición:

Br	89,5 %
NO	9,5 %
Cl	1,0 %

El balance de bromo es el siguiente:

Bromo en la solución (bromo + bromuro) 11 %

327385

31 MAY



- 1 En la fase acuosa 1 %
- Condensado en forma de tribromuro de nitrosilo 80 %
- Recogido en la solución alcalina 8 %

5 El líquido de color pardo que se separa de la fase acuosa superior se fracciona en una columna de destilación. Al cabo de 2 horas se recoge en la vasija situada en la parte inferior de la columna bromo líquido que contiene menos del 0,1 % de óxido de nitrógeno. Los gases que abandonan la parte superior de la columna contienen el 52 % en peso de bromo y el 48 % en peso de óxido de nitrógeno. Estos gases se pasan a través de una torre de absorción donde se ponen en contacto con agua y aire y los gases que abandonan la torre están formados por el 94 % de óxido de nitrógeno, siendo el resto vapor de agua.

10 El bromo en este gas asciende a menos del 0,2 % en peso. Este gas se convierte en ácido nítrico por absorción de agua y oxidación simultánea.

El balance de óxido de nitrógeno es el siguiente:

- 20 Pérdidas en la solución de cloruro magnésico 10 %
- Oxido de nitrógeno en la fase acuosa durante la condensación 7 %
- Oxidado en el agua de lavado 11 %
- Gas purificado dispuesto para su conversión en HNO_3 72 %

25 Solamente el primer punto constituye una pérdida, puesto que los puntos 2, 3 y 4 constituyen la porción de óxido de nitrógeno recuperado y reciclado en forma de ácido nítrico.

Ejemplo 2

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando como solución de partida 6 litros de una salmuera que contiene 581 g/l de cloruro cálcico y 4,5 g/l de bromuro en

327385

31



1 forma de bromuro sódico. Se añade ácido clorhídrico en
 forma de solución acuosa al 15 % en una cantidad corres-
 pondiente a 27 g de HCl, habiendo 6,6 equivalentes de
 HCl por cada 3 equivalentes de bromuro, y el ácido nítri-
 5 co se añade en forma de solución acuosa al 50 % en una
 cantidad correspondiente a 7,2 g de HNO₃. La solución se
 calienta a ebullición introduciendo vapor. Los gases par-
 dos que se desprenden se condensan y se forma una capa
 acuosa superior y una capa inferior, no transparente, de
 10 color pardo. Los gases que no se condensan se recogen en
 una solución alcalina.

El líquido de color pardo de la fase inferior ana-
 lizado resulta contener:

15	Br	89 %
	NO	10,5 %
	Cl	0,5 %

El balance de bromo es el siguiente:

	Bromo en solución (bromo + bromuro)	15 %
	En la fase acuosa	1 %
20	Condensado en forma de tribromuro de nitrosilo	75 %
	Recogido en la solución alcalina	9 %

La fase no acuosa de bromuro de nitrosilo se tra-
 ta como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 utilizan-
 do como solución de partida 2 litros de una salmuera que
 contiene 402 g/l de cloruro cálcico y 9,48 g/l de bromuro
 en forma de bromuro sódico. Se añade ácido clorhídrico en
 forma de solución acuosa al 15 % en una cantidad corres-
 30 pondiente a 17,3 g de HCl, habiendo 6 equivalentes de HCl

327385

31 MAY



1 por cada 3 equivalentes de bromuro, y el ácido nítrico se añade en forma de solución al 50 % en una cantidad correspondiente a 5,0 g de HNO₃.

El líquido de color pardo analizado contiene:

5	Br	90 %
	NO	9 %
	Cl	1 %

El balance de bromo es el siguiente:

	Bromo en solución (bromo + bromuro)	11 %
10	En la fase acuosa	1,5 %
	Condensado en forma de tribromuro de nitrosilo	78,5 %
	Recogido en la solución alcalina	9 %

El tribromuro de nitrosilo de color pardo se trata como en el Ejemplo 1.

15

Ejemplo 4

La solución de partida es salmuera final del Mar Muerto con la siguiente composición:

	Mg ⁺⁺	87 g/l
	Ca ⁺⁺	36 g/l
20	K ⁺	2 g/l
	Na ⁺	4 g/l
	Cl ⁻	320 g/l
	Br ⁻	11,4 g/l

25 A 6 litros de esta solución se añade ácido clorhídrico técnico al 17 % en una cantidad correspondiente a 5 equivalentes por cada 3 equivalentes de bromuro, es decir 52 g de HCl. El ácido nítrico se añade en forma de solución acuosa al 40 % en una cantidad correspondiente a 18,0 g de HNO₃. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1.

30

El líquido de color pardo analizado contiene:

327385



1

Br	90 %
NO	9,5 %
Cl	0,5 %

El balance de bromo es el siguiente:

5	Bromo en solución (bromo + bromuro)	9 %
	En la fase acuosa	1 %
	Condensado en forma de tribromuro de nitrosilo	80 %
	Absorbido en la solución alcalina	10 %

El tribromuro de nitrosilo se trata como en el

10 Ejemplo 1. La distribución del óxido de nitrógeno es la siguiente:

	Pérdidas de ácido nítrico en la salmuera final	9 %
	Oxido de nitrógeno en la fase acuosa procedente de la condensación	8 %
15	Oxido de nitrógeno en la solución alcalina	9 %
	Gas purificado para su conversión en HNO ₃	74 %

Se deduce que solamente se pierde el 9 %, mientras que el resto puede ser recuperado y reciclado.

Ejemplo 5

20

La solución de partida es 1 litro de una salmuera que contiene 350 g/l de cloruro magnésico, 30 g/l de sulfato magnésico y 10 g/l de bromuro en forma de bromuro sódico. El ácido clorhídrico añadido se encuentra en forma de solución acuosa al 15 % y la cantidad corresponde a 9,1 g de HCl, habiendo 6 equivalentes de HCl por cada 3 equivalentes de bromuro. El ácido nítrico se añade en forma de solución acuosa al 50 % en una cantidad correspondiente a 2,6 g de HNO₃. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 y el líquido de color pardo analizado contiene:

25

Br	90 %
----------	------

30

327385



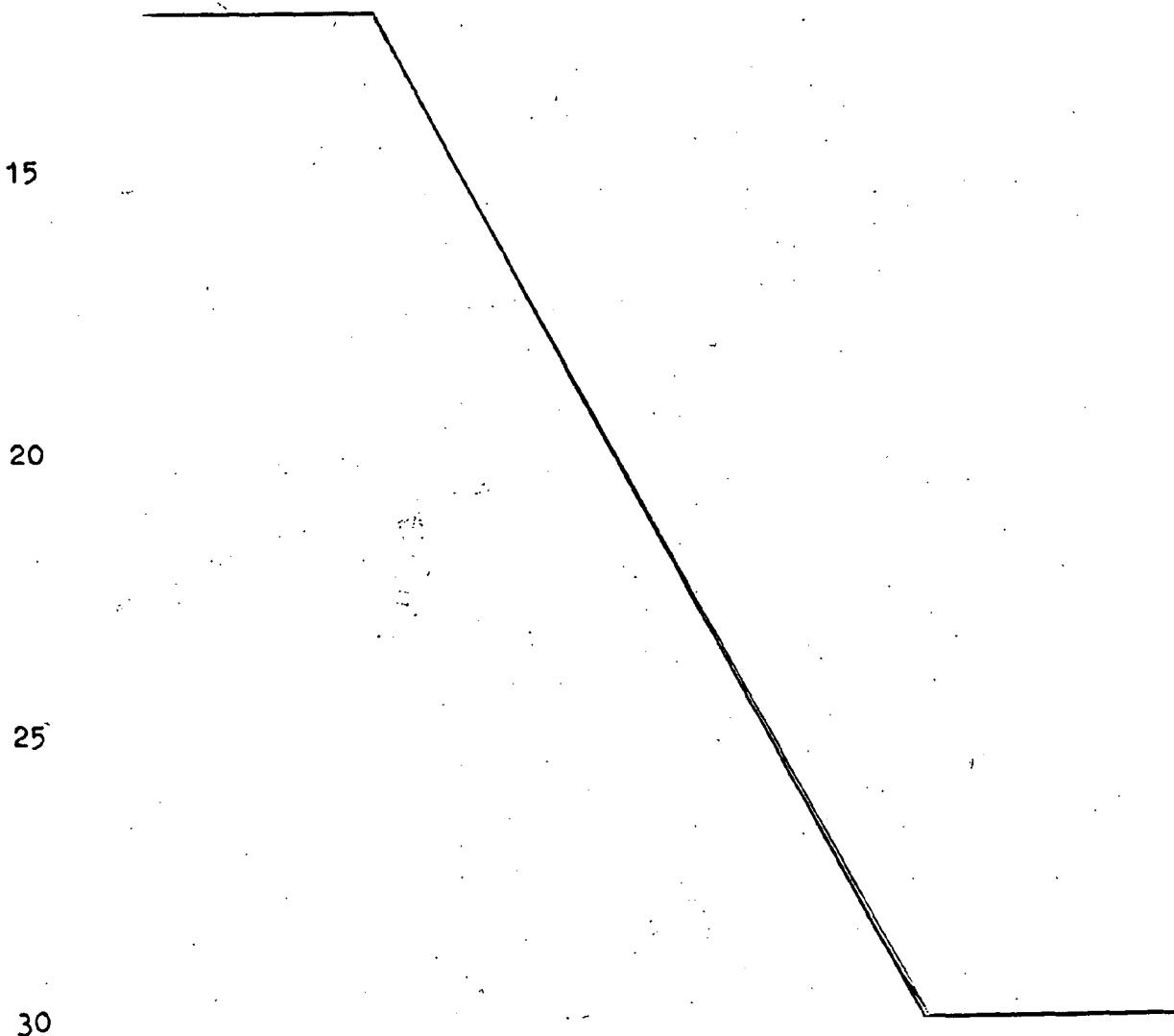
1 NO 9,5 %
 Cl 0,5 %

El balance de bromo es el siguiente:

	Bromo en solución (bromo + bromuro)	16 %
5	En la fase acuosa	1,5 %
	Condensado en forma de tribromuro de nitrosilo	72 %
	Absorbido en la solución alcalina	10,5 %

El tribromuro de nitrosilo se trata como en el Ejemplo 1.

10 En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:



327385



1

REIVINDICACIONES

5

10

1. Un procedimiento para la producción de bromo elemental a partir de salmueras bromuradas (definidas en la presente memoria) que consiste en introducir en la salmuera ácido nítrico y ácido clorhídrico en una proporción molar de HNO_3 : HCl = 1 : 3 prácticamente, separar de la mezcla de reacción un producto líquido que contiene nitrógeno y bromo combinados, someter dicho producto líquido a un tratamiento térmico, recuperar por separado como productos de semejante tratamiento bromo y una fracción que contiene óxido de nitrógeno gaseoso y poner en contacto esta última con agua y aire para recuperar con ello el ácido nítrico.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el cual dicho producto líquido se separa de la mezcla de reacción por arrastre en corriente de vapor.

20

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2 en el cual el ácido nítrico y el ácido clorhídrico se mezclan ad hoc y el ácido nítrico recuperado se recicla en el proceso.

25

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2 en el cual se obtiene una mezcla ya preparada de ácido nítrico y ácido clorhídrico de otro proceso y el ácido nítrico recuperado se recicla en ese otro proceso.

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4 en el cual el otro proceso citado consiste en la conversión de un cloruro de metal alcalino en el nitrato mediante reacción con ácido nítrico.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5 en el cual el cloruro de metal alcalino citado es cloruro

327385 31 MA



potásico.

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones en el cual la salmuera bromurada es salmuera final del Mar Muerto.

8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones en el cual la producción es iniciada y/o las pérdidas de ácido nítrico son compensadas con óxidos de nitrógeno y/o oxiácidos de nitrógeno en los cuales la valencia de éste es menor de 5.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE BROMO ELEMENTAL A PARTIR DE SALMUERAS BROMURADAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas y dibujos adjntos.

Madrid, 31 de mayo de 1.966

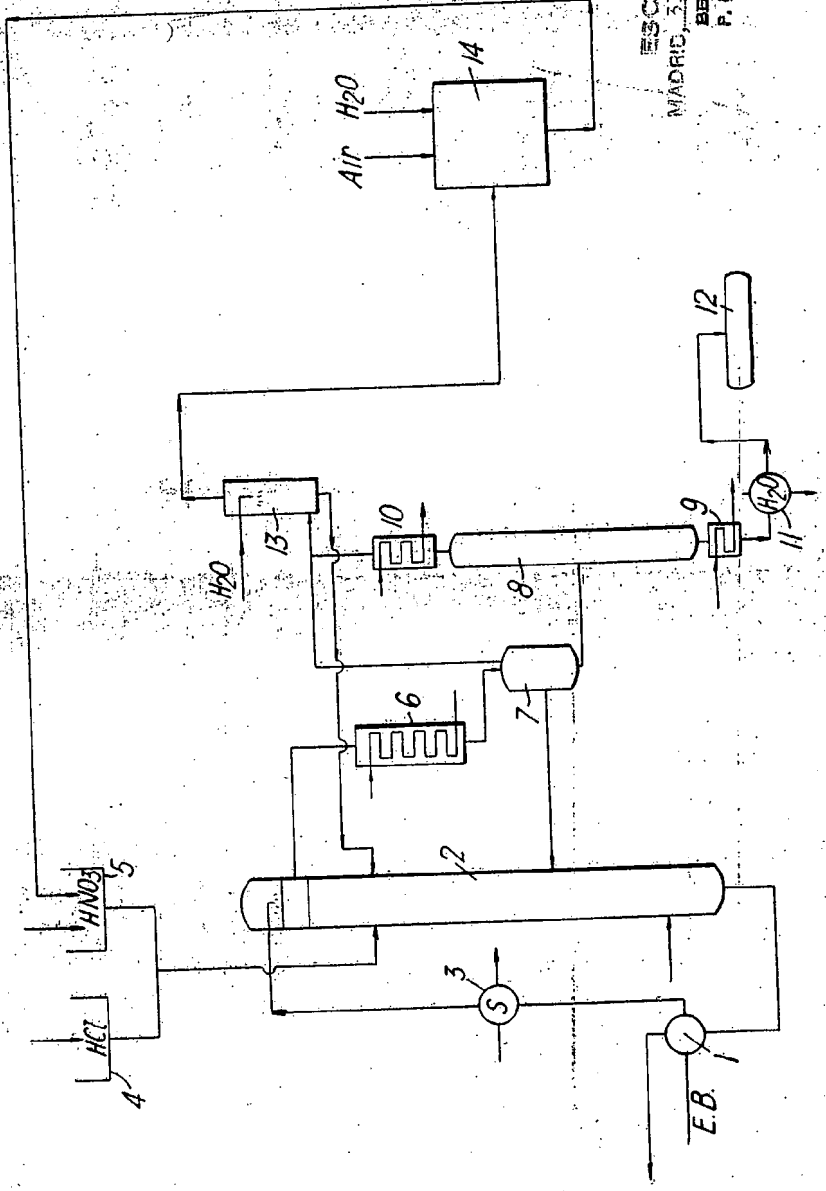
BERNARDO UNGRIA
P.P.



91

327385

327385



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 31 DE mayo DE 1966
 BERNARDO UNGSIA
 P. P.