



PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO TERMICO DEL NITRATO
DE CALCIO".

Solicitante: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.C.C.,
entidad francesa, con domicilio en 9, ave
nue Percier. 75-PARIS 8ème. (France)

Inventores: MARCEL DELASSUS, ROBERT COPIN, THEOPHILE
HOFMAN y ROBERT SINN.



La fabricación de abonos complejos por el procedimiento que utiliza el ataque nítrico del fosfato natural va acompañada de la producción de nitrato de calcio que se cristaliza bajo forma de tetrahidrato, por refrigeración de las soluciones de ataque.

5.

Esta sal hidratada funde a una temperatura del orden de 50°C, se deshidrata en varias fases, a temperaturas del orden de 140 a 155°C para dar el nitrato de calcio anhidro; puede utilizarse como abono tal como o bajo forma de nitrato de cal amoniacal. Sin embargo, esta utilización directa presenta diversos inconvenientes tanto que se ha intentado recuperar el nitrógeno contenido en el nitrato de calcio calentándolo a alta temperatura.

10.

En los procedimientos conocidos, se eleva el nitrato de calcio a una temperatura del orden de 550 a 650°C manteniendo esta sal en una atmósfera de nitrógeno o de oxígeno, en presencia o en ausencia de vapor de agua. Sin embargo, esta técnica presenta a su vez diversos inconvenientes que son por un lado, una velocidad de descomposición relativamente lenta, y por otro lado, una absorción demasiado elevada de calor en el curso de la reacción.

15.

20.

El solicitante ha comprobado que era posible evitar estos diversos inconvenientes y mejorar las condiciones de descomposición térmica del nitrato de calcio operando esta descomposición en presencia de una atmósfera de gas carbónico.

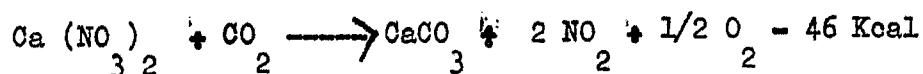
25.

Por la puesta en práctica del procedimiento según la invención, se realiza así una reacción química que se puede representar globalmente por la siguiente ecuación química:

30.



-9 MAR-



Normalmente, el procedimiento según la invención se lleva a la práctica calentando nitrato de calcio y gas carbónico a alta temperatura; operando de este modo el solicitante ha podido comprobar que:

- 5. - el umbral de descomposición térmica del nitrato de calcio se reduce considerablemente;
- la cantidad de calor absorbida por la descomposición del nitrato de calcio es mucho más baja;
- 10. - la velocidad de descomposición del nitrato de calcio es por otra parte, en las mismas condiciones, más elevada;
- la reacción conduce a la formación por un lado, de un cuerpo sólido constituido por carbonato de calcio y, por otra lado, de un gas constituido esencialmente por peróxido de nitrógeno.
- 15.

Los estudios químicos y cinéticos efectuados en laboratorio por medio de diversas técnicas, en particular por análisis térmico diferencial, han podido mostrar en efecto que:

- 20. - Cuando se descompone el nitrato de calcio en una atmósfera de nitrógeno o de oxígeno (en presencia o en ausencia de agua), el umbral de descomposición térmica se sitúa siempre por encima de la temperatura de fusión del nitrato de calcio técnica que es del orden de 530 a 535°C.
- 25. El vértice del pico de descomposición obtenido por análisis térmico diferencial (con una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C por minuto) se sitúa a 590°C aproximadamente. Si se opera, en las mismas condiciones experimentales, la descomposición del nitrato de calcio en una
- 30.



- atmósfera que contenga cantidades considerables de gas carbónico se determina un umbral de descomposición térmica -- que se sitúa aproximadamente a 420-440°C y un pico de descomposición cuyo vértice se halla en las proximidades de
5. 530-540°C. Se concibe inmediatamente, dado este considerable descenso del umbral de descomposición térmica y dado que la temperatura de fusión del nitrato de calcio técnico se sitúa en las proximidades de 530-535°C, que se pueda --
10. llevar a la práctica el procedimiento de la invención a -- una temperatura inferior a la temperatura de fusión del -- nitrato de calcio o a una temperatura superior a la misma. Las temperaturas que se utilizan son generalmente del ór-- den de los 440 a los 750°C y preferentemente de 500 a 600°C.
15. - La descomposición del nitrato de calcio en presencia de nitrógeno o de oxígeno y/o de agua absorbe aproximadamente 88 Kcal por molécula de nitrato descompuesta; gracias a la puesta en práctica del procedimiento según la invención, la descomposición del nitrato de calcio no precisa más que 46 Kcal por molécula, lo que corresponde a --
20. una ganancia muy apreciable de calor en el plano industrial.
25. - La velocidad de descomposición del nitrato de calcio es, siendo por otra parte las condiciones idénticas, mucho mayor cuando se opera en atmósfera de gas carbónico o en una atmósfera que contenga cantidades apreciables de gas carbónico. Los resultados de ensayos cinéticos muestran que la velocidad de descomposición es aproximadamente dos veces mayor, a la misma temperatura, cuando se opera en presencia de gas carbónico que cuando se opera
30. en una atmósfera de nitrógeno, de oxígeno y/o de agua.



5. - El calentamiento del nitrato de calcio en presencia de gas carbónico conduce a la producción de un cuerpo sólido, el carbonato de calcio; este cuerpo ha sido caracterizado a la vez por análisis químico, por análisis con rayos X y por su propia temperatura de descomposición que, por análisis térmico diferencial en las condiciones experimentales anteriormente citadas, se sitúa alrededor de los 890°C. No obstante, se comprueba que el umbral de descomposición del carbonato de calcio es mucho más bajo (del orden de los 750°C); este umbral constituye por otra parte la temperatura máxima a la que será posible llevar a la práctica la invención.

15. Además del carbonato de calcio, se forma en el procedimiento según la invención un gas constituido casi exclusivamente por peróxido de nitrógeno. Se ha comprobado efectivamente que el peróxido de nitrógeno contiene como máximo de 2 a 3% de impurezas entre las cuales la más importante es el óxido azóico.

20. La puesta en práctica del procedimiento según la invención se efectúa por calentamiento del nitrato de calcio en una atmósfera rica en gas carbónico. Pero dado que se calienta a menudo el nitrato de calcio a una temperatura próxima a/o superior a su temperatura de fusión, se utiliza en general un soporte sólido destinado a evitar la aglomeración y a facilitar el contacto, a las altas temperaturas, entre el nitrato de calcio y el gas carbónico. Se utiliza un soporte inerte con respecto a los cuerpos reaccionantes como por ejemplo carbonato de calcio.

30. Se puede pulverizar por ejemplo una solución de



nitrate de calcio en presencia de gas carbónico sobre un lecho de carbonato de calcio que se ha calentado a la temperatura deseada.

5. Igualmente, cuando se desea obtener el peróxido de nitrógeno bajo forma anhidra y concentrada, se puede operar de uno de los siguientes modos:

10. - Se mezcla carbonato de calcio y nitrato de calcio anhidro obtenido por deshidratación previa del nitrato de calcio tetrahidratado; luego se calienta la mezcla sólida obtenida en presencia de gas carbónico.

15. - Se mezcla carbonato de calcio procedente de una operación anterior de descomposición térmica del nitrato de calcio en presencia de gas carbónico y que se presenta bajo forma de aglomerados esponjosos que se pueden moler convenientemente, con nitrato de calcio hidratado y fundido a una temperatura del orden de 50 a 100°C; por calentamiento a unos 160°C-250°C, la mezcla se deshidrata de un aglomerado muy poroso que permite una gran superficie de contacto entre el nitrato de calcio y el gas circundante. Se calienta seguidamente esta mezcla a la temperatura deseada en presencia de gas carbónico.

20. - La figura 1 representa una instalación industrial para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

25. Una parte del carbonato de calcio que sale del reactor de descomposición (1) es molida en un molino (2) y se mezcla en (3) con nitrato de calcio tetrahidratado fundido en (4); la mezcla obtenida pasa a un secador de aire caliente (5) y se homogeniza de nuevo y llegado el caso se muele en (6); las partículas finas que salen de (6) son recirculadas directamente; las partículas de dimensiones --

30.



5. adecuadas son enviadas a la parte alta del horno (1) de descomposición. En la base del horno (1) se admite una corriente de gas carbónico; en el vértice del horno (1) que funciona con atmósfera controlada, a presión atmosférica o a alta presión, se recoge los gases producidos por la reacción que se limpian del polvo en un ciclón (7) y que se recogen posteriormente por ejemplo en un licuador (8).

10. Cuando se opera la descomposición del nitrato de calcio a una temperatura inferior a su temperatura de fusión, la granulometría de este compuesto, y llegado el caso del soporte sólido, tiene una cierta importancia sobre la velocidad de la reacción de descomposición; entonces interesa generalmente emplear granos lo más finos posible.

15. Cuando por el contrario se descompone el nitrato por encima de su temperatura de fusión, se comprueba - evidentemente que la granulometría inicial del mismo ya - no tiene influencia sobre las velocidades de reacción; --
20. por el contrario, su acondicionamiento con el soporte sólido debe ser controlado muy cuidadosamente para que la - velocidad de descomposición sea lo más alta posible. Así, cuando se mezcla, según la puesta en práctica preferida - del procedimiento según la invención, nitrato de calcio tetrahidratado fundido a 60°C con carbonato de calcio sólido
25. finamente dividido y procedente en si mismo de la descompo sición del nitrato de calcio en presencia de gas carbóni- co, se debe utilizar aproximadamente de 4 a 7 partes en peso de nitrato de calcio tetrahidratado por 6 a 3 partes en
30. peso de carbonato de calcio. La deshidratación posterior



con aire calentado aproximadamente a 200°C dura aproximadamente 2 horas. Se obtiene entonces un bloque poroso que se machaca hasta alcanzar la granulometría deseada.

5. Si en la operación anterior se pone un exceso de demasiado elevado de carbonato de calcio, éste no puede ser mojado totalmente por el nitrato fundido y se ve así inutilmente transportado en la instalación; si por el contrario se utiliza demasiado nitrato con relación al carbonato la estructura porosa de este último es insuficiente para
10. retener completamente el nitrato fundido en el curso del calentamiento a alta temperatura.

Los ejemplos no limitativos dados a continuación servirán para ilustrar la invención:

EJEMPLO I

15. Se deshidrata 2,36 toneladas de $\text{Ca}(\text{NO})_3$, $4 \text{H}_2\text{O}$ a 200°C y se muele en bloques de 3 cm de dimensión media.

- Se obtiene así 1,64 tonelada de nitrato de calcio anhidro que se envia al reactor a 580°C con 0,5 tonelada de CO_2 . El tiempo de estancia en el reactor es de 1 hora. Se saca 1,04 tonelada de gas de valoración volumétrica 75% NO_2 , 13,3% O_2 , 11,7% CO_2 y 1,1 tonelada de residuo de valoración volumétrica 22,7% $\text{Ca}(\text{NO})_3$ y 77,3% CaCO_3 en peso.
- 20.

- El rendimiento de descomposición es de 85% aproximadamente.
- 25.

EJEMPLO II

- Se mezcla 2,36 toneladas de $\text{Ca}(\text{NO})_3$, $4 \text{H}_2\text{O}$ con 2,36 toneladas de CaCO_3 . Esta mezcla se deshidrata a 200°C y se muele en bloques de dimensión media igual a 3 cm.
- 30.

- Se obtiene así 4 toneladas de mezcla anhidra que se envían al reactor a 560°C con 0,50 tonelada de CO_2 .



El tiempo de estancia en el reactor es de 30 minutos. Se extrae 1,14 tonelada de gas de valoración volumétrica 80,7 % NO₂, 14 % O₂, 5,3 % CO₂ en peso y 3,36 toneladas de CaCO₃. Se recircula 2,36 toneladas de CaCO₃ y se elimina 1 tonelada de CaCO₃. El rendimiento de descomposición es prácticamente del 100%.

EJEMPLO 3

10. Se mezcla 2,36 toneladas de Ca(NO₃)₂, 4 H₂O con 2,36 toneladas de CaCO₃. Esta mezcla se deshidrata a 200°C y se muele en bloques de dimensión media igual a 3 cm.

Se obtiene así 4 toneladas de mezcla anhidra que se envían al reactor a 580°C con 0,5 tonelada de CO₂.

15. Los reactivos permanecen 7 minutos en el reactor. Se extrae 1,14 tonelada de gas de valoración volumétrica - (en peso) 80,7 % de NO₂, 14 % O₂, 5,3 % CO₂ y 3,36 toneladas de CaCO₃ de las que 2,36 toneladas son recirculadas -- después de molerlas. El rendimiento de descomposición es prácticamente de 100 %.

EJEMPLO 4

20. Se mezcla 2,36 toneladas de Ca(NO₃)₂, 4 H₂O -- con 2,36 toneladas de CaCO₃. Esta mezcla se deshidrata a 200°C, y se muele en bloques de dimensión media igual a 3 cm.

25. Se obtiene así 4 toneladas de mezcla anhidra, - que se envían al reactor a 580°C. Se barre el reactor -- con 50 m³ de aire seco a una corriente de 60 m³/hora.

30. Los reactivos permanecen 50 minutos en el reactor. Se extrae 1,132 toneladas de gas de valoración volu métrica (en peso) 80,4 % de NO₂, 15,3 % O₂, 4,3 % N₂ y -- 2,93 toneladas de sólidos que contiene (en peso) 80,5 % -



de CaCO_3 , 18,9 % de CaO y 0,6 % de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. El rendimiento de descomposición es del 99 %.

Después de una estancia de 7 minutos en el reactor, la cantidad de nitrato descompuesto no es más que del 50 %.

Este ejemplo muestra bien el interés del procedimiento según la invención puesto que la velocidad de descomposición del nitrato de cal se ha multiplicado, a 580°C, aproximadamente por 7 gracias al empleo de gas carbónico.

NOTA.

La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España y sus Posesiones, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO TERMICO DEL NITRATO DE CALCIO", con Prioridad de la Demanda de Patente en Francia nº FV.98.482, de fecha 13 de Marzo de 1967, a nombre de HOULLIERES DU BASSIN DU NORD & DU PAS-DE-CALAIS, según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento de tratamiento térmico del nitrato de calcio, para la obtención de carbonato de calcio caracterizado porque se trató a una temperatura comprendida entre 440°C y 750°C y preferentemente entre 500 y 600°C, una mezcla de nitrato de calcio y de gas carbónico.

2ª.- Procedimiento de tratamiento térmico del nitrato de calcio, según la reivindicación 1ª caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un soporte poroso inerte y sólido a las temperaturas utilizadas, siendo este soporte preferentemente carbonato de calcio.



- 3ª.- Procedimiento de tratamiento térmico del nitrato de calcio, según la reivindicación 2ª caracterizado porque se mezcla íntimamente, a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, un nitrato de calcio tetrahidratado con un soporte inerte, se calienta esta mezcla, para ser deshidratada a una temperatura de aproximadamente 160-250°C y luego, llegado el caso después de una operación de molido, se calienta la mezcla en presencia de gas carbónico a una temperatura comprendida entre 500 y 600°C.
- 5.
- 10.

- 4ª.- Procedimiento de tratamiento térmico del nitrato de calcio, según la reivindicación 2ª caracterizado porque se pulveriza una solución de nitrato de calcio, en presencia de gas carbónico, sobre un soporte sólido e inerte, constituido preferentemente por carbonato de calcio y se calienta a una temperatura comprendida entre 500 y 600°C.
- 15.

- 5ª.- "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO TERMICO DEL NITRATO DE CALCIO".
- 20.

Según queda sustancialmente descrito en la pre

...(...)



sente Memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

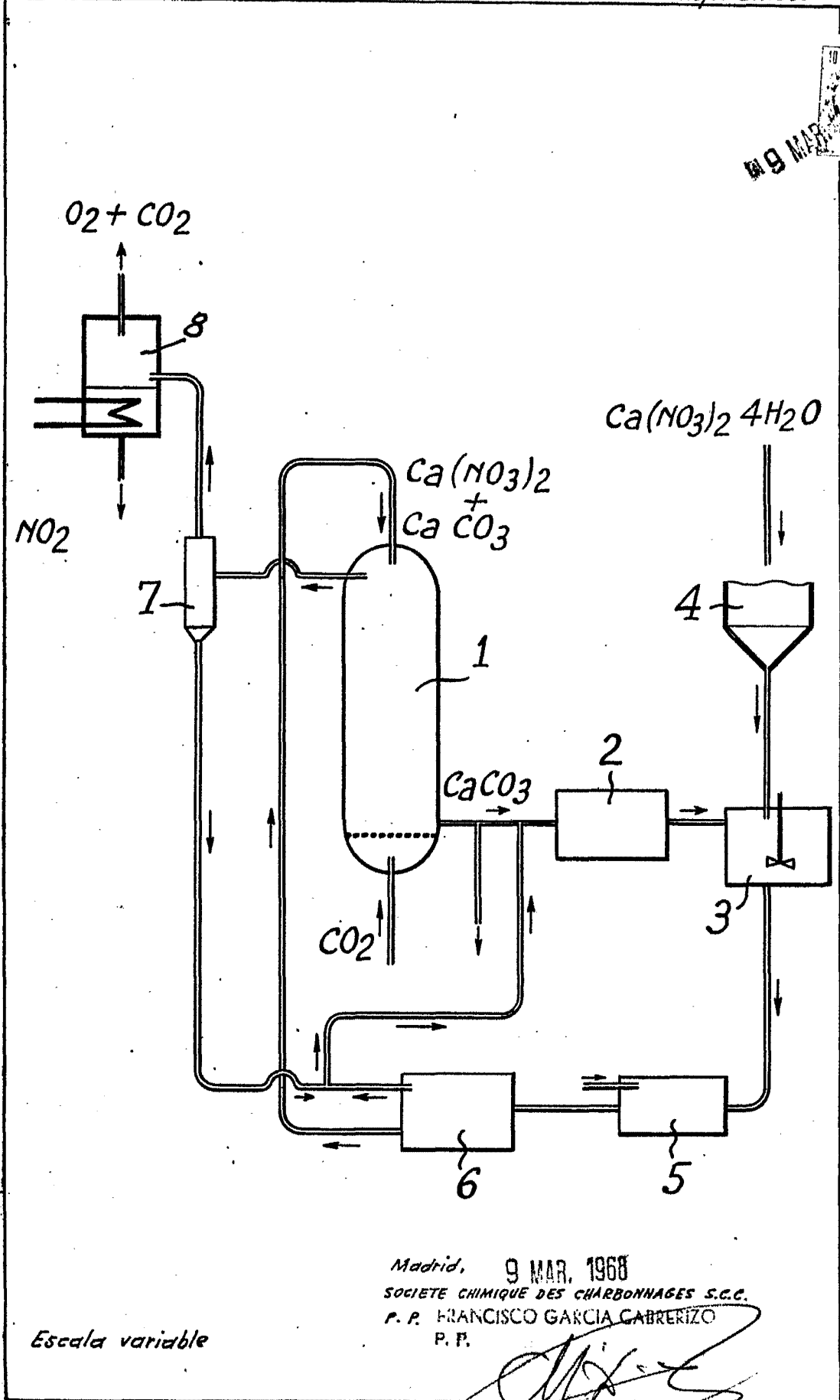
Madrid, a 9 de Marzo de 1968.

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES

S.C.C. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P.P. P.P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera



Escala variable

Madrid, 9 MAR, 1968
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.C.C.
P. P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera