

AL510.27
Dossier 148
EX-F-II



Nº 355.330

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:

ENTREPRISE MINIERE ET CHIMIQUE ex. OFFICE
NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA EL APROVECHAMIENTO DEL
NITRATO DE CALCIO TETRAHIDRATADO".

- - - - -

Inventor: Félix Sternicha

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº P.V. 109.910 de fecha 12 Junio 1967.

**POOR
QUALITY**



MEMORIA DESCRIPTIVA

Contrariamente al tratamiento de los fosfatos naturales por ácido sulfúrico, el ataque nítrico presenta la ventaja de proveer unos productos de reacción que contienen únicamente elementos fertilizantes. - - - - -

5.

La fabricación de abonos complejos a partir de estos productos es, no obstante, complicado por la presencia de un exceso de nitrato de calcio que proviene de la existencia, en los fosfatos naturales, de calcio excedente con respecto al anhídrido fosfórico. - - - - -

10.

Entre las numerosas soluciones propuestas para aprovechar este nitrato de calcio fatal, el reciclado del ácido nítrico fijado en forma de nitrato de calcio en el ácido utilizado para el ataque de los fosfatos, parece el más interesante. Según este procedimiento, el nitrato escurrido y secado es sometido a un tratamiento térmico por la puesta en contacto con gases portadores de calor que provienen de uno o varios quemadores. Los óxidos de nitrógeno son recuperados por lavado con agua para producir ácido nítrico, siendo retirado el óxido de calcio formado en forma continua del circuito. Un procedimiento de este tipo presenta, no obstante, el inconveniente de necesitar una aportación exterior de energía. - - - - -

15.

20.



La presente invención tiene por objeto una técnica mucho más económica de aprovechamiento del nitrato de calcio tetrahidratado que proviene del ataque nítrico de los fosfatos naturales aplicable de una manera general a cualquier fábrica de abonos complejos que fabrique ella misma el ácido nítrico que consume. - - - - -

Basado esencialmente en la utilización de las calorías que provienen de la oxidación catalítica del amoníaco para provocar la descomposición térmica del nitrato a temperaturas aproximadas de 600 a 700°C, permite una recuperación directa de los óxidos de nitrógeno liberados, en el seno mismo de la corriente de gas portador de calor, sin que la instalación tenga que sufrir importantes modificaciones. Los gases que resultan de la oxidación del amoníaco son simultáneamente enriquecidos con una cantidad de óxidos de nitrógeno suficiente para permitir elevar la concentración de ácido nítrico, hasta más allá del azeótropo. Es entonces fácil obtener el ácido nítrico prácticamente puro por simple destilación, sin recurrir a los agentes deshidratantes generalmente utilizados.-

Si se establece el balance térmico del esquema de reacción global se constata que la descomposición total de un mol de nitrato de calcio tetrahidratado entraña el consumo de un número de calorías sensiblemente inferior al que se libera de la oxidación de cuatro moles de amoníaco. Así, una instalación de ácido nítrico que produce el equivalente a 2000/ día de HNO_3 (expresado en ácido puro a 100%) puede ampliamente proveer las calorías necesarias al tratamiento tér-



mico de 190T/día de $(NO_3)_2Ca, 4H_2O$. Esta cantidad corresponde prácticamente a la del nitrado fatal producido por una instalación de abonos complejos que consume cotidianamente esta cantidad de ácido. - - - - -

5. El óxido de nitrógeno que proviene de la descomposición de un mol de nitrato tetrahidratado corresponde a la formación de dos moles de ácido nítrico según $(NO_3)_2Ca, 4H_2O \longrightarrow$
 $\longrightarrow 2NO + 3/2 O_2 + 4H_2O + CaO \longrightarrow 2HNO_3 + 3H_2O$. - - - - -

10. El ácido nítrico así producido podrá pues alcanzar una concentración de 70,0%. - - - - -

15. Si se desea, según una de las modalidades de la invención, obtener una concentración más elevada, convendrá deshidratar previamente el nitrato de calcio tetrahidratado en las proporciones correspondientes, siendo entonces la operación efectuada en dos fases. - - - - -

El agua que proviene de la primera fase de deshidratación y que contiene el ácido intercrystalino del nitrato, presenta un pH inferior a 7. Este agua puede ser utilizada para la absorción de los óxidos de nitrógeno. - - - - -

20. La cal viva recogida como subproducto puede ser destinada a todas las utilizaciones habituales del producto comercial, en las industrias de construcción o de la cerámica por ejemplo. Esta puede ser igualmente empleada para el abono de los suelos ácidos, los sulfatos de calcio que contiene le confieren, además, excelentes cualidades fertilizantes. - - - - -

25.



Los rendimientos químicos de la transformación según el procedimiento de la invención, dependen esencialmente de la instalación utilizada. Son excelentes con respecto al nitrógeno y alcanzan 98,5, estando sobre todo limitados por el rendimiento del sistema de absorción de la instalación de ácido nítrico. - - - - -

Una instalación para la realización del procedimiento según la invención se compone esencialmente de un recinto recorrido por el gas a 600-700°C que proviene de la oxidación del amoníaco, provista de dispositivos de introducción de nitrato de calcio tetrahidratado, o eventualmente deshidratado total o parcialmente, y de dispositivos de extracción de la cal viva que resulta de la operación, estando el recinto mismo dispuesto de manera que asegure un contacto íntimo entre los gases calientes y el nitrato. Los gases y el sólido pueden desplazarse en el mismo sentido o en sentido contrario el uno con respecto al otro. En el caso en que este desplazamiento se efectúa simultáneamente de abajo hacia arriba, es particularmente ventajoso operar en lecho fluidizado o turbulento. -

El plano anexo a la presente descripción representa esquemáticamente una de estas instalaciones en la cual el gas y los sólidos se desplazan en sentido contrario. - - - - -

El nitrato de calcio tetrahidratado alimenta en 1, por una tolva y visinfín estanco, la columna de descomposición 2 cuyos laberintos internos 3 garantizan un contacto íntimo entre el nitrato que se desplaza por gravedad de arriba hacia



abajo y los gases que resultan de la oxidación del amoníaco, que penetran por 4 en la parte inferior de la columna 2, que atraviesan de abajo hacia arriba. - - - - -

5. El horno de oxidación del amoníaco 5 está alimentado con amoníaco por 6, y con aire por 7, en las proporciones estequiométricas. - - - - -

10. La cal viva que resulta de la descomposición del nitrato es tomada por un visinfin estanco de la parte baja de la columna de descomposición 2, en 8, de donde es dirigida hacia el acondicionamiento. - - - - -

15. Los gases ricos en óxidos de nitrógeno que dejan la columna de descomposición por 9, atraviesan un ciclón 10, una caldera de recuperación 11, un condensador de ácido concentrado 12 y un dispositivo clásico de absorción de los óxidos de nitrógeno no representado en el plano. - - - - -

20. Cuando se desea elevar la concentración del ácido fabricado, es necesario hacer sufrir al nitrato de calcio tetrahidratado una deshidratación previa, parcial o total, en un intercambiador de superficie no representado, siendo regulado el grado de deshidratación, correspondiente a la concentración deseada para el ácido, por el tiempo de contacto y la temperatura para un aparato de capacidad dada. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te-



territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para el aprovechamiento del nitrato de calcio tetrahidratado, en particular del nitrato que proviene del ataque nítrico de los sulfatos naturales, por descomposición térmica con recuperación de los óxidos de nitrógeno y del óxido de calcio resultantes, caracterizado porque el nitrato de calcio tetrahidratado, previamente escurrido, secado y en su caso, deshidratado total o parcialmente, se
5. pone en contacto en continuo con los gases a 600-700°C que provienen de la oxidación catalítica del amoníaco destinados a la síntesis del ácido nítrico, siendo arrastrados los productos gaseosos de la descomposición del nitrato por dichos gases calientes, a los que enriquecen en óxidos de nitrógeno,
10. hacia la absorción siendo los productos sólidos, ricos en cal viva, separados en forma continua de medio de reacción. -

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua ácida que proviene de la eventual deshidratación previa, parcial o total, del nitrato de calcio tetrahidratado, es reciclada a la absorción de los óxidos de nitrógeno. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido nítrico obtenido alcanza una concentración mínima de 70%, cuando los reactivos intervienen en la



proporción de un mol de nitrato de calcio tetrahidratado escurrido y secado por cuatro moles de amoníaco catalíticamente oxidados. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el ácido nítrico obtenido alcanza una concentración superior al 70% cuando se somete previamente al nitrato de calcio tetrahidratado a una deshidratación parcial o total según la concentración deseada y se destila, en su caso, el ácido obtenido. - - - - -

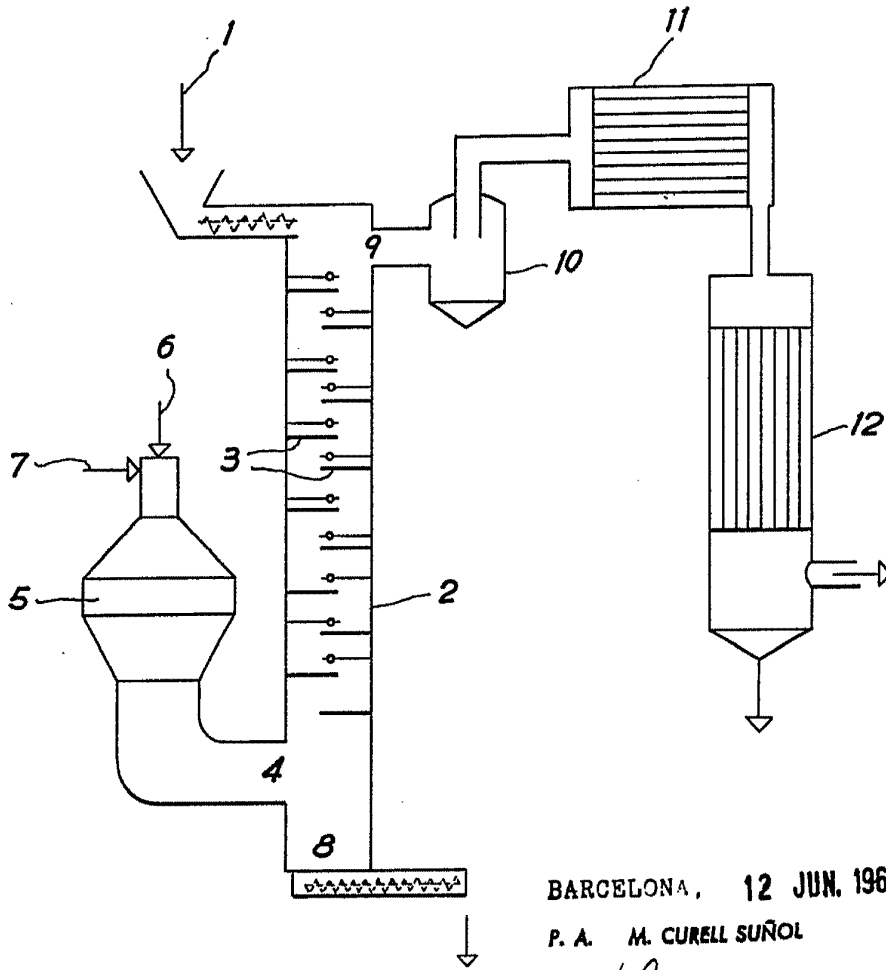
10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ácido nítrico obtenido puede ser transformado en ácido absoluto por simple destilación. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los productos de reacción obtenidos, ricos en cal viva, son directamente utilizables sin necesitar ningún tratamiento ulterior. - - - - -

7.- "PROCEDIMIENTO PARA EL APROVECHAMIENTO DEL NITRATO DE CALCIO TETRAHIDRATADO". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 12 JUN. 1968
P. A. M. CURELL SUÑOL



BARCELONA, 12 JUN. 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carmona

Service des brevets