

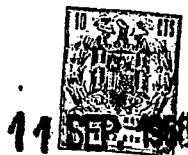
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de cloruro de nitrosilo"

Solicitante: OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AG.,
entidad austriaca, residente en
St. Peter 224, LINZ, Austria.

5. En numerosos procesos químicos, por ejemplo, en el proceso de sosa Solvay, se forman grandes cantidades de lejías residuales de cloruro cálcico que ya no se pueden aprovechar. Estas lejías residuales no solo representan un problema de aguas residua-



les sino que, además, existen solo pocas posibilidades de salida al mercado para el cloruro de calcio que se puede obtener a partir de ellas bajo grandes esfuerzos técnicos. Hasta hoy no se ha podido encontrar una vía aprovechable para el aprovechamiento económico de la lejía residual.

Ya es sabido que los cloruros alcalino o alcalinotérreos, en estado fundido, se pueden hacer reaccionar, en sistema anhidro, con NO_2 anhidro u otros N-óxidos elevados como NO, formándose en parte, bajo desarrollo de cloruro de nitrosilo, los correspondientes nitratos que se han de separar de los haluros no reaccionados. Este procedimiento no representa, sin embargo, una solución para el aprovechamiento de las soluciones acuosas de los cloruros alcalinotérreos ya que la transformación de los cloruros alcalinotérreos de la solución al estado sólido representan una carga económica demasiado grande.

También es sabido que los cloruros alcalinos se pueden transformar con N_2O_4 casi cuantitativamente en nitratos alcalinos si la reacción se efectúa a -10 hasta $+10^\circ\text{C}$ en ácido nítrico al 65 - 75% como agente de reacción. Para las soluciones acuosas de cloruro alcalino esta reacción no tiene aplicación ya que con un contenido en agua más elevado en la mezcla de reacción se presenta una hidrólisis del cloruro de nitrosilo formado bajo formación de ácido nítrico y ácido clorhídrico.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que, contrario a los procedimientos conocidos para la



17 SEP. 1968

- obtención de los nitratos alcalinos, se logran reaccionar las soluciones de cloruro alcalinotérreo directamente con el N_2O_4 sin que se presente una reacción digna de mención del N_2O_4 con el agua existente en el sistema. Se puede así obtener el cloruro de nitrosilo directamente de las soluciones acuosas de los cloruros alcalinotérreos o de las fusiones de los hidratos del cloruro alcalinotérreo, sin el empleo del ácido nítrico como facilitador de la solución. Como ulterior producto de reacción se obtienen los nitratos alcalinotérreos. Una condición previa para la realización del procedimiento es tan solo que la concentración de las soluciones del cloruro alcalinotérreo no sea inferior al 40%.
- 5.
- 10.
15. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de cloruro de nitrosilo a partir de los cloruros alcalinotérreos, mediante reacción con N_2O_4 , que se caracteriza porque fusiones de cloruros alcalinotérreos hidratados ó soluciones de cloruros alcalinotérreos con una concentración de como mínimo un 40% en peso de cloruro alcalinotérreo y a temperaturas de máximo $180^{\circ}C$, se hacen reaccionar con N_2O_4 líquido o gaseoso.
- 20.
25. El procedimiento según la presente invención se realiza haciendo reaccionar fusiones de cloruros alcalinotérreos, hidratados, por ejemplo, hidratos definidos, tales como $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, o mezclas de los mismos, a una temperatura de 60 -
30. $120^{\circ}C$, con N_2O_4 líquido o gaseoso.



11 SEP. 1968

-4-

- También son adecuadas para la reacción según el presente procedimiento las soluciones acuosas de cloruro alcalinotérreo con un mínimo de un 40% de cloruro alcalinotérreo, no pudiéndose establecer siempre exactamente el límite entre solución y fusión.
- 5.

- Las soluciones con un contenido del 40 - 50% en peso de cloruro de calcio se pueden considerar como un producto de partida especialmente favorable. Al emplear soluciones acuosas de cloruro alcalinotérreo, que por regla general son menos viscosas que las fusiones, basta una temperatura de reacción de 30 - 80°C trabajándose preferentemente a temperaturas de 50 - 80°C. Es favorable mantener el N_2O_4 lo más finamente distribuido en la mezcla de reacción, lo que se puede lograr mediante una agitación intensa o distribución a través de placas tamices o vibración. Durante la reacción se gradúa la temperatura de reacción mediante alimentación de calor. En algunos casos basta para la reacción la cantidad estequiométrica de N_2O_4 , ya que la formación del ácido nítrico se inicia después de haber reaccionado el cloruro alcalinotérreo y, por lo tanto, no se presenta un consumo más elevado de N_2O_4 durante la reacción.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- El desprendimiento de cloruro de nitrosilo se inicia inmediatamente después de agregar el N_2O_4 y termina cuando prácticamente ya no existen iones cloro. El cloruro de nitrosilo obtenido según este procedimiento se destaca por su pureza y se puede,
- 30.

11 SEP 1968



5. por ejemplo, por oxidación, transformar en cloro puro y dióxido de nitrógeno. De la mezcla obtenida de cloro y dióxido de nitrógeno se separa el cloro en forma conocida, mientras que el N_2O_4 formado en la separación del dióxido de nitrógeno se alimenta de nuevo al proceso para la obtención de los nitratos alcalinotérreos.

10. La realización técnica del procedimiento según la presente invención puede ser continua o discontinua.

Los siguientes ejemplos tienen por finalidad explicar con más detalle el objeto de la presente invención.

Ejemplo 1 -

15. En un recipiente se introducen en 30 kg de una solución de $CaCl_2$ correspondiente a un contenido de 49,5% en peso de $CaCl_2$, 24,6 kg de N_2O_4 líquido y agitando intensamente se reparten en la solución. Calentando se mantiene la temperatura a 40°C.
20. El gas, que se desarrolla durante la reacción, se compone en un 94% en peso de $NOCl$ y en un 6% en peso de NO_2 .

25. Terminada la adición de N_2O_4 la solución final tiene la siguiente composición: 51,7 % en peso de $Ca(NO_3)_2$; 1,2 % en peso de $CaCl_2$, 3,8 % en peso de HNO_3 , el resto es agua. De esta se puede aislar por cristalización el nitrato de calcio tetrahidratado. Una determinación del desarrollo de la reacción demuestra que la formación del HNO_3 se inició hacia el final de la reacción principal.
- 30.



11 SEP 1968

-6-

Ejemplo 2 -

- En 31 kg de una fusión con 60,8 % en peso de CaCl_2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) se introducen a $+70^\circ\text{C}$, bajo reducido calentamiento e intensa agitación
5. 31,4 kg de N_2O_4 gaseoso. Durante la reacción, que aquí se inicia, se presenta el desarrollo de un gas que en un 88% en peso se compone de NOCl y el resto de NO_2 y trazas de cloro. La mezcla de reacción obtenida después de determinar la adición de N_2O_4 contiene
10. 69,2% en peso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,05% en peso de CaCl_2 y 2,2% en peso de HNO_3 . El resto es agua. Cuanto menor sea el contenido en H_2O en la lejía inicial menos aparece la reacción de una formación de HNO_3 .

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Austria nº A 8258/67 de 11 de septiembre de 1967 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORURO DE NITROSILO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
30. 1ª - Procedimiento para la obtención de

11 SEP 1968

cloruro de nitrosilo, a partir de cloruros alcalinotérreos mediante reacción con N_2O_4 , caracterizado porque fusiones de cloruros alcalinotérreos hidratados o soluciones acuosas de cloruros alcalinotérreos con una concentración como mínimo de 40% en peso, de cloruro alcalinotérreo, se hacen reaccionar, a temperaturas de máximo 180°C, con N_2O_4 líquido ó gaseoso.

5.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las fusiones de cloruros alcalinotérreos hidratados se hacen reaccionar, a temperaturas de 60 - 120°C, con N_2O_4 .

10.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las soluciones acuosas de cloruros alcalinotérreos se hacen reaccionar, a temperaturas de 30-80°C, preferentemente a 50-80°C, con N_2O_4 .

15.

4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el N_2O_4 se emplea en cantidades estequiométricas.

20.

5ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque el N_2O_4 se reparte muy finamente en la mezcla de reacción.

25.

6ª - Procedimiento para la obtención de cloruro de nitrosilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 SEP. 1968

OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AG.,

A. GOMEZ ACEBO Y MORA
c.p. Clemente E. Huidobro, 10