

42 05 58



P.- 55.991

B 4740.3HM

Memoria descriptiva

| |
|------------------------------|
| Int. Cl. ² : C01B |
| |
| |

para solicitar ~~PATENTE DE INVENCION~~ por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, París 15^e,
Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE CONVERSION CONTINUA DE UNA SAL DE
HIDROXILAMINA EN OTRA SAL DE HIDROXILAMINA"
(Clase Internacional C07c)



La presente invención debida a los Sres. Jean-
-Michel Demarthe, Jean-Paul Gue, André Grieneisen y Pierre
Miguel tiene por objeto un procedimiento de conversión con
tinuo de una sal de hidroxilamina en otra sal de hidroxilamina,
5 aplicable principalmente a la transformación de
un sulfato o un cloruro de hidroxilamina en un nitrato o
un formiato de hidroxilamina.

Es sabido que en el curso del retratamiento de
los combustibles nucleares irradiados es preciso emplear
10 ciertos reductores, tales como las sales de hidroxilamina.
Entre otras, el nitrato y el formiato de hidroxilamina son
particularmente interesantes en este campo; sin embargo,
desgraciadamente, estas sales son poco estables y tienen
un precio de coste elevado.

Uno de los procedimientos para preparar sales de
hidroxilamina conocidos hasta la fecha consiste en partir
de un sulfato de hidroxilamina y ponerle en contacto con
una solución de una sal de bario. Así se precipita el sul-
fato de bario y se recupera tras filtración la correspon-
diente sal de hidroxilamina. Sin embargo, este procedimien-
20 to de fabricación de sales de hidroxilamina es totalmen-
te discontinuo, y el producto obtenido es a menudo impuro.

Se conoce igualmente un procedimiento semiconti-
nuo para preparar nitrato de hidroxilamina, descrito en
25 la patente de EE.UU. Nº 3.695.834. Este procedimiento con-

18.12.73



siste en hacer pasar una solución acuosa de sulfato de hidroxilamina sobre un lecho de resinas cambiadoras de cationes fuertemente ácidas. Los cationes de la solución de sulfato de hidroxilamina son fijados sobre la columna; se lava luego la columna, para eliminar los sulfatos, y se eluye con ácido nítrico. Se obtiene una solución de nitrato de hidroxilamina más o menos concentrada, según los caudales de lavado y la velocidad de elución.

Este procedimiento presenta diversos inconvenientes. En efecto, la utilización de resinas intercambiadoras de iones en medio nítrico y en presencia de un compuesto poco estable tal como el nitrato de hidroxilamina hace peligroso al procedimiento. Además, este procedimiento es poco conveniente para la fabricación continua de cantidades importantes de nitrato de hidroxilamina, y obliga a almacenamientos intermedios delicados antes de la utilización de estos productos.

La invención tiene por objeto un procedimiento para fabricar sales de hidroxilamina que corresponde mejor que los de la técnica anterior a las exigencias de la práctica, principalmente en que es enteramente continuo. Además, el dispositivo de producción de sales de hidroxilamina por el procedimiento según la invención puede ser integrado fácilmente en un complejo de retratamiento de combustibles nucleares. Por otra parte, gracias al procedimiento

25
18-12.73



to según la invención se puede obtener nitrato o formiato de hidroxilamina a un precio de coste interesante.

5 El procedimiento según la invención se caracteriza principalmente porque la conversión continua de una sal de hidroxilamina en otra sal de hidroxilamina se efectúa por extracción líquido-líquido en contracorriente, con ayuda de un disolvente catiónico.

10 En la puesta en contacto en contracorriente de la solución acuosa de la sal de hidroxilamina de partida con el disolvente catiónico, el catión $(\text{NH}_3 \text{OH})^+$ de la sal de hidroxilamina es extraído por el disolvente catiónico. Después, el disolvente así cargado es lavado a continuación ya sea con agua, o ya sea con una solución ligeramente ácida, o incluyendo por un reflujo parcial de la solución de reextracción; y ello con el fin de eliminar los iones
15 corrosivos. El catión $(\text{NH}_3 \text{OH})^+$ es extraído luego de nuevo del disolvente con una solución cuyo anión es el de la sal de hidroxilamina que se desea obtener.

20 Así, por ejemplo, cuando se quiere fabricar nitrato o formiato de hidroxilamina, se parte de una solución acuosa de sulfato o de cloruro de hidroxilamina. Se utiliza luego como solución de nueva extracción una solución de ácido nítrico o de ácido fórmico, según que se desee obtener nitrato o formiato de hidroxilamina.

25 Según el procedimiento conforme a la invención,
18.12.73



5 el disolvente catiónico está en forma normal o en forma salificada. Cuando el disolvente catiónico está salificado, entonces es necesario, tras la etapa de nueva extracción, ponerle en contacto con una solución alcalina antes de recircularle. Según la invención, el disolvente catiónico es dispersado en un diluyente más o menos polar, tal como, por ejemplo, el dodecano, o el queroseno. Se le añade además un compuesto orgánico que evite la formación de una tercera fase, tal como por ejemplo, un alcohol, una cetona o fosfato de tributilo.

10

El disolvente catiónico puede estar constituido, por ejemplo, por un ácido alcohil-fosfórico tal como ácido di-2-etil-hexilfosfórico.

15 La invención será comprendida mejor por lectura de la descripción siguiente de la forma de realización del procedimiento según la invención; esta descripción se refiere a la figura adjunta, que representa esquemáticamente el dispositivo utilizado.

20 Se utiliza una serie de baterías de mezclador decantador, a saber: una batería 1 de extracción, una batería 2 de lavado, una batería 3 de nueva extracción, y una batería 4 de regeneración del disolvente (en el caso de que se utilice un disolvente catiónico salificado).

25 El disolvente catiónico 5 pasa a la batería 1 de extracción, en contracorriente con la solución 6 de sal

18.12.73



de hidroxilamina de partida. A la salida de la batería 1, la solución 6 es rechazada por 11.

5 El disolvente 5 catiónico, cargado de catión $(\text{NH}_3\text{OH})^+$, pasa luego a la batería 2 de lavado, donde se le pone en contacto en contracorriente con la solución 7 de lavado. Tras pasar a la batería 2, la solución 7 de lavado puede ser rechazada por 12, o diluir la solución a extraer, o ser enviada a otro nivel de extracción.

10 El disolvente catiónico pasa luego a la batería 3 de nueva extracción donde circula en contracorriente con una solución 8 cuyo anión es el de la sal de hidroxilamina que se desee obtener. Se recupera en 9 la sal de hidroxilamina así producida.

15 El disolvente 5 catiónico es regenerado luego (en el caso de que se trate de un disolvente catiónico salificado) en la batería 4, por puesta en contacto en contracorriente con una solución 10 de una base o de un carbonato alcalino. El disolvente catiónico es recirculado luego a la entrada de la batería 1. La solución 10 es rechazada por 13.

20 Por ejemplo, se puede partir de una solución 6 de sulfato o de cloruro de hidroxilamina. La solución 7 de lavado está constituida bien sea por agua o bien por una solución ligeramente ácida (nitríca o fórmica), o bien sea por un reflujo parcial de la solución 9 que sale de
25
18.12.73



la nueva extracción.

La solución 8 de nueva extracción está constituida por una solución acuosa de ácido nítrico o de ácido fórmico, y se recupera entonces en 9 nitrato de hidroxilamina o formiato de hidroxilamina.

A título no limitativo se da a continuación un ejemplo de realización del procedimiento según la invención.

Ejemplo

Se desea preparar nitrato de hidroxilamina a partir de una solución de sulfato de hidroxilamina.

Se utiliza como disolvente catiónico el ácido di-2-etil-hexil-fosfórico D₂EHPA salificado, diluido en dodecano y al que se ha añadido alcohol octílico secundario con el fin de favorecer la decantación. La composición de esta solución es la siguiente: 10% de D₂EHPA, 2% de octanol-2, 88% de dodecano.

La solución de D₂EHPA es puesta en contracorriente con un caudal de 3,6 v (siendo v un volumen de referencia que se fija según la cantidad de producto que se desea tratar), en la batería 1 de extracción, con una solución de sulfato de hidroxilamina 1 M con caudal de 0,5v. Luego se pone la solución de D₂EHPA en contacto en la batería 2 con una solución de lavado de HNO₃ 10⁻²N, con caudal de 0,6v. La solución de D₂EHPA pasa luego a la columna 3 de

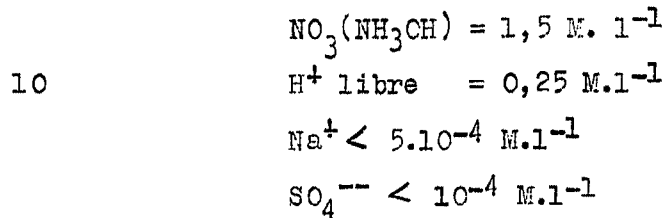
18.12.73



(continuación)

| | | | |
|---|---|------|-----------------------|
| | 4 | 0,05 | 0,27 |
| | 1 | 1,5 | 0,05 NUEVA EXTRACCION |
| 5 | 2 | 0,11 | < 0,01 |

El rendimiento de la producción de nitrato de hidroxilamina es del 90%. La composición de la solución obtenida en 9 es como sigue:



15 Así, gracias al procedimiento según la invención se obtiene nitrato de hidroxilamina prácticamente puro con buen rendimiento.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 16 de Noviembre de 1.972, bajo el Nº EN 72 40.759, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se
18.12.73



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª. Procedimiento de conversión continua de una sal de hidroxilamina en otra sal de hidroxilamina, aplicable principalmente a la transformación de un sulfato o un cloruro de hidroxilamina en un nitrato o un formiato de hidroxilamina, caracterizado porque comprende poner en contacto en contracorriente la solución de sal de partida con
 10 un disolvente catiónico, de manera que se extraiga el catión hidroxilamina, y extraer luego de nuevo este catión hidroxilamina por puesta en contacto en contracorriente del disolvente así cargado con una solución acuosa cuyo anión es el de la sal de hidroxilamina que se desea obtener.
 15

2ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente catiónico está en forma normal.

20 3ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente catiónico está en forma salificada.

4ª. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el disolvente está dispersado en un diluyente polar elegido del
 25 grupo constituido por el dodecano y el queroseno.

18.12.73

