

- 3 ENE. 1975

432140

P.- 59.090

PH/ah/17879

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

a nombre de KEMIRA OY

entidad finlandesa

20 MAYO 1976

establecida en Malminkatu 30, 00100 Helsinki 10,  
Finlandia

por: "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA SEPARAR NITRATOS  
DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN NITRATOS".

(Clase Internacional 01b)

24.12.74

- 1 -

La presente invención se refiere a un procedimiento para una separación continua de nitratos a partir de soluciones que contienen nitratos por extracción de la solución en cuestión con una amina orgánica que se encuentra en una forma de sal sustancialmente insoluble en aquélla y por separación de la fase orgánica utilizada para la extracción con un reactivo de separación que, además de efectuar la separación, convierte la amina, para el ciclo de extracción inmediatamente siguiente, en la misma sal que se utiliza en la extracción, por lo cual la concentración de la sal formada por el catión de la sal de separación y el anión nitrato contenido en la solución sometida a la separación se mantiene tan alta que esta sal se cristaliza de la solución sometida a la separación de un modo sustancialmente continuo, pero sin embargo tan baja que el anión nitrato extraído en la fase de disolvente de extracción orgánico pasa continuamente a la solución sometida a la separación durante dicha separación, mientras que el anión de la sal de separación pasa de la solución sometida a la separación a la fase de disolvente de extracción orgánico, y la sal de nitrato cristalizada se recupera de la solución sometida a la separación.

Se conoce desde hace tiempo el empleo para la extracción de nitratos de una amina primaria, secunda-

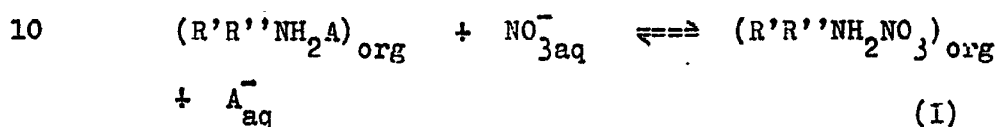
ria o terciaria alifática y/o aromática que es sustan-  
cialmente insoluble en agua o que puede hacerse insolu-  
ble en agua. Es preferible utilizar una amina secunda-  
ria con la fórmula  $R' - NH - R''$ , en la que  $R'$  y  $R''$  son  
5 cadenas hidrocarburadas ramificadas que contienen un  
total de aproximadamente 24 a 27 átomos de carbono. Un  
ejemplo de una tal amina es la amina secundaria que pue-  
de adquirirse bajo la marca comercial AMBERLITE LA-1  
(peso molecular aproximado 351 a 393, fabricante Rohm  
10 and Haas, Philadelphia, EE.UU.), la cual es aplicable,  
según se sabe, a la extracción de nitratos y de varios  
iones metálicos, entre otras cosas. Para conseguir la  
sedimentación requerida y para mantener condiciones de  
extracción adecuadas en el aparato de extracción, la  
15 amina secundaria arriba indicada se disuelve en algún  
diluyente del reactivo de extracción adecuado para for-  
mar una solución de la concentración adecuada.

Es sabido que cuando dicha amina se pone en  
forma de una sal adecuada, la cual se pone en contacto  
20 después de ello con la solución que contiene nitratos  
a extraer, el anión nitrato intercambia su lugar con  
el anión de la sal de amina de tal modo que el anión  
nitrato pasa a la fase orgánica y el anión de dicha sal  
de amina pasa a la fase acuosa.

25 Es sabido también que la sal de nitrato arriba

5 indicada de la amina se puede poner en contacto con otra fase acuosa, fase que contiene un reactivo de separación que convierte de nuevo la amina en la misma sal que se utilizó para la extracción, con lo cual el anión nitrato pasa respectivamente desde la fase orgánica a dicha segunda solución acuosa.

Este procedimiento conocido de intercambio de anión líquido puede ilustrarse con la siguiente ecuación de reacción de equilibrio simple:



15 en la que  $A^-$  representa un anión. La extracción tiene lugar de un modo conocido en la dirección de la flecha superior de la ecuación de equilibrio, y la reextracción, o separación, en la dirección de la flecha inferior. Es sabido que puede hacerse que la reacción tenga lugar en la dirección de la flecha inferior cuando la concentración de la sal  $A^-$  en la solución utilizada en la separación se mantiene suficientemente alta.

20 La presente invención se refiere de un modo especial a un método del tipo especificado en la introducción.

25 Un tal método es conocido conforme a la publicación japonesa presentada a inspección pública 14 318/73, de acuerdo con la cual la separación se lleva a cabo con una solución de una sal muy ácida (4-5 moles de  $H^+$ /kg),

por cuya razón es preciso utilizar una temperatura de 0°C, preferiblemente -20°C, para cristalizar  $\text{KNO}_3$  a partir de dicha solución de separación, dado que la solubilidad de las sales aumenta cuando aumenta la acidez de la solución de la sal. Debido a las bajas temperaturas, la aplicación industrial de un tal método es extremadamente costosa y complicada. Adicionalmente, la fase orgánica (en especial la amina pesada) es altamente viscosa a tales temperaturas bajas y, por tanto, fluye deficientemente.

Por lo demás, la extracción de nitratos y la producción de  $\text{KNO}_3$  se llevan a cabo a partir de una solución de ácido nítrico concentrado, esto es, a partir de una solución muy ácida de pH inferior a 0.

Se ha observado ahora que dicha solución de sal de separación puede mantenerse sustancialmente menos ácida que en la publicación arriba indicada, preferiblemente en forma de una solución de sal neutra, pero adecuadamente también dentro del intervalo de pH de 0,5 a 7,0. En estas condiciones, una cristalización suficiente de la sal  $\text{KNO}_3$  a partir de la solución de la sal no requiere temperaturas inferiores a la temperatura ambiente normal (20°C a 25°C). El presente método es, por tanto, aplicable plenamente también en escala industrial.

De acuerdo con la invención, la extracción de nitratos puede llevarse a cabo usualmente a partir de una solución acuosa que contiene nitratos, la cual no precisa contener necesariamente ácido nítrico pero puede contener en su lugar sales de ácido nítrico, variando su pH desde el intervalo neutro hasta un valor fuertemente ácido. Por lo demás, dicha solución acuosa que contiene nitratos a tratar puede contener también otros aniones. Se ha observado que la extracción tiene lugar selectivamente en relación con los nitratos.

El reactivo de separación de acuerdo con un ejemplo de la invención es la sal KCl ( $A^-$  es  $Cl^-$ ), en cuyo caso el nitrato se cristaliza como  $KNO_3$  a partir de la solución de separación. La sal KCl puede ser relativamente impura y, sin embargo, se obtiene  $KNO_3$  muy puro por dicho método.

El método de acuerdo con la invención proporciona una ventaja notable en relación con métodos previos, en los que el nitrato extraído se recupera en forma de soluciones relativamente poco concentradas en relación con  $NO_3^-$ , a saber, que en el método de acuerdo con la invención el nitrato se recupera directamente en forma de una sal sólida sin enfriamiento o evaporación costosa y, adicionalmente, por una circulación cerrada de la solución de separación las pérdidas de disolven-

te de extracción en la etapa de separación se eliminan casi por completo.

5 La invención se describe a continuación con mayor detalle con referencia a los dibujos incluidos, en los que

la Fig. 1 muestra un diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{KNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$ , que ilustra las condiciones de cristalización de  $\text{KNO}_3$  a dos temperaturas diferentes, y

10 la Fig. 2 ilustra un procedimiento de extracción continuo simple de acuerdo con la invención, en el que la solución de separación se encuentra en circulación cerrada y se utiliza una sal de potasio impura bruta como reactivo de separación.

15 El diagrama de circulación de acuerdo con la Fig. 3 ilustra una realización alternativa de la invención, en la que la cristalización de  $\text{KNO}_3$  se lleva a cabo en condiciones muy controladas.

20 El diagrama de circulación de acuerdo con la Fig. 4 ilustra un procedimiento de acuerdo con la invención que es similar al que se muestra en la Fig. 3 excepto que incluso la solución de extracción acuosa de la parte de extracción se ha puesto en circulación cerrada.

25 Un procedimiento de acuerdo con la invención

se describe a continuación con referencia al diagrama de circulación de la Fig. 2 y al diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1:

5 El pH de la solución que contiene nitratos a tratar es aproximadamente 1,5, y su concentración de nitrógeno de nitratos es aproximadamente 1000 partes por millón. El reactivo de extracción utilizado es el reactivo arriba mencionado AMBERLITE LA-1, que se ha diluido en queroseno para dar un disolvente de extracción al 5 por ciento (en volumen). La amina presente en el disolvente de extracción pasa de la parte de separación a la parte de extracción en la forma de una sal de cloruro y en dicho lugar se pone en contacto con la solución que contiene nitrato, con lo cual tiene lugar un intercambio de nitratos en cloruros, esto es, que tiene lugar la reacción de intercambio de ion ilustrada por la Ecuación I en la dirección de la flecha superior.

10 La fase del disolvente de extracción se separa por sedimentación de la dispersión obtenida de este modo formada por la fase del disolvente de extracción y la fase acuosa a extraer. La fase acuosa queda desprovista sustancialmente de nitratos después de ello. Llevando a cabo varias etapas de extracción en contracorriente y regulando adecuadamente la proporción entre los cau

dales de la fase del disolvente de extracción y la fase de agua y la concentración de la amina en su diluyente, los nitratos se pueden intercambiar en la fase acuosa casi por completo en cloruros. Dicha fase acuosa que sale de la extracción contiene también algo de disolvente de extracción disuelto en ella, por cuya razón dicha fase acuosa puede, en caso necesario, conducirse a tratamientos ulteriores para separar el disolvente de extracción de la fase acuosa y para minimizar las pérdidas del disolvente de extracción. La fase del disolvente de extracción obtenida por sedimentación se envía luego a la etapa de separación. La separación se lleva a cabo con sal de KCl, la cual se añade continuamente a la circulación de disolvente de separación en una cantidad equivalente al nitrato intercambiado en la parte de extracción. El disolvente de extracción que contiene nitratos procedente de la extracción y la citada solución de separación se ponen en contacto entre sí en contra corriente. La composición de la solución de separación que llega a la etapa de separación corresponde al punto A en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1, esto es, dicha solución de separación se encuentra en su punto de saturación con relación a  $\text{KNO}_3$ . En la etapa de separación, los nitratos pasan de la fase del disolvente de extracción a la solución de separación y,

respectivamente, los cloruros pasan de la solución de separación a la fase del disolvente de extracción para reemplazar los nitratos, esto es, la reacción de intercambio de ion indicada por la Ecuación 1 tiene lugar en la dirección de la flecha inferior, cuando la proporción  $Cl^-/NO_3^-$  y la concentración de sal total son adecuadas.

Tanto en la parte de separación como en la parte de extracción, pueden utilizarse varias etapas de equilibrio en contracorriente, y ajustando adecuadamente la proporción entre los caudales de la fase del disolvente de extracción y la solución de separación y la concentración de amina en su diluyente, los nitratos se pueden intercambiar de nuevo por cloruros casi completamente. La fase del disolvente de extracción se separa por sedimentación de la dispersión formada por la fase del disolvente de extracción y la solución de separación obtenida de la parte de separación. La solución de separación procedente de la parte de separación esté ahora sobresaturada con respecto a  $KNO_3$ , esto es, se ha producido un desplazamiento desde el punto B al punto C en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1. Después de ello, se separan los cristales y se añade KCl a las aguas madres, cuya composición corresponde al punto C (Fig. 1), en una cantidad tal que tiene lugar una transferencia desde el punto C al punto A en el diagrama de

equilibrio de fases de la Fig. 1, después de lo cual dichas aguas madres se hacen volver en circulación cerrada a la separación como una alimentación de solución de separación. La amina presente en la fase del disolvente de extracción que emerge de la parte de separación después de la sedimentación se encuentra principalmente en forma de sal de cloruro, y la fase de extracción se realimenta luego a la parte de extracción, en la que se pone en contacto con una solución que contiene nitratos, con lo cual tiene lugar el intercambio arriba mencionado de nitratos en cloruros, después de lo cual la fase del disolvente de extracción, en la que la amina se encuentra de nuevo principalmente en forma de sal de nitrato, se hace volver a la etapa de separación y el ciclo comienza otra vez.

El diagrama de circulación de la Fig. 3 muestra una realización alternativa de la invención, en la que la cristalización de  $\text{KNO}_3$  se lleva a cabo en condiciones muy controladas. El procedimiento es similar al procedimiento que se ha descrito arriba, excepto que la cristalización de  $\text{KNO}_3$  se lleva a cabo completamente fuera de la parte de separación en su ciclo de cristalización separado, y la disolución de la sal de potasio impura bruta en la solución de separación se lleva a cabo antes de la parte de separación.

La composición de la solución de separación que entra en la etapa de separación corresponde al punto A' en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1, esto es, que en estas condiciones (temperatura, 25°C) la solución de separación acuosa no ha alcanzado todavía su punto de saturación con respecto a  $\text{KNO}_3$ . La solución de separación que emerge de la parte de separación está concentrada con respecto a  $\text{KNO}_3$  debido al intercambio  $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$  y diluida con respecto a  $\text{KCl}$ , es decir, que tiene lugar un desplazamiento desde el punto A' al punto B' en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1.

Desde el ciclo principal de la solución de separación, se toma una parte adecuada de la cantidad original como un ciclo secundario. Dicho ciclo secundario se enfría adecuadamente, con lo cual el resultado es una sobresaturación efectiva de  $\text{KNO}_3$ , es decir, que en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1 el límite EF de las fases se desplaza a la izquierda desde el punto B' a E'F', con lo que dicha solución queda sobresaturada con respecto a  $\text{KNO}_3$ . Debido a esto se produce una cristalización de una cantidad de  $\text{KNO}_3$  correspondiente a la sobresaturación, esto es, que tiene lugar un desplazamiento desde el punto B' al C' en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1. Los cristales se separan y se lavan una vez o varias veces con

una solución de  $\text{KNO}_3$  saturada que se ha preparado a partir de  $\text{KNO}_3$  previamente cristalizado. De este modo se obtienen cristales puros, con 99,9% de  $\text{KNO}_3$ . Los cristales producidos apenas contienen algo de di

5 solvente orgánico, por ejemplo (menos de 5 mg/kg de  $\text{KNO}_3(\text{s})$ ). Las aguas madres se calientan de nuevo a su temperatura original y se hacen volver al ciclo principal de la solución de separación, con lo que el límite E'F' de las fases en el diagrama de equilibrio de

10 fases de la Fig. 1 se desplaza de nuevo a la derecha hasta llegar al límite de fases EF, y tiene lugar un desplazamiento desde el punto C' al C''. Después de ello, se añade tanto KCl a la solución de separación que se produce un desplazamiento desde el punto C'' a

15 A' en el diagrama de equilibrio de fases de la Fig. 1, después de lo cual dicha solución se hace volver en ciclo cerrado a la etapa de separación como una alimentación de solución de separación.

Por el método de cristalización citado se

20 puede asegurar que no se producen cristales de  $\text{KNO}_3$  en la parte de separación sino sólo fuera de ella, en el ciclo de cristalización, dado que la composición de la solución de separación real puede mantenerse considerablemente por debajo del punto de saturación (véase el punto A' de la Fig. 1). Adicionalmente, la pre-

25

sencia de cristales de KCl en la parte de separación se elimina, dado que el KCl se disuelve por separado en un mezclador-reactor eficiente antes de ser introducido en la parte de separación. De este modo se evita un riesgo en relación con la seguridad (riesgo de explosión) y se elimina en el aparato el riesgo de que se produzcan obstrucciones causadas por los cristales. Este procedimiento tiene la ventaja adicional de que se obtienen cristales de  $\text{KNO}_3$  muy puros y prácticamente exentos casi totalmente de disolvente, y debido al ciclo cerrado no se produce pérdida alguna de disolvente de la parte de separación.

El diagrama de circulación de acuerdo con la Fig. 4 ilustra un procedimiento de acuerdo con la invención que es similar al procedimiento que se ilustra en la Fig. 3, excepto que incluso la solución de extracción acuosa de la parte de extracción se ha llevado a un ciclo cerrado. La fase de la solución de extracción acuosa, que contiene principalmente  $\text{Cl}^-$  y en ciertos casos algo de iones  $\text{NO}_3^-$  sin extraer y una pequeña cantidad de disolvente de extracción disuelto, se conduce a la parte de separación, en la que los iones  $\text{Cl}^-$  se separan de la solución de extracción acuosa. Después de ello, la solución acuosa de nitratos a tratar se añade a la solución de extracción acuosa sustancialmente exenta de  $\text{Cl}^-$  y se hace volver a

la extracción en ciclo cerrado.

5 Con este procedimiento, la parte de extracción no necesita intercambiar completamente los iones  $\text{Cl}^-$  y los iones  $\text{NO}_3^-$  entre sí, y por consiguiente se eliminan también las pérdidas del disolvente de extracción en la parte de extracción.

La invención se describe a continuación con mayor detalle con referencia a los ejemplos:

Ejemplo 1

10 1 litro de una solución acuosa que contenía 7000 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y que tenía un pH de 5,28 se extrajo con 2 litros de un disolvente de extracción que contenía 5% en volumen de una amina primaria (nombre comercial PRIMENE JMT, fabricante Rohm & Haas, EE.UU.) en querose  
15 no y en el que la amina se había llevado a una forma de sal de cloruro por saturación de dicha solución con un ácido clorhídrico al 10%. La composición de la solución acuosa separada después de la extracción era como sigue: 1675 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 3700 mg/l de  $\text{Cl}^-$ , y el pH de la solu  
20 ción era 3,05, siendo la composición de la solución de extracción separada como sigue: 2295 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 2197 mg/l de  $\text{Cl}^-$ . El porcentaje de extracción de los nitratos era 76%.

Ejemplo 2

25 Se llevó a cabo la siguiente serie de ensayos de separación: un disolvente de extracción que contenía 5% de una amina primaria (marca comercial PRIMENE JMT,

fabricante Rohm & Haas, EE.UU.) en forma de sal de  $\text{NO}_3^-$  en queroseno se sometió a separación diez veces sucesivas con una solución acuosa saturada con respecto a  $\text{KCl}$ . Se prepararon diez cargas de disolvente de extracción de 2 litros con la composición indicada, y se sometieron sucesivamente a separación con una carga de 1 litro de la solución acuosa de separación de tal modo que la carga siguiente del disolvente de extracción se sometía siempre a la separación con la solución acuosa de separación separada de la etapa de separación previa. La solución de separación acuosa que entraba en la primera etapa de separación era solución acuosa saturada de  $\text{KCl}$  que contenía 144000 mg/l de  $\text{Cl}^-$  y que tenía un pH de 9,12. La composición de la solución de separación acuosa separada después de la primera etapa de separación era como sigue: 14300 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 136000 mg/l de  $\text{Cl}^-$ , y el pH de la solución era 5,80. El porcentaje de separación de los nitratos en esta primera etapa era del 95%. Respectivamente, la composición de la solución de separación acuosa separada después de la décima etapa de separación era como sigue: 116300 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 65000 mg/l de  $\text{Cl}^-$ , y el pH de la solución era 1,94. El porcentaje de separación de los nitratos en esta décima etapa era del 69%. La concentración de  $\text{KNO}_3$  en la solución de se

paración acuosa separada en esta etapa sobrepasaba el punto de saturación.

Ejemplo 3

5 1 litro de una solución acuosa que contenía  
7000 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y que tenía un pH de 1,43 se extrajo  
con 2 litros de un disolvente de extracción que conte-  
nía 5% en volumen de una amina secundaria (nombre co-  
mercial AMBERLITE LA-1, fabricante Rohm & Haas, EE.UU.)  
en queroseno y en el que la amina se había llevado a  
10 una forma de sal de cloruro por saturación de dicha so-  
lución con un ácido clorhídrico al 10%. La composición  
de la solución acuosa separada después de la extracción  
era como sigue: 200 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 3815 mg/l de  $\text{Cl}^-$ , y  
el pH de la solución era 1,41, y la composición del di-  
15 solvente de extracción separado era como sigue: 3307  
mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 2076 mg/l de  $\text{Cl}^-$ . El porcentaje de ex-  
tracción de los nitratos fue del 97%.

Ejemplo 4

20 Se llevó a cabo una serie de ensayos de acuer-  
do con el Ejemplo 2, utilizando 5% en volumen de una ami-  
na secundaria (denominación comercial AMBERLITE LA-1,  
fabricante Rohm & Haas, EE.UU.) en la forma de una sal  
de  $\text{NO}_3^-$  en queroseno. La composición de la solución acuosa  
de separación separada después de la primera etapa de  
25 separación era como sigue: 29500 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 129000  
mg/l de  $\text{Cl}^-$ , y el pH de la solución era 1,13. El porcen-

taje de separación de los nitratos en esta primera etapa era del 76%. Respectivamente, la composición de la solución acuosa separada después de la décima etapa de separación era como sigue: 156500 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 64700 mg/l de  $\text{Cl}^-$ , y el pH de la solución era 0,65. El porcentaje de separación de los nitratos en esta etapa era del 26%. La concentración de  $\text{KNO}_3$  de la solución de separación separada sobrepasaba el punto de saturación en la séptima etapa de separación, en cuyo momento el  $\text{KNO}_3$  comenzó a cristalizar y continuó la cristalización hasta la décima etapa.

#### Ejemplo 5

1 litro de una solución acuosa que contenía 20000 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  en la forma de nitrato de sodio y que tenía un pH de 7,00 se extrajo con 3 litros de un disolvente de extracción que contenía 9% en volumen de una amina secundaria (denominación comercial AMBERLITE LA-2, fabricante Rohm & Haas, EE.UU.) en queroseno, encontrándose la amina en la forma de sales de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  como sigue: 3500 mg/l de  $\text{Cl}^-$  y 5600 mg/l de  $\text{NO}_3^-$ . La composición de la fase acuosa separada después de la extracción era la siguiente: 5000 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 8500 mg/l de  $\text{Cl}^-$ , y la composición del disolvente de extracción separado era como sigue: 10600 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 700 mg/l de  $\text{Cl}^-$ . El porcentaje de extracción de los ni-

tratos fue del 75%.

Ejemplo 6

5 El disolvente de extracción separado después  
de una extracción de acuerdo con el ejemplo previo se  
separó a 37°C con 1 litro de una solución saturada de  
sal que tenía la composición siguiente: 136500 mg/l de  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y 155000 mg/l de Cl<sup>-</sup> y que tenía un pH de 0,5. La  
composición de la fase de la solución de separación se-  
parada después de la operación de separación era como  
10 sigue: 149500 mg/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y 148000 mg/l de Cl<sup>-</sup>, y la  
composición de la fase del disolvente de extracción se-  
parada después de la operación de separación era como  
sigue: 6500 mg/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y 3000 mg/l de Cl<sup>-</sup>. El porcen-  
taje de separación de los nitratos era 40%.

15 Ejemplo 7

1 litro de una solución acuosa que contonía  
10 g/l de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y que tenía un pH de 6,00 se extrajo  
con 2 litros de un disolvente de extracción que contenía  
5% en volumen de una amina secundaria (denominación co-  
mercial AMBERLITE LA-1, fabricante Rohm & Haas, EE.UU.)  
20 en queroseno y en el que la amina se había puesto en for-  
ma de sal de Cl por saturación de dicha solución con un  
ácido clorhídrico al 10%. La composición de la solución  
acuosa separada después de la extracción era como sigue:  
25 2270 mg/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y 4300 mg/l de Cl<sup>-</sup>, y el pH de la solu

ción era 1,70, siendo la composición del disolvente de extracción separado como sigue: 3100 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  y 1290 mg/l de  $\text{Cl}^-$ . El porcentaje de extracción de los nitratos fue del 73%.

5                    Ejemplo 8

1 litro de una solución acuosa que contenía 98,5 g/l de  $\text{NO}_3^-$  en la forma de ácido nítrico y que tenía un pH menor que 0 se extrajo con 5 litros de un disolvente de extracción que contenía 10% en volumen de una amina secundaria (denominación comercial LA-1, fabricante Rohm & Haas, EE.UU.) en queroseno, en el que la amina se había puesto en su totalidad en la forma de una sal de  $\text{Cl}^-$  por saturación de la solución con un ácido clorhídrico al 10%. La composición de la fase acuosa separada después de la extracción fue como sigue: 36,5 g/l de  $\text{NO}_3^-$  y 37,0 g/l de  $\text{Cl}^-$ , y la composición del disolvente de extracción separado fue como sigue: 12,5 g/l de  $\text{NO}_3^-$  y 0,5 g/l de  $\text{Cl}^-$ . El porcentaje de extracción de los nitratos fue del 63%.

15                    Ejemplo 9

20                    Se llevó a cabo continuamente el procedimiento de extracción de acuerdo con la Fig. 3 en escala de pruebas en banco, de tal modo que tanto la parte de extracción como la parte de separación comprendían tres unidades de mezclador-sedimentador dispuestas en contracorriente.

te. El disolvente orgánico era AMBERLITE LA-1 disuelta en queroseno para dar una solución al 3,5% (en volumen). La proporción entre las fases (fase de disolvente de extracción/fase acuosa) era 1,84 en la extracción y 2,01 en la separación. La temperatura era de  $+25^{\circ}\text{C}$  tanto en la extracción como en la separación, y el cambio de temperatura en el enfriamiento y en el calentamiento del ciclo de cristalización era de  $5^{\circ}\text{C}$ . La alimentación de KCl era de 30 g/h, la circulación de solución de cristalización de 1,5 litros/h, y se produjo  $\text{KNO}_3$  a razón de 40 g/h.

Un análisis más detallado de los caudales y concentraciones en diversas etapas se da a continuación:

Balance de materias:

1. Circulación del disolvente de extracción, 10 litros/h, con los análisis siguientes en las diferentes etapas:

		Después de la extracción	Después de la separación
20	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,780	0,775
	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	5937	3615
	$\text{Cl}^-$ (ppm)	376	1660
	Amina (ppm)	43420	43420

2. Alimentación = Solución de  $\text{NO}_3^-$  a purificar, y solución de  $\text{NO}_3^-$  purificada:

	Alimentación	Solución de $\text{NO}_3^-$ purificada	
	5,5 litros/h	5,5 litros/h	
5	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	1,013	1,005
	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	5110	848
	$\text{Cl}^-$ (ppm)	14	2300
	Amina (ppm)	-	32
	pH	1,31	1,32

Porcentaje de extracción de  $\text{NO}_3^-$ , 84%.

10 3. Ciclo principal de la solución de separación

	Antes de la separación	Después de la separación	
	5 litros/h	5 litros/h	
15	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	1,266	1,270
	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	114600	119300
	$\text{Cl}^-$ (ppm)	126200	123300
	Amina (ppm)	Menor de 0,4	Menor de 0,4
	pH	2,48	2,48

20 Se produjeron 40 g/h de  $\text{KNO}_3$  en la cristalización,  
con una pureza del 95% de  $\text{KNO}_3$  antes del lavado y del 99,7%  
de  $\text{KNO}_3$  después de un lavado único.

25 La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Finlandia, el 22 de Noviembre de 1973, bajo el  
número 3604/73, se acoge a los beneficios del Artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

5                    Los puntos de invención propia y nueva que se 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:

10                    1ª.- Un procedimiento continuo para separar nitratos de soluciones que contienen nitratos por extracción de una solución que contiene nitrato con una amina orgánica en forma de sal que puede estar disuelta en un disolvente orgánico, y por separación de la fase del di  
15                    solución con una solución que contiene sal la cual, además de la separación, convierte de nuevo la amina para el ciclo de extracción inmediatamente siguiente en la misma sal de amina que se utilizó para la extracción, con lo cual la concentración de la sal formada por el catión de  
20                    la sal de separación y el anión nitrato en la solución de separación se mantiene tan alta que esta sal se separa por cristalización de la solución de separación de un modo sustancialmente continuo, pero sin embargo tan baja que el anión nitrato extraído en la fase del disolvente  
25                    de extracción orgánico pasa durante la separación conti-

nuamente a la solución de separación mientras que el anión de la sal de separación pasa de la solución de separación a la fase del disolvente de extracción orgánico, y se recupera la sal de nitrato cristalizada de la solución de separación, caracterizado por el hecho de que el pH de la solución que contiene nitratos a extraer es aproximadamente de 0 a 7,0, preferiblemente aproximadamente de 1,3 a 6,0, y por el hecho de que el pH de la fase del disolvente de extracción orgánico a separar que emerge de la extracción se controla a un valor que es aproximadamente de 0,5 como mínimo, preferiblemente de 0,6 a 2,5.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la separación se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 20 a 30°C, preferiblemente a la temperatura ambiente.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que la amina es una amina primaria, secundaria o terciaria alifática o aromática cuyos grupos alcoholilo contienen de 10 a 20 átomos de carbono y que es sustancialmente insoluble en agua y posiblemente se ha diluido con cierto hidrocarburo alifático y/o aromático.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado por el hecho de que la sal de nitrato se separa de dicha solución de separación

5 ción después de la operación de separación y por el he-  
cho de que la solución de separación se hace volver al  
procedimiento de separación después que se ha añadido  
a aquélla sal de separación en una cantidad equivalente  
a la sal de nitrato separada de la misma.

10 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que la  
separación por salificación de la sal de nitrato se lle-  
va a cabo conduciendo una parte de la solución de sepa-  
ración a un ciclo secundario, enfriando el ciclo secun-  
dario, recuperando los cristales de sal de nitrato produ-  
cidos, calentando después el ciclo secundario, y hacien-  
do volver el mismo al ciclo principal de la solución de  
separación, la cual puede, de este modo, quedar despro-  
15 vista de cristales.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier  
ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por  
el hecho de que la solución de separación contiene tam-  
bién una sal inerte en una cantidad adecuada para elevar  
la concentración de sal total y para facilitar la separa-  
ción por salificación de la sal de nitrato.

25 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-  
vindicações 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que  
la sal de separación y posiblemente otras sales se selec-  
cionan de tal modo que no se disuelven en la sal de ni-

trato que se separa por salificación.

5           8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier  
de las reivindicaciones arriba indicadas, caracteri-  
zadó por el hecho de que el anión de la sal de separación  
transferido desde el disolvente de extracción a la solu-  
ción de nitrato extraída durante la extracción se separa  
continuamente de la solución de nitrato extraída, la  
cual se añade después de ello a la solución de nitrato  
a extraer y se hace volver a la extracción.

10           9ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-  
vindicações 1ª a 8ª, caracterizado por el hecho de  
que la sal de separación en la solución de separación  
acuosa contiene un anión o por el hecho de que aquélla  
se comporta en la solución de separación como un anión,  
15           haciendo posible de este modo un intercambio de ion con  
los nitratos.

          10ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-  
vindicações 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que  
el contenido de nitratos de la solución a extraer es el  
20           intervalo total de solubilidad de la sal de nitrato.

          11ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-  
vindicações 1ª a 10ª, caracterizado por el hecho de  
que la solución de nitratos a extraer contiene partícu-  
las sólidas.

25           12ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-

vindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado por el hecho de que la sal de separación es una sal de cloruro.

13ª.- UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA SEPARAR NITRATOS DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN NITRATOS.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

10

Madrid,  
P.A.

- 3 ENE. 1975

Fernando de Elizaburu  
Por Poderes

24.12.74  
PGC

4 FEB 1975

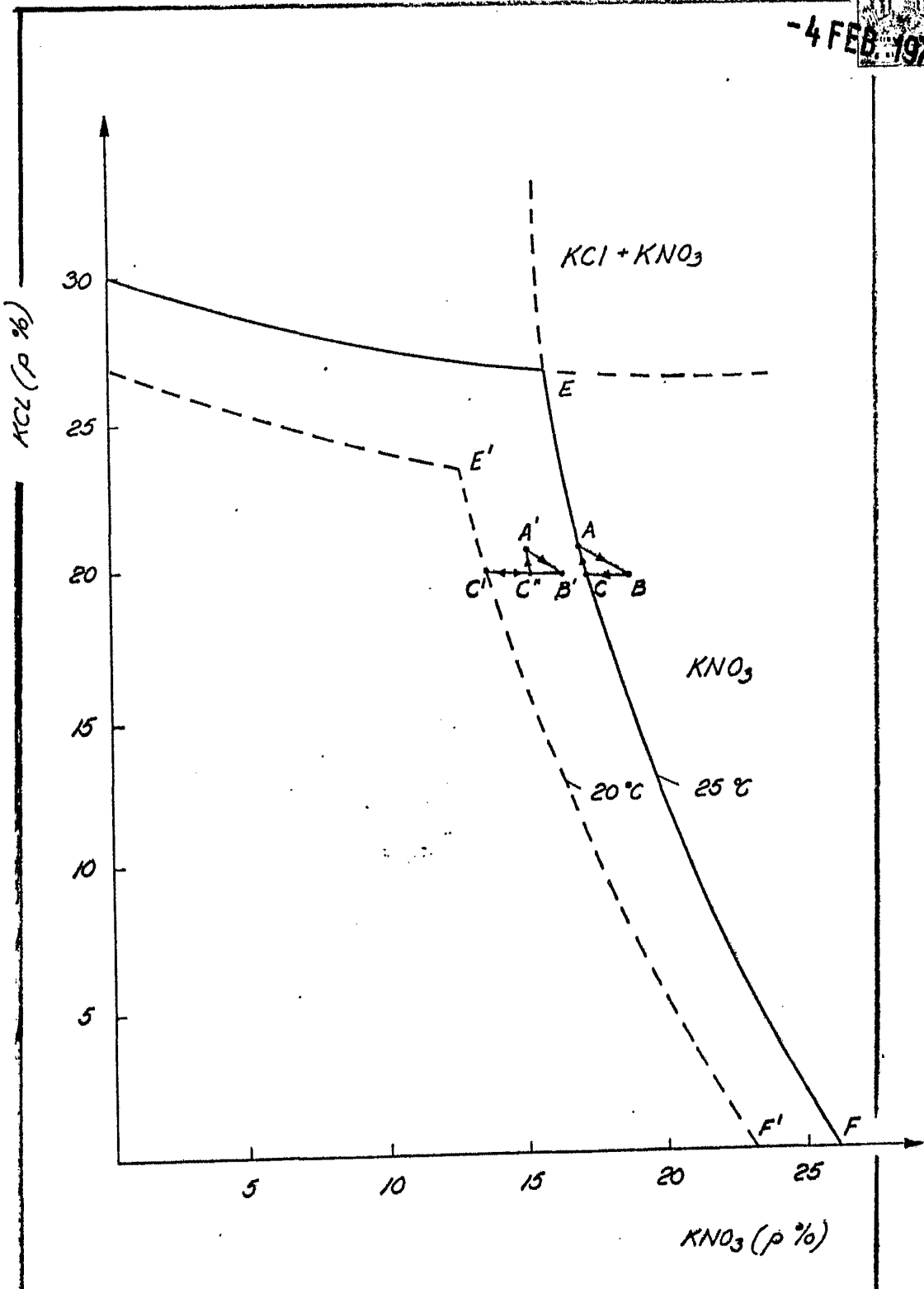


FIG. 1

Febrero de Elizaburu  
Por Poder.



10 FEB 1958  
-4 FEB 1958

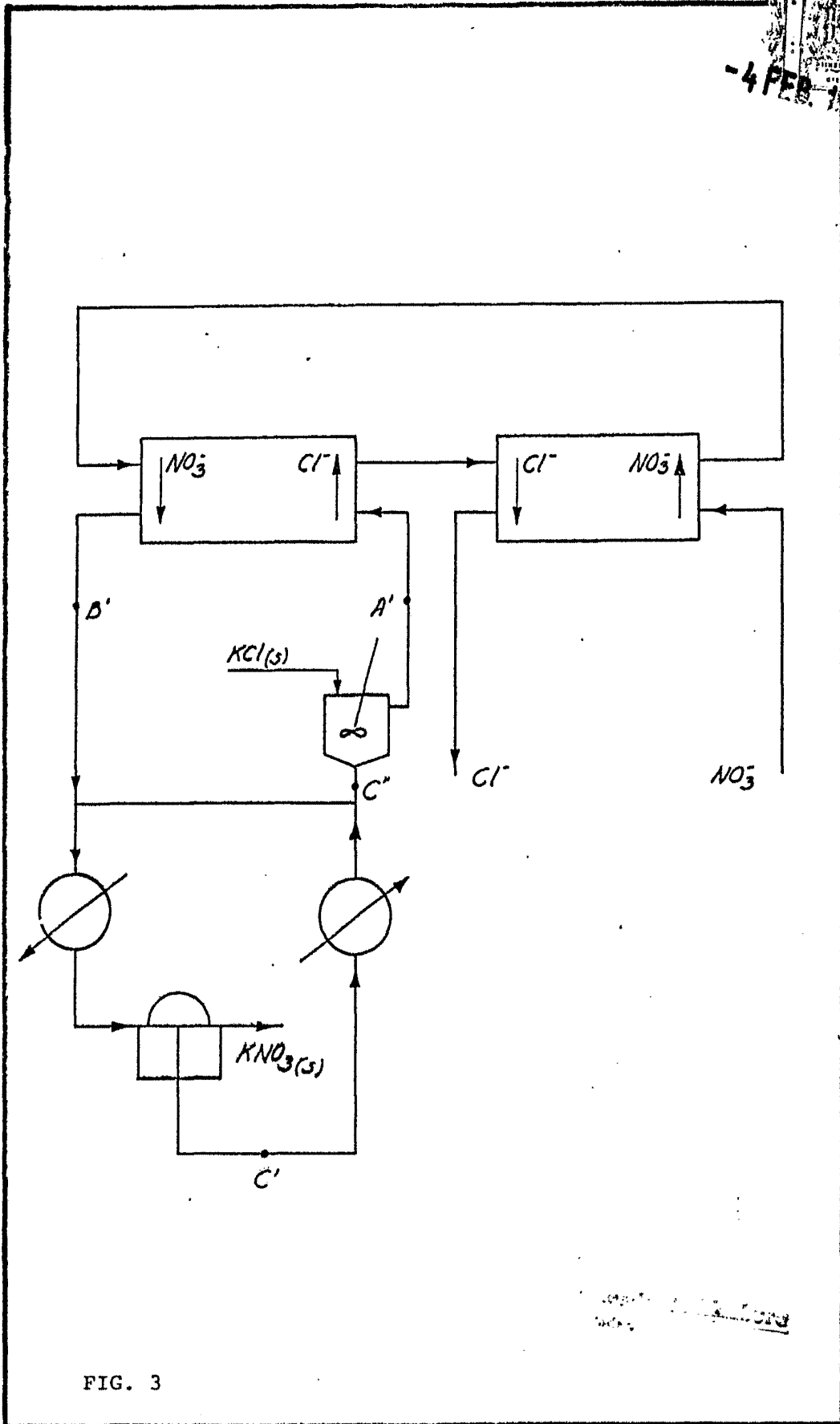


FIG. 3



-4 FEB. 1975

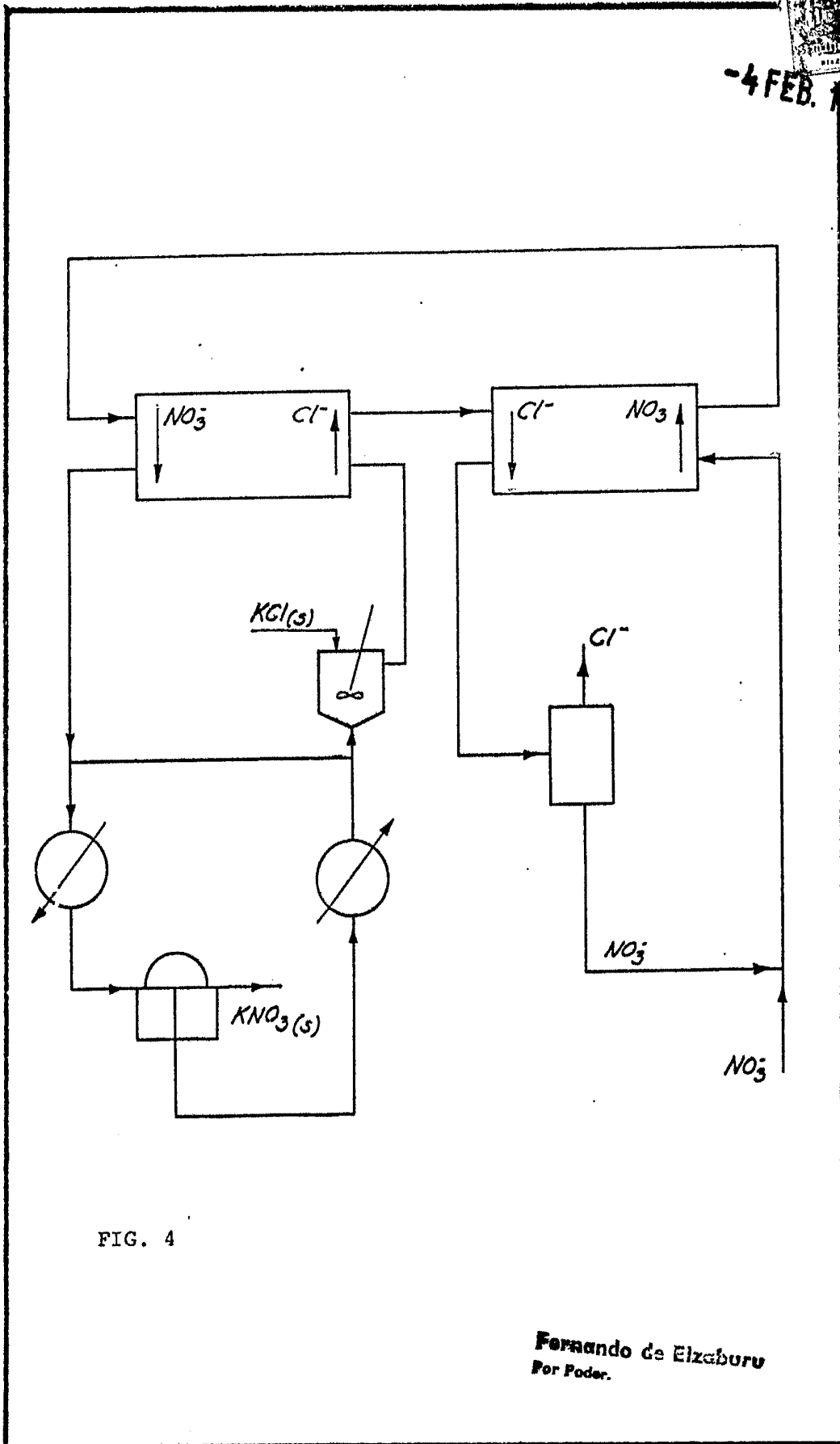


FIG. 4

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.