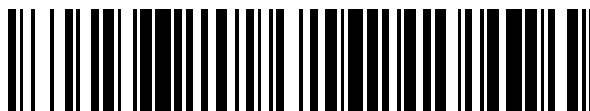


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 143**

51 Int. Cl.:

C01G 49/14 (2006.01)

F26B 21/06 (2006.01)

F26B 3/00 (2006.01)

C01D 5/18 (2006.01)

F26B 17/00 (2006.01)

F26B 21/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2014** **PCT/EP2014/001177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014** **WO14180547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2014** **E 14726514 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018** **EP 2994707**

54 Título: **Procedimiento para la producción de sales con un contenido reducido de agua de cristalización**

30 Prioridad:

07.05.2013 AT 3792013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.04.2018

73 Titular/es:

**ANDRITZ TECHNOLOGY AND ASSET
MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Statteggerstrasse 18
8045 Graz, AT**

72 Inventor/es:

KRÖHL, PAUL BERNHARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 665 143 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de sales con un contenido reducido de agua de cristalización

El invento se refiere a un procedimiento para la desecación de sales que contienen agua de cristalización en aparatos convectivos.

- 5 Muchas sales forman escalones de hidratos al realizar la cristalización. El agua de cristalización intercalada es con frecuencia indeseada, puesto que ella aumenta los costes de transporte, disminuye la concentración y en algunos casos conduce a unos productos que no son estables en almacenamiento. El nivel del escalón de hidrato, es decir el número de las moléculas de agua intercaladas, se puede regular en algunos casos ventajosamente mediante las condiciones de cristalización, pero en muchos casos es inevitable no obstante una deshidratación térmica. Cuantas más moléculas de agua se incluyan por molécula de sal, con tanta más facilidad se desprenderán también de nuevo las últimas moléculas de agua integradas, es decir que tanto la necesaria energía para superar la energía de fijación como también la necesaria temperatura para efectuar la separación aumentan con un número creciente de las moléculas de agua ya separadas por cada molécula de sal. Los productos que tienen un alto contenido de sal, tales como p.ej. la sal de Glauber (sulfato de magnesio *10 agua), desprenden agua de cristalización ya a una temperatura ambiente algo elevada y se funden (pasan a formar una solución). Este comportamiento es causal para las diferentes calidades de productos, que se presentan después de una eventual desecación térmica.

- 20 En la práctica técnica se obtienen, según sea el procedimiento de desecación y dependiendo de las condiciones escogidas de explotación y ejecución, unos productos sensibles a la abrasión, pulverulentos y de grano fino, o unos granulados estables y que producen poco polvo o respectivamente escalones intermedios o escalones de transición de las dos calidades. La desecación se efectúa típicamente en secadores cilíndricos rotatorios (secadores de tambor), secadores cilíndricos de corriente o secadores de capa turbulenta con o sin unos intercambiadores de calor incorporados. También pasa a emplearse una granulación por atomización en la capa turbulenta, pero a causa de la más alta evaporación del agua, ésta es menos rentable. En parte también se combinan entre sí los procedimientos de desecación.

- 25 Es común a todos los procedimientos el hecho de que la calidad de los productos es diversa y no determinable de antemano. Muchos procedimientos proporcionan un producto pulverulento, sensible a la abrasión, con una baja densidad aparente de 800-1.000 g/l, otro granulado sólido con 1.200 g/l y más (p.ej. el de granulación por atomización, el que usa un secador de capa turbulenta con intercambiadores de calor incorporados).

- 30 Tales procedimientos para la desecación de sales que contienen agua de cristalización se conocen p.ej. a partir del documento de patente británica GB 805159, que describe en general una desecación. El documento de patente alemana DE 1113666 describe una devolución del polvo y el GB 388553 describe una desecación mediante vacío.

Una meta del invento es por lo tanto la producción de sales con un contenido reducido de agua de cristalización que han de tener determinadas propiedades independientemente del procedimiento empleado, dependiendo las propiedades esencialmente de la densidad a granel.

- 35 El invento está por lo tanto caracterizado por que la desecación transcurre por encima de un contenido de humedad fijamente establecido, por ejemplo por encima de una humedad absoluta de 10%, del gas de desecación, siendo ajustado el contenido de humedad del gas de desecación por encima del valor de humedad fijamente establecido mediante una completa devolución del mismo, siendo retirada el agua evaporada desde el circuito mediante condensación y siendo ajustado el contenido de humedad del gas de desecación con ayuda de la temperatura del condensador. El gas, que rodea a las partículas de la sal durante la desecación, tiene por consiguiente una determinada humedad. De esta manera se influye sobre la velocidad de desecación. En el caso de altas velocidades se evapora el agua primeramente de manera espontánea junto a la superficie, como consecuencia de la temperatura entonces creciente, se pone en libertad en el interior de una partícula más cantidad de agua de cristalización, se evapora y se conduce a través de los poros y capilares hasta la superficie. A causa de los altos caudales máscicos se ensanchan los capilares y poros y resulta una partícula porosa con baja densidad y estructura debilitada. En el caso de unas bajas velocidades de desecación el agua de cristalización separada permanece durante más largo tiempo en el estado líquido, la solución de sal parcialmente resultante puede cerrar parcialmente de nuevo o respectivamente empujarse los poros, grietas y capilares. Resulta una partícula sólida de alta densidad. En particular unas sales con altos contenidos de agua de cristalización, p.ej. decahidratos tales como la sal de Glauber (sulfato de sodio), desprenden agua de cristalización ya a bajas temperaturas (manifiestamente por debajo de 100°). A causa de las bajas temperaturas se llega a una evaporación que no es suficiente y la sal se funde o respectivamente se compacta.

- 55 Un favorable perfeccionamiento del invento está caracterizado por que un polvo y/o un producto secado se reúnen conjuntamente con la sal húmeda que contiene agua de cristalización antes de la desecación y eventualmente se mezclan. El agua de cristalización libre en exceso puede ser combinada en tal caso mediante recombinación y se obtiene una mezcla no crítica, que puede ser secada más aún. Esta retromezcladura se efectúa típicamente en un mezclador conectado delante del secador, pero también se puede llevar a cabo en el secador mediante una correspondiente configuración de la geometría del secador.

Un ventajoso perfeccionamiento del invento está caracterizado por que en lugar de un polvo y/o de un grano de tamaño excesivo molido adicionalmente para formar un polvo se reúne conjuntamente con la sal húmeda que contiene agua de cristalización ("espolvoreo").

- 5 Un favorable perfeccionamiento del invento está caracterizado por que el contenido de humedad se ajusta solamente en una zona geométrica parcial del secador, p.ej. en la zona de alimentación.

Al realizar la desecación del sulfato de hierro heptahidrato (sal en bruto) para dar el monohidrato según el procedimiento conforme al invento se ha comprobado que es ventajoso ajustar a más de 15% la humedad absoluta del gas de desecación al abandonar el secador, con el fin de generar un producto con una densidad a granel situada por encima de 1.100 g/l.

- 10 Según la enseñanza del procedimiento propuesto hay varias posibilidades de ajustar las ventajosas condiciones. En el caso de los aparatos de desecación que pasan a usarse, el gas conduce hacia fuera al agua evaporada, la aportación de energía puede llevarse a cabo asimismo mediante el gas y/o mediante unas superficies de contacto.

- 15 En el caso de aparatos puramente convectivos la humedad del gas de salida es por regla general demasiado baja, por lo tanto la temperatura y el caudal cuantitativo del gas caliente han de escogerse con ayuda del balance de energía de tal manera que el agua evaporada de esta manera aumente la humedad del gas de salida en el deseado intervalo. Esto se consigue no forzosamente en los casos de todos los tipos de sales y secadores. Hay restricciones al aumentar la temperatura (deterioro de los productos, estabilidad del material, fuentes de energía disponibles,...), un aumento del caudal volumétrico aporta al aparato ciertamente más energía, pero no modifica el estado del gas de salida en el sentido deseado.

- 20 Los aparatos convectivos con calentamiento indirecto pueden ajustar la velocidad de evaporación del agua independientemente del caudal volumétrico, por un lado a través de la temperatura de las superficies de calentamiento y por otro lado a través del tamaño de las mismas. Esto significa, por ejemplo para un secador de capa turbulenta con intercambiadores de calor incorporados, aumentar la superficie de transferencia mediante aumento de la densidad de empaquetamiento (m^2 de área de superficie de intercambio de calor/ m^3 de volumen de la capa) o, en el caso de una densidad de empaquetamiento inalterada, aumentar la profundidad de la capa, cuando ya se ha agotado la subida de la temperatura. De esta manera, en el caso de una circulación de entrada inalterada, se aumenta la evaporación del agua y se aumenta tal como se desea la humedad del gas de salida.

- 25 Además de ello existe la posibilidad del ajuste arbitrario del estado del gas de salida mediante una devolución parcial o completa del gas de salida. En el caso de la devolución parcial, una parte del gas de salida húmedo se evacúa, el resto se devuelve. La relación de las corrientes gaseosas determina la humedad del gas de salida y la totalidad de la evaporación de agua se evacúa con la corriente parcial.

- 30 En el caso de la completa devolución a un circuito cerrado de gas el agua evaporada se condensa en un condensado y se retira desde el circuito. La temperatura del condensador determina la humedad del gas de salida.

- 35 Ejemplo de realización 1: En un secador de capa turbulenta con intercambiadores de calor incorporados en la capa el heptahidrato de sulfato de hierro húmedo en la superficie se secó para dar el monohidrato. 420 kg/h de heptahidrato húmedo y 260 kg/h de material de retorno seco (el producto de monohidrato y el polvo procedente de la desecación) se aportaron al secador a través de un mezclador. El aire de desecación (1.300 kg/h) tenía una temperatura de 185°C, el intercambiador de calor una de 195° y la capa de producto una de 117°C. Juntamente con la carga inicial de 10 g/kg de aire seco se estableció mediante el agua evaporada una carga de aire de salida de 146 g/kg de aire seco correspondiendo a una humedad absoluta de 12,7% y a un punto de descongelación de aprox. 63°C. El resultado de esta desecación en el caso de una baja humedad era un granulado de monohidrato ligero y pulverulento con una densidad a granel de 710 g/l, un diámetro medio de grano de 250 μm y una descarga de polvo con el aire de salida de 66% durante la desecación.

- 45 Ejemplo de realización 2: En el mismo secador se secó la misma cantidad de una mezcla del heptahidrato y de un material de retorno que se componía del monohidrato y del polvo procedente de la desecación con casi la misma temperatura (aire 178°, intercambiador de calor 195°, capa de producto 120°). La diferencia principal con el Ejemplo 1 consistía en que el aire se condujo de retorno completamente y el agua evaporada se separó por condensación en un dispositivo lavador. A causa del producto que se modificaba, el transporte de aire en circuito se tuvo que aumentar a 1.730 kg/h. El dispositivo lavador tenía una temperatura de 65°, lo que condujo a una carga total de 205 g de agua/kg de aire seco del aire aportado de nuevo al secador. Juntamente con el agua evaporada el aire de salida tenía detrás del secador entonces una carga de 329 g/kg, lo cual corresponde a una humedad absoluta de 24,8% y a un punto de descongelación de aprox. 73°. Mediante esta atmósfera húmeda durante la desecación se produjo un monohidrato estable y denso con una densidad a granel de 1.195 g/l, un diámetro medio de granos de 450 μm y una descarga de polvo con el aire de salida de solamente 15%.

- 55 En las siguientes figuras se describen unas variantes del procedimiento en el ejemplo de un secador de capa turbulenta. Ellas son válidas sin embargo convenientemente también para los otros tipos constructivos de secadores más arriba expuestos.

La Fig. 1 muestra un sistema conforme al invento con una corriente de gas de retorno,

la Fig. 2 muestra un sistema conforme al invento con una devolución parcial del gas y

la Fig. 3 muestra un sistema conforme al invento con un completo cierre del circuito de gas.

- 5 El ventilador 10 para aire de entrada (véase la Fig.1) comprime aire del entorno mediante una batería de calentamiento 11 hacia el aparato de desecación (en el presente caso un secador de capa turbulenta) 12, en el que la sal es calentada opcionalmente también mediante los intercambiadores de calor 13 y desprende el agua de cristalización. El gas de desecación húmedo abandona el secador, es liberado del polvo en un filtro o ciclón 14 y llega al aire libre 19, después de una opcional purificación adicional del gas, a través del ventilador 18 para aire de salida. La sal 20 húmeda superficialmente, que contiene agua de cristalización, se espolvorea en el mezclador 21 con el polvo separado procedente del ciclón o filtro 14 y opcionalmente con un producto devuelto y se aporta al secador 12. Después de la desecación, ella abandona el secador 12 y en un opcional tamiz 22 el grano de tamaño excesivo se separa, se muele en 23 y se aporta al mezclador 21. La fracción buena llega a un silo de rebose 24, desde el que se retira opcionalmente un material de retorno para el mezclador 21 mediante un tornillo sinfín dosificador 25 y el producto final 26 llega al tratamiento ulterior.
- 10 15 En la Fig. 2 se representa la variante del proceso de desecación con devolución parcial del gas para el ajuste de una humedad definida del gas, es decir de un contenido fijamente establecido de humedad en el secador. El tratamiento del producto es igual a como se describe en la Fig. 1 y por el bien de la claridad no se representa. El ventilador 10 comprime al gas en el circuito mediante una batería de calentamiento 11, un secador 12 y un separador de polvo 14. Con ayuda del órgano de estrangulación 16 se añade dosificadamente una corriente parcial de aire fresco, que se purifica a través del opcional filtro 15. De esta manera se ajusta el contenido de humedad del gas en el secador 12. La cantidad correspondiente de gas de salida húmedo se retira a través del órgano de estrangulación 17 hacia el lado de presión del ventilador. Esta corriente de gas de salida 19 contiene también la cantidad de agua evaporada del producto. Cuanto más pequeña es la corriente parcial de aire fresco, tanto más alta es la humedad del gas.
- 20 25 En el caso de un completo cierre del circuito (véase la Fig. 3) el agua evaporada se debe de eliminar selectivamente desde el gas en circuito. Esto se realiza convenientemente mediante condensación en un condensador superficial o un condensador de lavado 30. El agua de lavado se bombea por 31 en el circuito y el calor de condensación se sustrae a través del refrigerador 32. La cantidad condensada de agua, que asimismo corresponde a la cantidad de agua evaporada desde el producto, se sustrae del proceso de manera regulada en el nivel 33. Con ayuda del refrigerador 32 la temperatura del agua de lavado se puede ajustar de tal manera que a través de la presión parcial de vapor de agua resulta la necesaria humedad inicial del gas en circuito. La humedad inicial se calcula a partir de la deseada humedad del gas de salida restando la porción producida mediante la evaporación del agua desde el producto. El gas en circuito es movido desde el ventilador 10 pasando por la batería de calentamiento 11, el secador 12, el separador de polvo 14 y el condensador de lavado en el circuito 30. El camino del producto corresponde aquí al de la Fig. 1 y de nuevo no se representa por el bien de la claridad.
- 30 35 Los sistemas representados se dan solamente a modo de ejemplo y se representan en el ejemplo de un secador de capa turbulenta (con o sin intercambiadores de calor incorporados). Se pueden emplear sin embargo también unos secadores cilíndricos rotatorios (secadores de tambor), unos secadores cilíndricos de corriente o unos granuladores por atomización en capa turbulenta.

Reivindicaciones

- 5 1. Un procedimiento para la desecación de sales que contienen agua de cristalización en aparatos convectivos **caracterizado por que** la desecación transcurre por encima de un contenido de humedad fijamente establecido, por ejemplo por encima de una humedad absoluta de 10%, del gas de desecación, ajustándose el contenido de humedad del gas de desecación por encima del valor de humedad fijamente establecido mediante una completa devolución del mismo, siendo retirada el agua evaporada desde el circuito mediante condensación y siendo ajustado el contenido de humedad del gas de desecación con ayuda de la temperatura del condensador.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polvo y/o el producto seco se conducen conjuntamente con la sal húmeda que contiene agua de cristalización antes de la desecación y eventualmente se mezcla.
3. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el grano molido de tamaño excesivo se conduce conjuntamente con la sal húmeda que contiene agua de cristalización antes de la desecación y eventualmente se mezcla.
- 15 4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, para la desecación de sulfato de hierro heptahidrato para dar el monohidrato, **caracterizado por que** el producto tiene una densidad a granel por encima de 1.100 g/l y la humedad absoluta del gas de desecación al abandonar el secador es de más que 15%.

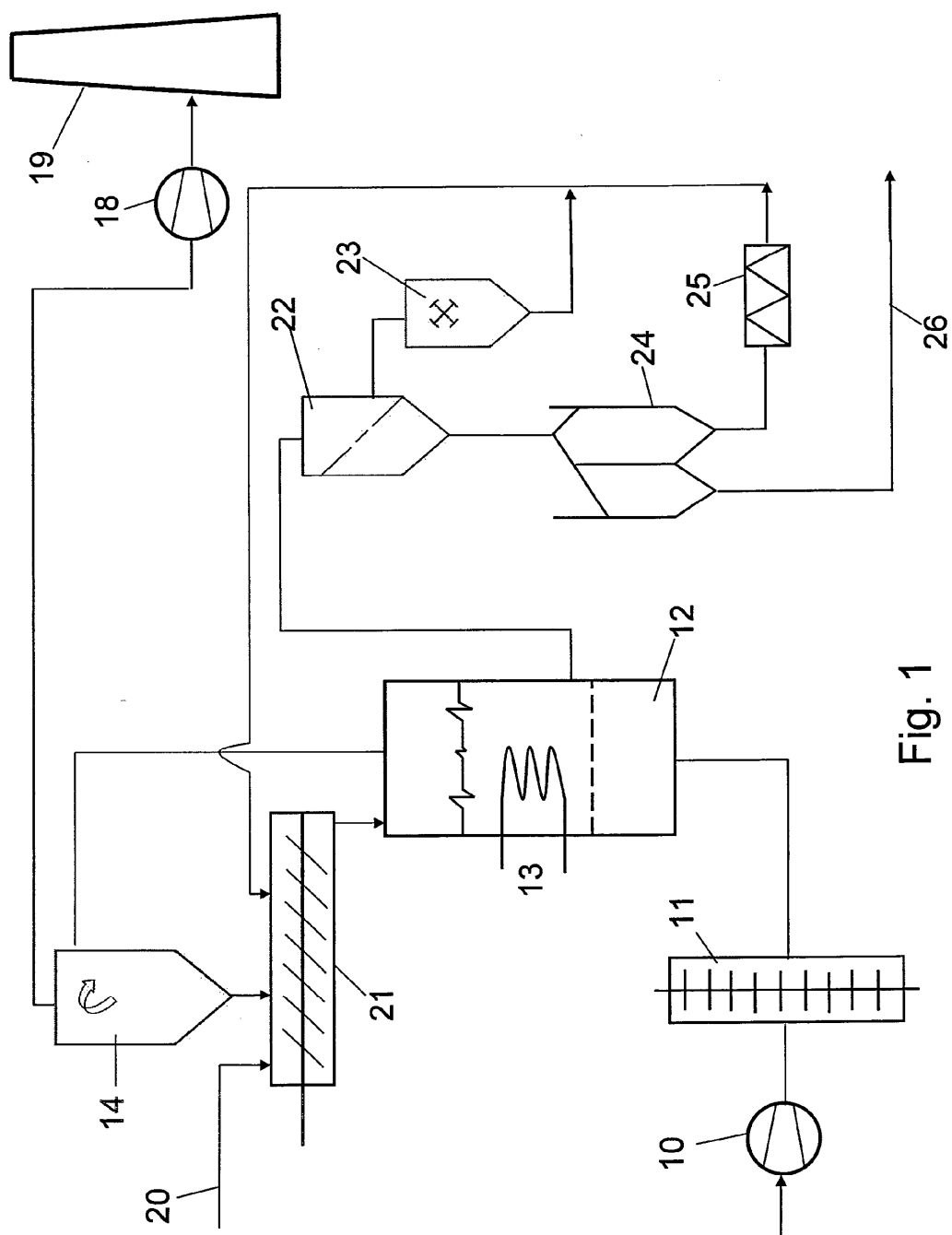


Fig. 1

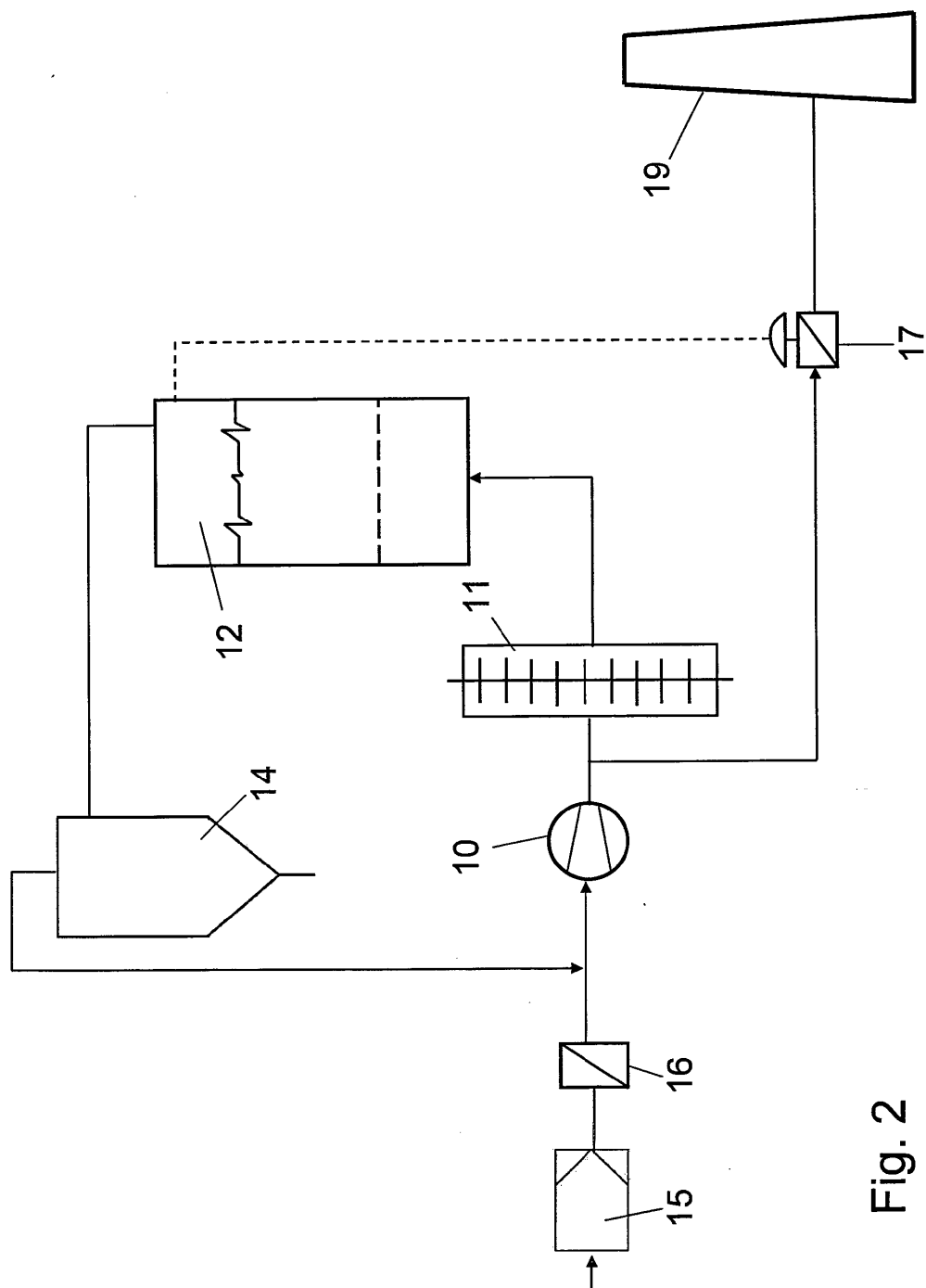


Fig. 2

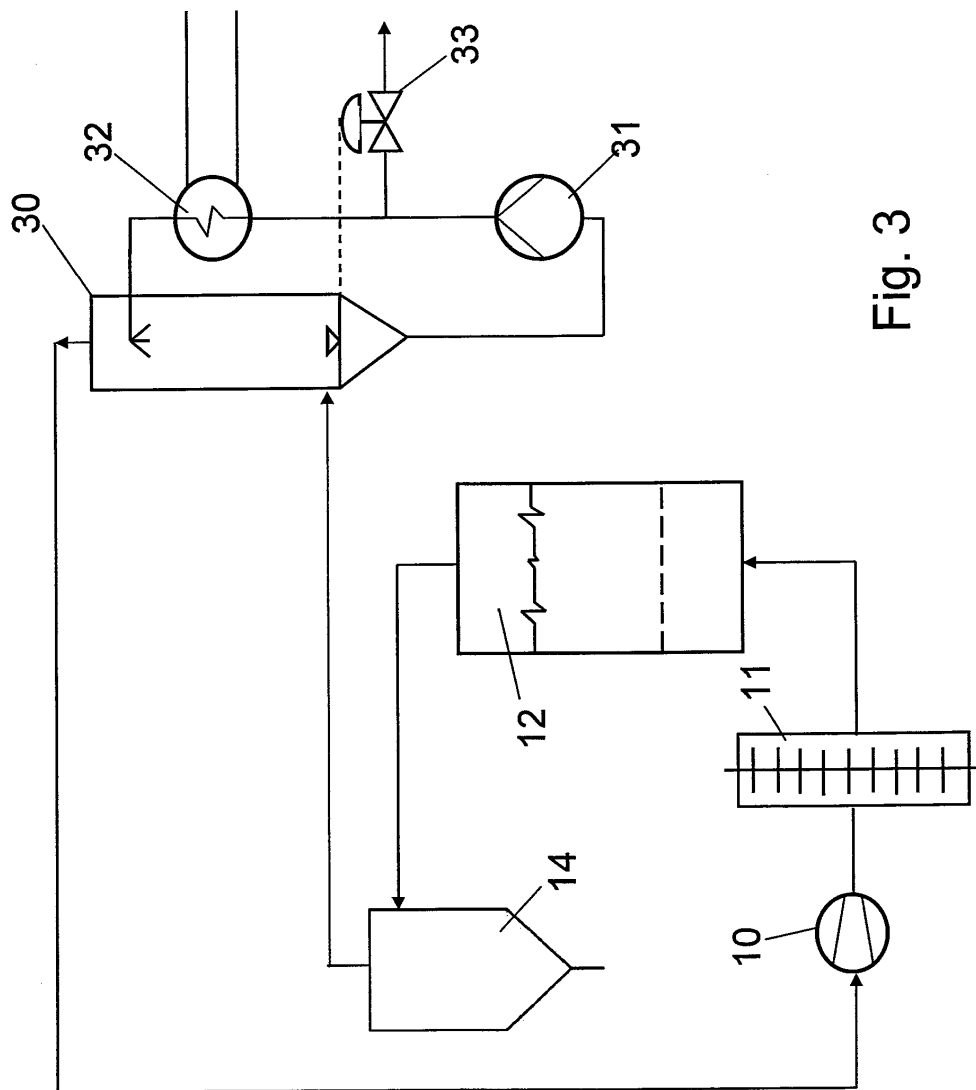


Fig. 3