

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 383**

51 Int. Cl.:

C01G 49/14 (2006.01)

C01B 17/96 (2006.01)

B01J 2/30 (2006.01)

C01G 21/20 (2006.01)

C01G 45/10 (2006.01)

C01G 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009 E 09805782 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2379451**

54 Título: **Procedimiento de estabilización de sulfatos**

30 Prioridad:

12.01.2009 FR 0900104

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

27.10.2015

73 Titular/es:

**DARRE, HENRY JACQUES (100.0%)
26 boulevard de Montpellier
02220 Braine, FR**

72 Inventor/es:

DARRE, HENRY JACQUES

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

ES 2 549 383 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 de estabilización de sulfatos

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de estabilización de sulfatos, especialmente de sulfato ferroso.
- 10 **[0002]** El sulfato ferroso, subproducto de las industrias metalúrgica y química está en forma heptahidratada ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), y se utiliza especialmente como oligoelemento en la alimentación animal, en la industria cementera como reductor de cromo VI, como antiespumante, como colorante, y en microfertilización en caso de carencia de hierro (clorosis).
- 15 **[0003]** El sulfato de hierro heptahidratado tiene como problema principal ser termosensible. Su contenido en almacenamiento es muy aleatorio y varía en función de las condiciones climáticas y las variaciones de temperatura. Así, si un volumen importante de sulfato de hierro heptahidratado se almacena en un silo cerrado y hace calor, el agua del cristal se evapora parcialmente y a la vez provoca la fusión de otros cristales (el producto es soluble en un 98 %). Cuando la temperatura baja, el producto cristaliza nuevamente y puede formar bloques de tamaño variable, lo que impide completamente el deslizamiento del producto.
- 20 **[0004]** Cuando se destina a usos simples (irrigación, tratamiento de aguas, etc.), puede aplicarse en estado bruto. Sin embargo, en otras aplicaciones, por ejemplo, como producto de tratamiento agrícola (antiespumante, anticlorosis), su estado sucio, húmedo y adherente le convierte en inadecuado para el uso. En ese caso debe tratarse por medios físicos (secados, aditivo absorbentes...) y químicos (aditivos neutralizantes) para que se convierta en una sustancia que se deslice más fácilmente.
- 25 **[0005]** Por lo general, aparece en un estado físico microcristalino (granulometría media entre 300 y 600 μm), pero este estado pulverulento, a veces polvoriento, sigue siendo poco adecuado para determinadas aplicaciones, especialmente en el caso de una distribución manual localizada (jardín, horticultura) o mecánica (extensor). También es necesario obtener gránulos de tamaño grande (> 500 μm), más fáciles de usar.
- 30 **[0006]** Se han utilizado varios métodos para granular el sulfato ferroso. Así, la patente FR 2778651 describe un proceso de transformación de sulfato de hierro heptahidratado en sulfato de hierro monohidratado que comprende una etapa de deshidratación mediante circulación de aire caliente de una mezcla que contiene sulfato de hierro heptahidratado y material fino de sulfato de hierro monohidratado. En este procedimiento, el sulfato de hierro siempre está en fase sólida, ya que el aire caliente se utiliza simplemente para evaporar el agua. El sulfato de hierro monohidratado así obtenido se utiliza en nutrición animal. Sin embargo, este procedimiento no es totalmente satisfactorio, ya que la granulometría sigue siendo fina y el producto tiene, a pesar de todo, tendencia a recuperar masa y el procedimiento aplicado es caro.
- 35 **[0007]** Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de estabilización de sulfato hidratado, especialmente sulfato de hierro heptahidratado, que sea fácil de aplicar, barato, y que permita obtener un producto estable.
- 40 **[0008]** Este objeto se consigue al menos mediante un procedimiento de estabilización de un sulfato hidratado que comprende las etapas siguientes:
- 45
- a) calentamiento hasta fusión de un sulfato hidratado, después, adición de un compuesto anhídrido ácido o neutro que tenga fuerte capacidad absorbente, representando dicho compuesto anhídrido de 1 a 50 % en peso de la mezcla, preferentemente de 8 a 40 %, o
 - 50 a') calentamiento de una mezcla que comprende un sulfato hidratado y un compuesto anhídrido ácido o neutro que tenga fuerte capacidad absorbente, representando dicho compuesto anhídrido de 1 a 50 % en peso de la mezcla, preferentemente de 8 a 40 %,
 - b) evaporación de 5 a 20 % en peso del agua del líquido obtenida en la etapa a) o en la etapa a'),
 - 55 c) solidificación del producto obtenido en la etapa b) y
 - d) recuperación del producto así solidificado.
- [0009]** En el sentido de la presente invención, se entiende por sulfato hidratado un sulfato que contiene una cantidad de agua suficiente para que dicho sulfato se funda en su agua de constitución.
- 60 **[0010]** En el sentido de la presente invención, se entiende por compuesto anhídrido ácido neutro que tenga fuerte capacidad absorbente, un compuesto susceptible de absorber el agua extraída del sulfato hidratado en cuya presencia se pone.
- 65 **[0011]** En el contexto de la invención, el calentamiento del sulfato o de la mezcla de sulfato y producto anhídrido se puede llevar a cabo mediante cualquier medio de calentamiento conocido del experto en la materia, especialmente en un mezclador orbital con doble camisa o en un amasador horizontal con doble camisa, donde la propia

temperatura de fusión de los sulfatos es conocida por el experto en la materia. En el caso del sulfato de hierro heptahidratado, se calienta a una temperatura comprendida entre 70 y 90 °C.

5 **[0012]** La evaporación se puede realizar por secado, cuya duración depende de la temperatura de secado utilizada. El calentamiento y la evaporación se pueden llevar a cabo simultáneamente.

10 **[0013]** De acuerdo con una realización ventajosa de la invención, el sulfato hidratado se puede seleccionar entre los sulfatos de metales alcalinos (por ejemplo, sulfatos de litio, sodio, potasio), sulfatos de metales alcalinotérreos (magnesio, calcio), sulfatos de metales de transición, (por ejemplo, sulfatos de cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre), sulfatos de metales pobres (por ejemplo, sulfatos de aluminio), sulfatos de lantánidos y sulfatos de actínidos. El sulfato es más especialmente un sulfato metálico hidratado seleccionado del grupo que comprende sulfato de hierro heptahidratado, sulfato de potasio, sulfato de aluminio octahidratado, sulfato de magnesio heptahidratado, sulfato de cobre pentahidratado, sulfato de manganeso tetrahidratado, sulfato de bario, sulfato de estroncio, sulfato de plomo y sulfato de amonio.

15 **[0014]** De acuerdo con la invención, el compuesto anhidro ácido o neutro que tiene una fuerte capacidad absorbente se selecciona entre compuestos que contienen hierro y los que no lo contienen. Como compuesto anhidro neutro que no contiene hierro se puede citar, a modo de ejemplo, sílice atomizada y como compuesto anhidro ácido que contiene hierro, se puede citar a modo de ejemplo sulfatos de hierro monohidratados térmicos obtenidos por deshidratación del sulfato de hierro heptahidratado que contiene un 30 % de hierro o sustancias químicas que contienen un 14 % de hierro.

20 **[0015]** La solidificación de la mezcla se puede hacer por cualquier técnica conocida del experto en la materia, bien por enfriamiento en una cinta transportadora, bien por enfriamiento en moldes paralelepípedicos. De este modo, se obtienen placas o lingotes.

30 **[0016]** En una realización particular de la invención, el procedimiento comprende además, después de la etapa de recuperación, una etapa de conformación del producto solidificado, especialmente por molienda o trituración, en su caso tamizado posterior. Esta etapa de conformación permite obtener gránulos cuyo tamaño está comprendido entre 150 µm y 2 mm o entre 1 y 10 mm. Las técnicas utilizadas en esta etapa también son conocidas del experto en la técnica y dependen de la utilización prevista del sulfato estabilizado de esta forma.

35 **[0017]** En una realización particular de la invención, el procedimiento de estabilización se refiere a un sulfato de hierro heptahidratado y comprende las etapas siguientes:

- 40 a) calentamiento hasta fusión de sulfato de hierro heptahidratado, después, adición de sulfato de hierro monohidratado ácido, representando dicho sulfato de hierro monohidratado de 10 a 30 % en peso de la mezcla, preferentemente 20 %, o
- 45 a') calentamiento de una mezcla de sulfato de hierro heptahidratado y sulfato de hierro monohidratado ácido hasta la fusión, representando dicho sulfato de hierro monohidratado de 10 a 30 % en peso de la mezcla, preferentemente de un 20 %,
- b) evaporación de 5 a 20 % en peso del agua del líquido obtenida en la etapa a) o en la etapa a'),
- c) solidificación del producto obtenido en la etapa b) y
- 50 d) recuperación del sólido así solidificado y
- 55 e) molienda y granulación del producto solidificado.

[0018] En una realización ventajosa de la invención, la etapa d) se lleva a cabo vertiendo el líquido en una cinta transportadora en una capa, por ejemplo de 7 a 8 mm de espesor.

50 **[0019]** Con el procedimiento de acuerdo con la invención, que junta la etapa de calefacción y evaporación controlada, es posible obtener un sulfato estable cuyo contenido en metal inicial queda conservado. Así, en el caso del sulfato de hierro heptahidratado, se conserva el contenido en hierro inicial del 19 %.

55 **[0020]** Los gránulos estables, especialmente los gránulos de sulfato de hierro que se pueden preparar según el procedimiento de acuerdo con la invención cuyo diámetro promedio varía entre 150 y 2000 µm, ventajosamente entre 500 y 2000 µm, o entre 1 y 10 mm, ventajosamente entre 1 y 6 mm según el uso previsto tienen una cantidad de aire mayor entre los cristales debido a su tamaño y su duración, que les transmite una estabilidad mejorada.

60 **[0021]** En una realización particular de la invención, los gránulos, que son gránulos de sulfato de hierro, contienen entre 10 y 30 % en peso de sulfato de hierro monohidratado, ventajosamente contienen un 80 % en peso de sulfato de hierro heptahidratado y un 20 % en peso de sulfato de hierro monohidratado.

[0022] El procedimiento de acuerdo con la invención se ilustra mediante el ejemplo y las figuras 1 a 5 siguientes.

65 La figura 1 representa sulfato de hierro heptahidratado que se presenta en forma de nieve.
La figura 2 representa la mezcla de sulfato de hierro heptahidratado, sulfato de hierro monohidratado en estado

ES 2 549 383 T3

fundido después del calentamiento y la evaporación de agua (fin de las etapas a y b, o, a' y b).

La figura 3 representa la mezcla enfriada (fin de la etapa c).

La figura 4 representa una plaqueta solidificada de 6 a 8 mm de espesor obtenida por enfriamiento en una cinta.

La figura 5 representa el producto final triturado mediante molienda.

5

EJEMPLO: Realización de gránulos de sulfato ferroso y de sulfato de hierro monohidratado

10 **[0023]** 80 g de sulfato ferroso heptahidratado bruto en forma de nieve (figura 1) se mezclan con 20 g de sulfato de hierro monohidratado. La mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 70 y 90 ° C, de forma que se consiga su fusión y se mantiene a esta temperatura durante un tiempo suficiente para que se puede evaporar aproximadamente un 10 % en peso de agua. Se obtiene un líquido (figura 2).

15 **[0024]** Tras enfriamiento en una cinta se obtiene la sal resultante en forma de una placa (figura 4) que se somete a molienda seguido de tamizado de manera que se conforman gránulos que tienen un diámetro comprendido entre 1 y 6 mm (figura 5).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de estabilización de un sulfato hidratado que comprende las etapas siguientes:
- 5 a) calentamiento hasta fusión de un sulfato hidratado, después, adición de un compuesto anhídrico ácido o neutro que tenga fuerte capacidad absorbente, representando dicho compuesto anhídrico de 1 a 50 % en peso de la mezcla, preferentemente de 8 a 40 %, o
- 10 a') calentamiento de una mezcla que comprende un sulfato hidratado y un compuesto anhídrico ácido o neutro que tenga fuerte capacidad absorbente, representando dicho compuesto anhídrico de 1 a 50 % en peso de la mezcla, preferentemente de 8 a 40 %, b) evaporación de 5 a 20 % en peso del agua del líquido obtenida en la etapa a) o en la etapa a'), c) solidificación del producto obtenido en la etapa b) y d) recuperación del sólido solidificado.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el sulfato es un sulfato metálico hidratado seleccionado de entre el grupo que comprende sulfato de hierro heptahidratado, sulfato de potasio, sulfato de aluminio octahidratado, sulfato de magnesio heptahidratado, sulfato de cobre pentahidratado, sulfato de manganeso tetrahidratado, sulfato de bario, sulfato de estroncio, sulfato de plomo y sulfato de amonio.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el compuesto anhídrico ácido o neutro que tiene una fuerte capacidad absorbente se selecciona entre compuestos que contienen hierro y los compuestos que no lo contienen.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el compuesto anhídrico neutro que tiene una fuerte capacidad absorbente es sílice atomizada.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el compuesto anhídrico ácido que tiene una fuerte capacidad absorbente es un sulfato de hierro monohidratado.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento comprende además, tras la etapa de recuperación, una etapa de conformación del producto solidificado.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, de estabilización de sulfato de hierro heptahidratado que comprende las etapas siguientes:
- 40 a) calentamiento hasta fusión de sulfato de hierro heptahidratado, después, adición de sulfato de hierro monohidratado ácido, representando dicho sulfato de hierro monohidratado de 10 a 30 % en peso de la mezcla, ventajosamente un 20 %, o
- 40 a') calentamiento de una mezcla de sulfato de hierro heptahidratado y sulfato de hierro monohidratado ácido hasta la fusión, representando dicho sulfato de hierro monohidratado de 10 a 30 % en peso de la mezcla, ventajosamente un 20 %
- 45 b) evaporación de 5 a 20 % en peso del agua del líquido obtenida en la etapa a) o en la etapa a'), c) etapa de solidificación del producto obtenido en la etapa b) y
- 45 d) recuperación del sólido así solidificado y e) conformación del producto solidificado.
- 50 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la etapa d) se realiza vertiendo el líquido sobre una cinta en una capa de 7 a 8 mm de espesor y por que la conformación del producto final se obtiene por molienda/tamizado.

FIGURA 1

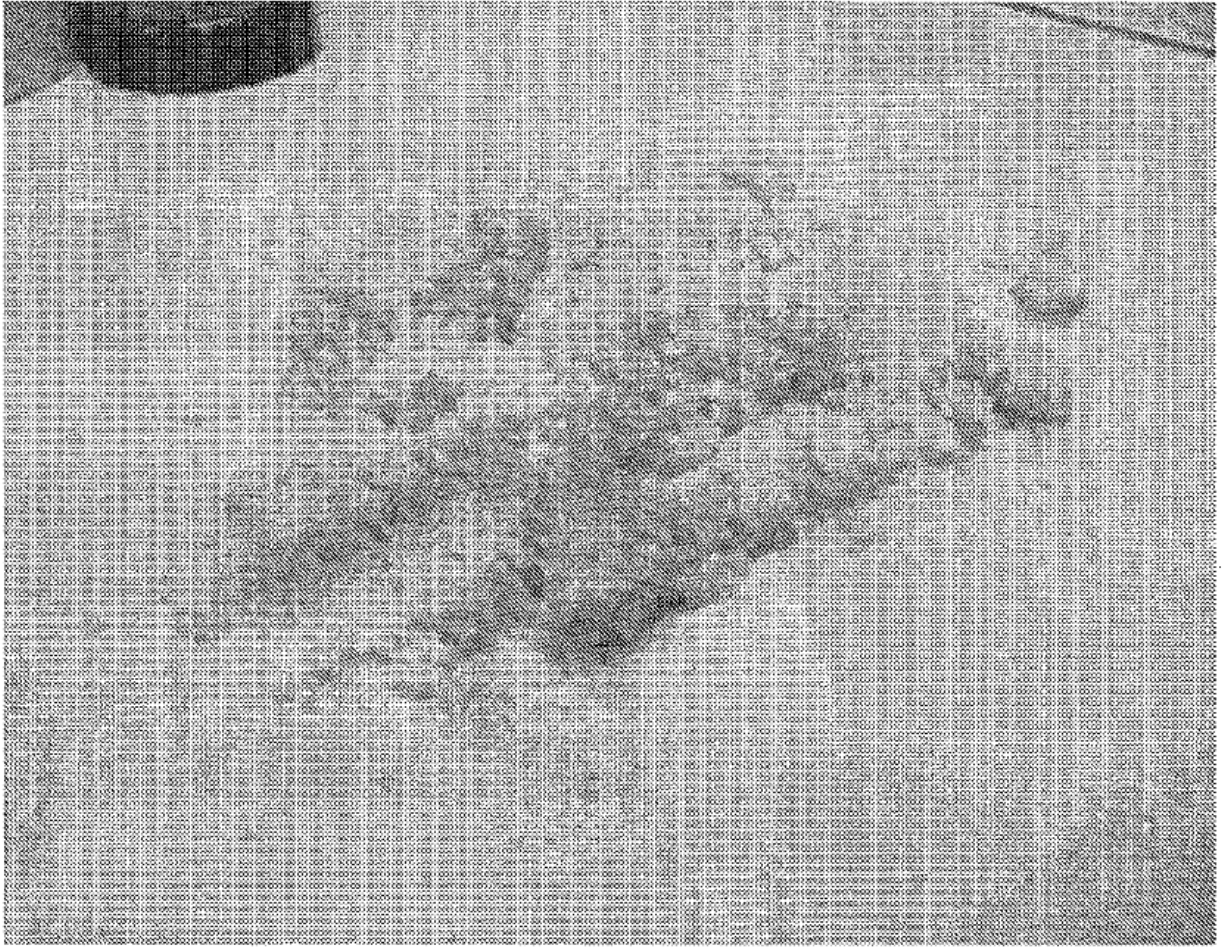


FIGURA 2

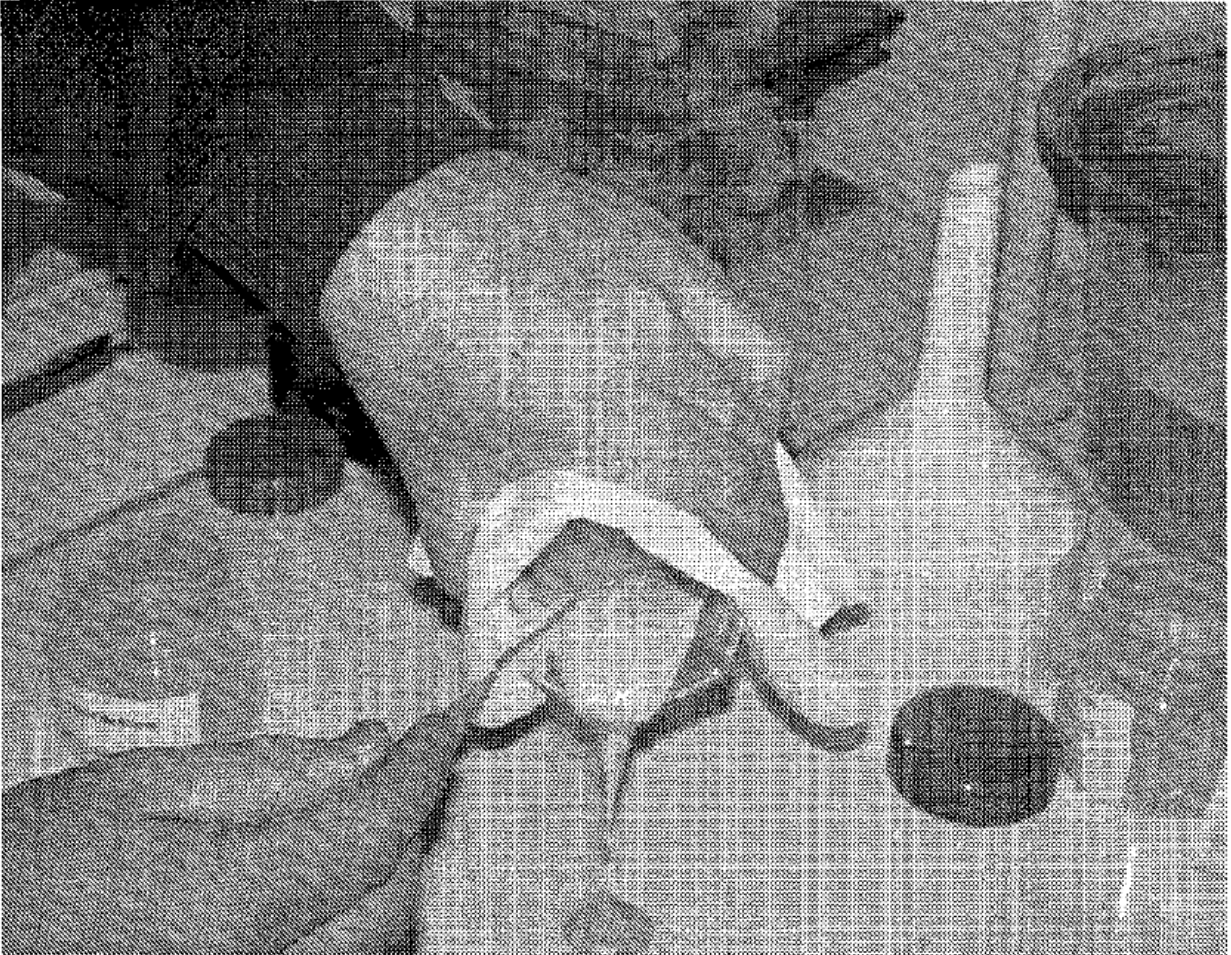


FIGURA 3

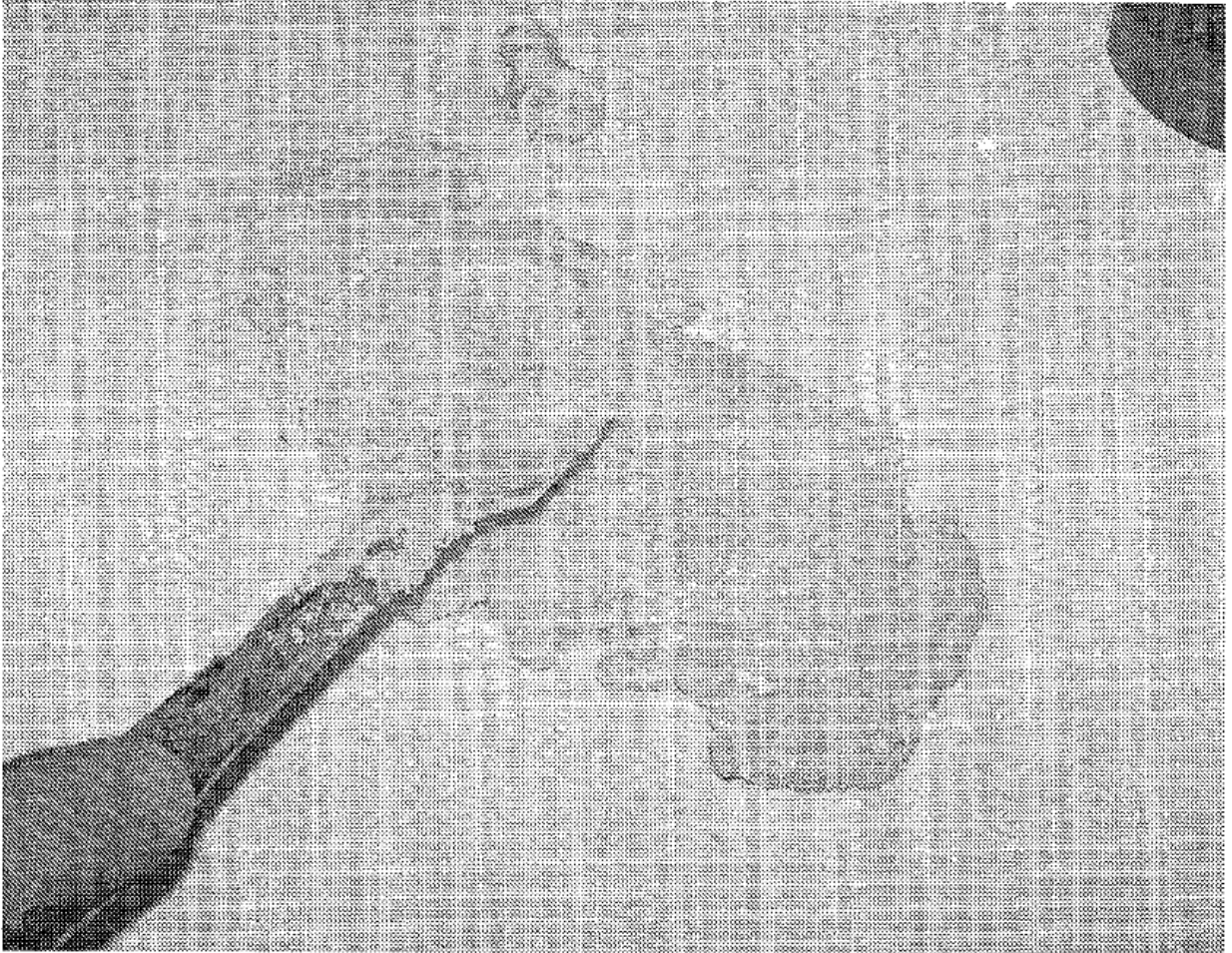


FIGURA 4

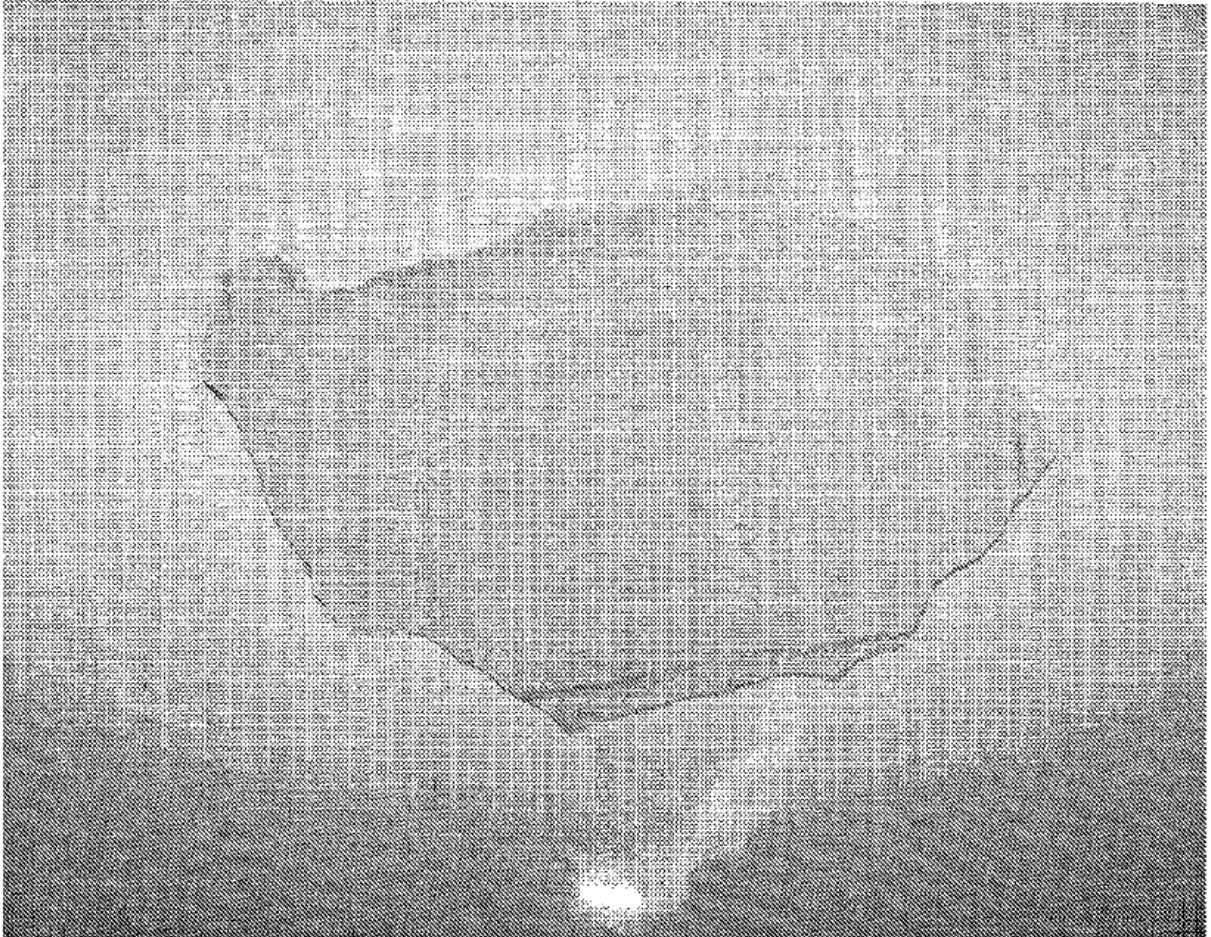


FIGURA 5

