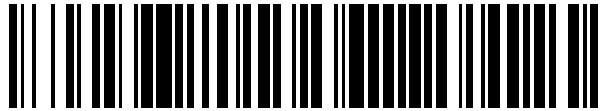


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 527**

51 Int. Cl.:

B01D 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2010 E 10708692 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2419187**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento continuo de una solución que contiene sal**

30 Prioridad:

15.04.2009 DE 102009017097

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

05.02.2016

73 Titular/es:

**AIR LIQUIDE GLOBAL E&C SOLUTIONS
GERMANY GMBH (100.0%)
Olof-Palme-Strasse 35
60439 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

GOLBACH, MARCO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 558 527 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 el tratamiento continuo de una solución que contiene sal

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento continuo de una solución que contiene sal.

Se conocen procedimientos de cristalización para la obtención continua de cristales de una solución. Por ejemplo, en la revista: *Chemie Technik*, 29, 2000, N°8, pág. 42-44 (J. Widua, entre otros) están descritos los procedimientos habituales, como la cristalización por circulación forzada, por turbulencia y de Oslo. En la mayor parte de los casos de aplicación estos procedimientos se limitan a seguir concentrando una solución líquida por evaporación, de forma que se llegue a la total cristalización del material disuelto. Pero estos procedimientos también son adecuados, en el caso de que la solución esté constituida por varias materias componentes líquidas para, en la misma etapa de trabajo, junto con la cristalización, separar por destilación los componentes de ebullición más baja.

Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 2005-194153 A. En este procedimiento en el interior de un autoclave se recicla por bombeo la solución de sal por medio de un mecanismo agitador instalado en un tubo central. Los vapores se extraen por la cabeza del autoclave. Los cristales formados caen al fondo del autoclave y de allí a un tubo de clasificación embrizado en el fondo, del que son apartados del proceso. En el punto más bajo del tubo de clasificación se introduce solución pobre en cristales para evitar por medio de una corriente dirigida hacia arriba la caída de pequeños cristales al tubo de clasificación. En la zona del borde del autoclave, con ayuda de unos montajes está instalada una zona vertical de reposo en cuyo extremo superior se deposita solución que está libre de cristales grandes, pero cargada con gérmenes cristalinos y pequeños cristales. Para influir sobre el discurrir de la cristalización en el autoclave y sobre la cantidad de gérmenes cristalinos, se retira solución del autoclave de la parte superior de la zona de reposo, se trata por calentamiento o por dilución para disolver los gérmenes cristalinos y se lleva de nuevo al autoclave.

Otro ejemplo de cristizador se describe en la solicitud de patente francesa FR 2 918 575. En este caso, la solución de sal se mantiene en movimiento en el recipiente de cristalización con ayuda de una circulación forzada colocada en el exterior. Para la circulación forzada se extrae la solución de la parte superior de la zona de reposo, también instalada en este ejemplo, se conduce a través de un intercambiador de calor, en el que se calienta y en el cual se disuelven gérmenes cristalinos y, a continuación, se lleva de nuevo al recipiente de cristalización. Como singularidad se propone en este documento instalar en el circuito forzado, en la dirección del flujo, antes del intercambiador de calor, un separador que deriva una corriente cargada con la mayor parte de los cristales que se encuentran en el circuito forzado, la conduce a través de un intercambiador de calor separado para disolver los cristales y la introduce de nuevo después del intercambiador de calor del conducto principal del circuito forzado.

Por estas medidas se pueden llevar a cabo los dos cometidos del circuito forzado, la aportación de calor para la evaporación del líquido de la solución de sal y la aportación de calor para la disolución de los gérmenes cristalinos, hasta un cierto grado separados uno del otro.

Sin embargo, estos procedimientos no aportan ninguna posibilidad de extraer del evaporador el componente líquido de ebullición más difícil por separado de los cristales, de modo que se pueda poner a disposición para un tratamiento posterior. Con los procedimientos actuales tampoco es posible ajustar los tiempos de permanencia de líquido y cristales independientemente uno de otros.

Básicamente, se puede influir sobre el tamaño de los cristales en la cristalización de una solución por la tasa de formación de gérmenes y por el tiempo de permanencia de los cristales en la solución sobresaturada. La cuantía de la tasa de formación de gérmenes se determina esencialmente por el grado de sobresaturación de la solución, por el tamaño de la superficie límite disponible para la transferencia de materia de la solución al cristal y por la cuantía del aporte mecánico de energía. Además, es conocido introducir desde fuera en la solución gérmenes cristalinos adicionales, los llamados cristales de inoculación o, cuando haya que disminuir el número de gérmenes, extraer del evaporador gérmenes cristalinos de forma controlada, destruir éstos por calentamiento o por dilución y reconducir después la solución al evaporador, tal como se propone en los documentos japonés, respectivamente francés, antes descritos.

La desventaja de este procedimiento es que para ello, por medio de estructuras internas, hay que crear en el evaporador zonas de deposición para reunir los gérmenes cristalinos; estas estructuras internas son caras y dificultan la limpieza del cristizador.

En los procedimientos para la cristalización a partir de una solución se acoplan entre sí el tamaño del espacio de cristalización, los parámetros del procedimiento tales como vacío y temperaturas, y el rendimiento de la evaporación y de la cristalización, de modo que la cristalización transcurra en la zona de sobresaturación metaestable. La zona metaestable se caracteriza por una tasa de formación de gérmenes estable y baja y por un crecimiento del tamaño de los cristales. A pesar de todo, en el caso de estos procedimientos se pueden llegar a producir oscilaciones en el tamaño de los cristales. La causa de ello, según el documento de J. Widua antes mencionado, es que con el crecimiento de los cristales en la disolución disminuye la superficie límite disponible para el intercambio de material

entre la disolución y los cristales. Por ello, aumenta la sobresaturación de la solución hasta la zona de formación primaria de gérmenes en la que se llega a producir una repentina formación de gérmenes en forma de chaparrón.

5 Objeto de la invención es poner a disposición un procedimiento de cristalización, en el cual se ajuste y regule el tamaño de los cristales, que pueda funcionar sin zonas de clasificación en el recipiente del evaporador, sin sistema para la destrucción de gérmenes cristalinos y sin una inoculación de gérmenes cristalinos, y que además esté en condiciones de extraer del evaporador separadamente de los cristales la fase líquida de ebullición más difícil producida por la evaporación y ponerla a disposición para un tratamiento ulterior.

10 El problema se resuelve por el procedimiento conforme a la invención para el tratamiento continuo de una solución que contiene sal conforme a la reivindicación 1, en el cual, discurriendo por un evaporador de circulación forzada, las porciones de líquido de ebullición más fácil se evaporan y la sal cristaliza completamente, por lo que se regula el tamaño de los cristales y los cristales se reúnen en el fondo del evaporador y se extraen en forma de una suspensión de sal, de modo que la porción de solución prevista para el ulterior tratamiento fuera del evaporador de circulación forzada, a través de un decantador instalado en la tubería del circuito del evaporador de circulación forzada en dirección de la corriente entre el recipiente del evaporador y la bomba, se separa bajo retención de los
15 cristales de la suspensión impulsada en circulación, y se aporta al tratamiento ulterior.

De este modo, el procedimiento conforme a la invención está en disposición de suministrar dos productos del procedimiento, por un lado los cristales, en forma de una suspensión de sal, y por otro la suspensión ampliamente liberada de componentes del líquido de ebullición más fácil.

20 Por la extracción separada de los cristales y de la solución se crea la posibilidad de ajustar el tiempo de permanencia y con ello el tamaño de los cristales, independientemente del tiempo de permanencia de la solución.

En el caso de una forma de ejecución ventajosa de la invención conforme a la reivindicación 2 se mide y regula la densidad de la suspensión en la tubería del circuito, corriente abajo entre el recipiente del evaporador y el separador.

25 La regulación tiene lugar ajustando en el fondo del recipiente de evaporación la cantidad de suspensión de sal que se extrae por unidad de tiempo.

30 En el funcionamiento continuo de la instalación la cristalización discurre en la zona de sobresaturación metaestable, de forma que la cantidad cristalizada y la tasa de formación de gérmenes se mantienen constantes. En estas condiciones la densidad de la suspensión es proporcional al tamaño medio de los cristales. Por regulación de la densidad de la suspensión en la tubería del circuito se puede ajustar, por tanto, el tamaño deseado de los cristales y evitar que se sobrepase un tamaño crítico de los cristales, que podría dar lugar a una cristalización primaria en la solución.

35 En otra ventajosa forma de la invención conforme a la reivindicación 3 la suspensión de sal se extrae por una tubería de extracción colocada en el fondo del evaporador de circulación forzada, con lo que se ajusta la densidad de la suspensión de sal extraída por introducción de solución libre de cristales en la tubería de extracción. La densidad de la suspensión de sal se adapta en este caso a las exigencias de su transporte y del subsiguiente procedimiento de tratamiento ulterior.

40 En otra ventajosa forma de la invención conforme a la reivindicación 4, el flujo de volumen de la solución libre de cristales, que se introduce en la parte inferior de la tubería de extracción, se ajusta de modo que sea mayor que el flujo de volumen de la suspensión de sal extraída, para que por la corriente dirigida hacia arriba, que de ello resulta, se evite en la tubería de extracción la precipitación de cristales por debajo de un tamaño seleccionado.

En otra forma ventajosa de la invención conforme a la reivindicación 5 se utiliza una bomba de hélice acodada para favorecer la circulación del líquido. Esta medida sirve para mantener bajo el aporte de energía mecánica y con ello la tasa de formación de gérmenes, de modo que se favorezca el crecimiento de los cristales.

45 En otra forma ventajosa de la invención conforme a la reivindicación 6 la tubería del circuito que llega del calefactor (4) se conduce de forma que desemboque en el recipiente del evaporador radialmente y por debajo del nivel del líquido, preferentemente 300 a 600 mm por debajo, medido desde el centro de la tubería. Con esta medida se crea un movimiento turbulento del líquido en el recipiente del evaporador, que proporciona un buen entremezclado y contribuye a evitar excesivas sobresaturaciones de la solución.

50 El procedimiento conforme a la invención es especialmente adecuado para la separación de cristales de sulfato de potasio de soluciones de glicerina bruta, que se obtienen en la transesterificación de grasas o de aceites grasos.

A continuación se expone la invención con mayor detalle con un ejemplo de ejecución con la ayuda del dibujo en las figuras 1 y 2, así como de la tabla de flujo de materiales. La figura 1 del dibujo muestra como ejemplo una ejecución del procedimiento conforme a la invención.

Una glicerina bruta (1) procedente de un tanque de almacenamiento se calienta en un intercambiador de calor (2) a 95°C y se introduce en la tubería del circuito del evaporador. La solución de glicerina es impulsada al circuito por medio de la bomba (3) a través del calentador del circuito (4), en el cual se calienta a 120°C, al recipiente del evaporador (5) y al decantador (6).

- 5 Por la aspiración de los vapores a través de la tubería (7) se ajusta en la cámara de vapor del recipiente evaporador (5) una presión de 55 mbar. El contenido en agua de la glicerina bruta se hace descender en el evaporador del 10% al 3%. En un condensador (8) se extrae por condensación la glicerina evaporada junto con el agua.

- 10 Por la evaporación del agua se separa por cristalización sulfato de potasio. Los cristales tienen una densidad mayor que la solución y caen por ello a la zona del fondo del recipiente del evaporador (5) y después al tubo de extracción (9). En este ejemplo se producen cristales de sulfato de potasio con un diámetro equivalente medio de velocidad de descenso de 0,1mm. El diámetro equivalente medio de velocidad de descenso se aplica a cristales de forma irregular, a los cuales pertenecen los cristales de sulfato de potasio, que tienen la misma velocidad de descenso que cristales de forma esférica de este diámetro con este valor numérico. Este método para la descripción de tamaños de cristal está descrito, por ejemplo, en Leschonski et al.: Teilchengrößenanalyse, Artikelserie in Chemie-Ingenieur-Technik (Análisis del Tamaño de Partículas, serie de artículos en Chemie-Ingenieur-Technik) 46 (1974) y 47 (1975).

15 El recipiente del evaporador (5) tiene un diámetro de 2,8 m y una altura total (sin el tubo de extracción) de 9 m. El tubo de extracción tiene una longitud de 4 m y un diámetro de 0,3 m. El volumen de líquido en el recipiente del evaporador es de 23,6 m³ (incluido el tubo de extracción). La tubería del circuito desemboca en el recipiente evaporador 500 mm por debajo del nivel del líquido, medidos desde el centro de la tubería.

- 20 Los cristales precipitados se extraen del evaporador en forma de un líquido turbio (10). La densidad del líquido turbio se ajusta introduciendo en el tubo de extracción una parte del caudal (11) separado de la solución extraída.

La densidad de la suspensión se mide en la tubería del circuito (13).

La solución de glicerina concentrada en el evaporador se extrae del circuito del evaporador a través del decantador (6), reteniendo los cristales, y se introduce en la siguiente etapa del procedimiento, no representada.

- 25 El funcionamiento del decantador (6 en la figura 1) se explica a continuación con ayuda de la figura 2.

- 30 El decantador está montado en posición vertical en la tubería del circuito y es recorrido de arriba (30) hacia abajo (31) por la suspensión. Está constituido por un recipiente cilíndrico con una tapa cónica y un fondo cónico, en el cual la tubería de entrada se sumerge hasta la parte cilíndrica del recipiente, en cuya parte cilíndrica están instalados uno tras otro dos embudos (32 a, b), cuya salida tiene el mismo diámetro que la tubería de entrada y que con el borde superior están unidos a todo lo largo con el interior del recipiente, en el cual sobre la cara exterior de la tubería de entrada que se sumerge en el recipiente y sobre la cara exterior de los embudos, en cada caso en la zona de 30 a 70% de la altura lateral, está sujeta de forma circular una chapa de separación (33 a, b, c,) cuyo borde libre forma una ranura circular con la cara interior del recipiente, encontrándose respectivamente en la zona por encima de la chapa de separación la conexión de una tubería (34 a, b, c), para extraer la solución ampliamente liberada de cristales que se encuentra en este lugar. Las tres tuberías de extracción del decantador, 34 a, b y c se reúnen en una única tubería de extracción, no representada en la figura 2.

En este ejemplo el decantador tiene una altura total de 3,4 m y un diámetro de 1,2 m. La ranura circular entre la cara interior de la pared del recipiente y las chapas de separación 33 a, b, y c tienen una anchura entre 1,5 y 4,5 mm, preferentemente de 3 mm.

Tabla de flujo del material

Flujo del material		1	7	12	10	11	13 5
		Glicerina bruta	Vapores del evaporador	Solución de glicerina	Turbidez	Corriente de dilución	Corriente del circuito
Glicerina	Peso %	83,5	0,5	92,7	67	94,5	81
Agua	Peso %	10	94,5	3	0,7	1	0,9 10
K ₂ SO ₄	Peso %	3	0	1	30	1	15
MONG	Peso %	3	0	3,3	2,4	3,4	3
Metanol	Peso %	0,5	5	0	0	0	0
Densidad	kg/m ³						1.191
Temperatura	°C	45	80	120	120	120	120
Presión	bar	5	0,050		3		2
Caudal	kg/h	23.807	2.300	20.197	1.721	600	948.193

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento continuo de una solución que contiene sal, que transcurre en un evaporador de circulación forzada, en el cual se evaporan las porciones de líquido de ebullición más fácil y cristaliza la sal, en el cual se regula el tamaño de los cristales y los cristales se reúnen en el fondo del evaporador y se extraen en forma de una suspensión de sal, en el cual en el sentido de la dirección de la corriente está instalado un decantador (6) entre el recipiente del evaporador (5) y la bomba (3), **caracterizado por que** una parte (12) de la solución prevista para un tratamiento ulterior fuera del evaporador de circulación forzada, a través del decantador (6), bajo retención de los cristales, es separada de la suspensión que circula por el circuito, y conducida al tratamiento posterior, estando montado el decantador en la tubería del circuito en posición vertical y siendo atravesado por la corriente de la suspensión de arriba (30) hacia abajo (31) y estando constituido el decantador por un recipiente cilíndrico con una tapa cónica y un fondo cónico, en el cual la tubería de entrada se sumerge hasta la parte cilíndrica del recipiente, en el cual en la parte cilíndrica están instalados uno tras otro dos embudos (32 a, b) cuya salida tiene el mismo diámetro que la tubería de entrada y que están unidos a todo lo largo del borde superior con la cara interior del recipiente y en el cual en la cara exterior de la tubería de entrada que se sumerge en el recipiente y en la cara interior de los embudos, en cada caso en la zona del 30% hasta el 70% de la altura lateral, está sujeta una chapa circular de separación (33 a, b, c), cuyo borde libre forma una ranura circular con la cara interior del recipiente, en el cual en la zona por encima de la chapa de separación encuentra respectivamente una conexión de tubería (34 a, b, c) para extraer la solución que en este lugar se encuentra ampliamente liberada de cristales.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado por que** la densidad de la suspensión que circula por el evaporador de circulación forzada en la tubería del circuito se mide entre el recipiente del evaporador (5) y el decantador (6), y se regula por ajuste de la cantidad de suspensión de sal (10) que se extrae del fondo del recipiente del evaporador por unidad de tiempo.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la suspensión de sal (10) se extrae por un tubo de extracción (9) colocado en el fondo del evaporador de circulación forzada, ajustándose la densidad de la suspensión de sal (10) extraída, por introducción de solución libre de cristales en el tubo de extracción.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la suspensión de sal libre de cristales se introduce en la parte inferior del tubo de extracción (9) y cuyo flujo de volumen se ajusta de modo que sea mayor que el flujo de volumen de la suspensión de sal (10) extraída, para que por la corriente dirigida hacia arriba, que de ello resulta, se evite en la tubería de extracción la precipitación de cristales por debajo de un tamaño seleccionado.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** para impulsar la circulación del líquido se emplea una bomba de hélice acodada (3).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la tubería del circuito que llega del calefactor (4) se conduce de forma que desemboque en el recipiente del evaporador (5), esencialmente cilíndrico, radialmente y por debajo del nivel del líquido.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** se emplea para la separación de cristales de sulfato de potasio de las soluciones de glicerina bruta, que se obtienen en la transesterificación de grasas o de aceites grasos.

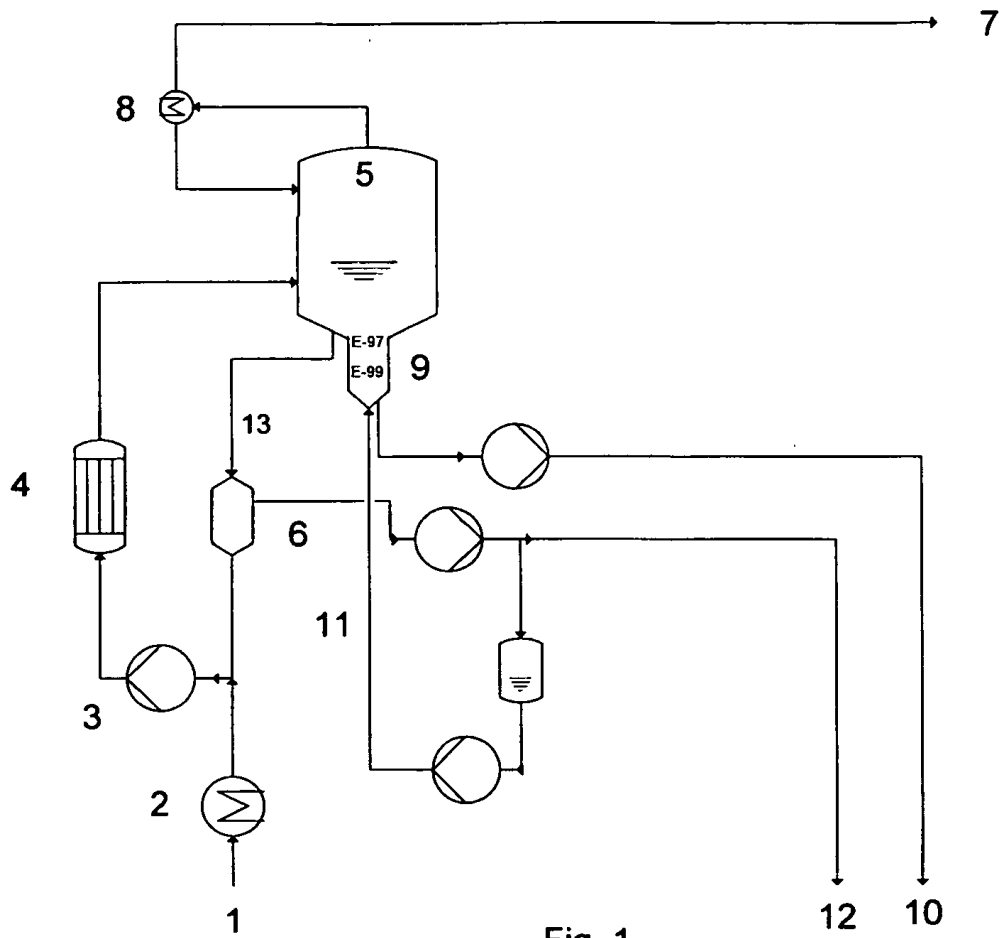


Fig. 1

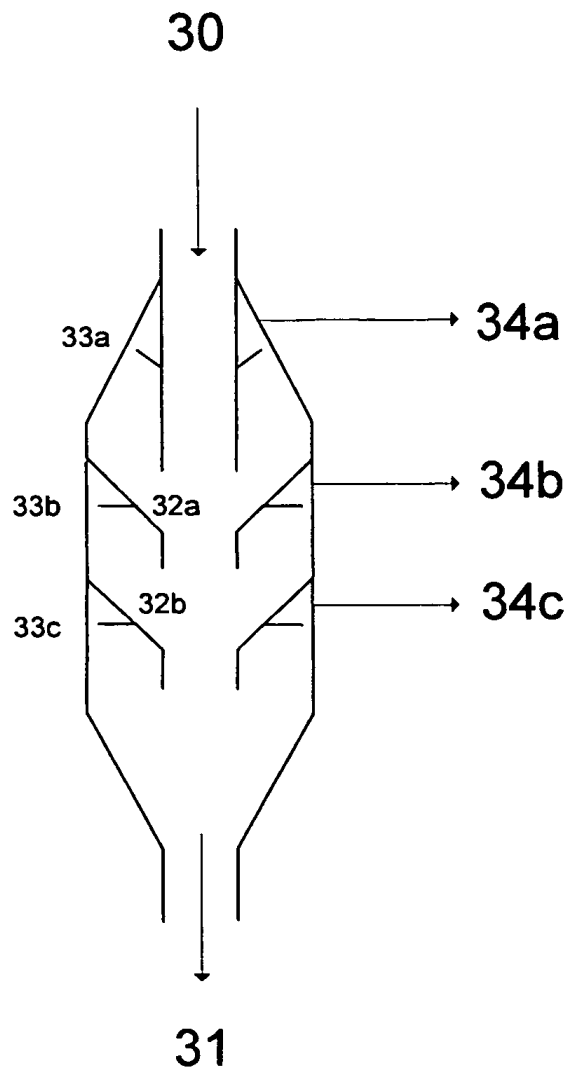


Fig. 2