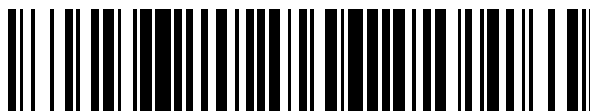


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 495**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

C01D 3/26 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C25C 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2013** **PCT/EP2013/056458**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013** **WO13144174**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013** **E 13717191 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 2831308**

54 Título: **Estabilización de una disolución acuosa de una sal de hierro orgánica**

30 Prioridad:

30.03.2012 EP 12162533

30.03.2012 EP 12162544

04.04.2012 US 201261619997 P

04.04.2012 US 201261620033 P

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

04.07.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

BAKKENES, HENDRIKUS WILHELMUS y
HEEZEN, WILLEM FERDINAND

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 495 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

Estabilización de una disolución acuosa de una sal de hierro orgánica

La presente invención se refiere a un método de preparación y dosificación de una solución de un agente no aglutinante, en particular para una sal, tal como cloruro de potasio o cloruro de sodio.

- 5 El cloruro de sodio tiende a formar masas aglomeradas grandes, tras la exposición a la humedad, particularmente durante largos períodos de almacenamiento. Estas masas endurecidas se denominan en general grumos. Generalmente se añade un agente no aglutinante a la sal para evitar la aglomeración. Los agentes no aglutinantes clásicos incluyen ferrocianuro de sodio y ferrocianuro de potasio. Debido al contenido de nitrógeno y debido a las trazas de hierro producidas en las salmueras tratadas, se ha propuesto reemplazar estos agentes no aglutinantes con una sal de hierro de un ácido hidroxipolicarboxílico, siendo preferiblemente dicho ácido hidroxipolicarboxílico una mezcla de ácidos tartáricos que comprende ácido meso-tartárico (véase p. ej. el documento WO 2000/059828). La sal de hierro de una mezcla de ácidos tartáricos que comprende una cierta cantidad de ácido meso-tartárico se denomina de aquí en adelante en la presente memoria “un agente no aglutinante basado en la sal de Fe^{3+} de ácido meso-tartárico” o “un agente no aglutinante que comprende la sal de Fe^{3+} de ácido meso-tartárico”. La sal de Fe^{3+} de ácido meso-tartárico se designa de aquí en adelante en la presente memoria como FeMTA- El documento WO 2010/139587 describe también un agente no aglutinante de este tipo basado en la sal de Fe^{3+} de ácido meso-tartárico.

- Los agentes no aglutinantes para una sal (por ejemplo, cloruro de potasio, preferiblemente cloruro de sodio) se disuelven normalmente en agua y se conservan como soluciones acuosas antes de que sean dispensados a una cantidad de sal. Por ejemplo, los agentes no aglutinantes basados en FeMTA se suministran normalmente como concentrados acuosos con una concentración de Fe de aproximadamente 2-5 % en peso. La solución no aglutinante se prepara posteriormente para su uso mediante dilución con agua. Cuando el agente no aglutinante se dosifica sobre la sal, la concentración de Fe es típicamente inferior a aproximadamente 2 % en peso, p. ej., dentro del intervalo de 0,5 a 1,5 % en peso, p. ej., aproximadamente 0,6 % en peso, basado en el peso total de la solución. Se pueden utilizar también otras concentraciones, si se desea.

Una vez que se obtiene una solución con la concentración deseada y el pH deseado, se dosifica la solución acuosa y se pulveriza o se vierte sobre la sal.

- La dosificación de un agente no aglutinante sobre una sal es preferiblemente un procedimiento continuo. Preferiblemente, una solución del agente no aglutinante se vierte o se pulveriza sobre la sal, que es suministrada de modo continuo a través de una cinta transportadora. Para obtener una distribución homogénea del agente no aglutinante sobre la sal, se necesita un suministro continuo de la solución de agente no aglutinante con la concentración deseada. Sin embargo, el agente no aglutinante normalmente se prepara en otro sitio y por lo tanto se suministra al sitio de modo discontinuo. Para tener un suministro continuo de la solución de agente no aglutinante, normalmente se conserva dicha solución en un recipiente del cual se extrae un flujo continuo para dosificar sobre la sal. Dicho recipiente se rellena de modo regular. Para mantener una solución homogénea, se agita la solución.

- Después de la producción de una solución acuosa de un agente no aglutinante basado en FeMTA, o preferiblemente una solución acuosa de FeMTA, típicamente aproximadamente 1-3 % en peso, preferiblemente 2-3 % en peso del contenido de hierro de la solución es Fe^{2+} , siendo el resto Fe^{3+} . El Fe^{2+} suele precipitar como meso-tartrato de Fe(II) (de aquí en adelante en la presente memoria denominado también complejo de Fe(II) de ácido meso-tartárico o sal de Fe(II) de ácido meso-tartárico) debido a su baja solubilidad. Esto elimina el Fe^{2+} de la solución, lo que se equilibra por la reducción de Fe^{3+} a nuevo Fe^{2+} . En consecuencia, algo de ácido tartárico se oxida a ácido oxálico y otros productos de degradación como CO_2 . Este proceso de degradación lenta reduce la concentración de FeMTA disuelto a lo largo del tiempo, y en consecuencia, la eficacia de la solución como agente no aglutinante. Similares problemas surgieron para otros agentes no aglutinantes que comprenden una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menos solubilidad que dicho componente férrico.

- Se ha encontrado que la agitación de una solución acuosa de un agente no aglutinante de este tipo, por ejemplo, un agente no aglutinante basado en FeMTA, para mantener las condiciones homogéneas en el recipiente de almacenaje, es indeseable, debido a que, en la agitación, se introduce aire en la solución, lo que tiene un efecto adverso sobre la estabilidad de la solución ya que más Fe^{3+} es reducido a Fe^{2+} .

- Es por lo tanto un objetivo de la invención proporcionar un método para preparar una solución acuosa estable de un agente no aglutinante para una sal, p. ej. cloruro de potasio, y preferiblemente cloruro de sodio, siendo dicha solución homogénea en concentración y en una forma fácil para ser administrada sobre la sal de una manera continua. Como se ha dicho, el agente no aglutinante es un agente no aglutinante que comprende una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menos solubilidad que dicho compuesto férrico. Preferiblemente, es un agente no aglutinante basado en FeMTA.

Los objetivos de la invención se alcanzan con un procedimiento para la preparación de una solución de un agente no aglutinante en donde un concentrado del agente no aglutinante se hace circular en un bucle de circulación y en donde el concentrado se diluye posteriormente con agua para obtener la solución. La solución diluida obtenida tiene preferiblemente la concentración que se requiere para que sea dosificada directamente sobre la sal. Dicho agente no aglutinante comprende preferiblemente la sal de Fe^{3+} de ácido meso-tartárico. Preferiblemente, dicho bucle de circulación comprende un primer depósito o tanque intermedio en donde se almacena el concentrado acuoso del agente no aglutinante.

Se ha encontrado que las soluciones acuosas de agente no aglutinante según la invención (esto es, la solución acuosa que está en la forma de un concentrado, así como la solución acuosa que está en la forma de una solución que tiene una concentración adecuada para que sea dosificada sobre una sal), particularmente las basadas en FeMTA, permanecen más estables y homogéneas cuando se hacen circular de modo constante de acuerdo con la presente invención.

Particularmente, se obtienen buenos resultados si el concentrado que circula constantemente se enfría a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, p. ej. por debajo de 20 °C, tal como a 15 °C como máximo.

Se ha encontrado que la estabilidad del concentrado se mejora también si se reduce el nivel de oxígeno en la atmósfera del bucle de circulación. El bucle de circulación tiene por tanto preferiblemente una atmósfera interior inerte con un nivel de oxígeno inferior a 5 % en volumen, p. ej., inferior a 1 % en volumen o inferior a 0,2 % en volumen del contenido gaseoso interior del bucle de circulación. En ese caso, incluso menos iones Fe^{2+} se oxidan a Fe^3 y la precipitación de meso-tartrato de Fe(II) se evita al menos parcialmente. De este modo, el FeMTA se estabiliza de modo efectivo. La presión en el primer bucle de circulación es preferiblemente atmosférica.

Un flujo del concentrado se puede retirar del bucle de circulación y se puede mezclar, preferiblemente de forma continua, con un flujo de agua para obtener la solución acuosa del agente no aglutinante. Dicha agua se puede tomar de cualquier suministro de agua utilizado convencionalmente para preparar soluciones acuosas de agentes no aglutinantes. Esta es, preferiblemente, agua de canales, acequias, o estanques, más preferiblemente de lagos o ríos, y lo más preferiblemente, es agua subterránea. Aunque menos preferidas, también se pueden usar agua de mar o salmuera para dilución del concentrado.

Mediante la mezcla de flujos de concentrado y agua es posible obtener un grado deseado de dilución con alta seguridad. La relación de velocidad de flujo del flujo de agua con respecto al flujo de concentrado puede estar por ejemplo entre 1:1 a 9:1, por ejemplo, entre 2:1 a 7:1. Tales relaciones de velocidad de flujo son particularmente adecuadas para las soluciones de FeMTA. Se pueden utilizar también, si se desea, otras relaciones de velocidad de flujo.

Para mejorar la calidad de la solución del agente no aglutinante, se puede utilizar un suministro de agua que esté sustancialmente libre de sólidos suspendidos (especialmente metales) y de material orgánico, que tiene preferiblemente una conductividad de menos de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tal como por ejemplo agua destilada.

Se obtienen resultados particularmente buenos si la temperatura del agua es inferior a 40 °C, preferiblemente inferior a 15 °C.

El concentrado del agente no aglutinante según la presente invención que se hace circular en un bucle (6) comprende típicamente al menos un 1,0 % en peso de hierro (esto es las cantidades sumadas de Fe^{2+} y Fe^{3+}), preferiblemente al menos 2,0 % en peso de hierro, y lo más preferiblemente al menos 3,5 % en peso de hierro, basado en el peso total de dicho concentrado. Típicamente, el concentrado comprende como máximo un 20 % en peso de hierro, preferiblemente como máximo un 4,5 % en peso de hierro, y lo más preferiblemente como máximo un 4,0 % en peso de hierro, basado en el peso total de dicho concentrado. En el caso de un concentrado que comprende FeMTA, la concentración de hierro preferiblemente es aproximadamente 1-5 % en peso, basado en el peso total de dicho concentrado.

Después de dilución del concentrado con agua se obtiene una solución que comprende típicamente al menos un 0,2 % en peso de hierro (esto es las cantidades sumadas de Fe^{2+} y Fe^{3+}), basado en el peso total de dicha solución. Típicamente, la solución después de dilución con agua comprende como máximo 2,5 % en peso de hierro, preferiblemente como máximo 1,5 % en peso de hierro, y lo más preferiblemente como máximo 0,7 % en peso de hierro, basado en el peso total de dicha solución. En el caso de una solución que comprende FeMTA, la concentración de hierro está típicamente dentro del intervalo de 0,2 a 5 % en peso, basado en el peso total de dicha solución.

En una realización específica, la solución diluida se añade posteriormente a un segundo bucle de circulación, donde la solución diluida se almacena temporalmente antes de ser dispensada. Dicho segundo bucle de circulación comprende preferiblemente un segundo depósito o tanque intermedio en donde se almacena la solución diluida.

También en esta etapa, la estabilidad de la solución se mejora además si la solución se enfría a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente, p. ej. por debajo de 20 °C, tal como 15 °C como máximo, y/o si se reduce el nivel de oxígeno en la atmósfera del bucle de circulación. El segundo bucle de circulación preferiblemente tiene una atmósfera interior inerte con un nivel de oxígeno inferior al 5 % en volumen, p. ej., inferior al 1 % en volumen o inferior al 0,2 % en volumen del contenido gaseoso interior del segundo bucle de circulación. La presión en el segundo bucle de circulación es preferiblemente atmosférica.

Uno o más flujos de la solución diluida se pueden extraer del segundo bucle de circulación para ser dosificados sobre una cantidad de sal. El uso de más de un flujo de descarga mejora la fiabilidad del sistema. Como pueden entender los expertos, el aparato no tiene que ser separado de la operación si hay un problema con uno de los flujos de descarga, puesto que uno o más de los otros flujos de descarga se pueden continuar utilizando. Si se extrae más de un flujo, esto se puede hacer simultáneamente y/o consecutivamente.

La solución se puede hacer pasar, por ejemplo, a través de uno o más mezcladores estáticos. Un mezclador estático puede ser colocado por ejemplo aguas arriba del primer bucle de circulación y aguas abajo del punto en que se mezclan el flujo de agua y el flujo de concentrado.

Para monitorizar el pH de la solución, se puede hacer pasar el flujo de solución a través de una o más estaciones de medida de pH. Esto hace posible el ajuste del pH en el caso en que el pH medido esté fuera de un intervalo prescrito. Los valores adecuados de ajuste de pH de la solución están por ejemplo entre 3 y 5, p. ej., entre 4 y 4,5. El pH se puede ajustar por ejemplo añadiendo una solución de ácido tartárico y/o de ácido clorhídrico. Si el pH es inferior a 3, el valor de pH se ajusta preferiblemente añadiendo una solución acuosa de hidróxido de sodio.

Como se ha descrito antes, en soluciones acuosas basadas en FeMTA, el Fe^{3+} tiende a ser reducido a Fe^{2+} , que precipita como un complejo de meso-tartrato de Fe^{2+} . Para contrarrestar esto, la solución se somete preferiblemente a una etapa de oxidación, ya sea una oxidación química o una oxidación electrolítica. Más particularmente, los iones Fe^{2+} de la solución acuosa de FeMTA (o cualquier solución acuosa a base de FeMTA) son de este modo parcialmente oxidados para formar Fe^{3+} y se evita la precipitación del complejo Fe(II)MTA al menos en gran medida. De este modo la concentración de FeMTA se puede estabilizar de modo efectivo. Se hace notar que estabilizar según la invención significa mantener la eficacia (funcionalidad) de una solución de una sal de hierro de un ácido orgánico como un agente no aglutinante manteniendo dicha sal de hierro en solución. La sal de hierro de un ácido orgánico (que es preferiblemente ácido tartárico que comprende una cierta cantidad de ácido meso-tartárico) se mantiene en solución según esta invención reduciendo la cantidad del componente ferroso de menos solubilidad, por medio de someter a la solución, al menos parcialmente, a oxidación electrolítica.

La etapa de oxidación según la presente invención se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un bucle de circulación como se ha descrito antes y/o en un lote de una solución acuosa preparada a base de FeMTA. La etapa de oxidación es preferiblemente una etapa de oxidación electrolítica.

La etapa de oxidación electrolítica se puede llevar a cabo en una o más células electrolíticas con un ánodo y un cátodo. Opcionalmente, el ánodo y el cátodo pueden estar separados, p. ej., por un separador poroso o no poroso. Los separadores porosos pueden ser por ejemplo un diafragma poroso, por ejemplo, vidrio poroso (p. ej., vidrio sinterizado), membranas porosas poliméricas o cerámicas o un material poroso no tejido. Los separadores no porosos pueden ser por ejemplo membranas, p. ej., membranas de intercambio iónico tales como membranas de intercambio aniónico o membranas de intercambio catiónico.

La célula electrolítica puede comprender por ejemplo un catolito de solución acuosa de HCl 1-3 M. Dependiendo de la configuración de la célula electroquímica y del separador aplicado opcionalmente, se pueden utilizar también catolitos alternativos, tales como soluciones acuosas de sales, tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio o cualquier otro electrolito apropiado.

El ánodo puede ser hecho de un material adecuado que permita la oxidación selectiva de Fe^{2+} sin la oxidación de otras especies presentes en la mezcla acuosa que comprende FeMTA y que no se oxida en las condiciones del procedimiento. Los materiales adecuados incluyen, p. ej., platino, titanio platinizado, carbono o titanio recubierto con $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ (DSA®) o cualquier otro material de electrodos estable.

Si se utiliza una célula electrolítica sin un separador, la reducción indeseada de Fe^{3+} a Fe^{2+} en el cátodo se puede minimizar, por ejemplo, utilizando un cátodo con un área superficial del electrodo que sea más pequeña que el área superficial del electrodo del ánodo. El área superficial del cátodo puede ser por ejemplo menor que 50 %, p. ej. menor que 20 %, p. ej. menor que 2 % del área superficial del electrodo del ánodo. Alternativamente, o adicionalmente, se puede utilizar un cátodo de un material que es más selectivo frente a reacciones aparte de la reducción del Fe^{3+} , por ejemplo, un material de cátodo que contiene platino que es más selectivo para la reducción de H^+ a H_2 . Otro modo posible de minimizar la reducción de Fe^{3+} en el cátodo es controlar las condiciones de flujo de tal modo que solo una pequeña parte de la solución basada en FeMTA (preferiblemente la solución de FeMTA) es sometida a la reducción catódica. La solución acuosa

basada en FeMTA se puede hacer circular por ejemplo a lo largo del ánodo de una o más de las, al menos una, células electrolíticas, p. ej., a través de un bucle conectado operativamente a una descarga para descargar la solución acuosa basada en FeMTA, p. ej., a una estación de dispensación, y a un suministro para suministrar solución fresca basada en FeMTA.

- 5 Preferiblemente, al menos un 50 % en peso, p. ej., al menos un 80 % en peso o al menos un 95 % en peso del Fe^{2+} en la solución se oxida a Fe^{3+}

El potencial eléctrico a utilizar en la célula electrolítica puede ser puesto a punto por optimización rutinaria para maximizar la oxidación de Fe^{2+} y reducir la producción de productos secundarios.

- 10 Si la célula electrolítica comprende un separador entre el ánodo y el cátodo, el espacio del anolito entre el ánodo y el separador de una o más células electrolíticas puede ser por ejemplo parte de un bucle de circulación. El ánodo puede estar hecho, por ejemplo, de una estructura porosa que es parte del bucle de circulación a través del cual se transporta el fluido del anolito. En tal caso el ánodo y el separador se pueden situar total o parcialmente uno frente a otro.

- 15 Una estación de dosificación A para llevar a cabo el procedimiento descrito puede comprender un bucle de circulación con una primera entrada conectada a un suministro de un concentrado de un agente no aglutinante, una segunda entrada conectada a un suministro de agua, y una salida para descarga de la solución, comprendiendo dicho bucle de circulación una o más estaciones de medida de pH.

- 20 Opcionalmente, la estación de dosificación puede comprender un segundo bucle de circulación alimentado por la salida del primer bucle de circulación, comprendiendo el segundo bucle de circulación una o más líneas de descarga para retirar un flujo de solución para descarga a una unidad de dispensación. Para mantener una solución homogénea, la estación de dosificación puede comprender por ejemplo uno o más mezcladores estáticos en y/o entre y/o aguas abajo de los bucles de circulación.

- 25 Se describe también una estación de dosificación para preparar una solución acuosa de un agente no aglutinante, que comprende un bucle de circulación y/o un depósito que contiene la solución acuosa del agente no aglutinante, en donde el bucle de circulación y/o el depósito comprenden al menos una célula electrolítica, como se ha descrito antes.

La invención será explicada adicionalmente con referencia a los dibujos adjuntos.

Figura 1: muestra esquemáticamente el diseño de una realización a modo de ejemplo de una estación de dosificación;

- 30 Figura 2: muestra esquemáticamente una célula electrolítica para uso en la estación de dosificación de la Figura 1.

- La Figura 1 muestra una estación de dosificación 1 para la preparación de una solución basada en la sal de Fe^{3+} de ácido meso-tartárico (FeMTA), para uso como agente no aglutinante para una sal. La estación de dosificación 1 comprende un primer depósito 2 conectado o conectable a una fuente 3 de concentrado mediante una línea 4 de suministro que comprende una bomba 5. El primer depósito 2 almacena un concentrado acuoso del agente no aglutinante. El depósito 2 forma parte de un primer bucle de circulación 6. El concentrado basado en FeMTA se hace circular constantemente a través del bucle 6 por medio de una bomba 7 de circulación.

- 40 Una rama 8 de descarga sale desde el bucle 6 para transportar parte del flujo de concentrado a un mezclador 9 estático. Aguas arriba del mezclador 9 estático se abre una línea 10 de suministro de agua hasta la rama 8 de descarga para suministrar agua desmineralizada. En este punto, el flujo de concentrado se mezcla con el flujo de agua desmineralizada antes de que la mezcla entre en el mezclador 9 estático. Las velocidades de flujo del flujo de concentrado y del flujo de agua se controlan de tal manera que se obtiene una solución acuosa diluida con la concentración deseada de agente no aglutinante mediante la unidad 30 de control de la densidad. El flujo de agua puede tener, por ejemplo, una velocidad de flujo 1-7 veces más alta que la velocidad de flujo del concentrado basado en FeMTA.

- 45 Después de pasar el mezclador 9 estático, la solución es transportada a un segundo depósito o tanque intermedio 11 que forma parte de un segundo bucle de circulación 12. La solución acuosa diluida de agente no aglutinante se hace circular de modo continuo a través del bucle 12 por medio de dos bombas 13, 14, de circulación, paralelas. Se utilizan dos bombas o más para proporcionar un flujo continuo a la unidad de dispensación. Las bombas se colocan de tal modo que el fallo de una bomba provocará que la otra entre en funcionamiento.

- 50 En la configuración a modo de ejemplo que se muestra en la Figura 1, el segundo bucle 12 está conectado a cuatro líneas 15 de descarga, para el transporte de la solución a cuatro unidades de dispensación 16 respectivas. Cada línea 15 de descarga se puede cerrar por medio de una válvula 17. Las unidades de

dispensación 16 pulverizan o vierten la solución acuosa del agente no aglutinante sobre una cantidad de sal, que puede ser guiada, por ejemplo, a lo largo de las unidades de dispensación 16 respectivas por medio de una cinta transportadora o una línea de transporte similar.

- 5 Una serie de estaciones 18, 19 de medida del pH, están colocadas en el primer bucle 6 y en el segundo bucle 12, respectivamente. En estas estaciones 18, 19 de medida del pH, se ajusta el pH en el caso en que el pH medido esté fuera del intervalo $3,5 < \text{pH} < 4,0$ para la solución concentrada, y $4,0 < \text{pH} < 4,5$ para la solución diluida.

- 10 Como se ha descrito antes, durante el almacenaje de las soluciones acuosas concentradas y diluidas basadas en FeMTA, en particular soluciones acuosas concentradas y diluidas de FeMTA, parte del contenido de Fe^{3+} será reducido a Fe^{2+} . Posteriormente, el Fe^{2+} precipitará de la solución como complejo de meso-tartrato de Fe(II). Para reducir este riesgo, la solución acuosa basada en FeMTA se somete a una etapa de oxidación electrolítica llevada a cabo con una o más células electrolíticas. La Figura 2 presenta una realización a modo de ejemplo de una célula electrolítica de este tipo.

- 15 La célula electrolítica 21 comprende un ánodo 22 y un cátodo 23. El ánodo 22 y el cátodo 23 están separados por una membrana 24 de intercambio iónico no porosa.

Se hace circular un catolito entre un depósito 25 de catolito y el espacio 26 de catolito entre el cátodo 23 y la membrana 24. En el ejemplo mostrado el catolito comprende una solución acuosa de HCl 1-3 M.

Similarmemente, se hace circular una solución acuosa basada en FeMTA entre un depósito 27 de anolito y el espacio 28 de anolito, entre el ánodo 22 y la membrana 24.

- 20 Una unidad 29 de suministro de energía eléctrica proporciona una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo 22 y el cátodo 23. En el cátodo 23 los iones hidrógeno (H^+) se reducen electroquímicamente para formar hidrógeno (H_2). Los iones cloro (Cl^-) migran desde el espacio 26 de catolito a través de la membrana 24 de intercambio iónico y el espacio 28 de anolito hacia el ánodo 22. En el ánodo 22, los iones ferrosos (Fe^{2+}) se oxidan a iones férricos (Fe^{3+}).

- 25 La oxidación de Fe^{2+} reduce el contenido de Fe^{2+} y en consecuencia la precipitación de meso-tartrato de Fe(II). De este modo, el contenido de FeMTA en la solución acuosa se estabiliza.

La solución basada en FeMTA puede ser descargada del depósito para ser dosificada sobre una cantidad de sal, si se desea, y la solución de FeMTA se puede rellenar con un suministro fresco.

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos.

- 30 Ejemplo comparativo 1

Una solución acuosa basada en FeMTA producida según el Ejemplo 4a del documento WO 2010/139587 con 15 horas de ebullición, se filtró para eliminar todo el meso-tartrato de Fe(II) precipitado.

Ejemplo comparativo 2

- 35 Se produjo una solución acuosa basada en FeMTA como se describe en el Ejemplo 1. El pH de la solución se fijó a 4,35. Se utilizó para dosificar sobre una cantidad de sal utilizando una unidad de dosificación como la descrita en el documento EP2788125. Después de un tiempo, precipitaron sólidos grisáceos en el tanque intermedio de FeMTA concentrado. Se analizó una muestra de estos sólidos (muestra A) por difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) y cromatografía.

- 40 Más particularmente, se realizaron investigaciones por XRD para estudiar la presencia de fase o fases cristalinas y para determinar su composición química y estructural. El difractograma ha sido registrado en un difractómetro Bruker D8, utilizando un soporte de muestra estándar.

- 45 Ajustes: radiación $\text{K}\alpha$ de Cu, intervalo 2θ : $5-75^\circ$, pasos de $0,02^\circ$, tiempo de integración por paso 16,5 segundos, una ranura de divergencia variable de 20 mm y una ranura del detector de 0,6 mm. Se utilizó un monocromador de grafito para suprimir la fluorescencia, obteniéndose de este modo una señal de fondo más baja.

- 50 El difractograma se analizó utilizando el paquete de software Topas de Bruker. Se hizo una asignación cuantitativa de la fase o fases cristalinas observadas, mediante refinamiento de Rietveld utilizando difractogramas de referencia tomados de la base de datos de ICDD, ICSD y/o COD (ICDD, International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction file, Full File 2007, ICSD, International Crystal Structure Database, <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>, COD, Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/>).

La fase o fases cristalinas de la muestra se pueden identificar con un único compuesto que se ajusta a todas

las posiciones de difracción medidas. Esta estructura se adoptó de un complejo similar de cobalto (COD-2204721). Véase también Dai-Xi Li, Duan-Jun Xu and Yuan-Zhi Xu, Acta Crystallographica, Sección E 60(12) (2004) 1982-1984). Debido a que el hierro y el cobalto son adyacentes en la tabla periódica, ambos son divalentes, y tienen un radio atómico comparable (156 y 150 respectivamente), el reemplazo del elemento está justificado.

El difractograma de la muestra se da en la Figura 3, junto con el ajuste del modelo. El difractograma del modelo se ajustó muy bien a los datos medidos, sólo se pueden observar ligeras discrepancias en la intensidad medida y modelada que fueron causadas por el método de medida que utilizó un modelo para describir la geometría del haz de rayos y del difractómetro. La diferencia del ajuste de los datos medidos se muestra debajo de las curvas en gris.

La fórmula bruta del complejo era $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n\text{m}$. Una representación de la estructura se da en la Figura 4. El compuesto es un complejo no polimérico de hierro, en el que un átomo de hierro está coordinado con dos dianiones de tartrato y dos moléculas de agua en una geometría octaédrica. El átomo de oxígeno del oxidrilo y el átomo de oxígeno de cada grupo carboxilo forma un quelato con el átomo de hierro, pero el otro átomo de oxígeno de este grupo carboxilo no está coordinado. Las cadenas poliméricas están unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar cavidades que se llenan con las moléculas de agua del disolvente.

Los experimentos de espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) se realizaron digiriendo una muestra de los sólidos mediante destrucción por micro-ondas en recipiente cerrado utilizando ácido nítrico. Las concentraciones del elemento se midieron por ICP-ES con vista radial (Spectro Arcos NT). Se utilizó escandio como patrón interno.

Los resultados se detallan en las tablas 1 y 2.

Tabla 1: Concentraciones del elemento principal determinadas por ICP-ES.

Elemento (% m/m)	Sólidos de la muestra A
Fe	21-22
Mn	0,39-0,41

Tabla 2: Concentraciones de elementos menores y trazas determinadas por ICP-ES.

Elemento (mg/kg)	Muestra A	LOD* (mg/kg)
Al	8,8-11	1
As	< 10	10
B	< 2	2
Ba	3,2-3,9	0,1
Be	< 0,05	0,05
Ca	140-140	1
Cd	< 0,2	0,2
Co	32-32	1
Cr	3-3	1
Cu	64-67	1
Fe	Véase Tabla 1	1
K	< 10	10
Li	< 0,5	0,5
Mg	330-340	0,1

Mn	Véase Tabla 1	0,5
Mo	< 5	5
Na	790-810	10
Ni	16-17	2
P	41-43	5
Pb	< 10	10
S	62-64	5
Sb	< 10	10
Se	< 20	20
Si	30-37	5
Sn	< 10	10
Sr	0,1-0,2	0,1
Ti	12-13	0,5
V	< 2	2
Zn	42-44	1
Zr	< 2	2

*LOO es nivel de detección

La muestra A se analizó también por cromatografía utilizando como columna un tubo de acero inoxidable, de 300 mm de longitud, 7,8 mm de diámetro interno, IOA 1000 Organic Acids, suministrado por Alltech (No. 9646), y como fase móvil ácido sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$.

- 5 Los resultados de la determinación de ácido meso-tartárico, D,L-tartárico e impurezas, se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados de la determinación de TA (ácido tartárico) e impurezas en la muestra sólida procedente de la dosificación de mTA (ácido meso-tartárico)

	Meso-TA (0 acuoso) (% en peso)	DL-TA (% en peso)	Acido oxálico (0 acuoso) (% en peso)	Acido dihidroxi- malónico (% en peso)	Acido monohidroxi- malónico (% en peso)	Acido acético (% en peso)
Muestra A	54,9	n. d.	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1

Observación: n.d. = no detectable;

- 10 La fórmula bruta del complejo es $\{[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n\}_m$. El compuesto es un complejo polimérico de hierro, en el que un átomo de hierro está coordinado con dos dianiones de tartrato y dos moléculas de agua en una geometría octaédrica. El hierro está en el estado 2^+ . Los sólidos están constituidos por 54,9 % en peso de tartrato en la forma meso (el resto es hierro, agua, y algunas impurezas menores). No se detectaron tartratos en la forma D o L. Tampoco se detectaron productos secundarios. La muestra A contenía una gran cantidad de hierro (22 % en peso) y una pequeña cantidad de manganeso (0,4 % en peso). Se detectaron algunas trazas de metales tales como calcio y magnesio.
- 15

Ejemplo comparativo 3

- Se produjo una solución acuosa basada en FeMTA como se describe en los ejemplos 1 y 2. El pH 3,8 original de esta solución se redujo a 3,5 por la adición de HCl 1 M y posteriormente además en pasos de 0,5 unidades de pH hasta obtener finalmente pH 1. Con fines comparativos se sometió una solución acuosa diluida de FeCl_3 (0,7 % en peso de Fe) a un aumento de pH paso a paso por adición de una solución acuosa diluida de NaOH. En todos estos diferentes valores de pH se midió la concentración de Fe^{3+} libre utilizando un potenciostato/galvanostato modelo 263A de EG&G Instruments.
- 20

Como se muestra en la Figura 5, a un pH por encima de 2,5, se observa precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. En presencia de ácido meso-tartárico, a un pH por encima de 2,5, el Fe^{3+} permanece en solución ya que forma un complejo con el ácido meso-tartárico. Si el pH aumenta por encima de 4,5, sin embargo, este complejo empieza a romperse y el Fe^{3+} empieza a precipitar de la solución como $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

5 En la Figura 5, se muestra la influencia del pH sobre la concentración de $\text{Fe}(\text{III})$ libre, en donde

—◆— se usa para la solución acuosa basada en FeMTA

—■— se usa para la solución acuosa de FeCl_3

Ejemplo 4

10 Se produjo una solución acuosa basada en FeMTA como se describe en los ejemplos 1 - 3. El contenido total de hierro era 3,75 % en peso, basado en el peso total de la solución. Esta solución (Experimento 4.1) se almacenó en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. Se midió el contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ de la solución a lo largo del tiempo con respecto a la suma del contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ utilizando voltametría cíclica (CV) (utilizando un potenciostato/galvanostato modelo 263A de EG&G Instruments). La voltametría cíclica se realiza utilizando un sistema de tres electrodos con electrodo de trabajo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. A un vaso de vidrio con 100-120 ml de HCl 1 molar, se añaden 250 microlitros de la solución de la muestra. Se lleva a cabo un barrido de potencial empezando desde +0,65 voltios subiendo hasta +0,80 voltios, bajando hasta +0,10 voltios y volviendo a +0,65 voltios (todos los voltajes frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl) a una velocidad de barrido de 25 mV/s. Se mide la corriente eléctrica durante este barrido. Se utilizó la media del segundo y el tercer barrido para calcular el contenido de $\text{Fe}(\text{II})$. El contenido relativo de $\text{Fe}(\text{II})$ (% en peso de hierro total) se calcula dividiendo la señal de $\text{Fe}(\text{II})$ (esto es, el valor absoluto de la media de corriente eléctrica limitante de la oxidación de $\text{Fe}(\text{II})$) por la suma de la señal de $\text{Fe}(\text{II})$ y la señal de $\text{Fe}(\text{III})$ (esto es, el valor absoluto de la media de corriente eléctrica limitante de la reducción de $\text{Fe}(\text{III})$). El contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ de una muestra (en % absoluto en peso) se calcula en base a la corriente eléctrica que se obtiene de una medida de CV de dicha muestra y de la medida de CV de una solución de referencia de FeCl_3 que contiene 3,75 % en peso de hierro total. A partir del cuarto día, se formó un precipitado. En la Tabla 4, se resumen los resultados. El contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ aumentó hasta aproximadamente 0,1 % en peso, basado en el peso total de la solución.

30 Se produjo otra solución acuosa basada en FeMTA como se describe en los ejemplos 1 - 3. El contenido de hierro total era 3,75 % en peso, basado en el peso total de la solución. Esta solución se almacenó durante varios meses y después de eso se formó un precipitado. Se filtró una porción de esta solución utilizando un filtro de bujías de 150 micras para separar los sólidos. Esta solución filtrada (Experimento 4.2) se hizo circular en un bucle y se sometió a una etapa de electrolisis utilizando un sistema de circulación electrolítica como se indica en la Figura 2. Las condiciones de la electrolisis fueron como sigue basadas en Figura 2: una célula electrolítica con ánodo en lecho compacto (electrodo Pt/Ti de $0,04 \text{ m}^2$ con una capa espesa de 1,5 cm de granulado de grafito) y un electrodo Pt/Ti de $0,04 \text{ m}^2$, se utilizaron con una membrana de intercambio aniónico para separar el catolito (HCl aproximadamente 2 M) del anolito (solución de FeMTA). Las soluciones de anolito y catolito se hicieron circular sobre los correspondientes recipientes y la célula electroquímica utilizando dos bombas. La diferencia de potencial eléctrico aplicada entre el ánodo y el cátodo fue de 1 voltio. La densidad de corriente depende del contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ y disminuye durante el procedimiento. Se tomaron muestras y se midieron los contenidos de $\text{Fe}(\text{II})$ utilizando CV como se ha descrito.

Los resultados se resumen en la Tabla 4.

El contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ para el Experimento 4.2 se midió como se ha indicado para el Experimento 4.1. En 2 días, el contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ se redujo hasta menos del 0,01 % en peso, basado en el peso total de la solución

45 La última muestra tomada para el Experimento 4.2 se almacenó en un recipiente cerrado a temperatura ambiente (este fue el Experimento 4.3). El contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ se midió de nuevo a lo largo del tiempo como se ha indicado para el Experimento 4.1. Según lo esperado, después de 50 días, el contenido de $\text{Fe}(\text{II})$ ha aumentado hasta aproximadamente 0,05 % en peso. Estos resultados se resumen también en la Tabla 4.

Tabla 4

Serie 1	Serie 2	Serie 3
sin tratamiento	oxidación	después de oxidación electrolítica
muestras mantenidas a temperatura ambiente	electrolítica	muestras mantenidas a temp. ambiente

ES 2 621 495 T3

Días	Contenido de Fe(II) [% en peso]		Días	Contenido de Fe(II) [% en peso]	Días	Contenido de Fe(II) [% en peso]
0	0,041 %		0,0	0,053 %	2	0,007 %
4	0,056 %	precipitación	0,9	0,040%	51	0,054 %
11	0,060 %		1,2	0,025 %	63	0,052 %
18	0,075 %		1,9	0,007 %	83	0,065 %
25	0,082 %				97	0,078 %
32	0,090%		Fe (II) oxidado a < 0,01 %			
39	0,104 %		no se observa precipitación		Fe(II) formado espontáneamente aún no se observa precipitación	
45	0,109 %					
59	0,104 %					
67	0,096 %					
82	0,094 %					
124	0,102 %					
137	0,086 %					

Fe(II) formado

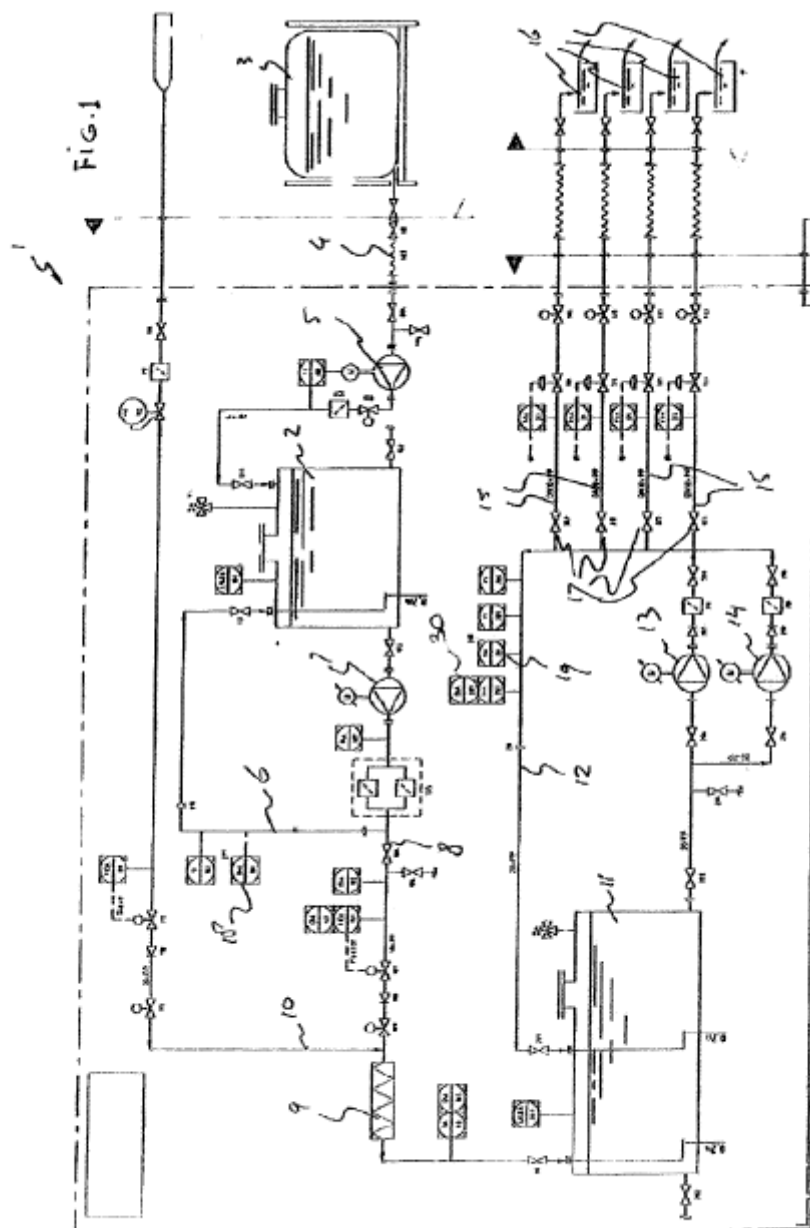
espontáneamente

precipitación observada después de 4 días

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una solución de un agente no aglutinante que comprende una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menos solubilidad que dicho componente férrico, en donde un concentrado del agente no aglutinante se hace circular en un bucle (6) y en donde el concentrado se diluye posteriormente con agua para obtener la solución.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde un flujo del concentrado se extrae del bucle de circulación (6) y se mezcla con un flujo de agua.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la solución obtenida se añade posteriormente a un segundo bucle de recirculación (12).
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en donde un flujo de solución se extrae del segundo bucle de recirculación para ser dosificado sobre una cantidad de sal.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en donde la temperatura en el primero y/o en el segundo bucle de circulación (6, 12) es inferior a 20 °C.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde el primero y/o el segundo bucle de circulación (6, 12) tienen una atmósfera interior con un contenido de oxígeno por debajo del 1 % en volumen, del contenido gaseoso interior del bucle de circulación.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en donde el pH de la solución en el segundo bucle de circulación (12) está entre 3,5 y 5.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución se hace pasar a través de uno o más mezcladores estáticos (9) en y/o entre y/o aguas arriba de los bucles de circulación (6, 12).
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el flujo de solución se hace pasar a través de una o más estaciones de medida de pH (18, 19) y en donde el pH se ajusta en el caso en que el pH medido esté fuera del intervalo prescrito.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente no aglutinante comprende la sal de Fe^{3+} de ácido meso-tartárico (FeMTA).

Figura 1



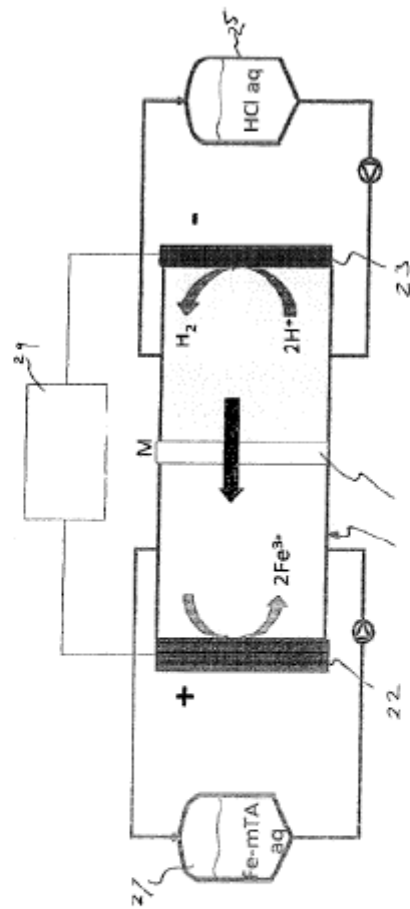


Figura 2

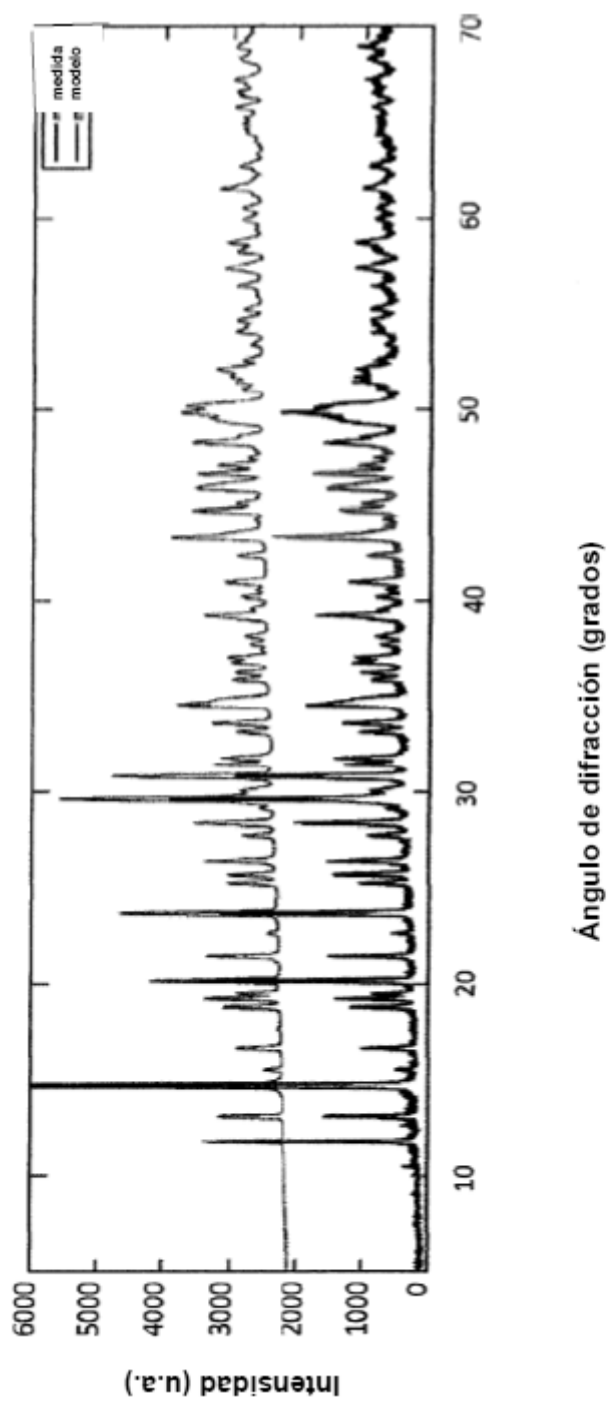


Figura 3

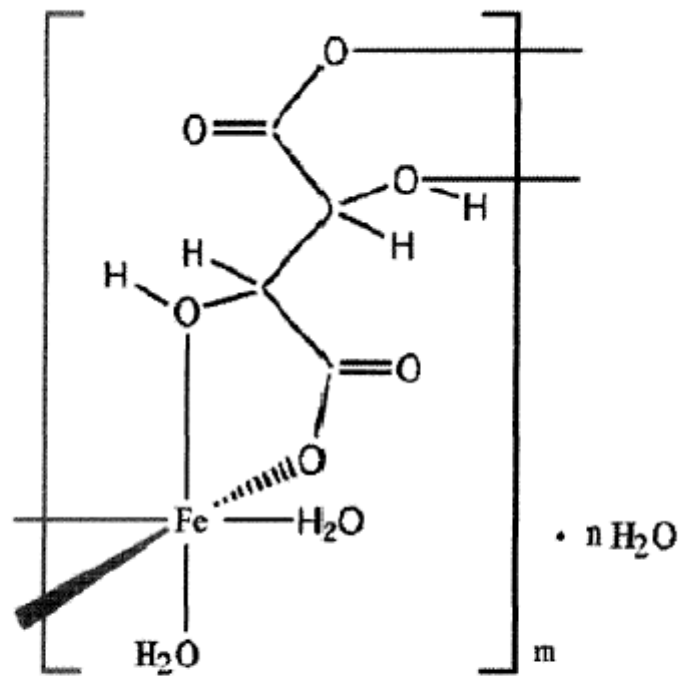


Figura 4

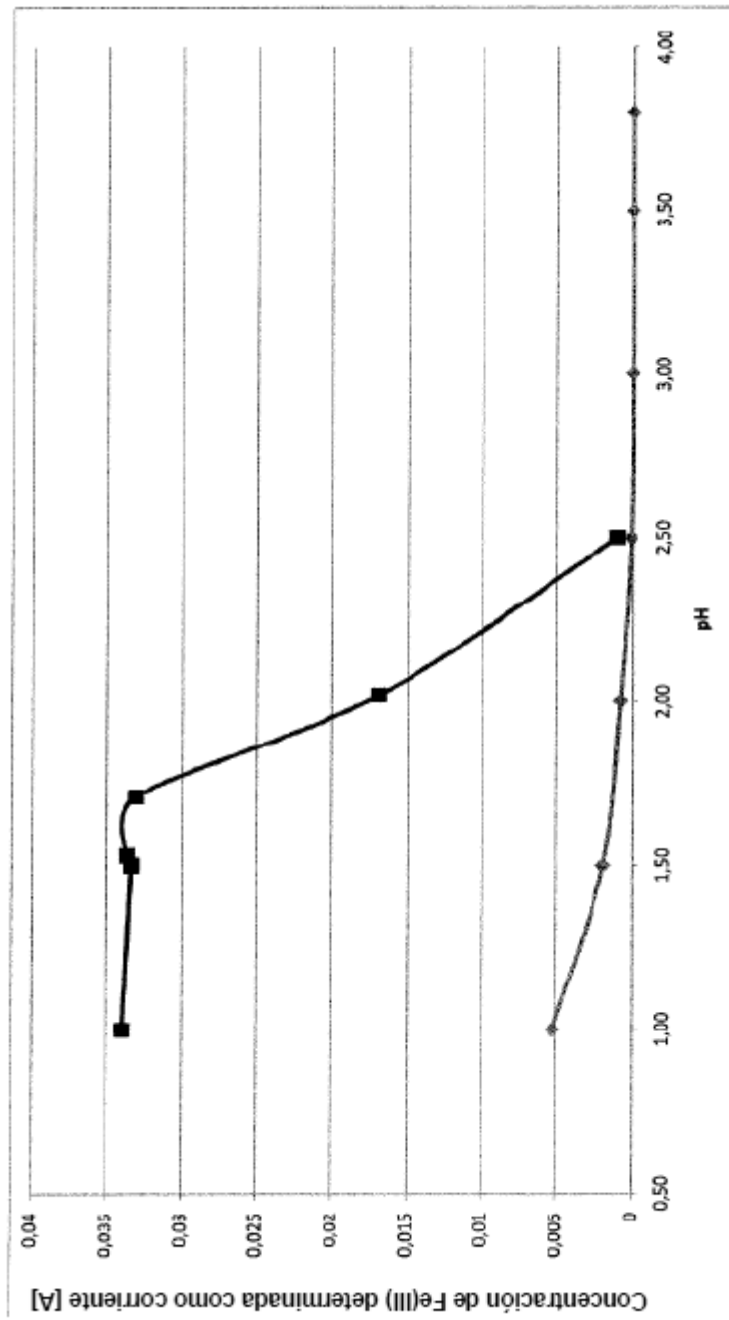


Figura 5