

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

166706

166706

descriptiva sobre "Un procedimiento y su aparato correspondiente
para la cristalización continua por reacción química".

POR

SOLVAY & CIE.

DE

Bruselas.

Belgica.

PATENTE DE INVENCION

S. 43/15-22

166706

166706



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Un procedimiento y su aparato correspondiente, para la
"cristalización continua por reacción química".

Solicitantes: SOLVAY & CIE. domiciliados en
33 Rue du Prince Albert, Bruselas, Bélgica.

- Ya se conoce que la cristalización por siembra, cuyo objeto es depositar la materia precipitante en cristales de siembra sin formación de nuevos gérmenes cristalinos, se ejecuta con frecuencia en aparatos continuos con introducción de una solución sobresaturada por debajo de un depósito que contiene una suspensión de cristales de siembra. Se obtiene así, según la cantidad de solución introducida, ya sean cristales de forma regular o bien cristales que llegan a hacerse esferoidales por el desgaste de las aristas, o bien cúmulos de cristales denominados policristales. Aun cuando muchas veces quiere conseguirse la forma cristalina regular, a menudo la obtención se limita a formas policristalinas que son aceptables en determinadas utilizaciones industriales.

166706

- 2 -



- El procedimiento por siembra se utiliza especial-
15. mente para la fabricación de cristales por refrigeración o por evaporación de soluciones. Segun un modo de ejecución, la solución sobresaturada circula entre un compensador de calor y el cristizador para nutrir los gérmenes hasta la obtención de cristales del tamaño deseado.
20. Sin embargo, este procedimiento no es aplicable en el caso en que se deba realizar una precipitación por reacción química, en el caso de soluciones concentradas, caso que se dá con mucha frecuencia, en la industria química. Efectivamente, cuando las soluciones reaccionantes se ponen en
25. contacto, la reacción es por lo general rápida al principio, y el precipitado que se forma inmediatamente está constituido por cristales extremadamente ténues; la reacción vá disminuyendo después y hacia el final su velocidad es muy pequeña, lo que hace preciso emplear aparatos de reacción de gran volumen para
30. producir una precipitación completa. Se obtienen así precipitados de cristales de dimensiones irregulares y de pequeño tamaño medio. Estos precipitados deben después separarse de las soluciones por medio de operaciones laboriosas en aparatos de decantación, de filtración o de enjugado.
35. El presente invento tiene por objeto evitar estos inconvenientes y permite que puedan aplicarse los principios de la cristalización química en el seno de las soluciones.
- Segun el invento, al mismo tiempo que se intro-
40. ducen en la cámara de reacción soluciones reaccionantes, es decir la que contiene el ión a precipitar y la que contiene el reactivo, se introduce de nuevo una parte del líquido resultante de la reacción para limitar la sobresaturación y se

166706

- 3 -



45. regula el caudal de la circulación de este líquido con relación al caudal de las soluciones reaccionantes respecto a las formas y tamaños deseados de cristales o de cúmulos cristalinos.

Habiendose determinado el caudal total de líquido en circulación, las disposiciones y dimensiones del aparato, así como las dimensiones de los cristales de siembra eventualmente introducidos, conviene también, especialmente, reducir la concentración de ion a precipitar hasta que el período de germinación o duración de aparición de los primeros gérmenes cristalinos sea superior al tiempo necesario para que se deposite sobre los dos núcleos de siembra: - actuar sobre el caudal para mantener los cristales en suspensión densa al punto en que estén en contacto los unos con los otros para formar cúmulos policristalinos;

50. regular el caudal y la concentración para desarrollar estos cúmulos - aumentar la concentración hasta el punto de producir nuevos gérmenes; y por último actuar sobre las proporciones relativas de las soluciones reaccionantes y de la solución diluyente de modo que se lleve a cabo la cristalización exactamente como se desee.

El procedimiento según la invención se aplica también a la precipitación simultánea de varios cuerpos. Se obtienen entonces policristales químicamente heterogéneos constituidos por cúmulos cristalinos de sales separadas o de sales dobles de dos compuestos precipitados simultáneamente. Mediante la precipitación simultánea de dos o varios cuerpos, es posible llegar al estado policristalino de las sales que, tomadas aisladamente, no pueden precipitarse sobre los núcleos de siembra.

166706

- 4 -



75. En la puesta en práctica de la invención, no es absolutamente indispensable que la solución diluyente, que se hace circular en lanzadera por la cámara de reacción se retire después de terminada la reacción. Se la puede retirar a un nivel cualquiera, por ejemplo, en el seno de la
80. suspensión de cristales, la reacción puede entonces terminarse ya sea por encima de este nivel o bien en un aparato de acabado distinto que contenga cristales a alimentar. Este modo de ejecución tiene especialmente la ventaja de aumentar la producción de los aparatos con relación a su capacidad.
85. También es posible mejorar el rendimiento de los aparatos añadiendo el reactivo por fracciones a alturas diferentes de la cámara de reacción, de modo que se sobresature de nuevo el líquido después de la separación de una parte de los iones precipitantes. Este modo de operar
90. que se aplica también al caso de la separación sucesiva de dos o varios iones por reactivos diferentes, se puede combinar también con la introducción de líquido diluyente a niveles diferentes, en relación con los niveles de introducción de los reactivos.
95. Para facilitar la comprensión de las características y ventajas del invento habrá que referirse a los ejemplos representados esquemáticamente en el dibujo adjunto en el cual:
100. Las figuras 1 y 2 representan unos aparatos sencillos con retirada de la solución diluyente por la parte superior y a un nivel intermedio de la cámara de reacción, respectivamente.
- La figura 3 representa un aparato con cristizador terminador distinto.

166706

- 5 -



105. Las figuras 4, 5 y 6 muestran diversas realizaciones con introducción de reactivo a diferentes alturas.

La figura 7 representa un aparato dividido en elementos separados.

Para llevar a cabo una reacción del tipo $A + B =$

110. $C + D$, en la que A es un compuesto que contiene el ión a precipitar, B el reactivo, C el cuerpo que precipita y D el cuerpo disuelto que constituye el residuo de la reacción, se introducen las soluciones A y B por las tuberías 1 y 2 por el fondo de la cámara de reacción 3

115. previamente guarnecida de una suspensión de cristales del cuerpo C. El líquido D que sale por 4 se divide en 5 en dos partes, una de las cuales sale por 6, mientras que la otra impulsada por la bomba 7 se introduce por el fondo de la cámara 3, bien sea separadamente en 8 como se

120. indica en el dibujo, o con uno o los dos líquidos introducidos en 1 y 2.

La adición de la solución D agotada de iones a precipitar en los líquidos de refresco A y B por el pie del aparato, reduce naturalmente la concentración en

125. iones precipitables de la solución A. Si la cantidad de materia precipitada en unidad de tiempo es muy pequeña, los primeros cristales formados en el aparato se nutren y se desarrollan en cristales bien formados geoméricamente.

130. Sin embargo, esto exige una gran dilución del medio en la cámara de reacción, de modo que la cantidad de solución agotada que sale por 6 es muy pequeña para un volumen dado del aparato.

En la práctica, es por lo general suficiente y preferible desde el punto de vista del rendimiento,

166706

- 6 -



135. provocar la formación de núcleos de cristales asociados, denominados policristales. Con este objeto, la cantidad total de líquido que entra en la columna se regula de modo que los primeros cristales formados se mantengan en suspensión densa hasta el punto que estos cristales se pongan en contacto
140. los unos con los otros. Durante el curso de la reacción se forman cúmulos policristalinos. Durante este tiempo una parte de la solución agotada sale en estado limpio por la tubería 6 mientras que la otra vuelve al ciclo por la tubería 8.
145. Cuando los cúmulos cristalinos alcanzan un tamaño suficiente, se aumenta el caudal de modo que se mantengan los policristales separados los unos de los otros, según la condición bien conocida en materia de cristalización por siembra. Según esta condición el caudal de líquido
150. ascendente debe ser proporcionado al tamaño de los policristales mayores en el fondo de la cámara de reacción, al peso específico de los policristales, es decir, a la naturaleza química del cuerpo precipitado, y a la viscosidad de la mezcla de las soluciones. Resulta también que,
155. para un caudal determinado de líquido ascendente, los policristales deben ser trasegados del aparato antes de que, por decantación, dejen de estar en contacto los unos con los otros.

- Las operaciones que se acaban de describir se refieren a la puesta en régimen del aparato siendo el funcionamiento de éste continuo en marcha normal. Se obtiene así un líquido claro desde el principio de la operación. El dispositivo permite en un momento dado modificar la marcha de la cristalización, la forma y las
- 160.

166706

- 7 -



- 165; dimensiones de los cristales obtenidos actuando sobre el caudal total a la entrada, sobre la relación de las cantidades de líquido en las tuberías 1 y 7 y sobre la introducción de los reactivos por la tubería 2. Se puede así provocar simultáneamente el aumento de las dimensiones de los policristales y la aparición de gérmenes nuevos de modo que se asegure una siembra continua. Se puede también activar la siembra del modo conocido introduciendo de nuevo en el aparato unos fragmentos de policristales obtenidos por trituración del producto sólido retirado por el fondo de la cámara 3, sin salirse del alcance del invento.

A título no limitativo se pueden citar los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I.

180. Precipitación del ion SO_4 en el seno de un líquido de fabricación.

La precipitación puede asegurarse mediante reacción con una solución de $BaCl_2$ o con una lechada de $BaCO_3$. El líquido de fabricación circula según la trayectoria 1 - 3 - 4 después se reparte en 5 según las trayectorias 6 y 7 (fig. 1). La solución que contiene el ion Ba se introduce por 2. Se obtiene elaborando según el modo operatorio general descrito anteriormente, una suspensión de policristales de $BaSO_4$, en el aparato de reacción. Los policristales se retiran continua o periódicamente por la parte inferior del aparato. El líquido agotado en iones SO_4 sale en estado limpio por la tubería 6.

La cristalización se puede llevar a cabo de modo

166706



- 8 -

195. que cristales hidratados extraigan su agua de cristalización parcial o completamente sobre el disolvente de iones precipitados.

EJEMPLO 2.

Precipitación de cristales de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

200. Una solución de NaOH se introduce en la cámara de precipitación 3 por la tubería I. Se inyecta por 2 una corriente de CO_2 . Se producen cristales de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Una parte del líquido claro que sale por 4 se mezcla a la solución de NaOH. La concentración en iones Na se regula de este modo según el procedimiento descrito.

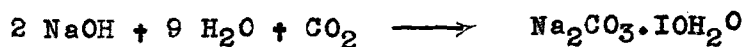
205.

En un caso como el que queda expresado en que la formación de cristales consume un gran número de moléculas de agua, la totalidad del líquido que sale de la cámara de cristalización puede circular en lanzadera.

210. EJEMPLO 3.

Una vez establecida la circulación en lanzadera del líquido claro del ejemplo precedente, se introduce en I una solución de sosa cáustica que contiene 4 1/2 moléculas de H_2O por molécula de NaOH. Se inyecta CO_2 por la tubería 2 y se produce la reacción.

215.



EJEMPLO 4.

Precipitación simultánea de iones Ca y Mg de un líquido de fabricación.

220. La solución inicial introducida por 1 (fig.1) contiene por ejemplo CaCl_2 y MgCl_2 . Va mezclada al líquido claro de lanzadera y adicionada de Na_2CO_3 y NaOH introducidos por 2. Se producen policristales químicamente heterogéneos de CaCO_3 y de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Si el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se precipitara aisladamente

166706

30



- 9 -

225. se presentaría en tal forma que la separación necesitaría decantadores importantes o filtros.

EJEMPLO 5.

230. La solución inicial contiene cloruro de magnesio, pero no cloruro de calcio. Añadiendo una sal de calcio, se producirán como se ha expresado anteriormente, policristales químicamente heterogéneos que facilitan considerablemente la eliminación del $Mg(OH)_2$ precipitado.

235. En lugar de extraer el líquido claro por 4, es decir, después de terminada la reacción, se puede, como queda dicho, hacer la extracción de este líquido a un nivel inferior, por ejemplo por 9, (fig. 2) en el seno de la suspensión de cristales, donde es separado eventualmente por medios conocidos. El caudal de líquido ascendente que ha disminuido entre el nivel de extracción 9 y el nivel superior 10 de la masa de cristales en suspensión es seguido de una disminución del volumen del líquido tratado por unidad de tiempo, lo que da por resultado un aumento del rendimiento del aparato. La disminución de volumen puede hacerse apreciable reduciendo la sección del aparato a partir del nivel 9 pudiendo alcanzar esta reducción de sección un valor tal que la velocidad del líquido ascendente quede constante a cualesquiera niveles del aparato.

250. Según una modificación de esta disposición la cámara de reacción dividida en dos o varios aparatos separados, por ejemplo como se indica en la figura 3. El líquido A a agotar y el reactivo B se introducen respectivamente por 1 y 2 al pie de la cámara 3 y se lleva a cabo la operación de modo que la precipitación del cuerpo C no se termina por completo en esta cámara. El líquido claro es

166706

- 11 -



285. sobresaturación en la cámara 3 de modo que el procedimiento pueda realizarse en la práctica.

En lugar de extraerse el líquido de lanzadera por un solo punto 9 se podrá extraer en niveles diferentes 9, 9', 9" por fracciones que se reúnen para inyectarlas

290. reunidas por 8 al pie de la cámara 3, como se indica en la fig. 5.

El aparato tal como se representa en las figuras 4 o 5 se puede utilizar no solamente para la producción de una sola reacción con ayuda de un mismo reactivo inyectado

295. por etapas sucesivas, sino también para la separación sucesiva de varios iones por medio de reactivos diferentes.

Así, por ejemplo, si se trata de extraer los iones SO_4 Ca y Mg de un líquido introducido por 1 se inyectará en 2 una solución que contenga el ion Ba para provocar la

300. separación de $Ba SO_4$; por 2' iones CO_3 para precipitar Ca en forma de $Ca CO_3$ y por 2" iones OH para obtener la precipitación de $Mg(OH)_2$.

En la figura 6 vá representada otra forma de ejecución del aparato según el invento, en la que no

305. solamente están escalonadas las entradas de reactivos 2, 2', 2" y los puntos de extracción 9, 9', 9", sino varios puntos de inyección del líquido diluyente, 8', 8" están previstos asimismo a alturas diferentes de modo que

310. se pueda mediante la acción de bombas y grifos regular las condiciones de sobresaturación en la proximidad de cada entrada de reactivo.

Con objeto de reducir la altura de la cámara de reacción y de cristalización, se puede subdividir ésta en uno, dos o varios elementos, como se indica por ejemplo

315. en la figura 7, en la que 3, 3' y 3" designan los elementos sucesivos

166706

- 12 -



que forman la cámara 11, 11' y 11'' los aparatos de acabado alimentados cada uno por uno de estos elementos. El líquido a tratar que se introduce por 1 en el elemento 3 reacciona con el reactivo introducido en 2, pudiendo completarse la reacción en el aparato de acabado 11. El líquido desprovisto parcialmente de la materia o de las materias a precipitar, se envía en parte por 8 a la cámara 3 y en parte por 1' a la cámara 3' donde reacciona con el reactivo introducido en 2'. El mismo procedimiento se repite de la cámara 3'a la cámara 3'' en la que el líquido totalmente agotado sale por el aparato de acabado 11'' y el conducto 6'', pudiendo enviarse una lanzadera conocida hacia el primer aparato por medio del conducto 12.

Se sobrentiende que podrán introducirse varias modificaciones y combinaciones de aparatos según los principios expuestos anteriormente, sin salirse por ello del área del invento.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente belga de fecha 31 de julio de 1943, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye su esencia y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Un procedimiento y su aparato especial correspondiente para la cristalización continua

166706

- 13 -



por reacción química"; caracterizándose por lo siguiente:

1^a. - Un procedimiento y su aparato correspondiente para la cristalización continua por reacción química en el seno de las aguas madres que tienen en suspensión núcleos de la materia a precipitar, caracterizándose porque al mismo tiempo que se introduce en la cámara de reacción la solución que contiene el ión a precipitar y el que contiene el reactivo, vuelve a introducirse una parte del líquido resultante de la reacción para limitar la sobresaturación de las aguas madres y se regula el caudal de la circulación de este líquido relativamente al caudal de introducción de las soluciones reaccionantes con relación a las formas y tamaños que se deséen de cristales o de asociaciones cristalinas.

2^a. - Procedimiento según reivindicación 1^a caracterizándose porque al principio de la operación se mantienen en suspensión densa los primeros cristales precipitados de modo que se obtengan los policristales, después de lo cual se aumenta el caudal de líquido diluyente para disminuir la densidad de la suspensión y provocar el aumento de las dimensiones de los policristales obtenidos.

3^a. - Procedimiento según reivindicación 2^a, caracterizándose porque se regula la relación de los caudales entre la solución a tratar, el reactivo y el líquido diluyente, de modo que se provoque la producción de gérmenes nuevos.

4^a. - Procedimiento según reivindicación 2^a, caracterizándose porque se precipitan simultáneamente dos o varios compuestos, lo que hace posible la fijación, en estado policristalino, de compuestos que, tomados aisladamente, no se precipitarían sobre los núcleos de siembra.

5^a. - Procedimiento según reivindicación 1; caracteri-

166706

- 14 -



- zándose porque la extracción del líquido diluyente que ha de introducirse de nuevo en la cámara de reacción, se efectúa a un nivel en el que no ha terminado todavía la precipitación deseada, efectuándose el acabado de la reacción por
380. encima de este nivel.
- 6º.- Procedimiento según reivindicación 5ª, caracterizándose porque el acabado de la reacción se efectúa en un aparato de acabado distinto que contiene los cristales a nutrir.
385. 7º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque la adición de reactivo se hace por varios sitios de la cámara de reacción repartidos a lo largo del recorrido del líquido en esta cámara.
- 8º.- Procedimiento según reivindicaciones 4 y 7
390. caracterizándose porque se introducen reactivos diferentes en sitios distintos ^{iniciar} para las reacciones químicas sucesivas.
- 9º.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizándose porque las extracciones de líquido diluyente se efectúan en distintos sitios de la cámara de reacción
395. y/o vuelven a introducirse de nuevo en las regiones de introducción de los reactivos.
- 10º.- Aparato para la realización del procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizándose porque sobre la cámara de reacción, provista de tuberías
400. de inyección para el líquido a tratar y el reactivo hay bifurcado un conducto para introducir de nuevo con lanzaderas en la cámara una parte del líquido que resulta de la reacción, yendo previsto un conducto para la evacuación del exceso de este líquido.
405. 11º.- Aparato según reivindicación 10, caracterizándose porque la cámara de reacción va unida a un

166706

- 15 -



aparato de acabado de sección mas o pequeña en el que se termina la precipitación.

410. 12º.- Aparato segun reivindicación 10 caracterizado porque van unidas varias cámaras de reacción a un aparato de acabado comun.

415. 13º.- Aparato segun la reivindicación 10, caracterizándose porque comprende dos entradas a niveles diferentes, para la inyección del reactivo, y/o unas salidas a diferentes niveles tambien para la extracción de la lanzadera así como, eventualmente, unas entradas para la introducción de la lanzadera a diferentes niveles.

420. 14º.- Aparato, segun la reivindicación 10, caracterizándose porque la cámara de reacción está dividida en elementos distintos en los que cada uno puede ir unido a un aparato de acabado y que son recorridos en serie por el líquido a tratar y provisto cada uno de una entrada para el reactivo.

425. 15º.- Procedimiento continuo de cristalización con precipitación química en el seno de las aguas madres, segun queda descrito.

430. 16º.- Aparato para la cristalización con precipitación química en el seno de las aguas madres por procedimiento continuo, substancialmente como queda anteriormente descrito con referencia a los dibujos esquemáticos que se acompañan.

435. "Un procedimiento y su aparato correspondiente, para la cristalización continua por reacción química"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid 30 junio 1944. J. GÓMEZ ACEB.
SOLVAY & CIE.

Fig. 1.

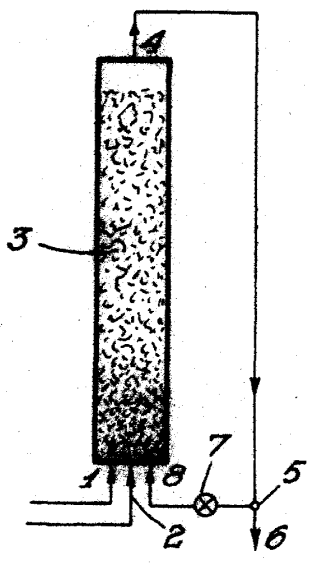


Fig. 2.

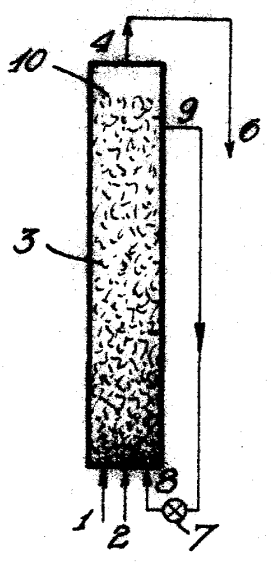
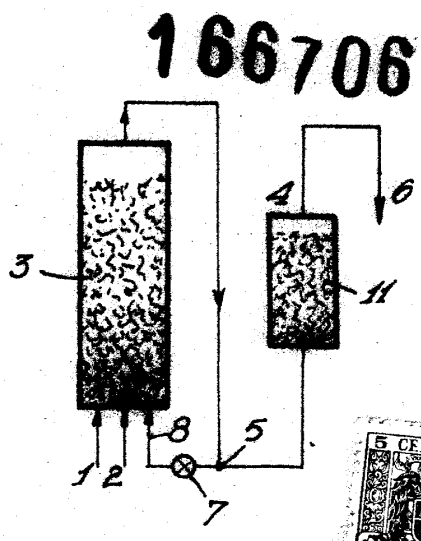


Fig. 3.



166706



Fig. 4.

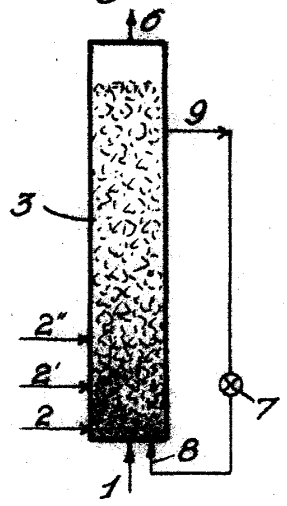


Fig. 5.

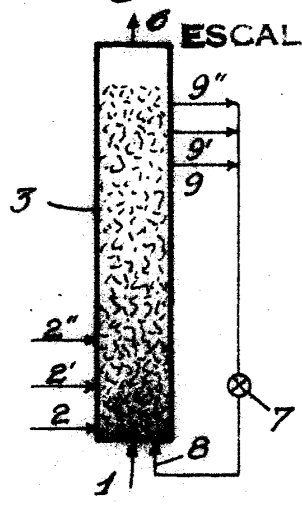


Fig. 6.

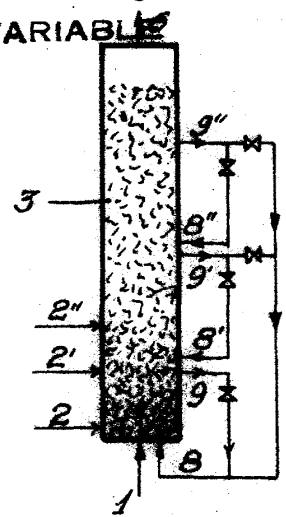
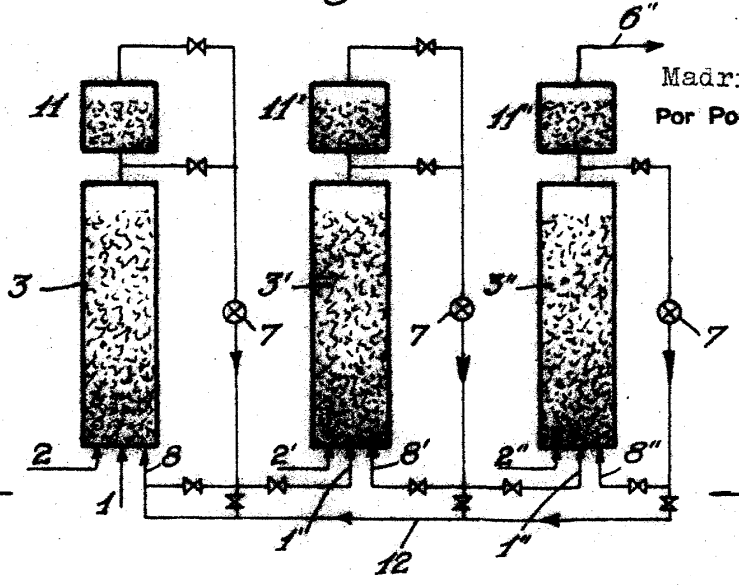


Fig. 7.



Madrid 30 junio 1944
Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO