



295108

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

PM GESELLSCHAFT FUR WASSER-, GAS- UND
LUFTREINIGUNG MIT BESCHRANKTER HAFTUNG

sociedad alemana, domiciliada en
Borsigallee 1, Frankfurt (Main), Alemania,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA SEPARAR
DE UNA SOLUCION CRISTALES DE DISOLVENTE POR
CONGELACION".

=====

Inventores: Donald F. Othmer y Arthur Brehm,

Prioridades: Solicitud de patente norteamericana
Serial No. 247.207 de 26-12-1962 y solicitud de
patente alemana No. Z 10321 IVc/12a de 27-8-1963.



295108

directo, procedimiento que es especialmente apropiado para tratamientos en gran escala industrial, por ejemplo en el campo del desalado del agua del mar o bien en el tratamiento de soluciones industriales. - - - - -

- 5. Según este procedimiento se inyecta en la solución dispuesta en un aparato congelador un agente refrigerante no miscible con la solución y de punto de ebullición más bajo pero cercano al punto de congelación de la solución. El agente refrigerante que se vaporiza en el seno de la solución
- 10. sustrae así de la solución el calor de vaporización que le es necesario. De esta manera la solución se enfría hasta cerca de la temperatura de ebullición del agente refrigerante, con lo cual al final tiene lugar la formación de cristales de disolvente, que pueden ser separados mecánicamente de las
- 15. aguas madres restantes. La aportación de nueva solución en el aparato congelador y la extracción de la mezcla que se forma de aguas madres y de cristales de disolvente puede efectuarse de manera intermitente o de manera continua, dándose en general preferencia al funcionamiento continuo por
- 20. razones económicas. - - - - -

La principal ventaja de este procedimiento ya conocido radica en que el mismo puede ser establecido a modo de un "ciclo isotérmico", que sólo requiere una aportación mínima de energía exterior. A este fin, en una amplia extensión

- 25. de la instalación se ponen en contacto los cristales de disolvente separados y el agente refrigerante vaporizado después de que éste haya sido sometido a ligera compresión. Así, el disolvente cristalizado se funde y el calor de fusión necesario para ello es sustraído del agente refrigerante en estado
- 30. gaseoso y éste se condensa. El disolvente fundido queda dis-



285108

ponible para los empleos ulteriores que se deseen, en tanto que el agente refrigerante condensado es reciclado para la congelación de nuevas cantidades de solución. Un esquema de una instalación trabajando según este principio se representa en la fig. 1 de los dibujos. - - - - -

5. Como agentes refrigerantes de contacto directo son conocidas numerosas sustancias apropiadas, que son insolubles en la correspondiente solución a tratar. Para el desalado de aguas del mar son adoptados por regla general hidrocarburos saturados o no saturados de cuatro átomos de carbono, tales como por ejemplo el n-butano, el isobutano, los butenos o análogos. En lo sucesivo estas sustancias serán designadas por "agente refrigerante de tipo butano". Pueden utilizarse mezcladas entre sí, con lo cual pueden establecerse entre amplios límites temperaturas regulables de ebullición del agente refrigerante. Así, por ejemplo, el butano normal y el isobutano hierven (a la presión atmosférica) respectivamente a unos -0.5°C y -11.5°C . Cuando para la separación por congelación son necesarias temperaturas más bajas, pueden utilizarse como agentes refrigerantes, por ejemplo, éter metílico o cloruro de metilo u otros hidrocarburos clorados o clorofluorados, es decir sustancias con puntos de ebullición hasta por debajo de -40°C a -45°C . Pueden también ser adoptados el butano o el propano o mezclas de los mismos a presión reducida.-
- 10.
- 15.
- 20.
25. Las propuestas más antiguas de un procedimiento de congelación a base de utilizar un agente refrigerante inyectado se remontan a la mitad de la segunda década pasada. En el transcurso del tiempo han ido haciéndose numerosas propuestas para el perfeccionamiento de este procedimiento, incluso



en lo que concierne al aparellaje. Sin embargo, hasta la fecha no ha sido posible salvar un inconveniente básico, es decir la separación del agente refrigerante en forma de innumerables cristales muy pequeños. Los cristales pequeños, a causa de su

- 5. gran superficie total y de los numerosos espacios que entre sí forman y que son difícilmente accesibles, retienen fuertemente cantidades muy considerables de aguas madres concentradas. Por ello, la separación de los cristales de las aguas madres queda considerablemente dificultada. Resulta necesario separar por
- 10. lavado con disolvente puro, formado en el ciclo precedente del procedimiento, las aguas madres concentradas que quedan adheridas a los cristales, a fin de que después de la fusión de los cristales se tenga tan sólo pequeñas cantidades de impurezas debidas a las aguas madres que quedan adheridas. Con el re-
- 15. ciclado de una cantidad no despreciable del disolvente formado en el curso del procedimiento queda disminuída en la proporción correspondiente la producción total y con ello el rendimiento del procedimiento, sin contar que frecuentemente ni siquiera se logra eliminar por lavado una proporción satisfactoria de
- 20. los residuos de aguas madres que quedan adheridas a los cristales de disolvente. - - - - -

A fin de evitar los inconvenientes anteriormente expuestos, la presente invención se basa en la idea de conducir el procedimiento en el sentido de una formación de cristales de disolvente que sean tan pocos en número, tan uniformes y tan grandes en tamaño como sea posible. - - - - -

- 25.
- 30. De acuerdo con la invención esto se logra gracias a una manera de conducir el procedimiento de congelación consistente en que la mezcla que se forma de cristales de disolvente y de aguas madres pasa por sucesivas etapas de congelación,



295108

- cuya temperatura se establece de modo progresivamente decreciente por regulación de la temperatura de ebullición del agente refrigerante. Para la regulación de su temperatura de ebullición, al agente refrigerante puede adicionársele un
5. agente que hace descender la tensión del vapor, el cual aunque sea bien miscible con el agente refrigerante no es miscible con la solución, y posee, a la temperatura de ebullición del agente refrigerante, una tensión del vapor de valor despreciable, que no excede de 4 a 5 mm Hg. Además, otra posibilidad, muy sencilla, eficaz y fácil de manejar, para la regulación de la temperatura de ebullición del agente refrigerante se obtiene estableciendo la presión de trabajo en las distintas etapas de congelación en correspondencia con la temperatura de ebullición del agente refrigerante. - - - - -
 - 10.
 15. La eficacia de la forma de trabajo por etapas según la invención queda influida muy favorablemente manteniendo en cada etapa la mezcla formada por aguas madres y cristales de disolvente en constante movimiento por medio del agente refrigerante que es inyectado y se vaporiza. Además, para
 20. aumentar tal efecto de agitación, cabe también inyectar en algunas o en todas las etapas de congelación agente refrigerante adicional que permanece sin vaporizar o incluso un agente de agitación en estado de vapor, que no sea miscible con la solución. El agente de agitación, en el caso más general,
 25. puede ser un gas inerte. No obstante, es conveniente que consista en agente refrigerante en estado de vapor, dado que utilizando vapor de agente de refrigerante desaparecen las dificultades propias de una posterior separación del agente de agitación y del agente refrigerante (vaporizado en la solución). - - - - -
 - 30.



295108

La invención se basa en la consecuente aplicación del hecho experimental de que durante el proceso de congelación se interrumpe la formación de nuevos cristales y se favorece el crecimiento de los cristales ya existentes. Seguidamente

5. pasa a explicarse detalladamente este hecho en el ejemplo de la aplicación del procedimiento según la invención para la separación por congelación de hielo partiendo de aguas del mar.

Es fundamental, en todo procedimiento de congelación, considerar que a causa del descenso del punto de congelación

10. el hielo no se forma a partir del agua del mar a una temperatura de 0°C, sino a una temperatura más baja en correspondencia con el contenido de sales. Por término medio el agua del mar posee un contenido de sales de aproximadamente 3'5% y está en equilibrio con el hielo a unos -2'0°C. La correspondiente tem-

15. peratura de equilibrio para agua del mar con doble concentración (contenido de sales aproximadamente 7%) se encuentra a unos -3'9°C, en tanto que para agua del mar con una concentración triple (contenido de sales aproximadamente 10'5%) se encuentra a unos -6'5°C. Pero para lograr un grado de concentra-

20. ción deseado, el agua del mar en cuestión debe ser enfriada todavía por debajo de la temperatura de equilibrio respectiva, puesto que en caso contrario no se producirían velocidades de reacción practicables. - - - - -

A la vista de este hecho, en todos los procedimientos

25. actuales, que en lo que concierne al circuito de agente refrigerante y a la distribución del agente refrigerante trabajan a base de una sola etapa en el aparato congelador, el agente refrigerante que se inyecta tiene que hervir necesariamente todavía por debajo de la temperatura de equilibrio del agua



295108

salina concentrada que se retira. A causa de la temperatura correspondientemente más elevada del equilibrio entre hielo y agua del mar aportada, esto significa que -- independientemente de que la separación por congelación tenga lugar de

- 5. modo escalonado o de modo más o menos continuo -- el proceso de congelación en sus estadios esenciales tiene lugar bajo unas condiciones en las que la temperatura de equilibrio del agua de mar introducida en el aparato congelador se halla considerablemente por encima de la temperatura real, determinada
- 10. por el punto de ebullición del agente refrigerante. Así, por regla general, se encuentra en el aparato congelador una solución fuertemente subenfriada, a partir de la cual se forma rápidamente una gran cantidad de cristales de hielo muy pequeños, que frecuentemente son designados como "cristales de siembra".
- 15. En el transcurso del proceso de congelación estos cristales no tienden a crecer substancialmente, puesto que por regla general en las condiciones reinantes en el aparato congelador la velocidad de formación de los cristales de siembra se mantiene más elevada que su velocidad de crecimiento.
- 20. En el caso de procedimiento continuo, hay que añadir que a causa de los cristales de hielo que constantemente van siendo extraídos del aparato congelador tienen que formarse continuamente nuevos cristales de siembra, que luego, por otra parte, a menudo se agregan a los cristales a extraer, antes de que
- 25. ni siquiera hayan tenido ocasión de crecer. El resultado es que los procedimientos conocidos a base de una sola etapa no proporcionan otra cosa que cristales pequeños que no son de desear. - - - - -

30. En estas circunstancias se ha encontrado que puede lograrse una considerable disminución de la velocidad de forma-



295108

ción de los cristales de siembra hasta llegar al orden de magnitud de su velocidad de crecimiento, estableciendo la temperatura de ebullición del agente refrigerante de modo que su valor no quede más de 1°C, aproximadamente, por deba-

- 5. jo de la temperatura de equilibrio que corresponde a la concentración momentánea. Con un subenfriamiento de por ejemplo 0'5°C la formación de hielo transcurre todavía con velocidad suficiente. Pero de esta manera la tendencia a la formación de nuevos cristales de siembra queda ya muy reducida, con lo
- 10. cual -- con una velocidad de crecimiento que en primera aproximación permanezca constante -- resulta consiguientemente favorecido el crecimiento de los cristales de hielo ya existentes. - - - - -

El establecimiento de una diferencia de temperaturas relativamente reducida, por ejemplo de 0'5°C, requiere como es natural en el transcurso de la separación de cristales de hielo por congelación un progresivo descenso de la temperatura de la solución, descenso que debe corresponderse con la temperatura de equilibrio de la solución que va disminuyendo a medida que aumenta la concentración del agua salina. Esto se logra, de acuerdo con la invención, por sucesivas etapas de congelación, en las que la temperatura de la solución se establece de manera progresivamente decreciente regulando según corresponda la temperatura de ebullición del agente refrigerante. - - - - -

- 15.
- 20.
- 25. En el ejemplo especial de ejecución antes considerado, de concentración de agua del mar (cuya temperatura inicial de equilibrio era de unos -2°C), se establece en la primera etapa de congelación una temperatura de unos -2'5 a



295108

- 3'0°C. Dado que en esta primera etapa de congelación tiene que producirse la formación de cristales de siembra, se puede también trabajar con una temperatura de subenfriamiento algo más alta. Después de la formación de los cristales de siembra
5. la temperatura de equilibrio de la solución queda tan próxima a la temperatura real que deja de tener lugar una nueva formación apreciable de hielo. La mezcla hielo/agua salina pasa seguidamente a una segunda etapa y allí es enfriada a una temperatura más baja, que se halla un poco por debajo de la
 10. temperatura de equilibrio en el momento de abandonar la primera etapa. En esta segunda etapa, a causa del escaso subenfriamiento, la formación de nuevo hielo tiene lugar preferentemente sobre los cristales ya existentes, en tanto que prácticamente deja de tener lugar la creación de nuevos cristales de siembra. Una vez terminada la reacción en la segunda
 15. etapa, la mezcla pasa a una tercera etapa en donde la temperatura de ebullición del agente refrigerante es de nuevo un poco más baja. A esta tercera etapa pueden seguir una serie de otras etapas, hasta que finalmente en la última
 20. etapa se alcanza la temperatura definitiva de equilibrio y el grado deseado de concentración. El número de etapas y la diferencia de temperatura entre las distintas etapas, así como el tiempo de permanencia en cada etapa, viene regido por los datos y exigencias de funcionamiento propias de cada
 25. caso. Sin dificultad, las condiciones óptimas para cada caso de aplicación pueden ser establecidas mediante una serie de ensayos sencillos. - - - - -

Debe significarse que con la marcha de trabajo propuesta según la invención se obtiene también finalmente un



295108

- líquido salino cuya temperatura corresponde a la temperatura de equilibrio que reina para el grado de concentración final, temperatura que en el caso de concentración doble es por lo tanto de unos -4°C . A diferencia de los procedimientos a base de una sola etapa, que ya desde un principio no atienden más que al estado final del proceso de congelación, ahora al llegar a este estado final existen relativamente pocos cristales, grandes y uniformes, debido a que sólo en la primera etapa del proceso de congelación ha podido tener lugar una formación importante de cristales de siembra, mientras que en todas las etapas siguientes la formación de hielo ha quedado aplicada al crecimiento de los cristales ya existentes. En el procedimiento a base de una sola etapa los cristales que se producen raramente llegan a un tamaño de más de 0'3 a 0'5 mm, mientras que en el procedimiento de acuerdo con la invención la totalidad de los cristales llega a alcanzar un tamaño de 1 a 2 mm. Esta diferencia de tamaños es ya suficiente para mejorar sustancialmente la separabilidad de los cristales del líquido salino. - - - - -
5. No hace falta que el grado de subenfriamiento de cada etapa sea constante, sino que puede quedar establecido de manera diferente de etapa en etapa. La máxima diferencia, entre la temperatura de equilibrio de la solución y la temperatura de ebullición del agente refrigerante, que puede ser todavía tolerada sin tener lugar una formación de nuevos cristales de siembra que no sería de desear, depende -- a causa de la dependencia entre la velocidad de crecimiento de los cristales y la extensión de la superficie de los cristales -- un poco del tamaño que los cristales han alcanzado en la etapa en cuestión. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



295108

El procedimiento según la invención puede tener lugar de modo escalonado, es decir con paso intermitente de la mezcla hielo-agua salina desde una etapa a la siguiente. Sin embargo, sin necesidad de nada especial, el proce-

- 5. dimiento puede llevarse también de modo continuo, que es mucho más económico, aportando constantemente en la primera etapa nueva solución y retirando constantemente en la última etapa la misma cantidad de mezcla hielo/agua salina. De esta manera, de una etapa a la siguiente, tiene lugar una circulación de la mezcla hielo/agua salina que corresponde a dicha circulación de productos. - - - - -
- 10.

Para la necesaria regulación de la temperatura de ebullición del agente refrigerante en cada etapa de congelación se dispone de una serie de posibilidades. Cuando esta regulación tiene lugar por adición de un agente que hace des-

- 15. cender la tensión del vapor, se presenta la ventaja de que en el interior de toda la instalación puede operarse con una presión de trabajo constante, a cuyo efecto las distintas etapas de congelación están dispuestas con una cámara común de vapor. Por otra parte, una regulación de la temperatura de ebullición del agente refrigerante a base de establecer escalonadamente la presión de trabajo, cosa que puede lograrse fácilmente dividiendo la cámara de vapor en cámaras par-
- 20. ciales gracias al empleo de disposiciones de regulación apropiadas, evita un circuito adicional de productos en la ins-
- 25. talación. No obstante, en todos los casos, la presión de trabajo se encuentra preferentemente un poco por encima de la presión atmosférica, con lo cual al presentarse oscilaciones de temperatura en la instalación no pueden producirse depre-



295108

- siones, cosa que en ciertos casos podría tener como consecuencia aspiraciones de aire. Por otra parte, a causa de los mayores costes de instalación, las altas temperaturas resultan antieconómicas. En consecuencia, para la regulación de la temperatura de ebullición del agente refrigerante a base de establecer según corresponda la presión de trabajo, es conveniente escoger un agente refrigerante cuya tensión de ebullición a la más baja de las temperaturas a alcanzar se encuentre todavía un poco por encima de la presión atmosférica, con lo cual luego se establece en las restantes etapas una presión de trabajo más elevada que viene determinada por la curva de tensiones del vapor de agente refrigerante (que en fig. 2, para el caso del isobutano, queda representada por la curva superior). Cuando la regulación del punto de ebullición del agente refrigerante se efectúa por adición de un agente que hace descender la tensión del vapor, dado que todo descenso de la tensión del vapor significa una elevación del punto de ebullición, resulta conveniente elegir un agente refrigerante cuyo punto de ebullición a la presión de trabajo utilizada quede próximo a la más baja de las temperaturas a alcanzar. Para ello, en la primera etapa de congelación, se añade a este agente refrigerante la mayor proporción de agente que hace descender la tensión del vapor, en tanto que en las siguientes etapas de congelación esta proporción va disminuyendo según corresponda, hasta que finalmente en la última etapa (o en las últimas etapas) no queda más que agente refrigerante puro. - - - - -

Para el agente refrigerante de tipo butano normalmente utilizado para la separación de hielo por congelación partiendo de soluciones acuosas, puede obtenerse una regula-



295108

- ción del punto de ebullición basada en el principio del descenso de la tensión del vapor, mediante la adición de hidrocarburos que poseen puntos de ebullición comprendidos entre unos 100°C y 175°C. Constituyen un ejemplo de tales hidrocarburos las parafinas de ocho a diez átomos de carbono, así como el toluol, el xilol, los hidrocarburos clorados y análogos.
5. En fig. 2 se representan en las curvas inferiores las tensiones del vapor, a diferentes temperaturas, resultantes para mezclas de isobutano puro usual en el comercio y octano usual en el
10. comercio. Las tensiones del vapor, a iguales temperaturas, de una solución de sales que se halle en equilibrio con hielo, están representadas en el eje de abscisas inferior. Del diagrama de la fig. 2, que de manera similar puede quedar establecido para cualquier otro agente refrigerante y cualquier otro
15. agente que hace descender la tensión del vapor, puede deducirse la cantidad de agente que hace descender la tensión del vapor que debe ser añadida al agente refrigerante, para cada presión de trabajo del aparato congelador y para cada temperatura de trabajo que se desee obtener en una etapa del aparato congelador. - - - - -
20. Para el tratamiento de aguas del mar con un agente refrigerante de tipo butano utilizando los hidrocarburos antes mencionados como agentes que hacen descender la tensión del vapor, ha resultado ser adecuada una presión de trabajo de unos 850 mm Hg. A tal presión de trabajo, conforme enseña
25. fig. 2, una mezcla de 10% de octano y 90% de isobutano hierve a unos -3°C, mientras que una mezcla 18% de octano y 82% de isobutano hierve a 0°C, en comparación con -5°C para sólo isobutano puro. Así pues, regulando la cantidad de octano entre 0% y 18%, el punto de ebullición efectivo del agente



205108

refrigerante a 850 mm de presión puede quedar establecido en cualquier valor comprendido entre 0°C y -5°C. - - - - -

- Como sea que a dicha presión de trabajo de 850 mm Hg, los hidrocarburos empleados no poseen más que una tensión del vapor ínfima, resulta además un manejo sencillo de su circuito de producto. En efecto, los mismos prácticamente ni siquiera se vaporizan, sino que se acumulan en la superficie de la mezcla hielo/agua salina, y de aquí pueden ser extraídos.
- De esta manera la fase vapor del aparato congelador contiene prácticamente agente refrigerante puro, que tan sólo de manera insignificante está impurificado por la cantidad que ha sido arrastrada de agente que hace descender la tensión del vapor y que en caso de necesidad puede ser purificado en otras partes de la instalación. Gracias a ello la instalación puede ser conducida de modo que todas las etapas del aparato congelador sean alimentadas de agente refrigerante puro a través de una tubería general común, y de modo que el agente que hace descender la tensión del vapor en las cantidades deseadas y necesarias para las distintas etapas, sea dosificado en los ramales que desde la tubería general conducen a las etapas en cuestión. - - - - -

La efectividad del procedimiento de congelación que trabaja por etapas puede todavía mejorarse, a base de que en las distintas etapas no tan sólo se disminuya notablemente la velocidad de formación de cristales de siembra gracias al establecimiento de un subenfriamiento pequeño, sino que además se tomen disposiciones para aumentar la velocidad de crecimiento de los cristales. Estas disposiciones para mejorar todavía más el procedimiento consisten en una agitación apro-



295108

piada de la mezcla hielo/agua salina existente en cada etapa de congelación. - - - - -

- 5. Mediante agitación apropiada se disminuye el espesor de la capa límite adherida a cada uno de los cristales que se encuentran en una solución. Esta capa límite consiste en una envolvente de agua salina de elevada concentración, por lo cual en la proximidad inmediata del cristal se establece una temperatura de equilibrio más baja que en la masa principal de la solución. A través de esta capa límite se actúa sobre la velocidad de crecimiento de los cristales, puesto que, cuando un cristal tiene que crecer, se produce a través de la capa límite por un lado una transmisión de calor desde el cristal hacia el exterior y por otro lado una traslación de producto desde la solución hacia el cristal. - - - - -
- 10. La traslación de productos consiste en un acercamiento de agua dulce a la superficie del cristal de hielo a causa de una difusión de agua por la capa límite y/o una difusión de sales desde la capa límite a la solución. Pero, en general, las velocidades de difusión son muy pequeñas, por lo cual esta traslación de productos no tiene lugar más que con velocidad también relativamente pequeña. Además, especialmente en caso de un subenfriamiento sólo pequeño, la transmisión de calor del cristal a la solución tiene lugar también con velocidad relativamente pequeña. Cuando, mediante agitación apropiada, se disminuye el espesor de la capa límite adherida a los cristales, la velocidad de difusión y la velocidad de transmisión del calor -- que tanto una como otra influyen en el mismo sentido sobre la velocidad de crecimiento de los cristales -- resultan consiguientemente favorecidas. Por otra
- 15.
- 20.
- 25.



295108

parte, los cristales existentes pasan a actuar como consumidores de calor en mayor amplitud, con lo cual la instalación puede ser conducida con un rendimiento frigorífico más elevado (más agente frigorífico por unidad de tiempo), sin

- 5. que se presente el peligro de que la temperatura de la solución descienda demasiado intensamente por debajo del grado de subenfriamiento que se desea. - - - - -

Se ha comprobado que los dispositivos mecánicos de agitación utilizados hasta el presente en aparatos conge-

- 10. ladores no cumplen esta misión de modo satisfactorio. No son suficientemente intensivos para producir una disminución suficiente del espesor de la capa límite y, además de esto, tienden a triturar los cristales que inciden contra las paletas del agitador. Además -- especialmente a causa de rozamientos --

- 15. introducen en la solución una energía calorífica adicional que tiene que ser compensada por medio de una potencia adicional de refrigeración. - - - - -

En estas circunstancias se ha encontrado que manteniendo en movimiento la mezcla hielo/agua salina exclusivamente mediante el agente refrigerante inyectado en la solución, se produce una agitación "libre de energía" que disminuye eficazmente la capa límite, que mantiene en buen estado los cristales formados y que además no requiere ninguna clase de consumo de energía para los aparatos. Para ello es conveniente conducir el procedimiento de modo que el agente refrigerante inyectado ascienda a través de la mezcla hielo/agua salina en forma de burbujas finamente divididas. Las burbujas se componen de agente refrigerante vaporizado, pero pueden también componerse parcialmente de agente refrigerante que

- 25. permanece sin vaporizar, el cual después se acumula en la superficie libre del agua en forma de capa líquida. Dichas
- 30.



295108

- burbujas al ascender pasan rozando junto a los cristales de hielo y actúan a modo de un "limpiaparabrisas" sobre la capa límite que envuelve los cristales. Sin embargo, a causa de la gran mojabilidad de la superficie de los cristales por el
5. agua salina, las burbujas no pueden abrirse camino hasta la superficie de los cristales, lo cual, por una parte, mantiene los cristales en buen estado de conservación y, por otra parte, asegura la mojadura total de los cristales por el agua salina, cosa que es necesaria para su crecimiento. Gracias
10. a la gran aproximación entre agente refrigerante y cristales se produce además una transmisión más perfecta del calor entre agente refrigerante y cristal sin prolongado rodeo sobre la fase de la solución, lo cual favorece adicionalmente la velocidad de crecimiento de los cristales. - - - - -
15. En el caso de que, en algunas o en todas las etapas, el efecto de agitación no baste, puede inyectarse además a través de un segundo dispositivo de inyección agente de agitación adicional en forma de un agente refrigerante líquido pero que permanezca sin vaporizar o bien en forma de un
20. agente de agitación gaseoso e inerte. Este agente de agitación, como es natural, no produce así ningún efecto adicional de enfriamiento. Cuando se utiliza como agente de agitación un agente refrigerante líquido, puede ser conveniente efectuar la alimentación del segundo dispositivo de inyección a partir de
25. la capa de agente refrigerante líquido que flota encima de la solución. Sin embargo, en el caso de que esta capa, de la manera anteriormente descrita, contenga el agente que hace descender la tensión del vapor o incluso se componga principalmente de éste, esta variante del procedimiento sólo puede



295108

llevarse a cabo si existe la seguridad de que las burbujas destinadas a enfriar y a agitar producidas a través del primer dispositivo de inyección no se mezclan con las burbujas destinadas sólo a agitar producidas a través del segundo dispositivo de inyección, puesto que en caso contrario se produciría un descenso adicional de la tensión del vapor, que no es de desear, mediante el agente refrigerante inyectado a través del primer dispositivo. Cuando se utiliza un agente de agitación en estado de vapor, puede aportarse a través del

- 5. segundo dispositivo de inyección bien sea un gas inerte, bien sea un agente refrigerante en estado de vapor, que puede ser retirado del circuito de vapor de agente refrigerante en un sitio cualquiera de la instalación de congelación. - - - - -

Tal como se ha indicado anteriormente el principal campo de aplicación de la invención se encuentra en la preparación de agua dulce (agua potable) partiendo de aguas del mar o de aguas análogas de contenido salino. Sin dificultad, partiendo de aguas del mar usuales que contengan aproximadamente 3'5% de sales, resulta posible por el procedimiento según la invención producir de manera económica, es decir con elevado rendimiento, un agua dulce con un contenido salino de 0'5% ó menos. - - - - -

- 15.
- 20.

No obstante, la invención es también utilizable con ventaja en todos los casos que se trata de obtener, en gran escala industrial y en buenas condiciones económicas, disolvente puro y/o una solución concentrada, a partir de soluciones acuosas o no acuosas. Las condiciones de funcionamiento necesarias en cada caso (escalonamientos de las presiones y temperaturas de trabajo y de las concentraciones) y los agentes

- 25.



295108

que es conveniente utilizar (agentes refrigerantes y agentes que hacen descender la tensión del vapor) quedan a disposición sin dificultad por simple elección -- y en su caso después de sencillos ensayos previos -- para cada campo de aplicación.

- 5. Ejemplos de otros campos de aplicación de la invención se encuentran en la concentración de productos alimenticios y productos de boca, tales como cerveza, otras bebidas alcohólicas o jugos de frutas, o bien en la concentración de soluciones industriales, tales como soluciones azucaradas o soluciones diluidas de glicerina, soluciones de ácido sulfúrico, soluciones de ácido acético, etc., que en numerosos procesos aparecen como subproductos y cuya recuperación sólo puede tener lugar cuando resulta suficientemente económica. La invención es también utilizable para la concentración de soluciones de ácido acético muy concentradas o de otras soluciones que forman eutécticos. En este caso sólo hace falta ejecutar el procedimiento de modo que se formen cristales de ácido acético, mientras las aguas madres se enriquecen de agua. -

- 20. Seguidamente, con referencia a los ejemplos de ejecución representados en los dibujos, pasan a explicarse otros detalles del procedimiento según la invención, así como distintos aparatos apropiados para la realización de este procedimiento. En los dibujos: - - - - -

- 25. Figura 1 es el esquema de flujos de una instalación de congelación completa que trabaja con agente refrigerante de contacto directo. - - - - -

Figura 2 es un diagrama presión/temperatura de diferentes mezclas de isobutano con octano. - - - - -

Figura 3 es una primera forma de ejecución de un

295108



aparato de congelación que trabaja con cámaras yuxtapuestas, para la realización del procedimiento según la invención. -

Figura 4 es una vista de detalle de la fig. 3. - -

5. Figura 5 es una forma de ejecución modificada de un aparato de congelación que trabaja con cámaras superpuestas, para la realización del procedimiento según la invención. -

Figura 6 es una variante de la forma de ejecución del aparato de congelación según fig. 3. - - - - -

10. Figura 7 es una variante de la forma de ejecución del aparato de congelación según fig. 5. - - - - -

En el esquema de flujos de fig. 1 se representa una instalación de congelación que trabaja de manera continua con agente refrigerante de contacto directo según un proceso de ciclo isotérmico, instalación que en sí misma es ya conocida y que a la vez sirve de base a la presente invención. Se supone que la instalación ha sido establecida para el desalado de aguas del mar con ayuda de un agente refrigerante de tipo butano. - - - - -

20. Existe un aparato congelador F, en el que se aporta agua del mar fresca por intermedio de una tubería de alimentación 1. Al mismo tiempo se aporta en el aparato F un agente refrigerante líquido por intermedio de una tubería 2, de modo que en el mismo se forma una mezcla hielo/agua salina. Para que esta mezcla se mantenga en forma de una lechada apta para ser transportada y bombeada debe contener aproximadamente 25. 5 - 25% de hielo, preferentemente 10% de hielo aproximadamente. La misma es extraída por intermedio de una tubería 3 y conducida a un separador de hielo A. En el separador de hielo tiene lugar una separación del hielo formado y del agua



295108

- salina, con empleo de agua dulce como líquido de lavado. Se forma una lechada de hielo y agua dulce que por intermedio de una tubería 4 es conducida en un condensador K. En este condensador la lechada es puesta en contacto con vapores de agente refrigerante, que por intermedio de una tubería 5 son retirados de la parte superior del aparato congelador F. Estos vapores de agente refrigerante son sometidos a ligera compresión mediante un compresor G intercalado en la tubería 5. En el condensador K los cristales de hielo se funden intercambiando su calor de fusión con el calor de vaporización del agente refrigerante en estado de vapor, con lo cual este agente refrigerante se condensa. El agente refrigerante líquido es extraído del condensador K y aportado por la tubería de alimentación 2. De manera análoga se extrae agua dulce del condensador K, que por intermedio de una tubería 6 es llevada al exterior para su ulterior consumo. Un ramal 8 que deriva de la tubería 6 conduce una parte del agua dulce formada al separador del hielo A para fines de lavado. El agua dulce restante sigue por la tubería 6 y es conducida a un intercambiador de calor W en donde intercambia su calor con el agua del mar aportada al aparato congelador F por intermedio de la tubería 1, así como con una corriente de agua salina extraída del separador de hielo A por intermedio de la tubería 7. Por intermedio de otra tubería 9, una parte del agua salina separada en el separador de hielo A es reciclada en el aparato de congelación F. Al condensador K pueden además estar acoplados aparatos auxiliares H, en los cuales se condensa el agente refrigerante residual que no se había condensado durante la fusión del hielo. En el esquema de flujos de fig. 1 no ha sido grafiada ninguna clase de bombas, dispositivos de válvula
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



295108

o análogos, para el control de los diferentes caudales de líquidos y gases. - - - - -

- Conforme antes se ha explicado, la invención sigue el mismo esquema de procedimiento, pero con la diferencia esencial de que la separación del hielo por congelación de
5. la solución tiene lugar por etapas con temperaturas progresivamente cada vez más bajas. Con ello se forman unos cristales de hielo relativamente grandes, que pueden ser separados del agua salina en el separador de hielo con gran facilidad
10. y con una pérdida muy reducida de agua dulce. En fig. 3 se representa esquemáticamente un aparato congelador apropiado para la ejecución del procedimiento según la invención, a base de emplear un agente que hace descender la tensión del vapor para la regulación de la temperatura por etapas. - - -
15. El aparato 10, que está construido para una presión de servicio ligeramente superior a la presión atmosférica, está subdividido en varias cámaras, que en el presente caso son las cuatro cámaras Z1 a Z4. La subdivisión tiene lugar con ayuda de planchas de separación 11 perforadas, que
20. en fig. 4 están representadas esquemáticamente, y que permiten la circulación de la mezcla hielo/agua salina desde una cámara a la siguiente. Los agujeros de la plancha de separación 11 tienen un diámetro de aproximadamente 3 - 6 mm, y su superficie total preferentemente equivale a $1/3 - 2/3$ aproximadamente de la superficie total de la plancha de separación.
25. Las planchas 11, de preferencia, terminan aproximadamente 8 - 15 cm por debajo de la superficie libre 19 del líquido. Para impedir el retorno de mezcla hielo/agua salina hacia una cámara precedente, pueden preverse además en el



295108

- interior de las cámaras otras planchas de separación, no representadas en el dibujo, que pueden presentar la misma forma que las planchas 11. La tubería de alimentación 1 de agua del mar fresca está dotada de ramales de conexión con cada
5. una de las cámaras existentes, en tanto que la tubería de descarga 3 de la mezcla hielo/agua salina de la última cámara 24 está conectada a diferentes niveles. El agua de mar aportada por intermedio de la tubería de alimentación 1 es conveniente que también se mezcle con el agua salina extraída del
 10. separador de hielo por intermedio de la tubería 9. Normalmente, sin embargo, la instalación es conducida de modo que el agua del mar fresca sea aportada a una temperatura de por ejemplo $+3^{\circ}\text{C}$, con lo cual en la última cámara reina una temperatura de aproximadamente -3°C , y la mezcla de hielo y
 15. agua salina es retirada de la última cámara 24 a una temperatura de aproximadamente -5°C . De esta manera, en el transcurso del proceso de congelación, se produce una correspondiente circulación de mezcla hielo/agua salina a través de las distintas cámaras. Con ello, la aportación de agua del mar fresca y la extracción de la mezcla de hielo y agua salina puede
 20. tener lugar de manera continua, si bien la instalación puede ser conducida también de modo intermitente. - - - - -

La altura de líquido en el recipiente 10 es conveniente que quede comprendida entre unos límites de 1 y 3 m.

25. Una mayor altura de líquido, a causa de la mayor presión hidrostática, resulta antieconómica, en tanto que una menor altura de líquido no establece con toda seguridad la necesaria agitación en el seno de la solución. La longitud del recipiente 10, es decir el camino a recorrer por el líquido salino
30. desde la entrada de agua del mar hasta la salida de la mezcla



295108

- hielo/agua salina, depende tanto del número de las distintas cámaras y de su volumen como de los datos de funcionamiento correspondientes. Los tiempos de permanencia de la mezcla en las distintas cámaras, en el caso de procedimiento continuo,
5. quedan en esencia determinados por el volumen de las cámaras y por la velocidad de circulación de la mezcla. Como es natural, no hace falta que los volúmenes de las distintas cámaras sean iguales entre sí. Tampoco hace falta que las distintas cámaras sean adyacentes, sino que pueden estar dis-
10. puestas en capas concéntricas entre sí (por ejemplo con la cámara Z1 en el centro) o quedar unidas de cualquier otra manera una tras otra. La constitución especial del aparato de congelación, en lo que concierne a la forma exterior del depósito 10, a la forma y disposición de las planchas 11 y a
15. la disposición de las diferentes conexiones de entrada y de salida, pueden deducirse sin obstáculo alguno en cada caso particular partiendo del ejemplo de principio de la fig. 3.-
- Además, como es natural, es también posible, disponer las etapas del aparato de congelación de manera super-
20. puesta, a modo de los platos de una columna de destilación. Con ello se logra una disposición especialmente ventajosa en cuanto a ahorro de espacio, particularmente cuando en la constitución en forma de torre queda también incluido el condensador. Así se muestra esquemáticamente en fig. 5, en donde
25. las partes de funcionamiento similar correspondientes al aparato de congelación según fig. 3 han sido designadas con los mismos signos de referencia pero dotados de trazo ('), por lo cual no hace falta de nuevo explicar en particular la fig. 5. Se observa que las tres etapas Z'1 a Z'3 se encuentran
30. superpuestas. Con ello resulta conveniente que el agua del mar



295108

fresca se aporte en la etapa superior Z'1. La circulación de la mezcla hielo/agua salina desde una etapa a la siguiente puede ser realizada con ayuda de rebosaderos u otros medios apropiados, que en figura 5 han dejado de representarse.

- 5. La tubería de conexión 15' correspondiente a la conexión 15 de fig. 3, en el caso del aparato de congelación según fig. 5 queda convenientemente conectada a todas las cámaras Z'1 a Z'3. - - - - -

En las formas de realización del aparato de congelación

- 10. ilustradas en figs. 3 a 5 se ha previsto cerca del fondo de cada cámara unos dispositivos distribuidores 12 para la inyección del agente refrigerante, que pueden adoptar la forma, por ejemplo de tubos Riesler, de planchas perforadas o de un grupo de boquillas de inyección, y que están
- 15. provistas de muchas pequeñas boquillas de 1 - 3 mm de diámetro. Estos distribuidores, cada uno a través de un correspondiente órgano de regulación 13, están unidos a la tubería de alimentación 2 de agente refrigerante líquido que viene del condensador K. Como sea que desde el punto de entrada hasta
- 20. el final del distribuidor se establece una pérdida de carga, las aberturas de las boquillas a lo largo del distribuidor están dimensionadas de modo conveniente para que por cada una de las boquillas circule aproximadamente el mismo caudal, con lo cual por toda la extensión del fondo de las cámaras
- 25. se produce aproximadamente el mismo efecto de enfriamiento y de agitación sobre el contenido de la cámara. Cuando así se desea puede todavía intensificarse más este efecto por medio de una bomba montada en la tubería 2 que aumenta la intensidad del chorro de agente refrigerante que sale. No



20308

obstante, normalmente, esta disposición resulta innecesaria, dado que la presión en el interior del condensador K es mayor que la presión en las boquillas del distribuidor 12. -

- 5. Para obtener un mayor efecto, las boquillas del distribuidor 12 pueden estar dotadas de empalmes tubulares (preferentemente dispuestos en ángulo ajustable), por medio de los cuales puede dirigirse el chorro de agente refrigerante que sale según una dirección preferida. Así, en cada caso particular puede encontrarse la dirección de los chorros que
- 10. sea más conveniente (incluida la dirección vertical hacia abajo). Por otra parte, dado que los cristales de las últimas cámaras, que ya han llegado a ser relativamente grandes, crecen más rápidamente que los cristales de las primeras cámaras, que todavía son relativamente pequeños, puede ser deseable en estas cámaras una potencia frigorífica un poco mayor y una agitación de la mezcla hielo/agua salina un poco más intensa. Esto puede obtenerse aumentando el número de boquillas de los distribuidores de las cámaras en cuestión o elevando la presión, y consiguientemente la cantidad, del
- 15. agente refrigerante aportado. - - - - -
- 20.

El agente refrigerante que sale de las boquillas del distribuidor 22 en estado líquido, se vaporiza en parte de manera brusca. Las burbujas de vapor ascienden hacia arriba a través del contenido de las cámaras, expansionándose

- 25. en correspondencia con la presión hidrostática del interior de la cámara. El vapor se acumula encima de la superficie libre 19 del líquido, en la cámara de vapor 17, que se encuentra en comunicación con el condensador K por intermedio de la tubería 5 dotada del compresor G. Pero una parte del agente refrigerante no se vaporiza, sino que asciende en forma
- 30.



293108

de pequeñas gotas de líquido hasta la superficie libre 19 y allí se acumula en forma de capa líquida 20. En el caso de que, según una de las formas de ejecución de la invención, en las primeras cámaras el agente refrigerante se mezcle con un agente que hace descender la tensión del vapor, cuya tensión del vapor a la presión de trabajo de la instalación es prácticamente despreciable, éste se acumula también junto con el agente refrigerante no vaporizado en la capa 20. - - - - -

En estas circunstancias la instalación se ajusta de modo tal que la capa 20 sea retirada a contracorriente respecto a la mezcla hielo/agua salina. A este fin se dispone en la cámara Z1 una tubería de descarga 15 que está unida a una bomba 16 y que además puede estar conectada a un separador -- tampoco representado -- de la mezcla hielo/agua salina arrastrada, que al mismo tiempo sirve de recipiente alimentador. La capa 20 acumulada encima de la superficie libre 19 del líquido puede sin dificultad alcanzar la tubería de descarga 15 pasando por encima de todas las cámaras, puesto que las planchas 11 no alcanzan hasta la superficie libre superior del líquido. - - - - -

En el caso de utilizarse un agente que hace descender la tensión del vapor, la mezcla extraída por intermedio de la tubería 15 es aportada de nuevo a los distribuidores 12 por intermedio de otros órganos de regulación 14, y es dosificada a tenor del punto de ebullición que se desea para el agente refrigerante en las distintas cámaras. Para ello, normalmente, en las primeras cámaras, la mayor parte de la mezcla procedente de la tubería 15 es aportada al agente refrigerante puro que es introducido por intermedio de la tubería 2, en



295108

tanto que, normalmente, la última cámara deja de recibir mezcla adicional por intermedio de la llave 14. En este caso, sobre la superficie libre 19 del líquido de la última cámara deja prácticamente de formarse la capa 20, mientras que esta

5. capa adquiere su máximo espesor en la primera cámara. - - - -

Cuando se pone en marcha la instalación se aporta primeramente en la cámara 2 el agente que hace descender la tensión del vapor. Tan pronto como el mismo ha adquirido el estado de régimen y de manera continua sale por la tubería de

10. descarga 15 una mezcla (de composición casi constante) de agente refrigerante y de agente que hace descender la tensión del vapor, puede ya alimentarse con esta mezcla los distribuidores de cada una de las cámaras según corresponda a las necesidades.

Como sea que las pérdidas de agente que hace descender la tensión del vapor son de valor despreciable, se produce así prácticamente un circuito autónomo de agente que hace descender la

15. tensión del vapor, entre la superficie libre 19 del líquido y los distribuidores 12. - - - - -

En la fig. 6 de los dibujos se indica esquemáticamente un aparato congelador, constituido de manera similar al aparato congelador según fig. 3, y que se diferencia de éste principalmente porque para la regulación de la temperatura de las distintas etapas de congelación no se utiliza un agente que hace descender la tensión del vapor, sino diferentes presiones de trabajo. En la representación de fig. 6, para facilitar su comprensión, se han utilizado los mismos signos de

20. referencia para aquellas partes que en su funcionamiento son iguales a las partes correspondientes de la instalación de congelación antes descrita. Además, la fig. 6 no presenta más que

25.



295108

tres cámaras Z1 a Z3 yuxtapuestas (o de forma anular y dispuestas unas dentro de otras), pero, como es natural, en correspondencia con los fines especiales de cada caso, podrían existir también menos o más etapas de congelación (por ejemplo cuatro etapas Z1 a Z4, tal como se indica en fig. 3). - - - - -

5. La tubería de alimentación 1 que sirve para la aportación de agua del mar fresca, está dotada de una conexión especial regulable para cada una de las etapas Z1 a Z3; de estas conexiones, en régimen normal de funcionamiento, es utilizada sobre todo la conexión de la etapa Z1, en tanto que las restantes conexiones están cerradas. La tubería 2 que sirve para la aportación del agente refrigerante líquido está unida a los distribuidores 12 por intermedio de órganos especiales de regulación 13. El correspondiente juego de distribuidores 12 se encuentra cerca del fondo de cada una de las cámaras Z1 a Z3. Por intermedio de la tubería 3 se retira del aparato de congelación una mezcla hielo/agua salina, que por motivos de facilidad de transporte contiene aproximadamente 10% de hielo. La tubería 3 conduce a un separador de hielo A, del cual se derivan el hielo formado y la solución salina concentrada, respectivamente, por intermedio de la tubería 4 y de la tubería 9. La tubería 9 conduce de nuevo a la tubería de alimentación 1, con lo cual el agua salina concentrada, a menos que no sea retirada por intermedio de la tubería 7, puede ser reciclada a la primera etapa del aparato de congelación. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La tubería 15, que aparece en fig. 3, destinada a la extracción del agente refrigerante que ha permanecido sin vaporizar y a la nueva aportación de este agente refrigerante en los tubos Riesler, puede existir en algunas de las cámaras

295108



Z1 a Z3, pero ha dejado de representarse.

Entre dos cámaras vecinas del aparato de congelación según fig. 6 pueden existir tabiques de separación 11 perforados, que por ejemplo poseen la forma representada en

- 5. fig. 4. Estas planchas de separación sirven principalmente para impedir un retorno de la mezcla hielo/agua salina que normalmente circula desde la cámara Z1 a la cámara Z3. Con este fin, en vez de las planchas de separación 11 o adicionalmente a las mismas, pueden preverse en el interior de las
- 10. cámaras otras planchas de separación de constitución análoga.

La cámara de vapor de la parte superior de las cámaras no es, como sucedía en la forma de ejecución según fig. 3, común a todas las cámaras, sino que está subdividida en cámaras parciales estancas 17a, 17b y 17c, por medio de tabiques estancos intermedios 33 que se sumergen por debajo del nivel más bajo que cabe esperar en la superficie libre del líquido de las cámaras. Cada una de estas cámaras parciales está unida a la tubería de descarga 5 de vapor de agente refrigerante por intermedio de unas conexiones especiales 5a, 5b ó 5c respectivamente, provistas de un órgano de regulación. - - - - -

- 15.
- 20.

Los tabiques estancos de separación 33 están dispuestos de modo conveniente para que en correspondencia con cada uno de los juegos de distribuidores 12 de cada cámara se constituya la correspondiente cámara de vapor 17a, 17b y 17c. Para ello los tabiques de separación 33 pueden consistir en una prolongación de los tabiques perforados de separación 11 dispuestos en el espacio destinado al líquido y que a su vez separan cada una de las cámaras Z1 a Z3. Esta disposición,

- 25.



295108

sin embargo, no es necesaria, dado que, conforme se ha indicado anteriormente, no es forzoso que entre las distintas cámaras existan los tabiques de separación 11. - - - - -

- Cuando el aparato congelador que acaba de describirse
- 5. se encuentra en régimen de funcionamiento, se aporta continuamente por la tubería 1 agua del mar fresca preenfriada, siendo conveniente que se haga sólo en la primera cámara 21. Por intermedio de la tubería 3 se extraen continuamente una mezcla de hielo/agua salina. De esta manera se produce también
 - 10. en la tubería 9 una corriente continua de agua salina, que en parte es evacuada por intermedio de la tubería 7, siendo aportado el resto por una válvula mezcladora 40 a la tubería 1. No obstante, para completar nuestra explicación, debe indicarse que el reciclado de agua salina por intermedio de la tubería 9 no constituye una medida necesaria, y que incluso puede
 - 15. no tener lugar. - - - - -

- Para el enfriamiento del agua salina aportada al aparato de congelación F y en su caso de la mezcla hielo/agua salina existente en este aparato de congelación, se aporta
- 20. de manera continua agente refrigerante líquido (por ejemplo butano) a los distintos distribuidores 12 por intermedio de la tubería 2. Después de su salida por los tubos Riesler este agente refrigerante se vaporiza totalmente o en su mayor parte en el interior del espacio destinado al líquido de las
 - 25. distintas cámaras. De esta manera el agua salina que se encuentra en las distintas cámaras es enfriada hasta la temperatura de ebullición del agente refrigerante, y al mismo tiempo todo el contenido de la cámara es removido a fondo. De acuerdo con la idea básica de la invención explicada anterior



295108

mente con detalle, la temperatura de ebullición del agente refrigerante está ajustada de modo tal que en cada cámara quede un poco por debajo (por ejemplo 1°C aproximadamente) de la temperatura de equilibrio de la mezcla hielo/agua salina de la cámara en cuestión. - - - - -

- 5. La temperatura del agua salina en cada cámara y con ello la relación entre la velocidad de crecimiento de los cristales de hielo ya existentes y la velocidad de formación de nuevos cristales de hielo queda determinada -- como consecuencia del efecto de agitación del agente refrigerante
- 10. aportado -- por el correspondiente caudal y la correspondiente presión de ebullición del agente refrigerante líquido aportado. El caudal de agente refrigerante puede controlarse accionando convenientemente los órganos de regulación 13.
- 15. La presión de ebullición del agente refrigerante es consecuencia de la presión de trabajo reinante en las cámaras de vapor 17a a 17c correspondientes a las distintas cámaras, la cual queda determinada accionando convenientemente los órganos de regulación 5a a 5c. En correspondencia con el progresivo descenso que se desea en la temperatura de ebullición
- 20. del agente refrigerante desde la primera cámara 21 hasta la última cámara 23, disminuye también progresivamente la presión de las cámaras de vapor 17a a 17c, con lo cual la superficie libre 19a del líquido de la primera cámara se halla
- 25. en el nivel más bajo y la superficie libre 19c del líquido de la última cámara se halla en el nivel más alto. - - - -

En el caso de que el efecto de agitación del agente refrigerante inyectado por intermedio de los distribuidores 12 no fuese suficiente en algunas o en todas las cámaras,



295108

- puede preverse además en cada cámara un segundo juego de distribuidores 32 conectados a una tubería 30, que sirven para la inyección de un agente de agitación adicional. Este segundo juego de distribuidores queda indicado en fig. 6, pero
5. como es natural podría ser utilizado igualmente en el aparato de congelación según fig. 3. El agente de agitación puede ser agente refrigerante líquido que permanezca sin vaporizar, o agente refrigerante en estado de vapor, o incluso un gas inerte, y en ningún caso contribuye al efecto de enfriamiento debido al agente refrigerante, sino que sólo produce una remoción adicional y mejorada de la mezcla hielo/agua salina de las distintas cámaras. En el caso de que, como agente de agitación, sea utilizado agente refrigerante líquido, éste puede
10. ser convenientemente retirado de dentro del aparato de congelación, a partir de la capa 20. Sin embargo, tal forma de funcionamiento -- conforme se ha indicado anteriormente -- en el caso de utilizar agentes que hacen descender la tensión del vapor sólo puede tener lugar cuando las burbujas que a
15. partir de los dos juegos de tubos Riesler ascienden por el interior de la mezcla hielo/agua salina no pueden mezclarse, puesto que en caso contrario podría presentarse una influencia, por lo general no deseable, de la temperatura de ebullición del agente refrigerante. Estas dificultades no existen en el caso de emplear un agente de agitación en estado de
20. vapor, prescindiendo por completo de que con agentes de agitación en estado de vapor pueden lograrse mayores efectos de agitación. Además de esto, cuando el agente de agitación es agente refrigerante en estado de vapor, resulta ventajoso el hecho de que no hace falta tomar ninguna clase de disposiciones en lo que concierne a la posterior separación del agen-
- 25.
- 30.



295108

- te de agitación y el agente refrigerante. Mejor dicho, para ello sólo resulta necesario retirar vapor de agente refrigerante en cualquier sitio apropiado del circuito de vapor de agente refrigerante, a una temperatura ligeramente mayor que
5. el punto de ebullición, y alimentar el aparato de congelación por intermedio del segundo juego de distribuidores 32. -
- Ha sido ya indicado que las cámaras de vapor 17a a 17c están unidas a una tubería común 5 de agente refrigerante en estado de vapor, por intermedio de órganos de regulación especiales 5a a 5c. La tubería 5, por intermedio de un
10. compresor G (que se ha dejado de representar) conduce a un condensador K, tampoco representado, en cuyo interior tiene lugar un intercambio de calor entre el hielo y el agente refrigerante en estado de vapor, lo cual tiene como consecuencia
15. una fusión del hielo y una recondensación del agente refrigerante. Por eso corresponde a los órganos de regulación 5a a 5c, que pueden tener la forma de válvulas de estrangulación, válvulas de mariposa, válvulas reductoras, dispositivos de inmersión u otros accesorios apropiados, la misión de crear
20. una cierta pérdida de carga y de ajustar la presión en la tubería 5 (antes del compresor G) a un valor igual a la presión más baja existente en alguna de las cámaras de vapor 17a a 17c (o a un valor próximo a la misma). Para salvar esta pérdida de carga debe proporcionarse trabajo mecánico al compresor.
25. Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención resulta posible constituir los órganos de regulación 5a a 5c de modo que este trabajo pueda ser recuperado en su mayor parte. Para poderlo lograr es tan sólo necesario que los vapores de agente refrigerante rindan trabajo al expansionarse y que este tra-



295108

bajo sea transmitido. De esta manera los vapores de agente refrigerante se enfrían en la correspondiente cantidad de energía, y se obtiene el correspondiente ahorro de energía de compresión y de la cantidad de energía a transmitir más allá del compresor (por ejemplo a un condensador K). Siguiendo esta idea es posible, por ejemplo, efectuar la regulación de presión mediante una turbina de expansión acoplada al árbol motor del compresor. - - - - -

10. Para mejor ilustración del funcionamiento, pasa seguidamente a explicarse numéricamente y con detalle el ejemplo del funcionamiento en estado de régimen de un aparato de congelación en tres etapas, de 50 m³ de volumen total. Supongamos que la diferencia de presión en las sucesivas cámaras de vapor 17a a 17c, y consiguientemente la diferencia de nivel entre las sucesivas superficies libres 19a a 19c de los líquidos, sea de un orden de magnitud de 10 mm de columna de agua, con lo cual (dosificando según corresponda la cantidad de agente refrigerante aportado por unidad de tiempo) se establece con seguridad el progresivo descenso que se desea en la temperatura del agua salina de una a otra etapa. El mencionado aparato de congelación de 50 m³ de volumen total debe estar en condiciones de suministrar por hora, en la última etapa Z3, una mezcla de 76 t de agua salina y de aproximadamente 8'5 t de hielo. Esto corresponde a la reacción completa que se desea, según la cual se transforma en hielo aproximadamente el 10% del agua salina introducida. El agua salina retirada en la última etapa Z3 posee una temperatura de unos -3'9°C y una concentración de sales de 7'0% aproximadamente. El hielo que se forma en la cantidad de 8'5 t/h es separado del agua salina



295108

- en el separador de hielo A y manufacturado en otras partes de la instalación montadas a continuación, que tampoco han sido representadas. Del agua salina que sobra en la cantidad de 76 t/h se evacuan 8 t/h con intermedio de la tubería 7,
5. siendo las restantes 68 t/h aportadas a la tubería 1. Bajo el supuesto de que en la tubería 1 se bombeen aproximadamente 16 t/h de agua del mar fresca con una temperatura de unos $+1.1^{\circ}\text{C}$ y un contenido de sales de 3.5% aproximadamente, que se mezclan con el agua salina reciclada por intermedio de
10. la tubería 9, se produciría una reposición horaria de unas 74 t/h de mezcla de agua del mar y agua salina con una temperatura de unos -2.9°C . Esta mezcla, en la primera cámara Z1 es subenfriada unos -3.4°C , formándose aproximadamente un 1% de hielo (lo cual corresponde aproximadamente a la formación de una décima parte del hielo que se desea). La concentración del agua salina en la primera etapa es de 6.3% aproximadamente. En la segunda etapa la cantidad de hielo formada asciende a aproximadamente más de la mitad de la cantidad de hielo que se desea, es decir a 5.5% aproximadamente. La
15. temperatura del agua salina es de unos -3.6°C y su concentración de sales es de 6.6% aproximadamente. Sin embargo, el número de cristales de hielo formados en la segunda etapa es igual, en primera aproximación, al número de cristales de hielo existentes ya en la primera etapa, reduciéndose el
20. aumento de la cantidad de hielo tan sólo al correspondiente engrosamiento de los cristales de hielo ya existentes. Por último, en la tercera etapa del aparato de congelación se llega a la cantidad de hielo que se desea de aproximadamente
25. 10% (en las condiciones antes mencionadas de temperatura y



295108

de concentración), gracias a un nuevo engrosamiento de los cristales existentes. El tiempo medio de permanencia de un cristal de hielo en el aparato de congelación anteriormente descrito es de un orden de magnitud de aproximadamente 3 horas,

5. Se comprende que en aparatos de congelación dimensionados de otra manera y/o provistos de un número distinto de etapas, o bien funcionando en condiciones distintas, resultan valores numéricos distintos según corresponda. - - - - -

10. Se ha indicado ya en la descripción de la fig. 3, que dentro del marco de la presente invención puede ser cualquiera el número, así como la disposición y la constitución, de las distintas cámaras de congelación Z1 a Z3, por lo cual la representación esquemática de fig. 6 puede corresponder, por ejemplo, a la sección de un aparato de congelación provisto de varias cámaras yuxtapuestas o bien a una vista parcial
15. de un aparato de congelación provisto de cámaras anulares dispuestas concéntricamente unas dentro de otras, o bien incluso, de manera muy esquemática, a cualquier otra constitución geométrica del aparato de congelación. Así, en fig. 7 se ilustra
20. con más detalle una de tales variantes de constitución, tomando como ejemplo un aparato de congelación con cuatro etapas superpuestas. Esta variante de constitución es especialmente apropiada para grandes producciones y en cuanto a sus detalles constructivos puede corresponder a la forma de ejecución según
25. fig. 5. La forma de funcionamiento de la disposición según fig. 7 es completamente la misma que la forma de funcionamiento de la disposición según fig. 6, por lo cual no hace falta explicar la otra vez en particular. Para facilitar su examen, por otra parte, las partes de la fig. 7 que son funcionalmente iguales
30. a las partes respectivas de la fig. 6, han sido designadas



295108

con los mismos signos de referencia pero dotados de trazo ('), al igual que se ha hecho ya al comparar fig. 3 y fig. 5.

- En el aparato de congelación según fig. 7 el agua de mar fresca, y en su caso la mezcla de agua de mar y agua salina, es convenientemente aportada en la cámara superior de congelación Z'1. De esta manera puede producirse una libre circulación de la mezcla hielo/agua salina de una a otra etapa con ayuda de unos rebosaderos 35 o de un sifón desplazable o dispositivo análogo. Las cámaras de vapor 17'a a 17'd de las distintas cámaras Z'1 a Z'4 quedan separadas entre sí y se encuentran a diferentes presiones, tal como ha sido ya descrito detalladamente con referencia a fig. 6. En correspondencia con ello, son también distintas las alturas útiles de los rebosaderos 35 existentes en las distintas cámaras (o en su caso las alturas útiles de los sifones o dispositivos análogos montados en estos sitios), con lo cual se establece en cada una de las cámaras Z'1 a Z'4 unos niveles 19'a a 19'd distintos según corresponda. Como sea que el aparato de congelación según fig. 7 tiene que estar ajustado de modo tal que la mezcla hielo/agua salina pueda pasar cada vez a la siguiente cámara Z' situada más abajo, pero sin que tenga lugar un paso de gas entre dos cámaras vecinas, la salida de líquido necesaria para el paso de una cámara a la siguiente tiene lugar a través de un órgano 36 estanco respecto a los gases, tal como por ejemplo un sifón, un distribuidor, una válvula o dispositivo análogo intercalado en el fondo inmediato al rebosadero 35 de la correspondiente cámara (o en su caso unido al sifón o dispositivo análogo dispuesto en la cámara en cuestión). - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



295108

Habiendo efectuado la descripción que precede, debe hacerse constar que el objeto de la presente invención es el que se define en los términos de las reivindicaciones que siguen. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 10. 1.- Procedimiento para separar de una solución cristales de disolvente por congelación, en especial cristales de hielo partiendo de agua del mar para obtención de agua dulce, por medio de un agente refrigerante no miscible con la solución y de punto de ebullición más bajo que el punto de congelación de la solución, el cual es inyectado en la solución en estado líquido y así se vaporiza enfriando la solución por debajo de su punto de congelación, caracterizado porque la mezcla que se forma de cristales de disolvente y de aguas madres pasa por sucesivas etapas de congelación, cuya temperatura se establece de modo progresivamente decreciente por regulación de la temperatura de ebullición del agente refrigerante. - - - - -

- 15. 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de ebullición del agente refrigerante en cada una de las etapas de congelación se establece aproximadamente 1°C por debajo de la temperatura de equilibrio de la mezcla de cristales de disolvente y de aguas madres que se forma en esta etapa. - - - - -

- 20. 3.- Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, ca-



295108

5. racterizado porque al agente refrigerante, para la regulación de su temperatura de ebullición, se le adiciona un agente que hace descender la tensión del vapor, y que no es miscible con la solución y posee, a la temperatura de ebullición del agente refrigerante, una tensión del vapor de valor despreciable. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según reivindicación 3, caracterizado porque en la primera etapa de congelación queda contenida en el agente refrigerante la mayor proporción de agente que hace descender la tensión del vapor, mientras que en la última etapa de congelación esta proporción se reduce al mínimo. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según reivindicación 4, caracterizado porque en la última etapa de congelación no se emplea más que agente refrigerante puro. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque como agente refrigerante se utilizan de manera en sí mismo conocida hidrocarburos de cuatro átomos de carbono y porque como agente que hace descender la tensión del vapor se utilizan hidrocarburos superiores de puntos de ebullición comprendidos entre unos 100°C y 175°C, tales como hidrocarburos parafínicos, aromáticos o clorados. - - - - -

25. 7.- Procedimiento según reivindicación 6, caracterizado porque como agente refrigerante se utiliza isobutano al que se ha añadido la cantidad de octano correspondiente para el punto de ebullición que se desea. - - - - -

8.- Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en las distintas etapas de congelación la presión de trabajo se establece en correspondencia con la



295108

temperatura de ebullición que se desea en el agente refrigera-
nte. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según una o varias de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla formada
por aguas madres y cristales de disolvente en cada etapa es
mantenida en constante movimiento por medio del agente refrige-
rante que es inyectado. - - - - -

10. 10.- Procedimiento según reivindicación 9, caracte-
rizado porque el agente refrigerante que se inyecta para en-
friar y agitar es inyectado en las distintas etapas en canti-
dades crecientes por unidad de tiempo. - - - - -

15. 11.- Procedimiento según reivindicaciones 9 ó 10,
caracterizado porque para aumentar el efecto de agitación se
inyecta en la solución, en calidad de agente de agitación,
agente refrigerante adicional que permanece sin vaporizar. -

20. 12.- Procedimiento según reivindicaciones 9 ó 10,
caracterizado porque en algunas o en todas las etapas de con-
gelación se inyecta un agente de agitación en estado de vapor,
que no sea miscible con la solución. - - - - -

20. 13.- Procedimiento según reivindicación 12, caracte-
rizado porque, en calidad de agente de agitación, se utiliza
agente refrigerante en estado de vapor. - - - - -

25. 14.- Procedimiento según una o varias de las reivin-
dicaciones 11 a 13, caracterizado porque el agente refrigerante
y el agente de agitación son inyectados en la solución por in-
termedio de dispositivos de inyección separados. - - - - -

30. 15.- Instalación para la ejecución del procedimiento
según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, con ayuda
de un aparato de congelación cerrado, provisto de conexiones
para la aportación de solución a congelar y de agente refri-



295108

gerante líquido, y provisto de conexiones para la extracción de una mezcla de cristales de disolución y de aguas madres, así como del agente refrigerante vaporizado, caracterizado porque en el interior del aparato de congelación se forman

- 5. mediante tabiques de separación varios compartimentos para la solución a congelar, que están provistos de sus propias conexiones para la aportación de agente refrigerante así como de dispositivos para el paso de la mezcla de cristales de disolvente y de aguas madres desde una cámara a la siguiente,
- 10. siendo introducido el agente refrigerante en cada cámara por intermedio de órganos propios de regulación y distribuidores, cuyas boquillas quedan repartidas uniformemente más arriba del fondo de la cámara. - - - - -

- 15. 16.- Instalación según reivindicación 15, caracterizada porque la cámara de vapor del aparato de congelación es común a todas las cámaras. - - - - -

- 20. 17.- Instalación según reivindicación 15, caracterizada porque la cámara de vapor del aparato de congelación está subdividida en cámaras parciales mediante tabiques estancos intermedios. - - - - -

18.- Instalación según reivindicación 17, caracterizada porque cada una de las cámaras parciales está provista de su propio juego de distribuidores de agente refrigerante.-

- 25. 19.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizada porque los tabiques de separación consisten en planchas perforadas que terminan por debajo de la superficie libre del líquido, siendo el diámetro de las perforaciones mayor que el diámetro de los cristales de disolvente formados. - - - - -

295108



20.- Instalación según reivindicación 19, caracterizada porque en el interior de las cámaras se hallan dispuestas otras planchas, preferentemente perforadas, que terminan por debajo de la superficie libre del líquido. - - - - -

5. 21.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizada porque las distintas cámaras del aparato de congelación están superpuestas, efectuándose el paso de su contenido desde una cámara a la siguiente por medio de rebosaderos u órganos de regulación similares. - -

10. 22.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizada porque las distintas cámaras del aparato de congelación son de forma anular y están dispuestas unas dentro de otras, efectuándose el paso de su contenido desde una cámara a la siguiente por medio de rebosaderos u órganos de regulación similares. - - - - -

15. 23.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 22, caracterizada porque por lo menos la primera cámara, pero preferentemente todas las cámaras, está provista de una conexión para la aportación de la solución a congelar, y porque la última cámara está dotada de conexiones o de una sola conexión para la extracción de la mezcla de aguas madres y de cristales de disolvente. - - - - -

20. 24.- Instalación según reivindicación 23, caracterizada porque la última cámara posee varias conexiones situadas a distintos niveles para la extracción de la mezcla de cristales de disolvente y de aguas madres. - - - - -

25. 25.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 24, caracterizada porque por lo menos la primera cámara presenta otra conexión para la extracción de



295108

una capa de agente refrigerante líquido que se forma encima de la superficie libre del líquido del interior de las distintas cámaras. - - - - -

5. 26.- Instalación según reivindicación 25, caracterizada porque esta otra conexión está unida a una tubería que contiene eventualmente bombas, separadores y dispositivos análogos, la cual por intermedio de otros órganos de regulación propios está unida al distribuidor de cada una de las cámaras. - - - - -

10. 27.- Instalación según reivindicación 26, caracterizada porque, en el caso de emplear un agente que hace descender la temperatura del vapor, los órganos que regulan la aportación del agente refrigerante nuevo y los demás órganos que regulan la aportación a los tubos Riesler del agente refrigerante extraído del aparato de congelación están ajustados en correspondencia con la proporción que se desea en cada cámara entre agente refrigerante y agente que hace descender la tensión del vapor. - - - - -

20. 28.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 27, caracterizada porque en cada cámara está previsto un segundo juego de distribuidores, estando destinado el primer juego de distribuidores al agente refrigerante y el segundo juego de distribuidores al agente de agitación.-

25. 29.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 28, caracterizada porque la abertura de las boquillas del distribuidor situado en cada cámara es tal que por todas las boquillas de una cámara sale la misma cantidad por unidad de tiempo. - - - - -



295108

30.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 29, caracterizada porque a fin de aumentar la cantidad de agente refrigerante o de agente de agitación que sale en las distintas cámaras, las aberturas de las boquillas de los distribuidores de dichas cámaras son en conjunto de valor mayor que en las otras cámaras y/o porque el agente entra en dichas cámaras bajo una presión mayor. - - -

31.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 30, caracterizada porque las aberturas de las boquillas de los distribuidores están provistas de piezas suplementarias que dirigen los chorros, preferentemente según ángulos ajustables. - - - - -

32.- Instalación según una o varias de las reivindicaciones 15 a 26, caracterizada porque el aparato de congelación funciona de manera continua aportando en la primera cámara la solución a congelar y extrayendo en la última cámara una cantidad correspondiente de mezcla de cristales de disolvente y de aguas madres estableciendo de manera correspondiente una circulación de la mezcla de cristales de disolvente y de aguas madres desde una cámara a la siguiente. - - - - -

33.- Instalación según reivindicación 32, caracterizada porque la otra conexión para la extracción de la capa de agente refrigerante líquido que flota encima de la superficie libre del líquido está dispuesta de modo que esta capa sea retirada a contracorriente respecto a la mezcla. - - -

34.- "PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA SEPARAR DE UNA SOLUCION CRISTALES DE DISOLVENTE POR CONGELACION". - -



295108

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y siete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de tres láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 24 DIC 1963

P.A.

M. CURELL SUÑOL

295108

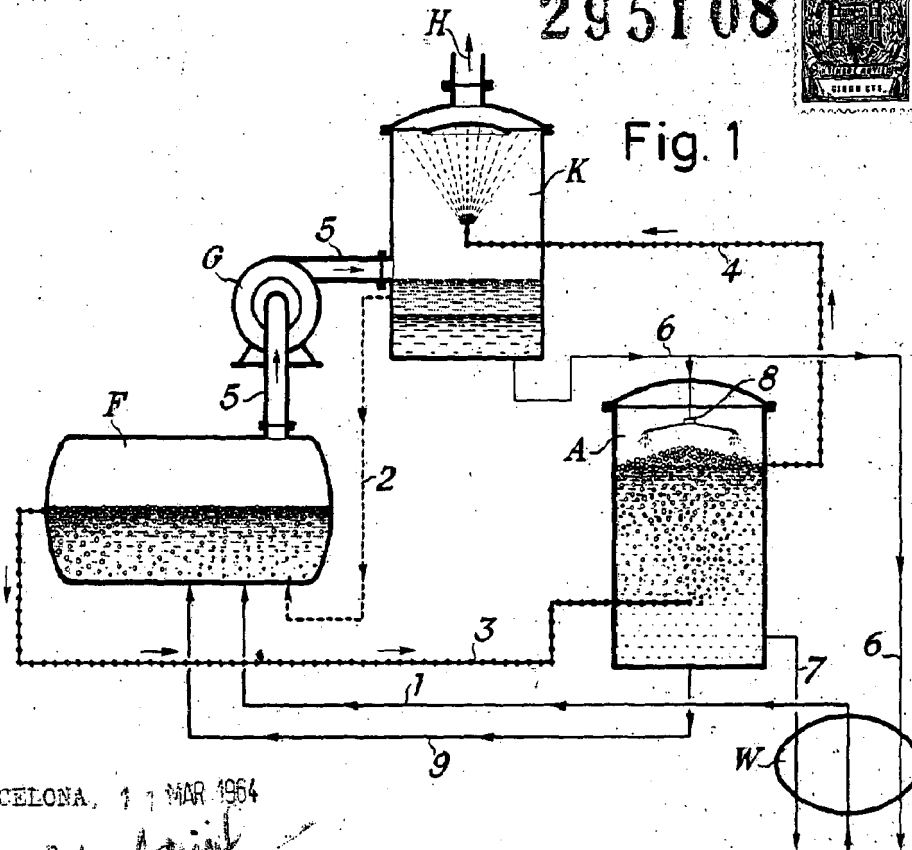
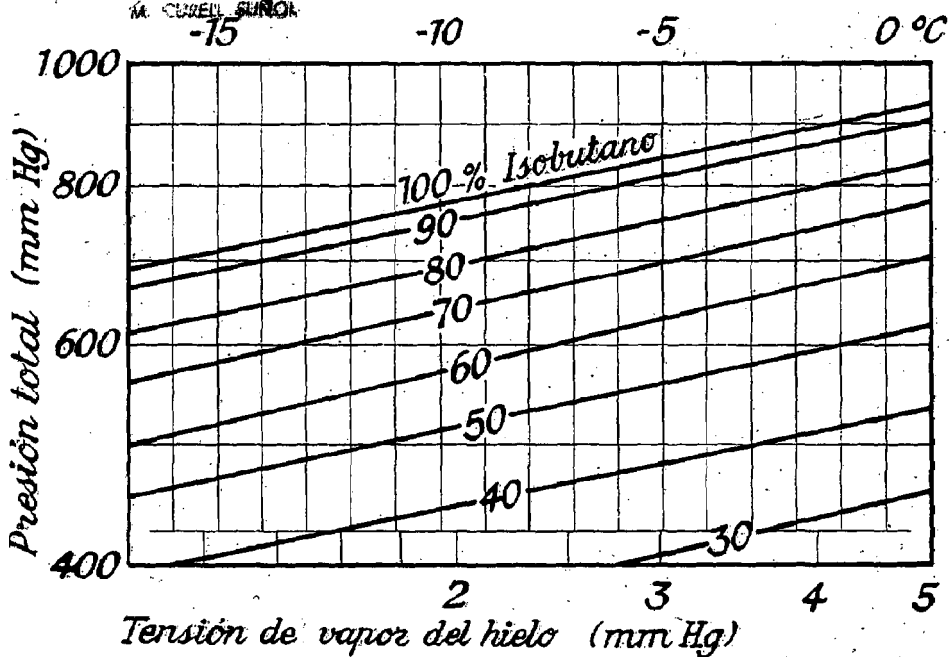


Fig. 1

BARCELONA, 17 MAR 1964

P.A.
 M. CURELL SURON

Temperatura Fig. 2



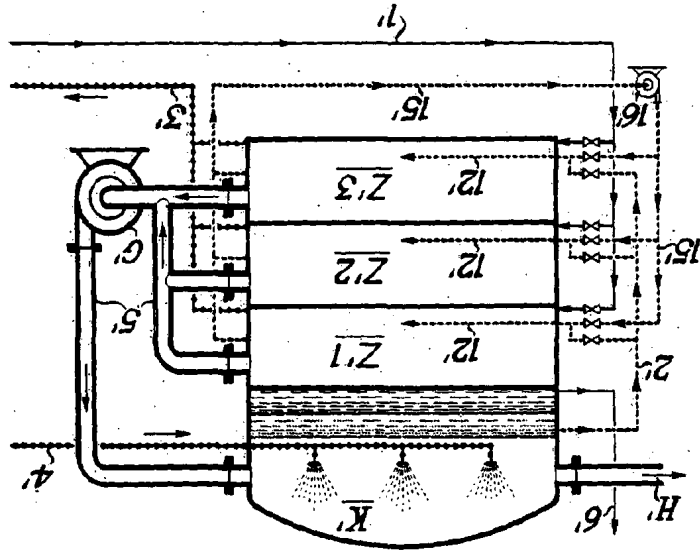


Fig. 5

Handwritten signature and scribbles.

VERBODEN TOEGANG

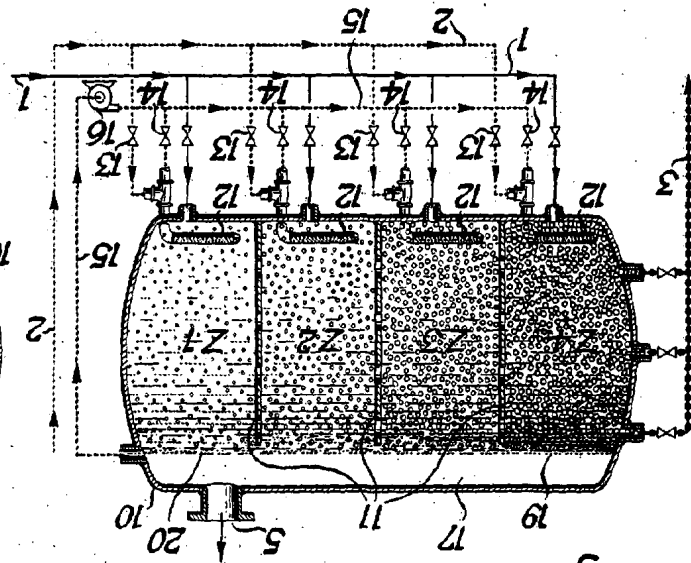


Fig. 3

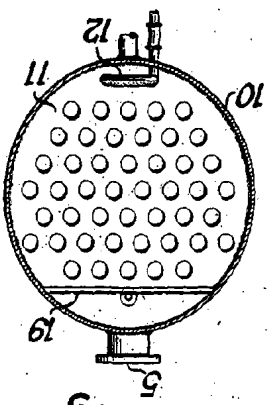


Fig. 4



295108

295158

Fig. 6

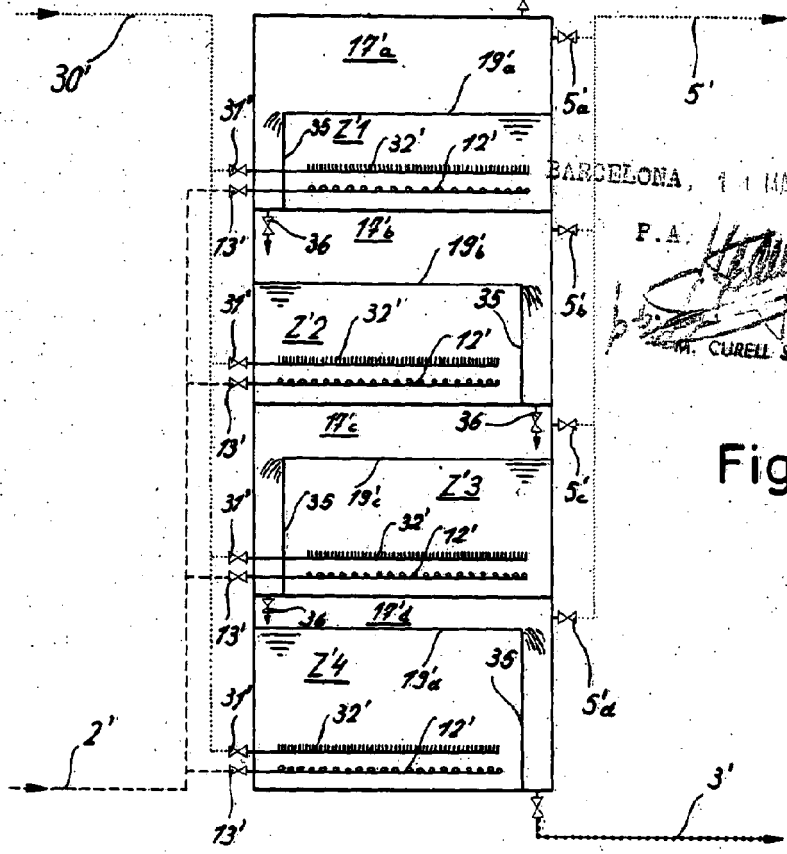
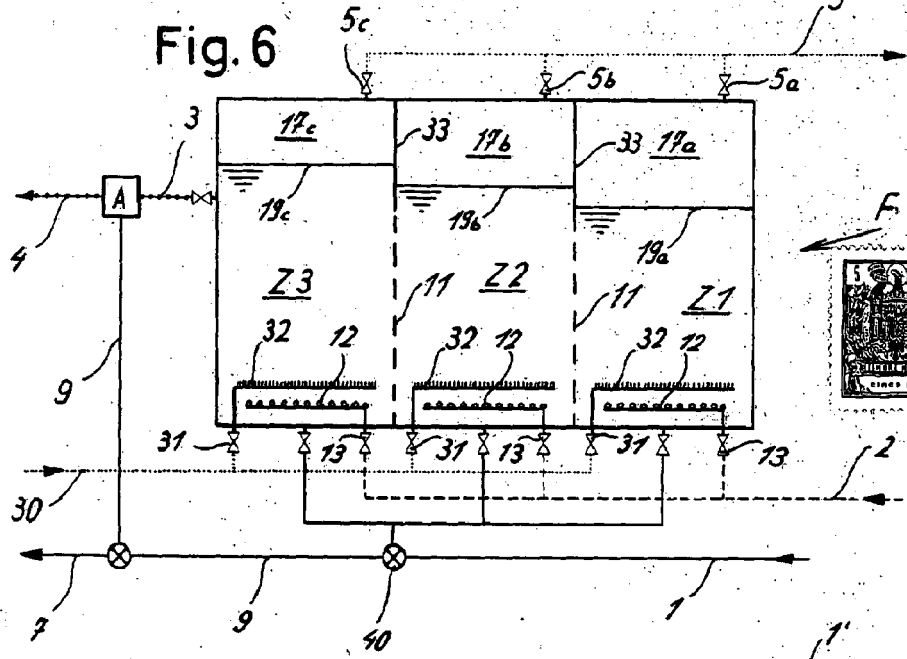


Fig. 7