

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11	NUMERO	10 A3
	21	422985	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B; B01J
54 TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION CONTINUA DE HIDRATOS DE SA- LES DE HALOGENOS EN LA FORMA ANHIDRA.	
Int. Cl.:	
55 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION	
71 SOLICITANTE (S) DERIVADOS DEL FLUOR S.A.	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE San Vicente s/n, Edificio Albia 5º, Bilbao 1.	
72 INVENTOR (ES)	
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE	

La presente invención se refiere a un procedimiento para la transformación de hidratos de sales de halógenos en la forma anhidra.

5 Los procedimientos e instalaciones hasta ahora conocidos para la calcinación de los hidratos múltiples de las sales de halógeno, presentan considerables dificultades cuando las sales se han de obtener en forma prácticamente anhidra, ya que al reaccionar a hidratos sencillos y parciales se observan procesos de recristalización que van ligados a disociaciones de halógeno. Esto obligaba, en los procedimientos 10 hasta ahora conocidos, a medidas que exigían un mayor gasto, y que iban ligadas a mayores pérdidas térmicas, lo que se consideraba muy desventajoso.

Para explicar con más detalle las dificultades en la calcinación de hidratos de sales de halógeno se describen 15 los detalles en el ejemplo de una sal de fluoruro de la que se conocen distintas formas de estado, como trihidrato, monohidrato, semihidrato y anhidra. De los fluoruros se escoge a su vez aquí como ejemplo el  $AlF_3$  que continuamente adquiere más importancia y del cual los problemas y desventajas señalados en su obtención en gran escala se conocen por numerosas publicaciones en la literatura. 20

En la calcinación de trihidratos de  $AlF_3$  ya se ha propuesto el contrarrestar el peligro de la disociación de ácido fluorhídrico efectuando el calentamiento del fluorhidrato de aluminio, que se ha formado al calentar el trihidrato, dentro del plazo de pocos segundos, ya preferentemente dentro del plazo de 1 segundo o menos aún, a la temperatura final que es necesaria para la deshidratación prácticamente 25 total. Como condición se precisa aquí que el fluorhidrato de 30

aluminio se ha de calentar en forma extraordinariamente rápida.

Las instalaciones industriales grandes que cumplan estas condiciones son sin embargo extraordinariamente costosas y muestran además, pérdidas térmicas altas y desventajosas. Además, se da la posibilidad de calcinar el trihidrato de fluoruro de aluminio separado por centrifugación de la cristalización, lavado y centrifugado hasta secar, en hornos de mufla en reposo y con atmósfera quieta. Con un tratamiento térmico de 2 horas se pueden lograr, a temperaturas de 600 y 700°C, resultados ventajosos obteniéndose un 98,2 % o bien un 96,4 % de  $AlF_3$ . Existe en este procedimiento sin embargo la gran desventaja de que solamente se pueden emplear hornos y cargas pequeñas ya que en caso contrario el material, bajo la presión de su propia carga, durante la calcinación se funde en montones.

Finalmente, la calcinación se puede efectuar también en un horno de túnel calentado desde el exterior. El material se introduce entonces en el horno en delgadas capas calentándose al principio del horno a 140°C. Durante un 85 % de la longitud del horno se aumenta la temperatura lentamente a unos 520°C, pasando el material esta sección en el plazo de 34 horas. La restante sección del horno es pasada en el transcurso de 5 horas elevándose la temperatura de 520 a 560°C. Aquí se obtiene un rendimiento de un 98,4 % de  $AlF_3$ . También este procedimiento presenta desventajas debido al largo tiempo de permanencia del material en el horno, y no es adecuado para una producción en gran escala. También los procedimientos de calcinación subdivididos en etapas no se pudieron imponer para el tratamiento de grandes cantidades de hidratos de

sales de halógeno.

5 Los ensayos efectuados por el solicitante demostraron que las indicaciones, a veces opuestas entre sí, evidenciadas hasta ahora en las publicaciones sobre los tiempos de calcinación ventajosos y resultados, provienen de que ciertas formas de hidratos de sales de halógeno tienden especialmente a descomponerse cuando se mantienen en movimiento y durante largo tiempo en una zona con un alto contenido en vapor de agua. Como en la calcinación se produce continuamente vapor de agua, ó bién es necesario acortar enormemente el tiempo de movimiento durante las fases de calcinación críticas, o bién evacuar con cantidades relativamente grandes de un medio de gas secador el vapor de agua que se forma durante el secado. Unos tiempos de movimiento extremadamente cortos durante la fase de calcinación crítica implican, sin embargo, un movimiento tan fuerte que se puede presentar una finura del grano indeseado y la proporción en polvo resulte desventajosamente grande. Por el contrario del material que descansa en capas relativamente delgadas se puede extraer libremente en forma continua el vapor de agua que se forma durante el secado.

15 Se ha descubierto que, por ejemplo, los fluoruros de aluminio, especialmente en las formas de monohidrato y semihidrato, tienden a descomponerse mientras la forma beta del trihidrato, húmedo en la superficie, es bastante insensible y que se puede someter a un secado bajo fuerte movimiento sin que se presenten descomposiciones excesivas o formaciones de finos indeseadas, siempre y cuando el dispositivo de calentamiento esté diseñado conforme a la finalidad.

25 El objeto de la invención es, por lo tanto, propo-

ner un procedimiento que no tenga las desventajas descritas y que sea adecuado para una producción en gran escala con buenos rendimientos.

5 El procedimiento de la presente invención, para la transformación continua de hidratos de sales de halógeno en la forma anhidra, se caracteriza porque el hidrato húmedo, en una primera etapa, se calcina previamente calentándose bajo fuerte agitación hasta que toda el agua superficial y una parte del agua de cristal hayan sido separadas, después de lo  
10 cual el producto previamente calcinado en varias etapas y en lecho cuidadosamente movido se sigue calentando hasta haber alcanzado la temperatura necesaria para la calcinación final, retirándose en forma continua los vapores liberados por el gas seco introducido a presión para mantener el lecho arremolinado.  
15

El dispositivo para la realización del procedimiento del invento se caracteriza porque el mismo muestra, como primera etapa, un secador rápido, por ejemplo, un secador de corriente, compuesto como mínimo de un tubo, con separador  
20 de polvo dispuesto a continuación y tubería de retorno, habiéndose conectado como ulteriores segundas etapas, cada vez, un horno de calcinación calentado indirectamente, en el cual por soplado de un medio gaseoso seco, preferentemente aire a presión, el producto se mantiene en lecho arremolinado y el agua  
25 de vapor que se forma se retira en forma continua.

En el dibujo adjunto se representa esquemáticamente un ejemplo de ejecución de la instalación propuesta. El procedimiento se explica ahora con más detalle a base de este dibujo, habiéndose seleccionado como ejemplo también aquí la  
30 deshidratación de un trihidrato de fluoruro de aluminio.

La instalación presenta un secador de corriente 3, que está provisto de 2 tubos de corriente 3a y 3b. En el primer tubo de corriente 3a se introduce en forma continua el material a deshidratar 1 mediante un tornillo sin-fin de alimentación 2. Entre la salida del primer tubo 3a y la entrada del segundo tubo 3b se ha previsto un separador de polvo en forma de un multiciclón 8a que desemboca en un tornillo sin-fin 18. La salida de este segundo tubo 3b desemboca en un segundo multiciclón 8b que está conectado a una trampilla 7. Desde la trampilla 7 conduce, por una parte, una tubería de retorno 4 a la entrada del segundo tubo, por otra parte, conduce una tubería a la primera cámara del horno 9 que es calentado directamente por gas. Estos gases de calentamiento son generados en el mechero 11.

Desde abajo se ha conectado una tubería 13 a través de la cual se sopla aire para mantener el lecho arremolinado. A una altura determinada de la cámara del horno se ha dispuesto un rebose, a través del cual puede fluir el producto a la segunda cámara del horno 12. Esta está constituida igual que la primera cámara del horno 11, pero tiene conectado adicionalmente un ciclón 15. Los gases de combustión calientes del mechero son recogidos en una tubería 16 y alimentados a una cámara de mezcla 17 donde son calentados adicionalmente según necesidad y esto mediante un mechero 6. Una tubería conduce desde la cámara de mezcla 17 donde son calentados adicionalmente según necesidad y esto mediante un mechero 6. Una tubería conduce desde la cámara de mezcla 17 hacia la entrada del segundo tubo de corriente 3b desde cuya salida, a través de multiciclón 8b, se conducen al primer tubo de corriente 3a y desde su salida finalmente, a través

del multiciclón 8a, hacia el exterior.

5 La instalación trabaja como sigue: el trihidrato húmedo de la centrifugación se introduce en forma continua mediante un tornillo sin-fin de alimentación 2 en el primer tubo de corriente 3a del secador de corriente 3. La temperatura en el horno de corriente 3a y 3b así como la velocidad de la corriente se regulan de manera que el material llegue a unos 200 - 300°C al multiciclón 8b. Allí se separa de los gases el polvo arrastrado y el material, cuyo contenido total en agua se redujo a aproximadamente a un 8 - 10 %, llega a la trampilla 7 donde una parte es reciclada por la tubería de retorno 4 al secador de corriente 3, mientras la otra parte es conducida a la etapa siguiente.

10 El material previamente calcinado, del cual se expulsó toda el agua superficial y cuya proporción en trihidrato se ha transformado en su mayor parte en monohidrato, llega con aproximadamente un 8 - 10 % de agua aún ligada en forma continua a la cámara del horno 9. Mediante soplado de aire a través de la tubería 13 se mantiene allí en lecho arremolinado para lograr una buena e igualada transición térmica y retirar en forma continua el vapor de agua que se disocia.

15 En esta cámara de horno asciende el tiempo de residencia aproximadamente a 10 - 20 minutos mientras la temperatura se regula a 400°C. Se presenta por lo tanto aquí una calcinación intermedia. Después de alcanzarse la temperatura ajustada se han vuelto más ligeras las partículas de material y fluyen, a través del rebose, a la segunda cámara del horno 12. Se efectúa aquí la calcinación final con un tiempo de residencia de aproximadamente 10 minutos a una temperatura de 20 unos 560°C, pasando el material, después de alcanzar esta tem

peratura, a través del rebose 14, al refrigerador dispuesto a continuación y no representado. El polvo que se obtiene en pequeñas cantidades en la segunda y tercera etapa se separa en el ciclón 15 y es reciclado a la cámara.

5 En servicio continuo se pudieron alcanzar en una instalación de 3 etapas correspondientes al ejemplo de ejecución descrito valores  $AlF_3$  superiores a un 96 %.

10 Una gran ventaja de la instalación propuesta lo representa el ahorro de energía, ya que los gases de calefacción caliente de la cámara del horno se aprovechan en los tubos de corriente. La proporción del polvo separado, reciclado es reducido, ya que el arremolinamiento es muy cuidadoso.

15 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 alteren su principio fundamental.

#### REIVINDICACIONES

20 1ª.- Procedimiento para la transformación continua de hidratos de sales de halógeno en la forma anhidra, caracterizado porque el hidrato húmedo, en una primera etapa, se calcina previamente calentándose bajo fuerte agitación hasta que toda el agua superficial y una parte del agua de cristalización hayan sido separadas, después de lo cual el producto  
25 previamente calcinado en varias etapas y en lecho cuidadosamente movido se sigue calentando hasta haber alcanzado la temperatura necesaria para la calcinación final retirándose en forma continua los vapores liberados por el gas seco, introducido a presión para mantener el lecho arremolinado.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, cara

terizado porque, después de pasar la primera etapa, una parte del producto es ramificado y reciclado en circuito a través de la primera etapa.

5

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo arrastrado por los gases se separa en multicyclones.

10

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto en la segunda etapa se trata durante 10 a 20 minutos a 400°C y en la tercera etapa durante 20 minutos a 560°C.

15

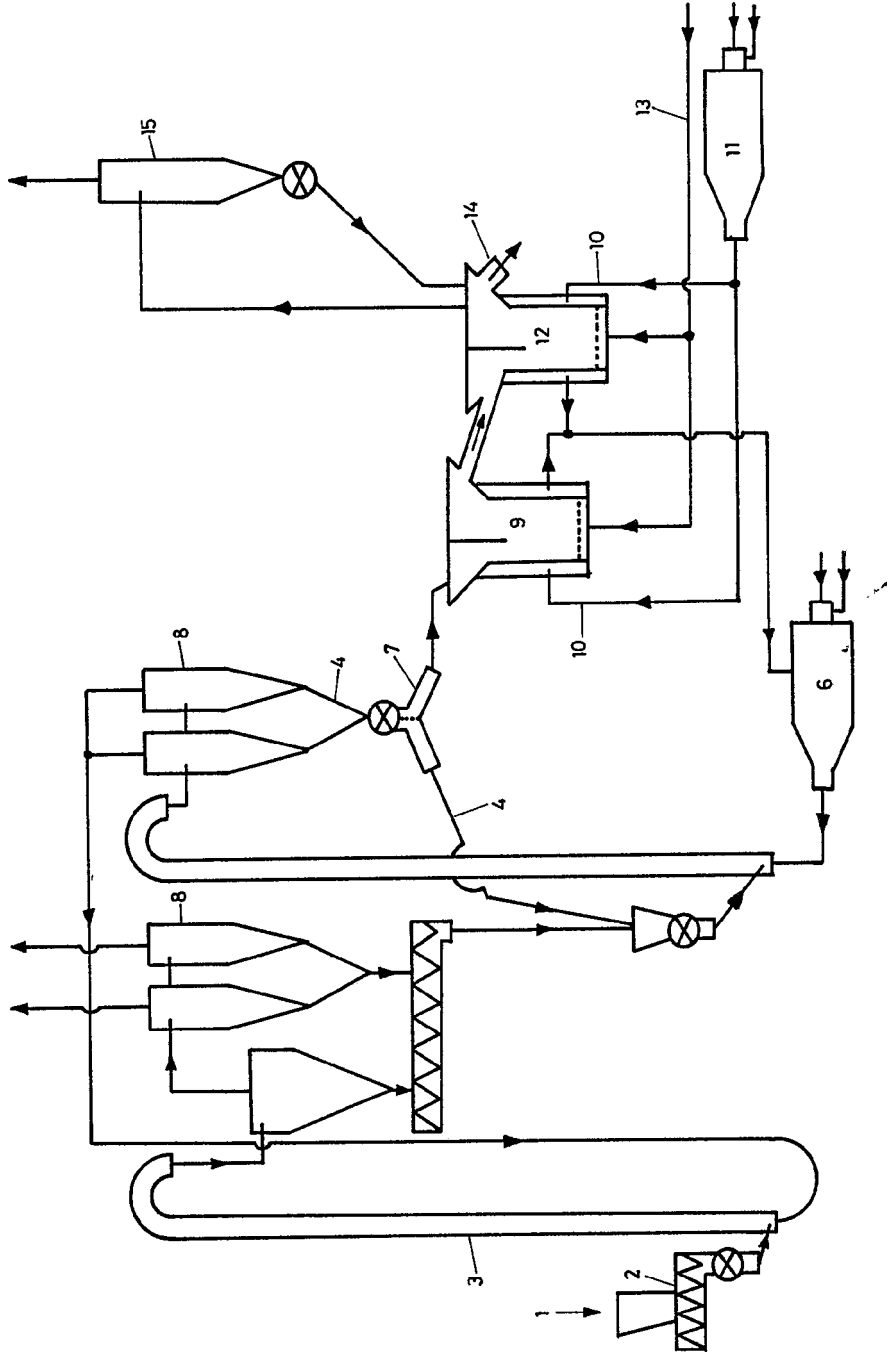
5<sup>a</sup>.- Procedimiento para la transformación continua de hidratos de sales de halógenos en la forma anhidra, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

16 MAR 1976.  
DERIVADOS DEL FLUOR S.A.

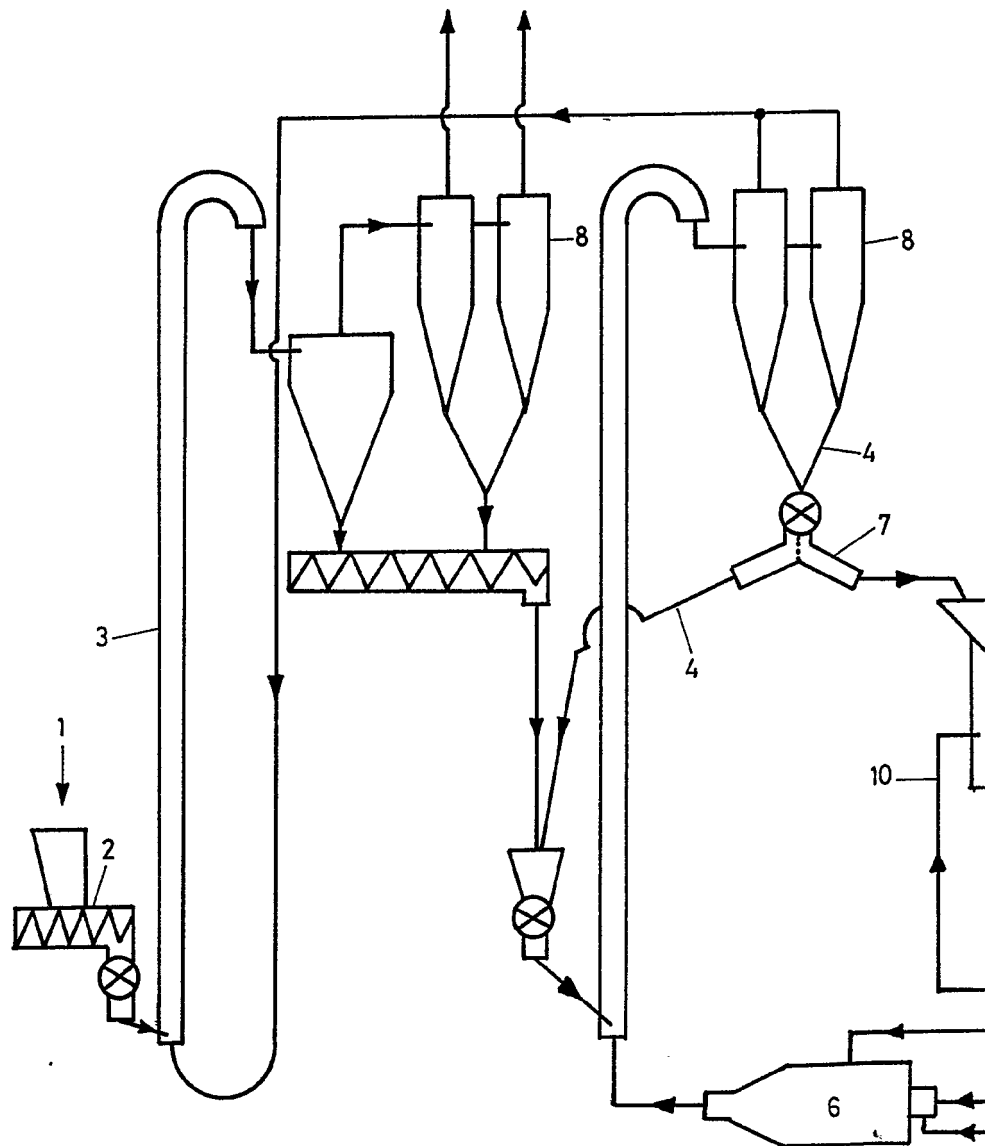
ENRÍQUEZ ACEBS Y MUDRY  
Ingenieros L. García Fernández



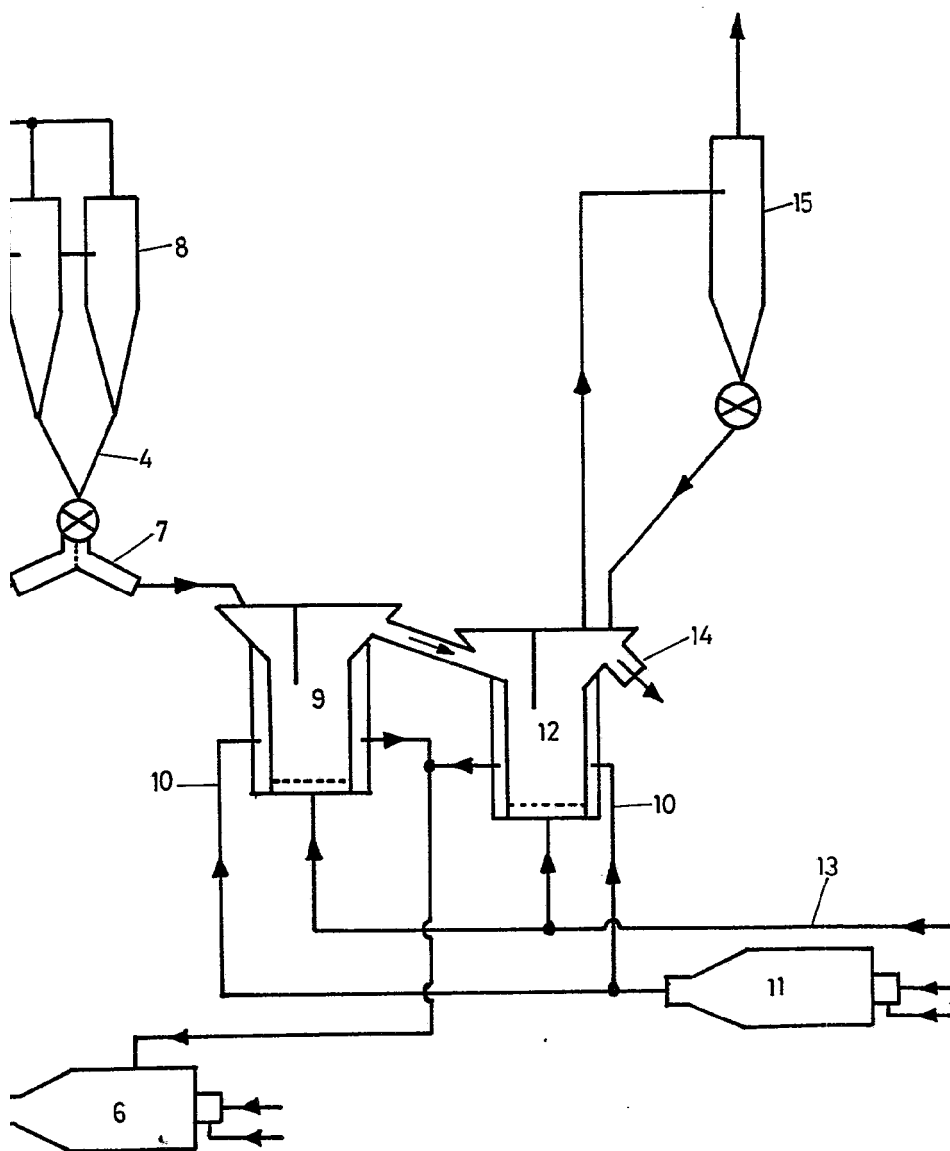
ESCALA  
VARIABLE

Madrid 1.1.1964 1076

Modelo 1.1.1964



ESCALA VARIABLE.



ESCALA  
VARIABLE

Madrid, 15 JUN 1974

L. GÓMEZ ACEBO Y MÓDET  
p. p. Firmador: L. Góme Ferrández