

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	481466	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		12 JUN. 1979	

(CASE A.R.2607)

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
24509 A/78	13 Junio 1978	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01S 2/06; C07C 126/00	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE FORMA ESFEROIDAL"

71 SOLICITANTE (S)
MONTEDISON S.p.A.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)
72 INVENTOR (ES)
Mario Ferraris y Francesco Rosati.
73 TITULAR (ES)
MONTEDISON S.p.A.
74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de productos de forma esfericidad; sólidos a la temperatura del ambiente, a partir de dichos
5. productos en estado fundido, mezclados con, por lo menos otro líquido inmiscible que no reacciona en la mezcla.

El procedimiento más utilizado para la solidificación en forma de gránulos o esferas por atomización de productos fundidos se conoce con el nombre de
10. "spray-cooling".

La atomización del producto fundido puede obtenerse por medio de una tobera o turbina y la cristalización se produce por enfriamiento con un flujo de gas frío que circula en equi- o contra-corriente.

Con esta técnica es muy fácil obtener, en
15. forma sólida y con una distribución granulométrica estrecha, productos que son sólidos a la temperatura del ambiente pero también productos que funden a temperatura superiores a 250°C.

Más difícil y más costoso como inversión es
20. la obtención de partículas esferoidales sólidas a partir de productos fundidos que tienen prolongados tiempos de cristalización.

Este inconveniente conduce a un alargamiento del
25. recorrido que deben cubrir las pequeñas gotas de producto fundido atomizado en contacto con el gas refrigerante que causa la solidificación.

En tal caso las columnas de "spray-cooling"
deben ser de alturas considerables que pueden aún alcanzar
30. alrededor de 80 metros, con el consiguiente peligro de contaminación del ambiente y la atmósfera en caso de que

los gases de escape no sean barridos o lavados para retener los finos sólidos atrapados por dichos gases de escape.

- Se ha descubierto, y ello constituye el objeto del invento, un procedimiento para la preparación de productos sólidos de forma esferoidal con un diámetro máximo comprendido en 1 y 5000 micras, a partir de mezclas de, por lo menos, dos líquidos inmiscibles, uno de ellos en forma de un sólido fundido, siendo dichos líquidos inertes entre sí, y estando presentes en una relación tal que uno forme la fase dispersa, mientras que el otro constituya la fase continua.
5. De los dos líquidos por lo menos el que forma la fase dispersa solidifica con el enfriamiento.
10. En general el líquido que forma la fase dispersa está presente en una relación comprendida entre 0,5 y 50% en peso con respecto al líquido dispersante.

- El procedimiento consiste en formar una emulsión entre las fases líquidas inmiscibles, haciendo pasar la mezcla a través de un conducto de longitud y diámetro interno apropiados, bajo condiciones de flujo turbulento.
15. Por flujo turbulento se entiende el movimiento de un fluido en un conducto cilíndrico con un número de Reynolds superior a 3000.
20. En la salida del conducto la emulsión se enfría de modo que se produzca el cambio instantáneo de fase de la fase dispersa.

- El enfriamiento se obtiene por mezcla con un líquido inerte y que no disuelva la fase dispersa, mantenido a una temperatura apropiada, y el enfriamiento puede tener lugar en línea o en la prolongación del conducto
- 25.
- 30.

o en un recipiente agitado.

El líquido puede ser el mismo que el utilizado como fase continua.

5. La longitud del conducto en donde se forma la emulsión debe ser superior en 50 a 100 veces el diámetro interno del conducto.

10. El diámetro interno del conducto condiciona la capacidad productiva del procedimiento y no el diámetro máximo, que carece de toda influencia, de las partículas esferoidales que se forman en la emulsión. En cualquier caso el diámetro interno del conducto debe ser, por lo menos, 3-4 veces el diámetro máximo de las partículas esferoidales que se desea obtener.

15. Bajo las condiciones de temperatura operativas el diámetro máximo de las partículas esferoidales que puede obtenerse es una función de la velocidad lineal de la emulsión durante el flujo a través del conducto, de la tensión interfacial que surge entre los líquidos, de la densidad y viscosidad del medio dispersante y de la viscosidad de la fase dispersada. Sin embargo, entre estas funciones las variables más importantes son la velocidad lineal y la tensión interfacial.

25. A igual diámetro interno del conducto, en donde se forma la emulsión, y a igual tensión interfacial, a un aumento de la velocidad lineal corresponde una disminución del diámetro máximo de las partículas sólidas obtenibles en forma esferoidal; mientras que, cuando se mantiene constante la velocidad lineal en el conducto con el mismo diámetro, decrece el diámetro máximo de las partículas a medida que disminuye la tensión interfacial.

30. A título ejemplificativo y para obtener

partículas con un diámetro máximo inferior a 50 micras se operó con velocidades lineales comprendidas entre 2 y 20 m/seg. con líquidos con tensiones interfaciales comprendidas en 100 y 10 dina/cm. En este caso la fase

5. dispersada y la fase continua están presentes en relaciones ponderales de 0,1-0,3. Obviamente, para obtener partículas con diámetros máximos superiores a los antes indicados y, más particularmente, superiores a 1000 micras, debe operarse a velocidades lineales inferiores, comprendidas, por lo general, entre 0,2 y 2 m/seg. y utilizando líquidos con una tensión interfacial superior a 30 dina/cm.

10. Operando bajo estas condiciones es posible obtener productos con una estrecha distribución granulométrica, en donde el diámetro máximo puede controlarse y mantenerse por debajo de un valor predeterminado.

15. La característica de estos productos es que se presentan en forma de partículas esféricas separadas con un factor de esfericidad entorno a 1, pero en general comprendido entre 0,8 y 1.

20. El elevado factor de esfericidad de las partículas confiere a éstas una considerable fluidez y una elevada densidad aparente.

25. Con el término factor de esfericidad se entiende la relación entre el área superficial de la esfera que tiene el mismo volumen que el de la partícula y el área superficial externa de la partícula determinada experimentalmente.

30. En general el método se aplica a compuestos orgánicos e inorgánicos que tienen una temperatura de fusión comprendida entre 20° y 400°C, tal como, por ejemplo :
- urea, productos poliméricos termoplásticos,

- ceras,
- aductos de sales orgánicas o inorgánicas!

Más particularmente el procedimiento se aplica para obtener microsferas de aductos entre haluros de Mg, en particular de cloruro de magnesio y alcoholes o agua, y en general compuesto donadores de electrones, conteniendo o no átomos de hidrógeno activo, para utilizarse como vehículos para catalizadores.

La preparación de los catalizadores, a partir de estos vehículos microsferoidales, se lleva a cabo, por ejemplo, según la técnica descrita en la patente británica 1.485.234.

El procedimiento es además apropiado para la preparación de urea en forma esferoidal.

Cuando ha de utilizarse el medio dispersante a altas temperaturas, tal como, por ejemplo, a 300°C, pueden utilizarse también sustancias que sean sólidas a la temperatura del ambiente.

En este caso se obtiene una dispersión de la fase dispersa en forma de partículas esferoidales sólidas incorporada en una fase continua asimismo sólida.

Los líquidos dispersantes pueden ser, en general, hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, agua, aceite de silicona (metilpolisiloxano), ésteres orgánicos del tipo de los ftalatos, polímeros líquidos.

A título ilustrativo, en las figuras 1 y 2 se representa una modalidad práctica del aparato utilizado para llevar a cabo el procedimiento de conformidad con el invento.

En dichas figuras se representa :

- a) un recipiente equipado con agitador (1) que puede someterse a presión y que está provisto con una camisa de calentamiento y con tubo de extracción o sin éste;
 - b) un conducto (2), provisto con una camisa calefactora para la primera sección del conducto, y eventualmente una camisa de refrigeración en la sección extrema del conducto conectada al recipiente (1), ya sea de forma directa o a través de una bomba (3);
 - c) un recipiente (4) equipado con agitador y en el que se completa el enfriamiento de la emulsión.
- 5.
- 10.

Se opera del modo siguiente : en el recipiente (1) se carga, por separado, y con agitación, los componentes de la emulsión. Luego se calienta el aparato, bajo agitación, por encima de la temperatura de fusión de la fase que ha de dispersarse.

15.

La agitación debe ser tal que permita la formación de una mezcla homogénea de la fase dispersada con la fase dispersante. Esta mezcla se envía luego, mediante un elevador líquido a presión o mediante una bomba (3), a través del conducto encamisado (2) bajo condiciones de un flujo turbulento de modo que se produzca la emulsión de los dos líquidos entre sí.

20.

En la segunda sección del conducto (2), o en el recipiente de recogida con agitador (4), se efectúa un enfriamiento instantáneo que producirá la solidificación de la fase dispersada.

25.

El enfriamiento es una función de la temperatura con que se mantiene el líquido refrigerante y de la cantidad de dicho refrigerante.

30.

El líquido utilizado para el enfriamiento puede ser la propia fase dispersante o cualquier otro medio

apropiado.

Las partículas esféricas que se forman de la fase dispersa de la emulsión, una vez que ha solidificado por enfriamiento, se separan por decantación o filtración.

5. Los ejemplos que siguen se ofrecen con fines ilustrativos y no limitativos del invento.

EJEMPLO 1.

10. En una autoclave de 2 litros, equipada con agitador de turbina y tubo de extracción, se cargó, bajo atmósfera de gas inerte y a la temperatura del ambiente, 48 g de dicloruro de magnesio anhidro, 77 g de alcohol etílico anhidro y 830 cc de keroseno.

15. Luego se calentó la mezcla hasta 120°C bajo agitación, con lo que se formó un aducto entre $MgCl_2$ y el alcohol, cuyo aducto se fundió y quedó mezclado con el dispersante.

20. En el interior de la autoclave se mantuvo una presión de nitrógeno de 15 kg/cm². El tubo de extracción de la autoclave se conectó a través de una espita con un conducto calentado exteriormente a 120°C y con un diámetro interno de 1 mm y una longitud de 3 metros.

Se abrió la espita de interceptación para permitir que fluyera la mezcla a lo largo del conducto. La velocidad lineal de eflujo fue de unos 7 m/seg.

25. En la salida del conducto se recogió la dispersión en un matraz de 5 litros equipado con agitador y conteniendo 2,5 litros de keroseno, enfriándose el matraz exteriormente y manteniéndose a la temperatura inicial de -40°C.

30. La temperatura final, después de recoger la emulsión procedente de la autoclave, fue de 0°C.

El producto sólido esferoidal, que formó la fase dispersada de la emulsión, se separó por decantación y se filtró, lavó con heptano y secó.

5 Todas estas operaciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de gas inerte.

Se obtuvieron 130 g de $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ conteniendo alrededor del 20% de disolvente en forma de partículas esferoidales sólidas con un diámetro máximo inferior a 50 micras y un diámetro medio ponderal de 19 micras. El
10 producto sólido, secado bajo vacío durante 2 horas, pesó 105 g.

La densidad aparente del producto fue de 0,53 g/cc.

EJEMPLO 2.

15 Se operó en las mismas condiciones que se han expuesto en el ejemplo 1, con la diferencia de que en calidad de líquido dispersante se utilizó aceite de vaselina FU, mientras que la velocidad de eflujo lineal de la mezcla en el conducto ascendió a 4,5 m/seg., con una presión en la autoclave de 10 kg/cm².
20

En calidad de líquido de enfriamiento se utilizó heptano anhidro.

Se obtuvieron 130 g de producto $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ esférico sólido conteniendo alrededor del 17% de disolvente, correspondiente a 108 g de producto secado bajo vacío durante
25 2 horas. Este producto presentó las características siguientes

20	- diámetro máximo	50 micras
	- diámetro medio ponderal	21 micras
30	- densidad aparente	0,64 g/cm ³

EJEMPLO 3

Se operó como en el ejemplo 2, a excepción de que en la autoclave se cargaron 116 g de C_2H_5OH en lugar de 77 gramos, manteniéndose la temperatura a $100^{\circ}C$.

Se obtuvieron alrededor de 164 g de producto $MgCl_2 \cdot 5C_2H_5OH$, conteniendo alrededor del 18% de disolvente. Este producto, secado bajo vacío durante 2 horas pesó 135 g y está constituido por un sólido esférico con las características siguientes:

- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| - diámetro máximo | < 50 micras |
| - diámetro medio ponderal | 17 micras |
| - densidad aparente | 0.62 g/cm^3 |

EJEMPLO 4

Se operó como en el ejemplo 2, a excepción de que en la autoclave se cargaron 130 g de cloruro de magnesio hexahidrato sólido a la temperatura del ambiente y 830 cc de aceite de vaselina FU. Luego se calentó el conjunto a $140^{\circ}C$.

Se obtuvieron alrededor de 130 g de producto $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ esférico conteniendo alrededor del 12% de disolvente, correspondiente a 114 g de producto seco con las características siguientes

- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| - diámetro máximo | < 50 micras |
| - diámetro medio ponderal | 15 micras |
| - densidad aparente | $0,47 \text{ g/cm}^3$ |

EJEMPLO 5

Se operó como en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizaron las variaciones siguientes:

- fase dispersada : urea comercial ;
- diámetro interno del conducto : 3 mm;
- medio dispersante : dodecano.

En la autoclave se cargaron 135 g de urea

sólida a la temperatura del ambiente. La autoclave, calentada a 135°C, se puso bajo una presión de gas inerte de 2 kg/cm². La velocidad de eflujo lineal de la mezcla del conducto fue de 2,2 m/seg.

5 Se obtuvieron alrededor de 135 g de urea sólida esferoidal conteniendo alrededor del 15% de disolvente, correspondiente a 115 g de producto seco, mostrando la distribución granulométrica siguiente: (ASTM D-1921/63):

	100 - 150 micras	78,9% en peso
10	75 - 100 micras	14,6% en peso
	50 - 75 micras	4,4% en peso
	30 - 50 micras	2,1% en peso
	densidad aparente = 0,865 g/cm ³ ; fluidez: 8 segundos	
	(ASTM D-1895/69, Metodo A).	

15 EJEMPLO 6.

Se operó como en el ejemplo 5, con la excepción de que se utilizó una velocidad de eflujo lineal de 0,3 m/seg.

El análisis granulométrico del producto esferoidal dió como resultado:

20	> 1000 micras	29,2 %
	500 - 1000 micras	31,8 %
	125 - 500 micras	34,0 %
	< 125 micras	5,0 %
	Densidad aparente	0,85 g/cm ³
25	fluidez :	9 segundos

EJEMPLO 7

30 Se operó como en el ejemplo 1, a excepción de que la fase dispersada estuvo constituida por un polipropileno con un peso molecular medio de 1500, mientras que la fase continua estuvo constituida por una mezcla etilenglicol y agua al 50% en peso, siendo el diámetro interno del conduc-

to de 3 mm.

En la autoclave se cargaron luego 75 g de polipropileno sólido a la temperatura del ambiente, en una relación ponderal de 0,15 con la fase continua.

5 Luego se calentó el conjunto hasta 125°C bajo agitación durante 1 hora, después de lo cual se descargó la mezcla a través del conducto sometido a presión de 2 kg/cm² de nitrógeno. Se recogió el producto en un matraz equipado con agitador y conteniendo de nuevo una mezcla de etilenglicol/agua al 50%, enfriada a -20°C. Luego se separó
10 el polímero esferoidal y se secó. De este modo se obtuvieron 70 g de polímero en forma esferoidal con el diámetro máximo de las partículas inferior a 500 micras.

15

= . =

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:
20

1.- Procedimiento para la preparación de productos de forma esferoidal, que esencialmente son sólidos a la temperatura del ambiente y tienen un diámetro comprendido entre 1 y 500 micras, caracterizado porque comprende obtener en estado fundido una mezcla homogénea con, por lo menos, otro líquido miscible, que no reacciona en el interior de la mezcla, y que están presentes en relaciones tales que uno de los líquidos, el fundido, formará la fase dispersada mientras que el otro constituirá la fase continua y hacer pasar la mezcla a través de un conducto con una longitud de 500 a 100 veces su diámetro interno, bajo con-
25
30

diciones de flujo turbulento, y enfriado subsiguientemente de la emulsión en la salida del conducto, de modo que se produzca la solidificación de la fase dispersada.

5 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque la fase dispersada es- ta constituida especialmente por un aducto entre un dihalu- ro de Mg y un alcohol, y la fase continua es un líquido hidrocarbónico presente en la mezcla en una relación de 0,1 a 0,3.

10 3.- Procedimiento, de conformidad con las rei- vindicaciones 1 y 2, caracterizado porque para su realiza- ción se obtiene la citada mezcla homogénea de los dos lí- quidos, con una tensión interfacial entre 100 y 10 dinas/cm, y se hace pasar a través del conducto a una velocidad de flujo 15 lineal comprendida entre 2 y 20 m/segundo.

4.- Procedimiento, de conformidad con la rei- vindicación 1, caracterizado porque preferentemente la cita da fase dispersada es urea, mientras que la fase dispersan- te es una fase hidrocarbónica y porque la mezcla homogénea 20 de los dos líquidos se hace pasar a través del conducto a una velocidad de flujo lineal comprendida entre 0,2 y 2 m/sg. siendo la tensión interfacial entre los líquidos superior a 30 dinas/cm.

5.- Procedimiento, de conformidad con las rei- vindicaciones precedentes 1 a 4, caracterizado porque en la 25 realización de la etapa de enfriamiento éste se lleva a ca- bo en un líquido inerte constituido, de preferencia, por la propia fase continua mantenida a condiciones de temperatu- ra y utilizada en cantidades que proporcionen el cambio ins- tantáneo de fase del líquido fundido disperso. 30

6.- Procedimiento, de conformidad con la rei-

vindicación 1, caracterizado porque se obtienen preferen-
temente partículas microesferoidales de aductos entre dihalu-
ros de Mg y compuesto donadores de electrones que contienen
átomos de hidrógeno activo, presentando dichos microesferoides
5 un diámetro máximo comprendido entre 10 y 100 micras, una den-
sidad aparente superior a $0,4 \text{ g/cm}^3$ y un factor de esfericidad
comprendido entre 0,8 y 1.

7.- Procedimiento, de conformidad con la rei-
vindicación 1, caracterizado en que más especialmente se ob-
10 tienen partículas microesferoidales de urea con un diámetro
máximo comprendido entre 1000 y 2000 micras y mostrando una
fluidez inferior a 10 segundos y una densidad aparente de
 $0,85 \text{ g/cm}^3$.

8.- Procedimiento para la preparación de produc-
15 tos de forma esférica.

Según se describe y reivindica que la presen-
te memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 12 JUN. 1979

20 p.a.

JAIMÉ ISERN
P. P.


Firmado: JESUS PICAZO

rr/mc.

Cose AR. 2607

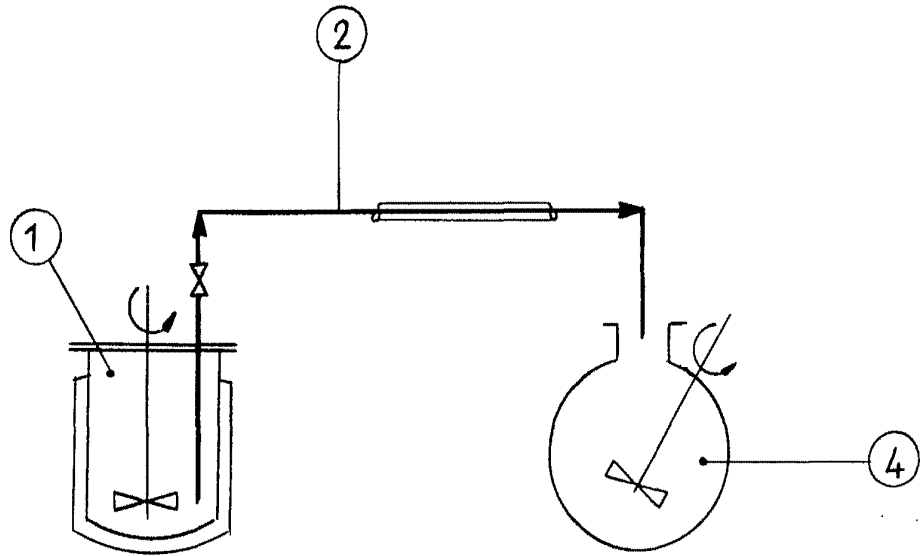


FIG. 1

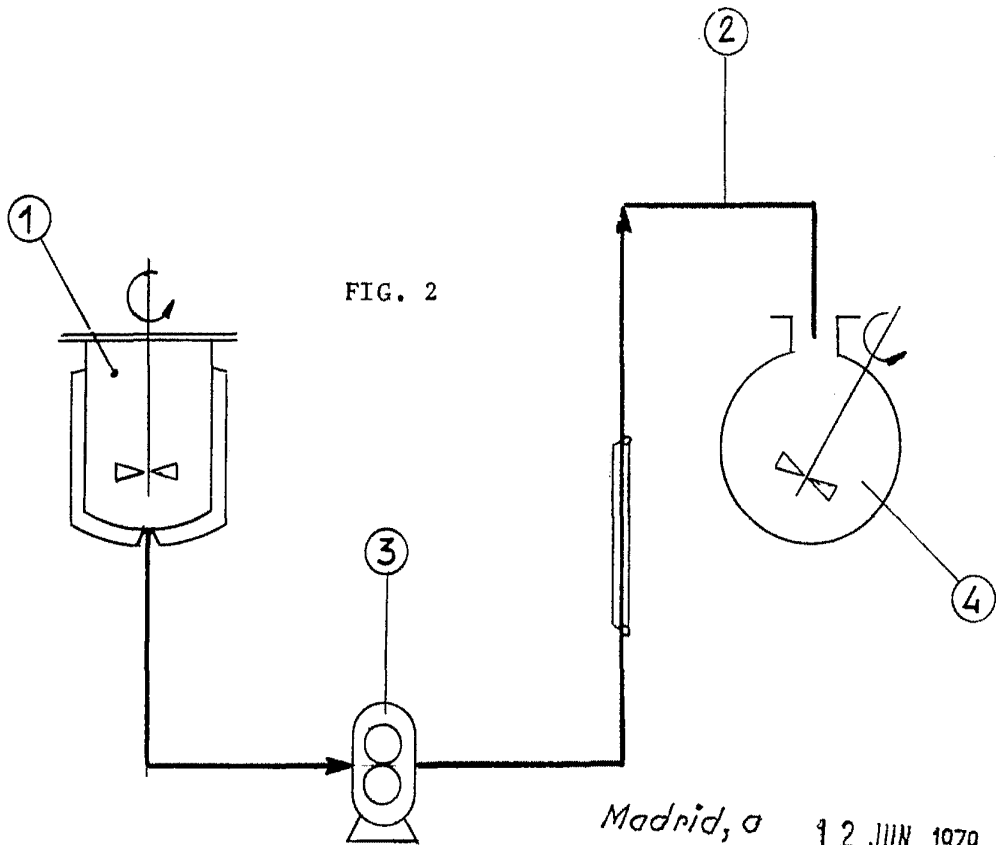


FIG. 2

Madrid, a 12 JUN. 1979

p.a. JAIME ISERN
D. P.

Firmado: JESUS PIQUERO