

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 287**

51 Int. Cl.:

**C01D 3/06** (2006.01)

**B01D 9/00** (2006.01)

**C01D 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2009 PCT/EP2009/064247**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10060718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2009 E 09740900 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2349928**

54 Título: **Procedimiento de producción de cloruro de sodio**

30 Prioridad:

**03.11.2008 EP 08168209**

**04.11.2008 US 111140 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.10.2017**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**BAKKENES, HENDRIKUS WILHELMUS;  
MEIJER, JOHANNES ALBERTUS MARIA;  
SCHOKKER, ALLERT y  
STEENSMA, MARIA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 638 287 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de cloruro de sodio

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de producción de cloruro de sodio.

5 El cloruro de sodio se fabrica industrialmente a partir de disoluciones acuosas producidas disolviendo una fuente natural de cloruro sódico en agua y cristalizándolo de la disolución acuosa resultante de cloruro sódico por evaporación de agua, lo cual se consigue generalmente usando evaporadores de efecto múltiple o de recompresión de vapor. Los sistemas de efecto múltiple típicamente contienen tres o más recipientes de evaporación de circulación forzada conectados en serie. El vapor producido en cada evaporador se alimenta al siguiente en el sistema de efecto múltiple para aumentar la eficiencia energética. Los evaporadores de circulación forzada de recompresión de vapor consisten en un cristizador, un compresor y un depurador de vapor. La disolución acuosa de cloruro de sodio (salmuera) entra en el recipiente de cristalización, donde se cristaliza la sal. El vapor se retira, se depura y se comprime para reutilizarlo en el calentador.

15 Tanto los evaporadores de recompresión como los evaporadores de efecto múltiple consumen mucha energía debido a la etapa de evaporación del agua involucrada. Además, la salmuera producida por disolución de una fuente natural de cloruro sódico en agua contiene normalmente una cantidad de contaminaciones importantes. Dichas contaminaciones en salmuera obtenidas de una fuente natural comprenden, entre otros, iones de potasio, bromuro, magnesio, calcio, estroncio y sulfato. Para muchas aplicaciones, tales como en la industria de la transformación química (por ejemplo, la industria del cloro y del clorato), donde el equipo utilizado es extremadamente sensible, estas contaminaciones tienen que ser eliminadas en gran medida.

20 El procedimiento más común para tratar los problemas mencionados anteriormente es purificar la salmuera bruta antes de que sea alimentada a la planta de evaporación. Típicamente, sin embargo, la purificación de la salmuera no elimina o disminuye la contaminación de K y Br.

25 Además, como resultado de la purificación de la salmuera, el dióxido de carbono, el bicarbonato y el carbonato estarán presentes en la salmuera purificada. Durante la cristalización por evaporación en evaporadores convencionales (unidades de efecto múltiple o de recompresión vapor, que usualmente operan a temperatura elevada) puede formarse depósitos de  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCO}_3$ , y  $\text{CaCO}_3$ , especialmente en la superficie de los intercambiadores de calor. Como resultado de estos depósitos, la capacidad de producción de la planta de sal disminuye con el tiempo, al igual que la eficiencia energética del proceso. Después de un período de producción que es típico para la cantidad de contaminaciones en la disolución acuosa y para la configuración del proceso convencional, la unidad de evaporación necesita ser limpiada, por lo que la disponibilidad de la planta de sal también se reduce.

30 Como la tecnología actual requiere cantidades sustanciales de energía y los precios de la energía han aumentado significativamente con el tiempo, es necesario un proceso de producción de cloruro de sodio en el que se utilice menos energía.

35 Avram et al., en "Technologies for eutectic freeze crystallization", Rev. Chim., Vol. 55 (10), 2004, pp. 769-772 describen la cristalización por congelación eutéctica como una técnica para separar una disolución acuosa en hielo y una disolución solidificada. Se menciona que la cristalización por congelación eutéctica es principalmente aplicable en el tratamiento de aguas residuales que contienen sales inorgánicas. Habib y Farid en "Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid fluidized bed heat exchanger", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 45, 2006, pp. 698-710 describen un proceso de concentración por congelación en el que los líquidos se concentran congelando agua. Más particularmente, describen someter una disolución acuosa que comprende 8% en peso de NaCl o menos a una etapa de enfriamiento dentro de un intercambiador de calor de lecho fluidizado de un solo tubo para formar hielo. A través de este proceso se prepara un concentrado rico en sus solutos.

45 El documento US 3.779.030 se refiere a un método para preparar un concentrado de cloruro sódico a partir de agua de mar. En la col. 1, líneas 59-67, se explica el principio de la congelación eutéctica. Sin embargo, los cristales de hielo se producen para proporcionar un suministro de agua dulce y el agua de mar sólo se concentra a través de este método.

Las soluciones salinas mencionadas en estos documentos son adecuadas para la formación de hielo, lo cual sería por ejemplo valioso en zonas con escasez de agua potable. Sin embargo, estas soluciones no son adecuadas para la producción a gran escala de cloruro sódico.

50 Stepakoff et al., en *Desalination*, vol. 14, 1974, pp. 25-38 describe un proceso que implica la congelación continua de salmuera en un congelador tipo tanque agitado por contacto directo con un refrigerante inmiscible hasta que se alcanza la temperatura eutéctica. Más particularmente, la salmuera se enfría por enfriamiento directo con freón R-114 de modo que a  $-21.12^\circ\text{C}$  coexisten cinco fases: viz., hielo, salmuera, dihidrato, freón líquido y vapor de freón. Se menciona que tal proceso de congelación eutéctica contribuirá de manera importante al problema de la eliminación de residuos, ya sea para efluentes industriales o aguas salobres. Sin embargo, los flujos de alimentación utilizados por Stepakoff et al., así como el método descrito de congelación eutéctica no son adecuados para su aplicación en una producción a gran escala de cloruro sódico.

5 El documento GB 1.009.736 describe un método para producir sal de cloruro sódico anhidro purificado a partir de un suministro de sal anhidra relativamente impura. De acuerdo con este procedimiento, se hace circular una salmuera saturada o se hace pasar a través de la sal de suministro, produciendo así una suspensión espesa. La temperatura de la mezcla de sal y salmuera se mantiene entre 0°C y -21,12°C inclusive, con el fin de disolver la alimentación de sal y formar el dihidrato a partir de la misma. Posteriormente, la suspensión salmuera-dihidrato así formada se somete a una operación de calentamiento para fundir el dihidrato y formar un exceso de sal anhidra purificada que precipita en la salmuera asociada. El exceso de sal anhidra se separa para la entrega del producto, mientras que la salmuera asociada se devuelve al suministro de alimentación de sal para la repetición del proceso.

10 El procedimiento según GB 1.009.736 sólo puede utilizarse para suministros de sal anhidra sólida. No es adecuado para la producción de sal de cloruro de sodio anhidro mediante la minería de extracción en disolución. Otra desventaja de este procedimiento es que la salmuera circulante termina sobrecontaminada con impurezas extraídas de la sal de alimentación, de manera que la salmuera ha de ser desechada y reemplazada o tratada químicamente para mantenerla en forma utilizable.

15 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de cloruro de sodio que se pueda llevar a cabo a escala industrial, que consuma menos energía que los procedimientos convencionales de producción de sal por evaporación y que sea adecuado para la producción de sal, donde la fuente de sal sea un depósito de sal subterráneo explotado mediante la minería de extracción en disolución. Otro objetivo de la presente invención es producir la pureza de cloruro sódico deseada sin necesidad de una etapa de purificación de la salmuera. La pureza del cloruro sódico deseada es igual o superior a la pureza de la sal de la misma salmuera después de las etapas de purificación convencional y de las etapas convencionales de cristalización por evaporación. Preferiblemente, la pureza es mayor en el sentido de que la concentración de K y Br es menor en la sal resultante. Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de cloruro de sodio en el que la purga de lodos pueda mantenerse al mínimo.

25 Sorprendentemente, se ha encontrado que estos objetivos se realizan por medio de un procedimiento en el que se utiliza una etapa específica de reducción de la temperatura. Con más detalle, el procedimiento de producción de cloruro de sodio de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

- (i) preparar una salmuera que tiene una concentración de cloruro de sodio que es superior a la concentración de cloruro sódico del punto eutéctico pero inferior a la concentración de cloruro sódico de una salmuera saturada disolviendo una fuente de cloruro sódico en agua;
- 30 (ii) enfriar la salmuera resultante mediante enfriamiento indirecto en un intercambiador/cristalizador de lecho fluidizado autolimpiante a una temperatura inferior a 0°C, pero superior a la temperatura eutéctica de la salmuera resultante, formando así una suspensión que comprende cloruro de sodio dihidrato y aguas madres;
- (iii) alimentar el cloruro de sodio dihidrato a un recristalizador para formar cloruro sódico y aguas madres, y
- (iv) reciclar al menos parte de las aguas madres obtenidas en la etapa (ii) y/o etapa (iii) a la etapa (i).

35 El procedimiento de acuerdo con la presente invención consume menos energía que los procedimientos convencionales de evaporación. La principal reducción en el consumo de energía viene de la diferencia en el calor de cristalización en comparación con el calor de evaporación, incluso cuando se aplica el uso múltiple del vapor. Además, con el presente procedimiento ya no es necesario purificar la salmuera bruta antes de la etapa de cristalización. Más particularmente, en los métodos de producción convencionales en los que el cloruro de sodio se produce a partir de una salmuera por evaporación de agua, los productos de desecho sólidos ligeramente solubles como  $Mg(OH)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ,  $SrCO_3$ , y  $CaCO_3$  tienen que ser cristalizados primero en la salmuera bruta y posteriormente desechados. Si este tratamiento de purificación de la salmuera no se realizara, el cloruro de sodio producido en la etapa de cristalización por evaporación del agua estaría de alguna forma fuertemente contaminado con Mg, Ca y Sr. Para este tratamiento de purificación de la salmuera se requieren cantidades significativas de productos químicos de purificación de la salmuera.

45 Tal tratamiento de purificación es superfluo en el procedimiento según esta invención. Después de someter una salmuera bruta sin purificar a una etapa de cristalización para producir cloruro sódico dihidrato, seguido de una etapa de recristalización, se obtiene una pureza similar o incluso superior de cloruro sódico en comparación con la pureza salina del cloruro sódico que se obtendría de la misma salmuera pero utilizando un proceso de evaporación convencional que incluye dicha etapa de purificación de la salmuera.

50 Además, la concentración de K y Br en una salmuera no se ve afectada por el tratamiento de purificación de la salmuera antes mencionado, pero se reduce simplemente por cristalización. El presente procedimiento comprende dos etapas de cristalización, en comparación con una etapa de cristalización en los procedimientos convencionales.

55 Las ventajas del nuevo procedimiento son por lo tanto que el cloruro de sodio producido contiene valores inferiores de K y Br y que se evita la purga de lodos de  $Mg(OH)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ,  $SrCO_3$ , y  $CaCO_3$ . Además, no se requiere ni inversión ni mantenimiento, ni costos de productos químicos de purificación, ni mano de obra para la purificación de salmuera.

Otra ventaja importante del procedimiento de acuerdo con la presente invención es el hecho de que todas las impurezas

presentes en la salmuera bruta pueden ser devueltas a los yacimientos en los que se produce la salmuera en el primer lugar, lo que también hace que este proceso sea más respetuoso con el medio ambiente que los procedimientos convencionales de producción de sal.

5 Otra ventaja adicional del presente procedimiento es que, dado que el procedimiento es un procedimiento a baja temperatura, se espera menos corrosión y se pueden aplicar materiales de construcción más baratos.

En el contexto de la presente solicitud, se observa que la "temperatura eutéctica" es la temperatura a la que tiene lugar la cristalización de una mezcla eutéctica. Por otra parte, la expresión "mezcla eutéctica" se utiliza en su connotación normal, lo que significa que define una mezcla de ciertos componentes en proporciones tales que el punto de fusión es lo más bajo posible y que, además, estos componentes cristalizarán simultáneamente en disolución a esta temperatura. 10 La temperatura a la que tiene lugar la cristalización de una mezcla eutéctica se denomina "temperatura eutéctica", y la composición y temperatura a la que esto ocurre se denomina "punto eutéctico" (véase, p. ej., la Figura 1). Una disolución acuosa pura de cloruro de sodio tiene un punto eutéctico a  $-21,12^{\circ}\text{C}$  y un 23,31% de cloruro sódico en peso (Dale W. Kaufmann, Sodium Chloride, The Production and Properties of Salt and Brine, Hafner Publishing Company, Nueva York, 1968, p. 547). A este respecto, también se hace referencia a la Figura 1. Se observa que las impurezas en 15 la salmuera influirán en la temperatura y/o en la composición a la que tiene lugar la cristalización de una mezcla eutéctica (también denominada a veces como el punto eutéctico).

Partiendo de una disolución acuosa pura de cloruro de sodio a  $20^{\circ}\text{C}$ , se pueden distinguir tres áreas de composición:

1. 0-23,31% en peso de cloruro sódico
2. 23,31-26,29% en peso de cloruro de sodio
- 20 3.  $\geq 26,29\%$  en peso de cloruro de sodio-una disolución saturada de cloruro sódico, estando todos los pesos basados en la salmuera total.

Enfriar salmuera insaturada al 0-23,31% en peso de produce hielo a alguna temperatura entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $-21,12^{\circ}\text{C}$ . A medida que el agua pura en forma de hielo se separa del sistema, la salmuera restante se concentrará más. Un enfriamiento adicional producirá más hielo y salmuera aún más concentrada. Finalmente, a  $-21,12^{\circ}\text{C}$ , se alcanza el punto eutéctico; 25 además de hielo, se forma cloruro de sodio dihidrato y, finalmente, toda la salmuera se solidifica si se retira suficiente calor.

El enfriamiento de salmuera insaturada al 23,31-26,29% en peso produce dihidrato a alguna temperatura entre  $0,10^{\circ}\text{C}$  y  $-21,12^{\circ}\text{C}$ . Como en el sistema se forma dihidrato puro (que contiene más NaCl (~ 62% en peso) que la salmuera), la salmuera restante se volverá menos concentrada. Un enfriamiento adicional dará más dihidrato y, por consiguiente, la 30 salmuera se vuelve aún menos concentrada. Finalmente, a  $-21,12^{\circ}\text{C}$ , se alcanza el punto eutéctico en el que además del cloruro de sodio dihidrato también se forma hielo y, finalmente, toda la salmuera se solidifica si se retira suficiente calor.

La salmuera de enfriamiento que contiene más que 26,29% en peso de cloruro de sodio produce en primer lugar algo de NaCl anhidro (la sal normal) y una salmuera ligeramente menos concentrada hasta alcanzar  $0,10^{\circ}\text{C}$ . A esta 35 temperatura, el anhidrato (NaCl) recién cristalizado se convertirá en dihidrato. Posteriormente, se llevará a cabo el procedimiento descrito anteriormente para enfriar una disolución acuosa de cloruro sódico al 23,31-26,29% en peso.

Se enfatiza una vez más que las temperaturas y áreas de composición anteriores son para salmuera pura de NaCl. Si las impurezas están presentes en la salmuera, estas temperaturas y áreas de composición pueden ser ligeramente diferentes.

40 De acuerdo con la presente invención, en la etapa (ii) de reducción de la temperatura, la salmuera se enfría preferiblemente a una temperatura justo por encima de su temperatura eutéctica. La expresión "justo por encima de su temperatura eutéctica" denota una temperatura superior a la temperatura eutéctica. En la práctica, la expresión "justo por encima de su temperatura eutéctica" denota una temperatura " $0,01^{\circ}\text{C}$  o más por encima de su temperatura eutéctica". Al enfriar hasta justo por encima de la temperatura eutéctica se evita la formación indeseada de hielo. 45 Dependiendo de las restricciones del proceso, puede ser deseable enfriar no demasiado cerca del punto eutéctico, sino detener el enfriamiento a cualquier temperatura entre el inicio de la formación del anhidrato y/o del dihidrato y la temperatura eutéctica. Más particularmente, la salmuera en la etapa (ii) de reducción de la temperatura se enfría más preferiblemente a una temperatura de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , aún más preferiblemente  $0,5^{\circ}\text{C}$ , y lo más preferiblemente  $1^{\circ}\text{C}$  por encima de su temperatura eutéctica.

50 En la etapa de enfriamiento (ii), la salmuera se enfría adecuadamente a una temperatura por debajo del inicio de la cristalización del anhidrato y/o del dihidrato. En la práctica, esto significa que la salmuera se enfría en cualquier caso a una temperatura inferior a  $0,1^{\circ}\text{C}$  (absoluta). Preferiblemente, se enfría a una temperatura de  $14^{\circ}\text{C}$  por encima de su temperatura eutéctica o más fría. Más preferiblemente, con el fin de aumentar el rendimiento, la salmuera se enfría a una temperatura de  $11^{\circ}\text{C}$  por encima de su temperatura eutéctica o más fría. Lo más preferiblemente, se enfría a una 55 temperatura de  $7^{\circ}\text{C}$  por encima de su temperatura eutéctica o más fría.

A este respecto, se observa que el aporte de energía en la etapa de enfriamiento (ii) de la presente invención sólo se utiliza para enfriar la corriente de salmuera y formar los cristales de dihidrato, aporte de energía que es por lo tanto relativamente bajo.

5 Además, se encontró que la energía implicada en el reciclado de las aguas madres a un depósito de sal subterráneo puede ser limitada o sustancial, dependiendo de la distancia al depósito de sal. Esto significa que en general hay una ventana sustancial en la que el presente procedimiento (incluyendo el reciclado de salmuera) tiene un consumo energético, por tonelada de sal producida, mucho menor que los procedimientos convencionales de producción de sal por evaporación (incluyendo suministro de salmuera).

10 Además, se observa que no se necesita ninguna etapa de separación para separar el hielo del cloruro de sodio dihidrato, como es el caso en los procedimientos de cristalización eutéctica por congelación.

15 Además, de acuerdo con la presente invención, se evita de forma atractiva toda la formación y por lo tanto la potencial formación de depósitos de hielo en las paredes internas del recipiente a utilizar en el procedimiento de producción de sal, permitiendo que el procedimiento se lleve a cabo en un modo continuo de funcionamiento sin necesidad de prevenir la formación de depósitos de hielo. Se encontró que la diferencia de temperatura entre la temperatura (en la masa) de la salmuera que se somete a la etapa de cristalización y la temperatura de un medio de enfriamiento que está presente en el otro lado de las paredes del reactor puede ser sustancialmente mayor que en la caso de congelación eutéctica. En el caso de la congelación eutéctica, la diferencia de temperatura máxima es típicamente tan baja como 1,0-1,5°C con el fin de minimizar el riesgo de congelación del reactor. Con el presente procedimiento, la diferencia máxima de temperatura es típicamente de 2 a 3 veces más, dando como resultado un procedimiento más eficiente.

20 El procedimiento se explicará ahora con más detalle. En la primera etapa (i), se prepara una salmuera disolviendo una fuente de cloruro sódico en agua. Se observa que la expresión "fuente de cloruro sódico" tal como se utiliza a lo largo de este documento pretende denominar todas las fuentes de sal de las que más que el 50% en peso es NaCl. Preferiblemente, dicha sal contiene más que 75% en peso de NaCl. Más preferiblemente, la sal contiene más que 85% en peso en peso de NaCl, mientras que la más preferida es una sal que contenga más que 90% en peso de NaCl. La sal puede ser sal solar (sal obtenida por evaporación del agua de la salmuera utilizando calor solar), sal de roca, o un depósito de sal subterráneo. Preferiblemente, la fuente de sal es un depósito de sal subterráneo explotado por medio de la extracción en disolución (de aquí en adelante también denominado yacimiento de producción de salmuera).

25 Para el agua en el presente procedimiento, se puede emplear cualquier suministro de agua normalmente usado en procedimientos de cristalización de sal convencionales, por ejemplo agua de fuentes de agua superficiales, agua subterránea o agua potable.

30 La salmuera preparada en la primera etapa del procedimiento de la presente invención tiene una concentración de cloruro de sodio que es más alta que la concentración de cloruro sódico del punto eutéctico. Sin embargo, en la etapa (i) la salmuera tiene una concentración de cloruro de sodio que es menor que la concentración de sodio de una disolución saturada de cloruro de sodio (de aquí en adelante también indicada como una disolución de cloruro de sodio casi saturada). Típicamente, la concentración de cloruro sódico de la salmuera preparada en la primera etapa del presente procedimiento tiene una concentración de cloruro de sodio que es al menos 0,01% en peso de cloruro de sodio (basado en el peso total de dicha salmuera) mayor que la concentración eutéctica (es decir, de la concentración de cloruro sódico en dicha salmuera en el punto eutéctico). Preferiblemente, dicha salmuera tiene una concentración que es al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso e incluso más preferiblemente al menos 2% en peso, más concentrada en cloruro de sodio que la concentración eutéctica.

35 En una realización preferida de acuerdo con la invención, la salmuera preparada en la primera etapa del procedimiento de la presente invención es una disolución de cloruro de sodio casi saturada. Se pretende que una disolución de cloruro sódico casi saturada denote una disolución de cloruro sódico que tiene una concentración de cloruro de sodio que es lo suficientemente baja como para evitar incrustaciones indeseadas de cloruro sódico en el equipo con el que dicha disolución está en contacto pero que está cerca de la saturación. Como comprenderá el experto en la materia, no es posible definir una "disolución de cloruro de sodio casi saturada" mencionando una concentración específica de cloruro sódico, puesto que la cantidad de cloruro de sodio que se disolverá en una disolución saturada de cloruro de sodio depende de la cantidad de impurezas presentes en dicha salmuera. Típicamente, sin embargo, una disolución de cloruro de sodio casi saturada es una disolución que puede prepararse a partir de la correspondiente disolución de cloruro de sodio saturada añadiendo agua suficiente para que se eviten incrustaciones no deseadas en el equipo durante el proceso, la cual normalmente es al menos 0,5% de agua, y preferiblemente está entre 0,5 y 1,5% en peso de agua, basado en el peso total de la disolución saturada de cloruro sódico. En otras palabras, la salmuera preparada en la primera etapa del procedimiento de la presente invención preferiblemente es una salmuera que comprende como máximo 99,5% en peso, más preferiblemente como máximo 99,0% en peso y, lo más preferiblemente, como máximo 98,5% en peso de cloruro de sodio disuelto en dicha salmuera cuando está saturada de cloruro sódico. La salmuera que se somete a la etapa de enfriamiento (ii) no es una suspensión, sino una salmuera transparente, es decir, una salmuera que no comprende nada de cloruro sódico sólido cuando se juzga mediante el ojo humano.

El enfriamiento de la salmuera de en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se efectúa mediante enfriamiento indirecto. Por "enfriamiento indirecto" se entiende que se hace uso de medios de enfriamiento en

los que un medio de enfriamiento no está en contacto directo con la salmuera. Más específicamente, el medio de enfriamiento está contenido en un circuito cerrado y la salmuera a enfriar está física y totalmente separada del medio de enfriamiento por una pared sólida (por ej., un tubo). Se utiliza enfriamiento indirecto porque en este caso se evita completamente la contaminación del cloruro de sodio producida con trazas del medio de enfriamiento y se pueden evitar de forma atractiva etapas de purificación adicionales. El medio de enfriamiento puede ser uno o más refrigerantes, tales como amoníaco, butano, dióxido de carbono o freón, o un líquido o mezcla de líquidos que no exhiben un cambio de fase en el intercambio térmico, tal como una mezcla de etilenglicol/agua, una mezcla de cloruro de calcio/agua, una mezcla de formiato de potasio/agua, compuestos aromáticos alquil sustituidos (por ejemplo, Dowtherm J de Dow Chemical Company), o polidimetilsiloxano. El enfriamiento indirecto de la salmuera se consigue preferiblemente a través de una película de evaporación descendente o a través de un circuito cerrado con un medio de enfriamiento (es decir, un líquido sin cambio de fase en el intercambio de calor). Si se consigue enfriamiento indirecto con un líquido sin cambio de fase en el intercambio de calor, dicho medio de enfriamiento se enfría usando un refrigerante, posteriormente libera su frío a la salmuera a través de una pared sólida y se recicla para ser enfriado de nuevo usando dicho refrigerante.

De acuerdo con la presente invención, el enfriamiento indirecto se consigue preferiblemente por medio de un circuito cerrado en el que la salmuera está físicamente totalmente separada por una pared sólida de un medio de enfriamiento seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, butano, dióxido de carbono, freón, mezcla de etilenglicol/agua, una mezcla de cloruro de calcio/agua, una mezcla de formiato de potasio/agua, compuestos aromáticos alquil sustituidos y polidimetilsiloxano. En otra realización preferida de acuerdo con la presente invención, el enfriamiento indirecto se consigue a través de una película de evaporación descendente de un medio de enfriamiento seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, butano, dióxido de carbono y freón.

La etapa de enfriamiento indirecto (ii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en un intercambiador de calor/cristalizador de lecho fluidizado autolimpiante para mantener las paredes suficientemente libres de depósitos. Por la expresión "intercambiador de calor/cristalizador de lecho fluidizado autolimpiante" se entiende un intercambiador de calor vertical de carcasa y tubos equipado con medios adicionales para mantener las paredes libres de depósitos. Por ejemplo, en los tubos del intercambiador de calor se mantiene un lecho fluidizado de partículas de acero (en la corriente de proceso). Dicho intercambiador de calor se ha descrito, por ejemplo, en el documento US 7.141.219. Una clara ventaja de un intercambiador de calor /cristalizador de lecho fluidizado es que comprende considerablemente menos piezas mecánicas que un cristalizador de pared enfriada rascada, haciéndolo así menos costoso que un cristalizador de pared enfriada rascada. Especialmente para la producción a gran escala esto representa un considerable ahorro de costes. Además, un intercambiador de calor /cristalizador de lecho fluidizado tiene una mayor fiabilidad de funcionamiento en comparación con los cristalizadores de pared enfriada rascada. Además, las velocidades de transferencia de calor significativamente más altas obtenidas rutinariamente en un intercambiador de calor de lecho fluidizado en comparación con un equipo de transferencia de calor convencional conducen a una reducción sustancial del tamaño del equipo de transferencia de calor a un servicio dado. Además, la puesta en marcha y el control son comparativamente fáciles.

La etapa de enfriamiento se lleva a cabo preferiblemente a una presión de al menos 0,3 bares, preferiblemente al menos 0,5 bares, y lo más preferiblemente al menos 0,7 bares. Preferiblemente, la presión no es superior a 7 bares y más preferiblemente no superior a 5 bares. Lo más preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica sólo acrecentada con la presión estática y la presión dinámica impuesta por una bomba de circulación.

En una realización de la presente invención, antes de la etapa de enfriamiento (ii) se lleva a cabo una primera etapa de enfriamiento de la salmuera bruta hasta aproximadamente 0°C, de una manera convencional. Más particularmente, dicho enfriamiento a aproximadamente 0°C se puede llevar a cabo adecuadamente en un intercambiador de calor /cristalizador de lecho fluidizado, pero se prefiere realizar esta etapa en un intercambiador de calor convencional tal como un intercambiador de calor de carcasa y tubos o una intercambiador de calor de placas. Posteriormente, la salmuera bruta enfriada puede mezclarse con la suspensión de cristales reciclada o las aguas madres transparentes para controlar la densidad de la suspensión y/o el grado de concentración de las aguas madres. La salmuera enfriada con cristales opcionales de cloruro de sodio anhidrato y/o dihidrato se enfriará posteriormente en un intercambiador de calor /cristalizador de lecho fluidizado a una temperatura que se aproxime pero que no alcance la temperatura eutéctica como se ha descrito anteriormente mientras se cristaliza cloruro sódico dihidrato. Este enfriamiento se consigue mediante enfriamiento indirecto. Las condiciones de intercambio de calor se eligen preferiblemente de tal manera que la densidad de la suspensión generada por el cloruro sódico dihidrato no perturbe el correcto funcionamiento del intercambiador/cristalizador de lecho fluidizado. Posteriormente, la suspensión resultante que comprende cloruro de sodio dihidrato y aguas madres se someterá a una etapa de separación en la que el cloruro sódico dihidrato formado se separará de las aguas madres.

La separación de las aguas madres del cloruro de sodio dihidrato tiene preferiblemente lugar usando uno o más ciclones, o uno o más decantadores, opcionalmente combinados con una o más centrifugas o filtros.

El cloruro sódico dihidrato separado de las aguas madres puede purificarse antes de someterse a la etapa de recristalización. Puede purificarse por cualquier medio convencional, pero preferiblemente se purifica utilizando una columna de lavado en la que, preferentemente, se emplea como líquido de lavado en contracorriente las aguas madres obtenidas en la etapa de recristalización.

En una etapa siguiente, el cloruro sódico dihidrato opcionalmente purificado se alimenta a un recristalizador para formar cloruro sódico y aguas madres.

5 Preferiblemente, las condiciones de recristalización se eligen de tal manera que se produzca la distribución estándar de tamaños de partícula de la sal obtenida por evaporación a vacío sin tamizar estándar (es decir, los cristales tienen tal distribución de tamaños de partícula que serán retenidos en un tamiz de aproximadamente 100 µm pero pasarán por un tamiz de 1.000 µm). Una agitación limitada y pequeñas diferencias de temperatura con respecto a la temperatura de transición de cloruro de sodio dihidrato a cloruro de sodio anhidrato (aproximadamente 0,1°C) producirán la distribución deseada de tamaños de partícula. Preferiblemente, la recristalización se ejecuta en flujo pistón para asegurar que está completamente terminada en la salida de la sección de recristalización. El flujo pistón también puede imitarse mediante 10 varios recristalizadores en serie, p. ej. recristalizadores de suspensión mixta continua, de separación de productos mixtos (CMSMPR). La sal resultante de la recristalización se separa de las aguas madres por cualquier medio convencional, preferiblemente hidrociclones y centrifugas, y opcionalmente se procesa adicionalmente. Como se ha mencionado, las aguas madres puede ser posteriormente reciclado parcialmente como líquido de lavado a la columna de lavado.

15 Al menos parte de las aguas madres obtenidas en la etapa de enfriamiento (ii) se recicla a la primera etapa, es decir, a la etapa en la que se prepara la salmuera bruta disolviendo una fuente de sal en agua. De manera adecuada, la primera etapa se lleva a cabo por lo tanto en un yacimiento de producción de salmuera. Alternativamente, al menos parte de las aguas madres obtenidas en la etapa de recristalización (iii) del cloruro de sodio dihidrato se recicla en la primera etapa. También es posible reciclar ambas aguas madres (en parte o en total) a la primera etapa. El reciclado total tanto de las 20 aguas madres de la etapa de enfriamiento (ii) como de las aguas madres de la etapa de recristalización (iii) retornará todas las impurezas a su origen (es decir, el yacimiento de producción de salmuera) sin descarga al medio ambiente. Por lo tanto, esta realización de la presente invención es más atractiva desde una perspectiva ambiental. Por supuesto, como consecuencia, la calidad de la salmuera bruta será sustancialmente peor que sin tal reciclado. Sorprendentemente, sin embargo, se encontró que la calidad de dicha salmuera bruta es suficiente para producir sal de alta calidad, ya que la cristalización y recristalización del cloruro sódico dihidrato produce una sal con una pureza más alta que en el caso de la sal producida a partir de la misma salmuera usando etapas convencionales de purificación y cristalización por evaporación.

25 La posibilidad de reciclar las aguas madres al yacimiento de producción en el procedimiento de acuerdo con la invención está en marcado contraste con los procedimientos de evaporación convencionales donde, por razones de calidad, se evita, tanto como sea posible, el reciclado de las aguas madre a los yacimientos de salmuera bruta, para mantener las concentraciones de las impurezas en la salmuera cruda tan bajas como sea posible.

30 Las contaminaciones en disoluciones acuosas brutas de cloruro sódico preparadas a partir de una fuente natural casi siempre incluyen iones sulfato. La presencia de iones sulfato puede tener un efecto adverso sobre la etapa de recristalización (es decir, la etapa (iii) del presente procedimiento). Por lo tanto, se prefiere que si más de 0,08% en peso de iones sulfato están presentes en la salmuera preparada disolviendo una fuente de cloruro sódico en agua (es decir, la etapa (i) del presente procedimiento), se toman medidas para evitar que se produzca cloruro de sodio con una concentración demasiado alta de sulfato. Más particularmente, cuando se enfría una salmuera que comprende iones sulfato, finalmente se formará  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sólido, en lo sucesivo también denominado sal de Glauber. La solubilidad de la sal de Glauber disminuye rápidamente con la disminución de la temperatura. Como resultado, al enfriar la salmuera resultante por enfriamiento indirecto en un intercambiador de calor/cristalizador de lecho fluidizado autolimpiable a una temperatura inferior a 0°C pero superior a la temperatura eutéctica de la salmuera resultante, la sal Glauber cristalizará en la disolución, junto con el cloruro de sodio dihidrato. Por lo tanto, en una realización preferida de acuerdo con la presente invención, si en la salmuera preparada disolviendo una disolución de cloruro sódico en agua está presente más que 0,08% en peso de iones sulfato, la suspensión obtenida en la etapa (ii) que comprende, además 40 de cloruro sódico dihidrato y las aguas madres, también la sal de Glauber, se somete a una etapa en la que el cloruro de sodio dihidrato y la sal de Glauber se separan físicamente entre sí. Preferiblemente, esta separación se lleva a cabo utilizando un hidrociclón. Con más detalle, la suspensión que comprende cloruro de sodio dihidrato, sal de Glauber y aguas madres obtenida en la etapa (ii) se alimenta a un hidrociclón para obtener una corriente rica en cloruro de sodio dihidrato y una corriente rica en sal de Glauber. La corriente rica en cloruro sódico dihidrato se somete posteriormente a la etapa de recristalización (es decir, etapa (iii) del presente procedimiento). La corriente rica en sal de Glauber preferiblemente se recicla al menos en parte a la etapa (i). Por la expresión "corriente rica de cloruro de sodio dihidrato " se entiende una corriente que contiene más que 50% en peso de todo el cloruro de sodio dihidrato presente en la suspensión obtenida en la etapa (ii) antes de ser sometida a dicha etapa de separación. Una corriente rica en sal de Glauber contiene más que 50% en peso de toda la sal Glauber presente en la suspensión antes de la separación.

55 Para esta etapa se puede usar cualquier hidrociclón convencionalmente usado en procesos de producción de sal.

La etapa adicional de procedimiento que se acaba de describir es incluso más preferida si más que 0,82% en peso de iones sulfato están presentes en la salmuera preparada en la etapa (i), y es mucho más preferible si más que 1,2% en peso de iones sulfato están presentes en la salmuera preparada en la etapa (i) del presente procedimiento.

60 El procedimiento de acuerdo con la presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos. Se señala que el ejemplo 1 no forma parte de la invención sino que representa la técnica anterior que es útil

para comprender la invención.

#### Ejemplo 1

5 Una porción de 1.200 g de una disolución de NaCl al 26% en peso (preparada disolviendo sal de calidad farmacéutica en agua desmineralizada a temperatura ambiente) se colocó en un recipiente de vidrio con camisa y se enfrió usando Syltherm 800 para enfriar. Por debajo de 0°C empezó a cristalizar cloruro de sodio dihidrato. El enfriamiento se detuvo a -19°C. Sólo se había formado una fase sólida. Cuando se detuvo la agitación, los cristales se hundieron hasta el fondo del recipiente. Los cristales formados se aislaron filtrando las aguas madres. Las aguas madres se analizaron respecto al contenido de NaCl (en peso) y se encontró que contenían 23,6% en peso de NaCl.

10 Los cristales de cloruro sódico dihidrato se colocaron en un recipiente y se elevó la temperatura a 10°C. Los cristales comenzaron a recrystalizar en cloruro sódico anhidro. Parte del producto de cloruro de sodio se disolvió en el agua liberada por los cristales, de modo que se formó algo de salmuera saturada. Los cristales se separaron de la salmuera por filtración a través de un filtro de vidrio y fueron de alta pureza.

#### Ejemplo 2

15 En un recipiente de ensayo, se enfriaron durante la noche a -18°C en un congelador 2.232 g de salmuera bruta obtenida de un yacimiento de producción de salmuera comercialmente utilizada (Hengelo, Países Bajos; salmuera que contenía NaCl al 25,9% en peso y entre otras impurezas 1250 mg/kg de Ca<sup>2+</sup>). Se formó una fase sólida, situada en el fondo del recipiente de ensayo. Esta fase comprende cloruro sódico dihidrato (NaCl.2aq). Los cristales formados se separaron por filtración a -18°C. Las aguas madres se analizaron respecto al contenido de NaCl y contenían 23,7% en peso de NaCl, mostrando que la concentración de NaCl en las aguas madres estaba todavía por encima de la concentración eutéctica, como se esperaba. Parte de los cristales se lavó con agua helada y se redisolviéron en 1,5 veces su masa de agua limpia. La concentración de calcio resultante en los cristales de cloruro de sodio dihidrato se determinó mediante Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y fue 40 mg/kg.

#### Ejemplo 3

25 Una porción de los cristales de cloruro de sodio dihidrato obtenidos en el Ejemplo 2 se lavan con agua helada para eliminar las aguas madres adheridas. Posteriormente, se recalientan a +10°C para efectuar la recrystalización. Más específicamente, los cristales de cloruro de sodio dihidrato se recrystalizan en estas condiciones en NaCl anhidro (la sal "normal") suspendido en salmuera saturada. El NaCl sólido resultante contiene 1,3 mg/kg de Ca (detectado mediante Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)).

30 El calcio es una de las impurezas principales que necesita eliminarse en las operaciones de purificación química de la salmuera en la fabricación convencional de sales obtenidas por evaporación a vacío. La sal convencional de alta pureza obtenida por evaporación a vacío contiene 1-10 mg/kg de Ca en el producto acabado, a menudo por encima de 3 mg/kg. Esta concentración de Ca es el resultado de la purificación química de la salmuera y de la etapa de cristalización.

35 Se acaba de demostrar que el cloruro de sodio obtenido en el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene una concentración de Ca de 1,3 mg/kg. Por lo tanto, la calidad de la sal obtenida en el procedimiento de acuerdo con la presente invención es al menos equivalente a la calidad del producto convencional y, en muchos casos, incluso más pura que el producto convencional. Esta pureza se obtiene sin ninguna purificación química de la salmuera, empleando las dos etapas de cristalización descritas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir cloruro sódico, que comprende las etapas de:
- 5 (i) Preparar, en un yacimiento de salmuera, una salmuera que tiene una concentración de cloruro sódico que es mayor que la concentración de cloruro de sodio del punto eutéctico pero inferior a la concentración de cloruro de sodio de una salmuera saturada disolviendo una fuente de cloruro de sodio en agua;
- 10 (ii) Enfriar la salmuera resultante mediante enfriamiento indirecto en un intercambiador de calor /cristalizador de lecho fluidizado autolimpiante, que es un intercambiador de calor vertical de carcasa y tubos provisto de medios adicionales para mantener las paredes libres de depósitos, a una temperatura inferior a 0°C, pero superior a la temperatura eutéctica de la salmuera resultante, formando de este modo una suspensión que comprende cloruro de sodio dihidrato y aguas madres;
- (iii) Alimentar el cloruro de sodio dihidrato a un recrystalizador para formar cloruro sódico y aguas madres, y
- (iv) Reciclar al menos parte de las aguas madres obtenidas en la etapa (ii) y/o la etapa (iii) a la etapa (i).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la salmuera preparada en la etapa (i) tiene una concentración de cloruro sódico que es al menos 0,01% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso, más concentrada en cloruro de sodio que la concentración eutéctica.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la salmuera preparada en la etapa (i) tiene una concentración de cloruro sódico correspondiente a la concentración de cloruro sódico obtenida por dilución de dicha salmuera cuando está saturada en cloruro sódico con al menos 0,5% en peso de agua, basado en el peso total de la salmuera.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que en la etapa (ii) la salmuera se enfría a una temperatura en el intervalo desde 0,1°C por encima de la temperatura eutéctica de dicha salmuera hasta 14°C por encima de la temperatura eutéctica de dicha salmuera.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que en la etapa (ii) la salmuera se enfría a una temperatura en el intervalo de 1°C por encima de la temperatura eutéctica de dicha salmuera a 7°C por encima de la temperatura eutéctica de dicha salmuera.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el enfriamiento indirecto se consigue por medio de un circuito cerrado, en el que la salmuera está físicamente totalmente separada por una pared sólida de un medio de enfriamiento seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, butano, dióxido de carbono, freón, una mezcla de etilenglicol /agua, una mezcla de cloruro de calcio/agua, una mezcla de formiato de potasio/agua, compuestos aromáticos alquil sustituidos y polidimetil-siloxano.
- 30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el enfriamiento indirecto se consigue a través de una película de evaporación descendente de un medio de enfriamiento seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, butano, dióxido de carbono y freón.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la suspensión obtenida en la etapa (ii) comprende también sal de Glauber y dicha suspensión se alimenta a un hidrociclón para producir una corriente rica en cloruro de sodio dihidrato y una corriente rica en sal de Glauber, siendo sometida dicha corriente rica en cloruro de sodio dihidrato a la etapa (iii).
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la corriente rica en sal de Glauber se recicla al menos en parte a la etapa (i).

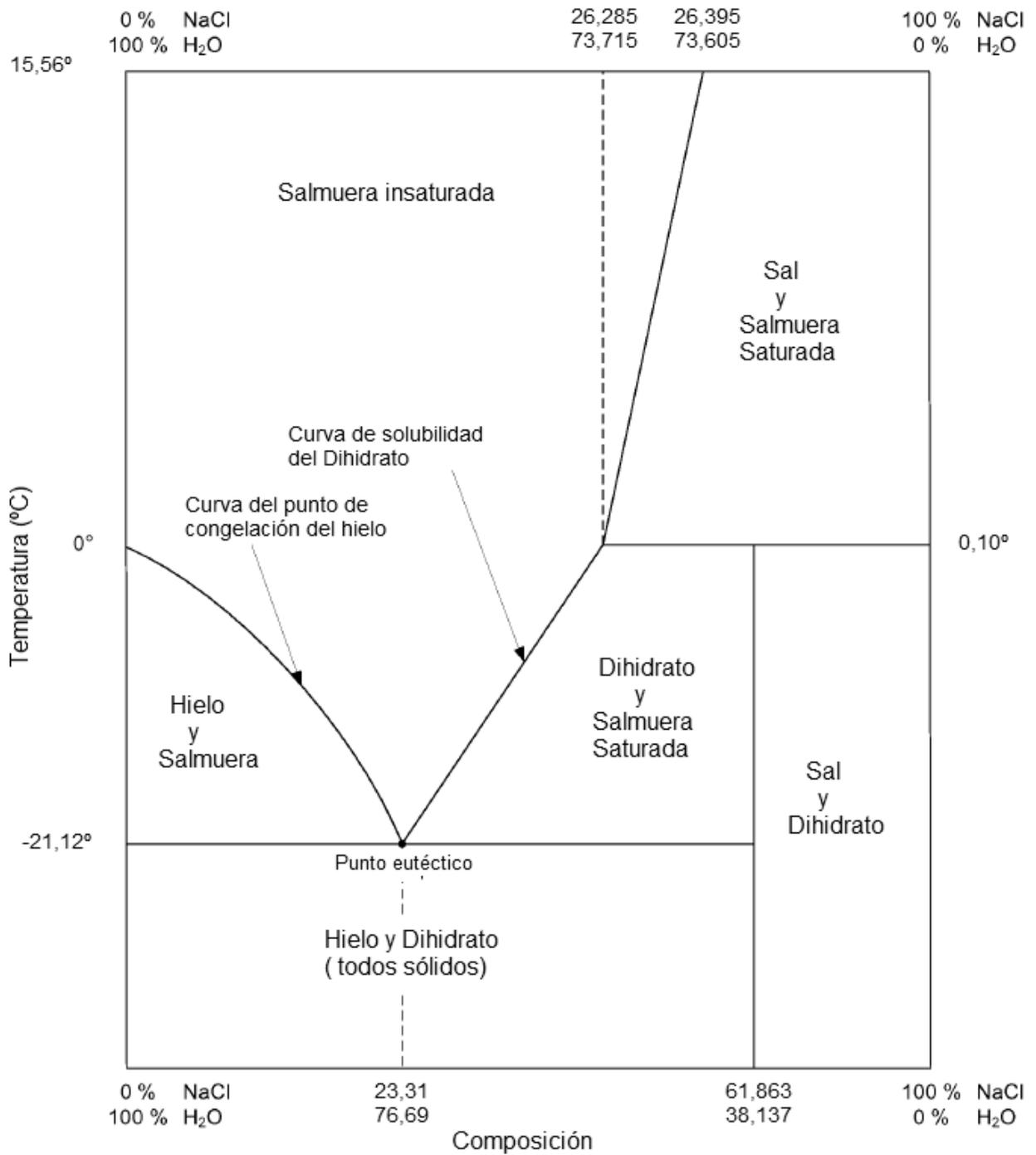


Figura 1. El sistema cloruro de sodio-agua (no a escala)