

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 695**

51 Int. Cl.:

**C01D 3/06** (2006.01)

**B01D 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2009 PCT/EP2009/056472**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2010 WO10009933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2009 E 09800020 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2300371**

54 Título: **Proceso de producción de cloruro sódico**

30 Prioridad:

**22.07.2008 EP 08160910**

**24.07.2008 US 83443 P**

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

**30.08.2018**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.**

**(100.0%)**

**Velperweg 76**

**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**BAKKENES, HENDRIKUS WILHELMUS;**

**MEIJER, JOHANNES ALBERTUS MARIA y**

**SCHOKKER, ALLERT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 679 695 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

Proceso de producción de cloruro sódico

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de producción de cloruro sódico.

5 El cloruro sódico se fabrica industrialmente a partir de disoluciones acuosas producidas disolviendo en agua una fuente natural del cloruro sódico. El cloruro sódico se obtiene normalmente cristalizándolo en la disolución acuosa de cloruro sódico por evaporación del agua, que generalmente se realiza usando evaporadores de efecto múltiple o por recompresión del vapor. Los sistemas de efecto múltiple normalmente contienen tres o más recipientes de evaporación de circulación forzada conectados en serie. El vapor de agua producido en cada evaporador se alimenta al siguiente del sistema de efecto múltiple para aumentar la eficiencia energética. Los evaporadores mecánicos de circulación forzada por recompresión del vapor consisten en un cristizador, un compresor y un lavador de vapor. La disolución acuosa de cloruro sódico (salmuera) entra en el recipiente del cristizador, donde cristaliza la sal. El vapor se retira, se lava y se comprime para reutilización en el calentador.

10 Tanto los evaporadores por recompresión como los evaporadores de efecto múltiple consumen gran cantidad de energía debido a la etapa de evaporación del agua implicada. Además, la salmuera producida disolviendo una fuente natural de cloruro sódico en agua normalmente contiene una cantidad de contaminantes importantes. Dichos contaminantes en la salmuera obtenida de una fuente natural comprenden, entre otros, iones de potasio, bromuro, magnesio, calcio, estroncio y sulfato. Para muchas aplicaciones, tales como en la industria química transformadora (por ejemplo, la industria de cloro y clorato), donde el equipo usado es extremadamente sensible, estos contaminantes tienen que ser retirados en gran medida.

15 El procedimiento más común para tratar los problemas mencionados anteriormente es purificar la salmuera en bruto antes de que sea alimentada a la planta de evaporación. Normalmente, sin embargo, la purificación de salmuera no retira ni disminuye los contaminantes K y Br.

20 Además, como resultado de la purificación de la salmuera, estará presente en la salmuera purificada dióxido de carbono, bicarbonato y carbonato. Durante la cristalización por evaporación en evaporadores convencionales (unidades de efecto múltiple o por recompresión del vapor, normalmente realizada a temperatura elevada), se pueden formar incrustaciones de  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ , especialmente en la superficie de los intercambiadores de calor. Como resultado de estas incrustaciones, la capacidad de producción de la planta de sal disminuye con el tiempo, al igual que lo hace la eficiencia energética del proceso. Después de un periodo de producción que es típico para la cantidad de contaminantes en la disolución acuosa y para la puesta a punto del proceso convencional, la unidad de evaporación necesita ser limpiada, por lo que también se reduce la disponibilidad de la planta de sal.

25 Como la actual tecnología necesita cantidades sustanciales de energía y los precios de la energía han aumentado significativamente con el tiempo, existe la necesidad de un proceso de producción de cloruro sódico donde se use menos energía.

30 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 agua residual que contiene sales inorgánicas.

35 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 donde los líquidos se concentran congelando el 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. Mediante este proceso se prepara un concentrado rico en sus solutos.

40 La patente de EE.UU. 3.779.030 se refiere a un método de fabricación de un concentrado de cloruro sódico a partir de agua de mar. En la columna 1, líneas 59-67, se explica el principio de la congelación eutéctica. Sin embargo, se producen cristales de hielo que proporcionan un suministro de agua potable y el agua de mar solo se concentra por este método.

45 Las disoluciones de sal mencionadas en estos documentos son adecuadas para la formación de hielo que sería, por ejemplo, valioso en zonas con escasez de agua potable. Sin embargo, estas disoluciones no son adecuadas para la producción a gran escala de cloruro sódico. Se formarán grandes volúmenes de hielo y la concentración de estas disoluciones de sal por evaporación es demasiado cara.

50 Stepakoff *et al.*, en *Desalination*, Vol. 14, 1974, pp. 25-38, describen un proceso que implica congelar continuamente salmuera en un congelador de depósito con agitación por contacto directo con un líquido refrigerante inmiscible hasta que se alcanza la temperatura eutéctica. Más particularmente, la salmuera se enfría por enfriamiento directo con freón R-114 de manera que a  $-21,1^\circ\text{C}$  ( $-6^\circ\text{F}$ ) coexisten cinco fases: concretamente, hielo, salmuera, dihidrato,

freón líquido y vapor de freón. Se menciona que dicho proceso de congelación eutéctica contribuirá en gran medida al problema de deposición de residuos, ya sea para efluentes industriales o aguas salobres. Sin embargo, las corrientes de alimentación usadas por Stepakoff *et al.*, así como el método descrito de congelación eutéctica, no son adecuados para aplicación en una producción a gran escala de cloruro sódico.

5 El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso de producción de cloruro sódico que se pueda realizar a escala industrial y que consuma menos energía que los procesos convencionales de producción de sal por evaporación, mientras que de como resultado la pureza deseada de cloruro sódico.

10 Sorprendentemente, se encontró que este objetivo se alcanzó produciendo cloruro sódico mediante un proceso específico de cristalización por congelación eutéctica. Con más detalle, el proceso de producción de cloruro sódico según la presente invención comprende las etapas de:

(i) preparar una salmuera que comprende al menos 150 g/L de cloruro sódico disolviendo en agua una fuente de cloruro sódico,

15 (ii) someter la salmuera resultante a una etapa de cristalización por congelación eutéctica por enfriamiento indirecto de dicha salmuera dando como resultado la formación de hielo, dihidrato de cloruro sódico y aguas madres, y

(iii) separar el dihidrato de cloruro sódico formado en la etapa (ii) del hielo y opcionalmente de las aguas madres a la temperatura eutéctica, de manera que se forme una corriente rica en dihidrato de cloruro sódico, y

20 (iv) alimentar la corriente rica en dihidrato de cloruro sódico a un recrystalizador para formar cloruro sódico y aguas madres.

El proceso según la presente invención consume menos energía que los procesos de evaporación convencionales. La principal reducción de energía procede de la diferencia en el calor de cristalización en comparación con el calor de evaporación, incluso cuando se aplica un uso múltiple de vapor de agua. Además, con el presente proceso ya no es necesario purificar la salmuera en bruto antes de la etapa de cristalización. Más particularmente, en los métodos de producción convencionales donde se produce cloruro sódico a partir de una salmuera por evaporación del agua, productos residuales sólidos ligeramente solubles como  $Mg(OH)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ,  $SrCO_3$  y  $CaCO_3$  tienen que ser cristalizados primeramente en la salmuera en bruto y posteriormente desechados. Si no se realizara este tratamiento de purificación, el cloruro sódico producido en la etapa de cristalización por evaporación de agua estaría en cierta forma seriamente contaminado con Mg, Ca y Sr. Este tratamiento de purificación es superfluo en el proceso según la presente invención. Después de someter una salmuera en bruto sin purificar a una etapa de cristalización para producir dihidrato de cloruro sódico, seguida por una etapa de recrystalización, se obtiene una pureza de cloruro sódico similar o incluso más alta en comparación con la pureza de la sal cloruro sódico que se obtendría a partir de la misma salmuera, pero usando un proceso de evaporación convencional que incluya dicha etapa de purificación de salmuera. Además, particularmente se reducen considerablemente los contaminantes K y Br en el producto cloruro sódico final producido mediante el proceso de la presente invención, puesto que la concentración de K y Br no es afectada por los procesos convencionales de purificación de salmuera. Las ventajas del nuevo proceso son, por tanto, que el cloruro sódico producido contiene menores niveles de K y Br y que se evita la purga de lodos de  $Mg(OH)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ,  $SrCO_3$  y  $CaCO_3$ .

40 Con el proceso según la presente invención, todas las impurezas presentes en la salmuera en bruto pueden ser restauradas en los yacimientos, y no se requiere inversión ni mantenimiento, ni costes de purificación de productos químicos, ni personal, para la purificación de la salmuera. Además, como el nuevo proceso de cristalización por congelación eutéctica es un proceso a baja temperatura, cabe esperar menos corrosión y se pueden aplicar materiales de construcción más baratos.

45 A continuación se explicará el proceso con más detalle. En una primera etapa, se prepara una salmuera disolviendo una fuente de cloruro sódico en agua en un equipo de disolución o en un depósito subterráneo de sal (yacimiento).

50 Se observa que el término "fuente de cloruro sódico", como se emplea en este documento, denomina todas las fuentes de sal en las que más del 50% en peso es NaCl. Preferiblemente, dicha sal contiene más del 75% en peso de NaCl. Más preferiblemente, la sal contiene más del 85% en peso de NaCl, mientras que la más preferida es una sal que contiene más del 90% en peso de NaCl. La sal puede ser sal solar (sal obtenida evaporando agua de la salmuera usando 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 minería de disolución.

Para el agua en el presente proceso, se puede emplear cualquier suministro de agua normalmente usado en los procesos convencionales de cristalización de sales, por ejemplo, agua de fuentes superficiales de agua, agua subterránea o agua potable.

55 La salmuera preparada en la primera etapa del proceso de la presente invención comprende al menos 150 g/L de cloruro sódico, preferiblemente al menos 200 g/L, más preferiblemente al menos 250 g/L, e incluso más

preferiblemente al menos 300 g/L. La más preferida es una disolución de cloruro sódico casi saturada, que generalmente comprende aproximadamente 310 g/L de cloruro sódico. Una disolución de cloruro sódico casi saturada pretende indicar una disolución de cloruro sódico que se puede preparar a partir de una disolución saturada de cloruro sódico añadiendo solo el agua suficiente para evitar incrustaciones no deseadas en el equipo durante el proceso. Normalmente, es suficiente añadir entre 0,5 - 1,5% en peso de agua a una disolución saturada de salmuera.

En una segunda etapa, la salmuera así obtenida se somete a una etapa de cristalización por congelación eutéctica, donde la salmuera se enfría por enfriamiento indirecto, dando como resultado la formación de hielo, dihidrato de cloruro sódico y aguas madres.

Una "mezcla eutéctica" o "eutéctico" se define como una mezcla de ciertos componentes en proporciones tales que el punto de fusión es tan bajo como sea posible y que, además, estos componentes cristalizarán simultáneamente en disolución a esta temperatura. La temperatura y la composición a la que tiene lugar la cristalización de una mezcla eutéctica se denomina "punto eutéctico". Una disolución acuosa pura de cloruro sódico tiene un punto eutéctico a  $-21,12^{\circ}\text{C}$  y 23,31% en peso de cloruro sódico (Dale W. Kaufmann, *Sodium Chloride, The Production and Properties of Salt and Brine*, Hafner Publishing Company, New York, 1968, p. 547). A este respecto también se hace referencia a la Figura 1. Se observa que las impurezas de la salmuera influirán en la temperatura y/o la composición a la que tiene lugar la cristalización de una mezcla eutéctica (también algunas veces denominada punto eutéctico).

El término "cristalización por congelación eutéctica", como se emplea en esta descripción, significa someter una salmuera a una etapa de reducción de la temperatura hasta que se alcanza la temperatura eutéctica y se forman hielo y dihidrato de cloruro sódico. A partir de una salmuera de NaCl pura no saturada, pueden distinguirse tres intervalos de composición:

1. 0 - 23,31% en peso de cloruro sódico
2. 23,31 - 26,29% en peso de cloruro sódico
3.  $\geq 26,29\%$  en peso de cloruro sódico - una disolución saturada de cloruro sódico.

El enfriamiento de 0 - 23,31% en peso de salmuera no saturada produce hielo a cierta temperatura entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $-21,12^{\circ}\text{C}$ . A medida que se elimina del sistema el agua pura en forma de hielo, estará más concentrada la salmuera restante. Más enfriamiento producirá más hielo y salmuera que estará todavía más concentrada. Finalmente, a  $-21,12^{\circ}\text{C}$ , se alcanza el punto eutéctico; además de hielo, se forma dihidrato de sodio y, finalmente, toda la salmuera se vuelve sólida si se retira calor suficiente.

El enfriamiento de 23,31 - 26,29% en peso de salmuera no saturada produce dihidrato a cierta temperatura entre  $0,10^{\circ}\text{C}$  y  $-21,12^{\circ}\text{C}$ . A medida que se forma en el sistema dihidrato puro (que contiene más ( $\sim 62\%$  en peso) NaCl que la salmuera), la salmuera restante estará menos concentrada. Más enfriamiento producirá más dihidrato y, por consiguiente, la salmuera estará incluso menos concentrada. Finalmente, a  $-21,12^{\circ}\text{C}$ , se alcanza de nuevo el punto eutéctico; además de dihidrato de cloruro sódico, se forma hielo, y, finalmente, toda la salmuera se vuelve sólida si se extrae calor suficiente.

El enfriamiento de salmuera saturada con una concentración de cloruro sódico superior o igual a 26,29% en peso, dependiendo de la temperatura, produce en primer lugar algo de NaCl anhidro (la sal normal) y una salmuera ligeramente menos concentrada hasta que se alcanza  $0,10^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura, el anhidrato (NaCl) recién cristalizado se convertirá en dihidrato. Posteriormente, tendrá lugar el proceso que se ha descrito anteriormente enfriando una disolución acuosa de cloruro sódico al 23,31 - 26,29% en peso.

Se observa que las temperaturas anteriores son para salmuera pura. Si están presentes impurezas en la salmuera, estas temperaturas pueden ser ligeramente diferentes.

El enfriamiento de salmuera según la presente invención hasta que se obtienen hielo, dihidrato de cloruro sódico y aguas madres se efectúa por enfriamiento indirecto. El término "enfriamiento" pretende indicar no solo una reducción de la temperatura hasta que se alcanza la temperatura eutéctica, sino también la retirada de calor a la temperatura eutéctica. Por el término "enfriamiento indirecto" se indica que se usan medios de enfriamiento donde un medio de enfriamiento (por ejemplo, uno o más productos refrigerantes, tales como amoníaco, butano, dióxido de carbono o freón, u otros medios de enfriamiento tales como una mezcla de etilenglicol/agua, una mezcla de cloruro de calcio/agua, una mezcla de formiato de potasio/agua, productos aromáticos sustituidos con alquilo (por ejemplo, Dowtherm J de Dow Chemical Company)) no está en contacto directo con la salmuera. Más específicamente, el medio de enfriamiento está contenido en un circuito cerrado y la salmuera que se ha de enfriar está física y totalmente separada del medio de enfriamiento por una pared sólida (por ejemplo, un tubo).

Se usa enfriamiento indirecto debido a que en ese caso se previene completamente la contaminación del cloruro sódico producido con trazas del medio de enfriamiento. El enfriamiento indirecto de la salmuera se logra ya sea mediante una película descendente de evaporación (es decir, un producto refrigerante) o mediante un circuito cerrado con un medio de enfriamiento (es decir, un líquido sin cambio de fase en el intercambio de calor). Si se logra

el enfriamiento indirecto con un medio de enfriamiento, dicho medio de enfriamiento se enfría usando un producto refrigerante. Posteriormente libera su frío a la salmuera mediante una pared sólida, y se recircula para ser enfriado otra vez usando dicho producto refrigerante.

5 Cuando se usa enfriamiento indirecto, el hielo y/o dihidrato de sodio tienen una fuerte tendencia a depositarse sobre las superficies de intercambio de calor. Además, cualquier otro componente presente en la salmuera puede formar incrustaciones sobre estas superficies. Dicha etapa de enfriamiento se realiza, por tanto, preferiblemente en un recipiente equipado con medios para prevenir las incrustaciones de hielo, dihidrato de cloruro sódico y/o cualesquiera otros componentes sobre las superficies de intercambio de calor. Para este fin se puede usar cualquier recipiente convencional conocido en la técnica para prevenir las incrustaciones. Un ejemplo adecuado es un  
10 recipiente equipado con una escobilla o raspador para mantener estas superficies suficientemente libres de depósitos (es decir, un cristizador de pared enfriada raspada). Más preferiblemente, la etapa de enfriamiento se realiza en un intercambiador de calor/cristizador de lecho fluidizado auto-limpiante. Por el término "intercambiador de calor/cristizador de lecho fluidizado auto-limpiante" se entiende un intercambiador de calor vertical de carcasa y tubos. En los tubos del intercambiador de calor se mantiene un lecho fluidizado de partículas de acero (en la corriente del proceso). Una clara ventaja de un intercambiador de calor/cristizador de lecho fluidizado es que comprende considerablemente menos partes mecánicas que un cristizador de pared enfriada raspada, haciéndolo así menos caro que un cristizador de pared enfriada raspada. Especialmente para la producción a gran escala, esto representa un ahorro de costes considerable. Además, un intercambiador de calor/cristizador de lecho fluidizado tiene elevada fiabilidad operacional en comparación con los cristizadores de pared enfriada raspada. Por tanto, las velocidades de transferencia de calor significativamente más altas obtenidas habitualmente en un intercambiador de calor de lecho fluidizado en comparación con el equipo de transferencia de calor convencional conducen a una reducción sustancial del tamaño del equipo de transferencia de calor para un rendimiento dado. Por tanto, la puesta a punto y el control son relativamente fáciles. Dicho cristizador de lecho fluidizado puede estar equipado con medios adicionales para mantener las paredes libres de depósitos.

25 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. Más preferiblemente, el proceso se lleva a cabo a presión atmosférica únicamente aumentada con presión estática y presión dinámica impuesta por una bomba de circulación.

30 En una realización de la presente invención, se realiza una primera etapa de enfriamiento de la salmuera en bruto hasta aproximadamente 0°C de una forma convencional. Más particularmente, el enfriamiento hasta aproximadamente 0°C se puede realizar en un intercambiador de calor/cristizador de lecho fluidizado, pero es más preferido realizar esta etapa en un intercambiador de calor convencional, tal como un intercambiador de calor de carcasa y tubos o un intercambiador de calor de placas.

35 Posteriormente, la salmuera en bruto enfriada se puede mezclar con suspensión de cristales recirculada (es decir, cristales de dihidrato de sodio y/o de hielo) o aguas madres transparentes obtenidas de la etapa (ii), normalmente a aproximadamente -21°C, para controlar la densidad de la suspensión y/o el grado de concentración de las aguas madres. La salmuera enfriada, que opcionalmente comprende cristales de dihidrato de sodio y/o de hielo, se enfriará más posteriormente en un intercambiador de calor/cristizador de lecho fluidizado hasta la temperatura eutéctica, normalmente aproximadamente -21°C (véase abajo), mientras que cristaliza dihidrato de cloruro sódico (si la salmuera en bruto inicial contiene más cloruro sódico que está presente en la mezcla eutéctica) o hielo (si la salmuera en bruto inicial contiene menos cloruro sódico que está presente en la mezcla eutéctica). A continuación, a la temperatura eutéctica cristalizan simultáneamente dihidrato de cloruro sódico y hielo a una relación fija, a una velocidad completamente determinada por la cantidad de calor que puede transferirse a través de la pared del intercambiador de calor. Las condiciones del intercambio de calor se eligen preferiblemente de forma que la densidad de la suspensión generada por el dihidrato de cloruro sódico y el hielo no altere el correcto funcionamiento del intercambiador de calor/cristizador de lecho fluidizado.  
40

45 En una etapa (iii), el dihidrato de cloruro sódico formado en la etapa (ii) del proceso según la presente invención se separa del hielo formado y opcionalmente de las aguas madres a la temperatura eutéctica (normalmente aproximadamente -21°C), usando medios convencionales. Normalmente, así se forma una corriente rica en dihidrato de cloruro sódico. Esta etapa de separación tiene lugar durante y/o después de la etapa de cristalización por congelación eutéctica. Se observa que, a diferencia del dihidrato de cloruro sódico, el hielo flota en la salmuera. Por tanto, preferiblemente se separan el hielo y el dihidrato de cloruro sódico por cualquier método de separación conocido en la técnica basado en la gravedad o fuerzas centrífugas. Normalmente, en dicho proceso de separación se forma una corriente rica en dihidrato y preferiblemente también se forma una corriente rica en hielo. Por el término "corriente rica en dihidrato" se entiende una corriente que contiene más del 50% en peso de todo el dihidrato de sodio presente en la corriente antes de ser sometida a dicha etapa de separación. Una corriente rica en hielo contiene más del 50% en peso de todo el hielo presente en la corriente antes de la separación.  
50

55 La separación del hielo, las aguas madres y el dihidrato de cloruro sódico formados se realiza preferiblemente usando uno o más ciclones, uno o más decantadores, o uno o más recipientes de separación en los que el hielo flotará en la parte superior y el dihidrato de cloruro sódico irá al fondo, opcionalmente combinado con una o más centrifugadoras o filtros.  
60

El hielo formado en el proceso de la presente invención se puede purificar. Esto se puede realizar por cualquier medio convencional, pero preferiblemente por una columna de lavado en la que se usa agua (hielo fundido) en contracorriente como líquido de lavado. El hielo se puede fundir posteriormente. Preferiblemente, una parte se recircula como líquido de lavado a la columna de lavado. El frío generado por la etapa de fusión se puede usar para enfriar previamente la salmuera en bruto de nueva aportación y/o los productos refrigerantes.

Una opción de ahorro de energía adicional es no separar el hielo de las aguas madres. Fundiendo el hielo en las aguas madres a temperaturas bajo cero, el frío generado se puede usar para enfriar la salmuera en bruto de nueva aportación y/o para condensar los productos refrigerantes hasta/a temperaturas bajo cero.

La corriente rica en dihidrato de cloruro sódico obtenida por separación de la mezcla resultante de la etapa de cristalización por congelación eutéctica (ii), que comprende hielo, dihidrato de cloruro sódico y aguas madres, se puede purificar antes de ser sometida a la etapa de recristalización (iv). Se puede purificar por cualquier medio convencional, pero preferiblemente se purifica usando una columna de lavado en la que, preferiblemente, las aguas madres obtenidas en la etapa de recristalización se usan en contracorriente como líquido de lavado.

En una etapa siguiente, el dihidrato de cloruro sódico opcionalmente purificado se alimenta a un recristalizador para formar cloruro sódico y aguas madres (etapa (iv) del presente proceso). Preferiblemente, las condiciones de recristalización se eligen de forma que se produzca la distribución estándar del tamaño de partículas de la sal de vacío sin tamizar estándar (es decir, los cristales tienen tal distribución del tamaño de partículas que serán retenidos en un tamiz de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , pero pasarán a través de un tamiz de 1000  $\mu\text{m}$ ). Una agitación limitada y pequeñas diferencias de temperatura con respecto a la transición del dihidrato de cloruro sódico a cloruro sódico (0,1°C) producirán la distribución deseada del tamaño de partículas. Preferiblemente, la recristalización se realiza en flujo de pistón para tener la recristalización completamente acabada en la salida de la sección de recristalización. El flujo de pistón también puede ser imitado por varios recristalizadores en serie, por ejemplo, recristalizadores de retirada continua de productos mixtos y suspensiones mixtas (abreviadamente CMSMPR, por sus iniciales en inglés). Es más preferida una combinación de una columna de lavado y un cristizador en una etapa de lavado/recristalización. La sal resultante de la recristalización se separa de las aguas madres por cualquier medio convencional, preferiblemente hidrociclones y centrifugadoras, y opcionalmente se procesa adicionalmente. Como se mencionó, las aguas madres pueden posteriormente ser recirculadas parcialmente como líquido de lavado a la columna de lavado.

En la realización preferida donde la salmuera se prepara disolviendo una fuente de cloruro sódico en agua en un depósito de sal subterráneo (yacimiento), las aguas madres obtenidas en la etapa de enfriamiento y/o las aguas madres obtenidas en la etapa de recristalización del dihidrato de cloruro sódico se recirculan al menos en parte a la primera etapa, es decir, a la etapa donde se prepara la salmuera en bruto disolviendo una fuente de sal en agua. Preferiblemente, cualquiera de al menos el 50% de las aguas madres obtenidas en la etapa de enfriamiento, más preferiblemente, al menos el 75% de estas aguas madres, se recircula a la primera etapa, o al menos el 50% de las aguas madres obtenidas en la etapa de recristalización del dihidrato de cloruro sódico, más preferiblemente, al menos el 75% de estas aguas madres, se recircula a la primera etapa. Incluso más preferiblemente, al menos el 50%, y más preferiblemente, al menos el 75% tanto de las aguas madres obtenidas en la etapa de enfriamiento como de las aguas madres obtenidas en la etapa de recristalización se recircula a la primera etapa. La recirculación total tanto de las aguas madres de la etapa de enfriamiento como de las aguas madres de la recristalización al depósito de sal subterráneo devolverá todas las impurezas a su origen sin descargarlas al medio ambiente. Por supuesto, como consecuencia, la calidad de la salmuera en bruto será sustancialmente peor que sin dicha recirculación. Sorprendentemente, sin embargo, se encontró que la calidad de dicha salmuera en bruto seguía siendo suficiente para producir sal de alta calidad, ya que la cristalización del dihidrato de cloruro sódico funciona como una etapa de purificación adicional y suficiente. Esto está en contraste con los actuales procesos de evaporación en los que, por motivos de calidad, se evita en la medida de lo posible la recirculación de las aguas madres a los yacimientos de producción de salmuera en bruto para mantener las concentraciones de impurezas en la salmuera en bruto a la concentración más baja posible.

Las contaminaciones en las disoluciones acuosas de cloruro sódico en bruto 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 cristalización por congelación eutéctica o sobre la etapa de recristalización. Por tanto, se prefiere si está presente más del 0,08% en peso de iones sulfato en la salmuera preparada disolviendo una fuente de cloruro sódico en agua, que se tomen medidas para evitar que se produzca cloruro sódico con una concentración de sulfato demasiado alta. 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, también denominado en lo sucesivo sal de Glauber. La solubilidad de la sal de Glauber disminuye rápidamente al disminuir la temperatura. Como resultado, en el punto eutéctico, la sal de Glauber habrá cristalizado en la disolución, igual que el dihidrato de cloruro sódico. Por tanto, si está presente más del 0,08% en peso de iones sulfato en la salmuera preparada disolviendo una disolución de cloruro sódico en agua, de forma que la concentración de NaCl sea al menos 150 g/L, dicha salmuera se enfría preferiblemente hasta una temperatura entre 0 y -15°C antes de la etapa de cristalización por congelación eutéctica. Esta etapa de enfriamiento dará como resultado la formación de sal de Glauber, algo de hielo o algo de dihidrato de cloruro sódico, y aguas madres. Cualquier cantidad de sal de Glauber y otros sólidos que hayan precipitado con estos tratamientos se retiran preferiblemente de la salmuera por una etapa de separación sólido/líquido convencional, tal como filtración o,

más preferiblemente, usando un hidrociclón. Posteriormente, la salmuera resultante se somete a la etapa de cristalización por congelación eutéctica por enfriamiento indirecto de dicha salmuera, dando como resultado la formación de hielo, dihidrato de cloruro sódico y aguas madres, y el dihidrato de cloruro sódico se alimenta a un 5  
recristalizador para formar cloruro sódico y aguas madres como se ha descrito anteriormente. Esta etapa adicional del proceso es incluso más preferida si está presente más del 0,82% en peso de iones sulfato en la salmuera preparada en la etapa (i), y es la más preferida si está presente más del 1,2% en peso de iones sulfato en la salmuera preparada en la etapa (i) del presente proceso.

El proceso según la presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

10 En un recipiente de vidrio encamisado y con agitación, se enfriaron hasta  $-20^{\circ}\text{C}$  aproximadamente 1800 g de una disolución al 25% en peso de NaCl (es decir, una disolución de NaCl que contenía 300 g de NaCl por litro, preparada disolviendo sal de calidad farmacéutica en agua desmineralizada a temperatura ambiente). La disolución se enfrió indirectamente mediante un producto refrigerante (Syltherm 800, es decir, dimetilpolisiloxano) a través de la camisa del recipiente de vidrio. Durante el enfriamiento cristalizó dihidrato de cloruro sódico. La suspensión de cristal así 15  
formada se enfrió adicionalmente a  $-21,8^{\circ}\text{C}$ , que está ligeramente por debajo de la temperatura eutéctica ( $-21,3^{\circ}\text{C}$ ) de una disolución acuosa de cloruro sódico puro. Posteriormente empezó a cristalizar hielo y la temperatura aumentó rápidamente hasta la temperatura eutéctica. A esta temperatura constante, se extrajo calor y se formaron tanto hielo como dihidrato de cloruro sódico.

20 Después de 15 minutos se detuvo el elemento de agitación. Se realizó una etapa de separación en el punto eutéctico. Debido a la gravedad, la suspensión del proceso se separó en tres fases: dihidrato de cloruro sódico en el fondo del recipiente y hielo flotando en la salmuera saturada.

25 En el mismo experimento, antes de detener el elemento de agitación, se separó una muestra homogénea de la suspensión del proceso en las tres fases anteriormente mencionadas del siguiente modo. La muestra se sometió a un tratamiento centrífugo usando una centrifugadora de laboratorio (tipo: Hermle Z300) (tubos sin descarga de filtrado) a 2700 rpm durante aproximadamente 10 segundos. Esta operación dio como resultado una separación rápida y de corte claro de cristales de dihidrato de sodio y de hielo.

#### Ejemplo 2

30 Con el fin de poder estimar la pureza del cloruro sódico producido a partir de la salmuera en bruto mediante el nuevo proceso de producción de cloruro sódico, se determinaron las relaciones de distribución de impurezas presentes en la salmuera en bruto (fuente: Hengelo, Países Bajos) para la formación de dihidrato de cloruro sódico (etapa ii) y para la formación de cloruro sódico (etapa iv). Las cantidades de calcio, magnesio, estroncio y bromuro presentes en la salmuera en bruto se muestran en la Tabla 1.

35 Las relaciones de distribución de impurezas para la formación de dihidrato de cloruro sódico (etapa ii) se determinaron según el siguiente procedimiento. Se enfrió un frasco con salmuera en bruto en un congelador hasta una temperatura de  $-21^{\circ}\text{C}$ . Los cristales de dihidrato de cloruro sódico formados se separaron de las aguas madres por filtración a una temperatura de  $-21^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, los cristales de dihidrato de cloruro sódico se lavaron ampliamente con agua desmineralizada a  $0^{\circ}\text{C}$ . Se recogió por separado el agua de lavado de las aguas madres. Finalmente, se disolvieron parte de los cristales de dihidrato de cloruro sódico en agua desmineralizada. Se 40  
determinaron con exactitud la masa y la composición de las fases relevantes para comprobar el balance de masas y para calcular las relaciones de distribución.

Se determinaron las relaciones de distribución de Ca, Mg, Sr y Br según este procedimiento (unidad: mg de componente x kg de cristal de dihidrato de cloruro sódico/mg de componente x kg de aguas madres). Se determinaron Ca, Mg y Sr mediante plasma acoplado inductivamente (abreviadamente ICP por sus siglas en inglés), mientras que el Br se determinó mediante cromatografía iónica (IC).

45 Tabla 1

Componente	Salmuera en bruto (mg/kg)	Aguas madres (mg/kg)	Cristal (mg/kg)	Relación de distribución (-)
Ca	1254	1330	41,7	0,031
Mg	39,4	42,0	1,40	0,033
Sr	16,3	17,1	0,56	0,033
Br	16,0	15,6	5,35	0,343

Se determinaron las relaciones de distribución de impurezas para la formación de cloruro sódico (etapa iv) según el

5 siguiente procedimiento. Se evaporó agua de la salmuera en bruto a 30°C y presión reducida hasta que se alcanzó un factor de concentración de 1,3. Los cristales de cloruro sódico formados se separaron de las aguas madres por filtración a temperatura ambiente. Se lavaron suficientemente los cristales de cloruro sódico con una disolución de cloruro sódico ultra-pura saturada (es decir, cloruro sódico de calidad farmacéutica disuelto en agua desmineralizada) para prevenir que se disolvieran los cristales. Esta disolución se recogió por separado de las aguas madres. Se determinaron con exactitud la masa y la composición de las fases relevantes para comprobar el balance de masas y para calcular las relaciones de distribución.

Según este procedimiento, se determinaron las siguientes relaciones de distribución por ICP (unidad: mg de componente x kg de cristal de cloruro sódico/mg de componente x kg de aguas madres):

10 Tabla 2

Componente	Salmuera en bruto (mg/kg)	Aguas madres (mg/kg)	Cristal (mg/kg)	Relación de distribución (-)
Ca	1149	1555	18,0	0,0116
Mg	61,2	80,2	0,60	0,0075
Sr	16,3	21,3	0,25	0,0117

Estas relaciones de distribución muestran que es superfluo un tratamiento de purificación de la salmuera en bruto. Después de someter la salmuera en bruto sin purificar a una etapa de cristalización para producir dihidrato de cloruro sódico, seguida por una etapa de recristalización, se obtiene cloruro sódico con alta pureza.

15



**REIVINDICACIONES**

1. Proceso de producción de cloruro sódico, que comprende las etapas de:
- (i) preparar una salmuera que comprende al menos 150 g/L de cloruro sódico disolviendo en agua una fuente de cloruro sódico,
- 5 (ii) someter la salmuera resultante a una etapa de cristalización por congelación eutéctica por enfriamiento indirecto de dicha salmuera, que da como resultado la formación de hielo, dihidrato de cloruro sódico y aguas madres,
- (iii) separar el dihidrato de cloruro sódico formado en la etapa (ii) del hielo y opcionalmente de las aguas madres a la temperatura eutéctica, de manera que se forme una corriente rica en dihidrato de cloruro sódico, y
- 10 (iv) alimentar dicha corriente rica en dihidrato de cloruro sódico a un recristalizador para formar cloruro sódico y aguas madres.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde la salmuera preparada en la etapa (i) tiene una concentración de NaCl de al menos 300 g/L.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde las aguas madres obtenidas en la etapa (ii) y/o etapa (iv) se recirculan a la etapa (i).
- 15 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa (ii) se lleva a cabo en un intercambiador de calor/cristalizador de lecho fluidizado.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la etapa (iii) tiene lugar durante y/o después de la etapa de cristalización por congelación eutéctica.
- 20 6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde en la etapa (iii) el hielo, el dihidrato de sodio y las aguas madres se separan de manera que se forme una corriente rica en dihidrato y una corriente rica en hielo.
7. Proceso según la reivindicación 6, en donde el hielo en la corriente rica en hielo se separa de las aguas madres, se lava, se funde y se usa al menos en parte como líquido de lavado.
8. Proceso según la reivindicación 6, en donde el hielo de la corriente rica en hielo no se separa de las aguas madres, sino que se funde a temperaturas bajo cero, y el frío generado se usa para enfriar la salmuera preparada en la etapa (i) y/o para condensar los productos refrigerantes hasta/a temperaturas bajo cero.
- 25 9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la salmuera preparada en la etapa (i) se enfría a una temperatura entre 0°C y -15°C y posteriormente se somete a una etapa de separación para retirar cualquier sal de Glauber cristalizada antes de la etapa (ii).

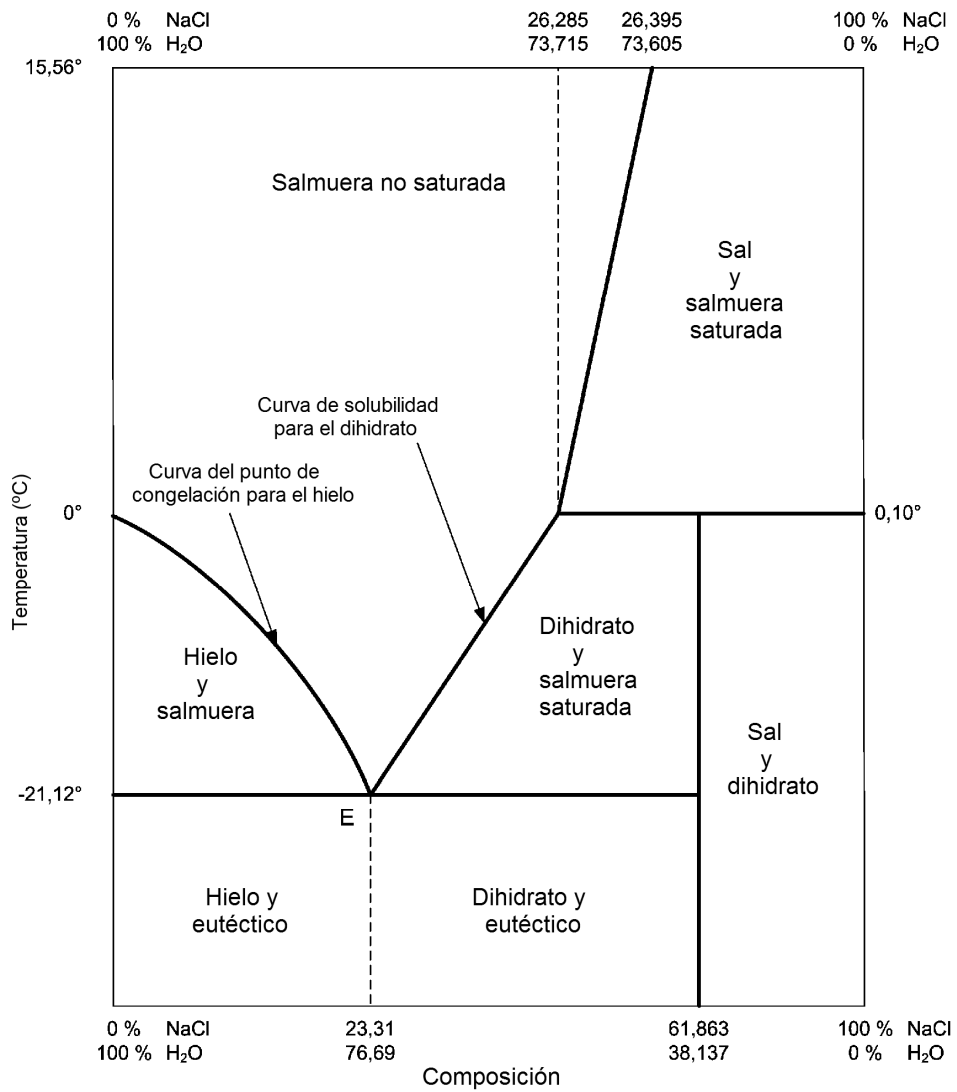


Figura 1. El sistema cloruro sódico-agua (no a escala)