

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 203**

51 Int. Cl.:

C01B 7/03 (2006.01)
C01B 11/14 (2006.01)
C01D 3/14 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01)
C25B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2006 PCT/EP2006/050870**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2006 WO06087303**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2006 E 06708212 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 1848661**

54 Título: **Procedimiento para preparar cloro o clorato de sodio**

30 Prioridad:

18.07.2005 EP 05106573
18.02.2005 US 654078 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2018

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

BARGEMAN, GERRALD;
DEMMER, RENÉ LODEWIJK MARIA;
TEN KATE, ANTOON;
KUZMANOVIC, BORIS;
VAN LARE, CORNELIS ELIZABETH JOHANNUS;
MAYER, MATEO JOZEF JACQUES;
SCHUTYSER, MAARTEN ANDRÉ IRÈNE y
WESTERINK, JAN BAREND

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 692 203 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 para preparar cloro o clorato de sodio

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar cloro o clorato de sodio partiendo de una solución salina acuosa que contiene al menos 100 g/l de cloruro de sodio y una cantidad contaminante de cationes polivalentes.

10 En soluciones salinas acuosas que contienen al menos 100 g/l de cloruro de sodio de una fuente natural, están presentes una pluralidad de aniones y cationes, tales como magnesio, calcio, estroncio, hierro y sulfato. En el método de preparación de la sal y los métodos de preparación de los productos en donde la sal es una materia prima, la mayoría de estos aniones y cationes se deben eliminar. Hasta hoy, en general, ha sido imposible eliminar iones polivalentes como calcio, magnesio, estroncio, hierro y/o sulfato de una solución salina acuosa en un grado significativo, excepto por un método que comprende la adición de una gran cantidad de sosa y solución concentrada de NaOH a la solución salina acuosa y someter la solución a múltiples etapas de sedimentación, después de lo cual la solución salina acuosa se somete a un proceso de evaporación múltiple. La sal relativamente pura así producida se puede vender tal cual y constituye una materia prima adecuada para otros métodos, de los cuales el principal es la producción de compuestos que contienen cloro, tal como cloro y clorato de sodio. Para estos métodos de producción de compuestos que contienen cloro, la sal se disuelve de nuevo en agua y los aniones cloruro se hacen reaccionar a compuestos que contienen cloro mediante una etapa de oxidación, por ejemplo, mediante un método de electrólisis.

20 El método del estado de la técnica anterior para preparar compuestos que contienen cloro comprende muchas etapas que requieren grandes reactores y sedimentadores, por lo tanto, disminuyen el atractivo económico. Además, se necesita una gran cantidad de productos químicos, como sosa cáustica, lo cual no es deseado. Además, el método del estado de la técnica requiere una solución salina acuosa no demasiado contaminada como material de partida, ya que ha quedado claro que las soluciones salinas acuosas que comprenden una gran cantidad de impurezas son imposibles de purificar en un grado suficiente utilizando el método del estado de la técnica.

25 Además, si fuera posible eliminar sustancialmente iones polivalentes de una solución salina acuosa que contenga al menos 100 g/l de cloruro de sodio, ya no se necesitaría preparar primero una sal desecada, solo para volver a disolverla en agua para posterior procesamiento en una etapa posterior. Además, si fuera posible eliminar iones polivalentes de una solución acuosa que contiene al menos 100 g/l de cloruro de sodio en mayor medida, esta solución acuosa podría ser de una calidad inferior, es decir, podría contener una cantidad mayor de iones polivalentes no deseados, pero seguiría siendo adecuado para la producción de compuestos que contienen cloro.

30 Por lo tanto, existe una necesidad en el mercado de un método para preparar un compuesto que contenga cloro en donde una solución salina acuosa que comprende al menos 100 g/l de cloruro de sodio, más específicamente una salmuera concentrada, se purifica para eliminar sustancialmente iones polivalentes de la misma, cuya solución purificada posteriormente se puede hacer reaccionar adicionalmente para dar el compuesto que contiene cloro.

35 El documento US 5.858.240 describe un método cloralcalino en donde las soluciones salinas que comprenden al menos 50 g/l de cloruro de sodio se purifican mediante una etapa de nanofiltración para eliminar los iones indeseables de las mismas y posteriormente reaccionaron a cloro o clorato de sodio mediante una etapa de electrólisis. Sin embargo, la retención de calcio y magnesio como se describe en este documento aún está sujeta a mejoras. Especialmente, como lo demuestran los ejemplos de esta memoria, cuando se aumenta la cantidad de cloruro de sodio en la solución salina acuosa, la retención de calcio disminuye fuertemente, siendo la retención de calcio 56,3% cuando la concentración de cloruro de sodio es de 139,6 g/l y solo 12,3% cuando la concentración de cloruro de sodio aumenta a 288,7 g/l. En consecuencia, la etapa de purificación en donde estos iones indeseados se eliminan de la solución salina acuosa se vuelve más problemática a medida que aumenta la concentración de sal, ya que el paso (no deseado) de iones calcio a través de la membrana de nanofiltración junto con la solución salina purificada aumenta considerablemente a concentraciones de sal más elevadas.

40 El documento GB 2.395.946 se refiere a un método en donde el agua de mar se purifica sometiendo la solución a una etapa de nanofiltración. El agua de mar se envía a un método de nanofiltración con un mayor rechazo de los iones sulfato en relación a los iones de sodio o los iones de cloruro. Posteriormente, el filtrado del método de nanofiltración se envía a un método de desalinización térmica para aumentar la concentración de cloruro de sodio en el agua. Finalmente, el cloruro de sodio se precipita en un cristalizador. La fracción retenida obtenida después de la etapa de nanofiltración se puede liberar a un desagüe, o se puede enviar a un método para la recuperación mineral de componentes tales como magnesio, sulfato o calcio. Se menciona que en el método de nanofiltración se debe garantizar que la concentración de salmuera sea lo suficientemente baja para evitar la precipitación de carbonato de calcio. El documento GB 2.395.946 no describe la nanofiltración de corrientes concentradas de cloruro de sodio, es decir, soluciones salinas acuosas que comprenden al menos 100 g/l de cloruro de sodio.

45 El documento US 4.176.022 describe un método de electrolización de una salmuera de cloruro de metal alcalino en una celda electrolítica que tiene un compartimento de anolito separado de un compartimento de catolito por una barrera semipermeable que comprende (i) mantener una salmuera alcalina que contiene iones de calcio, (ii) añadir

un fosfato elegido del grupo que consiste en ácido fosfórico, ortofosfato de sodio, metafosfato de sodio, polifosfato de sodio, polifosfato de potasio y mezclas de los mismos a dicha salmuera alcalina formando un precipitado insoluble que tiene la fórmula estequiométrica $(CaX_2) \cdot (Ca(PO_4)_2)_3$ en donde X se elige del grupo que consiste en F, Cl y OH, (iii) separar el precipitado de la salmuera, (iv) alimentar la salmuera, que contiene menos de 20 partes por billón de ión calcio, al compartimento de ánolito de la celda, y (v) hacer pasar una corriente eléctrica a través de la celda. En resumen, esta memoria describe un método para eliminar calcio de una salmuera en donde se añade un aditivo a la salmuera que formará un complejo estequiométrico insoluble con los iones de calcio presentes en el mismo y que posteriormente se eliminará por filtración y se descartará. Esta memoria como consecuencia no se refiere a un método donde el aditivo es reciclable, lo que hace que el método sea menos atractivo económicamente. Además, se encontró que la alimentación que se describe en el documento US 4.176.022 no es adecuada para someterse a una etapa de nanofiltración, ya que las membranas de nanofiltración son sensibles al daño mecánico de la capa superior debido a los sólidos presentes en la alimentación.

Hemos encontrado un método para preparar cloro o clorato de sodio, en donde en una etapa la retención de iones polivalentes, que comprende además de calcio, los cationes polivalentes de magnesio, estroncio, hierro, bario, aluminio o una mezcla de dos o más de esos cationes, en las soluciones acuosas que contienen al menos 100 g/l de cloruro de sodio se pueden aumentar significativamente, de modo que en una etapa posterior el anión cloruro se puede hacer reaccionar directamente para dar el compuesto deseado que contiene cloro.

Con más detalle, la invención proporciona un método para preparar cloro o clorato de sodio utilizando una solución salina acuosa que contiene al menos 100 g/l de cloruro de sodio y al menos 0,01 ppm de cationes polivalentes según la reivindicación 1 adjunta.

Por el término "componente que mejora la retención positiva" se entiende cualquier aditivo que, cuando se añade a una solución acuosa que comprende calcio y otros cationes polivalentes tales como magnesio, estroncio, hierro, bario y/o aluminio, conducirá a un aumento de la retención de calcio y preferiblemente también de la retención de uno o más de los cationes polivalentes seleccionados del grupo que consiste en magnesio, estroncio, hierro, bario y aluminio, cuando esta solución se somete a una etapa de nanofiltración. Con el fin de determinar si un aditivo es o no adecuado para uso como un componente que mejora la retención positiva (PREC, por sus siglas en inglés) en el método según la presente invención, se puede utilizar la siguiente prueba.

Se prepara una salmuera sintética disolviendo 1.120 g de cloruro de sodio ultrapuro de Merck en 3.600 g de agua. Posteriormente, se disuelven 17,04 g de Na_2SO_4 y 13,2 g de $CaCl_2$ en la salmuera sintética. La salmuera resultante, denotada como salmuera sintética, se alimenta a una unidad lab-stak DSS M20 que contiene 0,036 m² de la membrana de nanofiltración Desal®5DK (de GE/Osmotics). La unidad de membrana se hace funcionar a 30 bares de presión y temperatura ambiente con un caudal volumétrico de 600 l/h. La unidad se hace funcionar durante 1 hora en modo de reciclaje total (la fracción retenida y el filtrado se reciclan al recipiente de alimentación). Posteriormente, se recoge una muestra filtrada de 50 ml y la retención de Ca se determina midiendo las concentraciones de Ca de un filtrado y de una muestra de fracción retenida después de la acidificación y dilución con ácido nítrico utilizando simultáneamente espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-ES, por sus siglas en inglés). Este es el experimento en blanco. En un segundo experimento, se añaden 300 ppm de un aditivo a dicha salmuera bruta sintética. Si se forma un precipitado, se considera que el aditivo no es adecuado para utilizar como un PREC en el método según la invención. Si no se observa visualmente la formación de un precipitado, se repite el experimento de nanofiltración recién descrito. Se considera que el aditivo es un componente que mejora la retención positiva si para la retención de Ca se observa un aumento absoluto de al menos 5% en comparación con el experimento en blanco.

Se ha encontrado sorprendentemente que cuando se utiliza el método anterior, en la etapa (iii) se observa un aumento absoluto en la retención de calcio de al menos 5%, preferiblemente 7%, lo más preferiblemente al menos 10% en comparación con un método en donde la misma solución acuosa sin el componente que mejora la retención positiva se somete a dicha etapa de nanofiltración. El al menos 5% de incremento absoluto en la retención se puede lograr para todas las soluciones salinas acuosas reivindicadas, es decir, soluciones que tienen una concentración de cloruro de sodio que varía desde 100 g/l hasta aquellas que están saturadas e incluso sobresaturadas en su concentración de cloruro sódico. Cabe destacar que si en un método en donde una solución acuosa que no comprende un componente que mejora la retención positiva se somete a una etapa de nanofiltración (es decir, en un experimento en blanco) la retención de calcio observada ya está entre 90% y 97%, empleando el método según la presente invención todavía dará como resultado un aumento en la retención, aunque el aumento absoluto será menos de 5% aunque será al menos el 1%. Cabe destacar que si la retención de calcio ya es más del 97% para el blanco, todavía es de esperar un aumento en la retención tras la adición de un componente que mejora la retención positiva, pero esto ya no tendrá un uso práctico. Preferiblemente, el método según la presente invención se emplea por lo tanto para una salmuera de la cual la retención de calcio en ausencia de un componente que mejora la retención positiva se encuentra entre 2 y 97%, más preferiblemente, entre 4 y 90%, lo más preferiblemente, entre 5 y 75%.

Cabe destacar además que generalmente también se observa un aumento en la retención de otros cationes polivalentes presentes en la solución salina acuosa, tal como magnesio, estroncio, hierro, bario y/o aluminio. El aumento absoluto observado en la retención generalmente también excede el 5%.

El PREC se selecciona del grupo de componentes respetuosos con el medio ambiente: ácidos carboxílicos o policarboxílicos, ácidos fosfinocarboxílicos, ácidos poliacrílicos, ácidos polimaleicos, glucosa, azúcar de mesa, sacarosa u otros azúcares y gluconato de sodio.

- 5 El más preferido es un PREC seleccionado del grupo de los siguientes compuestos moleculares grandes: ácidos fosfinocarboxílicos, preferiblemente utilizados como la solución acuosa al 40% Belsperse® 164 de Jianghai Chemical Co.; ácidos polimaleicos, preferiblemente utilizados como la solución acuosa al 50% Drewspers® 747A de Ashland Inc.

10 La cantidad total de PREC que se necesita añadir en la etapa (ii) del método según la presente invención para ser efectiva (es decir, para producir un aumento absoluto del 5% en la retención para al menos el calcio catiónico polivalente en comparación con el blanco) es al menos 15 ppm. Preferiblemente, la cantidad total de PREC añadido en la etapa (ii) del proceso es de al menos 25 ppm, más preferiblemente al menos 35 ppm, y lo más preferiblemente al menos 50 ppm. Preferiblemente, la cantidad total de PREC añadido en la etapa (ii) del método según la presente invención es menos de 5.000 ppm, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, incluso más preferiblemente menos de 500 ppm, y lo más preferiblemente menos de 350 ppm. El PREC se puede añadir a la solución salina acuosa en forma pura (sólida o líquida) o como una solución en agua.

20 Una ventaja adicional del método según la presente invención es que los iones sulfato que pueden estar presentes en una solución salina acuosa también se eliminarán durante la etapa de nanofiltración, debido a las propiedades de retención de sulfato generalmente de buenas a excelentes de las membranas de nanofiltración adecuadas para uso en el presente método. El bajo contenido de sulfato de la solución salina acuosa purificada (es decir, el filtrado de la etapa (iii) del presente método) tiene las siguientes ventajas. En primer lugar, la etapa de electrólisis se verá menos afectada por la presencia de iones sulfato obstaculizadores. En segundo lugar, el corriente de purga de la etapa de oxidación final, es decir, la etapa de electrólisis se reduce significativamente. Por ejemplo, en el método de producción de cloro, la salmuera empobrecida se recicla al disolventor de sal para volver a saturar la salmuera que se origina de nuevo en los electrolizadores y preferiblemente a aproximadamente 310 g/L. Un flujo de reciclaje de salmuera empobrecida en los métodos convencionales típicamente tiene el inconveniente de que se acumularán las impurezas en el proceso, lo que requiere la presencia de una purga. Comúnmente, la magnitud de la corriente de purga se determina por la concentración de sulfato en la salmuera empobrecida que se va a reciclar. Con el método de nanofiltración según la invención, la cantidad de sulfato en la solución que se somete a la etapa de electrólisis se puede disminuir en comparación con los métodos del estado de la técnica que no comprenden una etapa de nanofiltración. En consecuencia, la corriente de purga se reduce, lo que hace que el método sea aún más atractivo económicamente.

Para lograr la eliminación del catión polivalente indicado anteriormente, no se necesita una etapa posterior de cristalización u otro tratamiento del filtrado.

- 35 Como resultado del método anterior, la solución salina acuosa purificada resultante de la etapa (iii) es de tal pureza que se puede utilizar directamente para la etapa (iv) posterior en la que la solución salina acuosa purificada es una materia prima, es decir, la producción de compuestos que contienen cloro.

40 Los compuestos que contienen cloro que se preparan mediante el método según la invención incluyen cloro y clorato de sodio. El clorato de sodio, NaClO_3 , es un sólido blanco, higroscópico y cristalino. El rápido crecimiento de la demanda de clorato de sodio en la última década se debe en gran parte a la introducción del blanqueo con dióxido de cloro derivado del clorato en la industria de la celulosa y el papel. Su segunda aplicación principal es como intermediario en la producción de cloratos de otros metales (p. ej., clorato de potasio utilizado en fósforos y explosivos, clorato de bario utilizado en fuegos artificiales y clorato de calcio utilizado como herbicida). Otros usos son como agente oxidante en operaciones metalúrgicas y como aditivo en productos agrícolas y colorantes.

45 El clorato de sodio se prepara según esta invención sometiendo el filtrado obtenido en la etapa (iii) del método según la invención a una etapa de electrólisis convencional, para producir cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno. El cloro y el hidróxido de sodio se hacen reaccionar para formar hipoclorito de sodio, que luego se convierte en clorato y cloruro, preferiblemente en condiciones controladas de pH y temperatura, como se conoce generalmente en la técnica. Preferiblemente, el filtrado se hace primero ligeramente ácido antes de someterse a la etapa de electrólisis para producir clorato de sodio. Además, la solución contiene preferiblemente pequeñas cantidades de agentes oxidantes tal como el dicromato de potasio para evitar que el hidrógeno liberado en la electrólisis reduzca el clorato. El clorato sólido se puede separar del efluente de la celda por cristalización fraccionada, como también se conoce generalmente en la técnica.

55 Lo más preferido es la preparación de cloro. El cloro se prepara según esta invención sometiendo el filtrado obtenido en la etapa (iii) del método según la invención a una etapa de electrólisis, para producir cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno, siendo diseñada la celda electrolítica en la que preferiblemente se lleva a cabo la etapa de electrólisis de tal manera que se evite la reacción entre el cloro y la sosa cáustica, como se conoce generalmente en la técnica. La etapa de electrólisis según la invención incluye métodos de electrólisis tales como electrólisis de membrana, electrólisis de diafragma, electrólisis de clorato y electrólisis de mercurio. Más preferiblemente, es una etapa de electrólisis de membrana.

5 Se puede realizar una etapa de pulido opcional en el método según la invención. En una realización preferida, tal etapa de pulido adicional tiene lugar entre la etapa (iii) y la etapa (iv) del método. La etapa de pulido puede incluir alimentar la solución acuosa con un método de intercambio iónico para eliminar las últimas trazas de iones polivalentes del sistema. Especialmente, cuando la etapa (iv) implica una etapa de electrólisis de membrana, es muy preferida una etapa de intercambio iónico adicional entre la etapa (iii) y la etapa (iv). Cabe destacar que en la solución salina acuosa resultante de la etapa (iii) del método según la invención, ya se han retirado tantos iones polivalentes que la etapa opcional de intercambio iónico se puede realizar a un costo químico muy bajo.

10 Preferiblemente, la solución salina acuosa en los métodos de la presente invención comprende al menos 150 g/l de cloruro de sodio, más preferiblemente al menos 200 g/l, incluso más preferiblemente al menos 250 g/l, aún más preferiblemente aún al menos 300 g/l; lo más preferido es una solución saturada de cloruro de sodio.

En una realización alternativa del método según la presente invención, la concentración de cloruro de sodio se puede ajustar para que sea al menos 100 g/l en una etapa posterior o simultánea con la adición de al menos un componente que mejora la retención positiva a la solución acuosa y antes de la etapa de nanofiltración (iii).

15 Cabe destacar que el término "fuente de sal", tal como se utiliza en este documento, tiene como objetivo denominar todas las sales de las cuales más del 25% en peso es NaCl. Preferiblemente, dicha sal contiene más del 50% en peso de NaCl. Más preferiblemente, la sal contiene más del 75% en peso de NaCl, mientras que una sal que contiene más del 90% en peso de NaCl es la más preferida. La sal puede ser sal solar (sal obtenida por evaporación de agua de salmuera utilizando calor solar), sal de roca y/o depósitos de sal subterráneos. Cuando dicha fuente de sal se disuelve en agua para producir una solución salina acuosa que comprende al menos 100 g/l de cloruro de sodio, comprenderá una cantidad total de al menos 0,01 ppm de contaminantes catiónicos polivalentes. La cantidad requerida de uno o más componentes que mejoran la retención positiva según la presente invención se añaden a la solución acuosa preparada de este modo. Sin embargo, también es posible añadir los PREC a la fuente de sal antes de la etapa de disolución o al agua antes de la etapa de disolución. También es posible una combinación de estos procedimientos.

Preferiblemente, la fuente de sal es un depósito de sal subterráneo explotado por medio de la minería por disolución. Si la fuente de sal es sal de roca o sal solar, se transporta preferiblemente a un disolvedor de sal al que se añade agua para preparar la solución salina acuosa según la presente invención. El agua puede ser de cualquier fuente de agua utilizada convencionalmente para este propósito, como agua de pozo o agua superficial.

30 Al menos parte de la fracción retenida se recicla a la etapa de disolución (i). Por lo tanto, se recicla al disolvedor de sal o al depósito de sal subterráneo. Reciclar la fracción retenida al disolvedor o al depósito de sal subterráneo tiene las siguientes ventajas. La solución salina acuosa que se somete a la etapa de nanofiltración comprende al menos un componente que mejora la retención positiva (PREC). Por lo tanto, un reciclado de la fracción retenida al disolvedor reduce la cantidad de PREC que se deben añadir a dicha solución salina acuosa. Además, debido a que las impurezas iónicas polivalentes son retenidas significativamente por la membrana de nanofiltración, estas se acumularán en la salmuera que se recicla al disolvedor o al depósito de sal subterráneo. Con el tiempo, alcanzarán sus límites de solubilidad y, por lo tanto, serán depositadas, por ejemplo, en forma de anhídrita o polihalita, en la parte inferior del disolvedor, donde se pueden eliminar fácilmente con el lodo, o en la parte inferior de la caverna del depósito de sal subterránea.

40 En esta realización, es posible añadir uno o más agentes retardadores convencionales, tal como, por ejemplo, los descritos en el documento EP 1 404 614 al disolvedor o al depósito de sal subterráneo para reducir aún más la cantidad de contaminaciones presentes en la fuente de sal que se disolverá en la solución salina acuosa.

45 En otra realización, los cationes polivalentes comprenden además de calcio, los cationes polivalentes de magnesio, estroncio, hierro, bario, aluminio o una mezcla de dos o más de esos cationes. En una realización adicional, la cantidad contaminante de cationes polivalentes en la solución acuosa que se va a someter a una etapa de nanofiltración es menos de 20.000 ppm y al menos 0,01 ppm, más preferiblemente menos de 10.000 ppm, aún más preferiblemente menos de 4.000 ppm y lo más preferiblemente menos de 2.000 ppm. Preferiblemente, la cantidad contaminante es al menos 0,1 ppm, incluso más preferiblemente al menos 10 ppm, lo más preferiblemente al menos 100 ppm.

50 En otra realización de los métodos según la invención, la cantidad de calcio o magnesio en la solución salina acuosa que se va a someter a una etapa de nanofiltración es menos de 2.000 ppm, preferiblemente menos de 1.800 ppm, más preferiblemente menos de 1.600 ppm, lo más preferiblemente menos de 1.400 ppm. Más preferiblemente, la cantidad combinada de calcio y magnesio es menos de 2.500 ppm, preferiblemente menos de 2.000.

55 En otra realización preferida de los métodos de la invención, la cantidad de aniones sulfato en la solución salina acuosa que se somete a una etapa de nanofiltración es menos de 75.000 ppm, preferiblemente menos de 50.000 ppm, más preferiblemente menos de 25.000 ppm, lo más preferiblemente menos de 10.000 ppm, y lo más preferiblemente menos de 8.000 ppm.

Cabe destacar que la "membrana de nanofiltración", que se coloca dentro de una unidad de nanofiltración de membrana, como se menciona a lo largo de esta memoria, tiene como objetivo indicar cualquier membrana de

nanofiltración convencional diseñada para rechazar selectivamente los aniones divalentes y otros polivalentes y que tiene un corte de peso molecular de al menos 100 Da, preferiblemente al menos 150 Da, y en donde el corte de peso molecular es como mucho 25.000 Da, preferiblemente como mucho 10.000 Da, más preferiblemente como mucho 2.500 Da, y lo más preferiblemente como mucho 1.000 Da. El sistema de nanofiltración utiliza preferiblemente membranas semipermeables del tipo de nanofiltración, tales como las vendidas como FilmTec® NF270 (The Dow Chemical Company), DESAL® 5DK, DESAL® 5DL y DESAL® 5HL (todas GE/Osmonics), NTR® 7250 (Nitro Denko Industrial Membranes), y AFC®-30 (PCI Membrane Systems LTD). Estas y membranas similares adecuadas para uso en el método según la presente invención son efectivas para rechazar un alto porcentaje de todos los aniones divalentes y especialmente sulfato y carbonato, como lo indica una retención observada de sulfato en exceso del 80% y preferiblemente en exceso del 90% durante el procesamiento de 1 g/L de solución de MgSO₄ en agua desmineralizada en una operación de reciclaje completo, mientras que permite el paso a través de la membrana de un alto porcentaje de todos los aniones monovalentes y especialmente de cloruro y bromuro, como lo indica una retención de cloruro por debajo del 80% y preferiblemente por debajo del 70% durante el procesamiento de 1 g/L de solución de NaCl en agua desmineralizada en una operación de reciclaje completo. Las pruebas con estas soluciones se deberían realizar a temperatura ambiente, un flujo de membrana de entre 20 l/m²·h y 30 l/m²·h, y un caudal volumétrico para evitar una fuerte polarización de la concentración. El cloruro de sodio y las retenciones de sulfato de magnesio en estas pruebas se pueden determinar utilizando mediciones de conductividad calibradas. Aunque se prefiere una membrana semipermeable de tipo nanofiltración, tal como los tipos de membrana mencionados anteriormente, otras membranas de nanofiltración que tienen estas características de alto rechazo de iones divalentes están disponibles comercialmente y se pueden emplear alternativamente.

El método según la presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

En los ejemplos se utiliza la siguiente definición:

Retención = $\{1 - (\text{concentración de componente en filtrado} / \text{concentración de componente en fracción retenida})\} \times 100\%$

Ejemplo 1

Se realizó un experimento utilizando dos tipos de membranas, una membrana de NF de película fina de poliamida NF®270 enrollada en espiral de 10,16 cm (4 pulgadas) (de DOW Chemical Company FilmTec™) y una membrana de NF de poliamida Desal® 5DK enrollada en espiral de 10,16 cm (4 pulgadas) (de GE/Osmonics) con 7,6 m² y 8,4 m² de superficie de membrana, respectivamente. Los módulos de membrana se probaron en paralelo en una unidad piloto, que se hizo funcionar en modo de funcionamiento continuo de alimentación y purga a un caudal volumétrico de alrededor de 3 m³/h por módulo de membrana. Las aguas madre obtenidas a partir de un cristizador de cloruro de sodio se suministraron a la unidad. El pH de las aguas madre se redujo a pH 10,7 utilizando una solución concentrada de H₂SO₄ (35%). Además, se añadieron 101 ppm de un componente potenciador de retención positiva a las aguas madre mediante la adición de 202 ppm de Drewspers®747A de Ashland Inc., que es una solución acuosa al 50% de ácido polimaleico. Las aguas madre resultantes enviadas a la unidad piloto de membrana contenían, entre otros, 280 g/l de NaCl, 0,25 meq/l de calcio, 0,06 meq/l de estroncio y 1.190 meq/l de SO₄²⁻. La mayoría de la fracción retenida se recicló al conducto de alimentación de la membrana (operación de flujo volumétrico), mientras que parte de la fracción retenida se purgó junto con el filtrado para obtener un factor de concentración (el cociente flujo de alimentación fresco entre flujo de fracción retenida purgada) de aproximadamente 1,3. Durante la filtración con membrana a 32 bar de presión y 40°C, se obtuvieron retenciones de calcio del 99% para Desal® 5DK y NF®270 y retenciones de estroncio del 88%.

Ejemplo comparativo 2

Se realizó otro experimento utilizando dos tipos de membranas, membranas de NF de película fina de poliamida NF®270 de hoja plana (de DOW Chemical Company FilmTec™) y membranas de NF de poliamida Desal® 5DK de hoja plana (de GE/Osmonics). Los tipos de membrana se probaron simultáneamente en una unidad lab stack DSS, que se hizo funcionar en modo de funcionamiento de alimentación y purga continua a un caudal volumétrico de 600 L/h. En total se instalaron 0,144 m² de superficie de membrana. Las aguas madre obtenidas a partir de un cristizador de cloruro de sodio se suministraron a la unidad. El pH de las aguas madre se redujo a pH 10,8 utilizando una solución concentrada de H₂SO₄. No se añadió ningún componente que mejora la retención positiva. Las aguas madre enviadas a la unidad DSS contenía, entre otros, 1.150 meq/L SO₄²⁻, 296 g/l NaCl, 1,3 mg/l Ca²⁺ y 655 mg/l Br. La filtración con membrana se realizó a una presión de 50 bar y una temperatura de 32°C. La mayoría de la fracción retenida se recicló al conducto de alimentación de la membrana (operación de caudal volumétrico), mientras que parte de la fracción retenida se purgó junto con filtrados para obtener un factor de concentración de aproximadamente 1,3. Las membranas mostraron retenciones de calcio por debajo del 32%.

Ejemplo comparativo 3

Otro experimento se realizó utilizando dos tipos de membranas, membranas de NF de película fina de poliamida NF®270 de hoja plana (de DOW Chemical Company FilmTec™) y membranas de NF de poliamida Desal® 5DK de

hoja plana (de GE/Osmonics). Los tipos de membrana se probaron simultáneamente en una unidad lab stack DSS, que se hizo funcionar en modo de reciclaje total (la fracción retenida total y los filtrados se reciclaron al recipiente que abastece a la membrana) a un caudal volumétrico de 600 l/h. En total se instalaron 0,36 m² de superficie de membrana. La salmuera bruta obtenida de una fuente de salmuera se suministró a la unidad. No se añadió ningún componente que mejora la retención positiva. La salmuera bruta enviada a la unidad lab stack DSS contenía, entre otros, 1,21 g/l de SO₄²⁻, 273 g/l de NaCl, 3,3 mg/l de estroncio, 10,3 mg/l de magnesio y 494 mg/l de Ca²⁺. La filtración de membrana se realizó a una presión de 21 bar y una temperatura de 22°C. Desal® 5DK y NF®270 mostraron 36% y 24% de retención de calcio, respectivamente, y retenciones de estroncio por debajo del 59%. Las retenciones de magnesio para Desal® 5DK y NF®270 fueron del 68% y 66%, respectivamente. Las retenciones de sulfato para Desal® 5DK y NF®270 fueron del 94,2% y 95,9%, respectivamente.

Ejemplo 4

Se realizó un experimento utilizando dos tipos de membranas, una membrana de NF de película fina de poliamida NF®270 enrollada en espiral de 10,16 cm (4 pulgadas) (de DOW Chemical Company FilmTec™) y una membrana de NF de poliamida Desal® 5DK enrollada en espiral de 10,16 cm (4 pulgadas) (de GE/Osmonics) con 7,6 m² y 8,4 m² de superficie de membrana, respectivamente. Los módulos de membrana se probaron en paralelo en una unidad piloto, que se hizo funcionar en modo de funcionamiento continuo de alimentación y purga a un caudal volumétrico de 3,1 m³/h y 2,6 m³/h por módulo de membrana para NF®270 y Desal® 5DK, respectivamente. Las aguas madre obtenidas a partir de un cristizador de cloruro de sodio se suministraron a la unidad. El pH de las aguas madre se redujo a pH 10,6 utilizando una solución concentrada de H₂SO₄ (35%). Además, se añadieron 96 ppm de un componente que mejora la retención positiva a las aguas madre mediante la adición de 192 ppm de Drewperse® 747A (véase Ejemplo 1). Las aguas madre resultantes enviadas a la unidad piloto de membrana contenían, entre otros, 280 g/l de NaCl, 0,046 meq/L de calcio completamente disuelto y 1,125 meq/L de SO₄²⁻. La mayoría de la fracción retenida se recicló al conducto de alimentación de la membrana (operación de flujo volumétrico), mientras que parte de la fracción retenida se purgó junto con el filtrado para obtener un factor de concentración (el cociente flujo de alimentación fresco entre flujo de la fracción retenida purgada) de aproximadamente 1,3 y 1,2 para NF®270 y Desal® 5DK, respectivamente. Durante la filtración de membrana a 32 bar de presión y 34°C y 39°C para NF®270 y Desal® 5DK, respectivamente, se obtuvieron retenciones de calcio del 96% y 97%, respectivamente, para Desal® 5DK y NF®270.

Ejemplo 5

Se realizó otro experimento utilizando dos tipos de membrana, membranas de NF de película fina de poliamida NF®270 de hoja plana (de DOW Chemical Company FilmTec™) y membranas de NF de poliamida Desal® 5DK de hoja plana (de GE/Osmonics), y una salmuera bruta a partir de la misma fuente como se especifica en el Ejemplo Comparativo 3. Además, se añadieron 300 ppm de un componente que mejora la retención positiva a la salmuera bruta, mediante la adición de 600 ppm de Drewperse® 747A (véase Ejemplo 1). Los tipos de membrana se probaron simultáneamente en una unidad lab stack DSS, que se hizo funcionar en modo de reciclaje total (la fracción retenida total y los filtrados se reciclaron al recipiente que abastece a la membrana) a un caudal volumétrico de 600 L/h. En total se instalaron 0,216 m² de superficie de membrana. La salmuera bruta obtenida de una fuente de salmuera se suministró a la unidad. La salmuera bruta enviada a la unidad lab stack DSS contenía, entre otros, 1,11 g/l de SO₄²⁻, 289 g/l de NaCl, 3,0 mg/l de estroncio, 10,1 mg/l de magnesio y 490 mg/l de Ca²⁺. La filtración de membrana se realizó a una presión de 31 bar y una temperatura de 21°C. Desal® 5DK y NF®270 mostraron una retención de calcio del 79% y 50%, respectivamente, retenciones de estroncio del 90% y 70%, respectivamente, y retenciones de magnesio del 93% y 79%, respectivamente. Ambas membranas mostraron un 0,6% de retención de cloruro. Desal® 5DK y NF®270 mostraron una retención de sulfato del 96,8% y 98,5%, respectivamente.

Ejemplo comparativo 6

Se realizó un experimento de electrólisis utilizando una celda de electrólisis de membrana de laboratorio con el filtrado producido en el Ejemplo comparativo 3 como una corriente de alimentación. Los experimentos se realizaron a una corriente constante de 5A entre el ánodo y el cátodo. Después de aproximadamente 3 horas, el proceso de electrólisis se detuvo porque la diferencia de potencial sobre la membrana excedía los 4V.

Ejemplo 7

Se realizó un experimento de electrólisis con el mismo equipo de electrólisis y bajo las mismas condiciones de método que se describen en el Ejemplo comparativo 6, pero ahora utilizando el filtrado producido en el Ejemplo 5. Después de 6 horas de operación, la configuración del laboratorio todavía estaba funcionando y la diferencia de potencial sobre la membrana era inferior a 4V.

Como lo demuestran los ejemplos anteriores, la retención de iones de calcio y estroncio utilizando el método según la invención aumenta significativamente en comparación con los métodos en los que no se añade ningún componente que mejora la retención positiva a la solución salina acuosa antes de que se someta a una etapa de nanofiltración, y por lo tanto, la solución salina acuosa resultante se puede utilizar directa y adecuadamente para hacer reaccionar los aniones cloruro a cloro en un método de electrólisis.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar cloro o clorato de sodio utilizando una solución salina acuosa que contiene al menos 100 g/l de cloruro de sodio y una cantidad contaminante de cationes polivalentes, que comprende las etapas de
- 5 (i) preparar una solución salina acuosa que contiene al menos 100 g/l de cloruro de sodio y al menos 0,01 ppm de cationes polivalentes disolviendo una fuente de cloruro de sodio en agua, en donde los cationes polivalentes comprenden además de calcio, los cationes polivalentes magnesio, estroncio, hierro, bario, aluminio o una mezcla de dos o más de esos cationes,
- 10 (ii) añadir una cantidad efectiva de al menos un componente que mejora la retención positiva seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos o policarboxílicos, ácidos fosfinocarboxílicos, ácidos poliacrílicos, ácidos polimaleicos, glucosa, azúcar de mesa, sacarosa, y gluconato de sodio, a la solución acuosa, en donde la cantidad de componentes que mejoran la retención positiva que se añade es de al menos 15 ppm,
- 15 (iii) someter posteriormente la solución a una etapa de nanofiltración utilizando una membrana de nanofiltración que tiene un corte de peso molecular entre 100 Da y 10.000 Dalton, separando así la solución en una fracción retenida que está enriquecida en cationes polivalentes y un filtrado que es la solución salina acuosa purificada,
- (iv) hacer reaccionar los aniones cloruro en el filtrado a cloro o clorato de sodio mediante una etapa de electrólisis, y
- 20 (v) reciclar al menos parte de la fracción retenida a la etapa de disolución.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde la concentración de cloruro de sodio se puede ajustar para que sea al menos 100 g/l en una etapa posterior o simultánea a la etapa (ii) de añadir el componente que mejora la retención positiva a la solución acuosa y antes de la etapa de nanofiltración (iii).
3. Un método según la reivindicación 1 u 2 en donde la solución acuosa comprende al menos 150 g/l de cloruro de sodio, preferiblemente al menos 200 g/l, incluso más preferiblemente al menos 300 g/l, y lo más preferiblemente es una solución de cloruro de sodio saturada.
- 25 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en donde el componente que mejora la retención positiva se añade en la etapa (ii) a la solución acuosa en una cantidad de al menos 15 ppm, preferiblemente al menos 25 ppm, lo más preferiblemente al menos 50 ppm.
- 30 5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, en donde el componente que mejora la retención positiva se añade en la etapa (ii) a la solución acuosa en una cantidad de menos de 5.000 ppm, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, y lo más preferiblemente menos de 350 ppm.
6. Un método según la reivindicación 5 en donde en la etapa (i) el calcio o el magnesio están presentes en la solución acuosa en una cantidad de menos de 2.000 ppm, preferiblemente menos de 1.800 ppm, más preferiblemente menos de 1.600 ppm, más preferiblemente menos de 1.400 ppm.
- 35 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6 en donde en la etapa (i) los aniones sulfato están presentes en la solución salina acuosa en una cantidad de menos de 75.000 ppm, preferiblemente menos de 50.000 ppm, más preferiblemente menos de 25.000 ppm, lo más preferiblemente menos de 8.000 ppm.
- 40 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7 en donde la fuente de cloruro de sodio es una fuente de sal natural que contiene más del 75% en peso de NaCl, y lo más preferiblemente, más del 90% en peso de NaCl.