

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 495**

51 Int. Cl.:

C30B 7/08 (2006.01)

C30B 29/54 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

C02F 1/22 (2006.01)

C02F 1/00 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2015 E 15306602 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3153606**

54 Título: **Procedimiento para cristalizar clatratos hidratados y procedimiento de purificación de un líquido acuoso usando los clatratos hidratados así cristalizados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2020

73 Titular/es:

**BGH (100.0%)
Allee Le Corbusier, Batiment Chemstart'Up
64170 Lacq, FR**

72 Inventor/es:

MOTTET, BRUNO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 764 495 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 cristalizar clatratos hidratos y procedimiento de purificación de un líquido acuoso usando los clatratos hidratos así cristalizados

5

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento para cristalizar clatratos hidratos.

10 Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para cristalizar clatratos hidratos de una molécula huésped en un líquido acuoso, es decir, un líquido que comprende agua, tal como una solución acuosa.

La invención se refiere además a un procedimiento tal como un procedimiento de purificación de un líquido acuoso que usa los clatratos hidratos así cristalizados.

15

Más exactamente, la invención se refiere igualmente a un procedimiento de purificación de un líquido acuoso en el que se cristalizan clatratos hidratos de una molécula huésped en el líquido acuoso mediante el procedimiento de acuerdo con la invención; se separan los clatratos hidratos del líquido; y finalmente se disocian los clatratos hidratos separados para obtener agua pura y la molécula huésped.

20

Por "purificación del agua" se entiende generalmente cualquier operación que consiste en tratar un agua que contienen impurezas con un contenido inicial de modo que, al final de esta operación, el contenido final de impurezas sea inferior al contenido inicial.

25 Por "impureza" se entiende cualquier elemento, molécula, ion u otro, diferente de los elementos constitutivos del agua pura, a saber, H_2O , OH^- y H^+ .

Este procedimiento de purificación puede ser, por ejemplo, un procedimiento de desalinización, por ejemplo, de agua de mar, un procedimiento de tratamiento de las aguas de producciones industriales o un procedimiento de tratamiento de los lixiviados de descarga.

30

El campo técnico de la invención se puede definir, por tanto, de forma general como el de la formación, cristalización, de clatratos hidratos particularmente con fines de purificación de un líquido acuoso.

35 Estado de la técnica anterior

Antes de nada, es necesario recordar que la palabra "clatrato" proviene del griego "Klathron" que significa cierre. Los clatratos designan una familia de estructuras cristalinas en forma de jaula capaces de atrapar en su interior una molécula denominada molécula huésped.

40

En el caso de los hidratos, las moléculas de agua se organizan en forma de jaula mantenida únicamente por enlaces débiles de tipo enlace de hidrógeno y atrapan en su interior una molécula huésped.

Los clatratos más conocidos son los gas-hidratos que comprenden una molécula huésped que es gaseosa tal como metano, etano, butano, propano, sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono. Estos gas-hidratos se forman en condiciones de presión y de temperatura muy específicas, es decir (generalmente a presiones de unas decenas de atmósferas y a temperaturas ligeramente superiores a $0^\circ C$) en función de la naturaleza del gas o gases. Determinados hidrocarburos como el clatrato de ciclopentano cristalizan, sin embargo, a presión atmosférica a una temperatura de hasta $7^\circ C$.

50

Por su naturaleza "aniónica" estructural, los clatratos hidratos tiene la peculiaridad de cristalizar de forma muy selectiva, es decir, sin incluir impurezas en el seno de su estructura cristalina. Su cristalización, por tanto, es prácticamente independiente de la naturaleza y de la concentración de las diferentes impurezas presentes en la solución, solo la temperatura de cristalización del clatrato hidrato puede variar en función de la naturaleza y de la concentración de las impurezas.

55

En una solución rica en impurezas y que contiene moléculas huésped que pueden formar un clatrato, la cristalización del hidrato bombeando moléculas de agua contribuye a concentrar la solución en impurezas. En otros términos, la cristalización del clatrato tiene como efecto la extracción de moléculas de agua de la solución mientras haya disponibles moléculas huésped. Por ejemplo, el documento US 2003/209492 describe un procedimiento de cristalización de clatratos hidratos en un sistema acuoso que comprende impurezas salinas, estando el líquido enfriado. Los hidratos se forman mediante inyección gaseosa en el líquido que se va a purificar y se reúnen en una capa porosa.

60

65 Una vez separado de la fase líquida, la fusión del hidrato permite obtener, a temperaturas comprendidas entre $0^\circ C$ y $10^\circ C$, un agua de extremada pureza si la molécula huésped se puede separar fácilmente en forma de gas o

mediante decantación para los hidrocarburos insolubles en agua tal como el ciclopentano.

En condiciones controladas, la cristalización de clatratos hidratos, particularmente de ciclopentano, es relativamente fácil.

5 En la Figura 1 se representa un ejemplo de una curva que da la temperatura T (en °C) de un líquido acuoso, tal como una solución acuosa, durante la cristalización de un clatrato hidrato de una molécula huésped, tal como ciclopentano, en ese líquido acuoso en función del tiempo t (en minutos), llevando a cabo esta cristalización mediante un procedimiento convencional, no de acuerdo con la invención.

10 Esta curva permite evaluar tanto el consumo de energía durante la cristalización de los clatratos hidratos como la cinética de esta cristalización.

15 Por lo que se refiere al consumo de energía, esta curva destaca que son necesarios dos aportes de energía durante la cristalización.

20 En primer lugar, durante una primera etapa, el líquido se enfría desde temperatura ambiente, por ejemplo 25 °C, hasta una temperatura T_1 inferior a la temperatura de cristalización del hidrato, y se introducen entonces las moléculas huésped en el líquido en un tiempo t_0 .

25 En la Figura 1, a modo de ejemplo, el tiempo t_0 es de aproximadamente 60 minutos y la temperatura T_1 se mantiene hasta que aparecen los primeros cristales de hidrato, dicho de otro modo, hasta que se produce una nucleación del hidrato indicada por un cambio de fase con aparición de una fase sólida de hidrato. Esta nucleación se produce en un tiempo t_1 . En la Figura 1, a modo de ejemplo, el tiempo t_1 es de aproximadamente 120 minutos.

Puede existir un tiempo de latencia entre el tiempo t_0 y el tiempo t_1 .

En la Figura 1, a modo de ejemplo, este tiempo de latencia es de aproximadamente 50 a 60 minutos entre t_0 y t_1 .

30 La duración $t_1 - t_0$ es muy variable y aleatoria, la nucleación se denomina "estocástica".

35 La temperatura T_1 es inferior a la temperatura de cristalización del hidrato a fin de poder iniciar la cristalización, y depende, por tanto, del hidrato así como de la molécula huésped. Esta temperatura T_1 es inferior a 7 °C en el caso en el que la molécula huésped es el ciclopentano.

En la Figura 1, a modo de ejemplo, la temperatura T_1 es próxima a 1 °C y es, por tanto, muy inferior a 7 °C.

40 A continuación, durante una segunda etapa que comienza, por tanto, en el tiempo t_1 , se construye la estructura cristalina del hidrato.

Se trata de una reacción exotérmica con un ΔH del orden de 280 kJ/kg de hidrato si la molécula huésped es ciclopentano, es decir, del orden de 350 kJ/kg de agua cristalizada en forma de hidrato.

45 Por esta razón, la curva de la Figura 1 presenta un pico exotérmico debido a la formación del hidrato, con un cambio de fase, lo que conlleva un aumento de la temperatura del líquido hasta una temperatura T_2 .

Este pico exotérmico, con un aumento de temperatura, debe ser compensado con un enfriamiento complementario, lo que implica un consumo de energía.

50 Debido a este enfriamiento, la temperatura del líquido disminuye hasta volver a la temperatura T_1 y el pico exotérmico desaparece en un tiempo t_2 .

La primera y la segunda etapas constituyen el procedimiento propiamente dicho de cristalización, formación de hidratos.

55 Estas etapas, cuando se integran en un procedimiento de purificación se llevan a cabo generalmente en un reactor-decantador y van seguidas por lo general, tal como ya se ha recordado anteriormente, de una etapa de separación de los clatratos hidratos del líquido y, después, de una etapa de disociación de los clatratos hidratos, generalmente mediante fusión.

60 Así, en la curva de la Figura 1, después del pico exotérmico y el tiempo t_2 , puesto que la reacción de formación de los clatratos hidratos finaliza, el enfriamiento se detiene y el hidrato se funde.

65 El consumo de energía durante la primera etapa de enfriamiento, hasta t_1 , es generalmente de aproximadamente un 20 % del consumo total de energía durante el procedimiento continuo de formación de hidratos, ya que es necesario del orden de 4 kJ/kg de solución para enfriar la solución un grado Celsius, es decir 96 kJ/kg, para hacer pasar la

solución de 25 °C a 1 °C; mientras que el consumo de energía durante la segunda etapa de enfriamiento, entre t_1 y t_2 , es generalmente de aproximadamente un 80 % del consumo total de energía durante el procedimiento de formación de hidratos, ya que es necesario compensar la exotermia del orden de 350 kJ por kg de agua correspondiente a la cristalización del hidrato.

5 El consumo total, global, de energía del procedimiento de formación de los hidratos a partir de una solución a 25 °C es elevado y puede alcanzar, por ejemplo, en presencia de NaCl y en condiciones eutécticas que implican un enfriamiento hasta una temperatura del orden de -15 °C, por ejemplo, 45 kWh/m³ de agua para la primera etapa de enfriamiento y, por ejemplo, 97 kWh/m³ de agua durante la segunda etapa de enfriamiento.

10 Existe, por tanto, la necesidad de un procedimiento de formación, cristalización, de hidratos cuyo consumo de energía sea menor.

15 Por lo que se refiere a la cinética de un procedimiento de cristalización convencional, en la Figura 1 se observa que esta es relativamente lenta. Por ejemplo, el tiempo t_1 es de aproximadamente 120 minutos mientras que la duración entre t_1 y t_2 , es decir, la duración del pico exotérmico es generalmente de 80 minutos.

20 Por otro lado, se sabe que los hidratos se forman en la interfaz entre la molécula huésped y el agua y que la cinética de cristalización, formación, de los hidratos, es decir, la cinética de la reacción entre el agua y la molécula huésped está condicionada por la superficie de contacto entre la molécula huésped y el agua. Cuanto mayor es la superficie de contacto, mejor es la cinética.

25 En el caso en el que la molécula huésped es una molécula insoluble en agua tal como el ciclopentano, la superficie de contacto es muy pequeña y la cinética, por tanto, es extremadamente lenta y se debe usar entonces un dispersante químico líquido tal como un compuesto de tipo TWEEN® o SPAN, o poner en marcha una agitación mecánica muy dinámica para dispersar en el agua la molécula huésped insoluble en forma de finas gotitas que forman una emulsión y aumentar así la superficie de contacto entre el agua y la molécula huésped.

30 La cinética mejora, por tanto, y se produce más fácilmente hidrato, si bien el dispersante permanece en el agua y el procedimiento presenta entonces el inconveniente de que necesita una etapa posterior de separación, eliminación, del dispersante líquido, por ejemplo mediante absorción.

Por último, el rendimiento del procedimiento de cristalización sigue siendo insuficiente.

35 Así pues, existe la necesidad de un procedimiento de formación, cristalización, de hidratos cuya cinética sea mejor sin que sea necesario, sin embargo, usar dispersantes líquidos.

Existe también la necesidad de un procedimiento de formación, cristalización, de hidratos cuyo rendimiento sea mejor.

40 Si se observa ahora la curva $T(t)$ después del tiempo t_2 (Figura 3), generalmente se procede entonces a la disociación de los hidratos mediante fusión. Así, después de t_2 , una vez se ha detenido el enfriamiento, se observa un aumento de la temperatura del líquido que comprende el agua y los hidratos, después los hidratos se funden y se disocian y la temperatura permanece constante durante un periodo comprendido entre los tiempos t_3 , correspondiente al inicio de la fusión, y t_4 . La curva $T(t)$ presenta, por tanto, entre los tiempos t_3 y t_4 , una meseta de temperatura o meseta de fusión que corresponde a una endotermia de fusión. Después del final de esta meseta, en un tiempo t_4 , los hidratos se disocian completamente, el líquido comprende agua y moléculas huésped tales como ciclopentano y la temperatura del líquido aumenta.

50 Se entiende que la endotermia de fusión genera frigorías que interesa recuperar con una bomba de calor para inyectarlas de nuevo en la etapa aguas arriba de la cristalización de un procedimiento continuo que emplea una etapa de cristalización de los hidratos y una etapa de fusión de los hidratos. La bomba de calor mejora el consumo de energía del procedimiento aunque aumenta significativamente su coste material. El fin de la presente invención es proporcionar un procedimiento de formación, cristalización, de hidratos que responda, entre otros, a las necesidades enumeradas anteriormente, que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los procedimientos de formación, cristalización, de hidratos de la técnica anterior y que resuelva los problemas de los procedimientos de formación, cristalización, de hidratos de la técnica anterior.

60 El fin de la presente invención es asimismo proporcionar un procedimiento de purificación de un líquido acuoso que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de tales procedimientos de la técnica anterior y que resuelva los problemas de tales procedimientos de la técnica anterior, particularmente en lo que se refiere a la etapa de disociación, fusión, de los hidratos.

Exposición de la invención

65 Este fin y otros más se consiguen, de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento para formar, cristalizar,

clatratos hidratos de una molécula huésped en un líquido que comprende agua, caracterizado por que se efectúan las etapas sucesivas siguientes:

- 5 - se enfría el líquido hasta una temperatura inferior o igual a la temperatura de cristalización de los clatratos hidratos;
- 10 - se introducen en el líquido enfriado moléculas huésped capaces de formar clatratos hidratos, adsorbidas sobre un soporte sólido de gran superficie específica en un material hidrófobo y apolar, por medio de lo cual las moléculas huésped son desorbidas del soporte sólido de gran superficie específica a un material hidrófobo y apolar y reaccionan con el agua del líquido para dar un líquido que contienen clatratos hidratos y el soporte sólido.

En otras palabras, las moléculas huésped se separan (se desorben) del soporte sólido para formar clatratos hidratos, mientras que, aparte, el soporte sólido exento de hidratos permanece en el líquido.

15 Por gran superficie específica, se entiende generalmente una superficie específica de 100 a 2000 m²/g.

En la presente invención se emplea a menudo, por cuestiones de simplificación, el término "hidrato" en lugar de "clatrato hidratado".

20 El procedimiento de acuerdo con la invención para formar (cristalizar) clatratos hidratos de una molécula huésped en un líquido que comprende agua, se define fundamentalmente por la caracterización según la cual se introducen en el líquido moléculas huésped capaces de formar clatratos hidratos, siendo adsorbidas previamente estas moléculas huésped, de acuerdo con la invención, sobre un soporte sólido de gran superficie específica en un material hidrófobo y apolar.

25 Esta característica esencial del procedimiento de acuerdo con la invención no se ha descrito ni se ha sugerido nunca en la técnica anterior.

30 Se puede decir que, según la invención, la molécula huésped, específicamente líquida e insoluble en agua, tal como el ciclopentano, en lugar de estar dispersada en forma de finas gotitas dispersadas en el líquido acuoso está, de forma sorprendente y ventajosa, adsorbida sobre un soporte catalítico muy reactivo debido a su gran superficie específica.

35 En otros términos, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se extiende la molécula huésped, específicamente líquida e insoluble en agua, tal como el ciclopentano, sobre un soporte catalítico de gran superficie específica, por ejemplo sobre carbón activo.

40 De acuerdo con la invención, el soporte catalítico de gran superficie específica es de un material específico, es decir, un material hidrófobo y apolar, por ejemplo, de carbón o de carbono, a fin de evitar la adsorción del agua sobre ese soporte sólido y a fin de que solo la molécula huésped, específicamente líquida e insoluble en agua, tal como el ciclopentano, sea adsorbida sobre el soporte sólido.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención, debido al empleo de un soporte sólido de gran superficie específica en un material hidrófobo y apolar, la molécula huésped, específicamente líquida e insoluble en agua, tal como el ciclopentano, se encuentra sobre el soporte en estado molecular y ya no en forma de finas gotitas. Debido al soporte sólido usado de acuerdo con la invención, ya no hay tales gotitas finas o microgotitas en el líquido, y todo el ciclopentano es "reactivo" puesto que está adsorbido sobre la superficie del soporte sólido, concretamente de carbón activo. Además, ya no hay el fenómeno de encapsulación de las gotitas de ciclopentano bajo el efecto de la cristalización del hidrato en la superficie de estas últimas.

50 La superficie de contacto entre la molécula huésped, específicamente líquida e insoluble en agua, tal como el ciclopentano, y el agua, es decir la interfaz entre la molécula huésped y el agua se encuentra, por tanto, de acuerdo con la invención, considerablemente aumentada y prácticamente cada molécula huésped está disponible para formar clatratos con el agua por desorción del soporte.

55 Ahora bien, como ya se ha visto previamente, se sabe que los hidratos se forman en la interfaz entre la molécula huésped y el agua y que la cinética de cristalización, formación, de los hidratos, es decir, la cinética de la reacción entre el agua y la molécula huésped está condicionada, entre otros, por la superficie de contacto entre la molécula huésped y el agua. Por esta razón, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la cinética de formación de los hidratos aumenta considerablemente.

60 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la molécula huésped tal como el ciclopentano, no está nunca libre, siempre está atrapada, ya que está o bien integrada en el hidrato o bien adsorbida sobre el soporte, por ejemplo, de carbón activo.

65 Gracias a la característica fundamental del procedimiento de acuerdo con la invención, expuesta anteriormente (a

- saber, la caracterización según la cual se introducen en el líquido moléculas huésped capaces de formar clatratos hidratos, siendo adsorbidas estas moléculas huésped, de acuerdo con la invención, sobre un soporte sólido de gran superficie específica en un material hidrófobo y apolar), se superan los inconvenientes de los procedimientos para formar (cristalizar) clatratos hidratos de la técnica anterior y se resuelven los problemas de los procedimientos para formar (cristalizar) clatratos hidratos de la técnica anterior.
- El procedimiento de acuerdo con la invención permite superar los problemas de los procedimientos de la técnica anterior particularmente en cuanto al consumo de energía, la cinética y el rendimiento.
- Así, en cuanto al consumo de energía que es el punto que implica los costes más elevados, el procedimiento de acuerdo con la invención permite disminuir de manera consecuente el consumo de energía y, por tanto, reducir de manera importante los costes correspondientes.
- En la Figura 2 se representa una curva que da la temperatura T (en °C) de un líquido acuoso, tal como una solución acuosa, durante la cristalización de un clatrato hidrato de una molécula huésped, tal como ciclopentano, en ese líquido acuoso en función del tiempo t (en minutos), llevando a cabo esta cristalización mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.
- Si se compara esta curva con la de la Figura 1, que es la correspondiente a un procedimiento convencional, se observa de forma totalmente sorprendente que el pico exotérmico de la curva de la Figura 1 entre los tiempos t_1 y t_2 ha desaparecido por completo.
- Ahora bien, como ya se ha visto previamente, el consumo de energía durante la segunda etapa de enfriamiento, entre t_1 y t_2 , a fin de compensar el pico exotérmico, es por lo general de aproximadamente un 80 % del consumo total de energía durante el procedimiento de formación de los hidratos. Con el procedimiento de acuerdo con la invención, ya no es necesario consumir energía para compensar este pico exotérmico, y se obtiene una ganancia considerable de aproximadamente un 90 % a un 95 % en el consumo de energía, durante esta segunda etapa de enfriamiento, y la ganancia en el consumo global de energía del procedimiento es de aproximadamente un 72 a un 76 %.
- El consumo total, global, de energía del procedimiento de formación de los hidratos de acuerdo con la invención solo es, por ejemplo, de 10 kWh/m³ mientras que era de 45 kWh/m³ para los procedimientos de la técnica anterior, usando, por supuesto, el mismo líquido acuoso y la misma molécula huésped, y un dispositivo de bomba de calor. Las ventajas que se derivan son particularmente una dimensión menor de la instalación y la supresión de la bomba de calor.
- Sin desear estar ligado a teoría alguna, la desaparición del pico exotérmico sería debida al hecho de que el procedimiento de acuerdo con la invención hace intervenir simultáneamente, por un lado, una reacción de desorción de la molécula huésped, tal como el ciclopentano, desde el soporte sólido que es una reacción endotérmica y, por otra, una reacción de cristalización del hidrato que es una reacción exotérmica.
- La energía desprendida por la reacción exotérmica, por tanto, es absorbida casi totalmente, incluso totalmente, por la reacción endotérmica y el pico exotérmico es suprimido casi totalmente, incluso totalmente.
- Por lo que se refiere a la cinética, como ya se ha expuesto anteriormente, la cinética de formación de los hidratos aumenta considerablemente. La cristalización total de los hidratos es, de forma totalmente sorprendente, extremadamente rápida.
- En los procedimientos de la técnica anterior, esta cristalización se desarrolla entre los tiempos t_1 y t_2 y su duración es la del pico exotérmico.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, el pico exotérmico se suprime y la cristalización total de los hidratos se produce inmediatamente o casi inmediatamente tras t_1 y la duración de la cristalización es extremadamente corta.
- A modo de ejemplo, la cristalización total de los hidratos en el procedimiento de acuerdo con la invención puede durar menos de 2 minutos, mientras que en los procedimientos de la técnica anterior la duración para obtener una cristalización total de los hidratos entre los tiempos t_1 y t_2 es, por ejemplo, de 80 minutos (véase la Figura 2).
- La gran disponibilidad de la molécula huésped en el procedimiento de acuerdo con la invención lleva a una ganancia considerable en el rendimiento de transformación de la molécula huésped, por ejemplo con relación a los procedimientos en los que la molécula huésped se encuentra en forma de gotitas muy finas.
- Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención, que se destaca particularmente en el caso en el que la molécula huésped es una molécula insoluble en agua tal como el ciclopentano, es que en el procedimiento de acuerdo con la invención no se usa un dispersante químico líquido tal como un compuesto de tipo TWEEN® o

SPAN, ni se pone en marcha una agitación mecánica muy dinámica para dispersar en el agua la molécula huésped insoluble. En consecuencia, con respecto a los procedimientos que usan tales dispersantes químicos líquidos, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta la ventaja de que no requiere una etapa posterior de separación, eliminación, del dispersante líquido, por ejemplo mediante absorción.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención además se puede llevar a cabo con éxito en un intervalo muy grande de temperaturas, tanto en el eutéctico como fuera del eutéctico.

Ventajosamente, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en continuo.

10 Ventajosamente, se puede poner en contacto (fuera del líquido) las moléculas huésped y el soporte sólido de gran superficie específica por medio de lo cual las moléculas huésped son adsorbidas del soporte sólido de gran superficie específica, y después se puede introducir el soporte sólido de gran superficie específica sobre el que se adsorben las moléculas huésped en el líquido.

15 De forma ventajosa, el soporte sólido se puede presentar en forma de partículas discretas, tales como perlas, fibras o tubos.

20 Las perlas, por ejemplo, las perlas de carbón activo, pueden tener un diámetro de 0,2 a 1,5 mm.

Un soporte sólido en forma de perlas es particularmente ventajoso ya que tales perlas no están sometidas a un desgaste, son prácticamente indestructibles y pueden ser recuperadas a la salida del procedimiento y utilizadas de nuevo de manera prácticamente infinita.

25 Las perlas de carbón activo que resultan particularmente ventajosas para implementar el procedimiento de acuerdo con la invención son las perlas G BAC G70R de Kureha®, que experimentan muy poco desgaste.

O bien el soporte sólido se puede presentar en forma de un tejido de fibras o de un material no tejido de fibras.

30 Generalmente, el soporte sólido puede ser de un material seleccionado entre los materiales que permiten la adsorción y la desorción de la molécula huésped.

35 Generalmente, el soporte sólido adsorbente es de un material seleccionado entre los materiales capaces de adsorber la molécula huésped con una energía de adsorción inferior a la energía de cristalización de los clatratos hidratos.

40 Ventajosamente, el soporte sólido adsorbente puede ser de un material seleccionado entre carbón activo; óxidos de metales tales como las alúminas; óxidos de metaloides tales como las sílices, particularmente las sílices mesoporosas; zeolitas; y polímeros orgánicos, etc.

La molécula huésped se selecciona por lo general entre las moléculas que cumplen los dos criterios siguientes:

- (1) debe ser capaz de ser adsorbida sobre el soporte sólido, por ejemplo de carbón activo;
- (2) debe formar hidratos.

45 De manera general, se puede considerar también que el soporte y la molécula huésped se seleccionan de modo que la energía de enlace entre la molécula huésped (por ejemplo el ciclopentano) y el soporte (por ejemplo de carbón activo) no sea demasiado elevada. En efecto, si esta energía de enlace es demasiado grande, la molécula huésped no está disponible para formar el hidrato.

50 La molécula huésped se puede seleccionar en particular entre hidrocarburos lineales o ramificados que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono tales como metano, etano, propanos y butanos; hidrocarburos halogenados; hidrocarburos cíclicos que comprenden de 3 a 10 átomos de carbono; CO₂; oxígeno; nitrógeno; H₂S; gases raros tales como argón, kriptón y xenón; tetrahidrofurano; óxido de etileno; hexafluoruro de azufre; bromuro de tetra-n-butilamonio (TBAB); y N₂O.

Las moléculas huésped gaseosas requieren generalmente presiones elevadas, a saber de 0,5 MPa a 5 MPa.

Ventajosamente, la molécula huésped es inmisible con agua o insoluble en agua.

60 De forma ventajosa, la molécula huésped se selecciona entre las moléculas huésped que permiten cristalizar clatratos hidratos a presión atmosférica y a temperaturas superiores a la de la cristalización del hielo.

65 Ventajosamente, la molécula huésped se selecciona entre las moléculas que forman un clatrato hidrato que tiene una densidad inferior a la densidad de la solución acuosa, por ejemplo, inferior a 1,3, preferentemente inferior a 1,0.

Una molécula huésped preferida es el ciclopentano o el ciclohexano.

Específicamente, el clatrato hidrato de ciclopentano asocia 17 moléculas de agua por molécula de ciclopentano en la estructura $[C_5H_{10}]_{17}H_2O$.

5 El ciclopentano permite cristalizar clatratos hidratos a presión atmosférica a temperaturas superiores a la temperatura de cristalización del hielo, ya que el clatrato hidrato de ciclopentano presenta una temperatura de cristalización (o temperatura de equilibrio) de aproximadamente 7 °C en presencia de agua pura.

10 El ciclopentano se encuentra en estado líquido en condiciones normales. Es inmiscible con agua y permite cristalizar los clatratos hidratos que tienen una densidad inferior a la del agua, ya que el clatrato hidrato de ciclopentano tiene una densidad de 0,95.

Por lo general, el líquido que comprende agua puede comprender agua y al menos una impureza.

15 El líquido puede ser una solución que contiene impurezas disueltas o una suspensión que contiene impurezas dispersadas, en suspensión, o bien también una solución que contiene impurezas disueltas e impurezas en suspensión en dicha solución.

20 Ventajosamente, el líquido es una solución acuosa.

No existe ninguna limitación sobre la impureza o impurezas que contienen el primer líquido y el procedimiento de acuerdo con la invención asegura la purificación de líquidos independientemente de cuáles sean las impurezas que contienen.

25 Por "impureza", como ya se ha precisado previamente, se entiende cualquier elemento, molécula, ion u otro, diferente de los elementos constitutivos del agua pura, a saber H_2O , OH^- y H^+ .

30 La impureza se puede seleccionar en particular entre sales minerales tales como NaCl, sales orgánicas, compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de los mismos.

El procedimiento de acuerdo con la invención asegura igualmente la purificación de líquidos que tienen amplios intervalos de concentraciones de impurezas.

35 El líquido puede tener en particular una concentración de impureza o impurezas de 1 mg/l a 500 g/l, preferentemente de 100 mg/l a 250 g/l.

40 Consecuentemente, no existe limitación alguna sobre la naturaleza del líquido que se puede usar en el procedimiento de acuerdo con la invención y que puede ser tratado mediante el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención descrito más adelante.

45 Así, el líquido se puede seleccionar en particular entre agua de mar; aguas salobres; lixiviados de descargas públicas; aguas de producción petrolífera; aguas de extracción del gas de esquisto mediante la técnica de fracturación hidráulica; líquidos de la industria agroalimentaria tales como zumos de fruta o café; líquidos de la industria farmacéutica; líquidos de la industria química; efluentes mineros, por ejemplo, los desechos mineros cargados de sulfatos, fosfatos o carbonatos; efluentes de la industria metalúrgica; efluentes de la industria nuclear; concentrados de ósmosis inversa; soluciones incrustantes; efluentes de la industria papelera; acuíferos salinos.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención puede usar soluciones muy concentradas en impurezas, particularmente en NaCl, por ejemplo con concentraciones superiores a 150 g/l.

El procedimiento de purificación de acuerdo con la invención, descrito más adelante, permite específicamente tratar soluciones muy concentradas en impurezas, particularmente en NaCl, por ejemplo con concentraciones superiores a 150 g/l.

55 Por tanto, el líquido se puede seleccionar entre las soluciones acuosas de NaCl cuya concentración de NaCl es superior a 150 g/l.

60 El procedimiento de formación, cristalización, de clatratos hidratos de acuerdo con la invención se puede integrar en cualquier procedimiento que comprenda al menos una etapa de formación, cristalización, de clatratos hidratos. El procedimiento en el que se encuentra integrada esta etapa de formación, cristalización, de clatratos hidratos de acuerdo con la invención presenta todas las ventajas asociadas de forma inherente al procedimiento de cristalización de clatratos hidratos de acuerdo con la invención.

65 Se puede decir que, en el procedimiento de acuerdo con la invención, tan pronto como es adsorbida la molécula huésped sobre el soporte, este es análogo a un material de cambio de fase, se comporta de forma análoga y se

puede usar, por tanto, en cualquier procedimiento en el que se pueden usar materiales de cambio de fase y a lo largo de los cuales se puede producir específicamente una compensación de los efectos térmicos.

5 El procedimiento que comprende al menos una etapa de formación, cristalización, de clatratos hidratos de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, un procedimiento de purificación del agua o cualquier otro procedimiento que comprende una etapa de cristalización de una fase hidrato y a lo largo del cual se puede producir una compensación de los efectos térmicos.

10 La invención se refiere asimismo a un procedimiento de purificación de un líquido que comprende agua y al menos una impureza, en el que se efectúan las etapas sucesivas siguientes:

- a1) se forman clatratos hidratos de la molécula huésped en el líquido mediante el procedimiento descrito anteriormente;
- b1) se separan los clatratos hidratos y el soporte sólido del líquido;
- 15 c1) se disocian los clatratos hidratos separados para obtener, por un lado, agua pura y, por otro, la molécula huésped adsorbida de nuevo sobre el soporte.

20 Además de los efectos ventajosos debidos al hecho de que la etapa a1) se realiza mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención presenta igualmente otras ventajas debidas esencialmente al empleo de un soporte sólido que adsorbe las moléculas huésped.

25 En el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención, la molécula huésped tal como el ciclopentano, no está nunca libre a lo largo de todo este procedimiento, siempre está atrapada, ya que está o bien integrada en el hidrato o bien adsorbida sobre el soporte, por ejemplo, de carbón activo.

La etapa b1) se efectúa generalmente mediante filtración.

30 Durante la etapa b1), el soporte sólido, por ejemplo de carbón activo, actúa como medio de separación (lecho de filtración) y asegura, por tanto, una separación, filtración, mejor y más rápida.

Generalmente, durante la etapa c1) se disocian los clatratos hidratos mediante fusión de los mismos y la etapa c1), por tanto, es una etapa de fusión de los clatratos hidratos.

35 Durante la etapa c1), en cuanto se funden los hidratos, la molécula huésped, tal como el ciclopentano, es totalmente reabsorbida por completo, adsorbida de nuevo sobre el soporte sólido.

40 Así, gracias al soporte sólido, por ejemplo de carbón activo, la endotermia de la fusión de los hidratos (entre t_3 y t_4 en la curva de trazo sólido de la Figura 3) es compensada por la exotermia de la adsorción de la molécula huésped, tal como el ciclopentano, sobre el soporte (véase la curva de puntos de la Figura 3). El consumo de energía en este caso se reduce considerablemente y es posible suprimir la bomba de calor.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención que emplea un soporte sólido, se obtiene un agua de gran pureza, exenta en particular de la molécula huésped y, en cualquier caso, de una pureza mucho mayor que la del agua obtenida mediante un procedimiento de purificación de la técnica anterior que no emplea el soporte sólido.

50 A modo de ejemplo, con un procedimiento de purificación del agua de la técnica anterior que usa ciclopentano como molécula huésped y que no emplea soporte sólido y particularmente tampoco de carbón activo, el agua contiene todavía 100 ppm de ciclopentano, mientras que con el procedimiento de purificación de acuerdo con la invención que emplea carbón activo, el ciclopentano no puede ser detectado y su contenido se sitúa por debajo de los límites de detección.

55 De forma ventajosa, en el procedimiento de purificación de un líquido de acuerdo con la invención, la molécula huésped adsorbida sobre el soporte sólido obtenido a la salida de la etapa c1) es reenviada, reciclada, a la etapa a1).

Son posibles dos modos de realización para efectuar este reciclado de la molécula huésped adsorbida sobre el soporte sólido.

60 De acuerdo con un primer modo de realización, la molécula huésped adsorbida sobre el soporte sólido puede ser reciclada en forma de suspensión acuosa que comprende una cantidad de agua mínima, es decir, la cantidad de agua que es justamente necesaria para permitir una manipulación, un transporte hidráulico. Esta suspensión acuosa puede ser dirigida a la etapa a1) por cualquier medio de transporte hidráulico adecuado, por ejemplo, por medio de bombas, conductos, etc.

65 De acuerdo con un segundo modo de realización, la molécula huésped adsorbida sobre el soporte sólido puede ser reciclada en forma sólida, por ejemplo en forma de una torta ("cake") de filtración. Este sólido puede ser dirigido a la

etapa a1) por cualquier medio de transporte de sólidos adecuado, por ejemplo sobre cintas transportadoras, etc.

Gracias a este reciclado, el consumo de molécula huésped se reduce considerablemente, lo que disminuye igualmente el coste global del procedimiento de purificación de acuerdo con la invención.

5

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es un gráfico que da la temperatura del líquido (T en °C) en función del tiempo (t en minutos) durante el enfriamiento del líquido y la cristalización de los clatratos hidratos en un procedimiento de cristalización de hidratos de la técnica anterior que no emplea un soporte sólido, por ejemplo de carbón activo.
- La Figura 2 es un gráfico que da la temperatura del líquido (T en °C) en función del tiempo (t en minutos) durante el enfriamiento del líquido y la cristalización de los clatratos hidratos en un procedimiento de cristalización de hidratos de acuerdo con la invención que emplea un soporte sólido, por ejemplo de carbón activo.
- La Figura 3 es un gráfico que da la temperatura del líquido (T en °C) en función del tiempo (t en minutos) durante la etapa de fusión de los clatratos hidratos, en un procedimiento de purificación o de transporte de la técnica anterior que no emplea soporte sólido, por ejemplo de carbón activo (curva de trazo sólido) o en un procedimiento de purificación que emplea un soporte sólido, por ejemplo de carbón activo (curva de trazo discontinuo).

10

15

20

El origen del tiempo se sitúa en t_2 .

25

- La Figura 4 es una vista esquemática que ilustra una instalación para la implementación del procedimiento de purificación de acuerdo con la invención que usa clatratos hidratos cristalizados mediante el procedimiento de cristalización de clatratos de acuerdo con la invención, así como la implementación del procedimiento de purificación de acuerdo con la invención en esta instalación.

Exposición detallada de modos de realización particulares

30

La Figura 4 es una vista esquemática que muestra una forma de realización de una instalación para la implementación del procedimiento de purificación de acuerdo con la invención, realizado en continuo, para purificar un agua cargada de impurezas, tal como una solución acuosa cargada de impurezas, por ejemplo, una solución acuosa salina que contiene predominantemente NaCl y otras impurezas.

35

Es claramente evidente que esta solución acuosa salina se da solamente a modo de ejemplo y que el procedimiento ilustrado en la Figura 4 se puede usar para purificar cualquier agua cargada de impurezas.

40

La solución que se va a tratar se envía por un conducto 209 a un dispositivo refrigerante 210. Esta solución que se va a tratar, purificar, se envía a continuación por medio del conducto 211, a un reactor 212 de cristalización y de crecimiento de los clatratos hidratos en el que se introducen moléculas huésped, por ejemplo ciclopentano, adsorbidas sobre un soporte sólido, por ejemplo de carbón activo.

45

El dispositivo refrigerante 210 comprende un intercambiador de calor 213 en el que se produce un intercambio de calor entre la solución que se va a tratar y la solución concentrada en impurezas que circula por un conducto 214 y después por un conducto 208.

50

El agua contenida en la solución que se va a purificar, enfriada y dirigida por el conducto 211, y las moléculas huésped adsorbidas sobre un soporte sólido que se encuentran en el reactor 212 forman clatratos hidratos que crecen en este reactor 212 de cristalización y de crecimiento de clatratos hidratos.

55

Como molécula huésped se puede usar preferentemente el ciclopentano, si bien se pueden emplear también otras moléculas huésped, por ejemplo moléculas gaseosas tales como metano, etano, butano, propano, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, o mezclas de los mismos.

60

Generalmente, la molécula huésped se selecciona de modo que no influya en el resto del procedimiento. En consecuencia, la molécula huésped se puede seleccionar de acuerdo con criterios económicos u otros.

65

El soporte sólido es preferentemente de carbón activo.

Cabe señalar que la temperatura a la que se forman los clatratos hidratos en el reactor 212 depende de la

concentración de impurezas en el reactor 212. En efecto, por lo general, la concentración de impurezas disminuye la temperatura de cristalización de los clatratos.

5 Puesto que se usa agua para formar los clatratos hidratos en el reactor 212, se obtiene, por tanto, en el reactor 212 una suspensión de clatratos hidratos y de soporte sólido en una solución concentrada en impurezas.

La suspensión de clatratos hidratos y de soporte sólido en una solución concentrada en impurezas formada en el reactor 212 se extrae del reactor 212 y se envía a un separador 215 por medio de un conducto 216.

10 En el separador se separan los clatratos hidratos y el soporte sólido de la solución concentrada en impurezas empleando una técnica de separación líquido/sólido.

15 La técnica de separación líquido/sólido empleada para separar los clatratos hidratos y el soporte sólido de la solución concentrada en impurezas dependerá del tipo de clatratos hidratos aunque también de otros factores. El experto en la técnica seleccionará con facilidad la técnica adecuada en función de las propiedades de los clatratos hidratos como, por ejemplo, su granulometría.

20 Esta técnica de separación líquido/sólido se puede seleccionar, por ejemplo, entre todas las técnicas convencionales de separación líquido/sólido, tales como la filtración, por ejemplo con un filtro prensa, o la centrifugación.

25 La solución concentrada en impurezas separada en el separador 215 y que ya no contiene, por tanto, clatratos hidratos y soporte sólido se extrae, a partir del separador 215, por medio del conducto 214 que alimenta el intercambiador de calor 213 a fin de enfriar la solución inicial que se va a purificar 209 en el dispositivo refrigerante 210.

La solución concentrada en impurezas, después de haber alimentado el intercambiador de calor 213 para enfriar la solución inicial que se va a purificar 209 en el dispositivo refrigerante 210, sale de este dispositivo refrigerante 210 mediante el conducto 208.

30 Son posibles dos variantes para el tratamiento de esta solución concentrada en impurezas que circula por el conducto 208:

- 35 - Según una primera variante, se introduce la solución concentrada en impurezas en su totalidad en la corriente de la solución que se va a tratar que circula por el conducto 209. En ese caso las impurezas se concentrarán hasta la concentración eutéctica. Para hacer cristalizar los hidratos en el reactor 212 será necesario, por tanto, fijar una temperatura T inferior a la temperatura del eutéctico. Las impurezas, concretamente las sales, se extraerán en forma de sólido mediante una purga (no representada) situada en la parte inferior del reactor 212.
- 40 - Según una segunda variante, la solución concentrada se descarga parcialmente para constituir la purga líquida en forma de concentrado, y el resto de la solución concentrada, que no se ha descargado, se introduce en la corriente de la solución que se va a tratar que circula por el conducto 209 (ya no hay, por tanto, descarga en forma sólida mediante una purga situada en la parte inferior del reactor 212).
- 45 - Cuanto menor sea la proporción de descarga, mayor es la concentración del concentrado, aunque también es mayor la concentración de la solución de cristalización y, por tanto, menor es la temperatura de cristalización de los hidratos. El eutéctico constituye el límite inferior de esta variante (no más descarga de líquido).

Los clatratos hidratos y el soporte sólido separados en el separador 215 se extraen del separador 215 mediante un conducto 217 y son enviados a un reactor 218 de disociación de los clatratos hidratos, donde los clatratos hidratos se separan en moléculas huésped y en agua purificada.

50 Se puede emplear cualquier técnica de disociación conocida. Por lo general, la disociación de los cristales de hidrato cristalizados en agua y en moléculas huésped se efectúa mediante un aumento de temperatura que conduce a la fusión de los mismos. En otros términos, los cristales de hidrato cristalizados se funden; el reactor 218 se denomina, por tanto, fundidor.

55 A continuación, se separan el agua purificada, por una parte, y las moléculas huésped y el soporte sólido, por otra, estando las moléculas huésped adsorbidas sobre un soporte sólido, mediante una técnica de separación líquido/sólido tal como la decantación o la filtración.

60 Así, en el caso en el que la molécula huésped es un líquido no miscible con agua, la disociación por fusión de los clatratos hidratos en el reactor 218 forma una suspensión que se introduce en un filtro (no representado) para separar el agua purificada de la molécula huésped adsorbida sobre el soporte sólido y el soporte sólido.

La molécula huésped adsorbida sobre el soporte sólido se recicla con el soporte sólido desde el reactor 218 al reactor 212 por medio de un conducto 219.

65 Así pues, en la instalación de acuerdo con la invención, las moléculas huésped y el soporte sólido se reciclan y se

usan de nuevo lo que aumenta la rentabilidad de la instalación.

El agua purificada se evacua del reactor 218 o del filtro mediante un conducto 220 y se puede usar.

- 5 Cabe señalar que la instalación para la implementación del procedimiento de purificación de acuerdo con la invención, representado en la Figura 4, no contiene un intercambiador de calor, tal como una bomba de calor, que funcionaría entre el reactor 212 de cristalización y de crecimiento de los clatratos hidratos y el reactor 218 de disociación de los clatratos hidratos.
- 10 La ausencia de tal intercambiador de calor, tal como una bomba de calor, constituye una de las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Para optimizar el procedimiento, no obstante, sería interesante situar un intercambiador térmico entre el reactor 218 de disociación de los clatratos hidratos, tal como un fundidor, y la corriente de solución que se va a tratar o flujo entrante que circula por el conducto 209.

20 El calor del flujo entrante contribuiría, por tanto, a fundir los hidratos, mientras que el frío procedente del reactor 218 tal como un fundidor permitiría enfriar ya la corriente de solución que se va a tratar o flujo entrante antes incluso de que entre en el dispositivo refrigerante 210.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para formar, cristalizar, clatratos hidratos de una molécula huésped en un líquido que comprende agua, caracterizado por que se efectúan las etapas sucesivas siguientes:
- 5 - se enfría el líquido hasta una temperatura inferior o igual a la temperatura de cristalización de los clatratos hidratos;
 - se introducen en el líquido enfriado moléculas huésped capaces de formar clatratos hidratos, adsorbidas sobre un soporte sólido de gran superficie específica en un material hidrófobo y apolar, por medio de lo cual las
- 10 moléculas huésped son desorbidas del soporte sólido de gran superficie específica a un material hidrófobo y apolar y reaccionan con el agua del líquido para dar un líquido que contienen clatratos hidratos y el soporte sólido.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte sólido tiene una superficie específica de
- 15 100 a 2000 m²/g.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 que se lleva a cabo en continuo.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte sólido se
- 20 presenta en forma de partículas discretas, tales como perlas, fibras o tubos.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte sólido se presenta en forma de un tejido de fibras o de un material no tejido de fibras.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte sólido es de un material seleccionado entre los materiales capaces de adsorber la molécula huésped con una energía de adsorción inferior a la energía de cristalización de los clatratos hidratos; preferentemente el soporte sólido adsorbente es de un material seleccionado entre carbón activo; óxidos de metales tales como las alúminas; óxidos de metaloides tales como las sílices, particularmente las sílices mesoporosas; zeolitas; y polímeros orgánicos.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la molécula huésped se selecciona entre hidrocarburos lineales o ramificados que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono tales como metano, etano, propanos y butanos; hidrocarburos halogenados; hidrocarburos cíclicos que comprenden de 3 a 10 átomos de carbono; CO₂; oxígeno; nitrógeno; H₂S; gases raros tales como argón, kriptón y xenón; tetrahidrofurano; óxido de etileno; hexafluoruro de azufre; bromuro de tetra-n-butilamonio (TBAB); y N₂O.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la molécula huésped es inmisible con agua o insoluble en agua.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la molécula huésped se selecciona entre las moléculas huésped que permiten cristalizar clatratos hidratos a presión atmosférica y a temperaturas superiores a la de la cristalización del hielo.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la molécula huésped se selecciona entre las moléculas que forman un clatrato hidrato que tiene una densidad inferior a la densidad de la solución acuosa, por ejemplo, inferior a 1,3, preferentemente inferior a 1,0.
- 45 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la molécula huésped es ciclopentano o ciclohexano.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido que comprende agua comprende agua y al menos una impureza.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el líquido es una solución acuosa.
- 55 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, en el que la impureza es cualquier elemento, molécula, ion u otro, diferente de los elementos constitutivos del agua pura, a saber H₂O, OH⁻ y H⁺.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la impureza se selecciona entre sales minerales tales como NaCl, sales orgánicas, compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de los mismos.
- 60 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el líquido se selecciona entre agua de mar; aguas salobres; lixiviados de descargas públicas; aguas de producción petrolífera; aguas de extracción del gas de esquisto mediante la técnica de fracturación hidráulica; líquidos de la industria agroalimentaria tales como zumos de fruta o café; líquidos de la industria farmacéutica; líquidos de la industria química; efluentes mineros, por ejemplo, los desechos mineros cargados de sulfatos, fosfatos o carbonatos; efluentes de la industria
- 65

metalúrgica; efluentes de la industria nuclear; concentrados de ósmosis inversa; soluciones incrustantes; efluentes de la industria papelera; acuíferos salinos.

5 17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que el líquido tiene una concentración de impurezas de 1 mg/l a 500 g/l, preferentemente de 100 mg/l a 250 g/l.

18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en el que el líquido se selecciona entre las soluciones acuosas de NaCl cuya concentración de NaCl es superior a 150 g/l.

10 19. Procedimiento de purificación de un líquido que comprende agua y al menos una impureza, en el que se efectúan las etapas sucesivas siguientes:

a1) se forman clatratos hidratos de la molécula huésped en el líquido mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18;

15 b1) se separan los clatratos hidratos y el soporte sólido del líquido;

c1) se disocian los clatratos hidratos separados para obtener, por un lado, agua pura y, por otro, la molécula huésped adsorbida de nuevo sobre el soporte.

20 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que, durante la etapa c1), se disocian los clatratos hidratos mediante fusión de los mismos.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que la molécula huésped obtenida en la etapa c1) es reenviada a la etapa a1).

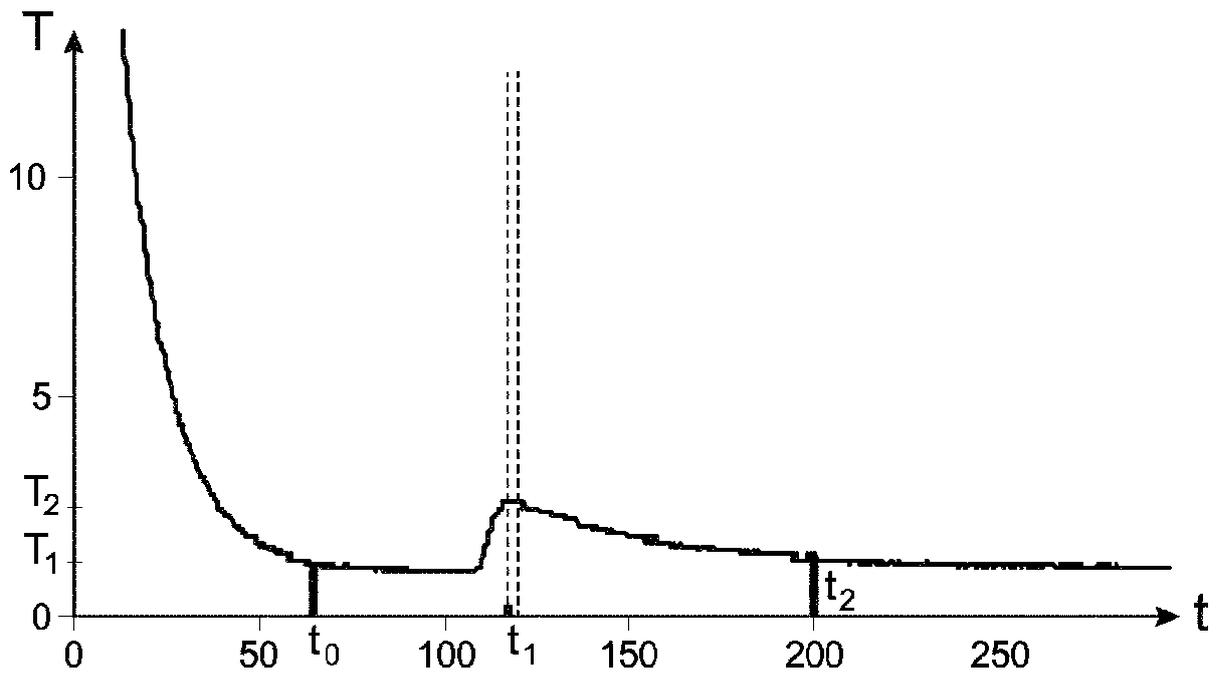


FIG.1

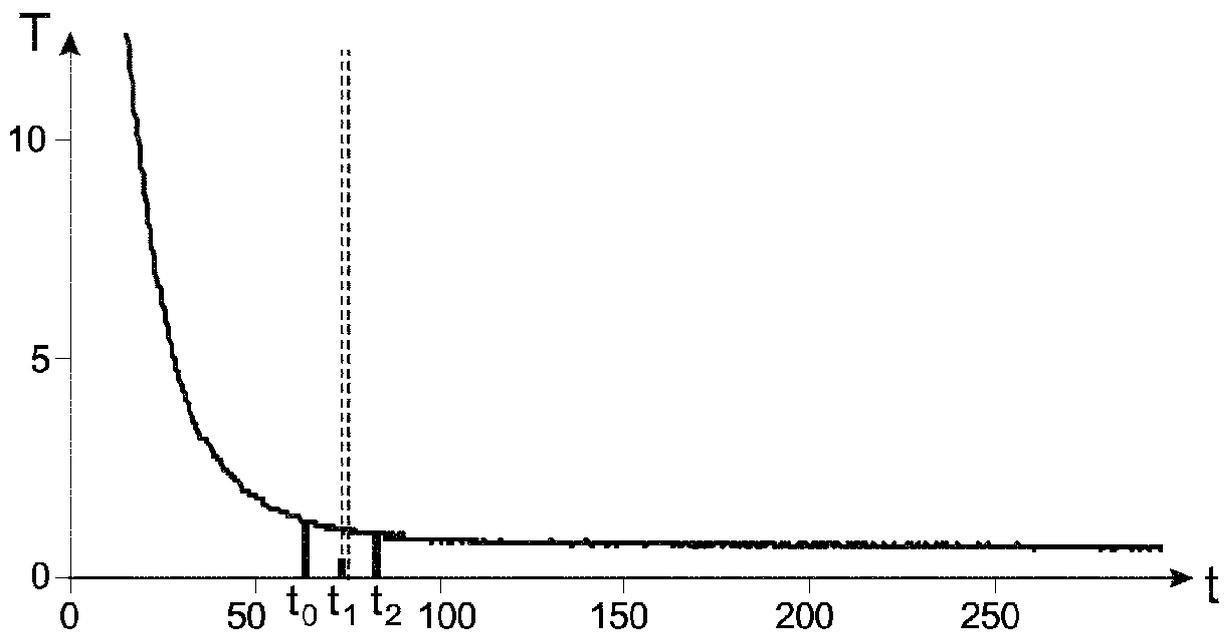


FIG.2

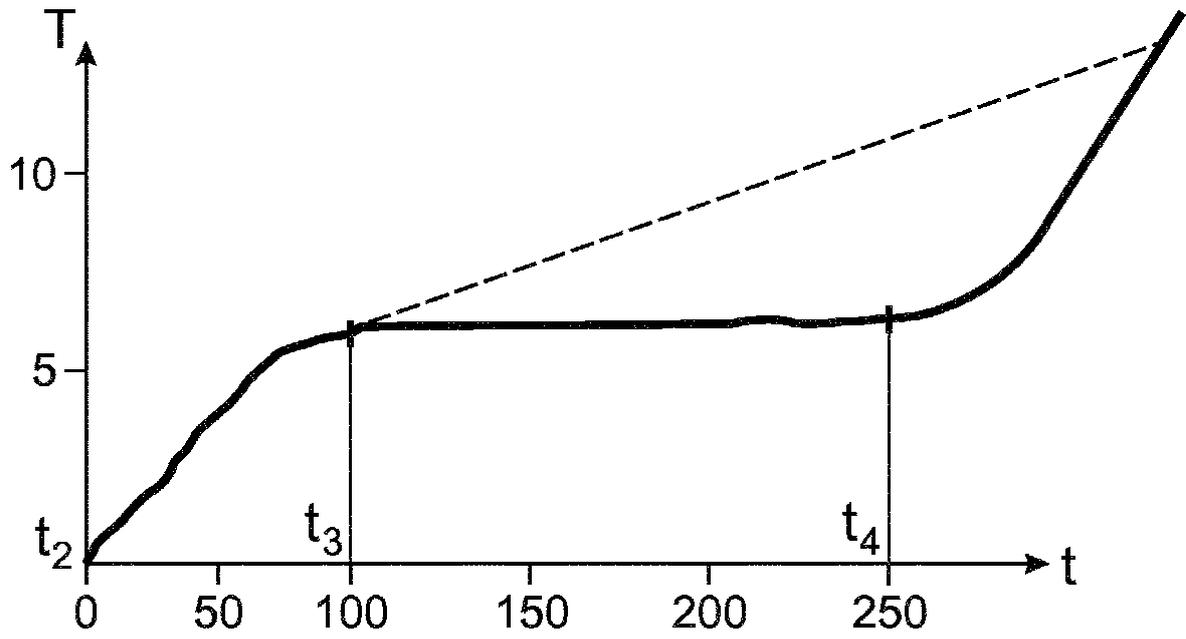


FIG.3

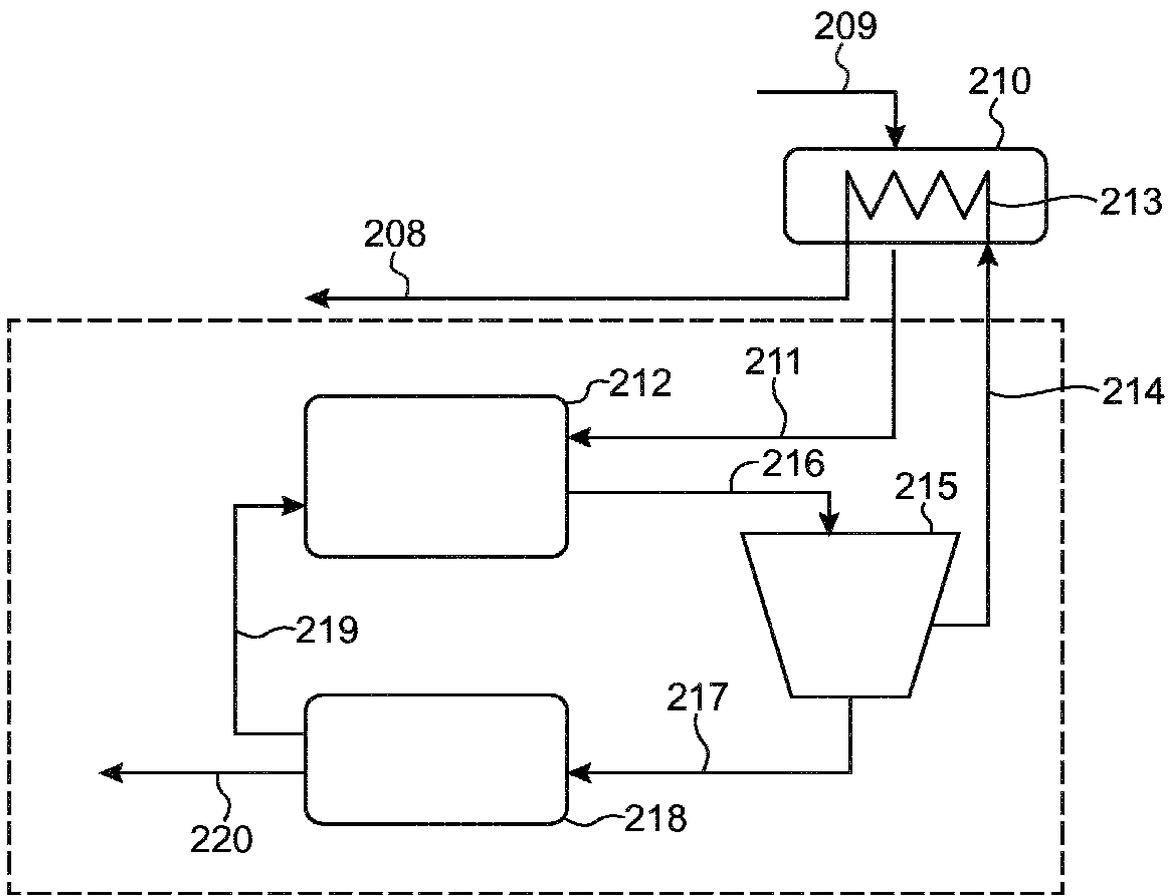


FIG.4