

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional

WO 2014/013100 A1

(43) Fecha de publicación internacional
23 de enero de 2014 (23.01.2014) WIPO | PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01D 61/44 (2006.01) *C01B 7/03* (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01) *C01D 1/38* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/000168
- (22) Fecha de presentación internacional:
5 de julio de 2013 (05.07.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201200758 18 de julio de 2012 (18.07.2012) ES
- (71) Solicitante: UNIVERSIDAD DE CANTABRIA [ES/ES];
Pabellón de Gobierno, Avda. De Los Castros, 39005 Santander (ES).
- (72) Inventores: ORTIZ URIBE, Inmaculada; Dpto. Ingeniería Química y Química Orgánica, E.T.S. Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones, Avda. De Los Castros 46, 39005 Santander, Cantabria (ES). URTIAGA MENDÍA, Ana María; Dpto. Ingeniería Química y Química Orgánica, E.T.S. Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones, Avda. De Los Castros 46, 39005 Santander, Cantabria (ES). IBAÑEZ MENDIZÁBAL, Raquel; Dpto. Ingeniería Química y Química Orgánica,

E.T.S. Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones, Avda. De Los Castros 46, 39005 Santander, Cantabria (ES). PÉREZ GONZÁLEZ, Antía; Dpto. Ingeniería Química y Química Orgánica, E.T.S. Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones, Avda. De Los Castros 46, 39005 Santander, Cantabria (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING BRINES INTO ACIDS AND BASES, AND PRODUCTS OBTAINED

(54) Título : PROCESO DE CONVERSIÓN DE SALMUERAS EN ÁCIDOS Y BASES Y PRODUCTOS OBTENIDOS

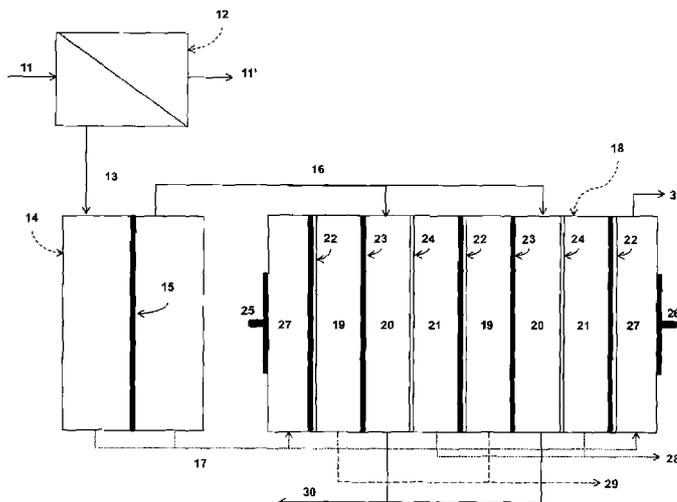


FIGURA 2

(57) Abstract: The invention relates to a method for treating brines, which includes the steps of: subjecting a stream of brines (4, 13) to a pretreatment (5, 14) by means of membrane separation (15) designed such as to obtain a stream of brines that are substantially free of divalent ions (7, 16) and a residual stream which includes an electrolytic solution (6, 17); subjecting the stream of brines (7, 16) obtained in the preceding step to a treatment (8, 18) by means of electrodialysis using bipolar membranes designed such as to obtain a stream of hydrochloric acid (9, 28) and a stream of sodium hydroxide (10, 29), as well as a stream of desalinated water (30). The invention also relates to a hydrochloric acid solution obtained by means of the preceding method. The invention also relates to a sodium hydroxide solution obtained by means of the preceding method.

(57) Resumen: Un proceso de tratamiento de salmueras que comprende las etapas de: someter una corriente de salmueras (4, 13) a un pretratamiento (5, 14) mediante

[Continúa en la página siguiente]

WO 2014/013100 A1

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, **Publicada:**
TG).

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

separación por membranas (15) diseñado para obtener una corriente de salmueras sustancialmente libre de iones divalentes (7, 16) y una corriente residual que comprende una disolución electrolítica (6,17); someter la corriente de salmueras (7, 16) obtenida en la etapa anterior a un tratamiento (8, 18) mediante electrodiálisis con membranas bipolares diseñado para obtener una corriente de ácido clorhídrico (9, 28) y una corriente de hidróxido sódico (10, 29), además de una corriente de agua desalinizada (30). Una disolución de ácido clorhídrico obtenida mediante el proceso anterior. Una disolución de hidróxido sódico obtenida mediante el proceso anterior.

PROCESO DE CONVERSIÓN DE SALMUERAS EN ÁCIDOS Y BASES Y PRODUCTOS OBTENIDOS

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención pertenece al campo de los procesos y tratamientos de desalación de agua y, en concreto, de la valorización de corrientes residuales salobres para la obtención de ácidos y bases reutilizables en el proceso y/o comercializables.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La desalinización de agua es una alternativa emergente y prometedora de obtención de agua potable. Un número creciente de plantas desalinizadoras utilizan tecnologías de membranas, que junto con la corriente de agua desalada, generan una corriente de agua concentrada, rechazo o salmuera, que se caracteriza por tener alta concentración en sales, principalmente cloruro de sodio (NaCl), que llega a duplicar el valor del agua de partida. Cuando las salmueras son vertidas al mar, como es el caso en las plantas desalinizadoras costeras, originan una serie de efectos medioambientales adversos sobre el medio marino receptor que son objeto de recientes estudios (Water Research, 44(18) (2010), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, págs. 5117-5128, por D.A Roberts, E.L. Johnston, N.A. Knott: "Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: a critical review of published studies"; Journal of Industrial Ecology 14(3) (2010), Wiley-Blackwell Publishers, Hoboken, NJ (USA), págs. 512-527, por M. Meneses, J.C. Pasqualino, R. Céspedes-Sánchez, F. Castells: "Alternatives for reducing the environmental impact of the main residue from a desalination plant").

20

25

La situación se agrava aún más en las plantas desalinizadoras situadas en el interior, dado que, al no existir la posibilidad de vertido directo al mar, la gestión de

concentrados supone un problema aún mayor. Tradicionalmente, las opciones utilizadas para minimizar el efecto de estos concentrados son la generación de sales mediante evaporación en lagunas, lo cual requiere grandes extensiones de terreno, y la inyección en pozos subterráneos, que puede derivar en la salinización de acuíferos subterráneos y suelos.

Por ello, es urgente desarrollar tratamientos que minimicen estos vertidos dando prioridad a aquellos procesos que posibiliten la recuperación de materiales, tal y como se indica en Water Research, 46(2) (2012), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, págs. 267-283, por A.Pérez-González, A.M.Urtiaga, R.Ibañez. I.Ortiz: "State of the art and review on treatment technologies of water reverse osmosis concentrates".

El tratamiento de las salmueras procedentes de desaladoras, en los casos en los que se lleva a cabo, se enfoca hacia la recuperación de la máxima cantidad de agua tratada posible, bien por procesos de desalación por ósmosis inversa en etapas en serie (con o sin tratamientos intermedios), o por la combinación de tratamientos como evaporación o precipitación para llegar a tener un vertido líquido nulo.

Debido a la gran cantidad de sales que contienen las salmueras, los tratamientos enfocados a la recuperación de sustancias están enfocados hacia la recuperación de estas sales, aplicando procesos de precipitación o cristalización selectiva.

Las salmueras procedentes de desaladoras son particularmente ricas en iones sodio y cloruro, por lo que la recuperación de los correspondientes ácidos y bases conlleva importantes beneficios no solo desde el punto de vista medioambiental, sino como fuente de productos químicos que pueden ser reutilizados en la misma planta o comercializados.

El ácido clorhídrico (HCl) es uno de los ácidos más utilizados tanto en la industria como en otras aplicaciones. El ácido clorhídrico se obtiene en la industria como

subproducto en las reacciones orgánicas de cloración de compuestos orgánicos con cloro elemental o en la industria cloro-álcali, en la que se hidroliza una disolución de sal común (NaCl), produciendo cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno. El gas cloro así obtenido puede ser combinado con el gas hidrógeno, formando gas HCl químicamente puro. El HCl que se encuentra en el mercado suele tener una concentración del 38% o del 25% en peso. Las disoluciones de concentración algo superior al 40% son químicamente posibles, pero la tasa de evaporación en ellas es tan alta que se tienen que tomar medidas extras de almacenamiento y manipulación. En el mercado es posible adquirir disoluciones para uso corriente con concentración entre el 10% y el 12% en peso, utilizadas principalmente en limpieza. En plantas desalinizadoras se utiliza en concentraciones mucho menores para procesos de regulación de pH y limpiezas de equipos. Actualmente se utiliza más el ácido sulfúrico por ser más barato, pero favorece la aparición de fenómenos de ensuciamiento como el fouling, disminuyendo la eficacia de los procesos de limpieza. El hidróxido de sodio (NaOH) es un hidróxido básico usado principalmente en la fabricación de papel, tejidos y detergentes. Se obtiene mayormente en la electrólisis cloro-álcali.

El proceso de recuperación de HCl y NaOH a partir de salmueras procedentes de desalación de aguas simplifica el proceso de obtención de estos compuestos para las aplicaciones en las que los requerimientos de calidad y pureza no son elevados, al mismo tiempo que supone un aprovechamiento de estas corrientes residuales. El tratamiento de las salmueras debe integrarse en el proceso global de desalación de agua con objeto de convertir la obtención de agua desalinizada en un proceso sostenible.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención trata de resolver los inconvenientes mencionados anteriormente mediante un proceso de tratamiento de salmueras que comprende las etapas de: someter una corriente de salmueras a un pretratamiento mediante separación por membranas diseñado para obtener una corriente de salmueras sustancialmente libre de iones

divalentes y una corriente residual que comprende una disolución electrolítica; someter la corriente de salmueras obtenida en la etapa anterior a un tratamiento mediante electrodiálisis con membranas bipolares diseñado para obtener una corriente de ácido clorhídrico y una corriente de hidróxido sódico, además de una corriente de agua desalinizada.

5

Preferentemente, la corriente de salmueras procede de una planta desalinizadora y comprende la etapa previa de desalinización a partir de agua salobre, mediante tratamiento con membranas, produciendo esta etapa previa dicha corriente de salmueras.

10

Preferentemente, la etapa de pretratamiento para la obtención de una corriente de salmueras sustancialmente libre de iones divalentes se realiza mediante separación por membranas de nanofiltración.

15

En una realización particular, la etapa de obtención de una corriente de ácido clorhídrico y una corriente de hidróxido sódico mediante electrodiálisis con membranas bipolares se realiza mediante al menos una unidad formada por un primer compartimento de alimentación separado de un segundo compartimento de ácido mediante una membrana aniónica, y un tercer compartimento de base separado de dicho primer compartimento de alimentación mediante una membrana catiónica, donde dicha unidad está delimitada por dos membranas bipolares que a su vez separan respectivamente el compartimento de base y el compartimento de ácido, de un compartimento por el que circula la disolución electrolítica obtenida en dicha etapa de pretratamiento, estando el conjunto de membranas sometido a la influencia de un potencial eléctrico.

20

25

Preferentemente, la corriente de ácido clorhídrico obtenida tiene una concentración de ácido clorhídrico que varía entre un 2% y un 5% en peso.

30

Preferentemente, la corriente de hidróxido sódico obtenida tiene una concentración

de hidróxido sódico que varía entre un 1,5% y un 4% en peso.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una disolución de ácido clorhídrico con una concentración entre un 2% y un 5% en peso y una disolución de hidróxido sódico con una concentración entre un 1,5% y un 4% en peso, obtenidas mediante el proceso descrito anteriormente.

El proceso aquí descrito supone un importante avance, puesto que se soluciona el problema de gestión de las salmueras al mismo tiempo que se obtiene una mejora en los costes globales del proceso.

Otras ventajas de la invención se harán evidentes en la descripción siguiente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, y para complementar esta descripción, se acompaña como parte integrante de la misma, un juego de dibujos, cuyo carácter es ilustrativo y no limitativo. En estos dibujos:

La figura 1 muestra un diagrama de flujo global del proceso, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 2 muestra un esquema del proceso según una posible realización de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En este texto, el término “comprende” y sus variantes no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos.

Además, los términos “aproximadamente”, “sustancialmente”, “alrededor de”, “unos”, etc. deben entenderse como indicando valores próximos a los que dichos términos acompañen, ya que por errores de cálculo o de medida, resulte imposible conseguir esos valores con total exactitud.

Las salmueras procedentes de la desalación de agua son corrientes residuales del proceso de obtención de agua desalada, con una concentración en sales que aproximadamente duplica a la concentración en sales del agua de partida. En las plantas costeras las salmueras se vierten directamente al mar, mientras que en las plantas interiores condicionan el emplazamiento de las mismas, debido a la necesidad de almacenamiento de las salmueras.

A su vez, por “agua salobre” se entiende aquella agua cuyo contenido de sales supera un determinado umbral, por encima de 0,05% en peso, como es el caso de aguas subterráneas. El agua de mar, por su parte, suele tener un contenido en sales aproximadamente del 3% en peso. De acuerdo con esta composición del agua de partida, el contenido total en sales de las salmueras generadas durante el proceso de desalinización varía entre un 2% a un 8% en peso.

Las siguientes realizaciones preferidas se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativas de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

A continuación se describe el proceso de tratamiento de salmueras procedentes de plantas desalinizadoras para la recuperación de ácidos y bases. En concreto, la invención se refiere a la obtención de ácido clorhídrico e hidróxido sódico a partir del agua de rechazo o salmuera procedente de la desalinización de aguas salobres.

Como muestra el diagrama de flujo general del proceso, ilustrado en la figura 1, el proceso utiliza el agua de rechazo o salmuera (4) que es generada en la obtención de agua desalada (3) a partir de aguas salobres (1) mediante una etapa de desalinización (2). La salmuera (4) se somete a un pre-tratamiento (5) en el que se eliminan compuestos que puedan interferir en la calidad de los ácidos y bases finales, principalmente sales de calcio y magnesio y sulfatos (6). Esta corriente (6) se utilizará en la etapa principal de generación de ácido y base. Otros compuestos presentes en la salmuera (6) que puedan también interferir en la calidad de los ácidos y bases finales, tales como el estroncio o hierro, aparecen en una proporción inferior al 0,1% en peso, por lo que su interferencia es mínima. El pre-tratamiento (5) comprende una o varias etapas de separación con membranas, no ilustradas de forma detallada en la figura 1, tras las que la salmuera ablandada (7) se somete al tratamiento principal (8) en el que se producen ácido clorhídrico, HCl, (9) e hidróxido sódico, NaOH, (10) a partir de cloruro sódico, NaCl, principal componente de las salmueras.

La figura 2 ilustra el proceso de forma detallada. El proceso incorpora una serie de etapas de tratamiento adecuadamente interconectadas mediante las pertinentes conducciones y sistemas de bombeo. La corriente de agua salobre (11) se somete a una etapa de tratamiento con membranas convencional (12), que constituye la etapa de desalación principal. Un experto en la materia sabe que, dependiendo del tipo de agua salobre, esta etapa de tratamiento con membranas (12) puede ser por ósmosis inversa, por electrodiálisis, u otros. De aquí surgen dos corrientes: la corriente de agua desalinizada (11'), que en función de su calidad puede usarse para diversos fines, tales como regadío o como agua potable, y la corriente de rechazo o salmuera (13).

Dicha corriente de salmuera (13) se somete a un proceso de pre-tratamiento (14), puesto que contiene además de NaCl una elevada concentración en otras sales, principalmente de calcio y magnesio, y sulfatos, como se ha indicado en relación con

la figura 1, de las cuales se quiere separar y recuperar el cloruro de sodio, NaCl, a partir del que se generan posteriormente las corrientes finales de ácido clorhídrico, HCl, e hidróxido sódico, NaOH. Los iones divalentes (tales como calcio, magnesio y sulfatos) además de disminuir la pureza de los productos recuperados pueden formar sales incrustantes y provocar fenómenos de ensuciamiento en la etapa de obtención de HCl y NaOH en caso de no ser eliminadas. Por ello, se deben eliminar iones divalentes tales como calcio, magnesio y sulfatos principalmente.

La etapa de pretratamiento (14) utilizada para eliminar estas sales está basada en una filtración con membranas (15). Preferentemente se utilizan membranas comerciales de nanofiltración. Las membranas (15) de esta etapa tienen como característica principal que son capaces de permear iones monovalentes y rechazar iones divalentes, debido a que tienen un tamaño de poro del orden de 1 nm y están cargadas eléctricamente. De esta forma, los iones calcio, magnesio y sulfato (divalentes) son eliminados (17) de la salmuera (16). En concreto, esta etapa de pretratamiento (14) da como resultado una corriente de salmuera sustancialmente sin sales incrustantes (16), que también se conoce como corriente de salmuera blanda, y una disolución electrolítica (17) rica en sulfatos principalmente. La etapa de pretratamiento (14) puede estar formada por uno o más módulos basados en estas membranas (15). La disposición concreta de módulos de membranas (15) depende de varios aspectos, tales como el caudal de alimentación, la composición de la salmuera a tratar y la calidad de la salmuera que se quiere obtener, principalmente. La corriente de salmuera (16), cuyo componente mayoritario es NaCl, pasa a la etapa siguiente (18) en la que se obtienen las corrientes ácida y básica.

En la etapa (18) de obtención de ácido clorhídrico HCl e hidróxido sódico NaOH se utilizan preferentemente membranas monopolares catiónicas (23) y aniónicas (24) que se colocan junto con membranas que combinan los dos tipos, llamadas bipolares (22), en series alternativas trabajando bajo la influencia de un potencial eléctrico. Para generar este potencial eléctrico el conjunto de membranas (22,23,24) se coloca entre dos electrodos, cátodo (25) y ánodo (26), unidos a una fuente de potencia (no

ilustrada en la figura 2). Las membranas llamadas bipolares (22), que combinan una membrana aniónica y otra catiónica, están diseñadas para generar iones hidroxilo y protones a partir de moléculas de agua mediante la disociación de dichas moléculas en presencia de un potencial eléctrico. La figura 2 ilustra una posible realización, con una configuración de tres compartimentos: de alimentación (20), de ácido (21) y de base (19). En la realización de la figura 2 esta configuración de tres compartimentos se implementa dos veces, constituyendo 2 unidades de repetición. Cada unidad de repetición está formada por el conjunto de membranas bipolar (22), catiónica (23) y aniónica (24), estando delimitada por las membranas bipolares (22). El número de unidades de repetición puede aumentarse para mejorar la eficacia de separación. De acuerdo con la configuración representada en la figura 2, la corriente de salmuera sustancialmente exenta de sales incrustantes (16) se hace pasar por el compartimento de alimentación (20) entre las membranas catiónica (23) y aniónica (24). Los cationes sodio atraviesan la membrana catiónica (23) hacia el compartimento de base, delimitado por esta membrana (23) y por la membrana bipolar (22) dispuesta con su cara catiónica hacia el cátodo (25) para generar iones hidroxilo que se combinan con los cationes sodio, formándose hidróxido sódico (29). A su vez, los aniones cloruro atraviesan la membrana aniónica (24) y pasan al compartimento de ácido (21), delimitado por esta membrana (24) y por la membrana bipolar (22) dispuesta con su cara aniónica hacia el ánodo (26) para generar protones que se combinan con los aniones cloruro, formándose ácido clorhídrico (28). De esta forma la corriente de salmuera (16) se convierte en una corriente de agua desalinizada (30) que puede ser vertida directamente sin efectos medioambientales adversos.

Las membranas bipolares (22) se encuentran situadas frente a los electrodos delimitando un compartimento (27) por el que circula la disolución electrolítica (17) procedente de la etapa de pretratamiento (14). Esta disolución (17) se caracteriza por contener iones que favorecen la generación del potencial eléctrico, pero por la disposición de las membranas (22) estos iones no llegan al compartimento de la base (19) ni al compartimento del ácido (21). Por tanto, la corriente residual (17) generada

en la etapa (14) como resultado del proceso de pretratamiento de la salmuera, rica en sulfatos principalmente, puede ser utilizada como disolución electrolítica (17).

5 El sistema dispone de una purga (31) para vaciar el compartimento electrolítico cuando sea necesario. Esta corriente de purga (31) rica en sulfatos puede ser vertida directamente sin efectos adversos, y en caso de que fuese necesario, por especial sensibilidad del medio receptor, puede ser diluída mediante mezcla con la corriente (30).

10 De esta forma, las corrientes principales de salida del proceso global son la corriente de agua desalinizada (30), la corriente de ácido clorhídrico (28) y la corriente de hidróxido sódico (29). Gracias a la configuración descrita, se obtiene una corriente de ácido clorhídrico (28) con una concentración que varía entre un 2% y un 5% en peso y una corriente de hidróxido sódico (29) con una concentración que varía entre un
15 1,5% y un 4% en peso.

Preferentemente, la corriente ácida de HCl se utiliza en el proceso de desalación para mejorar la cloración y reducir el riesgo de precipitación de bicarbonatos. La corriente básica de NaOH se utiliza preferentemente en limpiezas químicas y para corrección
20 de pH en agua de producto. Como se ha mencionado en el estado de la técnica, actualmente se utiliza más el ácido sulfúrico por ser más barato, pero favorece la aparición de fenómenos de ensuciamiento como el fouling, disminuyendo la eficacia de los procesos de limpieza. Por esta razón, la obtención de ácido clorhídrico diluido como subproducto del proceso supone una mejora tanto desde el punto de vista
25 técnico como económico. Además de la reutilización de estas corrientes en el propio proceso de desalación, estos productos pueden ser utilizados en otros procesos de tratamiento de aguas o en la producción de agentes de limpieza genéricos.

30 El proceso descrito en la presente invención es aplicable, entre otras, en las plantas de desalinización costeras, en que las salmueras se vierten habitualmente directamente al mar, y en las plantas interiores de desalinización, cuyas salmueras condicionan el

emplazamiento de las mismas, debido a la necesidad de almacenamiento de las salmueras. El proceso aquí descrito supone por tanto un avance tanto desde el punto de vista medioambiental como del económico, por la posibilidad de aprovechamiento de productos.

5

En suma, el proceso integrado de obtención de ácidos y bases a partir de las salmueras generadas en procesos de desalación, de la invención, constituye una evidente novedad dentro de su campo de aplicación ya que consigue solucionar, por ejemplo, el problema medioambiental y logístico asociado a la gestión de estas salmueras mediante inyección en profundidad o evaporación, al mismo tiempo que constituye una ventaja en el balance global de costes del proceso puesto que los ácidos y bases obtenidos son reutilizables dentro del proceso global y/o comercializables.

10

15

A continuación se describe un ejemplo experimental de proceso de obtención de ácido clorhídrico e hidróxido sódico, de acuerdo con la realización descrita:

Descripción de un modo de realización

20

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos en una variante de interés de la invención se describen a modo de ejemplo a continuación:

25

Se trata una salmuera procedente de una planta desaladora que utiliza la ósmosis inversa como tecnología de desalación. Esta salmuera o agua de rechazo tiene un contenido total en sales de 6,5% en peso, del cual 5,6% es cloruro sódico, siendo su composición mayoritaria: 34,9 g/L cloruros, 5,3 g/L sulfato, 2,5 g/L magnesio, 1 g/L calcio. Esta salmuera se somete a una etapa de pretratamiento por nanofiltración, utilizándose una membrana comercial de poliamida con una temperatura máxima de operación de 45°C y una presión máxima de operación de 41 bares. El pretratamiento por nanofiltración se realiza a una presión de 10 bares y a una temperatura constante de 20°C. Con estas condiciones se alcanza un rechazo de sulfato del 95%, rechazo de

30

calcio del 80% y rechazo de magnesio del 53%. El rechazo de cloruros es de solamente un 5%.

5 Por tanto, tras la etapa de pretratamiento la salmuera ablandada tiene un contenido total en sales de un 5,34% en peso, del cual 5,3% es cloruro sódico. Con esta salmuera ablandada se lleva a cabo la etapa de obtención de ácidos y bases. Para ello se utilizan membranas catiónicas, aniónicas y bipolares comerciales, dispuestas en dos unidades de repetición según se ha detallado en la Figura 2. El modo de trabajo del sistema es en recirculación de modo que tras un periodo de tratamiento de entre 4
10 y 6 horas, trabajando a una densidad de corriente de entre 800 y 1000 A/m² se obtiene una corriente de ácido clorhídrico 3,25% en peso y una corriente de hidróxido sódico de 1,9% en peso. La corriente de agua desalinizada resultante tiene un contenido en sales de aproximadamente 0,5% en peso, contenido correspondiente al agua salobre de entrada al proceso global.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de tratamiento de salmueras caracterizado por las etapas de:

5 -someter una corriente de salmueras (4, 13) a un pretratamiento (5, 14) mediante separación por membranas (15) diseñado para obtener una corriente de salmueras sustancialmente libre de iones divalentes (7, 16) y una corriente residual que comprende una disolución electrolítica (6,17);

10 -someter la corriente de salmueras (7, 16) obtenida en la etapa anterior a un tratamiento (8, 18) mediante electrodiálisis con membranas bipolares diseñado para obtener una corriente de ácido clorhídrico (9, 28) y una corriente de hidróxido sódico (10, 29), además de una corriente de agua desalinizada (30).

15 2. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha corriente de salmueras (4, 13) procede de una planta desalinizadora y comprende la etapa previa de obtención de agua desalinizada (3, 11') a partir de agua salobre (1, 11), mediante tratamiento con membranas (2, 12), produciendo esta etapa previa dicha corriente de salmueras (4, 13).

20 3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de pretratamiento (5, 14) para la obtención de una corriente de salmueras sustancialmente libre de iones divalentes (7, 16) se realiza mediante separación por membranas de nanofiltración (15).

25 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa (8, 18) de obtención de una corriente de ácido clorhídrico (9, 28) y una corriente de hidróxido sódico (10, 29) mediante electrodiálisis con membranas bipolares se realiza mediante al menos una unidad formada por un primer compartimento de alimentación (20) separado de un segundo compartimento de ácido (21) mediante
30 una membrana aniónica (24), y un tercer compartimento de base (19) separado de dicho primer compartimento de alimentación (20) mediante una membrana catiónica

(23), donde dicha unidad está delimitada por dos membranas bipolares (22) que a su vez separan respectivamente el compartimento de base (19) y el compartimento de ácido (21), de un compartimento (27) por el que circula la disolución electrolítica (6, 17) obtenida en dicha etapa de pretratamiento (5, 14), estando el conjunto de membranas sometido a la influencia de un potencial eléctrico (25, 26).

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha corriente de ácido clorhídrico obtenida (9, 28) tiene una concentración de ácido clorhídrico que varía entre un 2% y un 5% en peso.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha corriente de hidróxido sódico obtenida (10, 29) tiene una concentración de hidróxido sódico que varía entre un 1,5% y un 4% en peso.

7. Una disolución de ácido clorhídrico (9, 28) con una concentración entre un 2% y un 5% en peso, obtenida mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Una disolución de hidróxido sódico (10, 29) con una concentración entre un 1,5% y un 4% en peso, obtenida mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

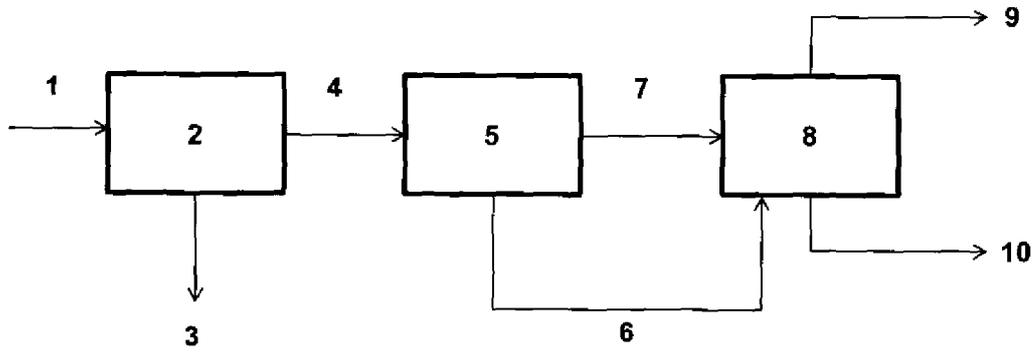


FIGURA 1

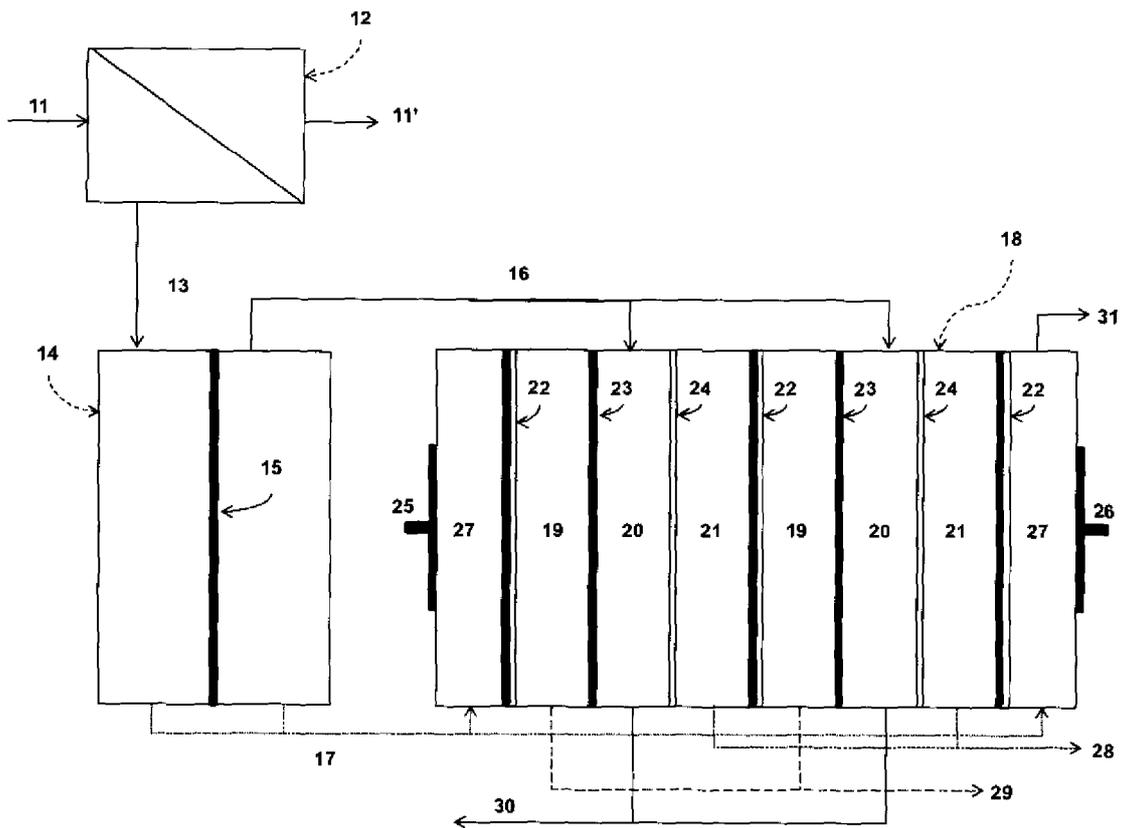


FIGURA 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2013/000168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D, C02F, C01B, C01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 0029326 A1 (NORSK HYDRO AS ET AL.) 25/05/2000, page 1, line 17 - page 4, line 31; figures 1 – 2; claims 1-7.	1-8
A	MANI K.N. "Electrodialysis water splitting technology". Journal of membrane science, May 1991, Vol. 58, Nº.2, pages 117-138. Abstract, Introduction, Technical background, Process design consideration, table 1, figures 1 and 7.	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
22/08/2013

Date of mailing of the international search report
(27/08/2013)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer

M. González Rodríguez

Telephone No. 91 3493290

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2013/000168

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XU TONGWEN."Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection-a review". Resources, conservation and recycling, December 2002, Vol. 37, N° 1, pages 1-22. Introduction, General description of water splitting with a bipolar membrane, Production of acid and base from the salt solution and figure 1.	1-8
A	US 6221225 B1 (MANI K N) 24/04/2001, abstract, column 1, lines 8 - 49; column 2, lines 10 - 36; column 10, line 1 - column 11, line 24; example 10; claim 1.	1-8
A	US 2829095 A (KENICHI ODA ET AL.) 01/04/1958, column 1, line 50 - column 2, line 56; column 3, lines 64 - 73; example 1.	1-8
A	Ibáñez, R et Al. "Electrodialisis con membranas bipolares". Ingeniería química, November 2004, N°418, pages 166-182. Introduction, Bipolar membrane, Technical fundamentals, Uses.	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2013/000168

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO0029326 A1	25.05.2000	AU1191400 A NO985320 A	05.06.2000 15.05.2000
----- US6221225 B1	----- 24.04.2001	----- US6224731 B1 JPH10305217 A CN1201710 A AU5268898 A ZA9800442 A CA2227398 A1 US6294066 B1	----- 01.05.2001 17.11.1998 16.12.1998 22.04.1999 16.07.1999 23.07.1998 25.09.2001
----- US2829095 A -----	----- 01.04.1958 -----	----- NONE -----	----- -----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000168

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D61/44 (2006.01)

C02F1/469 (2006.01)

C01B7/03 (2006.01)

C01D1/38 (2006.01)

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Artículo 18 y Reglas 43 y 44 del PCT)

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario	PARA CONTINUAR LA TRAMITACIÓN		ver Formulario PCT/ISA/220 y, en su caso, el punto 5 de esta hoja.
Solicitud internacional Nº	Fecha de presentación internacional (<i>día/mes/año</i>)	Fecha de prioridad (la más antigua) (<i>día/mes/año</i>)	
PCT/ES2013/000168	5 JULIO 2013 (05.07.2013)	18 JULIO 2012(18.07.2012)	
Solicitante UNIVERSIDAD DE CANTABRIA .			

El presente informe de búsqueda internacional, elaborado por esta Administración encargada de la búsqueda internacional, se transmite al solicitante, conforme al Artículo 18. Se remite una copia del mismo a la Oficina Internacional.

Este informe de búsqueda internacional comprende un total de 5 hojas.

Se adjunta una copia de cada uno de los documentos del estado de la técnica citados en el informe.

1. **Base del informe**

a. En lo que se refiere al **idioma**, la búsqueda internacional se ha realizado sobre la base de :

la solicitud en el idioma en el que se presentó

una traducción de la solicitud al _____, que es el idioma de la traducción proporcionada a los fines de la búsqueda internacional (Reglas 12.3.a) y 23.1.b))

b. Este informe de búsqueda internacional se ha realizado teniendo en cuenta la rectificación de un error evidente autorizado por o notificado a esta Administración según la Regla 91 (Regla 43.6bis.a)).

c. En lo que se refiere a **las secuencias de nucleótidos y/o de aminoácidos** divulgadas en la solicitud internacional, véase Recuadro I.

2. **Se estima que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda** (ver Recuadro II).

3. **Falta unidad de invención** (ver Recuadro III).

4. Con respecto al **título**,

el texto se aprueba según fue remitido por el solicitante.

el texto ha sido establecido por esta Administración con la siguiente redacción:

5. Con respecto al **resumen**,

el texto se aprueba según fue remitido por el solicitante.

el texto (reproducido en el Recuadro IV) ha sido establecido por esta Administración de conformidad con la Regla 38.2.

El solicitante puede presentar observaciones a esta Administración en el plazo de un mes a contar desde la fecha de expedición del presente informe de búsqueda internacional.

6. Con respecto a los **dibujos**,

a. la figura de los **dibujos** a publicar junto con el resumen es la Figura Nº 2

propuesta por el solicitante.

propuesta por esta Administración, por no haber propuesto el solicitante ninguna figura.

propuesta por esta Administración, por caracterizar mejor, esta figura, la invención.

b. no debe publicarse ninguna figura.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2013/000168

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B01D, C02F, C01B, C01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 0029326 A1 (NORSK HYDRO AS ET AL.) 25/05/2000, página 1, línea 17 - página 4, línea 31; figuras 1 – 2; reivindicaciones 1-7.	1-8
A	MANI K.N. "Electrodialysis water splitting technology". Journal of membrane science, Mayo 1991, Vol. 58, Nº.2, páginas 117-138. Resumen, Introducción, Fundamentos técnicos, Consideraciones de diseño, tabla 1, figuras 1 7.	1-8

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
22/08/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
27 de agosto de 2013 (27/08/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. González Rodríguez

Nº de teléfono 91 3493290

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2013/000168

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	XU TONGWEN."Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection-a review". Resources, conservation and recycling, Diciembre 2002, Vol. 37, N° 1, páginas 1-22. Introducción, Descripción general, Producción de ácido y base a partir de una disolución salina y Figura 1.	1-8
A	US 6221225 B1 (MANI K N) 24/04/2001, resumen, columna 1, líneas 8 - 49; columna 2, líneas 10 - 36; columna 10, línea 1 - columna 11, línea 24; ejemplo 10; reivindicación 1.	1-8
A	US 2829095 A (KENICHI ODA ET AL.) 01/04/1958, columna 1, línea 50 - columna 2, línea 56; columna 3, líneas 64 - 73; ejemplo 1.	1-8
A	Ibáñez, R et Al. "Electrodiálisis con membranas bipolares". Ingeniería química, Noviembre 2004, N°418, páginas 166-182. Introducción, La membrana bipolar, Fundamentos de la técnica, Aplicaciones.	1-8

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/000168

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO0029326 A1	25.05.2000	AU1191400 A NO985320 A	05.06.2000 15.05.2000
----- US6221225 B1	----- 24.04.2001	----- US6224731 B1 JPH10305217 A CN1201710 A AU5268898 A ZA9800442 A CA2227398 A1 US6294066 B1	----- 01.05.2001 17.11.1998 16.12.1998 22.04.1999 16.07.1999 23.07.1998 25.09.2001
----- US2829095 A -----	----- 01.04.1958 -----	----- NINGUNO -----	----- -----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B01D61/44 (2006.01)

C02F1/469 (2006.01)

C01B7/03 (2006.01)

C01D1/38 (2006.01)