



323104

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 929 East Main Street, Midland, Michigan, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DEL AGUA Y LA CONCENTRACION DE SOLUCIONES ACUOSAS".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 438.107 del 8-3-65.

323104

15



1           Esta invención se refiere a un método para concen--  
trar soluciones acuosas y para depurar agua mediante forma-  
ción de un hidrato sólido en la solución en presencia de un  
formador de hidrato a una temperatura superior al punto de  
5           congelación de la solución, separación del hidrato de la so-  
lución, y descomposición del hidrato para recuperar el agua  
y el hidrato sólido.

          Son conocidos muchos compuestos que son capaces de  
formar hidratos sólidos en soluciones acuosas. No obstante,  
10          debido, o bien a la estabilidad del hidrato, o bien a las -  
condiciones de formación del hidrato, sólo muy pocos de los  
formadores de hidrato conocidos se han revelado adecuados -  
para su empleo en la depuración de agua y concentración de  
soluciones.

15          Los formadores de hidrato utilizados en el pasado -  
eran inmiscibles, y tan solo ligeramente solubles en las so-  
luciones acuosas que concentraban. Esto limitaba seriamente  
la cantidad de hidrato separable que podía prepararse por -  
pasada. Eran necesarias presiones de funcionamiento de 100  
20          a 1000 lb. por pulg.<sup>2</sup> (8 a 75 atm.) para los formadores or-  
dinarios de hidrato gaseoso. La formación de cristales re-  
sultaba relativamente difícil y sólo se constituían crista-  
les pequeños.

          Conforme a la presente invención, puede ahora puri-  
25          ficarse el agua y concentrarse soluciones acuosas por medio  
de un procedimiento mejorado en el que se forma un hidrato  
sólido en la solución acuosa en presencia de un formador -  
de hidrato a una temperatura superior al punto de congela-  
ción de la solución acuosa, separándose el hidrato sólido  
30          de la solución y recuperándose el agua y el formador de hi

323104

15



1 drato mediante descomposición del hidrato separado. El per  
feccionamiento se basa en los mayores rendimientos de hi--  
drato y en mejores separaciones, debido al tamaño de los -  
cristales de hidrato obtenidos cuando se disuelve el forma  
5 dor de hidrato en la solución acuosa y desciende la tempe-  
ratura de la solución para promover la formación del hidra  
to sólido.

Así, los formadores de hidrato objeto de la inven-  
ción son solubles en grado apreciable en agua y en solu- -  
10 ción acuosa. Pueden ser materias ya sea gaseosas, ya líqui-  
das, de preferencia seleccionadas entre óxido de etileno,  
óxido de propileno, dihidrofurano, tetrahidrofurano, amina  
de trimetilo, etilamina, dietilamina, isopropilamina, dió-  
xido de azufre, meso-2,3-butanediol, pinacol, acetona o -  
15 una mezcla de dos o más de estas sustancias. Al llevar a -  
efecto el proceso de la presente invención, se disuelve un  
gas o líquido formador de hidrato, soluble en agua, en una  
solución acuosa diluída, a temperatura y presión sensible-  
mente atmosféricas. Se enfría la mezcla bajo una presión -  
20 autógena hasta formarse y precipitarse el hidrato sólido.-  
El hidrato resultante es separado de la solución y descom-  
puesto mediante aumento de la temperatura y/o disminución  
de la presión, dando el material formador de hidrato, y -  
agua libre. Puede a continuación someterse a nuevo ciclo -  
25 el formador de hidrato soluble en agua, para una subsiguien-  
te formación de hidrato. Es necesario, naturalmente que el  
formador de hidrato sea inerte al soluto de la solución -  
que se esté tratando.

Específicamente, un ejemplo del procedimiento ob-  
30 jeto del presente invento comprende la puesta en contacto

323104 15



1 de una solución de salmuera diluída, contentiva de un 3,5%  
en peso de cloruro sódico con óxido de etileno para formar  
una solución en la que la razón en moles del agua respecto  
al óxido de etileno es de 6,8 a 1. Se enfrió la mezcla ter  
5 naria de sal, agua y óxido de etileno. A una temperatura -  
de 8,1°C, el hidrato de óxido de etileno precipitó en for-  
ma de grandes cristales y continuó formándose a esta tempe  
ratura hasta que la mezcla alcanzó la concentración de sal  
de 5,4 por ciento en peso, basada en el agua presente. Los  
10 grandes cristales de hidrato de óxido de etileno fueron -  
filtrados y lavados con una pequeña cantidad de óxido de -  
etileno acuoso exento de sal a 11°C. Se separó después el  
hidrato y se fundió a 12°C para producir una solución acuo  
sa de óxido de etileno que se separó por destilación para  
15 dar en la zona superior óxido de etileno gaseoso y en el -  
fondo un producto acuoso exento de sal. La destilación del  
filtrado acuoso de sal concentrado produjo en superficie -  
óxido de etileno y en el fondo una salmuera concentrada al  
5,4 por ciento. Se efectuó, por consiguiente, una concen--  
20 tración a partir de una solución acuosa de cloruro sódico  
al 3,5 por ciento en peso, hasta una solución de cloruro -  
sódico al 5,4 por ciento en peso, con lo que se produjo si  
multáneamente agua exenta de sal. El óxido de etileno recu  
perado era apropiado para un nuevo ciclo.

25 Como puede verse por esta ilustración, solo es ne-  
cesario el empleo de temperaturas y presiones moderadas -  
para este proceso y pueden efectuarse una extensa concen--  
tración y una producción de agua pura en un solo ciclo ope  
rativo. Una ventaja adicional e inesperada es la formación  
30 en el proceso de cristales de hidrato de tamaño muy grande

323104



1 con pequeña proporción de área superficial respecto al vo-  
lúmen. Estos cristales son particularmente convenientes pa-  
ra la filtración y absorben sólo pequeñas cantidades de la  
solución acuosa de sal que pueden fácilmente separarse me-  
5 diante lavado. El agua así producida es de una inesperada  
alta calidad debido a esta formación de grandes cristales  
y a la muy ligera retención de agua contentiva de soluto.

Los formadores de hidrato, gaseosos y líquidos, -  
útiles en el método de la presente invención, pueden esco-  
10 gerse entre una amplia variedad de compuestos orgánicos e  
inorgánicos solubles en agua conocidos como formadores de  
hidratos.

Este procedimiento es fácilmente adaptado tanto pa-  
ra producción en tandas como para uso continuo. Puede añ-  
15 dirse continuamente el formador de hidrato soluble en agua  
gaseoso o líquido, a una corriente de la solución a tra- -  
tar. A continuación, puede hacerse pasar esta mezcla en -  
forma continua a través de un refrigerador donde se forman  
los cristales de hidrato y pasarse después a través de un  
20 separador para separar continuamente y lavar los cristales  
de hidrato. El filtrado contentivo de una concentración de  
soluto más elevada puede despojarse de todo formador de hi-  
drato restante, por lo que puede extraerse del sistema la  
solución despojada, mientras que el formador de hidrato es  
25 sometido a un nuevo ciclo. A continuación, pueden fundirse  
continuamente los cristales de hidrato separador, separar-  
se el agua dulce y el formador de hidrato mediante arran-  
que al vapor, con gas inerte o presión reducida, destila-  
ción, "flashing" o extracción por solvente, y reciclarse -  
30 al sistema el formador de hidrato. En los ejemplos, se -

323104<sup>15</sup> r



1 ilustran formas típicas de los sistemas de producción discon-  
tinua.

Entre las soluciones que pueden concentrarse y/o -  
de las que puede extraerse agua utilizando este método se  
5 encuentran virtualmente cualesquiera soluciones acuosas de  
electrólito diluído y soluciones acuosas no electrolíticas  
de las que deban separarse grandes cantidades de agua. Las  
soluciones acuosas representativas que pueden ser concen--  
tradas por el método de la presente invención, comprenden,  
10 por ejemplo, las salmueras naturales, el agua marina, aguas  
salobres, soluciones de cloruro de litio, cloruro potásico,  
cloruro amónico, bromuro potásico, yoduro potásico, cloru-  
ro de bario, sulfato de magnesio, ácido clorhídrico, alco-  
hol metílico, alcohol etílico, glicol de etileno, ácido -  
15 acético, dioxano, glucosa, urea, uretano de etilo, gliceri-  
na, leches, monosacáridos, disacáridos, penicilinas, y -  
otros productos de fermentación biológicamente activos, -  
aminoácidos, y proteínas. Este método presenta poca utili-  
dad en cuanto a extraer pequeñas cantidades de agua de so-  
20 luciones de alta concentración, pero resulta en cambio es-  
pecialmente útil en la extracción de agua de soluciones di-  
luídas que contengan de aproximadamente 1 a aproximadamen-  
te 30 ó 40 gramos de soluto por 100 gramos de agua. Tal -  
concentración es posible a temperaturas moderadas, tales -  
25 que las materias sensibles a la temperatura o las solucio-  
nes valiosas de fácil descomposición no resulten dañadas -  
en el curso del proceso. Este procedimiento presenta, pues,  
una aplicación muy amplia virtualmente en cualquier clase  
de solución acuosa diluída que contenga un soluto.

30 El presente método puede utilizarse asimismo para

323104

15



1 precipitar sales que presenten tan solo una solubilidad li-  
mitada en agua, por ejemplo  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot$   
5  $10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KClO}_3$ , y  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en las que el hidrato sólido -  
puede separarse de la sal precipitada usando técnicas de -  
flotación diferencial o de separación centrífuga.

La temperatura máxima para la fase de formación de  
hidrato de la presente invención es aquélla por encima de  
la cual no pueda formarse un hidrato separable, en presen-  
cia de la solución acuosa. De preferencia, debe seleccio--  
10 narse un formador de hidrato que pueda utilizarse a una -  
temperatura próxima a la ambiental, es decir, de 4 a  $11^\circ\text{C}$ ,  
con el finde que pueda llevarse a efecto el proceso a tem-  
peraturas fácilmente obtenibles. Si hubiera que ajustarse  
a otras consideraciones, podría seleccionarse un formador  
15 de hidrato líquido o gaseoso soluble en agua y que pueda -  
emplearse para formar un hidrato a temperaturas tan bajas  
como  $-20^\circ\text{C}$  aproximadamente o de un máximo de elevación de  
aproximadamente  $45^\circ\text{C}$ . Los límites más bajos de temperatura  
operacional que pueda utilizarse son generalmente aquellas  
20 temperaturas a las que se forma hielo en la solución acuo-  
sa tratada, y el límite superior es generalmente el punto  
de descomposición del hidrato. Este corresponde, por lo co-  
mún, a la temperatura de formación. La siguiente Tabla I -  
ilustra algunos hidrato-formadores típicos, solubles en -  
25 agua. La temperatura máxima a la cual formarán un hidrato,  
y la composición del hidrato formado a esta temperatura, -  
quedan expuestas en la misma.

30

323104

15



1

TABLA I

<u>Formador de hidrato</u>	<u>Hidrato</u>	<u>Temperatura máxima - para la formación de hidrato (°C)</u>
Pinacol	$C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$	45,4
5 meso-2,3-butano- diol	$C_4H_{10}O_2 \cdot 6H_2O$	17,5
óxido de etileno	$C_2H_4O \cdot 6,8H_2O$	11,1
trimetilamina	$C_3H_9N \cdot 10H_2O$	6,0
tetrahidrofurano	$C_4H_8O \cdot 17H_2O$	4,4
isopropilamina	$C_3H_9N \cdot 8,1H_2O$	-4,5
10 dietilamina	$C_4H_{11}N \cdot 6,8H_2O$	-6,6
etilamina	$C_2H_7N \cdot 5,5H_2O$	-7,5
acetona	$C_3H_6O \cdot 17H_2O$	-14

15

Si bien la presión no constituye parte crítica de esta invención, se utiliza generalmente la presión autógena. Puede, no obstante, aplicarse cualquier presión comprendida entre la atmosférica y las 50 lb. pulg.<sup>2</sup> g. (4 atm).

Ejemplo 1

20

Se tomó una solución acuosa de cloruro sódico consistente en 96,4 partes en peso de agua y 3,6 partes en peso de cloruro sódico, tratándose con 35,5 partes en peso de óxido de etileno a 9,5°C para formar una solución acuosa homogénea. Se enfrió la solución y se agitó bajo una presión autógena, a aproximadamente 9,1°C., produciéndose una primera precipitación del hidrato sólido de óxido de etileno. Al reducirse la temperatura, aumentó la cantidad de hidrato y crecieron en tamaño los cristales. A unos 8,3°C. la solución homogénea estaba compuesta de 69,9 partes de agua, 3,6 partes de cloruro sódico, y 26,5 partes de óxido de etileno. La fase sólida de hidrato de óxido de etileno

25

30



1 ascendía a 35,5 partes en peso, y fué separada del licor -  
madre contentivo de sal, y lavada con óxido de etileno acuo  
so (que contenía aproximadamente un 27% de óxido de etile-  
no) a unos 11°C. El hidrato así separado se fundió a los  
5 14°C para dar una solución acuosa homogénea de óxido de -  
etileno, exenta de sal, que fué destilada por "flashing" a  
una presión de 15 lb. pulg.<sup>2</sup> g. (2 atm.) para dar en super  
ficie óxido de etileno y, como residuo, un producto de -  
agua pura. Se enfrió después el licor madre de solución sa  
10 lina concentrada, hasta 8,2°C., con lo que empezaron a pre  
cipitarse más cristales de hidrato de óxido de etileno. -  
Cuando la temperatura alcanzó aproximadamente 7°C, la solu  
ción homogénea consistía en 45,9 partes de agua, 3,6 partes  
de cloruro sódico y 16,8 partes de óxido de etileno, con--  
15 sistiendo la fase de hidrato de óxido de etileno en 28,0 -  
partes. Se separó el hidrato a continuación del licor ma--  
dre por filtración y se lavó con una solución acuosa de -  
óxido de etileno, como anteriormente. Se fundió después el  
hidrato y se sometió al vapor en una columna a una presión  
20 de aproximadamente 15 lb. pulg.<sup>2</sup> g. (2 atm.) para producir  
en superficie óxido de etileno, y en el fondo agua sustan  
cialmente pura. Se liberó la solución salina concentrada,  
del óxido de etileno, en una columna a aproximadamente 15  
lb. pulg.<sup>2</sup> g. (2 atm.), dando una solución acuosa de cloru  
25 ro sódico contentiva de un 7,1% en peso de cloruro sódico.  
Esta concentración puede realizarse ya sea en una sola fa  
se en la que se haga bajar suficientemente la temperatura  
para producir altas concentraciones o puede llevarse a ca  
bo en fases múltiples para conseguir prácticamente los mis  
30 mos resultados.



323104

1 Ejemplo 2

Se tomó una solución acuosa de alcohol etílico que contenía 93,9 partes de agua y 6,1 partes de alcohol etílico y se mezcló con 34,4 partes de óxido de etileno a 9,5 °C. para formar una solución homogénea que se agitó por recirculación a través de una bomba. Se redujo lentamente la temperatura de la solución y a los 8,7°C. empezaron a precipitar cristales de hidrato de óxido de etileno sólido. Se enfrió lentamente la solución. A los 8,2°C se separaron del licor madre aproximadamente 27 partes de hidrato de óxido de etileno en un filtro, y enfriando sucesivamente el licor madre contentivo de alcohol, lentamente, hasta 7,5°C., precipitaron y se separaron del licor madre concentrado aproximadamente 20 partes de hidrato de óxido de etileno. Este licor madre concentrado fué nuevamente enfriado, despacio, hasta los 6,8°C. En este punto, se separaron nuevos cristales de hidrato de óxido de etileno, que constituían aproximadamente 14 partes, del licor madre concentrado. Se halló entonces que la solución alcohólica concentrada contenía 47 partes de agua, 16 partes de óxido de etileno y 61 partes del alcohol etílico. Se destiló este material a la presión atmosférica, dando en superficie óxido de etileno y un fondo de solución acuosa de alcohol etílico. Se combinaron y fundieron juntos todos los cristales de hidrato de óxido de etileno para obtenerse una solución homogénea, que se destiló a la presión atmosférica para dar en superficie óxido de etileno y componiéndose el residuo de agua potable con sólo indicios de alcohol etílico.

30 Ejemplo 3

323104

15 FEB 1952



1 Para demostrar la aplicabilidad de este procedi- -  
 miento a una amplia variedad de soluciones acuosas conten-  
 tivas de soluto, se realizaron diversas concentraciones de  
 varios solutos orgánicos e inorgánicos, siguiendo el proce-  
 5 dimiento general del Ejemplo 1. Relacionamos los resulta-  
 dos de estos experimentos en la siguiente Tabla II.

TABLA II

Concentraciones conseguidas por formación de hidrato a par-  
tir de la solución.

10	Forma- dor de hidrato	% Moles del formador de hidrato res- pecto al - H <sub>2</sub> O en la - solución - original	Concentración de soluto ini- cial.	Peso % final de soluto - respecto al agua, a tempe- ratura.	(°C.)
15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	- -	0	11,1
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	3,6	NaCl	4,8	2,4
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	3,6	NaCl	9,1	0,5
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	NaCl	4,8	5,7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	NaCl	9,1	1,8
20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	NaCl	24,9	-7,3
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	3,6	CH <sub>3</sub> OH	8,3	-0,5
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	CH <sub>3</sub> OH	8,3	6,6
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	69	CH <sub>3</sub> OH	8,3	1,6
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	CH <sub>3</sub> OH	16,9	1,5
25	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	CH <sub>3</sub> OH	31	-9,0
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6,1	8,8
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	15,0	6,3
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	dextrosa	20,3	8,7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	dioxano	20,0	6,7
30	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	urea	14,5	6,6

323104 15 FEB 1950



(TABLA II) - continuación

Forma- dor de hidrato	% Moles del formador de hidrato res- pecto al - H <sub>2</sub> O en la - solución - original	Concentración de soluto ini- cial	Peso % final de soluto - respecto al agua, a tempe- ratura.	(°C.)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	etil-uretano	20,2	7,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	LiCl	5,7	6,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	KCl	9,6	7,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	NH <sub>4</sub> Cl	7,0	7,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	BaCl <sub>2</sub>	19,2	6,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	KBr	14,4	7,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	13	KI	19,0	6,7
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	5,6	- - -	0	4,4
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	5,6	NaCl	3,5	2,4
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	5,6	KBr	8,3	2,0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	5,6	CH <sub>3</sub> OH	4,7	1,9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	5,6	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	8,7	1,6
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	5,6	dioxano	11,9	2,0

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la depuración del agua y la concentración de soluciones acuosas mediante las fases de: formar un hidrato sólido en la solución acuosa en presencia de un formador de hidrato a una temperatura superior al punto de congelación de la solución; separar el hidrato sólido de la solución, y descomponer el hidrato para recuperar el agua y el formador de hidrato, caracterizado por el hecho de que se disuelve el formador de hidrato en la solución acuosa y se hace descender la temperatura de la

323104



1 solución para promover la formación del hidrato sólido.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el formador de hidrato es un gas.

5 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el formador de hidrato es un líquido.

10 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el formador de hidrato es óxido de etileno, óxido de propileno, dihidrofurano, tetrahydrofurano, trimetilamina, etilamina, dietilamina, isopropilamina, dióxido de azufre, meso-2,3-butanediol, acetona de pinacol o una mezcla de dos o más de dichas sustancias.

15 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DEL AGUA Y LA CONCENTRACION DE SOLUCIONES ACUOSAS".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas - mecanografiadas.

Madrid, 15 de Febrero de 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

(Fdo. Juan Pedraza)

25

30