

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 608**

51 Int. Cl.:

C01D 7/34 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2007 PCT/EP2007/056935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2008 WO08003787**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2007 E 07787216 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2041029**

54 Título: **Proceso para la producción de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio**

30 Prioridad:

07.07.2006 EP 06116791

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

28.07.2017

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**DETOURNAY, JEAN-PAUL;
COUNTRY, FRANCIS M. y
PASTACALDI, ALESSANDRA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 627 608 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio

5 La invención se refiere a la producción de bicarbonato de sodio a partir de trona.

La Trona es un mineral natural constituido esencialmente por sesquicarbonato de sodio que, a su vez, se compone de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y agua (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$). La trona está disponible sobre todo en Wyoming, pero existen reservas importantes (aunque menores que en Wyoming) en otros lugares del mundo donde el mineral es extraído ya (China) o donde podrían explotarse minas potenciales.

Hasta ahora, la gran mayoría de la trona extraída es desbicarbonatada y purificada, a fin de producir y vender carbonato de sodio puro. Algunas excepciones limitadas son la venta de trona molida como alimentación animal o el tratamiento de gases de combustión o la venta de sesquicarbonato de sodio para alimentación animal.

15 Por otra parte, el bicarbonato de sodio es un producto con una amplia gama de propiedades interesantes y una muy amplia gama de aplicaciones desde ingredientes de alta tecnología para la industria farmacéutica hasta la alimentación humana y animal, y para uso en el tratamiento de gases de combustión. En el tratamiento de los gases de combustión, el bicarbonato de sodio se encuentra probablemente entre los productos químicos más eficientes para la eliminación de una amplia gama de contaminantes (sobre todo ácidos), y su uso está limitado sólo por la competencia de productos químicos menos eficientes, pero mucho más baratos tales como cal o incluso piedra caliza.

25 La producción de bicarbonato de sodio se realiza actualmente casi en su totalidad por la carbonatación de carbonato de sodio. En Europa, la carbonatación suele producirse in situ en las plantas de cenizas de sosa a partir del CO_2 coproducido durante la producción de cenizas de sosa (principalmente la generación de CO_2 en los hornos de cal). En Estados Unidos, la carbonatación se hace habitualmente en plantas separadas que compran independientemente las cenizas de sosa y el CO_2 y los combinan.

30 Debido a la naturaleza de este proceso muy importante para la producción de bicarbonato, el precio del bicarbonato es superior al precio de las cenizas de sosa. Debido a este factor económico, los usos del bicarbonato se verán limitados siempre por la competencia de sustitutos más baratos, sobre todo en el tratamiento de los gases de combustión.

35 El documento US 4.584.077 describe un proceso para la conversión de materiales que comprenden carbonato de sodio y bicarbonato de sodio en un líquido que comprende carbonato de sodio sustancialmente exento de bicarbonato de sodio, que comprende los pasos de:

- (a) formar una solución acuosa que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio;
- 40 (b) separar una parte de dicho bicarbonato de sodio de dicha solución para formar unas aguas madres que comprenden carbonato de sodio y una cantidad reducida de bicarbonato de sodio;
- (c) someter las aguas madres a separación de agua por electrodiálisis haciendo circular las aguas madres a través de un compartimiento sin revestimiento de un separador de agua por electrodiálisis para producir un producto de reacción líquido que comprende carbonato de sodio sustancialmente exento de bicarbonato de sodio; y
- 45 (d) retirar el producto de reacción líquido del separador de agua por electrodiálisis.

50 Un proceso de electrodiálisis para la conversión de fuentes de sosa que contienen impurezas aniónicas y opcionalmente no iónicas en hidróxido de sodio de alta pureza y alta concentración y dióxido de carbono gaseoso se describe en el documento US 4.238.305.

La invención tiene por objeto la producción de bicarbonato a partir de trona evitando al mismo tiempo la necesidad de desbicarbonatación y recarbonatación, ahorrando con ello costes importantes y abriendo nuevas aplicaciones para el bicarbonato de sodio.

55 Como consecuencia, la invención se refiere a un proceso para la producción conjunta de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio a partir de sesquicarbonato, en el cual:

- el sesquicarbonato se disuelve en agua, para formar una solución acuosa de alimentación que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio;
- 60 ▪ al menos parte de la solución acuosa de alimentación se introduce en un electrodiálizador que comprende al menos un compartimiento menos básico y uno más básico adyacentes separados por una membrana de

intercambio de iones catiónicos, permeable a los iones sodio, estando colocados los compartimientos entre un electrodo positivo y un electrodo negativo;

- se extrae una solución enriquecida en bicarbonato de sodio del compartimiento menos básico y se extrae una solución enriquecida en carbonato de sodio del compartimiento más básico.

5

El proceso de acuerdo con la invención permite separar, con la mayor eficiencia técnica posible, el sesquicarbonato directamente en sus componentes, cenizas de sosa y bicarbonato de sodio, sin ninguno de los pasos habituales de desbicarbonatación y recarbonatación. Esto debería asegurar un coste de producción muy reducido para el bicarbonato de sodio, e incluso posiblemente un coste de producción ligeramente reducido para las cenizas de sosa.

10

El sesquicarbonato puede tener diferentes orígenes. El mismo puede producirse artificialmente a partir de diferentes fuentes de sodio. Sin embargo, es particularmente interesante que el sesquicarbonato se derive de un mineral de trona natural. En esta realización, será generalmente necesario el tratamiento de la solución de alimentación, a fin de purificarla de las principales impurezas contenidas en el mineral.

15

En el proceso de acuerdo con la invención, la solución acuosa de alimentación puede formarse por disolución en agua, en la planta de producción industrial, del mineral trona sólido extraído de la mina. El agua puede ser agua fresca. Sin embargo, generalmente se prefiere que el agua sea una solución acuosa reciclada que contenga ya álcalis, procedentes del proceso de acuerdo con la invención o de otros procesos. El agua puede comprender también aguas madres (aguas de cristalización) producidas aguas abajo del proceso de acuerdo con la invención, cuando se cristalizan carbonato y bicarbonato de sodio, por ejemplo.

20

Sin embargo, el proceso es especialmente adecuado cuando la solución acuosa de alimentación es un agua de mina. Por agua de mina se entiende la solución acuosa que se forma cuando se inyecta directamente agua en los depósitos de mineral de trona, por lo que, en contacto con el mineral, una solución acuosa se enriquece en sesquicarbonato de sodio. Adicionalmente, puede disolverse trona sólida en la solución acuosa, a fin de aumentar su concentración de álcali. La solución acuosa enriquecida en contacto con el depósito de mineral se conoce comúnmente como agua de mina.

25

En una realización preferida del proceso, los compartimientos menos básico y más básico del electrodiálizador están separados por una alternancia de membranas catiónicas y bipolares. En esta realización, cada compartimiento está delimitado así en un lado por una membrana catiónica, y en el otro lado por una membrana bipolar.

30

Una membrana bipolar es una membrana de intercambio iónico que comprende una cara catiónica - permeable para los cationes e impermeable para los aniones y otra cara aniónica - permeable para los aniones e impermeable para los cationes. Una membrana de este tipo puede producirse por la yuxtaposición de dos membranas monopoles. Bajo un campo eléctrico suficiente, y en solución acuosa, la única reacción posible es la separación del agua en la interfase entre las dos membranas monopoles en H^+ y OH^- que cruzan luego respectivamente la membrana monopolar catiónica y aniónica y salen de la membrana por los compartimientos adyacentes. Se recomienda que las membranas bipolares se produzcan por el proceso descrito en la solicitud de patente WO01/79335 a nombre de SOLVAY, en particular como se describe en sus reivindicaciones.

35

40

Los compartimientos menos básicos, que están enriquecidos en bicarbonato de sodio, reciben iones H^+ y los compartimientos más básicos, que están enriquecidos en carbonato de sodio, reciben iones OH^- .

45

Adicionalmente, los iones Na^+ están cruzando la membrana catiónica desde los compartimientos menos básicos a los más básicos.

Bajo un campo eléctrico suficiente (creado por electrodos terminales y que apunta (+ a -) desde la membrana catiónica a la cara aniónica de la membrana bipolar, y con la condición de que todos los compartimientos estén alimentados con una solución que comprende a la vez carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, los compartimientos menos básicos recibirán los iones H^+ que salen de la membrana bipolar y perderán iones Na^+ que cruzan la membrana catiónica. El carbonato de sodio contenido en la solución absorberá los iones H^+ y se transformará en bicarbonato.

50

55

Si el material de alimentación de la solución se ajusta adecuadamente al transporte de H^+ y Na^+ , todo el carbonato puede transformarse en bicarbonato, y se puede producir una solución de bicarbonato puro en los compartimientos menos básicos. Preferiblemente, si el pH de la solución existente se mantiene por encima de 7, no estará disponible H^+ en absoluto en la solución para competir con el Na^+ en el cruzamiento de la membrana catiónica, y no se

generará cantidad alguna de CO₂ en el compartimiento (con tal que la temperatura en la celda se mantenga suficientemente baja).

5 En el compartimiento más básico, tendrá lugar un suministro de Na⁺ (desde la membrana catiónica) y de OH⁻ (desde la membrana bipolar), y todo el bicarbonato contenido en la trona puede transformarse en carbonato. Si el caudal de la solución de alimentación es adecuado, no se creará exceso alguno de sosa cáustica "libre", y se puede producir una solución de carbonato puro, preferiblemente a un pH no mayor que 10 ó 11.

10 Se pueden obtener luego carbonato y bicarbonato sólidos a partir de sus soluciones por medios clásicos (evaporación, cristalización por enfriamiento, ...). A dicho fin, se recomienda que tanto las soluciones acuosas de alimentación como las soluciones acuosas enriquecida estén suficientemente concentradas.

15 A este fin (parte de) la solución acuosa enriquecida se puede mezclar en el electrodiálizador con las soluciones acuosas de alimentación para enriquecerse adicionalmente. Los diferentes compartimientos del electrodiálizador se tratarán generalmente por separado para optimizar separadamente las concentraciones de carbonato y bicarbonato.

20 En una realización recomendada, la solución acuosa de alimentación comprende al menos 100 g/kg, preferiblemente 110 g/kg, más preferiblemente 120 g/kg de carbonato de sodio y al menos 30 g/kg, preferiblemente 35 g/kg de bicarbonato de sodio.

25 Adicionalmente, se recomienda que, por una parte, la solución acuosa enriquecida en carbonato de sodio contenga al menos 150 g/kg, preferiblemente 160 g/kg de carbonato de sodio y menos de 20 g/kg, preferiblemente 10 g/kg de bicarbonato de sodio y que, por otra parte, la solución acuosa enriquecida en bicarbonato de sodio contenga al menos 80 g/kilogramo, preferiblemente 90 g/kilogramo, muy preferiblemente 100 g/kilogramo de bicarbonato de sodio y menos de 80 g/kilogramo, preferiblemente 70 g/kilogramo, muy preferiblemente 50 g/kilogramo de carbonato de sodio. Es preferible que la temperatura de la solución acuosa enriquecida, en particular la solución acuosa enriquecida en bicarbonato de sodio, se mantenga por encima de 50°C, preferiblemente 60 °C, muy preferiblemente 70 °C, a fin de evitar la precipitación de bicarbonato de sodio en el electrodiálizador. Se recomiendan temperaturas que no excedan de 80 °C.

30 En otra realización recomendada, la solución acuosa de carbonato de sodio enriquecida puede saturarse adicionalmente con trona calcinada y alimentar la unidad de evaporación de cenizas de sosa existente de una planta de producción de cenizas de sosa existente. En esta realización, se necesita trona menos calcinada para la misma producción de cenizas de sosa y algunos hornos de calcinación de trona existentes pueden apagarse o reutilizarse para la venta de otro producto.

35 La solución de bicarbonato de sodio se puede enfriar para cristalizar el bicarbonato de sodio, y la solución enfriada puede recalentarse y reutilizarse para la saturación con trona fresca, y volver a introducirse luego en los compartimientos.

40 Las corrientes líquidas restantes (en su caso) se reutilizan también ventajosamente aguas arriba para disolución de la trona.

45 Los líquidos en los compartimientos menos básico y más básico contienen preferiblemente muy pocos iones H⁺ y OH⁻ "libres" y tendrán ambos un pH muy similar y "neutro" comprendido entre 6 y 12. En particular, se prefiere que el pH en el compartimiento menos básico sea superior a 7. Se recomienda también que el pH en el compartimiento más básico sea inferior a 11.

50 Cuando se desean soluciones acuosas enriquecidas en carbonato y bicarbonato prácticamente puras, es posible sin embargo que algunas fugas posibles a través de los compartimientos puedan causar la presencia de una pequeña cantidad de bicarbonato en la solución de carbonato o una pequeña cantidad de carbonato en el bicarbonato. En cualquiera de tales casos, seguirá siendo muy fácil ajustar aguas abajo las operaciones en cuanto a la presencia de estas impurezas y los productos finales no se verán afectados por la existencia de fugas mecánicas en o alrededor de las celdas entre los compartimientos.

55 Cuando se desean soluciones de bicarbonato de sodio prácticamente puras, serán necesarios medios para gestionar la precipitación de bicarbonato de sodio en el electrodiálizador, debido a la baja solubilidad del bicarbonato.

60 Dado que los productos pueden producirse directamente a partir de la solución del material de alimentación, se necesitan electrodiálizadores con sólo dos tipos de compartimientos ("electrodiálizadores de dos compartimientos"). En comparación con otros procesos, en los que los productos finales no podrían dejarse con los co-iones de la

solución de alimentación (es decir, Cl⁻ en NaOH en la electrodiálisis de NaCl en NaOH y HCl) y en los que se requieren un tercer compartimiento y una tercera membrana (membrana aniónica), la celda de acuerdo con la invención es mucho más sencilla de diseño y operación.

5 En el mecanismo descrito anteriormente, cuando 1 Faraday cruza la membrana, pueden producirse idealmente 212 r gramos de cenizas de sosa y 168 r gramos de bicarbonato a partir del sesquicarbonato, donde r es la eficiencia en corriente de la celda (r = 1 si no se producen pérdidas o fugas).

10 El proceso de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la coproducción de cenizas de sosa y bicarbonato de sodio en una ratio en peso igual a la ratio másica de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio en la trona extraída (es decir 0,79 kg bicar/kg cenizas de sosa).

Ejemplo 1

15 Se alimenta un agua de mina que tiene la composición siguiente (además de trazas de impurezas residuales):

NaCl	4 g/kg
NaHCO ₃	35 g/kg
Na ₂ CO ₃	135 g/kg
H ₂ O	826 g/gk

20 a una temperatura de 59°C a en todos los compartimientos de un electrodiálizador de dos compartimientos que comprende membranas bipolares producidas por ASTOM, modelo neosepta BP - 1E y membranas catiónicas Nafion ® 324, producidas por DuPont. Se aplicó una densidad de corriente de 1 kA/m² a la celda elemental y se observó una tensión de 1,4 V. La solución enriquecida en carbonato de sodio contenía 160 g/kg de carbonato de sodio y 5 g/kg de bicarbonato de sodio. La solución enriquecida en bicarbonato de sodio contenía 95 g/kg de bicarbonato de sodio y 70 g/kg de carbonato de sodio. El consumo de energía eléctrica para un ton de producto producido total (bicarbonato de sodio + carbonato de sodio) era 110 kWh/ton. Se calculó una eficiencia en corriente de 90%, basada en el peso de los productos y la ley de Faraday.

Ejemplo 2

30 En el ejemplo 2, se procedió como en el ejemplo 1, excepto que el agua de mina tenía la composición siguiente (además de trazas de impurezas residuales):

NaCl	4 g/kg
NaHCO ₃	50 g/kg
Na ₂ CO ₃	105 g/kg
H ₂ O	841 g/gk

35 La solución enriquecida en carbonato de sodio contenía 150 g/kg de carbonato de sodio y 5 g/kg de bicarbonato de sodio. La solución enriquecida en bicarbonato de sodio contenía 120 g/kg de bicarbonato de sodio y 25 g/kg de carbonato de sodio. La tensión observada fue 1,3 voltios para una densidad de corriente de 1 kA/m². Después de 90 minutos de producción, se extrajeron de sus respectivos compartimientos 6,5 kg de solución de bicarbonato y 12,4 kg de solución de carbonato de sodio. La eficiencia en corriente era por tanto 85%. El consumo de energía fue de 110 kWh/ton.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción conjunta de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio a partir de sesquicarbonato, en el cual:
- 5 ▪ el sesquicarbonato se disuelve en agua, para formar una solución acuosa de alimentación que comprende a la vez carbonato de sodio y bicarbonato de sodio;
- al menos parte de la solución acuosa de alimentación se introduce en un electrodiálizador que comprende al menos un compartimiento menos básico y uno más básico adyacentes separados por una membrana de intercambio de iones catiónicos, permeable a los iones sodio, estando colocados los compartimientos entre un electrodo positivo y un electrodo negativo;
- 10 ▪ se extrae una solución enriquecida en bicarbonato de sodio del compartimiento menos básico y se extrae una solución enriquecida en carbonato de sodio del compartimiento más básico.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el sesquicarbonato se deriva del mineral trona.
- 15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual la solución acuosa de alimentación es un agua de mina.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los compartimientos menos básicos y más básicos están separados por una alternancia de membranas catiónicas y bipolares.
- 20 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la solución de alimentación comprende al menos 100 g/kg de carbonato de sodio y 30 g/kg de bicarbonato de sodio.
- 25 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual la solución acuosa enriquecida en carbonato de sodio contiene al menos 150 g/kg de carbonato de sodio y menos de 20 g/kg de bicarbonato de sodio.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual la solución acuosa enriquecida en bicarbonato de sodio contiene al menos 80 g/kg de bicarbonato de sodio y menos de 80 g/kg de carbonato de sodio.
- 30 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el pH en el compartimiento menos básico se controla a un valor superior a 7.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el pH en el compartimiento más básico se controla a un valor inferior a 12.
- 35 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la temperatura en el compartimiento menos básico está comprendida entre 50 y 80°C.
- 40 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual se cristalizan carbonato de sodio y bicarbonato de sodio sólidos a partir de sus respectivas soluciones acuosas enriquecidas.