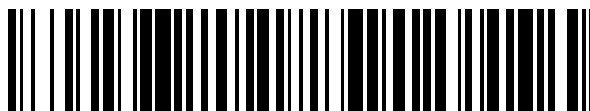


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 061**

51 Int. Cl.:

C01D 7/10 (2006.01)

C01D 7/12 (2006.01)

C01D 7/32 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

C01D 1/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2009 PCT/EP2009/050082**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2009 WO09087149**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2009 E 09701181 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2240407**

54 Título: **Proceso para producción de carbonato de sodio**

30 Prioridad:

08.01.2008 EP 08150105

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

01.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DETOURNAY, JEAN-PAUL y
COUNTRY, FRANCIS, M.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 628 061 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 producción de carbonato de sodio.

- 5 Esta invención se refiere a un proceso para producción de carbonato de sodio, en particular a partir de una mena mineral que comprende bicarbonato de sodio, tal como trona, nahcolita u otras menas minerales subterráneas, ricas en cantidades valiosas de bicarbonato de sodio, tales como Wegscheiderita o Decemita.

- 10 La nahcolita es un mineral constituido principalmente por bicarbonato de sodio. Existen por ejemplo cantidades enormes de nahcolita en la cuenca de Piceance Creek en el Noroeste de Colorado, cuyos depósitos se encuentran en forma de lechos y cristales diseminados en la Zona Salina de la formación Green River.

- 15 La mena trona es un mineral que contiene aproximadamente 90-95% de sesquicarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Un enorme depósito de trona mineral se encuentra en el Sudoeste de Wyoming, cerca de Green River. Este depósito incluye lechos de trona y halita y trona mixtos (sal de roca o NaCl). De acuerdo con estimaciones conservadoras, los principales lechos de trona contienen alrededor de 75 mil millones de toneladas métricas de mena. Un análisis típico de la mena trona extraída en Green River es como sigue:

TABLA 1

Constituyente	Porcentaje en Peso
Na_2CO_3	43,6
NaHCO_3	34,5
H_2O (cristalina y humedad libre)	15,4
NaCl	0,01
Na_2SO_4	0,01
Fe_2O_3	0,14
Insolubles	6,3

- 20 El sesquicarbonato de sodio que se encuentra en la mena trona es una sal compleja que es soluble en agua y se disuelve para dar aproximadamente 5 partes en peso de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y 4 partes de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), como se muestra en el análisis anterior. La mena trona se procesa para eliminar el material insoluble, la materia orgánica y otras impurezas a fin de recuperar el álcali valioso contenido en la trona.

- 25 El álcali más valioso producido a partir de trona es carbonato de sodio. El carbonato de sodio es uno de los productos comerciales de mayor volumen fabricados en los Estados Unidos. En 1992, el carbonato de sodio basado en trona de Wyoming constituía aproximadamente el 90% de la producción total de cenizas de sosa en los Estados Unidos. El carbonato de sodio encuentra utilización principal en la industria de fabricación del vidrio y para la producción de bicarbonato de sosa, detergentes y productos de papel.

- 30 Un método común para producción de carbonato de sodio a partir de la mena trona se conoce como el "proceso del monohidrato". En dicho proceso, la mena trona triturada se calcina (es decir, se calienta) para convertir la parte de bicarbonato de la trona en carbonato de sodio bruto que se disuelve luego en agua. La solución acuosa resultante se purifica y se alimenta a un cristalizador en el que se cristalizan cristales monohidratados de carbonato de sodio puro.
- 35 Los cristales de monohidrato se separan de las aguas madres y se secan luego para dar carbonato de sodio anhidro. Sin embargo, este proceso es muy intensivo en energía, debido principalmente al paso de calcinación, que requiere el uso de grandes cantidades de carbón, combustible líquido, gas o mezclas de los mismos.

- 40 Se han realizado intentos para reducir el consumo de energía para la producción de carbonato de sodio, mediante el uso de métodos de electrodiálisis. El documento US 4238305 describe un método para recuperar carbonato de sodio a partir de trona y otras mezclas de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. En el documento US 4238305, se introduce hidróxido de sodio en los compartimientos básicos de un electrodializador y se introducen soluciones de sosa tales como trona o nahcolita en los compartimientos ácidos. Se extrae del electrodializador una solución de hidróxido de sodio enriquecida. La solución de hidróxido de sodio se hace reaccionar finalmente con dióxido de carbono para producción de carbonato de sodio. Sin embargo, este proceso ha resultado ser de operación compleja, debido en parte al alto pH en el compartimiento básico. El documento US 4636289 describe también un proceso para la producción de carbonato de sodio utilizando métodos de electrodiálisis. El proceso utiliza un bucle de sulfato.

- 45 La invención tiene por objeto producir carbonato de sodio, en particular a partir de menas minerales que comprenden bicarbonato de sodio de una manera sencilla y económica, evitando el gran consumo de energía o la complejidad de los procesos conocidos.

- 50 En consecuencia, la invención se refiere a un proceso para producción de carbonato de sodio de acuerdo con el cual:

- 55 • se introduce una primera solución de producción que comprende carbonato de sodio en los compartimientos menos básicos de un electrodializador que comprende compartimientos adyacentes menos básicos y más básicos alternantes separados unos de otros por membranas catiónicas, estando

delimitados los compartimientos más básicos por las caras aniónicas de membranas bipolares en un lado y por las membranas catiónicas en el otro lado;

- se introduce una segunda solución de producción que comprende carbonato de sodio en los compartimientos más básicos del electrodializador;
- 5 • se produce una solución que comprende hidróxido de sodio en los compartimientos más básicos, por combinación del flujo de iones sodio que atraviesa la membrana catiónica y el flujo de iones hidroxilo que atraviesa la cara aniónica de las membranas bipolares;
- la solución que comprende hidróxido de sodio se extrae de los compartimientos más básicos del electrodializador y se utiliza para constituir una solución de reacción;
- 10 • la solución de reacción se hace reaccionar con bicarbonato de sodio para formar una solución producida que comprende carbonato de sodio.

En el proceso de acuerdo con la invención, el electrodializador contiene al menos dos tipos de compartimientos y dos tipos de membranas, catiónicas y bipolares. En algunas realizaciones, el mismo puede contener tipos adicionales de compartimientos y membranas aniónicas.

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. Dicha membrana puede producirse por la yuxtaposición de dos membranas monopoles. Bajo un campo eléctrico suficiente, y en solución acuosa, la única reacción posible es la disociación del agua en la interfase entre las dos membranas monopoles en H^+ y OH^- que atraviesan luego respectivamente la membrana monopolar catiónica y aniónica y salen de la membrana en los compartimientos adyacentes. Se recomienda que las membranas bipolares se produzcan por el proceso descrito en la solicitud de patente WO 01/79335 en nombre de SOLVAY, en particular como se describe en sus reivindicaciones.

En una realización preferida del proceso, el electrodializador comprende sólo dos tipos de compartimientos y sólo membranas catiónicas y bipolares. En esta realización, en la que los compartimientos menos básicos y más básicos del electrodializador están separados por una alternancia de membranas catiónicas y bipolares, cada compartimiento está delimitado así en un lado por una membrana catiónica y en el otro lado por una membrana bipolar.

En el proceso de acuerdo con la invención, la solución de reacción que comprende hidróxido de sodio reacciona con bicarbonato de sodio para formar una solución producida que comprende carbonato de sodio. Esta reacción con bicarbonato de sodio puede realizarse de diferentes maneras y con bicarbonato de sodio que tiene diferentes orígenes y composiciones.

En una primera realización de la invención, la solución de reacción se hace reaccionar con bicarbonato de sodio mezclándolo con una solución ya disponible que contiene bicarbonato de sodio, con el fin de convertir al menos parte del bicarbonato de sodio en carbonato de sodio. Esta realización permite aprovechar soluciones diluidas de bicarbonato de sodio, convirtiéndolas en soluciones más concentradas de carbonato de sodio, fácilmente valorizadas.

En una segunda realización de la invención, que es particularmente ventajosa, la solución de reacción se hace reaccionar con bicarbonato de sodio poniéndola en contacto con una mena mineral que comprende bicarbonato de sodio. El carbonato de sodio resultante, gracias a su alta solubilidad, se solubiliza fácilmente a partir de la mena, lo que hace posible extraer eficientemente las cantidades valiosas de la mena de sosa del mineral. Se pueden utilizar diferentes menas minerales, y las menas minerales pueden ponerse en contacto con la solución de reacción de maneras muy diferentes, por ejemplo, en equipos de superficie utilizando menas minerales excavadas. Sin embargo, es particularmente interesante introducir subterráneamente la solución de reacción y ponerla en contacto con depósitos subterráneos de menas minerales. La solución que comprende carbonato de sodio se forma luego subterráneamente y se extrae mediante técnicas convencionales de minería en solución. Esta realización es adecuada para menas minerales subterráneas de Trona, Nahcolita, Wegscheiderita o Decemita. En una realización particularmente preferida, la mena mineral que comprende bicarbonato de sodio es una mena mineral subterránea de trona o nahcolita.

Se recomienda que la solución de reacción comprenda como máximo 120 g/kg, preferiblemente como máximo 100 g/kg de hidróxido de sodio y como máximo 40 g/kg, preferiblemente 35 g/kg de carbonato de sodio. No obstante, es preferible que la solución de reacción comprenda al menos 40 g/kg, más preferiblemente 50 g/kg de hidróxido de sodio.

Usualmente, la solución de reacción se producirá mezclando la solución que comprende hidróxido de sodio que se extrae de los compartimientos más básicos con agua fresca o aguas de recirculación, con el fin de diluirla.

Alternativamente, la solución que comprende hidróxido de sodio puede usarse ventajosamente como tal para formar la solución de reacción y hacerse reaccionar directamente con el bicarbonato de sodio. Dependiendo de las circunstancias particulares, la salida de los compartimientos más básicos tendrá que reintroducirse en su entrada, con el fin de obtener la concentración óptima de hidróxido de sodio.

El control de la composición de la solución de reacción permite regular la composición de la solución producida. Es ventajoso que la solución producida comprenda ventajosamente al menos 200 g/kg, preferiblemente 250 g/kg de carbonato de sodio.

En una realización recomendada del proceso de acuerdo con la invención, se evapora al menos parte de la solución producida, a fin de producir una suspensión que comprende cristales de carbonato de sodio, que se separan y se valorizan. La evaporación puede realizarse como en el proceso del monohidrato, utilizando preferiblemente recompresión mecánica de vapor. Los cristales de carbonato de sodio monohidratados se procesan luego preferiblemente para dar cenizas de sosa densas.

En el proceso de acuerdo con la invención, una primera solución de producción que comprende carbonato de sodio se introduce en los compartimientos menos básicos del electrodializador. Debido al flujo de iones Na^+ a través de la membrana catiónica y un flujo de entrada de iones H^+ , al menos parte del carbonato de sodio de entrada se transforma en bicarbonato de sodio, formando una solución de salida que comprende bicarbonato de sodio. Dependiendo de la concentración en carbonato de sodio de la primera solución de producción, puede ocurrir también, en realizaciones ventajosas, que el bicarbonato de sodio se convierta en dióxido de carbono a la salida de los compartimientos menos básicos de la celda. De hecho, cuando todo el carbonato de sodio que entra en los compartimientos menos básicos se ha transformado en bicarbonato de sodio como consecuencia de los iones Na^+ que atraviesan las membranas catiónicas, cualquier flujo adicional de iones Na^+ que pase a través de dichas membranas tiene como consecuencia la descomposición del bicarbonato de sodio en CO_2 y agua. El dióxido de carbono puede hacerse reaccionar luego con soluciones de carbonato de sodio en otros pasos del proceso para producción de cristales de bicarbonato de sodio. Por ejemplo, el CO_2 gaseoso generado puede utilizarse ventajosamente para reaccionar con parte de la solución de carbonato de sodio producida por el contacto de la solución de reacción con las menas minerales, para producir cristales de bicarbonato de sodio. Esta reacción puede efectuarse en contactores gas-líquido adecuados para la carbonatación de soluciones de carbonato de sodio. Dependiendo de las circunstancias, la solución de carbonato de sodio puede concentrarse primeramente por cualquier medio adecuado, antes de su carbonatación.

Una segunda solución de producción que comprende carbonato de sodio se introduce en los compartimientos más básicos del electrodializador. Esta solución puede ser igual que la primera solución de producción. Sin embargo, la misma tendrá normalmente concentraciones diferentes de carbonato de sodio/bicarbonato de sodio.

Con el fin de producir una solución que comprende hidróxido de sodio en los compartimientos más básicos del electrodializador, es necesario limitar el flujo de bicarbonato de sodio que podría introducirse en dichos compartimientos. De hecho, el flujo máximo de iones HCO_3^- que entran en los compartimientos más básicos está limitado por el flujo de iones OH^- e iones Na^+ introducidos en ellos a través de las membranas bipolares y catiónicas. Los compartimientos más básicos pueden alimentarse ventajosamente con una solución diluida de carbonato de sodio, que contiene ventajosamente al menos 10 g/kg, preferiblemente 20 g/kg, más preferiblemente 30 g/kg, y muy preferiblemente 40 g/kg de carbonato de sodio, pero como máximo 100 g/kg, preferiblemente como máximo 80 g/kg de carbonato de sodio.

En una realización particularmente ventajosa y simple, se utiliza parte de la solución producida que comprende carbonato de sodio para constituir las soluciones de producción primera y/o segunda. La solución producida puede utilizarse como tal. Alternativamente, la misma tendrá que diluirse y/o mezclarse generalmente con otras corrientes para constituir las soluciones de producción.

En una realización recomendada del proceso, se extrae una solución que comprende bicarbonato de sodio de los compartimientos menos básicos del electrodializador, enfriándose posteriormente esta solución a fin de producir una suspensión que comprende cristales de bicarbonato de sodio. La suspensión se separa en cristales de bicarbonato de sodio que están valorizados y unas aguas madres de bicarbonato de sodio. Las aguas madres se desbicarbonatan preferiblemente luego para producir por una parte un gas que comprende CO_2 y por otra parte una solución desbicarbonatada empobrecida en bicarbonato de sodio y enriquecida en carbonato de sodio. La solución desbicarbonatada puede mezclarse con las soluciones de producción primera y/o segunda e introducirse en el electrodializador. La misma puede mezclarse también con la solución producida para formar la solución de reacción. La desbicarbonatación puede efectuarse por eliminación de materias volátiles con vapor o preferentemente con aire.

El proceso de acuerdo con la invención puede ejecutarse con un sólo electrodializador. No obstante, es posible utilizar varios electrodializadores, utilizándose la salida de algunos de ellos como entrada para otros.

Por ejemplo, en una realización recomendada del proceso de acuerdo con la invención, la solución que comprende bicarbonato de sodio que se extrae de los compartimientos menos básicos del electrodializador, se introduce en los compartimientos menos básicos de otro electrodializador. En esta realización, es preferible enfriar primeramente la solución que comprende bicarbonato de sodio extraída de los compartimientos menos básicos del primer electrodializador y separar los cristales de bicarbonato de sodio que aparecen debido al enfriamiento. Las aguas madres se introducen luego en el otro electrodializador. Adicionalmente, en esta realización, se recomienda que la concentración de carbonato de sodio de la solución que comprende bicarbonato de sodio que se introduce en el otro electrodializador sea suficientemente baja a fin de generar CO_2 gaseoso en los compartimientos menos básicos de este otro electrodializador.

La figura adjunta ilustra una realización particular de la invención. Una solución de producción 1 que comprende carbonato de sodio se introduce en los compartimientos menos básicos de un electrodializador 2 que comprende compartimientos menos básicos y más básicos alternantes. Se extrae una solución 3 que comprende bicarbonato de sodio de los compartimientos menos básicos y se extrae una solución 4 que comprende hidróxido de sodio de los compartimientos más básicos del electrodializador. La solución 3 se enfría en el cristalizador 5, dando como resultado cristales de bicarbonato de sodio 6 y unas aguas madres 7. Las aguas madres 7 se desbicarbonatan por eliminación de materias volátiles con aire en el contactor 8, dando como resultado CO_2 gaseoso 9 y aguas madres desbicarbonatadas 10, que se envían de nuevo a los compartimientos menos básicos del electrodializador. Se mezcla agua fresca 11 con la solución 4 que comprende hidróxido de sodio, para formar la solución de reacción 12. La solución de reacción 12 se inyecta en una mina subterránea de trona 13. Una solución que comprende carbonato de sodio 14 se extrae de la mina de trona. Se retira de esta solución 14 una solución 14' producida y se envía a un evaporador (no representado), en el que se forman cristales de carbonato de sodio monohidratados. Estos cristales se valorizan posteriormente, por ejemplo, mediante transformación en cenizas de sosa densas. La parte restante de la solución 14 se envía al electrodializador, constituyendo después de su mezcladura con las aguas madres desbicarbonatadas 10' la solución de producción 1.

Detalles y particularidades de la invención aparecerán a partir de la descripción del ejemplo siguiente.

Ejemplo

El proceso de acuerdo con una realización particular de la invención se conduce de la manera siguiente. Se introduce una cantidad de $0,024 \text{ m}^3/\text{h}$ de una solución de producción que comprende 110 g/kg de carbonato de sodio y 32 g/kg de bicarbonato de sodio a una temperatura de 29°C en los compartimientos menos básicos de un electrodializador. El electrodializador comprende membranas bipolares producidas por ASTOM, modelo NEOSEPTA BP-1E y membranas catiónicas NAFION® 324, producidas por DuPont. El ánodo del electrodializador está revestido de titanio con una capa de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (50%/50%). El cátodo es de titanio platinado. Se aplica una densidad de corriente de 1 kA/m^2 a la celda elemental. Una solución que comprende 117 g/kg de bicarbonato de sodio y 20 g/kg de carbonato de sodio a una temperatura de 65°C se extrae de los compartimientos menos básicos del electrodializador a un caudal de $0,023 \text{ m}^3/\text{h}$. Esta solución se enfría a 30°C en un cristalizador, dando como resultado una producción de $0,78 \text{ kg/h}$ de cristales de bicarbonato de sodio. Las aguas madres se desbicarbonatan, dando como resultado una solución que comprende 50 g/kg de carbonato de sodio y 43 g/kg de bicarbonato de sodio. Se introduce un caudal de $0,003 \text{ m}^3/\text{h}$ de esta solución desbicarbonatada en los compartimientos más básicos del electrodializador, junto con $0,007 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua. Una solución que comprende 27 g/kg de carbonato de sodio y 70 g/kg de hidróxido de sodio se extrae de los compartimientos más básicos y se introduce a una temperatura de 50°C en una mina de trona que comprende mineral trona que tiene la composición descrita en la parte introductoria de esta memoria descriptiva, siendo la temperatura de la mena aproximadamente 25°C . Se extrae de la mina una solución que comprende 280 g/kg de Na_2CO_3 a un caudal de $0,014 \text{ m}^3/\text{h}$ y una temperatura de aproximadamente 30°C . Se separa una parte de $0,008 \text{ m}^3/\text{h}$ de esta solución para evaporación y cristalización de carbonato de sodio.

El flujo restante se utiliza para constituir la solución de producción, después de mezclarla con un flujo de $0,02 \text{ m}^3/\text{h}$ de aguas madres desbicarbonatadas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para producción de carbonato de sodio de acuerdo con el cual:
 - se introduce una primera solución de producción que comprende carbonato de sodio en los compartimientos menos básicos de un electrodializador que comprende compartimientos adyacentes menos básicos y más básicos alternantes separados unos de otros por membranas catiónicas, estando delimitados los compartimientos más básicos por las caras aniónicas de membranas bipolares en un lado y por las membranas catiónicas en el otro lado;
 - se introduce una segunda solución de producción que comprende carbonato de sodio en los compartimientos más básicos del electrodializador;
 - se produce una solución que comprende hidróxido de sodio en los compartimientos más básicos, por combinación del flujo de iones sodio que atraviesa la membrana catiónica y el flujo de iones hidroxilo que atraviesa la cara aniónica de las membranas bipolares;
 - la solución que comprende hidróxido de sodio se extrae de los compartimientos más básicos del electrodializador y se utiliza para constituir una solución de reacción;
 - la solución de reacción se hace reaccionar con bicarbonato de sodio para formar una solución producida que comprende carbonato de sodio.
- 20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución de reacción se hace reaccionar con bicarbonato de sodio poniéndola en contacto con una mena mineral que comprende bicarbonato de sodio.
- 25 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la mena mineral que comprende bicarbonato de sodio es una mena mineral subterránea de trona o nahcolita.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución de reacción se hace reaccionar con bicarbonato de sodio mezclándola con una solución que comprende bicarbonato de sodio.
- 30 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución producida se evapora con el fin de producir una suspensión que comprende cristales de carbonato de sodio, que se separan y valorizan.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que parte de la solución producida se utiliza para constituir las soluciones de producción primera y/o segunda.
- 35 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se extrae una solución que comprende bicarbonato de sodio de los compartimientos menos básicos del electrodializador, enfriándose posteriormente esta solución a fin de producir una suspensión que comprende cristales de bicarbonato de sodio, y separándose la suspensión en cristales de bicarbonato de sodio valorizados y unas aguas madres de bicarbonato de sodio.
- 40 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las aguas madres de bicarbonato de sodio se desbicarbonatan y se introducen en el compartimiento menos básico del electrodializador
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las aguas madres de bicarbonato de sodio se desbicarbonatan y se introducen en los compartimientos más básicos del electrodializador.
- 45 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las aguas madres se introducen en los compartimientos menos básicos de otro electrodializador.
- 50 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la concentración de carbonato de sodio en las aguas madres es suficientemente baja para generar CO₂ gaseoso en los compartimientos menos básicos del otro electrodializador.
- 55 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el CO₂ generado se pone en contacto con al menos parte de la solución producida que comprende carbonato de sodio, con el fin de producir cristales de bicarbonato de sodio.

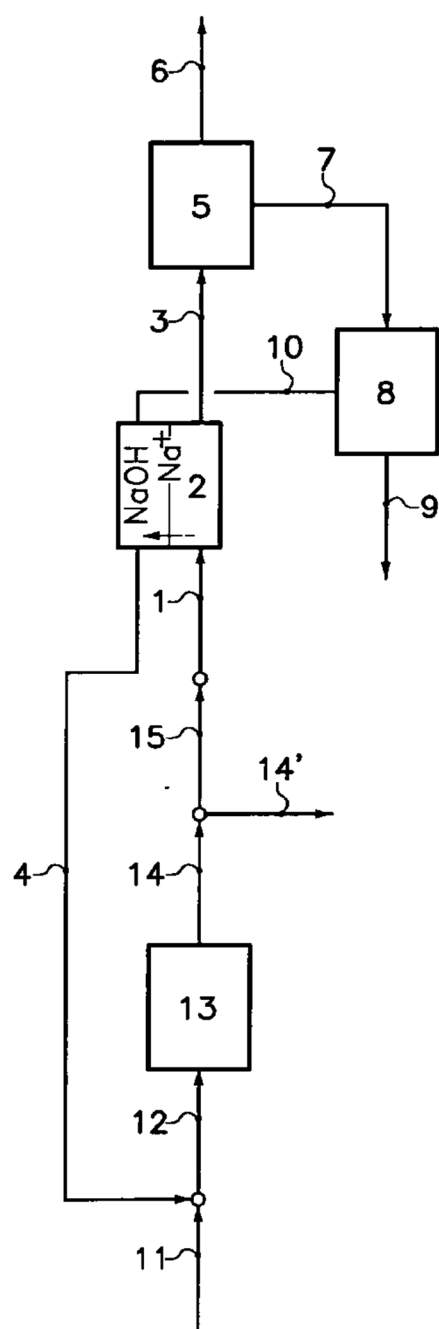


Fig. 1