

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 852**

51 Int. Cl.:

**C01F 11/46** (2006.01)  
**B01D 53/50** (2006.01)  
**B01D 53/83** (2006.01)  
**C01D 7/00** (2006.01)  
**C01D 7/07** (2006.01)  
**C25B 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2009 PCT/EP2009/050073**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2009 WO09087143**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2009 E 09700830 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2234699**

54 Título: **Proceso para la producción de bicarbonato de sodio para desulfuración de gases de combustión**

30 Prioridad:

**07.01.2008 FR 0850058**

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

**04.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DETOURNAY, JEAN-PAUL y  
COUSRY, FRANCIS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 628 852 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 bicarbonato de sodio para desulfuración de gases de combustión.

5 La invención se refiere a la producción de bicarbonato de sodio. Más particularmente, la misma se refiere a la producción de bicarbonato de sodio para tratamiento de gases de combustión que contienen óxidos de azufre.

10 Las actividades humanas producen grandes cantidades de residuos que contienen azufre, que son perjudiciales para la ecología. Así, la combustión de combustibles fósiles (carbón, derivados del petróleo), en particular en centrales térmicas de energía para la producción de electricidad, conduce a la formación de un gran volumen de óxidos de azufre, cuya liberación a la atmósfera no es permisible generalmente.

15 Una técnica conocida y recomendada para purificación de gases de combustión de óxidos de azufre consiste en el tratamiento de estos gases con bicarbonato de sodio. Los óxidos de azufre del gas tratado son del tipo convertido en sulfato de sodio, fácilmente separable del gas.

Existen varios procesos para obtención de bicarbonato de sodio destinado a la purificación de gases de combustión.

20 Un primer proceso, conocido generalmente como el proceso del amoníaco y utilizado comúnmente en la industria, consiste en tratar una salmuera amoniacal con un gas que contiene dióxido de carbono. El bicarbonato de sodio obtenido que contiene residuos de amoníaco se calcina y el carbonato de sodio obtenido se disuelve en agua. La solución resultante se recarbonata para producir una suspensión acuosa de cristales de bicarbonato de sodio. La suspensión se filtra finalmente para separar los cristales, que se secan para producir el bicarbonato de sodio deseado.

25 Otros procesos se basan en la carbonatación de soluciones de carbonato de sodio obtenidas a partir de sesquicarbonato de sodio natural (trona).

30 Se ha demostrado que estos procesos conocidos consumen grandes cantidades de energía. El bicarbonato de sodio que se deriva de los mismos es relativamente caro. Además, estos procesos conocidos, para ser competitivos, deben llevarse a cabo en plantas de tamaño muy grande. Las inversiones necesarias para la creación de nuevas plantas que cumplan con los estándares ambientales actuales son extremadamente altas.

35 Además, estas normas ambientales requieren la eliminación de los óxidos de azufre de cantidades cada vez mayores de gases de combustión industriales. Por tanto, existe una gran necesidad de bicarbonato de sodio para el tratamiento de gases de combustión que sea barato y de calidad suficiente.

La invención está orientada a resolver este problema.

40 Adicionalmente, el documento US 3.645.882 tiene por objeto aumentar la eficiencia en corriente de la membrana de intercambio de cationes situada junto al cátodo en una celda de tres cámaras para la conversión electrolítica de un sulfato de metal alcalino para uso en la separación y recuperación de contaminantes de dióxido de azufre de los gases de combustión. Después de la separación de dicho contaminante dióxido de azufre del gas de combustión, se introduce dióxido de carbono en la solución del catolito de la celda por puesta en contacto de la disolución del catolito con al menos una porción de dicho gas de combustión tratado en cualquier punto del sistema del catolito, preferiblemente por reciclo de la solución del catolito entre el compartimiento catódico de la celda y una torre de carbonatación.

45 Por consiguiente, la invención se refiere a un proceso para producir bicarbonato de sodio para tratamiento de gases de combustión, de acuerdo con el cual una solución acuosa que contiene sulfato de sodio primario se somete a electrodiálisis para producir una solución de hidróxido de sodio y una solución de bisulfato de sodio, carbonatándose la solución de hidróxido de sodio para obtener bicarbonato de sodio.

50 La electrodiálisis es una técnica que consiste en combinar, dentro de un conjunto de compartimientos adyacentes, membranas bipolares de intercambio iónico con membranas de intercambio iónico aniónicas y/o catiónicas. Las membranas aniónicas son membranas de intercambio iónico que son permeables a los aniones e, idealmente, impermeables a los cationes. Las membranas catiónicas son a su vez permeables a los cationes e impermeables a los aniones. Una membrana bipolar es una membrana de intercambio iónico que comprende una cara catiónica y una cara aniónica. Tales membranas se pueden producir uniendo una membrana catiónica a una membrana aniónica. La membrana bipolar se produce ventajosamente por el proceso descrito en la Solicitud WO01/79335 en nombre de SOLVAY, en particular en el proceso que se reivindica en dicho lugar. Dentro de la membrana bipolar, bajo la acción de un campo eléctrico local suficiente, tiene lugar la disociación del agua que ha penetrado en ella en sus iones  $H^+$  y  $OH^-$ , los cuales migran luego a ambos lados de esta membrana. Por tanto, tiene lugar acidificación en uno de los compartimientos adyacentes a la membrana bipolar y alcalinización en el otro compartimiento adyacente.

55 Las membranas bipolares sucesivas están separadas por membranas monopoles catiónicas o aniónicas. Cuando los electrodiálizadores poseen sólo membranas bipolares y un tipo de membranas monopoles (catiónicas o

aniónicas), se dice que tienen dos (tipos de) compartimientos. Cuando aquéllos comprenden los tres tipos de membrana, se dice que tienen tres compartimientos.

5 En una variante ventajosa del proceso de acuerdo con la invención, el electrodiálizador es un electrodiálizador de dos compartimientos. En esta variante, el electrodiálizador comprende sólo membranas bipolares y catiónicas en alternancia. Los compartimientos localizados entre la cara aniónica de la membrana bipolar y la membrana catiónica, conocidos como compartimientos básicos, se alimentan típicamente con agua. En estos compartimientos existe un suministro de iones  $\text{OH}^-$  procedentes de la membrana bipolar y de iones  $\text{Na}^+$  que pasan a través de la membrana catiónica, y por tanto formación de  $\text{NaOH}$ . Estos compartimientos pueden alimentarse también con una solución diluida de  $\text{NaOH}$ , que se concentra ulteriormente a la salida del compartimiento. Se recomienda que la concentración de salida de la solución de  $\text{NaOH}$  sea igual a 15% en peso como mínimo, preferiblemente 20%, más preferiblemente 25%. Los compartimientos localizados entre la cara catiónica de la membrana bipolar y la membrana catiónica, conocidos como compartimientos ácidos, se alimentan con una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En estos compartimientos tiene lugar suministro de  $\text{H}^+$  y extracción de  $\text{Na}^+$ , y por tanto conversión de sulfato de sodio en bisulfato de sodio ( $\text{NaHSO}_4$ ).

20 En el proceso de acuerdo con la invención, la solución de hidróxido de sodio se carbonata para obtener bicarbonato de sodio. Para este fin, es ventajoso utilizar un gas que contenga dióxido de carbono. Son posibles diversos contenidos de dióxido de carbono en el gas. Al final de la carbonatación de la solución acuosa de hidróxido de sodio, se cristaliza bicarbonato de sodio, con aparición de una suspensión acuosa de cristales de bicarbonato de sodio. Estos cristales deben separarse finalmente de la suspensión, por ejemplo por centrifugación, y secarse después.

25 En una primera variante recomendada del proceso de acuerdo con la invención, la solución de hidróxido de sodio es carbonatada por medio de un gas que comprende dióxido de carbono obtenido por reacción de bisulfato de sodio con carbonato de calcio, con co-producción de sulfato de sodio secundario y yeso.

30 En una segunda variante recomendada del proceso de acuerdo con la invención, la solución de hidróxido de sodio se carbonata en dos pasos, en primer lugar por medio de un gas pobre en  $\text{CO}_2$ , que contiene menos de 50%, preferiblemente menos de 30%, y de modo particularmente preferible menos de 20% en peso de  $\text{CO}_2$ . Después de esta primera carbonatación, se obtiene una solución de carbonato de sodio, cuya concentración de carbonato de sodio es ventajosamente mayor que 20% en peso, preferiblemente mayor que 25%, dependiendo de la concentración de la solución de hidróxido de sodio. Son particularmente preferidas soluciones que tienen una concentración comprendida entre 27 y 32%. A continuación, en un segundo paso, la solución de carbonato de sodio obtenida después de esta primera carbonatación se (bi)carbonata por medio de un gas rico en  $\text{CO}_2$ , que contiene más de 50%, ventajosamente más de 70%, y de modo particularmente preferible más de 90% de  $\text{CO}_2$ . En este segundo paso, se utiliza ventajosamente el dióxido de carbono obtenido por reacción de bisulfato de sodio con carbonato de calcio.

40 En esta segunda variante recomendada del proceso de acuerdo con la invención, se recomienda especialmente utilizar diferentes contactores gas-líquido para los dos pasos de la carbonatación de la solución de hidróxido de sodio. Para el primer paso, se utiliza ventajosamente un recipiente lleno de pequeños materiales de relleno huecos, apilados aleatoriamente en el recipiente. El recipiente es atravesado preferiblemente por una corriente ascendente de gas pobre en  $\text{CO}_2$ . La solución de hidróxido de sodio se pulveriza ventajosamente en la parte superior del recipiente y fluye hacia abajo a través de los materiales de relleno. Esto da lugar a un aumento del área de contacto gas-líquido, lo cual es favorable para la reacción con el gas pobre en  $\text{CO}_2$ . Además, a pesar de la naturaleza exotérmica de la reacción, generalmente no es necesario enfriar el recipiente, debido a la baja concentración de  $\text{CO}_2$  del gas utilizado. Para el segundo paso, se utiliza ventajosamente un recipiente lleno con la solución a carbonatar, que es atravesado por una corriente ascendente de gas rico en  $\text{CO}_2$ . En este segundo paso, el recipiente está equipado generalmente con medios de refrigeración para compensar la exotermicidad de la reacción. En el recipiente se forma una suspensión de cristales de bicarbonato de sodio. La suspensión se separa, y se filtra para separar los cristales de bicarbonato de sodio, que se secan finalmente. El tiempo de residencia de la solución a carbonatar se ajusta para obtener el tamaño de cristales deseado. El gas rico en  $\text{CO}_2$  que llega al extremo superior del recipiente se recupera preferiblemente y se reinyecta en su base.

55 Cuando el bisulfato de sodio reacciona con el carbonato de calcio, se obtiene sulfato de sodio como co-producto. Este sulfato de sodio se conoce en este documento como sulfato de sodio secundario para distinguirlo de la fuente primaria de sulfato de sodio que se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención. Es ventajoso que este sulfato de sodio secundario co-producido se recicle y se someta a electrodiálisis. En este caso se añade el mismo al sulfato de sodio primario que alimenta el electrodiálizador.

60 El sulfato de sodio primario puede tener diversos orígenes. De hecho, el sulfato de sodio es un co-producto de muchas industrias que consideran el mismo como un producto de desecho. Por tanto, el proceso de acuerdo con la invención hace posible convertir un producto de desecho en un producto de alto valor añadido, que puede utilizarse en el tratamiento de gases de combustión. Esto da lugar a una reducción en el coste de producción del bicarbonato de sodio, lo cual abre al mismo una utilización más amplia en el tratamiento de los gases de combustión.

65

En una realización particularmente ventajosa del proceso de acuerdo con la invención, el sulfato de sodio primario es un residuo de la purificación de gases de combustión en óxidos de azufre por medio de bicarbonato de sodio. En esta realización, se recomienda especialmente que el bicarbonato de sodio se derive del proceso de acuerdo con la invención. De esta manera, se regenera la sustancia reaccionante del tratamiento de los gases de combustión.

5 Además, puesto que las instalaciones de electrodiálisis son de pequeño tamaño y requieren una inversión modesta, es posible en esta realización que la regeneración se lleve a cabo *in situ*, en el emplazamiento de la purificación de gases de combustión, lo que reduce las cargas de transporte.

10 Por tanto, la invención se refiere también a un proceso para purificación de gases de combustión que contienen óxidos de azufre, de acuerdo con el cual una sustancia reaccionante que contiene al menos 10%, preferiblemente al menos 50%, de bicarbonato de sodio, obtenido por un proceso de acuerdo con la invención, se inyecta en un conducto en el cual fluye el gas de combustión.

15 En el proceso para purificación de gases de combustión de acuerdo con la invención, se recomienda que la sustancia reaccionante se encuentre en forma de un polvo que tiene un diámetro medio de partícula D50 entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ . A este fin, el bicarbonato de sodio obtenido por el proceso de acuerdo con la invención se triturarán y/o se tamizarán en caso necesario. Información adicional acerca de esta materia puede encontrarse en la Patente EP 0740577B1 a nombre de SOLVAY.

20 La figura adjunta sirve para ilustrar una realización particular de la invención.

Un polvo de bicarbonato de sodio 1 se inyecta, por medio de un dispositivo 2 para el lavado en seco de gases de combustión, en un gas de combustión 3 contaminado con dióxido de azufre. El dióxido de azufre reacciona con el bicarbonato de sodio para producir sulfato de sodio. El dispositivo contiene un filtro destinado a suministrar un gas de combustión lavado 3', por una parte, y sulfato de sodio 4, por otra parte. Este sulfato de sodio se disuelve en un disolvedor 5 alimentado con agua 6. La solución de sulfato de sodio 7 resultante se introduce en el compartimiento ácido de un electrodiálizador de dos compartimientos 8. De los compartimientos ácido y básico del electrodiálizador se extraen respectivamente soluciones de bisulfato de sodio 9, por una parte, y de hidróxido de sodio 10, por otra parte. La solución de bisulfato de sodio reacciona en un reactor 11 con carbonato de calcio 12. Esta reacción produce sulfato de sodio 13, que se recicla al disolvedor 5, sulfato de calcio 14, que está valorizado y dióxido de carbono 15. La solución de hidróxido de sodio se recicla a la entrada del compartimiento básico del electrodiálizador, después de la adición opcional de agua. Una porción se retira y se introduce en un contactor gas-líquido 17 alimentado por gas pobre en  $\text{CO}_2$  16, en el cual se produce una solución carbonatada. Esta solución se introduce luego en un segundo contactor gas-líquido alimentado por dióxido de carbono gaseoso 15, en el cual se precipitan cristales de bicarbonato de sodio para formar una suspensión 19. Estos cristales se separan de la suspensión acuosa y se secan en un dispositivo de centrifugación y secado 20 para proporcionar un polvo de bicarbonato de sodio 21. Este polvo se añade al polvo 1.

#### 40 Ejemplo

Se toman 1000 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , resultante de la desulfuración en seco de gases de combustión por medio de bicarbonato de sodio. Esta cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se disuelve luego en 2500 g de agua. La solución acuosa resultante se introduce en los compartimientos ácidos (localizados entre la cara catiónica de la membrana bipolar y la membrana catiónica) de un electrodiálizador de dos compartimientos. Los compartimientos básicos se alimentan con agua. Las membranas bipolares utilizadas son producidas por ASTOM (modelo Neosepta BP - 1E) y las membranas catiónicas son membranas Nafion  $\text{®}324$ , producidas por DuPont. La temperatura de la solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es 40°C. Se hacen pasar 6,3 faradays a través del electrodiálizador (voltaje de 1,4 V por celda, densidad de corriente de 1  $\text{kA/m}^2$ ). De los compartimientos básicos se recupera una solución que comprende 250 g de hidróxido de sodio y de los compartimientos ácidos una solución que comprende 760 g de  $\text{NaHSO}_4$  en la que quedan 100 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no convertido. La eficiencia en corriente es 0,9. La solución que contiene 760 g de  $\text{NaHSO}_4$  se hace reaccionar luego con 316 g de  $\text{CaCO}_3$ . Se obtiene una solución que contiene 450 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que se devuelve al electrodiálizador, 430 g de yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), que se separa de la solución y se purifica por separado, y 140 g de  $\text{CO}_2$ , que se recupera. Finalmente, la solución de hidróxido de sodio se carbonata, en primer lugar por medio de un gas que contiene 139 g de  $\text{CO}_2$  diluido en 675 g de aire, procediendo el gas de la combustión de un gas fósil. La carbonatación se continúa luego por medio de 139 g de  $\text{CO}_2$  (100%) recuperado durante la reacción con carbonato de calcio. Finalmente se obtienen 530 g de bicarbonato de sodio.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Proceso para la producción de bicarbonato de sodio para purificación de gases de combustión, de acuerdo con el cual una solución acuosa que contiene sulfato de sodio primario se somete a electrodiálisis para producir una solución de hidróxido de sodio y una solución de bisulfato de sodio, carbonatándose la solución de hidróxido de sodio para obtener bicarbonato de sodio.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el cual el electrodiálizador es un electrodiálizador de dos compartimientos.
3. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el hidróxido de sodio se carbonata por medio de un gas que comprende dióxido de carbono obtenido por reacción de bisulfato de sodio con carbonato de calcio, con co-producción de sulfato de sodio secundario y yeso.
- 15 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el cual el sulfato de sodio secundario co-producido se recicla y se somete a electrodiálisis.
- 20 5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el sulfato de sodio primario es un residuo de la purificación de gases de combustión en óxidos de azufre por medio de bicarbonato de sodio.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el cual el bicarbonato de sodio se deriva del proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
- 25 7. Proceso para purificación de gases de combustión que contienen óxidos de azufre, de acuerdo con el cual se inyecta una sustancia reaccionante que contiene al menos 10% de bicarbonato de sodio, obtenido por un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en un conducto en el cual fluye el gas de combustión.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el cual la sustancia reaccionante contiene al menos 50% de bicarbonato de sodio, obtenido por un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en el cual la sustancia reaccionante se encuentra en forma de polvo que tiene un diámetro medio de partícula comprendido entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ .

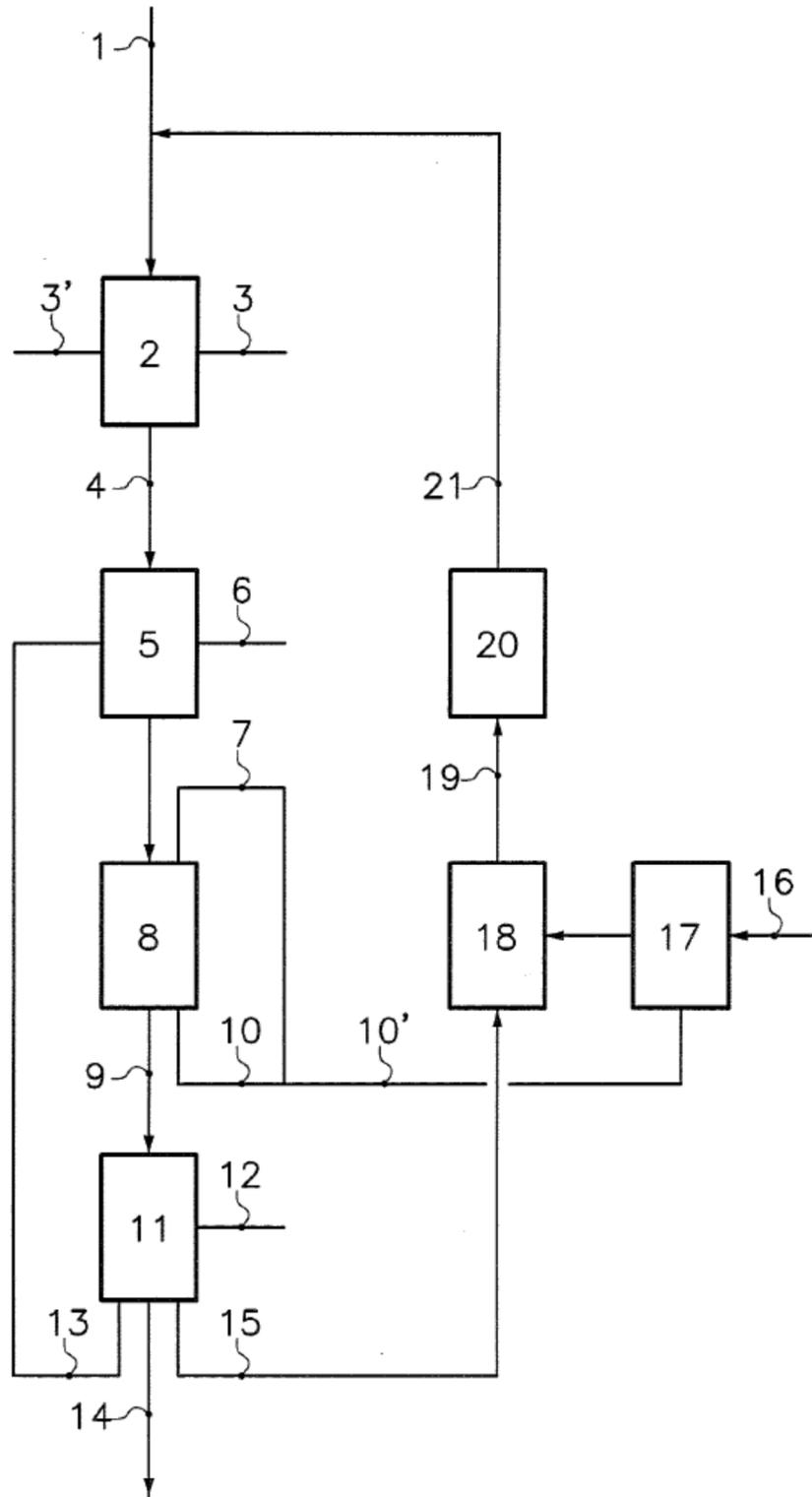


Figura 1