

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 123**

51 Int. Cl.:

C25B 1/46 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

C01D 7/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2014 PCT/US2014/031215**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14153404**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2014 E 14718882 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2976298**

54 Título: **Método de preparación de carbonato sódico y/o bicarbonato sódico**

30 Prioridad:

20.03.2013 US 201361803587 P
30.08.2013 US 201314015606

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2020

73 Titular/es:

NEW YORK SYNTHETICS, INC. (100.0%)
375 Park Avenue, Suite 2607
New York, NY 10152, US

72 Inventor/es:

PETERSON, RICHARD, L.;
ICE, LUKE;
SHEIKH, OMAR, BRADLEY y
HUSSEIN, OMAR, AYZAZ

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 749 123 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

Método de preparación de carbonato sódico y/o bicarbonato sódico

5 Antecedentes de la invención

El carbonato sódico es un producto ampliamente usado, con muchas aplicaciones en alimentos, así como muchas otras aplicaciones tales como en limpieza, textil, y otras aplicaciones industriales y comerciales. Gran parte de la producción de carbonato sódico en todo el mundo usa un proceso conocido como el "proceso Solvay", que implica la reacción del dióxido de carbono producido por descomposición térmica de carbonato cálcico, con una solución de cloruro sódico y amoníaco para producir bicarbonato sódico, seguido por descomposición térmica del bicarbonato sódico para formar carbonato sódico. Sin embargo, los altos costes de capital implicados en la construcción y operación del proceso Solvay han invitado a enfoques alternativos para la preparación de carbonato sódico.

Uno de dichos tipos alternativos de proceso se describe en la patente de EE.UU. 7.708.972, la patente de EE.UU. 8.202.659 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2010/0147698 A1. Este proceso implica una reacción de carbonatación entre dióxido de carbono y una solución acuosa de salmuera de hidróxido sódico producida por electrólisis de una solución de cloruro sódico. Otras características de este proceso incluyen la generación de dióxido de carbono para la reacción de carbonatación haciendo reaccionar carbonato cálcico (por ejemplo, de caliza) con ácido clorhídrico, y generando el ácido clorhídrico haciendo reaccionar cloro gaseoso e hidrógeno gaseoso producidos por la electrólisis. Las características adicionales incluyen la separación y purificación del carbonato sódico producido por la reacción de carbonatación, y la recuperación y recirculación del cloruro sódico de los subproductos de la electrólisis. Aunque este proceso puede ser eficaz, también tiene ciertas limitaciones, tales como requerir altos niveles de hidróxido sódico (por ejemplo, al menos 25 % en peso de concentración) y/o altos niveles de temperatura (por ejemplo, superiores a 100 °C o superiores a 110 °C) para lograr niveles objetivo de eficiencia.

Se han usado o propuesto muchos otros procesos para la producción de carbonato sódico, y cada uno de ellos tiene sus propias ventajas y desventajas. Sin embargo, siempre son bienvenidos en la técnica procesos y sistemas nuevos y diferentes para producir carbonato sódico, que puedan proporcionar oportunidades para un rendimiento mejorado, coste, fiabilidad, tolerancia de variación del proceso, etc.

El documento de patente US 4.620.969 desvela un proceso para la producción de cloro por la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino, en el que un carbonato de metal alcalino se pone en contacto con una solución acuosa de cloruro de metal alcalino que contiene un metal o metales polivalentes en solución, los compuestos de metales polivalentes precipitan en ella y los compuestos precipitados se retiran de ella, tras lo cual la solución así obtenida se electróliza para producir una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino y una corriente gaseosa que contiene cloro y dióxido de carbono, antes de que la corriente gaseosa se ponga en contacto con solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, y se retiran una solución acuosa que contiene hipoclorito de metal alcalino y una solución acuosa que contiene carbonato de metal alcalino del segundo recipiente o recipientes de reacción.

El documento de patente US 3.896.213 se refiere a un proceso para desechar los gases de salida comprendidos en una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y cloro que comprende hacer reaccionar dicha mezcla gaseosa que contiene desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 50 por ciento en volumen de cloro con una solución acuosa de un compuesto alcalino seleccionado del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos y carbonatos de metales alcalinotérreos en presencia de un agente reductor para formar una solución acuosa sustancialmente neutra que contiene un bicarbonato alcalino y un cloruro alcalino.

El documento de patente US 5.294.307 se refiere a un proceso para la producción de cloratos de metal alcalino o alcalinotérreo y dióxido de cloro en el que se retiran impurezas de compuesto de cromo en la solución acuosa de clorato de metal alcalino o alcalinotérreo producidas por una celda electroquímica y se recirculan a la celda electroquímica; se convierte un clorato de metal alcalino o alcalinotérreo sustancialmente libre de compuesto de cromo en dióxido de cloro y subproductos; y los subproductos se convierten en dióxido de carbono sustancialmente libre de cloro, que se ventila, y una solución diluida de un clorato de metal alcalino o alcalinotérreo, que se recircula a la celda electroquímica.

Sumario de la invención

Según un aspecto, un método de preparación de carbonato sódico y/o bicarbonato sódico comprende añadir dióxido de carbono gaseoso y una solución acuosa que comprende hidróxido sódico y un compuesto de fórmula (I): $\text{Na}^+[\text{X}-\text{O}]^-$, donde X es Cl, Br o I, a un reactor, hacer reaccionar el dióxido de carbono y el hidróxido sódico para formar carbonato sódico y/o bicarbonato sódico, y retirar el carbonato sódico y/o bicarbonato sódico del reactor.

Según aspectos adicionales, la solución acuosa que comprende hidróxido sódico se genera por electrólisis de una solución que comprende cloruro sódico. En aspectos adicionales, el compuesto según la fórmula (I) es hipoclorito

sódico, que se puede generar haciendo reaccionar agua y cloro gaseoso formado por la electrólisis de una solución de cloruro sódico.

5 Según otro aspecto, que no forma parte de la invención, un sistema para producir carbonato sódico comprende: (a) un reactor de celda eléctrica para la electrólisis de una solución que comprende cloruro sódico, que comprende una cámara catódica y una cámara anódica separadas por una membrana, una salida conectada a la cámara anódica configurada para recoger cloro gaseoso de la cámara anódica, y una salida conectada a la cámara catódica configurada para recoger una solución acuosa que comprende hidróxido sódico de la cámara catódica; (b) un reactor para hacer reaccionar un líquido que comprende la solución acuosa recogida de la cámara catódica en (a) con un gas que comprende cloro recogido de la cámara anódica en (a) para producir hipoclorito sódico; y (c) un reactor de carbonatación para hacer reaccionar un líquido acuoso que comprende la solución acuosa recogida de la cámara catódica en (a) e hipoclorito sódico producido en (b) con un gas que comprenden dióxido de carbono para producir carbonato sódico.

15 Breve descripción de los dibujos

Las características anteriores y otras características, y ventajas de la invención, se describen en la siguiente descripción detallada, tomada conjuntamente con los dibujos adjuntos en los que:

20 La FIG. 1 representa esquemáticamente una realización representativa de un proceso y sistema para producir carbonato sódico;
la FIG. 2 esquemáticamente representa otra realización representativa de un proceso y sistema para producir carbonato sódico; y
25 la FIG. 3 esquemáticamente representa otra realización representativa de un proceso y sistema para producir carbonato sódico.

Descripción detallada

30 Volviendo ahora a las figuras, se representa esquemáticamente un sistema y proceso a modo de ejemplo de preparación de carbonato sódico. Como se muestra en la FIG. 1, se muestra el sistema/proceso 10 con el reactor de carbonatación 12, en el que se alimenta una solución acuosa 16 que comprende hidróxido sódico y un compuesto según la fórmula (I). La reacción nucleófila entre el dióxido de carbono y el hidróxido sódico acuoso produce el carbonato sódico producto 18. Como se usa en el presente documento, "carbonato sódico" se define ampliamente para incluir no solo el carbonato sódico anhidro, sino también carbonatos sódicos hidratados. La reacción entre el dióxido de carbono y el hidróxido sódico acuoso produce carbonatos sódicos hidratados y/o bicarbonato sódico. En algunas realizaciones, los carbonatos sódicos hidratados se pueden procesar adicionalmente para purificarse y someter los carbonatos sódicos hidratados a desecación inducida por calor para producir carbonato sódico anhidro purificado, y el bicarbonato sódico se puede someter a una reacción de descomposición inducida por calor para formar carbonato sódico más agua y dióxido de carbono.

40 Volviendo ahora a la FIG. 2, se muestra un detalle adicional de una realización a modo de ejemplo en la que una solución acuosa de cloruro sódico se somete a hidrólisis para generar el hidróxido sódico para su uso en la reacción de carbonatación. Como se muestra en la FIG. 2, se muestra un sistema/proceso 20 con un reactor de celda de electrólisis 22 que tiene una cámara anódica 24 y una cámara catódica 26 separadas por una membrana 25 que es impermeable al agua, pero selectivamente permeable a iones. La cámara anódica 24 se carga inicialmente con una solución o salmuera de cloruro sódico y la cámara catódica 26 se carga inicialmente con agua. Se someten el cátodo y el ánodo a una diferencia de potencial electronegativo a través de un circuito externo para impulsar la reacción de electrólisis, como es muy conocido en la técnica. Las reacciones electroquímicas resultantes producen iones hidróxido en la cámara catódica 26, que se combinan con iones sodio que migran de la cámara anódica 24 a través de la membrana 25 para formar el hidróxido sódico. La solución acuosa de hidróxido sódico 16 resultante sale de la cámara catódica 26, se combina con un compuesto según la fórmula (I) de la corriente 44, y se suministra al reactor de carbonatación 12. También se produce una corriente de hidrógeno 28 en la cámara catódica 26. La cámara anódica 24 produce una corriente de cloro gaseoso 30 y una corriente de solución diluida de salmuera 17. Se suministran la corriente de hidrógeno 28 y la corriente de cloro gaseoso 30 al reactor de HCl 32, donde se hacen reaccionar juntas en una reacción altamente exotérmica para formar corriente de cloruro de hidrógeno, que se suministra al reactor generador de CO₂ 38. El calor generado por el reactor de HCl 32 se puede usar para proporcionar calor a otras partes del proceso o para generar electricidad, como se conoce en la técnica. Se suministra la corriente de cloruro de hidrógeno 34 al reactor generador de CO₂ 38, donde reacciona con carbonato cálcico, que se puede proporcionar por caliza como material de partida. La reacción de cloruro de hidrógeno con carbonato cálcico produce una corriente de dióxido de carbono 14, que se suministra al reactor de carbonatación 12. El reactor generador de CO₂ 38 también produce cloruro de calcio 39, que se puede desechar como una corriente residual y/o usar en otras etapas de proceso tales como la purificación (por ejemplo, desulfatación) de composiciones de salmuera para su uso en la reacción de electrólisis.

65 En algunas realizaciones, los productos de la reacción de electrólisis también se pueden usar para generar hipoclorito sódico como el compuesto según la fórmula (I) para la reacción de carbonatación. Como se muestra en la

FIG. 2, una porción de la corriente de cloro gaseoso 30 se dirige al reactor de hipoclorito sódico 42, donde se hace reaccionar con solución acuosa de hidróxido sódico en una reacción de electrólisis para formar hipoclorito sódico. Esta reacción es muy conocida en la técnica y no requiere explicación detallada adicional. La solución acuosa de hidróxido sódico para la reacción de hipoclorito sódico se puede proporcionar desviando una porción de la solución acuosa de hidróxido sódico 16 producida por el reactor de celda de electrólisis 22 al reactor de hipoclorito sódico 42. Se puede añadir agua 40 para proporcionar el nivel de concentración apropiado de hidróxido sódico en el reactor de hipoclorito sódico 42. El hipoclorito sódico en la corriente 44 producida por el reactor de hipoclorito sódico 42 se introduce entonces a la solución acuosa de hidróxido sódico 16 aguas arriba del reactor de carbonatación 12 para su uso en la reacción de carbonatación.

Por supuesto, el carbonato sódico hidratado en bruto 18 producido por el reactor de carbonatación se somete normalmente a procesamiento por purificación adicional para cumplir los objetivos de especificación del producto. Dicho procesamiento se muestra con más detalle en el sistema 50 de la FIG. 3, junto con detalles sobre la provisión de cloruro sódico y agua al reactor de celda de electrólisis 22. Como se muestra en la FIG. 3, la corriente de carbonato sódico en bruto 18, que incluye la solución acuosa reaccionada 16 y las partículas de carbonato sódico hidratado, se suministra al separador 52, que separa las partículas de carbonato sódico hidratado 18' de las aguas madres 62. Las partículas de carbonato sódico hidratado 18' se suministran al recipiente de secado 54, donde la corriente de aire calentada 56 somete las partículas de carbonato sódico hidratado 18' a procesamiento de desecación. El calor aplicado en el recipiente de secado 54 también puede descomponer térmicamente cualquier bicarbonato sódico formado en el reactor de carbonatación 12 para formar carbonato sódico, agua y CO₂. Se extrae la corriente de aire/vapor de agua 58 del recipiente de secado 54, mientras que se produce carbonato sódico anhidro 18'' como producto final.

La FIG. 3 también muestra más detalles sobre el procesamiento del producto líquido de la cámara anódica 24 del reactor de celda de electrólisis 22. Este líquido se agota en iones sodio que migraron a la cámara catódica 26 y de iones cloruro que formaron la corriente de cloro gaseoso 30, y se puede denominar una salmuera diluida. La corriente de salmuera diluida 17 se suministra a la sección de purificación 19, donde una o más etapas de purificación pueden implicar desulfatación, descloración y/o descloratación. La salmuera diluida purificada 21 se suministra a la fuente de cloruro sódico 66, tal como una pila de almacenamiento de sal. También se suministran las aguas madres 62 del separador 52 a la fuente de cloruro sódico 66, junto con agua 64, para generar salmuera saturada de cloruro sódico 68. La salmuera saturada de cloruro sódico 68 se suministra a la sección de purificación 70, donde se puede someter a etapas de purificación que incluyen desulfatación, retirada de calcio y/o retirada de magnesio (dependiendo de la pureza de la fuente de cloruro sódico 66), después de lo cual se puede someter a compresión mecánica de vapor para volver a saturar la solución con cloruro sódico. La solución saturada de cloruro sódico purificada 72 se suministra a la cámara catódica 26, y se suministra agua 23 a la cámara anódica 24 del reactor de celda de electrólisis 22.

Aunque la presente invención no queda ligada o limitada por teoría particular alguna de operación, se cree que la reacción de carbonatación de dióxido de carbono con hidróxido sódico acuoso avanza por adición nucleófila a los grupos carbonilo electrófilos en la molécula de dióxido de carbono. Otra vez, no deseando quedar ligado a teoría particular alguna de operación, se cree que el compuesto según la fórmula (I) tal como hipoclorito sódico ayuda en el ataque nucleófilo en los grupos carbonilo para crear el anión carbonilo reactivo. Se puede usar casi cualquier cantidad de hipoclorito sódico, variando las cantidades a modo de ejemplo desde 0,1 hasta 10 % en peso basado en el peso total de la solución acuosa de hidróxido sódico, más específicamente desde 0,5 hasta 5 % en peso, e incluso más específicamente desde 1 hasta 2 % en peso.

La cantidad de hidróxido sódico usada para la reacción de carbonatación también puede variar ampliamente. Aunque el compuesto según la fórmula (I) se puede usar eficazmente conjuntamente con niveles de hidróxido sódico superiores a 25 % en peso, tales como los niveles de hidróxido sódico descritos en el documento de patente US 7.708.972 anteriormente referenciado, fue bastante sorprendente que el compuesto de la fórmula (I) pudiera ayudar, en algunas realizaciones, a proporcionar reactividad suficiente tal que se pudieran usar niveles más bajos de hidróxido sódico. En algunas realizaciones, el nivel de hidróxido sódico es inferior a 35 % en peso, más específicamente inferior a 25 % en peso, incluso más específicamente inferior a 23 % en peso, e incluso más específicamente inferior a 20 % en peso, basado en el peso total de la solución acuosa. En algunas realizaciones, la relación molar de [compuesto de fórmula (I)]:[NaOH] puede variar desde $2,69 \times 10^{-3}:1,0$ hasta $2,69 \times 10^{-1}:1,0$, más específicamente desde $1,34 \times 10^{-2}:1,0$ hasta $1,34 \times 10^{-1}:1,0$, e incluso más específicamente desde $2,69 \times 10^{-2}:1,0$ hasta $5,36 \times 10^{-2}:1,0$.

La temperatura de la reacción de carbonatación también puede variar ampliamente. Aunque los compuestos de la fórmula (I) tales como el hipoclorito sódico se pueden usar eficazmente conjuntamente con temperaturas de reacción superiores a 100 °C como se describe en el documento de patente US 2009/0260993 A1 anteriormente referenciado, fue bastante sorprendente que el compuesto de la fórmula (I) pudiera ayudar, en algunas realizaciones, a proporcionar reactividad suficiente tal que se pudieran usar temperaturas más bajas. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción es inferior a 100 °C, más específicamente inferior a 105 °C, incluso más específicamente inferior a 110 °C, e incluso más específicamente inferior a 115 °C. En algunas realizaciones, las temperaturas de reacción a modo de ejemplo pueden variar desde 25 °C hasta 150 °C, más específicamente desde

50 °C hasta 100 °C, e incluso más específicamente desde 70 °C hasta 85 °C.

La invención se describe adicionalmente a continuación en el (los) siguiente(s) ejemplo(s) no limitante(s).

5 **Ejemplos**

10 Se preparó una mezcla de reacción diluyendo 1000 ml de una solución (5 % m/m) de hipoclorito sódico con 3000 ml de agua, seguido por la adición de 1000 gramos de hidróxido sódico. La solución resultante se hizo reaccionar posteriormente con dióxido de carbono gaseoso que se introdujo a la mezcla de reacción usando un aireador. La
15 reacción se realizó a presión atmosférica a una temperatura autógenamente generada que variaba desde 60 – 85 °C. Se dejó que la reacción avanzara durante 90 minutos o hasta que la producción de carbonato sódico causó la formación de una mezcla tan densa que el dióxido de carbono ya no pudo ser filtrado a través de la suspensión de carbonato sódico. Se recuperó el carbonato sódico del recipiente de reacción y se secó en una estufa a aproximadamente 150 °C o en algunos casos las muestras se secaron usando un horno microondas. Las muestras secadas se calentaron adicionalmente a 250 °C para deshidratar el carbonato sódico hasta su forma anhidra antes del análisis por valoración con ácido. Se determinó que las muestras aisladas tenían más de 99,5 % de pureza.

20 Aunque la invención se ha descrito con detalle a propósito de solo un número limitado de realizaciones, se debe entender fácilmente que la invención no se limita a dichas realizaciones desveladas. Más bien, la invención se puede modificar para incorporar cualquier número de variaciones, alteraciones, sustituciones o disposiciones equivalentes no descritas hasta la fecha, pero que están cubiertas por el alcance de las reivindicaciones. Además, aunque se han descrito las diversas realizaciones de la invención, se debe entender que los aspectos de la invención pueden incluir solo algunas de las realizaciones descritas. Por consiguiente, la invención no se debe considerar como limitada por
25 la descripción anterior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de preparación de carbonato sódico y/o bicarbonato sódico, que comprende añadir dióxido de carbono gaseoso y una solución acuosa que comprende hidróxido sódico y un compuesto de fórmula (I) $\text{Na}^+[\text{X-O}]^-$, donde X es Cl, Br o I, a un reactor, hacer reaccionar el dióxido de carbono y el hidróxido sódico para formar carbonato sódico y/o bicarbonato sódico, y retirar el carbonato sódico y/o el bicarbonato sódico del reactor.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto según la fórmula (I) es hipoclorito sódico.
- 10 3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además generar la solución acuosa que comprende hidróxido sódico por electrólisis de una solución acuosa que comprende cloruro sódico en una celda eléctrica que comprende una cámara catódica y una cámara anódica separadas por una membrana.
- 15 4. El método de la reivindicación 3, que comprende además recoger la solución acuosa que comprende hidróxido sódico de la cámara catódica, y hacerla reaccionar con el cloro gaseoso recogido de la cámara anódica para producir hipoclorito sódico como el compuesto de la fórmula (I).
- 20 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la solución acuosa reaccionada con el dióxido de carbono gaseoso comprende menos del 25 % en peso de hidróxido sódico, basado en el peso de la solución acuosa total.
- 25 6. El método de la reivindicación 5, en donde la solución acuosa reaccionada con el dióxido de carbono gaseoso comprende menos de o igual al 23 % en peso de hidróxido sódico, basado en el peso de la solución acuosa total.
7. El método de la reivindicación 6, en donde la solución acuosa reaccionada con el dióxido de carbono gaseoso comprende menos de o igual al 20 % en peso de hidróxido sódico, basado en el peso de la solución acuosa total.
- 30 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la solución acuosa reaccionada con el dióxido de carbono gaseoso comprende al menos el 25 % en peso de hidróxido sódico, basado en el peso de la solución acuosa total.
- 35 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el compuesto según la fórmula (I) es hipoclorito sódico presente en la solución acuosa en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10 % en peso, basado en el peso de la solución acuosa total.
- 40 10. El método de la reivindicación 9, en donde el hipoclorito sódico está presente en la solución acuosa en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 5 % en peso, basado en el peso de la solución acuosa total.
- 45 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el compuesto según la fórmula (I) es hipoclorito sódico, y el hipoclorito sódico y el hidróxido sódico están presentes en la solución acuosa en una relación molar de $\text{NaClO}:\text{NaOH}$ de desde $2,69 \times 10^{-3}:1,0$ hasta $2,69 \times 10^{-1}:1,0$.
12. El método de la reivindicación 11, en donde el hipoclorito sódico y el hidróxido sódico están presentes en la solución acuosa en una relación molar de $\text{NaClO}:\text{NaOH}$ de $2,69 \times 10^{-2}:1,0$ a $5,36 \times 10^{-2}:1,0$.
- 50 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde el dióxido de carbono gaseoso se hace reaccionar con la solución acuosa que comprende hidróxido sódico a una temperatura inferior a 100 °C.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además hacer reaccionar cloruro de hidrógeno con carbonato cálcico para producir el dióxido de carbono gaseoso.

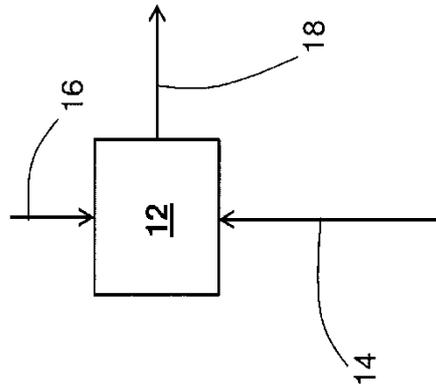


FIG. 1

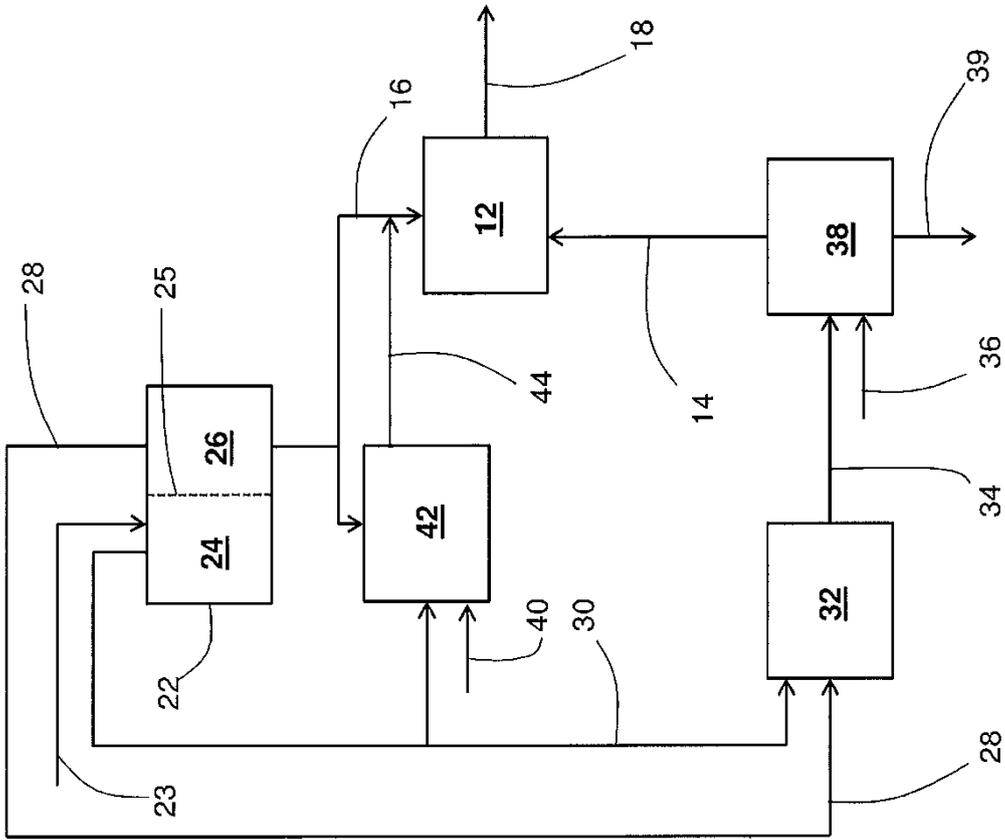


FIG. 2

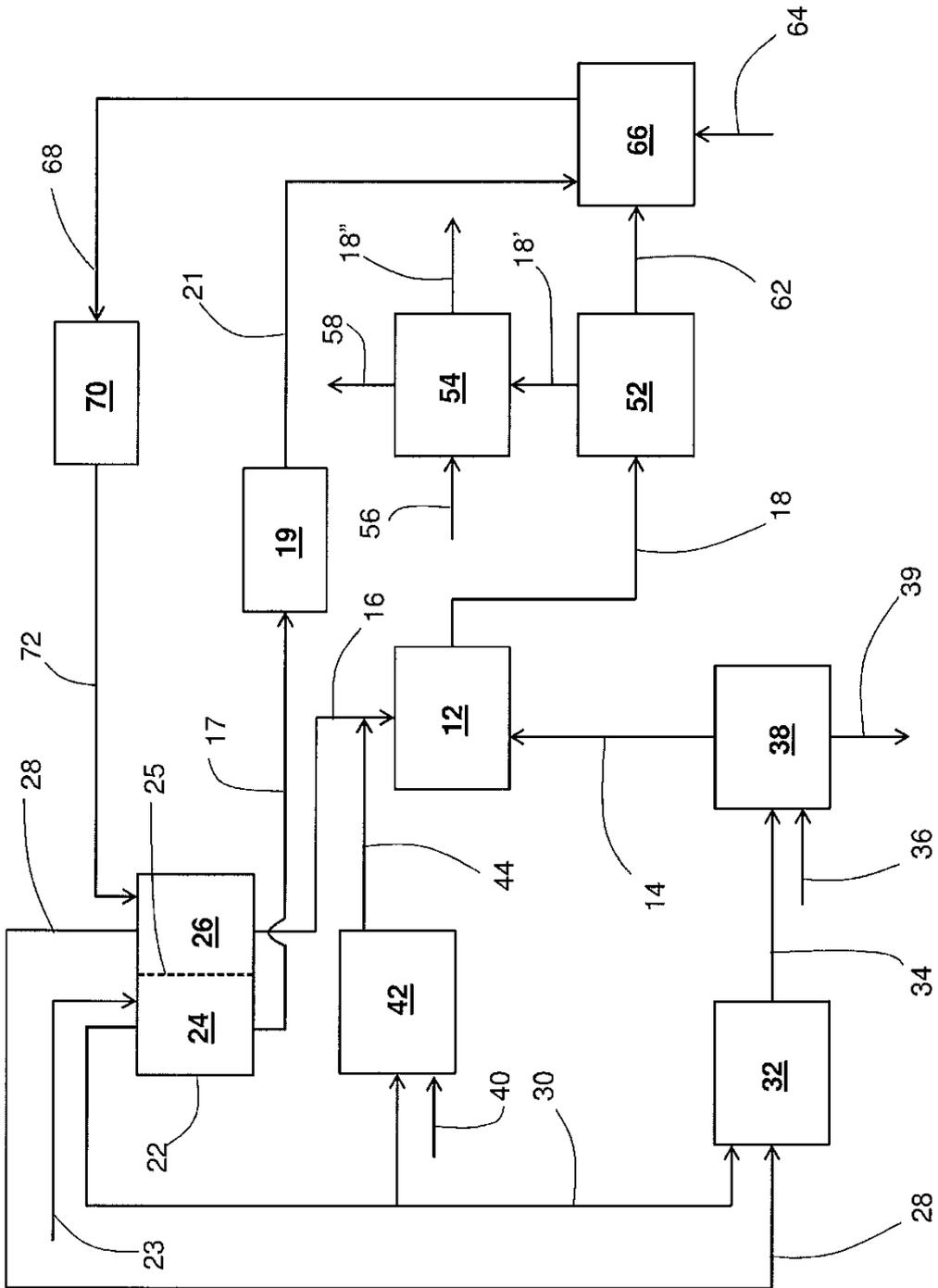


FIG. 3