

28 ABR 1963

P.- 24.793

Caso S.62/27



288693

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 4 de junio de 1963, con el número 288.693

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga establecida en
33, Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CARBONATO DE SOSA"

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento de
fabricación de carbonato de sosa por carbonatación de so-
luciones de sosa cáustica saladas en el ciclo de una fabri-
ca de sosa al amoníaco.

5 El aumento considerable de las instalaciones de elec-
trolisis del cloruro de sodio y el aumento de su capacidad
han originado la búsqueda de nuevos mercados de la sosa
cáustica así producida.

10 Es así como la carbonatación de las lejías cáusticas
para la producción del carbonato de sosa ha constituido el

objeto de un interés particular.

28



Diferentes procedimientos han sido propuestos para la carbonatación de las lejías cáusticas obtenidas por electrolisis del cloruro de sodio tanto en las células de diafragma como en las células con cátodo móvil de mercurio. Todos estos procedimientos se basan en la utilización de anhídrido carbónico gaseoso, como agente carbonatante.

En todos los procedimientos conocidos, la carbonatación, por medio de gas carbónico, se efectúa en presencia de cantidades importantes de agua procedente de las lejías cáusticas. Este agua debe ser separada necesariamente del carbonato de sosa después de la cristalización de éste. En efecto, la hidratación del carbonato de sosa en monohidrato, que se produce generalmente en las condiciones de carbonatación, no basta para fijar toda el agua que procede de las lejías. Se debe separar por consiguiente una fase acuosa, saturada en carbonato de sosa, lo que requiere la recuperación de las soluciones y un gasto de energía para su evaporación.

Por otra parte, la fabricación de sosa cáustica y de cloro por electrolisis de soluciones de cloruro de sodio en células de diafragma no permiten una conversión del cloruro de sodio en hidróxido de sodio superior a 60 %. Como resultado de esta transformación incompleta, las lejías cáusticas contienen, además del hidróxido de sodio, cantidades apreciables de cloruro de sodio.

Se han propuesto diversos métodos para separar de las lejías cáusticas el cloruro de sodio y reciclar este último a la célula de electrolisis antes de proceder a la carbonatación de la solución de sosa cáustica. Sin embargo estos



procedimientos son onerosos.

La solicitante ha comprobado actualmente que lejías cáusticas que proceden de la electrolisis del cloruro de sodio en células de diafragma pueden ser carbonatadas fácil y económicamente en el ciclo de fabricación del carbonato de sodio por el procedimiento al amoniaco sin que sea necesario eliminar el agua y separar el cloruro de sodio de las lejías cáusticas.

El procedimiento perfeccionado que constituye el objeto del presente invento consiste, partiendo de esto, en fabricar carbonato de sosa con un rendimiento global elevado a partir de soluciones de sosa cáustica saladas carbonatándolas conjuntamente con las salmueras amoniacaes en el ciclo de fabricación de la sosa al amoniaco, separando el bicarbonato de sodio así precipitado y tratando este bicarbonato de manera conocida para la obtención de carbonato de sosa.

Las lejías cáusticas que pueden ser carbonatadas según el presente invento son las que proceden de la electrolisis del cloruro de sodio en células de diafragma.

Estas lejías están constituidas por soluciones acuosas de hidróxido de sodio que contienen cantidades apreciables de cloruro de sodio que no ha sido convertido.

Una de las ventajas del invento reside en que no es necesario concentrar las soluciones de sosa cáustica antes de su carbonatación. Pueden alimentar entonces un carbonatador sin las operaciones previas de evaporación del agua y de depuración de cloruro de sodio.

Un modo de realización particularmente interesante consiste en carbonatar las lejías cáusticas directamente en una



columna de carbonatación de un ciclo de fabricación de la
sosa al amoniaco. Se ha comprobado, en efecto, que esta
carbonatación se integra particularmente bien en las dife-
rentes etapas de producción del carbonato de sosa según el
5 procedimiento SOLVAY.

Según el procedimiento, se introducen las lejías cáus-
ticas en un carbonatador, que funciona de modo continuo,
en el seno del cual la totalidad del hidróxido de sodio y
una parte importante del cloruro de sodio que lo acompaña
10 se transforman en bicarbonato de sosa. Modificando las
condiciones operativas de la fábrica de sosa al amoniaco
por empleo de cantidades apropiadas de gas carbónico y de
amoniaco y el mantenimiento de las condiciones habituales
de temperatura, la solicitante ha comprobado que es posible
15 aumentar considerablemente el rendimiento global de la
conversión del cloruro de sodio.

En particular, si se añaden cantidades suplementarias
de amoniaco durante la carbonatación, se puede aumentar
fuertemente el grado de transformación del cloruro de so-
20 dio. Este puede pasar de 60 % aproximadamente, sin adición
suplementaria de amoniaco, a más de 80 % llevando aproxi-
madamente al doble de su valor la cantidad de amoniaco pre-
sente.

El bicarbonato de sosa así obtenido es idéntico al
25 producto en las condiciones de funcionamiento normal de una
fábrica de sosa al amoniaco tradicional. Después de la se-
paración y secado, el bicarbonato de sosa es utilizado pa-
ra la fabricación de carbonato de sosa por calcinación se-
gún un procedimiento conocido.

30 El procedimiento según el invento permite muy venta-

288693



5 josamente disminuir considerablemente los consumos de base
por tonelada de producto acabado. Introduciendo la lejía
cáustica en un carbonatador alimentado normalmente de sal-
muera amoniacal y ajustando las cantidades de anhídrido car-
bónico y de amoniaco para realizar una conversión global
elevada del cloruro de sodio, se comprueba una neta dismi-
nución de los consumos de vapor de agua y de cal así como
una reducción manifiesta de las pérdidas en cloruro de sodio
no transformado.

10 Se pueden realizar economías suplementarias precarbo-
natando la lejía cáustica de las células de diafragma por
medio de los gases residuales de la fábrica; estos gases
que son enviados normalmente a la atmósfera, contienen de
5 a 10 % de CO_2 que se pierde. La precarbonatación de las
15 lejías cáusticas por medio de estos gases permite la recu-
peración completa del CO_2 que contienen.

Mientras que los procedimientos conocidos están conce-
bidos para recuperar el máximo posible del hidróxido de so-
dio de las lejías cáusticas, especialmente eliminando el
20 cloruro de sodio que lo acompaña, una ventaja mayor del pro-
cedimiento que constituye el objeto del invento consiste en
transformar en carbonato no solo la totalidad de la sosa
cáustica presente, sino también en convertir la mayor parte
del cloruro de sodio integrándolo en el ciclo de fabrica-
25 ción de la sosa al amoniaco.

Además, después de la terminación de las diversas ope-
raciones que conducen a la obtención de carbonato de sosa,
se observa que los líquidos residuales contienen relativa-
mente menos sales solubles y que por consiguiente ensucian
30 notablemente menos las aguas en las cuales son eliminados.



El invento se explica en detalle refiriéndose a los ejemplos siguientes que están dados a título ilustrativo y no limitan en nada el alcance del invento, que es susceptible de numerosas variantes que no salen de su marco.

5

Ejemplo 1

La carbonatación se efectúa directamente en el aparato de precipitación del bicarbonato de sosa habitualmente utilizado en las fábricas de sosa al amoníaco.

10 Se envían a la parte superior de una torre de carbonatación de un diámetro de 2,75 m.:

- 1.370 kgr/hora de lejía cáustica procedente de la electrolisis del cloruro de sodio en célula de diafragma y que contiene 11 % en peso de NaOH y 15 % en peso de NaCl; la temperatura de esta lejía es de 20° C;

15

- 3.564 kgr/hora de salmuera previamente carbonatada y cargada de amoníaco, idéntica a la utilizada en el ciclo clásico de las fábricas de sosa al amoníaco, y que contiene, en peso, 20 % de NaCl, 4,5 % de CO₂ y 7 % de NH₃; la temperatura de este líquido es de 40° C.

20

En la parte intermedia de esta torre de carbonatación, se inyectan:

- 2.950 m³ normales/hora de gas procedente de hornos de cal y que contiene 40 % en volumen de CO₂.

25

En la parte inferior de la torre, se inyectan:

- 1.110 m³ normales/hora de CO₂ prácticamente puro, procedente de la calcinación del bicarbonato.

30

Se escapa por la parte superior de la torre un gas no absorbido que contiene inertes (1.770 m³/h), CO₂ (250 m³/h), NH₃ (400 m³/h) y vapor de agua (60 m³/h).

2 3 3 6 9 3



Manteniendo una refrigeración suficiente, se obtiene en la parte inferior de la torre un caldo completamente análogo al que se obtiene en una fabricación clásica y que tiene a la temperatura de 25° C aproximadamente la composición siguiente:

- NaHCO_3 precipitado : 7.915 kg/hora
- NH_4HCO_3 precipitado : 320 kg/hora
- líquido claro : 8.135 kg/hora.

La composición de este líquido es, en peso, de 11,9 % de NH_4Cl , 5,0 % de NaCl no transformado, 3,0 % de CO_2 libre y 1,5 % de NH_3 libre.

Sometiendo el caldo a la filtración y calcinando la torta obtenida, se obtienen 5.000 kgr/h de carbonato de sosa idéntico en todos los puntos al obtenido en las fábricas de sosa al amoníaco.

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra cómo la carbonatación de las lejías cáusticas procedentes de las células de diafragma puede ser efectuada en el seno de la fábrica de sosa al amoníaco y qué modificaciones aporta a cada una de las etapas de esta fabricación.

La figura única aneja presenta un esquema simplificado de la combinación fábrica de sosa-células de electrolisis de diafragmas y muestra donde se efectúa la carbonatación.

La salmuera depurada es dividida en dos partes de las cuales una es enviada a la batería de células de electrolisis de diafragma 1 y la otra a la fábrica de sosa. Esta última fracción atraviesa sucesivamente una torre de lavado de los gases residuales de la carbonatación 2, un scrubber

288693



para la absorción del amoniaco 3 y pasa a la torre de carbonatación 4 donde se envía igualmente a la lejía procedente de las células de electrolisis de diafragma. La carbonatación se efectúa en esta torre con ayuda del CO_2 procedente de los hornos de cal y de los secadores 6. El caldo de bicarbonato de sodio precipitado es tomado en la parte inferior de la torre de carbonatación 4 y enviado al filtro 5 donde el bicarbonato es separado. La calcinación de este bicarbonato en el secador 6 proporciona el carbonato de sosa. El líquido claro procedente del filtro es enviado al destilador 7 para la recuperación del amoniaco que es reciclado al absorbedor 3.

Se introducen en el carbonatador 4, 2.000 kgr de lejía cáustica salada y 6.770 kgr. de salmuera amoniacal prácticamente idéntica a la utilizada en la fabricación clásica. La lejía cáustica que procede de la electrolisis del cloruro de sodio en células de diafragma contiene 11 % en peso de hidróxido de sodio y 15 % en peso de cloruro de sodio.

Los datos esenciales relativos al consumo y a la producción de los diferentes compuestos del procedimiento están llevados a las columnas 1 de la tabla que constituye un balance ponderal de las etapas principales del ciclo de fabricación del bicarbonato de sosa.

A título comparativo, hemos llevado a las columnas 2 los datos que se refieren a una fabricación clásica que funciona normalmente en las mismas condiciones.

30

288693



Operación

Resultado de la operación

1. <u>ABSORCION</u>		1		2		1		2	
Salmuera	NaCl	1447	1447	Salmuera amoniaca	NaCl	1447	1447		
	H ₂ O	4341	4341		CO ₂	297	284		
					NH ₃	506	420		
Gas de la destilación	CO ₂	297	284		H ₂ O	4520	4490		
	NH ₃	506	420						
	H ₂ O	179	149						
		6770	6621			6770	6621		
<hr/>									
2. <u>CARBONATACION</u>		1		2		1		2	
Salmuera amoniaca	NaCl	1447	1447	Bicarbonato precipitado	NaHCO ₃	2300	1585		
	CO ₂	297	284	Líquido claro	NH ₄ Cl	1171	1010		
	NH ₃	506	420		NaCl	465	342		
	H ₂ O	4520	4490		CO ₂	297	222		
Lejía cáustica	NaCl	300	-		NH ₃	134	100		
	NaOH	220	-		H ₂ O	5611	4150		
	H ₂ O	1480	-						
Gas de carbonatación	CO ₂	1208	788						
		9978	7409			9978	7409		



Operación

Resultado de la operación

3. DESTILACION		1		2		1		2	
Licor claro de la carbonatación	NH ₄ Cl	1171	1010			Gas enviado hacia la absorción	CO ₂	297	264
	NaCl	465	342				NH ₃	506	420
	CO ₂	297	222				H ₂ O	179	149
	NH ₃	134	100						
	H ₂ O	5611	4150			Líquido residual	NaCl	465	342
							CaCl ₂	1216	1048
Agua de lavado en la filtración	H ₂ O	650	450				H ₂ O	10294	7830
Lechada de cal	CaO	614	529						
	H ₂ O	2035	1750						
Vapor de agua	H ₂ O	1980	1500						
		12957	10053					12957	10053

288693



En las condiciones operativas de estas dos pruebas se constata que los consumos de base por tonelada de producto acabado son reducidos ventajosamente. En efecto, el vapor consumido en destilación pasa de 1.500 kgr/T de Na_2CO_3 para la fabricación clásica a 1.364 kgr/T de Na_2CO_3 para una fabricación combinada con una alimentación de lejía cáustica mientras que las cantidades respectivas de cal empleada disminuye de 529 a 423 kgr/T de Na_2CO_3 .

Además, la pérdida de cloruro de sodio no transformado en el curso del ciclo de fabricación es sensiblemente reducida a 320 kgr/T de Na_2CO_3 en lugar de 342 kgr/T para la fabricación clásica. Si en el caso de la fabricación combinada esta disminución de pérdida de sal no excede de 22 kgr/T de carbonato de sodio, en las condiciones operativas del ejemplo conviene llamar la atención sobre el hecho de que en la electrolisis, por el contrario, la pérdida en cloro, en forma de cloruro de sodio, se reduce a 0. En efecto, el cloruro de sodio disuelto en la lejía cáustica es consumido por la fábrica de sosa y de esto resulta que las células de diafragma funcionan en las condiciones del rendimiento máximo con relación al cloro.

Es interesante señalar, que, según el procedimiento que constituye el objeto del invento, se disminuye notablemente el ensuciamiento de las aguas en las cuales se eliminan los líquidos residuales de la fabricación del carbonato de sosa. Los resultados obtenidos muestran que la cantidad de sales solubles eliminadas en las aguas en forma de cloruro de sodio y cloruro de calcio se reduce de 232 kgr/T de Na_2CO_3 .

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el día 13 de junio de 1962, se acoge a los beneficios del



artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Procedimiento para la fabricación de carbonato de sosa con un rendimiento global elevado a partir de soluciones de sosa cáustica saladas, caracterizado porque se carbonatan las soluciones de sosa cáustica saladas conjuntamente con las salmueras amoniacales en el ciclo de fabricación de la sosa al amoniaco, porque se separa el bicarbonato de sodio precipitado y porque se trata este bicarbonato de ma-

15 nera conocida para la fabricación de carbonato de sosa.

20 2.- Procedimiento de fabricación de carbonato de sosa según la reivindicación 1, caracterizado porque las soluciones de sosa cáustica saladas proceden de la electrolisis del cloruro de sodio en células de diafragma.

25 3.- Procedimiento de fabricación de carbonato de sosa según la reivindicación 1, caracterizado porque las soluciones de sosa cáustica saladas son introducidas al nivel de la etapa de la carbonatación en un ciclo de fabricación del carbonato de sosa al amoniaco.

30 4.- Procedimiento de fabricación de carbonato de sosa según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la carbonatación en presencia de una cantidad de amoniaco superior a la utilizada normalmente en las fábricas de sosa al amoniaco.

288693



5.- Procedimiento para la fabricación de carbonato de sosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 AGO 1963

A.F.A.
Alberto de Ezabara
Por Poder

288693

A.F.A.