

Int. Cl.²: C01B

PATENTE DE INVENCIÓN

FMC No. 1552

Int Cl.³ C01F 11/18, C01B15/00

433671

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE PEROXIDO
DE CARBONATO SODICO.

=====

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 633 Third Avenue, New York, N.Y. 10017, EE. UU. de A.

=====

La presente invención se refiere a
la producción de peróxido de carbonato sódico. Trata
particularmente de perfeccionamientos en un proceso de
cristalización continua en la fabricación de peróxido
de carbonato sódico.

5

El peróxido de carbonato sódico es un compuesto conocido que tiene la fórmula $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ y se obtiene haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de carbonato sódico y peróxido de hidrógeno. Se trata de un complejo químico en el que el peróxido de hidrógeno se piensa que se asocia al carbonato sódico de manera similar a como el agua de cristalización se fija en las sales hidratadas. Cuando se coloca en medios acuosos, el peróxido carbonato sódico se disgrega en sus componentes, es decir, peróxido de hidrógeno y carbonato sódico. La sal actúa de este modo como vehículo y fuente de peróxido de hidrógeno en forma seca conveniente.

En los últimos años se ha despertado un interés considerable por el uso del peróxido de carbonato sódico como agente blanqueador en composiciones detergentes para sustituir el perborato sódico que presenta ciertos inconvenientes debido a los problemas de contaminación. El peróxido de carbonato sódico no solo es un blanqueador eficaz para la colada, sino que sus productos de descomposición, el carbonato sódico, agua y oxígeno, no representan ningún impacto grave para la biosfera. Gran parte de la investigación reciente sobre el peróxido de carbonato sódico se ha centrado en los procedimientos perfeccionados para su producción.

La mayoría de los procedimientos anteriores para producir peróxido de carbonato sódico hacían reaccionar carbonato sódico y peróxido de hidrógeno en presencia de un estabilizador en una solución que contenía sal común y bicarbonato sódico en un proceso discontinuo. Generalmente, las temperaturas se situaban en la gama de 0 a 52°C. La sal peróxido se obtenía en forma de una pasta que posteriormente se se-

paraba de la disolución, por lo general por filtración. Un perfeccionamiento en la estabilidad de las soluciones de carbonato sódico se consiguió utilizándose un proceso descrito en la patente alemana 902.252 en el que la reacción del peróxido y del carbonato sódico se realizaba a unos niveles elevados de pH utilizando álcali cáustico. El pH del sistema acuoso carbonato sódico-peróxido de hidrógeno es normalmente de 10,5 aproximadamente. Elevando el pH a 11 aproximadamente con álcali cáustico según se indicaba en la patente alemana se mejoraba la estabilidad del peróxido de carbonato sódico resultante como podría comprobarse en unas soluciones más estables del compuesto. No obstante, este proceso, cuando se ponía en práctica de manera continua daba como resultado una eficiencia del peróxido de hidrógeno de un solo 65% a 30°C. Esta eficiencia era demasiado baja para explotación a escala comercial.

Un avance más reciente en la producción del peróxido de carbonato sódico se describe en la patente de los Estados Unidos nº 2.986.448. Según esta patente, se proporciona un proceso para la producción de peróxido de carbonato sódico haciendo reaccionar, en una zona de cristalización, una mezcla acuosa conteniendo peróxido de hidrógeno y carbonato sódico a una temperatura no superior a unos 5°C. Después de un período de reacción de un mínimo de cuatro horas, se forma una pasta de cristales de peróxido de carbonato sódico que se retira de la zona de cristalización, se filtra y a continuación se seca para obtener el producto final de peróxido de carbonato sódico. El agua de cristalización conteniendo peróxido de carbonato sódico disuelto procedente de la filtración se somete a evaporación rápida por vacío en condiciones tales

que se elimina del sistema el exceso de agua y se hace recircular a la zona de cristalización la mezcla de agua de cristalización y pequeños cristales formados por evaporación.

5 Aunque el proceso de la patente de los Estados Unidos es en general satisfactorio, tiene un inconveniente en el hecho de que el recipiente cristalizador/reactor necesita refrigeración externa. Esto exige el uso de termointercambiadores lo que aumenta considerablemente los costes de diseño de la planta y los gastos generales de explotación.
10 Por otra parte, la producción de silicato de magnesio por la reacción de silicato sódico con 0,5 a 1,5 por ciento aproximadamente de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ basado en el peso del peróxido de carbonato sódico da lugar a la formación de cantidades tan importantes de silicato de magnesio que provoca una excesiva
15 nucleación que da lugar a una proporción importante de cristales muy finos. Esto, en mezcla con el voluminoso y gelatinoso silicato de magnesio da como resultado una pasta que es muy difícil de filtrar, al menos en gran escala.

20 Por lo demás, la técnica anterior no proporciona una respuesta satisfactoria a la reducción de las elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno en el agua de cristalización debido a la fuerte solubilidad del peróxido de carbonato sódico. Este problema debe reconocerse y superarse si se quiere alcanzar una producción comercial con éxito de peróxido de carbonato sódico. Dado que el peróxido de
25 carbonato sódico en solución se disgrega en peróxido de hidrógeno y carbonato sódico y dado que las soluciones alcalinas concentradas de peróxido de hidrógeno son inestables, es esencial una rápida y completa precipitación del carbonato sódico
30 cristalino sólido para disminuir las pérdidas de peróxido de

hidrógeno. Es conveniente que el agua de cristalización no contenga más de un 2% de peróxido de hidrógeno aproximadamente.

5 El medio que se utiliza más comúnmente para aumentar la precipitación de peróxido de carbonato sódico es el de salarlo con la adición de una sal inorgánica soluble como por ejemplo cloruro sódico. Esta solución se ilustra en la patente alemana anteriormente citada nº 902.252. Evidentemente, esta práctica no es satisfactoria porque exige la adición de otro componente al cristalizador adulterando de esa forma el producto de peróxido de carbonato sódico. Por otra parte, las soluciones de cloruro sódico son corrosivas para muchos materiales por lo que con frecuencia suponen el uso de materiales más raros y caros para la construcción de las plantas. El experimento de un componente salado evidentemente es más inconveniente en la producción comercial de peróxido de carbonato sódico.

10

15

En muchos casos, la técnica anterior no tiene ninguna medida para disminuir las pérdidas de peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos anteriormente mencionada nº 2.986.448, un simple cálculo revela que el agua de cristalización contiene más de un 8% de peróxido de hidrógeno. Cuando se concentran aguas de cristalización conteniendo porcentajes tan elevados de peróxido de hidrógeno para su utilización en recirculación por el agua de evaporación, las pérdidas de peróxido de hidrógeno son muy elevadas.

20

25

Se ha descubierto ahora que los citados inconvenientes propios de los procesos de la técnica anterior para la fabricación de peróxido de carbonato sódico pueden -

30

superarse y obtenerse excelentes rendimientos de productos de primera calidad en un proceso continuo en el que se hacen reaccionar soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno y carbonato sódico en cantidades estequiométricas en una zona de cristalización actuando en la zona del diagrama de fase en la que la concentración de peróxido de hidrógeno es de un 1,5 a un 4,0% o de 17 a 50 gramos por litro (g por l), preferentemente de un 2% aproximadamente y la solución de carbonato sódico es de un 12 a un 20% o de 150 a 250 g. por l, preferentemente alrededor del 18%, produciendo una relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el carbonato sódico de 0,2 a 0,7 a un pH de 11,2 a 11,7 aproximadamente y a una temperatura de 25 a 34°C, aproximadamente, con un tiempo de residencia de 5 a 15 horas en presencia de unos 10 a 70 ppm de mg. como silicato de magnesio procedente de la reacción de una sal soluble de magnesio y silicato sódico, eliminando la pasta cristalina así formada del peróxido de carbonato sódico de la zona de cristalización, filtrando la pasta, secando el peróxido de carbonato sódico y devolviendo el agua de cristalización al cristalizador y evaporándolo bajo agua con un exceso de vacío del sistema mientras se introduce continuamente una solución fresca de peróxido de hidrógeno y carbonato sódico. El elevado pH y las pequeñas cantidades de una sal soluble de magnesio y silicato sódico y una baja relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el carbonato sódico se combinan para disminuir las pérdidas de peróxido de hidrógeno, permitiendo de esa forma el funcionamiento a temperaturas iguales o muy poco por encima de la temperatura ambiente, y eliminando de esta forma la necesidad de refrigeración externa y sin provocar una nucleación excesiva y generación de silicato de mag-

nesio gelatinoso.

Para llevar a cabo el proceso de la invención el peróxido de hidrógeno y el carbonato sódico se hacen reaccionar en una relación molar de fundamentalmente 3:2. En
5 peróxido de hidrógeno se introduce directamente en la zona de cristalización en forma de una solución acuosa conteniendo de un 50 a un 70% en peso de peróxido de hidrógeno. El carbonato sódico se añade preferentemente como solución acuosa saturada, previamente purificada por tratamiento con una sal soluble de
10 magnesio u óxido de magnesio para precipitar el hierro y otros contaminantes de metales pesados.

Son convenientes soluciones concentradas de los reactantes ya que es preciso evaporar menos agua.

La temperatura en el cristalizador/reactor se mantiene en la gama de 25 a 34°C, preferentemente de 30°C.
15 El tiempo de residencia puede definirse como el peso total de los sólidos en el cristalizador dividido por la velocidad de producción por unidad de tiempo. El cristalizador debe accionarse a un tiempo de residencia de 2 a 8 horas, preferentemente
20 de 6 horas. El tiempo de residencia de menos de dos horas queda limitado por la capacidad de evaporación y el tiempo de residencia por encima de 8 horas daría como resultado pérdidas excesivas de peróxido de hidrógeno por Kg de producto.

A la solución de alimentación de carbonato sódico se añade una solución de silicato sódico como estabili-
25 zador. La concentración de silicato sódico varía de 0,005 a 0,5 g. aproximadamente, preferentemente de 0,3 g. por l. de solución de carbonato sódico. La proporción $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en el silicato sódico varía de 3,2:1 a 1:1, siendo preferentemente
30 de 2:1. Se considera que el silicato sódico reacciona con el

Mg⁺⁺ en el cristalizador formando silicato magnésico in situ que es el elemento estabilizador real para el peróxido de carbonato sódico.

5 Como fuente de Mg puede utilizarse cualquier sal soluble de magnesio. La sal se introduce en el cristalizador /reactor en una corriente separada de agua. La proporción de adición es de 0,00003 a 0,0003 g. de Mg por cada g. de carbonato sódico. La sal preferida es el sulfato magnésico y la concentración preferida de 0,00009 g. de Mg. por carbonato sódico. Es conveniente que la sal de magnesio se añada a la solución de alimentación de carbonato sódico en una cantidad en la que el Mg, como silicato magnésico en el cristalizador se mantenga a unos 10-70 ppm. El uso de cantidades tan diminutas de Mg da lugar a una producción mínima de estabilizador de silicato de magnesio con la reducción concomitante de nucleación y formación de cristales finos indeseables y silicato de magnesio gelatinoso.

10

15

La única figura de los dibujos muestra un diagrama de flujos de una realización del proceso de la invención efectuada de manera continua.

20

En el dibujo, con 1 se indica un cristalizador de clasificación que incluye una cámara inferior 2 conectada a una cámara de evaporación 3 por un conducto de bajada 10. Las cámaras 2 y 3 se encuentran conectadas por un conducto de igualación 11. La solución purificada de carbonato sódico, preferentemente casi saturada, se envía por la bomba 32 desde el depósito del suministro 5 a través del conducto de alimentación 4 hasta el bucle de pasta 9 y a continuación a la cámara de evaporación 3. Una solución de sal soluble de magnesio, preferentemente $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ se introduce en

25

30

el bucle de pasta 9 desde el tanque 36 a través del conducto 7. La cantidad de sal de magnesio se ajusta con lo que la concentración de Mg en el cristizador se mantiene de 10 a 70 ppm Mg como silicato de magnesio. El peróxido de hidrógeno se transporta por medio de la bomba 39 desde el depósito de suministro 6 a través del conducto de alimentación 8 al bucle de retorno de la pasta 9 y de ahí a la cámara de evaporación 3. El carbonato sódico conteniendo silicato sódico y peróxido de hidrógeno reacciona en el cristizador 1 proporcionando alrededor del 85% del total de cristales de peróxido de carbonato sódico mientras que el 15% restante se obtiene por evaporación en la cámara de vapor 3. La pasta que procede de la cámara de vapor 3 entra en la cámara inferior 2 a través del conducto de baja 10 y sale a través del fondo de la cámara inferior 2 del cristizador 1 a través de la bomba 19 y el conducto 21 hasta la centrífuga 13 donde los cristales se someten a centrifugación libres de agua de cristalización y se retiran de la centrífuga y se secan. El exceso de pasta vuelve a la cámara 2 por medio del conducto 23. El agua de cristalización que procede de la centrífuga 13 que contiene una fina suspensión de silicato de magnesio formada por reacción de la sal soluble de magnesio con el estabilizador de silicato de sodio entra en el depósito 45 de almacenamiento del agua de cristalización por el conducto 41 y a continuación es conducida a través del filtro 17 por el conducto 15 y por la acción de la bomba 49, separándose por filtración el silicato de magnesio y retirándose. El agua de cristalización que procede del filtro 17 entra por el conducto 16, el tanque 45 de almacenamiento del agua de cristalización, y es bombeada al bucle de pasta 9 a través del conducto 18 hasta la cámara de evapo-

ración 3. Un peso de agua aproximadamente equivalente al agua de los materiales que se cargan se retira por evaporación en la cámara de evaporación 3 manteniendo de esa forma el sistema en estado fijo. El agua de cristalización conteniendo cristales de peróxido de carbonato sódico sale de la cámara inferior 2 por el bucle de pasta 9 y es conducida a la cámara de evaporación 3 de donde vuelve a la cámara inferior 2. La circulación de la pasta se realiza por la bomba 22. El termointercambiador 26 en el bucle de pasta 9 suministra el calor necesario para la evaporación del exceso de agua. Los finos suspendidos de peróxido de carbonato sódico se retiran transportando una corriente desde la parte superior de la cámara de reacción en la cámara inferior 2 a la cámara de evaporación 3 por medio del bucle calentador de finos 30 al que se proporciona el intercambiador 31 que realiza la disolución de los finos cuando pasa a través de ellos la pasta de finos.

El proceso de la invención se ilustra con los siguientes ejemplos específicos que se realizan en relación con el diagrama de flujos del dibujo adjunto.

Ejemplo 1.

Se hizo reaccionar H_2O_2 al 70% con una solución de carbonato sódico al 30% en peso de un cristalizador Oslo de 1890 litros conteniendo 20-25 g/l H_2O_2 y 230-240 g/l Na_2CO_3 . El cristalizador se puso a 30°C, con un tiempo de residencia de 6,5 horas, un pH de 11,5 y una densidad de la pasta de un 30% en peso. La solución de carbonato sódico contenía 0,13 g/l de silicato sódico $2 SiO_2/Na_2O$ y 10-30 ppm de Mg. A 30°C se obtuvo una eficiencia del peróxido de hidrógeno del 80 al 85%. Los cristales eran grandes, un 20% quedó retenido en la malla 50 y un 70% en la malla 100 y fácilmente ex-

traibles, reteniendo solo de un 2 a 3% de humedad en la torta del extractor.

Ejemplo 2

5 Se utilizaron las mismas condiciones de funcionamiento que en el ejemplo 1, excepto que a la solución de carbonato sódico al 30% se añadió 0,27 g/l de silicato sodio $2,0 \text{ SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Se obtuvo a 30°C una eficiencia del peróxido de hidrógeno del 75 al 80%. Los cristales eran también grandes, un 15% retenidos en la malla 50 y un 65 por ciento en la malla 100, y fácilmente extraibles, reteniendo sólo de un 2 a 10 un 3% de humedad en la torta del extractor.

Ejemplo 3

15 Se utilizaron las mismas condiciones de funcionamiento que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió silicato sódico a la alimentación de carbonato sódico y la concentración de magnesio se elevó a 40 ppm. La eficiencia del peróxido de hidrógeno varió del 65 al 70%. Los cristales resultantes eran mucho más pequeños con sólo un 2% retenido en la malla 50 y un 30% en la malla 100 y no tan fácilmente extraibles. La torta del extractor conservaba de un 3 a un 5% de 20 humedad.

Ejemplo 4

25 Se utilizaron las mismas operaciones de funcionamiento que en el ejemplo 1, excepto que no se añadió silicato sódico al carbonato sódico alimentado y que la concentración de magnesio se elevó a 120 ppm. Se observó una eficiencia del peróxido de hidrógeno del 75 al 80%. Los cristales resultantes fueron pequeños, un 2% retenido en la malla 50, un 20% en malla 100 y difíciles de extraer, reteniendo de 30 un 5 a un 10% de humedad en la torta del extractor. Este ejem

plo muestra la disminución de la eficiencia del peróxido de hidrógeno y el pequeño tamaño de cristales resultante de elevadas concentraciones de magnesio en ausencia de silicato sódico.

Ejemplo 5

Las mismas condiciones del ejemplo 1, excepto que el pH se redujo a 11,2. Se obtuvo una eficiencia media del peróxido de hidrógeno del 70%, y los cristales eran bastante grandes, reteniéndose un 33% en la malla 50 y un 80% en la malla 100. Los cristales se extraían fácilmente, reteniendo solo de un 2 a un 3% de humedad en la torta del extractor.

Ejemplo 6

Se aplicaron las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto que el pH se redujo a 10,7, el nivel de magnesio se elevó a 300 ppm y la concentración de silicato sódico a 2,5 g/l en la solución de alimentación de carbonato sódico. La eficiencia del peróxido de hidrógeno varió del 70 al 75% y los cristales eran pequeños, un 2% retenido en la malla 50 y un 30% en la malla 100. La acumulación de silicato de magnesio hizo que fuera difícil extraer y deshidratar los cristales. La torta del extractor conservaba de un 20 a un 30% de humedad. Esto demuestra el efecto de los altos niveles de magnesio y de silicato para provocar el tamaño pequeño de cristales.

Ejemplo 7

Un H_2O_2 al 70% se hizo reaccionar con una solución al 30% en peso de carbonato sódico en un cristalizador Oslo de 1890 litros conteniendo 40 g/l de H_2O_2 y 160 g/l de carbonato sódico. El cristalizador se hizo funcionar a -

30°C, con un tiempo de residencia de 6,5 horas, un pH de 11,5 y un 30% en peso de densidad de la pasta. La solución de carbonato sódico contenía 0,13 g/l de silicato sódico $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2 y 10 a 30 ppm de Mg. Se observó una eficiencia del peróxido de hidrógeno del 75 al 80%. Los cristales eran grandes, reteniéndose un 20% en la malla 50 y un 70% en la malla 100, y fácilmente extraíbles, reteniendo solo de un 2 a un 3% de humedad en la torta del extractor. Este ejemplo demuestra la disminución en la eficiencia del peróxido de hidrógeno debido a las elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno en solución.

N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE PEROXIDO DE CARBONATO SODICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento continuo para la producción de peróxido de carbonato sódico, caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar soluciones acuosas de alimentación de peróxido de hidrógeno y carbonato sódico en cantidades esencialmente estequiométricas en una zona de cristalización accionada en la zona del diagrama de fase en donde la concentración de peróxido de hidrógeno es de 1,5 a 4,0% ó 17 a 50 gramos por litro, y el carbonato sódico es de un 12

a un 20% ó 150 a 250 gramos por litro, obteniéndose con ello una relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el carbonato sódico de 0,2 a 0,7, a un pH de 11,2 a 11,7, a una temperatura de 25 a 34°C, con un tiempo de residencia de 5 a 15 horas, en presencia de 10 a 70 ppm de Mg como silicato de magnesio, y 0,005 a 0,5 gramos por litro de silicato sódico;

(b) retirar la pasta cristalina así formada de peróxido de carbonato sódico de la zona de cristalización;

(c) filtrar la pasta;

(d) secar el producto de peróxido de carbonato sódico;

(e) devolver el agua de cristalización al cristalizador; y

(f) evaporar en vacío el exceso de agua del sistema mientras se introduce continuamente una solución fresca de peróxido de hidrógeno y carbonato sódico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución acuosa de alimentación de peróxido de hidrógeno contiene de un 50 a un 70% de peróxido de hidrógeno.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de alimentación de carbonato sódico es una solución saturada.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el silicato de magnesio formado a partir de la sal soluble de magnesio y silicato sódico, se retira periódicamente del sistema.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal soluble de magnesio es sulfato de magnesio.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración de peróxido de hidrógeno es de un 2% en la zona de cristalización.

5 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración de carbonato sódico es de un 18% en la zona de cristalización.

8ª.- Procedimiento continuo para la producción de peróxido de carbonato sódico; tal y como queda sustancialmente descrito e ilustrado en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

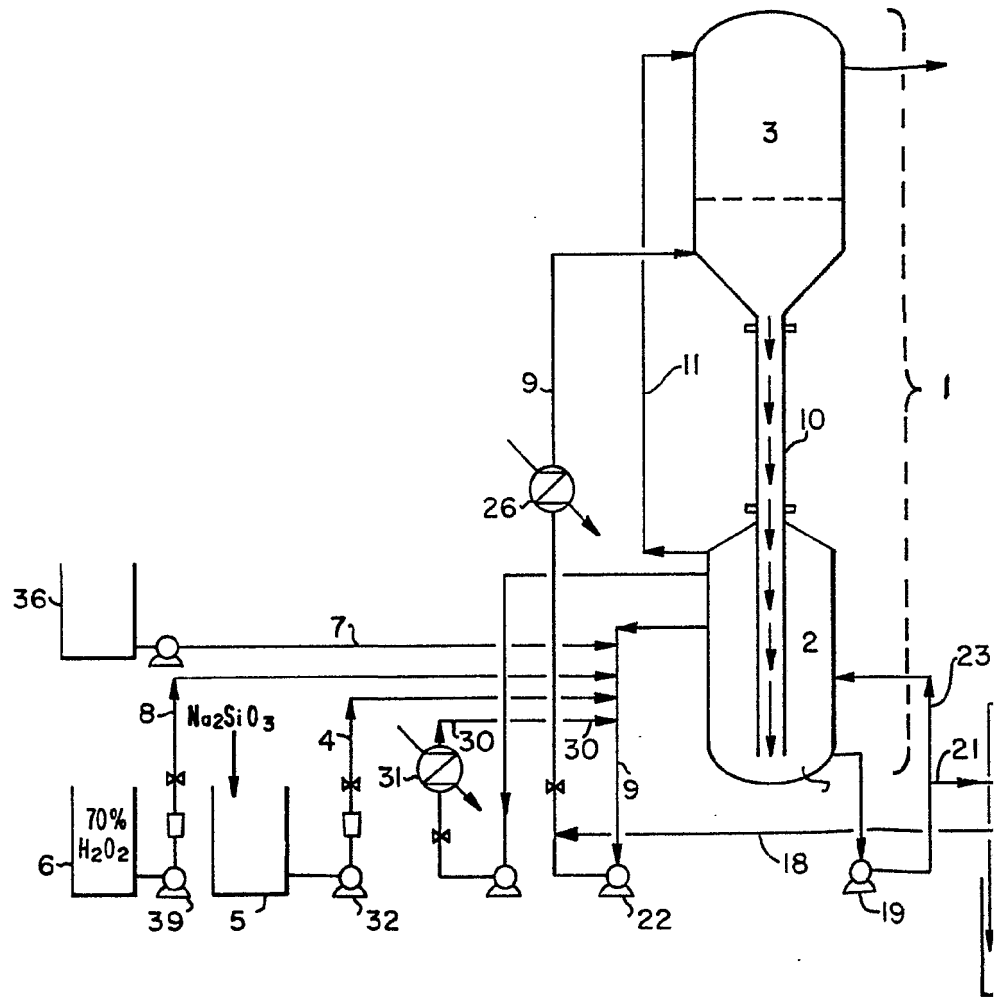
-5 MAR. 1975

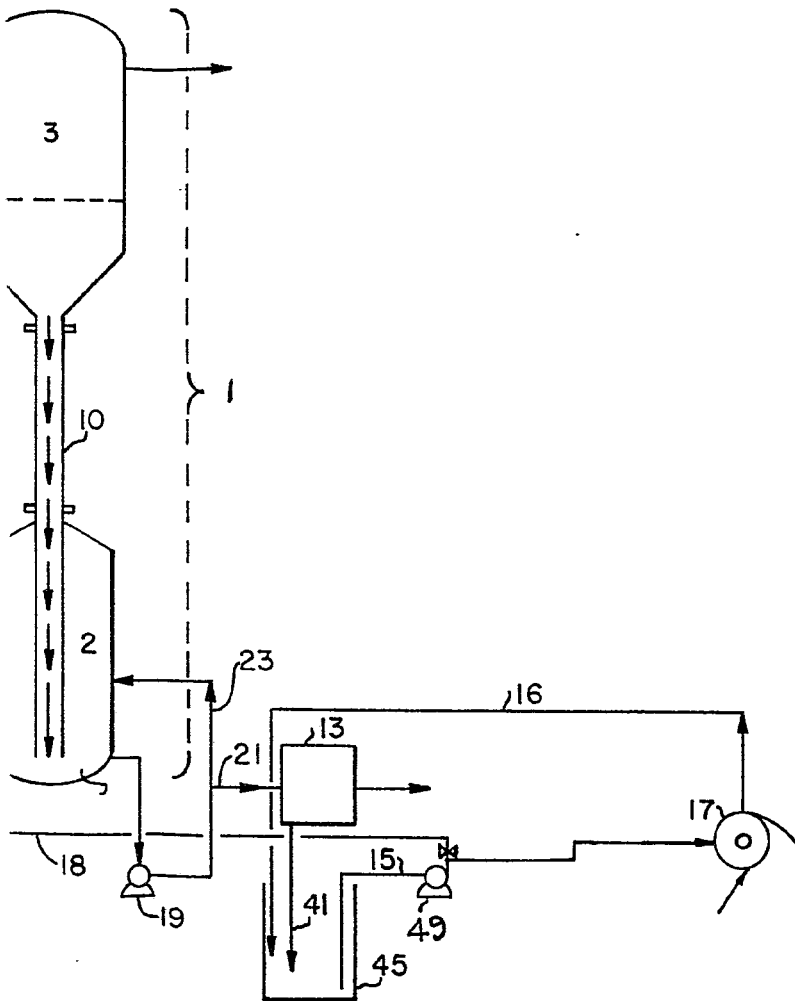
Madrid,

FMC CORPORATION.

J. GÓMEZ ACEDO Y NUÑEZ

P. P. Firmado: L. Gustaf Ferofeder





ES
VA

5 MAR. 1975

MEXICO

[Handwritten signature]