

438910



P.- 60.547

DCR-B - MGY-PKT/

AND

S. 74/19

MEMORIA DESCRIPTIVA

201 D

438910

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

sociedad anónima belga

con domicilio en 33 rue du Prince Albert, B-1050 Bruse  
las, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR CRISTALES DE CARBONATO  
SODICO HEPTAHIDRATADO O DECAHIDRATADO".

17.6.75.



La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar cristales de carbonato sódico heptahidratado o decahidratado, por enfriamiento de una solución acuosa de carbonato sódico. También sirve, por ejemplo, para fabricar cristales de heptahidra  
5 to o decahidrato a partir de una solución acuosa que contiene a la vez carbonato sódico y cloruro sódico.

El procedimiento de cristalización del carbonato sódico decahidratado, o bien heptahidratado,  
10 por enfriamiento de una solución acuosa de carbonato sódico, es bien conocido por sí mismo. En tal procedimiento, el medio clásico empleado para la refrigeración consiste en la utilización de superficies refrigerantes interiores o exteriores en relación al cristalizador propiamente dicho; la refrigeración se rea  
15 liza por puesta en contacto de un tubo, u otro órgano refrigerante metálico, con un líquido frío, siendo transmitidas las frigorías a la solución de carbonato sódico a través de la pared metálica del cambiador de calor. Desgraciadamente, se observa que las superficies refrigerantes, del lado solución, están sujetas a formación de incrustaciones como consecuencia de la deposición de cristales, hasta tal punto que es obligado emplear más cambiadores que los necesarios, o parar pe  
20 riódicamente la fabricación para limpiar las superfi-  
25



cies incrustadas. Se han ideado diversos medios para reducir esta formación de incrustaciones, sobre todo la provisión de una velocidad grande de circulación de la solución, vigilar para mantener una diferencia  
5 pequeña de temperatura entre la solución y la superficie refrigerante ( $\Delta t$ ), trabajar a una densidad de suspensión lo más elevada posible, y emplear superficies metálicas bien pulidas (véase D.E. GARRETT - Industrial and Engineering Chemistry - 1961 - agosto -  
10 pág. 624), pero esos medios no han resultado ser suficientes.

El fenómeno de incrustación de las paredes de los cambiadores ha sido también señalado recientemente en la solicitud de patente holandesa 70.14888,  
15 presentada el 9.10.1970 por la sociedad AKZO N.V. y que se refiere a la fabricación de sosa densa anhidra por un procedimiento complejo que comprende la carbonatación, mediante anhídrido carbónico, de una lejía cáustica salada obtenida por electrolisis de una sal  
20 muera de cloruro sódico en celdas de diafragma, la cristalización de carbonato sódico decahidratado a partir de la lejía cáustica salada carbonatada así formada, la fusión del decahidrato para dar el monohidrato, y, por fin, la calcinación de este último a sosa densa anhidra.  
25 Para la parte del procedimiento que se refiere a

19 JUL 1958



la producción de carbonato sódico decahidratado a partir de la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaCl}$ , se ha recomendado efectuar la cristalización por evaporación a presión reducida, acompañada ipso facto por un enfriamiento, con el fin de evitar los inconvenientes de la formación de incrustaciones que se encuentran cuando se trabaja por enfriamiento de la solución con empleo de cambiadores de calor. El procedimiento recomendado es ciertamente eficaz, pero necesita crear vacíos importantes, obtenidos por empleo de eyectores de vapor, lo que constituye un medio técnico delicado y oneroso.

La solicitante ha buscado un medio para efectuar la cristalización de carbonato sódico heptahidratado o decahidratado por enfriamiento de una solución, evitando los inconvenientes de la formación de incrustaciones en las superficies de los cambiadores de calor, y sin que sea necesario trabajar a presión reducida. El medio propuesto constituye el objeto de la presente invención.

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar cristales de carbonato sódico heptahidratado o decahidratado, por enfriamiento de una solución acuosa que contiene carbonato sódico, caracterizado porque el enfriamiento se realiza por



5 contacto directo de la solución con un líquido refri-  
gerante orgánico, prácticamente inmisible con agua,  
inerte respecto a la solución, y cuya tensión de vapor,  
a la temperatura de cristalización elegida, está próxi-  
ma a la presión atmosférica.

10 La temperatura de cristalización depende, evi-  
dentemente, de la naturaleza del hidrato que se desee  
precipitar. A la presión atmosférica, es de 32-34°C pa-  
ra el heptahidrato, y de preferencia entre 0 y 10°C pa-  
ra el decahidrato. Esta temperatura está influida, por  
otra parte, por la presión reinante en el cristaliza-  
dor, pero se hacen esfuerzos para mantener esta pre-  
sión lo más próxima posible a la presión atmosférica,  
con el fin de poder trabajar en recipientes que no es-  
15 tén a presión ni bajo vacío. Para hacer esto, el líqui-  
do refrigerante debe ser tal que su tensión de vapor,  
a la temperatura de cristalización, sea próxima a 1  
kg/cm<sup>2</sup>. Por otra parte, es necesario que el líquido  
refrigerante sea lo menos soluble que sea posible en  
20 la solución acuosa de carbonato sódico; de preferen-  
cia, esta solubilidad debe ser inferior a 5 mg/kg.

25 Habida cuenta de estas exigencias, el buta-  
no es perfectamente conveniente como líquido refrige-  
rante utilizable según la invención, cuando se busca la  
cristalización del decahidrato. Sin embargo, se pueden

27 JUN 1975

emplear otros líquidos orgánicos, por ejemplo halogenoalcanos que contienen menos de tres átomos de carbono en la molécula, sobre todo el diclorodifluorometano y el dicloromonofluorometano. Ciertos líquidos refrigerantes halogenados convienen para la cristalización del heptahidrato.

En contacto con la solución, el líquido refrigerante se vaporiza inmediatamente, retirando del medio el calor de vaporización necesario, lo que provoca un enfriamiento y la cristalización del hidrato de carbonato sódico. Como se ha dicho antes, la temperatura de cristalización depende de la presión reinante en el cristalizador, pero se toman medidas para que esta presión, que está determinada por la tensión de vapor del líquido que se evapora, sea lo más próxima posible a la presión atmosférica. La cantidad de líquido refrigerante a introducir es función, desde luego, de la disminución de temperatura que haya que realizar en el seno de la solución para provocar la cristalización. El caldo obtenido, que comprende la solución, cristales y refrigerante vaporizado, se envía a un desgasificador para librarle del refrigerante vaporizado y de cualquier residuo de refrigerante líquido que pudiera hallarse aún, y luego pasa a un filtro, o a una centrifugadora, donde se separan los cristales.



Los gases que salen del desgasificador, constituidos principalmente por sustancia refrigerante, son comprimidos y condensados para volver a utilizarlos.

5 El procedimiento no está limitado a la fabricación de cristales de carbonato sódico heptahidratado o decahidratado a partir de soluciones acuosas que contengan únicamente carbonato sódico en solución, sino que se puede aplicar igualmente al tratamiento de soluciones que contengan otros compuestos además de dicho  
10 carbonato. Se pueden citar, sobre todo, el caso de una solución que contenga a la vez carbonato sódico y cloruro sódico, tal como aquella de que se trata en la solicitud de patente holandesa 70.14888 antes citada.

15 El procedimiento según la invención permite alcanzar fácilmente temperaturas de cristalización tan bajas como 0°C en el caso de la cristalización del decahidrato, lo que asegura un rendimiento elevado de extracción del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de la lejía.

20 El ejemplo dado a continuación ilustra la invención, pero no limita en absoluto su alcance.

#### Ejemplo 1

25 1000 g/h de una solución acuosa procedente de la carbonatación del efluente líquido de celdas de diafragma para la electrolisis de salmueras de NaCl,

27 JUN 1975

que contiene 120 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
151 g de  $\text{NaCl}$ , y  
4 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por kg de solución  
acuosa, a  $35^\circ\text{C}$ , y 564 g/h de butano líquido a  $35^\circ\text{C}$ , se  
5 introducen por separado en un recipiente. La presión  
reinante en el recipiente es la tensión de vapor del  
butano a  $35^\circ\text{C}$ , o sea  $3,3 \text{ kg/cm}^2$ . Un agitador mecánico  
permite alcanzar una homogeneidad suficiente de las  
dos fases líquidas.

10 Se introduce la mezcla en un cristalizador  
en el que la presión se mantiene a  $1 \text{ kg/cm}^2$ . La casi  
totalidad del butano se evapora, provocando el enfria-  
miento de la solución acuosa hasta  $0^\circ\text{C}$ . De ello resul-  
ta la cristalización de 275 g/h de gruesos cristales  
15 de decahidrato de carbonato sódico. La cristalización  
se efectúa en presencia de cristales mantenidos en  
suspensión en el cristalizador mediante un agitador  
mecánico. El rendimiento de extracción del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de  
la lejía se eleva a  $100 \times \frac{275 \times 0,37}{120} = 85\%$ .

20 En un filtro centrífugo se separan fácilmen-  
te los cristales del decahidrato de sus aguas madres,  
y estas se envían a un desgasificador que funciona a  
 $20^\circ\text{C}$ . La solución acuosa que sale del desgasificador  
25 contiene menos de 5 mg de butano por kg. (1 mg/kg en un



ensayo de control). El butano vaporizado se recoge y calienta de nuevo hasta 5°C en un cambiador. Luego se comprime hasta 3,3 kg/cm<sup>2</sup>, por paso a un compresor; la temperatura del butano llega entonces a 35°C. El butano se condensa a esa temperatura mediante agua de refrigeración, por paso a un condensador de superficie.

Ejemplo 2

La mezcla de butano líquido y de la solución acuosa tratada en el ejemplo 1 se enfría de 35°C a 22°C, en un cambiador de calor, a contracorriente, mediante las aguas madres separadas en la centrifugación del decahidrato a 0°C. La cantidad de butano a utilizar se puede disminuir así a 425 g/h.

Siguiendo el ejemplo 1, trabajando a 0°C, se alcanza un rendimiento de extracción del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de la lejía del orden de 85%. Si se aplican los procedimientos de cristalización tradicionales, con cambiador de calor o por evaporación a presión reducida, el aumento del precio de coste induce a no descender más allá de la temperatura de 8°C, temperatura a la que el rendimiento de extracción del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ya no es más que del 67%. Ahí se encuentra aún otra ventaja importante del procedimiento según la invención.

27



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica, el 9 de Julio de 1974, bajo el Nº 0/146360, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -  
= = = = =

10 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para fabricar cristales de carbonato sódico heptahidratado o decahidratado, por enfriamiento de una solución acuosa que contiene carbonato sódico, caracterizado porque el enfriamiento se realiza por contacto directo de la solución con un  
20 líquido refrigerante orgánico, prácticamente inmiscible con el agua, inerte respecto a la solución, y cuya tensión de vapor a la temperatura de cristalización elegida es próxima a la presión atmosférica.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el líquido refrigerante uti

18.6.75.

27 JUN 1975

lizado es el butano, cuando se trata de cristalizar el decahidrato.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de cristalización del carbonato sódico decahidratado se elige entre 0 y 10°C.

10 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución tratada es una solución acuosa de carbonato sódico y cloruro sódico, obtenida por carbonatación de una lejía cáustica salada preparada por electrolisis de una salmuera de cloruro sódico, en una celda de diafragma.

15 5ª.- Procedimiento para fabricar cristales de carbonato sódico heptahidratado o decahidratado.

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

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

20

Madrid,

27 JUN. 1975

P. A.

Alberto de *[Signature]*  
Por Poder

18.6.75.  
MJP/.