

(11) NUMERO	468165
(21)	
(22) FECHA DE PRESENTACION	22-3-78



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	77/09256	25-3-77	Francia

(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01D	

(8) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CRISTALES DE CARBONATO DE SODIO MONOHIDRATADO"

(7) SOLICITANTE (S)

SOLVAY & CIE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica.

(72) INVENTOR (ES)

Jean VERLAETEN y Maurice PREUMONT

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.088)

1 El presente invento tiene por objeto un procedimiento para la obtención de cristales de carbonato de sodio monohidratado partiendo de soluciones acuosas carbonatadas de hidróxido de sodio.

5 En particular se refiere a la cristalización de carbonato de sodio monohidratado por carbonatación de lejías caústicas, tales como las obtenidas por electrolisis de salmueras de cloruro de sodio.

10 En un procedimiento conocido de fabricación de carbonato de sodio monohidratado, descrito en la patente belga 597.474 del 24 de Noviembre de 1960 a nombre de Imperial Chemical Industries Ltd., se cristaliza carbonato de sodio monohidratado mezclando una solución acuosa que contiene al menos 56% en peso de hidróxido de sodio con una
15 solución carbonatada, se separan los cristales obtenidos y las aguas madres, y se tratan las aguas madres con un gas que contiene CO_2 para formar la solución carbonatada antes citada.

20 En este procedimiento conocido, la solución acuosa de hidróxido de sodio puede provenir de la descomposición de una amalgama de sodio obtenida por electrolisis de una salmuera de cloruro de sodio en una cuba con cátodo de mercurio.

25 El carbonato de sodio monohidratado obtenido por este procedimiento se destina principalmente a la producción de carbonato de sodio denso, destinado especialmente a la industria siderúrgica y a la industria del vidrio.

30 En la práctica, este procedimiento conocido presenta sin embargo la desventaja de producir carbonato

1 de sodio monohidratado mal cristalizado. El carbonato de
sodio anhidro obtenido por calcinación de estos cristales
de carbonato de sodio monohidratado presenta un peso espe-
cífico aparente insuficiente para una utilización eficaz
5 en siderurgia y en la fabricación de vidrio.

La Sociedad solicitante ha encontrado ahora
un procedimiento mejorado que permite evitar este inconve-
niente del procedimiento susodicho conocido.

El invento se refiere pues a un procedimien-
10 to para la obtención de cristales de carbonato de sodio mo-
nohidratado, según el cual se cristaliza carbonato de so-
dio monohidratado partiendo de una lejía acuosa carbonata-
da de hidróxido de sodio por encima de 35°C y se separan
los cristales obtenidos y las aguas madres, efectuándose
15 la cristalización del carbonato de sodio monohidratado so-
bre gérmenes cristalinos de carbonato de sodio monohidra-
tado obtenidos por evaporación entre 35 y 107,5°C, de una
solución acuosa de carbonato de sodio exenta de hidróxido
de sodio.

20 En el procedimiento según el invento, la le-
jía acuosa carbonatada de hidróxido de sodio es una solu-
ción acuosa de hidróxido de sodio y carbonato de sodio. La
cristalización de la lejía carbonatada de hidróxido de so-
dio se regula, de manera conocida por sí, de forma que se
25 realice sensiblemente sin germinación, esencialmente por
crecimiento de los gérmenes obtenidos por evaporación de la
solución de carbonato de sodio exenta de hidróxido de sodio.
Los gérmenes obtenidos por evaporación de dicha solución
de carbonato de sodio exenta de hidróxido de sodio son cris-
30 tales de carbonato de sodio monohidratado de pequeñas di-

1 -mensiones con relación a las de los cristales de carbonato
de sodio monohidratado que se desea obtener. Su granulome-
tría no es crítica y puede regularse, de manera conocida
por sí, durante la evaporación de la solución de carbonato
5 de sodio exento de hidróxido de sodio. Se determina en fun-
ción de la granulometría deseada para los cristales de car-
bonato de sodio monohidratado, así como de los caudales por
derales respectivos de los gérmenes y de la lejía carbona-
tada de hidróxido de sodio. De forma general, para obtener
10 cristales de carbonato de sodio monohidratado de diámetro
comprendido sensiblemente entre 0,30 y 0,40 mm, se puede
fijar por ejemplo la granulometría de los gérmenes crista-
linos entre 0,20 y 0,30 mm.

La lejía carbonatada de hidróxido de sodio
15 puede obtenerse principalmente carbonatando una lejía cáus-
tica que proviene de una cuba de electrolisis, por medio de
un gas que contiene CO_2 . Como variante, se puede recircular
allí una fracción al menos de las aguas madres recuperadas
después de la separación de los cristales de carbonato de
20 sodio monohidratado.

En una primera forma de realización ventajo-
sa del procedimiento según el invento, se trata al menos
una fracción de las aguas madres con un gas que contiene
 CO_2 , y luego se mezclan las aguas madres carbonatadas así
25 obtenidas, con una solución acuosa de hidróxido de sodio,
por ejemplo una lejía cáustica de cuba de electrolisis, pa-
ra obtener la lejía carbonatada de hidróxido de sodio antes
citada.

En esta forma de realización del invento, se
30 utiliza preferiblemente una lejía cáustica concentrada en

1 hidróxido de sodio, que contiene aproximadamente entre 30
y 55% en peso de hidróxido de sodio, y se regula la tempe-
ratura a la que esta lejía se mezcla con las aguas madres
carbonatadas para que la lejía carbonatada de hidróxido de
5 sodio resultante esté sobresaturada en carbonato de sodio
monohidratado y se cristaliza in situ sobre los gérmenes.

En una segunda forma de realización ventajosa
del procedimiento según el invento, los gérmenes cristali-
nos de carbonato de sodio monohidratado se obtienen tratan-
do al menos una fracción de las aguas madres con una canti-
10 dad suficiente de un gas que contiene CO_2 , para carbonatar
allí sensiblemente la totalidad del hidróxido de sodio que
contiene, y evaporando a continuación la solución carbonata-
da exenta de hidróxido de sodio así obtenida.

15 En una tercera forma de realización del pro-
cedimiento según el invento, que es la preferida, se tra-
tan las aguas madres con una cantidad suficiente de un gas
que contiene CO_2 , para carbonatar sensiblemente la totali-
dad del hidróxido de sodio que contiene, se evapora una
20 fracción de las aguas madres carbonatadas así obtenidas pa-
ra formar los gérmenes cristalinos antes citados de carbo-
nato de sodio monohidratado, y se mezcla otra fracción de
las aguas madres carbonatadas con una lejía caústica para
producir la lejía carbonatada de hidróxido de sodio.

25 En esta forma de realización del procedimien-
to según el invento, los gérmenes cristalinos pueden poner-
se en contacto con la lejía carbonatada de hidróxido de so-
dio, en forma de una suspensión en las aguas madre carbona-
tadas.

30 Según una variante ventajosa de esta forma

1 de realización preferida del invento, se separan los gérme-
nes cristalinos de las aguas madre carbonatadas y se eva-
cuan. Esta variante del invento es particularmente ventajo-
sa en el caso en el que la lejía caústica tratada sea una
5 salmuera caústica que proviene de la electrolisis de una
salmuera de cloruro de sodio en una cuba con diafragma, por
que permite mantener el contenido de cloruro de sodio en
las aguas madres en un valor pequeño sensiblemente constan-
te. En esta variante del invento, es ventajoso evaporar la
10 salmuera caústica hasta que contenga aproximadamente 50%
en peso de hidróxido de sodio, de forma que su contenido en
cloruro de sodio se reduzca al mínimo.

En las tres formas de realización ventajosas
del invento, que preceden, la carbonatación de las aguas
15 madres puede efectuarse fácilmente en una columna de apila-
miento, por medio de un gas pobre en CO_2 , por ejemplo humos
de caldera.

El procedimiento según el invento aporta la
ventaja de permitir la obtención de carbonato de sodio mono-
20 hidratado bien cristalizado y de peso específico aparente
elevado, partiendo de soluciones acuosas de hidróxido de so-
dio, principalmente partiendo de lejías caústicas de cubas
de electrolisis con cátodo de mercurio, con diafragma o con
membrana. Los cristales de carbonato de sodio monohidrata-
25 do obtenidos por el procedimiento según el invento se pres-
tan particularmente bien a la obtención de carbonato de so-
dio anhidro, denso, y de elevada calidad.

Las particularidades y detalles del invento
aparecerán a lo largo de la descripción siguiente de la úni-
30 ca Figura del dibujo anejo, que representa el esquema de

1 una forma de realización preferida del procedimiento según el invento.

En el procedimiento esquematizado en la Figura, un cristalizador 1 se alimenta en continuo con una
5 solución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio 2, con aguas madres carbonatadas 3 y con gérmenes cristalinos de carbonato de sodio monohidratado 4. La mezcla de la solución acuosa de hidróxido de sodio 2 y de las aguas madres carbonatadas 3 forma, en el cristalizador 1, una lejía carbonatada de hidróxido de sodio, saturada en carbonato de
10 sodio monohidratado, que cristaliza in situ sobre los gérmenes cristalinos 4. Se saca del cristalizador 1, una suspensión acuosa 5 de cristales de carbonato de sodio monohidratado, que se trata en un dispositivo de filtración con succión o de filtración 6 para separar los cristales de car
15 bonato de sodio monohidratado 7 y las aguas madres 8.

Las aguas madres 8 están saturadas en carbonato de sodio y contienen además hidróxido de sodio disuelto. Se tratan, en un carbonatador 9, con una cantidad suficiente
20 ciente 10 de un gas que contiene CO_2 para carbonatar la totalidad del hidróxido de sodio que contienen.

Las aguas madres carbonatadas 11 extraídas del carbonatador 9 son una solución acuosa de carbonato de sodio, exento de hidróxido de sodio. Se escinden en dos frac
25 ciones 3 y 12.

La fracción 3 de las aguas madres carbonatadas se introduce en el cristalizador 1, como se ha descrito antes, mientras que la fracción 12 se introduce en un evaporador 13, en el que se evapora a una temperatura superior a
30 35°C , para cristalizar gérmenes de carbonato de sodio mono-

1 hidratado. Así se extrae del evaporador 13, el agua 14 en estado de vapor y una suspensión acuosa 15 de los gérmenes de carbonato de sodio monohidratado.

5 Por paso de la suspensión 15 por un dispositivo de filtración con succión o de filtración 16, se separan los gérmenes cristalinos de carbonato de sodio monohidratado 4 y una solución carbonatada 17. Los gérmenes cristalinos extraídos en 4 se introducen en el cristizador 1, como se ha dicho antes.

10 Los cristales de carbonato de sodio monohidratado extraídos en 7 del dispositivo de filtración con succión o de filtración 6 se evacúan hacia una instalación conocida en sí, no representada, para transformarlos en carbonato de sodio anhidro, denso.

15 En el procedimiento que acaba de describirse, con referencia a la Figura anexa, la suma del peso del agua evacuada en 14 del evaporador 13 y del peso del agua evacuada con la solución carbonatada 17, corresponde sensiblemente al peso del agua introducida en el cristizador 1 por
20 la solución de hidróxido de sodio 2.

La solución acuosa de hidróxido de sodio puede ser ventajosamente una lejía cáustica que proviene de la electrolisis de una salmuera de cloruro de sodio previamente concentrada. Por ejemplo puede ser una salmuera cáustica
25 que proviene de una cuba con diafragma. En este caso, la solución acuosa 17 que sale del dispositivo de filtración con succión o de filtración 16 contiene cloruro de sodio disuelto y puede utilizarse como reactivo de depuración de la salmuera virgen o como salmuera de alimentación de una fábrica
30 de sosa con amoníaco o de una instalación de electrolisis

1 para la producción de cloro o de clorato de metal alcalino.

El caudal de gas 10 que contiene CO_2 se regula preferiblemente de manera que se evite una cristalización de bicarbonato de sodio en el carbonatador 9. En esta
5 variante del invento, el carbonatador 9 puede ser así una columna de apilamiento, lo que permite utilizar un gas 10 pobre en CO_2 , por ejemplo humos de caldera que contienen entre 5 y 15% en peso de CO_2 .

En una variante del procedimiento de la Figura anexa, se deriva una fracción 18 de las aguas madres carbonatadas para lavar los cristales de carbonato de sodio monohidratado separados en el dispositivo de filtración por succión y de filtración 6, recirculándose a continuación esta fracción de las aguas madres carbonatadas en las
10 aguas madres 8.

En otra variante, no representada, del procedimiento que acaba de describirse, aplicada más especialmente en el caso en el que la solución acuosa 2 de hidróxido de sodio esté exenta de cloruro de sodio, se introduce
20 directamente en el cristalizador 1, la suspensión acuosa 15 de gérmenes que salen del evaporador 13. En esta variante del invento, el peso del vapor de agua 14 extraído del evaporador 13 debe ser sensiblemente igual al peso de agua introducida en el cristalizador 1 por la solución de hidróxido de sodio 2.
25

El Ejemplo que sigue ilustra el procedimiento según el invento esquematizado en la Figura aneja. Se aplica al tratamiento de una salmuera caústica que proviene de una cuba de electrolisis con diafragma. Esta salmuera
30 caústica, concentrada previamente, contenía, por kg, 500 g

1 de hidróxido de sodio y 12 g de cloruro de sodio.

Se introdujeron 1000 kg de esta salmuera caústica en el carbonatador 1. Se introdujeron además, en el cristizador (1) por una parte, 4454 kg de aguas madres carbonatadas (3) que contenían, por kg 17 g de NaCl y 268 g de Na_2CO_3 y, por otra parte, 215 kg de gérmenes de carbonato de sodio monohidratado (4). La temperatura del cristizador (1) se mantuvo a 60°C, para provocar la cristalización del carbonato de sodio monohidratado sobre los gérmenes. Se extrajeron del cristizador 764 kg de cristales de carbonato de sodio monohidratado y 4905 kg de aguas madres que contenían, por kg 102 g de NaOH, 148 g de Na_2CO_3 y 18 g de NaCl.

Las aguas madres (8) recuperadas del cristizador (1) se introdujeron en una columna de carbonatación (9) en la que se trataron con 274 kg de anhídrido carbónico (10). La temperatura, en la columna, era de 60°C. En la columna de carbonatación, la totalidad del hidróxido de sodio de las aguas madres se convirtió en carbonato de sodio. A continuación se sacaron de la columna (9), 5179 kg de las aguas madres carbonatadas (11) exentas de hidróxido de sodio y que contenían, por kg, 268 g de Na_2CO_3 y 17 g de NaCl. Estas aguas madres carbonatadas (11) se escindieron en dos fracciones distintas: una primera fracción (3) que pesaba 4454 kg se introdujo en el cristizador (1), como se ha descrito antes; una segunda fracción (12) que pesaba 725 kg se introdujo en un evaporador (13).

La temperatura, en el evaporador (13) se mantuvo a 90°C. Se evaporaron 442 kg de agua y se sacaron a continuación del evaporador 283 kg de una suspensión acuosa

1 (15) de cristales de carbonato de sodio monohidratado. En
el dispositivo de filtración con succión (16) se separaron,
a partir de esta suspensión acuosa, 215 kg de cristales de
carbonato de sodio monohidratado (4) y 68 kg de una salmue
5 ra carbonatada que contenía, por kg, 130 g de Na_2CO_3 y 176
g de NaCl.

Los 215 kg de cristales de carbonato de so-
dio monohidratado (4) se introdujeron como gérmenes crista
linos en el cristalizador (1), como se ha descrito anterior
10 mente.

Se han recogido en la Tabla siguiente, las
condiciones de la marcha del Ejemplo de aplicación que aca
ba de describirse.

Por calcinación del carbonato de sodio mono-
hidratado obtenido por el procedimiento según el invento,
15 se obtiene carbonato de sodio anhidro denso, cuyo peso es-
pecífico aparente es superior a $1\text{kg}/\text{dm}^3$, generalmente al me
nos igual a $1,1\text{kg}/\text{dm}^3$.

Como comparativo, carbonato de sodio anhidro
20 que provenía de una calcinación de carbonato de sodio mono-
hidratado obtenido por el procedimiento descrito en la pa-
tente belga 597.474 antes citada, presenta generalmente un
peso específico aparente del orden de $0,7\text{kg}/\text{dm}^3$.

25

30

Etapas del circuito	Temperatura °C	Peso (kg)	Composición (% en peso)			
			NaOH	NaCl	Na ₂ CO ₃	H ₂ O
<u>Cristalizador (1)</u>	60					
Solución acuosa de NaOH	(2)	1000	50	1,2	-	48,8
Fracción de las aguas madres carbonatadas	(3)	4454	-	1,7	26,8	71,5
Gérmenes cristalinos de Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	(4)	215	-	-	85,5	14,5
Cristales de Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	(7)	764	-	-	85,5	14,5
Aguas madres	(8)	4905	10,2	1,8	14,8	73,2
<u>Carbonatador (9)</u>	60					
Aguas madres	(8)	4905	10,2	1,8	14,8	73,2
CO ₂	(10)	274	-	-	-	-
Aguas madres carbonatadas	(11)	5179	-	1,7	26,8	71,5
<u>Evaporador (13)</u>	90					
Fracción de las aguas madres carbonatadas	(12)	725	-	1,7	26,8	71,5
Vapor de agua	(14)	442	-	-	-	100
Gérmenes cristalinos de Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	(4)	215	-	-	85,5	14,5
Salmuera carbonatada.	(17)	68	-	17,6	13,0	69,4

REIVINDICACIONES

1
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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la obtención de cristales de carbonato de sodio monohidratado, según el cual se cristaliza carbonato de sodio monohidratado partiendo de una lejía acuosa carbonatada de hidróxido de sodio por encima de 35°C y se separan los cristales de carbonato de sodio monohidratado y las aguas madres, caracterizado porque se cristaliza el carbonato de sodio monohidratado sobre gérmenes cristalinos de carbonato de sodio monohidratado obtenidos por evaporación, entre 35 y 107,5°C, de una solución de carbonato de sodio exenta de hidróxido de sodio.

15 20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, para obtener la solución de carbonato de sodio exenta de hidróxido de sodio, se trata al menos una parte de las aguas madres con una cantidad suficiente de un gas que contiene CO₂ para carbonatar sensiblemente la totalidad del hidróxido de sodio que contiene.

25 30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque, para formar la lejía carbonatada de hidróxido de sodio, se mezcla una solución acuosa de hidróxido de sodio y al menos una fracción de las aguas madres antes citadas.

1 4ª.- Procedimiento según la reivindicación
3ª, caracterizado porque antes de la mezcla con la solución
de hidróxido de sodio, se trata la fracción de las aguas
madres con un gas que contiene CO_2 .

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación
3ª ó 4ª, caracterizado porque la solución de hidróxido de
sodio contiene aproximadamente entre 30 y 55% en peso de
hidróxido de sodio.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación
4ª ó 5ª, caracterizado porque se tratan las aguas madre con
una cantidad suficiente de un gas que contiene CO_2 para car-
bonatar sensiblemente la totalidad del hidróxido de sodio
que contiene, se evapora una fracción de la solución carbo-
natada exenta de hidróxido de sodio resultante para produ-
15 cir los gérmenes de carbonato de sodio monohidratado y se
mezcla la solución acuosa de hidróxido de sodio con otra
fracción de dicha solución carbonatada exenta de hidróxido
de sodio, en presencia de gérmenes.

20 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque antes de
cristalizar el carbonato de sodio monohidratado a partir de
la lejía carbonatada de hidróxido de sodio sobre los gérme-
nes cristalinos, se separan éstos de la solución carbonata-
da exenta de hidróxido de sodio, evaporada.

25 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 3ª a 7ª, caracterizado porque la solución
acuosa de hidróxido de sodio resulta de la electrolisis de
una solución acuosa de cloruro de sodio.

30 9ª.- Procedimiento según la reivindicación
8ª, caracterizado porque la solución acuosa de hidróxido de

1 sodio es una salmuera cáustica que proviene de una cuba de
electrolisis con diafragma.

5 10ª.- Procedimiento según la reivindicación
9ª, caracterizado porque la salmuera cáustica contiene apro-
ximadamente 50% en peso de hidróxido de sodio.

10 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se la-
van los cristales de carbonato de sodio monohidratado con
una fracción de la solución de carbonato de sodio, exenta
de hidróxido de sodio, y luego se recircula en las aguas
madres.

12ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
CRISTALES DE CARBONATO DE SODIO MONOHIDRATADO".

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y
para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22.MAR.1978

20

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

25

30

17028

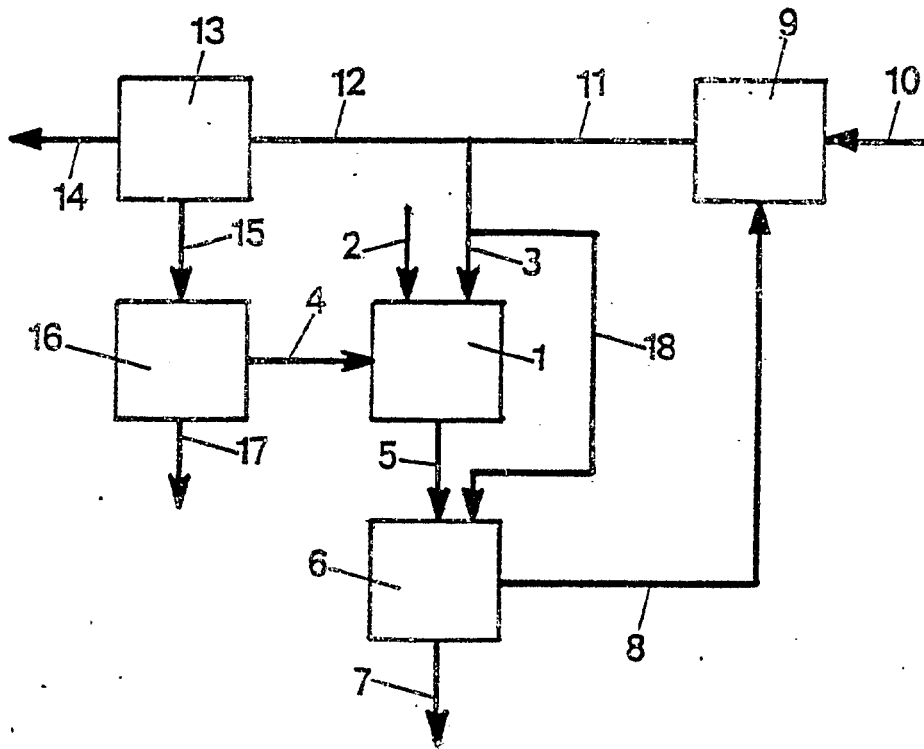


FIG. 1