



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 884**

51 Int. Cl.:
C22B 43/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03779947 .5**

86 Fecha de presentación : **17.11.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1567683**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Proceso para la eliminación de mercurio de disoluciones contaminadas por mercurio.**

30 Prioridad: **26.11.2002 DE 102 55 240**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Bender, Hans-Jürgen;**
Friedrich, Holger y
Guth, Josef

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Proceso para la eliminación de mercurio de disoluciones contaminadas por mercurio.

5 La presente invención trata de un proceso para la eliminación de mercurio de los líquidos. La invención trata especialmente de un proceso para la eliminación de mercurio de disoluciones, en especial, de un proceso para la eliminación de mercurio de las disoluciones que se originan por agua o por alcoholes en la descomposición de amalgama alcalina, sobre todo, de la disolución acuosa de hidróxido alcalino o la disolución alcohólica de alcoholato de metal alcalino.

10 En algunos procesos químicos, se producen líquidos que contienen mercurio. El mercurio es normalmente un contaminante no deseado debido a su toxicidad y, por tanto, debe eliminarse. Por ejemplo, se crea cloro y amalgama alcalina en la electrólisis de los cloruros alcalinos según el proceso de amalgama. Esta amalgama alcalina se descompone para obtener los productos importantes fabricados en grandes cantidades hidróxido alcalino o alcoholato de metal alcalino añadiendo agua o alcohol, donde el mercurio se vuelve a liberar y se vuelve a llevar a la electrólisis. 15 La disolución acuosa creada por la descomposición de amalgama de hidróxido alcalino (se denomina normalmente "lejía alcalina", una disolución acuosa de hidróxido de sodio se denomina especialmente "lejía de sosa" y una disolución acuosa de hidróxido de potasio, "lejía de potasa") o de una disolución alcohólica de alcoholato de metal alcalino contiene siempre poca cantidad de mercurio, típicamente en un margen de 10 a 50 ppm ("parts per million", o sea, miligramo por kilogramo). En el marco de esta invención, los datos ppm o ppb, "parts per billion", es decir, microgramo por kilogramo, siempre describen relaciones de masa. En determinadas circunstancias, el contenido de mercurio también puede alcanzar valores superiores a 100 ppm. La cantidad de mercurio no puede tolerarse en la mayoría de aplicaciones de hidróxido alcalino o de alcoholatos de metal alcalino y debe disminuirse mediante un proceso de eliminación de mercurio ("desmercurización"). Se procuran valores de pocos ppb como máximo, mejor 3 ppb como 20 máximo, por tanto, el contenido de mercurio debe disminuirse en un factor de 104 aprox.

El mercurio normalmente se presenta al menos parcialmente en forma de metal de mercurio, que la mayoría de las veces se dispersa en forma de gotitas muy finas en el líquido o se disuelve por debajo del límite de solubilidad.

30 Ya se conocen distintos procesos para la eliminación de mercurio de corrientes producidas, también en combinación con la disociación de amalgama alcalina. A menudo se utiliza una filtración a través de una capa de carbón que, por regla general, técnicamente está condicionada como una filtración a través de una capa de carbón y, en cuanto al principio de efectividad, es una absorción de mercurio en carbón. Con un solo paso de filtración de carbón, no puede conseguirse normalmente la eliminación de mercurio requerida. Por tanto, la filtración a través de una capa de 35 carbón es normalmente uno de varios pasos de un proceso completo de eliminación de mercurio hasta el valor final deseado. Con un paso de filtración de carbón, el contenido de mercurio puede disminuir típicamente el factor en el orden de magnitud de 10. Otros pasos de proceso conocidos para la eliminación de mercurio son, por ejemplo, la filtración coalescente, la concentración, es decir, la evaporación del disolvente, o la filtración a través de material fibroso inorgánico.

40 La DE 20 51 725 A1 muestra un proceso para la eliminación de cloruros de mercurio de salmuera de cloruro alcalino presente en una célula de electrólisis de cloruros alcalinos mediante la absorción en carbón activado. La DE 34 38 098 A1 revela un proceso para la filtración de carbón activado de disoluciones que contienen mercurio, en el que la disolución se conduce en contra de la fuerza de gravedad a través de un filtro de carbón activado. El documento 45 de solicitud japonés JP 58-128182 muestra un proceso por el que se filtra la disolución que debe liberarse de mercurio a través de carbón activado y de carbón pulverizado. La DE 41 16 890 revela un proceso para la eliminación de mercurio de corrientes residuales, por el que se pone en contacto la disolución que debe liberarse de mercurio con un absorbente que contiene un metal amalgamado en un portador de carbón activado con una superficie BET de 300 a 1000 m²/g. Por la DE 26 43 478 se conoce el empleo de carbón activado con una superficie específica de al menos 250 50 m²/g para la eliminación de mercurio de líquidos mediante la absorción. El empleo de filtros con prerrecubrimiento de carbón activado para la eliminación de mercurio de lejía de sosa, lejía de potasa o de disoluciones de alcoholato es técnicamente común, como describe Isfort, Chemie Anlagen und Verfahren ("CAV"), Sept. 1972, páginas 65-69. Sin embargo, el tratamiento de carbón activado fácil en comparación no conduce siempre a unos resultados aceptables. En especial, para alcanzar los valores inferiores de mercurio deseados debe emplearse un polvo de grano muy fino 55 de un carbón activado altamente superficial. Sobre todo, en la filtración de disoluciones de alcoholato, en las que se forma (al contrario que las lejías acuosas) sedimentos muy finos mediante reacciones secundarias con el alcohol o la descomposición del alcoholato, se obturan muy rápidamente los filtros de carbón activado por los depósitos de estos sedimentos, de modo que sólo se consigue un tiempo de parada insatisfactorio del filtro, lo que hace que el tratamiento con carbón activado sea económicamente insatisfactorio. La DE 197 04 889 revela como solución un 60 proceso de tres pasos para la desmercurización de disoluciones de alcoholato de metal alcalino, por el que, en un primer paso, se conduce la disolución por un material fibroso inerte para separar los sedimentos finos y disminuir, como efecto secundario, el contenido de mercurio en un factor de 10 aprox. A continuación, en un segundo paso, se filtra la disolución a través de un filtro de carbón activado común con un carbón activado fino y altamente superficial, lo que disminuye también el contenido de mercurio en un factor de 10 aprox. En un tercer paso, se lleva a cabo una 65 concentración destilativa del alcoholato, o sea, mediante la evaporación del alcohol, la disolución se concentra y se ajusta la concentración de alcoholato deseada introduciendo la disolución de alcoholato en una burbuja para destilación y separando por destilación el alcohol a través de una columna de destilación de cuerpo relleno. En esto, disminuye de nuevo la concentración de mercurio un factor de 10 aprox. En total, con el proceso descrito se consigue un contenido

de mercurio de 28 a 50 ppb. Con este proceso completo, tampoco puede conseguirse un contenido de mercurio de 3 ppb como máximo.

En los procesos de filtración de carbón conocidos, no resulta apropiada la inclinación, entre otros, del carbón activado altamente superficial para la formación del carbón activado pulverizado más fino que conduce a la pérdida alta de presión y a la disminución de la capacidad de filtrado. Otro problema relacionado con las filtraciones comunes de carbón activado es la eliminación del carbón activado cargado con mercurio. Para ello, el carbón activado debe tratarse de la forma químicamente apropiada, por lo que se obtiene un sedimento de carbón activado con contenido de mercurio como residuo que debe eliminarse como basura.

Por tanto, la función de la presente invención es encontrar un proceso adecuado, fácil y económico para la filtración de carbón, con el que pueda disminuir el contenido de mercurio en líquidos, especialmente en lejías alcalinas, pero también en disoluciones de alcoholato de metal alcalino. Así se encontró un proceso para la eliminación de mercurio de disoluciones contaminadas por mercurio mediante la filtración a través de un filtro de carbón, que se caracteriza porque como carbón se emplea electrografito.

Sorprendentemente se descubrió que con el proceso según la invención, puede eliminarse mercurio de las disoluciones de un modo más fácil y más adecuado económicamente que los métodos conocidos. El proceso según la invención es especialmente apropiado para la eliminación de mercurio en lejías alcalinas y también en disoluciones de alcoholato de metal alcalino y puede combinarse con otros procesos u pasos de proceso de limpieza con el fin de conseguir grados más altos de eliminación de mercurio. Una ventaja especial del proceso según la invención es que el electrografito cargado con mercurio puede regenerarse fácilmente al contrario que los carbones activados.

Preferiblemente se emplea el proceso según la invención para la eliminación de mercurio de lejías alcalinas o de disoluciones de alcoholato de metal alcalino, especialmente aquellas lejías alcalinas o disoluciones de alcoholato de metal alcalino que se crean mediante la descomposición de amalgama alcalina con agua o alcohol. La elaboración de amalgama alcalina y sus descomposición con agua o alcohol, sin catalizar o utilizando catalizadores, son técnicas conocidas. Como álcali se emplean litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, especialmente sodio o potasio. Mediante la descomposición de amalgama de sodio o de potasio con agua, se origina lejía de sosa o de potasa. Mediante la descomposición de amalgama de sodio o de potasio con alcohol, se origina una disolución del alcoholato de sodio o de potasio correspondiente en el alcohol correspondiente. La lejía o la disolución de alcoholato siempre están contaminadas por mercurio, como se describe más arriba, que se elimina completamente o en gran parte con el proceso según la invención.

Como alcohol para la creación de una disolución de alcoholato de metal alcalino que debe tratarse mediante el proceso según la invención puede emplearse cualquier alcohol. Preferiblemente se emplea un alcohol sustituido o no sustituido, alifático, alicíclico, aromático, arilalifático, arilalícíclico, cicloalquilaromático o alquilaromático. Se emplean especialmente los alcoholes alifáticos ramificados o de cadena linear con 1 hasta 6 átomos de carbono como metanol, etanol, 1-propanol ("n-propanol"), 2-propanol ("isopropanol"), 1-butanol ("n-butanol"), 2-butanol ("iso-butanol"), 2-metil-1-propanol ("sec.-butanol"), 1,1-dimetil-1-etanol ("tert.-butanol") o los alcoholes isómeros individuales con 5 ó 6 átomos de carbono. Especialmente preferible es el empleo de metanol o etanol.

Mediante la descomposición de amalgama de sodio o de potasio como metanol o etanol, se crea una disolución de metanolato de sodio o de metanolato de potasio en metanol o una disolución de metanolato de sodio o de metanolato de potasio en etanol que se somete al proceso según la invención.

La concentración de la disolución empleada en el proceso según la invención, es decir, por ejemplo, la lejía alcalina o la disolución de alcoholato de metal alcalino elaboradas mediante la descomposición de amalgama alcalina con agua o alcohol, puede variar en márgenes amplios, pues no es determinante en la presente invención.

Típicamente se emplea, en la limpieza de lejía de sodio o de potasa, una concentración normalmente de al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 15% en peso, especialmente preferible al menos el 20% en peso, así como normalmente el 70% en peso como máximo, preferiblemente el 65% en peso como máximo y especialmente preferible el 60% en peso como máximo de hidróxido de sodio o de potasio. En la limpieza de metanolato de sodio o de potasio, se emplea normalmente una concentración de al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 25% en peso y especialmente preferible al menos el 27% en peso, así como normalmente el 40% en peso como máximo, preferiblemente el 32% en peso como máximo y especialmente preferible el 31% en peso como máximo de metanolato de sodio o de potasio en metanol. En la limpieza de metanolato de sodio o de potasio, se emplea normalmente una concentración de al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 15% en peso y especialmente preferible al menos el 16% en peso, así como normalmente el 30% en peso como máximo, preferiblemente el 22% en peso como máximo y especialmente preferible el 20% en peso como máximo de metanolato de sodio o de potasio en etanol.

Según la reivindicación 1 de la invención, se filtra la disolución que debe liberarse de mercurio a través de electrografito. El electrografito es una denominación común para determinados tipos de grafito comunes que normalmente se crean de residuos de petróleo como el llamado coque de petróleo, mediante la combustión de 800 a 1300°C y la siguiente grafitización, en los llamados hornos Castner o Archeson, en los que se crean temperaturas superiores a

2000°C mediante la transmisión de corriente eléctrica(consulte, por ejemplo, la palabra clave “grafito” en: CD Römpp Chemie-Lexikon - Version 1.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York 1995 o la palabra clave “grafitos”, y allí especialmente el punto “4.1.1 Manufacture”, en Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim). El electrografito se emplea, por ejemplo, como material de electrodo o como material de partida para la elaboración de componentes resistentes a la corrosión. El electrografito se diferencia de los carbones activados (consulte para ello, por ejemplo, la palabra clave “carbón activado” en: CD Römpp Chemie-Lexikon - Version 1.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York 1995 o la palabra clave “carbón”, allí especialmente el punto “5.Activated Carbon”, en Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim), entre otros, por una superficie BET considerablemente inferior. Al contrario que el electrografito, el carbón activado es un conglomerado que también contiene las partículas de granito más finas, sin embargo no muestra la estructura de capas apilada de forma típica del propio grafito.

El electrografito que vaya a emplearse según la invención muestra una superficie BET de normalmente al menos 0,2 m²/g, preferiblemente al menos 0,5 m²/g y normalmente 10 m²/g como máximo, preferiblemente 5 m²/g como máximo. Un electrografito preferible muestra una superficie de 1 m²/g aprox. El electrografito que vaya a emplearse según la invención se utiliza en forma de partículas con un tamaño medio de partículas de normalmente al menos 20 micrometros, así como 1000 micrometros como máximo, preferiblemente 500 micrometros como máximo. La disolución contaminada por mercurio se filtra a través de una capa de este tipo de granos de estos electrografitos que normalmente tiene un grosor de al menos 0,5 mm, preferiblemente al menos 1 mm, así como 30 mm como máximo, preferiblemente 10 mm como máximo. Para ello, puede emplearse cualquier construcción de filtrado en la que puede depositarse una capa de filtro de carbón correspondiente, por ejemplo, el filtro plano, el filtro de discos, el filtro de bujías, el filtro de plato, el filtro de vacío, el filtro con fisuras de cantos o las bujías filtrantes de cordón de plástico. Es preferible el empleo de filtros con fisuras de cantos en los que se deposita el carbón en forma de una suspensión en la disolución empleada. Esto es bien conocido por el estado de la técnica.

Con el proceso de filtración de carbón según la invención, se consigue típicamente una eliminación de mercurio en el mismo factor como en procesos conocidos de filtración de carbón.

Una ventaja especial del proceso según la invención es la capacidad de regeneración del carbón filtrante. Para la regeneración del electrografito empleado, éste se carga cómodamente de forma mecánica, por ejemplo, agitando. Especialmente fácil es el empleo de ultrasonido. Para ello, el electrografito cargado con mercurio, preferiblemente en forma de una suspensión en el disolvente o en la disolución, del que o de los que se retiró el mercurio mediante el proceso de filtración de carbón según la invención hasta agotar el carbón filtrante, se controla por ultrasonidos. El mercurio se separa en la parte inferior como fase líquida según la fuerza de gravedad. El carbón liberado de mercurio puede depositarse de nuevo como capa filtrante en un filtro. La duración, frecuencia e intensidad de control por ultrasonidos se ajusta según el grado de regeneración deseado del carbón, o sea, al final según consideraciones económicas.

El proceso de filtración de carbón según la invención puede combinarse con otros procesos conocidos de eliminación de mercurio en un proceso completo con el fin de combinar el efecto de eliminación de los distintos pasos de proceso del proceso completo. Por ejemplo, la combinación del proceso según la invención con otro proceso, con el que se elimina el mercurio en el factor 10, conduce a una eliminación completa en un factor de 103 aprox., y la combinación con dos procesos, con los que puede eliminarse mercurio en un factor de 10, conduce a una eliminación completa en el factor 104. El orden de la realización de cada paso de proceso del proceso completo puede seleccionarse, en principio, libremente. Generalmente resulta ventajoso realizar los pasos de proceso que principalmente son apropiados para la eliminación de grandes cantidades de mercurio y, por último, el proceso de limpieza fina. Por ejemplo, es recomendable realizar el proceso mecánico como, por ejemplo, la coalescencia de gotitas de mercurio en gotas grandes antes del proceso de filtración de carbón según la invención.

El proceso de filtración de carbón según la invención también puede combinarse, por ejemplo, con otro paso de proceso para la eliminación destilativa de mercurio concentrando la disolución. Además, el proceso de destilación según la invención puede combinarse con un paso de filtración utilizando materiales fibrosos. También se conoce este tipo de proceso de filtración.

Asimismo es posible realizar varias veces los pasos de filtración o combinarlos de la forma preferida. Por ejemplo, puede filtrarse repetidas veces a través de carbón, repetidas veces a través de material fibroso o varias veces a través de carbón y material fibroso. El acondicionamiento concreto y la secuencia de cada paso de filtración son una tarea rutinaria del experto que soluciona según la corriente que deba tratarse, el contenido de contaminación y las exigencias de eliminación.

Con el proceso descrito, es posible la eliminación de una forma muy sencilla de mercurio sin tener que asumir las desventajas del proceso de filtración de carbón conocido. El proceso según la invención conduce especialmente a tiempos de parada altos del filtro de carbón.

ES 2 266 884 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 Se llenó un filtro con fisuras de cantos al depositarse una suspensión de electrografito (tamaño medio de grano 300 micrómetros, superficie BET 1,1 m²/g) en metanol con un grosor de capa de carbón de 2 a 3 mm. A una temperatura de 70-80°C, se filtró una disolución de metanol de sodio metálica cargada con mercurio (27% en peso) con una cantidad de flujo de 12-15 litros por 100 cm² de superficie de filtración y hora.
- 10 Antes y después de la filtración se tomaron 4 muestras y se analizó su contenido de mercurio. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

	antes filtración	después filtración
	[ppm]	[ppm]
15	23	3,3
	21	4,3
	18	3,3
20	17	3,1

Ejemplo 2

- Se realizó una filtración de carbón con el 27% en peso de disolución de metanolato de sodio como en el ejemplo 1. Antes y después de la filtración se tomaron 5 muestras y se analizó su contenido de mercurio. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

	antes filtración	después filtración
	[ppm]	[ppm]
30	18	2,3
	19	3,5
	19	2,9
	19	2,3
35	>100	1,8

Ejemplo 3

- 40 Se realizó una filtración de carbón con el 27% en peso de disolución de metanolato de sodio como en el ejemplo 1. Antes y después de la filtración, así como después de la destilación se tomaron 2 muestras y se analizó su contenido de mercurio. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

	antes filtración	después filtración
	[ppm]	[ppm]
45	10,8	3,6
	13,8	4,2

- 50 Los ejemplos muestran que, con el proceso según la invención, se consigue una buena eliminación de mercurio a pesar del empleo de un carbón filtrante relativamente grueso.

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para la eliminación de mercurio de disoluciones contaminadas por mercurio que se presenta al menos parcialmente de forma metálica mediante la filtración a través de un filtro de carbón, **caracterizado** porque como carbón se emplea electrografito con un tamaño medio de partícula de 20 a 1000 micrómetros.

2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea electrografito con una superficie BET de 0,5 a 10 m²/g.

10 3. Proceso según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se filtra la disolución contaminada por mercurio a través de una capa de carbón con un margen de grosor de 0,5 mm a 30 mm.

15 4. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se elimina el mercurio de una lejía alcalina contaminada por mercurio.

5. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se elimina el mercurio de una disolución alcohólica de alcoholato de metal alcalino contaminada por mercurio.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65