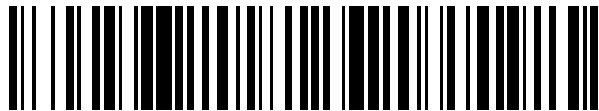


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 302**

21 Número de solicitud: 201500654

51 Int. Cl.:

B01D 53/62 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

03.09.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.03.2017

Fecha de concesión:

11.12.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.12.2017

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN
PARA EL DESARROLLO SOCIAL (100.0%)**

**Del Pinar, Nº 5
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**PORCAR VIVES, Javier;
ROS PÉREZ, Rafael;
DE JULIAN ORTIZ, Jesús Vicente y
MAGRANER PARDO, Lorena**

54 Título: **Proceso de eliminación de los humos con alto contenido en CO₂ para su conversión a bicarbonato utilizando salmueras de rechazo**

57 Resumen:

Proceso de eliminación de los humos con alto contenido en CO₂ para su conversión a bicarbonato utilizando salmueras de rechazo, para la eliminación de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, procedentes de procesos industriales, para combatir el cambio climático.

El depósito de absorción (4) absorbe amoníaco NH₃ (3) sobre salmuera (2), que se introduce en reactor (6). Las emisiones (1), una vez enfriadas (5) se introducen en el reactor (6). Se produce reacción instantánea en contacto con la salmuera y amoníaco y precipita bicarbonato sódico.

La disolución de cloruro amónico NH₄Cl (7) se concentra, produce agua desalada (11), y pasa por nebulización (8) y el agua se recoge en un condensador (10) y va al depósito (11). NH₄Cl cristalizado por nebulización va al reactor, y se descompone por calor (9) en HCl y NH₃, que se separan mediante reacción con un haluro metálico.

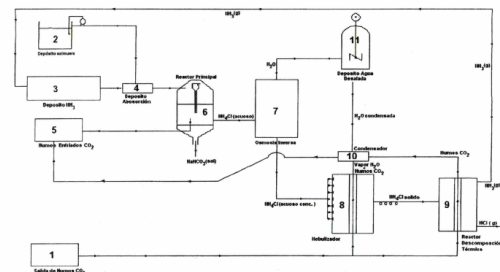


FIGURA 1

ES 2 604 302 B1

DESCRIPCIÓN

Proceso de eliminación de los humos con alto contenido en CO₂ para su conversión a bicarbonato utilizando salmueras de rechazo.

5

El CO₂ supone un contaminante vertido al medio ambiente que podría ser aprovechado mediante su conversión a bicarbonato sódico haciendo uso de una modificación del proceso Schloesing-Solvay. Para ello se rentabilizaría también las salmueras de rechazo procedentes de desaladoras. De este modo, se conseguiría una disminución de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera que contribuiría a paliar el cambio climático.

10

Antecedentes de la invención

La gran preocupación que implican las emisiones de CO₂ a la atmósfera y la entrada en vigor del protocolo de Kyoto justifica de por sí cualquier invención que sea capaz de fijar el CO₂ producido industrialmente.

15

En este sentido, España ha tratado de cumplir los acuerdos del protocolo de Kyoto, buscando un equilibrio con miras a no disminuir el incremento de los indicadores económicos. Sin embargo dados los elevados índices de emisiones de CO₂ de nuestro país en los últimos años, se hace necesario buscar alternativas a la producción industrial actual y poner a punto métodos para conseguir fijar el dióxido de carbono producido.

20

Es dentro de esta problemática donde se encuadra la presente invención, que mediante un proceso químico, consigue la fijación de las emisiones de CO₂ producidas principalmente por centrales termoeléctricas y, en general, las producidas por cualquier proceso industrial.

25

Objeto de la invención

30

El objetivo de la invención es eliminar el CO₂ procedente de la emisión de humos de cualquier proceso industrial de combustión, utilizando la reacción química de este gas con el cloruro sódico -NaCl- contenido en la salmuera procedente del rechazo de plantas desaladoras en medio acuoso amoniacal concentrado. Se trata de un proceso similar a la primera parte del método Schloesing-Solvay, y se obtienen al final del mismo, como subproductos, bicarbonato sódico -NaHCO₃- y cloruro amónico -NH₄Cl-, pudiéndose regenerar el amoníaco a partir de éste para ser reutilizado en el proceso.

35

Así pues, la importancia medioambiental, económica y social de la invención está fuera de toda duda, ya que contribuye a eliminar las emisiones de CO₂ a la atmósfera atenuando los efectos del cambio climático.

40

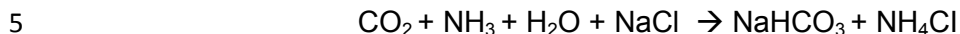
Descripción de la invención

45

Partimos de una salida de humos de cualquier proceso tradicional de combustión. Disponemos asimismo de un depósito de salmuera, de un depósito de amoníaco -NH₃- y de un reactor de absorción. Mediante éste, haciendo pasar amoníaco y dióxido de carbono por una salmuera de cloruro de sodio, se forma bicarbonato sódico y cloruro de amonio. Las emisiones de CO₂, previamente filtradas y enfriadas, se introducen en el reactor por la parte inferior, para que vayan ascendiendo por la torre del reactor y se

50

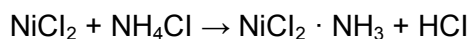
produzca la reacción, la cual es instantánea, con la solución acuosa de salmuera mezclada con amoníaco $\text{-NH}_3\text{-}$ gas, que entra a contracorriente por la parte superior, produciéndose la siguiente reacción:



Con dicha reacción conseguimos que precipite el bicarbonato de sodio $\text{-NaHCO}_3\text{-}$, ya que se produce una disolución sobresaturada del mismo.

10 La disolución de cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ la hacemos pasar por una instalación de ósmosis inversa para concentrar el cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ y que sea más fácil cristalizarlo.

15 La disolución acuosa de cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ concentrado la hacemos pasar por una cámara de nebulización para evaporar el agua. El cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ polvo cristalino obtenido por nebulización, es llevado a un reactor de descomposición térmica, donde se produce una mezcla de ácido clorhídrico -HCl- gas y amoníaco $\text{-NH}_3\text{-}$ gas. Puesto que los gases residuales de las emisiones suelen tener una temperatura de descarga de 200°C o superior, pueden también ser utilizados para la vaporización del
20 agua o incluso del cloruro de amonio mediante un intercambiador de calor y, de este modo, enfriarse. Si la temperatura no alcanzare los 338°C necesarios para la sublimación-descomposición del NH_4Cl , se suministraría calor adicional de una fuente convencional. Esta mezcla de NH_3 y HCl se hace pasar a través de una sal de metal, preferentemente un haluro de níquel, cobalto o magnesio, por ejemplo cloruro de níquel.
25 El amoníaco forma un compuesto de coordinación con la sal (un amoniato, es decir, un compuesto que contiene amoníaco de cristalización) de acuerdo con la ecuación de equilibrio:



La parte de NH_4Cl que no haya reaccionado puede recircularse hasta que se logre la saturación del NiCl_2 .

35 El amoniato es llevado a otro reactor y, por reducción de presión, elevación de temperatura o por una combinación de estos procedimientos, es descompuesto, por lo que el cloruro de níquel y el amoníaco son recuperados.

Descripción de la forma de realización preferida

40 A continuación describimos el proceso y la forma de realización de la invención.

La salmuera contenida en el depósito (2) junto con el amoníaco $\text{-NH}_3\text{-}$ contenido en el depósito (3) son absorbidos en el depósito de absorción (4) y conducidos ambos
45 elementos hasta el reactor (6) donde son introducidos por la parte superior de la torre. Simultáneamente, burbujeamos CO_2 enfriado procedente del depósito (5) hasta el reactor (6) y lo introducimos por la parte inferior de la torre. Cuando van precipitando los bicarbonatos $\text{-NaHCO}_3\text{-}$ al contacto con el amoníaco $\text{-NH}_3\text{-}$, va quedando en disolución la sal de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$. El bicarbonato sódico $\text{-NaHCO}_3\text{-}$ en forma sólida de polvo blanco, lo evacuaremos del reactor (6) por su parte inferior donde dispone de una boca de salida.
50

La disolución acuosa de cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ resultante después de realizar el proceso dentro del reactor (6), es concentrada por el proceso de ósmosis inversa (7) para poder realizar la cristalización por nebulización (8) del cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ con más facilidad.

5

El agua desalada obtenida durante el proceso de la ósmosis inversa (7), en caso de no ser aprovechada como tal, es trasladada hasta el depósito de agua desalada (11) donde puede ser vertida al mar.

10 El cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ procedente del proceso de la ósmosis inversa (7) es cristalizado mediante nebulización (8).

15 El proceso en sí consiste en la cristalización de la disolución de cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ por atomización en forma de gotas minúsculas e interacción con una corriente de secado en caliente. El agua se evapora prácticamente de manera instantánea. En esta fase del proceso el nebulizador es calentado por el vertido procedente de la salida de humos (1).

20 Los gases calientes entran al nebulizador (8) calentando el equipo hasta alcanzar la temperatura de trabajo mediante un intercambiador de calor. Alcanzada dicha condición, se inicia la inyección del concentrado del cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$, procedente de la planta de ósmosis inversa (7), a la tobera lateral de aspersion dividiendo en finas gotas el concentrado.

25 Se produce la evaporación y por tanto la separación del agua del cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$.

30 Posteriormente se transfiere el cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ en su estado sólido a un reactor de descomposición térmica (9) que lleva acoplado un intercambiador de calor en el cual alcanzaremos la temperatura necesaria, alimentado y calentado térmicamente, por los humos con alto contenido en CO_2 procedentes de la salida de humos (1), para que mediante descomposición térmica se dé la reacción de formación del amoniato y separación de HCl, vista en el apartado anterior.

35 Este proceso es debido a que las sales amónicas son térmicamente inestables y al aplicarles calor se descomponen, y el cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ se irá disociando en amoniaco $\text{-NH}_3\text{-}$ y en ácido clorhídrico -HCl- . El NH_3 caliente reacciona con NiCl_2 , como amoniaco de cristalización, con un 30% de rendimiento. Sucesivas exposiciones hasta saturar la sal, permiten purificar el HCl. El NH_3 se desprendería del amoniato mediante
40 vacío y es conducido hasta el depósito (3) para su utilización de nuevo en el circuito.

Breve descripción de la figura

45 La Figura núm. 1 y única, trata de representar gráficamente el proceso utilizado para la eliminación de los humos con alto contenido en CO_2 , mediante la fijación de los mismos evitando así su emisión a la atmósfera. Donde (1) representa una salida de humos convencional y cuyas emisiones de CO_2 van a ser tratadas con el procedimiento que presenta esta invención. El (2) es un depósito de salmuera. El (3) es un depósito de amoniaco $\text{-NH}_3\text{-}$. El (4) representa el depósito de absorción. El (5) es el depósito de
50 humos portadores de CO_2 , enfriados a su paso por las distintas fases del proceso. El (6) es el reactor donde se produce la reacción al ser mezclados, la salmuera procedente del

- depósito (2), el amoníaco $\text{-NH}_3\text{-}$, procedente del depósito (3) y los humos con CO_2 enfriados, procedentes del depósito (5). El reactor dispone en su parte inferior de una salida para la evacuación del bicarbonato sódico $\text{-NaHCO}_3\text{-}$ producido en la reacción del proceso, y el cual podrá ser tratado para otros usos industriales. El (7) es la figura que
- 5 representa la instalación de ósmosis inversa para concentrar la disolución acuosa de cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ resultante después de realizar el proceso dentro del reactor (6). El (8) representa la instalación de cristalización por nebulización lateral, donde se solidifica el cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$. El (9) es el reactor de descomposición térmica.
- 10 En él, el cloruro de amonio $\text{-NH}_4\text{Cl-}$ es tratado y descompuesto en dos productos, ambos en forma gaseosa debido a la temperatura empleada. Uno es el amoníaco, el cual vuelve al circuito hasta el almacenaje en su depósito (3) y el otro producto es el cloruro de hidrógeno, el cual podrá ser objeto de envasado para su comercialización. El (10) es un
- 15 condensador que recoge el vapor tras su paso por las fases de cristalización por nebulización (8) y por el reactor de descomposición térmica (9). Y por último (11) representa el depósito de agua desalada procedente del proceso de ósmosis inversa (7) y del agua producida en el condensador (10) y que puede verterse al mar.

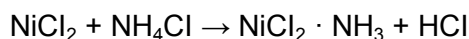
REIVINDICACIONES

1. Proceso de eliminación de los humos con alto contenido en CO₂ para su conversión a bicarbonato utilizando salmueras de rechazo, **caracterizado** por diluir en un depósito de absorción salmuera (NaCl + H₂O), procedente del rechazo de plantas desaladoras, introduciendo amoníaco (NH₃), e introducir en dicho depósito de absorción los humos con alto contenido en dióxido de carbono (CO₂), dando la siguiente reacción:



- Produciéndose bicarbonato sódico (NaHCO₃) que precipita y quedando en la disolución cloruro amónico (NH₄Cl), mediante este proceso fijamos el CO₂ gas al obtener bicarbonato sólido.

2. Proceso de eliminación de los humos con alto contenido en CO₂ para su conversión a bicarbonato utilizando salmueras de rechazo según reivindicación primera, **caracterizado** por obtener cloruro amónico (NH₄Cl) en disolución acuosa, el cual se concentra por ósmosis inversa y posteriormente se cristaliza por nebulización. El cloruro amónico cristalizado es descompuesto en amoníaco y ácido clorhídrico gas por tratamiento térmico, la mezcla en estado gaseoso es separada utilizando la formación de un amoniato cristalizado, dando la siguiente reacción:



- Obtenemos clorhídrico gas, el cual es extraído y conducido a un depósito de almacenamiento para su comercialización.

- Posteriormente al amoniato cristalizado, se separa en sus componentes mediante la aplicación de vacío, desprendiéndose el amoníaco gas y quedando sólido el cloruro de níquel los cuales quedan listos para reutilizar en el proceso.

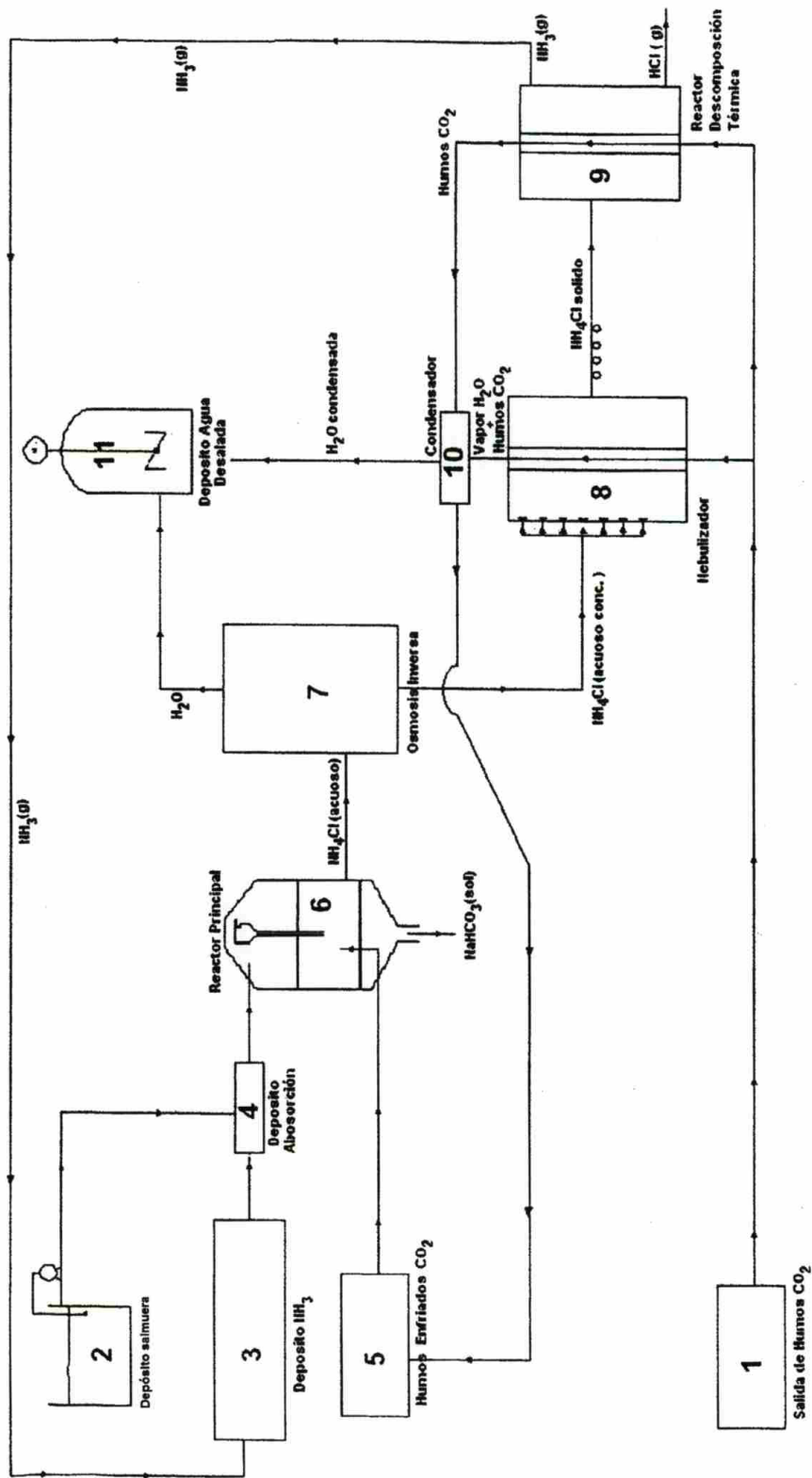


FIGURA 1



- ②① N.º solicitud: 201500654
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.09.2015
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D53/62** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2342519 A1 (PORCAR ORTI JAVIER) 07.07.2010, (Todo el documento)	1
Y		2
Y	US 3117837 A (FRITZ HAASE) 14.01.1964, (Todo el documento)	2
X	US 2011300043 A1 (SANO et al) 08.12.2011, (Todo el documento)	1
A	Shuangchen M et al. Experimental study on the effect of Ni(II) additive on ammonia escape in CO2 capture using ammonia solution. International Journal of Greenhouse Gas Control. 01.04.2015, Vol. 37, Páginas 249–255 (Todo el documento)	1, 2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.01.2017

Examinador
M. Cumbreño Galindo

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, MEDLINE, NPL, EMBASE, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.01.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1, 2	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2342519 A1 (PORCAR ORTI JAVIER)	07.07.2010
D02	US 3117837 A (FRITZ HAASE)	14.01.1964
D03	US 2011300043 A1 (SANO et al)	08.12.2011
D04	Shuangchen M et al. International Journal of Greenhouse Gas Control. Vol. 37, páginas 249–255	01.04.2015

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

D01 divulga un procedimiento para eliminar las emisiones de CO₂ a la atmósfera haciéndolo reaccionar con el NaCl contenido en el agua del mar y con amoníaco por el que se obtienen bicarbonato sódico y cloruro amónico: $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. El cloruro amónico se concentra por ósmosis inversa, se cristaliza por nebulización y, a continuación, es descompuesto por tratamiento térmico en $\text{NH}_3 + \text{HCl}$. Posteriormente, el amoníaco es recogido y canalizado para su reutilización.

D02 anticipa un procedimiento para eliminar el CO₂ de un gas residual empleando agua de mar concentrada saturada con amoníaco mediante el que se obtienen bicarbonato sódico y cloruro amónico: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. El cloruro amónico sólido es descompuesto térmicamente para producir amoníaco, que puede después ser reutilizado, según la reacción: $\text{NH}_3 + \text{HCl}$. El agua de mar procede de una planta desalinizadora.

D03 divulga la separación de cloruro amónico en amoníaco y ácido clorhídrico utilizando una sal metálica, concretamente cloruro de níquel: $\text{NiCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{HCl}$. El ácido clorhídrico es capturado y el amoniato es descompuesto en cloruro de níquel y en amoníaco, el cual es recuperado.

D04 estudia el efecto del Ni(II) en la reducción del escape del amoníaco en los procedimientos de captura de CO₂ basándose en el complejo formado entre el Ni(II) y el amoníaco libre. Especifica que se forma el complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]\text{Cl}_2$ en solución entre NiCl_2 y NH_3 libre.

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) y Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Los documentos D01 y D02 anticipan el contenido de la reivindicación 1 por lo que se considera que dicha reivindicación no es nueva y, por tanto, carece de actividad inventiva. En cuanto a la reivindicación 2, ambos documentos anticipan que el cloruro amónico se concentra y posteriormente se descompone en amoníaco y ácido clorhídrico gas por tratamiento térmico. Sin embargo, no especifican la formación de un amoniato mediante la adición de NiCl_2 , por lo que dicha reivindicación se puede considerar nueva.

D03 divulga la separación de cloruro amónico en amoníaco y ácido clorhídrico utilizando una sal metálica, concretamente cloruro de níquel: $\text{NiCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{HCl}$. El ácido clorhídrico es capturado y el amoniato es descompuesto en cloruro de níquel y en amoníaco, el cual es recuperado.

Así pues, sería evidente para un experto en la materia utilizar la reacción divulgada en D03 para completar el procedimiento anticipado por D01 y D02 y, por consiguiente, la reivindicación 2 carece de actividad inventiva.