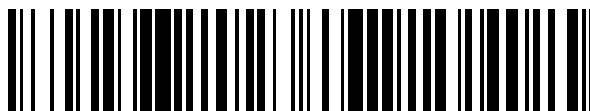


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 338**

51 Int. Cl.:

**C01C 1/24** (2006.01)

**C01C 1/26** (2006.01)

**C01C 1/28** (2006.01)

**C05C 1/00** (2006.01)

**C05C 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2010 PCT/NL2010/050076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2010 WO10095936**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2010 E 10704224 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2398737**

54 Título: **Proceso para la producción de sales de amonio**

30 Prioridad:

**18.02.2009 EP 09153144**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.03.2018**

73 Titular/es:

**CONVEX B.V. (100.0%)**

**Smidsstraat 2**

**8601 WB Sneek, NL**

72 Inventor/es:

**ZANSTRA, GEERT, JAN**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 661 338 T3

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 producción de sales de amonio

5 La invención se dirige a un proceso para la producción de amonio, en particular en forma de una solución de sal de amonio concentrada, a partir de un líquido acuoso que comprende amoniaco ( $\text{NH}_3$ ).

10 En la técnica se conoce que el amoniaco, cuando se combina directamente con ácidos en un entorno acuoso, forma sales. Por ejemplo, el cloruro amonio se forma cuando el amoniaco se combina directamente con el ácido clorhídrico, el nitrato de amonio se forma cuando el amoniaco se combina directamente con el ácido nítrico, etc.

15 Esta propiedad puede usarse para tratar corrientes líquidas acuosas que comprenden amoniaco y un ácido. Dichas corrientes líquidas acuosas se obtienen, por ejemplo, como un producto de desecho de plantas de procesamiento químico. El documento US-A-2007/0048212 describe un proceso en el que se produce sulfuro de amonio partir de un líquido acuoso que incluye amoniaco y sulfuro de hidrógeno. Este proceso comprende vapor de arrastre del líquido para producir una corriente de vapor que incluye agua, el amoniaco y el sulfuro de hidrógeno. La corriente de vapor se enfría después y el amoniaco y el sulfuro de hidrógeno en la corriente de vapor reaccionan para obtener sulfuro de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ).

20 El documento WO-A-01/12548 describe un método para evaporar soluciones acuosas que contienen amoniaco mediante el uso de recompresión mecánica del vapor. En este proceso se agrega ácido a la fase gaseosa. El documento US-A-2007/0048212 describe un proceso para preparar una solución de amonio concentrada. La recompresión mecánica del vapor u otros tipos de compresión no se describen ni sugieren.

25 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la producción de una sal de amonio partir de una corriente de alimentación que comprende amoniaco y agua, con bajo consumo de energía.

30 En un primer aspecto de la invención, este objetivo se alcanza mediante el uso la recompresión mecánica del vapor (MVR) para obtener una corriente de vapor comprimido que comprende amoniaco y agua, y condensando dicha corriente de vapor en una solución de amonio concentrado. La corriente de alimentación que comprende amoniaco y agua se calienta y conduce a un evaporador. Se descubrió que solo se debe evaporar una pequeña cantidad de la corriente de alimentación para eliminar 60-80% del amoniaco presente en la corriente de alimentación y obtener una corriente de vapor que comprende amoniaco y agua. La corriente de vapor se alimenta después a un compresor que produce una corriente de vapor comprimido. Posteriormente, la corriente de vapor comprimido se alimenta a través de al menos un intercambiador de calor, el intercambiador de calor está en contacto con la corriente de alimentación, transfiriendo de esta manera calor desde el vapor comprimido a la corriente de alimentación antes de que ésta entre el evaporador y condensar la corriente de vapor comprimido en una solución de amonio concentrada, donde la solución puede ponerse en contacto después con un ácido para obtener una solución de sal de amonio. Así, en un primer aspecto, la presente invención se dirige a un proceso para la producción de una solución acuosa de sal de amonio, que comprende:

- alimentar una corriente de alimentación calentada que comprende agua y amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) en un evaporador, produciendo una corriente de vapor que comprende al menos parte de dicho  $\text{NH}_3$  y al menos parte de dicha agua, y
- comprimir dicha corriente de vapor mediante un compresor en una corriente de vapor comprimido que comprende al menos parte de dicho  $\text{NH}_3$  y al menos parte de dicha agua, y
- llevar dicha corriente de vapor comprimida y dicha corriente de alimentación en contacto con intercambio de calor en un intercambiador de calor, transfiriendo de esta manera calor del vapor comprimido a la corriente de alimentación y condensando al menos parte de la corriente de vapor comprimida en una solución amonio, y
- poner en contacto al menos parte de dicha solución de amonio con un ácido, obteniendo así una solución de sal de amonio.

35 La recompresión mecánica del vapor (MVR) es un sistema de evaporación muy eficiente en energía. La MVR es una técnica en la que la fuente principal de calor es el vapor. Se forma un vapor alimentando una corriente de alimentación líquida a un evaporador, que se comprime después, lo que da como resultado un aumento de la temperatura. Posteriormente, el calor del vapor se transfiere en un intercambiador de calor a la corriente de alimentación líquida. Por lo tanto, el calor en el sistema se reutiliza constantemente. La corriente de alimentación líquida no vaporizada se puede hacer circular a una velocidad relativamente alta. Dado que la energía es la única utilidad, los principales costos operativos de un sistema MVR son la energía mecánica requerida para operar la bomba de circulación y el compresor. Por lo tanto, el uso de la MVR para la producción de amonio partir de una corriente de alimentación líquida que comprende amoniaco y un ácido es energéticamente más favorable que las técnicas usadas actualmente, tales como, por ejemplo, el arrastre con vapor.

60 La corriente de alimentación puede comprender materiales líquidos y sólidos, por ejemplo, una corriente de alimentación orgánica que comprende biomasa. En este caso, se debe usar un evaporador que sea adecuado para procesar una corriente de alimentación que comprende materiales sólidos. Por lo tanto, se prefiere el uso de un evaporador ciclónico en el método de la presente invención. Un evaporador ciclónico es un evaporador de forma cilíndrica o cónica en donde

se establece un flujo giratorio de alta velocidad. Cuando se introduce una alimentación que comprende material líquido y sólido en un evaporador ciclónico, la mezcla se separa debido a los efectos de rotación y la gravedad. Un ejemplo de dicho evaporador es un ciclón múltiple, como se describió en la solicitud de patente holandesa número 1036652, presentada a nombre de Convex BV, Dearsom (NL) el 2 de marzo de 2009 (ver también el documento EP 2 403 619).

Tras la introducción en el evaporador ciclónico, los materiales sólidos y líquidos fluyen en un patrón en espiral, comenzando en la parte superior del ciclón y terminando en la parte inferior. Las fuerzas centrífugas que trabajan en la corriente de alimentación y la repentina caída de presión dentro del evaporador proporcionan un área superficial líquida máxima desde la que puede producirse la evaporación, y de esta manera maximizar la velocidad de evaporación y disminuir el consumo de energía. Se encontró que el evaporador multi-ciclón funciona particularmente bien en combinación con el proceso MVR para procesar alimentaciones de amoníaco y ácido. El diámetro relativamente pequeño del ciclón múltiple da como resultado fuerzas G altas, lo que facilita la evaporación del amoníaco.

Al menos parte de la solución amonio obtenida después de la condensación del vapor comprimido se pone en contacto con un ácido. Un ejemplo de dicho ácido es sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), que tiene un pKa de 7,00 (medido a una temperatura de 298 K en agua). Se pueden usar otros ácidos, en particular ácidos más fuertes, por ejemplo, cloruro de hidrógeno, ácido nítrico o ácido sulfúrico. Una forma preferida en la que la al menos parte de dicha solución de amonio puede ponerse en contacto con un ácido es mediante un proceso arrastre o depuración. En un proceso arrastre, el amonio se separa de la solución de amonio al pasar un gas que contiene ácido través de dicha solución. Por ejemplo, un gas que comprende  $H_2S$ , tal como un gas obtenido en la metanogénesis, puede usarse como un gas de arrastre, produciendo una solución de sulfuro de amonio  $[(NH_4)_2S]$ . Dicho proceso de arrastre puede realizarse, por ejemplo, en una torre de pulverización, una torre con bandejas o una columna compacta.

Preferentemente, el método de acuerdo con la presente invención se usa para la formación de sales de amonio que pueden usarse como fertilizantes artificiales. Algunas sales amonio se usan en la agricultura como fertilizantes artificiales con una alta fuente de nitrógeno elemental. Ejemplos de estas sales de amonio son nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ), sulfato de amonio  $[(NH_4)_2SO_4]$ , sulfito de amonio  $[(NH_4)_2SO_3]$  y fosfato de amonio  $[(NH_4)_2PO_4]$ .

Mediante la elección de un ácido adecuado en el método de la invención, puede obtenerse una solución de sal de amonio que es adecuada como un fertilizante artificial. Preferentemente, se puede añadir ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o ácido nítrico ( $HNO_3$ ) a la solución amonio obtenida mediante el método de acuerdo con la invención, obteniendo así fertilizantes artificiales, a saber, una solución de sulfato de amonio  $[(NH_4)_2SO_4]$  y una solución de nitrato de amonio  $NH_4NO_3$ , respectivamente. Los fertilizantes formados se pueden concentrar posteriormente hasta una calidad comercial normalmente conocida.

Una manera de obtener una solución de sulfato de amonio o sulfito de amonio es mediante la adición primero de hidróxido de sodio (NaOH) a la solución de amonio obtenida. Posteriormente, la solución de amonio que comprende hidróxido de sodio se pone en contacto con oxígeno y sulfuro de hidrógeno, por ejemplo, en un filtro percolador, oxidando así el  $H_2S$  en sulfito o sulfato.

La corriente de alimentación puede comprender ya un ácido. Por ejemplo, la corriente de alimentación puede comprender  $CO_2$ , tal como una corriente de alimentación que comprende al menos parte de un producto de digestión de una reacción metanogénesis. En este caso, la solución de amonio obtenida después de la condensación puede ser una solución de hidrógeno carbonato de amonio ( $NH_4HCO_3$ ). A esta solución se puede añadir un ácido para obtener una solución de sal de amonio más conveniente.

La parte de la corriente de alimentación que no se evapora en la corriente de vapor, que comprende materiales no volátiles solubles y materiales sólidos, puede reciclarse conduciendo al menos parte de esta nuevamente a la corriente de alimentación, creando así una corriente de alimentación que circula continuamente. De esta forma, se conserva el calor en el sistema y no se pierde amoníaco en el proceso o se pierde el mínimo.

Frecuentemente, los sistemas MVR regulares tienen la parte intercambio de calor integrada en el evaporador. De acuerdo con la invención, los intercambiadores de calor están separados del evaporador. Esto es especialmente ventajoso cuando la corriente de alimentación que está 'recién añadida' a la corriente de alimentación circulante, es decir, la corriente de alimentación que aún no ha pasado a través del evaporador, es muy pequeña en comparación con la cantidad total de la corriente de alimentación circulante. En este caso, los compuestos inestables a la temperatura no se acumularán en la superficie del intercambiador de calor, sino que flocularán en la corriente de alimentación en su lugar. Esto da como resultado menos incrustaciones y un mejor rendimiento del intercambiador de calor. El uso de intercambiadores de calor separados es aún más preferido cuando la corriente de alimentación comprende materiales sólidos y líquidos y el evaporador es un ciclón múltiple, porque en este caso pueden encontrarse altas concentraciones de material sólido en la parte inferior del evaporador a una de las temperaturas más bajas en el sistema. Esto lo convierte en un lugar energéticamente desfavorable para el intercambio de calor.

Preferentemente, el método de la invención comprende una etapa de metanogénesis, que es la etapa final en la digestión anaeróbica de biomasa, en donde dicha corriente de alimentación comprende al menos parte del producto de digestión formado en dicha etapa de metanogénesis, cuyo producto de digestión comprende agua y amoníaco. El uso

de microorganismos para la digestión de la biomasa es muy conveniente, porque dicho proceso es energéticamente favorable y respetuoso con el medio ambiente.

5 En la metanogénesis, la biomasa es digerida anaeróticamente por microorganismos en un ambiente acuoso que produce metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Además, los compuestos orgánicos que contiene nitrógeno y los compuestos orgánicos que contiene azufre se reducen a hidróxido amonio, es decir, amoniaco disuelto en agua y sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), respectivamente. El  $\text{CO}_2$  se disolverá principalmente en agua y/o reaccionará con agua para formar carbonato de hidrógeno ( $\text{HCO}_3^-$ ). El pH durante la metanogénesis típicamente aumentará desde un pH de aproximadamente 4,5-6,5 hasta un pH mayor que 7, preferentemente aproximadamente 8, cuyo aumento en el pH es provocado por la descomposición de ácidos grasos durante la etapa de metanogénesis. Como resultado de este aumento del pH, el  $\text{H}_2\text{S}$  se vuelve menos soluble en agua. De este modo, se forma una mezcla de gases durante la metanogénesis que comprende al menos parte de dicho  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , donde el gas que se denomina biogás. Después de la eliminación del biogás, quedará un residuo, que comprende agua, amoniaco y  $\text{CO}_2$ , así como también microorganismos y materiales sólidos, cuyo residuo se denomina producto de digestión. Este producto de digestión se considera comúnmente como material de desecho de la etapa de metanogénesis. Sin embargo, se descubrió que este residuo es muy adecuado como una corriente de alimentación en el método de la presente invención. Cuando el producto de digestión se calienta de acuerdo con la invención, el  $\text{CO}_2$  se volverá menos soluble y el gas comprimido comprende amoniaco, agua y  $\text{CO}_2$ . Tras la condensación, se forma una solución de hidrógeno carbonato de amonio concentrado ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ).

20 En el caso de que el método de la presente invención comprende la etapa de metanogénesis, la solución de amonio puede usarse como un líquido depurador para eliminar al menos parte del sulfuro de hidrógeno del biogás formado durante dicha metanogénesis. El biogás obtenido de la metanogénesis puede usarse como combustible. Sin embargo, cuando se quema, el sulfuro de hidrógeno se oxida a compuestos azufre fuertemente corrosivos como el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), que se combina con el agua en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). Para evitar daños a los equipos que funcionan con biogás, por ejemplo, motores de gas, el sulfuro de hidrógeno debe eliminarse del biogás antes de que puede usarse. Un proceso comúnmente usado para eliminar el sulfuro de hidrógeno del biogás es tratar el gas con un líquido depurador (ver, por ejemplo, el documento WO-A-91/19558). Este proceso da como resultado un gas metano limpio y una corriente de agua de desecho acuosa que contiene amoniaco y sulfuro de hidrógeno. Se encuentra que la solución de amonio obtenida después de la condensación en el método de la presente invención es muy adecuada como un líquido depurador y, por lo tanto, puede usarse para eliminar  $\text{H}_2\text{S}$  del biogás. Esto es especialmente ventajoso cuando el método de la presente invención comprende la etapa de metanogénesis, porque el biogás formado en este método puede tratarse ahora con una solución depuradora que está hecha de materiales de desecho formados durante su producción. Sorprendentemente, se encontró que la relación molar de amoniaco en el vapor comprimido a sulfuro de hidrógeno en el biogás obtenido es de aproximadamente 2:1. Debido a que la reacción al amonio consume amoniaco y sulfuro de hidrógeno en esta misma relación, el uso de la solución de amonio como un líquido depurador para tratar el biogás de acuerdo con el método de la presente invención que comprende la etapa de metanogénesis es incluso más favorable porque dicho método no deja o deja muy poco material de desecho.

40 De acuerdo con el método de la presente invención, el biogás que comprende sulfuro de hidrógeno formado en la metanogénesis se oxida preferentemente antes de ponerse en contacto con la solución amonio. Por lo tanto, se puede formar sulfato de amonio. El sulfato de amonio es mucho más adecuado como fertilizante artificial que el sulfuro de amonio, el cual se formaría cuando se contacta el biogás directamente con la solución amonio.

45 Por ejemplo, se puede añadir aproximadamente 5% de aire al biogás que comprende sulfuro de hidrógeno. El aire comprende oxígeno, lo que hace que el sulfuro de hidrógeno se oxide. Posteriormente, el biogás que comprende el sulfuro de hidrógeno oxidado se pone en contacto con la solución de amonio, obteniendo así una solución de sulfato de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] o solución de sulfito de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ].

50 La solución de sal de amonio obtenida por la presente invención puede tratarse adicionalmente con un gas de arrastre para eliminar cualquier material no deseable presente en la solución de sal de amonio.

55 En una modalidad adicional, el proceso de la presente invención puede usarse como una alternativa económicamente interesante para el tratamiento actual de aguas residuales para eliminar el amoniaco. La principal tecnología de prueba para la eliminación del amoniaco es el tratamiento biológico de aguas residuales (nitrificación/desnitrificación), que tiene un consumo de energía de 2,3-2,7 kWh/kg N. El proceso de la presente invención funciona con un consumo de energía de 1,4-2,1 kWh/kg N a un costo operacional inferior que los procesos actuales de tratamiento de aguas residuales.

60 La Figura 1 muestra un diagrama de flujo que ilustra un método de acuerdo con una modalidad de esta invención. La biomasa se digiere anaeróticamente (1). En la etapa de metanogénesis de la digestión anaeróbica, el pH aumenta a pH 8, en cuyo momento se obtiene un biogás que comprende metano y sulfuro de hidrógeno, dejando un residuo que comprende agua, amoniaco, dióxido de carbono, microbios y materiales sólidos. Dicho residuo se calienta mediante intercambiadores de calor (2) antes de introducirlo en un evaporador de múltiples ciclones (3), en donde parte de la corriente de alimentación se evapora en un vapor de gas que comprende agua, amoniaco y dióxido de carbono. La parte de la corriente de alimentación que no se evapora se conduce nuevamente a la corriente de alimentación. La corriente de alimentación se hace circular a través del sistema mediante una bomba de circulación (4). El vapor de gas

5 se comprime por el compresor (5) y después se condensa a través de intercambiador de calor (2), proporcionando así calor a la corriente de alimentación y obteniendo una solución de hidrógeno carbonato de amonio concentrada. El sulfuro de hidrógeno en el biogás se oxida (6) mediante la adición de aire que comprende oxígeno. El biogás se trata después en el depurador (7) mediante el uso de una solución de hidrógeno carbonato de amonio concentrada como una solución depuradora. Por lo tanto, se forma biogás purificado y una solución de sulfato de amonio, donde la solución puede concentrarse, además, para obtener un fertilizante artificial.

Reivindicaciones

1. Método para la producción de una solución acuosa de sal de amonio, que comprende las etapas de:
  - 5 - alimentar una corriente de alimentación calentada que comprende agua y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en un evaporador, producir una corriente de vapor que comprende al menos parte de dicho  $\text{NH}_3$  y al menos parte de dicha agua, y
  - comprimir dicha corriente de vapor mediante un compresor en una corriente de vapor comprimido que comprende al menos parte de dicho  $\text{NH}_3$  y al menos parte de dicha agua, y
  - 10 - poner dicha corriente de vapor comprimido y dicha corriente de alimentación en contacto de intercambio de calor en un intercambiador de calor, transfiriendo de esta manera el calor del vapor comprimido a la corriente de alimentación y condensar al menos parte de la corriente de vapor comprimido en una solución de amonio, y
  - poner en contacto al menos parte de dicha solución de amonio con un ácido, obteniendo así una solución de sal de amonio.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho evaporador es adecuado para procesar una corriente de alimentación que comprende materiales sólidos.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicho evaporador es un evaporador ciclónico, es decir, un evaporador de forma cilíndrica o cónica en donde se establece un flujo giratorio de alta velocidad.
- 20 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente de alimentación comprende, además, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).
5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dicha solución de amonio es una solución de bicarbonato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ).
- 25 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente de alimentación que no se evapora en el evaporador se recicla, al menos en parte, conduciéndola nuevamente a la corriente de alimentación.
- 30 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho intercambiador de calor está separado del evaporador.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha al menos parte de dicha solución de amonio se pone en contacto con dicho ácido por medio de un proceso de arrastre o depuración.
- 35 9. Método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho ácido se escoge del grupo que consiste en sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).
- 40 10. Método de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en donde se obtiene un fertilizante a base de amonio.
11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa de metanogénesis, en donde dicha corriente de alimentación comprende al menos parte del producto de digestión formado en dicha etapa de metanogénesis, cuyo producto de digestión comprende agua y amoníaco.
- 45 12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la biomasa se digiere en dicha etapa de metanogénesis, produciendo así una mezcla de gases y dicho producto de digestión, en donde dicha mezcla de gases comprende metano ( $\text{CH}_4$ ) y sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), y en donde dicha mezcla gases se elimina de dicho producto de digestión a un pH superior a 7.
- 50 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende una etapa adicional en donde al menos parte de dicho  $\text{H}_2\text{S}$  se elimina de dicha mezcla de gases depurando dicha mezcla gases con dicha solución de amonio.
- 55 14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde al menos parte de dicho  $\text{H}_2\text{S}$  se oxida de manera biológica a sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

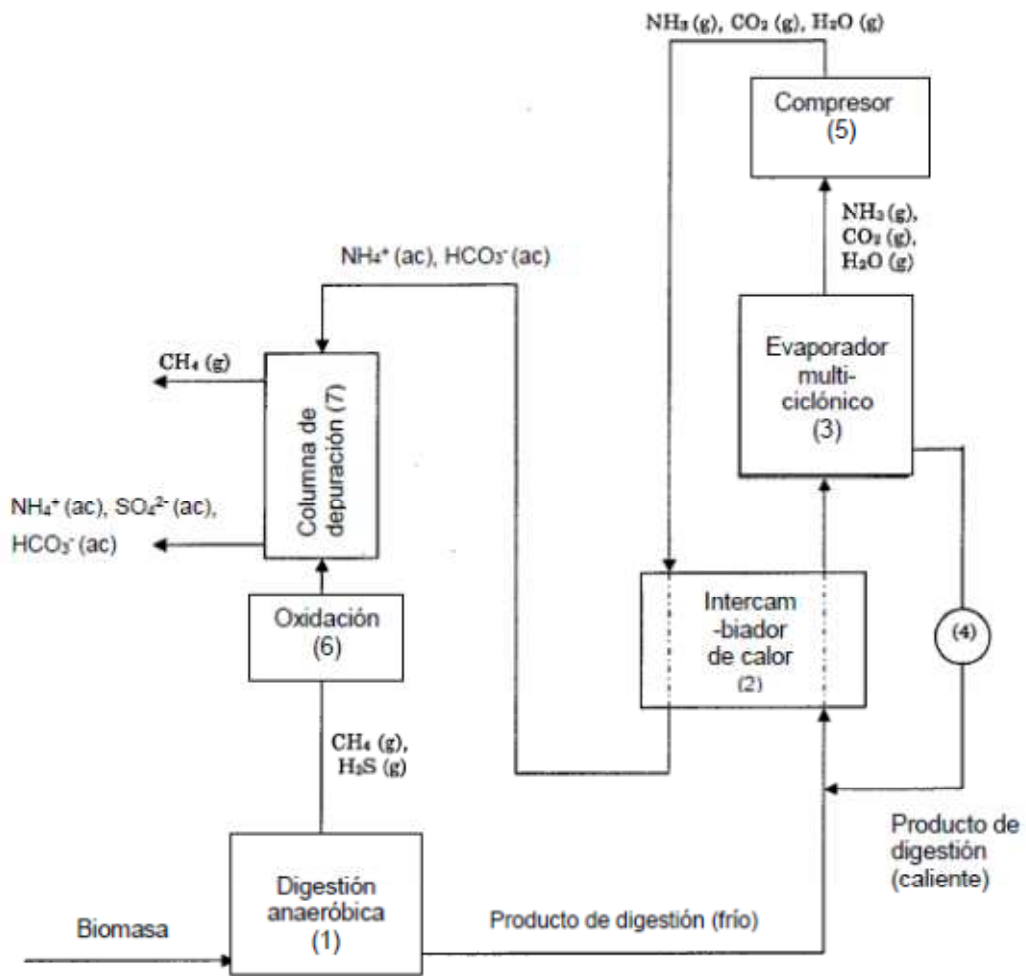


Fig. 1