

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 455**

51 Int. Cl.:

C01C 1/02 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

C01C 1/04 (2006.01)

C01D 7/18 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C01B 7/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2014** **E 14188350 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017** **EP 3006400**

54 Título: **Procedimiento para producir amoníaco**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2018

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Brussels, BE

72 Inventor/es:

ASENSIO, SALVADOR;
DÍAZ, ANTONIO;
ALONSO, REBECA;
HURTADO, INES y
VANDERVORST, ERIC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 661 455 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

Procedimiento para producir amoníaco

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir amoníaco a partir de una disolución acuosa que contiene cloruro de amonio usando un electrodiализador cellstack.

5 El principal procedimiento industrial para la producción de carbonato sódico sintético es el procedimiento del carbonato sódico, también conocido como procedimiento SOLVAY (procedimiento amoníaco-sosa) o en una realización modificada como procedimiento HOU. Este procedimiento consiste en tratar una salmuera amoniacal con gas que contiene dióxido de carbono. De la disolución precipita bicarbonato sódico, se recupera y se calcina para obtener carbonato de sodio. Las aguas madres obtenidas de la separación de bicarbonato sódico contienen cloruro de amonio y cloruro de sodio. Se hacen reaccionar después las aguas madres con óxido de calcio o hidróxido de calcio para obtener amoníaco que se recicla de vuelta a la disolución de salmuera inicial en el procedimiento amoníaco-sosa o se trata para precipitar NH_4Cl sólido en el procedimiento HOU.

10 Se ha demostrado que el procedimiento del carbonato sódico conocido consume grandes cantidades de energía entre otros para el reciclado del amoníaco. Además, todavía existe la necesidad de mejora del reciclado de amoníaco y la reducción de subproductos no deseados del procedimiento, tales como cloruro de calcio.

15 La electrolisis de cloruro de amonio para la recuperación o producción de cloro o amoníaco o ambos se describe en la patente de EE. UU. 2,209,681. En este método se hace pasar una corriente electrolizante por una celda electrolítica con un electrolito acuoso que contiene amonio y cloruro de sodio, siendo la concentración del cloruro de sodio al menos igual que la del cloruro de amonio. Este procedimiento presenta varias desventajas y no se usa.

20 Se describe un procedimiento para obtener productos químicos del agua del procedimiento de desecho del procedimiento del carbonato sódico, y en particular, de las aguas madres obtenidas después de la filtración de bicarbonato de sodio y que contiene cloruro de amonio y cloruro de sodio, en la patente austríaca número AT 96/01330. En este procedimiento se separan los iones sodio y amonio de los iones cloruro y los iones así separados, junto con los contraiones relevantes de la disociación del agua se convierten en hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, amoníaco y ácido clorhídrico, respectivamente. La separación de los iones sodio y amonio de los iones cloruro se realiza por electrodiálisis. La electrodiálisis se lleva a cabo usando al menos tres cámaras que se separan entre sí por una membrana selectiva aniónica monopolar y una membrana selectiva catiónica monopolar, siendo separadas por una membrana bipolar de la respectiva siguiente sección. En una realización alternativa se describe que la membrana selectiva catiónica puede ser reemplazada con una membrana selectiva aniónica para obtener un flujo que contenga ácido clorhídrico y un segundo flujo que contenga hidróxido de amonio, hidróxido de sodio y restos de cloruro de amonio y cloruro de sodio. Según los autores de este documento se encontró que es posible convertir hasta un 90 % de las sales en los respectivos ácidos y bases.

25 Aún hay necesidad de mejorar los procedimientos conocidos para reciclar o incluso evitar productos de desecho en el procedimiento del carbonato sódico. En particular, sería deseable mejorar la tasa de conversión en el reciclado de amoníaco de las aguas madres después de la filtración del bicarbonato de sodio. La presente invención tiene por objeto resolver estos y otros problemas.

30 Los presentes autores han encontrado que el rendimiento de amoníaco obtenido en un procedimiento de electrodiálisis puede aumentarse significativamente manteniendo el pH en la cámara alcalina de un electrodiализador dentro de un cierto amplio intervalo igual que o por encima de 10,0.

35 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir amoníaco, que comprende las etapas de alimentar una disolución acuosa que contiene cloruro de amonio a al menos una cámara alcalina de un electrodiализador cellstack y obtener un líquido de salida que contiene amoníaco de al menos una cámara alcalina del electrodiализador cellstack, caracterizado por que el pH en la cámara o en las cámaras alcalinas se mantiene igual que o por encima de 10,0.

40 La electrodiálisis es una técnica que consiste en combinar, dentro de una serie de compartimentos adyacentes, membranas de intercambio iónico bipolares con membranas de intercambio iónico aniónicas y/o catiónicas. Las membranas aniónicas son membranas de intercambio iónico que son permeables a los aniones e, idealmente, son impermeables a los cationes. Las membranas catiónicas son permeables a los cationes e impermeables a los aniones. Una membrana bipolar es una membrana de intercambio iónico que comprende una cara catiónica y una cara aniónica. Dichas membranas pueden ser producidas por unión de una membrana catiónica y una membrana aniónica. La membrana bipolar puede ser producida, por ejemplo, por el procedimiento descrito en la patente internacional WO 01/79335 con el nombre de SOLVAY.

45 En la membrana bipolar, bajo la acción de un campo eléctrico local suficiente, tiene lugar la disociación del agua que ha penetrado dentro a sus iones H^+ y OH^- , iones que migran después en los dos lados de esta membrana. Hay por lo tanto acidificación en uno de los compartimentos adyacentes a la membrana bipolar y alcalinización en el otro compartimento adyacente. Se separan sucesivas membranas bipolares mediante membranas catiónicas o aniónicas, monopolares. Cuando el electrodiализador sólo posee membranas bipolares y un tipo de membranas

monopolares (catiónicas o aniónicas), se dice que tienen dos (tipos de) compartimentos. El electrodiálizador usado en el procedimiento de la presente invención posee sólo membranas bipolares y aniónicas.

5 El compartimento situado entre la cara aniónica de la membrana bipolar y la membrana aniónica constituye una cámara alcalina. En este compartimento hay un suministro de iones OH^- que se originan de la membrana bipolar. En el procedimiento de la presente invención la cámara alcalina se alimenta con la disolución que contiene cloruro de amonio. Los iones OH^- suministrados de la membrana bipolar reaccionarán con los cationes amonio para proporcionar el amoníaco deseado y agua.

10 Los presentes autores encontraron que la conversión del cloruro de amonio en amoníaco en la cámara alcalina y así el rendimiento del presente procedimiento depende del pH en la cámara alcalina que se mide a la salida de la cámara. Se encontró que, si el pH en la cámara alcalina está por debajo de 10,0, menos del 90 % del cloruro de amonio se convierte en el amoníaco deseado. Aumentando el pH en la cámara alcalina a un valor igual que o por encima de 10,0 se aumenta significativamente la conversión del cloruro de amonio en amoníaco, según lo cual puede obtenerse un rendimiento de casi el 100 %. Esta es una ventaja importante sobre el procedimiento de la técnica anterior como se describe, por ejemplo, en la patente austríaca AT 96/01330 ya que el líquido de salida obtenido está sustancialmente exento de cloruro de amonio residual y por lo tanto puede reintroducirse fácilmente y económicamente por ejemplo en el procedimiento del carbonato sódico sin el requerimiento de más purificación.

15 Además, esta invención permite una reducción de gasto de capital para la producción de carbonato sódico, ya que puede suprimirse el sector de destilación en el procedimiento SOLVAY y el sector de cristalización de cloruro de amonio en el procedimiento HOU.

20 Preferiblemente, el pH en la cámara o las cámaras alcalinas (cuando se mide a la salida de la cámara) se mantiene igual que o por encima de 10,3, más preferiblemente en el intervalo entre 10,3 y 12,0, incluso más preferiblemente en el intervalo entre 10,3 y 11,5, tal como en el intervalo entre 10,4 y 11,0, y lo más preferiblemente a aproximadamente 10,6.

25 El pH en la cámara alcalina depende del pH de la disolución acuosa que se está alimentando a la cámara y la cantidad de OH^- suministrado de la membrana bipolar. Así, el pH puede mantenerse dentro del intervalo deseado o en el valor deseado controlando el caudal de la disolución de alimentación y la densidad de corriente aplicada al electrodiálizador cellstack.

30 El compartimento situado entre la cara catiónica de la membrana bipolar y la membrana aniónica constituye una cámara ácida. En este compartimento hay un suministro de iones H^+ que se originan de la membrana bipolar e iones Cl^- que atraviesan la membrana aniónica. La cámara ácida puede ser alimentada, por ejemplo, con agua o disolución de ácido clorhídrico diluida, acuosa, en cuyo caso los iones H^+ y los iones Cl^- suministrados por las membranas forman ácido clorhídrico que se obtiene como un líquido de salida de la cámara ácida.

35 En una realización del electrodiálizador cellstack usado en el procedimiento de la presente invención comprende al menos cuatro cámaras que están separadas entre sí por membranas bipolares y aniónicas alternas. Preferiblemente, cada membrana aniónica separa una cámara alcalina de una cámara ácida.

40 En una escala industrial, se prefiere sin embargo que el electrodiálizador cellstack comprenda una pluralidad de cámaras alcalinas y cámaras ácidas alternas que estén separadas entre sí por una pluralidad de membranas bipolares y aniónicas alternas. Por ejemplo, un cellstack puede estar constituido por una sucesión de cámaras ácidas y alcalinas limitadas por membranas aniónicas y bipolares sucesivas y separadores en medio de las membranas. Se proporcionan estos separadores con los puertos de entrada y salida relevantes para la alimentación y retirada de las diversas disoluciones. En dicha construcción, cada membrana aniónica o bipolar tiene una cara en una cámara alcalina y la otra cara en una cámara ácida.

45 La electrodiálisis cellstack está cerrada por los dos lados con elementos de electrodo que contienen preferiblemente los electrodos y las cámaras desgasificantes. Los electrodos pueden estar conectados con alimentadores eléctricos flexibles a un rectificador de corriente.

La electrodiálisis cellstack total puede ser comprimida mediante dos placas terminales metálicas y un sistema de estanqueidad para asegurar la total estanqueidad externa e interna.

50 La concentración de cloruro de amonio en la disolución acuosa de alimentación no está limitada en particular. En una realización preferida la disolución de alimentación comprende al menos 100 g/l, preferiblemente al menos 130 g/l y más preferiblemente al menos 160 g/l de cloruro de amonio.

La disolución acuosa de alimentación que contiene cloruro de amonio puede contener otros componentes. En una realización preferida, la disolución contiene adicionalmente cloruro de sodio. En este caso, la disolución acuosa de alimentación puede ser, por ejemplo, las aguas madres obtenidas después de la filtración de bicarbonato de sodio en un procedimiento del carbonato sódico.

55 La concentración del cloruro de sodio en la disolución acuosa de alimentación no está limitada en particular. En una

realización preferida, la disolución acuosa de alimentación puede comprender al menos 40 g/l, preferiblemente al menos 50 g/l y más preferiblemente al menos 60 g/l de cloruro de sodio.

5 Una ventaja del procedimiento de la presente invención sobre el procedimiento de la técnica anterior descrito en la patente austríaca AT 96/01330 es que el líquido de salida que contiene amoníaco está sustancialmente exento de cloruro de amonio. Además, contrariamente al procedimiento descrito en la patente austríaca AT 96/01330 el procedimiento de la presente invención no proporciona hidróxido de sodio. Por lo tanto, el líquido de salida que contiene amoníaco está sustancialmente exento o incluso exento de hidróxido de sodio. Esto hace posible introducir fácilmente el amoníaco del líquido de salida en un procedimiento de carbonato sódico.

10 En una realización ventajosa de la presente invención, el procedimiento comprende la etapa adicional de disolver cloruro de sodio en el líquido de salida que contiene amoníaco y cloruro de sodio no convertido e introducir la salmuera de amoníaco así obtenida en el procedimiento del carbonato sódico.

Alternativamente, puede tratarse el líquido de salida que contiene amoníaco para recuperar amoníaco gaseoso que se puede introducir en el procedimiento del carbonato sódico, usar en otros procedimientos o venderse. Preferiblemente, se introduce el amoníaco en el procedimiento de carbonato sódico.

15 En una realización más, el procedimiento de la invención comprende la etapa adicional de obtener un líquido de salida que contiene ácido clorhídrico de la cámara ácida. El ácido clorhídrico también puede ser vendido, usado en otros procedimientos o hacerse reaccionar, por ejemplo, con carbonato de calcio (piedra caliza) para producir dióxido de carbono. El dióxido de carbono así obtenido puede introducirse en el procedimiento del carbonato sódico. Si se requiere, puede añadirse dióxido de carbono adicional de fuentes externas, tales como generadores de vapor.

20 En una realización más la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de carbonato sódico por el procedimiento del carbonato sódico, que comprende la etapa de producir amoníaco por el procedimiento ya descrito.

25 En una realización preferida de este procedimiento, se reintroduce el amoníaco producido en el procedimiento del carbonato sódico, opcionalmente después de disolver cloruro de sodio en el líquido de salida que contiene amoníaco y cloruro de sodio no convertido. Así, el amoníaco reintroducido en el procedimiento del carbonato sódico puede ser, por ejemplo, el amoníaco contenido en el líquido de salida (en cuyo caso el líquido de salida es reintroducido en el procedimiento del carbonato sódico), el amoníaco gaseoso es recapturado del líquido de salida o salmuera de amoníaco obtenida después de disolver el cloruro de sodio en el líquido de salida que contiene amoníaco y cloruro de sodio no convertido.

30 En una realización más de este procedimiento, se hace reaccionar el ácido clorhídrico producido en la cámara ácida con piedra caliza para obtener dióxido de carbono que después puede reintroducirse preferiblemente en el procedimiento del carbonato sódico, opcionalmente junto con dióxido de carbono adicional de fuentes externas, tales como generadores de vapor.

35 En comparación con el procedimiento SOLVAY convencional la recuperación de amoníaco por el procedimiento de la presente invención no sólo da como resultado una recuperación de amoníaco de sustancialmente el 100 % sino que permite adicionalmente aumentar el rendimiento de NaCl en el procedimiento del carbonato de sodio de 75 % a casi el 100 %.

Otra ventaja de esta invención es la reducción de efluentes generados tanto en el procedimiento SOLVAY como en el de HOU.

40 La presente invención se explicará ahora con referencia a las figuras adjuntas. La figura 1 muestra esquemáticamente la función del electrodiálizador en el procedimiento de la presente invención y la figura 2 muestra la integración del electrodiálizador cellstack en el procedimiento general.

45 En la figura 1, la cámara 1 alcalina se separa de la cámara 2 ácida por una membrana aniónica. Cada cámara tiene una membrana bipolar enfrente de la membrana aniónica. En un campo eléctrico, se divide el agua en las membranas bipolares generando iones H^+ y OH^- . En la cámara 1 alcalina, los iones OH^- reaccionan con el cloruro de amonio que se está alimentando como una disolución acuosa a esta cámara generándose de ese modo un líquido de salida que contiene amoníaco. Los iones Cl^- del cloruro de amonio atraviesan la membrana aniónica a la cámara ácida donde forman ácido clorhídrico junto con los iones H^+ generados en la membrana bipolar de la cámara ácida.

La figura 2 muestra un ejemplo para una integración del electrodiálizador cellstack en un procedimiento general.

50 El electrodiálizador cellstack se alimenta por dos circuitos de circulación, un circuito alcalino y uno ácido.

El circuito alcalino alimenta a todas las cámaras alcalinas del cellstack en paralelo. La conversión de NH_4^+ tiene lugar por pase por el cellstack. Se mantiene constante la concentración del circuito por adición de una disolución de $NH_4Cl/NaCl$. A la salida del cellstack la disolución está sustancialmente exenta de NH_4^+ . Habrá una purga que contenga principalmente NaCl y amoníaco disuelto que puede reutilizarse en el procedimiento general.

El circuito ácido alimenta a todas las cámaras ácidas del cellstack en paralelo. La conversión de HCl aumenta por pase por el cellstack. Se mantiene constante la concentración del circuito por adición de agua. El desagüe del circuito es la producción de HCl que puede usarse o tratarse en otras fases del procedimiento general.

- 5 Como alimentación para el circuito alcalino pueden usarse por ejemplo las aguas madres obtenidas después de la filtración de bicarbonato de sodio en el procedimiento del carbonato sódico. Alternativamente, estas aguas madres pueden pretratarse para retirar amoníaco volátil y dióxido de carbono.

10 El procedimiento ya descrito tiene las ventajas de las reducciones de los efluentes, la simplificación del procedimiento del carbonato sódico, la optimización del consumo de materias primas y la optimización de consumo de energía en el procedimiento del carbonato sódico.

Ejemplo 1

15 Las cámaras alcalinas de un cellstack de electrodiálisis que comprende membranas bipolares y membranas aniónicas fueron alimentadas con las aguas madres obtenidas después de la filtración de bicarbonato sódico de una planta de carbonato sódico. El líquido contenía 170 g/l de cloruro de amonio y 70 g/l de cloruro de sodio, así como otros componentes minoritarios. La temperatura en el cellstack de electrodiálisis se fijó a 50 °C y se aplicó una densidad de corriente de 1 kA/m². Se midió el pH de la cámara alcalina a la salida de la cámara y se mantuvo a pH 10,6.

La concentración de cloruro de amonio en el líquido de salida de la cámara alcalina fue 2,6 g/l. Así, la conversión de cloruro de amonio en amoníaco fue del 98,5 %.

20 Ejemplo 2 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 1, pero se mantuvo el pH de la cámara alcalina a 9,8.

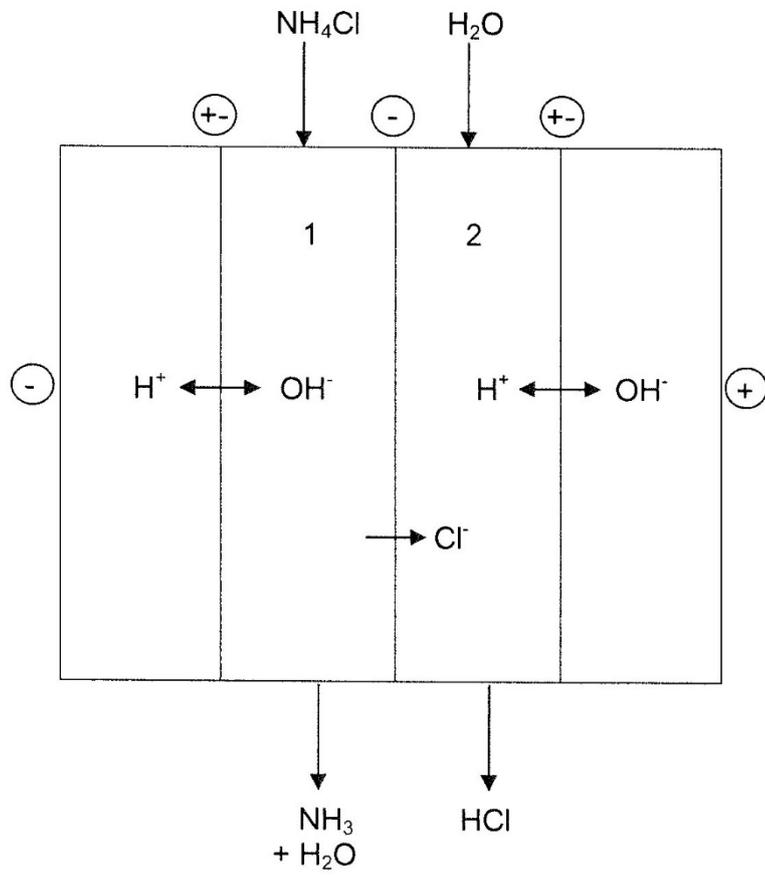
La concentración de cloruro de amonio en el líquido de salida de la cámara alcalina fue 23 g/l. Así, a un pH por debajo de 10, la conversión de cloruro de amonio en amoníaco disminuyó al 86,5 %.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir amoníaco, que comprende las etapas de alimentar una disolución acuosa que contiene cloruro de amonio a al menos una cámara alcalina de un electrodiálizador cellstack y obtener un líquido de salida que contiene amoníaco de al menos una cámara alcalina del electrodiálizador cellstack, caracterizado por que el pH en la cámara o en las cámaras alcalinas se mantiene igual que, o por encima de, 10,0.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el pH en la cámara o las cámaras alcalinas se mantiene igual que, o por encima de, 10,3, preferiblemente en el intervalo entre 10,3 y 12,0.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrodiálizador cellstack comprende al menos cuatro cámaras que se separan entre sí por membranas bipolares y aniónicas alternas.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que cada membrana aniónica separa una cámara alcalina de una cámara ácida.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende la etapa adicional de obtener un líquido de salida que contiene ácido clorhídrico de la cámara ácida.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa que contiene cloruro de amonio contiene adicionalmente cloruro de sodio.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa que contiene cloruro de amonio es el agua madre obtenida después de filtración de bicarbonato de sodio en un procedimiento del carbonato sódico.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende la etapa adicional de introducir el amoníaco del líquido de salida en un procedimiento de carbonato sódico.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende la etapa adicional de disolver cloruro de sodio en el líquido de salida que contiene amoníaco y cloruro de sodio no convertido e introducir la salmuera de amoníaco así obtenida en un procedimiento del carbonato sódico.
- 25 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, que comprende la etapa adicional de hacer reaccionar el ácido clorhídrico producido en la cámara ácida con piedra caliza para obtener dióxido de carbono.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el dióxido de carbono se introduce en un procedimiento de carbonato sódico, opcionalmente junto con dióxido de carbono adicional de fuentes externas.
12. Procedimiento para producir carbonato de sodio mediante un procedimiento del carbonato sódico, que comprende la etapa de producir amoníaco por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el amoníaco producido se reintroduce en el procedimiento del carbonato sódico, opcionalmente después de disolver cloruro de sodio en el líquido de salida que contiene amoníaco y cloruro de sodio no convertido.
14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, en el que el ácido clorhídrico producido en la cámara ácida se hace reaccionar con piedra caliza para obtener dióxido de carbono.
- 35 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el dióxido de carbono se reintroduce en el procedimiento de carbonato sódico, opcionalmente junto con dióxido de carbono adicional de fuentes externas.

Fig. 1



⊕- membrana bipolar

- membrana aniónica

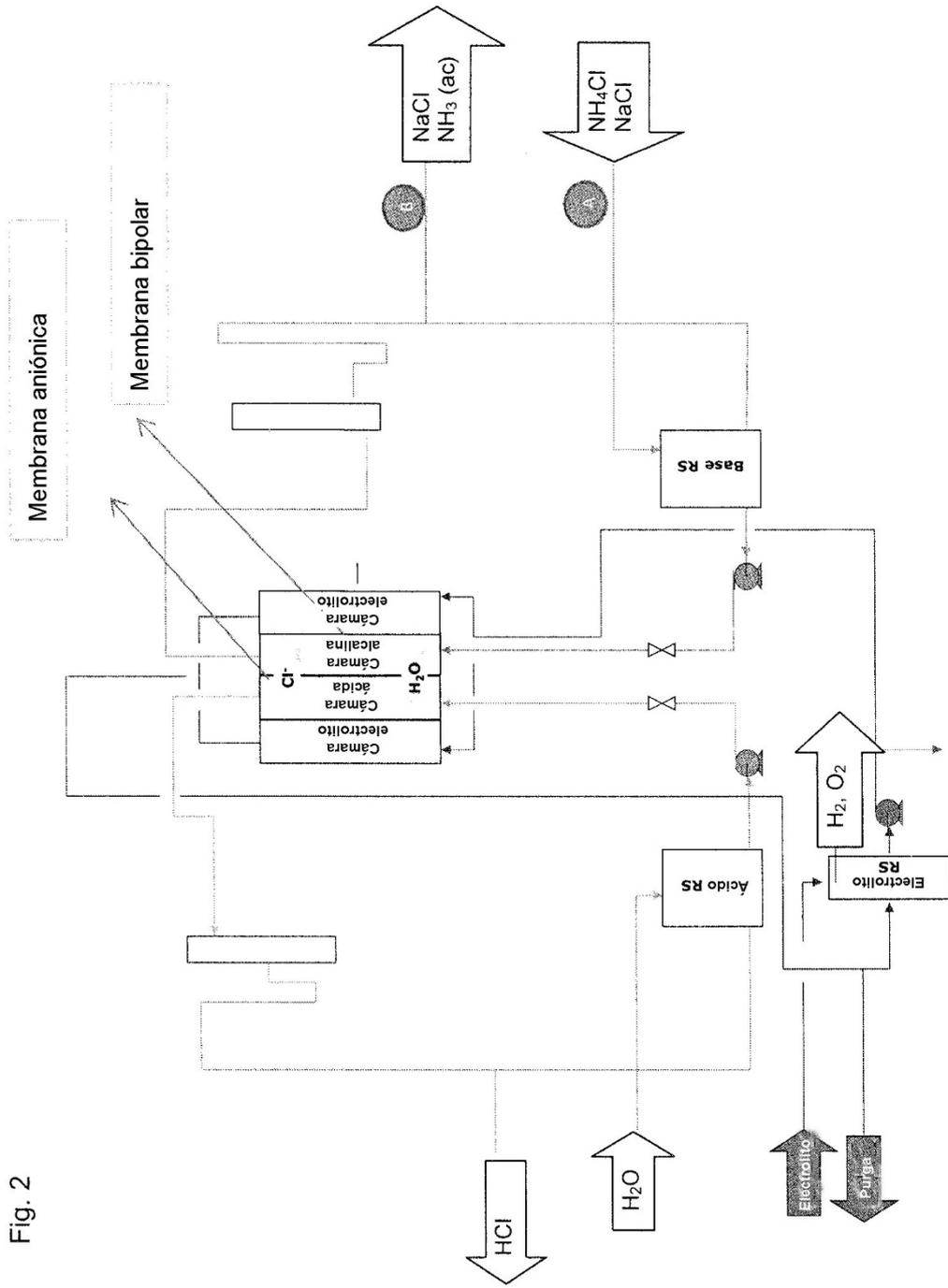


Fig. 2