



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 339 451**

⑤1 Int. Cl.:
B01D 61/00 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **04713166 .9**

⑨6 Fecha de presentación : **20.02.2004**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1614458**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2006**

⑤4 Título: **Método para concentrar material orgánico soluble en agua.**

③0 Prioridad: **21.02.2003 JP 2003-44711**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2010

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2010

⑦3 Titular/es: **mitsubishi chemical corporation**
14-1, Shiba 4-chome
Minato-ku, Tokyo 108-0014, JP

⑦2 Inventor/es: **Ikeda, Shiro**

⑦4 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 339 451 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

Método para concentrar material orgánico soluble en agua.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para concentrar materiales orgánicos solubles en agua, más específicamente, un método para concentrar materiales orgánicos solubles en agua con una volatilidad relativa aproximada de 1,0 en agua mediante la utilización de destilación y separación por membrana.

10 **Antecedentes de la invención**

Con respecto a un método para concentrar una solución de un material orgánico soluble en agua, se ha aplicado el método de concentración mediante la utilización de destilación y separación con membranas, es decir, el uso tanto de columna de destilación, como de membranas de pervaporación (a continuación llamadas membranas PV) o membranas de permeación a vapor (a continuación llamadas membranas VP). Tal método de concentración mediante la utilización de tales membranas se denomina método de pervaporación (a continuación llamado método PV), o método de permeación a vapor (a continuación llamado método VP). En el método PV, el agua permea a través de una membrana debido a la fuerza de accionamiento generada por la diferencia entre la presión de vapor del agua producida en la solución según la composición y la temperatura de la solución suministrada y la presión del vapor permeado a través de la membrana. En el método VP, el agua permea a través de la membrana debido a la fuerza de accionamiento generada por la diferencia entre la presión parcial del agua en el vapor suministrado, y la presión del vapor permeado a través de la membrana. En ambos métodos, generalmente, las presiones se reducen en el lado del vapor permeado a través de la membrana.

La figura 5 representa un aparato de concentración para materiales orgánicos solubles en agua mediante la utilización tanto de columna de destilación como de separador de membrana. El aparato de concentración se compone de la columna de destilación 21, el separador de membrana 24 para separar agua de la mezcla de agua con material orgánico soluble en agua que es destilada por la columna de destilación 21, un condensador 22 para enfriar el vapor permeado que ha permeado a través de la membrana del separador de membrana 24, y una bomba de vacío P para reducir la presión en el lado del vapor permeado a través de la membrana. La solución en la parte inferior de la columna de destilación 21 es calentada por la caldera 29. Por ejemplo, en caso de separar una solución de etanol en este aparato, el etanol de alto contenido de vapor es destilado de la parte superior de columna de destilación 21, cuando la solución de etanol es alimentada a la columna de destilación 21. Cuando el vapor destilado es distribuido al separador de membrana 24, el agua contenida en la mezcla permea selectivamente a través de la membrana, y el etanol concentrado sale por la salida. El vapor permeado a través de la membrana es condensado por el condensador 22 y vuelve a la columna de destilación 21.

En la Publicación Kokai de la Solicitud de Patente japonesa número S63-258602 se describe un método para separar la mezcla volátil en la porción permeada y la porción no permeada alimentando el evaporador con dicha mezcla volátil, administrar el vapor mezclado que sale de la parte superior de dicho evaporador a un lado de la membrana de permeación de gas, y mantener la presión más baja en el otro lado de dicha membrana de permeación de gas. En este método, el evaporador puede ser el que incluye bandejas, es decir, una columna de destilación, y la temperatura del vapor mezclado que sale de la parte superior del evaporador puede ser elevada por un calentador. La solución del material orgánico soluble en agua se puede concentrar por medio de dicho método alimentando la solución acuosa del material orgánico soluble en agua como la mezcla volátil. La figura 6 representa el aparato de concentración incluyendo una columna de destilación 21 y un calentador 28. Dado que el aparato de separación representado en la figura 6 es casi el mismo que el representado en la figura 5, a excepción de que incluye el calentador 28 y una válvula entre la columna de destilación 21 y el separador de membrana 24, a continuación solamente se describen las diferencias. El vapor destilado de la parte superior de la columna de destilación 21 es calentado a la temperatura deseable por el calentador 28 antes de ser distribuido al separador de membrana 24. El vapor permeado a través del separador de membrana 24 sale de la salida en el lado permeado.

Según este método, la presión del vapor distribuido al separador de membrana 24 nunca es más alta que la presión operativa para la columna de destilación 21, porque la presión del vapor distribuido al separador de membrana 24 no puede ser incrementada por el calentador 28 mientras que puede elevar la temperatura del vapor. Por lo tanto, la presión operativa se debe incrementar elevando la temperatura en la parte inferior de la columna de destilación 21 mediante el ajuste de la fuente de calor para la caldera 29 con el fin de tener una mayor fuerza de accionamiento del agua para penetrar a través de la membrana de separador de membrana 24 incrementando la presión del vapor distribuido al separador de membrana 24. El aumento de las presiones operativas de la columna de destilación origina los problemas siguientes: a) el costo de construcción aumentará porque la columna de destilación 21 requiere resistencia a presiones más altas, 2) el costo de la energía de destilación aumentará porque la fuente de calor de temperatura más alta es necesaria para evaporar el componente de alto punto de ebullición en la parte inferior de columna de destilación 21, c) la eficiencia de separación de destilación disminuirá porque la volatilidad relativa del material orgánico soluble en agua al agua es más próxima a 1,0.

La Publicación de la Solicitud de Patente japonesa número 07-227517 se refiere a un método de separación usando una columna de destilación y un separador de membrana. Entre dicha columna de destilación y el separador de mem-

brana se ha dispuesto un compresor para presurizar y elevar la temperatura del vapor introducido en el separador de membrana.

Objeto de la invención

Por lo tanto, el objeto principal de la presente invención es proporcionar un método para concentrar un material orgánico soluble en agua mediante la utilización de destilación y separación por membrana, donde la fuerza de accionamiento del separador de membrana se incrementa para obtener una tasa de permeación más alta del vapor a través de la membrana sin incrementar la presión operativa para la columna de destilación, disminuyendo al mismo tiempo el consumo de energía.

Descripción de la invención

Como resultado del amplio estudio a la luz de dicha finalidad, los autores de la presente invención han descubierto que un método para concentrar un material orgánico soluble en agua mediante la utilización de una destilación y un separador de membrana, donde la condensación de la fracción de la sección superior o de concentración de la columna de destilación para formar un condensado, la evaporación en el evaporador a una temperatura del mismo grado que la temperatura de la solución en la parte inferior de la columna de destilación y la alimentación del vapor al separador de membrana dan lugar al aumento de la tasa de permeación del vapor a través de la membrana del separador de membrana porque la presión del vapor evaporado es más alta que la presión operativa de la columna de destilación debido a la composición más ligera del condensado alimentado al vaporizador, y este descubrimiento les ha llevado a la presente invención.

Más específicamente se propone un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según la reivindicación 1.

La figura 1 es un diagrama de bloques que representa un ejemplo del método para concentrar el material orgánico soluble en agua según la presente invención.

La figura 2 es una vista en sección transversal que representa un ejemplo del separador de membrana.

La figura 3 es una vista ampliada en sección transversal que representa un elemento de membrana tubular y un tubo exterior del separador de membrana.

La figura 4 es un diagrama de bloques que representa otro ejemplo del método para concentrar el material orgánico soluble en agua según la presente invención.

La figura 5 es un diagrama de bloques que representa un ejemplo del método convencional para concentrar el material orgánico soluble en agua.

La figura 6 es un diagrama de bloques que representa otro ejemplo del método convencional para concentrar el material orgánico soluble en agua.

Realizaciones de la invención

La presente invención se describe mediante la siguiente realización del método de concentrar 10% en masa de solución de etanol, aplicando un aparato, como el representado en la figura 1, aunque sin limitación. En la figura 1 y la figura 4, con respecto a los canales que conectan cada componente que componen el aparato de concentración, los canales indicados en línea continua son los del líquido, y los canales indicados en línea de trazos son los de vapor. El aparato de concentración representado en la figura 1 incluye una columna de destilación 11, un condensador 12 para condensar el vapor de la parte superior 11a de la columna de destilación 11, un evaporador 13 para evaporar el condensado del condensador 12, un separador de membrana 14 para separar el vapor del evaporador 13.

Un tipo de columna de destilación 11 puede ser cualquier tipo que sea adecuado para la operación de destilación, incluyendo el tipo de bandeja y tipo de columna empaquetada, aunque sin limitación. La sección media de la columna de destilación 11 incluye una parte de alimentación 11b para alimentar el etanol.

Realizaciones preferidas del método novedoso son la materia de las reivindicaciones dependientes 2 a 9. Una parte de la solución en la parte inferior 11c es calentada por la caldera 19 para formar vapor que asciende en la columna con intercambio de calor y sustancias con la solución que baja en la columna. Por lo tanto, el constituyente principal del vapor es agua en la parte inferior 11c, pero la concentración del etanol que contiene el vapor es más alta cerca de la parte superior 11a de la columna. El vapor de la parte superior 11a de la columna es distribuido al condensador 12. El vapor puede salir de la sección de concentración de la columna de destilación.

El resto de la solución de la parte inferior 11c es aplicado a la fuente de calor del calentador de alimentación 15, y posteriormente es descargado como la solución inferior. La presión operativa deseable de la columna de destilación 11 es 50-150 kPa. Una presión operativa superior a 150 kPa origina los problemas siguientes; a) el costo de fabricación de la columna de destilación 11 es más alto, b) el costo energético es más alto incrementando la temperatura de la parte

ES 2 339 451 T3

inferior 11c de la columna, c) la volatilidad relativa de etanol a agua es más próxima a 1,0. En el caso de operación a presiones de menos de 50 kPa, la temperatura de condensación del vapor de la parte superior 11a de la columna es más baja, y la diferencia de temperatura entre el vapor y el agua refrigerante es menor, por ello aumenta la zona de transferencia de calor del condensador. La caldera 19 calienta la solución en la parte inferior de la columna de destilación 11 principalmente por el calor de condensación de vapor no permeado F_3 que es separado por el separador de membrana 14, y el calor de condensación del vapor suministrado desde fuera.

El condensador 12 toma el calor del vapor de la parte superior 11a de la columna para formar el condensado, que se acumula en un recipiente de condensado 16. Una parte del condensado acumulado es recirculado a la parte superior 11a de la columna por la bomba de condensado, y el resto es suministrado al evaporador 13. El constituyente del vapor que no es condensado calentando la solución de alimentación, es condensado por el agua refrigerante a través del condensador auxiliar 120. Preferiblemente, la solución de alimentación es pretratada aproximadamente al punto de ebullición por el calor de condensación de condensador 12, y por el calentador de alimentación.

El evaporador 13 genera vapor F_1 a partir del condensado que es distribuido por la bomba de condensado 17 por medio de calentamiento de vapor para suministrarlo a la entrada del separador de membrana 14.

Dado que el agua contenida en el vapor F_1 de etanol y la mezcla de agua F_1 permea a través de la membrana M selectivamente, el vapor permeado F_2 es rico en agua (por ejemplo etanol 2% en masa) y el vapor no permeado F_3 es rico en etanol (por ejemplo 99,5% en masa). El flujo de la solución obtenida condensando vapor no permeado F_3 se controla con el fin de mantener presurizado el vapor de alimentación F_1 y el vapor no permeado F_3 . La presión parcial del agua contenida en el vapor de alimentación se incrementa alimentando el separador de membrana 14 con vapor a alta presión F_1 , por lo que la tasa de permeación del vapor F_2 aumenta. La presión en el interior del evaporador 13 es controlada de modo que la temperatura de evaporación en el interior del evaporador 13 se mantenga a 5-10 grados C más alta que la temperatura en la parte inferior 11c de la columna de destilación, por lo que el vapor no permeado F_3 puede ser aplicado para calentar la caldera 19.

Un tipo deseable de separador de membrana 14 es un módulo del tipo de vaina y tubo incluyendo un elemento de membrana tubular compuesto de un material poroso de soporte tubular en el que se forma una membrana. La figura 2 representa un ejemplo de separador de membrana 14 que puede ser aplicado para el método de concentración según la presente invención. Este separador de membrana 14 incluye la envuelta cilíndrica 41, chapas de soporte 42a y 42b fijadas en ambos extremos de la envuelta 41, múltiples tubos exteriores que se extienden en el lado largo de la envuelta 41 y soportados por chapas de soporte 42a y 42b, un elemento de membrana tubular 44 unido al interior del lado largo del tubo exterior 43, campanas 45a y 45b unidas a la envuelta 41 que cubren las chapas de soporte 42a y 42b. La entrada 46 del vapor F_1 sobresale de la campana 45a, y la salida 47 para el vapor no permeado F_3 sobresale hacia fuera de la envuelta 41. La salida de vapor 47 está unida cerca de la chapa de soporte 42b. La salida 48 del vapor permeado F_2 está unida a la campana 45b. Las pestañas 45a' y 45b' de las campanas 45a y 45b enganchan herméticamente con las chapas de soporte 42a y 42b, respectivamente.

Cada chapa de soporte 42a y 42b incluye múltiples bocas abiertas 421a y 421b que están colocadas en el lado largo de la envuelta 41, exactamente mirando una a otra. El extremo del cabezal 431 del tubo exterior 43 fijado en la boca abierta 421a, y el extremo de cola 432 de dicho tubo exterior 43 se engancha con la boca abierta 421b mirando a la boca abierta 421a, por ello cada tubo exterior 43 es soportado por las chapas de soporte 42a y 42b. A través de la trampa 433 se forma vapor en cada tubo exterior 43 cerca de la chapa de soporte 42b.

La figura 3 representa la estructura detallada del tubo exterior 43 y el elemento de membrana tubular 44 que son soportados por las chapas de soporte 42a y 42b. El extremo de cabezal (el lado de campana 45a) del elemento de membrana tubular 44 es el extremo sellado 441, y el extremo de cola (el lado de campana 45b) es el extremo abierto 442. El extremo sellado 441 está sellado con material sellante 49. El extremo abierto 442 engancha con el material de soporte 410 que se enrosca conjuntamente con el extremo de cola 432 del tubo exterior 43. El tubo exterior 43 incluye múltiples partes de pasador 434, que sobresalen del interior del tubo exterior 43, cerca de las chapas de soporte 42a. La cola de cabezal de la parte de pasador 434 soporta el elemento de membrana tubular 44 mediante conexión directa al material de sellado 49.

Como se representa en la figura 2 y la figura 3, en caso de alimentar la envuelta 41 con vapor F_1 a través de la entrada de vapor 46, el vapor F_2 permea el elemento de membrana tubular 44, y sale por la salida de vapor permeado 48. El vapor F_3 (vapor no permeado) que no penetra a través del elemento de membrana tubular 44 se extiende a través del intervalo entre el tubo exterior 43 y el elemento de membrana tubular 44, y sale vapor a través de la trampa 433. Y entonces el vapor no permeado F_3 se extiende a través del exterior del tubo exterior 43, y sale por la salida de vapor 47.

El vapor F_1 con presión más alta que la presión operativa de la columna de destilación, que se genera evaporando el condensado a través del evaporador a una temperatura 5-10 grados C más alta que la de la parte inferior 11c de la columna de destilación, es distribuido al separador de membrana 14, por lo que aumenta la fuerza de accionamiento de penetración a través de la membrana M (elemento de membrana tubular 44), y así aumenta la tasa de permeación del vapor F_2 . Además, esto hace posible calentar la caldera 19 de la columna de destilación 11 con vapor no permeado F_3 que no penetra a través de la membrana M del separador de membrana 14. Con el fin de tener una mayor fuerza de accionamiento para permeación a través de la membrana M, la presión en el lado del vapor permeado F_2 se puede

ES 2 339 451 T3

reducir instalando un condensador y/o una bomba de vacío en dicho lado. El contenido de etanol del vapor permeado F_2 es 0,5-5% en masa, el vapor no permeado F_3 es 99-99,7% en masa. El vapor no permeado F_3 se condensa en el condensado, por lo que el calor de condensación es utilizado como una fuente de calentamiento de la caldera 19. El flujo del condensado a descarga es controlado para mantener la presión alta del vapor F_1 y vapor no permeado F_3 .

El aparato de concentración representado en la figura 4 es primariamente el mismo que el representado en la figura 1, a excepción de hacer que el vapor permeado F_2 sea un vapor de lavado de la columna de destilación 11, de modo que solamente la diferencia se describe a continuación. Preferiblemente, la presión operativa de la columna de destilación 11 es la sección de presión atmosférica (100 kPa). En caso de tener 500 kPa de presión de vapor F_1 en la entrada del separador de membrana 14, y 0,6 de relación molar del etanol contenido en el vapor F_1 , la presión de F_2 en la salida es 150 kPa. El vapor F_2 lava el vapor de la columna de destilación 11 porque el vapor F_2 contiene mucha agua y poco etanol.

En el caso donde la presión operativa sea inferior a la atmosférica en la columna de destilación, el vapor permeado F_2 puede ser aplicable como el vapor de lavado aunque su presión sea inferior a la atmosférica. También es posible aplicar vapor permeado F_2 para la fuente de calentamiento de la caldera 19, en lugar de convertirlo en vapor de lavado.

La membrana M compuesta por el separador de membrana 14 no es específica, y se puede hacer de materiales como un alcohol polivinílico (PVA) de peso molecular alto y poliimida, pero es preferible hacerla de materiales inorgánicos como zeolita y zirconia, más preferiblemente, de zeolita. Por ejemplo, es especialmente deseable una membrana hecha formando una película fina de zeolita en un soporte tubular hecho de alúmina porosa. Un tipo de dicha zeolita incluye, aunque sin limitación, el tipo ZSM5, el tipo A, el tipo Y que se puede seleccionar arbitrariamente en base al tipo del material orgánico soluble en agua a concentrar.

El material orgánico soluble en agua concentrado por el método según la presente invención incluye, aunque sin limitación, etanol, metanol, alcohol i-propílico, acetona, dioxano, DMF, y preferiblemente, alcohol, más preferiblemente, etanol o alcohol i-propílico. Preferiblemente, la mezcla de un material orgánico soluble en agua y agua es una solución, aunque sin limitación.

La presente invención se describe con más detalle mediante las realizaciones siguientes, aunque sin limitación a ellas.

Realización 1

Se concentró 10% en masa de la solución de etanol por medio del aparato de concentración representado en la figura 1. La solución de etanol pretratada a 90 grados C se alimentó a la columna de destilación 11 a una tasa de 100 kg/h. El calor de condensación del vapor de la parte superior 11a de la columna y una parte del calor recuperado de la solución descargada de la parte inferior de la columna se aplicó para precalentar la solución de alimentación. El vapor cuyo contenido de etanol es 80% en masa se destiló de la parte superior 11a de la columna. El condensado obtenido condensando el vapor a través del condensador 12 se suministró al evaporador 13 a una tasa de 12,4 kg/h, y el resto se devolvió a la parte superior 11a de la columna de destilación. La solución en la parte inferior de la columna contiene 100 ppm de etanol.

A través del evaporador 13 con una presión interior de 300 kPa, el vapor cuyo contenido de etanol es 80% en masa, se evaporó a la tasa de 12,4 kg/h, y se suministró al separador de membrana 14. La membrana M del separador de membrana 14 se componía de una película de zeolita de tipo A formada en el soporte tubular hecho de la alúmina porosa. El vapor permeado F_2 conteniendo 0,25% en masa de etanol se permeó a través de la membrana M, y se sacó el vapor no permeado F_3 conteniendo 99,5% en masa de etanol. La temperatura en la parte inferior 11c de la columna de destilación era 101 grados C, y la temperatura de evaporación de evaporador 13 era 108 grados C.

Se condensó el vapor no permeado F_3 , y se aplicaron 2.000 kcal/h del calor de condensación para la fuente de calor de la caldera 19. Además de calentar la caldera 19 por el calor de condensación del vapor no permeado F_3 , la solución en la parte inferior 11c de la columna se calentó con 7.000 kcal/h del vapor, y el evaporador 13 se calentó con 4.000 kcal/h del vapor.

Campo de la invención

Como se ha descrito anteriormente, por medio del método para concentrar un material orgánico soluble en agua según la presente invención, donde el condensado obtenido condensando el vapor descargado de la sección superior o de concentración de la columna de destilación se evapora para generar el vapor, y el vapor obtenido es distribuido al separador de membrana, la presión del vapor distribuido al separador de membrana incrementa, por lo que aumenta la fuerza de accionamiento para permeación a través de la membrana, y así aumenta la tasa de permeación del vapor. Por lo tanto, en este método, es posible concentrar eficientemente la solución del material orgánico soluble en agua. Además, es posible mantener baja la presión operativa de la columna de destilación, y reducir el consumo de energía aplicando el vapor permeado para la fuente de calor en la parte inferior de la columna de destilación.

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua donde una mezcla del material orgánico soluble en agua con agua es destilado en una columna de destilación (11), la fracción de la parte superior de dicha columna de destilación (11) se introduce en un separador de membrana (14), siendo la concentración de material orgánico soluble en agua en dicha fracción más alta que en dicha mezcla inicial, y el agua es separada de dicha mezcla por dicho separador de membrana (14), **caracterizado** por condensar dicha fracción en un condensado e introducir dicho condensado en un evaporador (13), instalado entre dicha columna de destilación (11) y dicho separador de membrana (14), por medio de una bomba (17), y calentar dicho condensado en el interior de dicho evaporador (13) para generar vapor con una presión más alta que la presión operativa de dicha columna de destilación (11), e introducir dicho vapor con la presión más alta en dicho separador de membrana (14).

15 2. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según la reivindicación 1, donde al menos el vapor permeado a través de la membrana de dicho separador de membrana (14) o el vapor que no penetra en la membrana se utiliza como una fuente de calor y/o vapor de lavado para dicha columna de destilación (11).

20 3. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según la reivindicación 1 o 2, donde 10-90% del condensado que se obtiene condensando la fracción de la parte superior de dicha columna de destilación es devuelto a dicha columna de destilación, y el resto se introduce en dicho evaporador.

25 4. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según una de las reivindicaciones 1-3, donde la caldera para dicha columna de destilación (11) es calentada mediante la utilización del calor de condensación de dicho vapor no permeado.

5. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según una de las reivindicaciones 1-4, donde la presión operativa de dicha columna de destilación (11) es 50-150 kPa.

30 6. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según una de las reivindicaciones 1-5, donde la membrana de dicho separador de membrana (14) se hace de material inorgánico.

7. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según la reivindicación 6, donde dicho inorgánico es zeolita.

35 8. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según una de las reivindicaciones 1-7, donde dicho material orgánico soluble en agua es alcohol.

40 9. Un método para concentrar un material orgánico soluble en agua según la reivindicación 8, donde dicho material orgánico soluble en agua es etanol o alcohol i-propílico.

45

50

55

60

65

FIG. 1

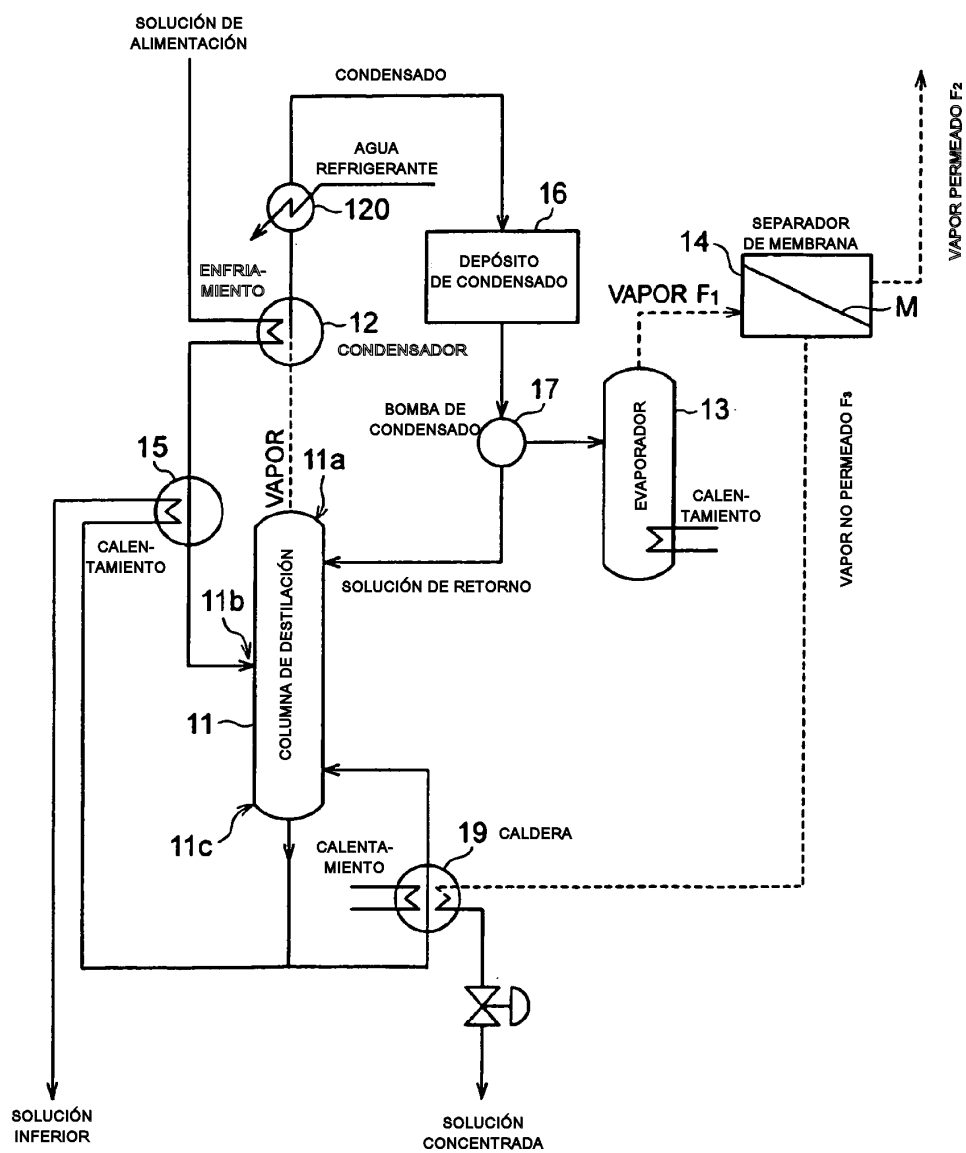


FIG. 2

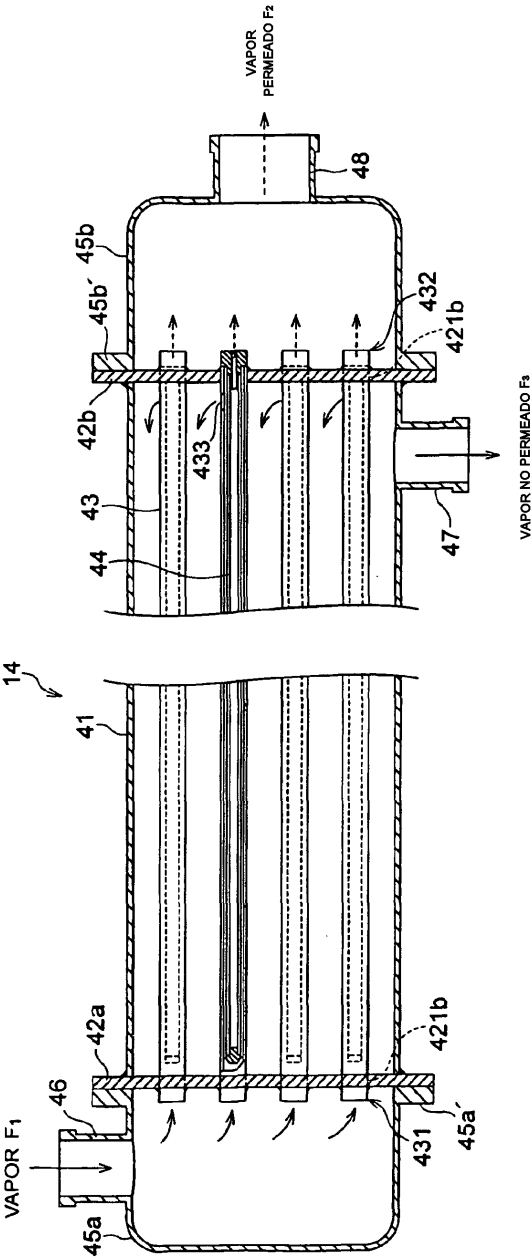


FIG. 3

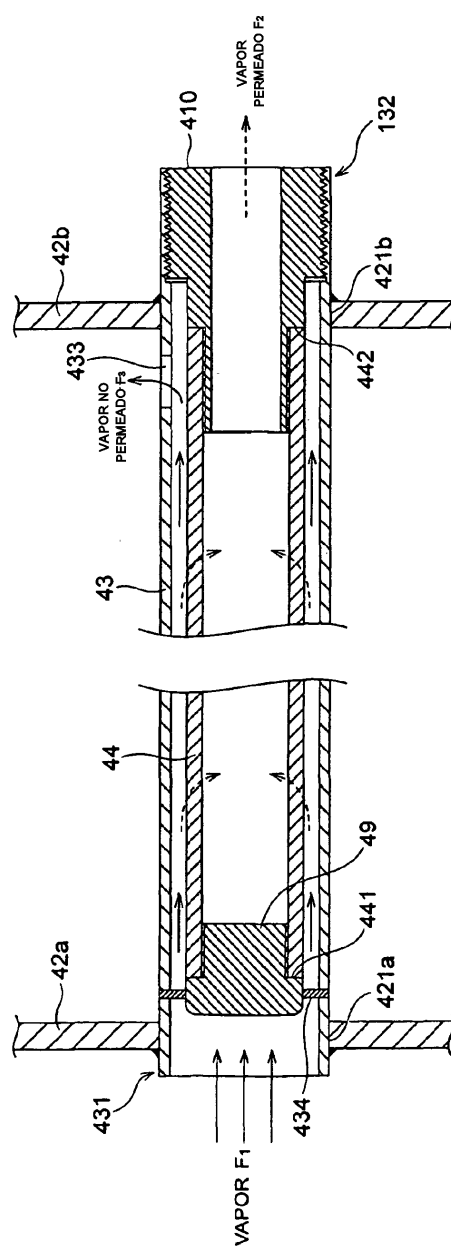


FIG. 4

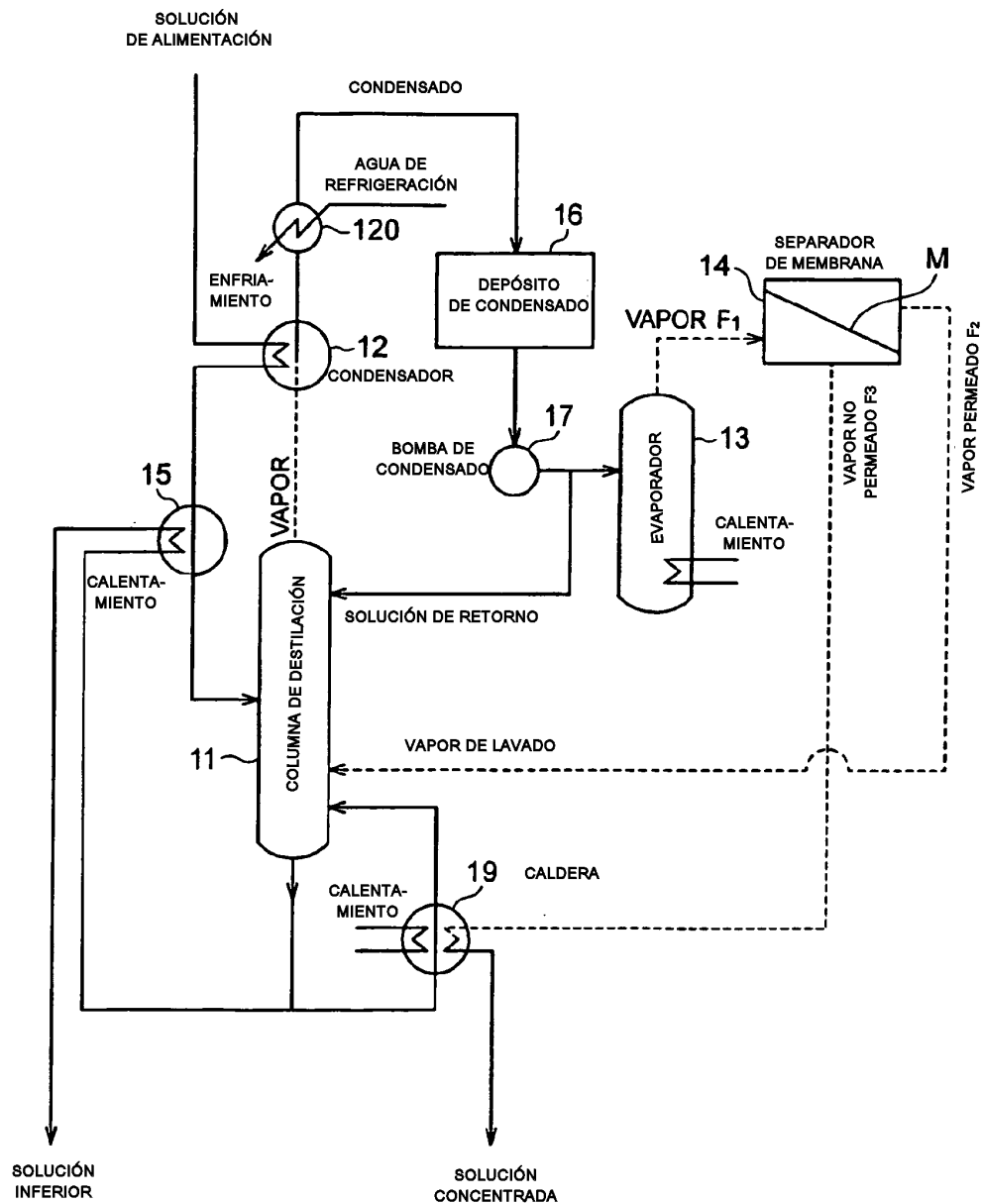


FIG. 5

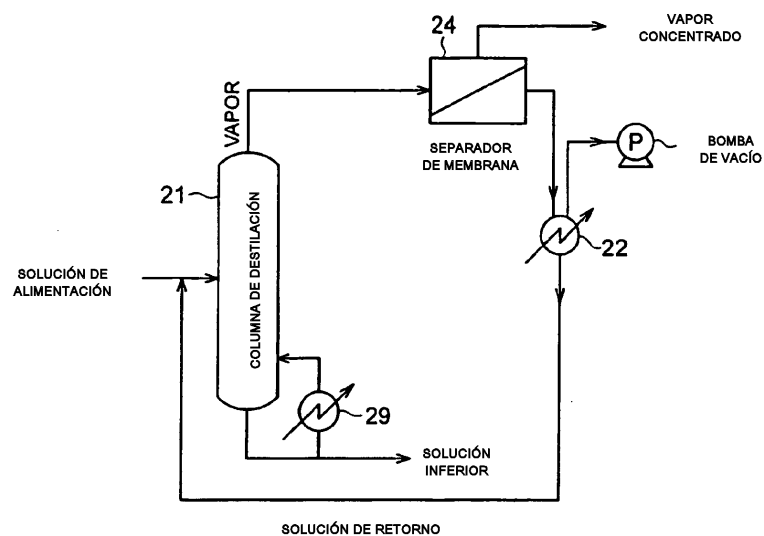


FIG. 6

