



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 329**

51 Int. Cl.:

**B01D 61/16** (2006.01)

**B01D 15/02** (2006.01)

**C02F 1/28** (2006.01)

**B01D 65/04** (2006.01)

**C02F 1/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05802760 .8**

96 Fecha de presentación : **01.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1827658**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Procedimiento de sorción que utiliza partículas móviles.**

30 Prioridad: **02.11.2004 EP 04078005**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2011**

73 Titular/es: **Nederlandse Organisatie voor  
Toegepast- Natuurwetenschappelijk Onderzoek  
TNO  
Schoemakerstraat 97  
2628 VK Delft, NL**

72 Inventor/es: **Hanemaaijer, Jan, Hendrik;  
Van Houten, Renze, Tjeert y  
Goetheer, Earl, Lawrence, Vincent**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 361 329 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 de sorción que utiliza partículas móviles

- 5 La presente invención se refiere a procesos que utilizan partículas móviles en una mezcla líquida. El proceso de la presente invención puede implicar, por ejemplo, la separación de compuestos, procesos catalíticos, así como la limpieza de los equipos del proceso, tales como membranas, intercambiadores de calor, etc. y/o la liberación controlada de compuestos.
- 10 La extracción de componentes de las mezclas líquidas mediante el contacto de la mezcla con materiales heterogéneos para conseguir la sorción (el término "sorción" incluye absorción y/o adsorción) del componente en el material heterogéneo produce en la práctica un aumento a menudo de las dificultades en la operación, en particular con la separación de los materiales sólidos del fluido. Estas dificultades se incrementan si están presentes en el líquido otras partículas sólidas, tales como microorganismos, que están habitualmente presentes en procesos de producción biológica. Con respecto a los procesos de producción biológica, es a la vez normalmente muy importante extraer los productos producidos por los microorganismos, ya que estos microorganismos padecen a menudo la inhibición del producto, que se observa ya a concentraciones muy bajas del producto formado. Por lo tanto, el producto se extrae preferentemente tan rápido como sea posible a concentraciones bajas. Además, es muy deseable si esta extracción de producto se puede llevar a cabo con modificaciones en el proceso relativamente pequeñas, preferentemente mediante una única operación unitaria. De este modo, es muy importante desarrollar medios que pueden separar de manera efectiva compuestos de mezclas de reacción (biológica) y otros tipos de mezcla.
- 15 Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un proceso de separación que cumple los requisitos mencionados anteriormente.
- 20 El documento US-A 2009/0104859 da a conocer un método de separación en que el material diana se acopla a microburbujas encapsuladas que se dejan flotar en la superficie para formar una capa de flotación.
- 30 El documento US-A-6095924 da a conocer un método para fundir un artículo metálico en que un metal fundido es conducido a través de una capa aislante de esferas huecas flotando sobre un lecho fluidizado.
- El documento US-A-4469600 da a conocer un proceso de tratamiento de aguas residuales que utiliza un tanque lleno de agua residual y partículas suspendidas cargadas opcionalmente con material inorgánico para proporcionar propiedades adsorptivas. El proceso implica la carga y almacenamiento de un material portador. Una vez se carga el material portador, se extrae del tanque mediante un pistón y se coloca en el reactor de una planta de tratamiento de aguas residuales. Las partículas en este proceso son movidas mediante el pistón en lugar de por un cambio en la presión.
- 35 El documento US-A-6113792 da a conocer un proceso de separación que utiliza partículas adsorbentes regenerables para extraer contaminantes de un líquido. Las partículas se mueven de manera continua sobre un módulo de membrana de flujo cruzado mediante un gradiente de presión.
- 40 Se ha observado que el objetivo mencionado anteriormente se puede conseguir mediante un proceso industrial en el que se utiliza un tipo especial de partículas, las cuales se diseñan para cambiar sus propiedades, de manera que sus respuestas a un campo de fuerza externo, en particular a la gravedad, pueden variar durante el transcurso del proceso. De este modo, la presente invención da a conocer un proceso industrial para la separación de un compuesto de una mezcla líquida, que comprende las etapas de
- 45
- 50 a) poner en contacto en un recipiente dicha mezcla líquida con, como mínimo, una partícula, tras lo cual dicho compuesto se une a dicha partícula;
- b) cambiar la presión de dicha mezcla líquida, mediante lo cual, como resultado del cambio de dicha presión, el gas contenido en las partículas se comprime o se descomprime y la densidad de las partículas cambia más que la de la mezcla líquida dando lugar a un movimiento descendente o ascendente de dicha partícula en dicha mezcla líquida
- 55
- 60 c) separar dicha partícula de dicha mezcla líquida, en la que dicha partícula comprende un núcleo relleno de gas de tipo globo comprimible fabricado de material polimérico y un armazón poroso; o en la que dicha partícula comprende una estructura porosa rellena de gas.
- En una realización, la presente invención da a conocer la utilización de partículas portadoras específicas que contienen un gas en el interior de un núcleo comprimible, el cual está rodeado por un armazón, el cual es opcionalmente poroso. Mediante la (des)compresión del gas contenido en las partículas debido a la (des)compresión del líquido, su densidad cambia más que la del líquido, dando lugar a un movimiento descendente o ascendente de dicha partícula en dicho líquido. Este fenómeno se puede utilizar, entre otras cosas, en procesos industriales para la
- 65

separación de compuestos de una mezcla líquida. Además, dichas partículas se pueden utilizar para mover o extraer los catalizadores o para actuar como portadoras para productos de liberación controlada, o para actuar como limpiadoras para el equipo del proceso, tales como membranas, intercambiadores de calor, etc.

5 Mediante la utilización de partículas comprimibles, la densidad de las partículas puede cambiar mediante la aplicación de una presión al contenido del recipiente o el cambio de la presión del contenido del recipiente, a saber la mezcla líquida y las partículas. La presión aplicada o cambiada provoca que la densidad de las partículas cambie más que la densidad de la mezcla líquida. Como resultado, las partículas se hundirán (cuando aumenta la presión); o flotarán (cuando disminuye la presión). Por lo tanto, la presión permite un control sobre el movimiento de las  
10 partículas en la mezcla líquida y el recipiente. Como resultado, la concentración de las partículas aumenta de forma local, mediante lo cual se pueden separar de la mezcla líquida (en el fondo o en la parte superior del recipiente, respectivamente) de manera mucho más fácil, por ejemplo, bombeando, recogiendo de la superficie, recogéndolas mediante un colador, o similar. Esta característica destacable se puede utilizar además según la presente invención para limpiar el equipo del proceso o piezas del mismo, dejando que las partículas entren en contacto con la  
15 superficie de dicho equipo, después de hacer que las partículas se muevan mediante aplicación o cambio de la presión. El contacto de la superficie con las partículas puede implicar, por ejemplo, el impacto de las partículas sobre la superficie, mediante lo cual se elimina la suciedad. También es posible que la suciedad se absorba parcialmente por las partículas. Mediante el contacto de la superficie con las partículas, las superficies ensuciadas, por ejemplo membranas ensuciadas, se pueden limpiar de una manera muy eficiente. Cuando el proceso de la presente  
20 invención se utiliza para extraer compuestos de las mezclas líquidas, dichas mezclas a tratar pueden ser dispersiones (incluyendo emulsiones) y/o soluciones del compuesto a separar en una fase continua.

La unión del compuesto o compuestos a las partículas puede ser química, física o ambas.

25 Después de dejar que un compuesto se una a las partículas, se cambia la presión y, posteriormente, algunas o todas las partículas se recogen en una localización específica o predeterminada en un recipiente o reactor. Posteriormente, se extrae el compuesto de interés de las partículas, por ejemplo, mediante calentamiento, mediante disolución en disolventes orgánicos, mediante cambio del pH, etc. Las partículas "limpias" (es decir, con los compuestos unidos total o parcialmente ausentes) que se obtienen de este modo se pueden reciclar.

30 Las partículas comprimibles para utilizar en la presente invención pueden comprender, por ejemplo, un núcleo con un gas (tal como aire o helio) que, en algunos casos, podría estar contenido en una película impermeable flexible, tal como caucho natural, cauchos sintéticos y elastómeros (por ejemplo, cauchos de nitrilo-butadieno (NBR), monómero de etileno propilendieno (EPDM), butadieno, cauchos de silicona, polietileno (PE), polipropileno (PP), etc.) u otros  
35 polímeros flexibles (por ejemplo, óxido de polietileno (PPO), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), polietilenimina (PEI), polivinilalcohol (PVA), nylons, etc.).

También es posible atrapar el gas en poros, los cuales pueden estar presentes en la superficie de las partículas y se pueden extender en su parte interna. Debido a que el gas queda atrapado en los poros, se puede comprimir cuando se ejerce una presión sobre el líquido circundante según la presente invención. En ese caso, no es necesario que el material de las propias partículas necesite ser comprimido, ya que el gas atrapado proporciona la función de  
40 compresión.

45 Para utilizar en los procesos de separación, la parte exterior de las partículas (el armazón) presenta preferentemente una estructura porosa, en particular una estructura microporosa, por ejemplo, con un diámetro de poro promedio de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . El grosor del armazón puede variar, por ejemplo, entre 1 y 5000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 5 y 500  $\mu\text{m}$ . Una manera de obtener la afinidad deseada del armazón por el compuesto a extraer es mediante la elección de una hidrofobicidad o hidrofiliidad adecuadas. Esto se puede conseguir, por ejemplo, seleccionando una material polimérico apropiado, por ejemplo, un material de adsorción estándar, tanto  
50 orgánico como inorgánico. Los materiales inorgánicos adecuados son, por ejemplo, zeolitas, carbón activo, bentonita, etc. Los materiales orgánicos adecuados son, por ejemplo, resinas de intercambio iónico o los materiales utilizados para partículas en cromatografía. Otras opciones son grupos funcionales covalentemente unidos (como en procesos de adsorción y cromatográficos conocidos) o la utilización de líquidos de extracción capturados en el interior de la estructura del armazón porosa.

55 Además de la utilización de partículas porosas en las que el gas está contenido en el interior de una película impermeable flexible, otra posibilidad es la utilización de partículas porosas (con una estructura simétrica o asimétrica) en las que el gas está contenido en los poros.

60 El diámetro de las partículas es habitualmente de 5 a 20000  $\mu\text{m}$ , en la mayoría de los casos entre 50 y 5000  $\mu\text{m}$ . Una ventaja importante del proceso de la presente invención es que el diámetro de las partículas puede ser muy pequeño, ya que la separación de las partículas de la mezcla no depende exclusivamente de la diferenciación en el tamaño (por ejemplo, la diferencia en el tamaño de las partículas y microorganismos), tales como mediante filtración. Dado que las partículas pueden ser muy pequeñas, por ejemplo 1000  $\mu\text{m}$  o inferior, con un grosor del armazón

preferentemente entre 5 y 500  $\mu\text{m}$ , la proporción de la superficie externa con respecto al volumen es muy elevada y, de este modo, se puede obtener una cinética mejorada con respecto a la transferencia de masa.

Las partículas comprimibles se pueden utilizar en un proceso según la presente invención de varias maneras.

Por ejemplo, las partículas pueden tener una funcionalidad de adsorción donde los compuestos se adsorben en la superficie de las partículas, en particular en la superficie de los poros.

También es posible proporcionar una funcionalidad de adsorción o extracción mediante la disposición de un medio de extracción líquido en vacuolas presentes en el armazón de las partículas. En el documento EP-A-1570889 se describen ejemplos de portadores impregnados con disolvente.

En otra realización, las partículas se utilizan como sitio de nucleación para procesos de cristalización heterogénea. Esto es ventajoso ya que los cristales obtenidos de este modo se pueden separar de la mezcla (la solución madre) de una manera relativamente fácil, independientemente de su tamaño. En particular, los cristales pequeños se pueden recuperar de este modo.

En otra realización, las partículas se utilizan para limpiar membranas, las cuales pueden estar presentes en un módulo de membrana, intercambiadores de calor u otros equipos del proceso pertinentes. Dado que las partículas se pueden colocar y mover de una manera controlada, se pueden dirigir a posiciones que necesiten limpiarse, por ejemplo, la superficie de las membranas, las cuales pueden haber sufrido un ensuciamiento.

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en varias configuraciones, por ejemplo, en un recipiente, el interior o exterior de tubos, en estructuras de placas y marcos, y similares.

A parte de la operación por lotes, también es posible desarrollar el proceso de manera continua. El proceso continuo se puede llevar a cabo mediante la aplicación de un gradiente de presión sobre un canal. De este modo, el descenso de la presión en la dirección del flujo, lo que da lugar a que asciendan las partículas de la presente invención, lo cual facilita su separación de la mezcla. Después de la separación de las partículas de la mezcla, se extrae el compuesto que está unido a las partículas, por ejemplo, de las formas descritas anteriormente.

La presente invención puede ser útil en un conjunto de procesos, por ejemplo, en procesos de separación biológica, en particular en dichos procesos que implican la extracción in situ de un producto, pero también en procesos de tratamiento de aguas (aguas residuales), y similares.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

#### Ejemplo 1

Se pusieron en un recipiente de vidrio relleno con agua partículas porosas de tipo esponja fabricadas de caucho natural (Taprogge<sup>TM</sup>) que tenían un diámetro de aproximadamente 10.000  $\mu\text{m}$  y rellenas de aire. La cantidad de aire se equilibró para asegurar que las partículas flotaban justo en la superficie aire-agua o bajo ésta.

Al incrementar la presión del agua con sólo aproximadamente 5 kPa, las partículas se movieron rápidamente de forma descendente hacia el fondo del recipiente.

Después de liberar la presión hasta presión atmosférica, las partículas se desplazaron en dirección ascendente hacia la superficie.

Se demostró que era posible aplicar una presión específica a la que las partículas se mantenían flotando en una posición predeterminada entre el fondo y la superficie del agua.

El movimiento de ascenso/descenso se podía repetir en muchos ciclos; sin embargo, después de varios días la densidad de las partículas cambió como resultado de la disolución de aire en el agua.

#### Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1 pero ahora se utiliza una partícula que comprende un núcleo de tipo globo comprimible relleno de aire. El material que rodea el aire es impermeable al aire. Se observa el mismo comportamiento con respecto al movimiento de la partícula en respuesta a la presión aplicada de forma externa.

Incluso después de una semana o más, la partícula aún se puede controlar ejerciendo presión en el líquido tal como se ha descrito.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso industrial para la separación de un compuesto de una mezcla líquida, que comprende las etapas de
- 5 a) poner en contacto en un recipiente dicha mezcla líquida con, como mínimo, una partícula, tras lo cual dicho compuesto se une a dicha partícula;
- b) cambiar la presión de dicha mezcla líquida, mediante lo cual, como resultado del cambio de dicha presión, el gas contenido en las partículas se comprime o se descomprime y la densidad de la partícula cambia más que la de la mezcla líquida, dando lugar a un movimiento descendente o ascendente de dicha partícula en dicha mezcla líquida;
- 10 c) separar dicha partícula de dicha mezcla líquida, en la que dicha partícula comprende un núcleo relleno de gas de tipo globo comprimible fabricado de material polimérico y un armazón poroso; o en la que dicha partícula comprende una estructura porosa rellena de gas.
- 15
2. Proceso, según la reivindicación 1, que va seguido por una etapa en la que dicha partícula se somete a una etapa en la que dicho compuesto se extrae, como mínimo, parcialmente, de dicha partícula, opcionalmente seguido por una etapa en la que dicha partícula se recicla.
- 20
3. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto está unido por enlaces químicos, enlaces físicos o una combinación de los mismos.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo de manera continua, en el que dicho recipiente forma un canal y en el que dicho cambio de presión se obtiene mediante un gradiente de presión a través de dicho túnel.
- 25
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto se adsorbe en la superficie de dichas partículas.
- 30
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto se extrae mediante un líquido presente en dichas partículas.
7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto se cristaliza en la superficie de dichas partículas.
- 35
8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo en un aparato que comprende, como mínimo, una pieza de equipo que tiene suciedad en su superficie, en el que dicha partícula se mueve de manera que entra en contacto con una superficie presente en dicha pieza de equipo, mediante dicho contacto se extrae, como mínimo, parcialmente, la suciedad de dicha pieza de equipo.
- 40
9. Proceso, según la reivindicación 8, en el que dicha pieza de equipo comprende un módulo de membrana.
10. Proceso, según la reivindicación 8 ó 9, en el que dicha pieza de equipo comprende una membrana.