



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 654 962

51 Int. Cl.:

C02F 1/44 (2006.01)
C02F 1/26 (2006.01)
C10L 9/08 (2006.01)
C07C 51/47 (2006.01)
C07D 307/48 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)
C02F 101/34 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 17.08.2015 E 15181291 (4)
- 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.10.2017 EP 2990385
 - (54) Título: Procedimiento para el tratamiento de agua de proceso
 - (30) Prioridad:

26.08.2014 DE 102014112240

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 15.02.2018 73) Titular/es:

AVA-CO2 SCHWEIZ AG (100.0%) Baarerstraße 20 6304 Zug, CH

(72) Inventor/es:

VYSKOCIL, JAN; KOEHLER, STEPHAN y BADOUX, FRANÇOIS

(74) Agente/Representante:

CAÑADAS ARCAS, Dolores

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de agua de proceso

10

20

35

40

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de agua de proceso, especialmente como paso previo a una extracción de los productos de reacción.

El estado de la técnica conoce algunos procedimientos para tratar agua de proceso, por ejemplo el documento DE 10 2012 002 590 A1 del mismo solicitante. En este documento se propone la extracción de sustancias orgánicas del agua de proceso obtenida en el marco de un procedimiento de carbonización hidrotermal a través de una filtración de membrana de dos etapas, para volver a alimentarlas al proceso de reacción para aumentar su eficiencia.

El documento DE 10 2011 053 034 A1 del mismo solicitante da a conocer un procedimiento para obtener furfurales, en el cual se separa hidroximetilfurfural mediante un procedimiento de separación y se extrae del proceso.

Del documento DE 20 2012 100 129 U1 del mismo solicitante se conoce la separación de biocarbón del agua de proceso de una reacción de carbonización hidrotermal mediante un dispositivo de filtración, realizándose el proceso de filtración mediante ultrafiltración.

El documento US 5.635.071 A1 prevé la realización de una separación de ácido carboxílico mediante un filtro de membrana.

En el marco de la carbonización hidrotermal se carboniza biomasa en un recipiente de reacción bajo adición de vapor, en un rango de temperatura de aproximadamente 150-230 °C y a una presión elevada de aproximadamente 4-28 bar. Además del biocarbón generado, en este proceso también se generan otros productos, especialmente las sustancias químicas básicas 5-hidroximetilfurfural, furfural y ácido levulínico. Estos son extraídos del agua de proceso en un paso posterior, para el cual el agua atraviesa una columna de extracción.

Además de la reacción de carbonización propiamente deseada, también ocurren variadas reacciones secundarias, por lo que, además de los productos deseados, también se forman una serie de sustancias húmicas y oligómeros. Con oligómeros se hace referencia en este caso a pequeñas cadenas ramificadas de monómeros individuales de los productos. Debido a su origen, estos presentan gran similitud en cuanto a sus características físicas y químicas con los productos y no se pueden separar o son difíciles de separar de los productos en los pasos de proceso siguientes, conduciendo, por tanto, a una reducción de la pureza del producto. Al igual que las sustancias húmicas generadas, los oligómeros también representan impurezas en la extracción, aunque se producen considerablemente más sustancias húmicas. Las sustancias húmicas se pueden producir disueltas o no disueltas, conduciendo la parte no disuelta a una reducción del rendimiento y a impurezas debido a depósitos durante el enfriamiento en el intercambiador de calor, por lo que, en parte, el proceso de fabricación de los productos debe interrumpirse para limpiar el intercambiador de calor. Por el contrario, las partes disueltas interfieren en los siguientes pasos de proceso de aislamiento del producto, es decir, especialmente la extracción

ES 2 654 962 T3

de los productos. Se depositan en las paredes y dispositivos de separación de las columnas de extracción y requieren por tanto un elevado esfuerzo de limpieza para mantener las instalaciones en funcionamiento.

Partiendo de esta base, la presente invención tiene como objetivo mantener reducido el esfuerzo de limpieza en las columnas de extracción, mejorar simultáneamente la pureza del producto y aumentar de este modo la calidad del producto, es decir, del 5-hidroximetilfurfural, el furfural y el ácido levulínico que se van a extraer.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para el tratamiento del agua de proceso de un proceso de carbonización hidrotermal según las características de la reivindicación 1. Otras realizaciones razonables de este tipo de procedimiento se describen en las reivindicaciones dependientes.

Según la invención, el agua de proceso es guiada para ello, antes de la entrada en la columna de extracción, a través de una cascada de filtros que presenta varias etapas de filtración. En cada etapa de filtración se separan los componentes del agua de proceso, cuyo tamaño de partícula individual supera la permeabilidad de la etapa de filtración correspondiente. De este modo, los medios separadores de la primera etapa de filtración se eligen de forma que se retengan esencialmente las impurezas, es decir las sustancias húmicas y los oligómeros, como retenido.

El permeado que representa la corriente principal aún contiene los productos 5-hidrometilfurfural, furfural y ácido levulínico, así como los reactivos, por ejemplo, fructosa y glucosa. Esto es aplicable especialmente a los reactivos líquidos. Si se utilizan reactivos sólidos como, por ejemplo, pataca o astillas de madera, estos permanecen en el reactor.

En una segunda etapa de filtración a la que es alimentado el permeado de la primera etapa de filtración como corriente de entrada, el medio separador se elige nuevamente tal que los reactivos, es decir, esencialmente fructosa y glucosa, sean retenidos como segundo retenido, mientras un segundo permeado ya solo contiene en mayor o menor medida los productos 5-hidroximetilfurfural, furfural y ácido levulínico, así como todas las sustancias más pequeñas que estos.

Mediante este procedimiento se solucionan varios problemas de una vez. En la primera filtración se eliminan las sustancias húmicas que ensucian las columnas de extracción y conllevan por tanto un gran esfuerzo. En el marco de la primera filtración también se eliminan los oligómeros que contaminarían el producto. La fructosa y la glucosa separadas en la segunda etapa se pueden volver a alimentar al procedimiento, es decir, volver a introducir en el reactor y mejorar el rendimiento en un pasaje adicional.

Con cierta ventaja, eventualmente es posible una separación adicional del segundo permeado mediante etapas de filtración adicionales, de forma que una filtración sucesiva con un medio separador cuya permeabilidad sea una vez apenas superior a tamaño del producto y una vez apenas inferior al tamaño del producto, resulte en una filtración exacta de productos individuales. Aquí es decisivo el tamaño de las moléculas respectivas.

Del mismo modo se puede proceder con el segundo retenido. Dentro de esta cascada de filtración indicada, la última etapa de separación tiene por objeto aumentar la concentración de los productos o los reactivos mediante extracción de agua de reacción.

5

10

15

20

25

30

35

ES 2 654 962 T3

Este paso permite realizar la extracción subsiguiente con mayor eficiencia. Los permeados generados son especialmente adecuados para su realimentación a la cascada en una etapa de filtración anterior, de forma que no lleven sustancias adicionales como, por ejemplo, sales disueltas, sustancias orgánicas o bacterias al sistema y vuelvan a aumentar por tanto el grado de pureza.

5

Como medio separador en cada etapa de filtración individual están previstos preferentemente filtros de membrana, de forma especialmente preferente se trata de membranas de difusión de solución y/o membranas selectivas de iones como membranas de intercambio de aniones o membranas de intercambio de cationes, ya que con ellas es posible mejorar el rendimiento, reduciendo simultáneamente las sustancias de servicio y auxiliares.

10 auxiliares

Además ha demostrado su eficacia mantener constante la corriente de entrada de agua de proceso y/o permeado hacia una etapa de filtración, procurando al mismo tiempo que la corriente de entrada se corresponda en mayor o menor medida con la corriente de salida.

15

Puesto que el agua de proceso tal como es extraída directamente del reactor de la carbonización hidrotermal también contiene el biocarbón generado, también es razonable alimentar el agua de proceso a una etapa de filtración sólido-líquido independiente antes de entrar a la primera etapa de filtración. Para ello se utiliza preferentemente una filtración superficial o profunda, de forma especialmente preferente también se realiza en este caso una filtración de membrana.

20

La invención anteriormente descrita se explica a continuación en detalle en base a un ejemplo de realización. Muestran

25

La figura 1, una cascada de filtros sencilla con dos etapas de filtración en una representación esquemática, y

La figura 2, una cascada de filtros ampliada con tres etapas de filtración en una representación esquemática.

30

La figura 1 muestra una cascada de filtros sencilla con la cual el agua de proceso -1- que llega del proceso de carbonización hidrotermal debe ser tratada ante de la entrada a la columna de extracción. En el momento considerado, el agua de proceso -1- ya ha atravesado una filtración sólido-líquido, que aquí no es relevante y por tanto no se muestra, y en esta situación pasa a una primera etapa de filtración -2-.

35

40

En este caso se trata de una etapa de filtración de membrana, cuya permeabilidad está configurada de forma que las impurezas -3-, como sustancias húmicas u oligómeros, sean retenidas como retenido en la primera etapa de filtración -2-, mientras los productos -7- y los reactivos -6-, es decir, 5-hidroximetilfurfura, furfural y ácido levulínico, por un lado, y azúcar, derivados del azúcar y entre estos especialmente fructosa, por otro lado, pasan en un primer permeado -4- a través de la primera etapa de filtración -2-. Las impurezas -3- son extraídas de la primera etapa de filtración -2- y alimentadas a un reciclaje o eliminación posterior. El primer permeado -4-, que contiene los reactivos -6- y los productos -7-, es alimentado entonces a una segunda etapa de filtración -5- que también representa una etapa de filtración de membrana. Sin embargo, la permeabilidad de esta segunda etapa de filtración -5- se elige de forma que los reactivos -6- sean retenidos, mientras los productos -7- pueden volver a atravesar la segunda etapa de filtración -5-. En este caso, los reactivos -6- son retenidos como retenido y son,

ES 2 654 962 T3

por ejemplo, alimentados nuevamente al proceso de la carbonización hidrotermal. El segundo permeado con los productos -7- puede alimentarse ahora a la columna de extracción.

La figura 2 muestra una alternativa a la cascada de filtros mostrada en la figura 1, en la que, tanto el segundo retenido -8-, como también el segundo permeado -9- son alimentados a una nueva etapa de filtración -11- adicional. Mediante esta nueva filtración tiene lugar una concentración de las sustancias deseadas, de forma que los procesos subsiguientes tienen lugar con mayor eficacia, pudiendo trabajar las columnas de extracción más eficazmente en relación a los productos -7-. Los demás permeados -10- de las demás etapas de filtración -11- también son alimentados a las etapas de filtración anteriores, es decir a la primera etapa de filtración -2- y la segunda etapa de filtración -5- y proporcionan de este modo un efecto de lavado como apoyo al proceso de separación mediante diafiltración.

5

10

15

Por tanto, anteriormente se describe un procedimiento para el tratamiento de agua de proceso de un proceso de carbonización hidrotermal, durante cuyo desarrollo se filtra el agua de proceso generada en el proceso de carbonización hidrotermal de forma que se ajusta una mayor pureza del producto y simultáneamente un menor grado de ensuciamiento para las instalaciones afectadas y mejorando por tanto considerablemente la eficiencia del proceso.

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para el tratamiento de agua de proceso (1) de un proceso de carbonización hidrotermal, en el que, en una primera etapa de filtración (2), mediante un filtro de membrana, se separa el agua de proceso (1) en un primer retenido que contiene esencialmente sustancias húmicas y/u oligómeros y un primer permeado (4) que contiene esencialmente productos (7), en particular, 5-hidroximetilfurfural y/o furfural y/o ácido levulínico y reactivos (6), en particular, glucosa y/o fructosa, y el primer permeado (4) es alimentado a una segunda etapa de filtración (5) mediante un filtro de membrana, en la que el primer permeado (4) es separado en un segundo retenido (8) que contiene esencialmente glucosa y/o fructosa y un segundo permeado (9) que contiene esencialmente 5-hidroximetilfurfural y/o furfural y/o ácido levulínico, después de lo cual el segundo permeado (9) es alimentado a un paso de extracción para la extracción de los productos (7) mediante una columna de extracción.
- 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo permeado (9), antes de ser alimentado al paso de extracción, es alimentado al menos a una etapa de filtración adicional (11), en la que el segundo permeado (9) es separado en permeados (10) adicionales que contienen diferentes productos individuales y retenidos adicionales.
- 3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el segundo retenido (8) se concentra en al menos una etapa de filtración adicional (11).
 - 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los permeados (10) de la última etapa de filtración o etapas de filtración (11) son alimentados a etapas de filtración anteriores (2, 5) como corriente de entrada.
 - 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las etapas de filtración consecutivas se diferencian en que retienen moléculas de cada vez menor tamaño.
 - 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la corriente de entrada de agua de proceso (1) y/o permeado (4, 9, 10) a una etapa de filtración (2, 5, 11) tiene lugar de forma constante.
 - 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la corriente de entrada de agua de proceso (1) y/o permeado (4, 9, 10) a una etapa de filtración (2, 5, 11) se ajusta de forma que el caudal de salida se corresponda como máximo con el caudal de entrada.
 - 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua de proceso (1) es alimentada a una etapa de filtración sólido-líquido independiente antes de entrar a la primera etapa de filtración (2).

5

10

15

20

25

30

35

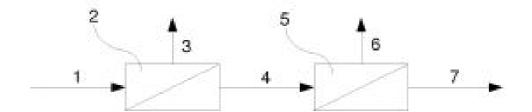


Fig. 1

