

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 354**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 65/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013** **E 13192552 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019** **EP 2870992**

54 Título: **Procedimiento para purificar una membrana de permeación de gas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.08.2020

73 Titular/es:
**AXIOM ANGEWANDTE PROZESSTECHNIK GES.
M.B.H. (100.0%)
Wienerstraße 114
2443 Ebreichsdorf, AT**

72 Inventor/es:
SZIVACZ, JOHANNES

74 Agente/Representante:
GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 780 354 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 purificar una membrana de permeación de gas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar o regenerar las membranas de permeación de gas en unidades de separación. Dichas unidades de separación pueden ser, por ejemplo, unidades de membrana de permeación de gas en las que las mezclas de gases se separan en una corriente de material retenido y una corriente de material permeado. Dependiendo de la aplicación, la corriente de material retenido puede formar el producto y material permeado puede formar el gas de escape, o viceversa.

10 Una membrana de separación de gas consiste esencialmente en una capa de separación y una capa de soporte generalmente porosa, generalmente diseñada como fibras huecas. Una gran cantidad de tales fibras huecas agrupadas en una carcasa dan como resultado un módulo de membrana.

15 El modo de funcionamiento de una membrana de permeación de gas se basa en el principio de solución-difusión; es decir, las diferentes propiedades de solución y difusión de los gases individuales de una mezcla de gases por separar se utilizan en un plástico (que puede ser un polímero) diseñado como una capa de separación, para lograr un efecto de separación de una mezcla de gases. Dependiendo de sus propiedades, los componentes de la mezcla de gases se transfieren a solución en la capa de separación de una membrana, para luego, de manera correspondiente a una diferencia de presión parcial necesariamente presente que funge como fuerza de impulso, difundirse o penetrar en ese lado de la capa de separación de acuerdo que tiene la presión parcial más baja del componente de gas individual. El lado desde el cual el gas o la mezcla de gases actúa sobre la membrana se denomina el lado del material retenido; de manera correspondiente, la corriente de gas es el material retenido y, por consiguiente, el otro lado es el lado del material permeado y la corriente de gas el material permeado.

20 Como ejemplo de una posible separación podría mencionarse aquí el nitrógeno N_2 y el oxígeno O_2 , que tienen una solubilidad relativa O_2/N_2 de 5,5 en un polímero especialmente utilizado para la separación de nitrógeno/oxígeno. Esto significa que, en las mismas condiciones, como la presión, la temperatura y el área, el oxígeno O_2 pasa a solución 5,5 veces más en la capa de separación y el material de separación (polímero) utilizado con esta que el nitrógeno N_2 . Al separar el metano CH_4 y CO_2 , la relación CO_2/CH_4 ya es de 50 o más en la actualidad. Esta relación de la diferente solubilidad de dos gases en un plástico (polímero) también se llama selectividad de los dos gases entre sí. El flujo provocado por la diferencia de presión parcial (fuerza impulsora) también se conoce como el flujo transmembrana (con la unidad $Nm^3/m^2.s.bar$) de una membrana y, además de la selectividad, es la segunda característica esencial de rendimiento de una membrana.

25 Además de las sustancias químicas, como, por ejemplo, disolventes orgánicos, que definitivamente destruyen la capa selectiva de una membrana y, por lo tanto, hacen que las propiedades de separación de la membrana sean ineficaces, las impurezas en forma de partículas también pueden bloquear u obstruir la membrana mecánicamente, dependiendo del grado de contaminación, rápida o lentamente, y reducir sucesivamente el flujo transmembrana hasta detenerlo. El flujo a través de las mismas fibras de la membrana o la trayectoria de la mezcla de gases a través de la capa de soporte porosa hacia la capa de separación selectiva se restringe o se impide por completo, como resultado de lo cual el rendimiento de la membrana se reduce de manera significativa o completa.

30 En caso de daño o destrucción de la membrana por disolventes químicos, o daño o destrucción de la membrana por obstrucción o bloqueo mecánico, la reparación o regeneración de la membrana es prácticamente imposible. En la práctica, el daño a las membranas es evitado por partículas con filtros que dejan pasar un tamaño máximo de partícula de 0,01 μm .

35 El documento WO 2011/107898 A1 describe membranas para la separación de oxígeno del aire; para la purificación (o la desorción) se hace pasar aire fresco a través de la entrada de gas 12 o 22, y durante la desorción la membrana se puede calentar a una temperatura en el intervalo de 150-200 °C.

40 De acuerdo con el documento US 2007/051238 A1, se muestran absorbentes A y B que están llenos de medios de absorción en forma de partículas y pueden purificarse conduciendo un flujo de gas contra la dirección de operación.

45 El documento WO 2008/025077 A1 se refiere a un procedimiento para purificar una membrana permeable y el material permeado que queda en el sistema es presurizado por un gas, como resultado de lo cual el gas permeado lava los poros de la membrana.

50 El documento EP 0 337 499 A2 se refiere a un procedimiento para la regeneración de membranas permeables a gases ya usadas; la membrana comprende una película selectiva a gases y se pone en contacto con un medio líquido orgánico en el que la película selectiva a gases es insoluble o solo poco soluble.

Finalmente, el documento WO 99/07459A1 se refiere a un procedimiento de purificación para membranas porosas que se usan en refinerías de petróleo, donde las membranas se lavan a contracorriente primero con un gas y luego con un aceite comestible y luego se tratan con un material alcalino.

Como el deterioro del rendimiento de una membrana de separación de gases que se presenta con más frecuencia en la práctica puede mencionarse el bloqueo u obstrucción por moléculas gaseosas de cadena larga, en su mayoría hidrocarburos; dichos hidrocarburos son introducidos en la membrana por la corriente de gas que ha de separarse. Este bloqueo por la deposición de los hidrocarburos de cadena larga puede comenzar ya en la capa de soporte porosa, pero la influencia negativa esencial tiene lugar debido al bloqueo por parte de estas moléculas de cadena larga sobre y en la capa de separación selectiva.

Como ejemplo, se menciona a continuación el rumbo de unos acontecimientos de este tipo en la práctica.

La planta consiste en un generador de nitrógeno, que utiliza unidades de membrana de permeación de gas para producir una mezcla de gas inerte al 95% de N₂ a partir del aire.

La presión de trabajo de la planta es de 7 a 12 bares g; se usó un compresor de tornillo lubricado con aceite como compresor en el generador. En el pasado, el mantenimiento inadecuado de la planta, junto con el aire comprimido, causaba permanentemente un contenido de vapor de aceite en las membranas que era superior al valor de 0.01 mg de aceite absoluto por Nm³ de aire aprobado por el fabricante de la membrana. Como resultado de esta entrada de los hidrocarburos superiores de cadena larga (vapor de aceite), la capa de soporte, pero sobre todo la capa selectiva, de la membrana se bloqueaba con el tiempo cada vez más y, por lo tanto, se reducía el área libre o el espacio libre en la capa de separación para la permeación de gas, con la consecuencia de que el rendimiento de la planta (en Nm³/h de material retenido) disminuía en relación con la superficie de la membrana que se reducía permanentemente mediante el bloqueo. El rendimiento de la planta solo podía mantenerse mediante un aumento correspondiente de la presión y/o temperatura dentro de los parámetros posibles o permitidos de la planta. Después de aprovechar estos parámetros, el rendimiento de la planta disminuyó de manera constante hasta que la planta ya no pudo hacerse funcionar.

Como otro ejemplo análogo al ejemplo puede mencionarse el tratamiento de biogás, en la que la tecnología de membrana se usa cada vez más como tecnología para el tratamiento del biogás (es decir, la separación del CO₂ de la corriente de biogás en bruto). Se entiende por tratamiento de biogás los procedimientos con los que se purifica el biogás de tal manera que posteriormente se pueda utilizar con fines energéticos o materiales.

El biogás es un gas inflamable que se puede producir fermentando cualquier tipo de biomasa. Los materiales de partida adecuados para la fermentación son principalmente materiales biogénicos, como residuos fermentables que contienen biomasa, como lodos (residuales) de depuradora, residuos orgánicos o residuos de alimentos, estiércol (estiércol líquido, estiércol), vegetales y partes de vegetales no utilizadas previamente (por ejemplo, cultivos intermedios, residuos vegetales y similares), así como los cultivos energéticos cultivados específicamente, en calidad de materias primas renovables. El biogás surge de la degradación microbiana de sustancias orgánicas en condiciones generalmente anóxicas, en cuyo caso los microorganismos convierten los carbohidratos, proteínas y grasas en metano y dióxido de carbono.

Además de los tioles y tioéteres de cadena corta, el biogás también contiene, a veces de modo predominante, terpenos (alcanfor, limoneno, etc.), alcanos/alquenos y alcoholes alifáticos/cetonas alifáticas o hidrocarburos generalmente superiores, en calidad de impurezas principales. Algunas de estas impurezas son productos de fermentación, otras también se pueden rastrear directamente hasta el sustrato, como los terpenos solo difícilmente biodegradables, por ejemplo. Las impurezas mencionadas anteriormente deben eliminarse antes de volver a utilizar el biogás. Una separación de este tipo sucede en la actualidad principalmente a través de los filtros conectados antes de la unidad de separación, principalmente filtros de carbón activado.

Sin embargo, la eliminación de estas impurezas no siempre tiene que ser completa, lo cual puede suceder, por ejemplo, por un análisis inexacto de los componentes del gas de alimentación y, de esta manera, puede ocurrir un diseño o una selección incorrectos del carbón activado, o un tiempo de operación demasiado prolongado del filtro de carbón activado, de modo que puede provocarse una sobrecarga y, por lo tanto, un avance de la contaminación; o simplemente por errores de funcionamiento al operar la planta.

Las impurezas deficientemente separadas del biogás conducen entonces a un bloqueo de la membrana de permeación de gas cuando las unidades de membrana de permeación de gas funcionan durante un tiempo prolongado. La mayoría de estas impurezas son compuestos orgánicos con un punto de ebullición entre aproximadamente 50°C y 150°C. Las membranas bloqueadas se están regenerando actualmente soplando a sobrepresión aire caliente, nitrógeno o CO₂, y las impurezas volátiles se eliminan en la superficie debido a la temperatura elevada. Sin embargo, debido a la presurización y el mantenimiento de la dirección de permeación del gas de purga con la dirección de permeación del gas de procedimiento, una fracción considerable de las impurezas se empuja más y más profundamente en la capa selectiva de la membrana de permeación de gas. De esta manera no es posible purificar completamente una membrana de permeación de gas. Este procedimiento de lavado requiere una entrada de gas de lavado, una salida de gas de lavado y, dado que partes del gas de lavado siempre penetran, también se requiere una salida de material filtrado.

El objeto de la presente invención es ahora superar las desventajas anteriores y proporcionar un procedimiento para purificar o regenerar una membrana de permeación de gas. El procedimiento puede llevarse a cabo preferiblemente

mientras la planta está en funcionamiento, y ya no es necesario desmontar e instalar las unidades de membrana de permeación de gas.

Este objetivo se logra según la invención, en un procedimiento para purificar una membrana de permeación de gas, en una unidad de membrana de permeación de gas, de impurezas provenientes de hidrocarburos superiores, en particular de alcanos / alquenos, alcoholes / cetonas alifáticos y tioles y tioéteres de cadena corta y terpenos, como alcanfor y limoneno, y también vapor de aceite,

- 5 • efectuando la evacuación de las impurezas contra la dirección de operación de la membrana de permeación de gas e
- 10 • introduciendo un gas o mezcla de gases adecuados, por ejemplo, nitrógeno o aire, preferiblemente aire caliente, por el lado de material permeado, a una unidad de membrana de permeación de gas que se va a purificar,
- en tal caso descargando el gas o la mezcla de gas cargados de impurezas después de pasar a través de la membrana de permeación de gas por la entrada de gas de alimentación y/o por la salida de material retenido de la unidad de membrana de permeación de gas, y
- 15 • efectuando el procedimiento a una temperatura entre 50°C y 150°C, más preferiblemente entre 90°C y 150°C,
- aumentando la temperatura del gas o de la mezcla de gases, preferiblemente el aire caliente, introducidos en la unidad de membrana de permeación de gas o la temperatura de la propia unidad de membrana de permeación de gas, gradualmente durante la purificación, comenzando desde 50°C, preferiblemente 90°C, y
- 20 • efectuando luego el calentamiento del gas o de la mezcla de gases, preferiblemente del aire caliente, introducidos en la unidad de membrana de permeación de gas o de la propia unidad de membrana de permeación de gas al siguiente nivel de temperatura si ya no es verificable un cambio en el flujo y/o presión parcial de los contaminantes que hierven al o hasta el nivel de temperatura respectivo. Las impurezas se evacúan contra la dirección de operación de la membrana de permeación de gas. Esto evita que las impurezas que aún no se han evacuado se presionen hacia la capa selectiva de la membrana de permeación de gas; por el contrario, la evacuación contra la dirección de operación asegura que la capa selectiva de la membrana se libere de contaminantes de manera confiable. De acuerdo con la invención, en las unidades de membrana de permeación de gas, de esta manera para la purificación o la regeneración, también se requieren solo dos de las salidas o entradas provistas en la unidad de membrana; a saber, una entrada de gas de purga (que tiene lugar a través de la salida prevista de permeado) y una a través de la salida de gas de purga de permeación (que se realiza a través de la salida de alimentación o de gas producto).

30 Alternativamente, en el caso de una unidad de membrana de permeación de gas a purificar, esta se calienta de antemano, después de lo cual se aplica presión negativa en el lado del retenido y/o el lado del gas de alimentación y las impurezas contenidas en la membrana de permeación de gas se eliminan y se descargan por la salida del material retenido y/o la entrada de gas de alimentación.

35 En el caso de la introducción de aire caliente, esto significa que el aire comprimido se calienta primero; en el caso de la purificación por presión negativa, la propia unidad de membrana de permeación de gas debe calentarse. Esto puede suceder, por ejemplo, desmontando la unidad de membrana de permeación de gas y colocándola en un horno; alternativamente, la unidad de membrana de permeación de gas también puede estar equipada al menos parcialmente con un intercambiador de calor adecuado, por ejemplo, una camisa de calefacción eléctrica; a través de dicho intercambiador de calor tiene lugar el calentamiento. En el último caso, no es necesario desmontar la unidad de membrana de permeación de gas para la purificación si la planta comprende varias unidades de membrana de permeación de gas; la purificación puede llevarse a cabo durante la operación mediante una guía de conducción adecuada y la activación de la unidad de membrana de permeación de gas que se va a purificar.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se prevé que la temperatura del [gas] introducido a la unidad de membrana de permeación de gas, o la temperatura de la propia unidad de membrana de permeación de gas, se incremente gradualmente durante la purificación, a partir de 50 °C, preferiblemente 90 °C, y un nivel de temperatura está comprendido preferiblemente entre 10 °C y 20 °C.

50 Según una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, el gas o la mezcla de gases, preferiblemente el aire caliente, se introducen con una sobrepresión de 1,0-2,0 bares, preferiblemente aproximadamente 1,5 bares (correspondiente a una presión absoluta de 2,0-3,0 bares, preferiblemente aproximadamente 2,5 bares).

El procedimiento de purificación finaliza preferiblemente si después de dos niveles de temperatura sucesivos no se puede verificar ningún cambio en el flujo y/o la presión parcial de los contaminantes que hierven a o hasta el nivel de temperatura respectivo.

55 La presente invención se explicará ahora con más detalle por medio de las siguientes formas ejemplares de realización, a las cuales, sin embargo, no debe restringirse la invención.

5 En el caso de una unidad de membrana de permeación de gas con fibras de poliimida, un rendimiento inicial de 4,5 Nm³/h de nitrógeno y un contenido de oxígeno residual del 1%, una recuperación del 30% (recuperación = producto Nm³/h: a través de la cantidad de aire requerida para esta en Nm³/h), 7 bares g de presión de entrada y una temperatura de entrada de 25 °C, se llevó a cabo una purificación o regeneración de acuerdo con el procedimiento de la invención después de una pérdida de rendimiento del 52% con respecto al rendimiento inicial, de modo que el rendimiento es de solo 2,34 Nm³/h de nitrógeno y un contenido de oxígeno residual del 1%, una recuperación de 30%, 7 bares g de presión de entrada y 25 °C de temperatura de entrada. Para este propósito, se introdujo aire caliente con una temperatura de 60 °C y una sobrepresión de 1,5 bares (2,5 bares absolutos) en la unidad de membrana por el lado de permeado; dicho aire caliente cual se cargó con impurezas después de pasar a través de la membrana de permeación de gas y se descargó a través de la entrada de gas de alimentación de la unidad de membrana de permeación de gas. El flujo de aire caliente a través de la membrana junto con las impurezas que hierven al nivel de temperatura respectivo se midió después de un enfriamiento externo usando un medidor de flujo. El aire caliente entrante se calentó a la siguiente etapa de 90 °C 240 minutos después de que no hubo cambio en el flujo; la presión permaneció sin cambios. La temperatura del aire caliente permaneció sin cambios durante 240 minutos hasta que no hubo cambio en el flujo y/o presión parcial, después de lo cual el aire caliente se calentó al siguiente nivel de 100 °C, la presión nuevamente permaneció sin cambios. Esta operación se llevó a cabo hasta un aumento de temperatura de 140 °C. Después de que no se efectuara un cambio en el flujo y/o presión parcial a pesar de los aumentos de temperatura, el aire caliente se calentó a la siguiente etapa de 150 °C después de 240 minutos más; después de que tampoco se efectuara un cambio en el flujo y/o presión parcial en esta etapa, el procedimiento de purificación se terminó. En total, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, la unidad de membrana de permeación de gas utilizada liberó 120 g de impurezas, y el rendimiento inicial se alcanzó al 100%.

25 En el caso de una unidad de membrana de permeación de gas con fibras de poliimida, un rendimiento inicial de 3.8 Nm³/h de nitrógeno y un contenido de oxígeno residual del 1%, una recuperación del 28% (recuperación = producto Nm³/h: a través de la cantidad de aire requerido para esta en Nm³/h), 7 bares g de presión de entrada y la temperatura de entrada de 25 °C, se llevaron a cabo una purificación o una regeneración de acuerdo con la forma alternativa de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Para este propósito, en la unidad cargada de impurezas, por el lado de material retenido, por medio de una unidad de enfriamiento se aplicó una presión negativa de 0,85 bares por medio de una bomba de vacío, mientras que la unidad se calentó a una temperatura de 60 °C por medio de un horno. El gas cargado de impurezas, extraído de este modo por la salida del material retenido de la unidad de membrana de permeación de gas, se midió con respecto al flujo y/o la presión parcial de las impurezas que hierven al o hasta el nivel de temperatura respectivo por medio de un medidor de flujo después de la bomba de vacío. La temperatura de la unidad se elevó al siguiente nivel de 90°C después de 240 minutos debido a la ausencia de un cambio en el flujo y/o presión parcial; el vacío aplicado se mantuvo sin cambios. La temperatura de la unidad permaneció sin cambios durante 240 minutos hasta que no hubo cambios en el flujo y/o la presión parcial, después de lo cual se aumentó al siguiente nivel de 140 °C; la presión negativa aplicada nuevamente permaneció sin cambios. Después de que no se efectuó un cambio en el flujo y/o la presión parcial a pesar de los aumentos de temperatura, la temperatura de la unidad se elevó al siguiente nivel de 150°C después de 240 minutos, después de lo cual tampoco se efectuó un cambio en el flujo y/o presión parcial en este nivel, el procedimiento de purificación se terminó. En total, la unidad de membrana de permeación de gas utilizada se liberó de 80 g de impurezas mediante la forma alternativa de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, y se logró el rendimiento inicial del 80%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para purificar una membrana de permeación de gas, en una unidad de membrana de permeación de gas, de impurezas de hidrocarburos superiores, en particular de alcanos/alquenos, alcoholes/cetonas alifáticos y tioles y tioéteres de cadena corta y terpenos, como alcanfor y limoneno, así como vapor de aceite, **caracterizado porque**
- 5 • la evacuación de las impurezas se efectúa contra la dirección de funcionamiento de la membrana de permeación de gas y
- se introduce un gas o una mezcla de gases adecuados, por ejemplo, nitrógeno o aire, preferiblemente aire caliente, por el lado de material permeado de una unidad de membrana de permeación de gas que se va a purificar.
- 10 • el gas o la mezcla de gas cargada de impurezas, después de pasar a través de la membrana de permeación de gas, se descargan por la entrada de gas de alimentación y/o la salida de material retenido de la unidad de membrana de permeación de gas.
- el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de entre 50 °C y 150 °C, más preferiblemente de entre 90 °C y 150 °C,
- 15 • la temperatura del gas o de la mezcla de gases introducidos en la unidad de membrana de permeación de gas, preferiblemente el aire caliente, o la temperatura de la propia unidad de membrana de permeación de gas, aumenta gradualmente durante la purificación, a partir de 50 °C, preferiblemente de 90 °C, y
- 20 • el calentamiento del gas o de la mezcla de gases, preferiblemente del aire caliente, introducidos en la unidad de membrana de permeación de gas, o la propia unidad de membrana de permeación de gas se efectúa al siguiente nivel de temperatura si ya no es verificable un cambio en el flujo y/o en la presión parcial de los contaminantes que hierven al o hasta el nivel de temperatura correspondiente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el gas o la mezcla de gases se introducen con una sobrepresión de 1,0-2,0 bares, preferiblemente alrededor de 1,5 bares.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en una unidad de membrana de permeación de gas a purificar, esta se calienta de antemano, después de lo cual se aplica presión negativa por el lado del material retenido y/o el lado del gas de alimentación, y las impurezas contenidas en la membrana de permeación de gas se eliminan de ella y se evacúan por la salida del material retenido y/o por la entrada de gas de alimentación.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** un nivel de temperatura está comprendido entre 10 °C y 20 °C.
- 30 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el procedimiento de purificación finaliza si después de dos niveles de temperatura sucesivos ya no es verificable un cambio en el flujo y/o en la presión parcial de las impurezas que hierven al o hasta el nivel de temperatura correspondiente.