



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	451.228	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	3-9-76	

7 OCT. 1977  
CONCEDIDA  
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	36629/75	5-9-75	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	BOLD	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DEL AGUA DE UNA SOLUCION ACUOSA.

71 SOLICITANTE (ES)

BRITISH VINEGARS LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

87 South Lambeth Road, London SW8 1RE, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)

Thomas Martin Christopher Davies, de nacionalidad británica

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1                   Esta invención se refiere a la separación de agua  
de las soluciones acuosas.

5                   Anteriormente se sabía que pueden formarse hidra-  
tos sólidos entre ciertos fluidos formadores de hidratos y  
el agua de las soluciones acuosas tales como el agua de mar  
y que después de la separación del hidrato sólido por fil-  
tración o procesos de manipulación mecánica similares, pue-  
de obtenerse agua pura del hidrato separado, por descomposi-  
ción del mismo. Sin embargo, en el caso de las soluciones  
10                   donde el soluto solidifica a las temperaturas utilizadas pa-  
ra formar el hidrato sólido, no pueden utilizarse técnicas  
como la filtración para separar el hidrato sólido del res-  
to de la mezcla.

15                   Por consiguiente, un objeto de esta invención es  
proporcionar un procedimiento para la separación de agua  
de las soluciones acuosas del tipo en el que se forma un  
hidrato sólido, donde el hidrato sólido se separa de la fase  
sólida, preferiblemente por medios no mecánicos.

20                   Esta invención proporciona un procedimiento para se-  
parar el agua de una solución acuosa, que consiste en:

a) poner en contacto una solución acuosa con un fluido forma-  
dor de hidratos a una temperatura inferior a la tempera-  
ra máxima a la cual dicho fluido formador de hidratos  
forma un hidrato sólido en presencia de la solución y a  
25                   una temperatura a la cual la cantidad de soluto presente  
en la solución acuosa original sobrepasa la solubilidad  
del soluto en cualquier solución que quede después de la  
formación del hidrato, con objeto de formar un magma que  
comprende el hidrato sólido, el soluto sólido, cualquier  
30                   formador de hidrato que no haya reaccionado y cualquier

1 solución acuosa que no haya reaccionado y

b) separar

(i) el formador de hidrato y por lo menos parte de los  
constituyentes acuosos del hidrato sólido y

5 (ii) por lo menos parte del soluto, entre sí, por sublimación fraccionada y/o elución, con objeto de obtener un producto esencialmente exento de formador de hidrato, que comprende el soluto y cualquier agua residual.

10 En un procedimiento de separación preferido, la mezcla sólida resultante del tratamiento de la solución acuosa con el fluido formador de hidratos se somete a unas condiciones de temperatura y presión que dan lugar a la descomposición del hidrato sólido en hielo y formador de hidrato, se separa el formador de hidrato por evaporación a vacío y la mezcla de hielo y soluto sólido se separa preferiblemente por sublimación diferencial o fraccionada. En el caso de que el soluto sea ácido acético y el fluido formador de hidrato sea triclorofluorometano (también conocido  
15 bajo el nombre comercial de Freon 11 pero denominado en lo que sigue TCFM), la descomposición del formador de hidrato se efectúa habitualmente a unos 0°C o menos y a una presión de alrededor de 750 mm de mercurio o más baja, a 0°C o a una presión correspondientemente más baja a temperaturas inferiores. La sublimación fraccionada que separa el hielo puede ser realizada alrededor de 0°C y 4,5 mm de mercurio o  
20 menos, por ejemplo a 0,0075°C y 4,5 mm de mercurio, aunque pueden ser determinadas fácilmente otras combinaciones adecuadas mediante prueba y error y/o mediante el uso de los  
25  
30

1 datos de la presión de vapor a diversas temperaturas para  
seleccionar las condiciones bajo las cuales, a la temperatu-  
ra seleccionada, la presión de vapor del hielo es superior  
5 a la presión elegida mientras que la presión de vapor del  
solute es inferior a la presión elegida y viceversa. Si se  
experimentan dificultades en la selección de las condicio-  
nes adecuadas, por ejemplo cuando el soluto tiene un punto  
triple similar al del agua, pueden obtenerse altos rendi-  
mientos haciendo pasar los vapores a través de una columna  
10 de un material absorbente de vapor de agua tal como gel de  
sílice o sulfato de cobre anhidro (que puede ser regenerado),  
siendo recogido el vapor no acuoso.

En otro aspecto, esta invención proporciona un pro-  
cedimiento para separar el agua de una solución acuosa, que  
15 consiste en:

- 20 a) poner en contacto una solución acuosa con un fluido forma-  
dor de hidratos, a una temperatura inferior a la tempera-  
tura máxima a la cual dicho fluido formador de hidratos  
forma un hidrato sólido en presencia de la solución y  
por encima de la temperatura máxima a la cual se forma  
hielo en la solución acuosa de manera que dicho fluido  
formador de hidratos forme un hidrato sólido con el agua  
a partir de la solución acuosa; y
- 25 b) descomponer el hidrato sólido para producir formador  
de hidrato y hielo y después separar por lo menos parte  
del hielo y por lo menos parte del soluto, entre sí, por  
sublimación fraccionada de la mezcla con objeto de for-  
mar un producto esencialmente exento de formador de hi-  
drato que comprende el soluto y cualquier agua residual.  
30

1                    En el sentido utilizado aquí, el término "sublima-  
ción" se refiere a un proceso donde un sólido se convierte  
directamente en un vapor e incluye este tipo de procesos  
5                    donde el hidrato clatrato se descompone sin pasar otra vez  
de una fase líquida a gas formador de hidrato y vapor de  
agua o hielo.

                  Otro procedimiento de separación es la elución di-  
ferencial que utiliza un disolvente o disolventes en los  
que el soluto es soluble pero en los que el hidrato sólido  
10                   del fluido formador de hidrato utilizado es esencialmente  
insoluble a las temperaturas a las cuales el hidrato se for-  
ma y es estable. En el caso de que el soluto sea ácido  
acético, los disolventes de elución adecuados son etanol,  
formaldehído y butanol.

15                   Un método preferido de elución diferencial es  
cuando el magma de hidrato sólido y soluto sólido se separa  
del componente líquido que puede contener una o más de las  
sustancias siguientes: formador que no ha reaccionado, so-  
lución acuosa que no ha reaccionado y constituyentes mino-  
20                   ritarios que no han reaccionado y que pueden estar presen-  
tes en la solución que está siendo concentrada. Esta últi-  
ma fracción puede ser destilada para recuperar cualquiera de  
estos constituyentes minoritarios que pudieran estar presen-  
tes como, por ejemplo, en el caso del vinagre, y cualquier  
25                   soluto disuelto.

                  Aunque los constituyentes minoritarios también con-  
tienen solutos de la solución acuosa de la que está sien-  
do separada el agua, serán denominados aquí como constitu-  
yentes minoritarios mientras que el o los constituyentes  
30                   mayoritarios serán denominados aquí soluto por razones d e

1

comodidad.

5

10

15

20

25

30

La fase sólida se seca después rápidamente por evaporación del formador no separado y a continuación aumentando el vacío (es decir, disminuyendo la presión) el hidrato sólido se vuelve inestable y se descompone en hielo y formador. El formador se evapora de una sola vez y puede ser recogido para reciclarlo. Así se obtiene una mezcla de hielo y ácido acético sólido. El hielo comienza a fundir por debajo de 0°C debido a la depresión del punto de congelación por la solución de soluto. Sin embargo, si el soluto es muy soluble en agua a esta temperatura, es posible obtener un grab significativo de concentración si el soluto se disuelve y separar la solución antes de que el hielo haya fundido del todo. El hielo no fundido recuperado representa entonces la cantidad de agua extraída de la solución original. Otro método posible consiste en tratar la mezcla de hielo/soluto sólido antes de que se produzca esta fusión con un disolvente que produzca una disolución rápida del soluto pero ejerza poco efecto sobre el hielo (son ejemplos el TCFM o el dicloruro de metileno cuando el soluto es ácido acético). Después la solución se separa del hielo por filtración y el soluto se recupera por evaporación.

Aunque el TCFM es un fluido formador de hidrato especialmente interesante, en particular para uso con soluciones acuosas de ácido acético, teniendo en cuenta su falta de toxicidad, su disponibilidad comercial, su bajo precio de coste y su facilidad de manipulación debido al hecho de que es líquido a las temperaturas ambientes y a las presiones normales, evitándose así la necesidad de costosas vasijas presurizadas de almacenamiento y reacción, y debido al hecho de

1 que puede formar un hidrato clatrato sólido a la presión nor-  
 mal cuando la temperatura se reduce suficientemente, también  
 pueden utilizarse otros fluidos formadores de hidrato. Los  
 fluidos formadores de hidrato conocidos junto con sus fór-  
 5 mulas hidratadas están en la Tabla I donde M representa  
 cualquiera de las moléculas individuales del formador de hi-  
 drato en la sección dada.

TABLA I

<u>Fórmula del hidrato</u>	<u>Formador de hidrato, M</u>
10 M.5,75 H <sub>2</sub> O	A, Kr, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> Se, CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, PH <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> F, CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>4</sub>
M.5,75H <sub>2</sub> O o M.7,66H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
M.7,00H <sub>2</sub> O	Xe, Br <sub>2</sub> , NF <sub>2</sub> , CHF <sub>3</sub> , CF <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Br C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F, CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
15 M.17H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> I, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub> , CHBrF <sub>2</sub> , CClF <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CBrClF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> I, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , ciclo-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> .

20 La selección de las condiciones de operación para  
 la formulación del hidrato sólido son conocidas y compendi-  
 das en la técnica. Brevemente, las condiciones reales de ope-  
 ración para un sistema dado se basan en los datos de la lí-  
 nea de equilibrio presión-temperatura para un formador de  
 hidrato dado, predeterminados y calculados para una concentra-  
 25 ción deseada de la solución, una temperatura de operación y  
 un límite de presión utilizando la fórmula:

$$P_{1t^0} = (P_0/x^n)_{t^0}$$

donde:

30  $t^0$  = temperatura preseleccionada de operación para la

1            formación del hidrato sólido y de la solución acuosa  
             concentrada.

5             $P_1$  = presión absoluta mínima del formador de hidrato que ha  
             de ser ejercida a la temperatura  $t^0$  para alcanzar la  
             concentración final deseada de la solución acuosa me-  
             diante la formación de hidrato sólido.

$P_0$  = presión absoluta del formador de hidrato que ha de ser  
             ejercida a la temperatura  $t^0$  para conseguir la forma-  
             ción del hidrato sólido con agua pura.

10            (Se supone que el agua está saturada con el formador  
             de hidrato pero prácticamente no contiene ningún otro  
             soluto).

$x$  = fracción molar del agua a la concentración final desea-  
             da de la solución acuosa concentrada.

15             $n$  = número de moléculas de agua asociadas a una molécula  
             de formador de hidrato en el hidrato gaseoso sólido.

             Los valores de  $P_0$  a una  $t^0$  preseleccionada pueden  
             ser obtenidos con datos experimentales y publicados.

20            Aunque normalmente la fórmula será utilizada para  
             determinar la presión de operación ( $P_1$ ) para una temperatu-  
             ra preseleccionada ( $t^0$ ), la presión conocida ( $P_0$ ) de forma-  
             ción del hidrato sólido con agua pura y para una concentra-  
             ción de la solución final deseada representada por una frac-  
25            ción molar residual de agua ( $x$ ) en la solución, generalmente  
             se sobreentiende que si dos cualesquiera de las variables  
             de operación, es decir,  $P_1$ ,  $P_t$  y  $x$  a una  $t^0$  preseleccionada  
             son conocidas, la tercera puede ser deducida por cálculo  
             utilizando la fórmula anterior.

30            En el caso de que se utilice TCFM para separar el

1 agua de las soluciones de ácido acético, se ha encontrado  
que puede obtenerse una reacción prácticamente completa  
del agua para formar el hidrato sólido en presencia de un  
exceso de TCFM sobre la cantidad estequiométricamente re-  
5 querida, a la presión atmosférica, siempre que se utilice  
una temperatura suficientemente baja, preferiblemente por  
debajo de 5°C.

La selección del fluido formador de hidrato depen-  
derá de diversos factores tales como seguridad, coste y dis-  
10 ponibilidad pero está determinada fundamentalmente por el so-  
luto particular que se desea concentrar y sus propiedades  
así como por el procedimiento seleccionado para la separa-  
ción del concentrado de soluto del hidrato o viceversa. Así,  
en general, el fluido formador de hidrato se selecciona para  
15 que la facilidad del proceso de separación sea máximo, so-  
metido a los otros criterios antes mencionados; por ejem-  
plo, cuando se emplea la sublimación diferencial, el fluí-  
do formador de hidrato se selecciona de manera que dé un  
hidrato sólido que pueda ser fácilmente sublimado con prefe-  
20 rencia sobre el soluto. En el caso de las soluciones acuosas  
de ácido acético cuando el proceso de separación utilizado es la  
sublimación diferencial, otros fluidos formadores de hidra-  
tos especialmente adecuados, distintos del TCFM, son el di-  
clorometano, el triclorometano y el diclorofluormetano.

25 La cantidad de fluido formador de hidrato utili-  
zada en la fase inicial de formación de hidrato sólido del  
procedimiento de esta invención puede variar dentro de am-  
plios límites. No obstante, es conveniente que la cantidad  
utilizada sea por lo menos una cantidad suficiente para  
30 reaccionar con la totalidad del agua presente en la solu-

1 ción que ha de ser concentrada, aunque ventajosamente se  
utiliza un exceso del formador de hidrato especialmente  
cuando ha de concentrarse vinagre, ya que en ese caso los  
5 constituyentes minoritarios del vinagre (que contribuyen a  
su aroma y carácter) pueden ser convenientemente recuperados  
en el formador de hidrato en exceso que no ha reaccionado.

En la práctica, la reacción de los formadores de  
hidratos, como el TCFM, con el agua para formar hidratos sólidos es esencialmente estequiométrica de manera que la  
10 cantidad requerida de formador de hidrato puede ser fácilmente calculada.

Así, en el caso de que el formador de hidrato sea  
TCFM, la cantidad de TCFM requerida es como mínimo una molécula de TCFM por cada 17 moléculas de agua; es decir, por  
15 lo menos alrededor de una parte de TCFM por cada dos partes de vinagre en peso. Convenientemente, se utilizan cantidades aproximadamente iguales en volumen de vinagre y TCFM.

Se ha encontrado que los procedimientos anteriores de esta invención son especialmente útiles para la concentración del vinagre. El vinagre es esencialmente una solución acuosa de ácido acético con un contenido en ácido acético del orden del 5 al 10 % en peso/volumen, de acuerdo con su origen y con el método de manufactura, solución que contiene pequeñas cantidades de otros diversos productos naturales, constituyentes que contribuyen al aroma del vinagre particular. Los vinagres particulares que pueden mencionarse  
20 son el vinagre de malta destilado, el vinagre de alcohol (esencia), el vinagre de grano, el vinagre de vino, el vinagre de sidra y los vinagres aromatizados. El vinagre de malta en  
25  
30

1 Inglaterra contiene habitualmente por lo menos un 4 % en pe-  
so/volumen de ácido acético y el vinagre de vino en Francia  
e Italia tiene que contener por lo menos un 6 y por lo menos  
un 7 % en peso/volumen de ácido acético, respectivamente.

5 De lo que antecede se deduce que en general los  
vinagres contienen alrededor del 90 al 95 % en peso/volumen  
de agua. Por lo tanto, es claramente conveniente que si se  
quieren reducir considerablemente los costes de transporte  
del vinagre, este último debe ser sustancialmente concentrado.  
10 Por otra parte, debe tenerse en cuenta que muchos de los pro-  
ductos naturales minoritarios que constituyen el vinagre y  
que son esenciales para su aroma son susceptibles de desnatu-  
ralización a temperaturas elevadas y bajo otras condiciones  
severas.

15 Por lo tanto, otro objeto de esta invención es pro-  
porcionar un procedimiento para la concentración del vinagre,  
procedimiento que no desnaturaliza sustancialmente a los  
constituyentes del vinagre ni da lugar a ninguna pérdida sus-  
tancial de los constituyentes del vinagre distintos del agua.

20 Por consiguiente, en otro aspecto de esta inven-  
ción, se proporciona un procedimiento para la producción de  
un concentrado de vinagre por separación del agua del mismo,  
que consiste en:

25 a) poner en contacto el vinagre con un fluido formador de hi-  
dratos, a una temperatura inferior a la temperatura máxi-  
ma a la cual dicho fluido formador de hidratos forma un  
hidrato sólido en presencia del vinagre y a una temperatu-  
ra a la cual la cantidad de ácido acético en el vinagre  
30 sea superior a la solubilidad del ácido acético en cual-

1            cualquier solución que quede después de la formación del hi-  
drato, de manera que se forme un magma constituido por  
hidrato sólido, ácido acético sólido, cualquier formador  
de hidrato que no haya reaccionado y cualquier solución  
5            acuosa de vinagre que no haya reaccionado y constituyentes  
minoritarios del vinagre y

b) separar

(i) el formador de hidrato y por lo menos parte de los  
constituyentes acuosos del hidrato sólido y cualquier  
10            formador de hidrato que no haya reaccionado y

(ii) por lo menos parte del ácido acético, entre sí, pa-  
ra producir un concentrado de ácido acético esencial-  
mente exento de formador de hidrato y, cuando los  
constituyentes minoritarios del vinagre no son separa-  
15            dos con el concentrado de ácido acético, recuperar  
los constituyentes minoritarios del vinagre y recom-  
binarlos con el concentrado de ácido acético para pro-  
ducir un concentrado de vinagre.

20            Un fluido formador de hidratos especialmente pre-  
ferido para uso en este procedimiento es el triclorofluor-  
metano.

25            Preferiblemente el hidrato sólido se separa del vi-  
nagre concentrado y cualquier ácido acético sólido que haya  
precipitado de la solución de vinagre por sublimación o di-  
solución del hidrato sólido bajo unas condiciones de tempe-  
ratura y presión a las cuales cualquier ácido acético sólido  
no sea esencialmente vaporizado o disuelto y no sea esen-  
cialmente desnaturalizado.

30            Por otra parte, en algunos casos, los constituyen-  
tes minoritarios del vinagre son convenientemente separados

1 del soluto, por ejemplo, en solución en el formador de hidra-  
to y, después de recuperarlos, pueden ser recombinados con  
el concentrado de soluto obtenido después de completar  
5 el proceso de concentración (proporcionando la concentración  
final requerida).

Naturalmente, se observará que cuando se requie-  
ren los máximos grados de concentración, puede ser neces-  
ario o más conveniente efectuar la concentración en más de una  
etapa, es decir, repitiendo el proceso de concentración  
10 una o más veces. En este caso, cuando cualquier constituyente  
minoritario ha sido separado del soluto (v.g. en solución  
en el exceso de formador de hidratos), no es necesario re-  
combinarlos con la solución acuosa concentrada del soluto  
hasta que se haya completado el ciclo de concentración fi-  
15 nal.

El grado de concentración alcanzable por el pro-  
cedimiento de esta invención dependerá de diversos factores  
tales como la naturaleza del soluto y del formador de hidra-  
tos utilizados, del proceso de separación particular emplea-  
do y del número de ciclos de concentración realizado. No  
20 obstante, pueden conseguirse concentraciones del 40 %, 60 %,  
o incluso del 80 % en peso/volumen de ácido acético mediante  
la selección de las condiciones adecuadas en el caso de la  
concentración del vinagre mediante un procedimiento de esta  
25 invención, siendo el vinagre concentrado, después de recons-  
tituído con agua, esencialmente indistinguible, para los fi-  
nes prácticos, del vinagre no tratado.

1

EJEMPLO 1

Concentración de ácido acético acuoso

A. Formación del hidrato sólido

5

A 1 litro de una solución acuosa de ácido acético al 10 % en peso/volumen se añade 1 litro de triclorofluorometano (TCFM) líquido y la mezcla se enfría a 3°C. Después se agita fuertemente con refrigeración externa e interna, mediante la adición de dióxido de carbono sólido, con objeto de garantizar que la temperatura de la mezcla permanece por debajo de 5°C durante toda la etapa de formación del hidrato. Al cabo de algunos minutos, se obtiene un magma constituido por TCFM no utilizado, ácido acético sólido, ácido acético acuoso residual e hidrato sólido.

10

B. Separación del hidrato

15

El magma se somete a evaporación a vacío (3 mm Hg a 0°C) durante 60 minutos hasta que ya no se sublima más hidrato. El TCFM no utilizado se separa primero mediante esta etapa y posteriormente se separa junto con el TCFM atrapado en el hidrato. La separación del TCFM y más tarde la separación del hidrato reduce la temperatura a 0°C y esa temperatura se mantiene a continuación mediante una aplicación adecuada de calor para la separación rápida del TCFM. Este procedimiento da lugar a la formación de una mezcla de ácido acético glacial sólido y ácido acético acuoso residual que a la temperatura ambiente forma una solución acuosa de ácido acético al 82 % en peso/volumen.

20

25

EJEMPLO 2

Concentración de vinagre de malta

A. Formación del hidrato sólido

30

Se añaden 500 ml de triclorofluorometano líquido

1 (TCFM) a 500 ml de vinagre de malta y la mezcla se agita  
fuertemente durante 3 minutos a 3°C. Después se escurre el  
exceso de TCFM y otros líquidos para separarlo del hidrato  
5 sólido y del ácido acético que después se divide en dos partes iguales.

B. Separación del hidrato

(1) Una parte de los sólidos se somete a evaporación a vacío (2,4 mm Hg a -0,5°C) hasta que ya no se separa más TCFM o más agua. Esta etapa da lugar a la formación  
10 de una solución acuosa de ácido acético que contiene 69 % en peso/volumen de ácido acético.

(2) La otra parte de los sólidos se homogeneiza con un poco de agua enfriada con hielo durante 10 minutos en un recinto enfriado a -4°C. Después se filtra la fase líquida a vacío. El sólido residual da en las condiciones ambientales una solución acuosa que contiene 42,5 % de ácido acético en peso/volumen.  
15

Después se añaden los líquidos de la primera fase, después de haber separado de los mismos el TCFM por evaporación, a las soluciones de ácido acético obtenidas después de separar el hidrato para dar finalmente vinagre de malta concentrado.  
20

EJEMPLO 3

Concentración de vinagre de alcohol

25 A. Formación del hidrato sólido

Se añaden 250 ml de triclorofluorometano líquido (TCFM) a 250 ml de vinagre de alcohol y la mezcla se agita fuertemente durante 3 minutos a 3°C. Después se escurre el exceso de TCFM y de otros líquidos para separarlos del hi-  
30

1 drato sólido y del ácido acético.

B. Separación del hidrato

5 Los sólidos resultantes de la primera fase se someten a evaporación a vacío (10 mm Hg a  $-5^{\circ}\text{C}$ ) hasta que no se separa más TCFM. Después se reduce la presión a 3 mm Hg y la temperatura se eleva a  $-1^{\circ}\text{C}$ . Inicialmente se separan y recogen etanol y acetaldehído. Después se prosigue la evaporación hasta que ya no puede separarse más agua. Este proceso da lugar a la formación de un residuo que a las 10 temperaturas ambientes forma una solución acuosa que contiene 68 % en peso/volumen de ácido acético.

15 A la solución acuosa de ácido acético se añade después el etanol y el acetaldehído recuperados y los líquidos de la primera fase después de que se ha evaporado de los mismos el TCFM, dando finalmente vinagre de alcohol concentrado.

EJEMPLO 4

Concentración de vinagre de alcohol

A. Formación del hidrato sólido

20 a) Se añaden 50 ml de vinagre de alcohol a 50 ml de TCFM y la mezcla se templ a  $0^{\circ}\text{C}$  y se agita con una corriente de aire hasta que la mayor parte de la totalidad de la fase acuosa ha reaccionado. Después se escurre el exceso de TCFM y se reserva para la recuperación de los solutos. Análogamente se mantiene el magma sólido a  $0^{\circ}\text{C}$  hasta 25 que se necesita para evaporarlo y sublimarlo.

30 b) Se utiliza un segundo método de formación de hidrato clatrato: A 100 ml de vinagre de alcohol a  $0^{\circ}\text{C}$  se añaden gota a gota, a lo largo de un periodo de 6 horas, 75 ml de TCFM. La temperatura se mantiene a  $0^{\circ}\text{C}$  y se agi-

1 ta mediante una corriente de aire. Al cabo de 6 horas se  
separan por filtración el exceso de TCFM y los constituyentes  
disueltos de los constituyentes del magma sólido y se con-  
servan hasta que son requeridos para la recuperación de  
5 los solutos. El magma sólido se mantiene a 0°C hasta que es  
requerido para las operaciones de evaporación y sublimación.

B. Separación del hidrato

10 Los magmas sólidos de las formaciones de hidra-  
tos (a) y (b) se introducen en un liofilizador y se aplica  
un vacío. El exceso de formador es separado inicialmente  
y después se eleva el vacío hasta que el hidrato clatrato  
se descompone y se libera el formador. La temperatura se  
mantiene inmediatamente debajo de 0°C mediante radiación  
infrarroja. A medida que se descompone el hidrato, se forma  
15 hielo y TCFM gaseoso. Este último se condensa para ser  
reutilizado de nuevo. Después de que se ha separado una  
parte sustancial del formador, la delgada capa de magma es-  
tá constituida por cristales de hielo y ácido acético sólido.  
Ahora se reduce la presión de manera que se sublime el  
20 hielo (3 mm Hg a 0°C), dejando una porción sustancial del  
ácido acético que se deja calentar a la temperatura ambien-  
te y recuperar la presión atmosférica normal.

25 El exceso de TCFM de la fase de formación de cla-  
trato se destila cuidadosamente a 20°C hasta que se han se-  
parado las últimas trazas de TCFM como demuestra el examen  
por cromatografía de gas-líquido del producto. El método de  
formación de hidratos (b) da mayores rendimientos de ácido  
acético disuelto que el método (a): Después de combinar los  
destilados y las muestras sublimadas, el primer método da  
30 un concentrado con 84 % en peso/volumen de ácido acético y

1 el último da una concentración del 89 %.

EJEMPLO 5

5 Se hacen reaccionar 100 ml de vinagre de malta con 100 ml de TCFM como en el Ejemplo 4. El exceso de TCFM que contiene los constituyentes minoritarios del vinagre de malta se escurre para separarlo del magma sólido y del ácido acético disuelto y los constituyentes minoritarios se recuperan por destilación a 20°C hasta que ya no se detecta más TCFM por análisis cromatográfico de gas-líquido del residuo.

10 Después el magma sólido se somete a destilación a vacío en condiciones suaves hasta que se ha separado el exceso de TCFM. A continuación se eleva el vacío hasta que se descompone el hidrato dejando ácido acético sólido y hielo. Se observa cierta fusión del hielo a -1°C y además de éste se añade 1 ml de agua enfriada con hielo. La suspensión se agita brevemente y el líquido se escurre por filtración a vacío. Este líquido es ácido acético concentrado y cuando se recombina con los solutos procedentes del exceso de TCFM, se obtiene vinagre concentrado, estando determinada la concentración del ácido acético en la solución acuosa por la cantidad de hielo que se ha fundido en el líquido eventualmente escurrido de la suspensión. Después de la adición del TCFM, ácido acético disuelto y constituyentes minoritarios, el contenido en ácido acético de las muestras es del 54 % en peso/volumen.

EJEMPLO 6

30 La formación del hidrato se realiza como en el Ejemplo 4 a). Después el magma sólido se somete a un vacío inicialmente bajo para separar el exceso de TCFM y después

1 el hidrato se descompone rápidamente para formar hielo y  
ácido acético sólido. A la mezcla de hielo y ácido acético,  
a una temperatura registrada de  $-4^{\circ}\text{C}$ , se añade un volumen  
5 igual de TCFM a  $1^{\circ}\text{C}$  y se agita la mezcla. Después se sepa-  
ra el TCFM por filtración del hielo y el líquido se evapora  
a  $20^{\circ}\text{C}$  hasta que ya no se detecta más TCFM. Este método,  
después de recombinar con los constituyentes minoritarios  
recuperados del TCFM destilado, da un contenido en ácido  
acético del 89 % en peso/volumen.

10 El análisis de los vinagres concentrados reconstituidos por cromatografía de gas-líquido (C.G.L.) indica  
que el producto concentrado se parece mucho al vinagre original. Los compuestos acetaldehído y etanol encontrados  
15 en el vinagre fueron determinados individualmente y el resto de los constituyentes volátiles fueron agrupados juntos.  
Las determinaciones de las cantidades se basaron en las áreas de los picos C.G.L.

20 La siguiente tabla da el contenido en ácido acético (% en peso/volumen) y los porcentajes (en peso) de los  
constituyentes minoritarios recuperados, en cinco concentrados de vinagre obtenidos por el método del Ejemplo 6 pero  
realizados a pequeña escala utilizando muestras de 10 ml de vinagre. El error en las determinaciones de los constitu-  
yentes minoritarios es del orden de  $\pm 7$  a 8 %.

25

30

1	Tipo de vi- nagres	Concentración de ácido acé- tico, % en pe- so/volumen	Acetaldehido %	Etanol, %	Otros volá- tiles, %
	Alcohol	67	94	89	93
5	Vino	71	64	76	77
	Vino blanco	61	81	73	82
	Malta	82	92	98	102
	Sidra	58	84	86	91

10 Las concentraciones dadas de ácido acético fueron de-  
terminadas por valoración ácido-base e incluyen cualquier  
constituyente ácido minoritario recuperado que pueda en-  
contrarse presente en el vinagre que está siendo concentra-  
do.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita -  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la separación del agua de  
una solución acuosa, que consiste en:
- 20 a) poner en contacto una solución acuosa con un fluido for-  
mador de hidratos, a una temperatura inferior a la tem-  
peratura máxima a la cual dicho fluido formador de hi-  
dratos forma un hidrato sólido en presencia de la solu-  
ción y a una temperatura a la cual se produce precipita-  
ción de soluto sólido y/o de la solución concentrada -  
25 que quede después de la formación del hidrato, para for-  
mar un magma constituido por hidrato sólido, soluto só-  
lido, cualquier formador de hidrato que no haya reaccio-  
nado y cualquier solución acuosa que no haya reacciona-  
do y  
30 b) separar

1 (i) el formador de hidrato y por lo menos parte de  
los constituyentes acuosos del hidrato sólido y  
5 (ii) por lo menos parte del soluto, entre sí, por su  
blimación fraccionada, evaporación y/o elución,  
para obtener un producto esencialmente exento de  
formador de hidrato constituido por el soluto y  
cualquier agua residual.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en  
el que se pone en contacto una solución acuosa con un -  
10 fluído formador de hidratos, a una temperatura por encima  
de la temperatura máxima a la cual se forma hielo en  
la solución acuosa, de manera que dicho fluído formador  
de hidrato forme un hidrato sólido con el agua de la so-  
lución acuosa y en donde el hidrato sólido se descompone  
15 para producir formador de hidrato y hielo; el formador -  
de hidrato resultante se separa antes de separar por lo  
menos parte del hielo y por lo menos parte del soluto -  
entre sí.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones -  
20 1 ó 2, donde el hidrato sólido se descompone en hielo y  
formador de hidrato aumentando la temperatura y/o redu-  
ciendo la presión, para proporcionar unas condiciones de  
temperatura y presión a las cuales dicho hidrato sólido -  
se descompone y a las cuales el soluto permanece esencial-  
25 mente inalterado.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3 de-  
pendiente de la Reivindicación 2, donde la descomposición  
se efectúa en unas condiciones de temperatura y presión -  
a las cuales el soluto permanece esencialmente en la fa-  
30 se sólida.

1  
5  
5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde el soluto y por lo menos parte del hielo son separados entre sí por sublimación fraccionada en unas condiciones de temperatura y presión tales que uno de los dos del hielo y el soluto es volatilizado mientras que el otro de dicho hielo y soluto permanece esencialmente en la fase líquida y/o sólida.

10  
6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde el soluto y por lo menos parte del hielo son separados entre sí por sublimación en unas condiciones de temperatura y presión tales que tanto el hielo como el soluto son volatilizados y después se ponen en contacto con un material absorbente del vapor de agua.

15  
7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde el material absorbente del vapor de agua está seleccionado entre gel de sílice y sulfato de cobre anhidro.

20  
8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el soluto se separa del hidrato sólido por elución diferencial, utilizando un disolvente en el que el soluto es sustancialmente más soluble que el hidrato sólido.

25  
9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde, cuando el soluto es ácido acético, el disolvente de elución está seleccionado entre etanol, formaldehído y butanol.

30  
10. Un procedimiento según la Reivindicación 3, dependiente de la Reivindicación 1 o según la Reivindicación 4, donde por lo menos parte del hielo se mantiene en estado sólido y el soluto es mecánicamente separado de dicho hielo en estado sólido en forma de solución acuosa concentrada.

1 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde se permite que parte del hielo funda transformándose en agua líquida en la que se disuelve el soluto para formar una solución acuosa concentrada del soluto.

5 12. Un procedimiento según las Reivindicaciones 10 u 11, donde se agrega agua líquida y se deja que el soluto se disuelva en dicha agua líquida agregada para formar una solución acuosa concentrada del soluto.

10 13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 10 a 12, donde la solución acuosa concentrada se separa del hielo sólido por filtración.

15 14. Un procedimiento según la Reivindicación 3 dependiente de la Reivindicación 1, o según la Reivindicación 4, donde por lo menos parte del hielo se mantiene en estado sólido y se añade un disolvente no acuoso, donde el hielo es esencialmente menos soluble que el soluto, para formar una solución del soluto, solución que después se separa mecánicamente del hielo sólido y a continuación se recupera el soluto de dicha solución por separación del citado disolvente de elución.

20

25 15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, donde el soluto es ácido acético y el disolvente no acuoso está seleccionado entre triclorofluormetano y dicloruro de metileno y el ácido acético se recupera por evaporación de dicho disolvente no acuoso.

30 16. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15, donde se utiliza por lo menos la cantidad estequiométrica del formador de hidrato requerida para reaccionar con la totalidad del agua de la solución acuosa.

- 1                    17. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16, donde el formador de hidrato es diclorometano, triclorometano o diclorofluormetano.
- 5                    18. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16, donde el formador de hidrato es triclorofluormetano.
- 10                   19. Un procedimiento según la Reivindicación 18, donde se utiliza por lo menos 1 mol de triclorofluormetano por cada 17 moles de agua de la solución acuosa de la que está siendo separada el agua.
20. Un procedimiento según las Reivindicaciones 18 ó 19, donde la formación de hidrato se realiza a la presión atmosférica y a una temperatura inferior a 5°C.
- 15                   21. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 20, donde se utiliza un exceso de formador de hidrato sobre la cantidad requerida para reaccionar con la totalidad del agua de la solución acuosa y donde la fase líquida que queda después de la formación del hidrato sólido y que contiene el exceso de formador que no ha reaccionado se separa por filtración de la fase sólida y después se evapora para recuperar cualquier constituyente minoritario de la solución que está siendo concentrada que haya quedado en la fase líquida durante la formación del hidrato sólido, siendo re combinados dichos constituyentes minoritarios con la solución acuosa concentrada del soluto.
- 25                   22. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, 10 a 15 y 16 a 21 dependientes de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8 y 10 a 15, donde la solución acuosa de la que ha de separarse el agua es ácido acético acuoso.
- 30

1                   23. Un procedimiento según la Reivindicación 22  
dependiente de la Reivindicación 20, donde la descomposición  
del hidrato se lleva a cabo a una temperatura no superior a  
5                   0°C y a una presión no superior a unos 750 mm de mercurio -  
de manera que dicho hidrato se descompone y el triclorofluor  
metano se volatiliza mientras el ácido acético sólido se -  
mantiene en forma esencialmente sólida.

10                   24. Un procedimiento según la Reivindicación 23,  
donde la descomposición del hidrato se realiza a una tempera  
tura y a una presión tales que el hidrato se descompone en -  
hielo y formador de hidrato y el hielo se sublima después -  
fraccionadamente reduciendo la presión hasta un valor no su  
perior a 4,5 mm de mercurio cuando se utiliza una temperatu  
ra de unos 0°C.

15                   25. Un procedimiento según la Reivindicación 24,  
donde la sublimación del hielo se realiza a unos 3 mm de -  
mercurio y alrededor de 0°C.

20                   26. Un procedimiento según cualquiera de las Reiv  
indicaciones 22 a 25, donde la solución acuosa de ácido -  
acético es vinagre.

25                   27. Un procedimiento según la reivindicación 26,  
en donde se pone en contacto el vinagre con un fluido forma  
dor de hidratos a una temperatura inferior a la temperatura  
máxima a la cual dicho fluido formador de hidratos forma un  
hidrato sólido en presencia del vinagre y a una temperatura  
a la cual se produce precipitación de por lo menos una de -  
las soluciones, de ácido acético sólido y ácido acético só  
lido acuoso, que quedan después de la formación del hidrato  
30                   sólido con objeto de formar una magma constituido por hidra  
to sólido, por lo menos uno de ácido acético sólido y solu

1 ción de ácido acético sólido acuoso cualquier formador de -  
hidrato que no haya reaccionado, cualquier solución acuosa  
de vinagre que no haya reaccionado y los constituyentes mi-  
noritarios del vinagre; y se separa

5 (i) cualquier formador de hidrato que no haya reaccionado  
con el formador de hidrato y por lo menos partes de -  
los constituyentes acuosos del hidrato sólido y

10 (ii) por lo menos parte del ácido acético, entre sí, y, -  
donde los constituyentes minoritarios del vinagre no -  
son separados con el concentrado de ácido acético, re-  
cuperando los constituyentes minoritarios del vinagre  
y recombinándolos con el concentrado de ácido acético  
para producir un vinagre concentrado.

15 28. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicações 26 a 28 donde el vinagre está seleccionado -  
entre vinagre de alcohol, vinagre de grano, vinagre de vi-  
no, vinagre de sidra y un vinagre aromatizado.

20 29. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicações 26 a 28 donde el vinagre es vinagre de malta.

30 30. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicações 26 a 29 donde el vinagre es concentrado para  
dar una concentración final de ácido acético del 40% en -  
peso/volumen como mínimo.

25 31. Un procedimiento según la Reivindicación 30, -  
donde la concentración final es del 60% en peso/volumen co-  
mo mínimo.

30 32. Un procedimiento según la Reivindicación 31, -  
donde la concentración final es del 80% en peso/volumen co-  
mo mínimo.

---

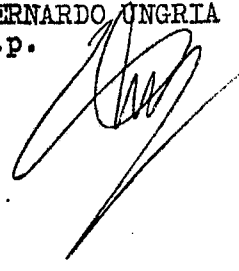
1                   33. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 32, donde el proceso de separación de -  
agua se realiza por lo menos dos veces sobre la solución -  
acuosa de la cual ha de separarse el agua.

5                   34. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DEL AGUA DE UNA SOLU-  
CION ACUOSA.

10                   Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintisiete pá-  
ginas mecanografiadas.

Madrid, 3 Septiembre 1.976

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



15

20

25

30