

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 136**

51 Int. Cl.:

**B01D 61/58** (2006.01)

**B01D 61/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/NL2011/050854**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12081981**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11808382 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 2651543**

54 Título: **Proceso de separación por membrana**

30 Prioridad:

**15.12.2010 EP 10195183**

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

**16.02.2021**

73 Titular/es:

**STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (100.0%)  
Droevendaalsesteeg 4  
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**VAN MEDEVOORT, JOLANDA;  
CREUSEN, RAYMOND JOHANNES MARIA;  
VAN ERKEL, JOOST;  
BISSSELINK, ROEL JOHANNES MARTINUS y  
KUIPERS, NORBERTUS JOZEF MARIA**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 806 136 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

Proceso de separación por membrana

La invención está dirigida a un proceso de separación por membrana de una solución acuosa alimentada.

5 En muchos procesos conocidos, se generan corrientes de aguas residuales que tienen concentraciones sustanciales de compuestos disueltos, tales como sales. La descarga de tales corrientes al medio ambiente está sujeta a regulaciones cada vez más estrictas por parte de legisladores nacionales y regionales. En particular, las corrientes concentradas de aguas residuales salinas han llamado mucho la atención. Hay una demanda creciente de procesamiento de estas soluciones salinas acuosas e idealmente para separar las soluciones en agua pura y sal(es) pura(s). Sin embargo, las tecnologías disponibles no son adecuadas para la separación económica y eficiente de soluciones salinas acuosas en sal(es) y agua.

10 Se conocen muchos métodos térmicos para la desalinización de, por ejemplo, salmueras o agua de mar para producir agua pura y salmuera (más concentrada). Algunos ejemplos incluyen destilación instantánea de etapas múltiples (IEM), evaporación de efectos múltiples MED/ME y compresión de vapor (VC). Sin embargo, estas técnicas de evaporación sufren problemas de incrustación y corrosión y tienen un alto consumo de energía.

15 Principalmente debido a los altos costes de energía involucrados en los procesos térmicos, los métodos de desalinización más recientes del agua de mar se basan en separaciones por membrana. Ejemplos de los mismos incluyen inversión de electrodiálisis (EDR), ósmosis reversa (RO), nanofiltración (NF), y destilación por membrana (MD).

20 Hoy en día, la ósmosis reversa de agua de mar con frecuencia se usa en la práctica. De acuerdo con la ósmosis reversa, la energía mecánica se utiliza para superar la presión osmótica de la solución salina de alimentación (agua de mar). La ósmosis reversa se limita a rendimientos de agua pura relativamente bajos (el concentrado tiene una concentración de sal que está muy por debajo del límite de solubilidad de la sal), debido a que evita la incrustación y las presiones mecánicas muy altas para superar las presiones osmóticas excesivamente altas de las soluciones de sal saturada. La eficiencia de recuperación (definida como la cantidad de agua purificada en relación con la cantidad total de alimentación acuosa) de ósmosis reversa está típicamente en el rango de 40 a 50 % para agua de mar o hasta 85 % para agua superficial. Por lo tanto, esta tecnología no es adecuada para la concentración drástica de soluciones salinas acuosas alimentadas. De hecho, los métodos térmicos se vuelven más favorables que la ósmosis reversa para soluciones salinas de mayor concentración (salmueras).

30 Recientemente, se investigó la llamada ósmosis de avance (J.E. Miller et al. "Forward Osmosis: A New Approach to Water Purification and Desalination" Sandia Report, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2006). De acuerdo con la ósmosis de avance, se usa una solución para la ósmosis de avance que contiene un agente para la ósmosis de avance (como una mezcla de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ ) y que tiene una alta presión osmótica en el lado del permeado de la membrana para "extraer" agua líquida de la alimentación a través de los poros de la membrana de una membrana hidrófila en la solución de permeación. El agente para la ósmosis de avance se usa en este caso debido a su influencia en la presión osmótica de una solución acuosa, y se puede separar/regenerar, por ejemplo, por evaporación térmica, ajuste de pH y/o cristalización/precipitación.

35 La destilación por membrana (como el proceso Memstill® descrito en el documento WO-A-00/72947) es un proceso de separación por membrana térmica que produce una mayor calidad del agua y también puede proporcionar mayores rendimientos de agua que la ósmosis reversa. Sin embargo, la destilación por membrana no se puede usar para soluciones de sal (sobre)saturadas debido a la cristalización sobre y/o en la superficie externa e interna de la membrana, lo que provocará una reducción del flujo a través de la membrana o incluso un bloqueo de los poros de la membrana.

45 Otra tecnología conocida es la destilación osmótica (Hogan et al., Chemical Engineering Progress, July 1998, 49-61). De acuerdo con la destilación osmótica, se usa otro tipo de agente osmótico debido a su influencia en la presión de vapor del agua. La destilación osmótica es un proceso no térmico, es decir, no hay diferencia de temperatura entre la alimentación (en volumen) y el destilado (en volumen) en las ubicaciones correspondientes sobre la membrana.

50 El documento US-A-2006/0 108 286 describe un método de procesamiento de agua en donde el agua salina se mantiene en una cámara de suministro, cuya pared está formada al menos en parte por una membrana hidrófoba permeable al vapor de agua, que tiene un tamaño de poro de modo que el agua salina no llene los poros y en donde una membrana hidrófila está dispuesta paralela a la membrana hidrófoba. No se aplica diferencia de temperatura deliberada en este método. Por el contrario, la diferencia de temperatura debe ser lo más pequeña posible. En la tabla 1, la concentración de 50 g/kg para "Salida de agua de mar" sigue siendo mucho más baja que la concentración de saturación de NaCl. La destilación se describe como "esencialmente isotérmica".

55 El documento WO-A-87/06850 describe un proceso, en donde se usa una barrera semipermeable hidrófoba para concentrar una solución por destilación osmótica. Aunque puede ocurrir una diferencia de temperatura debido a la evaporación y la condensación, no se aplica ninguna diferencia de temperatura deliberada en este método. Las temperaturas de masa del retenido y el destilado son esencialmente iguales. La Figura 3 muestra esquemáticamente

el flujo de calor latente  $Q_c$  ("flujo de calor asociado con la evaporación") y el flujo de calor sensible  $Q_L$  ("flujo de calor debido a pérdidas a través de la membrana que actúa como intercambiador de calor") en dirección opuesta a través de la membrana.

5 El documento WO-A-97/17128 describe un método de destilación osmótica para la concentración de una muestra de presión osmótica relativamente baja, pero no revela la creación de una diferencia de temperatura deliberada.

10 En resumen, las deficiencias más importantes de las tecnologías de la técnica anterior para el procesamiento de soluciones salinas acuosas concentradas son la baja recuperación (es decir, el bajo porcentaje de agua de alimentación convertida en agua de producto), los residuos de salmuera restantes, la cristalización sobre y en la superficie externa e interna de la membrana en el lado del retenido de la membrana que causa obstrucción, y la necesidad de descargar una solución de salmuera concentrada en el medio ambiente.

El objetivo de la invención es proporcionar un método mejorado de separación por membrana para separar una solución, preferiblemente en sus componentes puros, *es decir*, agua y el uno o más compuestos disueltos en el mismo.

Un objetivo adicional de la invención es prevenir (o al menos reducir) el inconveniente de cristalización enfrentado en los métodos de separación por membrana de la técnica anterior en la superficie externa e interna de la membrana.

15 Los inventores descubrieron que estos objetivos pueden cumplirse al menos en parte proporcionando un proceso de separación por membrana en donde se crea una fuerza impulsora positiva para la permeación de vapor de agua a través de la membrana controlando la diferencia de presión de vapor de agua entre el retenido y el destilado.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se dirige a un proceso de separación por membrana para separar una solución acuosa y cristalizar uno o más compuestos disueltos de acuerdo con la reivindicación 1.

20 Ventajosamente, en el proceso de la invención, uno o más compuestos disueltos cristalizan al menos parcialmente en dicho retenido y no en la superficie de la membrana. En consecuencia, se evitan los problemas de escala y obstrucción típicamente observados en algunas de las tecnologías de la técnica anterior o al menos se reducen fuertemente.

En particular, la presente invención evita (o al menos reduce) la precipitación de material sólido que puede conducir a la obstrucción de la membrana.

25 El término "retenido" como se usa en esta solicitud a veces también se denomina "alimentación" en la técnica anterior. De manera similar, el término "destilado" como se usa en esta solicitud a veces también se denomina "permeado" en la técnica anterior.

30 El experto en la técnica entenderá que el término "en los puntos correspondientes en el lado del retenido del y el lado del destilado" se refiere a puntos en el lado del retenido y el lado del destilado de la membrana que se reflejan en el plano de la membrana. Por lo tanto, un experto en la técnica entenderá que un punto  $x$  en el lado del retenido de la membrana y un punto  $x'$  en el lado del destilado de la membrana, son imágenes especulares en el plano de la membrana como puntos correspondientes en el lado del retenido y el lado del destilado.

35 De acuerdo con el proceso de la invención, la temperatura del líquido en la salida del retenido líquido es más alta que la temperatura del líquido en la entrada de alimentación. La diferencia de temperatura entre la entrada de alimentación y la salida del retenido líquido puede determinarse simplemente midiendo la temperatura en la entrada y salida respectivas. La entrada de alimentación y la salida del retenido líquido pueden, por ejemplo, estar equipadas con sensores de temperatura apropiados. Por supuesto, el producto retenido puede tener más de una entrada y/o más de una salida. En tal caso, la temperatura promedio del líquido en las múltiples salidas del retenido líquido debe ser mayor que la temperatura promedio del líquido en las múltiples entradas de alimentación. Esto se debe a un flujo de calor neto desde el destilado hacia el retenido. De acuerdo con la presente invención, este flujo de calor neto desde el destilado hacia el retenido es el resultado de las temperaturas relativas de la entrada de alimentación y la salida del retenido líquido que se establece.

45 Las temperaturas relativas de la entrada de alimentación y la salida del retenido líquido se establecen, es decir, la diferencia de temperatura entre la entrada de alimentación y la salida del retenido líquido se crea a propósito, por calentamiento activo. Esto se puede lograr, por ejemplo, calentando la membrana. El calentamiento de la membrana puede provocar que la alimentación no pierda calor o que la alimentación se caliente lentamente durante su flujo a lo largo de la membrana. El calentamiento de la membrana se puede lograr aplicando una membrana conductora de electricidad, como una membrana que comprende nanotubos de carbono conductores. En otras palabras, de acuerdo con el método de la invención, se aplica deliberadamente una diferencia de temperatura para evitar la cristalización aunque esto reduzca la fuerza motriz para la destilación a través de la membrana. Se proporciona una fuerza impulsora alternativa para la destilación por membrana por otros medios que no sean una diferencia de temperatura. Preferiblemente, se establece una diferencia de temperatura entre la entrada de alimentación y la salida del retenido líquido de tal manera que haya una diferencia de temperatura entre el material retenido y el destilado en volumen. Además, o como alternativa, el lado del destilado de la membrana puede calentarse. El destilado se puede calentar de acuerdo con las técnicas de calentamiento convencionales. Normalmente, un destilado calentado también dará como resultado que la superficie de la membrana en el lado del retenido tenga una temperatura más alta que el

retenido. Una posibilidad adicional es calentar un espaciador, que opcionalmente puede estar presente en el lado del retenido de la membrana y/o el lado del destilado de la membrana. Naturalmente, también es posible enfriar el producto retenido para contribuir a la diferencia de temperatura requerida además del calentamiento activo. Sin embargo, se prefiere calentar el destilado, como dicho calentamiento activo, en lugar de enfriar el retenido.

- 5 En una realización preferida, la temperatura del líquido en la salida del retenido líquido es 0.1-15 °C más alta que la temperatura del líquido en la entrada de alimentación, preferiblemente 0.1-12 °C, más preferiblemente 0.1-10 °C más, incluso más preferiblemente 0.2-8 °C más alto, tal como 0.5-7 °C. Tales diferencias de temperatura relativamente pequeñas aseguran que la cristalización de la sal no se produce o apenas ocurre en (o directamente cerca) de la superficie interna y/o externa de la membrana, lo que podría conducir a una incrustación u obstrucción desventajosa de los poros de la membrana.

10 En una realización, la temperatura del destilado es más alta que la temperatura del retenido en los puntos correspondientes en el lado del destilado y el retenido de la membrana. Por ejemplo, la temperatura del destilado puede ser 1-15, tal como 1-10 °C más alta que la temperatura del retenido cuando se mide a una distancia igual de la membrana, preferiblemente 2-12 °C más alta, tal como 2- 8 °C más alta, o 3-7 °C más alta.

- 15 Con el fin de lograr una fuerza impulsora positiva para la penetración del vapor de agua a través de la membrana, típicamente, la presión del vapor de agua en el lado del destilado de dicha membrana se puede mantener al menos 0.01 bar por debajo de la presión del vapor de agua en el lado del retenido de dicha membrana, tal como al menos 0.03 bar por debajo, o al menos 0.05 bar por debajo, preferiblemente al menos 0.1 bar por de abajo, tal como 0.1-0.5 bar por debajo. La diferencia exacta de presión de vapor de agua, sin embargo, depende del tipo de compuesto a separar y la diferencia de temperatura aplicada entre la superficie de la membrana en el lado del retenido y el retenido. La diferencia de presión de vapor de agua requerida para un compuesto específico se puede encontrar, por ejemplo, a partir de datos experimentales o utilizando la correlación entre la presión de vapor de agua saturada, la temperatura y la concentración del compuesto respectivo (véase, por ejemplo, VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg GmbH, 2006).

- 25 De acuerdo con el proceso de la invención, la presión de vapor de agua en el lado del destilado de dicha membrana se mantiene más baja que la presión de vapor de agua en el lado del retenido de dicha membrana proporcionando un agente de separación en el destilado, o manteniendo la presión absoluta en el lado del destilado de dicha membrana por debajo de la presión absoluta en el lado del retenido de dicha membrana. Para la realización que proporciona un agente de separación en el destilado, que es altamente preferido, el agente de separación reduce la presión de vapor de agua en el lado del destilado de la membrana que da lugar a una fuerza impulsora positiva para la permeación de vapor de agua a través de la membrana. El agente de separación en el lado del destilado de la membrana puede proporcionarse adecuadamente en forma de una solución acuosa, denominada en el presente documento la solución de separación. El agente de separación se puede separar del agua destilada en un proceso de separación adicional para obtener agua pura y recuperar el agente de separación. El agente de depuración recuperado se puede reciclar al destilado.

35 El término "agente de separación", como se usa en esta solicitud, se refiere a una sustancia o una mezcla de sustancias que es capaz de disminuir la presión de vapor del agua en relación con su presión de vapor saturado a la misma temperatura.

- 40 De acuerdo con esta realización altamente preferida de la invención, en general, la separación de uno o más compuestos disueltos y agua de la solución de alimentación acuosa se reemplaza por una separación del agente de separación y el agua del destilado, con la ventaja de que el agente de separación puede elegirse a voluntad, por ejemplo, en función de la solubilidad en agua del agente de separación. La libre elección del agente de extracción aumenta en gran medida los grados de libertad.

- 45 Ejemplos adecuados de agentes de separación incluyen sales, tales como uno o más seleccionados del grupo que consiste en bicarbonato de amonio, cloruro de amonio, sulfato de amonio, cloruro de calcio, nitrato de calcio, cloruro de litio, bromuro de litio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, bicarbonato de potasio, bromuro de potasio, carbonato de potasio, cloruro de potasio, nitrato de potasio, sales de potasio o sodio de ácido orto- y pirofosfórico, sulfato de potasio, benzofenona de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, cloruro de sodio, clorato de sodio, hidróxido de sodio, sulfato de sodio. Preferiblemente, se usan sales de potasio o sodio de ácido orto- y pirofosfórico, debido a sus bajos pesos equivalentes, muy alta solubilidad en agua y coeficientes de solubilidad a temperatura muy elevados (es decir, un cambio de temperatura tiene un gran efecto sobre la solubilidad de estos compuestos, lo que facilita su recuperación). También se pueden aplicar azúcares adecuadamente como agentes de separación, tales como fructosa, glucosa y sacarosa. También se pueden aplicar mezclas de estos azúcares, como una mezcla de glucosa y fructosa. Otros agentes de separación adecuados incluyen ácido sulfúrico, amoníaco, dióxido de carbono, polioles, líquidos iónicos y dióxido de azufre.

55 En una realización alternativa (que puede combinarse opcionalmente con la realización anterior en donde se aplica un agente de separación), la presión de vapor de agua en el lado del destilado de dicha membrana se mantiene más baja que la presión de vapor de agua en el lado del retenido de dicha membrana manteniendo la presión absoluta en el lado del destilado de dicha membrana inferior a la presión absoluta en el lado del retenido de dicha membrana. Esto

se puede lograr mecánicamente utilizando un componente inductor de presión. El componente inductor de presión puede ser, por ejemplo, un pistón. La diferencia de presión absoluta aplicada puede variar según la aplicación prevista, siempre que se cree una fuerza impulsora positiva para la permeación de vapor de agua a través de la membrana. La diferencia en la presión absoluta puede ser, por ejemplo, 5-100 atm. En una realización, la diferencia en presión absoluta es 30 atm o más, tal como 50 atm o más. Esta realización se puede aplicar adecuadamente para agua de mar. En otra realización, la diferencia en presión absoluta es 5 atm o más. Esta realización se puede aplicar adecuadamente para agua salobre.

La membrana es preferiblemente una membrana hidrófoba, de modo que se evita que el agua líquida humedezca la membrana. Los poros de la membrana hidrófoba solo son permeables para el vapor de agua, pero no para el agua líquida. Sin embargo, también es posible usar una membrana hidrófila que ha sido equipada con una capa o recubrimiento hidrófobo. Las membranas tienen preferiblemente una porosidad mayor que 70 %, más preferiblemente mayor que 80 %. Además, el tamaño de poro promedio de los poros en la membrana es preferiblemente mayor que 0.01  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 0.05  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente entre 0.06 y 0.3  $\mu\text{m}$ , tal como entre 0.07 y 0.1  $\mu\text{m}$ . Las membranas particularmente adecuadas incluyen membranas disponibles comercialmente hechas de materiales tales como politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, polipropileno, polietileno y similares. Las membranas porosas que se usarán de acuerdo con la presente invención pueden laminarse con otros materiales (es decir, materiales no tejidos de polipropileno, tereftalato de polietileno, etc.), que protegen las membranas contra la abrasión y/o proporcionan soporte mecánico. También se pueden utilizar las llamadas membranas de microfiltración asimétricas hechas de materiales tales como polietersulfona, polisulfona, poliacrilonitrilo, poliamidas, etc. En este contexto, es preferible hacer que la superficie de estas membranas sea adicionalmente hidrófoba total o parcialmente, por ejemplo, por medio de un recubrimiento u otra modificación de la superficie. La membrana puede ser cualquier tipo de membrana, como una membrana plana, una membrana tubular o una membrana de fibra hueca. La membrana se puede aplicar opcionalmente en configuración enrollada en espiral. En una realización, la membrana está en contacto directo con el destilado. Esto permite una conductividad térmica mejorada. Se prefiere que la membrana tenga buenas propiedades conductoras térmicas para (mantener una temperatura elevada en el lado del retenido) y evitar la cristalización en la pared de la membrana.

El uno o más compuestos disueltos en la solución de alimentación acuosa pueden incluir diversos compuestos. De acuerdo con la invención, el uno o más compuestos disueltos se caracterizan porque tienen una solubilidad en agua creciente al aumentar la temperatura.

Los compuestos adecuados incluyen electrolitos (que incluyen sales, ácidos y bases), azúcares, gases, enzimas, etc. Preferiblemente, el uno o más compuestos disueltos comprenden uno o más electrolitos.

En particular, los electrolitos adecuados incluyen sales presentes en el agua de mar tales como cloruro de sodio; sulfatos de potasio o bario; fosfatos de calcio, magnesio, potasio o bario; cloruros de calcio, magnesio, potasio o bario; y carbonatos de calcio, magnesio, potasio, o bario.

En una realización preferida de la invención, la solución de alimentación acuosa usada de acuerdo con la invención comprende agua de mar y/o salmuera. La solución de alimentación acuosa puede comprender un concentrado de ósmosis reversa y/o aguas residuales de proceso. En una realización específica, la solución de alimentación acuosa es una corriente de agua residual de un proceso de deshidratación, tal como un proceso Memstill® como se describe en el documento WO-A-00/72947.

En la invención, al menos uno de los uno o más compuestos disueltos estará presente en la solución de alimentación acuosa en una concentración cercana a la concentración de saturación. Por lo tanto, el límite inferior de la concentración del compuesto respectivo en la alimentación es el 90 % de la concentración de saturación del compuesto respectivo a la temperatura de funcionamiento (es decir, 10 % por debajo de la concentración de saturación del compuesto respectivo), preferiblemente el 95 % de la concentración de saturación (es decir, 5 % por debajo de la concentración de saturación). El límite superior de la concentración del compuesto respectivo en la alimentación depende de la solubilidad del compuesto en la alimentación acuosa. Típicamente, el límite superior de la concentración del compuesto respectivo está dado por la concentración a la que se forman los cristales. Para compuestos disueltos con una solubilidad relativamente alta (a saber, compuestos que tienen una solubilidad de 25 gramos o más por litro de agua a 20 °C), como NaCl, ya corresponde una pequeña desviación positiva de la concentración de saturación del orden del 1 % o menos. con un alto nivel de sobresaturación que da como resultado la formación de cristales. Por lo tanto, el límite superior para la concentración de tales compuestos en la alimentación es aproximadamente el 101 % de la concentración de saturación (es decir, 1 % más alto que la concentración de saturación del compuesto respectivo). Para compuestos disueltos con una solubilidad relativamente baja (a saber, compuestos que tienen una solubilidad de entre 0.5 y 25 gramos por litro de agua a 20 °C), como el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la desviación positiva de la concentración de saturación será mayor con el fin de crear una sobresaturación lo suficientemente alta como para formar cristales, que puede ser del orden del 10 %. Por lo tanto, el límite superior para la concentración de tales compuestos en la alimentación es aproximadamente el 110% de la concentración de saturación (es decir, 10 % más alto que la concentración de saturación del compuesto respectivo). Para compuestos disueltos con una concentración de saturación aún más baja (a saber, compuestos que tienen una solubilidad de menos de 0.5 gramos por litro de agua a 20 °C), como  $\text{CaCO}_3$ , la desviación positiva de la concentración de saturación puede ser del orden del 100 % o más antes de que se formen cristales. Por lo tanto, el límite superior para la concentración de tales compuestos en

la alimentación es aproximadamente 200 % de la concentración de saturación (es decir, 100 % más alto que la concentración de saturación del compuesto respectivo).

5 Puede ser favorable aplicar el proceso de la invención más de una vez, por ejemplo, para cristalizar diferentes compuestos con diferentes características de cristalización, es decir, solubilidad, en diversas fracciones. En tal caso, por ejemplo, al menos parte del producto retenido de un primer ciclo del proceso de la invención puede usarse como la solución de alimentación acuosa de un segundo ciclo del proceso de la invención. Al menos parte del producto retenido de un segundo ciclo del proceso de la invención puede usarse como la solución de alimentación acuosa de un tercer ciclo del proceso de la invención, y así sucesivamente, dependiendo de la cantidad de compuestos disueltos presentes en la solución de alimentación acuosa.

10 Para recuperar agua purificada del destilado, al menos parte del destilado puede dirigirse a un proceso de separación para separar el agente de separación de agua. Tal proceso de separación es preferiblemente un proceso de separación por membrana, tal como el proceso Memstill® descrito en el documento WO-A-00/72947. El agente de separación recuperado puede luego reciclarse al lado del destilado de la membrana para mantener la presión de vapor de agua en el lado del destilado de la membrana por debajo de la presión de vapor de agua en el lado del retenido de la membrana.

Los cristales pueden recuperarse del retenido dirigiendo al menos parte del retenido a un proceso de separación para separar los cristales del agua. Tal proceso de separación puede ser, por ejemplo, una centrifuga, un proceso de filtración o un proceso de separación por membrana. También es posible dirigir al menos parte del material retenido a un proceso de separación para su posterior cristalización.

20 La separación intermedia de al menos parte de los cristales puede ser ventajosa en algunas realizaciones, por ejemplo, para mejorar la pureza de los cristales que se forman. Por ejemplo, se pueden recoger dos o más fracciones diferentes de cristales del retenido en función del tiempo. Tal fraccionamiento de los cristales también puede emplearse cuando se cristalizan dos o más compuestos disueltos diferentes.

La invención se ilustra ahora adicionalmente mediante el siguiente Ejemplo.

25 Ejemplo

Para una solución acuosa de NaCl, existe la siguiente correlación entre la presión de vapor saturado de agua  $p_{sat}$  (in Pa), la concentración de sal  $C_{sal}$  (en mol/l) y la temperatura  $T$  (en K):

$$p_{sat} = (1 - C_{sal} \cdot d) \cdot e^{\left(a - \frac{b}{T-c}\right)},$$

en donde  $a = 23.16524$ ,  $b = 3793.09$ ,  $c = 46.2239$ , y  $d = 0.04706$ .

30 Si no hay NaCl presente ni en el retenido ni en el destilado, y si la temperatura del retenido es de 75 °C y la temperatura del destilado es de 70 °C en las ubicaciones correspondientes con respecto a la membrana (por lo tanto,  $\Delta T = -5$  °C), entonces la ecuación anterior produce una diferencia de presión de vapor de agua de 0.08 bar.

35 Si el NaCl está presente a una solubilidad máxima de 6.5 mol/l (a 75°C) en el retenido, y si la temperatura del retenido es de 75 °C y la temperatura del destilado es de 80 °C (por lo tanto,  $\Delta T = +5$  °C), entonces la ecuación anterior produce una diferencia de presión de vapor de agua de -0.19 bar.

40 Para obtener una fuerza impulsora positiva para la permeación de la membrana por el vapor de agua y tener un transporte de agua desde el retenido al lado del destilado de la membrana, la presión de vapor de agua del destilado debe reducirse en más de 0.19 bar. Aproximadamente, se requiere el 50% de estos 0.19 bar para compensar el gradiente de temperatura negativo, mientras que el 50 % restante se requiere para compensar la influencia del NaCl en la presión de vapor de agua.

45 La diferencia de presión de vapor requerida entre el lado del retenido de la membrana y el lado del destilado de la membrana se puede crear agregando un agente de separación, como  $\text{CaCl}_2$ , al destilado a 80 °C. Como se muestra en la tabla a continuación, para una concentración de  $\text{CaCl}_2$  de más del 35% en peso basado en el peso total del destilado, la diferencia de presión de vapor se vuelve positiva, de modo que el vapor de agua se transporta desde el retenido de 75 °C al destilado a 80 °C. Para una solución saturada de  $\text{CaCl}_2$ , la fuerza impulsora neta es una diferencia de presión de vapor de aproximadamente 0.2 bar.

Concentración de $\text{CaCl}_2$ en destilado (% en peso) a 80°C	$P_{sat, \text{ agua}}$ (kPa) en destilado a 80 °C	$\Delta p$ (kPa) *
--	--	--------------------

0	46.8	-18.4
10	44.4	-16.0
15	42.3	-13.9
20	39.6	-11.2
25	36.0	-7.6
30	31.6	-3.2
35	26.6	1.8
40	21.6	6.8
45	17.3	11.1
50	13.6	14.8
59 (cerca de la saturación)	8.2	20.2

\* $\Delta p = p_{\text{agua sat. (destilado a } 80 \text{ }^\circ\text{C)}} - p_{\text{agua sat. (retenido a } 75 \text{ }^\circ\text{C y NaCl saturado)}} \text{ (kPa)}$

La presión de vapor de agua en función de la temperatura se muestra en la Figura 1 para diversas concentraciones de  $\text{CaCl}_2$ , incluida la presión de vapor de agua de una solución saturada de NaCl. En caso de que el producto retenido sea una solución saturada de NaCl a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  y se use una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 40% en peso como destilado a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , entonces la Figura 2 (que es una ampliación del gráfico de la Figura 1) muestra que el agua el vapor puede penetrar desde la solución retenida de NaCl a través de la membrana hasta la solución destilada de  $\text{CaCl}_2$ , porque hay una diferencia neta de presión de vapor de  $28.4 \text{ kPa} - 21.6 \text{ kPa} = 6.8 \text{ kPa}$ .

Para la invención, la temperatura de la salida del retenido líquido necesita ser más alta que la temperatura de la entrada de alimentación de líquido para el módulo de membrana. En la escala del proceso (diferencial), esto corresponde con una temperatura del líquido retenido que es menor que la temperatura correspondiente de la membrana en el lado del líquido retenido. Esto requiere que el flujo de calor a través de la membrana desde la solución de extracción hacia el retenido sea mayor que la cantidad de energía necesaria para la evaporación del agua para crear un flujo de vapor de agua hacia el destilado, es decir

$$\lambda_{ef, m} \left( \frac{\Delta T}{\delta_m} \right) > J \Delta H_{v, \text{agua}}$$

con  $\lambda_{ef, m}$  el coeficiente de conducción de calor efectivo para el transporte de calor (difusión) a través de la membrana,  $\Delta T$  la diferencia de temperatura a través de la membrana,  $\delta_m$  el grosor de la membrana,  $J$  el caudal másico del agua evaporada y  $\Delta H_{v, \text{agua}}$  el calor de vaporización del agua (que depende de la concentración de sales y la temperatura).

Suponiendo el valor anterior de  $\Delta T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  (retenido:  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , destilado:  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y propiedades típicas de la membrana  $\delta_m = 0.2 \text{ mm}$  y  $\lambda_{ef, m} = 0.05 \text{ W/m}^2\text{K}$ , la temperatura del retenido líquido es más alta que la temperatura de la entrada de alimentación líquida si:

$$J \Delta H_{v, \text{agua}} < 0.05 \left( \frac{5}{0.0002} \right) = 1250 \left[ \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right]$$

Para  $\Delta H_{v, \text{agua}} = 2.3 \text{ MJ/kg}$  (agua pura), esto se realiza para un flujo  $J < 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ (kg/m}^2\text{s)}$ . Nótese que en realidad  $\Delta H_{v, \text{agua}}$  aumenta al aumentar la concentración de sal, lo que resulta en un valor más bajo del flujo como se calculó anteriormente. Por otro lado, una membrana térmicamente más conductora y/o una membrana más delgada permite flujos de vapor de agua más altos.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso de separación por membrana para separar una solución acuosa y cristalizar uno o más compuestos disueltos, que comprende pasar una alimentación acuosa que comprende dichos uno o más compuestos disueltos a través de un módulo de membrana, en donde dichos uno o más compuestos disueltos tienen una solubilidad en agua creciente con temperatura creciente, en donde dichos uno o más compuestos disueltos están presentes en la solución de alimentación acuosa en una concentración del compuesto respectivo de al menos 90% de la concentración de saturación del compuesto respectivo a la temperatura de operación, en donde el módulo de membrana comprende una entrada de alimentación y un salida del retenido líquido,
- 5
- en donde la temperatura del líquido en la salida del retenido líquido es más alta que la temperatura del líquido en la entrada de alimentación,
- 10
- y en donde se crea una fuerza impulsora positiva para la permeación de vapor de agua a través de la membrana manteniendo la presión de vapor de agua en el lado del destilado de la membrana por debajo de la presión de vapor de agua en el lado del retenido de la membrana en los puntos correspondientes en el lado del retenido y el lado del destilado por otros medios que no sean la diferencia de temperatura,
- 15
- tal que dicho uno o más compuestos disueltos cristalicen al menos parcialmente en dicho retenido y no en la superficie de la membrana,
- y en donde se establecen las temperaturas relativas de la entrada de alimentación y la salida del retenido líquido,
- en donde dicho ajuste de las temperaturas relativas de la entrada de alimentación y la salida del retenido líquido comprende calentamiento activo que implica calentar el lado del destilado de la membrana, calentar un espaciador opcionalmente presente en el lado del retenido de la membrana y/o calentar la membrana en dicho módulo de membrana,
- 20
- y en donde la presión de vapor de agua en el lado del destilado de dicha membrana se mantiene más baja que la presión de vapor de agua en el lado del retenido de dicha membrana proporcionando un agente de separación en el destilado o manteniendo la presión absoluta en el lado del destilado de dicha membrana inferior a la presión absoluta en el lado del retenido de dicha membrana.
- 25
2. Proceso de separación por membrana de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más compuestos disueltos comprenden uno o más electrolitos.
3. Proceso de separación por membrana de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la membrana en dicho módulo de membrana es una membrana hidrófoba.
- 30
4. Proceso de separación por membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la solución de alimentación acuosa comprende agua de mar y/o salmuera, preferiblemente la solución de alimentación acuosa es una corriente de agua residual de un proceso de deshidratación.
5. Proceso de separación por membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde al menos parte del retenido se dirige a un proceso de separación para cristalización adicional y/o separación de cristales del retenido.
- 35
6. Proceso de separación por membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la temperatura del líquido en la salida del retenido líquido es 0.1-15 °C más alta que la temperatura del líquido en la entrada de alimentación, preferiblemente 0.2-8 °C mayor, como 0.5-7 °C.
7. Proceso de separación por membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la presión de vapor de agua en el lado del destilado de dicha membrana se mantiene al menos 0.01 bar por debajo de la presión de vapor de agua en el lado del retenido de dicha membrana, preferiblemente 0.1 bar más bajo, como 0.1-0.5 bar más bajo.
- 40

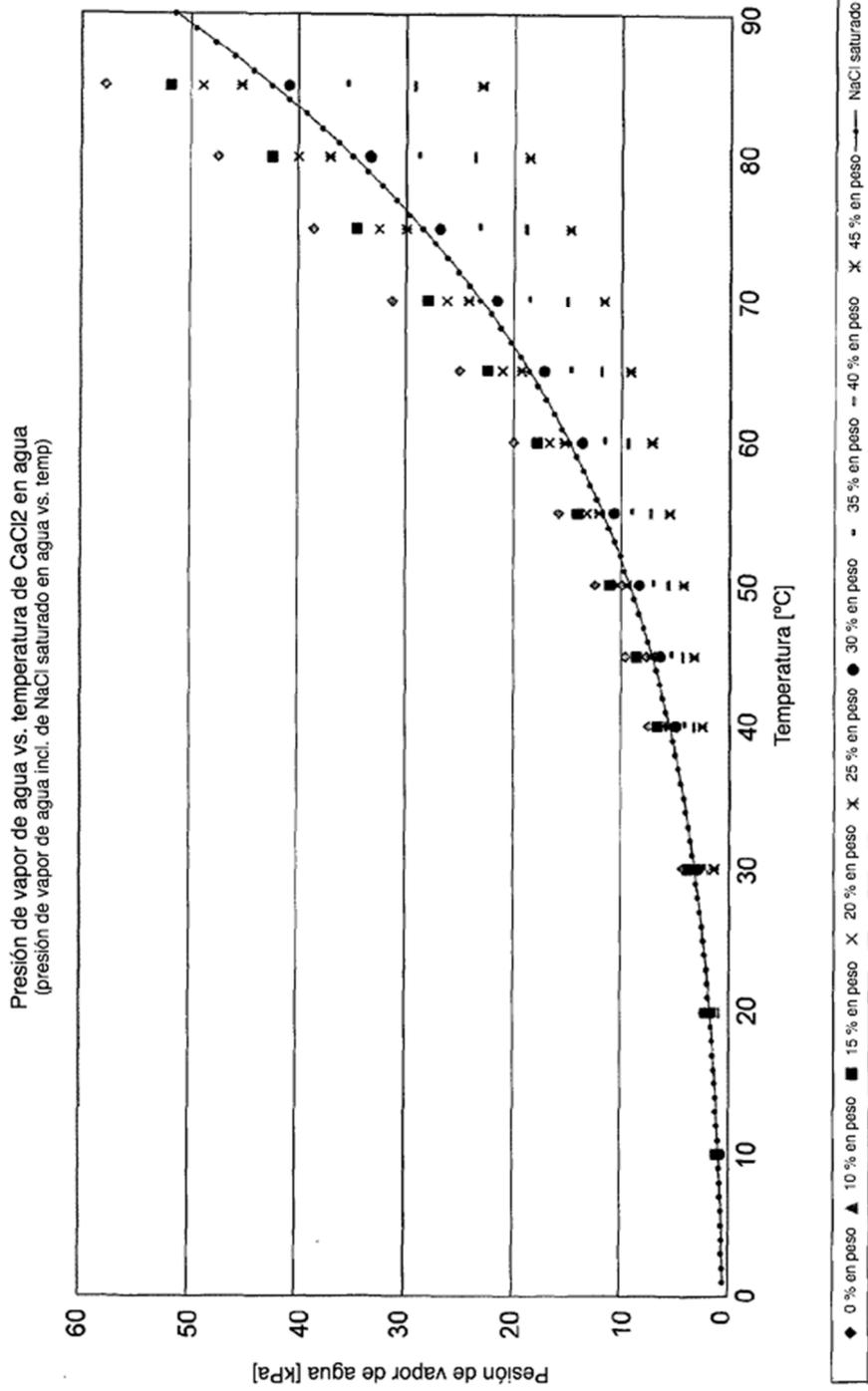


Fig. 1

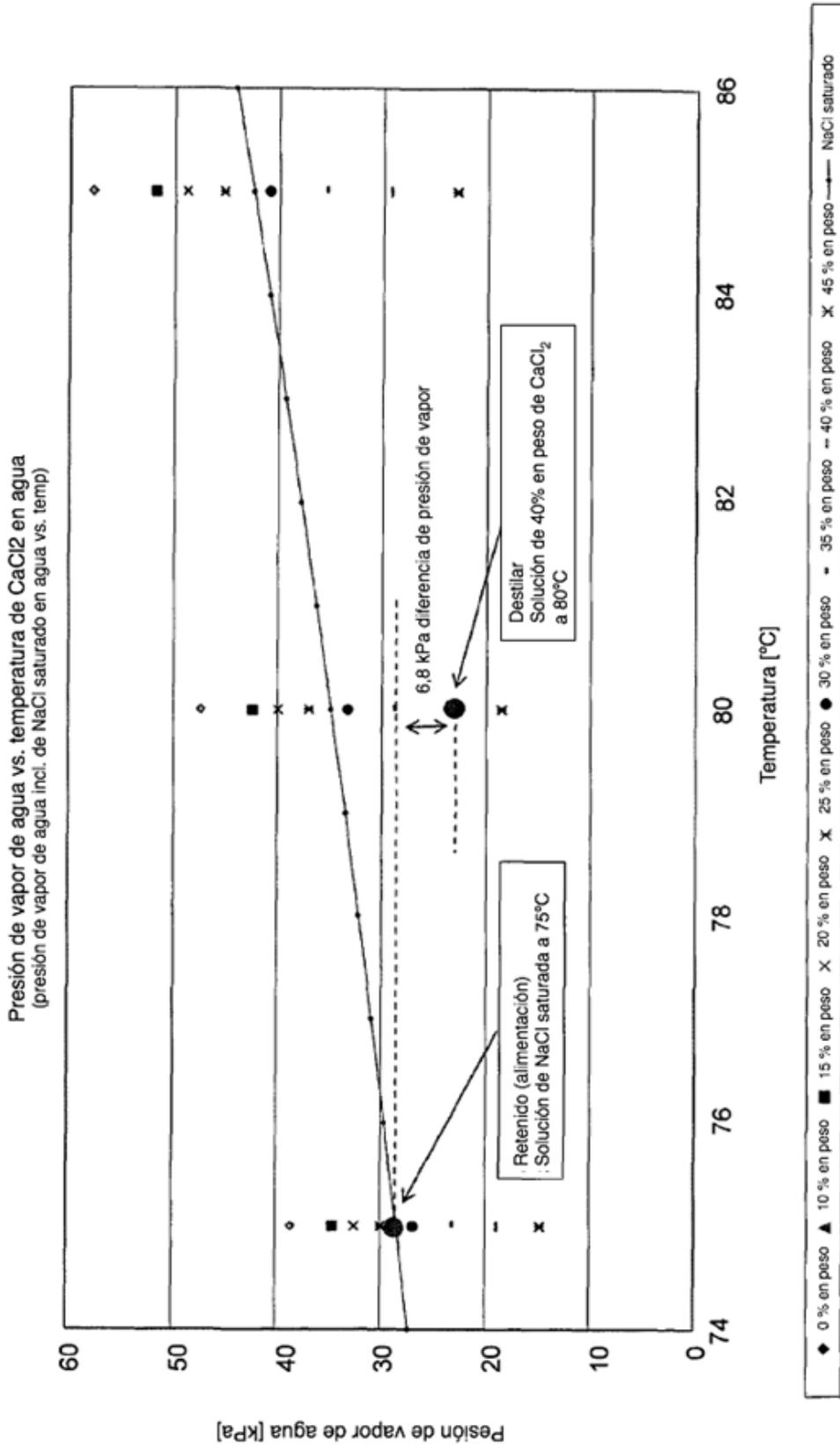


Fig. 2