



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 219**

51 Int. Cl.:
C02F 1/461 (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00957337 .9**
96 Fecha de presentación : **08.08.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1235752**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.09.2002**

54 Título: **Método de recuperación de hidróxidos orgánicos en soluciones de residuos.**

30 Prioridad: **09.08.1999 US 370682**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73 Titular/es: **SACHEM, Inc.**
821 East Woodward
Austin, Texas 78704, US

72 Inventor/es: **Lang, Weilian;**
Moulton, Roger, D. y
Tanner, Alan

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 362 219 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).

ES 2 362 219 T3

DESCRIPCIÓN

Método de recuperación de hidróxidos orgánicos en soluciones de residuos.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a un método para recuperar hidróxidos orgánicos de soluciones de residuos. En particular, la invención se refiere a un proceso para recuperar hidróxidos orgánicos utilizando un colector de ión metálico y una pila electroquímica.

10 **Antecedentes de la invención**

Los hidróxidos de amonio cuaternario tal como el óxido de tetrametilamonio (TMAH) y el hidróxido tetraetilamonio (TEAH) son bases orgánicas fuertes que han sido conocidas durante muchos años. Tales hidróxidos de amonio cuaternario han descubierto una variedad de utilidades incluyendo el uso como licor valorado para ácidos en disolventes orgánicos y un electrolito de soporte en polarografía. Las soluciones acuosas de hidróxidos de amonio, particularmente las soluciones TMAH, han sido utilizadas de manera extensa como un procesador de fotoresists en la realización de circuitos impresos y de circuitos integrados. Por varias razones, es deseable minimizar la cantidad total del procesador utilizado en circuitos impresos y circuitos integrados. Una manera de minimizar la cantidad total de procesador de hidróxido es reutilizar el procesador de residuos. Reutilizar el procesador reduce la cantidad perdida y reduce los problemas de eliminación.

Sin embargo, el procesador de residuos contiene impurezas incluyendo impurezas iónicas e impurezas no iónicas. Impurezas iónicas incluyen cationes como sodio, potasio, zinc, y calcio, y aniones como haluros, nitratos, nitritos, carbonatos, carboxilatos, sulfatos. Impurezas no-iónicas incluyen fotoresists, surfactantes, aminas, y otras numerosas moléculas orgánicas. El procesador de residuos también contiene unas concentraciones relativamente bajas de procesador de hidróxido. Según lo anterior permanece una necesidad continua de recuperar eficazmente procesador de hidróxido en forma utilizable con el fin de que se pueda reutilizar minimizando por ello la cantidad total de procesador utilizado en la realización de circuitos impresos y circuitos integrados.

La patente U.S 4, 714, 530 (Hale *et al*) describe un proceso electrolítico para preparar hidróxidos de amonio cuaternario de gran pureza que utiliza una pila conteniendo un compartimento catódico y un compartimento anódico separados por una membrana de intercambio de cationes. El método incluye cargar una solución acuosa de un hidróxido de amonio cuaternario al compartimento anódico, añadir agua al compartimento catódico, y pasar una corriente continua a través de la pila electrolítica para producir un hidróxido de amonio cuaternario de alta pureza en el compartimento catódico que es recuperado de manera posterior. La patente '530 también describe una mejora que comprende calentar el hidróxido de amonio cuaternario a una alta temperatura antes de cargar el hidróxido al compartimento anódico de la pila electrolítica.

La patente U.S 4,938,854 (Sharifian *et al*) también describe un proceso electrolítico para purificar hidróxidos de amonio cuaternario bajando el contenido de haluro latente. La pila electrolítica puede ser dividida en un compartimento anódico y un compartimento catódico por un divisor que puede ser una membrana selectiva de anión o catión. El cátodo en el compartimento catódico incluye zinc, cadmio, estaño, plomo, cobre, o titanio, o aleaciones de ellos, mercurio o amalgama de mercurio.

La patente japonesa Kokai No.60-131985 (1985) (Takahashi *et al*) describe un método de manufacturar un hidróxido de amonio cuaternario de alta pureza en una pila electrolítica que está dividida en una cámara de ánodo y una cámara de cátodo por una membrana de intercambio de cationes. Una solución de hidróxido de amonio cuaternario conteniendo impurezas es cargada a la cámara de ánodo y una corriente continua se suministra entre dos electrodos después de que el agua haya sido cargada a la cámara de cátodo. Hidróxido de amonio cuaternario purificado es obtenido de la cámara de cátodo. El hidróxido de amonio cuaternario purificado contiene cantidades reducidas de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, aniones, etc.

WO-A-9936363 revela un método para la recuperación de hidróxidos de onium de soluciones conteniendo compuestos de onium.

Resumen de la invención

En una realización, la presente invención se refiere a un proceso para recuperar un compuesto de onium de soluciones de residuos o de soluciones sintéticas conteniendo el compuesto de onium como se establece en la reivindicación 1 y la reivindicación 13.

Más realizaciones de la invención son como se define en las reivindicaciones 2 a 12 y reivindicaciones 14 a 21.

Como resultado de los procesos de la invención reivindicada, pueden ser obtenidas soluciones recicladas de hidróxidos orgánicos y soluciones sintetizadas nuevas de hidróxidos y sales orgánicos en las que la concentración y la pureza es incrementada. Reciclar soluciones usadas de hidróxidos orgánicos facilita no solamente un ahorro de dinero, sino también ventajas ambientales al eliminar la necesidad de sintetizar nuevas soluciones de compuestos hidróxidos

y métodos de purificación asociados caros y al reducir la toxicidad de efluentes de solución de residuos. Una cantidad mayor de agua puede ser recuperada después de que los hidróxidos orgánicos hayan sido retirados de la solución. Adicionalmente, no es necesario almacenar grandes cantidades de productos químicos. La concentración y pureza relativamente altas de las soluciones de hidróxido orgánico obtenibles vía la presente invención puede ser efectivamente utilizada en numerosas aplicaciones en donde las soluciones de hidróxido orgánico son requeridas.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de una pila electroquímica de dos compartimentos conteniendo una pila unitaria según la presente invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de una pila electroquímica de tres compartimentos según la invención.

La figura 3 es una representación esquemática de una pila electroquímica conteniendo un conjunto de dos pilas unitarias en una configuración monopolar.

La figura 4 es una representación esquemática de una pila electroquímica de cuatro compartimentos según la presente invención.

La figura 5 es una representación de otra pila electroquímica de cuatro compartimentos según la presente invención.

La figura 6 es una representación esquemática de una pila electroquímica conteniendo un conjunto de dos pilas unitarias según la presente invención.

La figura 7 es una representación esquemática de una pila electroquímica conteniendo un almiar de dos unidades de pilas en una configuración bipolar.

Descripción de las realizaciones preferidas

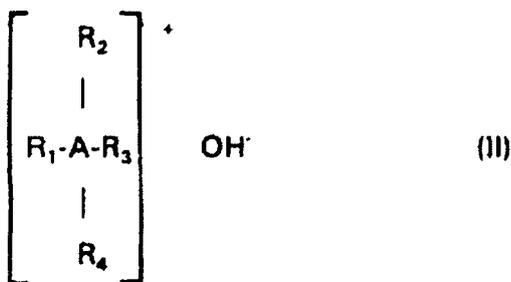
En una realización, el proceso de la presente invención es útil en la purificación de compuestos de hidróxido orgánicos tal como hidróxidos de onium. Los hidróxidos orgánicos pueden generalmente estar caracterizados por la formula



Donde A es un grupo orgánico y x es un entero igual a la valencia de A. En una realización, el compuesto de hidróxido tendría que ser soluble en una solución como agua, alcohol u otro líquido orgánico, o mezclas de ellos para permitir una tasa de recuperación útil.

En otra realización, el proceso de la presente invención es útil en la preparación de hidróxidos orgánicos a partir de sus correspondientes sales de onium, lo que a su vez, lleva a tener hidróxidos de onium más puros. Hidróxidos orgánicos incluyen hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de fosfonio cuaternario e hidróxidos de sulfonio terciario. Estos hidróxidos orgánicos pueden ser colectivamente referidos como hidróxidos de onium. Las soluciones de preparación pueden ser llamadas soluciones sintéticas (soluciones sintéticas incluyendo soluciones de hidróxidos de onium sintetizados y soluciones de sal de onium utilizadas para hacer hidróxidos de onium). Los compuestos de onium por ello incluyen hidróxidos orgánicos, hidróxidos de onium y sales de onium. En esta y otras realizaciones, la Formula A (I) anterior es un compuesto de onium, y la Formula (I) representa un hidróxido de onium.

Los hidróxidos de amonio cuaternario y de fosfonio cuaternario pueden ser caracterizados por la formula

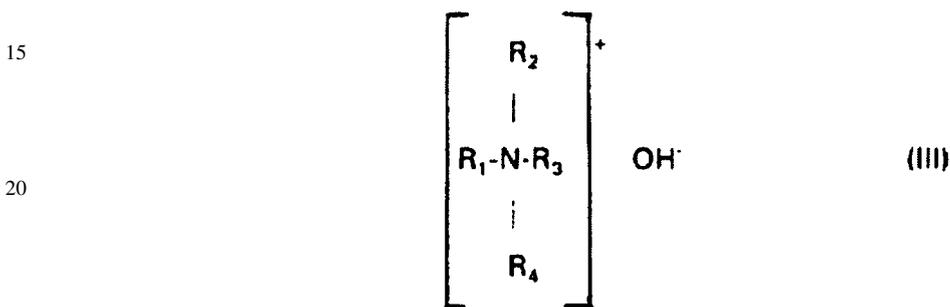


donde A es un átomo de nitrógeno o fósforo, R1, R2, R3 y R4 son cada uno independientemente grupos alquilo conteniendo de 1 a unos 20 átomos de carbono, grupos alquil hidroxilo o alquil alcoxi conteniendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbonos, grupos arilo, o grupos de arilo hidroxilo, o R1 y R2 juntos con A puede formar un grupo heterocíclico supuesto que si el grupo heterocíclico contiene un grupo C= A, R3 es el segundo enlace.

ES 2 362 219 T3

Los grupos alquilo R1 a R4 pueden ser lineales o ramificados, y ejemplos específicos de grupos alquilo conteniendo de 1 a 20 átomos de carbonos incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isoctilo, nonilo, decilo, isodecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, octadecilo y hexadecilo. R1, R2, R3, y R4 también pueden ser grupos hidroxialquil como hidroxietil y los varios isómeros de hidroxibutil, hidroxipentil, etc. En una realización preferida, R1-R4 son independientemente grupos alquil que contienen uno a diez átomos de carbonos y grupos hidroxialquilo conteniendo de dos a tres átomos de carbono. Ejemplos específicos de grupos alquialquilo incluyen etoxietil, butoximetil, butoxibutil, etc. Ejemplos de varios grupos de arilo e hidroxiarilo incluyen grupos fenil, bencil y equivalentes donde los anillos de benceno han sido sustituido con uno o más grupos hidroxil.

Los hidróxidos de amonio cuaternario que pueden ser reciclados o purificados según el proceso de la presente invención pueden ser representados por la formula III

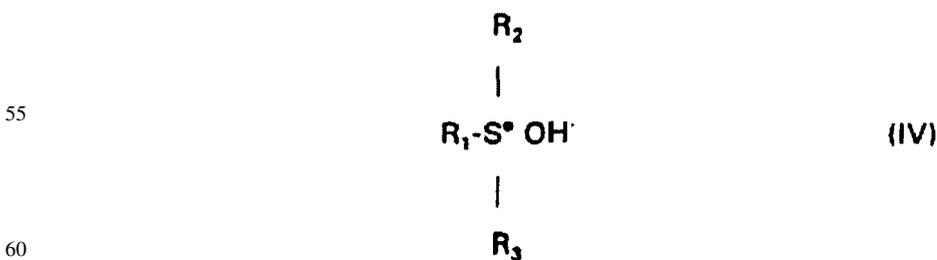


donde R1-R4 son como definidos en la formula II. En una realización preferida, R1-R4 son grupos alquilos conteniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono y grupos hidroxialquil conteniendo 2 o 3 átomos de carbono. Más frecuentemente los hidróxidos de amonio cuaternario purificados según el proceso de la invención serán hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) o hidróxido de tetraetilamonio (TEAH). Ejemplos específicos de otros tales hidróxidos incluyen hidróxido tetrametilamonio, hidróxido tetraetilamonio, hidróxido tetrapropilamonio, hidróxido tetrabutilamonio, hidróxido tetra-n-octilamonio, hidróxido trimetilhidroxietilamonio, hidróxido trimetilmetoxietilamonio, hidróxido dimetildihidroxietilamonio, hidróxido metiltrihidroxietilamonio, hidróxido feniltrimetilamonio, Hidróxido feniltrietilamonio, Hidróxido benciltrimetilammonium, Hidróxido benciltrietilammonium, hidróxido dimetilpirolidinio, hidróxido dimetilpiperidinio, hidróxido diisopropilimidazolinio, hidróxido N-alquilpiridinio, etc.

Ejemplos de sales de amonio cuaternario incluyen los haluros, carbonatos, bicarbonatos, formatos, nitratos y sulfatos correspondientes a los hidróxidos mencionados arriba. Ejemplos adicionales incluyen el cloruro etilmetilimidazolinio, cloruro butilmetilimidazonio, bromuro etilmetilimidazolinio, y bromuro butilmetilimidazolinio.

Ejemplos de hidróxidos de fosfonio cuaternario representativos de la formula II donde A=P que pueden ser purificado en concordancia con el proceso de la presente invención incluyen hidróxido tetrametilfosfonio, hidróxido tetraetilfosfonio, hidróxido tetrapropilfosfonio, hidróxido tetrabutilfosfonio, hidróxido trimetilhidroxietilfosfonio, hidróxido dimetildihidroxietilfosfonio, hidróxido metiltrihidroxietilfosfonio, hidróxido feniltrimetilfosfonio, hidróxido feniltrietilfosfonio e hidróxido benciltrimetilfosfonio, etc.

En otra realización, los hidróxidos de sulfonio terciario que pueden ser reciclados o purificados según esta invención pueden ser representados por la formula



donde R1, R2, y R3 son cada uno independientemente grupos alquilo conteniendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbonos, grupos alcoxi alquilo o hidroxil alquilo conteniendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono, grupos arilo, grupos hidroxil arilo, o R1 y R2 juntos con S puede formar un grupo heterocíclico con la condición que si el grupo heterocíclico contiene un grupo C=S, R3 es el segundo enlace.

ES 2 362 219 T3

Ejemplos de hidróxidos de sulfonio terciario representados por la formula IV incluyen hidróxido trimetilsulfonio, hidróxido trietilsulfonio, hidróxido tripropilsulfonio, etc.

5 Las soluciones de residuos conteniendo hidróxidos orgánicos que son purificados o reciclados según el proceso de la presente invención son mezclas, preferiblemente soluciones, conteniendo un líquido oxidable y desde cerca de 0.01% a cerca de 50% en peso del hidróxido orgánico y generalmente contendrá cantidades variables de una más impurezas no deseables, por ejemplo, aniones como haluro, carbonato, formato, nitrito, nitrato, sulfato, etc., unos cationes tales como metales incluyendo zinc, y calcio, sodio, potasio, y algunas especies neutras como fotoresists, metanol, aminas, etc. El líquido oxidable puede ser agua, mezclas de agua y un líquido orgánico como un alcohol y
10 similares.

En una realización, el proceso de la presente invención es eficaz para reducir la cantidad de ambas impurezas iónicas y no-iónicas presentes en las soluciones de hidróxidos orgánicos como hidróxidos de amonio cuaternario. En otra realización, el proceso de la presente invención resulta en la reducción de impurezas de un ión metálico así como
15 impurezas orgánicas en una solución de un hidróxido orgánico compuesto como hidróxido de amonio cuaternario.

Hidróxidos orgánicos están disponibles comercialmente. Adicionalmente, los hidróxidos orgánicos pueden ser preparados a partir de las sales orgánicas correspondientes como los haluros, carbonatos, bicarbonatos, formatos, sulfatas orgánicas correspondientes y similares. Varios métodos de preparación son descritos en la patente U.S 4,917,781 (Sharifian *et al*) y 5,286, 354 (Bard *et al*). No hay límite particular sobre cómo obtener o preparar el hidróxido orgánico.
20

Según el proceso de la presente invención, los hidróxidos orgánicos como los descritos arriba son sintetizados, purificados o reciclados de una solución de residuos en un proceso implicando contacto de la solución de residuos con un colector de iones metálicos.
25

Una solución de residuos puede ser una solución de un hidróxido orgánico después de haber sido utilizado en un proceso, especialmente en procesos de desarrollo asociados con circuitos impresos y circuitos integrados. Como resultado del proceso, las impurezas entran y contaminan la solución. En otras palabras, la solución de residuos puede ser una solución gastada de un hidróxido orgánico. En adición del hidróxido orgánico, la solución de residuos puede contener cualquier de las impurezas descritas arriba y/o sales orgánicas correspondientes al hidróxido orgánico y/o otras partículas, Sales de onium correspondientes a los hidróxidos de onium generalmente incluyen halógenos de onium como cloruros de onium, nitratos de onium, sulfatas de onium, fosfatos de onium, molibdatos de onium, tungstos de onium, formatos de onium y similares. Impurezas o reactivos secundarios también pueden entrar y contaminar soluciones sintéticas.
30
35

Antes de poner en contacto la solución de residuos o la solución sintética con un colector de iones metálicos, la solución de colector o soluciones sintéticas conteniendo el compuesto de onium e impurezas puede ser opcionalmente concentrada o tratada para facilitar el proceso inventivo. Esto es, la concentración del hidróxido orgánico en la solución de residuos o la solución sintética puede ser incrementada antes de ponerse en contacto con un colector de iones metálicos. En muchas realizaciones, es preferible concentrar la solución de residuos antes de practicar la presente invención o como primera etapa de práctica de la invención. Procedimientos de concentración son conocidos por los expertos en la materia e incluyen evaporación, intercambio de iones, electrodiálisis y ósmosis inversa entre otros. Pre tratamiento puede implicar al menos un tratamiento con ozono, carbono activado, un ánodo de sobrepotencial alto, y nanofiltración. Estos tratamientos sirven para reducir la cantidad de contaminantes orgánicos de fotoresist en una solución de compuesto de onium.
40
45

La solución de residuos o solución sintética que contiene el hidróxido orgánico (y/o una sal orgánica correspondiente al hidróxido orgánico) e impurezas se pone en contacto con un colector de iones metálicos. Un colector de iones metálicos es un compuesto que coordina selectivamente, compleja o vincula de otra forma con iones metálicos en la presencia de iones de onium cuaternario. En este contexto, iones metálicos incluyen iones de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, y otros metales. Más específicamente, iones metálicos incluyen iones de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, ytrio, zirconio, niobio, molibdeno, rubidio, radio, paladio, plata, cadmio, tungsteno, osmio, iridio, platino, oro, aluminio, indio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, talio y otros. El colector de iones metálicos incluye al menos uno de un material de separación química asistada magnéticamente (MACS) o un polímero conteniendo al menos una de una fracción de iminofosfato, una fracción de sulfuro, una fracción de tiol, una fracción de bipyridil, y una fracción de iminodiacetato. Tales compuestos quelantes están generalmente disponibles comercialmente, o pueden ser sintetizados por los expertos en la técnica.
50
55

En una realización, los colectores de iones metálicos pueden ser utilizados sin preparación adicional. Por ejemplo, los colectores de iones metálicos pueden ser incorporados en un líquido, y utilizados en extracción líquido-líquido, o incorporado en un líquido y mezclados con una solución de hidróxido de onium o una soluciones sintéticas seguido por la separación. En otra realización, los colectores de iones metálicos son incorporados en un polímero de forma que el polímero contiene fracciones quelantes. En otra realización, los colectores de iones metálicos o polímeros conteniendo colectores de iones metálicos son unidos a un soporte. El soporte puede ser un lecho de polímero, membrana, compuesto conteniendo silicona, o un soporte conectado a un compuesto de silicona que a su vez está conectado al colector de iones metálicos o polímero del mismo, arena, gel de sílice, vidrio, fibras de vidrio, alúmina, óxido de níquel, circona, titanía u otros medios conteniendo el colector de iones metálicos. Dos o más materiales colectores de iones
60
65

ES 2 362 219 T3

metálicos pueden ser combinados, por ejemplo, incluyendo una combinación de dos o más materiales de colector de iones metálicos cada uno en una forma diferente, tal como un polvo y una fibra, dependiendo sobre la identidad y las propiedades de la solución de hidróxido orgánico.

5 Ejemplos de materiales de colector de iones metálicos incluyen resinas quelantes en forma de gel o porosas producidas por introducción de los grupos quelantes anteriores en una base de polímero o copolímero de, por ejemplo, polímeros o copolímeros estirénicos como poliestireno y similares, polímeros acrílicos o copolímeros como resinas poliacrílicas y similares, polímeros metacrílicos y copolímeros como resinas polimetacrílicas y similares y polímeros tetrafluoretilénicos o copolímeros como politetrafluoretilénicos y similares o en una base de polímero o copolímero modificado para ser preparados modificando los polímeros o copolímeros con un agente reticulante como divinilben-
10 ceno similar.

Ejemplos específicos preferidos incluyen resinas quelantes vendidos bajo las designaciones de la marca AMBERLITE®, DUOLITE y PUROLITE de Rohm & Haas Co, LEWITIT de Bayer, y DIANON de Mitsubishi
15 Kasei Corp. Ejemplos más específicos incluyen aquéllos bajo la designación de la marca AMBERLITE, como IRC-718, bajo la designación de la marca DUOLITE, como C467 y GT-73 y bajo la designación de la marca PUROLITE, como S940 y S950 de Rohm & Haas Co.; aquéllos bajo la designación de la marca LEWITIT TP260 y TO208 de Bayer; y aquéllos bajo la designación DIAION, como CR10, CR11, CR20, y CRB 02 de Mitsubishi Kasei Corp.

20 En aun otra realización, el colector de iones metálicos es un material MACS conteniendo un material magnético o un material paramagnético (en adelante colectivamente llamados materiales magnéticos) recubierto con un compuesto que selectivamente se coordina, compleja o enlaza de otra forma con iones metálicos en presencia de iones de onium cuaternario. Los materiales magnéticos incluyen tierras raras o materiales ferromagnéticos incluyendo hierro y óxidos de hierro. El material magnético puede ser parcial o totalmente recubierto con un compuesto quelante y/o un compuesto de éter cíclico, ambos de los cuales pueden ser incorporados en un polímero. Para propósitos de esta
25 invención, compuestos cíclicos éter incluyen los éteres corona y criptandos. El compuesto quelante y/o un compuesto de éter cíclico puede o no puede estar unido a un polímero (los antes mencionados), es decir, a su vez, unido al metal magnético.

30 Ejemplos específicos de compuestos éter cíclico incluyen éteres corona como 12-corona-4 (1,4,7,10-tetraoxaciclododecano); 15-corona-5 (1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano); 18-corona-6 (1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano); (12-corona-4)-2-metanol (2-(hidroximetil)-12-corona-4); (+)-(18-corona-6)-ácido -2,3,11,12 tetracarboxilic, 4-aminobenzo-15-corona-5, 4'-aminobenzo-18-corona-6, 2-(aminometil)-15-corona-5, 2-(aminometil)-18-corona-6, 4'-amino-5'-nitrobenzo-15-corona-5, 1-aza-12-corona-4, 1-aza-15-corona-5, 1-aza-18-corona-6, benzo-12-corona-4; benzo-15-corona-5; benzo-18-corona-6; [bis](benzo-15-corona-5)-15-ilmetil pimelato; 4'-bromobenzo-18-corona-6; dibenzo-18-corona-6; dibenzo-24-corona-8; dibenzo-30-corona-10, AR, ar²-di-terc-butildibenzo-18-corona-6; dicitclohexano-18-corona-6; dicitclohexano-24-corona-8, 4'-formilbenzo corona-15-5, 2-(hidroximetil)-12-corona-4, 2-(hidroximetil)-15-corona-5, 2-(hidroximetil)-18-corona-6, 4'-nitrobenzo-15-corona-5, 4'-vinilbenzo-18-corona-6, 1,8-dihidroxidibenzo-14-4 corona, 1,11-diol-20-corona-6; poli-[(dibenzo-18-corona-6)]-coformaldehído, y bis[(12-corona-4)]-2-metil-2-dodecilmalonato. Varios ejemplos de fórmulas y métodos de preparación de compuestos de éter cíclico que se describen en la Patente de EE.UU. 5.393.892 a Crakowiak *et al*, cuyo objeto se incorpora aquí por referencia. Criptandos incluyen compuestos de éter cíclico que contienen átomos de nitrógeno en la estructura de anillo, como 2.2.2-criptato y 2.2.1-criptato.

45 La solución de residuos o la solución sintética se pone en contacto con el colector de iones metálicos en una variedad de maneras diferentes en general dependiendo del estado del colector de iones metálicos. Por ejemplo, la solución de residuos o solución sintética se puede combinar con el colector de iones de metal en un recipiente, la solución de residuos o la solución sintética se puede paso a través de una columna en la que la columna contiene el colector de iones metálicos sobre un soporte, la solución de residuos o solución sintética puede ser pasada a través de medios que contienen el colector de iones de metal, etc. No hay ninguna limitación particular en cuanto a la metodología de contactar la solución de residuos o la solución sintética con el colector de iones metálicos. En una realización preferida, cuando el colector de iones metálicos se une a un lecho de polímero, que a su vez está contenido en una columna, entonces la solución de residuos o la solución sintética se pasa a través de la columna. En realizaciones en las que el colector de iones de metal está unido a un lecho de polímero que está presente en un contenedor, la
50 solución de residuos o la solución sintética se añade, y el contenedor es opcionalmente sacudido o agitado de otra forma, seguido por la separación de la solución de los granos de polímero.

En las realizaciones donde se emplea un material MACS, el material MACS se separa de la solución mediante un electroimán y/o un campo magnético. En particular, se deja que un electroimán contacte con la solución, o se coloca cerca de la solución, de manera que el material magnético del material MACS sea atraído y magnéticamente vinculado o esté cerca del electroimán. La solución se separa luego del material MACS magnéticamente unido.

65 En una realización preferida, es importante que la etapa de contacto de la solución de residuos o de la solución sintética con un colector de iones metálicos sea conducido antes de la etapa que implica una pila electroquímica. Como resultado cantidades posteriores de iones metálicos no son introducidos en la pila electroquímica. Eso es importante porque en algunas realizaciones, cantidades sustanciales de iones metálicos en la solución de residuos o de la solución sintética pueden disminuir la eficacia de la etapa implicando una pila electroquímica. En conexión con esto, cantidades posteriores de iones metálicos pueden contaminar el hidróxido orgánico recuperado o sintetizado. En otra realización,

ES 2 362 219 T3

la solución de residuos o solución sintética es cargada a una pila electroquímica, y la solución recuperada de la pila electroquímica se pone posteriormente en contacto con el colector de iones metálicos.

De conformidad con el proceso de la presente invención, antes o después del contacto con un colector de iones metálicos, la solución de residuos o la solución sintética que contiene los hidróxidos orgánicos tales como los descritos anteriormente se añaden a una pila electroquímica. La etapa implicando una pila electroquímica puede ser por electrolisis en una pila electrolítica o por electrodiálisis en una pila electrodiálítica. Las pilas electroquímicas, en general, contienen al menos un ánodo, un cátodo, y un divisor, y/o una o más pilas unitarias montadas para posicionamiento de funcionamiento entre el ánodo y el cátodo. Un número de pilas electrolíticas y electrodiálíticas conteniendo varias pilas unitarias y varias pilas de unidades múltiples se describen aquí que son útiles en el proceso de la presente invención. Las pilas de unidades múltiples pueden ser definidas por una serie de compartimentos entre un ánodo y un cátodo (véase, por ejemplo, la Figura 6), o pilas de unidades múltiples pueden ser definidas por varios compartimentos incluyendo un ánodo y un cátodo (véase, por ejemplo, la Figura 3). Pilas de unidades múltiples incluyendo un ánodo y un cátodo pueden tener una configuración monopolar (véase, por ejemplo, la Figura 3), o una configuración bipolar (véase, por ejemplo, la Figura 7). No hay límite particular al número de pilas unitarias que se pueden utilizar. Sin embargo, en una realización, pilas electroquímicas que se utilizan de acuerdo con la presente invención contienen de 1 a alrededor de 25 pilas unitarias, y preferiblemente de 1 a cerca de 10 pilas unitarias.

Las pilas unitarias pueden contener dos o más compartimentos definidos por el ánodo, cátodo y uno o más divisores o separadores que pueden ser (1) barreras de difusión micro porosas no iónicas tales como pantallas, filtros, diafragmas, etc, de tamaño de poro controlado o distribución de tamaño de poro permitiendo o no permitiendo que ciertos iones pasen a través del divisor o separador, o (2) divisores o separadores iónicos como membranas selectivas de anión y catión que son preferidos ya que su uso generalmente resulta en la producción de hidróxidos orgánicos de mayor pureza y de mayor rendimiento. Los varios divisores útiles en las pilas electroquímicas utilizados en la invención se describen más detalladamente a continuación.

Las pilas electroquímicas de acuerdo con la presente invención contienen al menos dos compartimentos, en concreto, un compartimento de alimentación y un compartimento de recuperación. Opcionalmente, las pilas electroquímicas de acuerdo con la presente invención pueden contener al menos un compartimento de agua, un compartimento de paso y/o un compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico. En ciertas realizaciones, una pila electroquímica de acuerdo con la presente invención puede tener dos o más de cada uno de los compartimentos descritos anteriormente. En otras realizaciones, la pila electroquímica puede tener dos o más de cada uno de los compartimentos antes descritos. En otras realizaciones, la pila electroquímica puede tener dos o más de uno o más de los compartimentos mencionados. Por ejemplo, en una realización, una pila electroquímica puede tener un compartimento de alimentación, dos compartimentos de agua o paso y un compartimento de recuperación.

Una solución se carga a cada compartimento. La solución puede ser en base acuosa, en base alcohol o glicol, otra solución orgánica o combinaciones de ellos. En una realización preferida, la disolución cargada en cada compartimento es una solución acuosa. La solución cargada en el compartimento de alimentación contiene el hidróxido orgánico para su reciclaje o purificación en una determinada concentración. La concentración del hidróxido orgánico inicialmente cargada en el compartimento de alimentación está en el rango de alrededor de 0,1 M a cerca de 2 M. En una realización preferida, la concentración del hidróxido orgánico en la solución cargada en el compartimento de alimentación es de alrededor de 0,2 M a cerca de 1 M. En pilas electroquímicas con dos o más compartimentos de alimentación, las concentraciones del hidróxido orgánico en las soluciones cargadas en los compartimentos de alimentación pueden ser iguales o diferentes para cada compartimento de alimentación. La concentración del hidróxido orgánico en la solución cargada a la pila es de alrededor de 1% a alrededor del 20% en peso y con mayor frecuencia entre un 2% y alrededor de 10% en peso. El compartimento de alimentación, como el término lo indica, tiene la solución que contiene un hidróxido orgánico originario de la solución de residuos o la solución sintética que debe ser reciclada y procesada por la presente invención.

El compartimento de recuperación es en un principio cargado con una solución y, preferentemente, una solución acuosa. La solución cargada al compartimento de recuperación puede o no contener un compuesto iónico. Después de paso una corriente a través de la pila electroquímica, el hidróxido orgánico puede ser recuperado o de otra forma obtenido en el compartimento de recuperación a una determinada concentración. Después de paso una corriente a través de la pila electroquímica, la concentración del hidróxido orgánico en el compartimento de recuperaciones generalmente más alta que la concentración del hidróxido orgánico en la solución inicialmente cargada en el compartimento de alimentación. En una realización, la concentración del hidróxido orgánico en el compartimento de recuperación está por encima de unos 0,1 M. En otra realización, la concentración del hidróxido orgánico en el compartimento de recuperación está por encima de unos 0,2 M. En una realización preferida, la concentración del hidróxido orgánico en el compartimento de recuperación está por encima de aproximadamente 1 M. En las pilas electroquímicas con dos o más compartimentos de recuperación, las concentraciones del hidróxido orgánico en las soluciones recuperadas de los compartimentos de la recuperación pueden ser las mismas o diferentes para cada compartimento de recuperación.

El compartimento de agua, si está presente, contiene una solución de un compuesto iónico a una determinada concentración. El compartimento de agua que contiene un compuesto iónico, sirve para mantener la conductividad y permite menores voltajes de funcionamiento de pila. Un compuesto iónico es un compuesto químico que se ioniza en solución, como un electrolito. Ejemplos de iónicos compuestos incluyendo sales, sales metálicas y ácidos o cualquier compuesto que forma un anión y catión cuando se disuelve en el agua. En una realización preferida, el compuesto

ES 2 362 219 T3

iónico es el mismo que el hidróxido orgánico cargado en el compartimento de alimentación. En otra realización preferida, bien el anión o el catión del compuesto iónico es el mismo que bien el catión orgánico o el anión hidróxido del hidróxido orgánico cargado en el compartimento de alimentación. En otra realización, el compuesto iónico es diferente del hidróxido orgánico cargado en el compartimento de alimentación. La concentración del compuesto iónico en la solución cargada en el compartimento de agua está en el rango de aproximadamente 0,1 M a aproximadamente 5 M. En una realización preferida, la concentración es de alrededor de 0,3 M a cerca de 3 M. Y en una realización más preferida, la concentración es de alrededor de 0,5 M a cerca de 2 M. En las pilas electroquímicas que contienen dos o más compartimentos de agua, las concentraciones de los compuestos iónicos en las soluciones cargadas en los compartimentos de agua pueden ser las mismas o diferentes para cada compartimento de agua.

El compartimento de paso, si está presente, en un principio se carga con una solución y, preferentemente, con una solución acuosa. La solución cargada al compartimento de paso puede o no contener un compuesto iónico. El compuesto iónico, si está presente, puede ser el mismo o diferente del compuesto iónico del compartimento de agua. Después de paso una corriente a través de la pila electroquímica, el hidróxido orgánico pasa a través del compartimento de paso en realizaciones donde un compartimento de paso se utiliza. Como la mayoría de las impurezas indeseables no pasan por el compartimento de paso, el compartimento de paso sirve para purificar aún más el hidróxido orgánico.

El compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico, si está presente, inicialmente se carga con una solución y de preferencia con una solución acuosa. La solución cargada al compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico puede o no un compuesto iónico. El compuesto iónico, si está presente, puede ser el mismo o diferente del compuesto iónico del compartimento de agua.

Varias formas de realización de pilas electroquímicas que pueden ser utilizadas en la presente invención se describirán con referencia a las figuras. A pesar de que numerosas realizaciones de varias pilas electroquímicas están descritas en las figuras, será evidente para los expertos en la técnica que numerosas realizaciones adicionales que no están específicamente descritas en las figuras existen en el ámbito de la invención.

Una realización de una pila electroquímica se ilustra en la Figura 1, que es una representación esquemática de una pila electroquímica 10 que contiene un ánodo 11, y un cátodo 12 y una pila unitaria que contiene en secuencia comenzando en el ánodo 11, un divisor 13, que en una realización preferida es un membrana selectiva de catión. La pila electroquímica 10 contiene dos compartimentos; concretamente, un compartimento de alimentación 14 y un compartimento de recuperación 15.

En la operación de la pila electroquímica 10 que se ilustra en la Figura 1, una solución que contiene un hidróxido orgánico, como un hidróxido de onium se carga en el compartimento de alimentación 14. El agua se carga al compartimento de recuperación 15. Un potencial eléctrico se establece y se mantiene entre el ánodo y el cátodo para producir un flujo de corriente a través de la pila con lo cual el catión onium es atraído hacia el cátodo y pasa por el divisor 13 al compartimento de recuperación 15. El catión onium se combina con los iones hidróxido en el compartimento de recuperación para producir el hidróxido de onium deseado. Las impurezas no son atraídas hacia el cátodo o no pasan por el divisor y por tanto quedan en el compartimento de alimentación. El hidróxido de onium regenerado se forma y se recupera del compartimento de recuperación 15.

Otra realización de una pila electroquímica se ilustra en la Figura 2, que es una representación esquemática de una pila electroquímica 20 que contiene un ánodo 21, un cátodo 22 y una pila unitaria que contiene en secuencia a partir del ánodo 21, una membrana selectiva de aniones 23 y una membrana selectiva de cationes 24. La pila electroquímica 20 contiene tres compartimentos, concretamente, un compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico 25, un compartimento de alimentación 26 y un compartimento de recuperación 27.

En la operación de la pila electroquímica 20 ilustrada en la Figura 2, una solución que contiene un hidróxido orgánico se carga al compartimento de alimentación 26. El agua se carga al compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico 25 y al compartimento de recuperación 27. Un potencial eléctrico se establece y mantiene entre el ánodo y el cátodo para producir un flujo de corriente a través de la pila con lo cual el catión orgánico de hidróxido orgánico es atraído hacia el cátodo y pasa a través de la membrana selectiva de cationes 24 en el compartimento de recuperación 27. El catión orgánico combina con iones de hidróxido en el compartimento de recuperación para producir el hidróxido orgánico deseado. Las impurezas son atraídas por el ánodo, y/o que no son atraídas hacia el cátodo y/o no pasan por la membrana selectiva de catión 24 y/o permanecen en el compartimento de alimentación. El hidróxido orgánico regenerado se forma y se recupera del compartimento de recuperación 27.

Otra realización de una pila electroquímica que contiene una pila poliunitaria o dos pilas unitarias utilizada en una configuración monopolar se ilustra en la figura 3, que es una representación esquemática de una pila electroquímica 30 que contiene un primer ánodo 31, un segundo ánodo 32, un cátodo 35 y dos pilas unitarias que contienen en secuencia, comenzando en el primer cátodo 31, una primera membrana selectiva de catión 33, una segunda membrana selectiva de catión 34, el cátodo 35, una tercera membrana selectiva de catión 36, y una cuarta membrana selectiva de catión 37. La pila electroquímica 30 ilustrada en la Figura 3 contiene seis compartimentos; concretamente, un primer compartimento de alimentación 38, un primer compartimento de paso 39, un primer compartimento de recuperación 40, un segundo compartimento de recuperación 41, un segundo compartimento de paso 42 y un segundo compartimento de alimentación 43.

ES 2 362 219 T3

En la operación de la pila electroquímica ilustrada en la figura 3, una solución acuosa se carga en los compartimentos de paso y recuperación. Una solución que contiene un hidróxido orgánico se carga para alimentar a los compartimentos. Un potencial eléctrico es establecido y mantenido entre los ánodos y el cátodo para producir un flujo de corriente a través de la pila por lo que el catión orgánico del hidróxido orgánico es atraído hacia los cátodos por lo que pasa por las membranas de selectivas de catión 33, 34, 36 y 37 a los compartimentos de recuperación 40 y 41.

Otra realización de una pila electroquímica se ilustra en la Figura 4, que es una representación esquemática de una pila electroquímica 50 que contiene un ánodo 51, y un cátodo 52 y una pila unitaria que contiene en secuencia a partir del ánodo 51, una membrana selectiva de anión 53, una primera membrana selectiva de catión 54 y una segunda membrana selectiva de catión 55. La pila electroquímica 50 contiene cuatro compartimentos, en concreto, un compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico 56, un compartimento de alimentación 57, un compartimento de paso 58 y un compartimento de recuperación 59.

En la operación de la pila electroquímica 50 ilustrada en la Figura 4, una solución que contiene un hidróxido orgánico es cargada al compartimento de alimentación 57. El agua se carga al compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico 56, el compartimento de paso 58 y el compartimento de recuperación 59. Un potencial eléctrico se establece y mantiene entre el ánodo y el cátodo para producir un flujo de corriente a través de la pila con lo cual el catión orgánico del hidróxido orgánico es atraído hacia el cátodo y pasa por las primera y segunda membranas selectivas de catión 54 y 55 y compartimento de paso 58 al compartimento de recuperación 59. El catión orgánico se combina con los iones hidróxido en el compartimento de recuperación para producir el hidróxido orgánico deseado. Las impurezas pueden ser atraídas al ánodo, y/o no atraídas al cátodo y/o no pasar por las primera y segunda membranas selectivas de catión 54 y 55 y/o permanecer en el compartimento de alimentación. El hidróxido orgánico regenerado se forma y se recupera del compartimento de recuperación 59.

Otra realización de una pila electroquímica es ilustrado en la Figura 5, que es una representación esquemática de una pila electroquímica 60 que contiene un ánodo 61, un cátodo 62 y una pila unitaria que contiene en secuencia a partir del ánodo 61, una membrana bipolar 63, una membrana selectiva de anión 64, y una membrana selectiva de catión 65. La membrana bipolar 63 tiene un lado selectivo de anión (no se muestra) frente al ánodo 61 y un lado selectivo de catión (no mostrado) frente al cátodo 62. La pila electroquímica 60 contiene cuatro compartimentos, concretamente, un compartimento de agua 66, un compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico 67, un compartimento de alimentación 68, y un compartimento de recuperación 69.

En operación de la pila electroquímica 60 ilustrada en la Figura 5, una solución que contiene un hidróxido orgánico es cargada al compartimento de alimentación 68. El agua se carga al compartimento de sal inorgánica o ácido inorgánico 67 y al compartimento de recuperación 69. Agua y un compuesto iónico se cargan en el compartimento del agua 66. Un potencial eléctrico se establece y mantiene entre el ánodo y el cátodo para producir un flujo de corriente a través de la pila con lo cual el catión orgánico del hidróxido orgánico es atraído hacia el cátodo y pasa a través de la membrana selectiva de catión 65 al compartimento de recuperación 69. El catión orgánico se combina con los iones de hidróxido en el compartimento de recuperación para producir el hidróxido deseado orgánico. Las impurezas son atraídas hacia el ánodo, y/o no atraídas hacia el cátodo y/o no pasan a través de la membrana selectiva de cationes 65 y/o permanecen en el compartimento de alimentación. El hidróxido orgánico regenerado se forma y se recupera del compartimento de recuperación 69.

Otra realización de una pila electroquímica se ilustra en la Figura 6, que es una representación esquemática de una pila electroquímica 70 que contiene dos pilas unitarias. La pila electroquímica 70 contiene un ánodo 71, un cátodo 72 y en secuencia que comienza en el ánodo 71, una primera membrana bipolar 73, una primera membrana selectiva de catión 74, una segunda membrana bipolar 75, y una segunda membrana selectiva de catión 76. Las membranas bipolares 73 y 75 tienen sus lados selectivos de anión (no mostrados) frente al ánodo 71 y lados selectivos de cationes (no mostrados) frente al cátodo 72. La pila electroquímica 70 contiene cinco compartimentos, en concreto, un compartimento de agua 77, un primer compartimento de alimentación 78, un primer compartimento de recuperación 79, un segundo compartimento de alimentación 80, y un segundo compartimento de recuperación 81.

En operación de la pila electroquímica 70 ilustrada en la Figura 6, una solución que contiene un hidróxido orgánico es cargada a los compartimentos de alimentación 78 y 80. El agua se carga a los compartimentos de recuperación. Agua y compuestos iónicos se cargan a los compartimentos de agua. Un potencial eléctrico se establece y mantiene entre el ánodo y el cátodo para producir un flujo de corriente a través de la pila con lo cual el catión orgánico del hidróxido orgánico es atraído hacia el cátodo y pasa a través de sea la primera o segunda membrana selectiva de catión 74 o 76 al compartimento de recuperación respectivo 79 o 81. El catión orgánico se combina con los iones hidróxido en el compartimento de recuperación para producir el hidróxido orgánico deseado. Las impurezas son atraídas al ánodo, y/o no atraídas al cátodo y/o no pasan por las membranas selectivas de catión y/o permanecen en los compartimentos de alimentación. El hidróxido orgánico regenerado se forma y se recupera de los compartimentos de recuperación 82 y 85.

En otra realización, una pila electroquímica que contiene una pila poliunitaria de dos pilas unitarias utilizadas en una configuración bipolar, se ilustra en la figura 7, que es una representación esquemática de una pila electroquímica 90 que contiene un primer ánodo 91, un primer cátodo 92 y en secuencia, comenzando en el primer cátodo 91, una primera membrana bipolar 93, una primera membrana selectiva de catión 94, un cátodo segundo 95, un segundo ánodo 96, una segunda membrana bipolar 97, y una segunda membrana selectiva de catión 98. Las membranas bipolares

ES 2 362 219 T3

5 tienen sus lados selectivos de aniones (no se muestra) frente al ánodo y sus lados selectivos de catión (no se muestra) frente al cátodo. La pila electroquímica 90 ilustrada en la Figura 7 contiene seis compartimentos, concretamente, un primer compartimento de agua 99, un primer compartimento de alimentación 100, un primer compartimento de recuperación 101, un segundo compartimento de agua 102, un segundo compartimento de alimentación 103 y un segundo compartimento de recuperación 104.

10 En operación de la pila electroquímica ilustrada en la Figura 7, una solución acuosa se carga a los compartimentos de recuperación. Agua y un compuesto iónico se cargan a los compartimentos de agua. Una solución que contiene un hidróxido orgánico se carga a a los compartimentos de alimentación. Un potencial eléctrico se establece y se mantiene entre los ánodos y los cátodos para producir un flujo de corriente a través de la pila por la que el catión orgánico del hidróxido orgánico es atraído a los cátodos pasando por ello sea por la primera o segunda membranas selectivas de catión 94 y 98 a los compartimentos de recuperación respectivos 101 y 104. El catión orgánico se combina con iones hidróxido para producir el hidróxido orgánico deseado en los compartimentos de recuperación de 101 y 104. El hidróxido orgánico se recupera de los compartimentos de recuperación 101 y 104.

15 Puesto que el producto deseado es el hidróxido orgánico, el compartimento de recuperación contiene una solución de agua, alcohol, un líquido orgánico o una mezcla de agua y alcohol y/o un disolvente orgánico a condición de que el departamento de recuperación contenga suficiente agua para que el hidróxido deseado orgánico pueda formarse o regenerarse. El término regeneración se emplea para indicar que cationes orgánicos aleatorios y aniones de hidróxido aleatorios forman hidróxidos orgánicos en solución.

20 La operación del proceso de la presente invención puede ser continua o de tipo por lotes. La operación del proceso de la presente invención por lo general es continua y algunos componentes están continuamente recirculados. La circulación es efectuada mediante bombeo y/o por evolución de gas.

25 Varios materiales pueden ser utilizados como ánodos en las pilas electroquímicas. Por ejemplo, el ánodo puede hacerse de metales como electrodos revestidos de titanio, tántalo, circonio, hafnio o aleaciones de los mismos. Generalmente, los ánodos tendrán una película no pasivable y catalítica que podrán incluir metales nobles como el platino, el iridio, el rodio o sus aleaciones, o una mezcla de óxidos electroconductores que contienen al menos un óxido u 30 óxidos mezclados de un metal noble como el platino, iridio, rutenio, paladio o rodio. En una realización, el ánodo es un ánodo estable dimensionalmente como un ánodo con una base de titanio con óxidos de rutenio y/o iridio sobre ella. En una realización preferida, el ánodo es un ánodo dimensionalmente estable con una base de titanio con óxido de rutenio sobre ella.

35 Varios materiales que han sido utilizados como cátodos en pilas electroquímicas se pueden incluir en las pilas utilizadas en las realizaciones anteriores y otros de la presente invención. Los materiales catódicos incluyen el níquel, hierro, acero inoxidable, titanio chapado de níquel, grafito, acero al carbono (hierro) o sus aleaciones, etc El término "aleación" se utiliza en un sentido amplio e incluye mezclas íntimas de dos o más metales, así como un metal revestido sobre otro metal.

40 La pila electroquímica utilizada en el proceso de la presente invención contiene al menos un divisor, como una membrana selectiva iónica y, opcionalmente, al menos una membrana bipolar. Los compartimentos se definen como el área entre dos de: divisores y/o membranas bipolares y/o el ánodo(s) y/o el cátodo(s). Los divisores y/o membranas bipolares funcionan como barreras de difusión y/o separadores de gas.

45 Los divisores que se pueden utilizar en la presente invención se pueden seleccionar de una amplia variedad de barreras de difusión microporosas, pantallas, filtros, diafragmas, membranas, etc, que contienen poros del tamaño deseado para permitir que los cationes del hidróxido orgánico, tales como cationes de onium, migren hacia el cátodo. Los divisores micro porosos pueden ser preparados a partir de diversos materiales incluyendo plásticos como el polietileno, polipropileno y Teflon, cerámica, etc. Pueden usarse divisores microporosos como divisores no iónicos, por ejemplo, además de los divisores listados en las figuras. Ejemplos específicos de separadores microporosos comercialmente disponibles incluyen: Celanese Celgard y Norton Zitex. Los separadores microporosos son especialmente útiles cuando el proceso de la presente invención se utiliza para purificar los hidróxidos orgánicos de más alto peso molecular como el hidróxido de tetra n-butyl fosfonio y el hidróxido de amonio tetra n-butilo.

55 Las membranas selectivas de catión utilizadas en las pilas y el proceso de la invención pueden ser cualquiera de los que se han utilizado en la depuración o reciclado electroquímico de hidróxidos orgánicos. Preferiblemente, las membranas de intercambio catiónico deberían contener un material muy duradero, como las membranas basadas en la serie de hidrocarburos fluorados, o de materiales menos costosos de la serie de poliestireno o polipropileno. De preferencia, sin embargo, las membranas selectivas de catión útiles en la presente invención incluyen membranas fluoradas que contienen grupos selectivos de catión, como ácido perfluorosulfónico y ácido perfluorosulfónico y/perfluorocarboxílico, membranas de polímero de perfluorocarbono tales como las vendidas por el E.I. DuPont de Nemours & Co. bajo la denominación comercial general "Nafion" tal como la membrana de DuPont Cationic Nafion 902. Otras adecuadas membranas selectivas de cationes incluyen membranas de copolímeros de estireno-divinil benceno que contienen grupos selectivos de cationes, como los grupos sulfonato, los grupos carboxilato, etc. Membranas Raipore Cationic R1010, (de Pall RAI), y NEOSEPTA CMS y NEOSEPTA CM1 de Tokuyama Soda son útiles en particular con los compuestos cuaternarios de más altos pesos moleculares. La preparación y la estructura de membranas selectivas de cationes se describen en el capítulo titulado "tecnología de membranas" en la Enciclopedia de

ES 2 362 219 T3

Tecnología Química Kirk-Othmer, Tercera Ed., vol. 15, pp. 92-131, Wiley & Sons, Nueva York, 1985. Estas páginas divulgan diferentes membranas selectivas de cationes que pueden ser útiles en el proceso de la presente invención. Se prefiere el uso de al menos una membrana selectiva de catión en la pila electroquímica.

5 Cualquier membrana selectiva de aniones puede ser utilizada incluyendo membranas utilizadas en los procesos de desalinización de agua salobre. Preferentemente, las membranas deben ser selectivas con respecto a los aniones particulares presentes en la pila (por ejemplo, los iones haluros). La preparación y la estructura de membranas aniónicas se describen en el capítulo titulado "Tecnología de Membrana", en Enciclopedia de Tecnología Química, Kirk-Othmer, Tercera Ed., Vol. 15, pp. 92-131, Wiley & Sons, Nueva York, 1985. Estas páginas divulgan diferentes membranas
10 aniónicas que pueden ser útiles en el proceso de la presente invención.

Entre las membranas selectivas de aniones que puedan ser utilizadas en la pila electroquímica y que son comercialmente disponibles están las siguientes: AMFLON, Serie 310, a base de polímeros fluorados sustituido con de grupos amonio cuaternario producida por American Machina and Foundry Company; IONAC MA 3148, 3236 y MA MA
15 3475, a base de polímeros sustituidos con amonio cuaternario derivado de policloruro de vinilo heterogéneo producido por Ritter-Pfaulder Corp., Permutit División; Tosflex IE-SF 34 o IE-48 SA fabricada por Tosoh Corp. que es una membrana diseñada para ser estable en medios alcalinos, NEOSEPTA AMH, ACM NEOSEPTA, AFN NEOSEPTA o ACLESP NEOSEPTA de Tokuyama Soda Co.; y AMV Selemion y AAV Selemion de Asahi Glass. En una realización, se prefieren las membranas de intercambio de aniones Tosflex IE-34 y SF NEOSEPTA AMH debido a su estabilidad
20 en soluciones alcalinas, tales como las soluciones que contienen hidróxido que están involucradas en el proceso de la invención.

Las membranas bipolares utilizadas en las pilas electroquímicas son membranas compuestas a base de tres partes: un lado o región selectivo de catión, un lado o región selectivo de anión, y una interfaz entre las dos regiones. Cuando
25 una corriente continua pasa a través de una membrana bipolar, con el lado selectivo de catión hacia o frente al cátodo, se consigue conducción eléctrica mediante el transporte de iones H⁺ y OH⁻ que son producidos por la disociación del agua que se produce en la interfaz bajo la influencia de un campo eléctrico. Membranas bipolares se describen, por ejemplo, en Patentes de los EE.UU. 2.829.095, 4.024.043 (membranas bipolares de película simple) y 4.116.889 (membranas bipolares fundidas). Las membranas bipolares útiles en el proceso de la presente invención incluyen
30 membranas NEOSEPTA BIPOLAR 1 de Tokuyama Soda, WSI BIPOLAR, y Aqualytics Bipolar.

La etapa que implica una pila electroquímica se lleva a cabo mediante la aplicación de una corriente (en general, corriente continua) entre el ánodo y el cátodo. La corriente que pasa a través de la pila electroquímica en general se trata de corriente continua dictada por el diseño y características de funcionamiento de la pila, que son evidentes
35 para los expertos en la técnica y/o puede ser determinada por experimentación de rutina. Pueden usarse densidades de corriente entre 0,1 y cerca de 50 amperios por pulgada cuadrada, y se prefieren densidades de corriente entre 1 y 10 amperios por pulgada cuadrada. Mayores o menores densidades de corriente se pueden utilizar para ciertas aplicaciones específicas. La densidad de corriente se aplica a la pila por un período de tiempo que sea suficiente para dar lugar a la regeneración o la formación de la cantidad o la concentración deseada del hidróxido orgánico en el
40 compartimento de recuperación.

Durante la etapa de participación de una pila electroquímica, es deseable en general que la temperatura de los líquidos dentro de la pila se mantenga dentro del rango de entre unos 5°C a aproximadamente 75°C, preferentemente de unos 25°C a aproximadamente 45°C, y en particular la temperatura se mantiene en alrededor de 35°C. También
45 durante la etapa que implica una pila electroquímica, es deseable en general que el pH de los líquidos dentro de la pila sea alcalinas o ácido. En una realización, el pH del compartimento de alimentación es alrededor de 1 a alrededor de 13, y preferiblemente de 4 a cerca de 10, el pH del compartimento de agua es alrededor de 0 a cerca de 14, el pH del compartimento de recuperación es alrededor de 12 a cerca de 14, el pH del compartimento de paso es alrededor de 12 a cerca de 14, y el pH del compartimento de ácido o sal inorgánico es alrededor de 0 a cerca de 4. Dado que el proceso reivindicado es un proceso de purificación que involucra iones hidróxido y/o iones ácido, el pH cambia a medida que
50 el proceso se practica, y, en particular, el pH aumenta generalmente cuando el proceso se practica.

Aunque no deseando estar vinculados por ninguna teoría, el funcionamiento de las pilas electroquímicas de acuerdo a la invención se cree que está basado, en parte, en la migración del catión del compuesto de onium del compartimento de alimentación al compartimento de recuperación como resultado de la corriente aplicada. Los siguientes ejemplos
55 ilustran los procesos de la presente invención. A menos que se indique lo contrario en los siguientes ejemplos y en otros lugares en la descripción y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas están en grados centígrados, y la presión es o está cerca de la presión atmosférica.

60 Ejemplo 1

Una solución sintética para la formación de TMAH que contiene 17% de carbonato de tetrametilamonio y 483 ppb de sodio en agua se carga a una columna que contiene una resina quelante iminofosfonato conocida como Duolite
65 C467 disponible de Rohm & Haas. La solución recogida de la columna se carga a los compartimentos de alimentación de una pila electroquímica de acuerdo a la Figura 3. El ánodo está hecho de titanio recubierto con óxido de rutenio y el cátodo es de níquel. Agua y un compuesto iónico se cargan en los compartimentos de recuperación y paso. Se aplica un potencial eléctrico haciendo así que cationes de tetrametilamonio migren hacia el cátodo regenerando

por ello el hidróxido tetrametilamonio que tiene impurezas metálicas reducidas en el compartimento de la recuperación. La concentración de hidróxido de tetrametilamonio en el compartimento de recuperación es superior al 20%. El compartimento de recuperación también contiene menos que 3 ppb de sodio.

5 Ejemplo 2

Una solución de reciclaje para regenerar TMAH que contiene carbonato de tetrametilamonio (1,0 mol/l), bicarbonato de tetrametilamonio (1,75 mol/l), potasio 8,7 ppb y 28 ppb de sodio en agua se carga a una columna que contiene una resina quelante iminofosfonato conocido como Duolite C467 disponible de Rohm & Haas. La solución recogida de la columna se carga a los compartimentos de alimentación de una pila electroquímica de acuerdo a la Figura 2. El ánodo está hecho de titanio recubierto con óxido de rutenio y el cátodo es de níquel. Agua y un compuesto iónico se cargan en los compartimentos de recuperación y paso. Se aplica un potencial eléctrico que hace que los cationes de tetrametilamonio migren hacia el cátodo regenerando por ello el hidróxido de tetrametilamonio que tiene impurezas metálicas reducidas en el compartimento de recuperación. La concentración de hidróxido de tetrametilamonio en el compartimento de recuperación está por encima de 1,9 mol/l. El compartimento de recuperación también contiene menos de 3 ppb de potasio y 3 ppb de sodio.

Si bien la invención se ha explicado en relación con sus realizaciones preferidas, debe entenderse que varias modificaciones de la misma serán aparentes para los expertos en la materia al leer la especificación. Por lo tanto, ha de entenderse la invención divulgada en este documento se destina a cubrir tales modificaciones ya que entran en el ámbito de las reivindicaciones anexas.

25 Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es destinada para la conveniencia del lector solamente. No forma parte del documento de patente europeo. Aunque se ha recopilado las referencias con el mejor cuidado, errores u omisiones pueden ser presentes y la EPO declina su responsabilidad a este respecto.

30 Documentos de patentes citados en la descripción

- US4714530A, Hale [0004]
- 35 • US 4938854 A, Sharifian [0005]
- JP 60131985 A, Takahashi [0006]
- WO 9936363 A [0007]
- 40 • US 4917781 A, Sharifian [0023]
- US 5286354 A, Bard [0023]
- 45 • US 5393892 A, Crakowiak [0032]
- US 2829095 A [0068]
- US 4024043 A [0068]
- 50 • US?4116889 A [0068]

Documentación no citada en la descripción

- 55 • Membrane Technology. **Kirk-Othmer**. Enciclopedia of Chemical Technology. *Wiley & Sons*, 1985, vol. 15, 92-131 [0065] [0066]

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de recuperación de compuestos de onium de soluciones de residuos o de soluciones sintéticas que contienen el compuesto onium e impurezas que incluyen impurezas de iones metálicos, que comprende:

(A) contactar la solución de residuos o la solución sintética con un colector de iones metálicos para eliminar impurezas de iones metálicos, en donde el colector de iones metálicos contiene al menos uno de: un polímero que contiene al menos una de una fracción iminofosfonato, una fracción de sulfuro, una fracción tiol, y una fracción de biperidilo, y una fracción de iminodiacetato, y un material de separación química asistida magnéticamente;

(B) cargar la solución de residuos o la solución sintética de (A) a una pila electroquímica que comprende al menos dos compartimentos, un cátodo, un ánodo y un divisor y pasar una corriente a través de la pila por lo que el compuesto de onium se regenera o produce, y

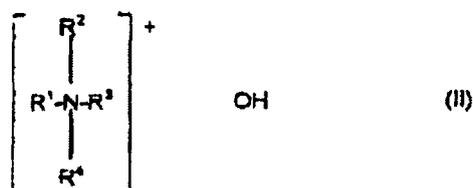
(C) recuperar el compuesto de onium de la pila.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la concentración del compuesto de onium en la solución de residuos o la solución sintética se incrementa antes de o después de la etapa (A).

3. El proceso de la reivindicación 2, en el que la solución de residuos o la solución sintética es pretratada con por lo menos uno de ozono, carbono activado, un ánodo de alta sobretensión, y nanofiltración.

4. El proceso de la reivindicación 1, donde el colector de ión metálico comprende un material de separación química asistida magnéticamente que comprende un material magnético y al menos uno de un compuesto quelante y un compuesto de éter cíclico.

5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el compuesto de onium en la solución de residuos es por lo menos un hidróxido de amonio cuaternario representado por la fórmula



en la que R1, R2, R3 y R4 son independientemente cada uno grupos alquilo que contienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, grupos arilo, o R1 y R2 son grupos alquileo que junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo heterocíclico aromático o no aromático con la condición de que el grupo heterocíclico contenga un -C=N-, R3 es el segundo enlace.

6. El proceso de la reivindicación 1, donde la solución de residuos o la solución de síntesis comprende una sal de onium.

7. El proceso de la reivindicación 1, donde el colector de ión metálico está incorporado en un proceso de extracción líquido-líquido.

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el compuesto es un hidróxido de onium onium y en el que el divisor comprende una membrana selectiva de catión y los iones de onium pasan a través de la membrana selectiva de catión y el hidróxido de onium se regenera o se produce.

9. El proceso de la reivindicación 8, en el que el hidróxido de onium es al menos uno de un hidróxido de amonio cuaternario, un hidróxido de fosfonio cuaternario, un hidróxido de sulfonio terciario y un hidróxido de imidazolium.

10. El proceso de la reivindicación 8, en el que la pila electroquímica comprende al menos tres compartimentos, un cátodo, un ánodo, y en orden del ánodo al cátodo, una membrana selectiva de anión y la membrana selectiva de catión, la solución de residuos o la solución sintética de (A) se carga a un compartimento formado por la membrana selectiva de anión y la membrana selectiva de catión y el hidróxido de onium se recupera de un compartimento formado por la membrana selectiva de catión y el cátodo.

11. El proceso de la reivindicación 8, en el que la pila electroquímica comprende al menos tres compartimentos, un cátodo, un ánodo y, en orden del ánodo al cátodo, una primera membrana selectiva de cationes y una segunda mem-

ES 2 362 219 T3

brana selectiva de cationes, la solución de residuos o la solución sintética de (A) se carga a un compartimento formado por el ánodo y la primera membrana selectiva de cationes, y el hidróxido de onium se recupera de un compartimento formado por la segunda membrana selectiva de cationes y el cátodo.

5 12. El proceso de la reivindicación 8, en el que la solución de residuos o solución sintética también contiene un sal de onium correspondiente al hidróxido de onium.

13. Un proceso para recuperar compuestos de onium de soluciones de residuos o soluciones sintéticas que contienen el compuesto de onium e impurezas que incluyen impurezas de iones metálicos que comprende:

10

(A) cargar la solución de residuos o la solución sintética en una pila electroquímica que comprende por lo menos dos compartimentos, un cátodo, un ánodo y un divisor y pasar una corriente a través de la pila de modo que los iones de onium pasan a través del divisor y el compuesto de onium es regenerado o producido;

15

(B) recuperar la solución de compuesto de onium de la pila;

20

(C) contactar la solución compuesta onium con un colector de iones metálicos para eliminar las impurezas de iones metálicos, en donde el colector de iones metálicos contiene al menos uno de: un polímero que contiene al menos una fracción iminofosfonato, una fracción sulfuro, una fracción tiol, una fracción biperidilo y una fracción iminodiacetato, y un material de separación química magnéticamente asistida, y

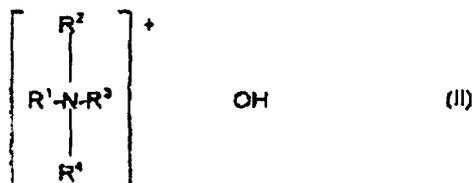
(D) recuperar el compuesto orgánico.

25

14. El proceso de la reivindicación 13, en el que el colector de iones metálicos comprende un material de separación química magnéticamente asistida y al menos uno de un compuesto quelante y un compuesto de éter cíclico.

15. El proceso de la reivindicación 13, en el que el compuesto de onium en la solución de residuos o la solución sintética es al menos un hidróxido de amonio cuaternario representado por la fórmula

30



35

en la que R1, R2, R3 y R4 son independientemente cada uno grupos alquilo que contienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, grupos arilo, o R1 y R2 son grupos alquilenos que junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo heterocíclico aromático o no aromático con la condición de que el grupo heterocíclico contenga un -C=N-, R3 es el segundo enlace.

40

45 16. El proceso de la reivindicación 13, en el que el colector de iones metálicos está incorporado en un proceso de extracción líquido-líquido.

17. El proceso de la reivindicación 13, en el que el compuesto de onium es un hidróxido de onium.

50

18. El proceso de la reivindicación 17, en el que el hidróxido de onium es un hidróxido de amonio cuaternario, un hidróxido de fosfonio cuaternario o hidróxido de sulfonio terciario.

55

19. El proceso de la reivindicación 17, en el que la pila electroquímica comprende al menos tres compartimentos, un cátodo, un ánodo y, en orden del ánodo al cátodo, una membrana selectiva de aniones y una membrana selectiva de cationes, la solución de residuos o la solución sintética se carga en un compartimento formado por la membrana selectiva a aniones y la membrana selectiva de cationes y la solución de hidróxido de onium se recupera de un compartimento formado por la membrana selectiva de cationes y el cátodo.

60

20. El proceso de la reivindicación 17, en el que la pila electroquímica comprende al menos tres compartimentos, un cátodo, un ánodo y, en orden del ánodo al cátodo, la primera membrana selectiva de cationes y una segunda membrana selectiva de cationes, la solución de residuos o solución sintética se carga a un compartimento formado por el ánodo y la primera membrana selectiva de cationes, y la solución de hidróxido de onium se recupera de un compartimento formado por la segunda membrana selectiva de cationes y el cátodo.

65

21. El proceso de la reivindicación 1 o reivindicación 13, en el que el polímero es una resina quelante gelificada o de forma porosa.

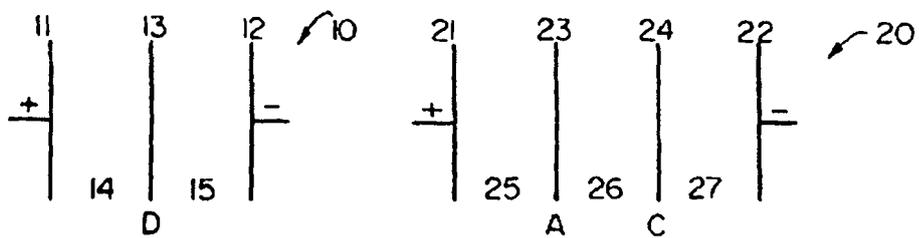


FIG. 1

FIG. 2

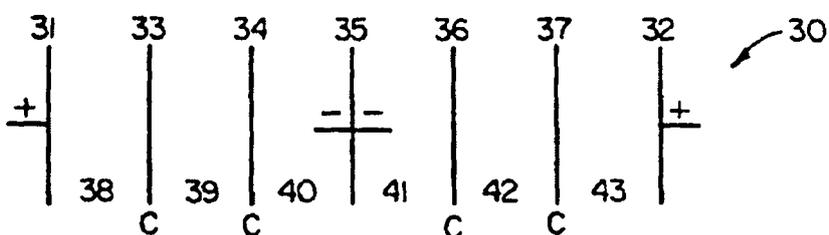


FIG. 3

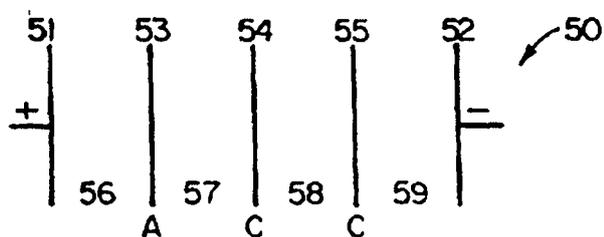


FIG. 4

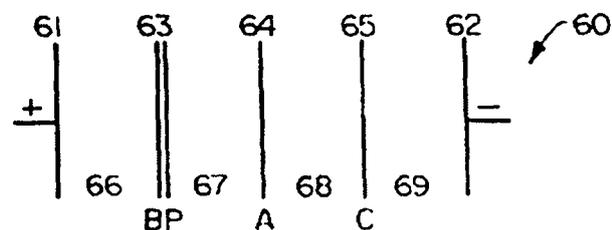


FIG. 5

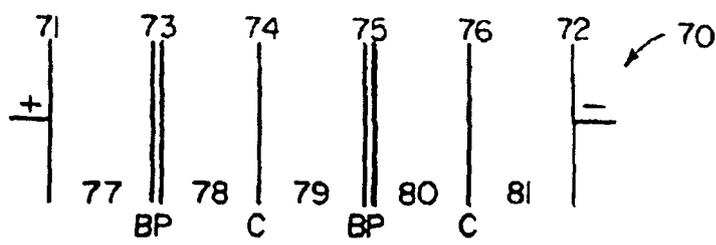


FIG. 6

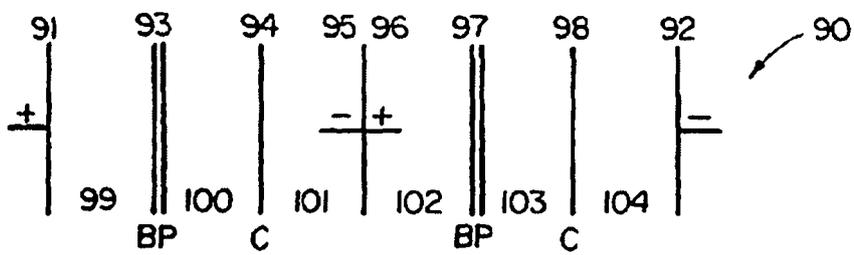


FIG. 7