

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 798**

51 Int. Cl.:

B01D 9/00 (2006.01)

C07B 63/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07800636 .8**

96 Fecha de presentación: **12.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2066416**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS.**

30 Prioridad:
12.09.2006 CH 14572006

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2011

73 Titular/es:
**SULZER CHEMTECH AG
SULZER-ALLEE 48
8404 WINTERTHUR, CH**

72 Inventor/es:
**KÖNIG, Axel;
STEPANSKI, Manfred y
KUSZLIK, Andrzej**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 368 798 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de líquidos iónicos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de líquidos iónicos según el preámbulo de la reivindicación 1.

10 **Estado de la técnica**

El documento WO2006/061188 enseña, para la purificación de un líquido iónico, cristalizar parcialmente el mismo a partir de su masa fundida y separar el cristalizado formado en la cristalización de la masa fundida residual. A este respecto, la cristalización puede realizarse de manera dinámica o de manera estática. Según el documento WO2006/061188 pueden purificarse por medio de cristalización parcial todas las clases de líquidos iónicos conocidos. El documento WO 2006/061188 da a conocer todas las características del preámbulo de la reivindicación 1.

El documento DE-A-10 2004 027196 se refiere a un procedimiento para la cristalización de polímeros y biopolímeros con un peso molecular de > 1000 g/mol con la ayuda de líquidos iónicos. Según el procedimiento del documento DE-A-10 2004 027196 los polímeros y biopolímeros se disuelven en una mezcla de disolventes, de los cuales uno o varios disolventes son líquidos iónicos. El porcentaje de líquido iónico asciende en este caso a más del 50 o preferiblemente más del 80 por ciento en volumen. El principio del procedimiento consiste ahora en, para conseguir una cristalización de los polímeros o biopolímeros deseados, modificar su solubilidad en la mezcla de disolventes. A este respecto, según una primera variante, se produce una disolución saturada de un compuesto que va a cristalizarse en un líquido iónico. Se lleva esta disolución a una cámara de gas que contiene una concentración determinada de un agente de precipitación. En el transcurso del tiempo se satura ahora a partir de la cámara de gas lentamente con el agente de precipitación hasta alcanzar el equilibrio. Cuando la concentración de equilibrio del agente de precipitación en el líquido iónico es suficiente para una precipitación, se encuentran en el líquido iónico cristales del polímero o biopolímero que va a cristalizarse.

Según una segunda variante, el polímero que va a cristalizarse es poco soluble en el líquido iónico, en cambio es muy soluble en un codisolvente miscible con el líquido iónico. El polímero se disuelve ahora en una mezcla del líquido iónico y el codisolvente y se produce una disolución saturada. Se lleva esta mezcla a la cámara de gas, que es pobre en codisolvente gaseoso. El codisolvente se evapora lentamente a partir de la mezcla con el líquido iónico y deja a tras un líquido iónico con cristales del polímero deseado. En el caso del procedimiento descrito anteriormente no se trata de la purificación de líquidos iónicos, sino de la purificación de polímeros con la utilización de líquidos iónicos. Éstos se encuentran en el estado líquido de agregación de la materia durante todo el procedimiento.

Un problema conocido de los líquidos iónicos es que en general no cristalizan bien, porque presentan una alta cantidad de asimetría. Esto impide o imposibilita la cristalización. También muchos líquidos iónicos muestran un complicado comportamiento de fases. La consecuencia de esto es que muchos líquidos iónicos, al enfriarse, forman estructuras vídrias. Líquidos iónicos tienen con frecuencia una alta viscosidad y tienden además a un sobreenfriamiento más intenso hasta dar solidificación vídria.

Algunos líquidos iónicos, tales como por ejemplo el cloruro de EMIM, forman dos modificaciones cristalinas, de las cuales la de mayor punto de fusión es la forma cristalina más favorable para la separación. En el caso de tendencia al sobreenfriamiento no se forma ningún cristal al quedar por debajo el punto de solidificación de la modificación de mayor punto de fusión. Sólo después de la temperatura de transición empieza a cristalizar la modificación de menor punto de fusión.

Sólo después de quedar por debajo de la temperatura de transición de fases empieza a cristalizar la modificación de menor punto de fusión. En casos extremos no se produce en absoluto formación de cristales durante el enfriamiento, incluso cuando la temperatura se reducía considerablemente por debajo de la temperatura de transición de fases. Un líquido de este tipo solidifica entonces de manera amorfa.

En el caso de una elevada viscosidad del líquido el transporte molecular de sustancias tiene lugar lentamente, por lo que crecen cristales muy pequeños. Un crecimiento de este tipo es desventajoso para la separación posterior de la masa fundida residual y de los cristales. Un crecimiento poco favorable de este tipo puede evitarse ralentizando la velocidad de crecimiento de los cristales, enfriándose más lentamente el líquido. Sin embargo esto es indeseable en principio en los procesos industriales.

En el contexto de la presente invención como líquidos iónicos se entenderán sales con compuestos orgánicos, que por debajo de 150 °C y preferiblemente por debajo de 100 °C se encuentran en estado líquido. En el documento WO2006/061188 y el documento DE-A-10 2004 027196 se enumera un gran número de posibles compuestos

iónicos.

Objetivo de la invención

5 A partir de este estado de la técnica, la invención se impone el objetivo de proponer un procedimiento de purificación mejorado para líquidos iónicos, que evite en gran parte las desventajas mencionadas anteriormente.

Según la invención, el objetivo se soluciona en el caso de un procedimiento según el preámbulo de la reivindicación 1 mediante las características de los rasgos distintivos de la reivindicación 1. Como sustancia de separación se entiende generalmente un medio de arrastre, que influye favorablemente en la distribución de los componentes no deseados entre la fase sólida y líquida en el sentido del proceso de separación. La adición controlada de sustancias de separación tiene además la ventaja de que puede reducirse la viscosidad del líquido (masa fundida), y de esta manera se intensifica el transporte de sustancias (tanto por difusión como por convección). De esta manera se aumenta el efecto de separación, generándose a la velocidad de crecimiento dada mayores cristales, lo que lleva a una separación sólido/líquido esencialmente mejor.

De manera ventajosa, como sustancia de separación se utiliza un compuesto con propiedades estructurales similares al líquido iónico o a las impurificaciones contenidas en el líquido iónico. Por ejemplo, en el caso de la cristalización de cloruro de EMIM (cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio) puede añadirse 1-metilimidazol. De esta manera puede influirse de manera favorable en la distribución de la impurificación entre líquido (masa fundida) y cristalizado. Esto se expresa en que incorpora menos impurificación en el cristalizado.

De manera ventajosa, como sustancia de separación se utiliza un compuesto con propiedades estructurales similares a las impurificaciones contenidas en el líquido iónico. La adición controlada de una sustancia de separación de este tipo tiene la ventaja de que se eleva la solubilidad de las impurificaciones y éstas permanecen en el líquido de manera intensificada. En principio como medio de arrastre puede añadirse también una mezcla de compuestos (medios de arrastre).

De manera ventajosa la cantidad en peso de la sustancia de separación añadida al líquido iónico impurificado asciende a menos del 50 por ciento en peso, preferiblemente a menos del 30 por ciento en peso y de manera muy especialmente preferible a menos del 10 por ciento en peso del líquido iónico. Es decir, en la práctica el experto añadirá por regla general sólo justo una cantidad tal de una sustancia de separación, a la que resulte la mejora deseada de la solubilidad de las impurificaciones o muy en general el aumento deseado del efecto de separación. Entonces mediante la adición de una sustancia de separación se reduce en general el punto de fusión del líquido iónico, de modo que en algunos casos para la realización del proceso de cristalización sea necesaria más energía.

Por propiedades estructurales similares se entenderá que sustancia de separación por ejemplo tiene la misma estructura fundamental que el líquido iónico o una polaridad similar, de modo que se aumenta su solubilidad, sin embargo normalmente no es en sí iónica.

Como sustancia de separación pueden utilizarse también disolventes clásicos conocidos, que presentan propiedades estructurales similares a las impurificaciones contenidas en el líquido iónico que va a purificarse. Como disolvente se tienen en cuenta por ejemplo: metanol, etanol, i-propanol, butanol, pentano, hexano, acetona, metiletilcetona, furano, dimetilsulfóxido, tolueno, benceno, éster metílico del ácido acético, éster etílico del ácido acético, o una mezcla de uno o varios de los disolventes mencionados anteriormente.

De manera ventajosa la cristalización se realiza a sobre presión y como sustancia de separación se utilizan gases solubles en el líquido iónico tales como CO₂, CH₄, N₂. La utilización de gases solubles tiene la ventaja de que los gases pueden expulsarse de nuevo fácilmente. Puede concebirse también, utilizar como sustancia de separación gases condensables en el líquido iónico tales como metano, etano, propano, n-butano o hidrocarburos halogenados tales como por ejemplo clorometano. También estos gases pueden expulsarse de nuevo a temperatura ligeramente elevada.

Las sustancias de separación pueden utilizarse en el caso de la cristalización estática y dinámica de líquidos iónicos. En el caso de la cristalización estática no tiene lugar ninguna convección forzada desde el exterior de la fase líquida, y los cristales se forman en superficies de enfriamiento, que están dispuestas en el cristizador.

En el caso de la cristalización dinámica la fase líquida se agita o se hace circular. Métodos de cristalización dinámica conocidos son: cristalización en suspensión, cristalización del tipo tubo de circulación completa o cristalización de película descendente. Los métodos de cristalización citados anteriormente se describen en detalle por ejemplo en los documentos US 5.504.247 y WO2006/061188, cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia.

En principio puede utilizarse un procedimiento de cristalización de una o varias etapas para la purificación del líquido iónico. De manera ventajosa la cristalización se realiza en varias etapas como cristalización fraccionada. Las etapas de cristalización individuales definen en este sentido diferentes grados de pureza del compuesto deseado. En la

etapa de cristalización más baja las impurificaciones están más intensamente concentradas, en la etapa de cristalización más alta el compuesto deseado se encuentra en la forma purificada, en la que las impurificaciones están más intensamente empobrecidas. En el caso del procedimiento de cristalización en varias etapas, el residuo no cristalizado de una etapa de cristalización se alimenta a la etapa de cristalización inmediatamente inferior. Los cristales precipitados de una etapa de cristalización se exudan preferiblemente y la fase exudada recogida se añade de nuevo a la mezcla de alimentación de la misma etapa, o se divide en dos fracciones, fracciones de las cuales la primera fracción se añade al residuo de la etapa de cristalización y la segunda fracción a la mezcla de alimentación de la misma etapa. El cristalizado restante se funde entonces y se alimenta a la etapa de cristalización inmediatamente superior. En principio cualquier número de etapas de cristalización pueden sucederse unas a otras. En la práctica en se usan tantas etapas de cristalización como para que el cristalizado de la etapa de cristalización más alta tenga la pureza deseada.

En el residuo de la etapa de cristalización más baja las impurificaciones están enriquecidas. En el presente caso, el residuo contiene las sustancias de separación junto con den el resto de las impurificaciones.

15

Ejemplos de realización

La eficacia de la purificación de cloruros o bromuros de 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio o 1-octil-3-metilimidazolio puede aumentarse mediante la adición de 1-metilimidazol como sustancia de separación. La semejanza estructural existe en este caso entre los anillos de imidazol de la sustancia de separación y los cationes de imidazol. Un efecto similar resulta sin embargo también con la adición de, por ejemplo, octano, que como sustancia de separación presenta una afinidad estructural con los grupos etilo, butilo, hexilo u octilo de los compuestos iónicos mencionados anteriormente. Un ejemplo adicional son cloruros o bromuros de etil- o metilpiridinio, cuya purificación se aumenta mediante la adición de piridina. Un ejemplo adicional es un líquido iónico compuesto por imidazol como catión y sulfato de tolueno como anión, cuyo efecto de purificación puede aumentarse con la adición de benceno, xileno, tolueno o una mezcla de tales sustancias. En este ejemplo las sustancias de separación presentan una semejanza estructural con los aniones de sulfato de tolueno.

La invención se explica en detalle a continuación con ayuda del diagrama adjunto 1, que representa la caloría diferencial de barrido de cloruro de EMIM.

El diagrama muestra las curvas de enfriamiento y calentamiento para cloruro de EMIM. Con el enfriamiento desde 100 °C hasta -100 °C no pudo identificarse ningún pico, que pudiera indicar una cristalización. El transcurso de la curva indica que tiene lugar una solidificación amorfa (vidriosa).

35

Con el recalentamiento aparece un gran pico exotérmico a aproximadamente -10 °C, que se genera mediante cristalización. A temperaturas de aproximadamente 70 y 85 °C puede detectarse dos picos endotérmicos, que se generan mediante transiciones de modificación y fusión. Según la invención el calentamiento se interrumpe antes de superar la temperatura del segundo pico endotérmico, para que no se funda la modificación de mayor punto de fusión. Esta masa de cristal no fundido forma entonces los núcleos para la siguiente cristalización. Líquidos iónicos, que están disponibles para una purificación según el procedimiento según la invención, son por ejemplo sustancias, que corresponden a la fórmula general $aA^{m+} bX^{n-}$, en la que $N=1$ o $n=2$ o $m=2$ y $a \cdot m = b \cdot n$ y el catión se selecciona de cationes de amonio cuaternario de fórmula general $[R'''] [N^+](R')$ (R'') (R), cationes de fosfonio cuaternario de fórmula general $[R'''] [P^+](R')$ (R'') (R), cationes imidazolio sustituidos o no sustituidos de fórmula general $[R]N^1C=C[N^+](R')=C1$, cationes morfolinio sustituidos o no sustituidos de fórmula general $[R]N^+1CC(O)CC1$, cationes oxazolinio sustituidos o no sustituidos de fórmula general $[R]N^+1=COCC1$, cationes piridinio sustituidos o no sustituidos de fórmula general $[R]N^+1=CC=CC=C1$, cationes pirrolidinio sustituidos o no sustituidos de fórmula general $[R]N^+1([R']CCCC1$, cationes pirazolinio sustituidos o no sustituidos de fórmula general $[R]N^+1C=CCC=N1$, cationes triazolio sustituidos o no sustituidos de fórmulas generales $[R]N^+1([R']N=CC=N1$ o $[R]N^+1([R']C=NC=N1$, cationes guanidinio sustituidos o no sustituidos de fórmula general $[R']N([R])C(N([R'']R''))= [N^+](R''')R''$, y el anión se selecciona del grupo que consiste en los halogenuros, tetrafluoroborato, RBF_3^- , hexafluorofosfato, $RRR'PF_3^-$, fosfato, $PR'PO_4^-$, dicianamida, carboxilato $R-COO^-$, sulfonato $R-SO_3^-$, bencenosulfonato, toluenosulfonato, sulfatos orgánicos $R-OSO_3^-$, bis(sulfon)imidias $R-SO_2-N-SO_2-R'$, imidas de estructura $[R']S([N-])C([R])=O(=O)=O$, SCN^- , CN^- , nitrato, nitrito, clorato, perclorato, en los que R y R' independientemente entre sí pueden ser un resto arilo C5-C15, aril(C5-C15)-alquilo (C1-C6) o alquil(C1-C6)-arilo (C5-C15) alifático o alicíclico, lineal o ramificado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con átomos de halógeno y/o grupos hidroxilo.

60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de un líquido iónico, por medio de cristalización fraccionada, en el que el líquido iónico es una sal de un compuesto orgánico, que se encuentra en estado líquido por debajo de 150°C, en el que
- a) una parte del líquido iónico se cristaliza mediante reducción de la temperatura y
b) el cristalizado formado se separa del líquido residual,
- 10 caracterizado porque el líquido iónico se mezcla en primer lugar con una cantidad determinada de al menos una sustancia de separación y después se cristaliza de modo que se aumenta la solubilidad de las impurezas y de esta manera las impurezas permanecen en el líquido de manera intensificada.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sustancia de separación se utiliza un compuesto con propiedades estructurales similares al líquido iónico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sustancia de separación se utiliza un compuesto con propiedades estructurales similares a las impurezas contenidas en el líquido iónico.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad en peso de la sustancia de separación añadida al líquido iónico impurificado asciende a menos del 50 por ciento en peso, preferiblemente a menos del 30 por ciento en peso y de manera muy especialmente preferible a menos del 10 por ciento en peso del líquido iónico.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como sustancia de separación se utilizan disolventes clásicos conocidos, que presentan propiedades estructurales similares a las impurezas contenidas en el líquido iónico que va a purificarse.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como disolvente se utiliza metanol, etanol, i-propanol, butanol, pentano, hexano, acetona, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, tolueno, benceno, éster metílico del ácido acético, éster etílico del ácido acético, o una mezcla de uno o varios de los disolventes mencionados anteriormente.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cristalización se realiza a sobre presión y como sustancia de separación se utilizan gases solubles en el líquido iónico tales como CO₂, CH₄, N₂.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como sustancia de separación se utilizan gases condensables en el líquido iónico tales como metano, etano, propano, n-butano e hidrocarburos halogenados de cadena corta.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la cristalización se realiza de manera dinámica.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la cristalización se realiza de manera estática.
- 50 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la cristalización se realiza como cristalización en capas.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la cristalización se realiza como cristalización en suspensión.
- 55 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se utiliza una combinación de distintos procedimientos de cristalización.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se utiliza una combinación de cristalización en capas estática y dinámica, preferiblemente del tipo película descendente.
- 60 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se exuda el cristalizado.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la cristalización se realiza en varias etapas.

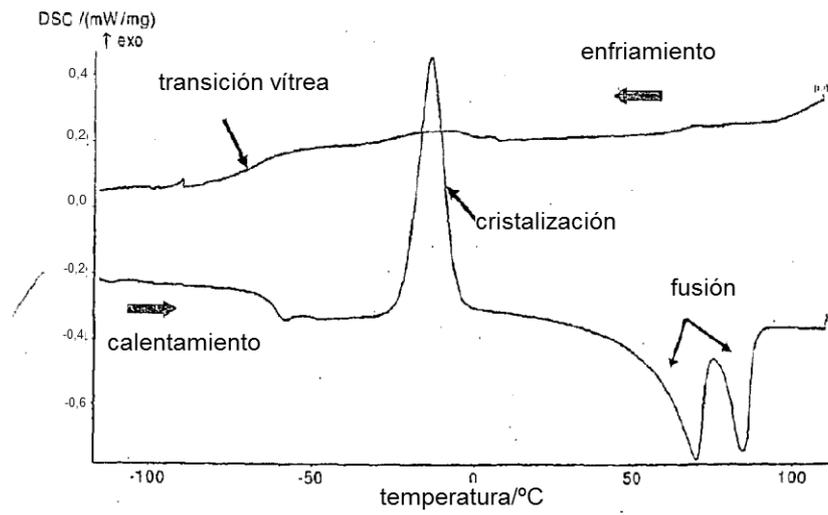


Diagrama 1