

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 157**

51 Int. Cl.:

B01D 17/00 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2010** **PCT/EP2010/055448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010** **WO10122150**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010** **E 10714039 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2421625**

54 Título: **Método para deshidratar un líquido iónico**

30 Prioridad:

23.04.2009 EP 09158667

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

25.01.2017

73 Titular/es:

PROIONIC GMBH (100.0%)

Parkring 18

8074 Grambach, AT

72 Inventor/es:

KALB, ROLAND

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 598 157 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

Método para deshidratar un líquido iónico

5 Ámbito de la invención

La invención se refiere a un método de deshidratación de un líquido iónico.

Antecedentes de la invención

10 Los líquidos iónicos son sales orgánicas líquidas o mezclas de sales formadas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos, que tienen un punto de fusión inferior a 100°C. Además las sales inorgánicas y/o los aditivos pueden disolverse en estos líquidos iónicos. Estos líquidos iónicos poseen algunas características muy interesantes, p. ej. tienen una presión de vapor muy baja, virtualmente no medible, un intervalo líquido elevado, buena
15 conductividad eléctrica y características interesantes de solvatación. Estas características parecen predestinar a los líquidos iónicos para diversos usos, p. ej. como disolventes (por ejemplo, en la síntesis orgánica o inorgánica, la catálisis con metales de transición, la biocatálisis, las reacciones en múltiples fases, la fotoquímica, la síntesis de polímeros y la nanotecnología), como agente para extracciones (por ejemplo, la extracción líquido-líquido o líquido-gas, la eliminación de azufre durante el procesamiento de petróleo crudo, la separación de metales pesados durante el
20 procesamiento de agua y la extracción de líquidos a través de membranas), como electrolitos (por ejemplo, en baterías, células de combustible, condensadores, células fotovoltaicas, sensores, en electroquímica, electrogalvanizado, procesamiento electroquímico de metales, síntesis electroquímica, síntesis electroorgánica y nanotecnología), como lubricantes, fluidos térmicos, geles, reactivos para síntesis orgánica, en la llamada "química ecológica" (green chemistry) (p. ej. como sustitutos de compuestos orgánicos volátiles), como inhibidores estáticos, para aplicaciones
25 específicas de análisis químico (p. ej. la cromatografía de gases, la espectroscopía de masas, electroforesis de zonas capilares) y como cristales líquidos, etc. Más detalles se encontrarán en Rogers, Robin D., Seddon, Kenneth R. (coord.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891 y en Wasserscheid, Peter, Welton, Tom (coord.): "Ionic Liquids in Synthesis", editorial Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157. Las características de los líquidos iónicos pueden adaptarse a cualquier uso deseado variando
30 los aniones y cationes correspondientes. Debido a este amplio abanico de características posibles, los líquidos iónicos se suelen llamar "disolventes de diseño".

Sin embargo, en muchas aplicaciones o usos, las posibles impurezas, suciedades o contaminantes de los líquidos iónicos pueden provocar efectos negativos.

35 En la patente EP 2 163 545 A1, que representa la técnica anterior a tenor del artículo 54(3) de la EPC, se describe un método para producir un líquido iónico a partir de una solución de sal fundida, el método consiste en: eliminar el agua de la solución de sal fundida añadiendo un acetal o un compuesto ortoéster a dicha solución de sal fundida.

40 Objeto y resumen de la invención

Puede ser un objetivo de la invención proporcionar un método para impedir la contaminación de un líquido iónico.

45 Este objetivo puede alcanzarse con un método que impida las contaminaciones, en particular la contaminación por agua, de un líquido iónico. Otras formas de ejecución ilustrativas se describen en las reivindicaciones subordinadas.

Según aspecto ilustrativo de la invención se proporciona un método para impedir la entrada del agua en un líquido iónico, dicho método consiste en añadir un aditivo al líquido iónico, dicho aditivo contiene un ortoéster y en añadir un catalizador, dicho catalizador es un ácido.

50 En particular, por lo menos algunos restos del aditivo pueden permanecer o pueden estar presentes en el líquido iónico durante el uso de dicho líquido iónico. Por ejemplo, el aditivo puede estar formado por el ortoéster o por una mezcla de ortoésteres. Por ello, el aditivo que contiene el ortoéster puede formar un tampón que regule la futura absorción de agua en el líquido iónico durante el uso de dicho líquido iónico. El uso del ortoéster como aditivo puede distinguirse del uso del agente desecante empleado para la producción del líquido iónico, que, después del proceso de producción, se quita del líquido iónico. Es decir, el término "aditivo" puede indicar en especial una sustancia que se añade durante o después del proceso de fabricación y que permanece en el producto fabricado por lo menos en una cantidad suficiente, es decir, no solo en una cantidad de trazas, durante el uso normal o perseguido de dicho producto, p. ej. como disolventes, agentes de extracción, electrolitos, lubricantes, fluidos térmicos, geles, reactivos
55 para síntesis orgánica, en la llamada "química ecológica" (green chemistry), inhibidores estáticos, aplicaciones específicas en análisis químico y cristales líquidos. Como ejemplo de tales aditivos puede tomarse una sustancia tampón o un tampón que esté presente en la sustancia o producto fabricado. Es decir, un aspecto ilustrativo puede ser el uso de un aditivo que contenga un ortoéster como sustancia tampón para el líquido iónico.

65 Nótese que según esta aplicación, el término "líquido iónico" puede incluir también a las sales orgánicas líquidas o mezclas de sales que contengan cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos y que tengan un punto de

fusión inferior a 200°C. Es decir, el término “líquido iónico” puede incluir también a las sales fundidas que tengan un punto de fusión de más de 100°C pero inferior a 200°C, ya que estos líquidos iónicos por el resto de sus características no difieren de los líquidos iónicos que tienen un punto de fusión inferior a 100°C, que normalmente es el umbral del punto de fusión según la técnica anterior.

El término “entrada de agua” puede indicar en particular la absorción o la incorporación de agua al líquido iónico, p. ej. debido al carácter higroscópico del líquido iónico durante el uso del mismo.

En particular, la cantidad de aditivo, que contiene al ortoéster y permanece en el líquido iónico durante el uso, puede formar o puede actuar como tampón con respecto a la entrada de agua durante el uso, ya que cualquier entrada de agua en el líquido iónico puede reaccionar de modo intenso e inmediato con el ortoéster del aditivo. Por lo tanto, es posible asegurar que no habrá agua presente en el líquido iónico durante el uso de dicho líquido iónico. En el caso de que el agua pudiera estar presente en el líquido iónico, esta agua puede provocar algunos efectos negativos en las características químicas y/o físicas del líquido iónico, lo cual puede evitarse o por lo menos reducirse aplicando el método de impedir la contaminación por agua con arreglo al aspecto ilustrativo. Algunos de estos efectos negativos pueden ser la descomposición hidrolítica del líquido iónico, p. ej. del anión, lo cual puede conducir a la corrosión de los dispositivos cuando se emplea el líquido iónico, p. ej. debido a la acidez de los productos de descomposición. Estos efectos corrosivos pueden ser relevantes en especial en el caso de temperaturas elevadas de trabajo y/o en el caso de vida útil prolongada. Además, algunos líquidos iónicos son higroscópicos, similares a las sales sólidas, de modo que es difícil deshidratar el líquido iónico al principio y por ello el uso de un aditivo tampón posiblemente conducirá a una reducción de la cantidad de agua durante la vida útil del líquido iónico. Por consiguiente, el aditivo como aditivo anticorrosivo eliminando con seguridad la entrada de agua en el líquido iónico, de modo que puede inhibirse o por lo menos reducirse la hidrólisis y la descomposición del líquido iónico. Además, la generación de productos corrosivos de reacción puede inhibirse o por lo menos reducirse, dichos productos normalmente son ácidos y pueden dañar o perjudicar el dispositivo en el que se emplea el líquido iónico.

A continuación se describen otros aspectos de las formas de ejecución ilustrativas del método para impedir la contaminación por agua.

Según una forma de ejecución ilustrativa, el método consiste además en deshidratar un líquido iónico, que contiene agua, para producir el líquido iónico. En particular, la deshidratación puede llevarse a cabo por adición del aditivo al líquido iónico que contiene agua en una cantidad superior a la estequiométrica. Es decir, la deshidratación y la adición del aditivo con el fin de evitar la posible contaminación futura por agua pueden efectuarse en un solo paso o en pasos simultáneos.

En otras palabras, el ortoéster puede añadirse en una cantidad que es mayor que la cantidad requerida para toda el agua del líquido iónico que pueda reaccionar. Antes de añadir el aditivo u ortoéster al líquido iónico puede determinarse o estimarse el contenido de agua con el fin de determinar la cantidad estequiométrica necesaria. A continuación puede añadirse el aditivo en una cantidad superior a la estequiométrica. Normalmente la cantidad puede situarse entre 10 ppm y aprox. el 20 % en volumen de la cantidad del líquido iónico o en una cantidad tal que, después de la reacción del agua presente, el líquido iónico contenga entre 10 ppm y el 20 % en volumen del aditivo, en particular entre 100 ppm y el 5 % en volumen y con preferencia entre 1000 ppm y el 1 % en volumen. Por lo tanto, un líquido iónico que ya está contaminado con trazas de agua puede deshidratarse empleando un ortoéster y algunos restos del ortoéster pueden permanecer dentro del líquido iónico deshidratado y formar una reserva que impida la futura contaminación del líquido iónico. Estos restos pueden actuar como una especie de tampón frente a las contaminaciones futuras.

En esta solicitud, el término “deshidratación” o “deshidratar” puede indicar en especial un proceso para reducir la cantidad de agua presente en una fase líquida, p. ej. el líquido iónico. En particular, el término puede incluir también el proceso, en el que se elimina el agua que ya estaba presente en el líquido iónico en trazas. Así, pues, el término “líquido iónico” puede indicar en especial un líquido iónico puro o una mezcla de líquidos que contenga un líquido iónico o a mezcla de diferentes líquidos iónicos como componente principal, que, no obstante, podrá contener agua en pequeñas trazas, p. ej. por debajo del 5 % o por debajo del 1 % en volumen. Es decir, el término “líquido iónico” puede indicar en especial cualquier sustancia líquida, en la que un líquido iónico o una mezcla de diferentes líquidos iónicos constituye el componente principal, p. ej. puede corresponder a una fracción de más del 80 % o del 90 % en volumen. El ortoéster puede formar un agente de deshidratación o secado de líquidos, que tampone o regule la entrada de agua durante el uso de dicho líquido iónico. Es decir, en un primer paso puede procesarse el líquido iónico que contiene agua para formar un líquido iónico deshidratado por adición del ortoéster, ya que el ortoéster puede reaccionar con el agua presente en el líquido iónico para formar un alcohol y un éster. De este modo, la adición del ortoéster puede deshidratar el líquido iónico incluso en el caso en el que los productos (p. ej. ésteres y alcoholes) no se separen. En el segundo paso, el ortoéster puede formar un aditivo que permanece en el líquido iónico para prevenir posiblemente las futuras contaminaciones por agua. Se da por sentado que obviamente el primer aditivo empleado para la deshidratación puede contener un primer ortoéster, mientras que el segundo aditivo empleado como aditivo que impide la entrada puede contener un segundo ortoéster. Según las formas específicas de ejecución, el primer ortoéster y el segundo ortoéster pueden ser iguales o diferentes.

Según una forma de ejecución ilustrativa del método, el ortoéster tiene una temperatura de ebullición que es inferior a un umbral predeterminado.

En particular, el umbral puede determinarse tomando en consideración la temperatura de fusión del líquido iónico. Por ejemplo, la temperatura de fusión del líquido iónico y la temperatura de ebullición del ortoéster pueden situarse dentro del mismo intervalo. Sin embargo, la temperatura de ebullición del ortoéster puede ser más alta que la temperatura de fusión del líquido iónico. Dado que la temperatura de fusión del líquido iónico puede ser inferior a 200°C, en particular inferior a 150°C y más en especial inferior a 100°C, el umbral predeterminado puede situarse también en el intervalo de 200°C, 150°C y 100°C, respectivamente. Según algunas formas de ejecución, el ortoéster puede ser líquido, p. ej. líquido a temperatura ambiente o por lo menos en las temperaturas, en las que el líquido iónico está en fase líquida. Es decir, el ortoéster y el líquido iónico pueden elegirse de tal manera que exista un intervalo de temperaturas y/o presiones, en el que ambos estén en fase líquida. En particular, el umbral predeterminado puede caracterizar a una temperatura de ebullición baja. El ortoéster que tiene una temperatura de ebullición baja no puede reaccionar con el líquido iónico y puede solvarse en el líquido iónico, es decir, el ortoéster y el líquido iónico pueden formar una solución homogénea. Sin embargo, al mismo tiempo dicho ortoéster puede reaccionar fácilmente con el agua presente en pequeñas cantidades o en trazas en el líquido iónico, mientras los productos resultantes pueden ser líquidos o pueden tener una temperatura de ebullición baja o incluso un punto de ebullición bajo. En el caso de que se emplee un ortoéster que tenga un punto de ebullición bajo y/o los productos resultantes correspondientes tengan una temperatura de ebullición baja, podrá ser posible quitar fácilmente el ortoéster y/o los productos resultantes del líquido iónico, p. ej. en forma de corriente continua de gas. En particular, el umbral puede asegurar una temperatura de ebullición baja, en lo cual "baja" puede definirse por comparación con la temperatura de trabajo del líquido iónico, es decir, la temperatura de uso del líquido iónico. En este contexto, una temperatura de ebullición baja es una temperatura próxima a la temperatura de trabajo, p. ej. un valor situado aprox. 10°C por encima o 30°C por encima de la temperatura de trabajo, de modo que el ortoéster pueda quitarse o extraerse fácilmente del líquido iónico por calentamiento de poca importancia de dicho líquido iónico. Obviamente lo mismo puede decirse de los productos resultantes, p. ej. ésteres y/o alcoholes. Por lo tanto, una temperatura de ebullición baja puede asegurar una separación fácil del ortoéster y/o de los productos resultantes del líquido iónico.

Según otra forma ilustrativa de ejecución del método, el ortoéster tiene una temperatura de ebullición que es superior a un umbral predeterminado.

El umbral puede determinarse tomando en consideración la temperatura de fusión del líquido iónico y/o la temperatura de trabajo. El umbral puede elegirse en particular de tal manera que el ortoéster hierva a una temperatura muy por encima de la temperatura de trabajo, p. ej. de 30°C hasta 100°C por encima de la temperatura de trabajo. Por ejemplo, la temperatura de trabajo puede ser la temperatura ambiente, mientras que la temperatura de ebullición del ortoéster puede situarse en torno a 125°C. Un umbral de este tipo puede asegurar una temperatura de ebullición elevada, es decir, puede asegurar que el ortoéster permanece líquido en el líquido iónico y no se evapora saliendo del líquido iónico a la temperatura de trabajo. Por lo tanto, un umbral elevado o una temperatura de ebullición elevada puede definirse de tal modo que el ortoéster permanezca líquido a la temperatura de trabajo y no se evapore. Obviamente lo mismo sería válido para los productos resultantes, p. ej. los ésteres y/o alcoholes. Es decir, el ortoéster y/o los productos resultantes de una reacción del ortoéster y el agua presente en el líquido iónico pueden tener una temperatura de ebullición que sea mayor que la temperatura de trabajo y pueden permanecer en el líquido iónico durante el uso pretendido del líquido iónico.

Sin embargo, puede ser posible elegir un ortoéster que tenga una temperatura de ebullición elevada, es decir, que esté muy por encima de la temperatura de trabajo, mientras que los productos resultantes, es decir, los productos de reacción del ortoéster y el agua, pueden tener una temperatura de ebullición baja, que puede situarse ligeramente por encima o incluso por debajo de la temperatura de trabajo. Un ortoéster de este tipo puede ser útil en particular para un aditivo que esté dentro del líquido iónico con el fin de impedir la contaminación del líquido iónico, ya que una temperatura de ebullición elevada del ortoéster puede asegurar que este no se evaporará, mientras que una temperatura de ebullición baja de los productos resultantes puede asegurar que estos podrán eliminarse fácilmente del líquido iónico.

Debería tenerse en cuenta que en el caso el paso de la deshidratación se realice antes de la adición del aditivo impedidor, el agente de deshidratación puede contener un ortoéster que tenga una temperatura de ebullición baja y/o que asegure que los productos resultantes tengan una temperatura de ebullición baja, de modo que puedan eliminarse con facilidad, mientras que el aditivo impedidor, que permanece dentro del líquido iónico durante el uso del mismo, puede contener un ortoéster que tenga una temperatura de ebullición elevada, de modo que el ortoéster permanezca dentro del líquido iónico durante el uso del mismo. Sin embargo, los productos resultantes del ortoéster del aditivo impedidor pueden tener una temperatura de ebullición baja, de modo que puedan eliminarse fácilmente del líquido iónico.

Según una forma de ejecución ilustrativa, el método consiste además en sacar o eliminar los alcoholes y/o ésteres, que se forman durante la deshidratación del líquido iónico que contiene agua.

En particular, los alcoholes y/o ésteres son productos de la reacción del ortoéster con agua contenida o presente en el líquido iónico. Por ejemplo, los alcoholes y/o ésteres pueden quitarse o eliminarse del líquido iónico por calentamiento suave o intenso y/o por exposición del líquido iónico deshidratado al vacío o una presión reducida, p. ej. a una presión que sea inferior a la presión atmosférica. El término "vacío" puede indicar en especial cualquier presión que se alcance disminuyendo la presión originalmente presente en la proximidad del líquido iónico y no necesariamente indica una presión próxima a los 0 hPa. En este sentido, una presión en torno a 100 hPa o 10 hPa puede representar también un vacío. El paso de la eliminación o extracción puede llevarse a cabo durante el paso de deshidratación o puede realizarse varias veces durante el uso del líquido iónico, p. ej. cada vez que el agua entre o penetre en el líquido iónico. Sin embargo, algunos restos del ortoéster pueden permanecer en el líquido iónico.

El método consiste además en añadir un catalizador, dicho catalizador es un ácido.

El ácido puede ser por ejemplo un ácido volátil y/o un ácido que tenga una temperatura de ebullición inferior a un umbral predeterminado. El umbral puede determinarse en base a la temperatura de descomposición o a la temperatura normal de uso del líquido iónico, p. ej. puede ser del mismo orden que la temperatura de descomposición o la temperatura normal de uso del líquido iónico, similar a la descrita en el contexto de la temperatura de ebullición del ortoéster. En otro ejemplo, el ácido puede ser un ácido no volátil y/o un ácido que tenga una temperatura de ebullición superior a un umbral predeterminado y permanezca en el líquido iónico sin evaporarse, similar al descrito en el contexto de la temperatura de ebullición del ortoéster. Además, es posible que el líquido iónico sea ácido de por sí, p. ej. que pueda formar un ácido débil o que pueda tener una ligera acidez.

Según una forma de ejecución ilustrativa del método, el líquido iónico contiene un anión y el anión corresponde al ácido desprotonado. Es decir, el anión o en el caso de diferentes tipos de aniones que están presentes en el líquido iónico por lo menos uno de los diferentes tipos de aniones del líquido iónico puede ser el mismo que el anión que se genera cuando el ácido se desprotona. Por lo tanto es posible decir que el ácido está conjugado con el anión del líquido iónico.

En el caso de que el ácido en cuestión no sea volátil, es posible que trazas del ácido permanezcan en el líquido iónico.

Según una forma de ejecución ilustrativa, el método consiste además en la adición de otro ácido que tiene un valor de acidez constante, que es mayor que el valor de acidez constante del ácido.

En particular, el valor constante de acidez del ácido adicional puede aumentarse por lo menos en 1 con respecto al valor constante de acidez del ácido, más en particular puede aumentarse por lo menos en 2. El ácido adicional puede ser un ácido volátil y/o puede ser un ácido que tenga un punto de ebullición bajo, p. ej. un punto de ebullición que sea menor que el punto de fusión del líquido iónico. Además o como alternativa, el ácido o una fracción del ácido puede extraerse empleando un agente desecador.

Añadiendo otro ácido al líquido iónico deshidratado es posible que las trazas del ácido catalizador se reemplacen por el ácido adicional, que es más fácil de eliminar debido a su comportamiento volátil y/o por su punto de ebullición bajo. Sin embargo, tal como se ha dicho antes, también el ácido adicional puede ser no volátil y/o permanecer en el líquido iónico y/o no evaporarse. Por otro lado, el ácido adicional puede ser de por sí un líquido iónico o una parte del líquido iónico. Además, el ácido adicional puede ser un producto de reacción del líquido iónico. Por ejemplo, los aniones sulfato de alquilo, p. ej. el sulfato de metilo CH_3SO_4 , reacciona con el agua o trazas de agua produciendo metanol e hidrogenosulfato, que de por sí es ácido. En este ejemplo, los productos ácidos de la primera reacción pueden actuar como catalizadores ácidos y después pueden suprimir la posterior hidrólisis por reacción del agua con el ortoéster.

Según una forma de ejecución ilustrativa del método, el ortoéster es uno elegido entre el grupo formado por los ortoformatos, ortocarbonatos, ortoésteres cíclicos, acetales de lactonas, ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, ortoacetato de trimetilo, ortoacetato de trietilo, ortocarbonato de tetrametilo, ortocarbonato de tetraetilo y ortoésteres cíclicos.

Resumiendo, según un aspecto ilustrativo de la invención se proporciona un método que impide la contaminación de un líquido iónico por agua. El método consiste en añadir un aditivo impedor al líquido iónico. El aditivo impedor puede permanecer en el líquido iónico durante el uso de dicho líquido iónico y puede absorber o reaccionar con el agua que ha entrado en el líquido iónico. En particular, el ortoéster puede formar parte del aditivo y puede emplearse también al principio para deshidratar el líquido iónico. Los ortoésteres son aditivos idóneos y/o agentes deshidratantes para líquidos iónicos ya que con ellos es posible reducir y/o mantener la contaminación por agua en una fracción de aprox. un pequeño porcentaje en volumen o incluso en torno a los 100 ppm, lo cual no es posible cuando se emplean los agentes deshidratantes convencionales, por ejemplo el sodio metálico, el óxido de calcio o el pentóxido de fósforo, que puede reaccionar con el líquido iónico propiamente dicho, mientras que el producto de la reacción no se elimina fácilmente por destilación debido a que el líquido iónico virtualmente no presenta presión de vapor alguna. Por las mismas razones no son adecuados el sulfato sódico, el perclorato magnésico ni el sulfato cálcico. Los ortoésteres son también más indicados que los tamices moleculares, las zeolitas o el óxido de aluminio, que normal-

mente no son eficaces para eliminar pequeñas trazas de agua. Los tamices moleculares en particular desprenden algo de agua en lugar de eliminarla o puede liberar otros contaminantes, como son el hierro o el cloruro. Aparte de que estos agentes desecantes convencionales recién descritos son sólidos, mientras que los ortoésteres son líquidos y en la mayoría de casos son miscibles con los líquidos iónicos formando una fase homogénea.

El uso de los ortoésteres como agente impedidor o agente deshidratante puede ser además menos destructivo para el líquido iónico que el calentamiento y/o la exposición del líquido iónico al vacío o a una presión baja, que podría conducir a un viraje del color o a la descomposición del líquido iónico, incluso cuando se emplea un gas inerte y puede no ser adecuado para eliminar pequeñas trazas de agua, p. ej. las presentes en una cantidad de aprox. 100 ppm.

Los aspectos definidos previamente y otros aspectos de la invención resultarán evidentes a partir de los ejemplos de la forma de ejecución que se describen seguidamente y se explican con referencia a estos ejemplos de la forma de ejecución. Téngase en cuenta que las características descritas en relación con una forma de ejecución ilustrativa o un aspecto ilustrativo pueden combinarse con otras formas de ejecución ilustrativas y otros aspectos ilustrativos.

Descripción de las formas de ejecución

Ahora se describirán con más detalle las formas de ejecución ilustrativas de la invención.

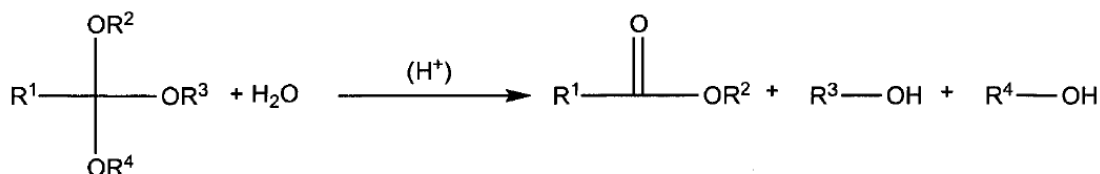
Para deshidratar un líquido iónico se añade un aditivo y/o agente deshidratante al líquido iónico contaminado con agua. El aditivo contiene con preferencia un ortoéster líquido que tiene una temperatura de ebullición baja, p. ej. inferior a 200°C, en particular inferior a 150°C y más en particular inferior a 100°C. Normalmente dicho ortoéster no reacciona con el líquido iónico propiamente dicho y puede solvatarse en el líquido iónico. Sin embargo, puede reaccionar con facilidad y rapidez con el agua presente en el líquido iónico formando productos de reacción que son líquidos también y pueden tener puntos de ebullición bajos. Además, el ortoéster líquido y los productos de reacción, p. ej. los ésteres y alcoholes, pueden formar solvatos débiles, de modo que pueden eliminarse fácilmente con un ligero calentamiento y/o con una presión reducida.

Para mejorar la capacidad de deshidratación del aditivo puede añadirse un catalizador, por ejemplo un ácido volátil que tenga una temperatura de ebullición baja, p. ej. inferior a 150°C. Los ácidos posibles son el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o similares. En particular puede emplearse un ácido que esté asociado al anión del líquido iónico, es decir, el anión corresponde al ácido desprotonado, en el caso de que este ácido sea volátil y tenga una temperatura de ebullición baja. Sin embargo, en el caso de que el ácido en cuestión no sea volátil, una pequeña cantidad de dicho ácido puede permanecer dentro del líquido iónico sin disminuir las prestaciones del líquido iónico en un grado importante. Como alternativa, el ácido puede eliminarse por métodos extractivos, p. ej. empleando agentes desecantes orgánicos. Otra posibilidad consiste en reemplazar o sustituir los restos del ácido en el líquido iónico por otro ácido que sea volátil y que tenga un punto de ebullición bajo y cuyo valor constante de acidez sea mayor que el valor constante de acidez del ácido. En particular, el valor constante de acidez del ácido adicional puede aumentarse por lo menos en 1 con respecto al valor constante de acidez del ácido, más en particular puede aumentarse por lo menos en 2.

Un ortoéster apropiado para deshidratar el tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-SCN) puede ser el ortoformiato de trietilo. Pueden añadirse por ejemplo 1,8 g de ortoformiato de trietilo (1,1 equivalentes) a 50 g de EMIM-SCN junto con unas pocas gotas de ácido fórmico empleado como ácido catalizador. Después se agita la mezcla a 50°C durante una hora. A continuación pueden eliminarse el ortoéster restante y los productos resultantes (metanol y formiato de metilo) empleando un evaporador rotatorio a 70°C al tiempo que se baja la presión hasta aprox. 10 hPa. Esto puede reducir la cantidad inicial de agua de aprox. 5540 ppm hasta aprox. 35 ppm, al tiempo que no se observan contaminantes en los espectros infrarrojo ni RMN- ^1H .

Para impedir la futura contaminación del líquido iónico deshidratado con agua puede añadirse el aditivo deshidratante u otro aditivo adecuado, que contenga un ortoéster, en una cantidad superior a la estequiométrica. Es decir, la deshidratación y la adición de un agente o aditivo impedidor pueden llevarse a cabo en un solo paso o en pasos simultáneos. Sin embargo, el aditivo impedidor puede añadirse en otro paso después de haberse realizado la deshidratación y una potencial eliminación de los productos del proceso de deshidratación. En particular, el aditivo impedidor puede contener otros ortoésteres, diferentes del que se ha empleado para la deshidratación.

El ortoéster del aditivo deshidratante y/o el aditivo impedidor puede reaccionar con el agua del líquido iónico según el esquema genérico siguiente:



en el que por lo menos uno de R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 es un resto elegido entre el grupo formado por alquilo C1-C10, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo C6-C10 o heteroarilo y halógeno. En particular, R^1 puede ser hidrógeno para formar los ortoformatos o R^1 puede ser un alcoxi C1-C10 o un arilo formándose los ortocarbonatos. Como alternativa, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar conectados entre sí, p. ej. mediante cadenas alquilo C1-C6, alqueno o alquino, formándose ortoésteres cíclicos o acetales de lactonas.

En algunas formas de ejecución, R^1 puede ser uno de hidrógeno, metilo, etilo, metoxi o etoxi, mientras que R^2 , R^3 y R^4 pueden ser metilo o etilo. Según algunos ejemplos específicos, R^1 puede ser hidrógeno, mientras que R^2 , R^3 y R^4 pueden ser metilo, formándose el ortoformato de trimetilo, R^1 puede ser hidrógeno, mientras que R^2 , R^3 y R^4 pueden ser etilo, formándose el ortoformato de trietilo, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser metilo formándose el ortoacetato de trimetilo, R^1 puede ser metilo, mientras que R^2 , R^3 y R^4 pueden ser etilo, formándose el ortoacetato de trietilo, R^1 puede ser metoxi, mientras que R^2 , R^3 y R^4 pueden ser metilo, formándose el ortocarbonato de tetrametilo o R^1 puede ser etoxi, mientras que R^2 , R^3 y R^4 pueden ser etilo, formándose el ortocarbonato de tetraetilo. Como alternativa, los restos pueden ser C1-C10, 2-alcoxi-1,3-dioxolano o 2-alcoxi-1,3-dioxano formándose los ortoésteres cíclicos.

El método descrito puede ser indicado de manera eficaz y poco agresiva para deshidratar líquidos iónicos y para impedir la futura contaminación del líquido iónico con agua. Además puede lograrse que la contaminación por agua sea muy baja, p. ej. inferior a 100 ppm o incluso inferior a 10 ppm sin tener que realizar eliminaciones complejas de productos de reacción sólidos o líquidos y sin causar un grado importante de descomposición debida a los efectos térmicos. La reacción del ortoéster y el agua presente se lleva a cabo normalmente a temperaturas inferiores a 100°C, en particular inferiores a 70°C y más en particular inferiores a 50°C o inferiores a 30°C durante un período de tiempo que puede durar un par de horas, en particular menos de 1 hora, más en particular menos de 15 minutos. En el caso de que el ortoéster o por lo menos trazas del mismo permanezcan en el líquido iónico durante el uso o la operación del líquido iónico, es decir, en el caso de que forme una especie de aditivo, la temperatura típica de reacción puede situarse en el intervalo de trabajo del líquido iónico. En el caso de que esta temperatura de trabajo sea baja, p. ej. la temperatura ambiente (25°C) o inferior, puede reducirse la velocidad de reacción. Sin embargo, dado que el ortoéster permanece dentro del líquido iónico (p. ej. un período de reacción casi infinito), puede ser suficiente con una velocidad de reacción baja. La eliminación del exceso de ortoéster y/o de los productos de reacción puede llevarse a cabo calentando el líquido iónico a una temperatura inferior a 70°C, en particular inferior a 50°C y, si fuera viable, aplicando un vacío inferior a 1 mbar o hPa, en particular inferior a 20 mbar o 20 hPa durante un período de tiempo menor que 1 hora, en particular menor que 15 minutos, más en particular menor que 1 minuto. Se pueden emplear por ejemplo el evaporador rotatorio, el evaporador de película descendente, el evaporador de película delgada o el evaporador de tramo corto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para impedir la entrada de agua en un líquido iónico, el método consiste en:

5 añadir un aditivo al líquido iónico, dicho aditivo contiene un ortoéster; y
añadir un catalizador, dicho catalizador es un ácido.

2. El método según la reivindicación 1, que consiste además en:

10 deshidratar un líquido iónico que contiene agua para producir el líquido iónico.

3. El método según la reivindicación 2,
en el que la deshidratación se lleva a cabo añadiendo el aditivo en una cantidad superior a la estequiométrica al
líquido iónico que contiene agua.

15 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3,
en el que el ortoéster tiene una temperatura de ebullición inferior a un umbral predeterminado.

20 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3,
en el que el ortoéster tiene una temperatura de ebullición superior a un umbral predeterminado.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones de 2 a 5, que consiste además en:

25 eliminar los alcoholes y/o ésteres que se hayan formado durante la deshidratación del líquido iónico que contiene agua.

7. El método según la reivindicación 1,
en el que el líquido iónico contiene un anión y
dicho anión corresponde al ácido desprotonado.

30 8. El método según la reivindicación 7, que consiste además en:

añadir otro ácido que tiene un valor constante de acidez superior al valor constante de acidez del ácido.

35 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8,
en el que el ortoéster se elige entre el grupo formado por:

40 ortoformiatos,
ortocarbonatos,
ortoésteres cíclicos,
acetales de lactonas,
ortoformiato de trimetilo,
ortoformiato de trietilo,
ortoacetato de trimetilo,
45 ortoacetato de trietilo,
ortocarbonato de tetrametilo y
ortocarbonato de tetraetilo.