

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 798**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/52** (2006.01)

**C02F 101/12** (2006.01)

**C02F 1/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/IL2014/050179**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO14128702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14712789 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 2958860**

54 Título: **Eliminación de perclorato de líquidos industriales acuosos**

30 Prioridad:

**21.02.2013 US 201361767277 P**

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

**23.04.2020**

73 Titular/es:

**TOXSORB LTD (100.0%)  
P.O. Box 293  
1221000 Kibbutz Kfar Giladi, IL**

72 Inventor/es:

**GONEN, YOTAM**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 755 798 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

Eliminación de perclorato de líquidos industriales acuosos

**Campo tecnológico**

5 La presente invención se refiere a procedimientos de tratamiento de líquidos industriales acuosos para la eliminación de iones perclorato de los mismos.

**Referencias**

No se debe inferir que el reconocimiento de las referencias anteriores en el presente documento significa que éstas son de alguna manera relevantes para la patentabilidad de la materia desvelada actualmente.

- 10 [1] Urbanski and Schock, Preprints of Extended Abstracts, vol. 39(2), pp. 63-65, Symposia Papers presented before the Division of Environmental Chemistry, New Orleans 1999  
 [2] Srinivasan and Sorial, Separ Purific Technol 2009, vol. 69, pp. 7-21  
 [3] WO 2009/053972  
 [4] Gu et al., Environ Sci Technol 2007, vol. 41(17), pp. 6277-6282  
 [5] Logan et al., Wat. Res. 2001, vol. 35(12), pp. 3034-3038  
 15 [6] Thrash et al., Appl Microbiol Biotechnol 2010, vol. 86, pp. 335-343

**Antecedentes**

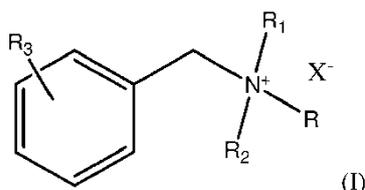
El perclorato es uno de los contaminantes que se encuentran cada vez más en las aguas residuales, subterráneas, superficiales y del suelo. El perclorato es conocido por sus efectos adversos para la salud humana al interferir con la absorción de yoduro en la glándula tiroides [1-2]. Es muy soluble en agua y disolventes orgánicos, y es difícil que forme complejos con cationes comunes, orgánicos o inorgánicos. Aunque se han sugerido varios formadores de complejos de perclorato para fines de análisis gravimétrico, tales como azul de metileno, nitrón, tetrafenilarsonio y cetiltrimetilamonio, no se ha identificado ningún formador de complejo como adecuado para el tratamiento de agua a gran escala, principalmente debido a la alta toxicidad y relativamente alta solubilidad, así como al requisito de una manipulación drástica del pH para facilitar la precipitación. Los procedimientos de tratamiento comunes del agua incluyen absorción y/o intercambio iónico por grupos activos ubicados en la superficie de un sustrato adsorbente [3-4]. Sin embargo, la eficiencia de estos procedimientos es limitada, normalmente cuando la concentración de perclorato es  $> 10$  ppm, ya que la saturación de los sitios de absorción activa se logra rápidamente, evitando así una mayor adsorción de perclorato. Además, el procedimiento de regeneración de dichos sustratos da como resultado la formación de salmueras ricas en perclorato, que deben procesarse aún más, lo que hace que el procedimiento sea costoso y problemático para el medio ambiente. Otros procedimientos incluyen la descomposición bacteriana del perclorato. El documento US 2010/176061 describe la eliminación de una serie de contaminantes, incluido el perclorato con una combinación de extracción con disolvente y eliminación por medio de aditivos que incluyen compuestos de amonio cuaternario de fosfonio. Tales procedimientos son relativamente lentos y requieren un control constante y el mantenimiento de unas condiciones estrictas durante todo el procedimiento [5-6].

35 Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento eficiente y rápido para la eliminación de perclorato de soluciones acuosas de perclorato con una concentración relativamente alta.

**Descripción general**

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para la eliminación eficiente de iones perclorato de líquidos acuosos por precipitación. El procedimiento de la invención permite el tratamiento de líquidos que contienen altas concentraciones percloratos sin la formación de las problemáticas salmueras de perclorato altamente concentradas.

Por lo tanto, en uno de sus aspectos, la invención proporciona un procedimiento para reducir la concentración de los iones perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) en un líquido industrial acuoso, comprendiendo el procedimiento mezclar el líquido industrial acuoso con al menos un compuesto de fórmula (I):



45 en la que

R es un -alquilo( $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ );

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  se seleccionan cada uno independientemente de H, y un -alquilo( $\text{C}_1\text{-C}_6$ );

R<sub>3</sub> es uno o más (es decir, entre uno y cinco) sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de H, -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -NHCOalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -OH y -NH<sub>2</sub>;  
y X es un anión equilibrante, por ejemplo, un haluro, un pseudohaluro, nitrato o hidróxido;  
obteniendo de este modo una sal de perclorato que es insoluble en dicho líquido industrial acuoso.

5 El término **“reducción”**, o cualquier variación lingüística del mismo se refiere a la disminución de la concentración de perclorato en el líquido industrial acuoso. En algunas realizaciones, la reducción puede ser de al menos un 50 % en moles en comparación con la concentración inicial de perclorato en el líquido industrial. En otras realizaciones, la reducción puede ser de al menos 50 % en moles, al menos 60 % en moles, al menos 70 % en moles, al menos 75 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 85 % en moles, al menos 90 % en moles, al menos 95 % en moles, al menos 97 % en moles o incluso al menos 98 % en comparación con la concentración inicial de perclorato en el líquido industrial.

El término **“precipitación”** o cualquier variación lingüística del mismo, se refiere a la formación de sales de perclorato sólidas que sedimentan (es decir, precipitan) fuera del líquido industrial acuoso. Mediante el procedimiento de precipitación, se consigue la eliminación de los iones perclorato del líquido acuoso industrial.

15 El término **“eliminación”** pretende abarcar una disminución de la concentración de iones perclorato en el líquido industrial tratado. En algunas realizaciones, el término se refiere a una disminución de al menos 50 % mol de la concentración de iones perclorato. En otras realizaciones, la disminución es al menos 60 % en moles, al menos 70 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 85 % en moles, al menos 90 % en moles o al menos 95 % en moles de la concentración de iones perclorato. A veces, el término significa una eliminación sustancialmente completa de los iones perclorato del líquido industrial, por ejemplo, al menos 98 % en moles, al menos 99 % en moles de disminución de la concentración de iones perclorato.

El procedimiento de la invención permite la eliminación de perclorato de **“líquido industrial(es)”**. Como se usa en el presente documento, el término se refiere a cualquier líquido que contenga iones perclorato. En algunas realizaciones, el líquido industrial es un líquido industrial acuoso. El líquido industrial puede estar relacionado con aguas subterráneas, aguas superficiales, aguas residuales municipales, aguas residuales industriales, aguas residuales agrícolas y residuos de salmuera de procedimientos de intercambio iónico.

En el procedimiento de la invención, el líquido industrial se mezcla con un compuesto de fórmula (I). Como se usa en el presente documento, las cadenas de carbono **alquilo**, si no se especifica lo contrario, contienen de 1 a 18 carbonos, o de 1 o 2 o 3 a 18 carbonos, y son lineales o ramificadas. El término **“alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>”** debe entenderse que abarca cualquier resto alquilo lineal o ramificado que tenga 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo e isohexilo.

Como se usa en el presente documento, **“alcoxi”** se refiere a R'O-, en el cual R' es un alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

En referencia al grupo R<sub>3</sub>, sustituyente en un resto arilo, se dice que cada uno representa **“uno o más sustituyentes”**, es decir, una o dos o tres o cuatro o cinco sustituciones en el anillo. Cuando el anillo lleva un grupo R<sub>3</sub>, este grupo único puede ser un sustituyente posicionado en cualquiera de las posiciones del anillo, es decir, *orto*, *meta*, o *para*. Cuando el anillo se sustituye por dos grupos sustituyentes R<sub>3</sub>, los dos grupos pueden estar en átomos de carbono vecinos (en orto uno respecto del otro), o pueden estar separados por uno o más átomos de carbono en el anillo. Cuando el anillo está sustituido por tres o más grupos sustituyentes, los grupos pueden estar sustituidos en cualquiera de las posiciones del anillo en cualquier variación disponible.

Como se usa en el presente documento, **“haluro”**, “halógeno” o “halo” se refiere a F, Cl, Br o I. El término **“pseudohaluros”** o grupos pseudohalo se refiere a grupos que se comportan de manera sustancialmente similar a los haluros. Dichos compuestos pueden usarse de la misma manera y tratarse de la misma manera que los haluros. Los pseudohaluros incluyen, pero no se limitan a, cianuro, cianato, tiocianato, selenocianato, trifluorometoxi y azida.

En algunas realizaciones, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno independientemente de H y un metilo.

En otras realizaciones, R<sub>3</sub> es uno o más sustituyentes, se seleccionan cada uno independientemente de H, metilo, etilo y propilo.

En realizaciones adicionales, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son ambos H y R<sub>3</sub> es un metilo.

En algunas otras realizaciones, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son H.

50 De acuerdo con algunas realizaciones, R es un -alquilo(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>). En tales realizaciones, R puede ser un -alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>).

En realizaciones adicionales, el compuesto de fórmula (I) es cloruro de benzalconio, en el que R es -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>). En algunas realizaciones adicionales, el compuesto de fórmula (I) es una sal de benzalconio, en la que R es -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>).

En realizaciones adicionales, el compuesto de fórmula (I) es una sal de benzalconio, en la que R es -alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>). En tales realizaciones, el anión equilibrante puede ser un haluro (por ejemplo, Cl<sup>-</sup>), un pseudohaluro, nitrato o hidróxido.

5 El procedimiento de la invención da como resultado la formación de una sal de perclorato, que es insoluble en dicho líquido industrial acuoso. El término **“insoluble”** se refiere a la solubilidad limitada de la sal de perclorato, es decir, una solubilidad de como máximo  $5 \times 10^{-4}$  M, o un producto de solubilidad (es decir, K<sub>sp</sub>) de como máximo  $2,5 \times 10^{-8}$  M<sup>2</sup>, en agua a temperatura ambiente (10-45 °C).

10 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo a un nivel de pH controlado. En algunas realizaciones, la mezcla se lleva a cabo en un intervalo de pH de entre aproximadamente 4 y 14. En algunas otras realizaciones, el intervalo de pH está entre aproximadamente 5 y 10. En otras realizaciones más, el intervalo de pH está entre 6 y 9.

15 Para mantener el valor de pH requerido, en algunas realizaciones el procedimiento puede comprender además ajustar el pH del líquido industrial a un pH de entre aproximadamente 4 y 14. El ajuste del pH puede obtenerse y/o mantenerse mediante la adición de cualquier base fuerte tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio o mediante la adición de intercambiadores de iones que tienen un pH básico (es decir, pH > 7) al líquido industrial antes o durante la mezcla con un compuesto de fórmula (I).

Como se usa en el presente documento, el término **“aproximadamente”** está destinado a abarcar una desviación de  $\pm 10$  % del valor específicamente mencionado de un parámetro, como temperatura, presión, concentración, etc.

20 Siempre que se indique un intervalo numérico en el presente documento, se pretende incluir cualquier número citado (fraccionario o entero) dentro del intervalo indicado. Las frases **“variando/varía entre”** un primer número de indicación y un segundo número de indicación y **“variando/varía de”** un primer número de indicación “a” un segundo número de indicación se usan en el presente documento de manera intercambiable y están destinados a incluir el primer y segundo números indicados y todos los números fraccionarios y enteros entre ellos. Debe observarse que cuando se describen diversas realizaciones usando un intervalo dado, el intervalo se proporciona como tal simplemente por conveniencia y brevedad y no debe interpretarse como una limitación inflexible en el ámbito de la invención. En consecuencia, se debe considerar que la descripción de un intervalo desvela específicamente todos los subintervalos posibles, así como los valores numéricos individuales dentro de ese intervalo.

30 En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (I) se mezcla con dicho líquido industrial acuoso en un exceso molar respecto a la concentración molar del ion perclorato. Por lo tanto, la relación molar entre el ion perclorato y el compuesto de fórmula (I) puede variar entre aproximadamente 1:1,05 y 1:3, es decir, la relación molar puede estar entre 1:1,05 y 1:2,5, entre 1:1,05 y 1:2, entre 1:1,05 y 1:1,5, o incluso entre 1:1,05 y 1:2,5. Como alternativa, la relación puede estar entre 1:1,1 y 1:3, entre 1:1,25 y 1:3, entre 1:1,5 y 1:3, o 1:1,75 y 1:3.

35 En algunas realizaciones, la relación molar entre el compuesto de fórmula (I) y el ion perclorato en dicho líquido industrial acuoso es al menos 1:1. En otras realizaciones, se dice que la relación es **“equimolar”**, es decir, una relación de aproximadamente 1:1.

El procedimiento de la invención puede emplearse en líquidos industriales que tienen un intervalo de concentraciones de iones perclorato. En algunas realizaciones, el ion perclorato tiene una concentración de al menos 20 ppm en dicho líquido industrial acuoso. En otras realizaciones, dicha concentración de iones perclorato puede ser de al menos 20 ppm en el líquido industrial acuoso.

40 Para facilitar la adaptación de la cantidad requerida de compuesto de fórmula (I) para mezclar con el líquido industrial, el procedimiento de la invención puede comprender además determinar la concentración de ion perclorato en el líquido industrial acuoso antes de mezclar con un compuesto de fórmula (I). Además, o como alternativa, el procedimiento puede comprender determinar la concentración de ion perclorato en el líquido industrial acuoso después de mezclarlo con un compuesto de fórmula (I) para establecer la eficacia de la eliminación del perclorato.

45 La determinación de la concentración de perclorato, que también puede llevarse a cabo *in situ* durante la mezcla, puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica adecuada conocida en la técnica, tal como (pero sin limitación), electrodo específico de iones, valoración, valoración potenciométrica, análisis gravimétrico, cromatografía, etc.

50 La mezcla del líquido industrial con el compuesto de fórmula (I) puede llevarse a cabo mediante una variedad de técnicas de mezcla conocidas en la técnica. Dichas técnicas pueden incluir, pero sin limitación, mezcla estática, flujo cruzado, agitador/paleta mezcladora neumática y/o eléctrica, agitación magnética, etc.

En algunas realizaciones, la mezcla se lleva a cabo en dos etapas: (i) mezcla rápida y (ii) mezcla lenta. La expresión **“mezcla rápida”** se refiere a la velocidad de mezcla típica de 10-50 RPM (rotaciones por minuto). La expresión **“mezcla lenta”** se refiere a la velocidad de mezcla de 2-5 RPM.

55 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, durante las etapas iniciales de la mezcla rápida, los iones perclorato se ponen en contacto íntimo con el compuesto de fórmula (I), causando la floculación inmediata. El término **“flocular”**, o cualquier derivado lingüístico, por lo tanto, se refiere a un procedimiento en el que los coloides salen fuera de una

suspensión en forma de flóculos o escamas. Después de que ha ocurrido la floculación inicial, la mezcla lenta permite el crecimiento de los flóculos hasta una masa crítica, permitiendo que los flóculos precipiten fuera de la suspensión. La sal de perclorato insoluble en agua puede precipitar en cualquier forma sólida, a saber, amorfa o cristalina.

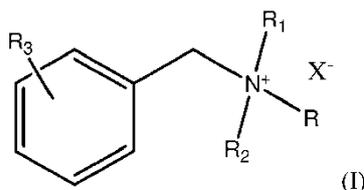
5 De acuerdo con algunas realizaciones, la mezcla rápida se lleva a cabo durante un período de tiempo de como máximo 5 minutos. En tales realizaciones, la mezcla rápida puede llevarse a cabo durante un período de tiempo de entre aproximadamente 10 segundos y 5 minutos, es decir, 10 segundos, 20 segundos, 30 segundos, 40 segundos, 50 segundos, 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 4 minutos o 5 minutos.

10 De acuerdo con otras realizaciones, la mezcla lenta se lleva a cabo durante un período de tiempo de al menos 3 minutos. En tales realizaciones, la mezcla lenta se lleva a cabo durante un período de tiempo de entre aproximadamente 3 minutos y 30 minutos. En tales realizaciones, la mezcla lenta puede llevarse a cabo durante un período de tiempo de entre aproximadamente 5 minutos y 15 minutos (es decir, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 minutos).

15 Como el procedimiento de la invención produce una sal de perclorato insoluble, en algunas realizaciones, el procedimiento comprende además separar dicha sal insoluble de dicho líquido industrial acuoso. La separación puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento adecuado, entre otros, seleccionado de decantación, filtración, centrifugación y separación ciclónica.

En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para precipitar una sal de perclorato insoluble en agua de una solución acuosa, comprendiendo el procedimiento:

- 20
- proporcionar una solución acuosa que comprende al menos 20 ppm de iones perclorato;
  - proporcionar un compuesto soluble en agua de fórmula (I):



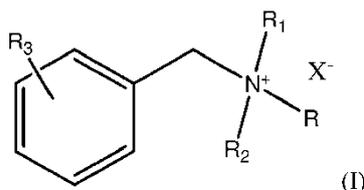
en la que

- 25
- R es un -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>);
  - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno independientemente de H, y un -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
  - R<sub>3</sub> es uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de H, -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -NHCOalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -OH y -NH<sub>2</sub>;
  - y X es un anión equilibrante

- 30
- mezclar dicho compuesto soluble en agua de fórmula (I) en dicha solución acuosa, siendo la relación molar entre dicho compuesto soluble en agua de fórmula (I) y dicho ion perclorato al menos 1:1; y
  - permitir que dicha sal de perclorato insoluble en agua flocule y precipite fuera de la solución.

Cabe señalar, que el término “**solución**” debe entenderse en su definición más amplia para abarcar un estado líquido en el que un componente se disuelve en otro o en un medio líquido.

- 35
- Por razones económicas, a veces se desea reconstituir el compuesto de fórmula (I) a partir de la sal de perclorato insoluble en agua, para facilitar así su reutilización. Por lo tanto, en un aspecto adicional, la invención proporciona un procedimiento para obtener un compuesto de fórmula (I),



en la que

- 40
- R es un -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>);
  - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno independientemente de H, y un -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
  - R<sub>3</sub> es uno o más sustituyentes, cada uno independientemente seleccionado de H, -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -NHCOalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -OH y -NH<sub>2</sub>;
  - y X es Cl<sup>-</sup>;

comprendiendo el procedimiento:

- proporcionar una suspensión acuosa de una sal de perclorato insoluble mediante un procedimiento descrito anteriormente en el presente documento; y
- poner en contacto dicha sal de perclorato insoluble con un agente reductor en condiciones que permitan la reducción del perclorato en la sal de perclorato insoluble en un compuesto de fórmula (I) y un anión equilibrante de cloruro.

La expresión “**suspensión acuosa**” se refiere a una mezcla líquida de partículas de la sal de perclorato insoluble y un medio acuoso.

En algunas realizaciones, el agente reductor es hierro de valencia cero.

- 10 En otras realizaciones, dichas condiciones se seleccionan de pH ácido, temperatura elevada y combinaciones de las mismas.

De acuerdo con algunas realizaciones, dicho pH ácido está en un intervalo de entre 0 y 6, es decir, el pH puede ser 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6. En algunas realizaciones, dicho pH ácido puede estar entre 1 y 2. El pH ácido puede obtenerse agregando un ácido, normalmente un ácido inorgánico tal como un haloácido, a la suspensión.

- 15 De acuerdo con otras realizaciones, dicha temperatura elevada está en un intervalo de entre aproximadamente 80 y 200 °C. En tales realizaciones, la temperatura elevada puede estar entre aproximadamente 80 y 150 °C, entre aproximadamente 80 y 120 °C, o entre aproximadamente 80 y 100 °C. En otras de tales realizaciones, la temperatura elevada puede estar entre aproximadamente 100 y 200 °C, entre aproximadamente 120 y 200 °C, entre aproximadamente 150 y 200 °C, o incluso entre aproximadamente 170 y 200 °C.

- 20 De acuerdo con algunas otras realizaciones, la relación molar entre dicho hierro de valencia cero y dicha sal de perclorato insoluble en agua está entre 4:1 y 40:1. De acuerdo con tales realizaciones, esta relación puede estar entre 4:1 y 30:1, entre 4:1 y 20:1, entre 4:1 y 10:1, entre 10:1 y 40:1, o entre 20:1 y 40:1, o entre 30:1 y 40:1.

- 25 Como se indicó anteriormente, para obtener un compuesto de fórmula (I), la sal de perclorato insoluble se pone en contacto con hierro de valencia cero (es decir, Fe<sup>0</sup>). Como se usa en el presente documento, la expresión “**se pone en contacto**”, o cualquier variación lingüística de la misma, se refiere a la unión del material a transformar (es decir, la sal de perclorato insoluble transportada o contenida en un medio acuoso) y el hierro de valencia cero para permitir un contacto íntimo entre ellos. El contacto puede ser, por ejemplo, por flujo cruzado de líquidos, mezclando y/o disolviendo los materiales en un medio acuoso, haciendo fluir el medio acuoso sobre un sustrato sólido de hierro (que puede o no ser poroso), etc. El contacto puede llevarse a cabo durante un período de tiempo requerido para transformar la sal de perclorato insoluble en un compuesto de fórmula (I). Dicho período de tiempo puede estar entre aproximadamente 2 y 12 horas, normalmente entre 2 y 6 horas.

- 35 Los procedimientos de la invención pueden llevarse a cabo utilizando un recipiente de reacción, una cámara de reacción o un reactor, que puede ser de cualquier tamaño o forma, y construido de cualquier material adecuado para resistir condiciones ácidas y/o básicas de pH, calor y presión. Ejemplos no limitativos son un reactor de tubería, un reactor de tanque, un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho fluidizado circulante.

- 40 Los líquidos utilizados en los procedimientos de la invención pueden alimentarse al recipiente de reacción a través de una unidad de alimentación de líquido, capaz de transferir dicho líquido a dicho recipiente de reacción. La unidad de alimentación está normalmente conectada al recipiente de reacción a través del sistema de tubos apropiado. Dicha unidad puede tener medios de medición para medir la cantidad exacta de líquidos transferidos al recipiente de reacción.

- 45 El reactor puede comprender además una unidad de control de temperatura, tal como una unidad de calentamiento/enfriamiento o un intercambiador de calor, junto con medios para controlar dicha unidad en respuesta a condiciones autotérmicas o la ausencia de condiciones autotérmicas dentro de la cámara de reacción; medidores de temperatura interna para controlar la temperatura de la reacción; unidades de condensación, unidades de lavado y columnas de absorción, para permitir el tratamiento de productos de reacción gaseosos y contaminantes gaseosos; deflectores de varias geometrías para controlar el perfil de flujo de la sustancia dentro del reactor; una placa superior que es móvil con respecto a un cuerpo exterior del reactor; una placa base que es móvil con respecto a un cuerpo exterior del reactor; entradas de reactantes en varios ángulos; y salidas de productos en varios ángulos.

- 50 Como se describirá adicionalmente en el presente documento, los procedimientos de la presente invención implican numerosas etapas del procedimiento que pueden o no estar asociadas con otros procedimientos físico-químicos comunes para lograr la pureza y la forma deseadas de cada uno de los componentes aislados.

- 55 Como se usa en el presente documento, la forma singular “uno”, “una” y “el”, “la” incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la expresión “un compuesto de fórmula (I)” puede incluir independientemente una pluralidad de compuestos de fórmula (I), incluidas sus mezclas.

A lo largo de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones que siguen, a menos que el contexto requiera lo contrario, la palabra “comprender”, y variaciones como “comprende” y “que comprende”, se entenderá que implica la inclusión de un número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas establecidos, pero no la exclusión de ningún número entero o etapa o grupo de números enteros y etapas.

- 5 Se aprecia que ciertas características de la invención, que, por claridad, se describen en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación en una sola realización. Por el contrario, varias características de la invención, que, por brevedad, se describen en el contexto de una sola realización, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación adecuada o como sea adecuado en cualquier otra realización descrita de la invención. Ciertas características descritas en el contexto de diversas realizaciones no deben considerarse características esenciales de esas realizaciones, a menos que la realización no funcione sin esos elementos.

**Descripción detallada de realizaciones**

Con el fin de comprender mejor el asunto que se desvela en el presente documento y para ejemplificar cómo se puede llevar a cabo en la práctica, se describirán a continuación realizaciones, solo a modo de ejemplo no limitativo.

**Ejemplo 1**

Se trataron tres tubos que contenían solución acuosa con 200 ppm de perclorato con cloruro de benzalconio 1,8,2 y 2,2 mM (correspondiente a una relación de benzalconio:perclorato de 0,9:1, 1:1 y 1,1:1, respectivamente). La turbidez lechosa blanca apareció inmediatamente después de la adición de cloruro de benzalconio, y después de 1 minuto de agitación suave, la turbidez lechosa se transformó en una solución transparente con escamas blancas (2-5 mm de diámetro). Los tubos se agitaron en un agitador orbital durante 2 h, y luego se centrifugaron. El sobrenadante se analizó para determinar las concentraciones de benzalconio y perclorato. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1:** experimentos de precipitación de perclorato

| Muestra | Muestra antes de la precipitación |                             | Muestra después de la precipitación |                  |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------|
|         | Perclorato (ppm)                  | Cloruro de benzalconio (mM) | Cloruro de benzalconio (mM)         | Perclorato (ppm) |
| 1       | 200                               | 1,8                         | 0,114                               | 36,15            |
| 2       | 200                               | 2                           | 0,239                               | 21,64            |
| 3       | 200                               | 2,2                         | 1,349                               | 17,6             |

- 25 El cálculo de la relación molar benzalconio/perclorato en el precipitado (calculado por el agotamiento de la solución) produjo 1,03, 0,987 y 1,01 para los tubos 1, 2 y 3, respectivamente; lo que indica que se formó un complejo 1:1 entre el benzalconio y el perclorato.

**Ejemplo 2**

30 Se introdujo cloruro de benzalconio 0,5 mM en una solución de 20 ppm de perclorato (una relación molar benzalconio/perclorato de 2,5) en una matriz de agua potable y en soluciones de NaOH 0,5 N. Los tubos de referencia sin perclorato se prepararon de la misma manera.

35 En los tubos que contienen perclorato, la turbidez lechosa blanca apareció inmediatamente después de la adición de cloruro de benzalconio, y después de 1 minuto de agitación suave, la turbidez lechosa se transformó en una solución transparente con escamas blancas (2-5 mm de diámetro). No se observó turbidez ni floculación en los tubos de referencia que no contenían perclorato. Los tubos se agitaron en un agitador orbital durante 1 hora y luego se centrifugaron. El sobrenadante se analizó para determinar las concentraciones de benzalconio y perclorato.

Los resultados se presentan en la **Tabla 2**.

**Tabla 2:** experimentos de precipitación de perclorato

| Muestra | Muestra antes de la precipitación |                             |          | Conc. después de la precipitación de perclorato (ppm) |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------|----------|---|
|         | Perclorato (ppm)                  | Cloruro de benzalconio (mM) | NaOH (M) |   |
| 1       | 0                                 | 0,5                         | 0        | 0,0012  |
| 2       | 20                                | 0,5                         | 0        | 14,5526   |

(continuación)

| Muestra | Muestra antes de la precipitación |                             |          | Conc. después de la precipitación de perclorato (ppm) |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------|----------|---|
|         | Perclorato (ppm)                  | Cloruro de benzalconio (mM) | NaOH (M) |   |
| 3       | 0                                 | 0,5                         | 0,5      | 0,019   |
| 4       | 20                                | 0,5                         | 0,5      | 5,1506  |

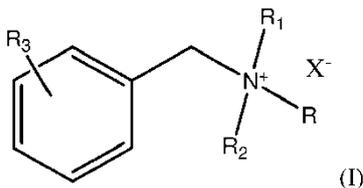
- 5 Como se puede observar en la Tabla 2, un exceso de ion benzalconio precipita el perclorato para proporcionar concentraciones más bajas de perclorato después de la finalización de la precipitación, en comparación con la relación molar 1:1 del Ejemplo 1. Es evidente que en la adición de NaOH al recipiente de reacción aumenta la efectividad de la precipitación.

### Ejemplo 3

- 10 La viabilidad de la reducción química del precipitado de benzalconio-perclorato para la reutilización de los iones benzalconio se estimó de la siguiente manera: 3 ml de solución de perclorato de 5 g/l, 0,9 ml de solución de benzalconio 140 mM y 1,5 ml de solución DW se agitaron durante 30 minutos, lo que dio como resultado un precipitado de benzalconio-perclorato. Después de la agitación, se introdujeron 0,6 ml de ácido sulfúrico 2,5 M y 0,1 g de polvo de hierro de valencia cero en el tubo, y el tubo se selló y se colocó en un bloque calefactor durante 5 h a 120 °C. Después de que el tubo se dejó enfriar, la solución se analizó para determinar las concentraciones de benzalconio y perclorato.
- 15 La concentración de benzalconio fue de 18,6 mM (corresponde al 87 % de recuperación), y las concentraciones de perclorato fueron de 1,2 ppm (correspondiente a la eliminación del 90,4 %). Este resultado indica que el perclorato en el precipitado de benzalconio-perclorato puede reducirse con hierro de valencia cero en solución ácida a alta temperatura, permitiendo el reciclaje del ion benzalconio para su uso posterior.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para reducir la concentración de ion perclorato en un líquido industrial acuoso, comprendiendo el procedimiento mezclar dicho líquido industrial acuoso con al menos un compuesto de fórmula (I):



5 en la que

R es un -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>);

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno independientemente de H, y un -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

R<sub>3</sub> es uno o más sustituyentes, seleccionado cada uno independientemente de H, -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -NHCOalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -OH y -NH<sub>2</sub>;

10 y X es un anión equilibrante, opcionalmente seleccionado de un haluro, un pseudohaluro, nitrato e hidróxido;

obteniendo de este modo una sal de perclorato que es insoluble en dicho líquido industrial acuoso, comprendiendo el proceso además opcionalmente separar dicha sal de perclorato insoluble de dicho líquido industrial acuoso.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno independientemente de H y metilo.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que R<sub>3</sub> es uno o más sustituyentes, seleccionado cada uno independientemente de H, metilo, etilo y propilo.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son ambos H y R<sub>3</sub> es H o un metilo.

20 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R es un -alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>).

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula (I) es una sal de benzalconio en la cual R es un -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>).

25 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha mezcla se lleva a cabo en un intervalo de pH de entre aproximadamente 4 y 14, opcionalmente en el que el procedimiento comprende además ajustar el pH del líquido industrial a un pH de entre aproximadamente 4 y 14.

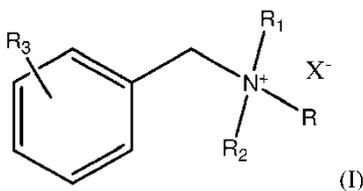
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que (i) dicho compuesto de fórmula (I) se mezcla con dicho líquido industrial acuoso en un exceso molar respecto a la concentración molar de ion perclorato, o (ii) la relación molar entre dicho compuesto de fórmula (I) y el ion perclorato en dicho líquido industrial acuoso es al menos 1:1.

30 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho ion perclorato está en una concentración de al menos 20 ppm en dicho líquido industrial acuoso.

35 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha mezcla se lleva a cabo en dos etapas: (i) mezcla rápida, opcionalmente realizada durante un período de tiempo de entre aproximadamente 10 segundos y 5 minutos, y (ii) mezcla lenta, opcionalmente llevada a cabo durante un período de tiempo de entre aproximadamente 3 minutos y 30 minutos.

11. Un procedimiento para precipitar una sal de perclorato insoluble en agua de una solución acuosa, comprendiendo el procedimiento:

- proporcionar una solución acuosa que comprende al menos 10 ppm de iones perclorato;
- proporcionar un compuesto soluble en agua de fórmula (I):



40

en la que

R es un -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>);

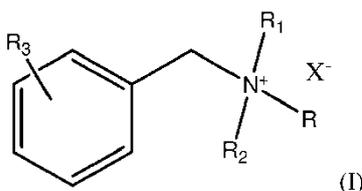
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno independientemente de H, y un -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

R<sub>3</sub> es uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de H, -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -NHCOalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -OH y -NH<sub>2</sub>;

y X es un anión equilibrante, opcionalmente seleccionado de un haluro, un pseudohaluro, nitrato e hidróxido;

- mezclar dicho compuesto soluble en agua de fórmula (I) en dicha solución acuosa, siendo la relación molar entre dicho compuesto soluble en agua de fórmula (I) y dicho ion perclorato al menos 1:1; y
- permitir que dicha sal de perclorato insoluble en agua flocule y precipite fuera de la solución.

12. Un procedimiento para obtener un compuesto de fórmula (I)



en la que

R es un -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>);

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno independientemente de H, y un -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

R<sub>3</sub> es uno o más sustituyentes, cada uno independientemente seleccionado de H, -alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -NHCOalquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), -OH y -NH<sub>2</sub>;

y X es Cl<sup>-</sup>;

comprendiendo el procedimiento:

- proporcionar una suspensión acuosa de una sal de perclorato insoluble obtenida mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11; y
- poner en contacto dicha sal de perclorato insoluble con un agente reductor en condiciones que permitan la reducción del perclorato en la sal de perclorato insoluble en un compuesto de fórmula (I) y un anión equilibrante de cloruro.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto de fórmula (I) es un cloruro de benzalconio en el cual R es un -alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>).

14. El procedimiento de la reivindicación 12 o 13, en el que dicho agente de reducción es hierro de valencia cero, opcionalmente en el que la relación molar entre dicho hierro de valencia cero y dicha sal de perclorato insoluble en agua está entre 4:1 y 40:1.

15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que dichas condiciones se seleccionan de pH ácido, temperatura elevada y combinaciones de las mismas, opcionalmente en el que (i) el pH ácido está en un intervalo de entre 0 y 6, y/o (ii) la temperatura elevada está en un intervalo de entre aproximadamente 30 y 200 °C.