



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 094**

51 Int. Cl.:
C07B 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03704419 .5**

86 Fecha de presentación : **17.01.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1476408**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2004**

54 Título: **Procedimiento para la separación de sustancias mediante extracción o lavado con líquidos iónicos.**

30 Prioridad: **19.02.2002 DE 102 06 808**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **Oxeno Olefinchemie GmbH**
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE

72 Inventor/es: **Röttger, Dirk;**
Nierlich, Franz;
Krissmann, Jörg;
Wasserscheid, Peter y
Keim, Wilhelm

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 separación de sustancias mediante extracción o lavado con líquidos iónicos.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la extracción de líquido-líquido o de líquido-gas, empleándose para la extracción una fase líquida, que contiene un líquido iónico.

10 Para la separación a gran escala técnica de mezclas de sustancias, se emplean con frecuencia destilaciones y rectificaciones. En los casos de estos procedimientos se efectúa una separación de sustancias basándose en los diferentes puntos de ebullición o respectivamente en las diferentes presiones de vapor de los componentes. Si los componentes que se han de separar no son volátiles, no son estables en la fase gaseosa o las presiones de vapor de los componentes son demasiado similares, ya no se puede llevar a cabo una sencilla separación por destilación. También ciertos motivos económicos conducen con frecuencia a que se busquen alternativas a sencillos procedimientos de separación, tales como los de destilación o cristalización.

15 Una alternativa a esto es la extracción de líquido-líquido, en la que uno o varios de los componentes, a causa de su mejor solubilidad, se enriquecen en un agente de extracción, y se separan a través de éste.

20 Las extracciones de líquido-líquido son operaciones clásicas de la tecnología de procesos. Una detallada visión de conjunto se encuentra por ejemplo en la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Enciclopedia de Ullmann de la química industrial], 5ª edición, Wiley-VCH, Weinheim, volumen B3, capítulo 6, "Liquid-Liquid-Extraction" [Extracción de líquido-líquido].

25 El concepto análogo, de realizar el enriquecimiento preferente (por absorción) de uno o varios componente(s) que se ha(n) de separar en una segunda fase, se puede aplicar también para la separación de mezclas de gases (en lo sucesivo designada como extracción de líquido-gas). Técnicamente, esto se realiza por ejemplo en la forma de un lavado de gases. También estos procesos pertenecen a las operaciones clásicas de la tecnología de procesos y se describen, entre otros lugares, en la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Wiley-VCH, Weinheim, volumen B3, capítulo 8, "Absorption" [Absorción].

30 Puesto que sobre el rendimiento de separación de estos procedimientos de extracción se influye de una manera considerable mediante los agentes de extracción que se utilizan, ya se investigaron muchos líquidos para esta finalidad, así, también, "líquidos iónicos".

35 El concepto de "líquidos iónicos" se ha consagrado en la bibliografía especializada para sales que son líquidas a la temperatura ambiente. Éstas encuentran en los últimos tiempos una consideración aumentada como disolventes "alternativos", en particular su empleo como fase de soporte para catalizadores. Una visión de conjunto se encuentra en la cita de Angew. Chem. 2000, 112, de 3926 a 3945.

40 También se discutieron líquidos iónicos como medio de extracción para extracciones de líquido-líquido (Chem. Commun. 1989, páginas 1765-1766). Aquí, se investigó comparativamente la extracción de compuestos orgánicos, tales como ácido ftálico o tolueno, a partir de una mezcla de octan-1-ol y agua, con una mezcla de agua y determinados líquidos iónicos, que tienen con el agua una laguna sin mezcladura. Se mostró que la extracción de compuestos arílicos cargados o no cargados de una fase acuosa ligera a la fase pesada de los líquidos iónicos, es posible con una nitidez suficiente de separación. Esta publicación divulga la utilización de líquidos iónicos en el caso de la extracción de compuestos orgánicos solubles en agua, en decir polares o incluso iónicos, en otra fase muy polar, que contiene líquidos iónicos. Muchos problemas de separación de la química orgánica conciernen sin embargo a sustancias no polares, preferiblemente en ausencia de una fase acuosa.

50 Por ejemplo, la separación total de hidrocarburos de C4 no es posible de una manera rentable por una vía puramente de destilación. Esta mezcla resulta por ejemplo en el caso de procesos de craqueo. Junto a los productos buscados, eteno y propeno, resulta una fracción de C4 craqueada, que como componentes principales contiene 1,3-butadieno, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, n-butano, isobuteno e isobutano. Para la transformación ulterior de estos compuestos se han descrito en la bibliografía especializada diferentes conceptos. Al comienzo de este tratamiento se encuentra en la mayor parte de los casos la separación o la conversión química selectiva del butadieno (por ejemplo por destilación en presencia de NMP (N-metil-pirrolidona), hidrogenación selectiva del butadieno para dar los n-butenos). La separación del isobuteno con respecto del 1-buteno no es realizable por destilación de una manera conveniente a escala técnica y por lo tanto por regla general se lleva a cabo mediante una eterificación selectiva (por ejemplo con metanol para dar el metil-t-butil-éter). La separación por destilación de los 2-butenos con respecto del n-butano, en particular del trans-2-buteno con respecto del n-butano, tampoco se ha resuelto de una manera satisfactoria a escala técnica.

65 En el documento de solicitud de patente internacional WO 01/98239 se describe la separación de olefinas a partir de una mezcla de olefinas y otros compuestos, tales como parafinas, parafinas cíclicas y compuestos aromáticos, con un líquido iónico, que contiene una sal de un metal pesado, que forma complejos con olefinas.

El documento de patente europea EP 0.216.991 describe una separación de los 2-butenos con respecto del n-butano mediante el procedimiento de la destilación extractiva, empleándose morfolina como disolvente. De esta manera, se

hace posible ciertamente la separación, pero exige un empleo considerable de energía de calefacción (en forma de vapor), lo cual repercute negativamente sobre la atraktividad económica.

Por lo tanto, fue misión del presente invento investigar la posibilidad de la utilización de líquidos iónicos en extracciones de líquido-líquido o extracciones de líquido-gas anhidras. Como anhidras se entienden en este caso mezclas de compuestos orgánicos, en las cuales la concentración de agua es menor que 5.000 ppm (partes por millón).

Sorprendentemente, se encontró que, con ayuda de líquidos iónicos, es posible la extracción de compuestos orgánicos no cargados eléctricamente a partir de una mezcla de sustancias.

Es objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento para la extracción líquido-líquido o líquido-gas de mezclas de compuestos orgánicos, siendo extraídos uno o varios componentes de la mezcla, de una manera total o parcial, con una fase que contiene por lo menos un líquido iónico.

El procedimiento conforme al invento se emplea exclusivamente para la extracción de mezclas de compuestos orgánicos. Esto significa que el líquido iónico empleado para la extracción y la mezcla que se ha de extraer presentan una laguna sin mezcladura. Otras fases, tales como p.ej. una fase de agua, que no es miscible con el líquido iónico, no se utilizan. Sin embargo, es posible emplear una mezcla de agua y de un líquido iónico como agente de extracción.

Es posible utilizar varios líquidos iónicos en mezcla. Por regla general, se utiliza no obstante un líquido iónico como agente de extracción o como parte de un agente de extracción.

En el caso de la extracción conforme al invento, una fase líquida, que contiene por lo menos un líquido, se pone en contacto con por lo menos otra fase líquida o gaseosa. La fase, que contiene el líquido iónico, se puede componer totalmente de éste, o puede contener otros componentes, tales como p.ej. hidrocarburos (saturados y/o insaturados), alcoholes (dioles, polioles), ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, lactonas, lactamas (por ejemplo NMP), amidas, nitrilos (por ejemplo acetonitrilo), carbonatos y aminas. Si el líquido iónico se trata después de la extracción y se emplea de nuevo total o parcialmente en la extracción, pueden estar contenidos también todavía restos de los componentes procedentes de la precedente extracción. Siempre y cuando que el líquido iónico sea miscible con agua, se puede concebir también un correspondiente sistema acuoso.

La otra fase, es decir la fase que se ha de extraer, no contiene nada, o prácticamente nada, de agua, y contiene la sustancia que se ha de extraer en forma disuelta. Con ayuda del procedimiento conforme al invento se pueden extraer mezclas de compuestos orgánicos. Tales mezclas se presentan, por ejemplo, cuando la sustancia que se ha de extraer es un líquido en las condiciones de extracción, y debe ser separada con respecto de otro líquido distinto. En el caso de extracciones de líquido-gas se presenta en la fase gaseosa una mezcla de gases.

Si el líquido iónico se emplea como una mezcla con otros componentes como agente de extracción, entonces la proporción en peso del líquido iónico en la fase de extracción debería ser por lo menos de 25% en peso, de manera preferida de 50 - 100% en peso, de manera especialmente preferida de 80 - 100% en peso.

La extracción en el procedimiento conforme al invento se basa solamente en la diferente solubilidad de componentes individuales en la fase que contiene el líquido iónico, no en el intercambio selectivo de aniones o cationes entre las fases individuales.

El procedimiento es apropiado para la extracción de mezclas de compuestos orgánicos, que contienen el mismo número de átomos de carbono (p.ej. una fracción de C4 craqueada) o incluso compuestos isómeros (p.ej. isobuteno y n-buteno), preferiblemente de hidrocarburos. Son posibilidades de empleo para el procedimiento conforme al invento de la extracción líquido-líquido, por ejemplo, la extracción de olefinas a partir de una mezcla de olefinas y compuestos alifáticos, la extracción de compuestos múltiples veces insaturados, tales como butadieno o acetileno, a partir de una mezcla de monoolefinas, dienos y polienos y compuestos alifáticos, la extracción de compuestos aromáticos a partir de una mezcla de compuestos alifáticos y aromáticos, la extracción de aldehídos a partir de mezclas de diferentes aldehídos, o p.ej. la extracción de alcoholes a partir de mezclas de diferentes alcoholes.

Se emplea preferentemente el procedimiento cuando las mezclas se componen de compuestos orgánicos con el mismo número de carbonos, por ejemplo para la extracción de butadieno (en la mayor parte de los casos en común con alquinos, 1,2-butadieno y vinil-acetileno) a partir de mezclas de hidrocarburos de C4, la extracción de butenos a partir de mezclas de butenos y butanos, la separación de isobuteno con respecto de otros hidrocarburos de C4, la separación de propeno y propano, la separación de isopreno a partir de mezclas de hidrocarburos de C5 o la separación de 2-metil-butanal y 3-metil-butanal.

La realización propiamente dicha de la extracción se efectúa de acuerdo con el estado de la técnica.

En la bibliografía especializada se han conocido diferentes formas de realización técnica de extracciones líquido-líquido (por ejemplo columnas, combinaciones de mezcladores y sedimentadores, extractores centrífugos). Otros ejemplos se describen en la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Wiley-VCH, Weinheim, volumen B3, capítulo 6, "Liquid-Liquid-Extraction" [Extracción líquido-líquido]. Se prefiere el empleo de procedimientos, en los cuales las fases se conducen en contracorriente. Se prefieren además los procedimientos que se hacen

funcionar isotérmicamente, o en los cuales un gradiente de temperaturas se ajusta durante la extracción solamente a causa de las diferentes temperaturas de afluencia de los agentes de extracción y de la mezcla que se ha de extraer; el procedimiento conforme al invento no se lleva a cabo, por consiguiente, en condiciones de destilación. El procedimiento conforme al invento no se lleva a cabo tampoco en las condiciones de una rectificación extractiva. Se prefieren además unos procedimientos, en los cuales un gradiente de temperaturas a causa de las temperaturas de afluencia no es mayor que 80°C, y de manera especialmente preferida es menor que 40°C.

En una variante del procedimiento se lleva a cabo una extracción líquido-líquido. También es posible emplear aquí un gas o una mezcla gaseosa que se presenta como un gas en condiciones normales, siempre y cuando que por lo menos un gas se presente como un líquido en las condiciones de extracción. Así, por ejemplo, bajo una presión elevada se pueden separar propeno y propano en una extracción de líquido-líquido.

Una variante adicional del procedimiento conforme al invento es la extracción de líquido-gas. Ésta se lleva a cabo por regla general igual que un lavado de gases con un líquido, recomendándose una extracción en contracorriente. De manera preferida, aquí se lleva a cabo una extracción de varios gases con una fase líquida, que se compone de por lo menos un líquido iónico o contiene a éste en las relaciones mencionadas. Es posible que por lo menos uno de estos gases sea, en condiciones normales (a 20°C y 756 Torr), un líquido, que se presenta como un gas en las condiciones de extracción. Esta variante del procedimiento es apropiada para la separación por extracción de una mezcla de líquidos, realizándose que esta mezcla, en primer lugar, se evapora y que este vapor (gas) se extrae con una fase líquida que contiene un líquido iónico. La extracción líquido-gas conforme al invento se puede llevar a cabo en contracorriente p.ej. en torres de rociado o columnas con estructuras internas; en un correspondiente intervalo de temperaturas también es posible el empleo de una columna de burbujeo, es decir la utilización de la fase líquida que contiene un líquido iónico como fase continua con una fase gaseosa como fase dispersa.

En ambos casos, de una extracción líquido-líquido y de una extracción líquido-gas, la extracción puede efectuarse en contracorriente. Se prefieren unos procedimientos en los cuales el componente que se ha de extraer es eliminado totalmente, pero por lo menos parcialmente, en más de un 50%, a partir de la mezcla de eductos (productos de partida).

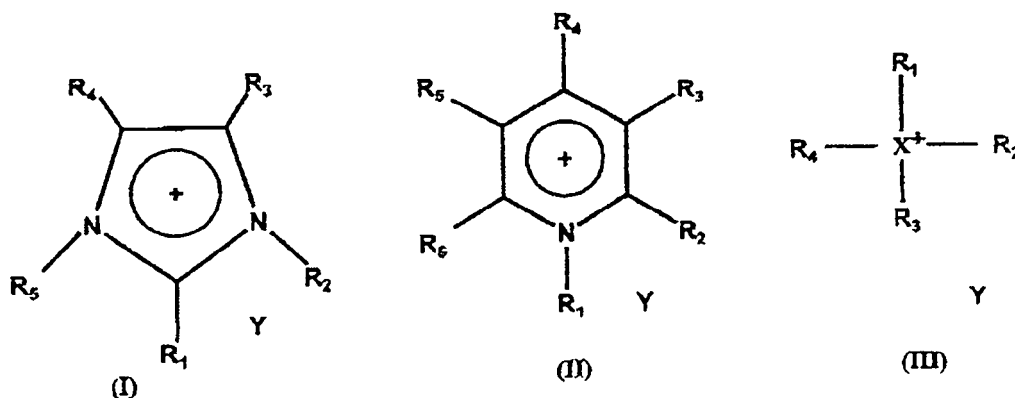
Las extracciones se llevan a cabo de manera preferida a unas presiones de 0,1 a 64 bar, de manera especialmente preferida entre 1 y 24 bar. Las temperaturas están situadas en el intervalo entre -10°C y 200°C, de manera preferida entre 20°C y 120°C.

En el caso de extracciones de líquido-líquido, la relación entre las masas de las fases durante la extracción está situada de manera preferida entre 1.000 : 1 y 1 : 1.000% en peso, de manera especialmente preferida entre 100 : 1 y 1 : 100% en peso. En los casos de extracciones de líquido-gas, la relación de los caudales volumétricos de paso de la fase gaseosa a la fase líquida es preferiblemente de 0,01 a 50 m³/m³, cuando la fase gaseosa forma la fase dispersa, preferiblemente de 1 a 3.000 m³/m³, cuando la fase líquida forma la fase dispersa.

Como líquido iónico se entienden en el marco de este invento unos compuestos que se componen por lo menos de un anión y de un catión y se presentan como un líquido a temperaturas superiores a 25°C.

Se prefieren unos líquidos iónicos en los cuales un compuesto orgánico cargado positivamente una vez o múltiples veces forma el catión. Ejemplos de tales cationes son imidazoles disustituídos en 1,3, piridinas sustituidas en N e iones de amonio o fosfonio cuaternarios.

En el procedimiento conforme al invento se prefieren especialmente líquidos iónicos con los siguientes cationes:



con

$X = N, P$

5 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ = radicales alquilo, alcoxi o arilo con 1-25 átomos de carbono, en cada caso iguales o diferentes.

Típicos aniones de los líquidos iónicos empleados conforme al invento son halogenuros, aluminatos, boratos, sulfatos, sulfonatos, aniones de ácidos carboxílicos y fosfatos.

10 En el procedimiento conforme al invento se prefieren especialmente líquidos iónicos que tienen los siguientes aniones Y:

15 PF_6^- , Br^- , F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $AlCl_4^-$, BF_4^- , $B(R_7)_4$, $R_7OSO_3^-$, $R_7SO_3^-$, $R_7CO_2^-$, $R_7OPO_3^{2-}$ o $(R_7O)(R_8O)PO_2^-$, representando R_7 y R_8 radicales alquilo o arilo con 1-20 átomos de carbono o H.

20 El líquido iónico empleado en la extracción, después de haberse efectuado la extracción, se libera ventajosamente de los componentes extraídos, y se devuelve total o parcialmente a la extracción. La separación de los componentes extraídos se puede efectuar por ejemplo por destilación o por extracción. Los componentes obtenidos mediante la extracción constituyen frecuentemente materiales en bruto valiosos para la producción de productos químicos. Así, los butenos, que se separan a partir de una mezcla de butenos y butanos, se dimerizan catalíticamente para dar olefinas de C_8 . A partir de estas olefinas de C_8 se pueden obtener, por ejemplo por medio de una hidroformilación y de una hidrogenación, alcoholes plastificantes, que encuentran empleo en aditivos para materiales sintéticos. El 1,3-butadieno, que se separa a partir de una mezcla de hidrocarburos de C_4 (C_4 craqueados) es un producto químico de base empleado en muchos sectores.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la extracción líquido-líquido o la extracción líquido-gas de olefinas a partir de una mezcla de compuestos orgánicos de olefinas y compuestos alifáticos,

caracterizado porque

las olefinas se extraen con una fase que contiene por lo menos un líquido iónico, llevándose a cabo la extracción en contracorriente, y realizándose que la fase que tiene el líquido iónico se compone del líquido iónico o contiene otros componentes, seleccionados entre hidrocarburos, alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, lactonas, lactamas, amidas, nitrilos, carbonatos, aminas y agua.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

los compuestos orgánicos tienen el mismo número de átomos de carbono.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

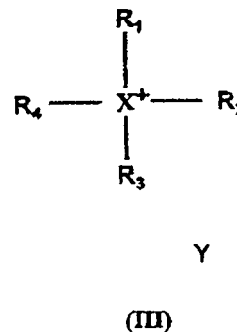
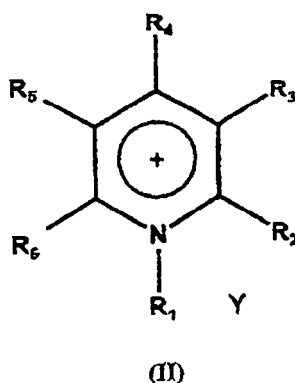
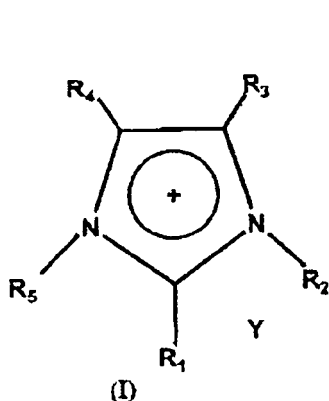
caracterizado porque

los compuestos orgánicos son isómeros.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizado porque

el líquido iónico contiene como catión compuestos de las fórmulas generales



con

$X = \text{N, P}$

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ = radicales alquilo, alcoxi o arilo con 1-25 átomos de carbono, en cada caso iguales o diferentes.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado porque

el líquido iónico contiene, como anión Y, PF_6^- , Br^- , F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , AlCl_4^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{R}_7)_4$, R_7OSO_3^- , R_7SO_3^- , R_7CO_2^- , $\text{R}_7\text{OPO}_3^{2-}$ o $(\text{R}_7\text{O})(\text{R}_8\text{O})\text{PO}_2^-$, representando R_7 y R_8 radicales alquilo o arilo con 1-20 átomos de carbono o H.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque

ES 2 285 094 T3

se lleva a cabo una extracción de varios gases, realizándose que por lo menos uno de estos gases es, en condiciones normales, un líquido, que se presenta como un gas en las condiciones de extracción.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque

se lleva a cabo una extracción de varios líquidos, siendo por lo menos uno de estos líquidos, en condiciones normales, un gas, que se presenta como un líquido en las condiciones de extracción.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7,

caracterizado porque

se extraen butenos a partir de una mezcla de butenos y butanos.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7,

caracterizado porque

se extrae butadieno a partir de una mezcla de butenos y butanos.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7,

caracterizado porque

se extrae isobuteno a partir de una mezcla de butenos y butanos.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,

caracterizado porque

la proporción del líquido iónico en la fase de extracción es por lo menos de 25% en peso.