

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 338 976**

21 Número de solicitud: 200803240

51 Int. Cl.:

C10G 21/20 (2006.01)

C10G 21/28 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **12.11.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2010**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
13.05.2010

71 Solicitante/s: **Universidad de Vigo
Campus Universitario Lagoas Marcosende
36310 Vigo, Pontevedra, ES**

72 Inventor/es: **Pereiro Estévez, Ana Belén y
Rodríguez Rodríguez, Ana María**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Proceso para la purificación de alcanos a partir de su mezcla azeotrópica con etanol utilizando como disolvente un líquido iónico.**

57 Resumen:

Proceso para la purificación de alcanos a partir de su mezcla azeotrópica con etanol utilizando como disolvente un líquido iónico.

El objetivo de la presente invención es la obtención de un alcano de alta pureza que se encuentra en las mezclas azeotrópicas de etanol con alcanos; dichas mezclas están presentes en la industria petroquímica en grandes cantidades. En esta invención se propone a los líquidos iónicos como disolventes en un proceso de extracción líquido-líquido. El disolvente seleccionado es el líquido iónico 1,3-dimetilimidazolium metil sulfato. El proceso de purificación propuesto consta de una etapa de extracción líquido-líquido en continuo; seguida de una etapa de recuperación del disolvente para su reutilización en la columna de extracción.

ES 2 338 976 A1

DESCRIPCIÓN

Proceso para la purificación de alcanos a partir de su mezcla azeotrópica con etanol utilizando como disolvente un líquido iónico.

5 **Sector de la técnica**

El proceso que se describe en esta invención es de aplicación inmediata en la industria petroquímica para el tratamiento de mezclas azeotrópicas de etanol con alcanos generadas en los procesos de producción de los aditivos oxigenados presentes en las gasolinas (Pucci, 1989) como consecuencia de la necesidad de reducir el contenido en plomo en este combustible.

Estado de la técnica

15 La separación de mezclas líquidas en sus componentes es el proceso de transferencia de masa más importante de la industria química en general y, en particular, de la petroquímica. Una de las mayores necesidades industriales es la obtención de productos con purezas elevadas teniendo en cuenta que, para alcanzar este objetivo, sería deseable reducir las emisiones contaminantes o implementar nuevos procesos que disminuyan la obtención de subproductos o, en su defecto, el aprovechamiento de los mismos. Este objetivo nos obliga al desarrollo de distintas estrategias que consten de una o varias operaciones de separación.

20 En la industria se describen distintas técnicas que tienen esta finalidad, siendo la destilación el método de separación más usado dada su versatilidad, su sencillez y su alta capacidad en el tratamiento de corrientes, si bien presenta un alto consumo energético. La adaptación a casos de separación complejos como son las mezclas azeotrópicas o de volatilidades relativas próximas ha planteado nuevos problemas debido a que estas mezclas son imposibles de separar por destilación convencional. En las mezclas azeotrópicas tratadas en esta invención se utilizan como métodos de separación convencionales la destilación azeotrópica (Marwil, 1984; Laroche y col., 1991), la pervaporación (Okada y col., 1988) o la osmosis inversa (Laatikainen y col., 1986); técnicas todas ellas que presentan elevados consumos energéticos o grandes costes de ejecución a nivel industrial.

30 Como se ha descrito, la aplicación industrial de este proceso de separación conlleva gastos de electricidad asociados a la producción que se verán reducidos con la elección de la extracción líquido-líquido como método de separación de este tipo de mezclas. Esta técnica reducirá la energía consumida en el proceso ya que opera a temperatura ambiente y, por ende, el impacto ambiental. La capacidad de extracción, definitiva en la viabilidad de esta técnica como sustituta de los métodos convencionales, se encuentra íntimamente ligada a las características del disolvente (Treybal, 1963).

40 En la presente invención se han seleccionado los líquidos iónicos como disolventes de extracción para la separación de mezclas azeotrópicas de etanol con alcanos, atendiendo a sus excepcionales propiedades, entre las que destaca su baja presión de vapor a temperaturas y presiones moderadas, por lo que se les considera disolventes no volátiles. Esta característica es la base del gran interés que suscitan estos compuestos en la "Química Verde" para sustituir a los YOC (compuestos orgánicos volátiles) (Rogers y col., 2000) y crear una química más limpia y sostenible que no dañe el medioambiente.

A continuación se concretan los artículos mencionados:

45 **PUCCI A.** (1989) Phase equilibria of alkanol/alkane mixtures in a new oil and gas process development. *Pure & Appl. Chem.* 61, 1363-1372.

50 **MARWIL S. J.** (1984) Separation of hydrocarbon and alcohol azeotropic mixtures by distillation with anhydrous ammonia. Patent 4437941, U.S.

LAROCHE L., BEKIARIS N., ANDERSEN H. W., MORARI M. (1991) Homogeneous azeotropic distillation: comparing entrainers. *Can. J. Chem. Eng.* 69, 1302-1319.

55 **OKADA T., MATSUURA T.** (1988) A study on the pervaporation of ethyl alcohol/heptane mixtures by porous cellulose membranes. *Proc. Int. Conf. Pervaporation Processes Chem. Ind.* 3rd, 224-30.

LAATIKAINEN M., LINDSTROM M. (1986) Separation of methanol-ethanol and ethanol-n-heptane mixtures by reverse osmosis and pervaporation. *Acta Polytech. Scandinavica, Chem. Tech. Metallurgy* 175, 61-72.

60 **TREYBAL R. E.** (1963) *Liquid extraction*. 2nd edition, McGraw-Hill, New York.

ROGERS R. D., SEDDON K. R., VOLKOV S. (2000) *Green industrial applications of ionic liquids*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

65

Descripción de la invención**Breve descripción de la invención**

5 Se propone un proceso para la purificación de alcanos a partir de su mezcla azeotrópica con etanol, consistente en una etapa de extracción líquido-líquido utilizando como disolvente el líquido iónico 1,3-dimetilimidazolium metil sulfato ([MMIM] [MeSO₄]); así como, la definición de un sistema de recuperación del disolvente para su reutilización en la columna de extracción.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención se refiere al proceso de purificación de alcanos a partir de las mezclas azeotrópicas de etanol con alcanos. Este proceso consiste en la secuencia de etapas que se detallan a continuación:

Extracción líquido-líquido

15 La extracción de etanol desde su mezcla azeotrópica con alcanos utilizando como disolvente [MMIM] [MeSO₄] se realiza en una columna de extracción líquido-líquido de vidrio rellena con anillos raschig a temperatura y presión atmosférica. El proceso de extracción se realiza en continuo y las corrientes de alimentación (con la mezcla azeotrópica) y de disolvente son bombeadas a la columna en contracorriente. La corriente de extracto y refinado, obtenidas en
20 el proceso de purificación en continuo, abandonan la columna mediante bombeo y gravedad, respectivamente.

Recuperación del líquido iónico

25 El líquido iónico [MMIM] [MeSO₄] utilizado como disolvente de extracción líquido-líquido se recupera mediante procedimientos convencionales, como puede ser la evaporación a vacío, la evaporación rotatoria o la destilación flash. Esta etapa del proceso se ve favorecida por la inexistente presión de vapor que presentan los líquidos iónicos, propiedad por la que se les consideran disolventes no volátiles.

30 El líquido iónico recuperado se reutilizada como disolvente del proceso de extracción líquido-líquido, introduciéndose en la columna en las mismas condiciones que la corriente de disolvente de partida. La corriente de refinado resultante de este proceso de extracción contiene un porcentaje en peso de alcano superior al 98%.

Descripción detallada de la figura

35 Figura 1

Esquema del proceso de extracción de etanol desde su mezcla azeotrópica con alcanos, utilizando como disolvente el líquido iónico 1,3-dimetilimidazolium metil sulfato ([MMIM] [MeSO₄]).

Ejemplos de la realización de la invención

40 Los Ejemplos 1 y 2 detallan el proceso de extracción líquido-líquido para la separación de dos mezclas azeotrópicas utilizando como disolvente el líquido iónico [MMIM] [MeSO₄].

Ejemplo 1*Separación de la mezcla azeotrópica Etanol + Hexano*

45 En este ejemplo de aplicación de esta invención se eligieron las condiciones de operación de la columna de extracción de relleno en función de un balance de costes teniendo en cuenta: la pureza de la corriente de refinado, la relación de caudales máscos entre el disolvente y la alimentación y la pureza de la corriente de disolvente. Estos cálculos se realizaron a partir de los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario hexano + etanol + [MMIM] [MeSO₄]. Una vez seleccionadas las condiciones de operación, el proceso de extracción líquido-líquido se optimizó con el software comercial HYSIS v.3.2.

50 La extracción líquido-líquido se realizó en una columna de relleno de vidrio con unas dimensiones de 54 mm × 1.585 mm, rellena con anillos raschig de 8 mm × 8 mm, cuya sección de relleno tiene una altura de 1.475 mm. La capacidad de esta columna de extracción de relleno es de 2.100 ml. Las bombas utilizadas en el proceso de extracción se calibraron regulando los caudales de entrada o salida optimizados previamente con el simulador HYSIS.

60 En la separación de la mezcla azeotrópica etanol + hexano, se introduce en la columna una corriente de alimentación de 1.543,3 ml/h de la mezcla etanol + hexano a composición azeotrópica (79,16% de hexano en composición máscica), mientras que la corriente de disolvente se alimenta en contracorriente con un caudal de 543,9 ml/h. La composición máscica de esta corriente es del 80% en [MMIM][MeSO₄] y del 20% de etanol. Esta disminución de la pureza
65 de la corriente de disolvente supone una disminución en el coste de la unidad de recuperación del disolvente, disminuyendo así el coste global del proceso de extracción. El caudal de salida de la corriente de extracto se fija en 760,5 ml/h, mientras que la corriente de refinado abandona la columna por la parte superior por gravedad. El esquema de la entrada y salida de cada una de las corrientes en el proceso de extracción líquido-líquido se especifica en la Figura 1.

ES 2 338 976 A1

El líquido iónico utilizado se recupera de la corriente de extracto con un rotavapor Büchi R3000 conectado a una bomba de vacío Millipore, retirando todo el alcano presente en el extracto y parte del etanol. El líquido iónico recuperado se alimenta nuevamente a la corriente de disolvente de la columna de extracción líquido-líquido a una composición fija.

La pureza del hexano en la corriente de refinado así obtenida es superior al 96,5% desde la puesta en marcha del proceso de extracción. Así mismo, en pocos minutos la pureza de la corriente de refinado supera el 98%, alcanzándose una corriente de composición constante al cabo de 305 minutos con una pureza del 98,5% en hexano. La corriente de extracto tarda 485 minutos en alcanzar el equilibrio, obteniéndose una corriente con 6,2% en hexano, 36,8% en etanol y 57% en [MMIM] [MeSO₄].

Ejemplo 2

Separación de la mezcla azeotrópica Etanol + Heptano

En la separación de la mezcla azeotrópica de etanol + heptano, las condiciones de operación de la columna de extracción de relleno se seleccionaron a partir de los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema ternario de heptano + etanol + [MMIM] [MeSO₄]. Posteriormente se realizó un balance de costes atendiendo a los siguientes parámetros: la pureza de la corriente de refinado, la relación de caudales máscos entre el disolvente y la alimentación, y la pureza de la corriente de disolvente. Posteriormente, el proceso de extracción líquido-líquido se optimizó con el software comercial HYSIS v.3.2. Esta misma estrategia se siguió en el proceso anterior.

La extracción líquido-líquido se realizó con la misma columna de relleno de vidrio descrita previamente y las bombas utilizadas en este proceso se calibraron en función de los caudales de entrada o salida optimizados con el simulador.

Con el fin de separar la mezcla azeotrópica etanol + heptano, en la columna de extracción líquido-líquido se bombea una corriente de alimentación de 1.216,0 ml/h de una mezcla de etanol y heptano a la composición azeotrópica (51,72% de heptano en composición máscica). La corriente de disolvente se alimenta en contracorriente con un caudal de 857,3 ml/h y con una composición máscica de 80% en [MMIM] [MeSO₄] y 20% en etanol. El caudal de salida de la corriente de extracto se fija en 1.416,5 ml/h, mientras que la corriente de refinado abandona la columna por gravedad.

El líquido iónico utilizado se recupera siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo anterior. A continuación, el líquido iónico purificado se introduce nuevamente en la corriente de disolvente de la columna de extracción a la composición fijada previamente.

La corriente de refinado se estabiliza al cabo de 315 minutos alcanzando una pureza en heptano del 98,4%. La corriente de extracto tarda 495 minutos en alcanzar el equilibrio, obteniéndose una corriente con 3,6% en heptano, 38,4% en etanol y 58% en [MMIM] [MeSO₄].

En la Tabla 1 se muestran las composiciones máscicas de las corrientes de refinado y extracto. Estos datos se obtuvieron una vez estabilizado el proceso de extracción de etanol desde su mezcla azeotrópica con su correspondiente alcano, cuando se utiliza como disolvente el líquido iónico [MMIM] [MeSO₄]. En esta misma tabla se realiza una comparación de las composiciones de estas corrientes obtenidas experimentalmente con las que se obtendrían teóricamente en una etapa ideal (composiciones calculadas a partir de los datos experimentales de equilibrio líquido-líquido) en cada uno de los procesos de extracción.

TABLA 1

Datos experimentales de la columna de extracción para la separación de las mezclas azeotrópicas de Etanol + Alcanos y comparación con los datos de una etapa ideal

	Refinado			Extracto		
	% w ₁ ^I	% w ₂ ^I	% w ₃ ^I	% w ₁ ^{II}	% w ₂ ^{II}	% w ₃ ^{II}
	Hexano (1) + Etanol (2) + [MMIM] [MeSO₄] (3)					
	98,5	1,5	0,0	6,2	36,8	57,0
1 Etapa ideal	89,8	9,9	0,3	3,7	32,6	63,7
	Heptano (1) + Etanol (2) + [MMIM] [MeSO₄] (3)					
	98,4	1,6	0,0	3,6	38,4	58,0
1 Etapa ideal	88,7	10,6	0,7	4,7	40,1	55,2

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para la purificación de alcanos a partir de su mezcla azeotrópica con etanol consistente en una etapa de extracción líquido-líquido en una columna de vidrio de relleno en continuo y a contracorriente con un líquido iónico como agente separador; además de la recuperación del mismo mediante evaporación.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** por la selección del 1,3-dimetilimidazolium metil sulfato [MMIM] [MeSO₄] como disolvente debido a sus propiedades como agente separador y la elevada pureza del alcano recuperado, superior al 98% en peso.

15 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** por la recuperación del líquido iónico seleccionado mediante una etapa de evaporación a vacío que purifica nuevamente el disolvente y puede alimentarse de nuevo al proceso de extracción, obteniéndose los mismos resultados que con el disolvente puro.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

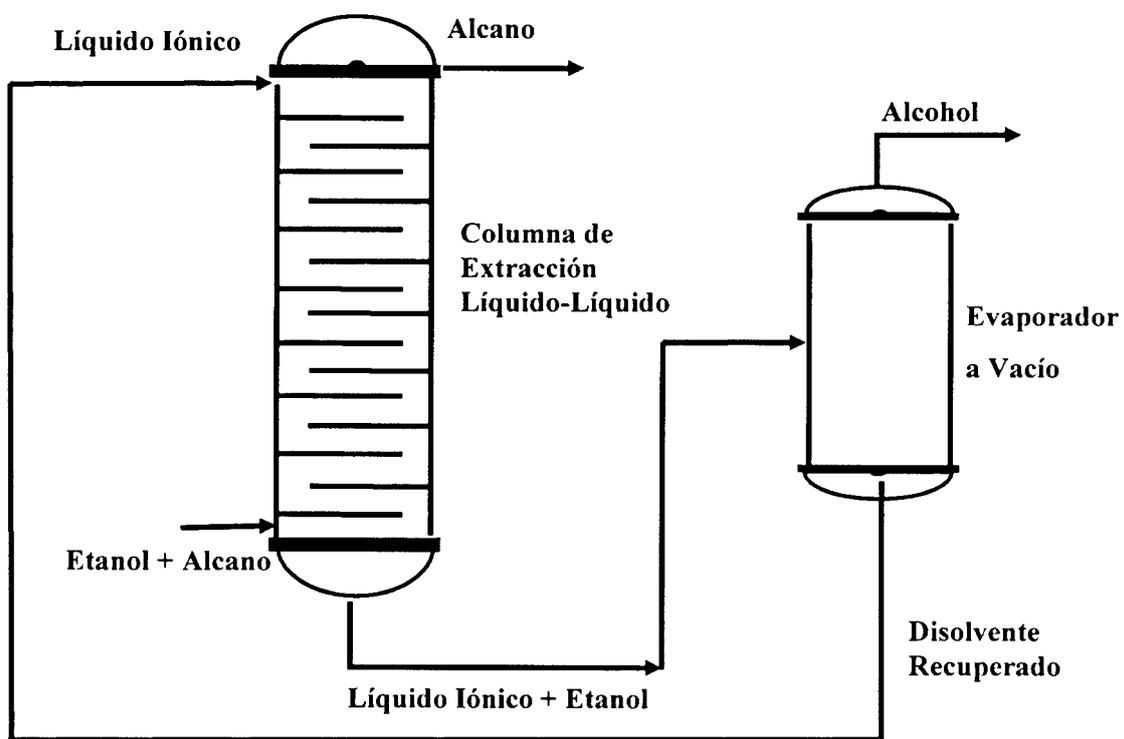


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 338 976

② Nº de solicitud: 200803240

③ Fecha de presentación de la solicitud: 12.11.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C10G 21/20** (2006.01)
C10G 21/28 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	PEREIRO, A. B. & RODRIGUEZ, A. "Azeotrope-breaking using [BMIM][MeSO4] ionic liquid in an extraction column". Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 62, páginas 733-738. Ver resumen; página 734, apartado 2.4, Figura 1; página 736, Figura 4; página 737, apartado 4.	1
Y		2,3
Y	US 2007/0193952 A1 (MAASE, M. et al.) 23.08.2007. Ver párrafos 1, 29, 30, 33, 34, 58, 59, 70 y 77.	2,3
A	US 2006/0070919 A1 (VALLEE, C. et al.) 06.04.2006. Ver página 5, tabla II, ejemplos 2 y 3.	1-3
A	PEREIRO, A. B. & RODRIGUEZ, A. "A study on the liquid-liquid equilibria of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes". Fluid Phase Equilibria, 2008, Vol. 270, páginas 23-29. Ver resumen.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
16.03.2010

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.03.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2,3	SÍ
	Reivindicaciones	1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-3	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 62, páginas 733-738.	22/03/2008
D02	US 2007/0193952 A1	23/08/2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un proceso de purificación de alcanos a partir de su mezcla azeotrópica con etanol, mediante una extracción líquido-líquido y utilizando un líquido iónico como agente separador. La extracción se realiza en una columna de vidrio de relleno, en continuo y a contracorriente.

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986):

El documento D01, considerado el más cercano en el estado de la técnica, divulga la purificación de heptano a partir de su mezcla azeotrópica con etanol mediante un proceso de extracción líquido-líquido, utilizando el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio metil sulfato como agente separador (resumen). La separación se realiza en una columna de vidrio de relleno, en continuo y a contracorriente (página 734, apartado 2.4; Figura 1). El 1-butil-3-metilimidazolio metil sulfato se recupera mediante una etapa de evaporación y se recicla (página 736, Figura 4; página 737, apartado 4).

Según lo divulgado en el documento D01, la invención definida en la reivindicación 1 de la solicitud carece de novedad.

Actividad Inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986):

Las reivindicaciones 2 y 3 de la solicitud se refieren a la utilización del 1,3-dimetilimidazolio metil sulfato como líquido iónico.

La diferencia entre la invención definida en dichas reivindicaciones y el proceso divulgado en el documento D01 reside en que en éste se utiliza como líquido iónico el 1-butil-3-metilimidazolio metil sulfato.

El documento D02 divulga un proceso para la separación de impurezas, entre ellas alcoholes, de disolventes apolares como pueden ser alcanos, utilizando un líquido iónico. Como líquidos iónicos se utilizan preferentemente sales de imidazolio, entre las que se encuentran las sales de 1,3-dimetilimidazolio. Entre los aniones que se utilizan de forma preferente para la formación de las sales se encuentran los sulfatos (párrafos 1, 29, 30, 33, 34, 58, 59, 70 y 77).

En consecuencia, la selección en particular del 1,3-dimetilimidazolio metil sulfato como líquido iónico para llevar a cabo el proceso de separación de alcanos-etanol, sería una alternativa que un experto en la materia se plantearía sin esfuerzo inventivo a la luz de lo divulgado en los documentos D01 y D02, por lo que la invención definida en las reivindicaciones 2 y 3 de la solicitud carece de actividad inventiva.