

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 200**

21 Número de solicitud: 201601107

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

C01B 32/40 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.12.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.05.2017

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA (100.0%)
Pabellón de Gobierno, Avda. de los Castros s/n
39005 Santander (Cantabria) ES

72 Inventor/es:

ZARCA LAGO, Gabriel ;
URTIAGA MENDÍA, Ana María y
ORTIZ URIBE, Inmaculada

54 Título: **Método para la separación y purificación de monóxido de carbono de mezclas de gases utilizando liquidación iónicos**

57 Resumen:

La presente invención contempla una disolución de captura de monóxido de carbono (CO) que comprende un líquido iónico, formado por un catión y un anión y un compuesto de captura, donde el anión del líquido iónico (a) no es un elemento perteneciente al grupo de los halógenos (grupo 17) y donde el compuesto de captura (b) es una sal metálica de transición seleccionada de entre aquellas que pueden formar complejos reversibles con el CO. Asimismo, contempla un método para la captura y separación del gas monóxido de carbono (CO) de una corriente de gases, que comprende i) la puesta en contacto de la corriente gaseosa que contiene CO con la disolución de captura de la invención, que elimina el CO de dicha corriente, ii) la reacción selectiva y reversible entre el CO y la sal metálica de transición y iii) la regeneración de la disolución de captura y la recuperación del CO contenido en ella.

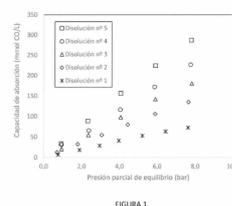


FIGURA 1

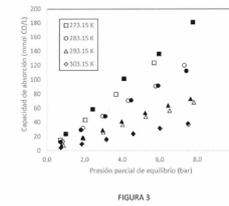


FIGURA 3

DESCRIPCIÓN

Método para la separación y purificación de monóxido de carbono de mezclas de gases utilizando líquidos iónicos

5 Objeto de la invención

La presente invención tiene su campo de aplicación dentro del sector de la tecnología química, en concreto, en los métodos de separación de gases. En particular se refiere a una disolución para la absorción de monóxido de carbono (CO) que comprende un líquido iónico y un compuesto de captura y a un método basado en el empleo de dicha disolución para la separación selectiva de CO de una mezcla de gases que contiene CO, así como para la regeneración de la disolución de captura y la recuperación del CO contenido en ella.

Antecedentes de la invención

El monóxido de carbono (CO) es un gas de gran relevancia industrial, ya sea puro o formando parte de una mezcla -conocida como gas de síntesis- junto con hidrógeno (H₂), para la obtención a gran escala de un gran abanico de productos químicos básicos incluyendo alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos y pesticidas, entre muchos otros.

Sin embargo, es conocido que todos los procesos de obtención de monóxido de carbono, principalmente procesos de reformado y oxidación parcial de hidrocarburos, así como la gasificación de carbón, dan lugar a una mezcla de gases que además de CO contiene principalmente H₂ y CH₄, así como cantidades significativas de CO₂ y N₂ y otros compuestos reducidos de azufre y nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles en menor cantidad. Además, el monóxido de carbono se obtiene como subproducto en varios procesos industriales, como la fabricación de acero, negro de carbono, fósforo, así como en refinerías y plantas petroquímicas.

El coste de la separación de CO, o de ajustar la proporción CO/H₂ del gas de síntesis, contribuye significativamente al coste de obtención de productos químicos que utilizan CO como materia prima. Así, una vez eliminadas las principales impurezas de carácter ácido, existen diversos métodos para purificar el CO dependiendo de las características de la alimentación y de las especificaciones finales requeridas (*N.N. Dutta y G.S. Patil, Developments in CO separation, Gas Sep. Purif., 1995, 9, 277-283*).

Entre los métodos más empleados a gran escala para tal fin se encuentran los procesos de destilación criogénica, como por ejemplo la condensación parcial a bajas temperaturas (US 4478621 A; US 6173585 B1 y US 6070430 A) o el lavado con metano líquido (US 6073461 A), así como los procesos de absorción reactiva (US 2900347 A y GB 1318790 A). Otros procesos basados en tecnologías de adsorción en materiales sólidos (US 4696682 A; EP 0367618 B1) sólo son adecuados para aplicaciones a pequeña y media escala, y por ello su uso para la purificación de CO no se encuentra muy extendido, limitándose su uso comercial mayoritariamente a la purificación de H₂.

Es conocido que los procesos de destilación criogénica, además de ser muy intensivos en energía, debido a las bajas temperaturas (hasta 80 K) y altas presiones (hasta 4 MPa) que es necesario alcanzar para licuar el CO, son menos eficientes cuanto mayor es el contenido de nitrógeno en la mezcla inicial de gases, dado que los puntos de ebullición del CO y del N₂

se encuentran muy cercanos. Además, estos procesos deben eliminar en primer lugar el CO₂ contenido en la mezcla de gases para evitar los problemas derivados de su congelación en el sistema en las condiciones de operación anteriormente mencionadas.

5 Por su parte, los procesos de absorción reactiva son capaces de producir CO puro a partir de una mezcla de gases, incluyendo corrientes enriquecidas en N₂, mediante el uso de líquidos absorbentes que contienen disueltos metales de transición capaces de formar complejos reversibles con el CO bajo condiciones de presión y temperatura más moderadas, habitualmente con temperaturas comprendidas entre 308 y 318 K y presiones entre 0.7 y 3 MPa. El proceso más extendido de absorción reactiva de CO, que se
10 comercializa actualmente bajo el nombre de COPureSM, que sustituye a los procesos COSORB® y COSORB II®, fue inventado por Esso Research and Engineering Company (US 3651159 A) y posteriormente desarrollado por Tenneco Chemicals (US 3767725 A). Estos procesos emplean una sal bimetálica de cobre, principalmente tetracloroaluminato de cobre(I) (CuAlCl₄), disuelta en compuestos orgánicos aromáticos, como por ejemplo benceno y tolueno (*T. Sato et al., Chemical reaction of carbon monoxide with copper(I)-tetrachloroaluminum(III)-aromatic hydrocarbon solutions –equilibrium and kinetics-, J. Chem. Eng. Jpn., 1988, 21, 192-198; Koschel et al., Absorption of CO, H₂ and CH₄ in toluene and copper(I) tetrachloroaluminum-toluene solutions at elevated pressures, Energ. Fuels, 1991, 5, 729-733; Hoogendoorn et al., The absorption of carbon monoxide in COSORB solutions: absorption rate and capacity, Chem. Eng. J., 1995, 59, 243-252*). Estos procesos emplean
20 en consecuencia productos químicos que están clasificados como tóxicos e inflamables de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas. Además, el uso de compuestos volátiles, como los anteriormente mencionados, contribuye a
25 incrementar los requerimientos energéticos de la separación, ya que una parte de los mismos se evaporan al incrementar la temperatura durante la etapa de recuperación del gas absorbido y regeneración de la disolución de captura. Asimismo, el empleo de disoluciones que contienen el anión cloruro puede contribuir significativamente a generar problemas de corrosión en los equipos empleados.

30 Los líquidos iónicos son líquidos que están compuestos únicamente por aniones y cationes. El término líquido iónico se refiere habitualmente a sales cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de 373 K. Desde el punto de vista de la seguridad de los procesos y de su impacto ambiental los líquidos iónicos ofrecen numerosas ventajas frente a los disolventes volátiles habitualmente empleados en procesos químicos ya que, en general, son sustancias
35 no volátiles –su presión de vapor es difícil de detectar experimentalmente- ininflamables, se encuentran en estado líquido en un amplio rango de temperaturas y poseen una elevada estabilidad térmica y química. Asimismo, cabe destacar, como una de sus principales características, la posibilidad de modificar la composición del líquido iónico, por ejemplo combinando distintos cationes y aniones o incorporando grupos funcionalizados, para
40 adaptar sus propiedades fisicoquímicas a las deseables para llevar a cabo un proceso determinado.

El uso de líquidos iónicos como disolventes alternativos en procesos de absorción física y/o química para la separación de gases ha sido ampliamente explorado, especialmente para la
45 captura de gases ácidos como CO₂, SO₂ y H₂S (US 2011014100 A1; US 2005129598 A1). Asimismo, también se ha investigado la solubilidad física de gases ligeros como H₂, N₂, O₂, CO, CH₄ y otros hidrocarburos gaseosos (*Lei et al., Gas solubility in ionic liquids, Chem Rev., 2014, 114, 1289-1326*) si bien, la baja solubilidad física de los gases ligeros en

líquidos iónicos dificulta el desarrollo de procesos de separación eficientes que operen en condiciones de baja presión.

Por su parte, los documentos US 6623659 B2 y US 2003125599 A1 describen composiciones y métodos para separar olefinas de no-olefinas y di-olefinas de mono-olefinas, respectivamente, mediante el uso de disoluciones de captura que comprenden un líquido iónico y una sal de un metal de transición, preferiblemente tetrafluoroborato de plata o cloruro de cobre(I), el cual reacciona con las olefinas y di-olefinas de forma selectiva y reversible formando un complejo.

El estado de la técnica referente al uso de líquidos iónicos para la separación reactiva de CO incluye los documentos David et al. "On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate", *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 97, 65-72 y Zarca et al. "Kinetics of the carbon monoxide reactive uptake by an imidazolium chlorocuprate (I) ionic liquid", *Chem. Eng. J.*, 2014, 252, 298-304, que se refieren a una disolución de captura de CO comprendida por un líquido iónico y una sal de cobre(I). En concreto, se refieren al líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$) y a la sal cloruro de cobre(I) (CuCl). Sin embargo, el desarrollo de nuevos procesos de separación de CO basados en dicha disolución de captura está gravemente obstaculizado. Principalmente, esto es debido a que los líquidos iónicos que contienen aniones pertenecientes al grupo de los halógenos (grupo 17), en este caso el anión cloruro, presentan viscosidades extremadamente elevadas, por ejemplo la viscosidad del $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ es 18.1 Pa s a 298 K. Las consecuencias de emplear este tipo de compuestos de muy elevada viscosidad son los extremadamente elevados costes de inversión y operación debido a problemas hidrodinámicos y las serias limitaciones de los procesos de transferencia de materia y energía. Asimismo, aunque disminuir el número de carbonos de la cadena alquílica del catión habitualmente resulta en líquidos iónicos menos viscosos, también es cierto que ello da lugar a un aumento del punto de fusión de estos compuestos que, en el caso de líquidos iónicos con aniones del grupo de los halógenos, pasan a ser sólidos iónicos con bajos puntos de fusión y, en consecuencia, no se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Por ejemplo los puntos de fusión de los líquidos iónicos $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ y $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ son 341 y 360 K, respectivamente. Adicionalmente, estos líquidos iónicos cuyos aniones son elementos pertenecientes al grupo de los halógenos pueden presentar problemas de corrosión de materiales con los consiguientes riesgos de fallo y disminución de la vida útil de los equipos de proceso empleados (*Uerdingen et al., Corrosion behaviour of ionic liquids, Green Chem.*, 2005, 7, 321-325; *Tseng et al., Corrosion behaviors of materials in aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid, Electrochem. Commun.* 12, 2010, 1091-1094).

Por estos motivos, no parece viable el desarrollo de procesos de absorción de monóxido de carbono en las disoluciones de líquidos iónicos con sales disueltas disponibles o divulgadas hasta el momento en el estado de la técnica.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Capacidades de absorción de CO puro (293.15 K) de las disoluciones de captura basadas en el líquido iónico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ y la sal de cobre(I) CuSCN .

Figura 2.- Capacidad de absorción de CO puro de la disolución de captura número 5 del ejemplo 1 en el rango de temperaturas 273.15-303.15 K.

Figura 3.- Capacidad de reutilización de la disolución de captura de CO. Experimentos de absorción de CO puro realizados en una única disolución de captura (disolución número 1 del ejemplo 1) en el rango de temperaturas de 273.15-303.15 K. Los símbolos rellenos muestran experimentos repetidos en las mismas condiciones de temperatura que los ensayos representados por los respectivos símbolos huecos.

Descripción de la invención

En base a las necesidades del estado de la técnica en relación con los procesos de absorción de monóxido de carbono, los autores de la invención han desarrollado una nueva composición que permite superar los problemas derivados del empleo de líquidos iónicos como disolventes alternativos en dichos procesos.

Así, la presente invención se refiere a composiciones y métodos para separar monóxido de carbono (CO) a partir de sus mezclas con otros gases ligeros como el H₂, el N₂ o el CH₄. Las composiciones incluyen disoluciones de sales de metales de transición, las cuales pueden formar complejos del catión del metal con el CO, en líquidos iónicos. Los métodos implican poner en contacto una mezcla de gases que contiene CO con una disolución de una sal metálica que forma complejos con el CO en un líquido iónico y, posteriormente, la recuperación del CO absorbido y la regeneración de la disolución de captura.

Las mezclas de gases que contienen CO pueden provenir de diversas fuentes como procesos de reformado y oxidación parcial de hidrocarburos, gasificación de carbón o corrientes de gases obtenidas como subproducto en otros procesos industriales, y además de CO pueden contener otros gases, principalmente hidrógeno, metano, nitrógeno y dióxido de carbono. Los compuestos de azufre y nitrógeno presentes como impurezas en dichas corrientes son preferiblemente eliminados mediante técnicas conocidas en el estado de la técnica.

En un aspecto principal, la presente invención se refiere a una disolución de captura de CO (de aquí en adelante composición de la invención) que comprende:

- a) un líquido iónico, formado por un catión y un anión que no pertenece al grupo de los halógenos (grupo 17) y
- b) un compuesto de captura, que es una sal metálica de transición seleccionada de entre aquellas que pueden formar complejos reversibles con el CO.

En la presente invención se entiende por "líquido iónico" un fluido constituido por cationes y aniones caracterizado por tener un punto de fusión inferior a 373 K, aunque son preferidos aquellos con un punto de fusión inferior a 298 K, conocidos habitualmente como "líquidos iónicos a temperatura ambiente".

Ejemplos de cationes comunes están formados por átomos de nitrógeno o fósforo cationizados unidos a varias cadenas alquílicas, que pueden ser de igual o diferente número de átomos de carbono, o que se encuentran formando parte de anillos heterocíclicos aromáticos y no aromáticos, que también pueden estar sustituidos por una o varias cadenas alquílicas con igual o diferente número de átomos de carbono. Dichas cadenas alquílicas están formadas principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, aunque opcionalmente pueden estar sustituidas, y pueden ser lineales o ramificadas, cíclicas o acíclicas, con o sin enlaces saturados.

En realizaciones preferidas de la composición de la invención, las cadenas alquílicas tienen entre 1 y 6 átomos de carbono, ya que cadenas más largas producen fluidos muy viscosos.

En la composición de la presente invención, el anión del líquido iónico es un elemento distinto de un halógeno (es decir, no pertenece al grupo 17 de la tabla periódica) y, de forma preferida, se selecciona de entre el grupo de especies poliatómicas con deslocalización de carga como por ejemplo: tiocianato, bis(trifluoroalquilsulfonil)-imida, trifluoroalquilsulfonato, alquilsulfato, acetato, trifluoroacetato, etc. Más preferiblemente se selecciona de entre tiocianato, trifluoroalquilsulfonato, acetato y trifluoroaceto, y aún más preferiblemente, el anión del líquido iónico es tiocianato.

Preferiblemente, el líquido iónico tiene baja viscosidad, siendo de especial interés para esta invención aquellos líquidos iónicos con viscosidades a temperatura ambiente inferiores a 0.1 Pa s.

Por ello, en realizaciones preferidas de la disolución de la presente invención, el anión empleado es tiocianato [SCN]. El empleo de anión tiocianato permite utilizar un catión con una cadena alquílica de sólo dos carbonos, lo que supone una ventaja desde el punto de vista de reducción de la viscosidad.

En realizaciones particulares de la composición de la invención, el catión del líquido iónico se selecciona del grupo de imidazolios, preferiblemente del grupo formado por 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio y 1-hexil-3-metilimidazolio. La elección de un catión u otro afectará a las propiedades físicas de la disolución de captura por lo que aplicarían los criterios de menor viscosidad posible, menor punto de fusión, no corrosividad, etc.

Las sales metálicas empleadas como compuesto de captura se seleccionan de entre los metales de transición conocidos por formar complejos químicos con el CO, como por ejemplo cobre(I), plata(I), níquel(II), cobalto(II), hierro(II), manganeso(II), magnesio(II), cinc(II), etc. La concentración de la sal metálica disuelta en el líquido iónico varía típicamente entre 0 y 30 mol%, pero la concentración puede ser superior dependiendo de la solubilidad de la sal en el líquido iónico. En realizaciones preferidas, la sal metálica se selecciona de entre tiocianato de cobre(I) (CuSCN), acetato de cobre(I) (CuCO₂CH₃), trifluorometanosulfonato de cobre(I) (CuCF₃SO₃) y trifluoroacetato de cobre(I) (CuCO₂CF₃). En realizaciones aún más preferidas la sal metálica es tiocianato de cobre(I) (CuSCN).

En una realización preferida de la invención, la composición está formada por la disolución de la sal metálica tiocianato de cobre(I) (CuSCN) en el líquido iónico tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio [C₂mim][SCN].

Los autores de la presente invención han determinado experimentalmente que los líquidos iónicos empleados en la disolución de la presente invención tienen una gran tendencia a encontrarse en estado subenfriado, es decir, se mantienen en estado líquido por debajo de su punto de fusión teórico. En el caso del [C₂mim][SCN] los resultados demuestran que se encuentra en estado líquido incluso a 193 K, temperatura que es suficientemente baja comparada con la habitual en estos procesos de absorción química.

En otro aspecto principal de la invención, se contempla un método para la captura y separación de CO de una corriente de gases (de aquí en adelante método de la invención) que comprende las siguientes etapas:

- i) la puesta en contacto de la corriente gaseosa que contiene CO con una disolución de captura, tal y como se define en la presente invención, que

elimina el CO de dicha corriente,

ii) la reacción selectiva y reversible entre el CO y la sal metálica de transición; y

iii) la regeneración de la disolución de captura y la recuperación del CO contenido en ella.

5

En realizaciones particulares del método de la invención, la corriente de gases contiene CO junto con otros gases, principalmente H₂, CO₂, CH₄ y N₂.

Los métodos para separar CO de otros gases ligeros implican preparar una disolución de una sal de un metal de transición que forma complejos con el CO en un líquido iónico.

10

La mezcla de gases que contiene CO se pone en contacto con la disolución de captura de la invención en una combinación de condiciones de presión y temperatura que favorezcan que una parte del CO presente en la mezcla de gases sea absorbido en la disolución de captura debido a la formación de un complejo entre el CO y el metal de transición.

Las condiciones para el desarrollo del método (temperatura, presión, concentraciones, etc) deben ser en cada caso objeto de un análisis técnico-económico, rutinario para un experto en la materia, para la optimización de estas variables en el proceso.

15

No obstante, en realizaciones preferidas del método de la invención, la etapa i) se lleva a cabo aumentando la presión del sistema hasta alcanzar una presión final comprendida entre 6 y 25 bar y enfriando la disolución de captura hasta alcanzar una temperatura final comprendida entre 273 y 303 K.

20

El CO absorbido en la disolución de captura puede recuperarse posteriormente mediante la combinación adecuada de las condiciones de presión y temperatura para revertir la reacción de complejación entre el CO y el metal de transición.

Así, el paso iii) del método de la presente invención consiste en someter la disolución de captura a condiciones de desorción para obtener una corriente que contiene el CO recuperado y una corriente que contiene la disolución de captura regenerada y en condiciones de volver a ser utilizada. En realizaciones particulares, este paso se lleva a cabo calentando la disolución de captura hasta alcanzar una temperatura final comprendida entre 333 y 473 K y reduciendo la presión del sistema hasta alcanzar una presión final comprendida entre 0.1 y 1 bar, en una o varias etapas.

25

30

Las ventajas derivadas de la disolución de la presente invención, así como del método para la absorción de CO basado en su empleo, son:

- la elevada capacidad de absorción de CO y la alta selectividad frente a otros gases ligeros poco solubles en líquidos iónicos como H₂, N₂, CH₄, etc,
- la capacidad de recuperación de CO puro a partir de sus mezclas con otros gases ligeros como por ejemplo H₂, N₂, CH₄, etc,
- la alta capacidad de disolución de sales de metales de transición sin necesidad de añadir ligandos o de utilizar sales bimetálicas como por ejemplo CuAlCl₄,
- los bajos requerimientos energéticos para la regeneración del líquido iónico,
- la elevada estabilidad térmica y química de la disolución de captura y amplio rango de temperaturas en estado líquido,

35

40

- la menor o nula corrosión de materiales en comparación con las disoluciones que contienen aniones del grupo de los halógenos,
- una de las ventajas más importantes del método de esta invención es que la pérdida del líquido iónico es muy pequeña o nula ya que la presión de vapor de la disolución de captura es extremadamente pequeña,
- la posibilidad de regenerar completamente la capacidad de absorción de CO de la disolución de captura para su reutilización,
- un menor riesgo de operación y menor toxicidad que los disolventes convencionales, como el tolueno, ya que los líquidos iónicos son en general compuestos ininflamables que presentan muy baja o prácticamente nula volatilidad.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Preparación de disoluciones de captura de CO.

En este ejemplo se analizó la compatibilidad y solubilidad de una sal de cobre(I), que es capaz de formar especies complejadas con el CO en un líquido iónico de baja viscosidad. El líquido iónico y la sal metálica seleccionados en este ejemplo fueron el tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio, $[C_2mim][SCN]$, cuya viscosidad a 298 K es 0.02 Pa s, y la sal de cobre(I) con el mismo anión, CuSCN. Ambos productos fueron adquiridos a proveedores comerciales y empleados tal y como se recibieron. Se prepararon varios ejemplos de disoluciones de captura con la composición $[C_2mim]_x[Cu]_{1-x}[SCN]$, donde x es la fracción molar de líquido iónico y 1-x la fracción molar de la sal de cobre(I), calentando el líquido iónico a 373 K y añadiendo paulatinamente distintas cantidades de la sal de cobre(I) mientras se agitaba la disolución. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Solubilidad de CuSCN en el líquido iónico $[C_2mim][SCN]$.

Disolución de captura	Peso de CuSCN (g)	Peso de $[C_2mim][SCN]$ (g)	Concentración de CuSCN (mol%)	¿Al enfriar se observan precipitados?
1	2.51	41.06	7.84	No
2	3.63	29.95	14.45	No
3	5.33	29.25	20.24	No
4	6.79	27.88	25.31	No
5	10.50	34.51	29.75	No
6	11.29	31.46	33.30	Si

Ejemplo 2. Capacidad de absorción de CO puro

Este ejemplo muestra las capacidades de absorción de CO a la temperatura de 293.15 K de las disoluciones de captura con las composiciones indicadas en el Ejemplo 1, determinadas mediante el método de saturación isocórica y considerando comportamiento no ideal de la fase gas. La figura 1 muestra las capacidades de absorción de CO puro de las disoluciones 1-5 del ejemplo 1 a la temperatura de 293.15 K. Las capacidades de absorción se expresan

en base volumétrica (mmol CO/L de disolución) para tener en cuenta las diferencias entre las densidades de las distintas disoluciones de captura. Se puede observar claramente como al aumentar la concentración de la sal de cobre(I) la capacidad de absorción de CO de la disolución de captura es mayor, como se esperaba. Esto es debido a la reacción de complejación que tiene lugar entre el CO y el metal de transición y que es característica de los procesos de absorción química.

Ejemplo 3. Efecto de la temperatura en la capacidad de absorción de CO puro

En este ejemplo se muestra la influencia de la temperatura en el proceso de absorción química de CO. La figura 2 reúne las isotermas de absorción de CO puro en la disolución de captura número 5 del Ejemplo 1 a diferentes temperaturas. En este caso, se puede apreciar que la capacidad de absorción de CO puro aumenta significativamente al disminuir la temperatura, ya que es habitual que este tipo de reacciones de complejación entre metales de transición y otros ligandos tengan un comportamiento exotérmico. Normalmente, los procesos de absorción química tienen mayor capacidad de absorción que los disolventes físicos, pero también mayores requerimientos energéticos. En este caso, la entalpía de la reacción de complejación entre el CO y el cobre(I) calculada para las disoluciones de captura del Ejemplo 1 es -29.2 kJ/mol, que es significativamente inferior a la que puede encontrarse, por ejemplo, en procesos de absorción química de CO₂ con disoluciones de aminas (hasta -80 kJ/mol). Esto implica asimismo que la energía necesaria para regenerar la disolución de captura de CO será menor que la empleada en dichos procesos convencionales de captura de CO₂.

Ejemplo 4. Regeneración de una disolución de captura y capacidad de reutilización

En este ejemplo, se muestra la capacidad de reutilización de la disolución de captura formada por el líquido iónico [C₂mim][SCN] y la sal CuSCN. La desorción del CO absorbido en cada ciclo de carga se lleva a cabo calentando la disolución de captura a 333 K y disminuyendo la presión del sistema mediante una bomba de vacío por debajo de 1 bar. En la figura 3, se muestran todos los experimentos realizados en una única disolución de captura empleada en varios ciclos de carga y descarga de CO bajo distintas condiciones de operación. En la figura 3, se puede observar que independientemente de las condiciones de operación y del número de ciclos de carga y descarga realizados la disolución de captura mantiene intacta la capacidad de absorción de CO, por lo que es posible regenerar completamente la misma y restaurar su capacidad inicial de absorción de CO.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de captura de monóxido de carbono (CO) que comprende:

- 5 a. un líquido iónico, formado por un catión y un anión y
b. un compuesto de captura,

10 caracterizada porque el anión del líquido iónico (a) no es un elemento perteneciente al grupo de los halógenos (grupo 17) y porque el compuesto de captura (b) es una sal metálica de transición seleccionada de entre aquellas que pueden formar complejos reversibles con el CO.

2. Disolución según la reivindicación 1, donde el líquido iónico tiene una viscosidad inferior a 0.1 Pa s.

15 3. Disolución según la reivindicación 1, donde el catión del líquido iónico se selecciona del grupo de imidazolios.

20 4. Disolución según la reivindicación 3 donde el catión del líquido iónico se selecciona del grupo formado por 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio y 1-hexil-3-metilimidazolio.

5. Disolución según la reivindicación 1, donde el anión del líquido iónico se selecciona del grupo formado por tiocianato, acetato, trifluoroalquilsulfonato y trifluoroacetato.

25 6. Disolución, según la reivindicación 5, donde el anión del líquido iónico es tiocianato.

30 7. Disolución, según la reivindicación 1, donde la sal metálica de transición se selecciona del grupo formado por tiocianato de cobre(I) (CuSCN), acetato de cobre(I) (CuCO₂CH₃), trifluorometanosulfonato de cobre(I) (CuCF₃SO₃), trifluoroacetato de cobre(I) (CuCO₂CF₃).

35 8. Disolución, según la reivindicación 7, donde la sal metálica de transición es tiocianato de cobre(I).

9. Disolución, según la reivindicación 1, formada por una disolución de la sal metálica tiocianato de cobre(I) (CuSCN) en el líquido iónico tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio.

40 10. Un método para la captura y separación del gas monóxido de carbono (CO) de una corriente de gases, que comprende las siguientes etapas:

- 45 i. la puesta en contacto de la corriente gaseosa que contiene CO con una disolución de captura, tal y como se define en las reivindicaciones 1-9, que elimina el CO de dicha corriente,
ii. la reacción selectiva y reversible entre el CO y la sal metálica de transición; y

iii. la regeneración de la disolución de captura y la recuperación del CO contenido en ella.

5 11. El método de la reivindicación 10, donde la etapa i) se lleva a cabo aumentando la presión del sistema hasta alcanzar una presión final comprendida entre 6 y 25 bar.

10 12. El método de la reivindicación 10, donde la etapa i) se lleva a cabo enfriando la disolución de captura hasta alcanzar una temperatura comprendida entre 273 y 303 K.

13. El método de la reivindicación 10, donde la corriente de gases contiene CO junto con otros gases, principalmente H₂, CO₂, CH₄ y N₂.

15 14. El método de la reivindicación 10, donde la etapa iii) se lleva a cabo aumentando la temperatura de la disolución de captura hasta alcanzar una temperatura final comprendida entre 333 y 473 K, en una o varias etapas.

20 15. El método de la reivindicación 14, donde la etapa iii) se lleva a cabo disminuyendo la presión del sistema hasta alcanzar una presión final comprendida entre 0,1 y 1 bar, en una o varias etapas.

25

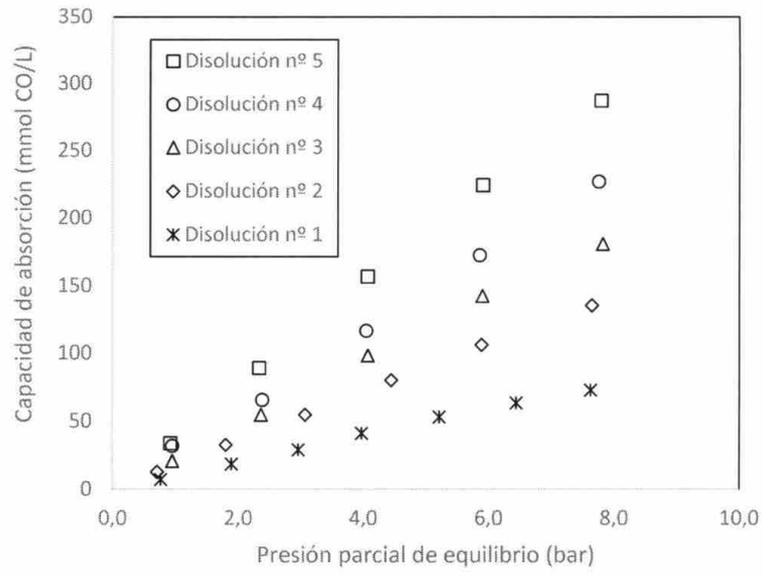


FIGURA 1

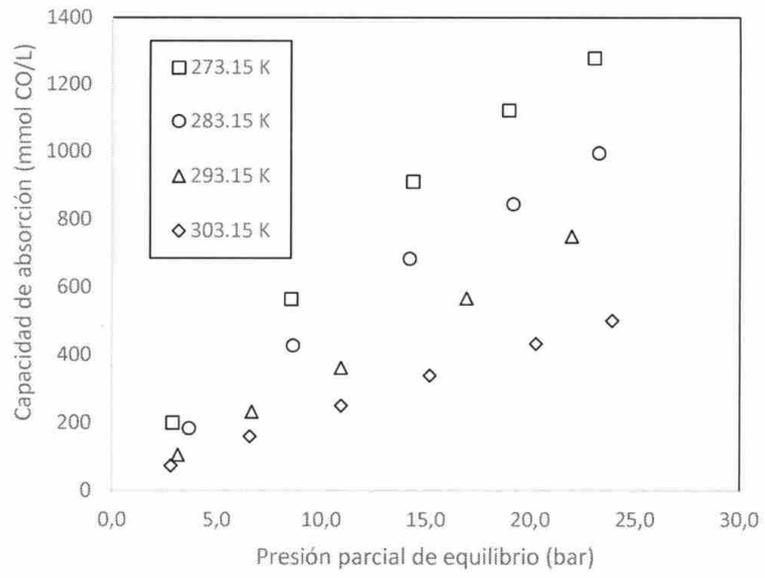


FIGURA 2

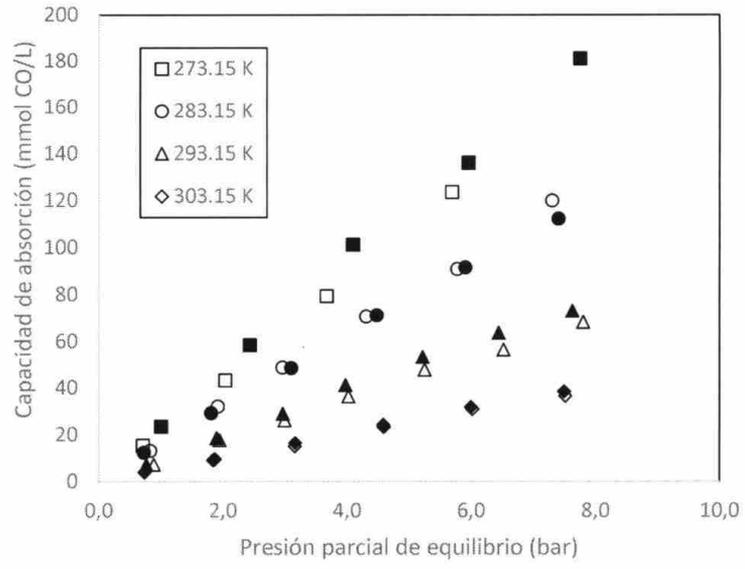


FIGURA 3



21 N.º solicitud: 201601107

22 Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2016

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: **B01D53/14** (2006.01)
C01B32/40 (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2015/013076 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP) 29.01.2015, párrafos [0006], [0011], [0014], [0039], [0041], [0046], [0047].	1-15
X	WO 2009/011577 A1 (NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPASTNATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO) 22.01.2009, reivindicación 1; página 3, líneas 19-26; página 4, línea 18-página 5, línea 15; página 8, líneas 3-16.	1-15
X	CHEN, X. et al. "Cu(I)-Based Ionic Liquids as Potential Absorbents to Separate Propylene and Propane". Separation Science and Technology 2013, Volumen 48, páginas 2317-2323. [Publicado en línea el 14.06.2013]. Recuperado de: < http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2013.794836 >. [Recuperado el 27.04.2017]. Ver página 2317, resumen e introducción; página 2320, figura 6.	1,2,5-8
Y		10-15
Y	HUANG, H.Y. et al. "Comparison of π -Complexations of Ethylene and Carbon Monoxide with Cu ⁺ and Ag ⁺ ". Industrial and Engineering Chemistry Research 1999, Volumen 38, Número 7, páginas 2720-2725. [Publicado en línea el 02.06.1999]. <doi: 10.1021/ie990035b>. Ver página 2720, resumen e introducción.	10-15
A	ZARCA, G. et al. "Synthesis and gas separation properties of poly(ionic liquid)-ionic liquid composite membranes containing a copper salt". Journal of Membrane Science 2016, Volumen 515, páginas 109-114. [Disponible en línea el 30.05.2016]. Ver página 109, resumen; página 110, apartado 2.2; página 113, conclusiones.	1-15
A	OANA, C.D. et al. "On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate". Separation and Purification Technology 2012, Volumen 97, páginas 65-72. [Disponible en línea el 22.02.2012]. Ver página 65, resumen.	1-15

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
28.04.2017

Examinador
G. Esteban García

Página
1/5

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

B01D, C01B

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, CLTXTE, CAPLUS, PUBMED, BIOSIS, EMBASE, NPL, XPESP, GOOGLE SCHOLAR, GOOGLE PATENTS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.04.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 9,11,12,14,15	SI
	Reivindicaciones 1-8,10,13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-15	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 se publica.

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	WO 2015/013076 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP)	29.01.2015
D02	WO 2009/011577 A1 (NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPASTNATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO)	22.01.2009
D03	CHEN, X. et al. Separation Science and Technology 2013, Vol. 48, pp. 2317-2323.	14.06.2013
D04	HUANG, H.Y. et al. Industrial and Engineering Chemistry Research 1999, Vol. 38, N° 7, pp. 2720-2725.	02.06.1999

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

El objeto de la invención es una **disolución** de captura de monóxido de carbono que comprende un líquido iónico y un compuesto de captura; y un **método** para la captura y separación de **monóxido de carbono** de una corriente de gases mediante dicha disolución.

Novedad (Artículo 6.1 de la Ley de Patentes 11/1986):

El documento D01 divulga un **procedimiento para la separación** de uno o más componentes gaseosos, que pueden ser olefinas, alcanos, gases ácidos, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, agua, **monóxido de carbono** o productos oxigenados (ver párrafo [0014]) presentes en una corriente gaseosa utilizando como disolvente un **líquido iónico** (ver párrafo [0011]), que puede comprender, junto al anión y al catión, una **sal** de Ag(I) o **Cu(I)** (ver párrafo [0039]), que puede complejarse con los componentes que van a ser separados, como, por ejemplo, las olefinas (ver párrafo [0047]). En concreto, el documento divulga las **disoluciones** que pueden utilizarse en el procedimiento de separación, y que están formadas por líquidos iónicos constituidos por diferentes cationes, como son **etilmetilimidazolio** y **butilmetilimidazolio**, y aniones, como **trifluorometanosulfonato** y **tiocianato** (ver párrafo [0041]), en los que se disuelve una sal de Cu(I), **como es el trifluoroacetato de Cu(I)** (ver párrafo [0046]). El procedimiento de separación divulgado incluye, además de la captura de dichos componentes con un líquido iónico, otras etapas, como son la separación del componente capturado y la regeneración del líquido iónico (ver párrafo [0006]).

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-7, 10, 13** no es nuevo según lo divulgado en el documento D01.

El documento D02 divulga un **procedimiento para la separación** de una mezcla de gases de dos o más componentes que comprende poner en contacto la mezcla de gases con una **solución** que comprende un **líquido iónico** y un **ión metálico** capaz de unirse reversiblemente al menos a un componente de la mezcla de gases, la separación del componente unido del líquido iónico y la recuperación del ión metálico (ver reivindicación 1; página 3, líneas 19-26). Entre los líquidos iónicos empleados para generar la disolución anterior se encuentran los formados por diferentes **cationes**, como son los derivados de **imidazolio** mono y disustituidos con grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbonos, y **aniones**, como trifluorometanosulfonato, tiocianato y trifluoroacetato (ver página 4, línea 18-página 5, línea 4), a los que se adiciona un ión metálico de transición, preferiblemente **Cu⁺, Ag⁺, Ni⁺ o Pt⁺**, en forma de sal, que puede ser trifluorometanosulfonato, tiocianato y trifluoroacetato (ver página 5, líneas 5-15). El procedimiento de separación de gases divulgado es aplicable a mezclas diversas, incluyendo las que comprenden **monóxido de carbono**, como son gases de escape de combustión, ya que éste puede complejarse con Cu(I) (ver página 8, líneas 3-16).

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-6, 10, 13** no presenta novedad según lo divulgado en el documento D02.

El documento D03 divulga **disoluciones** que comprenden un líquido iónico y una sal de cobre, entre los que se encuentra la disolución de **tiocianato de cobre (I)** en **tiocianato de tricaprilmetilamonio** (ver página 2317, resumen). Estas disoluciones presentan una buena capacidad de absorción de propileno y una alta selectividad sobre el propano, debido a la interacción química entre el alqueno y el ión metálico que da lugar a una complejación π , además de la interacción física entre ambos (ver página 2317, introducción; página 2320, figura 6).

En consecuencia, teniendo en cuenta que el hecho de que la disolución de la invención sea adecuada para la captura de monóxido de carbono no es una característica técnica de la misma, y por tanto, no limita el alcance de la invención, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1, 2, 5-8** no presenta novedad a la luz de lo divulgado en el documento D03.

Actividad inventiva (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986):

Las reivindicaciones dependientes **7-9** se refieren a las disoluciones de la invención que comprenden determinadas sales de Cu(I) seleccionadas entre las posibles (reivindicaciones 7 y 8) y a una disolución concreta que comprende tiocianato de cobre y tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio (reivindicación 8).

Se considera que, en ausencia de una ventaja técnica asociada a la selección de una sal y de un líquido iónico concreto para la disolución de la invención, aunque algunas de estas características técnicas no se encuentren explícitamente recogidas en cada uno de los documentos D01 y D02, no es posible reconocer actividad inventiva para estas reivindicaciones.

Del mismo modo, las reivindicaciones dependientes **11, 12, 14 y 15** se refieren a las condiciones de presión y temperatura en las que se realiza el método de captura y separación de monóxido de carbono de la invención.

Se considera que la selección de las condiciones experimentales más ventajosas en el método de la invención forma parte del trabajo rutinario del experto en la materia en el campo al que pertenece la invención, sin que ello requiera el ejercicio de actividad inventiva por su parte.

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **8, 9, 11, 12, 14 y 15** no presenta actividad inventiva respecto a lo divulgado en el documento D01.

Igualmente, se considera que el objeto de las reivindicaciones **7-9, 11, 12, 14 y 15** no tiene actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el documento D02.

El objeto de la reivindicación **10** es un **método** para la captura y separación de **monóxido de carbono** de una corriente de gases mediante una disolución que comprende un líquido iónico y una sal metálica de transición capaz de formar un complejo reversible con el CO.

La diferencia existente entre el procedimiento divulgado en el documento D03 y el de la invención radica en la naturaleza del compuesto gaseoso que es separado de la mezcla gaseosa, que en el caso del procedimiento de la invención es monóxido de carbono y en el documento divulgado en D03 es un alqueno, en concreto propileno.

Sin embargo, es de sobra conocido en el estado de la técnica que el monóxido de carbono forma complejos π con los metales de transición, al igual que los alquenos, y que es en este fenómeno en el que se fundamentan los procesos de absorción y separación de alquenos (ver documento D03).

Así, por ejemplo, el documento D04 divulga un estudio de los procesos de absorción de monóxido de carbono y etileno sobre AgCl y CuCl mediante complejación π con los iones metálicos Ag^+ y Cu^+ , respectivamente (ver página 2720, resumen). Esta absorción permite la separación y recuperación de monóxido de carbono presente en mezclas gaseosas cuando éstas se ponen en contacto con disoluciones que comprenden las correspondientes sales metálicas (ver página 2720, introducción).

Se considera que el experto en la materia, a la luz de lo divulgado en el documento D04, se plantearía, con razonables expectativas de éxito, la aplicación del procedimiento de separación de propileno recogido en el documento D03, para la captura y separación de monóxido de carbono de mezclas gaseosas.

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **10, 13** carece de actividad inventiva a la luz de la combinación de las enseñanzas recogidas en los documentos D03 y D04.

Siguiendo el razonamiento expuesto para los documentos D01 y D02, se considera que las reivindicaciones dependientes **11, 12, 14 y 15** carecen igualmente de actividad inventiva respecto a la combinación de los documentos D03 y D04.

En conclusión, se considera que el conjunto de las reivindicaciones **1-15** no reúne los requisitos de patentabilidad (novedad, actividad inventiva y aplicación industrial) establecidos en el Artículo 4.1 de la Ley de Patentes 11/1986.