

CAPÍTULO REIVINDICATORIO

1. Un método para la separación de mezclas químicas azeotrópicas binarias (o de dos componentes), caracterizado porque comprende las etapas de:
 - a. seleccionar las nanopartículas o nanoestructuras, donde dichas nanopartículas o nanoestructuras son por lo menos una seleccionada del grupo derivado de óxidos metálicos correspondientes a SiO_2 , TiO_2 , AlO , Al_2O_3 , CuO , Cu_2O , ZnO y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en forma de nanopartículas esféricas, geometrías platónicas, láminas, nanobarras, estructuras núcleo-recubrimiento o partículas encapsuladas;
 - b. dispersar las nanopartículas o nanoestructuras solidas de óxido metálico MO_x en la mezcla química azeotrópica en un recipiente presurizado o no presurizado en concentraciones comprendidas entre 0.001% y 2% en peso de la mezcla química azeotrópica y homogenizar la mezcla mediante un medio de agitación mecánica o ultrasonido, obteniendo una mezcla uniforme;
 - c. adicionar la mezcla obtenida en el paso b) a una cámara de separación donde se permita la interacción de la superficie de las nanopartículas o nanoestructuras con la mezcla azeotrópica para generar el desplazamiento el punto azeotrópico, aumentar la volatilidad relativa y reducir las cargas térmicas;
 - d. separar la mezcla química, mediante el calentamiento de la dispersión hasta su punto de ebullición, obteniendo una corriente de vapor que comprende los productos más volátiles y una corriente líquida que comprende las especies menos volátiles junto con las partículas de óxido metálico; y
 - e. descartar la corriente líquida, alimentarla a posteriores etapas de separación o alimentarla a procesos de recuperación de partículas.
2. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde la recuperación de partículas se lleva a cabo mediante filtración, separación magnética o evaporación.

3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la agitación mecánica en el paso b) es generada mediante un agitador de altas revoluciones, un mezclador estático o en una cámara de mezclado.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla química azeotrópica binaria se selecciona del grupo que consiste en: sistemas alcohol-agua, alcohol-orgánico, orgánicos-orgánicos y ácidos-agua.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño característico de las nanopartículas o nanoestructuras está en el rango de 10 nm hasta 1000 nm.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cámara de separación comprende un contenedor y una fuente de calor.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cámara de separación es un vaso de precipitado con una plancha de calentamiento, un recipiente cerrado con una manta de calentamiento, un plato de una torre de destilación o el empaque de una torre.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cámara de separación genera movimiento de la dispersión, por medios mecánicos o por el flujo mismo de la corriente.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque opera de manera continua, semicontinua o por lotes.

10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de separación se lleva a cabo en unidad de rectificación, destilación extractiva, destilación de vacío, destilación reactiva, destilación flash o rotoevaporación.

SAR\SAR\ID-518010\WPCL4514

Señor Director

DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

Referencia: Expediente No. 15-312.507

Asunto: Solicitud de patente para: DESTILACIÓN DE MEZCLAS QUÍMICAS AZEOTRÓPICAS EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS CERAMICAS O SUS NANOESTRUCTURAS COMO REESTRUCTURANTES MOLECULARES

Solicitante: UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

Fecha de Solicitud: 30 de diciembre de 2015

RESPUESTA A PRIMER EXAMEN DE FONDO

Yo, ANDRÉS RINCÓN USCÁTEGUI, identificado como aparece al pie de mi firma, en mi condición de apoderado de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, doy respuesta al Oficio 12509, notificado por fijación en lista el 25 de agosto de 2017.

I. MODIFICACIONES AL CAPÍTULO REIVINDICATORIO

En respuesta al examen de patentabilidad, el solicitante decide aportar un Capítulo Reivindicatorio Modificado conformado por 10 Reivindicaciones en las que se han incluido las siguientes modificaciones:

1. En la Reivindicación 1 se define nuevamente que las mezclas a las que se hace referencia en el proceso es una mezcla azeotrópica binaria.
2. En la Reivindicación 1 se definen los óxidos metálicos como SiO_2 , TiO_2 , AlO , Al_2O_3 , CuO , Cu_2O , ZnO y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en forma de nanopartículas esféricas, geometrías platónicas, láminas, nanobarras, estructuras núcleo-recubrimiento o partículas encapsuladas, las cuales tienen soporte en la Tabla 4 y página 6 del Capítulo Descriptivo.

“EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS”

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Código Postal 110221 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 42 A No. 1 - 25 - Torre 4 - Oficina 303 - Código Postal 050021 - Tel: (57-4) 520 4760 - COLOMBIA
BARRANQUILLA - Calle 64 No. 50-22 - Código Postal 080002 - Barrio El Prado - Tel. (57-5) 3 51 64 40 - COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

3. En la Reivindicación 1 se incluye la concentración de las nanopartículas o nanoestructuras entre 0.001% y 2% en peso de la mezcla azeotrópica de acuerdo con la antigua Reivindicación 15 originalmente presentada.

4. Las nuevas Reivindicaciones 2 a 10 contienen las características técnicas esenciales de las Reivindicaciones 2, 6 a 14 y 19 originalmente presentadas, respectivamente.

5. Todas las reivindicaciones, así como sus relaciones de dependencia, fueron reenumeradas de acuerdo con todos los cambios anteriormente mencionados.

Esta modificación se ajusta al Artículo 34 de la Decisión 486 de 2000, ya que no constituye una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.

II. EN CUANTO AL TÍTULO

2.1 El Examinador sostiene que la expresión “MÉTODO PARA LA SEPARACIÓN” es demasiado amplia, por lo cual se sugiere a la solicitante especificar en el título los componentes principales empleados en el método.

2.2 En respuesta a la amable sugerencia del Examinador, el título de la presente invención fue modificado de tal forma que ahora lee:

“DESTILACIÓN DE MEZCLAS QUÍMICAS AZEOTRÓPICAS EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS CERAMICAS O SUS NANOESTRUCTURAS COMO REESTRUCTURANTES MOLECULARES”

En vista que el título ahora refleja el contenido de las reivindicaciones y el objeto de la presente invención, considero superada dicha objeción.

III. EN CUANTO A LA CLARIDAD

3.1 El Examinador considera que el Capítulo Reivindicatorio no es claro ni conciso por las siguientes razones:

(i) El Capítulo Reivindicatorio no se encuentra debidamente soportado en la descripción puesto que en las realizaciones preferidas hace referencia a la separación

de mezclas azeotrópicas empleando los componentes mencionados en la tabla 1, lo cual no evidencia la acción de todos los métodos reclamados, sino que se hace una generalización de manera especulativa. El Examinador sugiere limitar de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 1. Ejemplos de los componentes soportados

Componente	Soporte en los ejemplos
MOx	SiO ₂
Mezcla química azeotrópica	Isopropanol-agua

- (ii) El Capítulo Reivindicatorio no es claro, porque no se define mediante características como alguna condición específica en que debieran realizarse las etapas de proceso (dispersar, separar, procesos de recuperación, agitación mecánica, ultrasonido, suministrando calor).
- (iii) La Reivindicación 1 no debería caracterizar las nanopartículas solamente por sus parámetros, como su compatibilidad con la mezcla química azeotrópica a ser separada, si es posible definirlo de otra manera.
- (iv) Las Reivindicaciones 1, 5 no son concisas porque los términos: *“uno o más”*, *“parte del líquido”*, son imprecisos, por lo cual no permiten distinguir la invención del estado de la técnica.
- (v) La Reivindicación 7, no es concisa, ya que los términos o expresiones: *“alcohol-agua”*, *“alcohol-orgánico”*, *“orgánicos-orgánicos”*, *“ácidos-agua”* son géneros funcionales.

3.2 En primer lugar, llamo la atención del Examinador sobre el Capítulo Reivindicatorio Modificado adjunto, y sobre las modificaciones realizadas sobre éste, tal y como lo mencioné en el numeral I del presente memorial.

3.3 En relación con la amplitud, primero deseo aclarar que el Examinador está ignorando el hecho de que éste sirve como un ejemplo de aplicación y no como un argumento único de nuestra invención. Adicionalmente, el Examinador ignora que nuestra invención se basa en la modificación de las interacciones moleculares y cómo estas se generan por las propiedades químicas de las nanopartículas; con esto en mente, se sabe que la selección del material se puede hacer en cualquiera de las estructuras químicas que involucran a los óxidos metálicos.

Adicionalmente, considero importante resaltar que lo que el Examinador llama una generalización especulativa está soportado en diversos estudios disponibles en la literatura que de manera universal muestran el efecto reestructurante causado por la interacción de las superficies de diversos óxidos metálicos sobre fluidos como alcoholes y agua y de manera general sobre especies moleculares que puedan interactuar mediante la formación de puentes de hidrógeno, dipolos o fuerzas de van der Waals con superficies sólidas. A continuación algunos ejemplos:

Tipo de Óxido	Fluidos Evaluados	Fuente
ZnO, ZrO ₂ , TiO ₂ , In ₂ O ₃	Metanol, Etanol, 1-Propanol, Hexano	Mirijam Zobel, Reinhard B. Neder, Simon A. J. Kimber Universal solvent restructuring induced by colloidal nanoparticles. Science JANUARY 2015 • VOL 347 ISSUE 6219
TiO ₂ , ZnO, ZrO ₂ ,	Agua, Etanol, hexano	Mirijam Zobel, Observing structural reorientations at solvent– nanoparticle interfaces by X-ray diffraction, putting water in the spotlight. Acta Cryst. (2016). A72, 621–631
SiO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃ CdSe, Fe ₃ O ₄ MoO ₃ , CuO	Agua y otros	Andre e. Nel, lutz mädler, darrell Velegol, tian Xia, eric m. V. hoek, Ponisseril somasundaran, Fred Klaessig, Vince Castranova and mike Thompson., Understanding biophysicochemical interactions at the nano–bio interface nature materials VOL 8 JULY 2009

Por otra parte, deseo recordarle al Examinador que el inventor está en derecho de reclamar la totalidad del concepto inventivo desarrollado y de ninguna manera debe restringirse la materia reclamada únicamente a modalidades particulares u ejemplos. Es más, el solicitante no está en obligación de incluir elementos no esenciales de la invención en las reivindicaciones, sino únicamente aquellas características que los distingan del arte previo. Incluir detalles adicionales únicamente limitaría el alcance de la protección de la patente y restringiría injustificadamente el alcance de la protección sobre la cual tiene derecho el solicitante. En el caso que nos pertenece, considero que la limitación realizada

sobre la Reivindicación 1 corresponde a una razonable generalización de la materia, por lo que considero superada dicha objeción.

3.4 En cuanto a sobre cómo no se define el proceso mediante características como alguna condición específica en que debieran realizarse las etapas de proceso (dispersar, separar, procesos de recuperación, agitación mecánica, ultrasonido, suministrando calor), difiero de la opinión del Examinador, ya que cualquier persona medianamente versada en la materia comprende el alcance de cada una de las etapas y las condiciones requeridas por el proceso para poder obtener el efecto técnico de la invención. Adicionalmente, los términos *“agitación mecánica”* y *“ultrasonido”* son ampliamente conocidos en el campo técnico; y el proceso de *“dispersar”*, *“separar”*, *“proceso de recuperación”* y *“suministrando calor”* hacen parte del concepto inventivo de la presente invención, por lo que no existe necesidad de limitar específicamente las condiciones y/o equipos requeridos para poder ejecutar la presente invención, ya que éstos son perfectamente comprensibles para la persona medianamente versada en la materia. Asimismo, deseo aclarar que más allá de que dichos términos sean perfectamente claros para cualquier persona medianamente versada en la materia, lo que se busca patentar es el proceso de destilación azeotrópica asistido por nanomateriales y no los procesos específicos de cada una de las etapas. Por consiguiente, considero superada dicha objeción.

3.5 Respecto a la objeción sobre cómo no debería caracterizar las nanopartículas solamente por sus parámetros, como su compatibilidad con la mezcla química azeotrópica a ser separada, difiero de la opinión del Examinador, ya que el proceso debe estar definido por la secuencia lógica de etapas para que éste pueda ser reproducido y/o ejecutado. En este punto, la etapa a la que hace referencia el Examinador está definido por la selección de las nanopartículas estructuralmente definidas, cuya selección depende de la naturaleza de la mezcla que se busca separar. Por consiguiente, resulta incoherente definir la estructura de la nanopartícula para definir el proceso que se reclama.

3.6 Sobre la objeción elevada sobre los términos como *“uno o más”*, *“parte del líquido”*, son imprecisos, por lo cual no permiten distinguir la invención del estado de la técnica, difiero de la opinión del Examinador. Particularmente, deseo aclarar que la expresión *“uno o más”* es perfectamente clara para cualquier persona medianamente versada en la materia, la que esta define los requerimientos mínimos para que la invención pueda ser reproducida. Por otra parte, y en relación con la *“parte del líquido”*, dicha expresión es perfectamente clara para cualquier persona medianamente versada en

la materia y que la expresión no puede sacarse del contexto de la invención y más específicamente dentro del área técnica y la reivindicación a la que pertenece. En este caso, la expresión es alusiva a que durante el proceso de recuperación de las nanopartículas, éste se realiza mediante evaporación y por consiguiente se remueve parte del líquido remanente de la separación original. De hecho, las expresiones citadas pueden entenderse por una persona versada en el campo; más aún, las expresiones representan unas condiciones realistas al analizarse en el contexto presentado en el documento.

Por otra parte, la objeción es inconsistente con el oficio, ya que se elevan objeciones de novedad, por lo que no tiene sentido que alegue que dichas expresiones no permiten distinguir la invención del estado de la técnica. Por consiguiente, considero superada dicha objeción.

3.7 En cuanto a la objeción sobre los términos o expresiones: *“alcohol-agua”*, *“alcohol-orgánico”*, *“orgánicos-orgánicos”*, *“ácidos-agua”* son géneros funcionales, deseo aclarar que las expresiones del tipo *“alcohol-agua”* permiten hacer una clasificación general del tipo de sustancias y combinaciones en las que se presentan puentes de hidrógeno y en las cuales nuestra invención funciona al modificar las interacciones moleculares. De igual manera, deseo aclarar que la persona medianamente versada en la materia entiende el alcance de dichas expresiones en el contexto de la invención. De manera similar, sugerimos argumentar que el inventor está en derecho de reclamar la totalidad del concepto inventivo desarrollado y no debe limitarse única y exclusivamente a las modalidades preferidas o ejemplos.

Con base en todo lo anterior, considero que el Capítulo Reivindicatorio Modificado adjunto cumple con todos los requisitos de claridad y concisión, ajustándose así a los lineamientos del Artículo 30 de la Decisión 486, ya que cualquier persona medianamente versada en la materia está en completa capacidad de reproducir la invención sin ambigüedad alguna.

IV. EN CUANTO AL CAPÍTULO DESCRIPTIVO

4.1 El Examinador indica que las unidades en mbar de las páginas 11 a 13 deben ser cambiadas al Sistema Internacional.

4.2 En respuesta al amable requerimiento del Examinador, adjunto al presente memorial un Capítulo Descriptivo Modificado en el cual se realizaron los cambios de presión correspondientes, por lo que considero superada dicha objeción.

Esta modificación se ajusta al Artículo 34 de la Decisión 486 de 2000, ya que no constituye una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.

V. ESTADO DE LA TÉCNICA

El Examinador consideró dos documentos como relevantes en la evaluación de patentabilidad de la presente invención.

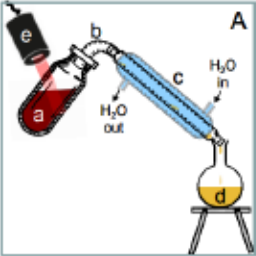
D1, referido al documento WO2012/082364 titulado *“Distilling a chemical mixture using an electromagnetic radiation-absorbing complex for heating”* divulga un método de destilación de una mezcla química, el método incluye recibir en un recipiente un complejo y la mezcla química que comprende una pluralidad de elementos de fluido, posteriormente se da la aplicación de radiación electromagnética (EM) al complejo, en el que el complejo absorbe la radiación EM para generar calor a una primera temperatura, transformando, utilizando el calor generado por el complejo, un primer elemento de fluido de la pluralidad de elementos fluidos de la mezcla química a un primer elemento de vapor, y extraer el primer elemento de vapor del recipiente; donde el complejo está seleccionado de un grupo que consiste en nanopartículas de cobre, nanopartículas de óxido de cobre, nanocápsulas, nanobarras, restos de carbono, nanopartículas encapsuladas y nanoestructuras ramificadas (Resumen).

D2, referido al artículo *“Nanoparticle-Mediated, Light-Induced Phase Separations”*¹ divulga nanopartículas que absorben y dispersan la luz, cuando se dispersan en un líquido, absorben energía óptica y calientan un volumen de fluido reducido debido a la combinación de dispersión múltiple y absorción óptica. Esto puede inducir un cambio de fase líquido-vapor localizado dentro del volumen reducido sin la necesidad de calentar todo el fluido. Para mezclas líquidas binarias, este proceso da como resultado la vaporización del componente más volátil de la mezcla (Resumen).

¹ Oara Neumann et al., “Nanoparticle-Mediated, Light-Induced Phase Separations,” *Nano Letters* 15, no. 12 (December 9, 2015): 7880–85, doi:10.1021/acs.nanolett.5b02804.

VI. EN CUANTO A LA NOVEDAD

6.1 El Examinador considera que la presente invención carece de novedad a la luz del cuadro comparativo que se muestra a continuación:

Características esenciales	D1	D1
Un método para la separación de mezclas químicas azeotrópicas que comprende las etapas de:	Un método de destilación de una mezcla química, comprendiendo el método (Rev. 1):	Método de destilación de mezclas azeotrópicas:
a. Seleccionar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx, de acuerdo con su compatibilidad con la mezcla química azeotrópica a ser separada	seleccionar de un grupo que consiste en nanopartículas de cobre, nanopartículas de óxido de cobre, nanocápsulas, nanobarras, restos de carbono, nanorecubrimiento encapsulado, y nanoestructuras ramificadas (Rev. 1)	Selección de nanopartículas Au-SiO ₂ debido a su tamaño y forma muy regulares, lo que permite cuantificar la concentración de nanopartículas y partículas individuales de absorción y dispersión de secciones transversales con un alto grado de precisión (Pág. 4, Líneas 17-25)
b. Dispersar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx en la mezcla química azeotrópica y homogeneizar la mezcla mediante un medio de agitación mecánica o ultrasonido, obteniendo una mezcla uniforme	Agitar la mezcla química, que comprende las nanopartículas (Rev. 1; Párr. 0033)	Mezclas de etanol-agua con nanopartículas (Pág. 6, Líneas 41-42)
c. Adicionar la mezcla obtenida en el paso b) a una cámara de separación	Recibir en un recipiente la mezcla química que comprende un complejo (Rev. 1)	La separación se lleva a cabo en un sistema bien aislado (Pág. 4, Líneas 43-45) 
d. Separar la mezcla química mediante el calentamiento de la dispersión hasta su punto de ebullición, obteniendo una corriente de vapor que comprende los productos más volátiles y una corriente líquida que comprende las especies menos volátiles junto con las partículas de óxido metálico	la mezcla química se calienta a una temperatura que excede el punto de ebullición de uno de los elementos en la mezcla química pero está por debajo del punto de ebullición de cada uno de los otros elementos en la sustancia química mezcla. Puede utilizarse un sistema de control para monitorizar y/o regular la temperatura de la mezcla química y/o del elemento de vapor. El elemento de vapor que se extrae del recipiente puede almacenarse en un tanque de almacenamiento, condensado (utilizando, por ejemplo, un condensador) a un elemento fluido y almacenado en un tanque de almacenamiento, enviado directamente a otro proceso, o almacenado y / o utilizado adecuadamente (Párr. 0077)	Una mezcla homogénea de líquidos se calienta a ebullición, entonces su vapor es condensado, donde los componentes de la mezcla se separan en base a sus diferentes puntos de ebullición. Para mezclas líquidas binarias, este proceso da lugar a la vaporización del componente más volátil de la mezcla. Cuando se condensan posteriormente, estos dos pasos de vaporización y condensación constituyen un proceso de destilación mediado por nanopartículas (Pág. 2, Líneas 13-26; Pág. 3, Líneas 7-13).
e. Descartar la corriente líquida, alimentarla a posteriores etapas de separación o alimentarla a procesos de recuperación de partículas	El elemento de fluido adicional del resto de la mezcla química se calienta un para generar un elemento de vapor adicional. El elemento de vapor adicional se extrae del recipiente (Párr. 0081)	

El Examinador considera que el arte previo divulga las características de las reivindicaciones dependientes, así:

- Reivindicación 2: D1, Párr. 0090
- Reivindicación 3: D1, Párr. 0091

- Reivindicación 4: D1, Párr. 0092
- Reivindicación 5: D1, Párr. 0091
- Reivindicación 6: D1, Párr. 0035
- Reivindicación 7: D1, Párr. 0062; D2, Pág 2, líneas 30 a 33
- Reivindicación 8: D1, Párr. 0043; D2, Pág 2, línea 33
- Reivindicación 9: D1, Reiv. 1; D2, Pág 2, línea 33
- Reivindicación 10: D1, Párr. 0050; D2 - Figura 3;
- Reivindicación 11-14, 18 y 19: D1, Párr. 0057
- Reivindicación 15-16: D1, Párr. 0044
- Reivindicación 17: D1, Párr. 0091 y Reiv. 1

6.2 Al comparar el contenido de la presente invención y el realizado por el grupo de D1 y D2 se pueden encontrar diferencias importantes en cuanto a los mecanismos por los cuales funcionan ambas invenciones. En primer lugar, se puede resaltar que ambos trabajos buscan combinar procesos de destilación con el uso de nanomateriales para mejorar la separación de mezclas. Sin embargo, la forma en que las nanopartículas actúan en cada uno de los casos es completamente diferente: desde el mecanismo físico involucrado, hasta los métodos de aplicación en procesos.

Para el caso del grupo de D1, dicho método de destilación utiliza las nanopartículas para generar los efectos térmicos de la separación. Esto se realiza mediante la transformación de radiación electromagnética (EM) en calor para posteriormente generar un proceso de separación de componentes por evaporación. Considerando que el proceso implica la transformación de radiación EM, las nanoestructuras utilizadas deben tener un componente metálico para la generación de un efecto plasmón. Si bien los materiales pueden contener otros elementos, como el caso de los óxidos de cobre citados en la patente U.S. 2013/0334104, estos solo sirven de protección para los metales que generan el efecto de plasmón.

Adicional al uso de estos materiales, la invención citada en D1 involucra la implementación del método de transformación de radiación en sistemas de destilación convencionales. Al comparar con los procesos industriales, el único elemento diferencial de esta invención es el reemplazo de la fuente de calor convencional por una fuente de emisión EM en cada etapa. Aparte de estos dos elementos, la descripción detallada presentada en la patente U.S. 2013/0334104 muestra elementos de la síntesis de

partículas, caracterización de materiales y operación de sistemas de destilación que son de conocimiento general para una persona que trabaje en el área.

La presente invención se diferencia de los reportes de D1 desde su fundamento, en cuanto a que se utilizan efectos superficiales para modificar la estructura molecular en sistemas azeotrópicos. Para lograr estos cambios se utilizan nanopartículas cerámicas, principalmente de óxidos metálicos. La presente invención no utiliza efecto plasmón, ni fuentes de radiación, por lo cual no es indispensable contar con un elemento metálico puro para su funcionamiento. En la presente invención, las nanopartículas brindan una superficie de interacción que permite modificar las interacciones moleculares del sistema, pero no actúan como la fuente de calor para el proceso de destilación. Debido a esto, la implementación de la tecnología de la presente invención no requiere de la modificación de los sistemas de separación convencionales (p.e., torres de rectificación, sistemas flash) como sí lo requiere la invención de D1 y D2.

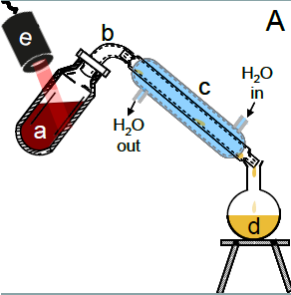
En virtud de proteger de la mejor forma la presente invención, el documento presentado ante la SIC comprende las etapas necesarias para integrar o adicionar los nanomateriales a los sistemas de destilación. Estos pasos comprenden una metodología de aplicar la tecnología en la industria, pero no tratan de patentar el proceso de destilación o un equilibrio de fases los cuales son de manejo común en el sector.

De hecho, la presente invención ofrece un concepto novedoso e inventivo en cuanto a que permite mejorar significativamente los procesos de destilación sin requerir modificar los equipos; además es diferencial respecto a las fuentes citadas por el Examinador en cuanto a que se fundamenta en procesos físicos completamente diferentes y opera con mayor simplicidad respecto al trabajo de D1 y D2.

De hecho, me permito presentar una versión corregida de la tabla comparativa realizada frente a la novedad de la presente invención respecto al arte previo, como se resumen a continuación:

Característica Esencial	D1	D2	Comentario
Un método para la separación de mezclas químicas azeotrópicas que comprende las etapas de...	Método para destilar una mezcla química	Separación de mezclas agua-alcohol inducida por luz y mediada por nanopartículas plasmónicas.	En lo referente al análisis realizado por el Examinador en este apartado específico, es claro que el documento D2 no se ocupa de forma esencial sobre el tema de destilación de mezclas azeotrópicas sino de mezclas agua alcohol con formación de puentes de Hidrógeno fuertes y débiles (por tanto se usan mezclas agua/etanol y agua/propanol) y se evalúan los efectos que nanopartículas con características plasmonicas pueden tener en dichas mezclas. Las partículas utilizadas son de características especiales para que dicho proceso funcione.
a. Seleccionar las nanopartículas o nanoestructuras de acuerdo con su compatibilidad con la mezcla química azeotrópica a ser separada	Seleccionar de un grupo que consiste en nanopartículas de cobre, nanopartículas de óxido de cobre, nanocápsulas, nanobarras, complejos de carbono, nanocápsulas recubiertas, nanopartículas encapsuladas y nanoestructuras ramificadas.	Selección de nanopartículas Au/SiO ₂ debido a su tamaño y forma regulares, lo que permite cuantificar la concentración de nanopartículas y partículas individuales de absorción y dispersión de secciones transversales con un alto grado de precisión (Pag 4 lineas 17-25)	Las partículas utilizadas en D1 y D2 deben poseer características especiales para generar plasmones como resultado de la interacción con la fuente electromagnética externa y por tal motivo deben seleccionarse muy cuidadosamente dado que no todos los metales pueden generar plasmones en la escala nanométrica y con los requerimientos para este proceso. De ahí que los autores hayan seleccionado nanopartículas de Au soportadas en SiO ₂ . En nuestro caso tenemos más libertad de seleccionar los óxidos metálicos dado que no requerimos generar efectos plasmónicos tan

Característica Esencial	D1	D2	Comentario
			solo una interacción fuerte entre el sólido y los fluidos en la mezcla. Los principios de operación son por tanto muy diferentes; efectos de plasmonica inducidos por fuernte EM externa en el caso de D1 y D2, reestructuración molecular en la interface sólido-fluido en nuestro caso. La Justificación presentada por el Examinador para la selección en D2 no está relacionada con la funcionalidad del proceso sino con facilidad que tienen los autores de D2 para caracterizar experimentalmente las partículas. La razón fundamental para la selección es que las nanopartículas de Au generan plasmones que son fundamentales para su proceso. Adicionalmente, D1 describe el uso de nanocapsulas fundamentalmente con recubrimientos de Europio, Samario, Praseodimio, Erblio y Dispro시오 (Parr 0036). Ninguno de estos elementos es usado en el proceso que se pretende reivindicar.

Característica Esencial	D1	D2	Comentario
b. Dispersar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx en la mezcla química azeotrópica y homogenizar la mezcla mediante un medio de agitación mecánico o ultrasonido. Obteniendo una mezcla uniforme.	Agitar la mezcla química que comprende las nanopartículas (Rev. 1; Parr 0033)	Mezclas de etanol-agua con nanopartículas (Pag. 6, Lineas 42-42)	Todo proceso que utiliza partículas suspendidas o dispersas requiere de una etapa de homogenización. Tanto D1 y D2, como nuestro proceso siguen igual tendencia.
c. Adicionar la mezcla obtenida en el paso b) a una cámara de separación	Recibir en un recipiente la mezcla química que comprende un complejo (Rev. 1)	La separación se lleva a cabo en un sistema aislado (Pag. 4 Líneas 43-45) 	Todos los procesos de destilación conocidos se llevan a cabo en recipientes cerrados y aislados, tanto D1 como D2 así como nuestro proceso siguen igual tendencia.
d. Separar la mezcla química mediante el calentamiento de la dispersión hasta su punto de ebullición, obteniendo una corriente de vapor que comprende los productos más volátiles y una corriente líquida que comprende las especies menos volátiles junto con las partículas de óxido metálico	La mezcla química se calienta a una temperatura que excede el punto de ebullición de uno de los elementos en la mezcla química pero está por debajo del punto de ebullición de cada uno de los otros elementos en la sustancia química mezcla. Puede utilizarse un sistema de control para monitorizar y/o regular la temperatura de la mezcla química y/o del elemento de vapor. El elemento de vapor que se extrae del recipiente puede almacenarse en un tanque de almacenamiento, condensado (utilizando, por ejemplo, un condensador) a un elemento fluido y	Una mezcla homogénea de líquidos se calienta a ebullición, entonces su vapor es condensado, donde los componentes de la mezcla se separan en base a sus diferentes puntos de ebullición. Para mezclas líquidas binarias, este proceso da lugar a la vaporización del componente más volátil de la mezcla. Cuando se condensan posteriormente, estos dos pasos de vaporización y condensación constituyen un proceso de destilación mediado por nanopartículas (Pág. 2, Líneas 13-26; Pág. 3,	Tanto D1 como D2 describen la operación de un proceso de destilación convencional al igual que el nuestro. Se podría entrar a describir más detalladamente el proceso tal y como se muestra en D1, pero es claro que cualquier persona versada en el tema entiende claramente de que se trata el proceso con la descripción proporcionada. Ninguna de las descripciones en D1 o D2 indica que el proceso es para destilar mezclas azeotrópicas solo describen procesos de destilación generales. Las reivindicaciones en D1 no hacen referencia explícita a mezclas azeotrópicas sólo a

Característica Esencial	D1	D2	Comentario
	almacenado en un tanque de almacenamiento, enviado directamente a otro proceso, o almacenado y / o utilizado adecuadamente (Párr.0077)	Líneas 7-13).	mezclas químicas y específicamente reivindican la destilación de fracciones de crudo. D2 hace referencia a la separación de mezclas alcohol agua donde se sabe existe la presencia de azeótropos; sus resultados no intencionados muestran que la separación inducida por luz hace que el azeótropo desaparezca (Pag. 1. Párrafo 4 líneas 18-20), pero cuando realizan el mismo proceso sobre isopropanol/agua el azeótropo no desaparece, es decir su proceso no funciona para separar este azeótropo (Pag. 2. Párrafo 1 líneas 2-4). Por el contrario cuando nuestro proceso es aplicado a estas dos mezclas azeotrópicas el punto azeotrópica es desplazado y/o roto de forma significativa en los dos casos. Esta observación final muestra claramente que los efectos aplicados son diferentes.
e. Descartar la corriente líquida, alimentarla a posteriores etapas de separación o alimentarla a procesos de recuperación de partículas	El elemento de fluido adicional del resto de la mezcla química se calienta un para generar un elemento de vapor adicional. El elemento de vapor adicional se extrae del recipiente (Párr. 0081)		Todos los procesos de destilación conocidos implican descartar o extraer fluidos del recipiente de evaporación, tanto D1 como nuestro proceso siguen igual tendencia. D1 ni D2 indican que hacer con las partículas luego de su uso!

Así las cosas, deseo aclarar que de acuerdo con la Guía de la SIC, las invenciones revisten de novedad cuando la invención reivindicada no es idéntica a lo revelado en el estado de

la técnica.² En el presente caso, es evidente que las características técnicas esenciales de la invención no han sido reveladas en su totalidad por el arte previo citado por el Examinador. En conclusión, se reconoce claramente la novedad de la presente invención. Así mismo, el Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina ha declarado que, en cuanto a la divulgación de una invención en el arte previo como afectación de la novedad de una invención, “(...) Esta divulgación debe ser detallada y, en todo caso, suficiente para que una persona del oficio pueda utilizar esa información para ejecutar o explotar la invención”.³ En este caso, el arte previo no revela el proceso con todas y cada una de las características esenciales de la presente invención, razón por la cual la invención reclamada es novedosa a la luz del arte previo citado. Siendo así, la Reivindicación 1, y por tanto todas las reivindicaciones dependientes, es novedosa con respecto a D1 y D2.

VII. PETICIÓN

Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por la Dirección de Nuevas Creaciones, se solicita proceder al otorgamiento de la solicitud de patente.

VIII. ANEXOS

1. Capítulo Reivindicatorio Modificado.
2. Capítulo Descriptivo Modificado.

Señor Director,

ANDRÉS RINCÓN USCÁTEGUI
C.C. 79.780.910 de Bogotá
T.P. 114.908

COLO-04514-0801-0007-2

SAR\SAR\ID-298477\WPCL4514

No. M-2017-298477\SAR

² Superintendencia de Industria y Comercio, *Guía para Examen de Solicitudes de Patente de Invención y Modelo de Utilidad* (Bogotá, Colombia, 2014). Sección 2.12.

³ Ver proceso 06-IP-89 <http://intranet.comunidadandina.org/Documentos/Procesos/209-IP-2005.doc>
y proceso 36-IP-2004 <http://www.notinet.com.co/serverfiles/servicios/archivos/30jul04/ca36-04.htm>

DESTILACIÓN DE MEZCLAS QUÍMICAS AZEOTRÓPICAS BINARIAS EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS CERAMICAS O SUS NANOESTRUCTURAS COMO REESTRUCTURANTES MOLECULARES

CAMPO DE LA INVENCION

El campo de la invención se relaciona con procesos de separación térmica y de mezclas azeotrópicas. El objetivo de esta invención es la modificación del equilibrio líquido vapor de mezclas azeotrópicas de fluidos para facilitar su separación. Específicamente, esta invención se refiere al uso de nanopartículas de óxidos metálicos (MOx) o sus nanoestructuras derivadas para el desplazamiento (modificación) de la composición de fases en mezclas químicas con formación de puntos azeotrópicos, en particular aquellas formadas por agua y solventes orgánicos.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Una mezcla azeotrópica es aquella compuesta por dos o más sustancias volátiles, las cuales a condiciones específicas de presión, temperatura y composición forman fases de líquido y vapor en equilibrio cuya composición es idéntica; la composición a la cual ocurre esta singularidad se denomina el punto azeotrópico. Las mezclas azeotrópicas se caracterizan por tener una temperatura de evaporación diferente a la de todos sus componentes, siendo mezclas de mínimo punto de ebullición (o positivas) las cuales ebullicen a una temperatura menor a la de sus componentes, y mezclas de máximo punto de ebullición (o negativas) las que presentan una temperatura mayor a la de sus componentes. Algunos de los sistemas más importantes con este comportamiento incluyen las mezclas etanol – agua, isopropanol – agua, entre otros.

La distribución de los componentes en cada fase de un sistema en el cual existe Equilibrio Líquido Vapor (ELV) depende de las interacciones moleculares, representadas por la actividad de cada especie. La separación de mezclas por medio de destilación se logra por diferencias en las energías de interacción entre moléculas del mismo tipo y sus interacciones con las moléculas de otras especies en el sistema. En una mezcla ideal, aquella que no presenta azeotropía, las interacciones entre moléculas del mismo tipo son mayores a las interacciones entre diferentes tipos de moléculas, por lo cual al evaporar la mezcla los componentes se distribuyen en fases diferentes. Cuando la mezcla presenta

azeotropía, todas las interacciones en el sistema son iguales, por lo que todos los componentes se distribuyen de igual forma en las diferentes fases del sistema.

La separación de mezclas de fluidos se realiza comúnmente mediante procesos de destilación, donde se aprovecha la diferencia en las composiciones observadas en el ELV. En este proceso se generan por lo menos dos fases (líquido – vapor) mediante la adición de energía, las cuales pueden ser separadas mediante procesos mecánicos. Aunque la destilación es un mecanismo sencillo de operación, su aplicación se ve limitada por las características fisicoquímicas de las mezclas a separar. En sistemas no ideales, por ejemplo, la composición del punto azeotrópico corresponde a la máxima pureza que puede obtenerse con procesos de destilación simple, dicha composición se convierte entonces en una limitante para la industria de procesos y energética.

Para la separación de mezclas azeotrópicas, se requiere del uso de técnicas de destilación mejorada basadas en la adición de agentes externos o cambios en las condiciones de proceso. Las principales técnicas utilizadas para la separación de estas mezclas, las cuales se encuentra bien descritas en la literatura, incluyen la destilación extractiva, la destilación por sales, la destilación con líquidos iónicos y la destilación por cambio de presión (Mahdi, T., Ahmad, A., Nasef, M. M., & Ripin, A. (2015). State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. *Separation & Purification Reviews*, 44(4), 308-330).

En la destilación extractiva, se utiliza un fluido auxiliar poco volátil para cambiar la distribución de los componentes en las diferentes fases. El fluido auxiliar se alimenta cerca a la cima de la torre y se extrae directamente por fondos, con un flujo másico usualmente 5 – 8 veces mayor que la alimentación de la torre. La destilación extractiva es la técnica más usada en la industria química y petroquímica.

La destilación por sales utiliza como agente de separación una sal sólida, que puede disolverse en las corrientes líquidas de la torre de destilación. La sal disuelta permite cambiar el ELV produciendo una fase de vapor libre con mayor concentración de componentes volátiles y sin presencia del agente de separación. La corriente de fondos que contiene la sal puede evaporarse para recuperar la sal y que sea reutilizada. Esta técnica, sin embargo, está limitada por la corrosión de los equipos generada por el uso de la sal.

La destilación con líquidos iónicos es análoga a la destilación por sales, en cuanto a que los iones que componen el líquido afectan el ELV sin estar presentes en la fase vapor. Por estar presentes en fase líquida se operan de manera similar a los solventes de la destilación extractiva. Es una técnica aún en fases iniciales de desarrollo y su aplicación industrial es hoy bastante limitada. Las principales desventajas de esta técnica se asocian con los largos tiempos y elevados costos de síntesis de los líquidos, además de su difícil recuperación.

La destilación por cambio de presión no utiliza sustancias extras para la separación de los azeótropos, sino que aprovecha los cambios en el punto azeotrópico generados por una variación en la presión del sistema. La técnica utiliza dos torres de destilación operando a diferentes presiones tal que se puedan obtener productos puros en cada torre. La técnica, sin embargo, tiene varias desventajas, entre las que se encuentran el uso de una torre adicional, el uso de sistemas de control complejos y los elevados costos de operación asociados a la operación del sistema.

La mayoría de las patentes relacionadas con destilación extractiva se centran en la identificación de sustancias auxiliares para el proceso. Lee et al., (Lee, F. M., & Pahl, R. H. (1985). *Patente Estadounidense No. 4,559,109*. Washington, DC: Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos), por ejemplo, identificaron glicoles que permiten realizar la separación de mezclas etanol - agua. De manera similar, Berg et al. (Berg, L., & Yeh, A. I. (1987). *Patente Estadounidense No. 4,654,123*. Washington, DC: Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos) listaron diferentes compuestos oxigenados para mejorar la separación de la mezcla anterior. Por último, se encuentran registros como el de la patente U.S. 5445716 (Berg, L. (1995). *Patente Estadounidense No. 5,445,716*. Washington, DC: Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos) en la cual se establecen solventes para la separación por destilación extractiva de mezclas etanol – isopropanol.

Aunque las técnicas descritas anteriormente permiten separar los componentes, tienen como desventaja el uso de grandes cantidades de sustancias externas que aumentan los costos operativos y el consumo energético. Los elevados costos asociados a estas separaciones son relevantes, considerando que la mayoría de sistemas de interés para el

sector energético presentan comportamiento azeotrópico, por ejemplo en la producción de biocombustibles como el etanol. Surge entonces la necesidad de mejorar estas operaciones respecto a su carga económica y energética sobre el proceso global.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención presenta un nuevo método para la separación de mezclas que presentan azeótropos, utilizando nanopartículas de óxidos cerámicos (MOx). La invención involucra el uso de nanopartículas de óxidos metálicos MOx, las cuales alteran la distribución de equilibrio del sistema, desplazando el punto azeotrópico y reduciendo las temperaturas de evaporación de la mezcla.

La presente invención consiste en ejecutar una perturbación del equilibrio líquido-vapor para modificar las fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas de los compuestos presentes en la mezcla química y las partículas introducidas, favoreciendo la interacción de ciertos grupos funcionales de una de las moléculas presentes con el óxido metálico seleccionado. Dicha modificación se refleja en alteraciones específicas de la función de distribución radial $g(r)$ de los compuestos de interés alrededor de la superficie de la nanopartículas. La distribución radial y el potencial de interacción molecular se relacionan mediante la expresión

$$g(r) = \exp \left(-\frac{U(r)}{k_B T} \right)$$

Donde $U(r)$ es el potencial de interacción molecular, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta del sistema. La expresión anterior muestra que cualquier modificación a las fuerzas de interacción que se introduzca en el sistema tiene el potencial de alterar de forma significativa la distribución radial de moléculas en los alrededores de la superficie de las nanopartículas y por tanto modificar de forma significativa la distribución de compuestos en el equilibrio inducido por el reestructuramiento de los compuestos alrededor de la nanopartícula. Este enfoque ha demostrado previamente su utilidad en el estudio de problemas de solvatación de solventes inducido por presencia de nanopartículas coloidales.

El método de la presente invención se caracteriza por requerir muy pequeñas cantidades de estas partículas que generan cambios muy importantes en la distribución de equilibrio.

Adicional a los cambios en el ordenamiento molecular, los efectos que se generan por la adición de nanopartículas a mezclas de fluidos incluyen cambios en temperaturas de ebullición, cambios en la tensión superficial de las mezclas, variaciones en las composiciones azeotrópicas, variaciones sobre la volatilidad relativa, entre otras. Las variables más importantes del método corresponden al tipo de material, tamaño y concentración de las partículas; sin embargo, los efectos también dependen de las características de la mezcla química a procesar.

El método de la presente invención involucra en primer lugar la dispersión de nanopartículas o nanoestructuras en la mezcla química de interés; la mezcla química puede incluir dos o más componentes. Para esto, una cantidad determinada de partículas sólidas o en suspensión debe agregarse a la corriente o recipiente de interés. El recipiente puede ser presurizado y puede ser cualquier contenedor capaz de almacenar la mezcla química. Por ejemplo, el recipiente puede ser un tubo, una cámara o cualquiera otro tipo de recipiente contenedor. Para lograr homogenizar la mezcla final se pueden utilizar diferentes métodos. Por ejemplo, si las partículas se agregan en forma de polvo, la mezcla debe pasar por un equipo de ultrasonido, un agitador de altas revoluciones (>1000 rpm) o un mezclador estático para su homogenización. Por otra parte, si las partículas se agregan en suspensión, una cámara de mezclado es suficiente para lograr el estado de dispersión necesario.

Una vez se tiene una suspensión uniforme de las partículas y la mezcla química a separar, se alimenta directamente a una torre de rectificación (destilación). En este equipo, se tienen etapas de separación, en las cuales se forman dos fases, un líquido y un vapor. Las partículas son altamente estables respecto a cambios de temperatura y permanecen en todo momento en la fase líquida. En cada una de estas etapas el líquido fluye hacia abajo por efecto de la gravedad, mientras que el vapor concentrado en la especie más volátil fluye hacia la cima de la torre. Los productos de la torre corresponden a una corriente concentrada del producto más volátil por la cima, y una mezcla de partículas y las especies menos volátiles por fondos. La corriente de cima puede ser el producto final, o puede pasar a posteriores procesos de refinamiento, dependiendo de los requerimientos establecidos. El producto de fondos puede, por otro lado, ser destilado nuevamente o puede ir directamente a procesos para la recuperación de las partículas.

Los procesos de recuperación de las partículas dependen de las propiedades intrínsecas de estas. En el caso de tener partículas magnéticas, o compuestos tipo core-shell magnéticos, se pueden utilizar equipos de separación electromagnéticos. Adicional a este aislamiento magnético, la corriente residual puede pasar por procesos de nanofiltración donde se retengan las partículas. Finalmente, los cambios generados por las partículas permiten que procesos simples de evaporación sean efectivos para la recuperación de las mismas.

La invención comprende aspectos como el diseño de la suspensión (i.e. cantidad de partículas, tamaño y forma de partículas, materiales, tipos de mezclas) y los parámetros de operación de los equipos (i.e. temperatura, presión). Esta invención permite la separación mejorada de mezclas azeotrópicas que incluyen, pero no se limitan, a sistemas Alcohol – Agua, Alcohol – Orgánico, Orgánicos-Orgánicos, Ácidos – Agua, entre otros. Las partículas a utilizar pueden estar formadas por un solo material o compuestas de mezclas estructuradas. Algunos materiales incluyen, pero no se limitan, a óxidos de silicio, óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de cobre, óxidos de aluminio, óxidos de zinc, entre otros. Las partículas pueden tener diferentes formas, por ejemplo esferas, cubos, túbulos, geometrías platónicas, láminas, compuestos estructurados tipo core-shell, nanobarras, nanotubos, nanopartículas encapsuladas, entre otros. Su tamaño característico puede variar entre 10 nm y 1000 nm.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Muestra algunos tipos de nanopartículas a utilizar y su respectivo tamaño característico.

Fig. 2. Muestra variaciones en la temperatura de ebullición de la mezcla isopropanol – agua generadas por nanopartículas.

Fig. 3. Muestran diagramas de equilibrio líquido – vapor tipo T-x-y de la mezcla isopropanol – agua con y sin nanopartículas.

Fig. 4. Muestra diagramas de equilibrio líquido – vapor tipo x-y de la mezcla isopropanol – agua con y sin nanopartículas.

Fig. 5. Diagrama de volatilidad relativa para el sistema isopropanol – agua con y sin nanopartículas.

Fig. 6 muestra un diagrama de flujo de acuerdo con una o más formas de realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención presenta un método para la separación por destilación de mezclas azeotrópicas binarias. Este método se complementa con las técnicas convencionales de destilación, comúnmente utilizadas en la separación de azeótropos. Las técnicas con las cuales este método puede utilizarse incluyen, pero no se limitan, a rectificación, destilación extractiva, destilación de vacío, destilación reactiva, destilación flash, rotoevaporación. El método puede utilizarse en operación continua, semicontinua o por lotes.

Estas mezclas binarias se encuentran en casi toda la industria química, donde el sector más relevante es el del bioetanol. Las mezclas aquí tratadas incluyen a todas aquellas que presentan comportamiento no ideal y que, en general, pueden caracterizarse por su potencial de formación de puentes de hidrogeno. Los sistemas azeotrópicos sobre los cuales se puede implementar esta invención se caracterizan por presentar interacciones moleculares entre grupos funcionales como los presentados en la tabla 1. En términos prácticos, las mezclas azeotrópicas pueden predecirse mediante las relaciones presentadas por Van Winkle en “Encyclopedia of Chemical Processing and Design” (1976) y que se resumen en la tabla 2 de este documento. Esta invención permite la separación mejorada de mezclas azeotrópicas que incluyen, pero no se limitan, a los sistemas listados en la tabla 3.

TABLA 1. TIPOS DE INTERACCIÓN PRESENTES EN LOS SITEMAS DE INTERES.

TIPOS DE INTERACCIÓN		
Fuerte	Débil con oxígeno	Débil con Nitrógeno
O---HO	O---HCCl ₂	N---HCCl ₂
N---HN	O---HCCI-CCI	N---HCCI-CCI
O---HN	O---HCNO ₂	N---HCNO ₂
N---HN	O---HCCN	N---HCCN

TABLA 2. TIPOS DE MEZCLAS AZEOTRÓPICAS.

Clase de mezcla	Especies involucradas	Clases con las que forma azeótropos
I	Agua, glicoles, aminoglicoles.	I, II, III, IV, V
II	Alcoholes, ácidos, fenoles, aminas, amoniaco.	I, II, III, IV
III	Éteres, cetonas, esteres, aldehídos.	I, II, IV
IV	Moléculas cloradas, por ejemplo: cloroformo, diclorometano, cloruro de dietilo.	I, II, III
V	Especies simples como hidrocarburos.	I

TABLA 3. EJEMPLOS DE MEZCLAS AZEOTRÓPICAS DONDE PUEDE IMPLEMENTARSE EL MÉTODO.

Mezcla	Composición azeotrópica (Especie 1)
Etanol - Agua	89.0% – 99.6% mol
Isopropanol – Agua	~68.3% mol
n-Propanol – Agua	77.7% – 73.3% mol
Acetona – Agua	78.0% – 96.5% mol
Acetonitrilo – Agua	72.5% – 84.5% mol
Benceno – Agua	~70.4% mol
HCl – Agua	~11.1% mol
HBr – Agua	47.0% – 49.8% w/w
Ácido fórmico – Agua	~77.5% w/w
Metil etil cetona – Agua	~65.4% mol
Acetato de etilo – Agua	~91.9% w/w
Éter Etílico – Agua	~1.3% mol
Cloroformo – Agua	~97.0% w/w
Tetracloruro de carbono – Agua	~4.0% w/w
Cloroformo – Etanol	85.0% – 90.0% mol
Acetato de etilo – Etanol	~69.2% w/w
Benceno – Etanol	~67.6% w/w
Metil etil cetona – Etanol	~60.0% w/w
Cloroformo – Acetona	~65.5% mol

Para obtener la separación deseada, esta invención hace uso de nanopartículas cerámicas con ciertos parámetros de forma, tamaño y composición. Las formas que pueden utilizarse en este método incluyen, pero no se limitan a, esferas, cubos, túbulos, láminas, compuestos estructurados tipo núcleo-recubrimiento (*core-shell*). Estas partículas se caracterizan porque su dimensión principal está en el rango de 10 nm y los 1000 nm. En la figura 1, se presentan algunas de las estructuras que pueden utilizarse en este método, junto a su dimensión característica. Las partículas principalmente se forman a partir de óxidos metálicos, sin embargo no se limitan a estos materiales, y pueden incluir otras combinaciones cerámicas. Los principales materiales de los cuales se pueden componer las partículas incluyen, pero no se limitan, a óxidos de silicio, óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de cobre, óxidos de aluminio, óxidos de zinc, óxidos bimetálicos, entre otros. La tabla 4 de este documento, lista algunas fórmulas químicas de las nanopartículas a utilizar para diferentes combinaciones metal – oxígeno.

TABLA 4. EJEMPLOS DE POSIBLES ÓXIDOS METÁLICOS A UTILIZAR EN ESTE MÉTODO.

Elementos utilizados	Formula química	Estructura
Silicio, oxígeno	SiO ₂	Amorfo/Cristalino
Hierro, oxígeno	FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Amorfo/Cristalino
Titanio, oxígeno	TiO ₂	Amorfo/Cristalino
Aluminio, oxígeno	AlO, Al ₂ O ₃	Amorfo/Cristalino
Cobre, oxígeno	CuO, Cu ₂ O	Amorfo/Cristalino

Esta invención permite, mediante el uso de nanopartículas cerámicas, desplazar el equilibrio líquido – vapor (LV) de mezclas azeotrópicas y facilitar su separación. Este método consiste principalmente en la adición de nanopartículas sobre las mezclas azeotrópicas a separar. Mediante la adición de estas partículas al sistema, se obtienen distribuciones de equilibrio LV diferentes al caso convencional sin partículas. El método propuesto permite el desplazamiento del punto azeotrópico hacia mayores fracciones del componente más volátil en la mezcla.

Este método también aumenta la volatilidad relativa en todo el espectro de composiciones del sistema, lo cual permite separar los componentes con mayor facilidad y con menores cargas energéticas.

El tercer efecto que se observa al utilizar este método es la disminución en los requerimientos energéticos para la separación de mezclas. Mediante la adición de nanopartículas es posible disminuir la tensión superficial de la mezcla, lo cual se manifiesta en cambios de las temperaturas y energías de ebullición. La presencia de las partículas permite disminuir las temperaturas de ebullición de las mezclas, además de reducir la energía de vaporización de las mezclas.

La selección de las partículas utilizadas en la separación de la mezcla azeotrópica debe considerar aspectos como el tamaño, concentración y tipo de partículas. De acuerdo a los diferentes fenómenos involucrados, se ha observado experimentalmente que el cambio de las diferentes propiedades de la mezcla azeotrópica, y en general de una suspensión de nanopartículas, es dependiente del inverso del tamaño de partícula. Se ha establecido que el cambio en una propiedad del sistema en presencia de nanopartículas (e.g., temperatura de ebullición, entalpía de vaporización, tensión superficial) puede modelarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{M}{M_0} = a \mp \frac{b}{D_p}$$

Donde M representa la propiedad de la mezcla con nanopartículas, M_0 la propiedad del fluido base, a y b son constantes propias del sistema, y D_p representa el tamaño de las partículas utilizadas. Siguiendo esta formulación, se esperaría seleccionar el tamaño de partícula más pequeño disponible, con el fin de mejorar la separación de una mezcla azeotrópica. No obstante, se debe considerar que la separación de estas partículas se vuelve más compleja a medida que se reduce su tamaño. Por ejemplo, si la separación de las partículas se realiza por filtración, deben considerarse los rangos de tamaño en cada técnica; para microfiltración el tamaño de partícula debe estar entre 20 nm y 10000 nm, en ultrafiltración entre 10 nm y 20 nm, y en nanofiltración entre 0.1 nm y 10 nm (Seader, J.D., Henley, E.J. & Roper, D.K. (2010) *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations* (3ra Ed.). New Jersey: John Wiley & Sons).

La concentración de las nanopartículas se selecciona en base a conocimiento general de nanofluidos. A partir del estado actual de la técnica, se sabe que suspensiones con concentraciones en peso de las partículas menores al 0.01% y que generan cambios importantes en propiedades macroscópicas se pueden considerar un nanofluido. La concentración máxima se limita por el costo asociado a la adquisición y separación de las

partículas empleadas. En términos prácticos, se recomienda el uso de concentraciones en el rango de 0.001% a 2% en peso.

La selección del material de las partículas depende del efecto que tenga el mismo sobre la mezcla a separar. En general, se busca que el material sea resistente a las sustancias de la mezcla y a su vez sea inerte en el medio. Con esto, se protege la integridad de las nanopartículas, así como la generación de sustancias no deseadas en el proceso. Un criterio adicional para la selección del material, que incluye las propiedades de la mezcla a separar, se relaciona con las propiedades superficiales de la partícula. Se ha determinado que las interacciones moleculares del fluido con la superficie de nanopartículas, afecta la conformación molecular de los fluidos cerca de la superficie y el equilibrio global del sistema. Se debe considerar para esto el tipo de mezcla a separar, ya que se busca generar un efecto preferencial sobre una de las sustancias. Para una mezcla alcohol – orgánico, por ejemplo, se buscaría una partícula con grupos funcionales –OH en su superficie (e.g., dióxido de silicio) que tendrían mayor afinidad con el alcohol, que con el compuesto orgánico.

El método propuesto requiere, en primer lugar, de la dispersión de las partículas en la mezcla a separar. Para esto, se debe establecer la concentración de partículas a utilizar durante el proceso. La concentración de estas partículas puede estar en el rango de 0.001% y 2% en peso, y se especifica teniendo en cuenta costos y características de las partículas. Las partículas se agregan a la mezcla en la cantidad especificada, utilizando procesos de mezclado simple.

El estado en que las partículas se adicionan, ya sea como suspensión o como sólido, determinan los procesos a utilizar. Si las partículas se agregan como polvo, se recomienda utilizar un paso inicial de mezclado y uno posterior de dispersión para evitar problemas de sedimentación. Los equipos de dispersión incluyen ultrasonidos, agitadores de altas revoluciones (>1000 rpm), entre otros. Por otra parte, cuando las partículas se agregan en suspensión, un proceso de mezclado puede ser suficiente para alcanzar el estado de dispersión deseado.

La dispersión obtenida con el primer paso, se alimenta ahora a una cámara de separación. Esta cámara se compone de un contenedor y una fuente de calor. La cámara de

separación puede tratarse de un recipiente con una plancha de calentamiento, un recipiente cerrado con una manta de calentamiento, el plato de una torre de destilación, el empaque de una torre, entre otros. Esta cámara de separación también se caracteriza por tener movimiento de la dispersión, por medios mecánicos o por el flujo mismo de la corriente, que ayuda a tener una temperatura homogénea. Una fuente de calor, que puede aplicarse directamente o mediante las corrientes que ingresan al sistema, agrega energía a la dispersión de partículas, elevando su temperatura. Al alcanzar la temperatura de ebullición, la cual es sustancialmente menor para la dispersión que para la mezcla pura, se genera un vapor rico en el componente más volátil de la mezcla. La composición del componente volátil en el vapor generado es mucho mayor que la obtenida en el caso de la mezcla sin partículas.

Las corrientes generadas pueden separarse y ser llevadas a etapas posteriores de procesamiento. La corriente de vapor generada se diferencia del líquido no solo en las composiciones de cada una, sino en el hecho de que las partículas permanecen en la fase líquida. Esto genera facilidad en el manejo de los productos ya que, en general, el componente de interés se encuentra concentrado en la corriente de vapor, que está libre de partículas. La corriente líquida, por otra parte, puede descartarse, alimentarse a otras etapas de separación, o puede llevarse a una etapa de recuperación de partículas.

La recuperación de las partículas se puede realizar por diferentes medios, por ejemplo filtración, separación magnética o evaporación. Para el primer caso, la corriente líquida se alimenta a un equipo de nanofiltración, en el cual se retienen las partículas y se permite el paso del líquido únicamente. El segundo caso, que solo puede aplicarse cuando se tienen partículas magnéticas, consiste en someter la corriente residual a un campo magnético en un dispositivo apropiado para tal fin. Este genera el movimiento de las partículas, concentrándolas en un espacio específico y facilitando así el aislamiento de las mismas. Por último, se puede utilizar la concentración por evaporación, que es la más sencilla de las estrategias presentadas. Esta estrategia consiste en suministrar calor a la dispersión de partículas y evaporar parte del líquido de la muestra. Debido a esto, la concentración por evaporación puede entenderse de igual forma que una etapa extra de separación como las descritas.

Los efectos obtenidos al agregar nanopartículas sobre mezclas azeotrópicas, dependen principalmente del área superficial y la morfología de las partículas. La presencia de las

partículas ofrece una superficie adicional con la cual pueden interactuar las moléculas del sistema. Estas interacciones moleculares generan los cambios en la composición azeotrópica al modificar la distribución de las especies cerca de la partícula. Adicionalmente, la superficie ofrece nuevos sitios de nucleación que permiten reducir las temperaturas de ebullición de la mezcla. Se puede entonces diseñar las partículas y sus condiciones en el sistema para mejorar el proceso de separación.

En general, para mejorar el desempeño del método, se trata de aumentar el área total de las partículas en el sistema. De acuerdo con la ecuación 1, esto es posible al reducir el tamaño de partícula y aumentar su concentración. No obstante, estos procesos encarecen la operación y por lo tanto están restringidos al desempeño económico global.

$$A_{total} = \frac{A}{V} \cdot \frac{V}{M_p} \cdot \frac{M_p}{M_t} \cdot M_t \propto \frac{C_{part}}{D_{part}} \quad [1]$$

Como se ha mostrado, la adición de nanopartículas MOx genera un cambio total en la curva de distribución LV que afecta, además, la eficiencia de las etapas de separación que se utilicen. Para una torre de separación, como resultado de la adición de las partículas en el sistema, los perfiles de concentración y temperatura a lo largo de la misma varían respecto al sistema sin partículas. Como resultado mejores separaciones pueden alcanzarse, ya sea aumentando la pureza del producto en un equipo ya diseñado, o permitiendo desarrollar equipos de menor tamaño para una misma pureza.

EJEMPLOS

Caso Base

Se presenta el uso de nanopartículas en mezclas y su influencia en el ELV de mezclas de iso-propanol (2-propanol) y agua, utilizando nanopartículas de dióxido de silicio. El sistema iso-propanol – agua forma un azeótropo de mínima temperatura, el cual a condiciones estándar (100 kPa) tiene una composición de punto azeotrópico de 67% mol de alcohol.

Los análisis se realizaron a presiones de 74.4 kPa y/o 100 kPa. En el estudio se varía el tamaño de partícula para el dióxido de silicio en 50 nm, 100 nm y 200 nm. A continuación se muestra la aplicación de la presente técnica para la evaporación de mezclas con

nanopartículas y para el ELV del sistema en presencia de nanopartículas. Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla a estas realizaciones.

Ejemplo 1

Se presenta el uso de nanopartículas en mezclas y su influencia en las temperaturas de ebullición de estas mezclas. La determinación del punto de ebullición se realiza mediante un tubo de Thiele, que permite realizar mediciones controladas de esta propiedad. El montaje consiste de un tubo de ensayo con un brazo, en el cual se agregan 50 mL de aceite mineral que servirá como fluido de calentamiento. Dentro de este tubo se coloca otro tubo de ensayo más pequeño, en el cual se adicionan 2 mL de la mezcla que se va a estudiar. Por último se agrega un capilar de punto de fusión, con su extremo cerrado fuera de la muestra. Se utiliza un termómetro para registrar la temperatura en el sistema. La presión a la cual se realizan estas mediciones corresponde a 74.4 kPa.

Una vez se realiza el montaje, se utiliza un mechero para calentar el brazo del tubo y agregar energía a la muestra. El fluido de calentamiento empieza a desplazarse por convección y asegura una temperatura uniforme en el sistema. El flujo de calor se mantiene hasta que una corriente constante de burbujas se observa salir del capilar. En ese momento, se retira el fuego y se deja enfriar el sistema hasta el punto en que las burbujas cesen y el líquido empiece a subir por el capilar. La temperatura a la que este proceso ocurre corresponde a la temperatura de ebullición.

Para determinar el efecto de las partículas, se preparan una serie de mezclas alcohol – agua con porcentajes molares de alcohol de 0%, 67% y 100%. En estas mezclas, se dispersan nanopartículas de SiO₂ con una concentración de 0.2% en peso. Las partículas utilizadas son esferas con tamaños de 100 nm y 200 nm. Adicionalmente, se preparan las mismas muestras alcohol – agua, pero sin la presencia de nanopartículas. Para cada muestra, se determina la temperatura de ebullición del sistema.

Los resultados, presentados en la figura 2, muestran cambios significativos en la temperatura de ebullición para las mezclas con y sin nanopartículas. Los resultados muestran una disminución de aproximadamente 7-10 °C del punto de ebullición para las mezclas de isopropanol – agua en las proporciones analizadas. El cambio en el punto de ebullición presenta clara relación con el tamaño de partícula utilizado, donde se observa

que el cambio en la temperatura es mayor a medida que el tamaño de partícula disminuye.

Ejemplo 2

Se presenta el uso del presente método para la separación de mezclas isopropanol – agua, comparando el comportamiento en equilibrio LV de mezclas con y sin nanopartículas de óxido de silicio SiO_2 . El estudio de equilibrio se lleva a cabo en un equipo de destilación por lotes con recirculación total (LABODEST VLE602, iFisher Engineering). El equipo de destilación utilizado permite la evaporación de la mezcla, la separación de las corrientes líquido y vapor y su posterior reciclo al equipo. El equipo opera un determinado tiempo hasta que se alcanza el equilibrio LV del sistema. En este equipo, se puede controlar la presión y carga energética que se administran a la suspensión de partículas.

Para determinar la curva de equilibrio, se preparan una serie de mezclas alcohol – agua variando el porcentaje de alcohol entre 0 y 100%. En cada una de estas mezclas, se dispersan nanopartículas de SiO_2 con una concentración de 0.2% en peso, siguiendo el diagrama de flujo ilustrado en la Figura 6. Las partículas utilizadas en este caso son esferas con un tamaño promedio de 50 nm. De manera análoga, se preparan muestras alcohol – agua con diferentes composiciones de alcohol pero sin la presencia de nanopartículas. Para cada muestra, se encuentra un punto de equilibrio LV en el cual se especifican composiciones de líquido y vapor, presión y temperatura del sistema.

Cada muestra preparada se alimenta al equipo de destilación y se le administra energía por medio de un calentador sumergible. Para las muestras con y sin nanopartículas, se establece una misma presión (100 kPa) y se varían las cargas térmicas aplicadas a cada una. El calentador evapora parte de la muestra, generando una mezcla de vapor y gotas líquidas que se separan en una cámara especial. Las corrientes de líquido y vapor se aíslan, se enfrían (se condensa el vapor) y se recirculan al sistema principal. El equipo se mantiene operando alrededor de una hora, momento en el que se observa estabilización de todas las variables del sistema, llámese presión, temperatura, composiciones. Se toman entonces muestras para su análisis por cromatografía de gases.

Al analizar las muestras se obtienen los diagramas de equilibrio Txy y xy, los cuales se muestran en las figuras 3 y 4 respectivamente. Se presenta, adicionalmente, un mapa de

volatilidad relativa para el sistema, presentado en la figura 5. En estos diagramas se puede apreciar desplazamiento en las composiciones de equilibrio, incluyendo el punto azeotrópico. Se observa además una variación entre las diferentes composiciones de líquido y vapor respecto a la mezcla sin nanopartículas. Para el sistema en cuestión, se obtiene un desplazamiento del punto azeotrópico cercano al 10% mol hacia el alcohol. Los resultados muestran que para la mezcla sin nanopartículas, el punto azeotrópico se encuentra alrededor de 67% molar de isopropanol. Al adicionar las partículas de 50 nm se observa que el punto azeotrópico se desplaza hasta una composición aproximada de 77% molar de alcohol. En el sistema se observan, además, valores más altos de la volatilidad relativa respecto a la mezcla base, como se ilustra en la figura 5.

RESUMEN

La presente invención se encuentra relacionada con un método para la separación por destilación de mezclas azeotrópicas binarias, mediante la utilización de nanopartículas o nanoestructuras cerámicas, particularmente óxidos metálicos. Dichas partículas alteran la distribución de equilibrio del sistema, desplazando el punto azeotrópico y reduciendo las temperaturas de evaporación de la mezcla. El método comprende las etapas de: seleccionar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico de acuerdo a su compatibilidad con la mezcla azeotrópica a ser separada; dispersar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico en la mezcla química azeotrópica; adicionar la dispersión a una cámara de separación; destilar la mezcla química, obteniendo una corriente de vapor que comprende los productos más volátiles y una corriente líquida que comprende las especies menos volátiles junto con las partículas de óxido metálico; y alternativamente alimentar la corriente líquida a procesos de recuperación de partículas.

FIGURAS

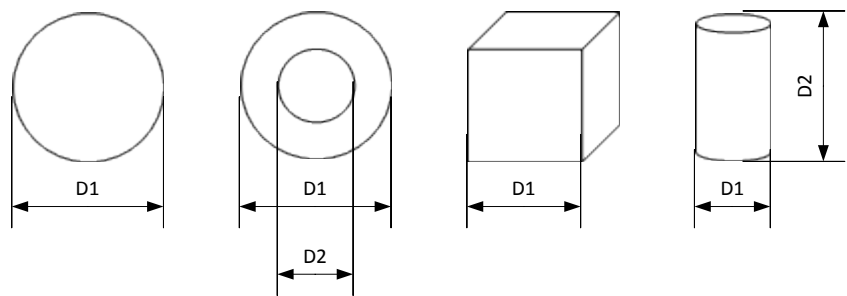


Figura 1.

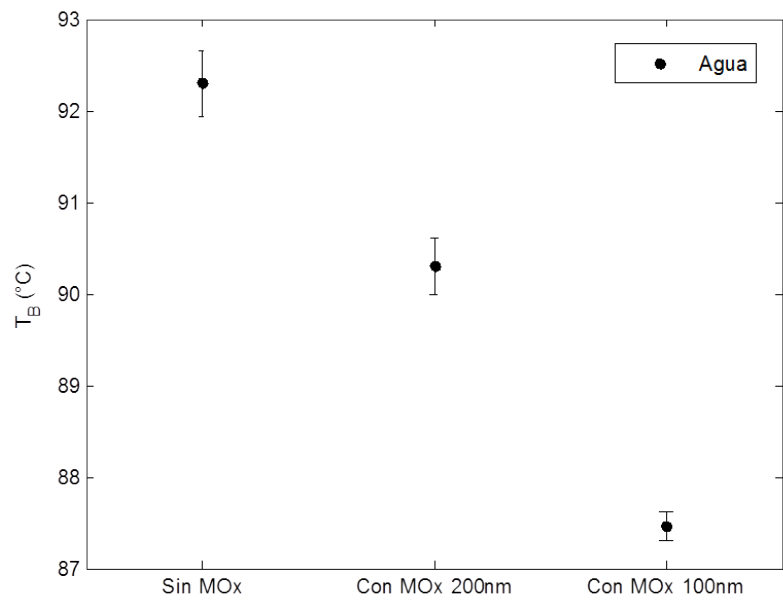


Figura 2.A.

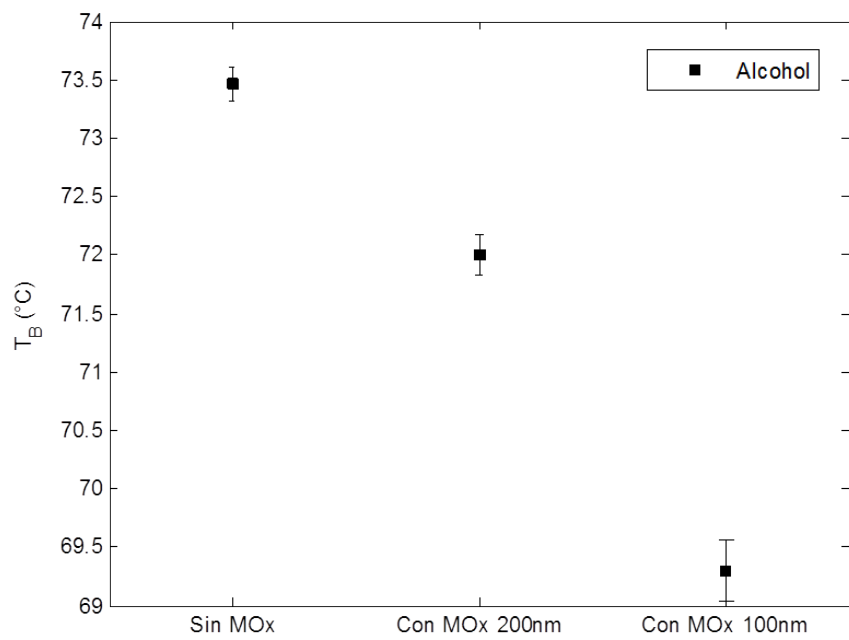


Figura 2.B.

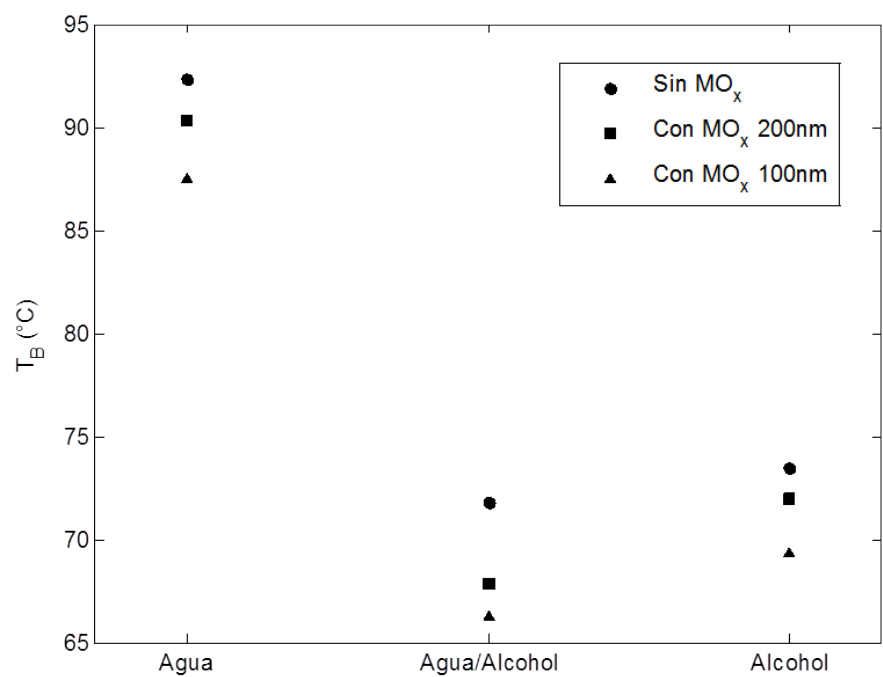


Figura 2.C.

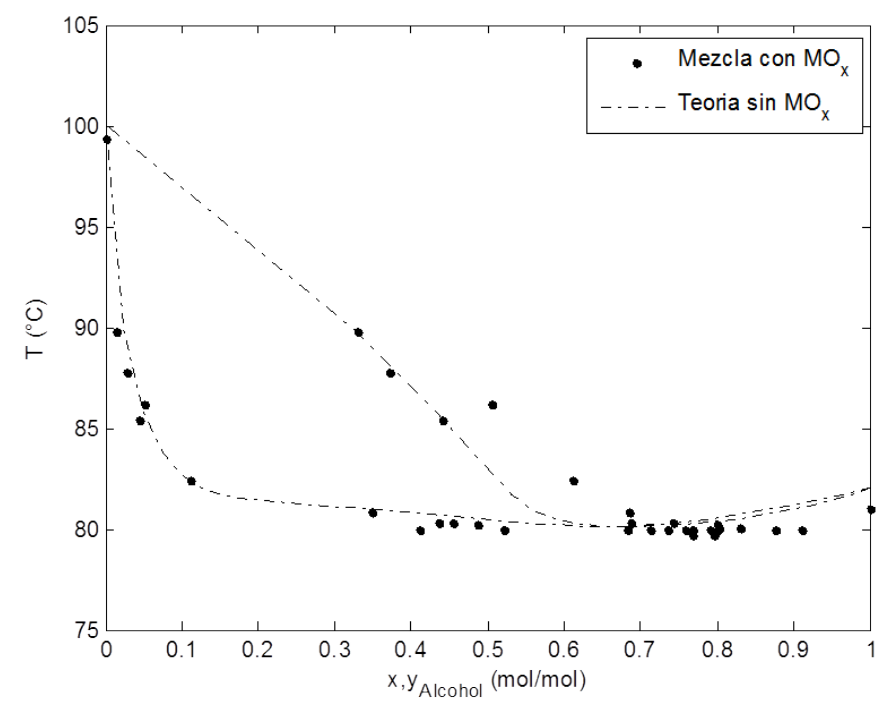


Figura 3.A.

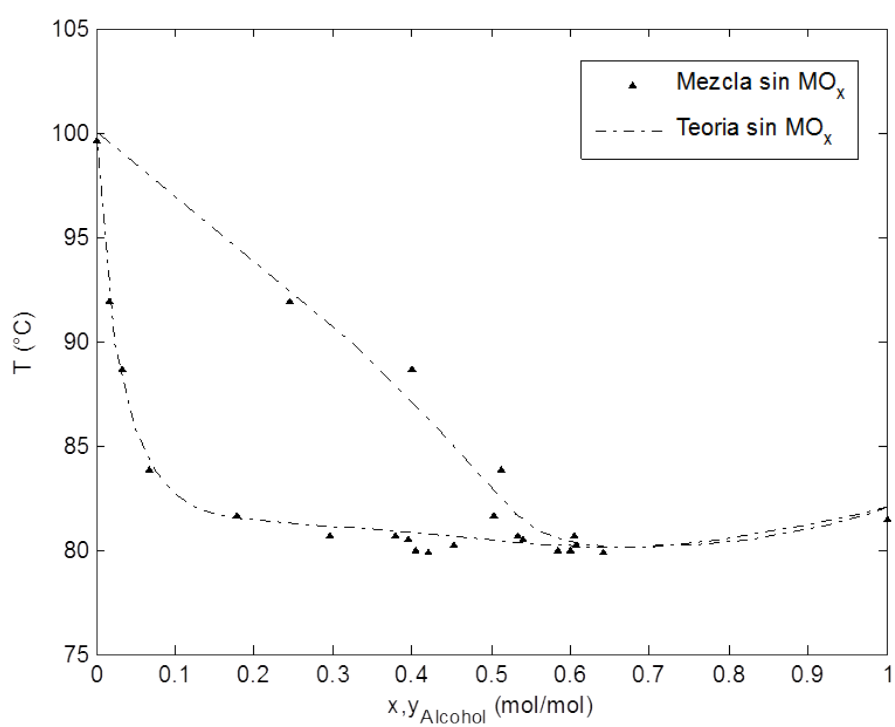


Figura 3.B.

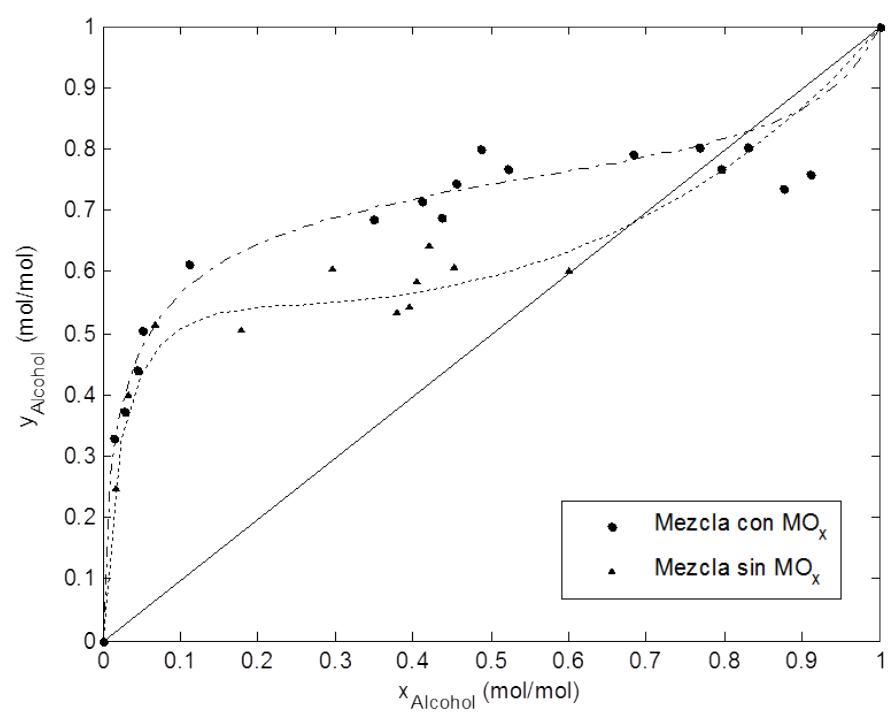


Figura 4.

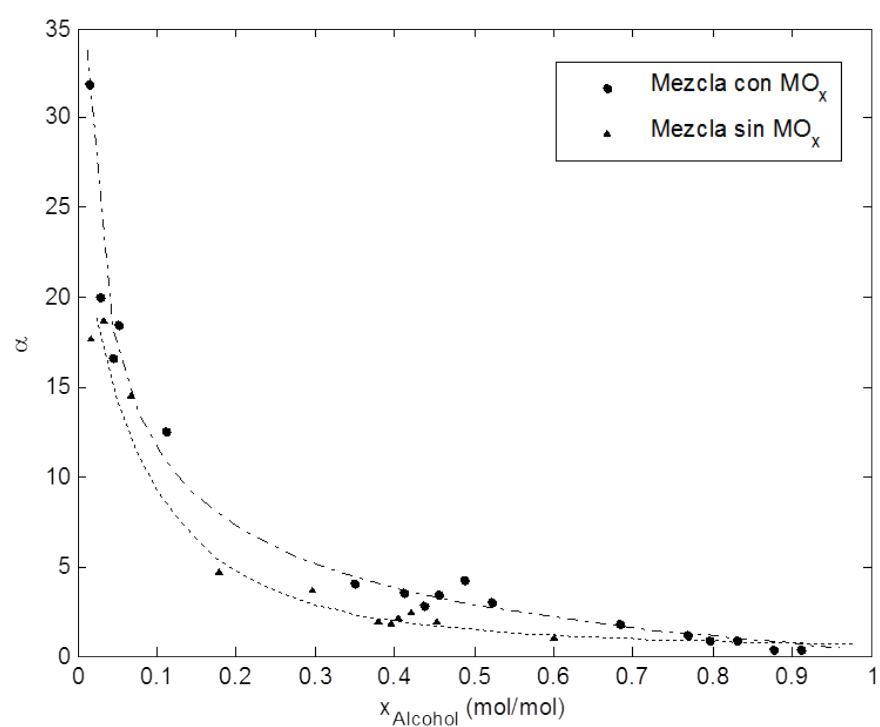


Figura 5.

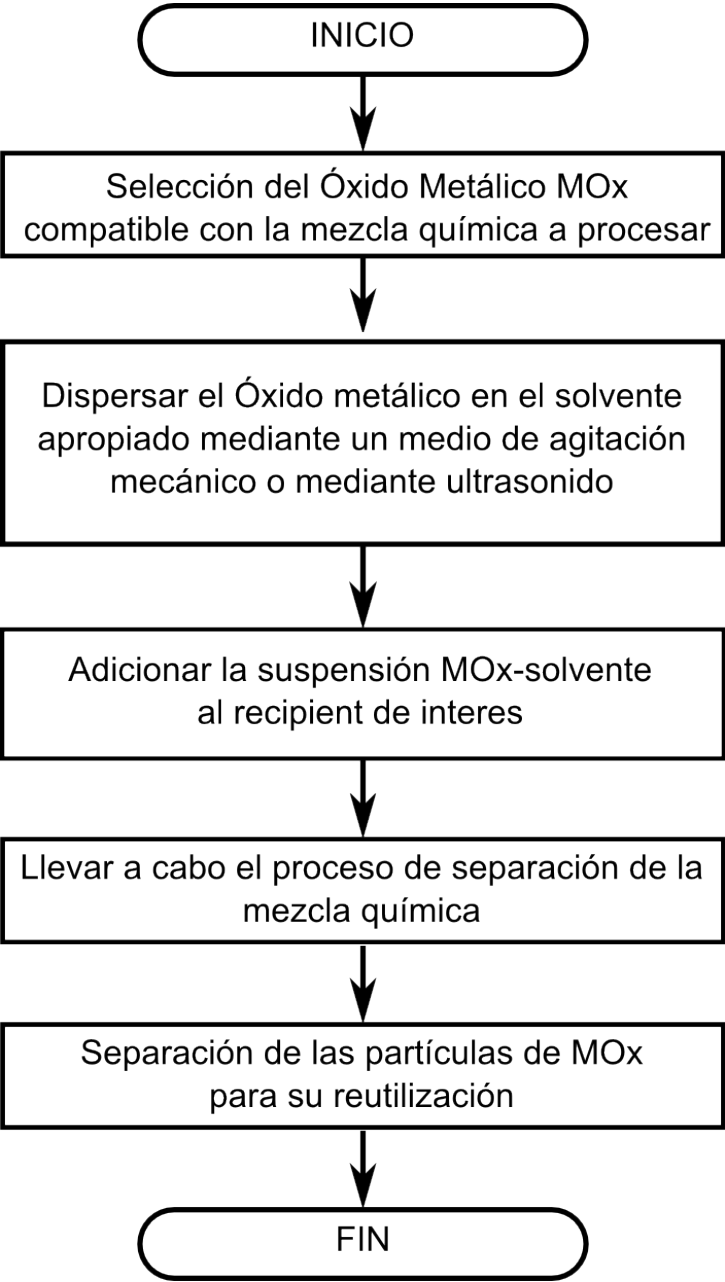


Figura 6.