

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 9/00 (2006.01)

C07B 63/04 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780033516.4

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101511441A

[22] 申请日 2007.9.12

[21] 申请号 200780033516.4

[30] 优先权

[32] 2006.9.12 [33] CH [31] 1457/06

[86] 国际申请 PCT/CH2007/000445 2007.9.12

[87] 国际公布 WO2008/031246 德 2008.3.20

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.10

[71] 申请人 苏舍化学技术有限公司

地址 瑞士温特图尔

[72] 发明人 A·科尼格 M·斯特彭斯基

A·库茨利克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周铁林 森

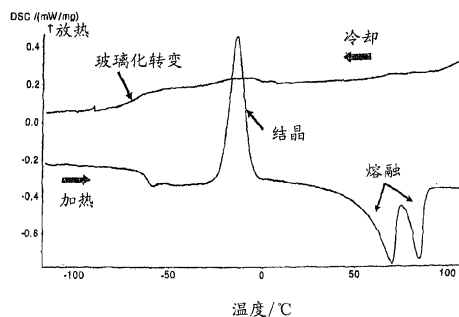
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

净化离子液体的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过分级结晶净化离子液体的方法，其中使一部分离子液体结晶和将所形成的结晶物与剩余液体分离。在该方法中向离子液体中充入了一定量的至少一种夹带剂物质。



1. 通过分级结晶净化离子液体的方法，其中

a) 通过降低温度使一部分离子液体结晶，和

b) 将所形成的结晶物与剩余液体分离，

特征在于首先向离子液体中加入一定量的至少一种夹带剂物质，然后再使离子液体结晶。

2. 权利要求 1 的方法，特征在于使用与离子液体具有相似结构特性的化合物作为夹带剂物质。

3. 权利要求 1 的方法，特征在于使用与离子液体中所含污染物具有相似结构特性的化合物作为夹带剂物质。

4. 权利要求 1-3 中任意一项的方法，特征在于添加到被污染的离子液体中的夹带剂物质按重量计的量小于离子液体的 50 重量%，优选地小于 30 重量%，且特别优选地小于 10 重量%。

5. 权利要求 1-4 中任意一项的方法，特征在于使用与待净化的含污染物的离子液体具有相似结构特性的已知传统溶剂作为夹带剂物质。

6. 权利要求 5 的方法，特征在于使用甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊烷、己烷、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、二甲亚砜、甲苯、苯、乙酸甲酯、乙酸乙酯或上述溶剂中的一或多种的混合物作为溶剂。

7. 权利要求 1-4 中任意一项的方法，特征在于在正压力下进行所述结晶且在离子液体中使用可溶的气体如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$  作为夹带剂物质。

8. 权利要求 1-4 中任意一项的方法，特征在于在离子液体中使用可压缩的气体如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷或短链卤代烃作为夹带剂物质。

9. 权利要求 1-8 中任意一项的方法，特征在于动态地进行所述结晶。

10. 权利要求 1-8 中任意一项的方法，特征在于静态地进行所述结晶。

11. 权利要求 1-10 中任意一项的方法，特征在于以层结晶进行所述结晶。

12. 权利要求 1-10 中任意一项的方法，特征在于以悬浮结晶进行

所述结晶。

13. 权利要求 1-10 中任意一项的方法，特征在于使用不同结晶方法的组合。

14. 权利要求 1-13 中任意一项的方法，特征在于使用静态和动态层结晶、优选降膜型动态结晶的组合。

15. 权利要求 1-14 中任意一项的方法，特征在于结晶物被渗出。

16. 权利要求 1-15 中任意一项的方法，特征在于分多级进行所述结晶。

17. 通过分级结晶净化以液体形式存在的物质的方法，所述物质在不同温度下作为固体形成至少两种不同的晶体形态且趋向于过冷却，其中，

a) 使一部分所述物质作为结晶物析出，和

b) 将所形成的结晶物与剩余液体分离，

特征在于所述液体或所述液体物料的一部分被冷却到低熔融形态结晶的程度，所述低熔融形态的结晶物随后被加热，直至所述低熔融形态被转化成另一种高熔融形态，且如此形成的高熔融形态中的籽晶被用于随后发生的结晶中。

18. 权利要求 17 的方法，特征在于通过冷却到转变点之下再随后加热来使低熔融形态结晶析出。

19. 权利要求 17 或 18 的方法，特征在于在静态结晶器或动态结晶器中进行所述的晶仔产生。

20. 权利要求 1、17-19 中任意一项的方法，特征在于其被用于离子液体的再加工。

21. 权利要求 17-20 中任意一项的方法，特征在于使用静态层结晶与动态层结晶、优选地降膜型动态层结晶的组合。

22. 权利要求 17-21 中任意一项的方法，特征在于结晶物被渗出。

23. 权利要求 17-22 中任意一项的方法，特征在于分多级进行所述结晶。

## 净化离子液体的方法

### 技术领域

本发明涉及一种根据权利要求 1 前序部分所述的净化离子液体的方法。

### 背景技术

WO2006/061188 教导了为了净化离子液体，使离子液体自其熔体部分结晶和将在所述结晶过程中形成的结晶物与剩余熔体分离。在这点上所述结晶可以动态或静态地进行。根据 WO2006/061188 所有类型的已知离子液体都可以通过部分结晶来净化。

DE-A-10 2004 027 196 涉及一种使分子量 $>1000\text{g/mol}$ 的聚合物和生物聚合物在离子液体的帮助下结晶的方法。根据 DE-A-10 2004 027 196 的方法，所述聚合物和生物聚合物被溶解在一种溶剂混合物中，其中的一或多种溶剂为离子液体。离子液体的比例大于 50 体积%或优选地大于 80 体积%。现在，为实现期望聚合物或生物聚合物的结晶，所述方法的基本原理是改变它们在所述溶剂混合物中的溶解度。在这点上，根据第一种变体，制备了待结晶的化合物在离子液体中的饱和溶液。将此溶液放入含有特定浓度的絮凝剂的气体空间中。随着时间的过去所述溶液开始随所述絮凝剂从气体空间中慢慢饱和析出直至达到平衡。如果所述絮凝剂在所述离子液体中的平衡浓度为足以析出，则在所述离子液体中可发现所述待结晶的聚合物或生物聚合物的晶体。

根据第二种变体，所述待结晶的聚合物几乎不溶于所述离子液体，但其能充分溶于一种能与所述离子液体混合的助溶剂中。所述聚合物现在被溶解在离子液体与助溶剂的混合物中并制得饱和溶液。然后使此混合物进入气态助溶剂贫乏的所述气体空间中。助溶剂从所述含离子液体的混合物中慢慢蒸发，留下具有期望聚合物晶体的离子液体。上述方法并未涉及离子液体的净化，而是涉及使用离子液体净化聚合物。这些离子液体在整个方法过程中以液体聚集态存在。

离子液体的一个已知问题在于它们通常难以结晶，因为它们具有高度的不对称性。这阻碍了结晶或使其不可能发生。同时，许多离子

液体显示复杂的相特性。其结果是在冷却时许多离子液体形成玻璃状结构。离子液体往往具有高粘度，此外趋于过冷直至发生玻璃状凝固。

某些离子液体如 EMIM 氯化物形成两种结晶变体，其中高熔融变体是更利于分离的晶体形式。由于趋向于过冷，在所述高熔融变体的凝固点以下不形成晶体。只有在超过所述转变温度之后低熔融变体才开始结晶。

只有在降到所述相转变温度以下之后，低熔融变体才开始结晶。在极端情形下，在所述冷却过程中甚至将温度降到远低于所述相转变温度也根本不会发生晶体的形成。于是这样一种液体非晶态地凝固。

液体粘度很高时，分子材料传输进行地很慢，由此极小的晶体生长。对于随后晶体与剩余熔体的分离来说，这种生长是不利的。这种不利的生长可以通过减缓晶体的生长速度来阻止，因为液体被更慢地冷却。但是这在工业过程中大抵是不受欢迎的。

在本发明的范围内，具有有机化合物的盐应被理解为离子液体，其在 150℃ 以下且优选地 100℃ 以下以液态存在。在 WO2006/061188 和 DE-A-10 2004 027 196 中列出了大量可能的离子化合物。因此 WO2006/061188 和 DE-A-10 2004 027 196 的内容被通过引用包含在本申请之中。

## 发明内容

基于上述现有技术，本发明的目的在于提供一种基本上避免了上述缺陷的改善的离子液体净化方法。本发明的另一目的在于提供一种可以更有效地净化以不同形态结晶的化合物的改善的净化方法。

根据本发明此目的可以由根据权利要求 1 前序部分所述的方法达到，即，向离子液体中首先加入一定量的至少一种夹带剂物质，然后才被结晶。通常夹带剂物质应被理解为在分离过程的意义上能对固相与液相之间的多余组分的分布产生积极影响的夹带剂。夹带剂物质的专门添加还具有能降低液体(熔体)粘度并从而(既通过扩散又通过对流)强化材料传输的优点。由此强化了分离效果，因为对于给定的生长速度来说产生了更大的晶体，这导致了好得多的固/液分离。

有利地，使用与离子液体或与离子液体中所含污染物具有相似结构特性的化合物作为夹带剂物质。例如，在 EMIM 氯化物(氯化 1-乙基

-3-甲基咪唑)结晶时可以添加 1-甲基咪唑。由此可以对所述污染物在液体(熔体)与结晶之间的分布产生积极影响。这表现为更少的污染物被引入结晶中上。

有利地,使用与离子液体中所含污染物具有相似结构特性的化合物作为夹带剂物质。这样一种夹带剂物质的专门添加的优点在于,例如,污染物的溶解度得以提高且它们由此更多地保留在液体中。通常,也可以添加化合物(夹带剂)的混合物来作为夹带剂。

有利地,添加到所述被污染的离子液体中的夹带剂物质的量按重量计小于所述离子液体重量的 50%,优选地小于所述离子液体重量的 30%,且特别优选地小于所述离子液体重量的 10%。这意味着在实践中本领域普通技术人员通常只需添加能实现污染物溶解度的期望提高和/或一般而言分离效果的期望提高的量的夹带剂物质。由于夹带剂物质的添加,离子液体的熔点通常被降低,使得在某些情形下,进行所述结晶过程需要更多的能量。

相似结构特性应理解为例如夹带剂物质具有与离子液体相同的基本结构或相似极性,从而其溶解度得以提高,但其本身通常不是离子性的。

已知的与待净化离子液体中所含污染物具有相似结构特性的传统溶剂也可被用作夹带剂物质。这类溶剂例如有甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊烷、己烷、丙酮、甲乙酮、呋喃、二甲亚砜、甲苯、苯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、或上述溶剂中的一或多种的混合物。

有利地,结晶在正压力下进行且可溶于离子液体的气体如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  被用作夹带剂物质。使用可溶气体的优点是所述气体可被很容易地再驱除。也可以使用可压缩的气体如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷或卤代烃如氯代甲烷在离子液体中作夹带剂物质。同样,这些气体也可在稍微升高的温度下被很容易地再驱除。

夹带剂物质可被用于离子液体的静态结晶和动态结晶。在静态结晶时没有用外力对液相施加对流且晶体形成在设置于结晶器内的冷却表面上。

在动态结晶时,液相被搅拌或循环。已知的动态结晶方法有悬浮结晶、完全流通管型结晶或降膜结晶。上述结晶方法例如在 US5504247 和 WO2006/061188 中有更详细的记述,其内容特此通过引用并入。

原则上可以使用单步或多步结晶方法来进行离子液体的净化。有利地，在多个步骤中以分级结晶进行所述结晶。各个结晶级定义出期望化合物的不同纯净度。在最低结晶级中，污染物的浓度最高；在最高结晶级中，期望的化合物以净化后的形式存在，其中污染物被脱除得最多。在多步结晶方法中，某一结晶级的未结晶残余物被输入低一级的结晶级中。某一结晶级中析出的晶体优选地被渗出且俘获的渗出相被重新输入同一级的工作混合物中或被分成两部分，其中第一部分被添加到该结晶级的残余物中，而第二部分被添加到同一级的进料混合物中。剩余下来的结晶物随后被熔融和添加到高一级的结晶级中。原则上可以依次排列任意数目的结晶级。在实践中使用的结晶级应多至使最高结晶级具有期望的纯度。

污染物富集在最低结晶级的残余物中。在这一情形下，所述残余物中包含夹带剂物质及其它污染物。

### 实施例

通过添加 1-甲基咪唑作为夹带剂物质可以提高 1-乙基-3-甲基咪唑、1-丁基-3-甲基咪唑、1-己基-3-甲基咪唑或 1-辛基-3-甲基咪唑的氯化物或溴化物的净化效果。在此，所述结构相似性存在于夹带剂物质的咪唑环与咪唑鎓阳离子之间。不过，通过添加例如作为夹带剂物质与上述离子化合物中的乙基、丁基、己基或辛基具有结构亲和性的辛烷也可达到类似的效果。进一步的例子有乙基吡啶或甲基吡啶的氯化物或溴化物，它们的净化效果可以通过添加吡啶来提高。另一例子是由咪唑鎓作为阳离子和甲苯硫酸根作为阴离子构成的离子液体，其净化效果可通过添加苯、二甲苯、甲苯或这类物质的混合物来提高。在此例中夹带剂物质与所述甲苯硫酸根阴离子具有结构相似性。

本发明的主题还在于根据权利要求 17 前序部分所述的方法，特征在于所述液体或所述液体物质的一部分被冷却到一定程度以至于低熔融的形态结晶，所述低熔融形态的结晶物随后被加热直至所述低熔融形态被转化成另一种高熔融形态，且如此形成的高熔融形态中的籽晶被用于随后发生的结晶中。申请人意外发现，对开始提到的、以玻璃状形式凝固的物质再加热时，低熔融形态仍可以在相转变温度之下开始结晶。因此晶体不是在冷却时产生的，而是在玻璃状凝固之后的加

热时才产生的。本发明的方法优点在于全部固体物质被随后以有利于净化的形态结晶。在此方法的一个变体中，所述液体或所述液体物质的一部分被冷却至开始发生玻璃状凝固为止，并因而随后使由此冷却的物质经历加热，其中在所述加热时低熔融形态仍在相转变温度之下结晶。

有利地，通过过冷却到转变点之下再随后加热来使低熔融形态结晶。由此可以实现使待获得的组分以期望的晶体形态结晶。本发明的方法可用于任何趋于过冷却且通过不太适合净化的形态的转变可以达到更适合净化的形态的化合物。

下面将参照附图 1 对本发明进行更详细地描述，该图 1 是 EMIM 氯化物的差示扫描量热图。

图中显示了 EMIM 氯化物的冷却曲线和加热曲线。在从 100℃ 冷却到 -100℃ 时，未见到任何会导致结晶的峰。所述曲线发展结果导致发生非晶态的(玻璃状)凝固。

再加热时，在大约 -10℃ 出现了一个通过结晶产生的大放热峰。在大约 70℃ 和 85℃ 能看到两个由于形态转变和熔融产生的吸热峰。根据本发明，所述加热在超过第二个吸热峰的温度之前被中止，从而高熔融形态未被熔融。此未熔融的晶体物质随后构成用于随后结晶的籽晶。

可使用根据本发明所述的方法净化的离子液体是例如符合通式  $aA^{m+} bX^{n-}$  的物质，其中  $N=1$  或  $n=2$  或  $m=2$ ， $a \cdot m = b \cdot n$ ，且阳离子选自：

通式为  $[R'''] [N+] ([R']) ([R'']) [R]$  的季铵阳离子，

通式为  $[R'''] [P+] ([R']) ([R'']) [R]$  的季磷阳离子，

通式为  $[R] N1 C=C [N+] ([R']) =C1$  的取代或未取代的咪唑鎓阳离子，

通式为  $[R] N+1 CC [O] CC1$  的取代或未取代的吗啉鎓阳离子，

通式为  $[R] N+1 I=COCC1$  的取代或未取代的噁唑啉鎓阳离子，

通式为  $[R] N+1 I=CC=CC=C1$  的取代或未取代的吡啶鎓阳离子，

通式为  $[R] N+1 I ([R']) CCCC1$  的取代或未取代的吡咯啉鎓阳离子，

通式为  $[R] N+1 I C=CCC=N1$  的取代或未取代的二氢化吡唑鎓阳离子，

通式为  $[R] N+1 I ([R']) N=CC=N1$  或  $[R] N+1 I ([R']) C=NC=N1$  的取代或未取代的三唑鎓阳离子，



通式为  $[R']N([R])C(N([R''])[R''])=[N^+](R''')[R''']$  的取代或未取代的胍鎓阳离子,

且阴离子选自卤根、四氟硼酸根、 $RBF_3^-$ 、六氟磷酸根、 $RRR'PF_3^-$ 、磷酸根、 $PR'PO_4^-$ 、二氰胺、羧酸根  $R-COO^-$ 、磺酸根  $R-SO_3^-$ 、苯磺酸根、甲苯磺酸根、有机磺酸根  $R-O-SO_3^-$ 、双(砒)酰亚胺  $R-SO_2-N-SO_2-R'$ 、结构为  $[R']S([N-])C([R])=O)(=O)=O$  的酰亚胺、 $SCN^-$ 、 $CN^-$ 、硝酸根、亚硝酸根、氯酸根、高氯酸根, 其中 R 和 R' 可以相互独立地为线性或支链的含 1-20 个碳原子的脂族烷基或脂环族烷基或 C5-C15-芳基-、C5-C15-芳基-C1-C6-烷基-或 C1-C6-烷基-C5-C15-芳基, 它们可被卤素原子和/或羟基取代。

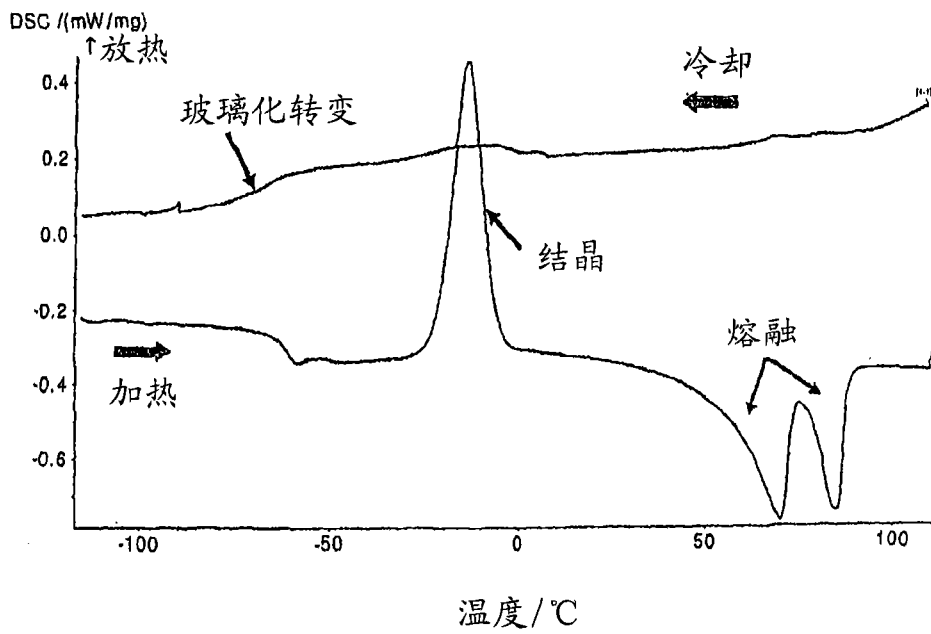


图 1