

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96133995

※ 申請日期： 96.9.12

※IPC 分類： B01D37/00

一、發明名稱：(中文/英文)

將離子式液體淨化的方法

Verfahren zur Reinigung von Ionischen Flüssigkeiten

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

蘇哲化工股份公司 / SULZER CHEMTECH AG

代表人：(中文/英文)

安卓傑 K. 庫茲里克 / Kuszlik, Andrzej K.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士 8404 溫特圖 蘇哲艾里路 48 號

Sulzer-Allee 48, 8404 WINTERTHUR, SWITZERLAND.

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Swiss

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾塞爾 寇尼克 / Koenig, Axel

2. 曼弗雷德 史達潘史基 / Stepanski, Manfred

3. 安卓傑 庫茲里克 / Kuszlik, Andrzej

國 籍：(中文/英文)

1.2.3. 德國 / German

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

瑞士；2006.09.12；01457/06

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於申請專利範圍第 1 項的引文的一種將離子式液體淨化的方法。

【先前技術】

國際專利 WO 2006/061188 提到將一種離子式液體由其熔融物部分地結晶以作淨化，並將該結晶作用時形成之結晶物從剩餘液分離。在此該結晶作用可用動態 (dynamic) 方式或靜態 (static) 方式實施，依 WO 2006/061188 所有種類之習知離子式液體可藉部分結晶作用淨化。

離子式液體的一習知問題為：它們一般不易結晶，因為它們有很大的不對稱性。這點妨礙結晶作用或使之不可能，而且許多離子式液體呈複雜的相性質，結果使得許多離子式液體在冷卻時形成玻璃狀構造。離子式液體往往具高粘度，且此外易一直強力過冷 (Unterkühlung, 英: supercool) 到呈玻璃狀凝固為止。

有一些離子式液體，例如氯化 EMIM 形成二種結晶改質物 (Modifikation)，其中較高熔點的結晶改質物為較有利於分離的結晶形式。在易過冷的傾向的場合，當降到低於較高熔點的改質物的凝固點以下時，不會形成結晶，在轉變溫度之後，較低熔點的改質物才開始結晶出來。

在降到低於相轉變溫度後，較低熔點的改質物才開始結晶出來，在極端的情形，在冷卻時甚至不會形成結晶，

即使溫度降到遠低於相轉變溫度以下亦然。這種液體呈非晶質方式 (amorph) 凝固。

當液體粘度高時，分子物質慢慢地運送，如此生長很小的結晶。這種生長對以後剩餘熔融物及結晶的分離不利。這種不利的生長可藉著減緩結晶生長速度而避免，其方法係將液體較慢地冷卻，但這點在工業程序基本上並不希望有。

在本發明的範疇中，離子式液體係指具有有機化合物的鹽類，它們在 150°C 以下（且宜在 100°C 以下）呈液態。在 WO 2006/061188 及 DE-A-10 2004 027 196 的內容係在本案中作參考。

【發明內容】

本發明由這些先前技術著手，其目的在提供一種離子式液體之較佳的淨化方法，該方法可避免上述缺點。本發明另一目的在提供一種較佳之淨化方法，藉之可將結晶成不同改質物的化合物更有效地淨化。

依本發明，在依申請專利範圍第 1 項的引文的方法，此目的達成之道係為：先將該離子式液體與一定量的至少一種驅逐劑物質作用然後結晶，所用驅逐劑物質一般指一種拖曳劑 (Schleppmittel)，該拖曳劑就分離程序方面，有利於不想要的成分固相與液相之間的分佈。此外，將驅逐劑物質依標的加入有一優點，即液體（熔融物）的粘度可降低，且因此物質的運送更密集（利用擴散及對流）。

如此分離作用提高，其方法係在所予之生長速度產生較大結晶，這點在固體／液體方面造成好得多的分離作用。

所用之驅逐劑物質宜為一種化合物，它具有和該離子式液體構造相似的性質或與該離子式液體中所含之雜質構造相似之性質。舉例而言，在氯化 EMIM（氯化 1-乙基-3-甲基咪唑）時加入 1-甲基咪唑，如此可有利於雜質在液體（熔融物）與結晶之間的分佈，這點顯示較少雜質進入結晶中。

所用之驅逐劑物質為一種化合物，它具有和離子式液體中所含的雜質構造相似的性質。將一種這種驅逐劑物質依標的加入有一好處，即：例如雜質的溶解度提高，且因此較多留在液體中。基本上也可加化合物（拖曳劑）的混合物當作拖曳劑。

該加入所要淨化的離子式液體中的驅逐劑物質的重量小於該離子式液體的 50 重量%，且宜小於 30 重量%，尤宜小於 10 重量%。換言之，在實際上，行家一般所加之驅逐劑物質的量係為在此量時，該雜質之溶解度如所望改善或一般分離效率如所望提高。由於加入驅逐劑物質，使離子式液體的熔點一般下降，因此在某些情形需更多能量以作結晶程序。

「構造相似之性質」一詞係指：該驅逐劑物質例如具有與該離子式液體相同的基本構造或相似的極性，因此其溶解度上升，但典型方式本身非離子性。

所用驅逐劑物質也可為習知之傳統溶劑，該溶劑具有

與該所要淨化之離子式溶液中所含之雜質的構造相似的性質。所用溶劑，舉例而言可為甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、戊烷、己烷、丙醇、甲乙醇、吡喃、二甲基亞砷、甲苯、苯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、或上述之一種或數種溶劑的混合物。

結晶作用宜在過壓力下進行，且在離子式液體中可用可溶氣體當作驅逐劑物質，如 CO_2 、 CH_4 、 N_2 ，使用可溶氣體有一優點，即：該氣體可很容易地再逐出。也可考慮在離子式液體中使用可冷凝的氣體當作驅逐劑物質，如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷或鹵化烴，例如氯化甲烷。這些氣體也可在略升高的溫度再逐出。

驅逐劑物質可在離子式液體的靜態及動態結晶作用時使用。在靜態結晶時，液相並不從外強迫對流，而結晶形成在結晶器內所設的冷面上。

在動態結晶時，將液相攪拌或循環，習知的動態結晶方法為：懸浮結晶法、完全流過之管類型的結晶或落膜結晶。上述結晶方法，舉例而言，在 US 5,504,247 及 WO 2006/061188 中詳述，其內容在此作參考用。

基本上，可用單階段或數階段結晶方法以將該離子式液體淨化。結晶作用宜用數階段呈分段結晶方式實施。在此，個別的結晶階段定義出所要化學物之不同純度。在最低結晶階段中，雜質作最大濃縮，在最高結晶階段，則所要之化合物呈淨化的形式，其中雜質最最大去除。在數階段式結晶方法中，一結晶階段之未結晶的殘餘物送到下一

較低之結晶階段，一結晶階段析出之結晶宜作發汗，並捕集之發汗相再送到相同階段之使用混合物中，或將它分成二個餾段（Fravtion），其中，第一餾段送到該結晶階段的殘餘物，第二餾段送到同一階段的使用混合物，然後將留下的結晶物熔化並送到下一個較高的結晶階段。基本上可將任意數目的結晶階段互相串聯，在實際上可用許多結晶階段，使最高的結晶階段具有所要之純度。

在最低結晶階段的殘餘物中，雜質密集。在此情形，該殘留物含有驅逐劑物質以及其他化雜質。

1-丁基-3-甲基咪唑根(1-Ethyl-3-mehtylimidazolium)、1-丁基-3-甲基咪唑根、1-己基-3-甲基咪唑根、或1-丁基-3-甲基咪唑根的氯化物或溴化物的淨化效率可藉加入1-甲基咪唑當作驅逐劑物質而提高。此處構造相似存在驅逐劑物質的咪唑環和咪唑根離子之間。但相似的作用也可藉加入如辛烷（它當作驅逐劑物質，對於乙基、丁基、己基、或辛基）的上述離子化合物有結構親和力。另一例子為乙基或甲基吡啶根的氯化物或溴化物、它們可藉加入吡啶而提高淨化作用。又一例子為一離子式液體，由咪唑根（作為陽離子）及甲苯硫酸酯（當作陰離子），其淨化效率可藉加入苯、二甲基、甲苯或這些物質的混合物而提高，在此例中，驅逐劑物質與甲苯硫酸酯陰離子有構造相似性。

本發明的標的還有申請專利範圍引文第17項的方法，其特徵在：將該液體或一部分的液體一直冷卻到使得較低熔點的改質物結晶出來，然後將該較低熔點之改質的結晶

一直加熱到使該較低熔點的改質物轉變成另一種較高熔點的改質物，在如此所形成之較高熔點的改質物中使用晶核以作隨後的結晶作用。

出乎意料的，我們發現當上述玻璃狀凝固的物質再加熱時，較低熔點的改質物的結晶作用還可在相轉變溫度以下發生。因此，該結晶並非在冷卻時產生，而係在玻璃狀固化後加熱時才產生。本發明的方法有一優點，即全部的固體物質隨後在該有利於淨化的改質中結晶出來。在此方法一變更例中，該液體或液體物質的一部分冷卻到發生玻璃狀凝固，結果如此所冷卻的物質作加熱，其中較低熔點的改質物在這種加熱時仍在相轉變溫度以下結晶出來。

該較低熔點的改質物宜過冷到轉變溫度以下，然後加熱以結晶出來，如此可使所要的成份在所要的結晶質中結晶出來。本發明的方法可用於各種化合物（它們易傾向於過冷），且其中較適合淨化的改質物可藉著將較不適合的改質物轉變而達成。

本發明在以下配合附圖的表詳細說明。

【實施方式】

圖表顯示氯化 EMIM 的冷卻及加熱曲線、當從 100°C 冷卻到 -100°C 時，不會看到尖峰（它們可指示結晶作用）。由曲線走勢可看出發生非晶質（玻璃狀）凝固。

當再加熱時，在約 -10°C 發生大的放熱（exotherm）尖峰，它係由結晶作用產生。在約 70~85°C 的溫度時可看到

二個吸熱峰，它們由改質物轉變及熔融造成。依本發明，加熱作用在超過第二放熱尖峰的溫度前中斷，俾使較高熔點的改質物不會熔化。此不溶解的結晶物構成品核，以作隨後的結晶作用。

可用本發明的方法淨化的離子式液體的例子為具通式 $aA^{m+}bX^{n-}$ 者，其中 $n=1$ 或 $n=2$ 或 $m=3$ ，且 $a \cdot m = b \cdot n$ ，且陽離子由以下之物選出：

通式 $[R''']^{[N+]}([R'])([R''])[R]$ ，的第四銨陽離子，

通式 $[R''']^{[P+]}([R'])([R''])[R]$ ，的第四磷陽離子，

通式 $[R]N1C=C[N+](R')=C1$ ，的取代或未取代的咪唑根陽離子，

通式 $[R]N+1CC[O]CC1$ ，的取代或未取代的嗎福啉根 (Morpholinium) 陽離子，

通式 $[R]N+1=COCC1$ ，的取代或未取代的噁唑根 (Oxazolium) 陽離子，

通式 $[R]N+1=CC=CC=C1$ ，的取代或未取代的吡啶根陽離子，

通式 $[R]N+1C[R']CCCC1$ ，的取代或未取代的吡咯根陽離子，

通式 $[R]N+1C=CCC=N1$ ，取代或未取代的派啞根 (Pyrazolinium) 陽離子。

通式 $[R]N+11([R'])N=CC=N1$ 或 $[R]N+1([R'])C=NC=N1$ ，的取代或未取代的三偶氮根陽離子，

通式 $[R']N([R])C(N([R''])(R''))=[N+](R''')[R''']$ ，的取代

或未取代的胍根 (Guanidinium) 陽離子，
以及以下物選出之陰離子：

鹵化物、四氟硼酸根、 RBF_3^- 、六氟磷酸、 $\text{RRR}'\text{PF}_3^-$ 、
磷酸根、 $\text{PR}'\text{PO}_4^-$ 、二氰醯胺、羧酸根 R-COO^- 、磺酸
根 RSO_3^- 、苯磺酸根、甲苯磺酸、有機硫酸鹽 R-O-SO_3^- 、
雙 (磺酸) 亞醯胺 $\text{R-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-R}'$ 、構造

$[\text{R}']\text{S}([\text{N}-])\text{C}([\text{R}])=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 、的亞醯胺、硝酸根、亞
硝酸根、氯酸根、過氧酸根，其中

R 與 R' 互不相干地表示直鏈或分枝之 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 的脂肪
族或環脂肪族烴基或一個 $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$ 芳基， $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$ 芳基、
 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、或 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$ 芳基游離基，
它們可被鹵素原子及 / 或羥基取代。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示氯化 EMIM 的微分掃描熱量計圖。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

一種將一離子式液體利用分段結晶淨化的方法，其中將該離子式液體的一部分結晶，並將形成之結晶物從剩餘液分離。在此，在該離子式液體加入一定量之至少一種驅逐物質。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種將一離子式液體利用分段式結晶淨化的方法，其中：

a) 將一部分之該離子式液體溫度降低而結晶，

b) 將該形成之結晶物從剩餘液體分離，

其特徵在：

先將該離子式液體與一定量的至少一種驅逐劑物質作用然後結晶。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

所用之驅逐劑物質為一種化合物，它具有與該離子式液體的構造相似的性質。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

所用之驅逐劑物質為一種化合物，它具有與該離子式液體中所含雜質之構造相似的性質。

4. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

該加到含雜質之離子式液體的驅逐劑物質的重量少於該離子式液體的 50 重量%，且宜少於 30 重量%，尤宜少於 10 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

使用習用之傳統溶劑當作驅逐劑物質，該溶劑具有與該要淨化的離子式液中所含的雜質的構造相似的性質。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中：

所用溶劑為甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、戊烷、己烷、丙醇、甲乙酮、四氫呋喃、二甲基亞砷、甲苯、苯、乙酸

甲酯、乙酸乙酯、或上述一種或數種溶劑的混合物。

7.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

結晶作用在過壓力下進行，且在離子式液體中使用可溶氣體如 CO_2 、 CH_4 、 N_2 當作驅逐劑物質。

8.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

在離子式液體中使用可冷凝的氣體如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷及短鏈鹵化烴當作驅逐劑物質。

9.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

該結晶作用呈動態方式實施。

10.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

該結晶作用呈靜態方式實施。

11.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

該結晶作用呈層結晶作用的方式實施。

12.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

該結晶作用呈懸浮結晶作用方式實施。

13.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

將各種不同結晶方法組合使用。

14.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

將靜態及動態層結晶作用組合使用，且宜呈降膜類型。

15.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

將結晶物發汗。

16.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之方法，其中：

該結晶作用分數階段實施。

17.一種將一呈液態的物質淨化的方法，該物質利用分

段結晶在不同溫度形成至少二種不同的結晶改質且易過冷，其中：

a)將一部分之該物質呈結晶形式析出，

b)將形成之結晶物從剩餘液分離，其特徵在：

將該液體或一部分液體一直冷卻到使得較低熔點的改質物結晶出來，

然後將該較低熔點之改質物的結晶一直加熱到使該較低熔點的改質物轉變成另一種較高熔點的改質物，

在如此所形成之較高熔點的改質物中使用晶核以作隨後的結晶作用。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中：

該較低熔點的改質物藉著過冷到轉變點以下然後加熱而結晶出來。

19.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中：

在靜態或動態結晶器中形成這種晶核。

20.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中：

使用該結晶物離子式液作再處理。

21.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中：

使用靜態及動態之層結晶作用的組合，且宜呈落膜類型。

22.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中：

將該結晶物發汗。

23.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中：

分數階段作結晶作用。

十一、圖式：

如次頁

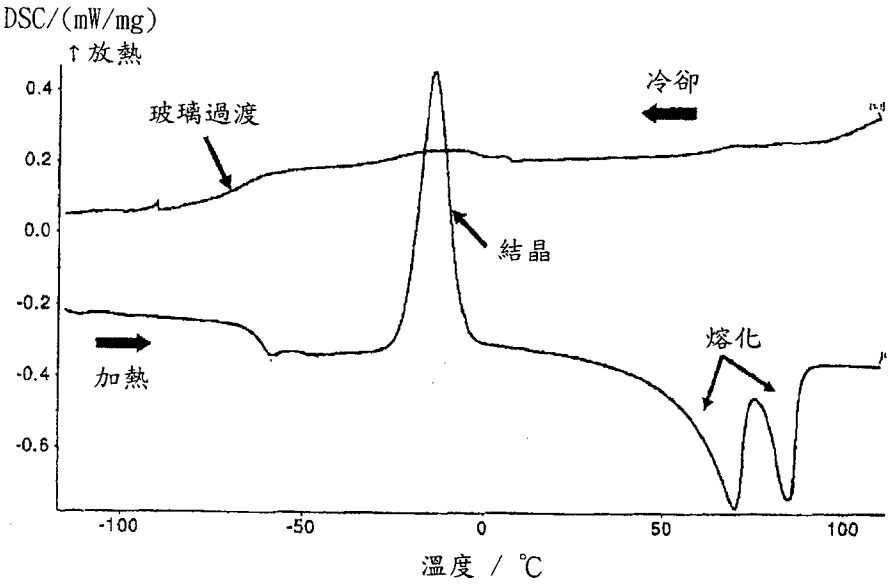


圖1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無