

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-509333

(P2010-509333A)

(43) 公表日 平成22年3月25日 (2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 17/38 (2006.01)	C O 7 C 17/38	4 H 0 0 6
C O 7 C 21/185 (2006.01)	C O 7 C 21/185	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

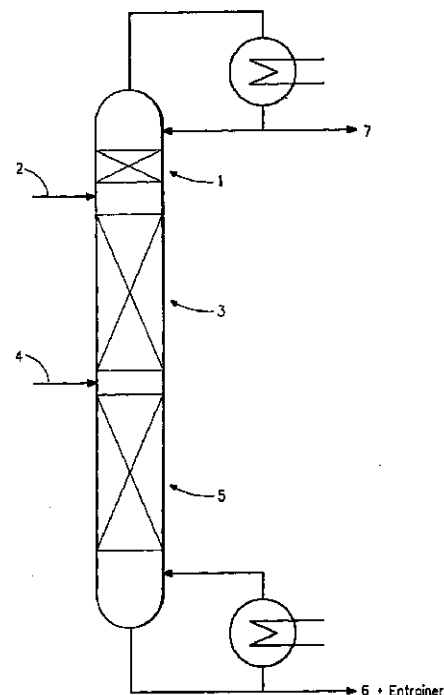
(21) 出願番号 特願2009-536292 (P2009-536292) (86) (22) 出願日 平成19年11月8日 (2007.11.8) (85) 翻訳文提出日 平成21年6月17日 (2009.6.17) (86) 国際出願番号 PCT/US2007/023496 (87) 国際公開番号 W02008/057574 (87) 国際公開日 平成20年5月15日 (2008.5.15) (31) 優先権主張番号 60/857,566 (32) 優先日 平成18年11月8日 (2006.11.8) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7 (74) 代理人 100127926 弁理士 結田 純次 (74) 代理人 100140132 弁理士 竹林 則幸 (74) 代理人 100091731 弁理士 高木 千嘉
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン液体を用いる二酸化炭素からのテトラフルオロエチレンの分離方法

(57) 【要約】

混合物を少なくとも1種のイオン性液体と接触させることにより、テトラフルオロエチレンおよび二酸化炭素を含む混合物からテトラフルオロエチレンを分離する方法。



【特許請求の範囲】

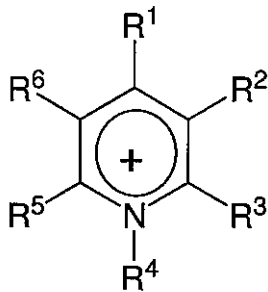
【請求項 1】

テトラフルオロエチレンおよび二酸化炭素を含む混合物からテトラフルオロエチレンを分離する方法であって、上記混合物を、テトラフルオロエチレンよりも二酸化炭素が大幅に可溶である少なくとも 1 種のイオン液体と接触させること、および混合物からテトラフルオロエチレンを分離することを含む方法。

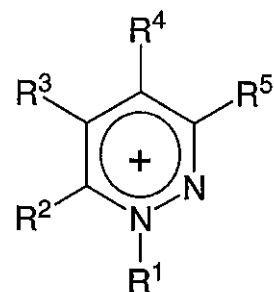
【請求項 2】

イオン液体が、以下の 11 種のカチオン：

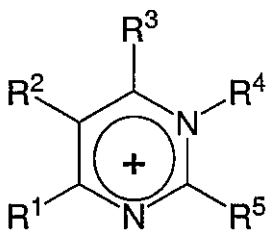
【化 1】



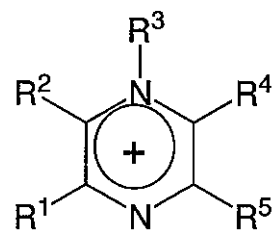
ピリジニウム



ピリダジニウム



ピリミジニウム



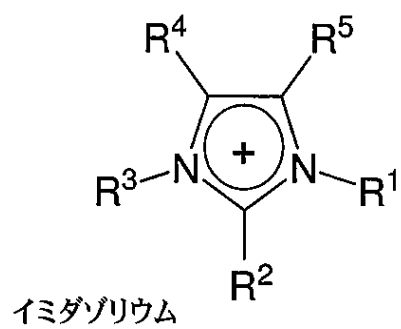
ピラジニウム

10

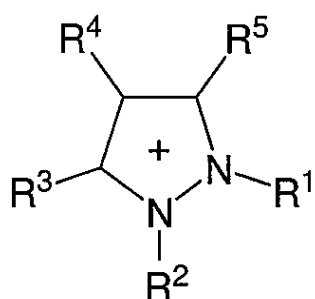
20

30

【化 2】

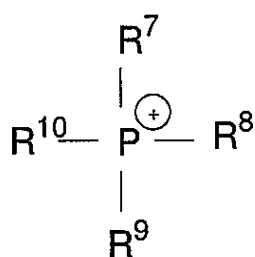


10

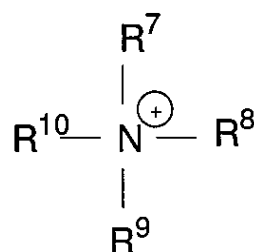


ピラゾリウム

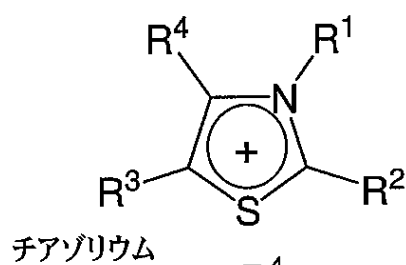
20



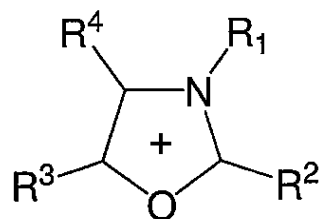
および



30

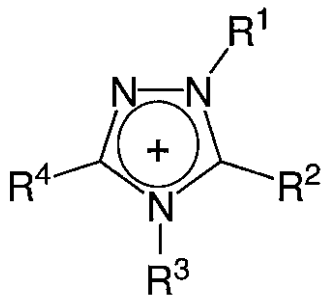


40



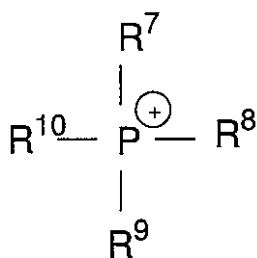
オキサゾリウム

【化 3】

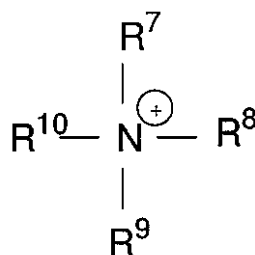


トリアゾリウム

10



および



20

ホスホニウム

アンモニウム

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は：

(i) H、

(i i) ハロゲン、

(i i i) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換される、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐もしくは環状のアルカンもしくはアルケン、

30

(i v) O、N および S からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含み、かつ Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で場合により置換される、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐もしくは環状のアルカンもしくはアルケン、

(v) $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または O、N および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール、および

(v i) $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または O、N および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって、

(1) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換される $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐もしくは環状のアルカンもしくはアルケン、

40

(2) OH、

(3) NH_2 、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基を有する上記置換アリールまたは置換ヘテロアリール、

からなる群から独立して選択され；

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は：

(v i i) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換される、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim$

50

C_{2-5} 直鎖、分岐もしくは環状のアルカンもしくはアルケン、

(viii) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、かつCl、Br、F、I、OH、 NH_2 およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で場合により置換される、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{2-5}$ 直鎖、分岐もしくは環状のアルカンもしくはアルケン、

(ix) $C_6 \sim C_{2-5}$ 非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{2-5}$ 非置換ヘテロアリール、および

(x) $C_6 \sim C_{2-5}$ 置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{2-5}$ 置換ヘテロアリールであって、

(1) 場合によりCl、Br、F、I、OH、 NH_2 およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換される、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{2-5}$ 直鎖、分岐もしくは環状のアルカンもしくはアルケン、

(2) OH、

(3) NH_2 、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する上記置換アリールまたは置換ヘテロアリール、

からなる群から独立して選択され；

ここで、場合により、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも2つは一緒になって環状または二環式のアルカニルまたはアルケニル基を形成していてもよい]

からなる群から選択されるカチオンを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つが F^- を構成する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

イオン液体が、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、および任意のフッ素化アニオンからなる群から選択されるアニオンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

イオン液体が、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、および任意のフッ素化アニオンからなる群から選択されるアニオンを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項6】

イオン液体が、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、および任意のフッ素化アニオンからなる群から選択されるアニオンを含む、請求項3に記載の方法。

【請求項7】

イオン液体が、 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2HOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2$

$\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

イオン液体が、 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2HOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項 9】

イオン液体が、 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2HOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 10】

イオン液体が、カチオンとしてイミダゾリウムを含み；かつ $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3C$
 $F_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[Sb$
 $F_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2S$
 $O_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3C$
 $F_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3O$
 $CFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHO$
 $CF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF$
 $2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2H$
 $CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および $[CH_3O$
 $SO_3]^-$ からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 1】

イオン液体が、カチオンとして 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムを含み；かつ [BF_4]⁻、[BF_3CF_3]⁻、[$\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5$]⁻、[PF_6]⁻、[$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$]⁻、[SbF_6]⁻、[CF_3SO_3]⁻、[$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$]⁻、[$\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3$]⁻、[$\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3$]⁻、[(CF_3SO_2)₂N]⁻、[($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2$)₂N]⁻、[(CF_3SO_2)₃C]⁻、[CF_3CO_2]⁻、[$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3$]⁻、[$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3$]⁻、[$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$]⁻、[$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$]⁻、[$\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$]⁻、[$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$]⁻、[($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2$)₂N]⁻、[($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2$)₂N]⁻、および [CH_3OSO_3]⁻ からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

イオン液体が、カチオンとして 1 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムを含み；かつ $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および $[CH_3OSO_3]^-$ からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 13】

イオン液体が、カチオンとして 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムを含み、かつ $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[PF_6]^-$ および $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

イオン液体が、カチオンとして 1 - 1, 3 - ジメチルイミダゾリウムを含み；かつ $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および $[CH_3OSO_3]^-$ からなる群から選択されるアニオンを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 15】

蒸留または吸収カラムで行なう、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

TFE を、カラムの頂部から取出す、請求項 15 に記載の方法。

30

【請求項 17】

イオン液体および CO_2 をカラムの底部から一緒に取出し、イオン液体および CO_2 をカラム外で分離し、かつ分離したイオン液体をカラムに戻す、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

TFE を回収すること、および TFE を重合反応に供してフッ素化ポリマーまたはコポリマーを製造することの工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

TFE と CO_2 との混合物を含有する第 1 の容器、1 つまたはそれ以上のイオン液体を含有する第 2 の容器、および第 1 の容器を第 2 の容器に接続するコネクタを含むキット。

40

【請求項 20】

第 1 の容器の内容物が加圧される、請求項 19 に記載のキット。

【請求項 21】

第 2 の容器が入口を含み、そこから第 1 の容器の内容物を、第 2 の容器の内容物を通して出口に通過させることができる、請求項 19 に記載のキット。

【請求項 22】

第 2 の容器が、第 2 の容器内で第 1 の容器の内容物を第 2 の容器の内容物と接触させるための手段を含む、請求項 19 に記載のキット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本出願は、すべての目的のために、その全体が本明細書の一部として援用される、2006年11月8日出願された米国仮特許出願第60/857,566号明細書の利益を主張する。

【 0 0 0 2 】

本発明は、テトラフルオロエチレンおよび二酸化炭素(CO_2)を含む混合物からテトラフルオロエチレンを分離する方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

テトラフルオロエチレン(C_2F_4 、TFE、またはFC-1114)は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の製造に用いられるモノマーである。TFEは、爆発性、引火性および毒性が高い。TFEの、貯蔵中の想定外の重合を防止するために、TFEは、塩化水素(HCl)または二酸化炭素(CO_2)のいずれかで抑制されている。TFEおよび CO_2 は類似する沸点を有すると共に共沸混合物をも形成し、これらの構成成分の混合物の分離が、不可能ではないにしても困難とされている(特許文献1を参照のこと)。TFEを CO_2 から分離するために現在用いられている方法としては、膜透過およびせい洗浄が挙げられる。これらの手法に続いて、TFEを含有する流れを次いで処理して、例えばPTFEなどのフルオロポリマーまたはコポリマーを生成させることが可能である。 CO_2 からTFEを回収するための現在の方法は、高い変動費(かせい洗浄)、生成物中の高い CO_2 レベル(膜透過)、または主な不足に対処するために追加のステップが追加された場合にはマルチユニット動作の問題を被っている。

10

20

【 0 0 0 4 】

CO_2 からTFEを分離するための代替的なアプローチは、少なくとも1種のイオン性液体を、それぞれ、共沸剤または吸収剤として用いる抽出蒸留または吸収を利用する。米国仮出願第60/719,735号明細書は、混合物の構成成分を分離するための分離方法の使用を記載しており、ここで、前記混合物は、少なくとも1種のヒドロフルオロカーボン化合物を含み、 CO_2 などのガスをさらに含み得る。それにもかかわらず、 CO_2 からのTFEの分離に特に適合された方法が依然として必要とされている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

30

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 5,345,013 号明細書

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、本明細書において、 CO_2 からのTFEの分離方法、TFEを転換することが可能である生成物の調製方法、このような方法の使用、ならびに、このような方法により得られる、および得ることが可能である生成物を開示する。

【 0 0 0 7 】

本発明の一定の方法の特徴が、種々のこのような特徴と一緒に組み合わせる1つ以上の特定の実施形態の文脈に、本明細書において記載されている。しかしながら、本発明の範囲は、いずれかの特定の実施形態中の一定の特徴のみの記載によっては限定されず、本発明はまた、(1)記載の実施形態のいずれかの特徴のすべてより少数のサブコンビネーションであって、サブコンビネーションの形成のために省略された特徴の欠如を特徴とし得るサブコンビネーション；(2)いずれかの記載の実施形態の組み合わせ中に個別に包含される特徴の各々；ならびに(3)2つ以上の記載の実施形態の選択された特徴のみをグループ化することにより形成される特徴と、場合により、本明細書において他の箇所に開示されている他の特徴との他の組み合わせを含む。本明細書における方法の特定の実施形態のいくつかは以下のとおりである。

40

【 0 0 0 8 】

50

本明細書における方法のこのような実施形態の一つは、混合物を、テトラフルオロエチレンよりも二酸化炭素が大幅に可溶である少なくとも1つのイオン液体と接触させること、および混合物からテトラフルオロエチレンを分離することにより、テトラフルオロエチレンおよび二酸化炭素を含む混合物からテトラフルオロエチレンを分離する方法を提供する。さらなる実施形態において、イオン液体は、以下により具体的に記載されるとおり、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムからなる群から選択されるカチオンを含むことが可能である。

【0009】

抽出蒸留などの技術により本明細書における分離方法が実施される場合、この方法は、分離されるべき混合物および/またはイオン性液体の供給物の温度および/または圧力を調節するステップなどのステップをも含んでいてもよい。

10

【0010】

本明細書における方法のさらなる実施形態は、混合物を1種以上のイオン性液体と接触させる工程、TFEを回収する工程、およびTFEを重合反応に供してフッ素化ポリマーまたはコポリマーを調製する工程により、CO₂とのこれらの混合物からTFEを分離することによってフッ素化ポリマーまたはコポリマーを調製する方法を提供する。

【0011】

他の実施形態において、本発明は、TFEとCO₂との混合物を含有する第1の容器、1種以上のイオン性液体を含有する第2の容器、ならびに、第1の容器を第2の容器に接続するコネクタを含むキットを提供する。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】単純な抽出蒸留システムの概略図である。

【図2】単純な吸収システムの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、少なくとも1種のイオン性液体が質量分離剤として用いられる分離技術により、二酸化炭素およびテトラフルオロエチレンを含有する混合物からテトラフルオロエチレンを分離する方法を提供する。このような分離を実施するために有用な技術としては、抽出蒸留または吸収が挙げられる。特に、本発明は、混合物を、テトラフルオロエチレンよりも二酸化炭素が大幅に可溶性である少なくとも1種のイオン性液体と接触させる工程、次いで、混合物からテトラフルオロエチレンを分離する工程を含む、テトラフルオロエチレンおよび二酸化炭素を含む混合物からテトラフルオロエチレンを分離する方法を提供する。

30

【0014】

以下の定義構造が、本明細書において利用されている一定の用語法について提供されている。

【0015】

「アルカン」または「アルカン化合物」は、一般式C_nH_{2n+2}を有する飽和炭化水素化合物であり、直鎖、分岐または環式化合物でも有り得る。環式化合物は、最低でも3個の炭素を必要とする。

40

【0016】

「アルケン」または「アルケン化合物」は、1つ以上の炭素-炭素二重結合を含有すると共に、直鎖、分岐または環状化合物であり得る不飽和炭化水素化合物である。アルケンは、最低でも2個の炭素を必要とする。環状化合物は、最低でも3個の炭素を必要とする。

【0017】

「芳香族」または「芳香族化合物」は、ベンゼンおよび化学的挙動がベンゼンと似ている化合物を含む。

50

【 0 0 1 8 】

「共沸」組成物または「共沸組成物」は、単一の物質のように挙動する2つ以上の物質の定沸混合物である。共沸組成物を特徴付ける1つの点は、液体の部分的気化または蒸留により生成される蒸気が気化または蒸発される液体と同一の組成を有する（すなわち、混合物は組成的な変化を伴わずに蒸留／還流される）ことである。定沸組成物は、これらは、同一の構成成分の非共沸混合物のものと比して最大または最低沸点のいずれかを示すため、共沸として特徴付けられる。共沸組成物はまた、一定の温度での組成に応じた蒸気圧と相対的な、蒸気圧における最低または最大により特徴付けられる。

【 0 0 1 9 】

「擬共沸組成物」は、定沸性特徴を有するかまたは沸騰または気化されたときに分画されない傾向を有する組成物である。従って、形成された蒸気の組成は、元の液体組成物と同一または実質的に同一である。沸騰または気化の最中に、液体組成物は、若し変化するとしても、最低限または無視可能な程度でのみ変化する。擬共沸組成物はまた、所与の温度での、組成物中の構成成分のモル分率の関数での組成物蒸気圧のプロットにおける最大または最低蒸気圧に隣接する領域によって特徴付けられることが可能である。組成物は、元の組成物の約50重量パーセントが気化され、または蒸発されて残留組成物が生成された後に、元の組成物と残留組成物との間での変化が、元の組成物に比して約6重量%以下、および典型的には約3重量%以下であれば、擬共沸物である。

【 0 0 2 0 】

「高沸点共沸物」は、いずれかの所与の圧力で、その圧力で、それを含む化合物のいずれか1種が個別に沸騰するであろうより高い温度で沸騰する共沸または擬共沸組成物である。あるいは、高沸点共沸物は、いずれかの所与の温度で、それを含む化合物のいずれか1種がその温度で個別に有するであろうものより低い蒸気圧を有するいずれかの共沸または擬共沸組成物でもある。

【 0 0 2 1 】

「低沸点共沸物」とは、いずれかの所与の圧力で、これを含む化合物のいずれか1種がその圧力で個別に沸騰するであろう温度より低い温度で沸騰する共沸または擬共沸組成物である。あるいは、低沸点共沸物は、いずれかの所与の温度で、共沸物を含むいずれか1種の化合物がその温度で個別に有するであろう蒸気圧より高い蒸気圧を有するいずれかの共沸または擬共沸組成物である。

【 0 0 2 2 】

共沸または共沸様組成物はまた、条件に応じて変更し得る以下の判断基準下では、実質的に定沸点混和物として特徴付けられ得る。

1) 組成物は、「共沸物」という用語は、限定的であると同時に制限的でもあり、ならびに、定沸点組成物であることが可能であるこの固有の組成物のために、有効量のこれら2種以上の化合物を必要とするために、2種の化合物の共沸物として定義されることが可能である。

2) 異なる圧力では、所与の共沸物または共沸様組成物の組成は、沸点温度と同様に、少なくともある程度変化することとなる。それ故、2種の化合物の共沸または共沸様組成物は、温度および／または圧力に応じる種々の組成とではあるが、固有のタイプの関係を表す。従って、固定組成ではなく組成範囲が、共沸物および共沸様組成物を定義するために度々用いられる。

3) 2種の化合物の共沸物または共沸様組成物は、このような分析を実施するために利用可能な器具によって限定されると共にこれに限ってのみ正確である特定の数値的組成の代わりに、所与の圧力での沸点により特徴付けられることが可能である。

【 0 0 2 3 】

共沸組成物の各構成成分の沸点および重量（またはモル）割合の両方は、共沸物または共沸様液体組成物が異なる圧力で沸騰させられるときに変化し得る。それ故、共沸あるいは共沸様組成物は、構成成分中に存在する固有の関係の観点で、または特定の圧力での固定的な沸点により特徴付けられる組成物の各構成成分の正確な重量（あるいはモル）割合

10

20

30

40

50

の観点で定義され得る。

【0024】

物質の「臨界圧」は、それ以上の温度ではいくら圧力がかけられても物質の蒸気が液化することができないその臨界温度で気体を液化するために必要な圧力である。

【0025】

「フッ素化イオン性液体」は、カチオンまたはアニオンのいずれか一方または両方に少なくとも1個のフッ素を有するイオン性液体である。「フッ素化カチオン」または「フッ素化アニオン」は、それぞれ、少なくとも1個のフッ素原子を含むカチオンまたはアニオンである。

【0026】

「ハロゲン」は、臭素、ヨウ素、塩素またはフッ素である。

【0027】

「ヘテロアリール」基は、ヘテロ原子を有するアリール基である。

【0028】

「ヘテロ原子」は、アルカニル、アルケニル、環式または芳香族化合物の構造中の炭素以外の原子である。

【0029】

「高回収効率」においては、これらの混合物中のTFEまたはCO₂の90重量%超、および最も典型的には95重量%超が、他方を実質的に含まない生成物として回収される。

【0030】

TFE生成物中の「不純物」はTFE以外のいずれかのフッ素化合物であり；およびCO₂生成物中の「不純物」はCO₂以外のいずれかの不活性化化合物である。

【0031】

「イオン性液体」は、Science(2003年)302:792~793ページにより具体的に記載されているとおり、約100以下で液体である有機塩である。

【0032】

「質量分離剤」(MSA)は、共沸または定沸点 - または近沸点混合物中の構成成分の分離のために有用な化合物である。抽出蒸留などの方法において用いられる場合、MSAは、共留剤として、混合物の個別の構成成分の1つ以上と選択的に相互作用する(しかしながら化学的には反応しない)。吸収などの方法において用いられる場合、MSAは、気体混合物中の1つ以上の構成成分と選択的に相互作用する(しかしながら反応はしない)ことにより、近沸点、定沸点または共沸混合物の気体構成成分の分離において補助のために添加される吸収剤として機能し得る。共留剤または吸収剤の使用および作用は、Perry's Chemical Engineers' Handbook、第7版、(McGraw-Hill、1997年)における13節、「Distillation」により具体的に記載されている。MSAは、典型的には、所望の生成物および不純物の存在下に、所望の生成物と相対的に、不純物の揮発度を、所望の生成物からの不純物の蒸留または吸収により分離を可能とするに十分に高め、または下げる少なくとも1種のMSAの量である「有効量」で用いられ得る。あるいは、MSAの有効量は、所望の生成物および不純物の存在下に、低沸点 - または高沸点共沸または共沸様組成物の形成をもたらすか、そうでなければ、所望の生成物と相対的に、不純物の揮発度を、所望の生成物からの不純物の蒸留または吸収による分離を可能とするに十分に高め、または下げる量である。MSAの有効量は、それ故、共沸物あるいは共沸様組成物が存在する、または混合物の構成成分の比揮発度に変化が存在する場合には、分離されるべき混合物に適用される圧力に応じて変化し得る。

【0033】

「からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で任意により置換される」とは、アルカン、アルケン、アルコキシ、フルオロアルコキシ、パーフルオロアルコキシ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、アリールまたはヘテロアリールラジカルまたは

10

20

30

40

50

部分を参照している場合には、ラジカルまたは部分の炭素鎖上の 1 つ以上の水素が、置換基の引用された群の構成要素の 1 つ以上で独立して置換され得ることを意味する。例えば、置換された - C₂H₅ ラジカルまたは部分は、これらに限定されないが、基または置換基が F、I および OH からなる、- CF₂CF₃、- CH₂CH₂OH または - CF₂CF₂I であり得る。

【0034】

「選択性」、「分離係数」または「 α_{ij} 」とは、構成成分 i の無限活動係数対構成成分 j の無限活動係数の比を指し、ここで、構成成分 i および j は、共留剤を含有していると共に抽出蒸留に供されている混合物などの混合物中に無限希釈度で存在する。

【0035】

「分離する」または「分離するため」とは、混合物からの構成成分の除去を指す。種々の実施形態において、分離するまたは分離するためは、混合物からの構成成分の部分的または完全な除去を指し得る。構成成分の部分的な除去の後に、さらなる精製が必要とされる場合には、完全な除去を達成するためには 1 回以上の追加の分離ステップが必要とされ得る。最初の、および所望の場合には追加の、分離ステップとしては、例えば、蒸留、ストリッピング、精留、抽出、クロマトグラフィ、および / または蒸発の 1 つ以上のステップが挙げられ得る。分離は、例えば、M S A が、混合物内の 1 つ以上の構成成分と選択的に相互作用（しかしながら反応しない）すると共に、典型的には蒸留カラムの上部供給点で導入され、その一方で、分離が必要とされる混合物は、カラムの同一の供給点から、または好ましくは共留剤より相対的に低い供給点で導入される抽出蒸留などの技術により実施され得る。M S A は、カラム中に配置されたトレイまたは充填材を下方に通過し、分離されるべき混合物の 1 種以上の構成成分と共にカラム底部を出る。M S A の存在下にある間、より初期混合物の揮発性の構成成分がカラム上部からであるよう、混合物の他の構成成分と比して、分離されるべき構成成分の少なくとも 1 種は相対的により揮発性となる。分離されるべき混合物と同等またはこれより高い点で蒸留カラムに供給され、カラムを下方に通過し、これにより蒸留による分離を可能とする M S A は、抽出剤または抽媒とも呼ばれる。

【0036】

「真空」は、抽出蒸留などの分離方法を実施することができる器具における実用のためには、1 bar 未満であるが 10^{-4} bar 超の圧力である。

【0037】

本発明は、CO₂ からテトラフルオロエチレンを、これらの混合物において分離する方法に関する。これらの 2 種の構成成分を含有する混合物は、少なくとも 1 種の構成成分を生成するあるいは形成するいずれかの製造方法もしくは供給源から得ること、または、もたらされることが可能である。例えば、TFE はクロロジフルオロメタン (HCFCl-22 または R-22) を熱分解炉中に反応させることにより生成され得、次いで、CO₂ がこの TFE 生成物と、典型的には CO₂ の濃度と相対的に約 50 重量パーセント (重量%) TFE の濃度で混合され得る。CO₂ は、多量の熱を放出して爆発をもたらす可能性がある TFE の早発的な重合を妨害する。TFE および CO₂ を含むこの混合物は、HCFCl-22 またはヘキサフルオロプロピレン (HFP) などの少量の不純物を追加的に含んでいてもよい。CO₂ は、Air Liquide などの様々な供給業者から商業的に入手し得、または、水蒸気とメタンなどの炭化水素との反応であって、水素をも生成し、または空气中で実施された場合にはアンモニアを生成する反応で入手することが可能である。

【0038】

TFE および CO₂ は、分離された純粋な状態では、それぞれ、-75.6 および -78.4 の標準沸点を有する。これらの近い沸点は、単独では、従来の蒸留による TFE および CO₂ の効率的な分離をきわめて困難とする。しかしながら、TFE および CO₂ の混合物はまた共沸 (-35 で 96 mol% CO₂ および 4 mol% TFE) および / または共沸様組成物を形成し、これが、従来の蒸留によるこれらの完全な分離をほとんど

10

20

30

40

50

不可能とする（例えば、米国特許第5,345,013号明細書を参照のこと）。従って、共沸組成物の分離は高さが高くして高価な蒸留カラムを必要とするが、それでもなお、CO₂中のTFEの相当量の損失を避けて実質的に純粋なTFEおよびCO₂生成物を生成することは、きわめて困難であろう。

【0039】

本発明の方法においては、TFEは、CO₂とのこれらの混合物から、質量分離剤としてイオン性液体またはイオン性液体の混合物を用いて分離される。イオン性液体は、室温（およそ25℃）で液体である有機化合物である。これらは、きわめて低い融点を有すると共に広い温度範囲にわたって液体である傾向にある点で、大多数の塩とは異なる。これらの多くは、非極性炭化水素中に不溶性であり；アニオンに応じて水と不混和性であり；
10
ならびに、これらの多くは高度に電離されている（しかしながら、低い絶縁耐力を有する）。イオン性液体は、蒸気圧を基本的に有さず、大多数が空気および水に安定であり、ならびに、これらは、中性、酸性または塩基性のいずれかであることが可能である。

【0040】

本明細書において有用なイオン性液体のカチオンまたはアニオンは、原理上は、カチオンおよびアニオンが一緒になって約100℃以下で液体である有機塩を形成するような、いかなるカチオンまたはアニオンであることも可能である。イオン性液体の特性は、しかしながら、カチオンおよび／またはアニオンのアイデンティティを変更することにより調整することが可能である。例えば、イオン性液体の酸性度は、用いられるルイス酸のモル
20
当量およびタイプならびに組み合わせを変更することにより調整することが可能である。

【0041】

多くのイオン性液体は、好ましくは芳香族複素環といった窒素含有複素環と、アルキル化剤（例えば、ハロゲン化アルキル）とを反応させて第4級アンモニウム塩を形成し、イオン交換または種々のルイス酸またはこれらの共役塩基とその他の好適な反応を実施してイオン性液体を形成することにより形成される。好適な芳香族複素環の例としては、置換ピリジン、イミダゾール、置換イミダゾール、ピロールおよび置換ピロールが挙げられる。これらの環は、事実上すべての直鎖、分岐または環状C₁~C₂₀アルキル基でアルキル化されることが可能であるが、好ましくは、アルキル基は、これより大きい基はイオン性液体ではなく低融点固形分を生成し得るため、C₁~C₁₆基である。種々のトリアリールホスフィン、チオエーテルおよび環状および非環状第4級アンモニウム塩もまた本目的のために用いられ得る。用いられ得る対イオンとしては、クロロアルミネート、プロモアルミネート、塩化ガリウム、テトラフルオロボレート、テトラクロロボレート、ヘキサフルオロリン酸イオン、硝酸イオン、トリフルオロメタンスルホネート、メチルスルホネート、
30
p-トルエンスルホネート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロヒ酸、テトラクロロアルミネート、テトラプロモアルミネート、過塩素酸イオン、水酸化物アニオン、二塩化銅アニオン、三塩化鉄アニオン、三塩化亜鉛アニオン、ならびに種々のランタン、カリウム、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、および他の金属含有アニオンが挙げられる。

【0042】

イオン性液体はまた、塩メタセシスにより、酸-塩基中和反応により、または選択された窒素含有化合物の4級化により合成され得；または、これらは、Merck (Darmstadt, Germany) またはBASF (Mount Olive, NJ) などの数々の会社から商業的に入手し得る。
40

【0043】

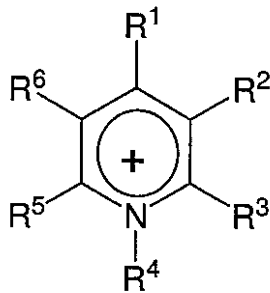
有用なイオン性液体の代表例は、「J. Chem. Tech. Biotechnol.」、68:351~356ページ（1997年）；「Chem. Ind.」、68:249~263ページ（1996年）；「J. Phys. Condensed Matter」、5:（追補34B）:B99-B106（1993年）；「Chemical and Engineering News」、1998年3月30日、32~37ページ；
50
「J. Mater. Chem.」、8:2627~2636ページ（1998年）；「C

hem. Rev. :、99:2071~2084 ページ (1999 年) ; および米国特許出願公開第 2004/0133058 号明細書 (本明細書の一部として援用される) などの資料に記載されている。本明細書の一実施形態においては、例えば第 4 級アンモニウムカチオンの種々のアルキル誘導体を調製し、および関連するアニオンを変更することにより、イオン性液体のライブラリ、すなわち複合ライブラリが調製され得る。

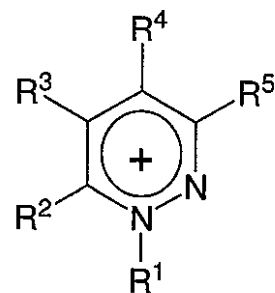
【0044】

イオン性液体のうち、 CO_2 からの TFE の分離を促進するために本明細書における使用について好適であるものは、混合物中において CO_2 より低い、好ましくは際立って低い溶解度および拡散係数を TFE について有するものである。本発明の一実施形態において、このような目的のための本明細書における使用について好適なイオン性液体としては、一般に、以下の式の 1 つ以上により記載されるカチオンを有するものが挙げられ：

10

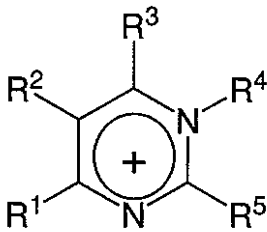


ピリジニウム

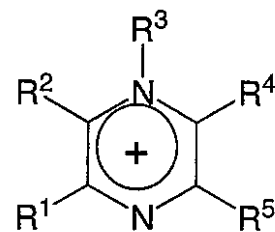


ピリダジニウム

20



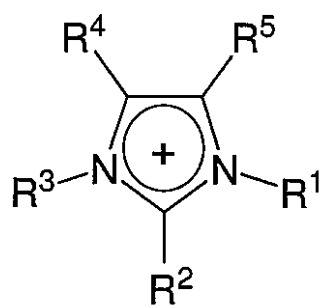
ピリミジニウム



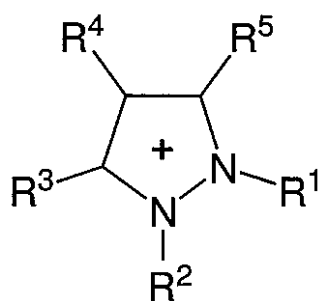
ピラジニウム

30

【化 2】



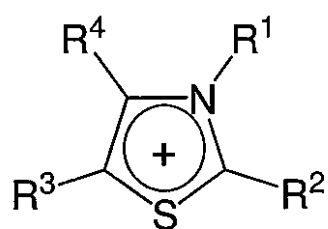
10



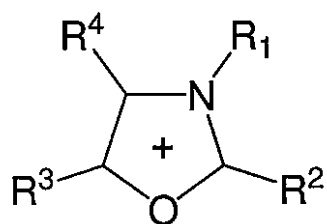
イミダゾリウム

ピラゾリウム

20



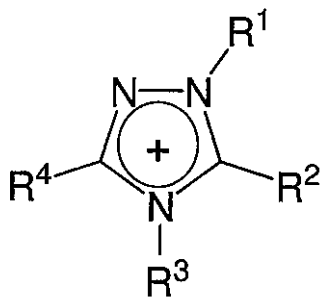
30



チアゾリウム

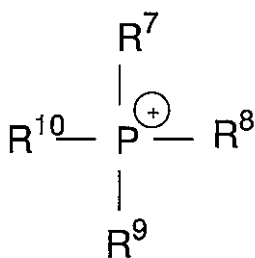
オキサゾリウム

【化 3】



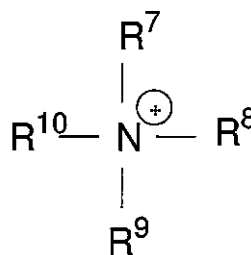
トリアゾリウム

10



ホスホニウム

および



アンモニウム

20

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々：

(i) H、

(ii) ハロゲン、

(iii) 任意により Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換される $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン、

(iv) Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で任意により置換される、O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン、

(v) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール、および

(vi) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって

1. 任意により Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換される $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン、

2. OH、

3. NH_2 、および

4. SH

からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基を有する前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール、

からなる群から選択され、ならびに

50

式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々、独立して、

(vii) 任意により Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換される、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン、

(viii) Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で任意により置換される、O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン、

(ix) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する $C_6 \sim C_{25}$ 非置換アリール、または $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール、および

(x) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって、

(1) 任意により Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換される、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH_2 、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有する前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール、

からなる群から選択され、ならびに

式中、任意により、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 2 つは一緒に環状または二環式アルカニルまたはアルケニル基を形成していてもよい。

【0045】

他の実施形態において、本明細書における使用について好適なイオン性液体は、フッ素化カチオンを有するものを含み、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} から選択される少なくとも 1 つの構成要素は、上述のとおり、 F^- を含む。

【0046】

さらなる実施形態において、本明細書における使用について好適なイオン性液体は、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- からなる群から選択されるアニオン；および好ましくはいずれかのフッ素化アニオンを有し得る。本明細書における使用について好適な代表的なフッ素化アニオンとしては、 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ ；および F^- が挙げられる。他の実施形態において、本明細書におけるイオン性液体は、上記に定義されているとおりピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムからなる群から選択されるカチオン；ならびに、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HS$

$\text{O}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- からなる群から選択されるアニオン；およびいずれかのフッ素化アニオンを含み得る。さらに他の実施形態において、本明細書におけるイオン性液体は、上記に定義されているとおりピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムからなる群から選択されるカチオン；ならびに、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含み得る。

10

20

30

40

【0047】

さらに他の実施形態において、本明細書におけるイオン性液体は、上記に定義されているとおりピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムからなる群から選択されるカチオンを含み、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} から選択される少なくとも1つの構成要素が F^- を含み；ならびに、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、およびいずれかのフッ素化アニオンからなる群から選択されるアニオンを含み得る。さらに他の実施形態において、本明細書におけるイオン性液体は、上記に定義されているとおりピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムからなる群から選択されるカチオンを含み、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} から選択される少なくとも1つの構成要素が F^- を含み；ならびに、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含み得る。

【0048】

さらに他の実施形態において、本発明における使用について好適なイオン性液体としては：

a) カチオンとしてイミダゾリウム、ならびに、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含み得る。

50

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ からなる群から選択されるアニオン；

b) カチオンとして1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、ならびに、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ からなる群から選択されるアニオン；

c) カチオンとして1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、ならびに、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ からなる群から選択されるアニオン；

d) カチオンとして1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、ならびに、アニオンとして $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、または $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ；

e) カチオンとして1,3-ジメチルイミダゾリウム、ならびに、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ からなる群から選択されるアニオン

を有するものが挙げられ得る。

【0049】

本発明の種々の他の実施形態において、本明細書に記載のまたは開示されている個別のカチオンのいずれかを選択することにより、ならびに、本明細書に記載のまたは開示されている個別のアニオンのいずれかを選択することにより形成されるイオン性液体は、 CO_2 からのTFEの分離を達成するまたは促進する目的のために用いられ得る。従って、さらに他の実施形態において、(i) その総ての群の個別の構成要素のすべての種々の異なる組み合わせで本明細書に記載および開示のカチオンの総ての群から得られるカチオンのいずれかのサイズのサブグループ、および(ii) その総ての群の個別の構成要素のすべての種々の異なる組み合わせで本明細書に記載および開示のアニオンの総ての群から得られるアニオンのいずれかのサイズのサブグループ、を選択することにより形成されるイオ

10

20

30

40

50

ン性液体のサブグループは、 CO_2 からのTFEの分離を達成するまたは促進する目的のために用いられ得る。個別のイオン性液体の選択において、または前述のとおり選択を行うことによるイオン性液体のサブグループの形成において、イオン性液体またはサブグループは、選択を行うためにそれらの総ての群から除外されているカチオンおよび/またはアニオンの群の構成要素が無くても用いられてもよく；ならびに、所望の場合には、この選択は、それ故、選択により使用のために含まれる群の構成要素ではなく、使用が除外される総ての群の構成要素の観点でなされ得る。

【0050】

本発明の方法において、TFEは、 CO_2 とのこれらの混合物から、この混合物を、TFEよりも CO_2 が大幅に可溶性であるイオン性液体と接触させることにより分離される。これは、溶解度における差が、揮発によるものなどの、混合物からより溶解度の低いTFE構成成分を除去するが、より可溶性の CO_2 構成成分(TFEと共に)をより限定的に除去する、好ましくは CO_2 を全く除去しない分離技術の使用を促進するために、有利である。イオン性液体に可溶性である範囲において、 CO_2 は、TFEが除去されるにつれ、混合物中に残留する傾向となる。

10

【0051】

本発明の方法を実施するために有用な分離技術としては、例えば、抽出蒸留および吸収などの技術が挙げられる。抽出蒸留においては、従来の蒸留におけるとおり、温度および圧力制御を通じて、混合物の少なくとも1種の構成成分がカラム中に揮発させられ、この揮発した構成成分が分離流中に捕捉され、これが混合物とは別に凝縮され、それ故、混合物から除去される。この凝縮された流れの少なくとも一部がカラムの頂部に還流として戻されると共に、残りが生成物としてまたは任意の処理のために回収されることが可能である。カラムの頂部に還流として戻される凝縮された材料対流出物として除去される材料の比は、還流比と称される。缶出液流としてカラムを出る化合物をストリッパまたは第2の蒸留カラムにさらなる分離のために通過させることが可能であり、所望の場合には、缶出液から回収された化合物は、次いで、第1の蒸留カラムに再使用のためにリサイクルされ得る。

20

【0052】

本発明における蒸留の使用に適用可能な特定の条件は、蒸留カラムの直径、供給点の位置、およびカラムにおける分離ステージ数などのパラメータに応じる。蒸留システムの作動圧力は、ほぼ真空から約3.45 MPa (約500 psia)の範囲であり得、加熱温度および利用可能な冷却媒体の観点から調節され得る。通常、還流比を高くすると流出物流れ純度が高まるが、一般に1/1 ~ 200/1の還流比範囲である。カラムの頂部に隣接して位置されている凝縮器の温度は、通常カラムの頂部から出る流出物を実質的に完全に凝縮させるに十分であるか、または、部分凝縮により所望の還流比を達成するために必要とされる温度である。

30

【0053】

抽出蒸留においては、カラム中の分離される混合物に、低い蒸発潜熱を有し、混合物中の構成成分のいずれとも共沸物を形成せず、かつ、混合物中の構成成分のいずれとも化学的に反応しない混和性の、高沸点の、比較的非揮発性のMSAが添加される。MSAは、混合物の種々の構成成分と異なって相互作用するよう特別に選択され、これによりそれらの比揮発度を変化させると共に、そうでなければ存在することとなる共沸物を「破壊」する。MSAは、それ故、本明細書においては、混合物の CO_2 構成成分が、より可溶性であり、好ましくは混合物のTFE構成成分よりかなり可溶性であるイオン性液体であるよう選択される。MSA中における溶解性に劣るTFE構成成分は、その結果、共留剤として機能しているMSA中により可溶性である CO_2 構成成分よりも、混合物から容易に揮発および分離され得る。共沸物の構成成分は通常は液体形態で有するものと基本的に同一の組成比で揮発しなければならないという傾向が、それ故、混合物の CO_2 構成成分をTFE構成成分よりも大幅に可溶化させることによりMSAの存在により変更され、選択された温度および圧力で混合物から放散された揮発物の流れの組成含有量に対応する変化を

40

50

もたらす。TFE構成成分は、次いで、CO₂構成成分よりもかなり高濃度での蒸気として選択された温度および圧力で混合物から除去され、好ましくは、CO₂で汚染されていない基本的に純粋な形態で除去される。より可溶性の、揮発性に劣るCO₂構成成分は混合物中にMSAと共に残り、およびMSAの選択に対する他の判定基準は、CO₂から容易に分離されるイオン性液体であるということである。

【0054】

種々の実施形態において、MSAとしてのイオン性液体の混合物がまた、所望の程度 of 分離を達成するために有用であり得る。一実施形態においては、MSAの混合物は、1つのMSAがCO₂構成成分に対して高い選択性を有すると共に、他のMSAがCO₂に対する高い可溶化能を有するよう選択され得る。

10

【0055】

本発明の分離方法が抽出蒸留により実施されるとき、この方法は、図1の概略図に示されているものなどの蒸留カラム中に有利に実施され得る。図1のカラムにおいては、セパレータ要素1が、混合物中のMSAの存在によってより揮発性とされる構成成分混合物である塔頂生成物のMSAからの分離のために用いられる。MSAとしてのイオン性液体の利用は、イオン性液体の無視可能な揮発度のために、塔頂生成物7中におけるMSAの存在が基本的に排除されるという利点を有する。

【0056】

好ましくは凝縮器の下のカラムの頂部に近い濃縮セクションに配置されている、または精溜セクションの底に配置されている入口2からMSAの流れが進入し、ここで、意図されず揮発したいずれかの量のMSAが、混合物のTFE構成成分から分離される。MSAとしてのイオン性液体は、次いで、カラム中を、特に低溶解度TFEといった分離されるべき混合物の構成成分の上昇流と相対的に、向流方向に下方に進む。混合物はストリップングセクション上の入口4から進入し、未だMSAと混合されているTFE構成成分のいずれもが最終的に蒸発される。分離されるべき混合物の入口供給物は液体または気体形態であり得、この混合物がカラムに供給されたときに液体形態である場合には、その少なくともTFE構成成分は、その目的のために選択されることとなるカラムの温度および圧力条件によって揮発されることとなる。カラム中を上方に移動する蒸気は、連続的に混合物のTFE構成成分の含有量が濃縮され、カラム中を下方に移動する液体は、その構成成分の含有量が連続的に低減される。

20

30

【0057】

セパレータ要素3および5は、缶出生成物6としてMSAと一緒にカラムを出るCO₂構成成分からの、塔頂生成物7としてカラムを出るTFE構成成分の大規模な分離を達成する目的のために所望される完全な気体-液体接触がもたらされる、カラムの高さに沿った有用な数のステージを含有する。

【0058】

セパレータ要素は、プレート、または並んでいるまたは無秩序な充填材のいずれかであることが可能である。いずれの場合においても、目的は、気化された揮発度の高い構成成分の上昇流と接触させるための、MSAの下向きのカスケードを液体共留剤としてもたやすことである。プレートが用いられる場合には、液体は、プレート間を、その縁部を超えて流れ得、または液体は、揮発された構成成分が中を通して上昇してくるプレート中の同一の孔を通して流れ得る。いずれの場合においても、目的は、落下してくる液体によってカラムがあふれるのを防ぐに十分に速いが、液体との十分な時間が得られずに蒸気がカラムから押出されてしまうほどには速くない上方への蒸気流の流速をもたらすことで、一貫した気体-液体接触の最大残留時間を達成することである。

40

【0059】

分離されるべき混合物の量の観点では、混合物の共沸、または定沸または近沸特徴を「破壊」するために必要である、ならびに、商業的に実行可能な収率および速度での混合物からのTFE構成成分の分離を可能とするMSAの最低量が存在する。MSAの供給量対混合物の供給量の比(ここで、比中に用いられたMSAの量が上述の最低量である)にお

50

いては、比の値は、種々の実施形態において約 2 ~ 約 4 などの範囲に設定され得る。他の実施形態において、5 を超える供給物比は、カラム中のステージ数を減らす観点では、特別な利点をもたらさない可能性がある。他の実施形態においては、しかしながら、上述の範囲より高いまたはこれより低い供給比が、T F E に比して C O₂ を優先的に可溶化させる M S A の能力に応じて適切であり得る。典型的には、分離されるべき混合物の供給速度と相対的な M S A の供給速度の増加は、他の事柄が等しい場合、C O₂ の残留する存在に関して回収されるべき T F E 生成物の純度を増加させる。

【 0 0 6 0 】

分離が完了まで進行するに伴って、M S A は他の工程において、缶出液として C O₂ 構成成分と共にカラムから除去され、この M S A は、入口 2 でのカラムへの再導入のためにカラムに再利用される。この M S A は、単純な蒸発による再生を含む種々の分離操作を用いて缶出生成物 6 から分離され得る。流下膜式または回転式蒸発器などの薄膜蒸発器が、連続的な蒸発のために通例用いられる。非連続的な濃縮方法においては、再生された M S A としてのイオン性液体が連続的に蒸留カラムに戻されることが可能であるよう、2 つの蒸発器ステージが相互に実施される。M S A はまた、イオン性液体の蒸気圧は基本的にゼロであるため、ストリッピングカラムにより再生されることが可能である。真空ポンプは、圧力を低下させて、イオン性液体を脱気するために必要とされる熱の入力を低減させることにより分離における補助として用いられることが可能である。イオン性液体を M S A として回収するための代替的な手段は、多くのイオン性液体は 0 未満では固化することが可能であるという事実を活用する。これらの場合において、経済的なイオン性液体の分離は、冷却して固体相を形成することにより達成することが可能である。缶出生成物はまた、冷却、蒸発、または真空結晶化などの技術を用いて析出させることが可能である。

【 0 0 6 1 】

吸収方法は、典型的には、蒸留法において用いられるものと同様のカラムで実施されるが、イオン性液体 M S A と混合物との間の接触のみがイオン性液体中に C O₂ 構成成分を溶解させるのに十分である場合には、還流凝縮器および再沸器を必ずしも用いなくてもよい。液体 M S A が、カラムの頂部でまたはカラムの頂部に向けて添加され、気化された混合物は、液体が降下移動している間にカラムを上昇するに伴って液体に接触する。しかしながら、M S A がそれ自体ある程度の揮発度を有する場合、還流凝縮器を追加することが望ましい可能性がある。カラム作動圧力で、望ましくない程に低い温度で還流が生じる場合、再沸器を備えたカラムが用いられ得る。

【 0 0 6 2 】

抽出蒸留および吸収のこれらおよび他の態様は、P e r r y ' s C h e m i c a l E n g i n e e r s ' H a n d b o o k、第 7 版、(第 1 3 および 1 4 章、M c G r a w - H i l l、1 9 9 7 年) などの資料において、さらに検討されている。

【 0 0 6 3 】

2 種の構成成分 i および j の二元混合物を分離する能力は、それらの選択性を算出することにより判定することが可能である。一方の値に選択性が近いほど、従来の蒸留による分離されるべき混合物の構成成分はより困難となる。従って、抽出蒸留または吸収法が、分離効率を高めるために用いられ得る。抽出蒸留または吸収においては、M S A が、混合物中の構成成分の 1 つ以上を選択的に吸収するまたは溶解させることにより分離に作用する。本発明にあるとおり、イオン性液体が M S A として用いられる場合、i および j から構成される二元混合物に対するイオン性液体の選択性は、構成成分 i の無限活動係数対構成成分 j の無限活動係数の比として定義され、ここで、構成成分 i および j は、イオン性液体 M S A 中に無限希釈度で存在する。普通、選択性は、分子中に低沸点溶剤または高沸点溶剤があるかに応じて 1 超または 1 未満であることが可能である。通常、選択性が 1 超の値として示されるよう、低沸点溶剤が分子に位置される。有効な分離を達成するために、約 1 . 0 超の選択性が一般に要求される。本発明の一実施形態においては、イオン性液体の混合物への添加が約 1 . 5 超の選択性をもたらす；および本発明の他の実施形態においては、イオン性液体の混合物への添加は約 2 超、約 5 超、約 1 0 超または約 2 0 超の選

択性をもたらす。

【0064】

本発明の分離が蒸留により実施される場合、この混合物の個別の構成成分は、カラム中におけるいずれかの特定の時間におけるそれらの位置に応じて、混合物中のすべての構成成分とM S Aとの総重量と相対的に約0.05～約99.95モルパーセントの範囲の個々の濃度を有し得る。この方法におけるいずれかの特定の時間でおよび/またはカラム中の位置で、構成成分は、再沸器温度から凝縮器温度までの範囲内の温度、ならびに、真空から臨界圧までの範囲内の圧力に供され得る。分離方法は、最適な分離のための適切な条件に応じて、様々な供給物、再沸器および凝縮器温度で作動する。典型的な分離方法は、水により約5～約10の温度に冷やされた、または塩水またはエチレングリコールにより約0～約-40のさらに低い温度に冷やされた凝縮器および/または供給物組成で作動し得る。場合によっては、約1大気圧での化合物の標準沸点の近くでカラムが作動する場合、供給物および/または凝縮器組成物は、約-40～約-80のさらに低い温度に冷却され得る。再沸器は、カラムの作動圧力および分離される化合物のアイデンティティに応じて広い温度範囲にわたって作動することが可能であり、T F Eなどのフッ素化合物の場合には、約-80～約240の範囲の温度である可能性がある。この方法には、それ故、所望の分離を達成するために必要に応じて混合物および/またはイオン性液体の供給物の温度および/または圧力を上下させることにより調節するなどの工程が含まれる。

10

20

【0065】

本発明の分離方法はまた、本発明の他の実施形態であるキットの使用により実施され得る。本発明によるキットは、例えば、T F EとC O₂との混合物を含有する第1の容器、1種以上のイオン性液体を含有する第2の容器、ならびに、第1の容器を第2の容器に接続するコネクタを含むであろう。好適な容器は円柱状の金属製タンクまたは他の圧力容器であり得、ならびに、好適なコネクタはホースまたはチューブであり得る。第1の容器は出口を備えると共に第2の容器は入口および出口を備える。第1の容器の内容物のいくらかまたはすべては第2の容器を通過すべきであるため、第1の容器の内容物は典型的には加圧されていることとなる。

【0066】

この目的のために、第1の容器の出口および第2の容器の入口にコネクタが接続されており、第1の容器の内容物のいくらかまたはすべてが、第2の容器中に導入される。第1の容器の内容物のいくらかまたはすべてが第2の容器を通過した後、これらは、第2の容器からその出口を通して出る。例えば、第1の容器の内容物のいくらかまたはすべては第2の容器中に噴き出されてもよく、このような目的のために、第2の容器の入口が底にあってもよく、出口は上部にあることとなる。他の実施形態においては、しかしながら、第1の容器の内容物は、第2の容器の他の位置に導入され得、および/または注入または注ぎ込みなどの方法によって導入され得る。その内部において、第2の容器は、第1の容器から受け入れたT F E / C O₂混合物を、第2の容器中にあるイオン性液体と接触させるための手段を備える。このような接触させる手段としては、有孔パイプ、スプレーヘッド、ノズル、ブレード、パドル、スクリーまたはポンプが挙げられる。

30

40

【0067】

コネクタがこれらの容器間に取り付けられると共に、第1の容器中のT F E / C O₂混合物のいくらかまたはすべてが第2の容器を通過させられたとき、混合物中のC O₂がイオン性液体中に吸収され、精製されたT F Eが第2の容器の出口から放出される。所望の場合には、C O₂との混合物から第2の容器の内部で分離により生成されたT F Eは、フッ素化ポリマーまたはコポリマーの調製に用いられ得る。本発明の他の実施形態は、従って、この混合物を1種以上のイオン性液体と接触させ、T F Eを回収し、およびT F Eを重合反応に供してフッ素化ポリマーまたはコポリマーを調製することによりT F EのC O₂との混合物からT F Eを分離する工程による、フッ素化ポリマーまたはコポリマーを調製するための方法である。フッ素化ポリマーまたはコポリマーは、過酸化物あるいはアゾ

50

化合物などのフリーラジカル触媒を用いる圧力下でのエマルジョン重合などの方法により、または当該技術分野において公知であるものから選択される他の好適な触媒および条件により生成され得る。ポリマーは、PTFEなどのホモポリマー；またはTFEとエチレンまたは他の α -オレフィンなどのモノマーとから調製されるコポリマー；他の不飽和フルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボンまたはヒドロフルオロクロロカーボン；アクリレート；またはビニルアセテートなどの種々のビニル化合物であり得る。

【0068】

以下の実施例は、本発明の操作を例示すると共に、これらの形成および使用を補助するために提示されている。これらの実施例は、開示または添付の特許請求の範囲の範囲を如何様にも限定することを意図していない。この研究において、実施例1においては、CO₂からTFEを分離することが可能である程度を例示するために選択性が用いられている。実施例2は、抽出蒸留によるイオン性液体[bmim][PF₆]をMSAとして用いるTFEおよびCO₂の分離のモデルに、プロセスシミュレーションプログラム(ASPEN Plus (登録商標)、Aspen Technology, Inc. (Cambridge MA))を用いる。

【実施例】

【0069】

一般的方法および材料

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸([bmim][PF₆])、C₈H₁₅N₂F₆P、分子量284 g mol⁻¹)を、Fluka Chemicals (同様に、Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri))からも入手し得る)から、>97%の純度で入手した。テトラフルオロエチレン(TFE、FC-1114、C₂F₄、分子量100.02 g mol⁻¹)を、DuPont Fluorochemicals (Wilmington, Delaware)から99.99%の最低純度で入手した。二酸化炭素(CO₂、分子量44.01 g mol⁻¹)を、MG Industries (Allentown, Pennsylvania)から99.998%の最低純度で入手した。

【0070】

市販されていないアニオンである(カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、カリウム-1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート、カリウム-1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、およびナトリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)；ならびに、イオン性液体(1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-プロピル-3-(1,1,2,2-TFES)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム塩1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム塩1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシ

ル)ホスホニウム塩 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ペンタフルオロエトキシ)スルホネート、およびテトラブチルホスホニウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート)の合成が、すべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される米国仮特許出願第 60 / 719, 735 号明細書に記載されている。

【0071】

T F E 溶解度の計測は、ガラス平衡セル [E . W . S l o c u m , I n d . E n g . C h e m . F u n d a m . (1 9 7 5 年) 1 4 , 1 2 6] を用いて行った。ガラス平衡セルは既知の容積を有すると共に、上相 (気体または液体) が下方の液体相に混合されるようかき混ぜられる。既知の量のイオン性液体がセル中に入れられ、脱気されると共にイオン性液体中の如何なる残存水も除去するために、加熱下に排気される。イオン性液体の密度が分かっているならばイオン性液体の体積を算出可能であり、および蒸気空間容積を算出するために用いた初期のガラスセル容量との差が算出可能である。既知の量の気体がセル中に供給され、循環油浴で温度が一定に保持される。セルの圧力が計測され、記録される。圧力がこれ以上変化しないと判定されたら、セルは平衡下にあり、吸収された気体の量が平衡セル蒸気空間中の気体の量を考慮して算出される。この器具および手法のさらなる考察は、W . S c h o t t e , I n d . E n g . C h e m . P r o c e s s D e s . D e v . (1 9 8 0 年) 1 9 , 4 3 2 ~ 4 3 9 において入手可能である。

【0072】

C O ₂ 溶解度計測は、重量微量天秤 (H i d e n , I G A 0 0 3 , H i d e n I s o c h e m a L t d . (W a r r i n g t o n , U K)) を用いて行った。微量天秤は、ステンレス鋼製圧力 - 容器の内部のサンプルを有する電気てんびんおよび分銅構成要素から構成される。てんびんは、0 ~ 1 0 0 m g の計量範囲を 0 . 1 μ g の分解能で有する。2 . 0 M P a および 1 0 0 までの動作が可能である強化型圧力ステンレス鋼 (S S 3 1 6 L N) 反応器を設置した。およそ 6 0 m g のイオン性液体サンプルをサンプル容器に追加し、反応器を密閉した。サンプルを乾燥させると共に、先ず、ダイヤフラム・ポンプ (P f e i f f e r , モデル M V P 0 5 5 - 3 , A s s l a r , G e r m a n y) でサンプルに粗真空を引き、次いで、ターボポンプ (P f e i f f e r , モデル T S H - 0 7 1) で反応器を 1 0 ⁻⁹ M P a に完全に排気することにより脱気した。深真空下にある間に、遠隔制御された定温浴 (H u b e r M i n i s t a t , モデル c c - S 3 , O f f e n b u r g , G e r m a n y) に接続した外部ウォータージャケットで、このサンプルを 7 5 に 1 0 時間加熱した。3 0 体積パーセントエチレングリコールと 7 0 体積パーセント水との混合物を、5 ~ 9 0 の温度範囲を有する再循環流体として用いた。サンプル質量は、残存水および気体が除去されるに伴って徐々に低減した。一旦質量が少なくとも 6 0 分にわたって安定したら、このサンプルの乾燥質量を記録した。I G A 0 0 3 は、動的および静的モードの両方で作動することが可能である。動的モード動作はサンプルを通過する連続的な気体流 (最大 5 0 0 c m ³ 分⁻¹) を提供し、排気バルブが設定点圧力を制御する。静的モード動作は、てんびんの上部からサンプルから離して気体を導入し、通気および排気バルブの両方が設定点圧力を制御する。すべての吸収計測を静的モードで実施した。サンプル温度を、± 0 . 1 の精度を有するタイプ K 熱電対で計測した。熱電対を、反応器内部のサンプル容器の隣に配置した。ウォータージャケットは、設定点温度に、± 0 . 1 の典型的制御精度内で自動的に維持した。4 回の等温線 (1 0 , 2 5 , 5 0 および 7 5 で) を 1 0 から開始して計測した。一旦所望の温度が達成されると共に安定したら、通気および排気バルブが自動的に開閉されて圧力が第 1 の設定点に調節されることとなる。1 0 ⁻¹⁰ ~ 1 0 ⁻² M P a の圧力はキャパシタンスマノメータ (P f e i f f e r , モデル P K R 2 5 1) を用いて計測し、および 1 0 ⁻² ~ 2 . 0 M P a の圧力はピエゾ抵抗性ひずみゲージ (D r u c k , モデル P D C R 4 0 1 0 , N e w F a i r f i e l d , C T) を用いて計測した。制御は反応器の圧力設定点を ± 4 ~ 8 k P a 内に維持した。圧力ランプ速度を 2 0 0 k P a 分⁻¹ で設定し、温度ランプ速度は 1 分⁻¹ で

設定した。ステンレス鋼反応器の圧力上限は2.0 MPaであり、2.0 MPa以下（すなわち0.1、0.5、1、4、7、10、13、15および20 bar）の数々の等圧線を計測した。気体-液体均衡のために十分な時間を確保するために、イオン性液体サンプルを、12時間の最大タイムアウトで最短でも3時間にわたって設定点で維持した。この器具のさらなる考察および手法は、M. B. ShiflettおよびA. Yokozeki、Ind. Eng. Chem. Res. (2005年) 44 (12)、4453～4464ページに利用可能である。

【0073】

実施例 1

テトラフルオロエチレン (TFE) および二酸化炭素 (CO₂) を含有する混合物の分離
この実施例は、無限希釈状態での熱力学的特性に注目している。無限希釈での活動係数を、[bmim][PF₆] 中に TFE および CO₂ について分析した。

【0074】

[bmim][PF₆] 中での TFE および CO₂ についての溶解度 (PT) データは実施例 3 および 4 にまとめられている。データは、非ランダム二液 (NRTL) 式溶液モデルと関連されている。

【0075】

二元系についての NRTL 活動係数 (γ_i) モデルは：

【数 1】

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \quad (2)$$

により与えられ、

式中、

$G_{12} = \exp(-\tau_{12})$ 、および $G_{21} = \exp(-\tau_{21})$ (3)

τ_{12} および τ_{21} ：調節可能な二元相互作用パラメータである。 (4)

= 0.2 (本研究においては 0.2 の定数であると仮定した)

である。

【0076】

温度-依存二元相互作用パラメータ (τ_{ij}) は以下によりモデリングされる。

【数 2】

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^{(0)} + \tau_{ij}^{(1)} / T \quad (5)$$

【0077】

気液平衡 (VLE) は、以下の式を解くことにより得られる。

【数 3】

$$y_i P \Phi_i = x_i \gamma_i P_i^S, \text{ (TFE については } i=1 \text{ およびイオン性液体については } i=2 \text{)} \quad (6)$$

【0078】

本系においては、

【数 4】

$$P_2^S \approx 0$$

および $y_2 = 0$ (または $y_1 = 1$) と仮定することが可能である。次いで、式 6 は、 $i =$

10

20

30

40

50

1 で単に 1 つの式となり、非理想性 γ_1 に対する補正因子は：

【数 5】

$$\Phi_1 = \exp \left[\frac{(B_{11} - \bar{V}_1)(P - P_1^s)}{RT} \right] \quad (7)$$

と記載することが可能である。

【0079】

純粋な種 1 の第 2 のビリアル係数 $B_{11}(T)$ は、適切な状態方程式モデルで算出することが可能であり、飽和モル液体体積

10

【数 6】

$$\bar{V}_1(T)$$

は、Shi f l e t t , M . B . ; Y o k o z e k i , A . S o l u b i l i t y a n d D i f f u s i v i t y o f H y d r o f l u o r o c a r b o n s i n R o o m - T e m p e r a t u r e I o n i c L i q u i d s . A I C h E J . (2 0 0 6 年) 、 5 2 、 1 2 0 5 に記載の方法を用いて算出される。純粋な種 1 の蒸気圧は：

【数 7】

$$\log_{10} P_1^s = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \quad (8)$$

20

によってモデリングされる。

【0080】

T F E についての式 8 における係数は、($A_1 = 7.90353$ 、 $B_1 = 2012.94$ 、 $C_1 = 1.2044$) であり、 CO_2 については ($A_1 = 12.3312$ 、 $B_1 = 4759.46$ 、 $C_1 = 156.462$) であり、ならびに、式 8 は、V L E (気液平衡) 臨界温度 T_c を超えても挿入された仮定的蒸気圧として維持されると仮定される。

【0081】

本溶解度モデルは、最大で 4 つの調節可能なパラメータ：

【数 8】

30

$$\tau_{12}^{(0)}, \tau_{12}^{(1)}, \tau_{21}^{(0)}, \text{および } \tau_{21}^{(1)}$$

を含む。これらのパラメータは：N データ点についての

【数 9】

$$\sum_{i=1}^N (1 - P_{obs}(i) / P_{calc}(i))^2$$

の目標関数で非線形最小二乗分析を用いて判定された。T F E に対するこれらのパラメータについての最適値は

40

【数 10】

$$\tau_{12}^{(0)} = 1.0662, \tau_{12}^{(1)} = 339.40 \text{ K}, \tau_{21}^{(0)} = 4.5270, \text{および } \tau_{21}^{(1)} = -805.60 \text{ K}$$

である。 CO_2 に対するこれらのパラメータについての最適値は

【数 11】

$$\tau_{12}^{(0)} = -4.663, \tau_{12}^{(1)} = 2806.8 \text{ K}, \tau_{21}^{(0)} = 1.0656, \text{および } \tau_{21}^{(1)} = -812.37 \text{ K}$$

である。

【0082】

無限希釈状態が、実際の溶液の唯一の制限された (または挿入された) 状態であるが、

50

このような状態での熱力学的特性は、溶質および溶剤の相互作用に関する重要な物理的 / 化学的な理解を提供する。[bmim][PF₆]中でのTFEおよびCO₂無限希釈での活動係数

【数 1 2】

$$\gamma_1^\infty$$

は、 $\gamma_1 = 0$ および $\gamma_2 = 1$ を設定することにより式 1 から導くことが可能である。

【数 1 3】

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} G_{12} \quad (11)$$

10

【0083】

表 1 は、[bmim][PF₆]中でのTFEおよびCO₂の温度(T)、飽和蒸気圧
【数 1 4】

$$(P_i^s)$$

第 2 のビリアル係数 (B_{11})、および無限希釈での活動係数

【数 1 5】

$$(\gamma_1^\infty)$$

20

を提供する。

【0084】

【表 1】

表 1

気体	T	P_i^s	B_{11}	γ_1^∞
	(K)	(MPa)	(cm ³ mol ⁻¹)	
TFE	287.92	2.5634	-673.62	23.61
TFE	328.29	6.0156	-612.58	31.58
CO ₂	283.15	4.4917	-138.57	1.04
CO ₂	298.15	6.4361	-123.01	1.22
CO ₂	323.15	11.1077	-102.06	1.49
CO ₂	348.15	18.1611	-85.49	1.71

30

40

【0085】

これらの無限希釈での活動係数

【数 1 6】

$$\gamma_1^\infty$$

を、選択性 (α_{ij}) の算出に用いた。

【数 17】

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty}$$

式中、構成成分 i および j は共留剤 [bmim][PF₆] 中に無限希釈度で存在し、 i は TFE を表すことが可能であると共に j は CO₂ を表すことが可能である。分離を達成するために、約 1.0 を超える選択性が好ましい。表 2 中の選択性 (α_{ij}) は、[bmim][PF₆] の共留剤としての使用は、283.15 ~ 348.15 K の温度にわたって、2.0 を超える選択性をもって TFE および CO₂ を分離するであろうことが示されている。

10

【0086】

【表 2】

表 2

T	γ_i^∞	γ_j^∞	α_{ij}
(K)			
283.15	22.66	1.04	21.8
298.15	25.62	1.22	21.0
323.15	30.56	1.49	20.5
348.15	35.49	1.71	20.7

20

【0087】

実施例 2

テトラフルオロエチレンおよび二酸化炭素を含む混合物の分離

30

Aspen Plus (登録商標) 法シミュレーションを用いて、[bmim][PF₆] を共留剤として用いる抽出蒸留による、テトラフルオロエチレン (TFE) および二酸化炭素 (CO₂) を含む混合物の分離をモデリングした。このシミュレーションに用いた Aspen フローシートは、RadFra と共に設計されている抽出塔と、図 1 に示されているとおり主カラムに再度戻されるイオン性液体 (IL) の再生のためのフラッシュドラムとして設計されている単一ステージストリッピングユニットとから構成されている。

【0088】

イオン性液体の計測不能な蒸気圧は、ゼロに近い拡張アントワン式値を当てはめることにより考慮に入れた。イオン性液体を、非分離性構成成分として処理し、および理想蒸気相の仮定をし、従って、調べた気液平衡 (VLE) データは、液体濃度および活動係数により説明される可能性がある。構成成分とイオン性液体との間の非ランダム二液 (NRTL) 式二元相互作用パラメータ [S. I., Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, 第 3 版 (1999 年) John Wiley and Sons, Inc. (New York)、チャプター 7] を、溶解度実験から入手した (P 、 T 、) データ ([bmim][PF₆] 中の TFE および CO₂ についての溶解度データに関しては、それぞれ、実施例 3 および 4 を参照のこと) を用いて生成した。 (P 、 T 、) データからの NRTL パラメータに関わらず Aspen を用いた。

40

【0089】

50

抽出塔は、部分凝縮器および再沸器を含む 20 の理論ステージから構成され、793 kPa (115 psia) で作動する。供給物は、25 での 50 重量% TFE および 50 重量% CO₂ であり、これは、ステージ 9 でカラムに供給される。イオン性液体は、25 で、カラムの第 2 のステージを通して供給物に対しておよそ 40 : 1 質量比で供給される。カラムは、1.5 の質量還流比で作動する。表 3 に示されているとおり、主カラムに供給した TFE の 98 % が、このカラムからの蒸気流出物として、99.73 重量% の純度で回収される。残りの TFE および基本的にすべての CO₂ は、カラムの底からイオン性液体と共に出る。

【0090】

抽出塔からの缶出液流は、2 psia および 180 で動作しているフラッシュドラムに送られる。このフラッシュは、CO₂ および残存 TFE をリサイクルされたイオン性液体からストリップし、その不純物レベルを、通常、300 ppmw CO₂ および 1 ppmw TFE まで低減させる。

【0091】

【表 3】

表 3. Aspen 結果

抽出塔供給物	
イオン性液体(IL) (kg/hr)	4000
TFE/CO ₂ (kg/hr)	100
TFE/CO ₂ 組成物	50 重量% TFE / 50 重量% CO ₂
TFE/CO ₂ ガス混合物温度(K)	298.15
イオン性液体(IL)温度(K)	298.15
抽出塔	
留出物、塔頂流出物(kg/hr)	49
留出物純度(重量% TFE)	99.73%
生成物収率	98%
缶出液流(kg/hr)	4051
理論ステージ	20
動作圧(psia)	115
還流比(質量ベース)	1.5
イオン性液体ステージ	2
TFE/CO ₂ 供給ステージ	9
凝縮器温度(K)	245.85 K
再沸器温度(K)	332.55 K
凝縮器能力(BTU/hr)	-14,300
再沸器能力(BTU/hr)	195,000
ストリッパフラッシュタンク	
動作圧(psia)	2
動作温度(K)	453.15
CO ₂ 、塔頂流出物純度(χ_{w2})	99.1%
イオン性液体、リサイクル(kg/hr)	4000.02 kg/hr
イオン性液体、リサイクル純度	99.97%
熱量(BTU/hr)	700,000
溶剤冷却器	
熱量(BTU/hr)	-871,000

【0092】

実施例 3 および 4 は、それぞれ、テトラフルオロエチレン (TFE) および二酸化炭素 (CO₂) に対する溶解度結果を提供する。これらのデータは、実施例 1 に示されている

とおり無限希釈での活動係数

【数 18】

$$(\gamma_i^\infty)$$

および実施例 2 における A S P E N (登録商標) 法モデリング用の N R T L パラメータを算出するために用いられる。

【0093】

実施例 3

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸中のテトラフルオロエチレン (T F E) の溶解度

10

溶解度試験を、14.77 および 55.14 の温度で、0 ~ 約 1.4 M P a の圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($\chi_{meas.}$) は、容積視認セル (v o l u m e t r i c v i e w c e l l) を用いて計測した。表 4 a および 4 b が、それぞれ、14.77 および 55.14 の温度での T、P、および $\chi_{meas.}$ についてのデータを提供する。

【0094】

【表 4】

表 4a

T (℃)	P (MPa)	$\chi_{meas.}$ (モル%)
14.77	0.0713	0.2494
14.77	0.1762	0.6096
14.77	0.3020	1.0300
14.77	0.4473	1.4890
14.77	0.5837	1.9100
14.77	0.7400	2.3770
14.77	0.9012	2.8450
14.77	1.0463	3.3100

20

30

【0095】

【表 5】

表 4b

T (°C)	P (MPa)	$\chi_{\text{meas.}}$ (モル%)
55.14	0.1398	0.2938
55.14	0.2813	0.5711
55.14	0.4316	0.8571
55.14	0.5680	1.1110
55.14	0.7044	1.3590
55.14	0.8526	1.6250
55.14	0.9903	1.8640
55.14	1.1322	2.1050
55.14	1.2727	2.3360
55.14	1.4192	2.5730

10

20

【0096】

実施例 4

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸中の二酸化炭素 (CO_2) の溶解度

溶解度試験を、10.0、25.0、50.0および75.0 の温度で、0～約2.0 MPaの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($\chi_{\text{meas.}}$) は重量微量天秤を用いて計測した。表 5 a、5 b、5 c および 5 d が、それぞれ、10.0、25.0、50.0、および75.0 の温度での T 、 P 、および $\chi_{\text{meas.}}$ についてのデータを提供する。

30

【0097】

【表 6】

表 5a

T (°C)	P (MPa)	$\chi_{\text{meas.}}$ (モル%)
9.9	0.0097	0.4
9.9	0.0501	1.6
9.9	0.1002	2.9
10.4	0.3996	10.2
10.6	0.6996	16.7
10.5	1.0000	22.4
8.9	1.3003	28.4
9.9	1.4998	30.9
9.9	1.9998	37.9

40

50

【 0 0 9 8 】

【 表 7 】

表 5b

T (℃)	P (MPa)	$\chi_{\text{meas.}}$ (モル%)
24.9	0.0102	0
24.9	0.0502	0.9
24.9	0.1002	1.8
25.0	0.3996	7.2
25.0	0.7000	12.2
24.9	0.9994	16.7
24.9	1.2999	20.8
24.9	1.4994	23.3
24.9	1.9992	29.1

10

20

【 0 0 9 9 】

【 表 8 】

表 5c

T (℃)	P (MPa)	$\chi_{\text{meas.}}$ (モル%)
50.1	0.0102	0.2
50.0	0.0503	0.6
50.0	0.1002	1.2
50.1	0.3996	4.7
50.0	0.7000	7.9
50.0	0.9998	10.9
50.0	1.3002	13.6
50.1	1.5003	15.5
50.0	1.9998	19.7

30

40

【 0 1 0 0 】

【表 9】

表 5d

T (°C)	P (MPa)	$\chi_{\text{meas.}}$ (モル%)
75.0	0.0102	0.1
74.9	0.0501	0.2
74.9	0.1000	0.7
74.9	0.3997	3.2
74.9	0.7000	5.6
74.8	1.0002	7.8
75.0	1.3003	9.9
74.9	1.4999	11.3
75.1	1.9995	14.9

10

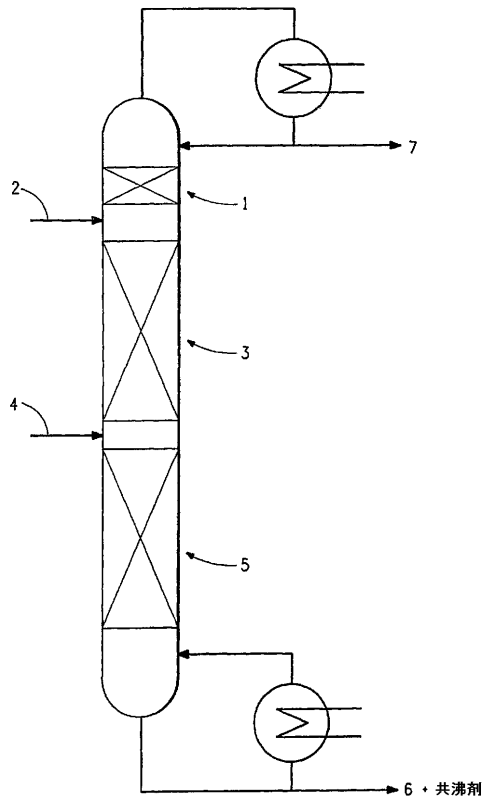
20

【0101】

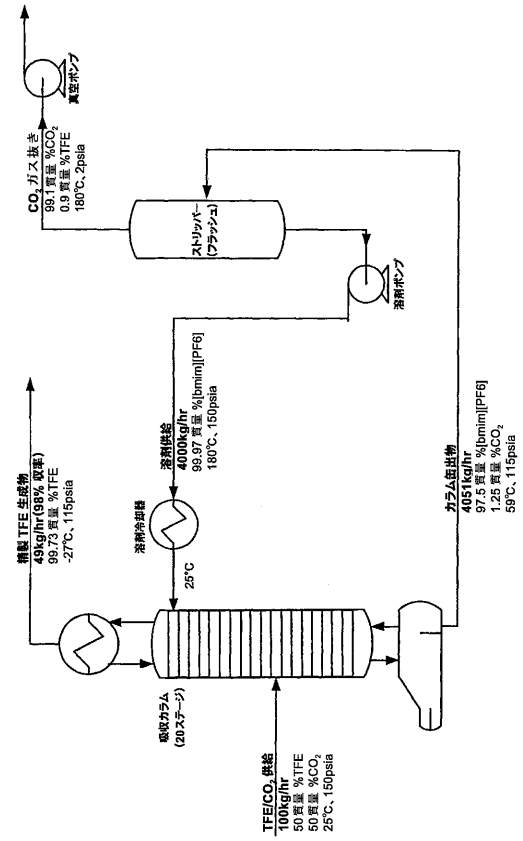
本明細書においては、本明細書の主題の実施形態が、一定の特徴または要素を包含し、含有し、有し、これらを含んでなり、またはこれらから構成されるとき記述または説明されている用法の文脈によって、明確にそうでないと記載されていない、または反対に示されていない限りにおいて、明らかに記述または説明されているものに追加する特徴または要素の1つ以上が実施形態において存在していてもよい。本明細書の主題の代替的实施形態は、しかしながら、基本的に、一定の特徴または要素から構成されるとき記述または説明され得、この実施形態においては、作動の原理、または実施形態の特色的な特徴を実質的に変更するであろう特徴または要素はそこには存在しない。本明細書の主題のさらなる代替的实施形態は、一定の特徴または要素から構成されるとき記述または説明され得、この実施形態またはそのわずかな変形においては、特定の記述または説明された特徴または要素のみが存在する。

30

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/023496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C17/38 B01J12/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98/50331 A (DU PONT [US]) 12 November 1998 (1998-11-12) examples 4-7 tables 3-7	1-22
Y	WO 2005/016483 A (BASF AG [DE]; BESTE YORK ALEXANDER [DE]; SCHOENMAKERS HARTMUT [DE]) 24 February 2005 (2005-02-24) abstract page 3 - page 12 figures 1-4A	1-22
P, Y	WO 2007/038363 A (DU PONT [US]; SHIFLETT MARK B [US]; YOKOZEKI AKIMICHI [US]; SCHILLER M) 5 April 2007 (2007-04-05) the whole document	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 March 2008		Date of mailing of the international search report 25/03/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/023496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9850331 A	12-11-1998	CN 1254329 A DE 69823182 D1 DE 69823182 T2 EP 0980346 A1 JP 2001526655 T	24-05-2000 19-05-2004 21-04-2005 23-02-2000 18-12-2001
WO 2005016483 A	24-02-2005	BR PI0413017 A CN 1832789 A DE 10336556 A1 EP 1654046 A1 JP 2007501191 T KR 20060054424 A US 2007080052 A1	17-10-2006 13-09-2006 10-03-2005 10-05-2006 25-01-2007 22-05-2006 12-04-2007
WO 2007038363 A	05-04-2007	AR 058054 A1	23-01-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 マーク・ブランドン・シフレット

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ラヴァリングアヴェニュー 1 3 1 0

(72)発明者 横関 昭道

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 7 . ウィルミントン . コングレッションナルドライブ 1 0 9 .
アパートメント C

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA03 AA04 AB46 AD18 BD30 BD53 EA03