



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101180112 B

(45) 授权公告日 2011.02.02

(21) 申请号 200680017836.6

(22) 申请日 2006.03.21

(30) 优先权数据

102005013030.5 2005.03.22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.11.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/002553 2006.03.21

(87) PCT申请的公布数据

WO2006/100023 DE 2006.09.28

(73) 专利权人 拜尔技术服务有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 G·鲁弗特 O·普福尔 M·格伦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周铁 李连涛

(51) Int. Cl.

B01D 3/34 (2006.01)

B01D 3/36 (2006.01)

B01D 3/40 (2006.01)

C07C 7/05 (2006.01)

C07C 7/06 (2006.01)

C07C 7/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4726894 A, 1988.02.23, 全文.

JP 09165348 A, 1976.06.24, 全文.

US 3689375 A, 1972.09.05, 全文.

DE 3613975 A1, 1987.10.29, 全文.

CN 1064224 A, 1992.09.09, 全文.

THEODOR GREWER. Trennung von
Chlorwasserstoff und Wasser durch
extraktive Destillation mit Schwefelsäure.
CHEMIE INGENIEUR TECHNIK-CIT43
11.1971, 43(11), 655-658.

GARCIA VILLALUENGA J P ET AL. A
review on the separation of benzene/
cyclohexane mixtures by pervaporation
process. Journal of Membrane
Science, Elsevier Science, Amsterdam, NL169
2.2000, 169(2), 159-174.

审查员 周春艳

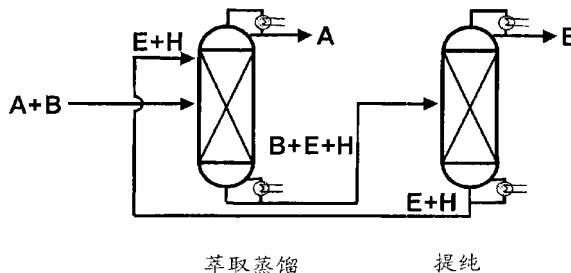
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

弱挥发性流体的蒸馏提纯方法

(57) 摘要

本发明涉及使用助剂利用精馏法从弱挥发性流体中除去挥发性化合物的方法,以及涉及使用弱挥发性流体的分离方法和化学反应,弱挥发性流体的提纯通过精馏和使用助剂来进行。



1. 通过多阶段精馏从一种或多种弱挥发性流体中分离一种或多种挥发性组分的方法, 其中所述一种或多种弱挥发性流体是离子液体和 / 或聚合物, 该方法的特征在于,
 - (i) 使用至少一种助剂,
 - (ii) 在蒸馏装置的底部中所使用的助剂或助剂混合物由于其分压而对压力贡献至少 50% 的比例, 和
 - (iii) 塔底的压力减去助剂或助剂混合物在塔底所占的分压不超过 10 毫巴, 和
 - (iv) 所使用的助剂或助剂混合物大部分与弱挥发性流体一起在底部离开蒸馏装置, 和
 - (v) 所述至少一种助剂的分配系数高于所述的一种或多种弱挥发性流体的分配系数, 但低于所述的一种或多种挥发性组分的分配系数。
2. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于, 所述弱挥发性流体是至少一种离子液体。
3. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于, 所述弱挥发性流体是至少一种聚合物。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 特征在于, 在后续的萃取精馏中将所述至少一种弱挥发性流体用作夹带剂。
5. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 特征在于, 在后续的液-液萃取中将所述至少一种弱挥发性流体用作溶剂。
6. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 特征在于, 在后续的膜分离法中将所述至少一种弱挥发性流体用作溶剂。
7. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 特征在于将至少一种弱挥发性流体引入到后续的化学反应中。
8. 根据在权利要求 4-7 之一的方法, 特征在于使所述助剂可与所要提纯的弱挥发性流体一起再利用和 / 或循环, 无需除去该助剂。

弱挥发性流体的蒸馏提纯方法

[0001] 本发明涉及通过使用助剂,利用精馏从弱挥发性流体中除去挥发性化合物的方法。助剂的目的是,在对于塔的蒸发器中的压力和温度而言的工业上方便的条件下,能够在塔的底部中获得任意低残留含量的所要除去的挥发性化合物。

[0002] 弱挥发性流体,例如离子液体或液体聚合物,在工艺工程中越来越受欢迎,因为它们的低蒸气压具有各种优点。它们宜于用作工艺溶剂,因为在气氛(VOC)中有机杂质的比例因此减少了;另外,它们在物质的分离中用作助剂。

[0003] 对于物质混合物的工业分离,常常使用在回流下的多级蒸馏,简称精馏。精馏塔的关键元件是在底部的蒸发器(利用它产生上升蒸气流)和在顶部的冷凝器(利用它产生下行液流)。上升蒸气流和下行液流在内部构件上彼此深入接触。当使用精馏段和抽提段时,利用所产生的逆流,借助于塔高度和回流比两参数将塔的顶部和底部的物流的组成在宽范围内调节。在工业中出现许多不易由常规精馏法分离,而是优选由萃取精馏法分离的混合物[Stichlmair, S. 和 Fair, J., Distillation, ISBN0-471-25241-7, 第 241 页及以下,或 Gmehling 和 Brehm, “Grundoperationen-Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2”, Thieme Verlag, 1996]。这一情况归因于混合物的各组分的相似沸腾行为,即,归因于它们在规定的压力和规定的温度下以几乎相同或相同的摩尔浓度比率分配在蒸气相和液相之间的性能。在工业上常常用于分离接近沸腾体系-在此通常是指低于 1.2 的分离系数 α_{ij} (组分 i 和 j 的分配系数之比)-或共沸体系的程序是在萃取精馏中选择性添加剂(所谓的夹带剂)的添加。通过与混合物组分中的一种或多种之间的选择性相互作用,合适的添加剂会影响精馏时的分离系数,使得可以分离混合物的接近沸腾组分或共沸组分。使用弱挥发性液体作为夹带剂的优点是-如在 DE10136614 和 EP1372807 中对于离子液体或在 DE10160518 中对于高度支化聚合物所描述-夹带剂的低蒸气压防止或最大程度减少顶部组分被夹带剂污染。

[0004] 在工业中常常用于分离共沸或接近沸腾的混合物的第二种方法是液-液萃取法[Sattler, K., Thermische Trennverfahren, ISBN3-527-28636-5, 第 6 章]。在这一方法中,在所选择的萃取塔中所要分离的液体料流(进料)被逆流通入到液体选择性吸收相即溶剂中。在进料和吸收相之间的深入的物质交换导致吸收相富含该进料的一种或多种组分并作为萃取物流离开萃取塔。贫化了转入到萃取物流中的组分的进料流作为残液流从萃取塔中排出。萃取物流和残液流两者然后可被输送到单独的精馏塔中,在其中各物流被分离成单个组分。弱挥发性液体也可适宜地用作溶剂,如在 DE10160518 中对于高度支化聚合物或在“Ionic Liquids in Synthesis”(P. Wasserscheid 和 T. Welton, Wiley-VCH, ISBN3-527-30515-7)中对于离子液体所述。代替萃取塔,其它单阶段或多阶段装置,例如所谓的混合澄清器,也用于液-液萃取。

[0005] 膜分离方法是工业中遇到的第三通用类型的分离方法。在膜分离方法中利用的是,在一种流体原料流中一些组分比其它组分更快速地透过膜。以这种方法,在膜后获得渗透物料流,并类似于液-液萃取法获得贫化至少一种组分的保留物料流。在膜后可使用溶剂以便改进分离效果(所谓的渗透萃取-渗透和萃取)或以便能够使用电场,例如膜电泳

或电滤 / 电渗析, 其中通过膜施加电场以便有选择地影响这些物质以所需方式被输送通过膜 (Membranverfahren, T. Melin 和 R. Rautenbach, Springer-Verlag, 2004)。弱挥发性液体也可适宜用作溶剂。

[0006] 由于成本原因, 总是希望最大程度减少在萃取精馏中使用的夹带剂的量或在液-液萃取或膜方法中使用的溶剂的量, 并在提纯之后将它们再导入分离过程中。

[0007] 如果, 例如在与萃取精馏或液-液萃取或膜方法相结合的提纯精馏中, 从弱挥发性夹带剂或弱挥发性溶剂中必须除去全部易挥发性的杂质, 则发生一些问题。通常, 夹带剂或溶剂的完全提纯是必要的, 因为易挥发性杂质的残留妨碍主要分离过程。弱挥发性液体不能被提纯到任意高的纯度, 因为在塔的底部中根本不再有具有能够用于蒸发的蒸气压的任何流体。因为在这种情况下仅仅弱挥发性组分存在于塔底, 因此需要在蒸发器中设定技术上无法实现的高温和 / 或技术上无法实现的低压。上述专利文献的相应解释是“夹带剂通过汽提塔再生 (...)。因为 (纯) 夹带剂的蒸气压 (...) 和因此它在与底部产物的混合物中的分压是零, 因此该夹带剂 (...) 通过纯蒸发在逆流过程中不能从底部产物中完全脱除。” (DE10136614A1, 第 3 页, 第 60 行以下, DE10160518A1, 第 4 页第 19 行及以下, EP1372807B1, 第 10 页第 46 行及以下)。

[0008] 在从弱挥发性组分中脱除全部易挥发性杂质的 (单阶段) 蒸馏、蒸发或闪蒸中产生同样的问题。在 2002 年 4 月 29 日的 Chemical & Engineering News (American Chemical Society), 第 4 页中, Albrecht Salzer 教授写道“IL (离子液体) 不能被蒸馏 (这是简单的循环方式), 而是必须用有机溶剂来萃取”。

[0009] 在弱挥发性流体 (例如离子液体) 中进行的化学反应中遇到类似的问题, 例如描述在: “Ionic Liquids in Synthesis” (P. Wasserscheid 和 T. Welton, Wiley-VCH, ISBN3-527-30515-7)。这里, 各种挥发性物质, 尤其反应产物, 必须与弱挥发性流体分离。产物的分离越成功, 直接收率越高, 在平衡反应中再利用循环溶剂时转化率越大。

[0010] 在将弱挥发性流体用作物质分离的选择性添加剂的上述的和其它的公开物 (例如 WO A 99/41752, US20030085156A) 中, 建议了从弱挥发性流体中脱除杂质的已知的备选性方法, 但没有明确地讨论它们, 例如根据物质的热物理性能, 这些方法包括:

- [0011] - 用蒸气或气体抽提
- [0012] - 用液体或超临界气体萃取
- [0013] - 各组分的分级结晶 / 沉淀
- [0014] - 电解 / 电化学
- [0015] - 制备色谱法
- [0016] - 在分离之前的化学反应

[0017] WO A 2001 15175 描述了提纯离子液体的方法, 其中所要提纯的液体在低压下热分解, 且分解产物被提纯和再反应回来而再次得到离子液体。然而, 产物有损失。另外, 离子液体的制备和因此从分解产物将它们再转化回来是花费极高的。

[0018] 所属技术领域的专业人员知道, 需要再次除去或任选地加以提纯 (抽提, 萃取) 的助剂的使用, 固体的处置 (结晶, 电解, 层析法) 和化学反应的使用都与相当大的代价有关, 这是需要避免的。

[0019] 因此, 弱挥发性流体的使用目前鉴于以下事实而受到限制: 没有工业上合适的提

纯法可供使用。

[0020] 从现有技术开始,因此目标是提供一种方法,该方法使得可以以简单的方式和以工业规模提纯弱挥发性流体以除去易挥发性组分,并且它具有工艺技术优点和省钱。

[0021] 该问题在这里参考迄今还不可能令人满意地解决但由根据本发明的方法可以解决的实例来解释。在这里叙述局限于物质 A+B 的混合物的分离的主要方面,在现有技术 DE10136614A1, EP1372807B1 和 DE10160518A1 (参见图 1) 中描述:

[0022] 在所考虑的萃取蒸馏中,其中组分 B 比组分 A 有明显更好溶解度的弱挥发性夹带剂 E 是在塔的顶部添加,因此在塔的顶部获得组分 A,而组分 B 和夹带剂 E 一起在底部离开该塔。在第二步骤中,现在必须从夹带剂中分离组分 B,以使夹带剂可再循环到塔中并获得纯产物 B。在这里重要的是,同时以高纯度获得组分 B 和夹带剂。如果夹带剂含有大量的组分 B,所含的组分 B 在再循环到塔的顶部时将污染塔顶产物(纯 A)。由于在通过其它分离方法进行分离时的上述相当大的努力,用于在第二步骤中分离夹带剂和组分 B 的精馏将是经济的工艺所希望或甚至必需的。然而,在 DE10136614A1,第 3 页第 60 行及以下等等, DE10160518A1,第 4 页第 19 行及以下等等, EP1372807B1,第 10 页第 46 行及以下等等中或由 Albrecht Salzer 教授,2002 年 4 月 29 日的 Chemical & Engineering News 第 4 页中提及的原因似乎可以防止这一使用。

[0023] 本发明因此涉及通过使用至少一种挥发性助剂利用多阶段精馏,从一种或多种弱挥发性流体中分离出一种或多种挥发性组分的方法,其特征在于所使用的助剂或助剂混合物在蒸馏装置的底部中通过其分压而对于压力贡献了较大比例,以及在塔的底部中的压力减去其中所占的助剂或助剂混合物的分压之后不超过 10 毫巴,并且所使用的助剂或助剂混合物大部分与弱挥发性流体一起在底部离开该蒸馏装置。

[0024] 所使用的单种助剂或助剂混合物通过它在塔底的蒸气压而对蒸气压贡献较大比例,该较大比例是至少 50%,优选至少 75%,特别优选至少 90%,这样,利用精馏在技术上方便的条件下从弱挥发性物质脱除所要除去的全部挥发性杂质(助剂除外)是可能的,并且以上和在 DE10136614A1 和 DE10160518A1 和 EP1372807B1 中描述的有限提纯的问题能够以令人吃惊的简单方式解决。

[0025] 在蒸馏装置的底部中,助剂或助剂混合物的分压高于其中作为杂质经由顶部除去的组分的分压。

[0026] 在根据本发明的方法中,塔底的压力减去其中助剂或助剂混合物所占的分压为最高 10 毫巴,优选最高 5 毫巴,特别优选最高 2 毫巴。

[0027] 根据本发明,该助剂或该助剂混合物与弱挥发性流体一起大部分在净化塔的底部离开净化塔,其中“大部分”被理解为指至少 50 重量%,优选至少 75 重量%,特别优选至少 95 重量%。大部分的易挥发性杂质在顶部离开净化塔。

[0028] 在尽可能完全提纯弱挥发性流体时,在根据本发明的方法的优选实施方案中,所使用的助剂(单种或作为混合物)的量取决于经济性和热力学观点和取决于使用的类型;基于净化塔的底部物流计,它可以是低于 40 重量%,优选低于 20 重量%,非常特别优选低于 10 重量%。

[0029] 在例如有起始原料作为助剂的弱挥发性液体的提纯(该提纯附属于化学反应)情形下的另一实施方案中,助剂的量可以任意地高,因为再循环经提纯的弱挥发性流体时起

始原料再次进入反应中。

[0030] 在操作温度下助剂或助剂混合物的纯物质蒸气压显著大于弱挥发性流体的蒸气压并且大了至少 10 倍,优选至少 100 倍,特别优选至少 1000 倍,在底部温度下弱挥发性流体的纯物质蒸气压一般低于 5 毫巴。在高于它们的临界温度时使用的助剂在它们的临界温度时类似地即已具有比弱挥发性流体更高的蒸气压。

[0031] 不希望将本发明的一般可用性局限于这些,举例描述的问题的解决是通过根据本发明的方法(参见图 2)来解释的。

[0032] 根据本发明,在所描述的萃取蒸馏中,助剂 H 与夹带剂 E 一起循环,与夹带剂 E 和产物 B 一起在底部离开萃取蒸馏塔,并且使得在第二塔即净化塔中可进行产物 B 的分离(该产物 B 在顶部离开净化塔),该助剂然后与夹带剂一起在底部排出。夹带剂和助剂然后再次在萃取蒸馏塔的顶部添加。通过净化塔的结构,具体而言通过塔高度和回流比,使得循环的夹带剂中杂质 B 的量可任意减少,但没有上述问题。

[0033] 根据本发明的方法具有下列优点,即在适当选择助剂时,助剂仅需以低浓度计量,但其允许在蒸发器中有技术上方便的条件(高压,低温),助剂能够良好地在净化塔中与塔顶产物分离,在根据本发明的提纯方法与分离方法相结合时,助剂不需要随后从弱挥发性物质中分离出来(因为它在其余过程中所使用的浓度下不起显著干扰作用),在解决相应的技术问题时,助剂能够循环以使助剂的成本降低,而且在解决相应技术问题时,助剂能够与弱挥发性物质一起循环以便能够兼顾多个上述优点。

[0034] 根据本发明的方法与其中低沸点是通过添加辅助水而实现的传统水蒸汽蒸馏方法之间的显著区别在于,这里添加的助剂仅仅以少量使用并且它实际上只通过底部离开在其中用作助剂的蒸馏装置。因为水蒸汽蒸馏的基础是水与所要蒸发的组分的不溶混性以便提高总压力,所以这里从水蒸汽蒸馏推断出本发明是不正确的,因为本发明的蒸汽蒸馏不取决于这一作用。

[0035] 根据本发明的方法与其中蒸气相在蒸馏中通过添加作为气体或蒸气的助剂而产生的传统抽提方法的明显区别在于,这里添加的助剂基本上在底部离开蒸馏工艺,而在抽提过程中,助剂主要在顶部离开蒸馏。因为抽提的原理正在于助剂基本上在顶部离开蒸馏,所以从抽提推断这里进行的本发明是不正确的,因为本发明的抽提可以说在这方面一定程度上是相反的。

[0036] 根据本发明的蒸馏提纯方法与萃取蒸馏法的区别在于,在类似的理论塔板数时的各组分的假定化学和热稳定情况下,如果操作压力降低或操作温度升高则在没有助剂的情况下能够实现挥发性组分从弱挥发性流体中的类似完全分离,即区别在于,在萃取蒸馏中的夹带剂以所希望的方式显著地改变所要分离的组分的相对挥发性,这在本发明的蒸馏中使用助剂时是不需要的。

[0037] 根据本发明的方法而待提纯的弱挥发性流体是纯的化合物或混合物,该化合物或混合物在提纯过程的操作温度下具有低于 10 毫巴,优选低于 1 毫巴,特别优选低于 0.1 毫巴的蒸气压。该操作温度通常是一种温度,在该温度下没有发生令人讨厌的分解反应或其它反应;这一般是低于 600℃,优选低于 350℃,特别优选低于 200℃的温度。

[0038] 弱挥发性流体尤其也是单种或作为混合物的离子液体,正如 P. Wasserscheid 和 W. Keim 在 *Angewandten Chemie*, 2000, 112, 3926-3945 中所定义,或一种或多种聚合物与

一种或多种离子液体的混合物,或一种或多种弱挥发性流体与一种或多种离子液体的混合物。与普通的盐比较,离子液体在低得多的温度(一般低于 200℃)下是液体并且经常地具有低于 0℃,在个别情况下低到 -96℃的熔点,这对于例如萃取蒸馏的工业应用是重要的。另外,离子液体一般是不易燃的、非腐蚀性的和较不粘稠的,并且特征一般在于低蒸气压(在一些情况下目前无法测量到)来区分。它们经常对于许多的有机物质、无机物质和聚合物物质具有非常良好的溶解度。

[0039] 优选考虑的离子液体是在这里列举的下列出版物或其中所引述的参考文献中的一个或多个中提及的这些液体或这些液体的离子:EP1372807B1, DE10154052A1, DE10206808A1, W003/037835A3, WO A 2002 074718, US6339182B1, US4359596B, US5220106B, DE19901524A1, WO A 00/16902, WO A1 01/98239, WO A1 03/05 894, WO A1 03/062251, DE A1 19919494, “Ionic Liquids in Synthesis” ISBN 3527305157, “Molten Salt Techniques” ISBN0306435543, “Ionic Liquids” ISBN0841237891, “Ionic Liquids as Green Solvents” ISBN0841238561, “Green Industrial Applications of Ionic Liquids” ISBN1402011377, Chem. Rev. 1999, 99, 2071-2083。

[0040] 根据本发明,离子液体表示具有至少一个正电荷和至少一个负电荷但总体是电中性的那些化合物,其具有低于 200℃,优选低于 100℃,特别优选低于 50℃的熔点。

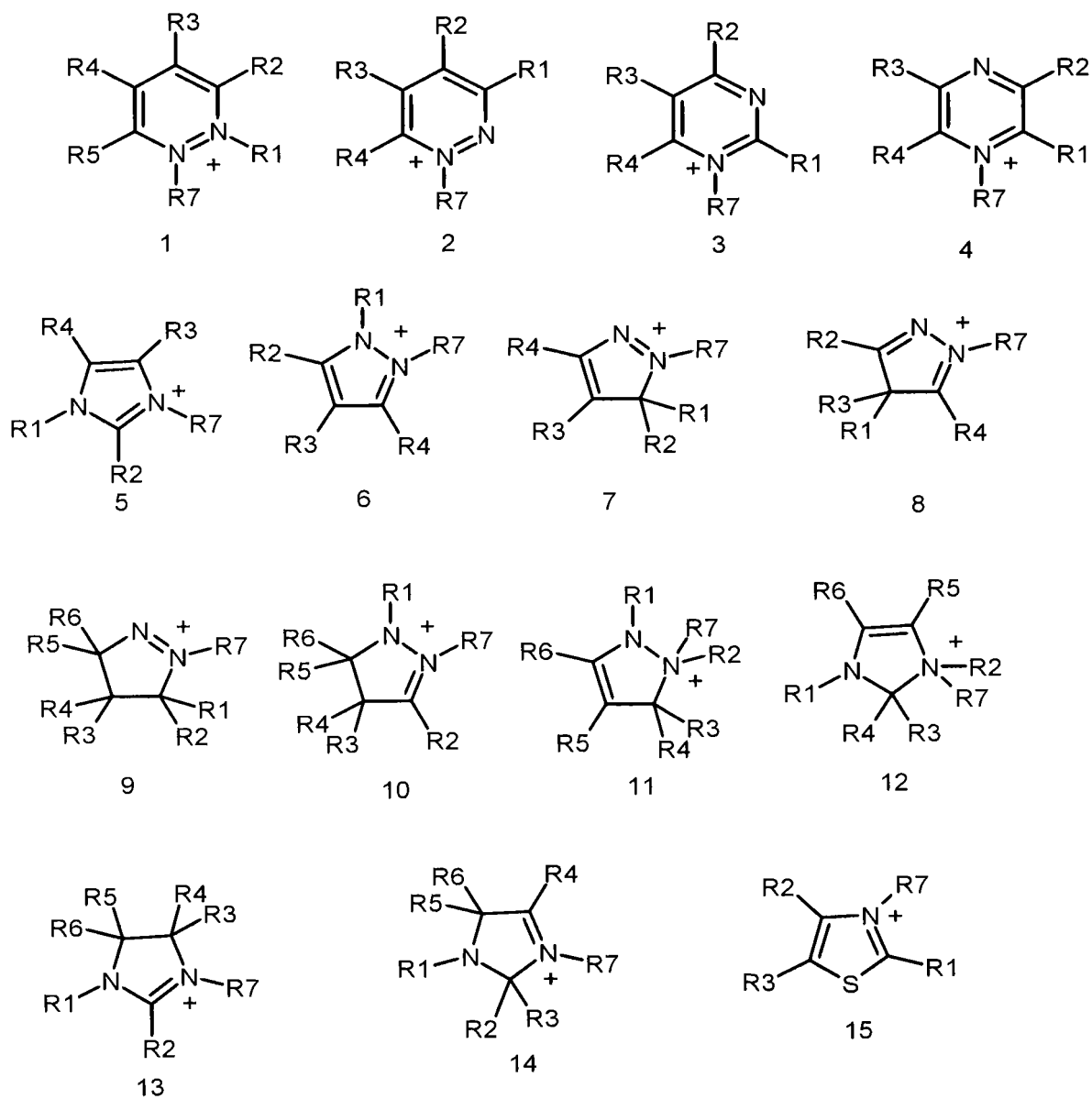
[0041] 该离子液体也可具有多个正电荷或负电荷,例如 1 到 5 个,优选 1 到 4 个,特别优选 1 到 3 个,非常特别优选 1 或 2 个,但尤其各一个正电荷和一个负电荷。该电荷可以存在于在分子内的不同的定域或离域的区域上,即以甜菜碱状方式,或可以分布在单独的阴离子和单独的阳离子上。由至少一个阳离子和至少一个阴离子组成的那些离子液体是优选的。如上所述的,阳离子和阴离子可具有一个或多个电荷,优选一个电荷。

[0042] 优选的阳离子是铵或磷离子或含有至少一个五员或六员杂环(该杂环具有至少一个磷或氮原子和任选地具有氧或硫原子)的那些阳离子,特别优选含有至少一个五员或六员杂环(该杂环具有一个、两个或三个氮原子和硫或氧原子)的那些化合物,非常特别优选具有一个或两个氮原子的那些。

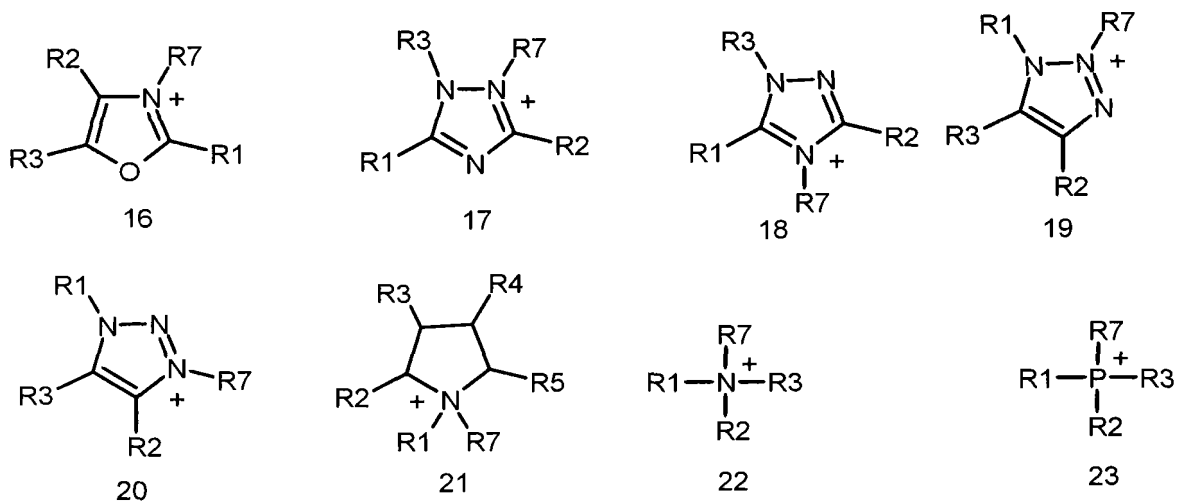
[0043] 特别优选的离子液体是分子量低于 1000g/mol,非常特别优选低于 350g/mol 的那些。

[0044] 其它优选的阳离子是选自通式 1 到 23 中的化合物之中的那些。

[0045]



[0046]



[0047] 和含有这些结构的低聚物或聚合物,其中:

[0048] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ 和 R^7 彼此独立地各自是 C_1-C_{18} -烷基,任选被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未被取代的亚氨基插入的 $C_{12}-C_{18}$ -烷基, C_6-C_{12} -芳基, C_5-C_{12} -环烷基或具有氧、氮和 / 或硫原子的五员或六员杂环,或它们中的两个一起形成任选被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未被取代的亚氨基插入的不饱和、饱和或芳族的环,上述这些基团可分别被官能团,芳基,烷基,芳氧基,烷氧基,卤素,杂原子和 / 或杂环取代。

[0049] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 和 R^6 可以另外是氢。

[0050] R^7 可以另外是 C_1-C_{18} -烷基酰基(烷基羰基), C_1-C_{18} -烷氧基羰基, C_5-C_{12} -环烷基羰基或 C_6-C_{12} -芳基酰基(芳基羰基),这些基团可分别被官能团,芳基,烷基,芳氧基,烷氧基,卤素,杂原子和 / 或杂环取代。

[0051] 任选被官能团,芳基,烷基,芳氧基,烷氧基,卤素,杂原子和 / 或杂环取代的 C_1-C_{18} -烷基是,例如,甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,己基,庚基,辛基,2-乙基己基,2,4,4-三甲基戊基,癸基,十二烷基,十四烷基,十七烷基,十八烷基,1,1-二甲基丙基,1,1-二甲基丁基,1,1,3,3-四甲基丁基,苄基,1-苯基乙基,2-苯基乙基, α, α -二甲基苄基,二苯甲基,对甲苯基甲基,1-(对丁基苯基)乙基,对氯苄基,2,4-二氯苄基,对甲氧苄基,间乙氧基苄基,2-氰基乙基,2-氰基丙基,2-甲氧基羰基乙基,2-乙氧基羰基乙基,2-丁氧基羰基丙基,1,2-二(甲氧基羰基)乙基,2-甲氧基乙基,2-乙氧基乙基,2-丁氧基乙基,二乙氧基甲基,二乙氧基乙基,1,3-二噁烷-2-基,2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基,4-甲基-1,3-二氧戊环-2-基,2-异丙氧基乙基,2-丁氧基丙基,2-辛氧基乙基,氯甲基,2-氯乙基,三氯甲基,三氟甲基,1,1-二甲基-2-氯乙基,2-甲氧基异丙基,2-乙氧基乙基,丁基硫基甲基,2-十二烷基硫代乙基,2-苯基硫代乙基,2,2,2-三氟乙基,2-羟乙基,2-羟丙基,3-羟丙基,4-羟基丁基,6-羟基己基,2-氨基乙基,2-氨基丙基,3-氨基丙基,4-氨基丁基,6-氨基己基,2-甲基氨基乙基,2-甲基氨基丙基,3-甲基氨基丙基,4-甲基氨基丁基,6-甲基氨基己基,2-二甲基氨基乙基,2-二甲基氨基丙基,3-二甲基氨基丙基,4-二甲基氨基丁基,6-二甲基氨基己基,2-羟基-2,2-二甲基乙基,2-苯氧基乙基,2-苯氧基丙基,3-苯氧基丙基,4-苯氧基丁基,6-苯氧基己基,2-甲氧基乙基,2-甲氧基丙基,3-甲氧基丙基,4-甲氧基丁基,6-甲氧基己基,2-乙氧基乙基,2-乙氧基丙基,3-乙氧基丙基,4-乙氧基丁基或6-乙氧基己基,和

[0052] • 任选被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未被取代的亚氨基插入的 C_2-C_{18} -烷基是,例如,5-羟基-3-氧杂戊基,8-羟基-3,6-二氧杂辛基,11-羟基-3,6,9-三氧杂十一烷基,7-羟基-4-氧杂庚基,11-羟基-4,8-二氧杂十一烷基,15-羟基-4,8,12-三氧杂十五烷基,9-羟基-5-氧杂壬基,14-羟基-5,10-氧杂十四烷基,5-甲氧基-3-氧杂戊基,8-甲氧基-3,6-二氧杂辛基,11-甲氧基-3,6,9-三氧杂十一烷基,7-甲氧基-4-氧杂庚基,11-甲氧基-4,8-二氧杂十一烷基,15-甲氧基-4,8,12-三氧杂十五烷基,9-甲氧基-5-氧杂壬基,14-甲氧基-5,10-氧杂十四烷基,5-乙氧基-3-氧杂戊基,8-乙氧基-3,6-二氧杂辛基,11-乙氧基-3,6,9-三氧杂十一烷基,7-乙氧基-4-氧杂庚基,11-乙氧基-4,8-二氧杂十一烷基,15-乙氧基-4,8,12-三氧杂十五烷基,9-乙氧基-5-氧杂壬基或14-乙氧基-5,10-氧杂十四烷基。

[0053] 如果两个基团形成环,这些基团一起可以是 1,3-亚丙基,1,4-亚丁基,2-氧杂-1,3-亚丙基,1-氧杂-1,3-亚丙基,2-氧杂-1,3-亚丙基,1-氧杂-1,3-亚丙烯基,1-氮杂-1,3-亚丙烯基,1-C₁-C₄-烷基-1-氮杂-1,3-亚丙烯基,1,4-亚丁-1,3-二烯基,1-氮杂-1,4-亚丁-1,3-二烯基或 2-氮杂-1,4-亚丁-1,3-二烯基。

[0054] 氧和 / 或硫原子和 / 或亚氨基的数目没有限制。一般说来,它在基团中不超过 5 个,优选不超过 4 个和非常特别优选不超过 3 个。

[0055] 此外,一般说来,在两个杂原子之间存在至少一个碳原子,优选在两个杂原子之间存在至少两个碳原子。

[0056] 取代和未被取代的亚氨基可以例如是亚氨基,甲基亚氨基,异丙基亚氨基,正丁基亚氨基或叔丁基亚氨基。

[0057] 此外,

[0058] • 官能团例如表示羧基,羧酰胺基,羟基,二(C₁-C₄-烷基)氨基,C₁-C₄-烷氧基羰基,氰基或 C₁-C₄-烷氧基,

[0059] • 任选被官能团,芳基,烷基,芳氧基,烷氧基,卤素,杂原子和 / 或杂环取代的 C₆-C₁₂-芳基是例如苯基,甲苯基,二甲基苯基,α-萘基,β-萘基,4-联苯基,氯苯基,二氯苯基,三氯苯基,二氟苯基,甲基苯基,二甲基苯基,三甲基苯基,乙基苯基,二乙基苯基,异丙基苯基,叔丁基苯基,十二烷基苯基,甲氧基苯基,二甲氧基苯基,乙氧基苯基,己氧基苯基,甲基萘基,异丙基萘基,氯萘基,乙氧基萘基,2,6-二甲基苯基,2,4,6-三甲基苯基,2,6-二甲氧基苯基,2,6-二氯苯基,4-溴苯基,2-或 4-硝基苯基,2,4-或 2,6-二硝基苯基,4-二甲氨基苯基,4-乙酰基苯基,甲氧基乙基苯基或乙氧基甲基苯基,

[0060] • 任选被官能团,芳基,烷基,芳氧基,烷氧基,卤素,杂原子和 / 或杂环取代的 C₅-C₁₂-环烷基是,例如,环戊基,环己基,环辛基,环十二烷基,甲基环戊基,二甲基环戊基,甲基环己基,二甲基环己基,二乙基环己基,丁基环己基,甲氧基环己基,二甲氧基环己基,二乙氧基环己基,丁基硫基环己基,氯环己基,二氯环己基,二氯环戊基以及饱和或不饱和的二环体系,例如降冰片基或降冰片烯基,

[0061] • 具有氧,氮和 / 或硫原子的五员或六员杂环是,例如,呋喃基,苯硫基,吡咯基,吡啶基,咪唑基,苯并咪唑基,间二氧杂环戊烯基,二氧基,苯并咪唑基,苯并噻唑基,二甲基吡啶基,甲基噻啉基,二甲基吡咯基,甲氧基呋喃基,二甲氧基吡啶基,二氟吡啶基,甲基硫基苯基,异丙基硫基苯基或叔丁基硫基苯基,和

[0062] • C₁-C₄-烷基是,例如,甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基或叔丁基。

[0063] C₁-C₁₈-烷基酰基(烷基羰基)是,例如,乙酰基,丙酰基,正丁酰基,仲丁酰基,叔丁酰基,2-乙基己基羰基,癸酰基,十二烷基酰基,氯乙酰基,三氯乙酰基或三氟乙酰基。

[0064] C₁-C₁₈-烷氧基羰基是,例如,甲氧基羰基,乙氧基羰基,丙氧基羰基,异丙氧基羰基,正丁氧基羰基,仲丁氧基羰基,叔丁氧基羰基,己氧基羰基,2-乙基己氧基羰基或苄氧基羰基。

[0065] C₅-C₁₂-环烷基羰基是,例如,环戊基羰基,环己基羰基或环十二烷基羰基。

[0066] C₆-C₁₂-芳基酰基(芳基羰基)是,例如,苯甲酰基,甲苯基,二甲苯酰基,α-萘甲酰基,β-萘甲酰基,氯苯甲酰基,二氯苯甲酰基,三氯苯甲酰基或三甲基苯甲酰基。

[0067] R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 和 R⁶ 彼此独立地优选是氢,甲基,乙基,正丁基,2-羟乙基,2-氰基

乙基, 2-(甲氧基羰基)乙基, 2-(乙氧基羰基)乙基, 2-(正丁氧基羰基)乙基, 二甲基氨基, 二乙基氨基和氯。

[0068] R^7 优选是甲基, 乙基, 正丁基, 2-羟乙基, 2-氰基乙基, 2-(甲氧基羰基)乙基, 2-(乙氧基羰基)乙基, 2-(正丁氧基羰基)乙基, 乙酰基, 丙酰基, 叔丁酰基, 甲氧基羰基, 乙氧基羰基或正丁氧基羰基。

[0069] 对应于结构式 1 的特别优选的吡啶鎓离子是这样一些, 其中基团 R^1 到 R^5 中的至少一个是甲基, 乙基或氯, R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和全部其它是氢, 或 R^3 是二甲基氨基, R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和全部其它是氢, 或 R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和全部其它是氢, 或 R^2 是羧基或羧酰胺基, (和?) R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和全部其它是氢, 或 R^1 和 R^2 或 R^2 和 R^3 是 1,4-亚丁-1,3-二烯基, R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和全部其它是氢。

[0070] 对应于结构式 2 的特别优选的哒嗪鎓离子是这样一些, 其中基团 R^1 到 R^4 中的一个甲基或乙基, R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和全部其它是氢, 或 R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基, 和全部其它是氢。

[0071] 对应于结构式 3 的特别优选的嘧啶鎓离子是这样一些, 其中 R^2 到 R^4 是氢或甲基, R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和 R^1 是氢, 甲基或乙基, 或 R^2 和 R^4 是甲基, R^3 是氢和 R^1 是氢, 甲基或乙基和 R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基。

[0072] 对应于结构式 4 的特别优选的吡嗪鎓离子是这样一些, 其中

[0073] R^1 到 R^4 全部是甲基和

[0074] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基或 R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或

[0075] 正丁基和全部其它是氢。

[0076] 对应于结构式 5 的特别优选的咪唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,

[0077] R^1 选自甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 正戊基, 正辛基, 正癸基,

[0078] 正十二烷基, 2-羟乙基或 2-氰基乙基,

[0079] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和

[0080] R^2 到 R^4 彼此独立地是氢, 甲基或乙基。

[0081] 对应于结构式 6 的特别优选的 1H-吡唑鎓离子是这样一些离子, 其中, 彼此独立地,

[0082] R^1 是氢, 甲基或乙基,

[0083] R^2 , R^3 和 R^4 是氢或甲基和

[0084] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基。

[0085] 对应于结构式 7 的特别优选的 3H-吡唑鎓离子是这样一些离子, 其中, 彼此独立地,

[0086] R^1 是氢, 甲基或乙基,

[0087] R^2 , R^3 和 R^4 是氢或甲基和

[0088] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基。

[0089] 对应于结构式 8 的特别优选的 4H-吡唑鎓离子是这样一些离子, 其中, 彼此独立地,

- [0090] R^1 到 R^4 是氢或甲基和
- [0091] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基。
- [0092] 对应于结构式 9 的特别优选的 1- 二氢化吡唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0093] R^1 到 R^6 是氢或甲基和
- [0094] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基。
- [0095] 对应于结构式 10 的特别优选的 2- 二氢化吡唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0096] R^1 是氢, 甲基, 乙基或苯基,
- [0097] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0098] R^2 到 R^6 是氢或甲基。
- [0099] 对应于结构式 11 的特别优选的 3- 二氢化吡唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0100] R^1 或 R^2 是氢, 甲基, 乙基或苯基,
- [0101] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0102] R^3 到 R^6 是氢或甲基。
- [0103] 对应于结构式 12 的特别优选的咪唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0104] R^1 或 R^2 是氢, 甲基, 乙基, 正丁基或苯基,
- [0105] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0106] R^3 或 R^4 是氢, 甲基或乙基和
- [0107] R^5 或 R^6 是氢或甲基。
- [0108] 对应于结构式 13 的特别优选的咪唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0109] R^1 或 R^2 是氢, 甲基或乙基,
- [0110] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0111] R^3 到 R^6 是氢或甲基。
- [0112] 对应于结构式 14 的特别优选的咪唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0113] R^1 , R^2 或 R^3 是氢, 甲基或乙基,
- [0114] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0115] R^4 到 R^6 是氢或甲基。
- [0116] 对应于结构式 15 的特别优选的噻唑鎓离子或对应于结构式 16 的噁唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0117] R^1 是氢, 甲基, 乙基或苯基,
- [0118] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0119] R^2 或 R^3 是氢或甲基。
- [0120] 对应于结构式 17 和 18 的特别优选的 1,2,4- 三唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0121] R^1 或 R^2 是氢, 甲基, 乙基或苯基,
- [0122] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和

- [0123] R^3 是氢, 甲基或苯基。
- [0124] 对应于结构式 19 和 20 的特别优选的 1,2,3- 三唑鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0125] R^1 是氢, 甲基或乙基,
- [0126] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0127] R^2 或 R^3 是氢或甲基或
- [0128] R^2 和 R^3 是 1,4- 亚丁 -1,3- 二烯基和全部其它是氢。
- [0129] 对应于结构式 21 的特别优选的吡咯烷鎓离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0130] R^1 和 R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0131] R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 是氢。
- [0132] 对应于结构式 22 的特别优选的铵离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0133] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0134] R^1 , R^2 和 R^3 是甲基, 乙基, 正丁基, 2- 羟乙基, 苄基或苯基。
- [0135] 对应于结构式 23 的特别优选的磷离子是这样一些, 其中, 彼此独立地,
- [0136] R^7 是乙酰基, 甲基, 乙基或正丁基和
- [0137] R^1 , R^2 和 R^3 是苯基, 苯氧基, 乙氧基和正丁氧基。
- [0138] 在这些之中, 铵, 磷, 吡啶和咪唑鎓离子是优选的。
- [0139] 非常特别优选的阳离子是 1,2- 二甲基吡啶鎓, 1- 甲基 -2- 乙基吡啶鎓, 1- 甲基 -2- 乙基 -6- 甲基吡啶鎓, N- 甲基吡啶鎓, 1- 丁基 -2- 甲基吡啶鎓, 1- 丁基 -2- 乙基吡啶鎓, 1- 丁基 -2- 乙基 -6- 甲基吡啶鎓, 正丁基吡啶鎓, 1- 丁基 -4- 甲基吡啶鎓, 1,3- 二甲基咪唑鎓, 1,2,3- 三甲基咪唑鎓, 1- 正丁基 -3- 甲基咪唑鎓, 1,3,4,5- 四甲基咪唑鎓, 1,3,4- 三甲基咪唑鎓, 2,3- 二甲基咪唑鎓, 1- 丁基 -2,3- 二甲基咪唑鎓, 3,4- 二甲基咪唑鎓, 2- 乙基 -3,4- 二甲基咪唑鎓, 3- 甲基 -2- 乙基咪唑, 3- 丁基 -1- 甲基咪唑鎓, 3- 丁基 -1- 乙基咪唑鎓, 3- 丁基 -1,2- 二甲基咪唑鎓, 1,3- 二正丁基咪唑鎓, 3- 丁基 -1,4,5- 三甲基咪唑鎓, 3- 丁基 -1,4- 二甲基咪唑鎓, 3- 丁基 -2- 甲基咪唑鎓, 1,3- 二丁基 2- 甲基咪唑鎓, 3- 丁基 -4- 甲基咪唑鎓, 3- 丁基 -2- 乙基 -4- 甲基咪唑鎓和 3- 丁基 -2- 乙基咪唑鎓, 1- 甲基 -3- 辛基咪唑鎓, 1- 癸基 -3- 甲基咪唑鎓。
- [0140] 1- 丁基 -4- 甲基吡啶鎓, 1- 正丁基 -3- 甲基咪唑鎓和 1- 正丁基 -3- 乙基咪唑鎓是特别优选的。
- [0141] 可以想象的阴离子原则上是全部阴离子。
- [0142] 优选的阴离子是卤素, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 乙酸根 CH_3COO^- , 三氟乙酸根 CF_3COO^- , 三氟甲磺酸根 $CF_3SO_3^-$, 硫酸根 SO_4^{2-} , 硫酸氢根 HSO_4^- , 甲基硫酸根 $CH_3OSO_3^-$, 乙基硫酸根 $C_2H_5OSO_3^-$, 亚硫酸根 SO_3^{2-} , 亚硫酸氢根 HSO_3^- , 四氯铝根 $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, 四溴铝根 $AlBr_4^-$, 亚硝酸根 NO_2^- , 硝酸根 NO_3^- , 二氯铜根 $CuCl_2^-$, 磷酸根 PO_4^{3-} , 磷酸氢根 HPO_4^{2-} , 磷酸二氢根 $H_2PO_4^-$, 碳酸根 CO_3^{2-} , 碳酸氢根 HCO_3^- 。
- [0143] 四氟硼酸根 BF_4^- , 六氟磷酸根 PF_6^- , 双(三氟甲基磺酰基)亚胺根 $(CF_3SO_2)_2N^-$, 甲苯

磺酸根 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 是特别优选的。

[0144] 在离子液体之中,非常特别优选的一种是这样的离子液体,它的盐具有 > 20 , 优选 > 30 , 特别优选 > 40 的 $E_T(30)$ 值。 $E_T(30)$ 值是极性的量度并且已经由 C. Reichardt 描述在 Reichardt, Christian Solvent Effects in Organic Chemistry, Weinheim: VCH, 1979. -XI, (Monographs in Modern Chemistry ;3), ISBN 3-527-25793-4, 第 241 页。

[0145] 此外,根据本发明的弱挥发性流体也可以是聚合物。这里,聚合物可具有任意聚合物层次结构,优选线性、支化或高度支化而作为均聚物或作为交替、无规或梯度共聚物,作为接枝、梳形或嵌段共聚物,特别优选高度支化而作为均聚物或作为交替、无规或梯度共聚物。高度支化聚合物被理解为指由 Kim, Y. H. (Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36, 1685) 和 Hult, A., Johansson, M., Malmström, E. (Advances in Polymer Science, 1999, 143) 和 / 或 Arlt 等人 (DE10160518A1) 所定义的那些。所使用的聚合物优选具有 800g/mol 到 500000g/mol, 特别优选 1000g/mol 到 50000g/mol 的分子量,并且可具有作为官能团的在 Lehrbuch der Organischen Chemie (H. Beyer 和 W. Walter ;S. Hirzel Verlag Stuttgart, 第 21 版 ;1988) 中提到的那些基团 优选 OH, 羰基, 羧基, 氨基, 巯基, 或硝基 - 单独或同时。所使用的聚合物可尤其选自在 Lehrbuch der Organischen Chemie (H. Beyer 和 W. Walter ;S. Hirzel Verlag Stuttgart, 第 21 版 ;1988) 和 / 或 DE10160518A1 中提到的聚合物 - 优选聚醚, 脂族聚酯, 聚甘油, 聚亚苯基, 聚亚丙基亚胺, 聚酰胺基胺或聚(甲基)丙烯酸衍生物并且可单独或作为混合物而使用。

[0146] 弱挥发性流体也可以是聚合物混合物或一种或多种聚合物与一种或多种离子液体的共混物或一种或多种弱挥发性流体与一种或多种聚合物的混合物。

[0147] 还可以想到含弱挥发性流体的吸收剂或乳液或悬浮液。还有可能处理流动性的例如粉状或微粒状的固体,这些固体例如在表面上受到污染。

[0148] 待由根据本发明的方法分离的挥发性流体是在所考虑的蒸馏中具有比弱挥发性流体(应从中分离出这些挥发性流体)更高的分配系数 y_i/x_i 的全部流体(尤其液体或液化气或永久气体)。

[0149] 在根据本发明的提纯方法中待分离的挥发性组分可以是例如但不排他地是:

[0150] - 芳族和脂族烃

[0151] - 具有 1 到 12 个, 优选 2 到 10 个碳原子的链烷烃和链烯烃

[0152] - 酮

[0153] - 酰胺和酸, 优选羧酸类

[0154] - 醇, 乙酸酯类, 醚

[0155] - 硫化物

[0156] - 卤代烃

[0157] - 呋喃类

[0158] - 以上物质的环状化合物

[0159] - 水

[0160] 用于根据本发明的方法中的助剂可以是在所考虑的蒸馏中具有比弱挥发性流体(这些助剂与其混合)更高的分配系数 y_i/x_i 但同时具有通常比一种或多种所要除去的组分的分配系数更低的分配系数的全部流体。

[0161] 在该方法的优选实施方案中,用于根据本发明的方法中的助剂是在化学性质上基本惰性的。然而,取决于使用的类型 – 当然也可使用这样一些助剂,当在相关的分离方法中使用 / 再利用时,该助剂另外有利地影响待分离的流体的活度系数和 / 或当使用 / 再利用时在相关的化学反应中发挥作用。

[0162] 至于所使用的助剂以及要分离的组分 A 和 B 的化学结构,没有一般性限制,前提是它们具有足够的热稳定性并且具有就分压和蒸气压而言的在这里和别处需要的性能。优选的化合物是从教科书和 / 或化学和 / 或工程科学的参考书籍中获知的那些,特别是其名称或组已经在下列文献来源中的一个或多个中提到的全部化合物:“Lehrbuch der Organischen Chemie” ISBN3777604380,“Lehrbuch der Organischen Chemie” ISBN 3527260676,“Lehrbuch der Anorganischen Chemie” ISBN3110075113 和“Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry” ISSN14356007, Beilstein, Gmelin, DE10136614, EP1372807 和 DE10160518。另一种可以想到的作为助剂的物质是仅仅在精馏中 – 例如通过热分解或化学反应 – 产生所需性能的物质(例如弱挥发性助剂,它在塔底温度下释放出更具挥发性的助剂,该助剂导致一定的底部压力)。

[0163] 根据本发明,精馏被理解为指在回流下的多阶段蒸馏。精馏塔的关键元件是在底部的蒸发器(利用它产生上升蒸气流)和在顶部的冷凝器(利用它产生下行液流)。上升蒸气流和下行液流在内部构件上彼此深入接触。在使用精馏段和抽提段时,所产生的逆流使得有可能借助于塔高度和回流比两个参数在宽范围内调节该塔的顶部和底部的料流组成。除了在普通的塔中进行之外,精馏还可以在合适的相连的装置和机器中进行。这里,多阶段精馏被认为是存在了一个或多个平衡阶段和部分冷凝器或存在了两个或多个平衡阶段和总冷凝器的一种精馏。这里,平衡阶段可以是塔或容器的一部分,可对其进行操作使得大致的热力平衡是可能的。

[0164] 本发明还涉及其中弱挥发性流体用作特殊添加剂的分离方法,特征在于用作特殊添加剂的弱挥发性流体是通过根据本发明的方法,在一个或多个相关(即在先的)中间和 / 或后续的工艺步骤中与挥发性杂质分离。

[0165] 优选的分离方法是其中各流体互相被分离的那些方法,特别优选是萃取精馏或液 – 液萃取法或膜分离法,非常特别优选萃取精馏。萃取精馏被理解为指在 [Stichlmair, S. 和 Fair, J., Distillation, ISBN 0-471-25241-7, 第 241 页以下] 中描述的分离方法。然而,“夹带剂”在本专利中以其扩展含义被理解为指可以纯形式或以混合物形式存在的弱挥发性流体。

[0166] 液 – 液萃取法已描述在 [Sattler, K., Thermische Trennverfahren, ISBN3-527-28636-5, 第 6 章]。然而,“溶剂”在本专利中以其扩展含义被理解为指可以纯形式或以混合物形式存在的弱挥发性流体。

[0167] 膜分离法,如在根据本发明的分离方法范畴内使用的那些膜分离法,已描述在例如 Membranverfahren, T. Melin 和 R. Rautenbach, Springer-Verlag, 2004。

[0168] 在根据本发明的方法的优选变型中,助剂能够与经提纯的弱挥发性流体一起再引入到连续或间歇分离方法中;这些组分连续再循环到正在运行的过程中的方式在这里是优选的。连续再循环到连续操作的方法中是特别优选的。

[0169] 在根据本发明的方法的特别优选的实施方案中,助剂进而额外有助于分离:它们

改变所要分离的组分的分离系数以使它不同于 1。

[0170] 需要在根据权利要求 4-9 的本发明的分离方法中分离的混合物可以不排除地选自例如以下这些：

[0171] - 含有上文中指明为“易挥发”的一种或两种或多种物质与任何所需数量的其它物质的混合物，

[0172] - 含有芳族和脂族（包括环状）烃类的混合物，

[0173] - 含有具有 3 到 12 个，优选 4 到 10 个碳原子的链烷烃和链烯烃的混合物，

[0174] - 含有酮和脂环族化合物的混合物，

[0175] - 含有酰胺和酸（优选羧酸类）的混合物，

[0176] - 含有醇和链烷烃的混合物，

[0177] - 含有醇和芳族烃的混合物，

[0178] - 含有酮和醇的混合物，

[0179] - 含有乙酸酯和酮的混合物，

[0180] - 含有醚和链烷烃的混合物，

[0181] - 含有醚和链烯烃的混合物，

[0182] - 含有硫化物和酮的混合物，

[0183] - 含有卤代烃和酮的混合物，

[0184] - 含有环酮和环状醇的混合物，

[0185] - 一种体系，除水之外它还含有具有 1 到 12 个，优选 1 到 8 个，特别优选 1 到 5 个碳原子的醇类，有机酸类（优选链烷酸），酮类，呋喃类。

[0186] 本发明还涉及其中存在至少一种弱挥发性流体的化学反应，特征在于从该弱挥发性流体中利用根据本发明的提纯方法在至少一个相关的工艺步骤中脱除挥发性组分。

[0187] 化学反应被理解为指例如描述在“*Ionic Liquids in Synthesis*” (P. Wasserscheid 和 T. Welton, Wiley-VCH, ISBN3-527-30515-7) 中的那些（但不排他）。在根据本发明的化学反应的一个可能的实施方案中，所使用的助剂是在化学上基本惰性的。在根据本发明的化学反应的优选实施方案中，根据本发明的助剂能够在化学反应中发挥其它作用，例如作为起始原料，中间体，产物，（助）溶剂，增溶剂和 / 或催化剂，优选作为起始原料，产物，（助）溶剂或增溶剂，特别优选作为起始原料，（助）溶剂或增溶剂。

[0188] 本发明还涉及其中至少一种弱挥发性流体，尤其离子液体和 / 或聚合物用作稳定剂的方法，并且该方法特征在于从这些弱挥发性流体中通过根据本发明的提纯方法在至少一个相关的工艺步骤中脱除挥发性组分。

[0189] 此外，本发明还涉及其中弱挥发性流体，尤其离子液体和 / 或聚合物用作润滑剂的方法，并且该方法特征在于从这些弱挥发性流体中通过根据本发明的提纯方法在至少一个相关的工艺步骤中脱除挥发性组分。

[0190] 本发明还涉及借助于根据本发明的分离方法、根据本发明的化学反应和 / 或根据本发明的方法可获得的产物。

[0191] 本发明参考下列实施例更详细地解释，但本发明不限于这些实施例。

[0192] 附图中：

[0193] 图 1 显示了用夹带剂“E”的提纯和再循环来分离混合物 A+B 的萃取蒸馏的图解。

[0194] 图 2 显示了借助于助剂“H”(它同样被再循环),用夹带剂 E 的提纯和再循环来分离混合物 A+B 的萃取蒸馏的图解。

[0195] 表 1 显示了相对于离子液体(IL) [bmim][PF₆] 所测量的物理数据。

[0196] 表 2 显示了 Aspen Plus[®] 中 NRTL 模型的参数

[0197] 表 3 显示了举例来描述的工艺的计算流量(从图 2)。

[0198] 方程式 1 用于根据 Aspen Plus[®] :11.1.1 版本中所用形式的 H. Renon 和 J. M. Prausnitz (AIChE Journal 14, 1968, 第 135 页) 的 NRTL 活度系数模型而计算活度系数。

[0199] 实施例

[0200] 考虑在图 2 中用图解法显示的方法,其中离子液体 1-正丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐 [bmim][PF₆] 在萃取蒸馏法中用作夹带剂,以便允许环己烷和苯的共沸混合物在蒸馏塔中分离。

[0201] 对二氯苯(p-DCB)用作满足本发明的目的的助剂,以便在萃取精馏塔中分离出塔顶产品环己烷之后在第二个蒸馏塔中利用精馏法从苯中脱除所要循环的夹带剂。该 p-DCB 与离子液体一起循环,因为在萃取蒸馏中少量的 p-DCB 不会带来干扰。这样,任意完全的和工业上可利用的从弱挥发性 [bmim][PF₆] 中分离苯的方法可以第一次通过蒸馏而得以实现。

[0202] 下面这些在本实施例中被选择作为工艺参数:

[0203] 待分离的混合物:0.9t/h 的苯+0.1t/h 的环己烷,

[0204] 塔 1 的分离助剂:1.5t/h 的 [bmim][PF₆], 0.1t/h 的对二氯苯

[0205] 塔 1:27 个塔板,进料:第 14 塔板,夹带剂添加:第三塔板,800-815 毫巴,回流=0.25t/h

[0206] 塔 2:18 个塔板,进料:第 11 塔板,150-160 毫巴,回流=0.45t/h

[0207] 使用过程模拟器 Aspen Plus[®] 进行的模拟计算得到在工艺中的物料流速。既不在 Aspen Plus[®] 数据库中也不在可获取的文献中存在的离子液体的需要性能,如在各种温度下的密度或所要分离的组分的活度系数和助剂在离子液体中无限稀释的情况下的活度系数,可以利用我们自己的测量方法测定并且列于表 1 中。密度利用比重瓶测定,活度系数利用反相气相色谱法测定(类似于 A. Heintz, D. Kulikov, S. Verevkin, J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 1526-1529 和其中所述的出处)。

[0208] 对于在 Aspen Plus[®] 中平衡的模拟,使用 NRTL 活度系数模型(参见上面)并且该参数列于表 2 中。为了简化,假设离子液体的密度与温度成线性关系,并且在离子液体中无限稀释的情况下的活度系数与温度无关。

[0209] 表 3 显示了这一工艺的物料流的性能:99.74% 的所使用环己烷以 99.77 重量%的纯度离开萃取蒸馏塔(塔 1)的顶部。这一物料流含有仅仅 0.2 重量%的苯和 0.03 重量%的 p-DCB 作为杂质。99.98% 的所使用的苯在提纯塔(塔 2)的顶部被回收-仅仅被 0.03 重量%的环己烷所污染。该离子液体与 p-DCB 一起在底部离开提纯塔,并且再循环到萃取蒸馏塔中。由于 p-DCB 的低蒸气压,在夹带剂进料口以上的 3 个塔板足以保持环己烷中 p-DCB 污染度在 0.03%。助剂 p-DCB 的小损失(因为少量的该助剂进入到塔的塔顶产品中所导致)通过连续地进给 0.03kg/h 的新鲜 p-DCB 到塔 1 的夹带剂进料中来补偿。

[0210] 表 1

[0211]

温度, °C	20	110	169.6
IL 密度, kg/m ³	1376	1303	1253

[0212]

	环己烷	苯	对二氯苯
在 IL 中 100°C 时在无限稀释情况下的活度系数	17.9	1.87	4.35

[0213] 表 2

[0214]

组分 i	环己烷	p-DCB	苯	环己烷	环己烷	p-DCB
组分 j	苯	苯	IL	p-DCB	IL	IL
a _{ij}	0	0	40	0	4	40
a _{ji}	0	0	0.57	0	1.6495	1.5504
b _{ij}	-43.3406	273.0688	0	0	0	0
b _{ji}	182.7545	-315.3037	0	0	0	0
α _{ij}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0215] 表 3

[0216]

	塔 1 进料	塔 1 夹带剂	塔 1 塔顶产品	塔 1 塔底产品	塔 2 塔顶产品
在图 2 中的物料流	A+B	E+H	A	B+E+H	B
温度, °C	71.7	47.5	73.3	85.3	28.4
压力, 巴	0.82	1.2	0.8	0.815	0.15
[bmim][PF ₆](E), kg/h	0	1500	0	1500	0
p-DCB(H), kg/h	0	99.97(*)	0.03	99.94	0
环己烷(A), kg/h	100	0	99.74	0.26	0.26
苯(B), kg/h	900	0.3	0.2	900.1	899.8

[0217] (*) 包含 0.03kg/h 的新鲜 p-DCB。

[0218] 方程式 1

$$[0219] \quad \ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

[0220] 式中

$$[0221] \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \alpha_{ij} = \alpha_{ji}, \tau_{ij} = 0。$$

[0222] T 是开氏温度

[0223] x_i 是组分 i 的摩尔分数

[0224] α_{ij} , a_{ij} 和 b_{ij} 是可适配的模型参数

[0225] τ_{ij} 和 G_{ij} 是由以上公式定义的助剂参数

[0226] γ_i 是组分 i 的活度系数

[0227] 因为在实际的实施方案中的诸多限制因素,与理论计算的可忽略的偏差是可能的。

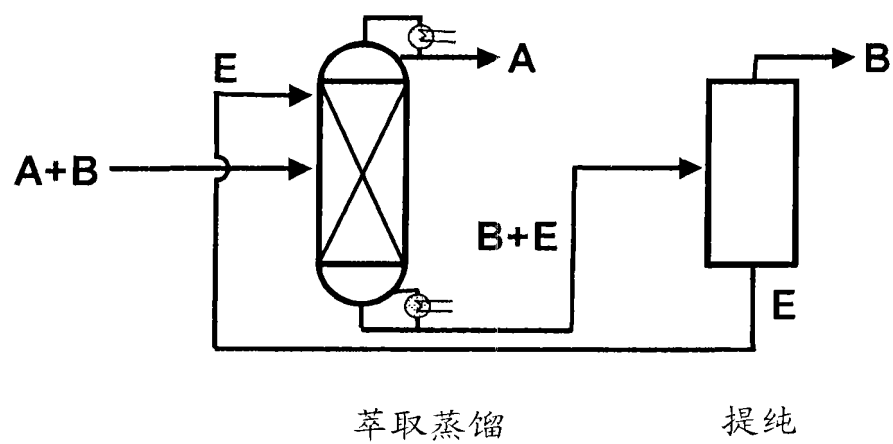


图 1

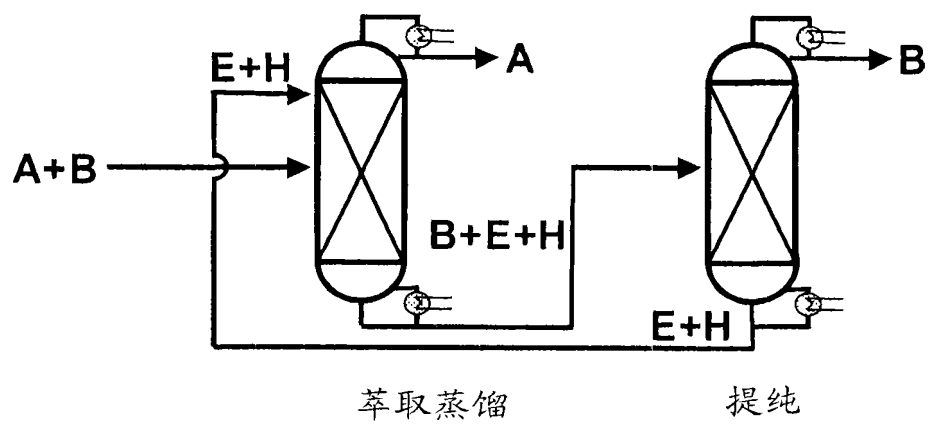


图 2