



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1769760 B

(45) 授权公告日 2013.01.02

- (21) 申请号 200510129132.5 7-67 行.
WO 97/36819 A1, 1997.10.09, 摘要.
US 6500238 A1, 2002.12.31, 说明书第 5 栏
第 40 行至第 6 栏第 37 行.
- (22) 申请日 2005.10.14
- (30) 优先权数据
10/966,803 2004.10.15 US
审查员 王义刚
- (73) 专利权人 气体产品与化学公司
地址 美国宾夕法尼亚州
- (72) 发明人 D·J·坦佩 P·B·亨德森
J·R·布佐佐维斯基
R·M·皮尔斯泰恩
- (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 范赤 邹雪梅
- (51) Int. Cl.
F17C 3/00(2006.01)
F17C 11/00(2006.01)
- (56) 对比文件
US 5993766 A, 1999.11.30, 说明书第 6 栏第

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

用于储存和运输路易斯酸性气体的含路易斯碱性反应性化合物的液体介质

(57) 摘要

用于储存和运输路易斯酸性气体的含路易斯碱性反应性化合物的液体介质,本发明涉及一种改进的路易斯酸性气体低压储存和输送系统,特别是用于危险的特定气体例如BF₃和乙硼烷,其可应用于电子工业中。改进在于在含有能够与路易斯酸性气体有效进行可逆反应的路易斯碱性反应性化合物的液体中储存气体。该反应性化合物包括溶解的、悬浮的、分散的或与不挥发液体混和的其它形式的反应性物质。

1. 一种气体储存和输送装置,所述的储存和输送装置包括含有能够储存气体的介质的容器,并且允许从所述容器中输送储存在所述介质中的所述气体,并且处于可逆反应状态的具有路易斯酸性的所述气体储存在含有液体载体和路易斯碱性反应性化合物的液体介质内;

其中所述液体载体在 25°C 具有低于 10^{-2} Torr 的蒸汽压;和

所述路易斯碱性反应性化合物和路易斯酸性气体在可操作温度的反应吉布斯自由能为 1.3 到 -4.5 千卡/摩尔。

2. 权利要求 1 的装置,其中在 20 到 50°C 的温度下和 20 到 760Torr 的工作压力范围内去除至少 50% 的储存气体。

3. 权利要求 1 的装置,其中液体载体是离子液体。

4. 权利要求 1 的装置,其中路易斯酸性气体选自三氟化硼、硼烷、四氟化硅、四氟化锆、锆烷、三氟化磷、五氟化磷、五氟化砷、四氟化硫、四氟化锡、六氟化钨、六氟化钼。

5. 权利要求 1 的装置,其中所述路易斯碱性反应性化合物选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚乙二醇、聚乙烯胺、聚芳基砜、聚亚苯基硫醚、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚甲基乙烯基醚、聚甲基乙烯基酮、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙烯吡啶,以及环氧乙烷、环氧丙烷、丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺、丙烯腈、甲基乙烯酮、甲基乙烯醚和 4- 乙烯苯基氰的共聚物。

6. 权利要求 5 的装置,其中反应性化合物在 25°C 下具有低于 10^{-2} Torr 的蒸汽压。

7. 权利要求 1 的装置,其中在室温下反应性化合物和 BF_3 的反应吉布斯自由能为从 -0.5 到 -1.6 千卡/摩尔。

8. 权利要求 1 的装置,其中路易斯酸性气体选自 BF_3 、 SiF_4 、 GeH_4 和 GeF_4 。

9. 权利要求 8 的装置,其中反应性化合物是聚丙烯腈。

10. 权利要求 9 的装置,其中液体载体选自 $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ 和 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 。

11. 权利要求 1 的装置,其中反应性化合物是路易斯碱性阴离子化合物,其具有选自醇盐、芳基氧化物、羧酸盐、卤化物、磺酸盐、硫酸盐、硼酸盐、磷酸盐和砷酸盐的阴离子部分。

12. 权利要求 1 的装置,其中反应性化合物是选自 RO^- 、 CH_3CO_2^- 、 HCO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 R_2N^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 FSO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 RSO_3^- 、 ROSO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 BR_4^- 、 PF_6^- 、 PR_3F_3^- 、 AsF_6^- 和 SO_4^{2-} 阴离子的盐,其中 R 是烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤代烷基或卤代烷氧基。

13. 权利要求 12 的装置,其中所述盐的反离子包括选自 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 NH_4^+ 、 R_3NH^+ 、 NR_4^+ 、 R_3PH^+ 、 PR_4^+ 、N- 烷基吡啶鎓、N, N' - 二烷基咪唑鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、吡咯烷鎓、三唑鎓、噻唑鎓和唑鎓的无机或有机阳离子,其中 R 是烷基。

14. 权利要求 1 的装置,其中反应性化合物选自 $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 、 Na_2SO_4 、 KOCH_2CH_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 KSO_3CF_3 、 AgSO_3CF_3 、 NaClO_4 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{OCH}_2\text{CH}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{SO}_3\text{CH}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{CN}]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{SCN}]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{OH}]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Cl}]$ 和 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Br}]$ 。

15. 权利要求 1 的装置,其中反应性化合物是 1-(3- 氰丙基)-3- 甲基咪唑鎓四氟硼酸盐。

16. 权利要求 15 的装置,其中液体载体选自 $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ 和 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$,并且路易斯酸性气体为 BF_3 。

用于储存和运输路易斯酸性气体的含路易斯碱性反应性化合物的液体介质

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改进的路易斯酸性气体低压储存和输送系统,特别是用于危险的特定气体例如 BF_3 和乙硼烷的低压储存和输送系统。

背景技术

[0002] 在半导体工业的许多工艺中需要可靠的气体生成源以用于各种广泛地应用。通常这些气体储存在钢瓶或容器中并且在可控制的条件下从钢瓶输送到该工艺中。半导体制造工业,例如使用多种危险的特定气体例如磷、砷和三氟化硼用于掺杂、蚀刻以及薄膜沉积。这些气体由于它们的高毒性和自燃性(在空气中自发燃烧)引起严重的安全和环境挑战。除毒性因素之外,为了在钢瓶中储存,这些气体中许多是在高压下压缩的和液化的。由于钢瓶可能产生泄漏或灾难性的破裂,通常不能接受在高压下在金属钢瓶中储存有毒气体。

[0003] 为了减轻与高压钢瓶相关的这些危险性,使用就地电化学生产这种气体。由于就地合成这些气体的困难性,更近的低压储存和输送系统技术在固体载体上吸附这些气体。这些储存和输送系统并不是没有问题。它们有容量小和运输受限、低热传导性等问题。

[0004] 用以下的专利和文章来说明低压、低流速气体储存和输送系统。

[0005] U. S. 4, 744, 221 公开了用沸石吸附 AsH_3 。当需要时,通过加热沸石到不高于大约 175°C 的温度从输送系统中释放出至少部分 AsH_3 。由于在容器中大量 AsH_3 与沸石结合,相对于加压的容器由于破裂或故障导致的非故意释放的影响降低到了最小。

[0006] U. S. 5, 518, 528 公开了在亚大气压下基于物理吸附剂的用于储存和输送氢化物、卤化物和 V 族有机金属气态化合物的储存和输送系统。通过在低压下往工艺或操作的装置中分配气体来解吸气体。

[0007] U. S. 5, 704, 965 公开了在储存和运输系统中使用的吸附剂,其中吸附剂可以被处理、反应或用化学部分功能化以利于或增加流体的吸附或解吸。实例包括砷等氢化物在碳吸附剂上的储存。

[0008] U. S. 5, 993, 766 公开了例如沸石和碳等物理吸附剂,用于亚大气压的储存和分配流体,其中吸附剂可以进行化学改性以实现其与选择性流体之间的相互作用。例如,吸附剂材料可以用路易斯碱性胺基来功能化以增加对 B_2H_6 (作为 BH_3 被吸附)的吸附亲和力。

发明内容

[0009] 本发明通常涉及改进用于选择性储存路易斯酸性气体,和随后,一般地在 5psig 及其以下,典型地是在亚大气压下,例如通常低于 760Torr,通过压差、加热或两者的结合分配所述气体的低压储存和分配系统。所述改进在于在可逆反应状态下在含有路易斯碱性反应性化合物的液体中储存路易斯酸性气体。

[0010] 获得路易斯酸性气体的安全储存、运输和输送的几个优点包括:

[0011] 能够在液体介质中维持可靠的气体源,其中在运输和储存期间气体保持在接近或

低于大气压；

[0012] 能够以基本上纯的形式储存和输送气体；

[0013] 在气体装载和分配期间能够控制与热传输相关的问题；

[0014] 能够允许机械搅动和泵吸，因此使得操作例如化合物输送更有效；

[0015] 通过选择反应性化合物成分能够使给定气体的结合亲和力最优化；和

[0016] 与和固体吸附剂相关的表面吸附和化学吸附方法相比能够获得高的气体（或工作）容量。

具体实施方式

[0017] 使用非挥发性液体与能和路易斯酸性气体发生化学反应的路易斯碱性反应性化合物相结合来制备溶液或混合物。这样，可以安全的储存和运输例如 BF_3 、 B_2H_6 或 BH_3 和 SiF_4 等危险路易斯酸性气体，优选在大气压或大气压以下。化学配位是充分可逆的以使得能在低压下以有效的速度输送至少部分危险气体。

[0018] 本发明涉及改进的气体低压储存和输送系统，特别是危险的特定气体例如三氟化硼、乙硼烷、硼烷和四氟化硅，它们可应用于电子工业中。所述改进在于：在含有能与路易斯酸性气体有效进行可逆反应的路易斯碱性反应性化合物的液体中储存路易斯酸性气体。该反应性化合物包括溶解的、悬浮的、分散的或与不挥发液体混合的反应性物质。

[0019] 气体储存和分配系统包括储存和分配容器，其构造和布置成可容纳含有对要储存的气体具有亲和性的反应性化合物的液体，并且所述气体可选择性流动进出该容器。分配装置以气流连通方式与储存和分配容器相连，并且其构造和布置成选择性地、路易斯酸性气体随选分配地、通过热和 / 或压力差调解从液体混合物中放出的装置。该分配装置构造和布置成：

[0020] (i) 对所述储存和分配容器的外部提供低于所述内部压力的压力，以从液体所含的反应性化合物中有效释放气体，并且气体从容器中通过分配装置流动；和 / 或

[0021] (ii) 提供用含有反应性化合物的液体介质去除气体反应热和加热液体混合物以有效从其中放出气体的方法，以使气体从容器通过分配装置来流动。

[0022] 因此，本发明涉及一种路易斯酸性气体的储存和输送系统，包括储存和分配容器，所述容器含有混有路易斯碱性反应性化合物的液体并且其对路易斯酸性气体具有易发生可逆反应的亲和力。

[0023] 本发明的特征在于通过压力调节和 / 或热调节方法易于从在液体介质中所含的反应性化合物中去除该气体。由压力调节去除意味着通过改变压力条件可以进行的去除，典型地是在 25°C 下在 10^{-1} 到 10^{-7} Torr 的压力范围，以使气体从反应性化合物中释放并且从承载反应性化合物的液体中放出。例如，此压力条件可包括在容器中混有反应性化合物的液体与容器外部环境之间建立压力差，该压力差使得流体从容器流向外部环境（例如通过集管、管道、导管或其它的流动区域或通道）。实现移动的压力条件包括真空下容器内组分的容量或实现气体从反应混合物和容器中抽出的吸取条件。

[0024] 通过热调节去除意味着去除气体可通过下列方式实现：通过充分地加热容器中的物质来释放与反应性化合物结合的气体，以使气体可以从液体介质从而从容器中抽取或释放。典型地是，用于热调节去除或释放的温度范围在 30°C 到 150°C 。与现有技术工艺采用

的多孔固体介质相反,由于反应性化合物是承载于液体介质中的化合物,如果需要,其可以使用热调节释放。因为效率原因,优选压力调节去除。

[0025] 用于反应性化合物的适当的液体载体具有低挥发性,优选在 25°C 下具有低于大约 10^{-2} Torr 的蒸汽压,更优选的在 25°C 低于 10^{-4} Torr。因此,可以以基本上纯的形式输送从液体介质释放的气体,没有来自液体溶剂或载体的大量污染。如果能容忍污染,可以使用蒸汽压高于 10^{-2} Torr 的液体。如果不能容忍,需要在液体载体和反应性化合物的混合物与处理设备之间安装洗气装置。因此,可以清扫液体以防止其污染输送的气体。离子液体具有低熔点(即一般低于室温)和高沸点(即一般在大气压下高于 250°C)使得它们很适合作为反应性化合物的溶剂或载体。

[0026] 适合使用的离子液体可以是中性的或充当反应液体,即作为路易斯碱,用于完成与要储存气体的可逆反应。这些反应的离子液体具有阳离子成分和阴离子成分。通过阳离子浓度、阴离子浓度或阳离子和阴离子的结合浓度来控制离子反应液体的酸性或碱性。最普通的离子液体包括四烷基磷鎓、四烷基铵、N-烷基吡啶鎓或 N,N'-二烷基咪唑鎓阳离子。普通的阳离子包含 C₁₋₁₈ 烷基以及包括 N-烷基-N'-甲基咪唑鎓和 N-烷基吡啶鎓的乙基、丁基和己基衍生物。其它的阳离子包括吡咯烷鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、三唑鎓、噻唑鎓和唑鎓。

[0027] 已知的是“特定目的(task-specific)”的离子液体(TSIL)在阳离子或阴离子上带有反应官能团,在此可以使用这些离子液体。特定目的的离子液体通常是上述阳离子的氨烷基例如氨丙基,脲丙基和硫脲基衍生物。含有功能性阳离子的特定目的的离子液体的具体例子包括 1-烷基-3-(3-氨基丙基)咪唑鎓、1-烷基-3-(3-氰基丙基)咪唑鎓、1-烷基-3-(3-脲丙基)咪唑鎓、1-烷基-3-(3-硫脲基丙基)咪唑鎓、1-烷基-4-(2-二苯磷酰乙基(diphenylphosphanylethyl)吡啶鎓、1-烷基-3-(3-磺丙基)咪唑鎓和三烷基-(3-磺丙基)磷鎓的盐。含功能化阴离子的 TSIL 的例子包括 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基硫酸盐、二氰胺和四氰硼酸盐。

[0028] 多种阴离子可以与这种离子液体的阳离子成分相匹配用于获得中性的离子液体或一种具有路易斯碱性的液体。通常所用的阴离子包括羧酸根、氟代羧酸根、磺酸根、氟代磺酸根、二酰亚胺、硼酸根、磷酸根、**腈**酸根、卤化物、卤素金属酸盐等。优选的阴离子包括 Cl⁻、Br⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AlCl₄⁻、NO₂⁻、ClO₄⁻、p-CH₃-C₆H₄SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、FSO₃⁻、Cl₃CSO₃⁻、CH₃OSO₃⁻、CH₃CH₂OSO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(NC)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、CH₃COO⁻ 和 CF₃COO⁻。

[0029] 其它适合的液体载体包括低聚物和低分子量聚合物、超支化和枝状无定形聚合物、天然的和合成的油等。适合液体载体的具体例子包括碳酸烯基酯、甘醇二甲醚、聚醚油、全氟聚醚油、氯三氟乙烯油、氟代烃油、聚苯醚、硅氧烷油、氟硅氧烷油、烃(精炼石油)油、超支化聚乙烯、超支化聚醚、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯等。在温度升高时这些液体中的一些会过多的挥发,在这种情况下它们不适合热调节释放。然而它们可能适合压力调节释放。

[0030] 与要储存的并随后从此输送的气体发生可逆反应的适合的反应性化合物应当也具有低挥发性和优选地在 25°C 下具有低于大约 10^{-2} Torr 的蒸汽压和更优选地在 25°C 下低于 10^{-4} Torr。因此,从液体介质和反应性化合物中释放的气体可以以基本上纯净的形式输送并且没有受到反应性物质的大量污染。如果能容忍污染,可以使用蒸汽压高于 10^{-2} Torr 的

反应性化合物。如果不能容忍,需要在储存容器和处理设备之间安装洗气装置。从而,可以净化液体以防止其污染输送的气体。

[0031] 路易斯碱性反应性化合物包括聚合物、低聚物和含有例如醚、胺、醇、酯、硫化物、硫醚、亚砷、酮、醛、腈、二酰亚胺、膦、亚磷酸盐 (phosphite)、烯、二烯、芳香基的有机化合物。优选非挥发液体和含有路易斯碱性官能团的聚合物。反应性化合物也包括阴离子,例如羧酸根、磺酸根、硫酸根和磷酸根基团。包含这些官能团的反应性化合物通常作为结合大量金属中心的配体。

[0032] 基于路易斯碱功能单体的反应性化合物的例子包括:聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚乙二醇、聚乙烯胺、聚芳基砷、聚亚苯基硫醚、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚甲基乙烯基醚、聚甲基乙烯基酮、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙烯吡啶和低聚物以及乙烯氧化物、环氧丙烷、丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺、丙烯腈、甲基乙烯酮、甲基乙烯醚、4- 乙烯苯基氰等的共聚物。

[0033] 适合的路易斯碱性阴离子化合物包括醇盐、芳基氧化物、羧酸盐、卤化物、磺酸盐、硫酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐等,例如 RO^- 、 CH_3CO_2^- 、 HCO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 R_2N^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 FSO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{OTf})^-$ 、 RSO_3^- 、 ROSO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 BR_4^- 、 PF_6^- 、 PR_3F_3^- 、 AsF_6^- 、 SO_4^{2-} 的盐,其中 R 是烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤代烷基、卤代烷氧基聚合物等。R 可以含有另外的中性给体或离子基团。这些盐的反离子可包括无机的或有机的阳离子,例如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 NH_4^+ 、 R_3NH^+ 、 NR_4^+ 、 R_3PH^+ 、 PR_4^+ 、N- 烷基吡啶鎓、N, N' - 二烷基咪唑鎓、吡嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、三唑鎓、噻唑鎓和唑鎓等,其中 R 通常是烷基。R 中可以含有另外的中性给体或离子基团。具体的例子包括 $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 、 BaSO_4 、 Na_2SO_4 、 KOCH_2CH_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 KSO_3CF_3 、 AgSO_3CF_3 、 NaClO_4 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{OCH}_2\text{CH}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{SO}_3\text{CH}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{CN}]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{SCN}]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{OH}]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Cl}]$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Br}]$ 等。

[0034] 在温度升高时一些化合物会过多的挥发,在这种情况下它们不适合热调节释放。然而它们可适合压力调节释放。

[0035] 从含有路易斯碱性反应性化合物的液体中输送和储存的路易斯酸性气体可包括一种或多种氢化物或卤化物的气体,例如四氟化硼、乙硼烷、硼烷、四氟化硅、四氟化锗、锗烷 (germane)、三氟化磷、五氟化磷、五氟化砷、四氟化硫、四氟化锡、六氟化钨、六氟化钼、酸性有机物或金属有机化合物等。

[0036] 通过液体介质分散反应性化合物以获得最佳的气体储存容量。一些反应性化合物可以是固态的和至少是部分不溶于液体介质的。为了利于反应性化合物在液体中混合,如果不溶,可以使其乳化、用表面活性剂稳定、或添加助溶剂。

[0037] 反应性化合物应以足量在液体介质中混合以满足预选容量和系统输送的需要。在液体载体的情况下,一般采用的摩尔比是每 1000ml 液体中至少有大约 0.3 摩尔的反应性化合物。

[0038] 为了理解这里所公开的概念,下面给出该工艺的相关定义。

[0039] 定义:

[0040] 总容量 (或容量):在给定的温度和压力下,与一升反应液体介质反应的气体摩尔

数。

[0041] 工作容量 (working capacity, C_w) : 每升反应液体介质中气体的摩尔数, 该气体最初储存且随后在分配操作中可从混合物中去除, 特别是在给定的温度和压力范围下, 典型地是在 20 到 50°C 下于 20 到 760Torr 的压力范围。

[0042] $C_w = (\text{反应的气体摩尔数} - \text{输送后剩余气体摩尔数}) / (\text{反应液体介质升数})$

[0043] 可逆性百分比 : 与反应性化合物反应的初始气体百分数, 其随后通过压力差被去除, 特别是在给定的温度和压力范围, 典型的是在 20 到 50°C 于 20 到 760Torr 的压力范围。

[0044] 可逆率% = $[(\text{反应的气体的摩尔数} - \text{输送后剩余气体的摩尔数}) / (\text{最初反应气体的摩尔数})] * 100$

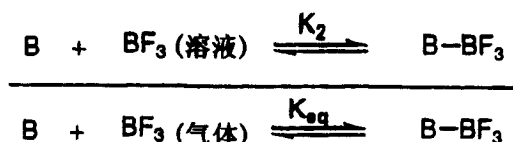
[0045] 已发现良好的路易斯酸 / 碱系统能由给定系统的反应吉布斯自由能 (ΔG_{rxn}) 建立。在基于反应混合物和路易斯酸性气体的储存和输送系统中, 对于可操作的温度和压力存在可操作的 ΔG_{rxn} 范围, 并且为大约 1.3 到大约 -4.5 千卡 / 摩尔。对给定的温度和压力范围存在着最优的 ΔG_{rxn} , 其对应于混合物的最大工作容量就气体 BF_3 而言, 如果 ΔG_{rxn} (即从而 K_{eq}) 的值太小, 则对于 BF_3 , 反应混合物的容量不足。容量的不足可以通过选择具有更高总容量 (例如更高浓度的 BF_3 反应基团) 的反应混合物来补偿。如果 ΔG_{rxn} (即从而 K_{eq}) 的值太大, 则可以在所需的输送温度下去除不足量的 BF_3 。为了使 BF_3 与路易斯碱性基团 B 反应, 在 25°C 和 20 到 760Torr 的压力范围下, ΔG_{rxn} 最优值的范围大约为从 -0.5 到 -1.6 千卡 / 摩尔。对于在涉及单当量路易斯酸性气体与单当量路易斯碱性基团反应的溶液中的所有系统, 在 25°C 下和 20 到 760Torr 之间, ΔG_{rxn} 最优值为大约 -1.1 千卡 / 摩尔。对于其它系统情况更复杂, 例如当路易斯酸气体和路易斯碱性基团反应得到固体络合物时, 或当大于一当量的气体与一当量的路易斯碱性基团反应时。

[0046] 在改进适合的储存和输送系统中一个难点是通过预测 ΔG_{rxn} 来使适合的反应混合物与适合的气体相匹配。为了最小化试验和设计可行系统的寿命, 使用量子力学方法以说明分子结构。密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 是一个自始流行的方法, 对给定反应可以用该方法来测定电子能量变化的理论值 ($\Delta E_{rxn} = E_{\text{产物}} \text{的总和} - E_{\text{反应物}} \text{的总和}$)。下面讨论该测定方法。该计算假定具有大约 ± 3 千卡 / 摩尔的误差。

[0047] 在液相中一当量的 BF_3 气体与一当量的路易斯碱 (B) 反应得到液相中的反应产物由下列反应式来表示 :



[0049]



[0050] $K_{eq} = K_1 K_2 = \frac{[B-BF_3]}{[B][BF_3(\text{气体})]}$ (等式 1)

[0051] 通过反应式 1 描述该反应的平衡常数 K_{eq} , 其中 $[BF_3(\text{气体})]$ 表示在大气中气体 BF_3 的压力。 K_{eq} 依赖于反应的吉布斯自由能 ΔG_{rxn} 的变化, 其衡量 BF_3 和 B 之间的结合亲和力。 ΔG , K 和温度 (以开氏温标表示) 之间的关系在反应式 2 和 3 中给出。

[0052] $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (反应式 2)

[0053] $\Delta G = RT \ln K$ (反应式 3)

[0054] 可以用 ΔE_{rxn} 的值作为焓 (ΔH , 参看反应式 2) 变化的大约值。同样, 如果假定反应熵 (ΔS) 与类似的反应, 例如, 在相同的温度和压力条件下的可逆反应大约相同, ΔE_{rxn} 的计算值可以用于在相对基础上与这些反应的 ΔG_{rxn} 相比, 即 ΔE_{rxn} 与 ΔG_{rxn} 大约成比例。这样, 对于给定的气体, ΔE_{rxn} 的计算值可用于帮助预测具有适当反应活性的反应基团或化合物。

[0055] 下面的例子用来说明本发明的不同的实施例, 但并非意图限制本发明的范围。

[0056] 实施例

[0057] 一般的实验程序

[0058] 下面是用于建立有效的反应官能团的一般程序, 其导致了适于提供在实施例中用于储存和输送气体的液体混合物的反应性化合物的合成。BF₃ 被用来作为化学反应的叙述气体 (descriptive gas)。

[0059] 在手套箱内, 将已知量的液体混合物装入 25ml 不锈钢反应器或 25ml 玻璃反应器中。反应器是密封的, 从手套箱内将其取出并与含有纯 BF₃ 的加压钢瓶、不锈钢压载 (ballast) 和用于向含 BF₃ 净化物质的容器排气的真空泵的装置相连。关闭气体调节器且抽空实验装置直到调节器。使用氦测比重术来测量压载、管道和反应器顶部空间体积用于随后的计算。再次抽空装置且隔离成真空。用下面的步骤以增量的方式将 BF₃ 引入反应器。1) 通过关闭导向压载的阀隔离反应器, 2) 通过质量流量控制器将 BF₃ 加到压载 (大约 800Torr), 3) 打开反应器阀且当搅动反应器内物质时保持气体压力平衡。重复这些步骤直到获得希望的平衡蒸汽压。根据理想气体定律通过压力和体积差测量在每次增量中增加的 BF₃ 的量。通过减去管道和反应器顶部空间体积测定反应的 BF₃ 的量。

[0060] 实施例 1 (对比例)

[0061] BMIM⁺BF₄⁻ (1), 路易斯碱性离子液体

[0062] 没有反应性化合物

[0063] 该实施例的目的是提供对比并验证预测路易斯酸性气体 BF₃ 与路易斯碱性反应性化合物反应性的能力。没有反应性化合物与路易斯碱性离子液体一起使用。

[0064] 使用估计分子模型 BMIM⁺BF₄⁻ 作为 BF₃ 化学络合的反应液体的效力。离子液体模拟作离子对, 使用 1,3-二甲基咪唑鎓作为阳离子, 和假定一当量的 BF₃ 将与每当量 BMIM⁺BF₄⁻ 的阴离子 (BF₄⁻ 反应基团的浓度 = 5.4 摩尔 / 升) 反应。使用基于在 BP 水平具有最小能量几何优化的密度泛函理论 (DFT) 和具有双数字 (double numerical, DN^{**}) 基集 (basis set) 的 Spartan SGI Version 5.1.3 来计算结构。计算出与 BF₃ 反应的路易斯碱性离子液体具有 -5.5 千卡 / 摩尔的 ΔE_{rxn} 。因为 ΔG_{rxn} 是比 ΔE_{rxn} 更高的能量, 以及在室温下在 20 到 760Torr 的压力范围最优的 ΔG_{rxn} 是大约 -1.1 千卡 / 摩尔, 结果表明 BMIM⁺BF₄⁻ 的结合特性可以很好地适合与 BF₃ 的可逆反应 (即, 高工作容量和高可逆性%)。

[0065] 在手套箱中, 将从 Fluka 购买的 8.82g 的 BMIM⁺BF₄⁻ (密度 = 1.2g/mL) 装入 25ml 不锈钢反应器, 随后进行测量 BF₃ 反应的一般程序。在室温和 724Torr 下, 该离子液体与 38.4mmol 的 BF₃ 反应, 相当于 5.2mol BF₃/L 的离子液体。

[0066] 结果表明可逆性% = 70%、工作容量 = 3.6mol/L (室温, 20-724Torr)。在 22°C 下实验的 ΔG_{rxn} 为 -1.6 千卡 / 摩尔。该实施例代表, 如通过计算 ΔE_{rxn} 和测量 ΔG_{rxn} , 对可逆

结合 BF_3 是很好匹配的基于纯液体的系统。

[0067] 实施例 2

[0068] 分子模型

[0069] 使用分子模型有助于识别潜在地有效的路易斯碱性基团, 这些基团可以并入聚合物用于基于实施例 1 系统的可逆结合 BF_3 。结果表明反应功能性路易斯碱性基团可以并入适于储存路易斯酸性气体的化合物中。认为具有计算值大约为 -5.5 千卡/摩尔的 ΔE_{rxn} 的功能性基团是可逆结合 BF_3 的最好候选者。使用上述的 DFT 方法测定化合物的结构 (Spartan SGI Version 5.1.3, 最小能量几何优化, BP 水平, 双数字 (DN**) 基集)。结果在表 1 中列出。

[0070] 表 1

[0071] 得自 DFT 分子模型 -

[0072] 路易斯碱官能团与 BF_3 的的反应的结果

[0073]

化合物	反应基团	ΔE_{rxn} (千卡/摩尔)	化合物	反应基团	ΔE_{rxn} (千卡/摩尔)
1	离子液体 BMIM ⁺ BF ₄ ⁻	-5.5	14	磷 PH ₃	-1.6
2	BMIM ⁺ PF ₆ ⁻	-2.9	15	P(CH ₃) ₃	-13.3
3	胺 NH ₃	-21.2	16	酮 (CH ₃) ₂ C(O)	-7.5
4	N(CH ₃) ₃	-23.3			
5	N(CH ₃)H ₂	-25.6		硫化合物	
6	咪唑	-22.6	17	(CH ₃) ₂ SO ₂	-3.0
7	C ₅ F ₅ N	-1.1	18	S(CH ₃) ₂	-6.4
	醚		19	(CH ₃) ₂ S(O)	-12.4
8	O(CH ₃) ₂	-9.1	20	腈 p-NO ₂ -PhCN	-2.9
9	O(CH ₂ CH ₃) ₂	-6.8	21	CH ₃ CN	-5.1
10	O(CF ₂ CF ₃) ₂	1.1	22	PhCN	-5.3
11	O(CF ₂ CH ₃) ₂	0.2	23	m-Me-PhCN	-5.7
12	O(CH ₂ CF ₃) ₂	-1.1	24	p-Me-PhCN	-6.0
13	(CF ₃ CH ₂)O(CH ₂ CH ₃)	-2.5			

[0074] 从上述表可以看出烃-取代的胺官能团会过度地与 BF_3 反应而不能产生允许在工业条件下可逆反应的储存系统。从反应性化合物中热去除 BF_3 需要过高的温度。

[0075] 预期二烷基醚在室温下强烈结合 BF_3 , 但在更高的温度也可适用。推测氟代烷基醚对 BF_3 的结合太弱而不能使用。

[0076] 烷基和芳基腈的 ΔE_{rxn} 计算值表明这些化合物非常适合于有效储存和输送系统, 并且 BF_3 的结合亲和力可通过选择烷基或芳基取代基来容易地调整。

[0077] 计算表明 PH_3 与 BF_3 的相互作用不强, 而三烷基磷与 BF_3 结合非常强。单-和双烷

基膦,即 RPH_2 和 R_2PH ,可能具有居中的反应性,并且可适合用于可逆结合 BF_3 。

[0078] 上述官能团可以结合到基本不挥发的化合物中,例如聚合物、油、固体等,其可随即用于制备含有用于可逆结合 BF_3 和其它路易斯酸性气体的反应性化合物的液体混合物。可能适合的化合物的例子包括聚乙二醇(化合物 9)、聚丙二醇(化合物 9)、聚四亚甲基醚乙二醇(化合物 9)、聚乙胺(化合物 5)、聚芳基砵(化合物 17)、聚亚苯基硫醚(化合物 18)、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚甲基乙烯醚(化合物 9)、聚甲基乙烯酮(化合物 16)、聚苯胺(化合物 5)、聚吡咯、聚噻吩、聚丙烯腈(化合物 21) 和聚乙烯吡啶。

[0079] 实施例 3(比较例)

[0080] $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ (2), 离子液体载体

[0081] 该实施例的目的是确认离子液体 $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ 不像 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 那样与 BF_3 反应强烈。

[0082] 在手套箱中,将 7.76g 的 $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ (密度 = 1.37g/mL) 装入 25ml 反应器,随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。在 760Torr 下该离子液体仅与 2.70mmol 的 BF_3 反应,其相当于 0.48mol BF_3 /L 离子液体的容量。

[0083] PF_6^- 基团的浓度是 4.82mol/L,且假定 BF_3 与 PF_6^- 阴离子发生反应,仅有 10% 的这些基团反应。与 BF_3 轻微反应是与计算的结合能相一致的 ($\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$: $\Delta E_{\text{rxn}} -2.9$ vs. -5.5 千卡/摩尔) 因此可使用该离子液体用作基本上不反应的液体载体。

[0084] 实施例 4(比较例)

[0085] 四甘醇二甲醚,路易斯碱性反应液体

[0086] 无反应性化合物

[0087] 本实施例的目的是确认如同通过计算所预测的那样,当在室温下在用于储存和输送 BF_3 的中性液体介质中混合时,聚(烷基醚)与 BF_3 反应太强烈不适合作为反应性化合物。对路易斯酸性 BF_3 具有更低的亲合力的路易斯碱可适合在室温下使用。

[0088] 在手套箱中,将从 Acros 购买的 8.42g (密度 = 1.01g/mL) 四乙二醇二甲基醚(四甘醇二甲醚)装入 25ml 不锈钢反应器,随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。该反应是高度放热的和快速的。在室温和 765Torr 下液体与 103.4mmol 的 BF_3 反应,其相当于 12.3mol BF_3 /L 液体。

[0089] 如同通过烷基醚 ($-E_{\text{rxn}}$ 为 -6.8 到 -9.1 的化合物 8 和 9) 分子模型所预测的,在室温下四甘醇二甲醚与 BF_3 的反应非常强烈。在室温真空下基本上没有化学络合的 BF_3 可以被去除。在较高的温度下与 BF_3 的反应是充分可逆的。对较弱的路易斯酸性气体例如 SiF_4 在室温下四甘醇二甲醚也是合适的。

[0090] 实施例 5(比较例)

[0091] 全氟烷基聚醚油,非反应性液体

[0092] 本实施例的目的是确认如同通过计算所预测的那样,聚(全氟烷基醚)不与 BF_3 反应(从化合物 10 所预测的结合能)。

[0093] 在手套箱中,将 9.39g 的全氟烷基聚醚油 (**DuPont Krytox**[®] 商标 1525 泵油,密度 = 1.9g/mL) 装入 25ml 反应器,随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。基本上没发生反应。在室温和 400Torr 下液体吸附了 0.31mmol 的 BF_3 ,其相当于 0.063mol BF_3 /L 液体。所吸附的少量 BF_3 可能溶解于油中。

[0094] 该化合物与 BF_3 不反应,这与全氟醚(化合物 10)的结合能计算值是一致的,该油

可用作不反应的液体载体。

[0095] 实施例 6 (比较例)

[0096] 苯基氰 (22), 反应液体

[0097] 无反应性化合物

[0098] 本实施例的目的是确认苯基氰即腈官能团如同计算所预测的那样具有良好的 BF_3 容量 (化合物 22, $\Delta E_{\text{rxn}} = -5.3$ 千卡 / 摩尔)。

[0099] 在手套箱中, 将 5.00g 购自 Aldrich 公司的苯基氰 (密度 = 1.01g/mL, 蒸汽压 = 1mmHg, 25°C) 装入 25ml 反应器, 随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。在 734Torr 下离子液体与 49.7mmol 的 BF_3 反应, 其相当于 10.0mol BF_3 /L 液体的容量。当液体与 BF_3 气体反应时沿着玻璃烧瓶的侧面形成白色固体。

[0100] 如分子模型所预测的, 苯基氰与 BF_3 反应。尽管在室温下苯基氰太易挥发而不能用于输送纯气体, 但该结果表明含有腈基团的化合物很适合作为与 BF_3 可逆反应的化合物。

[0101] 实施例 7

[0102] 溶解于 $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ 中的苯基氰, 路易斯碱性化合物

[0103] 在不反应的离子液体载体中

[0104] 本实施例的目的在于说明如同实施例 6 所提出的那样溶解于基本上不反应液体的路易斯碱性化合物可用于储存和输送 BF_3 。

[0105] 在手套箱中, 将购自 Aldrich 公司的 1.27g 的苯基氰和购自 Fluka 公司的 2.77g $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ (31.4wt% 苯基氰, 估计密度 = 1.26g/mL) 装入 25ml 反应器, 随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。在 646Torr 下溶液与 12.6mmol 的 BF_3 反应, 其相当于 3.93mol BF_3 /L 溶液的容量。如实施例 6 中所述, 苯基氰太易挥发从而不洗涤苯基氰不能提供纯的气体。然而, 实施例 7 表明其中混入氰官能团的挥发性较低的化合物可能非常适用。

[0106] 实施例 8

[0107] 溶解于 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 中的苯基氰,

[0108] 在路易斯碱性离子液体载体中的路易斯碱性化合物

[0109] 本实施例的目的是说明溶解于路易斯碱性反应液体 (实施例 1) 的路易斯碱性化合物可用于储存和输送 BF_3 。

[0110] 在手套箱中, 将购自 Aldrich 公司的 2.00g 苯基氰溶解于购自 Chemada FineChemicals 的 5.00g $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 中, 将 6.76g 该溶液加入 25ml 反应器中 (28.6wt% 苯基氰, 估计密度 = 1.15g/mL), 随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。在 800Torr 下该溶液与 38.4mmol 的 BF_3 反应, 其相当于 6.53mol BF_3 /L 溶液的容量。从溶液中去掉 BF_3 , 结果显示可逆性% = 48%, 工作容量 = 3.15mol/L (室温, 30-800Torr)。

[0111] 回顾在实施例 1 中 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 的总容量为 5.2mol/L 和在 20-724Torr 之间的工作容量为 3.6mol/L。因此, 添加路易斯碱性苯基氰可增加液体混合物的总容量。然而, 结果也表明在室温下苯基氰结合 BF_3 比 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 稍强以及在室温和同样压力范围下其工作容量更低。

[0112] 实施例 9

[0113] 作为路易斯碱性化合物悬浮于 $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ 中的聚 (丙烯腈), 不反应的离子液体载体

[0114] 本实施例的目的是说明悬浮于基本上不反应的液体中的非挥发性的路易斯碱性化合物聚(丙烯腈)(类似于具有 -5.1 千卡/摩尔 E_{rxn} 的化合物 21) 用于储存和输送 BF_3 。

[0115] 在手套箱中,将购自Aldrich公司的 0.50g 聚(丙烯腈)(密度 $=1.18\text{g/mL}$)和购自Fluka公司的 3.00g $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ (含有 $14.3\text{wt}\%$ 苯基氰的混合物,估计密度 $=1.30\text{g/mL}$)加入 25mL 玻璃反应器中。搅拌混合物得到悬浮液,随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。在 674Torr 下使悬浮液与 14.8mmol 的 BF_3 反应,其相当于 5.50mol BF_3/L 混合物的容量。从悬浮液中去除 BF_3 ,结果显示可逆性 $\% = 87\%$,工作容量 $= 4.78\text{mol/L}$ (室温, $32\text{--}674\text{Torr}$)。

[0116] 该混合物含有 9.43mmol 腈反应基,然而却与 14.8mmol 的 BF_3 反应。这表明超过一当量的 BF_3 与聚(丙烯腈)的腈基团反应。在Windows下使用Spartan'04执行分子模型(密度泛函理论,在基态的几何平衡,B3LYP水平, $6\text{-}31\text{G}^*$ 基集)。结果表明乙腈、*i*-丁腈和苯基氰有利于 BF_3 的第二当量反应。

[0117] 实施例 10(比较例)

[0118] 1-(3-氰丙基)-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐($(\text{C}_3\text{CN})\text{MIM}^+\text{BF}_4^-$),含有腈功能性阳离子(特定目的的离子液体),

[0119] 无反应性化合物

[0120] 本实施例的目的是确认 $(\text{C}_3\text{CN})\text{MIM}^+\text{BF}_4^-$ (即含有腈官能团的特定目的的离子液体可如同通过计算所预测的那样用于可逆结合 BF_3 (化合物 21, $\Delta E_{\text{rxn}} -5.1\text{kcal/mol}$)。

[0121] 在手套箱中,将 2.11g 的 $(\text{C}_3\text{CN})\text{MIM}^+\text{BF}_4^-$ (密度 $=1.87\text{g/mL}$)加入 25mL 烧瓶中,随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。在 69Torr 和室温下使离子溶液与 9.00mmol 的 BF_3 反应,其相当于 7.98mol BF_3/L 离子液体。这与超过一当量的 BF_3 与每当量的离子液体反应是相一致的。

[0122] 假定 BF_3 与 BF_4^- 阴离子以及与功能性咪唑鎓阳离子的腈基团反应。在这种情况下,总的理论容量为 15.8mol/L (7.89 摩尔离子液体/L)。在加入 8.64mmol 的 BF_3 后混合物变得太粘稠而搅不动。在真空和室温且外部加热的条件下去除反应的 BF_3 ,随着 BF_3 的去除,液体的粘性降低。

[0123] 实施例 11

[0124] 1-(3-氰丙基)-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐($(\text{C}_3\text{CN})\text{MIM}^+\text{BF}_4^-$),溶解于路易斯碱性离子液体载体中的特定目的的路易斯碱性离子液体

[0125] 本实施例的目的是说明溶解在路易斯碱性反应液体(实施例 1)中的特定目的的路易斯碱性离子液体(实施例 10)可充当反应性化合物并且可被用于储存和输送 BF_3 。

[0126] 在手套箱中,将 1.97g 的 $(\text{C}_3\text{CN})\text{MIM}^+\text{BF}_4^-$ (密度 $=1.87\text{g/mL}$,体积 $=1.05\text{mL}$)和 1.33g $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ (密度 $=1.21\text{g/mL}$,体积 $=1.10\text{mL}$)加入 25mL 的Schlenk烧瓶中。一起搅拌两种液体以制成溶液(估计密度 $=1.53\text{g/mL}$),随后进行测量 BF_3 反应的一般程序。在 813Torr 和室温下使离子液体溶液与 19.7mmol 的 BF_3 反应,其相当于 9.12mol BF_3/L 的离子液体溶液。

[0127] 假定 BF_3 与来自两种离子液体的 BF_4^- 阴离子以及功能化的咪唑鎓阳离子的腈基团反应。在这种情况下,总的理论容量为 10.45mol/L (对于 $(\text{C}_3\text{CN})\text{MIM}^+\text{BF}_4^-$ 为 7.72mol/L ,对于 $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ 为 2.76mol/L)。混合物变得轻微地混浊,这与 BF_3 的高负载是相一致的,但保持足够低的粘度以可持续搅拌。从混合物中去除 BF_3 ,结果显示可逆性 $\% = 79\%$,工作容量

= 7.17mol/L(室温, 20-760Torr)。

[0128] 在本实施例中, $(C_3CN)MIM^+BF_4^-$ 作为反应性化合物以及 $BIM^+BF_4^-$ 作为路易斯碱性离子液体载体。反应混合物的总的和工作容量高于单独使用 $BMIM^+BF_4^-$ 。因为反应混合物的粘度远低于单独 $(C_3CN)MIM^+BF_4^-$ 的粘度, 该混合物可以装载 BF_3 至更高的压力。实际上, 该较低粘度的反应混合物储存和输送 BF_3 比单独的 $(C_3CN)MIM^+BF_4^-$ 更有效。