



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월25일
(11) 등록번호 10-1237101
(24) 등록일자 2013년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 7/07 (2006.01) *C01B 7/09* (2006.01)
C01B 7/19 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7011788
(22) 출원일자(국제) 2005년10월20일
 심사청구일자 2010년10월19일
(85) 번역문제출일자 2007년05월25일
(65) 공개번호 10-2007-0073927
(43) 공개일자 2007년07월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/011267
(87) 국제공개번호 WO 2006/045518
 국제공개일자 2006년05월04일
(30) 우선권주장
 04025509.3 2004년10월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 10 2004 061 780.5 2004년12월22일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌
EP1394109 A
WO2002074718 A2

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 기체를 분리하는 방법

(57) 요 약

HF, HCl 또는 HBr 및 기타 성분을 함유하는 기체 혼합물, 특히 카르복실산 플루오라이드, C(O)F₂ 또는 인 펜타플루오라이드, 및 HCl, 임의로는 HF를 함유하는 기체 혼합물을 이온성 액체의 사용에 의해 개별 성분으로 분리할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

HC1, HF 또는 HBr; 및

1종 이상의 기타 기체 성분

을 함유하는 기체 혼합물을 기체 혼합물 중 HC1, HF 또는 HBr, 또는 1종 이상의 기타 성분을 상이한 정도로 흡수하는 1종 이상의 이온성 액체와 접촉시키는, HC1, HF 또는 HBr 및 1종 이상의 기타 기체 성분을 함유하는 기체 혼합물로부터 HC1, HF 또는 HBr을 분리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, C(O)F₂ 및 HC1을 함유하는 혼합물을 C(O)F₂ 및 HC1을 상이한 정도로 흡수하는 1종 이상의 이온성 액체와 접촉시키는, C(O)F₂ 및 HC1을 함유하는 혼합물로부터 HC1을 감소시켜 C(O)F₂를 분리하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, PF₅ 및 HC1을 함유하는 혼합물을 PF₅ 및 HC1을 상이한 정도로 흡수하는 1종 이상의 이온성 액체와 접촉시키는, PF₅ 및 HC1을 함유하는 혼합물로부터 HC1을 감소시켜 PF₅를 분리하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 카르복실산 플루오라이드 및 HC1을 함유하는 혼합물을 카르복실산 플루오라이드 및 HC1을 상이한 정도로 흡수하는 1종 이상의 이온성 액체와 접촉시키고, 이때 혼합물이 같은 방식으로 분리 제거되는 HF를 함유할 수 있는, 카르복실산 플루오라이드 및 HC1을 함유하는 혼합물로부터 HC1을 감소시켜 카르복실산 플루오라이드를 분리하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 카르복실산 플루오라이드가 CH₃C(O)F, CHF₂C(O)F, CF₃C(O)F 또는 C₂F₅C(O)F임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제2항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, HC1 또는 HF보다 카르복실산 플루오라이드, C(O)F₂ 또는 인 펜타플루오라이드를 더 강하게 흡수하는 1종 이상의 이온성 액체가 사용되거나, 또는 카르복실산 플루오라이드, C(O)F₂ 또는 인 펜타플루오라이드보다 HC1 또는 HF를 더 강하게 흡수하는 1종 이상의 이온성 액체가 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 양이온 상태의 질소를 함유하는 이온성 액체가 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, E_T(30) 값이 20보다 크고 배위할 수 있는 음이온을 갖는 이온성 액체가 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 이온성 액체의 음이온이 술포네이트, 술폰아미드, 또는 다염기산의 에스테르 음이온임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 음이온이 모노알킬술페이트 음이온, 모노아릴술페이트 음이온, 에스테르화 포스페이트 또는 포

스포네이트 음이온이고, 이때 알킬, 아릴 또는 에스테르 기가 경우에 따라 1개 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 음이온이 모노-C1-C12-알킬숤페이트 음이온임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 이온성 액체가 p-토실레이트, m-토실레이트, o-토실레이트 및 트리플레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 음이온을 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 이온성 액체가 p-토실레이트 음이온, o-토실레이트 음이온, m-토실레이트 음이온, 또는 이들의 혼합물을 갖는 2종 이상의 이온성 액체의 혼합물; 또는 p-토실레이트 음이온, o-토실레이트 음이온 또는 m-토실레이트 음이온을 갖는 1종 이상의 이온성 액체와, 다른 음이온을 갖는 1종 이상의 추가의 이온성 액체의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 양이온이 이미다졸륨, 이미다졸리늄, 피라졸륨, 옥사트리아졸륨, 티아트리아졸륨, 피리디늄, 피라디지늄, 피리미디늄 또는 피라지늄 화합물의 부류에 속함을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 양이온이, 각각 탄소수가 1 내지 24인 1개, 2개 또는 3개의 치환체에 의해 치환되는 이미다졸륨 양이온이고, 이때 치환체가 다시 페닐과 같은 아릴 기에 의해 치환될 수 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 양이온이 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 또는 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨임을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 이온성 액체로서, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸숤페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 토실레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플레이트 또는 이들의 혼합물이 사용되고, 이때 "토실레이트"가 o-토실레이트, m-토실레이트 또는 p-토실레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 처리할 혼합물을 기체 형태로, 이온성 액체를 통해 통과시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제11항에 있어서, 이온성 액체가 고정화된 형태로 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 분리할 혼합물과 이온성 액체의 접촉을 10 내지 80°C의 온도 및 1 내지 10바(절대압)의 압력에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 이온성 액체에 흡수된 성분을, 이온성 액체를 회수하고/회수하거나 흡수된 성분을 분리하기 위하여 탈착시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 감압, 승온 및 불활성 기체의 이온성 액체로의 통과에서 선택된 하나 이상에 의해 탈착을 수

행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ 를 제조하기 위한 CHClF_2 의 광화학적 산화로부터 기원하거나, 인-염소 화합물과 HF의 플루오르화 반응으로부터 기원하거나, 또는 25°C , 1바(절대압)에서 기체인 카르복실산 플루오라이드를 제조하는 방법으로부터 기원하는 혼합물을 처리하고, 이때 카르복실산 플루오라이드가 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ 또는 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{F}$ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 배치식으로 또는 연속식으로 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

트리플레이트 이온 및 토실레이트 이온을 함유하는 이온성 액체의 혼합물.

청구항 26

제25항에 있어서, 토실레이트 음이온 및 트리플레이트 음이온을 갖는 이온성 액체의 몰비가 3:7 내지 7:3인 혼합물.

청구항 27

제25항 또는 제26항에 있어서, 이온성 액체의 양이온이 상이하거나 동일하고, 이미다졸륨, 이미다졸리늄, 피라졸륨, 옥사트리아졸륨, 티아트리아졸륨, 피리디늄, 피라디지늄, 피리미디늄 또는 피라지늄 화합물의 부류에 속함을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 28

제27항에 있어서, 이온성 액체의 양이온이 상이하거나 동일하고, 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 및 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨중에서 선택됨을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 29

제25항에 있어서, 트리플레이트 음이온 및 토실레이트 음이온을 갖는 이온성 액체의 비율이 이온성 액체의 총량의 75중량% 이상임을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 30

제10항에 있어서, 할로겐 원자가 플루오르 원자인 방법.

청구항 31

제13항에 있어서, 다른 음이온이 트리플레이트 음이온인 방법.

청구항 32

제23항에 있어서, 25°C , 1바(절대압)에서 기체인 카르복실산 플루오라이드를 제조하는 방법이 클로로플루오로알칸의 광화학적 산화 또는 HF에 의한 카르복실산 클로라이드의 플루오르화를 포함하는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 HCl , HF 및/또는 HBr 및 기타 성분을 함유하는 혼합물, 특히 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, 인 펜타플루오라이드 또는 특정 산 플루오라이드 및 HCl , 혹은 HF 를 함유하는 혼합물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] CF3C(0)F 또는 CHF2C(0)F와 같은 기체 유기 산 플루오르-함유 유기 화합물의 출발 물질로서, 예를 들어 수지 또는 엘라스토머의 공단량체인 플루오로비닐 에테르의 출발 물질이다. CF3C(0)F는 살충제로서 제안된 바 있다. 산 플루오라이드는, 제조 방법의 결과로서, HCl 또는 HBr, 때때로 HF도 함유할 수 있다.
- [0003] 인 펜타플루오라이드는 리튬 이온 전지용 전해질 염의 제조에서 중간생성물이다. 인 펜타플루오라이드는, 예를 들어 리튬 플루오라이드와 반응하여 리튬 헥사플루오로포스페이트를 형성할 수 있다. 인 펜타플루오라이드는 인 펜타클로라이드 또는 인 트리클로라이드 및 염소 그리고 플루오르화 수소로부터 제조할 수 있다. 이 반응에서, HCl이 형성되는데, 이를 인 펜타플루오라이드로부터 분리하여야 한다.
- [0004] 카르보닐 플루오라이드는 반도체 기술 및 CVD 반응기 청소를 위한 신규 식각 기체로서 제안되었다. 유럽 특허 출원 제04005421.5호(WO 05/085129호)는 CHClF2로부터 C(0)F2를 제조하기 위한 광화학적 공정이 기술되어 있다. 상기 출원에 기술된 공정은 산소를 사용한 CHClF2의 광산화에 의한 C(0)F2의 제조를 제공한다. 이때, 단일 파장을 갖지는 않지만 대신에 50nm 이상에 걸친 스펙트럼 범위를 갖는 빛(즉, 최단 파장을 갖는 빛 및 최장 파장을 갖는 빛이 50nm 이상 떨어져 있음)이 조사된다.
- [0005] 상기 출원에 기술된 공정에서, 반응기내의 압력은 바람직하게는 주위 압력, 즉 1바(절대압) 이상에 상응한다. 또한 주위 압력보다 높을 수 있다. 압력은 바람직하게는 1바(절대압) 내지 11바(절대압)이다. 온도는 바람직하게는 20 내지 300°C, 특히 바람직하게는 30 내지 300°C, 특히 30 내지 90°C이다. 압력 및 온도 조건은 유리하게는 반응 혼합물이 기체 상태이도록 선택된다.
- [0006] 전술된 공정은 매우 특히 바람직하게는 인가 압력 없이 수행된다. "인가 압력 없이"라는 용어는, 주위 압력(즉, 약 1바) 이외에, 산소 기체(또는 산소-함유 기체, 예를 들어 공기 또는 순수 산소), 및 적당한 경우 염소)을 사용될 수 있기 때문) 및 사용된 임의의 염소의 수송 압력 및 반응에서 형성된 염화 수소 기체에 의해 생성되는 임의의 압력인 추가의 압력이 반응 혼합물에 적용되지 않음을 뜻한다. 반응기의 총 압력은 1.5바(절대압)보다 훨씬 낮은 수송 압력에 따라, 유리하게는 2바(절대압) 미만이고, 주위 압력보다는 크다.
- [0007] 상기 공정은 배치식 또는 바람직하게는 연속식으로 수행될 수 있다. 바람직한 과정은 유동식 장치내로 출발 물질(적당한 원료, 산소 또는 산소-함유 기체(예: 공기 또는 순수 산소), 및 적당한 경우 염소)을 연속 공급하고, 공급되는 양에 상응하는 양의 반응 생성물을 연속 제거하는 것이다. 반응 용기내의 평균 체류시간은 유리하게는 0.01 내지 30분, 바람직하게는 0.1 내지 3분, 특히 바람직하게는 0.3 내지 1.5분이다. 특히 램프(lamp)의 유형, 램프의 방사전력 및 조사 장치의 기하학적 변수에 좌우되는 최적의 평균 체류시간은 생성물 기류의 간단한 시험 및 분석, 예를 들어 기체 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다. 반응 혼합물내에, 예를 들어 반응기내의 적합한 내부장치에 의해 우수한 난류를 생성하는 것도 또한 유리할 수 있다. 배치식 공정의 경우 최적의 체류시간은 동일한 방식으로 결정될 수 있다.
- [0008] 하나의 실시양태는 염소 또는 기타 자유 라디칼 개시제 또는 활성화제의 부재하에 광산화를 제공한다. 예를 들어, 조사는 용융 실리카(fused silica)를 통해 수행될 수 있고; 광원과 반응 혼합물 사이에 위치되지 않은 반응기의 기타 요소는 자연적으로 임의의 물질, 예컨대 방사의 특정 성분을 여과하는 보로실리케이트 유리로 만들어질 수 있다(이하 참조). 적합한 램프는, 예를 들어 250 내지 400nm 또는 심지어 600nm까지의 방사선을 방출하는 통상의 램프이다(스펙트럼은 또한 상한 또는 하한을 넘을 수 있다).
- [0009] 상기 유럽 특허출원의 또 하나의 특히 바람직한 실시양태는 반응 혼합물에 존재하는 원소상 염소의 존재하에 (CHClF2의 중량부당 원소상 염소 최대 0.6중량부) 280nm 이상의 파장을 갖는 빛에 의한 조사를 제공한다. CHClF2 몰당 원소상 염소 1 내지 50몰%, 더 바람직하게는 5 내지 20몰%를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0010] 전술된 공정에서 반응이 원소상 염소의 존재하에 수행되고 파장(λ)이 280nm 이상인 빛에 의한 조사의 활성화가 사용되는 경우, 변환율, 수율 및 선택성이 특히 높다. 280nm 미만의 파장을 갖는 주파수는 본질적으로 이 주파수 스펙트럼 밖에서 차폐된다. 이는 280nm 이상의 파장을 갖는 빛만을 방출하는 조사 램프를 사용하고/사용하거나, 방출광 밖의 적당한 주파수를 차폐하는 수단을 사용함으로써 수행될 수 있다. 예를 들어, 조사는 280nm 이상의 파장을 갖는 빛만을 투과하는, 즉 방사선중 더 짧은 파장의 성분을 차단하는 유리를 통해 수행될 수 있다. 보로실리케이트 유리는, 예를 들어 이 목적에 특히 유용하다. 적합한 유리는, 예를 들어 B2O3 7 내지 13%, SiO2 70 내지 80%, Al2O3 2 내지 7%, Na2O+K2O 4 내지 8% 및 알칼리 토금속 산화물 0 내지 5%를 함유한다(각각의 경우에서 중량%). 보로실리케이트 유리의 공지의 상표는 듀란(Duran), 파이렉스(Pyrex) 및 솔리덱스(Solidex)

이다.

[0011] 출발 물질 대 산소의 몰비는 전술된 유럽 특허출원에 기술된 공정에서 광범위하게 변할 수 있지만, 출발 화합물 몰당 산소 0.4몰 이상을 사용하는 것이 유리하다. 특히 우수한 결과는 출발 화합물 대 산소의 몰비가 1:0.4 내지 1:1, 특히 1:0.4 내지 1:0.6일 때 달성된다. 산소는, 전술된 바와 같이, 공기의 형태로 사용될 수 있다. 산소는 바람직하게는 O_2 /불활성 기체 혼합물의 형태로 사용되지만, 특히 순수한 산소로서 사용된다. 생성물 순도에 있어서, 반응물에 물이 거의 존재하지 않는 것이 바람직하다(예를 들어, 30ppm 미만). 경우에 따라, 반응물은 공기의 방식으로, 예컨대 분자체에 의해 비밀연행된 물을 제거할 수 있다. $C(O)F_2$ 와 HCl 의 분리는, 예를 들어 압력 증류에 의해 달성될 수 있다.

[0012] 그러나, $C(O)F_2$ 와 HCl 의 비점이 서로 가깝다는 점 때문에, 증류에 의한 분리는 비용이 많이 듈다.

[0013] HF를 함유하는 혼합물은, 예를 들어 플루오르화 수소에 의한 플루오르화 반응의 결과일 수 있다. 따라서, 카르복실산 플루오라이드는 카르복실산 클로라이드와 HF의 반응에 의해 또는 광화학적으로(US-A 6489510호) 제조될 수 있다. 이를 혼합물은 일반적으로 HCl 을 또한 함유한다.

[0014] HCl /카르복실산 플루오라이드, HF/카르복실산 플루오라이드, HF/ HCl /카르복실산 플루오라이드, HCl/PF_5 또는 $HCl/C(O)F_2$ 분리의 전술된 문제 이외에, 일반적으로 HF, HCl 또는 HBr 을 다른 성분과 함께 함유하는 기체 혼합물로부터 HF, HCl 또는 HBr 을 분리 제거하거나 또는 이 기체 혼합물을 분별화하여, HF, HCl 또는 HBr 이 감소되거나 다른 성분 또는 성분들이 농축된 기체 혼합물 또는 순수한 기체를 제공하는 것이 바람직할 수 있다.

[0015] 유럽 특허출원 EP-A 1 394 109호에는 산 플루오라이드로부터 HF 및 유사 산을 분리하는 방법이 기술되어 있다. 탈산제로서, 비점이 50°C 이상이고 헤테로원자로서 질소를 갖는 헤테로방향족 화합물이 권장된다. 전술된 특허출원의 명세서에 나타낸 바와 같이, 헤테로방향족 화합물은 아민(아민은 100°C 미만의 온도에서도 상당한 증기 압을 가짐)(예: 이미다졸 또는 피리딘) 또는 아미노기(예: 피리딘 또는 이미다졸 기)를 갖는 적당한 이온교환 수지일 수 있다. 이러한 중합체의 예는 폴리비닐(4-피리딘) 및 폴리비닐(2-피리딘)이다. 이온성 액체는 사용되지 않는다.

[0016] 국제 특허출원 WO 02/074718호에는 비점-유사 혼합물 또는 공비 혼합물의 분리를 위한 선택적 첨가제로서 이온 액체가 개시되어 있다. 이를 혼합물은 액체 또는 응축 기체이다. 즉, 분리는 액체-액체 분리이다. 분리되는 혼합물로서, 물과 아민, 테트라히드로푸란, 포름산, 알콜, 아세테이트, 아크릴레이트, 아세트산의 혼합물, 아세톤과 메탄올의 혼합물 또는 비점-유사 혼합물(예: C_4 -, C_3 -탄화수소 또는 알칸/알켄)이 언급되어 있다. 따라서, 혼합물은 순수한 유기 혼합물(종종 탄소수 3 이상의 화합물의 혼합물) 또는 물을 함유하는 혼합물이다.

[0017] 미국 특허출원 2004/0035293호에는 브뢴스테드-산 특성을 갖는 기, 예컨대 술폰산 기를 갖는 이온성 액체가 개시되어 있다. 이러한 이온성 액체는 기체를 분리 제거하거나(예컨대, CO_2 또는 COS 를 분리 제거하거나 전달하거나), 알켄, 알킨 또는 CO 를 분리 제거하거나, 또는 촉매작용을 위하여 사용될 수 있다.

[0018] 미국 특허출원 2002/0189444호(미국 특허 제6579343호)에는 이온성 액체에 의해 기체를 정제하는 공정이 개시되어 있다. 예를 들어, 기체 혼합물로부터 물, CO_2 , 산소 등을 분리 제거할 수 있다. 이러한 식으로, 천연기체, 공기 또는 산소를 정제할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0019] 따라서, 본 발명의 목적은 기체 혼합물로부터 HF, HCl 또는 HBr 을 분리 제거하여 HF, HCl 또는 HBr 이 감소되거나 기타 성분 또는 성분들이 농축된 기체 혼합물을 제공할 수 있는, 수행하기 간단한 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 바람직한 목적은, $C(O)F_2$ 또는 인 펜타플루오라이드 및 HCl 을 함유하는 혼합물로부터 HCl 이 감소된 $C(O)F_2$, 인 펜타플루오라이드 또는 카르복실산 플루오라이드를 얻을 수 있거나 또는 상기 혼합물로부터 $C(O)F_2$ 또는 인 펜타플루오라이드를 농축된 형태로 얻을 수 있는 방법을 제공하는 것이다. 이 목적은 본 발명의 방법에 의해 달성된다.

[0021] 가장 넓은 의미에서, 본 발명의 목적은 HF, HCl 또는 HBr 및 1종 이상의 다른 기체 성분을 함유하는 기체 혼합물로부터 HF, HCl 또는 HBr 을 분리하기 위한 본 발명의 방법에 의해 달성되는데, 이때 기체 혼합물을 HF, HCl 또는 HBr 또는 1종 이상의 다른 성분을 상이한 정도로 흡수하는 1종 이상의 이온성 액체와 접촉시킨다. 어느

경우에서도 물을 첨가하지 않고 이온성 액체는 바람직하게는 본질적으로 물을 함유하지 않으므로(예컨대, 수분 함량이 0.1중량% 미만임), 플루오라이드의 가수분해는 있다 해도 소량으로만 일어날 수 있다. 이온성 액체는 본 발명의 방법에서 처음에 첨가된다. 처리할 기체 혼합물에 기타 성분으로서 존재하는 화합물은 표준 상태(25 °C, 1바 절대압)하에 기체인 화합물이다(예컨대, 트리플루오로아세틸 플루오라이드, 트리플루오로아세틸 플루오라이드, PF_5 , $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ 등).

[0022] 이온성 액체에 존재하는 물은 기체 혼합물의 가수분해-민감성 성분(카르보닐 플루오라이드, 산 플루오라이드 또는 PF_5)과의 반응에 의해, 분별화할 기체 혼합물이 그를 통과할 때 소비된다. 형성된 성분은 대개 휘발성이고 이온성 액체로부터 제거하기가 쉽다.

[0023] 본 방법은 HCl 을 분리 제거하기에 특히 적합하며, 이와 관련하여 본 발명을 추가로 기술하겠다.

[0024] 본 방법은, 예를 들어 HCl , 및 표준 상태하에 기체인 카르복실산 클로라이드(예컨대, 트리플루오로아세틸 클로라이드(TFAC) 또는 디플루오로아세틸 클로라이드(DFAC))를 함유하는 기체 혼합물에 적합하다. 이 방법은 또한 표준 상태하에 기체인 카르복실산 플루오라이드, 특히 디플루오로아세틸 플루오라이드, 트리플루오로아세틸 플루오라이드, $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{F}$ 또는 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ 로부터 HCl 을 분리하는데 사용될 수 있다. 이 방법은 또한 HBr 및 기타 성분을 함유하는 기체 혼합물에 적용될 수 있다. 바람직하게는 탄소수 2 이하의 카르보닐 플루오라이드 또는 카르복실산 클로라이드 또는 카르복실산 플루오라이드를 정제하는데 사용된다. HF 가 존재하는 경우, HF 도 마찬가지로 분리 제거된다.

[0025] 종래 기술에 따른 다수의 공정은 액체 성분 또는 응축된 기체의 분리를 제공하지만, 본 발명의 방법에서는 기체 혼합물을 기체 형태로 이온성 액체와 접촉시켜 분별화하는 것이 바람직하다(즉, 이온성 액체와 응축된 상태로 접촉시키지 않음).

[0026] $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ 및 HCl 을 함유하는 기체 혼합물을 처리하고, 카르복실산 플루오라이드 및 HF 및/또는 HCl 을 함유하는 기체 혼합물을 처리하거나 또는 인 펜타플루오라이드 및 HCl 을 함유하는 기체 혼합물을 처리하는 전술된 특정 목적은, HF 또는 HCl 또는 HF 와 HCl 이 감소되거나 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, 카르복실산 플루오라이드 또는 인 펜타플루오라이드가 농축된, $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, 카르복실산 플루오라이드 또는 인 펜타플루오라이드를 분리하기 위한 본 발명의 방법에 의해 달성된다. 이 바람직한 방법은 상기 혼합물을 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, 카르복실산 플루오라이드 또는 인 펜타플루오라이드를 상이한 정도로 흡수하는 이온성 액체와, HF , HCl 또는 HBr 을 흡수할 정도로 접촉시킨다. HCl , HF 또는 HBr 을 다른 성분으로 통과시켜 그를 흡수하는 이온성 액체를 선택하는 것이 가능하지만, HCl , HF 또는 HBr 은 이온성 액체에 의해 더 강하게 흡수되고, HCl , HF 및/또는 HBr 이 감소된 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, 카르복실산 플루오라이드 또는 인 펜타플루오라이드가 이온성 액체를 통과하여 분리될 수 있거나, 또는 얻어진 기체 또는 기체 혼합물이 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, 카르복실산 플루오라이드 또는 인 펜타플루오라이드에 농축되는 것이 사실이다. 본 발명은 HCl 및 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ 를 함유하는 혼합물에 대한 그의 바람직한 적용에 대하여 추가로 설명된다.

[0027] 본 발명에 있어서, 이온성 액체는 와서샤이드(Wasserscheid) 및 카임(Keim)의 문헌[Angewandte Chemie 2000, 112, 3926-3945]에 정의된 바와 같다. 이온성 액체는, 예를 들어 용매로서 사용될 수 있다. 언급된 문헌에 기술된 바와 같이, 이온성 액체는 비교적 저온에서 용융하고 비분자, 이온 특징을 갖는 염이다. 이들은 비교적 저온에서도(예컨대, <100 °C) 액체이고, 비교적 낮은 점도를 갖는다. 이들은 다수의 유기, 무기 및 중합체성 물질에 대하여 매우 우수한 용매 능력을 갖는다.

[0028] 또한, 이온성 액체는 일반적으로 불연성이고, 비부식성이고, 낮은 점도를 가지고, 감지할 수 없는 증기압을 나타낸다.

[0029] 본 발명에서 사용될 수 있는 이온성 액체의 이온은 하나 이상의 양전하 또는 음전하를 가질 수 있고, 하나의 양전하 및 하나의 음전하를 갖는 이온이 바람직하다.

[0030] 물질의 혼합물의 분리에 적합한 이온성 액체는 WO 02/074718호에 기술되어 있다. 이들은 양이온으로서 암모늄, 구아니디늄 또는 포스포늄 이온을 갖는 이온성 액체를 기본으로 한다. 일반적으로, 이온성 액체는 기체 혼합물의 성분을 분별화하여 분해시키는 화학 반응을 겪지 않도록 선택된다. 이는 간단한 시험에 의해 쉽게 보장될 수 있다. 수분에 민감한 성분이 기체 혼합물에 존재하는 경우, 예컨대 반응기내 건조제에 의해 또는 무수 불활성 기체에 의한 플러싱(fushing) 등에 의해, 수분을 충분히 제외시키는 것이 유리하다. 산소에 대한 임의의

민감성에 대해서도 동일하게 적용한다. 추가의 이온성 액체, 예컨대 구아니디늄 양이온을 갖는 것을 이용하는 것도 가능하다.

[0031] 본 발명에 있어서, 질소를 함유하는 양이온이 바람직하다.

[0032] 이하에 적합한 양이온 및 음이온이 더 상세히 기술되어 있는데, 당업자라면 사용가능한 이온성 액체를 제공하기 위하여 개개의 양이온/음이온 쌍이 100°C 이하의 온도에서 액체이어야 하는 생성물을 제공하여야 함을 알 것이다. 주위 온도(약 20°C)에서 액체인 이온성 액체 또는 이온성 액체 혼합물이 특히 유리하다.

[0033] 와서사이드 및 카임의 상기 공보에 인-함유 양이온, 특히 4개의 동일하거나 상이한 알킬 기(예컨대, 부틸, 옥틸 또는 페닐 라디칼)를 갖는 포스포늄 양이온이 언급되어 있다.

[0034] 질소-함유 양이온이 바람직한데, 본 발명은 이 실시양태에 대하여 더 상세히 기술할 것이다.

[0035] 원칙적으로, 암모늄 양이온에 1종 이상의 유기 치환체를 갖는 모든 공자의 양이온을 사용하는 것이 가능하다. 일반적으로, 이들은 1급, 2급, 3급 및 4급 암모늄 양이온이다. 치환체는, 예를 들어 선형 또는 분지형 알킬 기, 예를 들어 탄소수 1 내지 12의 알킬 기일 수 있다. 질소 원자에 동일하거나 상이한 알킬 치환체가 존재하는 것이 가능하다. 치환체는 또한 방향족 라디칼, 예를 들어 경우에 따라 1종 이상의 치환체(예를 들어, 1종 이상의 C1-C3 기)를 함유할 수 있는 페닐 라디칼일 수 있다. 아릴알킬 치환체, 예를 들어 벤질 라디칼도 또한 가능하다. 구아니디늄 양이온 및 이소우로늄 양이온도 또한 적합한 양이온이다(이러한 화합물은 메르크 다름스 타트(Merck Darmstadt)로부터 구할 수 있음). 질소의 치환체는 수소, 선형 또는 분지형 알킬 기 또는 아릴 기일 수 있다. 질소, 산소 및 황 원자의 치환체는 선형 또는 분지형 알킬 기 또는 아릴 기일 수 있다. 질소의 치환체로서 수소가 또한 존재할 수 있다.

[0036] 또한, 환상 포화 암모늄 양이온, 예를 들어 독일 특허출원 공개공보 DE 101 14 565호에 언급된 것, 치환되거나 치환되지 않은 일환상 또는 이환상 포화 암모늄 양이온, 예를 들어 피페리디늄 또는 히드록실-치환된 피페리디늄을 사용하는 것이 가능하다. 이환상 아민의 양이온, 특히 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-4-엔 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 및 상기 공보에 언급된 디알킬아미노피페리딘 및 디알킬아미노피페라진(알킬은 C1 내지 C4임)과 같은 아미노-치환된 환상 아민이 양이온 형태로 또한 사용될 수 있다.

[0037] 적합한 양이온은 또한 하나 이상의 질소원자 및 경우에 따라 산소원자 또는 황원자를 함유하는 헤테로환상 화합물을 포함하고, 이들은 상기 WO 02/074718호 제4쪽 내지 제6쪽에 언급된 바 있다. 이들은 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 이미다졸, 1H-피라졸, 3H-피라졸, 4H-피라졸, 1-피라졸린, 2-피라졸린, 3-피라졸린, 1-이미다졸린, 2-이미다졸린, 4-이미다졸린, 티아졸, 옥사졸, 1,2,4-트리아졸(2 또는 4 위치의 질소원자의 양전하), 1,2,3-트리아졸(2 또는 3 위치의 질소원자의 양전하) 및 피롤리딘의 구조를 기본으로 한다. 치환체의 상세는 WO 02/074718호 제6쪽 내지 제13쪽에서 찾을 수 있다. N-알킬이소퀴놀린, 알킬트리아졸륨, N-알킬이미다졸린의 양이온도 마찬가지로 사용될 수 있다. 이들 구조는 수소에 의해 치환될 수 있다. 하나 이상의 수소원자는 또한, 예를 들어 탄소수 1 내지 18의 알킬 기(C2-C18-알킬 기는 또한 쇄내에 하나 이상의 산소 또는 황 원자 또는 이미노 기를 함유할 수 있음), C6-C12-아릴, C5-C12-시클로알킬, 또는 5원 또는 6원의 산소-, 질소- 또는 황-함유 헤테로환상 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 치환체 2개는 또한 하나 이상의 산소 또는 황 원자 또는 이미노 기가 사이에 낄 수 있는 불포화 또는 포화 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다. 언급된 치환체는 다시 판능기, 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 할로겐, 헤테로원자 및/또는 헤테로환에 의해 치환될 수 있다.

[0038] 양전하를 함유하는 질소원자의 치환체는 또한, 예를 들어 C1-C18-알킬카르보닐, C1-C18-알킬옥시카르보닐, C5-C12-시클로알킬카르보닐 또는 C6-C12-아릴카르보닐일 수 있고; 이들 치환체도 역시 판능기, 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 할로겐, 헤�테로원자 및/또는 헤�테로환에 의해 다시 치환될 수 있다.

[0039] 5원 또는 6원 고리를 갖는 이러한 헤테로환의 양이온이 본 발명의 방법에서 바람직하다.

[0040] 특히 적합한 양이온은 이미다졸륨, 이미다졸리늄, 피라졸륨, 옥사트리아졸륨, 티아트리아졸륨, 피리디늄, 피라디지늄, 피리미디늄 또는 피라지늄 양이온이다. 이때, 탄소원자는 바람직하게는 수소, C1-C12-알킬, 또는 히드록시 또는 CN 기에 의해 치환된 C2-C12-알킬에 의해 치환될 수 있다. 양전하를 함유하는 질소원자는 바람직하게는 아세틸, 메틸, 에틸, 프로필 또는 n-부틸에 의해 치환될 수 있다. 적당한 경우, 고리에 존재하는 임의의 추가의 질소원자의 경우에서와 같이, 상기 질소원자는 또한 수소 또는 C1-C12-알킬 기에 의해 치환될 수 있다. C1-C12-알킬은 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 n-부틸이다.

[0041] 전술된 양이온을 함유하는 올리고머 및 중합체를 사용하는 것도 또한 가능하다(예를 들어, 요시자와(M.

Yoshizawa), 오기하라(W. Ogihara) 및 오노(H. Ohno)의 문헌[Polym. Adv. Technol. 13, 589-594, 2002] 참조). 그러나, 본 발명의 목적을 위하여는 단량체성 양이온이 바람직하다.

[0042] 매우 특히 바람직한 양이온은, 각각 탄소수가 1 내지 24인 1개, 2개 또는 3개의 치환체에 의해 치환되는 이미다졸륨 양이온이고; 이때 이들 치환체는 다시, 예를 들어 아릴 기에 의해 치환될 수 있다. 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-펜틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-헵틸-3-메틸이미다졸륨, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨, 1-노닐-3-메틸이미다졸륨, 1-데실-3-메틸이미다졸륨, 1-운데실-3-메틸이미다졸륨, 1-도데실-3-메틸-이미다졸륨, 1-벤질-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨이 특히 바람직하다. 양이온으로서 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨("EMIM"), 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 및 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨("BMIM")이 매우 적합하다.

[0043] 특히 적합한 음이온은 수소결합을 형성할 수 있는 음이온이다. 알킬술페이트 또는 아릴술페이트와 같은 강한 배위 음이온은 트리플루오로메탄술포네이트 및 특히 헥사플루오로포스페이트 또는 테트라플루오로보레이트와 같은 약한 배위 음이온보다 더 적합한데, 이들은 종종 1단계 과정으로도 우수한 정제 결과를 제공하기 때문이다. 추가의 적합한 음이온은 할라이드이지만, 특히 일염기성 또는 다염기성 옥소산 또는 이들의 유도체(예: 에스테르 또는 아미드)의 음이온, 예컨대 술포네이트 또는 술폰아미드가 바람직하다. 추가의 적합한 이온성 액체는 다음과 같은 음이온을 갖는 것이다: 총 탄소수 2 내지 8의 알킬카르복실레이트, 예를 들어 아세테이트; 할로겐, 특히 플루오르에 의해 치환된 알킬카르복실레이트, 예컨대 트리플루오로아세테이트; 술페이트; 수소술페이트; 포스페이트; 수소포스페이트; 이수소포스페이트; 특정 음이온이, 예를 들어 메틸술페이트, 에틸술페이트, n-프로필술페이트, n-부틸술페이트 내지 n-옥틸술페이트인, 선형 또는 분지형일 수 있는 C1-C12-알킬 라디칼을 갖는 알킬술페이트; 1종 또는 2종의 C1-C12-알킬 라디칼을 갖는 알킬포스페이트 및 디알킬포스페이트, 예컨대 메틸포스페이트, 디메틸포스페이트, 에틸포스페이트, 디에틸포스페이트, n-프로필포스페이트, 디-n-프로필포스페이트, n-부틸포스페이트, 디-n-부틸포스페이트; C1-C12-알킬술포네이트, 바람직하게는 C1-C4-알킬술포네이트, 예컨대 메틸-, 에틸-, n-프로필-, n-부틸술포네이트; 하나 이상의 할로겐원자, 바람직하게는 플루오르로 치환된 C1-C12-알킬 기를 갖는 술포네이트, 예컨대 트리플루오로메틸술포네이트(트리플레이트); 아릴술포네이트, 예컨대 토실레이트; 인에 직접 결합된 C1-C12-알킬 기를 갖는 포스포네이트, 예컨대 메틸포스포네이트, 에틸포스포네이트, n-프로필포스포네이트, n-부틸-포스포네이트; 1개 이상의 할로겐원자, 바람직하게는 플루오르에 의해 치환되고, 인에 직접 결합된 C1-C12-알킬 기를 갖는 포스포네이트, 예컨대 트리플루오로메틸포스포네이트; 경우에 따라 하나 이상의 할로겐 원자, 바람직하게는 플루오르 원자에 의해 또한 치환될 수 있는 C1-C12-알킬 기를 갖는 전술된 포스포네이트의 에스테르; 비스(C1-C12-알킬술포네이트)의 아미드(이때, 알킬 기는 경우에 따라 하나 이상의 할로겐 원자, 바람직하게는 플루오르에 의해 치환될 수 있음), 예컨대 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드.

[0044] 바람직한 음이온은 C1-C12-알킬술페이트, 특히 바람직하게는 C1-C4-알킬술페이트, 특히 메틸술페이트 및 에틸술페이트이고, 또한 이하에 나타낸 바와 같이, 트리플레이트 및 토실레이트, 및 이들의 혼합물이다.

[0045] 과학적인 설명을 의도하는 것이 아니지만, 결과는 이온성 액체의 극성 때문이라기 보다는 HCl 또는 HBr의 흡수에 영향을 주는 이온성 액체내의 강한 배위 음이온(예컨대, 메틸술페이트 및 에틸술페이트)의 존재 때문임을 나타낸다. 약한 배위 또는 "비배위" 음이온(스트라우스(S. H. Strauss)의 문헌[Chem. Rev. 1993, 93, 927-942]), 예컨대 음전하가 강하게 비편재화되어 있는 SO_3CF_3 및 특히 PF_6^- 및 BF_4^- 는 임의의 특히 강한 HCl 또는 HBr 흡수 효과를 나타내지 않는다. 반면에, SO_3CF_3 음이온을 갖는 이온성 액체는 이들이 HCl 및 기체 혼합물의 다른 성분에 대하여 매우 안정하다는 공정 가공 이점을 갖는다. HCl에 대한 다소 낮은 친화성은 높은 안정성에 의해 균형잡는다. 경우에 따라, HCl의 제거가 바람직한 정도로 달성될 때까지 음이온으로서 SO_3CF_3 을 갖는 이온성 액체에 의한 흡수 공정을 2번 또는 그 이상 수행한다. 매우 유용한 것으로 밝혀진 추가의 음이온은 3종의 이성질체성 토실레이트 음이온(o -톨루엔술포네이트, m -톨루엔술포네이트, 특히 p -톨루엔술포네이트)이다. 토실레이트 음이온을 갖는 이온성 액체는 실온에서 액상 또는 고상일 수 있다. 토실레이트 음이온을 갖는 이온성 액체는, 경우에 따라, 용점을 낮추는 다른 이온성 액체와의 혼합물 형태로 사용될 수 있다(이는 자연적으로 바람직한 것보다 높은 용점을 갖는 다른 이온성 액체에도 또한 적용됨). 트리플레이트 및 토실레이트의 음이온 혼합물을 함유하거나 또는 바람직하게는 이들로 이루어지는(예컨대, 0.1:1 내지 10:1, 바람직하게는 3:7 내지 7:3의 몰비로) 이온성 액체는 소모 유효성과 안정성간의 우수한 절충물이고, 0 내지 60°C의 충분히 낮은 용점을 갖는다. 전술된 "혼합물로 이루어진"이란 트리플레이트 및 토실레이트가 아닌 음이온을 갖는 이온성 액체는 존재하지 않

음을 뜻한다.

[0046] 바람직한 이온성 액체는 종종 E_T (30)값이 20 이하, 바람직하게는 30 이하, 특히 40 이하인 것이다. 이 값은 극성의 척도이다(라이하르트(Reichardt)의 문헌[Solvent Effects in Organic Chemistry, Weinheim VCH, 1979, XI(Monographs in Modern Chemistry; 3) page 241] 참조).

[0047] 본 발명의 방법에서, 오직 하나의 화합물을 함유하는 이온성 액체를 사용하는 것이 가능하다. 또한 2종, 3종 또는 그 이상의 상이한 이온성 액체의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 식으로, 예를 들어 분리 특성(예를 들어, 분리 제거할 화합물에 대한 극성 또는 친화성)에 영향을 주는 것이 가능하거나; 또는 혼합물이 고체가 되는 점도 또는 온도에 영향을 주는 것이 가능하다. 후자는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플레이트 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 토실레이트의 혼합물에서 이용된다.

[0048] 처리할 기체 혼합물과 이온성 액체의 접촉은 기체-액체 공정에서 통상적인 방법에 의해 일으킬 수 있다. 예를 들어, 처리할 기체 혼합물을 이온성 액체를 통해 통과시킬 수 있고; 적합한 노즐, 프릿(frit) 또는 혼합 장치에 의해 접촉 면적을 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 기포 칼럼내에서 접촉시키는 것이 가능하다. 경우에 따라, 이온성 액체는 또한, 예컨대 지지체(예컨대, 세라믹 물질)상에 고정화시키거나 또는 중합체내에 도입할 수 있는데, 이러한 실시양태는 덜 바람직하다.

[0049] 압력을 광범위내에서 변할 수 있고, 예를 들어 주위 압력 내지 10바(절대압) 또는 그보다 높을 수 있다. 공정 가공 용어에서, 기체 혼합물을 이온성 액체내로 밀어넣기 위하여는 주위 압력 또는 약간 과압에서 접촉시키는 것이 가장 간단하다.

[0050] 온도도 마찬가지로 광범위내에서 변할 수 있다. 온도는 점도가 바람직한 범위가 되도록 유리하게 선택된다. 본질적으로 분해점 내지 고화점에 이르는, 바람직하게는 100°C로부터 아래로 고화점에 이르는, 이온성 액체 또는 이온성 액체 혼합물의 온도 범위가 가능하다. 분리할 혼합물과 접촉되는 이온성 액체의 온도는 바람직하게는 이온성 액체의 고화점(예컨대, 10°C 이상) 내지 80°C의 범위이다. 기술된 바와 같이, 고화점 내지 분해점의 범위가 원칙적으로 가능하다.

[0051] 이상적으로는, HCl 또는 HF가 이온성 액체내에 보유되고, $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$, PF_5 또는 산 플루오라이드는 이온성 액체를 통과한다. 충분한 순도의 경우에서, 기체는 응축되어 개개의 용도로 통과될 수 있다. 일부 분리 문제의 경우에서, 마찬가지로 이온성 액체를 통과하는 추가의 성분이 기체 혼합물에 존재할 수 있다. CHClF_2 의 광화학적 산화로부터의 $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ 및 HCl의 기체 혼합물의 경우에서, 예를 들어 출발 물질이 또한 존재하는 것이 가능하다. 이온성 액체내에 보유되지 않은 기체 혼합물의 성분은, 이온성 액체로의 통과 이전에, 통상적인 방식으로, 예컨대 분별 증류 또는 응축에 의해 분리 제거될 수 있다. 또 다르게는, 이들은 처리할 기체 혼합물내에 남아서, 이온성 액체와 접촉한 후에 분리 제거될 수 있다. 일례는 분별 증류 또는 응축이고, 이를 다음에 경우에 따라 저온 증류를 행할 수 있다.

[0052] 이온성 액체내에 보유된 성분은 재콘디ショ닝화(예컨대, 진공 적용, 가열, 불활성 기체로의 통과 등)에서, 경우에 따라 2가지 이상의 상기 물리적 조치의 조합에 의해(예컨대 온도 증가 및 진공 적용) 물리적으로 그로부터 회수될 수 있다. 이온성 액체로부터 이온성 액체에 보유된 기체 혼합물의 성분을 분리하면 동시에 신규 용도에 이용가능한 이온성 액체가 재생된다. 탈착 온도는 바람직하게는 100°C 이하이지만, 이온성 액체의 분해점 미만까지 올라갈 수 있다. 진공 적용의 경우에서, 기술적 이유로 1밀리바가 종종 바람직한 한도이다. 그러나, 성공적인 실험에서 나타난 바와 같이, 더 낮은 압력, 예컨대 10^{-3} 밀리바에서 작업하는 데에 이의가 없다. 탈착은 100°C 이하, 바람직하게는 40°C에 이르는 온도에서도 매우 빨리 일어난다(예컨대, 1 내지 2시간 이내). 대조적으로, EP-A 1 394 109호에 기술된 바와 같이 흡수된 성분을 제거하려면 150°C 이상에서 수시간동안 가열하여야 한다.

[0053] 압력을 바꿔서 탈착하는 경우, 부하 압력보다 낮은 압력에서 탈착을 수행하는 것이 중요하다. 기체 혼합물 및 이온성 액체가 초대기압, 예컨대 5바(절대압) 이상에서 접촉되면, 후속 탈착은 주위 압력 또는 그보다 약간 높은 압력, 예컨대 1 또는 1.5바(절대압)의 압력에서 행할 수 있다. 탈착은 자연적으로 초대기압 및 경우에 따라 승온에서 수행되어, 이온성 액체의 재콘디ショ닝을 완료할 수 있다.

[0054] 본 발명은 또한 트리플레이트 및 토실레이트 이온을 함유하는 이온성 액체의 혼합물을 제공한다. 토실레이트 음이온을 함유하는 이온성 액체 대 트리플레이트 음이온을 함유하는 이온성 액체의 몰비가 0.1:10 내지 10:0.1, 바람직하게는 3:7 내지 7:3인 혼합물이 바람직하다. 토실레이트는 o-토실레이트, m-토실레이트, 바람직하게는

p-토실레이트이다.

[0055] 양이온이 상이하거나 바람직하게는 동일하고 이미다졸륨, 이미다졸리늄, 피라졸륨, 옥사트리아졸륨, 티아트리아졸륨, 피리디늄, 피라디지늄, 피리미디늄 또는 피라지늄 화합물의 종류에 속하고, 특히 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨("EMIM"), 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 및 1-n-부틸-3-메틸이미다졸륨 ("BMIM")중에서 선택되는 이온성 액체의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0056] 본 발명의 혼합물에서, 트리프렐이트 및 토실레이트 음이온을 갖는 이온성 액체의 비율은 바람직하게는 이온성 액체 총량의 75중량% 이상이다. 100중량%에 대한 나머지는 다른 음이온(예컨대, 에틸슬레이트 음이온)을 갖는 이온성 액체에 의해 이루어진다. 트리플레이트 및 토실레이트 음이온을 갖는 이온성 액체의 비율은 바람직하게는 90중량% 이상이고, 매우 특히 바람직하게는 100중량%이다. 특히 바람직한 혼합물은 EMIM 트리플레이트 및 EMIM 토실레이트를 포함하거나, 또는 언급된 두 성분으로 이루어진다.

[0057] 본 발명의 방법은 종래 기술에서 알려져 있지 않은 새로운 분리 문제에 관한 것이다. 이는 무기 성분(HCl, HBr, HF)이 분리 제거되거나 참여하고, 분리에 사용되는 것이 아민이 아니라 이온성 액체라는 점에서 공지의 방법과는 상이하다. 이 방법은 HCl, HF 및 HBr을 혼합물의 다른 가수분해-민감성 성분(예컨대, 기상 카르복실산 클로라이드 및 카르복실산 플루오라이드, 특히 인 펜타플루오라이드 또는 C(O)F₂로부터)으로부터 간단한 방식으로 분리 제거할 수 있다는 이점이 있다. 제조 방법의 결과로서 얻어지는, C(O)F₂를 갖는 혼합물로부터 HCl을 분리하는 능력이 특히 유리하다. 예를 들어, 미국 특히 제3,253,029호 및 제4,092,403호에서보다(분리제로서 아세토니트릴이 사용됨) 상당히 우수한 정도의 분리가 본원에서 달성된다. 또한, 이온성 액체의 재콘디ショ닝화는 아세토니트릴 또는 아민 히드로클로라이드와 같은 유기 용매의 재순환에 비하여 상당히 유리하다. 인-염소화합물과 HF의 플루오르화 반응, 특히 인(III) 클로라이드 또는 인(V) 클로라이드 및 HF, 및 적당한 경우 Cl₂ 또는 F₂로부터의 PF₅의 제조에서 기원하는 혼합물을 처리하는 것도 가능하다.

[0058] 하기 실시예는 본 발명을 그의 범주를 제한함이 없이 설명한다.

실시 예

개론

[0060] 하기 실시예에서, 일부 경우에 실험을 위해 제조되고 서로 분리될 두 성분만을 함유한 시험 혼합물을 사용하였다. 다른 실시예에 있어서, 광산화 실험으로부터 기원하고 분리될 성분 C(O)F₂ 및 HCl 뿐만 아니라 추가의 성분, 특히 출발 화합물 CHClF₂도 함유하는 혼합물을 사용하였다. 후자의 화합물은 카르보닐 플루오라이드와 함께 이온성 액체를 통과하였다. 생성된 혼합물을 중류에 의해 추가로 증류할 수 있고, 추가의 성분은 이렇게 분리 제거되었다. 또 다르게는, 예컨대 추가의 성분을 함유하는 반응 혼합물의 중류에 의한 정제를 먼저 수행하여 반응 성분을 사전에 분리 제거할 수 있고, 생성된 기체 혼합물은 카르보닐 플루오라이드 및 HCl만을 함유하는데, 이는 이온성 액체에 의해 분리되었다.

[0061] 실험에서, 토실레이트는 항상 p-토실레이트였다.

[0062] 실시예 1: C(O)F₂를 갖는 혼합물로부터 HCl의 분리

1.1. 실온에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸슬레이트의 사용

[0064] 아직 공개되지 않은 유럽 특허출원 제04 00 5421.5호로서 전술된 공정을 사용하는 CHF₂Cl의 광산화에 의해 C(O)F₂/HCl 기체 혼합물을 제조하였다. C(O)F₂ 45%, HCl 34%, O₂ 6% 및 추가의 반응 성분(출발 물질 등)의 조성을 갖는 조질의 기체 혼합물을 0.8몰/h의 유속으로 약간 승압에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸슬레이트 ("EMIM 에틸슬레이트") 115g(0.49몰)을 함유하는 세정병을 통과시켰다. 기체 혼합물의 가수분해-민감성 성분(예컨대, C(O)F₂)을 얻기 위하여, 장치내 및 이온성 액체내 수분을 제외하거나 최소화하는 것이 유리하다. 이는 장치를 무수 질소로 풀려싱하고 이온성 액체를 가열하면서 배기함으로써 달성하였다.

[0065] 실험을 시작한 직후, 세정병의 하류에서 다음과 같은 기체 조성물이 기체 크로마토그래피에 의해 검출되었다: C(O)F₂ 67%, HCl 0.0%, O₂ 9% 및 추가의 반응 성분 24%. 기체 혼합물에 존재하는 다른 성분의 비율은 이온성 액체를 통과하면서 감소되지 않았다.

[0066] 1.2. 아세토니트릴의 사용(비교예)

[0067] 실험 과정은 1.1.에 기술된 바와 같았다.

[0068] C(O)F_2 47%, HCl 30%, O_2 9% 및 추가의 반응 성분 14%의 조성을 갖는 조질의 기체 혼합물을, 아세토니트릴 83g(2몰)을 함유하는 세정병을 통해 0.8몰/h의 유속으로 통과시켰다. 실험을 시작한 직후, 세정병의 하류에서 다음과 같은 기체 조성물이 기체 크로마토그래피에 의해 검출되었다: C(O)F_2 55%, HCl 12%, O_2 15% 및 추가의 반응 성분 18%.

[0069] 1.3. 이온성 액체의 재콘디ショ닝화

[0070] 이온성 액체 또는 이온성 액체 혼합물의 하나의 특성이 감지할 수 없는 증기압이므로, 부하된 액체를 재콘디ショ닝화하기 위하여 10밀리바 이하의 진공을 적용할 수 있다.

[0071] 실시예 1.1의 HCl -부하된 이온성 액체를 10밀리바의 감압에서 1시간동안 유지시켰다. 서서히 가열하면서(예컨대, 40°C 로) 교반하면, 실온에서 액체인 이온성 액체로부터의 기체의 제거가 가속화되었다. 이온성 액체로부터 기체가 더 이상 배출되지 않을 때까지 계속 배기하였다.

[0072] 1밀리바 및 1^{-3} 밀리바에서 실험 1.3.을 반복하였고, 각각의 경우에서 이온성 액체의 재콘디ショ닝화가 일어났다.

[0073] 온도를, 예를 들어 100°C 로 증가시키면, 마찬가지로 더 단시간내에 재콘디ショ닝화와 함께 탈착이 일어날 것을 예상할 수 있었다.

[0074] 이온성 액체에 기체를 통과시키기 전후에 이온성 액체의 간단한 물질 수지에 의해 이온성 액체를 완전히 재콘디ショ닝화할 것인지를 쉽게 정할 수 있었다.

[0075] 1.4. 0°C 에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸슬레이트의 사용

[0076] 실시예 1.1.에서와 같이, 이번엔 C(O)F_2 40%, HCl 32% 및 추가의 반응 성분을 함유한 CHClF_2 의 광산화로부터 얻은 기체 혼합물을 사용하였다. 조질의 기체를 약간 승압하에 0.8몰/h의 유속으로 EMIM 에틸슬레이트(약 50°C 에서 진공을 가하여 거의 물을 함유하지 않도록 만든) 115g을 함유하는 세정병(이전에 N_2 에 의해 플러싱되어 있는)을 통해 통과시켰다. 도입을 시작한 후, 세정병의 하류에서 다음과 같은 기체 조성물이 기체 크로마토그래피에 의해 검출되었다: C(O)F_2 58%, HCl 0% 및 증류에 의해 분리 제거될 수 있는 추가의 반응 성분 42%.

[0077] 1.5. 실온에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄슬포네이트("EMIM 트리플레이트")의 사용

[0078] CHClF_2 의 광산화에 의해 한번 더 얻어진, C(O)F_2 40%, HCl 32% 및 추가의 반응 성분을 함유한 기체 혼합물을 사용하였다. 이를 EIM 트리플레이트(약 50°C 에서 진공을 가하여 거의 물을 함유하지 않도록 만든) 100g(0.38몰)을 함유하는 세정병(다시 N_2 에 의해 플러싱된)을 통해 약간 승압에서 0.8몰/h의 유속으로 통과시켰다. 실험을 시작한 후, 세정병의 하류에서 다음과 같은 기체 조성물이 기체 크로마토그래피에 의해 검출되었다: C(O)F_2 53%, HCl 5% 및 추가의 반응 성분 42%.

[0079] HCl 함량은 EMIM 트리플레이트와의 추가의 접촉에 의해 추가로 감소시킬 수 있었다.

[0080] 1.6. 60°C 에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 톨루엔슬포네이트("EMIM 토실레이트")의 사용

[0081] N_2 에 의해 장치를 건조시키고 이온성 액체에 100°C 에서 진공을 가한 후, 1.5.에서 사용된 반응 혼합물을 EMIM 토실레이트 100g(0.35몰)을 통해 통과시켰다. 실험을 시작한 후, 세정병의 하류에서 다음과 같은 기체 조성물이 기체 크로마토그래피에 의해 검출되었다: C(O)F_2 56%, HCl 0% 및 추가의 반응 성분 44%.

[0082] 1.7. 0°C 에서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄슬포네이트 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 톨루엔슬포네이트의 사용

[0083] EMIM 트리플레이트 및 EMIM 토실레이트를 1:1의 몰비로 사용하였고, 임의의 물을 전술한 바와 같이 제거하였다. 이번에는 CHClF_2 의 광산화로부터 얻어진, C(O)F_2 41%, HCl 32% 및 추가의 반응 성분을 함유하는 기체 혼합물을 사용하였다. 유속은 다시 0.8몰/h이었고, 이온성 액체의 총량은 100g이었다. 실험을 시작한 후, 세정병의 하류에서 다음과 같은 기체 조성물이 기체 크로마토그래피에 의해 검출되었다: C(O)F_2 63%, HCl 2% 및 추가의 반

응 성분 35%.

[0084] 이 실험에서도 역시, HCl 함량은 이온성 액체와의 혼합물과 새로 접촉시킴으로써 추가로 감소시킬 수 있었다.

[0085] 실시예 2: EMIM 트리플레이트에 의한 PF₅로부터 HCl의 분리

[0086] 적당량의 PF₅와 HCl을 축합하여, PF₅ 56% 및 HCl 44%를 포함하는 시험 혼합물을 생성하였다. 이 혼합물을 실온에서 15분동안 EMIM 트리플레이트 100g을 함유하는 세정병을 통해 0.8몰/h의 유속으로 통과시켰다. 그 동안, 이온성 액체는 HCl로 채워지기 시작하였다. 그 다음, 100°C에서 30분동안 1밀리바의 진공을 가하여 탈착을 수행하였다.

[0087] PF₅는 기체 크로마토그래피에 의해 검출하기 어렵기 때문에(PF₅는 칼럼의 SiO₂와 반응함), 하기 과정을 사용하였다. 탈착으로부터 얻은 배출 기체를 0.1N NaOH 용액(티트리늄(Titrinorm), VWR) 100g을 함유하는 기체 세정병을 통해 통과시켰다. 얻어진 산성 스크럽(srub) 용액의 이온 크로마토그래피는 95:5의 클로라이드 대 플루오라이드의 비를 나타내었다. 비교를 위하여, 출발 혼합물(HCl 44%, 나머지는 100% PF₅에 이르는 양)을 0.1N NaOH 용액 100g으로 통과시켰다. 이온 크로마토그래피 결과, 60:40의 클로라이드 대 플루오라이드의 비를 나타내었다. 이 비교에 의해 HCl이 PF₅에 비하여 이온성 액체에 의해 매우 우선적으로 흡수됨이 입증되었다.

[0088] 탈착 전후의 이온성 액체의 물질 수지로부터 완전 탈착을 결론지을 수 있었다.

[0089] 실시예 3: EMIM 트리플루오로메탄술포네이트에 의한 트리플루오로아세틸 플루오라이드(TFAF)로부터 플루오르화수소(HF) 및 염화수소(HCl)의 분리

[0090] 50°C의 오토클레이브(autoclave)에서 밤새 트리플루오로아세틸 클로라이드(TFAC)를 플루오르화수소(HF)와 함께 교반하였다. TFAF 및 HCl 그리고 반응하지 않은 TFAC의 생성된 혼합물을 EMIM 트리플레이트 100g을 통해 통과시켰다. 이온성 액체를 통과시키기 전의 기체 혼합물의 조성을 기체 크로마토그래피에 의해 결정하였다(TFAF 56%, HCl 34%, TFAC 7%). 기체 혼합물에 존재하는 HF는 이온성 액체로 통과시키기 전에 유리의 식각 표면을 관찰함으로써 정성적으로 검출되었다.

[0091] 이온성 액체를 통해 통과시킨 후, 크로마토그래피에 의해 다음과 같은 기체 혼합물의 조성이 결정되었다: TFAF 86%, HCl 2%, TFAC 11%. 할라이드 이온이 부하된 이온성 액체를 분석한 결과, 예상된 클로라이드 음이온 뿐만 아니라 플루오라이드 음이온이 발견되었다. 이들 이온은 부하되지 않은 이온성 액체에서는 존재하지 않았고, 게다가 발견된 플루오라이드 값은, 예를 들어 이온성 액체내의 미량의 수분에 의한 TFAF의 가수분해에 의해 얻을 수 있는 것보다 상당히 더 컸다.

[0092] 또한 이온성 액체를 떠나는 기체 혼합물은 유리 표면을 더 이상 식각하지 않는 것으로 밝혀졌다.