

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02806951. X

[51] Int. Cl.

B01D 3/40 (2006.01)

C07C 63/00 (2006.01)

B01D 3/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1274382C

[22] 申请日 2002.3.14 [21] 申请号 02806951. X

[30] 优先权

[32] 2001. 3.20 [33] DE [31] 10114734.1

[32] 2001. 7.17 [33] DE [31] 10136614.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/002824 2002.3.14

[87] 国际公布 WO2002/074718 德 2002.9.26

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.19

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 W·阿尔特 M·塞勒 C·乔克

T·施奈德

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 1 页

[54] 发明名称

作为用于分离接近沸点或共沸混合物的选择性添加剂的离子液体

[57] 摘要

本发明涉及一种通过使用离子液体分离接近沸点的均相和多相共沸混合物的方法。由于离子液体的选择性和不同寻常的性能组合，就成本和能量而论，该方法优于普通萃取精馏。

1、一种分离液体或凝聚态的可冷凝气体的方法，包括：

使用属于离子液体且能使所要分离的各组分的分离系数产生彼此相异的变化共沸剂；

该共沸剂以 5-90 摩尔%的总浓度存在于液相中。

2、如权利要求 1 所要求的方法，其中该共沸剂以 10-70 摩尔%的总浓度存在于液相中。

3、如权利要求 1 所要求的方法，包括用萃取精馏在塔中进行分离，其中：

在塔顶获得了一种或多种低沸点组分，而所有其它组分与所述共沸剂一起在塔的底部作为塔底产物获得，

在塔底部的由塔底产物和共沸剂组成的液体混合物以使得所述共沸剂能被回收和塔底产物各组分作为其它级分获得的方式进行后处理，该塔以逆流方式操作，所述共沸剂在所要分离的各组分的进料之上被引入到塔内。

4、如权利要求 2 所要求的方法，包括用萃取精馏在塔中进行分离，其中：

在塔顶获得了一种或多种低沸点组分，而所有其它组分与所述共沸剂一起在塔的底部作为塔底产物获得，

在塔底部的由塔底产物和共沸剂组成的液体混合物以使得所述共沸剂能被回收和塔底产物各组分作为其它级分获得的方式进行后处理，该塔以逆流方式操作，所述共沸剂在所要分离的各组分的进料之上被引入到塔内。

5、如权利要求 3 或 4 所要求的方法，其中所述塔底产物与所述共沸剂的分离通过在蒸发器或精馏塔中的蒸发来进行。

6、如权利要求 3 或 4 所要求的方法，其中塔底产物和共沸剂的混合物的后处理通过具有较高冰点的组分的沉淀来进行。

7、如权利要求 3 或 4 所要求的方法，其中所述塔底产物和所述共沸剂的分离通过干燥来进行。

8、如权利要求 3 或 4 所要求的方法，其中所述塔底产物与所述共沸剂

的分离通过萃取来进行。

9、如权利要求3或4所要求的方法，其中在所述共沸剂进入萃取精馏体系的位置之上不需要分离单元。

10、如权利要求1或2所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料是一种含水体系，它除了水以外还含有

具有1-12碳数的醇，

有机酸，

酮，

呋喃，

并且实现水与其它物质的分离。

11、如权利要求10所要求的方法，其中所述醇具有1-8碳数。

12、如权利要求11所要求的方法，其中所述醇具有1-5碳数。

13、如权利要求10所要求的方法，其中所述有机酸为链烷酸。

14、如权利要求1或2所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有具有3-12碳数的链烷烃和链烯烃，并且实现链烷烃和链烯烃之间的分离。

15、如权利要求14所要求的方法，其中所述进料含有具有4-10碳数的链烷烃和链烯烃。

16、如权利要求1或2所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有芳族和脂族烃，并且实现芳族化合物和脂族化合物之间的分离。

17、如权利要求1或2所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有酮和脂环族化合物，以及将酮与脂环族组分分离。

18、如权利要求1或2所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有酰胺和酸，以及将酰胺与酸分离。

19、如权利要求18所要求的方法，其中所述酸为羧酸。

20、如权利要求1或2所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有醇和链烷烃，以及将链烷烃与醇分离。

21、如权利要求1或2所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有醇和芳族化合物，以及将醇与芳族化合物分离。

22、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有酮和醇，以及将酮与醇分离。

23、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有乙酸酯和酮，以及将乙酸酯与酮分离。

24、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有醚和链烷烃，以及将醚与链烷烃分离。

25、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有醚和链烯烃，以及将醚与链烯烃分离。

26、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有硫化物和酮，以及将硫化物和酮分离。

27、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所要分离的各组分的进料含有卤化烃和酮，以及将卤化烃与酮分离。

28、如权利要求 22 所要求的方法，其中所述进料含有环酮和环醇，以及将它们彼此分离。

29、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中用作所述共沸剂的所述离子液体的阴离子是金属卤化物阴离子。

30、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中用作所述共沸剂的所述离子液体具有选自以下的阴离子：硝酸根阴离子或四氯铝酸根阴离子或四氟硼酸根阴离子或七氯二铝酸根阴离子或六氟磷酸根阴离子或甲基硫酸根阴离子或纯卤素阴离子。

31、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中用作所述共沸剂的所述离子液体具有选自以下的阳离子：咪唑鎓阳离子或吡啶鎓阳离子或铵阳离子或磷阳离子。

32、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中离子液体的混合物用作所述共沸剂。

33、如权利要求 3 或 4 所要求的方法，其中所述塔底产物与所述共沸剂的分离通过使用惰性气体的汽提来进行。

作为用于分离接近沸点或共沸混合物的选择性添加剂的离子液体

本发明涉及通过使用离子液体作为精馏中的选择性添加剂来分离接近沸点或共沸混合物的工艺和方法。

在工业中存在不能通过普通精馏、而首选通过萃取精馏分离的许多液体混合物 [Stichlmair, S. And Fair, J., Distillation, ISBN 0-471-25241-7, 241 页及以下]。这种形势归因于混合物各组分的类似沸点特性,也就是说它们在规定压力 and 规定温度下以几乎或完全等摩尔的比例在气相和液相中分布它们本身的性能。

通过精馏分离由组分 i 和 j 组成的二元液体混合物所要作出的努力反映在所谓的分离系数 α_{ij} , 它是组分 i 和 j 的分布系数。分离系数的值越接近 1, 通过普通精馏分离混合物各组分需要作出的努力越大, 因为必须要增加蒸馏塔中的理论塔板数和/或塔顶的回流比。如果分离系数值假定为 1, 那么达到共沸点和混合物各组分的进一步富集不再可能, 即使增加理论塔板数或回流比也是如此。一般, 当使用分离系数时, 必须记住, 它可以大于或小于 1, 这取决于低沸点物质的分布系数是分子还是分母。一般将低沸点物质设定为分子, 使得分离系数大于 1。

工业上常用于分离接近沸点体系 (例如是指分离系数低于 1.2) 或共沸体系的工序包括将选择性添加剂 (通常称为共沸剂) 加入到萃取精馏中。适合的添加剂通过与一种或多种混合物组分的选择性相互作用而影响了分离系数, 使得混合物的接近沸点或共沸组分的分离成为可能。在萃取精馏中, 由于共沸剂的作用而在塔顶部和塔底部获得的各组分是塔的目标组分。

共沸剂与混合物的一种或多种组分之间相互作用的强度的衡量标准用所谓的选择性来提供。选择性被定义为组分 i 的极限活度系数与组分 j 的极限活度系数的比率, 组分 i 和 j 以无限稀释度存在于共沸剂中 [Schult, C. J. 等人; 几种溶质在十六烷和 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中的无限稀释活度系数: 实验测量和 UNIFAC 预测; Fluid Phase Equilibria 179(2001)

117-129 页]。如由 Schult 等人所详细说明的那样, 较高的共沸剂选择性导致了较高的相对挥发性、较低的回流比和进而较低的分成本。如在后面公开的那样, 目的是获得尽可能高的选择性, 例如高于 1.3, 优选高于 2.0。

以下示出了一些离子液体根据共沸剂选择性和分离系数来分离共沸和/或接近沸点混合物的适宜性的令人惊奇的发现。对在无限稀释下的共沸剂选择性具有重要作用的活度系数可以通过各种方法测定, 优选通过使用气-液色谱法(GLC 或 GLPC)[Schult, C. J. 等人; 几种溶质在十六烷和 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的无限稀释活度系数: 实验测量和 UNIFAC 预测; Fluid Phase Equilibria 179(2001) 117-129 页] 以及在 Schult 等人的后来出版物中使用的等式(4)和(6)来测定。

就成本来说, 目的是将所使用的添加剂的量减到最少。共沸剂有利地主要存在于塔内的液相中。大体积会使得塔的直径增大, 但总是导致了塔内汽相的压力损失增加, 因此也导致了较大的能量损失。因此, 共沸剂用量的增加导致了资本和操作成本的增加。

对于既定塔长度和相同的回流比, 较高的分离系数获得了更纯的产物, 或对于既定的塔长度和塔顶馏出物的纯度, 较高的分离系数导致了较低的回流比和进而节约能量。对于既定纯度和既定回流比, 共沸剂用量的增加和较高的分离系数由于缩短了塔的长度而节约了资本成本。采用这些手段, 设计工程师具有根据现场特定情况将资本或运行成本(能量成本)减到最少的能力。

本发明涉及其中使用一类新型物质、即离子液体用于分离接近沸点或共沸液体混合物的工艺和方法, 因为这些离子液体令人惊奇地优于普通添加剂。自然, 本发明方法也是一种分离液体或凝聚态的可冷凝气体的方法。该优势可以直接在选择性和分离系数上看到。当使用适合的离子液体时, 从 1 的值中进一步除去在共沸点的分离系数, 当使用等同量的普通添加剂时, 情况也是如此。

所谓离子液体是指由 Wasserscheid 和 Keim 在 Angewandte Chemie 2000, 112, 3926-3945 中所定义的那些。离子液体类物质表示一类新型溶剂。如在以上出版物中所指出的那样, 离子液体是能在相对低的温度下熔化的非分子性的、离子性质的盐。它们在低于 200℃、优选低于 150℃、尤其优

选低于 100℃的相对低温下已处于熔融状态，同时具有相对低的粘度。它们在大量有机、无机和聚合物中高度溶解。

与离子盐相比，离子液体在明显更低的温度下（原则上低于 200℃）熔融和常常具有在 0℃以下的熔点，在一些情况下低至-96℃，这对于萃取蒸馏的工业实施是重要的。

而且，离子液体通常是不可燃、非腐蚀性的，具有低粘度，并且因为具有不可测量的蒸汽压而是非常独特的。

根据本发明的被称为离子液体的化合物是这样的离子液体，它具有至少一个正电荷和至少一个负电荷，但总电荷是中性，并且具有在 200℃以下、优选在 100℃以下、尤其优选在 50℃以下的熔点。

离子液体还可以具有多个正电荷或负电荷，例如 1-5 个、优选 1-4 个、尤其优选 1-3 个、更尤其优选 1-2 个、但特别是各有一个负电荷和一个正电荷。

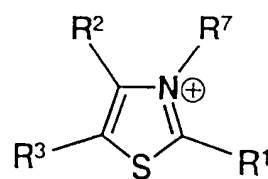
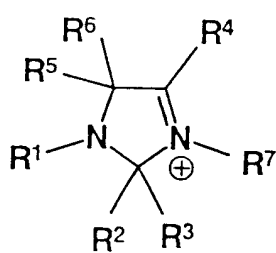
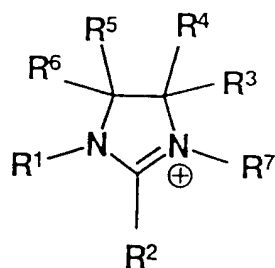
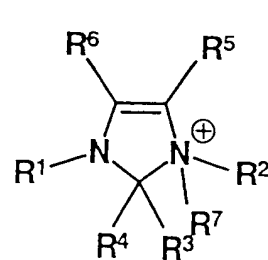
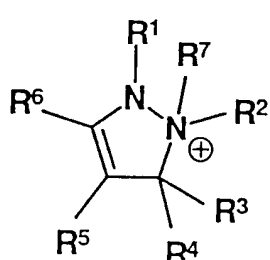
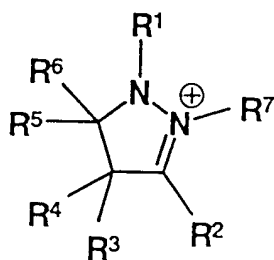
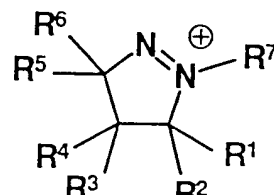
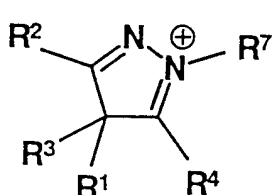
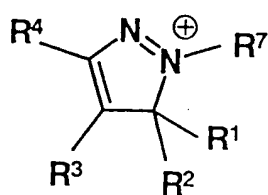
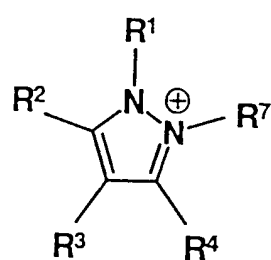
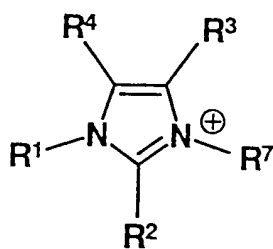
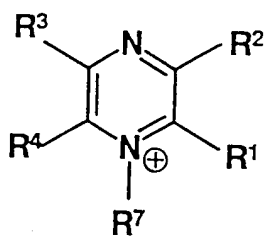
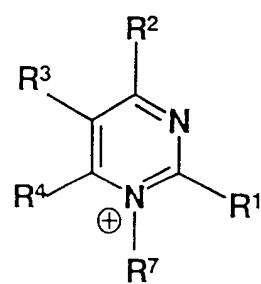
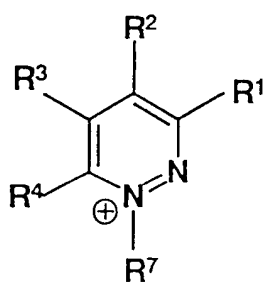
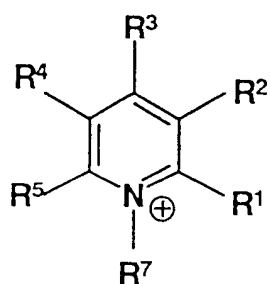
电荷可以存在于分子内的各个定域或离域区域，即象甜菜碱那样，或在各种情况下分布在单独的阴离子和阳离子上。由至少一个阳离子和至少一个阴离子组成的那些离子液体是优选的。如上所述，阳离子和阴离子可以带有单个或多个电荷，优选单个电荷。

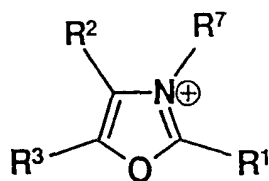
当然，还可以考虑不同离子液体的混合物。

优选的阳离子是铵或磷离子，或含有具有至少一个磷或氮原子和任选的氧或硫原子的至少一个 5-6 元杂环的那些阳离子，尤其优选含有具有 1、2 或 3 个氮原子和硫或氧原子的至少一个 5-6 元杂环的那些化合物，更尤其优选具有一个或两个氮原子的那些。

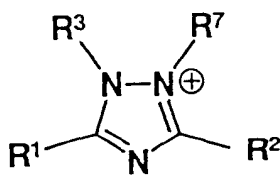
尤其优选的离子液体是具有低于 1000g/mol、更尤其优选低于 350g/mol 的分子量的那些。

此外，选自下式 (Ia) - (Iw) 的化合物中的那些阳离子，以及含有这些结构的低聚物或聚合物是优选的：

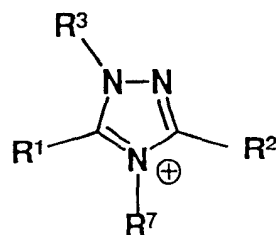




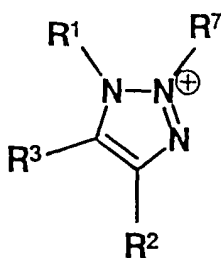
(p)



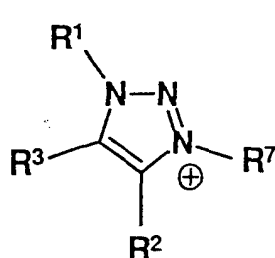
(q)



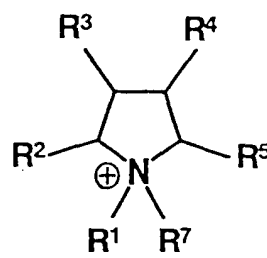
(r)



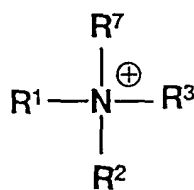
(s)



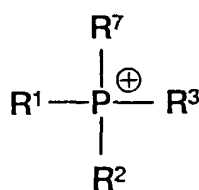
(t)



(u)



(v)



(w)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地代表 $C_1 - C_{18}$ 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取代亚胺基团间隔的 $C_2 - C_{18}$ 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 5-6 元杂环，或它们中的两个连在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取代亚胺基团间隔的不饱和、饱和或芳族环，其中所述残基各自可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 另外可以表示氢。

此外, R^7 可以表示 $C_1 - C_{18}$ 烷酰基(烷基羰基), $C_1 - C_{18}$ 烷氧基羰基, $C_5 - C_{12}$ 环烷基羰基或 $C_6 - C_{12}$ 芳酰基(芳基羰基), 其中所述残基可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代。

其中

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 $C_1 - C_{18}$ 烷基例如代表甲基, 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-苯乙基, 2-苯乙基, 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, 对甲氧基苄基, 间乙氧基苄基, 2-氟基乙基, 2-氟基丙基, 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, 1,3-二氧戊环-2-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, 丁基硫甲基, 2-十二烷基硫乙基, 2-苯基硫乙基, 2,2,2-三氟乙基, 2-羟乙基, 2-羟丙基, 3-羟丙基, 4-羟丁基, 6-羟己基, 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

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取代亚胺基团间隔的 $C_2 - C_{18}$ 烷基例如表示 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。

如果两个基团连成环, 则这些基团可以共同表示 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。

氧和/或硫原子和/或亚胺基团的数目是不限制的。一般, 在该基团中不多于 5 个, 优选不多于 4 个和更尤其优选不多于 3 个。

此外, 在两个杂原子之间通常具有至少一个碳原子, 优选至少两个。

取代和非取代亚胺基可以例如是亚胺基, 甲基亚胺基, 异丙基亚胺基, 正丁基亚胺基或叔丁基亚胺基。

此外, 官能团表示羧基, 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,

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 芳基例如代表苯基, 甲苯基, 二甲苯基, α -萘基, β -萘基, 4-二苯基, 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, 4-二甲基氨基苯基, 4-乙酰基苯基, 甲氧基乙基苯基或乙氧基甲基苯基,

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 $C_5 - C_{12}$ 环烷基例如表示环戊基，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，丁基硫代环己基，氯代环己基，二氯环己基，二氯环戊基以及饱和或不饱和双环体系，如降冰片基或降冰片烯基。

具有氧、氮和/或硫原子的 5-6 元杂环例如表示呋喃基，苯硫基，吡咯基，吡啶基，吡嗪基，苯并噁唑基，间二氧杂环戊烯基，二氧基(dioxyl)，苯并咪唑基，苯并噻唑基，二甲基吡啶基，甲基喹啉基，二甲基吡咯基，甲氧基呋喃基，二甲氧基吡啶基，二氯吡啶基，甲基苯硫基，异丙基苯硫基或叔丁基苯硫基，和

$C_1 - C_4$ 烷基例如表示甲基，乙基，丙基，异丙基，正丁基，仲丁基或叔丁基。

$C_1 - C_{18}$ 烷酰基(烷基羰基)例如可以是乙酰基，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，十二烷酰基，氯乙酰基，三氯乙酰基，或三氟乙酰基。

$C_1 - C_{18}$ 烷氧基羰基例如可以是甲氧基羰基，乙氧基羰基，丙氧基羰基，异丙氧基羰基，正丁氧基羰基，仲丁基氧基羰基，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。

$C_5 - C_{12}$ 环烷基羰基例如可以是环戊基羰基，环己基羰基或环十二烷基羰基。

$C_6 - C_{12}$ 芳酰基(芳基羰基)例如可以是苯甲酰基，甲苯甲酰基，二甲苯酰基， α -萘酰基， β -萘酰基，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。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立优选是氢，甲基，乙基，正丁基，2-羟基乙基，2-氟基乙基，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。

R^7 优选是甲基，乙基，正丁基，2-羟基乙基，2-氟基乙基，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

基, 叔丁酰基, 甲氧基羰基, 乙氧基羰基或正丁氧基羰基。

尤其优选的吡啶鎓离子(Ia)是其中基团 R^1 至 R^5 之一是甲基、乙基或氯, R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和所有其它基团是氢; 或 R^3 是二甲基氨基, R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和所有其它基团是氢, 或 R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和所有其它基团是氢; 或 R^2 是羧基或羧酰胺基, R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和所有其它基团是氢; 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、乙基或正丁基和所有其它基团是氢的那些。

尤其优选的哒嗪鎓离子(Ib)是其中基团 R^1 至 R^4 之一是甲基或乙基, R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和所有其它基团是氢; 或 R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和所有其它基团是氢的那些。

尤其优选的嘧啶鎓离子(Ic)是其中 R^2 至 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、乙基或正丁基的那些。

尤其优选的吡嗪鎓离子(Id)是其中 R^1 至 R^4 全部是甲基和 R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 或 R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和所有其它基团是氢的那些。

尤其优选的咪唑鎓离子(Ie)是其中彼此独立地 R^1 选自甲基、乙基、正丙基、正丁基, 正戊基、正辛基、正癸基、正十二烷基、2-羟乙基或 2-氰基乙基, R^7 是乙酰基、甲基、乙基或正丁基和 R^2 - R^4 彼此独立是氢、甲基或乙基的那些。

尤其优选的 1H-吡唑鎓离子(IIf)是其中彼此独立地 R^1 选自氢、甲基或乙基, R^2 、 R^3 和 R^4 选自氢或甲基, 和 R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基中的那些。

尤其优选的 3H-吡唑鎓离子(Ig)是其中彼此独立地 R^1 选自氢、甲基或乙基, R^2 、 R^3 和 R^4 选自氢或甲基, 和 R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基中的那些。

尤其优选的 4H-吡唑鎓离子(Ih)是其中彼此独立地 R^1 - R^4 选自氢或甲

基和 R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基的那些。

尤其优选的 1-吡唑啉鎓离子 (Ii) 是其中彼此独立地 $R^1 - R^6$ 选自氢或甲基和 R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基中的那些。

尤其优选的 2-吡唑啉鎓离子 (Ij) 是其中彼此独立地 R^1 选自氢、甲基、乙基或苯基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 $R^2 - R^6$ 选自氢或甲基中的那些。

尤其优选的 3-吡唑啉鎓离子 (Ik) 是其中彼此独立地 R^1 或 R^2 选自氢、甲基、乙基或苯基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 $R^3 - R^6$ 选自氢或甲基中的那些。

尤其优选的咪唑啉鎓离子 (Il) 是其中彼此独立地 R^1 或 R^2 选自氢、甲基、乙基、正丁基或苯基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 $R^3 - R^4$ 选自氢、甲基或乙基, 和 R^5 或 R^6 选自氢或甲基中的那些。

尤其优选的咪唑啉鎓离子 (Im) 是其中彼此独立地 R^1 或 R^2 选自氢、甲基或乙基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 $R^3 - R^6$ 选自氢或甲基中的那些。

尤其优选的咪唑啉鎓离子 (In) 是其中彼此独立地 R^1 、 R^2 或 R^3 选自氢、甲基或乙基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 $R^4 - R^6$ 选自氢或甲基中的那些。

尤其优选的噻唑鎓离子 (Io) 或噁唑鎓离子 (Ip) 是其中彼此独立地 R^1 选自氢、甲基、乙基或苯基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 R^2 或 R^3 选自氢或甲基中的那些。

尤其优选的 1,2,4-三唑鎓离子 (Iq) 和 (Ir) 是其中彼此独立地 R^1 或 R^2 选自氢、甲基、乙基或苯基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 R^3 选自氢、甲基或苯基中的那些。

尤其优选的 1,2,3-三唑鎓离子 (Is) 和 (It) 是其中彼此独立地 R^1 选自氢、甲基或乙基, R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 R^2 或 R^3 选自氢或甲基, 或 R^2 和 R^3 是 1,4-亚丁-1,3-二烯基和所有其它基团是氢的那些。

尤其优选的吡咯烷鎓离子 (Iu) 是其中彼此独立地 R^1 和 R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 表示氢的那些。

尤其优选的铵离子 (Iv) 是其中彼此独立地 R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 R^1 、 R^2 和 R^3 选自甲基、乙基、正丁基、2-羟乙基、苄基或苯基的那些。

尤其优选的磷离子 (Iw) 是彼此独立地 R^7 选自乙酰基、甲基、乙基或正丁基, 和 R^1 、 R^2 和 R^3 选自苯基、苯氧基、乙氧基和正丁氧基的那些。

在这些当中, 铵、磷、吡啶鎓和咪唑鎓离子是优选的。

更尤其优选作为阳离子的是:

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, N-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-乙基咪唑鎓, 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-辛基咪唑鎓和 1-癸基-3-甲基咪唑鎓。

尤其优选的是 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。

对于阴离子, 原则上可以考虑任何阴离子。

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^- , 三氟甲基磺酸根 $CF_3SO_3^-$, 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^- , 氯铝酸根 $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, 四溴铝酸根 $AlBr_4^-$, 亚硝酸根 NO_2^- , 硝酸根 NO_3^- , 氯铜酸根 $CuCl_2^-$, 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-} 和碳酸氢根 HCO_3^- 。

尤其优选的是四氟硼酸根 BF_4^- , 六氟磷酸根 PF_6^- , 双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 和甲苯磺酸根 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 。

尤其优选的离子液体是其盐具有 >20 、优选 >30 、尤其优选 >40 的 $E_T(30)$ 值的那些。 $E_T(30)$ 值是极性的衡量标准，由 C. Reichardt 描述在 Reichardt, Christian, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim: VCH, 1979-XI, (Monographs in Modern Chemistry3), ISBN 3-527-25793-4, 241 页中。

由共沸剂带来的分离系数的改变可以通过许多方法来测定，优选如 Hachenberg 和 Schmidt 在 *Verfahrenstechnik*, 8(1974), 12, 343-347 页中所公开的通过顶空分析来测定。在测定共沸剂对所要分离的混合物（进料）的影响中，通常以无共沸剂基准进行计算，也就是说，虽然注明了共沸剂在液体混合物中的浓度，但它在目标组分的浓度的百分数表述中不计及。

适合的离子液体是在液体中的总浓度为 5 - 90 摩尔%、优选 10 - 70 摩尔%的情况下使得各目标组分的分离系数较之彼此有变化的那些。该变化可以在所述顶空分析中测定。

选择用作共沸剂的离子液体，使得：

它具有尽可能高的选择性，

它在所要分离的物质的混合物中均匀溶解至至少 5 摩尔%的浓度，

它不进行任何化学反应，包括所要分离的物质的混合物的任一组分的共价键断裂，

塔底产物的各组分可以以低成本通过供热和/或减压产生的蒸发，或精馏，或萃取，或使用惰性气体的汽提或转化为固体来与共沸剂分离。

在精馏塔中，不可能将离子液体在整个塔高中的浓度调至恒定。反而，在离子液体的添加位置下方的浓缩段中具有较高的浓度，这是与进料口之下的汽提段相比而言。在离子液体的进料板上直接测得了 5 - 90 摩尔%的量化值。以这种方式，在浓缩段，即刚好在共沸物被打破的地方确保了适合的浓度。

为了确保离子液体充分溶解于所要分离的混合物中，在离子液体分子之间的吸引力应该与在进料分子之间的那些吸引力大致一样大。在这种情况下，起作用的分子间力是离子力、偶极-偶极力、诱导力、分散力和氢键，参阅 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(1993), A24 卷，

pp.438-439。通过改变阳离子可以调节离子液体中的这些力。以这种方式，可以调节溶解度性能。因此，例如通过延长四氟硼酸烷基甲基咪唑鎓上的烷基残基链，拒水性能会增加和因此与水的混溶性下降。对于脂族化合物来说，这种溶剂化强度的调节是特别有效的，参阅 H. Waffenschmidt, Dissertation, RWTH Aachen, 2000。阴离子对溶解特性也有影响。评价离子液体的溶解特性的标准是离子液体和进料的介电常数以及混合物的极性。

通过本申请的分离方法，当进料含有芳族和脂族烃时，实现芳族化合物和脂族化合物之间的分离；当进料含有酮和脂环族化合物时，将酮与脂环族组分分离；当进料含有酰胺和酸、优选羧酸时，将酰胺与酸分离；当进料含有醇和链烷烃时，将链烷烃与醇分离；当进料含有醇和芳族化合物时，将醇与芳族化合物分离；当进料含有酮和醇时，将酮与醇分离；当进料含有乙酸酯和酮时，将乙酸酯与酮分离；当进料含有醚和链烷烃时，将醚与链烷烃分离；当进料含有醚和链烯烃时，将醚与链烯烃分离；当进料含有硫化物和酮时，将硫化物和酮分离；当进料含有卤化烃和酮时，将卤化烃与酮分离；以及当进料含有环酮和环醇时，将它们彼此分离。

用图 1 来举例说明在工艺中的萃取蒸馏的实施方案。“2”是进入逆流精馏塔的共沸剂的流入物。因为在普通工艺中，与顶部产物(料流 7)比较，共沸剂具有轻微但可察觉到的挥发性，所以必须使用分离单元“1”来分离顶部产物和共沸剂。分离单元“3”和“5”在共沸剂的作用下导致了塔顶产物与塔底产物的所需分离，料流“4”是所要分离的组分的流入物(进料)和“6”是塔底产物和共沸剂。分离单元可以例如是塔板或有序或无序填料。

如上所述，根据本发明的方法的优点是：纯离子液体的蒸汽压和因此还有它在与塔顶产物的混合物中的分压大约等于 0。因此，在根据本发明的方法中，可以省去分离单元“1”。

优选在接近塔顶的浓缩段、尤其优选在最上 3 段、更尤其优选在冷凝器之下的最上段添加离子液体。

用离子液体作为共沸剂的本发明方法的进一步优点是：为了从塔底产物中分离共沸剂，可以使用各种分离条件。有利的实施方案是：

共沸剂用简单的蒸发来再生

因为纯共沸剂的蒸汽压和进而它在与塔底产物的混合物中的分压几乎等于 0，所以蒸发工艺可以连续或间歇进行，不需要其它分离单元。薄膜蒸发器如降膜或旋转蒸发器特别适合用于连续蒸发。在非连续浓缩工艺中，两个蒸发器段交替运行，使得再生的离子液体可以连续加入萃取精馏塔。

共沸剂用汽提塔再生

因为纯共沸剂的蒸汽压和进而它在与塔底产物的混合物中的分压等于 0，所以共沸剂不能单独通过蒸发在逆流工艺中从塔底产物中完全脱除。在有利的实施方案中，在汽提塔中以相对于塔底产物和共沸剂的混合物的逆流方向输送热气。

许多离子液体的特征在于它们在明显 0℃以下的结晶或玻璃化转变温度。在这些情况下，离子液体的特别简单的、低成本的分离和再循环可以通过沉淀形成固相来达到。然后获得了固体形式的塔底部产物，同时共沸剂可以作为纯物质返回到萃取精馏工艺。沉淀可以根据冷却结晶、蒸发结晶或真空结晶的教导来进行。如果在本方法的变型中共沸剂的冰点是在塔底产物的冰点之上，那么获得了作为固相的共沸剂和作为液相的塔底产物。在本发明方法的另一个变型中，塔底产物与共沸剂通过干燥来进行分离。

离子液体作为共沸剂在萃取精馏中的用途特别适合于以下应用，例如共沸混合物：胺/水，THF/水，甲酸/水，醇/水，丙酮/甲醇，乙酸酯/水，丙烯酸酯/水；或接近沸点混合物：乙酸/水，C4 烃类，C3 烃类，链烷烃/链烯烃。

因为以下原因，根据本发明的方法是对文献中普通萃取蒸馏工艺的显著改进：

离子液体比传统共沸剂选择性更高。由于它们比普通萃取精馏的选择性高，使得可以采用较低的在萃取精馏中加入共沸剂的质量流速和/或可以减少在萃取精馏塔中的分离段的数目。

由于共沸剂的蒸汽压极低，所以可以使用各种分离操作从塔底部产物

中分离共沸剂，与普通萃取精馏中的第二精馏塔相比，它们提供了就运行和资本成本而论的优点。

普通萃取精馏中的分离单元“1”从塔顶产物中分离共沸剂，但分离是不完全的。离子液体部分通过汽相排出而不用分离单元“1”是不可能的，因为它的挥发性极低。

资本成本降低，因为不需要分离单元“1”。

以下用实施例来解释根据本发明的工艺。

实施例 1

所要分离的体系：丁烯-丁烷

根据文献 [Gmehling, J, Onken, U 和 Arlt, W, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Dechema Data Series, 卷 I Part 6a, p.17], 丁烯-丁烷体系是接近沸点体系。在丁烷和丁烯在离子液体四氟硼酸辛基甲基咪唑鎓 (OMIM-BF₄) 中的无限稀释度下, 在 70℃ 下用气-液色谱法 (GLC) 测得的分离系数是 0.74。

Gmehling 和 Brehm [Gmehling, J. 和 Brehm, A., Grundoperationen (Unit Operations) ISBM 3-13-687401, 第 3 章] 公开了作为活度系数的函数的分离系数的计算。

因此, 该添加剂与丁烯的相互作用更强于与丁烷的相互作用。由离子液体 OMIM-BF₄ 表现的对二元丁烯-丁烷体系的相平衡的强力作用证实了 OMIM-BF₄ 作为分离链烷烃和链烯烃的共沸剂的适应性。

实施例 2

所要分离的体系: 环己醇-环己酮

根据文献 [Gmehling, J, Onken, U 和 Arlt, W, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Dechema Data Series, 卷 I Part 2b, p.403], 环己醇-环己酮体系是接近沸点体系。

在环己醇和环己酮在离子液体四氟硼酸乙基甲基咪唑鎓 (EMIM-BF₄) 和六氟磷酸乙基甲基咪唑鎓 (EMIM-PF₆) 中的无限稀释度下, 用气-液色谱法测得的分离系数分别是 1.66 (142℃, EMIM-BF₄) 和 1.61 (140.8℃, EMIM-PF₆)。两种离子液体都使得环己醇-环己酮分离体系的分离系数的增加, 因此适合用作共沸剂。

实施例 3

所要分离的体系: 丙酮-甲醇

根据文献 [Gmehling, J, Onken, U 和 Arlt, W, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Dechema Data Series, 卷 I Part 2a, p.75], 丙酮-甲醇体系形成了共沸物。酮和醇, 在本情况下是丙酮和甲醇的混合物的分离系数用 GLC 在离子液体 EMIM-BF₄、OMIM-BF₄、MMIM-CH₃SO₄、

EMIM-(CF₃SO₂)₂N 和 EMIM-PF₆ 中的无限稀释度下测定。这些实验结果如下：对于 EMIM-BF₄，在 70℃ 下的分离系数为 2.51；对于 OMIM-BF₄，在 70℃ 下的分离系数为 3.15；对于 MMIM-CH₃SO₄，在 70.5℃ 下的分离系数为 1.3；对于 EMIM-(CF₃SO₂)₂N，在 84.6℃ 下的分离系数为 0.5；和对于 EMIM-PF₆，在 70℃ 下的分离系数为 0.67。从这些结果可以看出，不只是个别的离子液体适合作为共沸剂。相反，该类新型物质，即离子液体的许多成员适合用作共沸剂。

下面将通过其中使用顶空分析的其它实施例解释本发明的方法。

实施例 4

离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓对二元均相共沸体系乙醇-水的作用

表 1 显示了添加剂（共沸剂）四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓在 $\theta = 70$ °C 及 10 摩尔%和 50 摩尔%的共沸剂的摩尔液体浓度下对二元乙醇-水体系的作用。

X 乙醇 [摩尔%]	X 水 [摩尔%]	$\alpha_{乙醇,水}$ 不含本发明 共沸剂的二 元体系	$\alpha_{乙醇,水}$ 含有 10 摩尔% 本发明共沸剂 的三元体系	$\alpha_{乙醇,水}$ 含有 50 摩尔%本 发明共沸剂的三 元体系	$\alpha_{乙醇,水}$ 含有 70 摩尔%本 发明共沸剂的三 元体系
0.10	0.90	7.12	4.64	5.74	6.23
0.20	0.80	4.45	3.90	5.49	6.11
0.30	0.70	2.99	3.25	5.17	6.00
0.40	0.60	2.37	2.70	4.77	5.86
0.50	0.50	1.88	2.41	4.57	5.72
0.60	0.40	1.58	2.12	4.38	5.58
0.70	0.30	1.34	1.85	4.20	5.25
0.80	0.20	1.17	1.68	4.02	4.95
0.90	0.10	1.06	1.48	3.99	4.90
0.95	0.05	1.00	1.32	3.56	4.87

表 1: 使用不同量的离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓的二元均相共沸体系乙醇-水在 70℃ 下的分离系数 α

乙醇-水共沸物在大约 $X_{乙醇} = 0.95$ 时出现。正是在这附近的范围，共沸

剂具有作用，即使在液相中的浓度为 10 摩尔%也是如此。在本实施例和以下实施例中，在周围区域不用共沸剂比用共沸剂时获得更高分离系数的事实并不是不利的，这是因为：

- a) 预先浓缩可以不用共沸剂进行；
- b) 大约>5 的分离系数实际上对操作和资本成本没有任何影响。

实施例 5

离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓对二元均相共沸体系四氢呋喃-水的作用

表 2 显示了共沸剂四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓在 70℃和 50 摩尔%的共沸剂摩尔液体浓度下对二元四氢呋喃 (THF) -水体系的作用。

X_{THF} [摩尔%]	$X_{\text{水}}$ [摩尔%]	$\alpha_{\text{THF, 水}}$ 不含本发明共沸剂的二元体系	$\alpha_{\text{THF, 水}}$ 含有 50 摩尔%本发明共沸剂的三元体系
0.10	0.90	25.54	18.09
0.20	0.80	12.38	16.73
0.30	0.70	7.97	15.37
0.40	0.60	5.59	14.01
0.50	0.50	3.87	12.65
0.60	0.40	2.56	11.29
0.70	0.30	1.64	9.93
0.80	0.20	1.10	8.57
0.90	0.10	0.79	7.21

表 2: 有或没有离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓的均相共沸体系四氢呋喃 (THF) -水在 70℃下的分离系数 α

在 0.8 和 0.9 之间的 X_{THF} 值下的共沸物被显然分离。

实施例 5a

离子液体四氟甲苯磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓对二元均相共沸体系四氢呋喃-水的作用

表 2a 显示了共沸剂四氟甲苯磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓在 1 巴的压力和 50 摩尔%的共沸剂的摩尔液体浓度下对二元四氢呋喃 (THF) -水体系的作用。

X_{THF} [摩尔%]	$X_{\text{水}}$ [摩尔%]	$\alpha_{\text{THF, 水}}$ 含有50摩尔%本发明的共沸剂的三元体系
0.2459	0.7541	23.3
0.3843	0.6157	24.7
0.5355	0.4645	23.8
0.6307	0.3693	22.8

表 2a: 用离子液体四氟甲苯磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓的四氢呋喃 (THF) -水体系在 1 巴下的分离系数 α 。这里给出的测量结果不是通过顶空色谱法获得, 而是用平衡装置获得。这里也可见相对于二元体系的分离系数的显著增加 (参看表 2) 和因此该离子液体作为共沸剂的适宜性。

实施例 6

离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓对二元均相共沸体系丙醇-水的作用

表 3 显示了共沸剂四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓在 85℃和 50 摩尔%的共沸剂的摩尔液体浓度下对二元丙醇-水体系的作用。

$X_{\text{丙醇}}$ [摩尔%]	$X_{\text{水}}$ [摩尔%]	$\alpha_{\text{丙醇, 水}}$ 不含本发明共沸剂的二元体系	$\alpha_{\text{丙醇, 水}}$ 含有50摩尔%本发明共沸剂的三元体系
0.4	0.6	1.10	3.12
0.6	0.4	0.68	2.46

表 3: 均相共沸体系丙醇-水在 85℃下在使用和不用离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓的情况下的分离系数 α 。

实施例 7

离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓对二元均相共沸体系异丙醇-水的作用

表 4 显示了共沸剂四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓在 90℃和 50 摩尔%的共沸剂的摩尔液体浓度下对二元异丙醇-水体系的作用。

$X_{\text{异丙醇}}$ [摩尔%]	$X_{\text{水}}$ [摩尔%]	$\alpha_{\text{异丙醇, 水}}$ 不含本发明共沸剂的二 元体系	$\alpha_{\text{异丙醇, 水}}$ 含有50摩尔%本发明共沸 剂的三元体系
0.4	0.6	2.09	5.73
0.6	0.4	1.29	4.64

表 4: 均相共沸体系异丙醇-水在 90℃下在使用和不用离子液体四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓的情况下的分离系数 α 。

在表 1-4 中, 在双相组合物和添加本发明非挥发性共沸剂四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓之后形成的三相平衡组合物之间可见有显著的区别。由于与极性体系组分、即水的选择性相互作用, 离子液体对分离系数产生了有利的作用。而且, 在乙醇-水(表 1)和四氢呋喃-水(表 2)体系中, 显然可以看出, 该离子液体对汽-液相平衡的作用是如此之大, 使得共沸点已被破坏, 也就是说不再出现。

实施例 8

根据本发明的共沸剂在分离乙醇和水的实例中与普通共沸剂相比的优点

表 5 显示了两种共沸剂四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓和乙二醇在 70℃和 50 摩尔%的共沸剂浓度下对乙醇-水体系的汽-液相平衡的作用。

$X_{\text{乙醇}}$ [摩尔%]	$X_{\text{水}}$ [摩尔%]	$\alpha_{\text{乙醇,水}}$ 不含本发明共沸剂的二元体系	$\alpha_{\text{乙醇,水}}$ 含有 50 摩尔%乙二醇的三元体系	$\alpha_{\text{乙醇,水}}$ 含有 50 摩尔%本发明共沸剂的三元体系
0.10	0.90	7.12	4.96	5.74
0.20	0.80	4.45	4.37	5.49
0.30	0.70	2.99	3.77	5.17
0.40	0.60	2.37	3.45	4.77
0.50	0.50	1.88	3.14	4.57
0.60	0.40	1.58	2.82	4.38
0.70	0.30	1.34	2.63	4.20
0.80	0.20	1.17	2.44	4.02
0.90	0.10	1.06	1.83	3.99
0.95	0.05	1.00	1.32	3.56

表 5: 普通共沸剂乙二醇和根据本发明的共沸剂四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓在 70℃ 下对乙醇-水体系的分离系数 α 的比较

从表 5 可以看出, 在相同的共沸剂浓度下, 离子液体对汽-液平衡相平衡的作用和进而有用的效果是明显更大的, 尤其在共沸范围内。

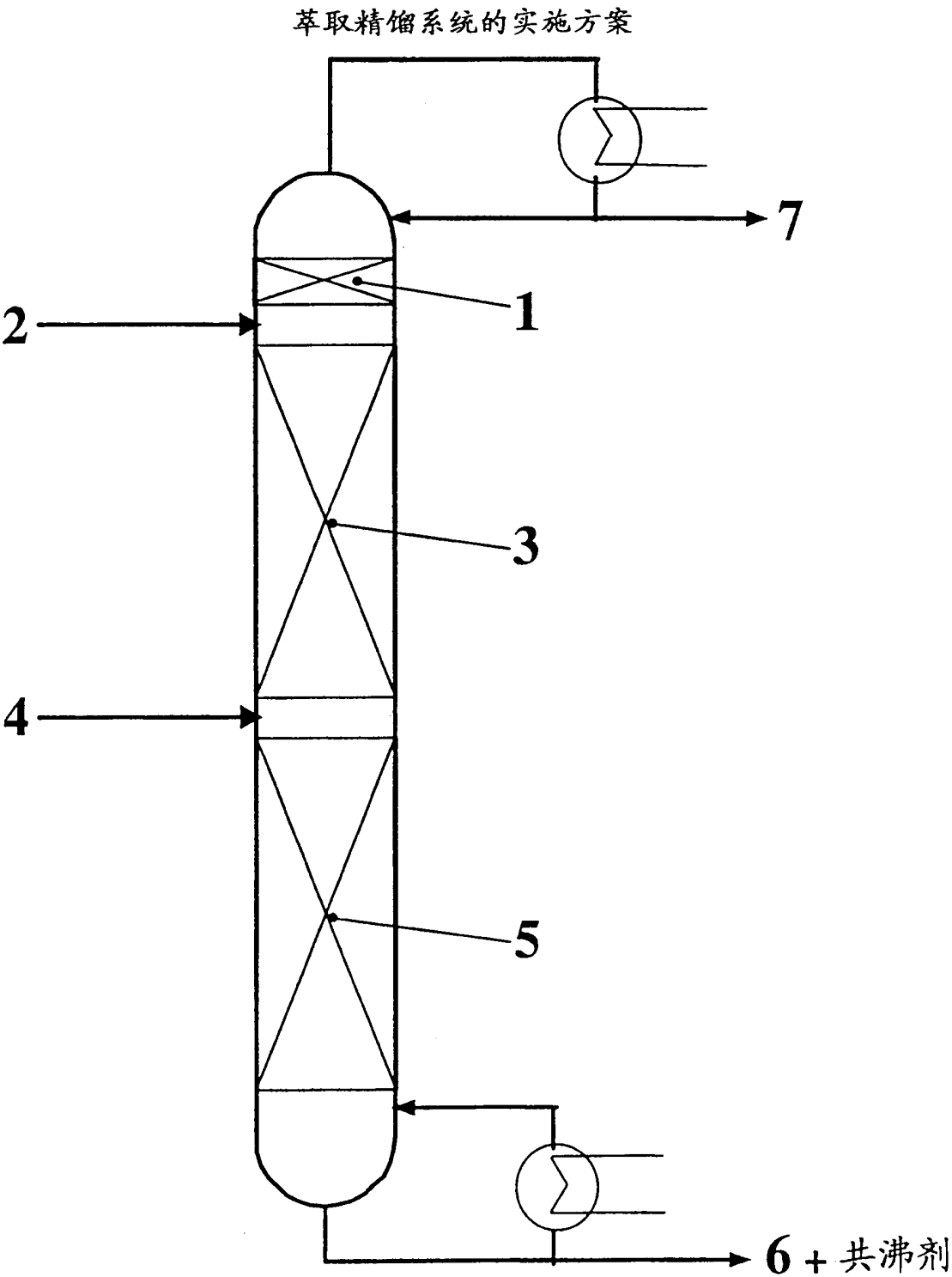


图 1