



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101163661 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 200680013697. X

C07C 211/62(2006. 01)

(22) 申请日 2006. 03. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1428330 A, 2003. 07. 09, 全文.

60/658, 545 2005. 03. 04 US

US 6207039 B1, 2001. 03. 27, 权利要求

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

1-38, 说明书第 3 栏第 52 行至第 8 栏第 17 行, 第 9 栏第 29 行至第 12 栏第 28 行.

2007. 10. 23

审查员 韩雅婷

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2006/007784 2006. 03. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02006/096578 EN 2006. 09. 14

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 A·西格尔 M·泰森

A·坎施克-孔拉森 S·德梅尔

F·内伦茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 关立新 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C07C 209/86(2006. 01)

C07F 9/02(2006. 01)

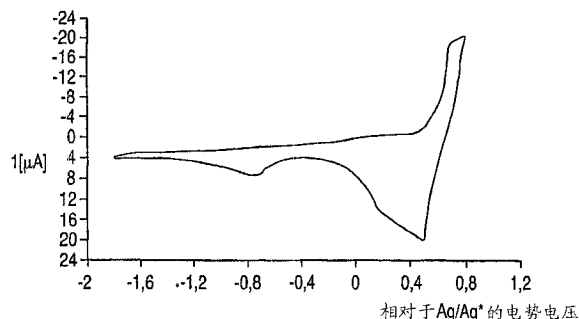
权利要求书3页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

提纯季𨭎盐的方法

(57) 摘要

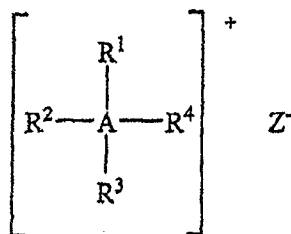
提供了提纯季𨭎盐的方法, 包括步骤 (a) 提供一种具有第一离子杂质浓度的季𨭎盐溶液; (b) 提供一种带有电化学稳定阴离子的离子交换材料; 和 (c) 将盐溶液与离子交换材料接触得到具有比第一离子杂质浓度低的第二卤化物浓度的季𨭎盐溶液。



1. 一种提纯季𨾏盐的方法, 包括步骤: 将包括包含阳离子、一种或多种阴离子以及第一浓度卤离子杂质的非水性季𨾏盐溶液的组合物与离子交换材料接触, 从而得到包括季𨾏盐和第二浓度卤离子杂质的组合物, 其中所述的第二浓度卤离子杂质少于所述的第一浓度卤离子杂质, 其中所述一种或多种阴离子选自如下构成的组: BF_4^- ; $[\text{BF}_x(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)_{4-x}]_n^-$, 其中配体 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$ 可以相同或不同, $1 < x < 3$, $1 \leq y \leq 8$ 和 $0 \leq z \leq 2y+1$; PF_6^- ; $[\text{PF}_x(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)_{6-x}]^-$, 其中配体 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$ 可以相同或不同, $1 \leq x \leq 5$, $3 \leq y \leq 8$ 和 $0 \leq z \leq 2y+1$; CF_3SO_3^- ; SbF_6^- ; $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$; $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$; ClO_4^- ; 其中所述阳离子具有式 $(\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{R}^d)\text{A}^+$, 其中 A 是 P 或 N, R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 彼此独立地是 C_1 - C_{12} 烷基, C_2 - C_{20} 不饱和杂环的一部分, 或单键、双键或非定域的 π 键, 条件是键的结合可产生四价的 N 或 P。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述的盐具有式 $[\text{A}^+\text{R}_4][\text{Z}^-]$, 其中 Z 是所述阴离子, A 是三价原子; R 独立地是未取代的 C_1 - C_{12} 烷基, 未取代的氟代烷基, 五元或六元的饱和、不饱和或者芳族的环或芳族的杂环的一部分, 或多环结构的一部分。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述的季𨾏盐具有式:



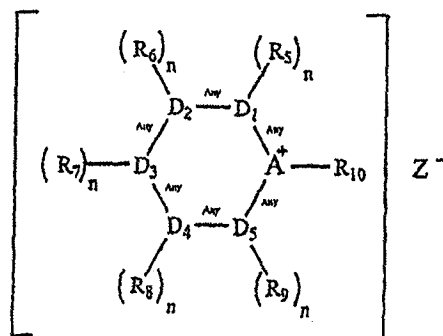
其中:

A 是氮或磷;

R^1 - R^4 独立地是 C_1 - C_{12} 烷基; 和

Z 是所述阴离子。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述的季𨾏盐具有式:



其中 A 是氮或磷;

n 独立地是 0 或 1;

R_{10} 是未取代的 C_1 - C_{12} 烷基, 未取代的氟代烷基, 五元或六元的饱和、不饱和或者芳族的杂环结构的一部分, 或多环结构的一部分;

R_5 - R_9 独立地是 H, F, Cl, 未取代的 C_1 - C_{12} 烷基, 未取代的氟代烷基, 五元或六元的饱和、不饱和或者芳族的杂环结构的一部分, 或多环结构的一部分;

D_1 - D_5 独立地是碳、氮、硫或氧, 条件是:

D_1 - D_5 中至少有三个是碳；

当环元素 D 是碳时,其相应 R 基团的 n 是 1；

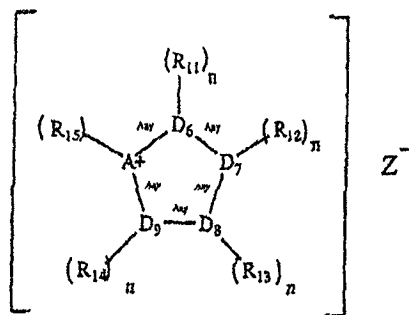
当环元素 D 是氮、氧或硫时,其相应 R 基团的 n 是 0；

任意两个相邻环元素 D 间的键是单键、双键或芳族键；

A 与其两个相邻的环元素 D 中任一个间的键是单键、双键或芳香键,条件是 A 是四价键合的 ;和

Z 是所述阴离子。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述的季 𧰨 盐具有式：



其中 A 是氮或磷；

n 独立地是 0 或 1；

R_{15} 是未取代的 C_1 - C_{12} 烷基,未取代的氟代烷基,五元或六元的饱和、不饱和或者芳族的杂环结构的一部分,或多环结构的一部分；

R_{11} - R_{14} 独立地是 H, F, Cl, 未取代的 C_1 - C_{12} 烷基,未取代的氟代烷基,五元或六元的饱和、不饱和或者芳族的杂环结构的一部分,或多环结构的一部分；

D_6 - D_9 独立地是碳、氮、硫或氧,条件是：

D_6 - D_9 中至少有二个是碳；

当环元素 D 是碳时,其相应 R 基团的 n 是 1；

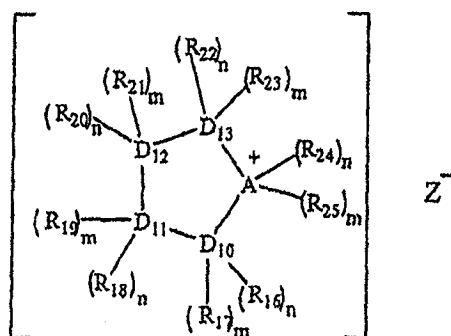
当环元素 D 是氮、氧或硫时,其相应 R 基团的 n 是 0；

任意两个相邻环元素 D 间的键是单键、双键或芳族键；

A 与其两个相邻的环元素 D 中任一个间的键是单键、双键或芳族键,条件是 A 是四价键合的 ;和

Z 是所述阴离子。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述的季 𧰨 盐具有式：



其中 A 是氮或磷；

n 和 m 独立地是 0 或 1；

R_{24} 和 R_{25} 独立地是未取代的 C_1-C_{12} 烷基,未取代的氟代烷基,五元或六元的饱和、不饱和或者芳族的杂环结构的一部分,或多环结构的一部分;

$R_{16}-R_{23}$ 独立地是H,F,Cl,未取代的 C_1-C_{12} 烷基,未取代的氟代烷基,五元或六元的饱和、不饱和或者芳族的杂环结构的一部分,或多环结构的一部分;

$D_{10}-D_{13}$ 独立地是碳、氮、硫或氧,条件是:

$D_{10}-D_{13}$ 中至少有二个是碳;

当环元素D是碳时,其相应R基团的n和m是1;

当环元素D是氮时,其相应R基团的n是1和m是0;

当环元素D是氧或硫时,其相应R基团的n和m是0;

Z是所述阴离子。

7. 权利要求1的方法,其中所述的离子杂质选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、游离酸,以及这些离子杂质的组合。

8. 权利要求1的方法,其中所述包括季铵盐和第二浓度卤离子杂质的组合物中的所述第二浓度卤离子杂质以重量计低于5ppm。

9. 权利要求1的方法,其中所述季铵盐溶液在与离子交换树脂接触时,其初始残留水含量为10ppm-5wt%。

10. 权利要求2的方法,其中A是氮或磷。

11. 权利要求4或6的方法,其中所述多环结构选自螺环结构、稠合结构或者桥式结构或者它们的一些组合。

12. 一种分离季铵盐的方法,包括步骤:

(a) 按照权利要求1的方法提纯季铵盐;和

(b) 脱除所述的溶剂以分离出被提纯的盐。

提纯季𬺍盐的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及提纯季𬺍盐的方法。更特别地是，本发明涉及含离子杂质（如卤化物）和酸性杂质季𬺍盐的提纯方法。

背景技术

[0002] 季𬺍盐具有很高的可溶性，并能很容易地分散在许多非水性溶剂和水性溶剂中。该性能使许多通常认为不能支持导电率的溶剂也可以被用作有效的电解介质。

[0003] 季𬺍阳离子，特别是四烷基铵阳离子，具有相对的电化学稳定性。即这些阳离子对电化学还原过程相对稳定。当这些阳离子与具有类似稳定性的阴离子（即对电化学氧化过程稳定）在适合的溶剂中复配使用时，所得到的电解液可在电化学领域获得广泛使用，如应用于碳基电极超级电容器。参见例如 U. S. 5, 086, 374，在此以引用的方式将其并入本文中。

[0004] 一种物质的电化学稳定性可用其所谓的电化学窗口来表示，以伏特 (V) 为单位，并用循环伏安法 (CV) 来测定。伏特值越高（或电化学窗口“越宽”），相应材料对氧化或还原过程越稳定。阳离子稳定性的一般趋势为：

[0005] 吡啶𬺍 < 吡唑𬺍 ≤ 咪唑𬺍 ≤ 铈 ≤ 铵

[0006] 和阴离子稳定性的趋势为：

[0007] 卤化物 (I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^-) < 三氯化铝 ≤ 全氟代离子（如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- ）≤ $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 。

[0008] 电化学窗口的宽度通常对杂质，特别是残留的卤化物非常敏感。由于卤化物通常比例如全氟代阴离子更容易氧化，因此电解液中的卤化物污染物常常能够导致电化学稳定性的明显降低。

[0009] 此外，已确定“游离酸”也是影响电化学稳定性的一个关键参数，例如四氟硼酸𬺍盐电解液中的低 ppm 级四氟硼酸。对含酸电解液施加一个确定电压，与气态化合物保持平衡的游离酸会导致使用此类产品的设备出现一些问题，如使用寿命缩短。

[0010] 很多季𬺍盐在工业上是通过将烷基胺与烷基氟化物、烷基氯化物、烷基溴化物或烷基碘化物反应形成烷基卤化铵来制备的。随后采用本领域已知的方法（如 WO 2004/039761 中描述的方法，在此以引用的方式将其并入本文中），将这些烷基卤化铵转变成基本不含氟化物、氯化物、溴化物或碘化物的季𬺍盐。然而，如前所述，氟化物、氯化物、溴化物和碘化物阴离子以及残留酸不是电化学稳定的，甚至这些物质在季𬺍盐中的残留量也会减少相关电解液的总电化学稳定性。接下来，稳定性的这种减少会使许多使用此类电解液的产品寿命缩短。另外，残存在季𬺍盐中的氟化物阴离子的残留量还会导致腐蚀，从而更进一步地缩短产品的寿命。

[0011] 减少季𬺍盐中卤化物和酸的浓度，甚至将它们减少到可以忽略不计程度的方法

在本领域是已知的。例如,可以采用多步结晶将杂质浓度减少到百万分之五(ppm)以下。然而,这些方法以及其它的已知方法要么耗时,要么收率低,因此都很昂贵。申请人已经认识到有必要开发出一种不太贵的从季铵盐中脱除杂质(例如卤化物和酸杂质)的方法,最好是其提纯效果等于或优于在先已知方法的效果。

[0012] 发明的主要内容

[0013] 申请人已经发现,将非水性的季铵盐溶液与 a) 带有阴离子(优选该阴离子的电化学性能比卤化物更稳定)电荷和/或 b) 用作清除剂的离子交换材料相接触,即可从季铵盐溶液中脱除离子杂质如卤化物和游离酸。与从季铵盐及其无水溶液中分离出卤化物的许多常规结晶方法相比,本发明方法的优选实施方案通常成本更低并且更通用。

[0014] 因此,本发明的一些优选实施方案包括(i)以第一离子杂质浓度提供一种含有至少一种离子杂质(如卤化物和/或游离酸)的一种或多种季铵盐的非水性溶液;(ii)提供一种带阴离子电荷的离子交换材料,优选电化学稳定的阴离子和/或游离形式的阴离子;和(iii)将盐溶液与离子交换材料相接触得到具有第二离子杂质浓度的非水性季铵盐,其中第二离子杂质浓度低于第一离子杂质浓度。

[0015] 附图的简要说明

[0016] 图1图示了含氯化物杂质的非水性季铵盐参比溶液的循环伏安图。

[0017] 图2图示了用本发明阴离子交换材料对参比盐溶液进行一次处理后的盐溶液循环伏安图。

[0018] 图3图示了用本发明阴离子交换材料对参比盐溶液进行二次处理后的盐溶液循环伏安图。

[0019] 图4图示了用本发明阴离子交换材料对参比盐溶液进行三次处理后的盐溶液循环伏安图。

[0020] 图5图示了说明无机阴离子分离和洗提顺序的离子色谱图(Joachim Weiss, Ionenchromatographie, 2. reprint 1991, ISBN 3-527-28236-x)。

[0021] 优选实施方案的详细说明

[0022] 正如此处所描述的,本发明提供了从液态铵盐或铵盐溶液,优选非水性季铵盐溶液中脱除离子杂质如卤化物和游离酸杂质的方法。尽管申请人认为没有必要被任何特殊的操作理论所束缚,但却相信,当这些液态盐或盐溶液与带有比卤化物杂质的电化学性能更稳定的阴离子电荷的离子交换材料接触时,这些离子交换材料倾向于吸附此类卤离子,由此提纯这些材料。此外,申请人已发现,即使电化学性能更稳定的阴离子的浓度明显大于卤化物阴离子,或者甚至是大了几个数量级,仍可以获得良好的提纯效果。因此,即使离子交换反应一般来说是具有一些有平衡条件的可逆反应,但在本发明方法的优选方案中,这些条件被最小化,所以盐溶液中的卤化物明显减少,在一些实施方案中基本被消除。进一步认为,所述的离子交换树脂在不带阴离子电荷的情况下使用时,仍趋向于吸附酸性杂质,即使该清除过程是在非水性条件下进行。

[0023] 因此,本发明的一个优选步骤是提供一种具有第一离子杂质(如卤化物和/或游离酸)浓度的非水性季铵盐溶液。

[0024] 术语“季𨾏盐”意指含有一种可用 $(R^aR^bR^cR^d)A^+$ 来表示的阳离子的盐, 其中 A 是 P 或 N 和 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 彼此独立地是 C_1 - C_{12} 烷基, 部分 C_2 - C_{20} 不饱和杂环, 或一个单、双键或非局限的 π 键, 条件是键的结合可产生四价的 N 或 P。

[0025] 此处所用术语“盐”包括化合物的结晶结构和溶解在溶剂中的化合物。

[0026] 此处所用术语“盐溶液”意指含有至少一种盐的溶液, 该盐至少部分溶解在溶剂中。

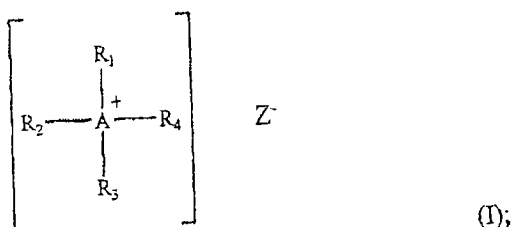
[0027] 此处所用术语“液态𨾏盐”意指不用溶剂时至少可以部分解离的盐。例如此处所描述的一些季𨾏盐, 它们的熔点如此之低, 以至于在室温下为液体并能部分解离, 因此不需任何其它材料 (如溶剂) 的存在就能导电。此类液态盐在本领域也称为“离子液体”。

[0028] 此处所用术语“𨾏盐”不限于单独一种𨾏盐的组合物, 也可包括很多不同种类的𨾏盐。

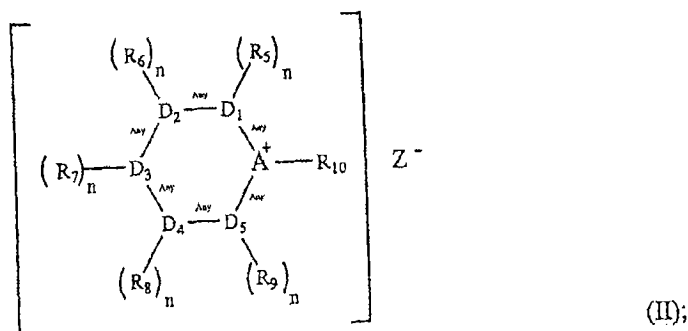
[0029] 关于术语“卤化物”, 意指氟化物、氯化物、溴化物、碘化物或其一些组合的阴离子。关于术语“游离酸”, 意指一种质子, 通常以带有反离子的解离质子的形式存在, 或以非解离酸分子的形式存在。

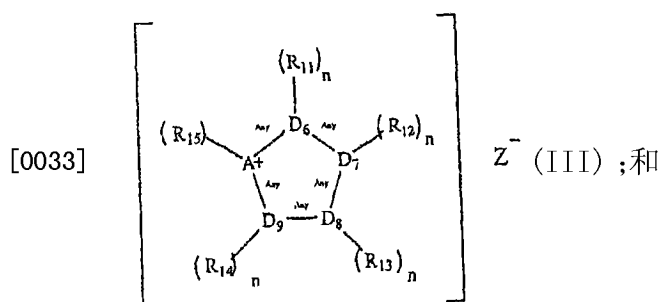
[0030] 优选根据季𨾏盐的电导率、溶解性和电化学稳定性来选择适合本发明的季𨾏盐。可用本发明方法提纯的季𨾏盐优选具有式 $[A^+R_4][Z^-]$, 其中 A 是三价原子如氮或磷; R 独立地是取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基、取代或未取代的氟代烷基、或五元或六元饱和、不饱和、或芳环或杂环的一部分, 或多环结构的一部分。特别优选的是式 I、II、III 或 IV 所示的季𨾏盐:

[0031]

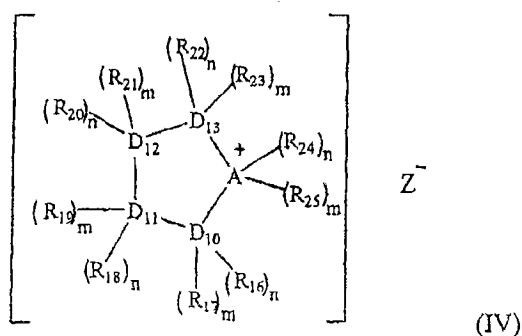


[0032]





[0034]



[0035] 其中 A 是氮或磷；

[0036] n 和 m 独立地是 0 或 1；

[0037] 任一单、双或芳族键；

[0038] R_1-R_4 、 R_{10} 、 R_{15} 、 R_{24} 和 R_{25} 独立地是取代或未取代的 C_1-C_{12} 烷基、取代或未取代的氟代烷基、五元或六元饱和、不饱和、或芳环或杂环结构的一部分，或多环结构的一部分（如螺环、稠合或桥式结构，或它们的一些组合）；

[0039] R_5-R_9 、 $R_{11}-R_{14}$ 、 $R_{16}-R_{23}$ 独立地是 H、F、Cl、取代或未取代的 C_1-C_{12} 烷基、取代或未取代的氟代烷基、五元或六元饱和、不饱和、或芳环或杂环结构的一部分，或多环结构的一部分（如螺环、稠合或桥式结构，或它们的一些组合）；

[0040] D_1-D_9 独立地是碳、氮、硫或氧条件是：[0041] D_1-D_5 中至少有三个是碳；[0042] D_6-D_9 中至少有两个是碳；

[0043] 当环元素 D 是碳时，其相应 R 基团的 n 是 1；

[0044] 当环元素 D 是氮、氧或硫时，其相应 R 基团的 n 是 0；

[0045] 任意两个相邻环元素 D 间的键是单键、双键或芳族键；

[0046] A 与相邻的两个环元素 D 中任一个间的键是单键、双键或芳族键，条件是 A 是四价键合的。

[0047] $D_{10}-D_{13}$ 独立地是碳、氮、硫或氧

[0048] 条件是：

[0049] $D_{10}-D_{13}$ 中至少有两个是碳；

[0050] 当环元素 D 是碳时，其相应 R 基团的 n 和 m 是 1；

[0051] 当环元素 D 是氮时，其相应 R 基团的 n 是 1 和 m 是 0；

[0052] 当环元素 D 是氧或硫时，其相应 R 基团的 n 和 m 是 0；

[0053] Z 是一个带负电荷的、电化学稳定的阴离子，举例来说，例如 BF_4^- 、

$[\text{BF}_x(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)_{4-x}]_n^-$ [其中配体 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$ 可以相同或不同, $1 < x < 3, 1 \leq y \leq 8$ 和 $0 \leq z \leq 2y+1$], PF_6^- , $[\text{PF}_x(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)_{6-x}]^-$ [其中配体 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$ 可以相同或不同, $1 \leq x \leq 5, 3 \leq y \leq 8$ 和 $0 \leq z \leq 2y+1$], CF_3SO_3^- , SbF_6^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$, ClO_4^- 等等。

[0054] 式 I 结构的化合物是具有下述特点的季𬝓盐, 当其溶解在溶剂中时, 优选形成含有一个与四个有机基团连接的中央氮或磷原子的阳离子, 以及一个带负电荷的电化学稳定的阴离子。在一些实施方案中, 连接到中央原子上的有机基团独立地是 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 氟代烷基。构成四烷基铵阳离子的烷基基团的实例有: 甲基基团、乙基基团、正丙基基团、异丙基基团、正丁基基团、异丁基基团、仲丁基基团、叔丁基基团、正戊基基团、异戊基基团、新戊基基团、正己基基团、异己基基团、正癸基基团、正十二烷基基团、正十八烷基基团、环戊基基团、环己基基团等等; 同时, 那些包括一个、或两个或多个氢原子的未被取代的烷基基团可被取代基取代, 如被氟取代, 例如三氟甲基或 2,2,2-三氟乙基基团; 被芳基基团如苯基等等, 氨基基团如二甲基氨基等等, 硝基基团, 氰基基团, 羰基基团, 酰基基团如甲酰基、乙酰基等等, 烷氧基基团如甲氧基、乙氧基基团、2-甲氧基乙氧基等等, 或例如羟基基团取代; 例如 1-甲氧基乙基基团、2-(二甲基氨基)乙基基团、苄基基团、1-苯基乙基基团、2-苯基乙基基团、2-甲氧基乙基基团、2-,2-(2-甲氧基乙氧基)乙基基团等等。两个烷基基团形成一个环状基团的实例有四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基和二(2-乙氧基)醚基团。

[0055] 优选的阳离子有四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵、四丁基铵、四正丙基铵、四正丁基铵、四正戊基铵、四正己基铵、乙基三甲基铵、2,2,2-三氟乙基三甲基铵、2,2,2-三氟乙基三乙基铵、乙基三(三氟甲基)铵、甲基三(三氟甲基)铵、苄基三甲基铵、苄基三乙基铵、三甲基(2-甲氧基乙基)铵、三甲基[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]铵、甲基二乙基-(2-甲氧基乙基)铵、三乙基(2-甲氧基乙基)铵、二乙基二甲基铵、二乙基二(三氟甲基)铵、二乙基甲基三氟甲基铵、三乙基甲基铵、甲基三丙基铵、乙基三丙基铵、三甲基丙基铵、乙基二甲基丙基铵、二乙基甲基丙基铵、三乙基丙基铵、二甲基二丙基铵、乙基甲基二丙基铵、二乙基二丙基铵、三甲基丁基铵、乙基二甲基丁基铵、二乙基甲基丁基铵、三乙基丁基铵、三丙基丁基铵、二甲基二丁基铵、乙基甲基二丁基铵、二乙基二丁基铵、螺环-1,1'-双吡咯烷𬝓、螺环-1,1'-双哌啶𬝓、螺环-1,1'-吡咯烷𬝓哌啶𬝓、螺环-1,1'-吡咯烷𬝓吗啉𬝓、螺环-1,1'-吡咯烷𬝓 2-甲基吗啉𬝓、螺环-1,1'-吡咯烷𬝓 3-甲基吗啉𬝓等。此处丙基包括正丙基、异丙基, 丁基包括正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基。特别优选的阳离子包括甲基三乙基铵、螺环-1,1'-双吡咯烷𬝓、螺环-1,1'-双哌啶𬝓、螺环-1,1'-吡咯烷𬝓哌啶𬝓、螺环-1,1'-吡咯烷𬝓吗啉𬝓、苄基三甲基铵、苄基三乙基铵、三甲基(2-甲氧基乙基)铵、三甲基[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]铵等、丙基三甲基铵、甲基二乙基-(2-甲氧基乙基)铵、三乙基(2-甲氧基乙基)铵、2,2,2-三氟乙基三甲基铵、2,2,2-三氟乙基三乙基铵、螺环-1,1'-双吡咯烷𬝓和螺环-1,1'-双哌啶𬝓。在其它优选的实施方案中, 带负电荷的阴离子 Z 选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 和 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 。

[0056] 式 II 结构的化合物是具有下述特点的季𬝓盐, 当其溶解在溶剂中时, 形成一个带负电荷的阴离子和一个任选取代的 6 元不饱和杂环阳离子, 优选成环元素为 1 个氮和 5 个碳, 例如吡啶𬝓、2-甲基吡啶𬝓、3-甲基吡啶𬝓、4-甲基吡啶𬝓、2,6-二甲基吡啶𬝓、喹

啉鎓、异喹啉鎓、吡啶鎓或菲啶鎓；或成环元素为 2 个氮和 4 个碳，例如哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓或苯唑鎓；成环元素含有 1 个氮和 1 个氧，例如吗啉鎓、2- 甲基吗啉鎓或 3- 甲基吗啉鎓。在一些实施方案中，连接在环原子上的官能团独立地是氟、氢或 C_1-C_{12} 烷基，独立地优选为甲基、乙基、丙基或丁基。在一些实施方案中，阳离子是吡啶鎓和阴离子是四氟代硼酸盐。

[0057] 式 III 结构的化合物是具有下述特点的季节鎓盐，当其溶解在溶剂中时，优选形成一个带负电荷的阴离子和一个任选取代的 5 元不饱和杂环阳离子，优选成环元素含有 1 或 2 个氮，例如吡咯鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、呋喃鎓、异呋喃鎓、噻唑鎓或呋喃唑鎓；成环元素含有 3 个氮，例如三唑鎓；成环元素含有 1 个氮和一个硫，例如噻唑鎓；或成环元素含有 1 个氮和一个氧，例如噁唑鎓。在一些实施方案中，连接在环原子上的官能团独立地是氟、氢或 C_1-C_{12} 烷基，优选独立地为甲基、乙基、丙基或丁基。甚至更优选地，阳离子是二乙基咪唑鎓、乙基甲基咪唑鎓、或丁基甲基咪唑鎓和阴离子是四氟代硼酸盐、 $CF_3SO_3^-$ 或 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 。

[0058] 式 IV 结构的化合物是具有下述特点的季节鎓盐，当其溶解在溶剂中时，优选形成一个带负电的阴离子和一个任选取代的五元饱和杂环阳离子，优选成环元素含有 1 或 2 个氮，例如吡咯烷鎓、吡唑烷鎓、咪唑烷鎓、呋喃鎓、异呋喃鎓；成环元素含有 3 个氮，例如三唑鎓；成环元素含有 1 个氮和一个硫，例如噻唑鎓；或成环元素含有 1 个氮和一个氧，例如噁唑鎓。在一些实施方案中，连接在环原子上的官能团独立地是氟、氢或 C_1-C_{12} 烷基，独立地优选为甲基、乙基、丙基、丁基，或环烷基，独立地优选为吡咯烷鎓、哌啶鎓或吗啉鎓及其形成的螺环化合物。

[0059] 甚至更优选地，阳离子是二乙基吡咯烷鎓、乙基甲基吡咯烷鎓、丙基甲基吡咯烷鎓、丁基甲基吡咯烷鎓、螺环 -1,1' - 双吡咯烷鎓，螺环 -1,1' - 双哌啶鎓，螺环 -1- 吡咯烷鎓 -1' - 哌啶鎓或螺环 -1- 吡咯烷鎓 -1' - 吗啉鎓和阴离子是四氟代硼酸盐。

[0060] 优选盐溶液形成一种可导电的电解液。在一些优选实施方案中，鎓盐在非水性溶液中的浓度至少约为 0.5mol/L，更优选至少约为 1.0mol/L。

[0061] 本发明一些优选的盐溶液包括溶解在至少一种非水性溶剂中的上述季节鎓盐的一种。其它一些优选的盐溶液包括溶解在至少一种非水性溶剂中的至少两种季节鎓盐的组合。特别优选的盐组合包括咪唑鎓四氟硼酸盐与吡唑鎓四氟硼酸盐；甲基三乙基四氟硼酸铵与乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐；甲基三乙基四氟硼酸铵与乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐；乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐与乙基甲基吡唑鎓四氟硼酸盐；以及甲基三乙基四氟硼酸铵、乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐与乙基甲基吡唑鎓四氟硼酸盐。

[0062] 非水性溶液中的有机溶剂优选至少有一种选自：有机的环状碳酸盐，如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等等；有机的线性碳酸酯，如碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯等等； γ -丁内酯；环丁酮或其衍生物；腈，例如乙腈、丙腈等等；二腈，如戊二腈等等；以及这些溶剂的组合。

[0063] 在一些实施方案中,低纯度季铵盐中卤化物的浓度可超过 20wt%。在很多实施方案中,对于至少部分低纯度液体,优选其卤化物含量不大于约 5000ppm,因为只有这样,本发明才能在一个紧凑的柱状系统中进行。在一些实施方案中,甚至更优选低纯度溶液中卤化物含量大约为 20-2000ppm。一般认为卤化物浓度不超过约 20ppm 的季铵盐溶液是纯物质,正如此处该术语所指的,本发明的优选实施方案可得到纯季铵盐溶液,由于它们通常能提供长寿命,因此可作为产品来使用。

[0064] 另外,申请人已发现,酸性杂质对于所述的某些应用有重大影响。在一些实施方案中,低纯度季铵盐液体中各种游离酸的浓度可超过 10wt%。实际上,对于至少部分低纯度液体,优选其游离酸含量不超过 5000ppm,只有这样,本发明才能在一个紧凑的柱状系统中进行。甚至更优选低纯度溶液中游离酸含量大约为 20-2000ppm。一般认为游离酸浓度不超过约 30ppm 的季铵盐溶液是纯物质,正如此处该术语所指的,依据本发明的优选实施方案得到的纯季铵盐溶液通常能实现长寿命和不腐蚀的目标。

[0065] 本发明的另一优选步骤是提供一种带有电化学稳定阴离子的离子交换材料。

[0066] 优选的离子交换材料是那些其上所附离子(即因为失去或得到一个电子而获得一个电荷的原子或分子)能够与溶液中类似的带电离子进行交换的离子交换材料。一般来说,随着化合价或电荷的增加,离子交换材料对离子的选择性会增大。对于带有相同电荷的离子来说,原子数越高的离子通常吸引力越大。这些吸引关系在高浓度溶液中逆转,从而使交换材料得以再生。

[0067] 适于本发明的离子交换材料包括但不限于,具有固定离子交换中心的材料和具有移动离子交换中心的材料。合适的具有固定离子交换中心的材料的实例包括但不限于,例如那些能形成基本不溶于反应介质的固体三维聚合物网络的树脂。合适的、具有移动离子交换中心的材料的实例包括但不限于基本不溶于反应介质的液体聚阳离子盐,例如聚铵离子液体氨磺酰(PILS)等等。由于期望的产物可以轻易地从树脂交换材料上分离,因此通常优选树脂作为离子交换材料。

[0068] 通常树脂被合成为珠状固体有机颗粒,具有明确的固定离子中心数,该数目确定了单位树脂的最大交换量。本发明优选的树脂为基于苯乙烯-二乙烯基苯(DVB)共聚物的弱碱性阴离子树脂和类型-1强碱性阴离子树脂,并具有凝胶或大孔结构。凝胶树脂通常是均质交联的聚合物,交换中心在整个珠子内平均分布。与凝胶树脂相比,大孔树脂具有相对更大孔的海绵状结构,因此允许接近内部交换中心。尽管与凝胶树脂相比,大孔树脂具有更好的物理稳定性,但凝胶树脂通常具有更好的操作效率且成本较低。因此,将根据所涉及的特殊应用来确定最适当的树脂,本领域技术人员按照此处所作的教导无需进行过度的实验就能够轻易地作出此类决定。

[0069] 通常优选球形的离子交换树脂,并优选其尺寸基本类似或相同,以适应耗竭和再生过程中树脂珠的膨胀和收缩。

[0070] 优选珠子的平均直径为约 2000-250 μm ,更优选约 900-250 μm 。

[0071] 可采用本领域已知的工艺方法来制造本发明的苯乙烯-DVB 树脂。这些树脂也可以买到,如 Dow Chemical 的 DOWEX 21K Cl, DOWEX 21KXLT、DOWEX M43 和 Marathon WBA; Rohm&Haas 的 Amberjet 4200、Amberjet 4600 Cl、Amberlite IRA-67、Amberlite IRA-96、

AmberliteIRA-743、Amberlite IRA-900 Cl、Amberlyst A21、Duolite A7 ;和 Lanxess 的 Lewatit Monoplus M500、MP-62 和 MP-64。

[0072] 对于减少卤化物这一步骤来说,优选树脂在使用前充上阴离子。该充电过程使树脂带上负电离子,随后该树脂与待提纯盐溶液中带类似电荷的离子进行交换。因此,本方法优选使用能向树脂提供比盐溶液中欲脱除卤离子杂质电化学更稳定的阴离子的溶液。在一些优选实施方案中,向树脂中加入酸溶液,其中酸阴离子连接到树脂上。

[0073] 对于减少游离酸这一步骤来说,在使用弱碱性树脂类型的情况下,树脂在使用前不用充上阴离子,在使用含有氯化物的强碱性树脂类型的情况下,树脂用例如苛性钠、水和适当的溶剂进行调整。因此,本方法优选使用那些通过吸附来脱除溶液中游离酸的树脂。

[0074] 可以按照任何适于本发明使用的形式来提供离子交换树脂。例如,在一些优选实施方案中,这些树脂是以一个离子交换柱,或更优选地,以平行排列的或更优选为连续排列的多个离子交换柱的方式来提供。本发明的其它实施方案包括树脂是以固定离子交换床或流化离子交换床的方式来提供的。

[0075] 在优选的实施方案中,本发明还包括接触步骤,盐溶液与离子交换材料接触得到具有第二卤化物浓度的季铵盐溶液,其中第二卤化物浓度小于第一卤化物浓度。

[0076] 优选地,离子交换材料对电化学更稳定的离子(例如四氟硼酸盐)的选择性比对欲脱除的卤离子的选择性更大。尽管申请人不欲被任何特殊的操作理论所束缚,但仍认为,对于具有相同电荷的离子来说,交换材料趋向于喜欢具有更高原子数或更大尺寸的离子。参考附图 5,水性溶液中阴离子的离子谱图显示,弱吸附阴离子的洗出时间比强吸附阴离子的洗出时间更早。谱图说明,氟化物是第一个被洗出的,接下来是氯化物、硝酸盐、磷酸氢盐、硫酸盐、四氟硼酸盐和碘化物。因此,在过量四氟硼酸盐的存在下,氯化物将不被吸附,因此,氯化物通常不能从含有四氟硼酸盐的水性溶液中被排除掉。类似地,由于原位形成水解四氟硼酸盐阴离子,因此在过量四氟硼酸盐的存在下,氟化物通常不被吸附。

[0077] 然而,出乎意料的是,依据本发明的优选方面,如果交换是在非水性溶液中进行,则阴离子交换材料对于卤化物阴离子具有更强的吸引力。该出乎意料的性能使交换方向逆转,因此交换材料从盐溶液中脱除卤化物阴离子,甚至当卤化物阴离子以很低浓度存在时。

[0078] 在一些优选实施方案中,提纯后盐溶液中卤化物浓度(即第二浓度)低于粗盐溶液中卤化物浓度(即第一浓度)的约 10%。在其它优选的实施方案中,盐溶液中卤化物的第二浓度低于 100ppm(以重量计),更优选低于 5ppm(以重量计),甚至更优选低于 1ppm(以重量计)。另外,在一些优选实施方案中,本发明步骤(a)到(c)可重复一次或多次,以便迭代地减少盐溶液中的卤化物浓度。优选重复这些步骤一次,更优选重复这些步骤两次或多次。

[0079] 如果盐溶液中残留的水含量不高于约 1000ppm(以重量计),则本发明的包括非水性溶剂的盐溶液的卤化物交换效率通常很高。因此,在一些优选实施方案中,交换过程中盐溶液的残留水含量不大于约 5%(以重量计),更优选不大于约 1000ppm。正如此处所用的,术语“残留水”指的是离子交换树脂的聚合物网络中的水含量。对于此类实施方案,至少一部分残留水可任选在减少卤化物浓度步骤前或过程中采用干燥工艺来脱除。本领域已知的一些干燥工艺可应用于本发明,包括分子筛干燥或共沸精馏。

[0080] 提纯后的盐溶液可进一步采用普通方法来稀释或浓缩,或直接使用,如装入电化

学电池或在化学合成反应中用作反应介质,或脱除溶液中的溶剂使提纯后的盐被分离出来。

[0081] 离子杂质的减少可按间歇方法进行,通常是多步的,或按连续方法进行,通常采用本领域技术人员知道的柱设备。更进一步地,各减少步骤可分别进行或连续(如采用领先-滞后或旋转木马结构)进行。该过程要求对至少一种树脂类型进行适当地调整。

[0082] 实施例

[0083] 以下实施例说明和例示了本发明的一些优选实施方案,但并不意味着是对本发明保护范围宽度的任何限制。

[0084] 实施例 1-3 和比较例 A:

[0085] 带电阴离子交换树脂的制备:

[0086] 准备 100g 带电的苯乙烯大孔阴离子交换树脂(出售的商品名称为 DOWEX M-43)。将该树脂加入到 300ml 氟硼酸(浓度:10%)溶液中,并与其密切接触混合 1 小时。随后从树脂中分离出液体。准备一批 300g 的新氟硼酸(浓度:10%),如前所述,将其加入到来自第一分离步骤的树脂中并进行混合。然后从树脂中分离出来自第二混合步骤的液体。完成第二次分离后,用 250ml 水洗涤树脂 4 次。最后一次洗出水的 pH 为 6。该树脂在真空和不高于 40°C 的温度下干燥数天。

[0087] 离子交换:

[0088] 在一个干燥、无氧的氩氛手套箱中,将含有杂质(如 WO 2004/039761 中所述的)、水含量为 292ppm、浓度为 1 摩尔的 300g 四乙基四氟硼酸铵(TEA-BF_4)的乙腈溶液与上述制备的 5.6g 带电阴离子交换树脂一起搅拌 1 小时。然后从固体阴离子交换树脂中脱除 TEA-BF_4 溶液,提取该溶液样品并干燥到预期水含量低于 20ppm。用卡尔-菲休滴定法来测定溶液的最终水分含量,用离子色谱来测定卤化物的含量。

[0089] 为了评价样品溶液的电化学稳定性,对样品实施循环伏安法(CV)以测定其“电压窗口”。为了测定电压窗口,将样品置于一个带有一个工作电极、一个辅助电极和一个测试电极(该电极非常接近工作电极但不与其接触)的电池中。池中各电极连接到一个施加循环电压的设备上,该设备称为稳压器,用于调节工作电极和辅助电极之间的电流以便在工作电极和参比电极之间维持一个“期望的电压”。参比电极和工作电极之间的电压可按照一个程序化的方式随时间而改变。通过逐渐增加所期望的电压(在正负两个方向)直到驱动工作电极和辅助电极以维持期望电压所需的电流陡然增加的方法,来测定电压窗口。在结束电压处电流的急速上升通常表明电解液电压的衰弱,意味着在负的结束电压处,盐或溶剂正经历着不可逆的、破坏性还原反应,或在正的结束电压处,盐或溶剂正经历着氧化反应。

[0090] 对溶液迭代地重复该离子交换过程二次和三次。每次都提取样品,干燥并用同样的方法进行表征。

[0091] 除了在干燥前不用阴离子交换树脂进行处理外,用同样的未加工原料、按同样的方法来制备参比原料。

[0092]

实施例	迭代次数	Cl 含量 [ppm]	F 含量 [ppm]	Br 含量 [ppm]	CV
对比 (A)	参比	670	229	637	有峰 (见图 1)
1	一次处理	33	49	58	有峰 (见图 2)
2	二次处理	< 10	26	12	无峰 (见图 3)
3	三次处理	< 10	< 10	< 10	无峰 (见图 4)

[0093] 如上表所示,树脂同时减少了 F、Cl 和 Br 的浓度。然而,可以推定,本发明方法不限于只减少这些离子,事实上,还能减少所有的卤离子和硫酸盐。

[0094] 实施例 4-6:

[0095] 强碱性净化树脂的制备:

[0096] 准备 100g 带电的苯乙烯大孔阴离子交换树脂(出售的商品名称为 Amberjet 4600 Cl)。将该树脂加入到 300ml 苛性钠溶液(浓度:10%)中,并与其密切接触混合 1 小时。随后从树脂中分离出液体。准备一批 300ml 的新苛性钠溶液(浓度:5%),如前所述,将其加入到来自第一分离步骤的树脂中并混合。然后从树脂中分离出来自第二混合步骤的液体。完成第二次分离后,树脂用 250ml 水洗涤 4 次。再用 300ml 有机溶剂如乙腈洗涤,并在真空和不高于 40°C 的温度下干燥数天。

[0097] 弱碱性酸净化树脂的制备:

[0098] 准备 100g 带电的苯乙烯凝胶阴离子交换树脂(出售的商品名称为 Duolite A7)。将该树脂用 250ml 水洗涤 4 次。再用 300ml 有机溶剂如乙腈洗涤,并在真空和不高于 40°C 的温度下干燥数天。

[0099] 减少游离酸:

[0100] 在一个干燥且无氧的氩氛手套箱中,将含有杂质(如 W02004/039761 中所述,在此以引用的方式将其并入本文中)且水含量为 292ppm、浓度为 1 摩尔的 300g 四乙基四氟硼酸铵(TEA-BF_4)的乙腈溶液与上述制备的 5.6g 弱碱性阴离子交换树脂一起搅拌 1 小时。然后从树脂中脱除 TEA-BF_4 溶液,提取该溶液样品并干燥到预期水含量低于 20ppm。用卡尔-菲休滴定法来测定溶液的最终水分含量,用滴定法测定游离酸含量。如下表所示,树脂同时减少了游离酸的浓度。

[0101]

实施例	迭代次数	游离酸含量 [ppm]
对比 (A)	参比	957

4	一次处理	52
5	二次处理	< 10
6	三次处理	< 10

[0102] 实施例 7-9 和对比例 B:

[0103] 重复上述过程,除了用足够体积的无水乙腈洗提萃取水来干燥阴离子交换树脂。

[0104]

实施例	迭代次数	Cl 含量 [ppm]	CV
对比 (B)	参比	670	有峰
7	一次处理	33	有峰
8	二次处理	< 10	无峰
9	三次处理	< 10	无峰

[0105] 实施例 10-13:

[0106] 重复实施例 3 的过程 (处理 3 次),除了交换过程中,用于阴离子交换过程的 TEA-BF₄溶液含有不同浓度的水。

[0107]

实施例	水浓度	CV
10	5wt. %	无峰,有突起
11	2000ppm	无峰
12	500ppm	无峰
13	50ppm	无峰

[0108] 实施例证明,交换过程中不同的水浓度不会改变 BF₄相对于氯化物在树脂上的置换选择性。

[0109] 实施例 14-16 和对比例 C:

[0110] 重复实施例 1-3 的过程,除了用于阴离子交换的 TEA-BF₄溶液在与树脂一起搅拌前被干燥到水含量低于 20ppm。

[0111]

实施例	迭代次数	Cl 含量 [ppm]	CV
对比 (C)	参比	670	有峰
14	一次处理	209	有峰

15	二次处理	72	有峰
16	三次处理	< 10	无峰

[0112] 实施例证明,水含量为 20ppm 时的离子交换反应性小于含水量为 500ppm 时的离子交换反应性。

[0113] 实施例 17-30:

[0114] 重复实施例 3 的过程,除了使用不同的阴离子交换树脂。

[0115]

实施例	树脂	结构	功能	传送形式	CV
17	Amberjet 4200	凝胶	强碱	OH	无峰
18	Amberjet 4600 C1	凝胶	强碱	氯化物	无峰
19	Amberlite IRA-67	凝胶	弱碱	游离酸	无峰
20	Amberlite IRA-96	大网络	弱碱	游离酸	无峰
21	Amberlite IRA-743	大网络	弱碱	游离酸	无峰
22	Amberlite IRA-900 C1	大孔	强碱	氯化物	无峰
23	Amberlyst A21	大网络	弱碱	游离酸	无峰
24	Duolite A7	超多孔	弱碱	游离酸	无峰
25	DOWEX 21K C1	凝胶	强碱	氯化物	无峰
26	DOWEX 21K XLT	凝胶	强碱	OH	无峰
27	DOWEX M43	大孔	弱碱	游离酸	无峰
28	Lewatit Monoplus M500	凝胶	强碱	OH	无峰
29	Lewatit MP-62	大孔	弱碱	游离酸	无峰
30	Lewatit MP-64	大孔	弱碱	游离酸	无峰

[0116] 实施例证明离子交换过程不限于某种特殊的离子交换树脂。

[0117] 实施例 31-33:

[0118] 重复实施例 1 的过程,但不是将 TEA-BF₄溶液与 5.6g 带电的阴离子交换树脂一起搅拌 1 小时,而是让溶液以不同的流速通过一个 250ml 的离子交换柱。

[0119]

实施例	流速	CV
31	100ml/min.	有峰
32	50ml/min.	有峰
33	5ml/min.	无峰

[0120] 实施例证明,离子交换过程即可以按间歇方式进行,也可以按连续过程进行。

[0121] 实施例 34-36:

[0122] 重复实施例 3 的过程,除了用各种浓度的 TEA-BF₄溶液与带电的阴离子交换树脂混合。

[0123]

实施例	TEA-BF ₄ 摩尔数	CV
34	0.5	无峰
35	1.0	无峰
36	1.5	无峰

[0124] 实施例证明,离子交换过程可以在同时存有高浓度 BF₄阴离子的情况下进行。

[0125] 实施例 37-39:

[0126] 重复实施例 3 的过程,除了用乙腈以外的溶剂来制备 TEA-BF₄溶液。

[0127]

实施例	溶剂	CV
37	碳酸亚丙酯	无峰
38	γ-丁酰内酯	无峰
39	环丁砜	无峰

[0128] 实施例证明,离子交换过程可以在不含乙腈的溶液中进行。

[0129] 实施例 40-58:

[0130] 重复实施例 3 的过程,除了用 TEA-BF₄以外的盐来制备电解溶液。

[0131]

实施例	溶剂	CV
40	甲基三乙基四氟硼酸铵	无峰
41	四乙基马来酸氢铵	无峰

42	吡啶鎓四氟硼酸盐	无峰
43	50%甲基三乙基四氟硼酸铵 / 50%四乙基四氟硼酸铵	无峰
44	乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐	无峰
45	丁基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐	无峰
46	50%甲基三乙基四氟硼酸铵 / 50%乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐	无峰
47	50%乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐 / 50%乙基甲基吡唑鎓四氟硼酸盐	无峰
48	50%甲基三乙基四氟硼酸铵 / 25%乙基甲基咪唑鎓四氟硼酸盐 / 25%乙基甲基吡唑鎓四氟硼酸盐	无峰
49	2,2,2-三氟代乙基三甲基四氟硼酸铵	无峰
50	二(2,2,2-三氟代乙基)二甲基四氟硼酸铵	无峰
51	二(2,2,2-三氟代乙基)二丙基四氟硼酸铵	无峰
52	苄基三甲基四氟硼酸铵	无峰
53	三甲基辛基四氟硼酸铵	无峰
54	50%甲基三乙基四氟硼酸铵 / 50%螺环-1,1'-双吡咯烷鎓四氟硼酸盐	无峰
55	三甲基(2-甲氧基乙基)四氟硼酸铵	无峰
56	1-乙基-1-甲基吡咯烷鎓四氟硼酸盐	无峰
57	1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓四氟硼酸盐	无峰
58	1,1-二乙基吡咯烷鎓四氟硼酸盐	无峰
59	四乙基三氟甲基三氟硼酸铵	无峰

60	四乙基双（三氟甲基）二氟硼酸铵	无峰
61	四乙基三氟甲基三氟硼酸	无峰

[0132] 实施例证明，离子交换过程可以针对不同的季铵盐进行。

[0133] 有了上述所描述的本发明的一些实施方案，本领域技术人员可以容易地进行改变、修正和改进。由于按照这些披露做出此类改变、修正和改进是显而易见的，因此，虽然此处没有特别说明，仍认为他们是说明书的一部分，并包括在本发明的精神与保护范围之内。因此，前述描述只是通过实施例说明本发明，而不是对本发明的限制。本发明只受到下述权利要求及其等同物所作的定义的限制。

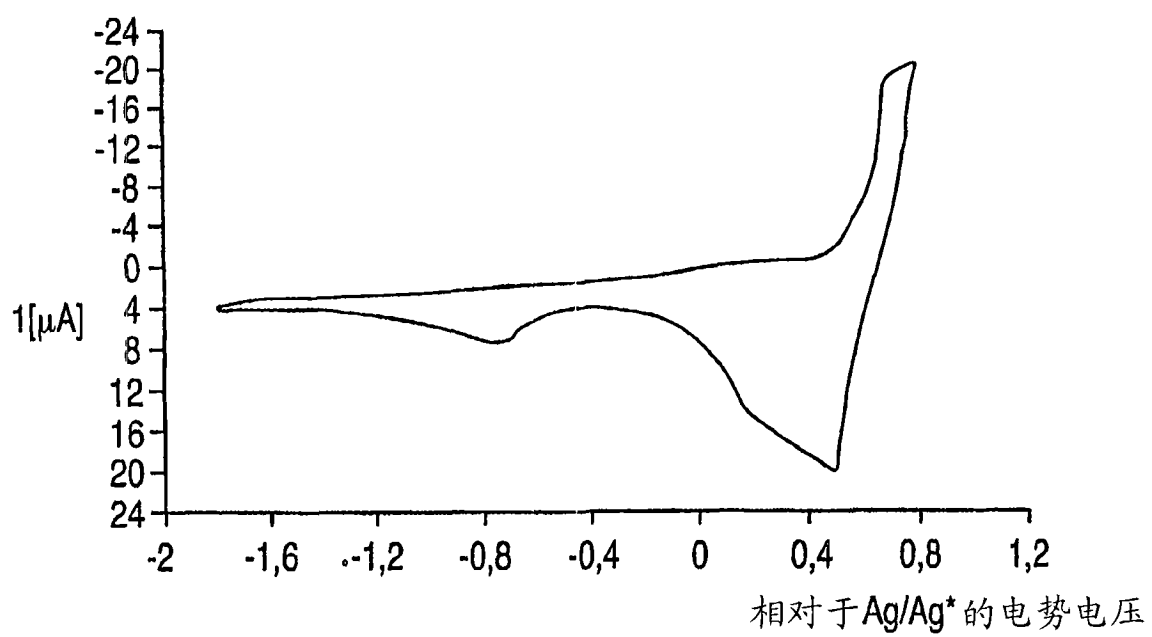


图 1

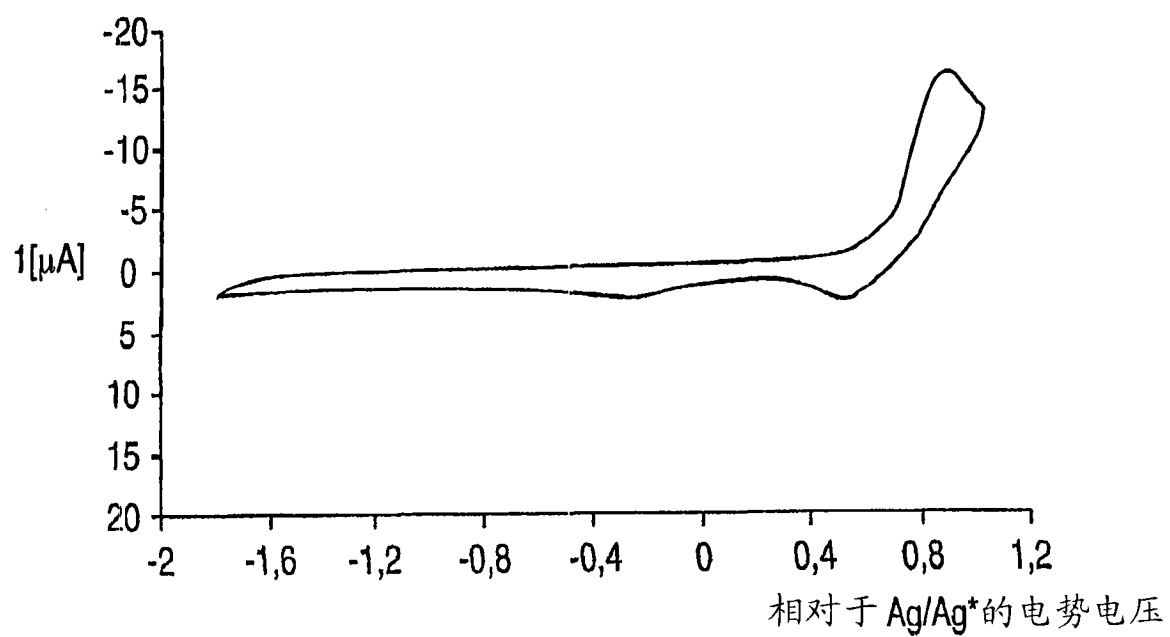


图 2

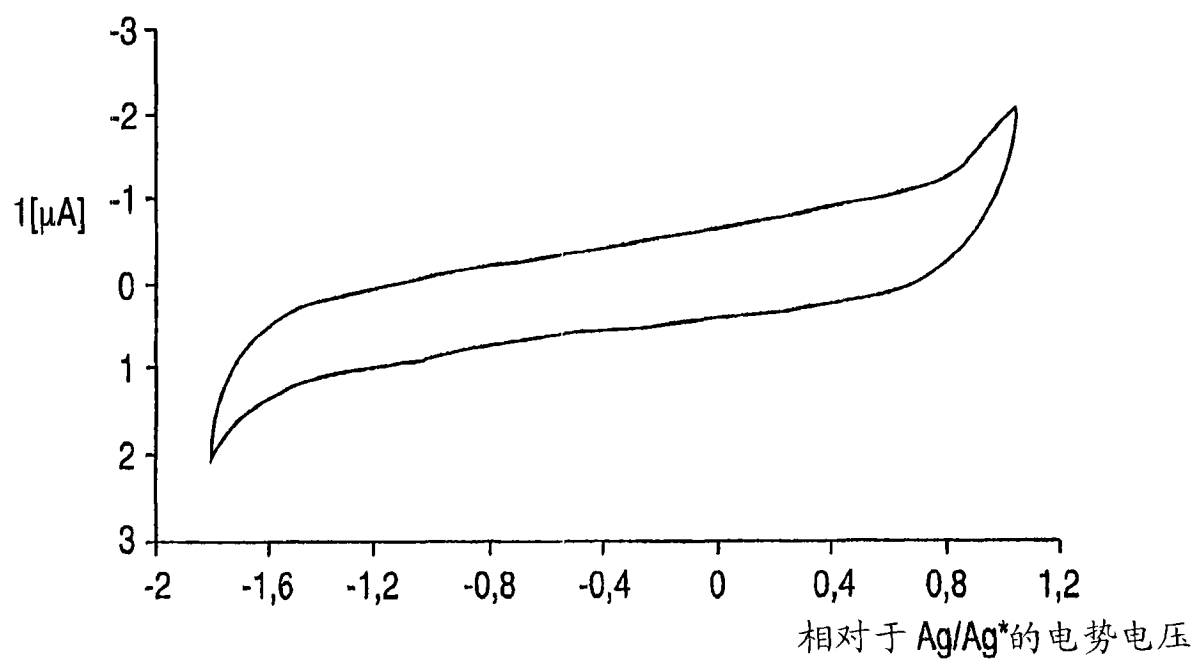


图 3

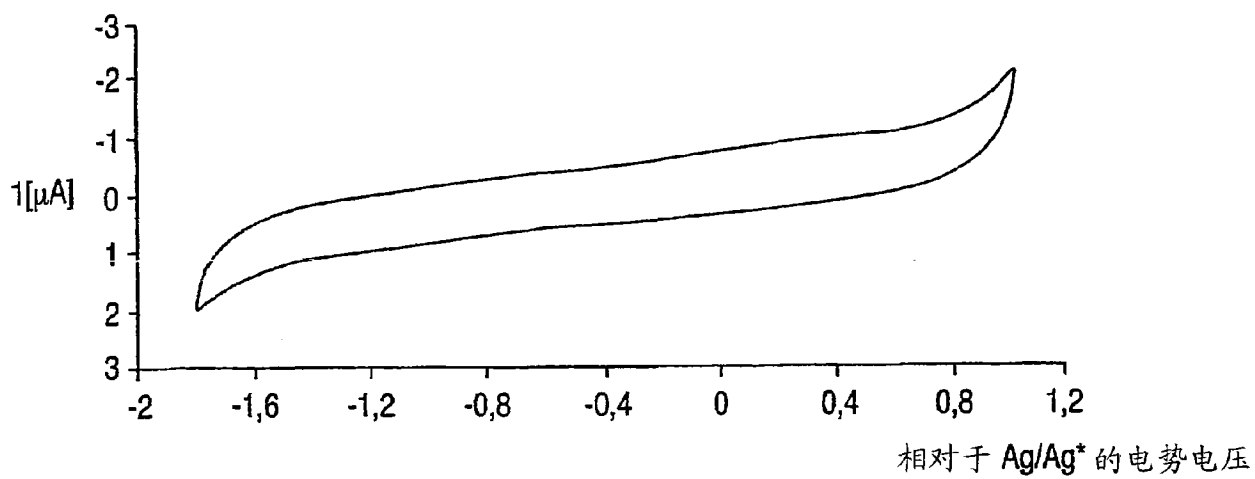


图 4

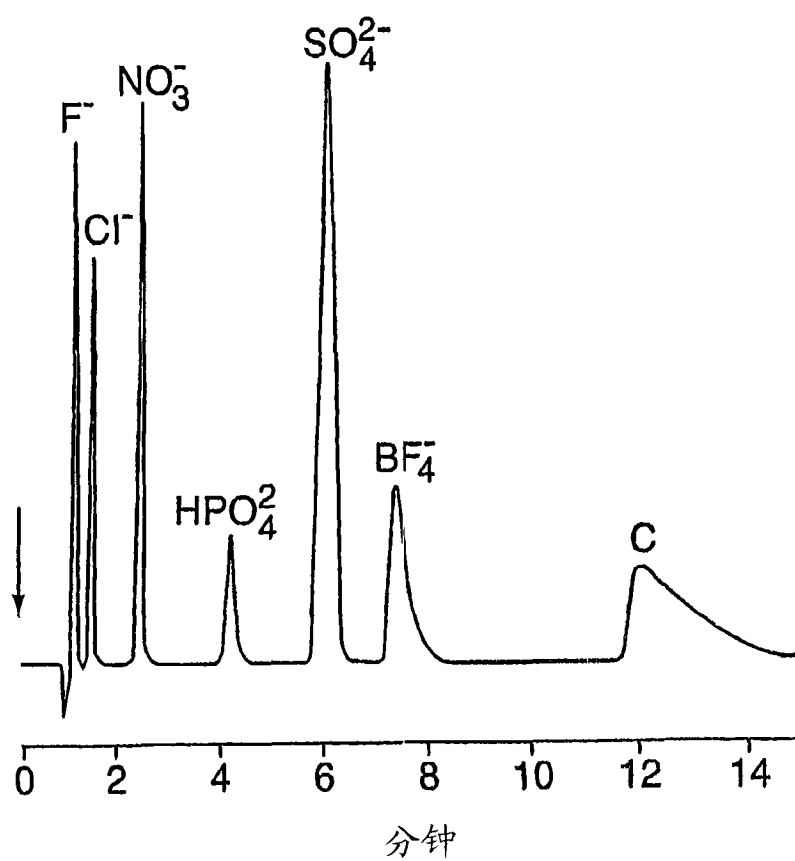


图 5