



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102307647 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200980156122. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 04

B01D 53/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 53/94 (2006. 01)

61/119783 2008. 12. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/066804 2009. 12. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02010/065873 EN 2010. 06. 10

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 T·富 M·A·哈默 K·W·哈钦森

C·P·永克 B·R·梅莱恩

A·明特 M·B·施夫莱特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

二氧化碳移除和可用于其中的离子液体化合物

(57) 摘要

本发明涉及可用作离子液体的化合物,所述化合物基于 N- 取代的吡咯烷酮并且引入通过可调节长度的连接子与吡咯烷酮环间隔的侧铵阳离子;以及它们可用于二氧化碳移除的方法。

1. 用于从气体混合物中移除 CO_2 的方法,所述方法包括使气体混合物与一种或多种由下式 I 的结构表示的化合物接触:

式 I

其中

(a) Z 为 $-(\text{CH}_2)_n-$, 其中 n 为 2 至 12 的整数,或 Z 为 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_d-$, 其中 b 和 d 各自独立地为 1 至 4 的整数,并且 c 为 1 至 8 的整数;

(b) R^2 和 R^3 各自独立地为 H 或 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基;

(c) R^4 为 H、 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基、或 $-(\text{CH}_2)_p-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-\text{Y}-\text{R}^6$, 其中 X 和 Y 各自独立地为 0 或 NR^6 , p 和 r 各自独立地为 1 至 4 的整数, q 为 0 至 8 的整数,并且 R^6 为 H 或 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基;以及

(d) A^- 为选自下列的阴离子:乙酰丙酸根、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3-\text{O}-\text{CFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、和 F^- 。

2. 权利要求 1 的方法,其中 Z 为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 。

3. 权利要求 2 的方法,其中 n 为 2 至 6 的整数。

4. 权利要求 2 的方法,其中 n 为 2。

5. 权利要求 1 的方法,其中 R^4 为 H、 C_1 至 C_6 直链或支链的一价烷基。

6. 权利要求 5 的方法,其中 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地为 H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

7. 权利要求 1 的方法,其中 A^- 为乙酰丙酸根。

8. 权利要求 1 的方法,其中 A^- 为 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3-\text{O}-\text{CFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、和 F^- 。

9. 权利要求 1 的方法,其中 Z 为 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_d-$ 。

10. 权利要求 9 的方法,其中 c 为 1,并且 b 和 d 为 2。

11. 权利要求 9 的方法,其中 c 为 2,并且 b 和 d 为 2。

12. 权利要求 1 的方法,其中 R^4 为 $-(\text{CH}_2)_p-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-\text{Y}-\text{R}^6$ 。

13. 权利要求 12 的方法,其中 X 和 Y 为 0。

14. 权利要求 12 的方法,其中 X 和 Y 为 NR^6 。

15. 权利要求 12 的方法,其中 r 和 p 为 2 至 4。

16. 权利要求 12 的方法,其中 r 和 p 为 2。

17. 权利要求 12 的方法,其中 q 为 0 至 4。

18. 权利要求 12 的方法,其中 R^4 为 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_3)$ 、或 $-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 。

19. 权利要求 1 的方法,其中从气体混合物中移除 CO_2 在移除设备中进行;其中,在所述移除设备中, CO_2 溶解于式 (I) 的一种或多种化合物中以形成 (i) CO_2 含量已耗尽的纯化部分和 (ii) CO_2 含量富集的溶剂部分;并且其中将所述溶剂部分从移除设备中分离。

20. 权利要求 19 的方法,其中将 CO_2 从溶剂部分中分离以形成精馏的溶剂部分,并且所述精馏的溶剂部分被返回到所述移除设备中。

二氧化碳移除和可用于其中的离子液体化合物

[0001] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求优先权, 并且要求 2008 年 12 月 4 日提交的美国临时申请 61/119, 783 的优先权, 所述临时申请以引用方式全文并入本文作为其一部分以用于所有目的。

技术领域

[0002] 本发明涉及可用作离子液体的 N- 取代的吡啶鎓化合物, 以及它们可用于二氧化碳移除的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 人们日益关注如何减少或从许多不同的气体混合物中捕集 CO₂ 的方法。CO₂ 是存在于许多气体流如天然气和流出物气体中的不期望组分, 并且为了防止全球变暖, 如何减少尾气中的 CO₂ 的排放也受到大量的全球关注。可通过许多方法, 如通过液体或固体的物理或化学吸收所述气体来移除 CO₂。

[0005] 现在, 从工业复合物中的加工流中捕集二氧化碳的常见方法涉及链烷醇胺水溶液的使用, 但通常为小规模。所述方法从上个世纪 30 年代早期就已得到商业性应用 (参见例如 Kohl 和 Nielsen 的 Gas Purification, 第 5 版, Gulf Publishing, Houston TX, 1997 年), 并且基于弱碱 (链烷醇胺) 与弱酸 (CO₂) 的反应以制备水溶性盐。该反应为可逆的, 并且所述平衡为温度依赖性的。

[0006] 使用链烷醇胺作为对于 CO₂ (例如, 来自发电厂的烟道气体) 的吸收剂有其不利之处, 原因在于处理富含 CO₂ 的溶剂需要一定量的能量, CO₂ 捕集工厂要有相当的规模, 并且链烷醇胺将流失到环境中。在常规的链烷醇胺中, 单乙醇胺 (MEA) 在 CO₂ 的低分压上被认为是具有吸引力的溶剂, 因为其以快的速率反应, 并且原材料的成本与仲胺和叔胺的成本相比较低。然而由于在再生时高能量消耗, 并且由于操作问题, 如腐蚀、溶剂损失和溶剂降解, 使用 MEA 吸收过程的成本是高的。此外, 由于形成了稳定的碳酸盐, MEA 可被加载至多仅 0.5 摩尔的 CO₂/ 摩尔的 MEA, 或 33 摩尔%。

[0007] 物理吸收体系具有超过化学吸收的优点, 如较低的能量成本, 但也具有缺点, 如溶剂损失和低 CO₂ 容量。因此, 仍需要能够提供低成本、高容量的 CO₂ 捕集方法的体系和材料。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供由下式 I 的结构表示的化合物:

[0010] 式 I

[0011] 其中

[0012] (a) Z 为 $-(CH_2)_n-$, 其中 n 为 2 至 12 的整数, 或 Z 为 $-[(CH_2)_b-O]_c-(CH_2)_d-$, 其中 b 和 d 各自独立地为 1 至 4 的整数, 并且 c 为 1 至 8 的整数;

[0013] (b) R² 和 R³ 各自独立地为 H 或 C₁ 至 C₆ 直链或支链的烷基;

[0014] (c) R⁴ 为 H、C₁ 至 C₆ 直链或支链的烷基, 或 $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-Y-R^6$, 其中 X 和 Y 各自独立地为 O 或 NR⁶, p 和 r 各自独立地为 1 至 4 的整数, q 为 0 至 8 的整数, 并且 R⁶ 为 H 或 C₁ 至 C₆ 直链或支链的烷基; 以及

[0015] (d) A^- 为选自下列的阴离子：乙酰丙酸根、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3-O-CFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 F^- 。

[0016] 本发明还提供用于从气体混合物中移除 CO_2 的方法，所述方法为使气体混合物与一种或多种由下式 I 的结构表示的化合物接触：

[0017] 式 I

[0018] 其中

[0019] (a) Z 为 $-(CH_2)_n-$ ，其中 n 为 2 至 12 的整数，或 Z 为 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_d-$ ，其中 b 和 d 各自独立地为 1 至 4 的整数，并且 c 为 1 至 8 的整数；

[0020] (b) R^2 和 R^3 各自独立地为 H 或 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基；

[0021] (c) R^4 为 H、 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基，或 $-(CH_2)_p-X-(CH_2)_r-Y-R^6$ ，其中 X 和 Y 各自独立地为 0 或 NR^6 ，p 和 r 各自独立地为 1 至 4 的整数，q 为 0 至 8 的整数，并且 R^6 为 H 或 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基；以及

[0022] (d) A^- 为选自下列的阴离子：乙酰丙酸根、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3-O-CFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 F^- 。

[0023] 由于多种原因，包括由于它们不可测得的低蒸汽压（这基本上消除了溶剂释放到大气中的可能性）而被认为是潜在的环保溶剂的事实，所以离子液体 (IL) 非常适合用于 CO_2 -捕集体系。

[0024] 发明详述

[0025] 本发明涉及部分由 N-取代的吡咯烷酮衍生的化合物。这些化合物包括阴离子和阳离子，其中有侧铵阳离子通过可调节长度的连接子与吡咯烷酮环间隔。如本文所示，该连接子在式 I 中用 Z 表示。这些化合物可用作离子液体，并可例如用作溶剂、用作各种类型反应的催化剂（如烷化反应），以及用作对于各种气体（如 CO_2 ）的吸收剂。这些化合物还具有以下优点：所述阳离子部分以及一些相关的阴离子可易于由乙酰丙酸或乙酰丙酸衍生物制备，所述乙酰丙酸可由廉价的可再生的生物质原料的水解获得。

[0026] 在本文组合物的描述中，对于多次用于说明书中的某些术语提供了下列定义结构：

[0027] “烷基”为一价（即具有一个化学价）的基团，具有通式 C_nH_{2n+1} 。

[0028] 生物质指任何纤维质或木质纤维质材料，并包括包含纤维素的材料，以及任选地还包含半纤维素、木质素、淀粉、低聚糖和 / 或单糖的材料。生物质还可包括附加组分，如蛋白质和 / 或类脂。适用于本文的生物质可衍生自单一来源，或可为衍生自一种以上来源的混合物。此类来源无限制地包括生物能作物、农业残余物、市政固体垃圾、工业固体垃圾、来自造纸业的淤渣、庭院垃圾、木材和林业垃圾。生物质的实例无限制地包括玉米粒、玉米芯、作物残余如玉米壳、玉米秸秆、草、小麦、小麦秸秆、干草、稻秆、柳枝稷、废纸、蔗渣、高粱、大豆、从谷物的研磨物的残余、树、枝、根、叶、木屑、锯末、灌木和灌丛、蔬菜、水果、花和动物粪肥。

[0029] “催化剂”为可影响反应速率而不是反应平衡并且化学上无变化地存在于所述反应中的物质。

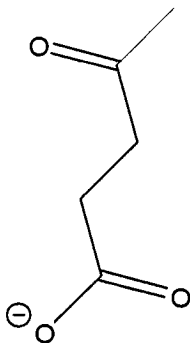
[0030] “转化率”是指在反应中转化成产物的特定反应物的重量%。

[0031] “烃基”为仅包含碳和氢的单价基团。

[0032] “离子液体”是在等于或低于约 100°C 下为流体的有机盐。

[0033] “乙酰丙酸根”离子为由下式的结构表示的阴离子：

[0034]



[0035] “金属催化剂”为包括至少一种金属、至少一种 Raney® 金属、它们的化合物或它们的组合的的催化剂。负载型金属催化剂为其中所述催化剂为金属的负载型催化剂。

[0036] “金属促进剂”为金属化合物，其被添加到催化剂中以增强它们在反应中的物理或化学功能。也可加入金属促进剂以延缓不期望的副反应和 / 或影响反应速率。

[0037] “促进剂”为元素周期表的元素，其被添加到催化剂中以增加它们在反应中的物理或化学功能。也可加入促进剂以延缓不期望的副反应和 / 或影响反应速率。

[0038] “吡咯烷酮 (Pyrrolidinone)”与术语“吡咯烷酮 (pyrrolidone)”在本文中同义使用；术语“吡咯烷-2-酮”与术语“2-吡咯烷酮”同义使用。

[0039] “选择率”是指在反应产物的总重量（包括未反应的反应物的重量）中特定的反应产物的重量%。

[0040] 本发明提供由下式 1 的结构表示的化合物：

[0041] 式 1

[0042] 其中 (a) Z 为 $-(CH_2)_n-$ ，其中 n 为 2 至 12 的整数，或 Z 为 $-[(CH_2)_b-O]_c-(CH_2)_d-$ ，其中 b 和 d 各自独立地为 1 至 4 的整数，并且 c 为 1 至 8 的整数；(b) R^2 和 R^3 各自独立地为 H 或 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基；(c) R^4 为 H、 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基，或为 $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-Y-R^6$ ，其中 X 和 Y 各自独立地为 O 或 NR^p ，p 和 r 各自独立地为 1 至 4 的整数，q 为 0 至 8 的整数，并且 R^6 为 H 或 C_1 至 C_6 直链或支链的烷基；以及 (d) A^- 为选自下列的阴离子：乙酰丙酸根、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3-O-CFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 F^- 。

[0043] 在不同的实施方案中，Z 中的 n 可为 2 至 6 的整数，并且很多情况下为 2。在其他实施方案中， R^2 和 R^3 可各自独立地为 H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 或 $-CH_2CH_2CH_3$ ，并且很多情况下 R^2 为 $-CH_3$ ，并且 R^3 为 $-CH_2CH_2CH_3$ 。在其他实施方案中，c 可为 1、2、3、4、5、6、7 或 8；并且 b 和 d 各自独立地为 1、2、3 或 4。在其他实施方案中，p 和 r 各自独立地为 1、2、3 或 4，更典型为 2。在其他实施方案中，q 为 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8，更典型为 0。在其他实施方案中，X 和 Y

均为 O, 或 X 和 Y 均为 NR^6 , 或 X 和 Y 中的一个为 O, 而 X 和 Y 中的另一个为 NR^6 ; 更典型 Y 为 O。在其他实施方案中, R^6 为 H, R^2 和 R^3 为 $-\text{CH}_3$, R^4 为 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_3)$ 、或 $(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$; 并且 A^- 为乙酰丙酸根、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、或 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 。

[0044] 本文的化合物可由吡咯烷-2-酮合成, 如下式 2 的结构所示, 其中 Z、 R^2 和 R^3 如上文所限定。

[0045] 式 2

[0046] N-烷基吡咯烷-2-酮的合成

[0047] 所述吡咯烷-2-酮可通过使乙酰丙酸或其酯与式 $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$ 的二胺在氢气和依照反应 (I) 的催化剂的存在下接触来合成:

[0048] 其中 Z、 R^2 和 R^3 如上所限定, 并且 R^5 为 H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、或 C_3 至 C_8 直链或支链的烷基。在另一个实施方案中, 所述吡咯烷-2-酮可通过使乙酰丙酸的盐如乙酰丙酸铵与式 $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$ 的二胺在氢气和催化剂的存在下接触来合成。在不同的实施方案中, 在适用于本文的二胺中, R^2 和 R^3 可各自独立地为 H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 C_3 至 C_6 直链或支链的烷基。二胺具有式 $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$, 其中例如 Z 为 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}]_c-(\text{CH}_2)_d$, 并且 c 为 2, 可依照 Tallman 等人的 Chem. Res. Toxicol., 2007, 20 (第 227-234 页和补遗) 进行制备。

[0049] 在反应 (I) 中形成的吡咯烷-2-酮可依照如由美国专利公开 6,818,593 或 6,900,337 中所提出或修改的方法和条件来合成, 所述文献以引用方式全文并入本文作为其一部分以用于所有目的。对于依照反应 (I) 合成吡咯烷-2-酮而言, 二胺与乙酰丙酸或其盐或其酯的摩尔比在反应的开始可为约 0.01/1 至约 100/1, 或约 0.3/1 至约 5/1。该还原胺化反应的温度范围可为约 25°C 至约 300°C , 或约 75°C 至约 200°C 。所述压力可在约 0.3MPa 至约 20.0MPa, 或约 1.3MPa 至约 7.6MPa 的范围内。所述反应可在非反应性的溶剂介质中进行, 如水或醇, 醚或吡咯烷酮。作为另外一种选择, 过量的二胺还可担当反应介质。

[0050] 适用于反应 (I) 的催化剂的主要成分可选自以下金属: 钯、钌、铑、铈、铟、铂、镍、钴、铜、铁、钨; 它们的化合物; 以及它们的组合。化学促进剂可增加所述催化剂的活性。在催化剂组分的化学处理的任何步骤期间, 所述促进剂可被掺入到催化剂中。对于该方法适宜的促进剂包括选自锡、锌、铜、金、银、以及它们的组合的金属。优选的金属促进剂为锡。其他可用的促进剂为选自元素周期表第 1 主族和第 2 主族的元素。

[0051] 所述催化剂可为负载型的或非负载型的。负载型催化剂是其中通过众多方法将活性催化剂沉积在载体上的一类催化剂, 所述方法为诸如喷雾、浸泡或物理混合, 然后通过干燥、煅烧, 并且如果需要, 通过诸如还原或氧化的方法进行活化。常用作载体的材料是具有高总表面积 (外部和内部) 的多孔固体, 所述固体可提供高浓度活性位点每单位重量催化剂。所述催化剂载体可增强催化剂功能。

[0052] 可用于本文的催化剂载体可以为任何固体的惰性物质, 包括但不限于氧化物, 如硅铝土和二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙和碳。所述催化剂载体可为粉末、颗粒、粒料等形式。优选的载体材料选自: 碳、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、硫酸钡、碳酸钙、碳酸锶、它们的混合物和它们的组合。负载型金属催化剂还可具有由一种或多种化合物制成的负载材料。更优选的载体为碳、二氧化钛和氧化铝。进一步优选的载体为表面面积大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的碳。进一步优选的载体为表面面积大于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的碳。优选地, 按所述催化剂载体重量计, 所述碳具有小于 5% 的灰分含量, 其中

所述灰分含量为碳焚烧后残留的无机残余（表示为碳的初始重量的百分比）。

[0053] 在负载型催化剂中金属催化剂优选的含量按金属催化剂的重量加上载体的重量计为负载型催化剂的约 0.1 重量%至约 20 重量%。更优选的金属催化剂含量范围为负载型催化剂的约 1 重量%至约 10 重量%。金属催化剂和载体的组合可包括本文涉及的任何一种金属与本文涉及的任何一种载体。金属催化剂和载体优选的组合包括碳载钨、碳酸钙载钨、硫酸钨载钨、氧化铝载钨、二氧化钛载钨、碳载铂、氧化铝载铂、二氧化硅载铂、二氧化硅载铈、碳载铈、氧化铝载铈、碳载铈、二氧化硅载铈、氧化铝载铈、碳载镍、氧化铝载镍、二氧化硅载镍、碳载铈、二氧化硅载铈、氧化铝载铈、碳载钨、氧化铝载钨和二氧化硅载钨。金属催化剂和载体进一步优选的组合包括碳载钨、氧化铝载钨、二氧化钛载钨、碳载铂、氧化铝载铂、碳载铈、氧化铝载铈、碳载钨、氧化铝载钨。

[0054] 未负载在催化剂载体材料上的催化剂是非负载型催化剂。未负载的催化剂可为铂黑或 Raney® (W. R. Grace & Co., Columbia MD) 催化剂。Raney® 催化剂具有高表面积，其为通过选择性浸出包含活泼金属和可浸出的金属（通常为铝）合金而制备的结果。Raney® 催化剂具有高活性，这归因于更高的比表面积并允许在氢化反应中使用更低的温度。Raney® 催化剂的活泼金属包括镍、铜、钴、铁、铈、钨、铈、铈、铈、铈；它们的化合物；以及它们的组合。金属促进剂也可被加入到基础 Raney® 金属中以影响 Raney® 催化剂的选择率和 / 或活性。对于 Raney® 催化剂的金属促进剂可选自元素周期表 IIIA 主族至 VIIIA 主族，IB 副族和 IIB 副族的过渡金属。金属促进剂的实施例包括铬、钨、铂、铈、钨、铈和铈，通常为按全部金属重量计的约 2%。

[0055] 可用于本文的乙酰丙酸可从生物质获得。对于生物质转化成乙酰丙酸，生物质可在一连串一个或多个反应器中与水和酸催化剂接触，优选在压力 and 高温下。该基本方法描述于例如美国专利公开 5,608,105、5,859,263、6,054,611 和 7,153,996 中，所述文献以引用方式全文并入本文作为其一部分以用于所有目的。一般来讲，在生物质中的纤维素在一个或多个反应器中被转化成乙酰丙酸和甲酸盐。由生物质制备的乙酰丙酸还可转化成乙酰丙酸酯，例如美国专利公开 7,153,996 所述的通过乙酰丙酸与烯烃的反应。

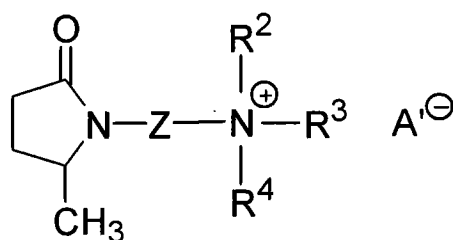
[0056] 例如，用于反应 (I) 的适宜二胺可商购获得自以下供应商，如 Huntsman (Houston TX) 或 BASF (Mount Olive NJ)，或可通过如在以下文献中讨论的那些方法合成：Eller 和 Henkes 的 *Diamines and Polyamines* [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (2002 年) 的第 8 章, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.]，或在 *Experimental Methods in Organic Chemistry* 第 3 版的第 22 章 [Moore, Dalrymple 和 Rodig (编), (1982 年) Saunders College Publishing, NY]。

[0057] 吡咯烷-2-酮的形成可以批量、连续批量（即一连串批量反应器）或在装置中以连续模式进行，如在 Fogler 的 *Elementary Chemical Reaction Engineering*, 第 2 版中所述 [(1992 年), Prentice-Hall, Inc., N. J., USA]。依照反应 (I) 合成的吡咯烷-2-酮可被回收，例如通过蒸馏，或通过过滤以除去如果存在的固体酸催化剂颗粒。

[0058] N-烷基吡咯烷-2-酮的转化

[0059] 本文的化合物可通过季铵化吡咯烷-2-酮的非环氮以获得季铵化合物来合成，如下式 3 的结构所示：

[0060]



式 3

[0061] 其中 Z、R²、R³ 和 R⁴ 各自如上所限定,并且 A'⁻ 选自 Cl⁻、Br⁻ 和 I⁻。

[0062] 为了形成如上所述的季铵化合物,使吡咯烷-2-酮与具有式 R⁴-A 的卤代烷接触,其中 R⁴ 选自 C₁ 至 C₆ 直链或支链的烷基,并且 A'⁻ 选自 Cl⁻、Br⁻ 和 I⁻。式 R⁴-A' 的化合物可商购获得,或通过以下文献中所讨论的那些方法合成:美国专利公开 2,913,496、4,820,672 或 6,136,586;Cardoso 等人的 J. Polymer Sci., Part B: Polymer Physics (1997), 35 (3) 卷, 479-488 页;或 Lermitt 等人的 J. of the Chem. Soc. (1947 年), 第 530-3 页。

[0063] 所述季铵化反应可在惰性溶剂如乙腈、丙酮或二氯甲烷中进行。所述季铵化可通过任选地在惰性气氛下回流反应物来完成。当所述反应物为吸湿的时,优选在去除水和空气的条件下进行所述季铵化反应和/或下文所述的阴离子交换反应。在反应开始时,所述卤代烷烃以略微过量存在(如约 5 重量%过量)。所述反应可在约 10°C 至约 100°C 的温度范围内进行;或在约 30°C 至约 90°C;或在约 60°C 至约 90°C 的温度范围内进行。反应的时间一般约 1 分钟至约 72 小时,或约 30 分钟至约 24 小时。用于进行适用于此类目的的季铵化反应的方法进一步论述于以下来源:如 Organic Chemistry [Morrison 和 Boyd (编) 第 3 版 (1973 年);Allyn and Bacon, Inc., Boston;第 23.5 章, 752-753 页]。

[0064] 阴离子交换

[0065] 接下来使如此形成的季铵化合物与 M⁺A⁻ 接触,其中 M 选自 H、Li、K、Na、Ag、Mg、Ca、Ce、Ba、Rb 和 Sr,并且 A⁻ 为选自下列的阴离子:[BF₄]⁻、[PF₆]⁻、[SbF₆]⁻、[CH₃CO₂]⁻、[HSO₄]⁻、[NO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃-O-CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂CF₂OCF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCCF₂SO₃]⁻、[HCClFCF₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[AlCl₄]⁻、[CF₃CO₂]⁻、[NO₃]⁻、[SO₄]²⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、F⁻ 和乙酰丙酸根,以形成依照期望的阴离子选择的本文的化合物。在交换反应之前,可除去过量的烷基化试剂,例如通过蒸发。此外,季铵化合物可用溶剂洗涤并在阴离子交换之前干燥。

[0066] 所述阴离子交换反应可通过将所述季铵化合物与 M⁺A⁻ 混合来进行,任选地在惰性气氛下。所述阴离子交换反应可在约 -20°C 至约 100°C 的温度范围内进行约 1 秒至约 72 小时的时间。可用于反应的溶剂对反应物和产物应是惰性的,并包括例如甲醇、乙醇、丙酮和/或乙腈。溶剂或其混合物的选择将有利于包含期望的阴离子的化合物从反应混合物的残留中分离。可增强所述阴离子交换反应附加的技术包括超声处理,如在 WO 03/048078 中所述。

[0067] 适用于阴离子交换反应中的氟代烷基磺酸盐阴离子通常可由全氟化末端烯烃或全氟化乙烯基醚依照以下方法合成:所述方法描述于 Koshar 等人 [J. Am. Chem. Soc. (1953 年) 第 75 卷:第 4595-4596 页], US 06/276,670 和 US 06/276,671 中。在一个实施方案中,亚硫酸盐和亚硫酸氢盐可用作缓冲剂来替代亚硫酸氢盐和硼砂,并且在另一个实施方案中,所述反应在不存在自由基引发剂的情况下进行。阴离子交换反应的产物可通过技术

回收,如在减压下蒸发反应溶剂,滗析和 / 或过滤以除去沉淀的盐。

[0068] 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸盐、1,1,2-三氟-2-(三氟甲氧基)乙磺酸盐和 1,1,2-三氟-2-(五氟乙氧基)乙磺酸盐可依照 Koshar 的改进方法进行合成,其中

[0069] • 亚硫酸盐和亚硫酸氢盐的混合物被用作缓冲液,并从含水的反应混合物中冷冻干燥或喷雾干燥来分离粗制的 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐和 1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸盐产物,

[0070] • 丙酮被用来提取粗制的 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐和 1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸;并且

[0071] • 1,1,2-三氟-2-(三氟甲氧基)乙磺酸盐和 1,1,2-三氟-2-(五氟乙氧基)乙磺酸盐通过冷却从反应混合物中结晶。

[0072] 本文的化合物可用作离子液体,并且一般来讲,在约 100°C 下或低于约 100°C 下为流体。离子液体的物理和化学特性受阳离子选择的影响。例如,增加阳离子一个或多个烷基链的链长,将影响离子液体特性,诸如熔点、亲水性 / 亲脂性、密度、粘度和溶剂化强度。选择阳离子和阴离子在离子液体物理和化学特性上的效果进一步论述于以下来源,如 Wasserscheid 和 Keim 的 [Angew. Chem. Int. Ed., 第 39 卷,第 3772-3789 页 (2000 年)] 和 Sheldon 的 [Chem. Commun., 2399-2407 页 (2001 年)]。本文的化合物可被用于单相体系或多相体系作为溶剂,作为用于不同种类反应(如烷化反应)的催化剂,如下文进一步所述,它们尤其可用作各种气体(如 CO₂)的吸收剂。

[0073] 本文所示的每个化学式描述了所有不同的单独化合物,所述化合物可通过下列方式组成:(1) 在指定范围内选择可变基团、取代基或数字系数中的一个,而所有其他可变基团、取代基或数字系数保持不变,和 (2) 在指定范围内,继而对其他可变基团、取代基或数字系数中的每一个进行同样的选择,而其他的保持不变。除了在任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的由该范围所述的组的仅仅一员的选择之外,多个化合物还可以通过选择整组基团、取代基或数字系数中的一种以上但少于所有成员而描述。当在任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的选择是包含 (i) 由该范围所述的整个组的仅仅一员,或者 (ii) 整个组的一种以上但少于所有成员的子组时,所选择的成员通过忽略掉整个组中未被选择以形成子组的那些成员而选择。在此情况下,所述化合物或多个化合物可以一种或多种可变的基团、取代基或数字系数的定义为特征,其涉及指定范围可变的整个组,但是其中形成子组时被忽略掉的成员不在整个组内。

[0074] 在本发明的不同实施方案中,可通过选择任何本文所述或本文所公开的个别阳离子并通过选择与其配对的任何本文所述或本文所公开的个别阴离子来形成离子液体,并且如此形成的离子液体可被用于本文所公开的任何目的,如二氧化碳吸收。因此,在其他实施方案中,离子化合物子群可通过选择任何规模的阳离子子群和与其配对的任何规模的阴离子子群来形成,所述阳离子子群以总群的单个单元的所有各种不同组合形式取自本文所述或所公开的阳离子的总群,所述阴离子子群以总群的单个单元的所有各种不同组合形式取自本文所述或所公开的阴离子的总群。在通过如上所述进行选择而形成离子液体或离子液体子群时,可在其总群中不存在被忽略的阳离子和 / 或阴离子群单元的情况下形成离子液体或离子液体子群来进行选择,并且如果期望,可根据使用时被忽略的总群的单元而不是

使用时被包括的该群的单元来进行所述选择。

[0075] CO₂ 吸收

[0076] 在本文的另一个实施方案中,提供了用于从包含 CO₂ 的气体混合物中移除 CO₂ 的方法。本文所述的化合物因此可用于分离方法,如 CO₂ 吸收、吸附或其他类型的回收。这可通过使包含 CO₂ 的气体混合物与一种或多种如上文所限定的式 I 结构所示的化合物接触来实现。包含 CO₂ 的气体混合物可为任何混合物,其中 CO₂ 为部分组分或可为 100% CO₂。包含 CO₂ 的气体混合物的实例无限制地包括烟道气、燃烧排气、天然气体流、得自再呼吸设备的气流和化学合成、降解或发酵操作产物。

[0077] 使离子液体与包含 CO₂ 气体混合物接触可通过任何装置来实现,所述装置促进所述离子液体与气源的直接混合,并且进行足以使目标组分显著移除的时间。因此,最大化表面面积接触的体系是所期望的。实施所述方法的条件依照气体流化合物、CO₂ 分压和所用的装置而不同,但在适当的实施方案中,在环境至约 200℃ 的温度范围,并且在 1-5 大气压的压力范围内。

[0078] 举例来讲,使离子液体与气体混合物接触可通过使用常规的液体吸收器进行,如逆流液体吸收器或离心式涤气器,通过渗透过支持的液体膜,或通过使用固定床。

[0079] 在本文的一个实施方案中,液体溶剂可被用来从吸收器中的气体流除去化合物,其中使气体和液体逆流接触,并且所述气体溶解于所述溶剂中。所述吸收器通常配备有槽或填料以提供大的液体-气体接触面积。可使用阀门和筛网托盘,也可使用泡沫顶盖和隧道托盘,其中托盘通常具有溢流堰和降液管以形成所述液体的降流流体静力学的阻碍。还可使用无规的填料,如 Rashig 环、Pall 环或 Berl 鞍或金属、合成材料或陶瓷织造或非织造材料织物的结构化填料。

[0080] 纯化过的气体被从柱子的顶部取出。被吸收的化合物从负载的溶剂吸收器的底部放出,传送到再生体系中,其中体系不含吸收的气体成分,并作为贫溶剂返回到所述吸收器中。再生可通过快速再生来实现,这可涉及压力降低和在一个或多个阶段温和的再沸腾;通过惰性气体反萃取;或通过高温再沸腾,其中所述溶剂用自己的蒸汽反萃取,所述蒸汽然后从塔顶气冷凝并作为回流再循环。

[0081] 在一个吸收器中,进行批量方法,其中通过器皿的流量与接触的停留时间相关,并且被适宜地选择以提供具有期望的纯化容限的流出物。为了促进期望的直接混合,此类气体/液体吸收单元还可以双流模式操作。此类双流可为并流或逆流的。在这样的一个实施方案中,所述气体混合物和所述离子液体同时流过纯化单元。用于二氧化碳吸收的方法进一步论述于 US 6,579,343、US 05/129,598 和 US 08/236,390 中,所述文献以引用方式全文并入本文作为其一部分以用于所有目的。

[0082] 其中支持液体膜被用于气体回收,所述膜可包括溶剂,如包含在固体微孔载体如陶瓷、金属或聚合物载体的孔洞内的离子液体。由载体如陶瓷、金属和某些热稳定聚合物加工的支持液体膜可有利地用于比环境温度更高的操作。此类更高的温度操作可优选引起更快的分离,需要较少的接触时间。此外,这些更高温度操作还可以是方法构型如需要纯化的高温废气或其他高温操作排出的气体构型的结果。适于纯化高温气体的支持液体膜不需要在与支持液体膜接触之前预冷此类气体。所述支持液体膜可被加工成具有从一个表面通向另一个表面的连续互联孔洞网络的薄膜或中空纤维。支持液体膜在所述膜的一面接触喂入

的气体混合物,并且通过使那种组分经由渗透或扩散逃逸进入所述离子液体并穿过所述液体膜来影响气体成分从混合物中的分离。

[0083] 离子液体还可被用于常规的包括固定床的气体/液体吸收单元基的系统。此类系统可以成批模式或连续流动模式操作。在一个典型的成批模式构型中,所述离子液体被引入到一个器皿中,随后引入所述气体混合物。在预先准备的停留时间后,除去所得的气体,留下杂质或杂质群溶解于所述离子液体中。所述成批纯化的气体可通过如上所述的加热或减压处理产生。为使离子液体与气体混合物的接触最大化,离子液体可被涂覆在固体支持体如玻璃小珠等上,以增加离子液体能够接触气体混合物的表面积。

[0084] 在一个实施方案中,本发明提供一种方法,其中从气体混合物中移除 CO₂ 在移除设备中进行,其中在所述移除设备中,CO₂ 溶解于式 (I) 的一种或多种化合物中以形成 (i)CO₂ 含量已耗尽的纯化部分(该含量是与其在初始喂入的气体混合物中的含量相比的含量)和 CO₂ 含量富集的溶剂部分(该含量是与其在初始喂入的气体混合物中的含量相比的含量);并且其中将所述溶剂部分从移除设备中分离。在本文方法进一步可供选择的实施方案中,CO₂ 可从溶剂部分中分离以形成精馏的溶剂部分,并且所述精馏的溶剂部分可被返回到所述移除设备中。

[0085] 可被用来吸收 CO₂ 的装置和方法进一步描述于以下文献中:Absorption, Ullmann 的 Encyclopedia of Industrial Chemistry[2002年,(Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa) Johann Schlauer 和 Manfred Kriebel,2000 年 6 月 15 日(DOI:10.1002/14356007.b03_08)];和 Absorption, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology[2003年,(John Wiley & Sons, Inc), Manuel Laso 和 Urs von Stockar(DOI:10.1002/0471238961.0102191519201503.a01.pub2)]。

[0086] 其他相关的用于二氧化碳吸收的 N-取代的吡咯烷酮¹化合物及其使用的方法公开于同时提交的共同转让的专利申请,如下文通过序列号、代理人档案号和发明名称所列,即:

[0087] 美国专利申请 SN 12/328,057[CL4180,(N-取代的吡咯烷酮¹离子液体)],现在的美国专利公开公布 No 2010/0xxxxxx;

[0088] 美国专利申请 SN 12/328,078[CL4181,(官能化的 N-取代的吡咯烷酮¹离子液体)],现在的美国专利公开公布 2010/0xxxxxx;和

[0089] 美国临时申请 No. 61/119,781[CL4349(带有膨胀连接子的 N-取代的吡咯烷酮¹离子液体)],现在的美国专利公开公布 No 2010/0xxxxxx;所述文献全文以引用方式并入作为本文的一部分以用于各种目的。

实施例

[0090] 由本发明提供的化合物及其有益的特性和效应,可参见于如下文所述的一系列实施例。本发明的实施例所基于的这些实施方案仅仅是代表性的,并且选择那些实施方案来示例本发明,不表示未描述在这些实施例中的材料、组分和反应物、和/或条件、规程和制度就不适用于实施本发明,也不表示未在这些实施例中描述的主题就不包括在所附权利要求及其等同物的范畴之内。

[0091] 在所述实施例中,使用了下列缩写:核磁共振缩写为 NMR,热重量分析缩写为 TGA,

气相色谱法缩写为 GC, 气相色谱-质谱联用分析仪缩写为 GC-MS, 薄层色谱法缩写为 TLC。摄氏度缩写为 C, 兆帕斯卡缩写为 MPa, 克缩写为 g, 毫升缩写为 mL, 小时缩写为 hr。

[0092] 材料。

[0093] 以下材料用于实施例 1 中。商业试剂和溶剂乙腈 (CAS 登记号 75-05-8, 99.8% 纯度)、1-氯丙烷 (CAS 登记号 540-54-5, 98% 纯度)、二氯甲烷 (CAS 登记号 75-09-2, 99.5% 纯度)、乙醚 (CAS 登记号 60-29-7, 99% 纯度)、乙酰丙酸乙酯 (CAS 登记号 539-88-8, 99% 纯度)、乙酸乙酯 (CAS 登记号 141-78-6, 99.8% 纯度)、乙酰丙酸 (CAS 登记号 123-76-2, 98% 纯度)、氧化银 (I) (CAS 登记号 20667-12-3, 99% 纯度)、和 N,N-二甲基乙二胺 (CAS 登记号 108-00-9, 98.0% 纯度, Fluka 产品), 得自 Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, USA), 并且如所收到的使用, 无需进一步纯化。ESCAT® 142 (5 重量% 活性炭载钯) 催化剂, 得自 Engelhard (现在的 BASF Catalysts, Iselin, NJ)。

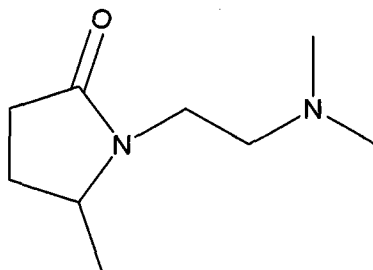
[0094] 实施例 1 示出了用于制备 1-(2-(二甲基氨基)乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮 (MeDMPAP) 中间体的方法, 所述中间体用于随后的示例性离子液体的制备。

[0095] 实施例 1

[0096] 合成 1-(2-(二甲基氨基)乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮 (MeDMPAP)

[0097] 1-(2-(二甲基氨基)乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮 (MeDMPAP), $C_9H_{18}N_2O$, 具有 170.25 g mol⁻¹ 分子量和如式 4 所示的结构, 如下制备: 通过乙酰丙酸乙酯与 N,N-二甲基乙二胺的还原氨化 (如美国专利公开 7,157,588 中所述):

[0098]



式 4

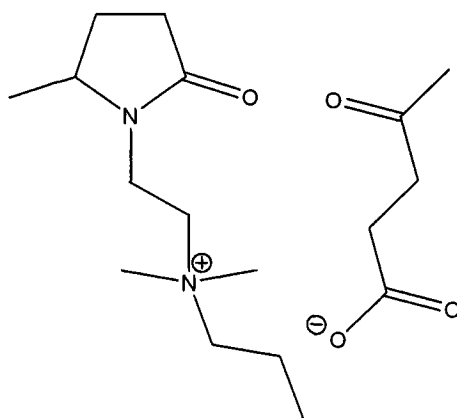
[0099] 向 600-mL Hastelloy® C-276 配备有气体传输涡轮叶轮和电加热罩高压釜反应器 (Parr Model 2302HC) 中加入 150.0g (1.04mol) 乙酰丙酸乙酯、192.6g (2.18mol) N,N-二甲基乙二胺、和 7.5g ESCAT® 142 5% Pd/C 催化剂。所述反应器首先用氮气吹扫, 然后是氢, 然后用 50psig (0.4MPa) 的氢加压, 并在将反应混合物加热至 150°C 的同时以 600rpm 搅拌。一旦达到该反应温度, 将反应器进一步用氢加压至 1000psig (7.0MPa) 并通过加入反应持续所需的附加的氢保持在该压力下。在这些条件下 6 小时后, 将反应器冷却并放气, 并将液体反应混合物回收用于产物分离。粗制混合物通过玻璃砂芯过滤, 由抽气漏斗真空除去催化剂, 随后在真空下除去副产物乙醇和未反应的 N,N-二甲基乙二胺。残留的产物用 20-cm Vigreux 柱在高真空 (~0.05mmHg) 下分馏, 以提供在 85°C 下 136.5g 水白色产物, 77% 的分离的收率。产物纯度为 > 99%, 通过 GC/MS (HP-6890 配备 MSD) 确定。

[0100] 实施例 2

[0101] 合成 1-(N,N,N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮乙酰丙酸盐 ([MeDMPAP][Lev])

[0102] 1-(N, N, N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷酮-2-酮乙酰丙酸盐 ([MeDMPAP][Lev]), $C_{17}H_{32}N_2O_4$, 具有 $328.45 \text{ g mol}^{-1}$ 的分子量和如式 5 所示的结构, 如下制备:

[0103]



式 5

[0104] 1-(2-(二甲基氨基)乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮 (MeDMPAP), $C_9H_{18}N_2O$, 具有 $170.25 \text{ g mol}^{-1}$ 分子量和通过 GC/MS 测定的 $> 99\%$ 纯度, 如在实施例 1 中制备的那样使用。向一个配备有氮吹扫回流冷凝器的两颈 100-mL 圆底烧瓶中加入 18.30g (0.108 摩尔) 的 MeDMPAP、16.66g (0.212 摩尔) 的 1-氯丙烷和 28.39g 乙腈作为反应溶剂。通过用 50 重量%水和丙二醇混合物填充的再循环浴冷却冷凝器, 保持在大约 16°C 下。在回流和氮吹扫下, 用温度控制的油浴将反应混合物加热至 85°C 。保持该反应温度 66 小时, 此时通过 ^1H NMR 光谱所测得的转化率为约 78%。然后将反应混合物热淬火, 并在高真空下 (大约 10^{-6} 托) 使用涡轮分子泵并将材料加热至约 $70-80^\circ\text{C}$ 干燥过夜。该反应的中间体产物, 1-(N, N, N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷酮-2-酮氯化物 ([MeDMPAP][Cl]), $C_{12}H_{25}N_2OCl$, 具有 $248.79 \text{ g mol}^{-1}$ 的分子量, 然后用乙醚多次萃取液萃取 (大约 300mL, 以 30-50mL 递增) 以除去起始料, 提供最终约 97% 纯度的 [MeDMPAP][Cl], 通过 ^1H NMR 光谱测定。该氯化物盐溶解于二氯甲烷中, 用活性炭搅拌过夜, 倾倒通过填装有中性和酸性氧化铝的柱子, 然后用甲醇洗涤。通过 ^1H NMR 光谱所测得的该氯化物盐中间体的最终纯度大约 99%。

[0105] 在一个 500-mL 的锥形瓶中, 将 5.031g (0.0202 摩尔) 的该 [MeDMPAP][Cl] 中间体溶解在大约 150mL 的纯化水中。向该溶液加入 2.372g (0.102 摩尔) 氧化银 (I) 和 2.596g (0.0224 摩尔) 乙酰丙酸在大约 200mL 的纯化水中的浆液。在室温下搅拌过夜后, 所述反应混合物通过包含 Celite® 的砂芯漏斗过滤以除去氯化银产物和残余的氧化银 (I)。用旋转蒸发器在真空下从滤液中除去水, 然后将所述产物两次溶解于甲醇, 通过包含 Celite® 的砂芯漏斗过滤以除去残余的氯化银和氧化银 (I), 然后用旋转蒸发器在真空下蒸发以除去甲醇溶剂。然后在高真空 (大约 10^{-5} 托) 下使用涡轮分子泵并加热材料至约 70°C 两天以干燥产物。通过 ^1H NMR 光谱所测得的 [MeDMPAP][Lev] 产物纯度为 98.8%。

[0106] 实施例 3

[0107] CO_2 在 [MeDMPAP][Lev] 中的溶解度

[0108] 在下列溶解度研究中, 使用下列命名和缩写:

[0109] a_i = 第 i 物质的一般的 RK EOS 参数 ($\text{m}^6 \cdot \text{MPa} \cdot \text{mol}^{-2}$)

- [0110] b_i = 第 i 物质的一般的 RK EOS 参数 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
- [0111] C = 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0112] C_b = 浮力 (N)
- [0113] C_f = 校正系数 (kg)
- [0114] $C_{p,i}^0$ = 第 i 物质的理想气体热容量 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- [0115] C_0 = 初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0116] C_s = 饱和浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0117] $\langle C \rangle$ = 空间平均浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0118] COP = 性能系数
- [0119] D = 扩散常数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- [0120] g = 重力加速度 ($9.80665 \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
- [0121] f = 质量流量比率
- [0122] $f(T)$ = 二元交互作用参数的温度依赖术语, $1 + \tau_{ij}/T$
- [0123] H_i = 在 i 点的焓 ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
- [0124] $k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}, l_{ji}$ = 二元交互作用参数
- [0125] L = 长度 (m)
- [0126] m_a = 吸收的质量 (kg)
- [0127] m_i = 天平的样本端的第 i 物质的质量 (kg)
- [0128] m_j = 天平的平衡物端的第 j 物质的质量 (kg)
- [0129] m_{ij} = 二元交互作用参数
- [0130] m_s = 溶液的质量流量 ($\text{kg} \cdot \text{sec}^{-1}$)
- [0131] m_r = 制冷剂的质量流量 ($\text{kg} \cdot \text{sec}^{-1}$)
- [0132] m_{IL} = 离子液体样本的质量 (kg)
- [0133] MW_i = 第 i 物质的分子量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- [0134] N = 第 n 数组分
- [0135] P = 压力 (MPa)
- [0136] P_{ci} = 第 i 物质的临界压力 (MPa)
- [0137] P_0 = 初始压力 (MPa)
- [0138] Q_i = 热 (kW)
- [0139] R = 气体常数 ($8.31434 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- [0140] t = 时间 (s)
- [0141] T_{ci} = 第 i 物质的临界温度 (K)
- [0142] T_i = 第 i 物质的温度 (K)
- [0143] T_j = 第 j 物质的温度 (K)
- [0144] T_s = 样本的温度 (K)
- [0145] V_i = 第 i 物质的体积 (m^3)
- [0146] V_{IL} = 离子液体的体积 (m^3)
- [0147] V_m = 液体样本体积 (m^3)
- [0148] $\tilde{V}_g$ = 气体的摩尔体积 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

- [0149] $\tilde{V}_i$ = 第 i 物质的摩尔体积 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
- [0150] $\tilde{V}_{IL}$ = 离子液体的摩尔体积 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
- [0151] $\tilde{V}_m$ = 混合物的摩尔体积 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
- [0152] $\tilde{V}_0$ = 初始摩尔体积 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
- [0153] $\Delta\tilde{V}$ = 摩尔体积的变化 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
- [0154] W_i = 功 (kW)
- [0155] x_i = 第 i 物质的摩尔份数
- [0156] z = 深度 (m)
- [0157] α = EOS 温度依赖参数
- [0158] β_k = 温度依赖参数的系数
- [0159] λ_n = 本征值 (m^{-1})
- [0160] ρ_g = 气体的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0161] ρ_i = 天平的样本端的第 i 组分的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0162] ρ_j = 天平的平衡物端的第 j- 组分的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0163] $\rho_{\text{空气}}$ = 空气的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0164] ρ_s = 样本的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- [0165] η = 热比率, 输出功率除以输入功率
- [0166] τ_{ij} = 对于温度依赖术语的二元交互作用参数 (K) f (T)
- [0167] 单位
- [0168] Pa $\equiv$ 帕斯卡
- [0169] MPa $\equiv$ 兆帕斯卡
- [0170] mol $\equiv$ 摩尔
- [0171] m $\equiv$ 米
- [0172] cm $\equiv$ 厘米
- [0173] kW $\equiv$ 千瓦
- [0174] K $\equiv$ 开氏
- [0175] N $\equiv$ 牛顿
- [0176] J $\equiv$ 焦耳
- [0177] kJ $\equiv$ 千焦
- [0178] kg $\equiv$ 千克
- [0179] mg $\equiv$ 毫克
- [0180] μg $\equiv$ 微克
- [0181] T $\equiv$ 温度
- [0182] P $\equiv$ 压力
- [0183] mbar $\equiv$ 毫巴
- [0184] min $\equiv$ 分钟
- [0185] $^{\circ}\text{C}$ $\equiv$ 摄氏度
- [0186] sec $\equiv$ 秒

[0187] 所述气体溶解度和扩散系数测量使用重量分析微量天平进行 (Hiden Isochema Ltd, IGA 003, Warrington, UK)。所述 IGA 设计整合精确的计算机控制和重量、压力和温度变化测量以确保全自动和可再现的气体吸附-解吸等温线和等压线的测定。微量天平包括电子天平, 并且样本和平衡物组件位于不锈钢压力容器中。天平称重范围为 0 至 100mg, 精度为 $0.1 \mu\text{g}$ 。安装了能够在 20.0 巴和 100°C 下操作的增压不锈钢 (SS316LN) 反应器。

[0188] 将约 60mg 离子液体样本加入到样本容器中, 并且将反应器密闭。通过首先用隔膜泵 (Pfeiffer, 型号 MVP055-3, Asslar, Germany) 在样本上抽出一段真空, 然后用涡轮泵 (Pfeiffer, 型号 TSH-071) 将反应器完全抽空至 10^{-8}bar 。在高真空下, 将样本在 75°C 下加热 10 小时, 同时外部水夹套连接在远程控制的恒温浴 (Huber Ministat, 型号 cc-S3, Offenburg, Germany) 上。使用 30 体积% 乙二醇和 70 体积% 水的混合物作为再循环流体。随着残余水和气体的去除, 样本质量缓慢减少。当质量稳定至少 60 分钟后, 记录样本干重。对于 [MeDMPAP][Lev] 离子液体样本测试的重量损失百分比为约 2.3%。

[0189] IGA003 可在动态模式和静态模式下操作。动态模式操作提供连续的气流 (最大 $500\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) 通过样本, 并且排气阀控制设定压力值。静态模式操作将气体引入到远离样本的天平的顶部, 并且进气阀和排气阀同时控制设定压力值。所有吸收测定均在静态模式下进行。用精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的 K 型热电偶测量样本温度。热电偶位于反应器内部, 紧邻样本容器。水夹套将设定温度值自动保持在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的典型调节精度内。测量在 25°C 下的一个等温线。当达到该温度并且稳定后, 进气阀和排气阀自动打开和关闭, 以将压力调节至第一设定值。

[0190] 使用电容式压力计 (Pfeiffer, 型号 PKR251) 测定 10^{-9} 至 10^{-1}bar 的压力, 而使用压阻式应变计 (Druck, 型号 PDCR4010, New Fairfield, CT) 测定 10^{-1} 至 20.0bar 的压力。调节将反应器设定压力值保持在 ± 4 至 8kPa 内。压力变化速率设置在 200mbar min^{-1} 。不锈钢反应器的压力上限为 20.0 巴, 并且测量若干个等压线至多 20 巴 (即, 0.1、0.5、1、4、7、10、13、15 和 20 巴)。为确保有充分的时间来气-液平衡, 使离子液体样本在设定值处保持最少 3 小时, 最大保持时间为 8 小时。

[0191] IGA 方法利用随后压力变化的松弛行为以同时评价时间依赖性的吸收和渐进摄入。使用所述实时处理器以确定终点。对于实时分析, 用作终点的松弛百分比为 99。对于实时分析, 最小的重量变化设定在 $1 \mu\text{g}$, 所述模型获得的数据可接受的平均偏差设定在 $7 \mu\text{g}$, 并且对于重量采集的目标间隔设定为典型的 $1 \mu\text{g}$ 的值。所述温度变化保持在小于 $0.1^\circ\text{C min}^{-1}$ 。

[0192] IGA003 的安全特征包括减压阀和对于反应器的过温控制。工厂安装的安全阀被用 DuPont 导向安全阀 (环绕密封, 设置点压力 24.5 巴; DuPont, Wilmington, Delaware) 替换。为了进一步保护微量天平系统免受过压, 在定制的气体歧管和在 CO_2 气缸上安装附加的安全阀; 设定如果压力超过 25 巴, 这些安全阀开启。如果温度超过 100°C , 在 IGA003 上依照标准配置的反应器过温互锁控制器被设定关闭水浴。IGA003 被固定在定制的不锈钢箱中, 不锈钢箱用氮气吹扫以最小化与用该设备在其他应用中测量的一些气体燃烧的可能性。

[0193] 热重测量使用多个在高压引入的重力平衡力来校正, 如由 Pinkerton, E. P. 等人所述 (High-pressure gravimetric measurement of hydrogen capacity in vapor-grown carbon nanofibers and related materials; Proceedings of the 11th Canadian

Hydrogen Conference, Victoria, BC(2001)633-642 页)。这些包括：

[0194] (1) 由于温度的改变而导致的浮力的变化。

[0195] (2) 由气体的流动产生的空气动力阻力。

[0196] (3) 由于压力的改变而导致的天平灵敏度的变化。

[0197] (4) 由于膨胀而导致的样本体积变化。

[0198] 由于样本的总重量变化,这些重力的平衡力通常为相同的数量级 (0.1 至 5mg),如果计算不精确,其可导致不准确的结果。在小的和有时有限的样本数量的情况下,要辨别具有 0.01 重量%的准确度的质量变化,则需要知道在约 5 至 10 μg 以内的样本重量。

[0199] 所述浮力校正遵循 Archimedes 定律:施加在物体上向上的力等于被替换掉的流体的质量。归因于浮力的向上的力 (C_b),使用公式 1 计算,其中被置换的气体的质量等于被浸没的物体的体积 (V_i) 乘以在给定 (T、P) 和重力加速度 (g) 下的气体的密度 (ρ_g)。如果所述物体的体积保持恒定, V_i 可通过所述物体已知的质量 (m_i) 和密度 (ρ_i) 进行计算。

[0200]

$$C_b = \text{浮力} = gV_i\rho_g(T,P) = g\frac{m_i}{\rho_i}\rho_g(T,P) \quad (1)$$

[0201] 除了使用在 Hiden Isochema IGA 软件中提供的气体密度以外,对于 CO_2 的气体密度使用计算机程序 (Refprop 第 7 版) 计算,所述程序由 National Institute of Standards and Technology (NIST) (Lemmon, E. W. ; McLinden, M. O. ; Huber, M. I. 开发, NIST 基准流体热力学和传送特性 - REFPROP, 7.0, 版, 用户手册。U. S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, Maryland, 2002 年)。

[0202] 使用所述 IGA003 体系的浮力校正涉及许多附加组分用于称量所述样本。这些组分的排列导致由公式 2 所示的质量平衡。该表达式解释了所有组分的总和以及被吸收的气体质量 (m_a) 的贡献以及校正因子 (C_f),所述校正因子解释的是对 T、P 的天平灵敏度。由于所述组分初始在空气中称重,所以从 ρ_i 和 ρ_j 减去在环境温度和压力下的空气的密度 ($\rho_{\text{空气}}$)。

$$[0203] \quad \sum_{i=1} m_i - \sum_{j=1} m_j - \sum_{i=1} \frac{m_i}{\rho_i} \rho_g(T_i, P) + \sum_{j=1} \frac{m_j}{\rho_j} \rho_g(T_j, P) + m_{\text{IL}} + m_a$$

[0204]

$$- \frac{m_{\text{IL}}}{\rho_s(T_s)} \rho_g(T_s, P) - \frac{m_a}{\rho_a(T_s)} \rho_g(T_s, P) - C_f(T_s, P) = \text{读数} \quad (2)$$

[0205] 在公式 2 中最大的贡献通常为样本容器、样本和平衡物的那些;其他参考组分贡献较小是由于它们更大的密度 (公式 2 中的分母)。离子液体的物理密度使用 Micromeritics Accupyc 1330 氦气比重计测量,具有 $\pm 0.001\text{g cm}^{-3}$ 的精度 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA)。起初,样本的体积 (V_{IL}) 通过其比重密度 (ρ_s) 和干燥质量样本重量 (ρ_s) 来计算,但是如下文所述后来将由于气体吸收造成的体积膨胀 ($\Delta\tilde{V}/\tilde{V}_0$) 加以考虑以便更精确地确定浮力效果。

[0206] 所述体系在静态模式下操作,这基本上消除了任何归因于气体流动引起的空气动力学阻力。电子天平在横梁臂和内部电子器件上对温度和压力波动敏感。为了最小化该效

应,天平电子器件用带状加热器从外部加热至 $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的温度。此外,对样本进行单独组分温度测量 (T_s),而对于所有其他的则进行估算。因此,校正因子 (C_f) 作为 T 、 P 的函数通过测量没有样本的浮力效应来确定,并计算最小二乘法拟合天平的皮重。所述校正因子为约 0.1 至 0.3mg,并如所预期的随温度下降和压力上升而增加。

[0207] 初始,离子液体样本体积被认为是常数,并且计算所述摩尔份数溶解度,无需考虑由于样本膨胀引起的浮力效应。为了进行归因于液体体积变化的适当的浮力校正,对于摩尔体积 $\tilde{V}_m$,使用了简单的摩尔份数平均。

$$[0208] \quad \tilde{V}_m(T, P) = \tilde{V}_{IL}(1-x) + \tilde{V}_g x, \quad (3)$$

[0209] 其中 $\tilde{V}_i = MW_i / \rho_i$ 并且 x 表示在溶液中气体的摩尔份数。

$$[0210] \quad V_m(T, P) = \tilde{V}_m(T, P) \left[\left(\frac{m_{IL}}{MW_{IL}} \right) + \left(\frac{m_g}{MW_g} \right) \right] \quad (4)$$

$$[0211] \quad \frac{m_s}{\rho_s(T_s)} \rho_g(T_s, P) + \frac{m_a}{\rho_a(T_s)} \rho_g(T_s, P) = V_m(T, P) \rho_g(T, P) \quad (5)$$

[0212] 作为第一近似值,在测量的 T 、 P 条件下,使用公式 3 和 4 以评估在液体样本体积 V_m 中的变化。公式 5 可被代入公式 2 以解释相对于样本膨胀率的浮力变化。

[0213] 1-(N, N, N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮乙酰丙酸盐 ([MeDMPAP] [Lev]), $C_{17}H_{32}N_2O_4$, 具有 $328.45 \text{ g mol}^{-1}$ 的分子量,如实施例 2 所制备的使用,具有 98.8% 的纯度,通过 ^1H NMR 光谱测定。

[0214] 该材料在如上所述的微量天平上原位脱气,随后进行溶解度测量。在 25°C 下等温进行溶解度研究,压力范围 0 至 20 巴,其中所述溶解度 (X_{meas}) 使用如上所述的重量分析微量天平来测量。测量结果记录于表 1。

[0215] 表 1

[0216] 测量 CO_2 在 [MeDMPAP] [Lev] 中在 25°C 下的溶解度。

[0217]

压力 (巴)	X_{meas} (摩尔份数)
0.00	0.0000
0.10	0.0174
0.50	0.0484
1.00	0.0780
4.00	0.1482
7.00	0.2185
10.00	0.2703
13.00	0.3186
15.00	0.3494
20.00	0.4010

[0218] 凡在本文中给出或确定某一数值范围之处,所述范围包括其端点以及位于所述范围内的所有单独整数和分数,并且还包括由其中这些端点和内部整数及分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围,以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群,如同明确给出了这些较窄范围中的每一个一样。当本文中的数值范围被描述为大于某设定值时,所述范围仍然是有限的,并且被如本文所述的发明上下文中切实可行的值限定其上限。当本文中的数值范围被描述为小于某设定值时,所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0219] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或相反指明,本文给出的数量、尺寸、范围、配方、参数、以及其他量和特性当用术语“约”具体修饰时,可以但不必是精确的,并且还可以是近似和 / 或大于或小于 (如所期望的) 所述的。在本发明的情形中,表达偏差、转换因子、舍入、测量误差等以及包含在其以外的那些值的所述值中具有与所述值等同的功能和 / 或可操作性。