



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101790500 A

(43) 申请公布日 2010. 07. 28

(21) 申请号 200880016633. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 05. 22

C07C 17/386 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 19/08 (2006. 01)

60/940, 292 2007. 05. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/006565 2008. 05. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02008/153738 EN 2008. 12. 18

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·B·希夫莱特 A·约科泽基

J·P·克纳普

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 韦欣华 李炳爱

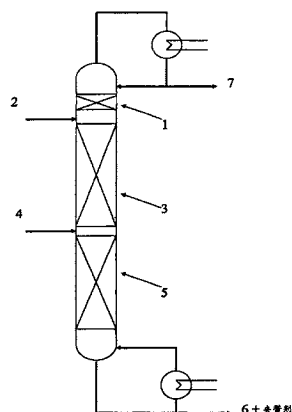
权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图 2 页

(54) 发明名称

使用离子液体分离碳氟化合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及从包含 1,1,1,2- 四氟乙烷和 1,1,2,2- 四氟乙烷的混合物中分离 1,1,2,2- 四氟乙烷或 1,1,1,2- 四氟乙烷的方法,其中使用至少一种离子液体来增强分离效率。



1. 用于从包含 1,1,2,2- 四氟乙烷和 1,1,1,2- 四氟乙烷的混合物中分离 1,1,2,2- 四氟乙烷或 1,1,1,2- 四氟乙烷的方法,所述方法包括

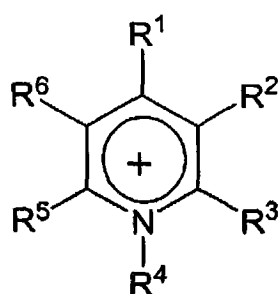
(a) 使所述混合物与至少一种其中 1,1,1,2- 四氟乙烷溶解度大于 1,1,2,2- 四氟乙烷的离子液体接触,并且从所述混合物中分离出 1,1,2,2- 四氟乙烷;或

(b) 使所述混合物与至少一种其中 1,1,2,2- 四氟乙烷溶解度大于 1,1,1,2- 四氟乙烷的离子液体接触,并且从所述混合物中分离出 1,1,1,2- 四氟乙烷。

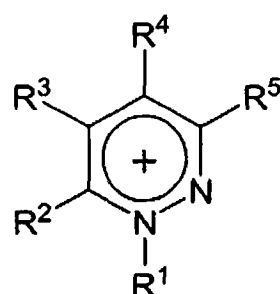
2. 根据权利要求 1 的方法,其中 1,1,1,2- 四氟乙烷在离子液体中的溶解度大于 1,1,2,2- 四氟乙烷。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中 1,1,2,2- 四氟乙烷在离子液体中的溶解度大于 1,1,1,2- 四氟乙烷。

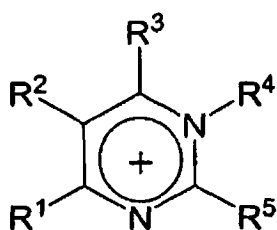
4. 根据权利要求 1 的方法,其中离子液体包含阳离子,所述阳离子选自下列十一种阳离子:



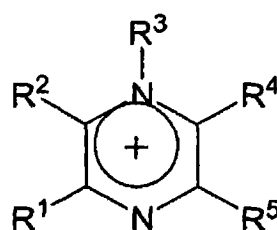
吡啶鎓



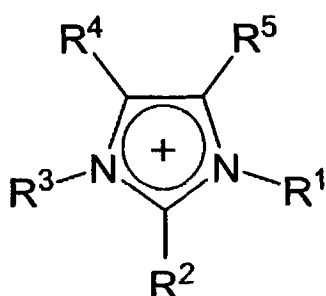
咪唑鎓



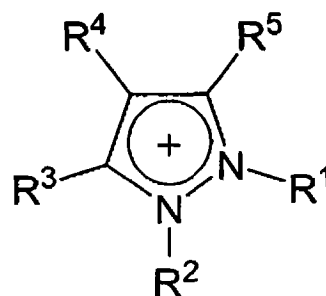
嘧啶鎓



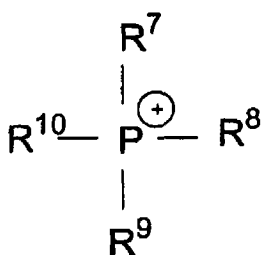
吡唑鎓



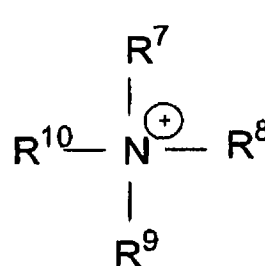
咪唑鎓

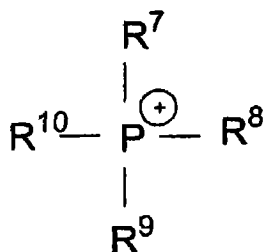
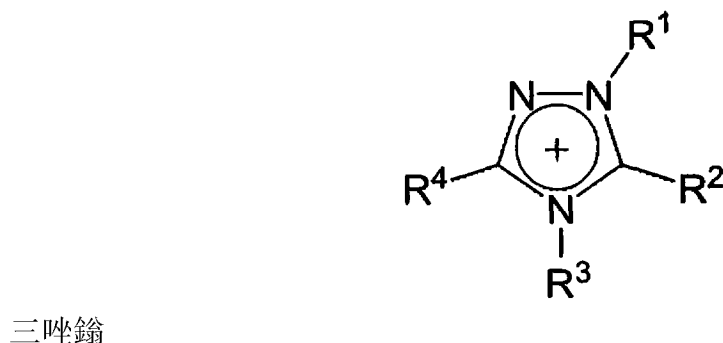
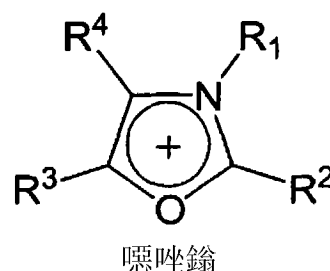
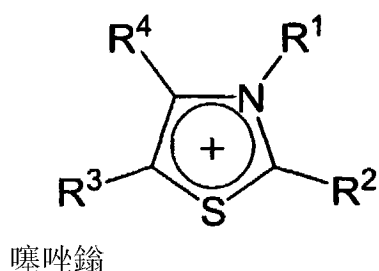


吡唑鎓

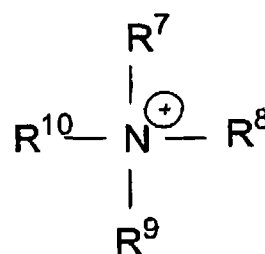


和





和



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自：

(i) H；

(ii) 卤素；

(iii) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃；

(iv) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子并且任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃；

(v) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C_6 至 C_{20} 未取代的芳基或 C_3 至 C_{25} 未取代的杂芳基；以及

(vi) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C_6 至 C_{25} 取代的芳基或 C_3 至 C_{25} 取代的杂芳基；并且其中所述取代的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基，所述取代基独立地选自：

(1) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃，

(2) OH，

(3) NH_2 ，以及

(4) SH；

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地选自：

(vii) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、或

C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃任；

(viii) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的并且任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；

(ix) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C₆ 至 C₂₅ 未取代的芳基或 C₃ 至 C₂₅ 未取代的杂芳基；以及

(x) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C₆ 至 C₂₅ 取代的芳基或 C₃ 至 C₂₅ 取代的杂芳基；并且其中所述取代的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基，所述取代基独立地选自：

(1) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，

(2) OH，

(3) NH₂，以及

(4) SH；并且

其中，任选地，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 中至少两个一起形成环状的或二环的烷基或烯基。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 中的至少一个包含 F-。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中离子液体包含阴离子，所述阴离子选自 [CH₃CO₂]⁻、[HSO₄]⁻、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[AlCl₄]⁻、[CO₃]²⁻、[HCO₃]⁻、[NO₂]⁻、[NO₃]⁻、[SO₄]²⁻、[PO₄]³⁻、[HPO₄]²⁻、[H₂PO₄]⁻、[HSO₃]⁻、[CuCl₂]⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻、以及任何氟化的阴离子。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中离子液体包含阴离子，所述阴离子选自 [BF₄]⁻、[BF₃CF₃]⁻、[BF₃C₂F₅]⁻、[PF₆]⁻、[PF₃(C₂F₅)₃]⁻、[SbF₆]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCF₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃SO₂)₃C]⁻、[CF₃CO₂]⁻、[CF₃OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂ICF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻、和 F⁻。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子选自咪唑鎓和吡啶鎓离子，所述阴离子选自 [BF₄]⁻、[BF₃CF₃]⁻、[BF₃C₂F₅]⁻、[PF₆]⁻、[PF₃(C₂F₅)₃]⁻、[SbF₆]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCF₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃SO₂)₃C]⁻、[CF₃CO₂]⁻、[CF₃OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂ICF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻ 和 [CH₃OSO₃]⁻。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中离子液体包含 1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子，和阴离子，所述阴离子选自 [BF₄]⁻、[BF₃CF₃]⁻、[BF₃C₂F₅]⁻、[PF₆]⁻、[PF₃(C₂F₅)₃]⁻、[SbF₆]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCF₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃SO₂)₃C]⁻、[CF₃CO₂]⁻、[CF₃OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂ICF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中离子液体包含 1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子，以及阴离子，所述阴离子选自 [BF₄]⁻、[BF₃CF₃]⁻、[BF₃C₂F₅]⁻、[PF₆]⁻、[PF₃(C₂F₅)₃]⁻、[SbF₆]⁻、

$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCC1FCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、和 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、和 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中离子液体包含 1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子,以及选自 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 的阴离子。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中离子液体包含 1,3-二甲基咪唑鎓阳离子,以及阴离子,所述阴离子选自 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCC1FCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、和 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、和 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中离子液体包含 3-甲基-1-丙基吡啶鎓阳离子,以及 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 阴离子。

14. 根据权利要求 1 的方法,其中离子液体包含 1-己基-3-甲基咪唑鎓阳离子,以及 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 阴离子。

15. 根据权利要求 1 的方法,所述方法在蒸馏塔中实施。

16. 根据权利要求 15 的方法,其中将离子液体作为萃取剂喂送到所述塔中并且接触所述塔中的混合物。

17. 根据权利要求 15 的方法,其中 1,1,2,2-四氟乙烷作为蒸汽从所述塔顶排出。

18. 根据权利要求 15 的方法,其中 1,1,1,2-四氟乙烷作为蒸汽从所述塔顶排出。

19. 根据权利要求 15 的方法,其中喂送到所述塔中的离子液体摩尔数与喂送到所述塔中的待分离混合物摩尔数的比率在约 0.1 至约 25 的范围内。

20. 根据权利要求 15 的方法,其中离子液体从所述塔底回收并且再循环至所述塔中。

使用离子液体分离碳氟化合物的方法

[0001] 本专利申请要求提交于 2007 年 5 月 25 日的美国临时申请 60/940, 292 的优先权, 所述文献全文以引用方式并入本文作为本文的一部分, 以用于所有用途。

技术领域

[0002] 本发明涉及共同包含于同一混合物中的各种化合物异构体的分离方法。具体地讲, 本发明涉及从包含 1,1,1,2- 四氟乙烷和 1,1,2,2- 四氟乙烷的混合物中分离 1,1,2,2- 四氟乙烷或 1,1,1,2- 四氟乙烷的方法, 其中使用至少一种离子液体来增强分离效率。

背景技术

[0003] 1,1,1,2- 四氟乙烷 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (还被称为 HFC-134a、F-134a 或 R-134a) 可被用作制冷剂、气溶胶推进剂、热传递介质、气体电介质、灭火剂、聚烯烃和聚氨酯的膨胀剂、吸收式冷却体系的流体、以及动力循环工作流体。R-134a 是不易燃的, 不具有臭氧损耗潜势, 并且具有低全球变暖潜能。因此它适用作据信涉及臭氧损耗的含氯气体诸如氯氟烃和氢氯氟烃的替代物。

[0004] 根据制备 R-134a 时的操作条件, 还可制得 1,1,2,2- 四氟乙烷 CHF_2CHF_2 (还被称为 HFC-134、F-134 或 R-134) 作为合成产物。R-134 和 R-134a 可得自多种不同的制备方法或来源。例如, 包含 R-134 和 R-134a 的混合物可通过如下制得: 使包含 CF_3CCl_3 (R-113a) 和 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (R-113) 的混合物与氟化氢反应获得包含 CCl_2FCF_3 (R-114a) 和 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ (R-114) 的混合物。然后在适当的条件下使包含 R-114a 和 R-114 的混合物氢化, 制得 R-134a 和 R-134 的混合物。包含 R-134a 和 R-134 的此混合物也可包含杂质, 诸如 CClHFCF_3 (R-124)、 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ (R-124a) 以及未反应的 R-114 的 R-114a。

[0005] R-134 还可被用作制冷剂, 以及用于如上对 R-134a 描述的其它应用中。然而由于 R-134 和 R-134a 具有相似的沸点, 因此它们难以分离 -R-134 的正常沸点为 -19.6°C , 而 R-134a 的正常沸点为 -26.1°C 。由于混合物中的这些组分形成共沸物、共沸组合物或类共沸组合物的趋势, 因此这些相近的沸点使得通过常规蒸馏方法有效分离 R-134 和 R-134 变得非常困难。为了通过常规蒸馏方法实现分离, 需要在高回流比下操作高度实际无法达到的高塔, 这将可能造成高投资成本和生产费用, 并且还可能造成产物收率显著损失。

[0006] US 5, 470, 442 公开了通过萃取蒸馏使 R-134 和 R-134a 彼此分离, 和 / 或使 R-134 和 R-134a 与碳氟化合物杂质分离的方法, 其中使用醇作为萃取剂。U. S. 专利申请 SN 11/525, 466 描述了离子液体在分离混合物组分的分离方法中的用途, 将所述文献全文以引用方式并入本文作为本文的一部分, 以用于所有用途。尽管存在这些现有的分离方法, 但仍需要更适于实现 R-134 和 R-134a 彼此分离目的分离方法。

[0007] 发明概述

[0008] 在一个实施方案中, 本发明涉及从包含 1,1,2,2- 四氟乙烷和 1,1,1,2- 四氟乙烷的混合物中分离 1,1,2,2- 四氟乙烷的方法, 所述方法通过使所述混合物接触至少一种其中 1,1,1,2- 四氟乙烷溶解度大于 1,1,2,2- 四氟乙烷的离子液体, 并且从所述混合物中分

离出 1,1,2,2- 四氟乙烷。

[0009] 在另一个实施方案中,本发明涉及从包含 1,1,2,2- 四氟乙烷和 1,1,1,2- 四氟乙烷的混合物中分离 1,1,1,2- 四氟乙烷的方法,所述方法通过使所述混合物接触至少一种其中 1,1,2,2- 四氟乙烷溶解度大于 1,1,1,2- 四氟乙烷的离子液体,并且从所述混合物中分离出 1,1,1,2- 四氟乙烷。

[0010] 在另一个实施方案中,通过在蒸馏塔中使 1,1,2,2- 四氟乙烷和 1,1,1,2- 四氟乙烷的混合物接触离子液体,可方便地实施本发明的方法。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 显示了萃取蒸馏工艺的流程示意图。

[0013] 图 2 显示了萃取蒸馏工艺的流程示意图。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明涉及从包含 1,1,2,2- 四氟乙烷和 1,1,1,2- 四氟乙烷两种化合物异构体的混合物中分离 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 或 1,1,1,2- 四氟乙烷 (R-134a) 的方法,其中使用至少一种离子液体来增强分离效率。离子液体尤其适用于此目的,因为它表现出极小的挥发性并且是不易燃的。如果欲将 R-134 从混合物中分离出来,则使 R-134 和 R-134a 的混合物接触至少一种其中 R-134a 的溶解度大于 R-134 的离子液体,从而从混合物中分离出 R-134。相反,如果欲将 R-134a 从混合物中分离出来,则使 R-134 和 R-134a 的混合物接触至少一种其中 R-134 的溶解度大于 R-134a 的离子液体,从而从混合物中分离出 R-134a。

[0016] 在本发明的说明书中,对于说明书中各处所采用的某些术语,提供下列定义结构:“烷烃”或“烷烃化合物”为具有通式 C_nH_{2n+2} 的饱和烃化合物,并且其可以为直链、支链或环状化合物。

[0017] “烯烃”或“烯烃化合物”为包含一个或多个碳-碳双键的不饱和烃化合物,并且可以为直链、支链或环状化合物。烯烃需要最少两个碳。环状化合物需要最少三个碳。

[0018] “芳烃”或“芳烃化合物”包括苯以及在化学行为方面类似苯的化合物。

[0019] “共沸物”或“共沸组合物”是表现为单一物质的两种或更多种物质的恒沸混合物,事实依据是共沸物液体部分蒸发或蒸馏产生的蒸汽与蒸发或蒸馏出所述蒸汽的液体具有相同的组成,即所述混合物蒸馏/回流,而组成没有变化。恒沸组合物的特征在于共沸点,因为与具有相同组分的非共沸混合物的沸点相比,它们表现出最高或最低的沸点。共沸组合物的特征还在于,相对于恒定温度下作为组成的函数的蒸汽压,所述共沸组合物具有最小或最大的蒸汽压。

[0020] “类共沸组合物”是沸腾或蒸发时具有不可分馏的恒沸特征或趋势的组合物。因此所形成的蒸汽的组成与原液体组成相同或基本上相同。在沸腾或蒸发期间,即使液体组成发生变化,变化也仅仅是最小程度的或可忽略程度的。类共沸组合物的特征还在于,在给定温度下,组合物蒸汽压曲线中邻近最大或最小蒸汽压的区域为组合物中组分的摩尔份数的函数。如果在约 50 重量%的原有组合物被蒸发或汽化掉而获得剩余组合物后,原有组合物与剩余组合物间的变化相对于原有组合物不超过约 6 重量%并且通常不超过约 3 重量%,则所述组合物是类共沸的。

[0021] 共沸物、共沸组合物或类共沸组合物还可以根据现有条件,以许多方式表现出的沸点相近、基本上恒沸或恒沸的混合物为特征,如以应用下列因素的方式所示出的:

[0022] 1) 在不同的压力下,这些类型混合物的组成含量将发生至少一定程度的变化,沸点温度也将发生至少一定程度的变化。从而,此类混合物在其组分之间呈现独特的关系类型,但是通常具有可变的组成含量,这取决于温度和 / 或压力。因此,通常使用组成含量范围而不是固定不变的组成含量来定义此类混合物。

[0023] 2) 这些类型的混合物的特征在于给定压力下的沸点而不是具体的组成含量,沸点的确定受限于可用于进行测定的分析设备,并且精确度仅可达到所述分析设备的精度。

[0024] 3) 当使混合物在不同压力下沸腾时,这些类型混合物中的每种组分的沸点和重量(或摩尔)百分含量可发生变化。因此,可根据存在于其组分之间的独特关系,或根据在具体压力下具有固定沸点的其每种组分的精确重量(或摩尔)百分比,来定义此类混合物。

[0025] “萃取剂”是诸如溶剂的化合物,当加入到混合物中时,与混合物中的组分以一定的方式相互作用,改变至少两种组分的相对挥发性,使得这些组分因此更易于彼此分离。当用于本文中时,萃取剂以“有效量”使用,所述有效量是当加入到组分混合物中时,可使一种组分的挥发性相对于另一种组分的挥发性得以提高,使更易挥发的组分能够从所述混合物中分离出来的量。

[0026] “萃取蒸馏”是一种方法,其中将萃取剂加入到组分混合物中,诸如共沸物、共沸组合物或类共沸组合物,以有利于其组分的分离。所述萃取剂选择性地与混合物中的一种或多种组分相互作用(但不是反应),并且通常在蒸馏塔的上进料点引入,而在与萃取剂相同或稍低的蒸馏塔进料点引入需要分离的混合物。萃取剂向下通过位于塔内的塔盘或填料,并且与待分离的混合物中的一种或多种组分一起从塔底部排出。在存在萃取剂时,至少一种待分离的组分变得比混合物中的其它组分更易挥发,并且初始混合物中更易挥发的组分从塔顶部排出。

[0027] “氟化离子液体”是在阳离子或阴离子上具有至少一个氟的离子液体。“氟化阳离子”或“氟化阴离子”分别是包含至少一个氟的阳离子或阴离子。

[0028] “碳氟烃”或“碳氟化合物”是包含氟和碳的化合物。碳氟烃或碳氟化合物可包含其它原子,诸如氯或氢。

[0029] “高沸点共沸物”是在任何给定压力下,其沸腾温度比其中任何一种组分在此压力下分别沸腾的温度更高的共沸物、共沸组合物或类共沸组合物。高沸点共沸物还可以是在任何给定温度下,其蒸汽压比其中任何一种组分在此温度下分别具有的蒸汽压更低的任何共沸物、共沸组合物或类共沸组合物。

[0030] “氢氟烃”或“氢氟烃化合物”是包含氟、碳和至少一个氢原子的化合物。

[0031] “卤素”为溴、碘、氯或氟原子。

[0032] “杂芳基”基团是具有杂原子的芳基。

[0033] “杂原子”是烷基、烯基、或芳族化合物的结构中不同于碳的原子。

[0034] “杂质”是在包含 R-134 和 R-134a 的混合物中不同于 R-134 或 R-134a 的化合物。

[0035] “低沸点共沸物”是在任何给定压力下,其沸腾温度比其中任何一种组分在此压力下分别沸腾的温度更低的共沸物、共沸组合物或类共沸组合物。低沸点共沸物还可以是在任何给定温度下,其蒸汽压比其中任何一种组分在此温度下分别具有的蒸汽压更低的任何共沸物、共沸组合物或类共沸组合物。

[0036] 当涉及烷烃、烯烃、烷氧基、氟代烷氧基、全氟烷氧基、氟代烷基、全氟烷基、芳基或

杂芳基基团或部分时,“任选地被至少一个成员取代,所述成员选自”是指所述基团或部分的碳链上的一个或多个氢可独立地被一个或多个所述取代基成员取代。例如,取代的 $-C_2H_5$ 基团或部分可非限制性地为 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 或 $-CF_2CF_2I$,其中所述基团或取代基由 F、I 和 OH 组成。

[0037] 涉及混合物中组分 i 和 j 的“选择性” $\propto_{ij}$ 是组分 i 无限稀释活度系数与组分 j 无限稀释活度系数的比率。当经历分离过程时,组分 i 和 j 以无限稀释程度存在于混合物中。

[0038] “分离”或“分开”是指从混合物中移出一种或多种组分。在各种实施方案中,分离或分开是指从混合物中部分或完全移出一种或多种组分。如果需要纯化,可需要一系列分离步骤来实现组分的完全移出。与初始分离步骤类似,可通过例如蒸馏、汽提、层析和 / 或蒸发的方法,进行后续分离步骤。

[0039] “真空”是实际用于萃取蒸馏设备中的小于 1 巴但是大于 10^{-4} 巴的压力。

[0040] 由于它们倾向于形成共沸物、共沸组合物或类共沸组合物,因此 R-134 和 R-134a 极难分离。因此使用离子液体,以增加从其混合物中将那些组分分离出来的效率。本文中适用于增加包含 R-134 和 R-134a 的混合物的分离效率的离子液体原则上可以是其中 R-134 溶解度大于 R-134a,或其中 R-134a 溶解度大于 R-134 的任何离子液体。为使分离效率最大化,离子液体优选应对这两种混合物组分之一具有高溶解度,从而能够高度有效地分离两种组分。

[0041] 在本发明方法中,可使用离子液体或其两种或更多种的混合物,以有利于其混合物中 R-134 和 R-134a 的分离。离子液体是在室温(约 $25^{\circ}C$)下为液体的有机化合物。它们不同于大多数盐,因为它们具有非常低的熔点,并且它们一般在较宽温度范围内趋于为液体。它们还一般趋于不溶于非极性烃中;不与水混溶(取决于阴离子);并且是高度电离的(但是具有低介电强度)。离子液体基本上没有蒸汽压,大多数在空气和水中是稳定的,并且它们可以是中性、酸性或碱性的。

[0042] 可用于本文的离子液体中的阳离子或阴离子原则上可以是下述的任何阳离子或阴离子,所述阳离子以及阴离子合起来形成在等于或低于约 $100^{\circ}C$ 下为液体的有机盐。然而,可通过改变阳离子和 / 或阴离子的特性来定制离子液体的特性。例如,可通过改变所用的路易斯酸的摩尔当量和类型以及其组合来调节离子液体的酸性。

[0043] 通过使含氮的杂环、优选杂芳环与烷基化试剂(例如卤化烷)反应形成季铵盐,并且与各种路易斯酸或它们的共轭碱进行离子交换或其它适宜的反应形成离子液体,来制成许多离子液体。适宜的杂芳环的实例包括取代的吡啶、咪唑、取代的咪唑、吡咯和取代的吡咯。这些环可用几乎任何直链、支链或环状 C_{1-20} 烷基来烷基化,但是所述烷基优选为 C_{1-16} 基团,这是因为比这个大的基团可能生成低熔点固体而不是离子液体。各种三芳基膦、硫醚以及环状或非环状季铵盐也可用于此目的。可用的抗衡离子包括氯铝酸根、溴铝酸根、氯化镓、四氟硼酸根、四氯硼酸根、六氟磷酸根、硝酸根、三氟甲磺酸根、甲磺酸根、对甲苯磺酸根、六氟锑酸根、六氟砷酸根、四氯铝酸根、四溴铝酸根、高氯酸根、氢氧根阴离子、二氯化铜阴离子、三氯化铁阴离子、三氯化锌阴离子、以及各种包含镧、钾、锂、镍、钴、锰和其它金属的阴离子。

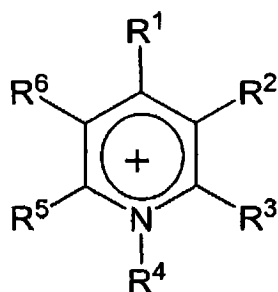
[0044] 还可通过盐置换、通过酸-碱中和反应、或通过使所选的含氮化合物季铵化,来

合成离子液体；或者它们可从若干公司，诸如 Merck (Darmstadt, Germany) 或 BASF (Mount Olive, NJ) 商购获得。

[0045] 可用的离子液体的代表性实例描述于以下来源，诸如“J. Chem. Tech. Biotechnol. ”, 68 :351-356 (1997) ; “Chem. Ind. ”, 68 :249-263 (1996) ; “J. Phys. Condensed Matter”, 5 : (增 刊 34B) :B99-B106 (1993) ; “Chemical and Engineering News”, 1998 年 3 月 30 日, 第 32 至 37 页 ; “J. Mater. Chem. ”, 8 :2627-2636 (1998) ; “Chem. Rev. ”, 99 : 2071-2084 (1999) ; 和 US 2004/0133058 (引入所述文献, 作为本文的一部分)。在本文的一个实施方案中, 例如可通过制备特定阳离子 (诸如季铵阳离子) 的多种烷基衍生物, 并且改变所缔合的阴离子, 来制备离子液体库, 即离子液体组合库。

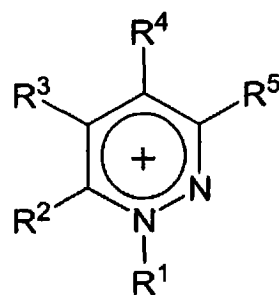
[0046] 在本发明的各个不同实施方案中, 适用的离子液体可具有选自下式所示那些的阳离子 :

[0047]



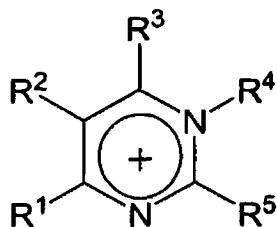
[0048]

吡啶鎓



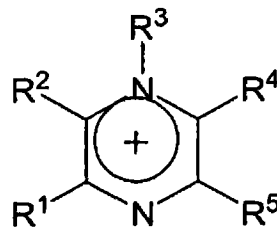
吡唑鎓

[0049]



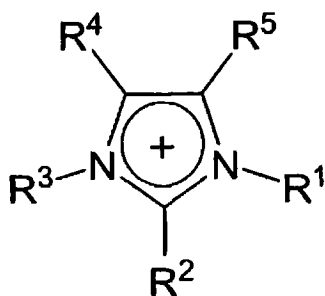
[0050]

嘧啶鎓



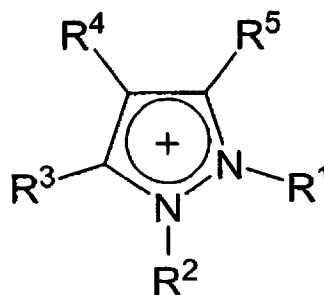
吡唑鎓

[0051]



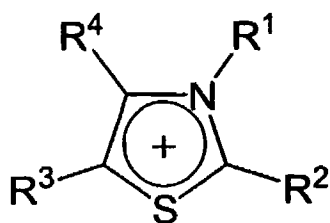
[0052]

咪唑鎓



吡唑鎓

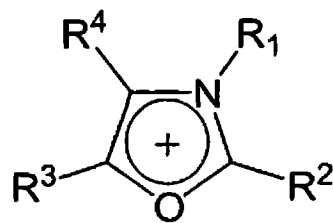
[0053]



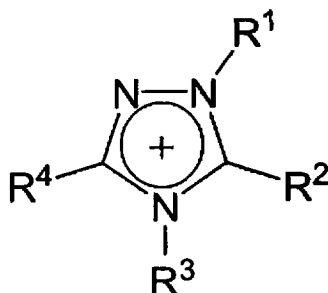
[0054]

噻唑鎓

[0055]



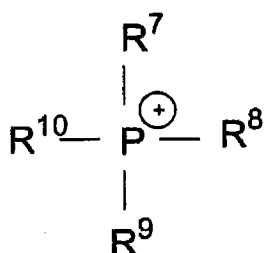
噁唑鎓



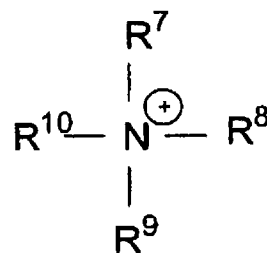
[0056]

三唑鎓

[0057]



和



[0058]

磷

铵

[0059] 其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 独立地选自：

[0060] (i) H；

[0061] (ii) 卤素；

[0062] (iii) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；[0063] (iv) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子并且任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；[0064] (v) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C₆ 至 C₂₀ 未取代的芳基或 C₃ 至 C₂₅ 未取代的杂芳基；以及[0065] (vi) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C₆ 至 C₂₅ 取代的芳基或 C₃ 至 C₂₅ 取代的杂芳基；并且其中所述取代的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基，所述取代基独立地选自：[0066] (1) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，

[0067] (2) OH，

[0068] (3) NH₂，以及

[0069] (4) SH ;

[0070] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地选自 :

[0071] (vii) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃 ;

[0072] (viii) 包含一至三个选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的并且任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃 ;

[0073] (ix) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C_6 至 C_{25} 未取代的芳基或 C_3 至 C_{25} 未取代的杂芳基 ; 以及

[0074] (x) 具有一至三个独立地选自 O、N、Si 和 S 的杂原子的 C_6 至 C_{25} 取代的芳基或 C_3 至 C_{25} 取代的杂芳基 ; 并且其中所述取代的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基, 所述取代基独立地选自 :

[0075] (1) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃,

[0076] (2) OH,

[0077] (3) NH_2 , 以及

[0078] (4) SH ; 并且

[0079] 其中, 任选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中至少两个一起形成环状的或二环的烷基或烯基。

[0080] 在另一个实施方案中, 可用于本发明的离子液体包含氟化阳离子, 其中至少一个选自 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 的成员包含 F^- 。

[0081] 在另一个实施方案中, 离子液体具有阴离子, 所述阴离子选自 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- ; 并且优选任何氟化的阴离子。本发明的氟化阴离子包括 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCC1FCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$; 和 F^- 。在另一个实施方案中, 离子液体包含阳离子, 所述阳离子选自如上定义的吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓、磷和铵 ; 以及阴离子, 所述阴离子选自 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- ; 以及任何氟化的阴离子。在另一个实施方案中, 离子液体包含阳离子, 所述阳离子选自如上定义的吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓、磷和铵 ; 以及阴离子, 所述阴离子选自 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCC1FCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[PF_3(C_2H_5)_3]^-$ 和 F^- 。

[0082] 在另一个实施方案中,离子液体还包含阳离子,所述阳离子选自如上定义的吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓、磷和铵,其中选自 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 的至少一个成员包含 F^- ;以及阴离子,所述阴离子选自 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- ;以及任何氟化的阴离子。在另一个实施方案中,离子液体还包含阳离子,所述阳离子选自如上定义的吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓、磷和铵,其中选自 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 的至少一个成员包含 F^- ;和阴离子,所述阴离子选自 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCC1FCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 和 F^- 。

[0083] 在一个更具体的实施方案中,可用于本发明的离子液体包含:

[0084] a) 咪唑鎓或吡啶鎓作为阳离子和阴离子,所述阴离子选自 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCC1FCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$;

[0085] b) 1-丁基-3-甲基咪唑鎓作为阳离子,和阴离子,所述阴离子选自 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCC1FCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$;

[0086] c) 1-乙基-3-甲基咪唑鎓作为阳离子,和阴离子,所述阴离子选自 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCC1FCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$;

[0087] d) 1-乙基-3-甲基咪唑鎓作为阳离子,和 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、和 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 作为阴离子;

[0088] e) 1,3-二甲基咪唑鎓作为阳离子,和阴离子,所述阴离子选自 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCC1FCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、和 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$;

[0089] (f) 3-甲基-1-丙基吡啶鎓作为阳离子,和 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 作为阴离子;以及

[0090] (g) 1-己基-3-甲基咪唑鎓作为阳离子,和 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 作为阴离子。

[0091] 在本发明的各种其它实施方案中,通过选择本文所述或所公开的任何单独的阳离

子,并且通过选择本文所述或所公开的任何单独的阴离子而形成的离子液体,可用于实现从其中包含 R-134 或 R-134a 的混合物中将作为组分的 R-134 或 R-134a 分离的目的。因此,在其它实施方案中,通过选择 (i) 任何规模的阳离子子群,和 (ii) 任何规模的阴离子子群而形成的离子液体子群,可用于实现从其中包含 R-134 或 R-134a 的混合物中将作为组分的 R-134 或 R-134a 分离的目的,所述阳离子子群以总群独立成员的所有各种不同组合形式取自本文所述或所公开的整个阳离子群,所述阴离子子群以总群独立成员的所有各种不同组合形式取自本文所述或所公开的整个阴离子群。在通过如上所述进行的选择来形成离子液体或离子液体子群时,可将离子液体或离子液体子群用于不存在的阳离子和 / 或阴离子群成员,其中所述成员是从其进行选择的总群中被排除的,并且如果期望,可根据使用时被排除的总群成员而不是使用时被包括的该群的成员来进行所述选择。

[0092] 本发明中尤其感兴趣的体系是,其中根据可增加 R-134 或 R-134a 在离子液体中溶解度的各种氟化物质之间和 / 或之内的可能有用的交互作用,通过向包含 R-134 或 R-134a 的混合物中加入至少一种氟化离子液体,诸如具有氟化阴离子、氟化阳离子或二者的离子液体,可从包含 R-134 或 R-134a 与另一种异构体的混合物中将 R-134 或 R-134a 作为组分分离出来的那些体系。

[0093] 分离态和纯态的 R-134 和 R-134a 分别具有 -19.59°C (R-134) 和 -26.11°C (R-134a) 的标准沸点。由于混合物中的那些组分形成共沸物、共沸组合物或类共沸组合物的趋势,因此这些相近的沸点使得极其难以通过常规方法有效分离 R-134 和 R-134a。因此,需要本发明的方法,以改善分离所述两种异构体所付出的劳动效率,并且通过使所述混合物与至少一种离子液体接触来进行。这是有利的,因为所述混合物中的至少一种异构体组分在离子液体中的溶解度小于另一种或多种组分,并且优选溶解度小很多。这种溶解度差异有利于从所述混合物中分离出溶解度较低的组分,因为当通过诸如挥发移出所述组分时,溶解度较大组分的移出程度将更为有限,并且优选根本不移出,这是由于它在离子液体中的溶解度,使得它趋于保留于混合物中,而不是从混合物中移出。

[0094] 可通过例如萃取蒸馏的技术来实施本发明的分离方法。在萃取蒸馏中,如在常规蒸馏中一样,采用温度和压力控制能够使混合物中至少一种单独组分挥发,并且将挥发的组分捕获到单独的流体中,在所述流体中其被冷凝离开混合物,从而从混合物中移出。然而在萃取蒸馏中,向混合物中加入的易混合、高沸点、相对非挥发性的组分 - 萃取剂具有低蒸发潜热,其不与混合物中的任何组分形成共沸物,并且不与混合物中的任何组分发生化学反应。特别地选择萃取剂,以对混合物中的不同组分起不同的相互作用,从而改变它们的相对挥发性,并且“破坏”否则所述组分将会存在于其中的任何共沸物、共沸组合物或类共沸组合物。选择萃取剂使其为混合物的一种或多种组分在其中的溶解度比混合物中的至少一种其它组分的溶解度更大且优选大很多的物质。因此在所述萃取剂中溶解度较小的组分比在所述萃取剂中溶解度较大的组分更易挥发,并且更易从混合物中分离出来。由于混合物中存在萃取剂,其通过与至少一种其它组分相比,更大程度地溶解混合物中的至少一种组分,致使在选定的温度和压力下从混合物中释放出的挥发物流体组成含量发生相应的变化,从而改变了共沸物、共沸组合物或类共沸组合物中组分通常必定以其液态所具有的组成比率基本上相同的组成比率挥发的趋势。接着,由于混合物中存在萃取剂而使得挥发性大于其它组分的组分,将作为蒸汽从混合物中移出,在选定的温度和压力下,所述组分在

蒸汽中的浓度高于其它组分。溶解度较大、挥发性较低的组分保留在含有萃取剂的混合物中,并且选择萃取剂的另一个标准是,它是易于与混合物中剩余的高溶解性、低挥发性组分分离的物质。

[0095] 在各种实施方案中,期望将萃取剂评价为可使混合物两组分中的低沸组分同样变为两组分中挥发性较大的组分的物质。例如,与两组分中高沸组分的化学相似度大于低沸组分的物质估定可用作此实施方案中的萃取剂。在各种其它实施方案中,评定物质是否可选作萃取剂的考虑标准是所述物质是否会与两组分中低沸组分产生拉乌尔定律正偏差,或者是否会与两组分中高沸两组分产生拉乌尔定律负偏差。

[0096] 当通过萃取蒸馏实施本发明分离方法时,离子液体可用作萃取剂。萃取剂的混合物以及因此用作萃取剂的离子液体的混合物也可用于达到所期望的分离度。在一个实施方案中,可选择萃取剂的混合物,其中一种萃取剂对两组分中的高挥发性组分具有高选择性,并且另一种萃取剂对此组分具有高溶解能力。在另一个实施方案中,可通过使用多个不连续的分离步骤,使用离子液体的混合物来分离包含至少两种氢氟烃化合物的混合物的组分。

[0097] 当本发明的分离过程经由萃取蒸馏实施时,在诸如图 1 的示意图中所示的蒸馏塔中实施是有利的在图 1 塔中,使用分离元件 1 来分离塔顶产品中的萃取剂,塔顶产品是由于混合物中存在萃取剂而使其挥发性更大(溶解度更低)的混合物组分。使用离子液体作为萃取剂具有的优势是,由于离子液体的挥发性通常可以忽略不计,因此塔顶产品 7 中基本上消除了萃取剂的存在。可使用回流冷凝器来冷凝离开塔的塔顶流或馏分流。该冷凝液流的至少一部分可作为回流物回到塔顶,并且将剩余物作为产品回收或用于任意的处理中。作为回流物回到塔顶的冷凝物质与作为馏出物移出的物质的比率通常被称为回流比。在萃取蒸馏中,萃取剂与至少一种在离子液体中溶解度更大的混合物组分一起从塔底离开。这些可被送至第二分离步骤中,其中将萃取剂和溶解度更大的组分分离并且回收。萃取剂可被再循环至萃取蒸馏塔中以供再次使用。

[0098] 萃取剂流体在入口 2 进入,所述入口优选位于邻近塔顶、低于冷凝器的浓缩段,或在精馏段底端,其中将任何量的意外挥发的萃取剂与混合物中挥发性较高、溶解度较低的组分分离。然后,作为萃取剂的离子液体相对于待分离混合物中高挥发性组分以及可能的其它组分的上行流,在塔中以逆流方向下行。混合物在高于汽提段的入口 4 进入,在所述汽提段,仍与萃取剂混合的任何高挥发性组分被最终汽化。待分离混合物的入口进料可以为液体或气体形式,并且如果当加入到塔中时混合物为液体形式,则将通过已选定用于此目的的塔的温度和压力条件,使其中的高挥发性组分挥发。塔中上行蒸汽内混合物的高挥发性、低溶解度组分的含量持续增加,而塔中下行的液体内的高挥发性组分含量持续降低。

[0099] 分离元件 3 和 5 在塔高方向上包含可用数目的塔板,在所述塔板上气-液体充分接触,这是为了获得高挥发性、低溶解度组分(其作为塔顶产品 7 离开塔)与低挥发性、高溶解度组分(其与萃取剂一起作为塔底产品 6 离开塔)大规模分离所期望的。分离元件可以是板,或有序或无序的填料。在任一种情况下,目的是向液体提取物提供下行阶梯,以接触汽化的高挥发性组分上行流体。如果使用板,则液体可越过一块板的边缘流到另一块板上,或者液体可在板内的孔中流过,而挥发的组分通过相同孔上升。在任一种情况下,目的是获得气-液体接触的最大保留时间,这与提供上行蒸汽流的速率是一致的,所述速率足

够高以防止塔被下行液体液泛,但又不是过高以致蒸汽没有充分的时间接触液体就被推出塔。

[0100] 在待分离混合物的量方面,存在“破坏”任何可能存在的共沸物、共沸组合物或类共沸组合物,并且能够以商业上可行的收率和速率使至少一种组分与混合物其它组分分离所需的萃取剂的最小量。在萃取剂量与进料量的比率方面,当按比率使用的萃取剂量为上述最小量时,所述比率值可设定在例如约 2 至约 4 的范围内。虽然发现高于 5 的进料比率有时不会在能够减少塔中塔板数方面提供特别的优势,但是本文可依情况而定使用较高或较低的进料比率,例如萃取剂与进料的摩尔比在约 0.1 至约 25 范围内。

[0101] 然后在分离步骤中使萃取剂与低挥发性、高溶解度的组分一起从所述混合物中移出,并且再循环至塔中,以在入口 2 再次进入到塔中。可采用各种分离操作,包括经由简单蒸发的再生,使萃取剂与底部产品 6 分离。通常使用薄膜蒸发器诸如降膜蒸发器或旋转蒸发器来连续蒸发。在不连续浓缩方法中,两种蒸发器分段交替运转,以便再生的离子液体作为萃取剂可被连续送回到蒸馏塔中。由于离子液体的蒸汽压基本上为零,因此还可经由汽提塔来使萃取剂再生。将离子液体作为萃取剂回收的一种可供选择的方法利用以下事实,即许多离子液体可在 0℃ 以下固化。在这些情况下,通过冷却形成固相可实现离子液体的低成本分离。还可采用诸如冷却、蒸发或真空结晶的技术来使底部产品沉淀出来。

[0102] 萃取蒸馏的这些以及其它方面进一步论述于熟知的来源中,诸如 Perry 的“Chemical Engineers' Handbook”第 7 版(第 13 章“Distillation”, McGraw-Hill, 1997 年)。

[0103] 当通过萃取蒸馏实施本发明的分离方法时,其中混合物包含多个待分离组分的体系中需要一个以上的蒸馏塔。例如,可使用第一蒸馏塔从混合物中分离并且移出沸点不相近的组分,然后使用第二蒸馏塔分离共沸物、共沸组合物或类共沸组合物。离子液体可用作一个或两个蒸馏塔中的萃取剂。例如,当期望使用一种离子液体分离 R-134 或 R-134a 时,可从塔顶回收一种组分,而从塔底回收第二组分和离子液体。然后使用第二蒸馏塔(或闪蒸罐),来分离包含第二组分和离子液体的混合物;可从第二个塔(或闪蒸罐)的顶部回收第二组分,并且可从所述塔(或闪蒸罐)的底部回收离子液体,并且使其再循环回至第一蒸馏塔中。

[0104] 当通过萃取蒸馏实施本发明的分离方法时,相对于混合物中所有组分以及萃取剂的总重量,待分离混合物中的单独组分可各自具有在约 0.05 摩尔%至约 99.95 摩尔%范围内的浓度,这取决于它们在任何具体时间时处于塔中的位置,在此位置和时间处它们可经受再沸器温度至冷凝器温度范围内的温度,以及真空至临界压力范围内的压力。

[0105] 根据适于最佳分离的条件,在不同给料、再沸器和冷凝器温度下实施萃取蒸馏过程。典型的萃取蒸馏过程可使用已经用水冷却至 5℃ 至 10℃,或已经用盐水或乙二醇冷却至甚至低于 0℃ 至 -40℃ 的冷凝器和/或进料组合物进行。在一些情况下,如果萃取蒸馏塔在约 1 个大气压下,在接近化合物标准沸点的温度下运转,则进料和/或冷凝器可将气体冷却至甚至低于 -40℃ 至 -80℃ 的温度。可在广泛的温度范围内操作再沸器,这取决于塔的操作压力以及待分离化合物的特性,对于氟化合物而言,所述温度可以是约 -80℃ 至约 240℃ 范围内的温度。蒸馏体系的操作压力可在约 -100kPa 至约 3.45MPa 范围内,并且通常为约 101.3kPa 至约 2.76MPa。通常,相对于待分离混合物进料速率,增加萃取剂的进料速

率,对于待移出的那些化合物而言,会致使待回收的产品纯度增加。萃取剂进料速率相对于待分离混合物进料速率的摩尔比可在约 0.1 至约 25 范围内,且通常在约 1 至约 10 范围内。通常,增加回流比会致使馏出液流纯度增加。一般来讲,回流比在 1/2 至 200/1 范围内。位于塔顶附近的冷凝器(如果存在的话)的温度通常或者足以将从塔顶离开的馏出物基本上完全冷凝下来,或者是通过部分冷凝获得所期望回流比而需要的温度。

[0106] 现在参见图 2,其中示出了用于从包含 R-134 和 R-134a 的混合物中分离 R-134a 的萃取蒸馏体系的工艺流程图,其中萃取剂为至少一种在其中 R-134 溶解度大于 R-134a 的离子液体,诸如 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺([emim][Tf₂N])。使用离子液体作为萃取剂具有下列优点:由于其可忽略的挥发性,因此基本上无萃取剂损失于塔顶产品中;因此不需要在萃取剂进料点以上具有任何分离塔板。包含 R-134 和 R-134a 的进料混合物通常经由导管 100 喂送到萃取蒸馏塔 101 的中间位置。包含至少一种离子液体的萃取剂在塔中比 134/134a 混合物进料点更高的进料点(即分离塔板)处,经由导管 102 喂送到萃取蒸馏塔 101 中。得自塔 101 的塔顶馏出物 103 包含相对于进料混合物浓度增加的 R-134a、浓度降低的 R-134,并且基本上不含萃取剂(< 0.1%)。包含萃取剂和 R-134 以及相对于进料混合物浓度降低的 R-134a 的物流从塔 101 底部经由导管 104 移出,并且传送至能够加热或冷却和/或增加或降低物流压力的任选设备 105 中。

[0107] 任选设备 105 可以是换热器、泵、阀门和/或任何用于达到温度、压力和/或实现物流相变的其它装置。包含萃取剂和 R-134 并且基本上不含 R-134a 的物流从任选设备 105 经由导管 106 传送至萃取剂回收单元 107 中。萃取剂回收单元 107 将包含离子液体萃取剂和 R-134 的物流分离成基本上不含萃取剂的 R-134 物流,所述 R-134 物流经由导管 108 回收,并且基本上不含 R-134 和 R-134a 的萃取剂物流经由导管 109 移出,并且转移至任选设备 110 中,并且从那任选经由导管 102 作为萃取剂物流回至萃取蒸馏塔 101 中。萃取剂回收单元 107 可由能够使低沸组分与包含基本上非挥发性的离子液体的萃取剂分离的任何分离方法组成。此类分离方法包括汽提,尤其是在气体(例如空气或氮气)或可冷凝蒸汽(例如水蒸汽)的存在下的汽提,前提条件是所述气体或蒸汽不会不利地与低沸化合物或离子液体相互作用,在高温和/或减压下闪蒸(尤其是降膜式蒸发或刮板式薄膜蒸发)。

[0108] 回收离子液体的一种可供选择的方法利用以下事实,即许多离子液体在 0°C 以下固化。在这些情况下,通过冷却形成固相可实现离子液体的分离。获得固体形式的离子液体,留下纯化的 R-134。任选设备 110 可以是换热器、泵、阀门和/或任何用于达到温度、压力和/或实现物流相变的其它装置。R-134 物流基本上不含萃取剂,其经由导管 108 移出。

[0109] 可使用一个或多个附加分离步骤(未示出),分离存在于进料混合物或经分离的 R-134 或 R-134a 物流(即分别为物流 108 和物流 103)中的杂质。所述一个或多个附加分离步骤可设置在萃取蒸馏塔之前,在所述塔中 R-134 或 R-134a 被从混合物中分离出来,或可设置在所述萃取蒸馏塔之后(视情况而定)。存在于这些物流中的任何杂质是否需要分离将取决于由此方法获得的产品的用途。

[0110] 可使用与如上所述以及图 2 中所述相类似的方法,通过使用如上所述的技术,选择用于实施萃取蒸馏的离子液体,来从包含 R-134 和 R-134a 的混合物中分离出 R-134。分离出的 R-134 和/或 R-134a 物流可经由常规方法作为液体或作为蒸汽部分或完全回收。

[0111] 例如,在本文所提供方法的一个实施方案中,(a)可使 R-134 和 R-134a 的混合物接

触离子液体,以形成第二混合物,(b)可通过蒸馏处理所述第二混合物,(c)R-134 可作为蒸馏塔塔顶物流回收,并且 (d)R-134a 和离子液体可作为蒸馏塔塔底物流回收。相反,在另一个实施方案中,(a)可使 R-134 和 R-134a 的混合物接触离子液体,以形成第二混合物,(b)可通过蒸馏处理所述第二混合物,(c)R-134a 可作为蒸馏塔塔顶物流回收,并且 (d)R-134 和离子液体可作为蒸馏塔塔底物流回收。

[0112] 两组分 i 和 j 的二元混合物通过蒸馏分离的难易性可通过它们的相对挥发性而确定。相对挥发性差异越大,分离越容易。对于相对挥发性差异较小的混合物,可使用萃取蒸馏,使分离更为容易。在萃取蒸馏中,萃取剂通过选择性地与混合物中的一种或多种组分相互作用来影响分离。对由 i 和 j 构成的二元混合物的选择性定义为,化合物 i 的无限稀释活度系数与化合物 j 的无限稀释活度系数的比率,其中化合物 i 和 j 以无限稀释程度存在于萃取剂中。选择性离数值 1 越远,混合物中的化合物越容易通过萃取蒸馏分离。一般来讲,,选择性可大于或小于 1.0,这取决于分子中是否有挥发性较大或较小的化合物,并且取决于萃取剂改变两种化合物挥发性的程度。通常,分子中存在挥发性较大的化合物,并且选择性具有大于 1.0 的值,然而在某些情况下,所述值可能小于 1.0。混合物中组分的选择性比率进一步论述于下列来源中,诸如“*irk-0thmer Encyclopedia of ChemicalTechnology*”第 5 版第 13 卷第 242 至 281 页 (2005) (John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, NJ)。为了获得任何实际量的分离,需要大于或小于 1.0 的选择性。在本发明方法的一个实施方案中,所述选择性大于约 1.9 至约 2.3。

[0113] 提出下列实施例,以示出本发明的优点,并且有助于普通技术人员获得并且采用它。这些实施例不旨在以任何方式限制本发明的范畴。本发明的操作通过与 R-134 和 R-134a 在各种离子液体中的溶解度相关的数据示出。在本发明中,使用如实施例 1 中所述的选择性,来确定 R-134 和 R-134a 可被分离的程度。实施例 2 使用过程模拟程序 (Aspen Plus™; Aspen Technology, Inc., 13.2 版, Cambridge, MA) 来模拟使用 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ([emim][Tf₂N]) 作为萃取剂,通过萃取蒸馏分离 R-134a 和 R-134。

[0114] 一般方法和材料

[0115] 使用下列命名和缩写:

[0116] C = 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0117] C_b = 浮力 (N)

[0118] C_f = 校正系数 (kg)

[0119] C₀ = 初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0120] C_s = 饱和浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0121] <C> = 空间平均浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0122] D = 扩散常数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

[0123] g = 重力加速度 ($9.80665 \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)

[0124] L = 长度 (m)

[0125] m_a = 吸收质量 (kg)

[0126] m_i = 天平样本端第 i 个物质的质量 (kg)

[0127] m_j = 天平平衡物端第 j 个物质的质量 (kg)

[0128] m_{IL} = 离子液体样本的质量 (kg)

[0129] MW_i = 第 i 个物质的分子量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

[0130] N = 第 n 号组分

[0131] P = 压力 (MPa)

[0132] P_0 = 初始压力 (MPa)

[0133] t = 时间 (s)

[0134] T_{ci} = 第 i 个物质的临界温度 (K)

[0135] T_i = 第 i 个物质的温度 (K)

[0136] T_j = 第 j 个物质的温度 (K)

[0137] T_s = 样本温度 (K)

[0138] V_i = 第 i 个物质的体积 (m^3)

[0139] V_{IL} = 离子液体的体积 (m^3)

[0140] V_m = 液体样本体积 (m^3)

[0141]

$$\tilde{V}_g = \text{气体摩尔体积} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

[0142]

$$\tilde{V}_i = \text{第 } i \text{ 个物质的摩尔体积} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

[0143]

$$\tilde{V}_{\text{IL}} = \text{离子液体的摩尔体积} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

[0144]

$$\tilde{V}_m = \text{混合物的摩尔体积} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

[0145]

$$\tilde{V}_0 = \text{初始摩尔体积} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

[0146]

$$\Delta \tilde{V} = \text{摩尔体积变化} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

[0147] x_i = 第 i 个物质的摩尔份数

[0148] z = 深度 (m)

[0149] λ_n = 特征值 (m^{-1})

[0150] ρ_g = 气体密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0151] ρ_i = 天平样本端第 i 个组分的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0152] ρ_j = 天平平衡物端第 j 个组分的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0153] ρ_{air} = 空气密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0154] ρ_s = 样本密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

[0155] 单位

[0156] Pa $\equiv$ 帕斯卡

[0157] MPa $\equiv$ 兆帕斯卡

[0158] kPa $\equiv$ 千帕斯卡

[0159] mol $\equiv$ 摩尔

- [0160] m ≡ 米
[0161] cm ≡ 厘米
[0162] K ≡ 开氏温度
[0163] N ≡ 牛顿
[0164] J ≡ 焦耳
[0165] kJ ≡ 千焦耳
[0166] kg ≡ 千克
[0167] g ≡ 克
[0168] mg ≡ 毫克
[0169] μ g ≡ 微克
[0170] T ≡ 温度
[0171] P ≡ 压力
[0172] mbar ≡ 毫巴
[0173] h 或 hr ≡ 小时
[0174] min ≡ 分钟
[0175] °C ≡ 摄氏度
[0176] sec ≡ 秒
[0177] kW ≡ 千瓦
[0178] kg/s ≡ 千克每秒
[0179] kg/hr ≡ 千克每小时

[0180] 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim][PF₆])、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺([emim][Tf₂N])和3-甲基-1-丙基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺([pmpy][Tf₂N])可以>97%的纯度得自Fluka Chemika(可得自Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri)。1-己基-3-甲基咪唑鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐[hmim][PF₃(C₂F₅)₃]得自Merck & Co. (Gibbstown, NJ)。

[0181] R-134(CHF₂CHF₃, 分子量 102g mol⁻¹, 标准沸点 -19.6°C)、

[0182] R-134a(CH₂FCF₃, 分子量 102g mol⁻¹, 标准沸点 -26.1°C)、

[0183] R-114(CClF₂CClF₂, 分子量 170.9g mol⁻¹, 标准沸点 3.6°C)、

[0184] R-114a(CCl₂FCF₃, 分子量 170.9g mol⁻¹, 标准沸点 3.0°C)、

[0185] R-124(CClHFCF₃, 分子量 136.5g mol⁻¹, 标准沸点 -12.0°C) 和

[0186] R-124a(CHF₂CClF₂, 分子量 136.5g mol⁻¹, 标准沸点 -10.2°C)得自DuPontFluorochemicals(Wilmington, Delaware), 最低纯度为99%。

[0187] 可使用重量分析微量天平(IGA 003, Hiden Isochema Ltd., Warrington, UK)进行R-134、R-134a、R-114、R-114a、R-124和R-124a溶解度的测定。微量天平由电动天平组成, 其中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 μ g。安装了能够在2.0MPa和100°C下操作的增压不锈钢(SS316LN)反应器。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)在样本上抽粗真空, 然后用涡轮泵(Pfeiffer, 型号TSH-071)将反应器完全抽空至10⁻⁹MPa, 来将样本干燥和脱气。在高真空中, 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,作为具有 5 至 90℃温度范围的再循环流体。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。

[0188] 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。

[0189] 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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的一般调节精度内。从 10°C 开始,测定四个等温线 (10、25、50 和 75°C)。

[0190] 当达到所期望的温度并且稳定后,进气阀和排气阀将按需要打开和关闭,以将压力调节至第一设定值。使用电容式压力计 (Pfeiffer, 型号 PKR251) 测定 10^{-10} 至 10^{-2}MPa 的压力,并且使用压阻式应变计 (Druck, 型号 PDCR4010, New Fairfield, CT) 测定 10^{-2} 至 2.0MPa 的压力。通过调节将反应器设定压力值保持在 ± 4 至 8kPa 内。压力变化速率设定为 $200\text{kPa}\text{min}^{-1}$,并且升温速率设定为 $1^\circ\text{C}\text{min}^{-1}$ 。不锈钢反应器的压力上限为 2.0MPa ,并且测定若干等压线 (即 0.1、0.5、1、2、 3MPa)。为确保有充分的时间达到气-液平衡,应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 12 小时。实验设备和过程的其它细节已被公布 (M. B. Shiflett 和 A. Yokozeki, "Ind. Eng. Chem. Res." (2005) 44(12), 第 4453 至 4464 页)。

[0191] 实施例 1

[0192] 分离 1,1,2,2-四氟乙烷 (R-134) 和 1,1,1,2-四氟乙烷 (R-134a)

[0193] 此实施例集中研究了无限稀释态下的热力学性质。对在 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中的 R-134 和 R-134a,分析无限稀释下的活度系数 γ 。

[0194] R-134 和 R-134a 在 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中的实验溶解度 (PTx) 数据总结于实施例 3 和 4 (对于 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$) 以及实施例 5 和 10 (对于 $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) 中。数据已经用非随机两液体 (NRTL) 溶液模型进行了校正。二元体系的 NRTL (S. I., Sandler, "Chemical and Engineering Thermodynamics" 第 3 版 (1999), John Wiley and Sons, Inc., New York, 第 7 章) 活度系数 (γ_i) 模型由下面给出:

$$[0195] \quad \ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (1)$$

$$[0196] \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \quad (2)$$

[0197] 其中

$$[0198] \quad G_{12} \equiv \exp(-\alpha \tau_{12}), \text{ 并且 } G_{21} \equiv \exp(-\alpha \tau_{21}), \quad (3)$$

$$[0199] \quad \tau_{12} \text{ 和 } \tau_{21}: \text{可调节的二元交互作用参数。} \quad (4)$$

[0200] $\alpha = 0.2$ (本发明中假定为常数 0.2)。随温度变化的二元交互作用参数 (τ_{ij}) 模型为:

$$[0201] \quad \tau_{ij} = \tau_{ij}^{(0)} + \tau_{ij}^{(1)} / T \quad (5)$$

[0202] 通过解以下方程式,可获得蒸汽-液体平衡(VLE):

$$[0203] \quad y_i P \Phi_i = x_i \gamma_i P_i^s, \quad (\text{对于 R-134 或 R-134a, } i = 1, \text{ 而对于离子液体, } i = 2) \quad (6)$$

[0204] 在本发明体系中,假定 $P_2^s \approx 0$ 并且 $y_2 \approx 0$ (或 $y_1 \approx 1$)。因此,公式 6 变成仅 $i = 1$ 的一个公式,并且蒸汽相非理想化校正因子 Φ_1 可被描述为:

$$[0205] \quad \Phi_1 = \exp \left[\frac{(B_{11} - \bar{V}_1)(P - P_1^s)}{RT} \right] \quad (7)$$

[0206] 可用适当的状态方程模型计算纯物质 1 的第二维里系数 $B_{11}(T)$, 并且使用 Shiflett, M. B. $\bar{V}_1(T)$ 和 Yokozeki, A. (“Solubility and Diffusivity of Hydrofluorocarbons in Room-Temperature Ionic Liquids.” AIChE J (2006), 52, 第 1205 页) 描述的方法计算饱和摩尔液体体积。纯物质 1 的蒸汽压模型为:

$$[0207] \quad \log_{10} P_1^s = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \quad (8)$$

[0208] 公式 8 中 R-134 的系数为 ($A_1 = 7.810141$, $B_1 = 2306.21$, $C_1 = -25.3612$) 并且 R-134a 的系数为 ($A_1 = 8.10384$, $B_1 = 2432.86$, $C_1 = -12.3310$), 并且假定公式 8 可延至甚至高于 VLE (蒸汽-液体平衡) 临界温度 T_c 以上, 得到外推假定蒸汽压。

[0209] 本发明的溶解度模型包含最多四个可调参数: $\tau_{12}^{(0)}$, $\tau_{12}^{(1)}$, $\tau_{21}^{(0)}$, and $\tau_{21}^{(1)}$ 。对 N 个数据点的目标函数: $\sum_{i=1}^N (1 - P_{\text{obs}}(i) / P_{\text{calc}}(i))^2$ 使用非线性最小二乘分析法, 确定这些参数。对于 [bmim][PF₆] 中的 R-134 来说, 这些参数的最佳值为 $\tau_{12}^{(0)} = 8.63198$, $\tau_{12}^{(1)} = -2228.072 \text{ K}$, $\tau_{21}^{(0)} = -2.89313$, 并且 $\tau_{21}^{(1)} = 551.474 \text{ K}$ 。对于 [bmim][PF₆] 中的 R-134a 来说, 这些参数的最佳值为 $\tau_{12}^{(0)} = 2.92373$, $\tau_{12}^{(1)} = 192.105 \text{ K}$, $\tau_{21}^{(0)} = -0.50499$, 并且 $\tau_{21}^{(1)} = -251.738 \text{ K}$ 。R-134 在 [emim][Tf₂N] 中的这些参数的最佳值为 $\tau_{12}^{(0)} = 3.23841$, $\tau_{12}^{(1)} = -1641.731 \text{ K}$, $\tau_{21}^{(0)} = -5.24746$, 并且 $\tau_{21}^{(1)} = 2460.150 \text{ K}$ 。对于 [emim][Tf₂N] 中的 R-134a 来说, 这些参数的最佳值为 $\tau_{12}^{(0)} = -1.41623$, $\tau_{12}^{(1)} = 1466.520 \text{ K}$, $\tau_{21}^{(0)} = 1.20533$, 并且 $\tau_{21}^{(1)} = -838.522 \text{ K}$ 。

[0210] 虽然无限稀释态仅是实际溶液的有限 (或外推) 态, 但是此态下的热力学性质提供了对溶解质和溶剂交互作用的重要物理化学理解。通过设定 γ_1^∞ 并且 $x_1 = 0 = 1$, R-134 和 R-134a 在 [bmim][PF₆] 中的无限稀释活度系数 γ_2 可由公式 1 推导出来。

$$[0211] \quad \ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} G_{12} \quad (9)$$

[0212] 表 1 提供了 R-134 和 R-134a 在 [bmim][PF₆] 中的温度 (T)、饱和蒸汽压 (P_i^s)、第二维里系数 (B_{11}) 和无限稀释活度系数 (γ_1^∞)。

[0213] 表 1

[0214]

气体	离子液体	T (°C)	P_i^s (MPa)	B_{11} ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	γ_1^∞
R-134a	[bmim] [PF ₆]	10	0.415	-566.51	1.431
R-134a	[bmim] [PF ₆]	25	0.665	-493.66	1.490
R-134a	[bmim] [PF ₆]	50	1.317	-398.96	1.579
R-134a	[bmim] [PF ₆]	75	2.363	-328.12	1.659
R-134	[bmim] [PF ₆]	10	0.322	-478.80	0.748
R-134	[bmim] [PF ₆]	25	0.525	-433.71	0.883
R-134	[bmim] [PF ₆]	50	1.062	-369.23	1.042
R-134	[bmim] [PF ₆]	75	1.933	-315.40	1.127
R-134a	[emim] [Tf ₂ N]	10	0.415	-566.51	1.017
R-134a	[emim] [Tf ₂ N]	25	0.665	-493.66	1.140
R-134a	[emim] [Tf ₂ N]	50	1.317	-398.96	1.326
R-134a	[emim] [Tf ₂ N]	75	2.363	-328.12	1.485

气体	离子液体	T (°C)	P_i^s (MPa)	B_{11} ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	γ_1^∞
R-134	[emim][Tf ₂ N]	10	0.322	-478.80	0.436
R-134	[emim][Tf ₂ N]	25	0.525	-433.71	0.568
R-134	[emim][Tf ₂ N]	50	1.062	-369.23	0.743
R-134	[emim][Tf ₂ N]	75	1.933	-315.40	0.847

[0215]

[0216] 这些无限稀释活度系数 γ_1^∞ 可用于计算选择性 (α_{ij}) :

[0217]
$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty}$$

[0218] 其中组分 i 和 j 以无限稀释程度存在于萃取剂 [bmim][PF₆] 或 [emim][Tf₂N] 中, 并且 i 代表 R-134a, 并且 j 代表 R-134。为了实现分离, 需要大于或小于 1.0 的选择性。表 2a 和 2b 中的选择性 (α_{ij}) 表明, 使用 [bmim][PF₆] 作为萃取剂, 将在 10°C 至 75°C 的温度范围内, 以大于 1.5 至 1.9 的选择性分离 R-134a 和 R-134。表 2 中的选择性 (α_{ij}) 表明, 使用 [emim][Tf₂N] 作为萃取剂, 将在 10°C 至 75°C 的温度范围内, 以大于 1.7 至 2.3 的选择性分离 R-134a 和 R-134。

[0219] 表 2a : R-134a(i) 和 R-134(j) 在 [bmim][PF₆] 中的选择性

[0220]

T (°C)	γ_i^∞	γ_j^∞	α_{ij}
10	1.431	0.748	1.91
25	1.490	0.883	1.69
50	1.579	1.042	1.52
75	1.659	1.127	1.47

[0221] 表 2b :R-134a(i) 和 R-134(j) 在 [emim][Tf₂N] 中的选择性

[0222]

T (°C)	γ_i^∞	γ_j^∞	α_{ij}
10	1.017	0.436	2.33
25	1.140	0.568	2.01
50	1.326	0.743	1.78
75	1.485	0.847	1.75

[0223] 实施例 2

[0224] 分离包含 1,1,1,2- 四氟乙烷和 1,1,2,2- 四氟乙烷的混合物。

[0225] 使用 Aspen Plus™(Aspen Technology, Inc., 13.2 版, Cambridge, MA) 过程模拟器, 对使用 [emim][Tf₂N] 作为萃取剂, 通过萃取蒸馏分离包含 1,1,1,2- 四氟乙烷 (还被称为 HFC-134a 或 R-134a) 和 1,1,2,2- 四氟乙烷 (还被称为 HFC-134 或 R-134) 混合物的过程进行模拟。

[0226] 将离子液体视为具有极低蒸汽压的非离解液体。使用非随机两液体 (NRTL) 活度系数模型 (S. I., Sandler, “Chemical and Engineering Thermodynamics”, 第 3 版 (1999), John Wiley and Sons, Inc., New York, 第 7 章), 来模拟离子液体与碳氟化合物间的液相交互作用, 并且使用 Peng-Robinson 状态方程来模拟蒸汽相。离子液体与碳氟化合物 R-134、R-134a、R-114、R-114a、R-124 和 R-124a 的二元 NRTL 交互作用参数由得自溶解度实验的 (P、T、x) 数据进行回归。(溶解度数据参见实施例 5 以及 10 至 14。)

[0227] 在此模拟实施例中, 以 100lb/hr (45.36kg/hr) 的速率将组成为 66.08 重量 %

R-134a、31.74 重量 % R-134、0.11 重量 % R-114、130ppm R-114a、1.89 重量 % R-124 和 0.17 重量 % R-124a 的混合物加入到萃取蒸馏塔中,所述塔包含 32 个理论塔板,并且在 54.7psia(377kPa) 下操作,回流比为 3.0。在约 12℃ 的温度下,将此碳氟化合物进料入自塔顶起第 13 级塔板上。在 0℃ 下将组成为 99.5 重量 % 离子液体 [emim][Tf₂N]、0.49 重量 % R-134 和 110ppm R-124 的萃取剂物流供入自萃取蒸馏塔顶部起第二级塔板上。调节萃取剂物流的质量流量,使其约为碳氟化合物进料质量流量的 4.0 倍。

[0228] 如下表 3 所示,在这些条件下,碳氟化合物进料中 99.7% 的 R-134a 以 99.0 重量 % 的纯度被回收至萃取蒸馏塔馏出物中。此外,所述馏出物还包含 0.61 重量 % 的 R-134,存在于原有进料混合物中的所有氯氟烃 (R-114 和 R-114a) 以及约 6% 的氢氯氟烃 (R-124 和 R-124a)。碳氟化合物进料中约 98.8% 的 R-134 与离子液体萃取剂以及剩余 R-124 和 R-124a 馏分一起从萃取蒸馏塔底部离开。萃取蒸馏塔顶部和底部的温度分别为 7.2℃ 和 80.7℃。

[0229] 得自萃取蒸馏塔的底部物流通过阀门 (在图 1 中标记为 105) 降压至 17.7psia(122kPa),使得所述物流部分汽化,并且将其供入刮膜蒸发器 (图 1 中标记为 107) 中。由于 [emim][Tf₂N] 的粘度不是过高,因此可用标准降膜蒸发器替代。刮膜蒸发器在 17.7psia(122kPa) 下操作,并且产生包含原有碳氟化合物进料混合物中 98.7% R-134 的蒸汽流 (在图 1 中标记为 108)。此物流具有的组成为 93.66 重量 % 的 R-134、5.29 重量 % 的 R-124、0.59 重量 % 的 R-134a、0.47 重量 % 的 R-124a、以及未能检出量的离子液体 [emim][Tf₂N]。基本上所有的离子液体 [emim][Tf₂N] 作为浓缩液离开刮膜蒸发器。使此物流温度保持合理的一种方法是,使部分量的碳氟化合物与非挥发性 [emim][Tf₂N] 保持在一起。就此实施例而言,基本上所有 (0.50 重量 %) 的 R-134 保留于回收的 [emim][Tf₂N] 中。将回收的离子液体物流冷却并且泵至高压 (这两步均由图 1 中的嵌块 110 表示),然后作为萃取剂进料流回至萃取蒸馏塔中。

[0230] 表 3. Aspen Plus™ 模拟结果

[0231]

物流编号: 质量流量:kg/hr	100	102	103	104	106	108	109
R-114	0.0515	0.0000	0.0515	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
R-114a	0.0061	0.0000	0.0061	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
R-124	0.8577	0.0203	0.0554	0.8225	0.8225	0.8022	0.0203
R-124a	0.0758	0.0020	0.0044	0.0733	0.0733	0.0713	0.0020
R-134	14.3954	0.8642	0.1854	15.0743	15.0743	14.2100	0.8642
R-134a	29.9728	0.0016	29.8837	0.0907	0.0907	0.0891	0.0016
[emim] [Tf ₂ N]	0.0000	176.5853	0.0000	176.5853	176.5853	0.0000	176.5853

物流编号： 质量流量 :kg/hr R-114	100 0.0515	102 0.0000	103 0.0515	104 0.0000	106 0.0000	108 0.0000	109 0.0000
质量份数 R-114	0.0011	0.0000	0.0017	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
R-114a	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
R-124	0.0189	0.0001	0.0018	0.0043	0.0043	0.0529	0.0001
R-124a	0.0017	0.0000	0.0001	0.0004	0.0004	0.0047	0.0000
R-134	0.3174	0.0049	0.0061	0.0782	0.0782	0.9366	0.0049
R-134a	0.6608	0.0000	0.9900	0.0005	0.0005	0.0059	0.0000
[emim] [Tf ₂ N] 总质量 流量 :kg/hr	0.0000 45.3592	0.9950 177.4734	0.0000 30.1865	0.9166 192.6462	0.9166 192.6462	0.0000 15.1727	0.9950 177.4734

[0232]

[0233] 实施例 3 和 4 分别提供了 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 和 1,1,1,2- 四氟乙烷 (R-134a) 在 [bmim][PF₆] 中的溶解度结果。这些数据用于计算如实施例 1 中所示的无限稀释下的活度系数 (γ_1^∞)。

[0234] 实施例 3

[0235] 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 在 1- 丁基 -3- 甲基咪唑六氟磷酸盐 [bmim][PF₆] 中的溶解度

[0236] 在约 10°C 至 75°C 的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134 在 [bmim][PF₆] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 4 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0237] 表 4

[0238]	T(°C)	P(巴)	R-134(摩尔份数)
[0239]	10.01	0.10	0.029
[0240]	9.97	0.50	0.176
[0241]	9.99	1.00	0.357
[0242]	9.99	1.50	0.528
[0243]	9.97	2.00	0.686
[0244]	9.98	2.50	0.814
[0245]	9.96	3.00	0.974
[0246]	25.02	0.10	0.024
[0247]	24.93	0.50	0.116
[0248]	24.89	1.00	0.225

[0249]	24.93	1.50	0.330
[0250]	24.92	2.00	0.428
[0251]	25.00	2.50	0.522
[0252]	24.90	3.00	0.611
[0253]	24.94	3.50	0.689
[0254]	49.97	0.10	0.006
[0255]	49.97	0.50	0.049
[0256]	49.99	1.00	0.103
[0257]	50.01	1.50	0.155
[0258]	49.98	2.00	0.205
[0259]	50.00	2.50	0.255
[0260]	49.97	3.00	0.302
[0261]	50.01	3.50	0.346
[0262]	74.93	0.10	0.006
[0263]	75.01	0.50	0.029
[0264]	74.99	1.00	0.058
[0265]	75.01	1.50	0.087
[0266]	74.99	2.00	0.114
[0267]	75.01	2.50	0.141
[0268]	75.00	3.00	0.167
[0269]	74.99	3.50	0.196

[0270] 实施例 4

[0271] 1,1,1,2-四氟乙烷 (R-134a) 在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [bmim][PF₆] 中的溶解度

[0272] 在约 10℃ 至 75℃ 的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134a 在 [bmim][PF₆] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 5 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0273] 表 5

[0274]	T(℃)	P(巴)	R-134a(摩尔份数)
[0275]	9.8	0.100	0.003
[0276]	10.0	0.498	0.050
[0277]	9.9	0.999	0.126
[0278]	9.9	1.498	0.213
[0279]	9.9	2.002	0.305
[0280]	9.9	2.491	0.404
[0281]	9.9	2.997	0.519
[0282]	9.9	3.490	0.724
[0283]	25.0	0.100	0.011
[0284]	24.9	0.498	0.042

[0285]	25.0	0.997	0.086
[0286]	25.0	1.499	0.130
[0287]	25.0	1.993	0.176
[0288]	24.9	2.500	0.224
[0289]	25.0	2.995	0.275
[0290]	24.9	3.500	0.326
[0291]	49.9	0.099	0.004
[0292]	50.0	0.498	0.021
[0293]	49.9	0.997	0.043
[0294]	49.9	1.499	0.065
[0295]	50.0	1.990	0.087
[0296]	50.0	2.490	0.109
[0297]	50.0	2.990	0.131
[0298]	50.0	3.493	0.154
[0299]	75.0	0.097	0.000
[0300]	74.9	0.498	0.009
[0301]	74.9	0.993	0.022
[0302]	74.9	1.501	0.035
[0303]	75.0	1.998	0.047
[0304]	75.0	2.501	0.059
[0305]	75.0	3.002	0.072
[0306]	75.0	3.490	0.085

[0307] 其它实施例 5 至 9 提供了 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 在均可用于改变 R-134 与 R-134a 分离度的若干其它离子液体中的溶解度结果。对 R-134 具有高溶解度的低粘度离子液体是 1- 乙基 -3- 乙基咪唑鎓双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺 ([emim][Tf₂N] 或 [emim][BMeI])。R-134 在 [emim][Tf₂N] 中的溶解度结果示于实施例 5 中。还可用 R-134a (实施例 10) 以及在制备 R-134/R-134a 生产中存在的若干杂质,测定此离子液体 [emim][Tf₂N]。这些数据示于实施例 11 至 14 中。使用实施例 3、4、5 和 10 中的数据,来计算实施例 1 中的活度系数和理想选择性。此外,使用实施例 5 和 10 中的数据以及可见于实施例 11 至 14 中的 R-114、R-114a、R-124 和 R-124a 的溶解度数据,来计算实施例 2 中用于 Aspen Plus™ 建模的物理特性参数。

[0308] 实施例 5

[0309] 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 在 1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺 [emim][Tf₂N] 中的溶解度

[0310] 在约 10℃ 至 75℃ 的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134 在 [emim][Tf₂N] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 6 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0311] 表 6

[0312] T(℃) P(巴) R-134(摩尔份数)

[0313]	9.76	0.10	0.055
[0314]	10.01	0.50	0.246
[0315]	9.92	1.00	0.433
[0316]	10.10	1.50	0.573
[0317]	9.81	2.00	0.702
[0318]	9.98	2.50	0.811
[0319]	10.01	3.00	0.964
[0320]	25.08	0.10	0.033
[0321]	25.01	0.50	0.156
[0322]	25.01	1.00	0.284
[0323]	24.97	1.50	0.395
[0324]	25.05	2.00	0.490
[0325]	24.91	2.50	0.573
[0326]	24.90	2.99	0.648
[0327]	25.02	3.50	0.716
[0328]	49.90	0.10	0.016
[0329]	49.94	0.50	0.076
[0330]	50.01	1.00	0.147
[0331]	49.93	1.51	0.210
[0332]	49.91	2.00	0.269
[0333]	49.87	2.49	0.323
[0334]	49.94	3.00	0.374
[0335]	49.94	3.50	0.421
[0336]	74.98	0.10	0.006
[0337]	74.94	0.50	0.040
[0338]	74.95	1.01	0.079
[0339]	74.92	1.50	0.116
[0340]	74.91	2.00	0.152
[0341]	74.93	2.50	0.186
[0342]	74.94	3.00	0.219
[0343]	74.95	3.50	0.250

[0344] 实施例 6

[0345] 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 在 3- 甲基 -1- 丙基吡啶鎓双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺 [pmpy][Tf₂N] 中的溶解度

[0346] 在约 10℃至 75℃的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134 在 [pmpy][Tf₂N] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 7 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0347] 表 7

[0348] T(℃) P(巴) R-134(摩尔份数)

[0349]	9.85	0.10	0.058
[0350]	9.93	0.50	0.258
[0351]	9.96	1.00	0.442
[0352]	9.87	1.50	0.584
[0353]	10.03	1.99	0.697
[0354]	9.98	2.50	0.803
[0355]	9.97	2.99	0.925
[0356]	24.99	0.10	0.035
[0357]	24.99	0.50	0.161
[0358]	24.92	1.00	0.292
[0359]	24.87	1.50	0.403
[0360]	24.91	2.00	0.496
[0361]	25.04	2.49	0.574
[0362]	25.07	3.00	0.645
[0363]	25.00	3.49	0.711
[0364]	50.05	0.10	0.018
[0365]	49.93	0.50	0.081
[0366]	49.94	1.00	0.154
[0367]	49.94	1.50	0.219
[0368]	49.94	2.00	0.279
[0369]	49.94	2.50	0.334
[0370]	49.86	2.99	0.385
[0371]	49.87	3.50	0.432
[0372]	74.94	0.10	0.005
[0373]	74.94	0.50	0.040
[0374]	74.97	1.00	0.082
[0375]	74.91	1.50	0.122
[0376]	74.98	2.00	0.160
[0377]	74.99	2.50	0.196
[0378]	74.93	3.00	0.230
[0379]	74.92	3.50	0.262

[0380] 实施例 7

[0381] 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 在 1- 己基 -3- 甲基咪唑鎓三 (五氟乙基) 三氟磷酸盐 [hmim][PF₃(C₂F₅)₃] 中的溶解度

[0382] 在约 10℃至 75℃的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134 在 [hmim][PF₃(C₂F₅)₃] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 8 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0383] 表 8

[0384] T(℃) P(巴) R-134(摩尔份数)

[0385]	9.93	0.10	0.055
[0386]	9.92	0.50	0.240
[0387]	9.98	1.00	0.422
[0388]	10.02	1.50	0.568
[0389]	9.95	2.00	0.689
[0390]	9.97	2.49	0.810
[0391]	9.98	2.99	0.959
[0392]	24.98	0.10	0.035
[0393]	24.93	0.50	0.160
[0394]	25.05	1.00	0.293
[0395]	24.87	1.50	0.403
[0396]	24.96	1.99	0.498
[0397]	25.02	2.50	0.583
[0398]	24.99	3.00	0.656
[0399]	24.91	3.50	0.727
[0400]	49.97	0.10	0.018
[0401]	49.94	0.50	0.085
[0402]	49.95	1.00	0.161
[0403]	49.95	1.50	0.229
[0404]	49.94	2.00	0.291
[0405]	50.04	2.50	0.347
[0406]	49.98	3.00	0.401
[0407]	49.94	3.50	0.448
[0408]	74.92	0.10	0.009
[0409]	74.91	0.50	0.047
[0410]	74.99	1.00	0.092
[0411]	74.98	1.50	0.135
[0412]	74.968	2.00	0.176
[0413]	74.96	2.50	0.213
[0414]	74.99	3.00	0.250
[0415]	74.98	3.49	0.284

[0416] 实施例 8

[0417] 1,1,2,2-四氟乙烷 (R-134) 在 1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎓三(三氟甲基磺酰基)甲基化物 [dmpim][TMeM] 中的溶解度

[0418] 在约 10℃至 75℃的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134 在 [dmpim][TMeM] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 9 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0419] 表 9

[0420] T(℃) P(巴) R-134(摩尔份数)

[0421]	10.11	0.10	0.054
[0422]	9.97	0.50	0.252
[0423]	9.88	1.00	0.443
[0424]	10.01	1.50	0.596
[0425]	10.01	1.99	0.717
[0426]	9.99	2.50	0.827
[0427]	10.05	3.00	0.963
[0428]	24.90	0.10	0.029
[0429]	25.07	0.50	0.149
[0430]	24.86	1.00	0.287
[0431]	24.93	1.50	0.403
[0432]	25.01	2.00	0.503
[0433]	24.85	2.49	0.587
[0434]	25.04	3.00	0.667
[0435]	25.03	3.49	0.732
[0436]	49.96	0.10	0.006
[0437]	49.98	0.50	0.069
[0438]	49.98	1.00	0.145
[0439]	49.96	1.50	0.215
[0440]	49.95	2.00	0.278
[0441]	49.91	2.50	0.337
[0442]	49.92	3.00	0.390
[0443]	49.96	3.50	0.440
[0444]	74.94	0.10	0.010
[0445]	74.95	0.50	0.046
[0446]	74.99	1.00	0.089
[0447]	74.93	1.50	0.131
[0448]	74.98	2.00	0.170
[0449]	74.93	2.50	0.207
[0450]	74.97	3.00	0.243
[0451]	74.98	3.50	0.277

[0452] 实施例 9

[0453] 1,1,2,2- 四氟乙烷 (R-134) 在 1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓双 (五氟乙基磺酰基) 亚胺 [emim][BEI] 中的溶解度

[0454] 在约 10℃至 75℃的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134 在 [emim][BEI] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 10 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0455] 表 10

[0456] T(℃) P(巴) R-134(摩尔份数)

[0457]	9.999	0.10	0.039
[0458]	9.973	0.50	0.236
[0459]	9.982	1.00	0.430
[0460]	9.999	1.50	0.584
[0461]	9.973	2.00	0.708
[0462]	9.999	2.50	0.823
[0463]	10.042	3.00	0.980
[0464]	25.062	0.10	0.038
[0465]	25.004	0.50	0.169
[0466]	25.004	1.00	0.305
[0467]	25.037	1.50	0.417
[0468]	24.978	2.00	0.518
[0469]	24.995	2.50	0.606
[0470]	25.079	3.00	0.677
[0471]	24.953	3.50	0.735
[0472]	49.998	0.11	0.019
[0473]	50.023	0.50	0.086
[0474]	49.998	1.00	0.162
[0475]	49.99	1.50	0.232
[0476]	49.99	2.00	0.295
[0477]	49.982	2.50	0.355
[0478]	49.982	3.00	0.407
[0479]	49.998	3.49	0.460
[0480]	75.014	0.11	0.010
[0481]	74.998	0.50	0.048
[0482]	74.982	1.00	0.094
[0483]	74.973	1.50	0.136
[0484]	75.006	2.00	0.176
[0485]	75.006	2.50	0.215
[0486]	75.014	3.00	0.293
[0487]	74.99	3.50	0.371

[0488] 实施例 10

[0489] 1,1,1,2-四氟乙烷 (R-134a) 在 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺 [emim][Tf₂N] 中的溶解度

[0490] 在约 10℃ 至 75℃ 的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.5 巴 (0.35MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-134a 在 [emim][Tf₂N] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 11 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0491] 表 11

[0492] T(℃) P(巴) R-134a(摩尔份数)

[0493]	10.529	0.10	0.019
[0494]	9.585	0.50	0.105
[0495]	9.968	1.00	0.219
[0496]	10.061	1.50	0.318
[0497]	10.036	2.00	0.415
[0498]	10.036	2.50	0.516
[0499]	10.07	3.00	0.613
[0500]	10.036	3.50	0.755
[0501]	25.057	0.10	0.016
[0502]	24.923	0.50	0.071
[0503]	24.964	1.00	0.138
[0504]	24.964	1.50	0.203
[0505]	24.931	2.00	0.263
[0506]	25.073	2.50	0.322
[0507]	24.914	3.00	0.382
[0508]	24.931	3.49	0.443
[0509]	49.935	0.10	0.008
[0510]	49.96	0.50	0.036
[0511]	49.968	1.00	0.071
[0512]	49.96	1.50	0.105
[0513]	49.935	2.00	0.138
[0514]	49.885	2.50	0.169
[0515]	50.025	3.00	0.201
[0516]	49.984	3.50	0.231
[0517]	74.952	0.10	0.000
[0518]	74.927	0.50	0.017
[0519]	74.968	1.00	0.038
[0520]	74.96	1.50	0.058
[0521]	74.935	2.00	0.077
[0522]	74.935	2.50	0.096
[0523]	74.935	3.00	0.115
[0524]	74.968	3.50	0.133

[0525] 实施例 11

[0526] 1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (R-114) 在 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺 [emim][Tf₂N] 中的溶解度

[0527] 在约 10℃至 75℃的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 1.5 巴 (0.15MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-114 在 [emim][Tf₂N] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 12 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0528] 表 12

[0529]	T(°C)	P(巴)	R-114(摩尔份数)
[0530]	9.976	0.10	0.012
[0531]	9.874	0.50	0.060
[0532]	9.9	0.75	0.092
[0533]	9.9	1.00	0.126
[0534]	24.881	0.10	0.006
[0535]	25.073	0.50	0.034
[0536]	25.157	0.70	0.050
[0537]	24.923	1.00	0.073
[0538]	25.006	1.25	0.093
[0539]	24.931	1.50	0.113
[0540]	49.877	0.10	0.004
[0541]	49.976	0.50	0.018
[0542]	49.968	0.71	0.026
[0543]	49.984	1.00	0.036
[0544]	49.918	1.25	0.045
[0545]	49.91	1.50	0.055
[0546]	74.952	0.10	0.000
[0547]	74.968	0.50	0.009
[0548]	74.984	0.71	0.013
[0549]	74.976	1.00	0.019
[0550]	74.944	1.25	0.024
[0551]	74.952	1.50	0.030

[0552] 实施例 12

[0553] 1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷(R-114a)在1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺 [emim][Tf₂N] 中的溶解度

[0554] 在约 10°C 至 75°C 的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 1.5 巴 (0.15MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-114a 在 [emim][Tf₂N] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 13 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0555] 表 13

[0556]	T(°C)	P(巴)	R-114a(摩尔份数)
[0557]	10.053	0.10	0.013
[0558]	9.968	0.50	0.066
[0559]	9.951	0.75	0.101
[0560]	9.951	1.00	0.142
[0561]	25.132	0.10	0.006
[0562]	24.931	0.50	0.032
[0563]	24.998	0.70	0.048
[0564]	24.998	1.00	0.073

[0565]	24.839	1.25	0.095
[0566]	24.897	1.50	0.117
[0567]	49.951	0.10	0.002
[0568]	49.943	0.50	0.017
[0569]	49.91	0.70	0.025
[0570]	49.951	1.00	0.037
[0571]	49.968	1.25	0.047
[0572]	49.96	1.50	0.057
[0573]	74.968	0.10	0.001
[0574]	74.968	0.50	0.010
[0575]	74.96	0.71	0.015
[0576]	74.96	1.00	0.021
[0577]	74.984	1.25	0.027
[0578]	74.992	1.50	0.032

[0579] 实施例 13

[0580] 1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (R-124) 在 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺 [emim][Tf₂N] 中的溶解度

[0581] 在约 10℃至 75℃的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.0 巴 (0.30MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-124 在 [emim][Tf₂N] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 14 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0582] 表 14

[0583]	T(℃)	P(巴)	R-124(摩尔份数)
[0584]	9.883	0.10	0.050
[0585]	10.027	0.50	0.224
[0586]	9.934	1.00	0.422
[0587]	9.942	1.50	0.591
[0588]	9.985	2.00	0.757
[0589]	24.914	0.10	0.028
[0590]	25.015	0.50	0.134
[0591]	24.872	1.00	0.259
[0592]	25.04	1.50	0.369
[0593]	24.923	2.00	0.473
[0594]	25.048	2.50	0.568
[0595]	24.99	3.00	0.665
[0596]	49.993	0.10	0.010
[0597]	49.951	0.50	0.058
[0598]	49.976	1.00	0.115
[0599]	49.96	1.50	0.169
[0600]	49.976	2.00	0.221

[0601]	49.951	2.50	0.272
[0602]	49.943	3.00	0.322
[0603]	74.96	0.10	0.001
[0604]	74.984	0.50	0.026
[0605]	74.976	1.00	0.057
[0606]	74.976	1.50	0.088
[0607]	74.952	2.00	0.118
[0608]	74.968	2.50	0.145
[0609]	74.927	3.00	0.171

[0610] 实施例 14

[0611] 1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (R-124a) 在 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺 [emim][Tf₂N] 中的溶解度

[0612] 在约 10℃至 75℃的温度以及 0.1 巴 (0.01MPa) 至约 3.0 巴 (0.30MPa) 范围内的压力下进行溶解度研究,其中使用重量分析微量天平测定 R-124a 在 [emim][Tf₂N] 中的溶解度 (x) 或摩尔份数。表 15 分别提供了 T、P 和 x 数据。

[0613] 表 15

[0614] T(℃) P(巴) R-124a(摩尔份数)

[0615]	10.044	0.10	0.047
[0616]	9.968	0.50	0.212
[0617]	9.934	1.00	0.401
[0618]	9.959	1.50	0.573
[0619]	9.985	2.00	0.759
[0620]	24.964	0.10	0.029
[0621]	25.065	0.50	0.128
[0622]	24.964	1.00	0.244
[0623]	24.973	1.50	0.356
[0624]	24.822	1.99	0.461
[0625]	24.998	2.50	0.572
[0626]	24.948	3.00	0.692
[0627]	49.894	0.10	0.012
[0628]	49.894	0.50	0.058
[0629]	50.034	1.00	0.116
[0630]	50.025	1.50	0.171
[0631]	49.935	2.00	0.222
[0632]	49.935	2.50	0.271
[0633]	49.96	3.00	0.322
[0634]	74.927	0.10	0.001
[0635]	74.919	0.50	0.027
[0636]	74.935	1.00	0.057

[0637]	74.968	1.50	0.087
[0638]	74.895	2.00	0.116
[0639]	74.927	2.50	0.143
[0640]	74.952	3.00	0.171

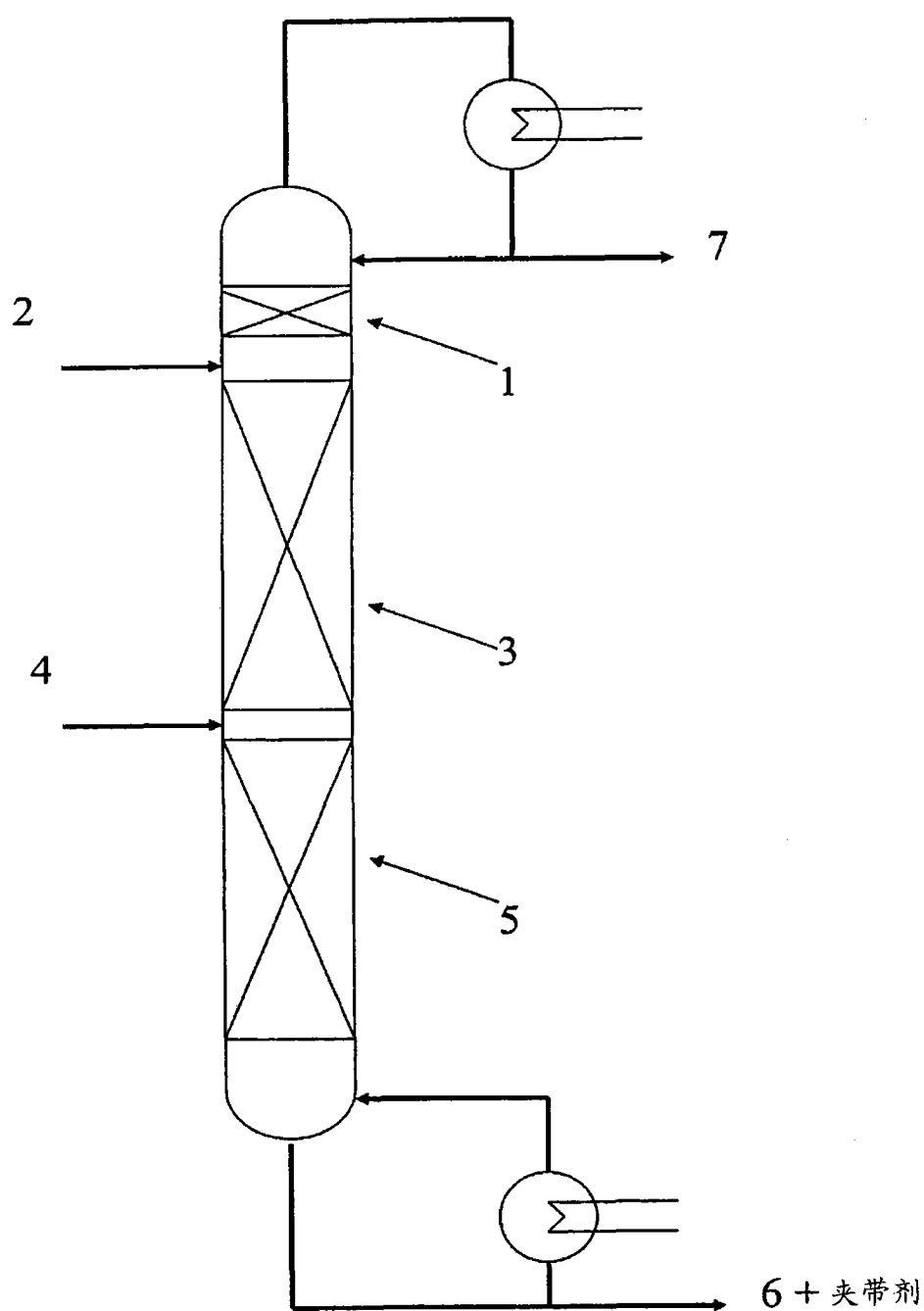


图 1- 简单萃取蒸馏系统的示意图

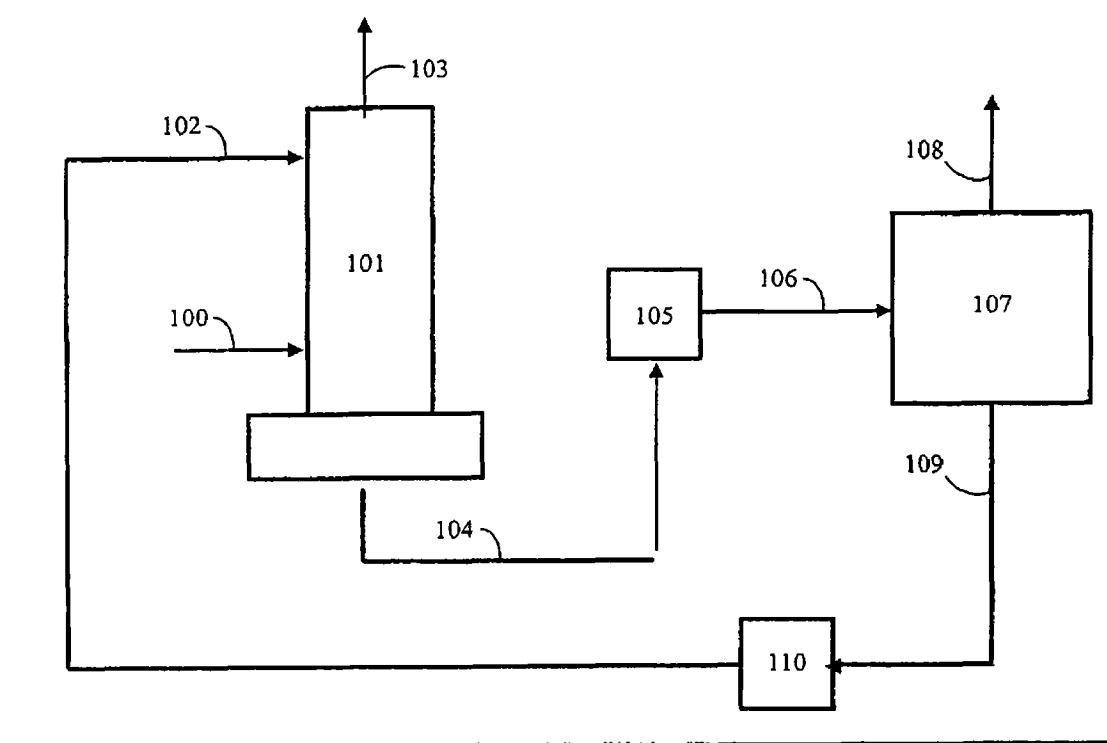


图 2- 过程示意图