

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201691659 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.04.28

(22) Дата подачи заявки
2011.10.05

(51) Int. Cl. *B01D 53/14* (2006.01)
C01G 13/00 (2006.01)
C10G 29/06 (2006.01)
C07C 7/152 (2006.01)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ ПОТОКА УГЛЕВОДОРОДНОГО
РТУТЬСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ (ВАРИАНТЫ)

(31) 1016751.8

(32) 2010.10.05

(33) GB

(62) 201300438; 2011.10.05

(71) Заявитель:
ДЗЕ КУИН'С ЮНИВЕРСИТИ ОФ
БЕЛФАСТ (GB)

(72) Изобретатель:
Абэи Мапаза, Аткинс Мартин
Филипп, Чеун Куа Йонг, Холбри
Джон, Нокеманн Питер, Седдон Кен,
Сринивасан Гита, Зоу Иран (GB)

(74) Представитель:
Гизатуллина Е.М., Угрюмов В.М.,
Строкова О.В., Карпенко О.Ю. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу удаления ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья с использованием конкретно выбранных ионных жидкостей, включающему контактирование потока углеводородного сырья с ионной жидкостью формулы $[Cat^+][M^+][X^-]$ и отделение от ионной жидкости полученного углеводородного потока, в котором содержание ртути понижено по сравнению с ее содержанием в потоке исходного ртутьсодержащего сырья.

A1

201691659

201691659

A1

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ ПОТОКА УГЛЕВОДОРОДНОГО РТУТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ (ВАРИАНТЫ)

Данное изобретение относится к способу удаления металлов и в частности ртути из жидких углеводородов. Более конкретно изобретение относится к способу, в котором металлы экстрагируют из газообразных или жидких углеводородов с помощью ионной жидкости. Жидкие и газообразные углеводороды, получаемые из нефтяных или газовых полей, часто бывают загрязнены ртутью. В частности, известно, что жидкие и газообразные углеводороды, добываемые из нефтяных или газовых полей в районе Нидерландов, Германии, Канады, США, Малайзии, Брунея и Великобритании, содержат ртуть. По данным N.S. Bloom (Fresenius J. Anal. Chem., 2000, 366, 438–443), содержащаяся в углеводородах ртуть может находиться в разных формах. Хотя в природных источниках углеводородов преобладает элементная ртуть, в них можно найти частицы ртути (т.е. ртуть, связанную с частицами), органическую ртуть (например, диметилртуть и диэтилртуть) и ионную ртуть (например, дихлорид ртути). Концентрация ртути в сырых нефтях может варьироваться от менее 1 части на миллиард (мкг/кг) до нескольких тысяч мкг/кг в зависимости от скважины и места ее расположения. Аналогично концентрация ртути в природном газе может быть в пределах от менее 1 нг·м⁻³ до более 1000 мкг·м⁻³.

Присутствие ртути в углеводородах создает проблемы из-за ее токсичности. Кроме того, ртуть коррозионно опасна для оборудования переработки углеводородов, которое используют на заводах переработки нефти и газа. Ртуть может реагировать с алюминиевыми компонентами оборудования для переработки углеводородов с образованием амальгамы, что ведет к разрушению оборудования. Например, швы трубопроводов, криогенные компоненты, алюминиевые теплообменники и катализаторы гидрирования могут разрушаться под действием зараженных ртутью углеводородов. Это может привести к закрытию производства с серьезными экономическими последствиями или в исключительных случаях к неконтролируемой потере мощности или полному выводу завода из строя, возможно, с катастрофическими последствиями. Кроме того, продукты с высоким уровнем загрязнения ртутью считаются продуктами низкого качества и поэтому стоимость их невелика.

Были предложены разные подходы к проблеме удаления ртути из

углеводородов. Они включают: скрубберную очистку в колоннах с неподвижным слоем, содержащим серу, сульфиды и иодиды переходных металлов или тяжелых металлов на активированном носителе; восстановление неорганических или органических соединений ртути до элементной ртути с последующей отмывкой или амальгамированием; окисление с последующим образованием серосодержащих соединений и окисление с последующей экстракцией растворителем. Однако остается необходимость в более эффективных способах удаления ртути из таких углеводородов, как сырые нефтяные дистилляты и природный газ, особенно для полного удаления ртути из источников углеводородов, содержащих две или более формы ртути.

Использованный здесь термин «ионная жидкость» относится к жидкости, которая при плавлении способна образовывать соль и при этом содержит только ионы. Ионная жидкость может представлять собой однородное вещество, содержащее один тип катиона и один тип аниона или несколько типов катионов и/или несколько типов анионов. Таким образом, ионная жидкость может состоять из более одного типа катионов и одного типа аниона. Кроме того, ионная жидкость может состоять из катиона одного типа и анионов одного или более типов. И кроме того, ионная жидкость может состоять из катионов нескольких типов и анионов нескольких типов.

Термин «ионная жидкость» относится к соединениям с высокими температурами плавления и соединениям с низкими температурами плавления, например, плавящимся при комнатной температуре или ниже. Таким образом, многие ионные жидкости имеют температуру плавления ниже 200 °C, особенно ниже 100 °C, вблизи комнатной температуры (15–30 °C) или даже ниже 0 °C. Ионные жидкости с температурой плавления ниже примерно 30 °C обычно называют «ионными жидкостями при комнатной температуре» и часто их готовят из органических солей с азотсодержащими гетероциклическими катионами, такими как катионы имидазолия и катионы на основе пиридиния. В ионных жидкостях при комнатной температуре структура катиона и аниона препятствует образованию упорядоченной кристаллической структуры и поэтому соль является жидкой при комнатной температурой.

Ионные жидкости наиболее широко известны как растворители. Было показано, что многие ионные жидкости имеют очень малое давление пара, термически устойчивы, слабо воспламеняемы и могут использоваться повторно. Благодаря бесконечному количеству доступных комбинаций анион/катион

возможно тонко регулировать физические свойства ионной жидкости (например, температуру плавления, плотность, вязкость и способность смешиваться с водой или органическими растворителями) согласно требованиям конкретного применения.

Известно лишь ограниченное число работ, посвященных изучению извлечения металлов из неорганических систем в ионные жидкости.

Например, распределение ионов ртути высшей степени окисления (2+) между ионными жидкостями и водой описано в работе Rogers, et al. {Green Chem., 2003, 5, 129–135}, где показано, что для извлечения Hg(II) из водной соли и кислых растворов можно использовать дикатионные анионные жидкие комплексообразующие соединения. Prausnitz, et al. (Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 5080–5086) показали, что ионы ртути предпочтительно переносятся из воды в ионную жидкость.

Pinto et al. (US Patent Application 2007/0123660) показали, что для удаления ртути из топочных газов, образующихся при сжигании угля, можно использовать в качестве адсорбента комбинацию лигандов, образующих комплексы металлов, с ионными жидкостями, нанесенными на инертный носитель (см. также Ji et al., Water, Air, & Soil Pollution: Focus 2008, 8, 349–358, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 8396–8400, and Main Group Chemistry 2008, 7, 181–189).

В WO 98/06106 раскрыт способ окислительного растворения ядерного топлива и плакирующих материалов для ядерного топлива в ионных жидкостях на основе нитратов. Раскрытые ионные жидкости включают нитратные анионы и необязательно сульфатные и тетрафторборатные анионы и кислоту Бренстеда или Франклина (такую как азотная кислота, серная кислота или катионы нитрония), которые необходимы для повышения окислительной силы растворителя. Все раскрытые ионные жидкости растворяются в воде.

Pitner W. R. et al. описали аналогичный способ для растворения нерастворимого оксида уранила (UO_2), в котором оксид уранила окисляют до растворимых ионов UO_2^{2+} в смеси азотной кислоты и ионной жидкости, содержащей нитратные анионы (в Green Industrial Applications of Ionic Liquids, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 2003, 92, 209–226, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.). Однако здесь не описаны элементные металлы.

Важно подчеркнуть, что в способах окисления, раскрытых в WO 98/06106 и в работах Pitner et al., необходимо применять высококоррозионные кислоты,

содержащие ионы нитрония. Такие способы очевидно не пригодны для переработки углеводородов, т.к. такие углеводороды, как олефины и ароматические соединения, реагируют с кислотами и нитрониевыми ионами, что приводит к нежелательным побочным продуктам. Применение кислот также ведет к нежелательному повышению общей кислотности композиции, особенно в потоках углеводородов. Кроме того, высокая коррозионная активность систем, раскрытых в WO 98/06106 и в работах Pitner et al, делает эти системы не совместимыми с металлической аппаратурой для переработки углеводородов, хранения и транспортировки.

Настоящее изобретение основано на удивительном наблюдении, согласно которому некоторые металлсодержащие ионные жидкости способны с высокой эффективностью экстрагировать из углеводородных потоков ртуть в элементной и ионной форме, а также в виде органических производных. Было установлено, что ионные жидкости обладают высокой способностью растворять ртуть; причем способность ионной жидкости растворять ртуть может, например, достигать 20 масс. % в расчете на суммарную массу ионной жидкости и ртути.

В первом аспекте настоящее изобретение предлагает способ удаления ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья, который включает следующие стадии:

(i) контактирование потока ртутьсодержащего углеводородного сырья с ионной жидкостью формулы:



где $[\text{Cat}^+]$ представляет собой один или несколько органических катионов, $[\text{M}^+]$ представляет собой один или несколько катионов металлов, которые выбирают из катионов переходных металлов в степени окисления +2 или выше, $[\text{X}^-]$ представляет один или несколько анионов; и

(ii) отделение от ионной жидкости углеводородного потока, содержащего уменьшенное количество ртути по сравнению с потоком исходного ртутьсодержащего сырья.

Не обращаясь к какой-либо конкретной теории, можно полагать, что ионные жидкости создают мягкую окислительную среду, в которой элементная ртуть окисляется с образованием высокорастворимых ионов ртути и в которой ртутьорганические соединения подвергаются окислительному расщеплению с образованием высокорастворимых ионов ртути. Полагают, что получаемые ионы

ртути извлекаются с высокой селективностью из углеводородных потоков в ионные жидкости. Таким образом, ионные жидкости по настоящему изобретению выполняют двойную функцию – окисление ртути и создание среды для связывания соединений окисленной ртути. Это позволяет удалять ртуть во всех формах из углеводородных потоков с высокой эффективностью.

Ионные жидкости, применяемые в способах по настоящему изобретению, являются достаточно мягкими реагентами, так что ионная жидкость не реагирует с углеводородным потоком и/или с аппаратурой переработки углеводородов/транспортировки/хранения. При этом важно, что способ по настоящему изобретению не требует применения коррозионно опасных кислотных и/или нитрующих сред (т.е. ионных жидкостей, содержащих серную кислоту, азотную кислоту, ионы нитрония и/или гидросульфатные анионы), которые не совместимы с условиями переработки углеводородов.

В предпочтительном варианте $[M^+]$ может представлять собой один или несколько катионов металлов, которые выбирают из катионов переходных металлов первого ряда со степенью окисления по меньшей мере +2, т.е. катионов металлов, которые выбирают из скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка со степенью окисления по меньшей мере +2.

Таким образом, согласно настоящему изобретению, $[M^+]$ может представлять собой один или несколько катионов металлов, выбранных из Sc^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} , Fe^{5+} , Fe^{6+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} , Co^{5+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{4+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} и/или Mo^{6+} .

В другом предпочтительном варианте $[M^+]$ может быть катионом железа в степени окисления по меньшей мере +2, т.е. выбранным из Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} , Fe^{5+} и/или Fe^{6+} . Более предпочтительно, чтобы $[M^+]$ представлял собой Fe^{3+} .

В другом предпочтительном варианте $[M^+]$ может быть катионом меди в степени окисления по меньшей мере +2, т.е. выбранным из Cu^{2+} , Cu^{3+} и/или Cu^{4+} . Более предпочтительно, чтобы $[M^+]$ представлял собой Cu^{2+} .

В следующем предпочтительном варианте $[M^+]$ может быть катионом молибдена в степени окисления по меньшей мере +2, т.е. выбранным из Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} и/или Mo^{6+} . Более предпочтительно, чтобы $[M^+]$ представлял собой Mo^{6+} .

В другом предпочтительном варианте $[M^+]$ может быть катионом кобальта в

степени окисления по меньшей мере +2, т.е. выбранным из Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} и/или Co^{5+} . Более предпочтительно, чтобы $[\text{M}^+]$ представлял собой Co^{2+} .

Следует также подчеркнуть, что в некоторых вариантах $[\text{M}^+]$ может состоять из более одного катиона металла (т.е. быть смесью катионов различных металлов и/или катионов одного металла в разных степенях окисления), которые выбирают из предпочтительных групп катионов, описанных выше.

В особенно предпочтительных вариантах $[\text{M}^+]$ представляет собой один или несколько катионов металлов, которые выбирают из Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mo^{6+} и Co^{2+} . Более предпочтительно, чтобы $[\text{M}^+]$ представлял собой один или несколько катионов, выбранных из Fe^{3+} и Cu^{2+} .

В особо предпочтительном варианте $[\text{M}^+]$ представляет собой Fe^{3+} .

В еще одном особо предпочтительном варианте $[\text{M}^+]$ представляет собой Cu^{2+} .

Одним из преимуществ применения одного или нескольких ионов металлов в степени окисления по меньшей мере +2 является то, что восстановление иона металла во время окисления ртути ведет к образованию иона металла в степени окисления по меньшей мере +1, т.е. элементные металлы не образуются в качестве побочного продукта.

Предпочтительно ион металла выбирать так, чтобы он при окислении ртути имел степень окисления по меньшей мере +1 (например, Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+). Таким образом, потоки ртутьсодержащих углеводородов при обработке по данному изобретению могут содержать от 1 части на миллиард (мкг/кг) ртути до избытка в 250000 мкг/кг ртути, например, 1–200000 мкг/кг ртути, 1–100000 мкг/кг ртути, 1–50000 мкг/кг ртути, 2–10000 мкг/кг ртути или 5–1000 мкг/кг ртути.

Ртуть, которая содержится в природных углеводородных потоках, может быть в различных формах, и настоящее изобретение можно применить для удаления из углеводородных потоков элементной ртути, частиц ртути, органических соединений ртути или ионов ртути. В одном предпочтительном варианте поток углеводородного сырья содержит по меньшей мере одну форму ртути – элементную ртуть, частицы ртути или органическое соединение ртути. Еще более предпочтительно, чтобы поток углеводородного сырья содержал по меньшей мере элементную ртуть и органическое соединение ртути. Таким образом, в одном предпочтительном варианте поток углеводородного сырья содержит элементную ртуть. В другом предпочтительном варианте поток углеводородного сырья содержит органическое соединение ртути.

Способы по данному изобретению особенно пригодны для удаления ртути из углеводородных потоков, содержащих более одного вида ртути, например, два или несколько видов ртути. В предпочтительных вариантах изобретения углеводородный поток может содержать:

- (i) элементную ртуть и неорганические соединения ртути;
- (ii) элементную ртуть и органические соединения ртути;
- (iii) неорганические и органические соединения; или
- (iv) все три вида – элементную ртуть, неорганические и органические соединения ртути.

Способы по данному изобретению можно применять для практически любого углеводородного сырья, содержащего ртуть и являющегося жидкостью или газом в рабочих условиях процесса.

Использованный здесь термин «углеводород» относится к жидкому или газообразному веществу, содержащему по меньшей мере 50 масс. % углеводородов, более предпочтительно по меньшей мере 60 масс. % углеводородов, более предпочтительно по меньшей мере 70 масс. % углеводородов, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 масс. % углеводородов, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 масс. % углеводородов, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 95 масс. % углеводородов.

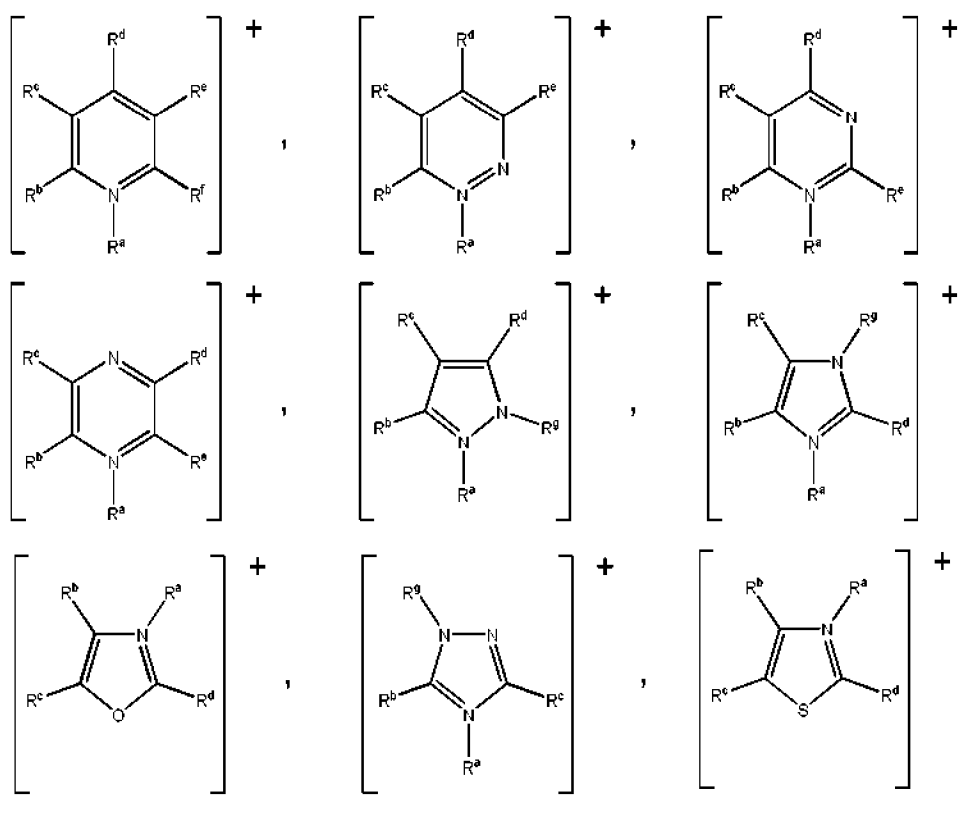
Примеры углеводородных потоков, которые можно обрабатывать согласно настоящему изобретению, включают жидкие углеводороды, такие как сжиженный природный газ; легкие дистилляты, например, сжиженный нефтяной газ, керосин и/или лигроин; конденсаты природного газа; средние дистилляты, например, дистилляты, содержащие керосин и/или дизельное топливо; тяжелые дистилляты, например, жидкое топливо и сырую нефть. Углеводородные потоки, которые можно обрабатывать согласно настоящему изобретению, также включают газообразные углеводороды, такие как природный газ и газ нефтепереработки.

Согласно настоящему изобретению, [Cat⁺] может представлять собой катионы, которые выбирают из: аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодеценция, диазабициклононения, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундеценция, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния,

пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиadiaзолия, изотиadiaзолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия и урония.

В одном предпочтительном варианте изобретения $[Cat^+]$ включает ароматические гетероциклические катионы, выбранные из: бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, циннолиния, диазабициклодесения, диазабициклононения, диазабициклоундецена, дитиазолия, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, оксазиния, изооксазолия, оксатиазолия, фталазиния, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, хиназолия, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, тетразолия, тиadiaзолия, изотиadiaзолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, триазиния, триазолия и изотриазолия.

Более предпочтительно, чтобы $[Cat^+]$ имел формулу:



в которой: R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^g каждый независимо выбирают из водорода, алкильных групп C_1-C_{20} с неразветвленной или разветвленной цепью, циклоалкильных групп C_3-C_8 или арильных групп C_6-C_{10} или любых двух из R^b , R^c , R^d , R^e и R^f , соединенных с соседними атомами углерода, образуют полиметиленовую цепочку $-(CH_2)_q-$, в которой q равен 3–6 и в которой указанные

алкильная, циклоалкильная или арильная группы или указанная полиметиленовая цепочка являются незамещенными или могут быть замещены одной–тремя группами, выбранными из следующих групп: C₁–C₆ алкоксил, C₂–C₁₂ алкоксиалкоксил, C₃–C₈ циклоалкил, C₆–C₁₀ арил, C₇–C₁₀ алкиларил, C₇–C₁₀ аралкил, -CN, -OH, -SH, -NO₂, -CO₂R^x, -OC(O)R^x, -C(O)R^x, -C(S)R^x, -CS₂R^x, -SC(S)R^x, -S(O)(C₁–C₆)алкил, -S(O)O(C₁–C₆)алкил, -OS(O)(C₁–C₆)алкил, -S(C₁–C₆)алкил, -S–S(C₁–C₆)алкил, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z, или гетероалкильной группы, в которой R^x, R^y и R^z независимо выбирают из водорода или C₁–C₆ алкила.

R^a предпочтительно выбирают из C₁–C₁₅ неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C₂–C₁₀ неразветвленного или разветвленного алкила, еще более предпочтительно C₂–C₈ неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно C₄–C₈ неразветвленного или разветвленного алкила. В других примерах R^a выбирают из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила, н-нонила, н-децила, н-ундецила, н-додецила, н-тридецила, н-тетрадецила, н-пентадецила, н-гексадецила, н-гептадецила и н-октадецила.

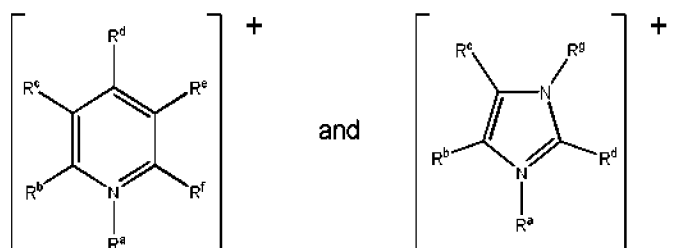
В катионах, содержащих R⁹, группу R⁹ предпочтительно выбирают из C₁–C₁₀ неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C₁–C₅ неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно, чтобы R⁹ была метильной группой.

В катионах, содержащих обе группы R^a R⁹, каждую из R^a и R⁹ предпочтительно независимо выбирают из C₁–C₂₀ неразветвленного или разветвленного алкила, а одна из групп R^a и R⁹ может быть также водородом. Более предпочтительно, чтобы одна из групп R^a и R⁹ была выбрана из C₁–C₁₀ неразветвленного или разветвленного алкила, еще более предпочтительно C₂–C₈ неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно C₄–C₁₀ неразветвленного или разветвленного алкила, а другая группа из R^a и R⁹ может быть выбрана из C₁–C₁₀ неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C₁–C₅ неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно из метильной группы. В другом предпочтительном варианте каждую из групп R^a и R⁹ независимо можно выбрать, если они присутствуют, из C₁–C₂₀ неразветвленного или разветвленного алкила и C₁–C₁₅ алкоксиалкила.

В другом предпочтительном варианте одна из групп R^a и R^9 может быть замещена гидроксилом, метоксилом или этоксилом.

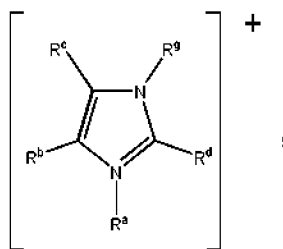
В следующих предпочтительных вариантах R^b , R^c , R^d , R^e и R^f независимо выбирают из водорода и C_1 – C_5 неразветвленного или разветвленного алкила и более предпочтительно, чтобы каждый из R^b , R^c , R^d , R^e и R^f был водородом.

В данном варианте изобретения $[Cat^+]$ предпочтительно представляет собой катион, выбранный из:



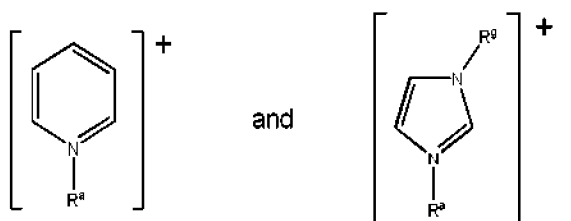
где: R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^9 указаны выше.

Еще более предпочтительно, чтобы $[Cat^+]$ был катионом, выбранным из:



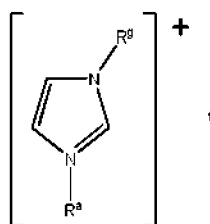
где: R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^9 указаны выше.

Предпочтительно, чтобы $[Cat^+]$ был катионом, выбранным из:



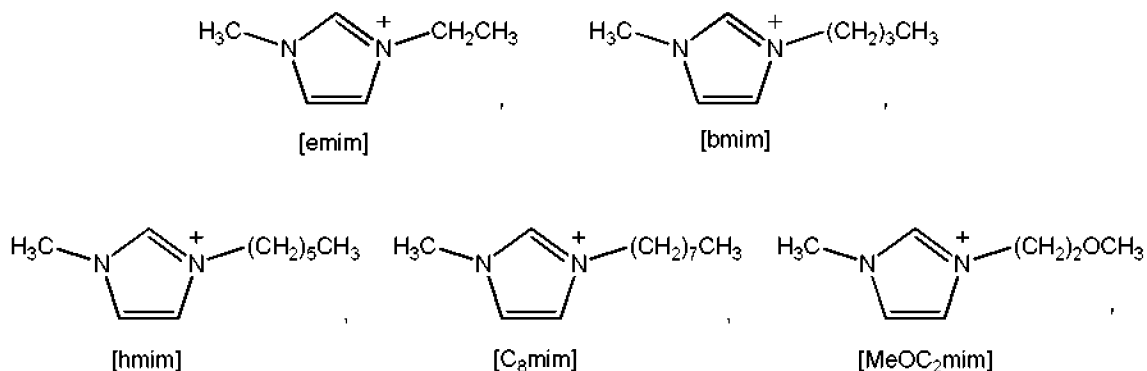
где R^a и R^9 указаны выше.

Более предпочтительно, чтобы $[Cat^+]$ был катионом, выбранным из:



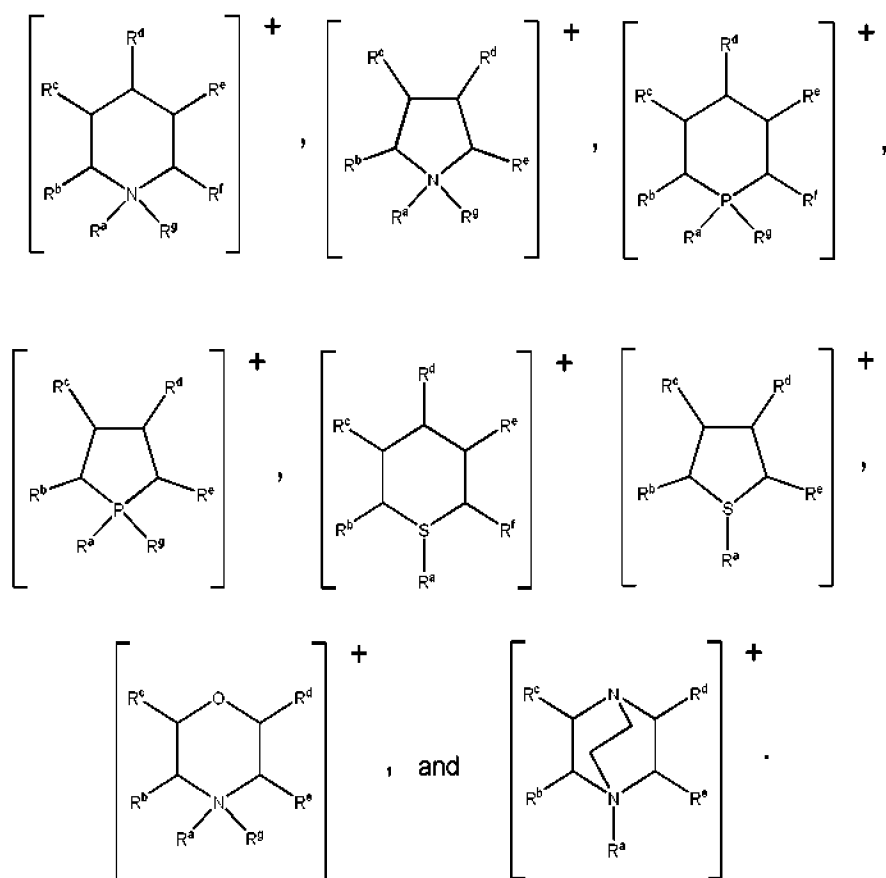
где R^a и R^9 указаны выше.

Конкретные примеры предпочтительных азотсодержащих гетероароматических катионов, которые можно использовать по настоящему изобретению, включают:



В другом предпочтительном варианте изобретения [Cat⁺] представляет собой насыщенный гетероциклический катион, выбранный из циклического аммония, 1,4-диазацикло[2.2.2]октания, морфолина, циклического фосфония, пиперазина, пиперидиния, хинуклидиния и циклического сульфония.

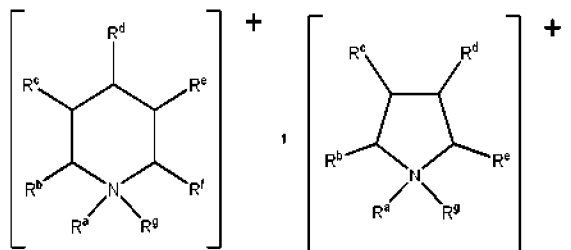
Более предпочтительно, чтобы [Cat⁺] представлял собой насыщенный гетероциклический катион формулы:



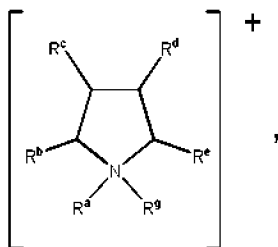
где R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f и R^g определены выше.

Еще более предпочтительно, чтобы [Cat⁺] был насыщенным

гетероциклическим катионом формулы:

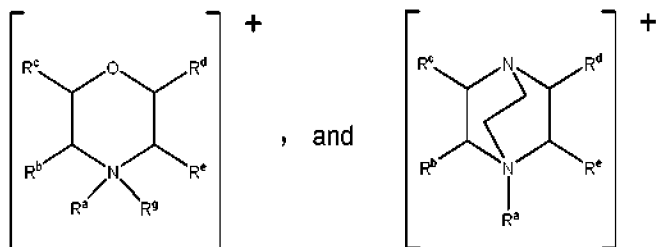
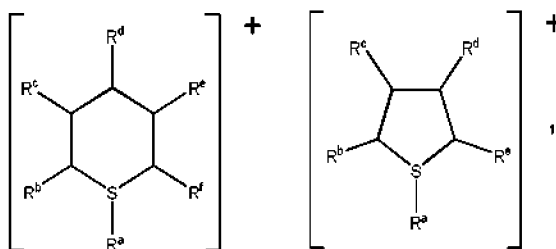
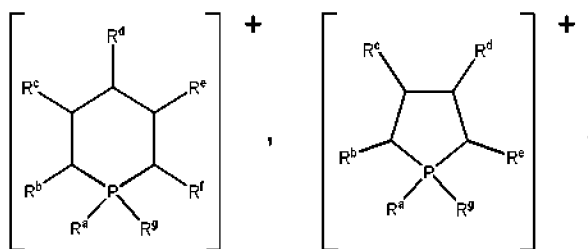


И наиболее предпочтительно:



где R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f и R^g указаны выше.

Также согласно этому варианту изобретения, $[Cat^+]$ может предпочтительно представлять собой насыщенный гетероциклический катион, выбранный из:

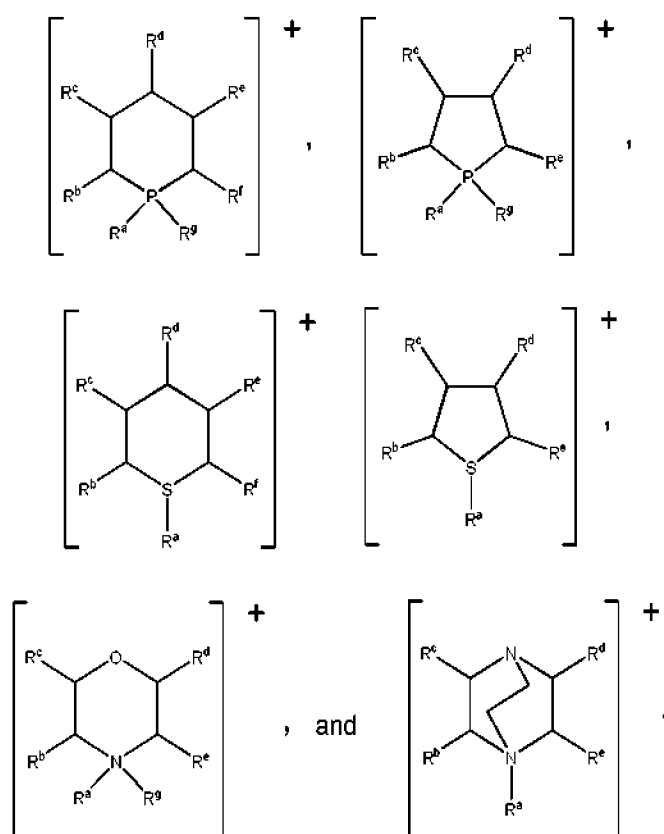


В описанных выше насыщенных гетероциклических катионах R^a предпочтительно выбирать из C_1 – C_{15} неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C_2 – C_{10} неразветвленного или разветвленного

алкила, еще более предпочтительно C_2-C_8 неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно C_4-C_8 неразветвленного или разветвленного алкила. Другие примеры включают R^a , который выбирают из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила, н-нонила, н-децила, н-ундецила, н-додецила, н-тридецила, н-тетрадецила, н-пентадецила, н-гексадецила, н-гептадецила и н-октадецила.

В катионах, содержащих группу R^9 , ее предпочтительно выбирают из C_1-C_{10} неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C_1-C_5 неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно, если R^9 является метильной группой.

В насыщенных гетероциклических катионах, содержащих обе группы R^a и R^9 , каждую из R^a и R^9 групп предпочтительно независимо выбирают из C_1-C_{15} неразветвленного или разветвленного алкила, и также, согласно этому варианту изобретения, $[Cat^+]$ может предпочтительно представлять собой насыщенный гетероциклический катион, выбранный из:



В описанных выше насыщенных гетероциклических катионах группу R^a предпочтительно выбирать из C_1-C_{15} неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C_2-C_{10} неразветвленного или разветвленного алкила, еще более предпочтительно C_2-C_8 неразветвленного или разветвленного

алкила и наиболее предпочтительно C_4-C_8 неразветвленного или разветвленного алкила. Другие примеры включают группу R^a , выбранную из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила, н-нонила, н-децила, н-ундецила, н-додецила, н-тридецила, н-тетрадецила, н-пентадецила, н-гексадецила, н-гептадецила и н-октадецила.

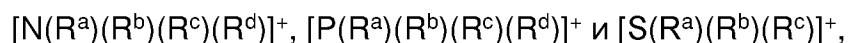
В катионах, содержащих группу R^9 , ее предпочтительно выбирать из C_1-C_{10} неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C_1-C_5 неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно, чтобы R^9 была метильной группой.

В насыщенных гетероциклических катионах, содержащих обе группы R^a и R^9 , каждую из R^a и R^9 предпочтительно независимо выбирать из C_1-C_{20} неразветвленного или разветвленного алкила и одна из групп R^a и R^9 может также быть водородом. Более предпочтительно, чтобы одну из групп R^a и R^9 можно было выбрать из C_2-C_{10} неразветвленного или разветвленного алкила, еще более предпочтительно C_2-C_8 неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно C_4-C_8 линейного или разветвленного алкила, а другую группу из R^a и R^9 можно выбрать из C_1-C_{10} неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C_1-C_5 неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно из метильной группы. В другом предпочтительном варианте каждую из групп R^a и R^9 можно независимо выбирать, если они присутствуют, из C_1-C_{20} неразветвленного или разветвленного алкила и C_1-C_{15} алкоксиалкила.

В следующих предпочтительных вариантах R^b , R^c , R^d , R^e и R^f независимо выбирают из водорода и C_1-C_5 неразветвленного или разветвленного алкила и более предпочтительно, чтобы каждая из групп R^b , R^c , R^d , R^e и R^f была водородом.

В другом предпочтительном варианте R^a может быть замещена гидроксильной, метоксильной и этоксильной группой.

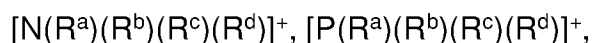
В следующем предпочтительном варианте изобретения $[Cat^+]$ представляет собой ациклический катион, выбранный из:



где: каждую группу R^a , R^b , R^c и R^d независимо выбирают из неразветвленной или разветвленной алкильной группы C_1-C_{20} , C_3-C_8 циклоалкильной группы или C_6-C_{10} арильной группы; и где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя

группами, выбранными из: C₁–C₆ алкоксила, C₂–C₁₂ алкоксиалкоксила, C₃–C₈ циклоалкила, C₆–C₁₀ арила, C₇–C₁₀ алкиларила, C₇–C₁₀ аралкила, -CN, -OH, -SH, -NO₂, -CO₂R^x, -OC(O)R^x, -C(O)R^x, -C(S)R^x, -CS₂R^x, -SC(S)R^x, -S(O)(C₁–C₆)алкила, S(O)O(C₁–)алкила, -OS(O)(C₁–C₆)алкила, -S(C₁–C₆)алкила, -S–S(C₁–C₆)алкила, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z, или гетероциклической группы, где R^x, R^y и R^z независимо выбирают из водорода или C₁–C₆ алкила и где одна из групп R^a, R^b, R^c и R^d может также быть водородом.

Более предпочтительно, чтобы [Cat⁺] представлял собой катион, выбранный из:



где: R^a, R^b, R^c и R^d каждый независимо выбирают из неразветвленной или разветвленной алкильной группы C₁–C₂₀, C₃ – C₈ циклоалкильной группы или C₆–C₁₀ арильной группы, и где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы являются незамещенными или могут быть замещены одной–тремя группами, выбранными из: C₁–C₆ алкоксила, C₂–C₁₂ алкоксиалкоксила, C₃–C₈ циклоалкила, C₆–C₁₀ арила, C₇–C₁₀ алкиларила, C₇–C₁₀ аралкила, -CN, -OH, -SH, -NO₂, -CO₂R^x, -OC(O)R^x, -C(O)R^x, -C(S)R^x, -CS₂R^x, -SC(S)R^x, -S(O)(C₁–C₆)алкила, S(O)O(C₁–C₆)алкила, -OS(O)(C₁–C₆)алкила, -S(C₁–C₆)алкила, -S–S(C₁–C₆)алкила, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OS(O)(C₁–C₆)алкила, -S(C₁–C₆)алкила, -S–S(C₁–C₆)алкила, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z или гетероциклической группы, где R^x, R^y и R^z независимо выбирают из водорода или C₁–C₆ алкила и где одна из групп R^a, R^b, R^c и R^d может также быть водородом.

В приведенных выше ациклических катионах группу R^a предпочтительно выбирают из C₁–C₂₀ неразветвленного или разветвленного алкила, более предпочтительно C₂–C₁₆ неразветвленного или разветвленного алкила и наиболее предпочтительно C₄–C₁₄ неразветвленного или разветвленного алкила. Другие примеры включают группу R^a, которую выбирают из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила, н-нонила, н-децила, н-ундецила, н-додецила, н-тридецила, н-тетрадецила, н-пентадецила, н-гексадецила, н-гептадецила и н-октадецила.

В приведенных выше ациклических катионах группы R^b, R^c и R^d предпочтительно независимо выбирать из C₁–C₁₀ неразветвленного или

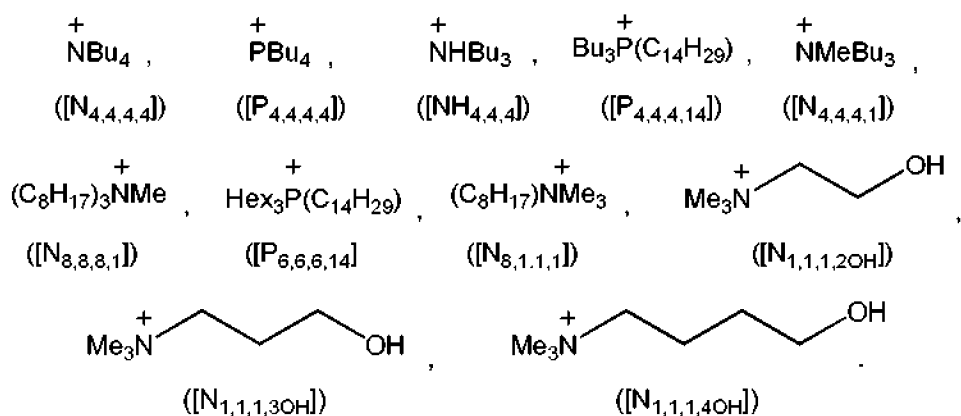
разветвленного алкила, более предпочтительно C₁–C₅ неразветвленного или разветвленного алкила.

Предпочтительно, чтобы две из групп R^b, R^c и R^d и более предпочтительно каждая из R^b, R^c и R^d были выбраны из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила и н-гексила.

Еще более предпочтительно, чтобы две из групп R^b, R^c и R^d и более предпочтительно каждая из R^b, R^c и R^d представляла собой н-бутил или н-гексил.

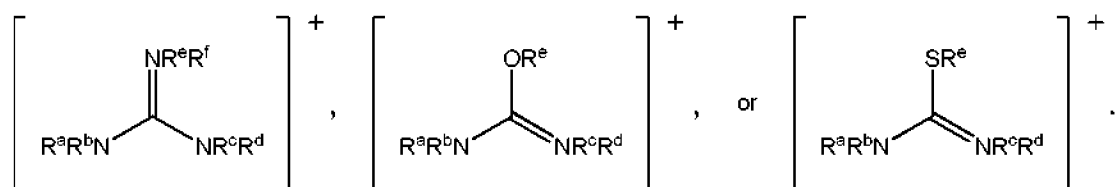
В следующем предпочтительном варианте одна из групп R^a, R^b, R^c и R^d может быть гидроксилом, метоксилом или этоксилом.

Конкретные примеры предпочтительных аммониевых и фосфониевых катионов, которые можно применять в настоящем изобретении, включают:



В другом варианте настоящего изобретения [Cat⁺] представляет собой катион, который выбирают из гуанидиния, циклического гуанидиния, урония, циклического урония, тиурония и циклического тиурония.

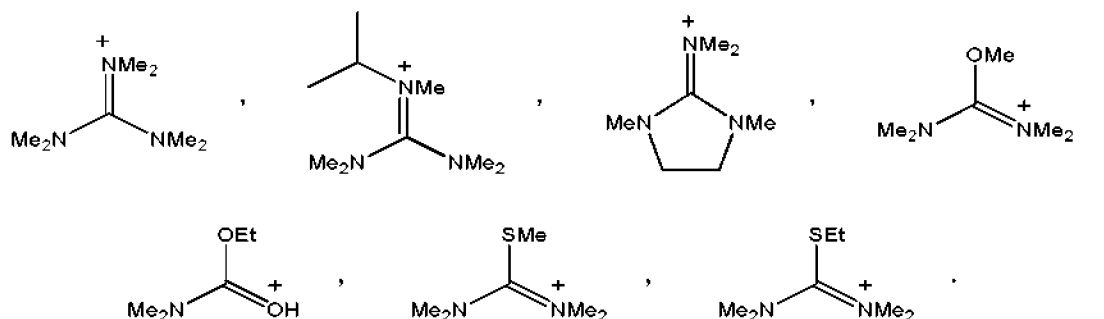
Более предпочтительно, чтобы [Cat⁺] представлял собой катион:



где: каждую из групп R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f независимо выбирают из неразветвленной или разветвленной алкильной группы C₁–C₂₀, C₃–C₈ циклоалкильной группы или C₆–C₁₀ арильной группы, или любые две из R^a, R^b, R^c и R^d групп, соединенных с разными атомами азота, образуют полиметиленовую цепочку -(CH₂)_q-, где q равно 2–5; где указанные алкильная, циклоалкильная или арильная группы или указанная полиметиленовая цепочка являются незамещенными или замещены

одной–тремя группами, выбранными из: C₁–C₆ алкоксила, C₂–C₁₂ алкоксиалкоксила, C₃–C₈ циклоалкила, C₆–C₁₀ арила, C₇–C₁₀ алкиларила, C₇–C₁₀ аралкила, -CN, -OH, -SH, -NO₂, -CO₂R^x, -OC(O)R^x, -C(O)R^x, -C(S)R^x, -CS₂R^x, -SC(S)R^x, -S(O)(C₁–C₆)алкила, S(O)O(C₁–C₆)алкила, -OS(O)(C₁–C₆)алкила, -S(C₁–C₆)алкила, -S–S(C₁–C₆)алкила, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z, или гетероциклической группы, где R^x, R^y и R^z независимо выбирают из водорода или C₁–C₆ алкила.

Конкретные примеры катионов гуанидиния, урония и тиурония, которые можно использовать в настоящем изобретении, включают:



В другом предпочтительном варианте [Cat⁺] представляет собой катион, который содержит фрагмент, включающий обогащенную электронами серу или селен. Примерами являются представленные выше катионы, содержащие тиольные, тиозфирные или дисульфидные заместители.

В еще одном варианте [Cat⁺] представляет один или несколько катионов, объем которых не превышает объема катиона трибутилметиламмония.

Согласно настоящему изобретению, [X⁻] может представлять собой один или несколько анионов, выбранных из галогенидов, полигалогенидов, псевдогалогенидов, сульфатов, сульфитов, сульфонов, сульфониимидов, фосфатов, фосфитов, фосфонатов, метилов, боратов, карбоксилатов, азолатов, карбонатов, карбаматов, тиофосфатов, тиокарбоксилатов, тиокарбаматов, тиокарбонатов, ксантатов, тиосульфонов, тиосульфатов, нитрата, нитрита, перхлората, аминокислот и боратов.

Таким образом, один или несколько анионов выбирают из:

- галогенидного аниона, выбранного из F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻;
- полигалогенидного аниона, выбранного из: [I₃]⁻, [I₂Br]⁻, [IBr₂]⁻, [Br₃]⁻, [Br₂Cl]⁻, [BrCl₂]⁻, [ICl₂]⁻, [I₂Cl]⁻, [Cl₃]⁻;

- с) псевдогалогенидного аниона, выбранного из: $[\text{N}_3]^-$, $[\text{NCS}]^-$, $[\text{NCSe}]^-$, $[\text{NCO}]^-$, $[\text{CN}]^-$;
- д) сульфатного анион, выбранного из: $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{R}^2\text{OSO}_2\text{O}]^-$;
- е) сульфитного аниона, выбранного из: $[\text{HSO}_3]^-$, $[\text{SO}_3]^{2-}$, $[\text{R}^2\text{OSO}_2]^-$;
- ф) сульфонатного анион, выбранного из: $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{O}]^-$;
- г) сульфонимидного аниона, выбранного из: $[(\text{R}^1\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$;
- h) фосфатного аниона, выбранного из: $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$, $[\text{HPO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{R}^2\text{OPO}_3]^{2-}$, $[(\text{R}^2\text{O})_2\text{PO}_2]^-$;
- и) фосфитного аниона, выбранного из: $[\text{H}_2\text{PO}_3]^-$, $[\text{HPO}_3]^{2-}$, $[\text{R}^2\text{OPO}_2]^{2-}$, $[(\text{R}^2\text{O})_2\text{PO}]^-$;
- j) фосфонатного аниона, выбранного из: $[\text{R}^1\text{PO}_3]^{2-}$, $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)\text{O}]^-$;
- к) метидного аниона, выбранного из: $[(\text{R}^1\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$;
- l) боратного аниона, выбранного из: [бис-оксалатобората], [бис-малонатобората];
- м) карбоксилатного аниона, выбранного из: $[\text{R}^2\text{CO}_2]^-$;
- н) азолатного аниона, выбранного из: [3,5-динитро-1,2,4-триазолата], [4-нитро-1,2,3-триазолата], [2,4-динитроимидазолата], [4,5-динитроимидазолата], [4,5-дицианоимидазолата], [4-нитроимидазолата], [тетразолата];
- о) серосодержащего аниона, выбранного из: тиокарбонатов (например, $[\text{R}^2\text{OCS}_2]^-$); тиокарбаматов (например, $[\text{R}^2_2\text{NCS}_2]^-$); тиокарбоксилатов (например, $[\text{R}^1\text{CS}_2]^-$); тиофосфатов (например, $[(\text{R}^2\text{O})_2\text{PS}_2]^-$); тиосульфатов (например, $[\text{RS}(\text{O})_2\text{S}]^-$); и тиосульфатов (например, $[\text{ROS}(\text{O})_2\text{S}]^-$); и
- р) нитратного ($[\text{NO}_3]^-$) или нитритного ($[\text{NO}_2]^-$) аниона;

где: R^1 и R^2 независимо выбирают из группы, состоящей из C_1 – C_{10} алкила, C_6 арила, C_1 – C_{10} алкил(C_6)арила и C_6 арил(C_1 – C_{10})алкила, каждый из которых может быть замещен одной или несколькими группами, выбранными из: фтора, хлора, брома, иода, C_1 – C_6 алкоксила, C_2 – C_{12} алкоксиалкоксила, C_3 – C_8 циклоалкила, C_6 – C_{10} арила, C_7 – C_{10} алкиларила, C_7 – C_{10} аралкила, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2\text{R}^x$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^x$, $-\text{C}(\text{S})\text{R}^x$, $-\text{CS}_2\text{R}^x$, $-\text{SC}(\text{S})\text{R}^x$, $-\text{S}(\text{O})(\text{C}_1\text{--}\text{C}_6)\text{алкила}$, $-\text{S}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1\text{--}\text{C}_6)\text{алкила}$, $-\text{OS}(\text{O})(\text{C}_1\text{--}\text{C}_6)\text{алкила}$, $-\text{S}(\text{C}_1\text{--}\text{C}_6)\text{алкила}$, $-\text{S--S}(\text{C}_1\text{--}\text{C}_6)\text{алкила}$, $-\text{NR}^x\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C}(\text{O})\text{OR}^y$, $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{OR}^y$, $-\text{OC}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{SR}^y$, $-\text{SC}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^y\text{R}^z$ или

гетероциклической группы, где R^x , R^y и R^z независимо выбирают из водорода или C_1 – C_6 алкила и где R^1 может также быть фтором, хлором, бромом или йодом.

Предпочтительно, чтобы $[X^-]$ не был полигалогенидным анионом или анионом, содержащим кислотные атомы водорода.

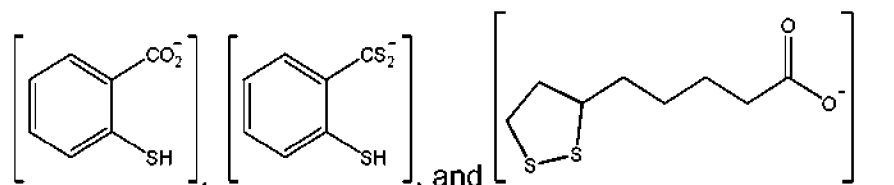
В одном предпочтительном варианте $[X^-]$ включает или состоит из галогенидного аниона, выбранного из: $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$ и $[I^-]$. Более предпочтительно, чтобы $[X^-]$ включал или состоял из галогенидных анионов, выбранных из: $[Cl^-]$ и $[Br^-]$. Еще более предпочтительно, чтобы $[X^-]$ включал или состоял из анионов $[Cl^-]$.

В другом предпочтительном варианте $[X^-]$ включает или состоит из псевдогалогенидного аниона, выбранного из $[N_3^-]$, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[NCO^-]$, and $[CN^-]$.

В другом предпочтительном варианте $[X^-]$ включает или состоит из карбоксилатного аниона, выбранного из $[R^2CO_2^-]$, где R^2 определен выше. Другие примеры анионов в этой категории включают: $[HCO_2^-]$, $[MeCO_2^-]$, $[EtCO_2^-]$, $[CH_2(OH)CO_2^-]$, $[CH_3CH(OH)CH_2CO_2^-]$, $[PhCO_2^-]$. Особенно предпочтительным карбоксилатным анионом является $[MeCO_2^-]$.

В другом предпочтительном варианте $[X^-]$ включает или состоит из сульфатного аниона $[SO_4]^{2-}$.

В другом предпочтительном варианте $[X^-]$ представляет собой анион, содержащий фрагмент с обогащенной электронами серой или селеном. Примеры включают: описанные выше анионы, включающие тиольный, тиоэфирный или дисульфидные заместители, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[R^2OCS_2^-]$, $[R^2_2NCS_2^-]$, $[R^1CS_2^-]$, $[(R^2O)_2PS_2^-]$, $[R^1S(O)_2S^-]$ и $[R^2OS(O)_2S^-]$, где R^1 и R^2 указаны выше. Другие примеры анионов в этой категории включают: $[CH_2(SH)CO_2^-]$, $[CH_3CH_2(SH)CO_2^-]$, $[CH_3CS_2^-]$, $[CH_3CH_2CS_2^-]$, $[PhCS_2^-]$, $[(MeO)_2PS_2^-]$, $[(EtO)_2PS_2^-]$, $[(PhO)_2PS_2^-]$, $[(CH_3)_2NCS_2^-]$, $[(CH_3CH_2)_2NCS_2^-]$, $[Ph_2NCS_2^-]$, $[CH_3OCS_2^-]$, $[CH_3CH_2OCS_2^-]$, $[PhOCS_2^-]$,



Наиболее предпочтительно, чтобы $[X^-]$ включал или состоял из описанного выше галогенидного аниона и/или псевдогалогенидного аниона и/или $[SO_4]^{2-}$. Более предпочтительно $[X^-]$ выбирать из $[Cl^-]$, $[Br^-]$ и $[SCN^-]$. Наиболее предпочтительно, чтобы $[X^-]$ представлял собой $[Cl^-]$.

Важно подчеркнуть, что данное изобретение не ограничено ионными жидкостями, содержащими единственный катион и единственный анион. Таким образом, в некоторых вариантах $[\text{Cat}^+]$ может представлять собой два или несколько катионов, таких как статистическая смесь 1,3-диметилимидазолия, 1-этил-3-метилимидазолия и 1-3-диэтилимидазолия. Аналогично $[\text{X}^-]$ может в некоторых вариантах представлять собой два или несколько анионов, например смесь хлорида ($[\text{Cl}^-]$) и бромида ($[\text{Br}^-]$).

Также важно, что относительные молярные количества $[\text{Cat}^+]$, $[\text{M}^+]$ и $[\text{X}^-]$ в рассмотренных выше ионных жидкостях не фиксированы, но могут находиться в интервале некоторых значений при условии, что будет соблюден баланс суммарного заряда. Таким образом, относительные молярные количества $[\text{Cat}^+]$, $[\text{M}^+]$ и $[\text{X}^-]$ будут зависеть от концентрации катионов металлов $[\text{M}^+]$ и зарядов каждого из ионов $[\text{Cat}^+]$, $[\text{M}^+]$ и $[\text{X}^-]$.

Приведенные выше органические катионы $[\text{Cat}^+]$ и анионы $[\text{X}^-]$ обычно представляют собой однозарядные ионы. Однако, согласно настоящему изобретению, не исключено, что $[\text{Cat}^+]$ и/или $[\text{X}^-]$ будут многозарядными ионами, например, дважды-, трижды- или четырежды заряженными ионами. Например, $[\text{SO}_4]^{2-}$ можно рассматривать как пример дважды заряженного аниона, что совпадает с определением $[\text{X}^-]$.

Предпочтительно, чтобы молярное соотношение $[\text{Cat}^+]$ и $[\text{M}^+]$ в ионной жидкости находилось в интервале от 10:1 до 1:2, более предпочтительно в интервале от 5:1 до 1:2 и наиболее предпочтительно в интервале от 2:1 до 1:1. Было установлено, что при молярном соотношении $[\text{Cat}^+]$ и $[\text{M}^+]$ от 2:1 до 1:1 содержание металла в ионной жидкости максимально, но это не мешает регулировать свойства ионной жидкости (например, температуру плавления или смешиваемость с водой) путем подбора органического катиона $[\text{Cat}^+]$.

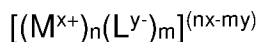
Применяемые ионные жидкости, согласно настоящему изобретению, можно получить, добавляя к ионной жидкости соль катиона металла $[\text{M}^+]$. Предпочтительно, чтобы анион или анионы соли совпадали с анионом ионной жидкости $[\text{X}^-]$. Например, предпочтительно, чтобы соль металла содержала галогенидный анион типа хлорид- или бромид-аниона.

Наиболее предпочтительно, чтобы соль, добавленную к ионной жидкости, выбирали из FeCl_3 , FeBr_3 , CuCl_2 и CuBr_2 .

В предпочтительном варианте данного изобретения ион металла $[\text{M}^+]$ объединяют с одним или несколькими лигандами с образованием

координационного комплекса. Предпочтительно, чтобы $[X^-]$ содержал один или несколько анионов в качестве лигандов при ионе металла $[M^+]$. Альтернативно ионная жидкость может содержать нейтральные соединения, способные координироваться с ионом металла $[M^+]$, например, амины и фосфины.

Предпочтительно, чтобы координационный комплекс имел формулу:



где: каждый M^{x+} независимо представляет собой ион металла $[M^+]$, как показано выше, с зарядом x^+ ;

каждый L^{y-} независимо представляет собой лиганд с зарядом y^- ;

n равен 1, 2 или 3;

m равен 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 8;

x равен 2, 3, 4, 5 или 6; и

y равен 0, 1, 2 или 3.

Важно отметить, что точная структура координационного комплекса и в результате значения n , m , x и y зависят от химических свойств конкретных металлов и лигандов. Специалисты в данной области легко определяют нужные структуры на основе базовых принципов координационной химии.

Предпочтительно, чтобы L^{y-} были независимо выбраны из указанных выше анионов $[X^-]$, $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$.

Более предпочтительно, чтобы L^{y-} были независимо выбраны из галогенидных анионов, полигалогенидных ионов, карбоксилатных анионов, $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$. Например, каждый L^{y-} можно независимо выбирать из $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, $[N_3^-]$, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[NCO^-]$, $[CN^-]$, $[R^2CO_2^-]$, где R^2 определен выше, $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$.

Предпочтительно, чтобы $(nx-my)$ было отрицательным числом. В случае, когда $(nx-my)$ является отрицательным числом, координационный комплекс называют здесь металлатным анионом.

Особо предпочтительными металлатными анионами являются $[FeCl_4]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ и $[MoS_4]^{2-}$.

Указанный выше металлатный анион можно получить путем добавления соли металла к ионной жидкости, когда анионы ионной жидкости объединяются с солью металла с образованием металлатного аниона.

Например, когда ионную жидкость получают добавлением $FeCl_3$ к хлоридной ионной жидкости типа $[bmim]^+[Cl]^-$ при соотношении ионной жидкости и иона металла, равном 1:1, соль металла объединяется с хлоридом ионной жидкости с образованием ионной жидкости формулы $[bmim]^+[FeCl_4]^-$, где $[FeCl_4]^-$

представляет собой металлный комплекс.

В случае, когда ионную жидкость получают, добавляя CuCl_2 к хлоридной ионной жидкости, такой как $[\text{bmim}]^+[\text{Cl}]^-$, при соотношении ионной жидкости и иона металла 2:1, соль металла объединяется с хлоридным ионом ионной жидкости с образованием ионной жидкости формулы $([\text{bmim}]^+)_2([\text{CuCl}_4]^{2-})$, где $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ представляет собой металлный комплекс.

Альтернативно, когда ионную жидкость получают добавлением CuCl_2 к хлоридной ионной жидкости, такой как $[\text{bmim}]^+[\text{Cl}]^-$, при соотношении ионной жидкости и иона металла 1:1, соль металла объединяется с хлоридным ионом ионной жидкости с образованием ионной жидкости формулы $([\text{bmim}]^+)_2([\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-})$, где $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ представляет собой металлный комплекс.

Также важно то, что при малом содержании металла ионная жидкость может содержать смесь металлных анионов и незакомплексованных анионов $[\text{X}^-]$.

Предпочтительно, чтобы ионные жидкости формулы $[\text{Cat}^+][\text{M}^+][\text{X}^-]$ имели температуру плавления $250\text{ }^\circ\text{C}$ или ниже, более предпочтительно $150\text{ }^\circ\text{C}$ или ниже, еще более предпочтительно $100\text{ }^\circ\text{C}$ или ниже, еще более предпочтительно $80\text{ }^\circ\text{C}$ или ниже и наиболее предпочтительно, чтобы ионная жидкость имела температуру плавления ниже $30\text{ }^\circ\text{C}$.

В некоторых вариантах данного изобретения ионная жидкость может содержать добавки депрессивных реагентов для снижения температуры плавления. Обычно добавки, снижающие температуру плавления, используют тогда, когда ионные жидкости содержат фрагмент типа гидроксильной группы, который может образовать водородные связи с добавкой, снижающей температуру плавления. Добавки для снижения температуры плавления хорошо известны в этой области и включают этиленгликоль, глицерин, мочевины и фенолы.

В других вариантах данного изобретения предпочтительно, чтобы ионная жидкость не содержала добавок, снижающих температуру плавления.

Было установлено, что способ по настоящему изобретению не особенно чувствителен к присутствию воды, например, способ по настоящему изобретению совместим с углеводородными потоками, содержащими некоторое количество воды. Кроме того, сама ионная жидкость может содержать небольшое количество воды. Предпочтительно, чтобы содержание воды в исходной ионной жидкости было менее 30 масс. %, более предпочтительно менее 20 масс. %, более предпочтительно менее 10 масс. % и наиболее предпочтительно менее 5 масс. %.

Например, при использовании гидратированной соли (такой как $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) для получения ионной жидкости, ионная жидкость содержит небольшое количество воды.

Наиболее предпочтительно выбирать ионную жидкость, которая практически не смешивается с углеводородным потоком, особенно когда углеводородный поток содержит жидкий углеводород.

Также было установлено, что эффективного извлечения ртути из жидких и газообразных углеводородов достигают, применяя способы по настоящему изобретению, без добавок, таких как дополнительные растворители и/или комплексообразующие реагенты для ртути и/или дополнительные окислители и/или окислительно-восстановительные промежуточные соединения. Таким образом, в одном предпочтительном варианте ионная жидкость не содержит дополнительных растворителей. В другом предпочтительном варианте ионная жидкость не содержит комплексообразующих лигандов для ртути. В еще одном предпочтительном варианте ионная жидкость не содержит дополнительных окислителей. В следующем предпочтительном варианте не содержит добавок, которые играют роль окислительно-восстановительных промежуточных соединений.

В следующем предпочтительном варианте ионная жидкость может быть иммобилизована на твердом носителе.

Во втором аспекте настоящее изобретение предлагает способ удаления ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья, который включает следующие стадии:

- (i) контактирование потока ртутьсодержащего углеводородного сырья с ионной жидкостью, иммобилизованной на твердом носителе, которая имеет формулу:



где: $[\text{Cat}^+]$ представляет собой один или несколько органических катионов,

$[\text{M}^+]$ представляет собой один или несколько катионов металлов,

которые выбирают из катионов переходных металлов в степени окисления +2 или больше,

$[\text{X}^-]$ представляет собой один или несколько анионов;

- (ii) отделение из ионной жидкости углеводородного потока с пониженным содержанием ртути по сравнению с потоком ртутьсодержащего сырья.

Согласно второму аспекту данного изобретения, предпочтительно применять такие ионные жидкости, как определенные в связи с первым аспектом изобретения. Предпочтительный выбор $[Cat^+]$, $[M^+]$ и $[X^-]$ по первому аспекту изобретения также является предпочтительным в связи со вторым аспектом изобретения. Кроме того, катион металла $[M^+]$ может объединяться с одним или несколькими лигандами с образованием координационного комплекса, предпочтительно металлатного аниона, описанного в связи с первым аспектом изобретения.

Предпочтительно, чтобы твердый носитель, используемый согласно приведенным выше аспектам настоящего изобретения, содержал пористый материал или состоял из него. Особенно предпочтительны пористые носители с поверхностью по БЭТ от $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ до $3000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, более предпочтительно от 20 до $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, еще более предпочтительно от 50 до $500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и наиболее предпочтительно от 100 до $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Предпочтительно, чтобы твердые носители, применяемые согласно приведенным выше аспектам настоящего изобретения, находились в виде таблеток, гранул или бусин со средним диаметром 0.1–100 мм, более предпочтительно 0.5 – 50 мм и наиболее предпочтительно 1– 10 мм.

Примеры предпочтительных пористых твердых носителей для применения в указанных аспектах настоящего изобретения включают оксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликаты и активированный уголь. Наиболее предпочтительно, чтобы твердым носителем был оксид кремния.

В целом нанесенные ионные жидкости для применения в указанных аспектах данного изобретения содержат 1–50 масс. % ионной жидкости, более предпочтительно 10–30 масс. % ионной жидкости и наиболее предпочтительно 15–25 масс. % ионной жидкости в расчете на общую массу ионной жидкости и твердого носителя. Было установлено, что твердые носители, содержащие ионные жидкости в указанных соотношениях, обеспечивают максимальную поверхность без блокировки пор носителя и уменьшения скорости контактирования.

Согласно раскрытым здесь аспектам данного изобретения, предпочтительно, чтобы ионная жидкость контактировала с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья при объемном соотношении углеводород : ионная жидкость от 1:1 до 10000:1, более предпочтительно от 20:1 до 10000:1, более предпочтительно от 100:1 до 10000:1 и наиболее

предпочтительно от 1000:1 до 10000:1. В целом является предпочтительным меньший объем ионной жидкости по сравнению с количеством углеводорода, т.к. это препятствует образованию эмульсий.

В следующем предпочтительном варианте соотношение ионная жидкость : углеводород выбирают так, что в контакт с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья приводят 1–10000 молей, более предпочтительно 1–1000 молей, еще более предпочтительно 1–100 молей, еще более предпочтительно 1–10 молей и наиболее предпочтительно 1–5 молей ионной жидкости в расчете на моль ртути в потоке ртутьсодержащего углеводородного сырья.

Согласно указанным аспектам данного изобретения, ионную жидкость предпочтительно приводить в контакт с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья при температуре 0 °С–250 °С, более предпочтительно 10 °С–150 °С, еще более предпочтительно 20 °С–100 °С, еще более предпочтительно 40 °С–80 °С и наиболее предпочтительно 50 °С–70 °С.

Поток ртутьсодержащего углеводородного сырья можно приводить в контакт с ионной жидкостью при атмосферном давлении (примерно 100 кПа), хотя при желании можно использовать давление выше или ниже атмосферного. Например, способ можно осуществить при давлении 10 кПа–10000 кПа, более предпочтительно 20 кПа–1000 кПа, еще более предпочтительно 50–200 кПа и наиболее предпочтительно 80–120 кПа.

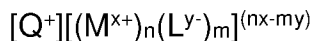
В целом наиболее экономично поток ртутьсодержащего углеводородного сырья приводить в контакт с ионной жидкостью без затрат тепла и поток продуктов нефтепереработки удобно обрабатывать при температуре, при которой они выходят из нефтеперерабатывающей установки, обычно до 100 °С.

Ионную жидкость приводят в контакт с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья в течение достаточного времени, которое позволяет по меньшей мере части ртути в потоке ртутьсодержащего углеводородного сырья перейти в фазу ионной жидкости. Достаточное время составляет от 0.1 минуты до 5 часов, более предпочтительно от 0.2 минут до 2 часов и наиболее предпочтительно от 0.5 минут до 1 часа.

В третьем аспекте настоящее изобретение предлагает способ удаления ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья, который включает следующие стадии:

- (i) контактирование потока ртутьсодержащего углеводородного сырья с нанесенной на твердый носитель металлатной солью, которая имеет

формулу:



где: каждый M^{x+} независимо представляет катион металла $[M^+]$, как определено выше, с зарядом x^+ ;
 каждый L^{y-} независимо представляет собой лиганд с зарядом y^- ;
 n равен 1, 2 или 3;
 m равен 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 8;
 x равен 2, 3, 4, 5 или 6;
 y равен 0, 1, 2 или 3,
 $(nx-my)$ является отрицательным числом; и
 $[Q^+]$ представляет собой один или несколько неорганических катионов с суммарным зарядом $(my-nx)$; и

(ii) отделение от ионной жидкости полученного углеводородного потока с пониженным содержанием ртути по сравнению с потоком ртутьсодержащего сырья.

Важно подчеркнуть, что точная структура металлного аниона $[(M^{x+})_n(L^{y-})_m]^{(nx-my)}$ и значения n , m , x и y зависят от химических свойств конкретных использованных металлов и лигандов. Специалисты в данной области легко определяют нужные структуры на основе базовых принципов координационной химии.

Предпочтительно, чтобы L^{y-} независимо выбирали из указанных выше анионов $[X^-]$, а также из $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$.

Более предпочтительно, чтобы L^{y-} независимо выбирали из галогенидных анионов, полигалогенидных ионов, карбоксилатных анионов, $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$. Например, каждый L^{y-} можно независимо выбирать из $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, $[N_3^-]$, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[NCO^-]$, $[CN^-]$, $[R^2CO_2^-]$, где R^2 определен выше, $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$.

Особенно предпочтительны металлные анионы $[FeCl_4]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ и $[MoS_4]^{2-}$.

Предпочтительно, чтобы $[Q^+]$ представлял собой один или несколько ионов, выбранных из $[Li]^+$, $[Na]^+$, $[K]^+$, $[Mg]^{2+}$, $[Ca]^{2+}$ и $[NH_4]^+$. Более предпочтительно, чтобы $[Q^+]$ представлял собой один или несколько ионов, выбранных из $[Li]^+$ и $[Na]^+$.

Согласно этому аспекту данного изобретения особенно предпочтительные металлные соли представляют собой $[Li]^+_2[Cu_2Cl_6]^{2-}$ и $[Li]^+_2[CuCl_4]^{2-}$.

Согласно этому аспекту данного изобретения, предпочтительно приводить в контакт металлную соль на твердом носителе с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья при температуре 0 °С–250 °С, более предпочтительно 10 °С–150 °С, еще более предпочтительно 20 °С–100 °С, еще более предпочтительно 40 °С–80 °С и наиболее предпочтительно 50 °С–70 °С.

Поток ртутьсодержащего углеводородного сырья можно приводить в контакт с металлной солью на твердом носителе при атмосферном давлении (примерно 100 кПа), хотя при желании можно использовать давление выше или ниже атмосферного. Например, данный способ можно осуществить при давлении 10 кПа–10000 кПа, более предпочтительно 20 кПа–1000 кПа, еще более предпочтительно 50–200 кПа и наиболее предпочтительно 80–120 кПа.

В целом наиболее экономично приводить в контакт поток ртутьсодержащего углеводородного сырья с металлной солью на твердом носителе без затрат тепла, и поток продуктов нефтепереработки удобно обрабатывать при температуре, при которой они выходят из нефтеперерабатывающей установки, обычно до 100 °С.

Металлную соль на твердом носителе приводят в контакт с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья в течение достаточного времени, которое позволяет по меньшей мере части ртути в потоке ртутьсодержащего углеводородного сырья перейти в фазу ионной жидкости. Достаточное время включает от 0.1 минуты до 5 часов, более предпочтительно от 0.2 минут до 2 часов и наиболее предпочтительно от 0.5 минут до 1 часа.

Согласно указанным аспектам данного изобретения, поток ртутьсодержащего углеводородного сырья можно приводить в контакт с ионной жидкостью или металлной солью на твердом носителе либо в непрерывном режиме, либо периодическим способом.

В аспектах данного изобретения с использованием ненанесенной ионной жидкости ионную жидкость и поток ртутьсодержащего углеводородного сырья можно привести в контакт в аппаратуре для традиционных контактов типа жидкость–жидкость или газ–жидкость по настоящему изобретению. Например, ионную жидкость и поток ртутьсодержащего углеводородного сырья можно привести в контакт в противоточном аппарате типа жидкость–жидкость, прямоточном аппарате типа жидкость–жидкость, противоточном аппарате типа газ–жидкость, прямоточном аппарате типа газ–жидкость, периодическом аппарате типа жидкость–жидкость или периодическом аппарате типа газ–жидкость.

В аспектах данного изобретения с использованием нанесенной ионной жидкости или металлатной соли на твердом носителе контактирование предпочтительно проводить в контактном аппарате с неподвижным слоем, в котором поток ртутьсодержащего углеводородного сырья пропускают над неподвижным слоем нанесенной на твердый носитель ионной жидкости или нанесенной на твердый носитель металлатной соли. Подходящая аппаратура включает аппараты непрерывного действия с неподвижным слоем, такие как отмывочная колонна с неподвижным слоем и аппараты периодического действия с неподвижным слоем.

В непрерывных способах данного изобретения контактирование потока углеводородного сырья с ионной жидкостью или нанесенной на твердый носитель металлатной солью можно проводить непрерывно до момента, когда окисляющая способность ионной жидкости/металлатной соли на твердом носителе падает ниже приемлемого уровня, и тогда ионную жидкость/металлатную соль на твердом носителе заменяют.

В периодических способах по данному изобретению ионную жидкость или металлатную соль на твердом носителе можно использовать для нескольких порций потока углеводородного сырья до того момента, пока окислительная способность ионной жидкости/металлатной соли на твердом носителе не упадет ниже допустимого уровня.

Согласно способам по настоящему изобретению, ионная жидкость или металлатная соль на твердом носителе извлекает по меньшей мере 60 масс. % ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья. Более предпочтительно, чтобы ионная жидкость или металлатная соль на твердом носителе извлекала по меньшей мере 70 масс. %, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 масс. %, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 масс. %, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс. % и наиболее предпочтительно более 99 масс. % ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья.

Таким образом, согласно способам по настоящему изобретению, можно получить поток углеводородного сырья с содержанием ртути менее 40 масс. %, более предпочтительно менее 30 масс. %, более предпочтительно менее 20 масс. %, еще более предпочтительно менее 10 масс. %, еще более предпочтительно менее 5 масс. % и наиболее предпочтительно менее 1 масс. % от исходного содержания ртути в потоке ртутьсодержащего углеводородного сырья.

Предпочтительно, чтобы концентрация ртути в потоке углеводородного сырья по способам настоящего изобретения составляла менее 50 мкг/кг, более предпочтительно менее 10 мкг/кг, более предпочтительно менее 5 мкг/кг, еще более предпочтительно менее 2 мкг/кг, еще более предпочтительно менее 1 мкг/кг, еще более предпочтительно менее 0.5 мкг/кг, еще более предпочтительно менее 0.2 мкг/кг и наиболее предпочтительно менее 0.1 мкг/кг.

В предпочтительных вариантах настоящего изобретения получают ионную жидкость с содержанием ртути по меньшей мере 2 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 5 масс. %, еще более предпочтительно по меньшей мере 10 масс. %, еще более предпочтительно 15 масс. % и наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 масс. %, в расчете на общую массу ионной жидкости и ртути и иногда любого использованного твердого носителя.

Кроме того, способы по данному изобретению можно повторять на том же самом потоке ртутьсодержащего углеводородного сырья путем ряда стадий контактирования, например, двух–десяти, чтобы на каждой стадии получать заметное уменьшения содержания ртути в потоке углеводородного сырья. Альтернативно, способ по изобретению можно использовать, чтобы дополнить другой традиционный способ удаления ртути. Однако одним из преимуществ настоящего изобретения является то, что в нем не требуется предварительная обработка углеводородного потока для удаления твердых примесей до стадии удаления ртути.

Важно подчеркнуть, что способы по настоящему изобретению предлагают одностадийный способ удаления ртути из углеводородов. Поэтому способ можно легко включить в многостадийный процесс переработки сырых углеводородов, таких как сырая нефть, который применяют на промышленных нефтеперерабатывающих заводах. Типичная многостадийная переработка углеводородов может включать такие способы, как дистилляция, крекинг, раскисление и десульфирование. Эти способы хорошо известны специалистам в данной области.

В четвертом аспекте настоящее изобретение предлагает использовать описанные выше ионные жидкости для удаления ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья.

Предпочтительно, чтобы указанное применение включало или состояло из осуществления способа, описанного выше.

В пятом аспекте настоящее изобретение предлагает применение

иммобилизованной на твердом носителе ионной жидкости, как показано выше, для удаления ртути из потока ртутьсодержащих углеводородов.

Предпочтительно, чтобы указанное применение включало или состояло из осуществления описанного выше способа.

В пятом аспекте настоящее изобретение предлагает применять описанную выше металлатную соль на твердом носителе для удаления ртути из потока ртутьсодержащих углеводородов.

Предпочтительно, чтобы указанное применение включало или состояло из осуществления описанного выше способа.

Далее настоящее изобретение описано с помощью примеров и сопровождающих рисунков, в которых:

Фигура 1 представляет график сравнения экстрактивной способности ионных жидкостей с экстрактивной способностью металлатных анионов, металлатных солей неионных жидкостей и неметаллатных солей неионных жидкостей.

Фигура 2 графически представляет данные таблицы 8, показывающей сравнение активности ионных жидкостей, нанесенных на активированный уголь, пористые оксиды кремния и промышленный активированный уголь, пропитанный серой, в удалении ртути из газового потока.

ПРИМЕРЫ

В следующих примерах использованы обозначения:

- $[G_{mim}]$ означает катион 1-алкил-3-метилимидазолия, в котором алкильная группа содержит n атомов углерода
- $[N_{w,x,y,z}]$ означает катион тетраалкиламмония, в котором алкильная группа содержит w , x , y и z атомов углерода соответственно.
- $[R_{w,x,y,z}]$ означает катион тетраалкилфосфония, в котором алкильная группа содержит w , x , y и z атомов углерода соответственно.

Пример 1: экстракция элементной серы с помощью медьсодержащих ионных жидкостей

1-Бутил-3-метилимидазолий хлорид (5 г, 29 ммоль) смешали в колбе с дигидратом хлорида меди(II) (5 г, 29 ммоль), нагрели до 70 °C в вакууме и получили желто-коричневое вязкое масло. 0.037 г этого масла привели в контакт с 0.0183 г элементной ртути, нагревали в запаянной трубке при 60 °C в течение суток и получили бледно-голубую ионную жидкость, содержащую белесый осадок. Добавили к смеси 10 см³ деионизированной воды, профильтровали и разбавили

до 50 см³ деионизированной водой. Разбавили 1 см³ этого раствора еще раз деионизированной водой до объема 50 см³. Полученный раствор проанализировали на ртуть на прямом ртутном анализаторе Milestone DMA-80. Установлено, что раствор содержит 3.27±0.21 м.д. ртути, и это показывает, что 0.22 г ртути на грамм начальной ионной жидкости был превращен в водорастворимую ионную форму по сравнению с теоретическим значением поглощения ртути, равным 0.294 г/г ртути при двухэлектронном восстановлении Cu(II) до Cu(I).

Пример 2: экстракция элементной ртути с помощью медьсодержащих ионных жидкостей

Медь(II)-содержащую ионную жидкость из примера 1 привели в контакт с 0.355 г элементной ртути и нагревали в запаянной трубке при 60 °С в течение суток. Полученную смесь анализировали, как в примере 1, и показали, что анализируемый раствор содержит 7.02±0.24 м.д. ртути, что соответствует 18.6 масс. % растворенной ртути.

Пример 3: экстракция элементной ртути из додекана

Ионную жидкость готовили при мольном соотношении 2:1 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и дигидрата хлорида меди(II). Добавили 0.18 г ионной жидкости в пробирку с образцом вместе с 10 см³ додекана, содержащим 1000 м.д. элементной ртути, и полученную смесь перемешивали в течение суток при 60 °С. Полученную фазу додекана проанализировали на общее содержание ртути и показали, что жидкая фаза содержит 34.9 мкг/кг ртути.

Пример 4: экстракция хлорида ртути(II) из додекана

Ионную жидкость готовили при мольном соотношении 2:1 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и дигидрата хлорида меди(II). Добавили 0.275 г ионной жидкости в пробирку с образцом вместе с 10 см³ додекана и 0.069 г HgCl₂, что соответствует общему содержанию ртути 8115 м.д., и полученную смесь перемешивали в течение суток при 60 °С. Полученную фазу додекана проанализировали на общую концентрацию ртути и показали, что фаза содержит 42.75 мкг/кг ртути. Было установлено, что ионная жидкость содержит 176000 м.д. ртути.

Затем добавили к смеси еще 0.0397 г HgCl₂ и перемешивали в течение часа при 60 °С. Полученную фазу додекана проанализировали на общую концентрацию ртути и показали, что она содержит 96.75 мкг/кг ртути, т.е. 0.46 % от начальной концентрации ртути. Ионная жидкость содержала 292000 м.д. ртути.

Пример 5: экстракция оксида ртути(II) из додекана

Ионную жидкость готовили при мольном соотношении 2:1 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и дигидрата хлорида меди(II). Добавили 0.22 г ионной жидкости в пробирку с образцом вместе с 10 см³ додекана и 0.0114 г HgO, что соответствует общему содержанию ртути 1696 м.д., и полученную смесь перемешивали в течение суток при 60 °С. Полученную фазу додекана проанализировали на общую концентрацию ртути и показали, что она содержит 13.25 мкг/кг ртути. Ионная жидкость содержала 4.8 масс. % ртути. Затем добавили к смеси еще 0.0152 г HgO и перемешивали в течение часа при 60 °С. Полученную фазу додекана проанализировали на общую концентрацию ртути и показали, что она содержит 69.95 мкг/кг ртути. Ионная жидкость содержала 11.1 масс. % ртути.

Пример 6: Экстракция элементной ртути из додекана

Ионную жидкость готовили при мольном соотношении 2:1 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и дигидрата хлорида меди(II). Добавили 0.23 г ионной жидкости в пробирку с образцом вместе с 10 см³ додекана, содержащим 0.0488 г элементной ртути, и полученную смесь перемешивали в течение суток при 60 °С. Полученную фазу додекана проанализировали на общую концентрацию ртути и показали, что она содержит 946.7 мкг/кг ртути. Ионная жидкость содержала 21.2 масс. % ртути. Полученная смесь содержала ИЖ, насыщенную ртутью, насыщенный ртутью углеводород и небольшое количество дисперсной элементной ртути. Добавили к смеси еще 0.0768 г ионной жидкости и перемешивали в течение часа при 60 °С. Полученную фазу додекана проанализировали на общую концентрацию ртути и показали, что она уменьшилась до 65.55 мкг/кг ртути.

Данные примеров 3–6 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Пример №.		Начальная [Hg] в системе/м.д.	Конечная концентрация [Hg] в C ₁₂ /мкг/кг	Hg в ИЖ /%
3	Hg(O)	0.00202	34.9	0.0000069
Начальное содержание Hg				
4	HgCl ₂	8115	42.75	18.5
5	HgO	1696	13.25	4.8
6	Hg(O)	7833	946.7	21.2

<i>Вторая добавка Hg</i>				
4	HgCl ₂	12784	96.75	29.2
5	HgO	3958	69.95	11.1
<i>Вторая добавка ИЖ</i>				
6	Hg(O)	7738	65.55	15.9

[Hg] означает концентрацию ртути

C₁₂ означает додекан

Пример 7: Экстракция элементной ртути с помощью жидкой эвтектики медьсодержащий холин хлорид/этиленгликоль

Смесь холин хлорида (30 г) и этиленгликоля (60 г) готовили смешением и нагреванием до 50 °С для полного растворения холин хлорида и затем провели следующую процедуру, описанную Abbott et al., РССР 2009, 11, 4269. Затем к эвтектике холин хлорид/этиленгликоль (4.76 г, 11.4 ммоль) добавили дигидрат хлорида меди (1.3 г, 7.6 ммоль) и получили почти черную темно-зеленую жидкость. К образцу жидкой эвтектики (0.85 г) добавили элементную ртуть (0.35 г) и нагревали в течение суток при 60 °С. Образовалось большое количество бедно-зеленого осадка. Образец 0.17 г жидкости разбавили 5 см³ деионизированной воды и получили бледно-зеленый раствор и белый осадок. Раствор профильтровали и разбавили до 50 см³ и 1 см³ разбавленного раствора еще раз разбавили до 50 см³ деионизированной водой. Полученный раствор проанализировали на ртуть на ртутном анализаторе DMA-80. Показано, что жидкая эвтектика содержит 16.9 масс. % водорастворимой ртути в расчете на начальную эвтектическую смесь.

Пример 8: экстракция элементной ртути с помощью ионных жидкостей, содержащих различные металлные анионы

В этом примере изучена эффективность ионных жидкостей, содержащих различные металлные анионы, в экстракции массивной элементной ртути. Образец каждой ионной жидкости привели в контакт с массивной элементной ртутью и перемешивали при 60 °С в течение суток, и небольшое количество полученной ионной жидкости экстрагировали водой и проанализировали на растворимую ртуть согласно процедуре, описанной в примере 1. Используемые ионные жидкости и полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Ионная жидкость/соль металла (мольное отношение ИЖ/соль металла)	[Hg] в ИЖ после контактирова- ния/м.д.	Массовый процент ртути, растворенной в ИЖ
[C ₂ mim][Cl]/CuCl ₂ (2:1)	212604	21.3
[N _{4,4,4,1}][Cl]/CuCl ₂ (2:1)	158917	15.9
[C ₂ mim][Cl]/CuCl ₂ ·2H ₂ O (2:1)	255241	25.5
[N _{4,4,4,1}][Cl]/CuCl ₂ ·2H ₂ O(2:1)	151753	15.2
[C ₄ mim][Br]/CuBr ₂ (2:1)	30542	3.1

Пример 9: экстракция элементной ртути нанесенными ионными жидкостями

Этот пример демонстрирует влияние различных катионов на экстракцию элементной ртути из конденсата природного газа (от PETRONAS Onshore Gas Terminal, Kerteh, Malaysia).

Приготовили ряд ионных жидкостей с мольным соотношением 2:1 ионной жидкости [Q][Cl] и CuCl₂ (где [Q] представляет собой катион ионной жидкости). Порошкообразный оксид кремния Davisil SP540 пропитали ионными жидкостями и получили нанесенные ионные жидкости, содержащие 1 масс. % Cu(II) (примерно 7.5–17 масс. % ИЖ в зависимости от катиона). Ионные жидкости на твердом носителе спрессовали в виде вафель и привели в контакт с ртутьсодержащим конденсатом при перемешивании в течение трех часов. Данные показаны в таблице 3, в том числе сравнение с оксидом кремния без ионной жидкости.

Таблица 3

[Q]	Масса ИЖ в вафле/г	Масса Hg в конденсате/ нг	Начальная [Hg] в конденсате /м.д.	Конечная [Hg] в вафле/м.д.	Конечная [Hg] в ИЖ*/м.д.
[C ₄ mim]	0.0032	1455	455	361	4750
[P ₆₆₆₁₄]	0.0032	1228	383	289	1562
[N ₄₄₄₁]	0.0053	1600	301	207	2070
Оксид кремния	0.0055	521	94	0	0

*Только в твердом носителе

Пример 10: экстракция элементной ртути нанесенными ионными жидкостями

Этот пример демонстрирует влияние различных катионов на экстракцию

элементарной ртути из гексана.

Приготовили ряд хлорметаллатных ионных жидкостей из ионных жидкостей формулы $[\text{Cat}^+][\text{Cl}^-]$ и CuCl_2 с различным мольным соотношением. Ионными жидкостями пропитали мелкие шарики пористого оксида кремния (Johnson Matthey, 2–4 мм диаметр, 122 м²/г поверхности) и привели в контакт с гексаном в присутствии резервуара элементарной ртути в реакторе и перемешивали 18 дней. Состав нанесенной на твердый носитель ИЖ определяли для каждой ИЖ через 6, 13 и 18 суток, и полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

ИЖ	Сут- ки	[Hg] в раство- ре /м.д.	[Hg] в шари- ках /ppm	[Hg] в шари- ках /масс .%	Теоретичес- кая емкость ИЖ по ртути	Доля от насыщения
[P ₆₆₆₁₄][Cl]:CuCl ₂ 2:1	6	0.7227	651	0.07	0.84972	7.66%
	13	1.9375	1120	0.11	0.84972	13.18%
	18	2.5043	2003	0.20	0.84972	23.58%
[C _{4mim}][Cl]:CuCl ₂ 2:1	6	3.3750	2446	0.24	2.06137	11.86%
	13	6.2767	5062	0.51	2.06137	24.56%
	18	6.9473	5838	0.58	2.06137	28.32%
[C _{4mim}][Cl]:CuCl ₂ 1:1	6	2.5714	1773	0.18	3.23525	5.48%
	13	4.9129	3388	0.34	3.23525	10.47%
	18	9.2259	6363	0.64	3.23525	19.67%
[N ₄₄₄₁][Cl]:CuCl ₂ 2:1	6	2.7097	2203	0.22	1.65224	13.33%
	13	6.0009	2927	0.29	1.65224	17.72%
	18	6.3139	6577	0.66	1.65224	39.81%
[N ₄₄₄₁][Cl]:CuCl ₂ 1:1	6	3.0407	2534	0.25	2.70653	9.36%
	13	6.3527	3208	0.32	2.70653	11.85%
	18	7.8380	5559	0.56	2.70653	20.54%
[N ₄₄₄₁][Cl]:CuCl ₂ 30% загрузка 1:1	6	3.2485	1511	0.15	8.20161	1.84%
	13	4.9564	1967	0.20	8.20161	2.40%
	18	9.6332	8164	0.82	8.20161	9.95%

Пример 11: экстракция элементарной ртути нанесенными ионными жидкостями

Этот пример демонстрирует последовательную экстракцию ртути из гексана

ионными жидкостями и неионными жидкими солями, введенными пропиткой в сферы оксида кремния (Johnson Matthey, 1.7–4 мм диаметр, величина поверхности $135 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и активированные угли Calgon AP4-60. Условия реакции такие же, как в примере 10. Данные таблицы 5 показывают, что вещества, нанесенные на оксид кремния, поглощают больше ртути по сравнению с веществами, нанесенными на активированный уголь, в конкурирующих условиях реакции.

Таблица 5

Ионная жидкость и носитель	[Hg] в шариках/ м.д.	Hg в шариках/ масс. %	Погрешность (%)	[Hg] в шариках/ м.д.	Hg в шариках/ масс. %	(%) Погрешность (%)
	Через 3 суток			Через 8 суток		
[bmim]Cl/CuCl ₂ (1:1 на шариках оксида кремния)	857	0.086%	0	3560	0.3560	0
[bmim]Cl/CuCl ₂ (1:1 на AP4-60)	535	0.054%	5	882	0.0882%	3
Холин:ЭГ/CuCl ₂ (1:1 на AP4-60)	400	0.040%	3	788	0.0788%	27
Холин:ЭГ/CuCl ₂ (2:1 на AP4-60)	217	0.022%	69	1024	0.1024%	18
[bmim]Cl/CuCl ₂ (2:1 на AP4-60)	110	0.011%	11	950	0.0950%	26
[N _{4,4,4,1}]Cl/CuCl ₂ (2:1 на AP4-60)	502	0.050%	27	966	0.0966%	15

Пример 12: экстракция элементной ртути солями ионной жидкости и металлными солями неионной жидкости

Этот пример демонстрирует экстракцию ртути из гексана ионными жидкостями и металлными солями неионной жидкости, введенными пропиткой в шарики диаметром 0.7–1.4 мм или 1.7–4.0 мм (Johnson Matthey). Условия реакции такие же, как в примере 11. Данные приведены в таблице 6.

Таблица 6

Ионная жидкость и носитель	[Hg] в шариках/ м.д.	[Hg] в шариках/ масс. %	Погрешность (%)	[Hg] в шариках/ м.д.	[Hg] в шариках/ масс. %	Погрешность (%)
	Через 3 суток			Через 8 суток		
[N ₄₄₄ H]Cl/CuCl ₂ 1:1 10% на Si#5	3311	0.331	15	14324	1.43242	0.63
[N ₄₄₄ H]/CuCl ₂ 1:1 20% на Si#5	5092	0.509	5	14128	1.41277	0.90
[N ₄₄₄ 1]Cl/CuCl ₂ 1:1 30% на Si#5	6407	0.640	0.7	14298	1.42978	0.19
[N ₄₄₄ 1]Cl/CuCl ₂ 1:1 10% на Si#5	1919	0.192	21	7680	0.76802	1.87
[N ₄₄₄ 1]Cl/CuCl ₂ 1:1 20% на Si#5	4725	0.472		18499	1.84986	2.13
[N ₄₄₄ 1]Cl/CuCl ₂ 1:1 30% на Si#5	9713	0.971	53	14834	1.4834	0.18
[N ₄₄₄ 1]Cl/CuCl ₂ 1:1 10% на Si#1	7743	0.774	22	26112	2.61119	0.25
[N ₄₄₄ 1]Cl/CuCl ₂ 1:1 10% на Si#2	10273	1.027	4	27432	2.74316	4.62
[N ₄₄₄ 1]Cl/CuCl ₂ 1:1 10% на Si#4	12936	1.294	36	26073	2.60728	0.16
[N ₄₄₄ 1] ₂ MoS ₄ на Si#5	298	0.030	4	3971	0.39705	4.51
[P66614] ₂ MoS ₄ на Si#5	642	0.064	4	2927	0.29272	8.81

[NH ₄] ₂ MoS ₄ на Si#5	61	0.061	15	5076	0.50763	7.83
--	----	-------	----	------	---------	------

Пример 13: Сравнение экстрактивной способности нанесенных на твердый носитель ионных жидкостей с металлными анионами, металлных солей, неионных жидкостей и неметаллных солей

В этом примере проведено сравнение экстрактивной способности шариков оксида кремния, пропитанных CuCl₂, LiCl/CuCl₂ (1:1 с образованием металлного аниона Cu₂Cl₆²⁻) и [N_{4,4,4,1}]Cl/CuCl₂ (1:1 с образованием металлного аниона Cu₂Cl₆²⁻). Данные на фигуре 1 четко показывают увеличение экстракции солями, содержащими металлные анионы, и дальнейшее увеличение экстракции при использовании ионной жидкости.

Пример 14: экстракция жидкими ИЖ общей ртути из конденсата с помощью [C₄mim]Cl/CuCl₂·2H₂O (2:1).

Композицию ионной жидкости [C₄mim]Cl/CuCl₂·2H₂O (2:1) приготовили прямым смешением при нагревании двух компонентов: 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и дигидрата хлорида меди(II). Конденсат природного газа привели в контакт с ионной жидкостью при массовом соотношении конденсат : ИЖ, равном 50:1, перемешивали при комнатной температуре и из верхней объемной фазы конденсата периодически отбирали пробы для прямого анализа ртути на ртутном анализаторе Milestone DMA-80.

Результаты, приведенные в таблице 7, показывают, что через 60 мин примерно 75% суммарной ртути были удалены из образца и через 1 сутки содержание ртути уменьшилось до уровня ниже 3 мкг/кг.

Таблица 7

Время/мин	Концентрация ртути в конденсате /мкг кг ⁻¹
0	96.95
20	62.47
40	36.84
60	25.63
1440	2.58

Пример 15: отмывание газа от ртути с помощью нанесенных ионных жидкостей

Экстракция ртути из газовых потоков показана на примере пропускания ртутьсодержащего газового потока (концентрация ртути 20–30 мг/м³, скорость потока 60 мл/мин.) через трубчатый реактор (1/4" трубка толщиной 0.035") содержащий 0.1 г, примерно 0.2 см³ нанесенной ионной жидкости (длина слоя примерно 1.2 см). Содержание ртути на выходе из реактора периодически определяли путем отбора образцов газа и анализа на ртутном анализаторе PSA Sir Galahad. Предел измерения составлял 2 мкг/м³.

Результаты тестов с ионными жидкостями, нанесенными на активированный уголь и пористые оксида кремния, приведены в таблице 8 и графически на фигуре 2 в сравнении со сравнительным экспериментом на промышленном, пропитанном серой активированным углем и они показывают, что все четыре нанесенные ионные жидкости более эффективны в удалении ртути, чем промышленный пропитанный серой активированный уголь.

Таблица 8

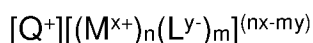
	Состав	Время до определения ртути на выходе (ч)	Концентрация ртути, измеренная при проскоке (мкг/м ³)	Содержание ртути в процентах при проскоке
Образец 1	[C ₄ mim]Cl/CuCl ₂ 1:1, 10 масс. %, введенная пропиткой в активированный уголь Calgon AP4-60	27	110	2.43
Образец 2	[N ₄₄₄₁]Cl/CuCl ₂ 1:1 12 масс. % введенная пропиткой в активированный уголь Calgon AP4-60	22	13	1.98
Образец 3	[C ₄ mim]Cl/CuCl ₂ 1:1, 10 масс., введенная пропиткой в пористый оксид кремния (Johnson Matthey, SA 135 м ² /г, PV 0.85 см ³ /мл)	34	7	3.06
Образец 4	[C ₄ mim]Cl/CuCl ₂ 1:1, 10 масс. %, введенная пропиткой в гранулированный пористый оксид кремния (Grace Davison Davicat SI1157)	37	11	3.33

Образец 5	Сравнительный тест с промышленным пропитанном серой активированным углем (Chemviron Carbon, Calgon-HGR)	18	97	1.62
------------------	---	----	----	------

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления ртути из потока ртутьсодержащего углеводородного сырья включает следующие стадии:

(i) контактирование потока ртутьсодержащего углеводородного сырья с иммобилизованной на твердом носителе металлатной солью, которая имеет формулу:



где: каждый M^{x+} независимо представляет катион металла $[M^+]$, который выбирают из катионов переходных металлов с зарядом x^+ ;
каждый L^{y-} независимо представляет собой лиганд с зарядом y^- ;
 n равен 1, 2 или 3;
 m равен 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 8;
 x равен 2, 3, 4, 5 или 6;
 y равен 0, 1, 2 или 3,
 $(nx-my)$ является отрицательным числом; и
 $[Q^+]$ представляет один или несколько неорганических катионов с суммарным зарядом $(my-nx)$; и

(ii) отделение от ионной жидкости полученного углеводородного потока, в котором содержание ртути снижено по сравнению с потоком ртутьсодержащего сырья.

2. Способ по п. 1, в котором $[M^+]$ представляет собой один или несколько катионов металла в степени окисления по меньшей мере +2, которые выбирают из катионов переходных металлов первого ряда и молибдена.

3. Способ по п. 2, в котором $[M^+]$ представляет собой один или несколько катионов металлов в степени окисления по меньшей мере +2, которые выбирают из катионов железа, меди, молибдена и кобальта.

4. Способ по п. 3, в котором $[M^+]$ представляет собой один или несколько катионов металлов, которые выбирают из Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mo^{6+} и Co^{2+} .

5. Способ по п. 4, в котором $[M^+]$ представляет собой Fe^{3+} .

6. Способ по п. 1, в котором каждый L^{y-} является анионом, который выбирают из $[X^-]$, а также $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$, где $[X^-]$ представляет собой анион, выбранный из

галогенидов, полигалогенидов, псевдогалогенидов, сульфатов, сульфитов, сульфонов, сульфониимидов, фосфатов, фосфитов, фосфонатов, метидов, боратов, карбоксилатов, азолатов, карбонатов, карбаматов, тиофосфатов, тиокарбоксилатов, тиокарбаматов, тиокарбонатов, ксантатов, тиосульфонов, тиосульфатов, нитрата, нитрита, перхлората, галометаллатов, аминокислот и боратов.

7. Способ по п. 6, в котором $[X^-]$ включает или состоит из одного или нескольких анионов, выбранных из $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, $[I_3^-]$, $[I_2Br^-]$, $[IBr_2^-]$, $[Br_3^-]$, $[Br_2C^-]$, $[BrCl_2^-]$, $[ICl_2^-]$, $[I_2Cl^-]$, $[Cl_3^-]$, $[N_3^-]$, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[NCO^-]$, $[CN^-]$, $[HSO_4^-]$, $[SO_4]^{2-}$, $[R^2OSO_2O^-]$, $[HSO_3^-]$, $[SO_3]^{2-}$, $[R^2OSO_2^-]$, $[R^1SO_2O^-]$, $[(R^1SO_2)_2N^-]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2^-]$, $[H_2PO_3^-]$, $[HPO_3]^{2-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO^-]$, $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1P(O)(OR^2)O^-]$, $[(R^1SO_2)_3C^-]$, [бис-оксалатобората], [бис-малонатобората], $[R^2CO_2^-]$, [3,5-динитро-1,2,4-триазолата], [4-нитро-1,2,3-триазолата], [2,4-динитроимидазолата], [4,5-динитроимидазолата], [4,5-дицианоимидазолата], [4-нитроимидазолата], [тетразолата]; $[R^2OCS_2^-]$, $[R^2_2NCS_2^-]$, $[R^1CS_2^-]$; $[(R^2O)_2PS_2^-]$, $[RS(O)_2S^-]$, $[ROS(O)_2S^-]$, $[NO_3^-]$ и $[NO_2^-]$, где: R^1 и R^2 независимо выбирают из группы, состоящей из C_1-C_{10} алкила, C_6 арила, C_1-C_{10} алкил(C_6)арила и C_6 арил(C_1-C_{10})алкила, каждый из которых может быть замещен одной или несколькими группами, выбранными из: фтора, хлора, брома, иода, C_1-C_6 алкоксила, C_2-C_{12} алкоксиалкоксила, C_3-C_8 циклоалкила, C_6-C_{10} арила, C_7-C_{10} алкиларила, C_7-C_{10} аралкила, $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2R^x$, $-OC(O)R^x$, $-C(O)R^x$, $-C(S)R^x$, $-CS_2R^x$, $-SC(S)R^x$, $-S(O)(C_1-C_6)$ алкила, $-S(O)O(C_1-C_6)$ алкила, $-OS(O)(C_1-C_6)$ алкила, $-S(C_1-C_6)$ алкила, $-S-S(C_1-C_6)$ алкила, $-NR^xC(O)NR^yR^z$, $-NR^xC(O)OR^y$, $-OC(O)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)OR^y$, $-OC(S)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)SR^y$, $-SC(S)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)NR^yR^z$, $-C(O)NR^yR^z$, $-C(S)NR^yR^z$, $-NR^yR^z$ или гетероциклической группы, где R^x , R^y и R^z независимо выбирают из водорода или C_1-C_6 алкила и где R^1 может также быть фтором, хлором, бромом или йодом.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, в котором каждый L^y является анионом, который выбирают из $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, $[N_3^-]$, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[NCO^-]$, $[CN^-]$, $[R^2CO_2]^{2-}$, где R^2 определен в п. 7, $[O^{2-}]$ и $[S^{2-}]$.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, в котором металлатная соль включает металлатный анион, выбранный из $[FeCl_4^-]$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ и $[MoS_4]^{2-}$.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, в котором $[Q^+]$ представляет один или

несколько ионов, выбранных из $[\text{Li}]^+$, $[\text{Na}]^+$, $[\text{K}]^+$, $[\text{Mg}]^{2+}$, $[\text{Ca}]^{2+}$ и $[\text{NH}_4]^+$.

11. Способ по любому из п.п. 1–10, в котором используют твердый носитель, который включает или состоит из пористого носителя с величиной поверхности по БЭТ от $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ до $3000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

12. Способ по любому из п.п. 1–11, в котором твердый носитель включает или состоит из пористого носителя с величиной поверхности по БЭТ от 100 до $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

13. Способ по любому из п.п. 1–12, в котором твердый носитель присутствует в виде таблеток, гранул или шариков со средним диаметром от 0.1 до 100 мм.

14. Способ по любому из п.п. 1–13, в котором твердый носитель выбирают из оксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликатов и активированного угля.

15. Способ по п. 14, в котором твердым носителем является активированный уголь.

16. Способ по любому из п.п. 1–15, в котором металлную соль на твердом носителе приводят в контакт с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья при температуре от 0°C до 250°C .

17. Способ по любому из п.п. 1–16, в котором металлную соль на твердом носителе приводят в контакт с потоком ртутьсодержащего углеводородного сырья при атмосферном давлении.

18. Способ по любому из п.п. 1–17, в котором ртутьсодержащее углеводородное сырье и металлную соль на твердом носителе приводят в контакт на время от 0.1 минуты до 5 часов.

19. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором полученный углеводородный поток содержит менее 40 масс. % ртути, содержащейся в потоке исходного ртутьсодержащего углеводородного сырья.

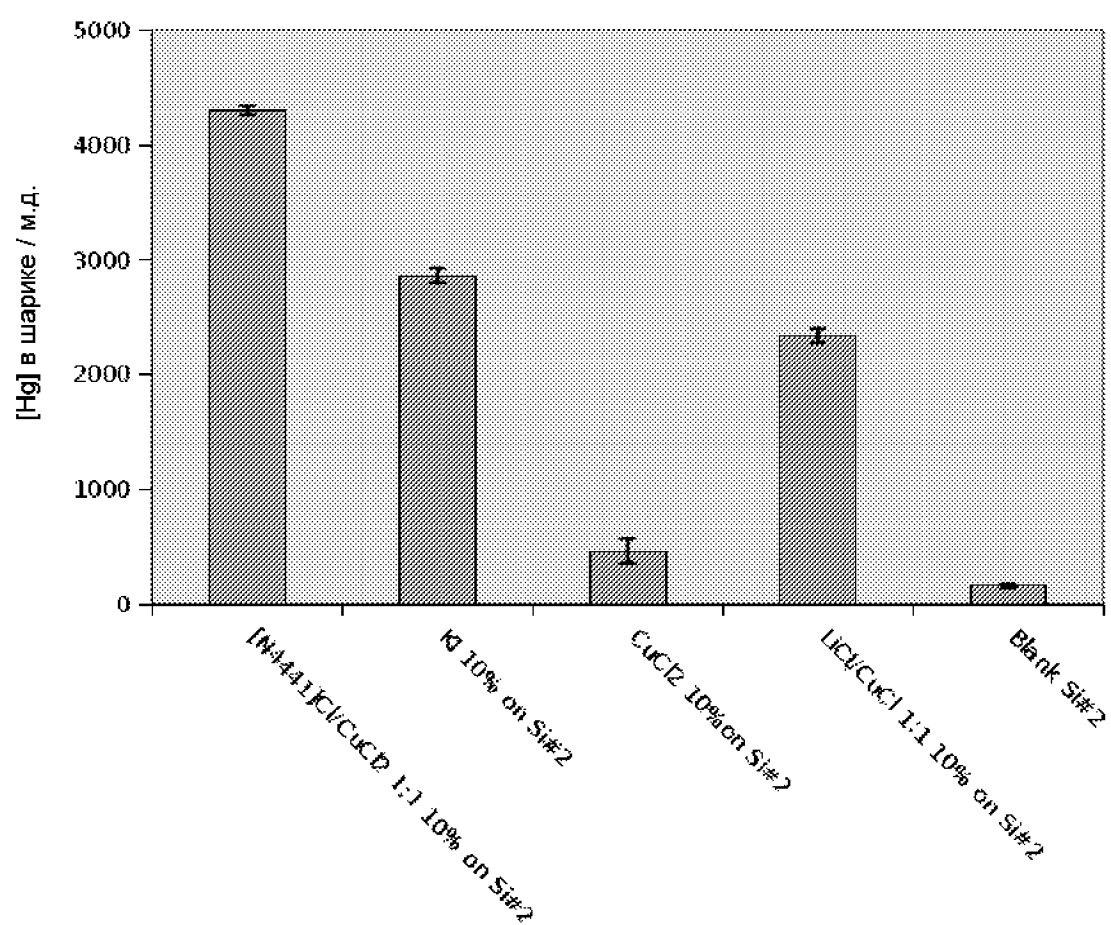
20. Способ по п. 19, в котором полученный углеводородный поток содержит менее 5 масс. % ртути, содержащейся в потоке исходного ртутьсодержащего углеводородного сырья.

21. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором полученный углеводородный поток содержит менее 50 мкг/кг ртути.

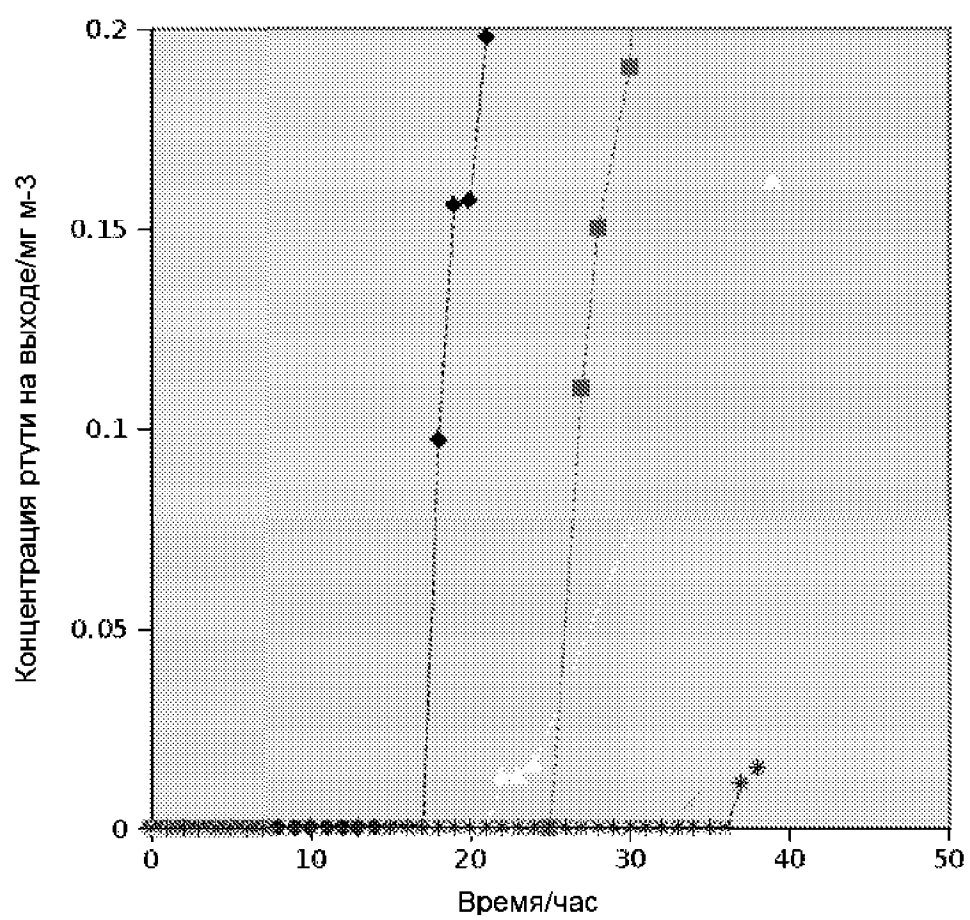
22. Способ по п. 21, в котором полученный углеводородный поток содержит менее 1 мкг/кг ртути.

23. Применение металлатной соли, иммобилизованной на твердом носителе, как определено в любом из пунктов 1–15, для удаления ртути из ртутьсодержащего углеводородного потока.

Фигура 1



Фигура 2

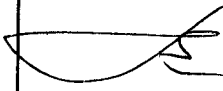


ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201691659

Дата подачи: 05 октября 2011 (05.10.2011)		Дата испрашиваемого приоритета: 05 октября 2010 (05.10.2010)	
Название изобретения: Способ удаления ртути из потока углеводородного ртутосодержащего сырья (варианты)			
Заявитель: ДЗЕ КУИН'С ЮНИВЕРСИТИ ОФ БЕЛФАСТ			
☐ Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) ☐ Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)			
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		B01D 53/14 (2006.01) C01G 13/00 (2006.01) C10G 29/06 (2006.01) C07C 7/152 (2006.01)	
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК			
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:			
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) B01D 53/00-53/96, C10G 27/00-27/14, 29/00-29/28, C07C 7/00-7/20, 17/00-17/42, C01G 13/00			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:			
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ			
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей		Относится к пункту №
A	EP 0385742 A1 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 05.09.1990, пп. 1, 2, 4, 6 формулы		1-23
A	EP 0352420 A1 (JGC CORPORATION) 31.01.1990, пп. 1, 9, 11, 21 формулы		1-23
A	US 2007/0140940 A1 (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE ADMINISTRATOR OF THE U.S. ENVIRON. AGCY.) 21.06.2007, пп. 1, 2, 17 формулы		1-23
A	US 5080799 A (MOBIL OIL CORPORATION) 14.01.1992, пп. 1, 2, 8, 9 формулы		1-23
A	US 6537443 B1 (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA) 25.03.2003, п. 1 формулы		1-23
☐ последующие документы указаны в продолжении графы В ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении			
* Особые категории ссылочных документов:			
"А" документ, определяющий общий уровень техники		"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения	
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее		"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности	
"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.		"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории	
"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета		"&" документ, являющийся патентом-аналогом	
"D" документ, приведенный в евразийской заявке		"L" документ, приведенный в других целях	
Дата действительного завершения патентного поиска:		22 декабря 2016 (22.12.2016)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо :  Т.Ф. Владимирова Телефон № (499) 240-25-91	