

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035879**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.26

(21) Номер заявки
201101346

(22) Дата подачи заявки
2010.03.30

(51) Int. Cl. **C10G 21/27** (2006.01)
C10G 25/00 (2006.01)
C07C 211/00 (2006.01)
C07C 233/00 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) 0905896.7

(32) 2009.04.06

(33) GB

(43) 2012.05.30

(86) PCT/GB2010/050549

(87) WO 2010/116165 2010.10.14

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПЕТРОЛИАМ НАСЪОНАЛЬ
БЕРХАД (ПЕТРОНАС) (МУ)**

(72) Изобретатель:
**Роджерс Робин Дон, Холбрей Джон,
Родригес Гектор (GB)**

(74) Представитель:
**Дементьев В.Н., Клюкин В.А.,
Христофоров А.А., Угрюмов В.М.,
Глухарёва А.О., Карпенко О.Ю., Лыу
Т.Н., Гизатуллина Е.М., Строкова О.В.
(RU)**

(56) WO-A2-2007138307

EP-A1-1911829

EP-A1-1854786

"Harding assay", British Petroleum Oil International Limited, XP002588383, Retrieved from the Internet: URL: <http://www.bp.com/extendedsectiongenericarticle.do?categoryId=16002747&contentId=7020090> [retrieved on 2010-06-23] the whole document

US-A-4946582

WO-A1-0234863

WO-A1-2009017832

CA-A1-2660334

(57) Изобретение относится к способу удаления металлов, в частности ртути, из потоков углеводородов путем применения ионной жидкости, при этом углеводородный поток, содержащий металл, контактирует с ионной жидкостью с получением углеводородного потока, содержащего уменьшенное количество ртути.

B1

035879

035879

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к способу удаления металлов, в частности ртути, из жидкостей, представляющих собой углеводороды. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу, при осуществлении которого металлы экстрагируются из газообразных или жидких углеводородов с использованием ионных жидкостей.

Сведения о предшествующем уровне техники

Жидкие и газообразные углеводороды, получаемые из нефтяных и газовых пластов, часто загрязнены ртутью. В частности, известно, что жидкие и газообразные углеводороды, получаемые из нефтяных и газовых пластов в Нидерландах, в Германии, в Канаде, США, Малайзии, Брунее и Соединенном Королевстве и вокруг этих стран, содержат ртуть.

Как сообщалось в статье N.S. Bloom (Fresenius J. Anal. Chem. 2000, 366, 438-443) ртуть в таких углеводородах может быть в различном виде. Хотя элементарная ртуть преобладает, ртуть в виде частиц (то есть ртуть, связанная с частицами какого-либо вещества), органические соединения ртути (например, диметилртуть и диэтилртуть) и ионная ртуть (например, дихлорид ртути) также могут быть обнаружены в источниках углеводородов природного происхождения. Концентрация ртути в сырой нефти может колебаться от величины менее 1 ч./млрд (млрд.д.) до нескольких тысяч млрд.д. в зависимости от вида скважины и места, где она расположена. А концентрация ртути в природном газе может колебаться от величины менее 1 нг·м⁻³ до величины более 1000 мкг·м⁻³.

Наличие ртути в углеводородах создает проблемы из-за ее токсичности. Кроме того, ртуть является корродирующим веществом для оборудования, используемого при переработке углеводородов, например при переработке нефти и газа. Ртуть может реагировать с алюминиевыми компонентами оборудования для переработки углеводородов с образованием амальгамы, которая может повредить оборудование. Например, сварные швы труб, криогенные компоненты, алюминиевые теплообменники и катализаторы гидрирования все могут быть повреждены при применении углеводородов, загрязненных ртутью. Это может привести к закрытию заводов с серьезными экономическими осложнениями или, в экстремальных случаях, к неконтролируемой потере содержимого или полному повреждению установки с возможно катастрофическими результатами.

Кроме того, продукты с высокой степенью загрязнения ртутью считаются продуктами невысокого качества и их цена должна быть ниже.

Был предложен ряд подходов к удалению ртути из углеводородов. Они включают методы промывки с использованием колонн с фиксированным слоем, содержащих серу, переходный металл или сульфиды и йодиды тяжелых металлов на активированном носителе; методы окисления с последующим образованием комплексов с серусодержащими соединениями и методы окисления с последующей экстракцией растворителем. Кроме того, был предложен ограниченный ряд подходов для удаления ртути из углеводородов с применением ионных жидкостей.

Термин "ионная жидкость", применяемый в данной заявке, относится к жидкости, которая способна получаться при расплавлении соли и, будучи получена таким образом, состоит только из ионов. Ионная жидкость может быть получена из однородного вещества, содержащего один катион и один анион, или она может состоять из более чем одного катиона и/или более чем одного аниона. Так, ионная жидкость может состоять из более чем одного катиона и одного аниона. Ионная жидкость может также состоять из одного катиона и одного или более аниона. Ионная жидкость может также состоять из более чем одного катиона и более чем одного аниона.

Термин "ионная жидкость" включает соединения, имеющие как высокие температуры плавления, так и соединения, имеющие низкие температуры плавления, например температуру, равную температуре окружающей среды или ниже этой температуры. Так, многие ионные жидкости имеют температуры плавления ниже 200°C, в частности ниже 100°C, температуры, близкие к комнатной температуре (15-30°C) или даже ниже 0°C. Ионные жидкости, имеющие температуры плавления ниже примерно 30°C, обычно называются "ионными жидкостями с температурой плавления, близкой к комнатной" и часто они получают из органических солей, содержащих азотсодержащие гетероциклические катионы, такие как катионы на основе имидазолия и пиридиния. В случае ионных жидкостей с температурой плавления, близкой к комнатной, структуры катиона и аниона предотвращают образование упорядоченной кристаллической структуры и, следовательно, соль является жидкой при комнатной температуре.

Ионные жидкости широко известны как растворители. Было показано, что многие ионные жидкости имеют незначительное давление паров, термостабильность, низкую воспламеняемость и регенерируемость. Благодаря большому количеству доступных комбинаций анион/катион можно точно регулировать свойства ионной жидкости (например, температуру плавления, плотность, вязкость, способность к смешению с водой и органическими растворителями) для того, чтобы они удовлетворяли требованиям, предъявляемым к ним в конкретной области применения.

Комбинация лигандов, образующих комплексы с металлами, и ионных жидкостей, нанесенных на инертный носитель, была описана в качестве адсорбента для удаления ртути из газообразных продуктов сгорания угля в заявке США на патент 2007/ 0123660 и Ji et al. (Water, Air, & Soil Pollution: Focus 2008, 8, 349-358 и Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 8396-8400).

Способность галогенов к реакции со ртутью была использована в способах промывания газообразных продуктов сгорания для удаления паров металлов, включая пары ртути, при взаимодействии или с бромом или с хлором при высокой температуре с образованием неорганических соединений ртути, которые легко экстрагируются в водную среду (см., например, Lui et al., Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 1405-1412).

Распределение ионов ртути в состоянии окисления 2^+ в ионных жидкостях из воды было описано Rogers et al. (Green Chem. 2003, 5, 129-135), которые показали, что для отделения Hg (II) от водных солевых и кислых растворов могут быть применены дикатионные анионные жидкие комплексообразователи. Prausnitz et al. (Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 5080-5086) показали, что можно проводить выделение ионов ртути из воды в гидрофобные ионные жидкости.

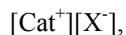
Сущность изобретения

Данное изобретение основано на неожиданном обнаружении того, что ионные жидкости могут быть использованы в качестве эффективных агентов для удаления ртути из жидких и газообразных углеводородов без применения добавок и без химической модификации ртути. В частности, для эффективного выделения ртути из жидких и газообразных углеводородов в ионную жидкость необходимо использовать дополнительные растворители и/или лиганды, образующие комплексы со ртутью, хотя, если это желательно, можно вводить ряд соразтворителей и/или добавок. Кроме того, неожиданно было установлено, что ионные жидкости могут быть использованы для удаления ртути из жидких и газообразных углеводородов, предпочтительно при комнатных температурах или при температурах, близких к комнатным.

Это свойство ионных жидкостей не известно из уровня техники. В частности, известное распределение ионов окисленной ртути Hg (II) между водой с высокой полярностью и гидрофобными ионными жидкостями не позволяет предположить, что ртуть, в элементарном виде, в виде частиц, в органических и неорганических формах, в которых она обычно находится в углеводородах, может быть экстрагирована прямо из практически неполярных углеводородов в ионную жидкость.

Согласно первому аспекту данного изобретения предусматривается способ удаления ртути из ртутьсодержащего углеводородного сырья, включающий стадии:

(i) приведение в контакт ртутьсодержащего углеводородного сырья с ионной жидкостью, имеющей формулу



где $[\text{Cat}^+]$ обозначает один или более катионов и

$[\text{X}^-]$ обозначает один или более анионов; и

(ii) отделение от ионной жидкости углеводородного продукта, имеющего уменьшенное содержание ртути по сравнению с ртутьсодержащим углеводородным сырьем.

Ртутьсодержащее углеводородное сырье, которое может быть обработано в соответствии с данным изобретением, может содержать от 1 до более 5000 ч./млрд., например от 2 до 10000 или от 5 до 1000 ч./млрд. ртути.

Ртуть в жидких углеводородах природного происхождения может быть в различном виде, данное изобретение может быть применено для удаления элементарной ртути, ртути в виде частиц, органических соединений ртути или ионной ртути из жидких углеводородов. Согласно одному предпочтительному варианту ртуть находится в виде одной или более форм, выбранных из элементарной ртути, ртути в виде частиц или органических соединений ртути. Так, согласно одному варианту ртуть является элементарной. Согласно другому варианту ртуть находится в виде органических соединений ртути.

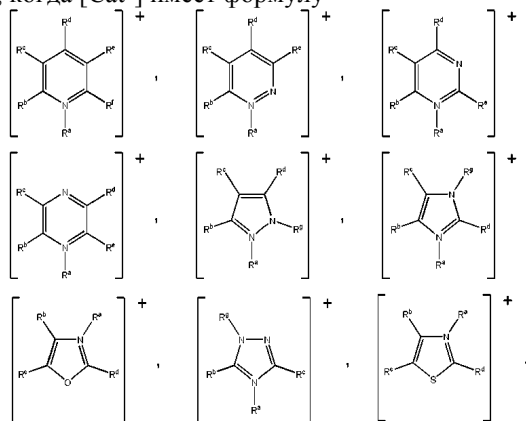
Способ по данному изобретению может быть применен в случае практически любых потоков углеводородных флюидов, которые содержат ртуть и которые являются жидкими или газообразными в рабочих условиях процесса. Так, жидкие углеводороды, включая такие, как сжиженный природный газ, легкие дистилляты, например, содержащие сжиженный нефтяной газ, газолин и/или нефть; конденсаты природного газа, средние дистилляты, например, содержащие керосин и/или дизель; тяжелые дистилляты, например топочный мазут и сырая нефть. Углеводородные флюиды, которые могут быть обработаны в соответствии с данным изобретением, включают также газообразные углеводороды, такие как природный газ и газ нефтеперегонного завода. Предпочтительно, если углеводородный флюид представляет собой жидкий углеводород.

В соответствии с данным изобретением $[\text{Cat}^+]$ обозначает катионы, выбранные из аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолина, диазабициклодециния, диазабициклононания, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундециния, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолина, морфолина, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиनाзолия, хинолина, изохинолина, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиadiaзолия, изотиadiaзолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

Согласно одному предпочтительному варианту $[\text{Cat}^+]$ обозначает ароматические гетероциклические

катионы, выбранные из бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, циннолиния, диазобихциклодесения, диазобихциклононения, диазобихциклоундесения, дитиазолия, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксатиазолия, фталазиния, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, тетразолия, тиadiaзолия, изотиadiaзолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, триазиния, триазолия и изотриазолия.

Более предпочтительно, когда $[\text{Cat}^+]$ имеет формулу



где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g , каждый независимо, выбран из водорода, линейный или разветвленной C_1 - C_{30} -алкильной группы, C_3 - C_8 -циклоалкильной группы или C_6 - C_{10} -арильной группы или любые два из R^b, R^c, R^d, R^e и R^f , присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь $-(\text{CH}_2)_q$, где q равен величине от 3 до 6 и где указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, C_7 - C_{10} -алкарिला, C_7 - C_{10} -аралкила, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2R^x$, $-\text{OC(O)}R^x$, $-\text{C(O)}R^x$, $-\text{C(S)}R^x$, $-\text{CS}_2R^x$, $-\text{SC(S)}R^x$, $-\text{S(O)}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{S(O)O}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{OS(O)}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{S}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{S}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{NR}^x\text{C(O)}\text{NR}^yR^z$, $-\text{NR}^x\text{C(O)}\text{OR}^y$, $-\text{OC(O)}\text{NR}^yR^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)}\text{OR}^y$, $-\text{OC(S)}\text{NR}^yR^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)}\text{SR}^y$, $-\text{SC(S)}\text{NR}^yR^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)}\text{NR}^yR^z$, $-\text{C(O)}\text{NR}^yR^z$, $-\text{C(S)}\text{NR}^yR^z$, $-\text{NR}^yR^z$ или гетероциклической группы, где R^x, R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C_1 - C_6 -алкила.

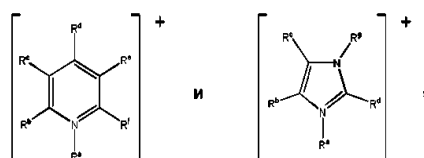
R^a предпочтительно выбран из линейного или разветвленного C_1 - C_{30} -алкила, более предпочтительно линейного или разветвленного C_2 - C_{20} -алкила, еще более предпочтительно линейного или разветвленного C_2 - C_{10} -алкила и наиболее предпочтительно линейного или разветвленного C_4 - C_8 -алкила. Другие примеры включают катионы, в которых R^a выбран 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^g , эта группа предпочтительно выбрана из линейного или разветвленного C_1 - C_{10} -алкила, более предпочтительно линейного или разветвленного C_1 - C_5 -алкила и наиболее предпочтительно, когда R^g обозначает метильную группу.

В катионах, содержащих и R^a и R^g , R^a и R^g , каждый, предпочтительно независимо, выбраны из линейного или разветвленного C_1 - C_{30} -алкила, и один из R^a и R^g может также обозначать водород. Более предпочтительно, когда один из R^a и R^g могут быть выбраны из линейного или разветвленного C_2 - C_{10} -алкила и наиболее предпочтительно линейного или разветвленного C_4 - C_8 -алкила, и другой из R^a и R^g может быть выбран из линейного или разветвленного C_1 - C_{10} -алкила, более предпочтительно линейного или разветвленного C_1 - C_5 -алкила и наиболее предпочтительно может быть метильной группой. Согласно другому предпочтительному варианту R^a и R^g , каждый независимо, может быть выбран, если он имеется, из линейного или разветвленного C_1 - C_{30} -алкила и C_1 - C_{15} -алкоксиалкила.

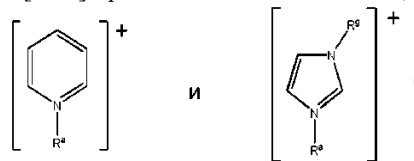
Согласно другим предпочтительным вариантам R^b, R^c, R^d, R^e и R^f независимо выбраны из водорода и линейного или разветвленного C_1 - C_5 -алкила и более предпочтительно, когда R^b, R^c, R^d, R^e и R^f являются водородами.

Согласно этому варианту изобретения $[\text{Cat}^+]$ предпочтительно представляет собой катион, выбранный из



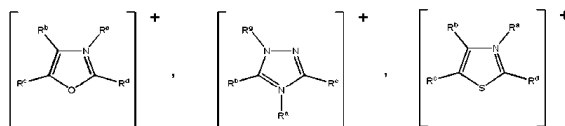
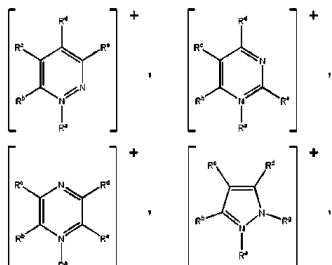
где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g имеют значения, указанные выше.

Более предпочтительно, когда $[\text{Cat}^+]$ представляет собой катион, выбранный из



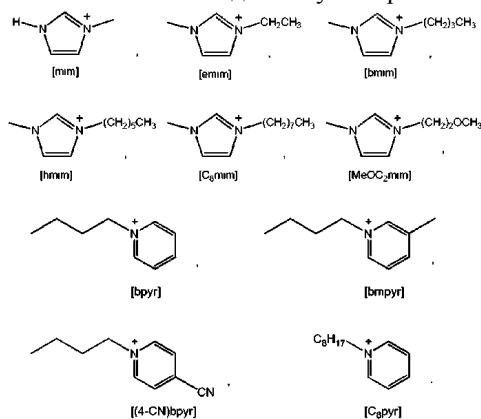
где R^a и R^b имеют значения, указанные выше.

В соответствии с этим аспектом изобретения $[\text{Cat}^+]$ предпочтительно может представлять собой катион, выбранный из



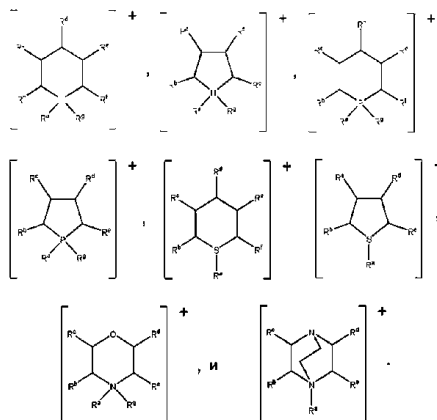
где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g имеют значения, указанные выше.

Конкретные примеры предпочтительных азотсодержащих ароматических гетероциклических катионов, которые могут быть использованы согласно данному изобретению, включают



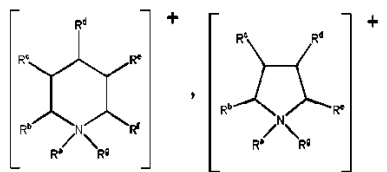
Согласно другому предпочтительному варианту данного изобретения $[\text{Cat}^+]$ включает насыщенный гетероциклический катион, выбранный из циклического аммония, 1,4-дизабицикло[2.2.2]октания, морфолина, циклического фосфония, пиперазиния, пиперидиния, хинуклидиния и циклического сульфония.

Более предпочтительно, когда $[\text{Cat}^+]$ представляет собой насыщенный гетероциклический катион, имеющий формулу

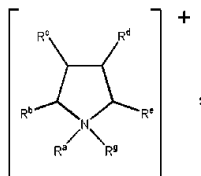


где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g имеют значения, указанные выше.

Еще более предпочтительно, когда $[\text{Cat}^+]$ представляет собой насыщенный гетероциклический катион, имеющий формулу

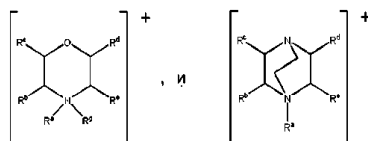
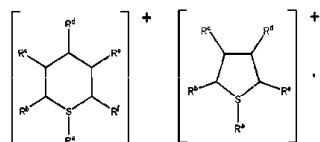
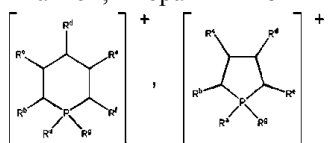


и наиболее предпочтительно



где $\text{R}^a, \text{R}^b, \text{R}^c, \text{R}^d, \text{R}^e, \text{R}^f$ и R^g имеют значения, указанные выше.

В соответствии с этим вариантом изобретения $[\text{Cat}^+]$ может также предпочтительно представлять собой насыщенный гетероциклический катион, выбранный из



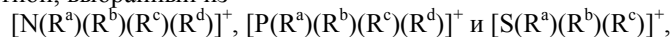
В насыщенных гетероциклических катионах, формулы которых приведены выше, R^a предпочтительно выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{30} -алкилов, более предпочтительно из линейных или разветвленных C_2 - C_{20} -алкилов, еще более предпочтительно из линейных или разветвленных C_2 - C_{10} -алкилов и наиболее предпочтительно из линейных или разветвленных C_4 - C_8 -алкилов. Другие примеры катионов включают катионы, в которых R^a выбран 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^e , эта группа предпочтительно выбрана из линейного или разветвленного C_1 - C_{10} -алкила, более предпочтительно линейного или разветвленного C_1 - C_5 -алкила и наиболее предпочтительно, когда R^e обозначает метильную группу.

В катионах, содержащих R^a и R^g , R^a и R^g , каждый, предпочтительно независимо, выбраны из линейного или разветвленного C_1 - C_{30} -алкила, и один из R^a и R^g может также обозначать водород. Более предпочтительно, когда один из R^a и R^g могут быть выбраны из линейного или разветвленного C_2 - C_{10} -алкила и наиболее предпочтительно линейного или разветвленного C_4 - C_8 -алкила, и другой из R^a и R^g может быть выбран из линейного или разветвленного C_1 - C_{10} -алкила, более предпочтительно линейного или разветвленного C_1 - C_5 -алкила и наиболее предпочтительно может быть метильной группой. Согласно другому предпочтительному варианту R^a и R^g , каждый независимо, может быть выбран, если он имеется, из линейного или разветвленного C_1 - C_{30} -алкила и C_1 - C_{15} -алкоксиалкила.

Согласно другим предпочтительным вариантам $\text{R}^b, \text{R}^c, \text{R}^d, \text{R}^e$ и R^f независимо выбраны из водорода и линейного или разветвленного C_1 - C_5 -алкила и более предпочтительно, когда $\text{R}^b, \text{R}^c, \text{R}^d, \text{R}^e$ и R^f являются водородами.

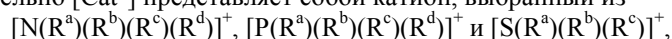
В соответствии с другим предпочтительным вариантом данного изобретения $[\text{Cat}^+]$ представляет собой ациклический катион, выбранный из



где $\text{R}^a, \text{R}^b, \text{R}^c$ и R^d , каждый независимо, выбран из линейного или разветвленного C_1 - C_{30} -алкила, C_3 - C_8 -циклоалкила или C_6 - C_{10} -арила и где указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, C_7 - C_{10} -алкарила, C_7 - C_{10} -аралкила, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2\text{R}^x$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^x$, $-\text{C}(\text{S})\text{R}^x$, $-\text{CS}_2\text{R}^x$, $-\text{SC}(\text{S})\text{R}^x$, $-\text{S}(\text{O})(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{алкила}$, $-\text{S}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1$ -

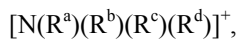
C₆алкила, -OS(O)(C₁-C₆)алкила, -S(C₁-C₆)алкила, -S-S(C₁-C₆)алкила, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR¹C(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z или гетероциклической группы, где R^x, R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C₁-C₆-алкила.

Более предпочтительно [Cat⁺] представляет собой катион, выбранный из



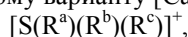
где R^a, R^b, R^c и R^d, каждый независимо, выбран из линейного или разветвленного C₁-C₁₅-алкила, C₃-C₆циклоалкила или C₆арильной группы, при этом указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C₁-C₆-алкокси, C₂-C₁₂-алкоксиалкокси, C₃-C₈-циклоалкила, C₆-C₁₀-арила, C₇-C₁₀-алкарिला, 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, -NR¹C(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 выбраны из водорода или C₁-C₆-алкила. Другие примеры включают катионы, где R^a, R^b, R^c и R^d независимо выбраны 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. Более предпочтительно, когда два или более и наиболее предпочтительно три или более из R^a, R^b, R^c и R^d выбраны из метила, этила, пропила и бутила.

Еще более предпочтительно, когда [Cat⁺] представляет собой катион, выбранный из катионов формулы



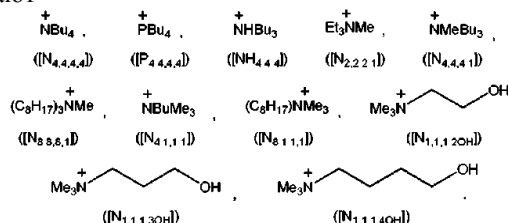
где R^a, R^b, R^c и R^d имеют значения, указанные выше.

Согласно еще одному предпочтительному варианту [Cat⁺] представляет собой катион формулы

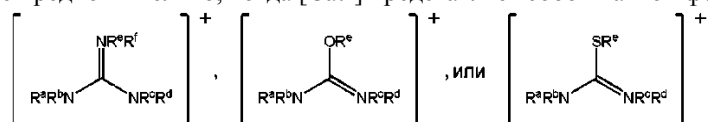


где R^a, R^b, R^c и R^d имеют значения, указанные выше.

Конкретные примеры предпочтительных катионов аммония и фосфония, применяемых согласно данному изобретению, включают

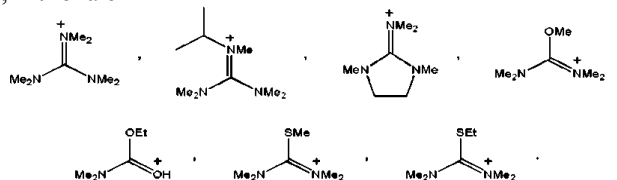


В соответствии с еще одним вариантом данного изобретения [Cat⁺] представляет собой катион, выбранный из гуанидиния, циклического гуанидиния, урония, циклического урония, тиурония и циклического тиурония. Более предпочтительно, когда [Cat⁺] представляет собой катион формулы



где R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f, каждый независимо, выбран из водорода, линейной или разветвленной C₁-C₃₀-алкильной группы, C₃-C₈-циклоалкильной группы или C₆-C₁₀-арильной группы или любые два из R^a, R^b, R^c и R^d, присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь -(CH₂)_q, где q равен величине от 2 до 5 и где указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C₁-C₆-алкокси, C₂-C₁₂-алкоксиалкокси, C₃-C₈-циклоалкила, C₆-C₁₀-арила, C₇-C₁₀-алкарिला, 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, -NR¹C(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 выбраны из водорода или C₁-C₆-алкила.

Конкретные примеры катионов гуанидиния, урония и тиурония, пригодные для применения согласно данному изобретению, включают



Согласно еще одному предпочтительному варианту $[Cat^+]$ представляет собой катион, включающий обогащенные электронами серу или селен. Примеры включают катионы, указанные выше, содержащие боковые тиольные, тиозфирные или дисульфидные заместители.

В соответствии с данным изобретением $[X^-]$ может представлять собой один или несколько анионов, выбранных из анионов галогенидов, пергаллоидных соединений, псевдогалогенидов, сульфатов, сульфитов, сульфонов, сульфонидами, фосфатов, фосфитов, фосфонатов, метильных соединений металлов, боратов, карбоксилатов, азолатов, карбонатов, карбаматов, тиофосфатов, тиокарбоксилатов, тиокарбаматов, тиокарбонатов, ксантатов, тиосульфонов, тиосульфатов, нитратов, нитритов, перхлоратов, галометаллатов, аминокислот и боратов.

Таким образом, $[X^-]$ может обозначать один или несколько анионов, выбранных из:

- а) аниона галогенида, выбранного из F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- б) аниона пергаллоидного соединения, выбранного из $[I_3^-]$, $[I_2Br^-]$, $[IBr_2^-]$, $[Br_3^-]$, $[Br_2C^-]$, $[BrCl_2^-]$, $[ICl_2^-]$, $[I_2Cl^-]$, $[Cl_3^-]$;
- в) аниона псевдогалогенида, выбранного из $[N_3^-]$, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[NCO^-]$, $[CN^-]$;
- г) аниона сульфата, выбранного из $[HSO_4^-]$, $[SO_4]^{2-}$, $[R^2OSO_2O^-]$;
- д) аниона сульфита, выбранного из $[HSO_3^-]$, $[SO_3]^{2-}$, $[R^2OSO_2^-]$;
- е) аниона сульфоната, выбранного из $[R^1SO_2O^-]$;
- ж) аниона сульфонида, выбранного из $[(R^1SO_2)_2N^-]$;
- з) аниона фосфата, выбранного из $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2]^-$;
- и) аниона фосфита, выбранного из $[H_2PO_3^-]$, $[HPO_3]^{2-}$, $[PO_3]^{3-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO]^-$;
- к) аниона фосфоната, выбранного из $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1(P(O)(OR^2)O]^-$;
- л) аниона метильного соединения металла, выбранного из $[(R^1SO_2)_3C^-]$;
- м) аниона бората, выбранного из бис-оксалатбората, бис-малонатбората;
- н) аниона карбоксилата, выбранного из $[R^2CO_2]^-$;
- о) аниона азолата, выбранного из [3,5-динитро-1,2,4-триазолата], [4-нитро-1,2,3-триазолата], [2,4-динитроимидозолата], [4,5-динитроимидозолата], [4,5-дицианимидазолата], [4-нитроимидазолата], [тетразолата];
- п) серусодержащего аниона, выбранного из тиокарбонатов (например, $[R^2OCS_2]^-$); тиокарбаматов (например, $[R^2NCS_2]^-$); тиокарбоксилатов (например, $[R^1CS_2]^-$); тиофосфатов (например, $[(R^2O)_2PS_2]^-$); тиосульфонов (например, $[RS(O)_2S]^-$) и тиосульфатов (например, $[ROS(O)_2S]^-$); и

р) аниона нитрата ($[NO_3^-]$) и нитрита ($[NO_2^-]$);

где R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, состоящей из C_1 - C_{10} -алкила, C_6 арила, (C_1-C_{10}) алкил(C_6)арила, C_6 арил- (C_1-C_{10}) алкила, каждый из которых может быть замещен одной или несколькими группами, выбранными из атомов фтора, хлора, брома, иода, C_1 - C_{10} -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, C_7 - C_{10} -алкаркила, C_7 - C_{10} -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, причем R^x , R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C_1 - C_6 -алкила и R^1 может также обозначать фтор, хлор, бром или йод.

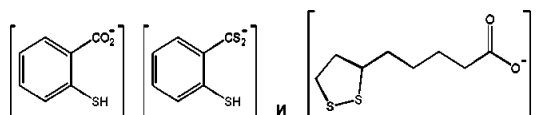
Согласно одному предпочтительному варианту $[X^-]$ представляет собой анион галогенида или пергаллоидного соединения, выбранный из $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, $[I_3^-]$, $[I_2Br^-]$, $[IBr_2^-]$, $[Br_3^-]$, $[Br_2Cl^-]$, $[BrCl_2^-]$, $[ICl_2^-]$, $[I_2Cl^-]$, $[Cl_3^-]$. Более предпочтительно, когда $[X^-]$ представляет собой анион, выбранный из $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, $[I_2Br^-]$, $[IBr_2^-]$, $[Br_2Cl^-]$, $[BrCl_2^-]$, $[ICl_2^-]$, $[I_2Cl^-]$.

Согласно другому предпочтительному варианту $[X^-]$ представляет собой кислородсодержащий анион, выбранный из $[NO_3^-]$, $[NO_2^-]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2]^-$, $[H_2PO_3^-]$, $[HPO_3]^{2-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO]^-$, $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1P(O)(OR^2)O]^-$, где R^1 и R^2 имеют значения, указанные выше. Другие примеры анионов этой группы включают $[MeOPO_3]^{2-}$, $[EtOPO_3]^{2-}$, $[(MeO)_2PO_2]^-$, $[(EtO)_2PO_2]^-$, $[MePO_3]^{2-}$, $[EtPO_3]^{2-}$, $[MeP(O)(OMe)O]^-$, $[EtP(O)(OEt)O]^-$.

Согласно другому предпочтительному варианту $[X^-]$ представляет собой анион карбоксилата, выбранный из $[R^2CO_2]^-$, где R^2 имеет значения, указанные выше. Другие примеры анионов этой группы включают $[HCO_2]^-$, $[MeCO_2]^-$, $[EtCO_2]^-$, $[CH_2(OH)CO_2]^-$, $[CH_3CH(OH)CH_2CO_2]^-$, $[PhCO_2]^-$, анионы салицилата, аланината, аргинината, аспарагината, аспартата, цистеината, глутамата, глутамината, глицината, гистидината, изолейцината, лейцината, лизината, метионината, фенилаланината, пролината, серината, треонината, триптофаната, тирозината, валината, N-метилглицината, 2-аминобутирата, 2-аминоизобутирата, 2-аминоизобутирата, 2-амино-4-аминооксибутирата, 2-(метилгуанидино)этаната, 2-пирролидон-5-карбоксилата, пиперидин-2-карбоксилата и 1-пиперидинпропионата.

Согласно еще одному предпочтительному варианту $[X^-]$ представляет собой анион, содержащий обогащенную электронами серу или селен. Примеры включают анионы, описанные выше, содержащие боковые тиольные, тиозфирные или дисульфидные заместители, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[R^2OCS_2]^-$, $[R^2NCS_2]^-$, $[R^1CS_2]^-$, $[(R^2O)_2PS_2]^-$, $[R^1S(O)_2S]^-$ и $[R^2OS(O)_2S]^-$, где R^1 и R^2 имеют значения, указанные выше. Другие примеры анионов этой группы включают $[CH_2(SH)CO_2]^-$, $[CH_3CH_2(SH)CO_2]^-$, $[CH_3CS_2]^-$, $[CH_3CH_2CS_2]^-$,

[PhCS₂]⁻, [(MeO)₂PS₂]⁻, [(EtO)₂PS₂]⁻, [(PhO)₂PS₂]⁻, [(CH₃)₂NCS₂]⁻, [(CH₃CH₂)₂NCS₂]⁻, [Ph₂NCS₂]⁻, [CH₃OCS₂]⁻, [CH₃CH₂OCS₂]⁻, [PhOCS₂]⁻.



Согласно еще одному предпочтительному варианту [X⁻] представляет собой серусодержащий анион, выбранный из анионов сульфатов ([HSO₄]⁻, [SO₄]²⁻, [R²OSO₂O]⁻), анионов сульфитов ([HSO₃]⁻, [SO₃]²⁻, [R²OSO₂]⁻) и анионов сульфонов [(R¹SO₂O)⁻]. Другие примеры анионов этой группы включают [FSO₂O]⁻, [CF₃SO₂O]⁻, [MeSO₂O]⁻, [PhSO₂O]⁻, [4-MeC₆H₄SO₂O]⁻, [диоктилсульфосукцинат], [MeOSO₂O]⁻, [EtOSO₂O]⁻, [C₈H₁₇OSO₂O]⁻ и [MeOSO₂]⁻, [PhOSO₂]⁻.

Согласно еще одному варианту данного изобретения [X⁻] может представлять собой фторсодержащий анион, выбранный из [BF₄]⁻, [CF₃BF₃]⁻, [CF₃CF₂BF₃]⁻, [PF₆]⁻, [CF₃PF₅]⁻, [CF₃CF₂PF₅]⁻, [(CF₃CF₂)₂PF₄]⁻ и [(CF₃CF₂)₃PF₃]⁻. Однако фторсодержащие анионы этого типа в общем являются менее предпочтительными по сравнению с группами анионов, описанными выше.

Данное изобретение не ограничено ионными жидкостями, содержащими анионы и катионы, имеющие только один заряд. Формула [Cat⁺][X⁻] охватывает ионные жидкости, содержащие анионы и/или катионы с двумя, тремя и четырьмя зарядами. Следовательно, относительные стехиометрические количества [Cat⁺] и [X⁻] в ионной жидкости являются нефиксированными и могут меняться при наличии катионов и анионов с несколькими зарядами. Например, формула [Cat⁺][X⁻] включает ионные жидкости формул [Cat⁺]₂[X²⁻]; [Cat²⁺][X⁻]₂; [Cat²⁺][X²⁻]; [Cat⁺]₃[X³⁻]; [Cat³⁺][X⁻]₃ и т.д.

Следует иметь в виду, что данное изобретение не ограничено ионными жидкостями, содержащими один катион и один анион. Так, согласно некоторым вариантам [Cat⁺] может обозначать два или более катионов, например статистическую смесь 1,3-диметилимидазолия, 1-этил-3-метилимидазолия и 1,3-диэтилимидазолия. Аналогично, [X⁻] согласно некоторым вариантам может обозначать два или более анионов, например смесь трибромиды ([Br₃]⁻) и бистрифлимида ([N(SO₂CF₃)₂]⁻).

Ионные жидкости в соответствии с данным изобретением предпочтительно имеют температуру плавления равную 250°C или менее, более предпочтительно равную 150°C или менее, еще более предпочтительно равную 100°C или менее, еще более предпочтительно равную 80°C или менее и наиболее предпочтительно, когда ионная жидкость имеет температуру плавления ниже 30°C. Однако любое соединение, являющееся солью (состоящей из катиона и аниона) и представляющее собой жидкость при рабочих температуре и давлении процесса или находящееся в жидком состоянии на любой стадии реакции, может являться ионной жидкостью для целей данного изобретения. Более предпочтительно, когда выбирают ионную жидкость, которая практически не смешивается с углеводородными флюидами, особенно когда такой флюид представляет собой жидкий углеводород.

Ионную жидкость предпочтительно приводят в контакт с ртутьсодержащей жидкостью на основе углеводородов при температуре от -80 до 200°C, более предпочтительно от -20 до 150°C, еще более предпочтительно от 15 до 100°C и наиболее предпочтительно от 15 до 40°C. Ионную жидкость и поток ртутьсодержащего углеводородного флюида можно приводить в контакт при атмосферном давлении (примерно 100 кПа), хотя, если это желательно, давление может быть выше или ниже атмосферного давления. Например, процесс можно проводить при давлении от 10 до 10000 кПа, более предпочтительно от 20 до 1000 кПа, еще более предпочтительно от 50 до 200 кПа и наиболее предпочтительно от 80 до 120 кПа.

Как было отмечено выше, ионная жидкость может быть в жидком состоянии при рабочих температуре и давлении процесса по изобретению. Таким образом, рабочие температура и давление в некоторых случаях могут быть ограничены величинами температуры и давления, при которых выбранная ионная жидкость находится в жидком состоянии.

Обычно наиболее экономично проводить контактирование ионной жидкости и ртутьсодержащей углеводородного флюида без применения тепла, продукты очистки могут быть обработаны при температуре, при которой они выходят с последней стадии на нефтеперерабатывающем заводе и которая обычно составляет величину до 100°C.

Ионную жидкость и ртутьсодержащее углеводородное сырье предпочтительно приводят в контакт при объемном отношении углеводороды:ионная жидкость равном от 1:1 до 10000:1, более предпочтительно от 20:1 до 10000:1, еще более предпочтительно от 100:1 до 10000:1 и наиболее предпочтительно от 1000:1 до 10000:1. Обычно предпочтительным является меньший объем ионной жидкости по отношению к количеству углеводорода, так как это предотвращает образование эмульсий.

Согласно еще одному предпочтительному варианту объемное отношение ионная жидкость:углеводороды выбирается таким образом, чтобы с ртутьсодержащим углеводородным флюидом контактировали от 1 до 10000 М, более предпочтительно от 1 до 1000 М, еще более предпочтительно от 1 до 100 М, еще более предпочтительно от 1 до 10 М и наиболее предпочтительно от 1 до 5 М ионной жидкости на 1 моль ртути в ртутьсодержащем углеводородном флюиде.

В соответствии со способом согласно данному изобретению ионная жидкость экстрагирует по

меньшей мере 60 вес.% ртути из ртутьсодержащего углеводородного флюида. Более предпочтительно, если ионная жидкость экстрагирует по меньшей мере 70 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95% и наиболее предпочтительно более 99% ртути из ртутьсодержащего углеводородного флюида.

В соответствии со способом согласно данному изобретению может быть получен углеводородный флюид, который содержит 10% или менее ртути. Более предпочтительно, когда углеводородный флюид содержит 5% или менее ртути и наиболее предпочтительно углеводородный флюид содержит 1% или менее ртути. Предпочтительно, если концентрация ртути в углеводородном флюиде, получаемой по способу согласно данному изобретению составляет менее 50, более предпочтительно менее 10 и наиболее предпочтительно менее 5 млрд.д.

Ионную жидкость и ртутьсодержащий углеводородный флюид можно приводить в контакт при проведении непрерывного процесса или периодического способа. В соответствии с данным изобретением можно использовать любой обычный аппарат для осуществления контактирования. Например, ионную жидкость и ртутьсодержащий углеводородный флюид можно приводить в контакт с используемым противоточного аппарата для системы жидкость-жидкость, прямоточного контактора для системы жидкость-жидкость, противоточного контактора для системы газ-жидкость, прямоточного контактора для системы газ-жидкость, контактора периодического действия для системы жидкость-жидкость или контактора периодического действия для системы газ-жидкость.

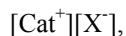
Согласно еще одному варианту ионная жидкость может находиться на твердом, предпочтительно пористом, носителе при контактировании с ртутьсодержащим углеводородным флюидом. Подходящие твердые носители согласно этому варианту данного изобретения включают окись кремния, окись алюминия, окись кремния-окись алюминия и активированный уголь. Обычно ионные жидкости на носителе согласно этому варианту данного изобретения содержат от 50 до 1 вес.% ионной жидкости и более предпочтительно от 20 до 1 вес.% ионной жидкости.

Далее, способ может осуществляться с одним и тем же ртутьсодержащим углеводородным флюидом с применением ряда стадий контактирования, например 2-10 стадий, для осуществления последовательного уменьшения количества ртути в углеводородном флюиде на каждой стадии.

Ионная жидкость контактирует с ртутьсодержащим углеводородным флюидом в течение времени, достаточного для того, чтобы по меньшей мере часть ртути в ртутьсодержащем углеводородном флюиде перешла в ионную жидкость. Время контакта может быть от 1 до 60 мин и более предпочтительно от 2 до 30 мин.

Способ согласно данному изобретению можно осуществлять в комбинации с другими известными способами удаления ртути из углеводородных флюидов. Однако одно из преимуществ данного изобретения состоит в том, что оно позволяет избежать необходимости предварительной обработки углеводородного флюида для удаления твердых фрагментов до стадии удаления ртути.

Согласно еще одному варианту данное изобретение предусматривает способ получения ртутьсодержащего раствора, включающий контактирование ртутьсодержащего углеводородного флюида с ионной жидкостью, имеющей формулу

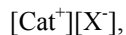


где $[\text{Cat}^+]$ обозначает катион и $[\text{X}^-]$ обозначает анион.

Согласно этому варианту изобретения $[\text{Cat}^+]$ может быть любым катионом ионных жидкостей, описанных выше, и те катионы, которые были описаны как предпочтительные, также являются предпочтительными по этому варианту изобретения. Точно так же $[\text{X}^-]$ согласно этому варианту изобретения может быть любым анионом ионных жидкостей, описанных выше, и те анионы, которые были описаны как предпочтительные, также являются предпочтительными по этому варианту изобретения.

Согласно еще одному варианту данное изобретение предусматривает способ удаления кадмия и/или свинца из кадмий- и/или свинецсодержащего углеводородного флюида, включающий стадии:

(i) контактирование кадмий- и/или свинецсодержащего углеводородного флюида с ионной жидкостью, имеющей формулу



где $[\text{Cat}^+]$ обозначает один или более катионов и $[\text{X}^-]$ обозначает один или более анионов;

(ii) отделение от ионной жидкости углеводородного флюида со сниженным по сравнению с исходным кадмий- и/или свинецсодержащим флюидом содержанием кадмия и/или свинца.

Согласно этому варианту изобретения $[\text{Cat}^+]$ может быть любым катионом ионных жидкостей, описанных выше, и те катионы, которые были описаны как предпочтительные, также являются предпочтительными по этому варианту изобретения. Точно так же $[\text{X}^-]$ согласно этому варианту изобретения может быть любым анионом ионных жидкостей, описанных выше, и те анионы, которые были описаны как предпочтительные, также являются предпочтительными по этому варианту изобретения.

Данное изобретение будет описано ниже путем приведения примеров.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Примеры

Удаление ртути из конденсата природного газа.

Согласно данному опыту равные массы конденсата природного газа (NGC) и ионной жидкости перемешивали в течение 4 ч при температуре 25°C. Затем перемешивание останавливали и ионная жидкость отделялась в виде нижней плотной фазы, смеси оставляли стоять в течение 15 ч для обеспечения равновесия. Отбирали многократно образцы конденсата (каждый весом 30 мг) без нарушения поверхности раздела жидкость-жидкость и определяли общее содержание ртути с применением анализатора Milestone DMA - 80 pyrolysis/AA. Содержание ртути выражалось в мкг на кг с указанием величин стандартного отклонения двойного определения в скобках.

После контактирования конденсата природного газа со всеми описанными жидкостями содержание ртути в конденсате природного газа снижалось до величины менее 14 мкг·кг⁻¹, за исключением случая, когда применяли 1-этил-3-метилимидазолия этилсульфата.

Пример 1. 1-Бутил-3-метилимидазолия бис-(трифторметан)сульфонимид.

NGC (4,1 г) смешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия бис-(трифторметан)сульфонимидом (4,1 г). После контактирования содержание ртути в конденсате составило 7 (3) мкг·кг⁻¹, в контрольном образце NGC содержание ртути равнялось 99 (10) мкг·кг⁻¹.

Пример 2. 1-Бутил-3-метилимидазолия хлордибромид.

NGC (4,2 г) смешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия хлордибромидом (4,2 г). После контактирования содержание ртути в конденсате составило 11 (9) мкг·кг⁻¹, а содержание ртути в контрольном образце было равно 99 (10) мкг·кг⁻¹.

Пример 3. 1-Этил-3-метилимидазолия этилсульфат.

NGC (4,1 г) смешивали с 1-этил-3-метилимидазолия этилсульфатом (4,0 г). После контактирования содержание ртути в конденсате составило 73 (13) мкг·кг⁻¹, а содержание ртути в контрольном образце было равно 99 (10) мкг·кг⁻¹.

Пример 4. 1-Гексил-3-метилимидазолия бис-(трифторметан)сульфонимид.

NGC (2,0 г) смешивали с 1-гексил-3-метилимидазолия бис-(трифторметан)сульфонимидом (2,0 г). После контактирования содержание ртути в конденсате составило 4 (1) мкг·кг⁻¹, содержание ртути в контрольном образце NGC было равно 99 (10) мкг·кг⁻¹.

Пример 5. 1-Бутил-4-цианпиридиния бис-(трифторметан)сульфонимид

NGC (2,0 г) смешивали с 4-цианпиридиния бис-(трифторметан)сульфонимидом (2,0 г). Содержание ртути в конденсате после контактирования составило 7 (5) мкг·кг⁻¹, а содержание ртути в контрольном образце NGC было равно 99 (10) мкг·кг⁻¹.

Пример 6. 1-Бутил-3-метилимидазолия диэтилдитиофосфат.

NGC (4,0 г) смешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия диэтилдитиофосфатом (4,0 г). Содержание ртути в конденсате после контактирования составило 5 (5) мкг·кг⁻¹, а содержание ртути в исходном NGC было равно 532 (23) мкг·кг⁻¹ ртути.

Пример 7. 1-Бутил-3-метилимидазолия тиоцианат.

NGC (4,0 г) смешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия тиоцианатом (4,0 г). После контактирования содержание ртути в конденсате составило 5 (1) мкг·кг⁻¹, а содержание ртути в исходном NGC было равно 532 (23) мкг·кг⁻¹.

Пример 8. 1-Бутил-3-метилимидазолия метокситри(пропиленгликоль)сульфат.

NGC (4,0 г) смешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия метокситри(пропиленгликоль)сульфатом (4,0 г). После контактирования содержание ртути в конденсате составило 9 (4) мкг·кг⁻¹, содержание ртути в образце исходного NGC было равно 532 (23) мкг·кг⁻¹.

Пример 9. 1-Бутил-3-метилимидазолия ацетат.

NGC (4,0 г) смешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия ацетатом (4,0 г). После контактирования содержание ртути в конденсате составило 14 мкг·кг⁻¹, содержание ртути в образце исходного NGC было равно 532 (23) мкг·кг⁻¹.

Пример 10. 1-Этил-3-метилимидазолия гидросульфат.

NGC (4,0 г) смешивали с 1-этил-3-метилимидазолия гидросульфатом (4,0 г). Содержание ртути в конденсате после контактирования составило 8 (5) мкг·кг⁻¹, содержание ртути в образце исходного NGC было равно 532 (23) мкг·кг⁻¹.

Удаление ртути из додекана, содержащего элементарную ртуть.

Во время опыта известные количества додекана, который предварительно был насыщен ртутью, перемешивали с ионными жидкостями при фиксированной температуре в течение регистрируемого периода времени. Затем перемешивание прекращали, ионная жидкость образовала нижнюю плотную фазу, эти смеси оставляли стоять в течение 15 мин, чтобы обеспечить разделение фаз. Отбирали многократно образцы конденсата (каждый весом 30 мг) без нарушения поверхности раздела жидкость-жидкость и определяли общее содержание ртути с применением анализатора Milestone DMA - 80 pyrolysis/AA. Содержа-

ние ртути выражалось в мкг на кг с указанием величин стандартного отклонения двойного определения в скобках.

Пример 11. Удаление ртути из додекана при помощи 1-бутил-3-метилимидазолия тиоцианата.

Додекан (20 г), содержащий $3978 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия тиоцианатом (2,0 г) при температуре 60°C в течение 15 ч. Содержание ртути в фазе, состоящей из додекана, снизилось до 20 (5) $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$, содержание ртути в жидкости увеличилось до 53143 (2830) $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Пример 12. Удаление ртути из додекана при помощи 1-бутил-3-метилимидазолия тиоцианата.

Додекан (20 мг), содержащий $3978 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия тиоцианатом (0,2 г) при температуре 60°C в течение 15 ч. Содержание ртути в фазе, состоящей из додекана, снизилось до 35 (2) $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$, додекан отделяли декантацией, добавляли новую порцию додекана, содержащего $4551 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, и перемешивали в течение 18 ч. Содержание ртути в додекане снизилось до 43 (4) $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Пример 13. Удаление ртути из додекана при помощи 1-метилимидазолия камфорсульфоната.

Додекан (2,4 г), содержащий $3500 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с 1-метилимидазолия камфосульффонатом (1,2 г) при температуре 21°C в течение 6 ч. Содержание ртути в додекане снизилось до 60 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$. Концентрация ртути в додекане после перешивания в течение 24 ч оставалась постоянной.

Пример 14. Удаление ртути из додекана при помощи трибутиламмония липоата.

Додекан (3,1 г), содержащий $3500 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с трибутиламмония липоатом (2,2 г) при температуре 21°C в течение 6 ч. Содержание ртути в додекане снизилось до 95 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$. После перемешивания в течение 24 ч концентрация ртути в додекановой фазе снизилось до 30 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$. После перемешивания в течение дополнительных 24 ч концентрация ртути в додекановой фазе оставалась постоянной.

Пример 15. Удаление ртути из додекана при помощи трикаприлметиламмония дитиобензоата.

Додекан (4,5 г), содержащий $3500 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с трикаприлметиламмония дитиобензоатом (1,2 г) при температуре 50°C в течение 24 ч. Содержание ртути в додекановой фазе снизилось до 40 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Пример 16. Удаление ртути из додекана при помощи тетрабутилфосфония дитиобутирата.

Додекан (1,4 г), содержащий $3500 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с тетрабутилфосфония дитиобутиратом (1,1 г) при температуре 50°C в течение 24 ч. Содержание ртути в додекановой фазе снизилось до 190 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$. После перемешивания в течение дополнительных 24 ч концентрация ртути в додекановой фазе снизилась до 80 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Пример 17. Удаление ртути из додекана при помощи холина липоата.

Додекан (3,0 г), содержащий $3500 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с холина липоатом (0,9 г) при температуре 50°C в течение 24 ч. Содержание ртути в додекановой фазе снизилось до 290 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Пример 18. Удаление ртути из додекана при помощи 1-бутил-3-метилимидазолия салицилата.

Додекан (4,0 г), содержащий $3500 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия салицилатом (2,9 г) при температуре 50°C в течение 48 ч. Содержание ртути в додекановой фазе снизилось до 220 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Пример 19. Удаление ртути из додекана при помощи холина деканоата.

Додекан (3,0 г), содержащий $3500 \text{ мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ртути, перемешивали с холина деканоатом (1,5 г) при температуре 50°C в течение 48 ч. Содержание ртути в додекановой фазе снизилось до 270 $\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$.

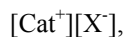
Пример 20. Удаление ртути из додекана при помощи 1-бутил-1-метилпирролидиния трис-(пентафторэтил)трифторфосфата.

Додекан (1,57 г), содержащий 2200 млрд.д. элементарной ртути, перемешивали с 1-бутил-1-метилпирролидиния трис-(пентафторэтил)трифторфосфатом (0,53 г) при температуре 60°C в течение 24 ч. Содержание ртути в додекановой фазе снизилось до 1587 млрд.д., а содержание ртути в ионной жидкости, выступающей в роли экстрагента, увеличилось до 963 м.д. (28% доступной ртути экстрагировалось ионной жидкостью).

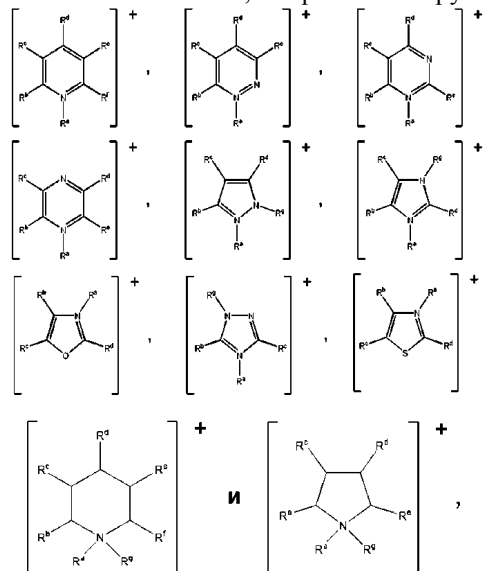
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления ртути из ртутьсодержащего углеводородного сырья, включающий стадии:

(i) приведение в контакт ртутьсодержащего углеводородного сырья с ионной жидкостью, имеющей формулу

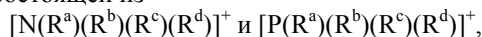


где $[\text{Cat}^+]$ обозначает один или более катионов, выбранных из группы, состоящей из



где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g , каждый независимо, выбран из водорода, линейной или разветвленной C_1 - C_{30} -алкильной группы или C_3 - C_8 -циклоалкильной группы и где указанные алкильные или циклоалкильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2R^x$ и $-\text{OC(O)}R^x$, где R^x выбран из водорода или C_1 - C_6 -алкила; или

$[\text{Cat}^+]$ выбран из группы, состоящей из



где R^a, R^b, R^c и R^d , каждый независимо, выбран из линейной или разветвленной C_1 - C_{30} -алкильной группы или C_3 - C_8 -циклоалкильной группы и где указанные алкильные или циклоалкильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из C_1 - C_6 -алкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2R^x$ и $-\text{OC(O)}R^x$, где R^x выбран из водорода или C_1 - C_6 -алкила; и

$[\text{X}^-]$ обозначает один или более анионов, выбранных из анионов галогенидов, пергаллоидных соединений, псевдогалогенидов, сульфатов, сульфитов, сульфонов, сульфонимидов, фосфатов, фосфитов, фосфонатов, метильных соединений металлов, боратов, карбоксилатов, азолатов, карбонатов, карбаматов, тиофосфатов, тиокарбоксилатов, тиокарбаматов, тиокарбонатов, ксантатов, тиосульфонов, тиосульфатов, нитрата, нитрита, перхлората, галометаллатов, аминокислот и боратов;

причем анионы пергаллоидного соединения выбраны из $[\text{I}_3^-]$, $[\text{I}_2\text{Br}^-]$, $[\text{I}\text{Br}_2^-]$, $[\text{Br}_3^-]$, $[\text{Br}_2\text{Cl}^-]$, $[\text{BrCl}_2^-]$, $[\text{ICl}_2^-]$, $[\text{I}_2\text{Cl}^-]$ и $[\text{Cl}_3^-]$;

анионы псевдогалогенида выбраны из $[\text{N}_3^-]$, $[\text{NCS}^-]$, $[\text{NCSe}^-]$, $[\text{NCO}^-]$ и $[\text{CN}^-]$ и

анионы метильного соединения выбраны из $[(\text{R}^1\text{SO}_2)_3\text{C}^-]$, где R^1 выбран из группы, состоящей из C_1 - C_{10} -алкила, C_6 арила, C_1 - C_{10} -алкила(C_6)арила, C_6 арила- (C_1-C_{10}) алкила, каждый из которых может быть замещен одной или более группой, выбранной из атомов фтора, хлора, брома, иода, C_1 - C_6 -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, C_7 - C_{10} -алкарила, C_7 - C_{10} -аралкила, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2R^x$, $-\text{OC(O)}R^x$, $-\text{C(O)}R^x$, $-\text{C(S)}R^x$, $-\text{CS}_2R^x$, $-\text{SC(S)}R^x$, $-\text{S(O)}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{S(O)}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{OS(O)}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{S}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{S-S}(C_1-C_6)$ алкила, $-\text{NR}^x\text{C(O)}\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C(O)}\text{OR}^y$, $-\text{OC(O)}\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)}\text{OR}^y$, $-\text{OC(S)}\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)}\text{SR}^y$, $-\text{SC(S)}\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)}\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{C(O)}\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{C(S)}\text{NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^y\text{R}^z$ или гетероциклической группы, где R^x, R^y и R^z независимо выбраны из водорода и C_1 - C_6 -алкила и где R^1 может также являться фтором, хлором, бромом, иодом; и

(ii) отделение от ионной жидкости углеводородного продукта, имеющего уменьшенное содержание ртути по сравнению с ртутьсодержащим углеводородным сырьем,

при этом на стадии (i) объемное отношение углеводородное сырье:ионная жидкость составляет от 100:1 до 10000:1.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что ртуть представляет собой элементарную ртуть, ртуть, связанную с частицами какого-либо вещества или органические соединения ртути.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация ртути в ртутьсодержащем углеводо-

родном сырье находится в пределах от 1 до 50000 млрд.д.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ртутьсодержащее углеводородное сырье представляет собой жидкость.

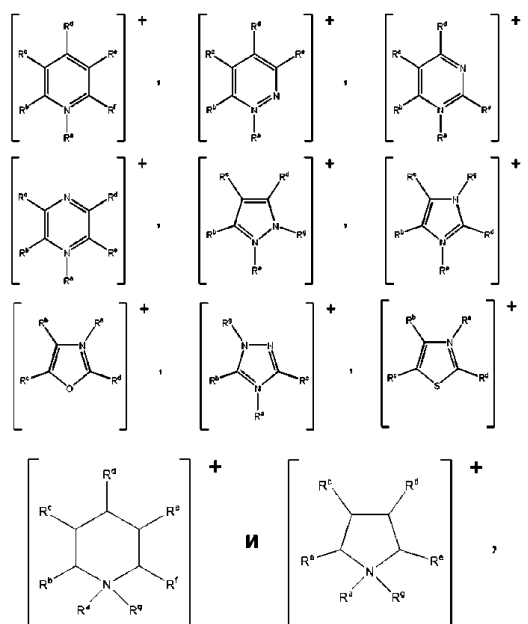
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что ртутьсодержащее углеводородное сырье включает одно или более из следующего:

- (i) сжиженный природный газ;
- (ii) легкий дистиллят, включающий сжиженный нефтяной газ; газолин и/или нефту;
- (iii) конденсат природного газа;
- (iv) средний дистиллят, включающий керосин и/или дизель;
- (v) тяжелый дистиллят и
- (vi) сырая нефть.

6. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что ртутьсодержащее углеводородное сырье представляет собой газ.

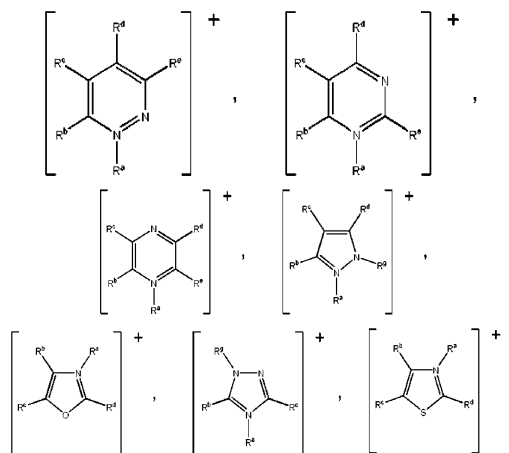
7. Способ по п.6, отличающийся тем, что ртутьсодержащее углеводородное сырье включает природный газ и/или газ, получаемый на нефтеперерабатывающем заводе.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что $[Cat^+]$ включает катион, выбранный из группы, состоящей из



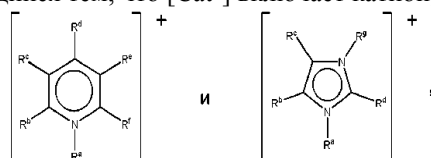
где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g имеют значения, указанные в п.1.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что $[Cat^+]$ включает катион, выбранный из группы, состоящей из



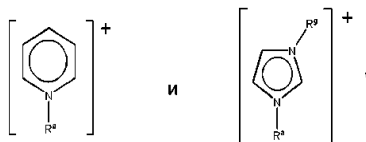
где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g имеют значения, указанные в п.8.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что $[Cat^+]$ включает катион, выбранный из



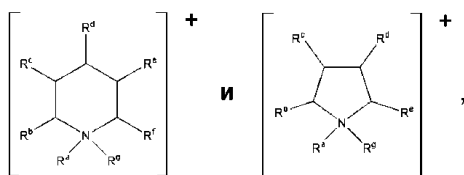
где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g имеют значения, указанные в п.8.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что $[Cat^+]$ включает катион, выбранный из группы, состоящей из



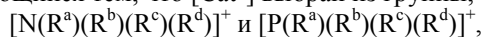
где R^a и R^g имеют значения, указанные в п.8.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что $[Cat^+]$ включает катион, выбранный из группы, состоящей из



где $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ и R^g имеют значения, указанные в п.8.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что $[Cat^+]$ выбран из группы, состоящей из



где R^a, R^b, R^c и R^d имеют значения, указанные в п.1.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что $[X^-]$ включает анион, выбранный 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-оксалатбората], [бис-малонатбората], $[R^2CO_2]^-$, [3,5-динитро-1,2,4-триазолата], [4-нитро-1,2,3-триазолата], [2,4-динитроимидазолата], [4,5-динитроимидазолата], [4,5-дицианимидазолата], [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 выбраны из группы, состоящей из C_1 - C_{10} -алкила, C_6 арила, C_1 - C_{10} -алкил(C_6)арила, C_6 арил-(C_1 - C_{10})алкила, каждый из которых может быть замещен одной или несколькими группами, выбранными из атомов фтора, хлора, брома, иода, C_1 - C_6 -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкила, C_6 - C_{10} -арила, C_7 - C_{10} -алкарिला, 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, $-NR^x C(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(O)OR^y$, $-OC(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)OR^y$, $-OC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)SR^y$, $-SC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)NR^y R^z$, $-C(O)NR^y R^z$, $-C(S)NR^y R^z$, $-NR^y R^z$ или гетероциклической группы, причем R^x, R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C_1 - C_6 -алкила и R^1 может также обозначать фтор, хлор, бром или иод.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что $[X^-]$ включает анион, выбранный из $[F^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, $[I_3^-]$, $[I_2Br^-]$, $[IBr_2^-]$, $[Br_3^-]$, $[Br_2C^-]$, $[BrCl_2^-]$, $[ICl_2^-]$, $[I_2Cl^-]$ и $[Cl_3^-]$.

16. Способ по п.14, отличающийся тем, что $[X^-]$ включает анион, выбранный из $[NO_3^-]$, $[NO_2^-]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2]^-$, $[H_2PO_3^-]$, $[HPO_3]^{2-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO]^-$, $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1P(O)(OR^2)O]^-$ и $[R^2CO_2]^-$, где R^1 и R^2 имеют значения, указанные в п.14.

17. Способ по п.14, отличающийся тем, что $[X^-]$ включает анион, содержащий обогащенные электронами атомы серы или селена, при этом указанный анион выбран из $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[R^2OCS_2]^-$, $[R^2_2NCS_2]^-$, $[R^1CS_2]^-$, $[(R^2O)_2PS_2]^-$, $[R^1S(O)_2S]^-$, $[R^2OS(O)_2S]^-$, при этом R^1 и R^2 имеют значения, указанные в п.14.

18. Способ по п.14, отличающийся тем, что $[X^-]$ представляет собой анион, выбранный из $[HSO_4^-]$, $[SO_4]^{2-}$, $[R^2OSO_2O^-]$, $[HSO_3^-]$, $[SO_3]^{2-}$, $[R^2OSO_2]^-$ и $[R^1SO_2O^-]$, при этом R^1 и R^2 имеют значения, указанные в п.14.

19. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ионную жидкость иммобилизуют на инертном твердом носителе.

20. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ионная жидкость является несмешиваемой с ртутьсодержащим углеводородным сырьем и с жидким углеводородным продуктом.

21. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ионную жидкость приводят в контакт с ртутьсодержащим углеводородным сырьем при температуре от -80 до $200^\circ C$.

22. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ионную жидкость приводят в контакт с ртутьсодержащим углеводородным сырьем при атмосферном давлении.

23. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ионная жидкость при контакте с ртутьсодержащим углеводородным сырьем находится в жидком состоянии.

24. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ионную жидкость приводят в контакт с ртутьсодержащим углеводородным сырьем в объемном отношении от 1:1 до 1:10000.

25. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что от 1 до 10000 моль ионной жидкости на 1 моль ртути в ртутьсодержащем углеводородном сырье приводят в контакт с ртутьсодержащим углеводородным сырьем.

26. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ртутьсодержащее углеводородное сырье и ионную жидкость приводят в контакт в течение промежутка времени, составляющего от 1 до 60 мин.

