

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 040373

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.05.25

(21) Номер заявки
201991422

(22) Дата подачи заявки
2017.12.14

(51) Int. Cl. C22B 3/26 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)

(54) РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(31) 1621523.8

(32) 2016.12.16

(33) GB

(43) 2019.11.29

(86) PCT/GB2017/053754

(87) WO 2018/109483 2018.06.21

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЗЕ КВИН'С ЮНИВЕРСИТИ ОФ
БЕЛФАСТ (GB)

(72) Изобретатель:
Нокемани Питер, Ритеш Рухела (GB)

(74) Представитель:
Гизатуллин Ш.Ф., Угрюмов В.М.,
Глухарёва А.О. (RU)

(56) YINGHUI LIU ET AL.: "Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation", SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 47, no. 2, 15 January 2012 (2012-01-15), pages 223-232, XP055448149, ISSN: 0149-6395, DOI: 10.1080/01496395.2011.635171 the whole document
WO-A1-2015106324
WO-A1-2010116167

(57) Способ экстракции редкоземельного металла из смеси одного или нескольких редкоземельных металлов, причем указанный способ включает введение в контакт кислого раствора редкоземельного металла с композицией, которая содержит ионную жидкость, с образованием водной фазы и неводной фазы, в которую селективно экстрагируют редкоземельный металл.

B1

040373

040373

B1

Изобретение относится к экстракции и разделению редкоземельных металлов. В частности, настоящее изобретение относится к экстракции и разделению редкоземельных металлов с применением специально разработанных ионных жидкостей.

Уровень техники настоящего изобретения

Редкоземельные металлы, которые включают лантаниды (от La до Lu), Y и Sc, имеют уникальные физико-химические свойства, которые делают их незаменимыми компонентами многочисленных высокотехнологичных изделий и благоприятных для окружающей среды технологий, включая ветроэнергетические установки, жидкокристаллические/светодиодные дисплеи, люминофоры, магнитные приводы (жесткие диски) и другие устройства. Для указанных приложений требуется непрерывная промышленная поставка высокочистых редкоземельных металлов, которую в настоящее время обеспечивает добыча и переработка природных руд указанных металлов. Однако существуют проблемы, заключающиеся в том, что экспоненциальное увеличение спроса на указанные металлы будет опережать их поставку в ближайшие годы, и, таким образом, становится привлекательной разработка других вторичных источников указанных ценных металлов. Один такой источник представляет собой регенерацию редкоземельных металлов из отслуживших свой срок изделий и производственных отходов (часто называемую термином "добыча в городских условиях"), которая, хотя и является весьма проблематичной, может потенциально обеспечивать непрерывную поставку редкоземельных металлов. Одно из наиболее важных требований добычи в городских условиях представляет собой развитие экономичных и надежных разделительных процессов/технологий, которые обеспечивают селективное и эффективное отделение редкоземельных металлов друг от друга (внутригрупповое разделение) для получения высокочистых редкоземельных металлов.

В течение последних пяти десятилетий были разработаны разнообразные процессы, такие как жидкость-жидкостная экстракция (например, процесс Rhône-Poulenc), ионный обмен, и осаждение. Оказалось, что среди разнообразных доступных технологий жидкость-жидкостная экстракция представляет собой наиболее подходящий промышленный процесс вследствие своей масштабируемости, приспособляемости и регенерируемости. Кроме того, в применяемых до настоящего времени процессах жидкость-жидкостной экстракции использовали промышленные фосфорорганические экстрагенты, которые не обладают специфической селективностью в отношении индивидуальных редкоземельных металлов, что приводит к ряду стадий отделения редкоземельных металлов друг от друга (см. табл. 1). Кроме того, обычно требуются дополнительные технологические стадии для получения редкоземельного металла высокой чистоты. Указанные факторы приводят к многократному увеличению расходов на переработку, что ложится бременем на общую себестоимость потребительских изделий. Кроме того, в большинстве применяемых способов разделения редкоземельных металлов обязательно используют органические растворители, которые вследствие своей токсичности, летучести и воспламеняемости не считаются благоприятными для окружающей среды.

В табл. 1 сопоставлены некоторые из используемых в настоящее время промышленных процессов жидкость-жидкостной экстракции, которые доступны для внутригруппового разделения редкоземельных металлов (например, для отделения диспрозия от неодима).

Коэффициент разделения для пары индивидуальных редкоземельных металлов выражают как соотношение коэффициентов распределения (D_M) редкоземельных металлов, где коэффициент распределения индивидуального редкоземельного металла определяют как соотношение его концентраций в неводной фазе и в водной фазе, т.е. $D_M = [M]_{N-Aq} / [M]_{Aq}$. Например, коэффициент разделения диспрозия по отношению к неодиму составляет D_{Dy} / D_{Nd} .

Таблица 1. Сравнение коэффициентов разделения обычно используемых экстрагентов редкоземельных металлов

Жидкость-жидкостная экстракция	Основной компонент	Коэффициент разделения	Литература
Процесс HDEHP	Бис(2-этилгексил)фосфорная кислота	41,5 (Dy/Nd)	C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC, New York, 2005, pp. 1-484.
Процесс Суапех 272	Бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота	1,36 (Dy/Nd)	B. Swain, E.O. Otu, Separation and Purification Technology, 83, (2011), 82-90.
Процесс Суапех 302	Бис(2,4,4-триметилпентил)-монотиофосфиновая кислота	239,3 (Dy/Nd)	M. Yuan, A. Luo, D. Li, Acta Metall. Sin. 1995, 8, 10-14.
Процесс Synergist	Моно-2-этилгексилэфир 1,17 (Dy/Nd) 2-этилгексилфосфоновой кислоты; втор-нонилфеноксиуксусная кислота		N. Song, S. Tong, W. Liu, Q. Jia, W. Zhou, W. Liaob, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2009, 84, 1798-1802.

Еще один из наиболее часто используемых фосфорорганических экстрагентов представляет собой моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфорной кислоты (P507), который также обеспечивает низкие коэффициенты разделения, причем селективность в отношении тяжелых редкоземельных металлов обычно оказывается ниже, чем для легких редкоземельных металлов (например, Tm/Er (3,34), Yb/Tm (3,56) и Lu/Yb (1,78)). Другой значительный недостаток многих распространенных экстрагентов редкоземельных металлов, таких как P507, заключается в том, что оказывается затруднительной полная очистка тяжелых редкоземельных металлов, в частности Tm(III), Yb(III) и Lu(III), даже при повышенной кислотности. Низкая селективность в отношении редкоземельных металлов приводит к чрезмерно большому числу стадий, требуемых для эффективного разделения, причем вследствие низкой экстрагируемости редкоземельных металлов требуется применение экстрагента в повышенных концентрациях. Для получения фосфорорганических экстрагентов также требуются сложные процедуры синтеза, использующие опасные исходные материалы, причем указанные экстрагенты имеют ограниченную устойчивость и регенерируемость. Еще одну общую проблему представляют собой эмульгирование и выщелачивание экстрагентов.

В работе Fryxell et al. (Inorganic Chemistry Communications, 2011, 14, 971-974) для разделения лантанидов предложен хелатообразующий диамидный экстрагент, прикрепленный к подложке из диоксида кремния. Однако эта система оказалась непригодной для экстракции редкоземельных металлов в кислой среде ($\text{pH} < 5$) и, что особенно важно, проявляла очень низкие коэффициенты поглощения разделения редкоземельных металлов.

Ионные жидкости также были использованы в качестве потенциальных экстрагентов для редкоземельных металлов. В работах Binnemans et al. (Green Chemistry, 2015, 17, 2150-2163; Green Chemistry, 2015, 17, 856-868) описана экстракция Nd и Dy или Y и Eu из смесей соединений переходных металлов ионной жидкостью на основе бетаина бис(трифторметилсульфонил)имида. Однако эта система оказалась непригодной для осуществления селективного внутригруппового разделения редкоземельных металлов.

В работе Chai et al. (Hydrometallurgy, 2015, 157(C), 256-260) описано применение ионной жидкости на основе моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) с катионом триэтилметиламмония для разделения редкоземельных металлов. В этом случае наблюдали только низкие коэффициенты распределения и коэффициенты разделения, показывающие недостаточную экстрагируемость и селективность. Кроме того, в процессе извлечения редкоземельного металла из ионной жидкости добавляемая кислота будет разлагать ионную жидкость на основе пары кислоты и основания, которая затем должна быть регенерирована посредством реакции обмена.

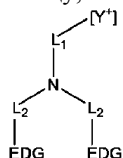
В работе Schelter et al. описано разделение Nd и Dy, причем это разделение было достигнуто посредством осаждения с применением трехпозиционного нитроксидного лиганда, образующего комплексы Nd и Dy, имеющие различные растворимости в бензоле. Однако осаждение не считают промышленно применимым процессом, и, кроме того, для этого процесса требуется применение конкретных предшественников редкоземельных металлов и инертной безводной среды, что является в значительной степени непрактичным в промышленном масштабе. Для достижения высокой степени разделения этим способом также требуется применение бензола, который представляет собой весьма токсичный растворитель.

Таким образом, необходима разработка эффективных способов, которые повышают селективность разделения и экстрагируемость, при этом сокращая до минимума загрязнение окружающей среды.

Посредством применения ионной жидкости, содержащей катион, имеющий конкретные свойства, было обнаружено, что редкоземельные металлы могут быть экстрагированы и отделены друг от друга с повышенной селективностью и экстрагируемостью по сравнению с известными способами с применением различных экстрагентов. Поскольку в способе применяют ионную жидкость, экстрагент может также обеспечивать пониженную летучесть и воспламеняемость, потенциально приводя к более безопасной и более благоприятной для окружающей среды экстракции редкоземельных металлов.

Таким образом, согласно первому аспекту настоящее изобретение предлагает способ экстракции редкоземельного металла из смеси одного или нескольких редкоземельных металлов, причем указанный способ включает введение в контакт кислого раствора редкоземельного металла с композицией, которая содержит ионную жидкость, с образованием водной фазы и неводной фазы, в которую селективно экстрагируют редкоземельный металл, причем ионная жидкость имеет формулу $[\text{Cat}^+][\text{X}^-]$, в которой:

$[\text{Cat}^+]$ представляет собой катионную частицу, имеющую структуру:



где $[\text{Y}^+]$ содержит группу, выбранную из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодецена, диазабициклононена, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундецена, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолия, морфолия, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изоок-

сазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония;

каждая EDG представляет собой электронодонорную группу; и

L_1 представляет собой соединительную группу, выбранную из C_{1-10} алкандиильных, C_{2-10} алкендиильных, C_{1-10} диалканилэфирных и C_{1-10} диалканилкетонных групп;

каждая L_2 представляет собой соединительную группу, независимо выбранную из C_{1-2} алкандиильных, C_{2-} алкендиильных, C_{1-2} диалканилэфирных и C_{1-2} диалканилкетонных групп; и

$[X^-]$ представляет собой анионную частицу.

Термин "ионная жидкость" при использовании в настоящем документе означает жидкость, которая может быть получена посредством плавления соли, и при получении таким способом она состоит исключительно из ионов. Ионная жидкость может быть получена из гомогенного вещества, содержащего катионы одного типа и анионы одного типа, или в ней могут присутствовать катионы более чем одного типа и/или анионы более чем одного типа. Таким образом, ионную жидкость могут составлять катионы более чем одного типа и анионы одного типа. Кроме того, ионную жидкость могут составлять катионы одного типа и анионы одного или нескольких типов. Кроме того, ионную жидкость могут составлять катионы более чем одного типа катион и анионы более чем одного типа.

Термин "ионная жидкость" охватывает соединения, имеющие высокие температуры плавления, и соединения, имеющие низкие температуры плавления, например, на уровне или ниже комнатной температуры. Таким образом, многие ионные жидкости имеют температуры плавления ниже 200°C , в частности, ниже 100°C , около комнатной температуры (от 15 до 30°C) или даже ниже 0°C . Ионные жидкости, имеющие температуры плавления ниже приблизительно 30°C , обычно называют термином "ионные жидкости комнатной температуры" и часто получают из органических солей, имеющих азотсодержащие гетероциклические катионы. В ионных жидкостях комнатной температуры структуры катиона и аниона предотвращают образование упорядоченной кристаллической структуры, и, таким образом, соль является жидкой при комнатной температуре.

Ионные жидкости наиболее широко известны в качестве растворителей. Показано, что многие ионные жидкости имеют низкое давление пара, низкую термическую устойчивость, воспламеняемость и регенерируемость. Вследствие огромного числа доступных сочетаний анионов и катионов оказывается возможным тонкое регулирование физических свойств ионной жидкости (например, температуры плавления, плотности, вязкости и смешиваемости с водой или органическими растворителями) для выполнения требований конкретного применения.

Как правило, когда редкоземельные металлы экстрагируют из источников, таких как руды или отходы, получаемый в результате продукт представляет собой смесь редкоземельных металлов, растворенных в водном кислом растворе. В способе согласно настоящему изобретению редкоземельные металлы могут быть селективно экстрагированы непосредственно из водного кислого исходного материала, исключая необходимость осуществления значительной обработки исходного материала перед экстракцией.

Следует понимать, что в целях образования водной фазы и неводной фазы при введении в контакт с кислым раствором композиция, содержащая ионную жидкость, должна быть достаточно гидрофобной, таким образом, чтобы происходило разделение фаз водного раствора и композиции.

Посредством применения композиции, содержащей ионную жидкость, определенную согласно первому аспекту, неожиданно было обнаружено, что повышенная селективность и экстрагируемость могут быть получены при экстракции редкоземельных металлов из кислого раствора. Сочетание высокой экстрагируемости (определяемой коэффициентом распределения) и селективности (определяемой коэффициентами разделения) представляет собой ключ к эффективному в промышленном масштабе процессу разделения, потому что число стадий разделения, необходимых для получения продукта, может быть сокращено без ущерба для чистоты. Например, в способе согласно настоящему изобретению смеси диспрозия и неодима могут быть разделены при селективности (коэффициенте разделения) выше 1000:1 при однократном контакте. Это представляет собой существенное улучшение по сравнению с известными системами, которые описаны в табл. 1.

Без намерения ограничения какой-либо определенной теорией авторы считают, что присутствие центрального донорного атома азота в ионной жидкости обуславливает различные прочности связывания различных редкоземельных металлов в результате различных ионных радиусов вследствие лантанидного сжатия. Таким образом, некоторые редкоземельные металлы предпочтительно связываются экстрагентом, представляющим собой гидрофобную ионную жидкость, что приводит к эффективному внутригрупповому разделению редкоземельных металлов. Считают, что конфигурация этого переменного связывания азотом, составляющим часть ионной жидкости, обеспечивает особенно эффективную экстракцию редкоземельных металлов, описанную в настоящем документе. Тем не менее, следует понимать, что ионная жидкость, содержащая донорный атом азота, чтобы осуществлять разделение различных редкоземельных металлов, должна содержать дополнительные электронодонорные группы, вводимые в целях

обеспечения достаточной экстрагируемости.

Предпочтительно способ дополнительно включает извлечение редкоземельного металла из неводной фазы. Это извлечение может быть осуществлено с применением любых подходящих средств, однако оказывается предпочтительным, что редкоземельный металл извлекают из неводной фазы посредством промывания кислым промывочным раствором.

Следует понимать, что кислый промывочный раствор может представлять собой любой кислый раствор, который высвобождает редкоземельный металл из ионной жидкости. Согласно большинству вариантов осуществления кислый промывочный раствор представляет собой водный кислый промывочный раствор, и кислота будет практически оставаться в водной фазе в контакте с ионной жидкостью. Предпочтительно кислый промывочный раствор содержит водный раствор хлористоводородной кислоты или азотной кислоты.

Промывание редкоземельного металла может быть осуществлено любым подходящим способом. Предпочтительно ионную жидкость вводят в контакт с кислым промывочным раствором в течение двух или более циклов промывания, чтобы полностью очистить редкоземельный металл, предпочтительнее осуществляют 2 или 3 цикла промывания. Согласно некоторым вариантам осуществления может быть использован единственный цикл промывания. Термин "цикл промывания", который использован в настоящем документе, как правило, включает введение в контакт кислого промывочного раствора с композицией, достижение равновесия в течение некоторого промежутка времени, составляющего, например, от 15 до 30 минут, и разделение водной и органической фаз. Второй цикл может быть осуществлен посредством введения в контакт композиции с другим кислым промывочным раствором, в котором практически отсутствуют редкоземельные металлы.

Одно преимущество ионной жидкости в качестве экстрагента, который описан в отношении первого аспекта, заключается в том, что редкоземельный металл может быть очищен от ионной жидкости при относительно высоком значении pH. Это сокращает расходы, связанные с количеством и силой кислоты, необходимой для очистки редкоземельных металлов от ионной жидкости, и оборудованием, необходимым для содержания таких сильных кислот. Кроме того, оказывается возможной полная очистка редкоземельных металлов от ионной жидкости при относительно высоком значении pH, в то время как в случае многих известных экстрагентов, таких как P507, полная очистка тяжелых редкоземельных металлов (например, Tm(III), Yb(III), Lu(III)) является затруднительной даже при низком значении pH.

Таким образом, кислый промывочный раствор предпочтительно имеет значение pH, составляющее 0 или более. Согласно предпочтительным вариантам осуществления кислый промывочный раствор имеет значение pH, составляющее 1 или менее.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления способ включает экстракцию редкоземельного металла из смеси двух или более редкоземельных металлов. Предпочтительно кислый раствор содержит первый и второй редкоземельный металл, и способ включает:

(a) предпочтительное выделение первого редкоземельного металла в неводную фазу.

Предпочтительно, способ дополнительно включает на стадии (a) отделение неводной фазы от кислого раствора; и

(b) введение в контакт кислого раствора, обедненного первым редкоземельным металлом, с композицией, которая содержит ионную жидкость, и необязательное извлечение из нее второго редкоземельного металла.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления первый редкоземельный металл извлекают из неводной фазы на стадии (a), и вышеупомянутую неводную фазу возвращают и используют в качестве композиции на стадии (b).

Следует понимать, что поскольку экстрагируемость (коэффициент распределения) для конкретного редкоземельного металла изменяется в зависимости от pH, может оказаться предпочтительной экстракция различных редкоземельных металлов при различных значениях pH. Например, кислый раствор может иметь меньшее значение pH на стадии (a) по сравнению со значением pH на стадии (b). Предпочтительно кислый раствор имеет значение pH, составляющее менее чем 3,5 на стадии (a), и кислый раствор имеет значение pH, составляющее более чем 3,5 на стадии (b). Как правило, при определенном значении pH осуществляют 2 или 3 цикла экстракции. Хотя представленный выше вариант осуществления описывает экстракцию только при двух различных значениях pH, следует понимать, что разделение редкоземельных металлов обычно осуществляют в диапазоне значений pH с постепенным увеличением pH на множестве стадий экстракции. Например, когда разделяют три или более редкоземельных металлов, несколько стадий разделения могут быть осуществлены в определенном диапазоне pH, например, от 1 до 4.

Кислый раствор, из которого экстрагируют редкоземельный металл, может иметь любое подходящее значение pH. Предпочтительно редкоземельный металл экстрагируют при значении pH, составляющем более чем 1, предпочтительнее при значении pH, составляющем от 2 до 4.

Уровень pH кислого раствора редкоземельного металла можно регулировать любым подходящим способом, который хорошо известен специалистам в данной области техники. Например, уровень pH кислого раствора может быть изменен посредством добавления нейтрализаторов кислоты, таких как умеренно щелочные растворы, содержащие карбонат натрия, бикарбонат натрия, аммиак, CO₂, амины

или спирты.

Представленные выше варианты осуществления предусматривают отделение конкретного редкоземельного металла от другого редкоземельного металла непосредственно из кислого раствора редкоземельного металла при переменных уровнях pH. Однако следует понимать, что для разделения редкоземельных металлов может быть использована любая подходящая последовательность экстракции. Например, два или более редкоземельных металлов можно одновременно экстрагировать из кислого раствора в неводную фазу при повышенном значении pH с последующей обратной экстракцией из неводной фазы кислыми растворами, имеющими меньшее значение pH, чтобы разделить индивидуальные редкоземельные металлы. Таким образом, все или только некоторые редкоземельных металлов, которые присутствуют в кислом растворе, могут быть первоначально экстрагированы из кислого раствора с применением композиции, содержащей ионную жидкость.

Следует понимать, что разделение определенных пар редкоземельных металлов имеет особое значение вследствие их одновременного извлечения из ценных отходов. Например, Nd и Dy широко применяют в постоянных магнитах для многочисленных приложений, таких как жесткие диски, сканеры МРТ, электрические моторы и генераторы. Важную пару также составляют La и Eu вследствие своего общего применения в люминесцентных лампах, другие люминофоры содержат Y и Eu (люминофоры YOX); La, Ce и Tb (люминофоры LAP); Gd, Ce и Tb (люминофоры CBT); Ce и Tb (люминофоры CAT).

Таким образом, согласно предпочтительным вариантам осуществления первый редкоземельный металл представляет собой диспрозий, и второй редкоземельный металл представляет собой неодим. Согласно другим предпочтительным вариантам осуществления первый редкоземельный металл представляет собой лантан, и второй редкоземельный металл представляет собой европий. Согласно следующим предпочтительным вариантам осуществления первый редкоземельный металл представляет собой тербий, и второй редкоземельный металл представляет собой церий.

Композиция может быть введена в контакт с кислым раствором любым подходящим способом и в любом подходящем соотношении, таким образом, что между водной и неводной фазами осуществляется обмен редкоземельных металлов.

Композицию предпочтительно добавляют в кислый раствор в объемном соотношении, составляющем от 0,5:1 до 2:1, предпочтительно 0,7:1 до 1,5:1, предпочтительнее 0,8:1 до 1,2:1, например, 1:1. Тем не менее, следует понимать, что объемное соотношение будет изменяться в зависимости от способа введения кислого раствора в контакт с композицией, содержащей ионную жидкость.

Предпочтительно перед введением в контакт композиции с кислым раствором редкоземельного металла композицию выдерживают до достижения равновесия с кислым раствором, имеющим такое же значение pH, как кислый раствор редкоземельного металла. Таким образом, смесь композиции и кислого раствора будет, как правило, оставаться на желательном уровне pH в течение экстракции.

Композиция может быть введена в контакт с кислым раствором редкоземельного металла в любых условиях, подходящих для экстракции редкоземельного металла.

Следует понимать, что температура, используемая в течение введения в контакт кислого раствора с композицией, содержащей ионную жидкость, может представлять собой любую подходящую температуру, которая может изменяться в зависимости от вязкости композиции, содержащей ионную жидкость. Например, когда используют композицию повышенной вязкости, для получения оптимальных результатов может потребоваться более высокая температура.

Предпочтительно кислый раствор вводят в контакт с композицией при температуре окружающей среды, т.е. без внешнего нагревания или охлаждения. Тем не менее, следует понимать, что в течение экстракции может происходить естественное изменение температуры в результате введения в контакт композиции с кислым раствором.

Композиция может быть введена в контакт с кислым раствором редкоземельного металла в течение любого подходящего периода времени для упрощения экстракции редкоземельного металла в неводную фазу. Предпочтительно данный период времени определяют таким образом, чтобы было достигнуто равновесие, и оставались постоянными пропорции редкоземельного металла в водной и неводной фазах. Согласно предпочтительным вариантам осуществления способ включает введение в контакт кислого раствора редкоземельного металла и композиции в течение от 10 до 40 мин, предпочтительно от 15 до 30 мин.

Предпочтительно способ включает введение в контакт и физическое перемешивание кислого раствора редкоземельного металла и композиции. Такое перемешивание обычно ускоряет экстракцию редкоземельного металла. Любое подходящее устройство может быть использовано для достижения этой цели, и смесительное устройство хорошо известно в технике. Например, смесь можно перемешивать с применением смесителя или миксера. Смесительное устройство может содержать оборудование, специально предназначенное для многофазного перемешивания, такое как высокосдвиговые приспособления. В качестве альтернативы, перемешивание может включать встряхивание смеси, например, с применением встряхивателя, имитирующего движение запястья.

Разделение водной и неводной фаз может быть осуществлено любым подходящим способом, например, с применением маломасштабного устройства, такого как делительная воронка или устройство

Крэйга. Следует понимать, что фазы обычно выдерживают для отстаивания перед разделением. Отстаивание может быть осуществлено под действием силы тяжести или предпочтительно ускорено с применением дополнительного оборудования, такого как центрифуга. В качестве альтернативы, водная и неводная фазы могут быть разделены с применением оборудования, которое обеспечивает введение в контакт и разделение фаз, например, такого как центробежный экстрактор, пульсационная колонна или комбинированный смеситель-осадитель.

Следует понимать, что в целях экстракции или разделения некоторых редкоземельных металлов, могут быть осуществлены многостадийные процессы экстракции и разделения. Они могут включать несколько стадий экстракции кислого раствора редкоземельного металла композицией или несколько стадий обратной экстракции неводной фазы водным кислым раствором. Согласно настоящему изобретению требуется меньшее число стадий для разделения редкоземельных металлов, поскольку ионная жидкость в качестве экстрагента обеспечивает коэффициенты разделения и коэффициенты распределения, которые обычно превышают соответствующие значения, существующие в предшествующих системах.

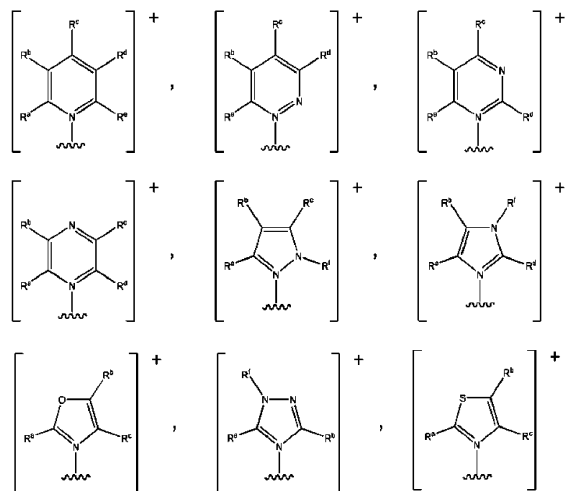
Термин "электронодонорная группа" (EDG) при использовании в настоящем документе следует понимать как означающий любую группу, имеющую пару электронов, доступную для образования координационной связи с акцептором. В частности, следует понимать, что электронодонорная группа, которая определена в настоящем документе, означает группы, имеющие доступную пару электронов, способную координировать редкоземельный металл с образованием комплекса металла и лиганда. Кроме того, следует понимать, что EDG, как правило, имеют единственный атом, который является донором электронов для образования связи. Однако, в качестве альтернативы, донорная группа может предоставлять электроны для образования одной или нескольких связей между атомами, т.е. EDG может представлять собой лиганд с гаптической, составляющей 2 или более.

Следует понимать, что расположение EDG и соединительных групп L_2 осуществлено таким образом, что EDG и центральный атом азота способны одновременно координировать редкоземельный металл.

Предпочтительно, когда металл одновременно координирует азот, соединяющий L_1 с каждой L_2 , и одну из EDG, кольцо, образованное азотом, L_2 , EDG и металлом, представляет собой 5- или 6-членное кольцо, предпочтительно 5-членное кольцо.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления $[Y^+]$ представляет собой ациклический катион, выбранный из $[-N(R^a)(R^b)(R^c)]^+$, $[-P(R^a)(R^b)(R^c)]^+$ и $[-S(R^a)(R^b)]^+$, причем каждый R^a , R^b и R^c независимо выбирают из необязательно замещенных C_{1-30} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп.

Согласно другим предпочтительным вариантам осуществления $[Y^+]$ представляет собой циклический катион, выбранный из



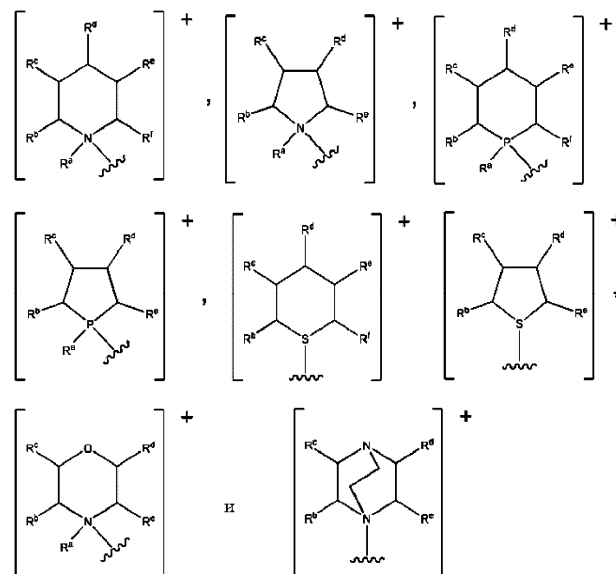
причем каждый R^a , R^b , R^c , R^d , R^e и R^f независимо выбранный из водорода и необязательно замещенных C_{1-30} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп, или любые два из R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , связанные с соседними атомами углерода, образуют необязательно замещенную метиленовую цепь $-(CH_2)_q-$, где q составляет от 3 до 6.

Соответственно, согласно предпочтительным вариантам осуществления по меньшей мере один из R^a , R^b , R^c , R^d , R^e и R^f представляет собой C_{1-5} алкильную группу, замещенную $-CO_2R^x$, $-OC(O)R^x$, $-CS_2R^x$, $-SC(S)R^x$, $-S(O)OR^x$, $-OS(O)R^x$, $-NR^x C(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(O)OR^y$, $-OC(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)OR^y$, $-OC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)SR^y$, $-SC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)NR^y R^z$, $-C(O)NR^y R^z$, $-C(S)NR^y R^z$, причем R^x , R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C_{1-6} алкила.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, $[Y^+]$ представляет собой насыщенный гетероциклический катион, выбранный из циклического аммония, 1,4-

диазабицикло[2.2.2]октания, морфолина, циклического фосфония, пиперазиния, пиперидиния, хинуклидиния и циклического сульфония.

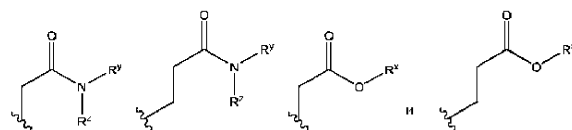
Предпочтительно $[Y^+]$ представляет собой насыщенный гетероциклический катион, имеющий формулу:



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

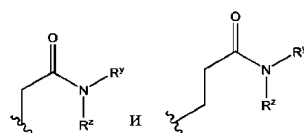
Предпочтительно по меньшей мере один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой C_{1-3} алкильную группу, замещенную $-CO_2R^x-C(O)NR^yR^z$, причем каждый R^x, R^y и R^z независимо выбран из C_{3-6} алкила.

Предпочтительнее по меньшей мере один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой группу, выбранную из



причем $R^y=R^z$, и при этом каждый R^x, R^y и R^z выбран из C_{3-6} алкила, предпочтительно C_4 -алкила, например, *i*-Bu.

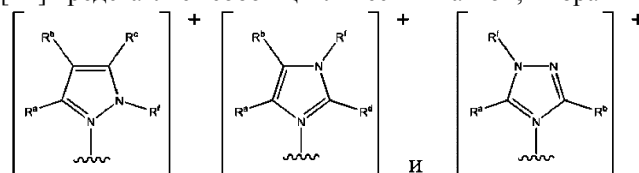
Еще предпочтительнее по меньшей мере один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой группу, выбранную из



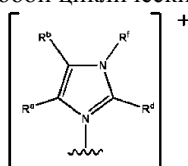
причем $R^y=R^z$, и при этом R^y и R^z выбраны из C_{3-6} алкила, предпочтительно C_4 -алкила, например, *i*-Bu.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой замещенную C_{1-5} алкильную группу, а остальные из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f независимо выбраны из H и незамещенных C_{1-5} алкильных групп. Предпочтительно остальные из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляют собой H.

Предпочтительно, $[Y^+]$ представляет собой циклический катион, выбранный из



Предпочтительнее $[Y^+]$ представляет собой циклический катион



При этом предпочтительно R^f представляет собой замещенную C_{1-5} алкильную группу, а остальные

из R^a , R^b , R^c , R^d , R^e и R^f независимо выбраны из H и незамещенных C_{1-5} алкильных групп.

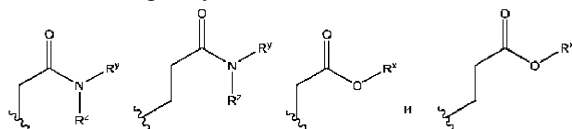
Согласно предпочтительным вариантам осуществления L_1 представляет собой соединительную группу, выбранную из C_{1-10} алкандиильных и C_{1-10} алкендиильных групп, предпочтительнее выбранную из C_{1-5} алкандиильных и C_{2-5} алкендиильных групп, и наиболее предпочтительно выбранную из C_{1-5} алкандиильных групп, например, соединительную группу, выбранную из $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ и $-C_3H_6-$.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления каждая L_2 представляет собой соединительную группу, независимо выбранную из C_{1-2} алкандиильных и C_2 -алкендиильных групп, предпочтительно выбранную из C_{1-2} алкандиильных групп, например, независимо выбранную из $-CH_2-$, $-C_2H_4-$.

Каждая EDG может представлять собой любую подходящую электронодонорную группу, способную образовывать координационную связь с редкоземельным металлом с образованием комплекса металла и лиганда.

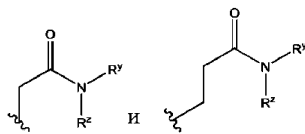
Предпочтительно каждая EDG представляет собой электронодонорную группу, независимо выбранную из $-CO_2R^x$, $-OC(O)R^x$, $-CS_2R^x$, $-SC(S)R^x$, $-S(O)OR^x$, $-OS(O)R^x$, $-NR^xC(O)NR^yR^z$, $-NR^xC(O)OR^y$, $-OC(O)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)OR^y$, $-OC(S)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)SR^y$, $-SC(S)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)NR^yR^z$, $-C(O)NR^yR^z$, $-C(S)NR^yR^z$, причем R^x , R^y и R^z независимо выбраны из H или C_{1-6} алкила. Предпочтительнее каждая EDG представляет собой электронодонорную группу, независимо выбранную из $-CO_2R^x$, $-C(O)NR^yR^z$, причем каждый R^x , R^y и R^z независимо выбран из C_{3-6} алкила.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления каждая $-L_2$ -EDG представляет собой электронодонорную группу, независимо выбранную из



причем $R^y=R^z$, и при этом каждый R^x , R^y и R^z выбран из C_{3-6} алкила, предпочтительно C_4 -алкила, например, *i*-Bu.

Предпочтительнее каждая $-L_2$ -EDG представляет собой электронодонорную группу, независимо выбранную из



причем $R^y=R^z$, и при этом R^y и R^z выбраны из C_{3-6} алкила, предпочтительно C_4 -алкила, например, *i*-Bu.

Следует понимать, что, как представлено выше, экстракцию редкоземельных металлов обеспечивает определенная функциональность катиона ионной жидкости. Таким образом, любые подходящие анионные частицы $[X^-]$ могут быть использованы в качестве части ионной жидкости, применяемой в способе согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно $[X^-]$ представляет собой одну или несколько анионных частиц, выбранных из гидроксидов, галогенидов, пергалогенидов, псевдогалогенидов, сульфатов, сульфитов, сульфонов, сульфонилов, фосфатов, фосфитов, фосфонатов, метидов, боратов, карбоксилатов, азолатов, карбонатов, карбаматов, тиофосфатов, тиокарбоксилатов, тиокарбаматов, тиокарбонатов, ксантатов, тиосульфатов, нитрата, нитрита, тетрафторбората, гексафторфосфата, перхлората, галометаллатов, аминокислот, боратов, полифторалкоксиалюминатов.

Например, $[X^-]$ предпочтительно представляет собой одну или несколько анионных частиц, выбранных из следующих:

- галогенидный анион, выбранный из F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- пергалогенидный анион, выбранный из $[I_3]^-$, $[I_2Br]^-$, $[IBr_2]^-$, $[Br_3]^-$, $[Br_2C]^-$, $[BrCl_2]^-$, $[ICl_2]^-$, $[I_2Cl]^-$, $[Cl_3]^-$;
- псевдогалогенидный анион, выбранный из $[N_3]^-$, $[NCS]^-$, $[NCS]^-$, $[NCO]^-$, $[CN]^-$;
- сульфатный анион, выбранный из $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[R^2OSO_2O]^-$;
- сульфитный анион, выбранный из $[HSO_3]^-$, $[SO_3]^{2-}$, $[R^2OSO_2]^-$;
- сульфонатный анион, выбранный из $[R^1SCO_2O]^-$;
- сульфонимидный анион, выбранный из $[(R^1SO_2)_2N]^-$;
- фосфатный анион, выбранный из $[H_2PO_4]^-$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2]^-$;
- фосфитный анион, выбранный из $[H_2PO_3]^-$, $[HPO_3]^{2-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO]^-$;
- фосфонатный анион, выбранный из $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1P(O)(OR^2)O]^-$;
- метидный анион, выбранный из $[(R^1SO_2)_3C]^-$;
- боратный анион, выбранный из бисоксалатобората, бисмалонатобората, тетраакис[3,5-бис(трифторметил)фенил]бората, тетраакис(пентафторфенил)бората;
- карбоксилатный анион, выбранный из $[R^2CO_2]^-$;
- азолатный анион, выбранный из 3,5-динитро-1,2,4-триазолата, 4-нитро-1,2,3-триазолата, 2,4-

динитроимидазолат, 4,5-динитроимидазолат, 4,5-дицианоимидазолат, 4-нитроимидазолат, тетразолат;

о) серосодержащий анион, выбранный из тиокарбонатов (например, $[R^2OCS_2]^-$), тиокарбаматов (например, $[R^2NCS_2]^-$), тиокарбоксилатов (например, $[R^1CS_2]^-$), тиофосфатов (например, $[(R^2O)_2PS_2]^-$), тиосульфатов (например, $[RS(O)_2S]^-$), тиосульфатов (например, $[ROS(O)_2S]^-$);

р) нитратный ($[NO_3]^-$) или нитритный ($[NO_2]^-$) анион;

q) тетрафторборатный ($[BF_4]^-$), гексафторфосфатный ($[PF_6]^-$), гексафторантимонатный ($[SbF_6]^-$) или перхлоратный ($[ClO_4]^-$) анион;

г) карбонатный анион, выбранный из $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[R^2CO_3]^-$; предпочтительно $[MeCO_3]^-$;

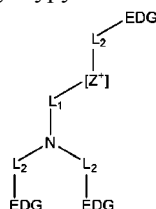
с) полифторалкоксиалюминатные анионы, выбранные из $[Al(OR^F)_4]^-$, причем R^F выбирают из C_{1-6} алкила, замещенного одной или несколькими фторидными группами;

где R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, которую составляют C_1 - C_{10} -алкил, C_6 -арил, C_1 - C_{10} -алкил(C_6)арил и C_6 -арил(C_1 - C_{10})алкил, каждый из которых может содержать в качестве заместителя одну или несколько групп, в качестве которых выбраны фтор, хлор, бром, йод, C_1 - C_6 алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкил, C_6 - C_{10} -арил, C_7 - C_{10} -алкарил, C_7 - C_{10} -аралкил, $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2R^x$, $-OC(O)R^x$, $-C(O)R^x$, $-C(S)R^x$, $-CS_2R^x$, $-SC(S)R^x$, $-S(O)(C_1-C_6)$ алкил, $-S(O)O(C_1-C_6)$ алкил, $-OS(O)(C_1-C_6)$ алкил, $-S(C_1-C_6)$ алкил, $-S-S(C_1-C_6)$ 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 гетероциклическая группа, причем R^x , R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C_1 - C_6 -алкила, и при этом R^1 может также представлять собой фтор, хлор, бром или йод.

Хотя $[X^-]$ может представлять собой любой подходящий анион, оказывается предпочтительным, что $[X^-]$ представляет собой некоординирующий анион. Термин "некоординирующий анион", который использован в настоящем документе и является распространенным в области химии ионных жидкостей и координационных соединений металлов, предназначен для описания аниона, который не координирует или лишь слабо координирует атом или ион металла. Как правило, некоординирующие анионы содержат свой заряд, распределенный по нескольким атомам в молекуле, что значительно ограничивает их координирующую способность. Это ограничивает эффективное взаимодействие аниона с селективной координацией катиона $[Cat^+]$ и редкоземельного металла.

Таким образом, предпочтительнее, $[X^-]$ представляет собой одну или несколько некоординирующих анионных частиц, выбранных из следующих анионов: бистрифлидид, трифлат, тозилат, перхлорат, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат, тетракис(пентафторфенил)борат, тетрафторборат, гексафторантимонат и гексафторфосфат; и предпочтительно из бистрифлидидного и трифлатного анионов.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления, $[Cat^+]$ представляет собой одну или несколько ионных частиц, имеющих структуру:



где $[Z^+]$ представляет собой группу, выбранную из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофуния, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазациклодецена, диазациклононена, 1,4-дизабицикло[2.2.2]октания, диазациклоундецена, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолия, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиначолия, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

Следует понимать, что композиция может содержать ионную жидкость, которая определена выше, в сочетании с разбавителем. Как правило, разбавитель может быть использован в целях уменьшения вязкости композиции, когда ионная жидкость имеет высокую вязкость, что ограничивает ее практическое применение в жидкость-жидкостной экстракции. Разбавитель также может быть использован для сокращения расходов, когда разбавитель дешевле в производстве, чем ионная жидкость. Следует понимать, что любой разбавитель, добавляемый в композицию, должен быть достаточно гидрофобным, таким образом, чтобы обеспечивать разделение композиции и кислого раствора редкоземельного металла на водную и неводную фазы. Согласно некоторым вариантам осуществления разбавитель может усиливать гидрофобность композиции.

Таким образом, согласно предпочтительным вариантам осуществления композиция дополнительно

содержит низковязкую ионную жидкость. Термин "низковязкая ионная жидкость" следует понимать как означающий, что эта ионная жидкость имеет меньшую вязкость, чем описанная выше ионная жидкость в качестве экстрагента. Как упомянуто выше, следует понимать, что низковязкая ионная жидкость должна быть достаточно гидрофобной, таким образом, чтобы обеспечивать разделение композиции и кислого раствора редкоземельного металла на водную и неводную фазы. Кроме того, следует понимать, что гидрофобность могут обеспечивать катион и/или анион низковязкой ионной жидкости.

Посредством применения ионной жидкости в качестве разбавителя может сохраняться уменьшение летучести и воспламеняемости, обеспечиваемое ионной жидкостью в качестве экстрагента, что потенциально делает процесс экстракции редкоземельных металлов более безопасным и благоприятным для окружающей среды.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления катион низковязкой ионной жидкости выбирают из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодесценция, диазабициклононения, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундесценция, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфоллина, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиразолия, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

Предпочтительно катион низковязкой ионной жидкости выбирают из групп фосфония, имидазолия и аммония.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления, катион низковязкой ионной жидкости выбирают из $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$ и $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, причем каждый R^3 , R^4 , R^5 и R^6 независимо выбирают из необязательно замещенных C_{1-20} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп.

Согласно более предпочтительным вариантам осуществления катион низковязкой ионной жидкости $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, причем каждый R^3 , R^4 , R^5 независимо выбирают из C_{1-10} алкила, предпочтительно C_{2-6} алкила, и R^6 выбирают из C_{4-20} алкила, предпочтительно C_{8-14} алкила. Например, катион низковязкой ионной жидкости может быть выбран из триэтилоктилфосфония ($[P_{222(8)}]^+$), трибутилоктилфосфония ($[P_{444(8)}]^+$), тригексилоктилфосфония ($[P_{666(8)}]^+$), тригексилдецилфосфония ($[P_{666(10)}]^+$) и тригексилтетрадецилфосфония ($[P_{666(14)}]^+$).

Согласно другим более предпочтительным вариантам осуществления катион низковязкой ионной жидкости представляет собой $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, причем R^3 , R^4 , R^5 выбирают из C_{4-14} алкила, предпочтительно C_{6-10} алкила, и R^6 выбирают из C_{1-4} алкила, предпочтительно C_{1-2} алкила. Например, катион низковязкой ионной жидкости может быть выбран из триоктилметиламмония, трис(2-этилгексил)метиламмония и тетрабутиламмония.

Согласно другим предпочтительным вариантам осуществления катион низковязкой ионной жидкости выбирают из катионов имидазолия, содержащих в качестве заместителя одну или несколько C_{1-20} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп, предпочтительно две C_{1-10} алкильные группы, предпочтительнее одну метильную группу и одну C_{1-10} алкильную группу. Например, катион низковязкой ионной жидкости может быть выбран из 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-гексил-3-метилимидазолия и 1-октил-3-метилимидазолия.

Следует понимать, что любая подходящая анионная группа может быть использована в качестве аниона низковязкой ионной жидкости. Предпочтительно анион низковязкой ионной жидкости является таким, как описано выше в отношении анионной группы $[X^-]$. Например, оказывается наиболее предпочтительным, что анион низковязкой ионной жидкости представляет собой некоординирующий анион, который описан выше. Следует понимать, что может присутствовать избыток анионов из низковязкой ионной жидкости по сравнению с ионной жидкостью в качестве экстрагента. Таким образом, оказывается особенно предпочтительным, что анион низковязкой ионной жидкости представляет собой некоординирующий анион.

По этой причине оказывается предпочтительным ограничение полного количества галогенидных или псевдогалогенидных анионов в композиции. Например, согласно предпочтительным вариантам осуществления композиция содержит менее чем 25% галогенидных или псевдогалогенидных анионов, предпочтительно менее чем 20%, предпочтительнее менее чем 15%, наиболее предпочтительно менее чем 10%, например, менее чем 5% по отношению к полному содержанию анионов. Согласно некоторым вариантам осуществления в композиции практически отсутствуют галогенидные или псевдогалогенидные анионы.

В качестве альтернативы или в качестве дополнения, композиция может дополнительно содержать один или несколько разбавителей, не представляющих собой -ионные жидкости. Например, согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления, композиция дополнительно содержит один или несколько органических растворителей. Следует понимать, что подходящие органические растворители должны включать гидрофобные и некоординирующие растворители. Термин "некоординирующий

растворитель", который использован в настоящем документе и является распространенным в области химии координационных соединений металлов, предназначен для описания растворителя, который не координирует или лишь слабо координирует атомы или ионы металла.

Подходящие органические растворители включают, не ограничиваясь ими, углеводородные растворители, такие как C_{1-20} алканы, алкены или циклоалканы, ароматические растворители, такие как толуол или бензол, C_6+ -спирты, такие как *n*-гексанол, простозфирные растворители, такие как диэтиловый эфир, дипропиловый эфир, дибутиловый эфир и метил-трет-бутиловый эфир, или галогенированные растворители, такие как тетрахлорметан, тетрахлорэтан, хлороформ, дихлорметан, хлорбензол или фторбензол. Предпочтительно органический растворитель представляет собой углеводородный растворитель.

Ионная жидкость может присутствовать в композиции в любой концентрации, подходящей для экстракции редкоземельных металлов, и следует понимать, что эта концентрация будет изменяться в зависимости от конкретного приложения и pH. В частности, следует понимать, что для разделения редкоземельных металлов является желательным конкурентное разделение. Например, концентрация ионной жидкости должна быть достаточно низкой, чтобы предотвратить экстракцию всех присутствующих редкоземельных металлов. Таким образом, концентрация ионной жидкости будет, как правило, зависеть от концентрации экстрагируемых редкоземельных металлов и значения pH, при котором проводится разделение. Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления ионная жидкость присутствует в композиции в концентрации, составляющей по меньшей мере 0,001 М, предпочтительно от 0,005 М до 0,01 М.

Согласно другим вариантам осуществления композиция может состоять, в основном, из ионной жидкости.

Следует понимать, что концентрация ионной жидкости в композиции может изменяться для достижения определенной целевой вязкости композиции. Кроме того, следует понимать, что характер низковязкой ионной жидкости или другого разбавителя может быть изменен в целях получения определенного уровня вязкости.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления вязкость композиции находится в диапазоне от 50 до 500 мПа·с при 298 К, когда композиция содержит раствор ионной жидкости в низковязкой ионной жидкости. Когда ионная жидкость находится в растворе органического растворителя, следует понимать, что композиция будет, вероятно, иметь менее высокую вязкость, составляющую, например, менее чем 50 мПа·с. Вязкость может быть измерена любым подходящим способом; например, вязкость может быть измерена с применением ротационного дискового вискозиметра при переменной температуре.

Согласно некоторым вариантам осуществления кислый раствор может быть получен посредством выщелачивания редкоземельного металла из его источника с применением кислоты, например, минеральной кислоты, такой как хлористо-водородная, азотная, хлорная или серная кислота, как правило, хлористо-водородная или азотная кислота. Предпочтительно источник редкоземельного металла представляет собой минерал или отходы. Однако следует понимать, что кислый раствор редкоземельного металла или смесь редкоземельных металлов можно получать любым подходящим способом из любого источника редкоземельного металла.

Концентрация редкоземельных металлов в кислом растворе составляет, как правило, от 60 ч./млн. до 2000 ч./млн. Тем не менее, следует понимать, что может быть использована любая подходящая концентрация редкоземельных металлов в кислом растворе.

Как правило, редкоземельные металлы получают из редкоземельных руд, которые добывают и перерабатывают разнообразными способами в зависимости от конкретной руды. Такие способы хорошо известны в технике. Обычно после добычи эти способы могут включать такие стадии, как измельчение, прокаливание для удаления карбонатов, химическую обработку (например, обработку щелочью/гидроксидом) и, наконец, выщелачивание кислотой с получением водного кислого раствора, содержащего смесь редкоземельных металлов.

Примеры содержащих редкоземельные металлы минералов, которые присутствуют в редкоземельных рудах, представляют собой эсхинит, алланит, апатит, бастнезит, браннерит, бритолит, эвдиалит, эвксенит, фергусонит, гадолинит, каинит, лопарит, монацит, паризит, перовскит, пироксид, ксенотим, иттроцерит, хуанхоит, цебаит, флоренсит, синхизит, самарскит и кнопит.

Редкоземельные металлы могут быть также получены в возрастающих количествах из переработанных отходов. По мере роста всемирного спроса на редкоземельные металлы становится все более привлекательным получение редкоземельных металлов из переработанных отходов, в частности, в тех странах, где отсутствуют пригодные для добычи месторождения редкоземельных руд. Отходы редкоземельных металлов могут быть получены из разнообразных источников, например, путем прямой переработки лома/остатков редкоземельных металлов из производственных отходов, "добычи в городских условиях" содержащих редкоземельные металлы отслуживших свой срок изделий или добычи на полигонах городских и промышленных отходов, содержащих редкоземельные металлы. Поскольку редкоземельные металлы все больше используются в потребительских изделиях, также возрастает количество редкоземель-

ных металлов, которые могут быть получены из таких отходов.

Отходы, которые могут содержать редкоземельные металлы, представляют собой магнитные стружки и забракованные магниты, содержащие редкоземельные элементы остатки от производства/переработки металлов (например, остатки из плавильных печей и электродуговых печей или промышленные остатки, такие как фосфогипс и красный шлам), люминофоры, такие как люминофоры, которые содержат люминесцентные лампы, светодиоды, подсветки жидкокристаллических дисплеев, плазменные экраны и катодно-лучевые трубки, постоянные магниты (например, NdFeB), такие как те, которые используют автомобили, мобильные телефоны, дисководы для жестких дисков, компьютеры и периферические устройства, электронные кухонные устройства, ручные инструменты, электрические бритвы, промышленные электрические моторы, электрические велосипеды, электромобильные и гибридные автомобильные моторы, ветротурбогенераторы, никель-металлогидридные батареи, такие как те, которые используют перезаряжаемые аккумуляторы и электромобильные и гибридные автомобильные аккумуляторы, полировальные порошки для стекла, катализаторы крекинга в псевдоожигенном слое и оптический стекло. Основные источники отходов отслуживших свой срок изделий, содержащих редкоземельные металлы, в отношении ценности представляют собой постоянные магниты, никель-металлогидридные батареи и люминесцентные лампы, а также лом в форме отходов магнитных стружек.

Редкоземельные металлы обычно экстрагируют из отходов посредством выщелачивания минеральными кислотами с необязательной дополнительной обработкой для удаления примесей, таких как переходные металлы. В результате этого получают кислый раствор редкоземельных металлов, который может быть использован в качестве исходного материала для разделения и очистки индивидуальных редкоземельных металлов.

Таким образом, преимущество настоящего изобретения заключается в том, что редкоземельные металлы могут быть экстрагированы с высокой селективностью и экстрагируемостью непосредственно из кислого раствора редкоземельного металла, который может быть удобным образом получен в процессе экстракции руд или отходов.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предложена ионная жидкость ($[Cat^+][X^-]$), практически такая, как описано выше в настоящем документе.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предложена композиция, практически такая, как описано выше в настоящем документе.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления композиция дополнительно содержит редкоземельный металл. Следует понимать, что композиция, содержащая редкоземельный металл, сама по себе может представлять собой ценный ресурс, и не всегда оказывается желательным отделение редкоземельного металла, например, посредством промывания кислотой.

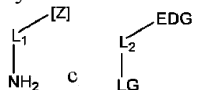
Например, композиция, дополнительно содержащая редкоземельный металл, может быть использована для электроосаждения редкоземельного металла или осаждения одного или нескольких редкоземельных металлов (например, щавелевой кислотой).

Электроосаждение редкоземельных металлов из ионных жидкостей и осаждение редкоземельных металлов из раствора хорошо известны в технике и может быть осуществлено любым подходящим способом, что должен понимать специалист в данной области техники.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предложено применение композиции, дополнительно содержащей редкоземельный металл, для электроосаждения редкоземельного металла.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предложено применение композиции, дополнительно содержащей редкоземельный металл, для осаждения редкоземельного металла.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предложен способ получения ионной жидкости по п.59 формулы изобретения, причем указанный способ включает реакцию



где LG представляет собой уходящую группу.

Термин "уходящая группа" при использовании в настоящем документе следует понимать как означающий группу, которая может быть удалена из молекулы посредством реакции с нуклеофильным центром; в частности, уходящая группа уходит с парой электронов при гетеролитическом разрыве связи. Уходящая группа обычно представляет собой группу, которая способна стабилизировать дополнительную электронную плотность, которая возникает в результате гетеролитического разрыва связи. Такие группы хорошо известны в области химии.

Следует понимать, что группа [Z] может представлять собой любую группу, которая способна замещать уходящую группу с образованием катиона $[Z^+]$, который определен выше в настоящем документе.

Следует понимать, что уходящая группа, которая определена в настоящем документе, является такой, что первичный амин, соединенный посредством L_1 с [Z], может замещать уходящую группу с образованием связи между атомом азота и группой L_2 , и такой, что группа [Z] может замещать уходящую группу с образованием связи между [Z] и группой L_2 .

Уходящая группа может, например, представлять собой группу, выбранную из диазота, диалкиловых эфиров, перфторалкилсульфонатов, таких как трифлат, тозилат или мезилат, галогенов, таких как Cl, Br и I, воды, спиртов, нитрата, фосфат, простых тиоэфиров и аминов. Предпочтительно уходящую группу LG выбирают из галогенов, предпочтительнее уходящая группа LG представляет собой Cl.

Такие реакции замещения, которые описаны в настоящем документе, хорошо известны в технике и могут быть без затруднений осуществлены специалистом в данной области техники.

При получении ионной жидкости этим способом ионная жидкость, имеющая свойства преимущественной экстракции редкоземельного металла, может быть удобным образом синтезирована в одну стадию, что сокращает повышенные расходы, связанные с многостадийным синтезом.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предложено применение ионной жидкости или композиции, дополнительно содержащей редкоземельный металл, как описано в настоящем документе, для экстракции редкоземельных металлов. Предпочтительно ионную жидкость или композицию используют для предпочтительной экстракции первого редкоземельного металла из раствора, который содержит первый и второй редкоземельные металлы.

Далее настоящее изобретение будет проиллюстрировано посредством следующих примеров со ссылкой на представленные ниже фигуры, причем:

на фиг. 1 представлен график, иллюстрирующий коэффициенты распределения для экстракции ряда редкоземельных металлов согласно варианту осуществления настоящего изобретения; и

на фиг. 2 представлена кристаллическая структура катиона $[\text{MAIL}]^+$ в координации с Nd после экстракции из кислого (HCl) раствора, содержащего $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

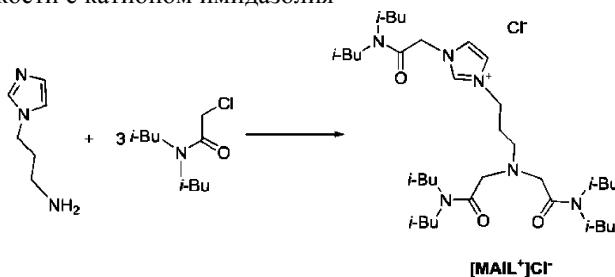
Примеры

Пример 1. Синтез ионной жидкости.

Общая процедура синтеза ионной жидкости согласно вариантам осуществления настоящего изобретения.

Реакционную смесь, содержащую 3 моль N,N-диалкил-2-хлорацетамид и субстрат, имеющий структуру $\text{H}_2\text{N-L}_1\text{-[Z]}$, перемешивали в галогенированном растворителе (например, CHCl_3 , CH_2Cl_2 и т.д.) или ароматическом растворителе (например, толуоле, ксилоле и т.д.) при температуре от 60 до 70°C в течение от 7 до 15 суток. После охлаждения отфильтровывали твердое вещество и многократно промывали органическую фазу раствором 0,1-0,2 М HCl до тех пор, пока водная фаза не проявляла умеренную кислотность ($\text{pH} \geq 2$). Органическую фазу затем промывали 2-3 раза раствором 0,1 М Na_2CO_3 и, наконец, промывали деионизированной водой до тех пор, пока водная фаза не проявляла нейтральное значение pH. Растворитель удаляли в высоком вакууме, получая в качестве продукта ионную жидкость (с хлоридным анионом) в форме высоковязкой жидкости. Эту ионную жидкость можно использовать в полученном виде, или хлоридный анион можно замещать другими анионами (такими как, например, бистрифлимида, трифлат, гексафторфосфат и т.д.) с применением традиционных способов замещения, например, посредством реакции соли щелочного металла, содержащей желательный анион, с ионной жидкостью в органическом растворителе.

Синтез ионной жидкости с катионом имидазолия



Добавляли 1-(3-аминопропил)имидазол (0,05 моль) к N,N-диизобутил-2-хлорацетамиду (0,15 моль) в трехгорлой круглодонной колбе объемом 500 мл. Затем добавляли триэтиламин (0,11 моль) вместе с хлороформом (200 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре и затем перемешивали при температуре от 60 до 70°C в течение 7 суток. Затем реакционную смесь охлаждали и после фильтрования последовательно промывали растворами 0,1 М HCl, 0,1 М Na_2CO_3 и деионизированной водой (как описано в общей процедуре). Растворитель удаляли из нейтрализованной органической фазы при давлении 8 мбар (6 мм рт.ст.) и, наконец, при температуре 60°C и давлении 0,067 мбар (0,05 мм рт.ст.). Ионную жидкость $[\text{MAIL}]^+\text{Cl}^-$ получали в форме высоковязкой желтой жидкости.

Ионную жидкость $[\text{MAIL}]^+\text{Cl}^-$ (0,025 моль) растворяли в хлороформе и добавляли бис(трифторметан)сульфонамид лития (LiNTf_2) (0,03 моль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч и затем органическую фазу многократно промывали деионизированной водой. Наконец, растворитель удаляли из органической фазы в вакууме (0,13 мбар, 0,1 мм рт.ст.) при 65°C, получая содержащую бистрифлимидный анион ионную жидкость $[\text{MAIL}]^+[\text{NTf}_2]^-$.

Пример 2. Жидкость-жидкостная экстракция редкоземельных металлов с применением $[\text{MAIL}]^+[\text{NTf}_2]^-$.

Общая процедура экстракции редкоземельных металлов.

Равные объемы (от 2 до 5 мл) экстрагента в форме ионной жидкости ($[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ в $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$) и кислого водного исходного раствора, содержащего редкоземельные металлы в HCl , встряхивали до достижения равновесия в течение 15-30 мин, используя встряхиватель, имитирующий движение запястья. Фазы центрифугировали, и водную фазу анализировали на содержание редкоземельных металлов методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП), хотя следует понимать, что может быть использован любой подходящий метод анализа. Содержание редкоземельных металлов, экстрагированных в органическую фазу ионной жидкости, определяли посредством массового баланса с применением измерений методом ОЭС-ИСП.

Коэффициент распределения индивидуального редкоземельного металла определяли как соотношение его концентрации в фазе ионной жидкости и его концентрации в водной фазе (рафинат). $D_M = [M]_{\text{IL}}/[M]_{\text{Aq}}$, где IL представляет собой фазу ионная жидкость, и Aq представляет собой водную фазу (рафинат).

Коэффициент разделения (SF) для индивидуальной пары редкоземельных металлов представляет собой соотношение коэффициента распределения первого редкоземельного металла и коэффициента распределения второго редкоземельного металла. Например, коэффициент разделения диспрозия по отношению к неодиму составляет $D_{\text{Dy}}/D_{\text{Nd}}$. Следует понимать, что коэффициенты разделения, оцениваемые по независимо полученным коэффициентам распределения, оказываются ниже, чем фактические коэффициенты разделения, получаемые в ходе разделения смесей редкоземельных металлов в процессе конкурентного разделения (см. приведенные ниже примеры).

Коэффициенты распределения индивидуальных редкоземельных металлов получали посредством отдельной экстракции согласно приведенной выше общей процедуре с применением 0,0075 М $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ в $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$ и солянокислого раствора 200 мг/л (ч./млн.) хлорида соответствующего редкоземельного металла (где 200 ч./млн. означает концентрацию раствора в расчете на элементарный металл). На фиг. 1 представлен график коэффициентов распределения для каждого редкоземельного металла в зависимости от pH, показывающий, что ионная жидкость согласно настоящему изобретению может быть использована для экстракции редкоземельных металлов в диапазоне значений pH.

Разделение Dy и Nd.

Водный раствор HCl , содержащий $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60 мг/л (ч./млн.) Dy) и $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1400 мг/л (ч./млн.) Nd) при pH 3 экстрагировали экстрагентом, представляющим собой ионную жидкость (0,005 М $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ в $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$), согласно общей процедуре, приведенной выше. В результате однократного контакта (экстракции) получили $D_{\text{Dy}} = 13,45$, $D_{\text{Nd}} = 0,0124$, $\text{SF}_{\text{Dy-Nd}} = 1085$.

Этот коэффициент разделения (1085) значительно превышает коэффициенты разделения, полученные при разделении Dy/Nd посредством систем предшествующего уровня техники, представленных в таблице 1 (максимальный коэффициент 239).

Разделение Eu и La.

Водный раствор HCl , содержащий $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65 мг/л (ч./млн.) Eu) и $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (470 мг/л (ч./млн.) La) при pH 3 экстрагировали экстрагентом, представляющим собой ионную жидкость (0,005 М $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ в $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$), согласно общей процедуре, приведенной выше. В результате однократного контакта (экстракции) получили $D_{\text{Eu}} = 9,3$,

$D_{\text{La}} = 0,044$, $\text{SF}_{\text{Eu-La}} = 211$.

Разделение Tb и Ce.

Водный раствор HCl содержащий $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (530 мг/л (ч./млн.) Tb) и $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (950 мг/л (ч./млн.) Ce) при pH 3 экстрагировали экстрагентом, представляющим собой ионную жидкость (0,0075 М $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ в $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$), согласно общей процедуре, приведенной выше. В результате однократного контакта (экстракции) получили $D_{\text{Tb}} = 11,2$, $D_{\text{Ce}} = 0,068$, $\text{SF}_{\text{Tb-Ce}} = 162$.

Пример 3. Очистка редкоземельных металлов от $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$.

При pH 3 очищали Dy(III) (200 ч./млн.) от органической фазы, содержащей $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ в $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$ (0,005 М), осуществляя два последовательных контакта. Органическую фазу вводили в контакт с равным объемом водного раствора HCl (0,2 М) и встряхивали до достижения равновесия в течение 15-30 минут, используя встряхиватель, имитирующий движение запястья. В первом контакте очищали 140 ч./млн. Dy(III), и во втором контакте очищали 55 ч./млн. Dy(III).

Аналогичным образом, из наблюдения коэффициентов распределения на фиг. 1 ясно, что у тяжелых редкоземельных металлов, такие как Tm, Yb и Lu, коэффициенты распределения значительно уменьшаются при увеличении кислотности. Таким образом, авторы также предполагают, что тяжелые редкоземельные металлы могут быть очищены от ионной жидкости согласно настоящему изобретению при относительно высоких значениях pH.

Приведенные выше примеры показывают, что значительное увеличение коэффициентов разделения в основных парах редкоземельных металлов может быть получено посредством применения ионной жидкости согласно настоящему изобретению (например, Nd/Dy: магнит Nd-Dy, Eu/La: люминофор белой лампы, Tb/Ce: люминофор зеленой лампы). Кроме того, редкоземельные металлы могут быть преимуще-

ственно очищены от ионной жидкости при относительно высоких значениях pH по сравнению с системами предшествующего уровня техники.

Без намерения ограничения какой-либо определенной теорией авторы считают, что тяжелые редкоземельные металлы проявляют более выраженное увеличение коэффициентов распределения, чем легкие редкоземельные металлы, в результате усиленного образования более гидрофобной дважды координированной частицей редкоземельного металла $M \cdot ([MAIL^+][NTf_2^-])_2$ по сравнению с однократно координированной частицей $M \cdot ([MAIL^+][NTf_2^-])$. Авторы считают, что более гидрофобная частица будет легче экстрагироваться в органическую фазу в процессе разделения, приводя к увеличению коэффициентов распределения.

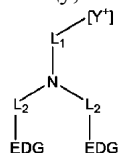
Исследования методами ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии показали, что дважды координированные частицы присутствуют в большей степени в растворах Lu и ионной жидкости, чем в растворах La и ионной жидкости, что демонстрирует дифференциацию между тяжелыми и легкими редкоземельными металлами, достигаемую посредством ионной жидкости согласно настоящему изобретению.

Кроме того, оптимизированная геометрия комплексов $LaCl_3 \cdot ([MAIL^+][Cl^-])_2$ и $LuCl_3 \cdot ([MAIL^+][Cl^-])_2$ показывает, что расстояние между третичным центральным атомом азота ионной жидкости катион и атомом металла значительно больше в случае La (~2,9 Å, отсутствие связи), чем в случае Lu (~2,6 Å, наличие связи), что также подтверждает ослабленное связывание ионной жидкости в случае легких редкоземельных металлов. В то же время, электронодонорные группы, в данном случае амидные группы, соединенные с атомом азота, связываются с металлом весьма близким образом в обоих случаях. Этот результат показывает, что центральный элемент катиона ионной жидкости, содержащего донорный третичный атом азота, важен для получаемой дифференциации между тяжелыми и легкими редкоземельными металлами и обеспечиваемой в результате этого улучшенной селективности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ экстракции редкоземельного металла из смеси одного или нескольких редкоземельных металлов, причем вышеупомянутый способ включает введение в контакт кислого раствора редкоземельного металла с композицией, которая содержит ионную жидкость, с образованием водной фазы и неводной фазы, в которую селективно экстрагируют редкоземельный металл, причем ионная жидкость имеет формулу $[Cat^+][X^-]$, в которой

$[Cat^+]$ представляет собой катионную частицу, имеющую структуру:



где $[Y^+]$ содержит группу, выбранную из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолина, диазабициклодецена, диазабициклононена, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундецена, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолия, морфолия, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиначолия, хинолина, изохинолина, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, тиазолия, изотриазолия и урония;

каждая EDG представляет собой $C(O)NR^yR^z$, причем R^y и R^z независимо выбраны из H или C_{1-6} -алкила; и

L_1 представляет собой соединительную группу, выбранную из C_{1-10} -алкандиильных и C_{2-10} -алкендиильных групп;

каждая L_2 представляет собой соединительную группу, независимо выбранную из C_{1-6} -алкандиильных и C_2 -алкендиильных групп; и

$[X^-]$ представляет собой одну или несколько анионных частиц, выбранных из гидроксидов, галогенидов, пергалогенидов, псевдогалогенидов, сульфатов, сульфитов, сульфонов, сульфонилов, фосфатов, фосфитов, фосфонатов, метидов, боратов, карбоксилатов, азолатов, карбонатов, карбаматов, тиофосфатов, тиокарбоксилатов, тиокарбаматов, тиокарбонатов, ксантатов, тиосульфонов, тиосульфатов, нитрата, нитрита, тетрафторбората, гексафторфосфата, перхлората, галометаллатов, аминокислот, боратов, полифторалюминатов.

2. Способ по п.1, причем способ включает извлечение редкоземельного металла из неводной фазы, предпочтительно посредством промывания кислым промывочным раствором, предпочтительно водным раствором хлористо-водородной кислоты или раствором азотной кислоты, и при этом кислый промывочный раствор предпочтительно имеет значение pH, составляющее от 0 до 1.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, причем способ включает экстракцию редкоземельного металла из смеси двух или более редкоземельных металлов.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором кислый раствор содержит первый и второй редкоземельный металл, и способ включает:

(а) предпочтительное выделение первого редкоземельного металла в неводную фазу и предпочтительное отделение неводной фазы от кислого раствора; и

(б) введение в контакт кислого раствора, обедненного первым редкоземельным металлом, с композицией, которая содержит ионную жидкость, и необязательное извлечение из нее второго редкоземельного металла;

при этом предпочтительно первый редкоземельный металл извлекают из неводной фазы на стадии (а), и вышеупомянутую неводную фазу возвращают и используют в качестве композиции на стадии (б).

5. Способ по п.4, в котором первый редкоземельный металл представляет собой диспрозий, и второй редкоземельный металл представляет собой неодим, или в котором первый редкоземельный металл представляет собой лантан, и второй редкоземельный металл представляет собой европий; и/или в котором кислый раствор имеет значение pH, составляющее менее чем 3,5 на стадии (а), и кислый раствор имеет значение pH, составляющее более чем 3,5 на стадии (б).

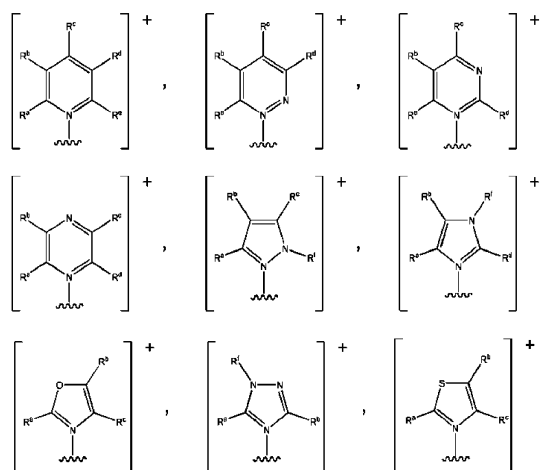
6. Способ по любому из пп.1-5, в котором кислый раствор, из которого экстрагируют редкоземельный металл, имеет значение pH, составляющее от 2 до 4, и/или в котором перед введением в контакт композиции с кислым раствором редкоземельного металла композицию выдерживают до достижения равновесия с кислым раствором, имеющим такое же значение pH, как кислый раствор редкоземельного металла.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором композиция добавляют в кислый раствор в объемном соотношении, составляющем от 0,5:1 до 2:1, предпочтительно 0,7:1 до 1,5:1, предпочтительнее 0,8:1 до 1,2:1, предпочтительно, 1:1.

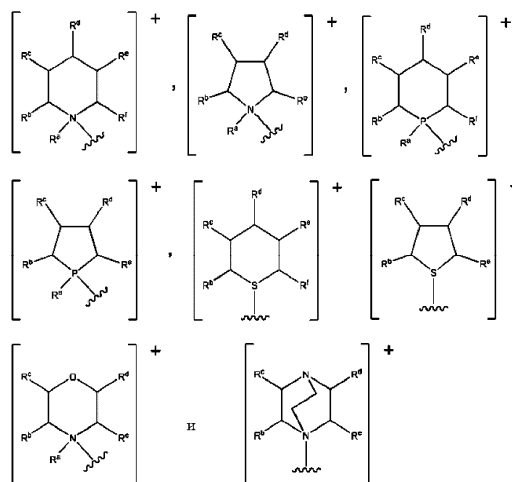
8. Способ по любому из пп.1-7, причем способ включает введение в контакт кислого раствора редкоземельного металла и композиции в течение от 10 до 40 мин, предпочтительно от 15 до 30 мин, и/или способ включает введение в контакт и физическое перемешивание кислого раствора редкоземельного металла и композиции.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором когда металл одновременно координирует азот, соединяющий L_1 с каждой L_2 , и одну из EDG, кольцо, образованное азотом, L_2 , EDG и металлом, представляет собой 5- или 6-членное кольцо, предпочтительно 5-членное кольцо.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором $[Y^+]$ представляет собой ациклический катион, выбранный из $[-N(R^a)(R^b)(R^c)]^+$, $[-P(R^a)(R^b)(R^c)]^+$ и $[-S(R^a)(R^b)]^+$, причем каждый R^a , R^b и R^c независимо выбирают из C_{1-30} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп; или циклический катион, выбранный из

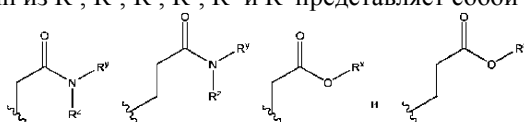


причем каждый R^a , R^b , R^c , R^d , R^e и R^f независимо выбран из водорода и C_{1-30} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп, или любые два из R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , связанные с соседними атомами углерода, образуют метиленовую цепь $-(CH_2)_q-$, где q составляет от 3 до 6; или насыщенный гетероциклический катион, выбранный из циклического аммония, 1,4-дизабицикло[2.2.2]октания, морфолина, циклического фосфония, пиперазина, пиперидиния, хинуclidиния и циклического сульфония, причем предпочтительно $[Y^+]$ представляет собой насыщенный гетероциклический катион, имеющий формулу

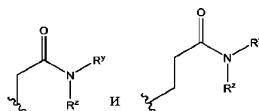


причем каждый R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f независимо выбран из водорода и C_{1-30} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп, или любые два из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e , связанные с соседними атомами углерода, образуют метиленовую цепь $-(CH_2)_q-$, где q составляет от 3 до 6;

причем предпочтительно по меньшей мере один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой C_{1-5} алкильную группу, замещенную $-CO_2R^x, -OC(O)R^x, -CS_2R^x, -SC(S)R^x, -S(O)OR^x, -OS(O)R^x, -NR^x C(O)NR^y R^z, -NR^x C(O)OR^y, -OC(O)NR^y R^z, -NR^x C(S)OR^y, -OC(S)NR^y R^z, -NR^x C(S)SR^y, -SC(S)NR^y R^z, -NR^x C(S)NR^y R^z, -C(O)NR^y R^z, -C(S)NR^y R^z$, причем R^x, R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C_{1-6} алкила; предпочтительно по меньшей мере один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой C_{1-3} алкильную группу, замещенную $-CO_2R^x, -C(O)NR^y R^z$, причем каждый R^x, R^y и R^z независимо выбран из C_{3-6} алкила; предпочтительнее по меньшей мере один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой группу, выбранную из



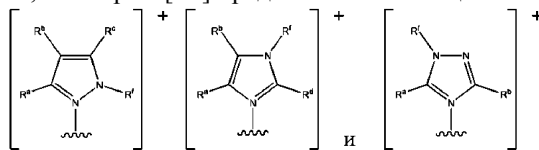
наиболее предпочтительно



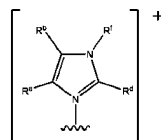
причем $R^y=R^z$, и при этом каждый R^x, R^y и R^z выбран из C_{3-6} алкила, предпочтительно C_4 -алкила, предпочтительно *i*-Bu.

11. Способ по п.10, в котором один из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляет собой C_{1-5} алкильную группу замещенную $-CO_2R^x$ или $-C(O)NR^y R^z$, причем R^x, R^y и R^z каждый независимо выбран из C_{3-6} алкила, а остальные из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f независимо выбраны из H и незамещенных C_{1-5} алкильных групп, причем предпочтительно остальные из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f представляют собой H.

12. Способ по п.10 или 11, в котором $[Y^+]$ представляет собой циклический катион, выбранный из



предпочтительно

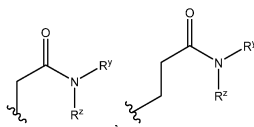


причем предпочтительно R^f представляет собой C_{1-5} алкильную группу замещенную $-CO_2R^x$ или $-C(O)NR^y R^z$, причем R^x, R^y и R^z , каждый независимо, выбран из C_{3-6} алкила, а остальные из R^a, R^b, R^c, R^d, R^e и R^f независимо выбраны из H и незамещенных C_{1-5} алкильных групп.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором L_1 представляет собой соединительную группу, выбранную из C_{1-5} алкандиильных и C_{2-5} алкендиильных групп, предпочтительнее C_{1-5} алкандиильных групп, предпочтительно соединительную группу, выбранную из $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ и $-C_3H_6-$.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором каждая L_2 представляет собой соединительную группу, независимо выбранную из C_{1-2} алкандиильных групп, предпочтительно соединительную группу, независимо выбранную из $-CH_2-$ и $-C_2H_4-$.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором каждый R^y и R^z независимо выбран из C_{3-6} алкила, предпочтительно каждая $-L_2$ -EDG представляет собой электронодонорную группу, независимо выбранную из



причем $R^y=R^z$, и при этом каждый R^y и R^z выбран из C_{3-6} алкила, предпочтительно C_4 -алкила, предпочтительно, *i*-Bu.

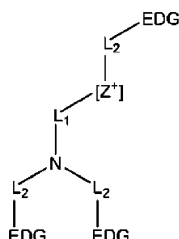
16. Способ по любому из пп.1-15, в котором $[X^-]$ представляет собой одну или несколько анионных частиц, выбранных из следующих:

- галогенидный анион, выбранный из F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- пергалогенидный анион, выбранный из $[I_3]^-$, $[I_2Br]^-$, $[IBr_2]^-$, $[Br_3]^-$, $[Br_2C]^-$, $[BrCl_2]^-$, $[ICl_2]^-$, $[I_2Cl]^-$, $[Cl_3]^-$;
- псевдогалогенидный анион, выбранный из $[N_3]^-$, $[NCS]^-$, $[NCSe]^-$, $[NCO]^-$, $[CN]^-$;
- сульфатный анион, выбранный из $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[R^2OSO_2O]^-$;
- сульфитный анион, выбранный из $[HSO_3]^-$, $[SO_3]^{2-}$, $[R^2OSO_2]^-$;
- сульфонатный анион, выбранный из $[R^1SCO_2O]^-$;
- сульфонимидный анион, выбранный из $[(R^1SO_2)_2N]^-$;
- фосфатный анион, выбранный из $[H_2PO_4]^-$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2]^-$;
- фосфитный анион, выбранный из $[H_2PO_3]^-$, $[HPO_3]^{2-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R_2O)_2PO]^-$;
- фосфонатный анион, выбранный из $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1P(O)(OR^2)O]^-$;
- метидный анион, выбранный из $[(R^1SO_2)_3C]^-$;
- боратный анион, выбранный из бисоксалатобората, бисмалонатобората, тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]бората, тетраakis(пентафторфенил)бората;
- карбоксилатный анион, выбранный из $[R^2CO_2]^-$;
- азолатный анион, выбранный 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;
- серосодержащий анион, выбранный из тиокарбонатов (например, $[R^2OCS_2]^-$), тиокарбаматов (например, $[R^2_2NCS_2]^-$), тиокарбоксилатов (например, $[R^1CS_2]^-$), тиофосфатов (например, $[(R^2O)_2PS_2]^-$), тиосульфатов (например, $[RS(O)_2S]^-$), тиосульфатов (например, $[ROS(O)_2S]^-$);
- нитратный ($[NO_3]^-$) или нитритный ($[NO_2]^-$) анион;
- тетрафторборатный ($[BF_4]^-$), гексафторфосфатный ($[PF_6]^-$), гексафторантимонатный ($[SbF_6]^-$) или перхлоратный ($[ClO_4]^-$) анион;
- карбонатный анион, выбранный из $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[R^2CO_3]^-$; предпочтительно $[MeCO_3]^-$;
- полифторалкоксиалюминатные анионы, выбранные из $[Al(OR^F)_4]^-$, причем R^F выбирают из C_{1-6} алкила, замещенного одной или несколькими фторидными группами;

где R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, которую составляют C_1 - C_{10} -алкил, C_6 -арил, C_1 - C_{10} -алкил(C_6)арил и C_6 -арил(C_1 - C_{10})алкил, каждый из которых может содержать в качестве заместителя одну или несколько групп, в качестве которых выбраны фтор, хлор, бром, йод, C_1 - C_6 -алкокси, C_2 - C_{12} -алкоксиалкокси, C_3 - C_8 -циклоалкил, C_6 - C_{10} -арил, C_7 - C_{10} -алкарил, C_7 - C_{10} -аралкил, $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2R^x$, $-OC(O)R^x$, $-C(O)R^x$, $-C(S)R^x$, $-CS_2R^x$, $-SC(S)R^x$, $-S(O)(C_1-C_6)$ алкил, $-S(O)O(C_1-C_6)$ алкил, $-OS(O)(C_1-C_6)$ алкил, $-S(C_1-C_6)$ алкил, $-S-S(C_1-C_6)$ алкил), $-NR^x C(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(O)OR^y$, $-OC(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)OR^y$, $-OC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)SR^y$, $-SC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)NR^y R^z$, $-C(O)NR^y R^z$, $-C(S)NR^y R^z$, $-NR^y R^z$, или гетероциклическая группа, причем R^x , R^y и R^z независимо выбраны из водорода или C_1 - C_6 -алкила, и при этом R^1 может также представлять собой фтор, хлор, бром или йод;

причем предпочтительно $[X^-]$ представляет собой одну или несколько анионных частиц, выбранных из следующих анионов: бистрифлимида, трифлат, тозилат, перхлорат, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат, тетраakis(пентафторфенил)борат, тетрафторборат, гексафторантимонат и гексафторфосфат; и предпочтительно из бистрифлимида и трифлатного анионов.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором $[Cat^+]$ представляет собой одну или несколько ионных частиц, имеющих структуру:



где $[Z^+]$ представляет собой группу, выбранную из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодеценция, диазабициклононция, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундеценция, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония.

18. Способ по любому из пп.1-17, в котором композиция дополнительно содержит низковязкую ионную жидкость; причем предпочтительнее катион низковязкой ионной жидкости выбирают из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодеценция, диазабициклононция, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундеценция, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония; предпочтительно групп фосфония, имидазолия и аммония, предпочтительно, катион низковязкой ионной жидкости выбирают из $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$ и $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, причем каждый R^3 , R^4 , R^5 и R^6 независимо выбирают из C_{1-20} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп; предпочтительно $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, причем каждый R^3 , R^4 , R^5 независимо выбирают из C_{1-10} алкила, предпочтительно C_{2-6} алкила, и R^6 выбирают из C_{4-20} алкила, предпочтительно C_{8-14} алкила или C_{1-4} алкила, предпочтительно C_{1-2} алкила; или катион низковязкой ионной жидкости выбирают из катионов имидазолия, содержащих в качестве заместителя одну или несколько C_{1-20} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп, предпочтительно две C_{1-10} алкильные группы.

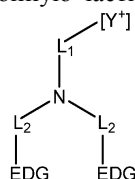
19. Способ по п.18, в котором анион низковязкой ионной жидкости определен в п.16; и/или композиция содержит менее чем 25% галогенидных или псевдогалогенидных анионов по отношению к полному содержанию анионов; и/или в котором композиция дополнительно содержит один или несколько органических растворителей.

20. Способ по п.18 или 19, в котором ионная жидкость присутствует в композиции в концентрации, составляющей по меньшей мере 0,001 М, предпочтительно от 0,005 М до 0,01 М, предпочтительно, 0,0075 М.

21. Способ по любому из пп.1-20, в котором кислый раствор может быть получен посредством выщелачивания редкоземельного металла из его источника с применением кислоты, предпочтительно, источник редкоземельного металла представляет собой минерал или отходы.

22. Ионная жидкость, имеющая формулу:

$[Cat^+][X^-]$
в которой $[Cat^+]$ представляет собой катионную частицу, имеющую структуру:



где $[Y^+]$ содержит группу, выбранную из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодеценция, диазабициклононция, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундеценция, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония;

каждая EDG представляет собой $C(O)NR^yR^z$, причем R^y и R^z независимо выбраны из H или C_{1-6} алкила; и

L_1 представляет собой соединительную группу, выбранную из C_{1-10} алкандиильных и C_{2-10} алкендиильных групп;

каждая L_2 представляет собой соединительную группу, независимо выбранную из C_{1-2} алкандиильных и C_2 -алкендиильных групп; и

$[X^-]$ представляет собой анионную частицу.

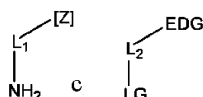
23. Композиция, содержащая ионную жидкость по п.22 и низковязкую ионную жидкость.

24. Композиция по п.23, причем катион низковязкой ионной жидкости выбирают из групп аммония, бензимидазолия, бензофурания, бензотиофения, бензотриазолия, боролия, циннолиния, диазабициклодеценция, диазабициклононения, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октания, диазабициклоундэценция, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолия, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изооксазолия, оксотиазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пирания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридиния, пиримидиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изохинолиния, хиноксалиния, хинуклидиния, селеназолия, сульфония, тетразолия, тиадиазолия, изотиадиазолия, тиазиния, тиазолия, изотиазолия, тиофения, тиурония, триазиния, триазолия, изотриазолия и урония; предпочтительно групп фосфония, имидазолия и аммония, предпочтительно, катион низковязкой ионной жидкости выбирают из $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$ и $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, причем каждый R^3 , R^4 , R^5 и R^6 независимо выбирают из C_{1-20} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{6-10} арильных групп; предпочтительно $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, причем каждый R^3 , R^4 , R^5 независимо выбирают из C_{1-10} алкила, предпочтительно C_{2-6} алкила, и R^6 выбирают из C_{4-20} алкила, предпочтительно C_{8-14} алкила или C_{1-4} алкила, предпочтительно C_{1-2} алкила; или катион низковязкой ионной жидкости выбирают из катионов имидазолия, содержащих в качестве заместителя одну или несколько C_{1-20} алкильных, C_{3-8} циклоалкильных и C_{1-10} арильных групп, предпочтительно две C_{1-10} алкильные группы;

и причем ионная жидкость по п.22 присутствует в композиции в концентрации от 0,001 до 0,01 М.

25. Композиция по п.23 или 24, причем композиция дополнительно содержит редкоземельный металл.

26. Способ получения ионной жидкости по п.22, причем вышеупомянутый способ включает реакцию



где LG представляет собой уходящую группу.

27. Применение ионной жидкости по п.22 или композиции по пп.23, 24 или 25 для экстракции редкоземельных металлов.

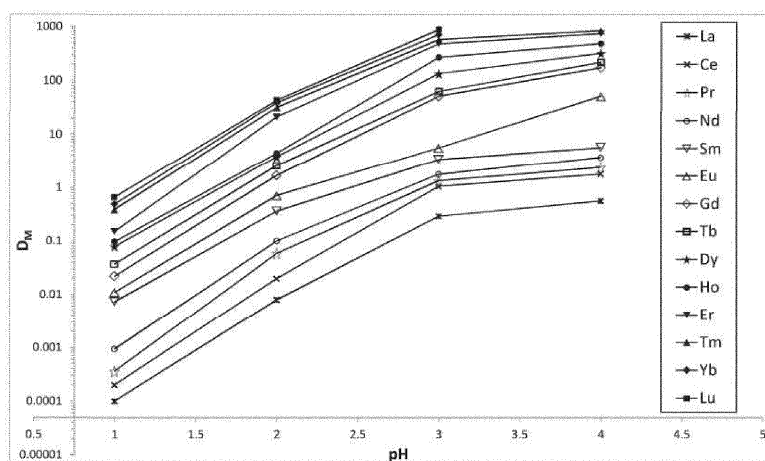
28. Применение по п.27, в котором ионную жидкость используют для предпочтительной экстракции первого редкоземельного металла из раствора, который содержит первый и второй редкоземельный металл.

29. Применение композиции по пп.23, 24 или 25 для экстракции редкоземельных металлов.

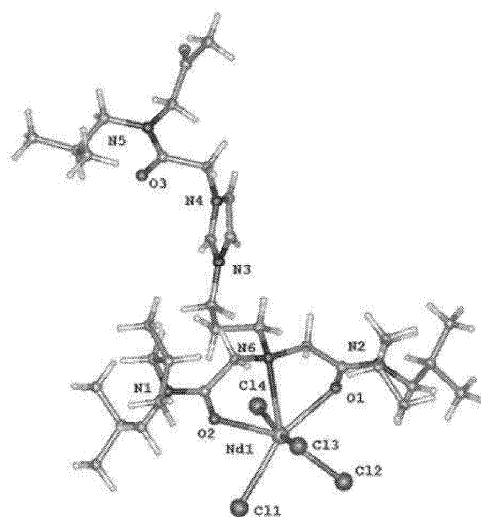
30. Применение по п.29, в котором композицию используют для предпочтительной экстракции первого редкоземельного металла из раствора, который содержит первый и второй редкоземельный металл.

31. Применение композиции по п.25 для электроосаждения редкоземельного металла.

32. Применение композиции по п.25 для осаждения редкоземельного металла.



Фиг. 1



Фиг. 2

