



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110300810 B

(45) 授权公告日 2021.05.28

(21) 申请号 201780086538.0

(73) 专利权人 英国贝尔法斯特女王大学

(22) 申请日 2017.12.14

地址 英国安特里姆郡贝尔法斯特大学路

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 彼得·诺克曼 鲁赫拉·瑞提什

申请公布号 CN 110300810 A

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

(43) 申请公布日 2019.10.01

代理人 郝传鑫 熊永强

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

1621523.8 2016.12.16 GB

C22B 3/26 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 211/63 (2006.01)

2019.08.15

C22B 59/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 董殊

PCT/GB2017/053754 2017.12.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/109483 EN 2018.06.21

权利要求书9页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

稀土金属的分离

(57) 摘要

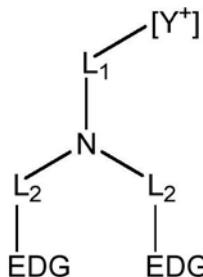
一种从一种或多种稀土金属的混合物中提取稀土金属的方法，该方法包括使稀土金属的酸性溶液与包含离子液体的组合物接触以形成水相和非水相，其中稀土金属被选择性地萃取至该非水相中。

1. 一种从一种或多种稀土金属的混合物中提取稀土金属的方法,所述方法包括使稀土金属的酸性溶液与包含离子液体的组合物接触以形成水相和非水相,其中稀土金属被选择性地萃取至所述非水相中,所述离子液体具有下式:

$[\text{Cat}^+] [\text{X}^-]$

其中:

$[\text{Cat}^+]$ 表示具有以下结构的阳离子种类:



其中: $[\text{Y}^+]$ 包括铵离子、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃阳离子、苯并噻吩阳离子、苯并三唑阳离子、硼杂环戊二烯阳离子、噌啉阳离子、二氮杂双环癸烯阳离子、二氮杂双环壬烯阳离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、二氮杂双环-十一碳烯阳离子、二噻唑阳离子、呋喃阳离子、胍阳离子、咪唑阳离子、吲唑阳离子、吲哚啉阳离子、吲哚阳离子、吗啉阳离子、氧杂硼杂环戊二烯阳离子、氧杂磷杂环戊二烯阳离子、噁嗪阳离子、噁唑阳离子、异噁唑阳离子、氧亚基噁唑阳离子、磷杂戊环阳离子、磷阳离子、酞嗪阳离子、哌嗪阳离子、哌啶阳离子、吡喃阳离子、吡嗪阳离子、吡唑啉阳离子、哒嗪阳离子、吡啶阳离子、嘧啶阳离子、吡咯烷阳离子、吡咯阳离子、喹唑啉阳离子、喹啉阳离子、异喹啉阳离子、喹喔啉阳离子、奎宁环阳离子、硒唑阳离子、硫阳离子、四唑阳离子、噻二唑阳离子、异噻二唑阳离子、噻嗪阳离子、噻唑阳离子、异噻唑阳离子、噻吩阳离子、硫脲阳离子、三嗪阳离子、三唑阳离子、异三唑阳离子和脲阳离子基团;

每个EDG表示给电子基团;以及

L_1 表示选自 C_{1-10} 烷二基、 C_{2-10} 烯二基、 C_{1-10} 二烷基醚和 C_{1-10} 二烷基酮基团的连接基团;

每个 L_2 表示独立地选自 C_{1-2} 烷二基、 C_2 烯二基、 C_{1-2} 二烷基醚和 C_{1-2} 二烷基酮基团的连接基团;并且

$[\text{X}^-]$ 表示阴离子种类。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述方法包括从所述非水相中回收稀土金属。
3. 如权利要求2所述的方法,其中通过用酸性反萃取溶液进行反萃取,从所述非水相中回收稀土金属。
4. 如权利要求3所述的方法,其中所述酸性反萃取溶液包括盐酸水溶液或硝酸水溶液。
5. 如权利要求3或4所述的方法,其中所述酸性反萃取溶液的pH为1或更低。
6. 如权利要求3-4中任一项所述的方法,其中所述酸性反萃取溶液的pH为0或更高。
7. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述方法包括从两种或更多种稀土金属的混合物中提取稀土金属。
8. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述酸性溶液包含第一稀土金属和第二稀土金属,并且所述方法包括:

(a) 优先将所述第一稀土金属分配到所述非水相中。

9. 如权利要求8所述的方法,其中所述方法还包括,在步骤(a)中,将所述非水相与所述酸性溶液分离;和

(b) 使富含所述第一稀土金属的所述酸性溶液与所述包含离子液体的组合物接触,并任选地从其中回收所述第二稀土金属。

10. 如权利要求9所述的方法,其中在步骤(a)中,从所述非水相中回收所述第一稀土金属,将所述非水相再循环并用作步骤(b)中的组合物。

11. 如权利要求8所述的方法,其中所述第一稀土金属是镝,所述第二稀土金属是钕。

12. 如权利要求8所述的方法,其中所述第一稀土金属是镧,所述第二稀土金属是铕。

13. 如权利要求8所述的方法,其中在步骤(a)中,所述酸性溶液的pH小于3.5,并且在步骤(b)中,所述酸性溶液的pH大于3.5。

14. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中从所述酸性溶液中萃取稀土金属的所述酸性溶液的pH为2至4。

15. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中以体积比0.5:1至2:1将所述组合物加入所述酸性溶液中。

16. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中在使所述组合物与所述稀土金属的酸性溶液接触之前,用具有与所述稀土金属的酸性溶液相同的pH的酸性溶液平衡所述组合物。

17. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述方法包括使所述稀土金属的酸性溶液与所述组合物接触10-40分钟。

18. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述方法包括使所述稀土金属的酸性溶液与所述组合物接触并物理混合。

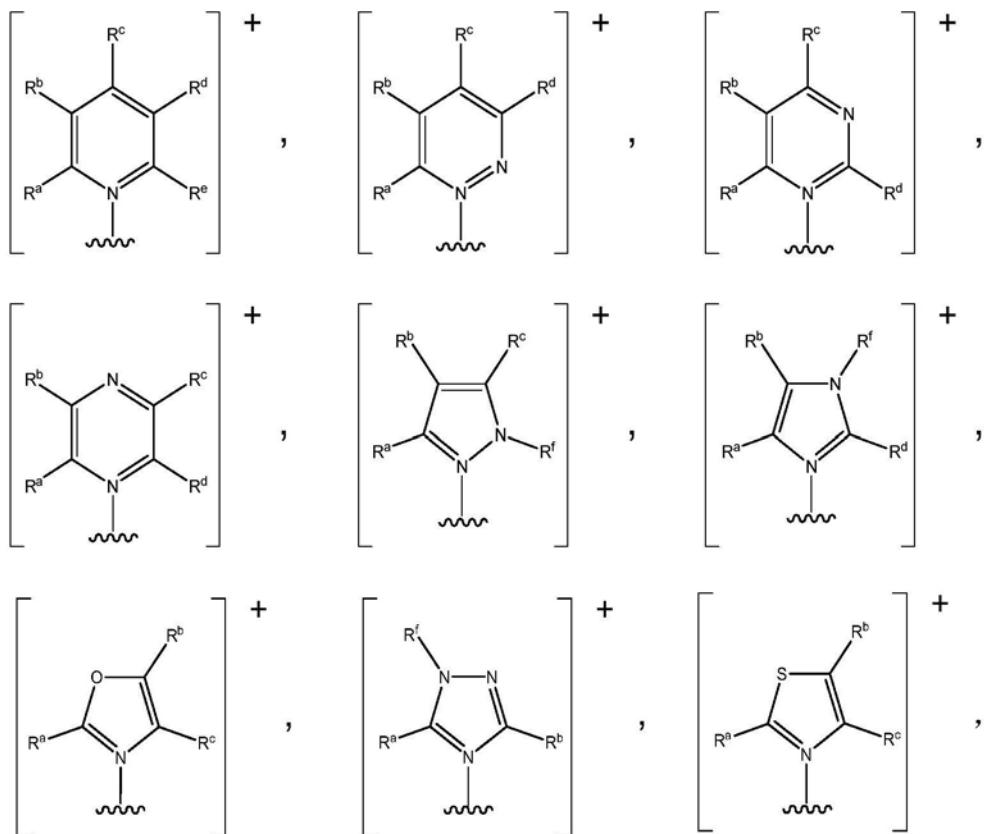
19. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中当将连接L₁和每个L₂的氮与一个EDG均与金属配位时,由氮、L₂、EDG和所述金属形成的环是5元环或6元环。

20. 如权利要求1所述的方法,其中[Y⁺]表示选自以下的无环阳离子:

[-N(R^a)(R^b)(R^c)]⁺、[-P(R^a)(R^b)(R^c)]⁺和[-S(R^a)(R^b)]⁺,

其中:R^a、R^b和R^c各自独立地选自任选取代的C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基和C₆₋₁₀芳基基团。

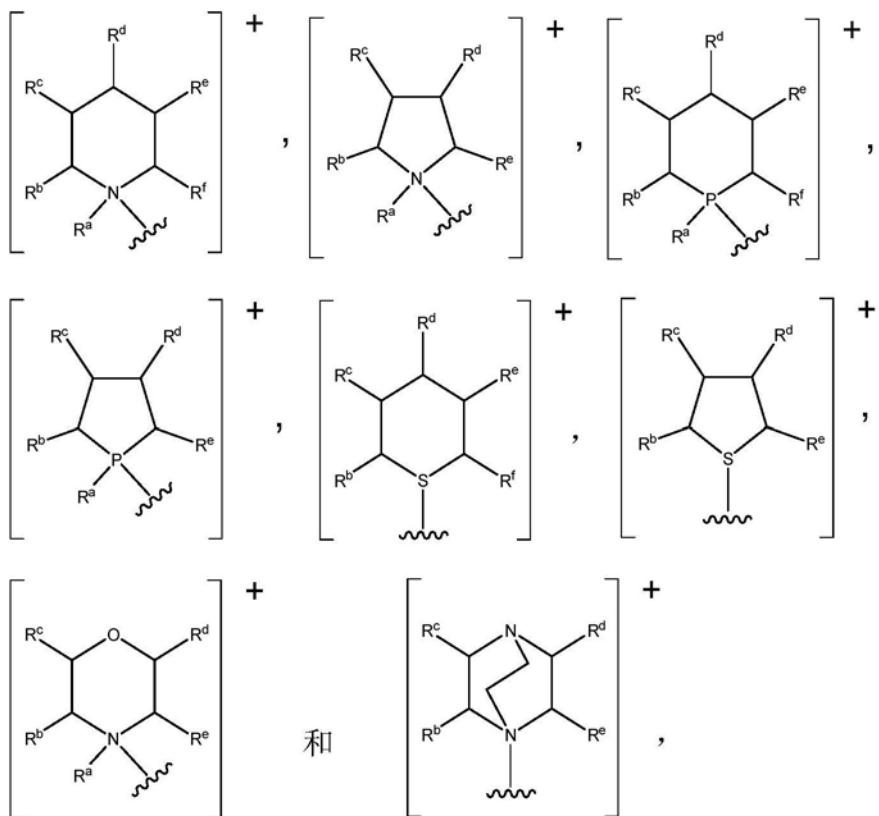
21. 如权利要求1所述的方法,其中[Y⁺]表示选自以下的环状阳离子:



其中:R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自独立地选自:氢和任选取代的C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基和C₆₋₁₀芳基基团,或R^a、R^b、R^c、R^d和R^e中与相邻碳原子连接的任意两个形成任选取代的亚甲基链-(CH₂)_q,其中q为3-6。

22. 如权利要求1所述的方法,其中[Y⁺]表示选自环铵离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、吗啉阳离子、环磷阳离子、哌嗪阳离子、哌啶阳离子、奎宁环阳离子和环硫阳离子的饱和杂环阳离子。

23. 如权利要求22所述的方法,其中[Y⁺]表示具有下式的饱和杂环阳离子:

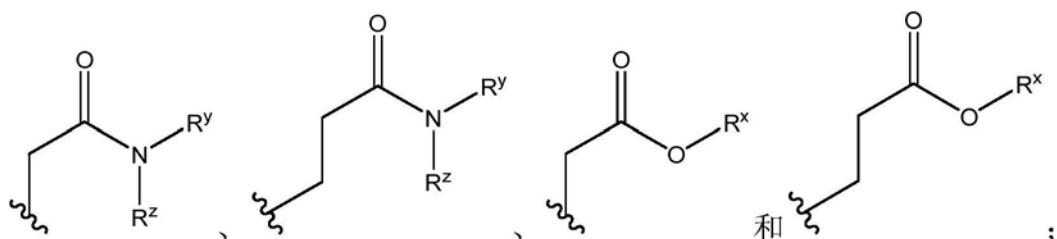


其中:R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f如权利要求21所定义。

24. 如权利要求20-23中任一项所述的方法,其中R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的至少一个是被-CO₂R^x、-OC(O)R^x、-CS₂R^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取代的C₁₋₅烷基基团,其中R^x、R^y和R^z独立地选自氢或C₁₋₆烷基。

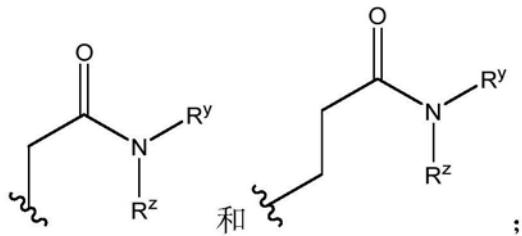
25. 如权利要求24所述的方法,其中R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的至少一个是被-CO₂R^x、-C(0)NR^yR^z取代的C₁₋₃烷基基团,其中R^x、R^y和R^z各自独立地选自C₃₋₆烷基。

26. 如权利要求25所述的方法,其中R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的至少一个表示选自以下的基团:



其中 $R^y=R^z$ ，并且 R^x 、 R^y 和 R^z 各自选自 C_{3-6} 烷基。

27. 如权利要求26所述的方法,其中R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的至少一个表示选自以下的基团:

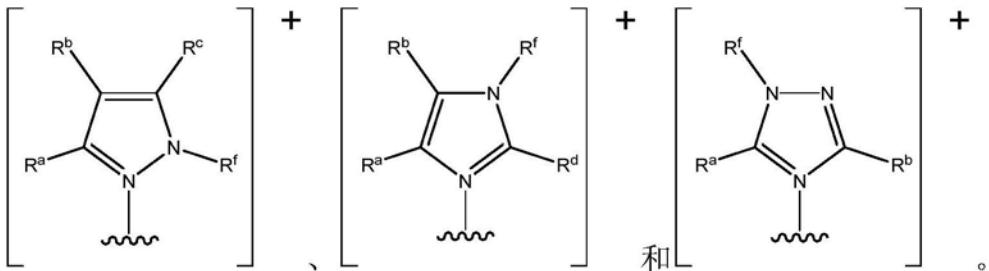


其中R^y=R^z,并且R^y和R^z选自C₃₋₆烷基。

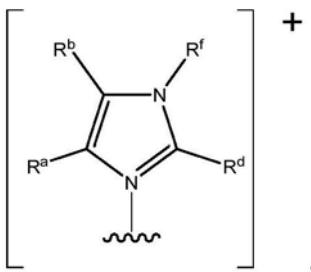
28. 如权利要求20-23中任一项所述的方法,其中R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的一个是取代的C₁₋₅烷基基团,并且R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的其余部分独立地选自H和未取代的C₁₋₅烷基基团。

29. 如权利要求28所述的方法,其中R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的其余部分是H。

30. 如权利要求21所述的方法,其中[Y⁺]表示选自以下的环状阳离子:



31. 如权利要求30所述的方法,其中[Y⁺]表示环状阳离子:



32. 如权利要求30或31所述的方法,其中R^f是取代的C₁₋₅烷基基团,并且R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的其余部分独立地选自H和未取代的C₁₋₅烷基基团。

33. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中L₁表示选自C₁₋₁₀烷二基和C₁₋₁₀烯二基的连接基团。

34. 如权利要求33所述的方法,其中L₁表示选自C₁₋₅烷二基和C₂₋₅烯二基的连接基团。

35. 如权利要求34所述的方法,其中L₁表示选自C₁₋₅烷二基的连接基团。

36. 如权利要求35所述的方法,其中L₁表示选自-CH₂-、-C₂H₄-和-C₃H₆-的连接基团。

37. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中每个L₂表示独立地选自C₁₋₂烷二基和C₂烯二基的连接基团。

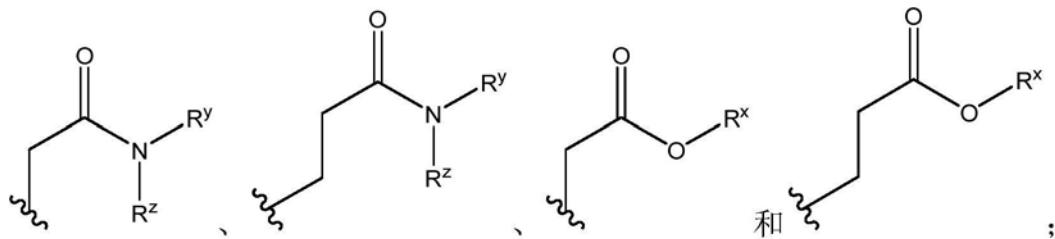
38. 如权利要求37所述的方法,其中每个L₂表示独立地选自C₁₋₂烷二基的连接基团。

39. 如权利要求38所述的方法,其中每个L₂表示独立地选自-CH₂-和-C₂H₄-的连接基团。

40. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中每个EDG表示给电子基团,所述给电子基团独立地选自-CO₂R^x、-OC(O)R^x、-CS₂R^x、-SC(S)R^x、-S(O)OR^x、-OS(O)R^x、-NR^xC(O)OR^y、-NR^xC(O)NR^yR^z、-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,其中R^x、R^y和R^z独立地选自H或C₁₋₆烷基。

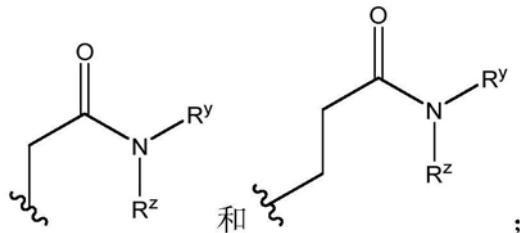
41. 如权利要求40所述的方法,其中每个EDG表示独立地选自 $-\text{CO}_2\text{R}^x$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ 的给电子基团,其中 R^x 、 R^y 和 R^z 各自独立地选自 C_{3-6} 烷基。

42. 如权利要求41所述的方法,其中每个 $-\text{L}_2\text{-EDG}$ 表示独立地选自以下的给电子基团:



其中 $\text{R}^y=\text{R}^z$,并且 R^x 、 R^y 和 R^z 各自选自 C_{3-6} 烷基。

43. 如权利要求42所述的方法,其中每个 $-\text{L}_2\text{-EDG}$ 表示独立地选自以下的给电子基团:



其中 $\text{R}^y=\text{R}^z$,并且 R^y 和 R^z 选自 C_{3-6} 烷基。

44. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中 $[\text{X}^-]$ 表示一种或多种选自以下的阴离子种类:氢氧根、卤根、过卤根、假卤根、硫酸根、亚硫酸根、磺酸根、磺酰亚胺根、磷酸根、亚磷酸根、膦酸根、甲基化物根、硼酸根、羧酸根、唑根、碳酸根、氨基甲酸根、硫代磷酸根、硫代羧酸根、硫代氨基甲酸根、硫代碳酸根、黄原酸根、硫代磺酸根、硫代硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根和高氯酸根、卤代金属酸根、氨基酸根、硼酸根、多氟烷氧基铝酸根。

45. 如权利要求44所述的方法,其中 $[\text{X}^-]$ 表示一种或多种选自以下的阴离子种类:

- a) 卤根阴离子,选自: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- b) 过卤根阴离子,选自: $[\text{I}_3]^-$, $[\text{I}_2\text{Br}]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$, $[\text{Br}_3]^-$, $[\text{Br}_2\text{C}]^-$, $[\text{BrCl}_2]^-$, $[\text{ICl}_2]^-$, $[\text{I}_2\text{Cl}]^-$, $[\text{Cl}_3]^-$;
- c) 假卤根阴离子,选自: $[\text{N}_3]^-$, $[\text{NCS}]^-$, $[\text{NCSe}]^-$, $[\text{NCO}]^-$, $[\text{CN}]^-$;
- d) 硫酸根阴离子,选自: $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{R}^2\text{OSO}_2\text{O}]^-$;
- e) 亚硫酸根阴离子,选自: $[\text{HSO}_3]^-$, $[\text{SO}_3]^{2-}$, $[\text{R}^2\text{OSO}_2]^-$;
- f) 磺酸根阴离子,选自: $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{O}]^-$;
- g) 磺酰亚胺根阴离子,选自: $[(\text{R}^1\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$;
- h) 磷酸根阴离子,选自: $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$, $[\text{HPO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{R}^2\text{OPO}_3]^{2-}$, $[(\text{R}^2\text{O})_2\text{PO}_2]^-$;
- i) 亚磷酸根阴离子,选自: $[\text{H}_2\text{PO}_3]^-$, $[\text{HPO}_3]^{2-}$, $[\text{R}^2\text{OPO}_2]^{2-}$, $[(\text{R}^2\text{O})_2\text{PO}]^-$;
- j) 脲酸根阴离子,选自: $[\text{R}^1\text{PO}_3]^{2-}$, $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)\text{O}]^-$;
- k) 甲基化物根阴离子,选自: $[(\text{R}^1\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$;
- l) 硼酸根阴离子,选自:[双草酸硼酸根]、[双丙二酸硼酸根]、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根;
- m) 羧酸根阴离子,选自: $[\text{R}^2\text{CO}_2]^-$;

n) 喹根阴离子, 选自: [3,5-二硝基-1,2,4-三唑根]、[4-硝基-1,2,3-三唑根]、[2,4-二硝基咪唑根]、[4,5]-二硝基咪唑根]、[4,5-二氟基-咪唑根]、[4-硝基咪唑根]、[四唑根];

o) 含硫阴离子, 选自: 硫代碳酸根、硫代氨基甲酸根、硫代羧酸根、硫代磷酸根、硫代磺酸根、硫代硫酸根;

p) 硝酸根 ($[NO_3^-]$) 或亚硝酸根 ($[NO_2^-]$) 阴离子;

q) 四氟硼酸根 ($[BF_4^-]$)、六氟磷酸根 ($[PF_6^-]$)、六氟锑酸根 ($[SbF_6^-]$) 或高氯酸根 ($[ClO_4^-]$) 阴离子;

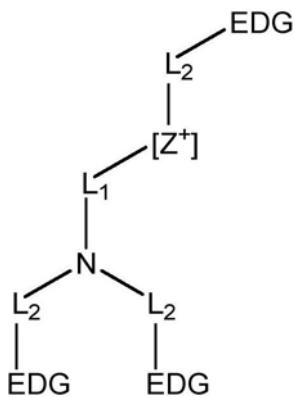
r) 碳酸根阴离子, 选自 $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[R^2CO_3]^-$;

s) 多氟烷氧基铝酸根阴离子, 选自 $[Al(OR^F)_4^-]$, 其中 R^F 选自被一个或多个氟基取代的 C_{1-6} 烷基;

其中: R^1 和 R^2 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_6 芳基、 C_1-C_{10} 烷基 (C_6) 芳基和 C_6 芳基 (C_1-C_{10}) 烷基, 它们中的每一个被一个或多个选自以下的基团取代: 氟、氯、溴、碘、 C_1-C_6 烷氧基、 C_2-C_{12} 烷氧基烷氧基、 C_3-C_8 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 烷芳基、 C_7-C_{10} 芳烷基、-CN、-OH、-SH、-NO₂、-CO₂R^x、-OC(O)R^x、-C(O)R^x、-C(S)R^x、-CS₂R^x、-SC(S)R^x、-S(O)(C₁-C₆)烷基、-S(O)O(C₁-C₆)烷基、-OS(O)(C₁-C₆)烷基、-S(C₁-C₆)烷基、-S-S(C₁-C₆)烷基、-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 或杂环基团, 其中 R^x 、 R^y 和 R^z 独立地选自氢或 C_1-C_6 烷基, 其中 R^1 是氟、氯、溴或碘。

46. 如权利要求45所述的方法, 其中 $[X^-]$ 表示一种或多种选自以下的阴离子种类: 双三氟甲烷磺酰亚胺根、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、高氯酸根、 $[Al(OC(CF_3)_3)_4^-]$ 、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四氟硼酸根、六氟锑酸根和六氟磷酸根阴离子。

47. 如权利要求1-4, 20-23, 30-31中任一项所述的方法, 其中 $[Cat^+]$ 表示一种或多种具有以下结构的离子种类:



其中: $[Z^+]$ 表示选自铵离子、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃阳离子、苯并噻吩阳离子、苯并三唑阳离子、硼杂环戊二烯阳离子、噌啉阳离子、二氮杂双环癸烯阳离子、二氮杂双环壬烯阳离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、二氮杂双环-十一碳烯阳离子、二噻唑阳离子、呋喃阳离子、胍阳离子、咪唑阳离子、吲唑阳离子、吲哚阳离子、吲哚啉阳离子、吗啉阳离子、氧杂硼杂环戊二烯阳离子、氧杂磷杂环戊二烯阳离子、噁嗪阳离子、噁唑阳离子、异噁唑阳离子、氧亚基噻唑阳离子、磷杂戊环阳离子、磷阳离子、酞嗪阳离子、哌啶阳离子。

离子、毗喃阳离子、毗嗪阳离子、毗唑啉阳离子、哒嗪阳离子、毗啶阳离子、嘧啶阳离子、毗咯烷阳离子、毗咯阳离子、喹唑啉阳离子、喹啉阳离子、异喹啉阳离子、喹喔啉阳离子、奎宁环阳离子、硒唑阳离子、硫阳离子、四唑阳离子、噻二唑阳离子、异噻二唑阳离子、噻嗪阳离子、噻唑阳离子、异噻唑阳离子、噻吩阳离子、硫脲阳离子、三嗪阳离子、三唑阳离子、异三唑阳离子和脲阳离子基团。

48. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中所述组合物还包含低粘度离子液体。

49. 如权利要求48所述的方法,其中所述低粘度离子液体的阳离子选自铵离子、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃阳离子、苯并噻吩阳离子、苯并三唑阳离子、硼杂环戊二烯阳离子、噌啉阳离子、二氮杂双环癸烯阳离子、二氮杂双环壬烯阳离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、二氮杂双环-十一碳烯阳离子、二噻唑阳离子、呋喃阳离子、胍阳离子、咪唑阳离子、吲唑阳离子、吲哚啉阳离子、吲哚阳离子、吗啉阳离子、氧杂硼杂环戊二烯阳离子、氧杂磷杂环戊二烯阳离子、噁嗪阳离子、噁唑阳离子、异噁唑阳离子、氧亚基噁唑阳离子、磷杂戊环阳离子、磷阳离子、酞嗪阳离子、哌嗪阳离子、哌啶阳离子、毗喃阳离子、毗嗪阳离子、毗唑啉阳离子、哒嗪阳离子、毗啶阳离子、嘧啶阳离子、毗咯烷阳离子、毗咯阳离子、喹唑啉阳离子、喹啉阳离子、异喹啉阳离子、喹喔啉阳离子、奎宁环阳离子、硒唑阳离子、硫阳离子、四唑阳离子、噻二唑阳离子、异噻二唑阳离子、噻嗪阳离子、噻唑阳离子、异噻唑阳离子、噻吩阳离子、硫脲阳离子、三嗪阳离子、三唑阳离子、异三唑阳离子和脲阳离子基团。

50. 如权利要求49所述的方法,其中所述低粘度离子液体的阳离子选自磷阳离子、咪唑阳离子和铵离子基团。

51. 如权利要求50所述的方法,其中所述低粘度离子液体的阳离子选自:

$[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$ 和 $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$,

其中: R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自任选取代的 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基和 C_{6-10} 芳基基团。

52. 如权利要求51所述的方法,其中所述低粘度离子液体的阳离子是 $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$,其中 R^3 、 R^4 、 R^5 选自 C_{1-10} 烷基, R^6 选自 C_{4-20} 烷基。

53. 如权利要求51所述的方法,其中所述低粘度离子液体的阳离子是 $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$,其中 R^3 、 R^4 、 R^5 选自 C_{4-14} 烷基, R^6 选自 C_{1-4} 烷基。

54. 如权利要求50所述的方法,其中所述低粘度离子液体的阳离子选自被一个或多个 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基和 C_{6-10} 芳基基团取代的咪唑阳离子。

55. 如权利要求48所述的方法,其中所述低粘度离子液体的阴离子如权利要求44-46中任一项所定义。

56. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中所述组合物包含的卤根或假卤根阴离子占总阴离子的比例低于25mol%。

57. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中所述组合物还包含一种或多种有机溶剂。

58. 如权利要求48所述的方法,其中所述离子液体在所述组合物中的浓度为至少0.001M。

59. 如权利要求1-4,20-23,30-31中任一项所述的方法,其中通过使用酸从稀土金属源浸出稀土金属来获得所述酸性溶液。

60. 如权利要求59所述的方法,其中所述稀土金属源是矿料或废料。
61. 如权利要求1和19-47中任一项所定义的离子液体。
62. 如权利要求1和19-58中任一项所定义的组合物。
63. 如权利要求62所述的组合物,其中所述组合物还包含稀土金属。
64. 一种制备如权利要求61所述的离子液体的方法,所述方法包括:

使 $\begin{array}{c} [Z] \\ | \\ \text{L}_1 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 与 $\begin{array}{c} \text{EDG} \\ | \\ \text{L}_2 \\ | \\ \text{LG} \end{array}$ 反应,

其中:LG表示离去基团。

65. 如权利要求61所述的离子液体或如权利要求62或63所述的组合物用于提取稀土金属的用途。
66. 如权利要求65所述的用途,其中所述离子液体或所述组合物用于从包含第一稀土金属和第二稀土金属的溶液中优先提取第一稀土金属。
67. 如权利要求63所述的组合物用于电沉积稀土金属的用途。
68. 如权利要求63所述的组合物用于沉淀稀土金属的用途。

稀土金属的分离

[0001] 本发明涉及稀土金属的提取和分离。特别地,本发明涉及使用特别设计的离子液体提取和分离稀土金属。

[0002] 发明背景

[0003] 稀土金属包括镧系元素 (La至Lu)、Y和Sc,具有独特的物理化学性质,使其成为例如风车、LCD/LED显示器、荧光粉、磁铁驱动器(硬盘)等众多高科技产品和环境技术的重要组成部分。这些应用需要向工业不断供应高纯度稀土金属,目前通过开采和加工这些金属的天然矿石来满足这些要求。然而,有人担心这些金属的需求量呈指数增长,将在未来几年超过供应量,因此,探索这些有价值金属的其他二次来源已引起人们的关注。一个这样的来源是从报废材料和制造废物材料(通常称为“城市采矿”)中回收稀土金属,虽然这是非常具有挑战性的,但它可以连续供应稀土金属。城市采矿最重要的要求之一是开发具有成本效益和稳健的分离工艺/技术,这些工艺/技术能够可选择地和有效地将稀土金属彼此分离(组内分离)以提供高纯度的稀土金属。

[0004] 在过去的五十年中已经开发了各种方法,例如液-液萃取法(例如Rhône-Poulenc 法)、离子交换法和沉淀法。在各种可用技术中,液-液萃取法由于其具有可扩展性、适应性和可回收性,因此是最合适的商业方法。另外,迄今为止使用的液-液萃取法使用商用有机磷萃取剂,其不针对单种稀土金属具有特定的选择性,从而需要进行多个步骤才能将稀土金属彼此分离(参见表1)。此外,通常需要额外的处理步骤来回收高纯度的稀土金属。这些因素导致加工成本的不断增加,从而给消费品的总体成本带来压力。而且,采用的大多数分离稀土金属的方法需要使用有机溶剂,由于有机溶剂具有毒性、挥发性和可燃性,因而被认为是不环保的。

[0005] 目前使用的一些工业液-液萃取法可用于稀土金属的组内分离(例如从钕中分离镝),以下在表1中对这些方法进行了比较。

[0006] 稀土金属对的分离因子表示为稀土金属的分配比(D_M)的比,其中稀土金属的分配比被确定为其在非水相和水相中的浓度比,即 $D_M = [M]_{N-Aq} / [M]_{Aq}$ 。例如,镝相对于钕的分离因子 $= D_{Dy} / D_{Nd}$ 。

[0007] 表1:常用REM萃取剂的分离因子的比较

	液-液萃取	主要成分	分离因子	参考文献
[0008]	HDEHP 法	双 (2-乙基己基) 磷酸	41.5 (Dy/Nd)	C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of RareEarths, CRC, New York, 2005, pp.1-484.
	Cyanex 272 法	双 (2,4,4-三甲基戊基) 次膦酸	1.36 (Dy/Nd)	B. Swain, E.O. Otu, Separation and Purification Technology, 83, (2011), 82-90
	Cyanex 302 法	双 (2,4,4-三甲基戊基) 单硫代次膦酸	239.3 (Dy/Nd)	M. Yuan, A. Luo, D. Li, Acta Metall. Sin. 1995, 8, 10-14.
	增效法	2-乙基己基膦酸单-(2-乙基己基) 酯;仲壬基苯氧基乙酸	1.17 (Dy/Nd)	N. Song, S. Tong, W. Liu, Q.Jia, W.Zhoua and W.Liaob, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2009, 84, 1798-1802.

[0009] 另一种最常用的有机磷萃取剂P507 (2-乙基己基磷酸单 (2-乙基己基) 酯) 也具有低分离因子, 对重稀土金属的选择性通常低于轻稀土金属(例如Tm/Er (3.34)、Yb/Tm (3.56) 和Lu/Yb (1.78))。许多常见稀土金属萃取剂如P507的另一个显着缺点是难以完全反萃取重稀土金属, 特别是Tm(III)、Yb(III) 和Lu(III), 即使在较高的酸度下也是如此。稀土金属的低选择性导致有效分离所需的步骤太多, 稀土金属的低可萃取性要求使用更高浓度的萃取剂。生产有机磷萃取剂还需要复杂的合成方法, 并且起始原料是危险品, 而这些萃取剂的稳定性和可再循环性也是有限的。萃取剂的乳化和浸出也是另一个常见问题。

[0010] Fryxell等人报道了与二氧化硅载体连接的螯合二酰胺萃取剂用于分离镧系元素 (Inorganic Chemistry Communications, 2011, 14, 971-974)。然而, 该系统不能在酸性条件下 (pH<5) 提取稀土金属, 并且关键的是, 低吸收且稀土金属之间的分离因子非常低。

[0011] 离子液体也被用作稀土金属的潜在萃取剂。Binnemans等报道了用甜菜碱阳离子-二(三氟甲基-磺酰)亚胺离子液体从过渡金属化合物的混合物中提取Nd和Dy或Y和Eu (Green Chemistry, 2015, 17, 2150-2163; Green Chemistry, 2015, 17, 856-868)。然而, 该系统不能选择性地进行稀土金属之间的组内分离。

[0012] Chai等人报道了使用基于2-乙基己基膦酸单 (2-乙基己基) 酯 (P507) 和三辛基甲基铵阳离子的离子液体来分离稀土金属 (Hydrometallurgy, 2015, 157 (C), 256-260)。在这种情况下, 仅观察到低分配因子和分离因子, 表明缺乏可提取性和选择性。另外, 在从离子液体中回收稀土金属的过程中, 加入的酸会分解酸碱对的离子液体, 然后必须通过复分解再生。

[0013] Schelter等人报道了Nd和Dy的分离, 其中通过使用三足体氮氧化物配体沉淀以形成在苯中具有不同溶解度的Nd和Dy配合物来实现分离。然而, 沉淀不是商业上可行的方法, 此外, 该方法需要使用特定的稀土金属前体和惰性、无水分的环境, 这对于商业规模化来说是非常不实用的。该方法还依赖于使用苯来实现高度分离, 而苯是一种剧毒溶剂。

[0014] 因此, 需要开发有效的方法, 提高分离选择性和可提取性, 同时减少环境污染。

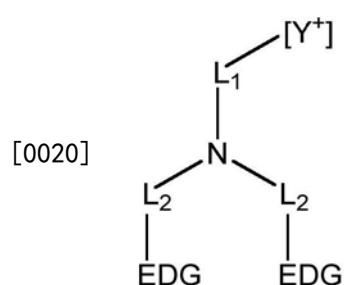
[0015] 与使用不同萃取剂的已知方法相比, 通过使用具有包含特定特征的阳离子的离子液体可以提高提取和分离稀土金属的选择性和可提取性。由于该方法使用离子液体, 萃取剂还可以降低挥发性和可燃性, 使稀土金属的提取更安全和更环保。

[0016] 因此, 本发明第一方面提供了一种从一种或多种稀土金属的混合物中提取稀土金属的方法, 所述方法包括使稀土金属的酸性溶液与包含离子液体的组合物接触以形成水相和非水相, 其中稀土金属被选择性地萃取至所述非水相中, 所述离子液体具有下式:

[0017] $[\text{Cat}^+] [\text{X}^-]$

[0018] 其中:

[0019] $[\text{Cat}^+]$ 表示具有以下结构的阳离子种类:



[0021] 其中: $[Y^+]$ 包括铵离子、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃阳离子、苯并噻吩阳离子、苯并三唑阳离子、硼杂环戊二烯阳离子、噌啉阳离子、二氮杂双环癸烯阳离子、二氮杂双环壬烯阳离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、二氮杂双环-十一碳烯阳离子、二噻唑阳离子、呋喃阳离子、胍阳离子、咪唑阳离子、吲唑阳离子、吲哚啉阳离子、吲哚阳离子、吗啉阳离子、氧杂硼杂环戊二烯阳离子、氧杂磷杂环戊二烯阳离子、噁嗪阳离子、噁唑阳离子、异噁唑阳离子、氧亚基噁唑阳离子、磷杂戊环阳离子、磷阳离子、酞嗪阳离子、哌嗪阳离子、哌啶阳离子、吡喃阳离子、吡嗪阳离子、吡唑啉阳离子、哒嗪阳离子、吡啶阳离子、嘧啶阳离子、吡咯烷阳离子、吡咯阳离子、喹唑啉阳离子、喹啉阳离子、异喹啉阳离子、喹喔啉阳离子、奎宁环阳离子、硒唑阳离子、硫阳离子、四唑阳离子、噻二唑阳离子、异噻二唑阳离子、噻嗪阳离子、噻唑阳离子、异噻唑阳离子、噻吩阳离子、硫脲阳离子、三嗪阳离子、三唑阳离子、异三唑阳离子和脲阳离子基团;

[0022] 每个EDG表示给电子基团; 以及

[0023] L_1 表示选自 C_{1-10} 烷二基、 C_{2-10} 烯二基、 C_{1-10} 二烷基醚和 C_{1-10} 二烷基酮基团的连接基团;

[0024] 每个 L_2 表示独立地选自 C_{1-2} 烷二基、 C_2 烯二基、 C_{1-2} 二烷基醚和 C_{1-2} 二烷基酮基团的连接基团; 并且

[0025] $[X^-]$ 表示阴离子种类。

[0026] 如本文所用的术语“离子液体”是指能够通过熔融盐而产生的液体, 并且由此产生的液体仅由离子组成。离子液体可以由包含一种阳离子和一种阴离子的均质物质形成, 或者它可以由一种以上的阳离子和/或一种以上的阴离子组成。因此, 离子液体可以由一种以上的阳离子和一种阴离子组成。离子液体可以进一步由一种阳离子和一种或多种阴离子组成。此外, 离子液体可以由一种以上的阳离子和一种以上的阴离子组成。

[0027] 术语“离子液体”包括具有高熔点的化合物和具有低熔点(例如室温或低于室温)的化合物。因此, 许多离子液体的熔点低于200°C, 特别是低于100°C, 室温左右(15-30°C), 或甚至低于0°C。熔点低于约30°C的离子液体通常称为“室温离子液体”, 并且通常衍生自具有含氮杂环阳离子的有机盐。在室温离子液体中, 阳离子和阴离子的结构阻止形成有序的晶体结构, 因此盐在室温下是液体。

[0028] 众所周知, 离子液体可作为溶剂。许多离子液体具有可忽略不计的蒸气压, 且具有温度稳定性、低可燃性和可回收性。由于可用的阴离子/阳离子组合众多, 因此可以微调离子液体的物理性质(例如熔点、密度、粘度以及与水或有机溶剂的混溶性)以满足具体应用的要求。

[0029] 通常, 当例如从矿石或废料提取稀土金属时, 所得产物是溶解在酸性水溶液中的稀土金属的混合物。在根据本发明的方法中, 可以直接从含水酸性原料中选择性地提取稀土金属, 而不需要在提取之前对原料进行大量处理。

[0030] 应当理解, 为了在与酸性溶液接触时形成水相和非水相, 包含离子液体的组合物具有足够的疏水性, 使得在水溶液和组合物之间发生相分离。

[0031] 通过使用根据第一方面定义的包含离子液体的组合物, 我们惊讶地发现在从酸性溶液中提取稀土金属时可以提高选择性和可萃取性。较高的可萃取性(由分配比表示)和选择性(由分离因子表示)是商业上有效的分离方法的关键, 因为可以在不牺牲纯度的情况下

减少所需的分离步骤的数量而得到产物。例如,根据本发明的方法,镝和钕的混合物可以在单次接触中分离,选择性(分离因子)超过1000:1。这比表1中报告的已知系统大幅增加。

[0032] 不希望受任何特定理论的束缚,据信,由于镧系收缩导致离子半径不同,离子液体中存在中心氮给体原子使其与不同稀土金属的结合强度不同。以这种方式,一些稀土金属优先与疏水性离子液体萃取剂结合,从而实现有效的稀土金属组内分离。据信,设置这种可变的氮结合作为离子液体的一部分可实现本文所述的特别有效的稀土金属的提取。尽管如此,应当理解,包含氮给体的离子液体虽然区分不同的稀土金属,但必须附加额外的给电子基团以使其具有足够的可萃取性。

[0033] 优选地,该方法还包括从非水相中回收稀土金属。该回收可以使用任何合适的方法进行,但优选通过用酸性反萃取溶液进行反萃取,从非水相中回收稀土金属。

[0034] 应当理解,酸性反萃取溶液可以是从离子液体中释放稀土金属的任何酸性溶液。在大多数实施方案中,酸性反萃取溶液是酸性反萃取水溶液,并且酸在与离子液体接触时基本上保留在水相中。优选地,酸性反萃取溶液包括盐酸水溶液或硝酸水溶液。

[0035] 稀土金属的反萃取可以任何合适的方式进行。优选地,使离子液体与酸性反萃取溶液接触进行两次以上的反萃取循环以完全反萃取稀土金属,更优选进行两次或三次反萃取循环。在一些实施方案中,可以进行单次反萃取循环。本文提及的“反萃取循环”通常包括使酸性反萃取溶液与组合物接触,平衡一段时间,例如15至30分钟,分离水相和有机相。可以通过使组合物与基本上不含稀土金属的另一种酸性反萃取溶液接触来进行第二循环。

[0036] 如关于第一方面所述的离子液体萃取剂的一个优点是稀土金属可以在相对高的pH下从离子液体中反萃取。这节省了从离子液体中反萃取稀土金属所需的酸的量和强度以及处理这种强酸所需的设备等相关成本。此外,可以在相对较高的pH下从离子液体中完全反萃取稀土金属,而目前许多已知的萃取剂如P507,即使在低pH下也难以完全反萃取重稀土金属(例如Tm(III)、Yb(III)、Lu(III))。

[0037] 因此,酸性反萃取溶液的pH优选为0或更高。在优选的实施方案中,酸性反萃取溶液的pH为1或更低。

[0038] 在优选的实施方案中,该方法包括从两种或更多种稀土金属的混合物中提取稀土金属。优选地,酸性溶液包含第一稀土金属和第二稀土金属,并且该方法包括:

[0039] (a) 优先将第一稀土金属分配到非水相中。

[0040] 优选地,该方法还包括,在步骤(a)中,将所述非水相与所述酸性溶液分离;和

[0041] (b) 使贫含所述第一稀土金属的所述酸性溶液与所述包含离子液体的组合物接触,并任选地从其中回收所述第二稀土金属。

[0042] 在一些优选的实施方案中,在步骤(a)中,从非水相中回收第一稀土金属,将所述非水相再循环并用作步骤(b)中的组合物。

[0043] 应当理解,因为稀土金属的可萃取性(分配因子)随pH变化,所以优选在不同的pH水平下萃取不同的稀土金属。例如,与步骤(b)相比,酸性溶液在步骤(a)中可具有较低的pH。优选地,在步骤(a)中,酸性溶液的pH小于3.5,并且在步骤(b)中,酸性溶液的pH大于3.5。一般在特定pH下可进行2次或3次萃取循环。尽管上述实施方案描述了仅在两个不同的pH值下萃取,但是应当理解,稀土金属的分离通常在一系列pH值下进行,其中pH逐渐增加并进行多个萃取步骤。例如,在分离三种或更多种稀土金属的情况下,可以在特定的pH范围内

例如pH为1至4,进行多个分离步骤。

[0044] 从其中萃取稀土金属的酸性溶液可具有任何合适的pH。优选地,稀土金属在大于1的pH下萃取,更优选在2至4的pH下萃取。

[0045] 如本领域技术人员所熟知的,稀土金属的酸性溶液的pH水平可以以任何合适的方式调节。例如,可以通过添加除酸剂(例如温和碱性溶液,包括碳酸钠、碳酸氢钠、氨、CO₂、胺或醇)来改变酸性溶液的pH水平。

[0046] 上述实施方案涉及在不同的pH水平下直接从稀土金属的酸性溶液中分离出特定的稀土金属。但是,应当理解,可以以任何合适的提取顺序来分离稀土金属。例如,可以在较高pH下同时从酸性溶液中将两种或更多种稀土金属萃取到非水相中,然后用具有较低pH的酸性溶液反萃取非水相以分离单独的稀有金属。因此,酸性溶液中存在的全部或部分稀土金属可以使用包含离子液体的组合物首先从酸性溶液中萃取出来。

[0047] 应当理解,由于某些稀土金属对同时从有价值的废料中回收,因此这些稀土金属对的分离特别重要。例如,Nd和Dy广泛用于永磁体中,可以用于许多应用,例如硬盘、MRI扫描仪、电动机和发电机。La和Eu也是重要的一对,因为它们常用于灯用荧光粉,其他荧光粉包括Y和Eu(YOX荧光粉);La、Ce和Tb(LAP荧光粉);Gd、Ce和Tb(CBT荧光粉);和Ce、Tb(CAT荧光粉)。

[0048] 因此,在优选的实施方案中,第一稀土金属是镝,第二稀土金属是钕。在其他优选的实施方案中,第一稀土金属是镧,第二稀土金属是铕。在其他优选的实施方案中,第一稀土金属是铽,第二稀土金属是铈。

[0049] 可以以任何合适的方式和任何合适的比例使组合物与酸性溶液接触,使得在水相和非水相之间实现稀土金属的交换。

[0050] 优选地,以体积比0.5:1至2:1将该组合物加入酸性溶液中,体积比优选0.7:1至1.5:1,更优选0.8:1至1.2:1,例如1:1。尽管如此,应当理解,体积比根据酸性溶液与包含离子液体的组合物接触的方式而变化。

[0051] 优选地,在使组合物与稀土金属的酸性溶液接触之前,用具有与稀土金属的酸性溶液相同的pH的酸性溶液平衡组合物。以这种方式,组合物和酸性溶液的混合物在萃取时大致保持在所需的pH水平。

[0052] 可以在适于萃取稀土金属的任何条件下使组合物与稀土金属的酸性溶液接触。

[0053] 应当理解,在酸性溶液与包含离子液体的组合物接触期间使用的温度可以是任何合适的温度,并且该温度可以根据包含离子液体的组合物的粘度而变化。例如,在使用较高粘度的组合物的情况下,可能需要更高的温度以获得最佳结果。

[0054] 优选地,酸性溶液在环境温度下与组合物接触,即无需外部加热或冷却。然而,应当理解,由于组合物与酸性溶液接触,在萃取过程中可能自然发生温度变化。

[0055] 该组合物可以与稀土金属的酸性溶液接触任何适合的时间长度,以便于将稀土金属萃取到非水相中。优选地,该时间长度可使得达到平衡并且稀土金属在水相和非水相中的比例是恒定的。在优选的实施方案中,该方法包括使稀土金属的酸性溶液与组合物接触10至40分钟,优选15至30分钟。

[0056] 优选地,该方法包括使稀土金属的酸性溶液与组合物接触并物理混合。这种混合通常会加速稀土金属的萃取。可以使用任何合适的装置来实现这一点,并且混合装置在本

领域中是公知的。例如,可以使用搅拌器或混合器混合混合物。混合装置可包括专门设计用于多相混合的设备,例如高速剪切设备。或者,混合可包括振荡混合物,例如使用腕式振荡器进行混合。

[0057] 水相和非水相的分离可以通过任何合适的方法进行,例如通过使用小型装置,例如分液漏斗或Craig装置。应当理解,通常在分离之前使相沉降。沉降可能在重力作用下进行或优选通过使用附加设备(例如离心机)来加速。或者,可以通过使用既接触也分离相的设备分离水相和非水相,例如离心萃取器、脉冲柱或混合器-沉降器的组合。

[0058] 应当理解,为了提取或分离一些稀土金属,可以进行多次萃取和分离。这可以包括用组合物多次萃取稀土金属的酸性溶液,或用酸性水溶液多次反萃取非水相。根据本发明,由于离子液体萃取剂的分离因子和分配比高于目前系统中常见值,因此分离稀土金属所需的步骤较少。

[0059] 本文所用的术语给电子基团(EDG)应理解为包括具有可用于与受体形成配位键的电子对的任何基团。特别地,应当理解,如本文所定义的给电子基团是指具有能够与稀土金属配位以形成金属-配体配合物的可用电子对的基团。还应理解,EDG通常具有单个原子,提供电子以形成键。然而,电子可以替代地由原子之间的一个或多个键提供,即EDG可以表示哈普托数为2以上的配体。

[0060] 可以理解,EDG和连接基团L₂的排列使得EDG和中心氮原子能够同时与稀土金属配位。

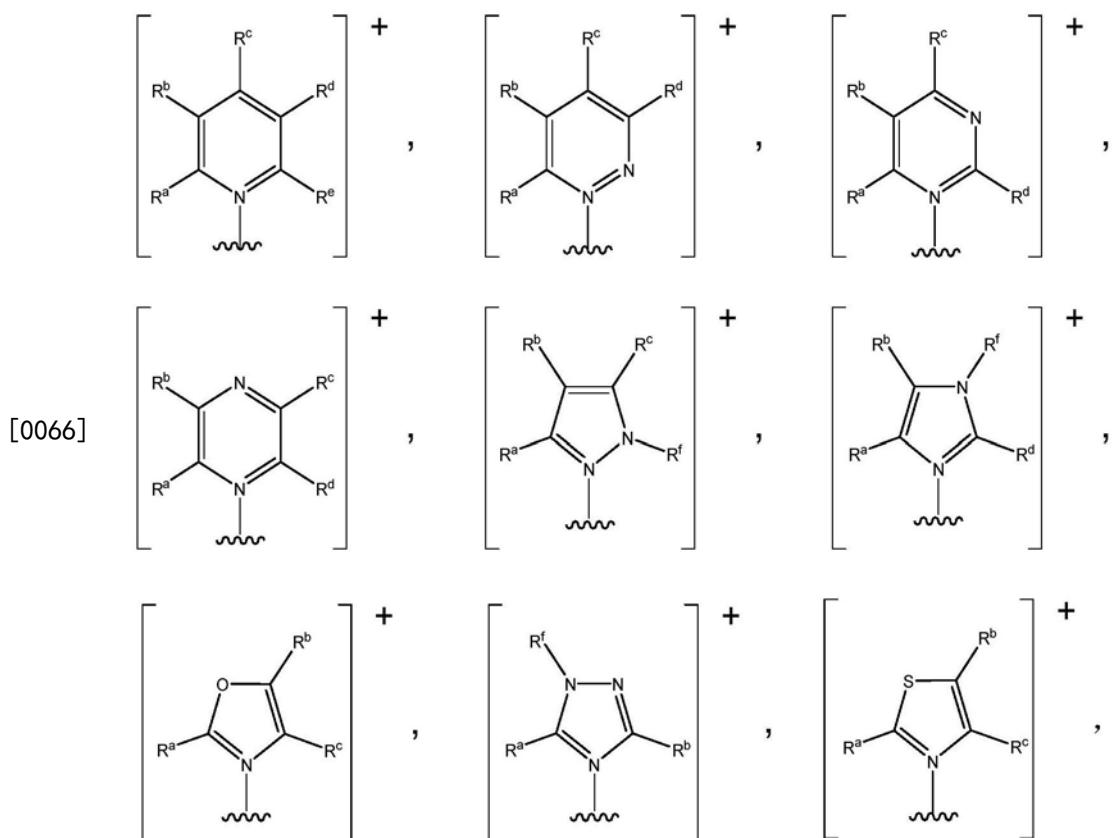
[0061] 优选地,当将连接L₁和每个L₂的氮与一个EDG均与金属配位时,由氮、L₂、EDG和所述金属形成的环是5元环或6元环,优选5元环。

[0062] 在优选的实施方案中,[Y⁺]表示选自以下的无环阳离子:

[0063] [-N(R^a)(R^b)(R^c)]⁺、[-P(R^a)(R^b)(R^c)]⁺和[-S(R^a)(R^b)]⁺,

[0064] 其中:R^a、R^b和R^c各自独立地选自任选取代的C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基和C₆₋₁₀芳基基团。

[0065] 在其他优选的实施方案中,[Y⁺]表示选自以下的环状阳离子:

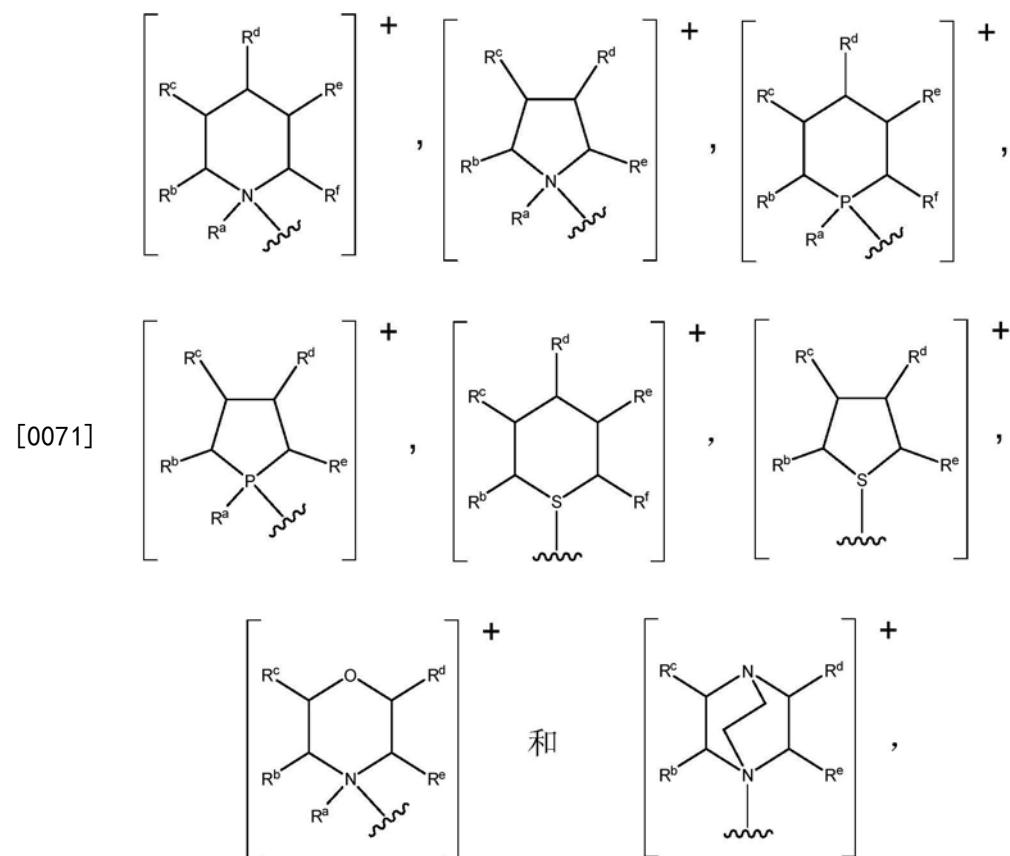


[0066] 其中:R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自独立地选自:氢和任选取代的C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基和C₆₋₁₀芳基基团,或R^a、R^b、R^c、R^d和R^e中与相邻碳原子连接的任意两个形成任选取代的亚甲基链-(CH₂)_q-,其中q为3-6。

[0068] 适当地,在优选的实施方案中,R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的至少一个是被-CO₂R^x、-OC(O)R^x、-CS₂R^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取代的C₁₋₅烷基基团,其中R^x、R^y和R^z独立地选自氢或C₁₋₆烷基。

[0069] 在本发明的另一个优选实施方案中,[Y⁺]表示选自环铵离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、吗啉阳离子、环磷阳离子、哌嗪阳离子、哌啶阳离子、奎宁环阳离子和环硫阳离子的饱和杂环阳离子。

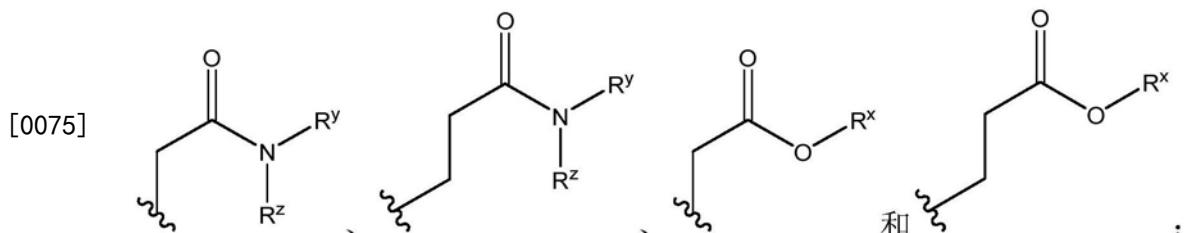
[0070] 优选地,[Y⁺]表示具有下式的饱和杂环阳离子:



[0071] 其中: R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 如上所定义。

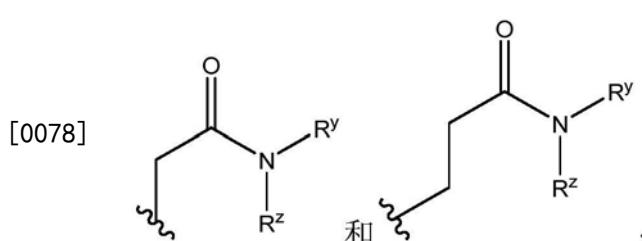
[0073] 优选地, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 中的至少一个是被 $-CO_2R^x$ 、 $-C(O)NR^yR^z$ 取代的 C_{1-3} 烷基基团, 其中 R^x 、 R^y 和 R^z 各自独立地选自 C_{3-6} 烷基。

[0074] 更优选地, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 中的至少一个表示选自以下的基团:



[0075] 其中 $R^y=R^z$, 并且 R^x 、 R^y 和 R^z 各自选自 C_{3-6} 烷基, 优选 C_4 烷基, 例如 $i\text{-Bu}$ 。

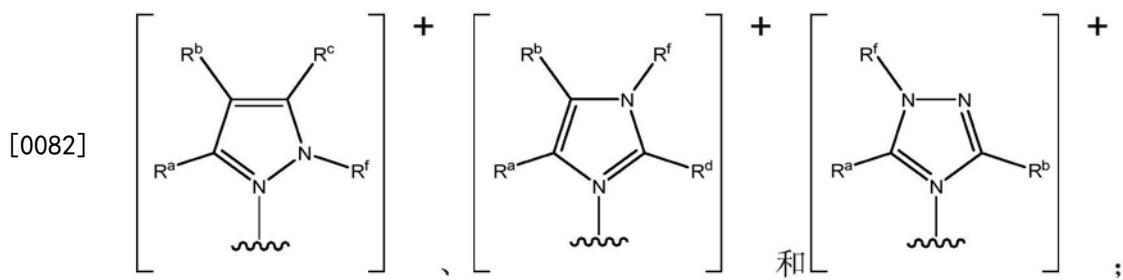
[0077] 更优选地, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 中的至少一个表示选自以下的基团:



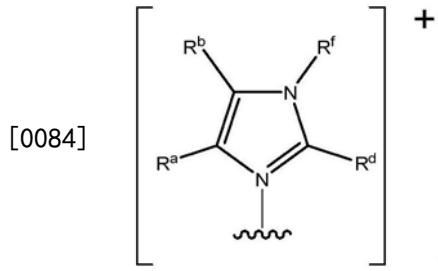
[0079] 其中 $R^y=R^z$, 并且 R^y 和 R^z 选自 C_{3-6} 烷基, 优选 C_4 烷基, 例如 $i\text{-Bu}$ 。

[0080] 在优选的实施方案中, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 中的一个是取代的 C_{1-5} 烷基基团, 并且 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 中的其余部分独立地选自 H 和未取代的 C_{1-5} 烷基基团。优选地, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 中的其余部分是 H。

[0081] 优选地, $[Y^+]$ 表示选自以下的环状阳离子:



[0083] 更优选地, $[Y^+]$ 表示环状阳离子:



[0085] 优选地, R^f 是取代的 C_{1-5} 烷基基团, 并且 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 中的其余部分独立地选自 H 和未取代的 C_{1-5} 烷基基团。

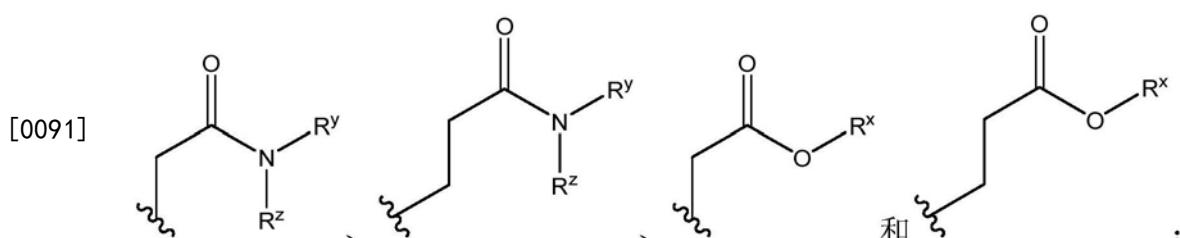
[0086] 在优选的实施方案中, L_1 表示选自 C_{1-10} 烷二基和 C_{1-10} 烯二基的连接基团, 更优选地, 选自 C_{1-5} 烷二基和 C_{2-5} 烯二基, 最优选地, 选自 C_{1-5} 烷二基; 例如, 表示选自 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 和 $-C_3H_6-$ 的连接基团。

[0087] 在优选的实施方案中, 每个 L_2 表示独立地选自 C_{1-2} 烷二基和 C_2 烯二基的连接基团, 优选地, 选自 C_{1-2} 烷二基; 例如, 独立地选自 $-CH_2-$ 和 $-C_2H_4-$ 。

[0088] 每个 EDG 可以是能够与稀土金属形成配位键以形成金属-配体配合物的任何合适的给电子基团。

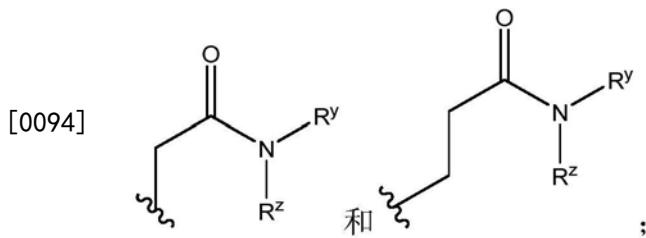
[0089] 优选地, 每个 EDG 表示给电子基团, 该给电子基团独立地选自 $-CO_2R^x$ 、 $-OC(O)R^x$ 、 $-CS_2R^x$ 、 $-SC(S)R^x$ 、 $-S(O)OR^x$ 、 $-OS(O)R^x$ 、 $-NR^xC(O)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(O)OR^y$ 、 $-OC(O)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)OR^y$ 、 $-OC(S)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)SR^y$ 、 $-SC(S)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)NR^yR^z$ 、 $-C(O)NR^yR^z$ 、 $-C(S)NR^yR^z$, 其中 R^x 、 R^y 和 R^z 独立地选自 H 或 C_{1-6} 烷基。更优选地, 每个 EDG 表示独立地选自 $-CO_2R^x$ 和 $-C(O)NR^yR^z$ 的给电子基团, 其中 R^x 、 R^y 和 R^z 各自独立地选自 C_{3-6} 烷基。

[0090] 在优选的实施方案中, 每个 $-L_2$ -EDG 表示独立地选自以下的给电子基团:



[0092] 其中 $R^y = R^z$, 并且 R^x 、 R^y 和 R^z 各自选自 C_{3-6} 烷基, 优选 C_4 烷基, 例如 $i\text{-}Bu$ 。

[0093] 更优选地, 每个 $-L_2$ -EDG 表示独立地选自以下的给电子基团:



[0095] 其中 $R^y=R^z$, 并且 R^y 和 R^z 选自 C_{3-6} 烷基, 优选 C_4 烷基, 例如 $i\text{-}Bu$ 。

[0096] 应当理解, 如前所述, 稀土金属的提取是由离子液体的阳离子具体的官能度提供的。因此, 任何合适的阴离子种类 $[X^-]$ 都可以用作本发明方法中使用的离子液体的一部分。

[0097] 优选地, $[X^-]$ 表示一种或多种选自以下的阴离子种类: 氢氧根、卤根、过卤根、假卤根、硫酸根、亚硫酸根、磺酸根、磺酰亚胺根、磷酸根、亚磷酸根、膦酸根、甲基化物根、硼酸根、羧酸根、唑根、碳酸根、氨基甲酸根、硫代磷酸根、硫代羧酸根、硫代氨基甲酸根、硫代碳酸根、黄原酸根、硫代磺酸根、硫代硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根和高氯酸根、卤代金属酸根、氨基酸根、硼酸根、多氟烷氧基铝酸根。

[0098] 例如, $[X^-]$ 优选地表示一种或多种选自以下的阴离子种类:

[0099] a) 卤根阴离子, 选自: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;

[0100] b) 过卤根阴离子, 选自: $[I_3^-]$, $[I_2Br^-]$, $[IBr_2^-]$, $[Br_3^-]$, $[Br_2C^-]$, $[BrCl_2^-]$, $[ICl_2^-]$, $[I_2Cl^-]$, $[Cl_3^-]$;

[0101] c) 假卤根阴离子, 选自: $[N_3^-]$, $[NCS^-]$, $[NCSe^-]$, $[NCO^-]$, $[CN^-]$;

[0102] d) 硫酸根阴离子, 选自: $[HSO_4^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[R^2OSO_2^-]$;

[0103] e) 亚硫酸根阴离子, 选自: $[HSO_3^-]$, $[SO_3^{2-}]$, $[R^2OSO_2^-]$;

[0104] f) 磺酸根阴离子, 选自: $[R^1SO_2^-]$;

[0105] g) 磺酰亚胺根阴离子, 选自: $[(R^1SO_2)_2N^-]$;

[0106] h) 磷酸根阴离子, 选自: $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[R^2OPO_3^{2-}]$, $[(R^2O)_2PO_2^-]$;

[0107] i) 亚磷酸根阴离子, 选自: $[H_2PO_3^-]$, $[HPO_3^{2-}]$, $[R^2OPO_2^{2-}]$, $[(R^2O)_2PO^-]$;

[0108] j) 脲酸根阴离子, 选自: $[R^1PO_3^{2-}]$, $[R^1P(O)(OR^2)O^-]$;

[0109] k) 甲基化物根阴离子, 选自: $[(R^1SO_2)_3C^-]$;

[0110] 1) 硼酸根阴离子, 选自: [双草酸硼酸根]、[双丙二酸硼酸根]、四 [3,5-双(三氟甲基)苯基] 硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根;

[0111] m) 羧酸根阴离子, 选自: $[R^2CO_2^-]$;

[0112] n) 咪唑根阴离子, 选自: [3,5-二硝基-1,2,4-三唑根]、[4-硝基-1,2,3-三唑根]、[2,4-二硝基咪唑根]、[4,5]-二硝基咪唑根]、[4,5-二氯基-咪唑根]、[4-硝基咪唑根]、[四唑根];

[0113] o) 含硫阴离子, 选自: 硫代碳酸根(例如, $[R^2OCS_2^-]$)、硫代氨基甲酸根(例如, $[R^2NCS_2^-]$)、硫代羧酸根(例如, $[R^1CS_2^-]$)、硫代磷酸根(例如, $[(R^2O)_2PS_2^-]$)、硫代磺酸根(例如, $[RS(O)_2S^-]$)、硫代硫酸根(例如, $[ROS(O)_2S^-]$);

[0114] p) 硝酸根 ($[NO_3^-]$) 或亚硝酸根 ($[NO_2^-]$) 阴离子;

[0115] q) 四氟硼酸根 ($[BF_4^-]$)、六氟磷酸根 ($[PF_6^-]$)、六氟锑酸根 ($[SbF_6^-]$) 或高氯酸根 ($[ClO_4^-]$) 阴离子;

[0116] r) 碳酸根阴离子, 选自 $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[R^2CO_3^-]$; 优选 $[MeCO_3^-]$;

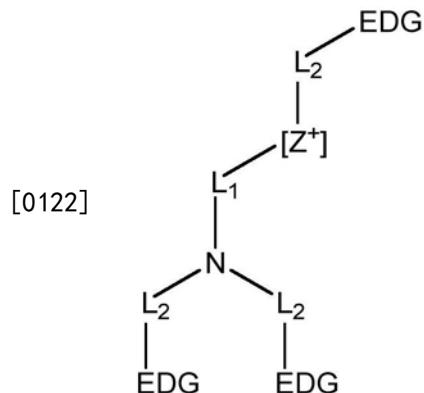
[0117] s) 多氟烷氧基铝酸根阴离子, 选自 $[Al(OR^F)_4^-]$, 其中 R^F 选自被一个或多个氟基取代的 C_{1-6} 烷基;

[0118] 其中: R^1 和 R^2 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_6 芳基、 C_1-C_{10} 烷基 (C_6) 芳基和 C_6 芳基 (C_1-C_{10}) 烷基, 它们中的每一个可被一个或多个选自以下的基团取代: 氟、氯、溴、碘、 C_1-C_6 烷氧基、 C_2-C_{12} 烷氧基烷氧基、 C_3-C_8 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 烷芳基、 C_7-C_{10} 芳烷基、-CN、-OH、-SH、-NO₂、-CO₂R^x、-OC(O)R^x、-C(O)R^x、-C(S)R^x、-CS₂R^x、-SC(S)R^x、-S(O)(C₁-C₆)烷基、-S(O)O(C₁-C₆)烷基、-OS(O)(C₁-C₆)烷基、-S(C₁-C₆)烷基、-S-S(C₁-C₆)烷基、-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 或杂环基团, 其中 R^x 、 R^y 和 R^z 独立地选自氢或 C_1-C_6 烷基, 其中 R^1 也可以是氟、氯、溴或碘。

[0119] 虽然 $[X^-]$ 可以是任何合适的阴离子, 但优选 $[X^-]$ 表示非配位阴离子。本文使用的术语“非配位阴离子”在离子液体和金属配位化学领域中是常见的, 旨在表示不与金属原子或离子配位或仅弱配位的阴离子。通常, 非配位阴离子的电荷分散在分子中的几个原子上, 这显着限制了它们的配位能力。这限制了阴离子对阳离子 $[Cat^+]$ 与稀土金属的选择性配位的影响。

[0120] 因此, 更优选地, $[X^-]$ 表示一种或多种选自以下的阴离子种类: 双三氟甲烷磺酰亚胺根、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、高氯酸根、 $[Al(OC(CF_3)_3)_4^-]$ 、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四氟硼酸根、六氟锑酸根和六氟磷酸根阴离子; 优选双三氟甲烷磺酰亚胺根和三氟甲磺酸根阴离子。

[0121] 在一些优选的实施方案中, $[Cat^+]$ 表示一种或多种具有以下结构的离子种类:



[0123] 其中: $[Z^+]$ 表示选自铵离子、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃阳离子、苯并噻吩阳离子、苯并三唑阳离子、硼杂环戊二烯阳离子、噌啉阳离子、二氮杂双环癸烯阳离子、二氮杂双环壬烯阳离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、二氮杂双环-十一碳烯阳离子、二噻唑阳离子、呋喃阳离子、胍阳离子、咪唑阳离子、吗唑阳离子、吗啉阳离子、吗唑阳离子、吗啉阳离子、氧杂硼杂环戊二烯阳离子、氧杂磷杂环戊二烯阳离子、噁嗪阳离子、噁唑阳离子、异噁唑阳离子、氧亚基噻唑阳离子、磷杂戊环阳离子、磷阳离子、酞嗪阳离子、哌嗪阳离子、哌啶阳离子、吡喃阳离子、吡嗪阳离子、吡唑啉阳离子、哒嗪阳离子、吡啶阳离子、嘧啶阳离子、吡咯烷阳离子、吡咯阳离子、喹唑啉阳离子、异喹啉阳离子、喹喔啉阳离子、奎宁环阳离子、硒唑阳离子、硫阳离子、四唑阳离子、噻二唑阳离子、异噻二唑阳离子、噻嗪阳离子、噻唑阳离子、异噻唑阳离子、噻吩阳离子、硫脲阳离子、三嗪阳离子、三唑阳离子、异三唑

阳离子和脲阳离子基团。

[0124] 应当理解,组合物可包括如上定义的离子液体与稀释剂的组合。通常,组合物中离子液体具有高粘度可以使用稀释剂以降低组合物的粘度,高粘度限制了其在液-液萃取中的实际应用。稀释剂比离子液体更便宜,可用于节省成本。应当理解,添加到组合物中的任何稀释剂的疏水性都应当足以使组合物与稀土金属的酸性溶液分离成水相和非水相。在一些实施方案中,稀释剂可以提高组合物的疏水性。

[0125] 因此,在优选的实施方案中,组合物还包含低粘度离子液体。术语“低粘度离子液体”应理解为意指该离子液体具有比先前描述的离子液体萃取剂更低的粘度。如上所述,可以理解,低粘度离子液体的疏水性应当足以使组合物与稀土金属的酸性溶液分离成水相和非水相。还应理解,疏水性可由低粘度离子液体的阳离子或阴离子中的任一种提供,或由两者提供。

[0126] 通过使用离子液体作为稀释剂,可以保持由离子液体萃取剂提供的降低的挥发性和可燃性,以实现可能更安全和更环保的稀土金属提取方法。

[0127] 在优选的实施方案中,低粘度离子液体的阳离子选自铵离子、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃阳离子、苯并噻吩阳离子、苯并三唑阳离子、硼杂环戊二烯阳离子、噌啉阳离子、二氮杂双环癸烯阳离子、二氮杂双环壬烯阳离子、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷阳离子、二氮杂双环-十一碳烯阳离子、二噻唑阳离子、呋喃阳离子、胍阳离子、咪唑阳离子、吲唑阳离子、吲哚啉阳离子、吲哚阳离子、吗啉阳离子、氧杂硼杂环戊二烯阳离子、氧杂磷杂环戊二烯阳离子、噁嗪阳离子、噁唑阳离子、异噁唑阳离子、氧亚基噁唑阳离子、磷杂戊环阳离子、磷阳离子、酞嗪阳离子、哌嗪阳离子、哌啶阳离子、吡喃阳离子、吡嗪阳离子、吡唑啉阳离子、哒嗪阳离子、吡啶阳离子、嘧啶阳离子、吡咯烷阳离子、吡咯阳离子、喹唑啉阳离子、喹啉阳离子、异喹啉阳离子、喹喔啉阳离子、奎宁环阳离子、硒唑阳离子、硫阳离子、四唑阳离子、噻二唑阳离子、异噻二唑阳离子、噻嗪阳离子、噻唑阳离子、异噻唑阳离子、噻吩阳离子、硫脲阳离子、三嗪阳离子、三唑阳离子、异三唑阳离子和脲阳离子基团。

[0128] 优选地,低粘度离子液体的阳离子选自磷阳离子、咪唑阳离子和铵离子基团。

[0129] 在一些优选的实施方案中,低粘度离子液体的阳离子选自:

[0130] $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$ 和 $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$,

[0131] 其中: R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自任选取代的 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基和 C_{6-10} 芳基基团。

[0132] 在更优选的实施方案中,低粘度离子液体的阳离子是 $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$,其中 R^3 、 R^4 、 R^5 选自 C_{1-10} 烷基,优选 C_{2-6} 烷基, R^6 选自 C_{4-20} 烷基,优选 C_{8-14} 烷基。例如,低粘度离子液体的阳离子可选自三乙基辛基磷阳离子($P_{222(8)}]$ $^+$)、三丁基辛基磷阳离子($P_{444(8)}]$ $^+$)、三己基辛基磷阳离子($P_{666(8)}]$ $^+$)、三己基癸基磷阳离子($P_{666(10)}]$ $^+$)和三己基十四烷基磷阳离子($P_{666(14)}]$ $^+$)。

[0133] 在其他更优选的实施方案中,低粘度离子液体的阳离子是 $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$,其中 R^3 、 R^4 、 R^5 选自 C_{4-14} 烷基,优选 C_{6-10} 烷基, R^6 选自 C_{1-4} 烷基,优选 C_{1-2} 烷基。例如,低粘度离子液体的阳离子可选自三辛基甲基铵离子、三(2-乙基己基)甲基铵离子和四丁基铵离子。

[0134] 在其他优选的实施方案中,低粘度离子液体的阳离子选自被一个或多个 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基和 C_{6-10} 芳基基团取代的咪唑阳离子,优选被两个 C_{1-10} 烷基取代的咪唑阳离子,

更多优选被一个甲基和一个C₁₋₁₀烷基取代的咪唑阳离子。例如,低粘度离子液体的阳离子可选自1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、1-己基-3-甲基咪唑阳离子和1-辛基-3-甲基咪唑阳离子。

[0135] 应当理解,任何合适的阴离子基团可用作低粘度离子液体的阴离子。优选地,低粘度离子液体的阴离子如先前关于阴离子基团[X⁻]所述。例如,低粘度离子液体的阴离子最优选为如前所述的非配位阴离子。应当理解,与离子液体萃取剂相比,可以存在来自低粘度离子液体的过量阴离子。因此,特别优选低粘度离子液体的阴离子是非配位阴离子。

[0136] 因此,优选地,限制组合物中卤根或假卤根阴离子的总量。例如,在优选的实施方案中,该组合物包含的卤根或假卤根阴离子占总阴离子的比例低于25%,优选低于20%,更优选低于15%,最优选低于10%,例如低于5%。在一些实施方案中,该组合物基本上不含卤根或假卤根阴离子。

[0137] 或者或另外,组合物可进一步包含一种或多种非离子液体稀释剂。例如,在一些优选的实施方案中,组合物还包含一种或多种有机溶剂。应当理解,合适的有机溶剂包括疏水的和非配位溶剂。本文使用的术语“非配位溶剂”在金属配位化学领域中是常见的,旨在表示不与金属原子或离子配位或仅弱配位的溶剂。

[0138] 合适的有机溶剂包括但不限于烃溶剂(例如C₁₋₂₀烷烃、烯烃或环烷烃)、芳族溶剂(例如甲苯或苯)、C₆₊醇(例如正己醇)、醚类溶剂(例如乙醚、二丙醚、二丁醚和甲基叔丁基醚)或卤代溶剂(例如四氯甲烷、四氯乙烷、氯仿、二氯甲烷、氯苯或氟苯)。优选地,有机溶剂是烃溶剂。

[0139] 离子液体可以适合于萃取稀土金属的任何浓度存在于组合物中,并且应当理解,该浓度根据具体应用和pH而变化。特别是,应当理解,为了分离稀土金属,需要竞争性分离。例如,离子液体的浓度应足够低,以避免萃取所有存在的稀土金属。因此,离子液体的浓度通常取决于待萃取的稀土金属的浓度和进行分离的pH。在一些优选的实施方案中,离子液体在组合物中的浓度为至少0.001M,优选0.005M至0.01M。

[0140] 在其他实施方案中,组合物可基本上由离子液体组成。

[0141] 应当理解,可以改变组合物中离子液体的浓度,以实现组合物的特定目标粘度。还应当理解,可以改变低粘度离子液体或其它稀释剂的特性,以获得特定的粘度水平。

[0142] 在优选的实施方案中,当组合物包含离子液体在低粘度离子液体中的溶液时,组合物的粘度在298K下为50-500mPa.s。当离子液体在有机溶剂的溶液中时,应理解该组合物可能具有较低的粘度,例如,小于50mPa.s。粘度可以通过任何合适的方法测量,例如可以使用具有可变温度的旋转盘式粘度计测量粘度。

[0143] 在一些实施方案中,酸性溶液可通过使用酸从稀土金属源浸出稀土金属而获得,例如所述酸是无机酸,例如盐酸、硝酸、高氯酸或硫酸,典型的为盐酸或硝酸。优选地,稀土金属源是矿料或废料。然而,应当理解,稀土金属或稀土金属的混合物的酸性溶液可以以任何合适的方式从任何稀土金属源获得。

[0144] 酸性溶液中稀土金属的浓度一般为60ppm至2000ppm。尽管如此,应当理解,可以使用任何合适的稀土金属在酸性溶液中的浓度。

[0145] 一般稀土金属是从稀土矿石中获得的,稀土矿石根据特定的矿石通过各种方法开采和加工。这些方法在本领域中是众所周知的。通常,在采矿之后,这些方法可以包括例如

研磨、焙烧以除去碳酸盐、化学处理(例如碱/氢氧化物处理)、以及最终用酸浸提以获得含有稀土金属混合物的酸性水溶液的步骤。

[0146] 稀土矿石中含有稀土金属的矿物例子有易解石、褐帘石、磷灰石、氟碳铈矿、钛铀矿、氟铈硅磷灰石、异性石、黑稀金矿、褐钇铌矿、硅铍钇矿、钙钇铈矿、铈铌钙钛矿、独居石、氟碳钙铈矿、钙钛矿、烧绿石、磷钇矿、铈钇矿、黄河矿、氟碳铈钡矿、磷铝铈矿、氟碳钙铈矿、铌钇矿和铈钙钛矿。

[0147] 稀土金属也越来越多地可以从回收材料中获得。随着全球稀土金属需求的增长,从再生废料中获取土壤金属越来越引起人们的注意,特别是在缺乏可开采的稀土矿床的国家。稀土废料可以从各种来源获得,例如直接回收来自用前稀土废料/残余物、采集含有报废产品的稀土的“城市采矿”、或者开采含有稀土的城市和工业废物的垃圾填埋场。随着稀土金属越来越多地用于消费品中,从这种废料中获得的稀土金属的量也在增长。

[0148] 可能含有稀土金属的废料包括磁性切屑和废弃磁铁、来自金属生产/回收的含稀土的残余物(例如后熔化炉和电弧炉残余物或磷石膏和赤泥等工业残余物)、荧光粉(例如用于荧光灯、LED、LCD背光、等离子屏和阴极射线管的荧光粉)、永磁体(例如NdFeB,例如用于汽车、移动电话、硬盘驱动器、计算机和外围设备、电子厨具、手持工具、电动剃须刀、工业用电动机、电动自行车、电动汽车和混合动力汽车电动机、风力涡轮发电机的永磁体)、镍氢电池(例如用于可充电电池和电动汽车和混合动力汽车的电池)、玻璃抛光粉、流体裂化催化剂和光学玻璃。就价值而言,稀土来源主要的报废材料是永磁体、镍氢电池和灯用荧光粉、以及磁性切屑废料形式的废料。

[0149] 通常通过用无机酸浸提从废料中提取稀土金属,并任选地进一步处理以除去过渡金属等杂质。因此产生稀土金属的酸性溶液,其可以用作分离和纯化各稀土金属的来源。

[0150] 因此,本发明的一个优点是稀土金属可以直接从稀土金属的酸性溶液中以高选择性和可萃取性萃取,其可以方便地从矿石或废料的萃取过程中获得。

[0151] 在本发明的另一方面提供了基本上如本文先前所述的离子液体($[Cat^+] [X^-]$)。

[0152] 在本发明的另一方面提供了基本上如本文先前所述的组合物。

[0153] 在一些优选的实施方案中,该组合物还包含稀土金属。应当理解,包含稀土金属的组合物本身可以是有价值的资源,并且不总是用于分离稀土金属,例如通过用酸反萃取。

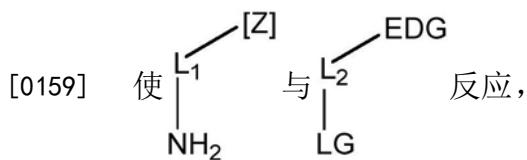
[0154] 例如,进一步包含稀土金属的组合物可用于电沉积稀土金属或沉淀一种或多种稀土金属(例如用草酸)。

[0155] 如本领域技术人员所理解的,从离子液体中电沉积稀土金属和从溶液中沉淀稀土金属可以以本领域公知的任何合适的方式进行。

[0156] 本发明的另一方面提供了该进一步包含稀土金属的组合物用于电沉积稀土金属的用途。

[0157] 本发明的另一方面提供了该进一步包含稀土金属的组合物用于沉淀稀土金属的用途。

[0158] 本发明的另一方面提供了一种制备如权利要求59所述的离子液体的方法,所述方法包括:



[0160] 其中:LG表示离去基团。

[0161] 如本文所用的“离去基团”应理解为意指可通过与亲核中心反应而从分子中置换出去的基团,特别地,离去基团在异质键断裂中与一对电子离开。离去基团通常是能够稳定由键异裂产生的额外电子密度的离去基团。这种基团在化学领域是众所周知的。

[0162] 应当理解,基团[Z]可以是能够置换离去基团以形成如本文前面所定义的[Z⁺]阳离子的任何基团。

[0163] 应当理解,如本文所定义的离去基团将使得通过L₁与[Z]偶联的伯胺可置换离去基团以在氮和L₂基团之间形成键,并且使得基团[Z]可以取代离去基团,在[Z]和L₂基团之间形成键。

[0164] 例如,离去基团可包括选自二氮、二烷基醚、全氟烷基磺酸根(例如三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根或甲磺酸根)、卤素(例如Cl、Br和I)、水、醇、硝酸根、磷酸根、硫醚和胺的基团。优选地,离去基团LG选自卤根,更优选离去基团LG为Cl。

[0165] 如本文所述的这种取代反应在本领域中是公知的,并且可以由技术人员无困难地进行。

[0166] 通过该方法制备离子液体,可以在一个步骤中方便地合成具有有利的稀土金属提取性质的离子液体,从而降低与多步合成相关的增加的成本。

[0167] 本发明的另一方面提供了如本文所述的离子液体或包含稀土金属的组合物用于提取稀土金属的用途。优选地,离子液体或组合物用于从包含第一稀土金属和第二稀土金属的溶液中优先提取第一稀土金属。

[0168] 现在将通过以下实施例并参考以下附图来说明本发明,其中:

[0169] 图1显示了根据本发明的一个实施方案萃取选择的稀土金属的分配因子;以及

[0170] 图2显示了从含有NdCl₃·6H₂O的酸性(HCl)溶液中萃取后与Nd配位的[MAIL]⁺阳离子的晶体结构。

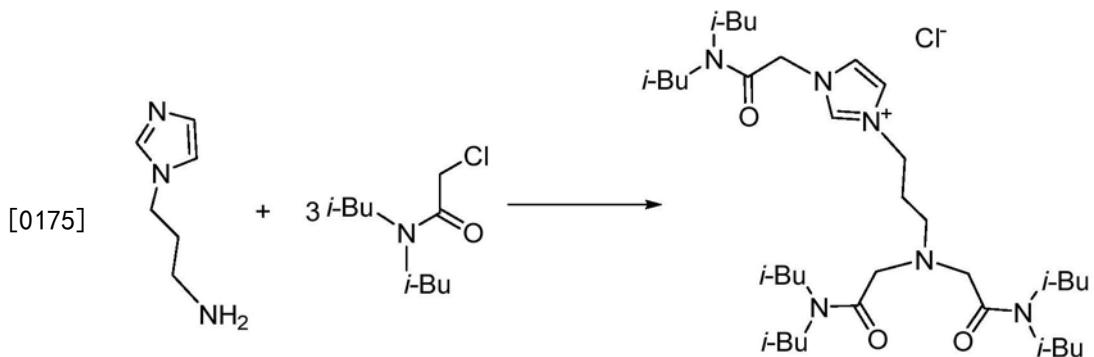
实施例

[0171] 实施例1:离子液体的合成

[0172] 根据本发明实施方案的合成离子液体的一般步骤

[0173] 将包含3摩尔N,N-二烷基-2-氯乙酰胺和具有H₂N-L₁-[Z]结构的底物的反应混合物在卤代溶剂(例如CHCl₃、CH₂Cl₂等)或芳族溶剂中(例如甲苯、二甲苯等)在60至70℃下进行搅拌7至15天。冷却后,滤出固体,用0.1至0.2M HCl反复洗涤有机相,直至水相显示较温和的酸度(pH≥2)。然后用0.1M Na₂CO₃洗涤(2-3次洗涤)有机相,最后用去离子水洗涤直至水相显示中性pH。在高真空下除去溶剂,得到离子液体产物(带有氯阴离子),为高粘度液体。该离子液体可以原样使用,或者可以使用常规的复分解途径将氯阴离子与不同的阴离子(例如双三氟甲烷磺酰亚胺根、三氟甲磺酸根、六氟磷酸根等)交换,例如通过与所需阴离子的碱金属盐反应而得到,其中离子液体在有机溶剂中。

[0174] 咪唑阳离子液体的合成



[0176] 将1-(3-氨基丙基)-咪唑(0.05mol)加入到500ml三颈圆底烧瓶中的N,N-二异丁基-2-氯乙酰胺(0.15mol)中。然后加入三乙胺(0.11摩尔)和氯仿(200毫升)。将反应在室温下搅拌6小时,然后在60至70℃下搅拌7天。然后冷却反应混合物,过滤后,依次用0.1M HCl,0.1M Na_2CO_3 和去离子水洗涤(如一般步骤中所述)。在8mbar(6mm Hg)下从中和的有机相中除去溶剂,最后在60℃和0.067mbar(0.05mm Hg)下除去溶剂。回收的离子液体 $[\text{MAIL}^+]\text{Cl}^-$ 为高粘性黄色液体。

[0177] 将离子液体 $[\text{MAIL}^+]\text{Cl}^-$ (0.025mol)溶解在氯仿中,并加入双(三氟甲烷)磺酰胺锂(LiNTf_2)(0.03mol)。将反应混合物搅拌1小时,然后用去离子水反复洗涤有机相。最后,在真空(0.13mbar,0.1mm Hg)和65℃下从有机相中除去溶剂,得到离子液体的双三氟甲烷磺酰亚胺阴离子形式($[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$)。

[0178] 实施例2:使用 $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ 液-液萃取稀土金属

[0179] 萃取稀土金属的一般步骤

[0180] 将等体积(2至5ml)的离子液体萃取剂($[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ 在 $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$ 中)与在HCl中的含有稀土金属的含水酸性原料溶液在腕式振荡器上平衡15-30分钟。将相进行离心并使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析水相的稀土金属含量,但是应当理解,可以使用任何合适的分析技术。通过使用ICP-OES确定的质量平衡来确定萃取到离子液体(有机)相中的稀土金属的比例。

[0181] 各稀土金属的分配比被确定为其在离子液体相中的浓度与其在水相(萃余液)中的浓度的比。 $D_M = [\text{M}]_{\text{IL}} / [\text{M}]_{\text{Aq}}$,其中IL表示离子液体相,Aq表示水相(萃余液)。

[0182] 对于各稀土金属对的分离因子(SF)表示为第一稀土金属的分配比与第二稀土金属的分配比的比。例如,镝相对于钕的分离因子= $D_{\text{Dy}} / D_{\text{Nd}}$ 。应当理解,由独立获得的分配比估计的分离因子将低于在竞争性分离时分离稀土金属混合物获得的实际分离因子(如下所示)。

[0183] 根据上述一般步骤,在单次萃取中获得各稀土金属的分配比,使用0.0075M的 $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ 在 $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$ 中的溶液和200mg/1(ppm)相关稀土金属氯化物的HCl溶液(其中200ppm是指溶液中元素金属的浓度)。图1显示了每种稀土金属的分配比随pH变化的曲线图,表明根据本发明的离子液体可用于在一系列pH值范围内萃取稀土金属。

[0184] Dy和Nd的分离

[0185] 根据上述一般步骤,用离子液体萃取剂(0.005M $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ 在 $[\text{P}_{666(14)}^+]$

[NTf_2^-]中)在pH 3下萃取含有 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60mg/1 (ppm) Dy)和 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1400mg/1 (ppm) Nd)的HCl水溶液。单次接触(萃取)得到 $D_{\text{Dy}} = 13.45$, $D_{\text{Nd}} = 0.0124$, 得到 $SF_{\text{Dy-Nd}}$ 为1085。

[0186] 该分离因子(1085)显着高于表1中所示的现有技术中的系统对Dy/Nd分离得到的分离因子(最大值239)。

[0187] Eu和La的分离

[0188] 根据上述一般步骤,用离子液体萃取剂(0.005M [MAIL^+] [NTf_2^-]在 $[\text{P}_{666(14)}^+]$ [NTf_2^-]中)在pH 3下萃取含有 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65mg/1 (ppm) Eu)和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (470mg/1 (ppm) La)的HCl水溶液。单次接触(萃取)得到 $D_{\text{Eu}} = 9.3$, $D_{\text{La}} = 0.044$, 得到 $SF_{\text{Eu-La}}$ 为211。

[0189] Tb和Ce的分离

[0190] 根据上述一般步骤,用离子液体萃取剂(0.0075M [MAIL^+] [NTf_2^-]在 $[\text{P}_{666(14)}^+]$ [NTf_2^-]中)在pH 3下萃取含有 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (530mg/1 (ppm) Tb)和 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (950mg/1 (ppm) Ce)的HCl水溶液。单次接触(萃取)得到 $D_{\text{Tb}} = 11.2$, $D_{\text{Ce}} = 0.068$, 得到 $SF_{\text{Tb-Ce}}$ 为162。

[0191] 实施例3:从 $[\text{MAIL}^+]$ [NTf_2^-]中反萃取稀土金属

[0192] 通过2次连续接触,将Dy (III) (200ppm)从pH为3的含有 $[\text{MAIL}^+]$ [NTf_2^-]在 $[\text{P}_{666(14)}^+]$ [NTf_2^-]中(0.005M)的有机相中反萃取。使有机相与等体积的HCl水溶液(0.2M)接触,并在腕式振荡器上平衡15-30分钟。在第一次接触中反萃取140ppm的Dy (III),在第二次接触中反萃取55ppm的Dy (III)。

[0193] 类似地,通过观察图1中的分配比,显然重稀土金属(例如Tm、Yb和Lu)随着酸度的增加而具有显着降低的分配因子。因此,可以预期重稀土金属可以在相对高的pH值下从本发明的离子液体中反萃取。

[0194] 上述实施例表明,通过使用根据本发明的离子液体可以使得关键稀土金属对之间的分离因子大幅增加(例如,Nd/Dy:Nd-Dy磁体、Eu/La:白灯荧光粉、Tb/Ce:绿灯荧光粉)。稀土金属也可以在与现有技术的系统相比相对高的pH下从离子液体中有利地反萃取。

[0195] 不希望受任何特定理论的束缚,据信,由于形成比单配位物质M. ($[\text{MAIL}^+]$ [NTf_2^-])更多、更疏水的双配位稀土金属物质M. ($[\text{MAIL}^+]$ [NTf_2^-])₂,因此对于重稀土金属而言,可以观察到比轻稀土金属更显着提高的分配比。据信,在分离过程中更疏水的物质将更容易被萃取到有机相中,使得分配比增加。

[0196] 核磁共振、红外和质谱研究表明,与La溶液和离子液体的溶液相比,Lu和离子液体的溶液中的双配位物质更丰富,明显可见通过本发明的离子液体实现了重稀土金属和轻稀土金属之间的区分。

[0197] 此外, $\text{LaCl}_3 \cdot (\text{MAIL}^+ \cdot \text{Cl}^-)_2$ 和 $\text{LuCl}_3 \cdot (\text{MAIL}^+ \cdot \text{Cl}^-)_2$ 配合物的优化几何结构表明,离子液体阳离子的中心叔氮与金属之间的距离为La (~2.9Å, 非键合)的情况比Lu (~2.6Å, 键合)的情况长得多,这也证实了离子液体与轻稀土金属键合较弱。同时,在两种情况下,给电子基团(例如酰胺)以非常类似的方式与氮原子连接并键合到金属上。该结果表明,具有叔氮给体的离子液体阳离子的中心结构(motif)对于重稀土金属和轻稀土金属之间的区分和由此获得更高的选择性是重要的。

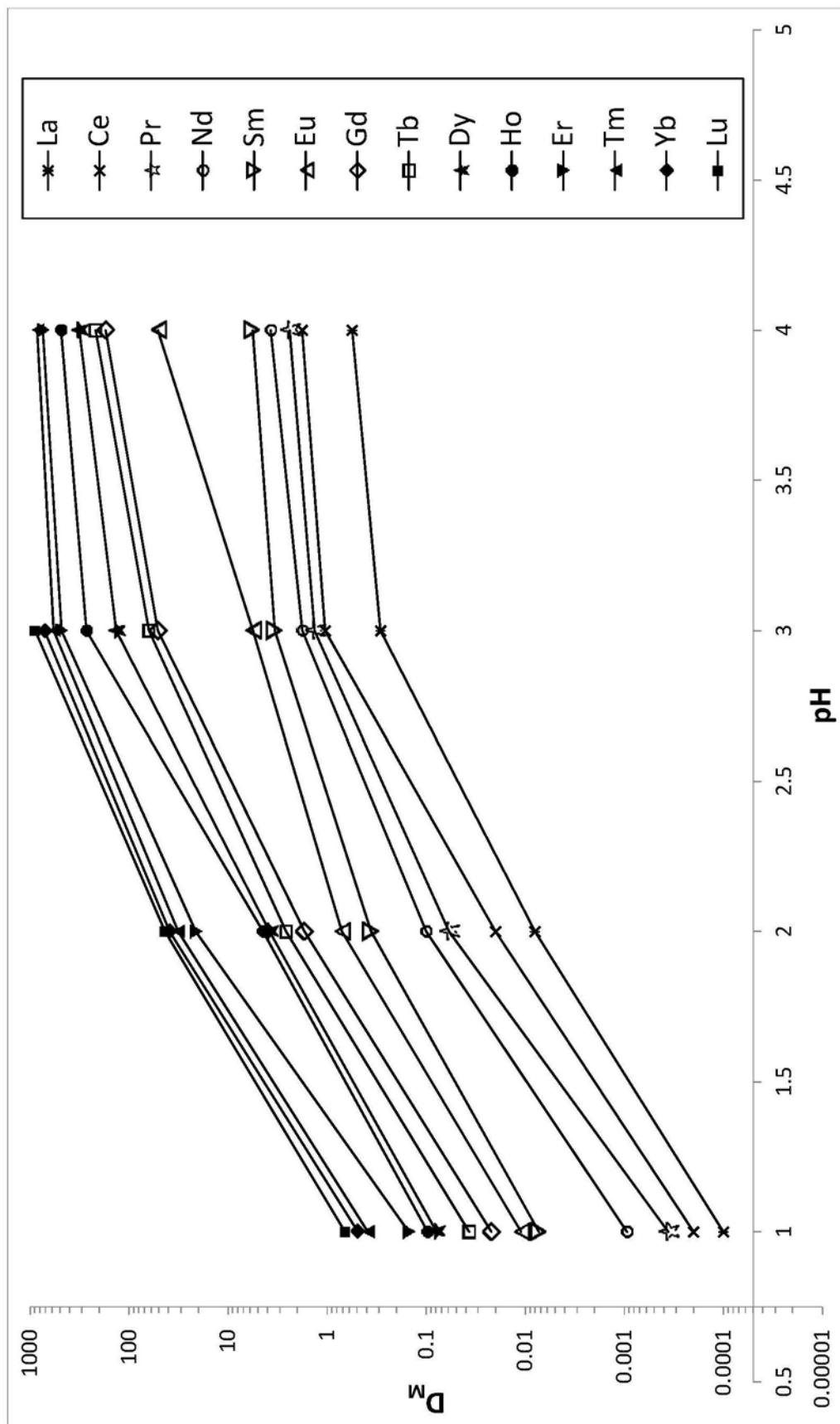


图1

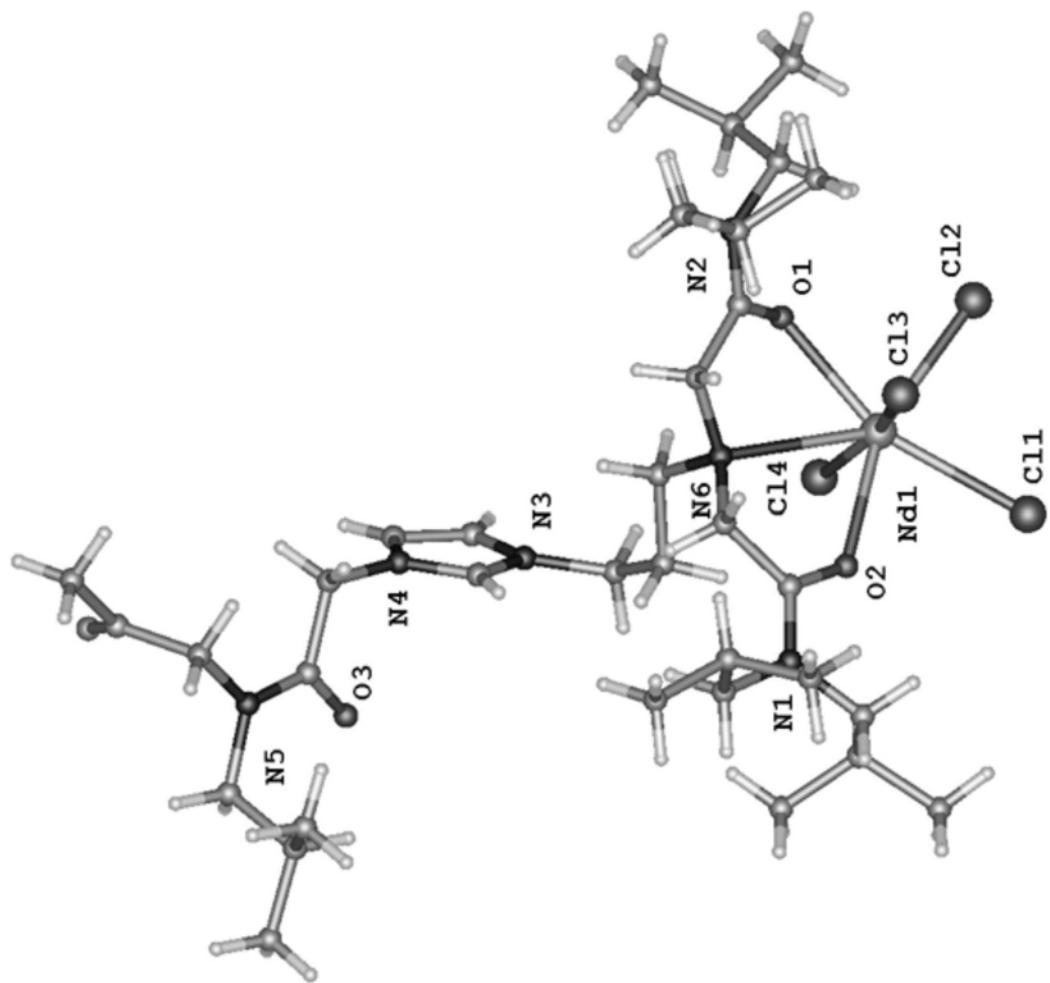


图2