

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106350098 B

(45) 授权公告日 2021.10.01

(21) 申请号 201610743842.5

吉萨·斯里尼瓦桑 邹怡然

(22) 申请日 2011.10.05

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 高瑜 郑霞

申请公布号 CN 106350098 A

(51) Int.Cl.

C10G 21/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2017.01.25

C10L 3/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

1016751.8 2010.10.05 GB

CN 1046151 A, 1990.10.17

(62) 分案原申请数据

审查员 李健

201180057126.7 2011.10.05

(73) 专利权人 英国贝尔法斯特女王大学

权利要求书2页 说明书30页 附图2页

地址 英国安特里姆贝尔法斯特

(72) 发明人 马普扎赫·阿拜

马丁·菲利普·阿特金斯

夸永·张 约翰·霍尔布雷

彼得·诺克曼 肯·塞顿

(54) 发明名称

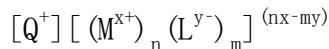
用于从烃除去金属的工艺

(57) 摘要

本申请涉及用于从烃除去金属的工艺。本发明涉及一种使用特别选择的离子液体从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺，该工艺包括，使包含汞的烃流体进料与具有式 $[Cat^+] [M^+] [X^-]$ 的离子液体进行接触和从离子液体分离具有相比于包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。

1. 一种用于从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺,所述工艺包括以下步骤:

(i) 使所述包含汞的烃流体进料与固定在固体载体材料上的金属酸盐接触,其中所述金属酸盐具有下式:



其中:每一个M^{x+}独立地表示金属阳离子[M⁺], [M⁺]表示选自具有具有+2或更大的氧化态的过渡金属阳离子的一种或更多种金属阳离子的;

每一个L^{y-}独立地表示具有y-的电荷的配体;

n是1、2或3;

m是2、3、4、5、6、7或8;

x是2、3、4、5或6;

y是0、1、2或3,

(nx-my)是负数,且

[Q⁺]表示一种或更多种具有(my-nx)的总电荷的无机阳离子;和

(ii) 从所述金属酸盐分离具有相比于所述包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其中[M⁺]表示具有至少+2的氧化态的选自第一排过渡金属阳离子和钼阳离子的一种或更多种金属阳离子。

3. 根据权利要求2所述的工艺,其中[M⁺]表示具有至少+2的氧化态的选自铁阳离子、铜阳离子、钼阳离子和钴阳离子的一种或更多种金属阳离子。

4. 根据权利要求3所述的工艺,其中[M⁺]表示选自Fe³⁺、Cu²⁺、Mo⁶⁺和Co²⁺的一种或更多种金属阳离子。

5. 根据权利要求4所述的工艺,其中[M⁺]表示Fe³⁺。

6. 根据权利要求1所述的工艺,其中每一个L^{y-}是独立地选自卤化物、全卤化物、拟卤化物、硫酸盐、亚硫酸盐、磺酸盐、磺酰亚胺、磷酸盐、亚磷酸盐、膦酸盐、甲基化物、硼酸盐、羧酸盐、多氮唑、碳酸盐、氨基甲酸盐、硫代磷酸盐、硫代羧酸盐、硫代氨基甲酸盐、硫代碳酸盐、黄原酸盐、硫代磺酸盐、硫代硫酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、高氯酸盐、卤素金属酸盐、氨基酸和硼酸盐、[O²⁻]和[S²⁻]的阴离子物质。

7. 根据权利要求6所述的工艺,其中每一个L^{y-}是独立地选自[F]⁻、[Cl]⁻、[Br]⁻、[I]⁻、[I₃]⁻、[I₂Br]⁻、[IBr₂]⁻、[Br₃]⁻、[Br₂Cl]⁻、[BrCl₂]⁻、[ICl₂]⁻、[I₂C1]⁻、[C1₃]⁻、[N₃]⁻、[NCS]⁻、[NCSe]⁻、[NCO]⁻、[CN]⁻、[HSO₄]⁻、[SO₄]²⁻、[R²OSO₂O]⁻、[HSO₃]⁻、[SO₃]²⁻、[R²OSO₂]⁻、[R¹SO₂O]⁻、[(R¹SO₂)₂N]⁻、[H₂PO₄]⁻、[HPO₄]²⁻、[PO₄]³⁻、[R²OPO₃]²⁻、[(R²O)₂PO₂]⁻、[H₂PO₃]⁻、[HPO₃]²⁻、[R²OPo₂]²⁻、[(R²O)₂PO]⁻、[R¹PO₃]²⁻、[R¹P(O)(OR²)O]⁻、[(R¹SO₂)₃C]⁻、[双草酸硼酸盐]、[双丙二酸硼酸盐]、[R²CO₂]⁻、[3,5-二硝基-1,2,4-三唑盐]、[4-硝基-1,2,3-三唑盐]、[2,4-二硝基咪唑盐]、[4,5-二硝基咪唑盐]、[4,5-二氰基-咪唑盐]、[4-硝基咪唑盐]、[四唑盐]、[R²OCS₂]⁻、[R²₂NCS₂]⁻、[R¹CS₂]⁻、[(R²O)₂PS₂]⁻、[RS(O)₂S]⁻、[ROS(O)₂S]⁻、[NO₃]⁻和[NO₂]⁻的阴离子物质;

其中:R¹和R²独立地选自由以下组成的组:C₁-C₁₀烷基、C₆芳基、C₁-C₁₀烷基(C₆)芳基和C₆芳基(C₁-C₁₀)烷基,它们中的每一个可以被选自以下的一个或更多个基团取代:氟、氯、溴、碘、C₁至C₆烷氧基、C₂至C₁₂烷氧基烷氧基、C₃至C₈环烷基、C₆至C₁₀芳基、C₇至C₁₀烷芳基、C₇至C₁₀

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至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至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C₁至C₆烷基，且其中R¹还可以是氟、氯、溴或碘。

8. 根据权利要求7所述的工艺，其中每一个L^{Y-}是独立地选自以下的阴离子物质：[F]⁻、[Cl]⁻、[Br]⁻、[I]⁻、[N₃]⁻、[NCS]⁻、[NCSe]⁻、[NCO]⁻、[CN]⁻、[R²CO₂]⁻、[O²⁻]和[S²⁻]，其中R²如以上所定义的。

9. 根据权利要求8所述的工艺，其中所述金属酸盐包括选自[FeCl₄]⁻、[CuCl₄]²⁻、[Cu₂Cl₆]²⁻和[MoS₄]²⁻的金属酸盐阴离子。

10. 根据权利要求1所述的工艺，其中[Q⁺]表示选自[Li]⁺、[Na]⁺、[K]⁺、[Mg]²⁺、[Ca]²⁺和[NH₄]⁺的一种或更多种离子。

11. 根据权利要求1所述的工艺，其中所述固体载体材料包括具有10m²·g⁻¹至3000m²·g⁻¹的BET表面积的多孔载体材料或由具有10m²·g⁻¹至3000m²·g⁻¹的BET表面积的多孔载体材料组成。

12. 根据权利要求11所述的工艺，其中所述固体载体材料包括具有100m² g⁻¹至300m² g⁻¹的BET表面积的多孔载体材料或由具有100m² g⁻¹至300m² g⁻¹的BET表面积的多孔载体材料组成。

13. 根据权利要求1所述的工艺，其中所述固体载体材料选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝和活性炭。

14. 根据权利要求13所述的工艺，其中所述固体载体材料是二氧化硅或活性炭。

15. 根据权利要求1所述的工艺，其中使所述固体负载的金属酸盐与所述包含汞的烃流体进料在0℃至250℃的温度下接触。

16. 根据权利要求1所述的工艺，其中使所述固体负载的金属酸盐与所述包含汞的烃流体进料在大气压下接触。

17. 根据权利要求1所述的工艺，其中使所述包含汞的烃进料和所述固体负载的金属酸盐接触0.1分钟至5小时的时间段。

18. 如权利要求1至17中任一项所述的工艺中所定义的固定在固体载体材料上的金属酸盐的用途，用于从包含汞的烃流体除去汞。

用于从烃除去金属的工艺

[0001] 本申请是申请日为2011年10月5日，申请号为201180057126.7，发明名称为“用于从烃除去金属的工艺”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于从烃流体除去金属且尤其是汞的工艺。更特别地，本发明涉及其中使用离子液体从气态烃或液态烃提取金属的工艺。

背景技术

[0003] 从油气田获得的液态烃和气态烃常常受汞污染。特定地，已知从荷兰、德国、加拿大、美国、马来西亚、文莱和英国中和它们附近的油气田获得的液态烃和气态烃包含汞。如由N.S.Bloom(Fresenius J.Anal.Chem.,2000,366,438-443)报导的，这些烃的汞成分可以呈各种各样形式。虽然元素汞常常是主要的，但微粒汞(即，结合至微粒物质的汞)、有机汞(例如二甲基汞和二乙基汞)和离子汞(例如二氯化汞)也可以存在于天然存在的烃源中。原油中的汞浓度可以在低于1part per billion(ppb)至几千ppb的范围内，这取决于井和位置。同样地，天然气中的汞浓度可以在低于 $1\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 至大于 $1000\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的范围内。

[0004] 汞在烃中的存在由于其毒性而成问题。此外，汞对烃处理设备，例如油气炼油厂中使用的烃处理设备是腐蚀性的。汞可以与烃处理设备的铝部件反应形成汞齐，这可导致设备故障。例如，管线焊缝、低温部件、铝热交换器和氢化催化剂全都可以被受汞污染的烃损坏。这可以导致设备停机，具有严重的经济牵连，或在极端的情况下，导致外壳的不受控制的损失或完全的设备故障，具有潜在灾难性后果。此外，具有高水平的汞污染的产品被认为具有较差的品质，结果是它们得到较低的价格。

[0005] 已经提出了从烃除去汞的许多方法。这些包括：使用包含在活性载体上的硫、过渡金属或重金属硫化物和碘化物的固定床塔的洗涤技术；将无机汞和有机汞还原为元素形式，随后洗涤或汞齐化；氧化，随后与包含硫的化合物络合；和氧化，随后溶剂提取。然而，在本领域中对用于从烃例如原油馏分和天然气除去汞，特别是从包含两种或更多多种形式的汞的烃源除去‘总’汞的更有效的方法仍存在需求。

[0006] 如本文使用的术语“离子液体”是指能够通过使盐熔化来产生且当如此产生时只由离子组成的液体。离子液体可以由包括一种阳离子物质和一种阴离子物质的均一物质形成，或其可以由多于一种阳离子物质和/或更多于一种阴离子物质构成。因此，离子液体可以由多于一种阳离子物质和一种阴离子物质构成。离子液体还可以由一种阳离子物质和一种或更多种阴离子物质构成。还进一步地，离子液体可以由多于一种阳离子物质和多于一种阴离子物质构成。

[0007] 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处于或低于室温的化合物。因此，许多离子液体具有低于200°C，特别地低于100°C，约室温(15至30°C)或甚至低于0°C的熔点。具有低于约30°C的熔点的离子液体通常被称为“室温离子液体”，且常常衍生自具有包含氮的杂环阳离子例如基于咪唑鎓和吡啶鎓的阳离子的有机盐。在室温离子液

体中,阳离子和阴离子的结构防止形成有序晶体结构,且因此盐在室温下是液体。

[0008] 离子液体作为溶剂是极其广泛已知的。已经表明许多离子液体具有极小的蒸汽压、温度稳定性、低的可燃性和可回收性。由于可得到的大量阴离子/阳离子组合,所以可以微调离子液体的物理性质(例如熔点、密度、粘度和与水或有机溶剂的混溶性)以适合特定应用的要求。

[0009] 存在有限数量的可得到的研究金属从无机体系分配到离子液体的报导。

[0010] 例如,将以高的 $2+$ 氧化态的汞离子从水分配到离子液体已经由Rogers等人(Green Chem., 2003, 5, 129-135)报导,他们表明双阳离子阴离子液体配位剂可以用于从含水盐和酸溶液分配Hg (II)。Prausnitz等人(Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 5080-5086)已经表明汞离子优先地从水分配到疏水性离子液体中。

[0011] Pinto等人(美国专利申请2007/0123660)已经表明金属-络合配体和涂覆在惰性载体上的离子液体的组合可以用作吸附剂从燃煤烟气(coal combustion flue gas)除去汞(还参见Ji等人,Water, Air, & Soil Pollution: Focus 2008, 8, 349-358, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 8396-8400, 和Main Group Chemistry 2008, 7, 181-189)。

[0012] 在WO 98/06106中,公开了用于将核燃料和核燃料包覆材料氧化溶解在基于硝酸盐的离子液体中的工艺。所公开的离子液体包括硝酸盐阴离子,和任选的硫酸盐或四氟硼酸盐阴离子以及对于增加溶剂的氧化能力所需的布朗斯台德酸(Bronsted acid)或富兰克林酸(例如硝酸、硫酸或硝鎓阳离子)。所公开的离子液体全部是水溶性的。

[0013] Pitner,W.R.等人已经描述了相似的用于溶解不溶的氧化铀(UO_2)的工艺,其中氧化铀在硝酸和包括硝酸盐阴离子的离子液体的混合物中被氧化为可溶的物质 UO_2^{2+} (在Green Industrial Applications of Ionic Liquids,NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry,2003,92,209-226,Kluwer Academic出版商,Dordrecht中)。然而,没有描述元素金属的溶解。

[0014] 应明白,在WO 98/06106和在Pitner等人中公开的氧化工艺需要使用高度腐蚀性的包含硝鎓离子的酸。这样的工艺不言而喻地与烃处理不相容,因为烃组分例如烯烃和芳族化合物对与酸和硝鎓离子的反应敏感,形成不需要的副产物。酸的使用还导致组合物的总酸度的不期望的增加,尤其是对于烃流体。此外,在WO 98/06106和在Pitner等人中公开的体系的高腐蚀性使它们与金属烃处理、储存和运输设备不相容。

发明内容

[0015] 本发明是基于以下意外发现:某些包含金属的离子液体能够以高水平效率从烃流体提取元素的、离子的和有机形式的汞。已经发现,上述离子液体具有对于溶解的汞的非常高的容量(capacity),例如对于离子液体中的溶解的汞的容量可以是基于离子液体和汞的总重量的高至20wt%。

[0016] 在第一方面,本发明提供一种从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺,该工艺包括以下步骤:

[0017] (i) 使所述包含汞的烃流体进料与具有下式的离子液体进行接触:

[0018] $[Cat^+] [M^+] [X^-]$

[0019] 其中: $[Cat^+]$ 表示一种或更多种有机阳离子物质,

[0020] $[M^+]$ 表示选自具有+2或更大的氧化态的过渡金属阳离子的一种或更多种金属阳离子,

[0021] $[X^-]$ 表示一种或更多种阴离子物质;和

[0022] (i) 从所述离子液体分离具有相比于所述包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。

[0023] 不受任何特定的理论束缚,认为,离子液体提供温和氧化环境,其中元素汞被氧化为高度可溶的离子汞物质,且其中有机汞物质经历氧化裂化以形成高度可溶的汞离子。如此形成的汞离子被认为以高的选择性从烃流体分配到离子液体中。因此,本发明的离子液体进行氧化汞和提供被氧化的汞物质的捕获介质的双重功能。这使得所有形态类型的汞能够以高效率从烃流体被除去。

[0024] 本发明的工艺中使用的离子液体是足够温和的,使得离子液体与烃流体和/或烃处理/运输/储存设备的反应被避免。在这点上,应明白,本发明的工艺不需要使用与烃材料的处理不相容的腐蚀性的酸性介质和/或硝化介质(例如包含硫酸、硝酸、硝鎓离子、和/或氢硫酸盐阴离子的离子液体)。

[0025] 在一个优选的实施方案中, $[M^+]$ 可以表示选自具有至少+2的氧化态的第一排过渡金属阳离子的一种或更多种金属阳离子,即,选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜和锌且具有至少+2的氧化态的金属阳离子。

[0026] 因此,根据本发明, $[M^+]$ 可以表示选自以下的一种或更多种金属阳离子: Sc^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{4+} 、 Cr^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Mn^{5+} 、 Mn^{6+} 、 Mn^{7+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{4+} 、 Fe^{5+} 、 Fe^{6+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{4+} 、 Co^{5+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 和/或 Mo^{6+} 。

[0027] 在另外优选的实施方案中, $[M^+]$ 可以表示具有至少+2的氧化态的铁阳离子,即,选自 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{4+} 、 Fe^{5+} 和/或 Fe^{6+} 的铁阳离子。更优选地, $[M^+]$ 可以表示 Fe^{3+} 。

[0028] 在另外优选的实施方案中, $[M^+]$ 可以表示具有至少+2的氧化态的铜阳离子,即,选自 Cu^{2+} 、 Cu^{3+} 和/或 Cu^{4+} 的铜阳离子。更优选地, $[M^+]$ 可以表示 Cu^{2+} 。

[0029] 在另外优选的实施方案中, $[M^+]$ 可以表示具有至少+2的氧化态的钼阳离子,即,选自 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 和/或 Mo^{6+} 的钼阳离子。更优选地, $[M^+]$ 可以表示 Mo^{6+} 。

[0030] 在另外优选的实施方案中, $[M^+]$ 可以表示具有至少+2的氧化态的钴阳离子,即,选自 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{4+} 和/或 Co^{5+} 的钴阳离子。更优选地, $[M^+]$ 可以表示 Co^{2+} 。

[0031] 还应明白,在某些实施方案中, $[M^+]$ 可以表示多于一种金属阳离子。例如, $[M^+]$ 可以表示选自上面所公开的阳离子的优选的组的多于一种金属阳离子(即,不同金属的阳离子的混合物,和/或相同的金属且具有不同的氧化态的阳离子的混合物)。

[0032] 在特别优选的实施方案中, $[M^+]$ 表示选自 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mo^{6+} 和 Co^{2+} 的一种或更多种金属阳离子。更优选地, $[M^+]$ 表示选自 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的一种或更多种金属阳离子。

[0033] 在特别优选的实施方案中, $[M^+]$ 表示 Fe^{3+} 。

[0034] 在另外的特别优选的实施方案中, $[M^+]$ 表示 Cu^{2+} 。

[0035] 使用一种或更多种具有至少+2的氧化态的金属离子的一个优点是在汞的氧化期间金属离子的还原通常导致形成具有至少+1的氧化态的金属离子,因此避免形成作为副产物的元素金属。

[0036] 优选地，金属离子被选择为在汞氧化之后具有至少+1的氧化态(例如 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+)。这样，可以根据本发明处理的包含汞的烃流体可以包含1part per billion (ppb)的汞至超过250,000ppb的汞，例如1至200,000ppb的汞、1至100,000ppb的汞、1至50,000ppb的汞、2至10,000ppb的汞、或5至1000ppb的汞。

[0037] 天然存在的烃流体的汞成分可以呈现各种各样形式，且本发明可以用来从烃流体除去元素汞、微粒汞、有机汞或离子汞。在一个优选的实施方案中，烃流体进料包含元素汞、微粒汞或有机汞中的至少一种。还更优选地，烃流体进料包含元素汞和有机汞中的至少一种。因此，在一个优选的实施方案中，烃流体进料包含元素汞。在另外优选的实施方案中，烃流体进料包含有机汞。

[0038] 本发明的工艺特别适合于从包含多于一种类型的汞形态，例如两种或更多种类型的汞形态的烃流体提取汞。在本发明的优选的实施方案中，烃流体可以包含：

[0039] (i) 元素汞和无机汞；

[0040] (ii) 元素汞和有机汞；

[0041] (iii) 无机汞和有机汞；或

[0042] (iv) 元素汞、无机汞和有机汞的所有三种。

[0043] 本发明的工艺可以用于包含汞且在工艺的操作条件下是液态或气态的基本上任何烃进料。

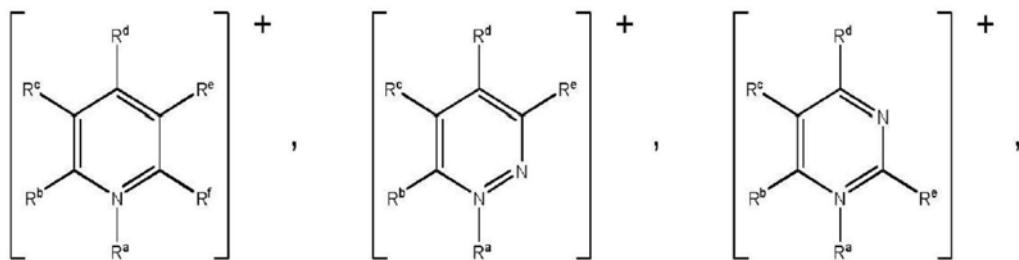
[0044] 如本文使用的，术语“烃”是指包含至少50重量百分数的烃，更优选地至少60重量百分数的烃，更优选地至少70重量百分数的烃，还更优选地至少80重量百分数的烃，还更优选地至少90重量百分数的烃，且最优选地至少95重量百分数的烃的液态或气态物质。

[0045] 可以根据本发明处理的烃流体的实例包括液态烃，例如液化天然气；轻馏分，例如包括液化石油气、汽油和/或石脑油的轻馏分；天然气凝析油；中间馏分，例如包括煤油和/或柴油的中间馏分；重馏分，例如燃料油；和原油。可以根据本发明处理的烃流体还包括气态烃，例如天然气和炼油厂气。

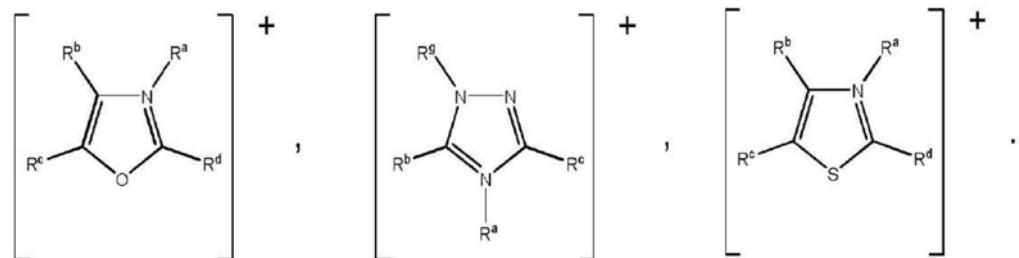
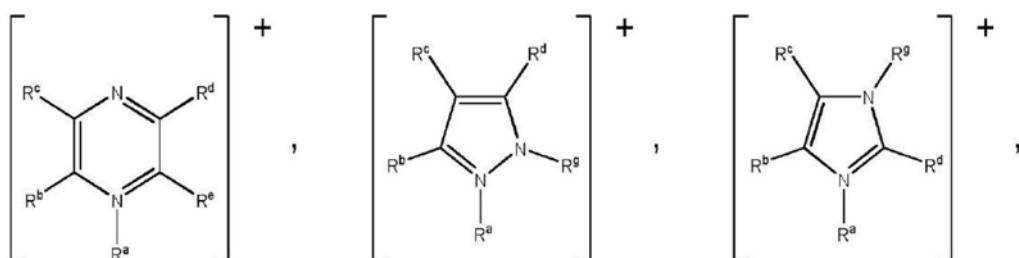
[0046] 根据本发明， $[\text{Cat}^+]$ 可以包括选自以下的阳离子物质：铵、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃鎓、苯并噻吩鎓、苯并三唑鎓、硼硫鎓(borolium)、噌啉鎓、二氮杂二环癸烯鎓、二氮杂二环壬烯鎓、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷鎓、二氮杂二环-十一碳烯鎓、二噻唑鎓、呋喃鎓、胍鎓、咪唑鎓、吲唑鎓、吲哚啉鎓、吲哚鎓、吗啉鎓、氧杂硼硫鎓(oxaborolium)、氧杂膦鎓(oxaphospholium)、噁嗪鎓、噁唑鎓、异噁唑鎓、氧杂噁唑鎓(oxothiazolium)、膦鎓(phospholium)、磷鎓、酞嗪鎓、哌嗪鎓、哌啶鎓、吡喃鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、哒嗪鎓、吡啶鎓、嘧啶鎓、吡咯烷鎓、吡咯鎓、喹唑啉酮鎓、喹啉鎓、异喹啉鎓、喹啉鎓、奎宁环鎓、硒唑鎓、硫鎓、四唑鎓、噻二唑鎓、异噻二唑鎓、噻嗪鎓、噻唑鎓、异噻唑鎓、噻吩鎓、疏脲鎓、三嗪鎓、三唑鎓、异三唑鎓、和脲鎓。

[0047] 在本发明的一个优选的实施方案中， $[\text{Cat}^+]$ 包括选自以下的芳族杂环阳离子物质：苯并咪唑阳离子、苯并呋喃鎓、苯并噻吩鎓、苯并三唑鎓、噌啉鎓、二氮杂二环癸烯鎓、二氮杂二环壬烯鎓、二氮杂二环-十一碳烯鎓、二噻唑鎓、咪唑鎓、吲唑鎓、吲哚啉鎓、吲哚鎓、噁嗪鎓、噁唑鎓、异噁唑鎓、氧杂噁唑鎓、酞嗪鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、哒嗪鎓、吡啶鎓、嘧啶鎓、喹唑啉酮鎓、喹啉鎓、异喹啉鎓、喹啉鎓、四唑鎓、噻二唑鎓、异噻二唑鎓、噻嗪鎓、噻唑鎓、异噻唑鎓、三嗪鎓、三唑鎓、异三唑鎓、和脲鎓。

[0048] 更优选地, $[\text{Cat}^+]$ 具有下式:



[0049]



[0050] 其中:R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f和R^g各自独立地选自氢、C₁至C₂₀直链或支链的烷基、C₃至C₈环烷基、或C₆至C₁₀芳基,或连接于相邻碳原子的R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的任意两个形成亚甲基链-(CH₂)_q-,其中q是3至6;且其中所述烷基、环烷基或芳基或所述亚甲基链是未被取代的或可以被选自以下的一个至三个基团取代:C₁至C₆烷氧基、C₂至C₁₂烷氧基烷氧基、C₃至C₈环烷基、C₆至C₁₀芳基、C₇至C₁₀烷芳基、C₇至C₁₀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至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至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C₁至C₆烷基。

[0051] R^a优选地选自C₁至C₁₅直链的或支链的烷基,更优选地C₂至C₁₀直链的或支链的烷基,还更优选地C₂至C₈直链的或支链的烷基,且最优选地C₄至C₈直链的或支链的烷基。另外的实例包括其中R^a选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基和正十八烷基。

[0052] 在包括R^g基团的阳离子中,R^g优选地选自C₁至C₁₀直链的或支链的烷基,更优选地,C₁至C₅直链的或支链的烷基,且最优选地R^g是甲基。

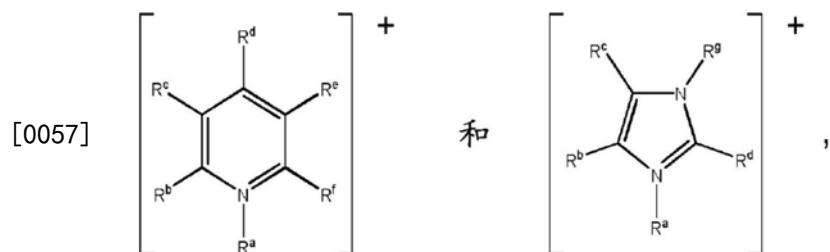
[0053] 在包括R^a和R^g基团两者的阳离子中,R^a和R^g各自优选地独立地选自C₁至C₂₀直链的或支链的烷基,且R^a和R^g中的一个还可以是氢。更优选地,R^a和R^g中的一个可以选自C₂至C₁₀直链的或支链的烷基,还更优选地,C₂至C₈直链的或支链的烷基,且最优选地C₄至C₈直链的或支链的烷基,且R^a和R^g中的另一个可以选自C₁至C₁₀直链的或支链的烷基,更优选地C₁至C₅

直链的或支链的烷基，且最优先地甲基。在另外优选的实施方案中，当存在时，R^a和R^g可以各自独立地选自C₁至C₂₀直链的或支链的烷基和C₁至C₁₅烷氧基烷基。

[0054] 在另外优选的实施方案中，R^a和R^g中的一个可以被羟基、甲氧基或乙氧基取代。

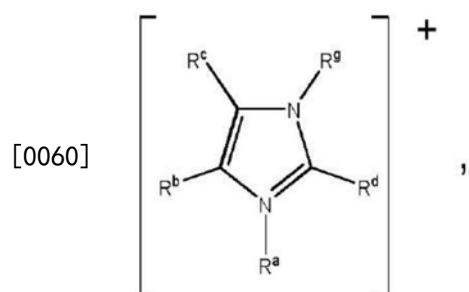
[0055] 在另外优选的实施方案中，R^b、R^c、R^d、R^e和R^f独立地选自氢和C₁至C₅直链的或支链的烷基，且更优先地，R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自是氢。

[0056] 在本发明的该实施方案中，[Cat⁺]优选地包括选自以下的阳离子：



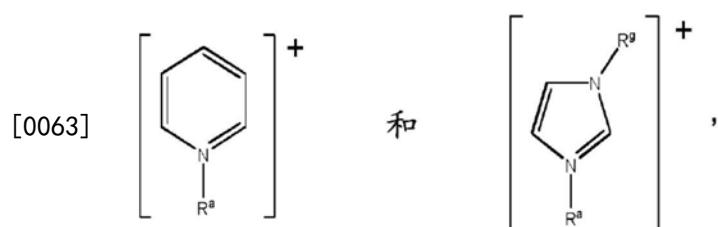
[0058] 其中：R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f和R^g如上所定义。

[0059] 还更优先地，[Cat⁺]优选地包括选自以下的阳离子：



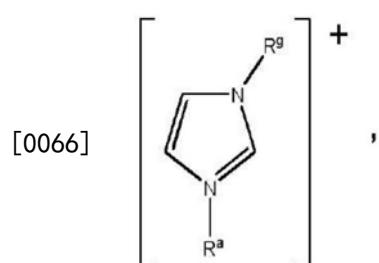
[0061] 其中：R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f和R^g如上所定义。

[0062] 优选地，[Cat⁺]包括选自以下的阳离子：



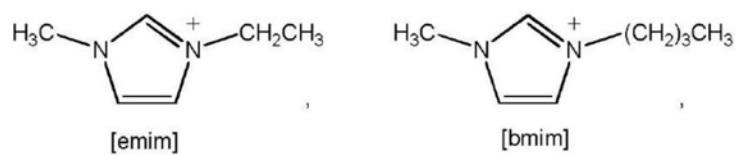
[0064] 其中：R^a和R^g如上所定义。

[0065] 更优先地，[Cat⁺]包括选自以下的阳离子：

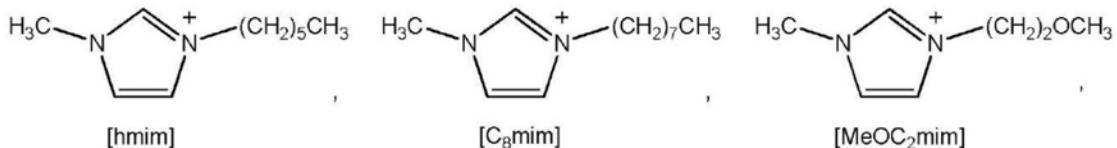


[0067] 其中：R^a和R^g如上所定义。

[0068] 可以根据本发明使用的优选的包含氮的芳族杂环阳离子的具体实例包括：

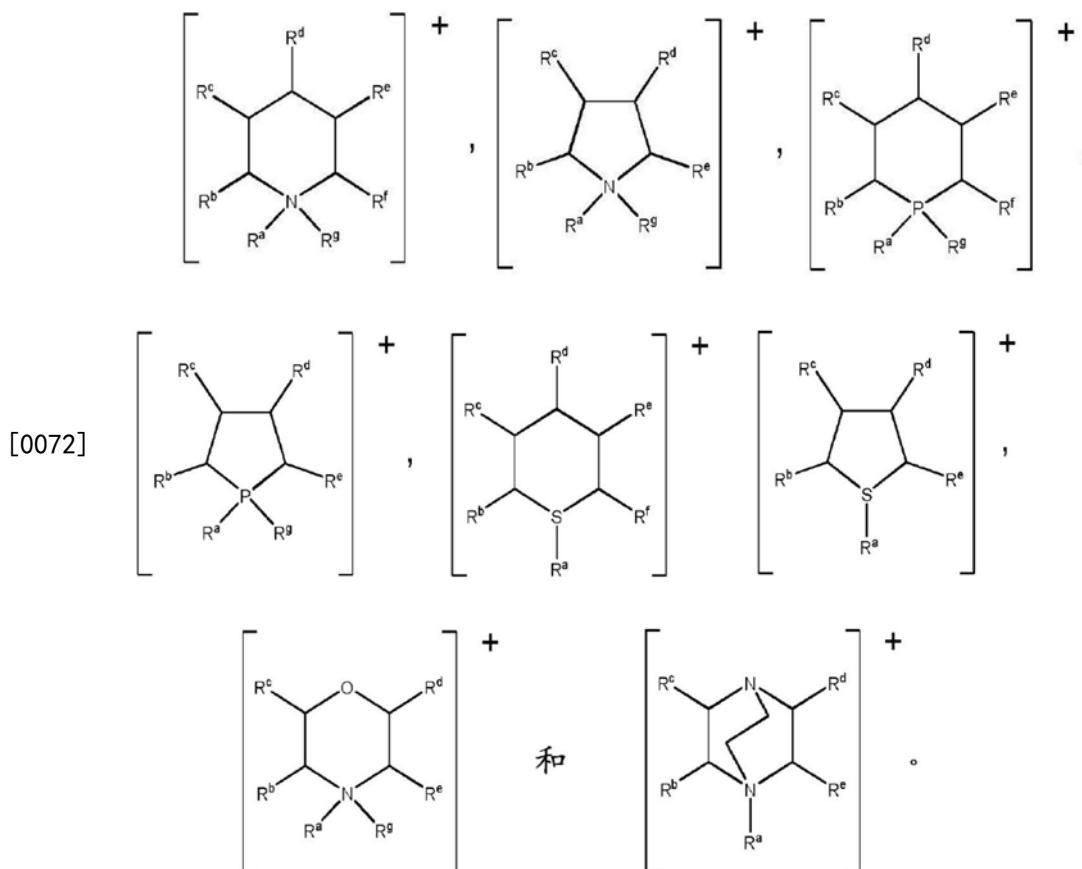


[0069]



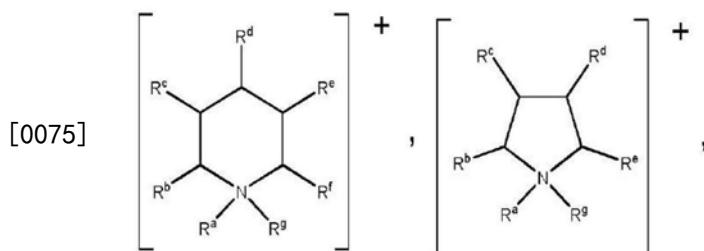
[0070] 在本发明的另一个优选的实施方案中, [Cat⁺] 包括选自以下的饱和杂环阳离子: 环状铵、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷鎓、吗啉鎓、环状磷鎓、哌嗪鎓、哌啶鎓、奎宁环鎓和环状硫鎓。

[0071] 更优选地, [Cat⁺] 包括具有下式的饱和杂环阳离子:

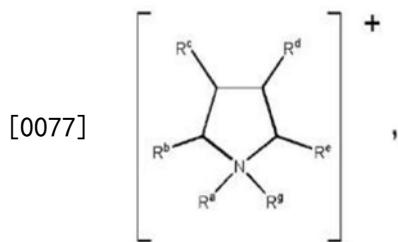


[0073] 其中: R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f 和 R^g 如上所定义。

[0074] 还更优选地, [Cat⁺] 包括具有下式的饱和杂环阳离子:

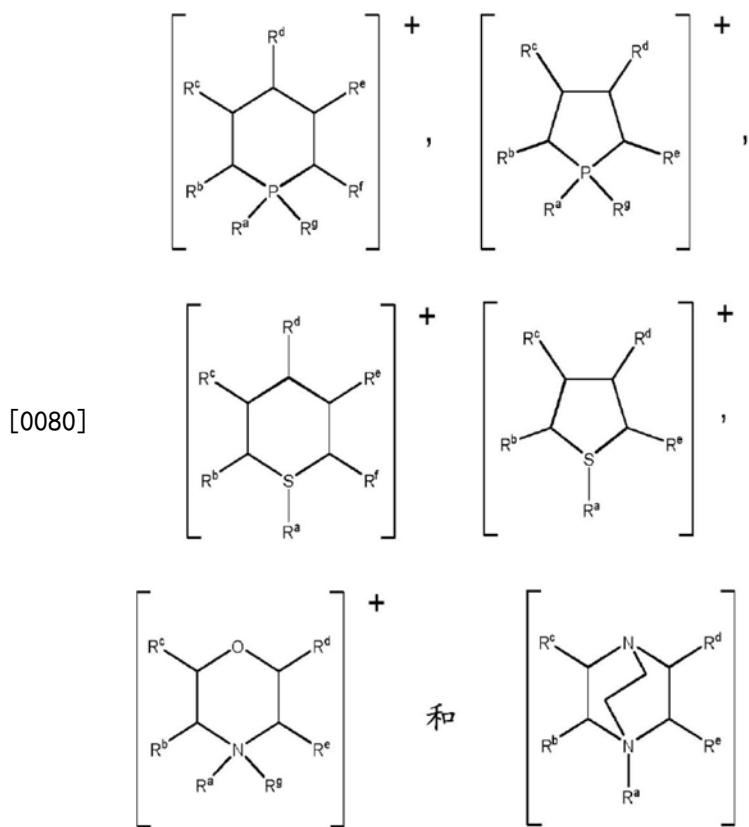


[0076] 且最优先地是：



[0078] 其中：R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f和R^g如上所定义。

[0079] 还根据本发明的该实施方案，[Cat⁺]可以优先地包括选自以下的饱和杂环阳离子：



[0081] 在上面所定义的饱和杂环阳离子中，R^a优先地选自C₁至C₁₅直链的或支链的烷基，更优先地C₂至C₁₀直链的或支链的烷基，还更优先地C₂至C₈直链的或支链的烷基，且最优先地C₄至C₈直链的或支链的烷基。另外的实例包括其中R^a选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基和正十八烷基。

[0082] 在包括R^g基团的阳离子中，R^g优先地选自C₁至C₁₀直链的或支链的烷基，更优先地，C₁至C₅直链的或支链的烷基，且最优先地R^g是甲基。

[0083] 在包括R^a和R^g基团两者的饱和杂环阳离子中，R^a和R^g各自优先地独立地选自C₁至C₂₀直链的或支链的烷基，且R^a和R^g中的一个还可以是氢。更优先地，R^a和R^g中的一个可以选自C₂至C₁₀直链的或支链的烷基，还更优先地，C₂至C₈直链的或支链的烷基，且最优先地C₄至C₈直链的或支链的烷基，且R^a和R^g中的另一个可以选自C₁至C₁₀直链的或支链的烷基，更优先地C₁至C₅直链的或支链的烷基，且最优先地甲基。在另外优选的实施方案中，当存在时，R^a和

R^g 可以各自独立地选自C₁至C₂₀直链的或支链的烷基和C₁至C₁₅烷氧基烷基。

[0084] 在另外优选的实施方案中, R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 独立地选自氢和C₁至C₅直链的或支链的烷基, 且更优选地 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自是氢。

[0085] 在另外优选的实施方案中, R^a 可以被羟基、甲氧基或乙氧基取代。

[0086] 在本发明的另一个优选的实施方案中, [Cat⁺]包括选自以下的无环阳离子:

[0087] $[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$ 、 $[P(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$ 和 $[S(R^a)(R^b)(R^c)]^+$,

[0088] 其中: R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 各自独立地选自C₁至C₂₀直链或支链的烷基、C₃至C₈环烷基、或C₆至C₁₀芳基; 且其中所述烷基、环烷基或芳基是未被取代的或可以被选自以下的一个至三个基团取代: C₁至C₆烷氧基、C₂至C₁₂烷氧基烷氧基、C₃至C₈环烷基、C₆至C₁₀芳基、C₇至C₁₀烷芳基、C₇至C₁₀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至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至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C₁至C₆烷基, 且其中R^a、R^b、R^c和R^d中的一个还可以是氢。

[0089] 更优选地, [Cat⁺]包括选自以下的阳离子:

[0090] $[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$ 、 $[P(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$,

[0091] 其中: R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 各自独立地选自C₁至C₂₀直链或支链的烷基、C₃至C₆环烷基或C₆芳基; 且其中所述烷基、环烷基或芳基是未被取代的或可以被选自以下的一个至三个基团取代: C₁至C₆烷氧基、C₂至C₁₂烷氧基烷氧基、C₃至C₈环烷基、C₆至C₁₀芳基、C₇至C₁₀烷芳基、C₇至C₁₀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至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至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C₁至C₆烷基, 且其中R^a、R^b、R^c和R^d中的一个还可以是氢。

[0092] 在上面定义的无环阳离子中, R^a 优选地选自C₁至C₂₀直链的或支链的烷基, 更优选地C₂至C₁₆直链的或支链的烷基, 且最优选地C₄至C₁₄直链的或支链的烷基。另外的实例包括其中R^a选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基和正十八烷基。

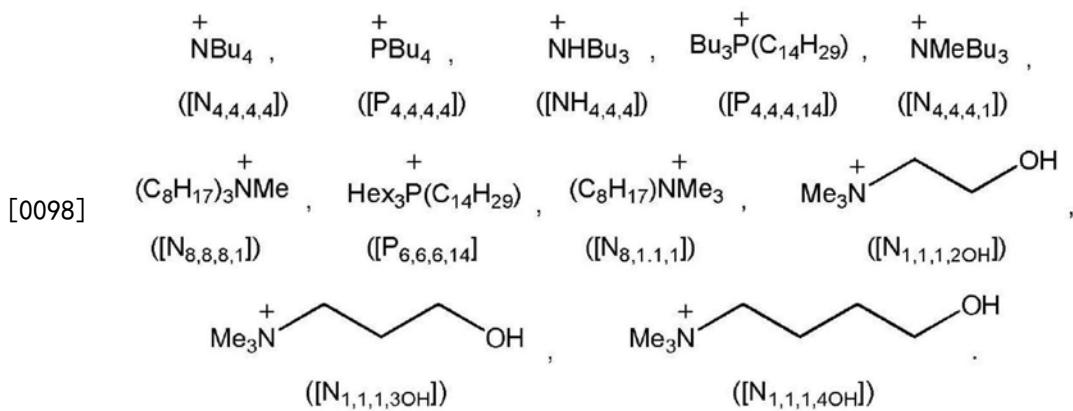
[0093] 在上面定义的无环阳离子中, R^b 、 R^c 和 R^d 优选地独立地选自C₁至C₁₀直链的或支链的烷基, 更优选地, C₁至C₅直链的或支链的烷基。

[0094] 优选地 R^b 、 R^c 和 R^d 中的两个且更优选地 R^b 、 R^c 和 R^d 中的每一个选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基和正己基。

[0095] 还更优选地, R^b 、 R^c 和 R^d 中的两个且更优选地 R^b 、 R^c 和 R^d 中的每一个是正丁基或正己基。

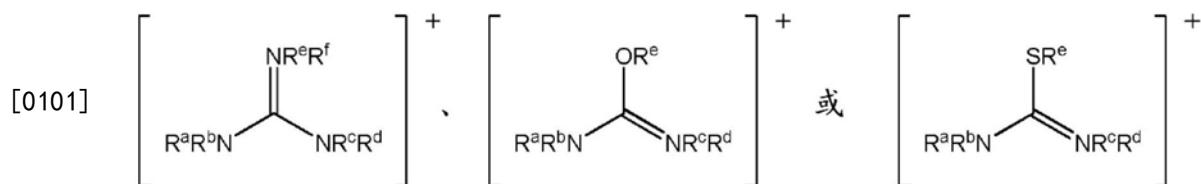
[0096] 在另外优选的实施方案中, R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 中的一个可以被羟基、甲氧基或乙氧基取代。

[0097] 适合于根据本发明使用的优选的无环铵和磷鎓阳离子的具体实例包括:



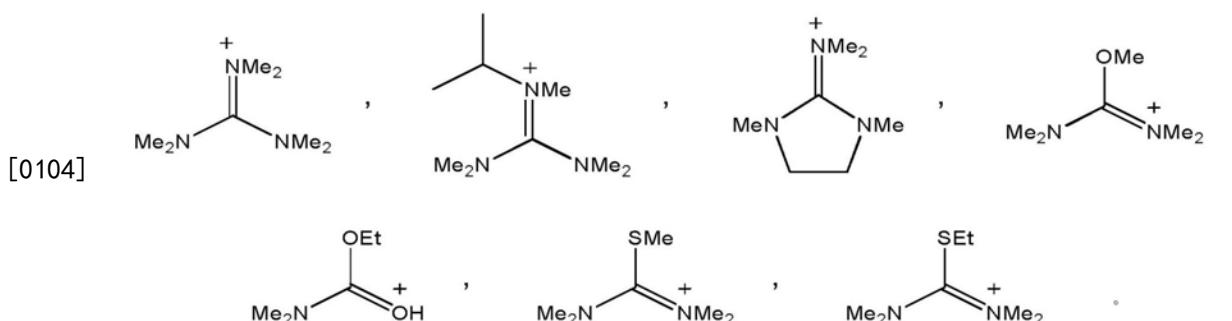
[0099] 在本发明的另外的实施方案中, $[\text{Cat}^+]$ 包括选自胍鎓、环状胍鎓、脲鎓、环状脲鎓、硫脲鎓和环状硫脲鎓的阳离子。

[0100] 更优选地, $[\text{Cat}^+]$ 包括具有下式的阳离子:



[0102] 其中: R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地选自 C_1 至 C_{20} 直链或支链的烷基、 C_3 至 C_8 环烷基、或 C_6 至 C_{10} 芳基, 或连接于不同氮原子的 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 中的任意两个形成亚甲基链- $(\text{CH}_2)_q$ -，其中 q 是 2 至 5；其中所述烷基、环烷基或芳基或所述亚甲基链是未被取代的或可以被选自以下的一个至三个基团取代: C_1 至 C_6 烷氧基、 C_2 至 C_{12} 烷氧基烷氧基、 C_3 至 C_8 环烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基、 C_7 至 C_{10} 烷芳基、 C_7 至 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至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至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 C₁ 至 C₆ 烷基。

[0103] 适合于根据本发明使用的胍鎓、脲鎓和硫脲鎓阳离子的具体实例包括:



[0105] 在另外优选的实施方案中, $[\text{Cat}^+]$ 包括包含富电子的硫或硒部分的阳离子。实例包括包含侧链的硫醇、硫醚或二硫化物取代基的如上所定义的阳离子。

[0106] 在还另一个优选的实施方案中, $[\text{Cat}^+]$ 表示一种或更多种具有不大于三丁基甲基铵的空间体积的空间体积的阳离子。

[0107] 根据本发明, $[\text{X}^-]$ 可以包括选自以下的一种或更多种阴离子: 卤化物、全卤化物、拟卤化物、硫酸盐、亚硫酸盐、磺酸盐、磺酰亚胺(sulfonimides)、磷酸盐、亚磷酸盐、膦酸

盐、甲基化物、硼酸盐、羧酸盐、多氮唑、碳酸盐、氨基甲酸盐、硫代磷酸盐、硫代羧酸盐、硫代氨基甲酸盐、硫代碳酸盐、黄原酸盐、硫代磺酸盐、硫代硫酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、高氯酸盐、氨基酸和硼酸盐。

[0108] 因此, $[X^-]$ 可以表示选自以下的一种或更多种阴离子:

[0109] a) 卤化物阴离子, 其选自: F^- 、 $C1^-$ 、 Br^- 、 I^- ;

[0110] b) 全卤化物阴离子, 其选自: $[I_3^-]$ 、 $[I_2Br^-]$ 、 $[IBr_2^-]$ 、 $[Br_3^-]$ 、 $[Br_2Cl^-]$ 、 $[BrCl_2^-]$ 、 $[ICl_2^-]$ 、 $[I_2Cl^-]$ 、 $[Cl_3^-]$;

[0111] c) 拟卤化物阴离子, 其选自: $[N_3^-]$ 、 $[NCS^-]$ 、 $[NCSe^-]$ 、 $[NCO^-]$ 、 $[CN^-]$;

[0112] d) 硫酸盐阴离子, 其选自: $[HSO_4^-]$ 、 $[SO_4^{2-}]$ 、 $[R^2OSO_2O^-]$;

[0113] e) 亚硫酸盐阴离子, 其选自: $[HSO_3^-]$ 、 $[SO_3^{2-}]$ 、 $[R^2OSO_2^-]$;

[0114] f) 磷酸盐阴离子, 其选自: $[R^1SO_2O^-]$;

[0115] g) 磷酰亚胺阴离子, 其选自: $[(R^1SO_2)_2N^-]$;

[0116] h) 磷酸盐阴离子, 其选自: $[H_2PO_4^-]$ 、 $[HPO_4^{2-}]$ 、 $[PO_4^{3-}]$ 、 $[R^2OPo_3^{2-}]$ 、 $[(R^2O)_2PO_2^-]$ 、

[0117] i) 亚磷酸盐阴离子, 其选自: $[H_2PO_3^-]$ 、 $[HPO_3^{2-}]$ 、 $[R^2OPo_2^{2-}]$ 、 $[(R^2O)_2PO^-]$;

[0118] j) 脲酸盐阴离子, 其选自: $[R^1PO_3^{2-}]$ 、 $[R^1P(O)(OR^2)O^-]$;

[0119] k) 甲基化物阴离子, 其选自: $[(R^1SO_2)_3C^-]$;

[0120] l) 硼酸盐阴离子, 其选自: [双草酸硼酸盐]、[双丙二酸硼酸盐];

[0121] m) 羧酸盐阴离子, 其选自: $[R^2CO_2^-]$;

[0122] n) 多氮唑阴离子, 其选自: [3,5-二硝基-1,2,4-三唑盐]、[4-硝基-1,2,3-三唑盐]、[2,4-二硝基咪唑盐]、[4,5-二硝基咪唑盐]、[4,5-二氰基-咪唑盐]、[4-硝基咪唑盐]、[四唑盐];

[0123] o) 包含硫的阴离子, 其选自: 硫代碳酸盐(例如 $[R^2OCS_2^-]$) ; 硫代氨基甲酸盐(例如 $[R^2NCS_2^-]$) ; 硫代羧酸盐(例如 $[R^1CS_2^-]$) ; 硫代磷酸盐(例如 $[(R^2O)_2PS_2^-]$) ; 硫代磺酸盐(例如 $[RS(O)_2S^-]$) ; 和硫代硫酸盐(例如 $[ROS(O)_2S^-]$) ; 和

[0124] p) 硝酸盐($[NO_3^-]$) 或亚硝酸盐($[NO_2^-]$) 阴离子;

[0125] 其中: R^1 和 R^2 独立地选自由以下组成的组: 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, 它们中的每一个可以被选自以下的一个或更多个基团取代: 氟、氯、溴、碘、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_2 至 C_{12} 烷氧基烷氧基、 C_3 至 C_8 环烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基、 C_7 至 C_{10} 烷芳基、 C_7 至 C_{10} 芳烷基、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CO_2R^X$ 、 $-OC(O)R^X$ 、 $-C(O)R^X$ 、 $-C(S)R^X$ 、 $-CS_2R^X$ 、 $-SC(S)R^X$ 、 $-S(O)$ (C_1 至 C_6) 烷基、 $-S(O)O$ (C_1 至 C_6) 烷基、 $-OS(O)$ (C_1 至 C_6) 烷基、 $-S(C_1$ 至 $C_6)$ 烷基、 $-S-S(C_1$ 至 $C_6)$ 烷基)、 $-NR^X C(O)NR^Y R^Z$ 、 $-NR^X C(O)OR^Y$ 、 $-OC(O)NR^Y R^Z$ 、 $-NR^X C(S)OR^Y$ 、 $-OC(S)NR^Y R^Z$ 、 $-NR^X C(S)SR^Y$ 、 $-SC(S)NR^Y R^Z$ 、 $-NR^X C(S)NR^Y R^Z$ 、 $-C(O)NR^Y R^Z$ 、 $-C(S)NR^Y R^Z$ 、 $-NR^Y R^Z$ 或杂环基团, 其中 R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地选自氢或 C_1 至 C_6 烷基, 且其中 R^1 还可以是氟、氯、溴或碘。

[0126] 优选地, $[X^-]$ 不包括全卤化物阴离子或包含酸性氢原子的阴离子。

[0127] 在一个优选的实施方案中, $[X^-]$ 包括选自以下的卤化物阴离子或由选自以下的卤化物阴离子组成: $[F^-]$ 、 $[Cl^-]$ 、 $[Br^-]$ 和 $[I^-]$ 。更优选地, $[X^-]$ 选自以下的卤化物阴离子或由选自以下的卤化物阴离子组成: $[Cl^-]$ 和 $[Br^-]$ 。还更优选地, $[X^-]$ 包括 $[Cl^-]$ 阴离子或由 $[Cl^-]$ 阴离子组成。

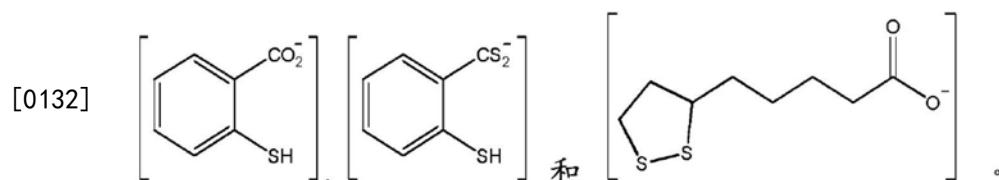
[0128] 在另外优选的实施方案中, $[X^-]$ 包括选自以下的拟卤化物阴离子或由选自以下的

拟卤化物阴离子组成: $[N_3]^-$ 、 $[NCS]^-$ 、 $[NCSe]^-$ 、 $[NCO]^-$ 和 $[CN]^-$ 。

[0129] 在另外优选的实施方案中, $[X^-]$ 包括选自 $[R^2CO_2]^-$ 的羧酸盐阴离子或由选自 $[R^2CO_2]^-$ 的羧酸盐阴离子组成, 其中 R^2 如上所定义。在该类中的阴离子的另外的实例包括: $[HCO_2]^-$ 、 $[MeCO_2]^-$ 、 $[EtCO_2]^-$ 、 $[CH_2(OH)CO_2]^-$ 、 $[CH_3CH(OH)CH_2CO_2]^-$ 、 $[PhCO_2]^-$ 。特别优选的羧酸盐阴离子是 $[MeCO_2]^-$ 。

[0130] 在另外优选的实施方案中, $[X^-]$ 包括硫酸盐阴离子 $[SO_4]^{2-}$ 或由硫酸盐阴离子 $[SO_4]^{2-}$ 组成。

[0131] 在另外优选的实施方案中, $[X^-]$ 包括包含富电子的硫或硒部分的阴离子。实例包括: 包含侧链的硫醇、硫醚或二硫化物取代基的如上所定义的阴离子、 $[NCS]^-$ 、 $[NCSe]^-$ 、 $[R^2OCS_2]^-$ 、 $[R^2NCS_2]^-$ 、 $[R^1CS_2]^-$ 、 $[(R^2O)_2PS_2]^-$ 、 $[R^1S(O)_2S]^-$ 和 $[R^2OS(O)_2S]^-$, 其中 R^1 和 R^2 如上所定义。在该类中的阴离子的另外的实例包括: $[CH_2(SH)CO_2]^-$ 、 $[CH_3CH_2(SH)CO_2]^-$ 、 $[CH_3CS_2]^-$ 、 $[CH_3CH_2CS_2]^-$ 、 $[PhCS_2]^-$ 、 $[(MeO)_2PS_2]^-$ 、 $[(EtO)_2PS_2]^-$ 、 $[(PhO)_2PS_2]^-$ 、 $[(CH_3)_2NCS_2]^-$ 、 $[(CH_3CH_2)_2NCS_2]^-$ 、 $[Ph_2NCS_2]^-$ 、 $[CH_3OCS_2]^-$ 、 $[CH_3CH_2OCS_2]^-$ 、 $[PhOCS_2]^-$ 、



[0133] 最优选地, $[X^-]$ 包括如上所定义的卤化物阴离子和/或拟卤化物阴离子和/或 $[SO_4]^{2-}$ 或由如上所定义的卤化物阴离子和/或拟卤化物阴离子和/或 $[SO_4]^{2-}$ 组成。更优选地, $[X^-]$ 选自 $[Cl^-]$ 、 $[Br^-]$ 和 $[SCN^-]$ 。最优选地, $[X^-]$ 是 $[Cl^-]$ 。

[0134] 应明白, 本发明不限于包含单一阳离子和单一阴离子的离子液体。因此, 在某些实施方案中, $[Cat^+]$ 可以表示两种或更多种阳离子, 例如 1,3-二甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基咪唑鎓和 1,3-二乙基咪唑鎓的统计学混合物 (statistical mixture)。同样地, 在某些实施方案中, $[X^-]$ 可以表示两种或更多种阴离子, 例如氯化物 ($[Cl^-]$) 和溴化物 ($[Br^-]$) 的混合物。

[0135] 还应明白, 上面所定义的离子液体中的 $[Cat^+]$ 、 $[M^+]$ 和 $[X^-]$ 的相对摩尔量不是固定的, 而是可以取一系列的值, 只要存在总的电荷平衡。因此, $[Cat^+]$ 、 $[M^+]$ 和 $[X^-]$ 的相对摩尔量将取决于金属阳离子 $[M^+]$ 的浓度和离子 $[Cat^+]$ 、 $[M^+]$ 和 $[X^-]$ 中的每一种上的电荷。

[0136] 上面所定义的有机阳离子 $[Cat^+]$ 和阴离子 $[X^-]$ 通常是单电荷离子。然而, 根据本发明, 不排除 $[Cat^+]$ 和/或 $[X^-]$ 可以表示具有多个电荷的离子, 例如双电荷、三电荷或四电荷离子。例如, $[SO_4]^{2-}$ 可以确定为落在 $[X^-]$ 的定义内的双电荷阴离子的实例。

[0137] 离子液体中的 $[Cat^+]$ 与 $[M^+]$ 的摩尔比率优选地在 10:1 至 1:2 的范围内, 更优选地在 5:1 至 1:2 的范围内且最优选地在 2:1 至 1:1 的范围内。已经发现, 2:1 至 1:1 的 $[Cat^+]$ 与 $[M^+]$ 的摩尔比率允许离子液体的金属加载量最大化, 而不会失去通过选择有机阳离子 $[Cat^+]$ 控制离子液体的性质 (例如, 熔点和水溶混性) 的能力。

[0138] 根据本发明使用的离子液体可以通过将金属阳离子 $[M^+]$ 的盐加入至离子液体中来制备。优选地, 阴离子或盐的阴离子与离子液体阴离子 $[X^-]$ 相同。例如, 金属盐可以优选地包括卤化物阴离子, 例如氯化物阴离子或溴化物阴离子。

[0139] 最优选地, 加入到离子液体中的盐选自 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $CuCl_2$ 和 $CuBr_2$ 。

[0140] 在本发明的一个优选的实施方案中,金属离子 $[M^+]$ 与一种或更多种配体组合形成配位络合物。优选地, $[X^-]$ 包括对金属离子 $[M^+]$ 起到配体作用的一种或更多种阴离子物质。可选择地,离子液体可以包括能够配位至金属离子 $[M^+]$ 的中性物质,例如胺类和膦类。

[0141] 优选地,配位络合物具有下式:

[0142] $[(M^{x+})_n (L^{y-})_m]^{(nx-my)}$

[0143] 其中:每一个 M^{x+} 独立地表示具有 $x+$ 的电荷的如上所定义的金属离子 $[M^+]$;

[0144] 每一个 L^{y-} 独立地表示具有 $y-$ 的电荷的配体;

[0145] n 是1、2或3;

[0146] m 是2、3、4、5、6、7或8;

[0147] x 是2、3、4、5或6;且

[0148] y 是0、1、2或3。

[0149] 应明白,配位络合物的确切结构和因此 n 、 m 、 x 和 y 的值取决于使用的特定金属和配体的化学性质。合适的结构可容易地由本领域技术人员使用配位化学的基本原理来推断。

[0150] 优选地,每一个 L^{y-} 独立地选自如上所定义的阴离子物质 $[X^-]$ 、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 。

[0151] 更优选地,每一个 L^{y-} 独立地选自卤化物阴离子、全卤化物离子、羧酸盐阴离子、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 。例如,每一个 L^{y-} 可以独立地选自 $[F]^-$ 、 $[Cl]^-$ 、 $[Br]^-$ 、 $[I]^-$ 、 $[N_3]^-$ 、 $[NCS]^-$ 、 $[NCSe]^-$ 、 $[NCO]^-$ 、 $[CN]^-$ 、其中 R^2 如上所定义的 $[R^2CO_2]^-$ 、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 。

[0152] 优选地,($nx-my$)是负数。当($nx-my$)是负数时,所述配位络合物在本文被称为金属酸盐阴离子(metallate anion)。

[0153] 特别优选的金属酸盐阴离子包括 $[FeCl_4]^-$ 、 $[CuCl_4]^{2-}$ 、 $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ 和 $[MoS_4]^{2-}$ 。

[0154] 如上所定义的金属酸盐阴离子可以通过下述来形成,即将金属盐加入到离子液体中,借此离子液体阴离子与金属盐组合形成金属酸盐阴离子。

[0155] 例如,当离子液体是通过以1:1的离子液体与金属离子比率将 $FeCl_3$ 加入到氯化物离子液体例如 $[bmim]^+[Cl]^-$ 中来制备时,金属盐与离子液体的氯化物组合形成具有式 $[bmim]^+[FeCl_4]^-$ 的离子液体,其中 $[FeCl_4]^-$ 表示金属酸盐络合物。

[0156] 当离子液体是通过以2:1的离子液体与金属离子比率将 $CuCl_2$ 加入到氯化物离子液体例如 $[bmim]^+[Cl]^-$ 中来制备时,金属盐与离子液体的氯化物组合形成具有式 $([bmim])_2([CuCl_4]^{2-})$ 的离子液体,其中 $[CuCl_4]^{2-}$ 表示金属酸盐络合物。

[0157] 可选择地,当离子液体是通过以1:1的离子液体与金属离子比率将 $CuCl_2$ 加入到氯化物离子液体例如 $[bmim]^+[Cl]^-$ 中来制备时,金属盐与离子液体的氯化物组合形成具有式 $([bmim])_2([Cu_2Cl_6]^{2-})$ 的离子液体,其中 $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ 表示金属酸盐络合物。

[0158] 还应明白,当离子液体的金属加载量低时,离子液体可以包括金属酸盐阴离子和非络合阴离子 $[X^-]$ 的混合物。

[0159] 具有式 $[Cat^+] [M^+] [X^-]$ 的离子液体优选地具有250°C或更低,更优选地150°C或更低,还更优选地100°C或更低,还更优选地80°C或更低的熔点,且最优选地,离子液体具有低于30°C的熔点。

[0160] 在本发明的一些实施方案中,离子液体可以包括熔点抑制剂作为添加剂。通常,当离子液体包含可以与熔点抑制添加剂形成氢键的部分(例如羟基)时,使用熔点抑制添加剂。合适的熔点抑制添加剂是本领域熟知的,且包括乙二醇、甘油、脲和苯酚。

[0161] 在本发明的其他实施方案中,离子液体不含熔点抑制添加剂可能是优选的。

[0162] 已经发现,本发明的工艺对水的存在不是特别敏感,例如本发明的工艺与包含较少比例的水的烃流是可相容的。此外,离子液体本身可以包含较少比例的水。优选地,起始离子液体的水含量小于30wt%,更优选地小于20wt%,更优选地小于10wt%且最优选地小于5wt%。例如,使用水合盐(例如 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)来制备离子液体可以导致离子液体中的较少比例的水。

[0163] 最优选地,离子液体被选择为与烃流体基本上不混溶,特别是当烃流体包括液态烃时。

[0164] 还已经发现,使用本发明的工艺获得将汞从液态烃和气态烃有效分配,而不需要在离子液体组合物中的添加剂,例如共溶剂和/或络合汞的配体和/或另外的氧化剂和/或氧化还原中间体。因此,在一个优选的实施方案中,离子液体不含共溶剂。在另外优选的实施方案中,离子液体不含络合汞的配体。在还另外优选的实施方案中,离子液体不含另外的氧化剂。在还另外优选的实施方案中,离子液体不含可以作为氧化还原中间体起作用的添加剂。

[0165] 在另外优选的实施方案中,离子液体可以被固定在固体载体材料上。

[0166] 在第二方面,本发明提供一种用于从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺,所述工艺包括以下步骤:

[0167] (i) 使所述包含汞的烃流体进料与固定在固体载体材料上的离子液体进行接触,其中所述离子液体具有下式:

[0168] $[\text{Cat}^+] [\text{M}^+] [\text{X}^-]$

[0169] 其中: $[\text{Cat}^+]$ 表示一种或更多种有机阳离子物质,

[0170] $[\text{M}^+]$ 表示选自具有+2或更大的氧化态的过渡金属阳离子的一种或更多种金属阳离子,

[0171] $[\text{X}^-]$ 表示一种或更多种阴离子物质;

[0172] (ii) 从所述离子液体分离具有相比于所述包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。

[0173] 根据本发明的该第二方面,离子液体优选地如关于本发明的第一方面所定义的。关于本发明的第一方面确定的 $[\text{Cat}^+]$ 、 $[\text{M}^+]$ 和 $[\text{X}^-]$ 的优选定义关于本发明的该第二方面也是优选的。此外,金属阳离子 $[\text{M}^+]$ 可以与一种或更多种配体组合形成配位络合物,优选地金属酸盐阴离子,如关于本发明的第一方面所描述的。

[0174] 优选地,根据本发明的以上方面使用的固体载体材料包括多孔载体材料或由多孔载体材料组成。特别优选的多孔载体材料是具有 $10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $3000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,更优选地20至 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,还更优选地50至 $500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 且最优选地100至 $300\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的BET表面积的那些。

[0175] 根据本发明的以上方面使用的固体载体优选地以具有在0.1mm至100mm,更优选地0.5mm至50mm且最优选地1mm至10mm的范围内的质量平均直径的丸、颗粒或珠的形式。

[0176] 根据本发明的以上方面使用的优选的多孔固体载体材料的实例包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝和活性炭。最优选地,固体载体材料是二氧化硅。

[0177] 一般而言,根据本发明的以上方面使用的负载的离子液体包括基于离子液体和固体载体的总重量的1至50wt%的离子液体,更优选地10至30wt%的离子液体,且最优选地15

至25wt%的离子液体。已经发现包含这些比率的离子液体的固体载体提供最大的表面积，而不会阻塞载体的孔，或降低接触速度。

[0178] 根据本文所公开的本发明的任何方面，离子液体和包含汞的烃流体进料优选地以1:1至10,000:1，更优选地20:1至10,000:1，更优选地100:1至10,000:1且最优选地1000:1至10,000:1的烃:离子液体体积比率进行接触。一般而言，相对于烃的量的较小体积的离子液体是优选的，因为这防止形成乳液。

[0179] 在另外优选的实施方案中，离子液体:烃接触比率被选择为使得在包含汞的烃流体进料中的每摩尔汞1至10,000摩尔，更优选地1至1000摩尔，还更优选地1至100摩尔，还更优选地1至10摩尔，且最优选地1至5摩尔的离子液体与包含汞的烃流体进料进行接触。

[0180] 根据本发明的前述方面，离子液体优选地与包含汞的烃流体进料在0°C至250°C，更优选地10°C至150°C，还更优选地20°C至100°C，还更优选地40°C至80°C且最优选地50°C至70°C的温度下进行接触。

[0181] 包含汞的烃流体进料可以与离子液体在大气压(约100kPa)下接触，但是如果期望的话，可以使用高于或低于大气压的压力。例如，工艺可以在10kPa至10000kPa，更优选地20kPa至1000kPa，还更优选地50至200kPa且最优选地80至120kPa的压力下进行。

[0182] 通常，最经济的是使包含汞的烃流体进料与离子液体在没有应用热的情况下进行接触，且炼油厂产物流可以在它们从炼油厂排出时的温度下被方便地处理，所述温度通常高达100°C。

[0183] 使离子液体与包含汞的烃流体进料接触，持续足以使得包含汞的烃流体进料中的汞的至少一部分能够转移到离子液体相中的时间。合适的时间量程包括0.1分钟至5小时，更优选地0.2分钟至2小时，且最优选地0.5分钟至1小时。

[0184] 在第三方面，本发明提供一种用于从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺，所述工艺包括以下步骤：

[0185] (i) 使包含汞的烃流体进料与固体负载的金属酸盐接触，其中金属酸盐具有下式：

[0186] $[Q^+] [(M^{x+})_n (L^{y-})_m]^{(nx-my)}$

[0187] 其中：每一个 M^{x+} 独立地表示具有x+的电荷的如上所定义的金属阳离子 $[M^+]$ ；

[0188] 每一个 L^{y-} 独立地表示具有y-的电荷的配体；

[0189] n是1、2或3；

[0190] m是2、3、4、5、6、7或8；

[0191] x是2、3、4、5或6；

[0192] y是0、1、2或3，

[0193] $(nx-my)$ 是负数，且

[0194] $[Q^+]$ 表示一种或更多种具有 $(my-nx)$ 的总电荷的无机阳离子；和

[0195] (ii) 从金属酸盐分离具有相比于包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。

[0196] 应明白，金属酸盐阴离子 $[(M^{x+})_n (L^{y-})_m]^{(nx-my)}$ 的确切结构和因此n、m、x和y的值取决于使用的特定金属和配体的化学性质。合适的结构可容易地由本领域技术人员使用配位化学的基本原理来推断。

[0197] 优选地，每一个 L^{y-} 独立地选自如上所定义的阴离子物质 $[X^-]$ ，以及 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 。

[0198] 更优选地，每一个 L^{y-} 独立地选自卤化物阴离子、全卤化物离子、羧酸盐阴离子、

[0²⁻] 和 [S²⁻]。例如,每一个L^{y-}可以独立地选自 [F]⁻、[Cl]⁻、[Br]⁻、[I]⁻、[N₃]⁻、[NCS]⁻、[NCSe]⁻、[NCO]⁻、[CN]⁻、其中R²如上所定义的[R²CO₂]⁻、[O²⁻] 和 [S²⁻]。

[0199] 特别优选的金属酸盐阴离子包括[FeCl₄]⁻、[CuCl₄]²⁻、[Cu₂Cl₆]²⁻和[MoS₄]²⁻。

[0200] [Q⁺] 优选地表示选自 [Li]⁺、[Na]⁺、[K]⁺、[Mg]²⁺、[Ca]²⁺和[NH₄]⁺的一种或更多种离子。更优选地, [Q⁺] 表示选自 [Li]⁺和[Na]⁺的一种或更多种离子。

[0201] 根据本发明的该方面,特别优选的金属酸盐包括[Li]⁺₂[Cu₂Cl₆]²⁻和[Li]⁺₂[CuCl₄]²⁻。

[0202] 根据本发明的该方面,固体负载的金属酸盐优选地与包含汞的烃流体进料在0℃至250℃,更优选地10℃至150℃,还更优选地20℃至100℃,还更优选地40℃至80℃且最优先地50℃至70℃的温度下进行接触。

[0203] 包含汞的烃流体进料可以与固体负载的金属酸盐在大气压(约100kPa)下接触,但是如果期望的话,可以使用高于或低于大气压的压力。例如,工艺可以在10kPa至10000kPa,更优选地20kPa至1000kPa,还更优选地50至200kPa且最优先地80至120kPa的压力下进行。

[0204] 通常,最经济的是使包含汞的烃流体进料与固体负载的金属酸盐在没有应用热的情况下进行接触,且炼油厂产物流可以在它们从炼油厂排出时的温度下被方便地处理,所述温度通常高达100℃。

[0205] 使固体负载的金属酸盐与包含汞的烃流体进料接触,持续足以使得包含汞的烃流体进料中的汞的至少一部分能够转移到离子液体相中的时间。合适的时间量程包括0.1分钟至5小时,更优选地0.2分钟至2小时,且最优先地0.5分钟至1小时。

[0206] 根据本发明的前述方面,包含汞的烃流体进料可以与离子液体或固体负载的金属酸盐通过连续工艺或分批工艺进行接触。

[0207] 在本发明的使用非负载的离子液体的各方面,离子液体和包含汞的烃流体进料可以根据本发明使用任何常规的液-液或气-液接触器设备进行接触。例如,离子液体和包含汞的烃流体进料可以使用以下进行接触:逆流液-液接触器、顺流液-液接触器、逆流气-液接触器、顺流气-液接触器、液-液分批接触器或气-液分批接触器。

[0208] 在本发明的使用负载的离子液体或固体负载的金属酸盐的各方面,优选地使用固定床接触器设备进行接触,在该设备中,包含汞的烃流体进料在具有固体负载的离子液体或固体负载的金属酸盐的固定床上经过。合适的接触器包括固定床连续接触器,例如固定床洗涤塔和固定床分批接触器。

[0209] 在本发明的连续工艺中,烃流体进料与离子液体或固体负载的金属酸盐的接触可以连续地进行,直到离子液体/固体负载的金属酸盐的氧化能力降到有用的水平之下,在该阶段替换离子液体/固体负载的金属酸盐。

[0210] 在本发明的分批工艺中,离子液体或固体负载的金属酸盐可以对一系列批次的烃流体进料重复使用,直到离子液体/固体负载的金属酸盐的氧化能力降到有用的水平之下的时间。

[0211] 根据本发明的工艺,离子液体或固体负载的金属酸盐提取包含汞的烃流体进料的汞含量的至少60wt%。更优选地,离子液体或固体负载的金属酸盐提取包含汞的烃流体进料的汞含量的至少70wt%,还更优选地至少80wt%,还更优选地至少90wt%,还更优选地至少95wt%且最优先地大于99wt%。

[0212] 因此,根据本发明的工艺,可以获得含有包含汞的烃流体进料的汞含量的小于

40wt%，更优选地小于30wt%，更优选地小于20wt%，还更优选地小于10wt%，还更优选地小于5wt%且最优选地小于1wt%的烃流体产物。

[0213] 优选地，本发明的工艺的烃流体产物的汞浓度小于50ppb，更优选地小于10ppb，更优选地小于5ppb，还更优选地小于2ppb，还更优选地小于1ppb，仍还更优选地小于0.5ppb，仍还更优选地小于0.2ppb且最优选地小于0.1ppb。

[0214] 在本发明的优选的实施方案中，获得包含基于离子液体和汞的总重量且不包括可以使用的任何固体载体的至少2wt%汞，更优选地至少5wt%汞，还更优选地至少10wt%汞，还更优选地15wt%汞且最优选地至少20wt%汞的离子液体。

[0215] 此外，本发明的工艺可以对同一包含汞的烃流体进料重复一系列接触步骤，例如两个至十个，以在每一个步骤中获得烃流体产物中的汞含量的逐步减小。可选择地，本发明的工艺可以用于补充另一个常规的汞除去工艺。然而，本发明的一个优点是其避免需要烃流体的预处理来在汞除去步骤之前除去固化的物质。

[0216] 应明白，本发明的工艺提供用于从烃除去汞的单一步骤工艺。因而，工艺可以容易地合并到烃原料例如原油的多级处理中，如商业炼油厂中使用的。烃的典型的多级处理可以包括诸如蒸馏、裂化、脱酸和脱硫的过程。这样的过程是本领域技术人员充分理解的。

[0217] 在第四方面，本发明提供如上所定义的离子液体用于从包含汞的烃流体除去汞的用途。

[0218] 优选地，所述用途包括进行如上所定义的工艺或由进行如上所定义的工艺组成。

[0219] 在第五方面，本发明提供如上所定义的固定在固体载体上的离子液体用于从包含汞的烃流体除去汞的用途。

[0220] 优选地，所述用途包括进行如上所定义的工艺或由进行如上所定义的工艺组成。

[0221] 在第五方面，本发明提供如上所定义的固体负载的金属酸盐用于从包含汞的烃流体除去汞的用途。优选地，所述用途包括进行如上所定义的工艺或由进行如上所定义的工艺组成。

[0222] 本申请提供了以下内容：

[0223] 项目1.一种从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺，所述工艺包括以下步骤：

[0224] (i)使所述包含汞的烃流体进料与具有下式的离子液体进行接触：

[0225] $[\text{Cat}^+] [\text{M}^+] [\text{X}^-]$

[0226] 其中： $[\text{Cat}^+]$ 表示一种或更多种有机阳离子物质，

[0227] $[\text{M}^+]$ 表示选自具有+2或更大的氧化态的过渡金属阳离子的一种或更多种金属阳离子，

[0228] $[\text{X}^-]$ 表示一种或更多种阴离子物质；和

[0229] (ii)从所述离子液体分离具有相比于所述包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。

[0230] 项目2.根据项目1所述的工艺，其中 $[\text{M}^+]$ 表示选自第一排过渡金属阳离子和钼阳离子的一种或更多种具有至少+2的氧化态的金属阳离子。

[0231] 项目3.根据项目2所述的工艺，其中 $[\text{M}^+]$ 表示选自铁阳离子、铜阳离子、钼阳离子和钴阳离子的一种或更多种具有至少+2的氧化态的金属阳离子。

[0232] 项目4.根据项目3所述的工艺，其中 $[\text{M}^+]$ 表示选自 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mo^{6+} 和 Co^{2+} 的一种或更

多种金属阳离子。

[0233] 项目5. 根据项目4所述的工艺,其中 $[M^+]$ 表示 Fe^{3+} 。

[0234] 项目6. 根据项目4所述的工艺,其中 $[M^+]$ 表示 Cu^{2+} 。

[0235] 项目7. 根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述包含汞的烃流体进料中的汞浓度在十亿分之1至250,000的范围内。

[0236] 项目8. 根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述烃流体进料包含元素汞、微粒汞或有机汞中的至少一种。

[0237] 项目9. 根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述包含汞的烃流体进料是液体。

[0238] 项目10. 根据项目9所述的工艺,其中所述包含汞的烃流体进料包括以下中的一种或更多种:

[0239] (i) 液化天然气;

[0240] (ii) 轻馏分,其包括液化石油气、汽油和/或石脑油;

[0241] (iii) 天然气凝析油;

[0242] (iv) 中间馏分,其包括煤油和/或柴油;

[0243] (v) 重馏分;和

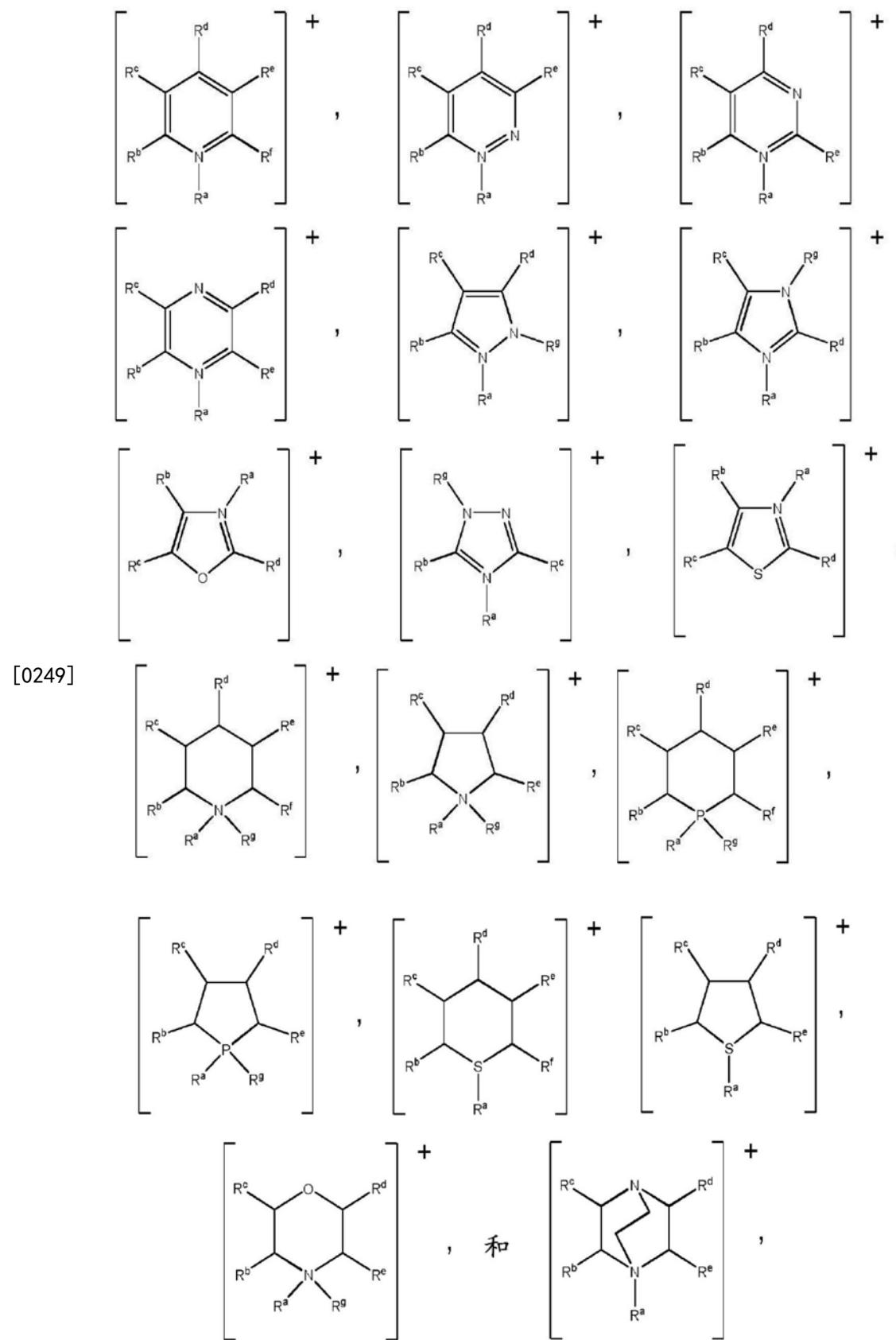
[0244] (vi) 原油。

[0245] 项目11. 根据项目1至8中任一项所述的工艺,其中所述包含汞的烃流体进料是气体。

[0246] 项目12. 根据项目11所述的工艺,其中所述包含汞的烃流体进料包括天然气和/或炼油厂气。

[0247] 项目13. 根据前述项目中任一项所述的工艺,其中 $[Cat^+]$ 包括选自由以下组成的组的阳离子物质:铵、苯并咪唑阳离子、苯并呋喃鎓、苯并噻吩鎓、苯并三唑鎓、硼硫鎓、噌啉鎓、二氮杂二环癸烯鎓、二氮杂二环壬烯鎓、1,4-二氮杂二环-[2.2.2]辛烷鎓、二氮杂二环-十一碳烯鎓、二噻唑鎓、呋喃鎓、胍鎓、咪唑鎓、吲唑鎓、吲哚啉鎓、吲哚鎓、吗啉鎓、氧杂硼硫鎓、氧杂膦鎓、噁嗪鎓、噁唑鎓、异噁唑鎓、氧杂噁唑鎓、膦鎓、磷鎓、酞嗪鎓、哌嗪鎓、哌啶鎓、吡喃鎓、吡嗪鎓、吡啶鎓、哒嗪鎓、吡啶鎓、嘧啶鎓、吡咯烷鎓、吡咯鎓、喹唑啉酮鎓、喹啉鎓、异喹啉鎓、喹啉鎓、奎宁环鎓、硒唑鎓、硫鎓、四唑鎓、噻二唑鎓、异噻二唑鎓、噻嗪鎓、噻唑鎓、异噻唑鎓、噻吩鎓、硫脲鎓、三嗪鎓、三唑鎓、异三唑鎓和脲鎓。

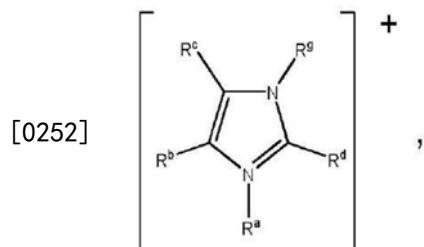
[0248] 项目14. 根据项目13所述的工艺,其中 $[Cat^+]$ 包括选自由以下组成的组的阳离子物质:



[0250] 其中:R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f和R^g各自独立地选自氢、C₁至C₂₀直链或支链的烷基、C₃至C₈环烷基、或C₆至C₁₀芳基,或连接于相邻碳原子的R^b、R^c、R^d、R^e和R^f中的任意两个形成亚甲基链-(CH₂)_q-,其中q是3至6;且其中所述烷基、环烷基或芳基或所述亚甲基链是未被取代的或

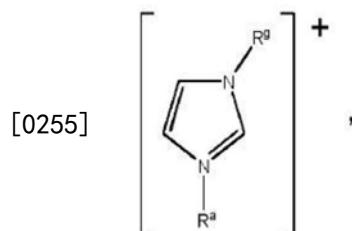
可以被选自以下的一个至三个基团取代: C₁至C₆烷氧基、C₂至C₁₂烷氧基烷氧基、C₃至C₈环烷基、C₆至C₁₀芳基、C₇至C₁₀烷芳基、C₇至C₁₀芳烷基、-CN、-OH、-SH、-NO₂、-CO₂R^X、-OC(O)R^X、-C(O)R^X、-C(S)R^X、-CS₂R^X、-SC(S)R^X、-S(O)(C₁至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至C₆)烷基、-NR^XC(O)NR^YR^Z、-NR^XC(O)OR^Y、-OC(O)NR^YR^Z、-NR^XC(S)OR^Y、-OC(S)NR^YR^Z、-NR^XC(S)SR^Y、-SC(S)NR^YR^Z、-NR^XC(S)NR^YR^Z、-C(O)NR^YR^Z、-C(S)NR^YR^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C₁至C₆烷基。

[0251] 项目15. 根据项目14所述的工艺, 其中[Cat⁺]包括选自以下的阳离子物质:



[0253] 其中: R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f如项目14中所定义。

[0254] 项目16. 根据项目15所述的工艺, 其中[Cat⁺]包括选自以下的阳离子物质:



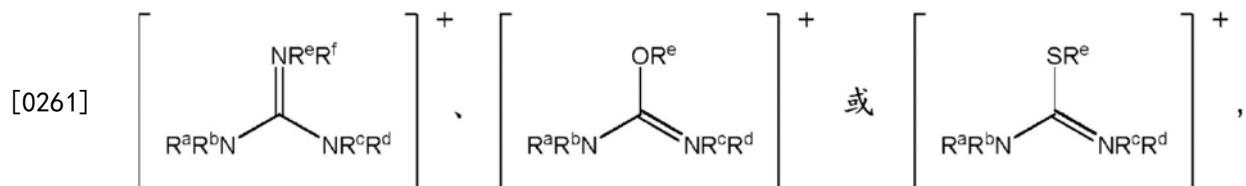
[0256] 其中: R^a和R^g如项目14中所定义。

[0257] 项目17. 根据项目13所述的工艺, 其中[Cat⁺]选自由以下组成的组:

[0258] [N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]⁺、[P(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]⁺和[S(R^a)(R^b)(R^c)]⁺,

[0259] 其中: R^a、R^b、R^c和R^d各自独立地选自C₁至C₂₀直链或支链的烷基、C₃至C₈环烷基、或C₆至C₁₀芳基; 且其中所述烷基、环烷基或芳基是未被取代的或可以被选自以下的一个至三个基团取代: C₁至C₆烷氧基、C₂至C₁₂烷氧基烷氧基、C₃至C₈环烷基、C₆至C₁₀芳基、C₇至C₁₀烷芳基、C₇至C₁₀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至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至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C₁至C₆烷基, 且其中R^a、R^b、R^c和R^d中的一个还可以是氢。

[0260] 项目18. 根据项目13所述的工艺, 其中[Cat⁺]选自由以下组成的组:



[0262] 其中: R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f如项目14中所定义。

[0263] 项目19. 根据前述项目中任一项所述的工艺, 其中[X⁻]包括选自以下的阴离子: 卤化物、全卤化物、拟卤化物、硫酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、碘酸盐、磷酰亚胺、磷酸盐、亚磷酸盐、膦酸盐

盐、甲基化物、硼酸盐、羧酸盐、多氮唑、碳酸盐、氨基甲酸盐、硫代磷酸盐、硫代羧酸盐、硫代氨基甲酸盐、硫代碳酸盐、黄原酸盐、硫代磺酸盐、硫代硫酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、高氯酸盐、卤素金属酸盐、氨基酸和硼酸盐。

[0264] 项目20. 根据项目19所述的工艺,其中[X⁻]包括选自以下的一种或更多种阴离子或由选自以下的一种或更多种阴离子组成:[F]⁻、[C1]⁻、[Br]⁻、[I]⁻、[I₃]⁻、[I₂Br]⁻、[IBr₂]⁻、[Br₃]⁻、[Br₂C1]⁻、[BrCl₂]⁻、[ICl₂]⁻、[I₂C1]⁻、[C1₃][N₃]⁻、[NCS]⁻、[NCSe]⁻、[NCO]⁻、[CN]⁻、[HSO₄]²⁻、[SO₄]²⁻、[R²OSO₂O]⁻、[HSO₃]⁻、[SO₃]²⁻、[R²OSO₂]⁻、[R¹SO₂O]⁻、[(R¹SO₂)₂N]⁻、[H₂PO₄]⁻、[HPO₄]²⁻、[PO₄]³⁻、[R²OPO₃]²⁻、[(R²O)₂PO₂]⁻、[H₂PO₃]⁻、[HPO₃]²⁻、[R²OPO₂]²⁻、[(R²O)₂PO]⁻、[R¹PO₃]²⁻、[R¹P(O)(OR²)O]⁻、[(R¹SO₂)₃C]⁻、[双草酸硼酸盐]、[双丙二酸硼酸盐]、[R²CO₂]⁻、[3,5-二硝基-1,2,4-三唑盐]、[4-硝基-1,2,3-三唑盐]、[2,4-二硝基咪唑盐]、[4,5-二硝基咪唑盐]、[4,5-二氰基-咪唑盐]、[4-硝基咪唑盐]、[四唑盐]、[R²OCS₂]⁻、[R²₂NCS₂]⁻、[R¹CS₂]⁻、[(R²O)₂PS₂]⁻、[RS(O)₂S]⁻、[ROS(O)₂S]⁻、[NO₃]⁻和[NO₂]⁻,

[0265] 其中:R¹和R²独立地选自由以下组成的组:C₁-C₁₀烷基、C₆芳基、C₁-C₁₀烷基(C₆)芳基和C₆芳基(C₁-C₁₀)烷基,它们中的每一个可以被选自以下的一个或更多个基团取代:氟、氯、溴、碘、C₁至C₆烷氧基、C₂至C₁₂烷氧基烷氧基、C₃至C₈环烷基、C₆至C₁₀芳基、C₇至C₁₀烷芳基、C₇至C₁₀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至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至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C₁至C₆烷基,且其中R¹还可以是氟、氯、溴或碘。

[0266] 项目21. 根据项目20所述的工艺,其中[X⁻]包括选自以下的一种或更多种阴离子或由选自以下的一种或更多种阴离子组成:[F]⁻、[C1]⁻、[Br]⁻、[I]⁻、[N₃]⁻、[NCS]⁻、[NCSe]⁻、[NCO]⁻、[CN]⁻、[SO₄]²⁻、[R²OSO₂O]⁻、[HSO₃]⁻、[SO₃]²⁻、[R²OSO₂]⁻、[R¹SO₂O]⁻、[(R¹SO₂)₂N]⁻、[PO₄]³⁻、[R²OPO₃]²⁻、[(R²O)₂PO₂]⁻、[HPO₃]²⁻、[R²OPO₂]²⁻、[(R²O)₂PO]⁻、[R¹PO₃]²⁻、[R¹P(O)(OR²)O]⁻、[(R¹SO₂)₃C]⁻、[双草酸硼酸盐]、[双丙二酸硼酸盐]、[R²CO₂]⁻、[3,5-二硝基-1,2,4-三唑盐]、[4-硝基-1,2,3-三唑盐]、[2,4-二硝基咪唑盐]、[4,5-二氰基-咪唑盐]、[4-硝基咪唑盐]、[四唑盐]、[R²OCS₂]⁻、[R²₂NCS₂]⁻、[(R²O)₂PS₂]⁻、[RS(O)₂S]⁻、[ROS(O)₂S]⁻、[NO₃]⁻和[NO₂]⁻,其中R¹和R²如项目20中所定义。

[0267] 项目22. 根据项目21所述的工艺,其中[X⁻]包括选自以下的一种或更多种阴离子或由选自以下的一种或更多种阴离子组成:[F]⁻、[C1]⁻、[Br]⁻、[I]⁻、[N₃]⁻、[NCS]⁻、[NCSe]⁻、[NCO]⁻、[CN]⁻、[R²CO₂]⁻和[SO₄]²⁻,其中R²如项目20中所定义。

[0268] 项目23. 根据项目22所述的工艺,其中[X⁻]包括选自以下的一种或更多种阴离子或由选自以下的一种或更多种阴离子组成:[F]⁻、[C1]⁻、[Br]⁻和[I]⁻。

[0269] 项目24. 根据项目22所述的工艺,其中[X⁻]包括选自以下的一种或更多种阴离子或由选自以下的一种或更多种阴离子组成:[N₃]⁻、[NCS]⁻、[NCSe]⁻、[NCO]⁻和[CN]⁻。

[0270] 项目25. 根据项目22所述的工艺,其中[X⁻]包括选自以下的一种或更多种阴离子或由选自以下的一种或更多种阴离子组成:[HCO₂]⁻、[MeCO₂]⁻、[EtCO₂]⁻、[CH₂(OH)CO₂]⁻、[CH₃CH(OH)CH₂CO₂]⁻和[PhCO₂]⁻

[0271] 项目26. 根据项目22所述的工艺,其中[X⁻]包括[SO₄]²⁻或由[SO₄]²⁻组成。

[0272] 项目27.根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述离子液体中的 $[Cat^+]$ 与 $[M^+]$ 的摩尔比率在10:1至1:2的范围内。

[0273] 项目28.根据项目27所述的工艺,其中所述离子液体中的所述 $[Cat^+]$ 与 $[M^+]$ 的摩尔比率在2:1至1:1的范围内。

[0274] 项目29.根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述离子液体是通过将所述金属阳离子 $[M^+]$ 的盐加入至具有式 $[Cat^+] [X^-]$ 的离子液体中来制备的,其中 $[Cat^+]$ 和 $[X^-]$ 如项目1中所定义。

[0275] 项目30.根据项目29所述的工艺,其中所述盐包括卤化物阴离子。

[0276] 项目31.根据项目30所述的工艺,其中所述盐选自 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $CuCl_2$ 和 $CuBr_2$ 。

[0277] 项目32.根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述金属阳离子 $[M^+]$ 与一种或更多种配体组合形成配位络合物。

[0278] 项目33.根据项目32所述的工艺,其中所述配位络合物具有下式:

[0279] $[(M^{x+})_n (L^{y-})_m]^{(nx-my)}$

[0280] 其中:每一个 M^{x+} 独立地表示具有 $x+$ 的电荷的如项目1至6中任一项所定义的金属离子 $[M^+]$;

[0281] 每一个 L^{y-} 独立地表示具有 $y-$ 的电荷的配体;

[0282] n是1、2或3;

[0283] m是2、3、4、5、6、7或8;

[0284] x是2、3、4、5或6;且

[0285] y是0、1、2或3。

[0286] 项目34.根据项目33所述的工艺,其中每一个 L^{y-} 是独立地选自如项目19至26中任一项所定义的 $[X^-]$ 、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 的阴离子物质。

[0287] 项目35.根据项目34所述的工艺,其中每一个 L^{y-} 是独立地选自卤化物阴离子、全卤化物离子、羧酸盐阴离子、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 的阴离子物质。

[0288] 项目36.根据项目35所述的工艺,其中每一个 L^{y-} 是独立地选自以下的阴离子物质:

$[F^-]$ 、 $[Cl^-]$ 、 $[Br^-]$ 、 $[I^-]$ 、 $[N_3^-]$ 、 $[NCS^-]$ 、 $[NCSe^-]$ 、 $[NCO^-]$ 、 $[CN^-]$ 、其中 R^2 如上所定义的 $[R^2CO_2^-]$ 、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 。

[0289] 项目37.根据项目33至36中任一项所述的工艺,其中 $[(M^{x+})_n (L^{y-})_m]^{(nx-my)}$ 表示金属酸盐阴离子。

[0290] 项目38.根据项目37所述的工艺,其中所述金属酸盐阴离子选自 $[FeCl_4]^-$ 、 $[CuCl_4]^{2-}$ 、 $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ 和 $[MoS_4]^{2-}$ 。

[0291] 项目39.根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述离子液体具有250°C或更低的熔点。

[0292] 项目40.根据项目39所述的工艺,其中所述离子液体具有30°C或更低的熔点。

[0293] 项目41.根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述离子液体与所述包含汞的烃流体进料和所述烃流体产物不混溶。

[0294] 项目42.根据前述项目中任一项所述的工艺,其中所述离子液体被固定在固体载体材料上。

[0295] 项目43.一种用于从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺,所述工艺包括以下步骤:

[0296] (i) 使所述包含汞的烃流体进料与固定在固体载体材料上的离子液体进行接触，其中所述离子液体具有下式：

[0297] $[\text{Cat}^+] [\text{M}^+] [\text{X}^-]$

[0298] 其中： $[\text{Cat}^+]$ 表示一种或更多种有机阳离子物质，

[0299] $[\text{M}^+]$ 表示选自具有+2或更大的氧化态的过渡金属阳离子的一种或更多种金属阳离子，

[0300] $[\text{X}^-]$ 表示一种或更多种阴离子物质；

[0301] (ii) 从所述离子液体分离具有相比于所述包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。

[0302] 项目44. 根据项目43所述的工艺，其中所述离子液体如项目2至6和13至40中任一项所定义。

[0303] 项目45. 根据项目42至44中任一项所述的工艺，其中所述固体载体材料包括具有 $10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $3000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的BET表面积的多孔载体材料或由具有 $10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $3000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的BET表面积的多孔载体材料组成。

[0304] 项目46. 根据项目45所述的工艺，其中所述固体载体材料包括具有100至 $300\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 的BET表面积的多孔载体材料或由具有100至 $300\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 的BET表面积的多孔载体材料组成。

[0305] 项目47. 根据项目42至46中任一项所述的工艺，其中所述固体载体材料是以具有在0.1至100mm的范围内的质量平均直径的丸、颗粒或珠的形式。

[0306] 项目48. 根据项目42至47中任一项所述的工艺，其中所述固体载体材料选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、和活性炭。

[0307] 项目49. 根据项目48所述的工艺，其中所述固体载体材料是二氧化硅。

[0308] 项目50. 根据项目42至49中任一项所述的工艺，其中基于离子液体和固体载体材料的总重量，1至50wt%的离子液体被固定在所述固体载体材料上。

[0309] 项目51. 根据前述项目中任一项所述的工艺，其中使所述离子液体和所述包含汞的烃流体进料以1:1至1:10,000的体积比率接触。

[0310] 项目52. 根据前述项目中任一项所述的工艺，其中使在所述包含汞的烃流体进料中每摩尔汞1至10,000摩尔的离子液体与所述包含汞的烃流体进料接触。

[0311] 项目53. 根据前述项目中任一项所述的工艺，其中使所述离子液体与所述包含汞的烃流体进料在0°C至250°C的温度下接触。

[0312] 项目54. 根据前述项目中任一项所述的工艺，其中使所述离子液体与所述包含汞的烃流体进料在大气压下接触。

[0313] 项目55. 根据前述项目中任一项所述的工艺，其中使所述包含汞的烃进料和所述离子液体接触0.1分钟至5小时的时间段。

[0314] 项目56. 一种用于从包含汞的烃流体进料除去汞的工艺，所述工艺包括以下步骤：

[0315] (i) 使所述包含汞的烃流体进料与固定在固体载体材料上的金属酸盐接触，其中所述金属酸盐具有下式：

[0316] $[\text{Q}^+] [(\text{M}^{x+})_n (\text{L}^{y-})_m]^{(nx-my)}$

[0317] 其中：每一个 M^{x+} 独立地表示具有 $x+$ 的电荷的如项目1至5中任一项所定义的金属阳离子 $[\text{M}^+]$ ；

- [0318] 每一个 L^{y^-} 独立地表示具有 y^- 的电荷的配体；
- [0319] n是1、2或3；
- [0320] m是2、3、4、5、6、7或8；
- [0321] x是2、3、4、5或6；
- [0322] y是0、1、2或3，
- [0323] $(nx-my)$ 是负数，且
- [0324] $[Q^+]$ 表示一种或更多种具有 $(my-nx)$ 的总电荷的无机阳离子；和
- [0325] (i) 从所述离子液体分离具有相比于所述包含汞的流体进料减小的汞含量的烃流体产物。
- [0326] 项目57.根据项目56所述的工艺，其中每一个 L^{y^-} 是独立地选自如项目19至26中任一项所定义的 $[X^-]$ 、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 的阴离子物质。
- [0327] 项目58.根据项目57所述的工艺，其中每一个 L^{y^-} 是独立地选自以下的阴离子物质： $[F^-]$ 、 $[Cl^-]$ 、 $[Br^-]$ 、 $[I^-]$ 、 $[N_3^-]$ 、 $[NCS^-]$ 、 $[NCSe^-]$ 、 $[NCO^-]$ 、 $[CN^-]$ 、其中 R^2 如上所定义的 $[R^2CO_2^-]$ 、 $[O^{2-}]$ 和 $[S^{2-}]$ 。
- [0328] 项目59.根据项目58所述的工艺，其中所述金属酸盐包括选自 $[FeCl_4^-]$ 、 $[CuCl_4]^{2-}$ 、 $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ 和 $[MoS_4]^{2-}$ 的金属酸盐阴离子。
- [0329] 项目60.根据项目56至59中任一项所述的工艺，其中 $[Q^+]$ 表示选自 $[Li]^+$ 、 $[Na]^+$ 、 $[K]^+$ 、 $[Mg]^{2+}$ 、 $[Ca]^{2+}$ 和 $[NH_4]^+$ 的一种或更多种离子。
- [0330] 项目61.根据项目56至60中任一项所述的工艺，其中所述固体载体材料如项目45至49中任一项所定义。
- [0331] 项目62.根据项目56至61中任一项所述的工艺，其中使所述固体负载的金属酸盐与所述包含汞的烃流体进料在0°C至250°C的温度下接触。
- [0332] 项目63.根据项目56至62中任一项所述的工艺，其中使所述固体负载的金属酸盐与所述包含汞的烃流体进料在大气压下接触。
- [0333] 项目64.根据项目56至63中任一项所述的工艺，其中使所述包含汞的烃进料和所述固体负载的金属酸盐接触0.1分钟至5小时的时间段。
- [0334] 项目65.根据前述项目中任一项所述的工艺，其中所述烃流体产物包含小于所述包含汞的烃流体进料的40wt%的汞含量。
- [0335] 项目66.根据项目65所述的工艺，其中所述烃流体产物包含小于所述包含汞的烃流体进料的5wt%的汞含量。
- [0336] 项目67.根据前述项目中任一项所述的工艺，其中所述烃流体产物包含小于50ppb汞。
- [0337] 项目68.根据项目67所述的工艺，其中所述烃流体产物包含小于1ppb汞。
- [0338] 项目69.如项目1至6和13至42中任一项所定义的离子液体的用途，用于从包含汞的烃流体除去汞。
- [0339] 项目70.如项目43至50中任一项所定义的固定在固体载体材料上的离子液体的用途，用于从包含汞的烃流体除去汞。
- [0340] 项目71.如项目56至61中任一项所定义的固定在固体载体材料上的金属酸盐的用途，用于从包含汞的烃流体除去汞。

附图说明

- [0341] 现在将经由实例并通过参考附图描述本发明,附图中:
- [0342] 图1是显示具有金属酸盐阴离子的离子液体、非离子液体金属酸盐、和非离子液体非金属酸盐的提取能力的比较的图。
- [0343] 图2是表8中的数据的图示,显示负载在活性炭和多孔二氧化硅以及商业的硫浸渍的活性炭上的离子液体从气体流除去汞的能力的比较。

具体实施方式

- [0344] 实施例
- [0345] 如在以下实施例中使用的:
- [0346] ● [C_nmim]是指1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子,其中烷基包含n个碳原子。
- [0347] ● [N_{w,x,y,z}]是指四烷基铵阳离子,其中烷基分别具有w、x、y和z个碳原子。
- [0348] ● [P_{w,x,y,z}]是指四烷基磷鎓阳离子,其中烷基分别具有w、x、y和z个碳原子。
- [0349] 实施例1:通过包含铜的离子液体提取元素汞
- [0350] 将1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物(5g,29mmol)和氯化铜(II)二水合物(5g,29mmol)在烧瓶中组合并在真空下加热至70°C以产生黄褐色粘性油。
- [0351] 使0.037g上述油与0.0183g元素汞接触并在密封管中加热至60°C,过夜,以产生包含灰白色沉淀物的淡的稍微蓝色的离子液体。将10cm³去离子水加入到混合物中,过滤,并稀释至50cm³。用去离子水将1cm³稀释溶液进一步稀释至50cm³。使用Milestone DMA-80直接汞分析器分析所得到的溶液的汞。发现溶液包含3.27±0.21ppm汞,表明0.22g汞每克初始离子液体已经被转化为水溶性离子形式,与基于Cu(II)至Cu(I)的两电子还原的0.294g/g汞的理论吸收量相对照。
- [0352] 实施例2:通过包含铜的离子液体提取元素汞
- [0353] 将实施例1的包含铜(II)的离子液体与0.355g元素汞接触并在密封管中加热至60°C,过夜。如实施例1中分析所得到的混合物且发现在分析物溶液中包含7.02±0.24ppm汞,对应于18.6wt%溶解的汞。
- [0354] 实施例3:从十二烷提取元素汞
- [0355] 从2:1摩尔比率的1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和氯化铜(II)二水合物制备离子液体。将0.18g离子液体加入到具有包含1000ppm元素汞的10cm³十二烷的样品小瓶中,且将所得到的混合物在60°C下搅拌过夜。然后分析所得到的十二烷相的总汞浓度且发现包含34.9ppb汞。
- [0356] 实施例4:从十二烷提取氯化汞(II)
- [0357] 从2:1摩尔比率的1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和氯化铜(II)二水合物制备离子液体。将0.275g离子液体加入到具有10cm³十二烷和0.069g HgCl₂(对应于8115ppm的总汞含量)的样品小瓶中,且将所得到的混合物在60°C下搅拌过夜。然后分析所得到的十二烷相的总汞浓度且发现包含42.75ppb汞。发现离子液体包含176,000ppm汞。
- [0358] 然后将另外装载量的0.0397g HgCl₂加入到混合物中并在60°C下搅拌一个小时。然后分析所得到的十二烷相的总汞浓度且发现包含96.75ppb汞,即,0.46%的初始汞浓度。发现离子液体包含292,000ppm汞。

[0359] 实施例5:从十二烷提取氧化汞(II)

[0360] 从2:1摩尔比率的1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和氯化铜(II)二水合物制备离子液体。将0.22g离子液体加入到具有10cm³十二烷和0.0114g HgO(对应于1696ppm的总汞含量)的样品小瓶中,且将所得到的混合物在60℃下搅拌过夜。然后分析所得到的十二烷相的总汞浓度且发现包含13.25ppb汞。发现离子液体包含4.8wt%汞。

[0361] 然后将另外装载量的0.0152g HgO加入到混合物中并在60℃下搅拌一个小时。然后分析所得到的十二烷相的总汞浓度且发现包含69.95ppb汞。发现离子液体包含11.1wt%汞。

[0362] 实施例6:从十二烷提取元素汞

[0363] 从2:1摩尔比率的1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和氯化铜(II)二水合物制备离子液体。将0.23g离子液体加入到具有包含0.0488g元素汞的10cm³十二烷的样品小瓶中,且将所得到的混合物在60℃下搅拌过夜。然后分析所得到的十二烷相的总汞浓度且发现包含946.7ppb汞。发现离子液体包含21.2wt%汞。所得到的混合物包含被汞饱和的IL、被汞饱和的烃和少量分散的元素汞。

[0364] 然后将另外装载量的0.0768g离子液体加入到混合物中并在60℃下搅拌一个小时。然后分析所得到的十二烷相的总汞浓度且发现已经下降至65.55ppb汞。

[0365] 表1中示出实施例3至6的结果。

[0366] 表1

实施例编号		体系中的初始[Hg]/ppm	C ₁₂ 中的最终的[Hg]/ppb	IL 中的 Hg/%
3	Hg(0)	0.00202	34.9	0.0000069
<i>Hg 的初始装载量</i>				
4	HgCl ₂	8115	42.75	18.5
5	HgO	1696	13.25	4.8
6	Hg(0)	7833	946.7	21.2
<i>Hg 的第二装载量</i>				
4	HgCl ₂	12784	96.75	29.2
5	HgO	3958	69.95	11.1
<i>IL 的第二装载量</i>				
6	Hg(0)	7738	65.55	15.9

[0368] [Hg]是指汞浓度

[0369] C₁₂是指十二烷

[0370] 实施例7:通过包含铜的胆碱氯化物/乙二醇低共熔流体提取元素汞

[0371] 胆碱氯化物(30g)和乙二醇(60g)的混合物遵循Abbott等人,PCCP2009,11,4269描述的程序,通过混合和加热至50℃以确保使胆碱氯化物充分溶解来制备。然后将氯化铜二水合物(1.3g,7.6mmol)加入到胆碱氯化物/乙二醇低共熔混合物(4.76g,11.4mmol)以产生深墨绿色流体。

[0372] 将元素汞(0.35g)加入到低共熔流体样品(0.85g)中并在60℃下加热过夜。形成大量淡绿色沉淀物。用5cm³去离子水稀释0.17g液体样品,产生淡绿色溶液和白色沉淀物。过滤溶液并稀释至50cm³,且用去离子水将1cm³稀释溶液进一步稀释至50cm³。使用Milestone DMA-80直接汞分析器分析所得到的溶液的汞。发现低共熔流体包含基于原始低共熔混合物

的16.9wt%水溶性汞物质。

[0373] 实施例8:通过包含不同金属酸盐阴离子的离子液体提取元素汞

[0374] 本实施例研究包含不同金属酸盐阴离子的离子液体在提取大量元素汞中的效率。使每一种离子液体样品与大量元素汞接触，并在60°C下搅拌过夜，并将所得到的离子液体的少量样品提取到水中并根据实施例1中所描述的程序分析可溶的汞。表2中示出使用的离子液体和获得的结果。

[0375] 表2

离子液体/金属盐 (摩尔比率 IL/金属盐)	接触之后在 IL 中的 [Hg]/ppm	溶解在 IL 中的汞的质量百分数
[C ₂ mim][Cl]/CuCl ₂ (2: 1)	212604	21.3
[N _{4,4,4,1}][Cl]/CuCl ₂ (2: 1)	158917	15.9
[C ₂ mim][Cl]/CuCl ₂ .2H ₂ O(2: 1)	255241	25.5
[N _{4,4,4,1}][Cl]/CuCl ₂ .2H ₂ O(2: 1)	151753	15.2
[C ₄ mim][Br]/CuBr ₂ (2: 1)	30542	3.1

[0377] 实施例9:通过负载的离子液体提取元素汞

[0378] 本实施例表明不同阳离子对从天然气凝析油(来自PETRONAS Onshore Gas Terminal,Kerteh,Malaysia)提取元素汞的影响。

[0379] 使用2:1摩尔比率的[Q][Cl]离子液体和CuCl₂形成一系列离子液体(其中[Q]表示离子液体阳离子)。用离子液体中的每一种浸渍DavisilSP540粉末状二氧化硅以获得包含1wt%Cu(II)(约7.5至17wt%IL,取决于阳离子)的负载的离子液体。将固体负载的离子液体压缩成薄片并与包含汞的冷凝物的搅拌的储库接触三个小时。还提供了使用二氧化硅而没有离子液体的对照。表3中示出结果。

[0380] 表3

[Q]	薄片中的 IL 质量 /g	冷凝物中的 Hg 质量 /ng	冷凝物中的起始[Hg] /ppm	薄片中的最终[Hg] /ppm	IL 中的最终[Hg]* /ppm
[C ₄ mim]	0.0032	1455	455	361	4750
[P ₆₆₆₁₄]	0.0032	1228	383	289	1562
[N ₄₄₄₁]	0.0053	1600	301	207	2070
二氧化硅	0.0055	521	94	0	0

[0382] *不包括固体载体

[0383] 实施例10:通过负载的离子液体提取元素汞

[0384] 本实施例表明不同阳离子对从己烷提取元素汞的影响。

[0385] 从不同摩尔比率的式[Cat⁺][Cl]的离子液体和CuCl₂形成一系列氯金属酸盐离子液体。使离子液体浸渍入多孔二氧化硅珠(Johnson Matthey,2-4mm直径,122m²/g表面积)中并在搅拌的罐式反应器中在元素汞储库的存在下与己烷接触18天的时间段。在6天、13天和18天之后对每一种IL确定固体负载的IL的组成,且在表4中示出结果。

[0386] 表4

IL	天 溶液中的[Hg] /ppm	珠中的[Hg] /ppm	珠中的 Hg /wt%	IL 的理论 Hg 容量	至饱和的进展	
[0387]	[P ₆₆₆₁₄]Cl: CuCl ₂ 2: 1	6 0.7227 13 1.9375 18 2.5043	651 1120 2003	0.07 0.11 0.20	0.84972 0.84972 0.84972	7.66% 13.18% 23.58%
	[C ₄ mim]Cl: CuCl ₂ 2: 1	6 3.3750 13 6.2767 18 6.9473	2446 5062 5838	0.24 0.51 0.58	2.06137 2.06137 2.06137	11.86% 24.56% 28.32%
	[C ₄ mim]Cl: CuCl ₂ 1: 1	6 2.5714 13 4.9129 18 9.2259	1773 3388 6363	0.18 0.34 0.64	3.23525 3.23525 3.23525	5.48% 10.47% 19.67%
	[N ₄₄₄₁]Cl: CuCl ₂ 2: 1	6 2.7097 13 6.0009 18 6.3139	2203 2927 6577	0.22 0.29 0.66	1.65224 1.65224 1.65224	13.33% 17.72% 39.81%
	[N ₄₄₄₁]Cl: CuCl ₂ 1: 1	6 3.0407 13 6.3527 18 7.8380	2534 3208 5559	0.25 0.32 0.56	2.70653 2.70653 2.70653	9.36% 11.85% 20.54%
	[N ₄₄₄₁]Cl: CuCl ₂ 30%加载量	6 3.2485 13 4.9564 18 9.6332	1511 1967 8164	0.15 0.20 0.82	8.20161 8.20161 8.20161	1.84% 2.40% 9.95%

[0388] 实施例11:通过负载的离子液体提取元素汞

[0389] 本实施例表明将汞从己烷竞争性提取至浸渍入二氧化硅球(Johnson Matthey, 1.7-4mm直径, 135m² • g⁻¹表面积)和Calgon AP4-60活性炭中的离子液体和非离子液体盐。反应条件如实施例10中的。表5中的数据示出在竞争性提取条件下相比于活性炭负载的材料,二氧化硅负载的材料提供更大的汞吸收量。

[0390] 表5

离子液体和载体	珠中的[Hg] /ppm			珠中的 Hg /wt%		
	误差 (%)			误差 (%)		
	在 3 天之后			在 8 天之后		
[0391]	[bmim]Cl/CuCl ₂ (1: 1, 在二氧化硅球上)	857	0.086%	0	3560	0.3560
	[bmim]Cl/CuCl ₂ (1: 1, 在 AP4-60 上)	535	0.054%	5	882	0.0882%
[0392]	胆碱: EG/CuCl ₂ (1: 1, 在 AP4-60 上)	400	0.040%	3	788	0.0788%
	胆碱: EG/CuCl ₂ (2: 1, 在 AP4-60 上)	217	0.022%	69	1024	0.1024%
	[bmim]Cl/CuCl ₂ (2: 1, 在 AP4-60 上)	110	0.011%	11	950	0.0950%
	[N ₄₄₄₁]Cl/CuCl ₂ (2: 1, 在 AP4-60 上)	502	0.050%	27	966	0.0966%

[0393] 实施例12:通过离子液体盐和非离子液体金属酸盐提取元素汞

[0394] 本实施例表明将汞从己烷提取至浸渍入具有0.7至1.4或1.7至4.0mm直径的尺寸范围的二氧化硅珠(ex Johnson Matthey)中的离子液体和非离子液体金属酸盐。反应条件

如实施例11中的。表6中示出数据。

[0395] 表6

离子液体和载体	珠中的[Hg] /ppm	珠中的 Hg /wt%	误差 (%)	珠中的[Hg] /ppm	珠中的 Hg /wt%	误差 (%)
[0396]	在 3 天之后			在 8 天之后		
	[N ₄₄ H]Cl/CuCl ₂ 1: 1 10%, 在 Si#5 上	3311	0.331	15	14324	1.43242 0.63
	[N ₄₄ H]Cl/CuCl ₂ 1: 1 20%, 在 Si#5 上	5092	0.509	5	14128	1.41277 0.90
	[N ₄₄ H]Cl/CuCl ₂ 1: 1 30%, 在 Si#5 上	6407	0.640	0.7	14298	1.42978 0.19
	[N ₄₄₄ I]Cl/CuCl ₂ 1: 1 10%, 在 Si#5 上	1919	0.192	21	7680	0.76802 1.87
	[N ₄₄₄ I]Cl/CuCl ₂ 1: 1 20%, 在 Si#5 上	4725	0.472		18499	1.84986 2.13
	[N ₄₄₄ I]Cl/CuCl ₂ 1: 1 30%, 在 Si#5 上	9713	0.971	53	14834	1.4834 0.18
	[N ₄₄₄ I]Cl/CuCl ₂ 1: 1 10%, 在 Si#1 上	7743	0.774	22	26112	2.61119 0.25
	[N ₄₄₄ I]Cl/CuCl ₂ 1: 1 10%, 在 Si#2 上	10273	1.027	4	27432	2.74316 4.62
	[N ₄₄₄ I]Cl/CuCl ₂ 1: 1 10%, 在 Si#4 上	12936	1.294	36	26073	2.60728 0.16
[0397] 实施例13: 具有金属酸盐阴离子的固体负载的离子液体、非离子液体固体负载的金属酸盐、和非金属酸盐的提取能力的比较		[N ₄₄₄ I] ₂ MoS ₄ 在 Si#5 上	298	0.030	4	3971 0.39705 4.51
[0398] 本实施例提供用 CuCl ₂ 、LiCl/CuCl ₂ (1:1, 形成金属酸盐阴离子 Cu ₂ Cl ₆ ²⁻) 和 [N _{4,4,4,1}]Cl/CuCl ₂ (1:1, 也形成金属酸盐阴离子 Cu ₂ Cl ₆ ²⁻) 浸渍的二氧化硅珠的提取能力的比较。图1中的数据显示出用包含金属酸盐阴离子的盐提取的明显的改进, 和当使用离子液体时的进一步改进。		[P ₆₆₆₁₄] ₂ MoS ₄ 在 Si#5 上	642	0.064	4	2927 0.29272 8.81
[0399] 实施例14: 使用 [C ₄ mim]Cl/CuCl ₂ .2H ₂ O (2:1) 从冷凝物中液体-IL 提取总汞。		[NH ₄] ₂ MoS ₄ 在 Si#5 上	61	0.061	15	5076 0.50763 7.83

[0397] 实施例13: 具有金属酸盐阴离子的固体负载的离子液体、非离子液体固体负载的金属酸盐、和非金属酸盐的提取能力的比较

[0398] 本实施例提供用 CuCl₂、LiCl/CuCl₂ (1:1, 形成金属酸盐阴离子 Cu₂Cl₆²⁻) 和 [N_{4,4,4,1}]Cl/CuCl₂ (1:1, 也形成金属酸盐阴离子 Cu₂Cl₆²⁻) 浸渍的二氧化硅珠的提取能力的比较。图1中的数据显示出用包含金属酸盐阴离子的盐提取的明显的改进, 和当使用离子液体时的进一步改进。

[0399] 实施例14: 使用 [C₄mim]Cl/CuCl₂.2H₂O (2:1) 从冷凝物中液体-IL 提取总汞。

[0400] 离子液体组合物 [C₄mim]Cl/CuCl₂.2H₂O (2:1) 通过在升温下直接组合两种组分 1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和氯化铜 (II) 二水合物来制备。使天然气凝析油与离子液体以 50:1 冷凝物:IL 质量比率接触, 在室温下搅拌, 且对上部主体冷凝物相定期取样, 用于使用 Milestone DMA-80 汞分析器的直接汞分析。

[0401] 结果在表7中示出并表明在 60min 之后, 样品中的总汞的约 75% 已经被除去, 且在 1 天之后, 汞含量已经降低至小于 3 ppb。

[0402] 表7

时间/min	冷凝物中的汞浓度
	/ $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb)
[0403]	96.95
	62.47
	36.84
	25.63
	2.58

[0404] 实施例15:通过负载的离子液体从气体洗涤汞

[0405] 从气体流提取汞通过使包含汞的气体流(汞浓度20-30mg/m³,流速60ml/min)经过包含0.1g约0.2cm³负载的离子液体(床长度约1.2cm)的管式反应器(厚度0.035”的1/4”ss管)来证明。反应器出口处的汞含量通过抽出气体样品和使用PSA Sir Galahad汞分析器分析来定期测量。测量的检测极限是2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

[0406] 相比于使用商业的硫浸渍的活性炭的比较实验,来自使用负载在活性炭和多孔二氧化硅上的离子液体的测试的结果在表8中示出并在图2中用图表示,且表明所有四种负载的离子液体在除去汞方面比商业的硫浸渍的活性炭更有效。

[0407] 表8

组合物	检测出口处的汞的时间 (h)	在穿过时测量的汞浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	在穿过时在提取剂上的汞加载量
			百分数
[0408]	样品 1 浸渍入 Calgon AP4-60 活性炭中的 [C ₄ mim]Cl/CuCl ₂ 1: 1 10wt%	27	110 2.43
	样品 2 浸渍入 Calgon AP4-60 中的 [N ₄₄₄₁]Cl/CuCl ₂ 1 : 1 12wt%	22	13 1.98
	样品 3 浸渍入多孔二氧化硅 (Johnson Matthey, SA 135 m ² /g, PV 0.85 cm ³ /mL)中的 [C ₄ mim]Cl/CuCl ₂ 1 : 1 10wt%	34	7 3.06
	样品 4 浸渍入多孔颗粒状二氧化硅(Grace Davison Davicat SI1157) 中的 [C ₄ mim]Cl/CuCl ₂ 1: 1 10wt%	37	11 3.33
	样品 5 使用商业的硫浸渍的活性炭 (Chemviron Carbon, Calgon-HGR)的比较测试	18	97 1.62

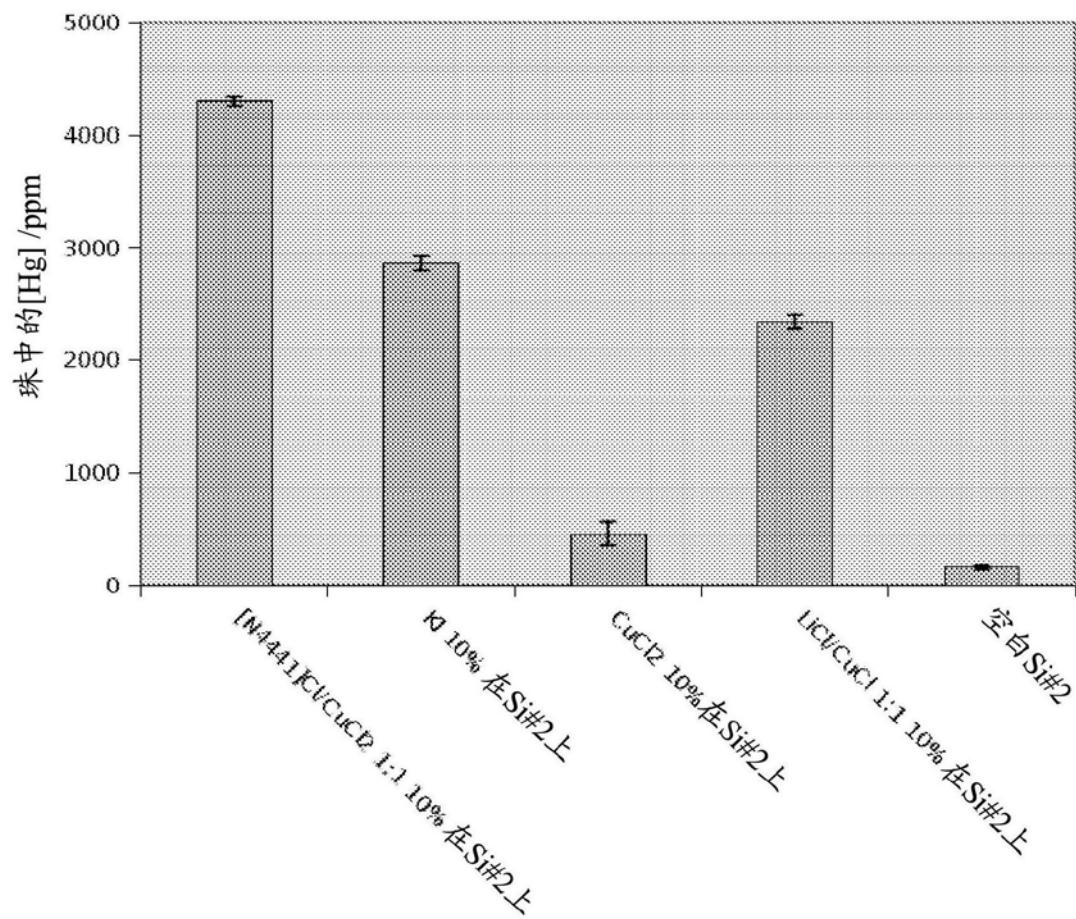


图1

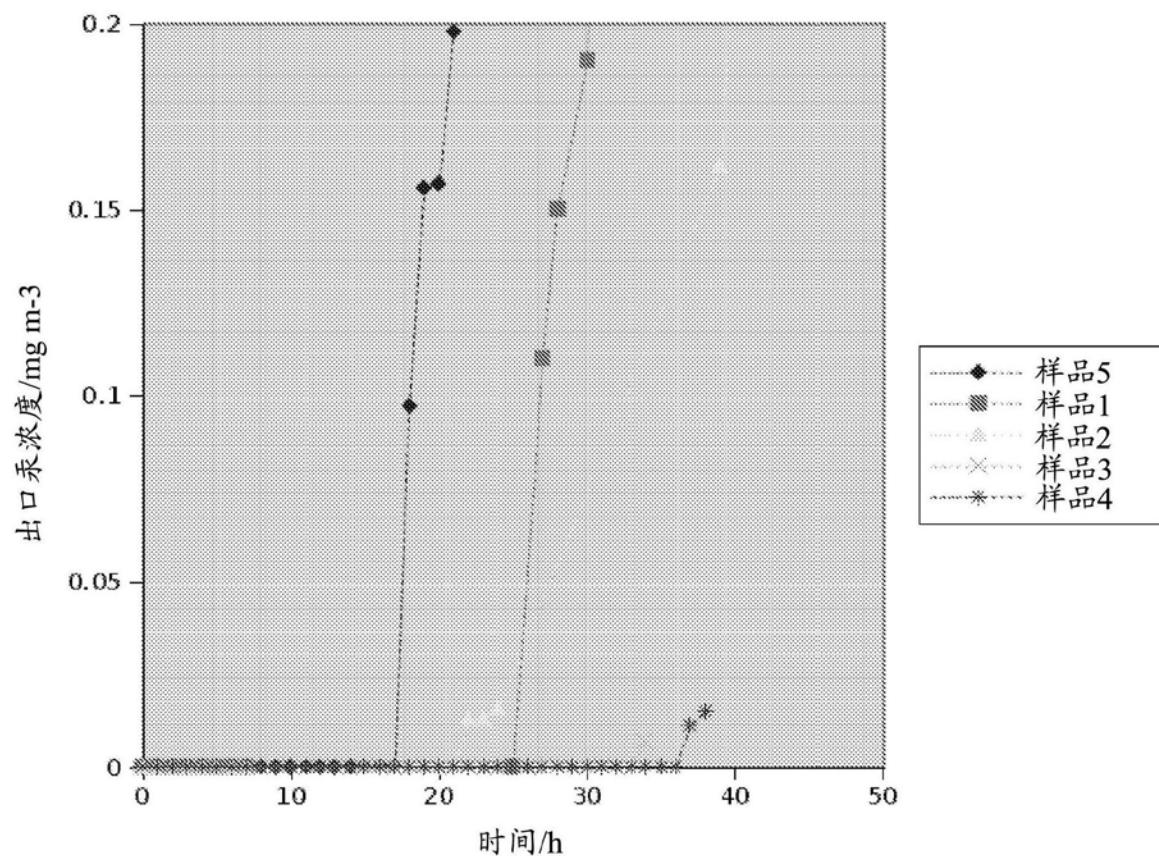


图2