



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0020630

(51)⁷ **C22B 3/04, 3/10, 11/06, C07C 211/00, (13) B**
C07D 213/16, 213/61, C22B 11/00,
43/00

(21)	1-2011-02937	(22)	30.03.2010		
(86)	PCT/GB2010/050551	30.03.2010	(87)	WO2010/116167	14.10.2010
(30)	905894.2	06.04.2009	GB		
(45)	25.03.2019	372	(43)	25.06.2012	291
(73)	Petroliam Nasional Berhad (Petronas) (MY) Tower 1, PETRONAS Twin Towers Kuala Lumpur 50088 Malaysia				
(72)	ROGERS, ROBIN, DON (US), HOLBREY, John (GB)				
(74)	Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)				

(54) **QUY TRÌNH HÒA TAN KIM LOẠI VÀ CHẤT LỎNG ION THU ĐƯỢC TỪ QUY TRÌNH NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình hòa tan kim loại trong các chất lỏng ion chứa perhalogenua để tách chiết kim loại từ quặng khoáng sản; để khôi phục lại các vật liệu bị nhiễm kim loại nặng, độc hoặc phóng xạ; và để loại bỏ kim loại nặng và độc ra khỏi dòng hydrocacbon. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến chất lỏng ion chứa các loại kim loại hòa tan thu được từ quy trình nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình hòa tan kim loại trong các chất lỏng ion. Cụ thể hơn sáng chế đề cập đến quy trình hòa tan kim loại trong các chất lỏng ion chứa các anion perhalogenua. Quy trình theo sáng chế có thể được áp dụng để tách chiết kim loại từ quặng khoáng sản, để khôi phục lại các vật liệu bị nhiễm kim loại nặng, độc hoặc phóng xạ; và để loại bỏ kim loại nặng và độc ra khỏi dòng hydrocarbon. Sáng chế còn đề cập đến các hợp chất mới chứa kim loại hòa tan trong các dung dịch ion.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thuật ngữ “chất lỏng ion” được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ chất lỏng có thể được tạo ra bằng cách nấu chảy muối, và khi đó chất lỏng này chỉ chứa ion. Chất lỏng ion có thể được tạo ra từ chất đồng nhất chứa một loại cation và một loại anion, hoặc có thể chứa nhiều hơn một loại cation và một loại anion hoặc có thể chứa nhiều hơn một loại cation và nhiều hơn một loại anion. Do đó, chất lỏng ion có thể chứa nhiều hơn một loại cation và một loại anion. Chất lỏng ion còn có thể bao gồm một loại cation và một hoặc nhiều loại anion. Ngoài ra, chất lỏng ion còn có thể bao gồm nhiều hơn một loại cation và nhiều hơn một loại anion.

Thuật ngữ “chất lỏng ion” bao gồm cả các hợp chất có điểm nóng chảy cao và hợp chất có điểm nóng chảy thấp, ví dụ, ở nhiệt độ phòng hoặc thấp hơn. Do đó, nhiều chất lỏng ion có điểm nóng chảy thấp hơn 200°C , cụ thể là thấp hơn 100°C , xấp xỉ nhiệt độ phòng (từ 15 đến 30°C), hoặc thậm chí là thấp hơn 0°C . Các chất lỏng ion có điểm nóng chảy thấp hơn 30°C được gọi chung là “chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng” và thường có nguồn gốc từ các muối hữu cơ có chứa cation dị vòng chứa nitơ, chẳng hạn như các cation gốc imidazol và pyridipyridin. Trong các chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng, cấu trúc của cation và anion ngăn cản việc hình thành cấu trúc tinh thể và do đó muối là chất lỏng ở nhiệt độ phòng.

Hầu hết các chất lỏng ion được biết đến rộng rãi là các dung môi do chúng có các đặc tính bao gồm áp suất hơi không đáng kể, ổn định trong nhiệt độ, khả năng cháy

thấp và có thể tái sử dụng. Bởi vì có rất nhiều sự kết hợp anion/cation, cho nên có thể điều chỉnh các đặc tính vật lý của chất lỏng ion (ví dụ, điểm nóng chảy, mật độ, độ nhớt và độ trộn lẫn với nước hoặc dung môi hữu cơ) để phù hợp với các yêu cầu của các ứng dụng cụ thể.

Công bố đơn quốc tế số WO 98/06106 đề cập đến quy trình hòa tan oxy hóa của các nhiên liệu hạt nhân và nhiên liệu hạt nhân-vật liệu phủ trong các chất lỏng ion có nguồn gốc nitrat. Các chất lỏng ion được bộc lộ bao gồm anion nitrat, và tùy ý các anion sulfat hoặc tetrafloroborat, và axit Bronsted hoặc Franklin (chẳng hạn như axit nitric, axit sulfuric, hoặc các cation nitroni) cần để tăng khả năng oxy hóa cho dung môi. Tất cả các chất lỏng ion được bộc lộ đều hòa tan trong nước.

Pitner, W. R. và cộng sự đã đề cập đến quy trình tương tự để hòa tan urani oxit (UO_2) không hòa tan, trong đó urani oxit bị oxy hóa thành loại ion UO_2^{2+} có thể hòa tan trong hỗn hợp axit nitric và chất lỏng ion chứa các anion nitrat (Mathematics, Physics và Chemistry, 2003, 92, 209-226). Tuy nhiên, sự hòa tan các kim loại phân tử không được đề cập.

Whitehead, J. A., và cộng sự đã đề cập đến cách sử dụng các chất lỏng ion chứa các anion hydro sulfat, chứa sắt (III) sulfat như là chất oxy hóa và thioure như là chất tạo phức, dung dịch ngâm chiết để tách chiết vàng và bạc ra khỏi quặng khoáng sản [Green Chem., 2004, 6, 313-315]. Chất lỏng ion được sử dụng là dung môi không bay hơi, không trộn lẫn trong nước trong đó các thành phần oxy hóa và tạo phức đều có mặt như là chất phụ gia.

Sự hòa tan oxit kim loại trong các dung môi eutectic sâu trên cơ sở cholin clorua đã được nêu bởi Abbot, A. P., và cộng sự. (J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 1280-1282; và Inorg. Chem., 2005, 44, 6497-6499).

Billard, I., và cộng sự đã đề cập đến sự hòa tan urani oxit và lantan oxit trong 1-butyl-3-metylimidazol bistriflinit dựa vào việc thêm muối nitrat vào làm chất oxy hóa (Dalton Trans., 2007, 4214-4221), và Nockemann, P., và cộng sự đã đề cập đến sự hòa tan oxit kim loại trong chất lỏng ion betain bistriflinit khi có mặt của nước (J. Phys. Chem. B, 2006, 10, 20978-20992).

Ji, L. và cộng sự đã đề cập đến phương pháp thu thủy ngân nguyên tố từ khí thải khi đốt than đá bằng cách oxy hóa thủy ngân bằng thuốc tím được hòa tan trong chất lỏng ion được phủ trên bề mặt silica (Water, Air & Soil Pollution: Focus, 2008, 8, 349-5358).

Ngoài ra, việc hòa tan trực tiếp anot bằng điện các kim loại thành dung dịch ion đã được nêu bởi Abbot, A. P., và cộng sự (Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 4214-4221; và Trans. Inst. Metal Finishing, 2005, 83, 51 -53); Chen, P. -Y., và cộng sự (Electrochimica Acta, 2007, 52, 1857-1864); Hussey, C. L., và cộng sự (J. Electrochem. Soc, 1991, 138, 1886- 1890); và Aldous, L. và cộng sự (New J. Chem., 2006, 30, 1576-1583).

Tuy nhiên, không có bài báo nào trong các bài báo trên đề cập đến việc hòa tan trực tiếp các kim loại nguyên tố, hợp kim hoặc các hợp chất kim loại trong các chất lỏng ion mà không có dung môi và/hoặc các tác nhân oxy hóa thêm vào.

Thủy ngân nguyên tố được pha trộn với vàng, kẽm và nhiều kim loại và phản ứng với oxy trong không khí khi được nung nóng để tạo ra oxit thủy ngân, mà sau đó được phân hủy bằng cách nung nóng tiếp đến nhiệt độ cao hơn. Thủy ngân không phản ứng với hầu hết các axit, chẳng hạn như axit sulfuric loãng, mặc dù việc oxy hóa các axit như axit sulfuric đặc và axit nitric hoặc nước cường toan giúp hòa tan thủy ngân để tạo muối sulfat và nitrat hoặc clorua. Thủy ngân phản ứng với hydro sulfua trong không khí và cả với vảy lưu huỳnh rắn. Phản ứng này của thủy ngân với lưu huỳnh nguyên tố được tận dụng sử dụng trong các bộ kit làm sạch thủy ngân bị tràn, kit này chứa bột lưu huỳnh để hấp thụ hơi thủy ngân (các bộ kit này cũng sử dụng than hoạt tính và kẽm dạng bột để hấp thụ và pha trộn thủy ngân).

Phản ứng của thủy ngân nguyên tố với brom và clo đã được biết đến rộng rãi, là phản ứng hóa học cơ bản (ví dụ, tham khảo Cotton và Wilkinson, Comprehensive Inorganic Chemistry, 4th Edition, p592.), và đã được công nhận là một cơ chế để tạo thành loại thủy ngân vô cơ trong khí Wang et al., Atmospheric Environment, 2004, 38, 3675-3688 và S. E. Lindberg, et al., Environ. Sci. Technol., 2002, 36, 1245-1256). Phản ứng này của thủy ngân với các halogen đã được sử dụng trong kỹ thuật lọc khí đốt để loại bỏ hơi thủy ngân nhờ phản ứng với brom hoặc clo ở nhiệt độ

cao để tạo ra loại thủy ngân vô cơ mà có thể dễ dàng tách chiết vào môi trường nước (ví dụ, S-H. Lui, và cộng sự, Environ. Sci. Technol., 2007, 41, 1405-1412).

Brom đã được sử dụng để tách chiết vàng từ quặng (được sử dụng trực tiếp hoặc tạo ra tại chỗ từ muối bromua và khí clo), tuy nhiên, quy trình này đã được thay thế bằng các quy trình tách chiết bằng xyanua rẻ hơn về mặt kinh tế.

Khi sử dụng brom hoặc clo dưới nhiệt độ và áp suất môi trường, sẽ gặp nhiều khó khăn và rủi ro bởi vì hoạt tính ăn mòn và độc tính của cả hơi brom và hơi clo cũng như sự xung khắc của halogen với nhiều kim loại. Brom được biết đến là chất oxy hóa nhiều kim loại thành muối bromua tương ứng của chúng, brom khan ít phản ứng với các kim loại hơn so với brom được hydrat hóa. Brom không phản ứng mạnh với nhôm, titan, thủy ngân cũng như các kim loại kiềm thổ để tạo ra các muối bromua kim loại.

Các muối perhalogenua hữu cơ (còn được biết đến là muối trihalogenua) được sử dụng trong nhiều ứng dụng, bao gồm sử dụng làm chất khử trùng; tẩy đồ dệt may; tẩy vết bẩn, và làm chất chống gỉ hệ nước. Ngoài ra, các muối perhalogenua hữu cơ có thể được sử dụng làm chất bromua hóa hiệu quả cao trong điều chế các hợp chất bromua hữu cơ, bao gồm các chất có đặc tính kháng viêm, kháng virus, kháng khuẩn, kháng nấm và chống cháy.

Việc sử dụng các dung dịch muối bromua vô cơ trong nước làm tác nhân tách chiết vàng, bạc, platin và paladi đã được nêu trong tài liệu US 5,620,585.

Nhiều chất lỏng ion chứa các anion perhalogenua đã được ghi nhận (ví dụ, tham khảo Bagno, A., et al., Org. Biomol. Chem., 2005, 3, 1624-1630). Các ứng dụng về các chất lỏng ion như thế bao gồm sử dụng làm môi trường brom hóa các hợp chất hữu cơ (Bao, W., và cộng sự, Green Chem., 2006, 8, 1028-1033; Bao, W., và cộng sự, J. Chem. Res., 2005, 617-619; Chiappe, C., và cộng sự, Chem. Commun., 2004, 2536-2537; Salazar, J. và cộng sự, Synlett, 2004, 1318-1320; Chiappe, C., và cộng sự, Eur. J. Org. Chem., 2002, 2831-2837), làm các chất lưu có chỉ số khúc xạ cao (Seddon, K. R., và cộng sự, New J. Chem., 2006, 30, 317-326), và làm thành phần trong pin quang điện (Gorlov, M., và cộng sự, Dalton Trans., 2008, 2655-2666).

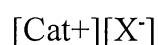
Ngoài ra, các chất lỏng ion bao gồm các anion perhalogenua có độ nhớt thấp hơn

các chất lỏng ion chứa halogen tương ứng, và là chất kỵ nước, tạo thành hai pha ổn định với nước.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế dựa trên sự phát hiện rằng, các chất lỏng ion bao gồm các anion perhalogenua có thể hòa tan kim loại và các hợp chất kim loại mà không cần thêm dung môi và/hoặc các chất oxy hóa bổ sung bất kỳ.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất quy trình hòa tan kim loại bao gồm bước cho kim loại tiếp xúc với chất lỏng ion có công thức:



trong đó: $[\text{Cat}^+]$ là một hoặc nhiều loại cation, và $[\text{X}^-]$ là một hoặc nhiều anion perhalogenua, trong đó chất lỏng ion không chứa các dung môi và/hoặc chất oxy hóa bổ sung.

Những lợi ích có thể đạt được

Việc sử dụng các chất lỏng ion chứa các anion perhalogenua đem lại một số ưu điểm so với các chất lỏng ion đã được sử dụng trước đây trong việc hòa tan kim loại và các hợp chất kim loại. Cụ thể, các chất lỏng ion chứa anion perhalogenua ổn định trong không khí và độ ẩm, trái ngược với các chất lỏng ion haloaluminat không ổn định trong không khí và độ ẩm mà được sử dụng để điện hòa tan kim loại.

Ngoài ra, các chất lỏng ion bao gồm các anion perhalogenua thường kỵ nước và do đó thích hợp để tách chiết kim loại và các hợp chất kim loại ra khỏi các dung dịch nước.

Điều này ngược lại với các hệ trên cơ sở hydro sulfat để tách chiết quặng vàng và bạc, các hệ trên cơ sở nitrat để xử lý nhiên liệu hạt nhân, và các chất lưu eutectic sâu trên cơ sở clo được mô tả ở trên, trong đó các chất lỏng ion được sử dụng có thể trộn lẫn được với nước. Do đó, sáng chế đề xuất hệ dung môi không trộn lẫn được với nước và không chứa nước để hòa tan kim loại và các hợp chất chứa kim loại.

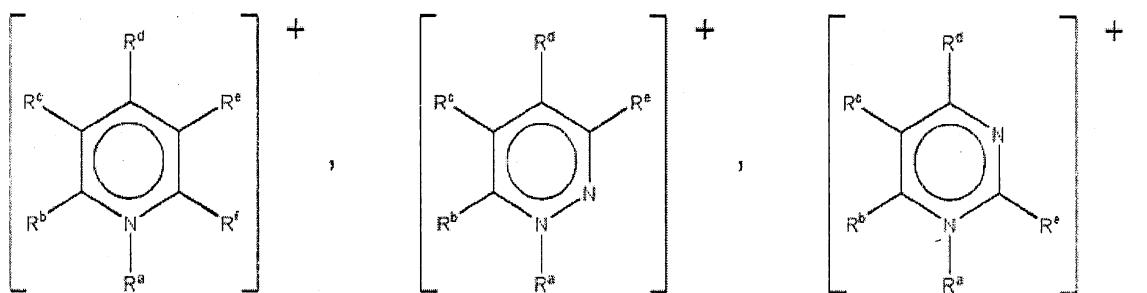
Mô tả chi tiết sáng chế

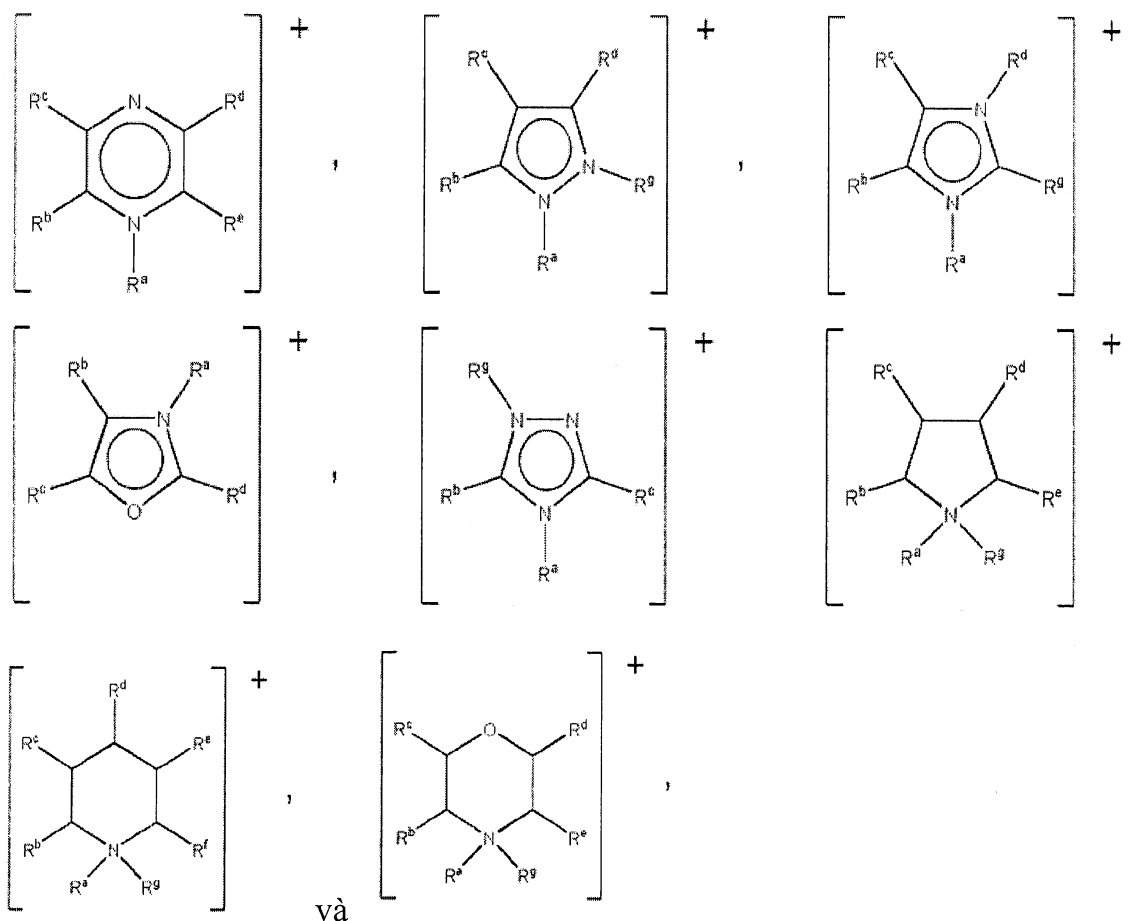
Trong quy trình theo sáng chế, $[\text{X}^-]$ tốt hơn là bao gồm một hoặc nhiều anion

perhalogenua được chọn từ nhóm bao gồm $[I_3]^-$, $[BrI_2]^-$, $[Br_2I]^-$, $[ClI_2]^-$, $[Br_3]^-$, $[ClBr_2]^-$, $[BrCl_2]^-$, $[Icl_2]^-$, hoặc $[Cl_3]^-$; tốt hơn là $[X^-]$ bao gồm một hoặc nhiều anion perhalogenua được chọn từ $[BrI_2]^-$, $[Br_2I]^-$, $[ClI_2]^-$, $[ClBr_2]^-$, hoặc $[BrCl_2]^-$; tốt hơn nữa là $[X^-]$ bao gồm một hoặc nhiều anion perhalogenua được chọn từ $[Br_2I]^-$, $[ClBr_2]^-$, hoặc $[BrCl_2]^-$; và tốt nhất là $[X^-]$ là $[ClBr_2]^-$. Theo phương án khác, $[X^-]$ bao gồm một hoặc nhiều anion perhalogenua được chọn từ $[I_3]^-$, $[Br_3]^-$, hoặc $[Cl_3]^-$, và tốt hơn là $[Br_3]^-$.

Theo sáng chế, $[Cat^+]$ có thể là cation được chọn từ: amoni, azaannuleni, azathiazoli, benzimidazoli, benzofurani, benzotriazoli, boroli, cinnolini, diazabixyclodeceni, diazabixyclononeni, diazabixyclo-undeceni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, /so-oxazoli, oxathiazoli, pentazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, /so-quinolini, quinoxalini, selenozoli, sulfoni, tetrazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazadeceni, triazini, triazoli, /so-thazoli và uroni.

Theo phương án khác, $[Cat^+]$ là cation dị vòng chứa nitơ bậc bốn được lựa chọn từ:





trong đó: mỗi nhóm trong số các nhóm R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g được lựa chọn độc lập từ hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{30} , nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , hoặc nhóm aryl từ C_6 đến C_{10} , hoặc hai nhóm bất kỳ trong số các nhóm R^b , R^c , R^d , R^e và R^f được gắn với các nguyên tử cacbon liên kề tạo thành mạch metylen $-(CH_2)_q-$ trong đó q là từ 3 đến 6; và trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl hoặc mạch metylen nói trên không được thế hoặc có thể được thế bởi một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy từ C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy từ C_2 đến C_{12} , xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , aryl từ C_6 đến C_{10} , alkaryl từ C_7 đến C_{10} , aralkyl từ C_7 đến C_{10} , $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2R^X$, $-OC(O)R^X$, $-C(O)R^X$, $-C(S)R^X$, $-CS_2R^X$, $-SC(S)R^X$, $-S(O)(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-S(O)O(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-OS(O)(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-S(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-S-S(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-NR^XC(O)NR^YR^Z$, $-NR^XC(O)OR^Y$, $-OC(O)NR^YR^Z$, $-NR^XC(S)OR^Y$, $-OC(S)NR^YR^Z$, $-NR^XC(S)SR^Y$, $-SC(S)NR^YR^Z$, $-NR^1C(S)NR^YR^Z$, $-C(O)NR^YR^Z$, $-C(S)NR^YR^Z$, $-NR^YR^Z$, hoặc nhóm dị vòng, trong đó R^X , R^Y và R^Z được chọn độc lập từ hydro hoặc alkyl từ C_1 đến C_6 .

Tốt hơn là, mỗi nhóm trong số các nhóm R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g được lựa chọn độc lập từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl từ C_1 đến C_{20} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_6 , hoặc nhóm aryl C_6 , trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl nói trên không được thế hoặc có thể được thế bởi từ một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy từ C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy từ C_2 đến C_{12} , xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , aryl từ C_6 đến C_{10} , $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2alkyl$ (từ C_1 đến C_6), $-OC(O)alkyl$ (từ C_1 đến C_6), aryl từ C_6 đến C_{10} và alkaryl từ C_7 đến C_{10} .

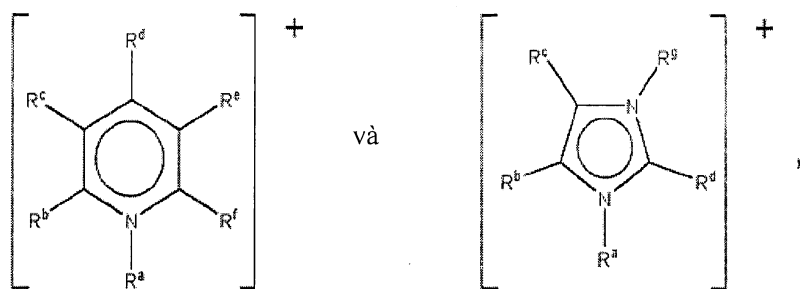
Tốt hơn là, R^a được chọn từ các alkyl từ C_1 đến C_{30} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn là alkyl từ C_2 đến C_{20} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn nữa là alkyl từ C_1 đến C_{10} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và tốt nhất là alkyl từ C_1 đến C_5 mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Các ví dụ khác bao gồm trong đó R^a được chọn từ metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-dexyl, n-undexyl, n-dodexyl, n-tridexyl, n-tetradexyl, n-pentadexyl, n-hexadexyl, n-heptadexyl và n-octadexyl.

Trong các cation bao gồm nhóm R^g , R^g tốt hơn là được chọn từ các alkyl từ C_1 đến C_{10} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn là, alkyl từ C_1 đến C_5 mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và tốt nhất là R^g là nhóm metyl.

Trong các cation bao gồm cả nhóm R^a và R^g , R^a và R^g tốt hơn là được chọn độc lập từ alkyl từ C_1 đến C_{30} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và một trong hai nhóm R^a và R^g có thể là hydro. Tốt hơn là, một trong số R^a và R^g có thể được chọn từ các alkyl từ C_1 đến C_{10} mạch thẳng và mạch nhánh, tốt hơn nữa là, các alkyl từ C_1 đến C_5 mạch thẳng và mạch nhánh, và tốt nhất là các alkyl từ C_2 đến C_5 mạch thẳng và mạch nhánh, và nhóm còn lại trong R^a và R^g có thể được chọn từ các alkyl từ C_1 đến C_{10} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, các alkyl từ C_1 đến C_5 mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và tốt nhất là nhóm metyl. Theo phương án ưu tiên khác, R^a và R^g có thể được chọn độc lập từ các alkyl từ C_1 đến C_{30} mạch thẳng hoặc mạch nhánh và các alkoxyalkyl từ C_1 đến C_{15} .

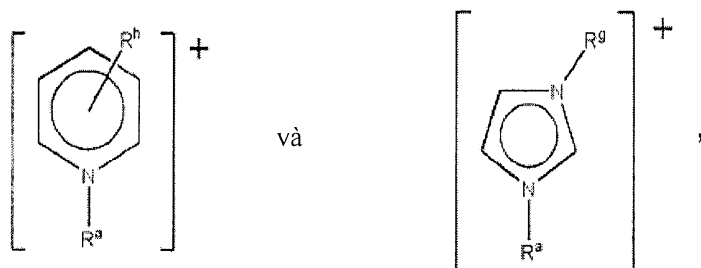
Theo các phương án ưu tiên khác, R^b , R^c , R^d , R^e , và R^f được chọn độc lập từ hydro và các alkyl từ C_1 đến C_5 mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và tốt hơn là, R^b , R^c , R^d , R^e , và R^f là hydro.

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, $[Cat^+]$ được chọn từ:



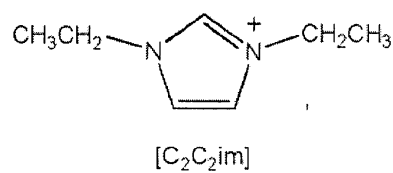
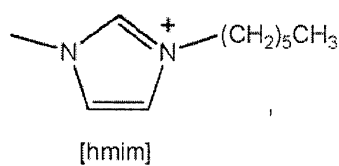
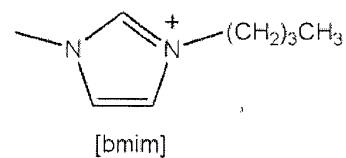
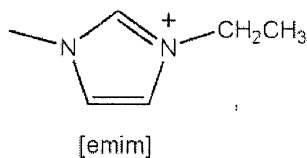
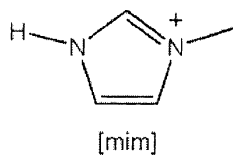
trong đó: $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$, và R^g như được xác định ở trên.

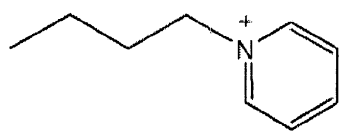
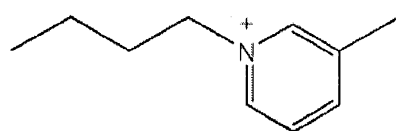
Tốt hơn là, $[Cat^+]$ được chọn từ:



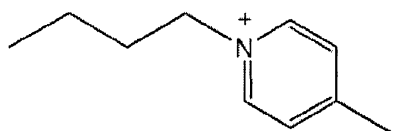
trong đó: R^a và R^g như được xác định ở trên, và R^h là hydro hoặc nhóm methyl.

Các ví dụ cụ thể về các cation được ưu tiên bao gồm:

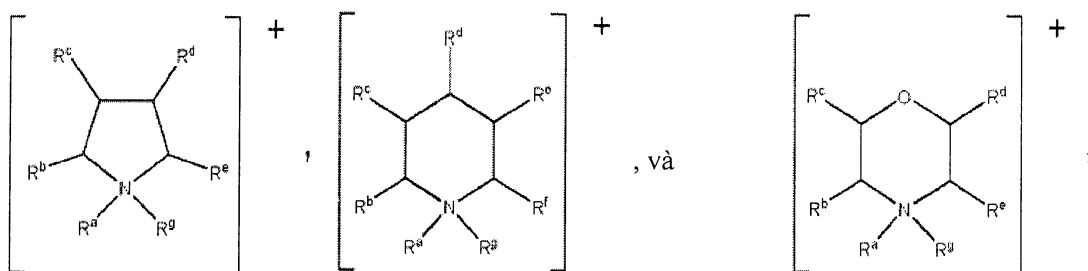


[C₄py][C₄³pic]

và

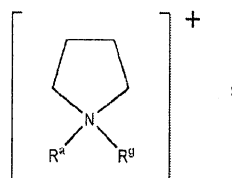
[C₄⁴pic]

Theo phương án ưu tiên khác của sáng chế, [Cat⁺] được chọn từ:



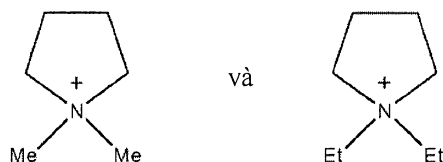
trong đó: R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, và R^g như được xác định ở trên.

Tốt hơn nữa là, [Cat⁺] được chọn từ:

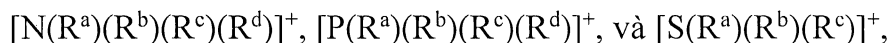


trong đó: R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, và R^g như được xác định ở trên.

Các ví dụ cụ thể về các cation được ưu tiên bao gồm:

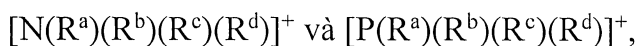


Theo phương án ưu tiên khác của sáng chế, $[Cat^+]$ là cation alicyclic được chọn từ:



trong đó: R^a , R^b , R^c , và R^d được lựa chọn độc lập từ nhóm alkyl từ C_1 đến C_{30} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , hoặc các nhóm aryl C_6 đến C_{10} ; hoặc hai nhóm bất kỳ trong R^b , R^c , R^d , R^e và R^f được gắn với các nguyên tử cacbon liền kề tạo thành mạch metylen $-(CH_2)_q-$ trong đó q là từ 3 đến 6; và trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl hoặc mạch metylen nói trên không được thế hoặc có thể được thế bởi một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy từ C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy từ C_2 đến C_{12} , xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , aryl từ C_6 đến C_{10} , alkaryl từ C_7 đến C_{10} , aralkyl từ C_7 đến C_{10} , $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2R^X$, $-OC(O)R^X$, $-C(O)R^X$, $-C(S)R^X$, $-CS_2R^X$, $-SC(S)R^X$, $-S(O)(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-S(O)O(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-OS(O)(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-S(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-S-S(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-NR^XC(O)NR^YR^Z$, $-NR^XC(O)OR^Y$, $-OC(O)NR^YR^Z$, $-NR^XC(S)OR^Y$, $-OC(S)NR^YR^Z$, $-NR^XC(S)SR^Y$, $-SC(S)NR^YR^Z$, $-NR^1C(S)NR^YR^Z$, $-C(O)NR^YR^Z$, $-C(S)NR^YR^Z$, $-NR^YR^Z$, hoặc nhóm dị vòng, trong đó R^X , R^Y và R^Z được chọn độc lập từ hydro hoặc alkyl từ C_1 đến C_6 , và trong đó một trong số R^a , R^b , R^c , và R^d có thể là hydro.

Tốt hơn là, $[Cat^+]$ được chọn từ:

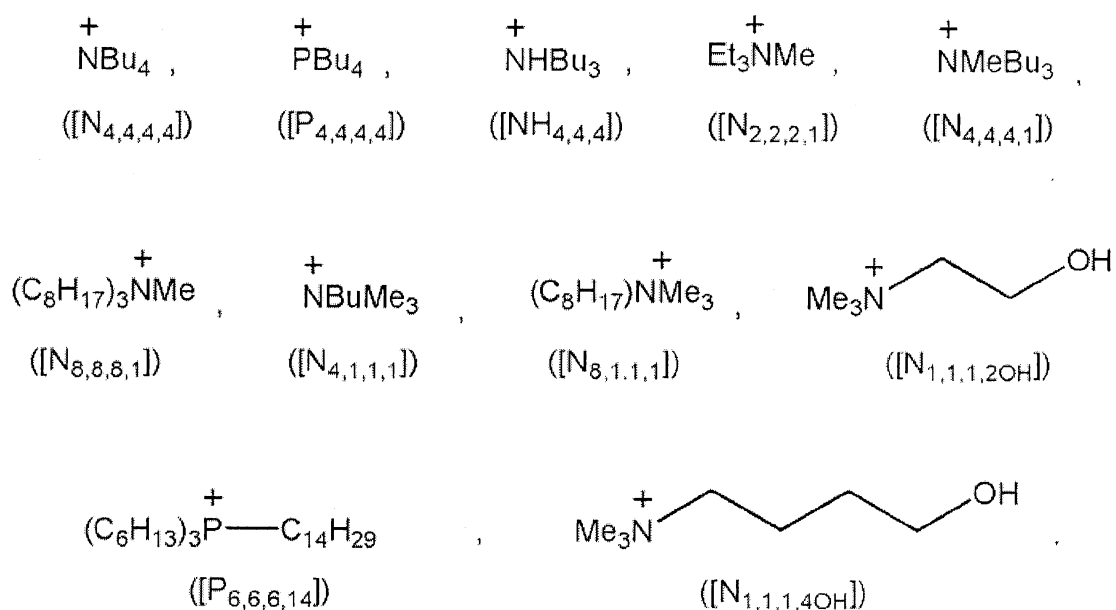


trong đó: R^a , R^b , R^c , và R^d được lựa chọn độc lập từ nhóm alkyl từ C_1 đến C_{15} mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_6 , hoặc các nhóm aryl C_6 , trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl không được thế hoặc có thể được thế bởi một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy từ C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy từ C_2 đến C_{12} , xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , aryl từ C_6 đến C_{10} , $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, $-OC(O)(\text{alkyl từ } C_1 \text{ đến } C_6)$, aryl từ C_6 đến C_{10} và alkaryl từ C_7 đến C_{10} , và trong đó một trong số R^a , R^b , R^c , và R^d cũng có thể là hydro.

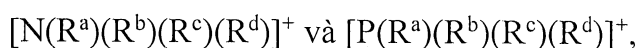
Các ví dụ khác bao gồm trong đó R^a , R^b , R^c , và R^d được lựa chọn độc lập từ metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-dexyl, n-undexyl, n-dodexyl, n-tridexyl, n-tetradexyl, n-pentadexyl, n-hexadexyl, n-heptadexyl và n-octadexyl. Tốt hơn là, hai nhóm hoặc nhiều hơn, và tốt nhất là ba nhóm hoặc nhiều hơn, trong số R^a , R^b , R^c , và R^d được lựa chọn độc lập từ metyl, etyl, propyl và butyl.

Theo phương án ưu tiên khác, mỗi nhóm R^b , R^c , và R^d là nhóm alkyl được chọn từ metyl, etyl, n-butyl, và n-octyl, và R^a được chọn từ hydro, metyl, n-butyl, n-octyl, n-tetradexyl, 2-hydroxyetyl, hoặc 4-hydroxy-n-butyl.

Các ví dụ cụ thể về các cation amoni và phosphoni thích hợp để sử dụng theo sáng chế bao gồm:



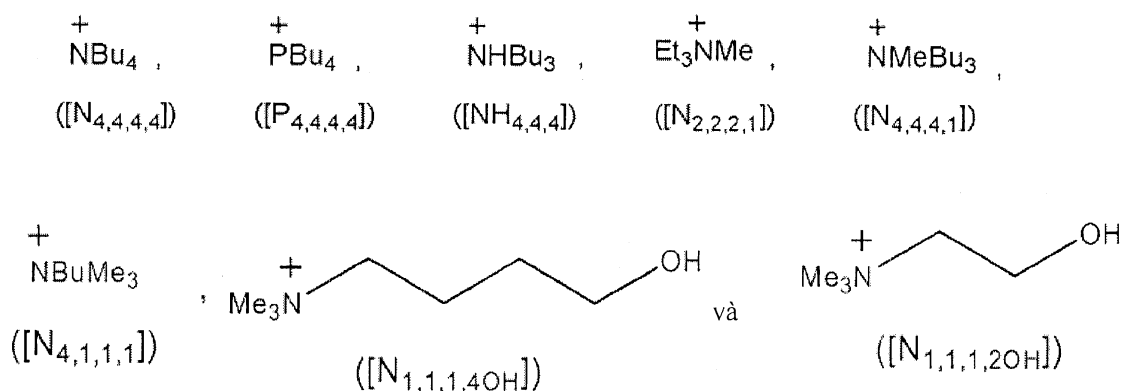
Theo phương án ưu tiên, $[\text{Cat}^+]$ được chọn từ:



trong đó: mỗi nhóm R^a , R^b , R^c , và R^d được lựa chọn độc lập từ nhóm alkyl từ C_1 đến C_5 mạch thẳng hoặc mạch nhánh.

Theo phương án ưu tiên, với mỗi nhóm R^a , R^b , R^c , và R^d được lựa chọn độc lập từ nhóm alkyl từ C_1 đến C_5 mạch thẳng hoặc mạch nhánh, các hợp chất được ưu tiên

có thể được chọn từ:



Sáng chế không giới hạn ở các chất lỏng ion chứa các cation chỉ có điện tích đơn. Do đó, công thức $[\text{Cat}^+][\text{X}^-]$ bao gồm cả các chất lỏng ion chứa, ví dụ, các cation mang điện tích hai, ba và bốn. Do đó, lượng $[\text{Cat}^+]$ và $[\text{X}^-]$ theo tỷ lệ tương đối trong chất lỏng ion không cố định, tuy nhiên có thể thay đổi theo cation có nhiều điện tích. Ví dụ, công thức $[\text{Cat}^+][\text{X}^-]$ nên được hiểu là bao gồm các chất lỏng ion có công thức $[\text{Cat}^{2+}][\text{X}^-]_2$; $[\text{Cat}^{3+}][\text{X}^-]_3$, v.v.. Ngoài ra, $[\text{Cat}^+]$ có thể là loại cation đơn hoặc là hỗn hợp của nhiều hơn một loại cation.

Các chất lỏng ion để sử dụng theo sáng chế tốt hơn là có điểm sôi là 250°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là 150°C hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 100°C hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 80°C hoặc thấp hơn, và tốt nhất là, chất lỏng ion có điểm sôi thấp hơn 30°C . Tuy nhiên, hợp chất bất kỳ đáp ứng tiêu chuẩn là muối (bao gồm cation và anion) và là chất lỏng ở nhiệt độ và áp suất vận hành của quy trình có thể được xác định như là chất lỏng ion theo mục đích của sáng chế.

Như được lưu ý ở trên, đã biết rằng trong lĩnh vực tương ứng rằng các đặc tính của các chất lỏng ion có thể được “dung hòa” bằng cách thay đổi bản chất của các cation và các anion. Cụ thể, trong các quy trình theo sáng chế, cấu trúc của cation hoặc các cation có thể được chọn để thu được chất lỏng ion có tính chất lưu biến và đặc tính vật lý mong muốn, chẳng hạn như khoảng lỏng, điểm nóng chảy, độ nhớt, kỵ nước và hút dầu. Việc lựa chọn các cation thích hợp để thu được chất lỏng ion có đặc tính cụ thể được biết đến rộng rãi trong lĩnh vực này, và có thể được thực hiện bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực tương ứng.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, chất lỏng ion kỵ nước.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “kim loại” cần được hiểu là bao gồm cả kim loại nguyên tố và hợp kim kim loại có trạng thái oxy hóa là 0 và các hợp chất kim loại chẳng hạn như các oxit kim loại hoặc sulfua kim loại, mà có trạng thái oxy hóa lớn hơn 0. Ngoài ra, kim loại có thể được kết hợp với các chất nền khác, ví dụ, kim loại có thể ở dạng quặng kim loại, kim loại có thể có trong chất nền là hydrocacbon lỏng hoặc khí, hoặc kim loại có thể ở dạng dung dịch hệ nước hoặc huyền phù.

Thuật ngữ “kim loại” bao gồm cả các á kim hoạt động theo cách tương tự như các kim loại theo quy trình của sáng chế. Do đó, thuật ngữ “kim loại” cần được hiểu là bao gồm cả silic, germani, arsen, selen, antimon, telur, và poloni, và các hợp chất của chúng, cũng như các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, các kim loại chuyển tiếp, lantanit, actinit, nhôm, indium, thiếc, tali, chì, và bismut, và các hợp chất của chúng.

Tốt hơn là, kim loại bao gồm một hoặc nhiều chất trong số silic, germani, arsen, selen, antimon, telur, và poloni, các kim loại chuyển tiếp, các lantanit, các actinit, nhôm, indium, thiếc, tali, chì, và bismut.

Theo một phương án, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để hòa tan kim loại quý được chọn từ vàng, bạc, platin, paladi, rodi và iridi.

Theo phương án khác, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để hòa tan kim loại nặng, độc được chọn từ cadimi, thủy ngân, indium, tali, germani, thiếc, chì, arsen, antimon, bismut, selen, telur và poloni. Cụ thể, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để hòa tan thủy ngân.

Theo phương án khác, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để hòa tan kim loại được chọn từ silic và germani.

Theo phương án khác, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để hòa tan kim loại được chọn từ lantanit và actinit.

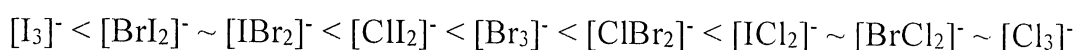
Theo phương án khác nữa, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để hòa tan các kim loại phóng xạ được chọn từ tecneti, prometi, bismut, poloni và actinit.

Theo một phương án của sáng chế, tốt hơn là kim loại có trạng thái oxy hóa ban đầu thấp hơn trạng thái oxy hóa lớn nhất của kim loại (ví dụ 0, +1 hoặc +2) và được

oxy hóa khi tiếp xúc với chất lỏng ion để đạt được trạng thái oxy hóa cao hơn, với sự khử đồng thời anion perhalogenua thành ba anion halogenua. Theo phương án ưu tiên, kim loại hòa tan nhiều trong chất lỏng ion sau khi oxy hóa thành trạng thái oxy hóa cao hơn. Theo phương án ưu tiên khác, kim loại ở trạng thái oxy hóa cao hơn tạo ra phức ion với một hoặc nhiều anion halogenua được tạo ra khi khử anion perhalogenua, và tốt hơn là, phức ion là anion halogenua kim loại. Ví dụ, thủy ngân nguyên tố (0) phản ứng với chất lỏng ion chẳng hạn như 1-butyl-3-metylimidazol tribrom để tạo ra các dạng thủy ngân (II) được tạo phức với các anion brom để tạo ra anion bromomercurat(II).

Không bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, có thể tin rằng các chất lỏng ion bao gồm các ion perhalogenua có thể oxy hóa kim loại và các hợp chất kim loại, và các ion halogen được tạo ra trong bước oxy hóa có thể phối hợp với kim loại đã oxy hóa để thúc đẩy quá trình hòa tan kim loại đã oxy hóa trong chất lỏng ion.

Việc hòa tan kim loại trong các chất lỏng ion nhờ quy trình oxy hóa kim loại từ trạng thái oxy hóa thấp đến trạng thái oxy hóa cao hơn phụ thuộc vào khả năng oxy hóa của anion perhalogenua có mặt trong chất lỏng ion để oxy hóa kim loại. Đã được biết rằng, khả năng oxy hóa của các halogen theo thứ tự sau $\text{Cl}_2 > \text{ClBr} > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, và thế oxy hóa khử pin bán phần của nhiều kim loại đã được biết từ dãy điện hóa (ví dụ, tham khảo sổ tay hóa lý (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Ed., CRC Press, 2006). Khả năng oxy hóa của dung môi chất lỏng ion có thể được thay đổi và điều khiển bằng cách lựa chọn các thành phần halogen của anion perhalogenua thích hợp. Theo thông thường, các kim loại có thể được hòa tan nếu chất kim loại có khả năng oxy hóa do anion tương ứng có mặt trong chất lỏng ion. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng có thể dễ dàng lựa chọn các chất lỏng ion với khả năng oxy hóa đủ để oxy hóa kim loại cụ thể nhờ lựa chọn thành phần perhalogenua thích hợp của chất lỏng ion. Chuỗi sau đây thể hiện khả năng oxy hóa tăng dần của các anion perhalogenua từ $[\text{I}_3]^-$ (có khả năng oxy hóa thấp nhất) đến $[\text{Cl}_3]^-$ (có khả năng oxy hóa cao nhất):



Theo sáng chế, tốt hơn là kim loại được cho tiếp xúc với chất lỏng ion ở nhiệt độ

nằm trong khoảng từ -80°C đến 200°C , tốt hơn là từ 0°C đến 150°C , và tốt nhất là từ 20°C đến 100°C . Độ hòa tan kim loại thường tăng lên khi kim loại được tiếp xúc với chất lỏng ion ở nhiệt độ cao.

Tốt hơn là, kim loại được cho tiếp xúc với chất lỏng ion ở áp suất khí quyển (khoảng 100 kPa), mặc dù có thể sử dụng áp suất cao hơn hoặc thấp hơn áp suất khí quyển nếu muốn. Ví dụ, quy trình có thể xảy ra ở áp suất nằm trong khoảng từ 10 kPa đến 10000 kPa, tốt hơn là từ 20 kPa đến 1000 kPa, tốt hơn nữa là từ 50 đến 200 kPa, và tốt nhất là từ 80 đến 120 kPa. Tuy nhiên, như được lưu ý ở trên, chất lỏng ion phải ở trạng thái lỏng ở nhiệt độ và áp suất vận hành của quy trình theo sáng chế.

Do đó, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ đánh giá khoảng nhiệt độ và áp suất vận hành, trong một số trường hợp, có thể còn bị giới hạn bởi khoảng nhiệt độ và áp suất mà tại đó chất lỏng ion được chọn có dạng lỏng.

Tỷ lệ mol của các nguyên tử kim loại trong kim loại so với các anion perhalogenua trong chất lỏng ion tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 :0,5 đến 1:10.000, tốt hơn là từ 1:1 đến 1:1000, tốt hơn nữa là từ 1:1 đến 1:100, và tốt nhất là từ 1:1 đến 1:10.

Theo một phương án, sự hòa tan kim loại trong chất lỏng ion được hỗ trợ bằng cách khuấy hỗn hợp chất lỏng ion và kim loại, ví dụ, khuấy, lắc, tạo xoáy hoặc siêu âm.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình tái xử lý nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng chứa kim loại phóng xạ, quy trình này bao gồm bước hòa tan kim loại phóng xạ trong chất lỏng ion như được xác định ở trên. Nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng có thể chứa actinid oxit, và tốt nhất là actinid oxit chứa urani oxit và/hoặc plutoni oxit.

Theo phương án ưu tiên khác, nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng bao gồm các vật liệu mạ chứa các kim loại được hòa tan cùng với kim loại phóng xạ. Các vật liệu mạ nhiên liệu hạt nhân có thể được hòa tan theo khía cạnh này của sáng chế bao gồm các hợp kim zirconium.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình loại bỏ kim loại ra khỏi vật liệu

chứa kim loại bao gồm bước cho vật liệu chứa kim loại tiếp xúc với chất lỏng ion như được xác định ở trên. Theo khía cạnh này của sáng chế, vật liệu chứa kim loại có thể là vật liệu khí, lỏng hoặc rắn, và có thể bao gồm kim loại bất kỳ như được xác định ở trên.

Theo một phương án, vật liệu chứa kim loại là khí hydrocacbon chứa kim loại, chẳng hạn như khí thiên nhiên và/hoặc khí chưng cất. Ví dụ, các kim loại nặng và độc, chẳng hạn như thủy ngân có thể được loại bỏ ra khỏi khí hydrocacbon theo khía cạnh này của sáng chế.

Theo phương án khác, vật liệu chứa kim loại là hydrocacbon lỏng chứa kim loại. Các ví dụ về các hydrocacbon lỏng chứa kim loại có thể được xử lý theo khía cạnh này của sáng chế bao gồm khí thiên nhiên hóa lỏng; sản phẩm chưng cất nhẹ, ví dụ bao gồm khí dầu mỏ hóa lỏng, xăng, và/hoặc dầu mỏ; khí thiên nhiên ngưng tụ; sản phẩm chưng cất trung bình, ví dụ bao gồm dầu hỏa và/hoặc dầu diesel; sản phẩm chưng cất nặng, ví dụ dầu nhiên liệu; và dầu thô.

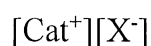
Theo phương án khác, vật liệu chứa kim loại là dung dịch nước chứa kim loại. Khía cạnh này của sáng chế có thể được áp dụng cho việc điều giải lại nước ngầm chứa kim loại; thu hồi kim loại ra khỏi dung dịch tách chiết kim loại chứa kim loại được tách chiết từ quặng khoáng sản sử dụng các tác nhân tách chiết gốc nước; thu hồi kim loại xúc tác có giá trị, chẳng hạn như xúc tác kim loại chuyển tiếp, từ các dung dịch nước của kim loại xúc tác; và để điều giải các sản phẩm phụ trong nước khi xử lý hoặc tái xử lý nhiên liệu hạt nhân.

Theo phương án khác nữa, vật liệu chứa kim loại là chất rắn chứa kim loại. Quặng khoáng chứa kim loại có thể được xử lý với chất lỏng ion như được mô tả ở trên để tách chiết kim loại, ví dụ kim loại quý từ quặng. Khía cạnh này của sáng chế cũng có thể được sử dụng để thu hồi kim loại quý và/hoặc kim loại nặng ra khỏi thiết bị điện không dùng nữa, chẳng hạn như bảng mạch và linh kiện điện tử, và các hàng tiêu dùng không dùng nữa khác. Khía cạnh này của sáng chế có thể còn được sử dụng để thu hồi các kim loại xúc tác, ví dụ xúc tác kim loại chẳng hạn như platin, paladi, rhodi, iridi, ruteni, osmi, từ chất mang rắn.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình khắc ăn mòn lên bề mặt của á

kim, bao gồm cho bề mặt thoáng tiếp xúc với chất lỏng ion như được mô tả ở trên. Việc khắc ăn mòn á kim theo quy trình của sáng chế có thể được sử dụng trong sản xuất các hệ cơ điện cỡ nhỏ (Microelectromechanical System - MEMS) và các dụng cụ bán dẫn á kim. Tốt hơn là, theo khía cạnh này của sáng chế, chất bán dẫn á kim bao gồm silic và/hoặc gali.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể thu được bằng quy trình bao gồm cho kim loại tiếp xúc với chất lỏng ion có công thức:



trong đó $[\text{Cat}^+]$ là một hoặc nhiều loại cation như được xác định ở trên, và

$[\text{X}^-]$ là một hoặc nhiều anion perhalogenua như được xác định ở trên,

trong đó chất lỏng ion không cần có thêm dung môi và/hoặc chất oxy hóa bổ sung.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chất lỏng ion bao gồm phức anion halometallat có thể thu được từ chất lỏng ion chứa anion perhalogenua như được mô tả ở trên.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,05:1.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,1 :1.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,2:1.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,4:1.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,6:1.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,8:1.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,9:1.

Các hỗn hợp kim loại-chất lỏng ion có thể có tỷ lệ mol của kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 1 :1.

Các khía cạnh của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết bằng các ví dụ sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Tổng hợp các chất lỏng ion perhalogenua

Các chất lỏng ion với hỗn hợp các anion perhalogenua ($[XY_2]^-$, với $X = Cl$ hoặc Br , và $Y = Br$ hoặc I) được chuẩn bị với các cation dialkylimidazol, tetraalkylamoni, tetraalkylphosphoni và alkylmethylpyridipyridin (xem Bảng 1) theo các quy trình tương ứng. Tóm lại, brom lỏng hoặc Iốt rắn được thêm vào một lượng thích hợp muối halogen hữu cơ để đạt được đương lượng mol 1:1 mong muốn, tạo ra các anion perhalogenua. Các hỗn hợp được trộn qua đêm ở nhiệt độ phòng để tạo ra các chất lỏng ion perhalogenua tương ứng, được xác định đặc tính bằng phổ khối và phân tích nhiệt trọng (TGA).

Phổ khối chỉ rõ sự có mặt của các ion khối lượng của cation ($[Q]^+$) và các anion perhalogenua ($[XY_2]^-$) trong mỗi trường hợp. TGA chứng minh tính dễ bay hơi của halogen bị giảm đáng kể do sự kết hợp với chất lỏng ion. Sự mất khối lượng, cao hơn khoảng nhiệt độ từ 150 đến 300°C, tương ứng với sự hao hụt ban đầu do dihalogen dễ bay hơi khỏi chất lỏng ion (Br_2 hoặc $ClBr$) và cùng với sự phân hủy nhiệt của muối halogen hữu cơ phù hợp với nhiệt độ phân hủy lý thuyết.

Bảng 1: Các chất lỏng ion điều chế và trạng thái vật lý

Cation ^a	Anion	Trạng thái vật lý ở nhiệt độ phòng	Độ ổn định nhiệt (được xác định bởi TGA)
$[C_4mim]^+$	$[BrI_2]^-$	Lỏng	208°C
$[C_4mim]^+$	$[Br_3]^-$	Lỏng	185°C

$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	$[\text{ClI}_2]^-$	Lỏng	205°C
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	$[\text{ClBr}_2]^-$	Lỏng	152°C
$[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$	$[\text{ClBr}_2]^-$	Lỏng	194°C
$[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}]^+$	$[\text{Br}_3]^-$	Lỏng	156°C
$[\text{N}_{4,4,4,1}]^+$	$[\text{Br}_3]^-$	Tinh thể	176°C
$[\text{C}_4^4\text{pic}]^+$	$[\text{Br}_3]^-$	Tinh thể	155°C

^a $[\text{C}_4\text{mim}]^+ = 1\text{-butyl-3-metylimidazol}$; $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+ = \text{trihexyltetradexylphosphoni}$; $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}]^+ = 1,3\text{-dietylimidazol}$; $[\text{N}_{4,4,4,1}]^+ = \text{tributylmetylamoni}$; $[\text{C}_4^4\text{pic}]^+ = 1\text{-butyl-4-metylpyridipyridin (4-picolin)}$.

Ví dụ so sánh 2: Khả năng hòa tan của brom trong các chất lỏng ion không chứa halogen

Brom không được phát hiện là có thể trộn lẫn hoàn toàn ở tỷ lệ mol 1:1 với 1-butylpyridipyridin bistriflimit hoặc với 1-butyl-3-metylimidazol hydrosulfat, và sự tăng thể tích hơi brom được quan sát từ hỗn hợp chất lỏng ion/brom trong một khoảng thời gian dưới các điều kiện thường.

Ví dụ 3: Hòa tan kim loại

Các mẫu bột kim loại nguyên tố (khoảng 0,1 g mỗi mẫu, khối lượng chính xác) được trộn với 1-butyl-3-metylimidazol tribrom (1,0 ml) tạo ra hỗn hợp chứa khoảng 5 % trọng lượng kim loại trong chất lỏng ion. Hỗn hợp được khuấy đồng thời được đun nóng đến nhiệt độ 60°C trong thời gian 72 giờ, sau đó được để nguội đến nhiệt độ phòng và được lọc qua lưới lọc 2 micronmet bằng nilông. Đối với mỗi mẫu, khoảng 0,1 g nước lọc được cân chính xác, và được thủy phân trong 50 ml axit nitric 5% trọng lượng/trọng lượng và lượng kim loại được xác định bằng phân tích plasma cảm ứng (Inductively Coupled Plasma - ICP). Phần trăm mẫu kim loại hòa tan trong chất lỏng ion trong mỗi thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm độ hòa tan kim loại

Kim loại	Phần trăm kim loại được hòa tan trong chất lỏng ion
Nhôm	5
Crôm	49
Đồng	94
Sắt	71
Antimon	98
Titan	Vết
Vonfram	7

Ví dụ 4: Sàng lọc định tính khả năng hòa tan thủy ngân

Sàng lọc định tính khả năng hòa tan thủy ngân nguyên tố trong các hệ chất lỏng ion đã được thực hiện bằng cách quan sát trực tiếp trạng thái của các giọt thủy ngân (khoảng 0,05 g) được khuấy trong khoảng 1-2 ml chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng và ở 60°C. Sự hòa tan hoàn toàn dưới các điều kiện này sẽ làm cho nồng độ tải thủy ngân nằm trong mức từ 25 đến 50.000 ppm (khoảng 5 %mol).

Bảng 3. Các chất lỏng ion Perhalogenua được sàng lọc và quan sát khả năng hòa tan thủy ngân.

Cation ^a	Anion	Khả năng hòa tan thủy ngân ^b
[C ₄ mim] ⁺	[BrI ₂] ⁻	Quan sát thấy không hòa tan
[C ₄ mim] ⁺	[Br ₃] ⁻	Hòa tan
[C ₄ mim] ⁺	[ClI ₂] ⁻	Quan sát thấy không hòa tan
[C ₄ mim] ⁺	[ClBr ₂] ⁻	Hòa tan

$[P_{6,6,6,14}]^+$	$[ClBr_2]^-$	Hòa tan
$[C_2C_2im]^+$	$[Br_3]^-$	Hòa tan
$[N_{4,4,4,1}]^+$	$[Br_3]^-$	Hòa tan
$[C_4^4pic]^+$	$[Br_3]^-$	Dung môi rắn dưới các điều kiện thử nghiệm

^a $[C_4mim]^+$ = 1-butyl-3-metylimidazol; $[P_{6,6,6,14}]^+$ = trihexyltetradexylphosphoni; $[C_2C_2im]^+$ = 1,3-dietylimidazol; $[N_{4,4,4,1}]^+$ = tributylmetylamoni; $[C_4^4pic]^+$ = 1-butyl-4-metylpyridipyridin (4-picolin).

^b Khoảng 0,05g thủy ngân được cho tiếp xúc với 1-2 ml chất lỏng ion, độ hòa tan thủy ngân ít nhất là 25.000 ppm.

Ví dụ 5: Hòa tan lượng lớn thủy ngân

Thủy ngân nguyên tố (1,213g, 6,05 mmol) được thêm vào 1-butyl-3-metylimidazol tribrom (4,52 g, 12,1 mmol) và được đun nóng đến nhiệt độ 70°C và khuấy đều trong thùng kín. Giọt thủy ngân kim loại nặng được quan sát về sự giảm thể tích theo thời gian, và sau 2 giờ, thủy ngân bị hòa tan hoàn toàn trong dung dịch chất lỏng ion màu đỏ. Để nguội đến nhiệt độ phòng, không quan sát được kết tủa thủy ngân hoặc các hạt chứa thủy ngân.

Ví dụ 6: Điều chế 1 -butyl-3-metylimidazol tribromomercurat(II)

Thủy ngân nguyên tố (3,129 g, 15,6 mmol) được thêm vào 1-butyl-3-metylimidazol tribrom (5,91 g, 15,6 mmol) và được đun nóng đến nhiệt độ 70°C có khuấy trong bình kín. Giọt thủy ngân kim loại nặng được quan sát sự giảm thể tích theo thời gian, và sau 4 giờ thủy ngân bị hòa tan hoàn toàn với sự thay đổi màu sắc của chất lỏng ion từ đỏ đậm đến vàng nhạt khi hòa tan hoàn toàn thủy ngân và chuyển hóa các anion tribrom thành các anion tribromomercurat(II). Khi để nguội, chất lỏng ion mới, 1 -butyl-3-metylimidazol tribromomercurat(II) kết tinh dưới dạng tinh thể rắn màu vàng nhạt ở nhiệt độ 40°C.

Ví dụ 7: Điều chế *bis*(1,3-dietylimidazol)tetrabromomercurat(II)

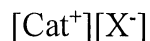
Thủy ngân nguyên tố được thêm vào 1,3-dietylimidazol tribrom và được đun nóng đến nhiệt độ 70°C có khuấy trong bình kín. Giọt thủy ngân kim loại nặng được quan sát sự giảm thể tích và sau 4 giờ thủy ngân bị hòa tan hoàn toàn trong chất lỏng ion có màu đỏ. Để nguội đến nhiệt độ phòng và để yên để tạo ra các tinh thể trong chất lỏng ion, các tinh thể này được phân lập và xác định được đó là bis(1,3-dietylimidazol)tetrabromomercurat(II) bằng quy trình nhiễu xạ tia X qua tinh thể đơn.

Ví dụ 8: Hòa tan thủy ngân trong các chất lỏng ion perhalogenua từ iốt

Việc hòa tan một lượng lớn thủy ngân nguyên tố không được quan sát trong các chất lỏng ion perhalogenua từ iốt, [C₄mim][ClI₂] và [C₄mim][BrI₂] hoặc với 1-butylpyridipyridin bistriflimit hoặc với 1-butyl-3-metylimidazoli hydro sulfat dưới các điều kiện được mô tả ở ví dụ 4.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình hòa tan kim loại từ dòng hydrocarbon, quy trình này bao gồm bước cho kim loại tiếp xúc với chất lỏng ion có công thức:



trong đó: $[\text{Cat}^+]$ là một hoặc nhiều loại cation, và

$[\text{X}^-]$ là một hoặc nhiều anion perhalogenua,

trong đó chất lỏng ion không chứa các dung môi và/hoặc chất oxy hóa bổ sung.

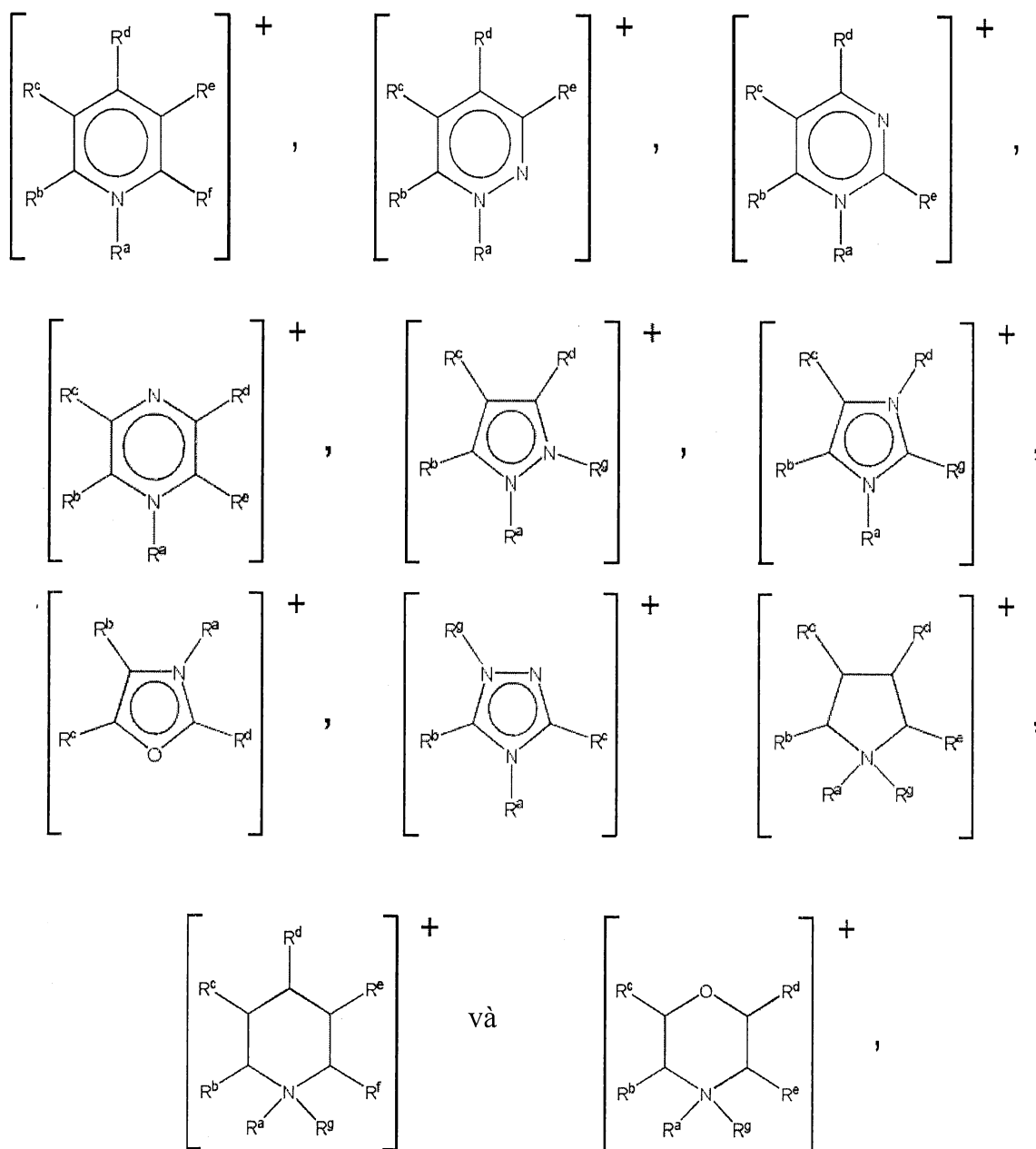
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó $[\text{X}^-]$ bao gồm ít nhất một anion perhalogenua được chọn từ $[\text{I}_3]^-$, $[\text{BrI}_2]^-$, $[\text{Br}_2\text{I}]^-$, $[\text{ClI}_2]^-$, $[\text{Br}_3]^-$, $[\text{ClBr}_2]^-$, $[\text{BrCl}_2]^-$, $[\text{ICl}_2]^-$ hoặc $[\text{Cl}_3]^-$.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó $[\text{X}^-]$ bao gồm ít nhất một anion perhalogenua được chọn từ $[\text{BrI}_2]^-$, $[\text{Br}_2\text{I}]^-$, $[\text{ClI}_2]^-$, $[\text{ClBr}_2]^-$, $[\text{BrCl}_2]^-$ hoặc $[\text{ICl}_2]^-$.

4. Quy trình theo điểm 2, trong đó $[\text{X}^-]$ bao gồm ít nhất một anion perhalogenua được chọn từ $[\text{I}_3]^-$, $[\text{Br}_3]^-$ hoặc $[\text{Cl}_3]^-$.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó $[\text{Cat}^+]$ là các loại cation được chọn từ nhóm bao gồm: amoni, azaannuleni, azathiazoli, benzimidazoli, benzofurani, benzotriazoli, boroli, cinnolini, diazabixyclodeceni, diazabixyclononeni, diazabixyclo-undeceni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxathiazoli, pentazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, selenozoli, sulfoni, tetrazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazadeceni, triazini, triazoli, iso-thazoli và uroni.

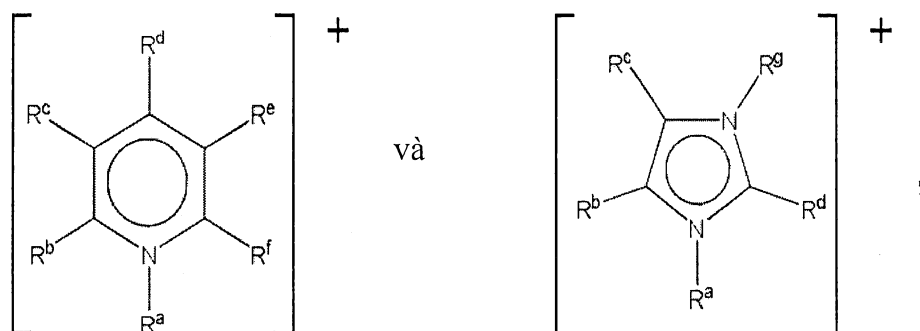
6. Quy trình theo điểm 5, trong đó $[\text{Cat}^+]$ là loại cation được chọn từ nhóm chỉ bao gồm:



trong đó: mỗi nhóm trong số các nhóm R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f và R^g được lựa chọn độc lập từ hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C_1 đến C_{30} , nhóm xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , hoặc nhóm aryl từ C_6 đến C_{10} , hoặc hai nhóm bất kỳ trong số các nhóm R^b , R^c , R^d , R^e và R^f được gắn với các nguyên tử cacbon liền kề tạo ra mạch metylen $-(CH_2)_q-$ trong đó q là từ 3 đến 6 và trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl hoặc mạch metylen nói trên không được thế hoặc có thể được thế bởi một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy từ C_1 đến C_6 , alkoxyalkoxy từ C_2 đến C_{12} , xycloalkyl từ C_3 đến C_8 , aryl từ C_6 đến C_{10} , alkaryl từ C_7 đến C_{10} , aralkyl từ C_7 đến C_{10} , $-CN$, $-OH$, $-SH$, $-NO_2$, $-CO_2R^X$, $-OC(O)R^X$, $-C(O)R^X$, $-C(S)R^X$, $-CS_2R^X$, $-SC(S)R^X$, $-S(O)(alkyl \text{ từ } C_1$

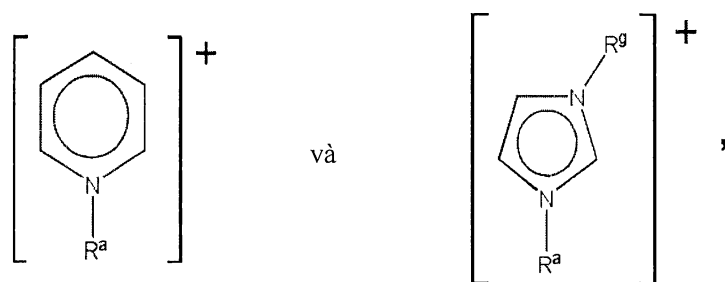
đến C₆), -S(O)O (alkyl từ C₁ đến C₆), -OS(O)(alkyl từ C₁ đến C₆), -S(alkyl từ C₁ đến C₆), -S-S(alkyl từ C₁ đến C₆), -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR¹C(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z, hoặc nhóm dị vòng, trong đó R^x, R^y và R^z được chọn độc lập từ hydro hoặc alkyl từ C₁ đến C₆.

7. Quy trình theo điểm 6 trong đó [Cat⁺] là loại cation được chọn từ nhóm chỉ bao gồm:



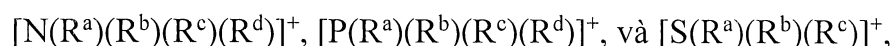
trong đó: R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f và R^g như được xác định theo điểm 6.

8. Quy trình theo điểm 7 trong đó [Cat⁺] là loại cation được chọn từ nhóm chỉ bao gồm:



trong đó: R^a và R^g như được xác định theo điểm 6.

9. Quy trình theo điểm 5, trong đó [Cat⁺] được chọn từ nhóm chỉ bao gồm:



trong đó: mỗi nhóm trong số các nhóm R^a, R^b, R^c, và R^d được lựa chọn độc lập từ nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh từ C₁ đến C₃₀, nhóm xycloalkyl từ C₃ đến C₈, hoặc nhóm aryl từ C₆ đến C₁₀; hoặc hai nhóm bất kỳ trong số các nhóm R^b, R^c, R^d, R^e và R^f được gắn với các nguyên tử cacbon liên kề tạo ra mạch metylen -(CH₂)_q- trong

đó q là từ 3 đến 6; và trong đó các nhóm alkyl, xycloalkyl hoặc aryl hoặc mạch metylen nói trên không được thể hoặc có thể được thể bởi một đến ba nhóm được chọn từ: alkoxy từ C₁ đến C₆, alkoxyalkoxy từ C₂ đến C₁₂, xycloalkyl từ C₃ đến C₈, aryl từ C₆ đến C₁₀, alkaryl từ C₇ đến C₁₀, aralkyl từ C₇ đến C₁₀, -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)(alkyl từ C₁ đến C₆), -S(O)O(alkyl từ C₁ đến C₆), -OS(O)(alkyl từ C₁ đến C₆), -S(alkyl từ C₁ đến C₆), -S-S(alkyl từ C₁ đến C₆), -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR¹C(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z, hoặc nhóm dị vòng, trong đó R^x, R^y và R^z được chọn độc lập từ hydro hoặc alkyl từ C₁ đến C₆, và trong đó một trong số các nhóm R^a, R^b, R^c, và R^d có thể là hydro.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất lỏng ion là chất kỵ nước.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó kim loại được oxy hóa từ trạng thái oxy hóa ban đầu thấp hơn trạng thái oxy hóa cao nhất của nó đến trạng thái oxy hóa cao hơn nhờ phản ứng với chất lỏng ion.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó kim loại ở trạng thái oxy hóa cao hơn hòa tan trong chất lỏng ion nhiều hơn so với khi ở trạng thái oxy hóa ban đầu.

13. Quy trình theo điểm 11 hoặc 12, trong đó kim loại được oxy hóa tạo phức ion với một hoặc nhiều anion halogenua được tạo thành trong suốt quá trình oxy hóa.

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó phức ion là anion halometallat.

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó kim loại bao gồm kim loại được chọn từ kim loại chuyển tiếp, lantanit, actinit, nhôm, silic, germani, arsen, selen, indi, thiếc, antimon, telur, tali, chì, bismut hoặc poloni.

16. Quy trình theo điểm 15, trong đó kim loại bao gồm kim loại quý được chọn từ vàng, bạc, platin, paladi, rodi và iridi.

17. Quy trình theo điểm 15, trong đó kim loại bao gồm kim loại nặng, độc được chọn từ cadimi, thủy ngân, indi, tali, germani, thiếc, chì, arsen, antimon, bismut, selen, telur và poloni.

18. Quy trình theo điểm 17, trong đó kim loại bao gồm thủy ngân.
19. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó kim loại bao gồm kim loại ở dạng nguyên tố.
20. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 18, trong đó kim loại bao gồm oxit kim loại hoặc sulfua kim loại.
21. Chất lỏng ion chứa các loại kim loại hòa tan có thể thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 20.
22. Chất lỏng ion theo điểm 21, trong đó tỷ lệ mol của kim loại hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 0,05:1.
23. Chất lỏng ion theo điểm 22, trong đó tỷ lệ mol của kim loại hòa tan trong chất lỏng ion ít nhất là 1:1.