

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 910421 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **910421**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C01F 17/00
C01B 17/20**

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **29.01.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.01.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.07.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.01.1990 FR 9001071

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rhone-Poulenc Chimie, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Colombet, Pierre, France, RANSKA, (FR)

2 • Molinie, Philippe, France, RANSKA, (FR)

3 • Spiesser, Michel, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä rikin binääristen yhdisteiden käsittelymiseksi

Förfarande för bearbetning av binära svavelföreningar

Rikin binääriyhdisteiden valmistusmenetelmä

Tämä keksintö koskee rikin binääriyhdisteiden valmistusmenetelmää, jossa kationi on valittu siirtymäryhmän metalleista tai harvinaisista maametalleista.

Keksintö koskee erityisesti harvinaisten maametallien tai siirtymämetallien rikkiyhdisteiden valmistamista ja tarkemmin harvinaisten maametallien tai siirtymämetallien sulfidien valmistusmenetelmää.

Harvinaisten maametallien ylempiarvoisia sulfideja voidaan käyttää vetykäsittelyn katalyysaattoreina öljynjalostusteollisuudessa. Harvinaisten maametallien seskvisulfideja voidaan käyttää väripigmentteinä esimerkiksi muoveissa, keramiikassa, keraamisissa materiaaleissa tai lasituotteissa. Niitä voidaan käyttää myös materiaaleissa, joista valmistetaan optisia laseja sekä näkyvälle että infrapunavalolle. Niitä käytetään myös rikin läsnäolon osoittajina.

Siirtymämetallien sulfideja käytetään teollisuudessa vetykäsittelyn katalyysaattoreina, voiteluaineina tai akkujen ja paristojen elektrodeina (mahdollisesti fotojännitediodeina). Niitä käytetään myös luminoivia yhdisteitä valmistavassa teollisuudessa.

Ainakin yhden lantaaniryhmän "In" alkuaineen, järjestysluvultaan välillä 57-71 ja yttriimin, järjestysluku 39, sisältävän harvinaisen maametallin rikkiyhdisteen synteesi näiden alkuaineiden ja rikin suoralla kosketuksella on kallis menetelmä.

Näiden sulfidien nykyinen synteesi, kuten on kuvattu erityisesti patenteissa US 3748095 ja FR 2100551, tapahtuu vetysulfidin tai hiilisulfidin ja amorfisen oksikarbonaatin tai harvinaisen maametallin oksidin reaktiolla lämpötilassa yli 1000°C. Tätä synteesiä ei

voida tehdä suurilla määrillä ja se on siten vaikeasti hyödynnettävissä teollisuudessa.

Järjestysluvultaan välillä 21-30, 40-50 ja 72-80 olevia alkuaineita sisältävien siirtymämetallien sulfidien synteesi tapahtuu vetysylfidin ja siirtymämetallin suolan, esimerkiksi kloridin, reaktiolla alhaisissa lämpötiloissa tai alkuaineiden suoralla reaktiolla.

Eräs tämän keksinnön tavoitteista on poistaa näitä haittapuolia esittämällä teollisesti hyödynnettävissä oleva harvinaisten maametallien rikkiyhdisteiden synteesimenetelmä.

Eräs keksinnön tavoitteista on esittää uusi siirtymämetallien rikkiyhdisteiden valmistusmenetelmä.

Keksintö siis koskee synteesiä rikin binääriyhdisteille, erityisesti harvinaisten maametallien rikkiyhdisteille ja siirtymämetallien sulfideille, jossa joko harvinaisen maametallin yhdiste tai siirtymämetallin oksidi saatetaan reagoimaan kaasumaisen rikin hiiliyhdisteen kanssa, ja menetelmä on tunnettu siitä, että reaktio tapahtuu suljetussa tilassa.

Sulfurointireaktio on tässä tapauksessa pintareaktio, jossa sulfuroiva kaasu tunkeutuu kiinteään prekursoriin. Reaktion eteneminen on esimerkiksi anionien O^{2-} -ja S^{2-} kulkeutumisen käänteisen suunnan funktio. Tämä selitys on vain esimerkkinä, eikä rajoita millään tavalla keksintöä. Sitoutuneen rikin hiiliyhdisteen määrä on vähintään se stoikiometrinen määrä, joka tarvitaan muuntamaan harvinais(t)en maametalli(e)n yhdiste harvinais(t)en maametalli(e)n rikkiyhdisteeksi ja on lisäksi yli 20-150 paino-% stoikiometrisen määrän.

Reaktiolämpötila ei tämän keksinnön mukaisessa reaktiossa ole kriittinen tekijä, toisin kuin tietyt parametrit,

kuten reaktion yhdisteiden stoikiometriset suhteet tai tiettyjen yhdisteiden osapaineet, jotka ovat merkittäviä. Tosin, kuten useimmilla tämän kaltaisilla reaktioilla, mitä korkeampi on lämpötila, sen nopeampi on kinetiikka. Samoin jokaista rikin hiiliyhdisteen osapainetta vastaa minimilämpötila, jonka yläpuolella sulfurointireaktio tapahtuu kinetiikaltaan hyväksyttävästi. Tämän lämpötilan alapuolella sulfurointi voi tapahtua, mutta tarvittava reaktioaika on erittäin pitkä, jolloin reaktiota ei käytännössä voida soveltaa teollisesti. Saadut tuotteet ovat kiteisinä, päinvastoin kuin tekniikoissa, joissa ei saada kuin amorfisia rakenteita tässä menetelmässä käytetyissä lämpötiloissa.

Keksinnön erään ominaispiirteen mukaisesti reaktiolämpötila on suositeltavasti välillä 300 - 800°C ja lisäksi välillä 350 - 600°C. Näissä lämpötiloissa saadut yhdisteet ovat kidemuodossa.

Kuten mainittu, sulfurointireaktio on pintareaktio, joka tapahtuu lähtöoksideissa johtuen S^{2-} -ionien ja harvinaisiin maametalleihin liittyneiden anionien, kuten esimerkiksi O^{2-} , käänteisestä kulkeutumisesta. Ensimmäisessä vaiheessa voidaan edistää rikin hiiliyhdisteen tunkeutumista lähtötuotteiden sisään. Tunkeutumista helpotetaan rikin hiiliyhdisteen nostetulla osapaineella, pienellä raekoolla ja lähtötuotteiden avoimella kiderakenteella. Tämän vuoksi rikin hiiliyhdisteen osapaine alussa on reaktiolämpötilassa välillä 10^5 - $150 \cdot 10^5$ Pa ja suositeltavasti välillä $10 \cdot 10^5$ - $150 \cdot 10^5$ Pa.

Keksinnö erään ominaispiirteen mukaisesti harvinaisten maametallien yhdisteiden ja siirtymämetallien oksidien raekoko on välillä 0,003 - 1000 μm .

Keksinnön erään ominaispiirteen mukaisesti sulfurointi voi tapahtua harvinaisen maametallin yhdisteen useassa vaiheessa tapahtuvalla käsittelyllä rikin hiiliyhdis-

teellä. Näin yhdisteen kokonaissulfidoitumisaste paranee. Tällöin uusi annos rikin hiiliyhdistettä laskettuna reaktion etenemisen funktiona lisätään suljettuun tilaan kaasufaasin poistamisen jälkeen (jäljellä oleva CS_2 ja hiilimonoksidi). Uusintakäsittelyn tarkoituksena on varmistaa riittävä rikin hiiliyhdisteen osapaine.

Reaktio on sitä helpompi mitä suurempi on harvinaisen maametallin ionin säde.

Käytettyjen lähtötuotteiden puhtaus takaa saatujen tuotteiden puhtauden. Lisäksi voi olla suositeltavaa erityisesti poistaa saatuun sulfidiin adsorboituneet kaasuyhdisteet ja saada näin toivottu puhtaus, käsitellä saadut tuotteet termisesti kohtuullisessa lämpötilassa ja suositeltavasti dynaamisessa tyhjiössä erityisesti adsorboituneiden hiilimonoksidin ja rikin hiiliyhdisteen poistamiseksi.

Keksinnön erään ominaispiirteen mukaisesti harvinaisen maametallin yhdiste on kiinteässä olomuodossa ja se valitaan harvinaisten maametallien happiyhdisteistä, kuten oksideista, hydroksideista, karbonaateista, oksalaateista tai karboksilaateista. Tämä harvinaisen maametallin happiyhdiste voi koostua harvinaisten maametallien happipitoisesta sekayhdisteestä. Harvinaisen maametallin yhdiste voi olla myös sulfaatista ja nitraatista valittu harvinaisen maametallin mineraalisuola.

Käytetyt harvinaisten maametallien yhdisteet ovat kidemuodossa tai amorfisina.

Taulukkoon 1 on koottu esimerkkeinä tuotteita, joita voidaan käyttää lähtötuotteina.

Nämä esimerkit ovat ainastaan kuvaavia, eikä keksintö rajoitu näihin erityisiin yhdisteisiin.

Taulukko 1. Käytetyt harvinaisten maametallien oksidiyhdisteet

YHDISTE	SYMMETRIA	TILA- RYHMÄ	KITEIDEN PARAMETRIT
CeO ₂	Kuutiomainen	Fm3m	a ₀ =5,4113 (1) Å
La ₂ O ₃	Heksagonaalinen	P321	a ₀ =3,9773Å c ₀ =6,1299Å
La(OH) ₃	Heksagonaalinen	P6 ₃ /m	a ₀ =6,523 Å c ₀ =3,3855Å
La ₂ (CO ₃) ₃ ·H ₂ O	Ortorombinen		a ₀ =9 Å b ₀ =9,58 Å c ₀ =17,22 Å
Pr ₆ O ₁₁	Seos: - kuutiomainen (PrO ₂) - kuutiomainen	Fm3m Ia3	a ₀ =5,392 Å a ₀ =10,99 Å
Nd ₂ O ₃	Heksagonaalinen	P321	a ₀ =3,831 Å c ₀ =5,999 Å
Nd(OH) ₃	Heksagonaalinen	P6 ₃ /m	a ₀ =6,421 Å c ₀ =3,74 Å
Sm ₂ O ₃	Seos: - kuutiomainen - monokliininen	Ia ₃ C ₂ /m β=99.97°	a ₀ =10,927Å a ₀ =14,18 Å β=99.97° b ₀ =3,633 Å c ₀ =8,847 Å
Eu ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,868Å
Gd ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,813Å
Tb ₄ O ₇	Kuutiomainen	Fm3m	a ₀ = 5,29 Å
Dy ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,654Å
Ho ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,608Å
Er ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,547Å
Tm ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,486Å
Yb ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,436Å
Lu ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,393Å
Y ₂ O ₃	Kuutiomainen	Ia3	a ₀ =10,604Å

Taulukkoon 2 on koottu esimerkkejä tuotteista, joita voidaan käyttää lähtötuotteina siirtymämetallien sul-

fidien saamiseksi

Nämä esimerkit ovat ainoastaan kuvaavia, eikä keksintö rajoitu näihin erityisiin yhdisteisiin.

Taulukko 2. Käytetyt siirtymämetallin oksidit

YHDISTE	SYMMETRIA	TILA- RYHMÄ	KITEIDEN PARAMETRIT
TiO ₂	Tetragonaalinen	I4 ₁ /amd	a ₀ =3,7252Å c ₀ =9,5139Å
CrO ₃	Ortorombinen	Ama ²	a ₀ =5,7494Å b ₀ =8,556 Å c ₀ =4,7961Å
MoO ₃	Ortorombinen	Pbnm	a ₀ =3,963 Å b ₀ =13,856Å c ₀ =4,6966Å
Fe ₂ O ₃	Heksagonaalinen	R 3c	a ₀ =5,0356Å c ₀ =13,7489Å
SnO ₂	Tetragonaalinen	p 4/mnm	a ₀ =4,738 Å c ₀ =3,118 Å

Keksinnössä rikin hiiliyhdisteitä voidaan käyttää oksisulfidina, hiilimono- ja hiilidisulfidina ja erilaisina rikin orgaanisina yhdisteinä.

Halpa, huoneenlämpötilassa stabiili hiilidisulfidi on keksinnössä pääasiallisesti suositeltava yhdiste, koska se on huoneenlämmössä nestemäisenä, mikä helpottaa sen suurien määrien viemistä reaktiotilaan. Rikin hiiliyhdiste voi lisäksi sisältää hieman vetysulfidia, noin 5 mooli-% ja/tai alkuaineena olevaa rikkiä.

Keksinnön menetelmällä saadut harvinaisten maametallien rikkiyhdisteet ovat ryhmän Ln₂S₄ ylempiarvoisia sulfideja. Näitä ylempiarvoisia sulfideja voidaan sekoittaa seskvisulfidin kanssa, käyttäen jälkimmäistä vain vähän. Saadaan myös muotoa I Ln₂S₄-y olevia

ylempiarvoisia sulfideja, jossa y on välillä 0 - 0,6, paitsi europiumilla, jolla saadaan Eu_3S_4 :n ja $\text{Eu}_2\text{S}_{3,8}$:n seos.

Menetelmällä on mahdollista saada tietyissä olosuhteissa myös suoraan seskvisulfideja. Täten lantaanista saadaan La_2S_3 yli 600°C :n lämpötilassa.

Nämä rikkiyhdisteet voivat olla myös muotoa I olevien rikkiyhdisteiden ja suuremmassa tai pienemmässä määrin käytettyjen muotoa $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ja/tai $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ olevien harvinaisten maametallien happisulfidien seoksia.

Nämä ylempiarvoiset sulfidit voidaan muuttaa seskvisulfideiksi termisellä käsittelyllä inertissä tai pelkistävässä ympäristössä suositeltavasti yli 700°C :n lämpötilassa.

Tällä menetelmällä saadut siirtymämetallien sulfidit ovat muotoa MS_2 tai M_2S_3 olevia yhdisteitä. Jotkut näistä sulfideista voidaan muuntaa alempiarvoisiksi sulfideiksi desulfuroinnilla.

Keksinnön erään ominaispiirteen mukaan reaktiotuotteet ovat kiteisiä, mikä on yllättävää, ottaen huomioon alhaiset työskentelylämpötilat.

Keksinnön avulla on mahdollista syntetisoida teollisuudessa hyödynnettäväksi soveltuvalla tavalla harvinaisten maametallien ja siirtymämetallien sulfideja alhaisissa lämpötiloissa.

Muita keksinnön ominaispiirteitä kuvataan esimerkkien yhteydessä sekä liitteenä olevassa kuviossa, jotka ovat ainoastaan esimerkinomaisia.

Kaikissa seuraavissa esimerkeissä annetut harvinaisten maametallien saannot on laskettu kaavasta

$$R = 100 * \frac{(1 - ax)}{2b}$$

kun oksidi Ln_aO_b antaa tuotteen, jonka kahden harvinaisen maametallin molekyylien atomisuhde O/S on sama kuin x/y' ja $y'=4-y$, kun happea ei ole ($x=0$), ja y on määritelty muotoa I olevassa yhdisteessä $\text{Ln}_2\text{S}_{4-y}$.

Praseodyymillä, seriumilla ja terbiumilla lähtöoksidit ovat vastaavasti muotoa Pr_6O_{11} , CeO_2 ja Tb_4O_7 . Muilla alkuaineilla muoto on Ln_2O_3 .

Esimerkki 1

Harvinaisten maametallien rikkiyhdisteiden valmistamiseksi, kuvion 1 mukaisesti, laitetaan kiinteää harvinaisen maametallin oksidia (2) pyrexputkeen (1), jonka sisähalkaisija on 11 mm ja paksuus 2,5 mm. Putkeen (1) laitetaan ampulli (3), joka sisältää nestemäistä hiilidisulfidia (4). Suljetaan putki (1) noin 10 cm pitkäksi ja ravistetaan sitä hiilidisulfidin (4) sisältävän ampullin (3) rikkomiseksi putken (1) seinämään.

Reaktioputki laitetaan vaakasuoraan uuniin ja käsitellään sitä termisesti seuraavasti: hidas lämmitys (noin 1 h) $350 - 480^\circ\text{C}$:een, 4 vuorokauden käsittely valitussa tasaisessa lämpötilassa, hidas jäähtytys (noin 5 - 6 h) huoneenlämpöön.

Näissä lämpötiloissa hiilidisulfidi on kaasumaisena ja johtuen käytetyistä määristä (300 - 500 mg) hiilidisulfidin lähtöpaine on noin $25 \cdot 10^5$ Pa. Putki avataan ja liekki sekä jäännöskaasut poistetaan kylmäpumppauksella.

Uusintakäsittelyt, joissa suljettuun tilaan lisätään uusi määrä sulfurointiainetta kaasufaasin (jäljellä oleva hiilidisulfidi ja hiilimonoksidi) poistamisen jälkeen, tapahtuvat samalla tavoin ja reaktion etene-

misasteen funktiona lasketuilla hiilidisulfidimäärillä ja huomioiden käsitelty tuote lähtöoksidina. Kaikissa seuraavissa esimerkeissä suoritetaan käsittely edellä mainitulla tavalla.

Esimerkki 2

Toimitaan kuten esimerkissä 1 ja käytetään muotoa CeO_2 olevaa valkeaa seriumoksidia, jonka kideidentifikaatio on seuraava:

Kuutiomainen $\text{Fm}3\text{m}$ $a_0 = 5,411 (1) \text{ \AA}$.

Suljetun reaktiotilan tilavuus on $9,5 \text{ cm}^3$. CeO_2 :n massa on $0,75 \text{ g}$. CS_2 :n massa on $0,33 \text{ g}$ (ei ylimäärää) tai $0,44 \text{ g}$ ($33 \text{ \%$:n ylimäärä). Sulfuroinnin jälkeen todetut faasit ovat seuraavat:

Ce_2S_4 kuutiomainen $a_0 = 8,106 (5) \text{ \AA}$
 CeO_2

Saadut tulokset on koottu taulukkoon 3

Taulukko 3

Tutkimus LÄMPÖTILAN funktiona		Tutkimus AJAN funktiona		Tutkimus CS_2 :n PAINOYLIMÄÄRÄN funktiona	
Kesto 72 h Ei CS_2 ylimäärää Ei esijauhatusta		T = 500°C Ei CS_2 ylimäärää Ei esijauhatusta		T = 500°C Kesto 48 h Ei esijauhatusta	
T	Saanto %	Aika	Saanto %	Ylimäärä	Saanto %
350°C	19	2 h	60	0	80
426°C	64	14 h	69	33	95
488°C	78	48 h	80		
		168 h	84		
		332 h	87		

Esimerkki 3

Toimitaan kuten esimerkissä 1 ja käytetään muotoa $\text{La}(\text{OH})_3$ olevaa valkeaa lantaanihydroksidia, jonka kideidentifikaatio on seuraava:

Heksagonaalinen $\text{P6}_3/\text{m}$ $a_0 = 6,523 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,855 \text{ \AA}$.

Suljetun reaktiotilan tilavuus on $9,5 \text{ cm}^3$. $\text{La}(\text{OH})_3$:n massa on 0,58 g. CS_2 :n massa on 0,27 g (17 %:n ylimäärä) tai 0,36 g (55 %:n ylimäärä). Sulfuroinnin jälkeen todetut faasit ovat seuraavat:

La_2S_4 monokliininen $a = 8,179 (2)$ $b = 8,187 (1)$

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ heksagonaalinen $a_0 = 4,051 (1) \text{ \AA}$

$c_0 = 6,944 (2) \text{ \AA}$

La_2S_3

La_2O_3 .

Saadut tulokset on koottu taulukkoon 4

Taulukko 4

Tutkimus LÄMPÖTILAN funktiona		Tutkimus AJAN funktiona		Tutkimus CS_2 :n PAINOYLIMÄÄRÄN funktiona	
Kesto 72 h CS_2 ylimäärä 17% Ei esijauhatusta		T = 500°C CS_2 ylimäärä 17% Ei esijauhatusta		T = 500°C Kesto 48 h Ei esijauhatusta	
T	Saanto %	Aika	Saanto %	Ylimäärä	Saanto %
350°C	66	2 h	74	17	83
488°C	79	14 h	82	55	88
		48 h	83	75	89
				133	95

Esimerkki 4

Toimitaan kuten esimerkissä 1 mutta käyttäen seriumsulfaattia $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, nH_2O . Sulfaatin lähtömassa on 0,535 g ja CS_2 :n massa 0,172 g. Suljetun reaktiotilan tilavuus on $9,5 \text{ cm}^3$.

Käytetyn CS_2 :n määrä vastaa 20 %:n ylimäärää stoikiometriseen määrään verrattuna.

Saatu tuote on muotoa Ce_2S_4 oleva seriumsulfidi. Saanto on 99 %.

Esimerkki 5

Toimitaan kuten esimerkissä 1 ja käytetään muotoa TiO_2 olevaa valkeaa titaanioksidia, jonka kideidentifikaatio on seuraava:

Tetragonaalinen $\text{I4}_1/\text{amd}$ $a_0 = 3,785 \text{ \AA}$ $c_0 = 9,514 \text{ \AA}$.

Suljetun reaktiotilan tilavuus on $9,5 \text{ cm}^3$. TiO_2 :n massa on 0,22 g. CS_2 :n massa on 0,32 g (50 %:n ylimäärä) Sulfuroinnin jälkeen todetut faasit ovat seuraavat:

TiS_2 heksagonaalinen P 3ml $a_0 = 3,412 \text{ \AA}$
 $c_0 = 5,695 \text{ \AA}$

Saanto on laskettu alkuperäisistä ja lopullisista massoista ja on

$$S (\%) = 100(m_a - m_l) / 0,402m_a = 78 \text{ \%}.$$

Esimerkki 6

Toimitaan kuten esimerkissä 1 käyttäen raekooltaan vaihtelevaa seriumoksidijauhetta. Lämpötila on 500°C ja hiilidisulfidin lähtöpaine on sama jokaisessa tapauksessa. Taulukkoon 5 kootut tulokset osoittavat lähtötuotteiden pienen raekoon merkityksen.

Taulukko 5. CeO₂

RAEKOKO (μm)	mCS ₂ (g)	m _a /m _l (g/g)	SAANTO (%)
0,1 - 100	0,430	0,973/1,147	97
100 - 200	0,419	0,946/1,112	95
200 - 250	0,433	0,978/1,111	76
ei jauhettu (100 - 1000)	0,407	0,920/1,048	78

Esimerkki 7: ionin säteen vaikutus

Toimitaan kuten esimerkissä 1 käyttäen ionisäteeltään vaihtelevia harvinaisia maametalleja tarkoituksena osoittaa, että ionisäteeltään suuret, kevyet harvinaiset maametallit sulfuroituvat helpommin kuin ionisäteeltään pienet raskaat harvinaiset maametallit. Saadut tulokset on koottu taulukkoon 6.

Taulukko 6

$\text{SAANTO } S(\%) = 100 * \frac{(1 - ax)}{2b}$								
Harvinainen maametal	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	Tb
Ionin säde Å	1,061	1,034	1,013	0,995	0,964	0,938	0,930	0,923
T (°C)	350°C	66	19	4	32	14		20
	426°C		64	70	52	46	36	5
	488°C	79	78			59	17	36

Esimerkki 8

Laitetaan 10 g esimerkissä 1 kuvattua $\text{La}(\text{OH})_3$:a ja 5 g CS_2 :a (20 %:n ylimäärä) autoklaaviin, jonka sisätilavuus on 25 cm^3 .

Autoklaavia kuumennetaan 500°C :ssa 48 h ajan. Paine autoklaavissa on noin $150 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Autoklaavin jäähtytyksen ja CS_2 :n ylimäärän sekä muodostuneiden hiilimonoksidien haihdutuksen jälkeen saadaan lantaanisulfaattia, La_2S_4 , saanto 99 %.

Esimerkki 9

Toistetaan esimerkki 8 mutta käyttäen lantaanihydroksidin sijaan 1,602 g lantaaninitraattia ja lisäten 0,34 g CS_2 :a (20 %:n ylimäärä). La_2S_4 :n saanto on 99 %.

Patenttivaatimukset

1. Rikin binääriyhdisteiden, erityisesti harvinaisten maametallien ja siirtymämetallien rikkiyhdisteiden synteessimenetelmä, jossa joko harvinaisen maametallin yhdiste tai siirtymämetallin oksidi saatetaan reagoimaan kaasumaisen rikin hiiliyhdisteen kanssa, joka menetelmä on t u n n e t t u siitä, että reaktio tapahtuu suljetussa tilassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että rikin hiiliyhdisteen määrä on vähintään se stoikiometrinen määrä, joka tarvitaan muodostamaan harvinais(t)en maametalli(e)n tai siirtymämetallin toivottu rikkiyhdiste.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että mainittu rikin hiiliyhdisteen määrä on 20 - 150 % yli mainitun stoikiometrisen määrän.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila on välillä 350 - 600 °C.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että rikin hiiliyhdisteen lähtöosapaine on reaktiolämpötilassa välillä $1 \cdot 10^5$ - $150 \cdot 10^5$ Pa ja suositeltavasti välillä $10 \cdot 10^5$ - $150 \cdot 10^5$ Pa, mikäli lähtökokonaispaine on 10^5 Pa.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että harvinaisten maametallien yhdisteiden ja siirtymämetallin oksidien raekoko on välillä 0,1 - 1000 μm ja suositeltavasti välillä 0,1 - 200 μm .

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että rikin

hiiliyhdistettä lisätään suljettuun tilaan jäljellä olevien kaasujen poistamisen jälkeen.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että synteesin aikana syntyvä grafiittihiili poistetaan sulfuroinnilla tai liuottamalla alussa tarvittava määrä rikkiä hiilisulfidiin tai käyttäen vapaata rikkiä viimeisessä vaiheessa muunnettaessa ylempiarvoinen sulfidi seskvisulfidiksi.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että harvinaisen maametallin yhdiste on harvinaisten maametallien happipitoinen yhdiste tai harvinaisten maametallien mineraalisuola.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että harvinaisten maametallien happiyhdiste on oksidi, karbonaatti tai hydroksidi.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että harvinaisten maametallien mineraalisuola on sulfaatti tai nitraatti.

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että rikin hiiliyhdiste on hiilidisulfidi, hiilimonosulfidi tai hiilioksisulfidi.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, joka on t u n n e t t u siitä, että rikin hiiliyhdiste sisältää vetysulfidia ja/tai alkuaineena olevaa rikkiä.

14. Yleistä muotoa Ln_2S_4 -y oleva harvinaisten maametallien rikkiyhdiste, jossa y on välillä 0 - 0,6 ja Ln on yksi tai useampi harvinainen maametalli, poikkeuksena europium, josta saadaan Eu_3S_4 :n ja $\text{Eu}_2\text{S}_{3,8}$:n seos, joka yhdiste on t u n n e t t u siitä, että se on saatu

minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 13 menetelmällä.

15. Yleistä muotoa Ln_2S_4 -y olevien rikkiyhdisteiden ja muotoa $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ja/tai $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ olevien harvinaisten maametallien happisulfidien seos, joka on t u n n e t t u siitä, että se on saatu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 13 menetelmällä.

16. Yleistä muotoa Ln_2S_3 olevat seskvisulfidit, jotka on t u n n e t t u siitä, että ne on saatu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 13 mukaisella menetelmällä yli 600°C :n lämpötilassa.

17. Muotoa MS_2 , M_2S_3 tai MS_3 oleva siirtymämetallin sulfidi, jotka on t u n n e t t u siitä, että se on saatu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8, 12 ja 13 mukaisella menetelmällä.

18. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 14 - 16 mukaiset harvinaisten maametallien tai siirtymämetallien rikkiyhdisteet, jotka on t u n n e t t u siitä, että ne ovat kiteisessä muodossa.

19. Harvinaisten maametallien seskvisulfidit, jotka on saatu termisellä käsittelyllä inertissä tai pelkistävässä ympäristössä yli 700°C :n lämpötilassa minkä tahansa patenttivaatimuksen 14, 15 ja 18 mukaisista harvinaisten maametallien rikkiyhdisteistä.

