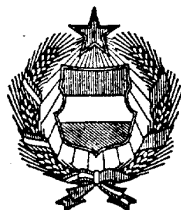


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 183 425

A bejelentés napja: (22) 81. 05. 07.

(21)
1222/81

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
US

(32)
80. 05. 08.

(31)
(147 775)

A közzététel napja: (41) (42) 83. 08. 29.

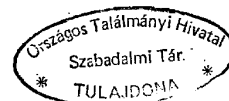
Megjelent: (45) 86.12.23.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₃

B 01 J-39/00

~~CO 1 F 17/00~~

CO 1 F 17/00



Feltaláló(k): (72)

Speakman Edwin Lawrence, vegyész, Clinton, US

Szabadalmaz: (73)

Standard Brands Incorporated, New York, US

(54)

ELJÁRÁS CÉRIUM ELTÁVOLÍTÁSÁRA POLIMER DISZPERZIÓKBÓL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás cérium (III) kinyerésére stabilis, vizes polimer diszperziókból.

A találmány szerinti eljárást az jellemzi, hogy a diszperziót erős kationcserélő gyantával érintkeztetjük és a cérium (III)-at abszorbeáljuk a gyantával, a gyantát és az abszorbeált cérium(III)-at elkülönítjük adiszperzióból, az abszorbeált cérium(III)-at a gyantából csapadék-ként felszabadítjuk, és az így nyert cérium(III)-at cérium (IV)-gyé oxidáljuk.

A találmány cériumnak polimer diszperziókból történő eltávolítására alkalmas eljárásra vonatkozik.

A találmány szerinti eljárás során lényegében cériummentes polimer diszperziót állítunk elő Ce(III)-t tartalmazó diszperzióból. A Ce(III) a szabadgyökös polimerizáció iniciálására használt Ce(IV)-ből származik. A találmány magában foglalja tehát mind a Ce(III) kinyerését a polimer diszperzióból, mind pedig a Ce(IV) regenerálását a polimer diszperzióból kinyert Ce(III)-ból.

A Ce(IV)-et széles körben használják vinil-monomerek szabadgyökös polimerizálására. Ilyen reakció során a Ce(IV) redukálódik és Ce(III)-má alakul, amely visszamarad a reakciótermékben.

A 2,922.768 számú amerikai szabadalmi leírás szerint Ce(IV)-sókat használnak annak érdekében, hogy megindítsák vinilvegyületek és számos más vegyület, így alkoholos hidroxilcsoportokat tartalmazó vegyületek, ketonok, merkaptánok, aminok, aldehidek, polivinilalkohol, cellulóz és cellulózszerű anyagok, keményítő, részleges keményítőéterek és részleges keményítőészterek polimerizációját. Számos ezek közül polimer diszperzió (latex). A polimer terméket kicsapással, például a diszperzió megbontásával, nyerik ki. A 3,377.302 számú amerikai szabadalmi leírás szerint úgy állítanak elő polimer diszperziót, hogy metil-akriláttal polimerizálnak szemcsés vagy gélesített keményítőt cérium-ammónium-nitrát iniciátor jelenlétében. A polimer elkülönítését szűréssel végzik. A 3,425.971 számú amerikai szabadalmi leírás szerint a terméket, amelyet úgy állítanak elő, hogy cérium-ammónium-nitrát alkalmazása mellett akril-nitrilt keményítővel ojtásos módon polimerizálnak, szűréssel választják el. A 3,669.915 számú amerikai szabadalmi leírás szerint keményítőt 2-hidroxi-3-metakriloil-oxi-propil-trimetil-ammónium-kloriddal polimerizálnak. A szilárd anyagot centrifugálással választják el. D. A. Jones és mtsai. A Die Starke, 24. évf. 1972/Nr 1. irodalmi helyen azt mutatják be, hogy keményítő és akril-nitril cérium iniciátor segítségével polimerizálható. Az elkülönítés itt is centrifugálással történik. A 76 68,641 számú japán szabadalmi leírás szerint polivinil-alkoholt akril-monomerekkel vagy kloroprénnel polimerizálnak. A keletkező vizes oldatokat ioncserélő gyantán engedik át az akrilát-monomer eltávolítása végett. Ez utóbbi eljárás kivételével, amelynél oldat és nem vizes diszperzió keletkezik, minden esetben a Ce(III)-t csak úgy lehet kinyerni a keletkező polimerből, hogy a diszperzió – ha van – elbonlik. J. Mikler és mtsai. (CA, 64: 18921) úgy nyerik ki a Ce(III)-at, hogy ioncserélő gyantán adszorbeálják, majd tejsavval eltávolítják lúgos oldatban. E módszer szerint a cériumot oldott formában távolítják el, amelyet a gyanta nem képes újraabszorbeálni, a cérium és a tejsav komplex-iont képez.

A cérium +4 oxidációs állapotát T. Moeller tárgyalja a The Chemistry of the Lanthanides című munkájában (Selected Topics in Modern Chemistry, pp. 6P–66, Reinhold Publishing Corporation, N. Y., 1963). Moeller Ce(III)-nak kémiai oxidáló szerekkel való oxidációját írja le Ce(IV) formává. Ilyen oxidálószer az $S_2O_8^{2-}$ és az O_3 . Moeller a 61. oldalon azt is leírja, hogy Ce(IV) a legjobban elektromos úton oxidálható. Oxigénnel magas hőmérsékleten levegőben termikusan lebontható oxianion begyűjtése által történő oxidációt a 65. oldalon tárgyal a szerző. Ez a kémiai oxidáció oxigénnel a szokásos hőmérsékleteken megy végbe. Ez utóbbi esetben, ahogy Moeller leírja, a Ce(III)oxid vagy vizes hidroxid lassan

léggöri oxigént adszorbeál és végül CeO_2 képletű dioxiddá alakul. Ebből a közleményből kiderül az is, hogy ilyen oxidáció gyorsabban megy végbe alkalikus hidrogén-peroxiddal vagy nátrium-hipoklorittal, továbbá hogy mind a bromátion, mind a permanganátion oxidálja a Ce(III)-t dioxiddá, megfelelően pufferolt oldatban, valamint a peroxi-diszulfát cérium(IV)-et ad savas körülmények között.

A találmány egyrészt eljárást szolgáltat lényegében cériummentes diszperziók előállítására olyan diszperziókból, amelyek szabadgyökös polimerizáció iniciálására használt Ce(IV)-ből származó Ce(III)-at tartalmaznak. Az eljárás abban áll, hogy valamely, körülbelül 5-nél kisebb pH-jú polimer diszperziót, amely Ce(III)-at tartalmaz, kationcserélő gyantával érintkeztetünk. A találmány szerinti eljárás magában foglalja Ce(III)-nak a kationcserélő gyantáról való leválasztását és a Ce(III) kinyerését és kiterjed a kinyert Ce(III)-nak Ce(IV)-gyé történő oxidálására alkalmas eljárásra is.

A szabadgyökös iniciálással előállított polimer diszperziók számos célra használhatók, így ragasztóanyagokként, textilszálak írozóanyagaként, bevonatok alapjaként és textilnyomó paszták sűrítőanyagaként. Ezeknek a diszperzióknak az értékes és hasznos része a polimer. A maradék Ce(III) nem hasznos a diszperzióban és bizonyos esetekben, ahol olyan ragasztóanyagba kerül, mely szoros kapcsolatban van élelmiszerekkel, a cérium nem kívánt alkotó a diszperziókban. Ezenkívül a cérium költséges anyag és a Ce(III) visszanyerés esetén felhasználható kiindulási anyagként Ce(IV)-vegyületek előállításánál, amelyek – ahogy az előzőekben leírtuk – hasznos szabadgyökös iniciátorok vinilpolimerizációknál.

A találmány tehát egyrészt magában foglalja cérium(III) kinyerését olyan polimer diszperziókból, amelyeket Ce(IV) szabadgyökös iniciátor felhasználásával állítunk elő, másrészt kiterjed cérium(III) eltávolítására kationcserélő gyantákról, továbbá cérium(IV) előállítására cérium(III)-ból.

A találmány szerinti eljárás a következő eljárási lépéseket foglalja magában: valamely 5-nél kisebb pH-jú polimer diszperziót, amelyet Ce(IV) hatására indukált szabad gyökkel iniciált polimerizáció útján készítettünk, vizes közegben erős kationcserélő gyantával érintkeztetünk, annak érdekében, hogy adszorbeáljuk a Ce(IV) szabadgyökös iniciátorból származó maradék Ce(III)-t, majd a kationcserélő gyantáról valamely sóoldattal csapadékként leválasztjuk az adszorbeált Ce(III)-t, elkülönítjük a csapadékot a kationcserélő gyantától, végül az elkülönített Ce(III)-at Ce(IV)-gyé oxidáljuk. A Ce(IV)-gyé való átalakítás után a Ce(IV)-et ásványi savval kezelve, szolubilizáljuk, amelyet további polimerizációkhoz használunk fel.

Ce(III)-nak Ce(III)-at tartalmazó stabil, vizes polimer diszperziókból való kinyerésére szolgáló, találmány szerinti eljárás hasznos módszer Ce(III)-nak keményítő ojtott kopolimer vizes diszperzióiból történő eltávolítására is. Ahogy fent említettük, Ce(IV) különösen jól használható szabadgyökös iniciátorként vinil-monomerek és keményítő ojtásos polimerizálásához. Abban az esetben, ha ilyen polimerizációs reakció vizes közegben végzünk, és ennek során meghatározott derivált és hígított keményítőt, valamint vinil-monomert vagy monomereket használunk, amelyek vízdoldhatatlan polimert szolgáltatnak, akkor a termékeket vizes diszperziók (letexek)

formájában kapjuk, amelyeknek a viszkozitásában nem mutatkozik lényeges változás hosszabb időtartam alatt sem. A találmány szerinti módszer különösen jól használható Ce(III)-nak ilyen diszperziókból való kinyerésére. Amennyiben ezt a módszert alkalmazzuk, akkor lényegében cériummentes terméket kapunk, azaz olyan termékekhez jutunk, amelyek kevesebb, mint körülbelül 0,0015 súly% ilyen cériumot tartalmaz a diszperzióban lévő szárazanyagra számítva. Mivel az ilyen diszperziók kereskedelmi értéke főként az, hogy a diszperzió könnyen kezelhető, keverhető és alkalmazható, arra van szükség, hogy a Ce(III)-t a diszperzió lebontása nélkül nyerjük ki. Ezt úgy érhetjük el, hogy a diszperziót kationcserélő gyantával érintkeztetjük és így adszorbáljuk a Ce(III)-at. Általában alkalmas gyanták az erős savas kationcserélő gyanták. A gyanta hidrogén-formában vagy hidrogén-fémkationformában lehet jelen. Hidrogén-forma esetén a nátrium-, kálium-, lítium- és ammóniumionok a megfelelő ionok, előnyös a nátriumion. A gyanta hidrogén-fémkation-formája lehetővé teszi, hogy a gyantával kezelt diszperziót megfelelő pH-n kapjuk. Ahol arra van szükség, hogy a pH-t szabályozzuk a Ce(III)-nak a diszperzióból történő eltávolítása során, így a keményítő ojtott kopolimer diszperziók esetében, akkor a gyanta hidrogén-fémkation formája előnyös. Megfelelő kationok hidrogén-fémkation gyantákban való használatra a nátrium-, kálium-, lítium- és az ammóniumionok. Ezek közül a nátriumionok előnyösek.

Ce(III) kinyerése érdekében a diszperziót pH=5,0 vagy ennél kisebb pH-érték mellett érintkeztetjük valamely erős kationcserélő gyantával. Keményítő-ojtott kopolimer diszperziók esetében a körülbelül 2,0–4,5 pH-tartomány az előnyös. Szükség esetén a pH-t ásványi savval, így kénsavval, vagy bázissal, így ammónium-hidroxiddal állíthatjuk be. Abban az esetben, ha gyanta-ágyat használunk, előnyös, ha az ágyat a diszperzió könnyen átjárja. Előnyös továbbá, ha nincs lényeges eltérés a kationcserélő gyanta hőmérséklete és a diszperzió hőmérséklete között. A diszperziót célszerű megszűrni, azért, hogy eltávolítsuk a polimer-aggregátumokat a gyantával való érintkeztetés előtt.

Annak érdekében, hogy a lehető legnagyobb mennyiségben eltávolíthassuk a Ce(III)-at, a diszperzió minden részének bensőleg érintkeznie kell a gyantával. Ezt kényelmesen úgy érjük el, hogy a diszperziót átengedjük valamilyen szítán vagy más hordozón levő gyantaágyon, amely lehetővé teszi, hogy a diszperzió átmenjen a hordozón. A cérium legnagyobb mértékű eltávolítása érdekében az ágyanak elég vastagnak kell lennie ahhoz, hogy biztosítsa a diszperzió alapos érintkezését a kationcserélő gyantával, miközben az áthalad az ágyon. Ilyen ágy használata lehetővé teszi azt is, hogy a Ce(III) egy lépésben adszorbálódjék a gyantán és így a diszperzió elkülöníthető a gyantától.

A gyantától elválasztott Ce(III) elkülönítése után célszerűen mind a cériumot, mind a gyantát tovább felhasználjuk. Meglepő módon azt találtuk, hogy ezt a legjobban úgy érhetjük el, hogy közvetlenül oldhatatlan csapadékot képezünk. A hagyományos deszorpciónál szükséges viszonylag hosszú idővel és a nagy folyadéktérfogattal ellentétben a kicsapási lépés gyors és nem kíván felesleges mennyiségű folyadékot. Meglepő módon a kicsapódott Ce(III) nem tömi el vagy tölti ki a gyanta pórusait és könnyen eltávolítható mosással vagy dekantálással.

Cériumnak a gyantából való eltávolítását és a gyanta regenerálását úgy végezhetjük, hogy az adszorbeált cériumot valamely erős egyértékű kation, így nátrium, kálium vagy lítium sójának és kénsavnak vagy oxálsavnak az oldatával érintkeztetjük. Bármely oldat, amely oldhatatlan cérium(III) vegyületet alkot, alkalmas erre a célra. Abban az esetben, ha a gyanta regenerálására szükség van, a kation megválasztása függ az elkülönítésre használt gyanta kationos formájától. Abban az esetben pedig, ha a gyanta hidrogén-nátrium-kation formáját használjuk az elkülönítésre, akkor cériumnak a gyantából való kiválasztására és a gyanta egyidejű regenerálására sokként nátrium-szulfátot alkalmazunk. Abban az esetben, ha nátrium-szulfátot használunk az elkülönítésre, akkor a cérium finomeloszlású cérium(III)-szulfát formájában csapódik ki, és ezt dekantálással vagy a gyantáról való lemosással választjuk el a gyantától, amelyet megfelelő szítán – mint hordozón – helyezünk el.

Nátrium-szulfát-oldattal a cérium kicsapása legalább körülbelül 0,36 mólos nátrium-szulfát-koncentrációt kíván meg abban az oldatban, amellyel a gyantát kezeljük. Nátrium-szulfát híg kénsavban használható az elkülönítésre, tömény és kevésbé tömény kénsav nátrium-szulfát nélkül nem képes Ce(III)-nak a gyantából való kinyerésére. Abban az esetben, ha elérkezünk a legkisebb nátrium-szulfát-koncentrációhoz, figyelembe kell vennünk a nedves gyanta hézagaiban levő folyadéktérfogatot. Körülbelül 38% átlagos hézagtérfogattal rendelkező gyantával a szükséges koncentrációt egy 0,5 mólos nátrium-szulfát-oldattal rendelkező ággal elérhetjük. A minimális, körülbelül 0,36 mólos nátrium-szulfát-koncentrációt mindenképpen fenn kell tartani a kicsapó lépés folyamán. Ezt a koncentrációt úgy kapjuk, hogy szulfát-oldatot adunk a gyantához vagy szilárd nátrium-szulfátot oldunk fel a vizes gyantaszuszpenzióban. Ahogy az előzőekben említettük, az elkülönítést körülbelül 0,36-os vagy nagyobb moláris nátrium-szulfát-koncentrációnál érhetjük el. A legnagyobb koncentrációt a nátrium-szulfát oldhatósága szabja meg. Az előnyös nátrium-szulfát-koncentrációtartomány körülbelül 0,5 mólos és körülbelül 1,0 mólos koncentráció között van.

Kívánt esetben a cérium elkülönítése után a gyantát erős kationná vagy hidrogén-fémkation formává regenerálhatjuk hagyományos módon, így erős savakkal és ilyen savak erős kationos sóival történő kezeléssel.

Miután a Ce(III)-at elkülönítettük a gyantától, Ce(IV)-gyé oxidáljuk. Korábban már említettük, hogy ezt savas közegben oxidáló szerekkel, így $S_2O_8^{2-}$ -val és O_3 -al végezhetjük vagy valamely oxianiont tartalmazó cérium(III) vegyületet, így $Ce_2(CO_3)_3$ -at, $Ce(OH)_3$ -at vagy $Ce_2(C_2O_4)_3$ -at, levegőben termikusan lebontunk.

Az előnyös módszernél az elkülönített Ce(III)-at víztartalmú hidroxiddá alakítjuk erős bázissal, így nátrium- vagy ammónium-hidroxiddal. A víztartalmú Ce(III)-hidroxidot ezután Ce(IV)-gyé oxidáljuk oly módon, hogy levegőt vagy oxigént vezetünk át a szuszpenzió és közben a vizes közeg pH-ját körülbelül 6 vagy e feletti értéken tartjuk. A reakció előrehaladását ténylegesen úgy követhetjük, hogy meghatározott időközökben a reakcióelegy mintáját erős savval megsavanyítjuk. Sárga szín kialakulása Ce(IV) jelenlétére utal, a szín erőssége minőségileg mutatja azt, hogy a Ce(III)-at milyen mértékben oxidáltuk Ce(IV)-gyé.

A következő példák a találmány bemutatására szolgálnak, de a találmány köre nem korlátozódik csupán a

példákban bemutatott változatokra.

1. példa

Ez a példa, olyan keményítő-ójtott kopolimer diszperzió előállítását mutatja be, amelynél a találmány szerinti módszer különösen használható.

287,3 g keményítőt (szárazanyag) tartalmazó keményítő diszperziót beviszünk egy keverővel és hőmérővel felszerelt gyantaüstbe. A szuszpenziót 43 °C-ra melegítjük és hozzáadunk 34 ml olyan oldatot, amely 2,4 g NaOH-t és 8,9 g NaCl-t tartalmaz. Ezzel együtt hozzáadunk 28,7 g Na₂SO₄-et.

Ezután 15,8 g akril-nitrilt adunk a reakcióelegyhez és azt 14 óra hosszat reagálni hagyjuk, eközben a hőmérsékletet 43 °C-on tartjuk. A reakcióelegy pH-ját 7-re állítjuk be 4,6 ml 20 Be^o-os sósavval, utána a terméket szűrővel elkülönítjük és a szűrőpogácsát mossuk. A ciano-etil-keményítő helyettesítési foka 0,14, a nitrogéntartalomra vonatkoztatva.

A még nedves 300 g ciano-etil-keményítőt tartalmazó szűrőpogácsát 32% szilárdanyagszint eléréséig ionmentesített vízben szuszpendáljuk egy 2 literes gyantaűző üstben, amelyet keverővel, hőmérővel, visszafolyató hűtővel és nitrogénbefúvóval látunk el. A szuszpenzió pH-ját 7,5–7,8-ra állítjuk be és 3729 liquefon alfa-amilázt adunk hozzá, amelyet B. subtilisből származtattunk. A ciano-etil-keményítőt gélesítjük és hígítjuk a következő vázlaton bemutatott idő-hőmérséklet összefüggésnek megfelelően:

Idő perc	0	15	45	75	80	100
Hőm. C°	28	53	78	78	90	96

Az alfa-amilázt 96°C-on inaktíváljuk, a keményítőt hígítjuk, majd lehűtjük és közben nitrogént fújunk be. A hígított keményítő viszkozitása 260 cp.

Miután a hígított keményítőt 60 °C-ra lehűtöttük, 10,7 g Triton X–200-at, valamint 109,2 g etilakrilátból és 9,6 g akril-nitrilből álló elegyet adunk hozzá. A hőmérsékletet 30–35 °C-ra csökkentjük és 3,75 g cérium-ammónium-nitrát 50 g ionmentesített vízzel készített oldatát adjuk az elegyhez.

Az exoterm reakció lejtászdása után 1,2 g metakrilsavat adunk az elegyhez 40 °C-on és a melegítést tovább folytatjuk 60 °C hőmérséklet eléréséig. A reakcióelegy hőmérsékletét 3 óra hosszat 60 °C-on tartjuk, utána 0,5 g ammónium-persulfátot és ugyanennyi metabiszulfítot viszünk a reakcióelegybe a reagálatlan monomerek szintjének csökkentése érdekében. A reakcióelegy hőmérsékletét 60 °C-on tartjuk további 50 percig, utána szobahőmérsékletre hűtjük és a pH-t 8,5-re állítjuk be 28%-os ammónium-hidroxid-oldattal (2,7 g).

A végső készítmény szilárdanyagtartalma 39,2%. A következő táblázatban megadott eredmények a kopolimer viszkozitásának stabilitását mutatják be.

I. Táblázat

Időszakasz	Viszkozitás (cp)
1 nap	560
3 nap	588
6 nap	632
10 nap	660
2 hónap	640

A következő, 2.–4. példák során használt kolonnát 2 darab kettős falu kolonna alkotja, amelyek függőleges elhelyeződésűek és menetes kötással vannak egymáshoz kapcsolva. Az alsó a gyantát tartalmazó kolonna 54 cm hosszú, belső átmérője 1,54 cm és az aljára szűrő van erősítve, hogy visszatartsa a gyantát. A felső kolonna 35 cm hosszú, belső átmérője 2,5 cm és egy tartállyal van

ellátva, amelyben a diszperzió melegíthető. A felső kolonna belső részének az aljához egy cső van erősítve, amely az alsó kolonnába nyúlik be és közvetlenül a gyantaágy felett végződik. Ez a lehető legkisebbre csökkentheti a gyantaágyban a zavarokat, amikor a diszperzió befolyik az alsó kolonnába. Egy 70 °C-on tartott vízfürdőből folyamatosan vizet keringtetünk az alsó és a felső kolonna falában.

2. példa

52 ml cérium-mentes erős kationcserélő gyantát négyszer egymás után szakaszosan kezelünk 52–52 ml 1 n kénsavval. A gyantát a kénsavban szuszpendáljuk és a szuszpenziót keverjük annak érdekében, hogy hidrogénformába vigyük. A kezelt gyantát a kolonnába visszük és a másik 52 ml 1 n kénsavat áthajtjuk rajta avégett, hogy biztosítsuk a gyanta teljes hidrogén-formává való alakulását. A gyantát ezután ionmentesített vízzel mossuk mindaddig, ameddig a távozó mosóvíz szulfátionmentes nem lesz.

Ezután 100 ml keményítő ójtott kopolimer diszperzió pH-ját 5,0-re állítjuk be kénsavval. A diszperziót 0,149 mm lyukbőségű szitán átszűrjük és az alsó kolonnába töltjük. Egy mintát 15 percig tartunk a kolonnában, hogy felvegye annak hőmérsékletét. Ezután megindítjuk az áramlást a kolonnán át és körülbelül 0,025 ágytérfogat/perc értéken tartjuk. A távozó folyadékot 15 ml-es adagokban felfogjuk és megmérjük mindegyiknek a pH-ját. A részeket úgy egyesítjük, hogy közelítőleg két egyforma mintát kapjunk, amelyek a menet első és utolsó részét képviselik. A mintáknak megállapítjuk a pH-ját és a cériumtartalmát. Az eredmények azt mutatják, hogy az eredetileg jelen lévő cérium 99,65–100%-át kinyertük, a minták pH-ja 1,38 és 1,30 volt.

3. példa

Ez a példa a cériumkinyerés mértékét mutatja be, ha a gyanta nátrium-formában van. A 2. példában leírtakhoz hasonlóan 50 ml cérium-mentes, nátrium-formában levő, gyantát viszünk a kettősfalú kolonnába. Három ágytérfogat (BV) 14,2%-os nátrium-szulfát-oldatot hajtunk át 5,0 pH-n az oszlopon annak érdekében, hogy biztosítsuk a teljes átalakulást nátrium-formává. A gyantát szulfát-mentesre mossuk. Ezután 150 g keményítő ójtott kopolimer diszperziót engedünk át a szitán és pH-ját 5,1-re állítjuk be, majd a kolonna-tartályba tesszük a diszperziót és a szükséges hőmérsékletre melegítjük. A mintát legfeljebb 0,025 BV/perc sebességgel hajtjuk át a kolonnán és 25 ml távozó folyadékot felfogunk. A távozó folyadék elemzése azt mutatja, hogy a cérium 91,0%-át kinyertük és az átlagos pH-érték 5,0 volt. Minél magasabb a távozó folyadék pH-ja a 2. példa esetében kapott távozó folyadék pH-jához viszonyítva (1,38–1,30 az 5,0-el szemben), annál kisebb mértékű a cériumkinyerés (99,65–100% a 91,0%-kal szemben).

4. példa

Ez a példa a cérium kinyerését mutatja valamely diszperzióból hidrogén és nátrium formájú gyanta használatával.

Nátrium-formájú gyantát 61 ml mennyiségben, miként a 2. példában, 2 BV (122 ml) mennyiségű nátrium-szulfátoldatban (14,2 g/100 ml oldat) szuszpendálunk. A szuszpenzió pH-ját 3,0-ra állítjuk be kénsavval 15 perc leforgása alatt mindaddig, ameddig a pH stabilizál nem válik. A gyantát az alsó kolonnába tesszük és szulfátionmentesre mossuk. Ezután 100 ml szűrt keményítő ójtott kopolimer diszperziót 2,2 pH-értéken a felső kolonnába

töltünk, a kívánt hőmérsékletre hagyjuk felmelegedni és 0,020 BV/perc sebességgel átengedjük a gyantán. A 2. példában leírt módon mintákat veszünk és megmértük azokat. Az eredmények azt mutatják, hogy a cérium 99,31–100%-ot kinyertük a diszperzióból, a pH 2,49 és 2,55 volt.

5. példa

Ez a példa a Ce(III) visszanyerését mutatja be az erős kationcserélő gyantáról.

9,4 ml erős kationcserélő gyanta hidrogén-formában lévő mintáján cériumot kötünk meg (7,9 mg/ml gyanta) oly módon, hogy a gyantát cérium-nitrát-oldatba keverjük be. Ezután a gyantát elkülönítjük az oldattól, alaposan átmoszuk és 15 ml ionmentesített vízben szuszpendáljuk. Ezután 7 g vízmentes nátrium-szulfátot keverünk a szuszpenzióba. Szinte közvetlenül a hozzákeverés után tejszerű fehér csapadék jelenik meg. A gyantát leülepedni hagyjuk és a csapadékot dekantálással elkülönítjük. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a csapadék cériumot tartalmaz.

A gyanta telítését és a cérium elkülönítését néhányszor megismételjük ugyanazzal a gyantamintával. Az eredmények azonosak. Ez azt mutatja, hogy a cérium előbb felszabadul a gyantából, mint a csapadék képződik és a kicsapódott cérium-szulfát a gyantán kívül képződik, így nem tömi el a gyantapórusokat.

Kísérletsorozatok azt mutatják, hogy a cériumnak a gyantáról való eltávolítása 1 mólos nátrium-szulfát-oldattal történhet.

A csapadékot könnyen elválaszthatjuk a gyantától ülepítéssel és dekantálással vagy a csapadéknak olyan szitán történő mosásával, amely olyan nyílású, hogy visszatartja a gyantát.

6. példa

Ez a példa a cérium reaktiválását (Ce(III)-nak Ce(IV)-gé történő oxidálását) mutatja be cériumnak az ioncserélő gyantától való elkülönítése után.

Az 5. példa szerint a gyantáról eltávolított cérium(III) csapadék nátrium-hidrogén-szulfát-oldattal készített szuszpenzióját meglúgosítjuk (pH=9) ammónium-hidroxid-oldattal. Ez a nagyon finom csapadékot, nehéz, pelyhes fehér cérium-hidroxid csapadékká alakítja. A csapadék kvalitatív vizsgálata azt mutatja, hogy nincs jelen Ce(IV). A vizsgálat abban áll, hogy kis mennyiségű csapadékot 2–3 ml erős kénsavba teszünk. Amennyiben sárga szín jelenik meg, azt jelenti, hogy Ce(IV) van jelen.

Az alkalikus szuszpenziót (pH=9) mérsékelt keverés közben levegővel öblítjük. Ekkor 30 percen belül színváltozást észlelünk. Gyenge pozitív kvalitatív vizsgálatot Ce(IV)-re 3 óra múlva végzünk. A levegőbefúvatást éjszakán át folytatjuk és elegendő ammónium-hidroxidot adunk a szuszpenzióhoz annak érdekében, hogy az alkalikus pH-t fenntartsuk. Ekkor a pH értéke 8,0, a csapadék világos krémszínű és erős pozitív értéket kapunk Ce(IV)-re. A csapadékot centrifugálással elkülönítjük, néhányszor vízzel mossuk és a szuszpenziót 100 ml 1,22 n kénsavhoz adjuk. Az elegyet 75 °C-ra melegítjük és 5 ml analitikai tisztaságú tömény kénsavat adunk folyamatosan az elegyhez a csapadék oldható részének a feloldására. A mintegy 180 ml savas szuszpenziót forró vízfürdőn 24 ml majdnem átlátszó oldattá bepároljuk. Az oldatot 50 ml-re hígítjuk, majd elemezzük. Az oldat elemzése azt mutatja, hogy 0,218 mól Ce(IV)-et, 0,050 mól Ce(III)-at és 4,85 mól hidrogéniont tartalmaz literenként. Ez azt mutatja, hogy a Ce(III), ame-

lyet kinyertünk a keményítő ojtott kopolimer diszperzióból és utána az ioncserélő gyantáról csapadékként eltávolítottunk sikeresen oxidálható Ce(IV)-gé, ha a szilárd csapadékot alkalikus közegben levegővel érintkezettjük.

Lényegében hasonló eredményeket kapunk, ha oxigént fúvatunk át hasonló alkalikus szuszpenzión.

7. példa

Ez a példa cérium kinyerését és reaktiválását mutatja be a diszperzióból történt kinyerést követően és a reaktívált cérium felhasználását írja le a vinil-monomerek és keményítő ojtásos polimerizálásánál.

Nátrium formában lévő erős kationcserélő gyanta vízes szuszpenziójának a pH-ját kénsavval 2,5-re állítjuk be. Ezután a gyantát a kolonnába visszük és vízzel addig mossuk, ameddig szulfátion-mentes nem lesz. A gyantát ezután felhasználjuk cérium elkülönítésére keményítő ojtott kopolimer diszperzióból. A cériumot úgy nyerjük vissza a mosott gyantából, hogy 1 mólos nátrium-szulfát-oldattal kezeljük az 5. példában leírt módon. A csapadékot kiszűrjük a gyantából és mossuk a sók eltávolítása céljából. A Ce(III) csapadékot ezután oxidáljuk oly módon, hogy levegőt fúvatunk be és savban feloldjuk a 6. példában leírt módon.

Vízes hidroxetil-keményítő szuszpenziót (6 százalékos etilén-oxiddal előállítva az 1. példa szerint) körülbelül 7,8 pH-n alfa-amilázzal folyósítunk, amelyet B. subtilisből származtatunk le. Olyan mennyiségű keletkező hidroxetil-keményítő pasztát, amely 350 g keményítőt tartalmaz (száraz alap), 35% szilárdanyag-tartalommal egy 2 literes gyantafőző üstbe teszünk. A pasztát 60 °C-on keverjük és nitrogént fúvatunk a felület fölé a teljes reakcióidő alatt. Ezután 7,9 g Triton X-200-at, (alkil-aril-poliéter-szulfonát-nátriumsó) és 163,8 g etil-akriláttól, valamint 14,4 g sztírolból álló elegyet adunk a pasztához. Ezután 34,7 ml 1,06 g reaktívált cériumot tartalmazó oldatot adunk a reakcióelegyhez. Az elegy pH-ját 0,8-ra állítjuk be és a hőmérsékletet 50 °C-ról 70 °C-ra növeljük, így megindítjuk a polimerizációs reakciót.

Ezután ammónium-hidroxid-oldatot adunk a reakcióelegyhez, annak érdekében, hogy annak pH-ját 2,5-re növeljük. Ez megállítja a reakciót. A polimerizációt újra megindítjuk további 34,7 ml reaktívált cériumtartalmú oldat adagolásával, miután az oldat pH-ját 1,8-ra állítjuk be ammónium-hidroxid-oldattal. A cériumtartalmú oldat hozzáadása után a hőmérséklet 73 °C-ról 76,5 °C-ra emelkedik 21 perc alatt. A hőmérsékletet ezután 3 óra hosszat 75 °C-on tartjuk. Az elegyhez 0,5 g ammónium-perszulfátot és ugyanennyi nátrium-biszulfátot adunk a reagálatlan monomerek csökkentése érdekében. A hőmérséklet mindössze 1 °C-kal emelkedik és csak kevés reagálatlan monomer marad vissza.

A keletkező termék 40,1% szilárdanyagot (száraz alap) tartalmaz, pH-ja 8,3 és Brookfield viszkozitása 196 cp (25 °C 2 orsó, 20 ford/perc-nél).

A diszperzióból üvegre öntött vékony rétegek simák, folytonosak és jól tapadók. Ezek a filmek hasonlóak olyan keményítő ojtott kopolimer diszperziókból készített vékony rétegekhez, amelyeket kereskedelmi forgalomban lévő cérium-ammónium-nitráttal iniciáltunk a polimerizálásnál.

8. példa

Ez a példa erős kationcserélő gyantán adszorbeált cérium visszanyerését mutatja be, nátrium-oxaláttal tör-

ténő csapadékképzés útján.

Cérium(III)-at úgy választunk ki keményítő ojtott kopolimer diszperzióból, hogy a diszperziót hidrogén-nátrium formájú erős kationcserélő gyantával érintkeztetjük. A gyantát elkülönítjük a diszperziótól és alaposan átmossuk vízzel.

50 ml leülepedett, nedves gyantát beviszünk egy 100 ml-es osztott mérőhengerbe. Ezután 50 ml 0,27 mólos nátrium-oxalát-oldatot adunk a hengerben levő gyantához, az oldat pH-ját előbb 5-re állítjuk be. A henger tartalmát alaposan összekeverjük a henger többszöri felfordítása útján. A nedves gyanta átlagos hézagterfogatát figyelembe vesszük. A keletkező nátrium-oxalát-oldat-koncentráció körülbelül 0,20 mól. Az oldat végső pH-ja 4,6. Az eljárásnál közvetlenül cérium(III) oxalát csapadék képződik.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás cérium(III) ion kinyerésére stabilis, vizes polimer diszperzióból, *azzal jellemezve*, hogy a diszperziót erős kationcserélő gyantával érintkeztetjük és a cérium(III)-at abszorbeáljuk a gyantán, a gyantát és az abszorbeált cérium(III)-at elkülönítjük a diszperzióból, az abszorbeált cérium(III)-at a gyantáról csapadékként felszabadítjuk és a csapadékban levő cérium(III)-at cérium(IV)-gyé oxidáljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy polimer diszperzióként keményítő ojtott kopolimer diszperziót alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a diszperzió polimerjét cérium(IV) hatására indukált szabadgyökös iniciálással vizes közegben készítjük.

5 4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy nátrium-, kálium-, lítium- vagy ammónium ionokat tartalmazó gyantát alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a gyantát hidrogén-fémkation-formában használjuk és fémkationként nátrium-, kálium- vagy ammóniumionot tartalmazó gyantát alkalmazunk.

10 6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a diszperzió kezdeti pH-ját 5-nél kisebb, előnyösen 2 és 4,5 közötti értéken tartjuk.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a csapadékot úgy képezzük, hogy a gyantát legalább 0,36 mólos nátrium-szulfát-oldattal érintkeztetjük.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy 0,5–1 mólos nátrium-szulfát-oldatot használunk.

25 9. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a csapadékot úgy képezzük, hogy a gyantát legalább 0,2 mólos nátrium-oxalát-oldattal érintkeztetjük.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációt oxigénnel végezzük.

Ábra nélkül
