



FI 000112204B



SUOMI - FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 112204 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.11.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C01D 17/00 // C07C 53/06

(21) Patentihakemus - Patentansökning

955049

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

23.10.1995

(24) Alkupaivä - Löpdag

19.04.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

23.10.1995

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/EP94/01202

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

24.04.1993 DE 4313480 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Reuterweg 14, 60323 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Hofmann,Hartmut, Rother Weingartenweg 48, 65812 Bad Soden, SAKSA, (DE)

2 •Köbele,Klaus, Tannenstrasse 8, 63128 Dietzenbach, SAKSA, (DE)

3 •Prinz,Horst, Heinrich-Heine-Strasse 14, 61169 Friedberg, SAKSA, (DE)

4 •Phillipp,Bernd, Harzstrasse 53, 38685 Langelshiem, SAKSA, (DE)

5 •Harms,Gerd, Goldene Aue 18, 38640 Goslar, SAKSA, (DE)

6 •Schiedt,Alexander, Langenbeckstrasse 18, 55131 Mainz, SAKSA, (DE)

7 •Hecktor,Ulrike, Klausentrasse 8, 61169 Friedberg, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä cesiumsuolojen valmistamiseksi aluminiumcesiumsulfaattista
Förfarande för framställning av cesiumsalter ur aluminiumcesiumsulfat**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää cesiumsuolojen valmistamiseksi cesiumaluminiumsulfaattista, jossa menetelmässä saatetaan aluminiumcesiumsulfaatti reagoimaan aluminiummäärää vastaavan moolimäärän kanssa kalsiumhydroksidia ja cesiummäärää vastaavan moolimäärän kanssa veteen hyvin liukenevaa kalsiumsuolaa yksiastiareaktiona veden läsnä ollessa ja erotetaan saostunut aluminiumhydroksidi samoin kuin saostunut kalsiumsulfaatti suodattamalla tai sentrifugoimalla.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av cesiumsalter ur cesiumaluminiumsulfat, vid vilket förfarande cesiumaluminiumsulfat bringas att reagera med en mot aluminiummängden korresponderande molmängd kalciumhydroxid och en mot cesiummängden korresponderande molmängd i vatten lättlösligt kalciumsalt medelst en batchreaktion i närvaro av vatten och den utfällda aluminiumhydroxiden liksom det utfällda kalciumsulfatet avskiljes genom filtrering eller centrifugering.

Menetelmä cesiumsuolojen valmistamiseksi aluminiumcesiumsulfaatista

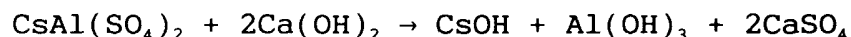
5 Keksintö koskee menetelmää cesiumsuolojen valmistamiseksi cesiumaluminiumsulfaatista.

US-patenttijulkaisussa 3 489 509 kuvataan menetelmää hyvin puhtaiden cesiumyhdisteiden valmistamiseksi. Aluminiumcesiumsulfaatti käsitellään bariumhydroksidilla, saatetaan sitten reagoimaan hiilidioksidin kanssa ja valmistetaan lopuksi puhdas cesiumhalogenidi lisäämällä stoikiometrinen määrä bariumhalogenidia. Epäedullista cesiumhalogenidin aluminiumcesiumsulfaatista valmistamisen kannalta on tällöin, että bariumhydroksidin ja bariumhalogenidien käyttö aiheuttaa huomattavia kustannuksia ja on 10 tehtävä neutralointi reaktiolla hiilidioksidin kanssa.

Keksinnön päämääränä on saada aikaan menetelmä, jolla voidaan välttää kuvatut haittapuolet.

Tähän päämäärään päästään keksinnön mukaisesti saattamalla aluminiumcesiumsulfaatti reagoimaan aluminiummäärää vastaavan moolimäärän kanssa kalsiumhydroksidia ja cesiummäärää vastaavan moolimäärän kanssa veteen hyvin liukenevaa kalsiumsuolaa yksiastiareaktionä veden läsnä ollessa ja erottamalla saostunut aluminiumhydroksidi samoin kuin saostunut kalsiumsulfaatti suodattamalla tai 20 sentrifugoimalla. Kalsiumyhdisteisiin nähden kalliista bariumyhdisteistä luopumisen ja hiilidioksidilla toteutettavan neutralointivaiheen poisjäännin ohella on keksinnön mukaisesta menetelmästä se etu, että saadaan suoralla reaktiolla cesiumsuolaliuoksia, joissa pitoisuus on >10 %. 25 Siten vähennetään huomattavasti veden erottamisen aiheuttamaa työtä väkevien cesiumsuolaliuosten tai kiinteiden suolojen valmistuksen yhteydessä.

Sinänsä lähellä oleva aluminiumcesiumsulfaatin suora reaktio stoikiometrisen kalsiumhydroksidimäärän kanssa, 35 joka noudattaa seuraavaa reaktioyhtälöä:



ei johda tyydyttäviin cesiumhydroksidisaantoihin, koska muodostuva aluminiumhydroksidista ja kipsistä koostuva sakka todennäköisesti suojaa suspendoituneen kalsiumhydroksidin pintaa ja estää siten sen reagointia. Suojatun kalsiumhydroksidimäärän kompensoivaa kalsiumhydroksiylimäärää ei pystytä kuitenkin lisäämään niin tarkasti annosteltuna, ettei tapahtuisi toivotun tuotteen, cesiumhydroksidin, vaikeasti poistettavissa olevaa kontaminoitumista kalsiumhydroksidilla. Siksi tekniikan tason mukaisesti käytetään paremmin liukenevaa, mutta olennaisesti kalliimpaa bariumhydroksidia.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on yllättävästi mahdollista valmistaa puhtaita cesiumsuoloja yksiastia-reaktiolla. Veteen hyvin liukenevina kalsiumsuoloina käytetään edullisesti kalsiumformiaattia, -asetaattia, -sitraattia, -kloridia tai -bromidia.

Cesiumsuolojen valmistus aluminiumcesiumsulfaatista tapahtuu edullisesti siten, että reaktio toteutetaan lämpötila-alueella 80 - 120 °C suspension sakeuden ollessa sellainen, että liukenematonta kiintoainesta on reaktion alussa 100 - 500 g/l vettä. Liukenematon kiintoaine koostuu reaktion alussa liukenemattomista osuuksista $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a, kalsiumsuolaa ja aluminiumcesiumsulfaattia.

Keksintö valaistaan tarkemmin seuraavin esimerkein:

Esimerkki 1

Cesiumformiaatin valmistus

Kuumennettavissa olevaan, sekoituksella varustettuun säiliöön, jonka tilavuus oli 500 l, panostettiin 290 l vettä, 17 kg kalsiumoksidia ja 13 kg kalsiumformiaattia. Suspensio kuumennettiin sekoittaen kiehuvaaksi ja lisättiin 111 kg aluminiumcesiumsulfaattia. Reaktioseosta sekoitettiin 2 tuntia kiehumislämpötilassa. Sen jälkeen reaktioseoksen annettiin jäähtyä ja se suodatettiin. Suo-

dos sisälsi noin 11 % cesiumformiaattia, 0,1 % kalsiumioneja, 0,05 % aluminiumioneja ja 1 % sulfaatti-ioneja. Suodatusjäännös pestiin vedellä. Noin 95 % käytetystä cesiumista muuttui cesiumformiaatiksi ja oli osoitettavissa
5 yhdistetyistä suodoksista.

Esimerkki 2

Cesiumasetaatin valmistus

Esimerkin 1 mukaiseen laitteeseen, jonka tilavuus oli kuitenkin 1 000 l, panostettiin 375 l vettä, 43,8 kg
10 kalsiumoksidia ja 45,8 kg kalsiumasetaatia. Suspensio kuumennettiin kiehuvaan ja lisättiin 296 kg aluminiumcesiumsulfaattia. Sen jälkeen reaktioseosta sekoitettiin 2 tuntia kiehumislämpötilassa, sen annettiin jäähtyä ja se suodatettiin. Tuloksena oli 20-%:inen cesiumasetaatiliuos,
15 joka sisälsi 58 % käytetystä cesiumista. Pesemällä suodatusjäännös saatiin talteen vielä 37 % käytetystä cesiumista vesipitoisena cesiumasetaatiliuoksena.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä cesiumsuolojen valmistamiseksi cesium-
aluminiumsulfaatista, t u n n e t t u siitä, että saate-
5 taan aluminiumcesiumsulfaatti reagoimaan aluminiummäärää
vastaavan moolimäärän kanssa kalsiumhydroksidia ja cesium-
määrää vastaavan moolimäärän kanssa veteen hyvin liukene-
vaa kalsiumsuolaa yksiastiareaktiona veden läsnä ollessa
ja erotetaan saostunut aluminiumhydroksidi samoin kuin
10 saostunut kalsiumsulfaatti suodattamalla tai sentrifugoi-
malla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että veteen hyvin liukenevana kal-
siumsuolana käytetään kalsiumformiaattia, -asetaattia,
15 -sitraattia, -kloridia tai -bromidia.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan lämpöti-
la-alueella 80 - 120 °C suspension sakeuden ollessa sel-
lainen, että liukenematonta kiintoainesta on reaktion
20 alussa 100 - 500 g/l vettä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av cesiumsalter från cesiumaluminiumsulfat, k ä n n e t e c k n a t av, att aluminiumcesiumsulfat bringas att reagera med kalciumhydroxid, varvid kalciumhydroxidens molmängd motsvarar aluminiummolmängden, och med ett kalciumsalt, vilket är höglösligt i vatten, varvid kalciumsaltets molmängd motsvarar cesiummolmängden, som ettkärleksreaktion i närvaro av vatten, och den utfällna aluminiumhydroxiden samt det utfällna kalciumsulfatet separeras medelst filtrering eller centrifugering.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av, att som kalciumsalt, vilket är höglösligt i vatten, används kalciumformiat, -acetat, -citrat, -klorid eller -bromid.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av, att reaktionen utförs inom ett temperaturområde av 80 - 120 °C, varvid suspensionen har en sådan täthet, att den i början av reaktionen innehåller olöst substans i en mängd av 100 - 500 g/l vatten.